

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

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Übungszettel Nr. 1: Radikalreaktionen

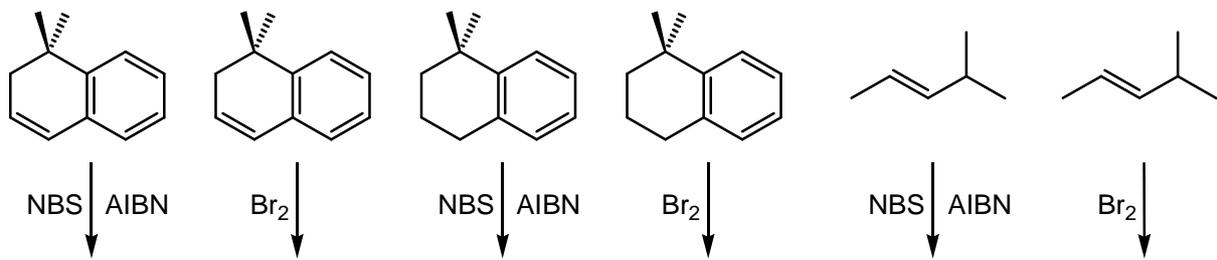
Aufgabe 1

Wiederholen Sie, was Sie in der OCI-Vorlesung über die radikalische Substitution und über Chiralität gelernt haben! Nutzen Sie die folgenden Aufgaben 1a-e, um Ihr Wissen zu testen. Diese Aufgabe wird in der Übung nur besprochen, wenn ausreichend Zeit nach der Bearbeitung der übrigen Aufgaben bleibt. Es hängt also von Ihrer Mitarbeit ab, ob dafür Zeit ist oder nicht.

- a) Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus für die radikalische Bromierung von Methylcyclopentan am tertiären C-Atom!
- b) Zeichnen Sie alle möglichen Monosubstitutionsprodukte unter Berücksichtigung ihrer Stereochemie! Sie sollten insgesamt 10 verschiedene Produkte erhalten. Sollten Sie auf eine andere Zahl kommen, denken Sie noch einmal genau nach!
- c) Die Selektivität der radikalischen Bromierung bei 98°C ist etwa 1 : 250 : 6300 für die Reaktion an primären, sekundären bzw. tertiären C-Atomen. Geben Sie die erwarteten relativen Häufigkeiten der Produkte für jedes Produkt an!
- d) Eine interessante experimentelle Feststellung ist, dass direkt neben der Methylgruppe nicht die von Ihnen errechneten Häufigkeiten gefunden werden. Warum stimmen gerade die in 2- und 5-Position am Cyclopentanring gefundenen Werte nicht mit Ihrer Erwartung überein?
- e) Formulieren Sie das Hammond-Postulat vollständig und präzise! Erläutern Sie, was es bedeutet, indem Sie eine Erklärung für die Beobachtung geben, dass die Selektivitäten bei der radikalischen Chlorierung und mehr noch bei der radikalischen Fluorierung deutlich geringer sind als die der Bromierung!

Aufgabe 2

- a) Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an! Beachten Sie, wenn nötig die Stereochemie und geben Sie alle möglichen isomeren Produkte an!



- b) Zeichnen Sie die Mechanismen der zugrunde liegenden Reaktionen und geben Sie an, über welche Zwischenstufen sie verlaufen!

Aufgabe 3

- a) Diskutieren Sie die Geometrien an den Kohlenstoffen, die das Radikalzentrum darstellen, in Abhängigkeit von den daran gebundenen Substituenten für

