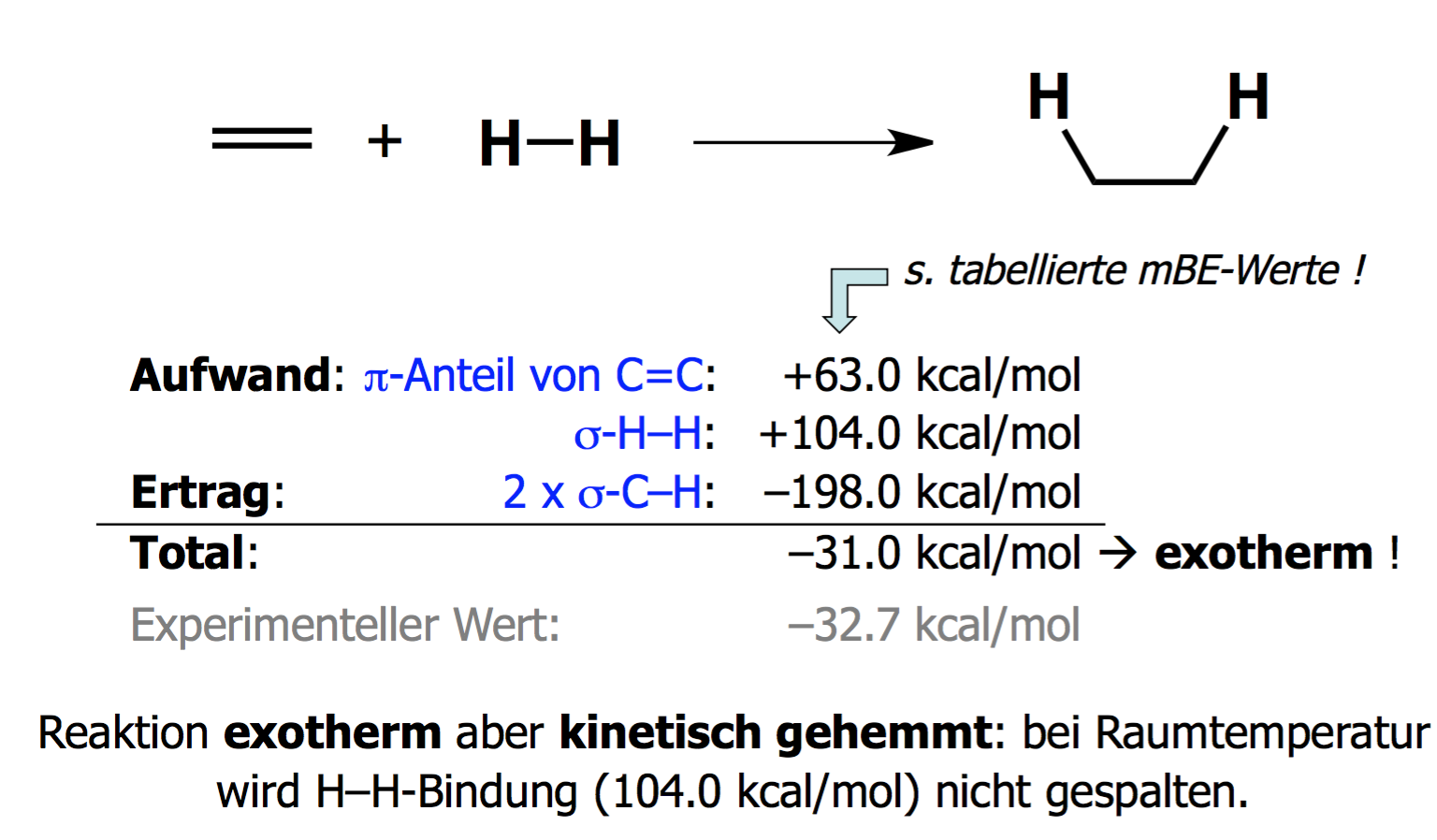
# Kapitel 4 – Alkene und Eliminierung

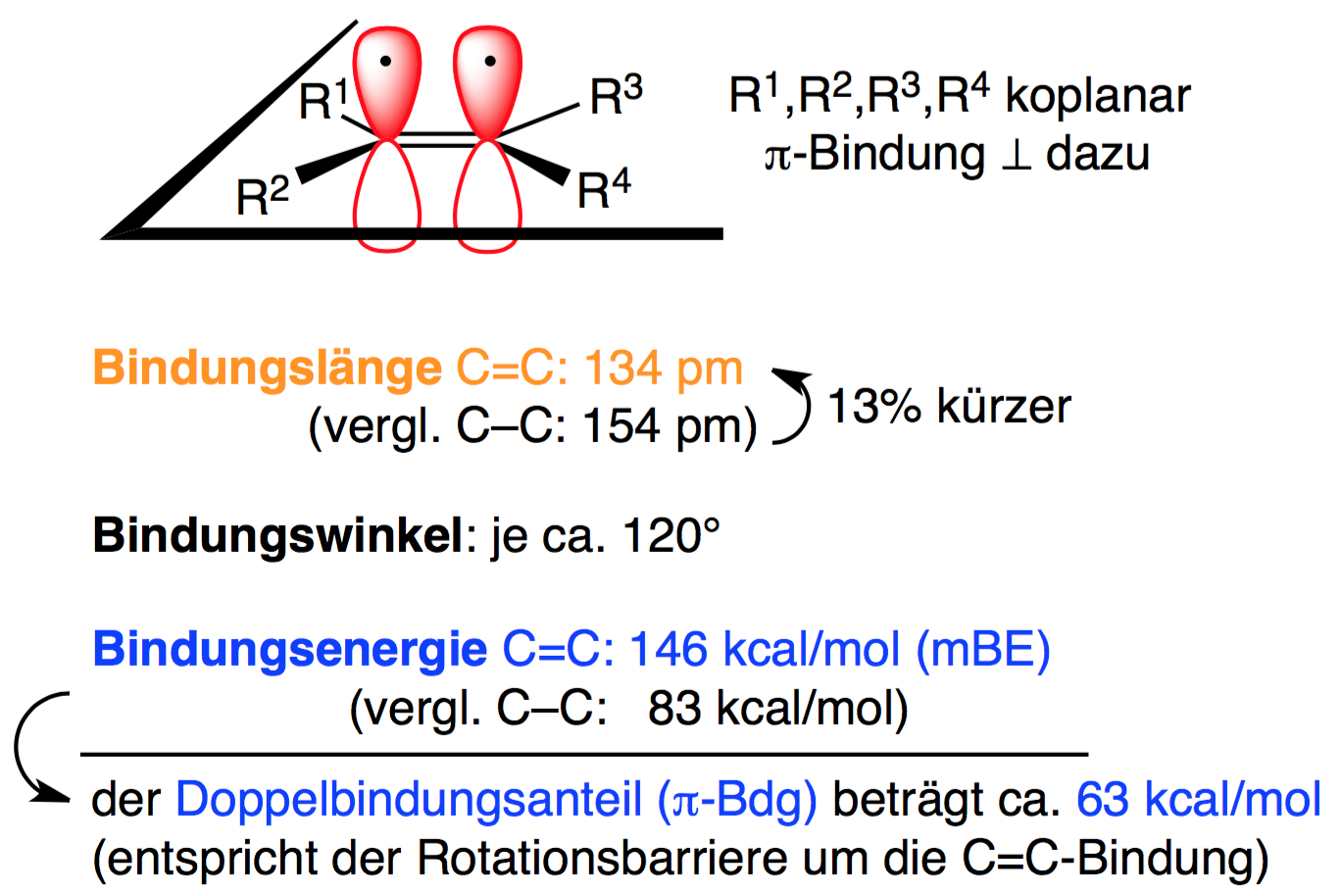
## allgemeines

### katalytische hydrierung

Alkene werden auch „**Olefine**“ genannt. Darunter versteht man im Allgemeinen alle Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Doppelbindung (**ausser Aromaten**!).

### Strukturelles

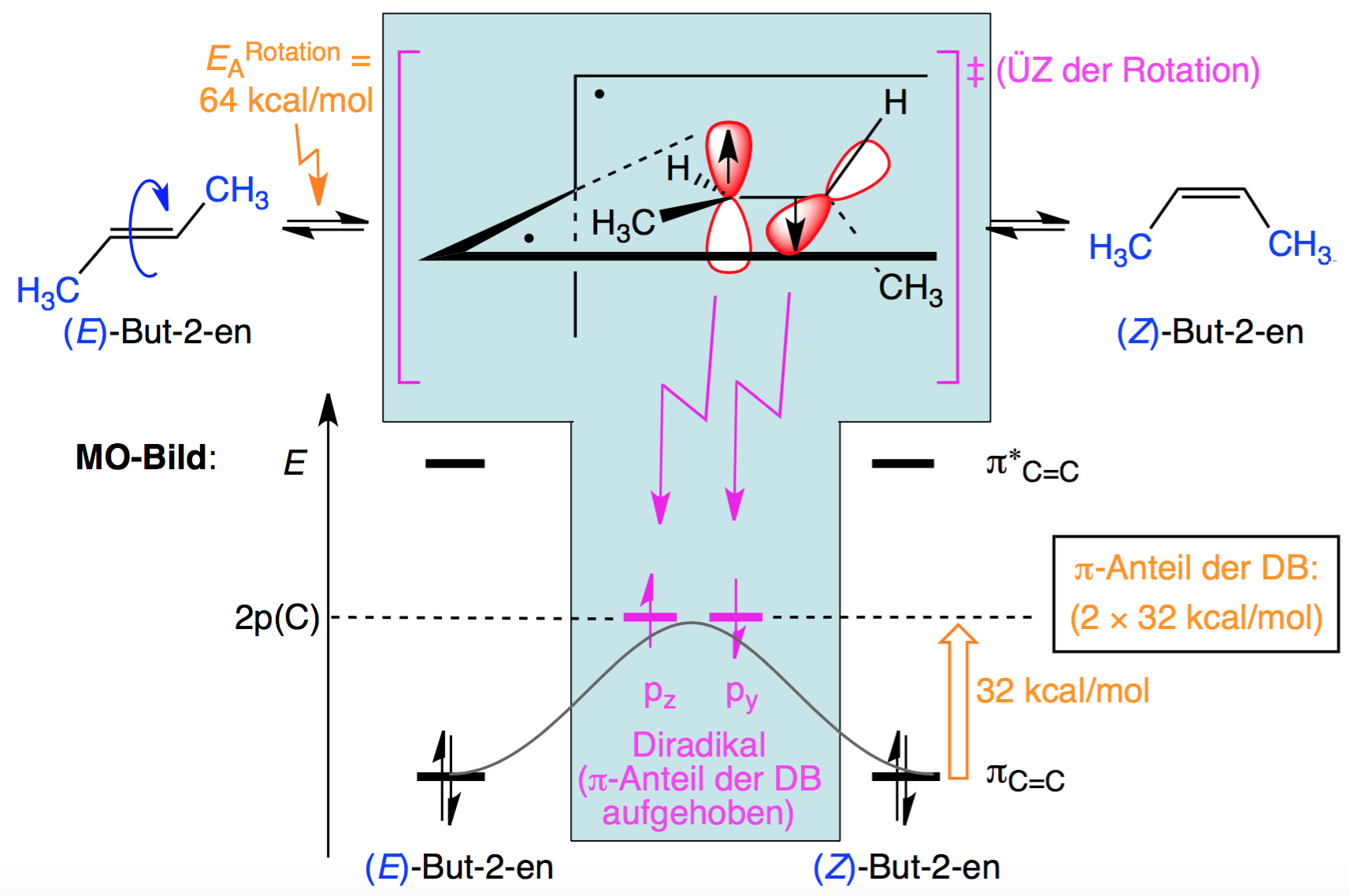
Doppelbindungen sind **nicht rotationssymmetrisch**, d.h. sie können nicht ohne Energieaufwand um die Kernverbindungslinie gedreht werden 🡪 ***E/Z-*Isomerie** (cis/trans).



Die Darstellung zeigt zudem:

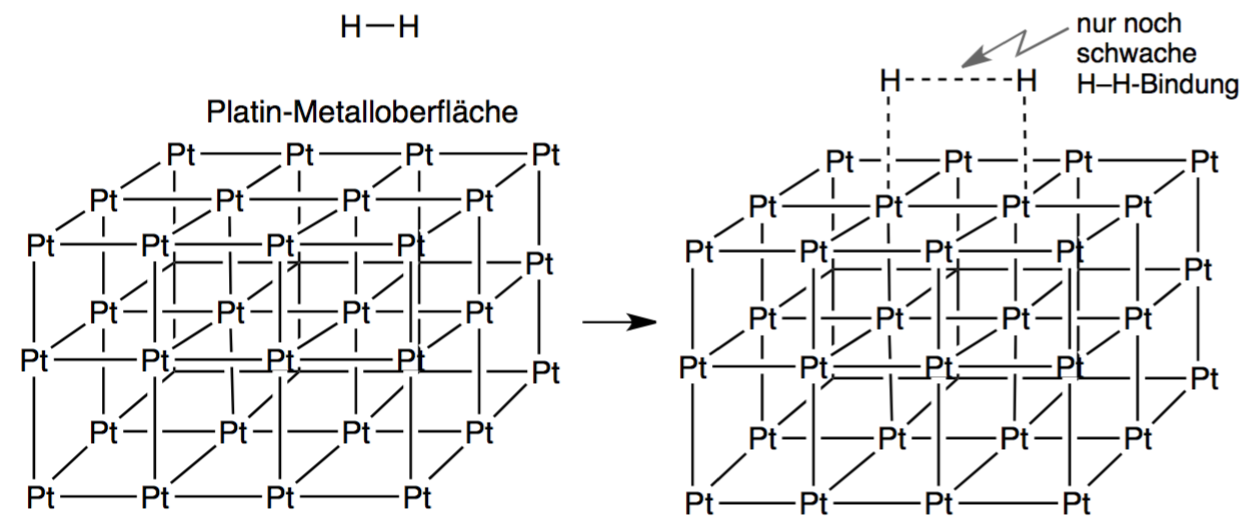
* **Bindungslänge** von Mehrfachbindungen ist kürzer als die von Einfachbindungen.
* Mehrfachbindungen sind **stabiler als Einfachbindungen** (gilt nur für Mehrfachbindungen zwischen identischen Atomen)

Für eine **Drehung** muss eine **Rotationsbarriere** von **63 kcal/mol** überwunden werden, bei der **die p-Orbitale nicht mehr parallel** zueinanderstehen, sodass die π-Bindung kurzzeitig gebrochen wird. Es entsteht ein **diradikaler ÜZ**:



**Problem**: Die Hydrierung von Alkenen ist **exotherm** (-26 kcal/mol pro DB), aber **endergon**, da die **Aktivierungsbarriere** bei 25°C für eine Spaltung von **H2 bei 104 kcal/mol** liegt.

