

Vorlesung Organische Chemie II, Teil 2, WS 2008/09

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Trainings-Aufgabenset Nr. 2: Radikalreaktionen

Aufgabe 1

- a) Formulieren Sie den vollständigen Radikalkettenmechanismus der Sulfochlorierung von Ethan! Welche Abbruchreaktion kann noch auftreten außer der Radikalrekombination?
- b) Für welchen industriellen Prozess lässt sich diese Reaktion einsetzen?

Aufgabe 2

- a) Geben Sie an, wie Sie in großen Mengen industriell Phenol und Aceton herstellen können! Formulieren Sie den genauen Mechanismus der Reaktion, bei der üblicherweise Dibenzoylperoxid als Starter eingesetzt wird!
- b) Netto ist diese Reaktion eine Oxidationsreaktion. Welches terminale Oxidans können Sie umweltfreundlicher Weise hier verwenden?

Aufgabe 3

- a) Berechnen Sie mit den Bindungsenergien, die Sie im Frauenrath-Skript (S. 52) finden, die Energiebilanzen für *beide* Kettenfortpflanzungsschritte der radikalischen Chlorierung, Bromierung und Iodierung von Methan! Bestimmen Sie jeweils den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt!
- b) Bilden Sie die Gesamtenergiebilanz für die Bruttoreaktion und entscheiden Sie, welche der Reaktionen gut und welche eher schlecht oder gar nicht ablaufen werden!
- c) Formulieren Sie das Hammond-Postulat in einer eindeutigen Weise! Erläutern Sie, wie Sie mit seiner Hilfe erklären können, warum die Selektivität der Chlorierung höherer Alkane geringer ausfällt als die Bromierung!

Aufgabe 4

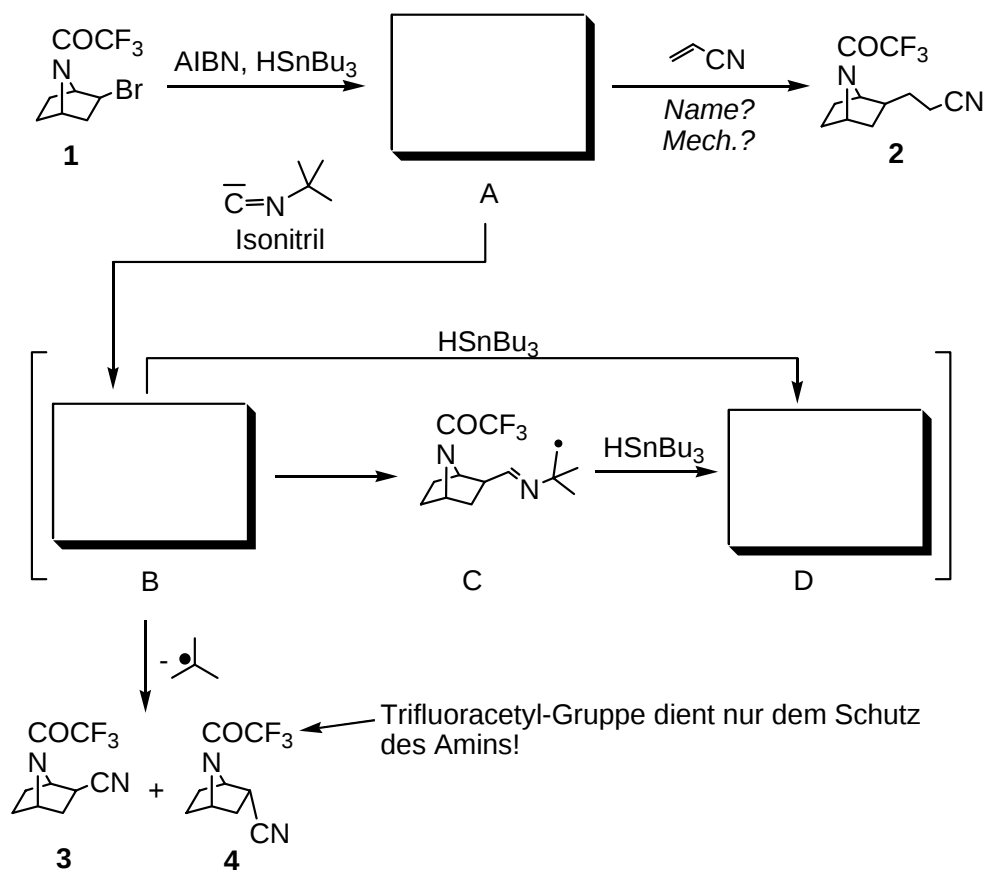
- a) Zeichnen Sie alle möglichen Grenzstrukturen für 1. das *t*-Butylradikal, 2. das Hydroxymethylradikal, 3. das Triphenylmethylradikal, 4. Galvinoxyl und 5. TEMPO! Erläutern Sie für jedes der Radikale, welche Effekte zur Stabilisierung des Radikalzentrums führen!