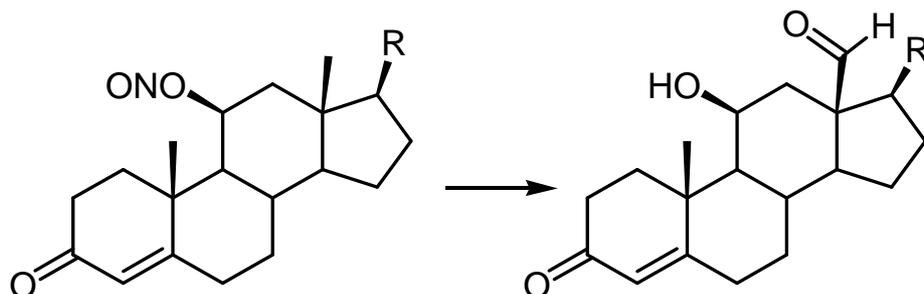
a1) das Methyl- a2) das *t*-Butyl- a3) das Benzyl- a4) das 1-Adamantylradikal

Geben Sie Gründe an für die Planarität oder Pyramidalisierung des Radikalzentrums!

- b) Begründen Sie die Stabilitätsreihenfolge der Radikale (Me < prim. < sek. < tert.)! Warum sind das Aminomethyl- und das Allylradikal deutlich stabilisiert?
- c) Nennen und zeichnen Sie mindestens zwei stabile Radikale!

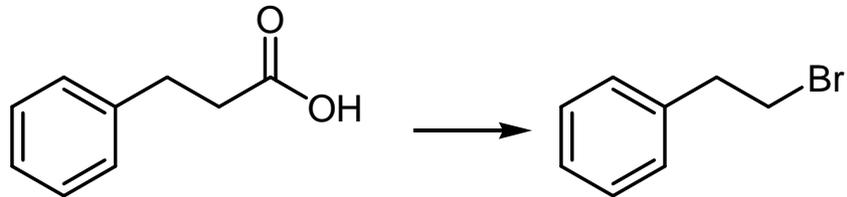
Aufgabe 4

Steroide sind eine wichtige Naturstoffklasse, deren synthetische Modifikation sehr interessant ist. Zeichnen Sie das in der folgenden Reaktionsgleichung gezeigte Edukt so, dass die räumliche Struktur direkt zu erkennen ist! Erläutern Sie, wie die folgende Umsetzung geschehen kann mit Hilfe eines detaillierten Mechanismus! Welche Nebenreaktion könnte auftreten?

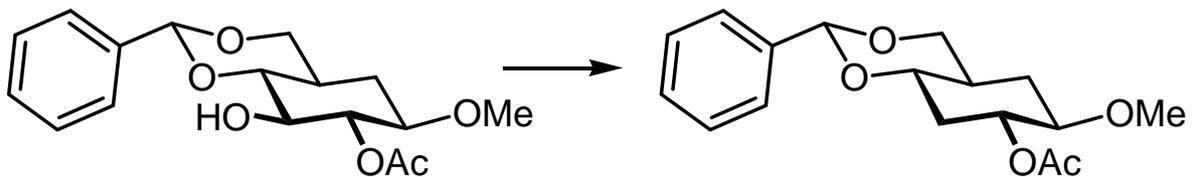


Aufgabe 5

- a) Geben Sie zwei mögliche Reaktionen an, mit deren Hilfe Sie eine Carbonsäure decarboxylieren können! In beiden Fällen ist das entsprechende um ein C-kettenverkürzte Bromalkan als Produkt gewünscht, damit direkt eine nachfolgende nukleophile Substitution angeschlossen werden kann. Formulieren Sie die beiden Mechanismen!



- b) Radikalreaktionen können auch zu einer Defunktionalisierung von Alkoholen führen (wichtig in der Zuckerchemie). Nach welchem Mechanismus funktioniert die folgende Umsetzung?



Aufgabe 6

Entwickeln Sie für das im folgenden Schema gezeigte Molekül eine Retrosynthese, die bei einem acyclischen Vorläufer endet! Wenn Sie es geschickt machen, brauchen Sie nur eine einzige Stufe von Ihrem acyclischen Edukt bis hierher. Mit welcher Reaktion können Sie sehr elegant fünfgliedrige Ringe aufbauen? Erläutern Sie den Mechanismus!

