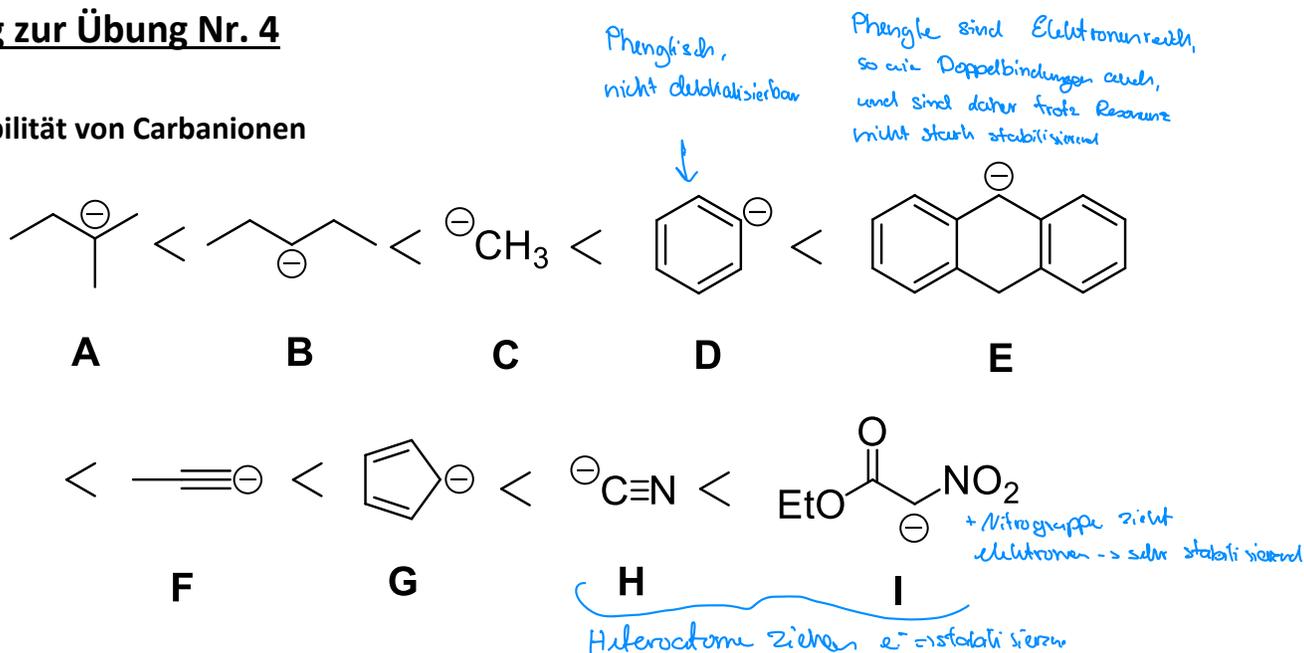


Lösung zur Übung Nr. 4

4.1. Stabilität von Carbanionen



Allgemeine Hinweise:

Der limitierende Faktor, der die Stabilität eines Carbanions bestimmt, ist die energetische Lage des einsamen Paares (der die negative Ladung darstellt). Der letztere besetzt nämlich den HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Um die Stabilität eines Carbanions zu bestimmen, soll man sehen, welche Faktoren es gibt, die die Energie des Orbitals, wo sich das einsame Paar befindet, erniedrigen. Das entspricht:

1. Einen höheren s-Anteil des obengenannten Orbitals.
2. Die Anwesenheit jeweiliger elektronenziehender Gruppen, die die Ladung delokalisieren.
(N.B. Resonanzstabilisierung ist stärker als Induktionseffekte!)

A: Das tertiäre Carbanion hat nur 25% s-Anteil und 3 elektronenschiebende Substituenten, die es destabilisieren.

B: Das sekundäre Carbanion hat nur 25% s-Anteil und 2 elektronenschiebende Substituenten, die destabilisieren.

C: Das Methylanion hat nur 25% s-Anteil (pK_A (in DMSO) ≈ 56). Die Abwesenheit von elektronenschiebenden Substituenten macht es stabiler im Vergleich zu den zwei vorherigen Beispielen.

