



# 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>	<b>31</b>
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.**

---

<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	Ar	Bn	Ac
Et	AcOH	DMF	DMSO
THF	DCM	iPrOH	MeCN

---

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.

#### 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 zur Aufnahme von Elektronen zur Verfügung.
- Mehrfachladungstrennung vermeiden.  $\rightarrow$  Nicht mehr als zwei Formalladungen pro Struktur.
- Stickstoff oder Sauerstoff ohne volle Valenzschale (8 Elektronen) vermeiden.

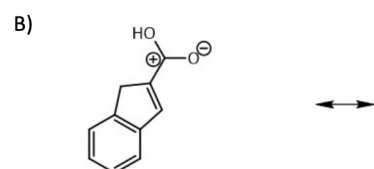
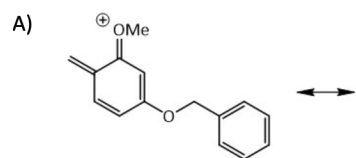
#### 3.2 Beurteilung der Stabilität von Resonanzstrukturen

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

### 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

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.

### 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.

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

**$\pi$ -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  $\mathbf{p} > \mathbf{sp}^3 > \mathbf{sp}^2 > \mathbf{sp}$ .

Die meisten Carbokationen sind  $\mathbf{sp}^2$  hybridisiert und obligat planar. Die Umhybridisierung von  $\mathbf{sp}^2$  zu  $\mathbf{sp}^3$  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.  $\mathbf{A-B} \longrightarrow \mathbf{A\bullet + \bullet B}$   
 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(nicht delok.)**

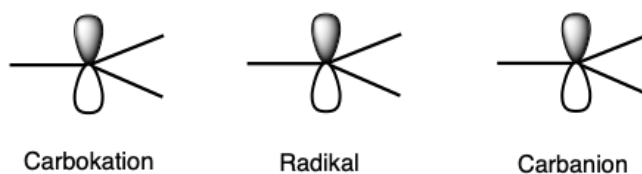


Abbildung 1: Orbitalmodelle

### 5.4 Bredt'sche Regel

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

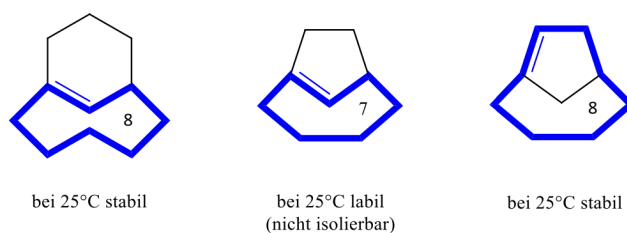
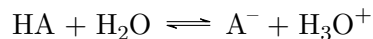


Abbildung 2: Anwendung der Bredt'schen Regel

## 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, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> als konjugierte Base.

### 6.1 Säuren und Säurestärke

Ein Maß für die Säurestärke ist der  $\text{p}K_a$ , welcher wie folgt definiert ist:

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

Er kann als "Bereitschaft" der Säure, das Proton abzugeben, gesehen werden. **Je kleiner der  $\text{p}K_a$ -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 azider als Alkohole
- Das Ausbilden von benachbarten H-Brücken stabilisiert

### 6.2 Basen und Basenstärke

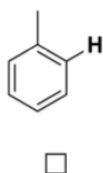
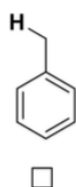
Die Basenstärke ist analog zur Säurenstärke über den  $\text{p}K_b$  definiert. Eine Base ist umso stärker, umso stabiler die konjugierte Base (Kationenstabilität).

### 6.3 Übungsaufgaben

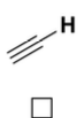
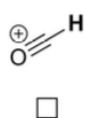
#### 6.3.1 Azidität

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

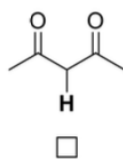
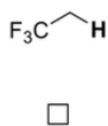
A)



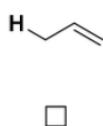
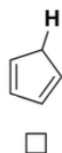
B)



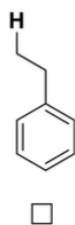
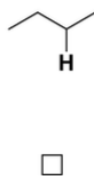
C)



D)



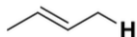
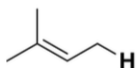
E)



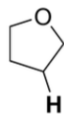
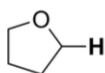
**6.3.2 Homolytische Spaltung**

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

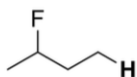
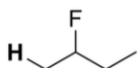
F)



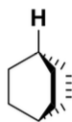
G)



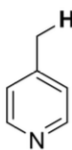
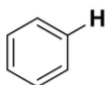
H)



I)

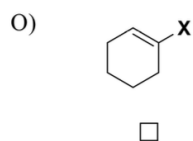
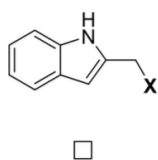
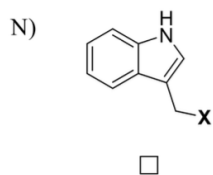
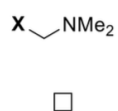
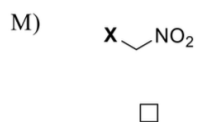
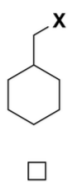
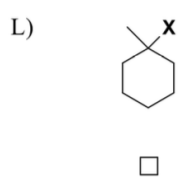
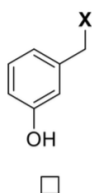
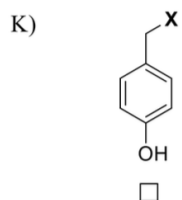


J)



**6.3.3 Carbanionen**

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



## 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

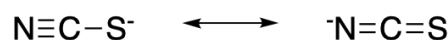
Nukleophile enthalten ein Atom oder Zentrum mit Elektronenüberschuss, sie verfügen über

- 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:

Enolat	Cyanid	Nitrit
--------	--------	--------

Tabelle 3: Wichtige ambidente Nucleophile in ACOC II

### 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  $pK_a$ -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.

