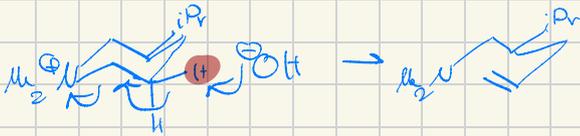


12.1

Hofmann Abbau

a)

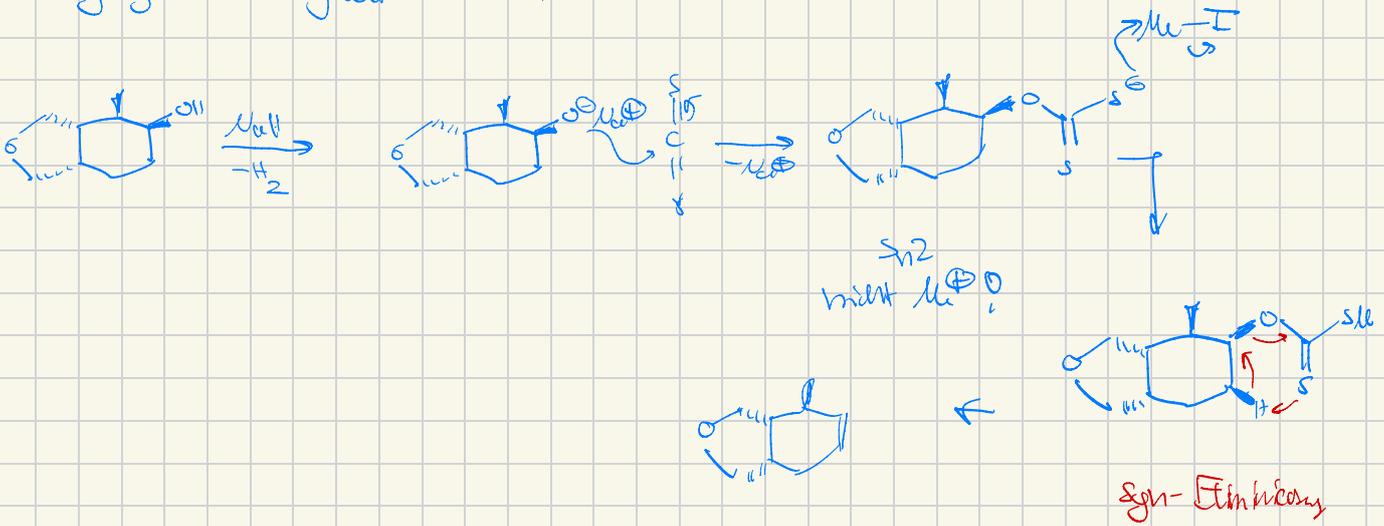


nur 1 H anti zur LG, AT + Base  $\rightarrow$  Eliminierung

$\rightarrow$   $NMe_3^+$  starker  $\sigma$ -Akzeptor  $\rightarrow$  kann nicht E1 sein

