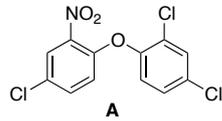


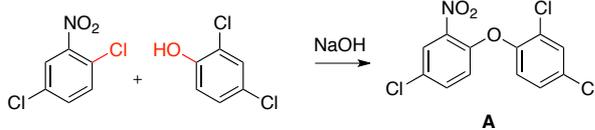
Vorlesung "Organische Chemie 1"

Übungsblatt 10

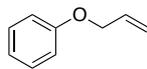
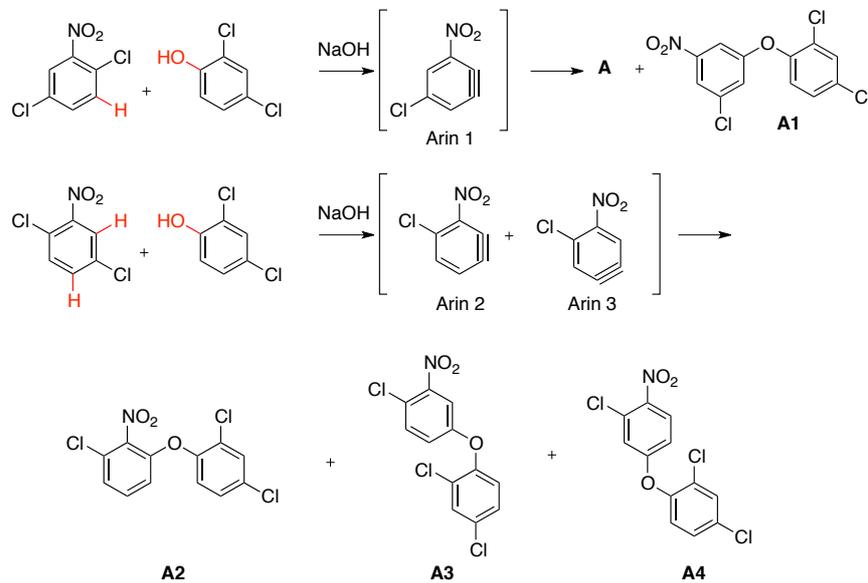
Ü1: Wie können die Ether **A**, **B**, und **C** hergestellt werden? Welche Nebenprodukte erwarten Sie bei den von Ihnen gewählten Synthesemethoden?



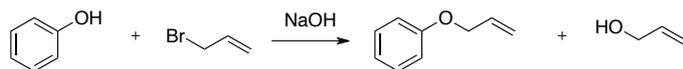
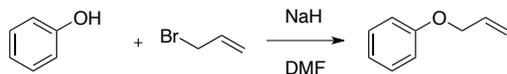
Nucleophile aromatische Substitution via Meisenheimer-Komplex



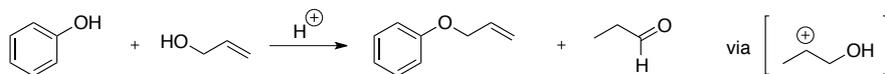
Nebenprodukt: Eliminierungs-Additions-Mechanismus

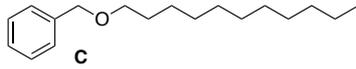


Allylierung unter basischen Bedingungen (S_N2)



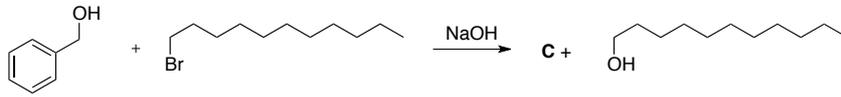
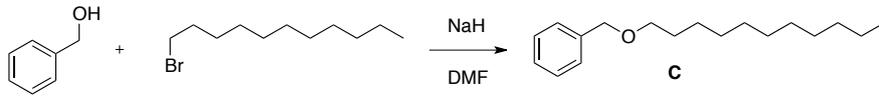
Allylierung unter sauren Bedingungen (S_N2)



