

Kapitel 2

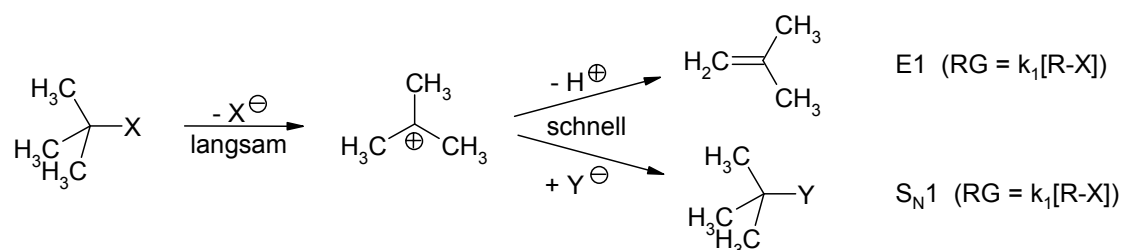
Eliminierungsreaktionen

Übersicht

- 2.1 Dehydratisierung von Alkoholen zu Alkenen
- 2.2 Baseninduzierte HBr-Eliminierung zu Alkenen und Alkinen –
Cope-Eliminierung

Übersicht

- Die in Kapitel 1 behandelten S_N1 - und S_N2 -Substitutionen konkurrieren mit den E1- und E2-Eliminierungen.^[1] **Monomolekulare E1-/S_N1-Reaktionen** sind 2-Stufen-Prozesse, die C–X-Ionisation ist geschwindigkeitsbestimmend. Beide Reaktionen verlaufen über das Carbeniumion als reaktive Zwischenstufe, die anschließende konkurrierende Reaktion mit einem Nucleophil bzw. die Abgabe eines Protons liefert die Produkte.



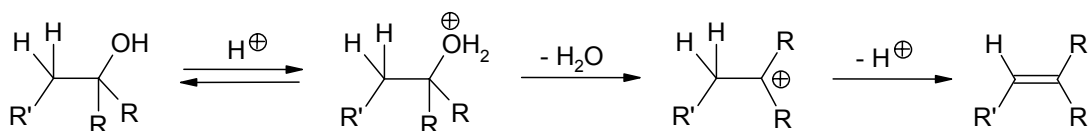
E1/S_N1-Reaktionen werden demgemäß immer als Konkurrenzreaktionen gemeinsam beobachtet. Trotz der in Abhängigkeit von der Abgangsgruppe X (X = Ts, I, Br, Cl) unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bleibt das E1/S_N1-Produktverhältnis gleich (gemeinsame Zwischenstufe!).

Die Zugabe von Basen hat im Prinzip keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, kann aber das Produktverhältnis Eliminierung: Substitution verändern. Wenn das Solvens zugleich Nucleophil und Base ist, spricht man von **Solvolysereaktionen**.

E1/S_N1-Reaktionen sind im Wesentlichen auf tertiäre Systeme beschränkt, polare Solventien begünstigen die Reaktion.

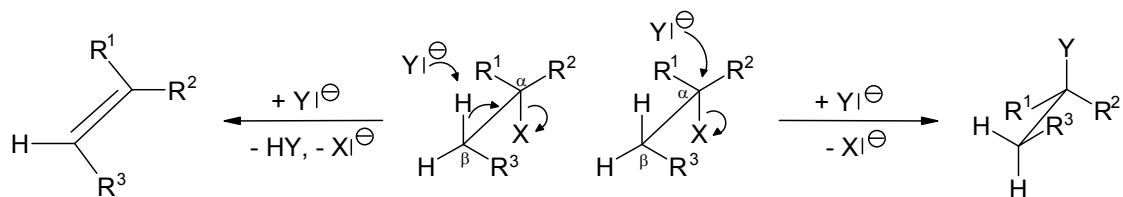
Aus den Carbeniumionen-Zwischenstufen werden bevorzugt die **thermodynamisch stabileren Alkene (Saytzeff-Produkte)** gebildet.

Bei der **Dehydratisierung** von Alkoholen muss die -OH-Gruppe zur konjugierten Säure als guter Abgangsgruppe protoniert werden, auch hier entstehen überwiegend die Saytzeff-Alkene.