**Lösung**: durch **Absorption von H2 durch Edelmetalle** (z.B. Pt, Pd, Rh) wird H-H-Bindung gelockert. Die Metalle fungieren so als **Katalysatoren** für die H2-Spaltung.



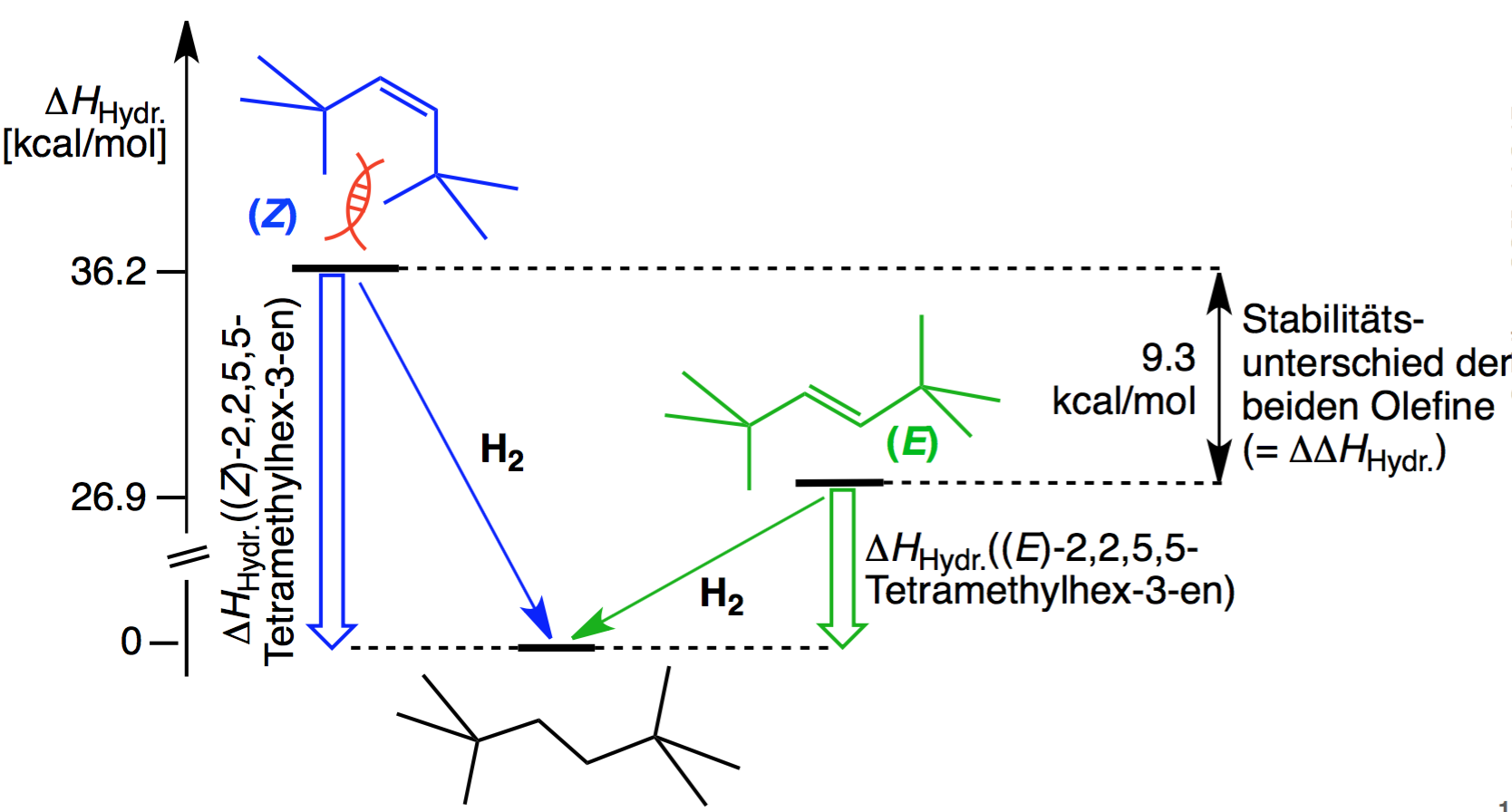
### thermodynamische stabilität isomerer alkene

Expetimentell kann die Stabilität von Olefinen **relativ zueinander** ermittelt werden. Dazu werden sie zum gleichen Produkt hydriert und dann die **Hydrierenthalpien verglichen** **(∆H°f**). Es gilt:

**Kleinere ∆H°f** = **höhere Stabilität**

Folgende weitere Trends sind zu beachten:

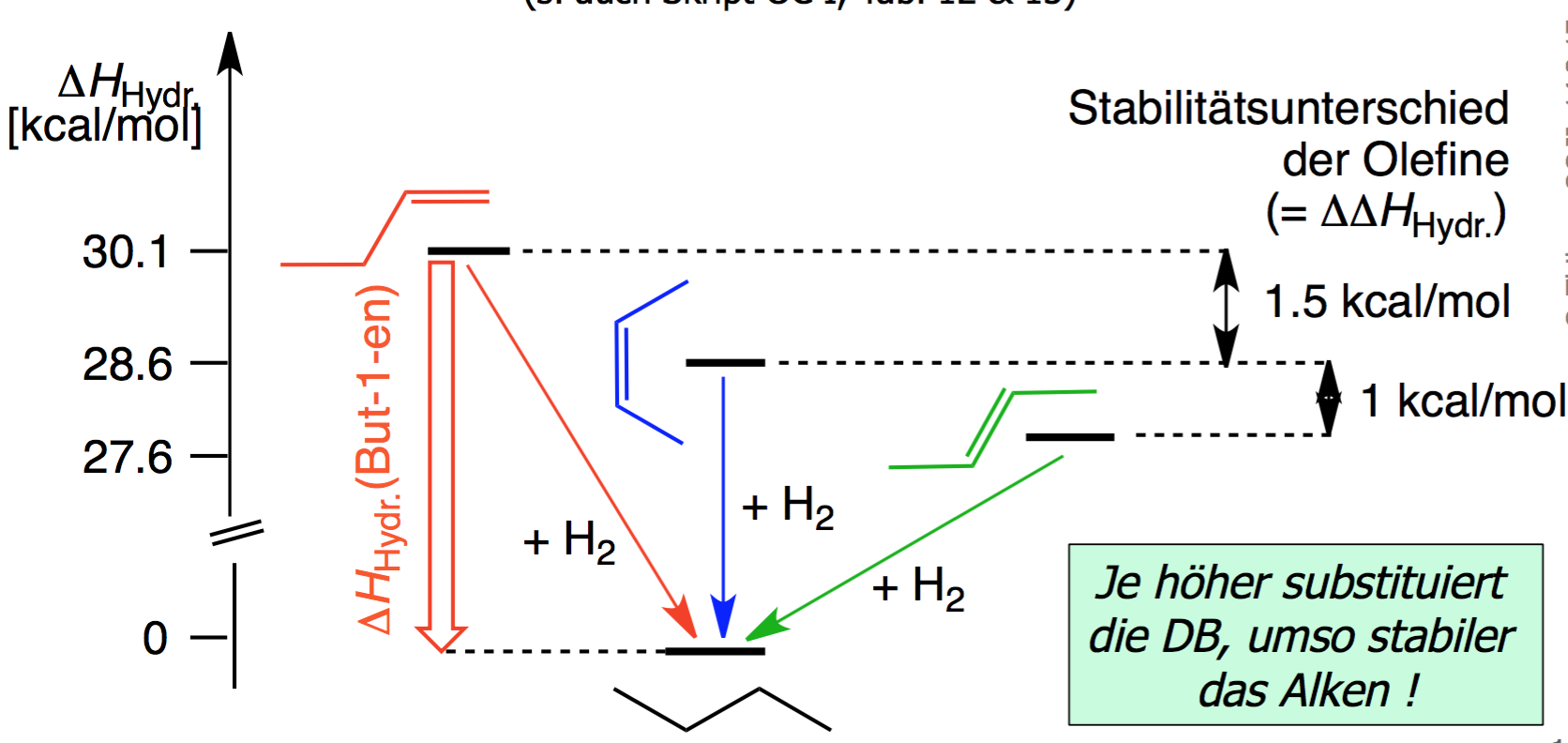
1. **Je gespannter** das Alken im Verlgeich zu seinem Alkan, desto **grösser die Hydrierwärme** (resp. desto **instabiler**).

