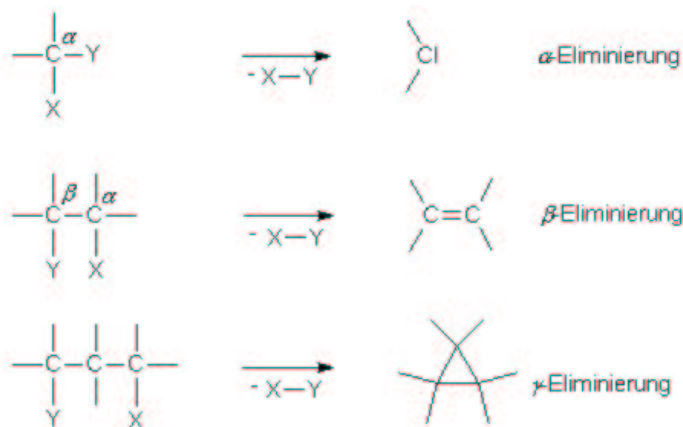


Eliminierungsreaktionen

1. Klassifizierung

(von : eliminare = aus dem Haus treiben). Allgemeinen Reaktionen bei denen zwei Gruppen (Atome, Ionen, Moleküle) aus einem Substrat abgespalten werden. Die Klassifizierung in α -, β - und γ -Eliminierung erfolgt anhand der relativen Stellung der Kohlenstoffatome, von denen die Eliminierung erfolgt.



Bei einer **α -Eliminierung** werden beide Abgangsgruppen von dem gleichen Kohlenstoffatom abgespalten, wobei Carbene gebildet werden.

Befinden sich beide Abgangsgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen entsteht eine Doppelbindung und man spricht von einer **β -Eliminierung**.

Im seltenen Fall der **γ -Eliminierung** werden beide Abgangsgruppen von einem α - und einem γ -Atom unter Bildung von Cyclopropanderivaten abgespalten.

1.1 α -Eliminierung

Produkte der α -Eliminierung sind instabile Spezies mit zweiwertigen Kohlenstoffatomen (Carbene). Sie sind sehr reaktiv und addieren sich gerne an Doppelbindungen, wobei sie Cyclopropane bilden, oder schieben sich in eine C-H Bindung ein.

Allgemein geringe Aktivierungsenergie.

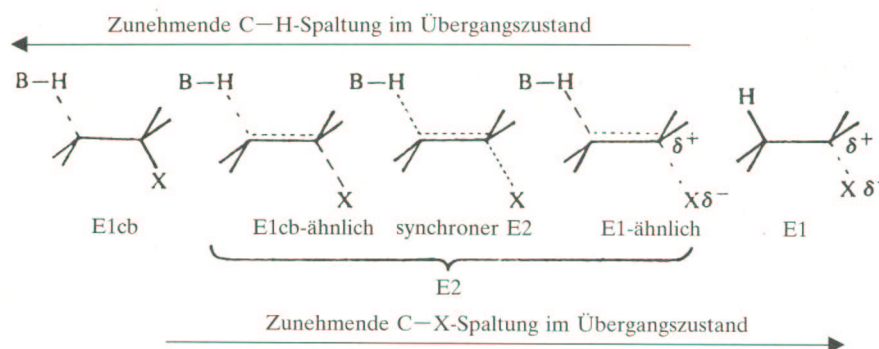
1.2 β -Eliminierung

Die β -Eliminierung wird nach Reaktionsmechanismus in E1- E1cb- und E2 Eliminierung unterteilt.

Die **E1-Eliminierung** (unimolekulare Eliminierung) ist ein zweistufiger Prozess. Der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wie im S_N1 Mechanismus zu dem die E1-Eliminierung in Konkurrenz steht, die Bildung eines Carbeniumions. Das ist die Folge des Austretens der Abgangsgruppe. Anschließend folgt die schnelle Abspaltung eines Protons.

