

Leseauftrag:
Organikum (24. Auflage): Kapitel D3
Brückner (3. Auflage): Kapitel 4

Leseempfehlung:
Carey, Sundberg (4. engl. Auflage): Band A, Kapitel 1(!) und 6
P. Y. Bruice „Organic Chemistry“ (4. internat. Auflage), Kapitel 3 und 11
Clayden, Greeves, Warren „Organische Chemie“ (2. Auflage), Springer, Kapitel 17

Entschlüsseln Sie die Bedeutung der folgenden Abkürzungen:

Boc

MOM

TFA

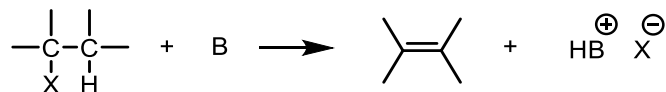
mCPBA

Ph

3. Eliminierungen

3.1. 1,2-Eliminierungen (β -Eliminierungen) allgemein

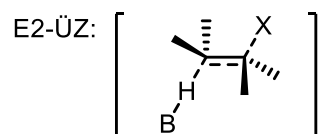
3.1.1. In Lösung sind Eliminierungen, die durch das Lösungsmittel oder eine Base unterstützt werden am häufigsten. Formulieren und benennen Sie die mechanistischen Grenzfälle der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung für eine 1,2-Eliminierung von HX in Anwesenheit einer Base B.



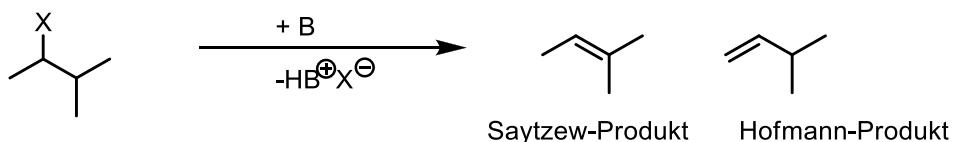
E1: erst X^- abspalten zum Carbenium-Ion, dann Deprotonierung

E2: konzertierte Reaktion, vorzugsweise über antiperiplanaren ÜZ

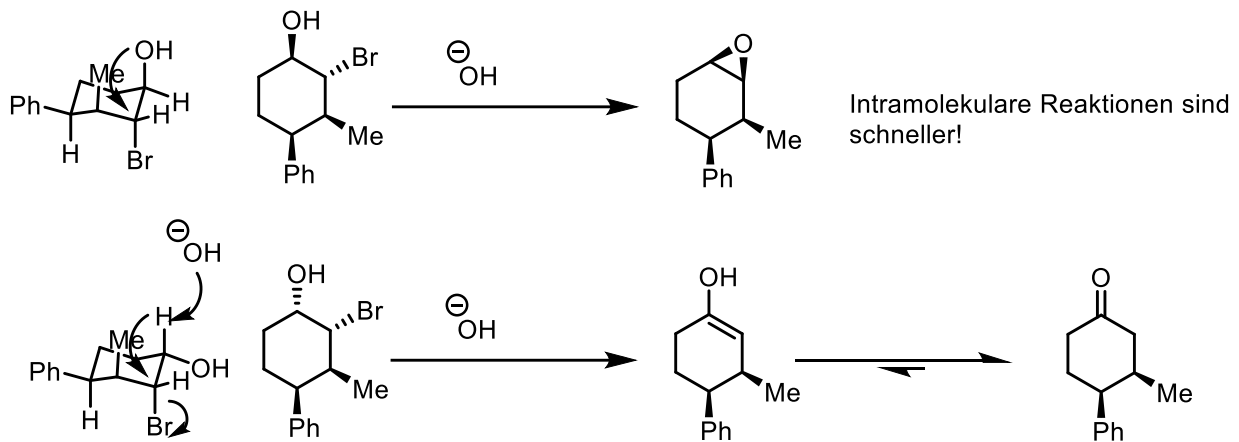
E1_{CB}: erst deprotonieren, dann X^- abspalten (nur bei schlechter Abgangsgruppe oder gut stabilisierter negativer Ladung (z.B. Enolate))



