

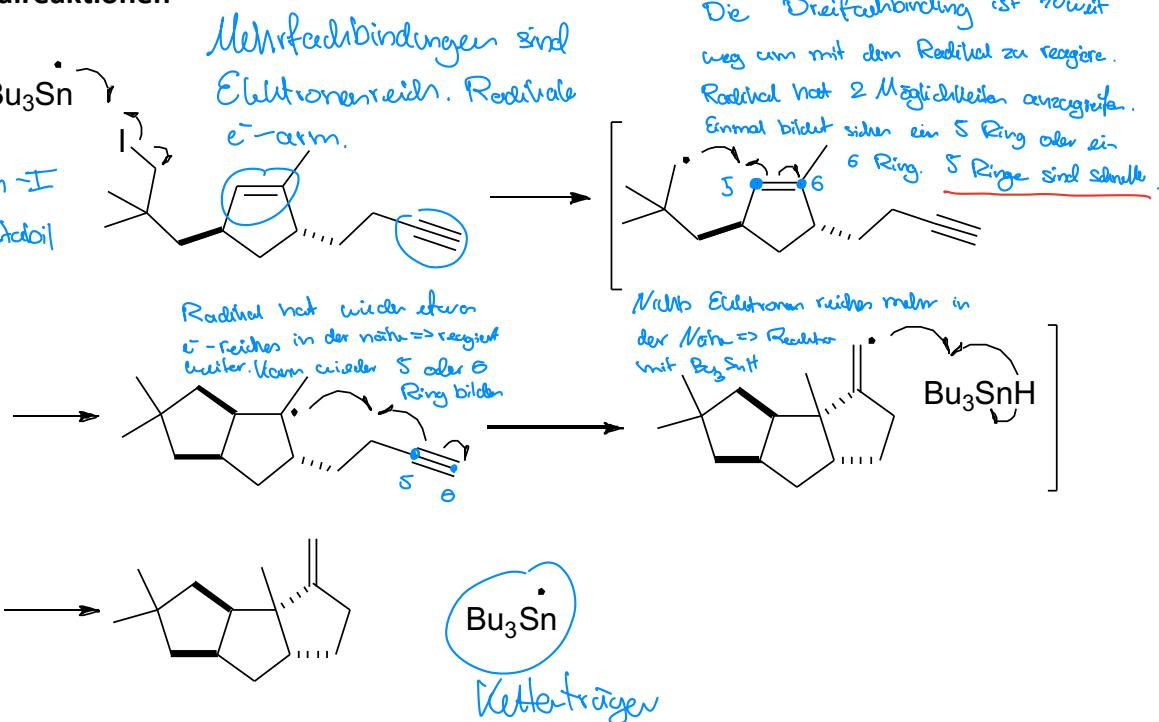
AIBN ist Radikalstarters, Toluol ist Lösungsmittel \Rightarrow reagiert nicht!

Lösung zur Übung Nr. 3

3.1. Radikalreaktionen

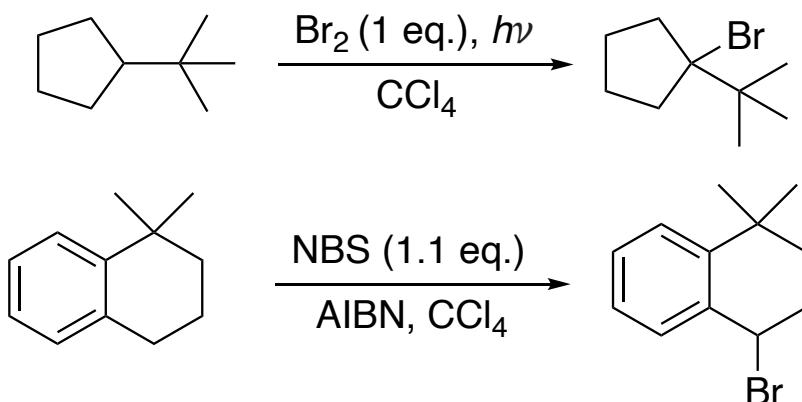
a)

$\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet$ greift I an, weil $\text{Sn} \equiv \text{I}$
Bindung sehr stabil ist



