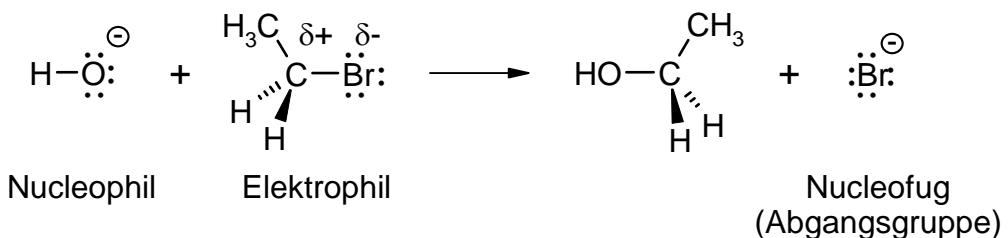


Vorlesung 16

Mechanismen nucleophiler Substitutionen am aliphatischen Kohlenstoff

Bimolekulare nucleophile Substitutionen (S_N2 -Reaktionen)

In Vorlesung 11 hatten wir bereits die nucleophile Substitution von Halogenid in Halogenalkanen besprochen.



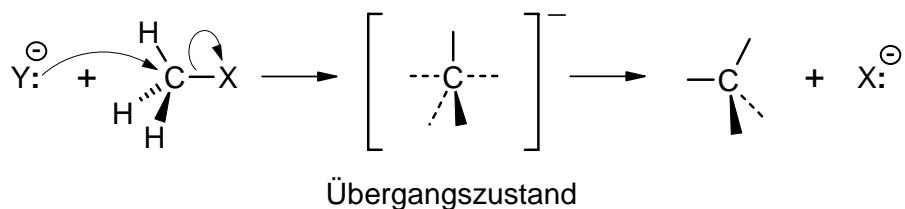
Für die Kinetik dieser Reaktion beobachtet man die folgenden Beziehungen:

$$\text{Geschwindigkeit} = \frac{\text{Zunahme der Konzentration des Produkts}}{\text{Zeiteinheit}} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{dt}$$

Verfolgung der Geschwindigkeit dieser Reaktion durch Titration von OH^- möglich

Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung besagt, dass Verdoppelung der Konzentration von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ oder der Konzentration von OH^- die Geschwindigkeit verdoppelt. Werden beide Konzentrationen verdoppelt, vervierfacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit.

Damit in Einklang steht ein Mechanismus, bei dem der Angriff des Nucleophils und die Ablösung des Nucleofugs konzertiert (gleichzeitig) ablaufen.



Der hierbei formulierte Rückseitenangriff führt zur Konfigurationsumkehr, wenn ein chirales Substrat eingesetzt wird.

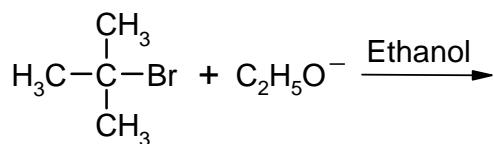


Zweifache Konfigurationsumkehr führt zur Retention.

Übung A16-1. Nach *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 219, 4. Aufl. S. 253 soll Umsetzung von (R)-2-Bromoctan mit Iodid-Ionen (S)-2-Iodoctan liefern, das durch Umsetzung mit NaSH (R)-Octan-2-thiol ergeben soll. Erklären Sie, warum diese Reaktionsequenz in dieser Weise nicht ablaufen kann!

Unimolekulare nucleophile Substitutionen (S_N1 -Reaktionen)

Nucleophile Substitutionen von tertiären Alkylhalogeniden folgen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung

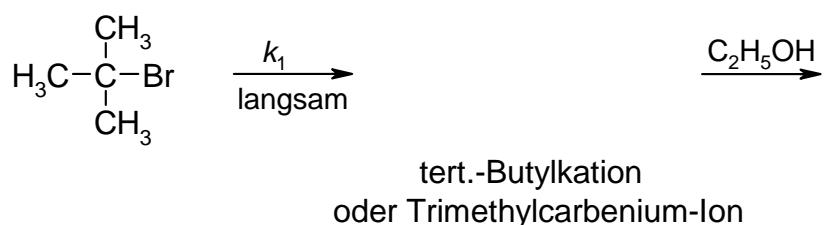


$$\text{Geschwindigkeit} = - \frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]}{dt} =$$

Die Geschwindigkeit verdoppelt sich bei Verdoppelung der Konzentration an tert.-Butylbromid.

