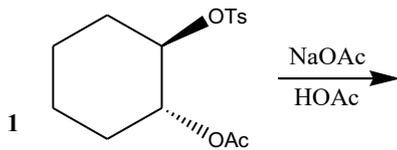


2. Übungsblatt: Nucleophile Substitution

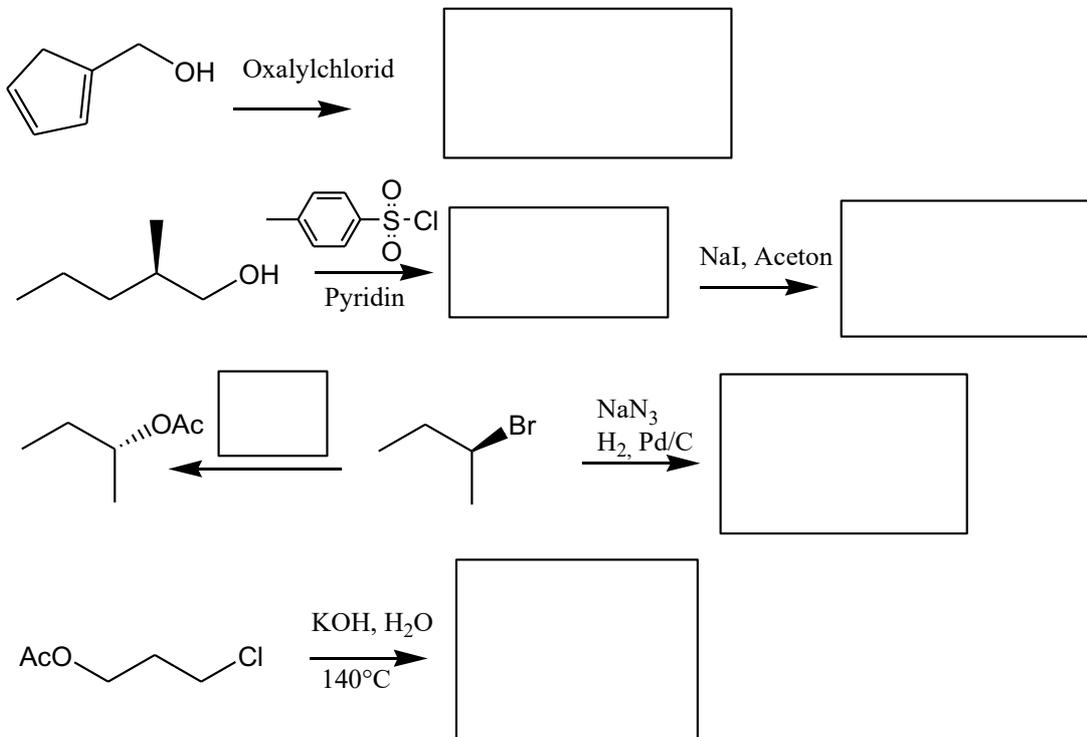
- 1)* Welche Aussagen treffen auf eine S_N2 -Reaktion zu?
- a) Tertiäre Halogenalkane reagieren schneller als sekundäre
 - b) Benutzt man ein optisch aktives Edukt, dann ist die Konfiguration des Produkts umgekehrt zu der des Eduktes (Inversion der Konfiguration)
 - c) Die Reaktion hat eine Kinetik erster Ordnung
 - d) Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt deutlich von der Nucleophilie des angreifenden Nucleophils ab
 - e) Wahrscheinlich ist der Mechanismus einstufig
 - f) Carbokationen sind Zwischenprodukte
 - g) Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Abgangsgruppe ab
 - h) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration des angreifenden Nucleophils

Beantworten Sie alle Fragen auch im Falle einer S_N1 -Reaktion!

- 2)* a) Formulieren Sie den ausführlichen Mechanismus für die Hydrolyse (Solvolyse) von (1*S*,3*R*)-1-Brom-3-methylcyclohexan. Nach welchem Mechanismus verläuft diese Reaktion? Formulieren Sie den detaillierten Reaktionsmechanismus mit allen Zwischenstufen, benennen Sie die entsprechenden Produkte und bezeichnen Sie Stereozentren mit der CIP-Nomenklatur. Geben Sie für die Reaktion das Energiediagramm an.
- b) Wie verläuft die Reaktion wenn die Reaktion mit Natriumazid in Aceton durchgeführt wird? Formulieren Sie den detaillierten Reaktionsmechanismus mit allen Zwischenstufen, benennen Sie die entsprechenden Produkte und bezeichnen Sie die Stereozentren mit der CIP-Nomenklatur. Geben Sie für die Reaktion das Energiediagramm an.
- 3)* a) Stellen Sie *n*-Hexylamin mittels der Gabrielsynthese her. Warum sind Amine nicht direkt aus der Reaktion von Ammoniak mit den entsprechenden Alkylhalogeniden zugänglich?
- b) Über welche Methode lassen sich disubstituierte Amine (HNR_2) herstellen?
- 4) Welche/s Produkt/e erhalten Sie bei der Solvolyse von Verbindung 1? Bestimmen Sie die absolute Konfiguration aller Stereozentren im Edukt und Produkt!



