

ACOC II  
Übungsstunde:  
Nachbesprechung  
 $S_E Ar$

Dominik Götz  
17.04.2024



# Outline

1. Prüfungsaufgabe
2. Theorie: Lewis Säuren und Leaving Groups
3. Aufgabe: 6.1 a
4. Selektion an Reaktionen
5. Aufgabe: 6.2 a und b
6. Mental Health

# Kurze Theorie



# Lewis Säuren

Lewis-Säuren zeichnen sich dadurch aus, dass sie über unbesetzte Elektronenorbitale verfügen, wodurch sie Elektronenpaare akzeptieren können. Typische Beispiele für Lewis-Säuren sind Metallkationen wie  $\text{Fe}^3$  oder  $\text{Al}^3$ , sowie bestimmte Moleküle wie Borontrifluorid ( $\text{BF}_3$ ) oder Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ). Damit können sie Reaktanden aktivieren oder Abgangsgruppen stabilisieren. Z.B. Friedel-Crafts funktioniert nur mit Lewis Säuren. Bsp (nicht vollständig!):

- $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{B(OH)}_3$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$

# Abgangsgruppen

Abgangsgruppe: wird während einer chemischen Reaktion von einem Molekül abgespalten. Eine gute Abgangsgruppe ist typischerweise eine, die nach dem Verlassen des Moleküls stabil ist. Also stabile Anionen sind. Da Lewis Säuren Anionen stabilisieren, aktivieren sie Abgangsgruppen, so können diese gehen, aber ohne die Lewis Säure würden sie es nicht. Bsp

- Halogene, Tosylat (p-Toluolsulfonat, TsO), Mesylat (Methansulfonat, MsO), Triflat (Trifluormethansulfonat, TfO), Nosylat (p-Nitrobenzolsulfonat, NsO), Alkohole, Acetate (RCOO-) und Amine

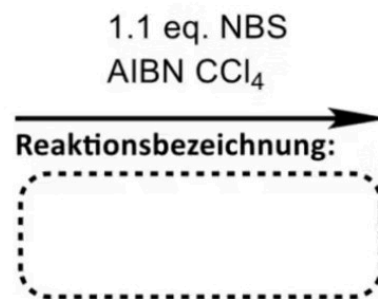
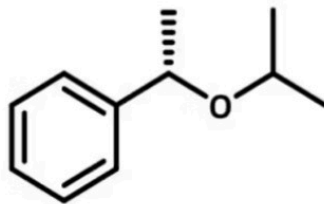
Die Güte einer Abgangsgruppe korreliert mit seinem pKa bzw wie stabil das Anionen ist

# Prüfungsaufgaben



# Prüfungsaufgabe

A)



Hauptprodukt:

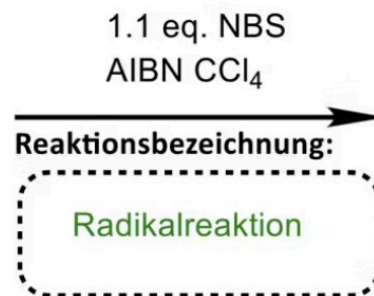
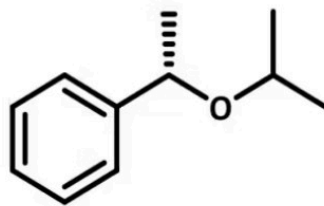


Selektivität:

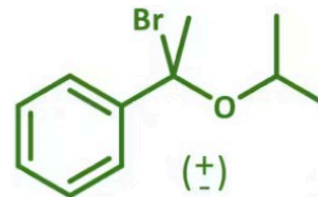


# Prüfungsaufgabe

A)



Hauptprodukt:



Selektivität:

Regioselektiv,  
Chemoselektiv

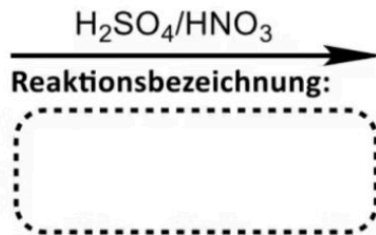
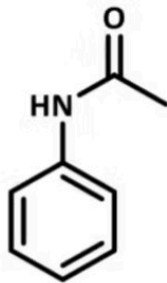


# Erklärung Aufgabe 1

- CCL4 ist Lösungsmittel, wir haben keine Lewis Acid, die es aktivieren könnte
- AIBN ist Radikalstarter => muss radikalisch sein
- NBS ist ein Brom Radikal oder Kation Donor => Radikalsiche Bromierung
- Weil Benzylisches Radikal das stabilste ist, ist es sp<sup>2</sup> => kein Enantiomere bevorzugt
- Chemo, weil sich auch was abspalten könnte

# Prüfungsaufgabe

B)



Hauptprodukt:

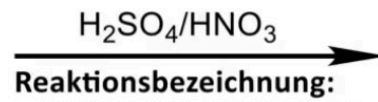
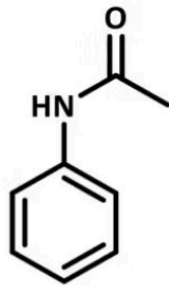


Selektivität:



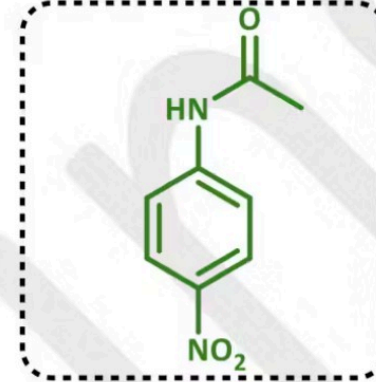
# Prüfungsaufgabe

B)



Nitrierung

Hauptprodukt:



Selektivität:

Regioselektiv

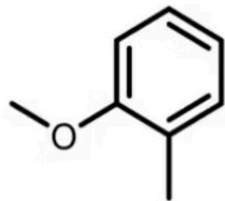


## Erklärung Aufgabe 2

- Klassische Nitrierungs Reagenzien
- Kann nur Elektrophil aromatisch substituieren
- Acetamid ist Donor => ortho oder para
- Para aufgrund von Sterik bevorzugt

# Prüfungsaufgabe

c)



Hauptprodukt:

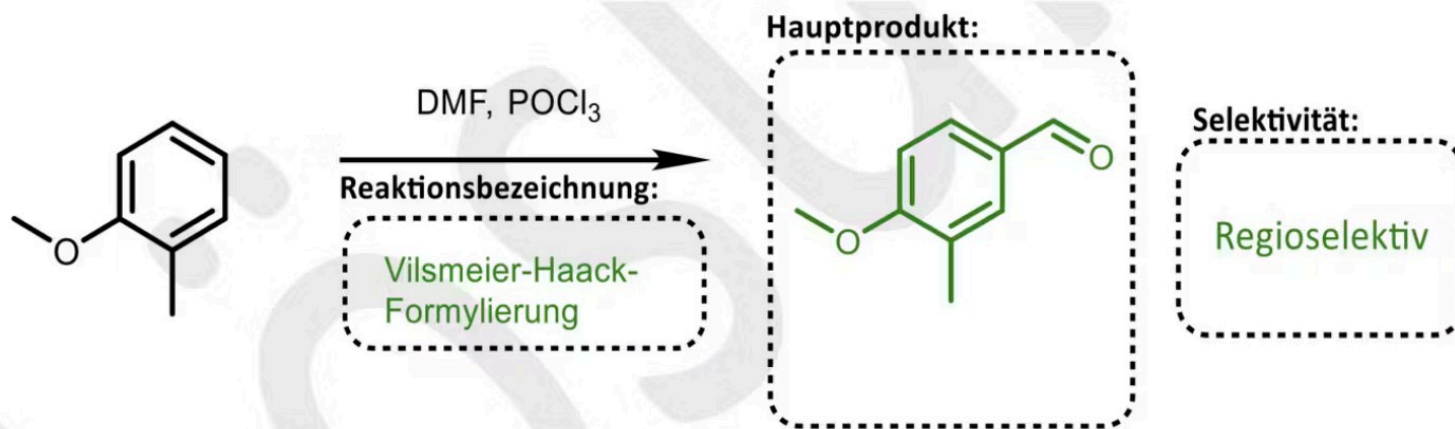


Selektivität:



# Prüfungsaufgabe

c)



## Erklärung Aufgabe 3

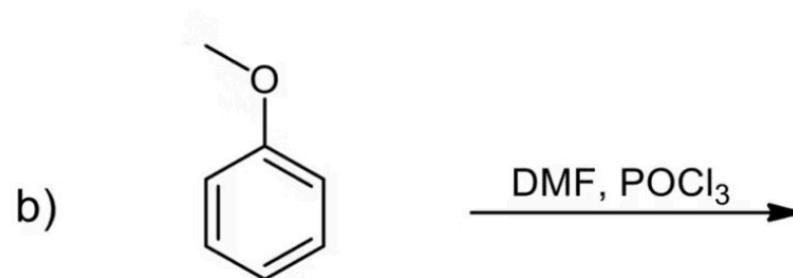
- Klassische Vilsmeier-Haack reagenzien
- Methoxy ist stärkster Donor => ortho para zum Methoxy
- Para bevorzugt aufgrund Sterik

# Start Nachbesprechung





## Aufgabe 6.2 Vilsmeier-Haack



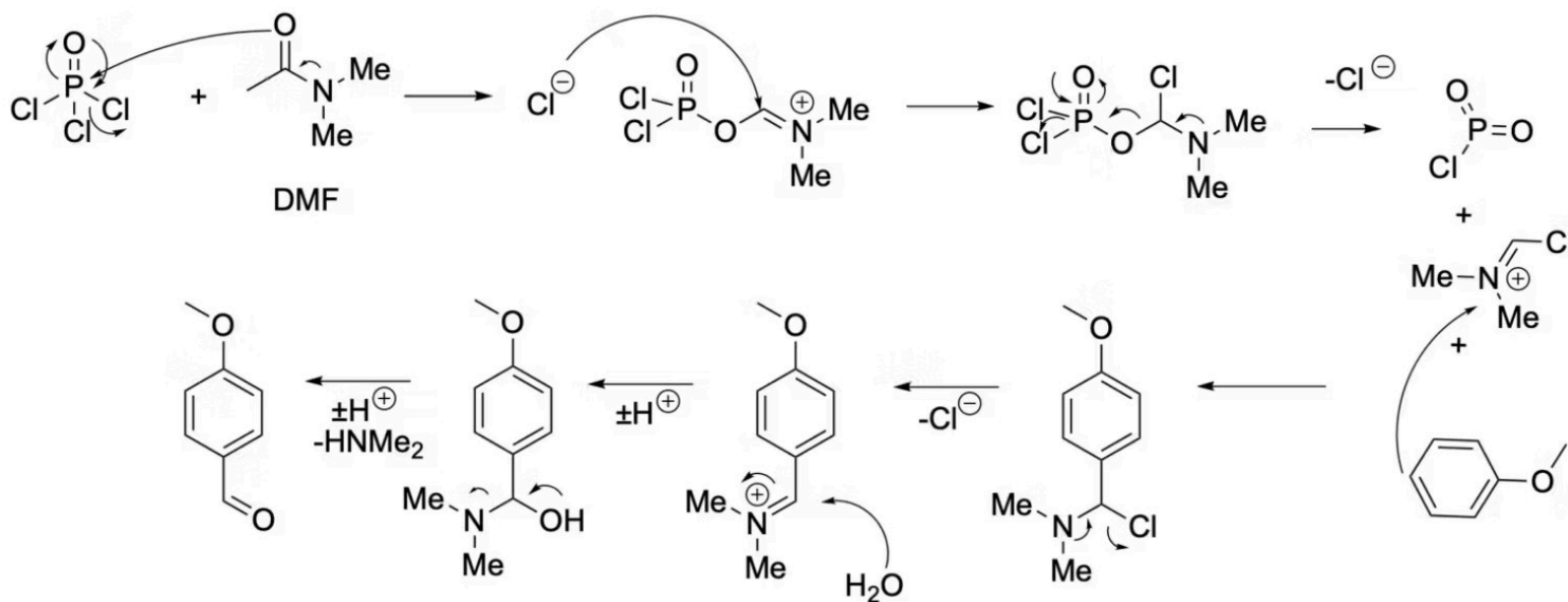
- OMe ist Donor => o,p
- Aber was genau passiert?



