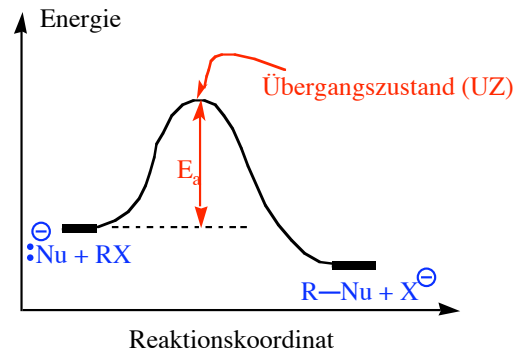
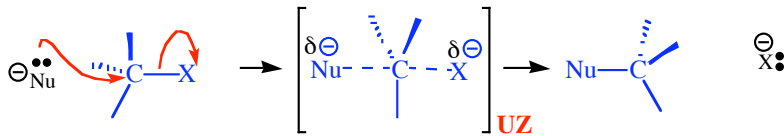
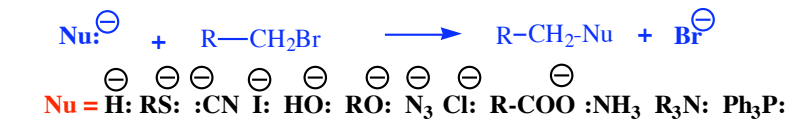


# Kapitel 8: Zusammenfassung: Halogenalkane - Nukleophile Substitutions- und Eliminations-Reaktionen

## Herstellung von Halogenalkanen:

- Elektrophile-Addition an Alkene
- Aus Alkoholen - Durch Behandlung eines Alkohols mit HX, SOCl<sub>2</sub> oder PBr<sub>3</sub>

## Mechanismen der nukleophilen Substitutionsreaktionen



**S<sub>N</sub>2:** läuft unter INVERSION ab. Nukleophil muss von hinten angreifen:

**Kinetik 2. Ordnung:** Geschwind. = k.[Nu][R-X] *bimolekular*

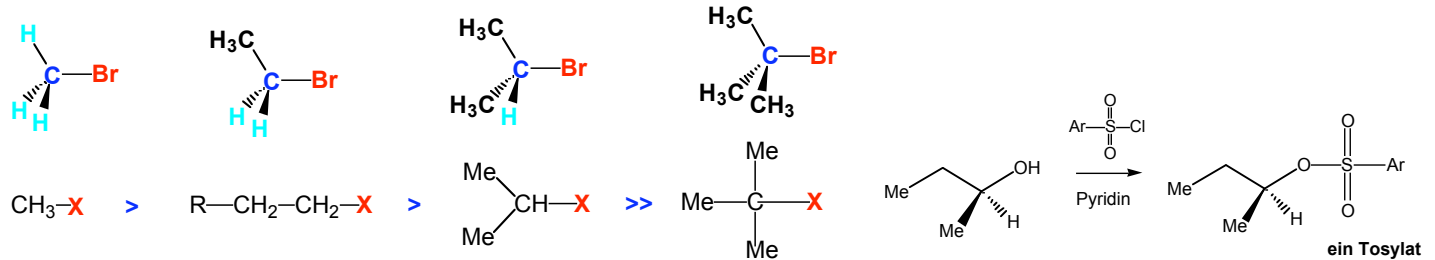
**Stereochemischer Verlauf - Inversion:** läuft stereospezifisch unter Inversion ab (nicht Retention)

**Nukleophile:** RS<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > CN<sup>-</sup> > RO<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>3</sub> > Cl<sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup> > ROH, H<sub>2</sub>O