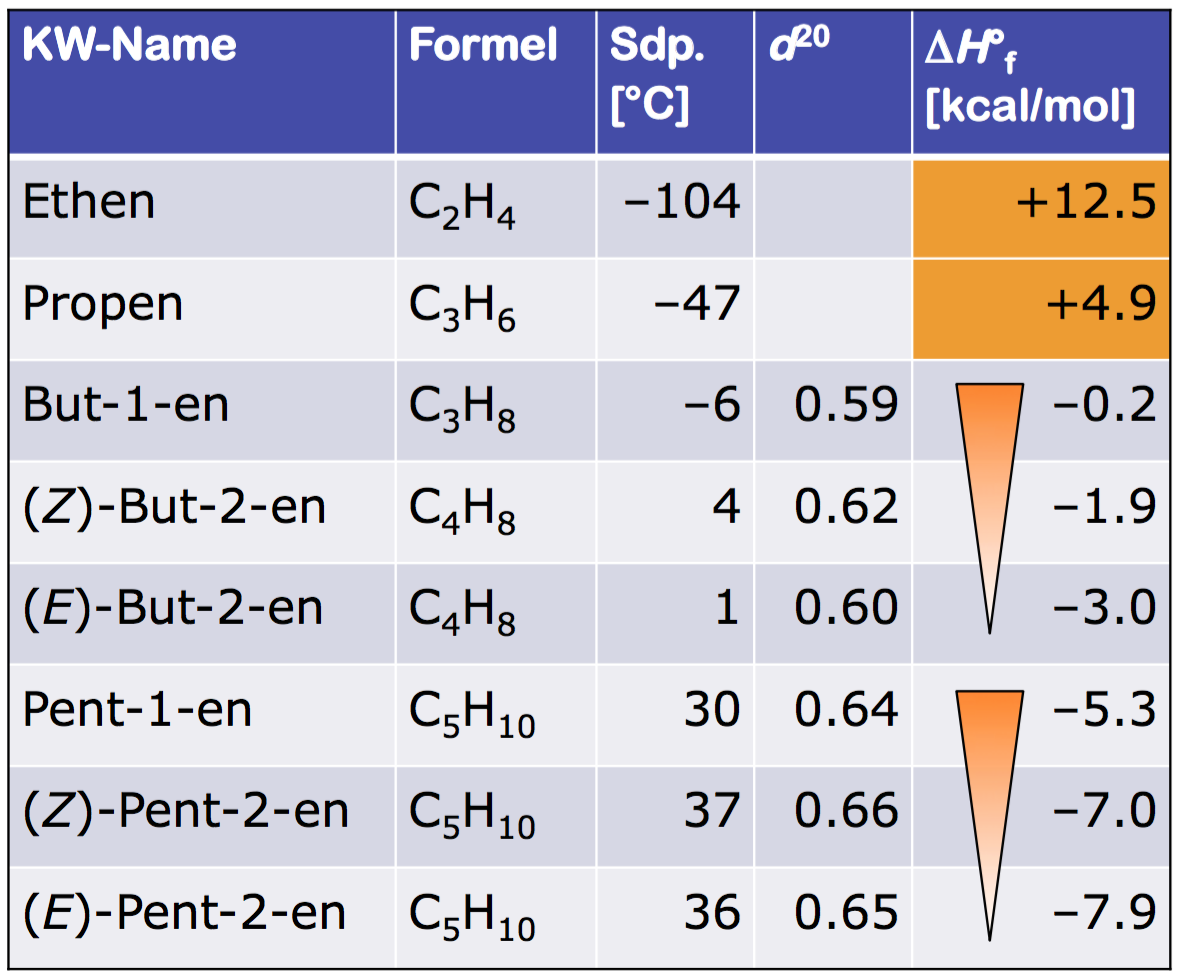


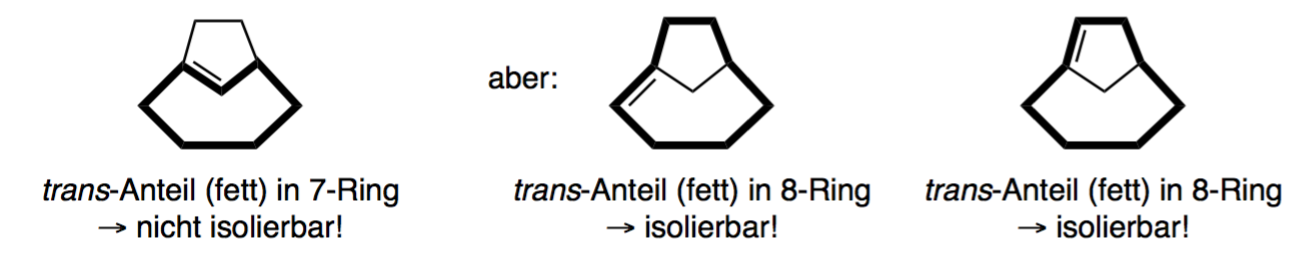
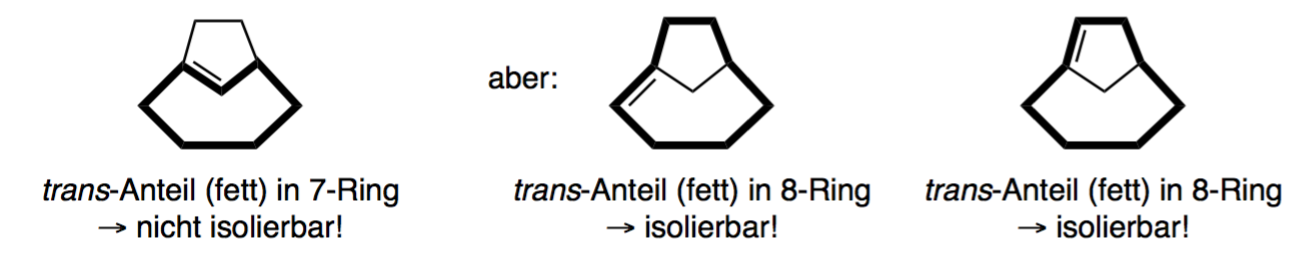
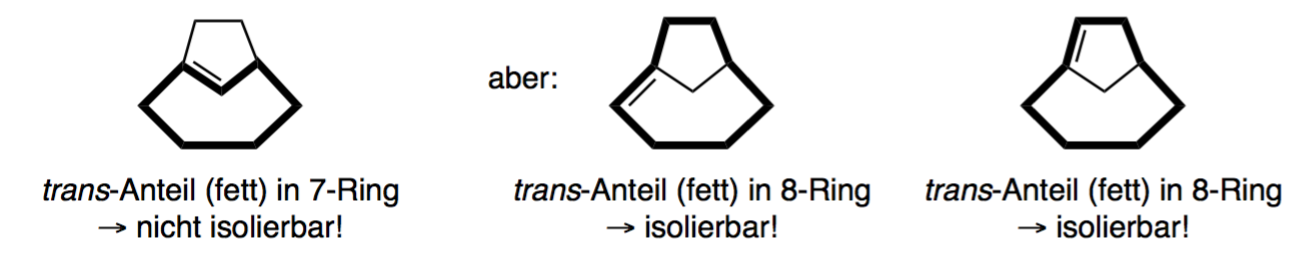
1. Durch **Hyperkonjugation[[1]](#footnote-1)** mit Alkylresten erklärt sich Folgendes:

Je **höher substituiert** die DB, desto **stabiler**, resp. **primäre < sekundäre < tertiäre Substitution...**

1. ***trans*-Olefine** sind i.d.R. **stabiler** als ***cis*-Olefine**, was an der sterischen Hinderung der Alkyl-Reste liegt.

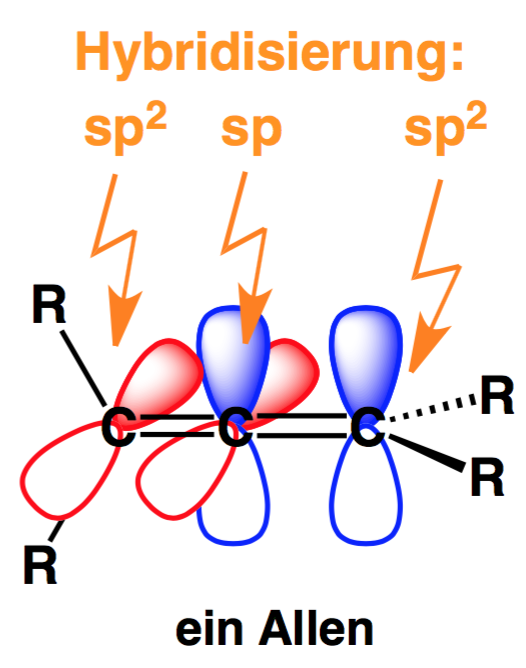
****



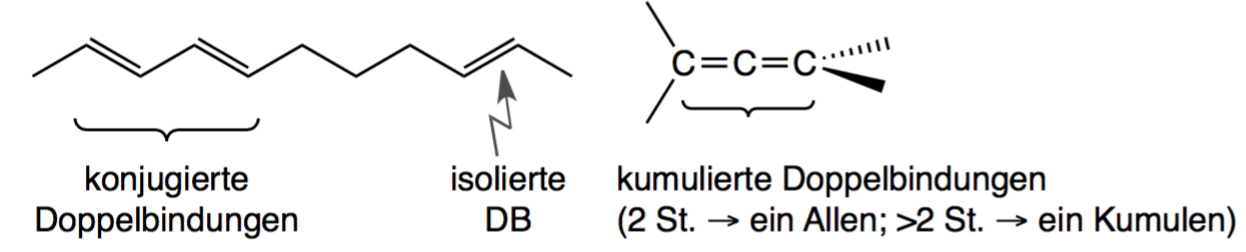
1. **Bredtsche Regel** (moderne Fassung): in Polycyclen ist eine DB an Brückenköpfen nur möglich, wenn der *trans*-Teil an einem **Cyclus n ≥ 8** beteiligt ist.

Grund ist, dass bei Cyclen mit weniger als 8 Ringen verdreht wird die Doppelbindung aufgrund der fehlenden Planarität leicht verdreht (**Verdrillung**) wird, sodass die p-Orbitale nicht mehr ideal senkrecht zueinander stehen.

### gruppierte Doppelbindungen

* **kumulierte DB:** Mehrere **direkt** benachbarte DB. Verbindungen mit genau zwei kumulierten DB nennt man **Allene**, jene mit >2 DB nennt man **Kumulene**.
* **Konjugierte DB:** alternierende aneinandergereihte EB und DB
* **Isolierte DB:** durch mehrere EB voneinander getrennt

## Eliminierung



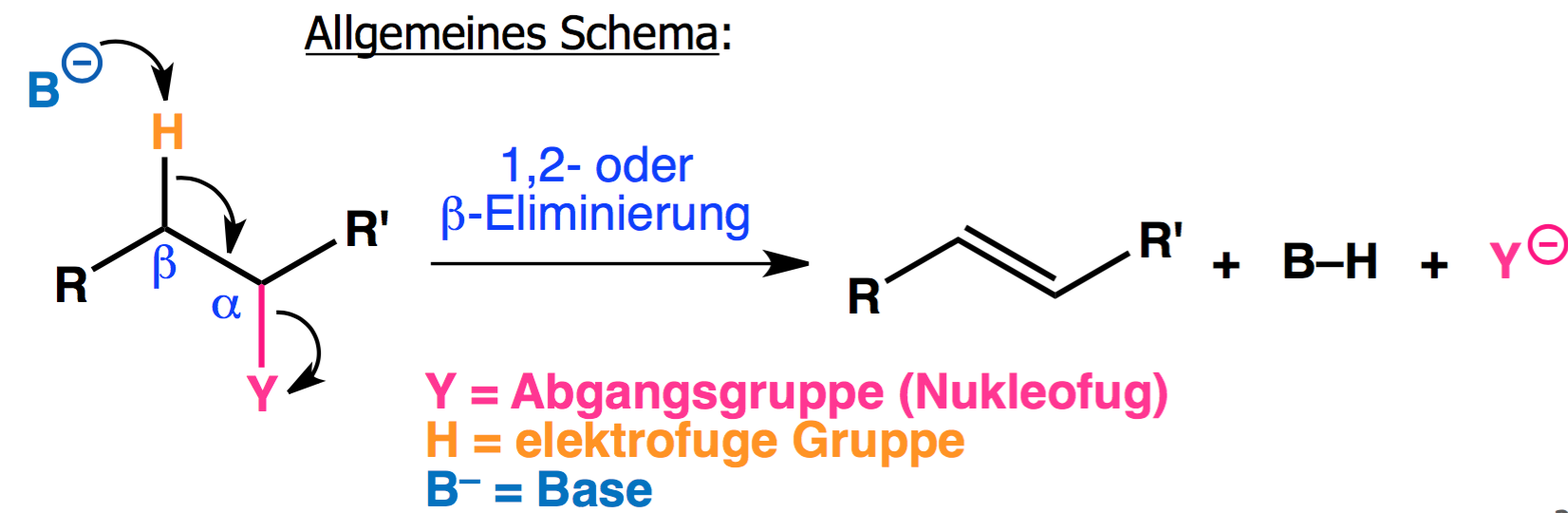
Alkene gewinnt man durch **Eliminierung** von **zwei Atomen** (ein **Elektrofug** undein **Nukleofug) in Alkanen**. Dabei entsteht eine DB:

* **Elektrofug** (hier: H): Abgangsgruppe, die beide **bEP zurücklässt** (Heterolyse 🡪 H+).
* **Nukleofuge** (hier: Y): Abgangsgruppe, die beide **bEP mitnimmt** (Heterolyse wie bei SN-Reaktionen 🡪 Y-).

Wie bei SN-Reaktionen gibt es **zwei Eliminierungstypen** (E1- und E2-Reaktion[[2]](#footnote-2)), die mit den SN-Reaktionen in **Konkurrenz** stehen.

### Allgemeines Schema

1. **Säure-Base-Reaktion**: Substrat (Säure) verliert ein **H-Atom** in β-**Position** an eine Base (B-)
2. **Abspaltung des Nukleofugs** H-Y 🡪 Y-
3. Ausbildung einer **π-Bindung** mittels der zurückgelassenen bEP.



Man spricht bei **1,2-Eliminierungen** auch von β-**Eliminierung**, da sich die Abgangsgruppe nicht direkt am Reaktionszentrum, sondern in β-Position befindet.

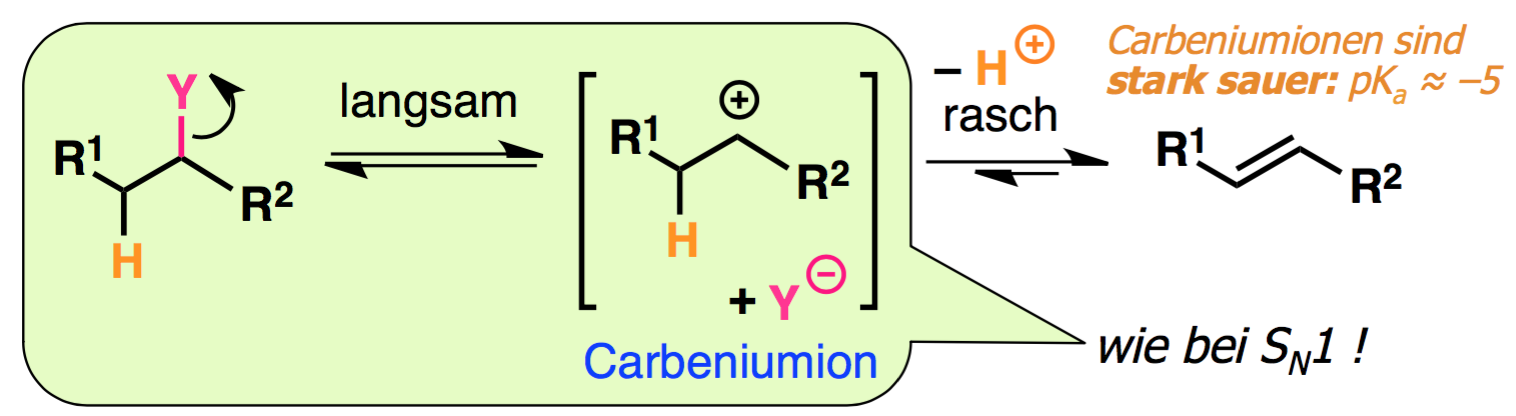
Die Reaktionen finden insb. in **neutralem oder basischem Umfeld** statt (da Base benötigt wird).

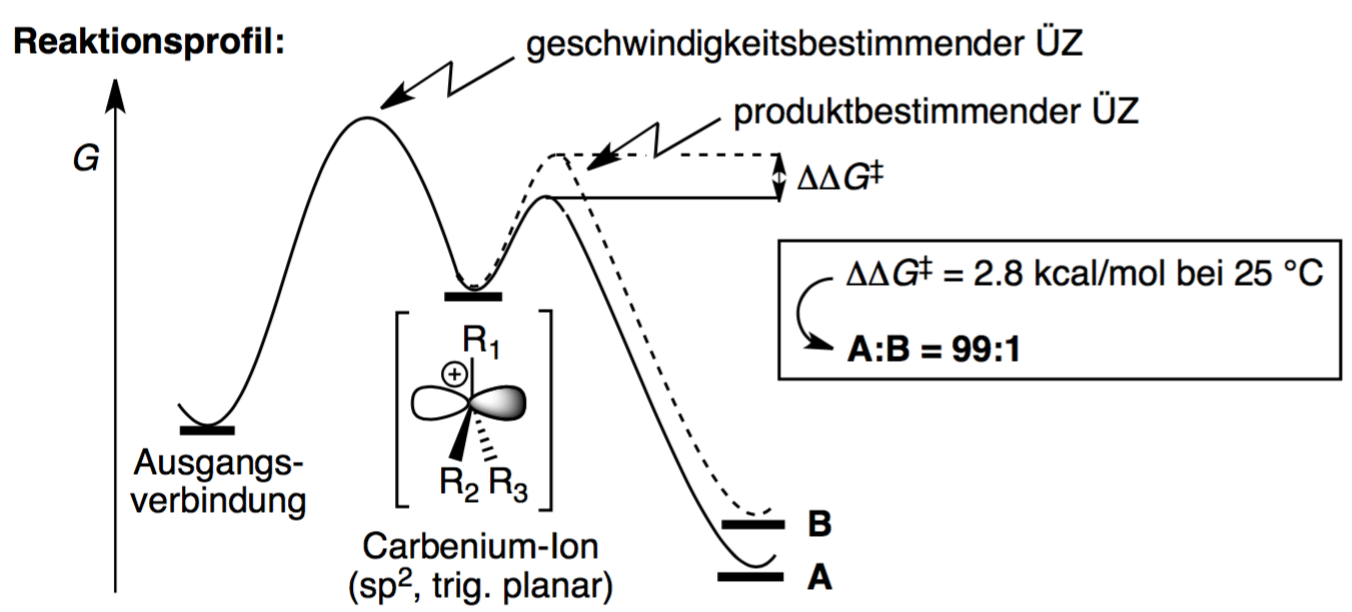
### ionische eliminierungsreaktion

**Unterschied** zu den SN-Reaktionen ist vor allem, dass im **produktbestimmenden Schritt** keine Addition einer neuen Gruppe erfolgt, sondern eine Dehydratisierung. In anderen Worten: es wird insgesamt **eliminiert** (-H, -Y ⇨ DB)**, nicht substituiert** (-R1 ⇨ +R2).

