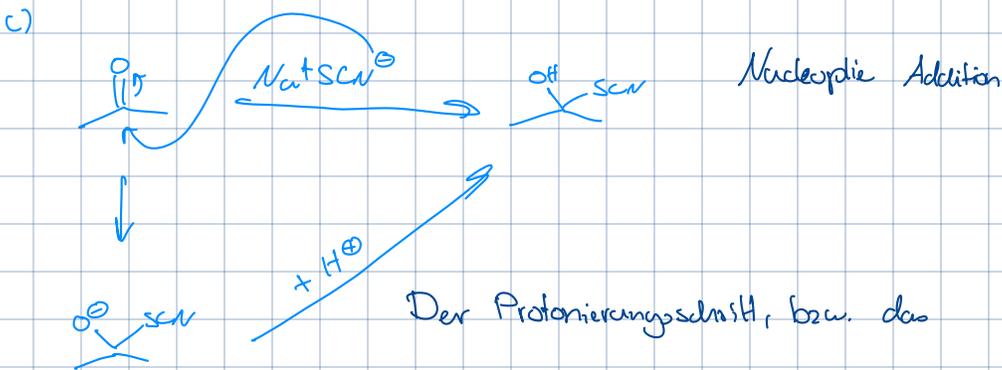
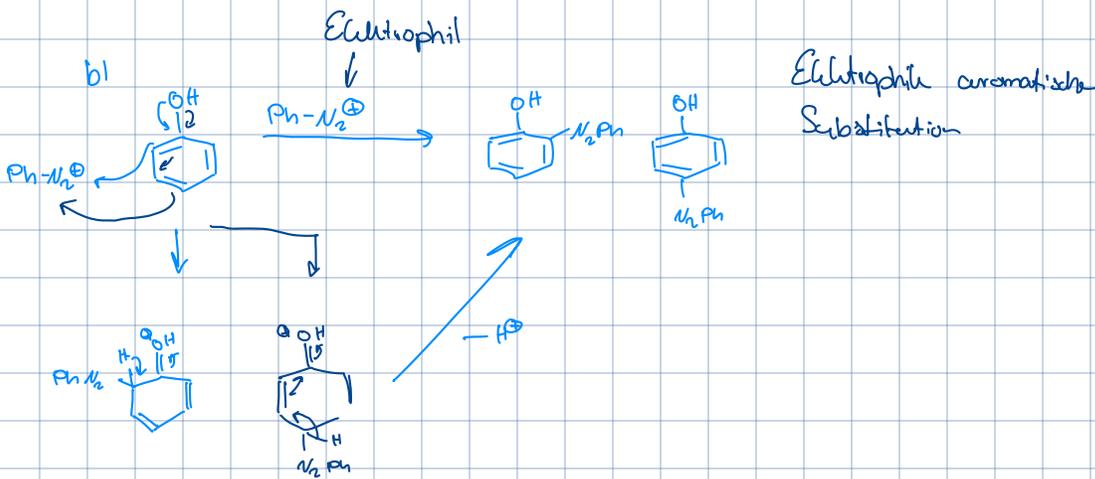
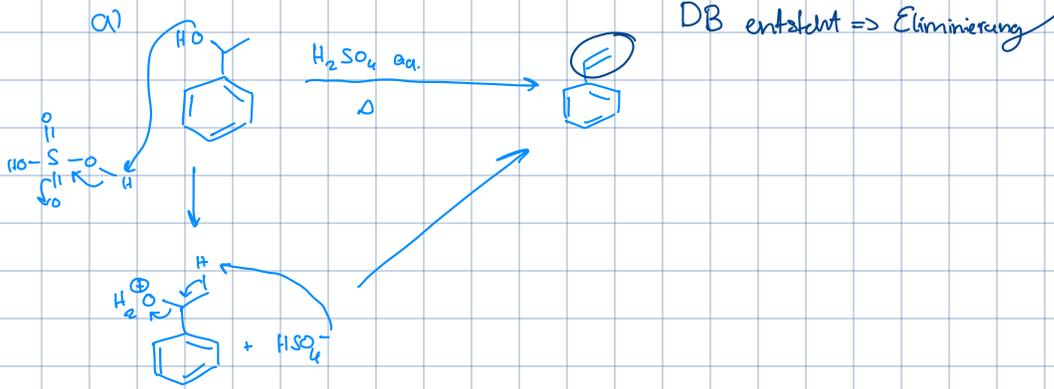


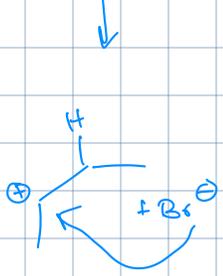
2.1



Der Protonierungsschritt, bzw. das
Work-up, wird meist weggelassen.