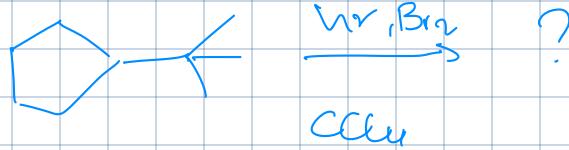
Das Tributylzinnradikal greift die C-I-Bindung an, wodurch ein primäres Radikal entsteht, welches die Doppelbindung angreift. Das hierdurch gebildete Radikal greift wiederum die Dreifachbindung an, wobei der zweite Fünfring gebildet wird. Das Produkt heißt (-) Hirsuten und ist ein Stoffwechselprodukt verschiedener Pilze.¹⁾

b)



Im ersten Fall reagiert das tertiäre Radikal, da es stabiler ist als das sekundäre oder das primäre Radikal. Würde man ein reaktiveres Reagenz (z.B. Chlor statt Brom) nehmen, kommt es zu einem Gemisch. Im zweiten Fall wird das benzylische Radikal gebildet. Dies ist nur auf einer Seite möglich, da sich auf der anderen Seite ein quartäres C-Atom befindet.

I



CCl₄ ist LM (Lösungsmittel) \Rightarrow reagiert nicht.

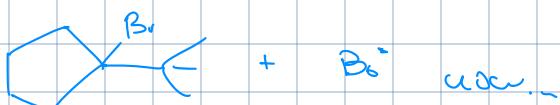
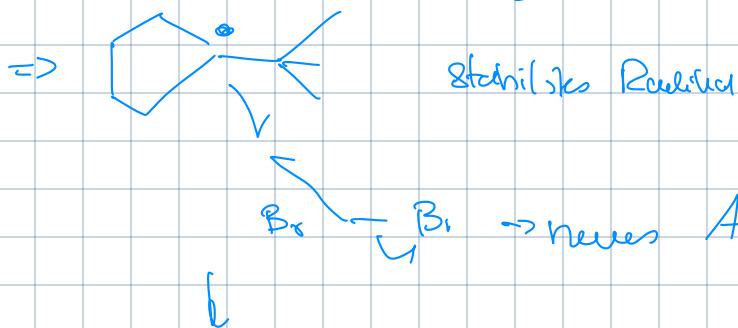
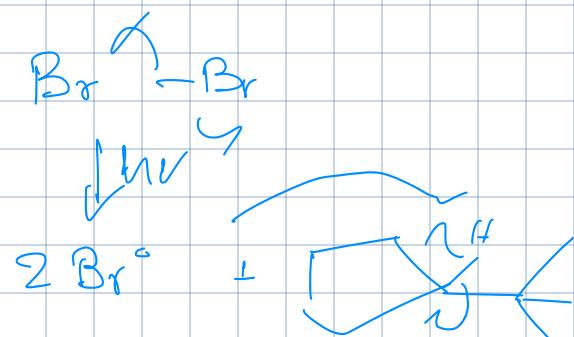
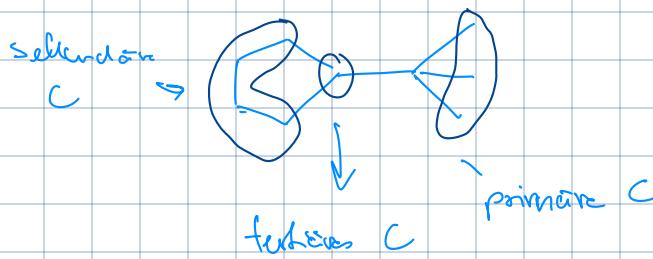


welches C-H erzeugt durch homolytische Spaltung

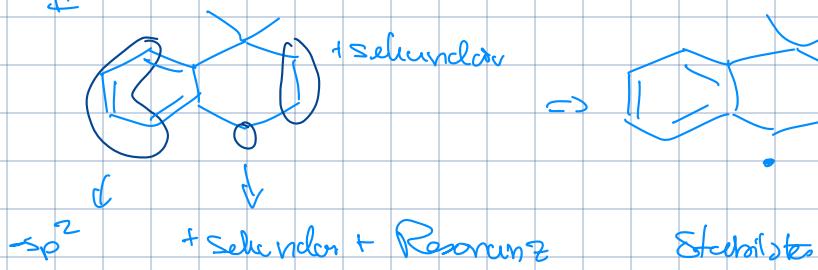
\leftarrow C-H Bindung
die man spalten
könnt

dass stabile Radikal?