Grundsätzlich wird die **E2-Reaktion bevorzugt**, ausser das **Carbenium-Ion** der E1-Reaktion wird stark stabilisiert (durch σ- & π-Donoren).

#### e1-Mechanismus





Geschwindigkeitsbestimmender Schritt sowie Zwischenprodukt und ÜZ sind **analog zur SN1-Reaktion**:

* **Zweistufige Reaktion**
* **Kinetisch** **1. Ordnung** (v = k x [Substrat]), die **Base** beeinflusst die RG also nicht.
* **Zwischenprodukt** ist Carbenium-Ion

**Fazit:** SN1 und E1 sind somit **Konkurrenzreaktionen**. Erst im produktbestimmenden Schritt wird entschieden, ob eliminiert oder substituiert wird.

Auch E1-Reaktionen finden nur statt, wenn das Carbenium-Ion einigermassen stabil ist.

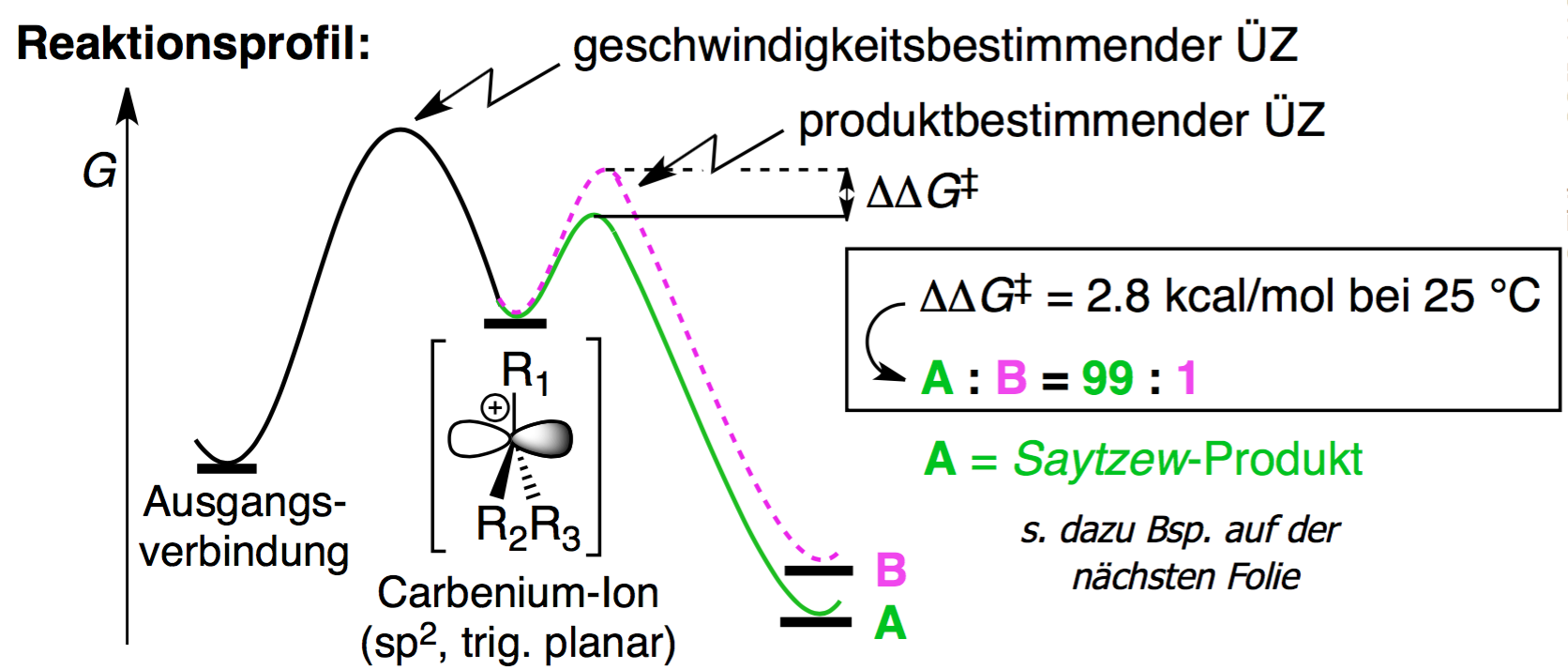
##### regioselektivität

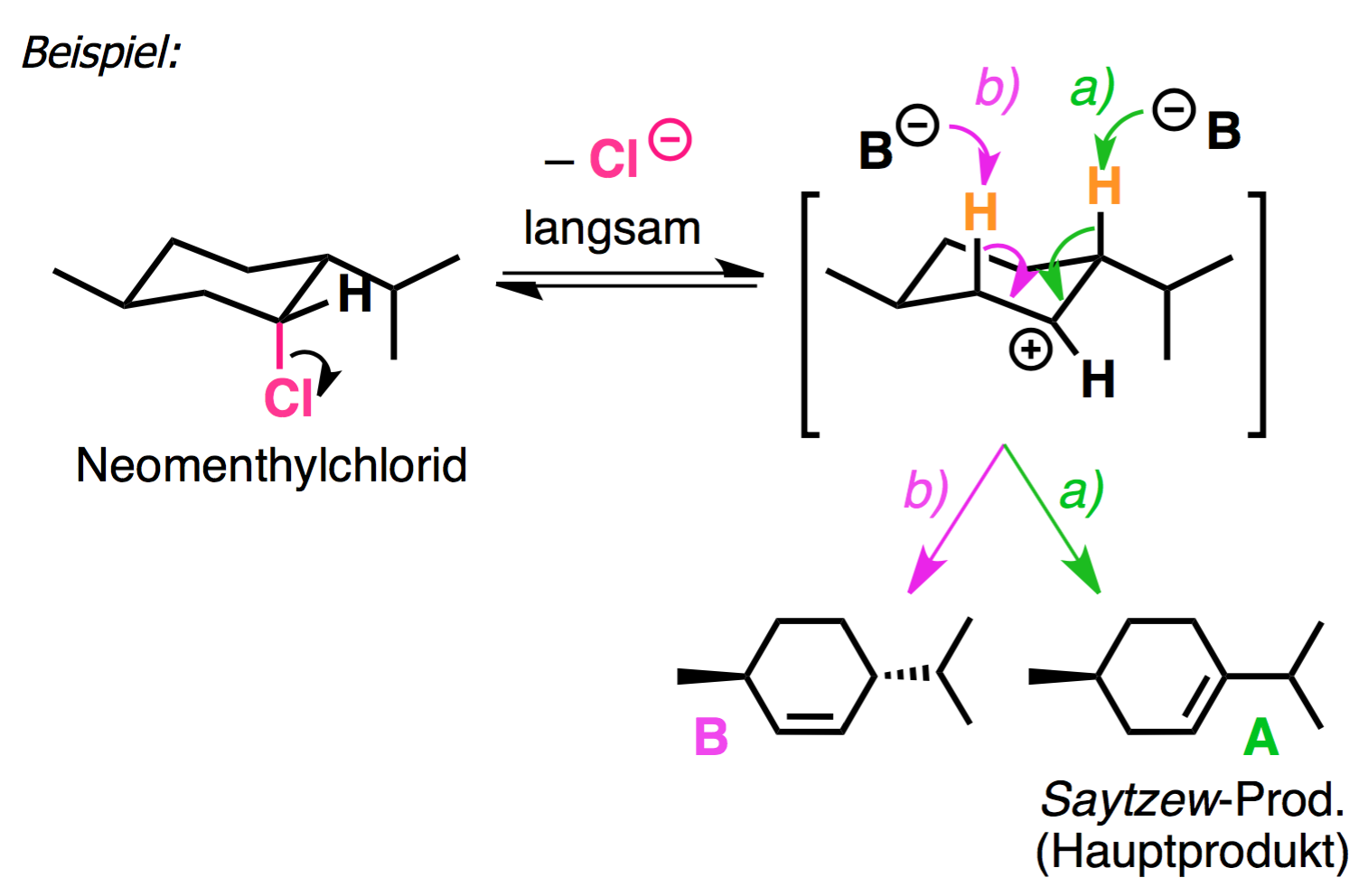
Bei **mehreren Produkten**, d.h. wenn **mehrere acide H-Atome in** β-**Position** vorhanden sind, gilt für die Regioselektivität die ***Regel von Saytzew***:

**REGEL VON SAYTZEW**

Unter E1-Bedingungen entsteht überwiegenddas **thermisch stabilere Olefin** (d.h. höher substituiert, vergl. 1.1.3), da die Substituenten das Carbeniumion & so auch den ÜZ stabilisieren (Hammond) und das GGW nach rechts verschieben. Dazu eignen sich vor allem **Basen**, die **sterisch nicht anspruchsvoll** sind.

Man berücksichtigt hier also das **thermisch kontrollierte**, nicht das kinetisch kontrollierte Produkt.

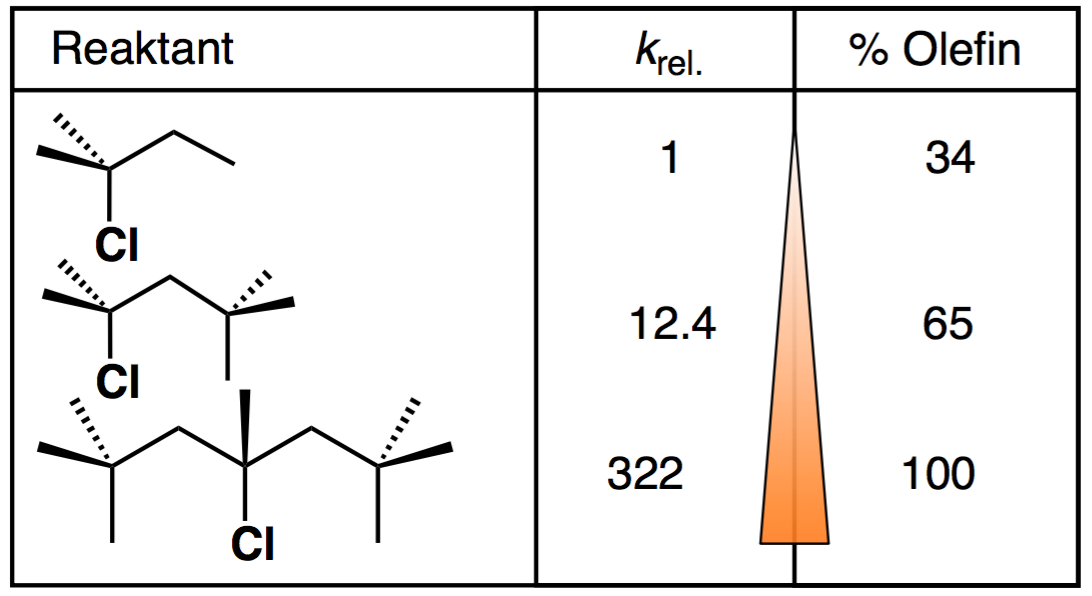




Das **planare ZP** beim E1-Mechanismus erlaubt zudem eine **Drehung um die C-C-Einfachbindung**, sodass als Hauptprodukt das **stabilere *trans*-Produkt** entstehen kann.

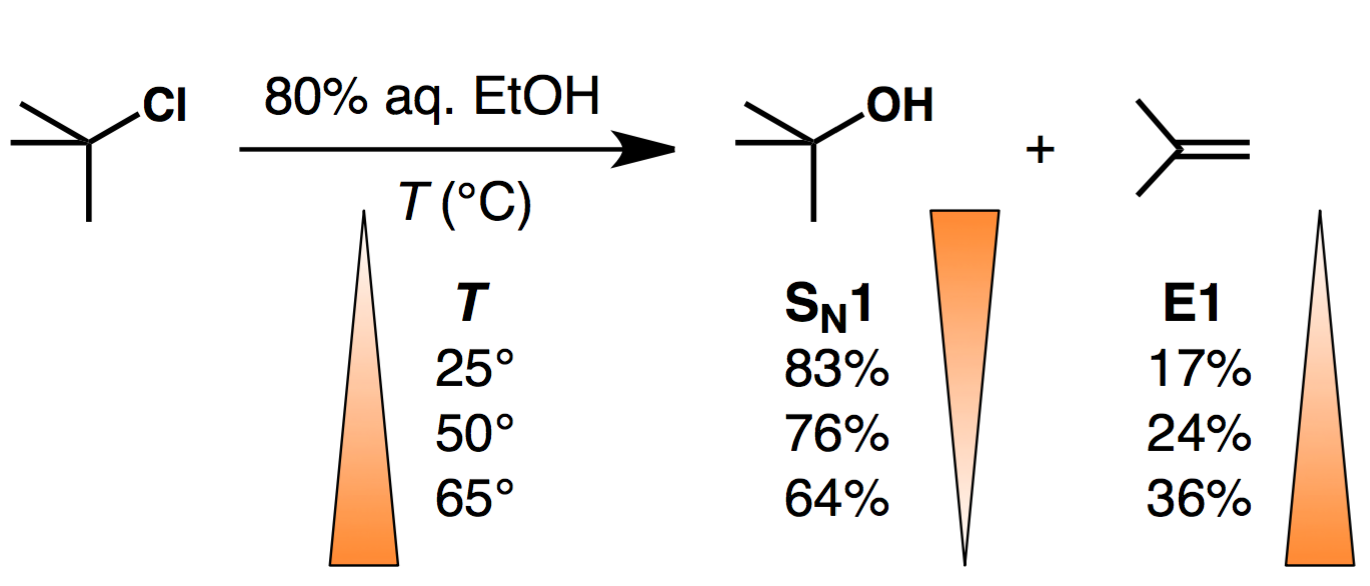
##### Einflussgrössen auf die reaktionsgeschwindigkeit

* **Lösungsmittel**: analog zu SN1 werden **protische LM** bevorzugt, die sowohl das Carbenium-Ion als auch die Abgangsgruppe Y- stabilisieren.
* **Sterische Hinderung am Substrat**: wirkt beschleunigend auf die E1-Reaktion (insb. ggü. SN1), da sie durch Eliminierung behoben werden kann.



