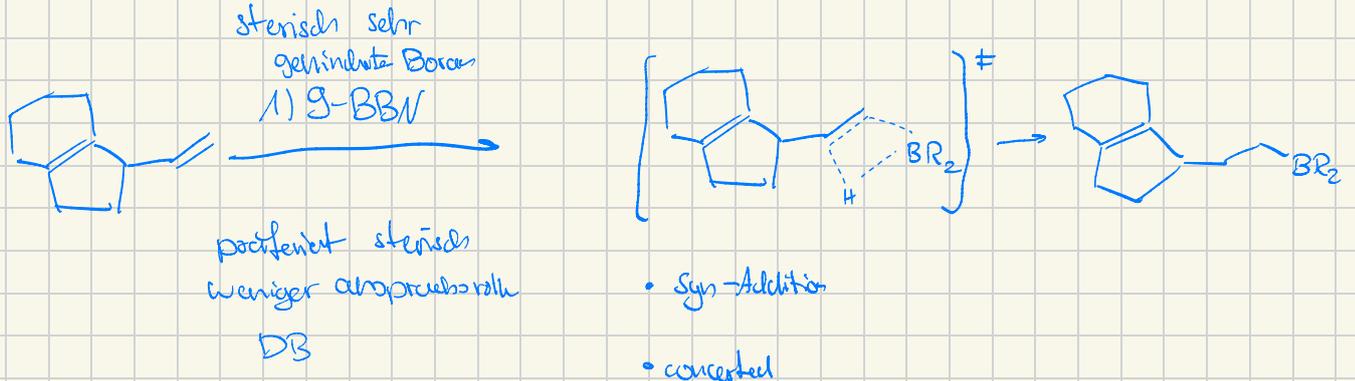


11.1

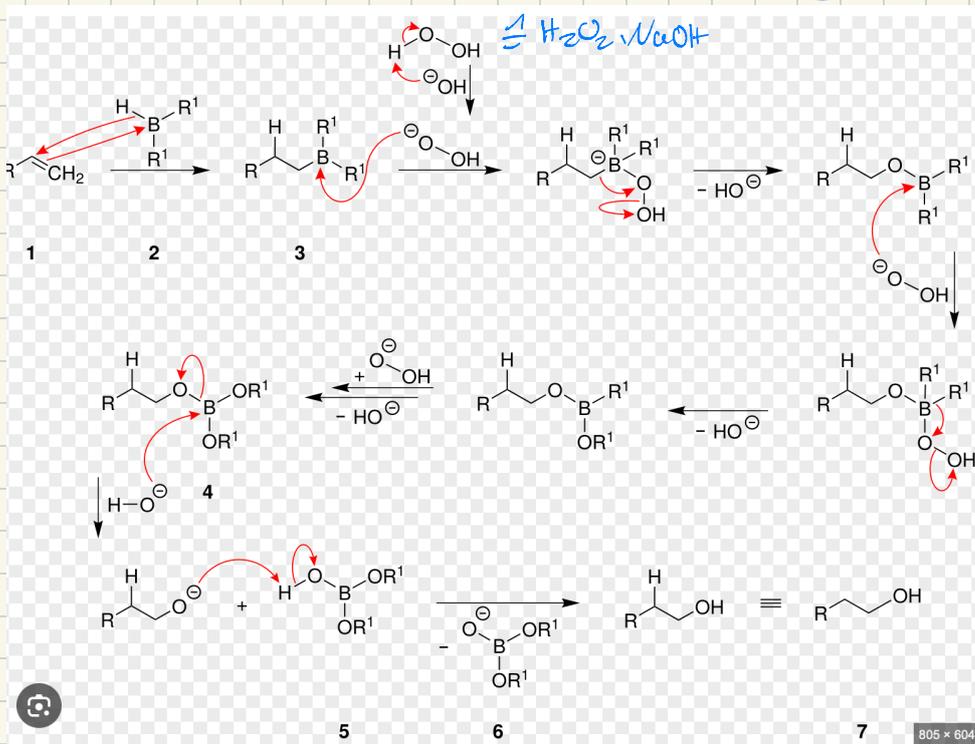


