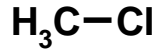
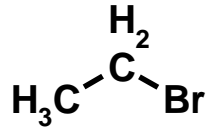


6 Halogenalkane und Stereochemie

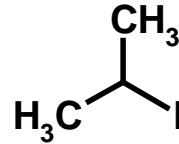
Nomenklatur organischer Halogenide



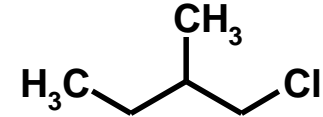
Chlor methan
Methyl chlorid



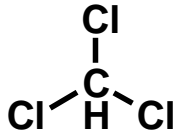
Brom ethan
Ethyl bromid



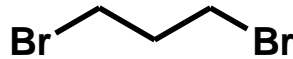
2-Iod propan
Isopropyl iodid



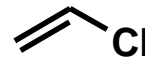
1-Chlor-**2-methyl** butan
2-Methyl-butyl chlorid



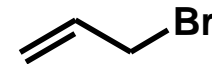
Trichlor methan
Chloroform



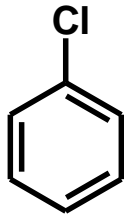
1,3-Dibrom propan



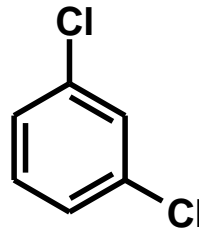
Chlor ethen
Vinyl chlorid



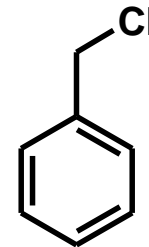
3-Brom propen
Allyl bromid



Chlor benzol



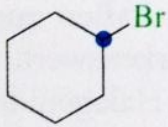
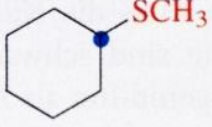
1,3-Dichlor benzol



Benzyl chlorid

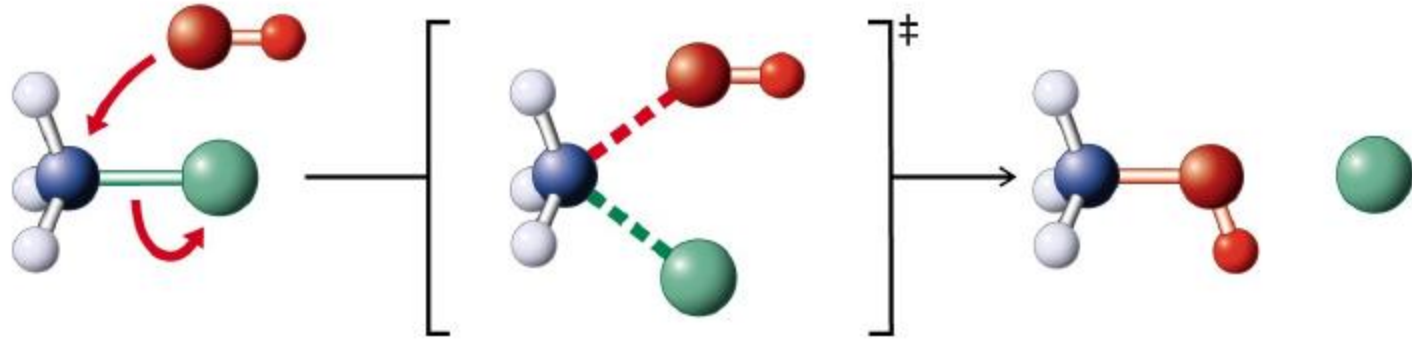
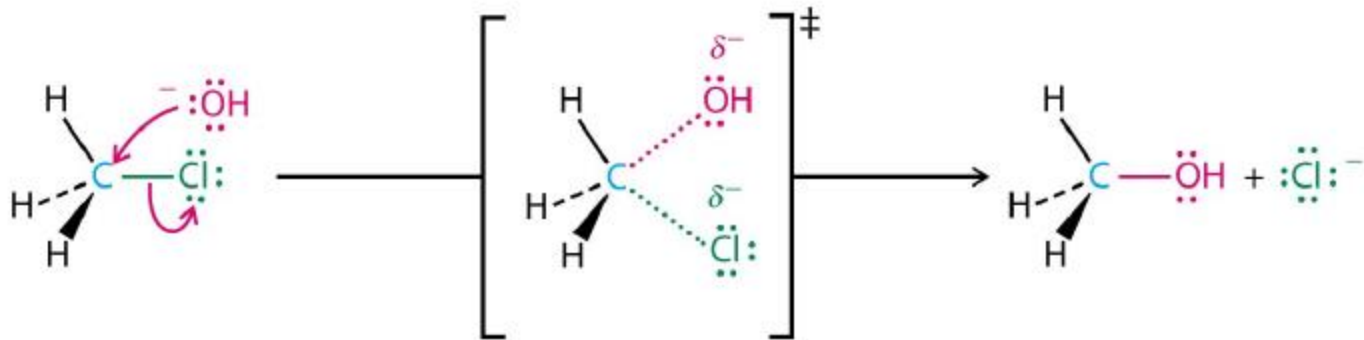
6 Halogenalkane und Stereochemie

