

Aufgaben zu S_N1-Reaktionen

1. Erkennen von Nukleophilen

Im Folgenden sind verschiedene chemische Verbindungen aufgelistet:

HBr

EtOH

H₂O

KCl

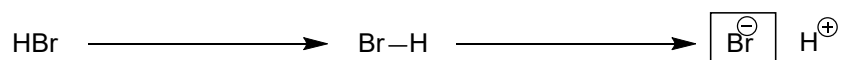
NaCN

MeOH

Gehe für jede Verbindung wie folgt vor:

- Zeichne die Lewis-Formel der Verbindung.
- Trenne die Verbindung in ein gut nachvollziehbares Anion und Kation (vgl. dafür die Elektronegativitätsunterschiede im Periodensystem).
- Markiere das Nukleophil.

Hier einmal am Beispiel von Bromwasserstoff gezeigt:

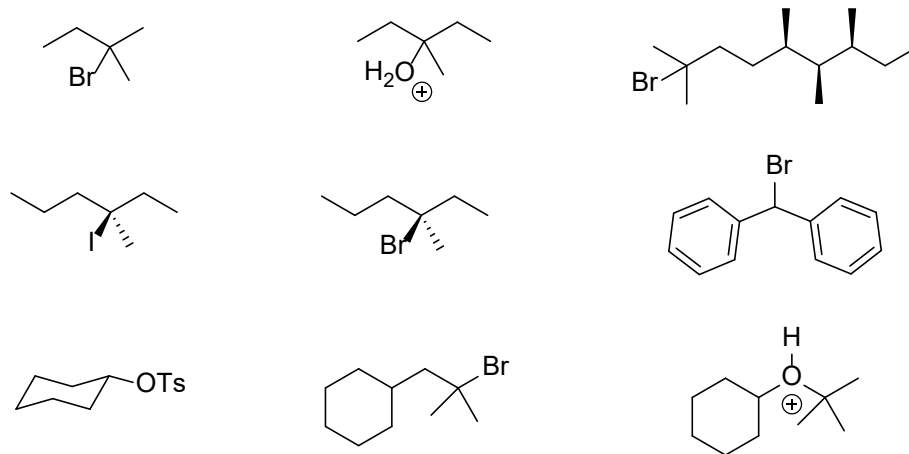


Mache dies nun auch für die anderen oben angegebenen Verbindungen!

2. Erkennen von Abgangsgruppen

Bei einer S_N1 Reaktion entsteht durch die Abspaltung einer Abgangsgruppe ein Carbokation.

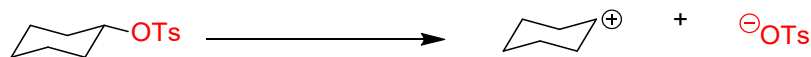
Im Folgenden sind verschiedene chemische Verbindungen aufgelistet:



Gehe für jede Verbindung wie folgt vor:

- Markiere die Abgangsgruppe in rot.
- Trenne die Verbindung in eine Abgangsgruppe und ein Carbokation.
- Ordne alle Carbokationen nach ihrer Stabilität.

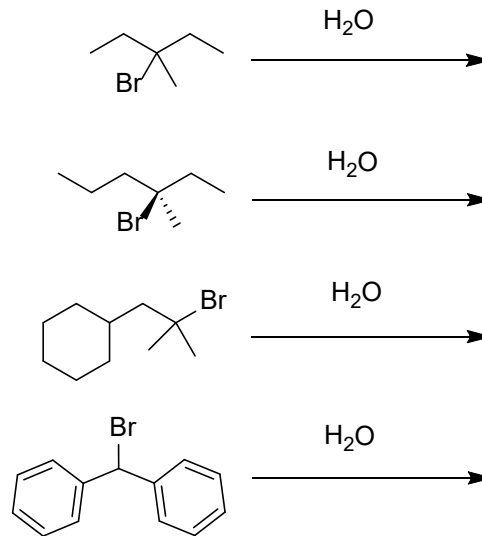
Hier einmal an einem Beispiel gezeigt:



Mache dies nun auch für die anderen oben angegebenen Verbindungen!

3. Erkennen von Reaktionsmustern

Im Folgenden sind 4 Reaktionen gezeigt:



Gehe für jede Reaktion wie folgt vor:

1. Markiere das Nukleophil in **blau** und die Abgangsgruppe in **rot**.
2. Prüfe das Kohlenstoffatom, dass die Abgangsgruppe trägt. Wie ist das Kohlenstoffatom hybridisiert? Ist es ein chirales Kohlenstoffatom? Was folgt jeweils daraus?
3. Zeichne das Produkt.

