

Nucleophile Substitutionsreaktionen am gesättigten C-Atom

2.1 Nucleophile und Elektrophile; Abgangsgruppen

Etwas überspitzt ausgedrückt, ist Organische Chemie deshalb verhältnismäßig einfach erlernbar, weil die Mehrzahl der organisch-chemischen Reaktionen einem einzigen Muster folgt. Es lautet:



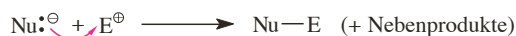
Ein Nucleophil ist ein Teilchen, das den Reaktionspartner dadurch angreift, dass es ihm ein Elektronenpaar zur Verfügung stellt; es ist also ein Elektronenpaardonor. Ein Elektrophil ist ein Teilchen, das reagiert, indem es dem Reaktionspartner ein Elektronenpaar zwecks Mitbenutzung entzieht. Ein Elektrophil ist also ein Elektronenpaarakzeptor.

Als Elektronenpaardonoren müssen Nucleophile entweder ein gut verfügbares, weil nichtbindendes Elektronenpaar enthalten. Oder sie müssen ein zwar (noch) bindendes Elektronenpaar enthalten, das aber aus der betreffenden Bindung abgezogen und dadurch dem Reaktionspartner verfügbar gemacht werden kann. Hieraus ergibt sich, dass Nucleophile in aller Regel Anionen oder Neutralteilchen sind, aber keine Kationen. Unabhängig von ihrer Ladung werden Nucleophile in diesem Buch als „Nu[⊖]“ abgekürzt.

Elektrophile sind definitionsgemäß **Elektronenpaarakzeptoren**. Sie enthalten daher entweder eine Lücke in der Valenzelektronenschale eines der sie aufbauenden Atome, oder sie sind zwar valenzmäßig gesättigt, enthalten jedoch ein Atom, dem intramolekular ein von ihm mitbeanspruchtes bindendes Elektronenpaar entzogen werden kann. Zeitgleich zu diesem Vorgang macht dieses Atom dem Nucleophil dessen Elektronenpaar streitig. Elektrophile sind daher in aller Regel Kationen oder Neutralverbindungen, aber keine Anionen. Unabhängig von ihrer Ladung werden Elektrophile in diesem Buch als „E[⊕]“ abgekürzt.

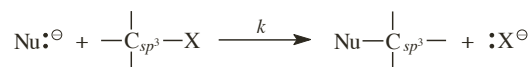
Elektrophile und Nucleophile

Das oben angegebene Muster der Mehrzahl der organisch-chemischen Reaktionen schreibt sich damit kürzer so:

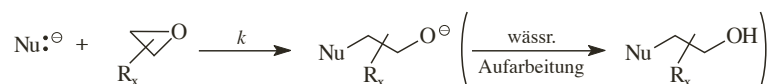


In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit nucleophilen Substitutionsreaktionen am gesättigten, d.h. sp^3 -hybridisierten C-Atom (abgekürzt „S_N-Reaktionen“). Von den daran beteiligten Elektrophilen werden sp^3 -gebundene organische Reste, also Alkylreste, auf die Nucleophile übertragen. Derartige organische Elektrophile bezeichnet man

als **Alkylierungsmittel**; sie haben die Struktur $(R_{3-n}H_n)C_{sp^3}-X$. Der Molekülteil X wird hierbei vom Nucleophil nach dem Muster



als X^\ominus verdrängt. Deshalb heißen sowohl der noch gebundene Molekülteil X als auch das austretende Teilchen X^\ominus **Abgangsgruppe**. Einige ungeladene und etliche positiv geladene dreigliedrige Heterocyclen reagieren auch als Alkylierungsmittel. Sie übertragen anstelle von einfachen Alkylresten Alkylreste mit einem β -ständigen Heteroatom. Die wichtigsten heterocyclischen Alkylierungsmittel dieser Art sind die Epoxide. Sie wirken – wenn Brønsted- oder Lewis-Säuren abwesend sind – als β -Hydroxyalkylierungsmittel gegenüber Nucleophilen:



Übrigens: Dieser Gleichung zufolge entsteht das Produkt zwar durch eine S_N -Reaktion, denn das Nucleophil verdrängt vom angegriffenen C-Atom ein Alkoholat als Abgangsgruppe. Dieses Alkoholat ist aber immer noch Bestandteil des Reaktionsprodukts. Insofern kann man diese Reaktion auch als Additionsreaktion auffassen. Unter einer intermolekularen Additionsreaktion versteht man das Zusammentreten von zwei Molekülen zu genau einem neuen Molekül, unter einer intramolekularen Additionsreaktion die Reaktion von zwei Molekülteilen ein und desselben Moleküls zu genau einem neuen Molekülteil.

