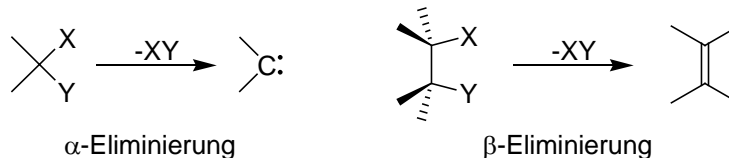


## 4 Eliminierungen

### 4.1 Allgemeine Grundlagen zur Eliminierung

Grundsätzlich handelt es sich bei Eliminierungen um Reaktionen bei denen zwei Abgangsgruppen das Molekül verlassen. Dabei müssen  $\alpha$ -Eliminierungen und  $\beta$ -Eliminierungen unterschieden werden.



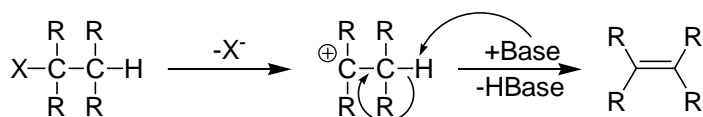
$\alpha$ -Eliminierungen liefern Carbene. Da diese in der Regel sehr reaktiv sind, ist ihre Darstellung nur mit sehr guten Abgangsgruppen wie z.B.  $N_2$  möglich.

Bei  $\beta$ -Eliminierungen ist die Wahl der Abgangsgruppen wesentlich weniger eingeschränkt. Sie werden in der organischen Synthese oft verwendet. Als Abgangsgruppen fungieren meist ein  $H^+$  sowie die für  $S_N1$  und  $S_N2$  verwendeten Abgangsgruppen. Deshalb stehen  $\beta$ -Eliminierungen immer in Konkurrenz zur Substitution. Produkt von  $\beta$ -Eliminierungen ist ein Olefin. Prinzipiell müssen drei verschiedene Mechanismen der  $\beta$ -Eliminierung unterschieden werden.

### 4.2 Prinzipielle Reaktionsmechanismen der $\beta$ -Eliminierung

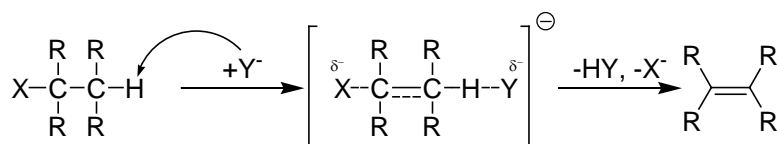
#### 4.2.1 $E_1$ -Mechanismus

Die Eliminierung nach  $E_1$  erfolgt in Molekülen, die sehr gute Abgangsgruppen besitzen. Deren Abspaltung ist ratenbestimmend. Es bildet sich (analog zu  $S_N1$ , Kapitel 2.4) ein Carbeniumion. In einem zweiten Schritt, der deutlich schneller ist, abstrahiert eine Base ein Proton vom  $\beta$ -Kohlenstoff. Die Base darf jedoch kein gutes Nukleophil sein, da sonst die Konkurrenzreaktion  $S_N1$  stattfinden könnte. Die Abspaltung des Protons verläuft so viel schneller als die Bildung des Carbeniumions, dass es unerheblich ist, ob ein Wasserstoff oder Deuterium abgespalten wird. Es besteht nahezu kein Isotopeneffekt.



#### 4.2.2 E<sub>2</sub>-Mechanismus

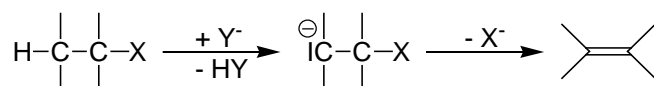
Beim E<sub>2</sub>-Mechanismus handelt es sich um einen konzertierten Reaktionsverlauf. Während eine Base ein Proton abstrahiert, wird gleichzeitig die Bindung zwischen dem benachbarten Kohlenstoff und der Abgangsgruppe geschwächt. C-H- und C-X-Bindung werden gleichzeitig gebrochen. Es gibt anders als bei E<sub>1</sub> kein Zwischenprodukt, sondern nur einen Übergangszustand. Da in diesem Übergangszustand die Stärke der C-H-Bindung einen entscheidenden Einfluss auf die Energie hat, ist bei der Eliminierungsreaktion einer analogen Verbindung, die jedoch eine stabilere C-D- anstatt einer C-H-Bindung hat, eine deutliche Reaktionsverlangsamung zu beobachten. Es ist ein Isotopeneffekt von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3-7$  zu beobachten.



#### 4.2.3 E<sub>1cb</sub>-Mechanismus

Eliminierung nach dem E<sub>1cb</sub>-Mechanismus findet dann statt, wenn das Molekül, an dem die Eliminierung stattfinden soll, acide Wasserstoffe und eine schlechte Abgangsgruppe besitzt. Initiiert wird die E<sub>1cb</sub>-Reaktion durch die Deprotonierung des Moleküls durch einen Protonenakzeptor. Das dabei verbleibende Anion wird als konjugierte Base (*conjugated base*) bezeichnet, daher der Namenszusatz „cb“. Aus dieser anionischen Zwischenstufe wird dann die Abgangsgruppe abgespalten und es entsteht die Doppelbindung. In der Regel ist bei E<sub>1cb</sub>-Reaktionen kein Isotopeneffekt zu beobachten, da das der Eliminierung vorgelagerte Säure-Base-Gleichgewicht nicht ratenbestimmend ist, sondern sehr schnell abläuft. In einigen Fällen,

wenn das Anion nicht gut stabilisiert ist (also das Proton nicht sonderlich acide) und die Abgangsgruppe nicht zu schlecht ist, ist deren Abspaltung schneller als die Deprotonierung, so dass auch die Deprotonierung ratenbestimmend sein kann. In diesem Fall ist ein Isotopeneffekt zu beobachten.

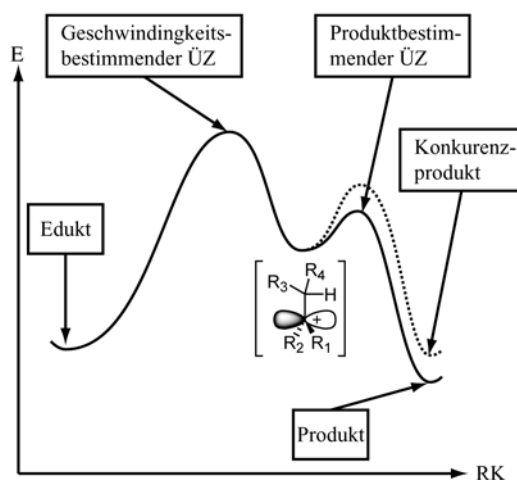
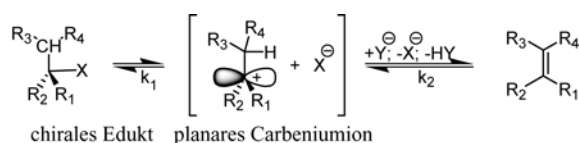


Hier wird deutlich, dass oft nicht genau zwischen den einzelnen Reaktionsmechanismen unterschieden werden kann und der wirkliche Reaktionsverlauf oft zwischen den hier vorgestellten Extremen verläuft.

### 4.3 Die E<sub>1</sub>-Reaktion

Bei der E<sub>1</sub>-Reaktion entstehen intermediär Carbeniumionen, die sehr reaktiv sind. Sie können daher viele verschiedene Nebenreaktionen eingehen, unter anderem S<sub>N</sub>1. Daher wird die E<sub>1</sub>-Reaktion in der organischen Synthese soweit möglich vermieden.

Für die Reaktionskinetik gelten prinzipiell die gleichen Grundlagen wie für die S<sub>N</sub>1-Reaktion. Es handelt sich um eine zweistufige Reaktion mit einem Carbeniumion als Zwischenstufe. Dessen Entstehung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und verläuft unimolekular. Der anschließende Schritt der Deprotonierung verläuft schneller und hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.