höher Substituierte DB ist Nucleophil

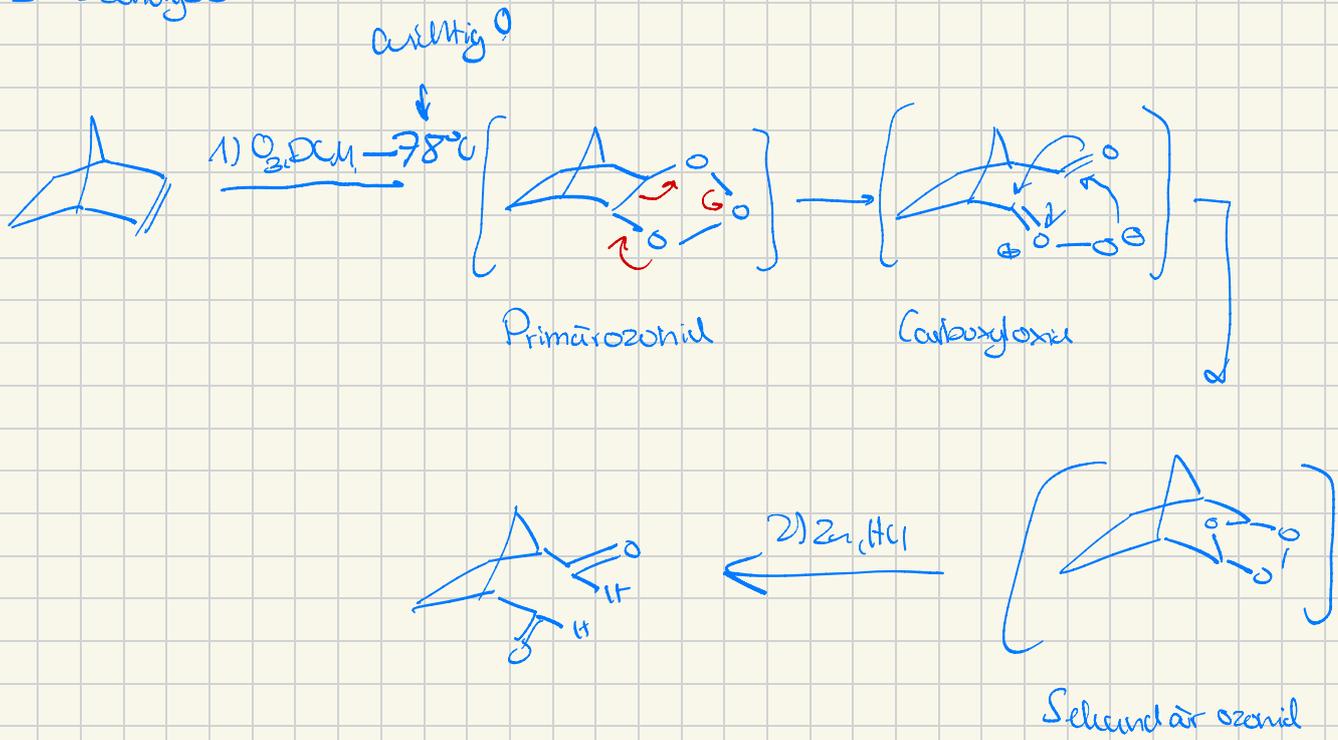
d)