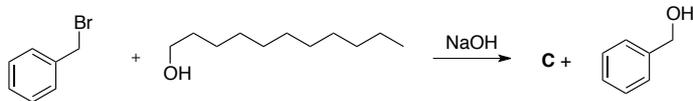
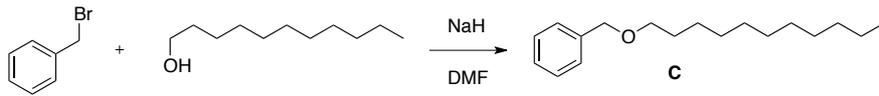


Alkylierung unter basischen Bedingungen (S_N2)

Via 1-Bromoundecan:



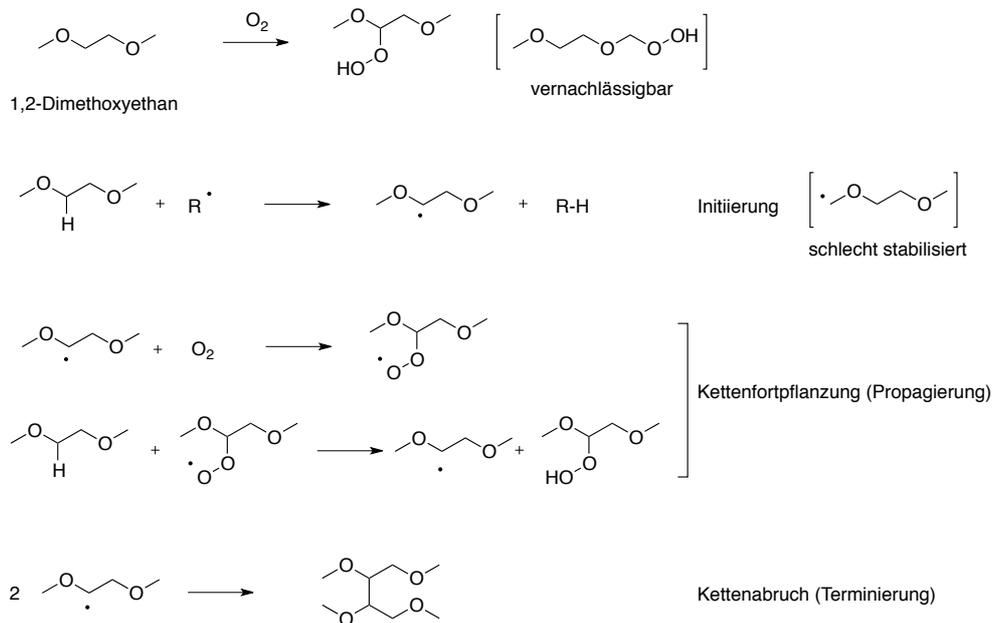
Via Benzylbromid:



Take-Home-Message

Die Williamson-Ethersynthese ist die klassische Methode zur Synthese von unsymmetrischen Ethern. Mechanistisch entspricht sie einer nucleophilen Substitution. Alle Charakteristika der S_N2/S_N1 - und $E2/E1$ -Reaktion können hier angewendet werden. Eine häufig beobachtete Nebenreaktion ist die $E2$ -Reaktion.

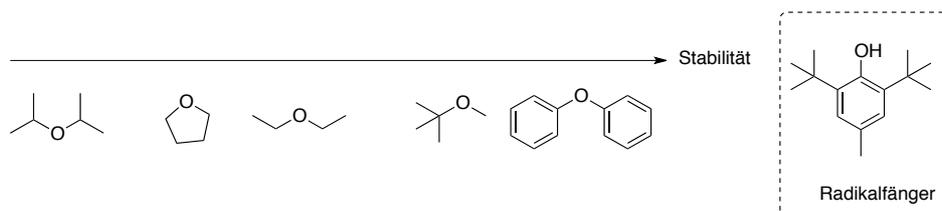
Ü2: Welche Produkte erwarten Sie von der Reaktion von 1,2-Dimethoxyethan (DME) mit Luft? Beschreiben Sie den Mechanismus dieser Autoxidation im Detail!