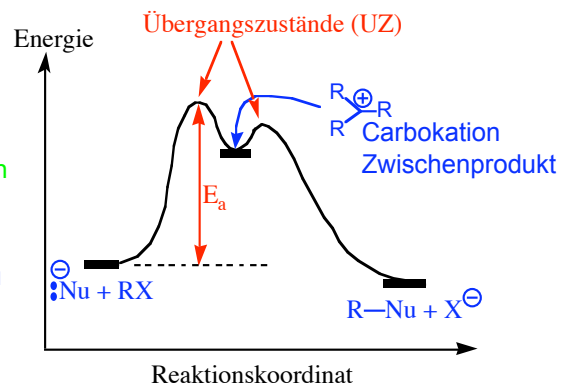
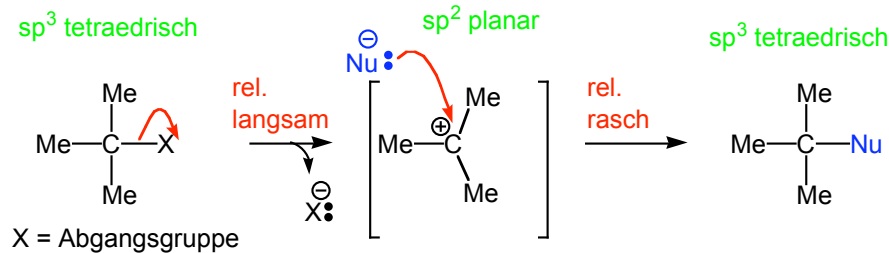
Ihre relativ nukleophile Stärke (Nukleophilie) hängt - von der Ladung ab - von der Position im Periodensystem (Polarisierbarkeit) - scheint auch mit Basizität zu korrelieren

**Abgangsgruppe:** Ihr Austrittsvermögen korreliert mit ihrer Fähigkeit, eine negative Ladung zu stabilisieren (-X, -OTos, OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)

**Sterische Hinderung** kann zum Scheitern einer Substitutionsreaktion führen, z.B. S<sub>N</sub>2-Reaktion geht nicht an 3°-Zentrum:



**S<sub>N</sub>1:**



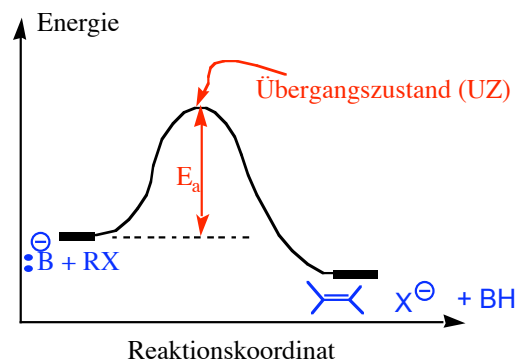
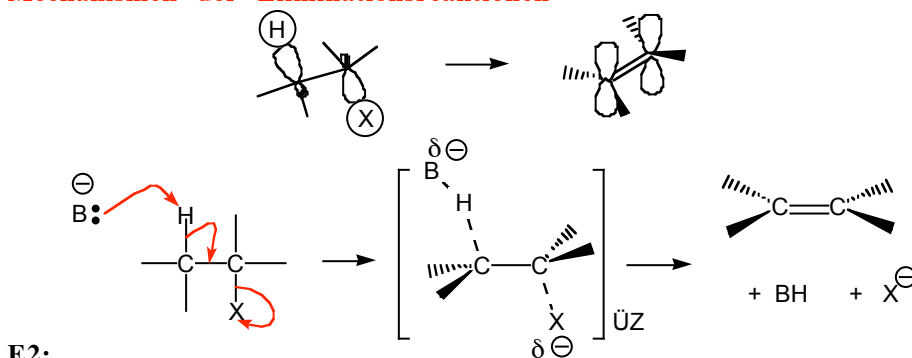
**Kinetik:** Reaktion 1. Ordnung Geschwind. = k.[R-X], hängt nicht von [Nu] ab.

