

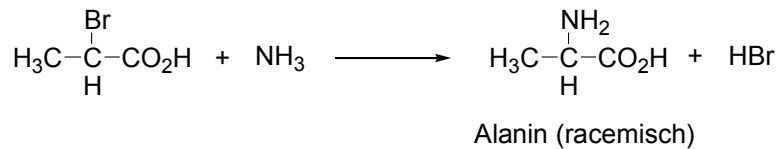
Halogenalkane

Funktionelle Gruppen sind die Zentren der Reaktivität in organischen Molekülen.

Bsp.: Halogenalkane. Wozu verwendbar?

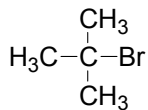
Halogen kann leicht durch andere Atome bzw. Gruppen ausgetauscht werden (Substitution).

Bsp.:



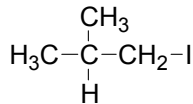
Zur Nomenklatur

IUPAC: Halogen wird als Substituent behandelt.

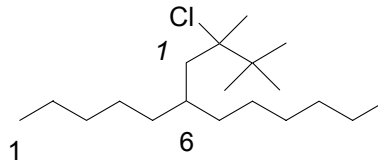


2-Brom-2-methylpropan

(*tert*-Butylbromid)



1-Iod-2-methylpropan



6-(2-Chlor-2,3,3-trimethylbutyl)dodecan

Trivialnamen: Basieren auf *Alkylhalid*.

Üblich auch als Lösungsmittel (dürfen aber nicht ins Abwasser gelangen!).

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4

Chloroform, CHCl_3

Methylenchlorid, CH_2Cl_2

Physikalische Eigenschaften

Bindungsstärken:

Überlapp von sp^3 und p (Halogen-Orbital). Mit größerem p-AO wird die Überlappung schlechter (diffuses Orbital)

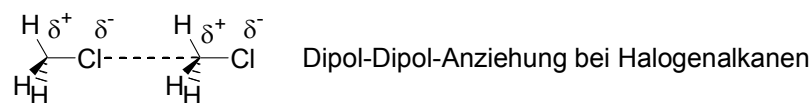
Fluor nach Iod: Dissoziationsenergien nehmen ab, Bindungslängen nehmen zu.

Tabelle: Bindungsenergien und -längen von C-X-Bindungen

Halomethan	Bindungsstärke [kJ mol^{-1}]	Bindungslänge [pm]
CH_3F	460	138.5
CH_3Cl	356	178.4
CH_3Br	297	192.9
CH_3I	238	213.9

C-X-Bindung ist polarisiert

- **Grund:** Elektronegativitätsunterschied zum Kohlenstoff
- Konsequenz: konstanter Dipol, es kommt zu Dipol-Dipol-Anziehungskräften.



- Hinzu kommen London-Kräfte insbesondere bei den größeren Halogenatomen.
- **Polarisierbarkeit:** Maß der Deformierung einer Elektronenwolke unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes (korreliert mit London-Kräften)
- Siedepunkte sind höher als die der entsprechenden Alkane

Tabelle: Siedepunkte von Halogenalkanen [°C]

R	H	F	Cl	Br	I
CH ₃	-167.7	-78.4	-24.2	3.6	42.4
CH ₃ CH ₂	-88.6	-37.7	12.3	38.4	72.3
CH ₃ CH ₂ CH ₂	-42.1	-2.5	46.6	71.0	102.5

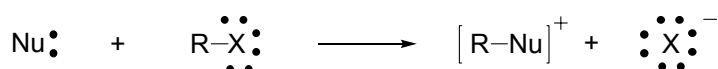
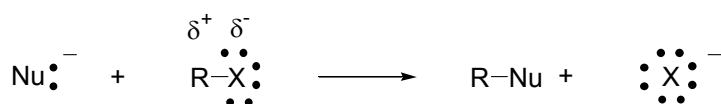
Nucleophile Substitution

Halogenalkane R-X reagieren oft mit Substanzen, die ein freies Elektronenpaar enthalten. Reagenzien können Anionen (z.B. I⁻; oder neutrale Spezies (z.B. NH₃) sein. Diese Reagenzien können das Halogenalkan angreifen und das Halogen ersetzen (= nucleophile Substitution, nucleophil = kernsuchend).

Nucleophile greifen elektrophile Zentren an

Polarisierung der C-X-Bindung: C wird partiell positiv. C wird dadurch elektrophil (elektronenliebend). Neigung mit einem Nucleophil zu reagieren erhöht sich.

Merke: Alle Nucleophile sind Lewis-Basen, Alle Elektrophile sind Lewis-Säuren.

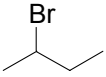
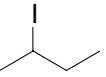
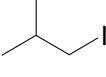
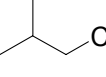
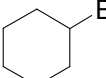
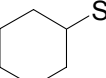
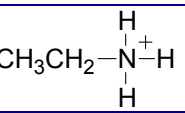
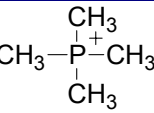


Nucleophil

Elektrophil

Abgangsgruppe (Leaving group)

Beispiele für Nucleophile Substitution

Nummer	Substrat	Nucleophil	Produkt	Abgangsgruppe	Bemerkung
1	CH ₃ -Cl	OH ⁻	CH ₃ OH	Cl ⁻	anionisches Nucleophil
2	CH ₃ CH ₂ -I	CH ₃ O ⁻	CH ₃ CH ₂ OCH ₃	I ⁻	anionisches Nucleophil
3		I ⁻		Br ⁻	Halogenid als Nucleophil
4		$\text{:C}\equiv\text{N:}^-$		I ⁻	Kettenverlängerung um 1 C-Atom, Kohlenstoffnucleophil
5		CH ₃ S ⁻		Br ⁻	Schwefel als Nucleophil
6	CH ₃ CH ₂ -I	:NH_3		I ⁻	Verwendung neutraler Nucleophile
7	CH ₃ -Br	$\text{:P(CH}_3)_3$		Br ⁻	Nucleophile in einer Gruppe reagieren ähnlich

Weitere Bemerkungen:

- alle Abgangsgruppen (Leaving Groups) in obiger Tabelle sind Halogene. Außer Halogenen sind noch andere Abgangsgruppen bekannt (bestimmte Derivate von Alkoholen).
- Halogenide können sowohl als Nucleophile als auch Abgangsgruppen fungieren.

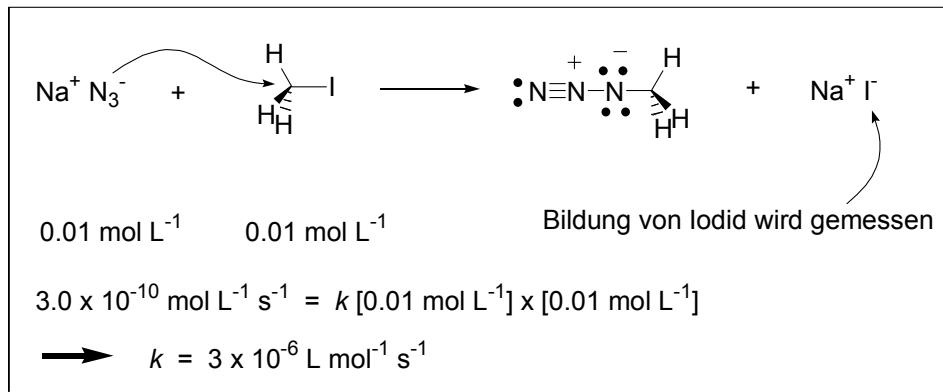
Mechanismus der Nucleophilen Substitution

Befund: Reaktion von Chlormethan mit Natriumhydroxid ist bimolekular.

