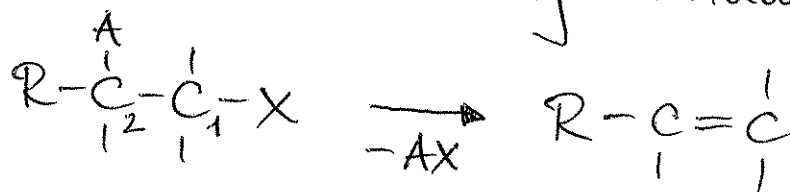


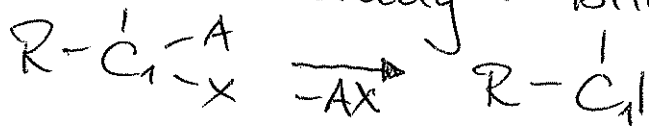
## 2. Eliminierung

Abspaltung von zwei Atomen oder Atomgruppen aus einem Molekül (ionisch, radikalisch oder synchron)

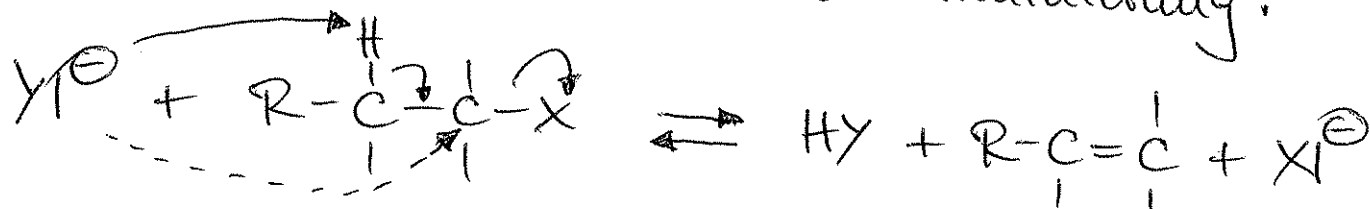
→ 1,2-Eliminierung: Bildung von Olefinen



1,1-Eliminierung: Bildung von Carbenen



Mechanismus der ionischen Eliminierung:

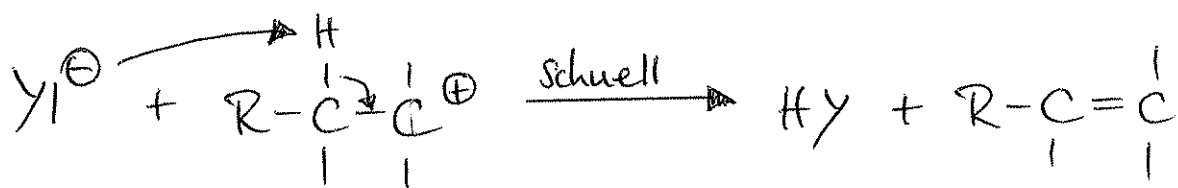
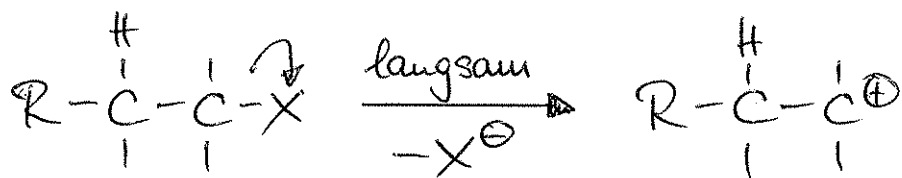


vgl. nukleophile Substitution ( $\text{S}_{\text{N}}$ );

Konkurrenz zur Eliminierung (E)

- Monomolekulare Eliminierung,  $\text{E}_1$ :  
Spaltung der C-X Bindung geht der C-H Bindungsspaltung voraus  
(vgl.  $\text{S}_{\text{N}}1$ :  $\nu_{\text{HF}} > \nu_{\text{H}}$ )

→ Reaktion 1. Ordnung

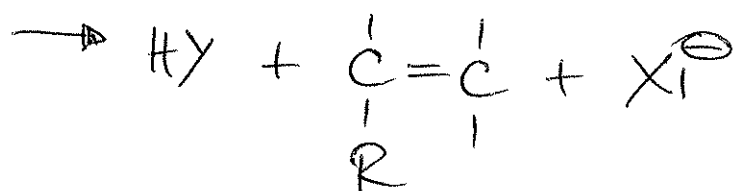
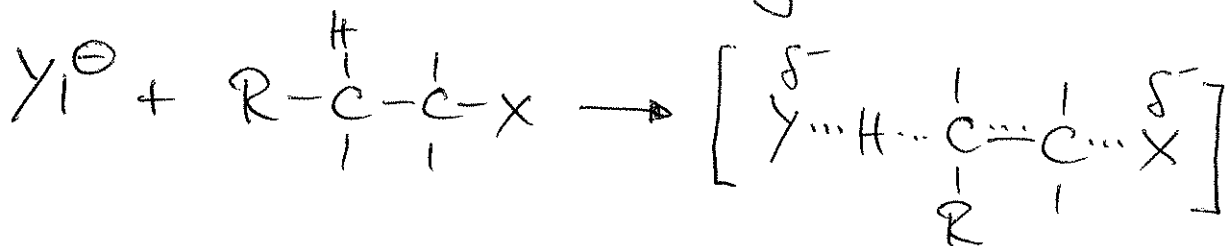


~~ER~~

- Bimolekulare Eliminierung, E2:

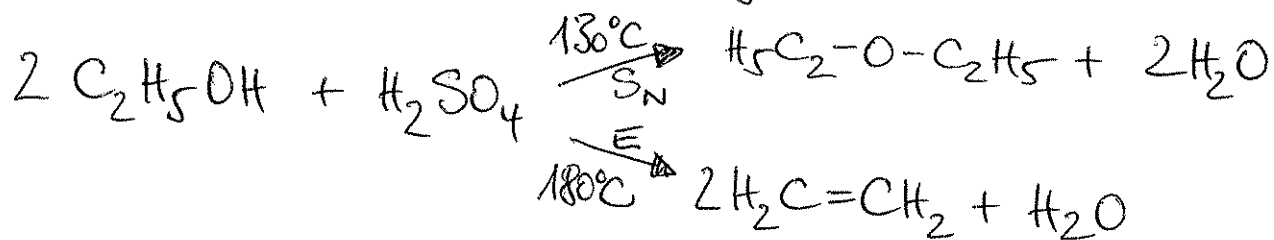
Konzertierte Reaktion (vgl. S<sub>N</sub>2:  $\nu_{\text{uf}} \approx \nu_{\text{u}}$ )

→ Reaktion 2. Ordnung

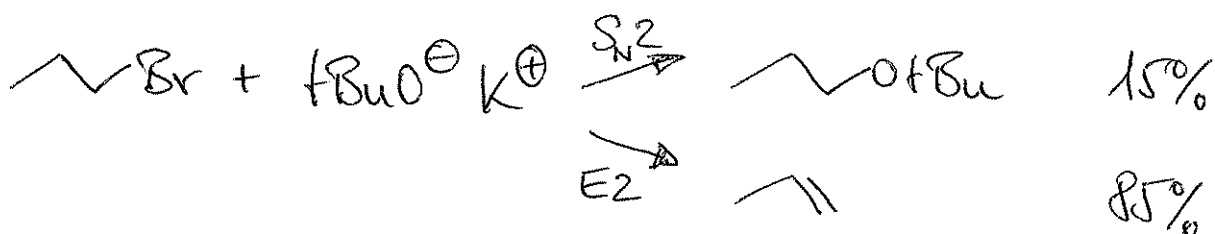
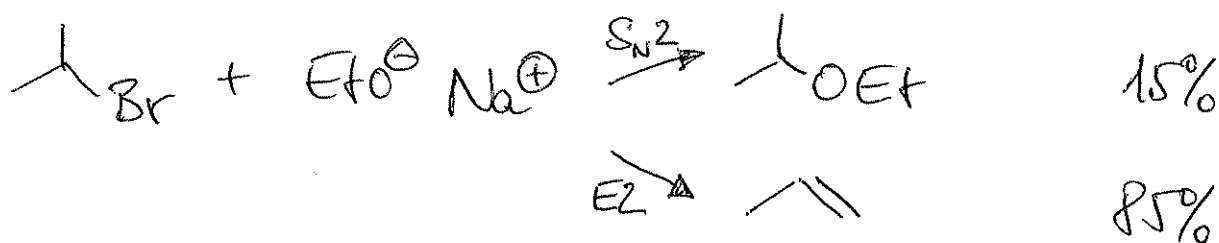
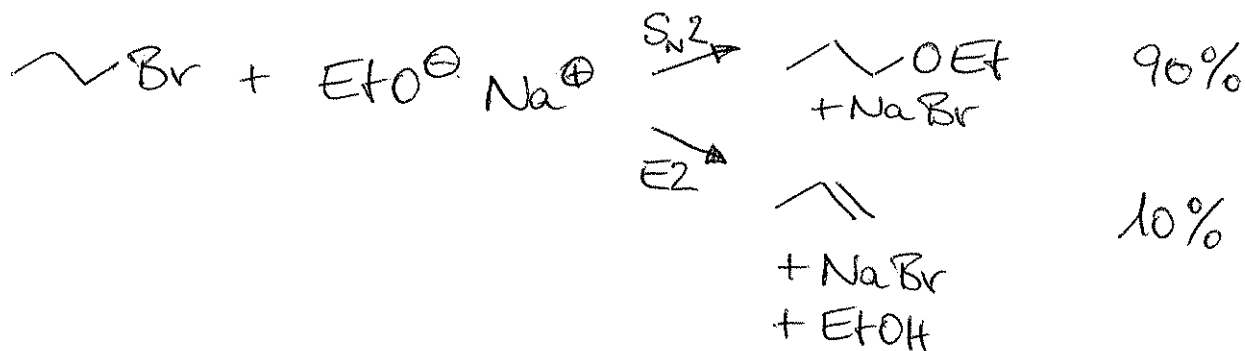


Faktoren, die das Verhältnis E:S<sub>N</sub> beeinflussen:

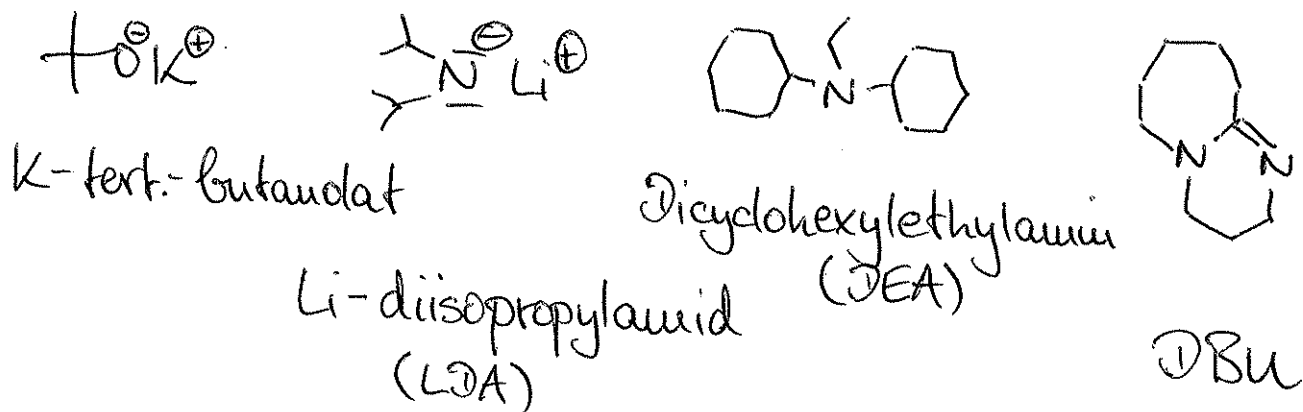
~ Temperatur: E begünstigt bei erhöhten Temp.



