

Reaktionstyp	Substitution	Addition & Elimination	Umlagerung
Formal	$A-B + C \begin{cases} \rightarrow A + B-C \\ \rightarrow C-A + B \end{cases}$	$A=B + X-Y \rightleftharpoons \begin{matrix} A & B \\ X & Y \end{matrix}$	$A-B \begin{matrix} C \\ / \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} B-C \\ / \\ A \end{matrix}$
Beispiele (aus VL)	S_N1 & S_N2 , S_EAr	EA , $E1$, $E1cB$, $E2$	Methyl-Shift

Reagenzien	Nucleophil (Nu oder Nu^\ominus)	Elektrophil (E oder E^\oplus)
Eigenschaften	∇ negativ geladen (stark) negative Partialladung freies e^- in hochliegendem Orbital \rightarrow relevantes Orbital: HOMO	∇ positiv geladen (stark) positive Partialladung fehlendes e^- in tiefliegendem Orbital \rightarrow relevantes Orbital: LUMO
Beispiele	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Anionisch: } OH^\ominus, RO^\ominus, F^\ominus, \text{Carbanionen, ...} \\ \text{Neutral: } H_2O, ROH, RNH_2, \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Kationisch: } H^\oplus, NO^\oplus, \text{Carbokationen, ...} \\ \text{Neutral: } BF_3, AlCl_3, \dots \end{array} \right.$

Korrespondenzen: Nucleophil \leftrightarrow Lewis-Base bzw. Brønsted-Base (als Spezialfall)
 \swarrow Reduktionsmittel \nwarrow (= e^- -Paar Donor)

Elektrophil \leftrightarrow Lewis-Säure bzw. Brønsted-Säure (als Spezialfall)
 \swarrow Oxidationsmittel \nwarrow (= e^- -Paar Akzeptor)

mittels Geschw.-Konst. (k)
bestimmt \rightarrow kinetisch

mittels GGW-Konst. (K)
bestimmt \rightarrow thermodynamisch

Bindungsspaltung	Homolytisch	Heterolytisch
Formal	$A \overset{\curvearrowright}{\underset{\curvearrowleft}{\text{---}}} B \rightarrow A^\cdot + B^\cdot$	$A \overset{\curvearrowright}{\text{---}} B \rightarrow A^\oplus + B^\ominus$
Eigenschaften	In unpolaren LM und Gasphase bevorzugt. (\rightarrow keine Solvationseffekte) \rightarrow Weniger Energie nötig	In polaren LM bevorzugt (\rightarrow Solvation)
Beispiel	Photolyse	Deprotonierung

Selektivität

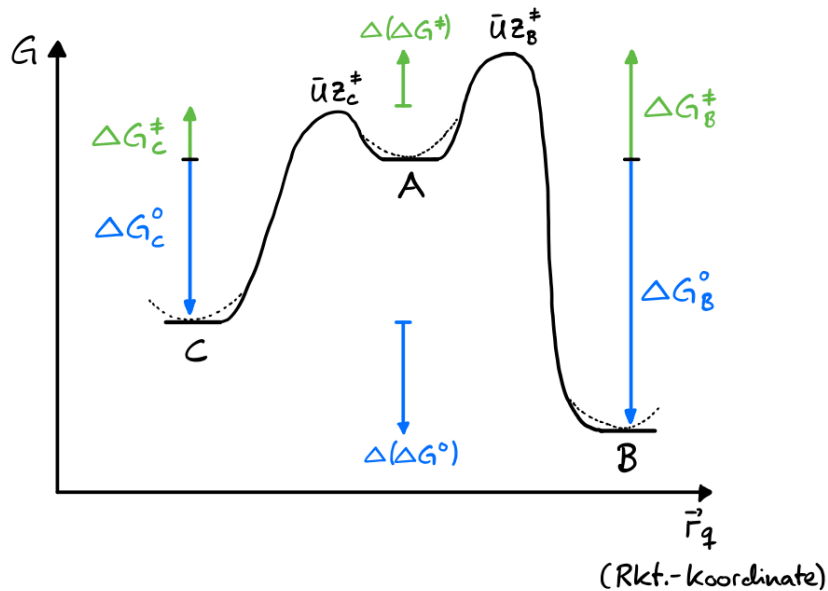


Konkurrenzkonstante: $k \equiv \frac{k_B}{k_c}$

→ Fkt. der Temperatur

→ Temperaturerniedrigung erhöht (meist) Selektivität

Bei RT: $\log_{10}(k) = \frac{\Delta(\Delta G^\ddagger)}{1.4 \text{ kcal mol}^{-1}}$



$\Delta(\Delta G^\ddagger) / \text{kcal mol}^{-1}$	$[B]:[C]^*$
0	1:1
1.4	10:1
2.8	100:1
4.2	1000:1

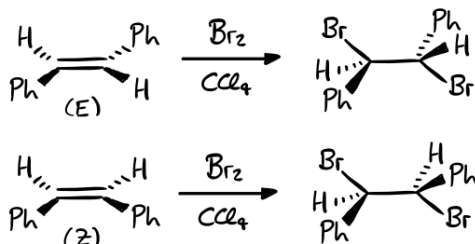
*Annahme: keine Rückreaktionen

Verhältnis der (freien) Aktivierungsenergien $\Delta(\Delta G^\ddagger)$ bestimmt Produkteverhältnis: **kinetische Kontrolle**

Verhältnis der Produktstabilitäten $\Delta(\Delta G^\circ)$ bestimmt Produkteverhältnis: **thermodynamische Kontrolle**

Selektivitätstyp	Chemo-	Regio-	Diastereo-	Enantio-
Produkte	(oft) nicht konstitutionsisomer	konstitutionsisomer	diastereoisomer	enantiomer
Beispiel	<p>→ versch. Rkt.-Typen</p>	<p>→ versch. Rkt.-Orte</p>	<p>→ versch. Ausrichtungen (diastereomer)</p>	<p>→ versch. Ausrichtungen (enantiomer)</p>
Voraussetzungen (für Selektivität)	kinetische und/oder thermodynamische Präferenz	kinetische und/oder thermodynamische Präferenz	sterische oder stereoelekt. Präferenz (→ kinetik & Thermo)	chirales, nicht-racemisches Reagens (→ kinetik)

Stereospezifität: konfigurationsisomere Edukte werden spezifisch in untersch. Stereoisomere umgewandelt.



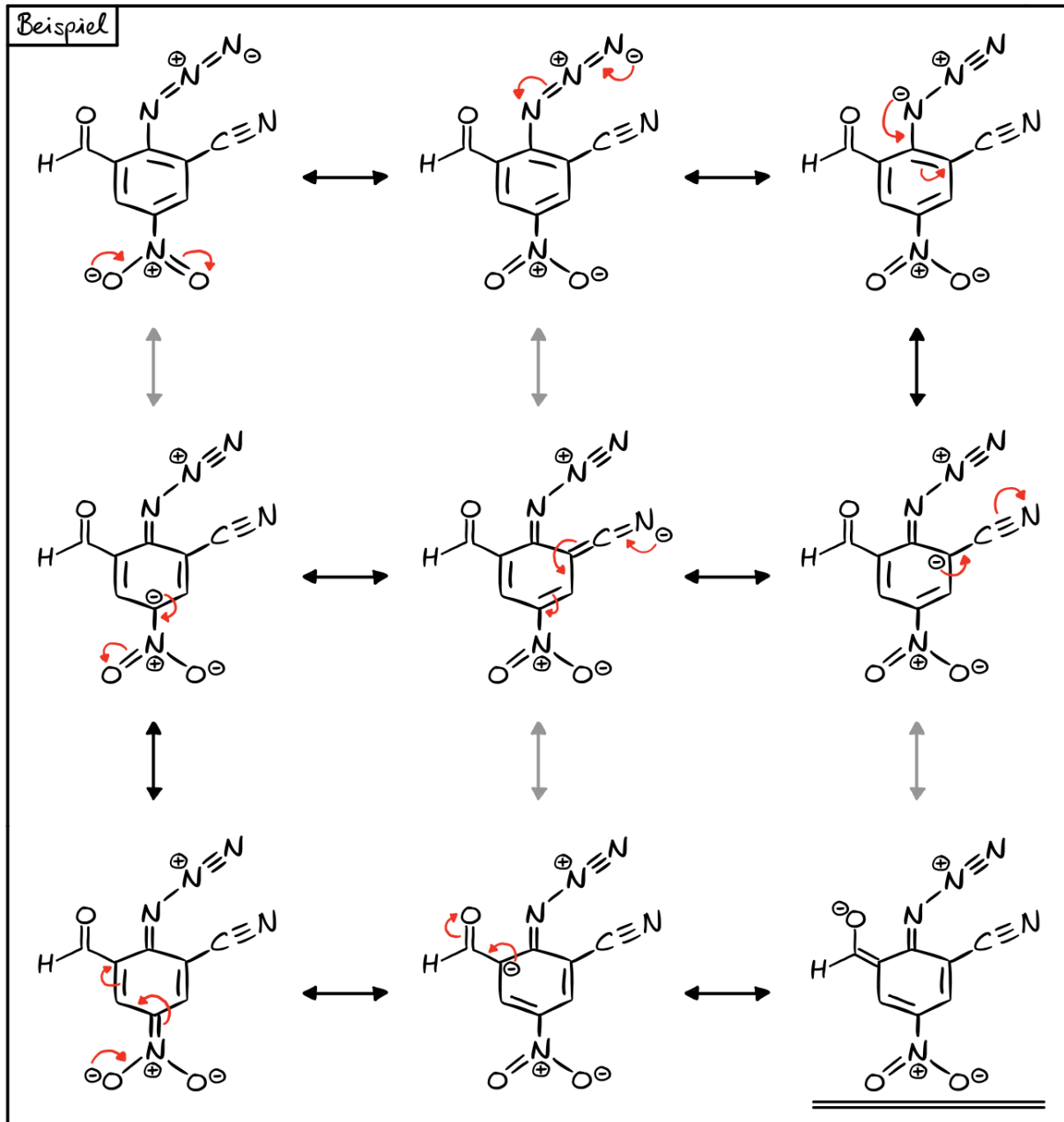
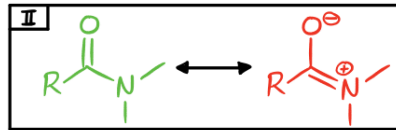
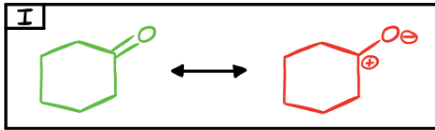
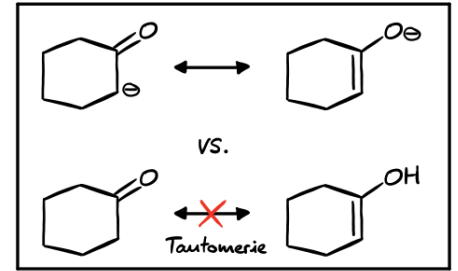
Delokalisierte (konjugativ stabilisierte bzw. Resonanz-stabilisierte) Systeme lassen sich durch verschiedene klassische Strukturformeln beschreiben, sogenannte **Grenzstrukturen**.

