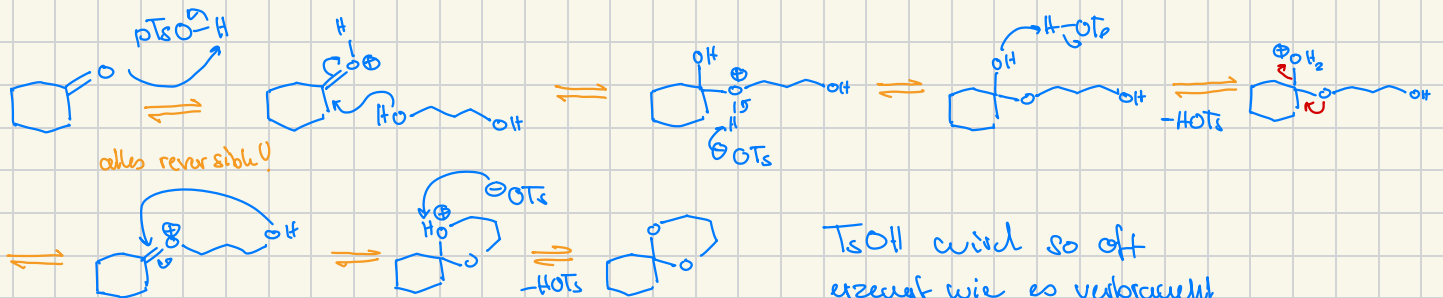


## 2) Acid vs Base cat.

### a) Acid



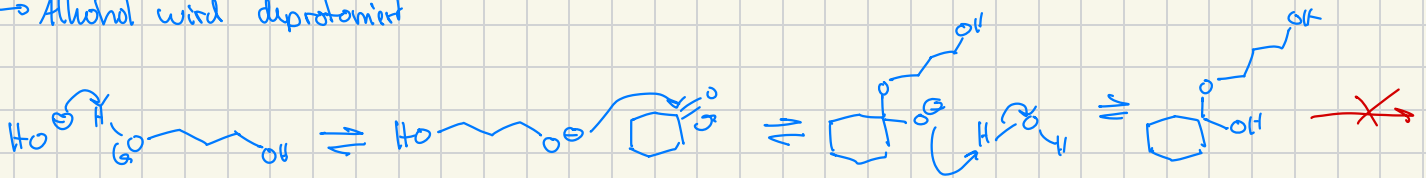
⚠ Konventionell zeichnen wir die Eliminierung von Wasser mit dem Oxoniumion als Produkt und nicht:

$\text{TsOH}$  wird so oft erzeugt wie es verbraucht wird  $\rightarrow$  katalysator

### b) Base

$$\text{pK}_a(\text{ROH}) \approx 16 \quad \text{pK}_a(\text{H}_2\text{C}=\text{O}) \approx 20$$

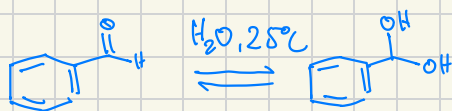
$\rightarrow$  Alkohol wird deprotoniert



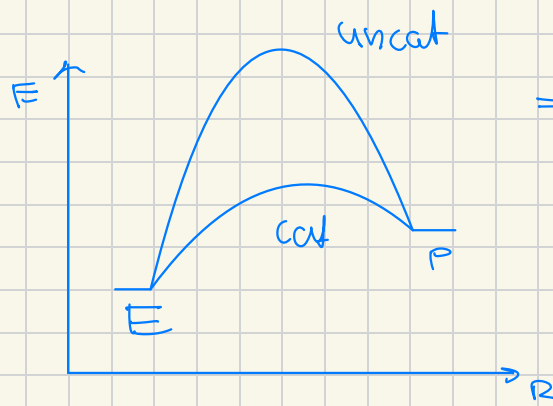
Der  $\text{OH}^-$  keine gute leaving group

⚠ Rückwärts ist einfacher die gezeigten Mechanismen von rechts nach links lesen

## 2) GGW Reaktion

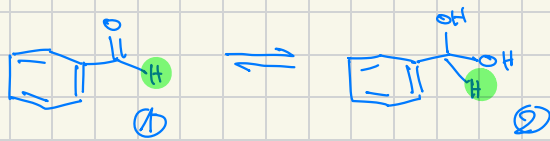


$K_{eq} \ll 1$  was bedeutet das für die Energien des Produkts/Edukts in GGW Reaktionen?  $\rightarrow$  Edukt muss tiefer in Energie liegen



$\Rightarrow$  tieferer pka ändert nicht die Energie der Grundzustände sondern nur des ÜZ's

Aber wie bestimmt ich in welchem Verhältnis E und P vorliegen?



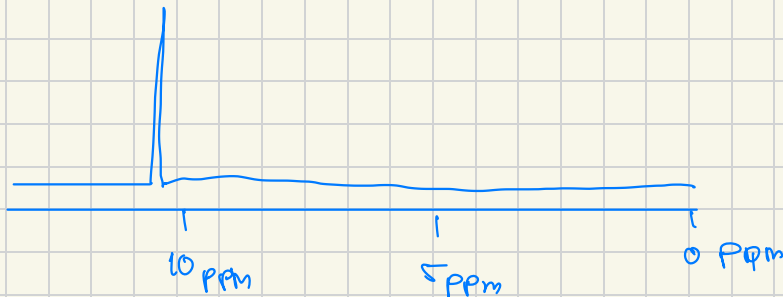
Die markierten H's haben ganz unterschiedliche elektronische Umgebungen. ① ist eher

Elektronen arm während ②  $e^-$  reich ist.

