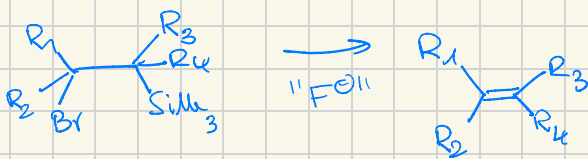
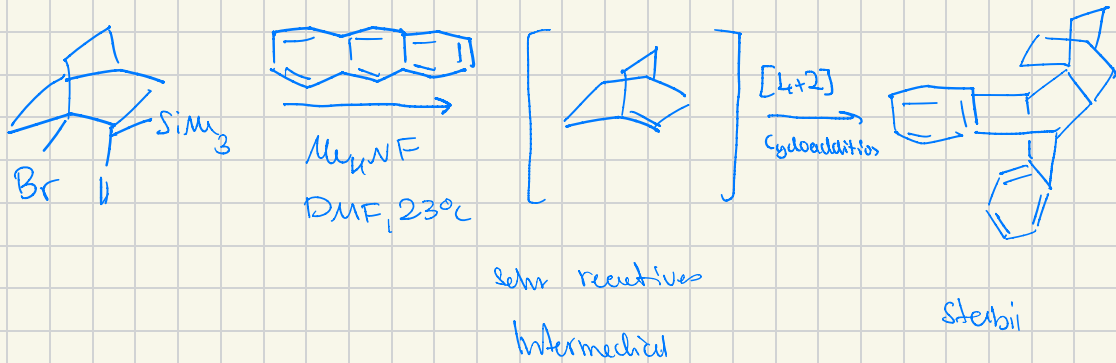


Bredt's rule: Kein DB an Brückenkohlen in Ringen  $\leq 8$

! empirical observation

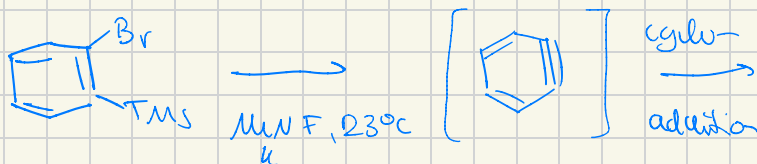
Es gibt Ausnahmen: Science Paper  $\rightarrow$  also sehr große Erkenntnis

<https://doi.org/10.1126/science.adq3519>  $\rightarrow$  codes paper

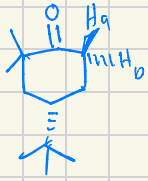


Funktioniert in vielen, auch ungewöhnlichen Systemen

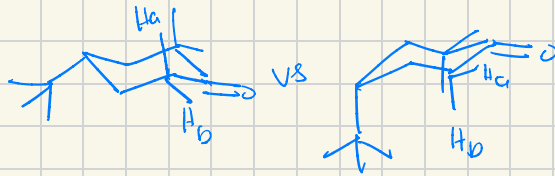
"Kobayashi approach to benzene"



2) Was wird deprotoniert?



Schauen wir uns mal den Sessel an



Welcher Sessel ist stabiler?

Reakt: A-values:

Energie in kcal/mol um Sessel

Konformation zu wechseln

$$\Delta G = -RT \ln K$$

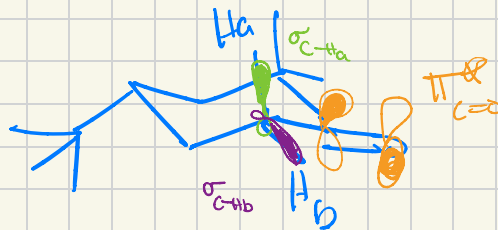
$$A(\text{CH}_3) \approx 1.74 \text{ kcal/mol}$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = 0.050 = \frac{[\text{ax}]}{[\text{eq}]}$$

$$A(\text{H}_a) > 4 \quad K < 0.001$$

H<sub>B</sub> äquatorial ist die einzige  
Konformation

⇒ H<sub>a</sub> axial, H<sub>b</sub> äquatorial



Filled-unfilled Interaktionen

→ das ungefüllte Orbital wird stabilisiert

→ das gefüllte wird destabilisiert

• nur C-H<sub>a</sub> hat eine Interaktion mit  $\pi^*_{\text{C=O}}$

⇒ H<sub>a</sub> leichter deprotonierbar

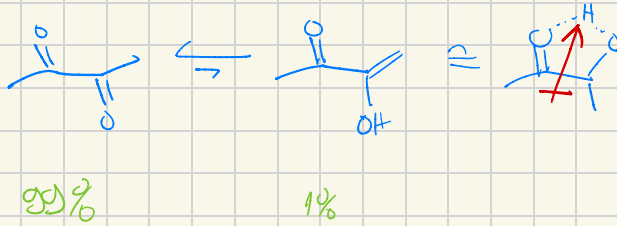
### 3) Zeichne End, wo liegt das Gew?