Regeln:

- Atomkoordinaten unverändert
- Summe aller Ladungen erhalten

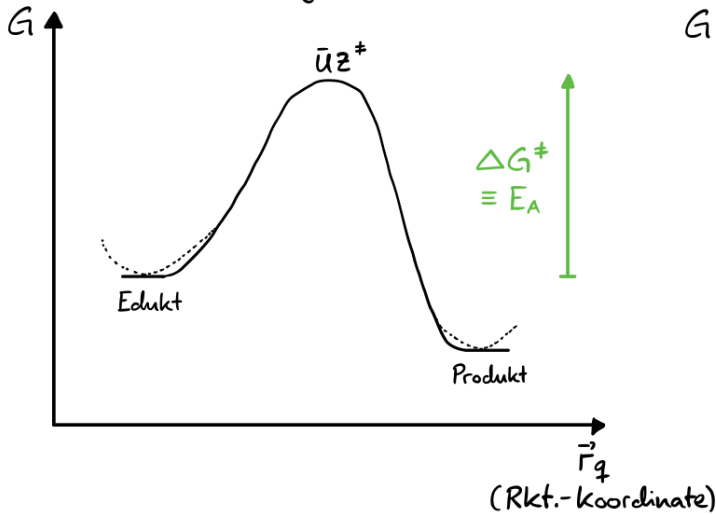
Stabilität (~Anteil an Realstruktur):

- Maximale Anzahl kovalenter Bdg.
- Möglichst wenig Ladungstrennung
- (Formal-) Ladungen gemäss EN verteilt

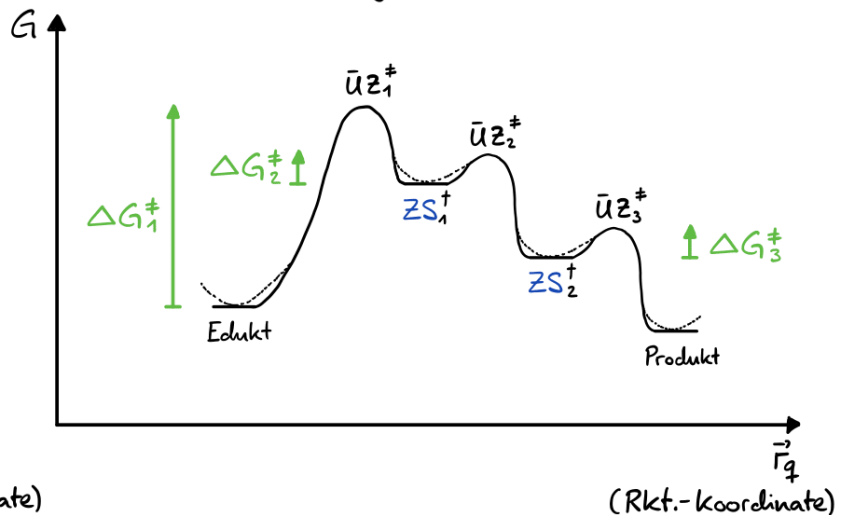


Zwei Klassen chemischer Reaktionen (nach Reaktionsprofil):

Einstufige Reaktionen



Mehrstufige Reaktionen

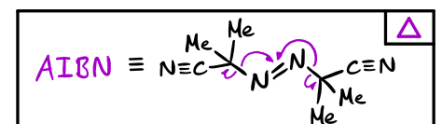
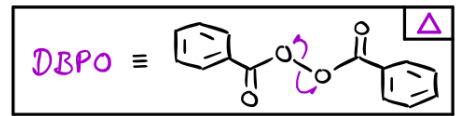


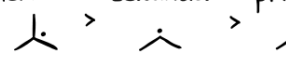
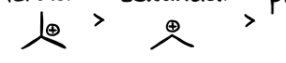

* Lebensdauer ($\tau^* = 10^{-13} \text{ s}$) ≤ 1 Normalschwingung

+ Lebensdauer ($\tau^* > 10^{-12} \text{ s}$) > 10 Normalschwingungen

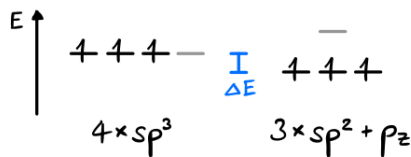
Zwischenstufe	Radikale ⁻	Carbokationen (= Carbeniumionen) ⁺	Carbanionen ⁻
Definition	Koordinativ ungesättigte Atome, Moleküle mit mind. 1 ungepaarten Elektron.	Kohlenwasserstoff-Moleküle mit mit mind. 1 positiven Ladung auf einem Kohlenstoffatom.	Kohlenwasserstoff-Moleküle mit mit mind. 1 negativen Ladung auf einem Kohlenstoffatom.
Beispiele	$\text{H}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{H}_3\text{C}\cdot$, $\text{NO}\cdot$, ...	CH_3^+ , C^+ , Ph-C^+ , ...	CH_3^- , C^- , ...
Erzeugung	1) <u>Thermolyse</u> von (eg.) DBPO , AIBN 2) <u>Photolyse</u> von (eg.) Chlor, α -Spaltung von Ketonen	1) <u>Protonierung</u> ungesättigter Verb. 2) <u>Heterolyse</u> von C-X, C-Y ⁺ 3) <u>Oxidation</u> 4) Umlagerung von Kationen	1) <u>Deprotonierung</u> 2) <u>Abspaltung</u> einer stabilen Spezies (eg. CO_2 , N_2)
Folgereaktionen	1) Fragmentierung (\rightarrow MS) 2) Addition an DB 3) Abstraktion von $\text{H}\cdot$ 4) Umlagerung 5) Rekombination	1) Addition eines Nucleophils 2) β -H Abspaltung 3) Umlagerung oder H^- -Shift	1) Abspaltung einer negativen Abgangsgruppe 2) Addition an Elektrophil

weitere Zwischenstufen: - Carbene, Nitrene
(nicht aus VL)
- Radikal-Anionen
- Radikal-Kationen
- Elektronisch angeregte Zst.



