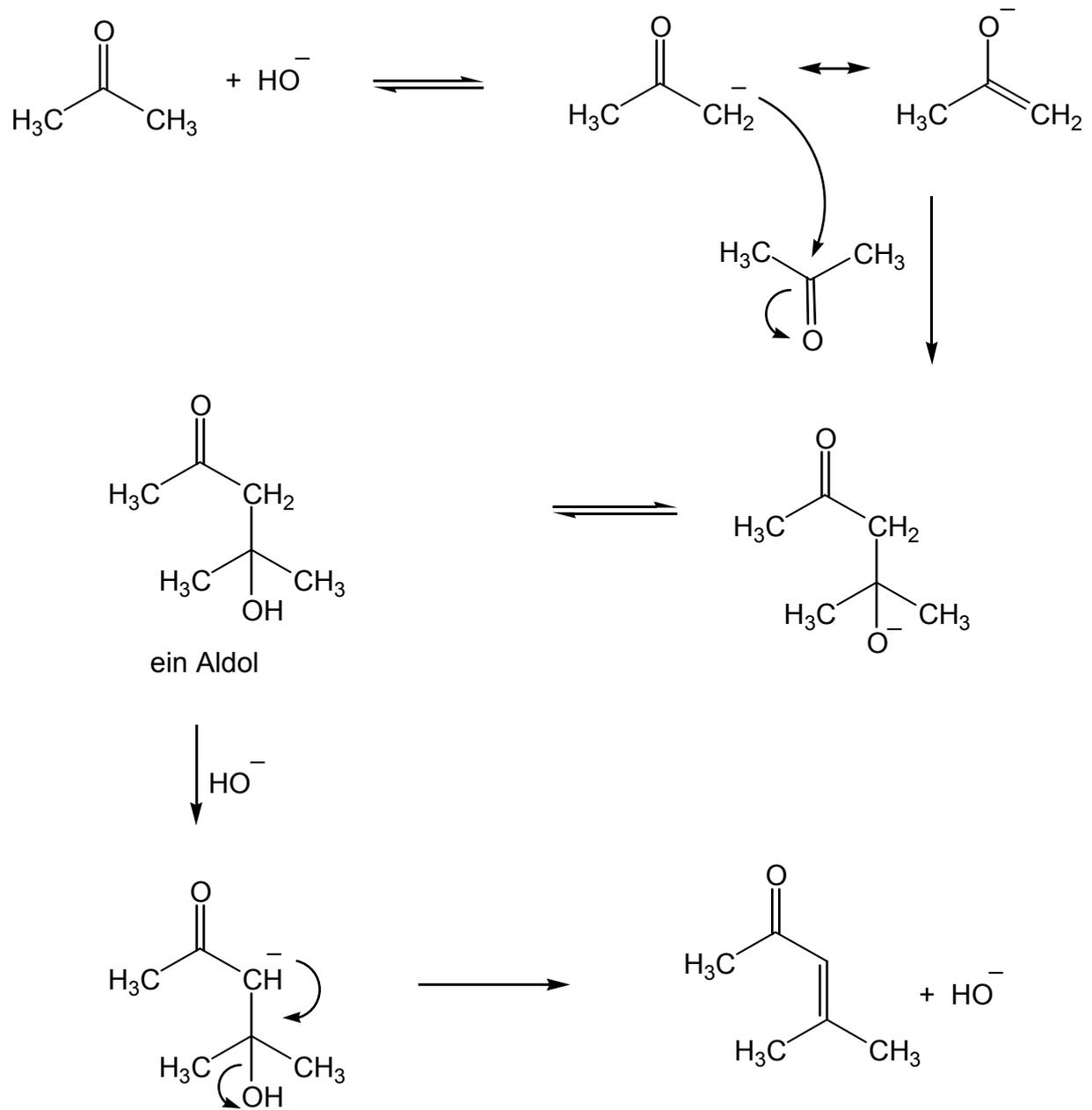


## Lösungen zur Übung 25

## Aufgabe 1