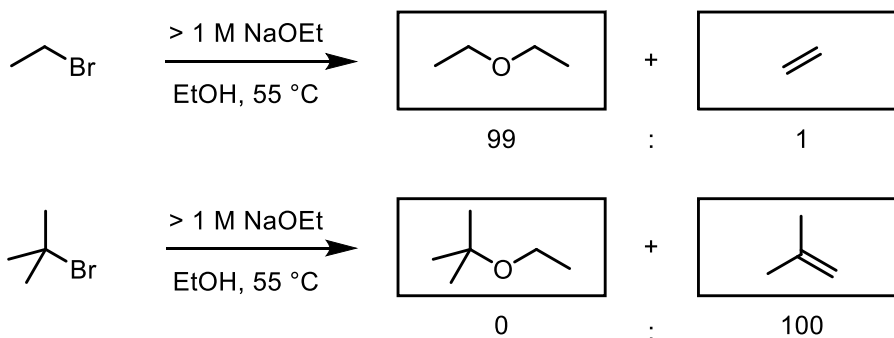
3.1.2. Regioselektivität kann bei 1,2-Eliminierungen eine Rolle spielen. Vervollständigen Sie folgende formale Reaktionsgleichung. Formulieren Sie mögliche Regioisomere und geben Sie an, welches das Hofmann- und welches das Saytzev-Produkt ist.



3.1.3. Die bimolekulare 1,2-Eliminierung von HX bevorzugt eine bestimmte Anordnung von H und X zueinander. Welche Anordnung ist bevorzugt und warum ist sie bevorzugt? Erklären Sie die Chemoselektivität bei folgenden Reaktionsgleichungen aus diesem Blickwinkel.

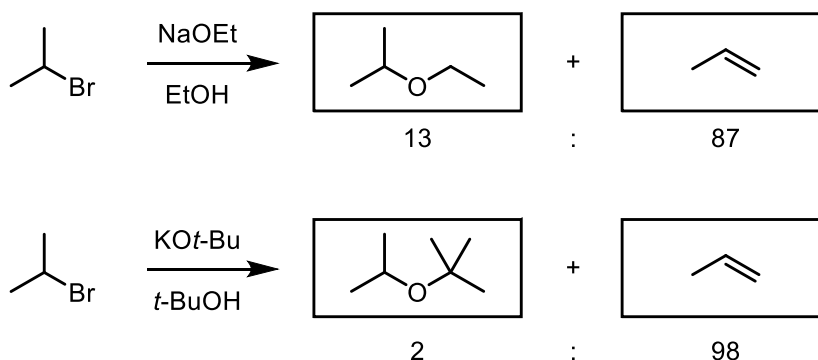


3.1.4. Wird ein Alkylhalogenid mit einem Nucleophil, das ja gleichzeitig eine Base ist, behandelt, stehen S_N2 und E2 miteinander in Konkurrenz. Die Substratstruktur kann die Chemoselektivität entscheidend beeinflussen. Vervollständigen Sie in diesem Zusammenhang die folgenden Reaktionsgleichungen und begründen Sie ihre Entscheidung.



nucleophiler Angriff an *tert*-BuBr sterisch gehindert, daher vorzugsweise Eliminierung

3.1.5. S_N2 und E2 konkurrieren miteinander. Die strukturellen und chemischen Eigenschaften des verwendeten Nucleophils (Base) beeinflussen die Chemoselektivität der Reaktion. Vervollständigen Sie folgende Reaktionsgleichungen. Geben Sie an, welches Produkt überwiegend gebildet wird und begründen Sie Ihre Ansicht.

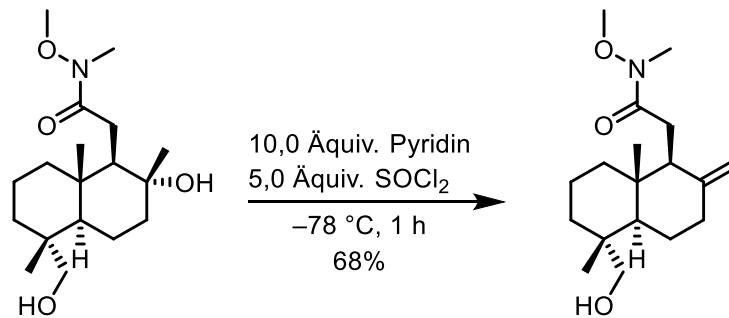


K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organische Chemie*, 3. Auflage, S. 266 und 268.

