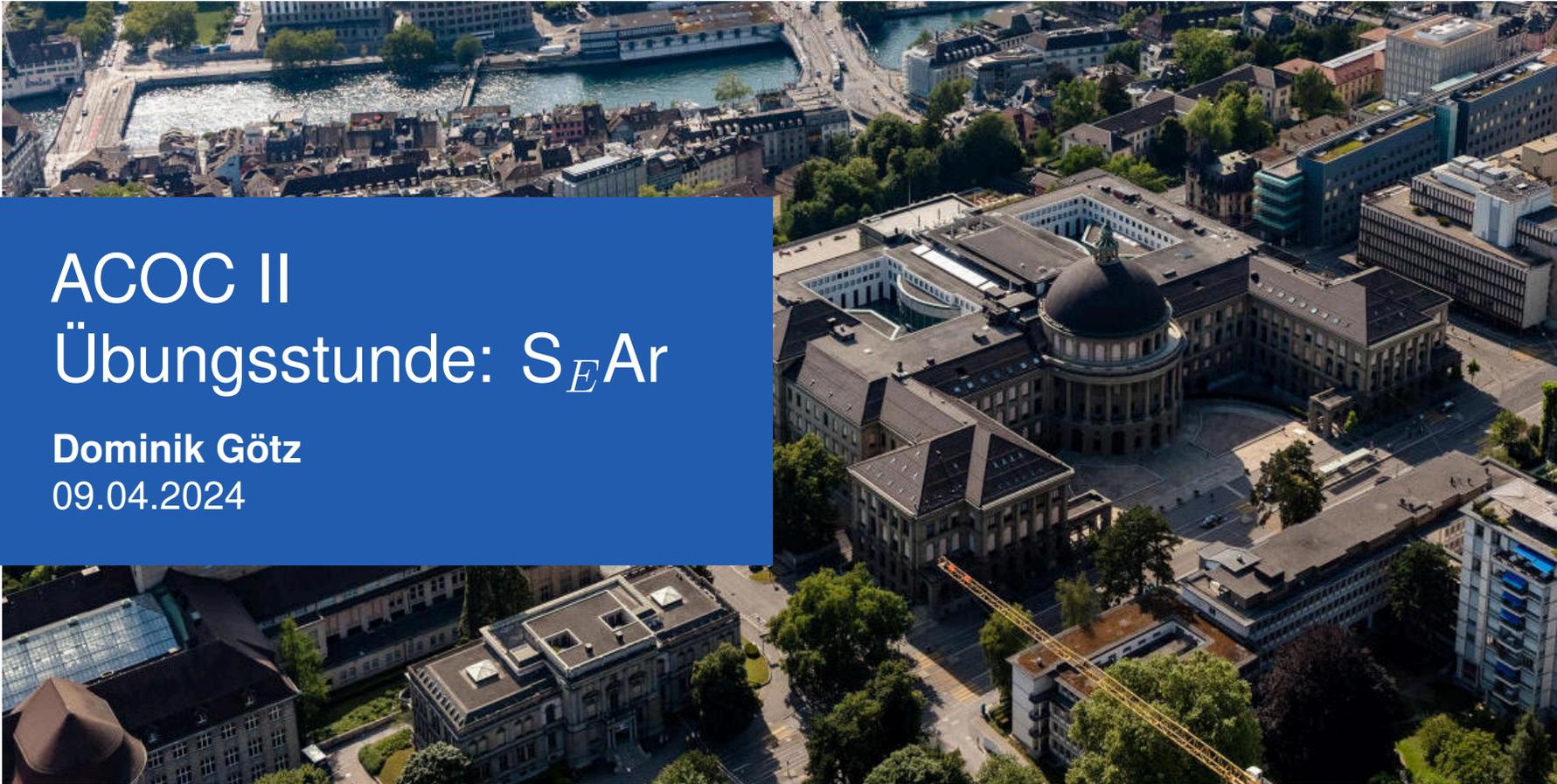


ACOC II
Übungsstunde: S_E Ar

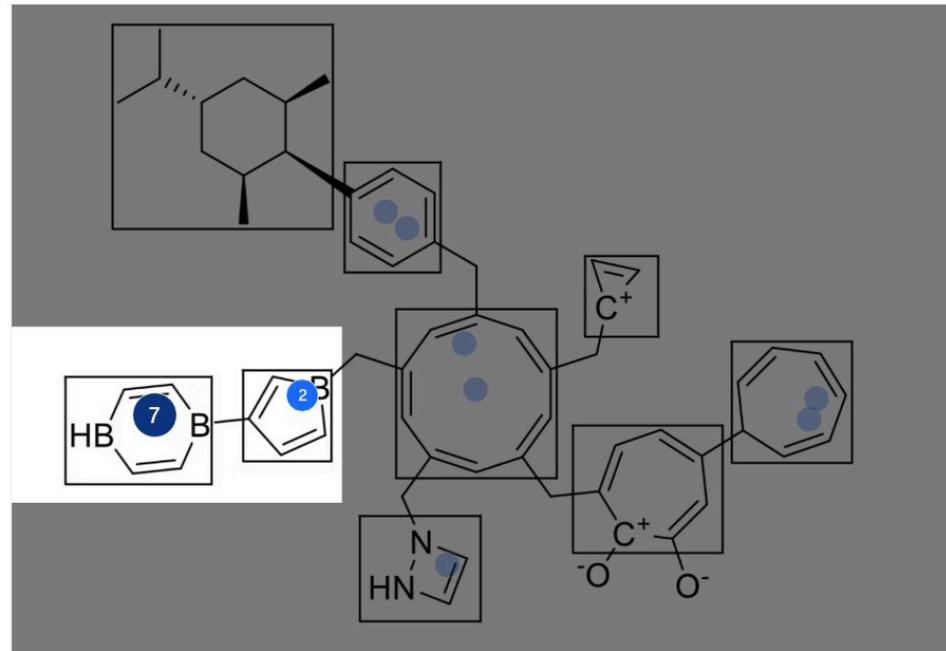
Dominik Götz
09.04.2024



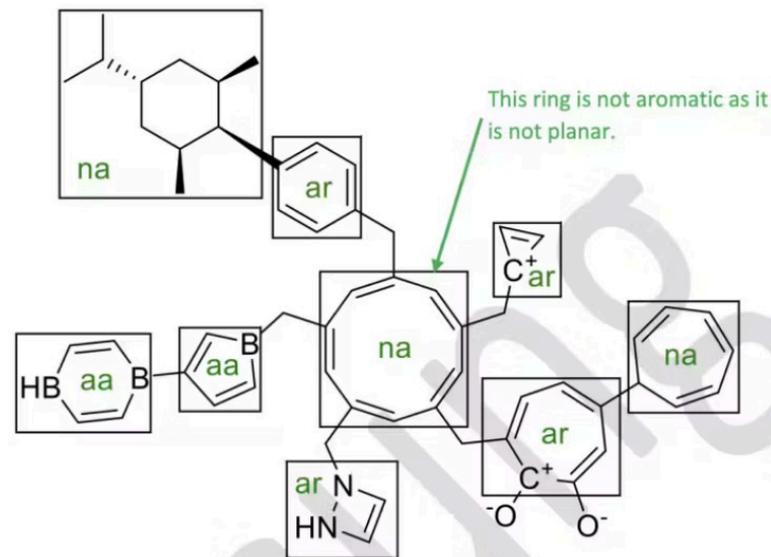
Outline

1. Prüfungsaufgabe
2. Aufgabe: 5.1
3. Aufgabe: 5.2