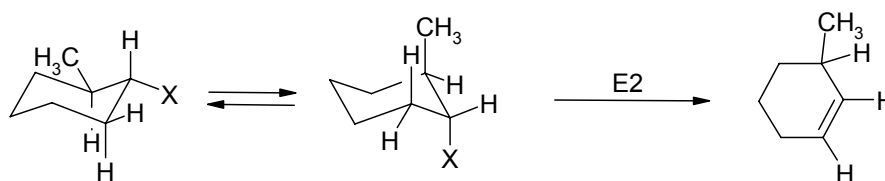


- Die **bimolekulare Eliminierung E2** und die bimolekulare Substitution S_N2 konkurrieren ebenfalls miteinander. Beide Reaktionen sind synchron ablaufende Einstufenprozesse. Während die S_N2 -Substitution über einen trigonal-pyramidalen Übergangszustand unter Konfigurationsumkehr (**Walden-Inversion**) abläuft, ist die HX-Eliminierung nach E2 ein Synchronprozess mit einem **antiperiplanaren Übergangszustand**. Da die C–H-Bindung

am β -C-Atom gelöst wird, bezeichnet man die E2-Eliminierung auch als **β -Eliminierung**.



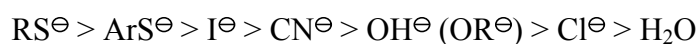
In 6-gliedrigen Ringsystemen kann der antiperiplanare Übergangszustand nur aus einer **trans-diaxialen Anordnung** der Abgangsgruppen erreicht werden:



- Das Nucleophil ist zugleich die Base. Das **E2/S_N2-Produktverhältnis** ist abhängig von der
 - Struktur des Substrats:** Primäre und sekundäre Edukte (RCH_2X , R_2CHX , $\text{X} = \text{Hal}$, Ts) reagieren nach S_N2-, bei verzweigten Systemen nimmt der Anteil an E2-Produkten zu (Angriff der Base am β -C-H, „strain relief“ durch Ausbildung der Doppelbindung).
 - Nucleophilie bzw. Basizität** des angreifenden Teilchens YI^\ominus . Die kinetisch kontrollierte Nucleophilie und die thermodynamisch bestimmte Basizität korrelieren nur innerhalb der gleichen Reihe des Periodensystems:

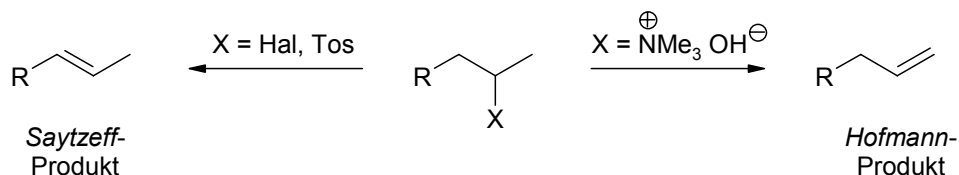


- Als Reihe **fallender Nucleophilie** bei S_N2-Reaktionen beobachtet man:^[2]



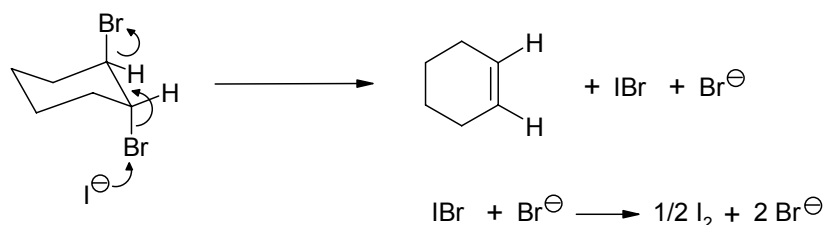
Das E2/S_N2-Verhältnis ist für $\text{Y}^\ominus = \text{RS}^\ominus$ und $\text{Y}^\ominus = \text{CN}^\ominus$ praktisch null.

- Die **Natur der Abgangsgruppe X** ist für die Regioselektivität der E2-Eliminierung verantwortlich:



Alkylhalogenide und Tosylate liefern mit Basen (z.B. NaOR) bevorzugt die thermodynamisch stabilen Alkene, aus den quartären Ammoniumhydroxiden entstehen beim Erhitzen (**Hofmann-Abbau**) **kinetisch kontrolliert** fast ausschließlich die terminalen Alkene^[3] (β -Eliminierung, antiperiplanarer E2-Übergangszustand).

