



ACOC II Übungsstunde: Recap

Dominik Götz

26.03.2024



Outline

1. Theorie: Substituenten
2. Aufgabe: w.3
3. Aufgabe: w.4
4. Aufgabe: 5.3
5. Mental Health

Serie 5

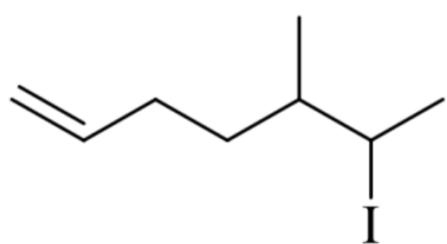
- Wir skippen 5.5 und 5.4, wir werde es nach den Ferien besprechen, da ihr sie bis Freitag abegeben könnt

Substitution

- Menti :)

Prüfungsaufgabe

B)



$\text{Bu}_3\text{SnH, AIBN}$

Reaktionstyp:

Hauptprodukt:

Was passiert hier?

AIBN ist ein radikalstarter
also wied eine
radikalreaktion stattfinden

Radikalreaktion

Radikalische Bromierung

Radikalische Reaktion

Radikalreaktion,
Bromierung

Radikalische substitution

Radikalreaktion, Iod wird
gespalten

Halogen wird abstrahiert

Was passiert hier?

Radikalreaktion

Radikalisch,
Dimethylcyklohexan

Bu₃SnH bindet
Halogenid, AIBN als
Radikalstarter

C₈BuH₁₃

Radikalreaktion ->
Bu₃Sn* reagiert mit Iod

Substitutionsselektiv

Hauptprodukt: I wird
durch Br ausgetauscht

Radikalisch, 5-
Methylhepta-1-en

Was passiert hier?

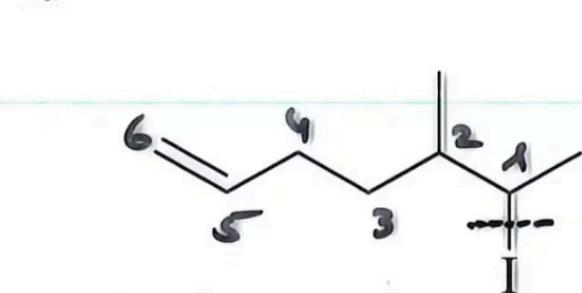
Ring mit Alkylgruppe

AIBN als Reaktionsstarter

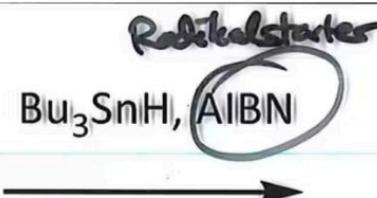
addition von iod, eliminierung
von doppelbindung,
bedingung ist radikalstarter,
der doppelbindung angreift



B)



5-Ringe \rightarrow 6-Ringe



Reaktionstyp:

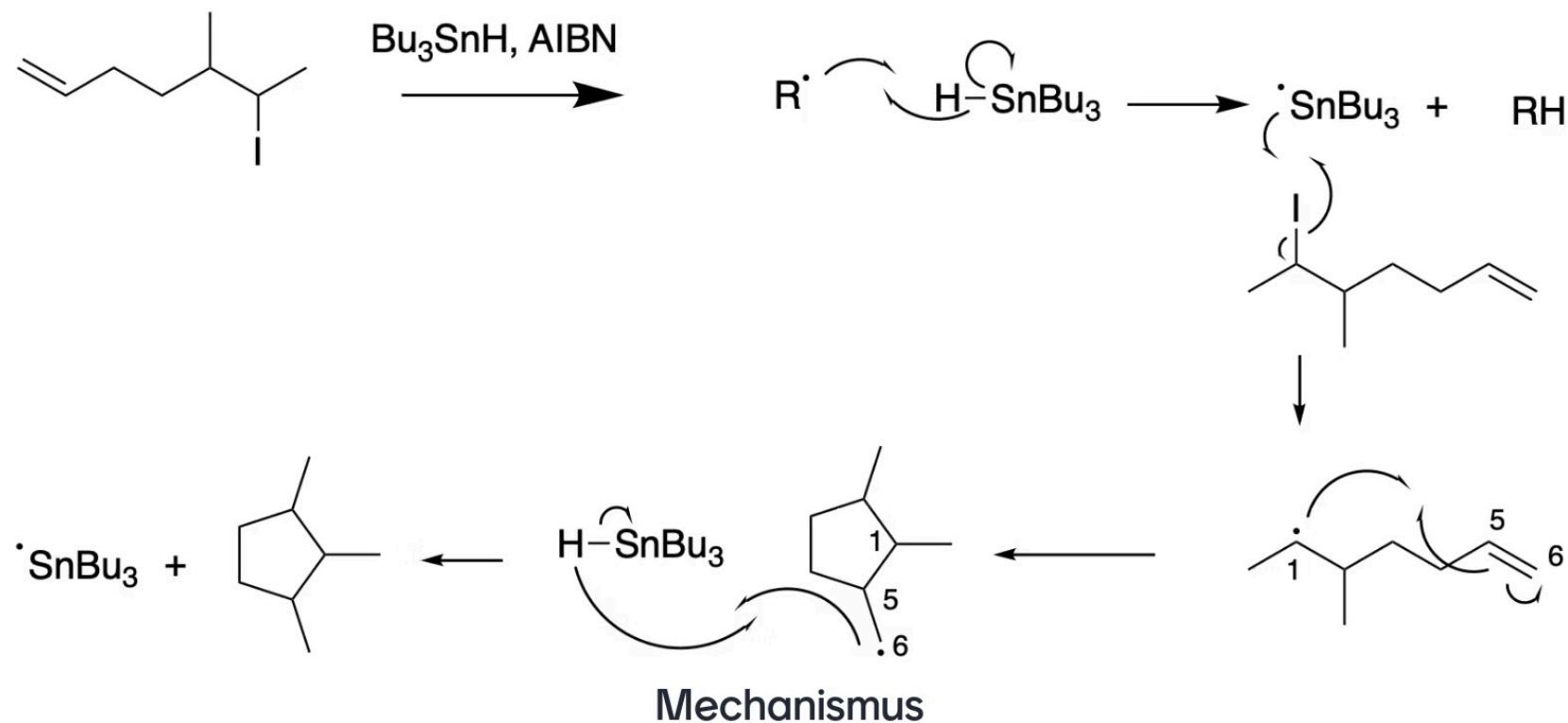
Radikalreaktion

Hauptprodukt:



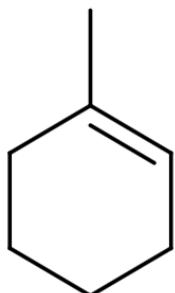
Lösung



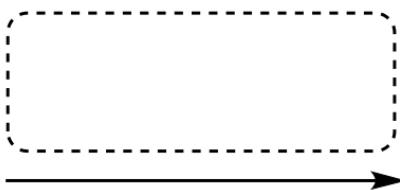


Prüfungsaufgabe

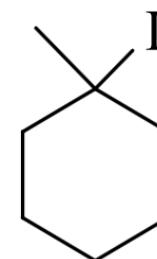
F)



Reaktionsbedingungen:



Reaktionstyp:



Was passiert hier?

elektrophile addition

Additionsreaktion, Iod
greift die doppelbindung
an

Radikalreaktion

Doppelbindung
radikalisiert und mit I
substituiert

Eliminierung weil die
Doppelbindung verschwindet
und I wird addiert

Elektrophile Addition

Addition

Addition

Was passiert hier?

Radikalische Substitution

Halogen wird durch Licht in Radikale gespalten.
Radikalische Addition

Additionsreaktion mit einem Halogenid, hohe Temperatur,

Regioselektiv

Electrophile Addition

Halogenaddition,
basische Bedingungen

Elektrophile Addition?

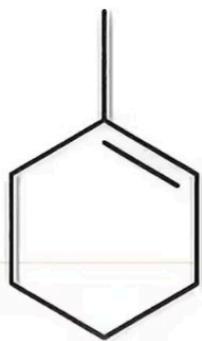
Markovnikov

Was passiert hier?

Das para ist saurer



F)



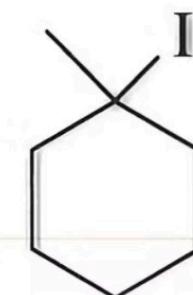
Reaktionsbedingungen:

HI



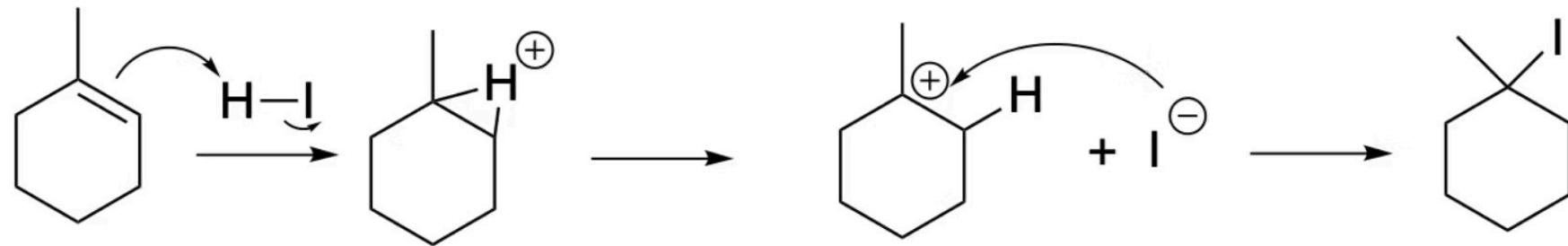
Reaktionstyp:

el. Addition



Lösung





Mechanismus, leider müsst ihr ihr so genau können



Wie heisst die Regel mit der wir das Produkt vorhersagen können?

