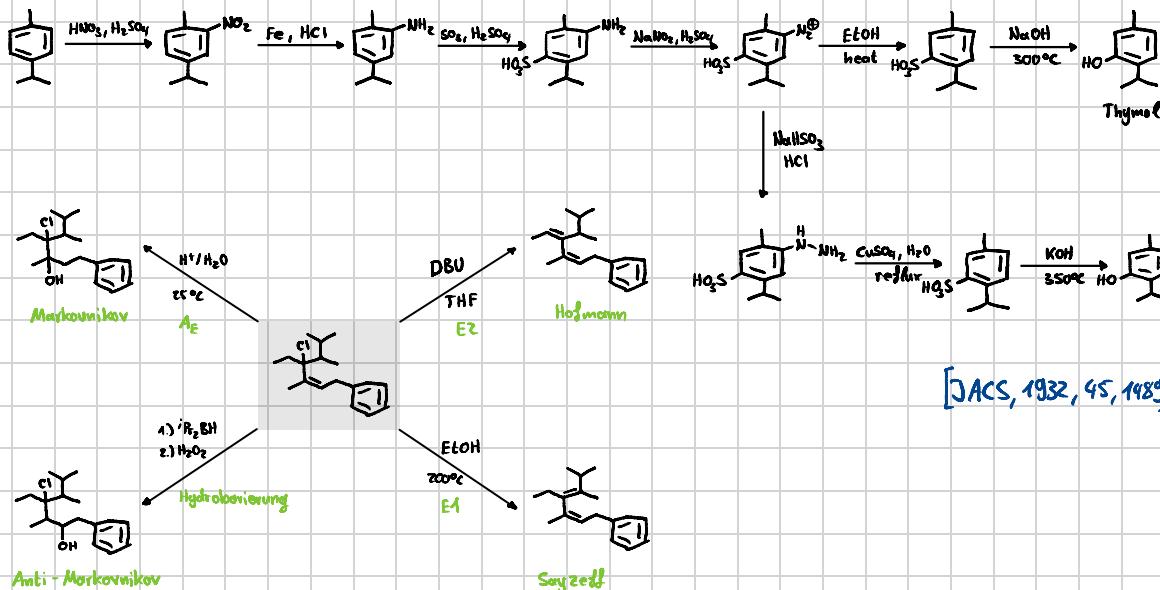


ÜS 13 – letzte Übungsstunde

Wir haben mit der letzten Übungsstunde alle Themen aus dem Skript abgearbeitet, weswegen heute keine neue Theorie mehr kommt. Stattdessen mache ich einen kleinen Overview über das, was wir gemacht haben und wir machen ein paar Multistep-Synthesen.

[Ind. Eng. Chem., 1920, 12, 733]



[JACS, 1932, 45, 1489]

Reaktive Zwischenprodukte

	Radikale	Carbokationen	Carbanionen
Art	C mit ungepaartem Elektron (Elektronenmangel)	C mit positiver Ladung (Elektronenmangel)	C mit negativer Ladung (Elektronenüberschuss)
Synthese	Thermolyse (AIBN oder NBS) oder Photolyse	Protonierung einer Doppelbindung, Heterolyse einer C-X-Bindung (Solvolysis von X) oder Oxidation	Deprotonierung einer C-H-aciden Verbindung
Struktur	planar (sp^2) aber auch sp^3 	zwingend planar (sp^2) 	bevorzugt sp, aber alles möglich
Brückenkopf?	möglich	nicht möglich	möglich
Stabilisierung	σ, π -Donoren $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ Resonanz	σ, π -Donoren $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ Resonanz	σ, π -Akzeptoren $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ Resonanz (dann p_z bevorzugt, also sp^3)
Reaktionen	rad. Substitution und rad. Addition an Doppelbindungen	Addition eines Nukleophils und β -Eliminierung eines Wasserstoffs	