Zwischenstufe	Radikale ⁻	Carbeniumionen (= Carbokationen) ⁺	Carbanionen ⁻
Struktur	meist angenähert planar (sp^2) Energie für Umhybridisierung ($sp^2 \rightarrow sp^3$) gering: 1-2 kcal/mol	obligat planar (sp^2) → kein s-Anteil für leere Orbitale* Energie für Umhybridisierung ($sp^2 \rightarrow sp^3$) gross: 20 kcal/mol	linear (sp) > planar (sp^2) > tetr. (sp^3) → s-Anspruch nichtbindender Orbitale ist höher als derjenige bindender Orbitale
Brückenkopf (obligat sp^3)	erlaubt (aber nicht konjugiert)	Bredtsche Regel** (Ring ≥ 8) Carbokationen erfordern (genauso wie DB) einen planaren Brückenkopf (i.e. sp^2 -Hybridisierung)	erlaubt (aber nicht konjugiert)
Stabilität	tertiär > sekundär > primär  Donoren stabilisieren Konjugation stabilisiert [>C=C ↔ >C=C:] $sp^3 > sp^2 > sp$	tertiär > sekundär > primär  Donoren stabilisieren Konjugation stabilisiert [>C=C ↔ >C=C:] sp^2	primär > sekundär > tertiär  Akzeptoren stabilisieren Konjugation stabilisiert [>C=C ↔ >C=C:] $sp > sp^2 > sp^3$
Merkhilfe	"3, 2, 1 Donor"	"3, 2, 1 Donor"	"1, 2, 3 Akzeptor"

*leere Orbitale tragen nicht zur el. Energie des Moleküls bei!
(existieren nicht) → "Verschwendung" von Energie



** **Bredtsche Regel**:

Grösster, eine trans-DB am Brückenkopf einschliessender Ring eines überbrückten Systems muss mind. acht Ringglieder umfassen.

Geometrie ⇒ Hybridisierung

Begriffe:

stabil/instabil

← X →

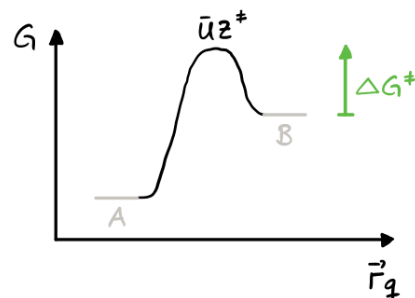
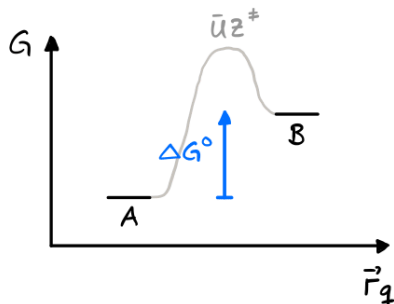
inert/labil

Thermodynamik → Stabilität

Kinetik → Reaktivität

"Anfangs- und Endpunkt entscheidend."

"Weg entscheidend."



$$\ln(k) = \ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

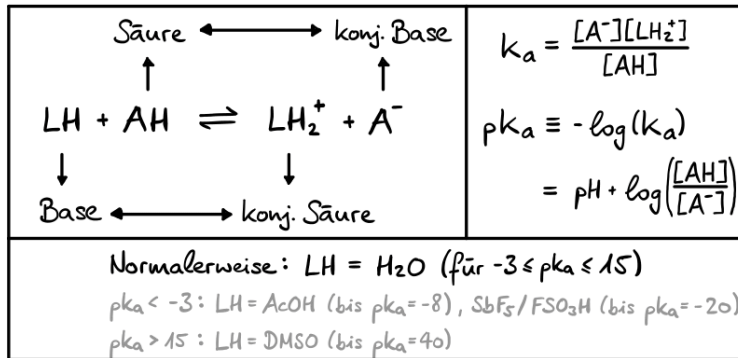
A ist um ΔG° stabiler als B.

RT (25°C): $E_{Th} \approx 20$ kcal/mol

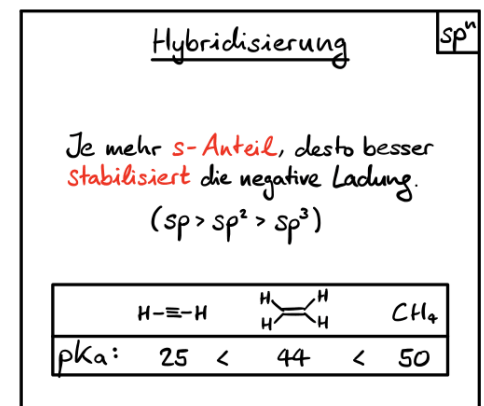
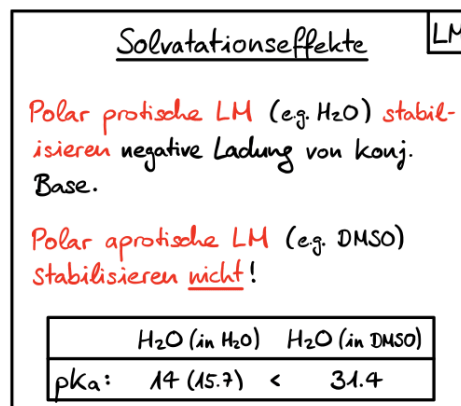
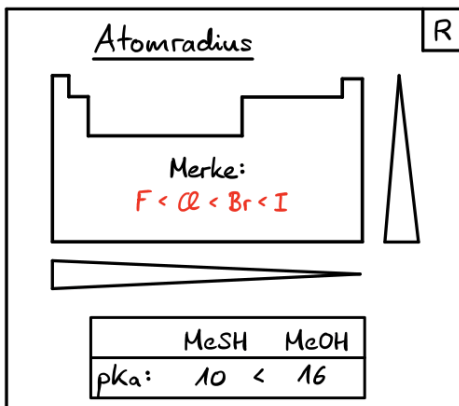
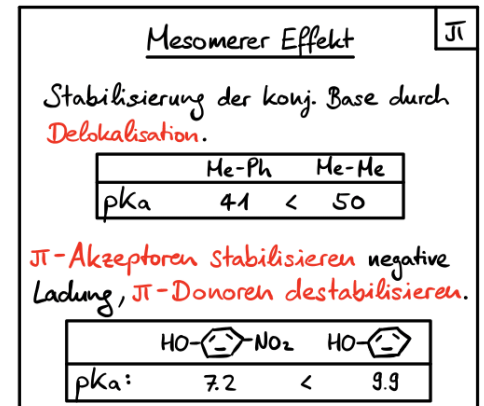
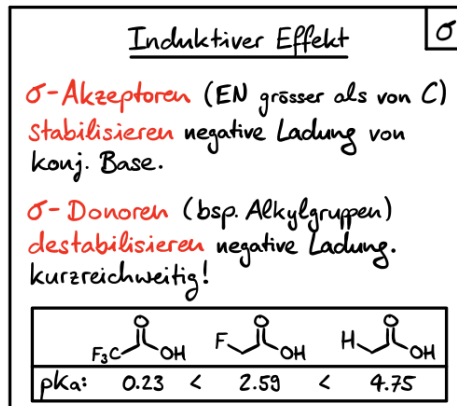
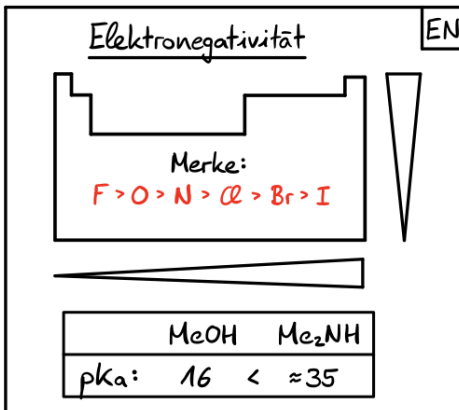
{ labil: $\Delta G^\ddagger < 20$ kcal/mol
inert: $\Delta G^\ddagger > 25$ kcal/mol

Die Säure-Base-Reaktion: einfachster und zugleich wichtigster chemischer Reaktionstyp!

Konzept	Brønsted	Lewis
Säure	H ⁺ -Donor	e ⁻ -Paar-Akzeptor
Base	H ⁺ -Akzeptor	e ⁻ -Paar-Donor

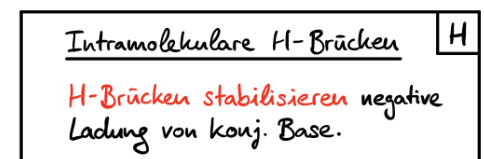


Faktoren, die Säurestärke beeinflussen*:



*Säurestärke erhöht, falls Säure (AH) destabilisiert und/oder konj. Base stabilisiert wird. (vgl. Carbanionen-Stabilität)

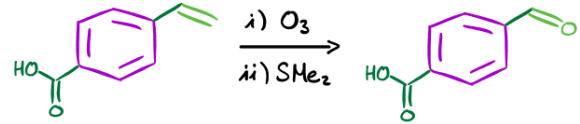
Basenstärke: inverser Einfluss (vgl. Carbokationen-Stabilität)



Wie ändern sich chem. Eigenschaften, wenn H-Atom (=Referenz-Substituent) substituiert?