Hückel



Regel von Markownikow

Bei einer Elektrophilen Addition wird das stabilere Carbokation gebildet



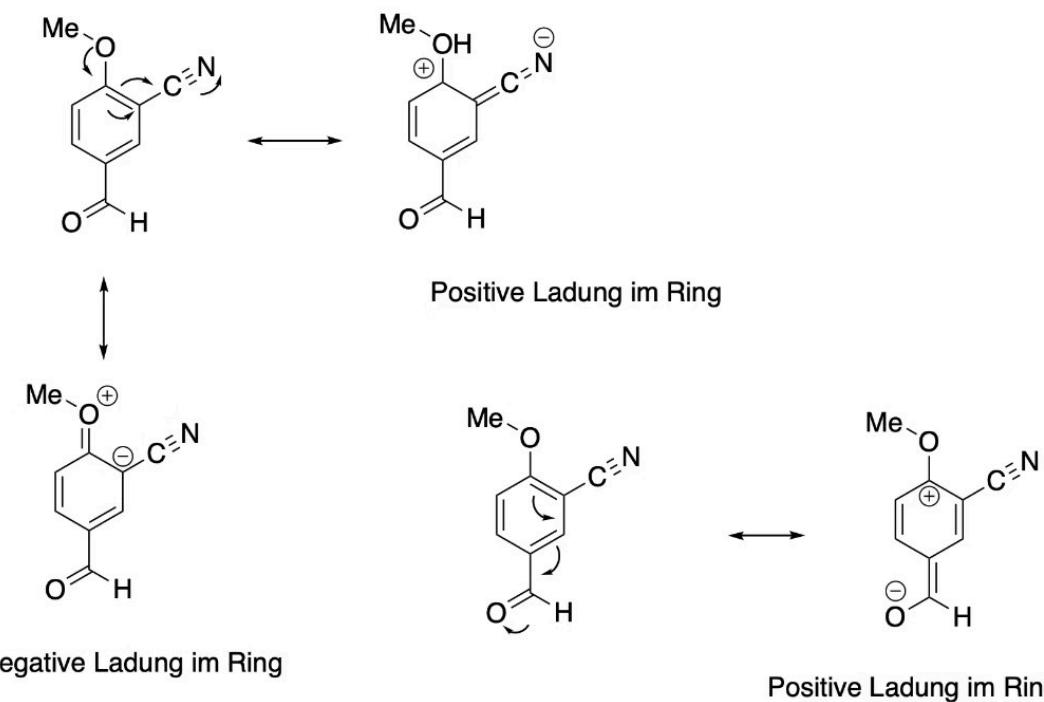
Substituenten Effekte



Effekt	σ -Effekt (induktiv)	π -Effekt (mesomer)
Grundlage	σ -Bdg. zwischen Elementen mit versch. EN sind polarisiert. Referenz: Wasserstoff → asymm. e^- -Dichteverteilung	An Rkt.-Zentrum gebundener Substituent verfügt über Lone Pair oder ist Teil eines π -Systems.
Fortpflanzung	σ -Gerüst → kurzreichweitig	π -System → langreichweitig
Donoren(-stärke)	Alkyl < $-O^-$ < $-SiR_3$ < $-GeR_3$ < $-SnR_3$	$-O^-$, $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, -Halogene; $-C=C$, $-Ph$
Akzeptoren(-stärke)	Halogene: $-I < -Br < -Cl < -F$ $-NR_2 < -OR < -F < -R_3N^+$ $-C=C < -Ph < -C\equiv C$	$C=O$, $C=N^R$, $-C\equiv N$, $-NO_2$, $-SO_2R$, $-S(=O)R$
Faustregel	<i>Im Allgemeinen dominieren π-Effekte gegenüber σ-Effekten!</i>	

Elektronegative Elemente sind sigma Akzeptoren, genau wie Kationen. Alkyle sind immer donoren, wie Anionen

