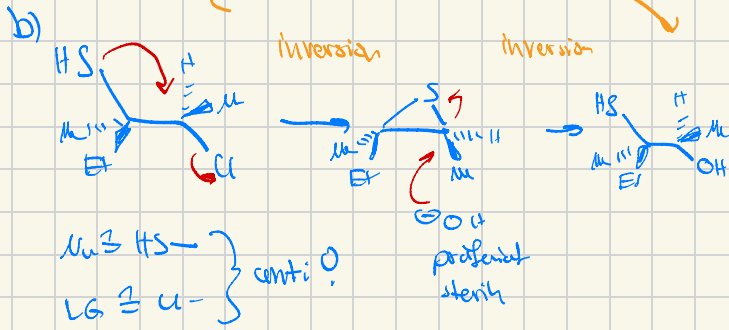
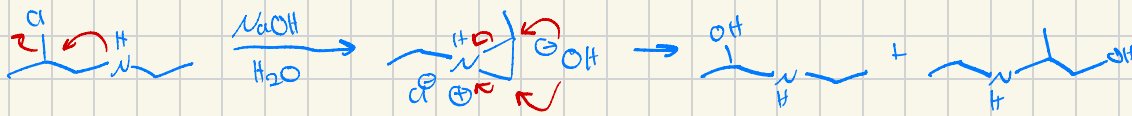
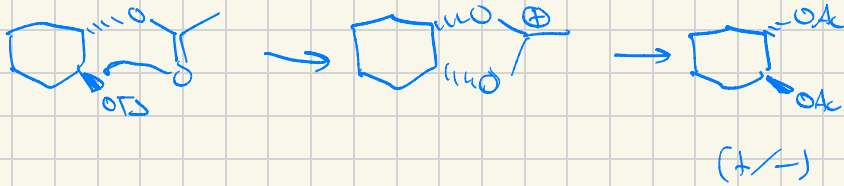


Nachbesprechung

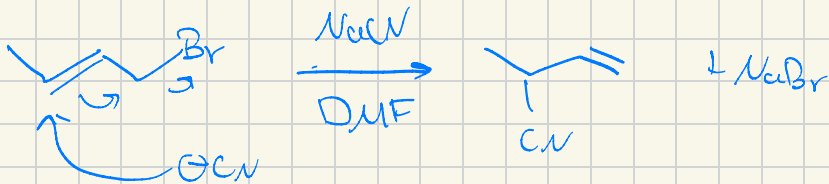
9.1



iii)



9.2

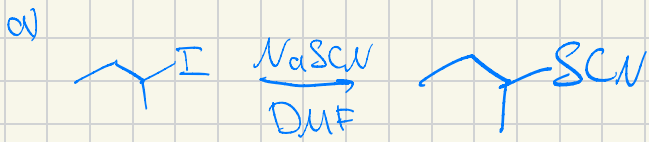


S_N2: OH LG, aprotisch, primär, "weich" Nu

9.3

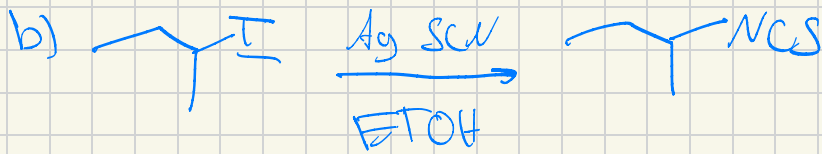
Ambident Nu: harte + weiche Seite

harter Gegenion blockiert harte Seite → angreift mit weicher Seite präferiert
NaSCN

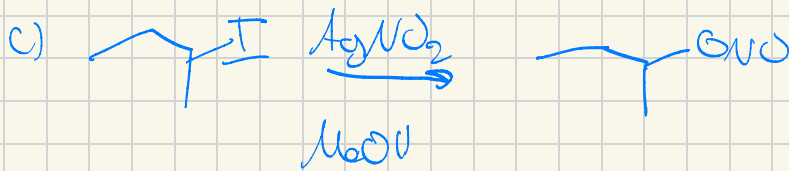


polar, aprotisch, harte Seite blockiert
S_N2

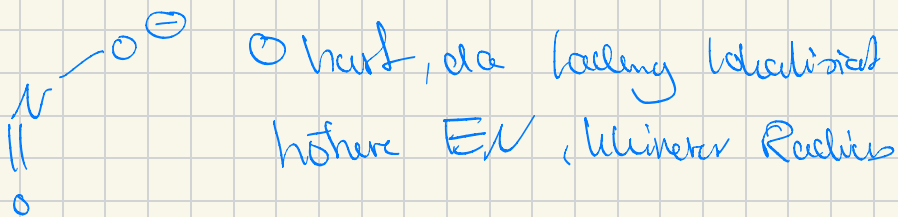
	S _N 2	Geeignet	S _N 1
Substrateneinfluss		X	
Sterische Hinderung			nicht gehindert
Nu	X		
LM	X		
LG		X	