* **Temperatur**: hohe Temp. wirken bevorzugend auf E1 verglichen zu SN1. Grund ist die **hohe Entropie von E1[[3]](#footnote-3)**, die proportional zur Temperatur zunimmt und so die Gibbsche Energie stark senkt:

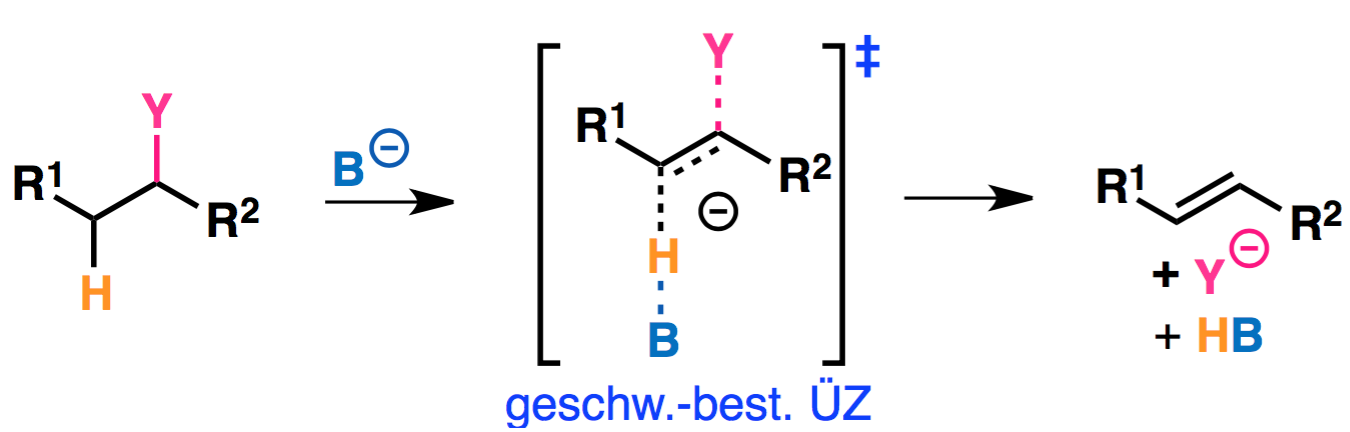
**∆G↓ = ∆H – ↑T x ∆S**

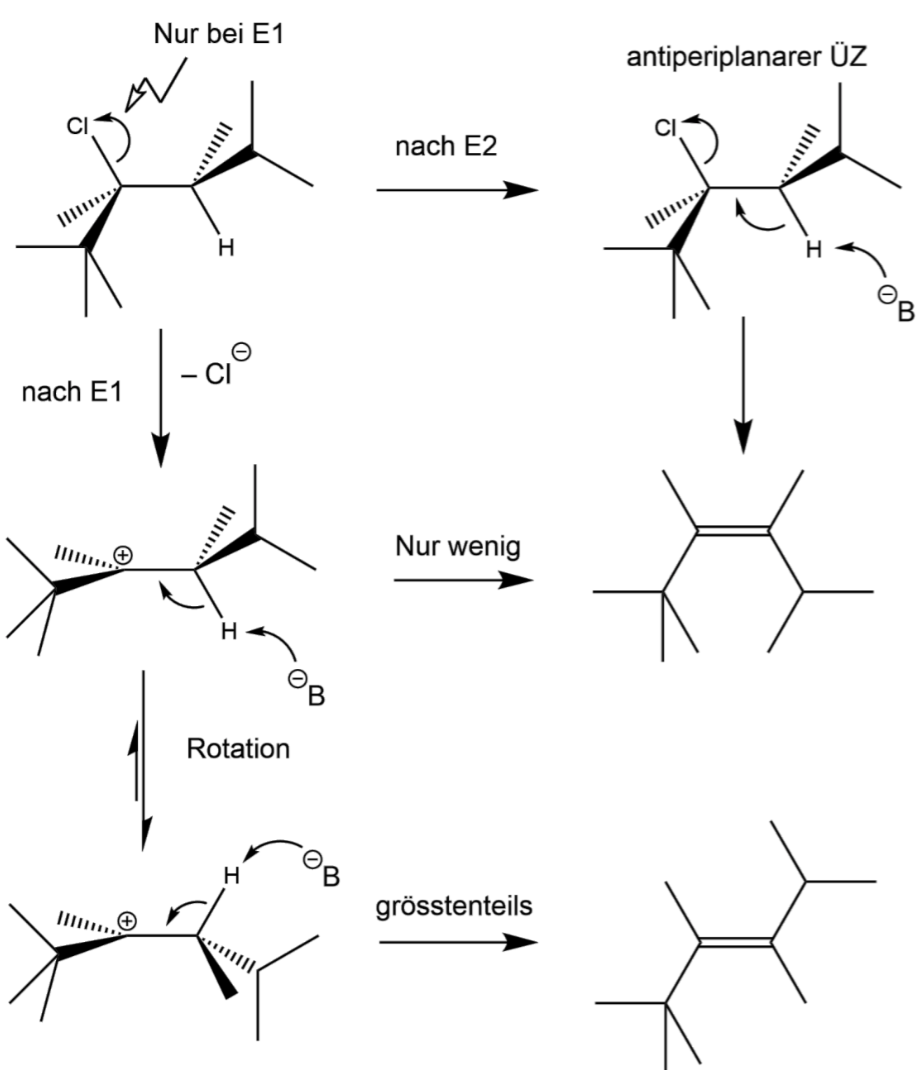
****

##### reaktion an brückenköpfen

In kleinen Polycyclen findet **keine E1-Reaktion** statt (siehe dazu Bredtsche Regel 1.1.3). Grund ist wiederum., dass der planare ÜZ (Carbenium-Ion) zu enormen Spannungen und damit einer sehr hohen Ea führen würde.

#### E2-mechanismus



**Anmerkung**: Die Eliminierung ist hier in ***tans*** gezeigt, kann aber **auch in *cis*-Position** stattfinden.

Grösstenteils analog zur SN2-Reaktion:

* **Einstufige** Reaktion (kein Zwischenprodukt, nur Carbanion als ÜZ)
* Kinetische **Reaktion 2. Ordnung** (v = k x [Substrat] x [**Base**])
* Wiederum eine **Synchronreaktion**, bei der die Base während des Angriffs die Abgangsgruppe verdrängt.

SN2 und E2 sind damit **Konkurrenzreaktionen**, sind jedoch in folgenden Punkten unterschiedlich:

* SN2: ÜZ beinhaltet **2 partielle EB**, eine (neue) zum Nukleophil, das von der Rückseite angreift und eine (alte) zur Abgangsgruppe. Es entsteht eine **Inversion**.
* E2: Im ÜZ entstehen 2 **partielle DB**, die jedoch beide „alt“ sind und gebrochen werden (zu Nukleo- (Y) und Elektrofug (H)). Zudem: der ÜZ kann bei E2-Reaktionen in **zwei Konformationen** (***syn*** oder ***anti***) vorkommen (vergl. 1.1.1.1.4)

##### stereoelektronik des üz

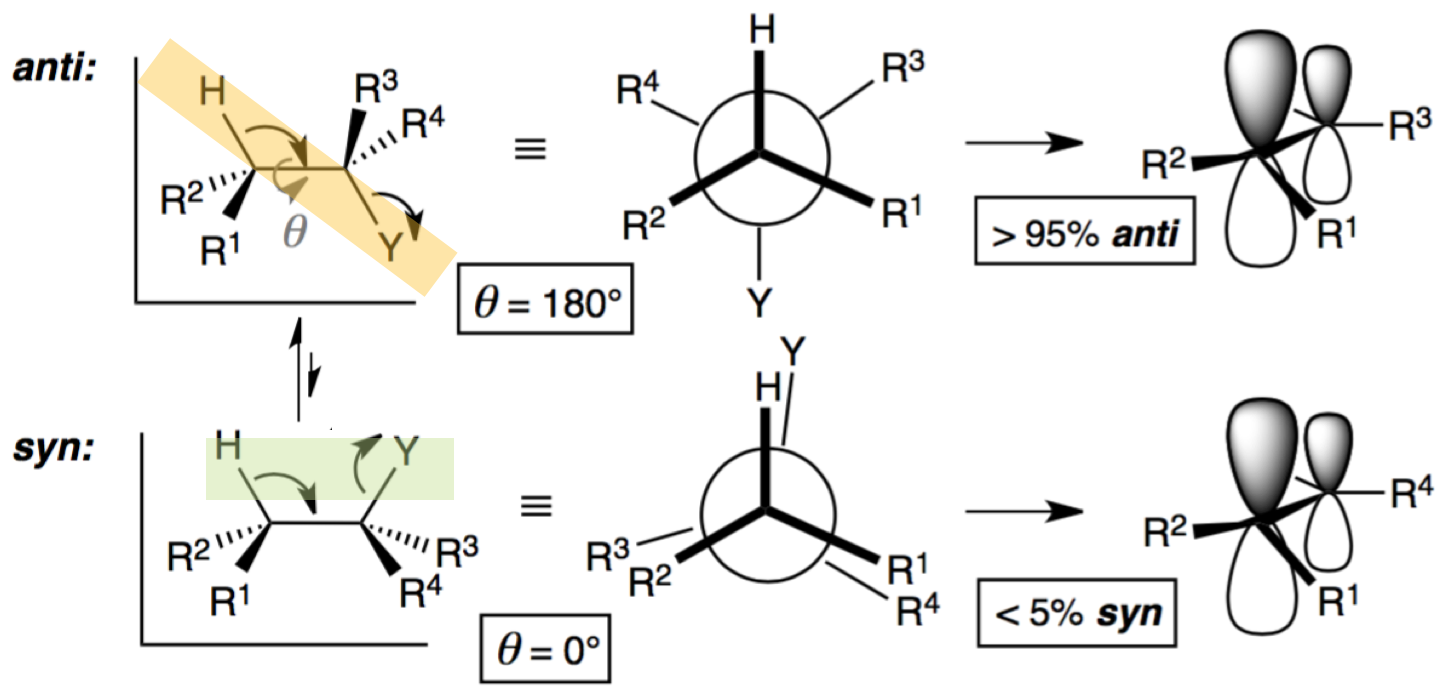
Nukleo- und Elektrofug müssen **koplanar** (parallel) sein, damit die p-Orbitale überlappen und eine Doppelbindung entstehen kann. Dies ist in zwei Konformationen der Fall:

* **antiperiplanar**: Torsionswinkel 𝜃= 180°

*🡪 anti-, resp. trans-Eliminierung*

* **synperiplanar**: 𝜃=0°

*🡪 syn-, resp. cis-Eliminierung*

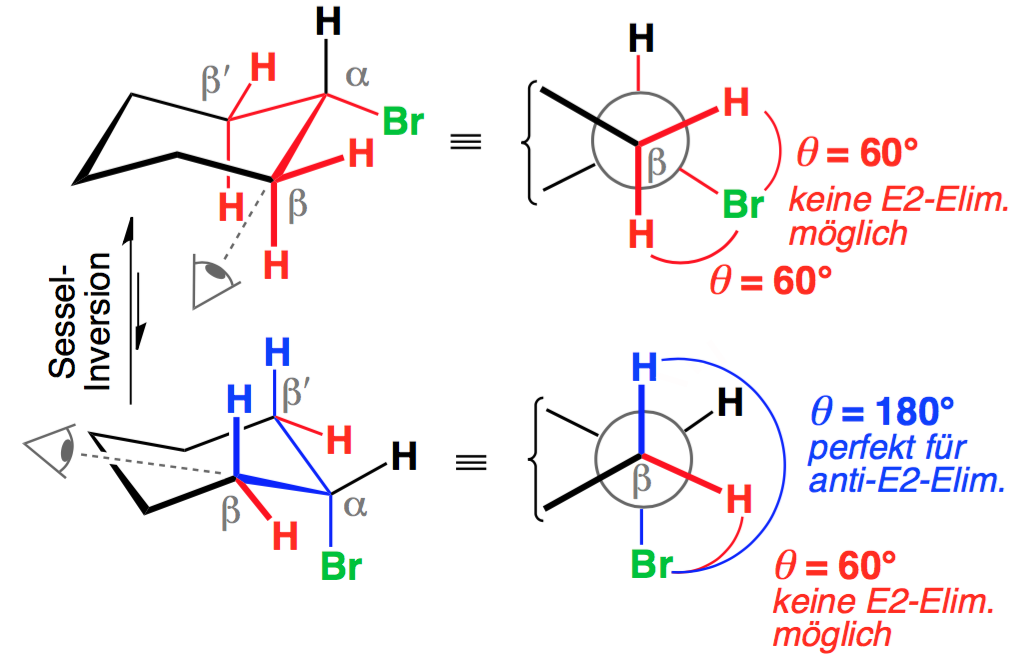


Im Gegensatzu zur E1-Reaktion gibt es **kein planares ZP**, sodass auch **keine Drehung um die C-C-Bindung** möglich ist. Als Folge wird nur das Produkt entstehen, das im **ÜZ** bevorzugt wird. Dies ist bei E2-Mechanismen die **antiperiplanare Form**, da sich so Abgangsgruppe und Base nicht in die Quere kommen. Hier noch einmal zur Übersicht:

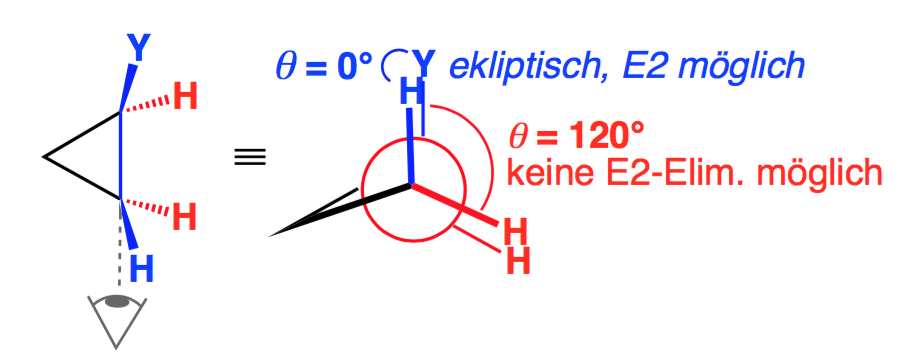
##### e2-REaktionen in cyclen

Wenn möglich, wird der Ring umgeklappt, dass eine ***anti*-Eliminierung** stattfinden kann. Ist jedoch die **Überwindungsbarriere** dafpr zu **hoch** (bei **kleinen, starren Cyclen**), wird die ***syn*-Eliminierung** bevorzugt.