6.2 Reaktionen von Halogenverbindungen: Nucleophile Substitution (S_N)

Substrat	Nucleophil	Produkt	Abgangsgruppe
1 CH_3Cl Chlormethan	+ HO^-	CH_3OH Methanol	+ Cl^-
2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ Iodethan	+ CH_3O^-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ Methoxyethan	+ I^-
3 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ 2-Brombutan	+ I^-	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{I} \end{array}$ 2-Iodbutan	+ Br^-
4 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{I} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 1-Iod-2-methylpropan	+ $\text{N}\equiv\text{C}^-$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3-Methylbutanitril	+ I^-
5  Bromcyclohexan	+ CH_3S^-	 (Methylthio)cyclohexan	+ Br^-

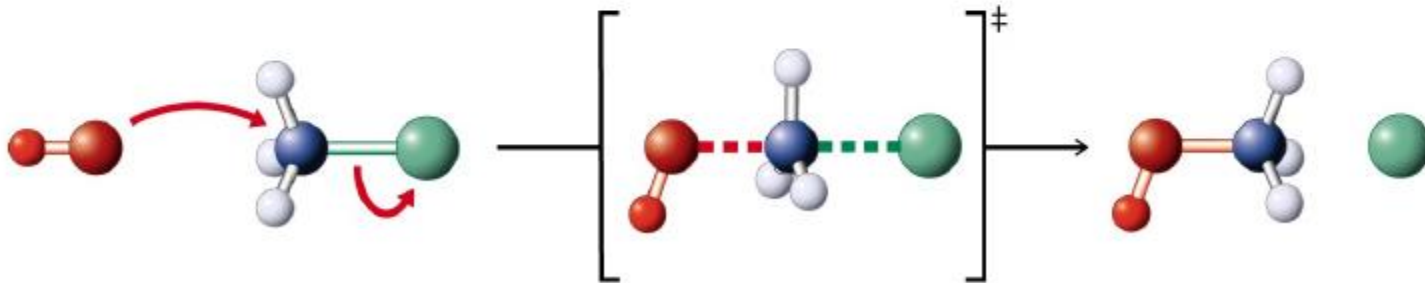
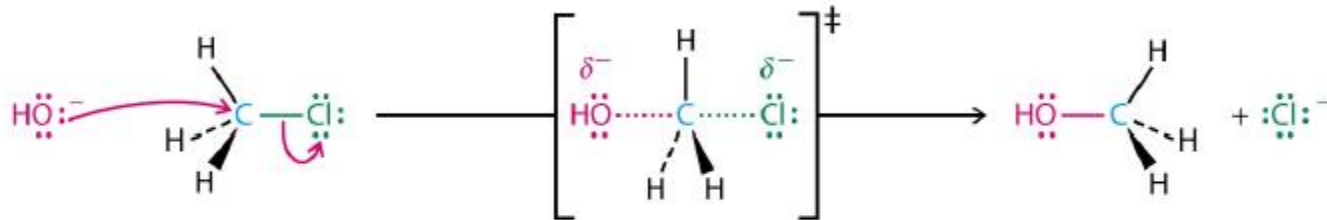
Nukleophile Substitution: Mechanismus?

Vorderseitenangriff oder ...



Walden Umkehr

... Rückseitenangriff?



