



# AC(OC) II PVK Skript

Thea Ortner  
tortner@student.ethz.ch

Zürich, Juni 2023

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Wichtige Abkürzungen</b>	<b>5</b>
2.1	Moleküle . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Resonanzstrukturen</b>	<b>6</b>
3.1	Regeln zur Formulierung von Resonanzstrukturen . . . . .	6
3.2	Beurteilung der Stabilität von Resonanzstrukturen . . . . .	6
3.3	Übungsaufgaben . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Substituenteneffekte</b>	<b>8</b>
4.1	$\sigma$ -Effekte . . . . .	8
4.2	$\pi$ -Effekte . . . . .	8
<b>5</b>	<b>Stabilität von reaktiven Intermediaten</b>	<b>9</b>
5.1	Carbokationen . . . . .	9
5.2	Radikale . . . . .	9
5.3	Carbanionen . . . . .	10
5.4	Bredt'sche Regel . . . . .	10
<b>6</b>	<b>Säuren und Basen</b>	<b>11</b>
6.1	Säuren und Säurestärke . . . . .	11
6.2	Basen und Basenstärke . . . . .	11
6.3	Übungsaufgaben . . . . .	12
6.3.1	Azidität . . . . .	12
6.3.2	Homolytische Spaltung . . . . .	13
6.3.3	Carbanionen . . . . .	14
<b>7</b>	<b>Nukleophile und Elektrophile</b>	<b>15</b>
7.1	Nukleophile . . . . .	15
7.2	Elektrophile . . . . .	15
<b>8</b>	<b>Die <i>Hammett</i>-Beziehung</b>	<b>16</b>
8.1	Substituentenkonstante $\sigma$ . . . . .	16
8.2	Reaktionskonstante $\rho$ . . . . .	17
<b>9</b>	<b>Thermodynamik vs. Kinetik</b>	<b>18</b>
<b>10</b>	<b>Elektrophile Addition an C,C-Doppelbildungen</b>	<b>19</b>
10.1	Mechanismus . . . . .	19
10.2	Energiediagramm . . . . .	19
10.3	Fürst-Plattner Regel . . . . .	20

10.4 Syn und Anti . . . . .	20
10.5 Typische Elektrophile Additionen . . . . .	20
10.5.1 Proton als Elektrophil . . . . .	20
10.5.2 Halogenmoleküle . . . . .	21
10.5.3 Addition von Wasser . . . . .	21
10.6 Substituenteneinfluss . . . . .	21
10.7 Übungsaufgaben . . . . .	22
<b>11 Elektrophile Aromatische Substitution</b>	<b>23</b>
11.1 Mechanismus . . . . .	23
11.2 Energiediagramm . . . . .	23
11.3 Zweitsubstitution . . . . .	23
11.4 Drittsubstitution . . . . .	24
11.5 Übungsaufgaben . . . . .	25
<b>12 Nucleophile Substitution</b>	<b>26</b>
12.1 $S_N1$ Mechanismus . . . . .	26
12.2 $S_N1$ Energiediagramm . . . . .	26
12.3 $S_N2$ Mechanismus . . . . .	26
12.4 $S_N2$ Energiediagramm . . . . .	26
12.5 Ambidente Nukleophile . . . . .	27
12.6 Stereoisomerie . . . . .	27
12.7 $S_N1$ vs. $S_N2$ . . . . .	28
12.8 Übungsaufgaben . . . . .	29
<b>13 <math>\beta</math>-Eliminierungen</b>	<del><b>31</b></del>
13.1 E1 Mechanismus . . . . .	31
13.2 E1 Energiediagramm . . . . .	31
13.3 E2 Mechanismus . . . . .	31
13.4 E2 Energiediagramm . . . . .	31
13.5 $E1_{cb}$ Mechanismus . . . . .	32
13.6 $E1_{cb}$ Energiediagramm . . . . .	32
13.7 Hofmann vs. Saytzeff . . . . .	32
13.8 E1 vs. E2 vs. $E1_{cb}$ . . . . .	33
13.9 SN vs. E . . . . .	33
13.10 Übungsaufgaben . . . . .	34
<b>14 Kombinierte Aufgaben</b>	<b>35</b>
14.1 Retrosynthese . . . . .	35
14.2 Reaktionsprodukte . . . . .	38
14.3 Reagenzien . . . . .	40
14.4 Selektivitäten . . . . .	41
14.5 Synthesewege . . . . .	42

<b>15 Zusätzliche Aufgaben</b>	<b>44</b>
15.1 Resonanzübungen . . . . .	44
15.2 Dirigierende Effekte . . . . .	48
15.3 pKa-Werte . . . . .	48
15.4 Substituenteneffekte . . . . .	48
15.5 Nucleophile Substitution . . . . .	49
15.6 Elektrophile Aromatische Substitution . . . . .	50

## 1 Einleitung

Dieses Skript ist die Grundlage des Prüfungsvorbereitungskurses (PVK) für die Vorlesung Allgemeine Chemie II - Organische Chemie<sup>1</sup>. Das Skript wurde basierend auf den Vorlesungsinhalten sowie den Übungen der Vorlesung von Professor Dr. Peter Chen erstellt. Als Hilfe wurde zudem das PVK Skript von Philip Blank vom Sommer 2022 genutzt. Danke, Philip, fürs zur Verfügung stellen!

+++ Disclaimer +++

Das Skript sowie der PVK behandeln eine Auswahl der wichtigsten prüfungsrelevanten Themen in AC(OC) II. Sie sind allerdings kein vollumfänglicher Ersatz für die Vorlesung.

Intro: Willkommen, freue mich sehr das mit euch zu machen

- Werden Basics durchgehen
- PVK ist keine Garantie fürs Bestehen, ist Unterstützung
- Die Synthesen werden erst gut gehen, wenn man die Reaktionen kann

---


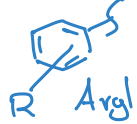



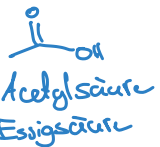



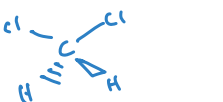
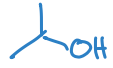

<sup>1</sup>[chen.ethz.ch/education/acoc-ii](http://chen.ethz.ch/education/acoc-ii)

## 2 Wichtige Abkürzungen

EN = Elektronegativität

### 2.1 Moleküle

Folgende Abkürzungen sollten für die Prüfung bekannt sein.