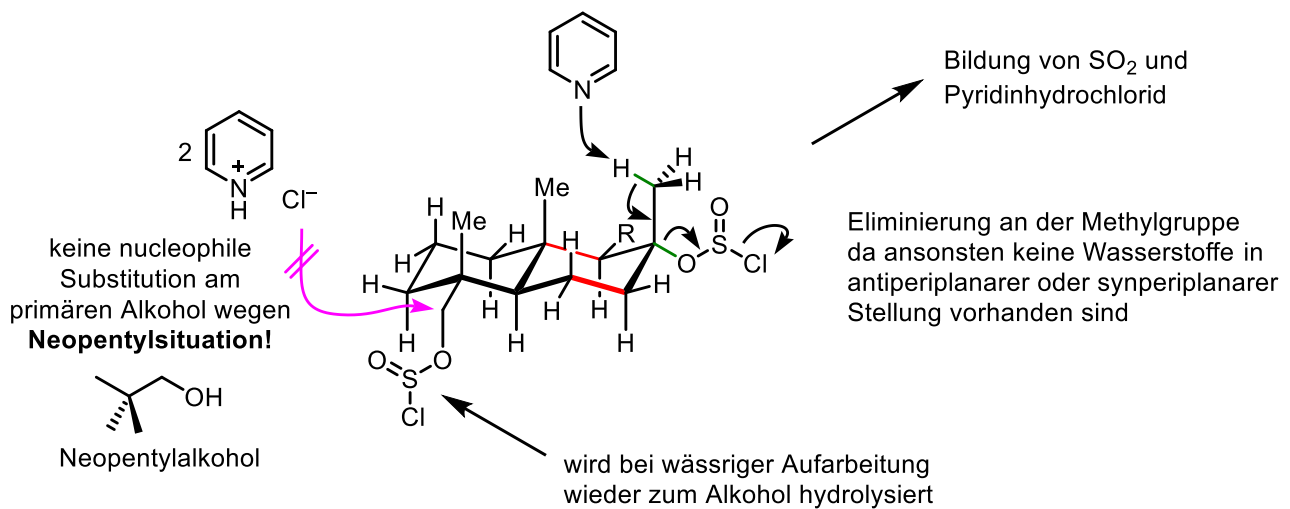
KOtBu sterisch gehindert – nicht nucleophile Base

3.1.6. Erklären Sie die ausschließliche Bildung des Hofmann-Produktes bei folgender Reaktion. Zeichnen Sie dazu das Edukt in der Konformationsformel!

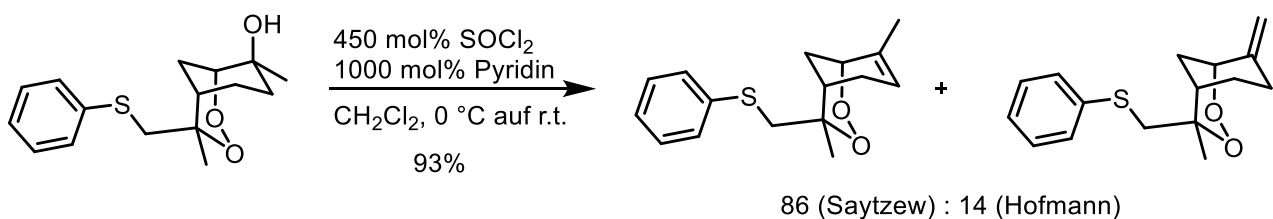
Warum wird der primäre Alkohol nicht über eine S_N-Reaktion zum Chloralkan umgesetzt?