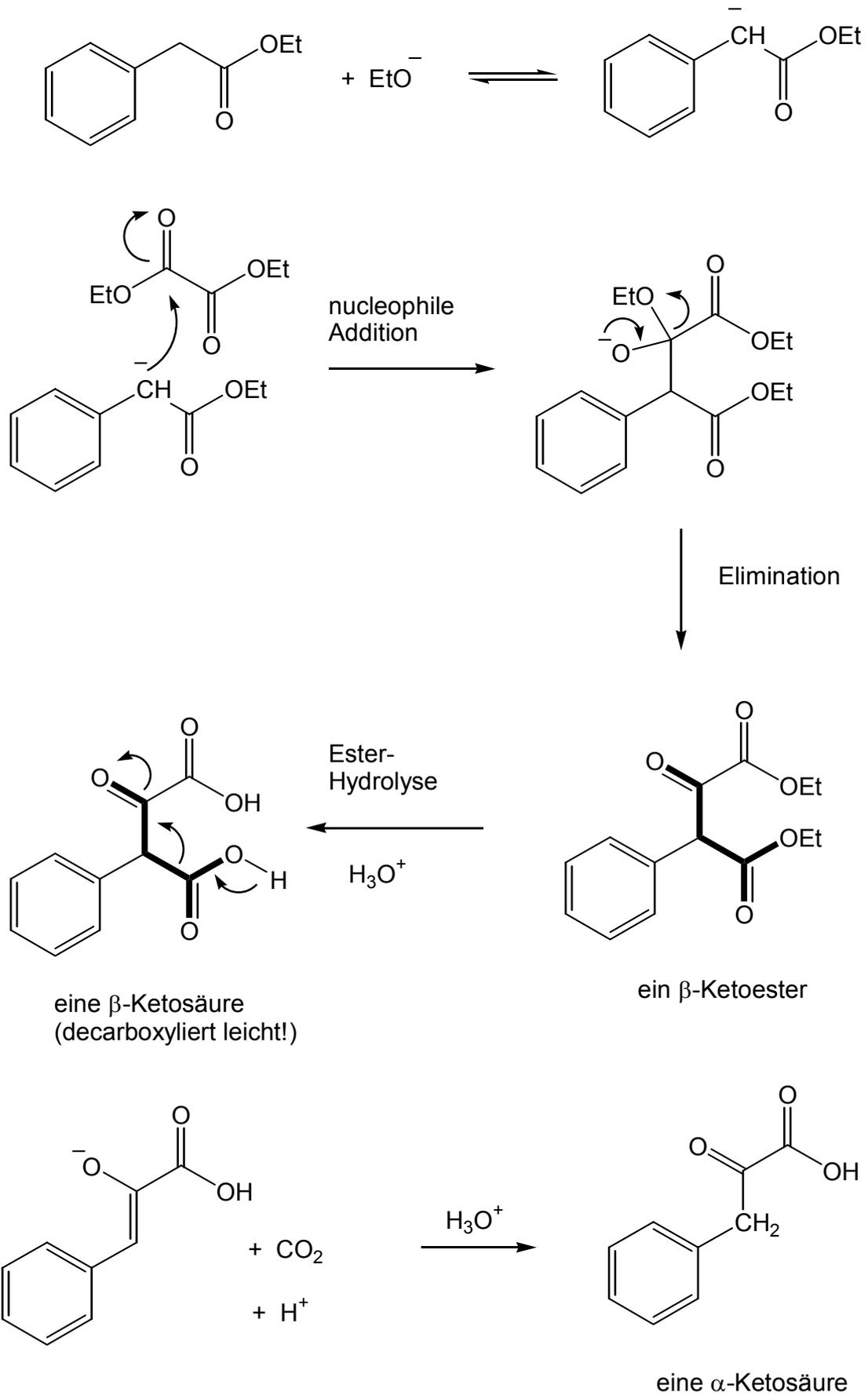
Hier handelt es sich um eine Aldol-Kondensation.



