

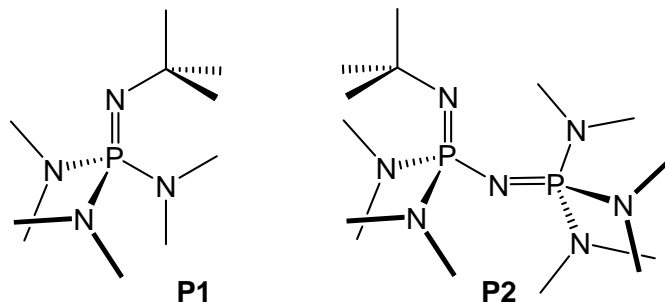
Vorlesung Organische Chemie II, Teil 2, WS 2008/09

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Trainings-Aufgabenset Nr. 3: Eliminierungsreaktionen

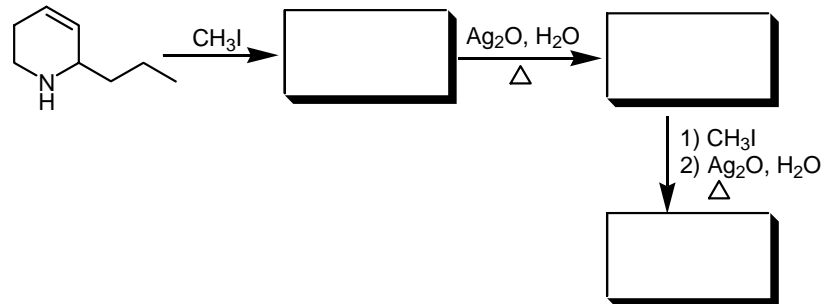
Aufgabe 1

- a) Welche drei prototypische Eliminierungsmechanismen kennen Sie? Erläutern Sie alle drei im Detail! Vergleichen Sie sie dabei hinsichtlich ihres stereochemischen Verlaufs! Welche Mechanismen verlaufen stereochemisch einheitlich, welche eher nicht?
- b) Stellen Sie für die E1- und E2-Eliminierungen die Geschwindigkeitsgesetze auf und vergleichen Sie die Kinetik der beiden Mechanismen!
- c) Die E1-Eliminierung und die S_N1 -Reaktion verlaufen über das gleiche Carbeniumion als Intermediat. Welche Faktoren erleichtern eine Eliminierung, welche eine Substitution? Welchen Einfluss hat die Abgangsgruppe auf die Verteilung von Eliminierungs- und Substitutionsprodukt? Wie können Sie also die Reaktion in die eine oder andere Richtung steuern?
- d) Welcher Schritt ist der *geschwindigkeitsbestimmende* Schritt bei der E1- und der S_N1 -Reaktion? Wenn das in beiden Fällen der gleiche sein sollte: Wodurch wird dann das Produktverhältnis definiert? Welcher Schritt ist also der *produktbestimmende*?
- e) Nennen Sie drei Beispiele für nicht-nukleophile Basen, mit denen Sie eine E2-Reaktion erreichen können, ohne eine in Konkurrenz dazu verlaufende S_N2 -Reaktion erwarten zu müssen! Die hier gezeigte Schwesinger-Phosphazen-Base P1 gehört zu einer weiteren Gruppe sehr starker, nicht-nukleophiler Basen ($pK_a \sim 36$). Geben Sie an, an welcher Stelle sie protoniert wird und zeichnen Sie alle mesomeren Grenzformeln, die anzeigen, wie die positive Ladung des gebildeten Kations verteilt werden kann! Erläutern Sie, warum der pK_a -Wert der P2-Base noch höher liegt ($pK_a \sim 40$)!



Aufgabe 2

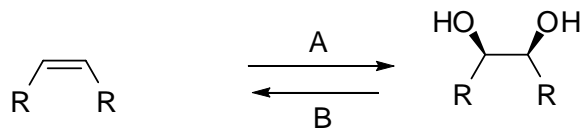
- a) Welche Produkte entstehen bei folgender Reaktion? Die Reaktion wird zweimal in gleicher Weise wiederholt. Welches Endprodukt erhalten Sie? Welchen Namen hat die Reaktion?