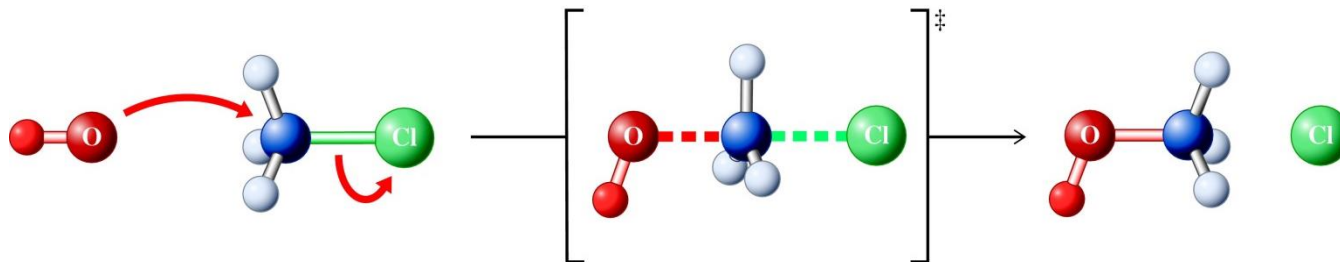
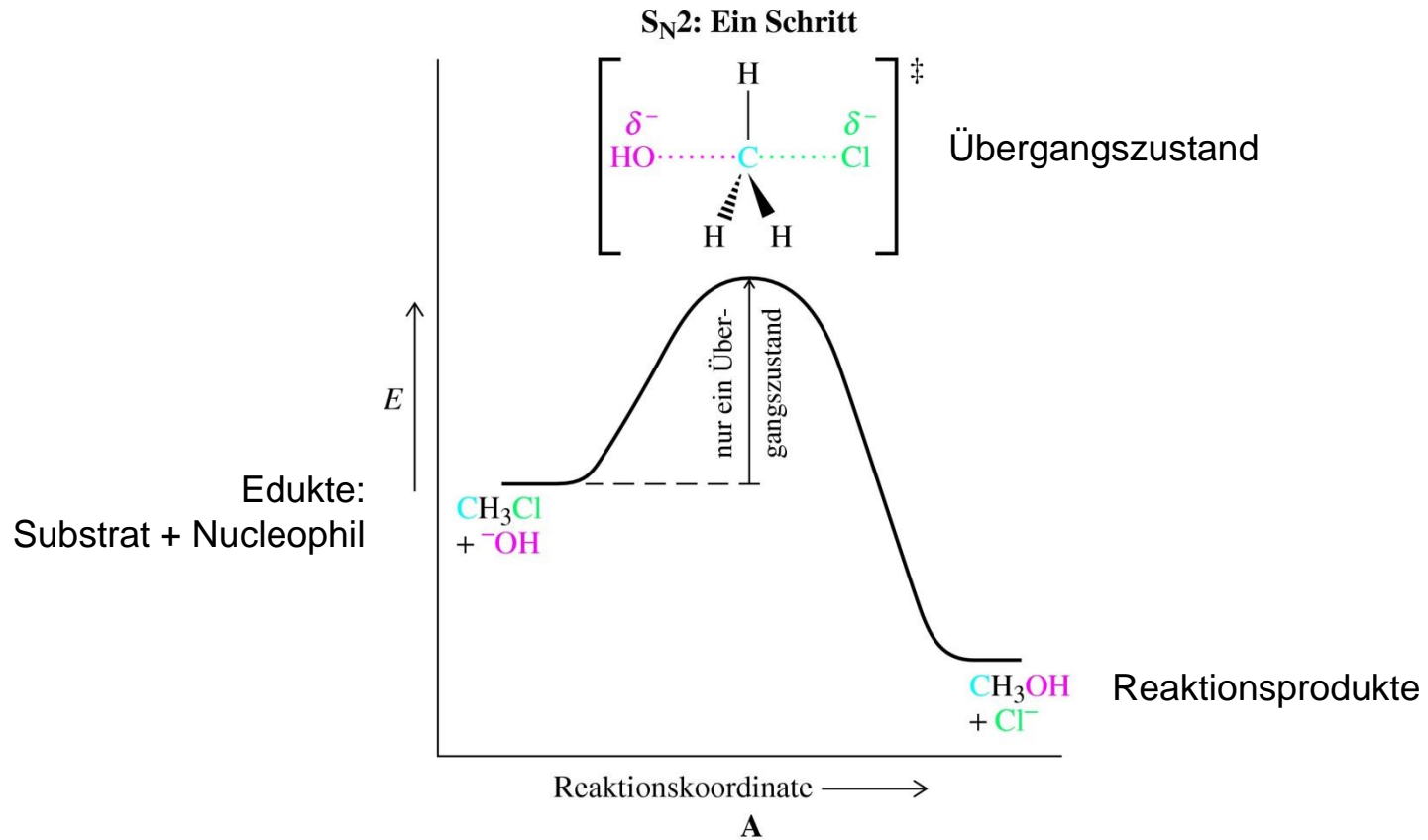
Paul Walden



14.7.1863 in Rosenbeck bei Riga
1895 Konfigurationsumkehr = Walden-Umkehr
1898 Promotion in St. Petersburg
1919 bis 1934 in Rostock Lehrstuhl Anorganische Chemie