Hier einmal an der ersten Reaktion gezeigt:

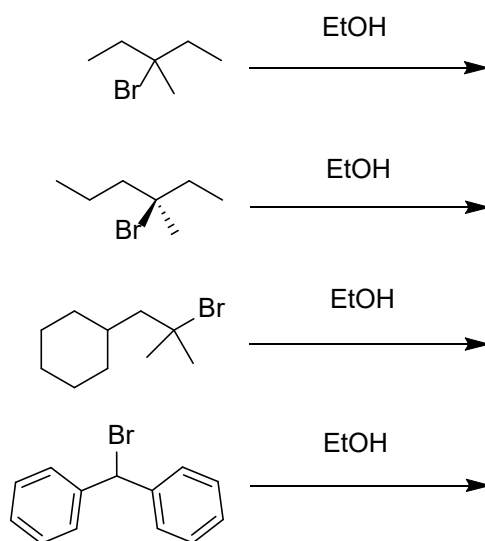


- tert. Kohlenstoffatom, ein entstehendes Carbokation ist gut stabilisiert.
- nicht chiral, daher muss beim Produkt die Racemisierung nicht beachtet werden.

Mache dies nun auch für die anderen oben gezeigten Reaktionen!

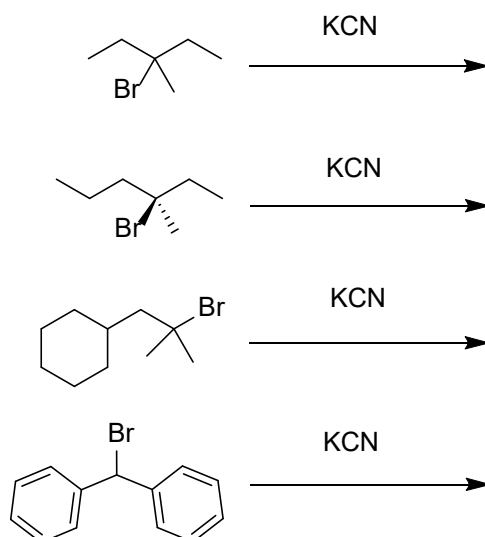
Tipp: Achte bei der zweiten Reaktion auf die Stereochemie des entstehenden Produktes.

Fahre anschließend mit den folgenden Reaktionen fort:

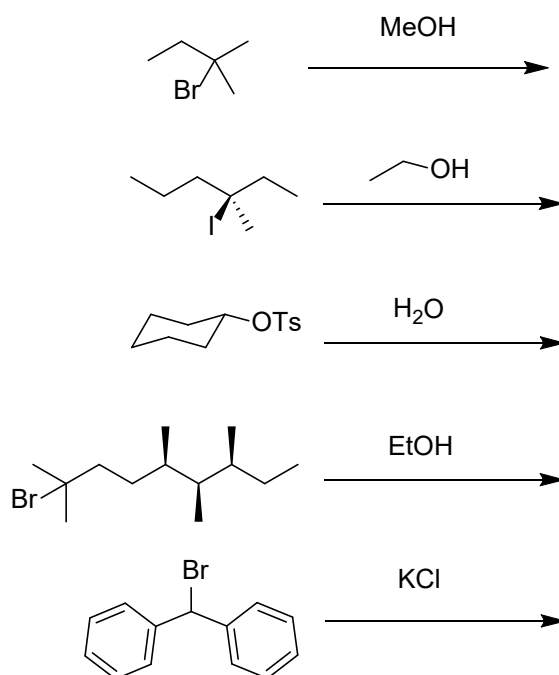


Tipp: Schreibe EtOH in Lewis-Schreibweise + Achte bei der zweiten Reaktion auf die Stereochemie des entstehenden Produktes, es entsteht nur ein Produkt – warum?

Fahre anschließend mit den folgenden Reaktionen fort:



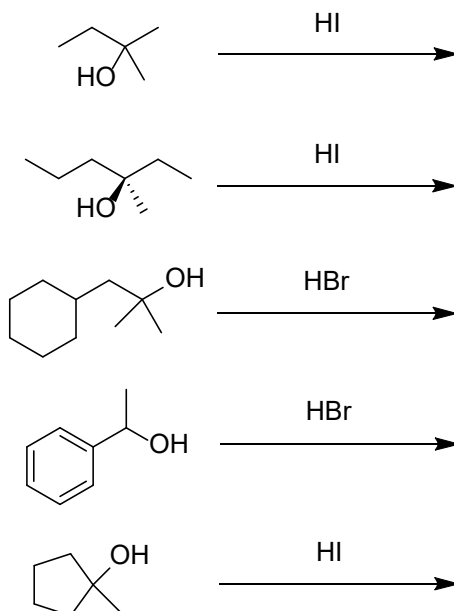
Fahre nun mit den folgenden Reaktionen fort:



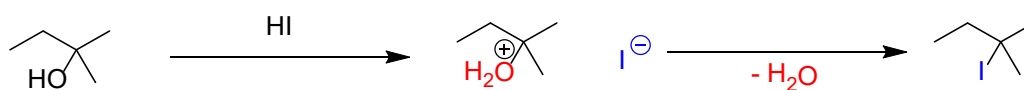
Tipp für die dritte Reaktion: -OTs ist eine sehr gute Abgangsgruppe, die als Anion abgespalten wird. Bei der Reaktion entstehen zwei Produkte; denke an die Stellungen von Substituenten am Cyclohexanring.

In den vorhergegangenen Reaktionen hast Du gelernt, dass aus halogenhaltigen Verbindungen in der Reaktion mit Wasser Alkohole, in der Reaktion mit Alkoholen Ether und bei der Reaktion mit Cyaniden Nitrile entstehen.

Im Folgenden sollen die Reaktionen von Alkoholen mit Brom- oder Iodwasserstoff behandelt werden. Zunächst eine Liste von zu vervollständigenden Reaktionen:



Im Folgenden wird die erste Reaktion beispielhaft vervollständigt. Eine starke Säure protoniert den Alkohol, der dadurch zur Abgangsgruppe ${}^+\text{OH}_2$ (Wasser, H_2O) wird. Erst dann bildet sich das Carbokation und der nukleophile Angriff findet statt.



Gehe für die anderen oben gezeigten Reaktionen genauso vor.

4. Aufstellen von Mechanismen

Eine kurze Liste welche Punkte für das Aufstellen von Reaktionsmechanismen notwendig ist:

1. Eignung des Substrats prüfen

- Liegt ein **tertiäres** oder ggf. sekundäres, benzyliches oder allylisches Alkylhalogenid oder -alkohol vor?
- Kann ein **stabiles Carbokation** gebildet werden?
 - Hyperkonjugation bzw. + I-Effekt.
 - Mesomerie (Benzyl-, Allyl-Kationen)

2. Abgangsgruppe identifizieren

- Ist eine **gute Abgangsgruppe** vorhanden?
 - $I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$
 - Sulfonate (OTs, OMs, OTf)
- Bei schlechten Abgangsgruppen:
 - Protonierung (z. B. $OH \rightarrow H_2O$) berücksichtigen

3. Lösungsmittel berücksichtigen

- **Polares protisches Lösungsmittel** (z. B. H_2O , ROH)?
 - Stabilisiert Carbokation und Abgangsgruppe
- **Lösungsmittel** kann **zugleich Nukleophil** sein

4. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

- **Heterolytische Spaltung der C-X-Bindung**
 - Bildung von Anion (bzw. neutralem H_2O , ROH) und Kation
- Bildung des **Carbokations** als **langsamer Schritt** - Konsequenz:
 - Reaktionsordnung **1. Ordnung**
 - Nukleophil **nicht** im Geschwindigkeitsgesetz

5. Korrekte Pfeilnotation

- Elektronenfluss **immer vom Elektronenpaar ausgehend**
- Abgangsgruppe erhält das Elektronenpaar
- Keine „freien“ Pfeile ohne Ursprung

6. Carbokation richtig darstellen

- **Positiv geladener Kohlenstoff** explizit kennzeichnen
- Geometrie: **sp^2 -hybridisiert, planar**
- Konsequenz:
 - Angriff von **beiden Seiten möglich** -> ggf. **Racemisierung**

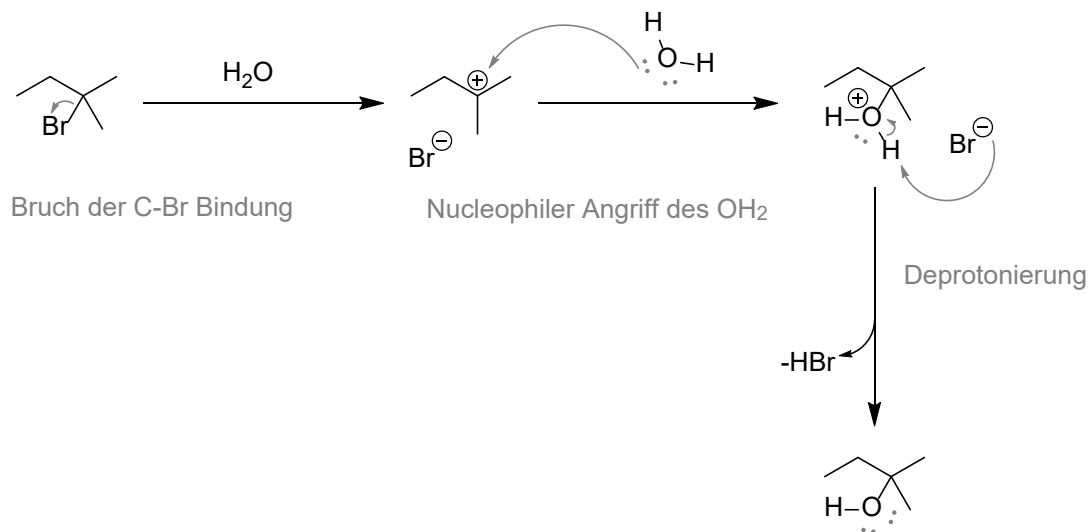
7. Nukleophiler Angriff

- Nukleophil greift das Carbokation an
- Bei chiralen Zentren:
 - **Racemisierung** (teilweise oder vollständig)

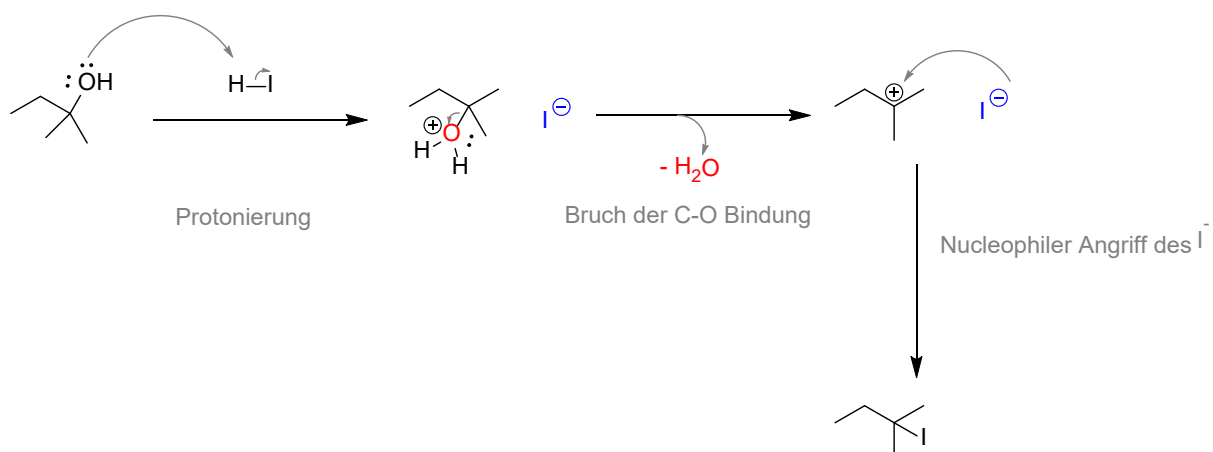
8. Nachfolgende Schritte

- Falls nötig:
 - **Deprotonierung**
 - Regeneration des Lösungsmittels
- Produkt neutral und vollständig formulieren

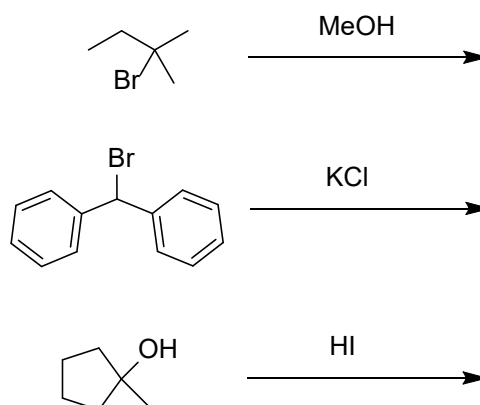
Hier einmal an einem Beispiel gezeigt:



Und hier mit vorhergehender Protonierung:



Stelle nun die Reaktionsmechanismen für die folgenden Reaktionen auf:



5. Klausuraufgabe

In einer Klausur könnte eine S_N1 -Reaktion so gefordert sein:

2-Brom-2-Methylpentan kann mit Ethanol in einer Solvolyse zur Reaktion gebracht werden, wobei Bromwasserstoff frei wird. Skizzieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion unter Angabe aller wichtigen Intermediate und/oder Übergangszustände.