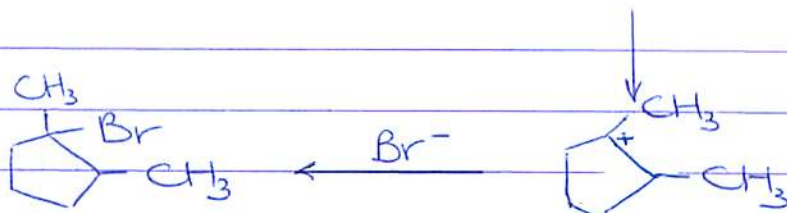
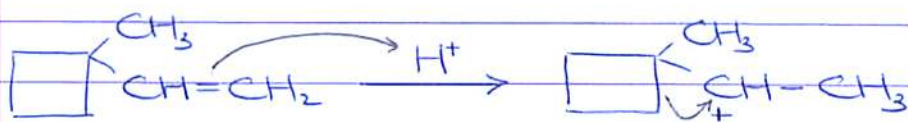
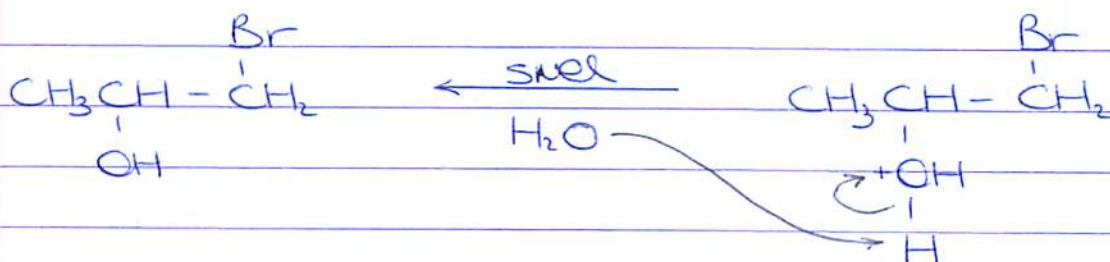
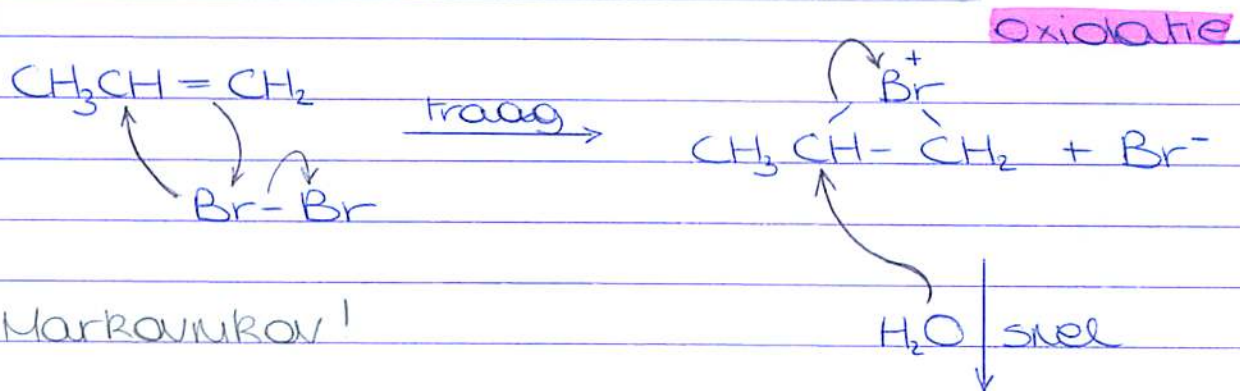


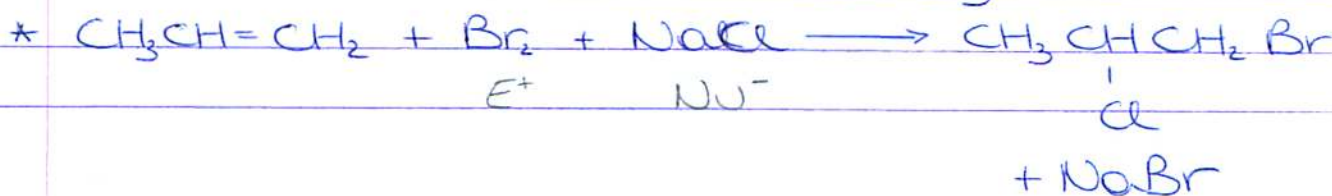
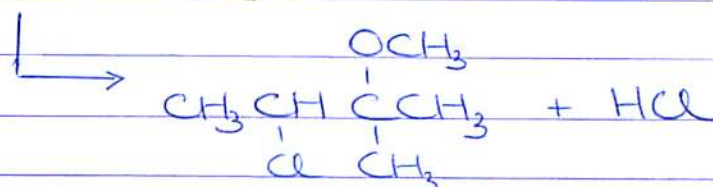
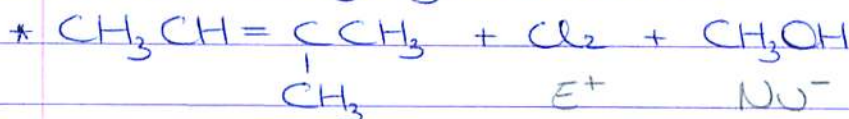
Ringexpansie door omlegging