4. Theorie: Elektrophile Aromatische Substitution
5. Mental Health

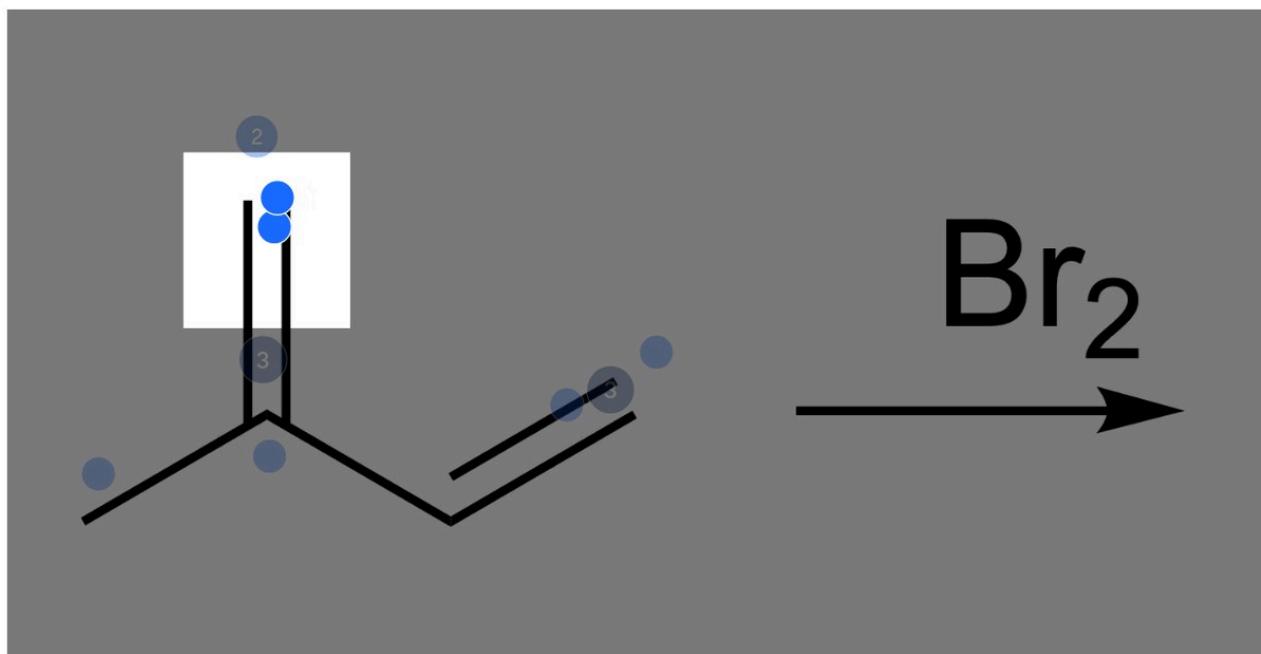
Wo gibt es anti-Aromatische Ringe?



Prüfungsaufgabe



Wo wird borniert?



Mit welcher Regel können wir die Regioselektivität bei Elektrophiler Addition vorhersagen?