Der **E1cb-Mechanismus** ist, wie der E1-Mechanismus, ein zweistufiger Prozess. Die Reihenfolge der Schritte ist dabei genau umgekehrt. Im ersten Schritt wird ein Proton unter Bildung eines Carbanions abgespalten, erst dann tritt die Abgangsgruppe aus.

Der **E2-Mechanismus** (bimolekulare Eliminierung) ist durch einen bimolekularen Übergangszustand unter Beteiligung der Base gekennzeichnet, bei dem die Abspaltung des Protons, in β -Stellung zur Abgangsgruppe, und der Austritt der Abgangsgruppe gleichzeitig erfolgen.



Die Reaktion verläuft über den energetisch günstigsten Weg. Viele β -Eliminierungen verlaufen in der Realität nach Mechanismen die zwischen diesen Granzfällen liegen und hängen von den Reaktionsbedingungen ab.

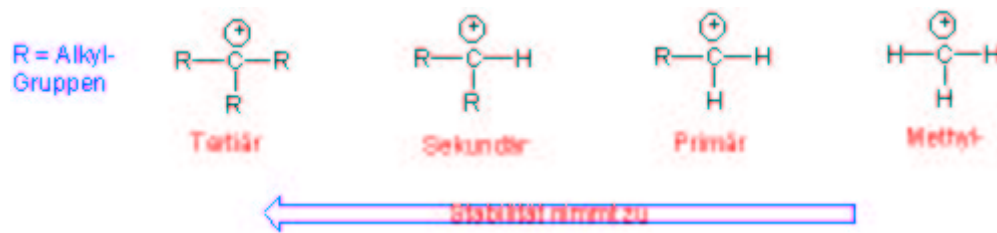
2. Reaktionen nach dem E1- und E1cb-Mechanismus

2.1 Stabilisierungseffekte beim E1- und E1cb-Mechanismus

Vorraussetzung für eine Reaktion die bevorzugt nach einem E1- bzw. E1cb-Mechanismus abläuft, ist die Stabilisierung des intermediären Carbenium- bzw. Carban-Ions.

Betrachtet man beispielsweise die HCL-Eliminierung aus Ethylchlorid, so wird wegen der hohen Energie der Zwischenprodukte von E1 und E1cb der Reaktionsweg über den energetisch günstigeren E2-Pfad bevorzugt.

Die Stabilität von Carbenium-Ionen nimmt mit zunehmender Zahl von Alkylsubstituenten zu:



Die Stabilisierung erfolgt zum einen durch den positiven induktiven Effekt der Alkylgruppen und zum anderen durch **Hyperkonjugation** mit benachbarten C-H Bindungen der Alkylsubstituenten.

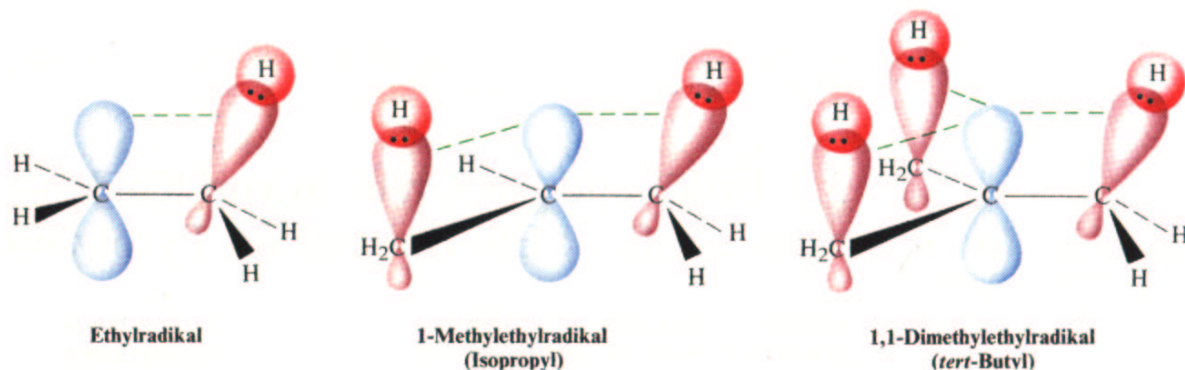


Abb. : Hyperkonjugation (grüne gestrichelte Linien) zwischen gefüllten sp^3 -Hybridorbitalen und einem leeren p -Orbital.