Die Geschwindigkeit von E<sub>1</sub>-Reaktionen wird entscheidend durch die Stabilität des Carbeniumions und der Abgangsgruppe beeinflusst. Günstig für die Stabilität des Carbeniumions sind elektronenschiebende Substituenten (+I- und/oder +M-Effekte), die die positive Ladung teilweise kompensieren können. So eliminieren *tertiäre* Alkohole, Ether und Ester schon nach Protonierung durch schwache Säuren. Vorteilhaft ist natürlich auch, wenn die Ladung durch Konjugation – und die damit möglichen mesomeren Grenzstrukturen – über mehrere Zentren verteilt werden kann. Sehr gute Abgangsgruppen wie N<sub>2</sub> oder Triflate sind besonders geeignet für E<sub>1</sub>-Reaktionen. Für die Halogene gilt folgende Reihenfolge, die anhand der besseren Delokalisation der negativen Ladung über das Anion erklärt werden kann: I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> >> F<sup>-</sup>.

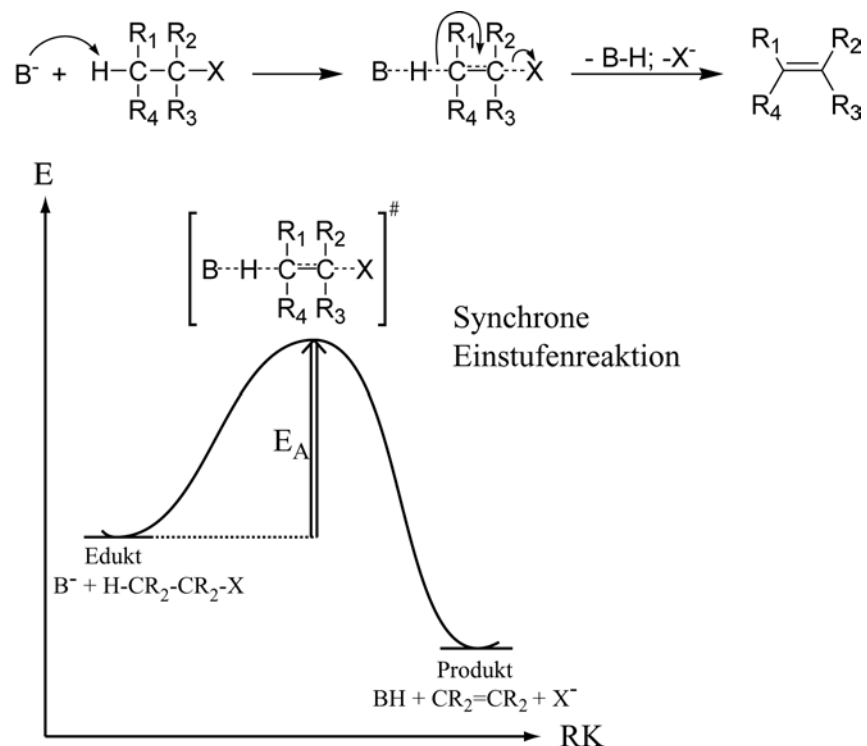
Polare Lösungsmittel sind besonders geeignet, da sie sowohl Carbeniumion als auch Abgangsgruppe stabilisieren. Polar-protische Lösungsmittel können die Abgangsgruppe sogar protonieren, was die Reaktion zusätzlich begünstigt, wobei allerdings auch oft die Base Y<sup>-</sup> protoniert wird, die zur Deprotonierung des Carbeniumions benötigt wird.

Um die Konkurrenz zwischen E<sub>1</sub> und S<sub>N</sub>1-Reaktion zugunsten der Eliminierung zu verschieben, besteht die Möglichkeit die Temperatur zu erhöhen. Die Eliminierung ist entropisch begünstigt, da aus zwei Molekülen drei Moleküle werden (bei S<sub>N</sub>1 aus zwei Molekülen zwei andere). So ist bei Eliminierung  $\Delta S$  positiv. Nach  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  begünstigt eine Erhöhung der Temperatur die entropisch vorteilhafte Eliminierung stärker als die konkurrierende S<sub>N</sub>1-Reaktion

#### 4.4 Die E<sub>2</sub>-Reaktion

Eliminierungen nach dem E<sub>2</sub>-Mechanismus sind für die organische Synthese die wichtigsten Eliminierungsreaktionen. Im Gegensatz zur E<sub>1</sub>-Reaktion lässt sich die E<sub>2</sub>-Reaktion von ihrer Konkurrenzreaktion, der S<sub>N</sub>2-Reaktion, synthetisch in vielen Bedingungen unterscheiden. Um E<sub>1</sub>-Reaktionen ausschließen zu können, darf die Abgangsgruppe

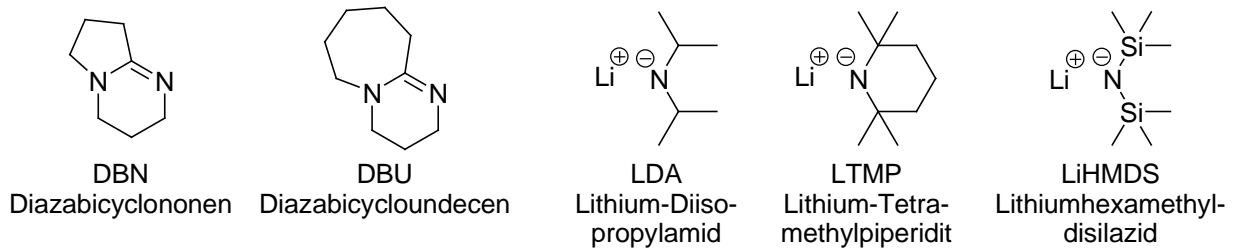
nicht zu gut sein und Ladungen nicht zu gut stabilisiert werden. Nur dann kann gewährleistet sein, dass die Eliminierung konzertiert verläuft. Geeignete Abgangsgruppen sind z. B.  $^{-}\text{NR}_3$  (Hofmann-Eliminierung),  $^{-}\text{PR}_3$  oder  $^{-}\text{SR}_3$ . Ähnlich wie bei der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion beginnt auch die Eliminierung mit einem Angriff eines Anions unter Bildung eines Übergangszustandes, bei dem sowohl angreifendes Anion als auch Abgangsgruppe gebunden sind. Anschließend erfolgt die gleichzeitige Abspaltung von protonierter Base und Abgangsgruppe unter Ausbildung der Doppelbindung.



Es gibt diverse Möglichkeiten, die Konkurrenz zwischen  $\text{E}_2$ -Reaktion und  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zugunsten der Eliminierung zu beeinflussen. Wichtigster Faktor ist die Wahl der Base. Da der Angriff am Wasserstoff und nicht am Kohlenstoff erfolgt, sollte die Base nicht nukleophil, aber sehr basisch sein. Gut geeignet sind z.B.  $t\text{-BuO}^- > i\text{-PrO}^- > \text{EtO}^- > \text{MeO}^- > \text{OH}^-$ . Neben diesen gängigen Basen sind auch einige andere entwickelt worden, deren Nukleophilie noch geringer und Basizität dabei teilweise noch größer ist.

schwache, nicht nucleophile Basen

starke, nicht nucleophile Basen

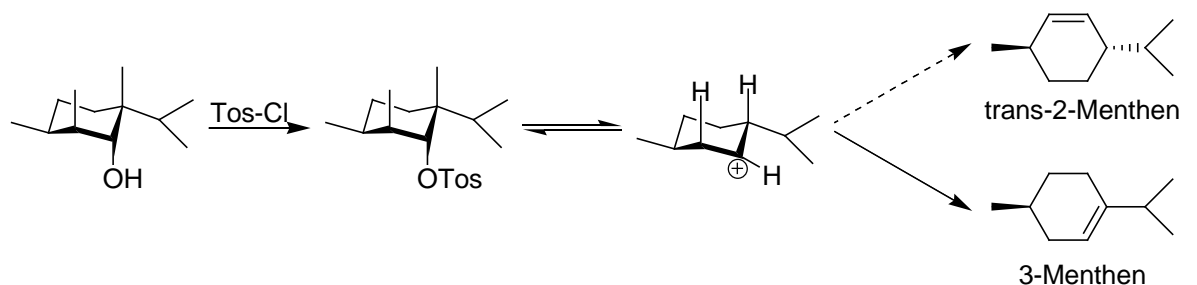


Diese Basen sind sterisch anspruchsvoller als die vorher erwähnten Alkoholate, so dass sie durch die sterische Abschirmung nicht oder nur schlecht am Kohlenstoff angreifen können. Aus dem gleichen Grund erschweren auch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Kohlenstoff die  $S_N2$ -Reaktion und begünstigen  $E_2$ .

