

Organische Chemie I – Teil 8

Stefan Bräse

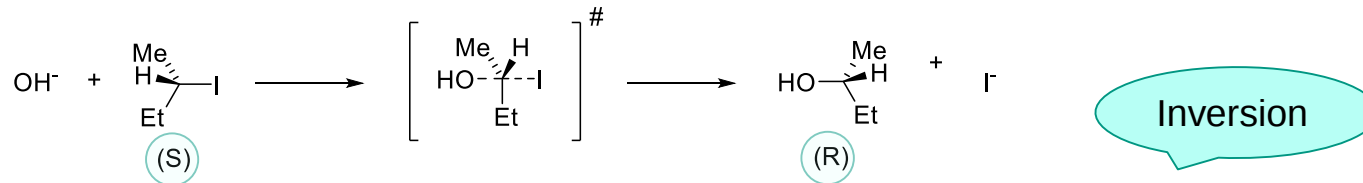
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Reaktionen – Nucleophile Substitution I

■ Begriffe:

- Nucleophil: Elektronenpaar-Donor
- Elektrophil: Elektronenpaar-Akzeptor
- Elektronenpfeile: Nucleophil  Elektrophil
- Intermolekulare Reaktion beider dieser Molekülsorten

■ Beispiel: Angriff von OH^- an einem Alkylhalogenid



- der Alkyl-Rest wird vom Elektrophil auf ein Nucleophil übertragen
- das Elektrophil dient daher als Alkylierungsmittel

Reaktionen – Nucleophile Substitution II

■ Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

(1) Sterische Faktoren

(2) Nucleophil

(3) Nucleofug, die Abgangsgruppe

(4) Solvens → *sehr komplexe und tiefgreifende Thematik und wird daher hier nicht im Detail angesprochen*

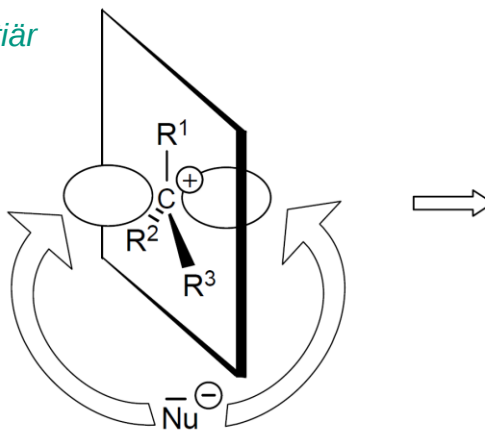
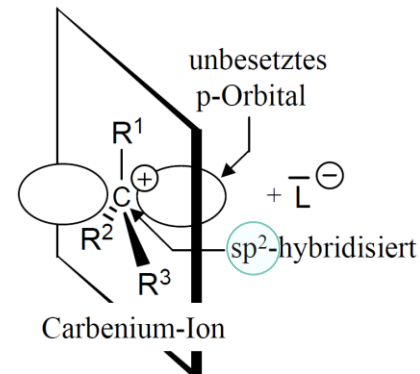
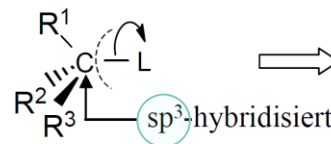
Reaktionen – Nucleophile Substitution III

- Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

(1) Sterische Faktoren

S_N1: Zunehmende Stabilität des Carbenium-Ions und damit zunehmende Reaktivität

Vinyl, Aryl << Methyl << primär < sekundär << Benzyl, Allyl < tertiär



Reaktionen – Nucleophile Substitution III

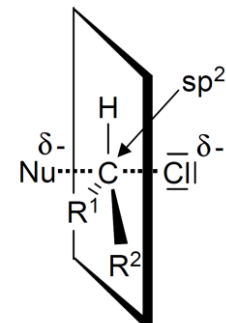
■ Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

(1) Sterische Faktoren

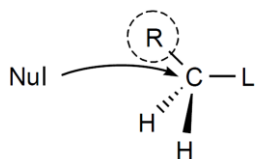
S_N2: Abnehmende sterische Behinderung und damit zunehmende Reaktivität

Vinyl, Aryl << tertär < sekundär < primär < Methyl

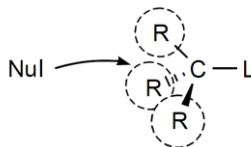
→ Grund: Je größer und zahlreicher die Substituenten am Inversionszentrum, desto erschwerter ist der Angriff.