Bei der Hyperkonjugation wird die Elektronendichte aus benachbarten C-H Bindungen in das leere p -Orbital übertragen. Die daraus resultierende Delokalisierung der Elektronendichte hat einen stabilisierenden Effekt auf das Carbenium-Ion.

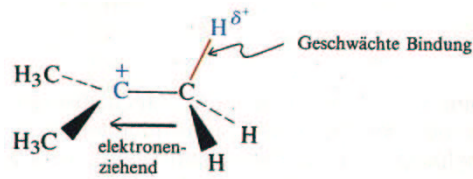
Sekundäre und tertiäre Carbenium-Ionen erfahren eine zusätzliche Stabilisierung durch die Abnahme der sterischen Wechselwirkung der Substituenten, da sich diese nun planar und nicht tetraedrisch anordnen.

Reaktionen nach dem E1cb-Mechanismus beschränken sich auf Reaktanden mit Substituenten, welche das intermediäre Carban-Ion stabilisieren und wird bei Alkylhalogeniden nicht beobachtet. Er tritt eher auf, wenn wie Abgangsgruppen in β -Stellung zu einer Carbonyl-, Nitro-, Cyan-, Sulfonyl-, oder einer anderen Carbanionen-stabilisierenden Gruppe steht.

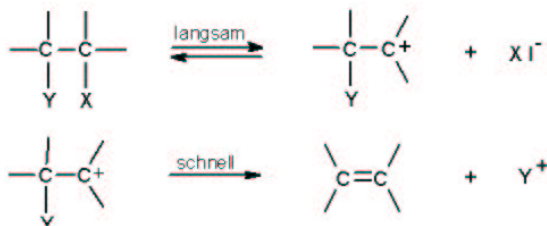
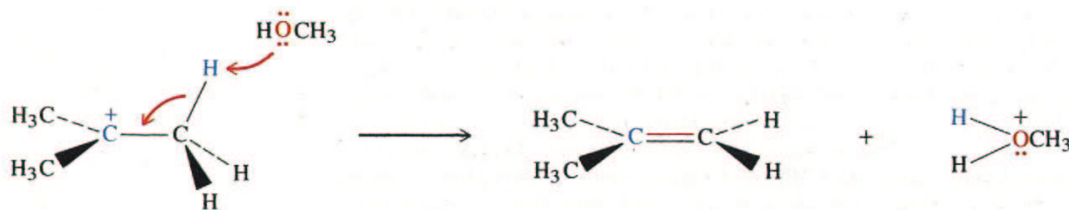
2.2 E1-Mechanismus

Der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist derselbe wie bei der S_N1 Reaktion, nämlich die Dissoziation zu einem Carbenium-Ion. Polare Lösungsmittel erleichtern die heterolytische Spaltung der C-X Bindung. Die Base spielt keine Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Aufgrund des Induktiven Effektes und der Beteiligung an der Hyperkonjugation ist die C-H Bindung geschwächt.