2.2 Gute und schlechte Nucleophile

Welche Nucleophile lassen sich als so genannte „gute Nucleophile“ rasch alkylieren? Oder anders ausgedrückt: welche Nucleophile besitzen eine „hohe Nucleophilie“? Und welche Nucleophile sind als so genannte „schlechte Nucleophile“ nur langsam alkylierbar? Oder anders ausgedrückt: welche Nucleophile haben eine „niedrige Nucleophilie“? Oder fragen wir aus der Sicht des Alkylierungsmittels: Welches Alkylierungsmittel reagiert als „gutes Alkylierungsmittel“ (gutes Elektrophil) rasch in S_N -Reaktionen? Welches Alkylierungsmittel reagiert als „schlechtes Alkylierungsmittel“ (schlechtes Elektrophil) langsam in S_N -Reaktionen? Gutes und schlechtes Nucleophil, hohe und niedrige Nucleophilie, gutes und schlechtes Alkylierungsmittel, gutes und schlechtes Elektrophil sowie hohe und niedrige Elektrophilie sind also kinetisch bestimmte Begriffe.

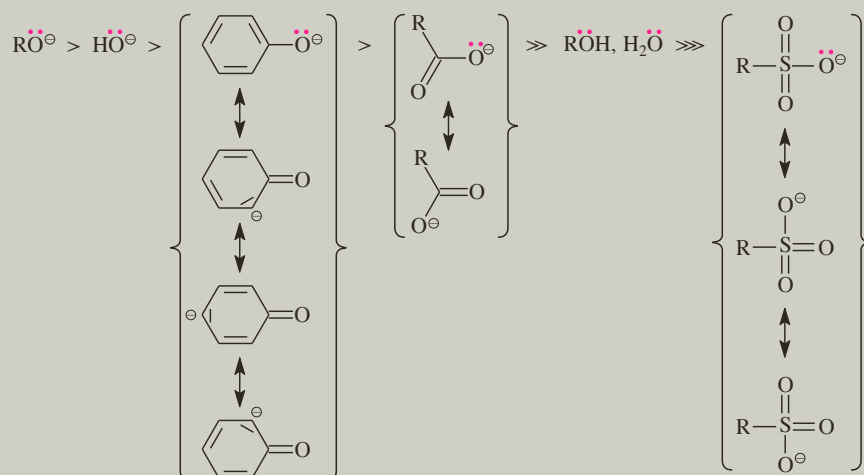
Antworten auf alle diese Fragen erhält man über Paare von S_N -Reaktionen, die als **Konkurrenzreaktionen** durchgeführt werden. Bei einer Konkurrenzreaktion wirken zwei Reagenzien gleichzeitig auf ein Substrat ein (bzw. zwei Substrate gleichzeitig auf ein Reagenz). Dabei können zwei Reaktionsprodukte entstehen. Hauptprodukt ist diejenige Verbindung, die aus dem *reaktiveren* (synonym mit „rascher reagierenden“) Reaktionspartner hervorgeht.

Gute und schlechte *Nucleophile* lassen sich also unterscheiden, wenn man S_N -Reaktionen als Konkurrenzexperimente durchführt. Man bietet die Nucleophile dort als

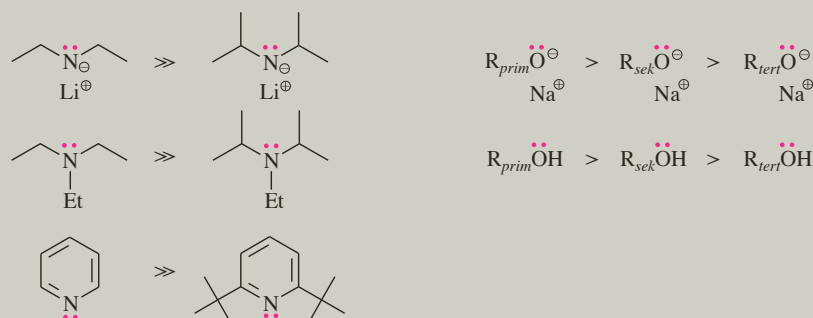
Gemisch einem Standard-Alkylierungsmittel an. Das Nucleophil, das zum Hauptprodukt reagiert, ist dann „das Bessere“. Wie man bei der Untersuchung einer Vielzahl von Konkurrenzreaktionen dieser Art festgestellt hat, existieren vom Substrat unabhängige Abstufungen der Nucleophilie.

Was verursacht diese immer wiederkehrenden Nucleophilie-Reihen? Nucleophilie misst offenbar das Vermögen des Nucleophils, dem Elektrophil – d.h. dem Alkylierungsmittel bzw. dem Epoxid – rasch ein Elektronenpaar zur Verfügung zu stellen. Mit dieser Formulierung als Leitgedanken lassen sich die experimentell feststellbaren Nucleophilie-Abstufungen wie folgt interpretieren.