Elektronische Substitutionseffekte

Induktiver Effekt (σ)

- Unterschiedliche EN von Bindungspartnern verschieben die Effektronendichte:



- σ -Donoren (I^-): I^- -Substituenten schieben Elektronen in die Kette hinein

- σ -Akzeptoren (I^+): I^+ -Substituenten ziehen Elektronen aus der Kette heraus

- σ -Effekte kommunicieren sich und nehmen mit zunehmender Distanz rasch ab

Mesomerer Effekt (π)

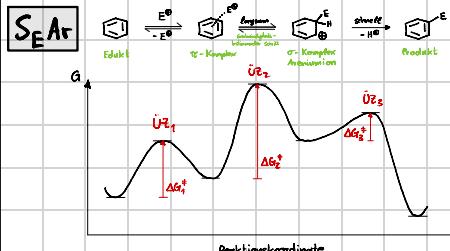
- π -Substituenten tragen zum π -System bei, indem:

↳ er ein Effektronenpolar in das System bringt (π -Donor, $+M$)

↳ er ein Effektronenpolar auf sich aufnimmt (π -Akzeptor, $-M$)

→ Donor → Akzeptor
↓ ↓

σ -Donoren	σ -Akzeptoren	π -Donoren	π -Akzeptoren
Alkyl	$-I < -Br < -Cl < -F$	$-O^-$	$C=O$
O^-	$-NH_2 < -OR < -F < -R_3N^+$	$-OR$	$C=N-R$
$-SiR_3$	$-C=C < -Ph < -C\equiv C$	$-NR_2$	$-NO_2$
$-GeR_3$	SO_2R	$-SR$	$-SO_2R$
$-SnR_3$	NH_3^+, NR_3^+	Halogene	$C=C$
CO_2			$-S(-O)R$

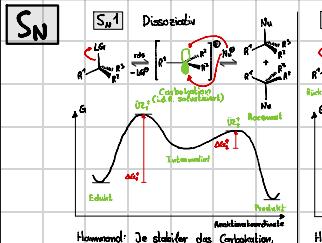
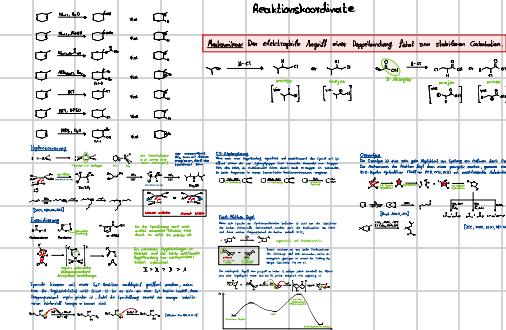
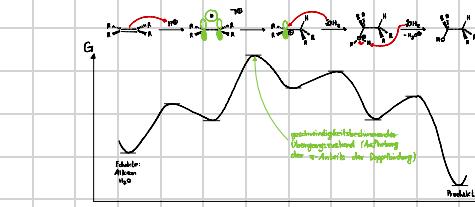


Die Bildung des σ -Komplexes ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, weswegen läuft die Reaktion umso schneller ab, desto stabiler das Aromatenium ist. Da dieses positiv geladen ist, beschleunigt geometrisch α -Bora die Reaktion (aktivierende Substituenten) und σ/m -Substituenten verlangsamen die Reaktion (deaktivierende Substituenten). (genauere Begründung dafür ist unten)

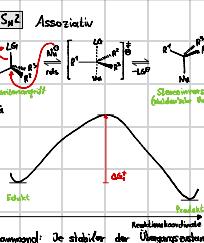
Zersetzung	
Substrat	Ambiental
$\text{H}_2\text{-Diamant}$	stark
$\text{F}_2\text{-Diamant}$	schwach
$\text{H}_2\text{-Aluminat}$	stark
$\text{F}_2\text{-Aluminat}$	stark
Urethan	sehr schwach



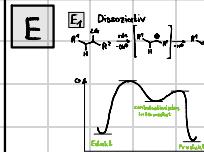
Ein typisches Beispiel für die A_E ist die säurekatalysierte Hydrierung, bei welcher H^+ als Elektrophil fungiert und H_2O als Nukleophil.