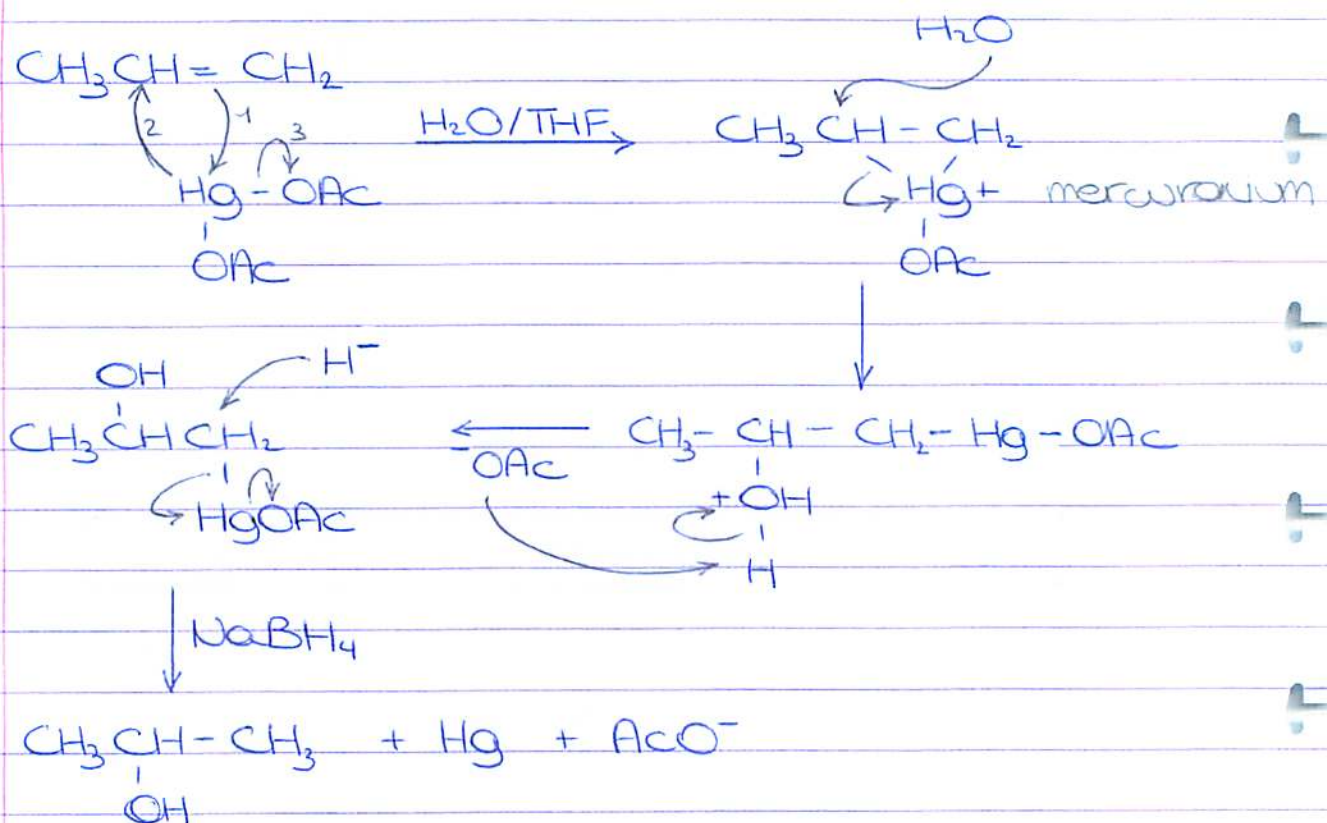
Alkeen + halogeen \rightarrow halohydrine



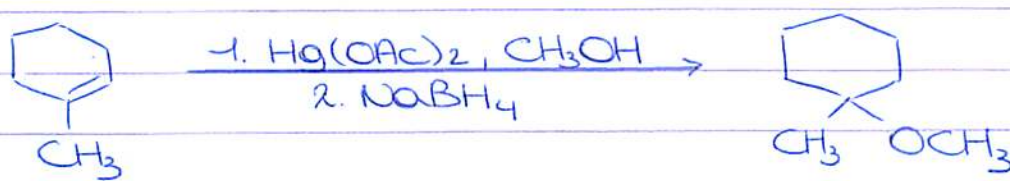
Andere mogelijkheden:



Alkeen \rightarrow alcohol (methode 2)
 = oxymercuration reductie



Alkeen \rightarrow ether (methode 2)
 = alkoxymercuration reductie

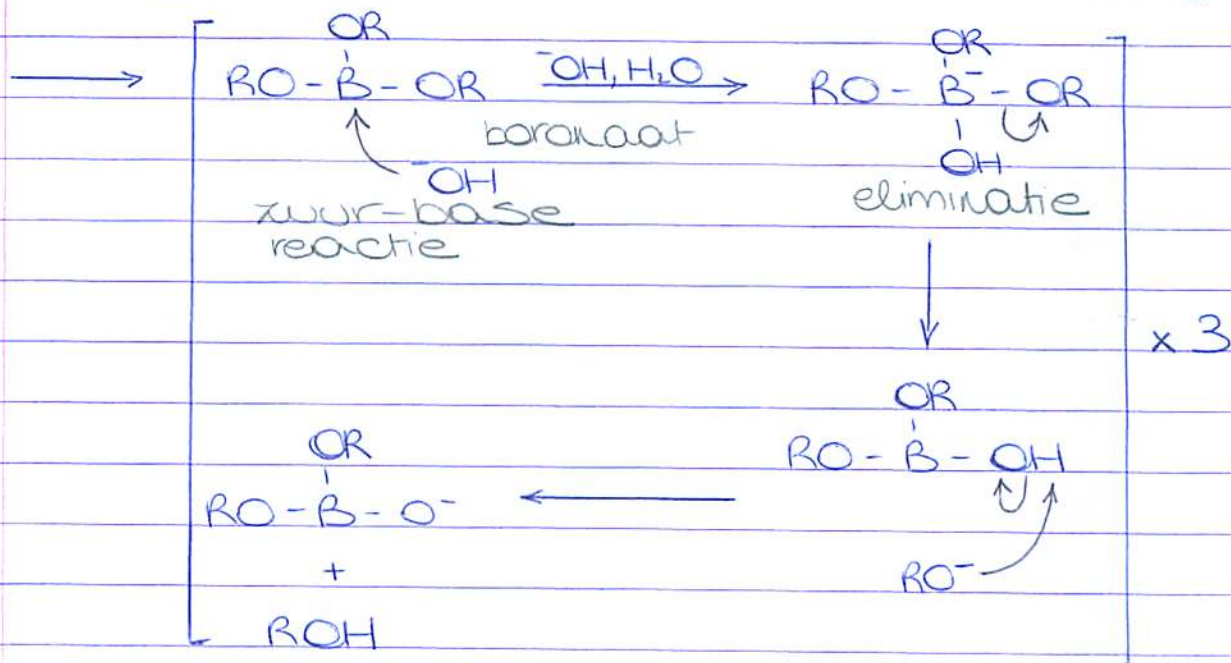
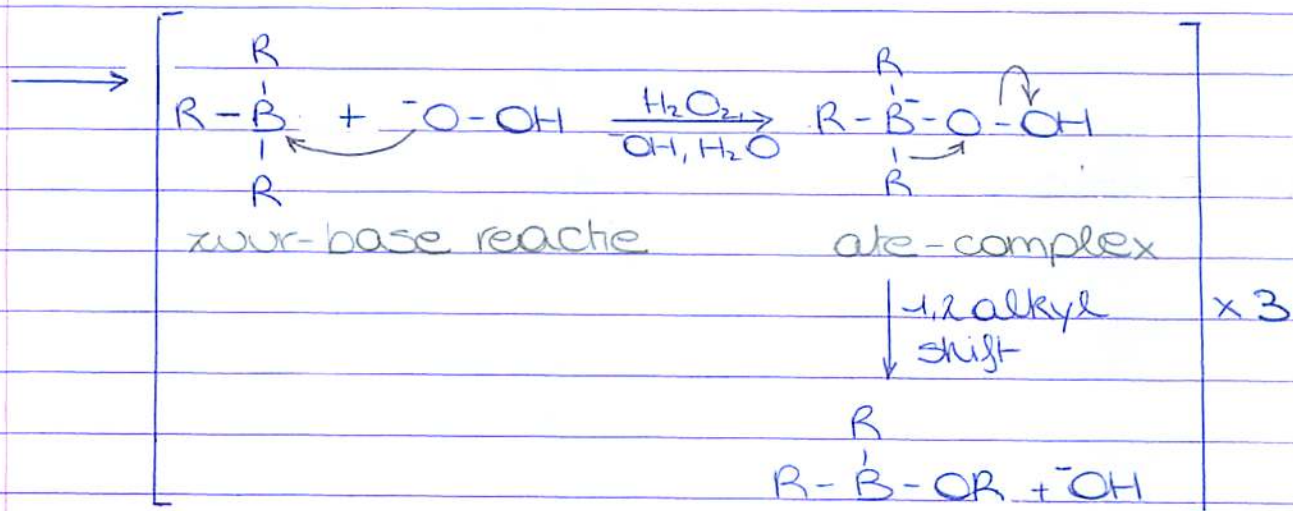
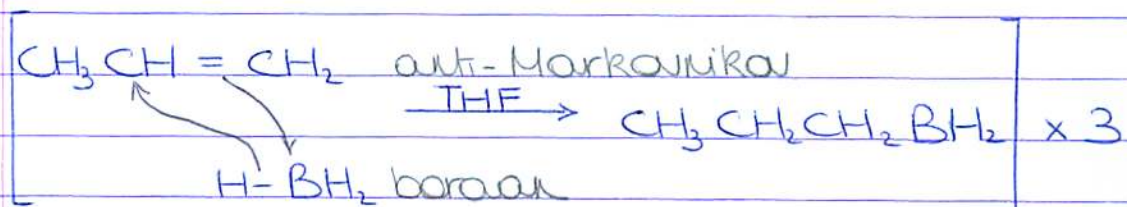


opmerking: THF = tetrahydrofuran



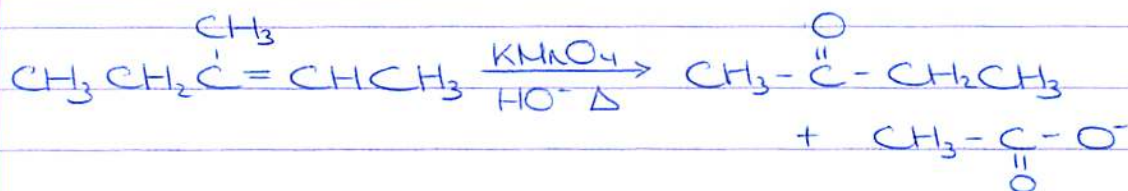
Alkeen \rightarrow alcohol (methode 3)

