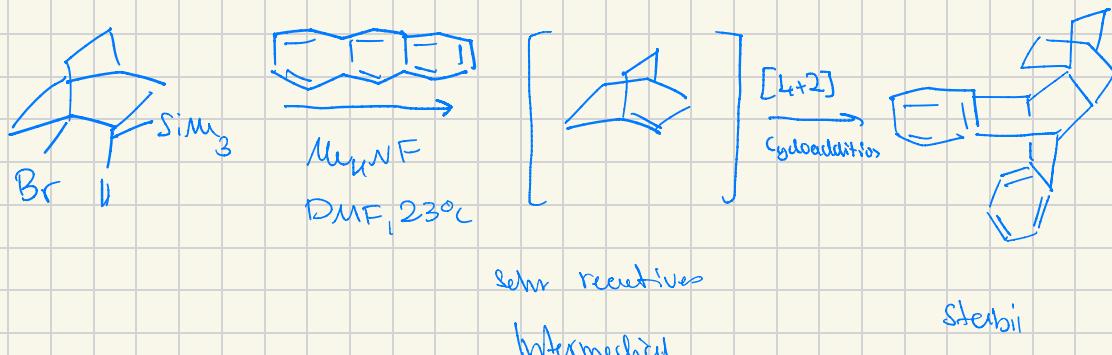


Brücke fällt: Kein DB an Brückenkörpern in Ringen < 8

! empirical observation.

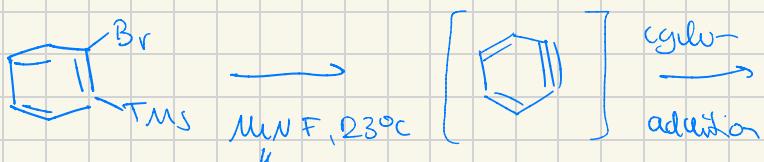
Es gibt Ausnahmen: Science Paper → aber sehr geringe Erhöhung

<https://doi.org/10.1126/science.adq3519> → codes paper

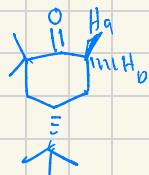


Funktioniert in vielen, auch ungewöhnlichen Systemen

"Kobayashi approach to benzene"



## 2) Was wird deprotoniert?



Schauen wir uns mal den Sessel an



Weshalb Sessel ist stabiler?

Recall: A-values:

Energie in kJ/mol um Sessel

Konformation zu wechseln

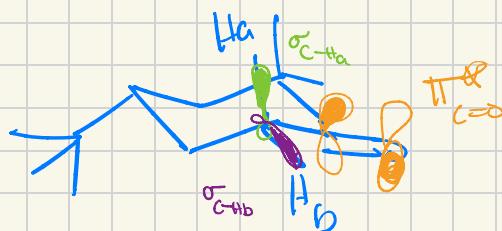
$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$A(CH_3) \approx 1.76 \text{ kJ/mol}$$

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

für aquatorisch ist die einzige Konformation

$\Rightarrow$  H\_a axial, H\_b equatorial



Füllt-wirkt Interaktion

$\rightarrow$  das ungestrichen Orbital wird stabilisiert

$\rightarrow$  der Energiegehalt wird destabilisiert

- nur C-H<sub>a</sub> hat eine Interaktion mit π<sub>C=O</sub>

$\Rightarrow$  H<sub>a</sub> leichter deprotonierbar

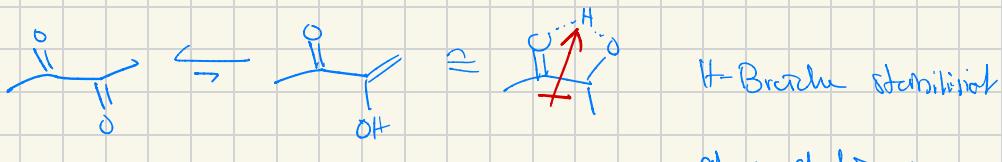
### 3) Zeichne End, wo liegt das Elektro?

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

Bond dissociation energy,  $BDE(C=C) \approx 115 \text{ kcal/mol}$

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

→ daher sind Carbonyl reicher ungesättigt als Enol, es sei denn etwas stabilisiert das Enol



99%

1%

H-Bridge Stabilisierung

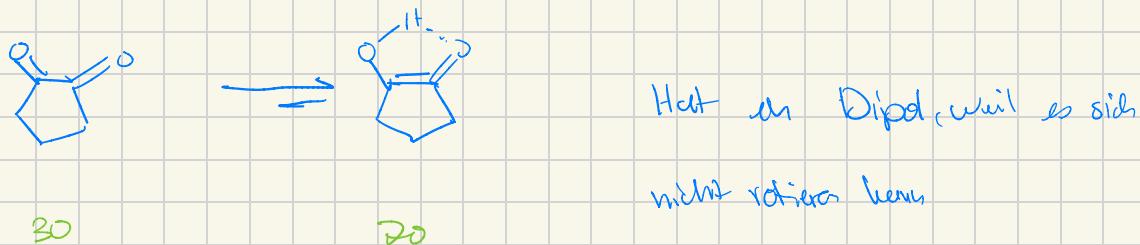
aber dafür müssen wir

einen Dipol erzeugen → Destabilisierung



Mehr Konjugation

+H Bond, schwächerer Dipol



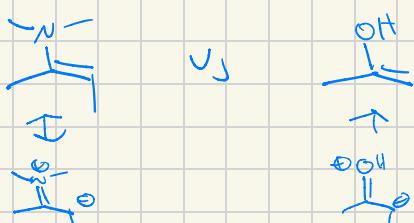
Hasst den Dipol, weil es sich nicht rotieren kann

### 4) Was ist reaktiv?



Lösung → sehr unreaktiv → reaktiv.