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

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

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.

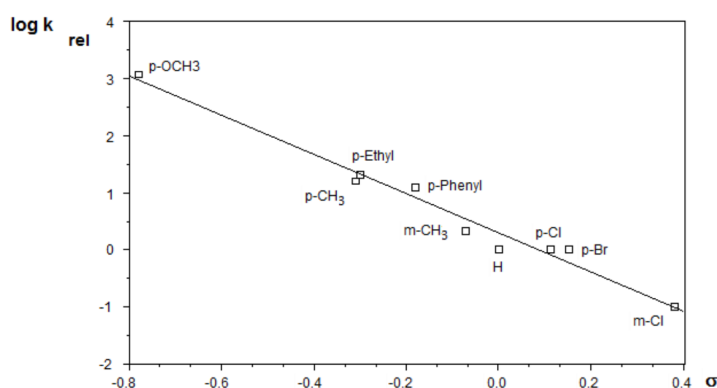


Abbildung 3: Beispiel einer Hammett Kurve

## 8.2 Reaktionskonstante $\rho$

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  $\ddot{\text{U}}\text{Z}$**   $\rightarrow$  Akzeptorsubstituenten beschleunigen die Reaktion (positiver  $\log(k_{rel})$ ), da sie die negative Ladung stabilisieren.

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

## 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.



Abbildung 4: Reaktionsdiagramm zur Veranschaulichung von kinetischer vs thermodynamischer Kontrolle

## 10 Elektrophile Addition an C,C-Doppelbildungen

### 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.

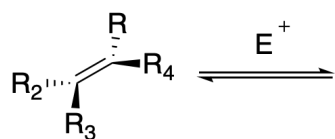


Abbildung 5: Mechanismus der Elektrophilen Addition an eine C,C-Doppelbindung

### 10.2 Energiediagramm



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

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

- 
- 
-

### 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.

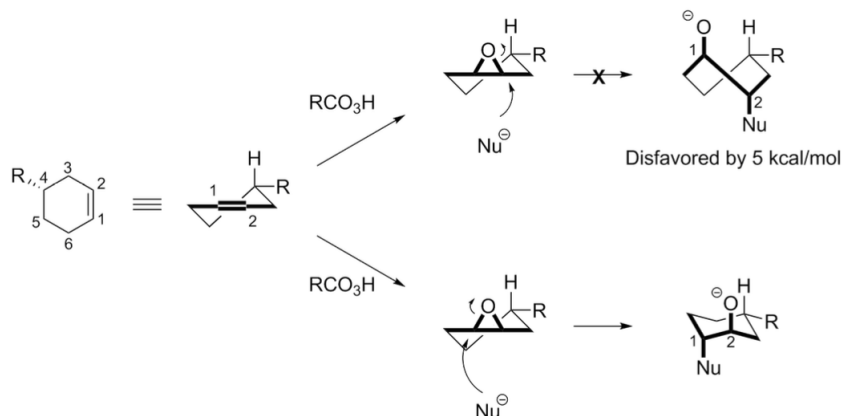


Abbildung 7: Veranschaulichung der Fürst Plattner Regel

### 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.

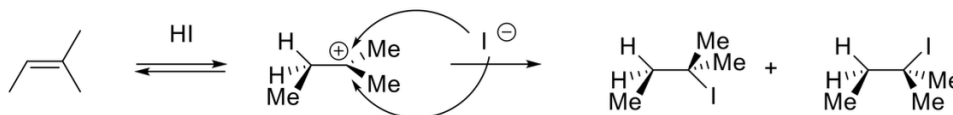


Abbildung 8: Elektrophile Addition mit Proton als Elektrophil

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

Was führt zu Anti Markownikow Produkten?

- Radikalreaktion
- Resonanzstabilisierung
- Hydroborierung

### 10.5.2 Halogenmoleküle

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

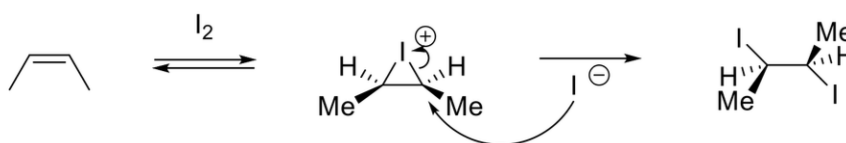


Abbildung 9: Elektrophile Addition von einem Halogenmolekül

### 10.5.3 Addition von Wasser

Bei der elektrophilen Addition von Wasser entsteht ein Alkohol.