Ph  Phenyl	Ar  Aryl	Bn  Benzyl	Ac  Acetyl
Et  Ethyl	AcOH  Acetigsäure ≡ Essigsäure	DMF  Dimethyl- formamid	DMSO  Dimethylsulfoxid
THF  Tetrahydro- furan	DCM  Dichloromethan	iPrOH  Isopropanol	MeCN  Methylcyanid

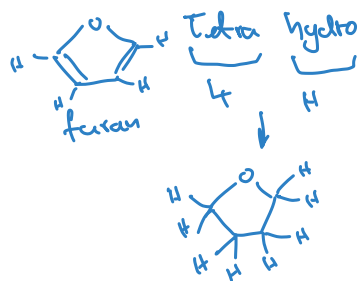


Tabelle 1: Wichtige Abkürzungen in ACOC II

### 3 Resonanzstrukturen

Resonanzstrukturen können für delokalisierte Systeme (Systeme mit  $\pi$ -Elektronen) formuliert werden. Dabei tragen alle Resonanzstrukturen zu einem Teil zur realen Struktur bei, wobei der Beitrag von der Stabilität der jeweiligen Resonanzstruktur abhängig ist. Die Realstruktur ist am stabilsten. Resonanzstrukturen werden mit Doppelpfeilen  $\leftrightarrow$  getrennt.

nicht  $\Leftarrow$

#### 3.1 Regeln zur Formulierung von Resonanzstrukturen

- Atomkoordinaten dürfen nicht verändert werden  $\rightarrow$   $\sigma$ -Bindungen bleiben bestehen, es werden nur  $\pi$ -Bindungen verschoben.
- Die **Oktettregel** für Elemente der 2. Periode muss streng befolgt werden. Es gilt die maximale Valenzelektronenzahl von 8, es stehen keine weiteren Orbitale zu Aufnahme von Elektronen zur Verfügung.  $\downarrow$  5 bindiges N oder C?
- Mehrfachladungstrennung vermeiden.  $\rightarrow$  Nicht mehr als zwei Formalladungen pro Struktur.  $\hookrightarrow$  sehr instabil  $\hookrightarrow$  Im Regelfall. Ausnahme: Nitro- oder Sulfon-Gruppen  $-NO_2$   $-SO_2$
- Stickstoff oder Sauerstoff ohne volle Valenzschale (8 Elektronen) vermeiden.

#### 3.2 Beurteilung der Stabilität von Resonanzstrukturen

Folgende Kriterien gelten mit abnehmender Relevanz für die Beurteilung der Stabilität einer Resonanzstruktur.

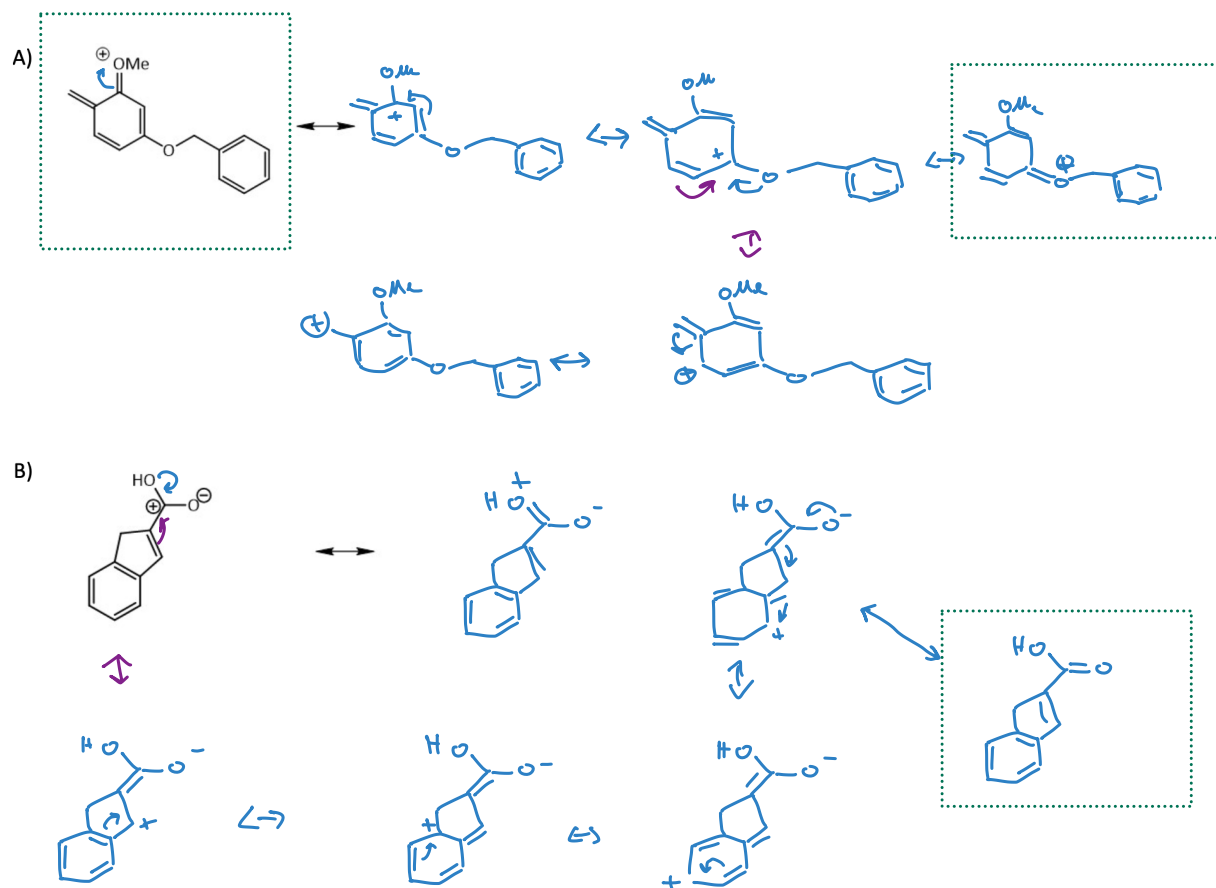
1. Maximale Anzahl kovalenter Bindungen
2. Geringere (keine) Ladungstrennung
3. Wenn Ladungstrennung: Formalladungen ist gemäss der Elektronegativität der beteiligten Atome verteilt

$\rightarrow$   $\ominus$  bei höheren EN,  $\oplus$  bei tieferen



## 3.3 Übungsaufgaben

Ergänze die Resonanzstrukturen und gib jeweils die stabilste Resonanzstruktur an.