D: Das Phenylanion hat 33% s-Anteil, kann jedoch nicht delokalisiert werden. (pK_A (in DMSO) ≈ 43)

E: Beim Benzylanion kann die negative Ladung delokalisiert werden. (pK_A (in DMSO) = 30)

F: Das Propinanion hat 50% s-Anteil. (pK_A (in DMSO) ≈ 25)

G: Das Cyclopentadien-Anion bildet einen Aromaten und ist dadurch stabilisiert. (pK_A (in DMSO) = 18). Das Energiegewinn durch Aromatizität gewinnt über die günstigere Hybridisierung im vorherigen Beispiel.

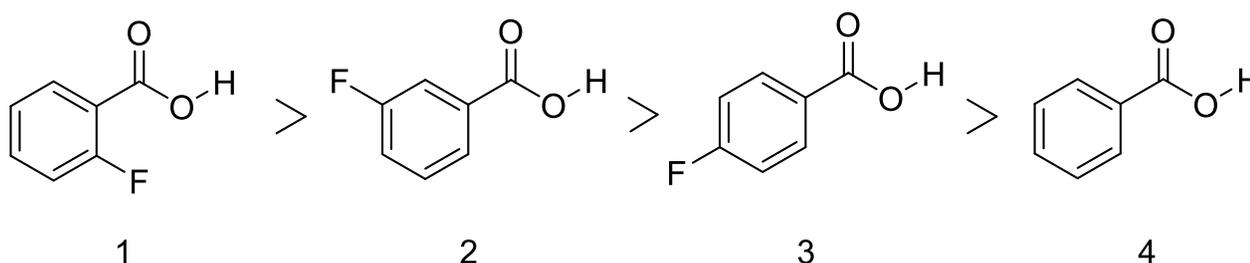
H: Das Cyanidion hat 50% s-Anteil und ist stabilisiert durch elektronenziehenden Stickstoff. (pK_A (in DMSO) = 13) $\overset{\ominus}{C}\equiv N \leftrightarrow C\equiv N^{\ominus}$ *entst. überschritten \Rightarrow keine Resonanz*

I: Das Anion des Nitroessigsäureethylesters ist durch zwei stark elektronenziehende Substituenten stabilisiert. (pK_A (in DMSO) = 9). Auch in diesem Fall ist die sp^2 Hybridisierung "schlechter" als die sp Hybridisierung des Cyanidions, aber die Anwesenheit von zwei Gruppen, die sowohl starke π -Akzeptoren als auch starke σ -Akzeptoren sind, überwiegt es.

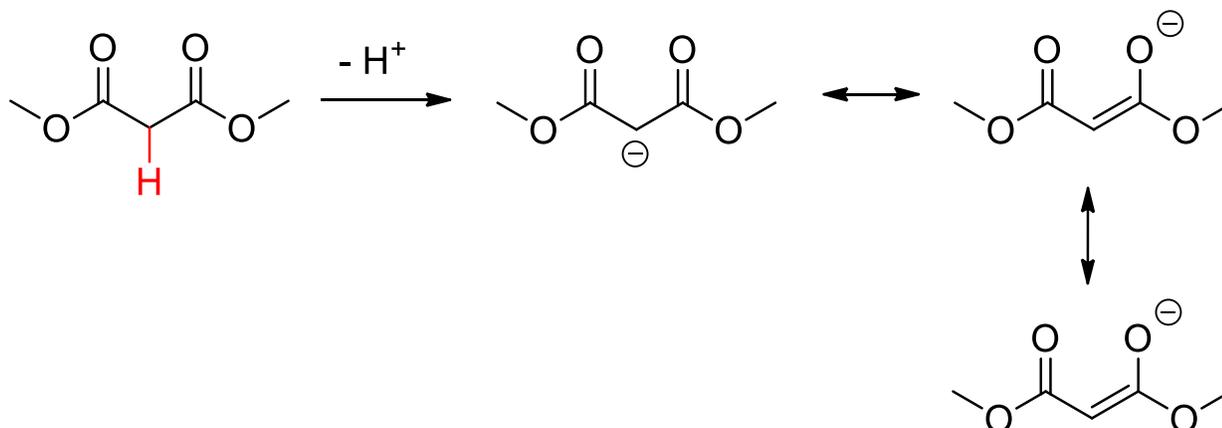
4.2. Säurestärken und Carbanionen

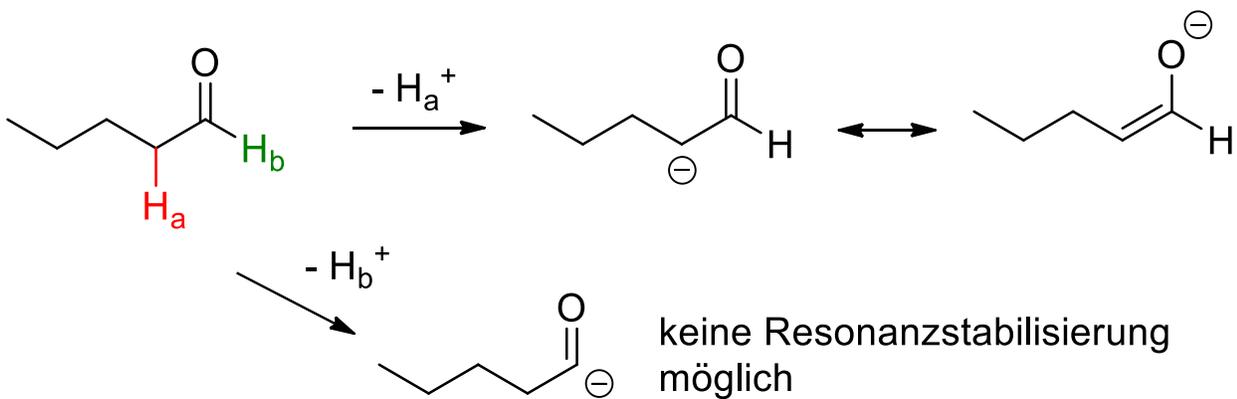
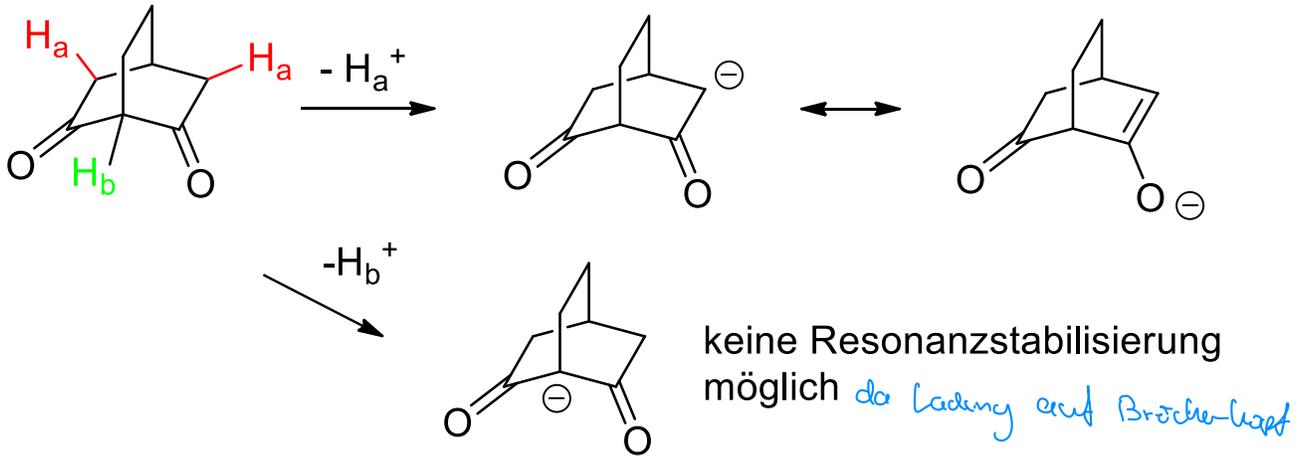
a) Die Säurestärke nimmt mit der Nähe des elektronegativen Substituenten zur Carbonsäure zu. Das Grund dafür ist, dass sich der Fluor-Substituent als ein σ -Akzeptor verhält und σ -Effekte nehmen mit dem Abstand rasch ab.

Daher führen die Substituenten an ortho-Position zur sauersten Verbindung. Die Säurestärke nimmt mit der Entfernung von der Carbonsäuregruppe ab.

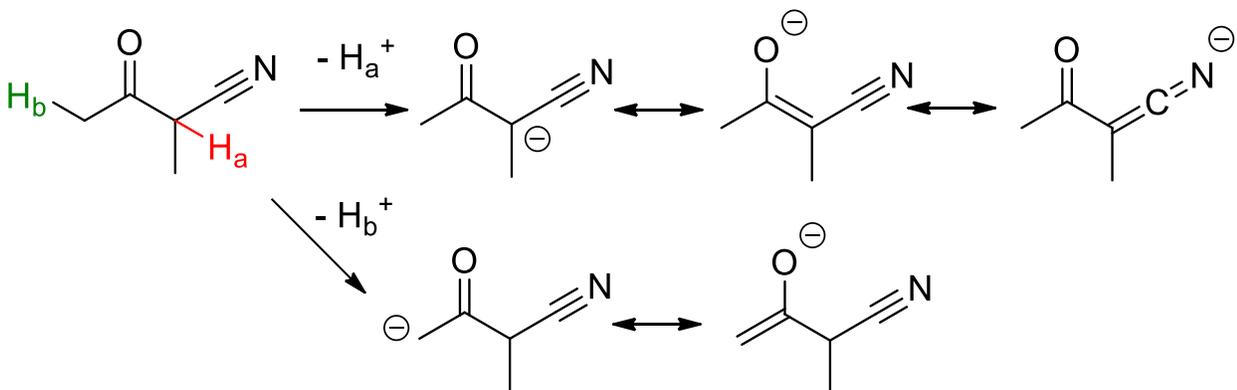


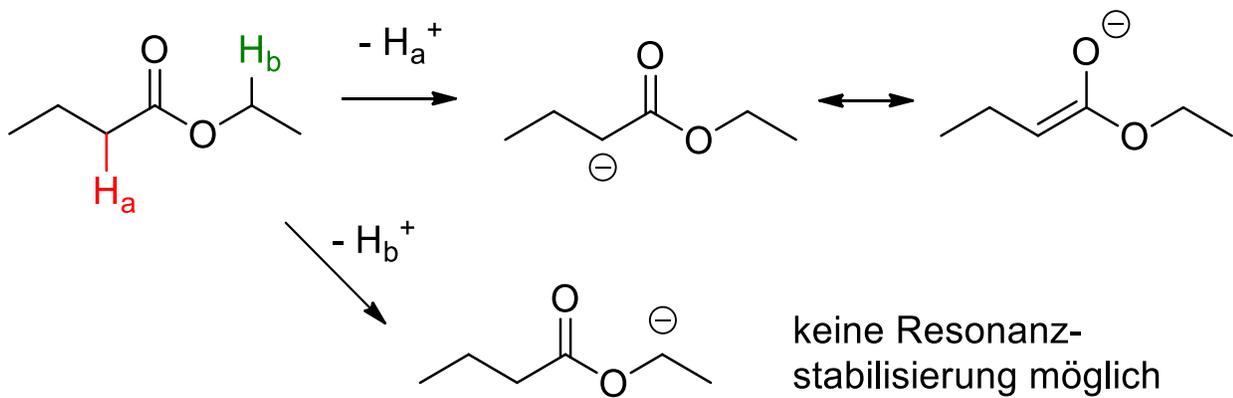
b) Die Protonen, welche am leichtesten abgespalten werden sind in der folgenden Grafik rot markiert. Sie befinden sich an den Stellen, an denen das stabilste Anion entsteht.





In den letzteren zwei Beispielen ist keine Resonanzstabilisierung des Anions nach der Abspaltung der grünen Protonen möglich, weil sich das einsame Paar senkrecht zur π -Ebene befindet.

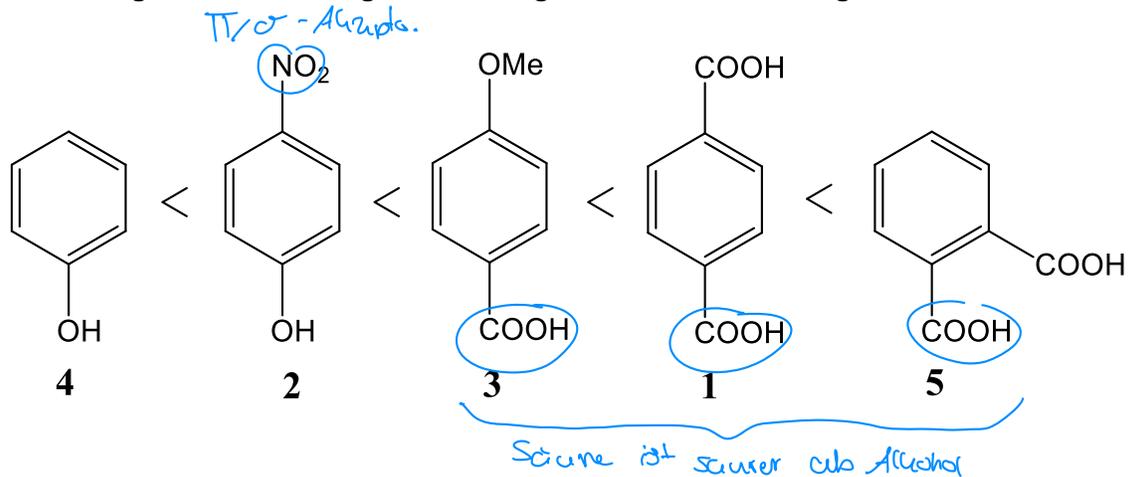




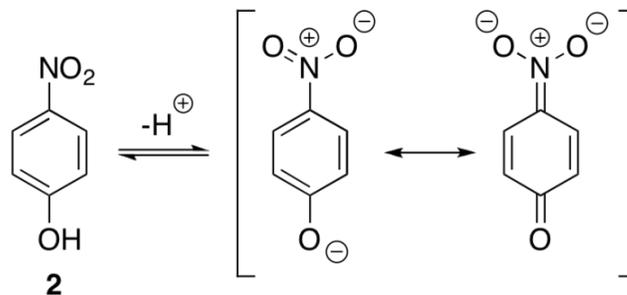
Die rot markierten Protonen werden jeweils schneller abgegeben als grüne.

4.3. Elektronische Substituenteneffekte

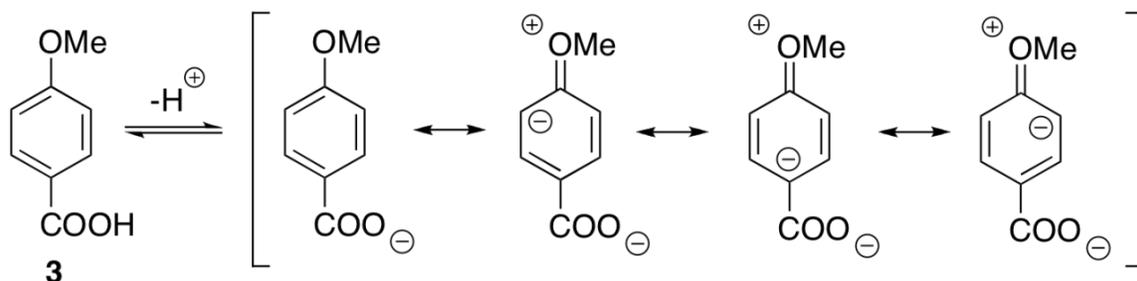
a) Ordnen Sie folgende Verbindungen nach steigender Acidität und begründen Sie Ihre Reihenfolge.



Phenol **4** hat einen pK_A -Wert von etwa 10. Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Nitrogruppe wird das Phenolat anion stabilisiert (siehe unten) und somit sinkt der pK_A -Wert von *para*-Nitrophenol **2** auf 7.2.

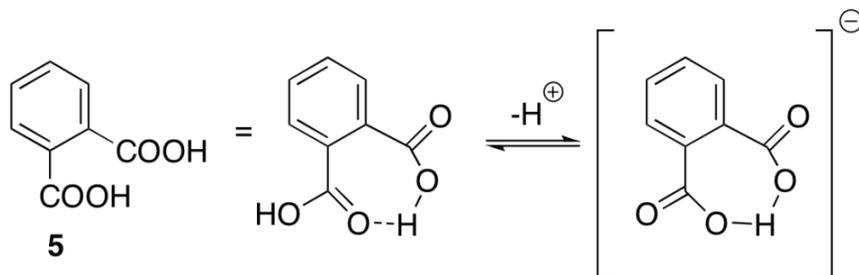


Bei *para*-Methoxybenzoesäure **3** wird im Vergleich zur Benzoesäure die konjugierte Base (durch π -Donation) destabilisiert, wodurch sich der pK_A -Wert von 4.5 erklären lässt (pK_A (Benzoesäure) = 4.2).

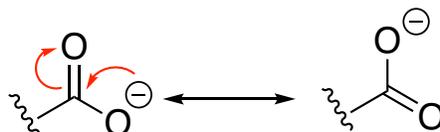


Bei *para*-Phthalsäure **1** und *ortho*-Phthalsäure **5** wirkt die zweite Carboxylgruppe als σ -Akzeptor, dessen Wirkung mit zunehmender Distanz abnimmt. Eine zusätzliche Stabilisierung des Monoanions von **5** erfolgt durch die Möglichkeit, eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zu bilden. Letztere ist

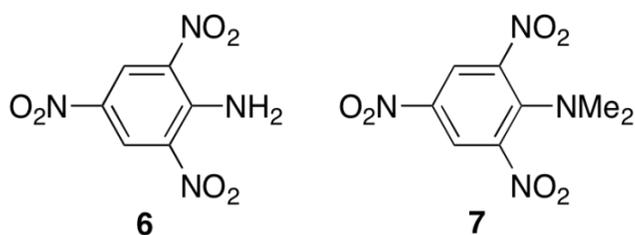
im Monoanion stärker als in der neutralen Verbindung. Deshalb ist **5** mit einem pK_A -Wert von 2.98 saurer als **1** ($pK_A = 3.51$).



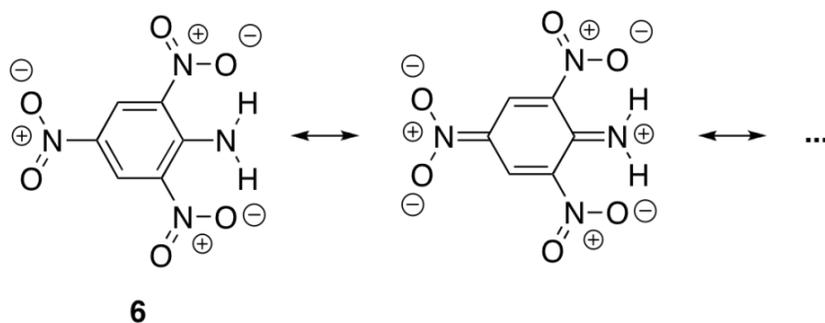
Allgemein sind die Carbonsäuren azidischer als die Alkohole. in Carbonsäuren hat man nämlich – im Gegensatz zu Alkoholen – schon innerhalb der funktionellen Gruppe Effekte, die die konjugierte Base stabilisieren:



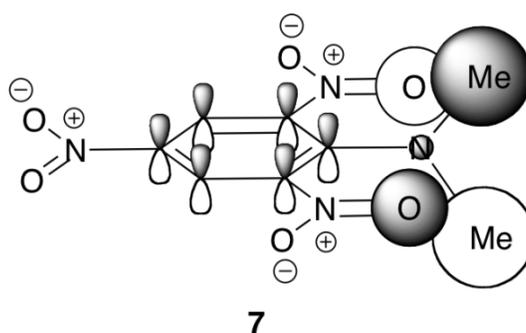
b) Die korrespondierende Säure von **6** ist eine etwa 40000 mal stärkere Säure als die korrespondierende Säure von **7** ($\Delta pK_A = 4,60$). Erklären Sie den grossen Unterschied der Säurestärken.