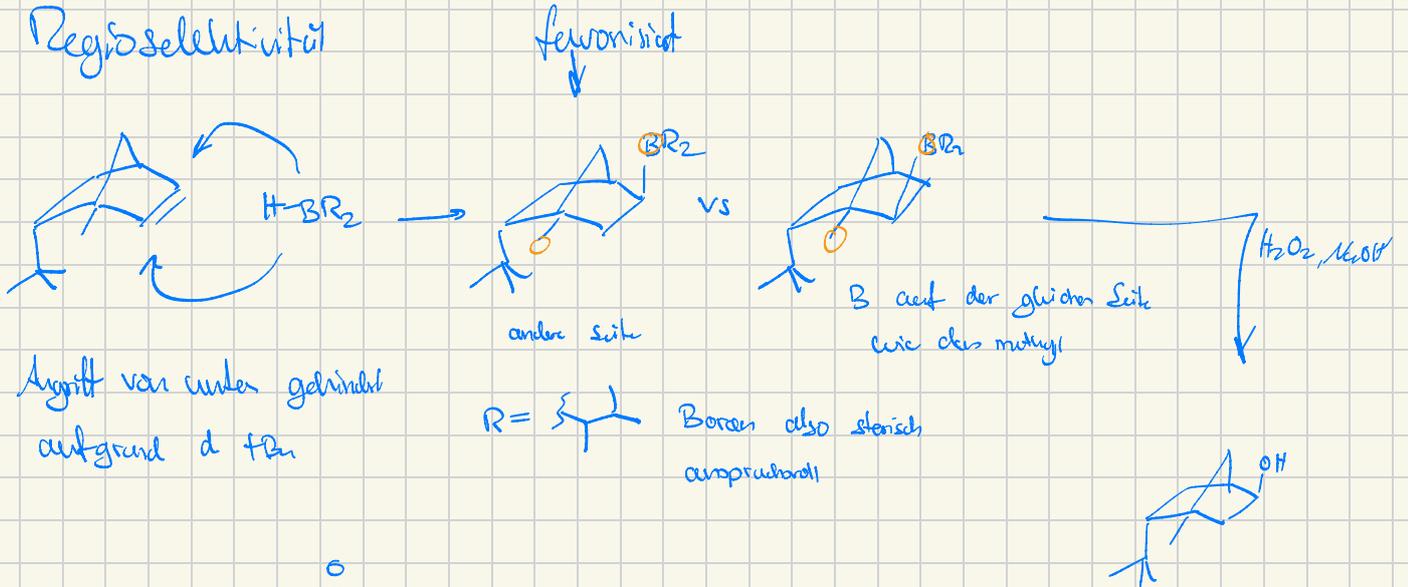
Genereller Mechanismus für Hydroborierung



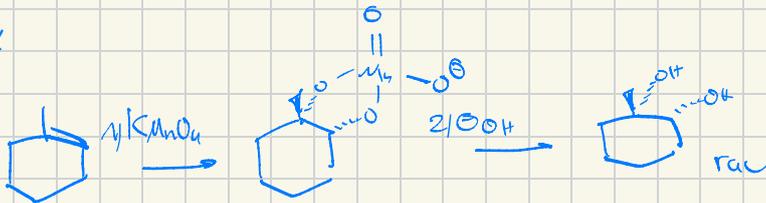
M2 Ozonolyse



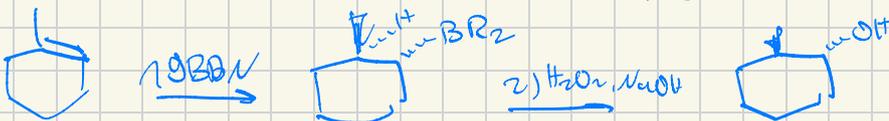
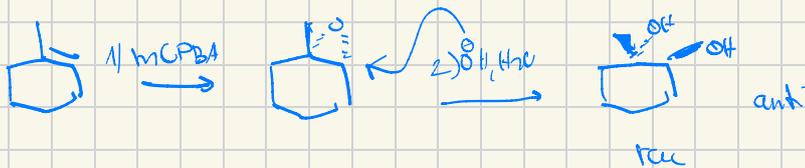
M3 Regioselectivität