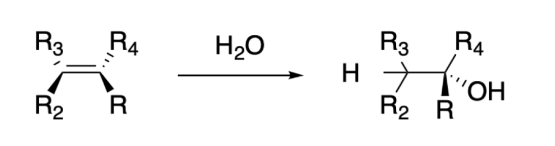


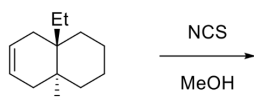
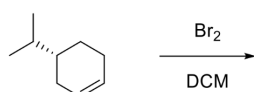
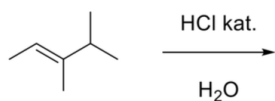
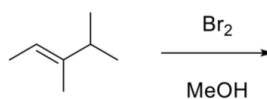
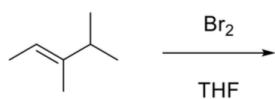
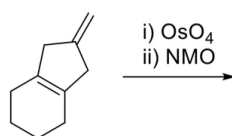
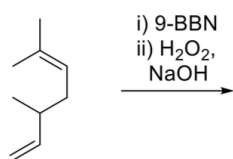
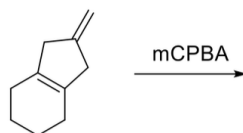
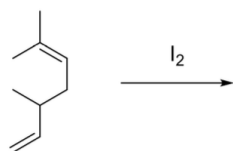
Abbildung 10: Elektrophile Addition von Wasser

## 10.6 Substituenteneinfluss

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

## 10.7 Übungsaufgaben

Zeichne die Produkte der jeweiligen Reaktionen. Nehme dabei an, dass jeweils nur ein Äquivalent vorliegt.



## 11 Elektrophile Aromatische Substitution

### 11.1 Mechanismus

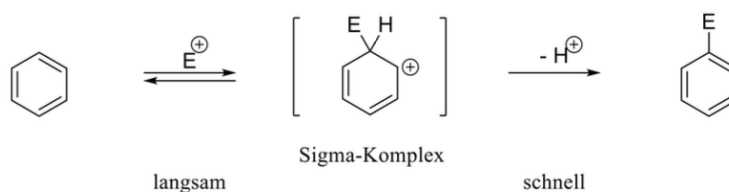


Abbildung 11: Mechanismus Elektrophile Aromatische Substitution

### 11.2 Energiediagramm



Abbildung 12: Energiediagramm Elektrophile Aromatische Substitution

### 11.3 Zweitsubstitution

Bei der Zweitsubstitution wird die Regioselektivität relevant. Dazu werden dirigierende Effekte, welche durch die sterischen und elektronischen Substituenteneffekte bestimmt werden, genutzt.

Elektronischer Effekt	Dirigierender Effekt
$\sigma$ -Akzeptoren	<i>meta</i> -dirigierend
$\pi$ -Akzeptoren	<i>meta</i> -dirigierend
$\sigma$ -Donoren	<i>para</i> - und <i>ortho</i> -dirigierend
$\pi$ -Donoren	<i>para</i> - und <i>ortho</i> -dirigierend

Tabelle 4: Dirigierende Effekte bei der Zweitsubstitution am Benzolkern



Zusätzlich sind folgende Punkte zu beachten:

- $\pi$ -Effekte sind meistens ausschlaggebend und überwiegen die  $\sigma$ -Effekte.
- Halogensubstituenten ( $\pi$ -Donor und  $\sigma$ -Akzeptor): *ortho/para*-dirigierend
- Bei Donoren wird in der Regel aus sterischen Gründen die *para*-Position bevorzugt substituiert. Bei kleinen sterischen Effekten wird *ortho* statistisch häufiger substituiert (2x *ortho* vs 1x *para*)

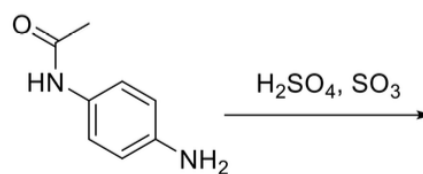
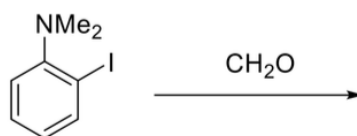
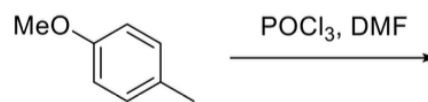
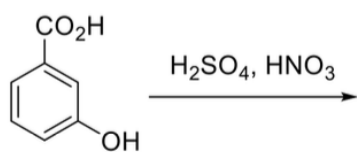
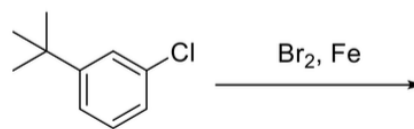
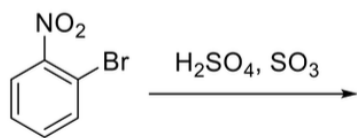
### 11.4 Drittsubstitution

Für die Drittsubstitution müssen die Substituenteneffekte beider bereits vorhandenen Substituenten betrachtet werden. Wenn sich die Effekte für eine Position verstärken, wird diese substituiert. Verstärken sich die Effekte für mehrere oder gegensätzliche Positionen, gelten folgende Regeln:

- Die am stärksten aktivierende Gruppe bestimmt den Ort der Drittsubstitution. Amine (+M, +I) > Alkohole, Ether (+M, -I) > Amide, Ester (+M, -I) > Alkyl (+I) > Halogene (+M schwach, -I)
- Die Bildung von 1,2,3-trisubstituierten Produkten ist sterisch erschwert.
- Falls aktivierende und deaktivierende Gruppen in *meta*-Stellung zueinander stehen, erfolgt Substitution in **para-Position zu der am stärksten aktivierenden Gruppe**.