- Innerhalb einer Gruppe von Nucleophilen, die mit demselben Atom am Elektrophil angreifen, nimmt in dipolar-protischen Lösungsmitteln im Regelfall die Nucleophilie mit *abnehmender Basizität des Nucleophils ab* (Abb. 2.1). Abnehmende Basizität ist gleichbedeutend mit abnehmender Verfügbarkeit eines Elektronenpaares für ein *Proton*, das ja gewissermaßen ein Modell-Elektrophil für die Elektrophile ist, die man bei S_N -Reaktionen einsetzt: Alkylierungsmittel.



- Diese Parallelität von Nucleophilie und Basizität in dipolar-protischen Lösungsmitteln kann durch sterische oder elektronische Effekte umgekehrt werden: Weniger basische, aber dafür sterisch unbelastete Nucleophile besitzen eine höhere Nucleophilie als stark basische, aber sterisch gehinderte Nucleophile (Abb. 2.2). Das macht sich am stärksten gegenüber sterisch anspruchsvollen Alkylierungsmitteln oder sterisch anspruchsvollen Epoxiden bemerkbar.

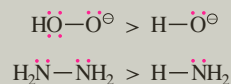


Nucleophilie-Abstufungen

Abb. 2.1. Nucleophilie von unterschiedlich basischen O-Nucleophilen

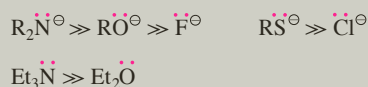
Abb. 2.2. Nucleophilie von sterisch unterschiedlich stark gehinderten N- und O-Nucleophilen

Die Nucleophilie eines gegebenen nucleophilen Zentrums wird durch daran gebundene – also in α -Stellung befindliche – Heteroatome mit freien Elektronenpaaren erhöht (als so genannter „ α -Effekt“):

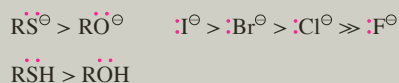


Ursache hierfür ist die unvermeidbare Überlappung der Orbitale, die am nucleophilen Zentrum und seinem Nachbaratom jeweils die freien Elektronenpaare beherbergen.

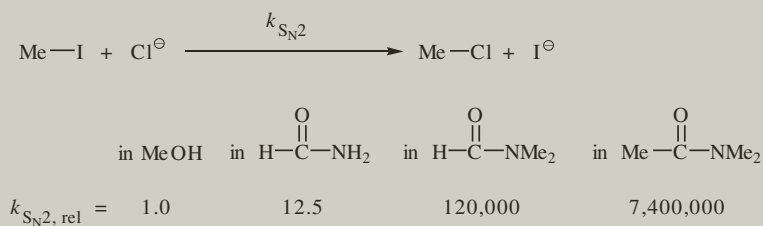
- In einer Gruppe von Nucleophilen, die das Alkylierungsmittel bzw. das Epoxid mit unterschiedlichen Atomen angreifen, *sinkt die Nucleophilie mit zunehmender Elektronegativität des angreifenden Atoms*. Das gilt immer beim Vergleich von Atomzentren, die derselben *Periode* des Periodensystems der Elemente entstammen,



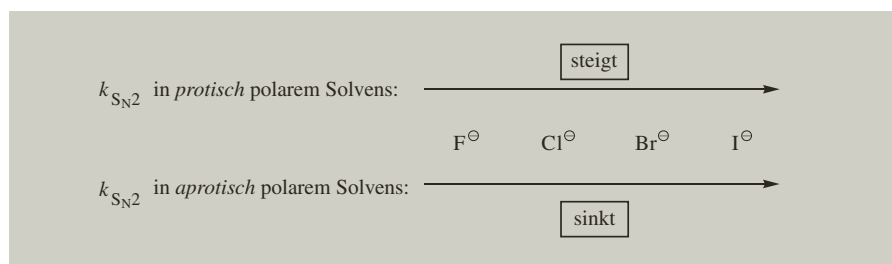
- und auch beim Vergleich von Atomzentren aus derselben *Gruppe* des Periodensystems, jedenfalls in dipolar-protischen Lösungsmitteln:



- Anionische Nucleophile werden in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln schlechter solvatisiert als in dipolar-protischen. Von einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel kann nämlich keine H-Brücke zu derartigen Nucleophilen ausgehen. Die Konsequenz ist, dass anionische Nucleophile in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln nicht stabilisiert werden und dadurch an nucleophiler Reaktivität gewinnen. Dieser Effekt ist umso stärker, je größer die Ladungsdichte im anionischen Nucleophil und je größer folglich auch der Stabilisierungsbedarf für seine Ladung ist. Gerade kleine anionische Nucleophile zeigen deswegen beim Wechsel von einem dipolar-protischen in ein dipolar-aprotisches Lösungsmittel eine gesteigerte nucleophile Reaktivität:



Das bedingt letzten Endes eine vollständige Umkehr der Nucleophilien der Halogenid-Ionen in dipolar-aprotischer statt dipolar-protischer Umgebung:



Die geschilderte Reaktivitätserhöhung von Nucleophilen durch Verwendung dipolar-aprotischer Lösungsmittel nutzt man, wenn man beispielsweise aromatische Ether statt mit Bortribromid (BBr_3) – BBr_3 ist als Lewis-Säure ein aggressives Reagenz – mit Thiolat- oder Chlorid-Ionen spaltet (Abb. 2.3). Arylmethylether werden auf diese Weise zu den zugrunde liegenden Phenolen demethyliert („entschützt“). Dass es sich bei diesen Reaktionen um S_N -Reaktionen handelt, interessiert aber nur insofern, als die Substitutionsprodukte $MeSEt$ oder $MeCl$ übel riechend bzw. giftig sind und als leichtflüchtige Verbindungen zumindest anteilig aus dem Reaktionsmedium entweichen.

Die Demethylierung des Arylmethylethers **A** der Abb. 2.3 wird in DMF (für Dimethylformamid; Strukturformel: Abb. 2.17) vorgenommen, die vierfache Demethylierung des Aryltetramethylethers **B** in einer Salzsäuremelze und die Mono-Demethylierung des Aryldimethylethers **C** wiederum in DMF. Die Selektivität der zuletzt genannten Reaktion verdient einen Kommentar. **C** und Lithiumchlorid bilden nur das Lithium-

Exkurs 2.1 Etherspaltungen

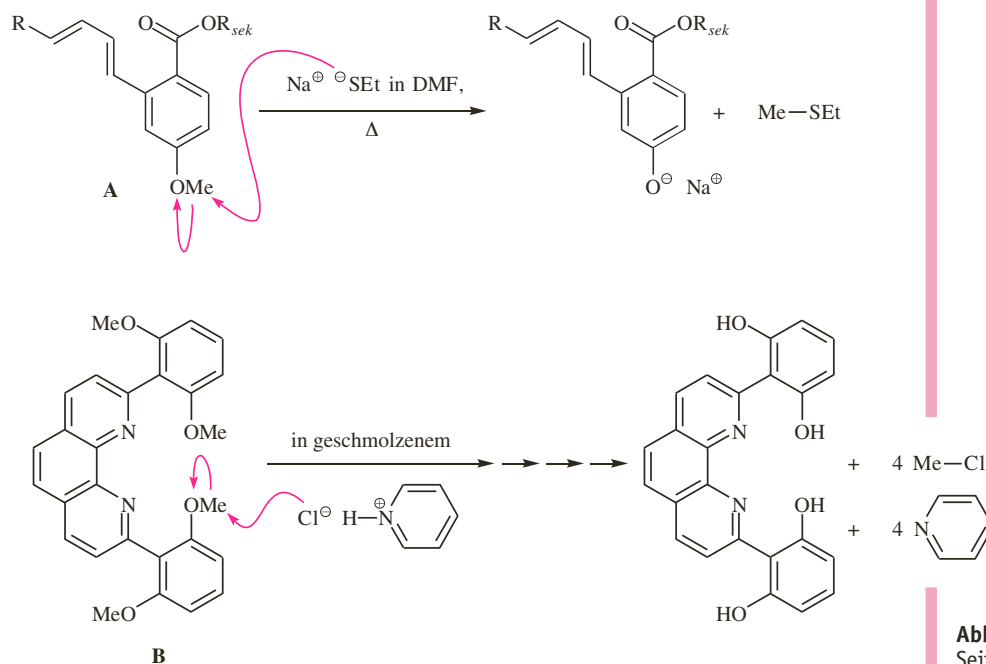
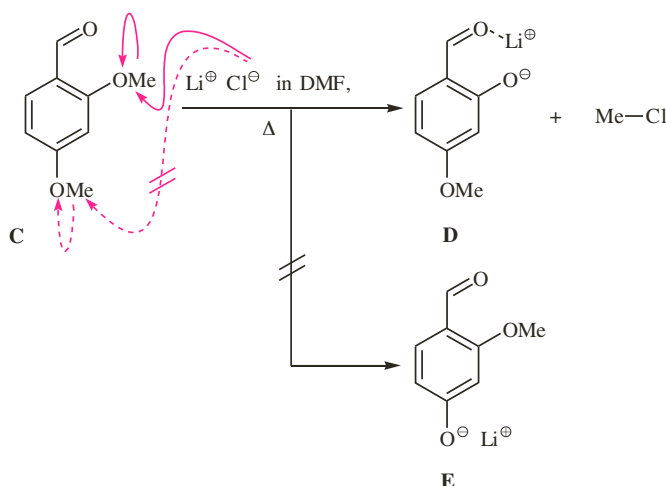