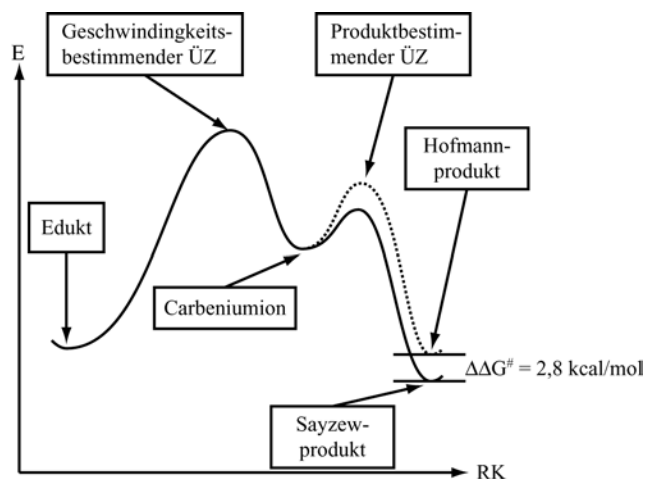
Für Eliminierungen nach  $E_2$  sollten die Lösungsmittel polar-aprotisch sein. Polar-aprotische Lösungsmittel wie DMF oder DMSO stabilisieren Carbokationen nur wenig und wirken sich daher positiv auf  $E_2$ -Eliminierungen aus.

#### 4.5 Betrachtung der Regiochemie von Eliminierungen

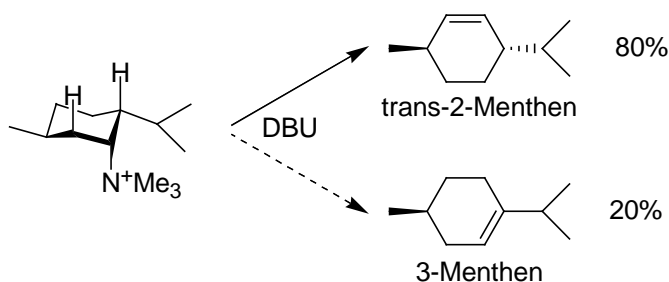
Bei Eliminierungen können meist zwei verschiedene Regioisomere entstehen. Die neu entstehende Doppelbindung kann von dem Kohlenstoff, an dem zuvor die Abgangsgruppe gebunden war, entweder in die eine oder die andere Richtung entstehen. So können bei der Eliminierung (nach Überführung der OH-Gruppe in eine gute Abgangsgruppe z.B. Tosylat) aus Menthol sowohl *trans*-2-Menthen als auch 3-Menthen entstehen.



In der Praxis findet man für diese Reaktion ein Produktverhältnis von 1:99 zugunsten des 3-Menthens. Dies liegt daran, dass die Doppelbindung zum höhersubstituierten Kohlenstoff thermodynamisch günstiger ist. Dieses als **Sayzew-Produkt** bezeichnete Olefin entsteht unter thermodynamischer Kontrolle in großem Überschuss.



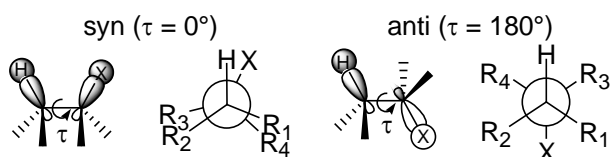
Das als **Hofmann-Produkt** bezeichnete, niedriger substituierte Olefin kann nur unter kinetischer Kontrolle in guter Ausbeute hergestellt werden. Dies ist unter  $E_2$ -Bedingungen z.B. durch sterisch anspruchsvolle Basen zu erreichen, die das Proton des höher substituierten Kohlenstoffs aus Platzgründen nur schlecht erreichen können.



Positiv geladene Abgangsgruppen wie in diesem Beispiel  $-N^+Me_3$  acidifizieren  $CH_2$ -Gruppen stärker als die höher substituierte  $CH$ -Gruppe, wo durch die  $+M$ -Effekte der Alkylgruppen der acidifizierende Effekt der Abgangsgruppe fast aufgehoben wird. Daher ist das Hofmann-Produkt hier besonders begünstigt.

## 4.6 Betrachtung der Stereochemie von E<sub>2</sub>-Eliminierungen (Anti-Eliminierung)

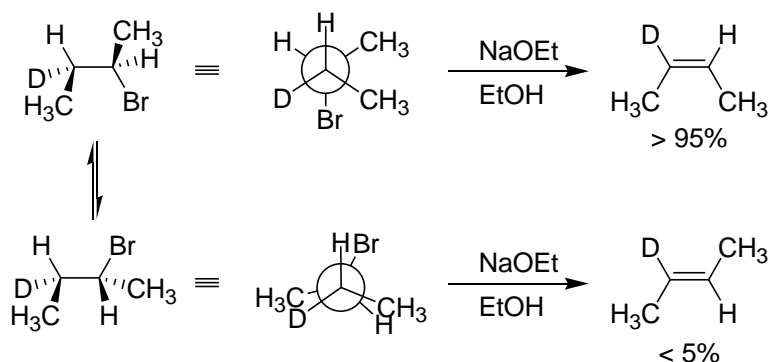
E<sub>2</sub>-Eliminierungen verlaufen dann besonders gut, wenn die Orbitale der Kohlenstoff-Wasserstoff- und der Kohlenstoff-Abgangsgruppen-Bindungen parallel zueinander stehen und schon Elektronendichte teilen können. Die sich im Übergangszustand umhybridisierenden Orbitale können so im Übergangszustand schon gut überlappen und senken dessen Energie. Prinzipiell gibt es zwei Molekülgeometrien, bei der die beteiligten Orbitale parallel stehen: die *syn*-periplanare und die *anti*-periplanare.



Je nachdem ob die Eliminierung aus der *syn*- oder *anti*-periplanaren Anordnung erfolgt, entstehen (bei unterschiedlichen Resten R<sub>1-4</sub>) unterschiedliche Produkte: (*E*)- oder (*Z*)-Olefine.

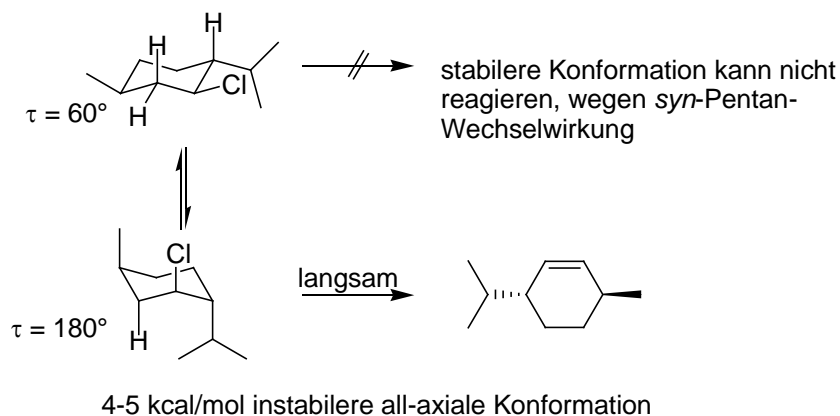
Bei sterisch ähnlich anspruchsvollen Alkylresten R erfolgt die Eliminierung aus der *anti*-periplanaren Geometrie, da sie sowohl im Grundzustand als auch im Übergangszustand günstiger ist.

