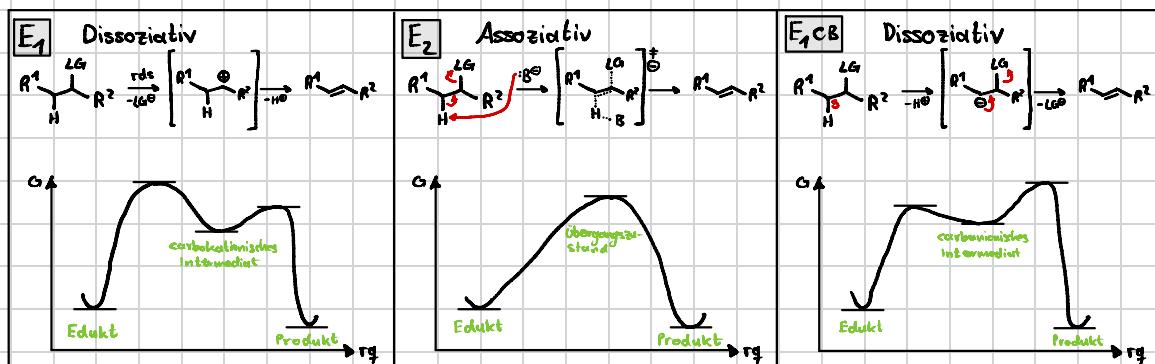
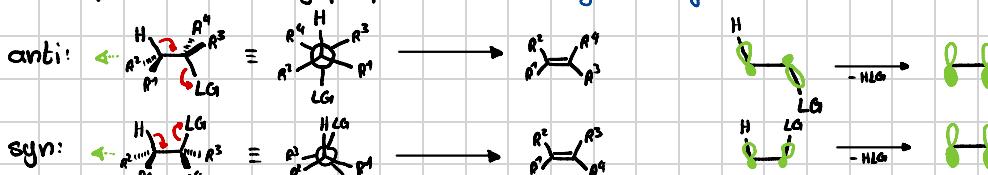


ÜS 11 - E

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 ACOII 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 Carbokation, desto schneller E1
Hammet: $\beta < 0 \Rightarrow \oplus$

Kinetik: unimolekulare Reaktion

$$\frac{d[\text{Ed}]}{dt} = -k[\text{Ed}] \quad (1. \text{ Ordn.})$$

 unabhängig von [Base]

Hammond: Je stabiler der Übergangszustand, desto schneller E2
Hammet: $\beta > 0 \Rightarrow \ominus$

Kinetik: bimolekulare Reaktion

$$\frac{d[\text{Ed}]}{dt} = -k[\text{Ed}][\text{base}] \quad (2. \text{ Ordn.})$$

 abhängig von [Base]

Hammond: Je stabiler das Carbanion, desto schneller E1CB
Hammet: $\beta > 0 \Rightarrow \ominus$

Kinetik: unimolekulare Reaktion

$$\frac{d[\text{Ed}]}{dt} = -k[A^{\ddagger}] \quad (1. \text{ Ordn.})$$

 unabhängig von [Base]

	E_1	E_2	$E_{1, CB}$
Substituenten	Donoren stabilisieren $\delta^0 > \delta^2$	Akzeptoren stabilisieren $\delta^1 > \delta^0$	Akzeptoren stabilisieren $\delta^1 > \delta^2$
Lösungsmittel	polar protisch (H_2O , $EtOH$)	dipolar aprotisch (Aceton, THF, DMF, DMSO, HMPA)	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	Sayzeff	Sayzeff / 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

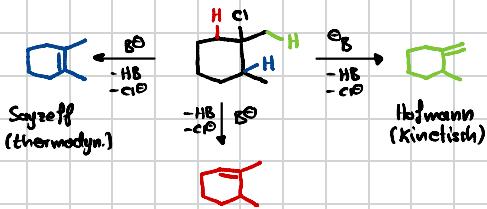
Worum bevorzugen Eliminierungen hohe Temperaturen? Bei Eliminierungen entstehen aus einem Teilchen zwei neue, was, allein schon durch die Mischartropie, die Entropie erhöht. Das heißt $\Delta_{rxn}S > 0$ für Eliminierungen. Gemäß $\Delta_{rxn}G = \Delta_{rxn}H - T\Delta_{rxn}S$ verringert eine hohe Temperatur $\Delta_{rxn}G$ (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.