**Aber wie passiert die Formulierung?**

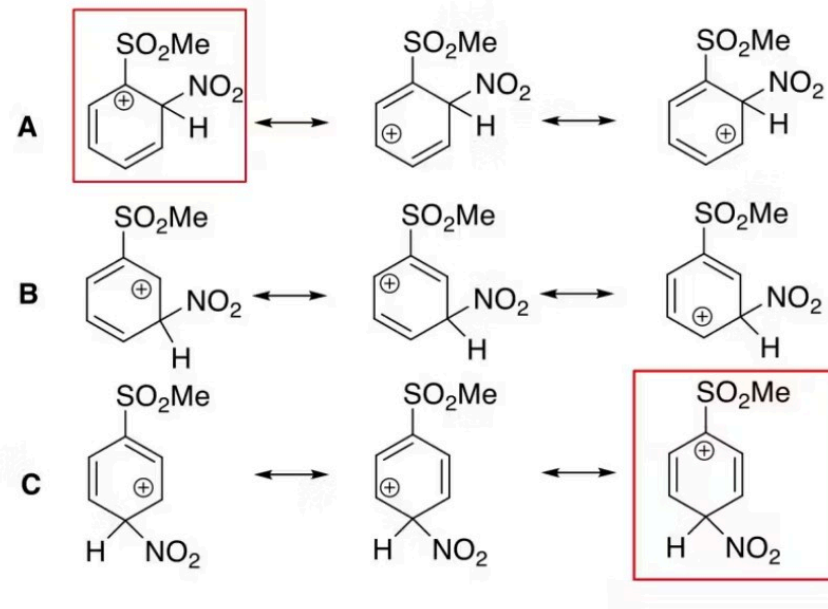


# Aufgabe 6.2 Vilsmeier-Haack



- Sehr im Detail, müsst ihr **wahrscheinlich** nicht so genau können

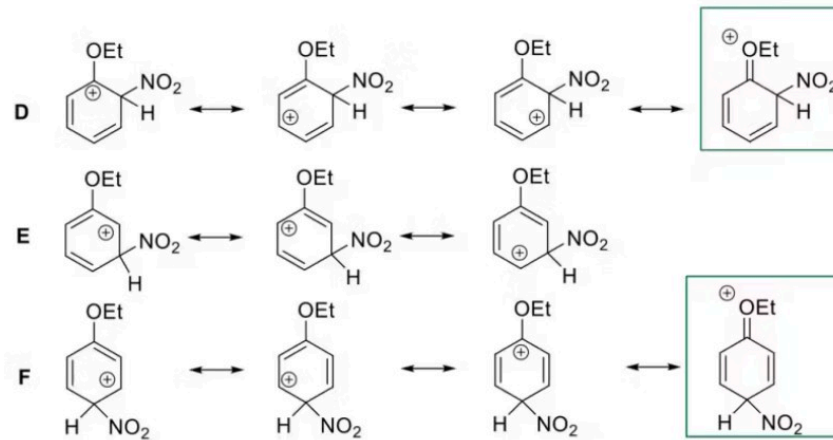
# Aufgabe 6.1 a



- b (meta) ist nicht destabilisiert

# Aufgabe 6.1 a

Welche Ionen in der Lage sind, eine Komplexmessung mit dem folgenden Substrat zu stabilisieren?

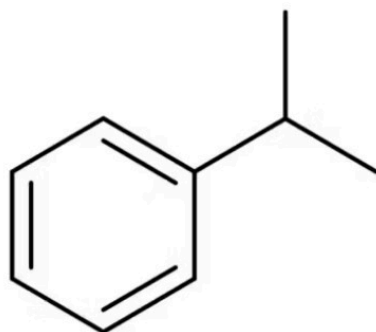


- o und p stabilisiert



## Aufgabe 6.1

a)

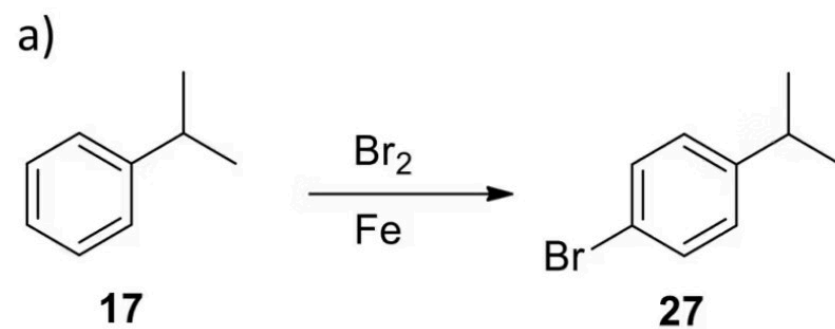


**17**

- iPr: sigma-Donor => o/p
- Fe, Br<sub>2</sub>: Bromiert

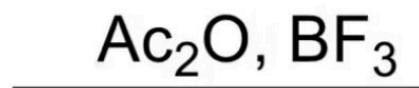
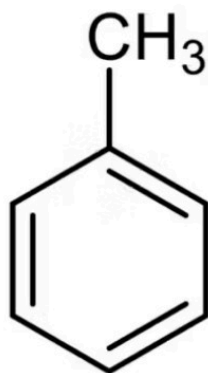


## Aufgabe 6.1



- iPr: sterisch anspruchsvoll 80% p präferenz

## Aufgabe 6.2 a

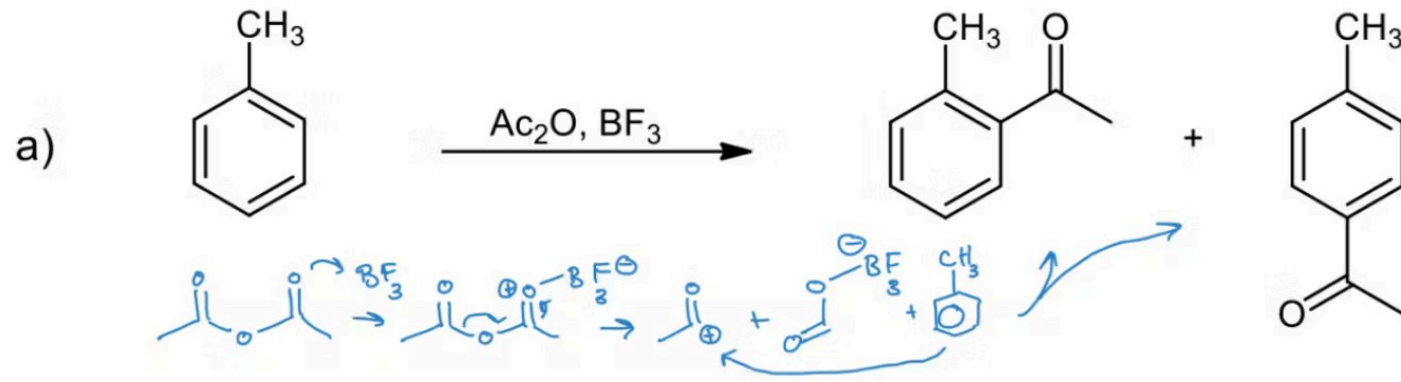


- BF<sub>3</sub> ist ein Lewis Acid, stabilisiert hier die leaving group



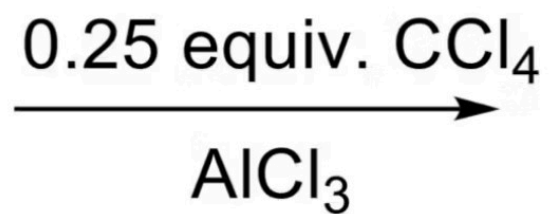
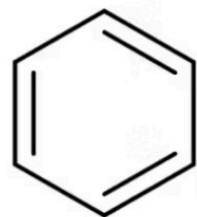