	Aktivationsenergie	
Hannanom:	Je stabiler das Carbokation, desto schneller die Säure	H
Hannum:	$\delta < 0 \Leftrightarrow$ positiv geladenes Ionenrad.	H
Kinetik:	unimolekulare Reaktion (1. Ordnung)	K
	$\frac{d[\text{Edut}]}{dt} = -k [\text{Edut}]$	
	Geschwindigkeit: umkehrproportional von H_3O^+	



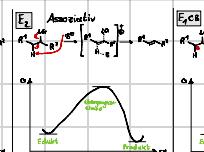
Hannemann: Je stärker der Übergangszustand



Hammond: Je stabiler das Cui

Kation, desto schneller

$$\text{Kinistik: } \frac{d[D(t)]}{dt} = -k[D] \quad (1.1)$$



ammonium: Je stabiler der Übergang-Homopolymer

zustand, desto schwächer E?

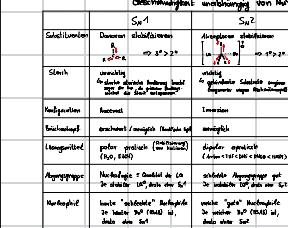
$$\text{kinetik: bimolekulare Reaktion} \quad \frac{d[\text{Ed}]}{dt} = -k [\text{Ed}] [\text{Iono}] \quad (\text{I}-\alpha)$$



Die statische des Cmb-

ion, desto schneller fließt

$$\frac{d[A_0]}{dt} = -k[A_0] \quad (1.\text{-Ordn.})$$

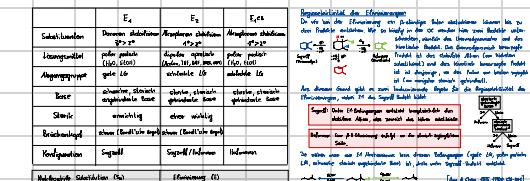


HSAR - Konzept:
Das HSAR-Konzept (Förd. und Stell. Arbeit und Dienst) ist eine Erweiterung
Sauer-Konzepts nicht nur technisch, unter den Schwerpunkten
(Emissionskontrolle, Emissionsreduktion, Emissionsvermeidung). Es wurde 1981 von
Hans-Joachim Sauer und dem Institut für Arbeitswissenschaften der Universität Regensburg
für einen sozialen Arbeitsmarkt (ZUS) und die Rechtssicherung (RIS) entwickelt.
Wie hat das Konzept sich im Vergleich zum Sauer-Konzept verändert?
Es ist als „drei“ anstatt „zwei“ Phasen aufgetragen.
Kurz (1984) vs. lang (1993) → mit dem
Zeitabstand von ca. 10 Jahren ist das Konzept
heute wieder aktualisiert.

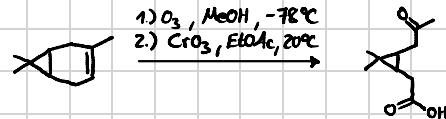
Zwei F&B-Konzept sind denkbar parallel: Private Säle möglicherweise mit kostenlosen Sesseln und weitere Säle mit weiteren Bagen.