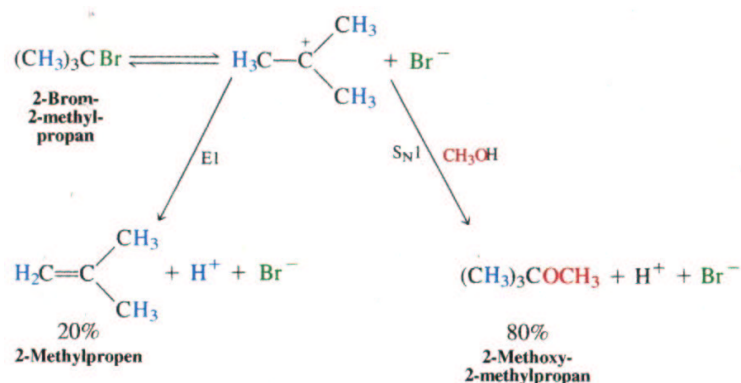


Anschließend wird in einem schnellen Schritt das Proton an das Lösungsmittel übertragen. Dieser Schritt erfolgt leichter in Gegenwart einer Base, wodurch auch das Produktverhältnis zwischen Eliminierung und der konkurrierenden S_N1 Reaktion zugunsten der Eliminierung verschoben wird.



2.2.1 Konkurrenzreaktionen

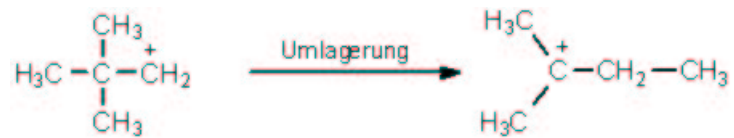
2.2.1.1 S_N1 Reaktion



Die S_N1 Reaktion findet unter den gleichen Bedingungen statt wie die Eliminierung und steht daher mit ihr in Konkurrenz. Durch Zugabe einer Base wie NaOH, die wesentlich stärker ist als Wasser oder Ethanol (als normale Lösungsmittel) wird die Eliminierungsreaktion stark begünstigt.

2.2.1.1 Umlagerung

Primäre bzw. sekundäre Carbenium-Ionen können sich spontan zu sekundären bzw. tertiären Carbenium-Ionen umlagern, da diese stabiler und daher energetisch günstiger sind.



Dieser Effekt zählt zu den stabilisierenden Effekten, jedoch auch zu den Konkurrenzreaktionen, da die Struktur des Carbenium-Ions die Lage der Doppelbindung beeinflusst.

2.3 E1cb-Mechanismus

E1cb-Mechanismus

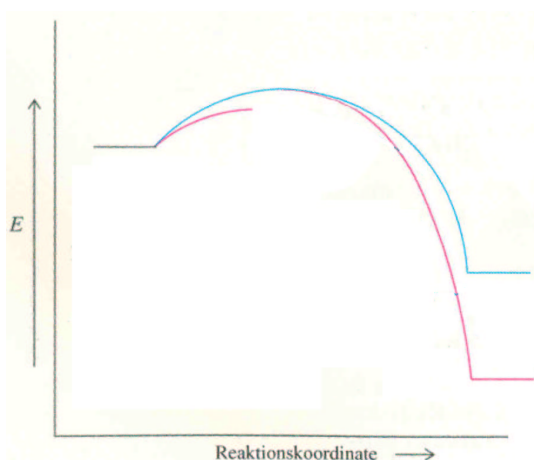


Eine starke Base abstrahiert ein dem Reaktionszentrum benachbartes Wasserstoffatom, wobei sich ein Carban-Ion bildet. Anschließend erfolgt der Austritt der Abgangsgruppe.

2.4 Regiochemie und Orientierung

E1-Mechanismus

Da der E1-Mechanismus über zwei Stufen verläuft, hängt das Produkt von der Struktur des Carbenium-Ions ab. Bei Alkenen sind meist höher substituierte und daher stabilere begünstigt.



Da die Reaktion immer über das selbe Zwischenprodukt erfolgt, ist die Reaktion begünstigt, welche das stabilere Produkt liefert.

E1cb-Mechanismus

Die Eliminierungsrichtung wird dadurch gelenkt, wie leicht die jeweiligen β -Protonen entfernt werden können.

