Tutorial zum Praktikum OC I
Für Studierende der Lehrämter
WS 2012/13

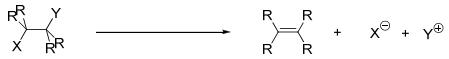
Teil 2.2 Eliminierung zu CC-Doppelbindung

Universität Regensburg

Dr. Peter Kreitmeier
Organisches Praktikum
Institut für Organische Chemie

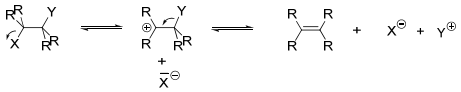
Eliminierung zu C-C-Doppelbindungen

Allgemeines Reaktionsschema:



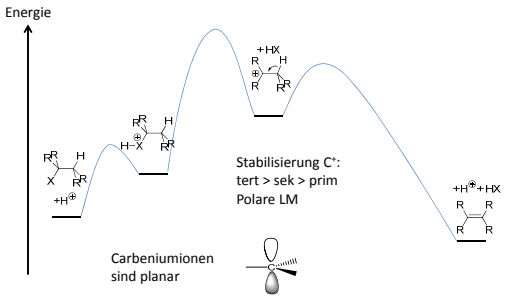
- Eliminierung ist formal die Umkehrung der Addition
- Die Eliminierung ist entropisch begünstigt
  -> Temperaturerhöhung ist günstig für Produktbildung
- Einfache Alkene besitzen meist niedrigere Siedepunkte als Edukt
  -> Abtrennung aus der Reaktionsmischung durch Destillation
  -> Verringerung von Nebenreaktionen
- Die Qualität der Abgangsgruppe(n) ist wichtig für den Reaktionsverlauf
- Eliminierungen können schrittweise (E1) oder synchron (E2) verlaufen, der Verlauf ist entscheidend für die Stereochemie des Produkts

E1-Eliminierung

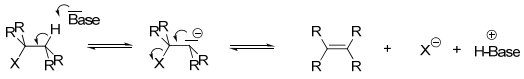


- X: Nucleofuge Abgangsgruppe, X^- ist wieder ein Nucleophil
- Je weniger nucleophil X^-, desto besser die Abgangsgruppe
- Protonierung von X (wenn möglich) verbessert die Abgangsgruppe
- Y ist in den meisten Fällen Wasserstoff (HX-Eliminierung)
- Häufig ist die Abspaltung von X (1. Schritt) der langsamste (geschwindigkeitsbestimmende) Schritt
- Aus der Zwischenstufe wird das thermodynamisch stabilste Alken bevorzugt gebildet

E1-Eliminierung : Energiediagramm HX-Eliminierung mit Protonenkatalyse

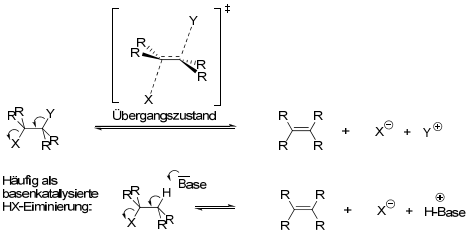


E1cB-Eliminierung (über konjugate Base)



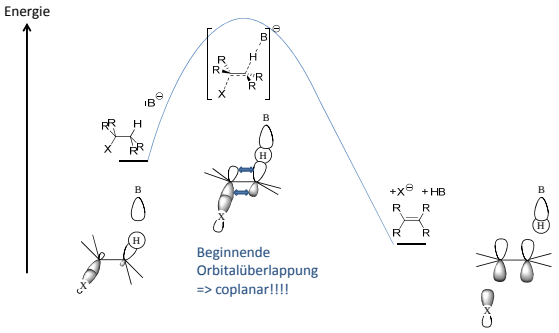
- Problem: Organische Verbindungen sind selten ausreichend acide
- Meist sehr starke Basen notwendig
- Carbanionische Zwischenstufe muss sehr gut stabilisiert werden (z.B. durch Mesomerie mit benachbarten Gruppen)
- E1cB kann nur in speziellen Fällen mit dem E2-Mechanismus konkurrieren, in der Regel nur bei schlechten Abgangsgruppen X
  -> Kap. 5, Aldolkondensation

E2-Eliminierung

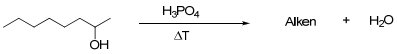


- Eliminierung verläuft in der Regel als *anti*-Eliminierung, selten als *syn*-Eliminierung.
- Die Stereochemie der Doppelbindung entspricht der Anordnung in der reaktiven Konformation des Edukts.

E2-Eliminierung : Energiediagramm HX-Eliminierung



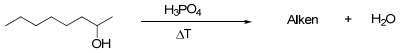
Säurekatalysierte Wassereliminierung aus 2-Octanol



Welcher Mechanismus ist wahrscheinlich?

