

# ÜS 3 - Carbanionen & Säuren, Basen

## Carbanionen

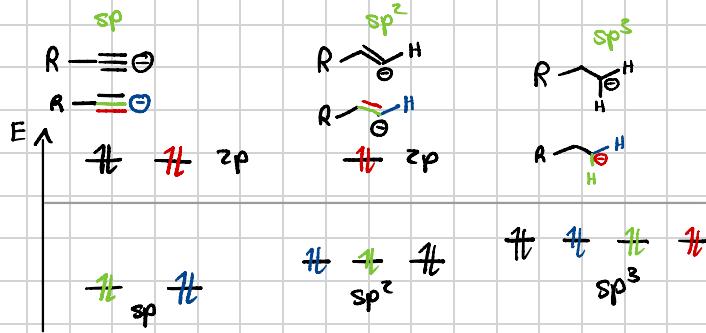
Carbanionen sind reaktive Zwischenprodukte, wo eine negative Ladung auf einem Kohlenstoff lokalisiert ist. Sie sind damit Elektronen-überschussverbindungen und werden deswegen durch  $\sigma/\pi$ -Akzeptoren stabilisiert.



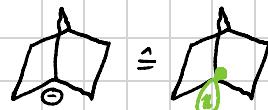
Sie können durch Deprotonierung einer C-H-aciden Verbindung hergestellt werden:



Da es sich um eine Elektronenüberschussverbindung handelt, möchte die negative Ladung in einem energetisch tief liegenden Orbital (mit hohem s-Anteil:  $sp > sp^2 > sp^3$ ) lokalisiert sein.



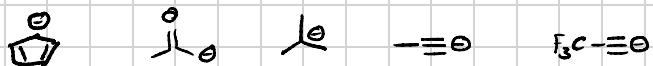
Weil  $sp^3$ -Hybridisierung für Carbanionen ZUW ungünstig ist, aber möglich, sind Carbanionen an Brückenköpfen möglich.



Stabilisierung:

Aufg.:

- Resonanz
- $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$
- $\sigma/\pi$ -Akzeptoren
- $sp > sp^2 > sp^3$



# Organische Säuren & Basen

Die Säure-Base-Theorie nach Brønsted gilt wie in AC1C1 auch in ACOC1



In ACAC I war die Base, also das amphiprotische Lösungsmittel immer Wasser, jedoch kann auf Grund des nivillierenden Effekts des Wassers nur eine  $pK_a$ -Skala von 0-14 abgedeckt werden. Für die OC brauchen wir jedoch  $pK_a$ s von bis zu 50, weswegen wir durch andere Lösungsmittel den sauren bzw. basischen Bereich ausweiten müssen.

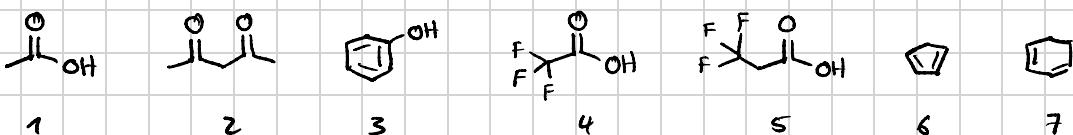
LM für sauren Bereich:  $\text{EtOAc}$ ,  $\text{AcOH}$ ,  $\text{SbF}_5$

LM für basischen Bereich: DMSO

In der Prüfung soll man häufig mehrere Verbindungen hinsichtlich ihrer Säurestärke vergleichen.

Die Säure wird stärker, wenn die konjugierte Base stabilisiert wird, bzw. die Säure destabilisiert wird.

Aufg. 2029 S 7 < 6 < 3 < 2 < 1 < 5 < 4



# Elektronische Substitutionseffekte

## Induktiver Effekt ( $\sigma$ )

- Unterschiedliche EN von Bindungspartnern verschieben die Elektronendichte

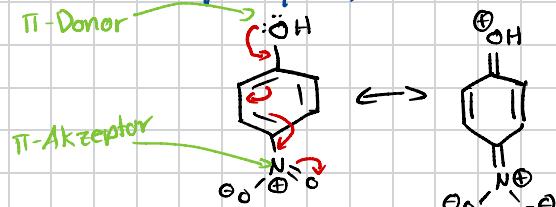


- $\sigma$ -Donoren (+I): +I-Substituenten schieben Elektronen in die Kette hinein
- $\sigma$ -Akzeptoren (-I): -I-Substituenten schieben Elektronen aus der Kette heraus
- $\sigma$ -Effekte kommobilieren sich und nehmen mit zunehmender Distanz rasch ab

## Mesomeren Effekt ( $\pi$ )

- $\pi$ -Substituenten tragen zum  $\pi$ -System bei, indem:

- ↳ er ein Elektronenpaar in das System bringt ( $\pi$ -Donor, +M)
- ↳ er ein Elektronenpaar auf sich aufnimmt ( $\pi$ -Akzeptor, -M)



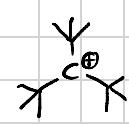
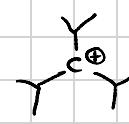
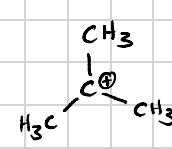
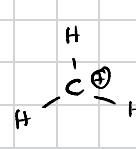
- Generell stärker als  $\sigma$ -Effekte

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

Da elektronische Substituenten die Elektronendichte verschieben können sie gewisse Strukturen stabilisieren



unstable



stable