- **Temperatur:** In der Regel besitzen Eliminierungsreaktionen die höhere Aktivierungsenergie, der Anteil an Eliminierungsprodukt nimmt mit steigender Temperatur zu.
- 1,2-Dihalogenverbindungen können durch NaI, Zn/HOAc oder Cr(OAc)₂ reduktiv zu den Alkenen enthalogeniert werden. Voraussetzung ist – wie bei der E2-Eliminierung von HHal – eine antiperiplanare Anordnung der Halogenatome.^[4]



Literatur

- [1] W.H. Saunders Jr., A.F. Cockeritt, *Mechanisms of Elimination Reactions*, J. Wiley & Sons, New York, **1973**.
- [2] J.O. Edwards, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 16–24.
- [3] a) C. Ingold, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 265–288; b) J.F. Bunnett, *Surv. Prog. Chem.* **1969**, 5, 53–93; c) R.A. Bartsch, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 1334–1338; d) R.A. Bartsch, D.K. Roberts, B.R. Cho, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4105–4109.
- [4] a) Debromierung mit Zink: C.L. Stevens, J.A. Valicenti, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 838–842; b) Debromierung mit Cr(II)-Komplexen: J.K. Kochi, D.M. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1582–1589; c) Iodid-induzierte Debromierung: C.S.T. Lee, I.M. Mathai, S.I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4602–4609.

Übersichtsartikel und Monographien zu Kapitel 2

Olefin Synthesis by Deoxygenation of Vicinal Diols, E. Block, *Org. React.* **1984**, 30, 457–566.

The Preparation of Olefins by the Pyrolysis of Xanthates. The Chugaev Reaction, H.R. Nace, *Org. React.* **1962**, 12, 57–100.

Olefins from Amines: The Hofmann Elimination Reaction and Amine Oxide Pyrolysis, A.C. Cope, E.R. Trumbull, *Org. React.* **1960**, 11, 317–493.

Der syn- und anti-koplanare Ablauf bimolekularer olefin-bildender Eliminierungen, J. Sicher, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 177–191.

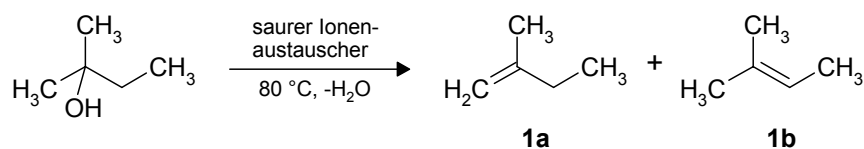
Über Abspaltungsreaktionen cyclischer cis-trans-Isomere, W. Hüchel, M. Hanack, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 555–565.

Der Mechanismus bimolekularer β-Eliminierungen, J.F. Bunnett, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 731–741.

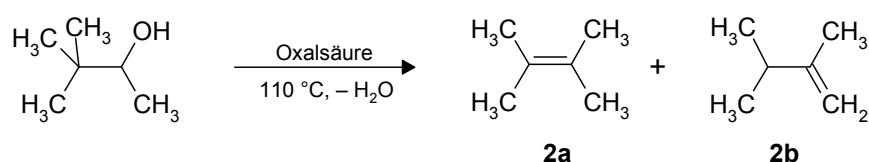
2.1 Dehydratisierung von Alkoholen zu Alkenen

Einführung

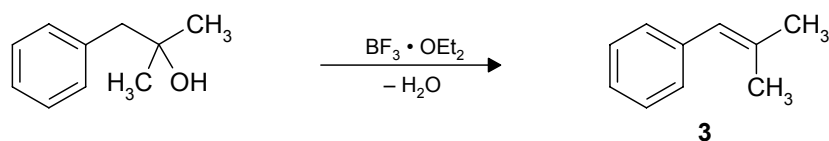
2.1.1 Dehydratisierung von 2-Methyl-2-butanol mit einem sauren Ionenaustauscher zu 2-Methyl-1-buten (**1a**) und 2-Methyl-2-buten (**1b**)



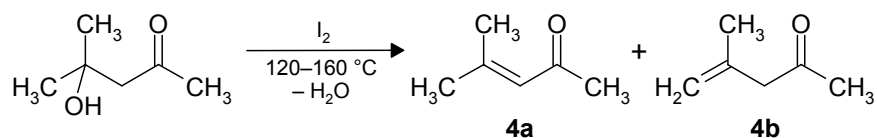
2.1.2 Dehydratisierung von 3,3-Dimethyl-2-butanol mit Oxalsäure zu 2,3-Dimethyl-2-buten (**2a**) und 2,3-Dimethyl-1-buten (**2b**)