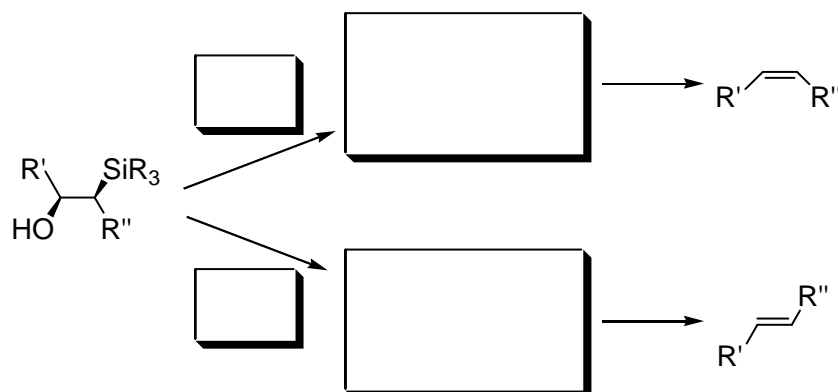
- b) Wie ist die Regiochemie derselben Reaktion, wenn Sie sie an 2-Aminobutan durchführen? Geben Sie eine Erklärung, warum Sie das weniger stabile Produkt erhalten! Wie nennt man diese Orientierung der Doppelbindung, wie die nicht realisierte, aber stabilere Form?

Aufgabe 3

- a) Machen Sie einen Vorschlag, wie die Hinreaktion (A) und die Rückreaktion (B) im folgenden Schema durchgeführt werden können! Geben Sie hierfür jeweils detaillierte Mechanismen an!



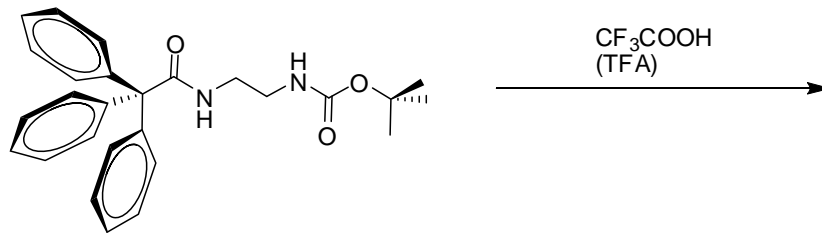
- b) Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema die fehlenden Reagenzien und Zwischenprodukte! Die Reaktion ist eine Namensreaktion, mit deren Hilfe sich die Konfiguration des Produkts gut kontrollieren lässt. Wie heißt die Reaktion? Was ist die Triebkraft für diese Reaktion?



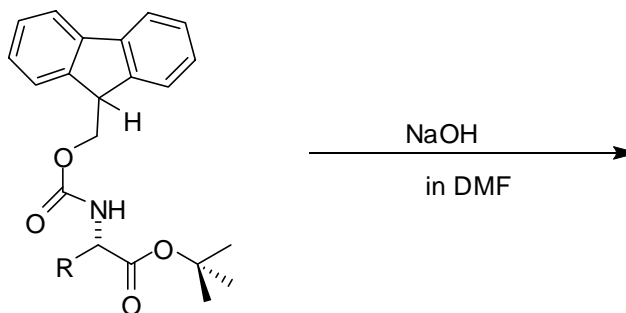
- c) Wie können Sie die Silylalkohole herstellen, die Sie als Edukte einsetzen? Diskutieren Sie, warum die α -Position neben dem Siliziumatom acider ist als ein einfaches Alkan!

Aufgabe 4

- a) In der organischen Synthese stehen Sie oft vor dem Problem, dass funktionelle Gruppen zwischenzeitlich geschützt werden müssen, um sie nicht ebenfalls in einer Reaktion zu verändern. Im ersten Beispiel betrifft das die rechte Aminogruppe des zentralen Ethylendiamins. Wäre diese funktionelle Gruppe nicht mit einer *t*-Butyloxycarbonyl-Gruppe (BOC) geschützt, bestünde die Gefahr, dass die Amidbindung zur Triphenyllessigsäure-Einheit auf beiden Seiten gebildet würde. Nach der erfolgreichen Amidbindungsknüpfung muss nun die BOC-Gruppe wieder entfernt werden. Das geschieht mit Trifluoressigsäure (TFA). Formulieren Sie den genauen Mechanismus für die Abspaltung der BOC-Gruppe!

