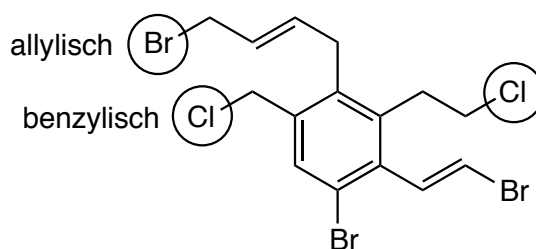


Übungen Organische Chemie II (4)

Lösungszettel

Aufgabe 4.1

a) Die im Rahmen der OC-II-Vorlesung besprochenen S_N -Reaktionen finden nur an gesättigten [sp^3 -hybridisierten] C-Atomen statt. Die im vorliegenden Molekül ersetzbaren Halogenatome sind in der Zeichnung eingekreist. Eines davon befindet sich an einem allylischen C-Atom, ein weiteres an einem benzyllischen C. An sp^2 -hybridisierten Zentren finden weder S_{N2} - noch S_{N1} -Reaktionen statt.



b) Stark sind Nukleophile mit einer negativen Ladung, die nicht durch besonders elektronegative Atome oder Resonanz stabilisiert wird. Auch weiche Nukleophile (HSAB), d. h. solche mit ausladenden, leicht polarisierbaren Elektronenwolken sind stark. Letztere befinden sich oft an Atomen von Elementen höherer Perioden.

Schwach sind ungeladene Nukleophile, die sich nicht durch besondere Weichheit auszeichnen. Eher schwach sind auch Nukleophile mit einer negativen Ladung, die sich an einem elektronegativen, harten Atom befindet, besonders wenn sie durch Delokalisierung verschmiert ist.

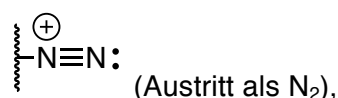
Stark: I^- , CN^- , N_3^- , RS^- . Schwach: F^- , Cl^- , AcO^- (Acetat = konjug. Base der Essigsäure), MsO^- (Mesylat = Methansulfonat = konjug. Base der Methansulfonsäure), H_2O , NH_3 . OH^- und MeO^- sind mittelstark.

Die Stärke des Nukleophils hat einen grossen Einfluss auf die S_{N2} -Reaktion, denn es ist am ÜZ des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts beteiligt. Generell kann man sagen: je stärker das Nukleophil, umso schneller S_{N2} . Dementsprechend geht die Konzentration des Nukleophils auch in das Geschwindigkeitsgesetz der S_{N2} -Reaktion ein: $v^{S_{N2}} = k \cdot [Substrat] \cdot [Nukleophil]$.

Auf die S_{N1} -Reaktion hat die Stärke des Nukleophils (nicht am ÜZ des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts beteiligt) praktisch keinen Einfluss; seine Konzentration geht dementsprechend auch nicht in das Geschwindigkeitsgesetz ein: $v^{S_{N1}} = k \cdot [Substrat]$. Das energetisch hoch angesiedelte intermediäre Carbeniumion ist so reaktiv, dass es mit jedem „greifbaren“ Nukleophil schnell weiterreagiert (cf. Reaktivitäts/Selektivitäts-Prinzip).

c) Die Güte der Abgangsgruppe korreliert i. d. R. gut mit der Basizität des austretenden Teilchens in dem Sinn, dass gute Abgangsgruppen schwach basische Teilchen ergeben. Beachten Sie, dass bei den weichen Teilchen die guten Abgangsgruppen oft auch gute Nukleophile sind.

Gute Abgangsgruppen:



Schlechte Abgangsgruppen: -OH, -OMe, -NH₂, -SEt. Sie können durch Säurezugabe (Protonierung) aber in bessere Abgangsgruppen umgewandelt werden → s. o., letztes Bsp. der Reihe der guten Abgangsgruppen: -O⁺(Me)H.

d) Für nukleophile Substitutionen benötigen Sie in jedem Fall ein polares Lösungsmittel, weil immer polare und/oder ionische Verbindungen als Reaktanten, Intermediate oder Produkte auftreten, die von polaren LM am besten gelöst werden gemäss dem Prinzip *similia similibus solvuntur*, d. h. *Gleiches löst Gleiches* (hierbei geht es um optimale zwischenmolekulare WW zwischen ionischen oder polaren gelösten Verbindungen und LM-Dipolen). Bei S_N1 geht es vor allem um die Solvatisierung und damit eine gewisse Stabilisierung des energetisch besonders hoch liegenden Carbeniumions (gute WW des Kations mit den negativen Enden der LM-Dipole). Die heterolytische Dissoziation des Substrats in Carbeniumion und Abgangsgruppe wird zudem durch eine gute Solvation letzterer (Anion oder Neutramolekül mit mindestens *einem* freien e⁻-Paar) begünstigt. Dies geschieht besonders effizient über Wasserstoffbrückenbindungen, und deshalb sind dipolar protische LM für S_N1 am besten geeignet – im vorliegenden Fall also Formamid.

Wie wir weiter oben gesehen haben, ist bei der S_N2-Reaktion ein starkes Nukleophil wichtig. Die Nukleophilie eines Teilchens ist besonders ausgeprägt, wenn die freien e⁻-Paare nicht schon durch H-Brücken "in Anspruch genommen" werden, d. h. wenn die Nukleophile "nackt" vorliegen, was der Fall in aprotischen LM ist. Im vorliegenden Fall würde man für die S_N2-Reaktion also DMF verwenden.

CCl₄ als apolares LM ist für S_N-Reaktionen nicht geeignet, da es die auftretenden ioni-schen/polaren Verbindungen aufgrund viel schwächerer WW mit diesen nicht gut löst/stabilisiert (keine Ion-Dipol- oder Dipol-Dipol-WW möglich).

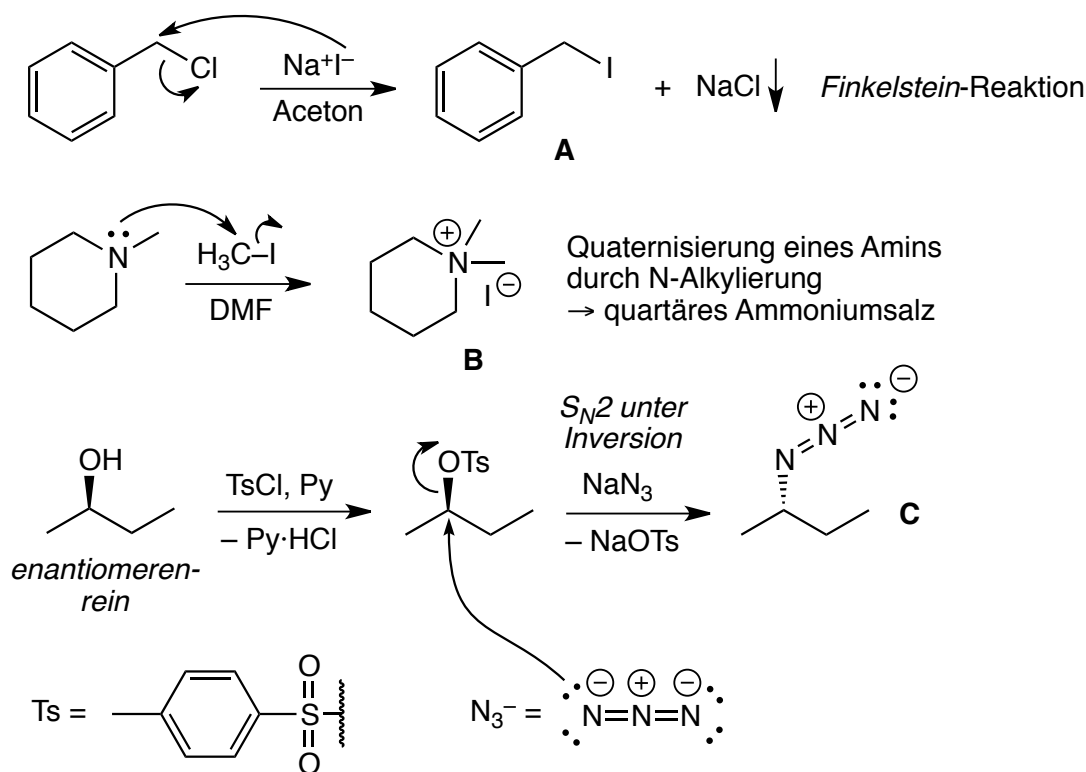
Aufgabe 4.2

- Apolare LM: Diethylether (schwach polar und aprotisch), Toluol (ganz schwach polar und aprotisch), Cyclohexan, Dichlormethan (schwach polar und aprotisch).
- Dipolar-aprotische LM: Aceton, DMSO.
- Dipolar-protische LM: Wasser/Dioxan 1:4 (bei Gemischen dominiert bzgl. der hier zur Diskussion stehenden Eigenschaften die protische bzw. polarere Komponente, im vorliegenden Fall also Wasser), Diethylamin, Essigsäure, Ethanol.

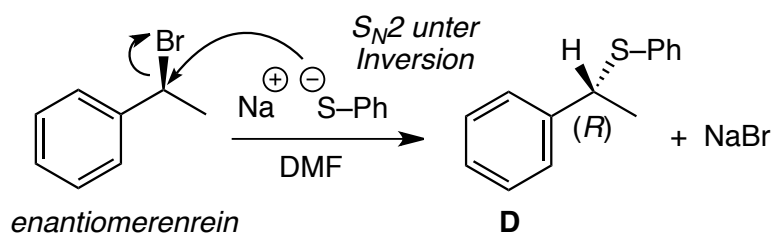
Aufgabe 4.3

Im Prinzip handelt es sich bei der *Finkelstein*-Reaktion um ein Gleichgewicht. Dieses liegt aber ganz auf der rechten Seite, da NaI in dipolar-aprotischen LM gut löslich ist (39.9 g NaI in 100 ml Aceton), NaCl hingegen nicht → es fällt im Verlauf der Reaktion aus (cf. Schmp.(NaI) = 661 °C, Schmp.(NaCl) = 801 °C → NaCl hat eine höhere Gitterenergie!).

Auch hier spielt das HSAB-Konzept eine Rolle: hartes Anion Cl⁻ vs. weiches Anion I⁻.



N. b. Der Mechanismus der Veresterung des Alkohols mit dem Sulfonsäurechlorid TsCl (für Details s. Vorlesungspräsentation) ist Gegenstand eines späteren Kapitels der OC II.



Aufgabe 4.4

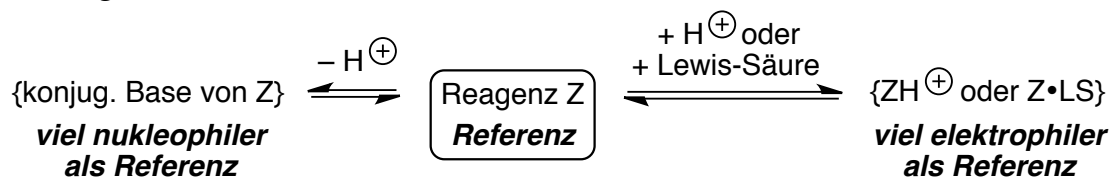
- 1) 1-Iodheptan reagiert rascher, weil Iodid bei $\text{S}_{\text{N}}2$ eine bessere Abgangsgruppe als Chlorid ist (s. o.).

Man kann auch folgende Betrachtung anstellen: beim Vergleich zweier Elektrophile R-X und R-Y (X, Y = Abgangsgruppen) mit X^- härter als Y^- gilt i. d. R., dass R-X ein härteres Elektrophil ist als R-Y . Mit anderen Worten: die harte Abgangsgruppe X macht das an sie gebundene C-Atom der Verbindung R-X zu einem (relativ) harten elektrophilen Zentrum, während die weichere Abgangsgruppe Y das an sie gebundene C-Atom der Verbindung R-Y entsprechend zu einem (relativ gesehen) weichen elektrophilen Zentrum macht („hart-hart“ vs. „weich-weich“). Im vorliegenden Fall heisst das: das weiche und gute Nukleophil PhS^- reagiert schneller mit dem weicheren Heptyl-iodid als mit dem (relativ gesehen) härteren Heptyl-chlorid.

- 2) Umsetzung b) ist rascher, weil das in den ÜZ integrierte Ethanolat wegen seiner negativen Ladung ein besseres Nukleophil ist als das ungeladene Ethanolmolekül.

Beim Vergleich der Stärke von Nukleophilen gilt: sind die nukleophilen Zentren gleichartige Atome, so korreliert die Nukleophilie mit der Basizität.

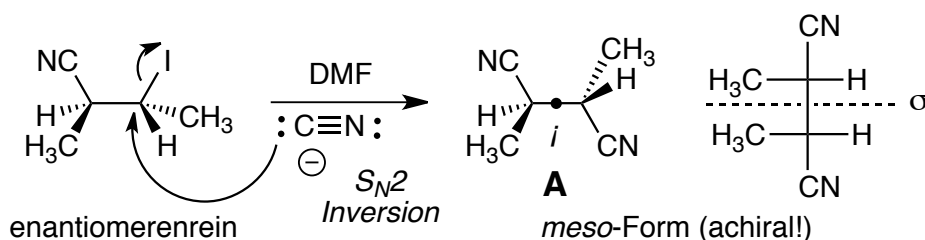
Generell gilt:



- $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von Me-I mit MeOH: $k_{\text{rel.}} = 1$
- $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von Me-I mit MeO^- : $k_{\text{rel.}} = 1'950'000$

3) Die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit 1-Brombutan (primäres Reaktionszentrum) ist rascher wegen geringerer sterischer Hinderung im ÜZ im Vergleich zur Umsetzung mit 2-Brombutan (sekundäres Reaktionszentrum).

Aufgabe 4.5



Das Produkt **A** weist je nach Konformation ein Inversionszentrum oder eine Spiegelebene auf und ist daher achiral und optisch inaktiv (spezifischer Drehwert $\alpha = 0$).

Aufgabe 4.6