# Aufgabe 6.2 a



## Aufgabe 6.1 b

b)



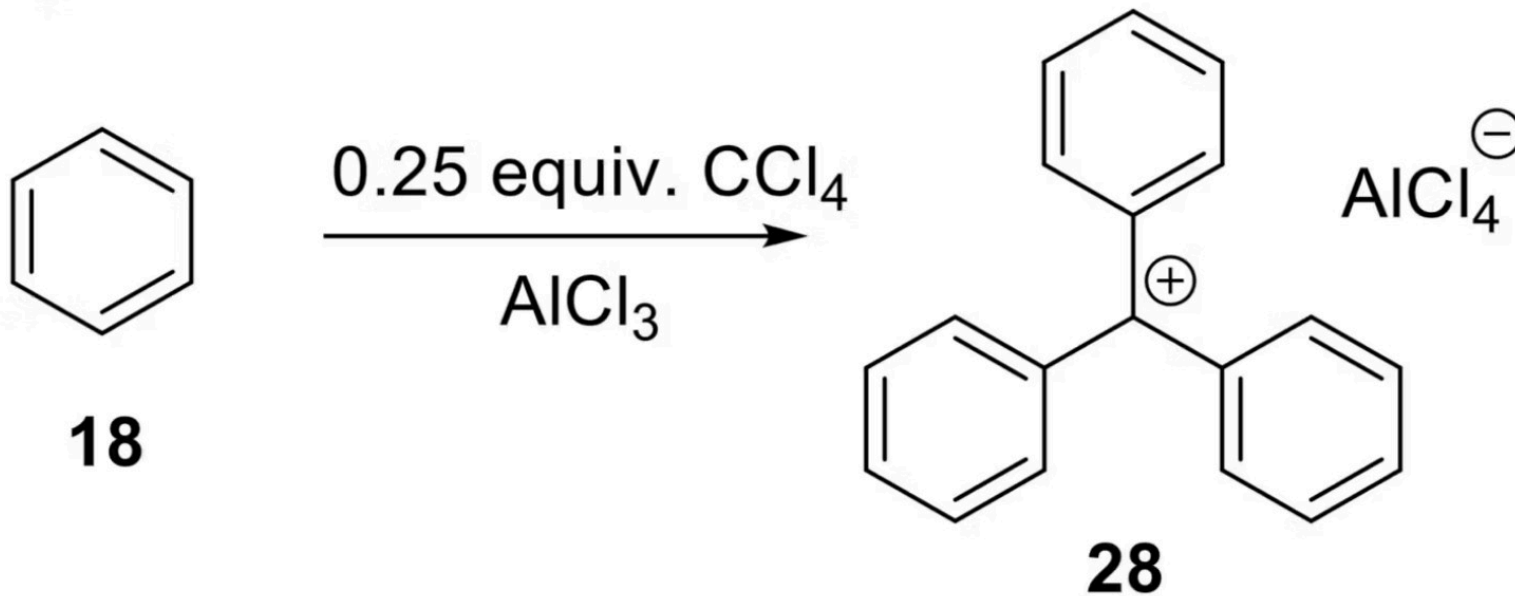
**18**

- $\text{AlCl}_3$  ist ein Lewis Acid, aktiviert das Elektrophil



## Aufgabe 6.1 b

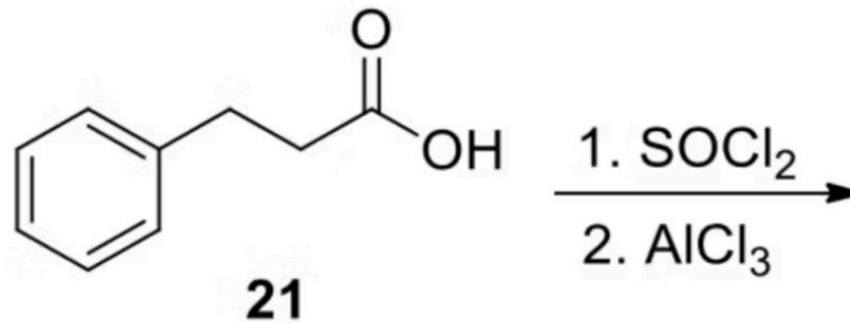
b)



- Nach drei mal ist das zentrale C nicht mehr Elektrophil genug und es ist sterisch anspruchsvoll

## Aufgabe 6.1 f

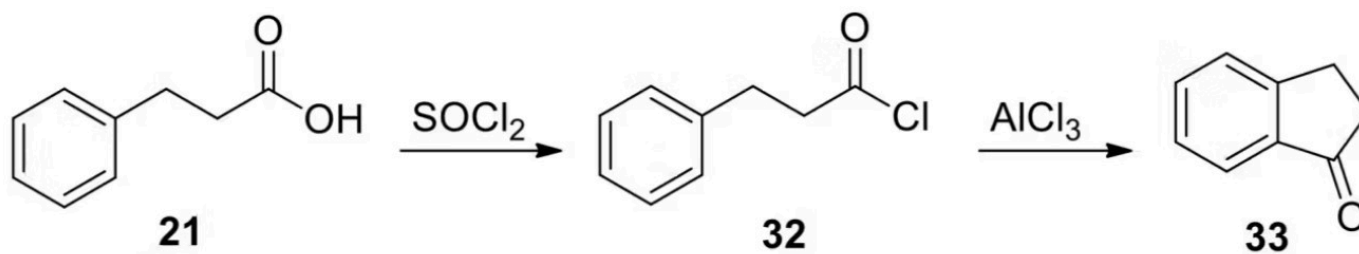
f)



- $\text{SOCl}_2$  macht ein acid chlorid (Cl statt OH)
- kann durch Lewis acid aktiviert werden um es zum ELektrophil zu machen

## Aufgabe 6.1 f

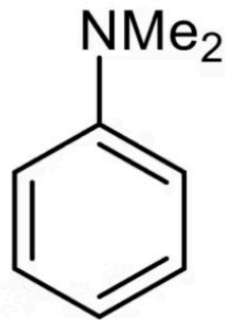
f)