hat keine DB \Rightarrow kein Resonanzen



II



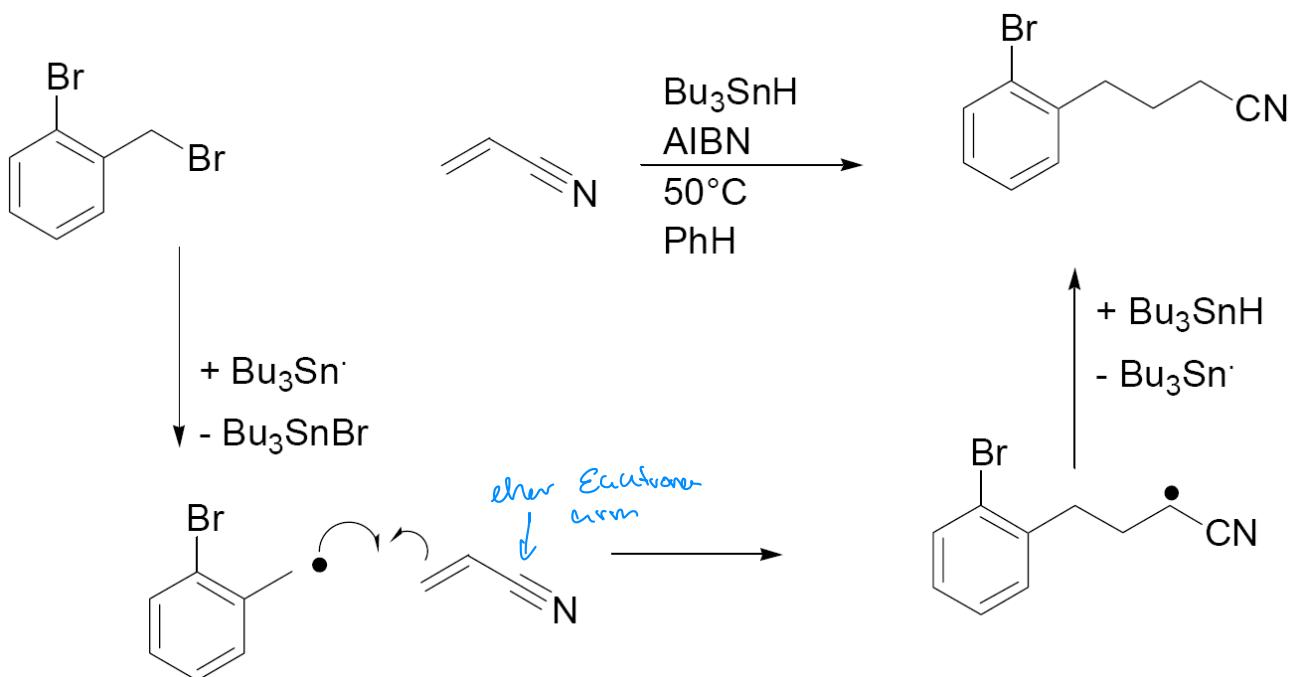


Müssst ihr wahrscheinlich nicht so genau wissen für die
Prüfung

3.2. Radikalreaktion

Im ersten Schritt abstrahiert ein Tributylzinn-Radikal ein Brom-Radikal. Das Benzylradikal greift die Doppelbindung von Acrylnitril an der terminalen Seite an, damit das stabilere sekundäre Radikal entstehen kann, das zusätzlich auch noch Resonanzstabilisiert ist. Dieses abstrahiert von Tributyl-Zinnhydrid ein H-Radikal. Das direkt an den Aromaten gebundene Br reagiert hier nicht, weil dann ein viel instabileres Phenylradikal entstünde.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass mehr als ein Molekül Acrylnitril angegriffen wird, bevor das Radikal mit Tributylzinnhydrid reagieren kann. Damit diese Nebenreaktion nicht zu stark wird, muss man die Konzentrationen sorgfältig einstellen.



