

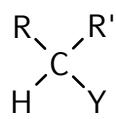
# 3 Eliminierungen

## 3.1 Begriffe und mechanistische Einteilung

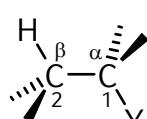
Abspaltung zweier Atome bzw. Atomgruppen aus einem Molekül

Einteilung nach den Positionen der abgespaltenen Gruppen

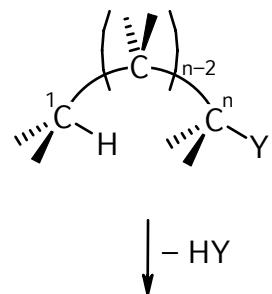
1,1-Eliminierung  
( $\alpha$ -Eliminierung)



1,2-Eliminierung  
( $\beta$ -Eliminierung)



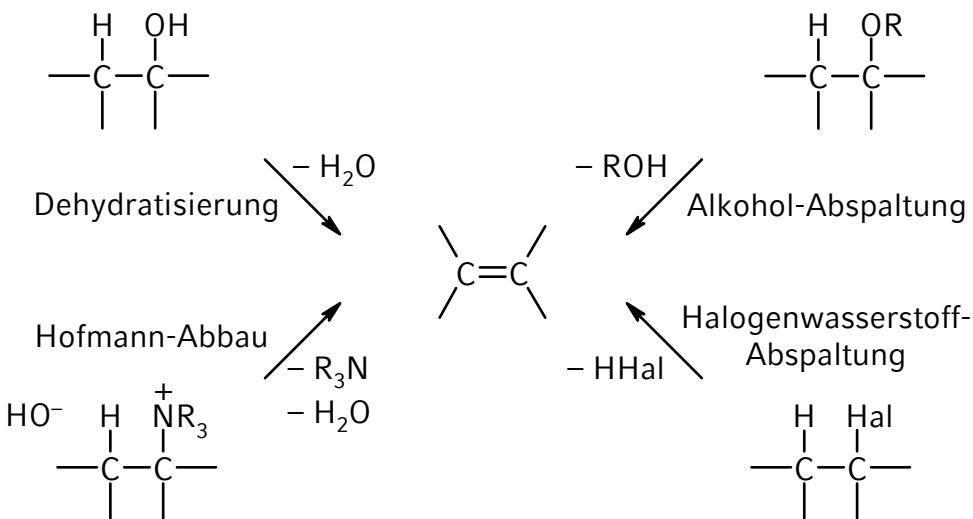
1,n-Eliminierung  
(Cyclisierung)



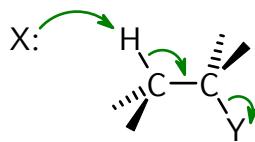
Neben HY-Eliminierung sind vor allem  $\text{Hal}_2$ - und  $\text{R}_3\text{SiY}$ -Eliminierungen wichtig.

### 1,2-Eliminierungen

Wichtige 1,2-Eliminierungen



## Mechanismen



Drei Situationen bezüglich der zeitlichen Koordinierung der H-C- und C-Y-Bindungsspaltung.

- a) H-C und C-Y werden konzertiert gespalten  
E2-Mechanismus (Bimolekulare Eliminierung)
- b) C-Y wird vor H-C gespalten  
E1-Mechanismus (monomolekulare Eliminierung)  
intermediäre Bildung eines Carbenium-Ions
- c) C-H wird vor C-Y gespalten  
E1cB-Mechanismus (Elimination monomolecular from conjugate base)  
intermediäre Bildung eines Carbanions

## 3.2 E1 – monomolekulare Eliminierungen

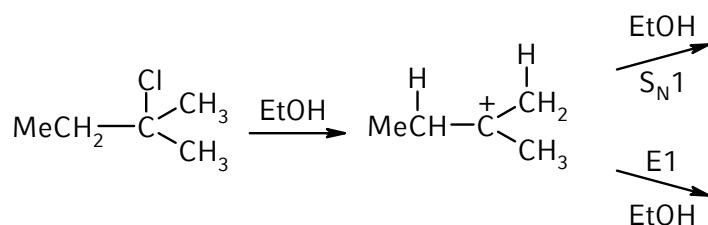


Üblicherweise ist die Bildung des Carbenium-Ions langsam und geschwindigkeitsbestimmend, d. h.  $v_2 \gg v_{-1}$ .

$$d[\text{H}_3\text{C}-\text{CR}_2\text{Y}]/dt = -k_1[\text{H}_3\text{C}-\text{CR}_2\text{Y}]$$

Das intermediär auftretende Carbenium-Ion ist identisch dem bei S<sub>N</sub>1-Reaktionen auftretenden Carbenium-Ion.

Folge: Das Verhältnis E1/S<sub>N</sub>1 ist oft von der Natur der Abgangsgruppe unabhängig (Hinweis auf gemeinsame Zwischenstufe).



Hofmann

Saytzeff

Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gleiche wie bei der  $S_N1$ -Reaktion ist, wird E1 durch die gleichen Faktoren begünstigt wie  $S_N1$  (primär < sekundär < tertiär, polare protische Lösungsmittel).

Sterische Spannungen und Temperaturerhöhung begünstigen die Eliminierung gegenüber der  $S_N1$ -Reaktion.