- Elektronische und sterische Effekte:  
 E begünstigt bei Verwendung starker Basen und bei sterischer Hinderung am Substrat und / oder Base



Starke voluminöse Basen:

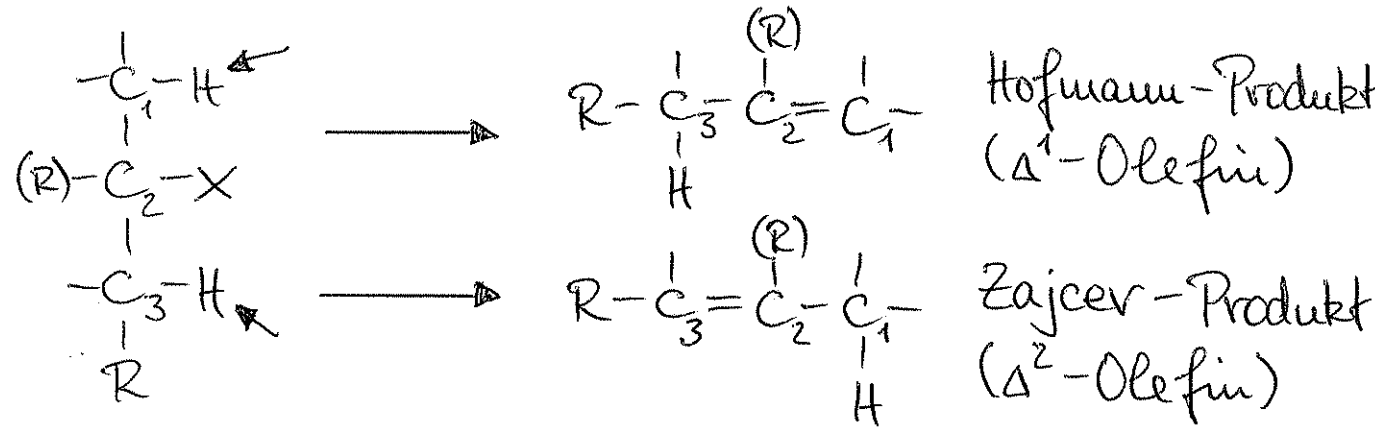


# Eliminierung an

- primären Verbindungen:

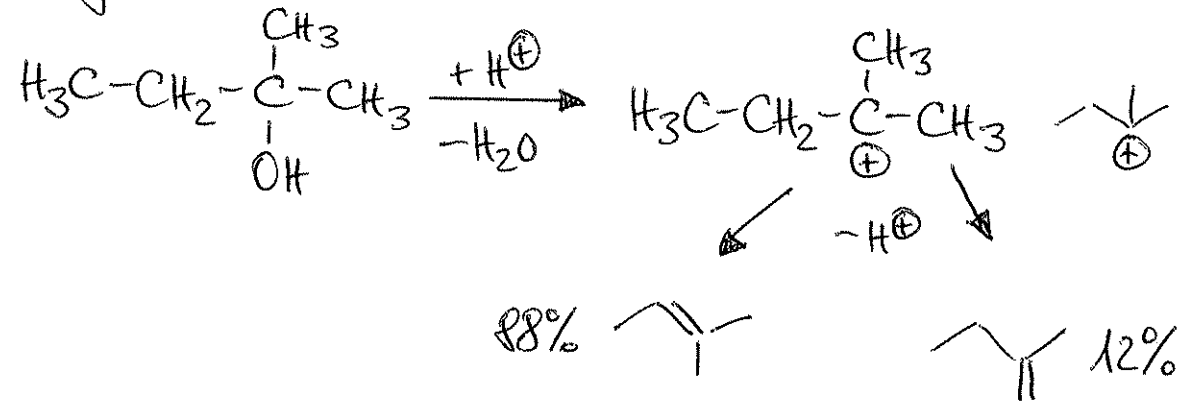


- sekundären / tertiären Verbindungen:

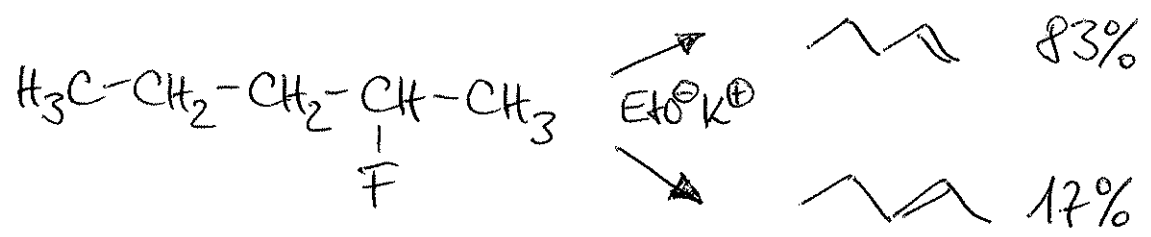


Olefin mit größerer Anzahl von Alkylgruppen an Doppelbindung (thermodynamisch stabiler)