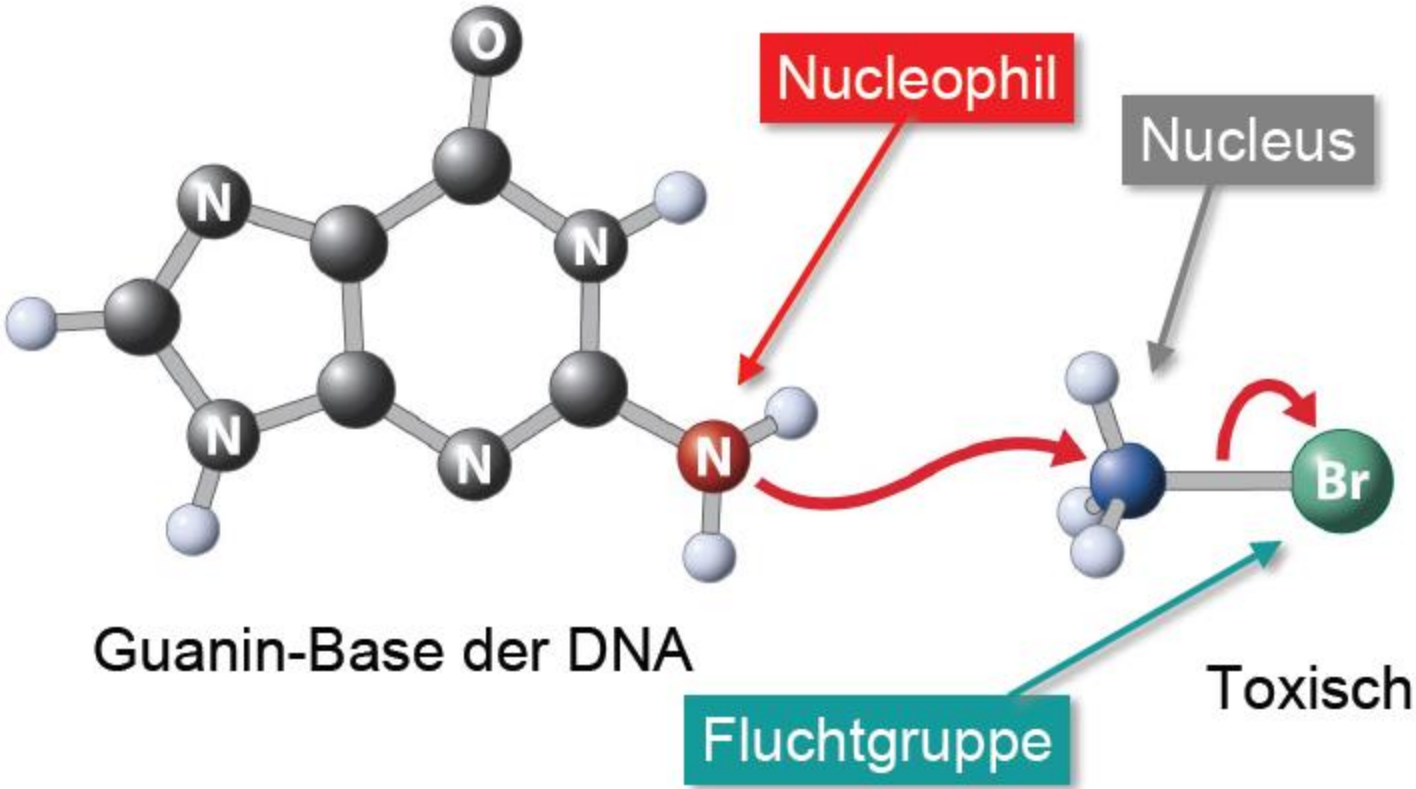
6 Halogenalkane und Stereochemie

6.3 Verlauf einer nucleophilen Substitution: S_N2 -Mechanismus



Nukleophile Substitution: Mechanismus?

Warum ist CH_3Br cancerogen?



S_N2 Reaktion: Kinetiken

Reaktion von Alkylbromiden mit KI in Aceton bei 25°

	<u>k_{rel}</u>
CH ₃ -Br	150
CH ₃ -CH ₂ -Br	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.008
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	unreactive!

S_N2 Reaktion: prim > sek >> tert !

Bundeskanzlerin & Quantenmechanische Effekte in der OC

J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 8355–8359

8355

Evaluation of the Rate Constant for the S_N2 Reaction
 $\text{CH}_3\text{F} + \text{H}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{F}^-$ in the Gas Phase

Angela Merkel, Zdeněk Havlas,^{*†} and Rudolf Zahradník[‡]