So kann bei der Eliminierung von 2-Brom-butan mit NaOEt das (*Z*)-Produkt mit einem Anteil von über 95%, das (*E*)-Produkt mit unter 5% isoliert werden.

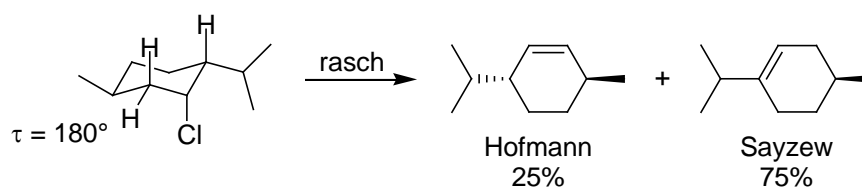


Bei der Eliminierung aus Cyclohexanderivaten ist eine *syn*-periplanare Anordnung von Wasserstoff und Abgangsgruppe nicht möglich. Auch

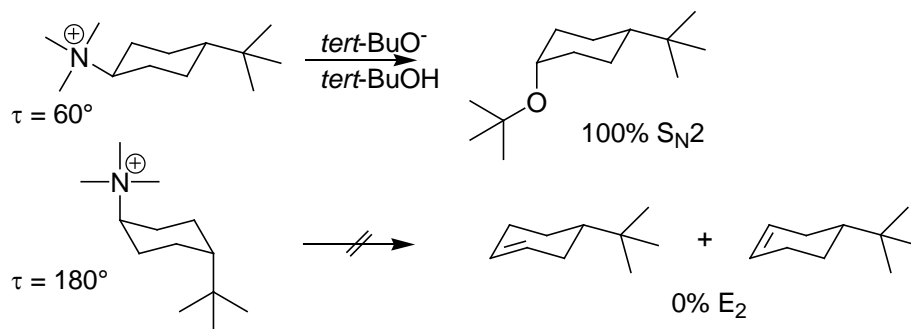
die *anti*-periplanare Geometrie kann, wenn der Cyclohexanring sterisch anspruchsvolle Substituenten trägt und damit eine der möglichen Sesselkonformation deutlich ungünstiger ist, nur in einem so geringen Anteil vorliegen, dass die Eliminierung nach E<sub>2</sub> gar nicht oder nur sehr langsam ablaufen kann.



Um Menthen schnell und in guten Ausbeuten zu erhalten ist es deutlich günstiger statt von Menthylchlorid von Neomenthylchlorid auszugehen. Hier stehen die Alkylsubstituenten äquatorial, wenn Wasserstoff und Abgangsgruppe *anti*-periplanar zueinander stehen.








Handelt es sich bei den Alkylsubstituenten nicht wie im Menthen um eine *iso*-Propylgruppe, sondern um eine *tert*-Butylgruppe, ist die all-axiale Konformation um über 10 kcal/mol ungünstiger, so dass sie **nicht** vorliegt. Eine Eliminierung nach E<sub>2</sub> ist nicht möglich. Auch mit der wenig nukleophilen Base *tert*-Butanolat und der für E<sub>2</sub> hervorragend geeigneten Abgangsgruppe Me<sub>3</sub>N<sup>+</sup> findet hier ausschließlich die Konkurrenzreaktion S<sub>N</sub>2 statt.



Unter den analogen Bedingungen, jedoch mit dem diastereomeren Edukt bei dem die Substituenten nicht *trans* sondern *cis* zueinander stehen, überwiegt die Eliminierung bei Weitem. Das Verhältnis zwischen  $E_2$  und  $S_N2$  beträgt 92% : 8%, wobei das racemische Gemisch des Olefins entsteht.

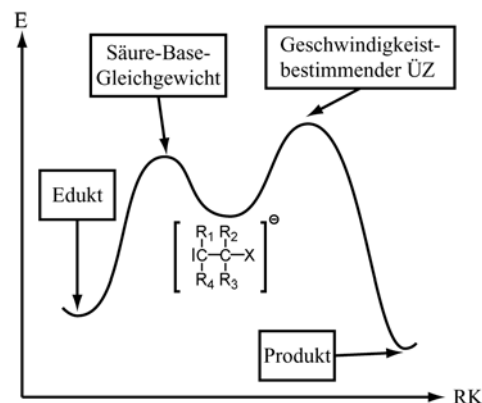
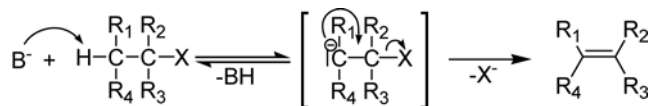
#### 4.7 Konkurrenz zwischen $S_N2$ und $E_2$

Nicht nur in Cyclohexanderivaten stehen  $E_2$  und  $S_N2$  in Konkurrenz zueinander. Wie auch in nichtcyclischen Verbindungen das Verhältnis zwischen  $E_2$  und  $S_N2$  bei Behandlung mit NaOEt in Ethanol bei 55°C durch unterschiedliche Alkylsubstituenten bestimmt wird, ist in folgender Tabelle zusammengefasst.

Substrat	$k_{S_N2}$	$k_{E_2}$	% Olefin
	118	1	1
	2	8	80
	0	79	100
	55	5	8
	6	9	60

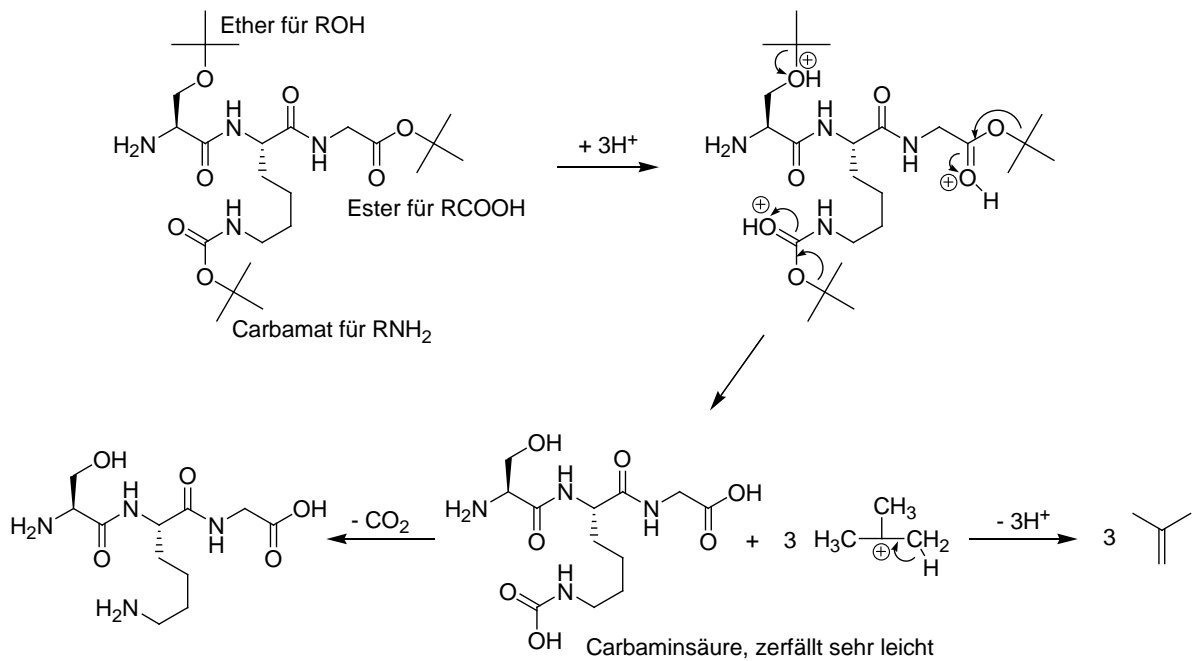
## 4.8 Die E<sub>1cb</sub>-Reaktion

Wie schon unter Punkt 4.2.3 erwähnt, finden Eliminierung nach dem E<sub>1cb</sub>-Mechanismus dann statt, wenn das Molekül, an dem die Eliminierung stattfinden soll, acide Wasserstoffe und eine relativ schlechte Abgangsgruppe besitzt. Erster Schritt der E<sub>1cb</sub>-Reaktion ist der Angriff einer Base, die ein acides Wasserstoff abstrahiert, wodurch die konjugierte Base (*conjugated base*) entsteht. Diese Gleichgewichtsreaktion ist meist sehr schnell und nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Aus der entstehenden anionischen Zwischenstufe heraus erfolgt dann im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Abspaltung der Abgangsgruppe und Bildung der Doppelbindung.

