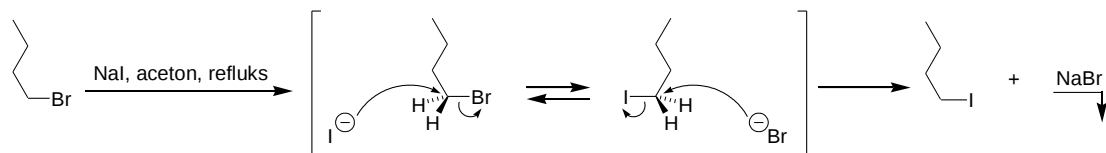


1-Jodobutan

Reakcijski mehanizem:



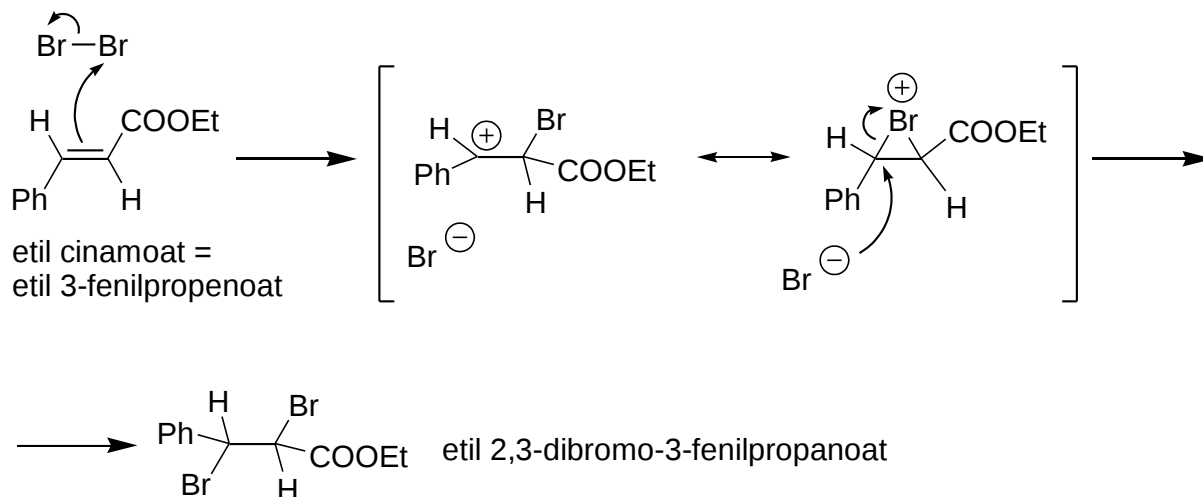
Tip reakcije:

Alifatska nukleofilna substitucija (S_N2); reakcija je ravnotežna. Ravnotežje je pomaknjeno v desno zaradi nastanka v acetonu netopnega alkalijskega bromida.

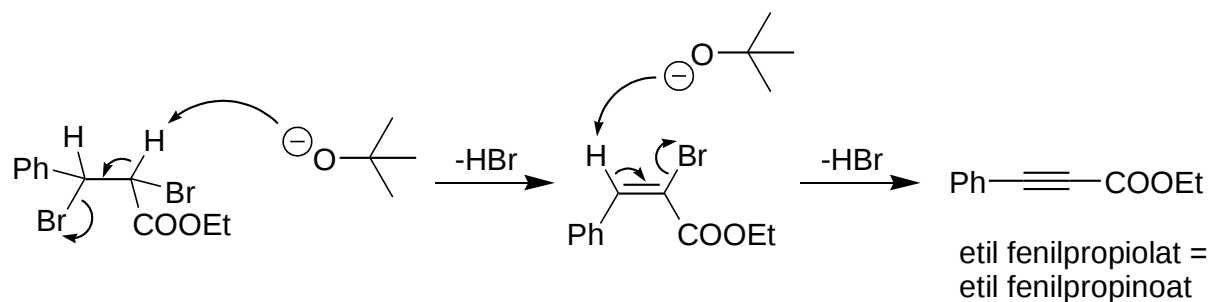
Etil fenilpropiolat

Reakcijski mehanizem:

1. adicija broma:

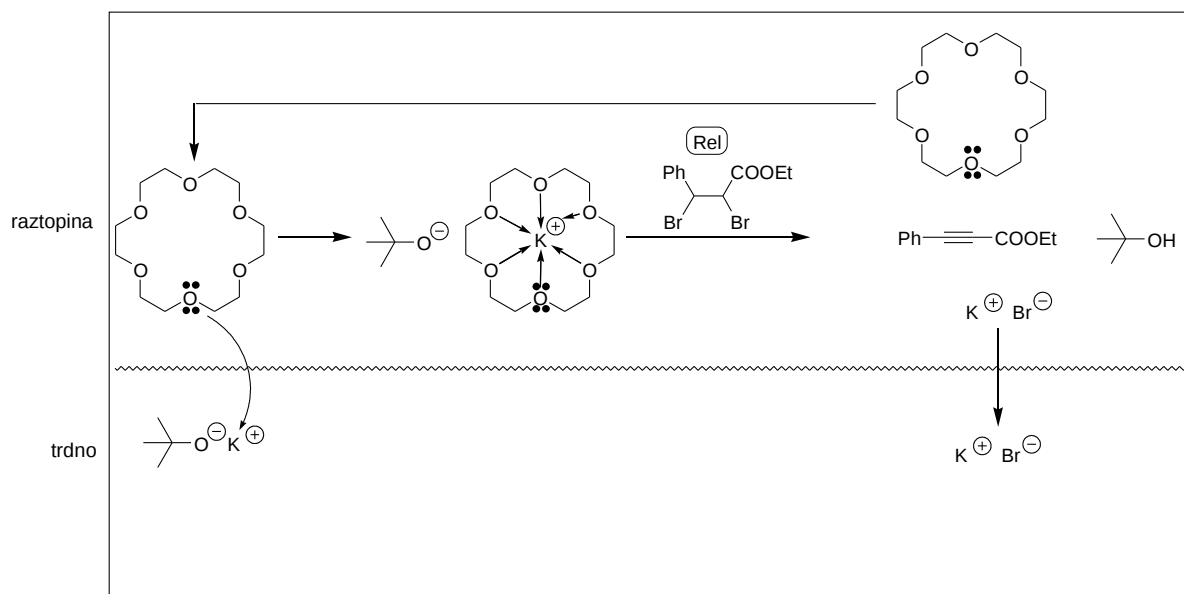


2. eliminacija HBr:

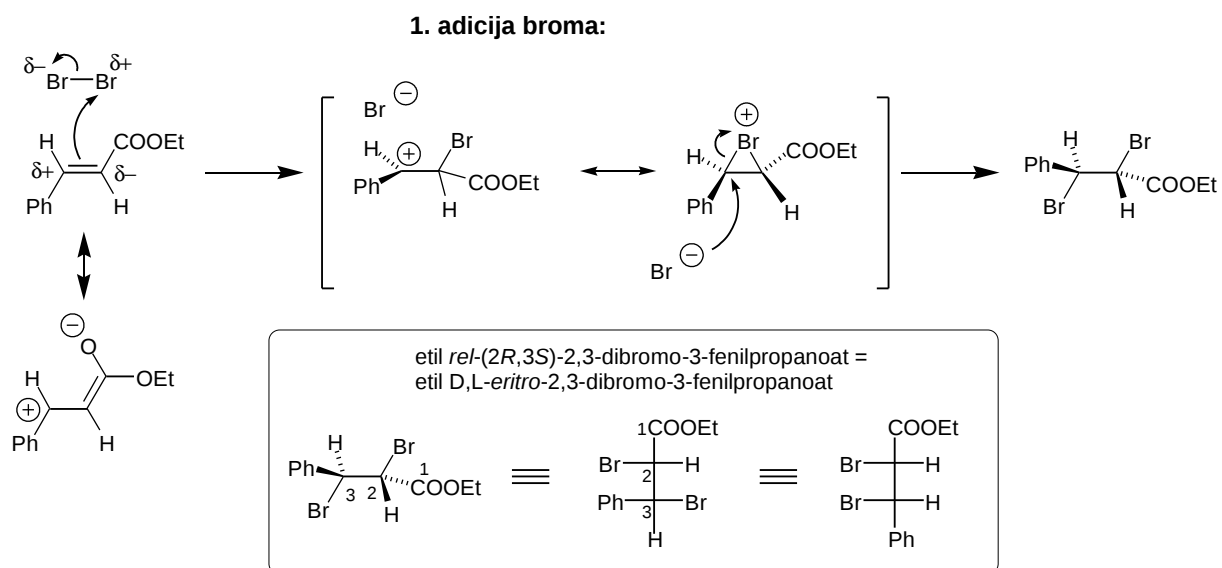


Tip reakcije:

1. Prva stopnja je polarna elektrofilna adicija na multiplo C=C vez. Poteka *anti* preko bromonium kationa kot intermediata.
2. Druga stopnja je bazno katalizirana eliminacija dveh ekvivalentov HBr. Eliminacija prvega ekvivalenta HBr vodi do nastanka olefina, eliminacija druge molekule HBr pa do nastanka acetilena.
3. 18-Krona-6 deluje kot katalizator faznega prenosa. Kompleksira kalijev kation, nastali [kalijev-18-krona-6] *tert*-butoksid preide v raztopino, kjer poteče eliminacija HBr. Pri tem se ponovno sprosti 18-krona-6, ki se vrne na začetek katalitskega procesa.



