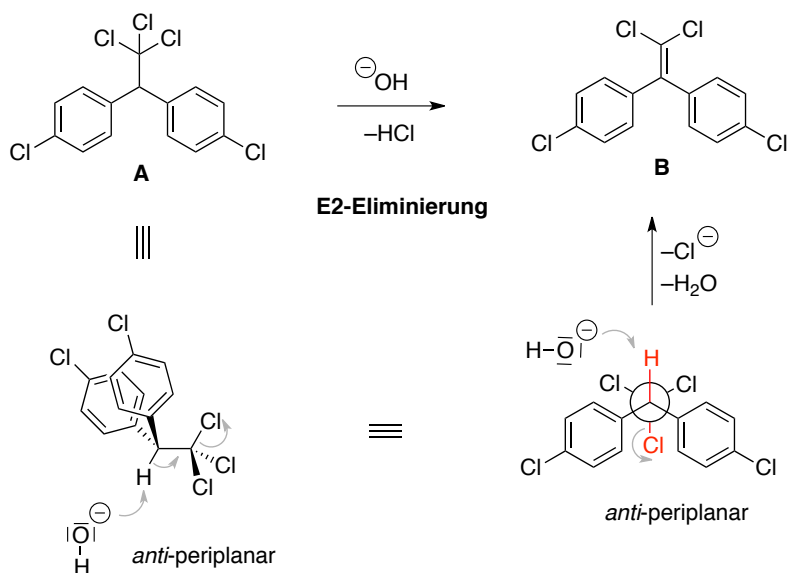


Vorlesung "Organische Chemie 1"

Übungsblatt 5

Ü1: Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT, **A**) wird in der Umwelt langsam zu Dichlordiphenyldichlorethen (DDE, **B**) abgebaut. Die Geschwindigkeit dieses Abbaus nimmt mit steigendem pH-Werte des wässrigen Mediums deutlich zu. Schlagen sie für diese Reaktion einen Mechanismus vor!

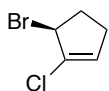


E2-Eliminierung: Die Reaktion verläuft mit zunehmender Konzentration an Hydroxid schneller (bimolekulare Reaktion). Antiperiplanare Anordnung der Abgangsgruppe (Chlorid) und des Protons ist essentiell für E2-Eliminierung.

Take-Home-Message

Wann E1? Welche Faktoren beeinflussen Eliminierung gegenüber nucleophiler Substitution? Antwort: Alle Faktoren, welche ebenfalls eine $\text{S}_{\text{N}}1$ ($\text{S}_{\text{N}}2$)-Reaktion favorisieren (Stabilität des Carbokations, Abgangsgruppe, Lösemittel, stark basische Reagenzien wie Hydroxid, Alkoholate oder Amide). Zusätzlich: Sterisch anspruchsvolle Basen können nicht mehr als Nucleophile reagieren, sondern sind nur noch in der Lage die zur Abgangsgruppe benachbarte Position zu deprotonieren. Wie verläuft im Gegensatz eine Eliminierung 2. Ordnung (konzertierter Mechanismus, Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, H-Atome müssen *anti-periplanar* zur Abgangsgruppe stehen da ansonsten keine Orbitalüberlappung zur Bildung der Doppelbindung möglich)?

Ü2: Benennen Sie die nachfolgend gezeigten Alkene nach der IUPAC-Nomenklatur:

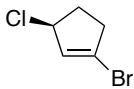


A

(S)-5-Brom-1-chlorcyclopent-1-en

nicht: (S)-3-Brom-2-chlorcyclopent-1-en

Info: der erste unterschiedliche Substituent erhält die niedrigste Zahl (Prinzip der ersten unterschiedlichen Stelle)

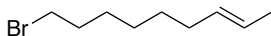


B

(S)-1-Brom-3-chlorcyclopent-1-en

nicht: (S)-2-Brom-5-chlorcyclopent-1-en

Info: der erste unterschiedliche Substituent erhält die niedrigste Zahl (Prinzip der ersten unterschiedlichen Stelle)

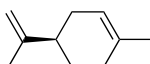


C

(E)-9-Bromnon-2-en

nicht: (E)-1-Bromnon-7-en

Info: Priorität von Doppelbindungen



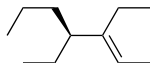
D

(R)-1-Methyl-4-(1-methylethenyl)cyclohex-1-en

(R)-(+)-Limonen

nicht: (R)-4-(1-Methylethenyl)-1-methylcyclohex-1-en, (R)-1-Methyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-en

Info: Alphabetische Reihung von Substituenten. Methyl vor Methylethenyl.