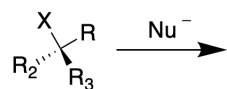
## 11.5 Übungsaufgaben

Gib jeweils die Produkte der folgenden Reaktionen an.



## 12 Nucleophile Substitution

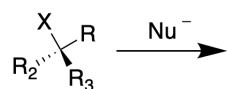
### 12.1 $S_N1$ Mechanismus



### 12.2 $S_N1$ Energiediagramm



### 12.3 $S_N2$ Mechanismus



### 12.4 $S_N2$ Energiediagramm



### 12.5 Ambidente Nukleophile

Bestimmte Moleküle besitzen mehrere nucleophile Zentren (Nu), mit welchen sie nucleophile Substitutionen eingehen können.

Die Vorhersage, welches Zentrum wann reagiert, ist anhand der Lösungsmittelleffekte und des HSAB Konzeptes möglich. Es gilt, dass **ein Nucleophil umso leichter nach dem  $S_N2$  Mechanismus reagiert, umso weicher es ist.**

### 12.6 Stereoisomerie

Epoxide werden entsprechend der Fürst-Plattner Regel geöffnet. (Siehe Teil Elektrophile Addition)

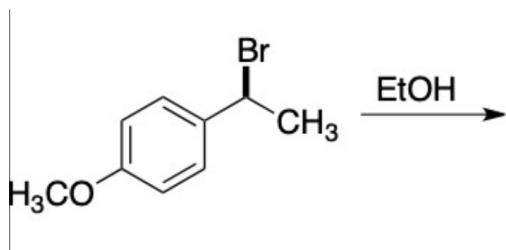
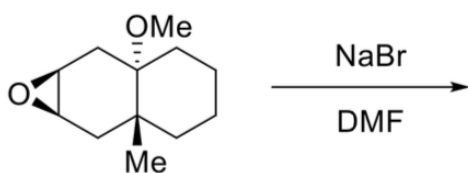
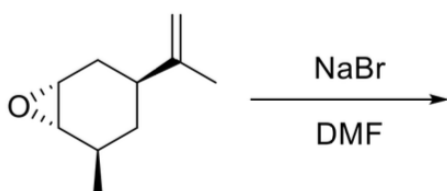
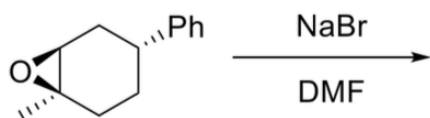
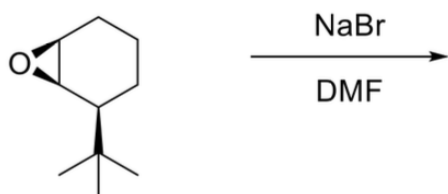
**12.7  $S_N1$  vs.  $S_N2$** 

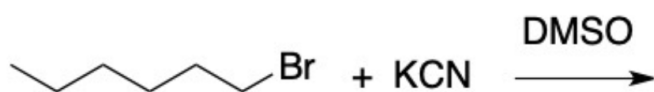
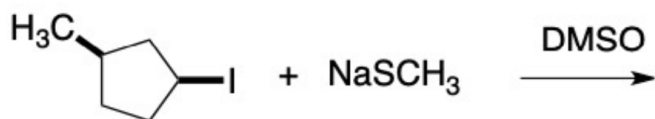
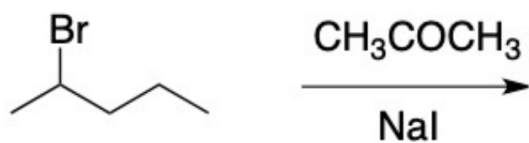
	$S_N1$	$S_N2$
Kinetik		
Stereoinformation		
Zwischenstufe		
Substituenteneinfluss		
Sterik Edukt		
Lösungsmittel		
Abgangsgruppe		
Nukleophil		
Vorteile		

Tabelle 5: Unterscheidungsmerkmale  $S_N1$  vs.  $S_N2$

## 12.8 Übungsaufgaben

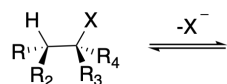
Gib jeweils die Produkte der folgenden Reaktionen an.





## 13 $\beta$ -Eliminierungen

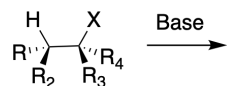
### 13.1 E1 Mechanismus



### 13.2 E1 Energiediagramm



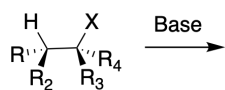
### 13.3 E2 Mechanismus



### 13.4 E2 Energiediagramm





13.5  $E1_{cb}$  Mechanismus13.6  $E1_{cb}$  Energiediagramm

## 13.7 Hofmann vs. Saytzeff

Bei  $\beta$ -Eliminierungen an einem sekundären oder tertiären Kohlenstoff wird zwischen zwei regioselektiven Produkten unterschieden. Die Entstehung der Produkte hängt von der thermodynamischen und kinetischen Kontrolle ab.