## 4 Substituenteneffekte

Wie verändern sich die chemischen Eigenschaften einer Verbindung, wenn ein an der Reaktion nicht unmittelbar beteiligtes H-Atom (Referenz) durch einen Substituenten X ersetzt wird?

Substituenteneffekte beschreiben den Einfluss von X und können in sterische und elektronische Einflüsse unterteilt werden. Bei den elektronischen Einflüssen unterscheidet man  $\sigma$ - ("induktive") und  $\pi$ - ("mesomere") Effekte.

Grundsätzlich werden Substituenten, welche Elektronendichte von sich weg, in Richtung des reaktiven Zentrums schieben, als Donoren ("+") bezeichnet. Sie wirken aktivierend. Substituenten, welche Elektronendichte zu sich ziehen, werden als Akzeptoren ("-") bezeichnet.

### 4.1 $\sigma$ -Effekte *Keine Elektronen Verschiebung, nur Elektronendichte!*

Die  $\sigma$ - (induktive) Effekte beschreiben den Einfluss über das  $\sigma$ - Bindungsgerüst eines Moleküls. Sie beruhen hauptsächlich auf Elektronegativitätsunterschieden zwischen der Referenz -H und -X. Sie nehmen mit zunehmender Distanz schnell ab.

**$\sigma$ -Donoren (+I):** Teilchen, die elektronenschiebend wirken  $\rightarrow$  negativ geladene Teilchen, Teilchen mit einer niedrigen EN, Ausbildung von Hybridorbitalen.

**$\sigma$ -Akzeptoren (-I):** Teilchen, die elektronenziehend wirken  $\rightarrow$  positiv geladene Teilchen, Teilchen mit hoher EN, umso höher die EN umso stärker der Effekt.

*$\rightarrow$  2.8 Halogene*

### 4.2 $\pi$ -Effekte

Für  $\pi$ -Effekte, auch mesomere Effekte genannt, werden Elektronen in einem konjugierten System, sprich einer  $\pi$ -Bindung oder einem **freien Elektronenpaar** benötigt. Diese können unabhängig von der  $\sigma$ -Bindung bewegt werden.  *$\rightarrow$  Resonanz*

**$\pi$ -Donoren (+M):** Atome oder Gruppen, die über  $\pi$ -Elektronen, welche sie dem konjugierten System hinzugeben können, verfügen. *i.e. lone pair*

**$\pi$ -Akzeptoren (-M):** Atome oder Gruppen, die  $\pi$ -Elektronen aus einer Doppel- oder Dreifachbindung aufnehmen können.



Bei vielen Substituenten treten  $\sigma$ - und  $\pi$ - Effekt nebeneinander oder auch entgegengesetzt (z.B.  $-\text{NR}_2$  :  $\pi$ -Donor und  $\sigma$ -Akzeptor) auf.



**Faustregel:** Im Allgemeinen dominieren  $\pi$ -Effekte gegenüber  $\sigma$ - Effekten. Eine Ausnahme bilden hierbei Halogene, bei welchen aufgrund der hohen EN der  $\sigma$ -Effekt überwiegt.

$\sigma$ -Akzeptoren	$\sigma$ -Donoren	$\pi$ -Akzeptoren	$\pi$ -Donoren
$-\text{SO}_2\text{R}$ $-\text{NH}_3^+, -\text{NR}_3^+$ $-\text{NO}_2$ $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$ $-\text{OR}, -\text{OH}$ $-\text{CO}_2\text{H}$ $-\text{CO}_2\text{R}$ $-\text{COR}$ $-\text{CHO}$ $-\text{NR}_2$ $-\text{SR}$ $-\text{C}\equiv\text{CH}$ $-\text{C}_6\text{H}_6$ $-\text{CR}=\text{CR}_2$	$-\text{CO}_2^-$ $-\text{CR}_3, -\text{CHR}_2$ $-\text{CH}_2\text{R}$ $-\text{CH}_3$ $-\text{SiR}_3$ $-\text{SnR}_3, -\text{GeR}_3$ $-\text{O}^-$	$-\text{SO}_2\text{CF}_3$ $-\text{NO}_2$ $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{COOH}$ $-\text{COOR}$ $-\text{SO}_2\text{R}$ $-\text{CONH}_2$ $-\text{CONR}_2$ $-\text{C}=\text{N}-\text{R}$ $-\text{S}(=\text{O})\text{R}$ $-\text{C}=\text{O}$	$-\text{NR}_2$ $-\text{NH}_2$ $-\text{OR}, -\text{OH}$ $-\text{NHCOR}$ $-\text{C}_6\text{H}_6$ $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{I}, -\text{Br}$ $-\text{O}^-$ $-\text{S}^-$

Tabelle 2: Eigenschaften verschiedener Substituenten

## 5 Stabilität von reaktiven Intermediaten

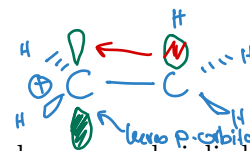
### 5.1 Carbokationen

Carbokationen sind Elektronenmangelverbindungen. Daher wirken elektronenschiebende, den Elektronenmangel ausgleichende Substituenteneffekte stabilisierend. Dies sind  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren, wobei  $\pi$ -Effekte den grösseren Einfluss haben.

Das leere Orbital ist bei einem möglichst kleinen s-Anteil am stabilsten (energetisch höherliegend). Daher gilt  $\text{p} > \text{sp}^3 > \text{sp}^2 > \text{sp}$ .