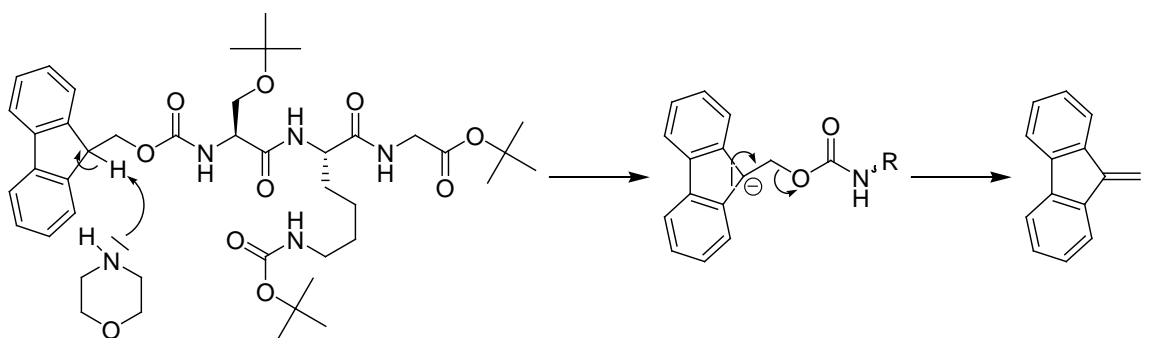


## 4.9 Beispiele für E<sub>1</sub>- und E<sub>1cb</sub>-Eliminierungen

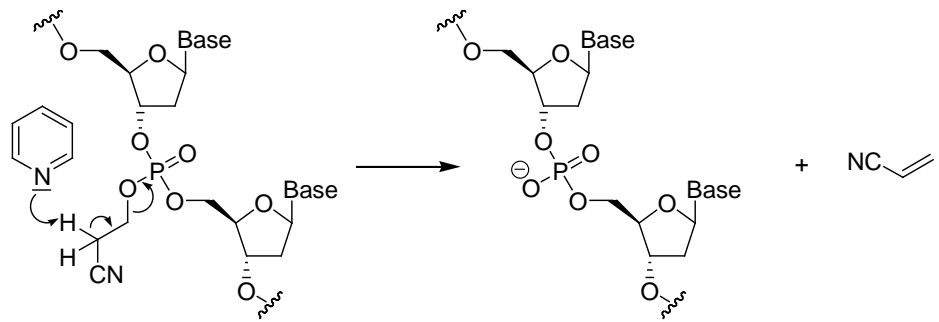
Eine wichtige Reaktion die nach dem E<sub>1</sub>-Mechanismus verläuft ist die Abspaltung von *tert*-Butylethern, *tert*-Butylestern und *tert*-Butylcarbamaten, die als Schutzgruppen in der Peptidsynthese Verwendung finden.



Auch die Fluorenylmethoxycarbonyl- (Fmoc-) Schutzgruppe, die man in der Peptidsynthese einsetzt, wird nach E<sub>1cb</sub> abgespalten. Sie wird verwendet, wenn die Seitenketten säurelabil sind und daher die säurekatalysierte Abspaltung von *tert*-Butylgruppen nach E<sub>1</sub> (s. o.) nicht möglich ist. Fmoc- und *tert*-Butylschutzgruppen sind orthogonal zueinander und können getrennt voneinander abgespalten werden. Erster Schritt bei der Abspaltung der Fmoc-Schutzgruppe ist die Abstraktion eines aciden Wasserstoffes. Die Acidität des Wasserstoffes der Fmoc-Gruppe ist mit der beträchtlichen Stabilisierung des Systems zu erklären, das aromatisch wird (4n+2 Elektronen) und damit die Delocalisierung der negativen Ladung über alle drei Ringe ermöglicht.



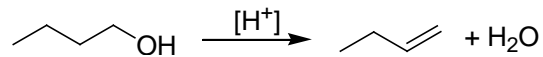
Bei der Oligonukleotidsynthese wird die Cyanoethylschutzgruppe nach dem E<sub>1cb</sub>-Mechanismus abgespalten.



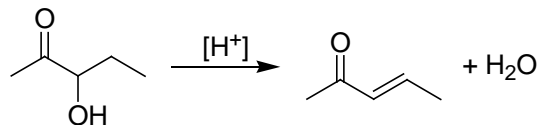
## 4.10 Wichtige Eliminierungsreaktionen

### 4.10.1 H<sub>2</sub>O-Eliminierung aus Alkoholen

H<sub>2</sub>O-Eliminierung aus Alkoholen laufen nach E<sub>1</sub>-Mechanismus ab und werden mit starken Mineralsäuren durchgeführt. Je höher alkyliert der α-Kohlenstoff ist, desto günstiger die Eliminierung.

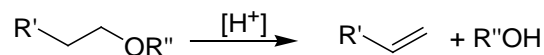


Besonders geeignet sind β-Hydroxycarbonylverbindungen, da resonanzstabilisierte α,β-ungesättigte Systeme entstehen.



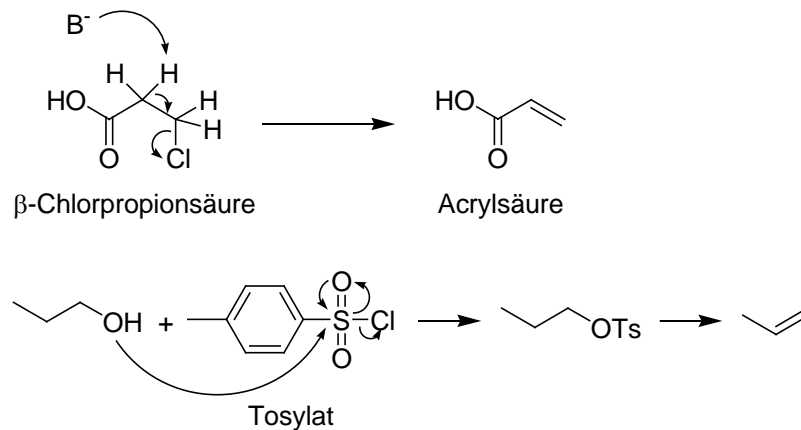
### 4.10.2 Alkohol-Eliminierung aus Ethern

Analog der H<sub>2</sub>O-Eliminierung aus Alkoholen erfolgt die Alkohol-Eliminierung aus Ethern. Auch hier liegt ein E<sub>1</sub>-Mechanismus vor und es gelten die selben stabilisierenden Effekte wie bereits unter 4.10.1 und 4.3 beschrieben.



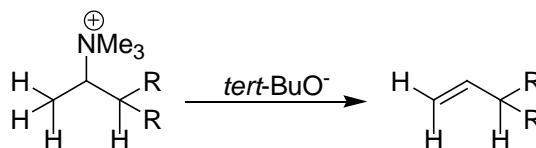
### 4.10.3 Dehydrohalogenierung und Detosylierung

Begünstigt werden Eliminierungen auch, wenn elektronenziehende Gruppen die Acidität des abzuspaltenden Protons erhöhen. Vor allem elektrophile Halogene wie  $\text{Cl}^-$  sind geeignet. Oft ist  $\text{Cl}^-$  als Abgangsgruppe jedoch zu schlecht, so dass stattdessen z. B. die sehr gute Abgangsgruppe Tosylat verwendet wird.