- Intramolekulare Friedel-Crafts

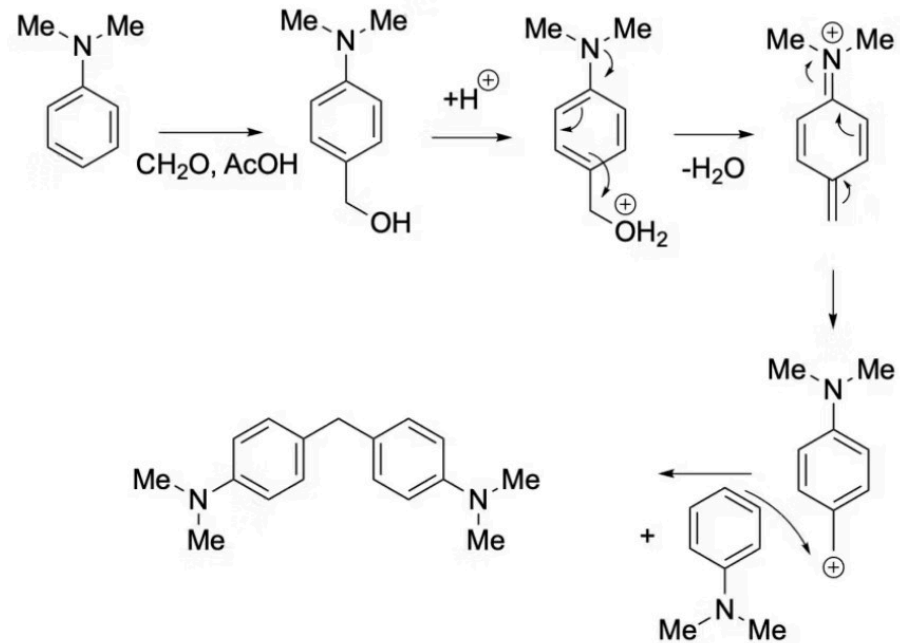


## Aufgabe 6.2 Hydroxyalkylierung



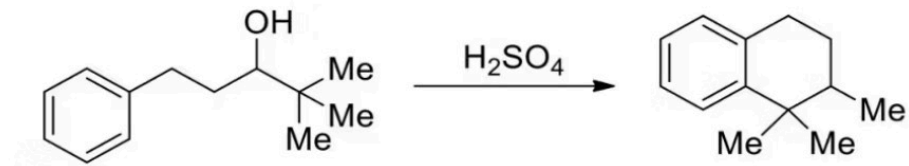
- Es wird erst Hydroxyalkyliert, aber es ist dann noch nicht fertig