Bei **Cyclohexan** finden **auschliesslich *anti*-Eliminierungen** statt. Grund ist, dass Nukleo- und Elektrofug nur in axialer Position koplanar sind. In äquatorialer Lage wäre 𝜃 = 60°.



In **Cyclopropan** verhält es sich genau umgekehrt. Es ist **ausschiesslich *syn*-Eliminierung** möglich, da der Cyclus keine Bewegungsfreiheit besitzt.



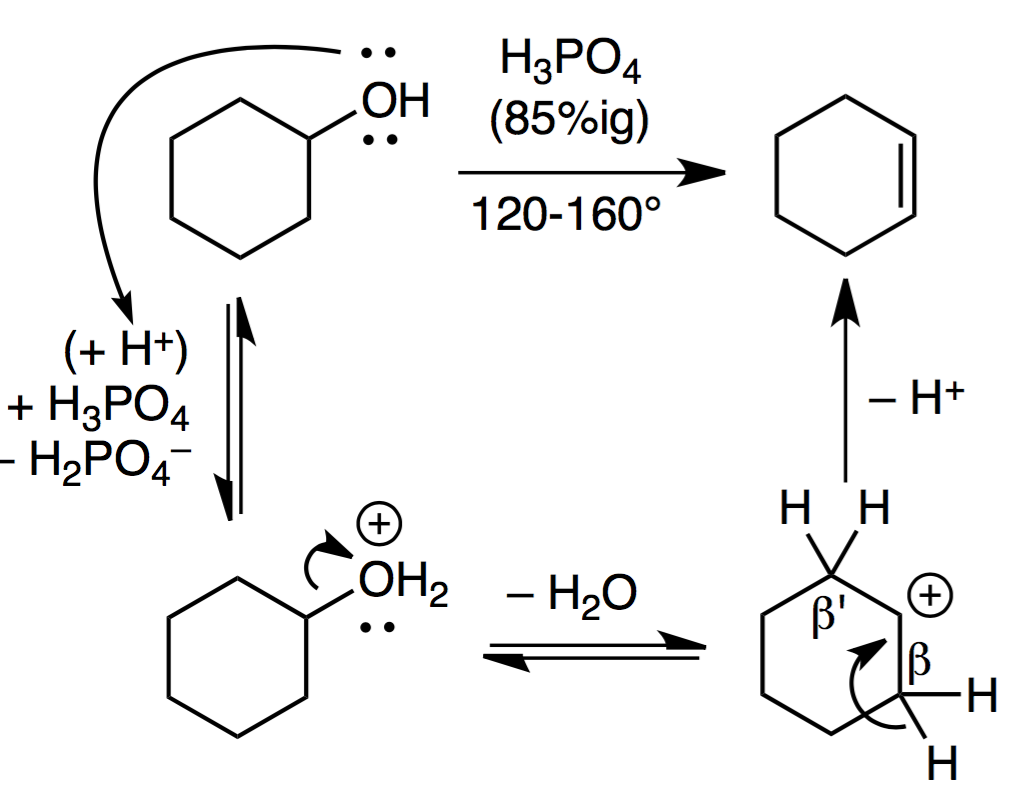
bei **Cyclobutan** wird ebenfalls die ***syn*-E** bevorzugt, während sie bei **Cyclopentan** **gleichermassen** wie die *anti*-E stattfindet.

##### einflussgrössen auf die Reaktionsgeschwindigkeit

* **Abgangsgruppe**: analog zu SN2, d.h. je stabiler im abgespaltenem Zustand, desto schneller die RG (Beispiele guter Gruppen: Br, I, OMs, OTs, R3N+, R2S+)

**Einschub: –OH als Abgangsgruppe**

Wie bei SN2-Reaktionen sind OH-Gruppen in E2-Reaktionen schlechte Abgangsgruppen. Auch hier muss eine **Protonierung** stattfinden, sodass eine **sauer katalysierte Eliminierung** von H2O stattfinden kann.



Man beachte die **GGW-Pfeile**: Die Protonierung der OH-Gruppe bildet eine Säure-Base-Reaktion. Diese stehen generell in einem **dynamischen GGW**.

* **Lösungsmittel**: polar aprotisch
* **Base**: je **stärker, härter** und **grösser**, desto besser. Die Base spielt eine wichtige Rolle in der Konkurrenz gegen die SN2 Reakion, wo sie als Nukleophil reagieren könnte. Sterisch anspruchsvolle Basen sind schlechte **Nukleophil**, da sie in SN2-Reaktionen einen Rückseitenangriff machen müssen. Basen hingegen müssen nur H-Atome abstrahieren, die ohnehin meist ausserhalb am Molekül positioniert sind. Hier ein paar Beispiele guter **Eliminierungsbasen**:

|  |  |
| --- | --- |
| **DBN** | **DBU** |
| pKa = 12 | pKa = 12 |
| **LTMP** | **Hünig-Base** |
| pKa = 37  (in DMSO) | pKa = 11.4 |
| **LHMDS** | **DIPA (Diisopropylamin)** |
| pKa = 30  (in DMSO) | pKa = 9 |
| **KO*t*Bu**  (Kalium-*tert*-butanolat) | **LDA**  (Lithiumdiisopropylamid) |
| pKa = 19  (in DMSO) | pKa = 36  (in DMSO) |

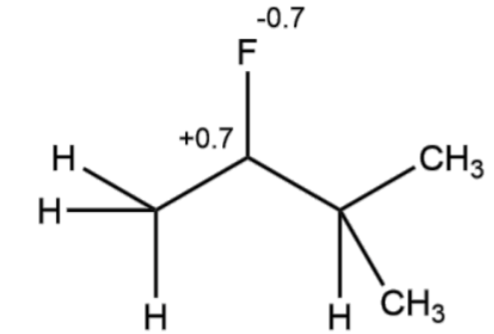
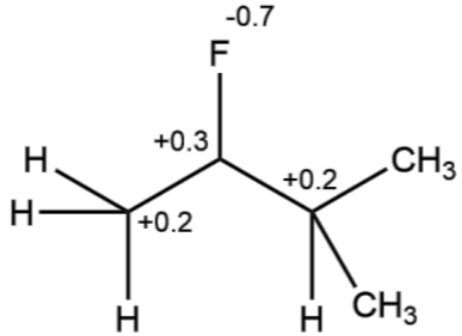
##### regioselektivität

Komplizierter als bei E1, denn hier kommt neben Saytzew noch eine zweite Regel ins Spiel:

**HOFMANN-REGEL**

Gegenteilig zur Regel von Saytzew: das **weniger stark substituierte**, **thermodynamisch** **instabilere** Olefin bildet **Hauptprodukt**. Grund ist, dass hier der **geschwindigkeitsbestimmende Schritt** nicht von einem Zwischenprodukt (wie Carbenium-Ion in E1) abhängt, sondern von der **Base** (selbst oft sterisch anspruchsvoll). Diese gelangt bei geringer Substitution der gebundenen Abgangsgruppe besser ans acide H-Atom und so ist der ÜZ mit den partiellen Bindungen besser stabilisiert.

Starke σ-**Akzeptoren** (= hohe EN, bei uns praktisch nur **F und** **N+**) als Abgangsgruppen begünstigen das Hofmannprodukt, da sie die H-Atome azider machen und die Abspaltung erleichtern. Der Mechanismus lässt sich wie folgt verdeutlichen:

1. Ein **starker** σ**-Akzeptor** zieht die bEP des C-Atoms zu sich, sodass das **C** eine **𝛿+-Partialladung** erhält.
2. Als Folge zieht das C-Atom die **eEP aus den β –C-Bindungen** stärker zu sich, sodass sich die **𝛿+-Partialladung** gleichmässig auf die C-Atome verteilt.
3. Die C**-H-Bindungen in β-Position** werden so ebenfalls polarisiert, da die C-Atome die bEP zu sich ziehen. Dadurch werden die **H-Atome** **leichter abgespalten**.



Bei E2-Eliminierungen kann **sowohl das Saytzew- als auch das Hofmannprodukt** entstehen. Welches Produkt tatsächlich überwiegt, hängt von der Abgangsgruppe ab (vergl. Tabelle).

##### Reaktion an brückenköpfen

E2-Produkte bilden keine planaren ÜZ (Carbeniumion) und so können hier DB an Brückenköpfen gebildet werden sofern folgende Bedingungen erfüllt sind:

* **H-Atome in koplanarer** **Stellung** sind vorhanden
* Die entstehende DB gehört zu einem **≤8-Zyklus**.

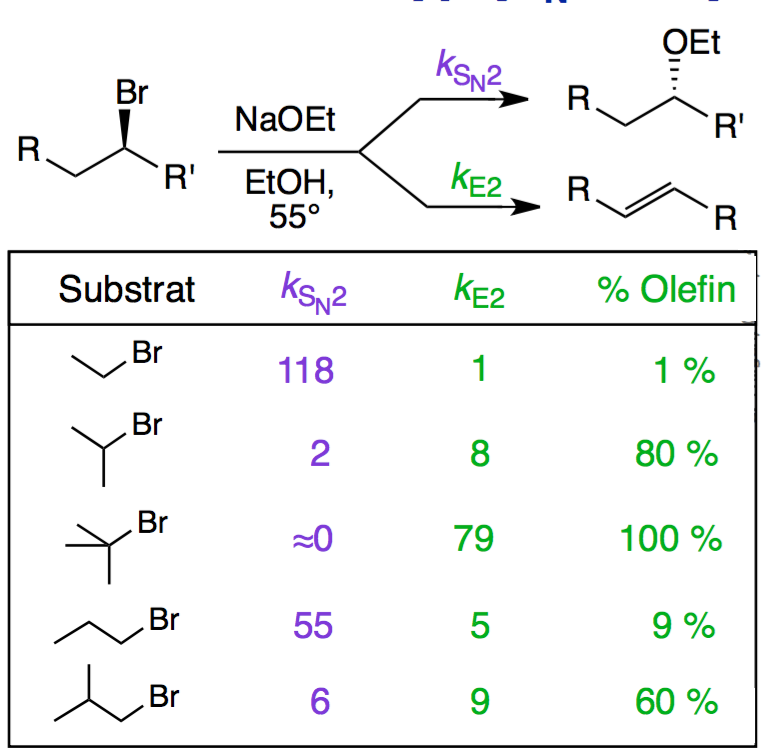
#### Vergleich sn und e

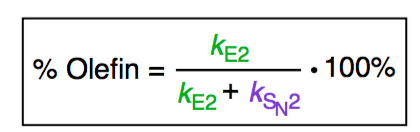
Eine **Vergleichstabelle findet man auf der letzten Seite**.

Geht es um die Entscheidung SN oder E, so kann man folgendes Rezept verwenden:

1. Ist das Nukleophil eine **starke Base**?
2. Ist das **Nukleophil** **sterisch hinderlich**?
3. Ist das **Substrat sterisch gehindert** (3°, 2° oder 1° mit Verzweidungen?

🡪 Wenn **2 der drei Fragen mit „Ja“** beantwortet werden können, so findet eine Eliminierung, keine SN-Reaktion statt.