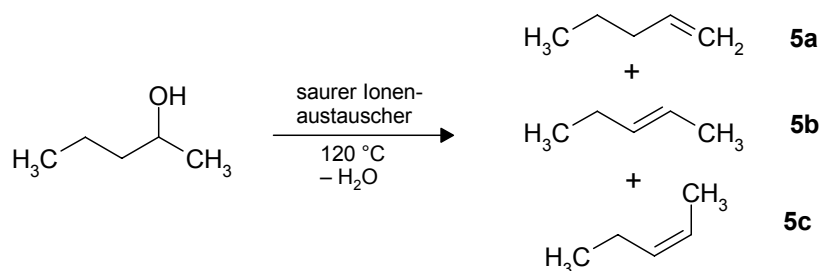
2.1.3 Dehydratisierung von 2-Methyl-1-phenyl-2-propanol mit Bortrifluorid-diethyletherat zu 2-Methyl-1-phenyl-1-propen (**3**)



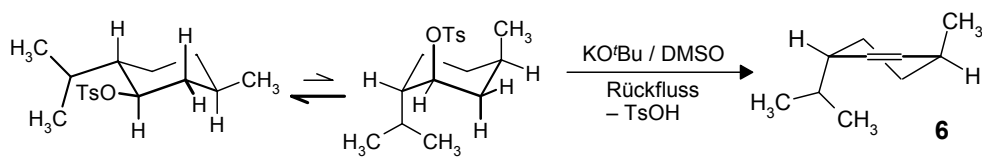
2.1.4 Dehydratisierung von 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon mit katalytischen Mengen Iod zu 2-Methyl-2-penten-4-on (**4a**) und 2-Methyl-1-penten-4-on (**4b**)



2.1.5 Dehydratisierung von 2-Pentanol mit einem sauren Ionenaustauscher zu 1-Penten (**5a**), *E*-2-Penten (**5b**) und *Z*-2-Penten (**5c**)

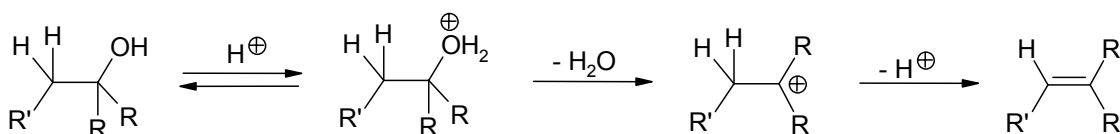


2.1.6 Eliminierung von Toluolsulfonsäure aus (-)-Menthyltosylat mit Kalium-*tert*-butanolat zu (+)-2-Menthen (**6**)

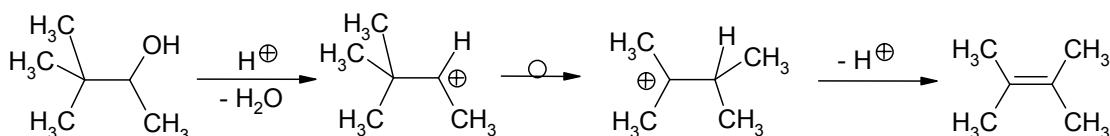


Einführung

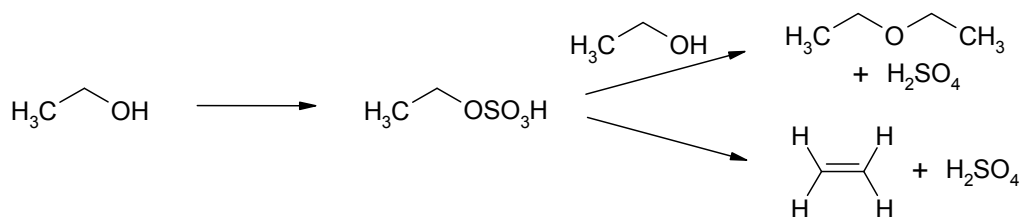
- Zur Dehydratisierung von Alkoholen muss die Hydroxylgruppe in eine gute Abgangsgruppe überführt werden. Dies gelingt durch Protonierung zur konjugierten Säure oder durch die Darstellung von Derivaten mit guten Abgangsgruppen (z.B. Tosylaten).
- Entsprechend dem in der [Übersicht formulierten Mechanismus](#) verläuft die Dehydratisierung umso leichter, je stabiler die Carbeniumionen-Zwischenstufe ist.