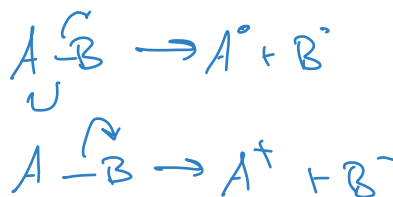
Die meisten Carbokationen sind  $\text{sp}^2$  hybridisiert und obligat planar. Die Umhybridisierung von  $\text{sp}^2$  zu  $\text{sp}^3$  kostet viel Energie, weshalb **Kationen an Brückenköpfen sehr instabil** sind.

Einen weiteren wichtigen Einfluss hat die **Hyperkonjugation**, also die elektronische Wechselwirkung zwischen einem vollständig besetzten Orbital einer  $\sigma$ -Bindung (hier: C-H oder C-C-Bindung) und einem benachbarten unbesetzten oder einfach besetzten Molekülorbital. Daraus resultiert eine Resonanzstabilisierung.



### 5.2 Radikale

Radikale entstehen durch homolytische Spaltung von Einfachbindungen, wobei die beiden Bindungselektronen auf beide Bindungspartner aufgeteilt werden.  $\text{A}-\text{B} \longrightarrow \text{A}\cdot + \cdot\text{B}$   
 Radikale sind ebenfalls Elektronenmangelverbindungen, es gelten die gleichen Stabilitätskriterien wie für Carbokationen.



Radikale sind normalerweise angenähert planar und  $sp^2$  hybridisiert. Das einsame Elektron befindet sich im  $p_z$  Orbital. Aufgrund des kleinen Energieaufwands kann das Radikal aber zu  $sp^3$  umhybridisiert werden. Aus diesem Grund **können Radikale an Brückenköpfen gebildet werden**.

### 5.3 Carbanionen

Carbanionen sind Elektronenüberschussverbindungen. Daher wirken elektronenentziehende, den Elektronenüberschuss ausgleichende, Substituenteneffekte stabilisierend. Dies sind  $\sigma$ - und  $\pi$ - **Akzeptoren**, wobei  $\pi$ -Effekte den grösseren Einfluss haben.

Das doppelt besetzte Orbital ist bei einem möglichst hohen s-Anteil am stabilsten. Wenn allerdings eine Resonanzstabilisierung des p-Orbitals möglich ist, ist dieses meistens am stabilsten. Daher gilt **p(delokalisiert) >  $sp > sp^2 > sp^3 > p(\text{nicht delok.})$**

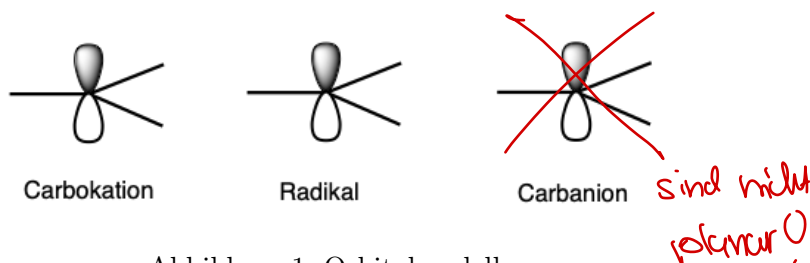


Abbildung 1: Orbitalmodelle

### 5.4 Bredt'sche Regel

entgegen

Die Bredt'sche Regel besagt, dass der grösste, eine *trans*-Doppelbindung am Brückenkopf einschliessende Ring eines überbrückten System mindestens acht Ringglieder umfassen muss.

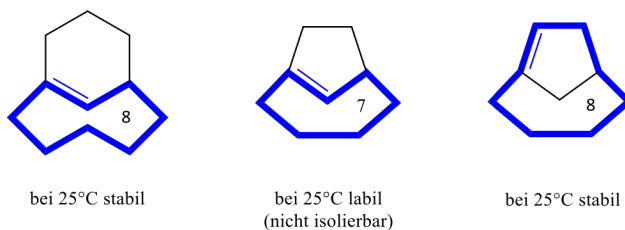
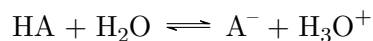


Abbildung 2: Anwendung der Bredt'schen Regel

## 6 Säuren und Basen

Die grundlegende Reaktion von Säuren und Basen ist ein Protonenaustausch.



Hierbei dient HA als Säure und H<sub>2</sub>O als Base. A<sup>-</sup> bezeichnet man als konjugierte ~~Säure~~ <sup>Base</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> als konjugierte ~~Base~~ <sup>Säure</sup>.

### 6.1 Säuren und Säurestärke

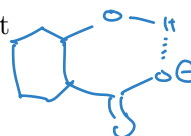
Ein Maß für die Säurestärke ist der p*k*<sub>a</sub>, welcher wie folgt definiert ist:

$$p k_a = -\log_{10}(K_a) \quad \text{GGW} \quad (1)$$

Er kann als "Bereitschaft" der Säure, das Proton abzugeben, gesehen werden. **Je kleiner der p*k*<sub>a</sub>-Wert, desto stärker die Säure.** Da durch die Deprotonierung ein Anion entsteht, gelten die Faktoren für die Stabilität von Carbanionen.

Folgende Grundregeln sollten beachtet werden:

- Carbonsäuren sind allgemein stärker als Alkohole
- Das Ausbilden von benachbarten H-Brücken stabilisiert



### 6.2 Basen und Basenstärke

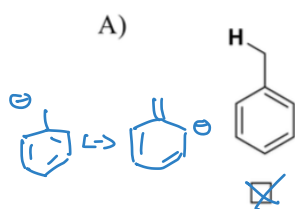
Die Basenstärke ist analog zur Säurenstärke über den p*k*<sub>b</sub> definiert. Eine Base ist umso stärker, umso stabiler die konjugierte Base (Kationenstabilität).

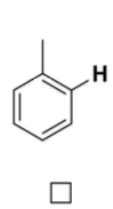
## 6.3 Übungsaufgaben

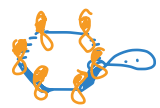

## 6.3.1 Azidität

Welches der markierten Wasserstoffatome wird jeweils leichter heterolytisch abgespalten und warum?

