

10. Vorlesungsstunde

Eliminierungsreaktionen $E1$, $E2$, $E1_{cb}$

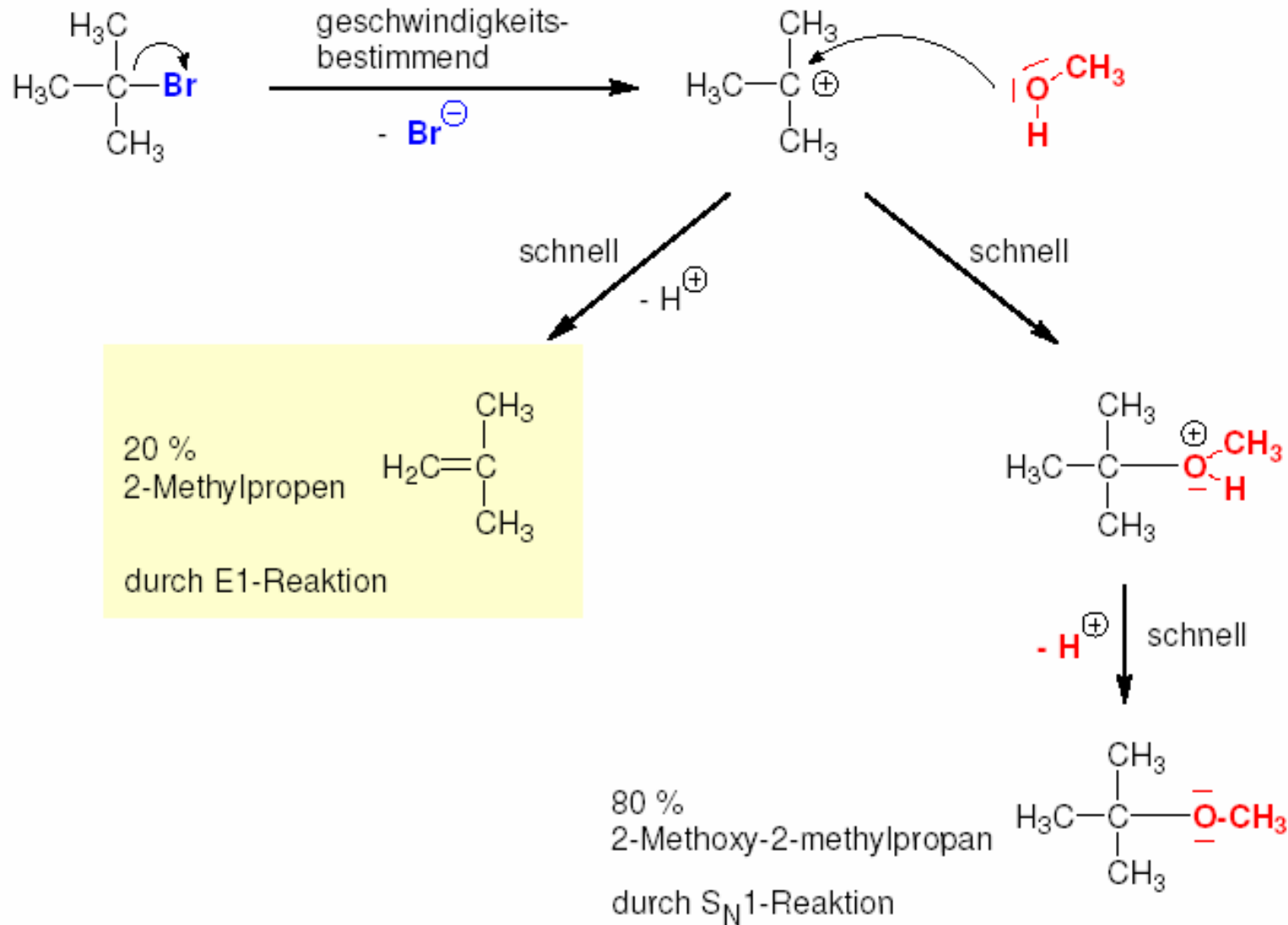
versus

Nucleophile Substitution S_N1 , S_N2

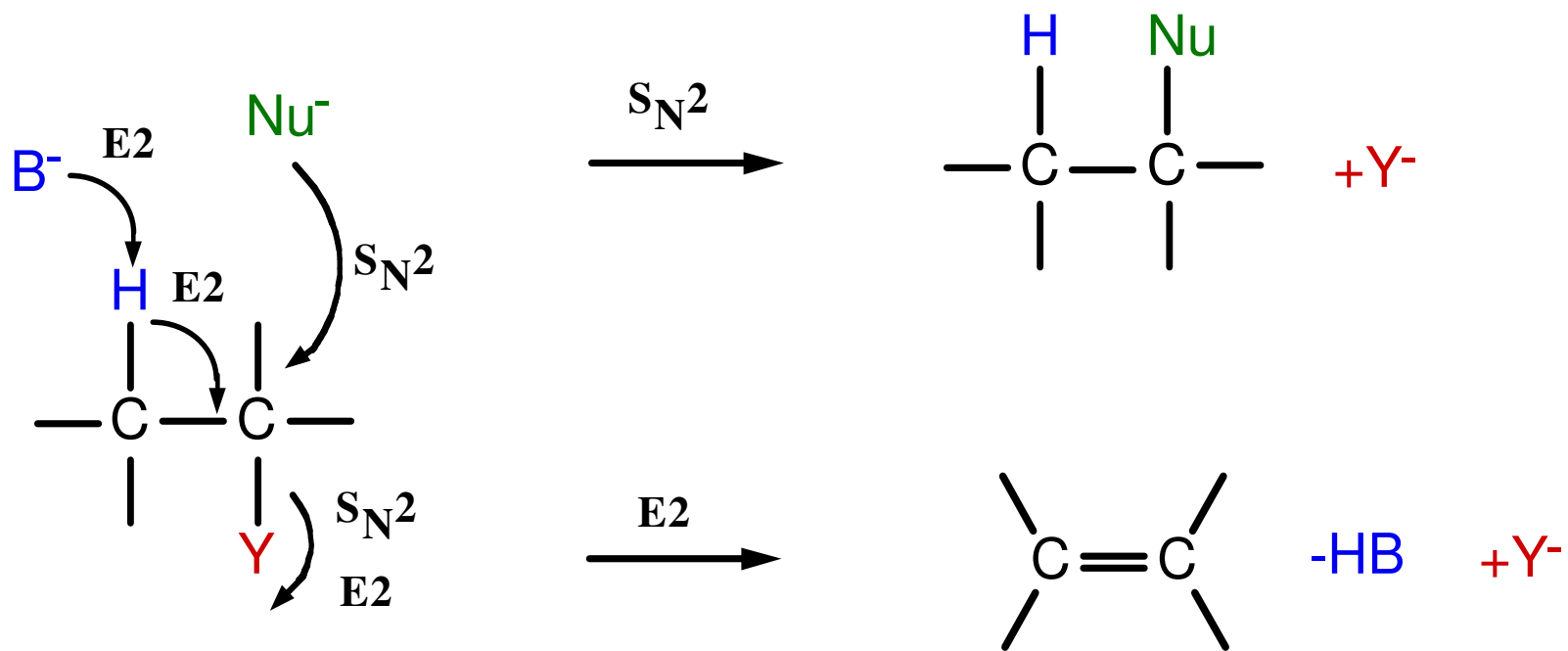
Die unimolekulare (monomolekulare) Eliminierung (E1-Reaktion)