### 3.3 E1cB-Mechanismus (monomolekularer Zerfall der conjugate base)

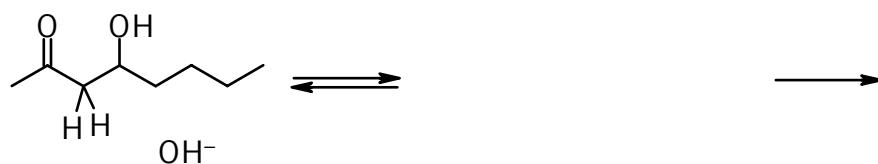


Protonenabstraktion geht dem Austritt der Abgangsgruppe voraus.

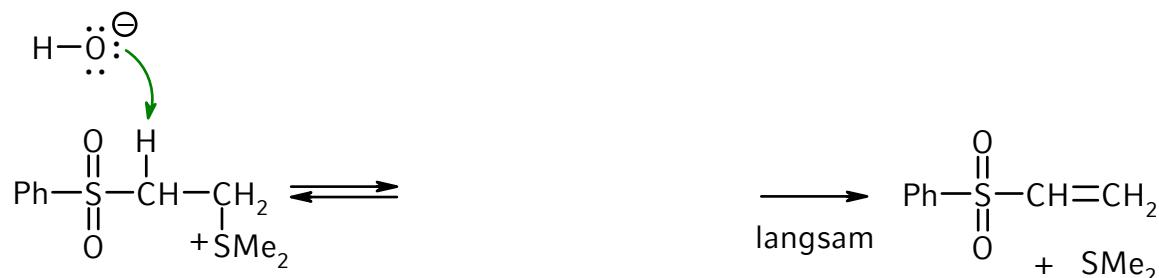
Kinetisch oft nicht vom E2-Mechanismus unterscheidbar

$$d[RY]/dt = -k [RY] [B^-]$$

Läuft ab, wenn  $Y^-$  eine schlechte Abgangsgruppe ist und wenn das intermediäre Carbanion durch Substituenten stabilisiert wird.



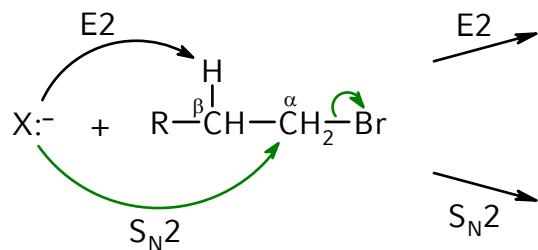
$OH^-$  kann weder bei  $S_N2$ -Reaktionen noch bei E2-Eliminierungen als Abgangsgruppe fungieren. Bei E1cB aber möglich!



Meist erfolgt die Bildung des Carbanions in einem reversiblen Schritt, sodass beim Arbeiten in deuterierten Lösungsmitteln ein Einbau von Deuterium in das Ausgangsmaterial erfolgt.

### 3.4 E2-Eliminierungen (bimolekulare Eliminierungen)

Ein Nucleophil kann entweder am  $\alpha$ -C oder am  $\beta$ -H angreifen, sodass E2 und  $S_N2$  miteinander konkurrieren.

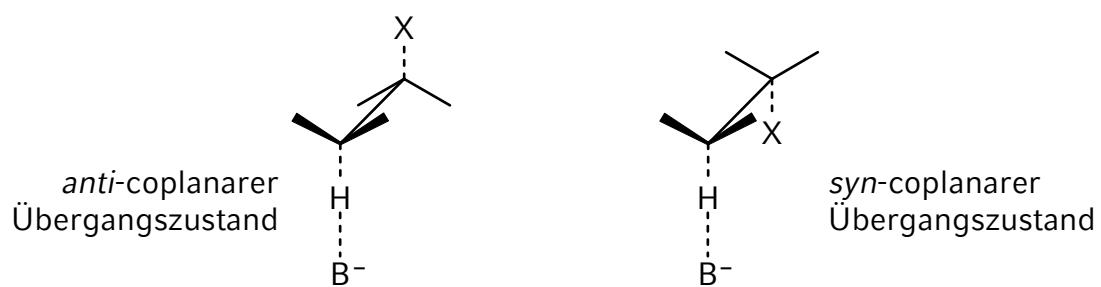


E2 wird beschleunigt durch Erhöhung der Basizität von  $X^-$  und durch Verbesserung der Abgangsgruppen-Eigenschaft von Y (analog zu  $S_N2$ )

- $\text{HO}^- < \text{MeO}^- < \text{EtO}^- < i\text{PrO}^- < t\text{BuO}^-$   
Basizität im nicht-protonischen Lösungsmittel größer

**Kinetik 2. Ordnung:**  $d[\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}]/dt = -k [\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}] [\text{X}^-]$