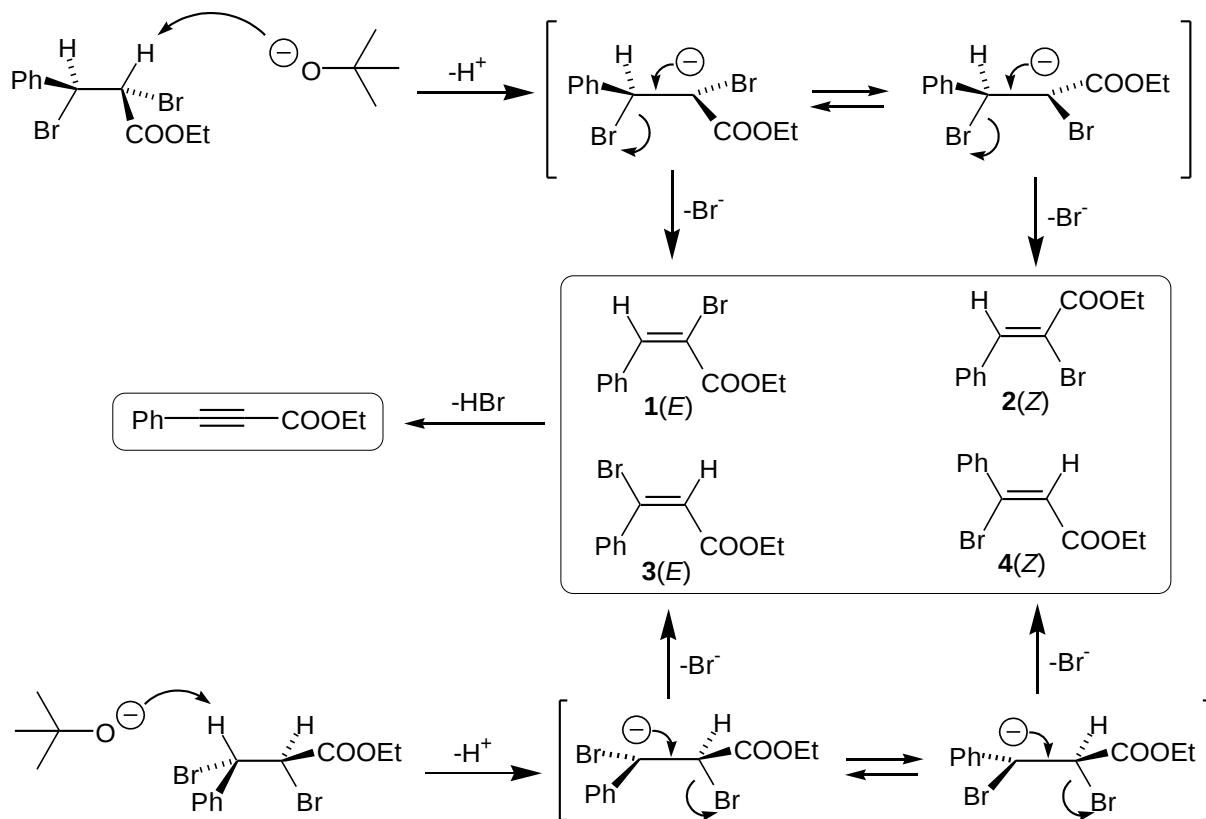
Regio- in stereokemijski potek pretvorb:



C=C Dvojna vez v etilnem estru cimetove kisline je polarizirana zaradi prisotnosti elektron-privlačne esterske (COOEt) skupine. Torej ima položaj 2 nukleofilni karakter, položaj 3 pa elektrofilnega. Pri reakciji z bromom kot elektrofilom torej prednostno reagira C-2 pri čemer tudi hkrati nastane stabilnejši karbokation na položaju 3 (Delokalizacija pozitivnega naboja po benzenovem obroču favorizira nastanek kationa na C-3. V kolikor pa bi z bromom reagiral C-3, bi bil nastali karbokation na položaju 2 močno destabiliziran zaradi elektron-privlačnega vpliva esterske skupine). Karbokation se nato dodatno stabilizira kot bromonium kation. Sledi napad Br^- kot nukleofila s sterično bolj ugodne (manj ovirane) strani in nastanek optično

neaktivnega etil 2,3-dibromo-3-fenilpropanoata z *eritro* relativno konfiguracijo (oziroma z *rel*-(2*R*,3*S*)-konfiguracijo).