2,4,6-Trinitroanilin **6** ist eine schwache Base, und somit die korrespondierende Säure eine starke Säure, weil das freie Elektronenpaar am Stickstoff über den Benzolring delokalisiert werden kann. Die Delokalisation wird durch die drei stark elektronenziehenden Nitrogruppen verstärkt.

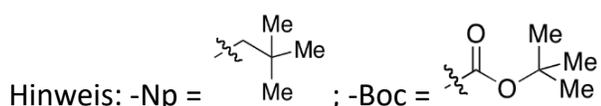


Bei 2,4,6-Trinitro-*N,N*-dimethylanilin **7** ist der sterische Anspruch der Dimethylamino-Gruppe so gross, dass das Elektronenpaar am Stickstoff aus der π -Ebene herausgedreht wird (1,5-Wechselwirkung). Dabei geht die Konjugation über das aromatische System verloren und der Stickstoff der Dimethylaminogruppe in **7** hat somit eine höhere Elektronendichte als der Stickstoff der Amin-Gruppe in **6**. Daher erhöht sich die Basenstärke von **7** und dementsprechend ist der pK_A -Wert der korrespondierenden Säure gegenüber **6** erhöht.

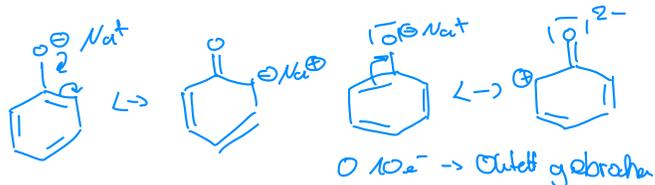


c) Geben Sie für die folgenden Substituenten an, ob sie σ - oder π -Donoren/Akzeptoren sind.

-X	-Br	-CN	-CF ₃	-Np	-NMe ₃ ⁺	-OEt	-Boc	-O ⁻ Na ⁺
σ -Donor				X				X
σ -Akzeptor	EV X	EV X	EV X	Atzug	Kation X	EV X	EV X	Anion X
π -Donor	X hat lone pair					X hat lone pair		X hat lone pair
π -Akzeptor		X Konjugation					X Konjugation	



Fall O⁻ Na⁺



Kann e⁻ geben
⇒ π Donor

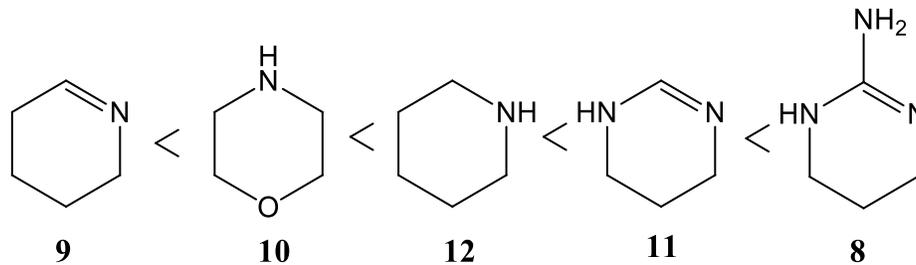
kein π -Akzeptor



hat negative Ladung
⇒ viele e⁻ ⇒ σ -Donor

4.4. Basenstärke

Ordnen sie die folgenden Verbindungen nach zunehmender Basenstärke. Begründen Sie in Stichworten Ihre Wahl!



Die korrespondierende Säure des Imins **9** hat einen pK_A -Wert von 6. Die geringe Basizität ist eine Folge der sp^2 -Hybridisierung des N-Atoms. Die Base ist umso schwächer, je höher der s -Anteil am Orbital ist in dem sich das freie Elektronenpaar des Stickstoffs befindet. Aus diesem Grund weist Morpholin **10** eine höhere Basizität auf (korrespondierende Säure hat $pK_A = 8.4$). Jedoch ist **10** eine schwächere Base als Piperidin **12** (korrespondierende Säure hat $pK_A = 11.0$), da der Sauerstoff als σ -**Akzeptor** wirkt und damit die korrespondierende Säure destabilisiert. Das Amidin **11** und das Guanidin **8** sind starke Basen. Die hohen pK_A -Werte der korrespondierenden Säuren von 12.5 bzw. 13.5 lassen sich durch die gute Delokalisation der positiven Ladung erklären.