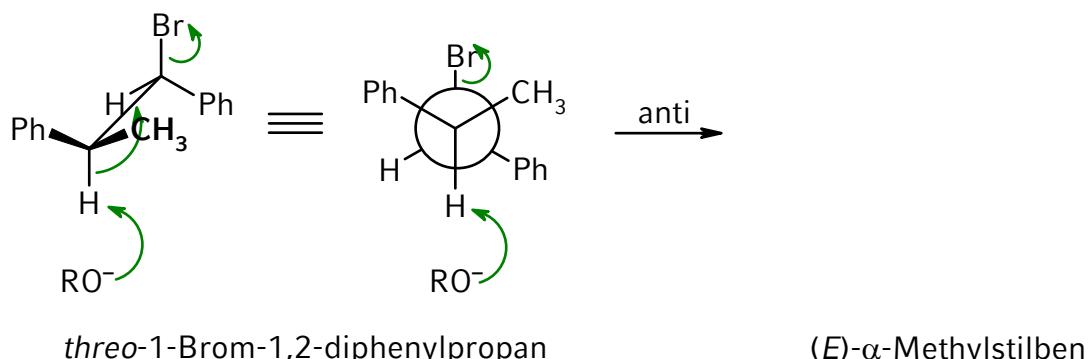
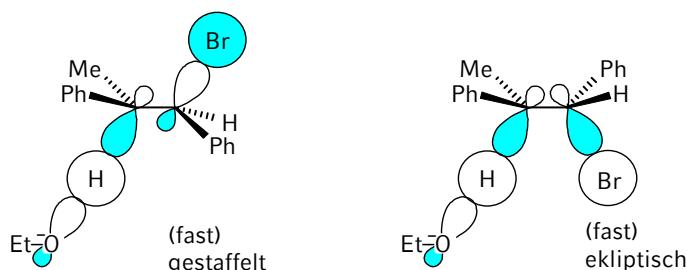
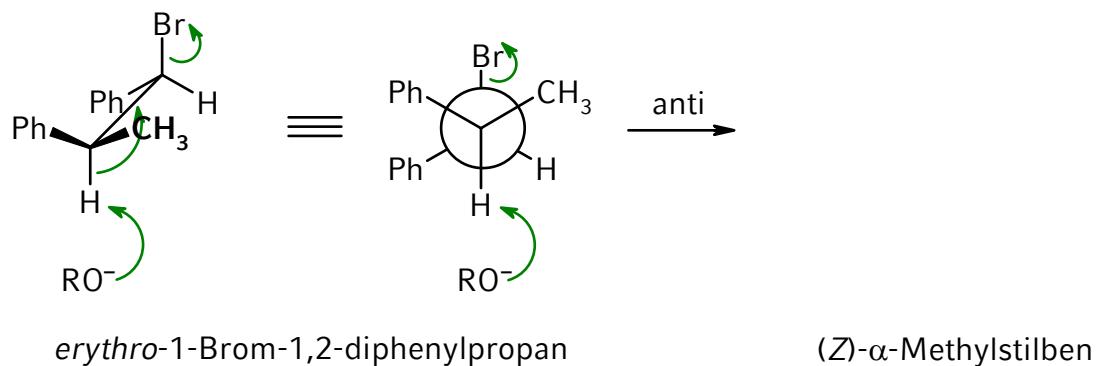
**Stereochemie:** Nur wenn die C–H- und C–X-Bindungen in der gleichen Ebene liegen, ist ein glatter Übergang der  $\sigma$ -Elektronen in  $\pi$ -Elektronen möglich.



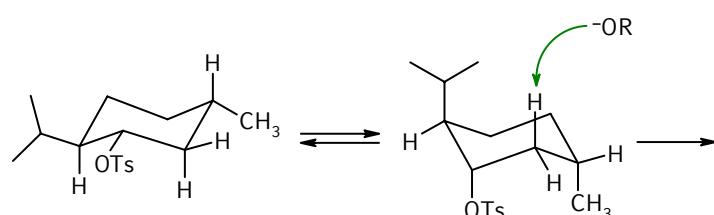
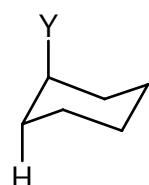
Der anti-coplanare Übergangszustand ist gegenüber dem syn-coplanaren Übergangszustand begünstigt:

- Vermeidung ekliptischer Wechselwirkungen
- Minimierung der Elektronenpaar-Abstoßung (vgl. Rückseitenangriff bei  $S_N2$ )

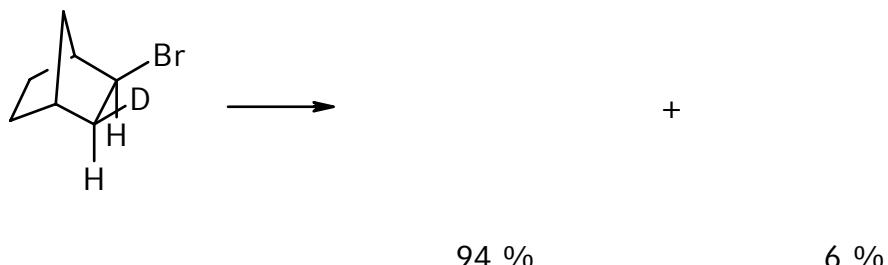
## Anti-Eliminierung



Bei Cyclohexanen ist die antiperiplanare Anordnung dann gegeben, wenn sich beide abzuspaltenden Gruppen in axialer Position befinden.