## Aufgabe 6.2 Hydroxyalkylierung



- Weil wir im Sauren sind können wir Wasser Eliminieren

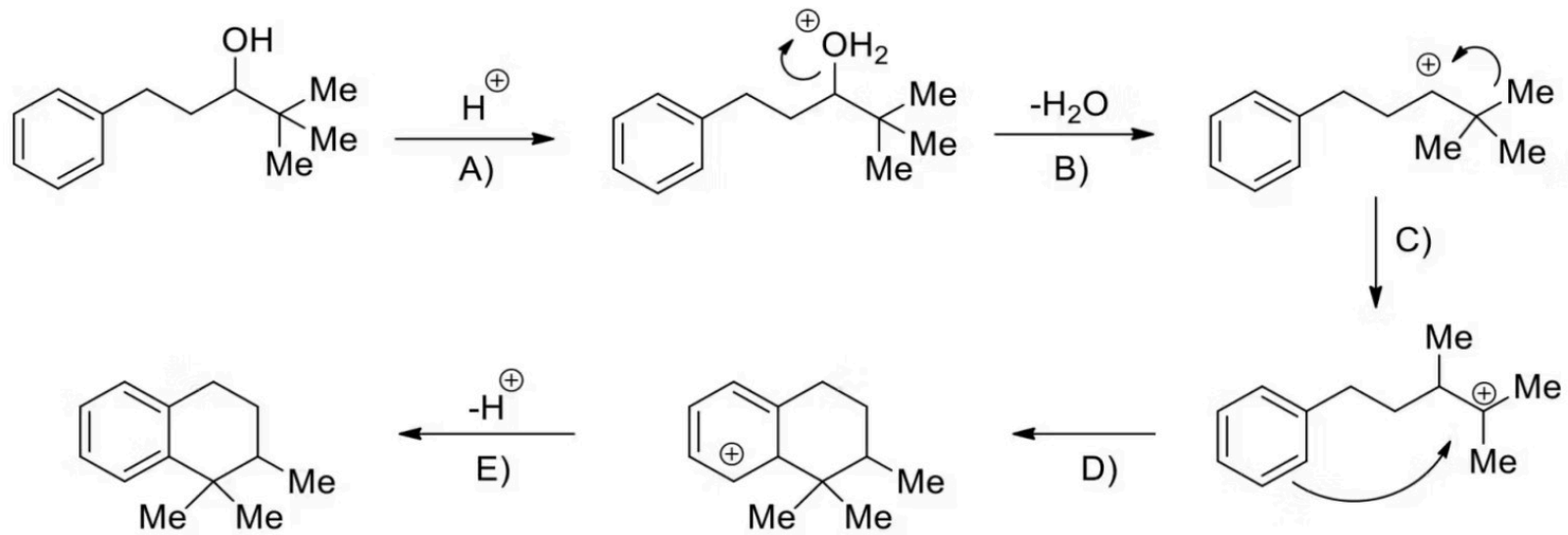
## Aufgabe 6.3 a



- Sind wieder im sauren



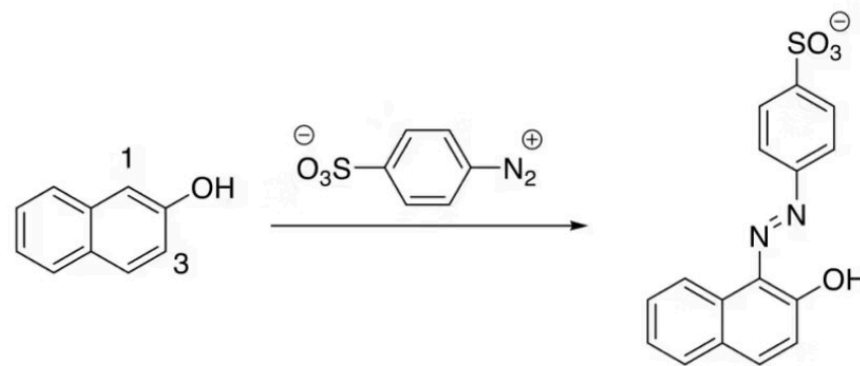
# Aufgabe 6.3 a



- Kation macht ulagerung weil es dort stabilert ist, danach wie immer

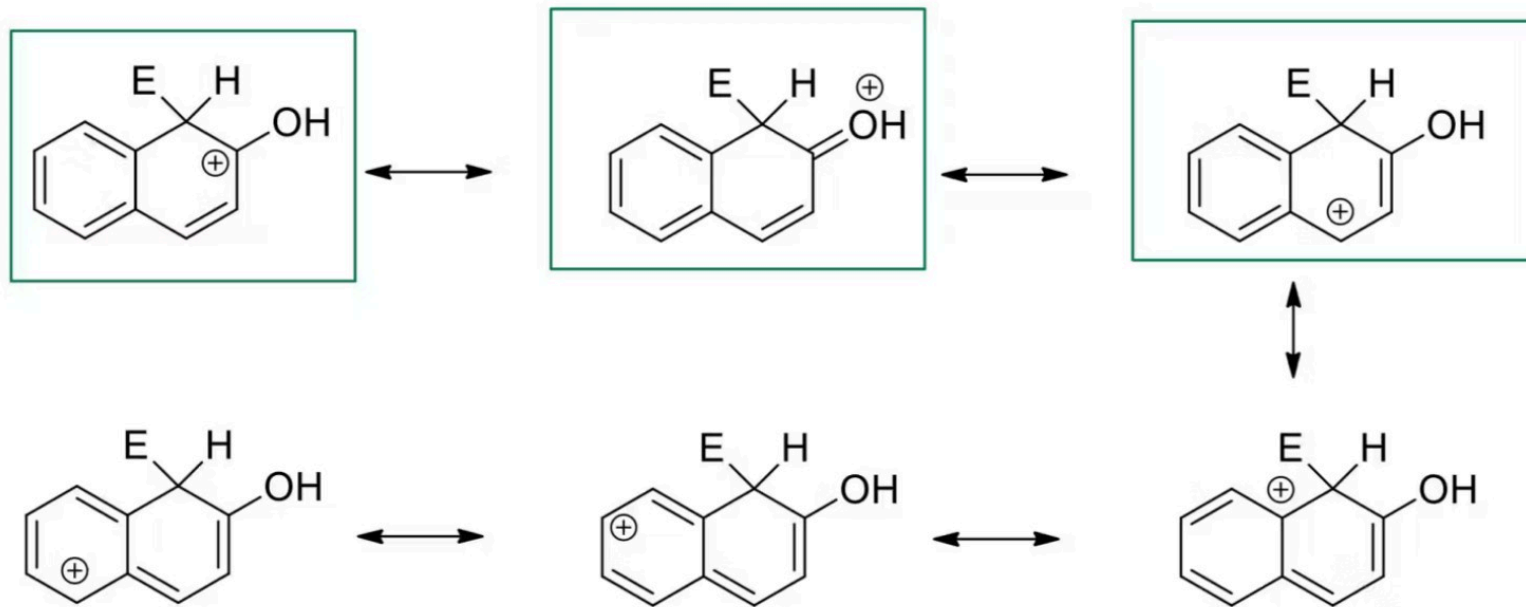


## Aufgabe 6.3 b



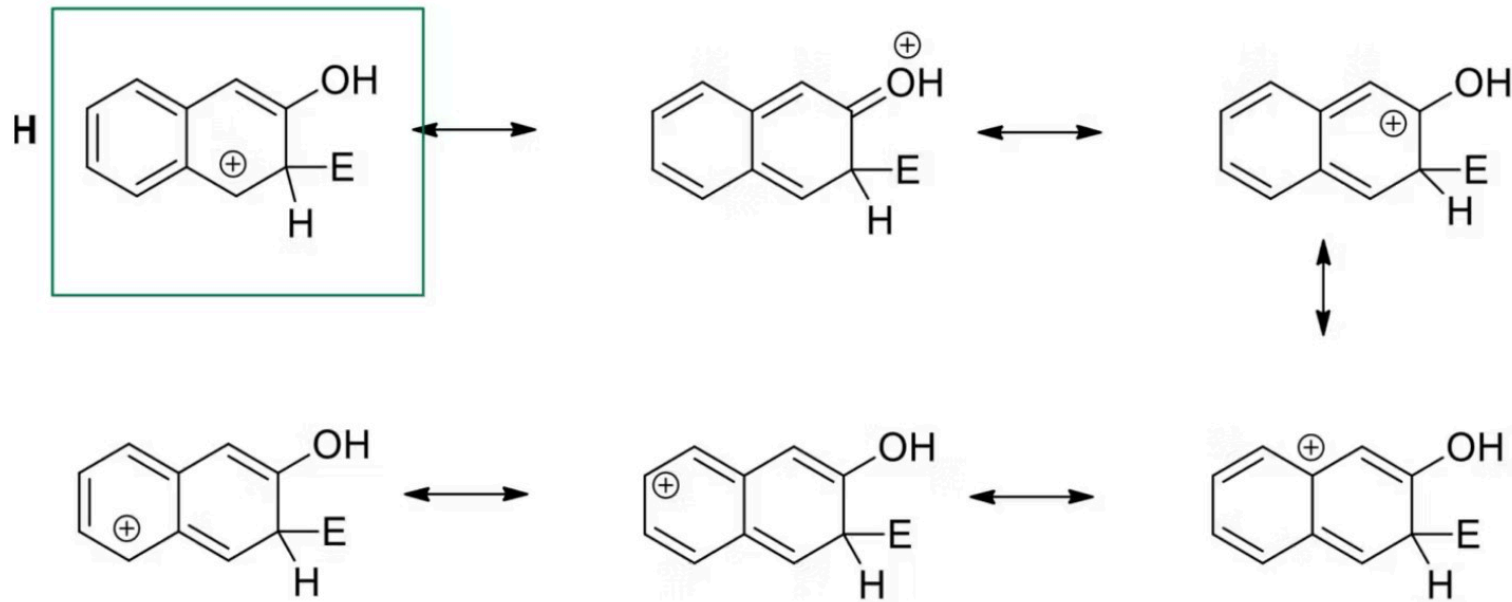
- OH ist o und p
- p ist geblockt, und die ortho positionen sind nicht gleich, welche ist präferiert?