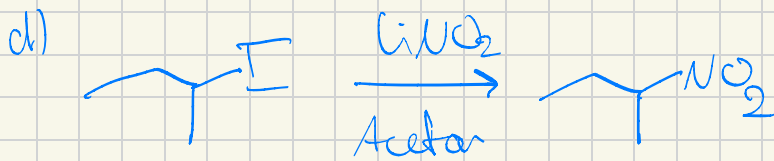
protisch, weiche Seite blockiert S_N1



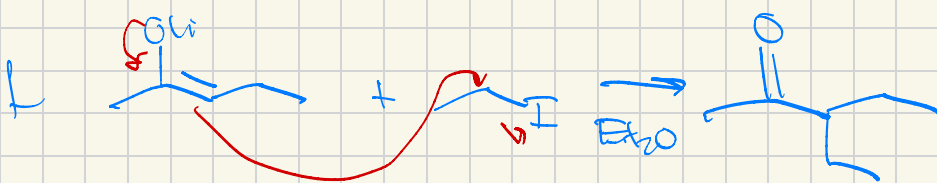
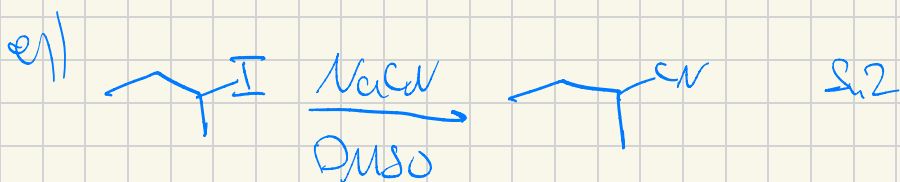
protisch, weiche Seite blockiert S_N1



R_N (65 pm) R_O (60 pm) pm = 10⁻¹² meter



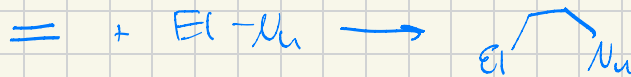
aprotisch → S_N2 → weich



S_N2 → weiche Nu
C weicher als O im Endes

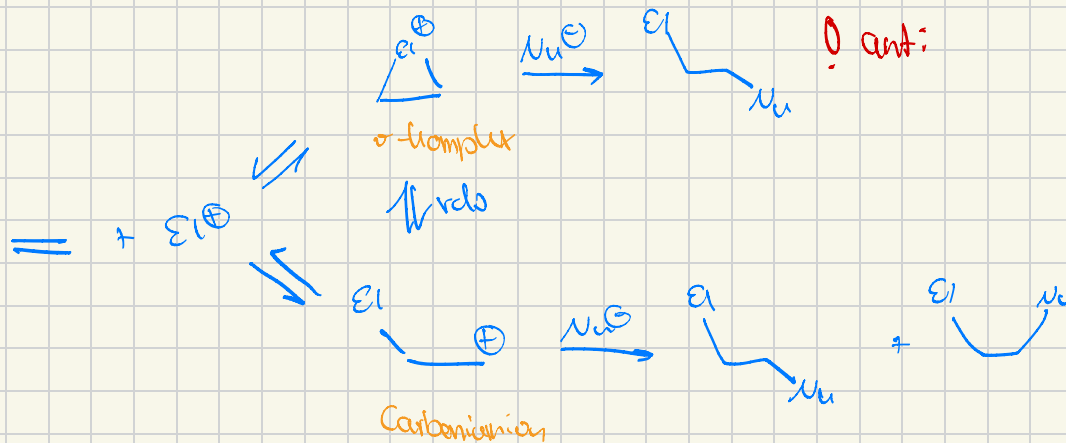
Theorie Addition

generell:



1) Addition vom Elektrophil

2) Addition Nucleophil



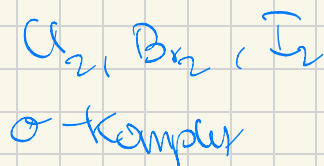
σ -Komplex

- überbrücktes Kation
- Rückseiten angriff
- bevorzugt **apdares** LM
- Öffnung wie bisher

Carbocation

- klassisches Kation
- Regel v. Markownikow
- bevorzugt **pdars** LM

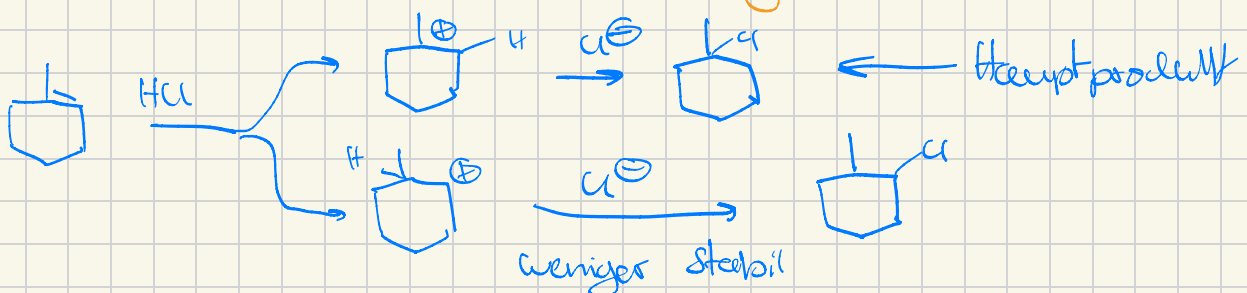
! Faustregel



alles andere Carbocation

Regel von Markownikow:

Der Angriff des Elektrophils (bsp. Protonierung) führt zum stabileren Carbocation

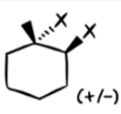
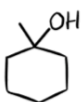
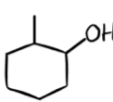
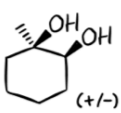
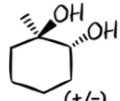
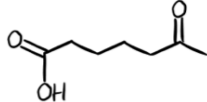
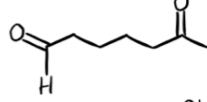
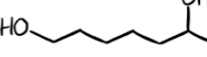


! Hydrobrierung hat anti-Markownikow Regiospezifität

Überblick

Wichtige Additionsreaktionen an C=C Doppelbindungen



Reaktion	Reaktionsbed.	Produkt(e)	Bemerkungen
Halogenierung	X_2	 (+/-)	<u>Trans</u> -Addition (stereospezifisch)
Hydrohalogenierung*	HX		Markownikow-Produkt
Hydratisierung* (Hydroxylierung)	H^+, H_2O		Markownikow-Produkt
Hydroborierung	1. HBR_2, THF 2. $H_2O_2, NaOH$		<u>ANTI</u> -Markownikow-Produkt (konzertierte syn-Addition an) (sterisch zugänglichere Seite) (Markownikow Addition, aber $H^\oplus \neq Nuc$)
Dihydroxylierung	OsO_4, H_2S oder NMO oder $KMnO_4, NaOH$	 (+/-)	<u>Cis</u> -Dihydroxylierung
Epoxidierung (Prileschaeff)	mCPBA	 (+/-) $\xrightarrow{NaOH, H_2O}$  (+/-)	Nuc. Öffnung (e.g. $NaOH, H_2O$) ergibt trans-Dihydroxyl.
Ozonolyse	1. $O_3, DCM, -78^\circ C$ 2. Aufarbeitung: a) $H_2O_2, NaOH$ (oxidativ) b) $Zn, AcOH$ (reduktiv) c) $NaBH_4$ (reduktiv)	a)  b)  c) 	Alternative Reagenzien: a) CrO_3 b) Me_2S oder H_2, Pt

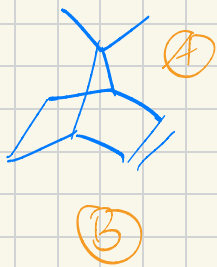
Tipps Serie 10

A1) Zuordnung Produkt und Reagenz

- nicht alle Bedingungen kommen vor
- 2 Bedingungen können zum gleichen Produkt führen

A2)

- Wann und von welcher Seite wird der σ -Komplex gebildet



A/B sind nicht äquivalent

Eine Seite ist aufgrund d. Sterik bevorzugt

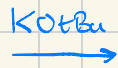
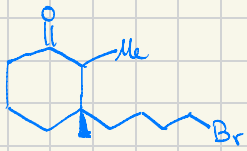
- gibt es keine stereoselektive Präferenz $\rightarrow (+/-)$

A3)  wird protoniert, wo ist die karbisierte Stelle?