Benzylisch > Phenylisch

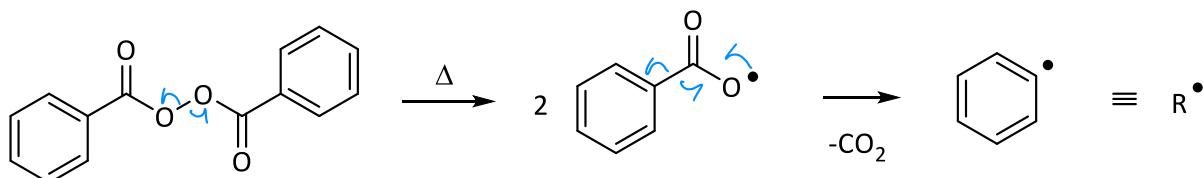
Wieso reagiert es nicht mit N?

\rightarrow HSAB (hard soft acid base) lernen wir noch Kerner

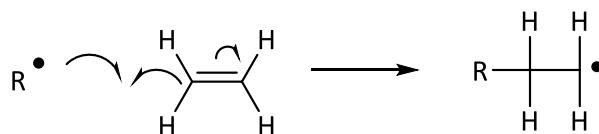
\Rightarrow C reagiert lieber mit C

3.3. Polymerisation

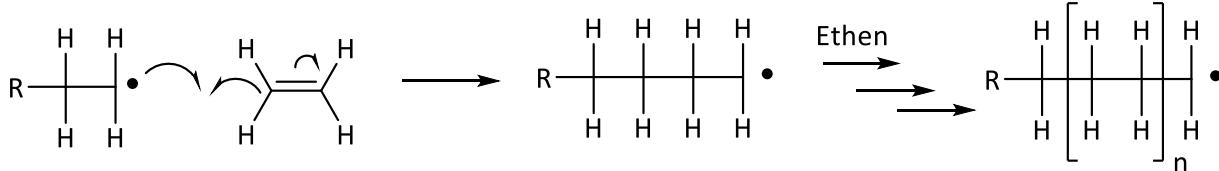
Startreaktion mit DBPO:



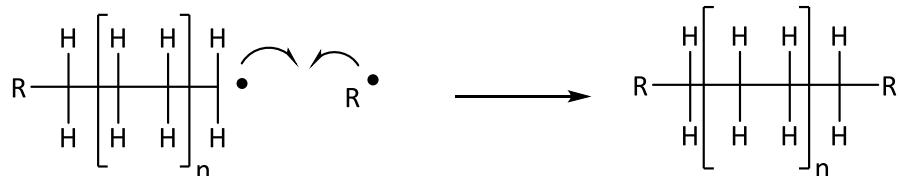
Kettenstart:



Propagation:

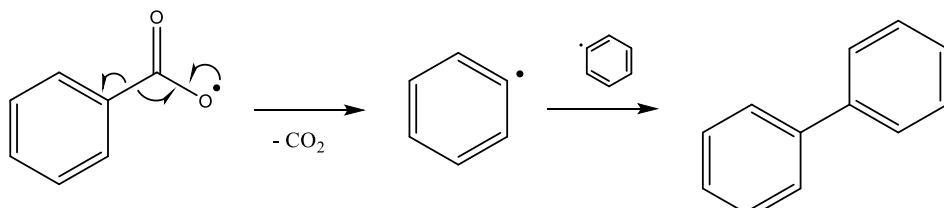


Kettenabbruch: Termination



Dibenzoylperoxid (DBPO) zerfällt unter dem Einfluss von Wärme oder Licht in zwei Benzoylradikale, die durch Abspaltung von CO_2 zu Phenylradikalen zerfallen. Diese können mit dem Ethylen reagieren, wodurch ein weiteres Radikal entsteht. Die Kette kann auf diese Weise fast beliebig verlängert werden, bis es zum Kettenabbruch durch die Reaktion mit einem weiteren Phenylradikal kommt.