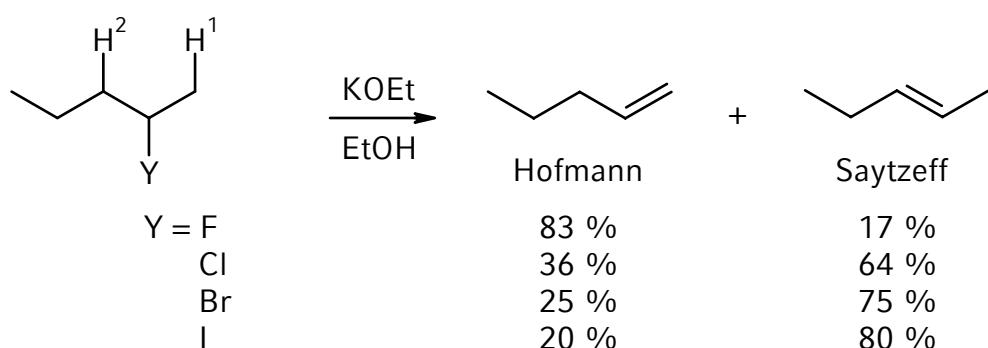
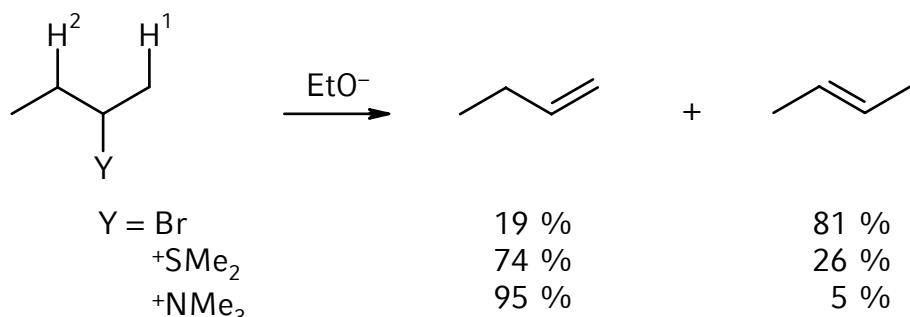
**Syn-Eliminierung** ist bevorzugt, wenn die Ring-Geometrie eine syn-periplanare Anordnung erzwingt.



## Regioselektivität bei E2-Eliminierungen: Saytzeff vs. Hofmann

Hofmann untersuchte  $R^+NMe_3$ -Verbindungen und stellte fest: Bevorzugt entstehen Alkene mit der geringsten Zahl von Alkylgruppen an der Doppelbindung.

Saytzeff untersuchte RBr-Verbindungen und stellte fest: Bevorzugt entstehen Alkene mit der größten Zahl von Alkylgruppen an der Doppelbindung.

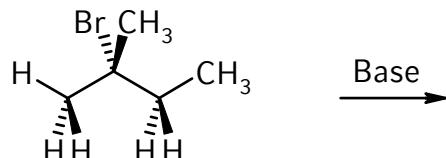


Das (thermodynamisch günstige) Saytzeff-Produkt wird bevorzugt, wenn gute Abgangsgruppen vorhanden sind (Alken-ähnlicher Übergangszustand).

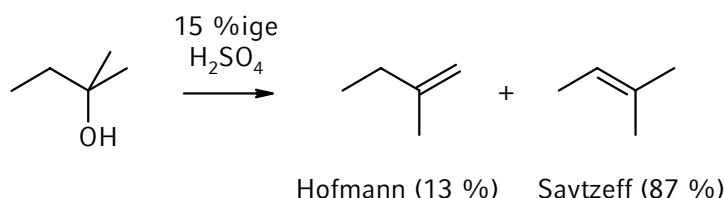
Das Hofmann-Produkt wird bevorzugt, wenn schlechte, möglichst positiv geladene, große Abgangsgruppen vorhanden sind.

Liegt eine schlechte Abgangsgruppe Y vor, ist im Übergangszustand die C-H-Bindung weiter gelöst als die C-Y-Bindung. Die Angriffsposition der Base wird durch die höhere Acidität des Wasserstoffs am weniger alkylierten Kohlenstoff bestimmt: im obigen Beispiel H<sup>1</sup>.

Der Anteil an Hofmann-Produkt lässt sich auch durch Vergrößerung der Base steigern.

	$\xrightarrow{\text{Base}}$	$+$
	Hofmann	Saytzeff
Base = $\text{EtO}^-$	30 %	70 %
$\text{Me}_3\text{CO}^-$	72 %	28 %
$\text{Et}_3\text{CO}^-$	78 %	22 %

*E1 liefert meist bevorzugt die thermodynamisch stabileren Saytzeff Produkte.*



Bei *E1cB* ist die Orientierung durch die Acidität der  $\beta$ -ständigen Protonen festgelegt.