M4



Da beide "O" vom selben Metal kommen \rightarrow syn

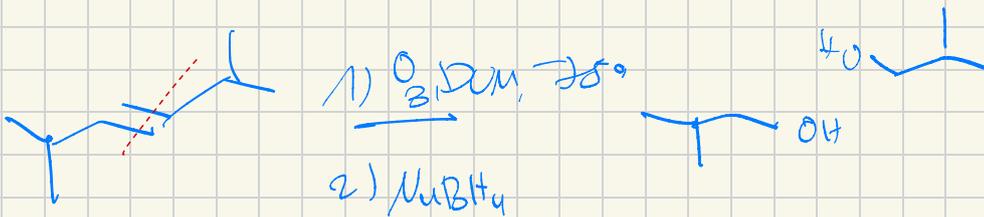
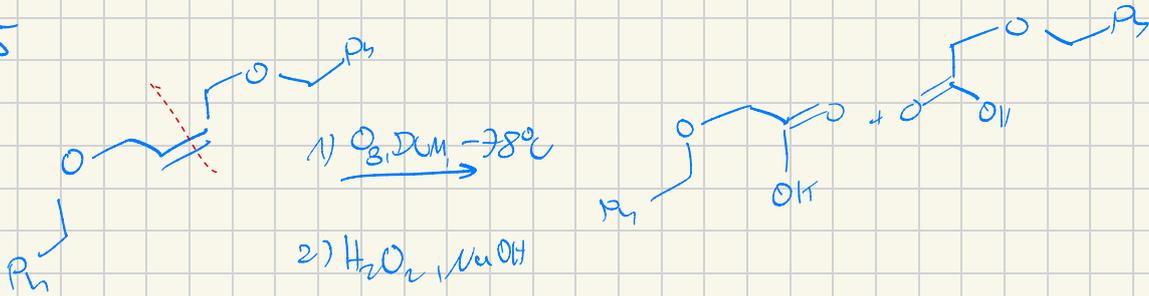