Konkurrenzreaktion der S_N1-Reaktion
gleicher geschwindigkeitsbestimmender Schritt

E1 vs S_N1



E2 vs S_N2



E2 vs S_N2

in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Base

Faktoren, die die Konkurrenz von Substitutions- und Eliminierungsreaktionen beeinflussen

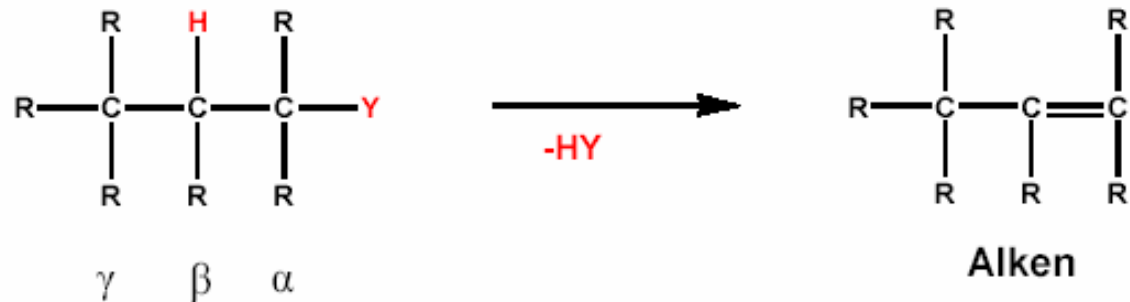
		S_N1	S_N2	E1	E2	
Substrat	primäre Alkylverbindungen tertiäre Alkylverbindungen	- +	+ -	- +	+ -	kein stabilisiertes Carbeniumion stabilisiertes Carbeniumion
Reagenz	stark basische Reagenzien sterisch ungehindert sterisch gehindert	0 0	+ 0	0 0	++ ++	E2 : Abstraktion des Protons durch die starke Base S_N2 : Substitution aber auch möglich bei guter Nucleophilie und geringem Raumanspruch
	Reagenzien mit hoher Nucleophilie	0	++	0	0	Nucleophiler Angriff ist entscheidend
Lösungsmittel	polare protische Lösungsmittel	+	0	+	0	S_N1+E1 : Stabilisierung des Carbeniumions durch das polare Lösungsmittel S_N1 : gute Solvatisierung des Reagenz - Nucleophilie des Reagenz sinkt. E1 : Abgangsgruppe kann solvatisiert und damit stabilisiert werden.
	polare aprotische Lösungsmittel	0	+	0	+	S_N2 : geringe Solvatisierung des Reagenz - Nucleophilie des Reagenz steigt. E2 : Abgangsgruppe kann nicht solvatisiert und damit stabilisiert werden
sonstige	Temperatur	0	0	+	+	

E vs S_N

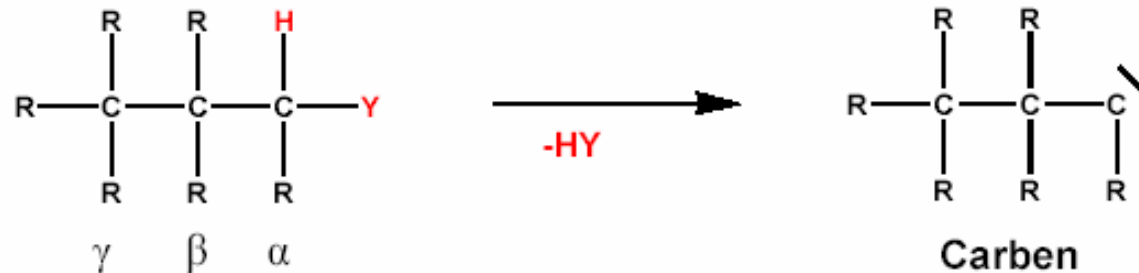
in Abhängigkeit von Nucleophilie

Eliminierungen

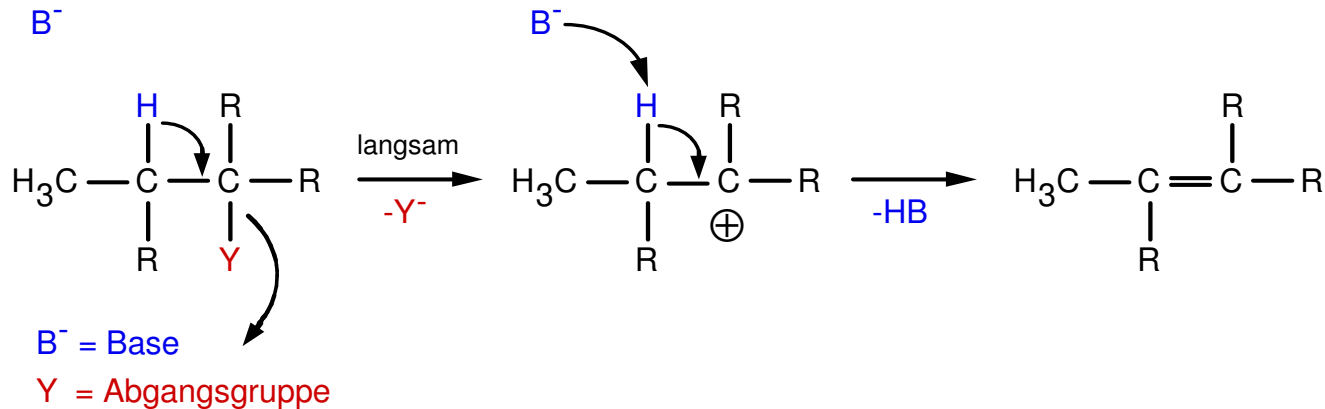
- 1,2- (α,β -) Eliminierungen



- 1,1- (α,α -) Eliminierungen



E1-Reaktionen monomolekular



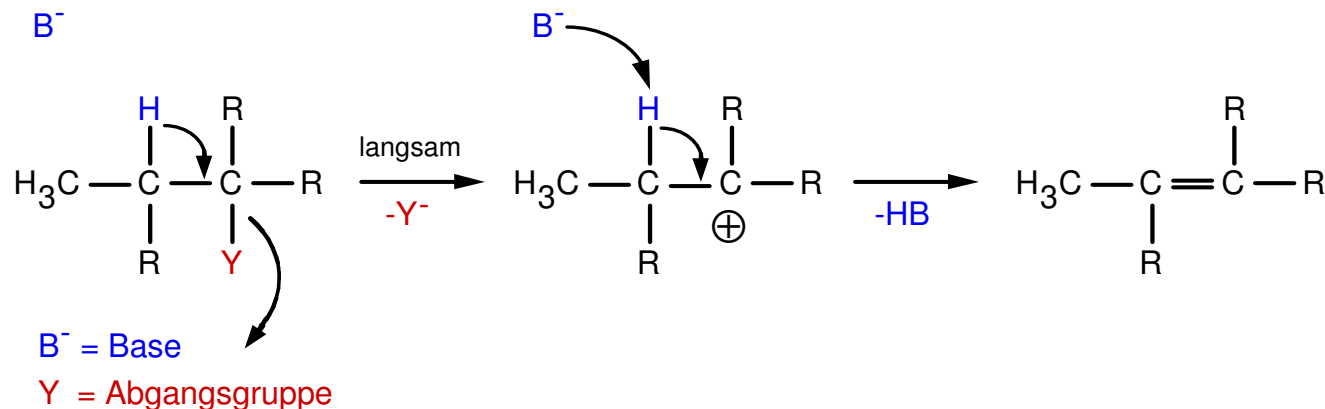
Die Spaltung der C–Y-Bindung geht der C–H-Bindungsspaltung voraus.

