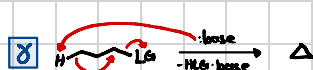
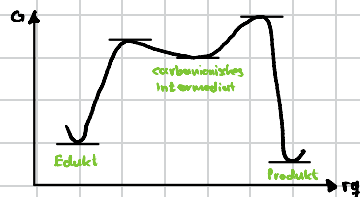
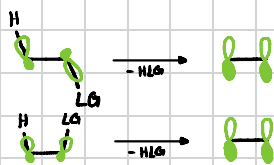
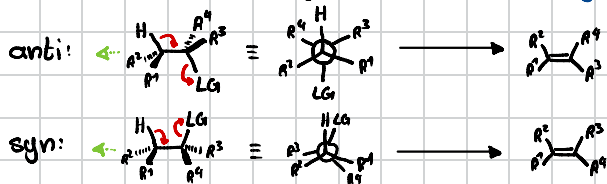


Bei der Eliminierung werden zwei Substituenten abgespalten ohne dass sie ersetzt werden, womit die Eliminierung die Gegenreaktion zur Addition ist. Wir unterscheiden zwischen α, β und γ Eliminierung, wobei wir in ACOI nur die β -Elim. betrachten.



Da bei der β -Eliminierung eine Doppelbindung entsteht, sind grundsätzlich beide E/Z-Isomere als Produkt möglich. Welches davon entsteht, kann man abschätzen, indem man die Konformation des Edukts betrachtet. Damit eine Eliminierung stattfinden kann, müssen die sp^3 -Orbitale vom abstrahiertem H und LG parallel sein, da bei der Umhybridisierung zu p-Orbitalen einer Doppelbindung diese auch parallel stehen. Deswegen kommt nur eine antiperiplanare oder synperiplanare Anordnung in Frage.



Hammond: Je stabiler das Carbanion, desto schneller E1cB

Hammett: $\rho > 0 \Rightarrow \ominus$

Kinetik: unimolekulare Reaktion
 $\frac{d[A^{\ominus}]}{dt} = -k[A^{\ominus}]$ (1. Ordn.)
 unabhängig von [Base]

	E_1	E_2	E_1CB
Substituenten	Donoren stabilisieren $3^\circ > 2^\circ$	Akzeptoren stabilisieren $1^\circ > 2^\circ$	Akzeptoren stabilisieren $1^\circ > 2^\circ$
Lösungsmittel	polar protisch (H_2O , $EtOH$)	dipolar aprotisch (Aceton, THF, DMF, DMSO, HMP)	polar protisch (H_2O , $EtOH$)
Abgangsgruppe	gute LG	schlechte LG	schlechte LG
Base	schwache, sterisch ungehinderte Base	starke, sterisch gehinderte Base	starke, sterisch gehinderte Base
Sterik	unwichtig	eher wichtig	
Brückenkopf	schwer (Bredt'sche Regel)	schwer (Bredt'sche Regel)	
Konfiguration	Saytzeff	Saytzeff / Hofmann	Hofmann

Nukleophile Substitution vs. Eliminierungen

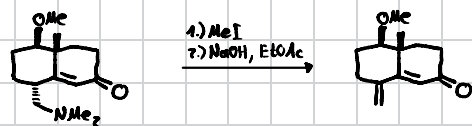
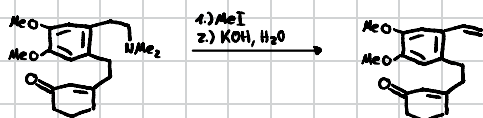
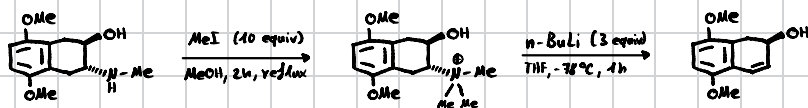
Die S_N und E Reaktionen stehen in Konkurrenz miteinander, da sie das gleiche Intermediat (für S_N1 und E_1 das Carbokation) haben und viele Basen auch nukleophil sind. Um zu entscheiden, welche der beiden Reaktionen stattfindet, gehen wir nach folgenden Kriterien:

Nukleophile Substitution (S_N)	Eliminierung (E)
<ul style="list-style-type: none"> • gutes Nukleophil • keine starke Base • tiefe Temperatur 	<ul style="list-style-type: none"> • starke, sterisch gehinderte (nicht-nukleophil) Base • sterisch anspruchsvolles Substrat • hohe Temperatur • anti-Anordnung

Warum bevorzugen Eliminierungen hohe Temperaturen? Bei Eliminierungen entstehen aus einem Teilchen zwei neue, was, allein schon durch die Mischentropie, die Entropie erhöht. Das heisst $\Delta_{rxn}S > 0$ für Eliminierungen. Gemäss $\Delta_{rxn}G = \Delta_{rxn}H - T\Delta_{rxn}S$ verringert eine hohe Temperatur $\Delta_{rxn}G$ (gut weil wir wollen, dass $\Delta_{rxn}G < 0$ ist, damit die Reaktion exergon, also spontan ist.), da T mit $\Delta_{rxn}S$ multipliziert ist.

Hofmann - Abbau

Bei der Hofmann-Eliminierung handelt es sich um eine E2-Reaktion, wobei die Abgangsgruppe ein methyliertes Amin ist, also ein Ammoniumion, welches in situ mit MeI per S_N2 hergestellt. Es entsteht das Hofmann-Produkt



Thermisch induzierte β -Eliminierungen

Es gibt eine Reihe von Eliminierungen die über einen konzertierten Mechanismus mit cyclischen Übergangszustand (ähnlich wie Ozonolyse) verlaufen und thermisch kontrolliert. Generell sind Eliminierungen bei höheren Temperaturen durch die positive Entropie der Reaktion (es entstehen mehr Produkte als Edukte da waren) bevorzugt. Durch den Mechanismus verlaufen die alle über eine syn-Eliminierung.

Ester-Pyrolyse		
Tschugaeff-Eliminierung		
Cope-Eliminierung		
Sulfoxid-Pyrolyse		
Selenoxid-Pyrolyse		
Wittig-Variante des Hofmann-Abbaus		