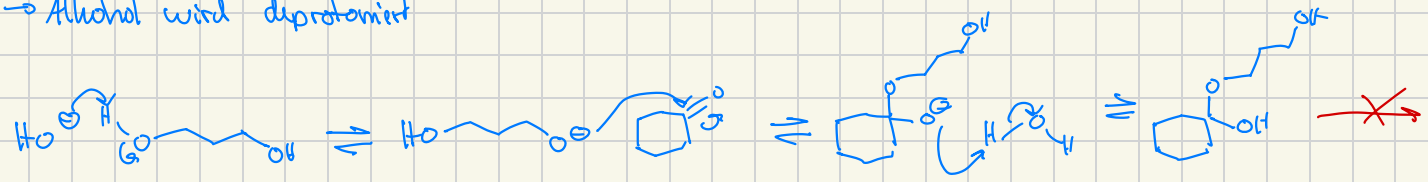
Woche 4 D. Goetz

3) Acid vs Base cat.

a) Base

$pK_a(ROH) \approx 16$ $pK_a(H_3C-C(=O)-R) \approx 20$ → Anwendung unseres Wissens der letzten Wochen

→ Alkohol wird deprotoniert



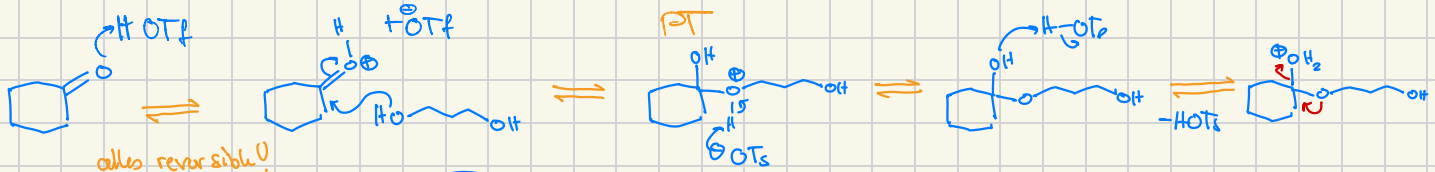
Da $^{\ominus}OH$ kein gute Leaving group

! Rückwärts ist einfach die gezeigten Mechanismen von rechts nach links lesen

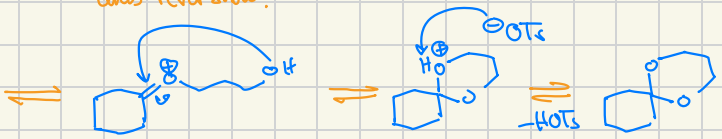
b) Acid

! kein intramolekularer PT

! beachte pK_a der beiden Alkohole



alles reversibel!

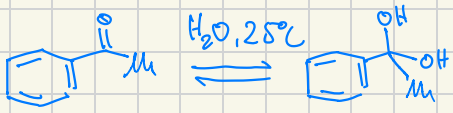


! Konventionell zeichnen wir die Eliminierung von Wasser mit dem Oxaniumion als Produkt und nicht: 

TsOH wird so oft erzeugt wie es verbraucht wird → catalytisch

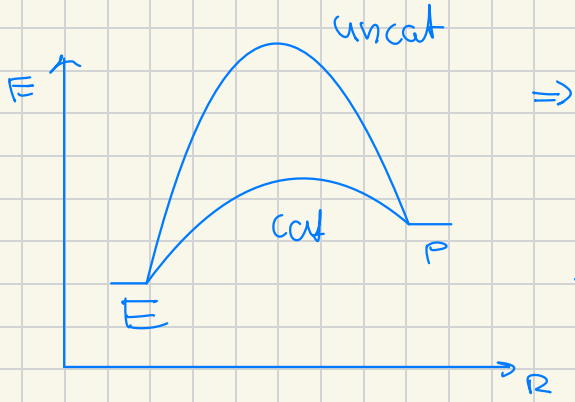
Aufgabe 4 ist genau der selbe Mechanismus nur in die andere Richtung

1) GGW Reaktionen



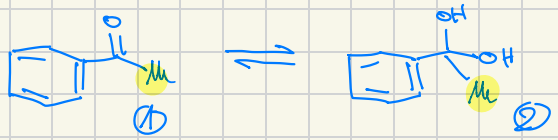
$K_{eq} << 1$ was bedeutet das für die Energien des Produkts/Edukts in GGW Reaktionen? → Edukt muss tiefer in Energie liegen