6 Halogenalkane und Stereochemie

Relativer nucleophiler Charakter

1. Anionen sind nucleophiler als ihr neutraler Gegenpart



2. Innerhalb einer Gruppe im Periodensystem nimmt die Nucleophilie von oben nach unten zu

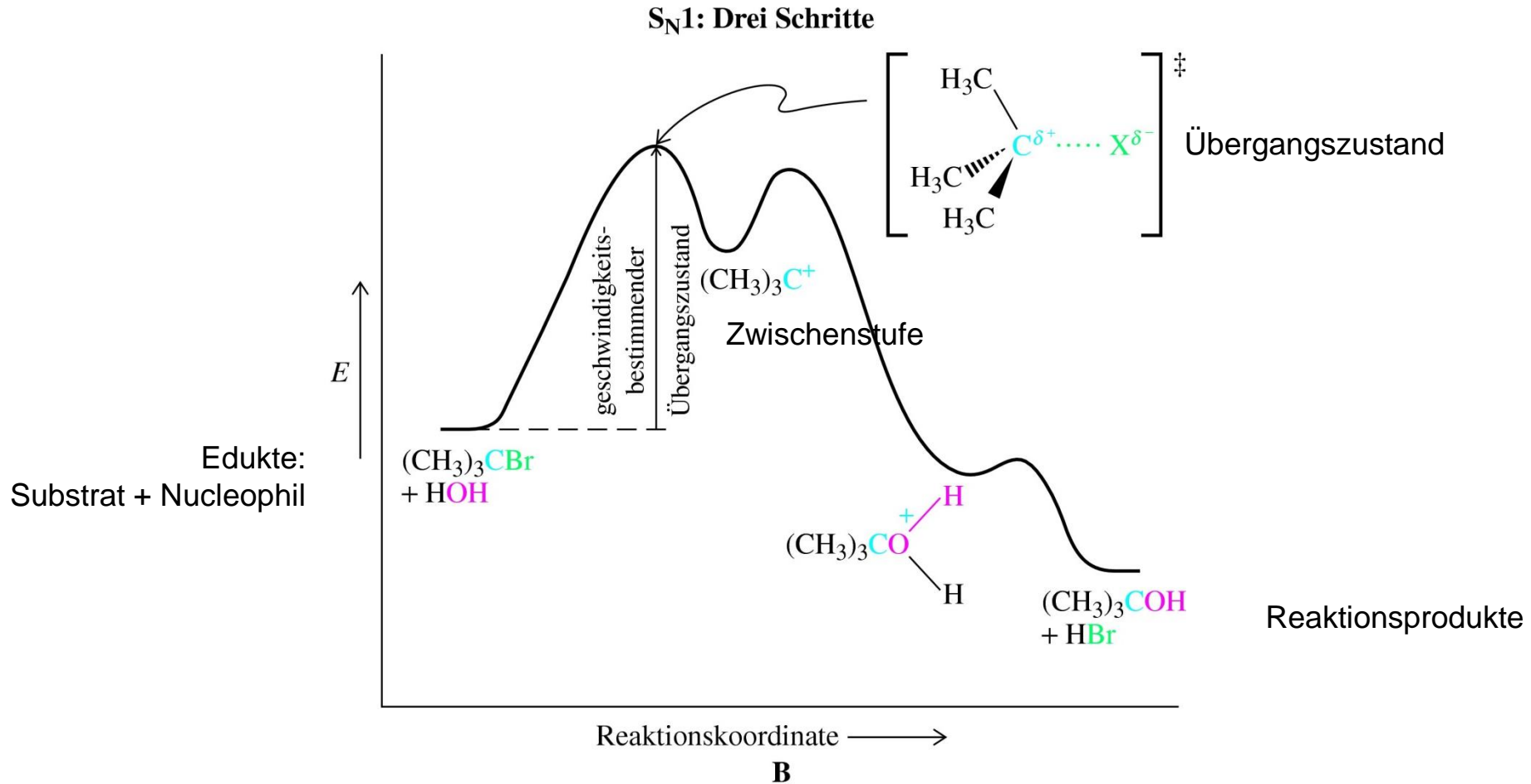


3. Innerhalb einer Periode nimmt die Nucleophilie von links nach rechts ab

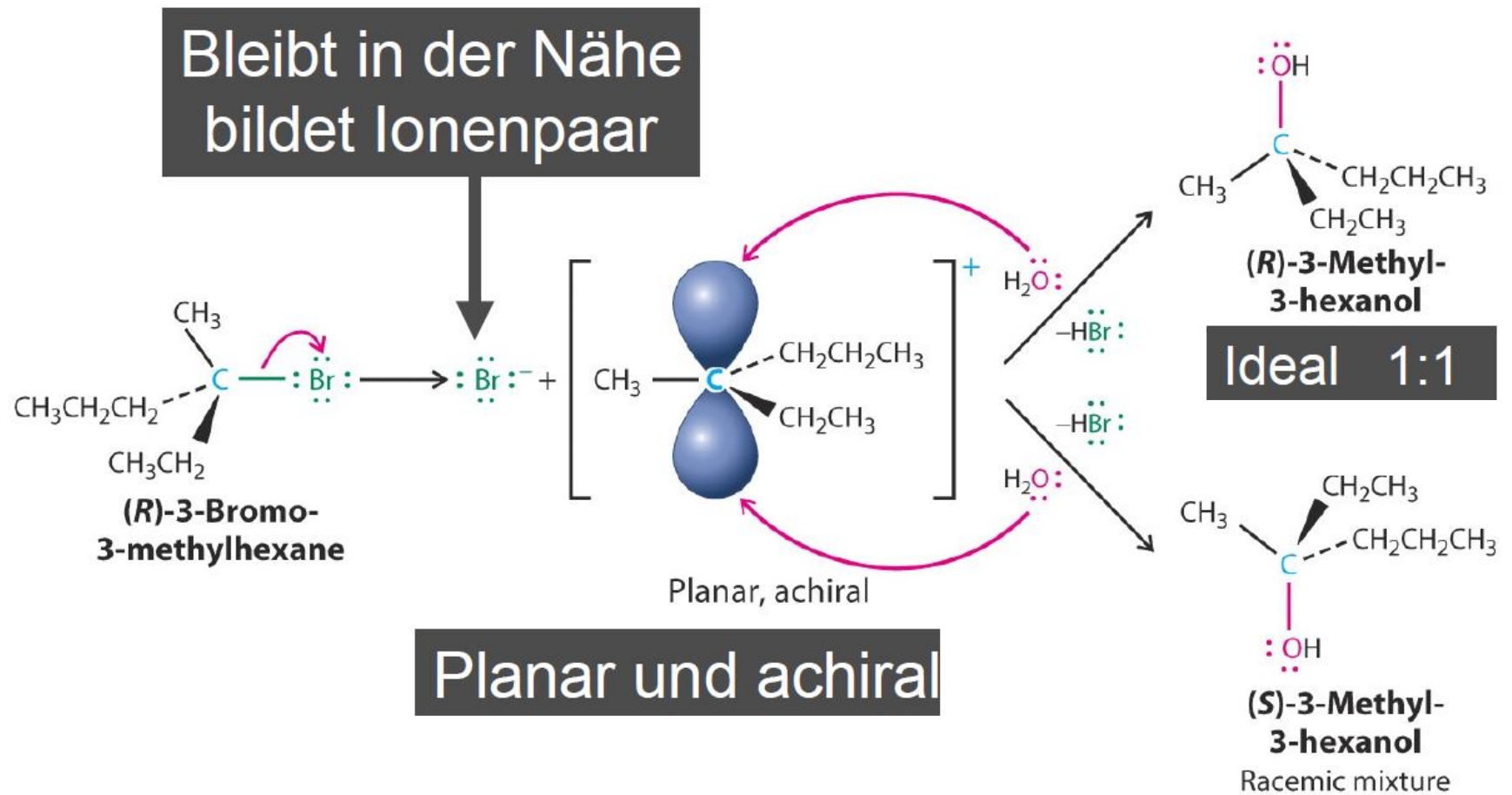


6 Halogenalkane und Stereochemie

6.3 Verlauf einer nucleophilen Substitution: S_N1 -Mechanismus



Racemisierung SN1



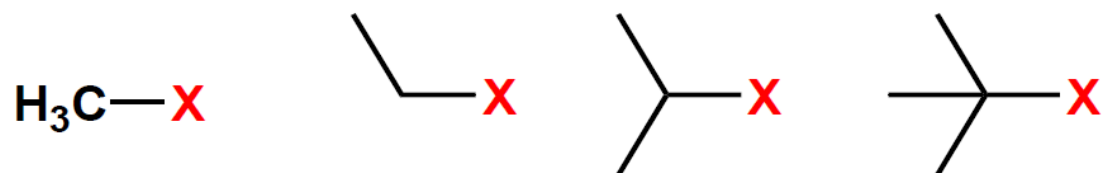
S_N1 Reaktion: Kinetiken

Solvolyse Alkylbromide in Wasser bei 50°C

	k_{rel}
$\text{CH}_3\text{-Br}$	keine Reaktion
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$	1.00
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	11.6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.2×10^6