Daher "erscheint" manchmal ein
Proton





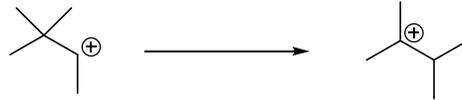
Elektrophil zuerst angreift ist

es eine elektrophile Addition



Da tertiäre Carbokationen stabiler

e)



Umlagerung, (Methyl-Shift, da tertiäre Kationen stabiler sind als sekundäre → siehe Vorlesungsteil Kationen)

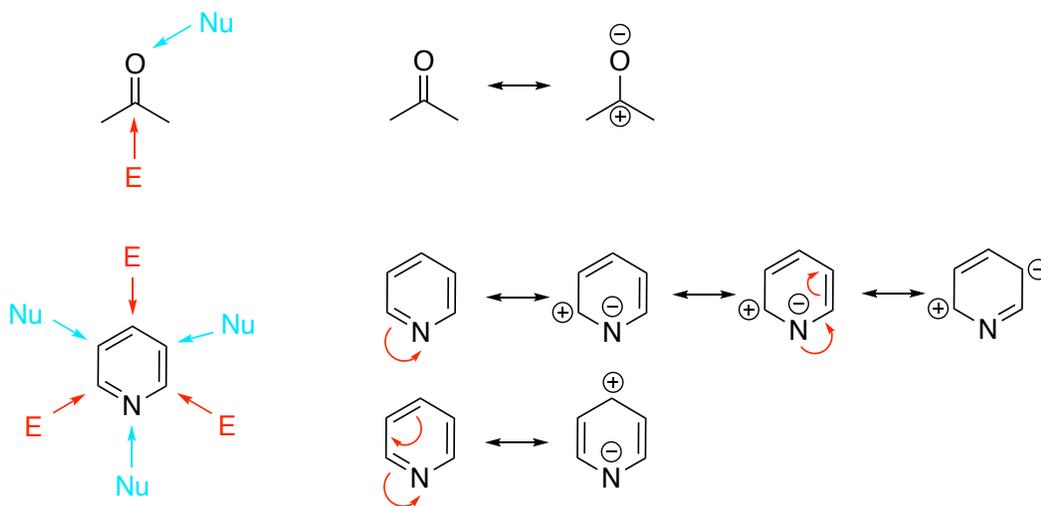
2.2. Nucleophile und elektrophile Zentren

Teilen Sie folgende Verbindungen in Nucleophile und Elektrophile auf und markieren sie die nucleophilen und elektrophilen Zentren.

Elektrophile: H^+ , AlCl_3 , BF_3

Nucleophile: MeO^- , H_2O , RSH , PH_3 , CN^- (ambidenten Nu), NH_3

Amphiphile: Elektrophile und Nucleophile zugleich

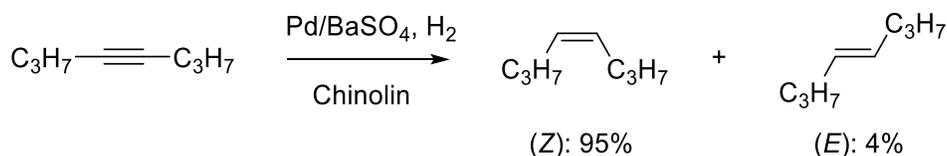


Das stärkste Argument zum elektrophilen/nucleophilen Charakter der Kohlenstoffzentren ist das statistische Gewicht der ladungstrennten Resonanzgrenzstrukturen.

