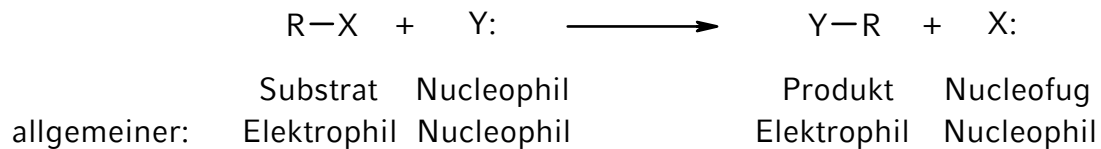


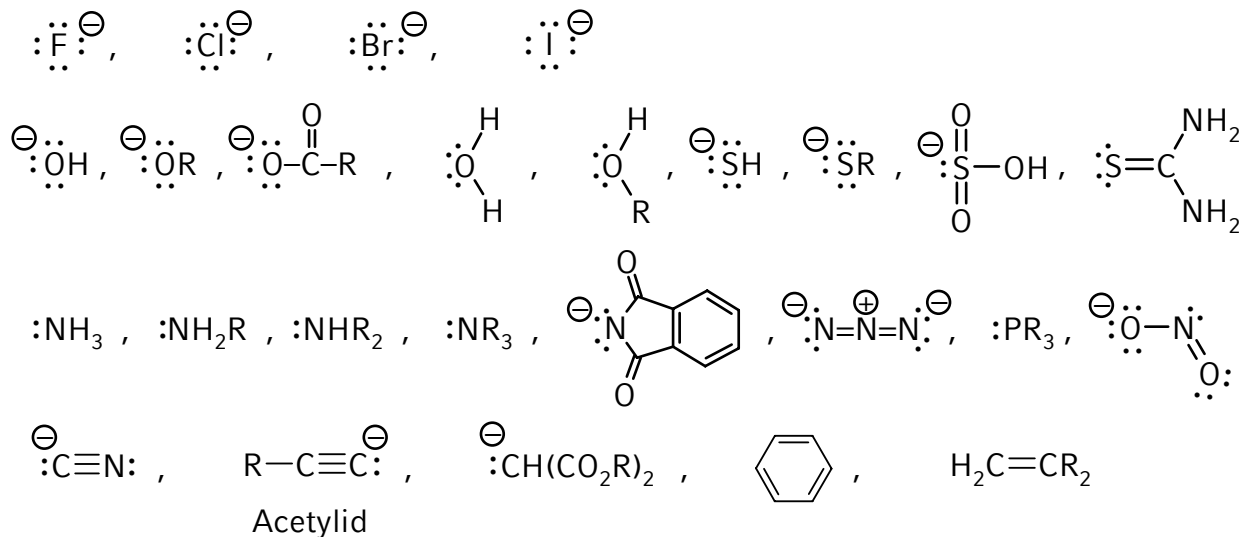
# 2 Nucleophile Substitutionen am gesättigten Kohlenstoff

## 2.1 Allgemeiner Reaktionsablauf

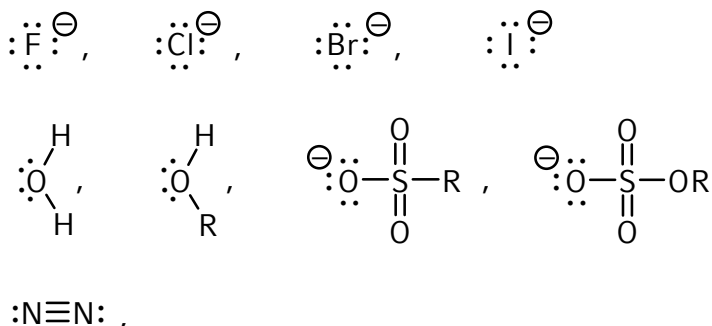


*Nucleophile:* Anionen oder Neutralverbindungen mit freiem Elektronenpaar bzw.  $\pi$ -Systeme

Beispiele: Nucleophil Y =



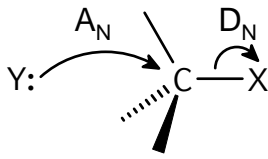
Beispiele: Nucleofug X =



Nicht alle Kombinationen von Y und X sind gangbar!