E1 → Zajcev-Produkt

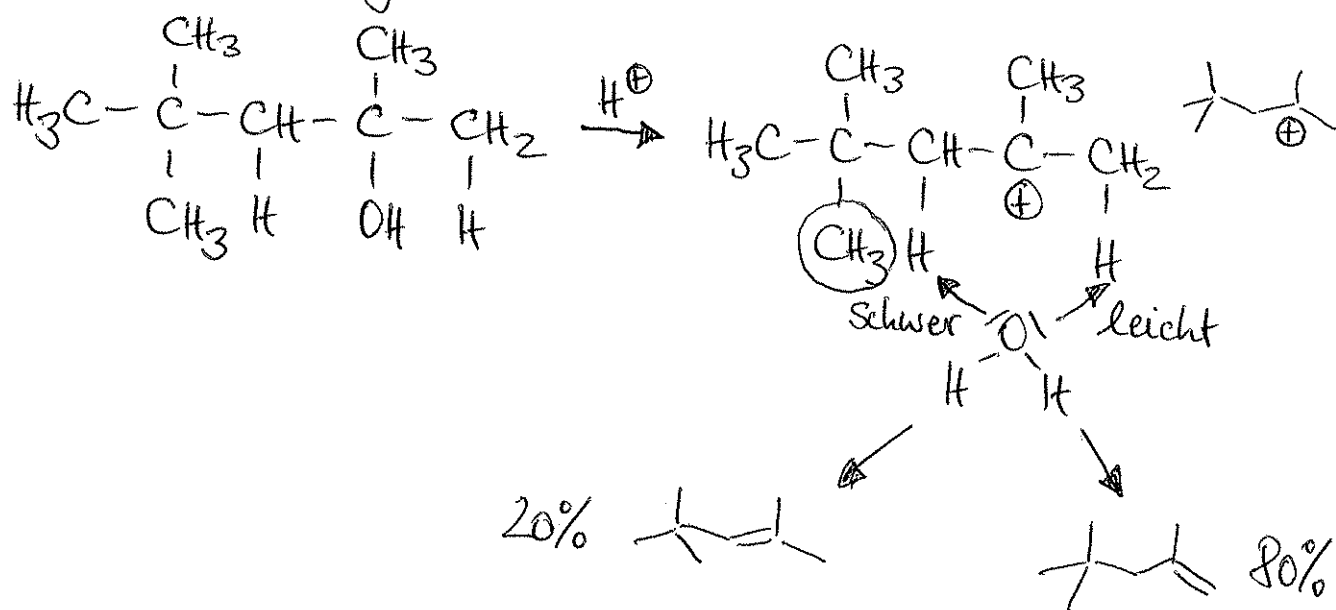


E2 → Hofmann-Produkt



Die Hofmann-Eliminierung wird begünstigt mit

- abnehmender Abspaltungstendenz des Nukleofugs ( $I^- > Br^- > Cl^- > OTf^- > F^-$ )
- zunehmender Raumfüllung und Stärke der Base und zunehmender sterischer Abschirmung des Substrats

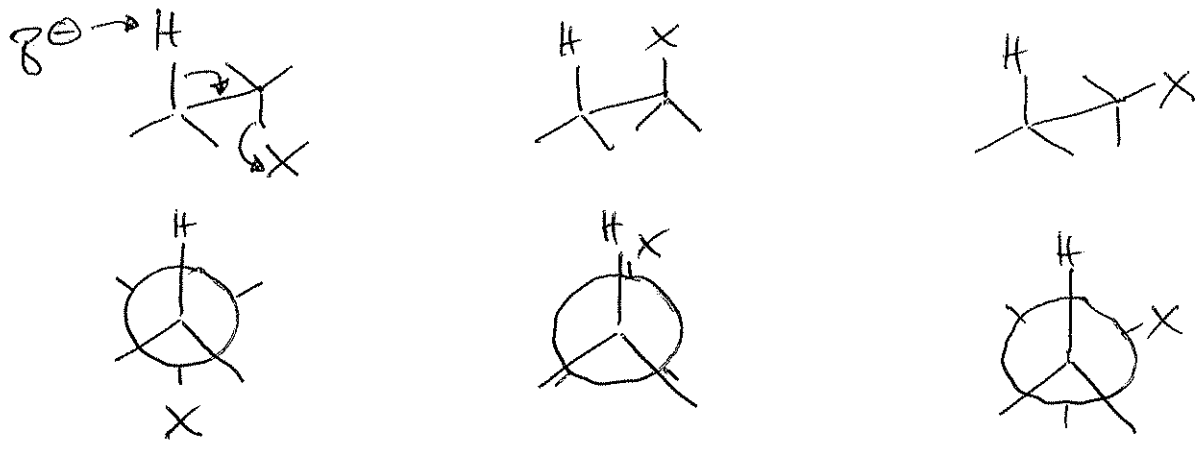


(1) Sterischer Verlauf von Eliminierungen:

E1  $\rightarrow$  nicht stereospezifisch

E2  $\rightarrow$  stereospezifisch, z/E-Isomere

Regel von Ingold: Bimolekulare Eliminierungen laufen dann besonders glatt, wenn die Substituenten in gestaffelter (anti-) Konformation vorliegen.



anti-periplanar  
(gestaffelt)