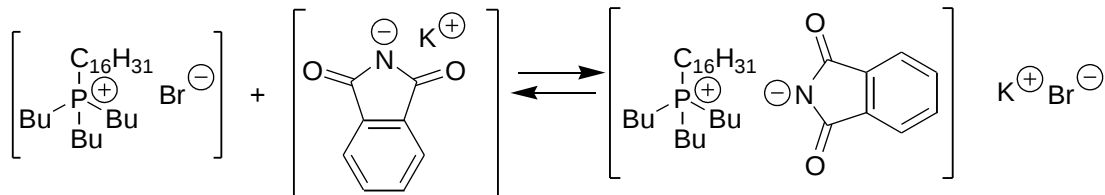
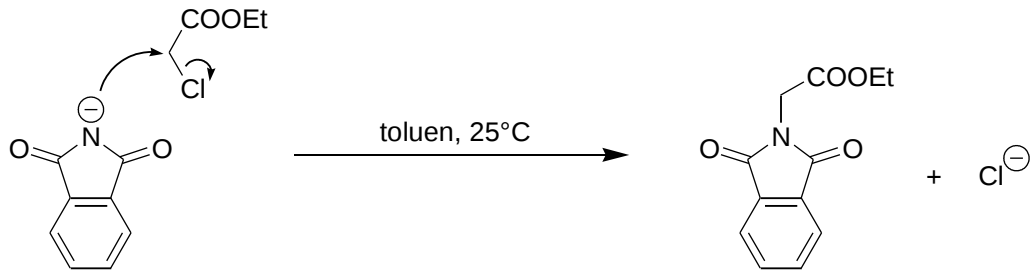
2. eliminacija HBr:



Eliminacija HBr poteka kot deprotonacija s sledečim izstopom bromida. V molekuli etil 2,3-dibromo-3-fenilpropanoata odcepi baza proton bodisi na položaju 2 ali pa na položaju 3. V obeh primerih nastane karboanion z delokaliziranim nabojem. Če se proton odcepi s pozicije 2, potem je anion stabiliziran z delokalizacijo prek esterske skupine, če pa se odcepi s položaja 3, pa je anion stabiliziran z delokalizacijo po benzenovem obroču. Zaradi elektronprivlačnega efekta esterske skupine je verjetno favorizirana deprotonacija na položaju 2. Če sta obe stopnji eliminacije hitri (E2), nastane *E*-olefin **1**, če pa je "življenjska doba" aniona dovolj dolga, da poteče rotacija okrog C–C enojne vezi, potem nastane zmes izomerov (*E*-olefin **1** in *Z*-olefin **2**). Enako velja za stereokemijski potek eliminacije tudi v primeru deprotonacije na položaju 3 – nastane bodisi *E*-olefin **3** ali pa zmes izomerov (*E*-olefin **3** in *Z*-olefin **4**). Vendar pa (ne glede na regio- in stereokemijski potek eliminacije prve molekule HBr in etil 2,3-dibromo-3-fenilpropanoata) pri eliminaciji druge molekule HBr iz kateregakoli od olefinov **1–4** nastane vedno etil fenilpropiolat kot končni produkt.