- Tertiäre Alkohole werden bereits durch verdünnte Säuren dehydratisiert, bei sekundären Alkoholen sind halbkonzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorsäure erforderlich. Der Carbeniumionen-Mechanismus unter Bildung der stabileren Carbeniumionen erklärt mögliche Umlagerungen:



- Um primäre Alkohole zu dehydratisieren (z.B. Ethanol zu Ethen) muss mit konz. Schwefelsäure (Phosphorsäure) erhitzt werden:

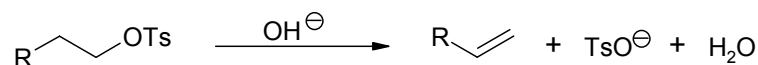


In diesem Fall bilden sich wahrscheinlich primär anorganische Ester, die zum Alken nach E2 eliminieren oder Substitutionsreaktionen (z.B. zum Diethylether) eingehen.

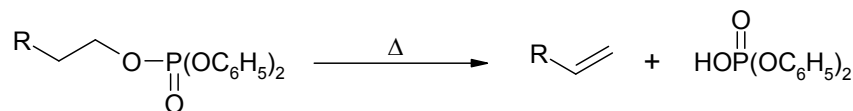
- Weitere häufig eingesetzte Reagentien zur Dehydratisierung sind: I_2 , KHSO_4 , P_2O_5 , DMSO.^[1] Sekundäre und tertiäre Alkohole werden in siedendem HMPA dehydratisiert.
- Die Gasphasendehydratisierung von Alkoholen an Al_2O_3 ist eine der besten technischen Methoden zur Umwandlung in Alkene.^[2]

- Für die Umwandlung der Alkohole in Derivate mit guten Abgangsgruppen bieten sich an:

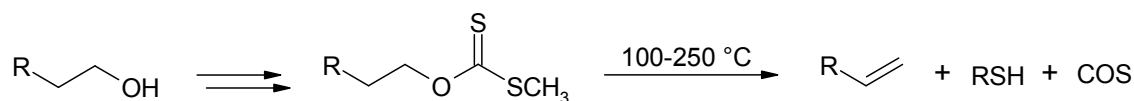
- Tosylate^[3]



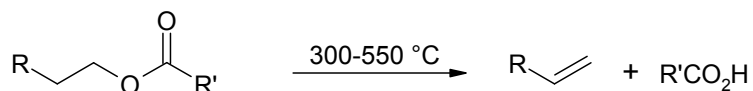
- Diphenylphosphate^[4]



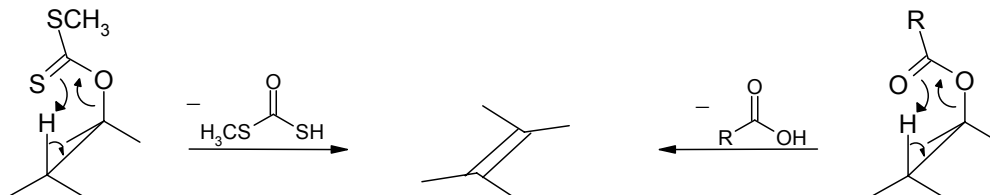
- Methylxanthogenate (**Chugaev-Reaktion**)^[5]



- Carbonsäureester (**Esterpyrolyse**)^[6]



- Die thermisch ablaufende Chugaev-Reaktion und die Esterpyrolyse sind **cis-Eliminierungen**:



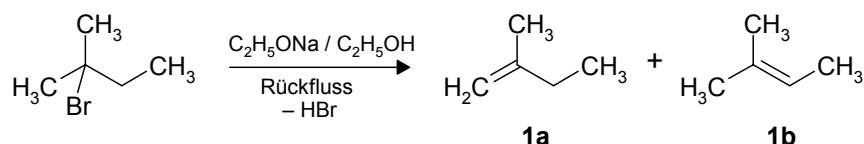
Literatur

- [1] a) C.V. Banthorpe, *Elimination Reactions*, Elsevier, Amsterdam, **1963**, 145–156; b) D.S. Noyce, D.R. Hartter, R.M. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3791–3794.
- [2] a) K. Watanabe, C.N. Pillai, H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3934–3939; b) J.R. Jain, C.N. Pillai, *J. Catalysis* **1967**, *9*, 322–330; c) A. Stoll, A. Lindenmann, E. Jucker, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 268–274.
- [3] a) E.J. Corey, S. Terashima, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 111–113; b) E.J. Corey, G.H. Posner, R.F. Atkinson, A.K. Wingard, D.J. Halloran, D.M. Radzik, J.J. Nash, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 389–393; c) H.R. Nace, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5428–5430.
- [4] H. Quast, Th. Dietz, *Synthesis*, **1995**, 1300–1304.
- [5] a) A.W.M. Lee, W.H. Chan, H.C. Wong, M.S. Wong, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 547–552; b) C.H. DePuy, R.W. King, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 431–457; c) H.R. Nace, *Org. React.* **1962**, *12*, 57–100; d) D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3883–3989.
- [6] a) L.W. Jenneskens, C.A.M. Hoefs, U.E. Wiersum, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5811–5814; b) C.G. Overberger, R.E. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 772; c) W.J. Bailey, J. Economy, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1002–1004.

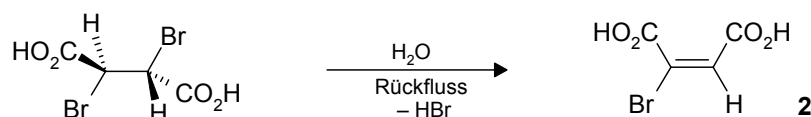
2.2 Baseninduzierte HBr-Eliminierung zu Alkenen und Alkinen – Cope-Eliminierung

Einführung

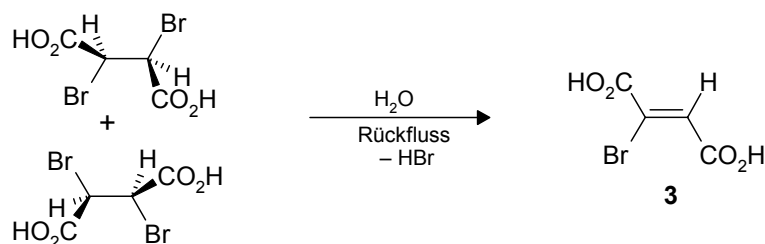
2.2.1 Bromwasserstoff-Eliminierung aus 2-Brom-2-methylbutan mit Natriumethanolat zu 2-Methyl-1-buten (**1a**) und 2-Methyl-2-buten (**1b**)



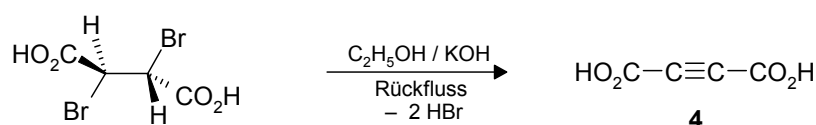
2.2.2 Bromwasserstoff-Eliminierung aus *R,S*-Dibrombernsteinsäure zu Brommaleinsäure (**2**) durch Erhitzen in wässriger Lösung



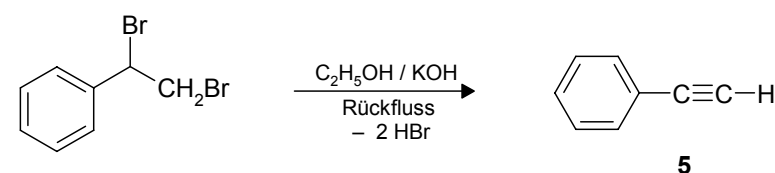
2.2.3 Bromwasserstoff-Eliminierung aus *R,R/S,S*-Dibrombernsteinsäure zu Bromfumarsäure (**3**) durch Erhitzen in wässriger Lösung



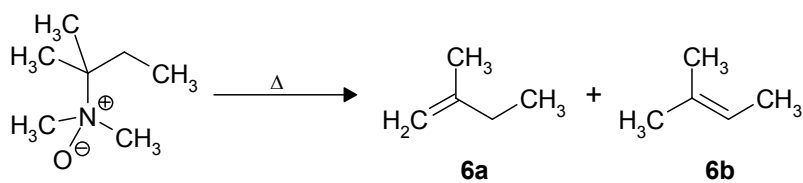
2.2.4 Bromwasserstoff-Eliminierung aus *R,S*-Dibrombernsteinsäure mit Kaliumhydroxid zu Acetylendicarbonsäure (**4**)