Die Geschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration an Ethanolat $[C_2H_5O^-]$.

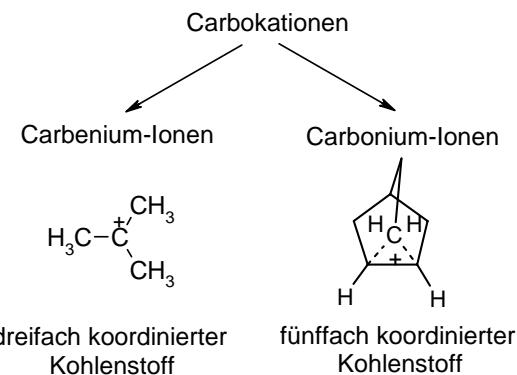
Dieses Verhalten wird durch einen Mechanismus erklärt, bei dem das Nucleophil am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht beteiligt ist.



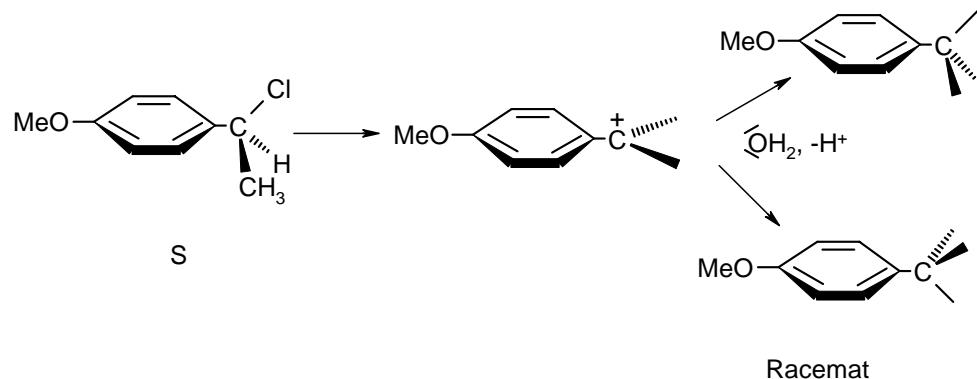
Beachten Sie bei der Nomenklatur, dass der Begriff „Carbenium“ ein C-Atom impliziert.

In einem langsamen Ionisationsschritt bildet sich ein kurzlebiges Carbokation (reaktive Zwischenstufe), das in einer raschen Folgereaktion mit dem Nucleophil abreaktiert.

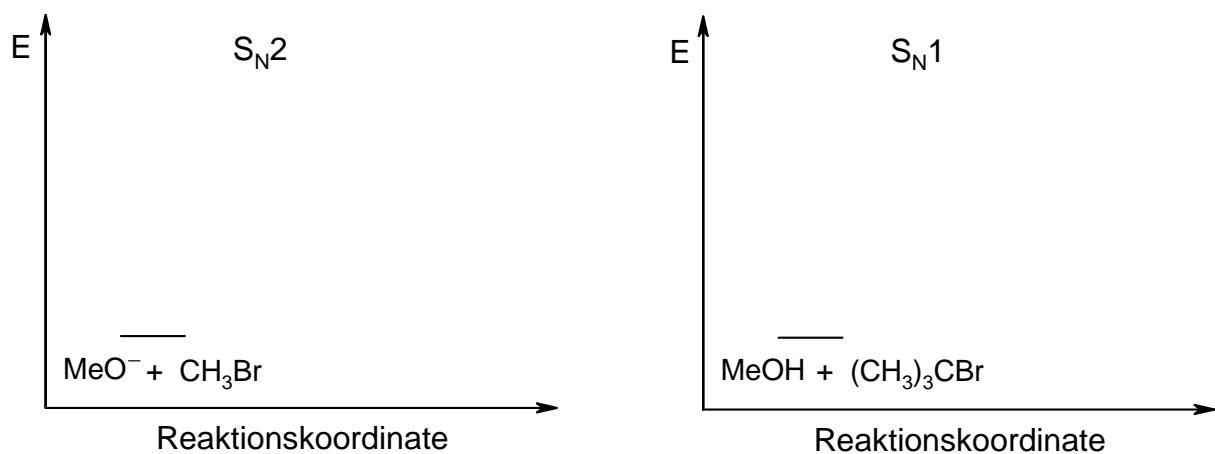
In der Literatur der früheren Jahre besteht Verwirrung bezüglich der Begriffe Carbenium-Ion, Carbonium-Ion, Carbokation. Heute verwendet man „Carbokationen“ als Oberbegriff. Carbenium-Ionen sind Carbokationen, die sich durch Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen beschreiben lassen. Carbonium-Ionen besitzen dagegen Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen



Verläuft die Reaktion nach dem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus, tritt Racemisierung ein.

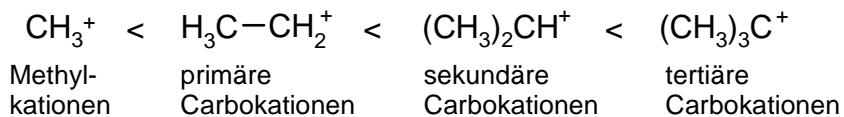


Während bei $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen aus den Substraten über einen einzigen Übergangszustand die Produkte entstehen, tritt bei $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen eine diskrete Zwischenstufe auf, bei deren Bildung und Weiterreaktion ein Übergangszustand durchlaufen wird.



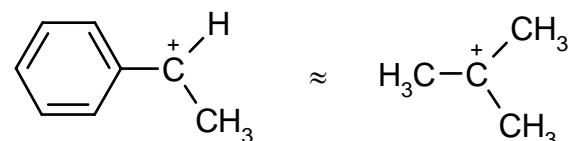
Welche Faktoren begünstigen S_N1-, welche S_N2-Reaktionen?

- 1) S_N1-Mechanismen treten nur auf, wenn die intermediären Carbokationen durch Substituenten stabilisiert werden.

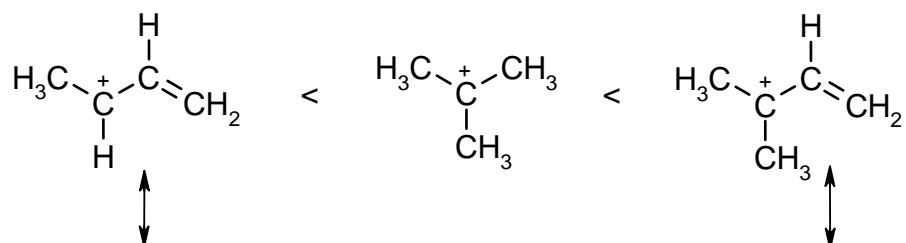


Primäre Alkyl-Kationen treten in Lösung nie auf!

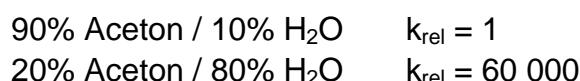
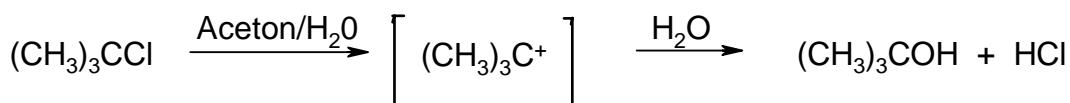
Eine Phenylgruppe stabilisiert häufig so gut wie zwei Alkylgruppen



Vinylgruppen stabilisieren etwas besser als Alkylgruppen



- 2) Polare Lösungsmittel, insbesondere protische Lösungsmittel, die die Ablösung der Abgangsgruppen durch H-Brücken erleichtern, begünstigen S_N1



- 3) Gute Abgangsgruppen beschleunigen S_N1- mehr als S_N2-Mechanismen
- 4) Sterische Abschirmung des Rückseiten-Angriffs verzögert S_N2
- 5) Starke Nucleophile beschleunigen die S_N2-Reaktion, nicht die S_N1-Reaktion
(Nucleophilie-Reihen s. Vorlesung 11)

Zusammenfassung (vgl *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 258, 4. Aufl., S. 295/296)

$\text{R}-\text{X}$	$+$	Nu	\longrightarrow	$\text{R}-\text{Nu}$	$+$	X^-
R		$\text{S}_{\text{N}}1$		$\text{S}_{\text{N}}2$		
primäres Alkyl		tritt i. A. nicht auf; nur möglich, wenn Substituent starke Resonanzstabilisierung ausübt			häufig	
sekundäres Alkyl		i. A. langsam; tritt auf in protischen Medien bei Vorliegen guter Abgangsgruppen		i. A. langsam; starke Nucleophile notwendig		
tertiäres Alkyl			häufig		sehr langsam	

Übung A16-2. Bei der Umsetzung von Bromalkanen mit NaI in Aceton findet man folgende Reaktivitätsreihe:



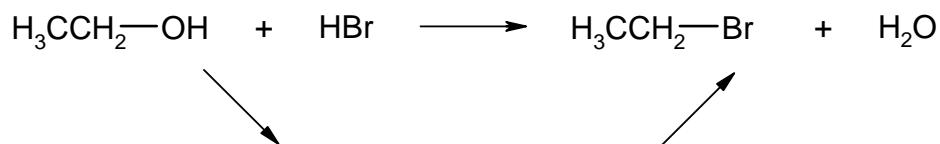
Erklären Sie diesen Befund!

Herstellung von Halogenalkanen aus Alkoholen

Da OH^- eine schlechte Abgangsgruppe ist, kann die OH-Gruppe nicht einfach durch Halogenid ersetzt werden.

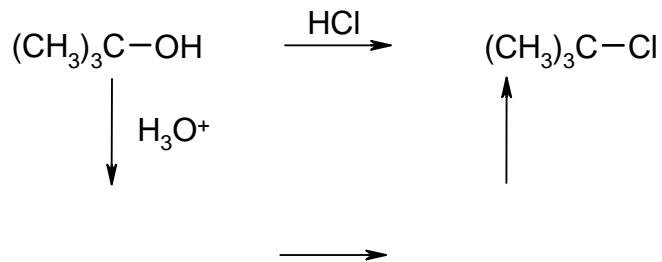
Wiederholung: $\text{R}-\text{OH} + \text{K}^+\text{Br}^-$ keine Reaktion

Protonierung der Hydroxylgruppe ermöglicht dagegen den Austausch gegen Bromid und Iodid (Abgangsgruppe: Wasser!)



Versuch: Herstellung von Bromethan aus Ethanol, KBr und Schwefelsäure. Das entstehende Bromethan hat einen niedrigeren Siedepunkt (38 °C) als Ethanol (78 °C) und lässt sich abdestillieren. Im Gegensatz zu Ethanol ist Bromethan nicht mit Wasser mischbar. Wegen seiner hohen Dichte (1.46 g/cm³) wird es unter Wasser gesammelt.

Versuch: 2-Methyl-2-propanol (*tert*-Butanol) reagiert bereits beim Schütteln mit konzentrierter Salzsäure zu 2-Chlor-2-methyl-propan (*tert*-Butylchlorid), das wiederum mit Wasser nicht mischbar ist (rasche S_N1-Reaktion über (CH₃)₃C⁺ als Zwischenstufe)



Primäre und sekundäre Alkylchloride lassen sich durch Umsetzung der Alkohole mit HCl im Allgemeinen nicht herstellen.

Man erhält sie aus den Alkoholen durch Umsetzung mit PCl₃ (Phosphortrichlorid), PCl₅ (Phosphorpentachlorid), oder SOCl₂ (Thionylchlorid). Auch primäre und sekundäre Alkylbromide werden häufig durch Umsetzung der Alkohole mit PBr₃ dargestellt.



Die im *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 344-346, 4. Aufl., S. 393-395 abgebildeten Mechanismen dieser Reaktionen erleichtern das Verständnis. Sie brauchen diese Mechanismen zum jetzigen Zeitpunkt aber noch nicht zu lernen.