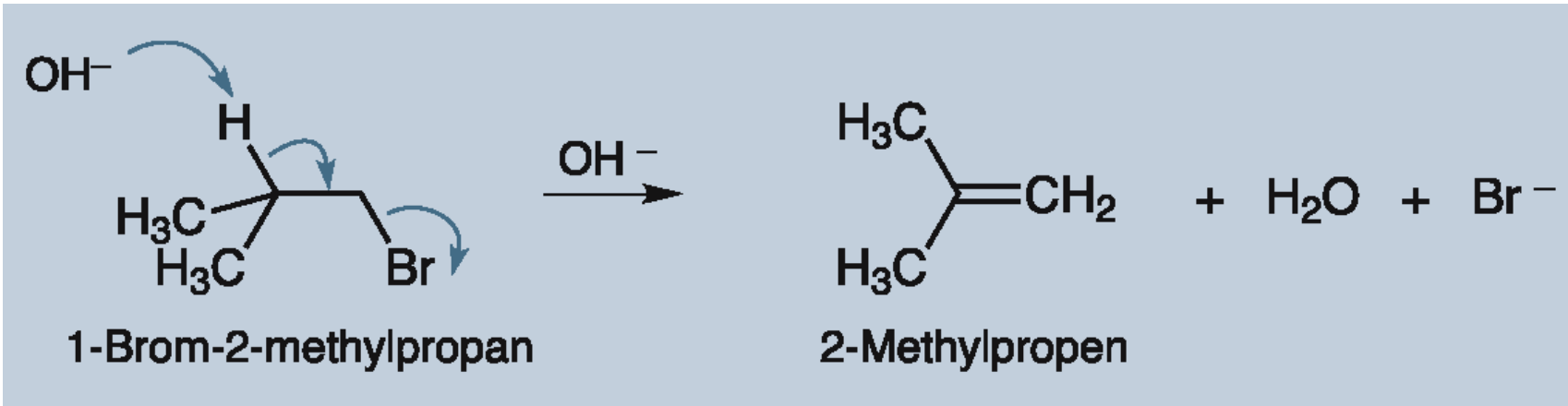
S_N1 Reaktion: tert>>sek>prim

S_N1 oder S_N2 ?