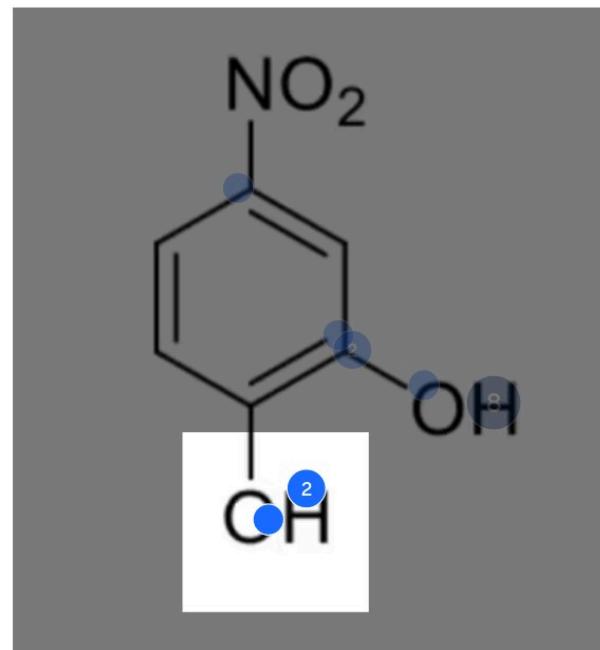




Wenn ihr durch Resonanz eine Ladung im Ring erzeugen könnt, gibt es einen Mesmern Effekt. Negative Ladung = Pi-Donor (weil mehr e- im Ring). usw.



Wo ist das sauerste Proton?



Weil negative Ladung Resonanz stabilisiert ist

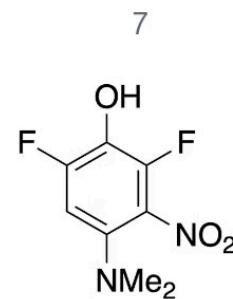
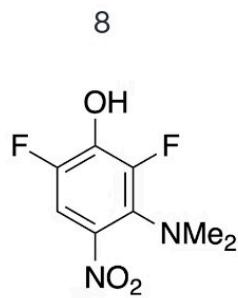
Para Stellung stabilisiert das Anion. Keine Konjugation in den Akzeptor möglich in Meta Stellung



Spezialfall Halogene

Bei Halogenen ist der sigma Effekt stärke, da sie so Elektronegative sind, dass sie ihre lone pairs nicht abgeben wollen

Was ist saurer?



Option 1



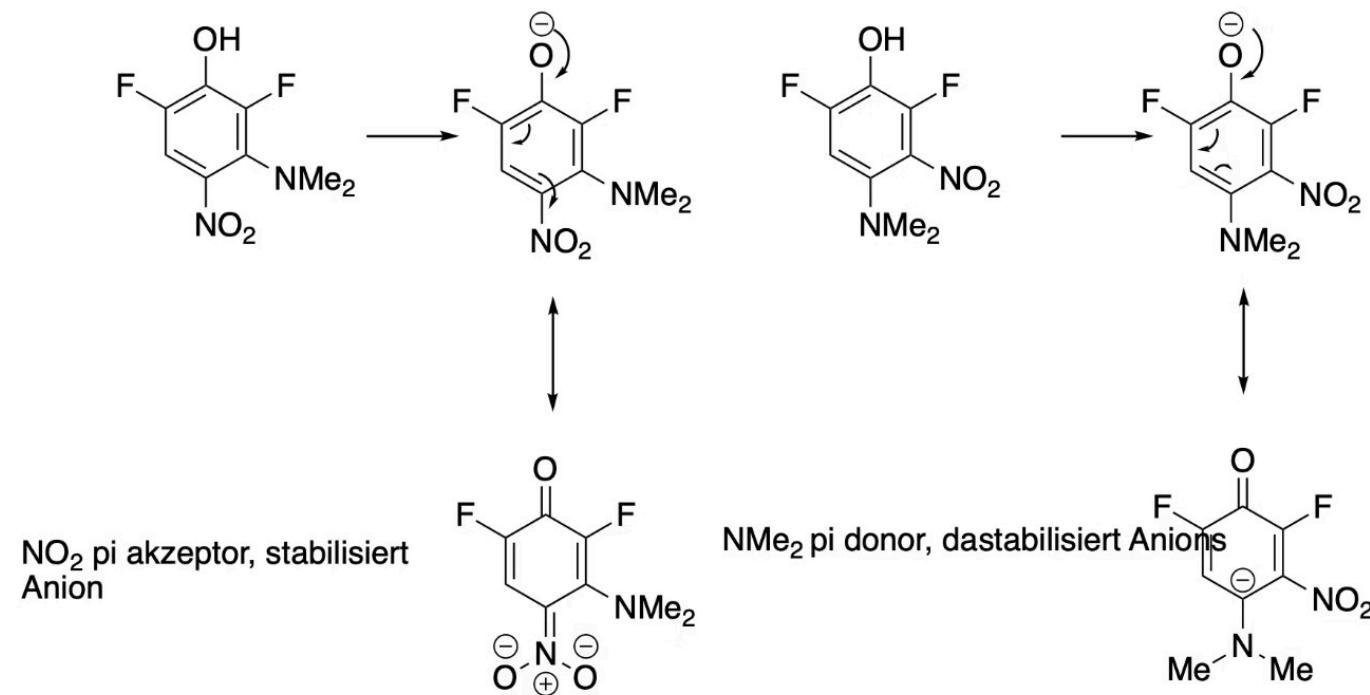
Option 2



Weil Ladung auf Akzeptor delokalisierbar

Hier kann nur der Para gestellte substituent die negative Ladung stabilisieren. Analog zum bsp vorher