Wenn das Lösungsmittel das Nucleophil ist: *So—lvolyse*

## Zeitlicher Ablauf von Bindungsschluss und Bindungsbruch



1) Wenn Bindungsbruch ( $D_N$  = „Dissoziation“ oder „detachment“ des Nucleofugs) dem Bindungsschluss ( $A_N$  = „Assoziation“ oder „attachment“ des Nucleophils) vorausgeht:  **$S_N1$  (monomolekulare nucleophile Substitution)** oder  $D_N + A_N^*$ .

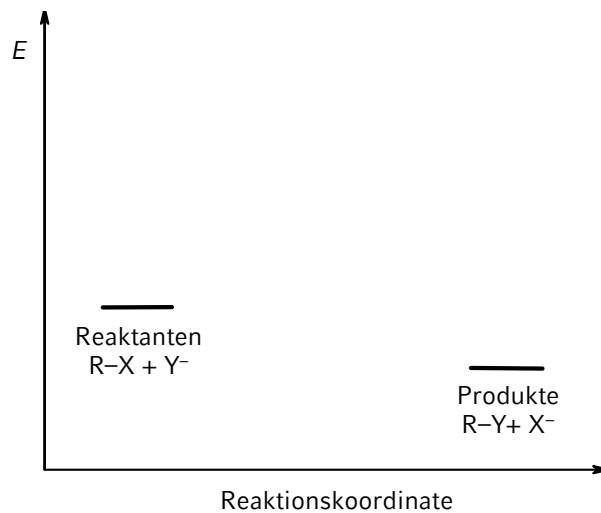
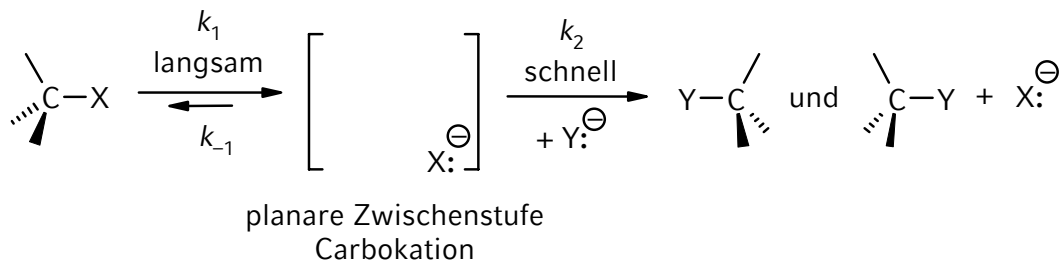
2) Wenn Bindungsbruch ( $D_N$ ) und Bindungsschluss ( $A_N$ ) konzertiert verlaufen:  **$S_N2$  (bimolekulare nucleophile Substitution)** oder  $A_N D_N^*$ .

3) Der  $A_N + D_N^*$ -Mechanismus (Anlagerung des Nucleophils und nachfolgender Zerfall der Zwischenstufe) ist am gesättigten Kohlenstoffatom nicht möglich, kann aber z. B. am Silicium oder an  $sp^2$ -Kohlenstoff-Zentren ablaufen.

\* IUPAC-Vorschlag:  
*Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*,  
23–56.

Da sich die IUPAC-Empfehlungen bisher nicht allgemein durchgesetzt haben, werden im Folgenden ausschließlich die Bezeichnungen  $S_N1$  und  $S_N2$  verwendet.