2.2.5 Bromwasserstoff-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-1-phenylethan zu Phenylacetylen (**5**)

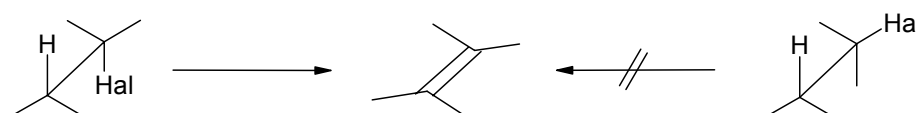


2.2.6 Thermolyse von *N,N*-Dimethyl-*N*-(2-methyl-2-butyl)-aminoxid zu 2-Methyl-1-buten (**6a**) und 2-Methyl-2-buten (**6b**) (*Cope-Eliminierung*)



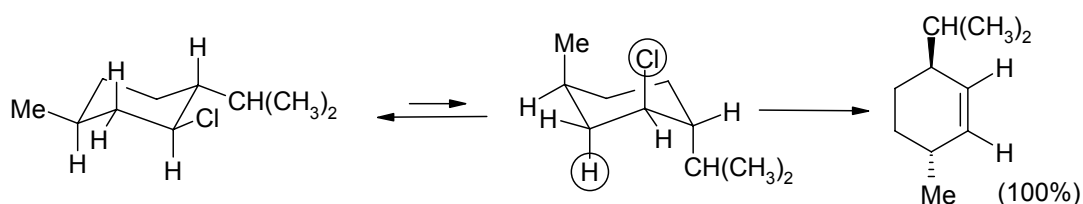
Einführung

- Wie einführend erwähnt, verlaufen die Dehydrochlorierung und die Dehydrobromierung **stereospezifisch trans** aus der **antiperiplanaren Konformation**:



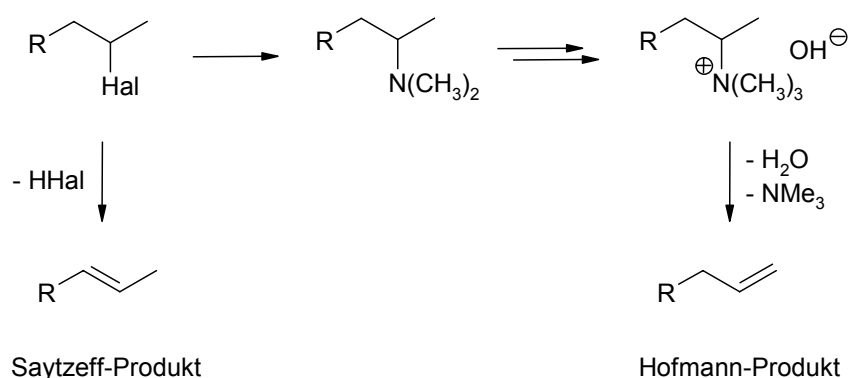
In dieser Konformation gewinnt die entstehende CC-Doppelbindung direkt die volle π -Bindungsenergie (ca. 250 kJ/mol).

- So geht *meso*-1,2-Dibrombutan bei der Dehydrobromierung stereospezifisch in *E*-2-Brombuten, das D,L-Stereoisomere in *Z*-2-Brombuten über.
- Aus der energetisch günstigsten Konformation des Menthylchlorids (β -H und Cl stehen *gauche* zueinander) ist die HCl-Eliminierung nicht möglich, erst aus der energiereicheren Konformation (β -H und Cl stehen *trans-diaxial*) ist die HCl-Eliminierung möglich, es entsteht daher ausschließlich das ***anti*-Saytzeff-Produkt**.^[1]