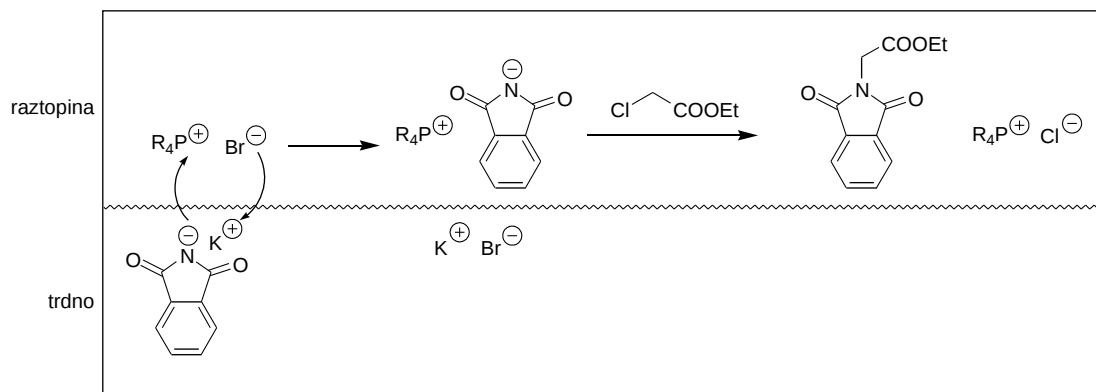
Etil N-ftaloilglicinat

Reakcijski mehanizem:



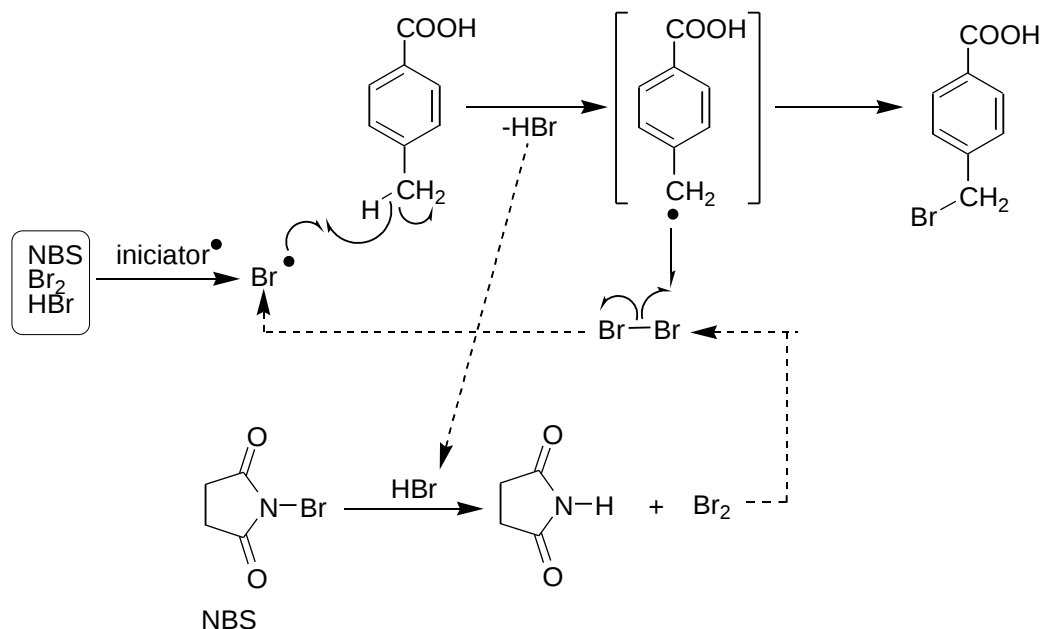
Tip reakcije:

1. Nukleofilna Sn2 substitucija na nasičenem C-atomu.
2. Heksadeciltributilfosfonijev bromid omogoča prenos nukleofila (ftalimid aniona) v organsko fazo.



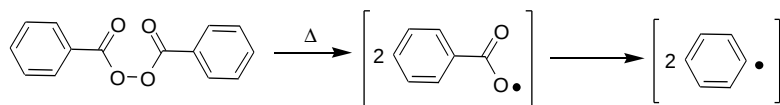
4-Bromometilbenzojska kislina

Reakcijski mehanizem:



Tip reakcije:

3. Radikalska substitucija. Reakcija je analogna alilnemu bromiranju po Wohl-Zieglerju.
4. Reakcijo sproži bromov atom (Br• radikal), ki nastane pri homolitskem razpadu bodisi N-bromosukcinimida (NBS), broma (Br₂), ali HBr. Nastanek bromovega radikala lahko povzročimo (kataliziramo) z dodatkom iniciatorja (dibenzoil peroksid):



5. Potek radikalskega bromiranja: bromov radikal odcepi vodikov atom pri čemer nastaneta 4-karboksibenzil radikal in HBr. 4-Karboksibenzil radikal reagira z Br₂ do 4-bromometilbenzojske kisline (željeni produkt) in bromovega radikala, ki se vrne na začetek procesa. Po drugi strani pa HBr iz prve stopnje reagira z NBS, pri čemer nastane sukcinimid in Br₂. Na ta način je zagotovljena konstantna (nizka) koncentracija broma v reakcijski zmesi.