Struktur einer Referenzverbindung wird unterteilt:

- Gerüst
- Substituenten
- reaktive funktionelle Gruppe (i.e. reaktives Zentrum)



Substituenteneinflüsse: - sterische Einflüsse
- elektronische Einflüsse

Elektronische Einflüsse: - σ -Effekt
- π -Effekt
- Feldeffekt

Effekt	σ -Effekt (induktiv)	π -Effekt (mesomer)
Grundlage	σ -Bdg. zwischen Elementen mit versch. EN sind polarisiert. Referenz: Wasserstoff \rightarrow asymm. e^- -Dichteverteilung	An Rkt.-Zentrum gebundener Substituent verfügt über Lone Pair oder ist Teil eines π -Systems.
Fortpflanzung	σ -Gerüst \rightarrow kurzreichweitig	π -System \rightarrow langreichweitig
Donoren(-stärke)	Alkyl < $-O^-$ < $-SiR_3$ < $-GeR_3$ < $-SnR_3$	$-O^-$, $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, -Halogene; $-C=C$, $-Ph$
Akzeptoren(-stärke)	Halogene: $-I$ < $-Br$ < $-Cl$ < $-F$ $-NR_2$ < $-OR$ < $-F$ < $-R_3N^+$ $-C=C$ < $-Ph$ < $-C\equiv C$	$C=O$, $C=N^R$, $-C\equiv N$, $-NO_2$, $-SO_2R$, $-S(=O)R$
Faustregel	Im Allgemeinen dominieren π -Effekte gegenüber σ -Effekten!	

Hammett-Gleichung: $\log\left(\frac{k_x}{k_H}\right) = \rho\sigma$

Substituentenkonstante

$$\sigma_{m,p} \equiv pK_{a,Ref.} - pK_{a,subst.} = \log\left(\frac{K_{a,subst.}}{K_{a,Ref.}}\right)$$

Referenz: Benzoesäure

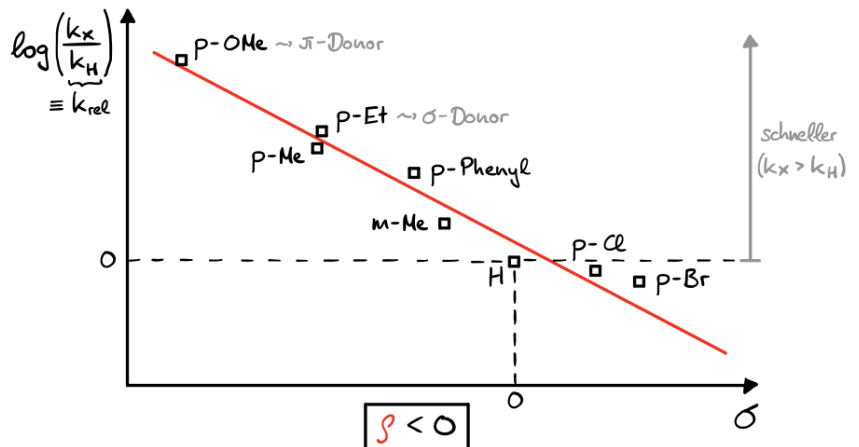
$\sigma > 0$: Akzeptorsubstituent
(reduziert e^- -Dichte ggü. H)

$\sigma < 0$: Donorsubstituent
(erhöht e^- -Dichte ggü. H)

Bei direkter Konjugation:

σ^+ -Werte: für π -Donorsubstituenten

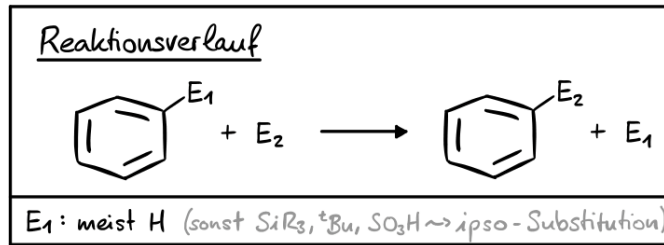
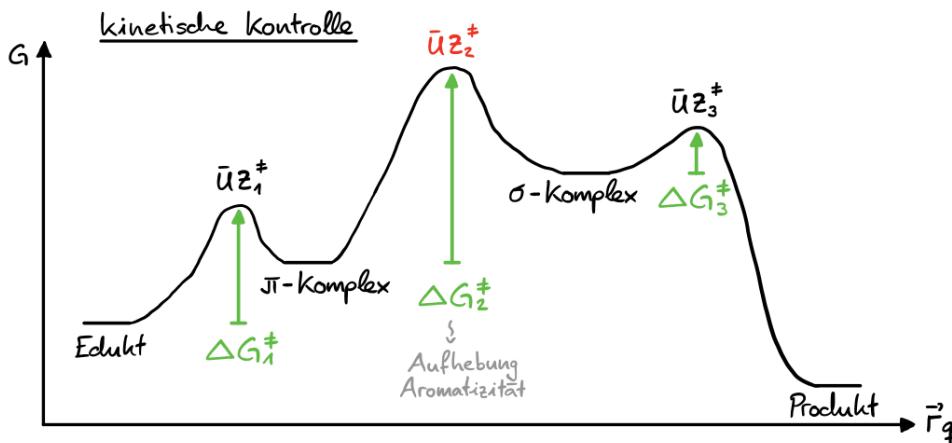
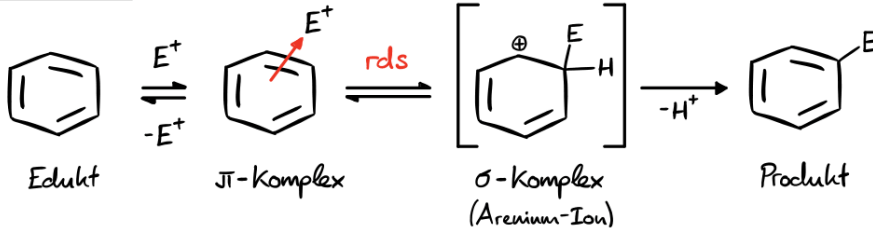
σ^- -Werte: für π -Akzeptorsubstituenten



Reaktionskonstante

$\rho > 0$: Negative Ldg. im $\bar{U}Z$ (Akzeptoren beschleunigen Rkt.)

$\rho < 0$: Positive Ldg. im $\bar{U}Z$ (Donoren beschleunigen Rkt.)

Mechanismus

Formal: Substitution

Mechanistisch: Additions-/Eliminierungsprozess

Polanyi-Hammond Postulat:

Sind zwei benachbarte Zst. längs der Rkt.-Koordinate einander **energetisch ähnlich**, sind sie einander auch **strukturell ähnlich**.

Arenium-Ion als geeignetes Modellsystem für davorliegenden $\bar{U}Z_2^\ddagger$!

Stabilisierung Arenium-Ion (und damit $\bar{U}Z_2^\ddagger$)

Erhöhung Reaktionsgeschw.

Zweitsubstitution

- **Orientierung** des Zweitsubstituenten (o,m,p)
- Beeinflussung der **Reaktivität**

π -Donoren: stark aktivierend, o & p-dirigierend

σ -Donoren: schwach aktivierend, o & p-dirigierend

π -Akzeptoren: stark desaktivierend, m-dirigierend

σ -Akzeptoren: desaktivierend, m-dirigierend

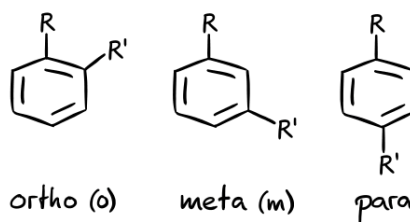
Halogene*: schwach desaktivierend, o & p-dirigierend

* π -Donoren und starke σ -Akzeptoren

Drittsubstitution

Regeln:

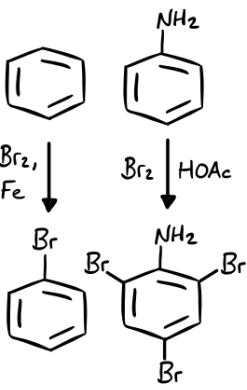
- 1) Am stärksten aktivierende Gruppe bestimmt Ort.
- 2) W'keit zwischen meta-ständigen Substituenten am geringsten.
- 3) Bei zwei meta-ständigen Gruppen (eine aktivierend, andere desaktivierend) erfolgt Drittsubst. bevorzugt para zur aktivierenden (o,p-dirigierenden) Gruppe.