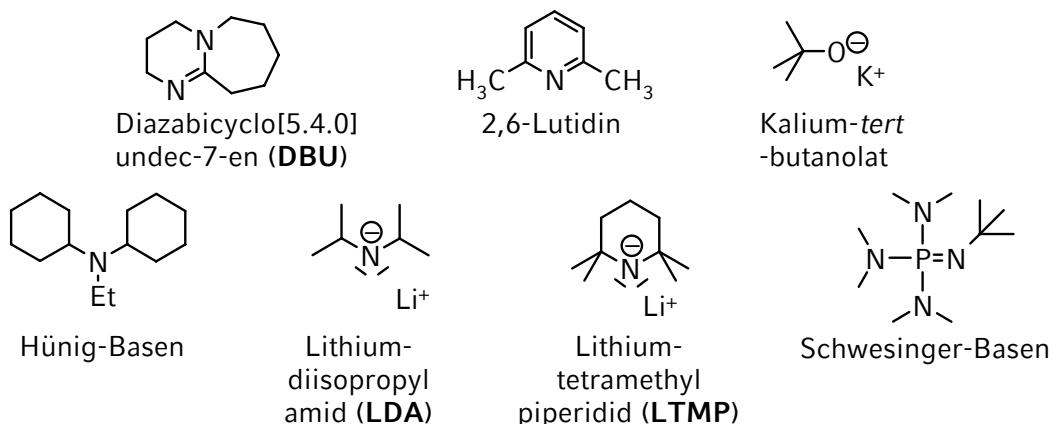
### 3.5 Konkurrenz von Eliminierung und Substitution

#### a) E1/S<sub>N</sub>1-Verhältnis

- Unabhängig von der Abgangsgruppe
- Sterisch anspruchsvolle Gruppen in der Umgebung des Carbenium-Zentrums verhindern den Angriff des Nucleophils  $\rightarrow$  E1
- Temperaturerhöhung begünstigt E1

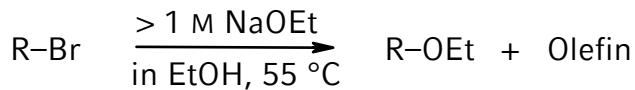
#### b) E2/S<sub>N</sub>2-Verhältnis wird vergrößert durch

- Sterische Abschirmung der Rückseite der C-Y-Gruppe
- Einsatz voluminöser Basen



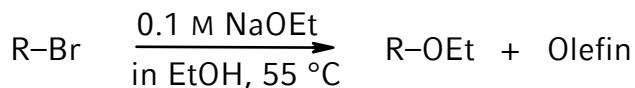
- Elektronenziehende Gruppen am  $\beta$ -Kohlenstoff
- Verwendung schwächerer Abgangsgruppen
- Temperaturerhöhung

Effekt  $\alpha$ -ständiger Alkylgruppen im Substrat auf das  $E2/S_N2$ -Verhältnis



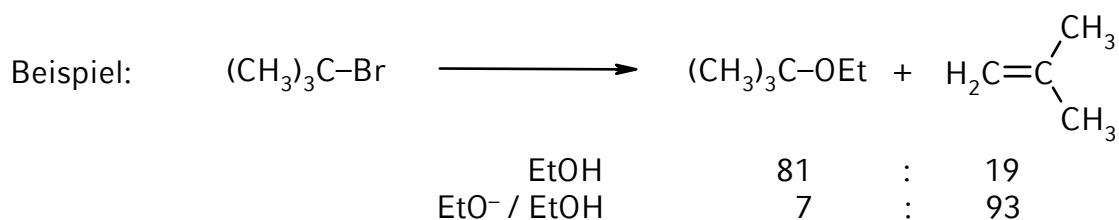
Substrat	$k(S_N2) / 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k(E2) / 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	gebildetes Olefin	Olefin-anteil
$CH_3CH_2-Br$	118	1.2	$H_2C=CH_2$	1 %
$(CH_3)_2CH-Br$	2.1	7.6	$CH_3CH=CH_2$	79 %
$(CH_3)_3C-Br$	$<< 2.1$	79	$(CH_3)_2C=CH_2$	100 %

Effekt  $\beta$ -ständiger Alkylgruppen im Substrat auf das  $E2/S_N2$ -Verhältnis



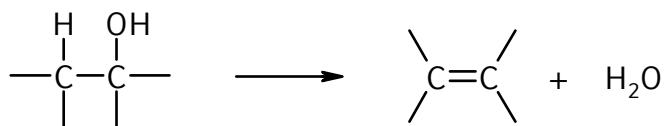
Substrat	$k(S_N2) / 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k(E2) / 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	gebildetes Olefin	Olefin-anteil
$CH_3CH_2-Br$	172	1.6	$H_2C=CH_2$	1 %
$CH_3CH_2CH_2-Br$	54.7	5.3	$CH_3CH=CH_2$	9 %
$(CH_3)_2CHCH_2-Br$	5.8	8.5	$(CH_3)_2C=CH_2$	60 %