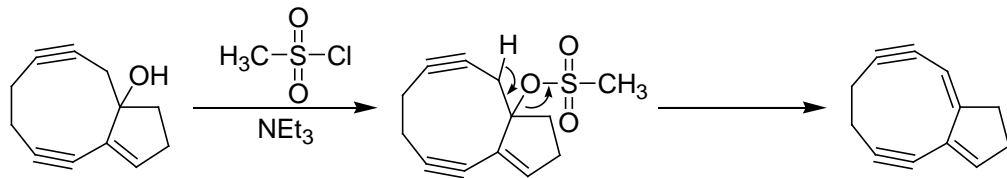
### 4.10.4 Hofmann-Eliminierung

Wie unter 4.5 beschrieben, liefern bestimmte (meist positiv geladene) Abgangsgruppen wie  $\text{N}^+\text{Me}_3$  und sterisch anspruchsvolle Basen bevorzugt das Hofmann-Produkt. Hierbei erfolgt die Eliminierung zum geringer substituierten Kohlenstoff.

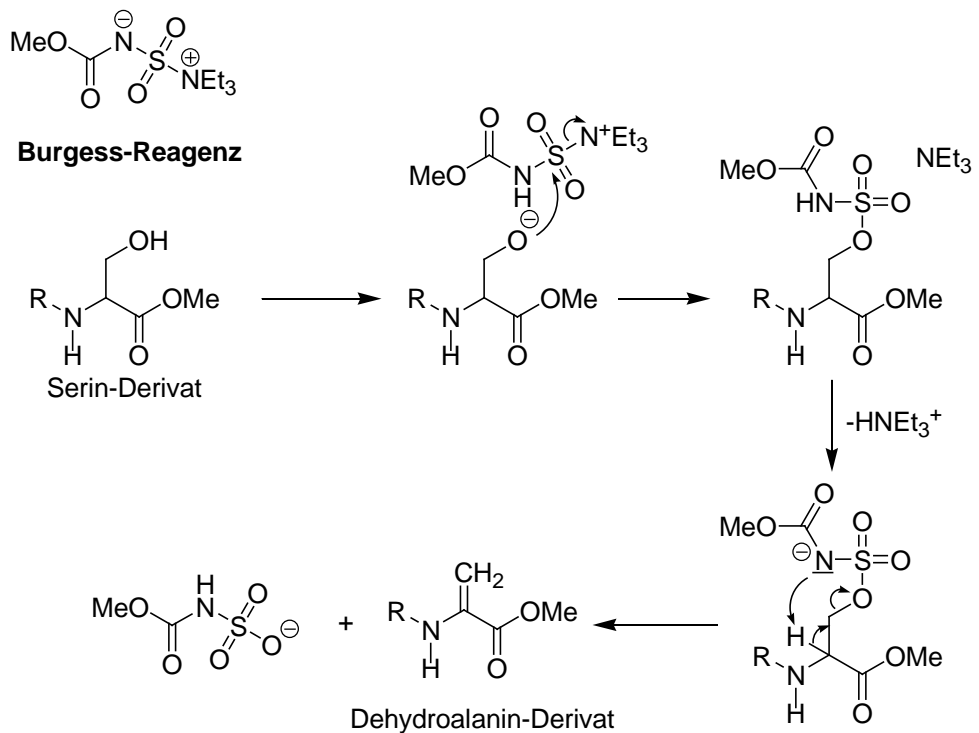


### 4.10.5 Besonders milde Dehydratisierungsreaktionen

Zur Dehydratisierung kann statt des Tosylats auch das Mesylat eingesetzt werden. Derartige Eliminierungen werden in der Naturstoffsynthese oft angewendet.



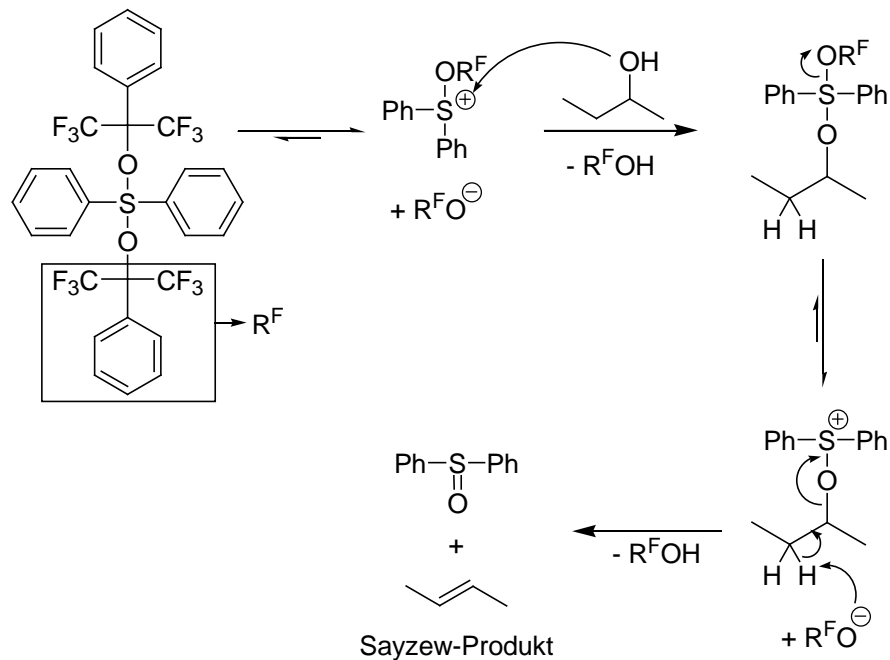
Ein weiteres neues, sehr mildes Eliminierungsreagenz ist das **Burgess-Reagenz**. Base und Abgangsgruppe sind hier in einem Molekül. Mit diesem sind z. B. Eliminierungen an Aminosäuren möglich. Der Eliminierungsschritt verläuft hier über einen cyclischen Übergangszustand und ist *syn*-selektiv. Das Hofmann-Produkt wird hierbei bevorzugt.



Als spezielles mildes Reagenz zur Eliminierung von Alkoholen kann statt des Burgess-Reagenz auch **Martins Persulfuran** verwendet werden.

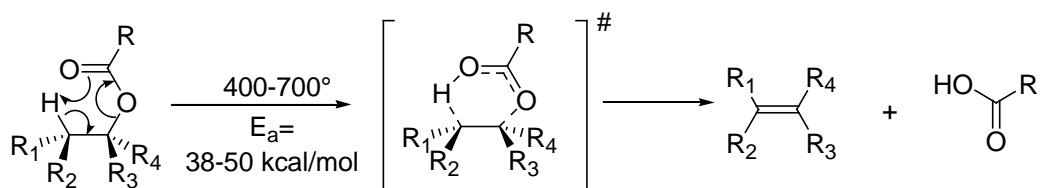
Dieses Reagenz dissoziiert zunächst durch ein vorgelagertes Gleichgewicht und bildet das tertiäre Alkoholat  $\text{R}^{\text{F}}\text{O}^-$ , das den Alkohol deprotoniert. Das so entstehende Alkoholat greift nukleophil das Sulfoniumion an und reagiert mit ihm zum Sulfuran. Dies dissoziiert erneut unter Abspaltung von  $\text{R}^{\text{F}}\text{O}^-$ , das als Base fungiert und ein Proton

abstrahiert. Unter Abspaltung von Diphenylsulfoxid bildet sich die Doppelbindung aus. Die Dehydratisierung ist im Fall sekundärer Alkohole *anti*-selektiv und verläuft über einen E<sub>2</sub>-Mechanismus. Im Gegensatz zum Burgess-Reagenz wird hier das Sayzew-Produkt bevorzugt gebildet.