Organische Chemie II

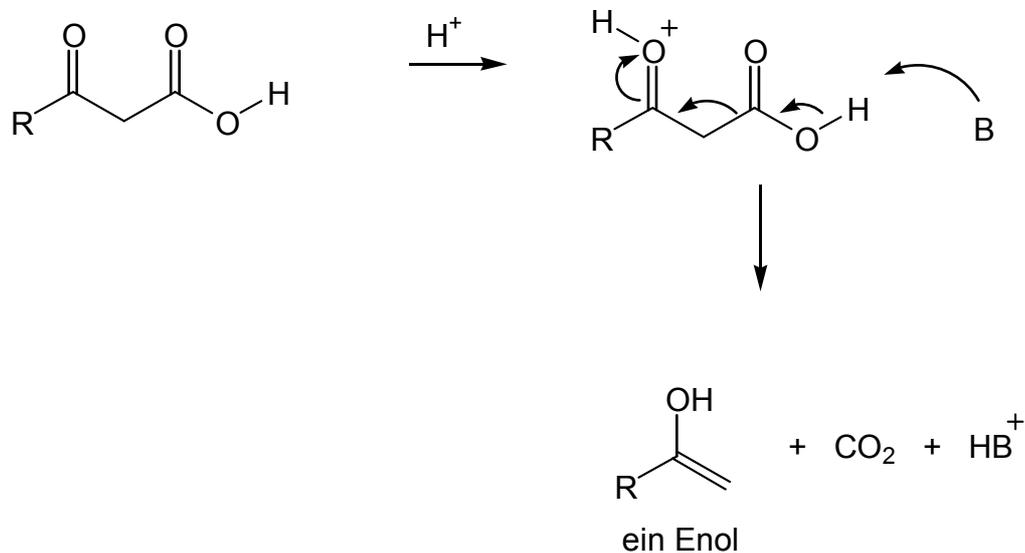
Aufgabe 2

Beispiel einer Claisen-Esterkondensation

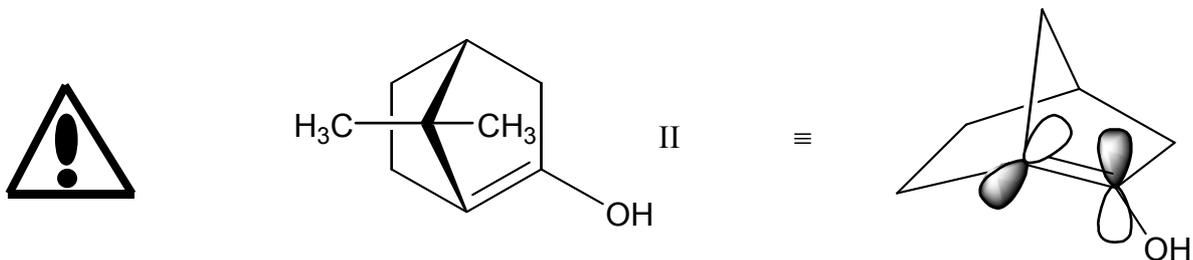


## Aufgabe 3

Die Decarboxylierung von  $\beta$ -Ketocarbonsäuren führt über ein Enol als Zwischenstufe:

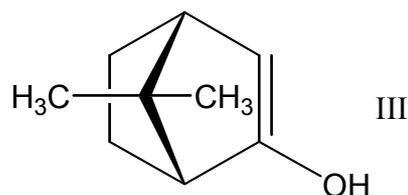


Im Fall der  $\beta$ -Ketocarbonsäure I würde man folgendes Enol II erhalten:



In der „Doppelbindung“ von II stehen die beiden p-Orbitale (welche für eine optimale Überlappung eigentlich parallel stehen sollten) senkrecht aufeinander. Eine solchermassen verdrillte „Doppelbindung“ ist extrem gespannt. Von der Geometrie des Bicyclo[2.2.1] Systems her ist diese Verdrillung aber nicht zu umgehen, da dieses carbocyclische System sehr starr ist.