## Aufgabe 6.3 b



- Hier hat es 3 aromatische Resonanzstrukturen

## Aufgabe 6.3 b

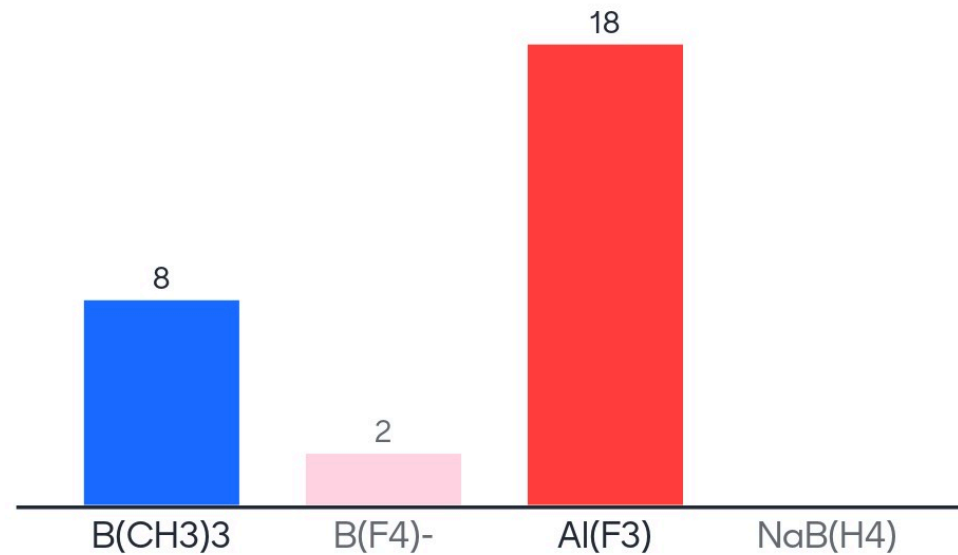


- Hier nur 1 aromatische Resonanz strukturen

# Start Quiz



# Welcher Verbindung ist eine Lewis Säure?



# Was passiert hier?

Aromatische Substitution

Radikal an die Orto Stelle

Veresterung

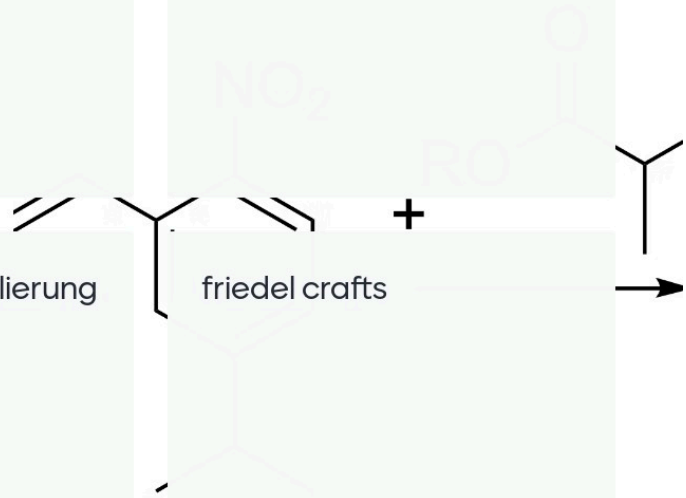
Elektrophile Addition

Hydroxyacylierung

Addition

Friedels-Kraft acylierung

friedel crafts



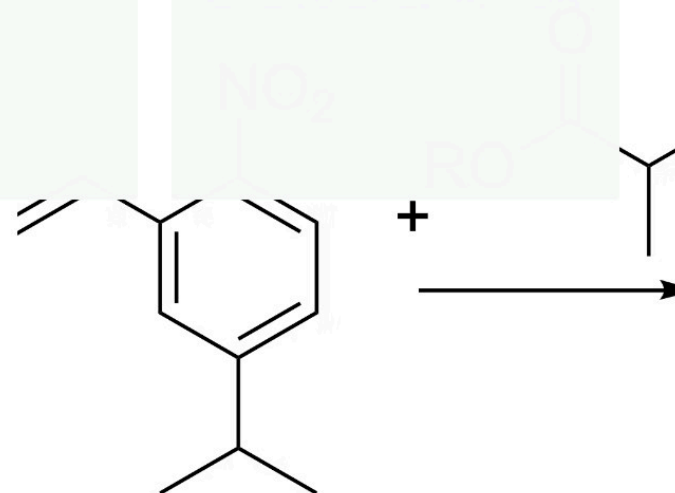
# Was passiert hier?

Acylierung

EAS

nucleophile arom sub

Elektrophile aromatische  
substitution an o Position



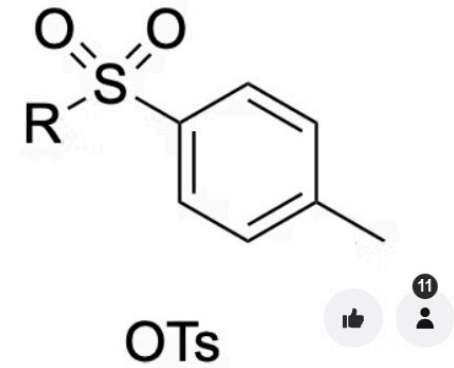
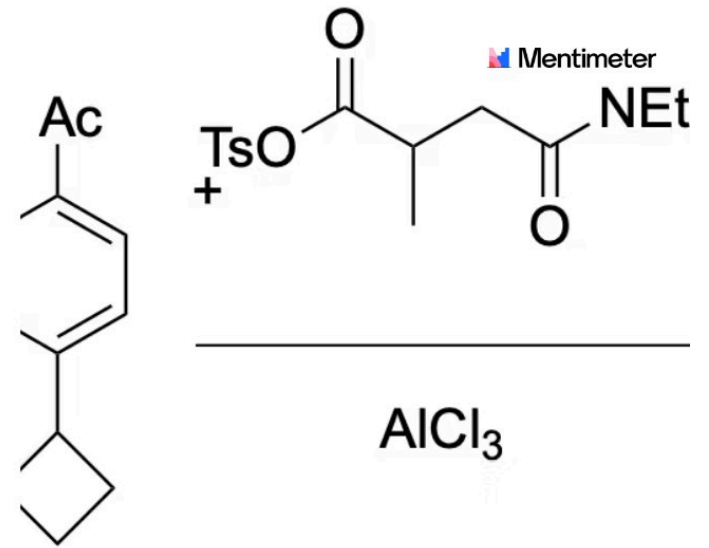
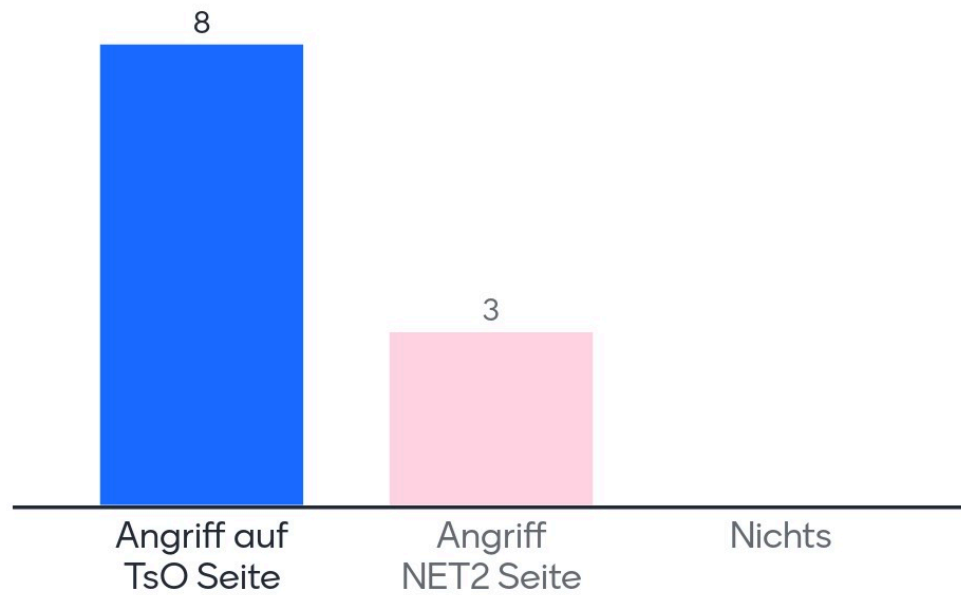