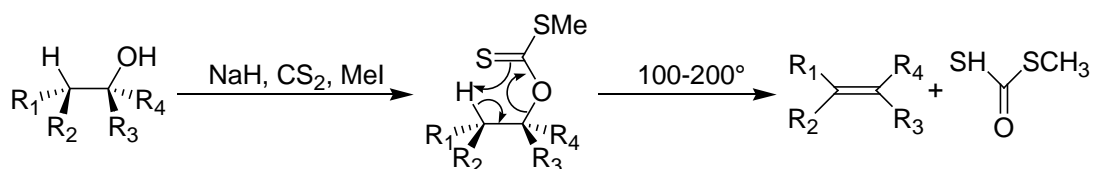
#### 4.10.6 *Syn*-Eliminierungen

Wie schon bei der Beschreibung des Burgess-Reagenzes gesehen, gibt es Eliminierungsreaktionen, die über cyclische Übergangszustände verlaufen und daher *syn*-selektiv sind. Eine dieser Reaktionen ist die Esterpyrolyse. Sie läuft über einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand.



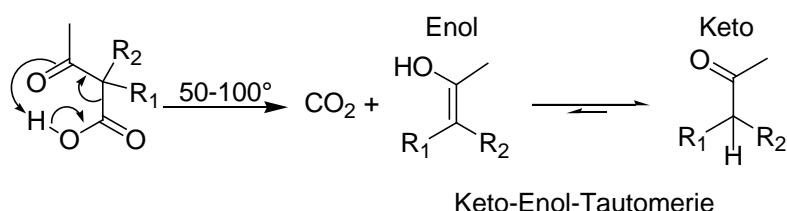
Die Esterpyrolyse liefert trotz der hohen Temperaturen bevorzugt das thermodynamisch günstigere Sayzew-Produkt.

Da viele Verbindungen solche hohen Temperaturen jedoch nicht aushalten, sind diverse weitere Reaktionen entwickelt worden, die auch über cyclische Übergangszustände verlaufen, jedoch wesentlich mildere Bedingungen benötigen. Die wichtigste, die ebenfalls über einen 6-Ring-Übergangszustand verläuft ist die **Tschugaeff-Eliminierung**. Hierfür muss der zu eliminierende Alkohol zunächst in ein Xanthogenat überführt werden.

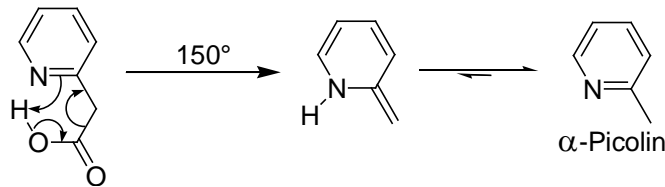


Der enorme Temperaturunterschied bei der Eliminierung eines Xanthogenats gegenüber einem Ester kann mit dem deutlich geringeren  $\pi$ -Anteil der C-S- (49 kcal/mol) gegenüber der C-O-Doppelbindung (86 kcal/mol) erklärt werden.

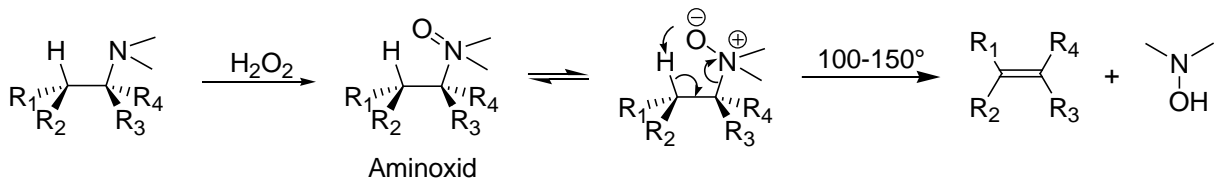
Ebenfalls über einen 6-gliedrigen Übergangszustand verläuft die Decarboxylierung von  $\beta$ -Ketosäuren/-estern. Diese Reaktion verläuft bei noch deutlich milderen Bedingungen, da hier CO<sub>2</sub> statt OH als Abgangsgruppe die Eliminierung deutlich begünstigt. Das hierbei entstehende Enol steht jedoch im Tautomerengleichgewicht mit der Ketoform.



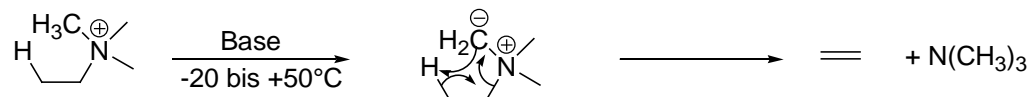
Unter ähnlichen Bedingungen kann statt der Carbonylgruppe auch ein Imin an der Reaktion beteiligt sein.



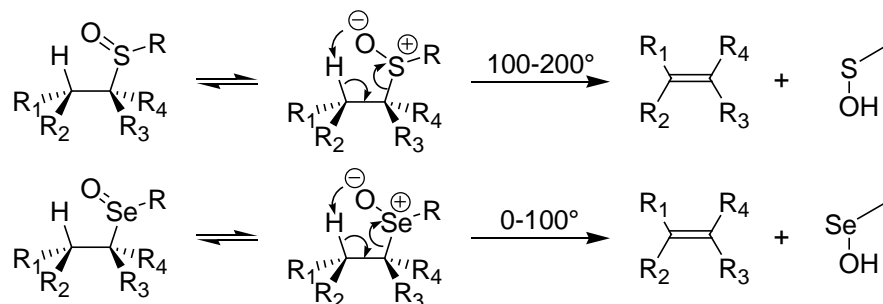
Einige wichtige *syn*-Eliminierungen laufen nicht über 6-Ring- sondern über 5-Ring-Übergangszustände ab. So z. B. die **Cope-Eliminierung**, die auch als **Aminoxid-Pyrolyse** bezeichnet werden kann.



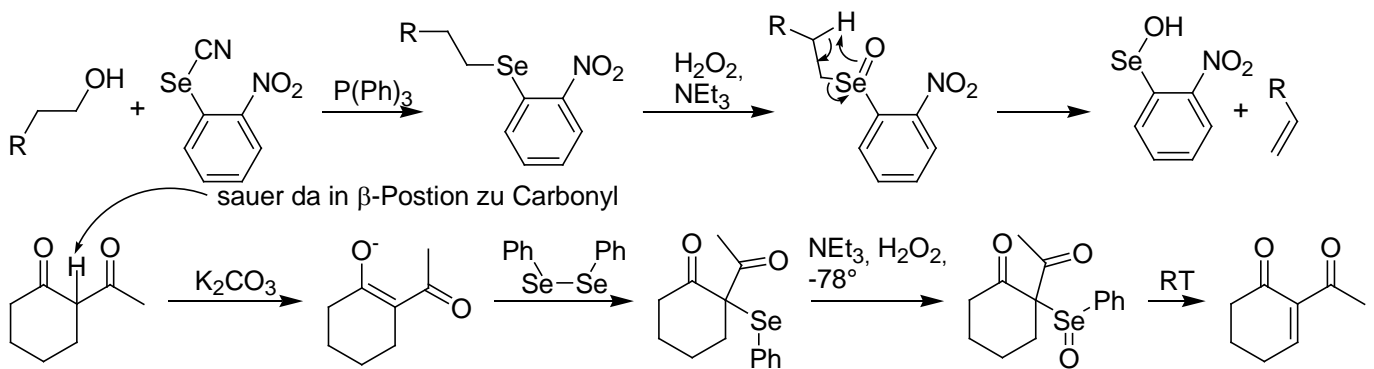
Ähnlich verläuft die **Wittig-Variante des Hofmann-Abbaus**.



Analog verlaufen auch die **Sulfoxid-Pyrolyse** und die **Selenoxid-Pyrolyse**. Diese verdient besondere Aufmerksamkeit, da hier der Doppelbindungscharakter soweit verringert ist, dass die Selenoxid-Pyrolyse bereits bei Raumtemperatur ablaufen kann.