Markovnikov

Markownikow

Markovnikov

Markinov

Maknikovinikovijfkljgg g
saefgxvk

Markovnikov

Kadikof Regel oder so

Regel von
markiknowiknow

Mit welcher Regel können wir die Regioselektivität bei Elektrophiler Addition vorhersagen?

Regel von Markownikow

Markovnikoff

Regel von Markovnikov

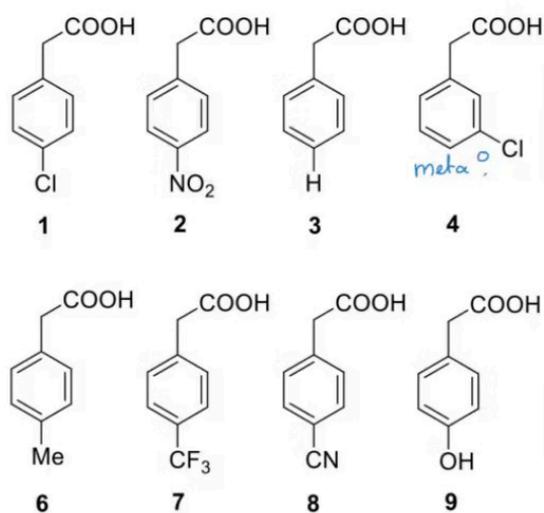


Aufgabe 5.1

Lösung zur Übung Nr. 5

5.1. Die Hammett-Beziehung

In der untenstehenden Tabelle sind die pK_A -Werte einiger Phenyllessigsäuren aufgelistet:



Verbindung	$\log(K_A(X) / K_A(H))$	σ -Wert
1	0.11	0.23
2	0.37	0.78
3	0.00	0.00
4	0.18	0.38
5	-0.13	-0.27
6	-0.08	-0.17
7	0.25	0.54
8	0.31	0.66

$\log(k_{rel}) = pK_A(H) - pK_A(X)$
da $\log(k_a(H)) = -pK_A(H)$

- sigma werte aus dem Skript
- die $\log(k_{rel})$ aus den pK_A s



Aufgabe: 5.1

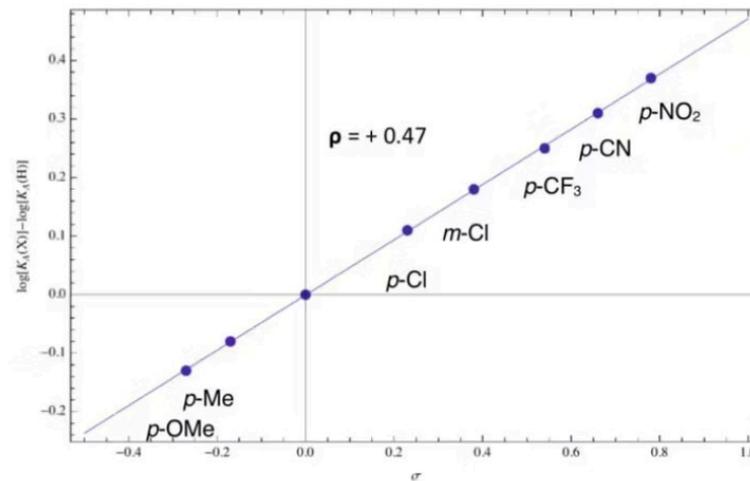
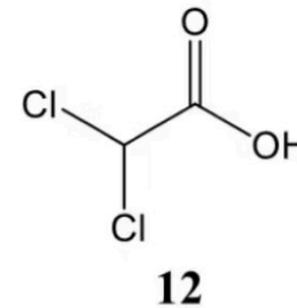
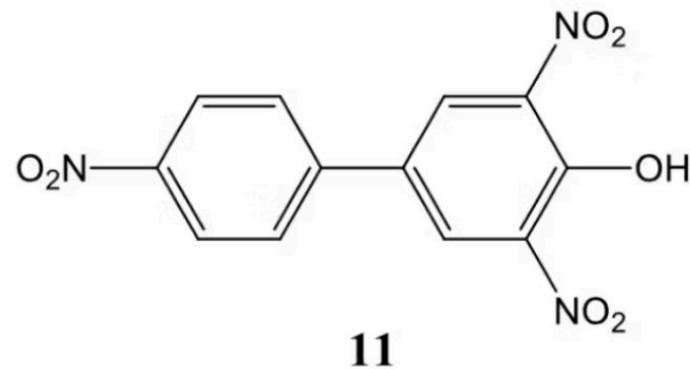


Abb. 1 zeigt die Hammett-Gerade, die sich aus der Auftragung von $\log(K_A(X) / K_A(H))$ gegen σ ergibt.

- $\rho > 0 \Rightarrow$ Akzeptoren stabilisieren da negative Ladung im TS
- Das macht auch Sinn mit den Positionen der Substituenten
- Starke Akzeptoren wie NO₂ sind stark stabilisierend



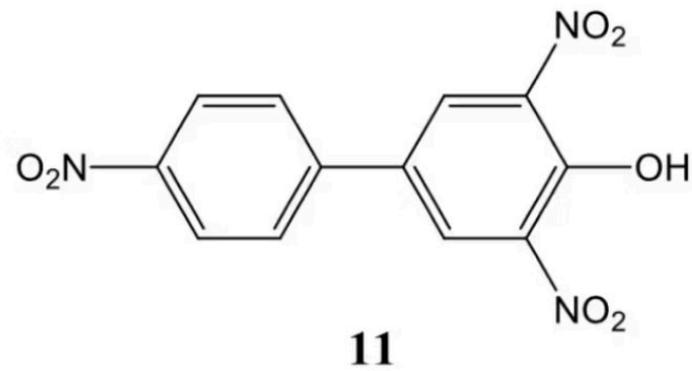
Water

- 11: Viel Resonanz, keine gute solvation da Nitro gruppe blockt
- 12: Sehr gute solvataion, kaum Resonanz

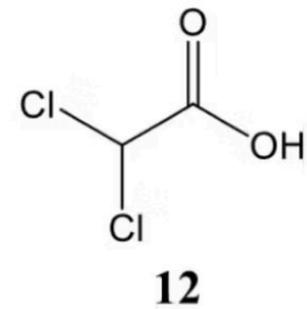
DMSO

- 11: Viel Resonanz, keine solvataion (von Anionen!)
- 12: kaum Resonant, keine solvation (von Anionen!)

Aufgabe 5.2

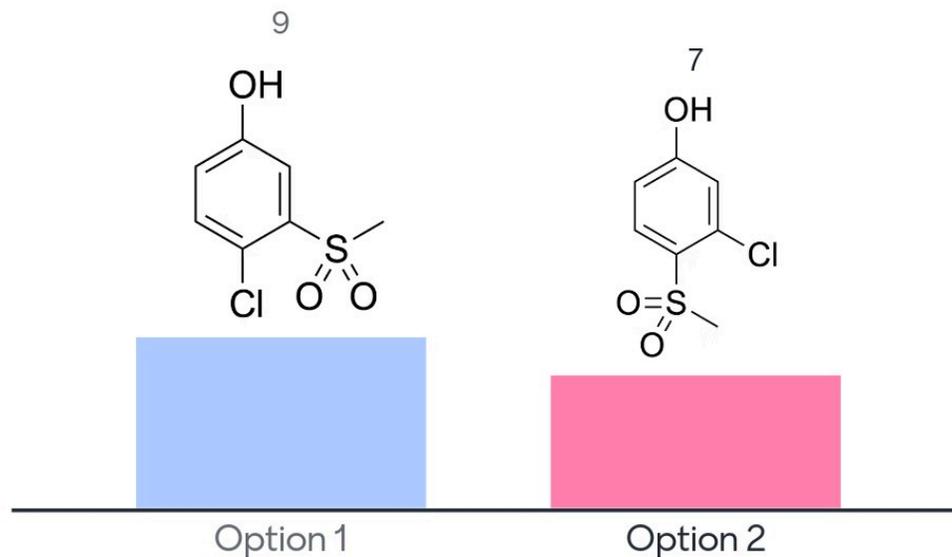


- 11: Intrinsisch stabilisiert



- gut Solvatisierbar, externer Faktor+

Was ist Saurer?



Weil

Schwefel-Gruppe mehr Elektronen ziehend ist



Wo sind Kationen am stabilsten?

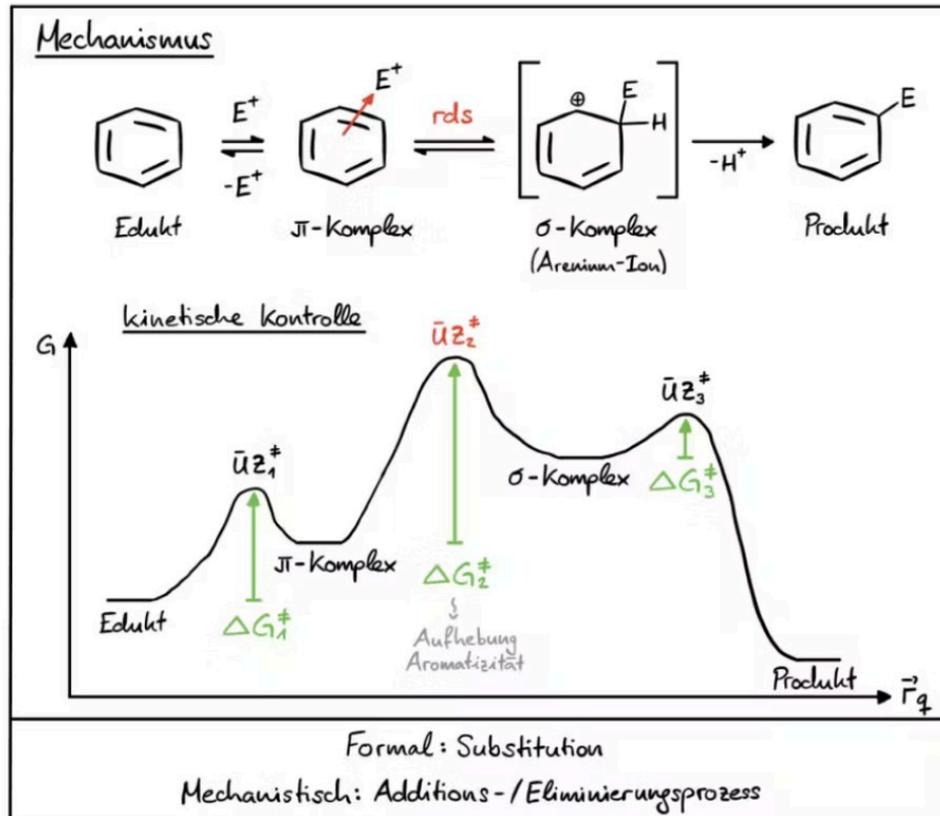


Es gibt keine sp^3 Kationen

Das es ein leeres orbital gibt, ist es sterisch besser trigonal planar zu sein!

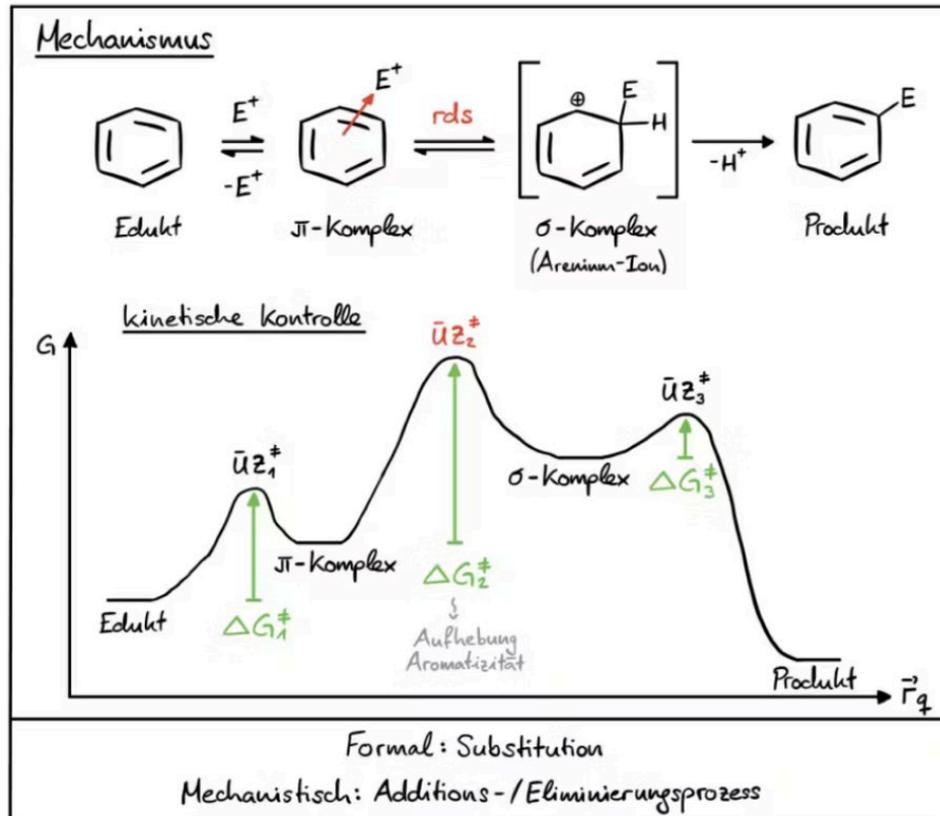


Elektrophile Aromatische Substitution



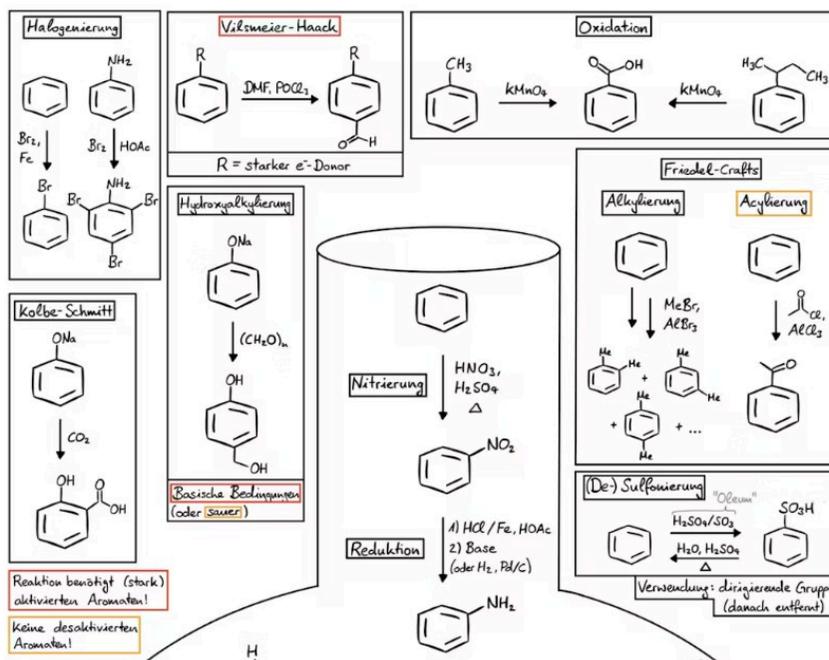
- rds = rate-determining step
- wir formen einen π -Komplex
- danach ein σ -Komplex
- erst dann greift das Elektrophil an

Elektrophile Aromatische Substitution: Polanyi-Hammond

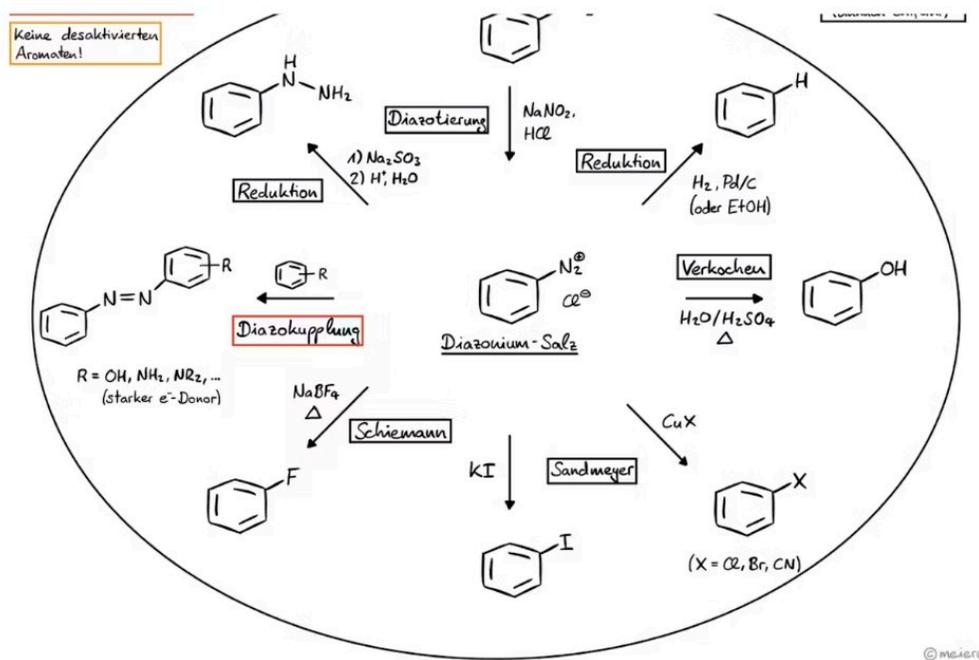


- Polanyi-Hammond Postulat: Sind zwei benachbarte Zst. längs der Rkt.-Koordinate einander energetisch ähnlich, sind sie einander auch strukturell ähnlich.
- Da TS2 der rds ist und dieser ähnlich zum σ -Komplex ist, wird der TS von allem stabilisiert was den σ -Komplex stabilisiert.

Alle Reaktionen



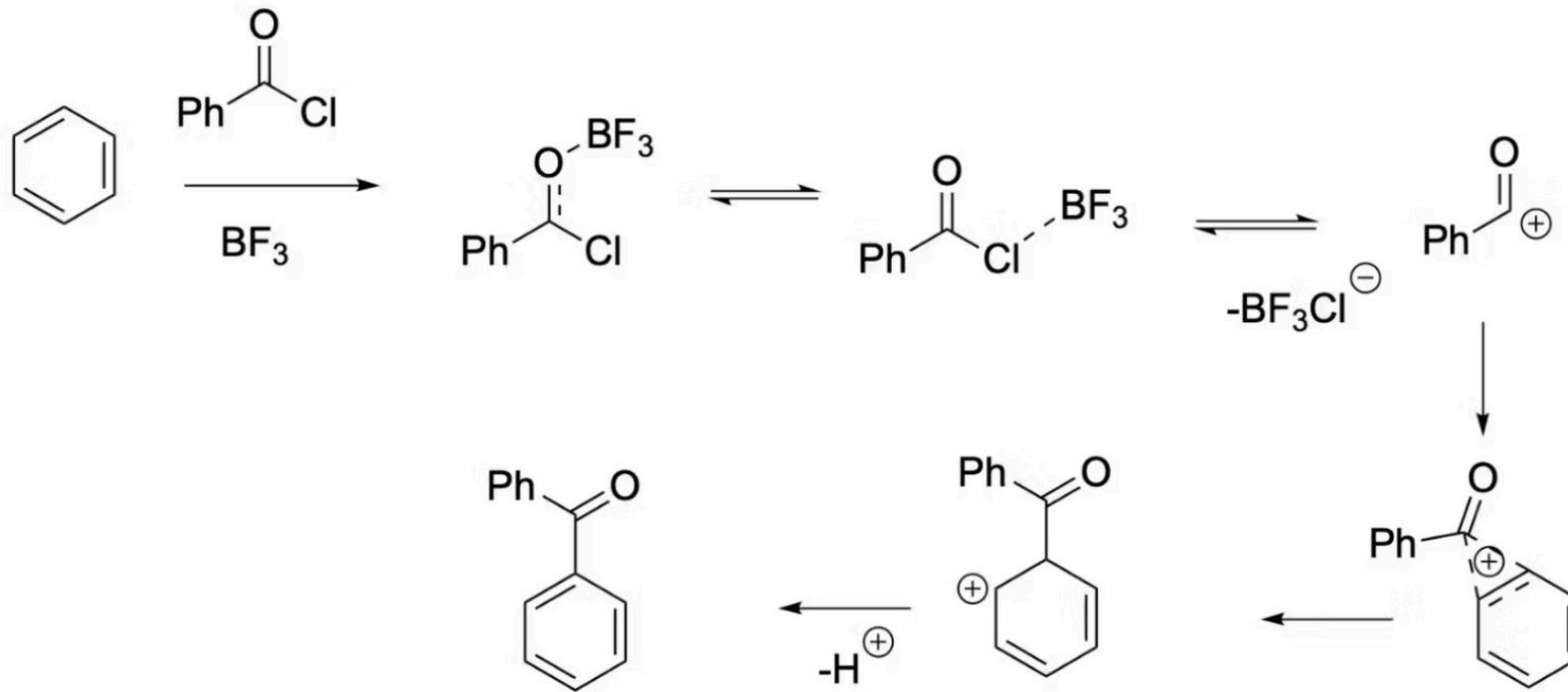
Alle Reaktionen



©meiered



Beispiel: Fridel-Krafts Acylierung



Elektrophile Aromatische Substitution: was passiert wenn schon ein Substituent da ist ?

Zweitsubstitution

- **Orientierung** des Zweitsubstituenten (o,m,p)
- Beeinflussung der **Reaktivität**

π -Donoren: stark aktivierend, o & p-dirigierend

σ -Donoren: schwach aktivierend, o & p-dirigierend

π -Akzeptoren: stark desaktivierend, m-dirigierend

σ -Akzeptoren: desaktivierend, m-dirigierend

Halogene: schwach desaktivierend, o & p-dirigierend

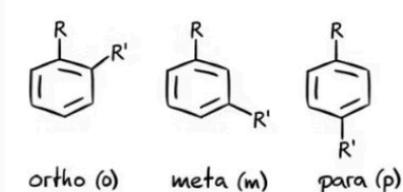
* π -Donoren und starke σ -Akzeptoren

Drittsubstitution

Regeln:

- 1) Am stärksten aktivierende Gruppe bestimmt Ort.
- 2) W'keit zwischen meta-ständigen Substituenten am geringsten.
- 3) Bei zwei meta-ständigen Gruppen (eine aktivierend, andere desaktivierend) erfolgt Drittsubst. bevorzugt para zur aktivierenden (o,p-dirigierenden) Gruppe.

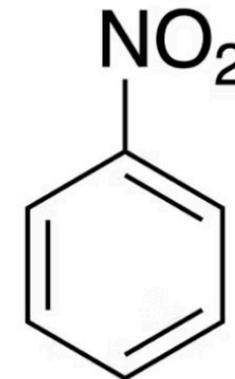
Nomenklatur:



ortho (o) meta (m) para (p)

Statistisch bevorzugt:
ortho & meta
(je 2x vorhanden)

Sterisch bevorzugt:
para > meta > ortho



- Dieser dirigiert die Reaktion und sorgt für Regioselektivität
- da aufgrund von Resonanz manche C eine partielle positive oder negative Ladung bekommen

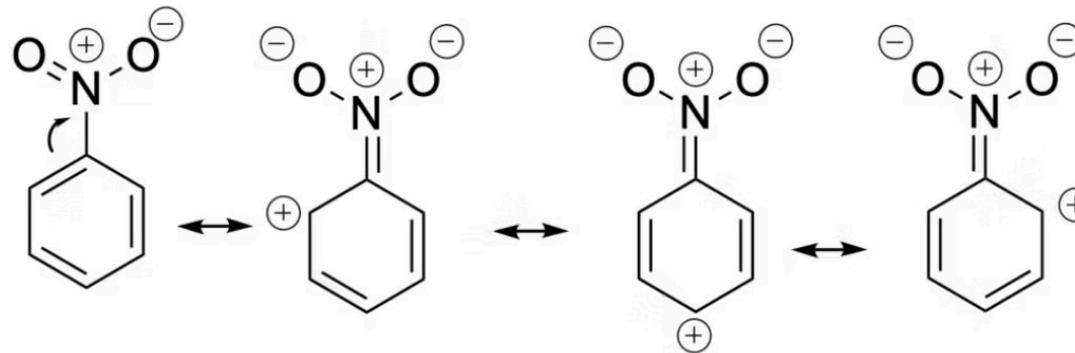
Wichtig

 Mentimeter

**Auch wenn sigma effekte nicht über die Pi
bindung gehen, sind sigma-Donoren o/p
dirigierend!**

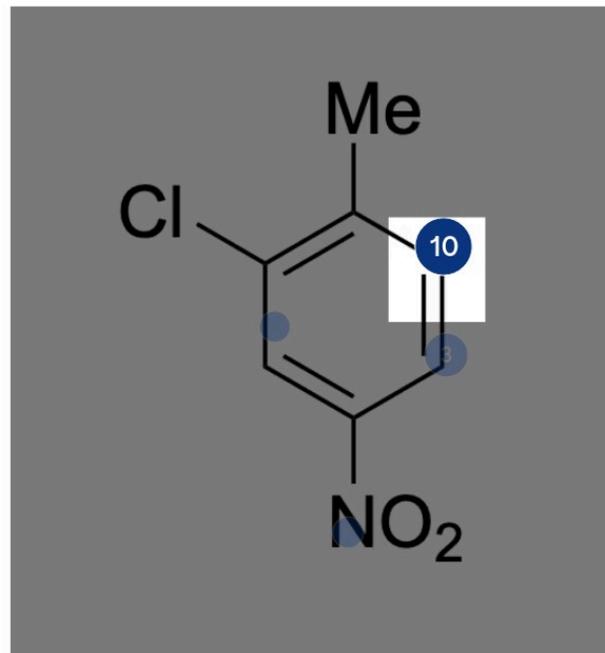


BSP mit Akzeptor

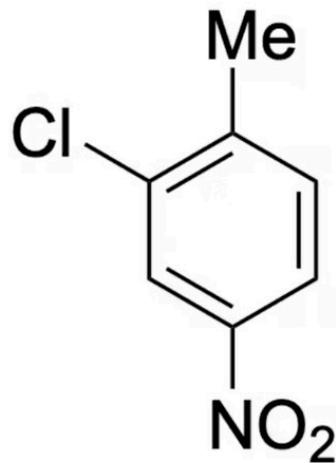


- Es gibt dann nur noch 2 Kohlenstoffe, die keine positive Ladung haben können. An denen kann dann das Elektrophil anreifen.
- Daher sind akzeptoren meta-Dirigierend
- Aus dem selben Grund sind Donoren ortho und para-Dirigierend
- Hier sind pi effekte auch stärker als sigma

Wo wird substituiert?