Der erste Schritt der E1-Eliminierungen ist identisch mit dem ersten Schritt der S_N1 -Reaktion. Unter Abspaltung einer Fluchtgruppe X^- bildet sich ein Carbeniumion.

Wie bei der S_N1 -Reaktion ist die Bildung des Carbeniumions geschwindigkeitsbestimmend, es handelt sich ebenfalls um eine Kinetik 1.Ordnung.

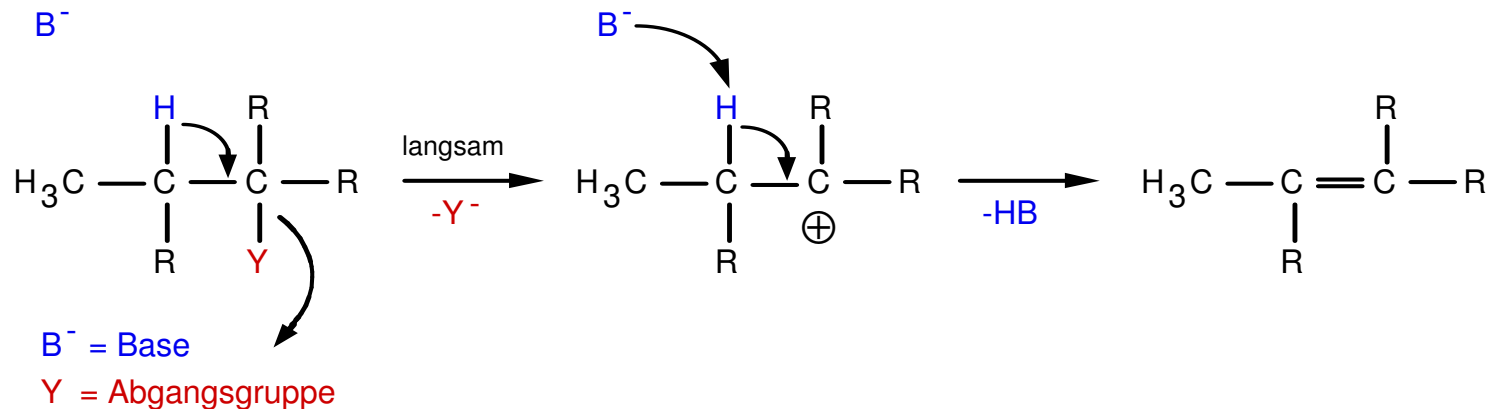
$$v \sim [RX] \Rightarrow v = k \cdot [RX]$$

E1-Reaktionen monomolekular



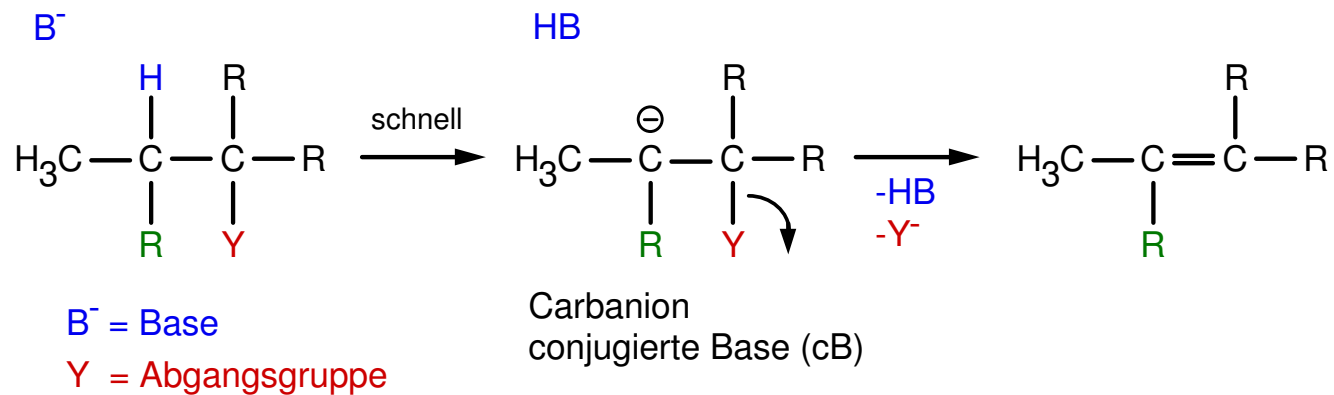
Das heißt, dass E1-Eliminierungen mit den gleichen Substraten und unter ähnlichen Bedingungen möglich sind, unter denen auch $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen ablaufen. E1 und $\text{S}_{\text{N}}1$ sind also konkurrierende Prozesse. Steht der Carbeniumion-Zwischenstufe ein gutes Nucleophil zur Verfügung, so läuft eine $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion ab. Ist das Gegenion jedoch wenig oder gar nicht nucleophil, wird eine E1-Eliminierung bevorzugt stattfinden. Eine Temperaturerhöhung bevorzugt die Eliminierung ebenfalls. Als ein Prozess, bei dem aus einem Molekül Edukt zwei Moleküle Produkt entstehen, hat die Eliminierung einen positiven Entropieterm, der bei erhöhter Temperatur stärker in die freie Reaktionsenthalpie eingeht.

E1-Reaktionen monomolekular



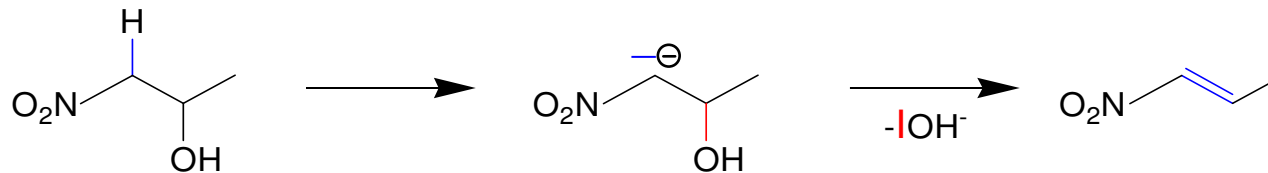
- Präparativ sind E1-Umsetzungen im allgemeinen nicht erwünscht, da das intermediäre Carbeniumion nicht nur unter Eliminierung, sondern auch unter Substitutionen und Umlagerungen reagieren kann.
→ viele Nebenreaktionen = viele Nebenprodukte !
- Die E1-Reaktion ist oft reversibel.
- $\text{E1} > \text{E2}$, wenn polare protische Lösungsmittel verwendet werden (z.B.: H_2O , MeOH).
→ stabilisieren Carbeniumion
→ gute Solvatisierung und Stabilisierung der Abgangsgruppe