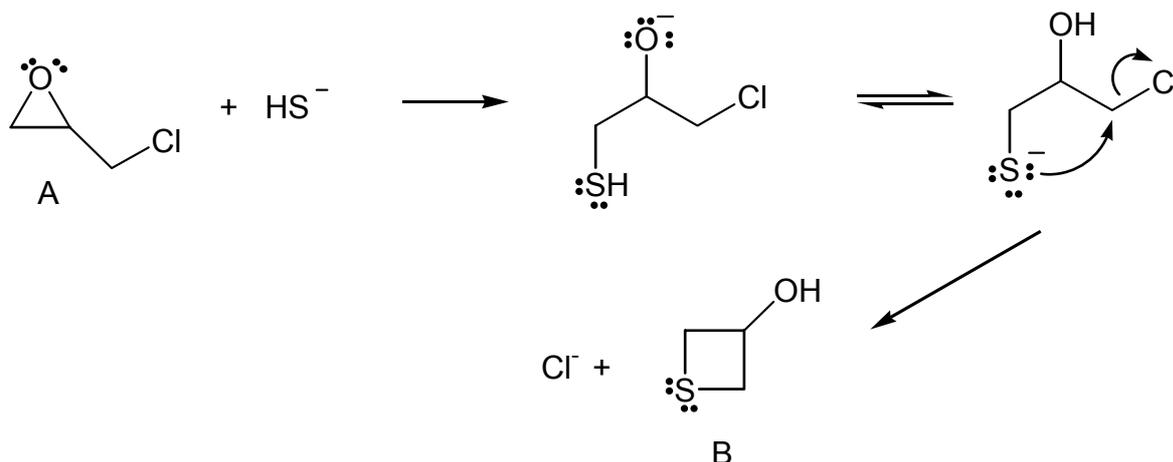
Um den  $\pi$ -Anteil einer C=C-Doppelbindung aufzuheben, benötigt man ca.  $245 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $594 - 348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Das Enol II ist daher um  $>200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  weniger stabil als ein analoges Enol III.



Die Bildungsgeschwindigkeit des Enols II ist daher enorm klein, was das merkwürdige Verhalten der Säure I erklärt.

## Aufgabe 4

$\text{HS}^-$  reagiert als sehr gutes Nucleophil mit dem Oxiranring von A (vergl. Aufgabe 5 in Übung 24). Bei einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion sind sterische Faktoren dominant. Daher reagiert  $\text{HS}^-$  hauptsächlich am endständigen C-Atom des Oxiran-Ringes.



Dabei entsteht ein Alkoholat-Ion ( $\text{p}K_{\text{a}}$  des Alkohols ca. 18). Dieses deprotoniert sofort die Mercapto-Gruppe (= HS-Gruppe), da der  $\text{p}K_{\text{a}}$  von Thiolen bei etwa 10 liegt. Das entstandene Thiolat-Ion ist seinerseits ein hervorragendes Nucleophil (vergl. Swain-Scott) und reagiert in einer *intramolekularen*  $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ -Reaktion (einer  $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ -Reaktion) zum Thietan-3-ol unter Bildung eines Chlorid-Ions.

Hat man als Edukt Natriumhydrogensulfid eingesetzt, so resultiert ein Mol  $\text{NaCl}$  aus der Reaktion.

Die letzte Reaktion ist nicht mehr reversibel, da ein Grossteil des gebildeten Kochsalzes ausfällt; die in Lösung verbleibenden Chloridionen sind bei weitem keine so guten Nucleophile mehr und können den Thietan-Ring nicht aufbrechen.