Syn-periplanar  
(ekliptisch)

gauche

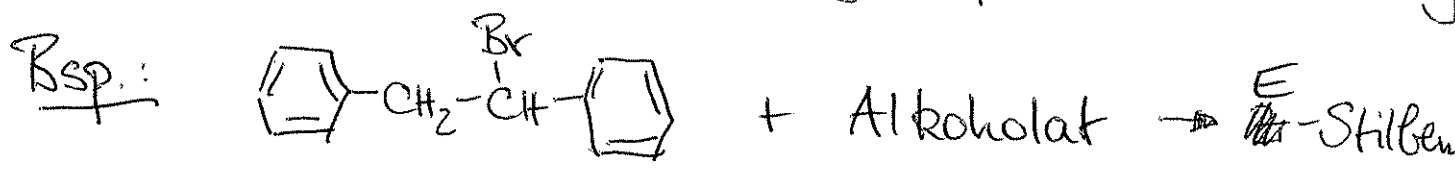
bevorzugt

möglich

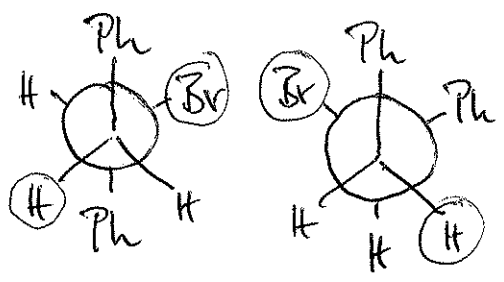
erschwert

HCCX in einer Ebene!

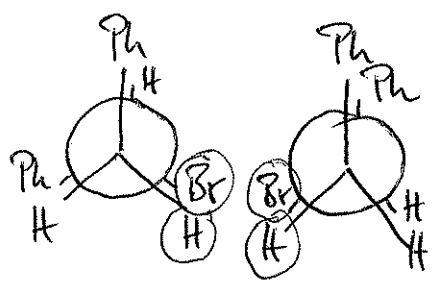
⇒ "anti-coplanare" bzw. "syn-coplanare" Eliminierung



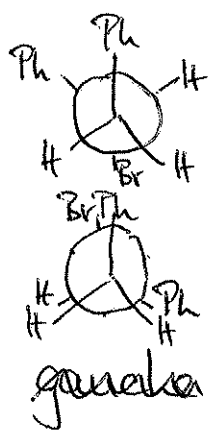
1-Brom-1,2-diphenylethan



anti-coplanar



Syn-coplanar



gauche

E

Z

E

Z

rel. Energie-  
gehalt

1

3

2

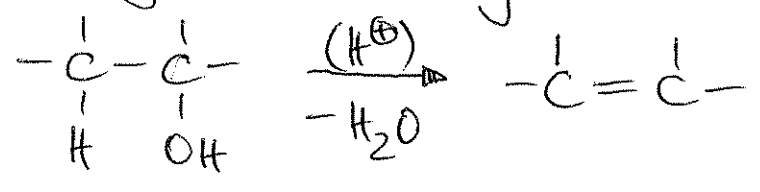
4

1 → 4



# Reaktionen

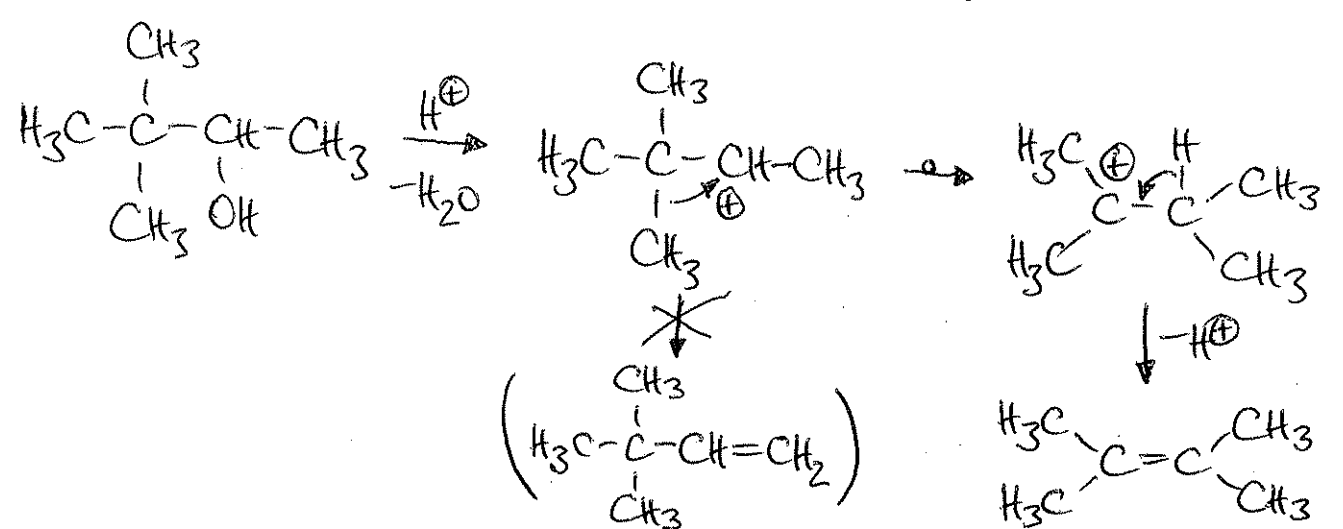
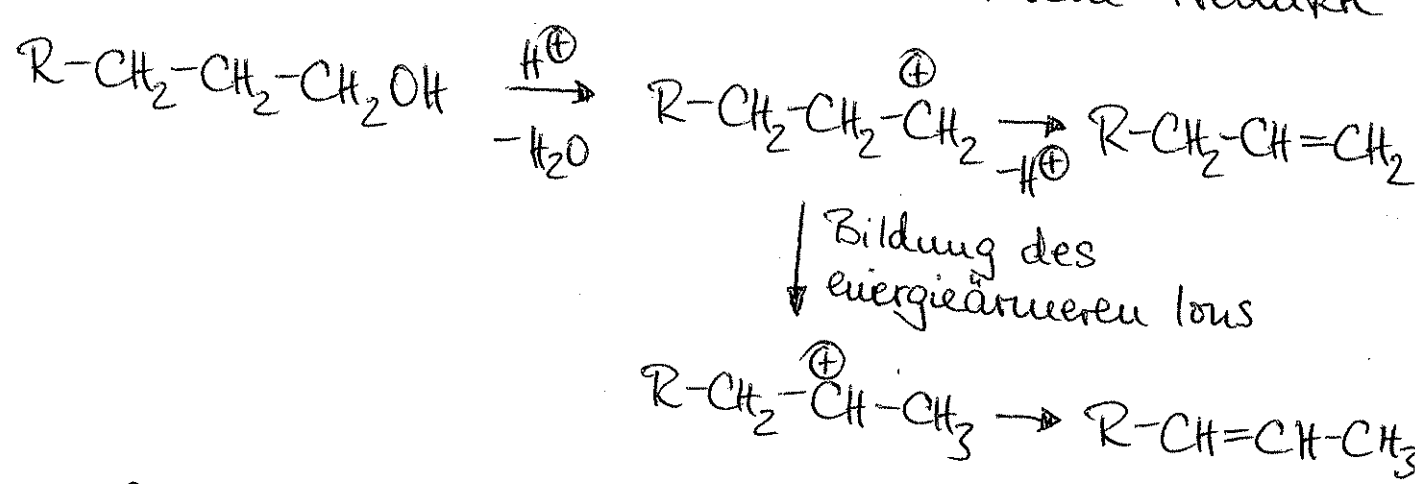
- Dehydratisierung von Alkoholen