J. Deng, S. Zhou, W. Zhang, J. Li, R. Li, A. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 8185.

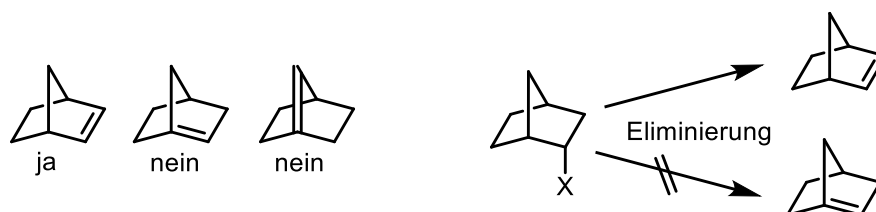


3.1.7. Vervollständigen Sie folgende Reaktionsgleichung. Kennzeichnen Sie das Hofmann- bzw. Saytzev-Produkt. Erklären sie in diesem Zusammenhang welche Aussage die „Bredt'sche Regel“ trifft.



A. M. Szpilman, E. E. Korshin, H. Rozenberg, M. D. Bachi, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3618.

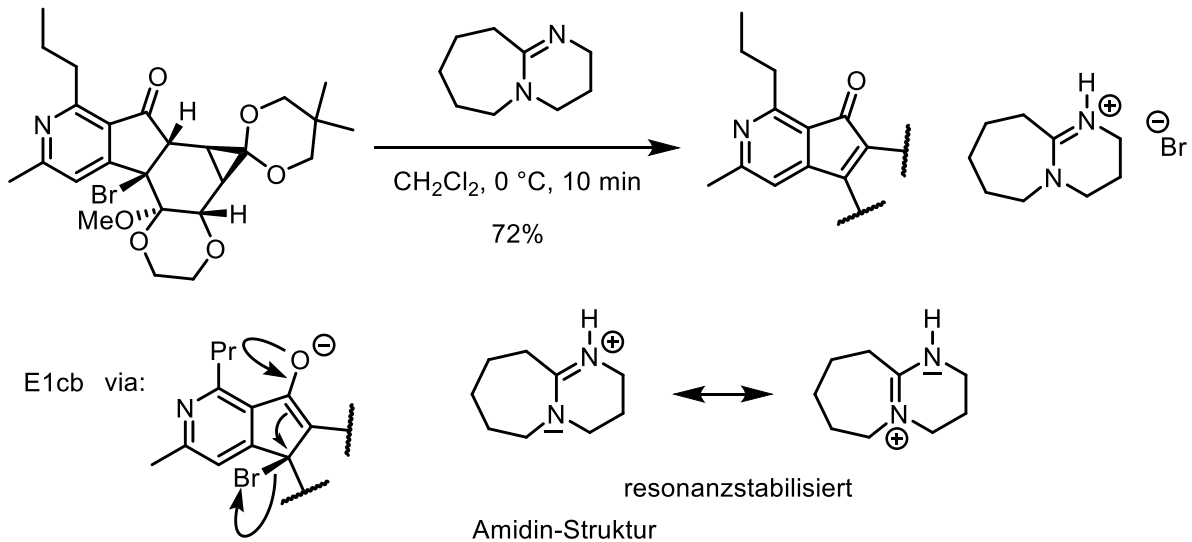
Bredtsche Regel besagt, dass in kleinen bicyclischen Systemen keine Doppelbindung am Brückenkopf vorkommen kann. Es handelt sich hierbei um eine empirische Regel.



3.2. spezielle Eliminierungen

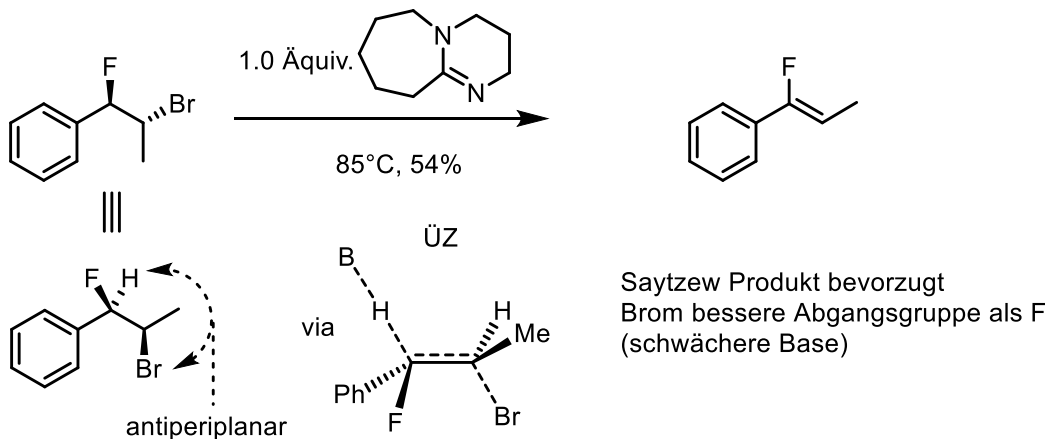
1,2-Eliminierungen werden häufig zum Aufbau von Doppelbindungen eingesetzt. Es gibt Eliminierungsreaktionen, die sich besonders bewährt haben. Vervollständigen Sie in diesem Sinne die folgenden Reaktionsgleichungen und machen Sie einen Vorschlag für den jeweiligen Mechanismus. Beachten Sie, dass nicht nur HX eliminiert werden kann, sondern auch XY-Gruppierungen. X und Y können dabei von unterschiedlichster Natur sein.