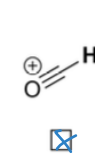
A)

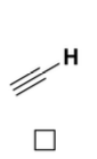




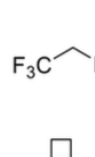
B)

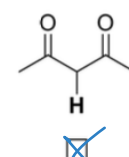




- $\sigma$ -Akzeptor
- $1C=O$ , Thermodynamisch sehr stabil
- Ladung neutralisiert

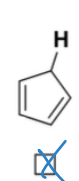
C)

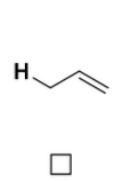




Delokalisiert

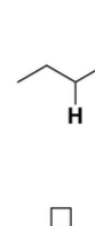
D)

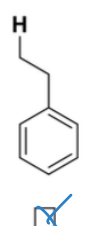




- Aromatisch
- Mehr delokalisiert

E)



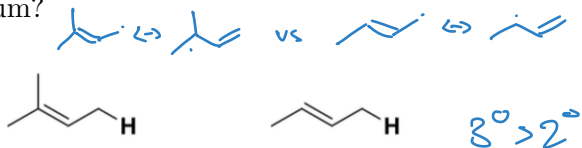


$1^\circ > 2^\circ$

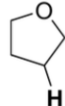
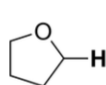
## 6.3.2 Homolytische Spaltung

Welches der markierten Wasserstoffatome wird jeweils leichter homolytisch abgespalten und warum?

F)

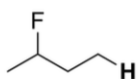
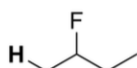


G)

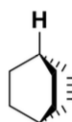


Delokalisieren

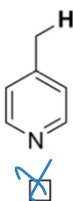
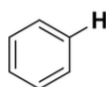
H)

größere Distanz zu  
 $\sigma$ -Akzeptor

I)

nicht möglich am  
Brückenkopf

J)

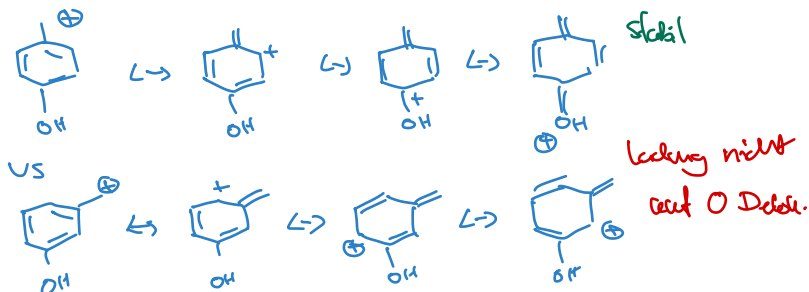
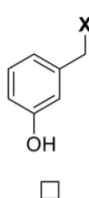
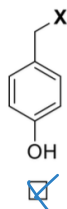


Delokalisierung

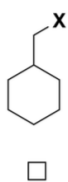
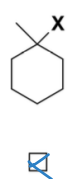
## 6.3.3 Carbanionen

Welche der folgenden nucleofugen Abgangsgruppen X wird jeweils leichter heterolytisch abgespalten und warum?

K)

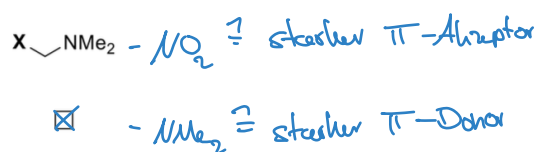
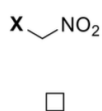


L)

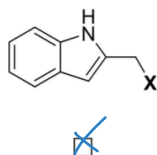
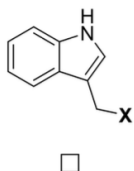


$3^\circ > 2^\circ$

M)

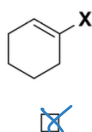


N)



Delokalisierung in den Ring möglich

O)



$sp^2 > sp$   
 geringerer s-Anteil

## 7 Nukleophile und Elektrophile

Die Unterteilung von Reaktanden in Nukleophile und Elektrophile ist wichtig, um Reaktionen erkennen und formulieren zu können. Die Unterteilung wird für neutrale Atome, Moleküle oder Ionen durchgeführt. Moleküle, welche sowohl nukleophile als auch elektrophile Zentren besitzen, nennt man **Amphiphile**.

### 7.1 Nukleophile

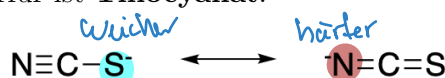
Nukleophile enthalten ein Atom oder Zentrum mit Elektronenüberschuss, sie verfügen über

- energetisch hochliegende, doppelt besetzte, nichtbindende ("freie") Elektronenpaare **oder**
- Bindungen aus p-Atomorbitalen ( $\pi$ -Bindungen).

Nukleophile können Substituenten mit niedriger Elektronendichte angreifen. Nukleophile sind meistens auch Reduktionsmittel (geben Elektronen ab) und/oder Basen.

**Ambidente Nukleophile** besitzen mehrere nukleophile Zentren.

Ein typisches Beispiel hierfür ist **Thiocyanat**:



Weitere wichtige ambidente Nucleophile sind:

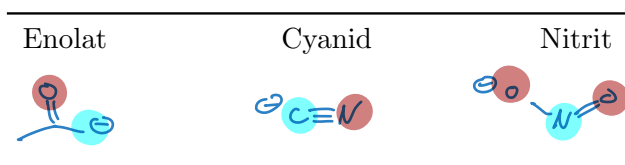


Tabelle 3: Wichtige ambidente Nucleophile in ACOC II

HSAB:

Weich:

- geringe Ladungsdichte  $\rightarrow$  großer Radius

- leicht polarisierbar

Hart:

- hohe Ladungsdichte  $\rightarrow$  kleiner Radius

- schwer polarisierbar

Polarisierbarkeit:

Wie gut lässt sich die Elektronenhülle mit elektrischen Feld verformen.

### 7.2 Elektrophile

Elektrophile enthalten ein Zentrum mit Elektronenunterschuss, sie verfügen über

- energetisch tiefliegende, unbesetzte Atom- oder Molekülorbitale.

Elektrophile können von Substraten mit hoher Elektronendichte angegriffen werden. Elektrophile sind meistens auch Oxidationsmittel (nehmen Elektronen auf) und/oder Säuren.