### thermisch induzierte eliminierung

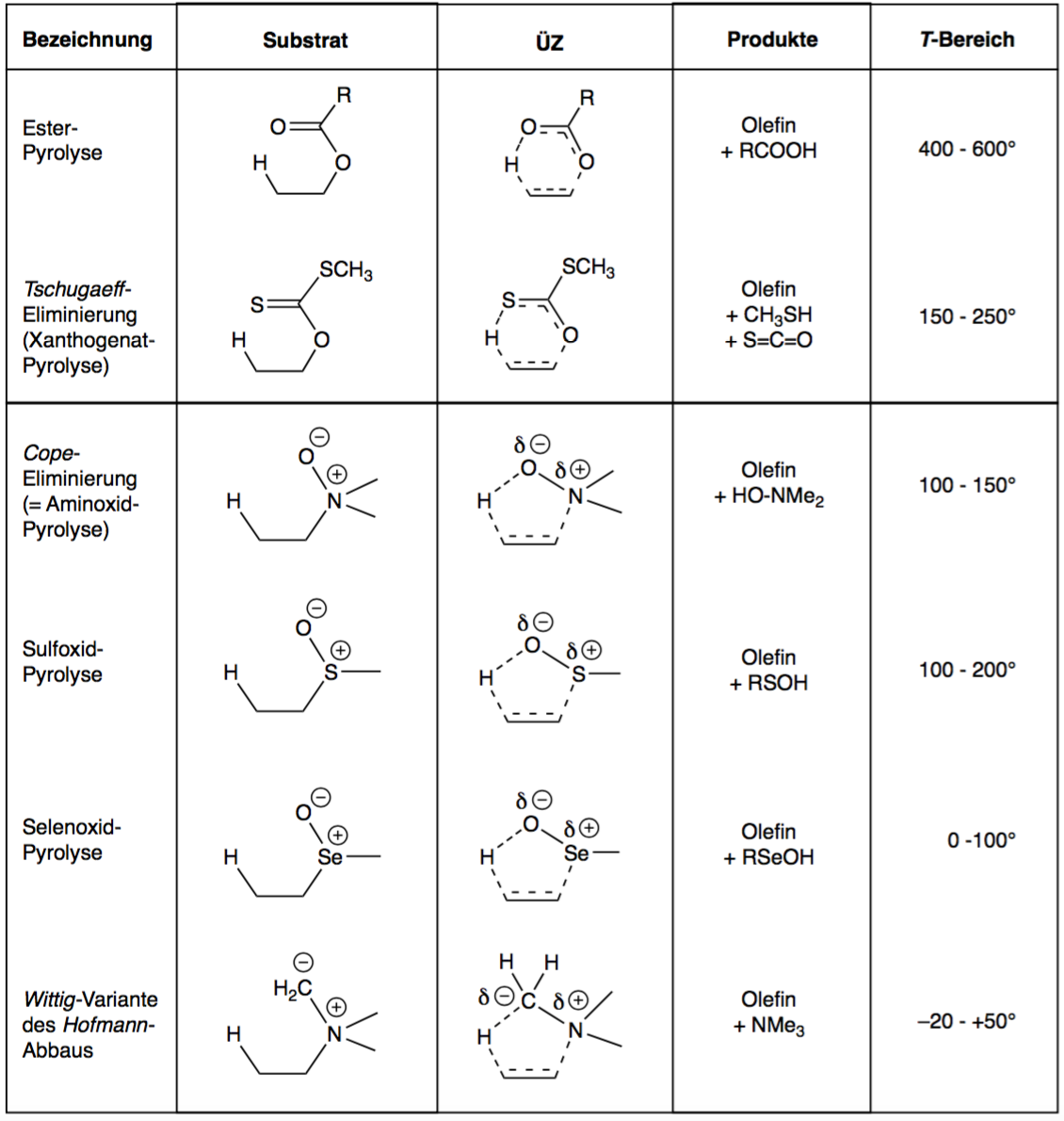
* **Intramolekulare** Eliminierung, bei der die **Abgangsgruppe** gleichzeitig als **„interne“ Base** fungiert.

***Generell:*** *intramolekulare Reaktionen werden immer bevorzugt, da keine Substrate oder erfolgreiche Zusammenstösse notwendig sind!*

* Ea wird durch **thermische Anregung (**siehe T-Bereich in Tabelle) überwunden. Eine solche Wärmezufuhr wird über dem Reaktionspfeil als **∆T** gekennzeichnet.
* **ÜZ ist 5- oder 6-n-Cyclus**

*🡪 nur* ***anti-Eliminierung*** *möglich! (vergl. 1.2.3.2)*

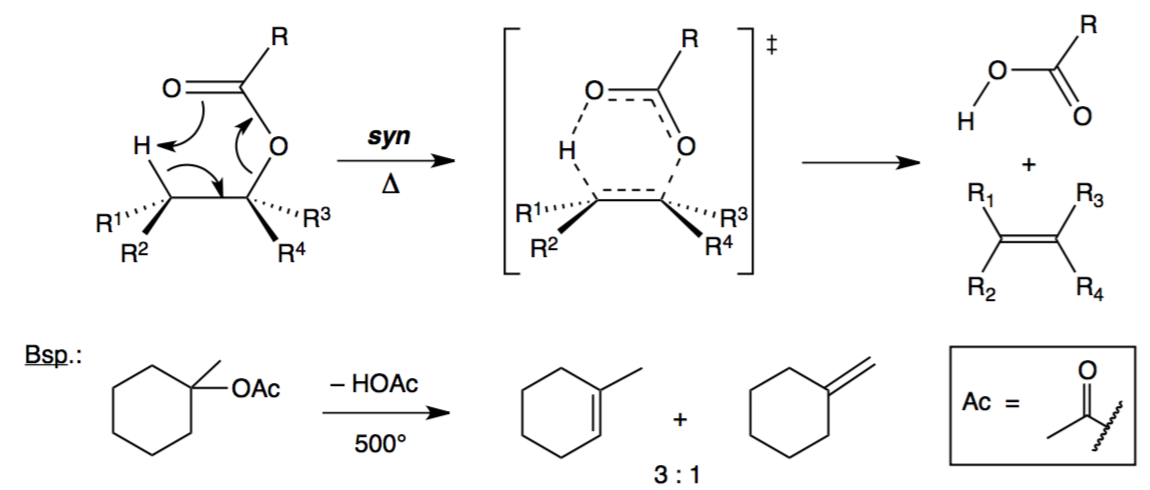
1. Milde Eliminierungen laufen über **6-Ring**
2. Ionische Eliminierungen laufen über **5-Ring**



#### 6-RING üz: esterpyrolyse und tschugaeff-Eliminierung

##### Esterpyrolyse

* **ÜZ** (6-Ring) bildet einen partiellen **Aromaten** und ist daher sehr stabil
* **Hohe Ea** (38-50 kcal/mol): T-Bereich 400-600°C
* Nachteile: **Verkohlung** aufgrund der hohen Temperaturen und **radikalische Nebenreaktionen**



**syn-Eliminierung** eines Carbonsäureesters *🡪 kurzlebiger ÜZ, 6-Ring*  *🡪 Carbonsäurerest (R-COOH) + Olefin*

##### Tschugaeff-Methode

**Alternative zu Esterpyrolyse**, wobei Nachteile umgangen werden können:

1. Ein **Alkohol** wird mittels **NaH deprotoniert**.

*🡪 Alkoholat*[[4]](#footnote-4)

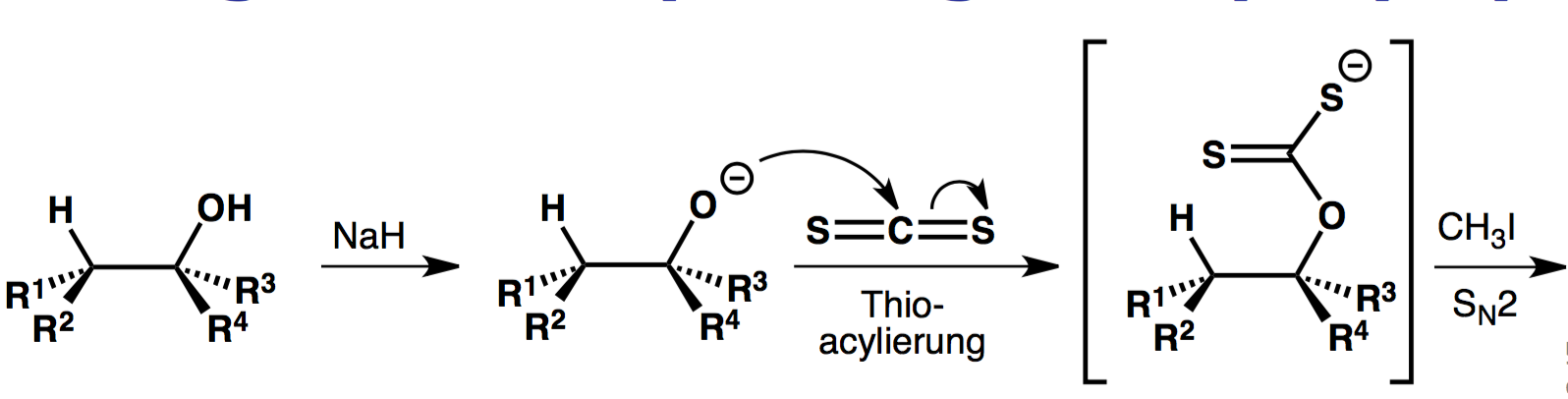
1. Das **Alkoholat** wird mit **CS2** acyliert (Anfügen einer Acylgruppe: -C(=O)R)

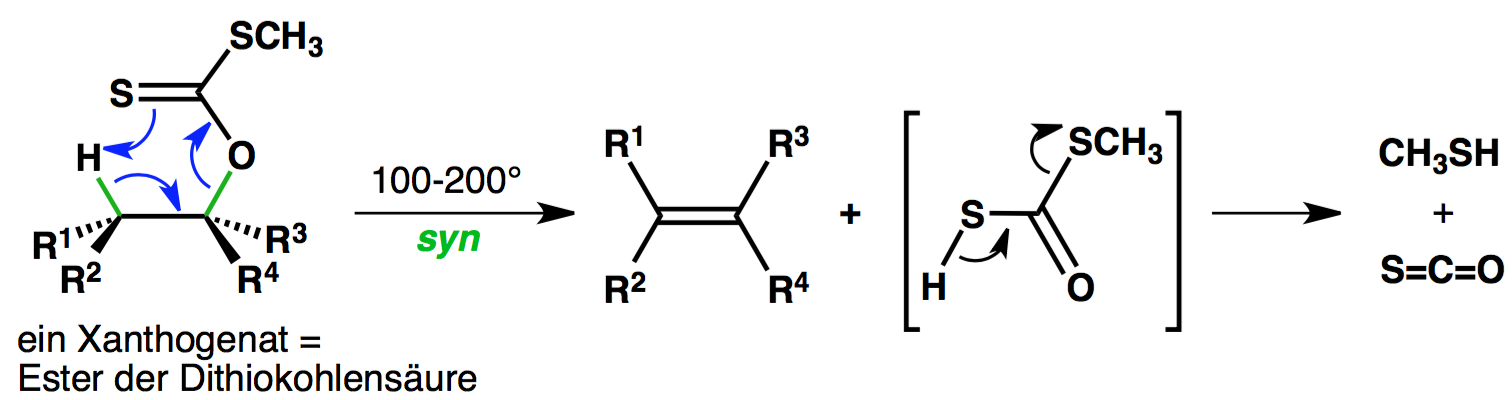
*🡪 ÜZ*

1. Der ÜZ wird **methyliert.**

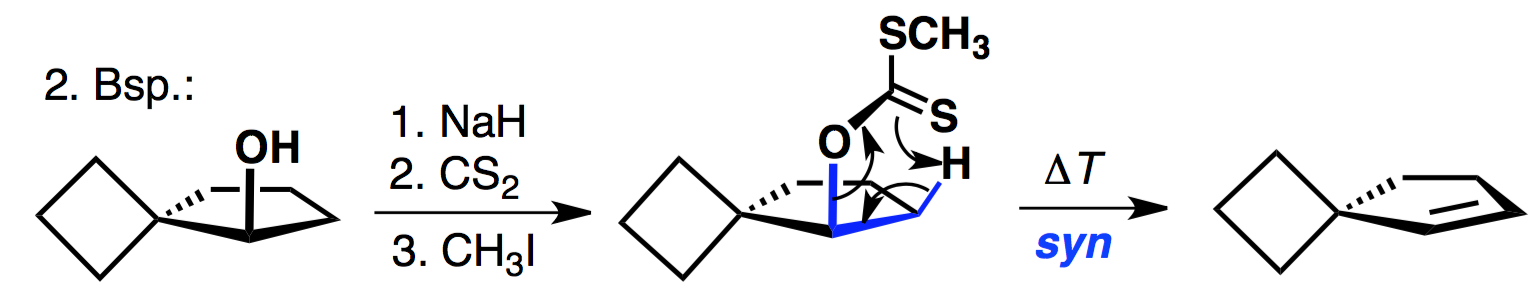
*🡪 Xanthogenat (eine Form von Ester), extrem* ***labil***

1. **Eliminierung** (bei 100-200°C) **zu Olefin** aufgrund der Labilität

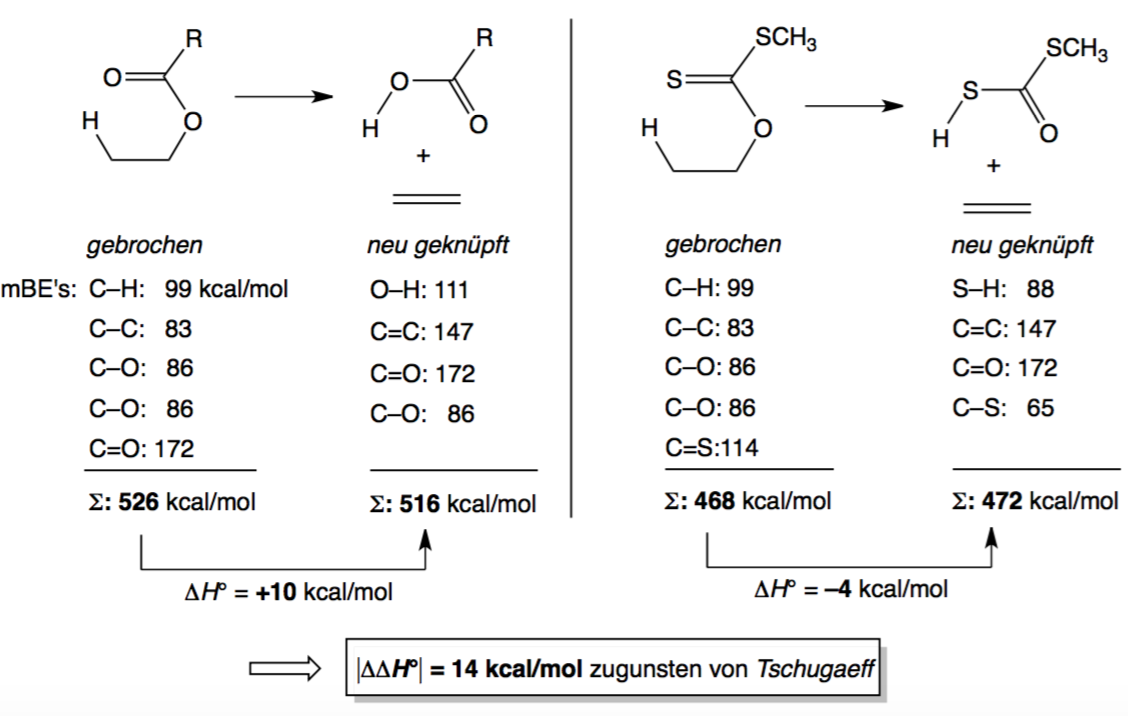




Hier ein typisches Beispiel:



Die beteiligte **S=O-Bindung** der Xanthogenat weist im Vergleich zur **C=O-Bindung** der Acetate in der Esterpyrolyse eine tiefere **mBE**[[5]](#footnote-5) hat und wird schneller abgespalten wird als das Acetat.