**Saytzeff Produkt:** Höher substituierte Doppelbindung  $\rightarrow$  thermodynamisch günstiger

**Hofmann Produkt:** Niedriger substituierte Doppelbindung

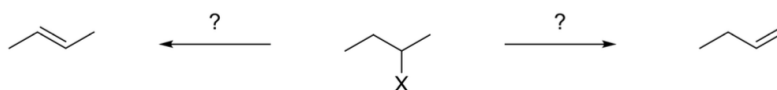


Abbildung 13: Hofmann vs. Saytzeff Produkt bei  $\beta$ -Eliminierungen

**13.8 E1 vs. E2 vs. E1<sub>c</sub>b**

	E1	E2	E1 <sub>c</sub> b
Kinetik			
Zwischenstufe			
Substituenteneinfluss			
Regioselektivität			
Lösungsmittel			
Abgangsgruppe			
Base			

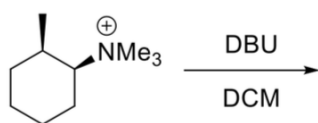
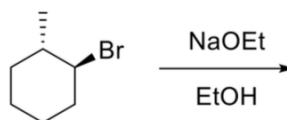
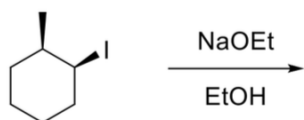
Tabelle 6: Unterscheidungsmerkmale E1 vs. E2 vs. E1<sub>c</sub>b**13.9 SN vs. E**

SN	E

Tabelle 7: Unterscheidungsmerkmale SN vs. E

## 13.10 Übungsaufgaben

Gib jeweils das Produkt der folgenden Reaktionen an.



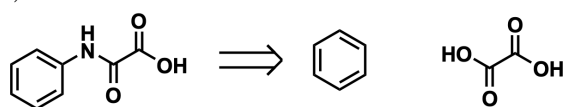
## 14 Kombinierte Aufgaben

### 14.1 Retrosynthese

Schlage einen Syntheseweg für das Produkt auf der linken Seite, ausgehend von den Edukten auf der rechten Seite vor. Wichtig: Es kann sein, dass du noch weitere Reagenzien/ kleine Edukte benötigst. <sup>2</sup>

Der Pfeil  $\Rightarrow$  ist der Retrosynthese Pfeil. Der Pfeil zeigt von den Produkten zu den zu verwendenden Ausgangsstoffen.

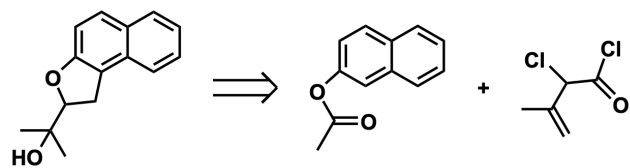
1)



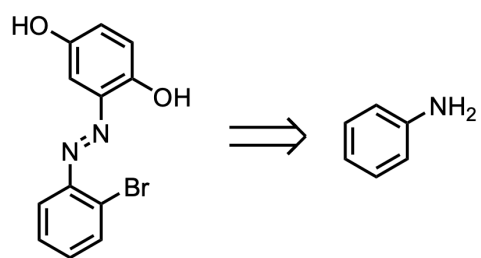
---

<sup>2</sup>Retrosynthethon Problems FS 2023

2)



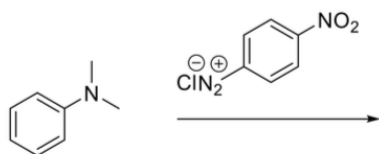
3)



## 14.2 Reaktionsprodukte

Gib jeweils das Produkt der folgenden Reaktionen an.

A)



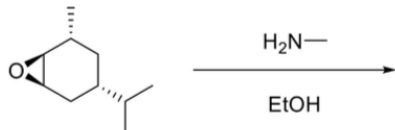
B)



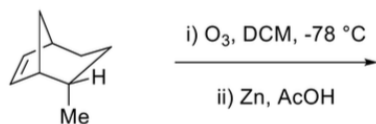
C)



D)



E)



F)



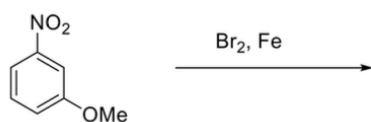
G)



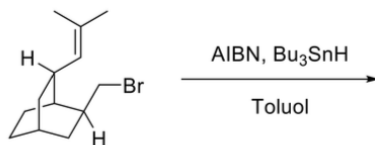
H)



I)



J)

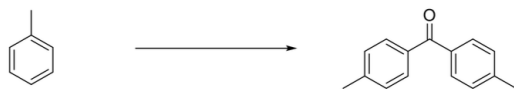




### 14.3 Reagenzien

Gib jeweils die für die Reaktion benötigten Reagenzien an.

K)



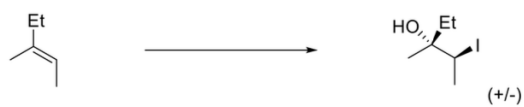
L)



M)



N)



O)



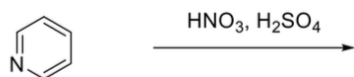
P)



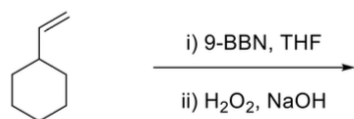
## 14.4 Selektivitäten

Ergänze die fehlenden Hauptprodukte. Welche Selektivität (Chemo-, Regio-, Stereoselektivität) liegt jeweils vor?

