

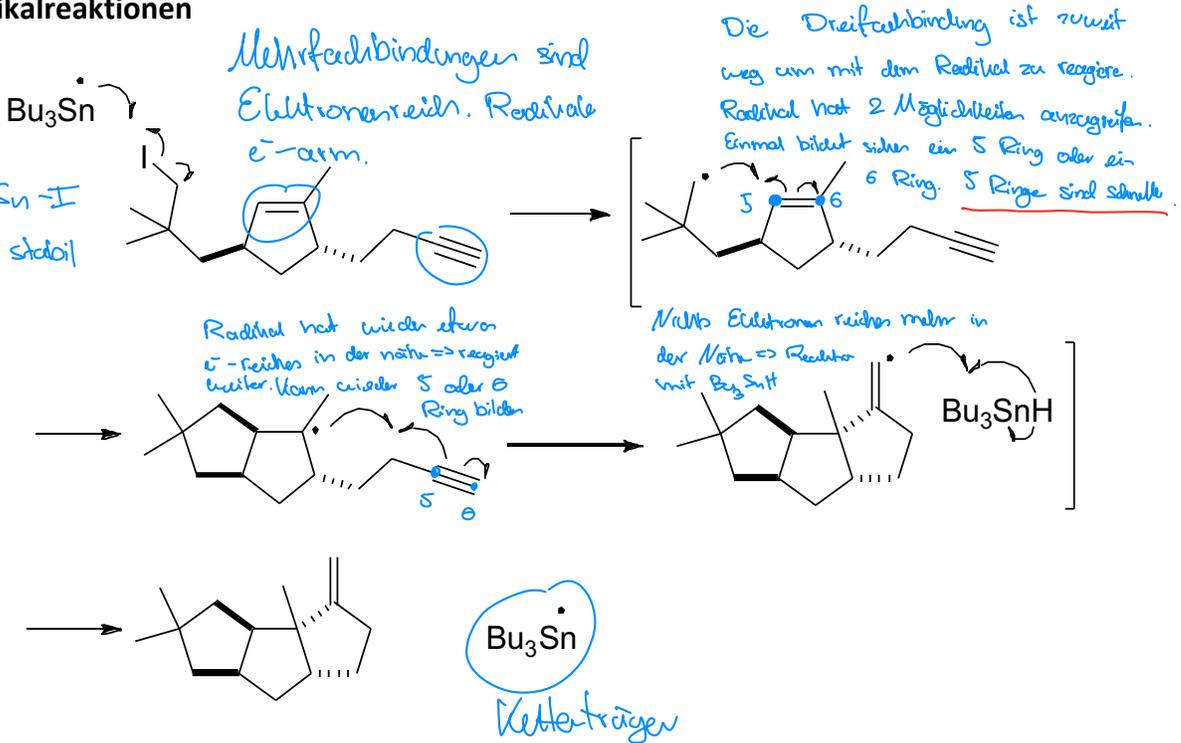
AIBN ist Radikalstarter, Toluol ist Lösungsmittel \Rightarrow reagiert nicht!

Lösung zur Übung Nr. 3

3.1. Radikalreaktionen

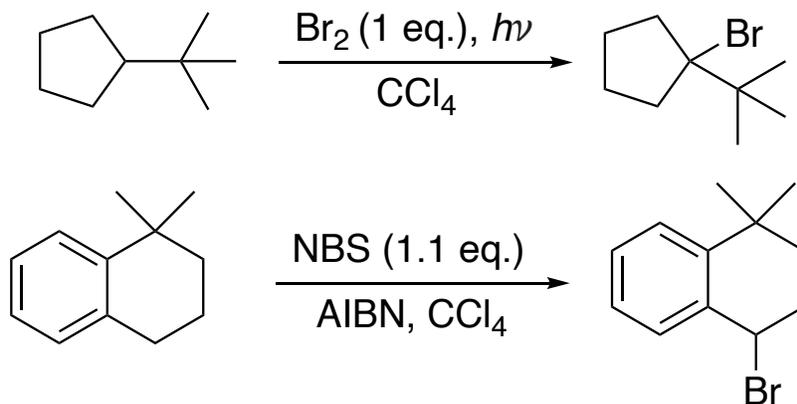
a)