**Stereochemischer Verlauf:** läuft nicht stereospezifisch ab - Carbokation kann von beiden Seiten angegriffen werden.

**Einfluss der Molekularstrukturen auf die Geschwindigkeit:** R-X → R<sup>+</sup> → R-Nu  
am schnellsten, wo R = 3° > 2° > 1° (vgl. Carbokation Stabilität)

wenn ein starkes Nukleophil vorhanden ist, wird eine S<sub>N</sub>2 Reaktion vor einer S<sub>N</sub>1 bevorzugt (ausser wo R = 3°; sterische Hinderung).

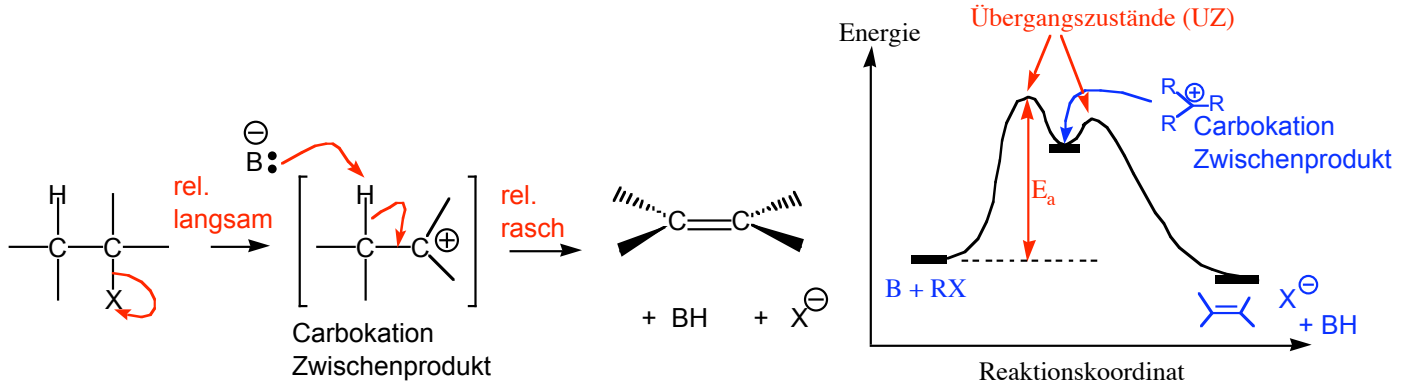
## Mechanismen der Eliminationsreaktionen



**E2:**

**Kinetik:** Reaktion 2. Ordnung      Geschwind. =  $k [R-X][Base]$  bimolekulare Reaktion  
**Stereochemischer Verlauf:** anti-periplanare Konformation im Edukt ist erforderlich  
Reaktion läuft konzertiert und stereospezifisch ab (Vgl. oben)

### E1



**Kinetik:** Reaktion 1. Ordnung      Geschwind. =  $K [R-X]$  hängt nicht von [B] ab

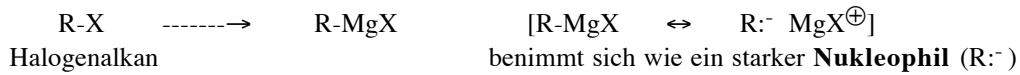
**Stereochemischer Verlauf:** läuft schrittweise und **nicht** stereospezifisch ab

**Einfluss der Molekülstruktur:** Ein 3°-Halogenalkan reagiert rascher in einer E1-Reaktion als 2°, und 2° > 1° (vgl. Carbokation Stabilität).

**Basenstärke:** Wenn eine starke Base ( $R_3N < OH^- < RO^- < R_2N^-$ ) vorhanden ist, wird E2 vor E1 bevorzugt.

**Lösungsmittel:** Ein polares gut Ionen-solvatisierendes Lösungsmittel (z.B. ROH, RCOOH, H<sub>2</sub>O) wird für S<sub>N</sub>1- und E1-Reaktionen benötigt.

### Grignard-Reagenzien



Inert nicht-protonische Lösungsmittel unbedingt notwendig (d.h. **nicht** ROH, H<sub>2</sub>O, RCOOH, R-NH<sub>2</sub> usw.) sondern Et<sub>2</sub>O oder THF.