E1-Mechanismus	✓	Alkohol wird protoniert => Gute Abgangsgruppe sek. Carbeniumion ist einigermaßen stabilisiert
E1cb-Mechanismus	✗	Keine aciden C-H-Bindungen, Keine Base
E2-Mechanismus	✗	Keine aciden C-H-Bindungen, Keine Base

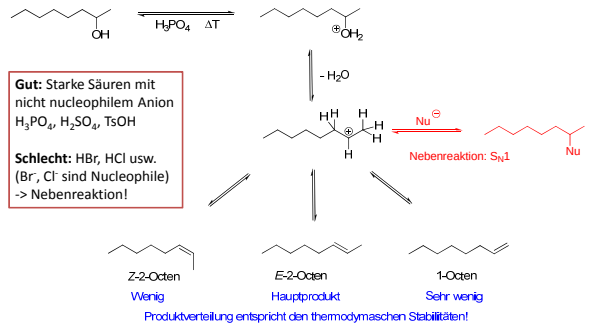
Säurekatalysierte Wasseleliminierung aus 2-Octanol



Welche bzw. welches Hauptprodukt(e) wird/werden bei der E1-Eliminierung gebildet?

1. 1-Octen (es gibt nur 1 Isomer)
2. 1-Octen (mehrere Isomere zu etwa gleichen Teilen)
3. Nur eines der möglichen Isomere von 1-Octen überwiegt
4. 2-Octen (es gibt nur 1 Isomer)
5. 2-Octen (mehrere Isomere zu etwa gleichen Teilen)
6. Nur eines der möglichen Isomere von 2-Octen überwiegt

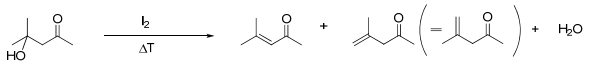
Säurekatalysierte Wasseleliminierung aus 2-Octanol



Gut: Starke Säuren mit nicht nucleophilem Anion H_3PO_4, H_2SO_4, TsOH

Schlecht: HBr, HCl usw. (Br^-, Cl^- sind Nucleophile) -> Nebenreaktion!

Säurekatalysierte Wasseleliminierung mit Iod



Nach welchem Mechanismus verläuft die Reaktion?

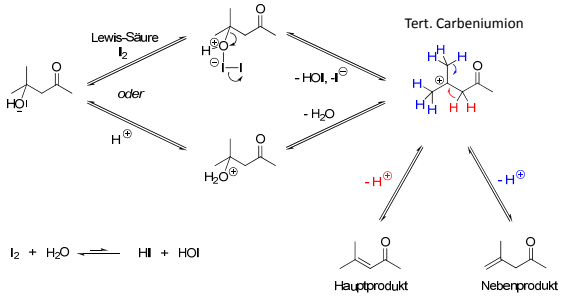
1. E1-Mechanismus
2. E1cb-Mechanismus
3. E2-Mechanismus

Welche Rolle spielt das Iod?

tert. Alkohol: E1 sehr wahrscheinlich!
(tert. Carbeniumion in ZS ist gut stabilisiert)

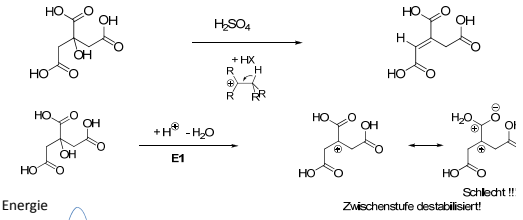
Iod aktiviert die OH-Gruppe, aber wie?

Säurekatalysierte Wasseleliminierung mit Iod

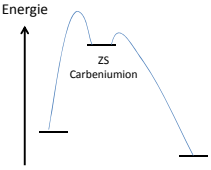


Hinweis: Die Oktettregel gilt nicht für Iod (4. Reihe im PSE!)

Säurekatalysierte Wassereliminierung aus Citronensäure



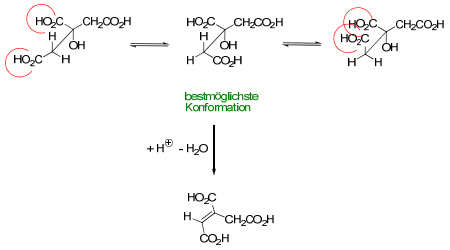
Energie



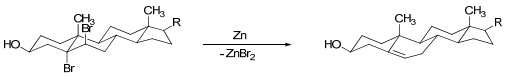
⇒ Kein klassischer E1-Mechanismus
⇒ Verschiebung in Richtung E2

⇒ Stereochemie des Produkts wird weitgehend durch die Konformation im Edukt festgelegt

Säurekatalysierte Wassereliminierung aus Citronensäure

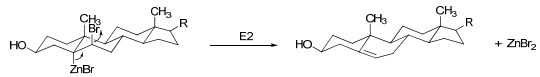


„Bromeliminierung" mit Zink



E2-Eliminierung „mit Trick":

Zink reagiert mit einem Bromsubstituent in einer Redox-Reaktion
Dabei „schiebt sich" das Zn^{2+} zwischen C und Br
=> Gute Abgangsgruppe: Br^- und $BrZn^+$



Die Reaktionsfolge Bromierung von Cholesterol mit anschließender Bromeliminierung zurück zu Cholesterol wurde früher zur Reinigung von Cholesterol verwendet.