Bsp.: Verdoppelung der Konzentration an Hydroxid-Ionen verdoppelt die Reaktionsrate. Den gleichen Effekt hat eine Verdoppelung der CH_3Cl -Konzentration bei konstanter OH^- -Konzentration. Im Einklang mit einem **Prozess zweiter Ordnung**.

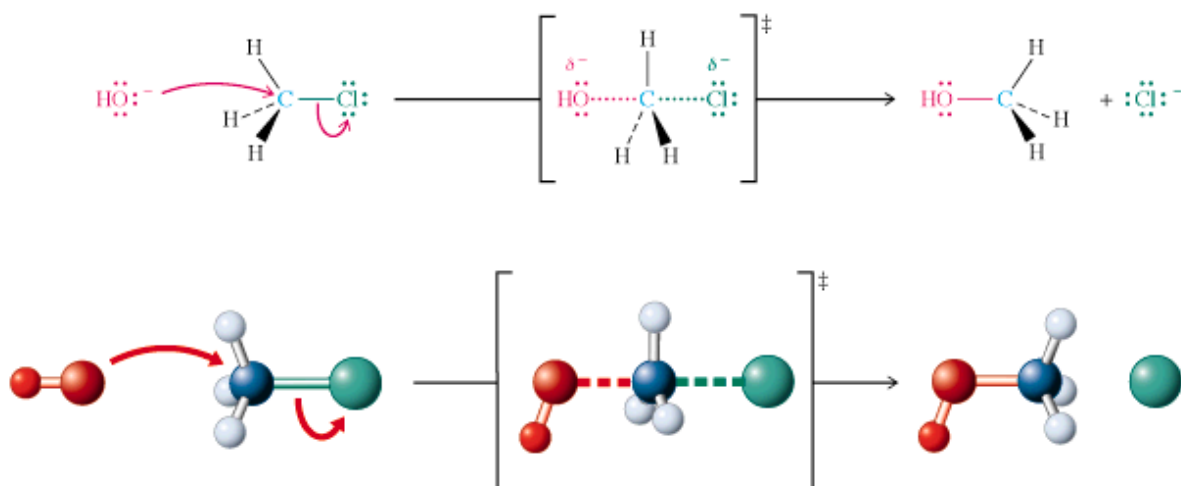
$$\text{Rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{OH}^-] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Bsp.: Werden equimolare Mengen (jeweils 0.01 M in Methanol, 0°C) an Natriumazid (NaN_3) und Iodmethan (CH_3I) zusammengegeben, zeigt sich, dass Iodid mit einer Rate von $3.0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ produziert wird. Hieraus errechnet sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = 3 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



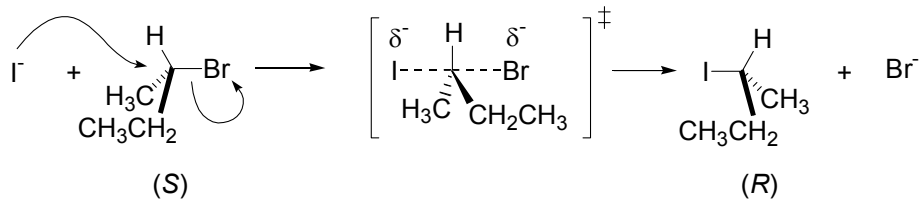
Auf molekularer Ebene müssen daher die beiden Reaktanden in einem Schritt miteinander interagieren. Solche Prozesse werden als **bimolekular** bezeichnet. Die Reaktion nennt man **bimolekulare nucleophile Substitution**, abgekürzt **$\text{S}_\text{N}2$** (S = Substitution, N = nucleophil, 2 = bimolekular).

Bei der bimolekularen nucleophilen Substitution greift das Nucleophil das Halogenalkan an, wobei gleichzeitig die Abgangsgruppe verdrängt wird. Bindungsbildung und Bindungsbruch laufen **konzentriert** ab. Das Nucleophil greift dabei das Substrat von hinten, d.h. der Abgangsgruppe abgewandten Seite an (Rückseitenangriff). Die Pfeile symbolisieren die Bewegung von Elektronenpaaren.



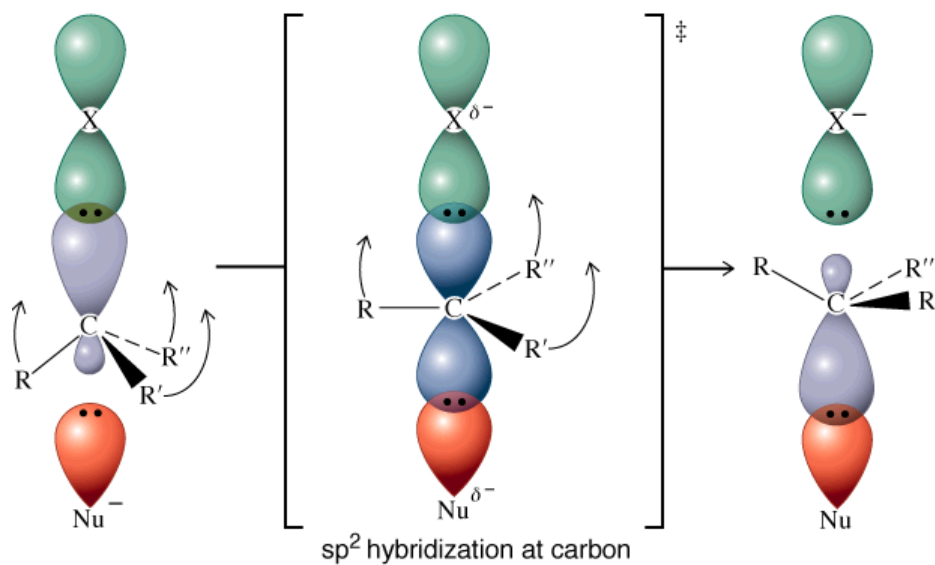
$\text{S}_\text{N}2$ -Reaktionen verlaufen stereospezifisch

Reaktion von (*S*)-2-Brombutan mit Iodid ergibt praktisch ausschließlich (*R*)-2-Iodbutan. Das heißt, die $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion verläuft unter **Inversion der Konfiguration**. Ein Prozess, bei dem ein Stereoisomer spezifisch in ein Stereoisomer des Produktes transformiert wird, nennt man **stereospezifisch**.

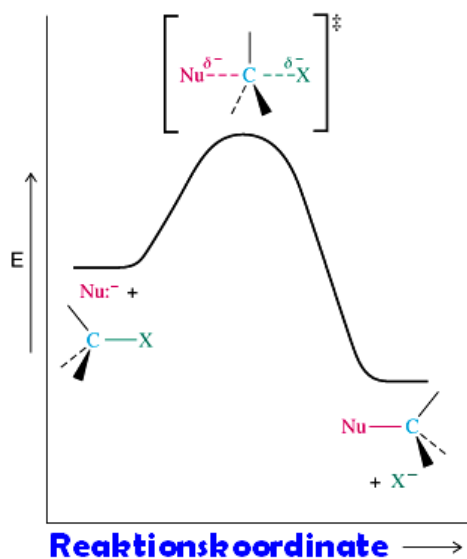


Orbitalbild der S_N2-Reaktion

Das Nucleophil nähert sich dem hinteren Lappen des sp³-Hybridorbitals der C-X-Bindung. Dabei wird gewissermaßen das antibindende σ*-Orbital besetzt (dicker Lappen auf dieser Seite, Schwächung der σ-C-X-Bindung). Das Molekül wird zu einer **trigonalen Bipyramide** (5-fach koordiniert), das zentrale C-Atom ändert seine Hybridisierung zu sp². Die negative Ladung des Nucleophils verteilt sich auf Nucleophil und Abgangsgruppe. Der Prozess schreitet fort mit der weiteren Schwächung der Bindung zur Abgangsgruppe. Das C-Atom nimmt wieder sp³-Hybridisierung an. Der Prozess erinnert an das Umklappen eines Regenschirmes bei starkem Wind.