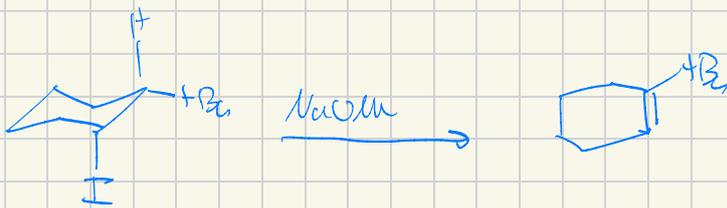
$\rightarrow$  E2

c) Pyrolyse: Tschugaeff-Reaktion

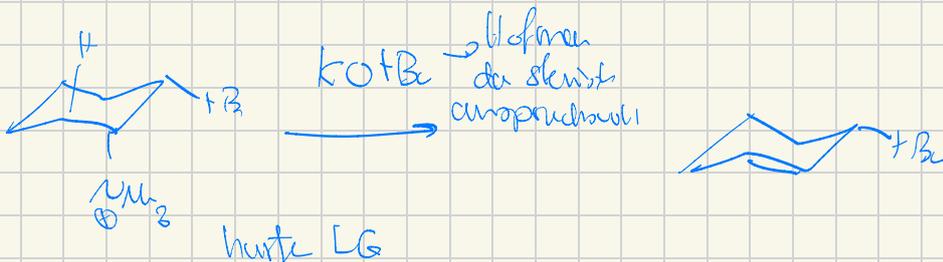


12.2

starke Base  $\rightarrow$  E2, weiche LG  $\rightarrow$  E2, polar protic E1

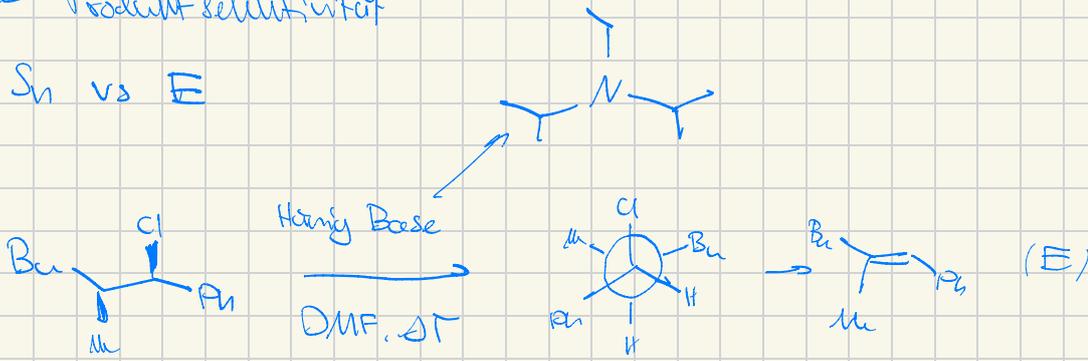


Beide nicht sterisch anspruchsvoll  $\rightarrow$  Saytzeff

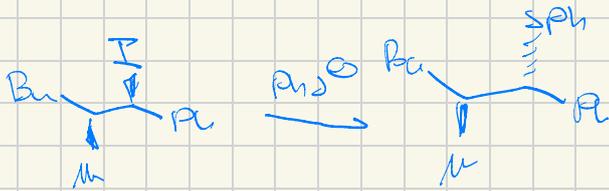


# 12.3 Produktselektivität

$S_N$  vs  $E$

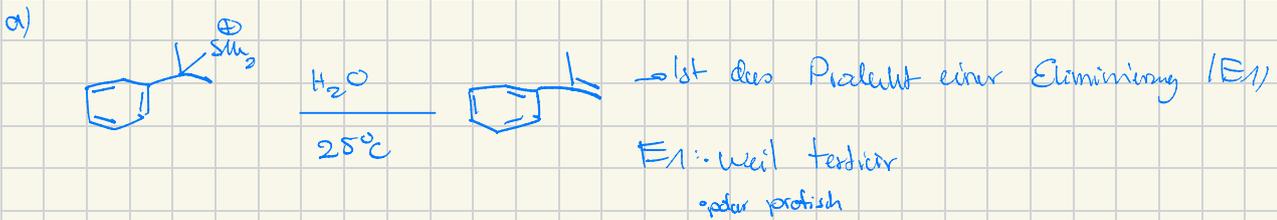


- kein Nucleophil
  - starke Base
  - schlechtes LG
- } Eliminierung (E2)



- sehr gutes Nu
  - keine Base
- }  $S_N2$

# 12.5



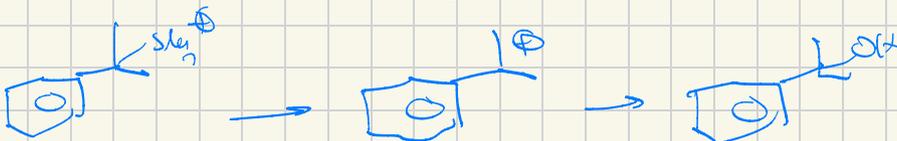
Bedingungen

- $\text{SO}_2^+$  mässige LG, keine gute Base
- $\text{H}_2\text{O}$  auch keine starke Base
- niedrige Temp.

Wie bekommen wir trotzdem E1?

- $\Delta$
- DBU
- Cl anstatt  $-\text{SO}_2^+$

Das würde mit den angegebenen Bed. passieren





Produkt einer Eliminierung (E2)

• oder aprotisch

Bedingungen

- Alkohol saurer als  $\beta\text{-C-H}$
- Metall stabilisiert deprotonierten Alkohol
- So2 mit Nachbargruppe Beteiligung

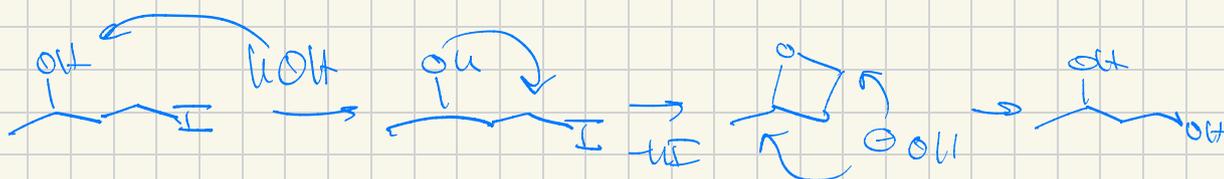
Änderungen

• nicht koordinierende Base

DBU/Hünig

-OT

←(

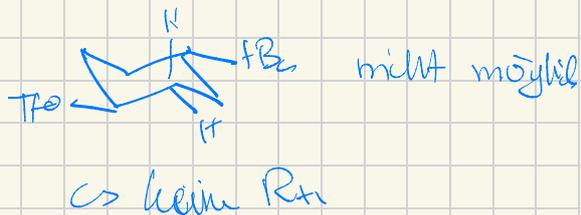


Eliminierungsprodukt

→ braucht lineare Anordnung

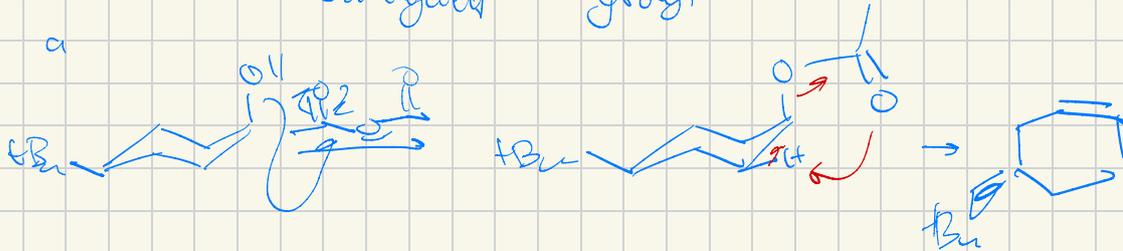
syn oder anti

Syn-Edekt macht es möglich



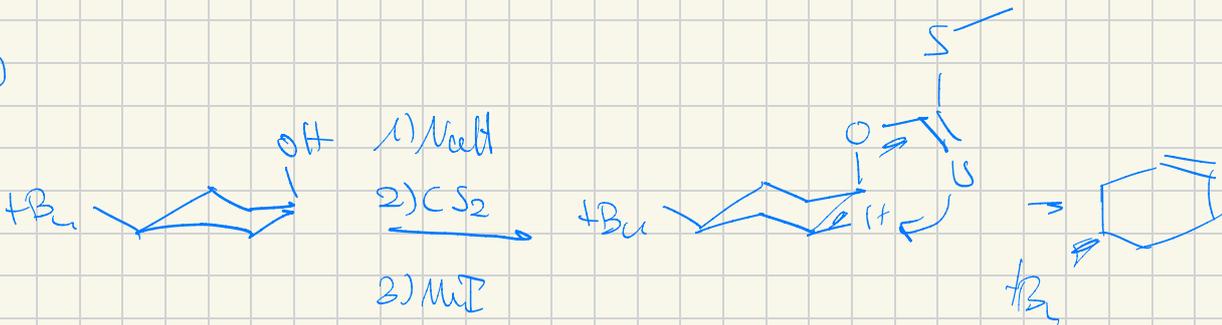