Wichtige Resonanzen, hier sieht man dass die para Stellung stabilisiert



Verbindung	σ -Donor	σ -Akzeptor	π -Donor	π -Akzeptor
	o	o	o	o
	o	o	o	o
	o	o	o	o
	o	o	o	o
	o	o	o	o
	o	o	o	o

Aufgabe für die Tafel



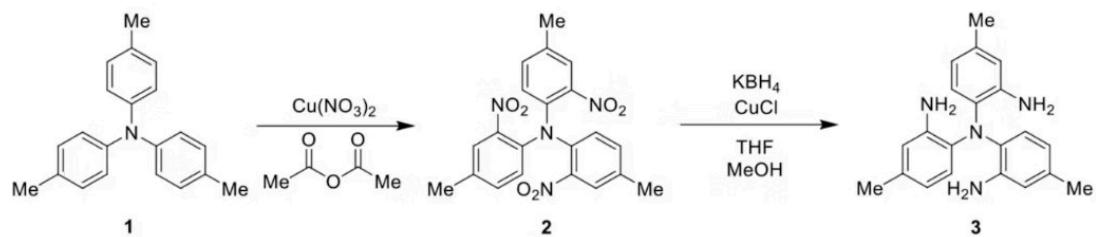
Verbindung	σ -Donor	σ -Akzeptor	π -Donor	π -Akzeptor
	o	x	o	x
	o	x	x	o
	o	x	x	o
	o	x	o	x
	o	x	o	x
	o	x	x	o

Lösung



Aufgabe w.3

- Warum trigonal planar?
- wie hybridisiert?
- Was ist das HOMO

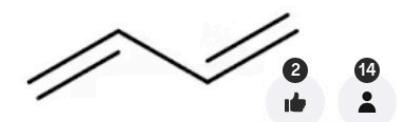
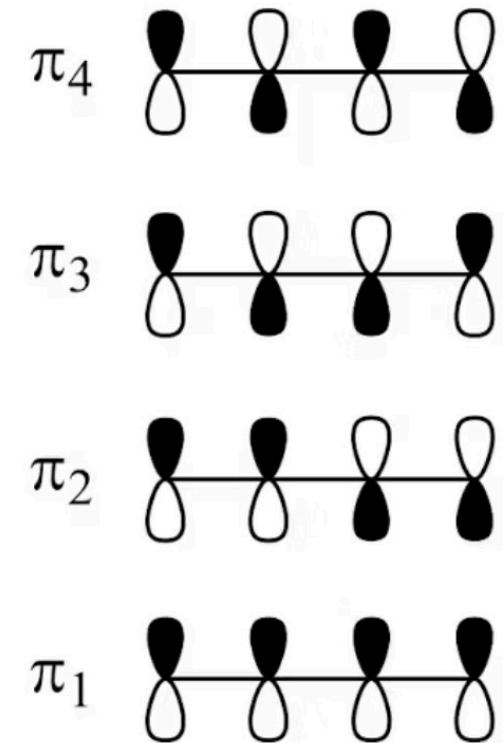
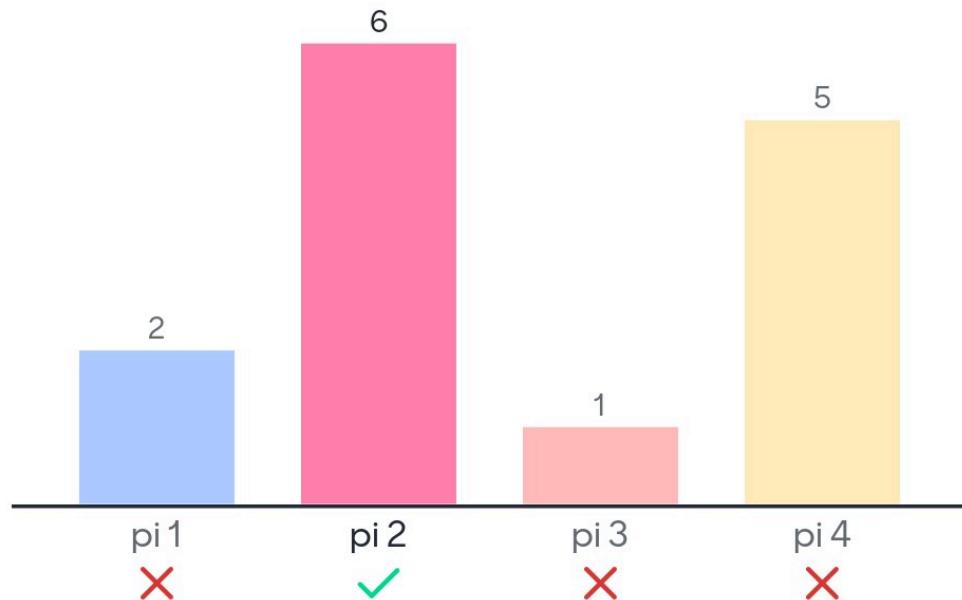