3.2.1. Zur Eliminierung wurde DBU als Base eingesetzt. An welchem Atom wird DBU protoniert?



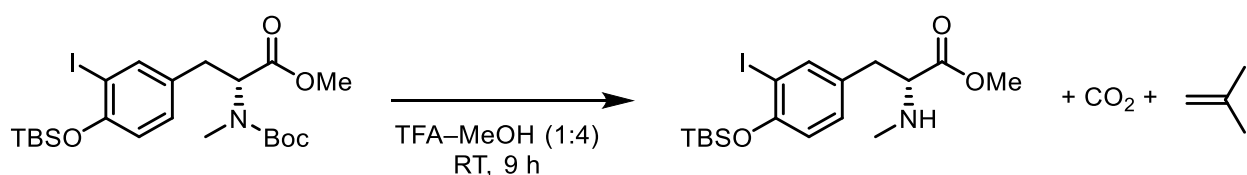
D. L. Boger, S. Ichikawa, H. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12169.

3.2.2. Geben Sie das zu erwartende Hauptprodukt folgender Eliminierungsreaktion an.



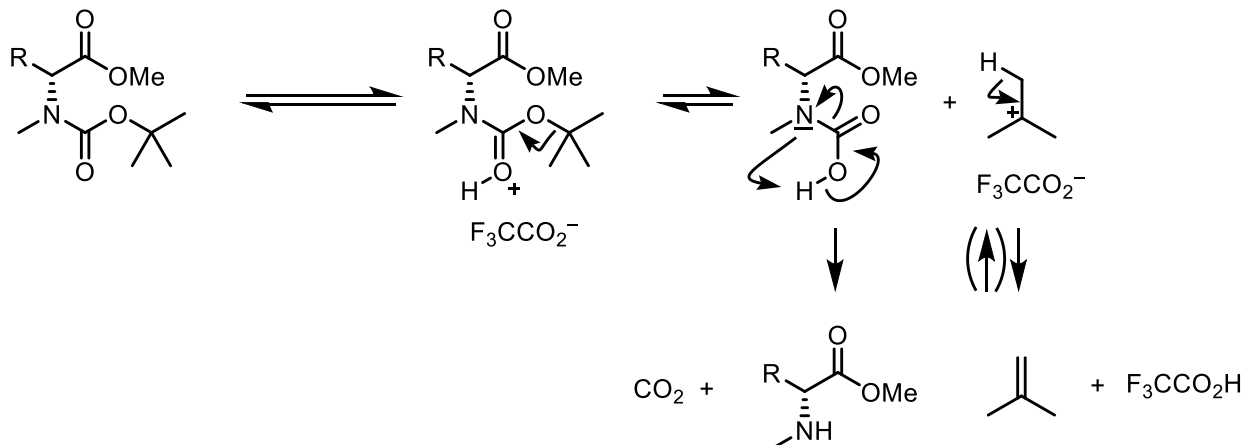
O. A. Wong and Y. Shi, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8377.

3.2.3.