Das **Potentialenergiediagramm** der S_N2-Reaktion weist einen Übergangszustand auf (keine Zwischenstufen).



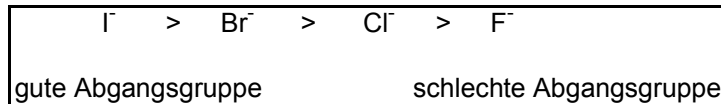
S_N2-Reaktivität

Die Leichtigkeit einer S_N2-Verdrängung wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Von Bedeutung sind die Natur der Abgangsgruppe, die relative Reaktivität des Nucleophils, die Struktur des Substrates und das Lösungsmittel.

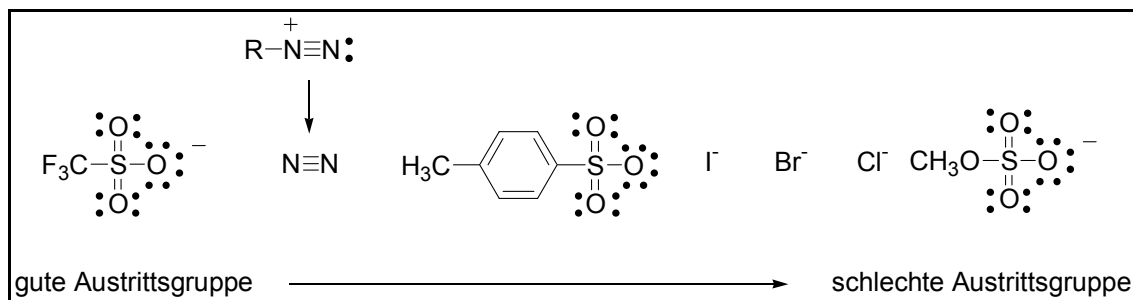
Abgangsgruppe

Die Abgangsgruppe muß das Elektronenpaar der C-X-Bindung mitnehmen. Man findet in der Tat, dass die Leichtigkeit des Austritts einer Gruppe X mit der Eigenschaft, eine negative Ladung zu stabilisieren, korreliert. Die Spaltung der C-X-Bindung erfolgt um so leichter, je stabiler das austretende Ion oder je stärker die korrespondierende Säure H-X ist.

Für die Halogene nehmen die Abgangsgruppen-Eigenschaften vom Fluor zum Iod zu.



Neben **Halogeniden** kennt man **andere gute Abgangsgruppen**, wie zum Beispiel Schwefelderivate vom Typ ROSO₃⁻ und RSO₃⁻. Für Alkylsulfat- und Alkylsulfonat-Abgangsgruppen sind Trivialnamen üblich. Diese Ester von Sulfonsäuren oder Schwefelsäure können leicht aus den entsprechenden Alkoholen und z.B. Sulfonsäurechloriden dargestellt werden. Eine sehr gute Abgangsgruppe ist ebenfalls Stickstoff (aus Diazoniumionen). Diese wiederum können gut aus Aminen generiert werden.



Man erkennt, dass zu den guten Austrittsgruppen (oder Abgangsgruppen) die Anionen starker Säuren zählen. Schlechte Abgangsgruppen sind Gruppen wie -OH, -OR, -NR₂, die schwer durch andere Nucleophile zu verdrängen sind. Hydroxy- und Alkoxygruppen in Alkoholen und Ethern können praktisch nur im sauren Medium substituiert werden, worin sie als Oxoniumsalze vorliegen.

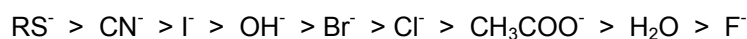
Merke: schwache Basen, bzw. starke Säuren sind gute Abgangsgruppen.

Regeln für Säurestärke:

- Die Größe von A (in H-A) nimmt in einer Gruppe des Periodensystems zu. Entsprechend nimmt die Säurestärke zu.
- Zunehmende Elektronegativität von A (nimmt von links nach rechts in einer Periode zu). Bsp.: HF > H₂O > NH₃ > CH₄ (Säurestärke).
- Resonanzstabilisierung von A. Bsp.: Sulfonat-Anionen.

Effekt des Nucleophils

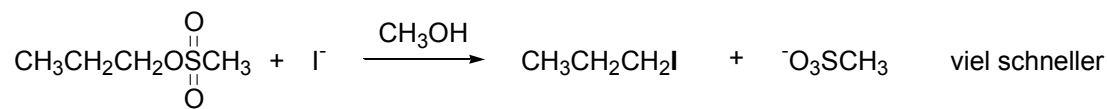
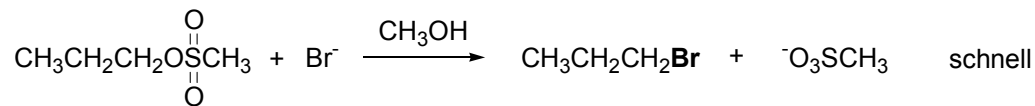
Die Geschwindigkeit einer S_N2-Reaktion wird mit zunehmender Nucleophilie der eintretenden Gruppe erhöht. Für die nucleophile Kraft verschiedener Teilchen in einem protischen Lösungsmittel (z.B. Methanol) gilt etwa:



Regeln:

- Im allgemeinen ist eine starke Base auch ein gutes Nucleophil. Es ist zu beachten, dass im Unterschied zur Basizität die Nucleophilie eine kinetische Größe darstellt und noch von anderen Faktoren, wie Größe, Lösungsmittel abhängt.
- Je größer ein Atom, desto größer die Nucleophile. Große Atome sind leichter polarisierbar (Bsp.: $I^- > Br^- > Cl^-$) weil ihre äußeren Elektronen weniger fest gebunden werden. Mit zunehmender Größe wird die Solvataion geringer (kleinere Solvationsenergie). Letztendlich setzt ein protisches Lösungsmittel die Nucleophile herab, am stärksten bei den kleinen Nucleophilen.

Einige Beispiele:



Nucleophilie: $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$ und $\text{PH}_3 > \text{NH}_3$

Lösungsmittel-Einfluß

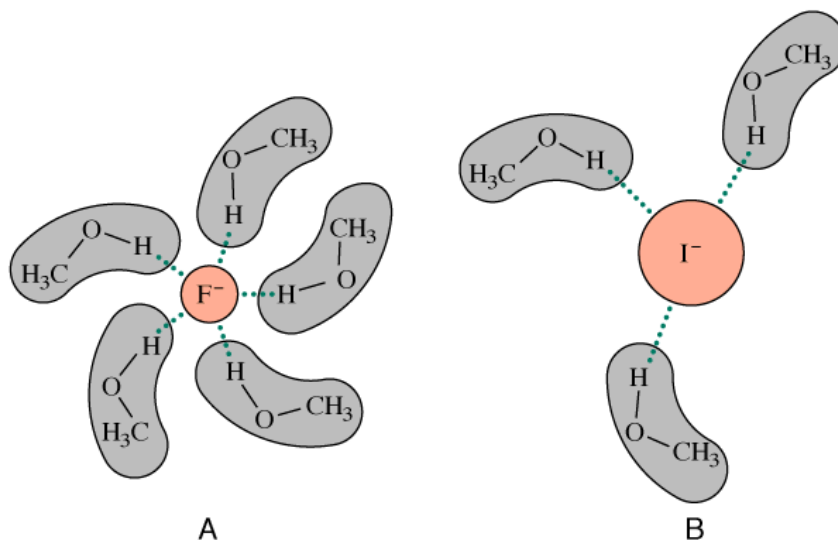
Geht man aber zu einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel z.B. Aceton über, so wird die Nucleophilie-Skala umgekehrt und es gilt:



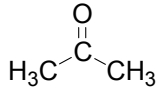
unter diesen Bedingungen liegt nämlich das stärkere basische, wenig solvatisierte ("nackte") F^- -Ion vor.