Bu₃Sn[•] greift I an, weil Sn-I Bindung sehr stabil ist

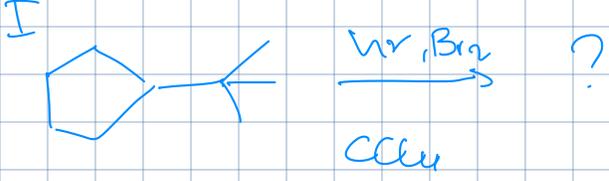


Das Tributylzinnradikal greift die C-I-Bindung an, wodurch ein primäres Radikal entsteht, welches die Doppelbindung angreift. Das hierdurch gebildete Radikal greift wiederum die Dreifachbindung an, wobei der zweite Fünfring gebildet wird. Das Produkt heisst (-) Hirsuten und ist ein Stoffwechselprodukt 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 benzyliche Radikal gebildet. Dies ist nur auf einer Seite möglich, da sich auf der anderen Seite ein quartäres C-Atom befindet.



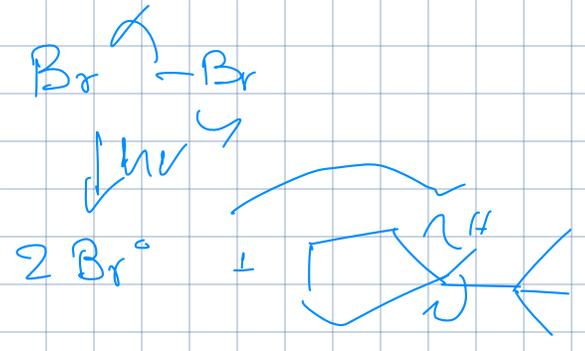
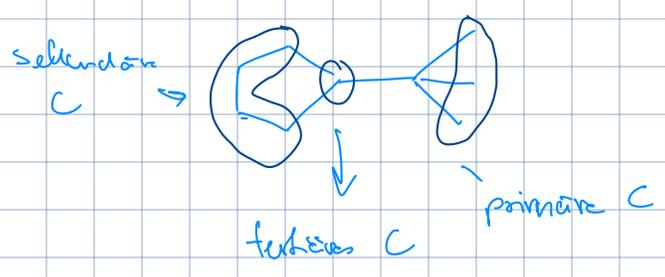
CCl_4 ist LM (Lösungsmittel) \Rightarrow reagiert nicht.



welches C-H erzeugt durch homolytische Spaltung des stabilsten Radikals?