### c) Wechsel von $S_N1/E1$ -Bedingungen zu $S_N2/E2$ -Bedingungen

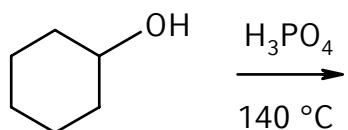


## 3.6 Synthese-Beispiele

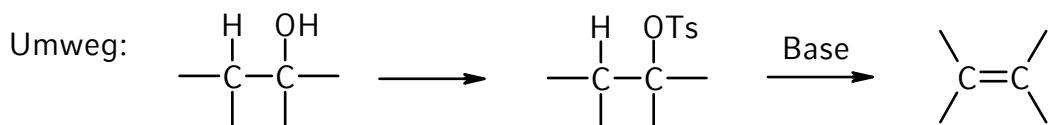
### Dehydratisierung



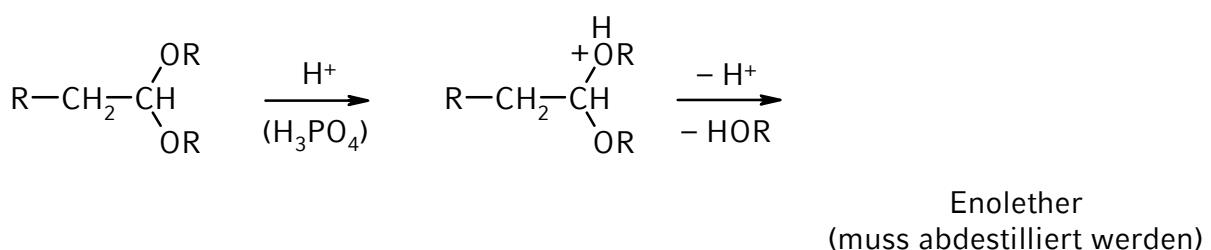
- Reaktion wird in Gegenwart starker Säuren durchgeführt ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).
- Bei primären Alkoholen 180–200 °C, bei sekundären 140 °C, bei tertiären 100 °C.
- Alken abdestillieren, um Polymerisation zu vermeiden
- Carbenium-Ionen-Umlagerungen möglich
- Bessere Ergebnisse bei Dehydratisierung in Gasphase an Aluminiumoxid u. Ä. (ca. 350 °C).



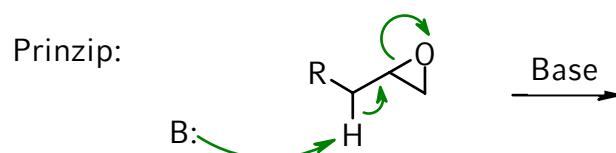
- Um saure Bedingungen zu vermeiden:



### Alkohol-Abspaltung

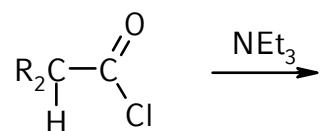


Von präparativer Bedeutung: baseninduzierte Ringöffnung von Epoxiden zu Allylalkoholen.

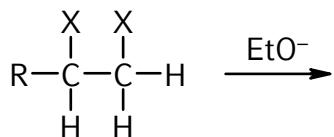
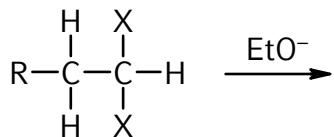


### Dehydrohalogenierung

Eliminierungen aus Monohalogeniden wurden oben besprochen

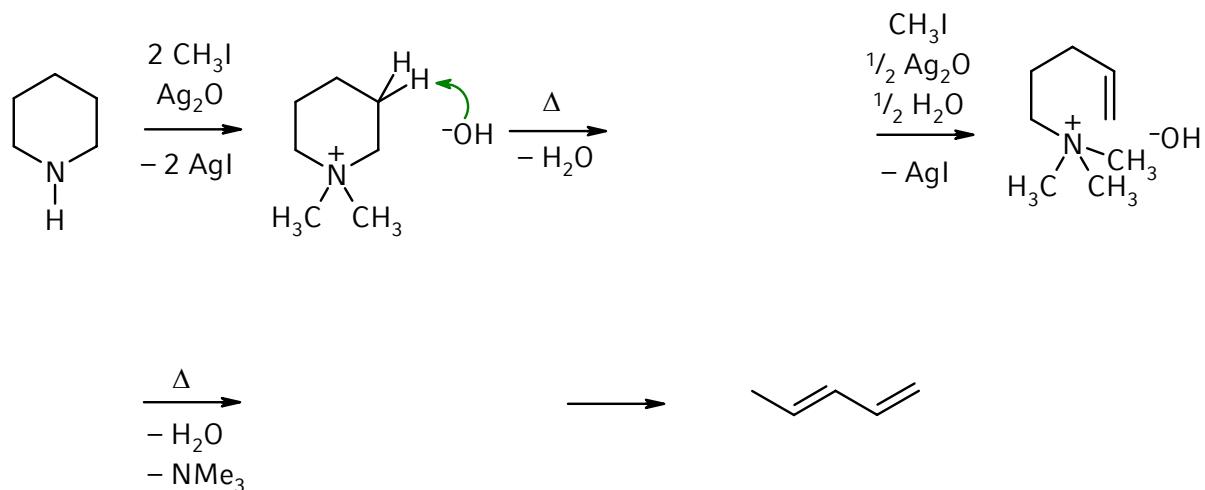


## Keten



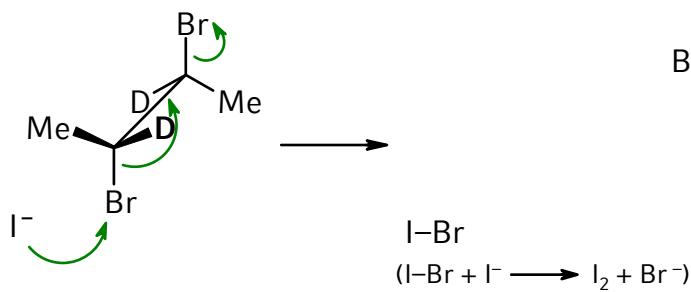
Alkin  
(in vielen Fällen  
begleitet von Allenen)