### b)



• Amine besser π-D als Alkohol

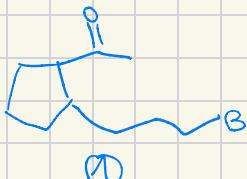
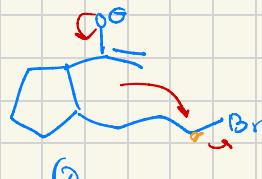
• + auf Amin stärker → reaktiv

5)

"Thermodynamic control"



KII

CO<sub>2</sub>  
THF, -78°C

"Kinetic Control"

②

Thermodynamisch Kontrolliert



- reversible, schwach base
- Therm. stab. DB

③

- Zutaten rule

Kinetische Kontrolliert

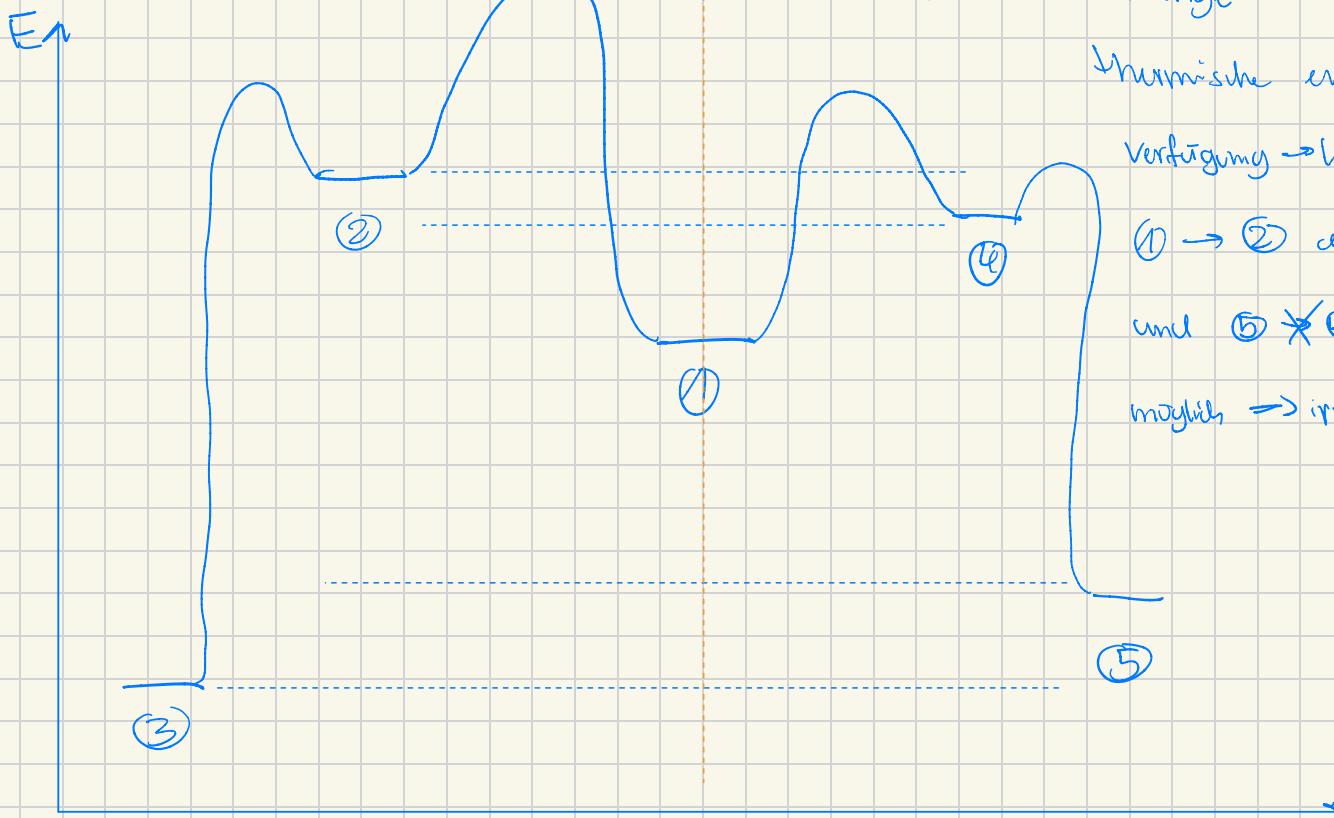
- irreversibel, starke base  
low Temp
- Depar. des weniger  
sympath. Protons



⑤

Das Gleiche, aber als Energy-Diagramm

Therm.



Kinetisch → mindige T → wenig

Thermische Energie zw.

Verfügung → kann nicht

① → ② aber ① → ②

und ⑤ → ④ auch nicht

möglich → irreversibel

Thermo:

viel thermische Energie, kann mit Brutto (durch ③ → ②) überwinden

⇒ alles im Gleichgewicht