\rightarrow C-H Bindung die man spalten kann

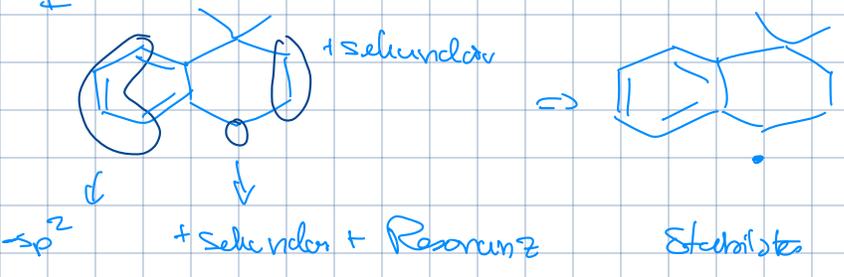
hat keine DB \Rightarrow keine Resonanz

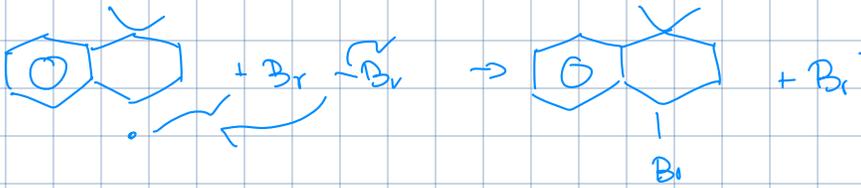
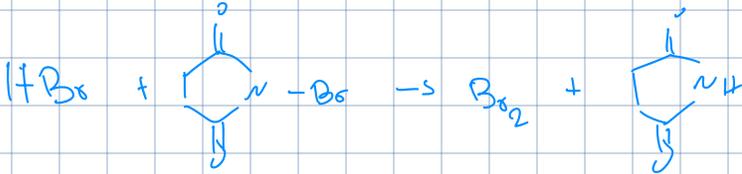
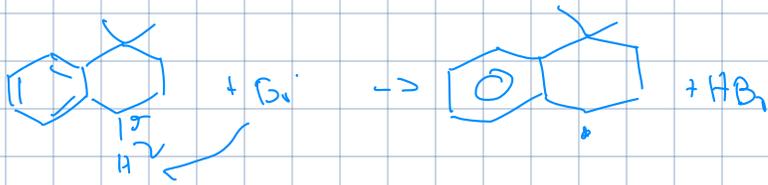