5) Ergänzen Sie die fehlenden Edukte, Produkte, Reagenzien und Reaktionstypen/-namen (keine Mechanismen).

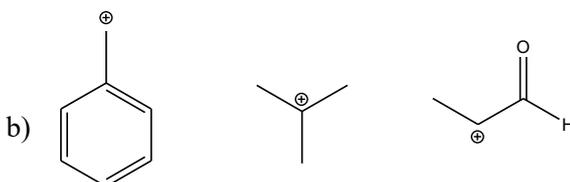
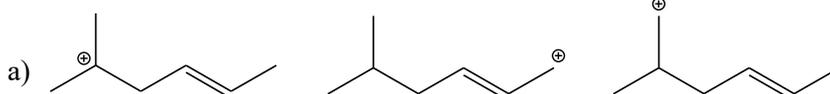


6)* Formulieren Sie den Mechanismus für die Umsetzung von 2-Brompentan zum entsprechenden Iodid. Wie heißt diese Reaktion?
Anschließend wird das so erhaltene Produkt mit Ethanol/Natriumethanolat umgesetzt. Was erhält man als Endprodukt? Wie heißt die Reaktion? Geben Sie alle Zwischenprodukte und Reagenzien an.

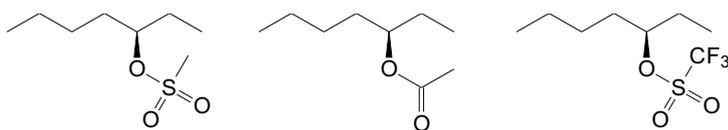
7)* Ordnen Sie folgende Verbindungen innerhalb der Reihe:

a) nach der Stabilität der Carbokationen.

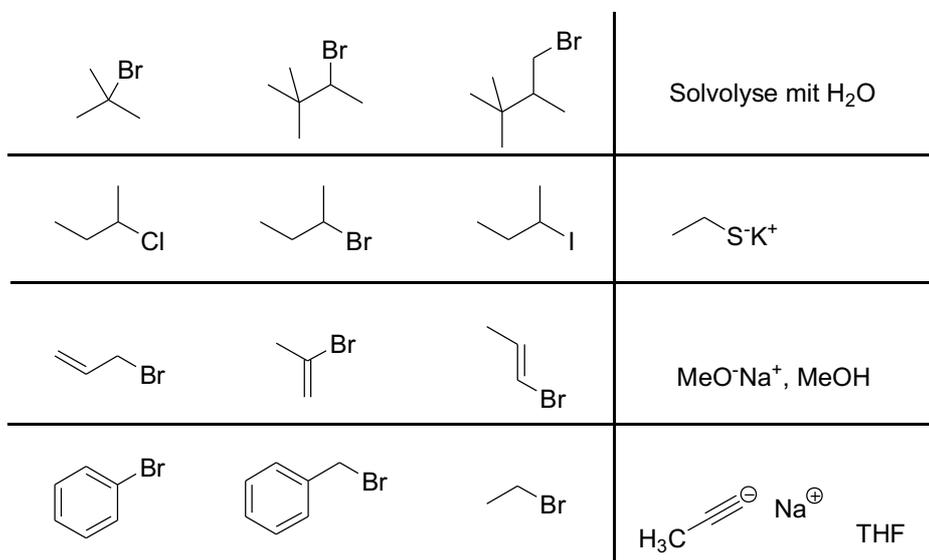
(am wenigsten stabiles Kation = 1, stabilstes Kation = 3)