- b) Die C-H-Bindungsdissoziationsenergie in der Benzylstellung von Toluol beträgt 372 kJ/mol, die C-H-Bindungsdissoziationsenergie für Benzol 472 kJ/mol. Erklären Sie diesen beträchtlichen Unterschied mit der Stabilität der entstehenden Radikale! Vergleichen Sie beide Energien mit der C-H-Bindungsenergie von Methan (439 kJ/mol) und erläutern Sie, warum ein Radikal stabiler, das andere weniger stabil als das Methylradikal ist!

Aufgabe 5

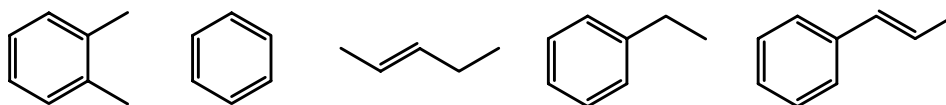
Füllen Sie im folgenden Schema die Kästchen mit den entsprechenden Reaktionsintermediaten aus! Die mit "Name" gekennzeichneten Reaktionen sind Namensreaktionen. Geben Sie den jeweiligen Namen an! Schreiben Sie ausführliche Reaktionsmechanismen mit allen Intermediaten für die mit "Mech." gekennzeichnete Reaktion von **1** nach **2**!

Hinweise: Die Trifluoracetylgruppe ist eine Schutzgruppe für das Amin. Sie bleibt während der Reaktion unverändert erhalten. Auch das Isonitril mag Ihnen ungewohnt erscheinen, gehört aber zu einer durchaus stabilen Verbindungsklasse. Am Kohlenstoff der Isonitrilgruppe befindet sich ein freies Elektronenpaar. Überlegen Sie, wo ein Radikal am ehesten ein Elektron findet, um eine Bindung zu machen! Welches Atom benötigt noch weitere Bindungspartner?



Aufgabe 6

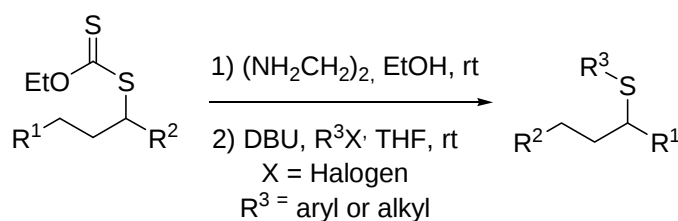
- a) Die folgenden Moleküle werden in Anwesenheit von Radikalstartern mit Br_2 umgesetzt. Geben Sie die Produkte an!