syn-dichlorination

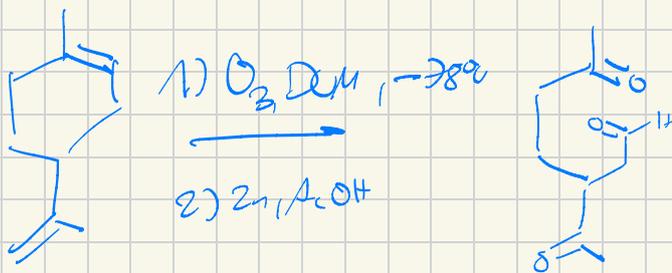
anti-Markovnikov



M.S

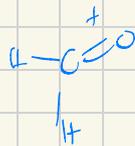


3 Variante Ketone / Aldehyde

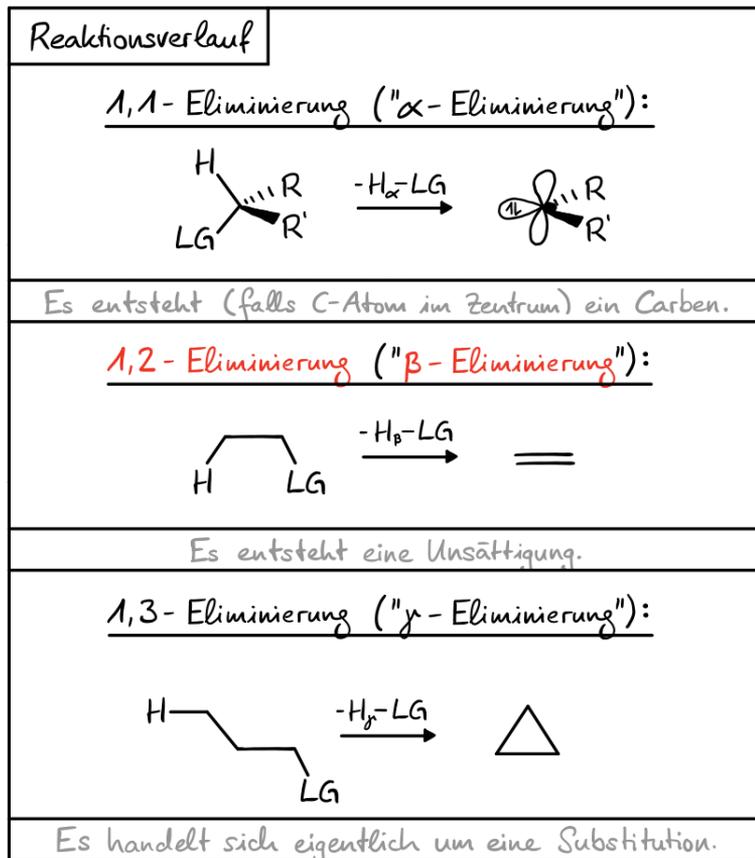


• Abhängigkeit v. Substitutionsgrad
 Ketone / Aldehyde

• nicht Regiospezifisch

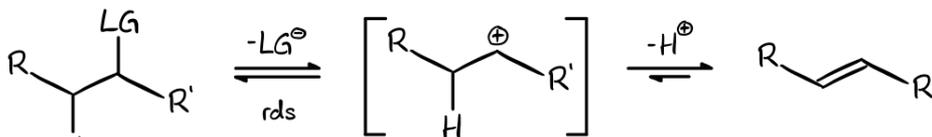


Eliminierung



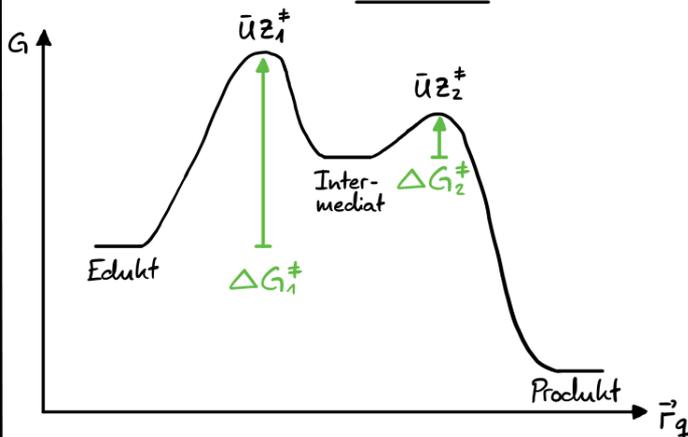
Mechanismus (Ionische β-Eliminierung)

E1



Carbeniumion \leadsto gleiches Intermediat wie S_N1

Dissoziativ



$\bar{U}Z_1^\ddagger$: geschwindigkeitsbestimmend

$\bar{U}Z_2^\ddagger$: produktbestimmend (E1/S_N1/Umlagerung)

Hammond: Je stabiler Carbeniumion, desto schneller E1-Reaktion.

Hammett: $\rho < 0$

Kinetik: • unimolekulare Reaktion

• Kinetik erster Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = k[\text{Edukt}]$$

\leadsto unabhängig von [Base]

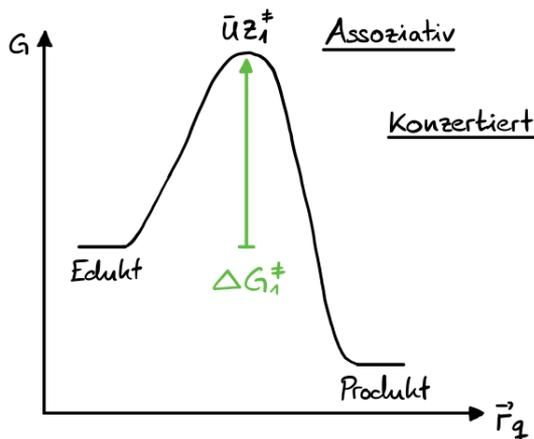
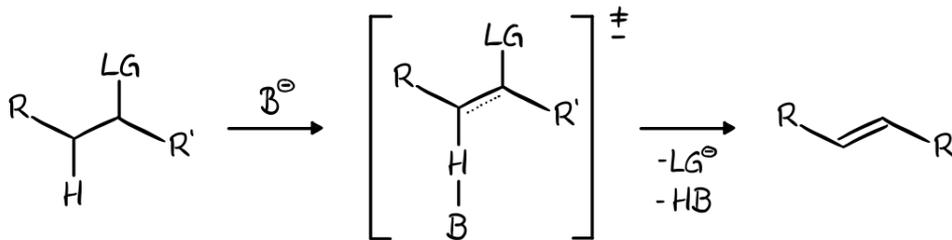
Regel von Sayzef