Allgemein muss betrachtet werden:

- sterische Hinderung
 - o große Base
 - o Substituenten
- eventuelle Resonanzstabilisierung beim Produkt
 - o die sich bildende Doppelbindung könne in Konjugation mit bereits bestehenden treten
- polare Effekte benachbarter Substituenten
 - o Beim E1cb-Mechanismus führen Alkyl-Substituenten (+I-Effekt) zu einer Verlangsamung der Abspaltung von β -Protonen, da sich dabei ein Carban-Ion bildet (Diradikal am C-Atom).

3. E2-Mechanismus (bimolekulare Eliminierung)

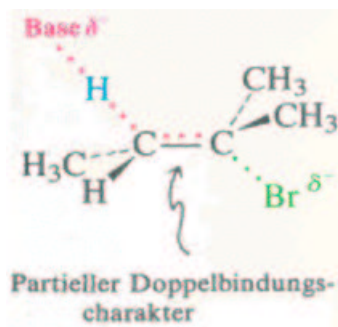
Die bimolekulare Eliminierung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Alkens ist sowohl proportional zur Konzentration des Halogenids als auch zur Konzentration der Base.

Die Bildung erfolgt über einen Übergangszustand, an dem sowohl das Substrat als auch die Base beteiligt ist.

Starke Basen können ein dem Reaktionszentrum benachbartes Wasserstoffatom angreifen, bevor sich ein Carbenium-Ion bildet.

Der E2-Eliminierung steht in Konkurrenz zum S_N2 -Mechanismus.

3.1 Mechanismus



Es erfolgt gleichzeitig:

- Bindungsbildung zw. Base (B^-) und Proton
- Rehybridisierung von sp^3 zu sp^2
- Ausbildung der Doppelbindung
- Lösen der Bindung zur Abgangsgruppe

3.1.1 Orientierung und Regiochemie

Die Eliminierung kann in unterschiedlichen Stellungen erfolgen:



anti-periplanar

Es erfolgt eine *trans* β -Eliminierung bzw. *anti*-Eliminierung.

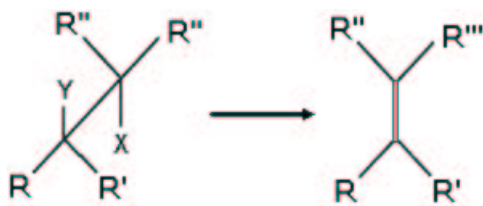
(durch die Lage der p-Orbitale ist die Eliminierung in dieser Stellung energetisch am günstigsten und wird daher bevorzugt)



syn-periplanar

Es erfolgt eine *cis* β -Eliminierung bzw. *syn*-Eliminierung

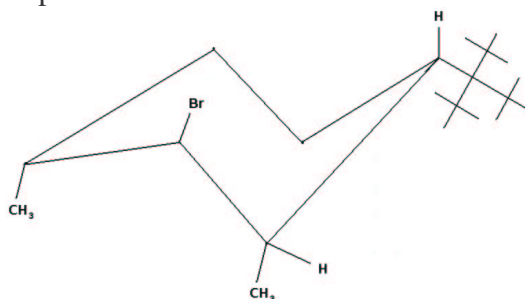
Resultate einer E2-Eliminierung sind Alkene mit definierter Konfiguration:



Das Edukt liegt schon bevorzugt in *anti*-Stellung vor, daher erfolgt eine *anti*-Eliminierung.

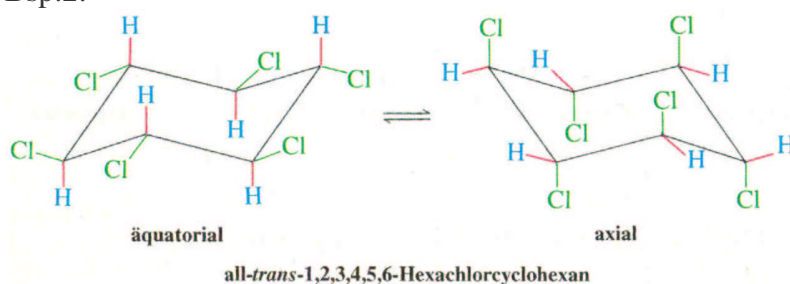
Eine *syn*-Eliminierung liegt meist vor, wenn die *anti*-Eliminierung gehindert ist oder nicht möglich ist.