## 8 Die Hammett-Beziehung

Die Hammett-Beziehung dient der Quantifizierung von Substituenteneffekten. Die Zusammenhänge der Effekte wurden in der folgenden Gleichung zusammengefasst:

$$\log\left(\frac{k_x}{k_H}\right) = \rho \cdot \sigma \quad (2)$$

Hierbei wird entweder  $k$  = Geschwindigkeitskonstante oder  $K$  = Gleichgewichtskonstante genutzt.

### 8.1 Substituentenkonstante $\sigma$

Die Substituenteneinflüsse wurden anhand des Vergleiches zwischen pKa-Werten von Benzoesäure mit substituierter Benzoesäure bestimmt. Aufgrund der sterischen Effekte bei *ortho*-substituierten Benzoesäuren wurden die Werte für *meta*- und *para*-substituierte Benzoesäuren bestimmt.

*Keine direkte Konjugation*

$\sigma > 0$ : Akzeptor  $\rightarrow$  reduziert die Elektronendichte gegenüber H als Referenz.

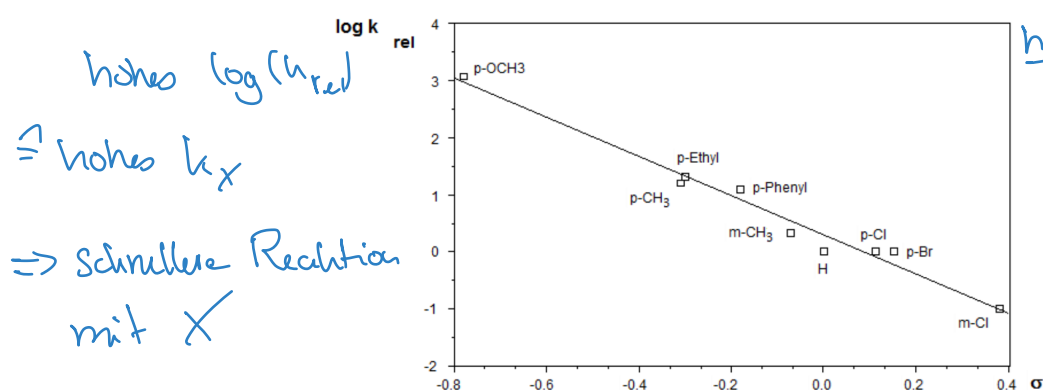
$\sigma < 0$ : Donor  $\rightarrow$  erhöht die Elektronendichte gegenüber H als Referenz.

*Tabelliert*

Neben dem  $\sigma$ -Effekt muss auch der  $\pi$ -Effekt beachtet werden, weshalb für  $\pi$ -Donor Substituenten die  $\sigma^+$ -Werte und für  $\pi$ -Akzeptor Substituenten die  $\sigma^-$ -Werte genutzt werden.

Diese Werte wurden aus der Azidität bestimmt, da sie aber nicht einfach so auf andere Reaktionen übertragen werden können, wird der Skalierungsfaktor  $\rho$  (Reaktionskonstante) genutzt.

Die  $\sigma$  Werte können visuell in einem Graph gegen den  $\log(k_{rel})$  aufgetragen werden. Dabei ergibt sich  $\rho$  als die lineare Steigung.




*hier:*

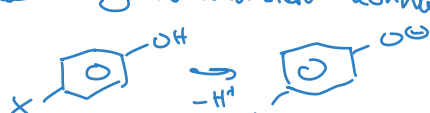
$\rho < 0 \Rightarrow$  "⊕ Ladung"

Donoren ( $\sigma < 0$ ) stabilisieren

$(\log(\frac{k_{Donor}}{k_H})) > 0$

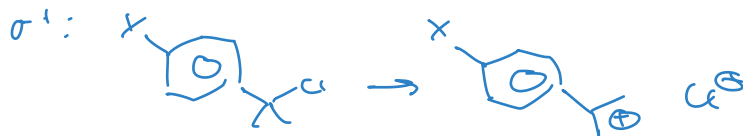
Abbildung 3: Beispiel einer Hammett Kurve

$\sigma^+ / \sigma^-$  benutzen nicht  als Referenz, da wir die ⊖ Ladung nie in den Ring delocalisieren können, manchmal ist das aber wichtig wie hier:



Direkt konjugation möglich?

Referenz für  $\sigma^-$



## 8.2 Reaktionskonstante $\rho$

Steigung

Die Reaktionskonstante  $\rho$  beschreibt den Einfluss eines Substituenten X auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer bestimmten Reaktion. Je kleiner der Absolutbetrag von  $\rho$ , desto kleiner der Einfluss von X.

$\rho > 0$ : **Negative Ladung im ÜZ**  $\rightarrow$  Akzeptorsubstituenten beschleunigen die Reaktion (positiver  $\log(k_{rel})$ ), da sie die negative Ladung stabilisieren.

$\rho < 0$ : **Positive Ladung im ÜZ**  $\rightarrow$  Donorsubstituenten beschleunigen die Reaktion (positiver  $\log(k_{rel})$ ), da sie die positive Ladung stabilisieren.

- X	$\sigma_m$	$\sigma_p$	$\sigma_p^+$	- X	$\sigma_m$	$\sigma_p$	$\sigma_p^+$
- H	0.00	0.00	0.00	- F	0.34	0.06	-0.07
- <i>t</i> -Bu	-0.10	-0.20	-0.26	- Cl	0.38	0.23	0.11
- Et	-0.07	-0.15	-0.30	- Br	0.39	0.23	0.15
- Me	-0.07	-0.17	-0.31	- I	0.35	0.18	0.14
- CF <sub>3</sub>	0.43	0.54	0.61	- OH	0.12	-0.37	-0.92
- CN	0.56	0.66	0.66	- OMe	0.12	-0.27	-0.78
- C(=O)Me	0.38	0.50	0.50	- OAc	0.39	0.31	0.31
- COOEt	0.37	0.45	0.45	- NH <sub>2</sub>	-0.16	-0.66	-1.30
- COOH	0.37	0.45	0.45	- NHAc	0.21	-0.01	-0.60
- COO <sup>-</sup>	-0.10	0.00	-0.02	- NO <sub>2</sub>	0.71	0.78	0.63
- CONH <sub>2</sub>	0.28	0.43	0.43	- <sup>+</sup> NR <sub>3</sub>	0.88	0.82	0.82
- Ph	0.06	-0.01	-0.18	- SMe	0.15	0.00	-0.60
- CH=CH <sub>2</sub>	0.06	-0.04	-0.16	- SOMe	0.52	0.49	0.49
- C $\equiv$ CH	0.21	0.23	0.18	- SO <sub>2</sub> Me	0.60	0.72	0.72

## 9 Thermodynamik vs. Kinetik

Die Unterscheidung zwischen thermodynamischen und kinetischen Produkten kann am Besten anhand eines Energiediagramms veranschaulicht werden.