$Br-Br \rightarrow$ neues Äquivalent Br_2 für Propagation



II



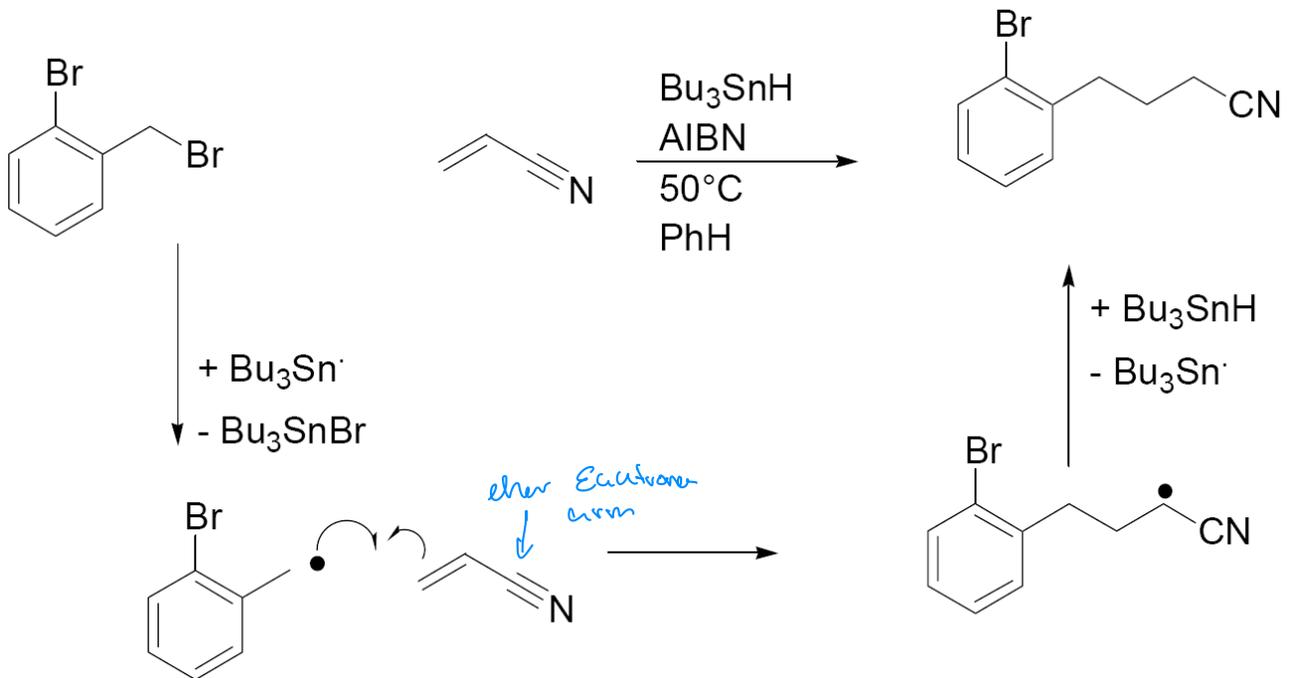


Musst ihr wahrscheinlich nicht so genau wissen für die Prüfung

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 Tributylzinnhydrid 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

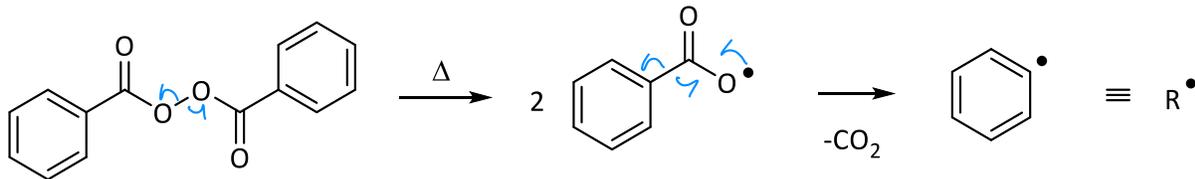
Warum reagiert es nicht mit N?

-> HSAB (hard soft acid base) lernen wir noch kennen

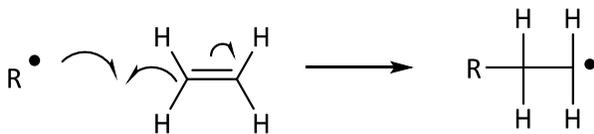
=> C reagiert lieber mit C

3.3. Polymerisation

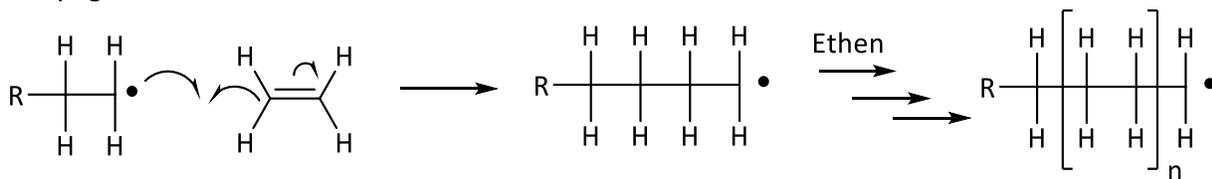
Startreaktion mit DBPO:



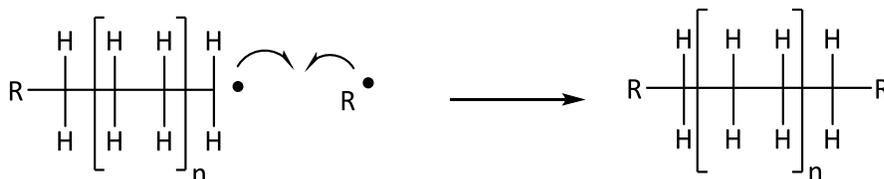
Kettenstart:



Propagation:

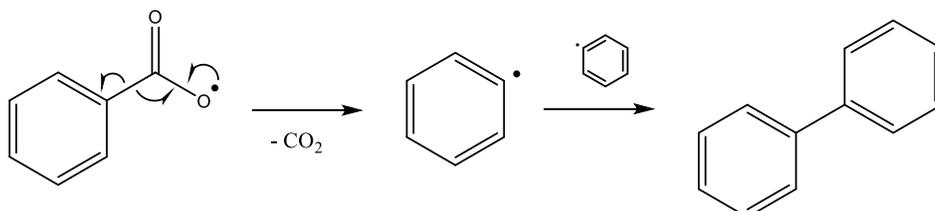


Kettenabbruch: *Termination*



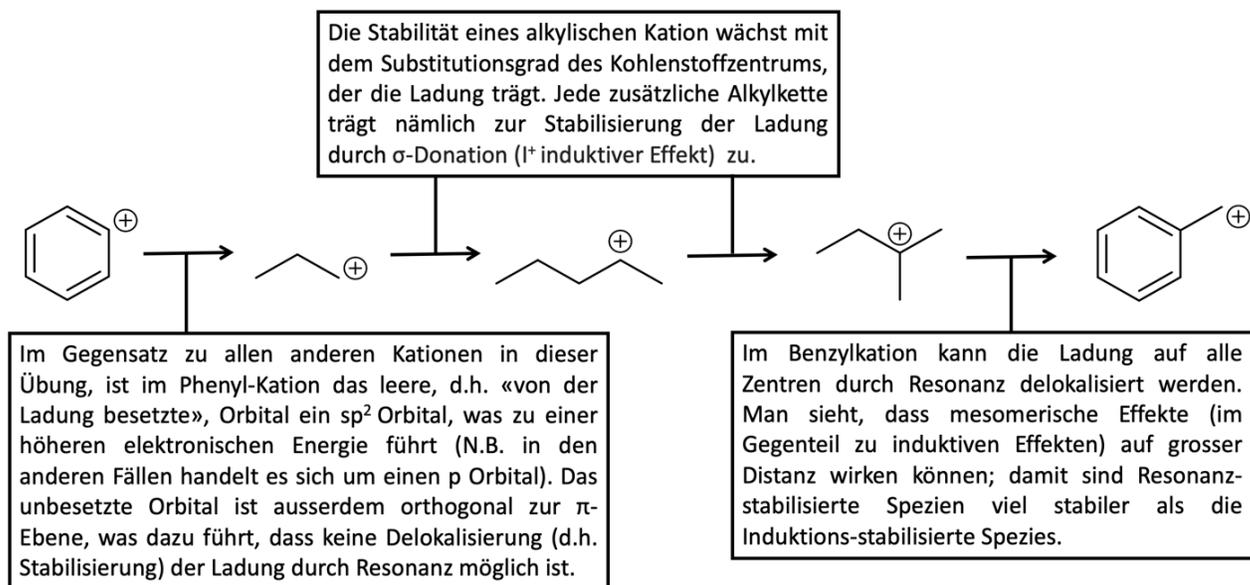
Dibenzoylperoxid (DBPO) zerfällt unter dem Einfluss von Wärme oder Licht in zwei Benzoylradikale, die durch Abspaltung von CO_2 zu Phenylradikalen zerfallen. Diese können mit dem Ethylen reagieren, wodurch ein weiteres Radikal entsteht. Die Kette kann auf diese Weise fast beliebig verlängert werden,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



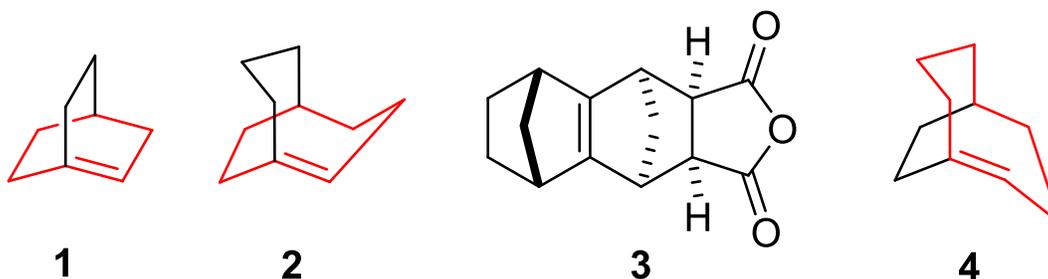
3.4. Stabilität von Carbokationen

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



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.