A)



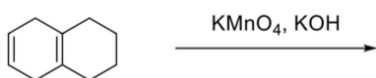
B)



C)



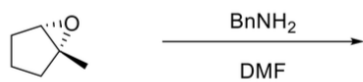
D)



E)



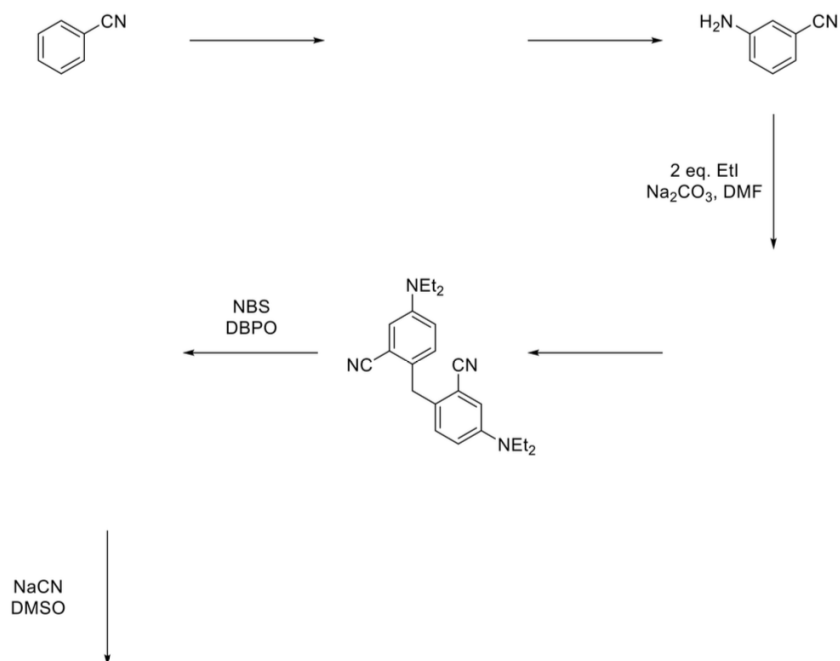
F)



## 14.5 Synthesewege

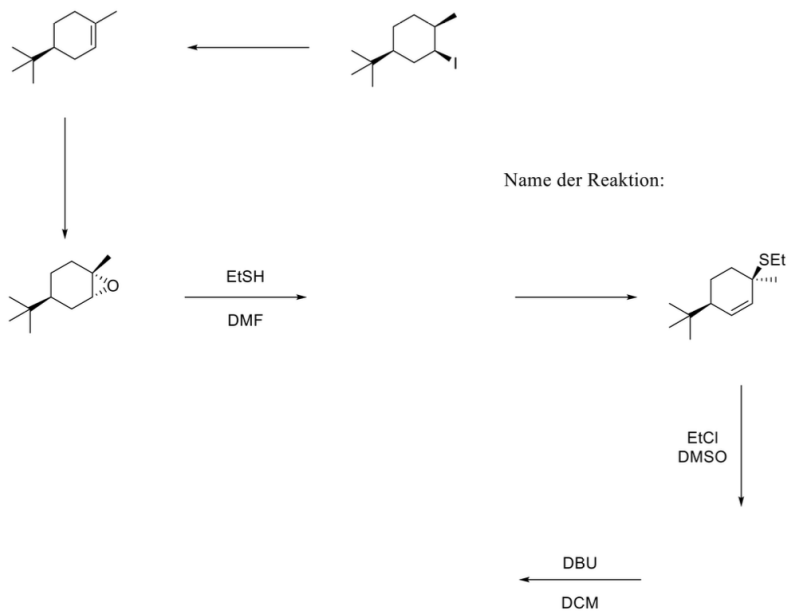
1) Ergänze die Synthesewege.

a)



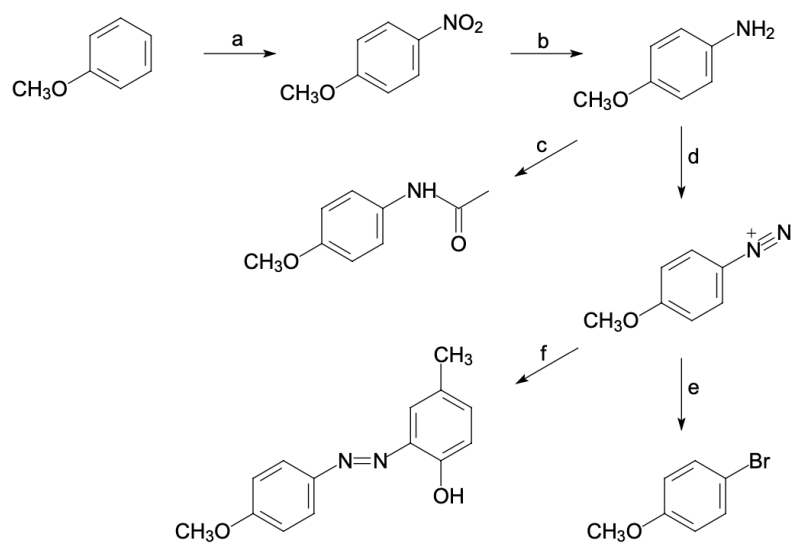
b)

Benennung der Regioselektivität:



Benennung der Regioselektivität:

2) Ergänze die benötigten Reagenzien.