Lösungsmittel dieser Art besitzen keine positiv polarisierten H-Atome. Sie lösen Salze zwar auf, vermögen aber ohne H-Brücken die Ionen nicht sehr gut zu solvatisieren.

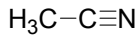
Abb.: Solvataion von kleinen (A) und großen (B) Anionen in einem polaren, protischen Lösungsmittel. Die engere Lösungsmittel-Schale um das kleine Anion behindert dessen Fähigkeit an einer nucleophilen Substitution teilzunehmen.



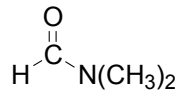
Typische polare aprotische Lösungsmittel



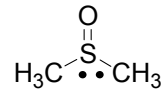
Aceton



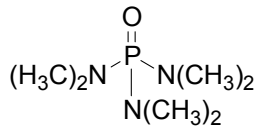
Acetonitril



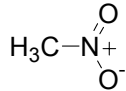
N,N-Dimethylformamid
(DMF)



Dimethylsulfoxid (DMSO)

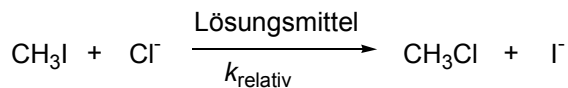


Hexamethylphosphorsäuretriamid
(HMPA, krebserregend)



Nitromethan

Tabelle: Relative Geschwindigkeit der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von Iodmethan mit Chlorid-Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln



Formel	Name	Klassifizierung	Relative Rate (k_{relativ})
CH_3OH	Methanol	protisch	1
HCONH_2	Formamid	protisch	12.5
HCONHCH_3	<i>N</i> -Methylformamid	protisch	45.3
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	aprotisch	1200000

Effekt des Substrates auf die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion

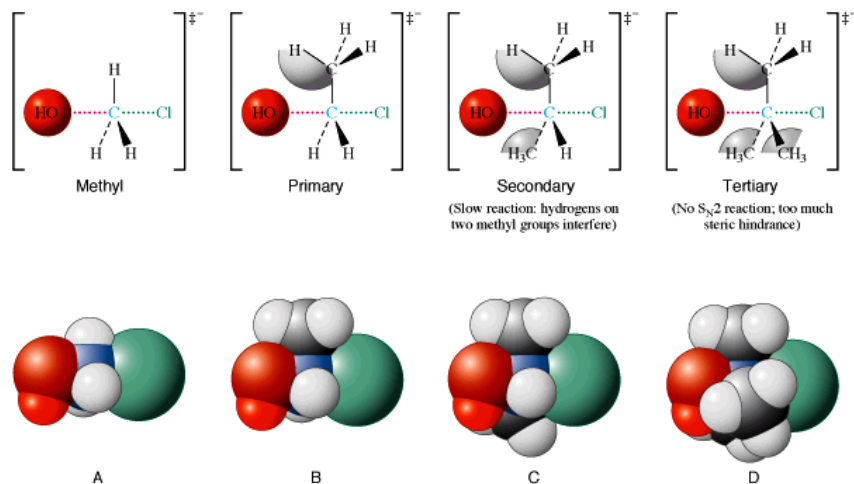
Verzweigungen bzw. Reste am reagierenden Zentrum verlangsamen die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion. Dies zeigt beispielsweise folgende Tabelle der relative Reaktionsraten (eine der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird auf 1 gesetzt):

Tabelle: Relative Raten der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von Bromalkanen mit Iodid

Bromalkan	relative Rate
$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$	145
$\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{Br}$	1
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{H})-\text{Br}$	0.0078
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Br}$	nicht meßbar

Grund: Zunehmende ungünstige sterische Wechselwirkung mit dem Nucleophil. Die nachstehende Abbildung verdeutlicht diesen Sachverhalt.

Abb.: Reaktion von (A) Chlormethan, (B) Chlorethan, (C) 2-Chlorpropan und (D) 2-Chlor-2-methylpropan mit einem Hydroxid-Ion

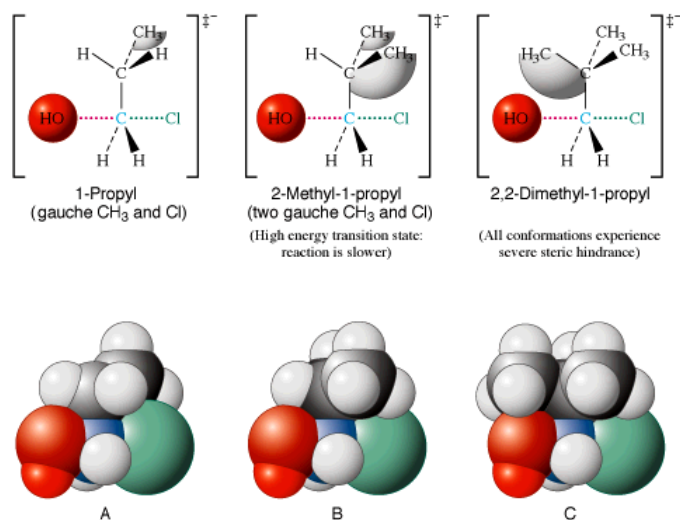


Der sterische Einfluß macht sich ebenfalls bei einer Substitution am C-Atom neben dem elektrophilen Zentrum bemerkbar. Dies zeigen Experimente an substituierten Bromalkanen.

Tabelle: Relative Raten der S_N2 -Reaktion von Bromalkanen mit Iodid

Bromalkan	relative Rate
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	0.8
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$	0.03
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	1.3×10^{-5}

Beim Angriff des Nucleophils sollte das Chlorid, die Abgangsgruppe, gestaffelt zu Resten an benachbarten C-Atomen stehen. Dies bedingt eine ekliptische Anordnung des Nucleophils mit einem H-Atom am benachbarten C.

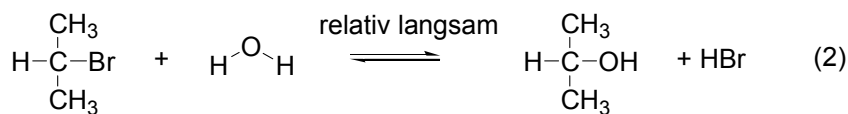
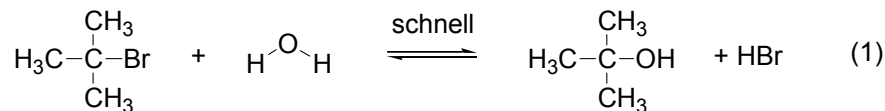


Solvolyse von tertiären und sekundären Halogenalkanen

Zwar sind S_N2 -Reaktionen an tertiären und sekundären Halogenalkanen erschwert. Halogenatome an solchen Verbindungen lassen sich jedoch nach einem anderen Mechanismus gut ersetzen.

Bsp.: Wird *tert*-Butylbromid mit Wasser gemischt, wandelt es sich rasch in *tert*-Butanol und HBr um. Hier fungiert Wasser als Nucleophil, obwohl es als schwaches Nucleophil gilt.