E1, Zaycev-Produkt

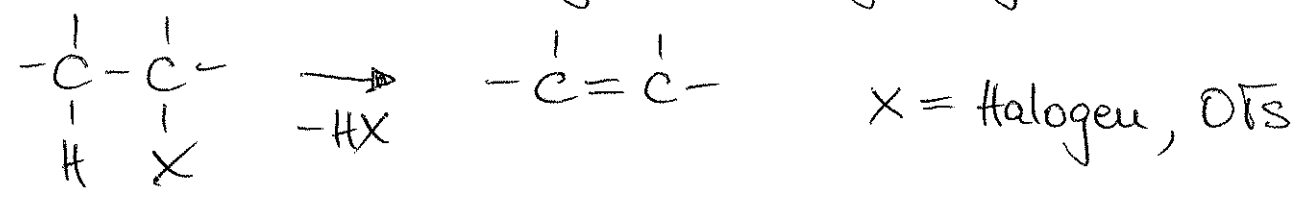
- 1° Alkohol : 180-200°C ; hohe Konzentrationen starker Säuren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ...)
- 2° : ~ 140°C ; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- 3° : ~ 100°C ; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Mögliche Umlagerungen in intermediären Carbeniumion → nicht-einheitliche Produkte





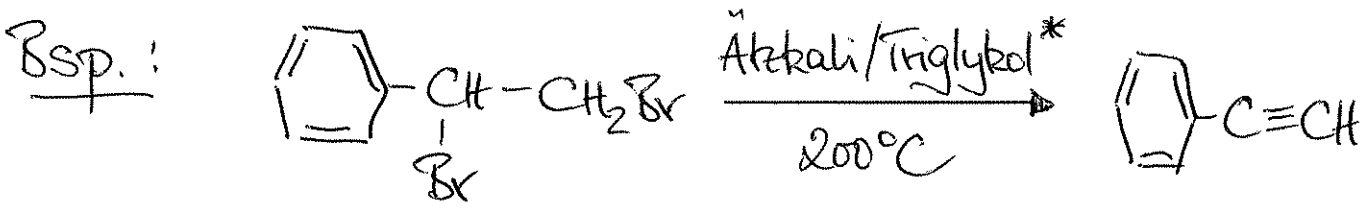
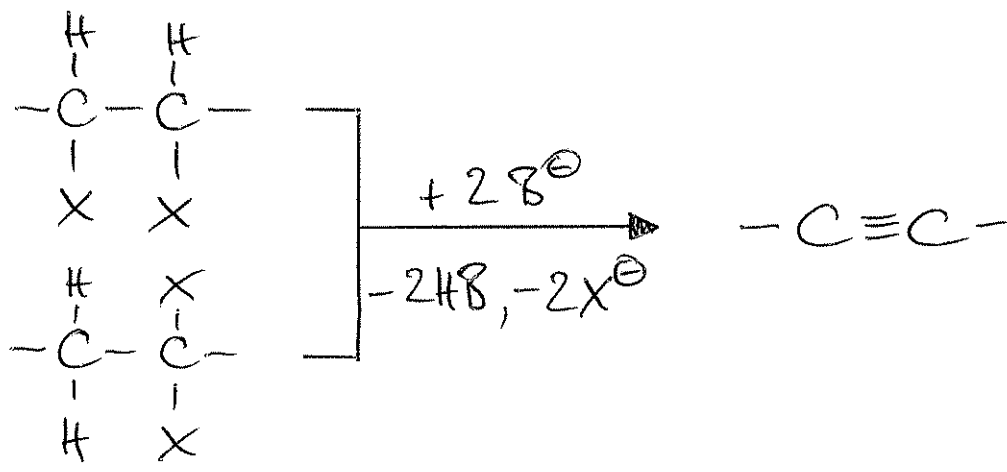
• Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden



E2, Hofmann-Produkt

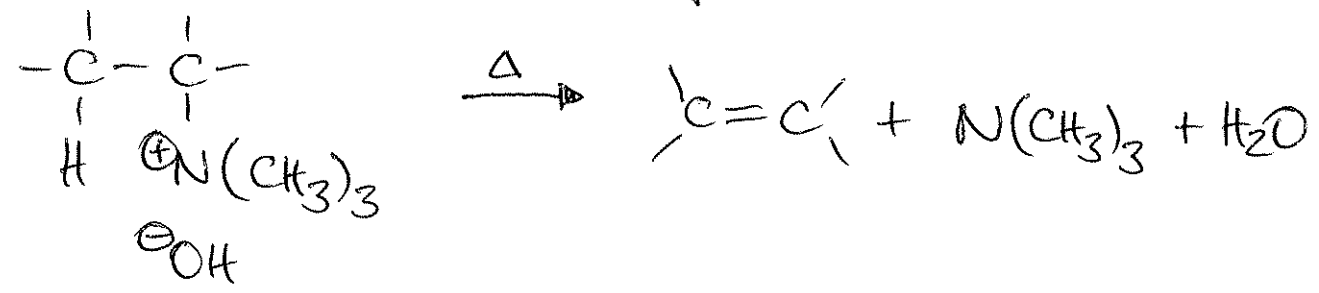
Meist verwendete Basen:

Alkalihydroxide / -alkoholate in Alkohol,  
Pyridin, DEA, DBU



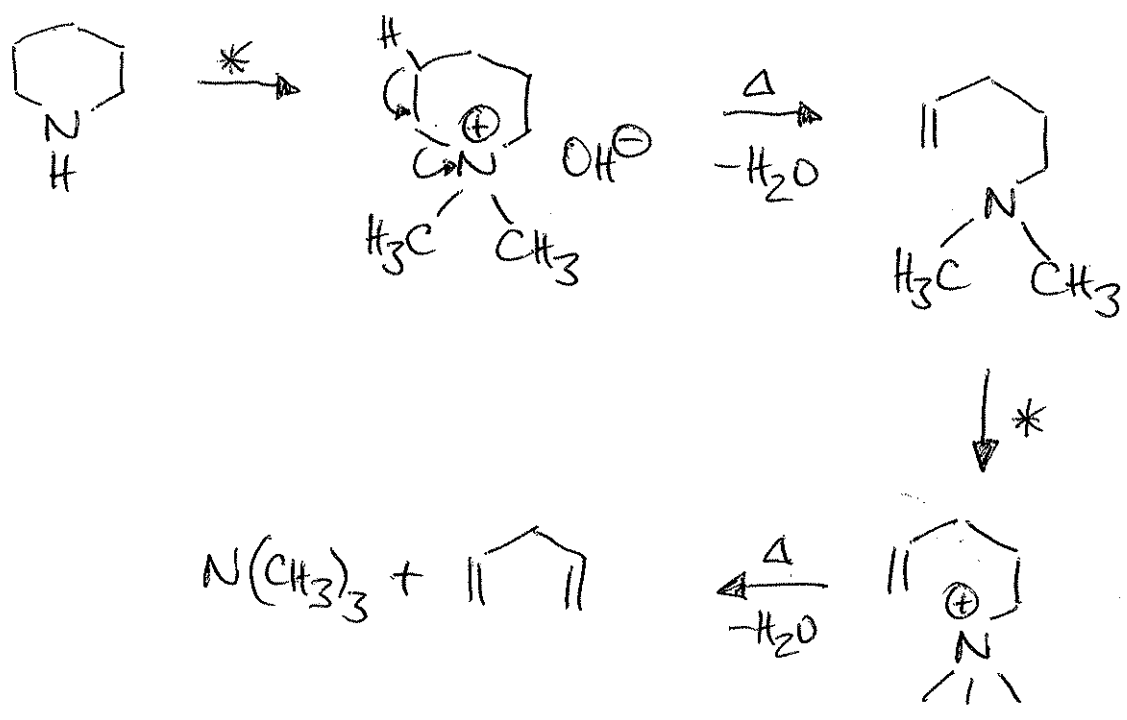
\* KOH / HO-CH2-CH2-CH2-OH

- Eliminierung von Trialkylamin aus quaternären Ammoniumsalzen: Hofmann-Abbau



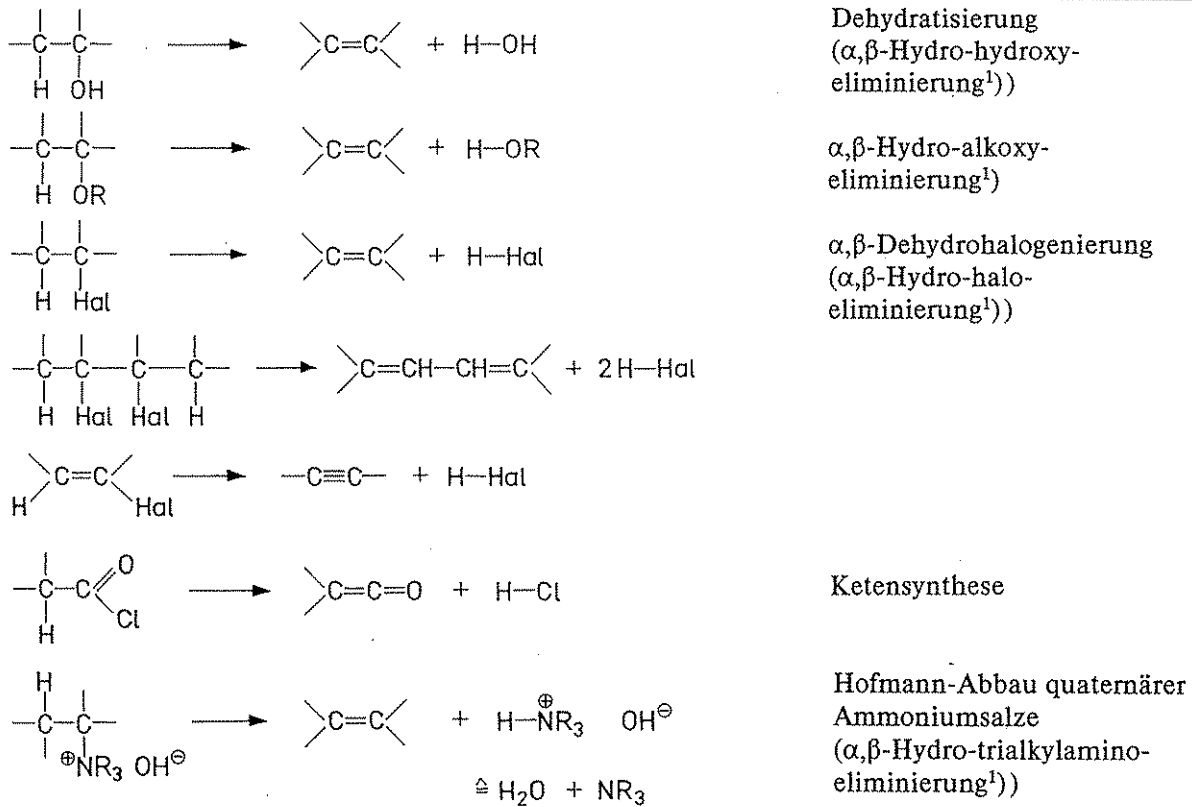
E2, Hofmann-Produkt

Bsp.: Abbau von Piperidin



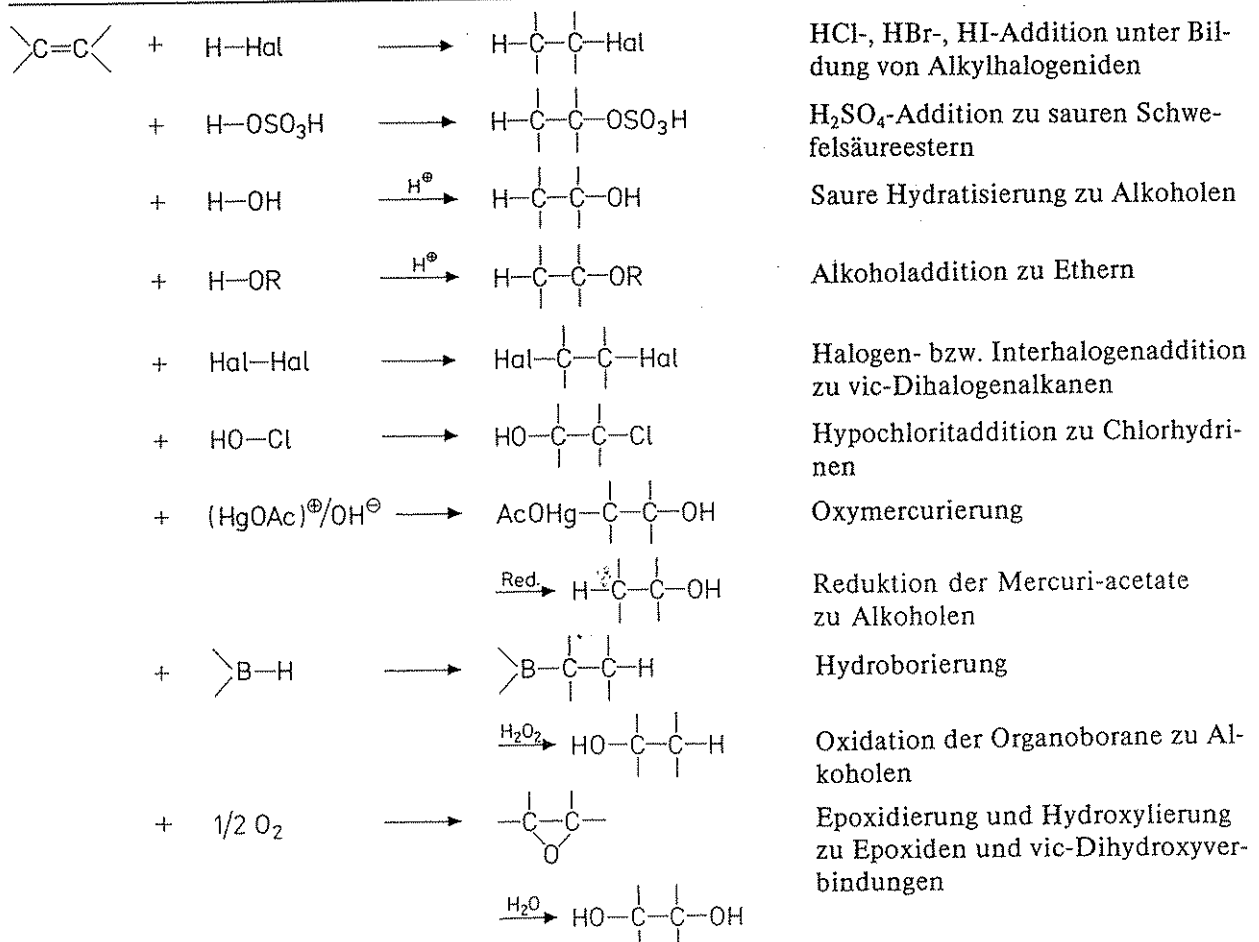
\* Alkylierung mit  $\text{CH}_3$   
Umsetzung mit  $\text{AgOH}$

## Wichtige ionische Eliminierungsreaktionen



<sup>1)</sup> IUPAC-Nomenklaturvorschlag

## Wichtige Additionsreaktionen an Alkene und Alkine



Wichtige Additionsreaktionen an Alkene und Alkine (Fortsetzung)