• Generell sind  $C=O$  stabiler als  $C=C$

Bond dissociation energy,  $BDE(C=C) \approx 145 \text{ kcal/mol}$

$BDE(C=O) \approx 175 \text{ kcal/mol}$

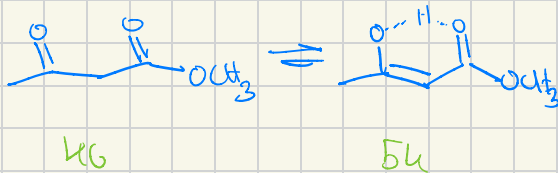
→ daher sind Carbonyl eher ungern als Enol, es sei denn  
etwas stabilisiert das Enol



H-Bridge stabilisiert

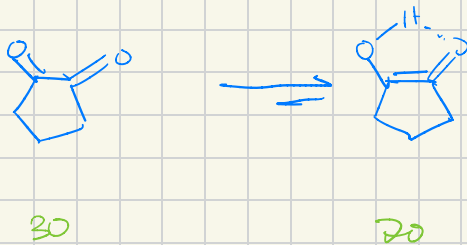
aber dafür müssen wir

einen Dipol erzeugen → destabilisiert



Mehr Konjugation

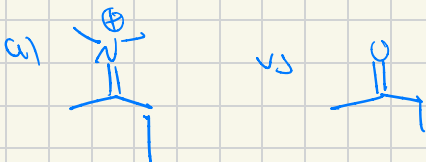
H-Bond, schwächer Dipol



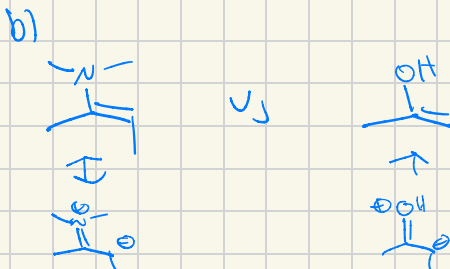
Hat ein Dipol, weil es sich

nicht rotieren kann

### 4) Was ist reaktiver?



Lösung → sehr unzufrieden → reaktiv



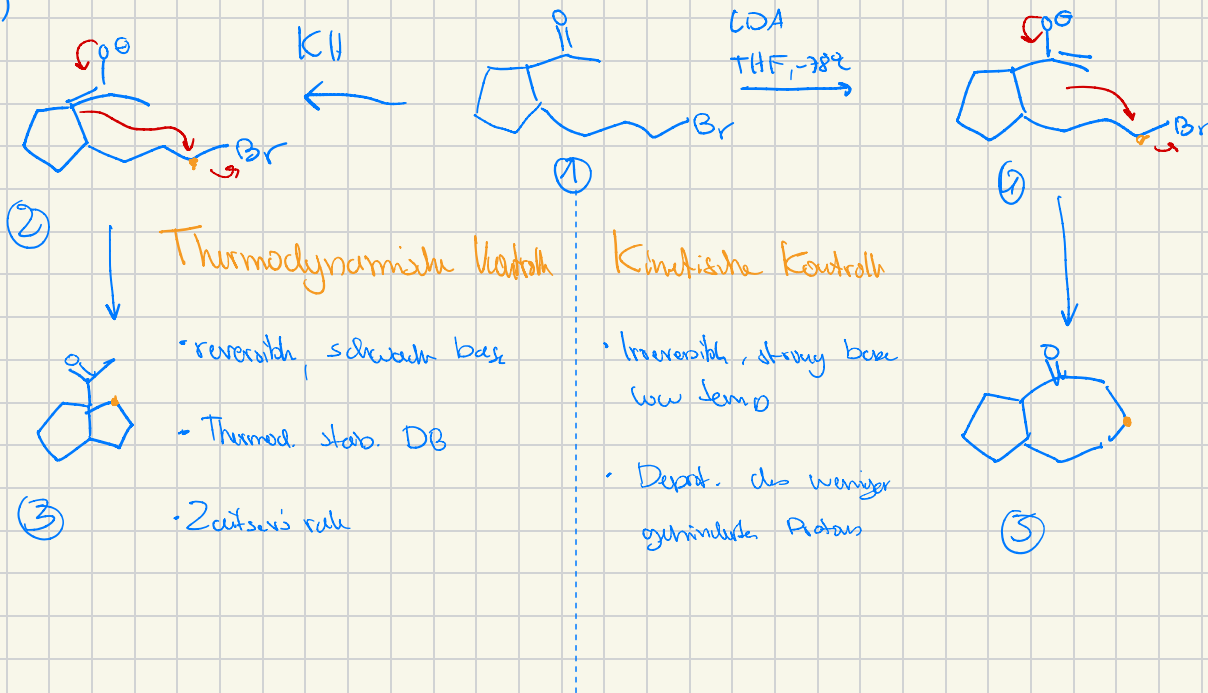
• Amin bessere  $\pi$ -D als Aldehyde

•  $\oplus$  auf Amin stabiler → reaktiver

5)