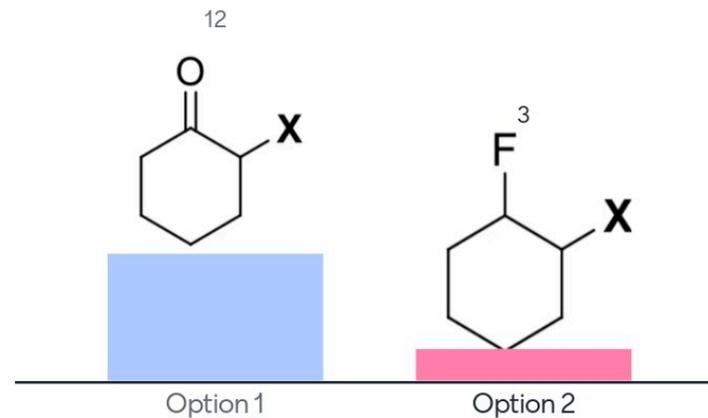


Wo wird Substituiert?



- Me: sigma-Donor, schwach aktivierend => ortho / para
- Cl: sigma-Akzeptor (sigma überwiegt bei Halogenen), schwach desaktivierend => ortho / para
- NO₂: stark desaktivierend, Akzeptor => m
- zwischen meta (hier Cl und NO₂) eher unwahrscheinlich

Welche der markierten nucleofugen *
Abgangsgruppe n (X) wird jeweils leichter
(heterolytisch) abgespalten?

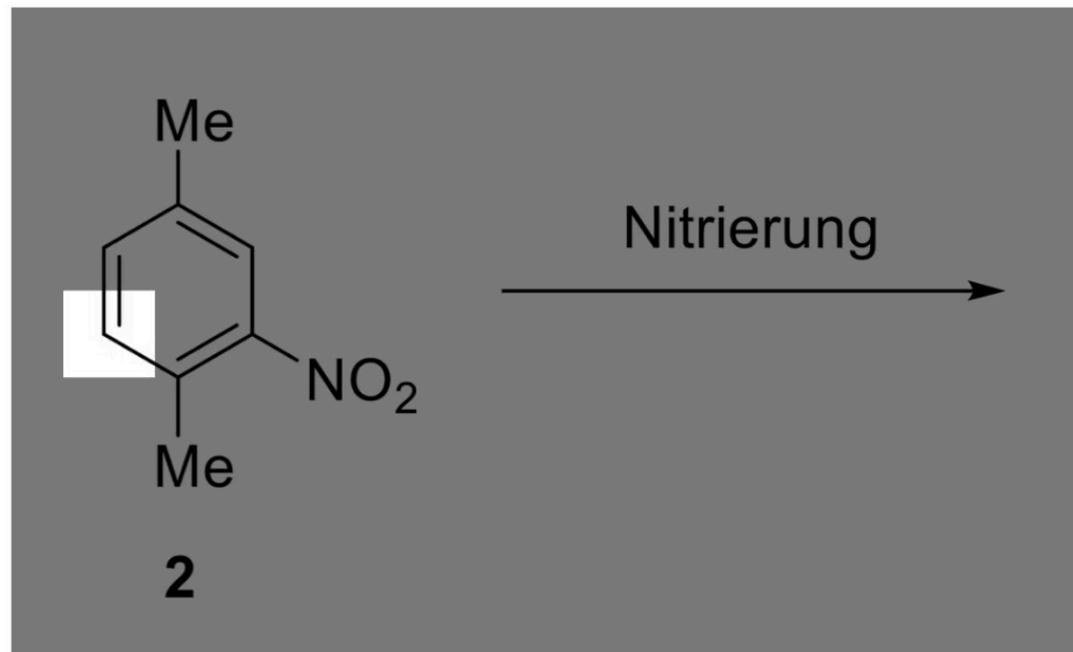


Lösung

sigma- Akzeptoreffekt destabilisiert pos. Ladung



Wo wird Nitriert?



Tipps

Priorität

- **6.2 > 6.1b > 6.3 > 6.1a**

Tipps

1. a: schaut einfach die Resonanz an. b: achtet auf die Reaktionsbedingungen es muss nicht immer elektrophile aromatische Substitution sein. SOCl_2 mach aus $\text{COOH} \Rightarrow \text{COCl}$, was ein sehr gutes Elektrophil ist
2. Kategorisiere nach Akzeptor/Donor und überlege wie sie dirigieren
3. Geht Schritt für Schritt durch. a: wo sind kationen am stabilsten? b: Resonanz



Mental Health

- Unter diesem Link  findet ihr Hilfe, falls es euch nicht gut geht.



**Vielen Dank für eure
Aufmerksamkeit!**

Dominik Götz
dgoetz@ethz.ch