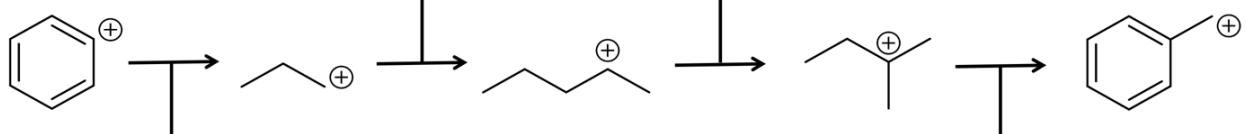
Benzoylradikale spalten leicht CO_2 ab. Die gebildeten Phenylradikale dimerisieren daraufhin rasch zu Biphenyl. DBPO sollte deshalb möglichst vor Licht geschützt im Kühlschrank aufbewahrt werden.



3.4. Stabilität von Carbokationen

Die Carbokationen sind in dieser Reihe vom instabilsten zum stabilsten Kation angeordnet:

Die Stabilität eines alkylischen Kation wächst mit dem Substitutionsgrad des Kohlenstoffzentrums, der die Ladung trägt. Jede zusätzliche Alkylkette trägt nämlich zur Stabilisierung der Ladung durch σ -Donation (I^+ induktiver Effekt) zu.

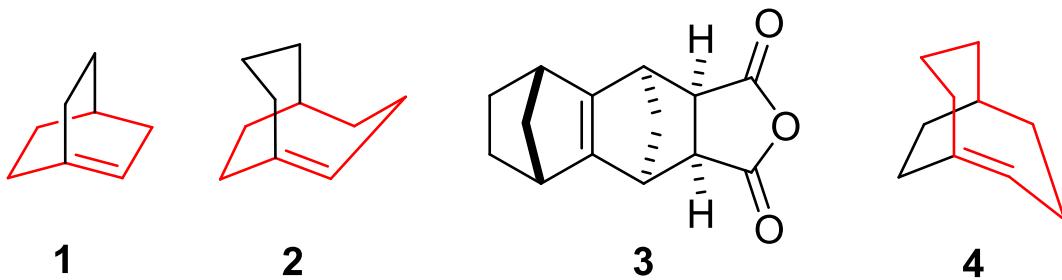


Im Gegensatz zu allen anderen Kationen in dieser Übung, ist im Phenyl-Kation das leere, d.h. «von der Ladung besetzte», Orbital ein sp^2 Orbital, was zu einer höheren elektronischen Energie führt (N.B. in den anderen Fällen handelt es sich um einen p Orbital). Das unbesetzte Orbital ist ausserdem orthogonal zur π -Ebene, was dazu führt, dass keine Delokalisierung (d.h. Stabilisierung) der Ladung durch Resonanz möglich ist.

Im Benzylkation kann die Ladung auf alle Zentren durch Resonanz delokalisiert werden. Man sieht, dass mesomerische Effekte (im Gegenteil zu induktiven Effekten) auf grosser Distanz wirken können; damit sind Resonanzstabilisierte Spezien viel stabiler als die Induktions-stabilisierte Spezies.

N.B. Die Stabilität von Carbokationen ist mit derjenigen von Radikalen zu vergleichen.

3.5. Stabilität von überbrückten Systeme



Um die Stabilität von überbrückten Systemen abzuschätzen benutzt man die **Bredt'sche Regel**. Diese lautet:

„Eine **trans**-Doppelbindung an einem Brückenkopf muss Teil eines Ringes mit mindestens 8 Ringgliedern sein, sonst ist das System nicht stabil.“²⁾

In der obigen Grafik ist der betrachtete Ring rot eingefärbt. Die Moleküle **1** und **2** sind instabil, da der betrachtete Ring weniger als 8 Ringglieder enthält. Das Molekül **3** ist stabil, da die Doppelbindung sich nicht am Brückenkopf befindet. Das Molekül **4** ist stabil, da der betrachtete Ring 8 Ringglieder enthält.

- 1) K. Weinges, H. Reichert, U. Huber-Patz, H. Imgartinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 403 -411
- 2) J. Bredt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 437, 1.