Unter E1-Bedingungen entsteht hauptsächlich das stabilere (i.e. thermodyn. bevorzugte) Alken.

In der Regel sind höher substituierte Alkene stabiler.

Mechanismus (Ionische β -Eliminierung)

E2



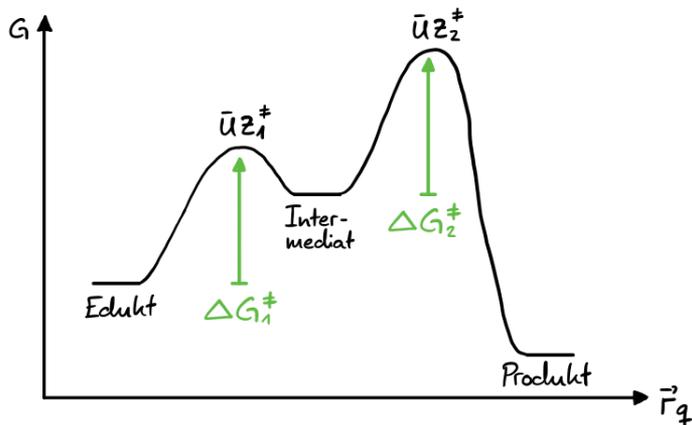
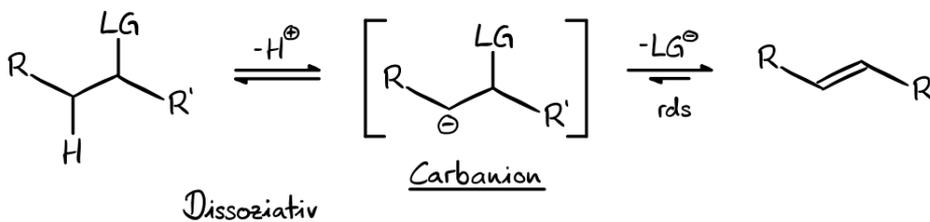
Je stabiler \bar{u}_z^+ , desto schneller S_N2 -Reaktion.

Kinetik: • **bimolekulare Reaktion**
 • Kinetik zweiter Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = k[\text{Edukt}][\text{Base}]$$

 \sim abhängig von [Base]

E1cB



\bar{u}_z^+ : geschwindigkeitsbestimmend

Hammond: Je stabiler Carbanion, desto schneller E1cB-Reaktion.