Bezeichnung: Wird eine Gruppe des Substrats durch ein Lösungsmittelmolekül ersetzt, spricht man von **Solvolyse** (Hydrolyse bei Rkt. mit Wasser).



Im Unterschied dazu reagieren sekundäre Halogenalkane unter diesen Bedingungen langsamer (umgekehrt bei S_N2).

Tabelle: Relative Reaktivitäten von Bromalkanen mit Wasser

Bromalkan	relative Rate
$\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{Br}$	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	12
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.2×10^6

Monomolekulare Substitution

- Reaktion erster Ordnung
- nicht stereospezifisch
- umgekehrte Reaktivität als bei S_N2

Befund: Rate der Solvolyse (2-Brom-2-methylpropan, Wasser, Ameisensäure) ist proportional zur Konzentration des Bromids.

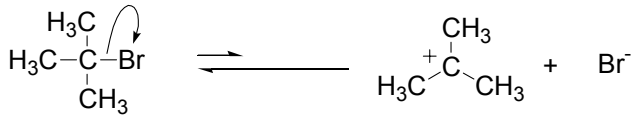
$$\text{Rate} = k \times [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Interpretation: Halogenalkan geht eine Transformation ein, bevor es mit dem Wasser reagiert. Die Schritte, die dem Ersten folgen sind relativ schnell. Mit anderen Worten: Die beobachtete Rate ist die des langsamsten Schrittes, des **geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes**. (Vgl. Wasserschlauch, Flaschenhals, engste Stelle bestimmt den maximalen Fluss).

Mechanismus der Solvolyse

3 Schritte

Schritt 1: Dissoziation des Substrates zu einem Carbokation (geschwindigkeitsbestimmend)



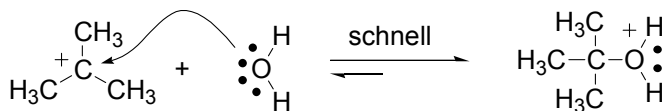
heterolytischer Bindungsbruch

Carbokation (*tert*-Butylkation)

sp^2 -hybridisiert, planar

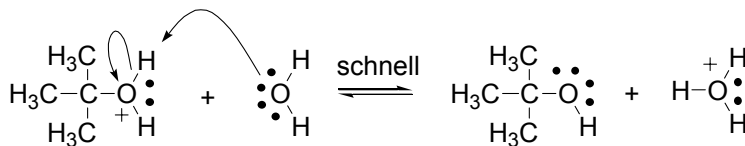
liegt in geringer Konzentration vor

Schritt 2: Das Kation ist ein starkes Elektrophil, welches unmittelbar vom umgebenden Wasser (dem Nucleophil) abgefangen wird (Lewis-Säure – Lewis-Base Reaktion). Es bildet sich ein **Alkyloxoniumion**.



sp^3 -Hybridisierung am zentralen C-Atom

Schritt 3: Deprotonierung; Wie das Hydronium Ion, H_3O^+ , ist das Alkyloxoniumion eine starke Säure. Das Proton wird auf umgebendes Wasser übertragen.



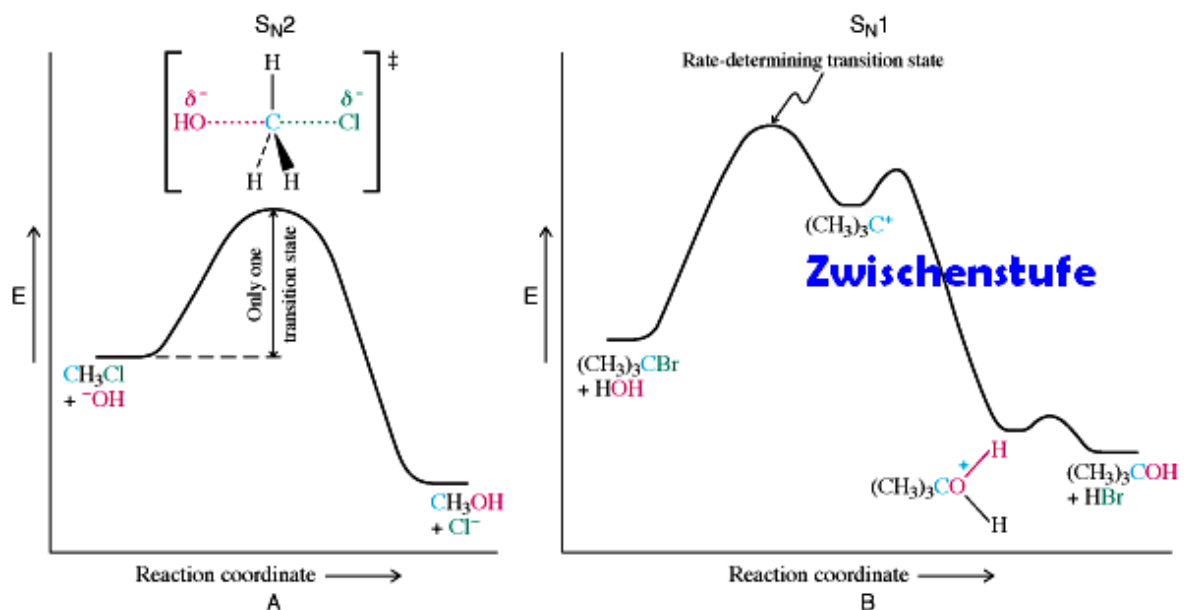
Alkyloxoniumion (starke Säure)

tert-Butanol

Potentialenergiendiagramm der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion

Aufgrund des anderen mechanistischen Verlaufs im Vgl. zur $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ergibt sich auch ein anderes Aussehen des Potentialenergiendiagramms der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion. Das Potentialdiagramm ist charakterisiert durch eine Zwischenstufe (lokales Tal). Zwischenstufen haben eine gewisse Lebensdauer und können im Prinzip spektroskopisch nachgewiesen werden. In günstigen Fällen lassen sich Zwischenstufen sogar isolieren.

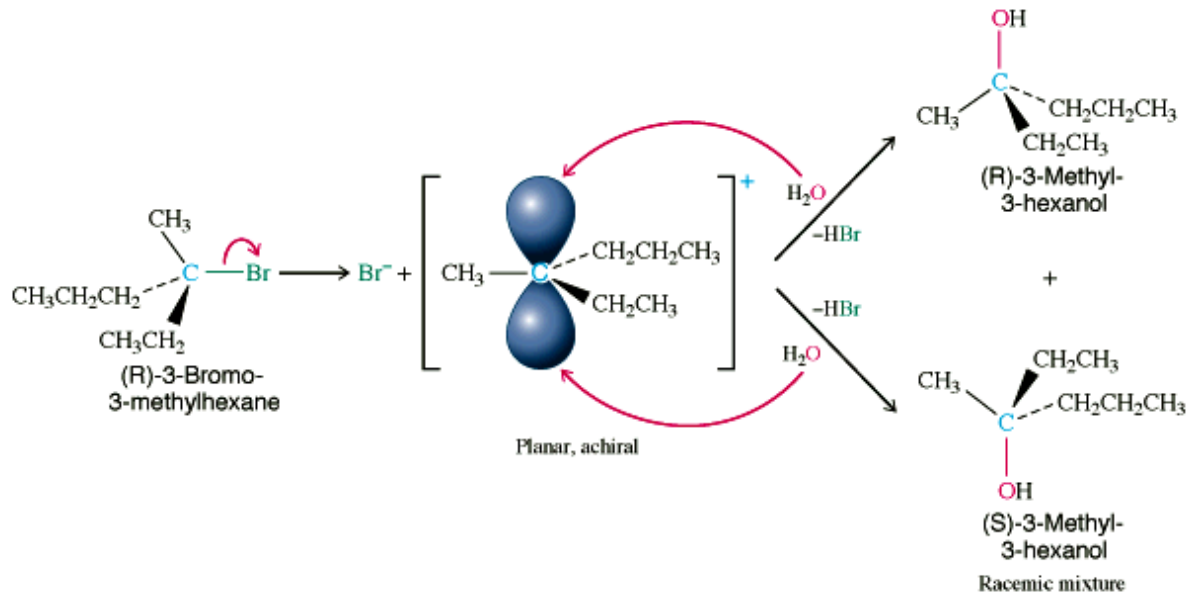
Abb.: Potentialenergiendiagramm für die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von Chlormethan mit dem Hydroxidion (A) und die $\text{S}_{\text{N}}1$ Hydrolyse von *tert*-Butylbromid (B)