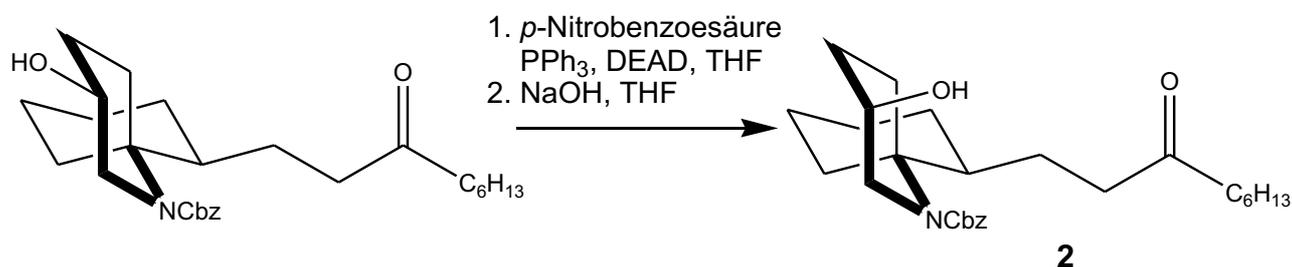
b) nach steigender Reaktivität in S_N2-Reaktionen mit Natriumiodid.
(am wenigsten reaktives Teilchen = 1, reaktivstes Teilchen = 3)



- 8) Welches der Substrate reagiert unter den gegebenen Reaktionsbedingungen schneller? Nach welchem Mechanismus findet die Reaktion statt?

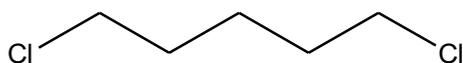


- 9)* Erklären Sie den Unterschied zwischen saurer und nukleophiler (basischer) Öffnung von (*R*)-Propylenoxid [(*R*)-2-Methyloxiran]. Warum sind diese Art cyclischer Ether reaktiver als lineare Ether?
- 10) Mit Hilfe der Mitsunobu-Reaktion können Alkohole invertiert werden, d. h. die Konfiguration eines sekundären Alkohols kann geändert werden. Bei der ersten Totalsynthese des tricyclischen marinen Alkaloids (±)-Fasicularin von Kibayashi wird, bei der Synthese der Zwischenstufe **2**, diese Reaktion angewendet:

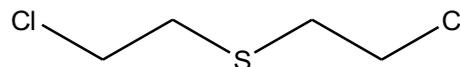


- Was für Verbindungen sind DEAD und DIAD?
- Formulieren Sie den Mechanismus der Mitsunobu-Reaktion am obigen Beispiel
- Was ist die Triebkraft der Mitsunobu-Reaktion?

- 11) Erklären Sie, warum die Hydrolyse von Verbindung **4** sehr viel schneller abläuft als die von Verbindung **3**.

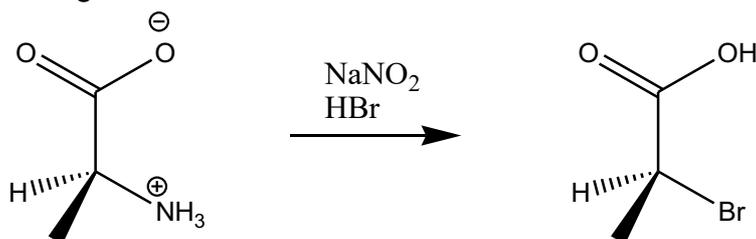


3

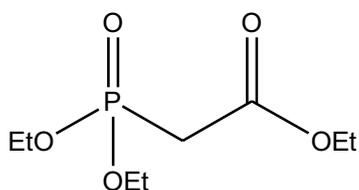


4

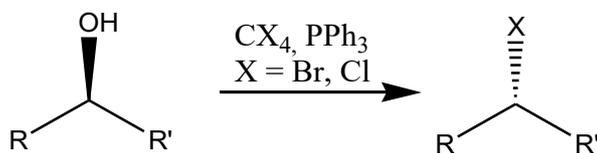
- 12) Die folgende Reaktion verläuft unter Erhaltung der Konfiguration am C-Atom. Erklären Sie, wie die Reaktion hier mechanistisch abläuft und wieso die Konfiguration erhalten bleibt.



- 13) Die Arbusow-Reaktion liefert Edukte für die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion, eine wichtige Reaktion zur Knüpfung von neuen Doppelbindungen. Formulieren Sie die Arbusow-Reaktion die zum folgenden Molekül führt:



- 14) Nucleophile Substitutionen insbesondere an sekundären Alkoholen verlaufen an komplexeren Substraten oft nicht mit guten Ausbeuten. Die Appel-Reaktion bietet hierzu eine Alternative. Aus Alkoholen können Chloride oder Bromide in Gegenwart von Triphenylphosphan mit einer stöchiometrischen Menge CCl₄ oder CBr₄ synthetisiert werden.



Formulieren Sie den Mechanismus der Appelreaktion!

- 15)* 4-Brombutylamin kann in einer S_N2-Reaktion zwei mögliche Produkte bilden. Eines entsteht durch intramolekulare Reaktion, eines durch intermolekulare Reaktion. Schreiben Sie beide Produkte auf und überlegen Sie, wie man jeweils die Bildung des einen Produktes begünstigen kann!