E1_{cb}-Reaktionen monomolekular



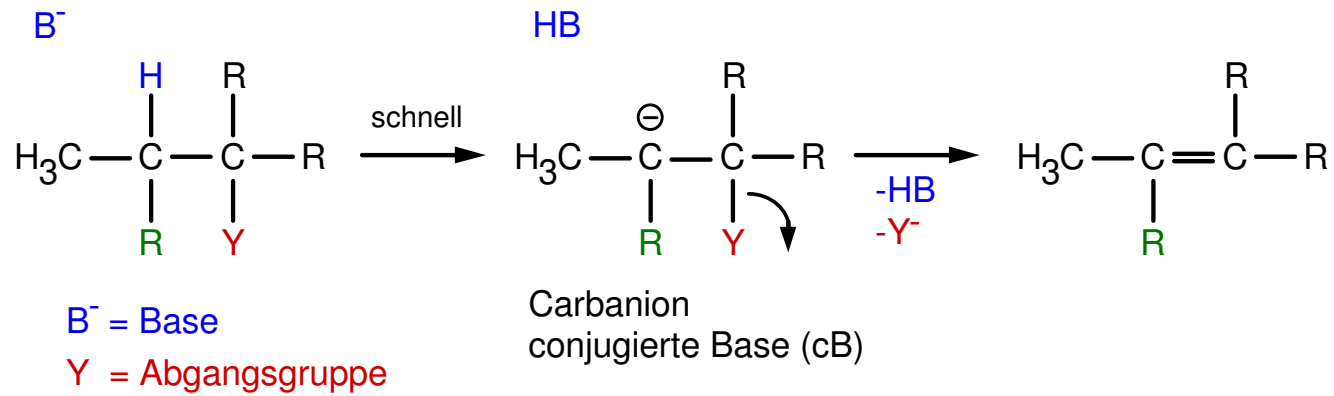
Eine vergleichsweise seltene Eliminierungsvariante ist die E1cB-Eliminierung. Es handelt sich dabei ebenfalls um eine unimolekulare Reaktion, die aber über ein Carbanion als Zwischenstufe verläuft. cB steht für *conjugated base*. Die Spaltung der C–H-Bindung geht der der C–Y-Bindung voraus.

Die Voraussetzung für eine E1_{cb}-Eliminierung ist die Abspaltung eines Protons. Das heißt, dass als Substrate nur CH-acide Verbindungen in Frage kommen.



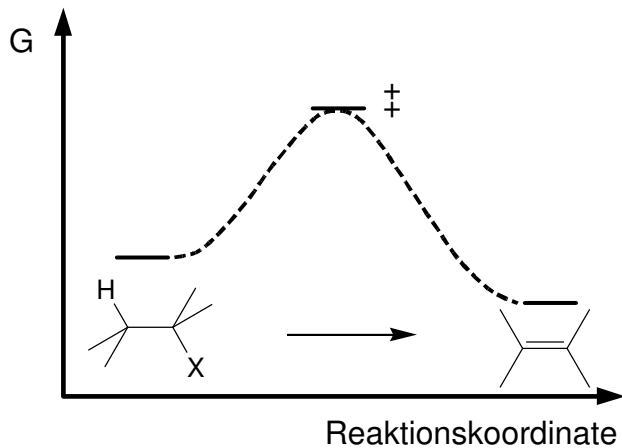
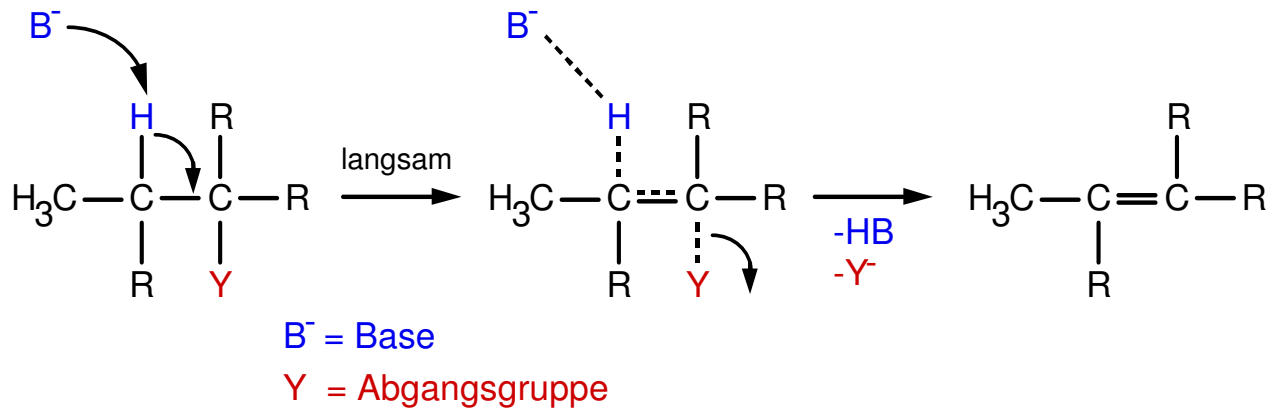
Bei dieser stark CH-aciden Verbindung verläuft die Deprotonierung rasch, die Abspaltung von Y⁻ ist der geschwindigkeits-bestimmende Schritt.

E1_{cb}-Reaktionen monomolekular



⊖

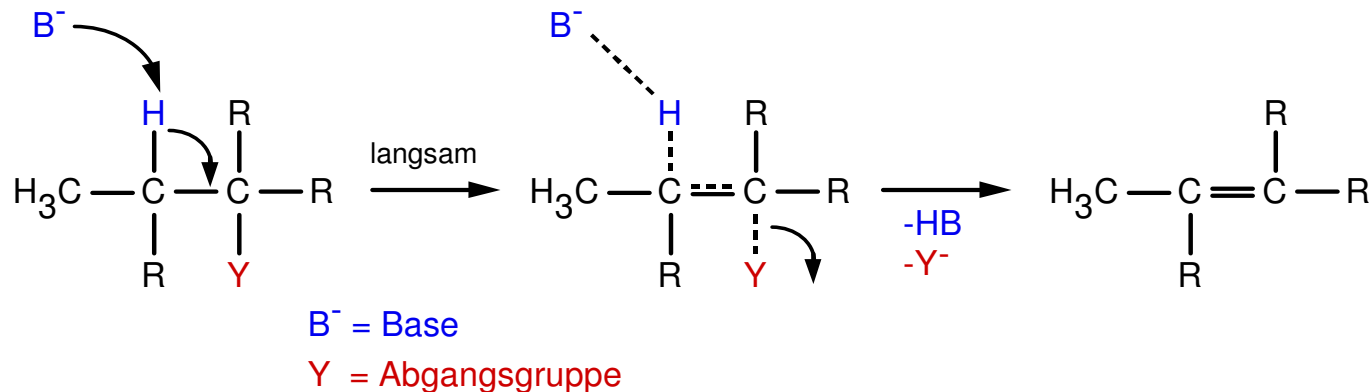
E2-Reaktionen bimolekular



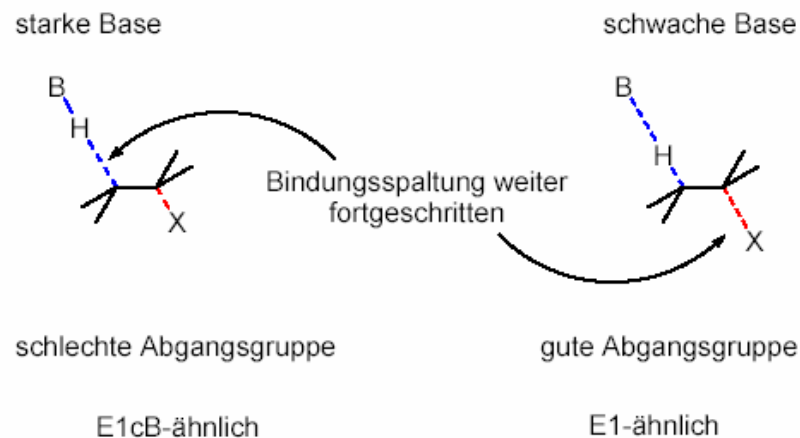
Diese Elementarreaktion ist bimolekular.
Ihr Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$v \sim [RX] \quad \text{und} \quad v \sim [B] \quad \Rightarrow \quad v = k \cdot [RX] \cdot [B]$$