Was sind typische starke, sterisch gehinderte Basen? $\rightarrow O^{\bullet} K^{\bullet}$



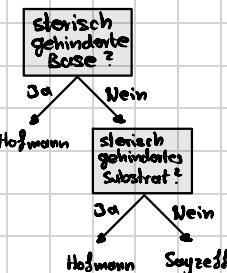
Regioselektivität der Eliminierungen

Da wir bei der Eliminierung ein β -ständiges Proton abstrahieren können, bis zu drei Produkte entstehen. Wie so häufig in der OC werden hier zwei Produkte unterschieden, nämlich das thermodynamisch und das kinetische Produkt. Das thermodynamisch bevorzugte Produkt ist das stabilste Alken (am höchsten substituiert) und das kinetisch bevorzugte Produkt ist dasjenige, wo das Proton am besten zugänglich ist (am wenigsten sterisch gehindert).



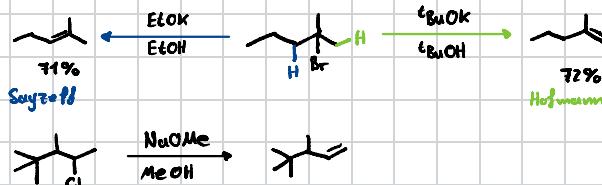
Aus diesem Grund gibt es zwei konkurrierende Regeln für die Regioselektivität der Eliminierungen, wobei E1 das Sayzeff-Produkt bildet.

Sayzeff: Unter E1-Bedingungen entsteht hauptsächlich das stabilere Alken, also zumeist das höher substituierte.



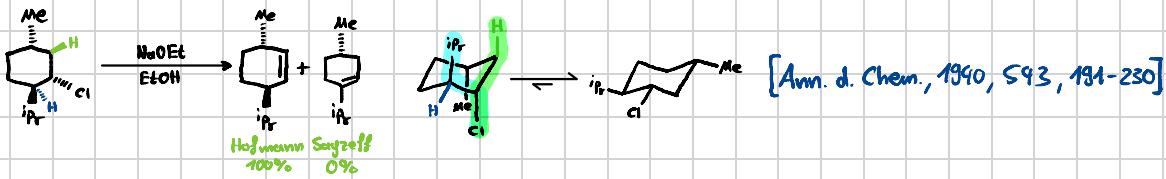
Hofmann: Eine β -H-Eliminierung erfolgt an der sterisch zugänglicheren Seite.

Je näher man am E1 Mechanismus bzw. dessen Bedingungen (gute LG, polar protisches LM, schwache sterisch ungehinderte Base) ist, desto mehr Sayzeff-Produkt entsteht.



[Ann. d. Chem., 1875, 179(3), 296-301]

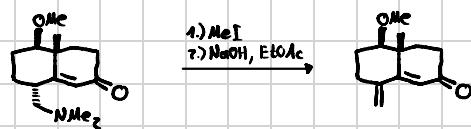
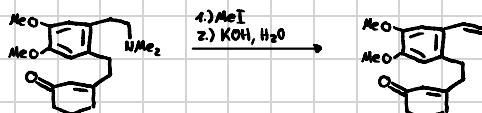
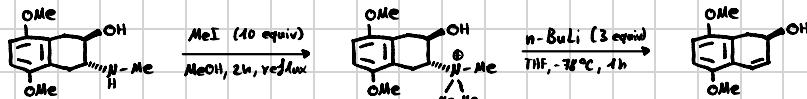
Sonderfall Cyclohexen: Für eine E2-Eliminierung müssen die LG und das Proton antiperiplanar stehen und bei Cyclohexen kann so ein H blockiert werden, sodass trotz sterisch nicht anspruchsvoller Base nur das Hofmann-Produkt entsteht.



[Ann. d. Chem., 1990, 593, 191-230]

Hofmann - Abbau

Bei der Hofmann-Eliminierung handelt es sich um eine E2-Reaktion, wobei die Abgangsgruppe ein methyliertes Amin ist, also ein Ammoniumionen, 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 konzentrierten 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		