2.3. Selektivitäten

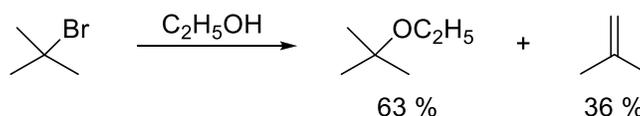
Welche Art der Selektivität liegt bei folgenden Reaktionen vor?

a)



Diastereoselektivität

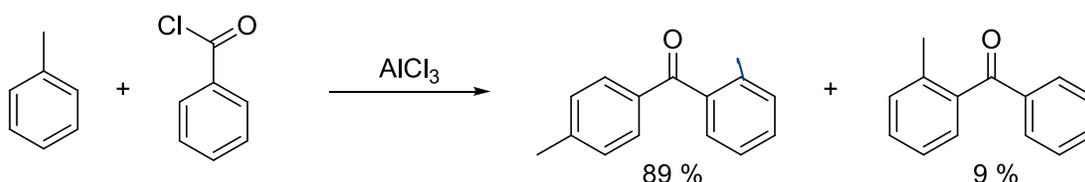
b)



Chemoselektivität (Nucleophile Substitution vs Eliminierung)

Lit.: Journal of the Chemical Society, **1981**, vol. 77, p. 111 - 121

c)



Regioselektivität

Lit.: Journal of the American Chemical Society, **1958**, vol. 80, p. 2296, 2297

2.4. Radikalstabilität

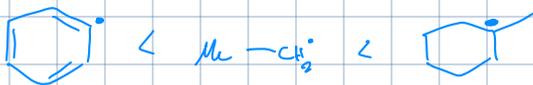
A) Es treten folgende stabilisierenden und destabilisierenden Faktoren auf:

Phenylradikal:

Das ungepaarte Elektron sitzt in einem sp^2 -Orbital welches senkrecht zur π -Ebene steht. So kann es nicht durch Resonanz stabilisiert werden und der hohe s-Anteil des Orbitals in dem es sitzt vermindert die Stabilität noch weiter. Die Bindungspartner des Radikalzentrums sind ebenfalls sp^2 hybridisierte Kohlenstoffatome, sie sind also elektronegativer als sp^3 hybridisierte Kohlenstoffe und ziehen somit noch mehr elektronendichte ab, was zu einer Destabilisierung des Radikals führt.

2.4

a)



- auf sp^2
- O Allyl
- nur sp^2 Nachbarn
- keine Konjugation!
- + 1 Allyl
- + auf sp^3
- primär
- + tertiär
- + 3 Allyl Subst.
- + auf sp^3



Radikal nicht teil des π -Systems \Rightarrow nicht delokalisierbar

b)

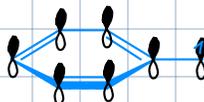


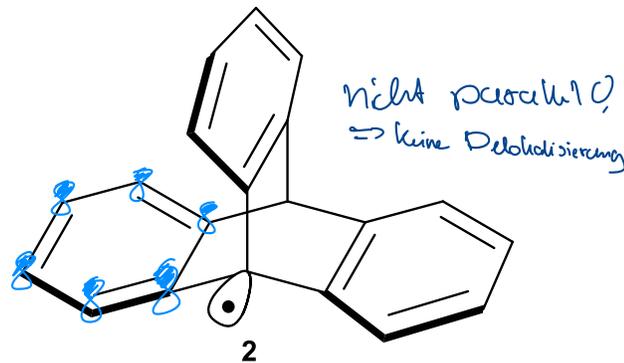
- primär
- sp^2
- O Allyl
- + 1 Allyl
- + sp^3
- primär
- sp^2
- + 1 Allyl
- + 1 Heteroatom (sehr gut)
- + sekundär

c)