Abb. 2.3. Fortsetzung auf
Seite 60

Abb. 2.3. Spaltung aromatischer Methylether mithilfe von S_N2 -Reaktionen. In DMF als dipolar-aprotischem Lösungsmittel werden Thiolat- und Chlorid-Ionen mangels Solvatation durch Wasserstoffbrücken-Bindung besonders gute Nucleophile. In Pyridinium-Hydrochlorid, das nur formal ein dipolar-protisches Solvens, aber realiter dipolar und nahezu aprotisch ist, tritt ein ähnlicher Effekt auf, weil pro Chlorid-Ion nur eine $N^{\delta-}-H^{\delta+}$ -Gruppe zur Wasserstoffbrücken-Bildung zur Verfügung steht. Bei der Spaltung von β -Ketomethylestern mit Lithiumiodid in DMF nutzt man übrigens dieselbe Nucleophilie-Erhöhung in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel (vgl. Abb. 13.29)



phenolat **D** und nicht das isomere Lithiumphenolat **E**. Das dürfte i.W. an product-development control liegen: Das Phenolat **D** bindet das Lithium-Kation mit zwei Sauerstoffatomen, das Phenolat **E** nur mit einem. Diese Chelatisierung kann bereits vom Edukt ausgeübt werden.

2.3 Abgangsgruppen und Qualität von Abgangsgruppen

In Abb. 2.4 sind Substrukturen, geordnet nach ihrer Eignung als Abgangsgruppe bei S_N -Reaktionen, aufgelistet. Oben sind Substrate mit rasch substituierbaren Resten, also mit guten Abgangsgruppen aufgeführt. Es folgen Substrate mit zunehmend schlechteren Abgangsgruppen, also solchen, die nur langsam substituierbar sind. Ganz unten in Abb. 2.4 stehen Substrate, aus deren funktioneller Gruppe nie eine Abgangsgruppe wird. Teilweise liegt das daran, dass gar keine Umsetzung mit dem Nucleophil stattfindet, weil schlechte Abgangsgruppen freigesetzt würden (Details s. u.). Teilweise kommt es bei der Einwirkung von Nucleophilen auf derartige Substrate zwar zu einer Reaktion, jedoch zu keiner S_N -Reaktion. Das ist beispielsweise der Fall, wenn das Nucleophil, anstelle die funktionelle Gruppe zu ersetzen, ein acides Proton in α -Stellung zu ihr abspaltet. An dieser Konkurrenzreaktion scheitern beispielsweise S_N -Reaktionen mit Ammoniumsalzen, Nitroverbindungen, Sulfoxiden, Sulfonen, Sulfoniumsalzen, Phosphonsäureestern, Phosphinoxiden und Phosphoniumsalzen. Eine andere Konkurrenzreaktion zu der Substitution einer funktionellen Gruppe durch ein Nucleophil ist ein Angriff des Nucleophils auf sie. Hieran scheitern u.a. S_N -Reaktionen an Nitrilen, Phosphonsäureestern und Phosphoniumsalzen.

Eine Mittelstellung nehmen Alkohole, Ether und Carbonsäureester ein. Diese Verbindungen gehen als solche – bis auf die in Abb. 2.4 gezeigten Sonderfälle – keine S_N -Reaktionen mit Nucleophilen ein. Grund dafür ist, dass schlechte Abgangsgruppen freigesetzt werden müssten (^-OH , ^-OR , $^-\text{O}_2\text{CR}$; Details s. u.). Dieselben Verbindungen