Übergangszustand
in der S_N2 Reaktion

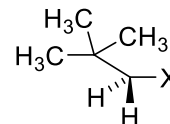
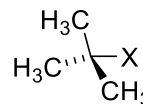


Nucleophiler Angriff bei einem Rest $\neq$ H → kleiner räumlicher Anspruch



Erschwerter nucleophiler Angriff bei drei Resten $\neq$ H → großer räumlicher Anspruch

→ *tert*-Butyl- oder *neo*-Pentyl-Gruppe: keine S_N2-Reaktion

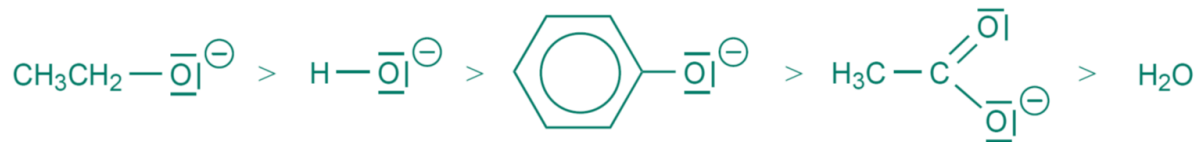


Reaktionen – Nucleophile Substitution IV

■ Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

(2) Nucleophil

- Nucleophilie nimmt mit steigender Basizität zu:



- Nucleophilie sinkt mit zunehmender Elektronegativität des angreifenden Atoms



- Nucleophilie steigt mit gebundenem Heteroatom mit freiem Elektronenpaar (α -Effekt)