Kinetische Produkte werden schneller gebildet und durch den Reaktionsmechanismus und die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt.

Thermodynamische Produkte hingegen sind diejenigen, die die geringste freie Energie haben und daher am stabilsten sind. Sie repräsentieren den energetisch günstigsten Endzustand einer Reaktion. *Kinetisch*

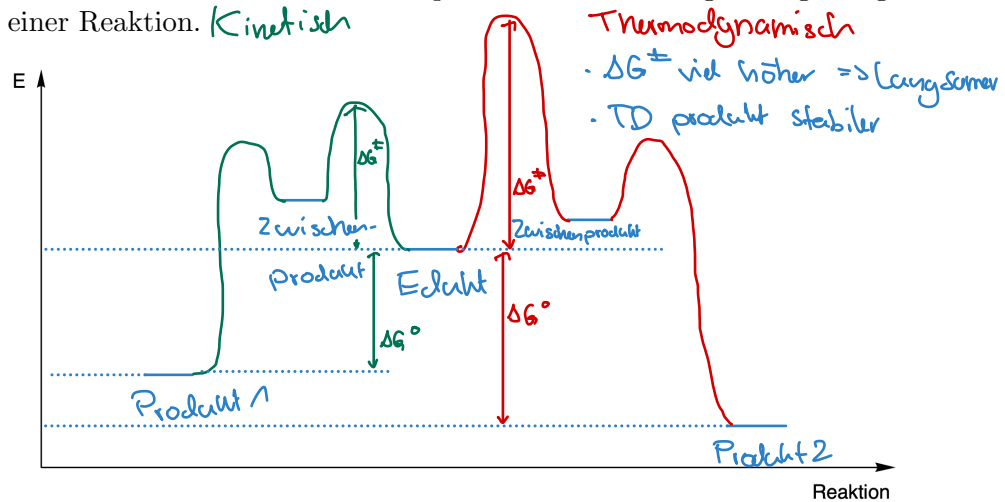


Abbildung 4: Reaktionsdiagramm zur Veranschaulichung von kinetischer vs thermodynamischer Kontrolle

## 10 Elektrophile Addition an C,C-Doppelbindungen

### 10.1 Mechanismus

$X^+$  greift zuerst an, daher **Elektrophile** Addition. Der  $\sigma$ -Komplex ist ein überbrücktes Kation, welches den konfigurationellen Verlauf der Addition kontrolliert. Ein normales Carbokation als Übergangszustand kontrolliert den konfigurationellen Verlauf hingegen nicht.

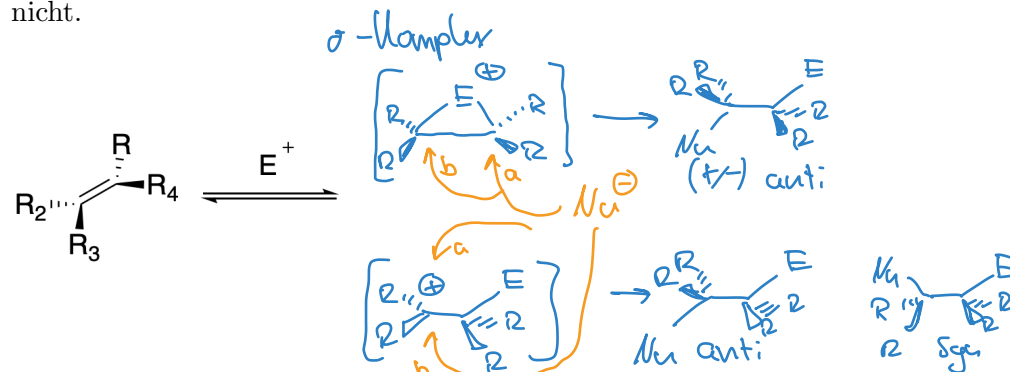


Abbildung 5: Mechanismus der Elektrophilen Addition an eine C,C-Doppelbindung

### 10.2 Energiediagramm

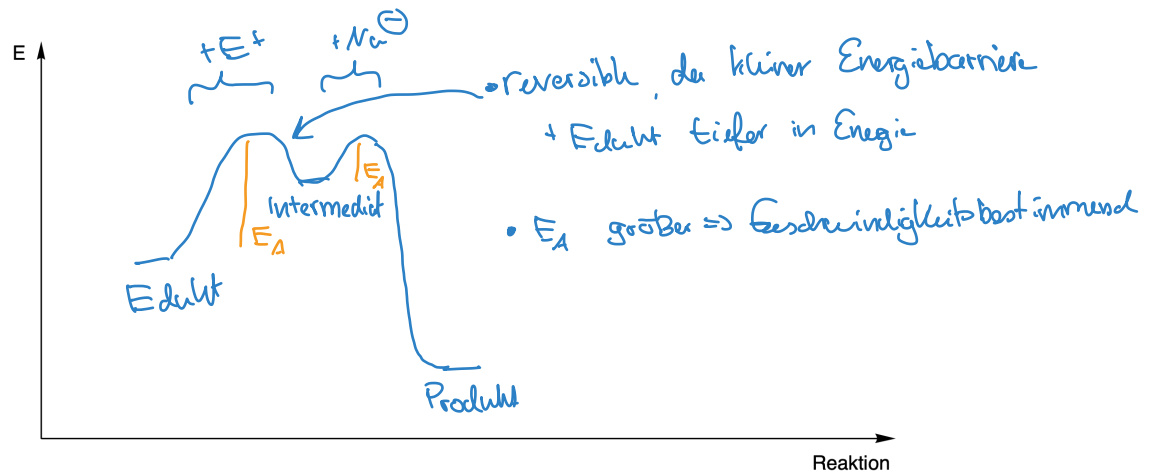


Abbildung 6: Reaktionsdiagramm Elektrophile Addition an eine C,C-Doppelbindung

Welche Faktoren stabilisieren das Carbokation, sodass es bevorzugt als Intermediat auftritt?