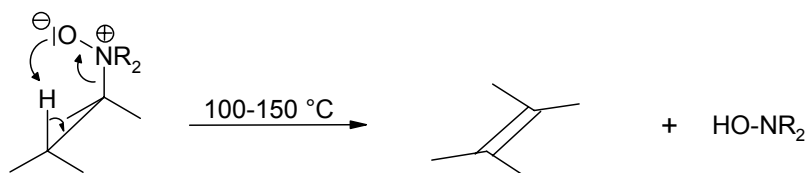


- Entscheidend für die Alkenbildung ist generell, daß die eingesetzte Base nur schwach oder überhaupt nicht nucleophil ist. In besonderen Fällen empfehlen sich die bicyclischen Amidine DBN (1,5-Diazabicyclo[3.4.0]-nonen-5),^[2] DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undecen-7)^[3] oder nicht nucleophile Amine, z.B. Diisopropyl-ethylamin (**Hünig-Base**).^[4]
- Noch effizienter als DBU und DBN ist das neutrale, stark basische Bis-phosphinin $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2=\text{NMe}$.^[5] Schwache Basen in dipolar aprotischen Solventien (LiCl , $\text{LiBr}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ in DMF) sind ebenfalls exzellente Reagentien für Dehydrohalogenierungen.^[6]
- Die baseninduzierte HX-Eliminierung hat durch die **Phasentransfer-Katalyse** (P.T.-Katalyse) eine völlig neue Dimension erhalten. Die HX-Eliminierungen zu Alkenen und Alkinen verlaufen schneller und mit wesentlich besseren Ausbeuten. β -Eliminierungen zu Alkenen mit *K-tert*-butanolat/[18]-Krone-6 in Petrolether liefern die Alkene mit Ausbeuten $\geq 80\%$.^[7]

- Für die zweifache HX-Eliminierung zu Alkinen ist die P.T.-Katalyse die Methode der Wahl, mit 50proz. NaOH in Pentan und TBAHS (Tetrabutylammoniumhydrogensulfat) werden die entsprechenden Alkine in 70–90proz. Ausbeute erhalten.^[8]
- Als P.T.-Katalysatoren werden insbesondere Aliquat 336, Butyltriethylammoniumchlorid, Triethylhexylammoniumbromid, TBAHS und Triton B (Benzyltrimethylammoniumhydroxid) eingesetzt.
- Die Regiochemie der HHal-Eliminierung unter Bildung der Saytzeff-Alkene lässt sich umkehren durch Umwandlung der Alkylhalogenide in die quartären Ammoniumhydroxyde, deren Thermolyse (**Hofmann-Abbau**) kinetisch kontrolliert zu den sog. *Hofmann*-Produkten führt:^[9]



- Zum Ablauf der β -Eliminierungen nach E1/E2, zum Verhältnis E1/S_N1 und E2/S_N2 siehe [Übersicht zu Kap. 2](#).
- Entsprechend den Reaktionsgeschwindigkeiten $E_1 = k_1[\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{X}]$ und $E_2 = k_2[\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{X}][\text{Base}]$ kann die Eliminierung durch Erhöhung der Basenkonzentration von E1 nach E2 verschoben werden (das gleiche gilt für S_N1/S_N2).
- Die aus tertiären Aminen durch Oxidation mit H₂O₂ zugänglichen Aminoxide können in einer stereoselektiven *syn*-Eliminierung zu Alkenen thermolysiert werden (**Cope-Eliminierung**).^[10]



In Dimethylsulfoxid oder THF verlaufen *Cope*-Eliminierungen bereits bei Raumtemperatur.^[11]

Literatur

- [1] a) J. Závada, J. Krupička, J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, 33, 1393–1414; b) E.D. Hughes, C.K. Ingold, J.B. Rose, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3839–3845.
- [2] H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller, K. Eiter, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2012–2016.
- [3] a) H. Oediger, F. Möller, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 53; b) P. Wolkoff, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1944–1948.
- [4] S. Hünig, M. Kiessel, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 380–392.
- [5] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1212–1214.
- [6] a) A. Gorgues, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, **1974**, 278, 287–290; b) A. Gorgues, A. Le Coq, *Bull. Soc. Chim. Fr. II*, **1976**, 125–130; c) A. Gorgues, A. Le Coq, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 4723–4724.
- [7] a) R.A. Bartsch, J.R. Allaway, J.G. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 779–780; b) R.A. Bartsch, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 239–245; c) J. Dockx, *Synthesis* **1973**, 441–456.
- [8] G.G. Yakobson, N.E. Akhmetova, *Synthesis* **1983**, 169–184.
- [9] a) A.C. Cope, D.L. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3854–3858; b) L.C. King, L.A. Subluskey, E.W. Stern, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 1232–1236; c) J.F. Bunnett, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 731–741.
- [10] a) A.C. Cope, E.R. Trumbull, *Org. React.* **1960**, 11, 317–493; b) C.H. DePuy, R.W. King, *Chem. Rev.* **1960**, 60, 431–457.
- [11] D.J. Cram, M.R.V. Sahyun, G.R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1734–1735.