= hydroborening-oxidatie



Alkeen \rightarrow carbonyl

oxidatie

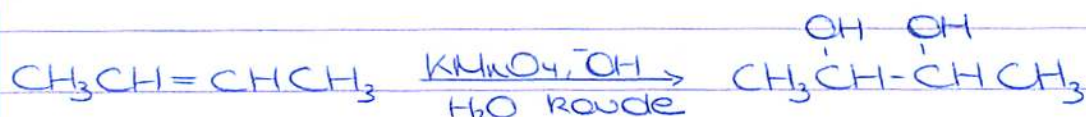


(*)

aldehyde + carboxzuur

Alkeen \rightarrow cis-diol

oxidatie

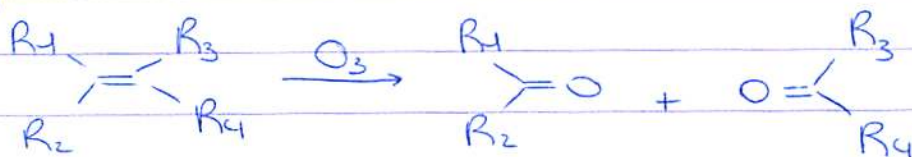
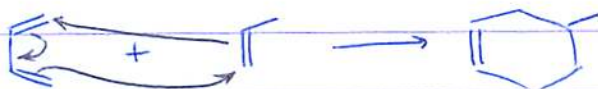


(*) Andere mogelijkheden:

- + 1. $\text{O}_3, -78^\circ\text{C}$ 2. $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ oxidatie
- + 1. $\text{O}_3, -78^\circ\text{C}$ 2. $(\text{CH}_3)_2\text{S} \rightarrow$ reductie
- + 1. $\text{O}_3, -78^\circ\text{C}$ 2. $\text{Zn}, \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ reductie

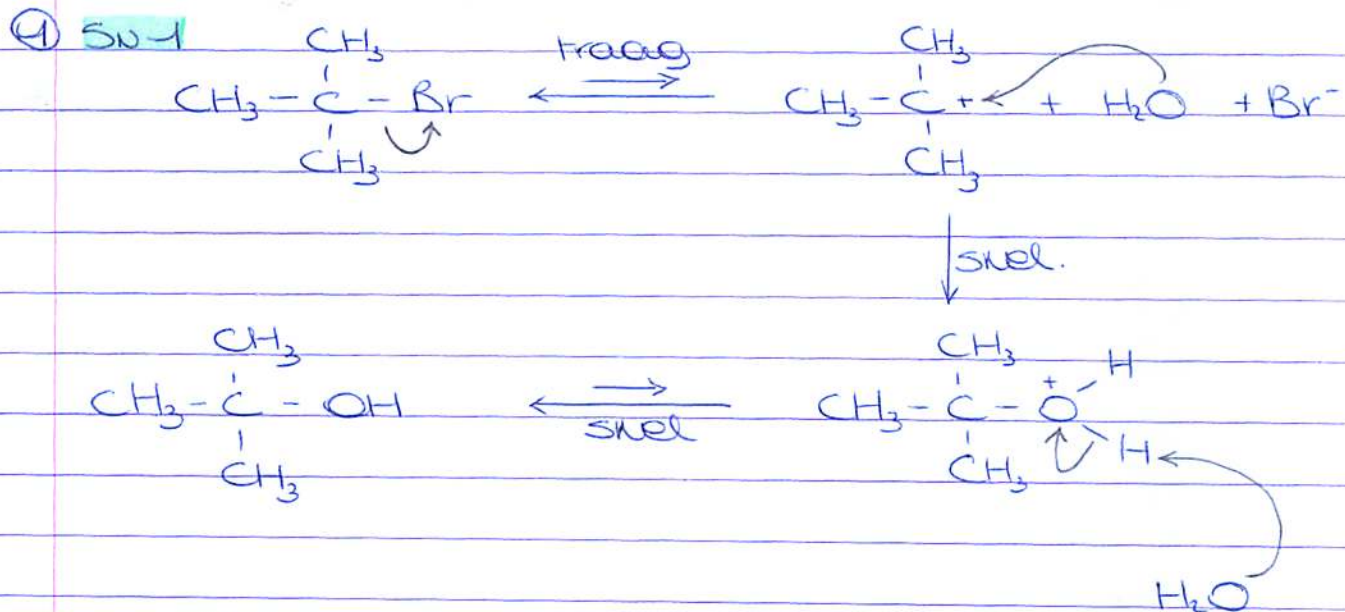
Diels-Alder

Dieen



Alkyl halogeniden

Nucleofiele substitutie



opmerking omlegging bij carbokation mogelijk

② **S_N2**



⇒ vorming alcohol, thiol, ether, thioether, prim. amine, alkyn, nitrile, nieuw alkyl halogenide, ...

Verschil.

SN2

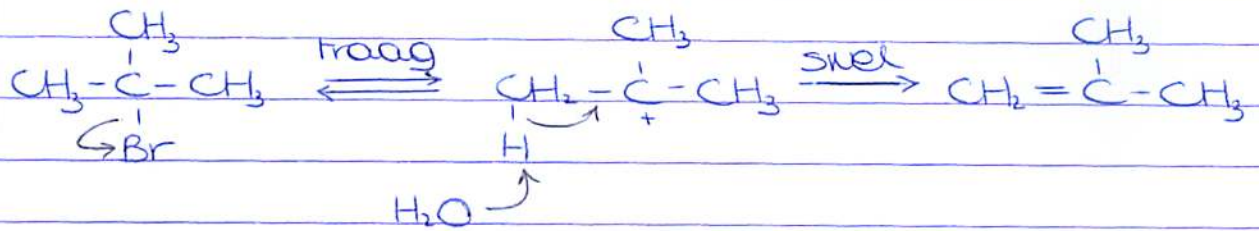
- 1 reactiestap
 - bimoleculaire snelheid-bepalende stap
 - geen carbokation
 - product heeft een omgekeerde configuratie tov. reagens
 - reactiviteit
 $\text{methyl} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$
 - $v = k_2 [\text{alkylhal.}] [\text{Nu}^-]$
 - bij methyl en 1° alkyl halogenides, 2° alkyl halogenides en 1° en 2° benzyllische en allyllische halogenides
- \Rightarrow bevoorkeeld bij hoge conc. en bij goed Nu^-

SN1

- meerstaps reactie
 - unimoleculaire snelheidsbepalende stap
 - carbokation met mogelijke omleggingen
 - omgekeerde of bekende configuratie mogelijk
 - reactiviteit
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{methyl}$
 - $v = k_1 [\text{alkyl halo.}]$
 - bij 2° en 3° alkyl halogenides en bij 1° , 2° en 3° benzyllische en allyllische halogenides
- \Rightarrow bevoorkeeld bij lage conc. en bij slecht Nu^-

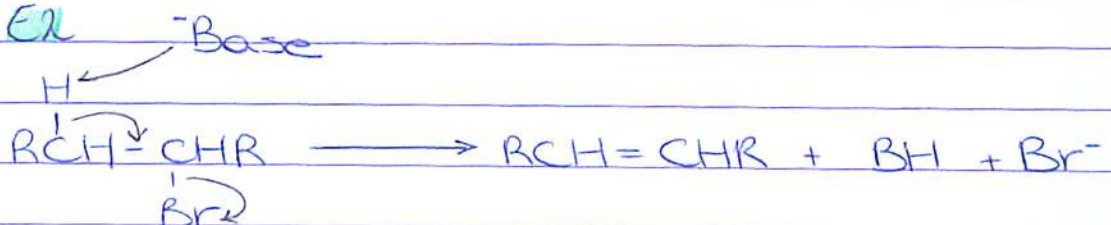
Eliminatie

① E1



opmerking: omleggingen mogelijk

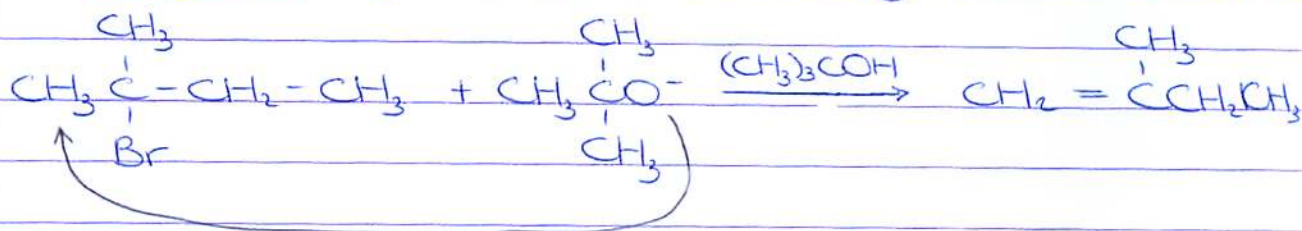
② E2



opmerking: regel v Zaitsev = vorming meest gesubstitueerd alkeen

→ maar meest geconjugeerd (bv door ring) is stabielere als geïsoleerd.

→ opgelet: bij sterische hindering: anti-Zaitsev



⇒ vorming alkeen, alkyne, ring

Verskil

E1

- meerstapsreactie
- unimoleculaire snelheidsbepalende stap
- carbokation met mogelijke omleggingen
- reactiviteit:
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{vinyl}$
- bij sec. en tert. alkyl halogeniden
- $v = k \cdot [\text{alkyl halo}]$
 \Rightarrow bevoordeeld bij zwakke base of lage conc en protisch solvent

E2

- 1 stap
- bimoleculaire snelheidsbepalende stap
- geen carbokation
- reactiviteit
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
- bij prim, sec. en tert alkyl halogeniden
- $v = k \cdot [\text{alkyl halo}][\text{base}]$
 \Rightarrow bevoordeeld bij hoge conc en sterke base en dipolair aprotisch solvent

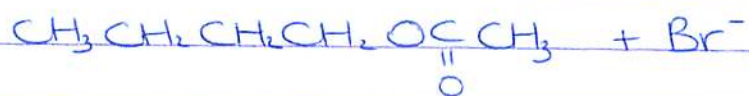
opmerking: reactiviteit leaving group.



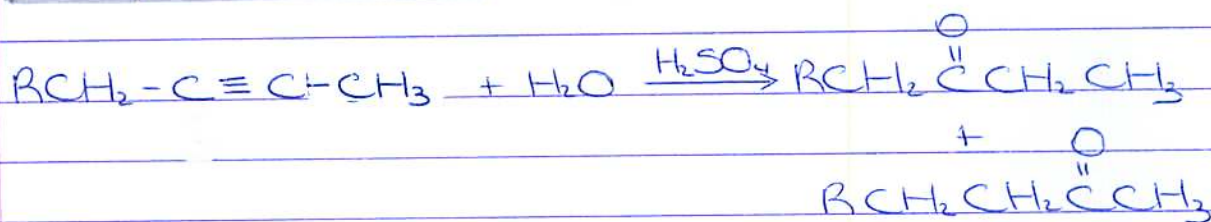
Substitutie \leftrightarrow eliminatie

klasse alkyl halogenide	$S_N2 \leftrightarrow E2$	$S_N1 \leftrightarrow E1$
Primair	S_N2 behalve bij sterische hindering op alkyl halog of Nu^-	geen S_N1 of $E1$
Secundair	allebei maar hoe sterker en hoe meer sterisch gehinderde base of T^\ddagger hoe meer $E2$	allebei
Tertiair	alleen $E2$	allebei

Alkyl halogenide \rightarrow ester

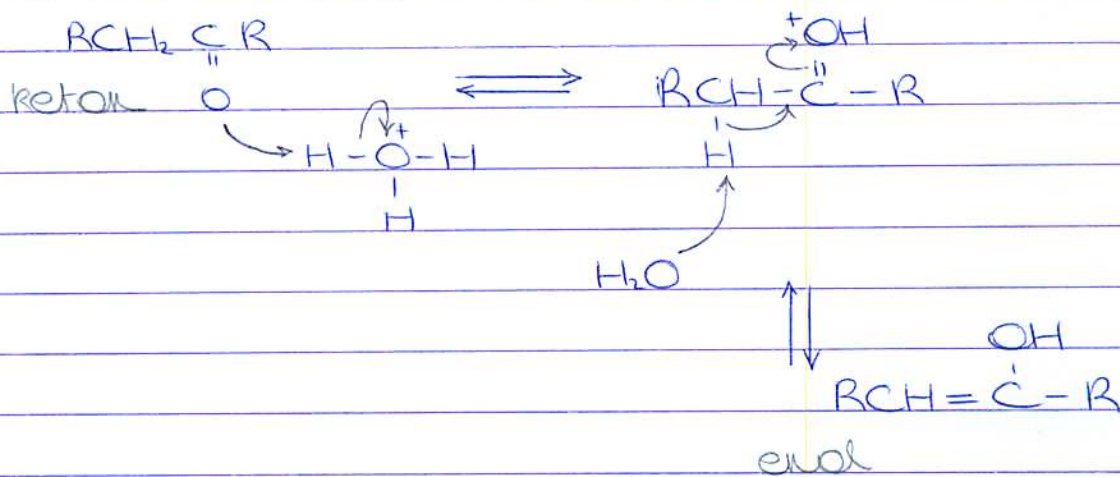


Alkyn → keton (methode 1)

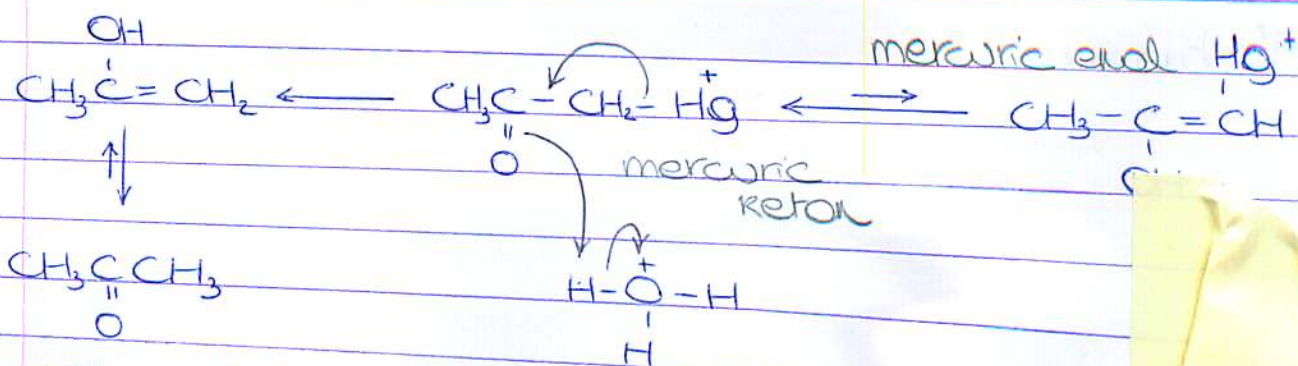
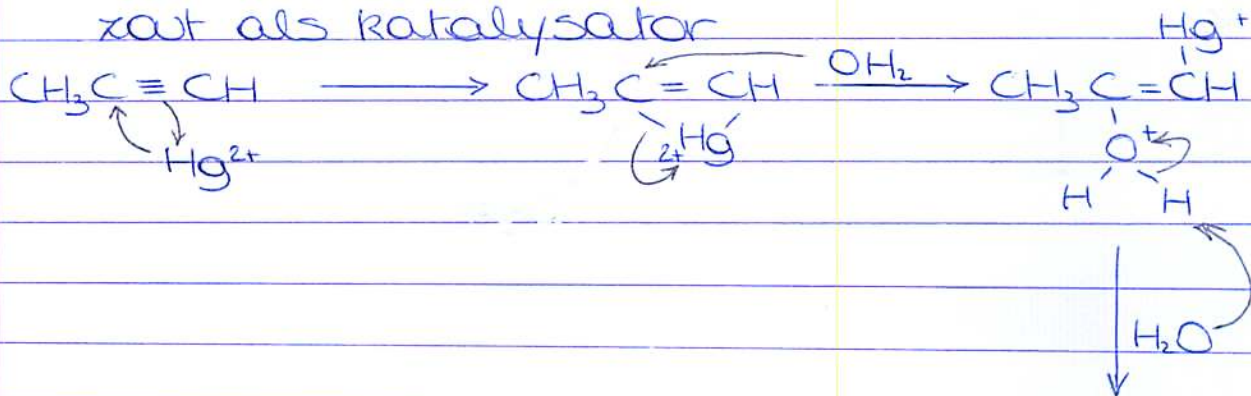