Recht	Weich
klare Trennlinien	graue Trennlinien

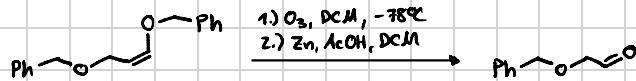
HSB-Konzept: die Sitz/Sitz-Kontrolle ist eine weiche Trennung



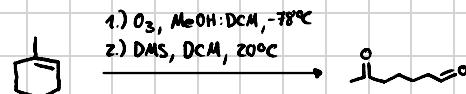
• große Pfeilspitze	• steiles, steilwinkel geblümtes Krebs- und Käferpfeil
• breite Basis	• Basis
• kurze Tropenarme	• absteile angeschrägte, schmal
	• breite Basis
	• end- Anwendung
Krebs- Pfeil:	
Einer Pfeilspitze	
Zweier Pfeilspitze	
Eiger (Kletterzunge)	
Sattelform Pfeilspitze	
Schwärmer Pfeilspitze	
Welt- Form des Pfeilspitzen	



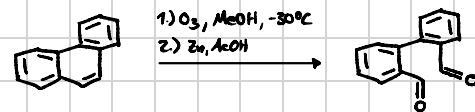
[JOC, 2000, 65(2), 387-404]



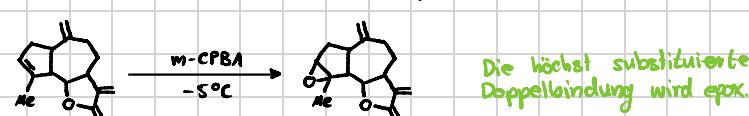
[JOC, 1999, 64(3), 884-901]



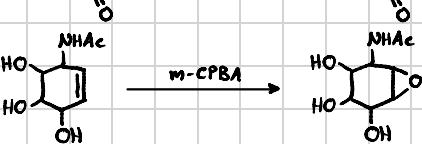
[Europ. JOC, 2013, 36, 8265-8278]



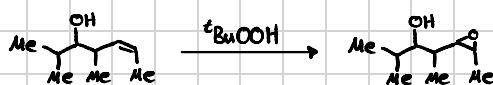
[Synth. Comm., 2000, 30, 511-522]



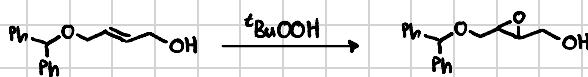
[Tetrahed., 1983, 39, 3049-3059]



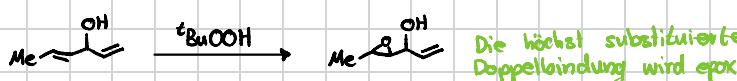
[JOC, 1966, 31, 4159-4161]



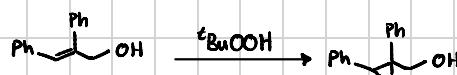
[JACS, 1981, 103, 7690-7692]



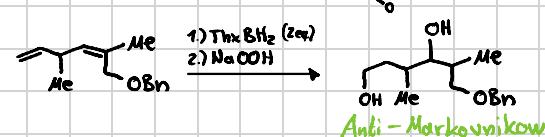
[JACS, 1982, 104, 6468-6470]



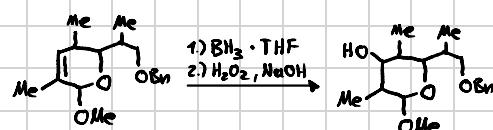
[Pure & Appl. Chem., 1983, 55, 589-604]



[ACIE, 2005, 44, 4889-4891]



[Tetrahed. Lett., 1988, 29, 2077-2080]



[JACS, 1987, 109, 862-867]

Für die Lernphase

- Wenn es mein Prüfungsplan zulässt, werde ich vor ACAC und ACOC je Fragestunden machen
 - Ihr könnt mir jederzeit für Fragen oder Anmerkungen schreiben
 - In der Lernphase findet ihr mich IMMER im Meisterraum (H274)
-
- Die Lernphase ist lang, also teilt euch die Zeit ein
 - Es gibt auch andere Fächer als OC Ü
 - Sucht euch Leute mit denen ihr lernen und auch manchmal verzweifeln könnt
 - Am Ende des Tages: Wenn ich euch anstrengt in der Lernphase kommt ihr schon durch
 - Ihr müsst nicht jedes kleine Detail kennen, sondern isolieren können, was relevant ist