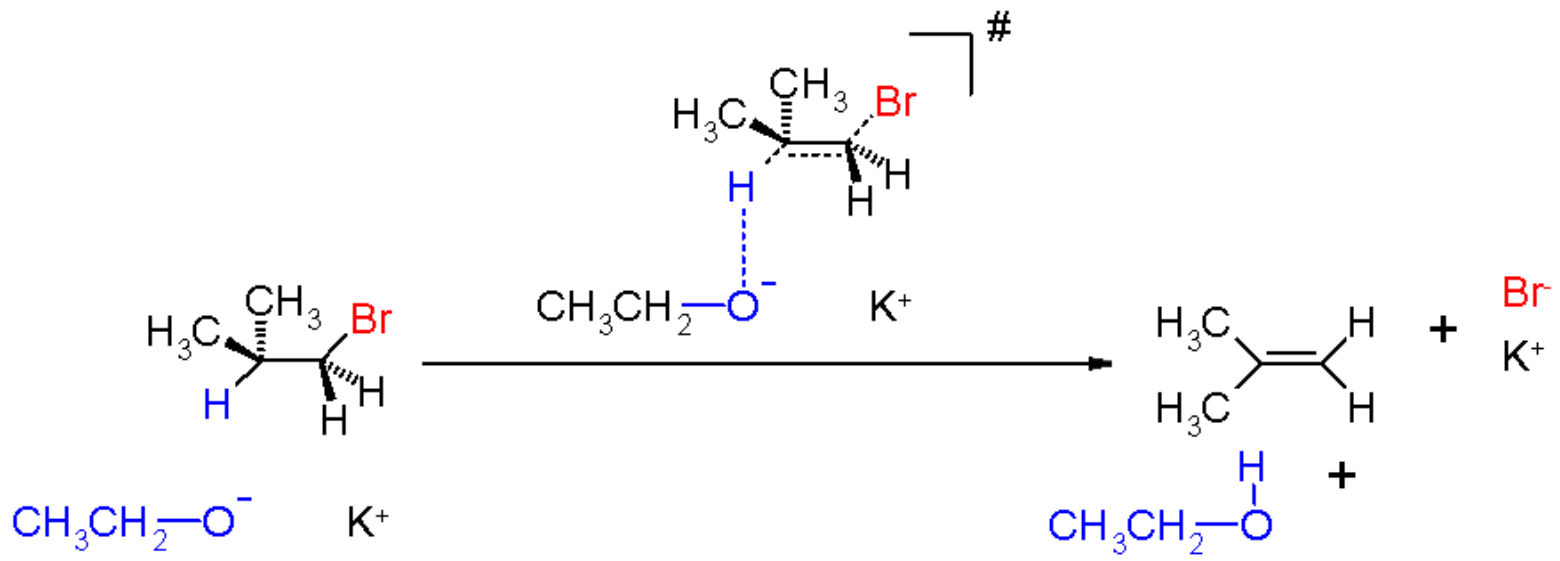


S _N 1	--	-	+	++
S _N 2	++	++	+	-

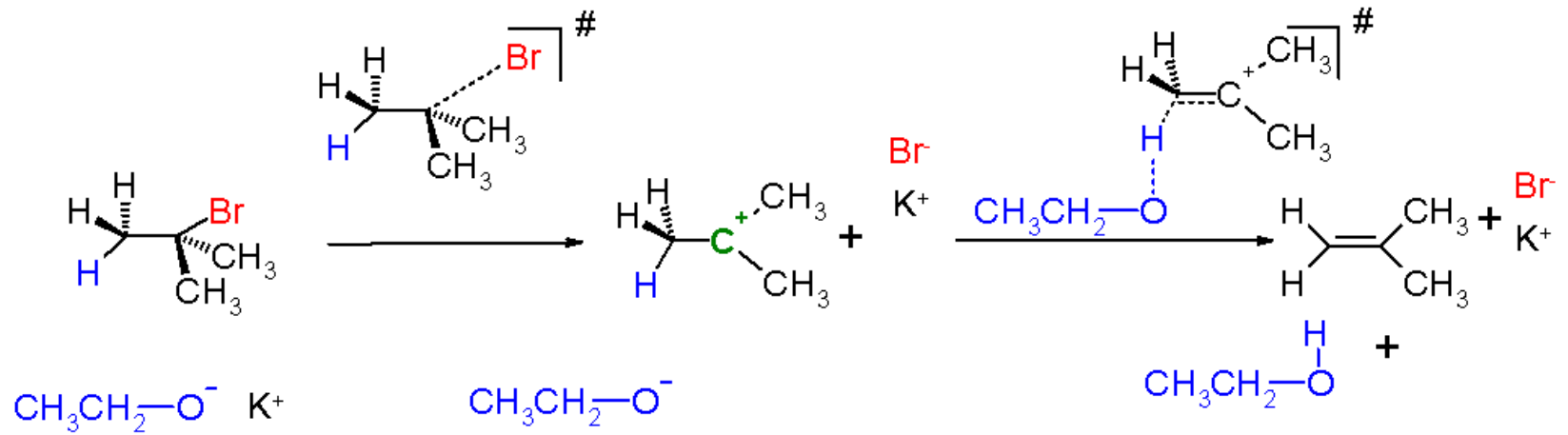
Eliminierungsreaktionen



E2 Reaktionen



E1 Reaktionen



Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung

a) S_N2 und E2 beeinflussende Faktoren

1. Faktor: Basenstärke des Nucleophils

schwache Basen: Subst. wahrscheinlicher

H₂O, ROH, PR₃, RS⁻, N₃⁻, NC⁻, RCO₂⁻,
Halogenide (X⁻),

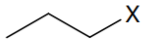
starke Basen: Elimin. wahrscheinlicher

OH⁻, RO⁻, H₂N⁻, R₂N⁻

2. Faktor: sterische Hinderung am reagierenden Kohlenstoffatom

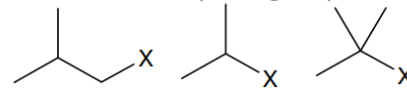
sterisch ungehindert: Subst. wahrscheinlicher

primäre (Halogen-)Alkane:



sterisch gehindert: Elimin. wahrscheinlicher

verzweigte primäre sowie
sek. und tert. (Halogen-)Alkane:



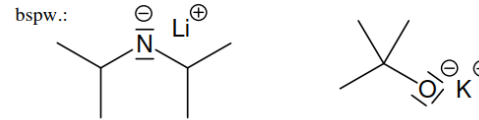
3. Faktor: sterische Hinderung am stark basischen Nucleophil

sterisch ungehindert: Subst. möglich

OH⁻, CH₃O⁻, RCH₂O⁻, H₂N⁻

sterisch gehindert: Elimin. stark bevorzugt

bspw.:



Lithiumdiisopropylamid (LDA) Kalium-*tert*-Butanolat (KOtBu)

4. Faktor: Temperatur

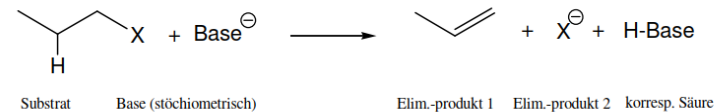
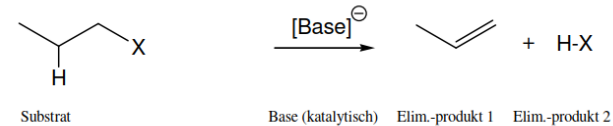
niedrige Temperatur: Subst. stärker bevorzugt

Teilchenzahl bleibt gleich:



erhöhte Temperatur: Elimin. stark bevorzugt

Teilchenzahl erhöht sich:



b) Übersicht: Mono- und bimolekulare Substitution und Eliminierung

<i>Typ des Substrates R-X (X=Abgangsgruppe)</i>	<i>Typ des Nucleophils bzw. der Base</i>			
	schwaches Nu (z.B. H ₂ O)	schwach basisches, starkes Nu (z.B. I ⁻)	stark basisches, ungehindertes Nu (z.B. CH ₃ O ⁻)	stark basisches, gehindertes Nu (z.B. (CH ₃) ₃ CO ⁻)
Methyl	keine Reaktion	S _N 2	S _N 2	S _N 2
primär ungehindert	keine Reaktion	S _N 2	S _N 2, (z.T. E2)	E2
primär gehindert	keine Reaktion	S _N 2	E2	E2
sekundär	langsame S _N 1, E1	(z.T. S _N 1), S _N 2	E2	E2
tertiär	S _N 1, E1	S _N 1, E1	E2	E2