Die Unterschiede der mBE lassen sich mit der DB-Regel erklären:

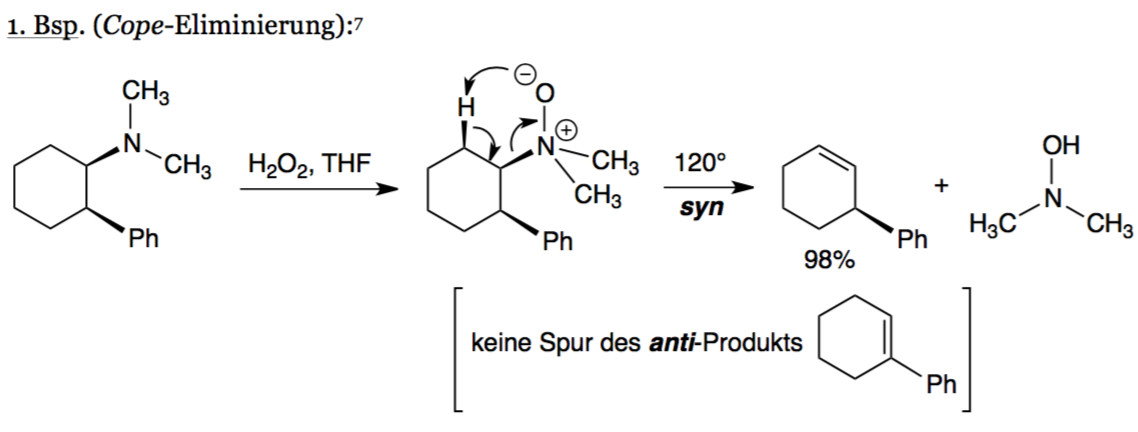
**DOPPELBINDUNGSREGEL**

π-Bindungen zw. Elementen der 2. und Elementen höherer Periode (z.B. C=S) sind aufgrund der grossen Atomradien (und damit grösseren Bindungslänge) schwächer als solche zwischen zwei Elementen der 2. Periode (z.B. C=O, C=O), da deren Radien ähnliche, eher kleinen Umfang haben.

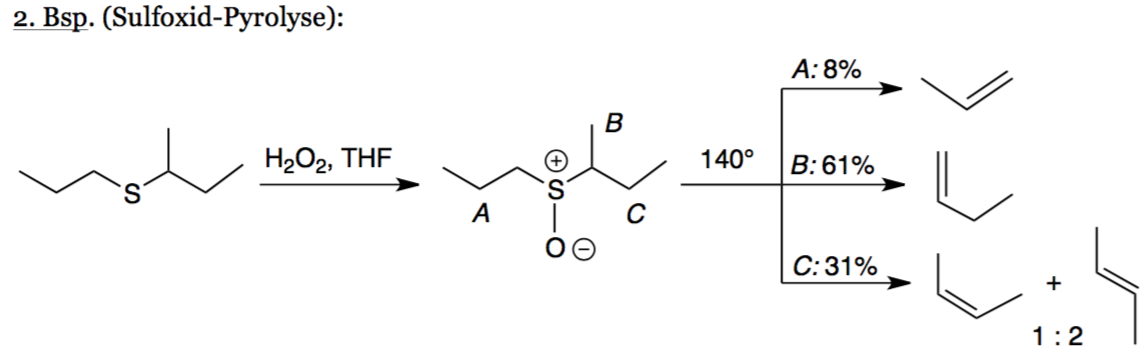
Die Regel erklärt auch, warum -S-R trotz kleinerer EN ein schlechterer π-Donor ist als -O-R.

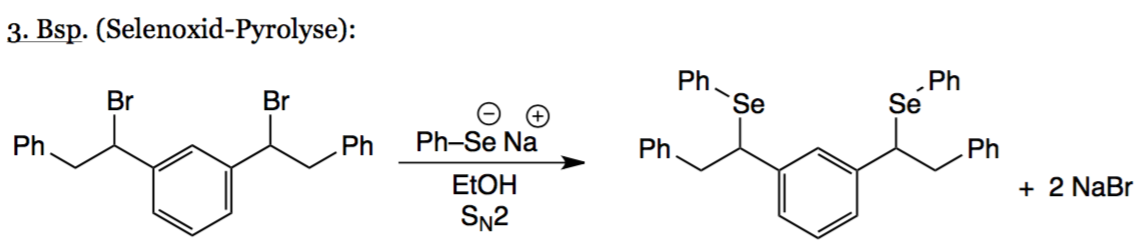
#### 5-RING üz: Cope-eliminierung, sulfoxid- und selenoxidpyrolyse

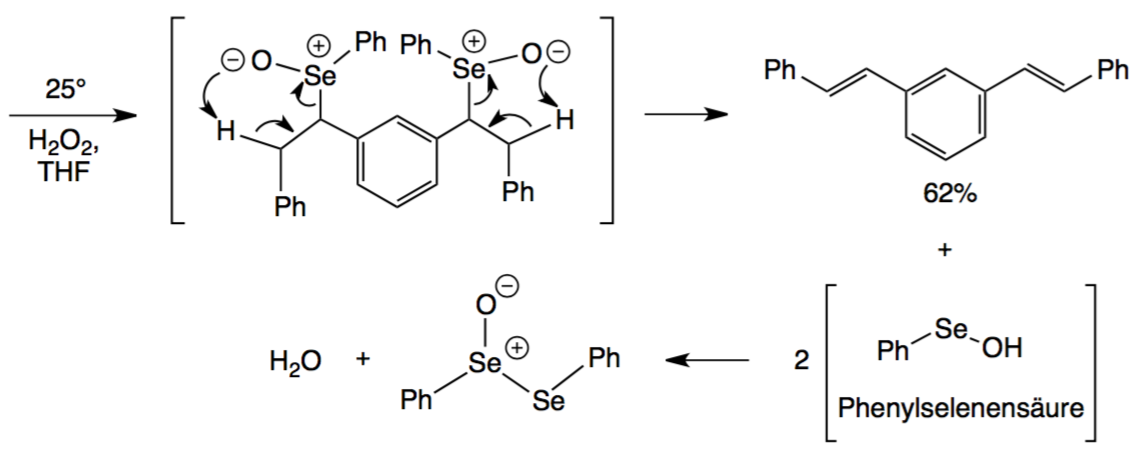
1. Herstellung der benötigten **N-, S- oder Se-Oxiden** durch Oxidation von Aminen, Sulfiden und Seleniden mit H2O2.
2. Eliminierung über 5-Ring-ÜZ:
3. **Cope-Eliminierung** (Aminoxid-Pyrolyse)
4. **Sulfoxid-Pyrolyse**
5. **Selenoxid-Pyrolyse**



Zur Wahl des H-Atoms: ausschliesslich H-Atome in **syn-Position** kommen für die Eliminierung in Frage.



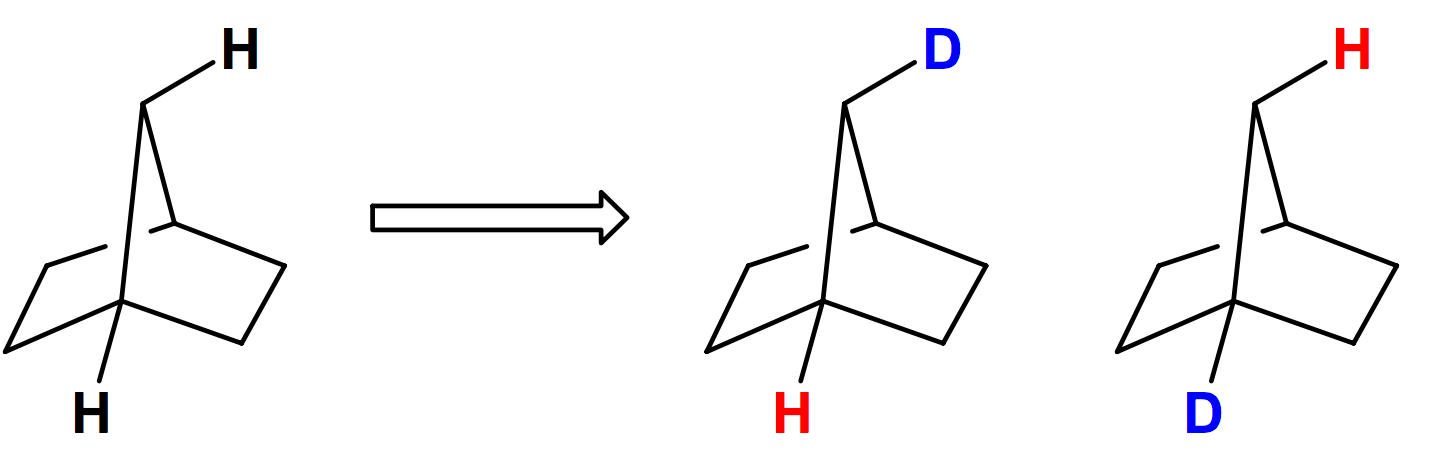




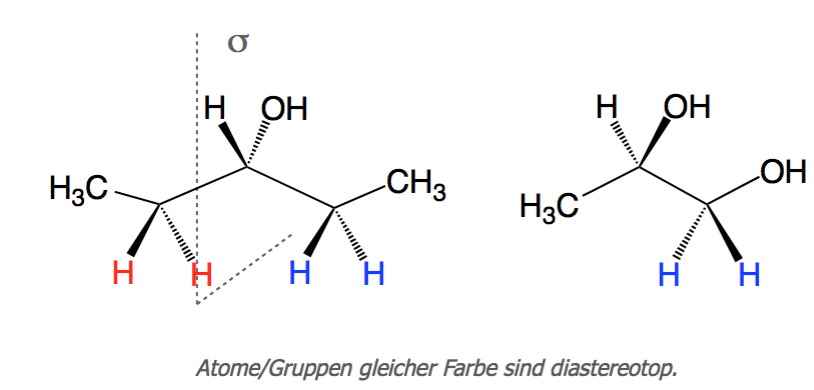
Die Reaktion kann schon bei **milden Temperaturen** stattfinden. Es wird **ausschliesslich** ***syn*-Eliminierung** beobachtet (Grund: Struktur des 5-Rings).

Bei mehreren **konstitutopen, diastereotopen oder enantiotopen** β**-H-Atomen** entstehen Verunreinigungen (Produktgemische).

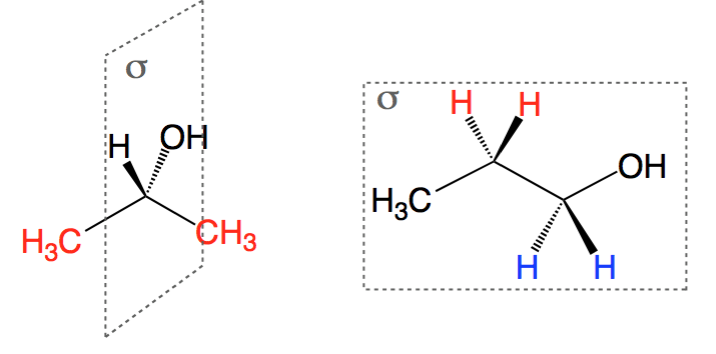
*Zur Erinnerung...*

* **Konstitutop**: andere Verbundenheit, durch keine Symmetrieelemente ineinander überführbar

* **diastereotop**: gleiche Verbundenheit, durch kein Symmetrieelement ineinander überführbar.



* **Enantiotop**: gleiche Verbundenheit, durch interne Spiegelachse oder Drehspiegelachse ineinander überführbar (aber nicht Drehachse! Dann wären die Gruppen homotop)



## alkene als naturstoffe

* **Ethylen**: **Reifungs- und Wachstumshormon** in Pflanzen
* **Terpene** (biol. Alkene, die aus Methylbuta-1,3-dien abgeleitet sind): wirken als **Lockungs- oder Geruchsstoffe**

### Farbigkeit von polyenen

Vergl. dazu OC1-Zusammenfassung *„Kapitel 4 - Delokalisierte Elektronen“* unter 1.2.5.



Figure 1: Vergleich zw. nukleophiler Substitution und Eliminierung

1. bEP aus σ-Bindung interagiert mit einfach besetztem oder leerem p-Orbital einer π-Bindung. Dies führt zu geringerer negativer Ladungsdichte und damit höherer Stabilität. [↑](#footnote-ref-1)
2. E = Eliminierung [↑](#footnote-ref-2)
3. Bei SN-1-Reaktion wird nur Y abgespalten, bei E1-Reaktion sowohl ein H-Atom als auch eine Abgangsgruppe, also nimmt die Entropie stärker zu. [↑](#footnote-ref-3)
4. Salz aus Metallkation und Alkoholanion [↑](#footnote-ref-4)
5. mittlere Bindungsenergie: je höher, desto stärker die Bindung [↑](#footnote-ref-5)