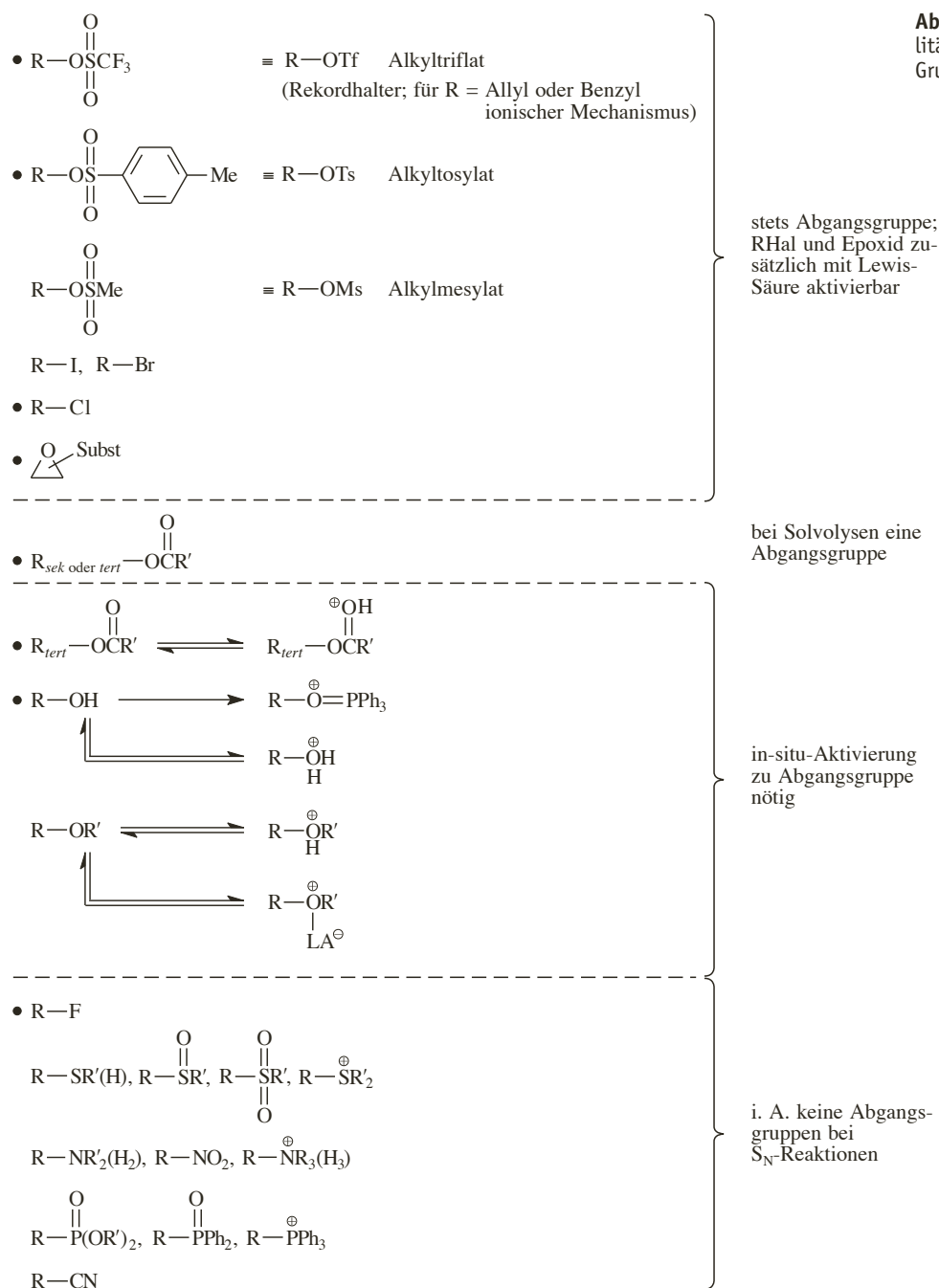


Abb. 2.4. Abgangsgruppenqualität verschiedener funktioneller Gruppen (LA = Lewis-Säure)

können aber dann S_N -Reaktionen mit Nucleophilen unternehmen, wenn sie als Oxonium-Ionen aktiviert werden, beispielsweise über eine reversible Protonierung, Bindung einer Lewis-Säure („LA“ in Abb. 2.4) oder Phosphorylierung. Beim Angriff des Nucleophils können dann bessere Abgangsgruppen (z.B. HOH , HOR , HO_2CR , $\text{O}=\text{PPh}_3$) freigesetzt werden als ohne eine solche Aktivierung.

Nur spezielle Carbonsäureester und spezielle Ether, nämlich Epoxide, gehen auch schon als solche, d. h. ohne Derivatisierung zu einem Oxonium-Ion, S_N -Reaktionen ein (Abb. 2.4, Ende des ersten Substratblocks). In Carbonsäureestern von sekundären oder tertiären Alkoholen kann die Carboxylatgruppe $^{\ominus}O_2CR$ nämlich bei Solvolysen (s. u.) zu einer Abgangsgruppe werden. Bei Epoxiden als Substrat ist auch ein Alkoholat-Ion eine passable Abgangsgruppe. Seine aufgrund der hohen Basizität eigentlich unvorteilhafte (s. u.) Freisetzung ist in diesem Fall nämlich mit dem kompensierenden Freiwerden eines Teils der 26 kcal/mol betragenden Epoxidspannung gekoppelt. Product-development control macht daher diesen Reaktionspfad gangbar. (Natürlich wird auch im Übergangszustand einer S_N -Reaktion eines Epoxids, die über ein Oxonium-Ion verläuft, ein Teil der Epoxidspannung frei. Infolgedessen reagieren Epoxide auch im Säuren rascher mit Nucleophilen als die übrigen Ether.)

Was macht in Substraten, die als Alkylierungsmittel mit Nucleophilen reagieren sollen, eine Abgangsgruppe gut oder schlecht?

Aus dem Hammond-Postulat folgt, dass eine gute Abgangsgruppe kein Hochenergie-, sondern ein stabilisiertes Teilchen ist. Deshalb sind gute Abgangsgruppen meistens nur schwache Basen. Das kann folgendermaßen erklärt werden: Ein Gemisch einer starken Base mit der gleichen Menge Protonen wäre definitionsgemäß sehr energiereich, verglichen mit dem Energieniveau der konjugierten Säure. Hieraus können wir schließen, dass auch das Gemisch einer stark basischen Abgangsgruppe mit dem Produkt einer S_N -Reaktion relativ energiereich ist. Stark basische Abgangsgruppen können nach Hammond also nur relativ langsam entstehen. Mit anderen Worten: Starke Brønsted-Basen sind schlechte oder gar keine Abgangsgruppen; schwache Brønsted-Basen sind gute Abgangsgruppen.

Die Eignung der Halogenid-Ionen als Abgangsgruppe wird schon allein aus diesem Grund mit $I^{\ominus} > Br^{\ominus} > Cl^{\ominus} > F^{\ominus}$ korrekt vorhergesagt. Aus demselben Grund ist das **Trifluormethansulfonat-Anion (Triflat-Anion)** $F_3C-SO_3^{\ominus}$ eine weit bessere Abgangsgruppe als das ***p*-Toluolsulfonat-Anion (Tosylat-Anion)** $Me-C_6H_4-SO_3^{\ominus}$ oder das **Methansulfonat-Anion (Mesylat-Anion)** $H_3C-SO_3^{\ominus}$. Ebenfalls aus diesem Grund können HOH und ROH als Abgangsgruppe aus *protonierten* Alkoholen bzw. Ethern austreten, aber weder kann das eine OH^{\ominus} -Gruppe aus den Alkoholen selbst noch eine OR^{\ominus} -Gruppe aus Ethern (außer aus Epoxiden; s. o.).

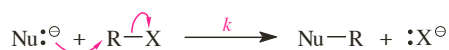
Zweitens wird die Qualität einer Abgangsgruppe umso höher sein, je schwächer die Bindung zwischen C-Atom und Abgangsgruppe ist. Das ergibt sich wiederum aus dem Hammond-Postulat. Die Eignung der Halogenid-Ionen als Abgangsgruppe wird auch aus diesem Grund in Übereinstimmung mit dem Experiment als $I^{\ominus} > Br^{\ominus} > Cl^{\ominus} > F^{\ominus}$ vorhergesagt.

Phosphorsäurederivate (anders als in der Biochemie!) und Schwefelsäurederivate sind in der Organischen Chemie keine gebräuchlichen Alkylierungsmittel. Ausnahmen sind Dimethylsulfat und Diethylsulfat, die kommerziell erhältlich sind, sowie fünfgliedrige cyclische Sulfate. Diese Verbindungen enthalten zwei übertragbare Alkylreste. Mechanismusbedingt wird aber der zweite Alkylrest, wenn überhaupt, drastisch langsamer als der erste übertragen. Insofern sind in der organischen Synthese Sulfate nicht unbedingt gesuchte Alkylierungsmittel; hinzu kommt, dass sie nicht einmal den ersten Alkylrest rascher übertragen als die in Abb. 2.4 ganz oben eingeordneten Alkansulfonate und Alkylhalogenide.

2.4 S_N2-Reaktionen – Kinetische und stereochemische Analyse; Substituenteneffekte auf die Reaktivität

2.4.1 Energieprofil und Geschwindigkeitsgesetz von S_N2-Reaktionen; Reaktionsordnung

Als S_N2-Reaktion bezeichnet man eine S_N-Reaktion



bei der Nucleophil und Alkylierungsmittel einstufig, d.h. über genau einen Übergangszustand in das Substitutionsprodukt übergehen (Abb. 2.5).

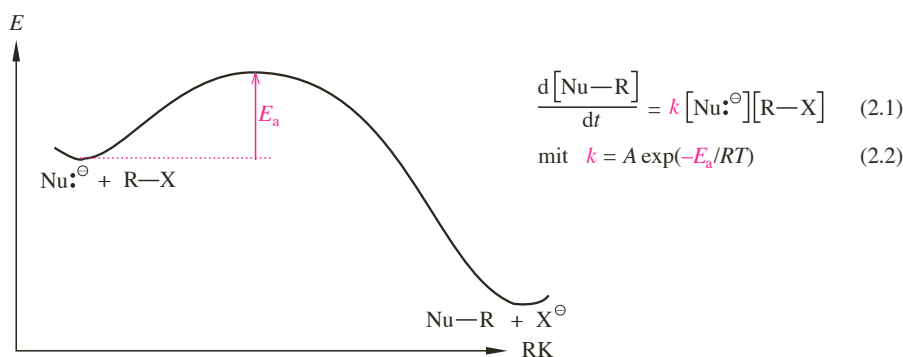


Abb. 2.5. Energieprofil und Geschwindigkeitsgesetz von S_N2-Reaktionen

Erinnern Sie sich an die Definition einer Elementarreaktion (Abschn. 1.7.1)? Die S_N2-Reaktion *ist* eine Elementarreaktion. Dies zu erkennen – bzw. im Fall einer *n*-stufigen Reaktion zu wissen, wie sie sich in *n* Elementarreaktionen aufgliedert – ist eine Voraussetzung zum Ableiten des Geschwindigkeitsgesetzes der S_N2-Reaktion (hier) bzw. der betreffenden *n*-stufigen Reaktion. Der Grund dafür ist: Das Geschwindigkeitsgesetz einer beliebigen Elementarreaktion lässt sich *sofort* hinschreiben.