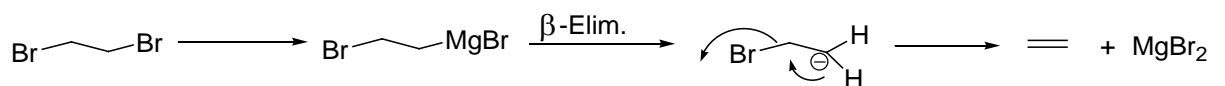
Hier zwei Beispiele für Anwendungen der Selenoxid-Pyrolyse:



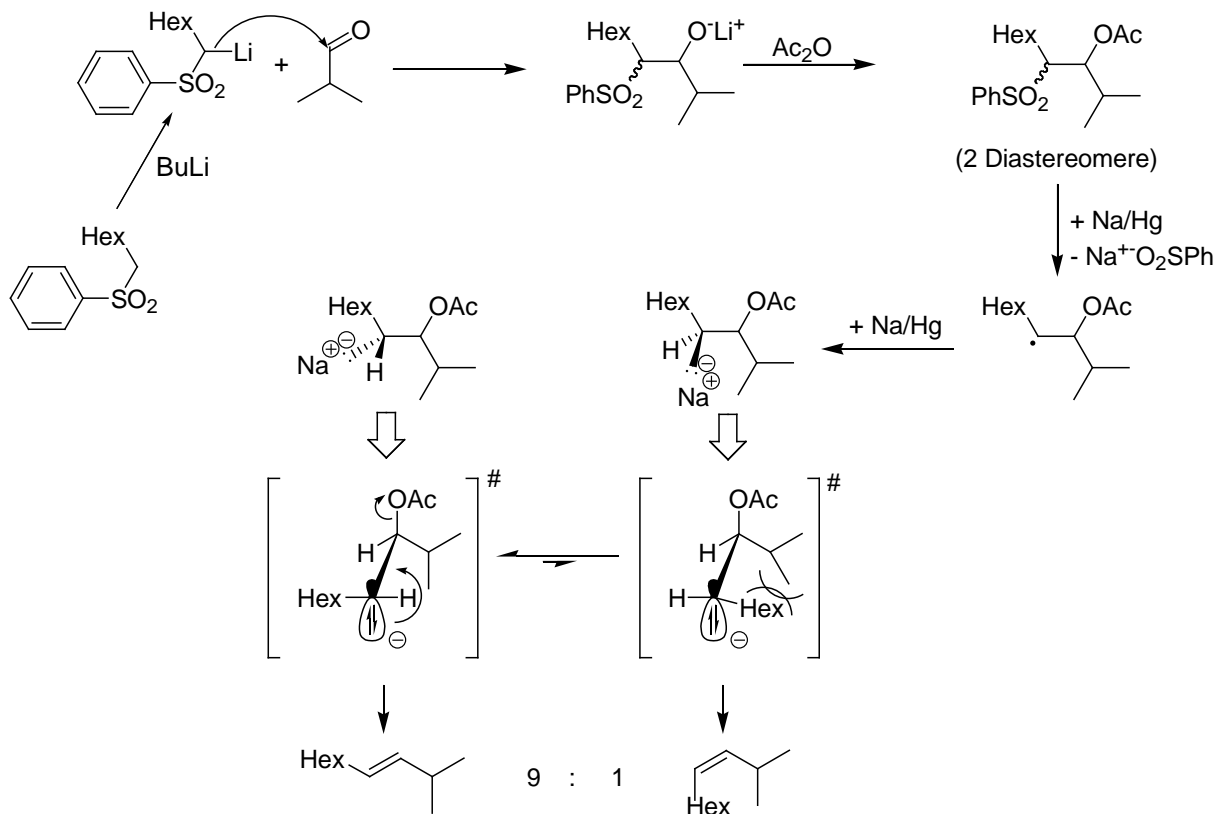
Allgemein gilt: Die Bildung konjugierter Doppelbindungen oder von Doppelbindungen in Konjugation mit Carbonylgruppen ist besonders günstig.

#### 4.10.7 Julia-Lythgoe-Olefinierung

Aus der Metallorganik sind auch einige  $\text{Het}^1/\text{Het}^2$ -Eliminierungen bekannt.  $\beta$ -Heterosubstituierte Organometallverbindungen sind nicht stabil und eliminieren meist spontan. Im Gegensatz zu H/Het-Eliminierungen finden sie jedoch kaum Verwendung, da die Reaktion nur schwer zu kontrollieren ist und Produktgemische entstehen.

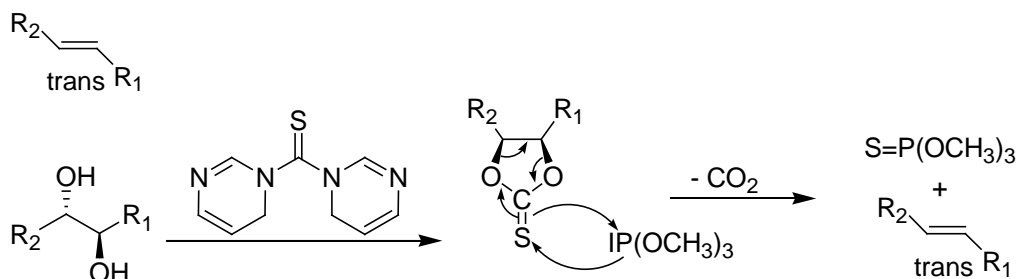


Die **Julia-Lythgoe-Olefinierung** ist jedoch ein wichtiges Syntheseverfahren geworden, da sie in großem Überschuss *trans*-Olefine generiert. Die  $\beta$ -heterosubstituierte Organometallverbindung wird *in situ* hergestellt und eliminiert in einem  $\text{E}_{1\text{cb}}$ -artigen Schritt  $\text{Na}^+$  und  $\text{OAc}^-$ .



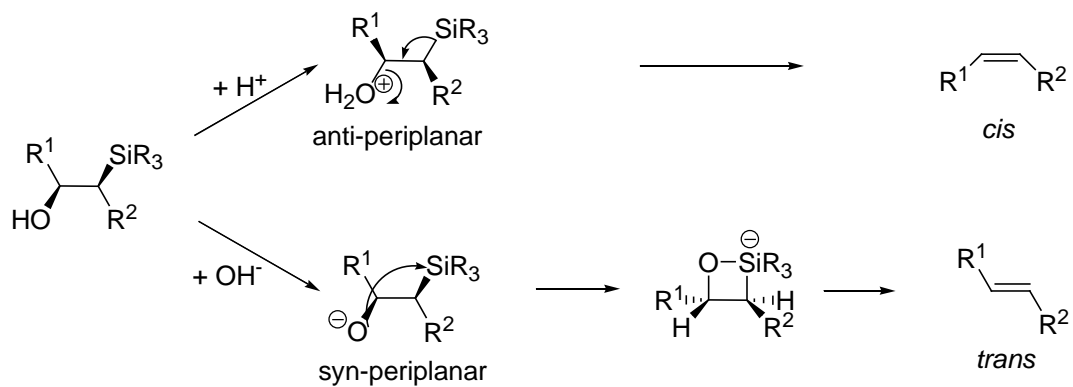
#### 4.10.8 Corey-Winter-Reaktion

Eine weitere Het<sup>1</sup>/Het<sup>2</sup>-Eliminierung, die Anwendung findet, ist die **Corey-Winter-Reaktion**, wobei vicinale *syn*- oder *anti*-Diole zu Olefinen eliminiert werden. Da auch diese Reaktion über einen cyclischen Übergangszustand verläuft, bestimmt die relative Lage der beiden Alkoholgruppen zueinander die Konfiguration des Produkts.



#### 4.10.9 Peterson-Olefinierung

Besonders bemerkenswert ist auch die **Peterson-Olefinierung**, da hier über den pH-Wert gesteuert werden kann, ob die Reaktion als *syn*- oder *anti*-Eliminierung ablaufen soll. So kann über die Einstellung des pH-Wertes entschieden werden, ob das Produkt *cis* oder *trans* konfiguriert sein soll.



Nicht immer bekommt man bei Zugabe von Säure das *cis*-Produkt. Die genaue Konformation hängt vom eingesetzten Edukt ab.