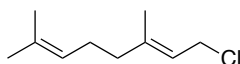
E

(S,E)-3,4-Diethylhept-2-en

nicht: (S,E)-4,5-Diethylhept-5-en

nicht: (S,E)-3-Ethyl-4-propylhex-2-en

Info: Längste Kette bestimmt Stamm. Priorität von Doppelbindungen



F

(E)-1-Chlor-3,7-dimethylocta-2,6-dien

nicht: (E)-2,6-Dimethyl-8-chlorocta-2,6-dien

Geranylchlorid

Take-Home-Message

Wiederholung der CIP-Nomenklatur! Benennung von Alkenen nach der IUPAC-Nomenklatur (s. Vollhardt oder „Notizen zur Vorlesung“), im speziellen *E*- und *Z*-Bestimmung nach den Prioritäten der Substituenten, z.B

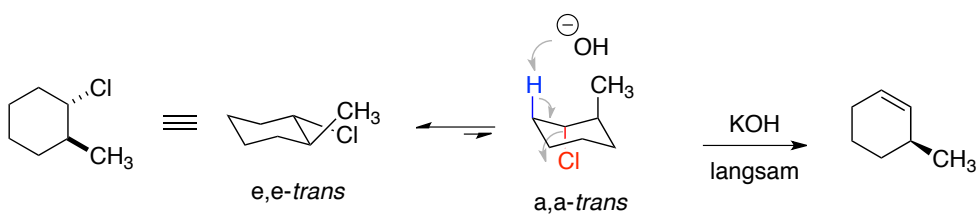
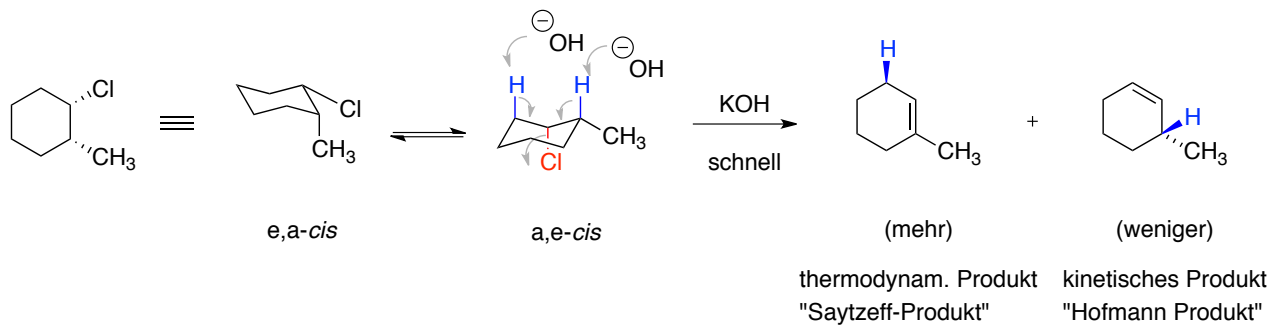
1.) Doppelbindung halbieren.

2.) Auf jeder Seite der Doppelbindung die Prioritäten der Substituenten bestimmen.

3.) Stehen die Substituenten höchster Priorität auf der gleichen Seite dann erhält man (*Z*), ansonsten (*E*).

Alternativ: *Trans*- und *cis*-Nomenklatur (relative Anordnung von Substituenten, auch in Ringsystemen)

Ü3: Welche Vorzugskonformationen erwarten Sie für *cis*- und *trans*-1-Chlor-2-methylcyclohexan? Für welches dieser beiden Isomere erwarten Sie eine raschere Reaktion mit Kaliumhydroxid in alkoholischer Lösung? Und welche Produkte werden dabei gebildet?



In den *e,a-cis*- und die *e,e-trans*-Konformationen stehen keine *anti*-periplanaren H-Atome zur Verfügung. Das ist jedoch Voraussetzung für eine E2-Eliminierung !

Die *a,a-trans*-Konformation verfügt über ein und die *a,e-cis*-Konformation über zwei antiperiplanare H-Atome, die für die E2-Eliminierung benötigt werden. Die *a,a-trans*-Konformation liegt im Gleichgewicht jedoch nur in geringen Anteil vor, so dass die Reaktion insgesamt nur langsam verläuft.

Take-Home-Message

Konformation von substituierten Cyclohexanen. Axial versus equatoriale Substituenten. Charakteristika von E1-, E2-, S_N1-, S_N2-Reaktionen. Siehe auch Aufgabe Ü1.

Was bedeuten die Ausdrücke „kinetisches“ und „thermodynamisches Produkt“ am Beispiel der Ü3?