Stereochemische Konsequenz der S_N1-Reaktion

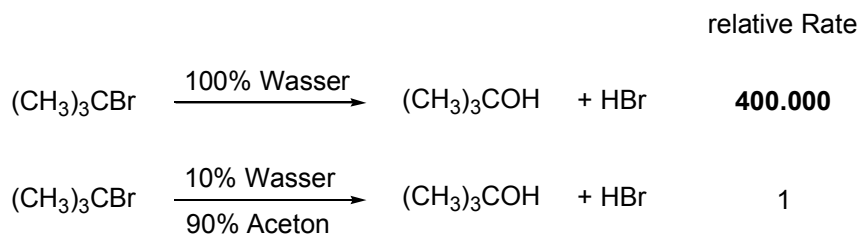
Um die Abstoßung zu minimieren (Bindungswinkel 120° und nicht 109°), nimmt das Carbokation eine planare sp²-Hybridisierung ein. Das Carbokation ist **achiral**. Beginnt man mit einem optisch aktiven Halogenalkan, geht die stereochemische Information verloren und man erhält racemische S_N1-Produkte. Dies kann auch als starker Hinweis auf den Mechanismus dienen.

Abb.: Mechanismus der Hydrolyse von (R)-3-Brom-3-methylhexan. Da ein planares Carbokation durchlaufen wird, welches sowohl von oben als auch von unten mit gleicher Wahrscheinlichkeit mit Wasser reagiert, erhält man racemische Produkte.

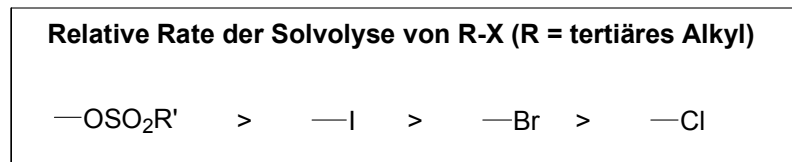


Effekte von Lösungsmittel, Abgangsgruppe und Nucleophil auf die S_N1-Reaktion

- **polare Lösungsmittel** beschleunigen die S_N1-Reaktion (begünstigt den heterolytischen Bindungsbruch, Schritt 1). Der Übergangszustand, der zum Carbokation führt, wird durch H-Brückenbindung stabilisiert (energetisch abgesenkt).



- **Bessere Abgangsgruppen** begünstigen die S_N1-Reaktion. Besonders gut lassen sich Sulfonate solvolyseren.



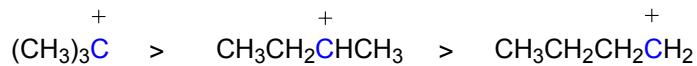
- Das Nucleophil hat keinen Einfluß auf die Reaktionsrate, allerdings kann bei zwei verschiedenen Nucleophilen deren relative nucleophile Stärke die Produktverhältnisse bestimmen.

Einfluss des Substrates auf die S_N1-Reaktion

Beobachtung: Nur sekundäre und tertiäre Substrate bilden leicht Carbokationen. Tertiäre Halogenalkane reagieren aus sterischen Gründen (Angriff des Nucleophils bei S_N2 nicht möglich) nur über S_N1, primäre Halogenalkane (und andere Substrate) ausschließlich über S_N2. Sekundäre Halogenalkane reagieren je nach Reaktionsbedingungen nach S_N1 oder S_N2.

Zunehmende Alkylsubstitution stabilisiert Carbokationen-Zentren

Relative Stabilität von Carbokationen:



tertiäres

sekundäres

primäres Carbokation

Grund

- Größerer Abstand der Gruppen im planaren Carbokation
- Elektronische Stabilisierung durch Hyperkonjugation. C-H-Bindungen (auch C-C-Bindungen) von Alkylgruppen können Elektronendichte in das leere p-Orbital geben. Eine Konsequenz der Hyperkonjugation ist eine Verkürzung der Bindungslängen (Bindung bekommt Doppelbindungscharakter).

Abb.: Im Unterschied zum Methylkation wird das *tert*-Butylkation durch Hyperkonjugation stabilisiert.

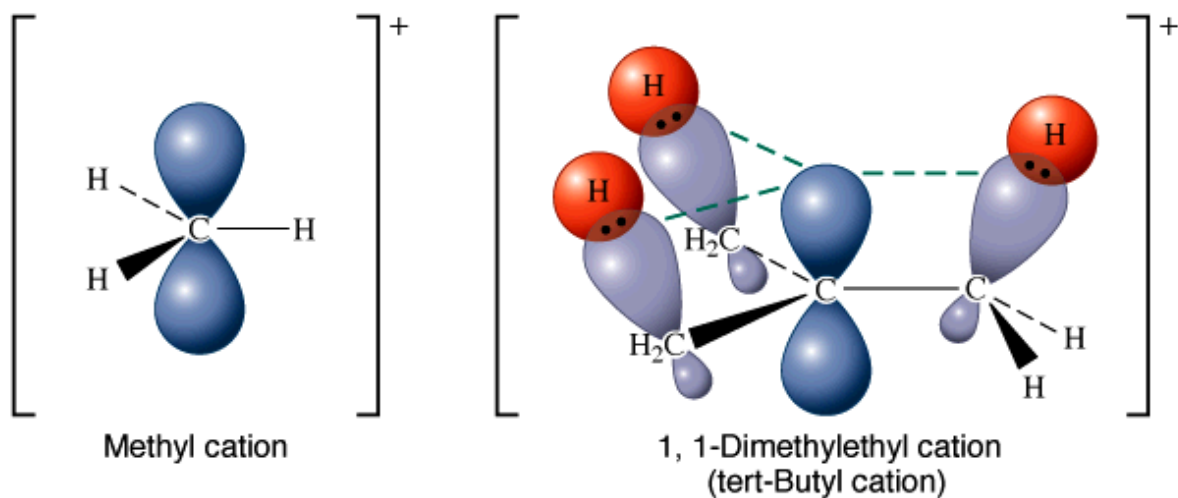
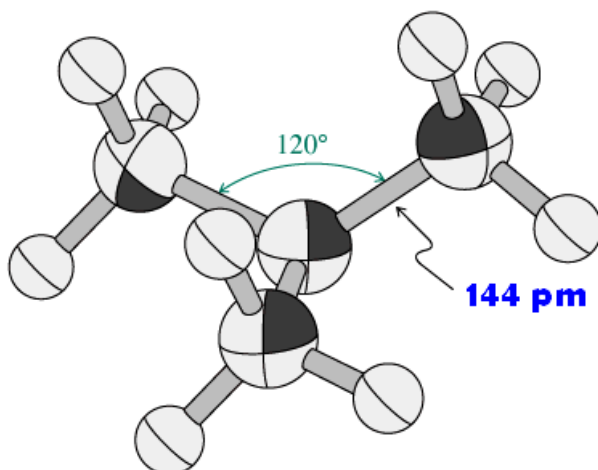


Abb.: Röntgenstruktur des *tert*-Butylkations. **Beachte:** Die C-C-Bindung ist auf 144 pm (normal = 154 pm) verkürzt.