## 2.2 Die S<sub>N</sub>1-Reaktion (Monomolekulare nucleophile Substitution)



### Kinetisches Kriterium

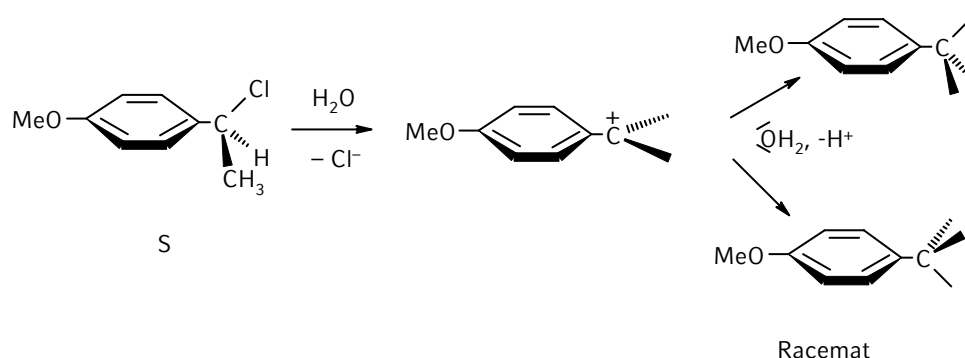
$$\frac{d[R-X]}{dt} = -k_1 [R-X] \frac{k_2 [Y^-]}{k_{-1} [X^-] + k_2 [Y^-]}$$

wenn  $k_{-1}[X^-] \ll k_2[Y^-]$  gilt  $d[R-X]/dt =$

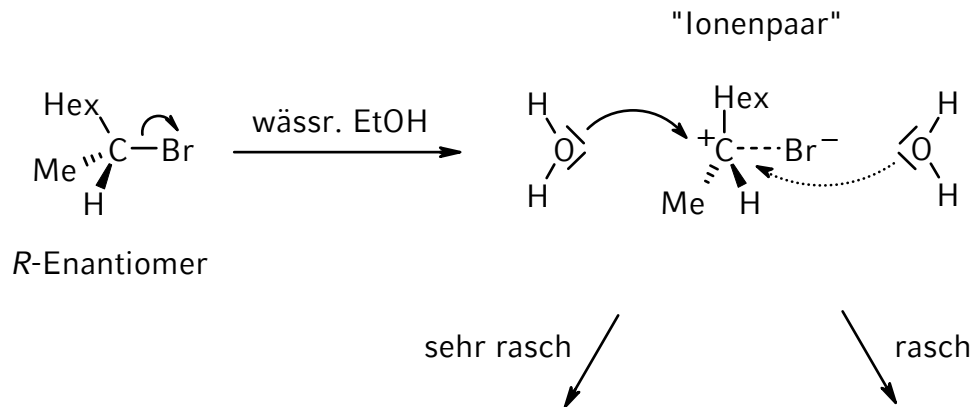
Der Zusatz eines Salzes beschleunigt meist die S<sub>N</sub>1-Reaktion (Erhöhung der Lösungsmittel-Polarität).

Bei Zusatz eines Salzes mit dem Anion X<sup>-</sup> (d. h. identisch mit dem Nucleofug), kann  $k_{-1}[X^-] > k_2[Y^-]$  werden, und man beobachtet eine Reaktionsverlangsamung („common ion rate depression“ oder „common ion effect“).

### Stereochemisches Kriterium: Racemisierung



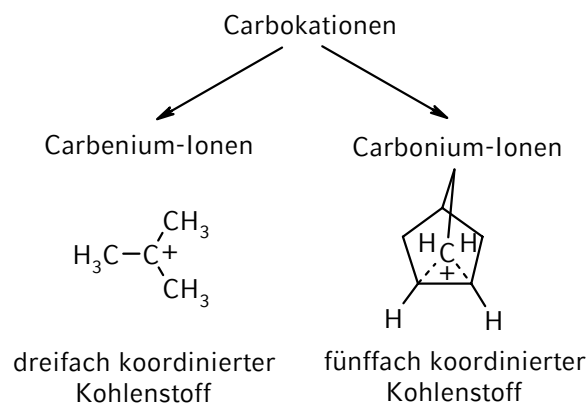
**Ionenpaar-Effekte:** Manchmal findet man bei  $S_N1$ -Reaktionen keine vollständige Racemisierung. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das entstehende Carbokation so wenig stabil ist, dass das Wegdiffundieren der Abgangsgruppe langsamer ist als die Folgereaktion mit dem Nucleophil, das beispielsweise das Lösungsmittel sein kann.



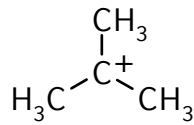
83 % *S*-Enantiomer + 17 % *R*-Enantiomer, also:  
66 % *S*-Enantiomer + 34 % racemisches Gemisch

### Struktur und Stabilität von Carbenium-Ionen

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.