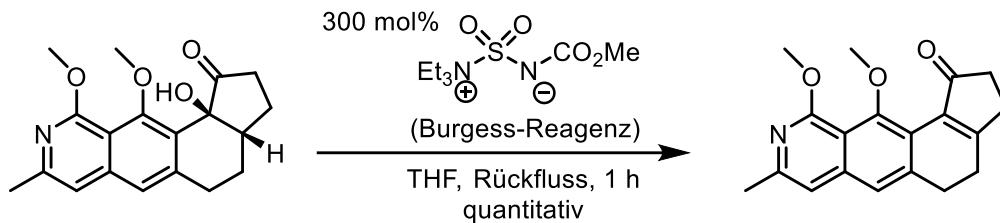
T. Chem, K.-H. Altmann, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21(23), 8403.

E1-Eliminierung:



Hinweis: Deprotonierung des *tert*-Butylkations ist eigentlich ein Gleichgewicht, wird aber meist durch entweichen des gasförmigen Isobutans irreversibel.

3.2.4.

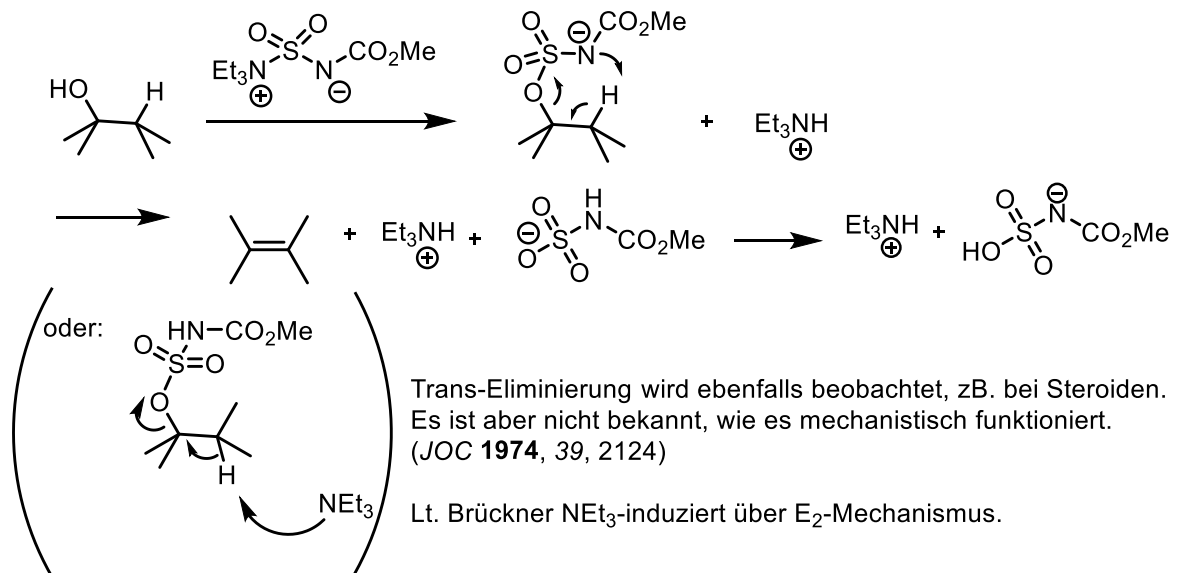


Y. Kita *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3214.

Methode: G. M. Atkins, E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 4744.