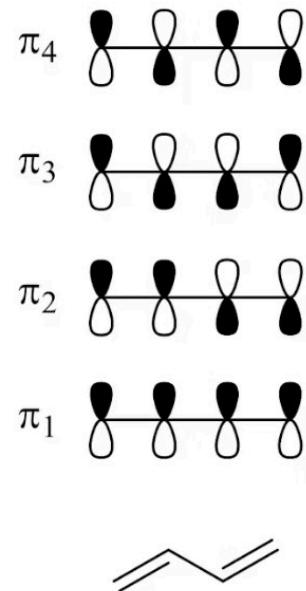
Highest occupied molecular orbitals

HOMO



Welches ist das HOMO?



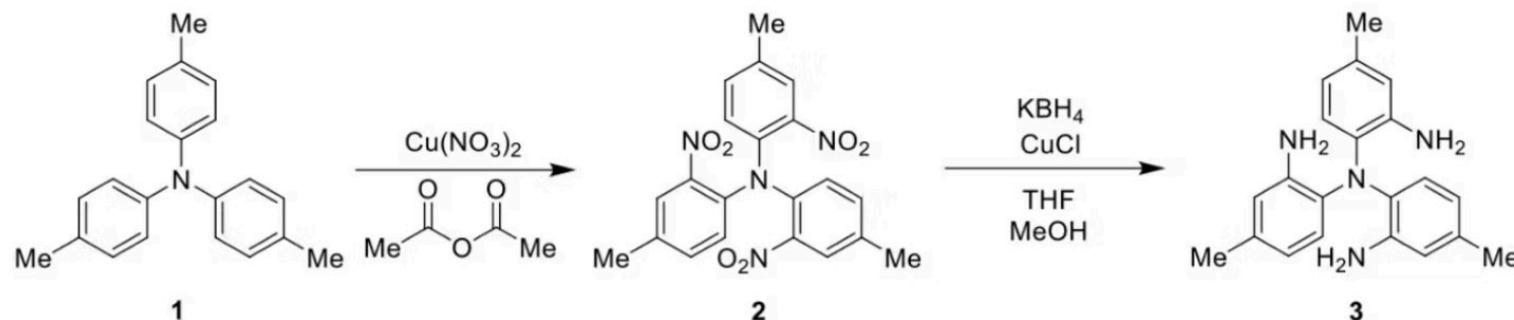


HOMO ist also π_2 . Wir haben 4 pi Elektronen (jeweils 2 aus den beiden Doppelbindungen). Wir füllen das MO von unten nach oben auf und geben je 2e