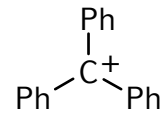


Beachten Sie bei der Nomenklatur, dass der Begriff „Carbenium“ ein C-Atom impliziert.

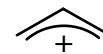
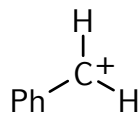


Trimethylcarbenium-Ion  
oder *tert.*-Butylkation

falsch: *tert.*-Butylcarbenium-Ion



Triphenylcarbenium-Ion



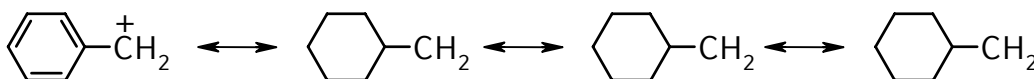
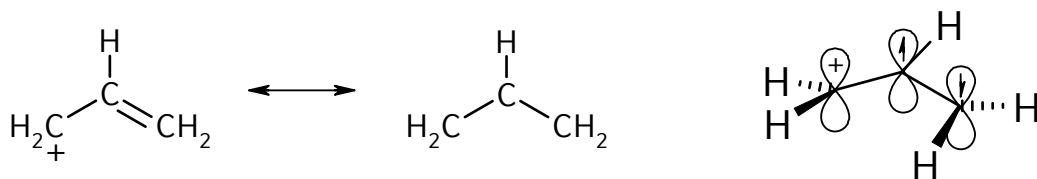
## Übergangszustand von S<sub>N</sub>1-Reaktionen

Der Übergangszustand der S<sub>N</sub>1-Reaktion ist häufig dem Carbenium-Ion ähnlich (Hammond-Postulat). Daher wird die S<sub>N</sub>1-Reaktivität als Maß für die Carbenium-Ionen-Stabilität angesehen.

Carbenium-Ionen werden durch Alkyl-, Phenyl-, Vinyl-, RO-, RS- und besonders R<sub>2</sub>N-Gruppen stabilisiert.

Faustregel: 1 Phenyl stabilisiert im Allgemeinen so gut wie 2 Alkylgruppen.

Resonanz-Stabilisierung bei Allyl- und Benzyl-Kationen

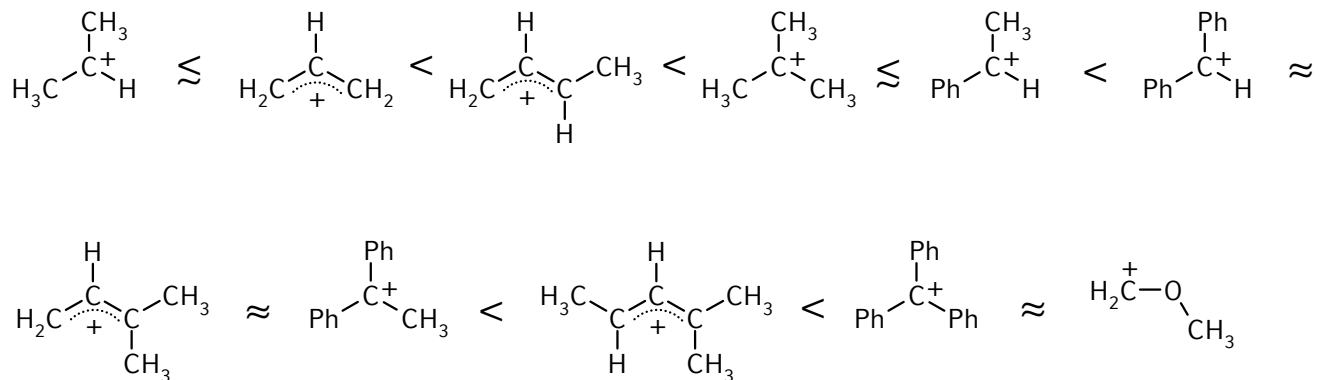


Beachten Sie, dass Substitutionen an *unsubstituierten* Allyl- und Benzyl-Derivaten meist nach S<sub>N</sub>2 ablaufen (im Gegensatz zu Behauptungen in vielen Lehrbüchern). Erst wenn zusätzliche Elektronen-Donatoren im Allyl- und Benzyl-System vorliegen, wird S<sub>N</sub>1 favorisiert.