12.6 Eder-v Tschnugweiff - Pyridin

a



syn-Eliminierung  
bei Pyridin

b)

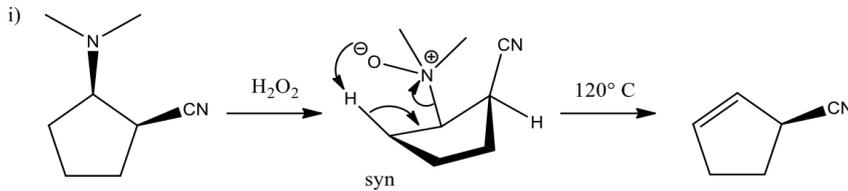


Vorteile: Niedriger Temp  $\rightarrow$  weniger Verkohlungs  
 $\rightarrow$  weniger Racemal Rat

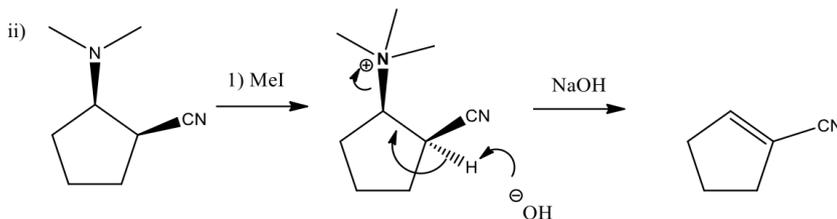
12.7

### 12.7. Regioselektivität

Geben Sie für die Reaktionsbedingungen i) und ii) das zu erwartende Hauptprodukt an.



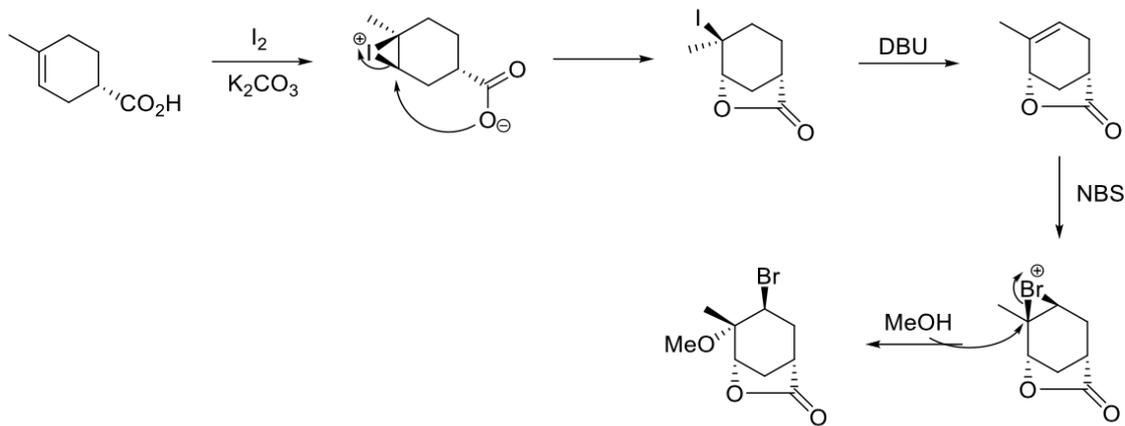
Oxidiert man zuerst das Amin zum Aminoxid, so wird cyclisch und somit zwangsläufig syn eliminiert. Der Wasserstoff auf der Seite des Cyanidsubstituenten steht anti, er kommt somit für die Eliminierung nicht in Frage.