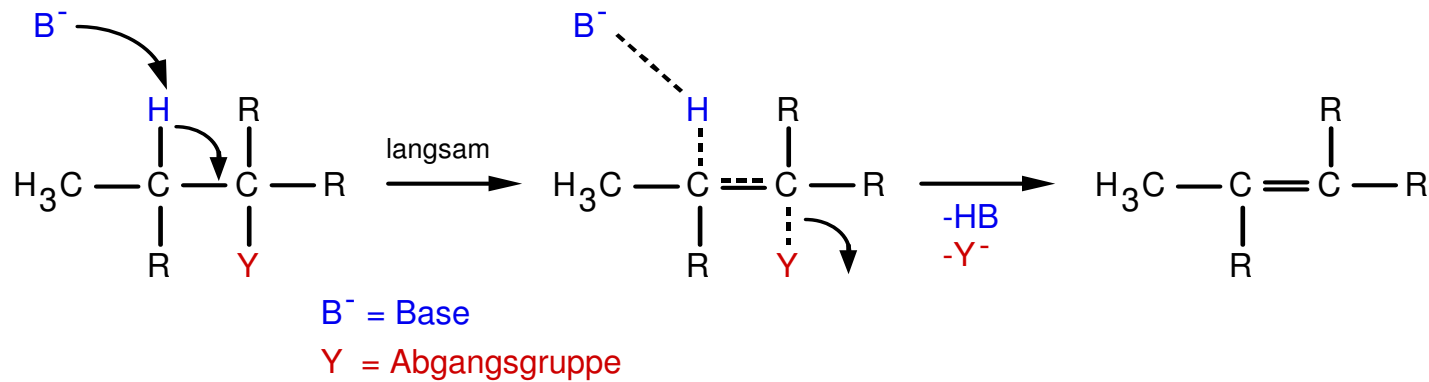
E2-Reaktionen bimolekular



Angriff der Base und Abgang der Fluchtgruppe erfolgen simultan. Damit steht die ideale E2-Reaktion genau in der Mitte zwischen E1- und E1_{cB}-Mechanismus. Der Übergang zwischen diesen drei Idealfällen ist fließend. Wie weit der Bindungsbruch des Protons fortgeschritten ist, hängt von der Stärke der Base ab, die Qualität der Abgangsgruppe limitiert deren Abspaltung.



E2-Reaktionen bimolekular



- E2: gewünscht, da keine Umlagerungen zu erwarten
→ weniger Nebenprodukte
- E2: wenn B als Reaktionspartner des β -Protons sehr hohe Basizität besitzt [z.B: OH^- , Alkoholat-Ionen (MeO^- , EtO^-), R_3N , NH_2^-] und voluminös ist (tert.- BuO^- , Lithiumdiisopropylamid)
- E2: sterische Abschirmung des α -C-Atoms durch stark verzweigte Alkylreste
- E2: aprotische Lösungsmittel (DMF, DMSO)
→ keine Stabilisierung von Carbeniumion
→ schlechte Solvatisierung (Stabilisierung) der Abgangsgruppe

Regioselektivität

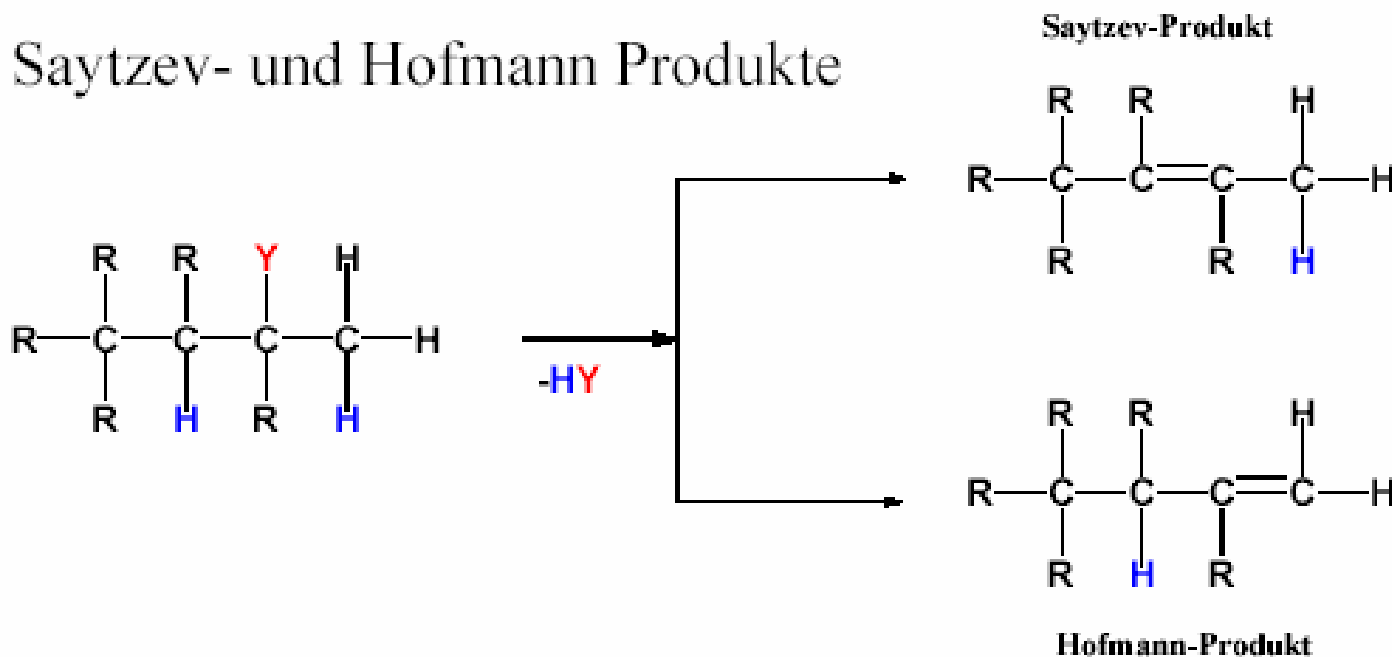
11. Vorlesungsstunde

Regioselektivität }
Stereoselektivität } von Eliminierungsreaktionen
Stereospezifität }

Eliminierungsprodukte

- Bei sekundären und tertiären Verbindungen können verschiedene Produkt entstehen.