Take-Home-Message

Verbindungen, welche besonders reaktive Wasserstoffatome aufweisen und stabile Radikale ausbilden, reagieren mit molekularem Sauerstoff im Sinne einer Radikalkettenreaktion zu Peroxiden. Die Reaktion verläuft über eine Autoxidation. Zum Starten sind Radikale notwendig, welche durch Einwirkung durch Licht oder Metallsalze auf organische Moleküle entstehen. Der stabilere Triplett-Sauerstoff (zwei ungepaarte Elektronen mit parallelem Spin) allein ist nicht imstande die Abstraktion zu initiieren. Angeregter Singulett-Sauerstoff (die reaktivere Form) oder ein vorhandenes Radikal sind dagegen sehr wohl im Stande.

Stabilität häufig verwendeter Ether:

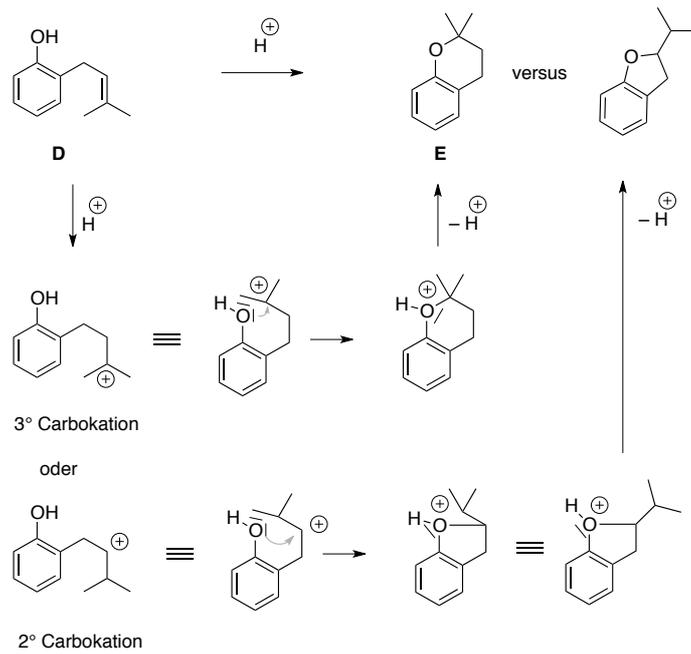


Ether, die stabilisierte Radikale ausbilden können, neigen am stärksten zur Autoxidation und Bildung von Peroxiden. BHT (**B**utyl**h**ydroxy**t**oluol, 2,6-Di-**t**ert-butyl-4-methylphenol) wird kommerziell erhältlichen Ethern häufig als Radikalfänger zugesetzt und unterbindet die Autoxidation.

Der Nachweis von Peroxiden erfolgt mit dem Iod-Stärke-Nachweis (Oxidation von Iodid zu Iod und Bildung von Stärke-Einlagerungsverbindungen; Farbumschlag nach Blau). Hierfür kommen kommerziell erhältliche Teststreifen zum Einsatz.

Ältere Ether-Gebinde müssen vor der Verwendung auf Peroxide untersucht werden. Ether, welche Peroxide enthalten, dürfen unter keinen Umständen eingeengt werden.

Ü3: Phenol **D** geht bei längerem Erhitzen unter sauren Reaktionsbedingungen eine Cyclisierung zu **E** ein. Wie verläuft diese Reaktion genau und warum entsteht hierbei selektiv **E** als Reaktionsprodukt?



Take-Home Message

Reaktion von Doppelbindungen und Stabilität von Carbokationen.