Nomenklatur:

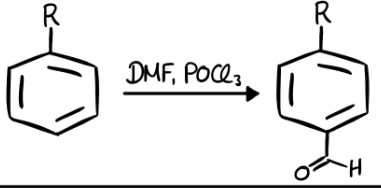
Statistisch bevorzugt: ortho & meta (je 2x vorhanden)

Sterisch bevorzugt: para > meta > ortho

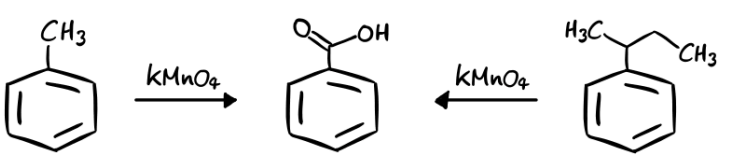
Halogenierung



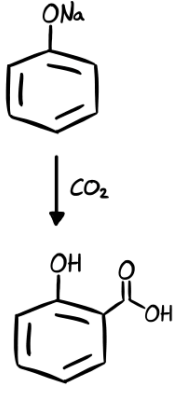
Vilsmeier-Haack



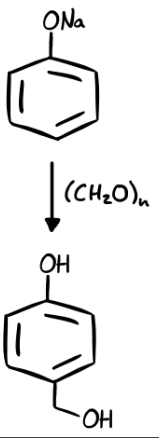
Oxidation



Kolbe-Schmitt



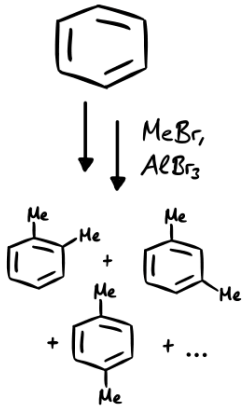
Hydroxyalkylierung



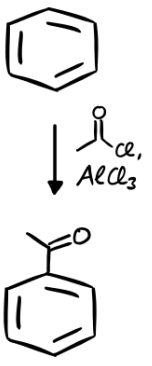
Basische Bedingungen (oder sauer)

Friedel-Crafts

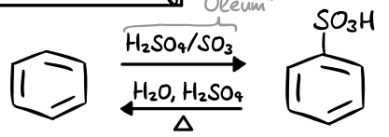
Alkylierung



Acylierung



(De-) Sulfuierung

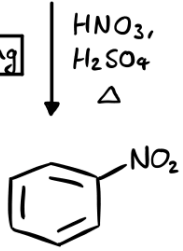


Verwendung: dirigierende Gruppe (danach entfernt)

Reaktion benötigt (stark) aktivierten Aromaten!

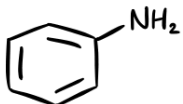
Keine desaktivierten Aromaten!

Nitrierung



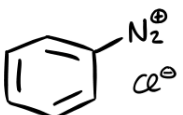
Reduktion

1) HCl / Fe, HOAc
2) Base (oder H₂, Pd/C)



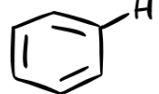
Diazotierung

NaNO₂, HCl



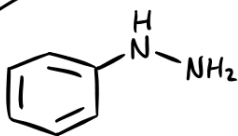
Reduktion

H₂, Pd/C (oder EtOH)



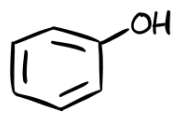
Reduktion

1) Na₂SO₃
2) H⁺, H₂O

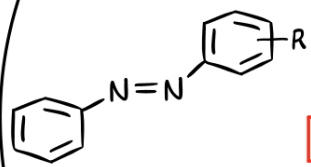


Verkochen

H₂O / H₂SO₄ Δ

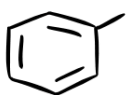


Diazokupplung



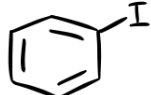
Schiemann

NaBF₄ Δ

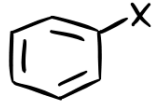


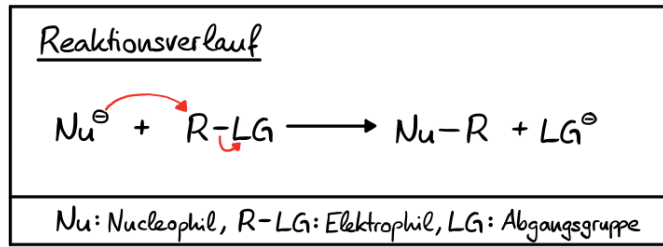
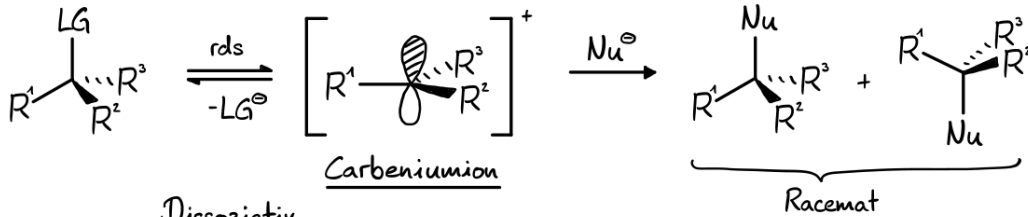
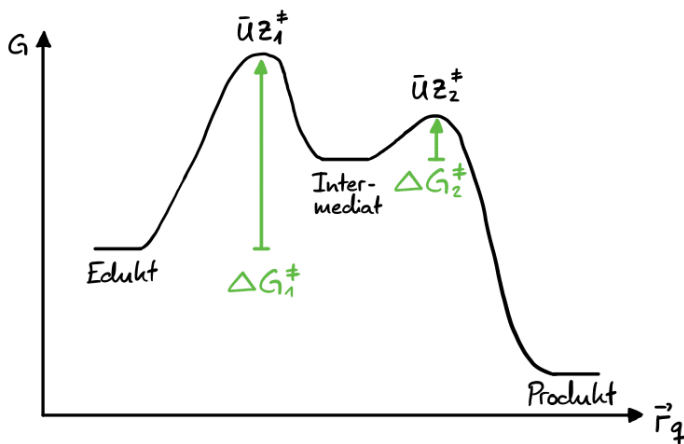
Sandmeyer

KI



CuX



Mechanismus**S_N1**DissoziativÜZ₁[‡]: geschwindigkeitsbestimmendÜZ₂[‡]: produktbestimmend (S_N1/E1/Umlagerung)Hammond: Je stabiler Carbeniumion, desto schneller S_N1-Reaktion.

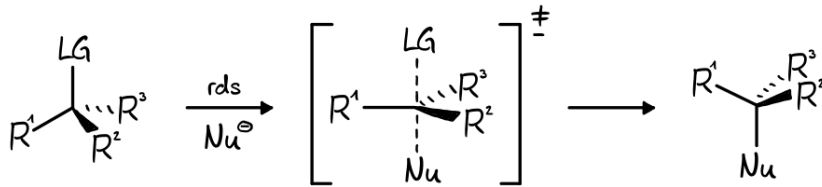
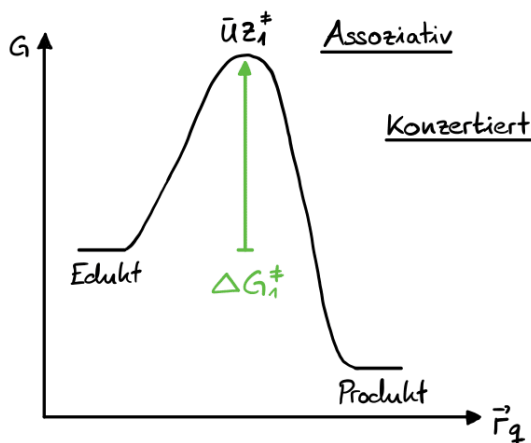
Hammett: ρ < 0

Kinetik: • unimolekulare Reaktion

• Kinetik erster Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = k[\text{Edukt}]$$

~ unabhängig von [Nu]

S_N2Stereoinversion
(Waldensche Umkehr)Je stabiler ÜZ₁[‡], desto schneller S_N2-Reaktion.

Hammett: ρ > 0

Kinetik: • bimolekulare Reaktion

• Kinetik zweiter Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = k[\text{Edukt}][\text{Nu}]$$

~ abhängig von [Nu]

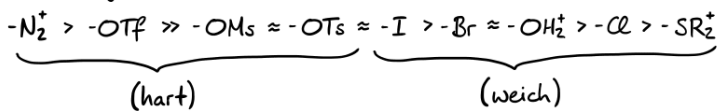
konzentriert: Teilereignis findet statt, bevor vorangehendes abgeschlossen ist. Teilvorgänge nicht unabhängig voneinander.

synchron: Teilereignisse sind zu jeder Zeit gleich weit fortgeschritten.

Reaktion	S_N1	S_N2
Substituenteneinfluss	tertiär > sekundär Donoren stabilisieren	primär > sekundär Akzeptoren stabilisieren
Konfigurationeller Verlauf	<u>Racemisierung</u> am beteiligten (chiralen) Zentrum	<u>Inversion</u> am angegriffenen C-Atom (Waldensche Umkehr) Obligater <u>Rückseitenangriff</u> des Nucleophils
Sterische Hinderung	unwichtig Beschleunigung bei gehinderten Substraten (\rightarrow Aufweitung Valenzwinkel $103^\circ \rightarrow 120^\circ$)	wichtig Verlangsamung bei gehinderten Substraten (\rightarrow Angriff Nucleophil erschwert)
Brückenkopf (obligat sp^3)	erschwert (oder unmöglich) (\rightarrow planare Geometrie (sp^2) vom Carbeniumion) Bredtsche Regel	unmöglich (Rückseitenangriff sterisch unmöglich)
Lösungsmittlereinfluss	polar, protische LM: $H_2O, ROH, RCOOH, \dots$ (\rightarrow solvatisieren Kationen und Anionen) $R_3C^+ \quad LG^-$	dipolar, aprotische LM: DMF, DMSO, Aceton, (HMPT), ... (\rightarrow Kationen solvatisiert, "nackte" Anionen) Erhöhung der Nucleophilie
Abgangsgruppe (Einfluss)	"gute" Abgangsgruppe* Je stabiler LG^- , desto eher S_N1 . (\sim parallel zur Säurestärke (pK_a) von $LG-H$)	"schlechte" Abgangsgruppe*
Nucleophil (Einfluss)	harte ("schlechte") Nucleophile	weiche ("gute") Nucleophile Je weicher Nu^- (gemäss HSAB), desto eher S_N2 .