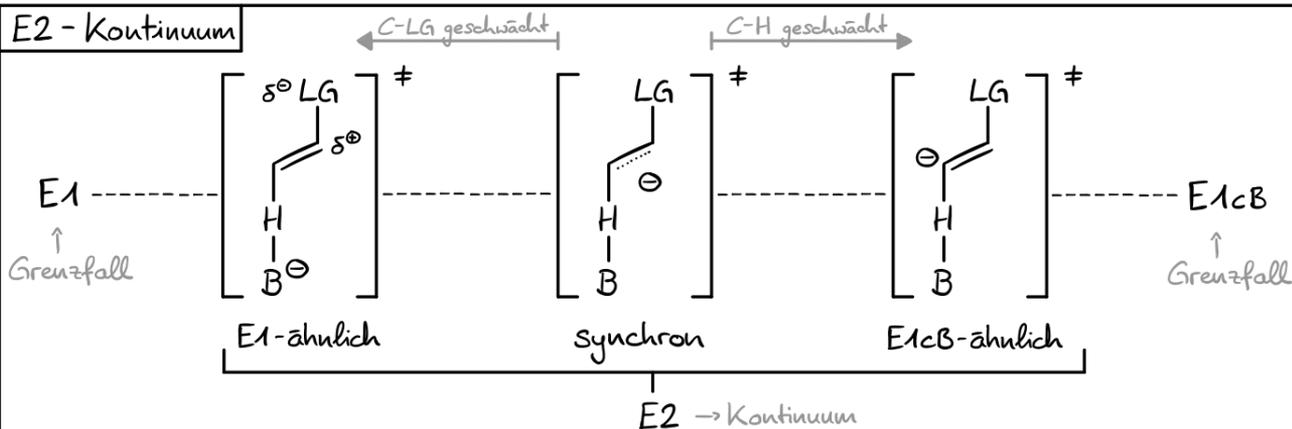
Hammett: $\rho > 0$

Kinetik: • **unimolekulare Reaktion**
 • Kinetik erster Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Anion}]}{dt} = k[\text{Anion}]$$

 \sim unabhängig von [Base]

E2 - Kontinuum



Reaktion	E1	E2	E1cB (selten)
Substituenteneinfluss	tertiär > sekundär Donoren stabilisieren	primär, sekundär, tertiar	primär > sekundär Akzeptoren nötig (H _β oft an Heteroatom (O))
Konfigurationeller Verlauf	oft syn-Eliminierung (LG [⊖] übernimmt Rolle der Base)	oft anti-Eliminierung (gestaffelte Anordnung der Subst.) im ÜZ bevorzugt gebildet: (E)-Alkene	-
Regioselektivität	Sayzeff-Produkt	Hofmann-Produkt* (Sayzeff auch möglich)	Hofmann-Produkt
Sterische Hinderung	unwichtig Beschl. bei gehinderten Substraten (~ ursprüngl. Winkel nicht regeneriert)	eher unwichtig	-
Brückenkopf (obligat sp ³)	erschwert (oder unmöglich) (~ planare Geometrie (sp ²) vom Carbeniumion Bredtsche Regel)	erschwert (oder unmöglich)	-
Lösungsmittel-einfluss	polar, protische LM: H ₂ O, ROH, RCOOH, ... (Carbeniumion und LG solvatisiert)	dipolar, aprotische LM: DMF, DMSO, Aceton, (HMPT), ...	polar, protische LM: H ₂ O, ROH, RCOOH, ... (Carbanion solvatisiert)
Abgangsgruppe (Einfluss)	"gute" Abgangsgruppe	"schlechte" Abgangsgruppe (weiche Abgangsgruppe)	"schlechte" Abgangsgruppe (e ⁻ -ziehend)
Base (Einfluss)	schwache Base (kein Einfluss)	starke Base (oft sterisch anspruchsvoll)	starke Base (oft sterisch anspruchsvoll)

Hofmann-Regel

Eine β-H-Eliminierung erfolgt an der sterisch zugänglichen Seite.

Es entstehen bevorzugt weniger hoch subst. Alkene.

SN vs. E

Substitution

- gutes Nucleophil
- "Abwesenheit" starke Base
- niedrige Temperatur

Eliminierung

- "Abwesenheit" Nucleophil
- starke, sterisch anspruchsvolle Base (DBU, LDA, KO^tBu, ...)
- sterisch anspruchsvolles Substrat
- hohe Temperatur
- Möglichkeit der anti-Anordnung von Abgangsgruppe und Proton.

Faustregel

- Nu[⊖] ist eine starke Base
- Nu[⊖] ist sterisch anspruchsvoll
- Substrat sterisch gehindert (3°, 2°, 1° mit Verzweigungen)

→ ab 2× erfüllt
→ Eliminierung

E2

*Base sterisch gehindert?

ja/
↓
Hofmann
(oft auch "schlechte" LG)

nein
↓

Substrat sterisch gehindert?

ja/
↓
Hofmann
(saurer H nicht erreichbar)

nein
↓

Sayzeff

Aufgabe: Was passiert hier?