A4) wie bei A2. Aufpassen auf σ -Komplex

A5) b) Ford-Platz für die Öffnung v. Dreiringen im cyclohexanon.

Aufgabe: Fürst-Plattner (Schwer): Gib das Produkt an (Kein Mechanismus notwendig)

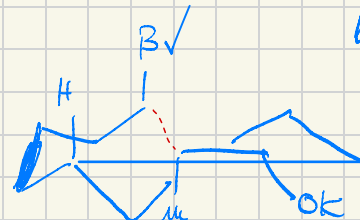
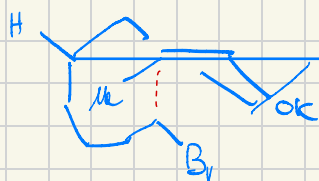
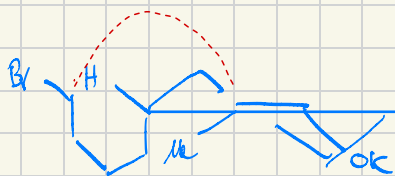
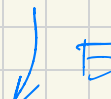
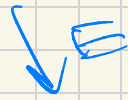
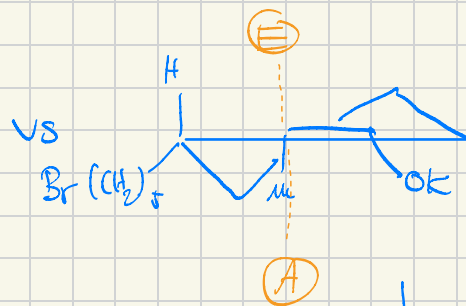
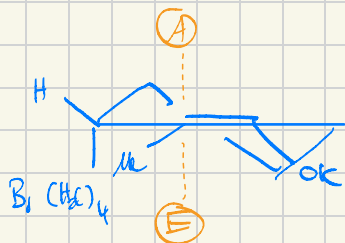
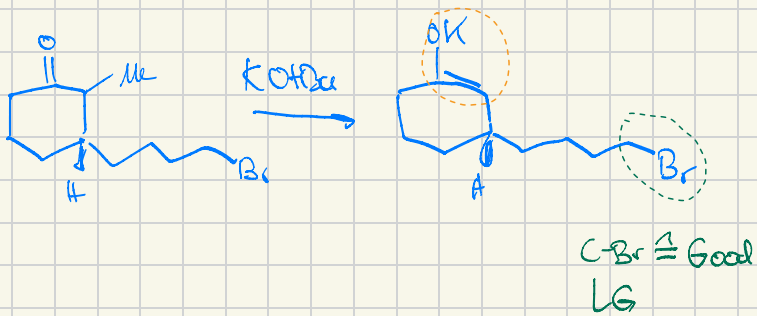


?

Korrekte Stereochemie! 😊

Lösung

Endate $\hat{=}$ Nucleophil

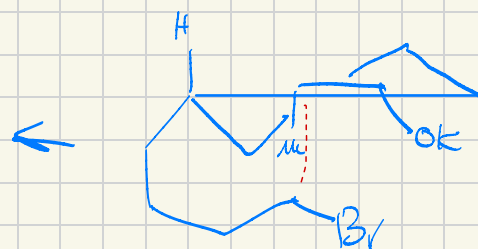
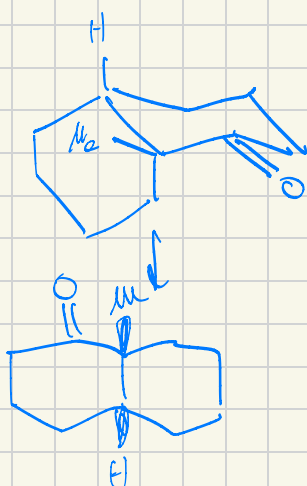


Angriff geometrisch
nicht möglich

Möglich:
Angriff nicht
"über den Berg"
→ broad TS

Möglich:
Angriff nicht
"über den Berg"
→ broad TS

A



Angriff "über den Berg"