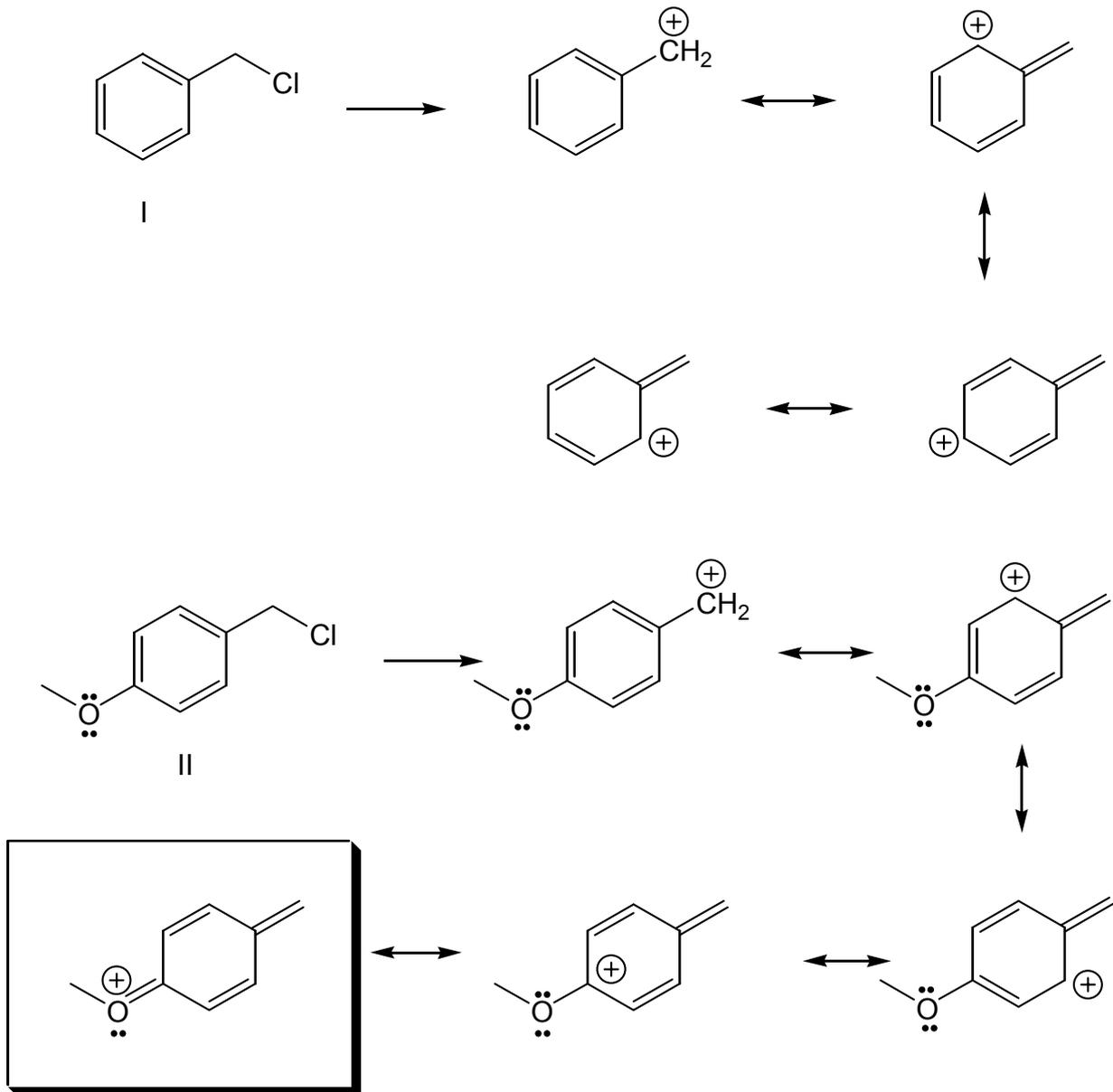
## Aufgabe 5

Beide Chloride sind primär. Beide haben etwa die gleiche sterische Umgebung an der reaktiven  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Man sollte daher erwarten, dass die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktivität bei beiden Chloriden etwa dieselbe ist.

Wie steht es aber mit der  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktivität? Bei der  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion ist die Bildung des Carbeniumions geschwindigkeitslimitierend. Nach dem Postulat von Hammond wird dasjenige Kation schneller gebildet, welches besser stabilisiert ist.

## Organische Chemie II

Betrachten wir die beiden entsprechenden Kationen:

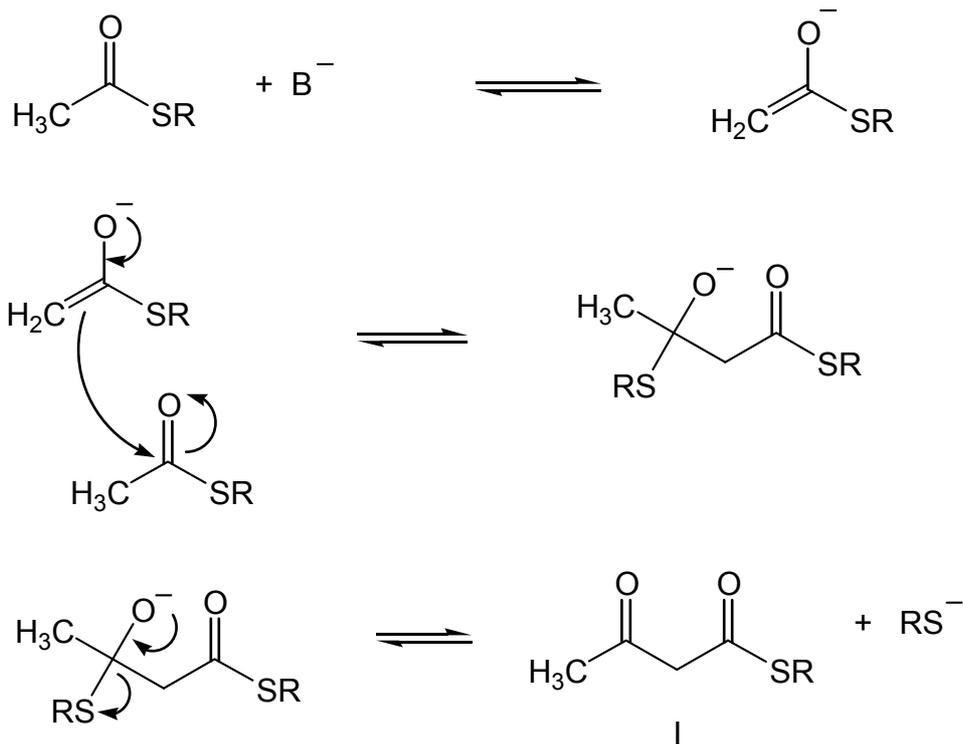


Das Kation aus dem Chlorid II besitzt eine „extrastabile“ Grenzstruktur (eingerahmt; eine chinoide Grenzstruktur, vergl. Lösung 22, Aufgabe 8). Wenn nun das Kation aus dem Chlorid II wesentlich stabiler ist als dasjenige aus dem Chlorid I, so wird es auch wesentlich schneller gebildet.

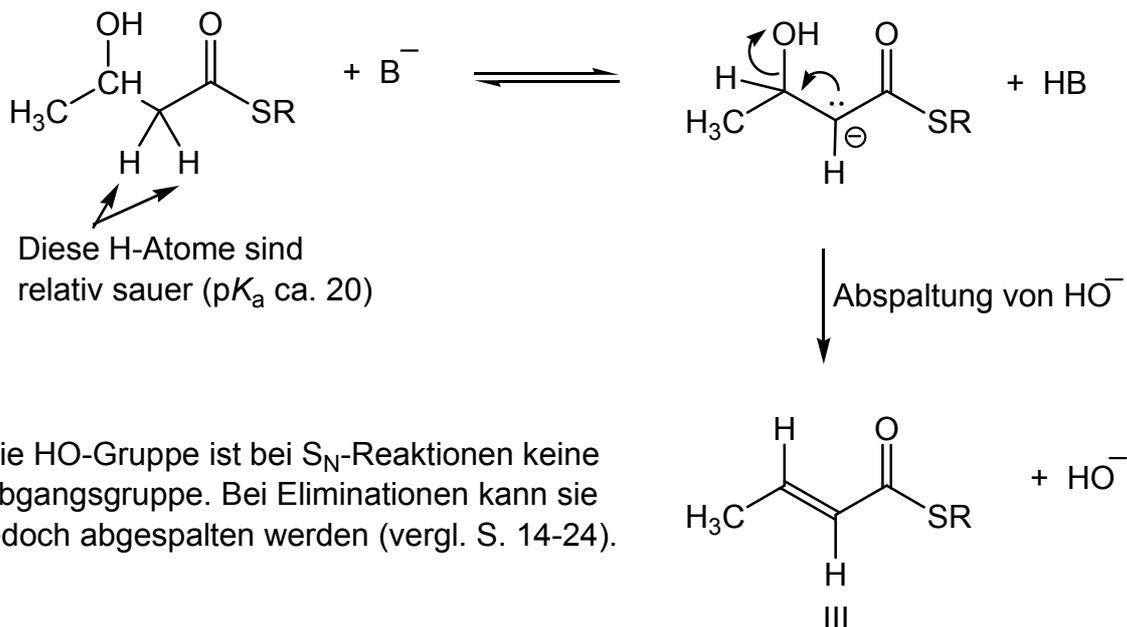
### Aufgabe 6

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Claisen-Esterkondensation (S. 15-26 – 15-27).

# Organische Chemie II



Der Übergang von II nach III ist eine Elimination von Wasser.



Die HO-Gruppe ist bei  $S_N$ -Reaktionen keine Abgangsgruppe. Bei Eliminationen kann sie jedoch abgespalten werden (vergl. S. 14-24).