*Abgangsgruppen

Nucleofugie ("Güte der LG^-):



Keine Abgangsgruppen: $-H, -CR_3, -OH, -OR, -NH_2, -SR$
erst nach Protonierung

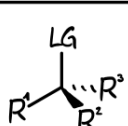
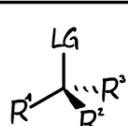
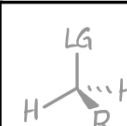
Ambidente Nucleophile:

S_N1 -Bedingungen \rightarrow härteres Zentrum (Rkt. Ldg.-Dichte-kontrolliert)

S_N2 -Bedingungen \rightarrow weiches Zentrum (Rkt. Grenzorbital-kontrolliert)

S_N1 & S_N2 sind nur mechanistische **Grenzfälle!**

Dazwischen: Kontinuum an Anteilen beider Rkt.

100% S_N1	Grenzgebiet	100% S_N2
 tertiär	 sekundär	 primär
R = Alkyl, Aryl, Allyl	R = Alkyl, Aryl, Allyl	R = Aryl, Allyl

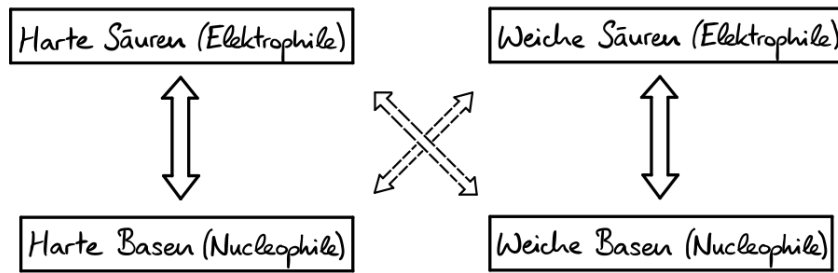
Beeinflussung des S_N1/S_N2 -Verhältnisses bei geg. Substrat:

- **Konzentration vom Nucleophil** (Je höher $[Nu]$, desto höher S_N2 -Anteil)
- **Art des Nucleophils** (Je nucleophiler (weicher, polarisierbarer), desto höher S_N2 -Anteil)
- **Wahl des Lösungsmittels** (dipolar, aprotische LM begünstigen S_N2)

S_N2 beliebter:

- keine Umlagerungen (selektivere Rkt.-Führung)
- stereochem. Information erhalten (Inversion)

Elektrophile und Nucleophile werden (nach empirischen Kriterien) in zwei Klassen eingeteilt:



hart: kleiner Radius, hohe Ladungsdichte, schlecht polarisierbar
 weich: grosser Radius, tiefe Ladungsdichte, leicht polarisierbar

Postulat (Schwarzenbach & Pearson):

Harte Säuren verbinden sich bevorzugt mit harten Basen.
 Weiche Säuren verbinden sich bevorzugt mit weichen Basen.

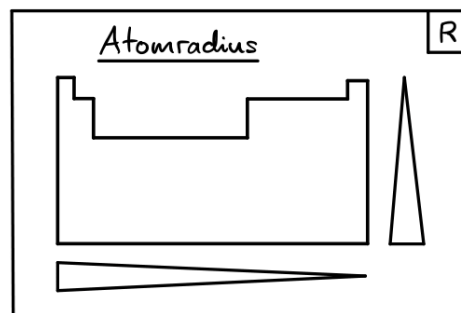
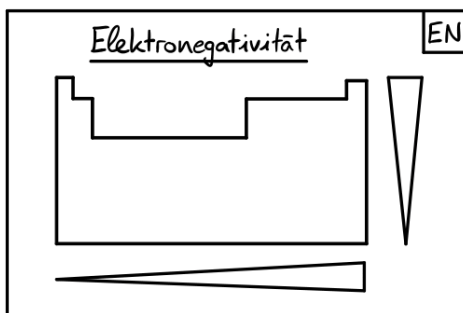
Elektrophile:

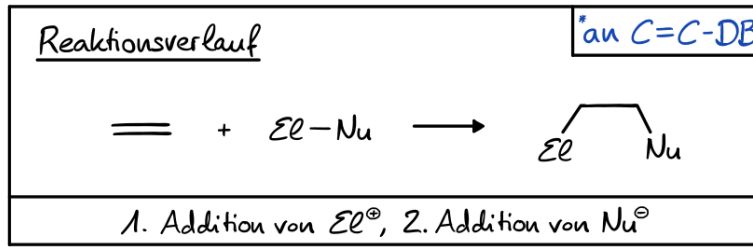
Hart	Grenzgebiet	Weich
H^+		
Li^+, Na^+, K^+	NO^+	$Cu^+, Ag^+, Tl^+, R-Hg^+$
$Be^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}$	$Hg^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}$
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$		
Ti^{4+}, Sn^{4+}		
$BF_3, BCl_3, BBr_3, B(OR)_3, AlR_3, AlCl_3$	BR_3	$BH_3, GaCl_3, TlR_3$
SO_3, CO_2	SO_2	Chinone, Carbene
HCl, HF, HBr		I_2, Br_2, ICN
$R-CO^+, NO_2^+$	$C_6H_5^+, R_3C^+$	$R-S^+, I^+, Br^+, OH^+$

Nucleophile:

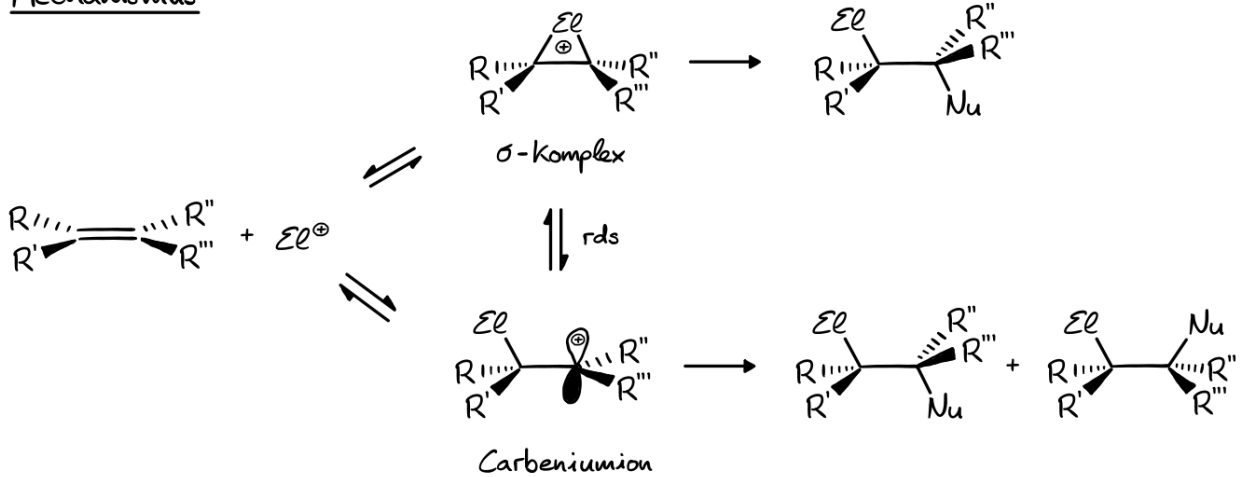
Hart	Grenzgebiet	Weich
OH^-		H^-
$F^-, AcO^-, Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-$	N_3^-, Br^-, NO_2^-	I^-, SCN^-, CN^-, SH^-
SO_4^{2-}, CO_3^{2-}	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
PO_4^{3-}		
H_2O, NH_3, N_2H_4	N_2	$R_3P, (RO)_3P, CO$
ROH, RNH_2, ROR	Anilin, Pyridin	$RSR, Olefine, Benzol$
RO^-		RS^-, R^-

Einteilung kann rationalisiert werden mit Trends im PSE:





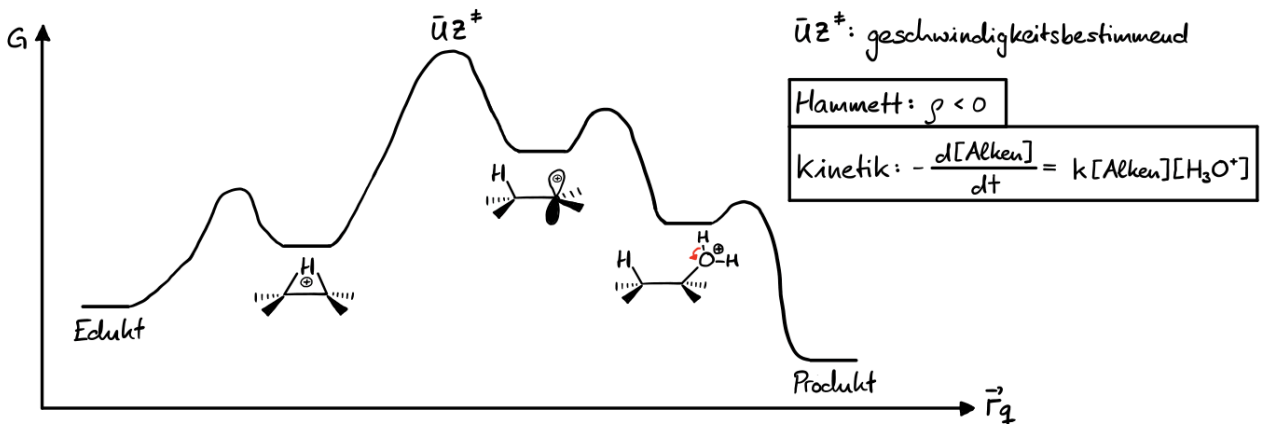
Mechanismus



<p style="color: green; text-align: center;"><u>σ-Komplex</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • überbrücktes Kation • kontrollierter konfigurationeller Verlauf → Angriff Nuc. von Rückseite • bevorzugt in apolaren LM* <p style="font-size: small;">additive Wirkung aller vier Subst. der DB!</p>

<p style="color: red; text-align: center;"><u>Carbeniumion</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • klassisches Carbokation • kein kontrollierter konfigurationeller Verlauf → Angriff Nuc. am stabileren Carbokation: <u>Regel von Markownikow</u> • bevorzugt in polaren LM* <p style="font-size: small;">- additive Wirkung von Subst. am selben Ende der DB! - nicht additiv an versch. Enden</p>

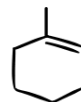
Bsp: Säurekat. Hydratisierung



*Beachte: Elektrophil entscheidend ($\text{Br}^\oplus \rightarrow$ immer Bromonium-Ion, auch wenn H_2O vorhanden).

Wichtige Additionsreaktionen an C=C Doppelbindungen

Reaktand:



Reaktion	Reaktionsbed.	Produkt(e)	Bemerkungen
Halogenierung	X_2		<u>Trans</u> -Addition (stereospezifisch)
Hydrohalogenierung*	HX		Markownikow-Produkt
Hydratisierung* (Hydroxylierung)	H^+, H_2O		Markownikow-Produkt
Hydroborierung	1. HBR_2, THF 2. $H_2O_2, NaOH$		<u>ANTI</u> -Markownikow-Produkt (konzertierte syn-Addition an) (sterisch zugänglichere Seite) (Markownikows Addition, aber $H^\oplus \hat{=} Nuc$)
Dihydroxylierung	OsO_4, H_2S oder NMO oder $KMnO_4, NaOH$		<u>Cis</u> -Dihydroxylierung
Epoxidierung (Prileschaeff)	mCPBA		Nuc. Öffnung (e.g. $NaOH, H_2O$) ergibt trans-Dihydroxyl.
Ozonolyse	1. $O_3, DCM, -78^\circ C$ 2. Aufarbeitung: a) $H_2O_2, NaOH$ (oxidativ) b) $Zn, AcOH$ (reduktiv) c) $NaBH_4$ (reduktiv)	a) b) c)	Alternative Reagenzien: a) CrO_3 b) Me_2S oder H_2, Pt

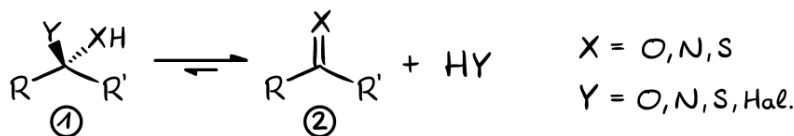
Regel von Markownikow

Der Angriff eines Elektrophils (bsp. Protonierung) führt zum stabileren Carbokation ($\hat{=}$ Intermediat)

Nach Hammond gleicht $\ddot{U}Z^\ddagger$ energetisch und strukturell den entstehenden reaktiven Zwischenstufen.

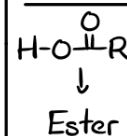
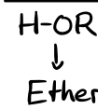
Erlenmeyer Regel

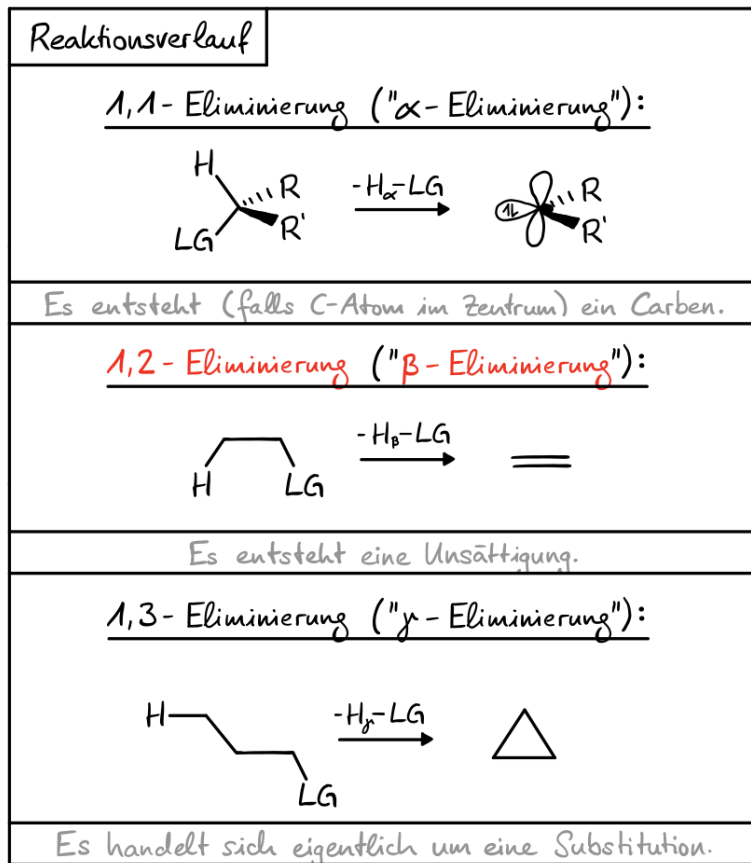
Verbindungen vom Typ ① sind normalerweise instabil und zerfallen zu ② und HY:



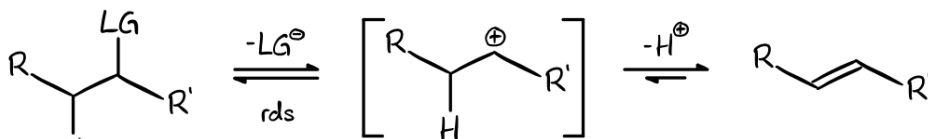
* Analog:

Addition von

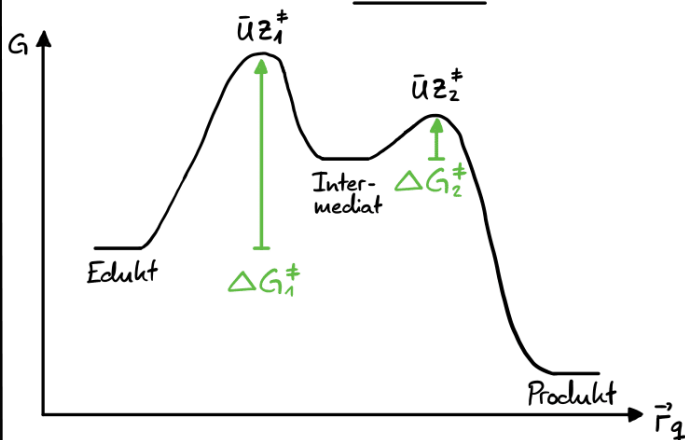


Mechanismus (Ionische β-Eliminierung)

E1

Carbeniumion \leadsto gleiches Intermediat wie S_N1

Dissoziativ

ÜZ₁[‡]: geschwindigkeitsbestimmendÜZ₂[‡]: produktbestimmend (E1/S_N1/Umlagerung)

Hammond: Je stabiler Carbeniumion, desto schneller E1-Reaktion.