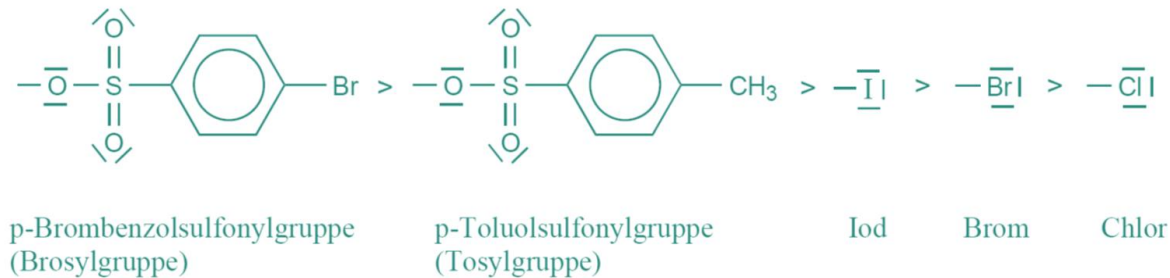


Reaktionen – Nucleophile Substitution V

■ Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

(3) Nucleofug, die Abgangsgruppe

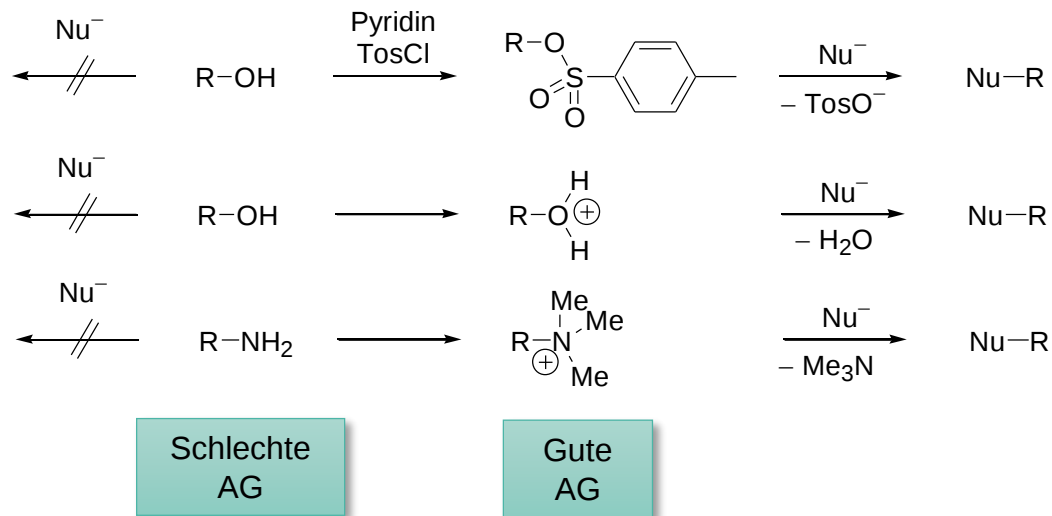
Ein Teilchen ist ein umso besseres Nucleofug, je stabiler das entstehende Teilchen ist (d.h. konjugierten Basen starker Säuren).



Reaktionen – Nucleophile Substitution VI

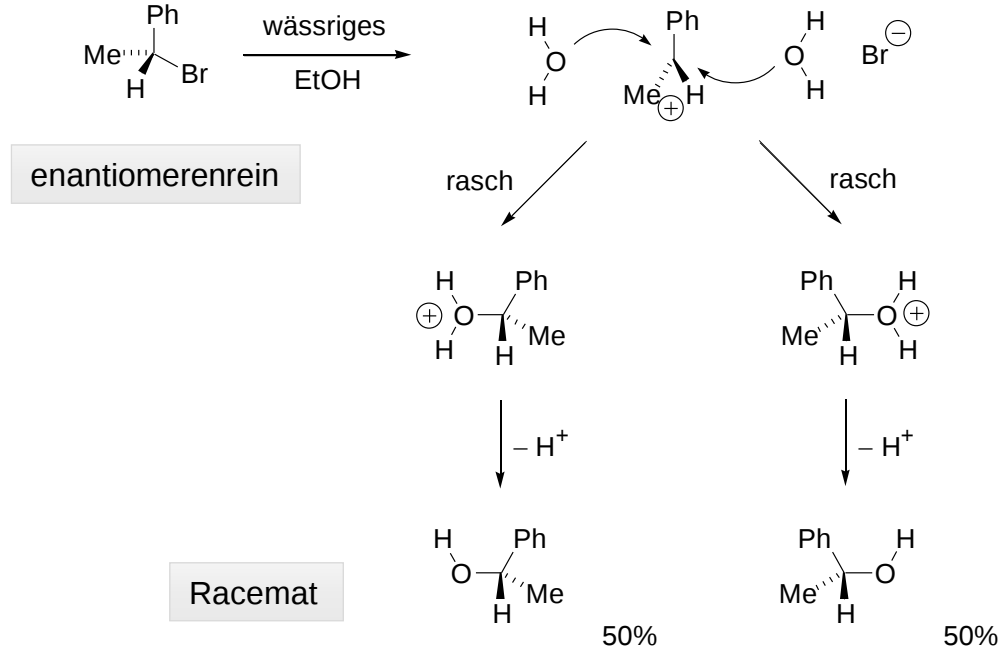
■ Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

(3) Nucleofug, die Abgangsgruppe – Beispiele:



Reaktionen – Nucleophile Substitution VII

■ Beispiel:



S_N1 und S_N2 im Vergleich

■ S_N1 -Reaktionen bei

- Substitutionen an $R_{tert}-X$, Ar_2C-X und Ar_3C-X
- Substitutionen an substituierten und unsubstituierten Benzyl- und Allyltriflaten
- Substitutionen an $R_{sek}-X$, wenn schlechte Nucleophile eingesetzt werden wie z.B. bei Solvolyse
- Substitutionen an $R_{prim}-X$ fast nie (Ausnahme $X = N_2^+$)