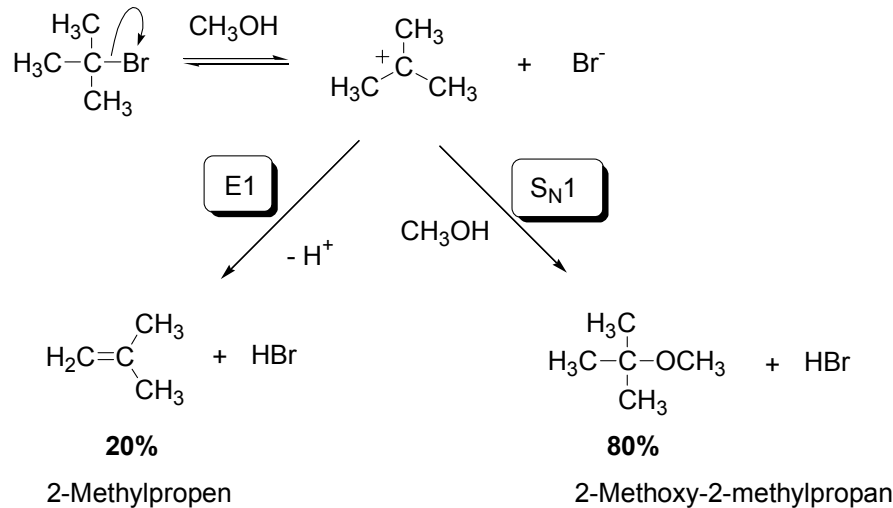


Monomolekulare Eliminierung (E1)

Carbokationen können nicht nur mit Nucleophilen abgefangen (S_N1), sondern auch durch **Deprotonierung** zu neutralen Spezies umgewandelt werden. In diesem Fall entstehen **Alkene** (Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen). Ausgehend vom Halogenalkan entspricht dies der

Eliminierung von H-X. **Eliminierung** wird als **E** abgekürzt. Wie Substitutionen können Eliminierungen nach mehreren mechanistischen Varianten ablaufen.

Beobachtung: Löst man *tert*-Butylbromid in Methanol verschwindet es rasch. Als Hauptprodukt findet man **2-Methoxy-2-methylpropan**, welches durch Solvolyse gebildet wird. Darüber hinaus entsteht **2-Methylpropen**, das Produkt der Eliminierung von HBr. Das heißt, als Konkurrenz zum S_N1-Prozess tritt E1-Eliminierung auf (E1: Rate hängt nur von der Konzentration des Eduktes ab; geschwindigkeitsbestimmend ist die Dissoziation zum Carbokation).



Mechanismus der Deprotonierung

In der Regel fungiert eine Lewis-Base (Wasser, Methanol etc.) als Base. Im vorliegenden Fall wird das Proton als **Alkyloxoniumion** entfernt. Das zurückbleibende C-Atom rehybridisiert von sp³ nach sp². So wie die C-H-Bindung bricht, beteiligen sich die Bindungselektronen an der neuen π-Bindung.

E1-Mechanismus

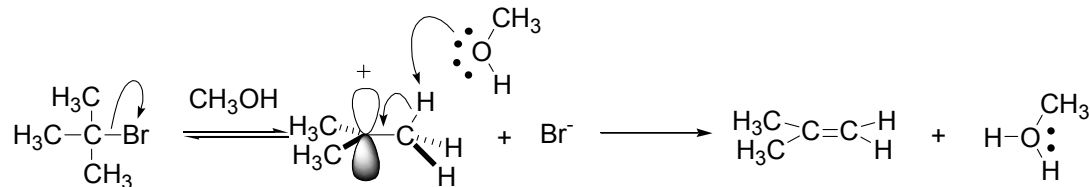
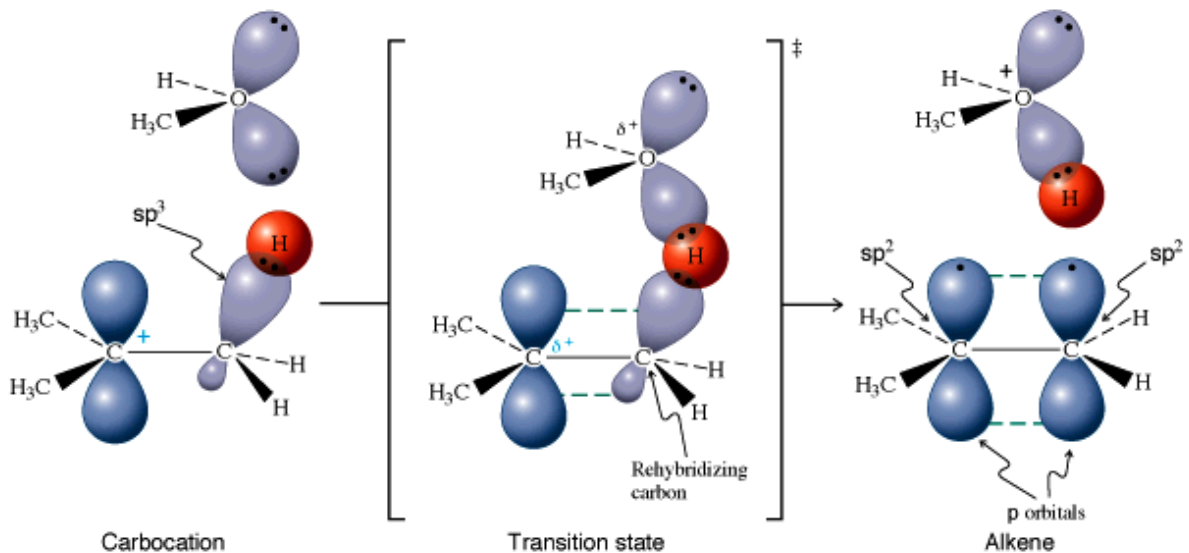


Abb.: Orbitaldarstellung der Deprotonierung von einem Carbokation durch die Lewis-Base Methanol.



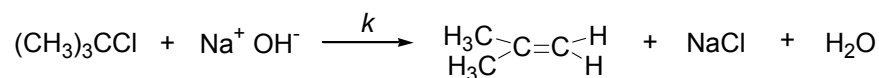
Hinweis: Da jedes Proton in α -Position (neben) zum Carbokation eliminiert werden kann, sind bei entsprechenden Substraten Gemische von Alkenen möglich.

Bimolekulare Eliminierung (E2)

Neben der S_N2 -, der S_N1 - und der E1-Reaktion gibt es einen weiteren Reaktionspfad, über den Halogenalkane mit Nucleophilen reagieren können. Und zwar können Nucleophile, die starke Basen sind, eine Eliminierung über einen bimolekularen Mechanismus bewirken.