Beim Hofmann-Abbau wird das Amin zuerst Methyliert. Die Eliminierung verläuft bevorzugt trans (hier keine cyclische Eliminierung). Die Eliminierung verläuft nach dem E2-Mechanismus. Dabei befindet sich der acidere Wasserstoff in Nachbarschaft zur elektronenziehenden Cyanid-Gruppe.

## 12.4. Synthese

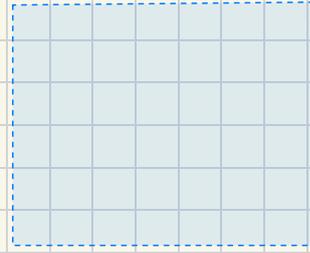
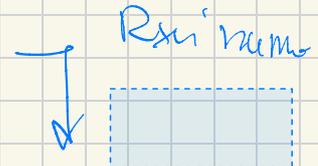
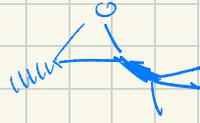
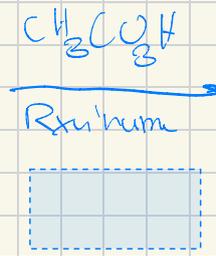
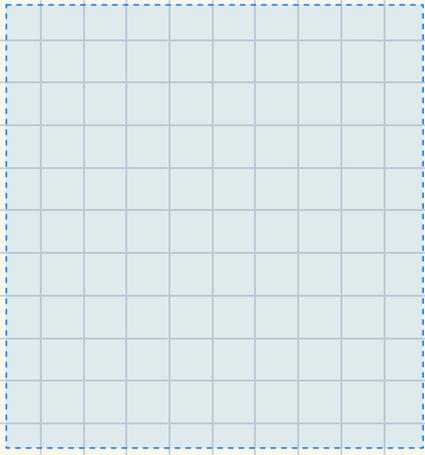
Im ersten Reaktionsschritt wird zuerst in einer elektrophilen Addition das Iodonium gebildet, welches anschliessend intramolekular durch das Carboxylat geöffnet wird. Der dabei eingeführte Iod-Substituent kann unter Einsatz einer sterisch anspruchsvollen Base (DBU, Diazabicycloundecen) wieder eliminiert werden. Das dabei erzeugte Alken bildet unter Verwendung von *N*-Bromosuccinimid in einer weiteren elektrophilen Addition das Bromonium, welches anschliessend vom Methanol selektiv an dem höher substituierten Kohlenstoff geöffnet wird. Durch diese Reaktionssequenz kann das als Endprodukt gezeigte Lacton enantioselektiv synthetisiert werden.



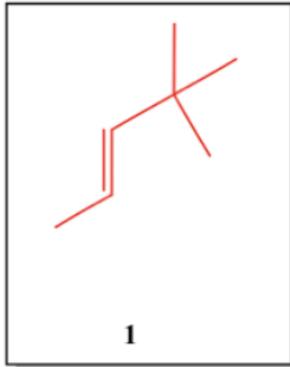
Nächste Stunde

→ Quiz Recap

# Aufgabe

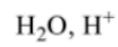
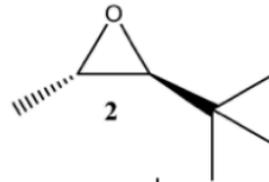


Edukt :



Reaktionsname:

Epoxidierung or  
Elektrophilic  
addition



Reaktionsname:

Epoxidöffnung /  
 $\text{S}_{\text{N}}2$

Produkt:

