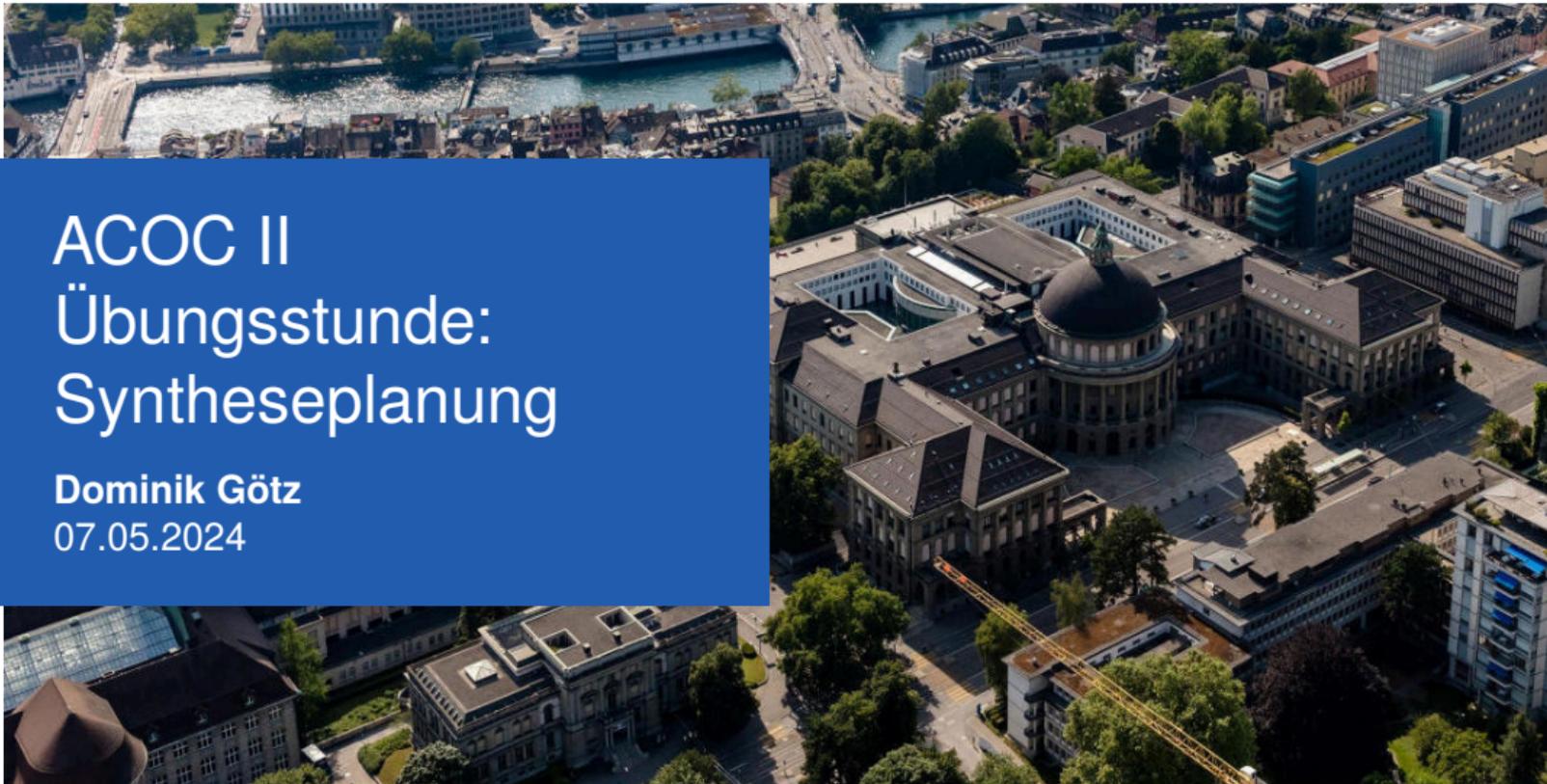


ACOC II

Übungsstunde: Syntheseplanung

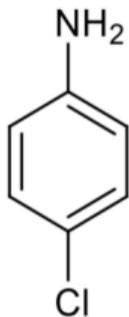
Dominik Götz
07.05.2024



Outline

1. Prüfungsaufgabe
2. Aufgabe: 8.2
3. Aufgabe 8.3
4. Aufgabe 8.4
5. Aufgabe 8.5
6. Sn1 oder Sn2
7. Mental Health

Prüfungsaufgabe



Reaktionsbedingungen:

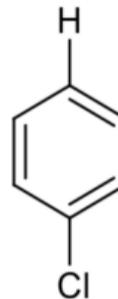
1)

2)

Reaktionsbezeichnung:

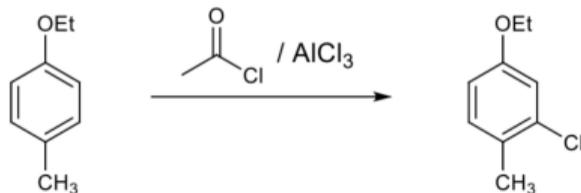
1)

2)



Prüfungsaufgabe

B)

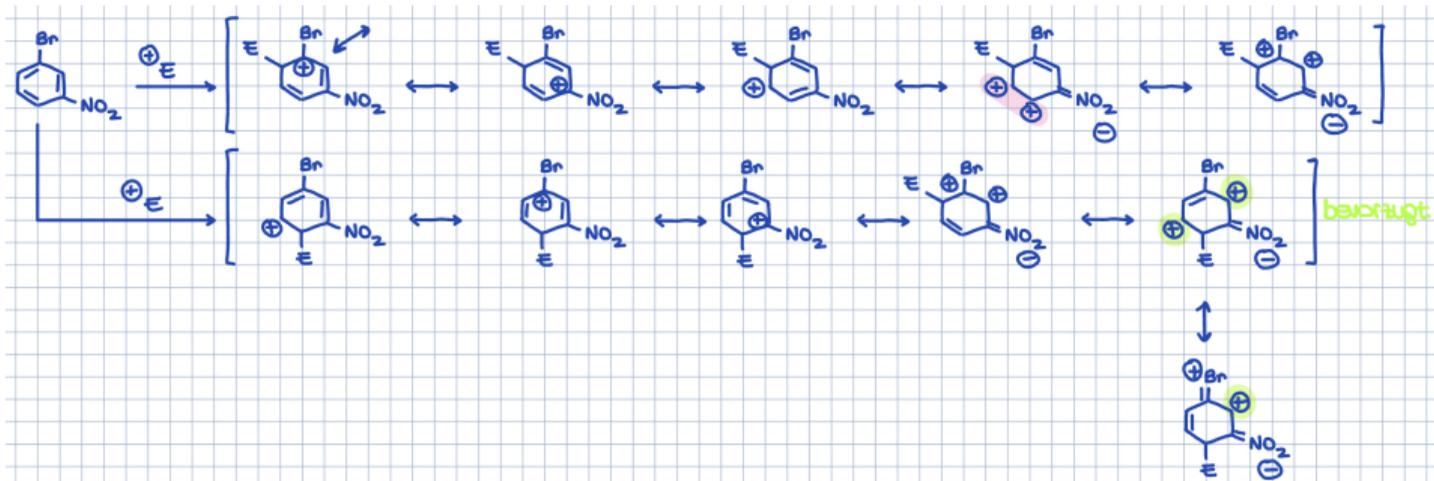


Reaktionstyp?

Falls nein, tatsächliches Hauptprodukt:

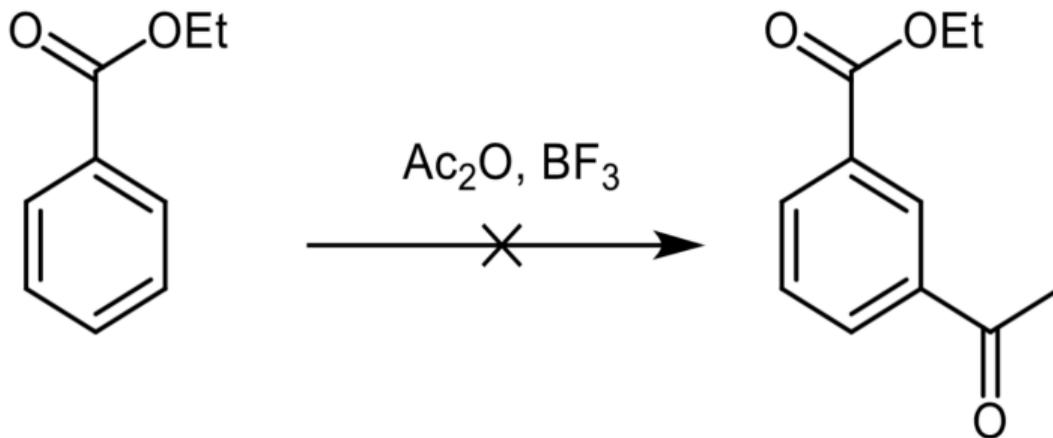
Begründung?

Aufgabe 8.2 b



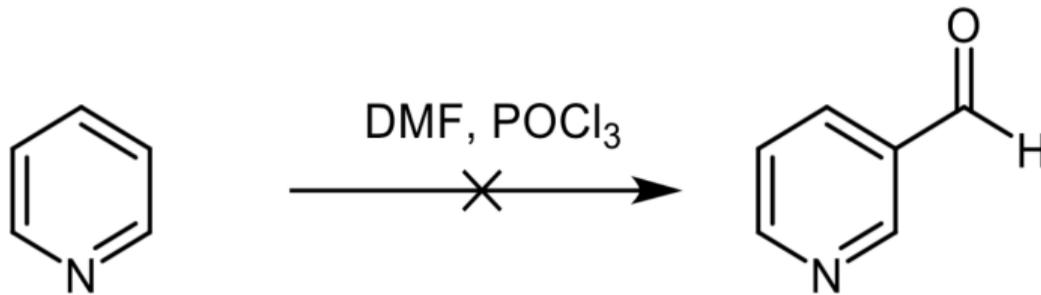
Aufgabe aus der letzten Serie: Das eine hat eine Resonanzstruktur, in der zwei positive Ladungen nebeneinander sind, das ist schlecht.

Aufgabe 8.2 b



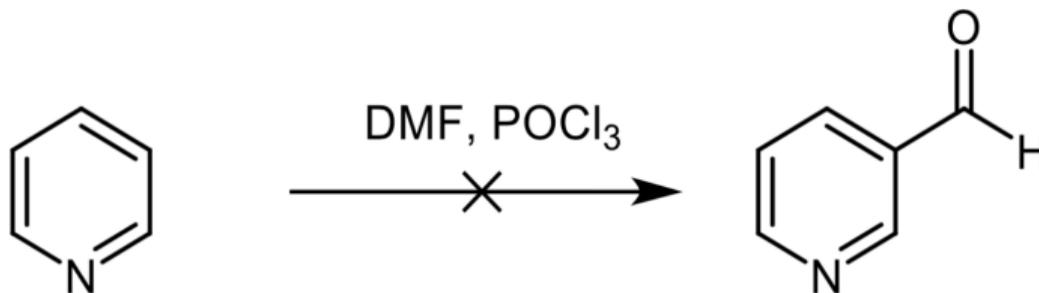
Der Punkt von Friedel-Crafts acylierung ist, dass man den Aromaten desaktiviert um, die mehrfach Substituiton zu verhindern.

Aufgabe 8.2 c



Warum ist der Aromat desaktiviert?

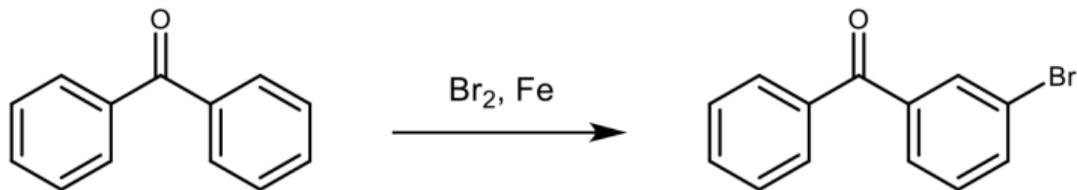
Aufgabe 8.2 c



Warum ist der Aromat desaktiviert?

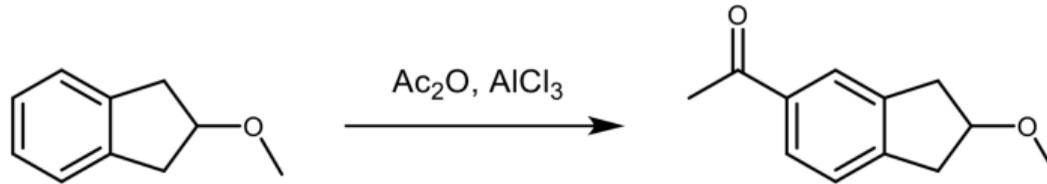
Weil, das lone pair nicht teil des π -Systems ist

Aufgabe 8.3 a



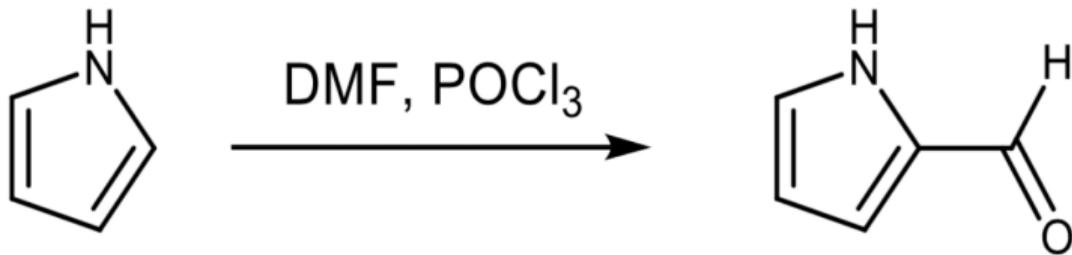
Sterik bestimmt, welche meta Position

Aufgabe 8.3 b

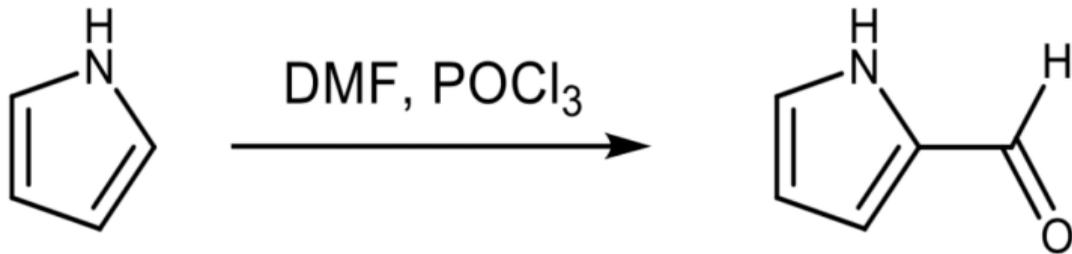


Sterik bestimmt, welche meta Position, da alle von den akylgruppen aktiviert sind

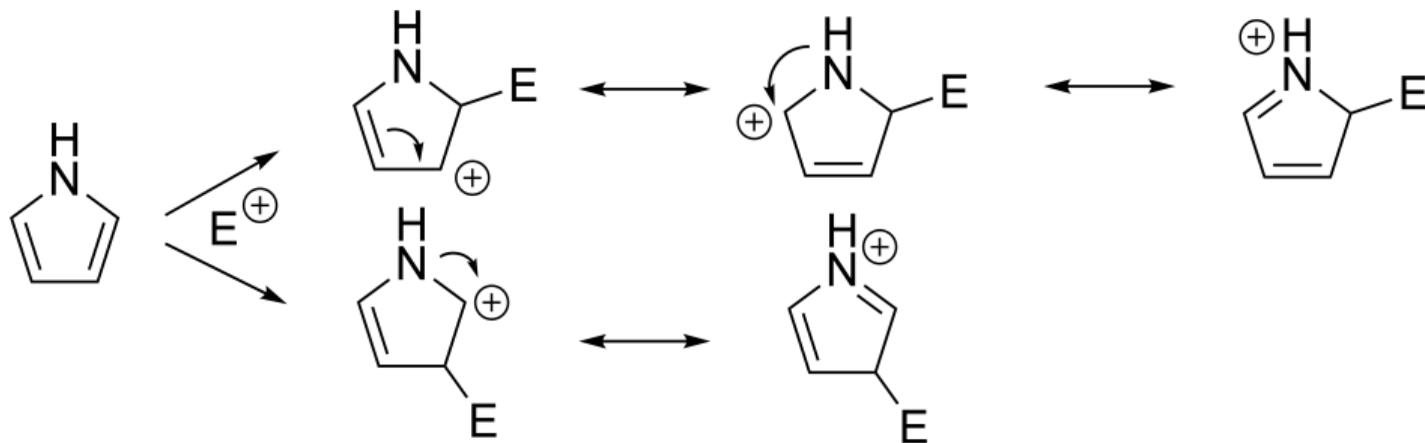
Aufgabe 8.3 c



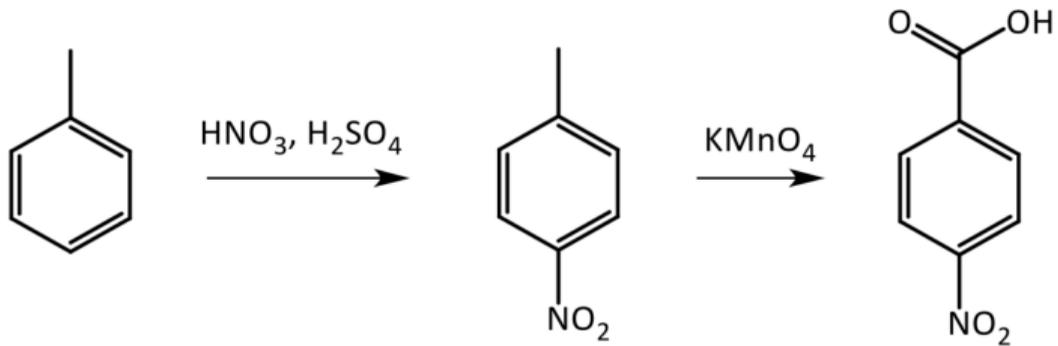
Aufgabe 8.3 c



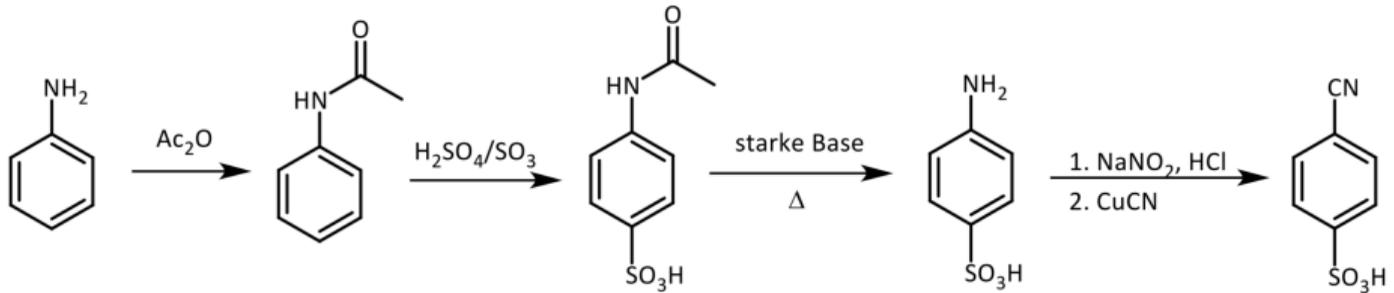
Resonanz bestimmt welche Position substituiert wird



Aufgabe 8.4 a

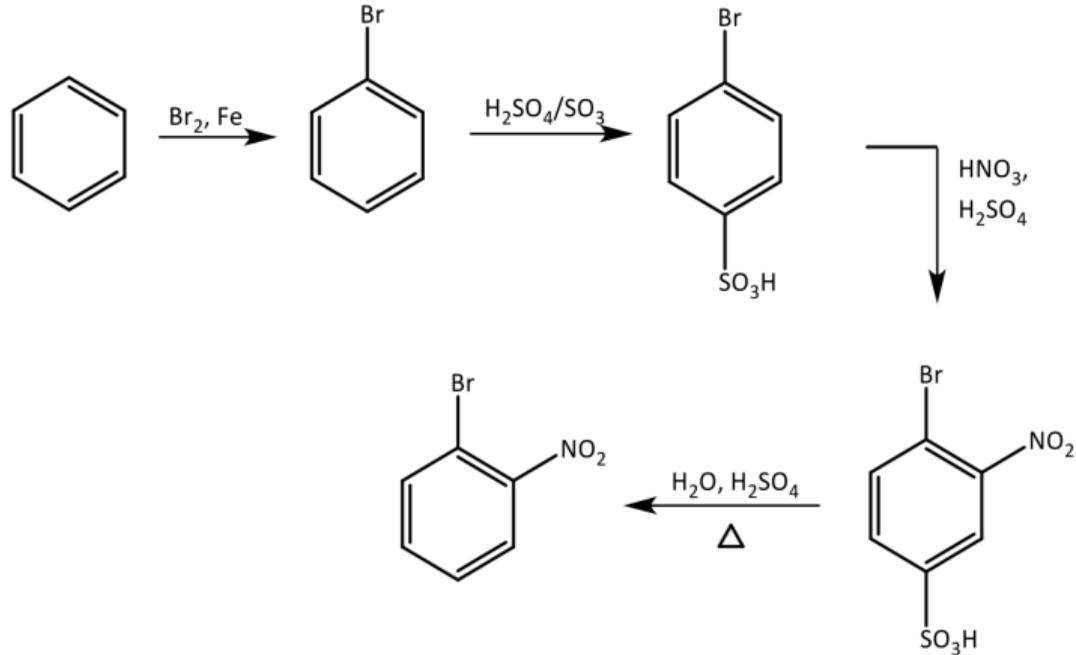


Aufgabe 8.4 b



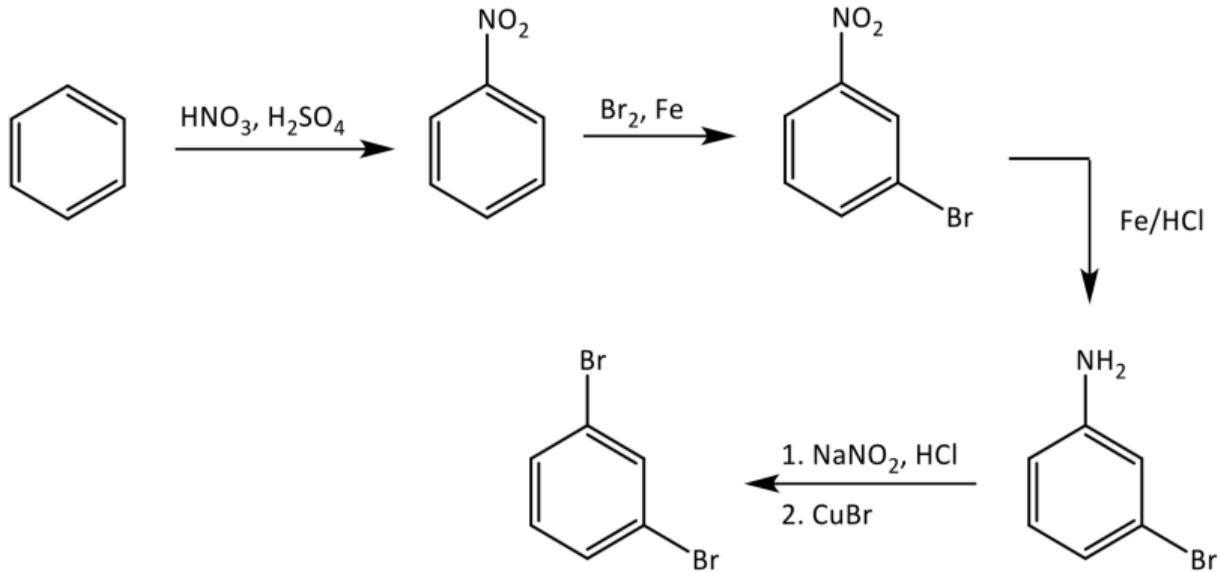
Amine ist zu basisch und würde zuerst protoniert (das würde die regioselektivität ändern) werden, daher müssen wir es beschützen.

Aufgabe 8.4 c



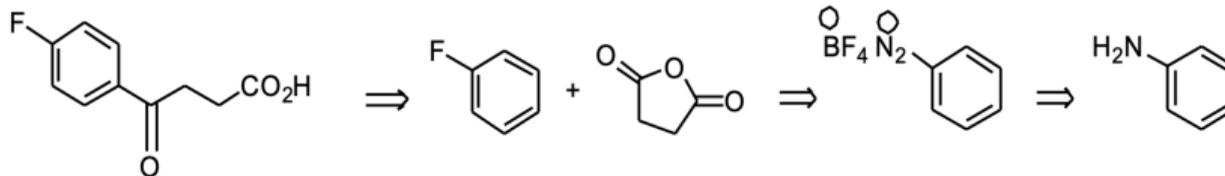
Para position blockieren, damit wir meta substituieren

Aufgabe 8.4 d



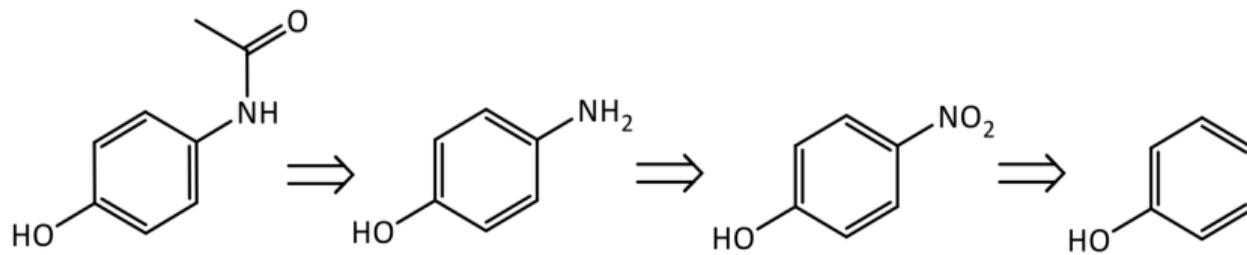
Erst nitrieren, da es meta dirigiert.

Aufgabe 8.5 a



Erst nitrieren, da es meta dirigiert.

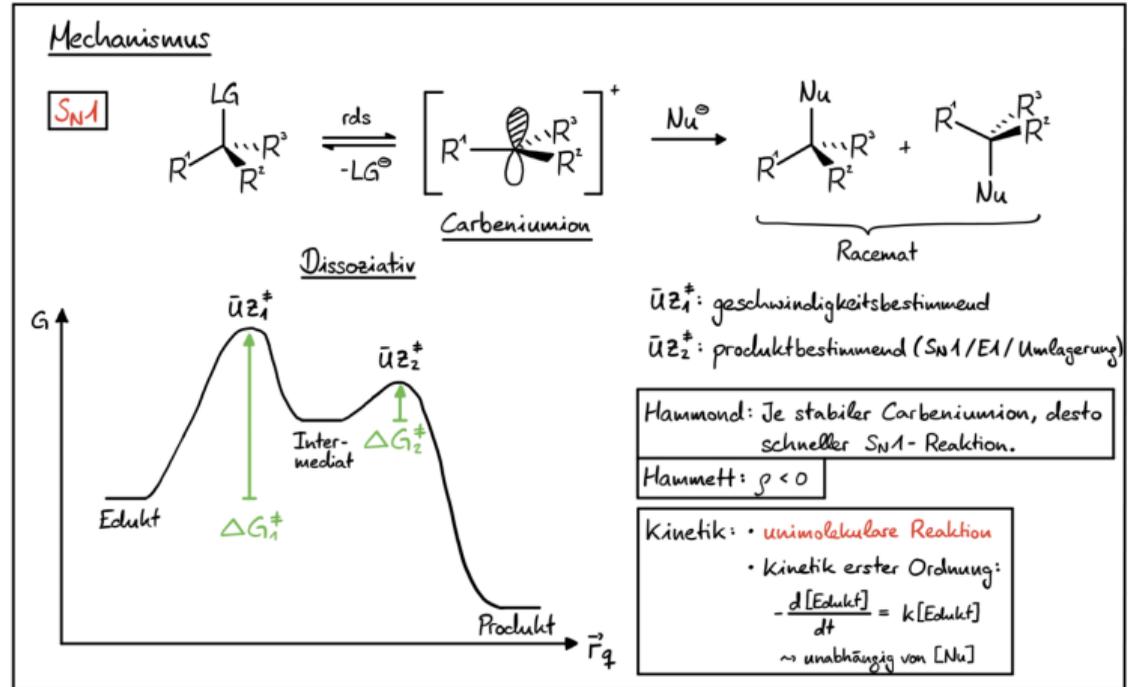
Aufgabe 8.5 b



Erst nitrieren, da es meta dirigiert.

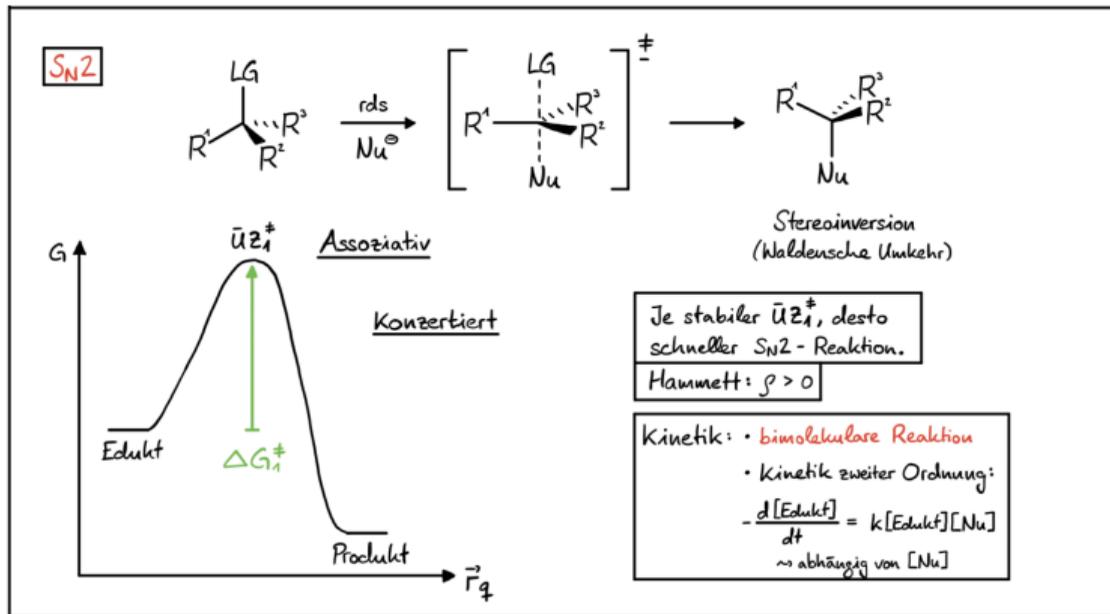
Sn1

- Ein Isolierbares Intermediat
- Kationischer Planarer Übergangszustand
- Angriff kann von beiden Seiten gleich wahrscheinlich passieren => racemat (beide stereoisomere vorhanden).



Sn2

- **concerted**: Angriff (Nuc) und Gehen (LG) passiert gleichzeitig
- **Wichtig**: Ihr zeichnet hier den Übergangszustand, dieser braucht immer eckige Klammern, double dagger und Ladung!
- Inversion aufgrund des Rückseiten angriffs



Wie Entscheidet man zwischen den beiden?

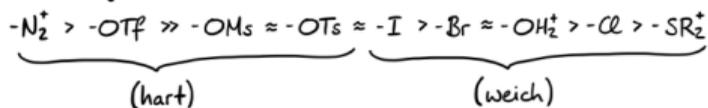
- Es ist nicht immer Eindeutig, welcher Mechanismus es ist. Man muss die Argumente Abwiegen. Das liegt daran, dass die Reaktion an sich nicht entweder oder ist, sondern ein Spektrum auf dem Sn1 und Sn2 die extreme Fälle darstellen

| Reaktion | S_N1 | S_N2 |
|----------------------------------|--|---|
| Substituenten- einfluss | tertiär > sekundär Donoren stabilisieren | primär > sekundär Akzeptoren stabilisieren |
| Konfigurationeller Verlauf | Racemisierung am beteiligten (chiralen) Zentrum | <u>Inversion</u> am angegriffenen C-Atom (Waldensche Umkehr) Obligator <u>Rückseitenangriff</u> des Nucleophils |
| Sterische Hinderung | unwichtig Beschleunigung bei gehinderten Substraten (\rightarrow Aufweitung Valenzwinkel $103^\circ \rightarrow 120^\circ$) | wichtig Verlangsamung bei gehinderten Substraten (\rightarrow Angriff Nucleophil erschwert) |
| Brückenkopf (obligat sp^2) | erschwert (oder unmöglich) (\rightarrow planare Geometrie (sp^2) vom Carbeniumion) Bredtsche Regel | unmöglich (Rückseitenangriff sterisch unmöglich) |
| Lösungsmittel- einfluss | polar, protische LM: $H_2O, ROH, RCOOH, \dots$ (\rightarrow solvatisieren Kationen und Anionen) $R_3C^+ \quad LG^-$ | dipolar, aprotische LM: DMF, DMSO, Aceton, (HMPT), ... (\rightarrow Kationen solvatisiert, "nackte" Anionen) Erhöhung der Nucleophilie |
| Abgangsgruppe (Einfluss) | "gute" Abgangsgruppe* Je stabiler LG^- , desto eher S_N1 . (\sim parallel zur Säurestärke (pK_a) von $LG-H$) | "schlechte" Abgangsgruppe* |
| Nucleophil (Einfluss) | harte ("schlechte") Nucleophile | weiche ("gute") Nucleophile Je weicher Nu^- (gemäss HSAB), desto eher S_N2 . |

Wie Entscheidet man zwischen den beiden?