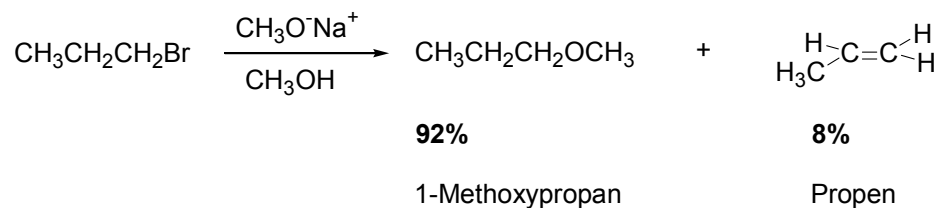
Bsp.: Starke Basen (z.B. Hydroxid, OH^-) können Halogenalkane angreifen, bevor das Carbokation gebildet ist. Das Angriffsziel ist ein Proton neben dem C-Atom, welches die Abgangsgruppe trägt. Dieser Weg ist nicht auf tertiäre Halogenalkane beschränkt, obwohl bei primären und sekundären Halogenalkanen in der Regel die S_N2 -Reaktion dominiert.

Kinetik der E2 Reaktion von 2-Chlor-2-methylpropan



$$\text{Rate} = k \times [(CH_3)_3CCl][OH^-] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

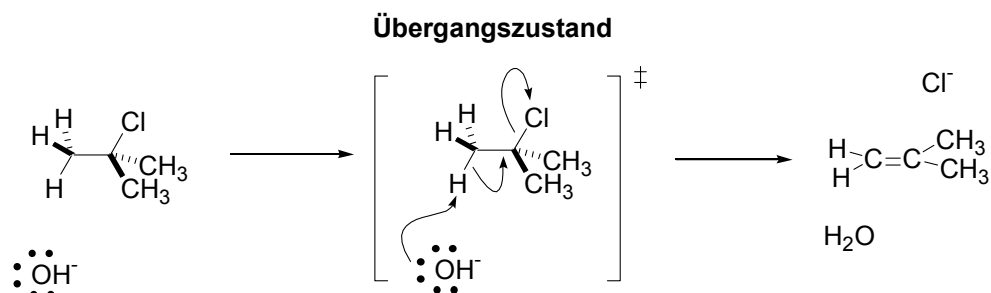
Die Konkurrenz zwischen S_N2 und E2-Reaktion zeigt sich an folgender Umsetzung:



Mechanismus der E2 Reaktion

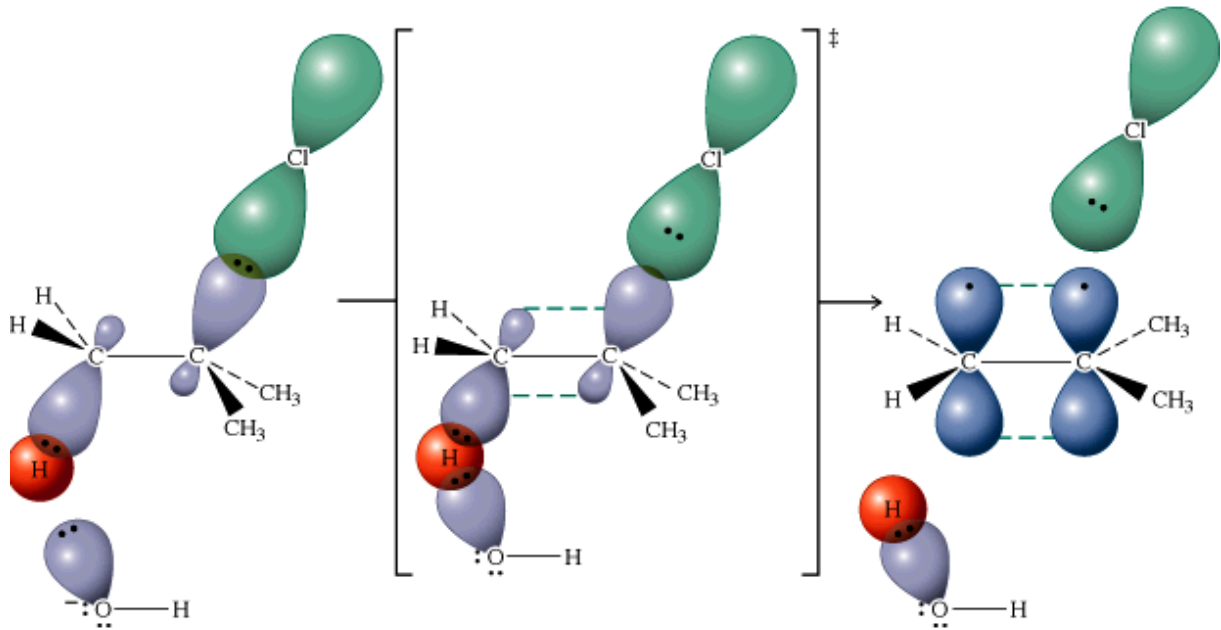
Die Reaktion besteht wie die S_N2 -Reaktion aus einem Schritt. Es gibt keine Zwischenstufe, sondern nur einen Übergangszustand. Im Übergangszustand passieren mehr oder weniger gleichzeitig (konzertiert) drei Dinge:

1. Deprotonierung durch die Base
2. Austritt der Leaving group
3. Umhybridisierung der beteiligten Kohlenstoffzentren von sp^3 nach sp^2 unter Ausbildung der π -Bindung.



Hinweis: E1 und E2 sind sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch in der Reihenfolge der Ereignisse. Im E1-Prozess tritt zuerst die Abgangsgruppe aus.

Abb.: Orbitaldarstellung der E2-Eliminierung von 2-Chlor-2-methylpropan mit Hydroxid.



Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung

Drei Faktoren haben diesbezüglich einen Einfluß:

1. Basenstärke des Nucleophils: Je stärker die Base, umso mehr nimmt die Eliminierung zu.

Schwache Basen

H_2O , ROH , PR_3 , Halogenide, RS^- , N_3^- , CN^- , RCOO^-

Substitution wahrscheinlicher

Starke Basen

OH^- , RO^- , H_2N^- , R_2N^-

Wahrscheinlichkeit der Eliminierung nimmt zu

2. Sterische Hinderung um das Reaktionszentrum

Ungehindert

Primäre Halogenalkane

Substitution wahrscheinlicher

Gehindert

verzweigte primäre, sekundäre, tertiäre Halogenalkane

Wahrscheinlichkeit der Eliminierung nimmt zu

3. Sterische Hinderung im Nucleophil

Ungehindert

OH^- , CH_3O^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, H_2N^-

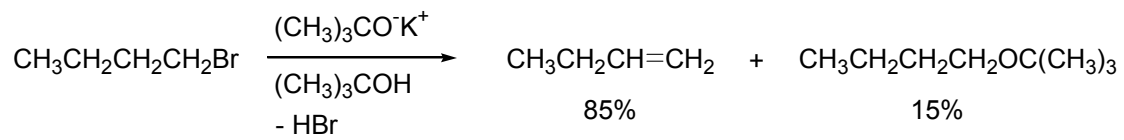
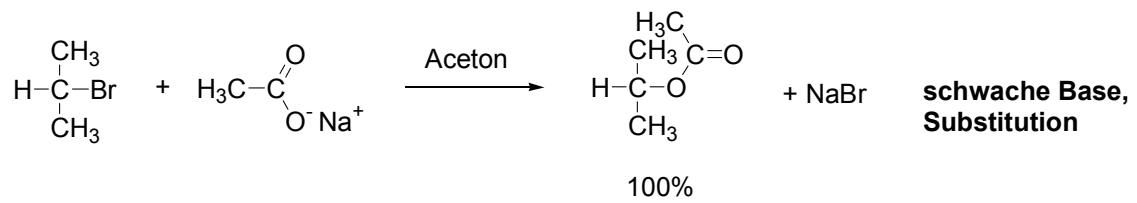
Substitution wahrscheinlicher

Gehindert

$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}^-$

Eliminierung stark begünstigt

Bsp.:



sterisch gehinderte Base begünstigt Eliminierung, auch bei primären Halogenalkanen