opmerkingen:

- zure katalyse
- keton - enol tautomerisatie



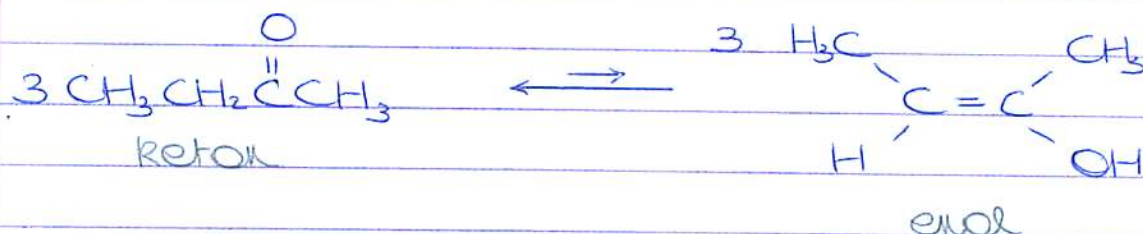
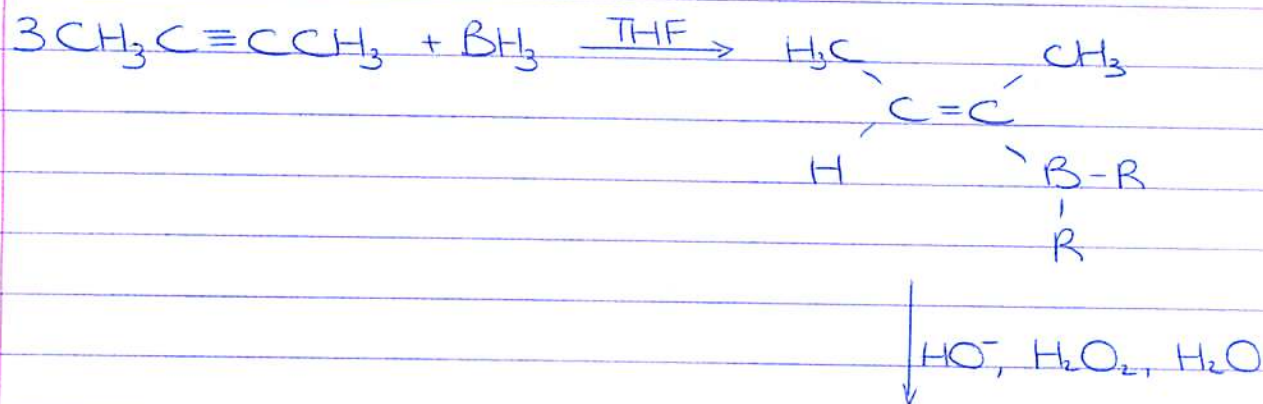
intern alkyn reageert op deze manier maar een eindstandig heeft nood aan een Hg^{2+} zout als katalysator



alternatief $Hg^{2+} \Rightarrow CH_3Au(PPh_3)$

Alkyn \rightarrow Keton (methode 2)

= hydroborering-oxidatie

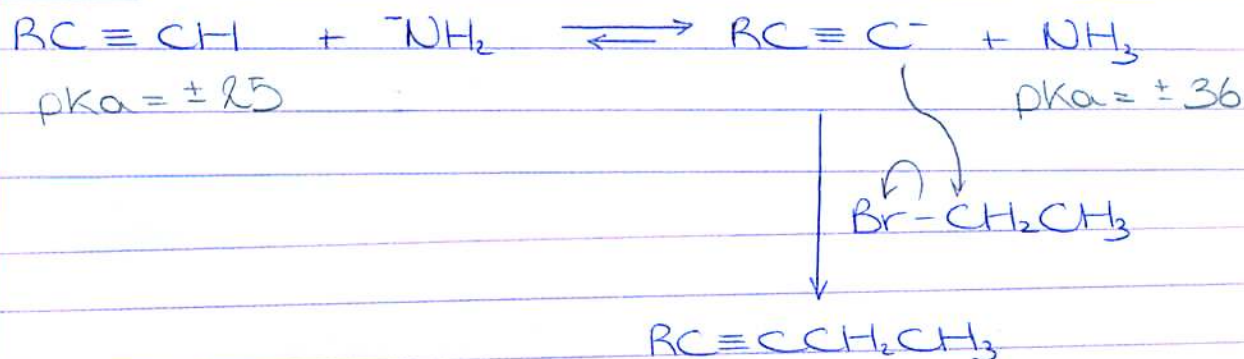


opmerking:

intern alkyn \rightarrow keton

eindstaandig alkyn \rightarrow aldehyde

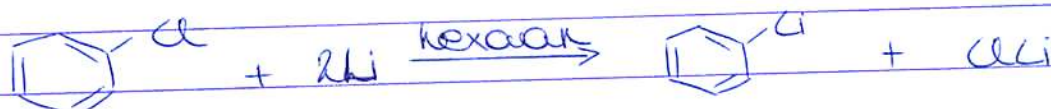
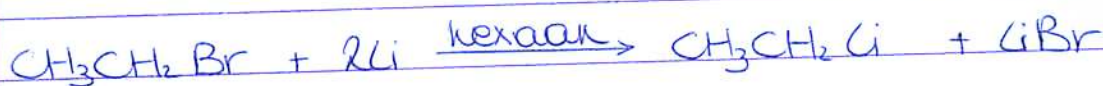
S_N2



Organometalen



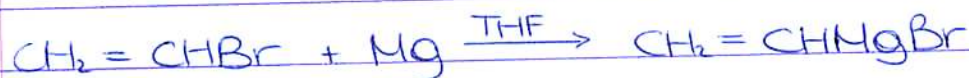
Vorming organolithiumverb.



→ mogelijke substraten: alkyl, vinyl of aryl halogeniden

Vorming organomagnesiumverb.

= Grignard reagents

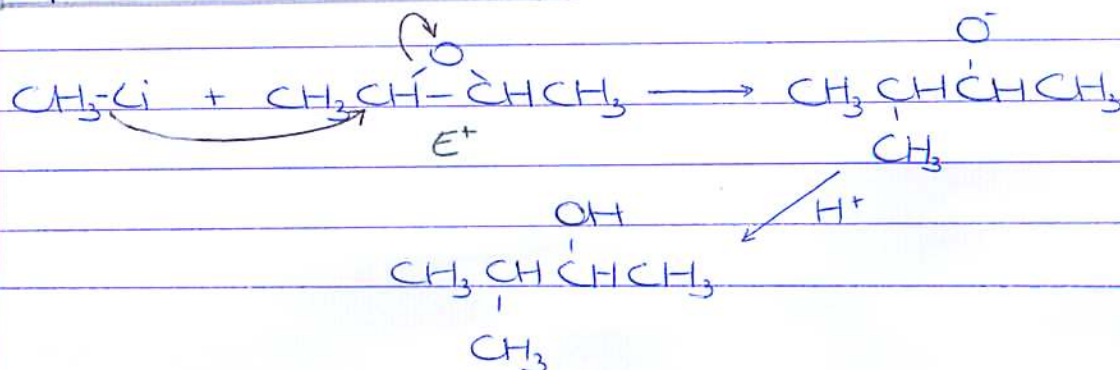


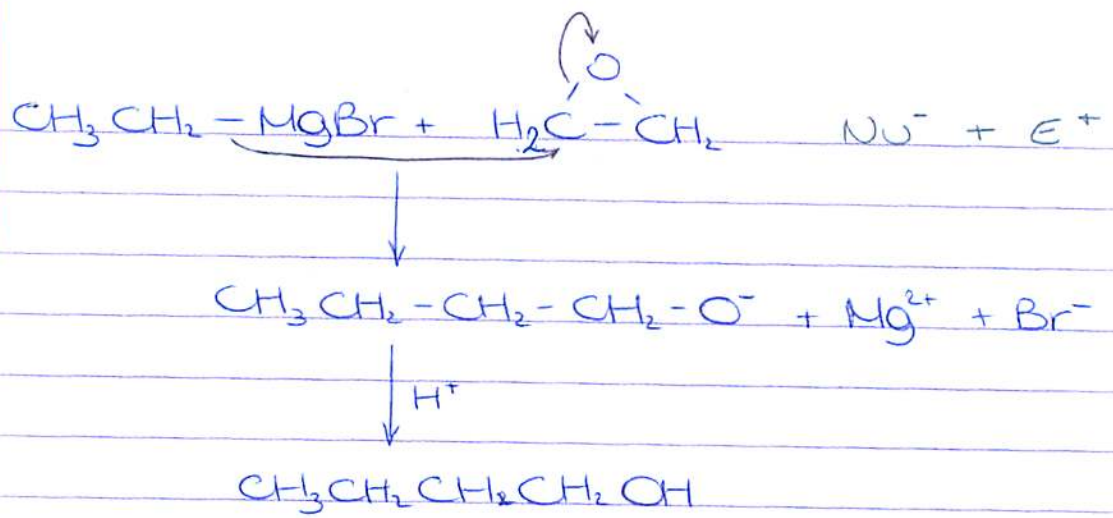
→ mogelijke substraten: alkyl, vinyl en aryl halogeniden

opmerking: nood aan solvent

antijde

Epoxide → alcohol





opmerking : zeer goede Nu^- maar ook sterke basen dus bij aanwezigheid zuren H^+ : organometaal \rightarrow alkaan

Transmetallering



Toepassingen Grignard.