- pK_a stabilisiert Keton aufgrund von Resonanz. } $K = 6.6 \cdot 10^{-6}$
- pK_a viel grösser als M → Hydrat weniger stabil



⇒ tieferer pKa ändert nicht die Energien der Grundzustände sondern nur des ÜZ's

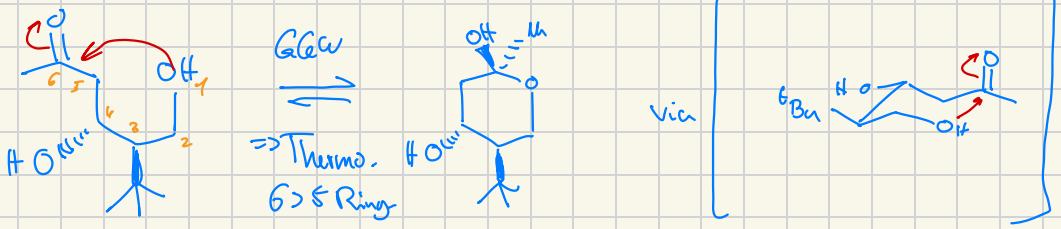
Aber wie bestimme ich in welchem Verhältnis E und P vorliegen?



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.

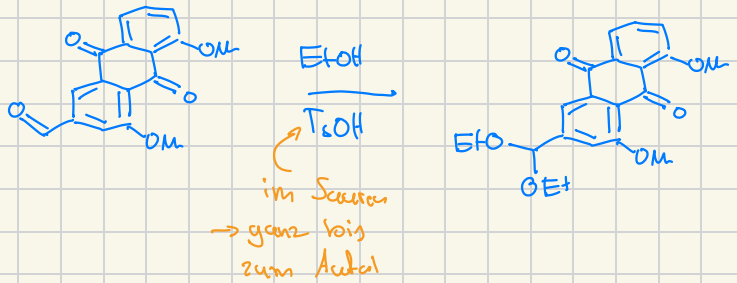
5)

a)

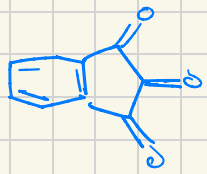


b) Keton vs Aldehyde

O idR sind Aldehyde reaktiver (sterisch + elektronisch günstiger)
so auch hier

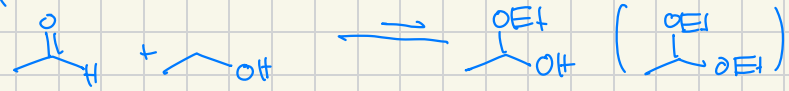


7)

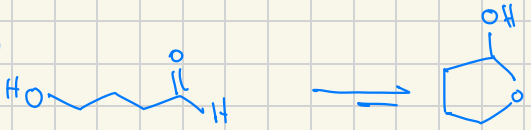


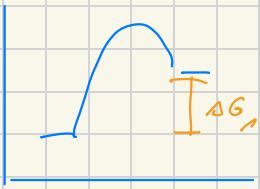
- aromatisches System stabilisiert die äußeren Ketone
- Carbonyl ist eine EWG → mittleres am stärksten aktiviert

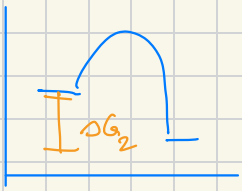
9) a



b)







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) $\Delta G <$?

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ΔH ist bei beiden ungefähr gleich da wir immer C=O brechen und C–O erzeugen

$\Rightarrow$ muss an ΔS liegen da T = const.

1) A + B → C erhöht die Ordnung ↪ verringert die Entropie

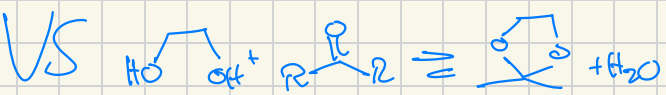
$\Rightarrow \Delta S < 0 \Rightarrow$ pos ΔG

2) A → A' $\Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow$ neg ΔG

so which is Product is more favoured:



3 → 2



2 → 2

no entropical penalty