Bsp.1:



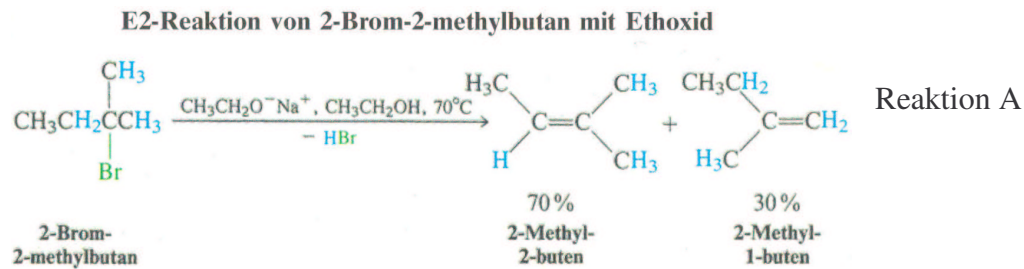
Die Eliminierung in *anti*-Stellung ist sterisch gehindert.

Bsp.2:

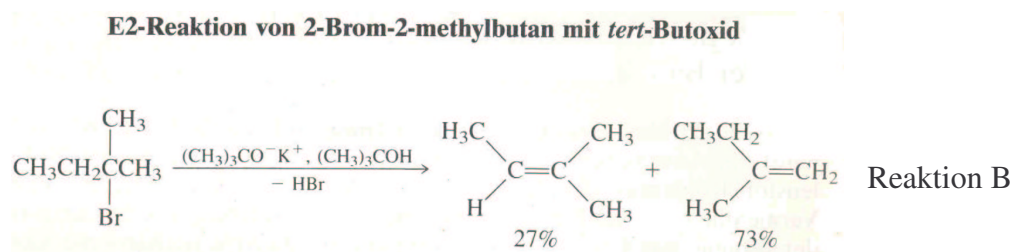


Beim all-*trans*-1,2,3,4,5,6-Hexachloridcyclohexan gibt es keinen Wasserstoff in *anti*-Stellung zu einem Chloratom.

Das Produkt hängt in jedem Fall von der Struktur des Übergangszustandes ab:

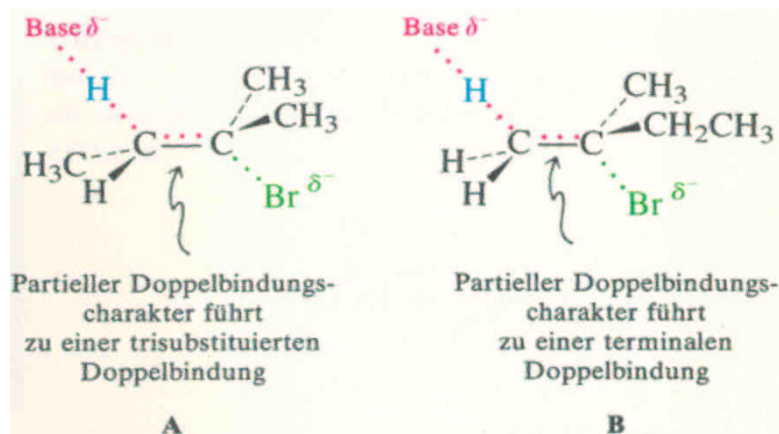


Es wird das energetisch günstigere Produkt gebildet (Doppelbindungen an höher alkylsubstituierten Kohlenstoffatomen sind stabiler) und erfolgt wegen der sterisch ungehinderten Base über einen energetisch günstigen Übergangszustand (siehe Diagramm).