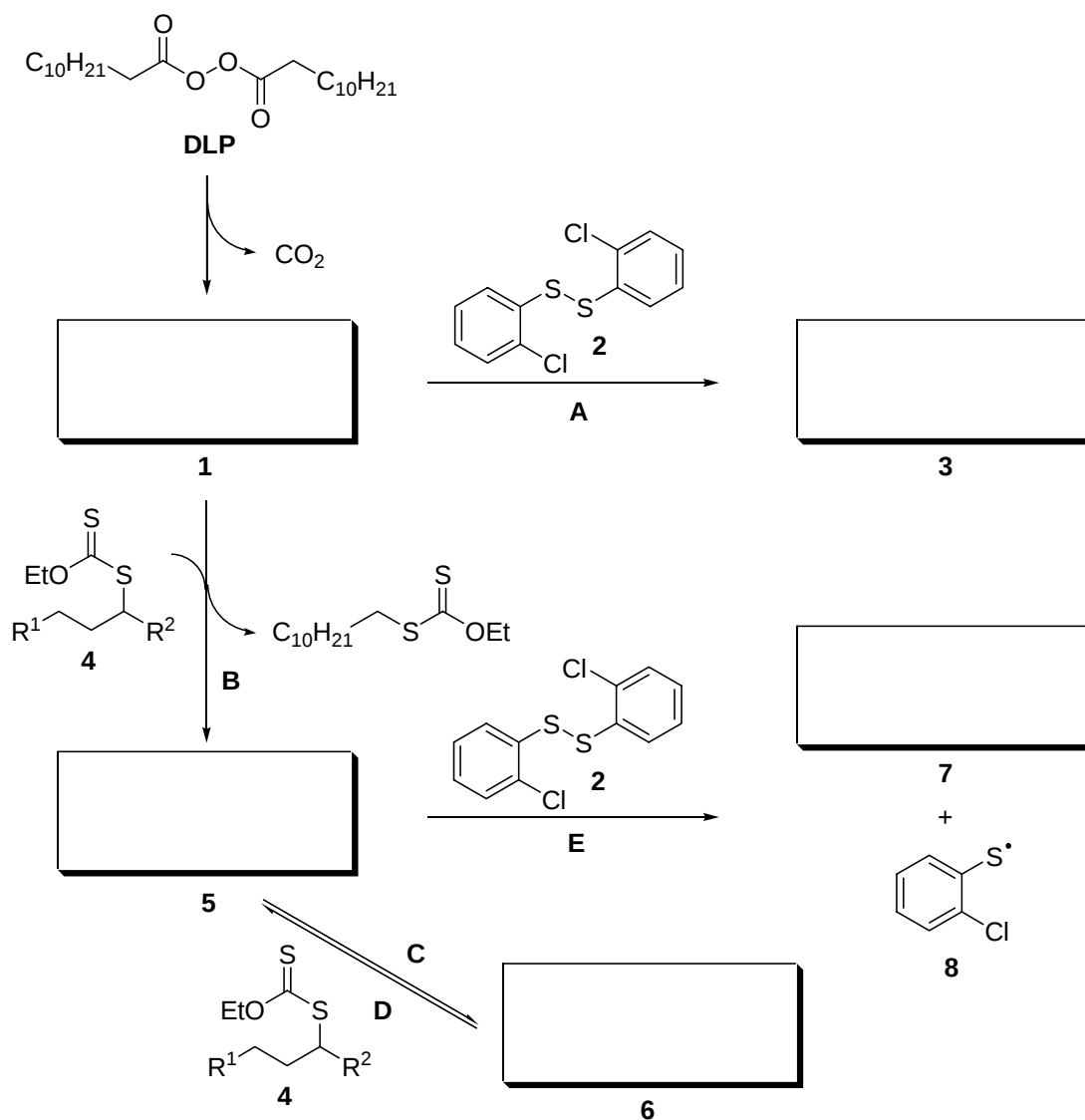
- b) Wie können Sie bei 2-Penten (Mitte) und dem Propenylbenzol (rechts) eine Bromierung in Allylstellung bewirken? Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion!
- c) Schlagen Sie nach, wie man erklären kann, dass bei niedriger Bromkonzentration die allylische Substitution bevorzugt abläuft, bei hoher Bromkonzentration aber die elektrophile Addition von Br_2 and die Doppelbindung!
- d) Was passiert, wenn Sie die vier aromatischen Moleküle mit Br_2 und FeBr_3 umsetzen? Bitte überlegen Sie genau und verfallen Sie nicht in einen Automatismus. Eines der vier Moleküle reagiert anders als die anderen drei!

Aufgabe 7

Der rechts als Produkt gezeigte Thioether kann durch eine recht komplizierte zweistufige Synthese aus dem Xanthogenat links hergestellt werden (die gezeigten Reagenzien und die Details dieser Reaktionen sind für Sie nicht unbedingt wichtig. Wenn Sie mögen, können Sie ja trotzdem mal darüber nachgrübeln, was hier passiert. Xanthogenate sind Dithioester der Kohlensäure).



- a) Als alternative Synthese kommt eine einfachere, einstufige radikalische Reaktion in Betracht, die der Barton-McCombie-Reaktion ähnelt. Die Reaktion des Xanthogenats mit dem Disulfid **2** und wenig **DLP** liefert eine gute Ausbeute (siehe das folgende Reaktionsschema). Füllen Sie im Schema die Kästchen mit Reagenzien und Zwischenprodukten aus!
- b) Welche Rolle spielt das Peroxid (**DLP**) in dieser Reaktion?



- c) Die Lebensdauer des Intermediats **5** ist in diesem Prozess deutlich erhöht. Nennen Sie einen Grund hierfür!.
- d) Das Thiylradikal **8** kann kein weiteres Radikal initiieren, so dass keine Radikalkettenreaktion zustande kommt. Wie ist trotzdem möglich, die Reaktion vollständig zu Ende zu bringen?

Diese Aufgabe ist sicher eher anspruchsvoll. Daher als Tipp für die Kontrolle Ihrer eigenen Lösung: Schlagen Sie die Originalliteratur nach. Der (ziemlich aktuelle) Artikel findet sich in: *Organic Letters* **2008**, *10*, 3579-3582 (gibt es online, wenn Sie von einem FU-Computer aus arbeiten; den Link zur Zeitschrift finden Sie auch auf meiner Homepage unter "links -> journals"). Sie sehen also, dass wir nicht nur einen Trockenschwimmkurs absolvieren. Die Chemie, die wir besprechen ist auch aktuell in der Syntheseforschung aktuell!