■ S_N2 -Reaktionen finden statt

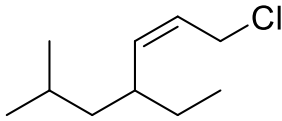
- Substitutionen in sterisch ungehinderten Benzyl- und Allylpositionen (Ausnahme $X = \text{Triflat o. ä.}$)
- Substitutionen in MeX und $R_{prim}-X$
- Substitutionen in $R_{sek}-X$, sofern auch nur ein leidlich gutes Nucleophil verwendet wird
- Substitutionen in Substraten vom Typ $R_{tert}-X$ oder $R_{tert}-C-X$ nie

Nomenklatur I

- Olefine
- Endung „-en“
- Positionsbezeichnung: Atom das der Doppelbindung näher liegt Atom
 - Kleinere der beiden möglichen Zahlen bezeichnet die Position der Doppelbindung.
- Trivialnamen:
 - Ethen oder Ethylen
 - Propen oder Propylen
 - Methylpropen oder Isobuten
 - 1,2-Diphenylethen oder Stilben
 - Reste:
 - Ethenyl-Substituenten = Vinyl
 - 2-Propenylrest = Allyl

Nomenklatur II

■ Beispiel:



1-Chlor-4-ethyl-6-methylhept-2-en
oder
1-Chlor-4-ethyl-6-methyl-2-hepten

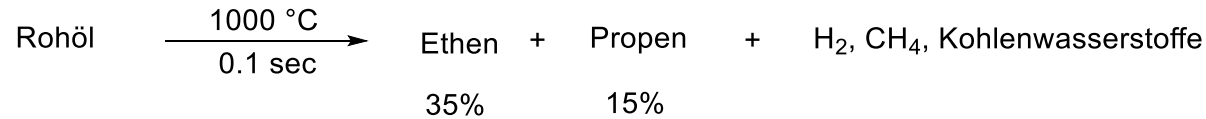
(Z)-1-Chlor-4-ethyl-6-methylhept-2-en
oder
(Z)-1-Chlor-4-ethyl-6-methyl-2-hepten

■ Konfigurations-Isomere/ E,Z-Isomere:

- Gleiche Konstitution, andere Anordnung der Substituenten an einer Doppelbindung
- E = entgegen
- Z = zusammen
- Relative Lage der höchst-rängigen Substituenten (CIP) zueinander bestimmen

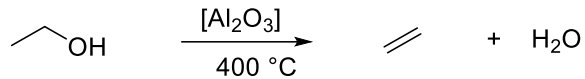
Vorkommen und Synthese I

- Steamcracken
 - Rohöl
 - Gewinnung von Ethylen und Propylen
 - Ca.10-20 Mio To/a



Vorkommen und Synthese II

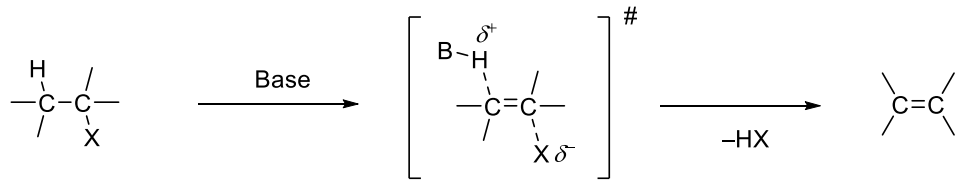
■ Eliminierungen



$$\Delta H = +92 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

■ Mechanismus:

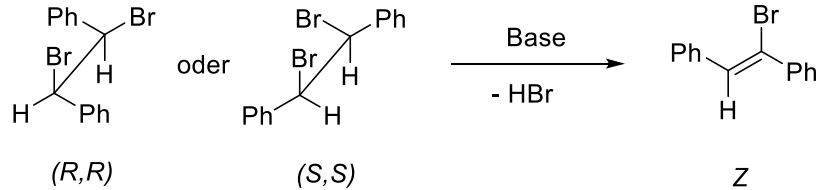
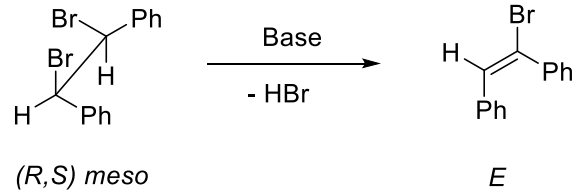


E2

Bimolekulare Reaktion

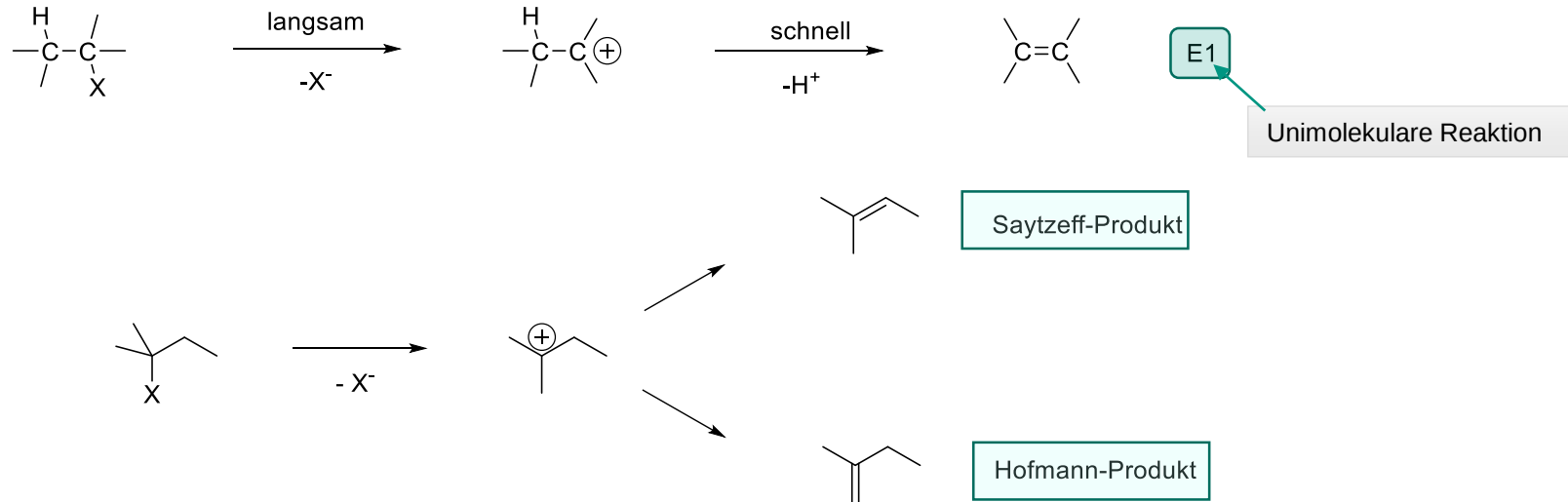
Vorkommen und Synthese III

■ Eliminierungen



Vorkommen und Synthese IV

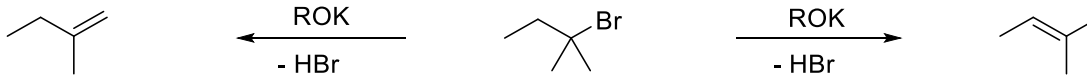
■ Eliminierungen

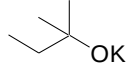
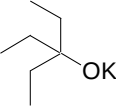


...in Konkurrenz zur S_N1-Reaktion

Vorkommen und Synthese V

- Eliminierungen: Je sterisch anspruchsvoller die Base, desto mehr Hofmann-Produkt.



ROK				
Δ^1 -Olefin (%)	29	72	78	89