*Abgangsgruppen

Nucleofugie ("Güte der LG"):



Keine Abgangsgruppen: $-H, -CR_3, -OH, -OR, -NH_2, -SR$
 erst nach Protonierung

Ambidente Nucleophile:

S_N1 -Bedingungen \rightarrow härteres Zentrum (Rkt. Ldg.-Dichte-kontrolliert)

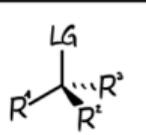
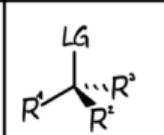
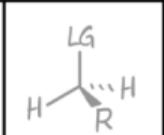
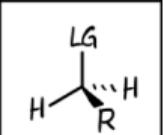
S_N2 -Bedingungen \rightarrow weicheres Zentrum (Rkt. Grenzorbital-kontrolliert)

Beeinflussung des S_N1/S_N2 -Verhältnisses bei geg. Substrat:

- **Konzentration vom Nucleophil** (Je höher $[Nu]$, desto höher S_N2 -Anteil)
- **Art des Nucleophils** (Je nucleophiler (weicher, polarisierbarer), desto höher S_N2 -Anteil)
- **Wahl des Lösungsmittels** (dipolar, aprotische LM begünstigen S_N2)

S_N1 & S_N2 sind nur mechanistische Grenzfälle!

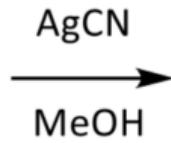
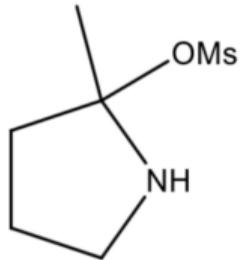
Dazwischen: Kontinuum an Anteilen beider Rkt.

| 100% S_N1 | Grenzgebiet | | 100% S_N2 |
|---|---|---|---|
|  <p>tertiär</p> |  <p>sekundär</p> |  <p>primär</p> |  <p>primär</p> |
| R = Alkyl, Aryl, Allyl | R = Alkyl, Aryl, Allyl | R = Aryl, Allyl | R = Alkyl |

S_N2 beliebter:

- keine Umlagerungen (selektivere Rkt.-Führung)
- stereochem. Information erhalten (Inversion)

Aufgabe



Hauptprodukt:

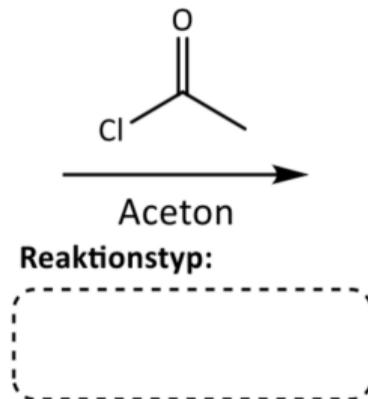
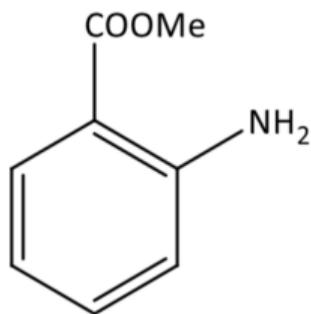


Reaktionstyp:



Aufgabe

D)



Hauptprodukt:



Tipps

Priorität

- 9.1 > 9.2 > 9.3 > 9.4 > 9.5 > 9.6

Tipps

1. Achtet auf die Stereochemie.
Fürst-Plattner kann bei cyclohexan helfen
2. Von wo greift was an, achtet darauf!
3. Wenn etwas als Gas geht, ist das sehr gut.
4. Wo kann der Ring geöffnet werden?
Oder sind beide Optionen möglich?
Zeichne das OAc aus und überlege ob etwas nucleophil ist.
5. Weich reagiert lieber mit weich (HSAB).
Hint, das C des CN- greift an
6. Überlegt euch, wo das Gegenion bindet.
Harte Gegenionen binden die harte Seite usw.

Mental Health

- Unter diesem Link [🔗](https://help.vseth.ethz.ch) (<https://help.vseth.ethz.ch>) findet ihr Hilfe, falls es euch nicht gut geht.

**Vielen Dank für eure
Aufmerksamkeit!**