Hammett: ρ < 0

Kinetik: • unimolekulare Reaktion

• Kinetik erster Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = k[\text{Edukt}]$$

~ unabhängig von [Base]

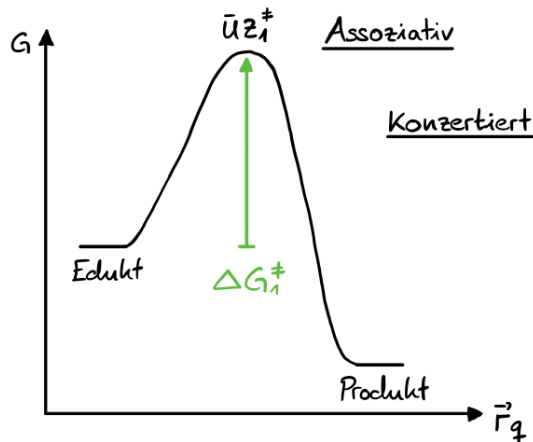
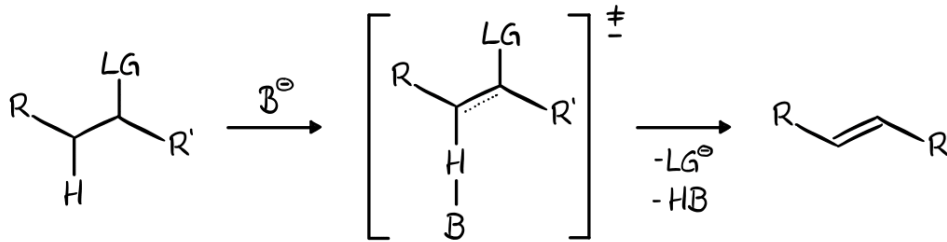
Regel von Sayzef

Unter E1-Bedingungen entsteht hauptsächlich das stabilere (i.e. thermodyn. bevorzugte) Alken.

In der Regel sind höher substituierte Alkene stabiler.

Mechanismus (Ionische β -Eliminierung)

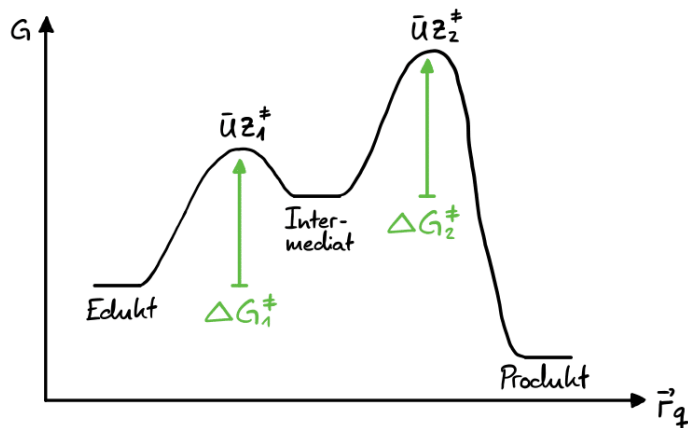
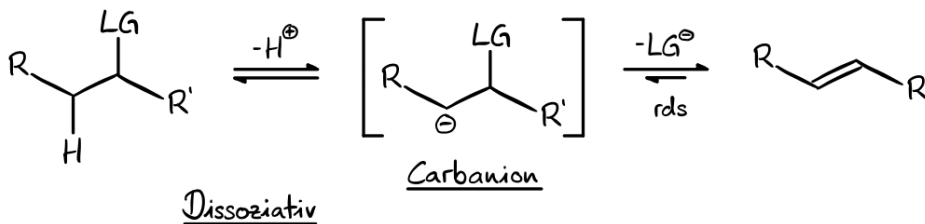
E2



Je stabiler $\bar{U}z_1^\ddagger$, desto schneller S_N2 -Reaktion.

Kinetik: • **bimolekulare Reaktion**
 • Kinetik zweiter Ordnung:
 $-\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = k[\text{Edukt}][\text{Base}]$
 \sim abhängig von [Base]

E1cB



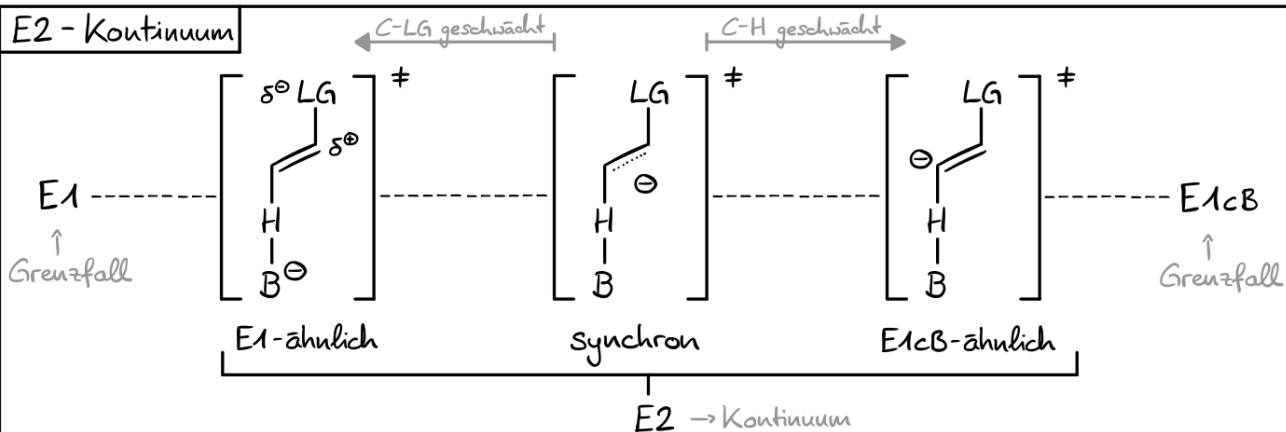
$\bar{U}z_2^\ddagger$: geschwindigkeitsbestimmend

Hammond: Je stabiler Carbanion, desto schneller E1cB-Reaktion.

Hammett: $\rho > 0$

Kinetik: • **unimolekulare Reaktion**
 • Kinetik erster Ordnung:
 $-\frac{d[\text{Anion}]}{dt} = k[\text{Anion}]$
 \sim unabhängig von [Base]

E2 - Kontinuum



Reaktion	E1	E2	E1cB (selten)
Substituenteneinfluss	tertiär > sekundär Donoren stabilisieren	primär, sekundär, tertiär	primär > sekundär Akzeptoren nötig (H _β oft an Heteroatom (O))
Konfigurationeller Verlauf	oft syn-Eliminierung (LG [⊖] übernimmt Rolle der Base)	oft anti-Eliminierung (gestaffelte Anordnung der Subst.) im ÜZ bevorzugt gebildet: (E)-Alkene	-
Regioselektivität	Sayzeff-Produkt	Hofmann-Produkt* (Sayzeff auch möglich)	Hofmann-Produkt
Sterische Hinderung	unwichtig Beschl. bei gehinderten Substraten (~ ursprüngl. Winkel nicht regeneriert)	eher unwichtig	-
Brückenkopf (obligat sp ³)	erschwert (oder unmöglich) (~ planare Geometrie (sp ²) vom Carbeniumion Bredtsche Regel)	erschwert (oder unmöglich)	-
Lösungsmittel-einfluss	polar, protische LM: H ₂ O, ROH, RCOOH, ... (Carbeniumion und LG solvatisiert)	dipolar, aprotische LM: DMF, DMSO, Aceton, (HMPT), ...	polar, protische LM: H ₂ O, ROH, RCOOH, ... (Carbanion solvatisiert)
Abgangsgruppe (Einfluss)	"gute" Abgangsgruppe	"schlechte" Abgangsgruppe (weiche Abgangsgruppe)	"schlechte" Abgangsgruppe (e ⁻ -ziehend)
Base (Einfluss)	schwache Base (kein Einfluss)	starke Base (oft sterisch anspruchsvoll)	starke Base (oft sterisch anspruchsvoll)

Hofmann-Regel

Eine β-H-Eliminierung erfolgt an der sterisch zugänglichen Seite.

Es entstehen bevorzugt weniger hoch subst. Alkene.

SN vs. E

Substitution

- gutes Nucleophil
- "Abwesenheit" starke Base
- niedrige Temperatur

Eliminierung

- "Abwesenheit" Nucleophil
- starke, sterisch anspruchsvolle Base (DBU, LDA, KO^tBu, ...)
- sterisch anspruchsvolles Substrat
- hohe Temperatur
- Möglichkeit der anti-Anordnung von Abgangsgruppe und Proton.

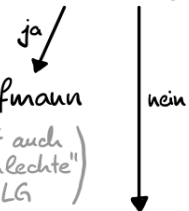
Faustregel

- Nu[⊖] ist eine starke Base
- Nu[⊖] ist sterisch anspruchsvoll
- Substrat sterisch gehindert (3°, 2°, 1° mit Verzweigungen)

→ ab 2× erfüllt
→ Eliminierung

E2

*Base sterisch gehindert?



Substrat sterisch gehindert?