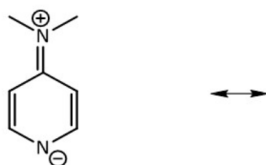
## 15 Zusätzliche Aufgaben

Die folgenden Aufgaben werden nicht im PVK behandelt, können aber als weitere Vorbereitung für die Prüfung benutzt werden. Die Lösungen werden nach Ende des PVKs bereitgestellt.

### 15.1 Resonanzübungen

Gib für die folgenden Moleküle weitere Resonanzstrukturen an.

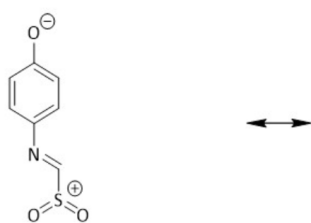
D)



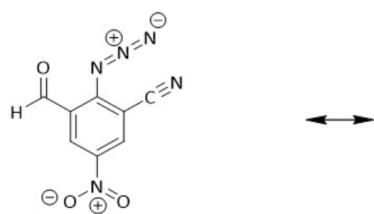
E)



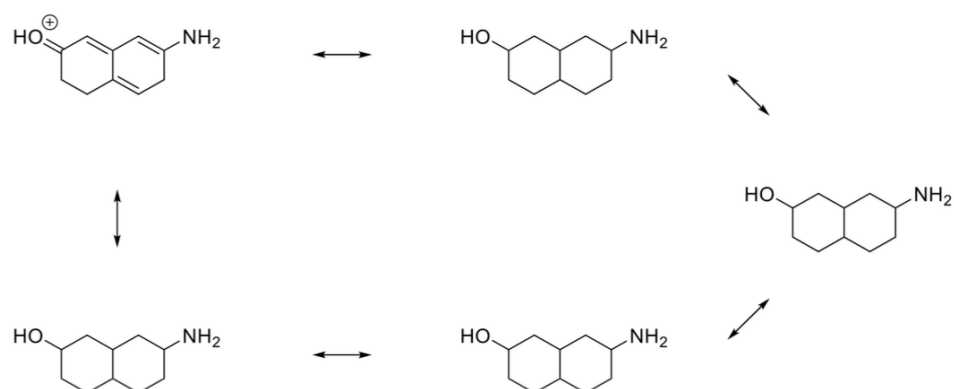
F)



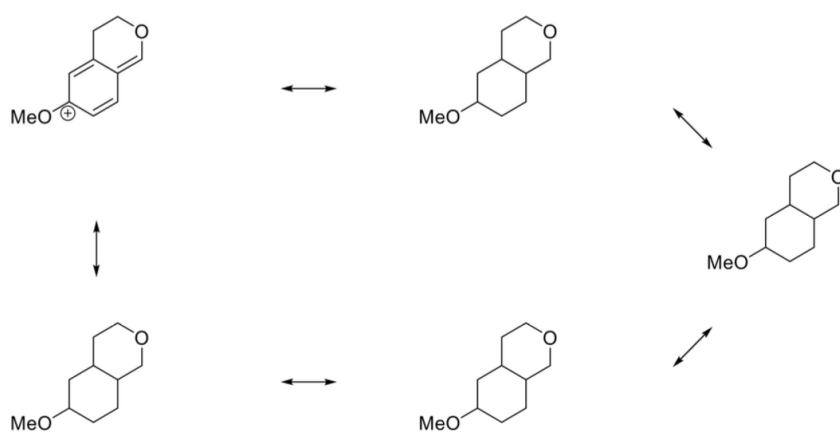
G)



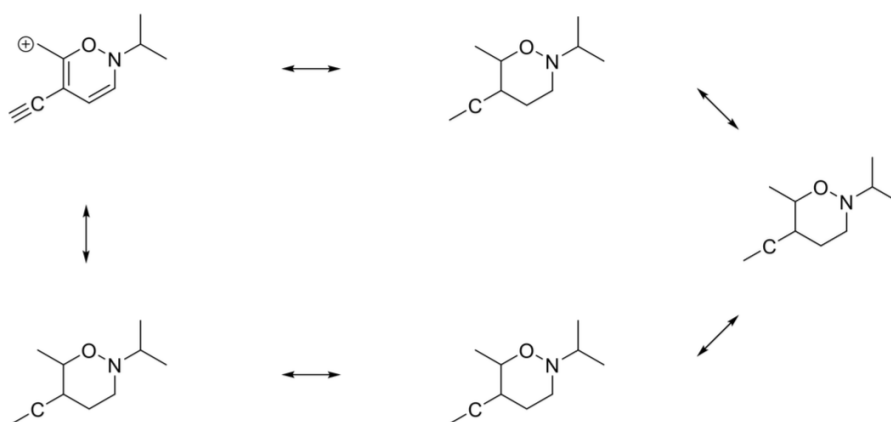
H)



I)



J)