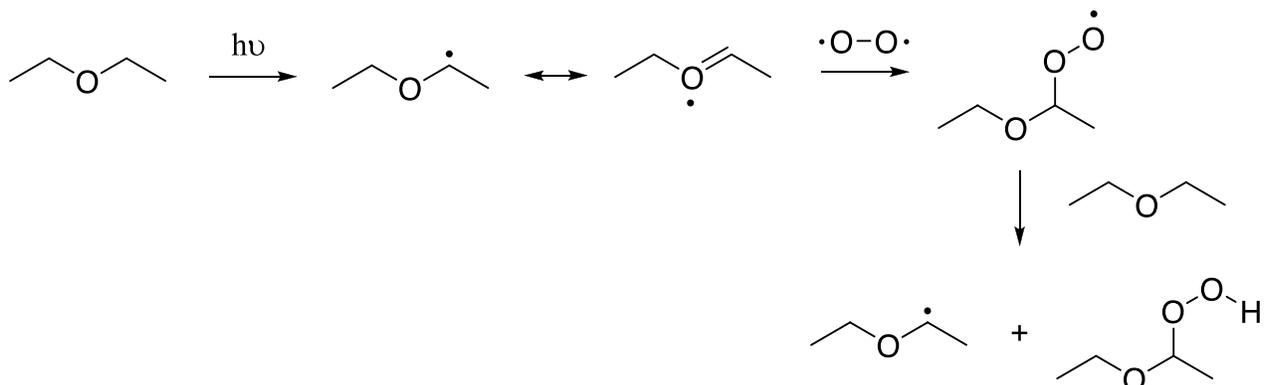
- nicht delokalisierbar
- sp^2
- + delokalisierbar
- sp^2
- + delokalisierbar in Ring
- sp^2
- + delokalisierbar in Ring
- + Heteroatom





2.5. Radikale und Peroxidbildung

Viele Ether können mit der Zeit an Luft Peroxide bilden. Beschreibe den allgemeinen Mechanismus der Peroxidbildung am Beispiel eines der unten abgebildeten Ether. Ordnen Sie die folgenden Ether entsprechend ihrer Gefährlichkeit, d.h. wie schnell sie Peroxide bilden. Beginne mit dem gefährlichsten Ether!



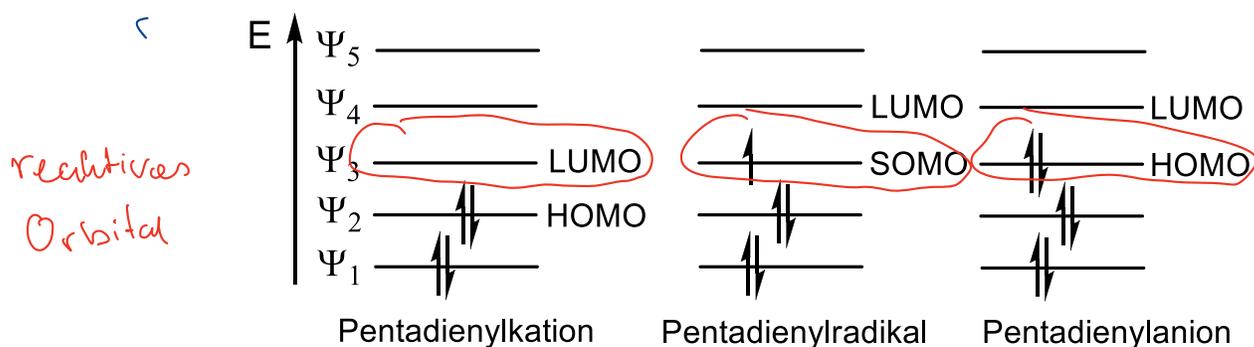
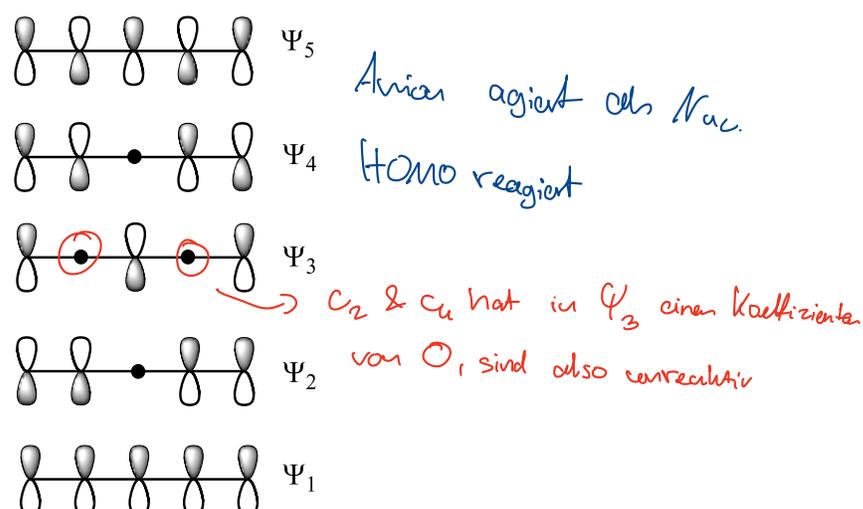
1. Dibenzylether (sehr gut Resonanzstabilisiert)
2. Diisopropyl ether (tertiäres Radikal)
3. Diethyleter (sekundäres Radikal)
4. Methyl-*t*-butylether (primäres Radikal)
5. Divinylether (Es gibt es gibt ein H in α -Stellung zum Sauerstoff, das prinzipiell abstrahiert werden kann. Das gebildete Radikal wird aber durch den hohen s-Charakter des sp^2 -Orbitals stark destabilisiert)
6. Diphenylether (Die Bildung eines Radikals durch Abspaltung von Wasserstoff in α -Stellung zum Sauerstoff ist hier nicht möglich, da es keines gibt!)