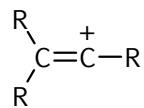
Besondere Stabilisierung von Carbokationen durch benachbarte Stickstoff- und Sauerstoff-Gruppen.



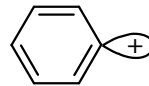
Bildungsgeschwindigkeit bei  $S_N1$ -Reaktionen:



Nur in sehr seltenen Fällen werden Vinylkationen und Phenylkationen durch  $S_N1$ -Reaktionen gebildet.



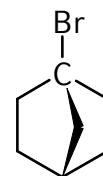
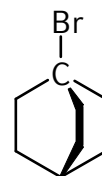
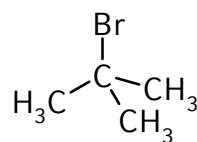
Vinyl-Kation



Phenyl-Kation

### Sterische Effekte bei $S_N1$ -Reaktionen

- Brückenkopf-Carbenium-Ionen sind schlecht stabilisiert

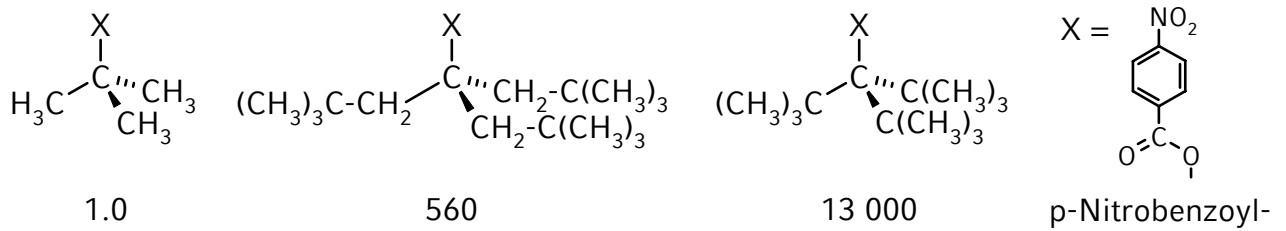


relative Reaktivität (80 % EtOH/H<sub>2</sub>O) 1.0

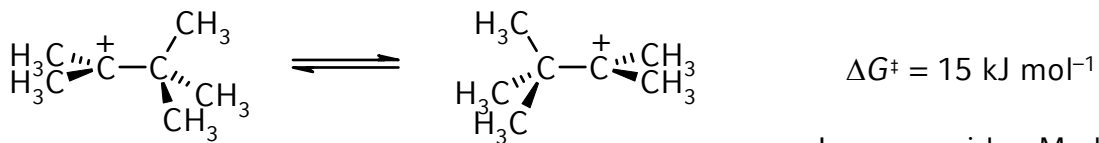
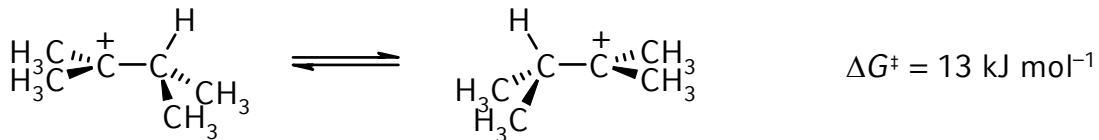
10<sup>-6</sup>

10<sup>-14</sup>

- Back Strain: Beim Übergang von  $C_{sp^3} \rightarrow C_{sp^2}$  Verringerung der sterischen Spannung



Carbokationen gehen sehr rasch 1,2-H-, Phenyl- und Alkyl-Umlagerungen ein.