Geschwindigkeitsgesetze stellen einen Zusammenhang her zwischen

- der zeitlichen Änderung der Konzentration eines Produkts, einer Zwischenstufe oder eines Edukts einerseits
- und Konzentrationen des Edukts/der Edukte und ggf. des Katalysators sowie
- den Geschwindigkeitskonstanten von Elementarreaktionen, die an der betreffenden Umsetzung beteiligt sind, andererseits.

Unter „Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit“ versteht man in diesem Sinne entweder eine Produktbildungsgeschwindigkeit $d[\text{Produkt}]/dt$ oder eine Eduktverbrauchsgeschwindigkeit $-d[\text{Edukt}]/dt$. Es gilt, außer, wenn die Stöchiometrie einen zusätzlichen Multi-

Exkurs 2.2 Geschwindigkeitsgesetze

pplikator erfordert:

$$\frac{d[\text{Endprodukt}]}{dt} = - \frac{d[\text{Edukt(e)}]}{dt} \quad (2.3)$$

Mithilfe der Geschwindigkeitsgesetze, die die beteiligten Elementarreaktionen beschreiben, lässt sich Gl. 2.4 ableiten:

$$\frac{d[\text{Endprodukt}]}{dt} = f \{ [\text{Edukt(e)} \text{ und ggf. Katalysator}], \text{ Geschwindigkeitskonstanten}_{\text{ER}} \}, \quad (2.4)$$

wobei der Index ER die an der Reaktion beteiligten Elementarreaktionen bezeichnet. Enthält die rechte Seite von Gl. 2.4 keine Summen oder Differenzen, nennt man die Summe der Potenzen, mit denen die Edukte in diesem Ausdruck versehen sind, die Ordnung m der betreffenden Reaktion. Man sagt auch, die betreffende **Reaktion** sei **m -ter Ordnung**. Eine Reaktion der Ordnung $m = 1$ ist eine Reaktion erster Ordnung; man nennt sie auch **unimolekular**. Eine Reaktion der Ordnung $m = 2$ (3) ist eine Reaktion zweiter (dritter) Ordnung oder auch eine **bimolekulare (trimolekulare)** Reaktion. Eine Reaktion der Ordnung m , bei der m keine natürliche Zahl ist, ist eine Reaktion gebrochener Ordnung. Die Geschwindigkeitsgesetze von Elementarreaktionen lassen sich besonders leicht aufstellen. Das Rezept dafür lautet:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Produkt einer Elementarreaktion}]}{dt} \\ = - \frac{d[\text{Edukt(e) der betr. Elementarreaktion}]}{dt} \end{aligned}$$

Die Produktbildungs- bzw. Eduktverbrauchsgeschwindigkeit sind gleich dem Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante k dieser Elementarreaktion und der Konzentration *aller* daran beteiligter Edukte inklusive eines evtl. beteiligten Katalysators. Es stellt sich heraus: Alle Elementarreaktionen sind entweder erster oder zweiter Ordnung.

Da die Reaktionen, die wir in diesem Abschnitt betrachten, einstufige, d. h. Elementarreaktionen sind, ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeit des Substitutionsprodukts Nu–R das in Abb. 2.5 als Gl. 2.1 spezifizierte Geschwindigkeitsgesetz. Es besagt, dass die Reaktionen als bimolekulare Substitutionen ablaufen. Man bezeichnet sie demzufolge als **S_N2-Reaktionen**. Die Bimolekularität macht diesen Substitutionstyp von den S_N1-Reaktionen, die wir in Abschn. 2.5 untersuchen werden, unterscheidbar: Bei gegebener Konzentration des Substrats erhöht eine steigende Konzentration des Nucleophils nach Gl. 2.1 die S_N2-, nicht aber die S_N1-Produktbildungsgeschwindigkeit (vgl. Gl. 2.9 in Abschn. 2.5.1).

Die Geschwindigkeitskonstante jeder Elementarreaktion hängt über die Arrhenius-Beziehung mit ihrer Aktivierungsenergie E_a zusammen; das gilt natürlich auch für die Geschwindigkeitskonstante von S_N2-Reaktionen (s. Gl. 2.2 in Abb. 2.5).

2.4.2 Stereochemie von S_N2-Substitutionen

In der organisch-chemischen Grundvorlesung hörten Sie sicher schon, dass S_N2-Reaktionen stereoselektiv erfolgen. Betrachten wir als Beispiel Abb. 2.6: Der Angriff von Kaliumacetat auf das *trans*-Tosylat **A** ergibt ausschließlich das Cyclohexylacetat *cis*-**B**.

Reaktionsmechanismen

Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne
Synthesemethoden

Brückner, R.

2004, XXIV, 863 S. 797 Abb. in Farbe., Hardcover

ISBN: 978-3-662-45683-5