## Hofmann-Abbau quartärer Ammonium-Basen



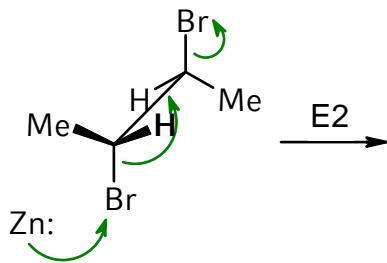
## Dehalogenierung

Mit  $\Gamma^-$ :

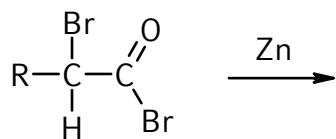


Beim Einsatz primärer Brom-Verbindungen kann  $\text{I}^-$  zuerst eine nucleophile Substitution bewirken, sodass sich die Stereochemie ändert.

Mit Zink  
(Oberflächenreaktion):

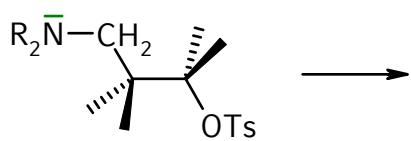
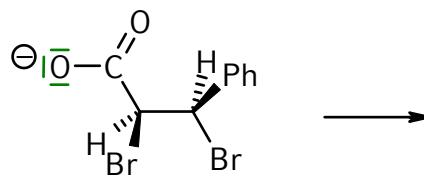
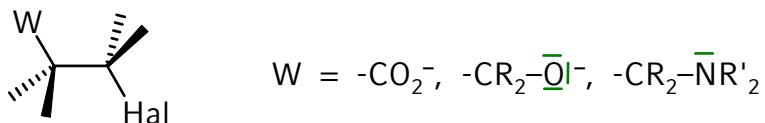


Darstellung von Ketenen durch Behandeln von  $\alpha$ -Brom-carbonsäurebromiden mit Zink:

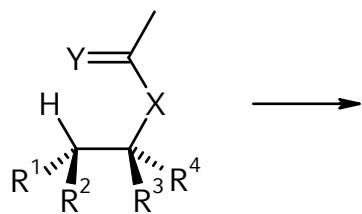


### Grob-Fragmentierung

Wenn ein Kohlenstoff-Fragment die „positive“ Abgangsgruppe ist, spricht man von Fragmentierung.

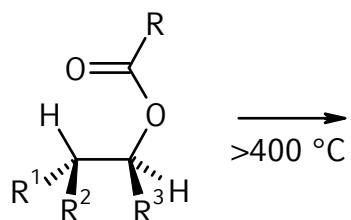


## Thermische syn-Eliminierung über sechsgliedrige Übergangszustände



- **Ester-Pyrolyse**

Ester sind thermisch stabil. Erst beim Erhitzen auf hohe Temperaturen zersetzen sie sich in Alken und Carbonsäure.



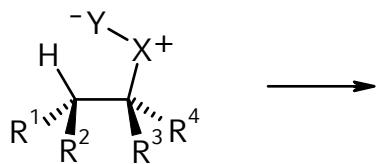
- **Tschugaev-Eliminierung**

Xanthogenate gehen die analoge 1,2-Eliminierung bei tieferen Temperaturen ein.

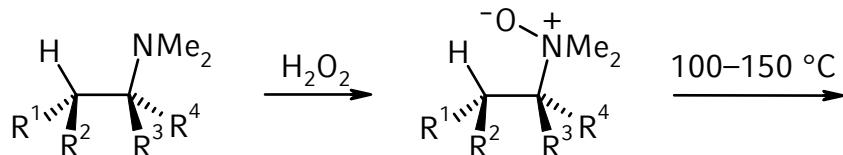


Da Sie die Herstellung der Xanthogenate aus den Alkoholen bereits kennengelernt haben (s. Radikal-Reaktionen) steht Ihnen damit eine Methode zur stereoselektiven Wasser-Eliminierung zur Verfügung.

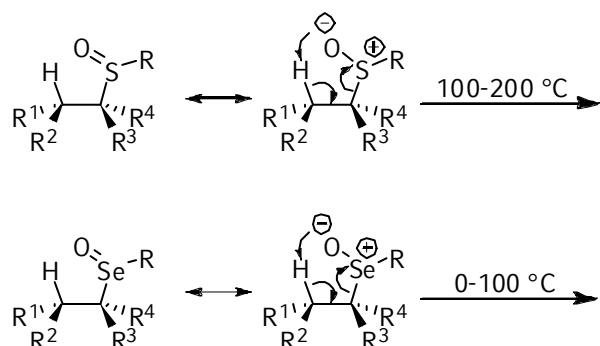
## Thermische syn-Eliminierungen über fünfgliedrige Übergangszustände



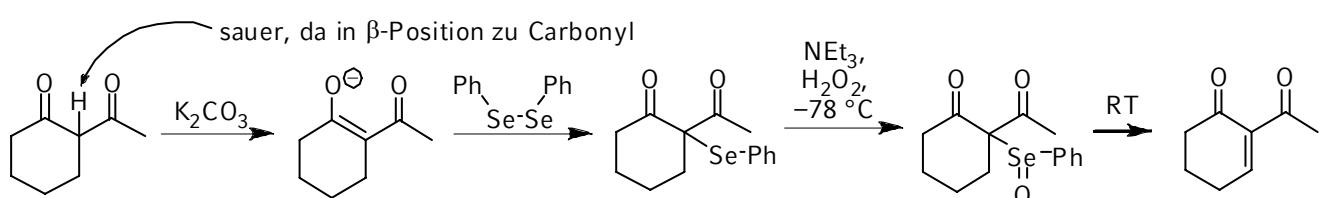
- Aminoxid-Pyrolyse (Cope-Eliminierung)



Nach einem ähnlichen Mechanismus zerfallen Sulfoxide und Selenoxide.