- tertiäres C
- $\pi$ -Donoren an DB
-

### 10.3 Fürst-Plattner Regel

Die Fürst Plattner Regel wird für die Öffnung des  $\sigma$ -Komplexes an konformationell festgelegten Cyclohexanderivaten verwendet.

**Regel:** Cyclohexan-Oxirane werden obligat trans-diaxial geöffnet.

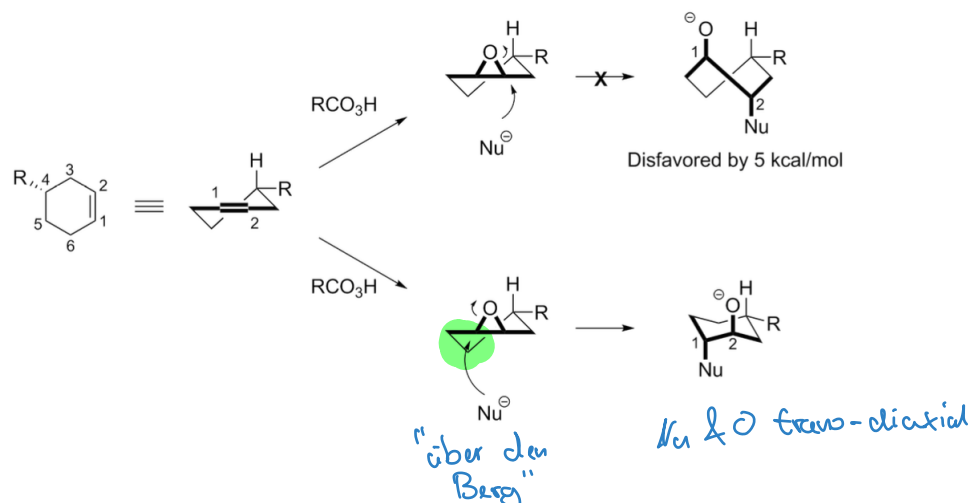


Abbildung 7: Veranschaulichung der Fürst Plattner Regel

### 10.4 Syn und Anti

**Syn:** Elektrophil und Nukleophil befinden sich auf der gleichen Seite

**Anti:** Elektrophil und Nukleophil befinden sich auf entgegengesetzter Seite  $\rightarrow$  bei  $\sigma$ -Komplexen durch Rückseitenangriff gebildet.

### 10.5 Typische Elektrophile Additionen

#### 10.5.1 Proton als Elektrophil

Die elektrophile Addition eines Protons verläuft in der Regel über ein intermediär gebildetes Carbokation.

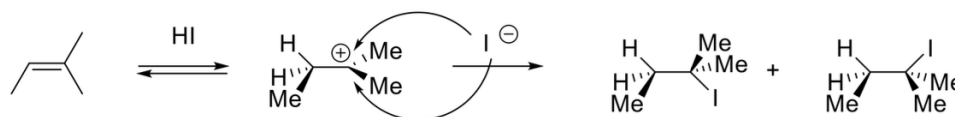


Abbildung 8: Elektrophile Addition mit Proton als Elektrophil

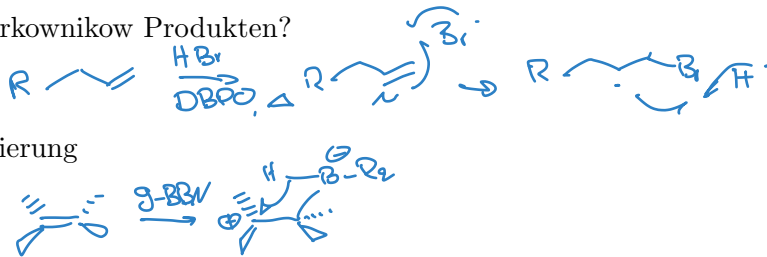
**Markownikow-Regel:** Das Wasserstoffatom addiert am wasserstoffreicheren (niedriger substituierten Kohlenstoffatom).

$\hat{=}$  Da wo Kation am stabilsten

Was führt zu Anti Markownikow Produkten?

H addiert  
als  
2.

- Radikalreaktion
- Resonanzstabilisierung
- Hydroborierung



### 10.5.2 Halogenmoleküle

Die elektrophile Addition eines Halogenmoleküls verläuft in der Regel über den  $\sigma$ -Komplex.

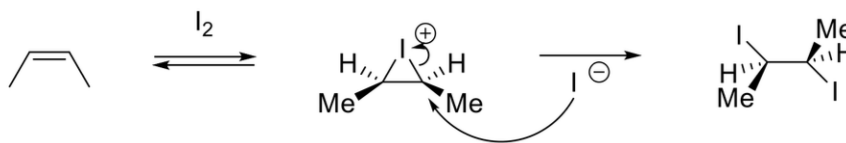


Abbildung 9: Elektrophile Addition von einem Halogenmolekül

### 10.5.3 Addition von Wasser

Bei der elektrophilen Addition von Wasser entsteht ein Alkohol.

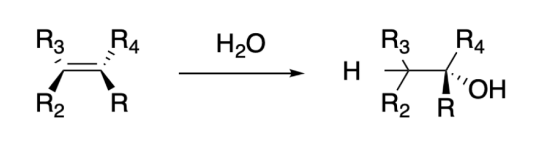


Abbildung 10: Elektrophile Addition von Wasser

### 10.6 Substituenteneinfluss

Elektronenschiebende Substituenten beschleunigen die Reaktion aufgrund der erhöhten Elektronendichte in der Doppelbindung. Die Wirkung der Substituenten an der Doppelbindung ist additiv.

Falls LM Nucleophil enthält greift  
es eher an, da es so viel im  
Überschuss ist.