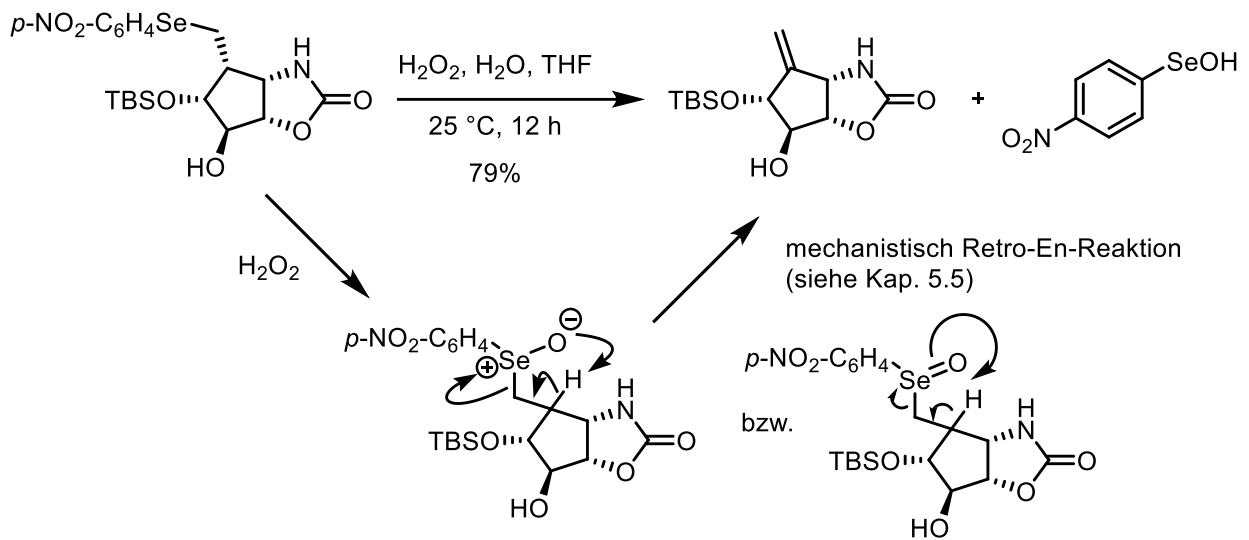
E. M. Burgess, H. R. Penton, E. A. Taylor, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 26.

P. Crabbe, C. Leon, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2594.



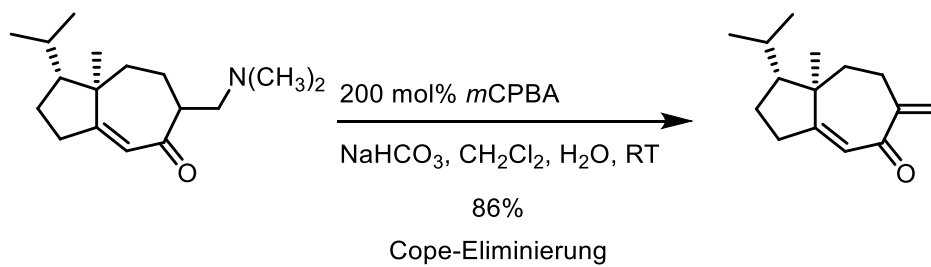
3.3. Thermische *syn*-Eliminierungen

3.3.1.



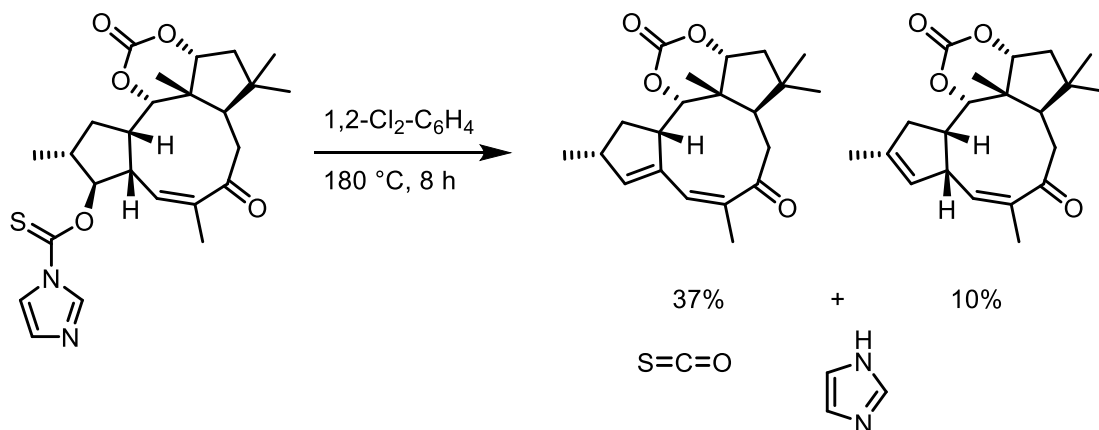
Anwendung: M. T. Crimmins, E. A. Tabet, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4012.

3.3.2.



D. S. Tan, G. B. Dudley, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2289.

3.3.3.



J. Yang, Y. O. Long, L. A. Paquette *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1567.

- Ende -