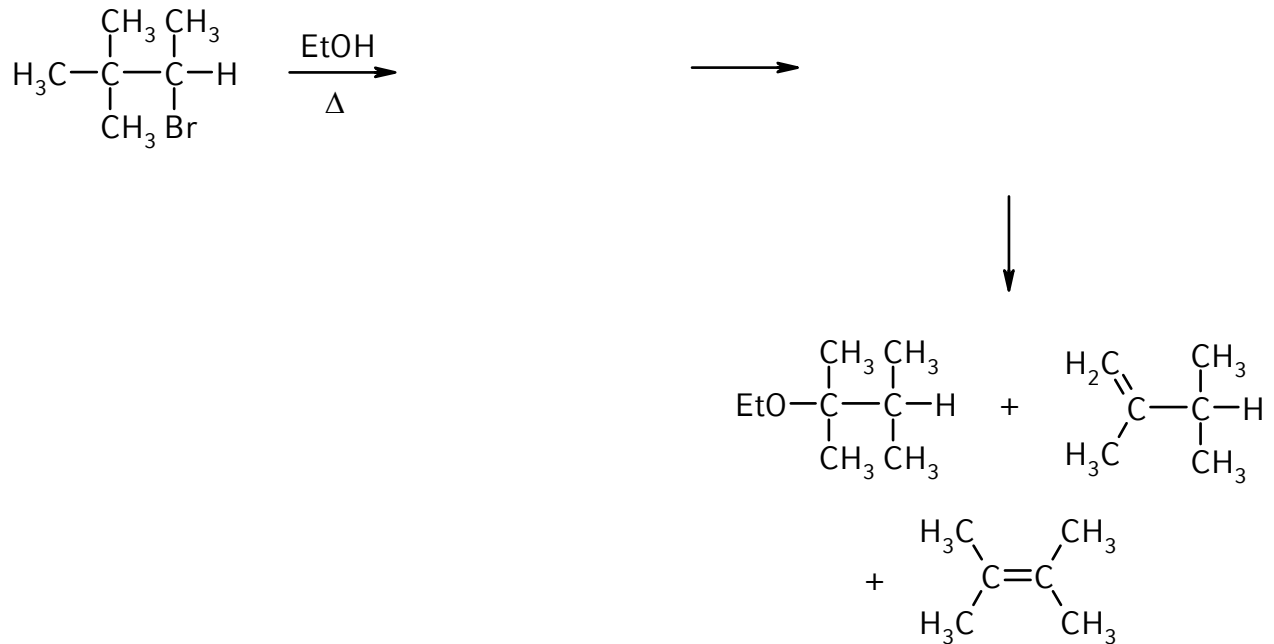


In superaciden Medien  
direkt beobachtbar.

Vergleichen Sie diese Barrieren mit der Rotationsbarriere im Ethan!

- Konsequenz:  $S_N1$ -Reaktionen sind häufig von Umlagerungen begleitet.

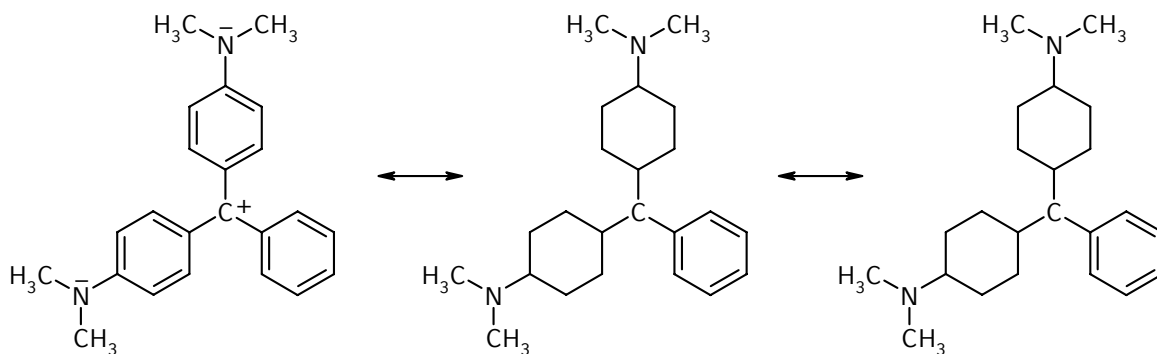
Eine weitere Nebenreaktion ist die **Eliminierung**



Besonders gut stabilisiert sind Triarylcarbenium-Ionen (Trityl-Kationen), insbesondere, wenn sich starke Elektronendonatoren (Aminogruppen, Alkoxygruppen) in para-Positionen an den Arylringen befinden.