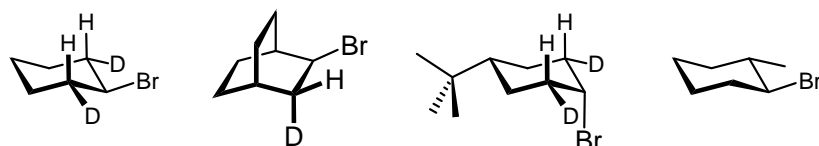


- b) Eine andere Schutzgruppe ist die Fluorenylmethoxycarbonyl-Gruppe (Fmoc), die unter basischen Bedingungen entfernt werden kann. Sie wird häufig in der Peptidsynthese eingesetzt. Formulieren Sie einen Mechanismus für die Abspaltung der Fmoc-Gruppe unter basischen Bedingungen! Welcher Eliminierungsmechanismus liegt hier vor? Die im Beispiel gezeigte Aminosäure ist auf der Säure-Seite als *t*-Butylester geschützt. Der Vorteil des Einsatzes der Fmoc-Gruppe ist, dass sie abgespalten werden kann, ohne den säurelabilen Ester mitzuspalten. In diesem Fall spricht man von orthogonalen Schutzgruppen.

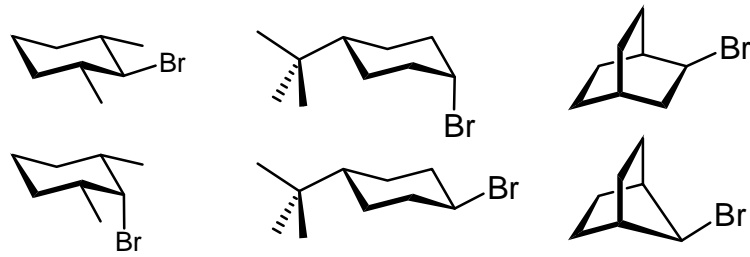


Aufgabe 5

- a) Geben Sie an, welche Produkte Sie unter E2-Bedingungen aus den folgenden Edukten erhalten! Beachten Sie dabei, was Sie über stereoelektronische Effekte bei der Eliminierung gelernt haben!

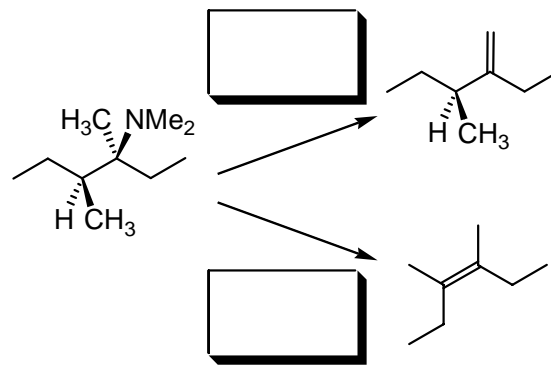


- b) Im folgenden Schema sehen Sie mehrere Paar verwandter Moleküle. Welches Molekül ist jeweils das leichter zu eliminierende? Welches reagiert hingegen langsamer? Begründen Sie Ihre Wahl! Für jedes der drei Paare gilt ein anderer Grund.



Aufgabe 6

- a) Geben Sie an, wie Sie aus dem gleichen Edukt durch Wahl geeigneter Reaktionen die beiden folgenden Produkte erhalten können!



- b) Erklären Sie die auf den ersten Blick erstaunlichen Selektivitäten, die Sie für die folgenden beiden Eliminierungen beobachten! Warum hängen die relativen Ausbeuten der beiden Produkte so drastisch von der Konfiguration an dem einen Stereozentrum ab, das das Aminoxid trägt? Welche Namensreaktion wird hier offensichtlich verwendet?