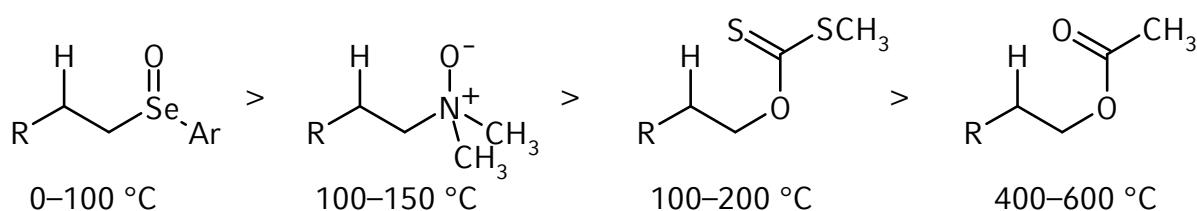


Die Selenoxid-Eliminierung ermöglicht die Einführung einer Doppelbindung unter sehr milden Bedingungen.



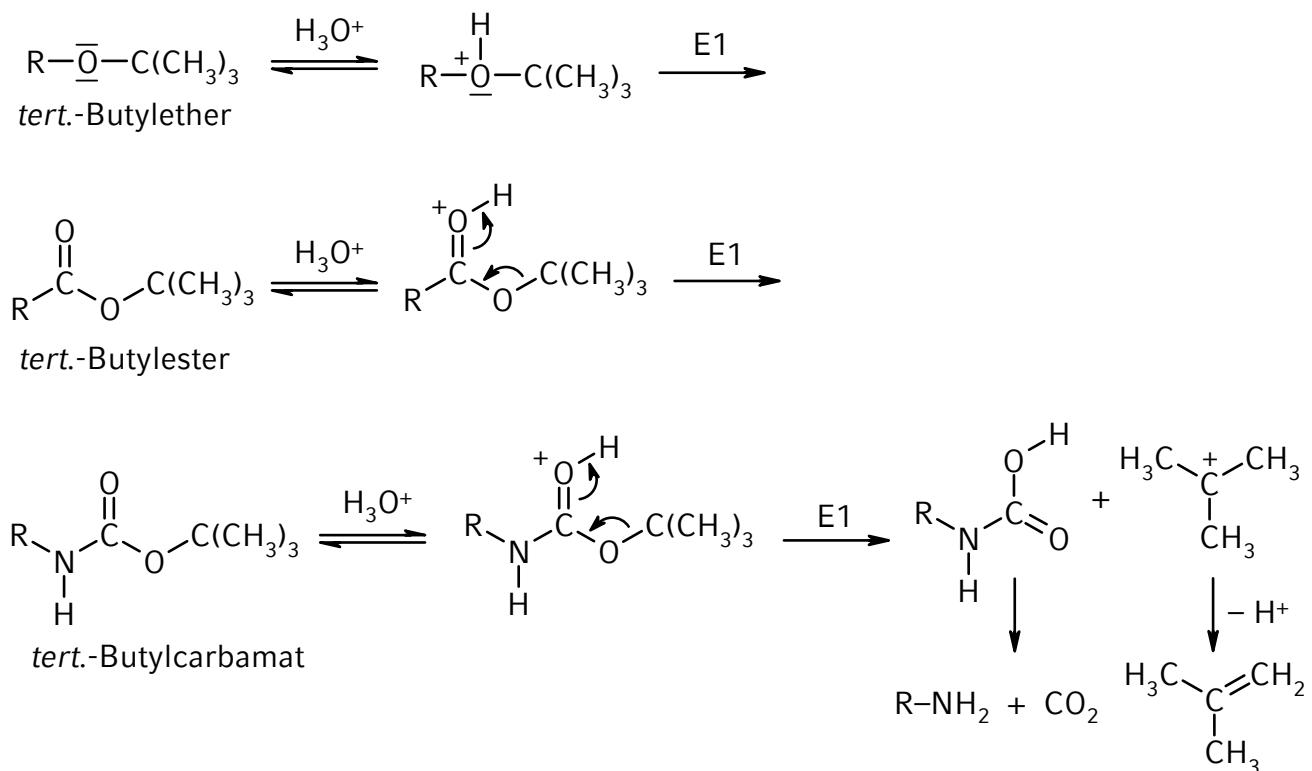
### Tendenz zur Pyrolyse:

Selenoxide zerfallen am leichtesten, Carbonsäureester am langsamsten



## Eliminierungen in der Schutzgruppen-Technik

- **E1-Eliminierungen** bei *tert*-Butylethern, *tert*-Butylestern und *tert*-Butylcarbamaten.



- **E1cB-Eliminierungen** zum Entfernen des Fmoc-Rests