In diesem Fall wird das energetisch ungünstigere Produkt bevorzugt gebildet, da dieser Weg aufgrund einer sterisch gehinderten Base über den energetisch günstigsten Übergangszustand verläuft (siehe Diagramm).

Erklärung:



Mit einer sterisch gehinderten Base ist die Abstrahlung eines Protons vom C3 schwierig.

Dieser Befund wird mit den folgenden Regeln konkretisiert:

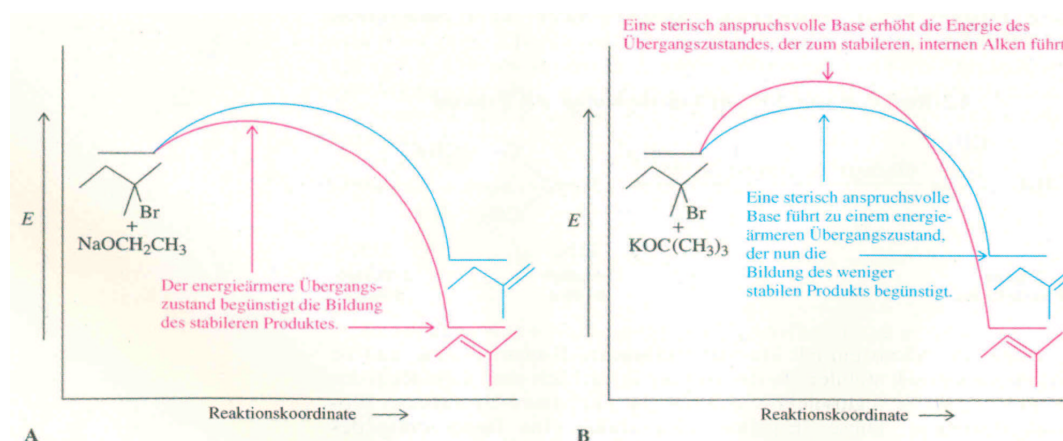
Saytzev-Regel (Reaktion A)

Nach dieser Regel wird bei der Bildung von Olefinen durch Dehydratisierung von sekundären und tertiären Alkoholen oder Dehydrohalogenierung von sekundären oder tertiären Alkylhalogeniden dasjenige Alken bevorzugt gebildet, das den höchsten Alkyl-Substitutionsgrad aufweist.

Das höher substituierte Alken ist thermodynamisch stabiler und wird aufgrund des günstigeren Übergangszustandes schneller gebildet.

Hoffmann-Regel (Reaktion B)

Bei schlechten Abgangsgruppen und sterisch gehinderten Basen u.ä. würde die Bildung des Saytzev-Produktes über einen energetisch ungünstigeren Übergangszustand verlaufen, als bei der Bildung des Hoffmann-Produktes, welches daher bevorzugt gebildet wird, obwohl es nicht das thermodynamisch stabilste Produkt ist.

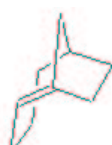


Ergänzung: Bredt'sche Regel

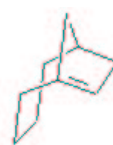
Die Bredt'schen-Regel besagt, dass in bicyclischen Verbindungen, bei denen eine C=C oder C=N Doppelbindung ausgeht nicht durch Eliminierungsreaktionen gebildet werden. In einer solchen Verbindung stünden die p-Orbitale senkrecht aufeinander und könnten damit nicht überlappen.