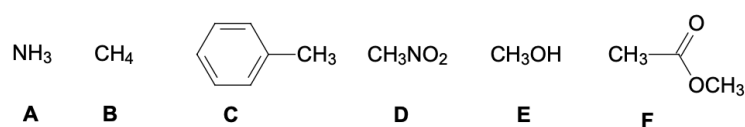
### 15.2 Dirigierende Effekte

Welche dirigierenden Effekte haben die folgenden Gruppen? <sup>3</sup>

**A** -Cl    **B** -COOH    **C** -CH<sub>3</sub>    **D** -NO<sub>2</sub>    **E** -SO<sub>3</sub>H  
**F** -SH    **G** -COCH<sub>3</sub>    **H** -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>    **I** -OCH<sub>3</sub>    **K** -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

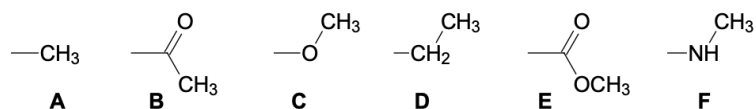
### 15.3 pKa-Werte

Ordne die folgenden Moleküle nach pKa-Wert.



### 15.4 Substituenteneffekte

Welche Substituenteneffekte ( $\sigma$ - und  $\pi$ - Effekte) haben die folgenden Gruppen?



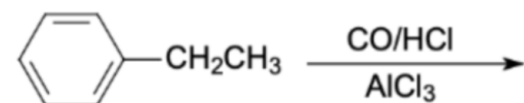
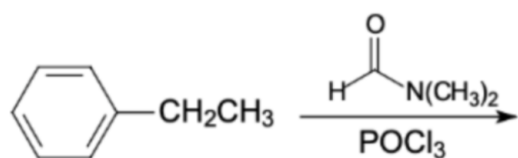
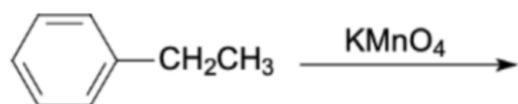
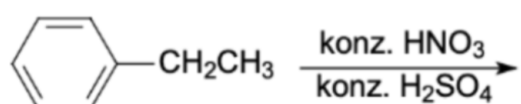
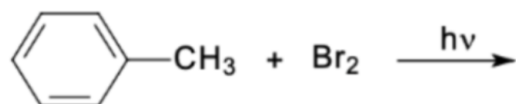
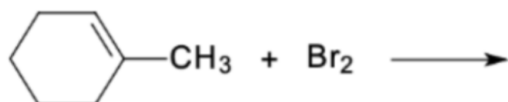
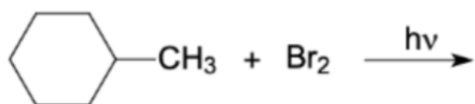
<sup>3</sup>Die folgenden Übungen wurden zum Teil aus den Übungsaufgaben zur OC1 Vorlesung der Uni Saarland übernommen

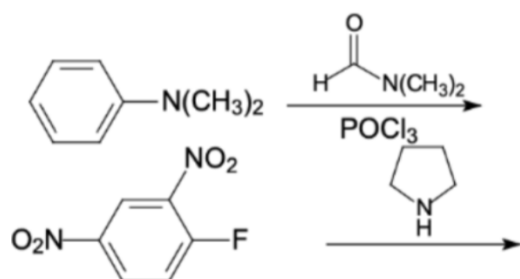
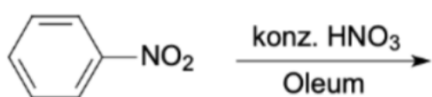
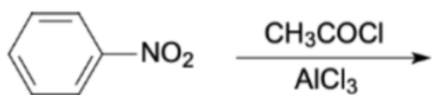
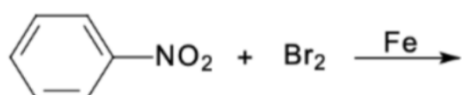
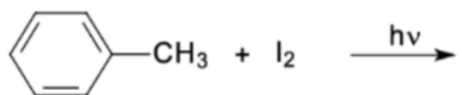
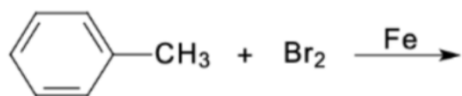
### 15.5 Nucleophile Substitution

1. Welche der folgenden Aussagen sind richtig?
  - (a) Die  $S_N2$  Reaktion ist eine monomolekulare Reaktion.
  - (b) Ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gilt nur für  $S_N1$  Reaktionen.
  - (c) Wagner-Meerwein Umlagerungen treten nicht bei  $S_N2$  Reaktionen auf.
  - (d) Bei einer  $S_N2$  Reaktionen wird ein Übergangszustand durchlaufen.
  - (e) Die  $S_N2$  Reaktion zeichnet sich durch ein Energieminimum im Reaktionsprofil aus.
2. Welche der folgenden Aussagen sind falsch?
  - (a)  $S_N2$  Reaktionen verlaufen unter Racemisierung.
  - (b) Die Inversion ist ein Charakteristikum von  $S_N2$  Reaktionen.
  - (c)  $S_N1$  Reaktionen erfolgen bevorzugt bei primären Halogeniden.
  - (d) Die  $S_N1$  Reaktion wird durch  $e^-$ -ziehende Gruppen begünstigt.
  - (e)  $S_N1$ -Reaktionen sind immer schneller als  $S_N2$ -Reaktionen.

**15.6 Elektrophile Aromatische Substitution**

1) Gib jeweils die Produkte der folgenden Reaktionen an.





2) Gib jeweils die Reagenzien für die folgenden Reaktionen an.