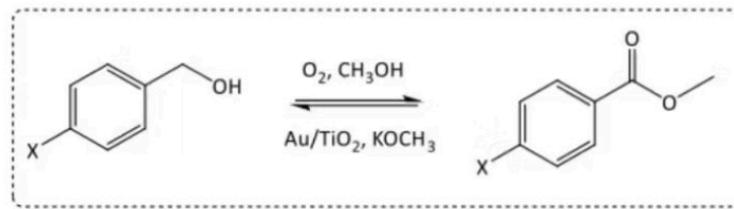
Aufgabe w.3: Lösung

- Warum trigonal planar?
- wie hybridisiert?
- Was ist das HOMO

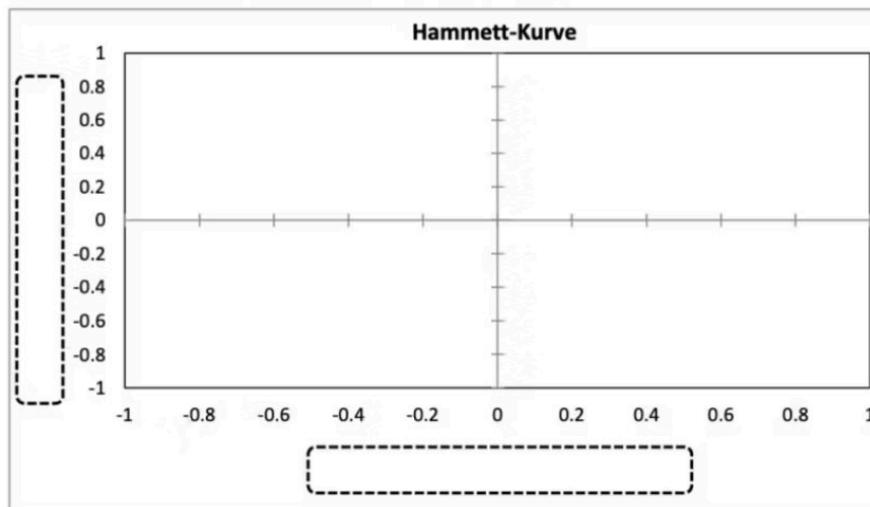


- sp^2 Hybridisierung erlaubt Konjugation mit den aromatischen Resten und dementsprechend Delokalisierung des einsamen Paars.
- HOMO: Orbital, wo sich das einsame Paar befindet.

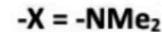
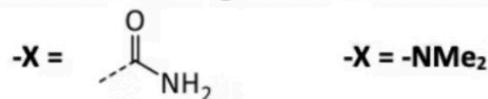
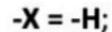
Aufgabe w.4



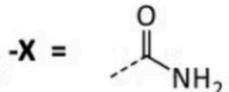
$-X$	σ / σ^+	$\log(k_{\text{rel}})$
-Me	-0.31	0.35
-Br	0.15	-0.2
-NO ₂	0.63	-0.7



- B) Ergänzen Sie das oben vorgelegte Diagramm mit den **relativen Reaktionsgeschwindigkeiten**, die Sie in etwa für die **folgenden Substituenten** erwarten:



- C) Wie wirken sich die folgenden Substituenten auf die **Geschwindigkeit** dieser Reaktion **relativ zu X = H** aus? Welche **Ladung** erwarten Sie im **Übergangszustand** dieser Reaktion?



- dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H



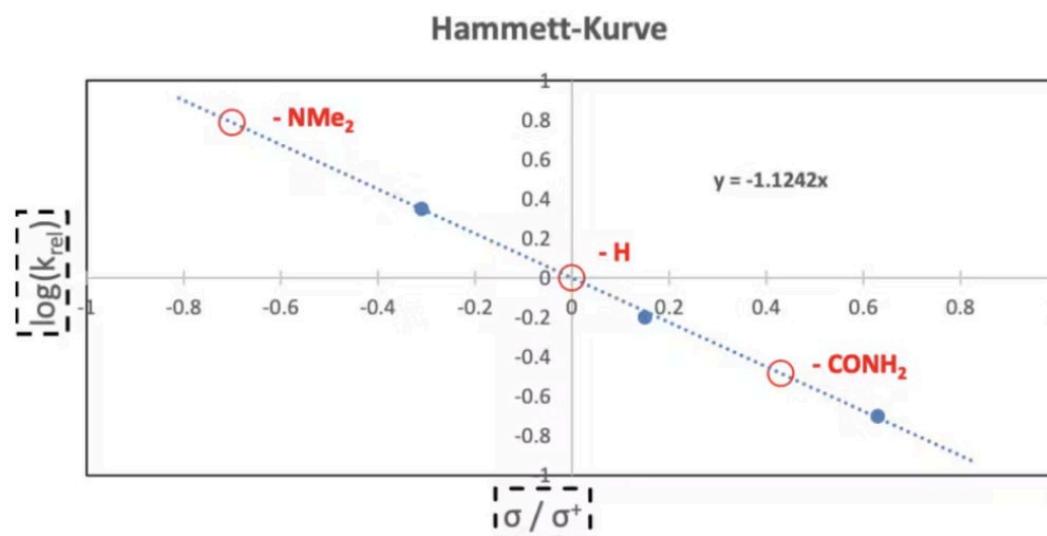
- dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H

Die **Ladung im Übergangszustand** dieser Reaktion ist eher:

- positiv
 negativ

Aufgabe w.4: Lösung

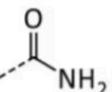
- Werte aus Tabelle in Plott
- Achsenbeschriftung aus Tabelle



- Steigung negativ => positive Ladung im TS
- NMe₂ ist pi-Donor => stabilisiert => $\log(k)$ sehr positive
- H ist referenz => 0,0
- CONH₂ pi und sigma akzeptor => schwächer als NO₂ also mittig

Aufgabe w.4: Lösung

C) Wie wirken sich die folgenden Substituenten auf die **Geschwindigkeit** dieser Reaktion **relativ zu X = H** aus? Welche **Ladung** erwarten Sie im **Übergangszustand** dieser Reaktion?