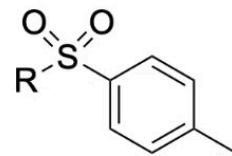
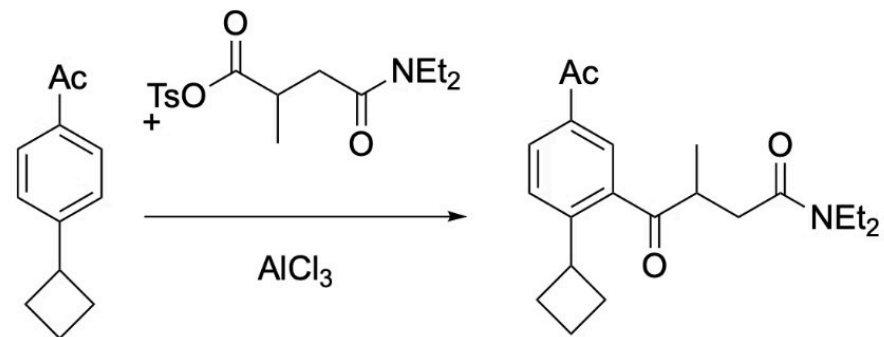
# Nichts

Wir haben kein Lewis Acid das die Leaving group Aktivieren kann :)



# Was passiert?

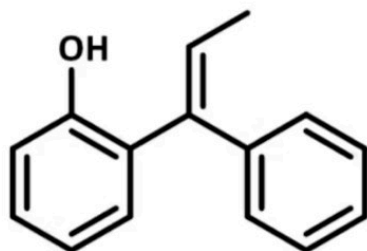




OTs

TsO<sup>-</sup> ist die bessere Leaving Group, negative Ladung besser stabilisiert wegen der Resonanz. Wäre  $\text{NEt}_2$  proponiert wäre es schwerer abzuschätzen

E)



1) NBS  
2) H<sub>2</sub>O

Reaktionsbezeichnung:

Hauptprodukt:

Also, was passiert hier?

1) NBS

2) H<sub>2</sub>O

---

tionsbezeichnung

-----



## Mit was können wir die Regioselektivität vorhersagen?

markovnikov

NBS

-OH

1) NBS  
-OH Gruppe

OH

Para von OH

Markownikow  
doppelbindung

2) H<sub>2</sub>O  
Da br Halogen Ortho para  
und eher ortho wenn Platz  
und daher ganz rechts am  
besten

## Mit was können wir die Regioselektivität vorhersagen?

Verschieden dirigiert

1) NBS

2) H<sub>2</sub>O

---

tionsbezeichnung

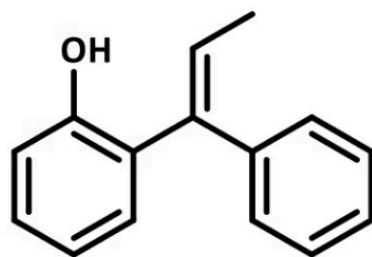


# Markovnikov Regel





E)

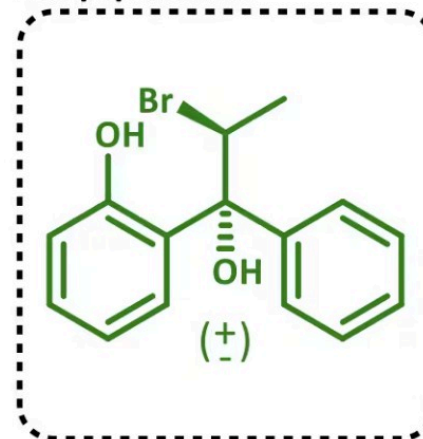


1) NBS  
2) H<sub>2</sub>O

Reaktionsbezeichnung:

Elektrophile Addition  
an eine Doppelbindung

Hauptprodukt:

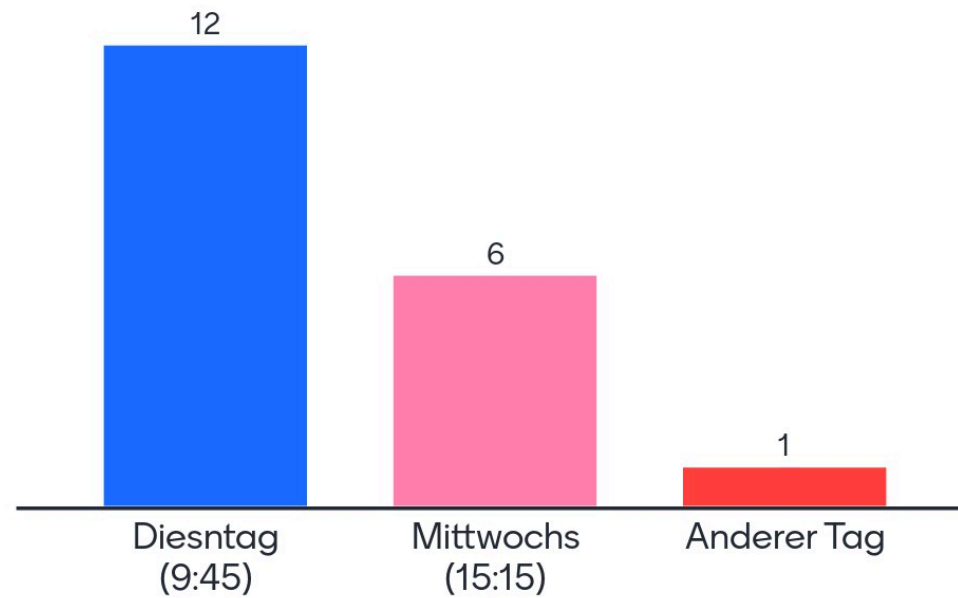


NBS spendet Br<sup>+</sup>, stabilster Kation wird gebildet

# Outro



# An welchem Tag Übung



# Tipps

## Priorität

- 7.3 > 7.2 > 7.1

## Tipps

1. -
2. -
3. Es handelt sich um eine ELelektrophile Aromatische Substitution. Folgt der beschreibung genau! Der pi-Komplex wird hier übersprungen.



# Mental Health

- Unter diesem Link  findet ihr Hilfe, falls es euch nicht gut geht.

**Vielen Dank für eure  
Aufmerksamkeit!**

**Dominik Götz**  
dgoetz@ethz.ch