"Thermodynamik endete"

"kinetische Endete"



Das Ganze, aber als Energie-Diagramm

Thermo.

Kinetisch

→ niedrige T → wenig

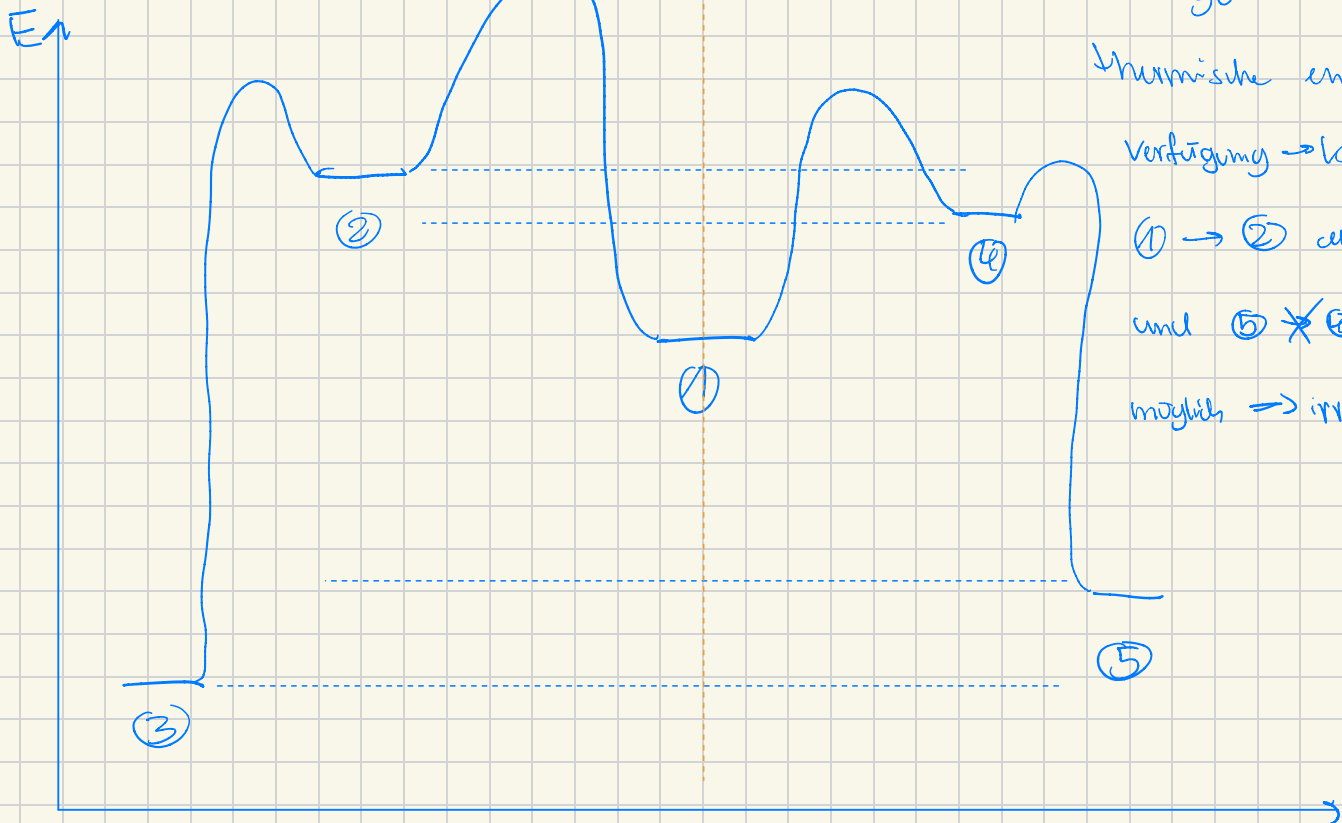
thermische Energie zur

Verfügung → kann nicht

① → ② also ① → ④

und ⑤ → ③ auch nicht

möglich ⇒ irreversibel



Thermo:

viel thermische Energie, kann alle Barrieren (auch ③ → ②) überwinden

⇒ alles im Ggw