2.6. Allylsystem

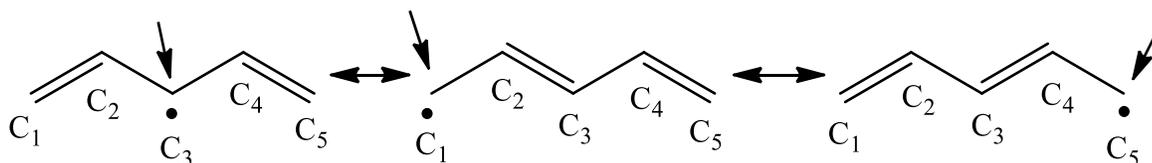
Zeigen Sie anhand des MO-Schema, wo der Angriff am Pentadienyl-Kation, -Radikal und -Anion stattfindet.

Das MO-Schema des Pentadienyl-Systems ist ähnlich zu demjenigen des Allylsystems. Da man mit fünf Atomorbitalen beginnt erhält man am Schluss auch fünf Molekülorbitale:

Kation & Radikal sind
Elektronen arm. Sie wurden
von Nuc. angegriffen. Daher
brauchen sie ein leeres Orbital
=> LUMO (SOMO bei Radikal)



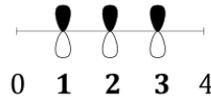
Wie man im MO-Schema sieht erfolgt der Angriff an den ungeraden C-Atomen, also C^1 , C^3 und C^5 (Reaktionen erfolgen beim Kation am LUMO, beim Radikal am SOMO und beim Anion am HOMO). Das Resultat deckt sich mit denjenigen aus den Betrachtungen der Grenzstrukturen vom Pentadienyl-Kation, -Radikal, und -Anion wie unten am Beispiel des Pentadienyl-Radikals dargestellt.



Merksätze für lineare Polynome, am Beispiel Allyl

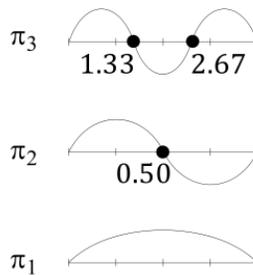
! für was ist die größe ("shape") der Orbitale egal?

1. Start by equally spacing the required number (in this case 3) of p-orbitals along a line. We also include a 0th and a 4th dummy center, which will be the starting and the end points of the sine curve:



2. Then equally space the nodes along the line. Do not forget the two dummy nodes at the edges. The value of the sine function is zero at the start and end, but these do not count as nodes. Draw the sine curve with the required number of nodes.

Hint: We know that for the allyl system π_1 should have zero nodes and each successive orbital has an additional node. To space the nodes, a simple way is to count the number of non-zero regions. For the highest orbital, you have 2 nodes, and thus 3 such regions. If you discretize the linear system into 4 cells (between the atoms, including the dummy atoms) and divide it by 3, you will find that the nodes should be placed approximately 1.33 units apart from each other.



3. Combine the sine curves with the p-orbitals and adjust the phases and sizes of the orbitals to match the sine curves. You can see how the orbital coefficients follow both the magnitude and the phase of a sine function:

