

Leseauftrag:

Organikum (24. Auflage): Kapitel D2

Brückner (3. Auflage): Kapitel 2

Leseempfehlung:

Carey, Sundberg (4. engl. Aufl.): Band A, Kapitel 5

P. Y. Bruice „Organic Chemistry“ (4. internat. Auflage), Pearson, Kapitel 10

Clayden, Greeves, Warren „Organische Chemie“ (2. Auflage), Springer, Kapitel 15

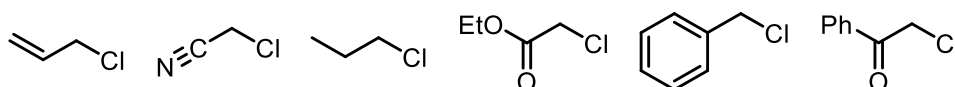
Entschlüsseln Sie die Bedeutung der folgenden Abkürzungen:

DEAD	Ms	Ac	TBAF
DIAD	Ts	Bz	DMF
DIPEA	Tf		PMB

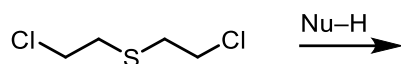
2. Nucleophile Substitutionsreaktionen am gesättigten C-Atom

2.1. Mechanismus und Theorie

2.1.1. Die folgenden Verbindungen reagieren mit KI (Aceton, 60-75 °C) in einer nucleophilen Substitution. Geben Sie jeweils an, ob es sich um eine S_N1- oder eine S_N2-Reaktion handelt. Ordnen Sie dann die Verbindungen nach abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion mit KI. Begründen Sie Ihre Entscheidung.



2.1.2. Erläutern Sie am folgenden Beispiel das Prinzip des Nachbargruppeneffekts



B. Goldfuß, *Mechanismus & Synthese in der Organischen Chemie*, USB Publishing Universitäts- und Stadtbibliothek Köln, 2. Auflage, Köln, **2005**, S. 78.

2.2. Umwandlung funktioneller Gruppen

Insbesondere S_N2-Reaktionen finden in der synthetisch-organischen Chemie eine breite Anwendung zur Umwandlung von funktionellen Gruppen. Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen und geben Sie den mechanistischen Verlauf der Reaktion an.

2.2.1. Mitsunobu-Reaktionen

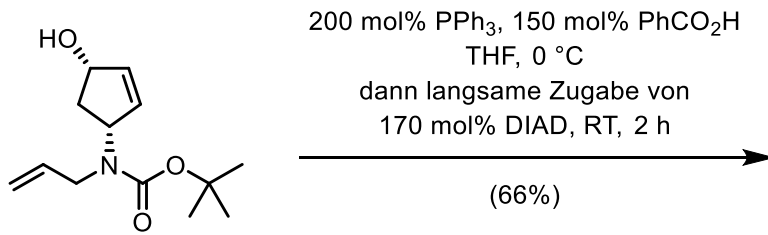
Im Brückner wird ein Mechanismus für die Mitsunobu-Reaktion diskutiert (S. 98). Analysieren Sie den angegebenen Mechanismus kritisch. Worin könnte ein Widerspruch begründet sein?

Methode: O. Mitsunobu, M. Yamada *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 2380.

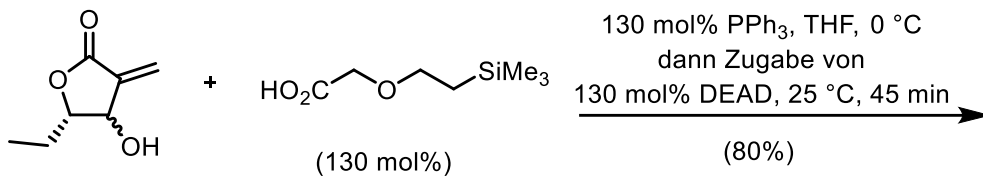
Frühe Übersicht: O. Mitsunobu *Synthesis* **1981**, 1.

Neuere mechanistische Arbeit: N. S. Kumar, K. P. Kumar, K. V. P. P. Kumar, P. Kommana, J. J. Vittal, K. C. K. Swamy *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1880.

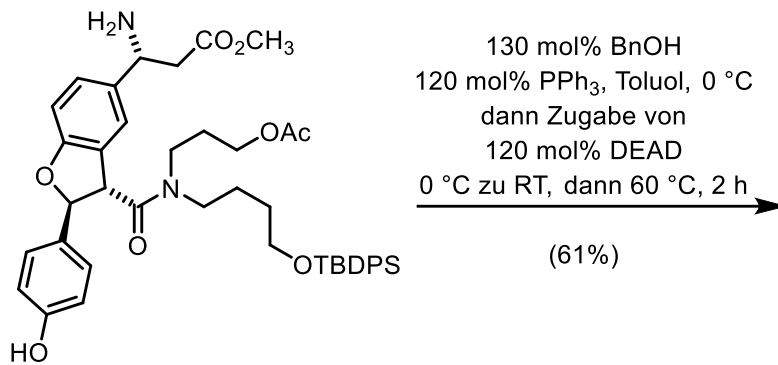
2.2.1.1



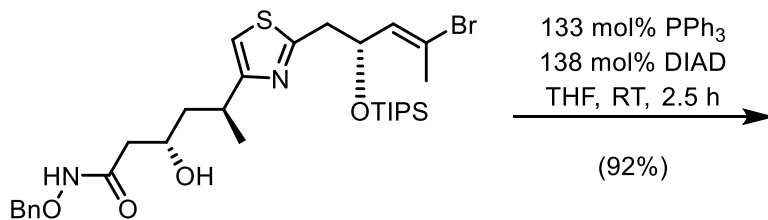
2.2.1.2



2.2.1.3

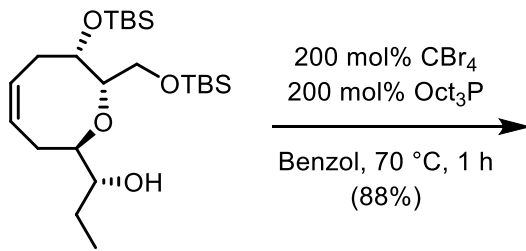


2.2.1.4

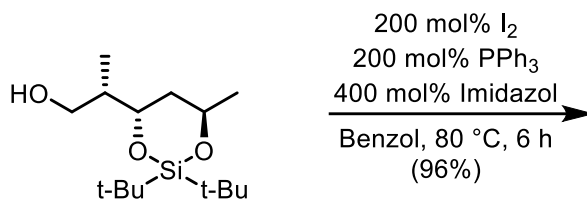


2.2.2. Mukaiyama-Redoxkondensationen

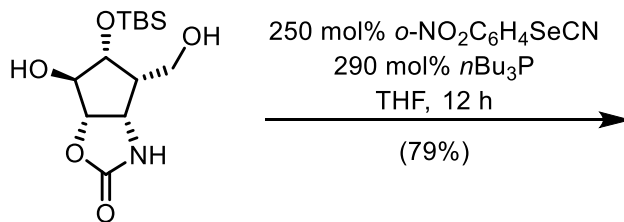
2.2.2.1



2.2.2.2

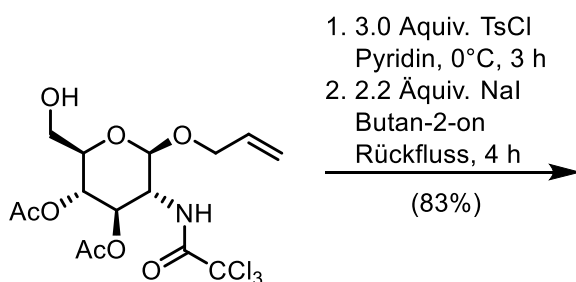


2.2.2.3

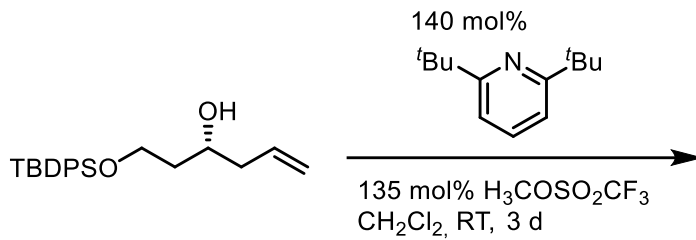


2.2.3. Weitere Reaktionen

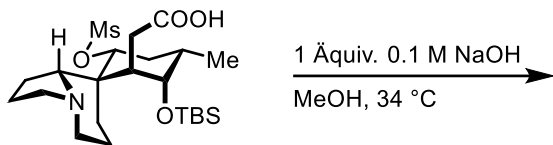
2.2.3.1



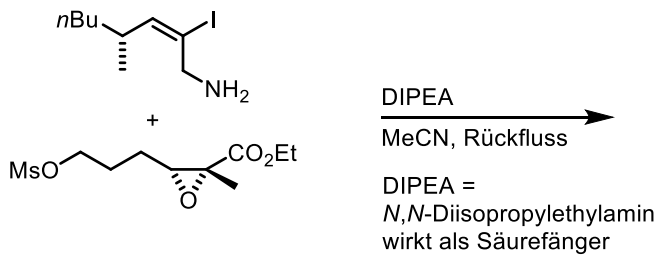
2.2.3.2



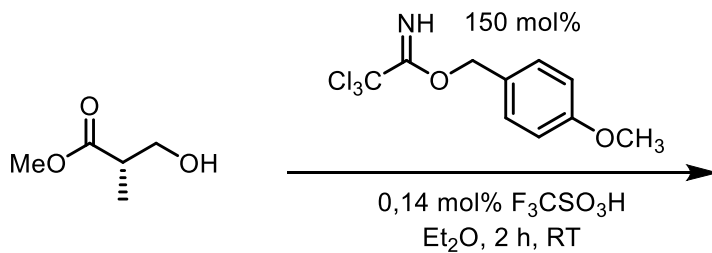
2.2.3.3



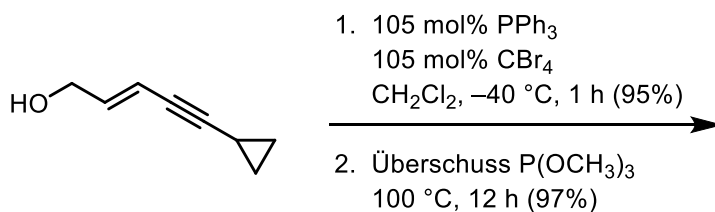
2.2.3.4 Vervollständigen Sie die folgende Reaktionsgleichung zu einer doppelten nucleophilen Substitution. Es entsteht nur ein Produkt. Achten Sie genau auf die Stereochemie.



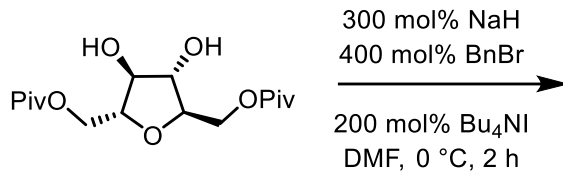
2.2.3.5



2.2.3.6

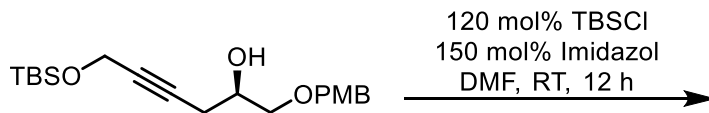


2.2.3.7

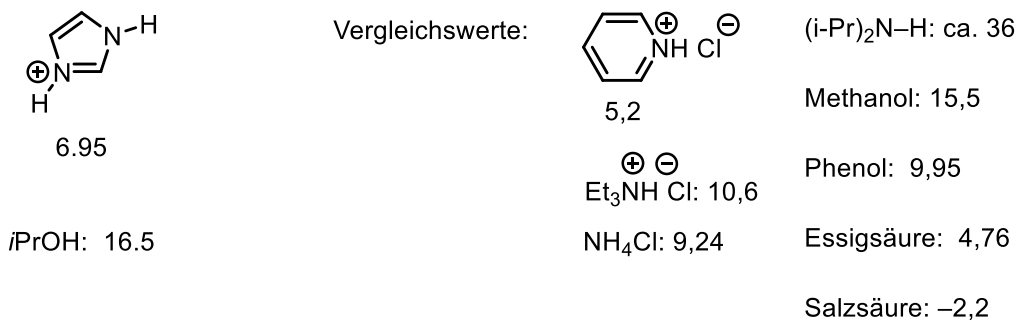
**2.3. Nucleophile Substitution am Silicium**

Silylether (R₃C-O-SiR₃) besitzen als so genannte „Schutzgruppe“ (engl.: „protecting groups“) eine große Bedeutung in der synthetisch-organischen Chemie. Seit man die Nützlichkeit von Silylethern in der Synthese erkannt hat (E. J. Corey, A. Venkateswarlu *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.), sind verschiedene Reaktionsbedingungen für die Bildung entwickelt worden. Als Teil eines mehrstufigen Mechanismus, steht eine nucleophile Substitution am Siliciumatom im Mittelpunkt der Bildungsreaktion. Vervollständigen Sie in diesem Zusammenhang die folgenden Reaktionsgleichungen und machen Sie einen Vorschlag zum wahrscheinlichen mechanistischen Ablauf der Reaktion.

2.3.1.



2.3.2. Schätzen Sie die Lage des Gleichgewichtes für die Deprotonierung von Isopropanol durch Imidazol anhand der pKa-Werte ab!



-Ende-