Kristallviolett und Malachitgrün sind so stabil, dass sie bei neutralem pH nicht mit Wasser reagieren, sondern als farbige Triarylcarbenium-Ionen vorliegen.

Propellerartige Anordnung der Arylreste

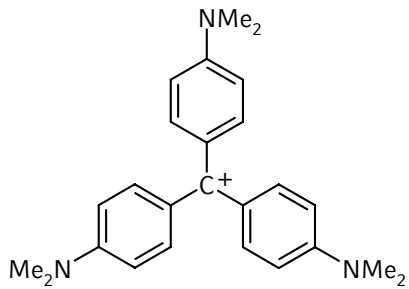


**Malachitgrün**

$pK_{R^+} = 6.94$

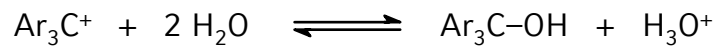
2 All-Oktett-Grenzstrukturen





**Kristallviolett**

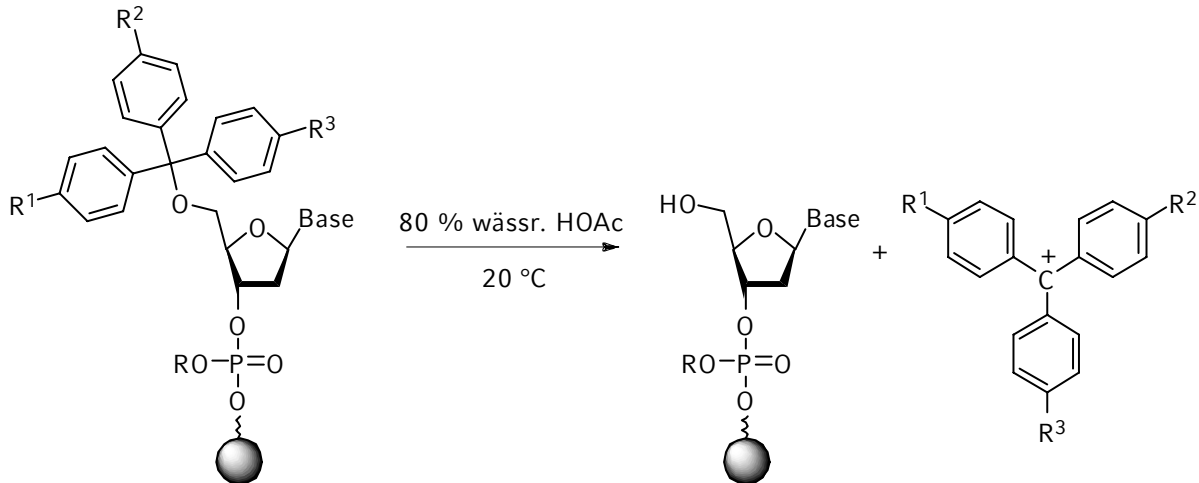
$pK_{R^+} = 9.39$



$$K_{R^+} = \frac{[\text{Ar}_3\text{C-OH}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ar}_3\text{C}^+]}$$

Der  $pK_{R^+}$ -Wert entspricht dem pH-Wert, bei dem  $\text{Ar}_3\text{C}^+$  und  $\text{Ar}_3\text{C-OH}$  in gleichen Konzentrationen nebeneinander vorliegen.

Der +M-Effekt von Methoxy-Gruppen ist deutlich geringer als der von Amino-Gruppen, sodass der Trityl-, der 4-Methoxy-trityl- und der 4,4'-Dimethoxy-trityl-Rest als Schutzgruppe in der automatisierten DNS-Synthese eingesetzt werden.



Wie die letzte Spalte der folgenden Übersicht zeigt, verläuft die Spaltung in 80% wässriger Essigsäure umso schneller, je besser stabilisiert das Carbenium-Ion ist.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$pK_{R^+}$	$t$
Trityl (T)	H	H	H	-6.63	48 h
4-Methoxy-trityl (MMT)	OMe	H	H	-3.40	8 h
4,4'-Dimethoxy-trityl (DMT)	OMe	OMe	H	-1.24	15 min
4,4',4''-Trimethoxy-trityl (TMT)	OMe	OMe	OMe	+0.82	1 min