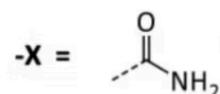
$-X =$  dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H

$-X = -NMe_2$ dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H

Die **Ladung im Übergangszustand** dieser Reaktion ist eher: positiv
 negativ

Aufgabe w.4: Lösung

C) Wie wirken sich die folgenden Substituenten auf die **Geschwindigkeit** dieser Reaktion **relativ zu X = H** aus? Welche **Ladung** erwarten Sie im **Übergangszustand** dieser Reaktion?



- dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H



- dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H

Die **Ladung im Übergangszustand** dieser Reaktion ist eher:

- positiv
 negativ

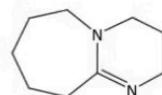
Extra

Die folgenden Slides wurden nicht in der Übung besprochen

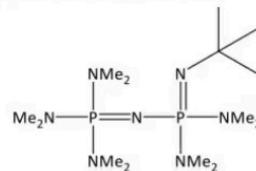


Aufgabe 5.3 a

a) Wo werden die beiden untenstehenden Verbindungen **13** (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, kurz: DBU) und **14** (ein Phosphazhen, t-Bu-P4) protoniert? Begründen Sie Ihre Antwort.



13

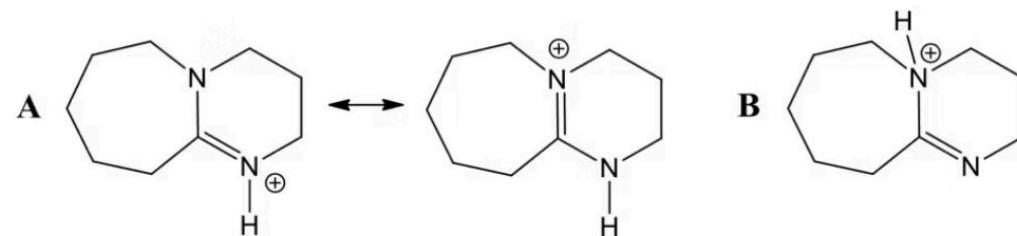


14

- Wo protoniert = wo Ladung am stabilsten



Aufgabe 5.3 a : Lösung

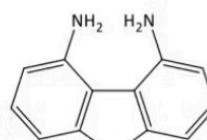


Das Phosphazen (eine nicht-nucleophile, starke Neutralbase) wird am *tert*-Butyl substituierten Imino-N-Atom protoniert unter Bildung des Kations **C**, bei dem die positive Ladung über das ganze System verteilt ist. Bei Protonierung an einem der Dimethylamino-N-Atome würden lokalisierte Kationen wie **D** entstehen. Bei Protonierung am mittleren N-Atom entsteht zwar auch ein resonanzstabilisiertes Kation (**E**), aber die Ladung ist im Gegensatz zu **C** nicht über das ganze System verteilt.

- Analog zweite Struktur

Aufgabe 5.3 b

b) Verbindung **16** ist viel basischer als Verbindung **15** (pK_A 13.5 bzw. 5.16). Aufgrund ihrer sehr hohen Basizität gehört **16** zu den sogenannten „Protonenschwämmen“. Geben Sie eine Erklärung! (Hinweis: es gibt mindestens zwei Effekte)

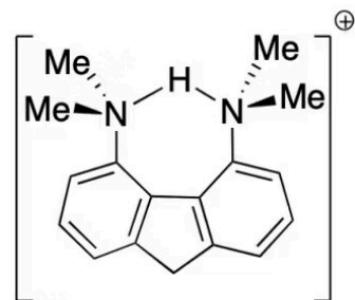


15



16

Aufgabe 5.3 b: Lösung



- Effekt: Methylgruppen sind -Donoren und schieben Elektronendichte zum Stickstoff.
- Effekt: Aufgrund der Grösse der Methylgruppen müssen sich beide NMe₂-Gruppen aus der Ebene des Aromaten herausdrehen. Dadurch können die freien Elektronenpaare nicht mehr über das aromatische System delokalisiert werden.
- Effekt: Die freien Elektronenpaare der beiden Aminogruppen stossen sich gegenseitig ab. Kommt ein Proton dazwischen, so wird es von beiden freien Elektronenpaaren fixiert (Siehe untenstehende Abbildung).

- Unter diesem Link [!\[\]\(f3eee9e16642d048ba929a1333876158_img.jpg\)](#) findet ihr Hilfe, falls es euch nicht gut geht.

**Vielen Dank für eure
Aufmerksamkeit!**

Dominik Götz
dgoetz@ethz.ch