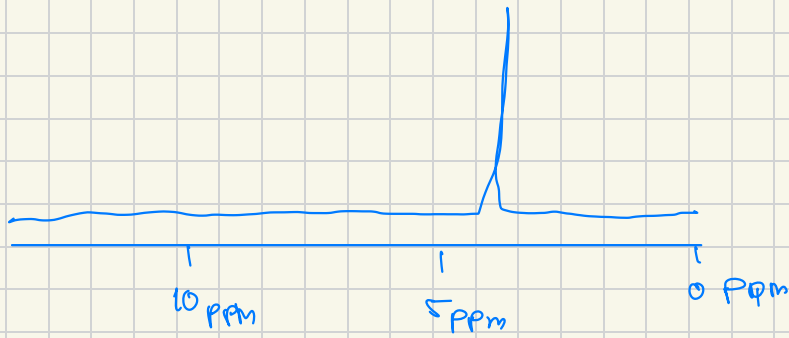
In einem externen Magnetfeld haben diese also unterschiedliche Resonanzen.

$^1\text{H-NMR}$ .

• nur ① und nur das gezeigte Proton



- nur 2 und 4



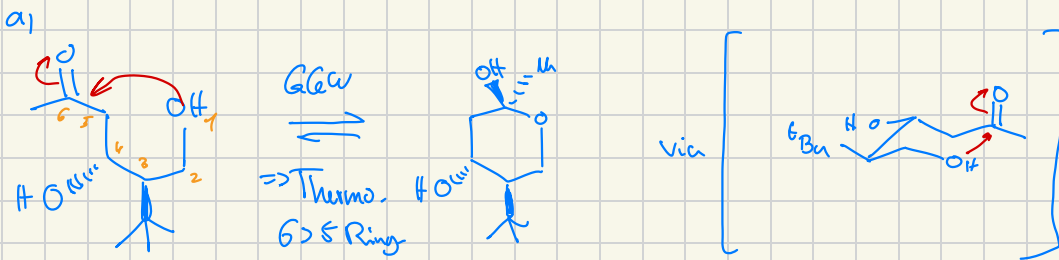
• Reaktionsgemisch



Fläche unter dem  
peak  $\propto$  # protonen

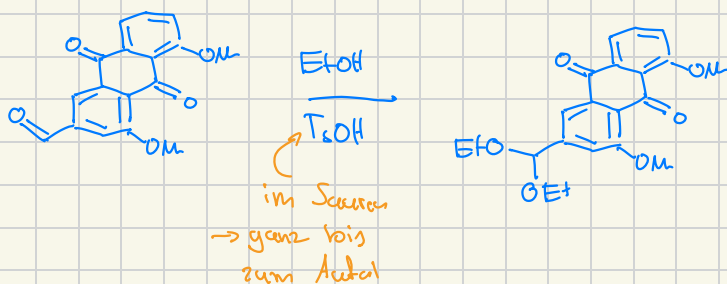
$$A_2/A_1 \approx \frac{[2]}{[1]} \approx 1/4$$

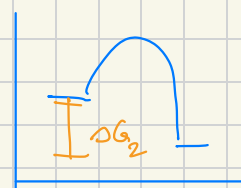
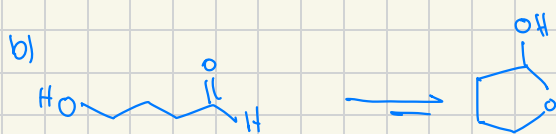
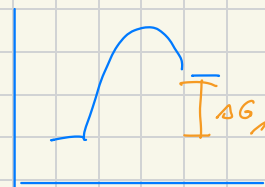
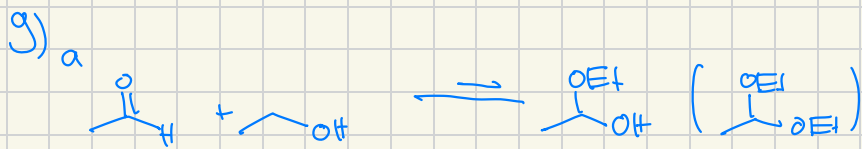
5)



b) Keton vs Aldehyd

Aldehyd sind Aldehyd reaktiver (sterisch + elektronisch günstiger)  
so auch hier





Warum?

$K_{eq}$  oben auf der Seite der Edukte, unten Produkte

$-RT \ln(K_{eq}) = \Delta G$  warum in 1)  $\Delta G >$  und in 2)  $\Delta G < 0$ ?

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta H$  ist bei beiden ungefähr gleich, da wir immer  $C=O$  brechen und  $C-O$  erzeugen

$\Rightarrow$  muss an  $\Delta S$  liegen da  $T = \text{const.}$

1)  $A + B \rightarrow C$  erhöht die Ordnung  $\Rightarrow$  verringert die Entropie

$\Rightarrow \Delta S < 0 \Rightarrow \text{pos } \Delta G$

2)  $A \rightarrow A'$   $\Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow \text{neg } \Delta G$

so which is Produkt is more favoured?



3

$\rightarrow$

2

no entropical penalty



2

$\rightarrow$

2