→ Saytzev- und Hofmann Produkte

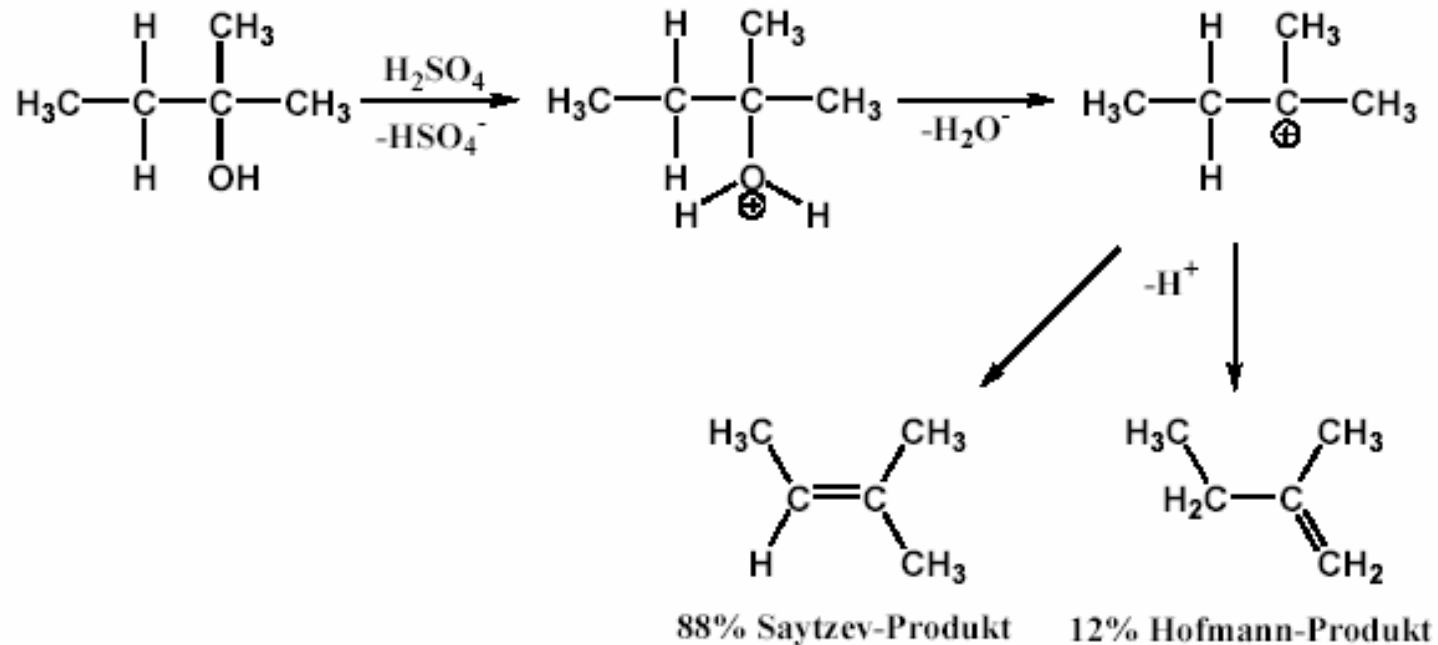


Saytzev-Produkte

- Saytzev-Regel:
Bei Eliminierungsreaktionen wird der β -Wasserstoff vorzugsweise von dem Kohlenstoff eliminiert, der die geringere Anzahl Wasserstoffe gebunden hat.
→ Höchst substituiertes Alken entsteht!
- Monomolekulare Eliminierungen liefern meistens überwiegend das Saytzev-Produkt.
- Das Saytzev-Produkt ist thermodynamisch stabiler.

Saytzev-Produkte

- z.B.: Dehydratisierung von tertiären Alkoholen

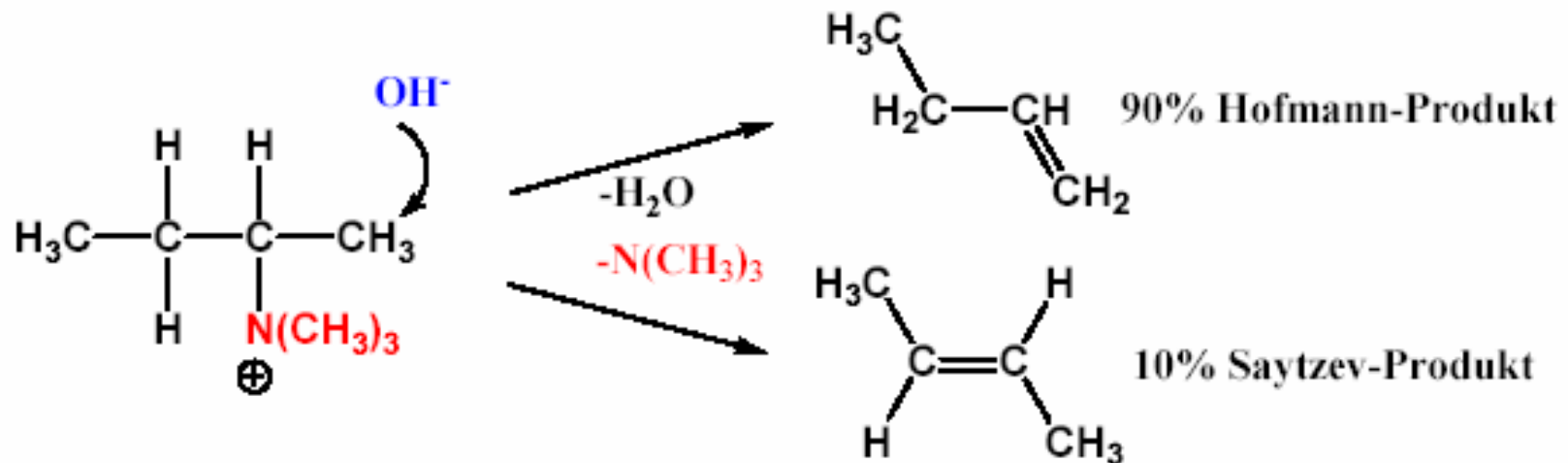


Hofmann-Produkte

- Bei der Hofmann-Eliminierung entsteht das Alken mit der kleineren Anzahl von Alkylgruppen an der Doppelbindung.
→ niedriger substituiertes Alken entsteht!

z.B.: Hofmann-Abbau

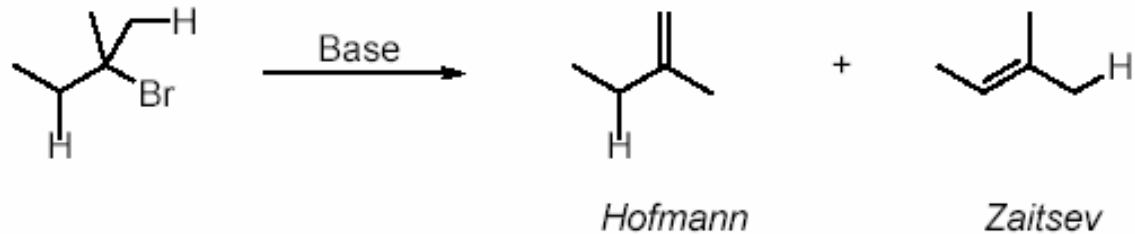
(E2-Mechanismus → Abbau von quart. Ammoniumsalzen)



Eliminierungsprodukte

b) Baseneinfluß:

Neben der Basenstärke spielt der sterische Anspruch der Base eine große Rolle: Je sterisch anspruchsvoller die Base, desto selektiver abstrahiert sie Protonen an den jeweiligen niedriger substituierten Positionen.

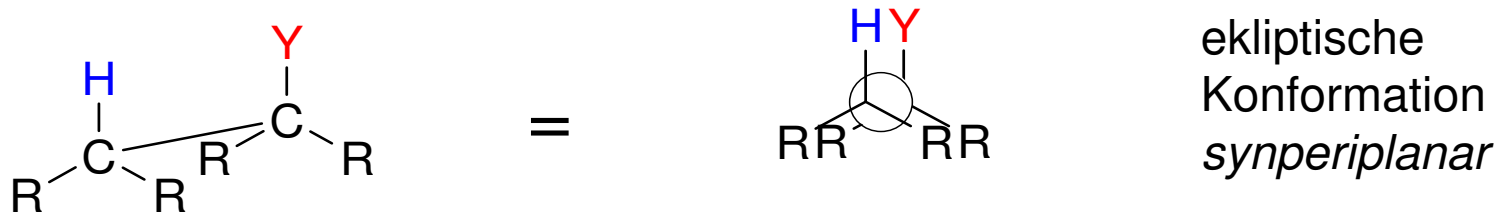
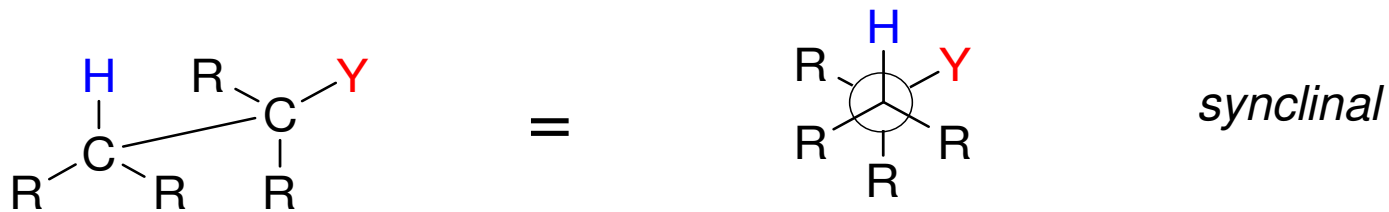
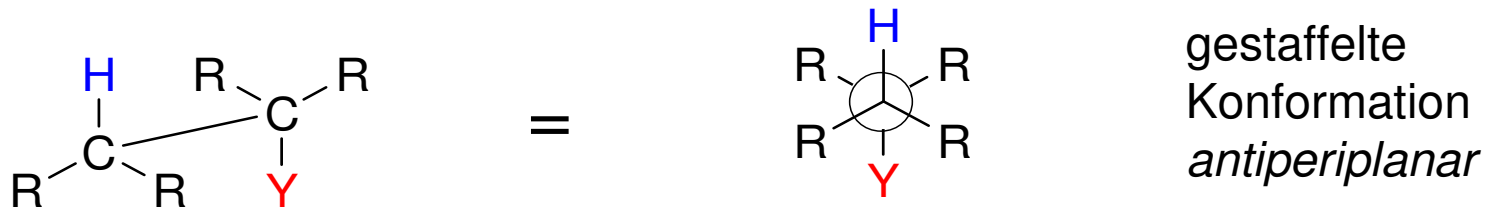


Base	KOEt	KO-C(CH ₃) ₃	KO-C(CH ₃) ₃
<u>Hofmann</u>	<u>38</u>	<u>73</u>	<u>89</u>
Zaitsev	62	27	11

Mit sterisch anspruchsvollen Basen findet also bevorzugt eine Eliminierung zum HOFMANN-Produkt statt.

Sterischer Verlauf

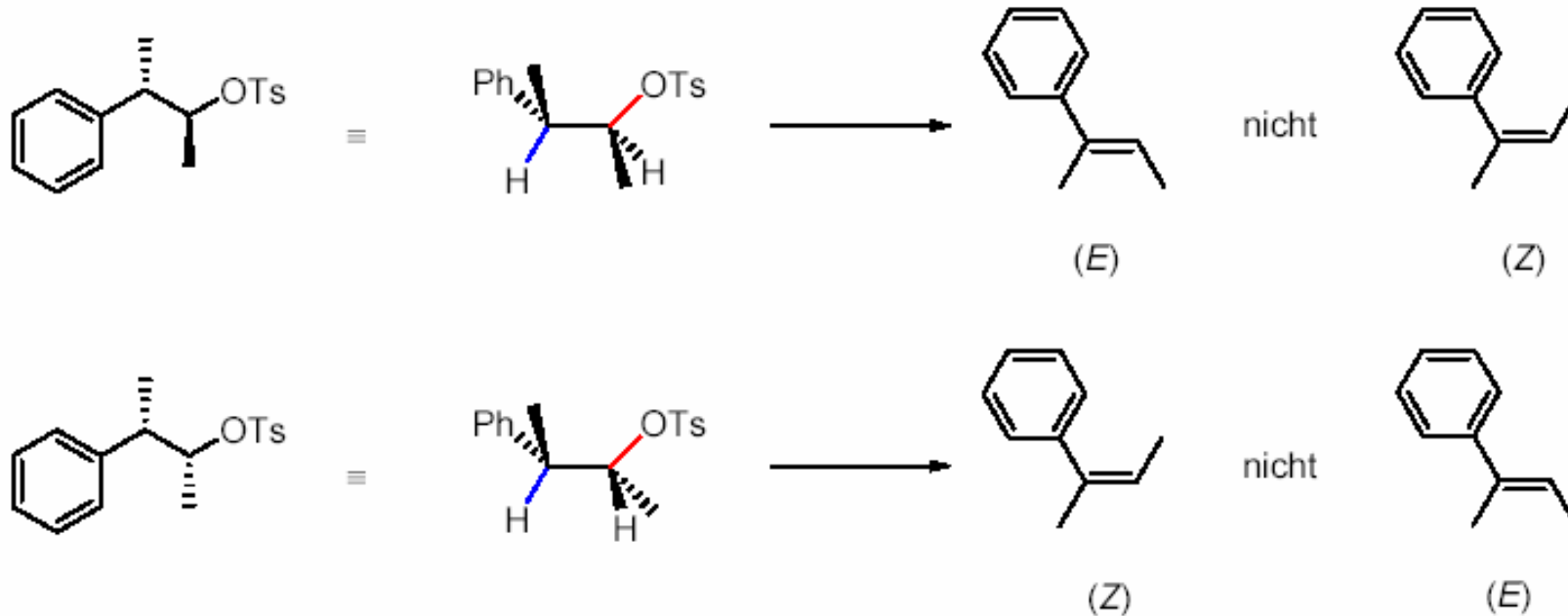
Bimolekulare Eliminierungen (E2) verlaufen besonders glatt, wenn die abzuspaltenden Substituenten in gestaffelter Konformation stehen (*anti*-Eliminierungen).



Sterischer Verlauf

Sterischer Verlauf

Beispiele:



Bimolekulare Eliminierungen (E2) verlaufen besonders glatt, wenn die abzuspaltenden Substituenten in gestaffelter Konformation stehen (*anti*-Eliminierungen).

12. Vorlesungsstunde

anti-Eliminierungen: offenkettige Systeme
substituierte Cyclohexane

syn-Eliminierungen

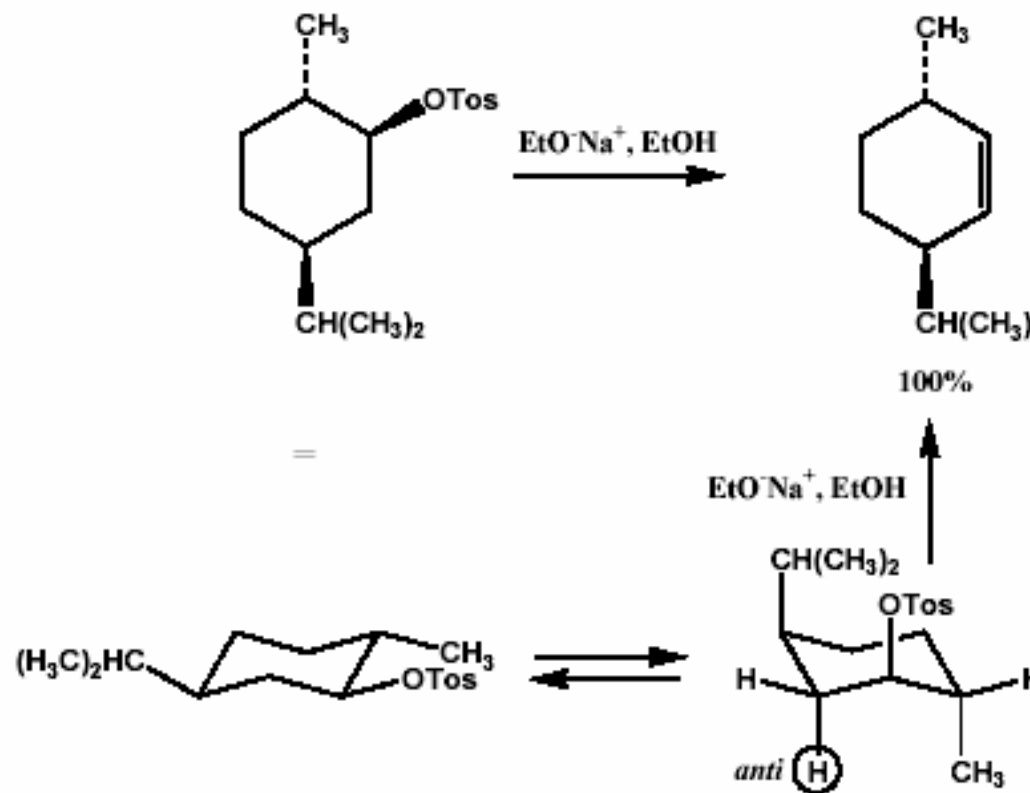
Namensreaktionen

reduktive 1,2-Eliminierungen

Alkylsynthesen

Sterischer Verlauf

Bimolekulare Eliminierungen (E2) an Cyclohexanen verlaufen meist nur dann glatt, wenn beide abzuspaltenden Substituenten die *axiale* (*a*) Lage einnehmen. Stehen die zu eliminierenden Substituenten *äquatorial* (*e*) (*e,e*-Konformation), kann der Ring allerdings durch „Umklappen“ leicht in die nötige *a,a*-Konformation übergehen!



Sterischer Verlauf

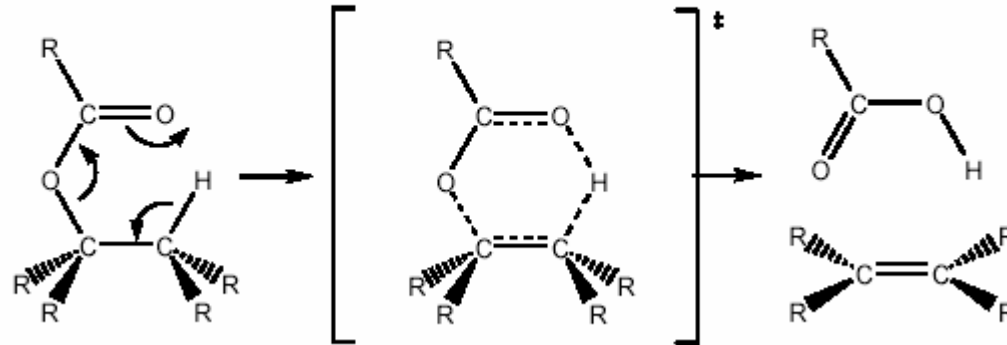
Bimolekulare Eliminierungen (E2) an Cyclohexanen verlaufen meist nur dann glatt, wenn beide abzuspaltenden Substituenten die *axiale* (*a*) Lage einnehmen. Stehen die zu eliminierenden Substituenten *äquatorial* (*e*) (*e,e*-Konformation), kann der Ring allerdings durch „Umklappen“ leicht in die nötige *a,a*-Konformation übergehen!

Sterischer Verlauf

Beispiel für stereoselektive Reaktion:

Sterischer Verlauf: Esterpyrolyse

- *syn*-Eliminierung



Die Esterpyrolyse ist der Zerfall von einem Carbonsäureester mit einem α -ständigen Wasserstoff zur korrespondierende Carbonsäure und einem Alken bei Temperaturen über 300°C. Dabei findet eine *syn*-Eliminierung über einen cyclischen Übergangszustand statt.

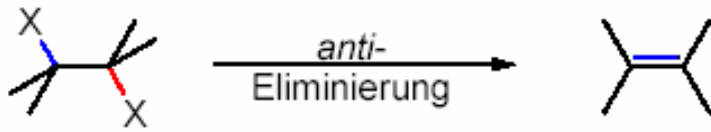
Sterischer Verlauf: Esterpyrolyse

Weitere *syn*-Eliminierungen:

Peterson-Olefinierung

Weitere *syn*-Eliminierungen:

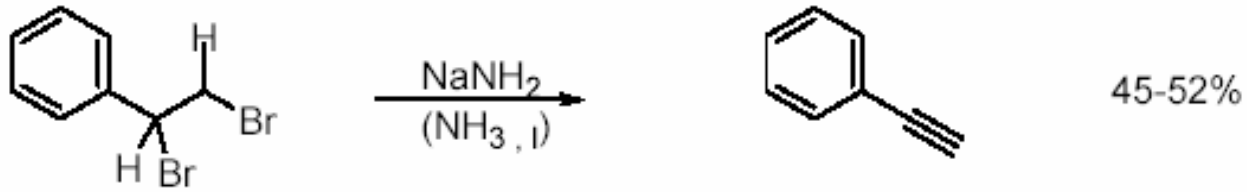
1,2-Eliminierung, zwei Heteroatome



Reagentien: Zn (HOAc), Mg,
CrCl₂, I⁻

X = Br, Cl

Eliminierung: Alkylsynthese



1,1-(α,α -) Eliminierungen

- Durch 1,1-Eliminierung entstehen Carbene R_2C :
Sie sind intermediäre, kurzlebige und sehr reaktive Zwischenprodukte.