Bicyclo[3.3.1]non-1-en



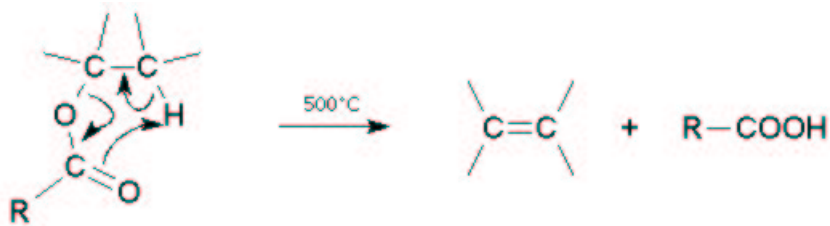
Bicyclo[4.2.1]non-1-en



Bicyclo[4.2.1]non-6-en

4. Wichtige Reaktionen

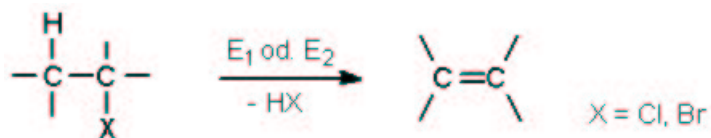
4.1 Thermische *cis* β -Eliminierung am Beispiel der Ester-Protolyse (Temp. Ca. 500°)



Die Eliminierung verläuft über einen cyclischen Übergangszustand und bei hohen Temperaturen.

4.2 Säure- und Base-katalysierte *trans* β -Eliminierung

4.2.1 Dehydrohalogenierung

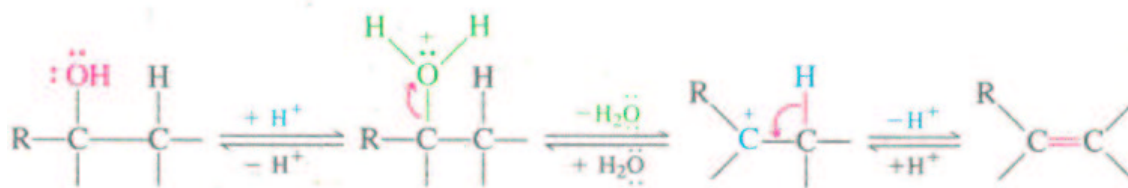


Wasserstoff- und Halogen-Atom werden aus der selben Verbindung abgasparten. Die Eliminierung führt zu Olefinen (bei 1,2-Stellung von H und X --> Saytzev-Regel) oder Cyclopropan-Derivaten (bei 1,3-Stellung). Base-katalysiert.

4.2.2 Dehydratisierung von Alkoholen zu Alkenen

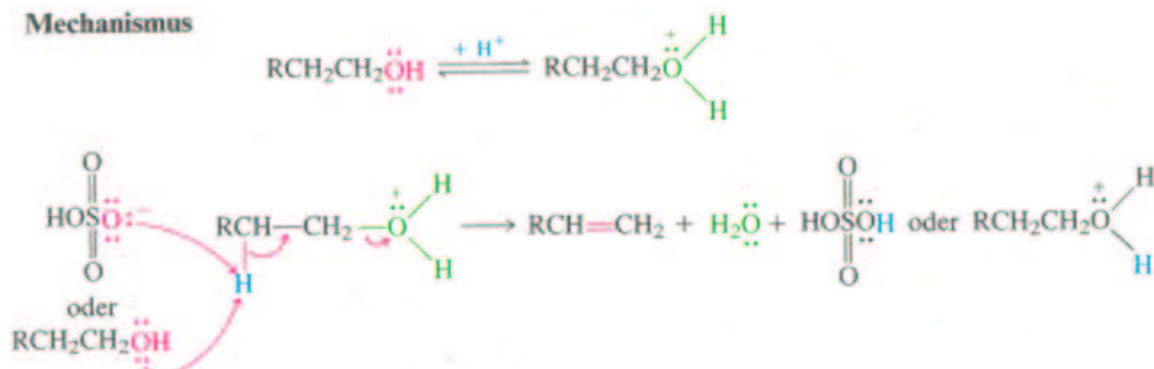
unimolekulare Dehydratisierung

Mechanismus



bimolekulare Dehydratisierung

Mechanismus



5 Literaturverzeichnis

- [1] Carey & Sundberg, Organische Chemie, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995
- [2] Vollhardt, Organische Chemie, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000
- [3] CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York:
Georg Thieme Verlag 1995