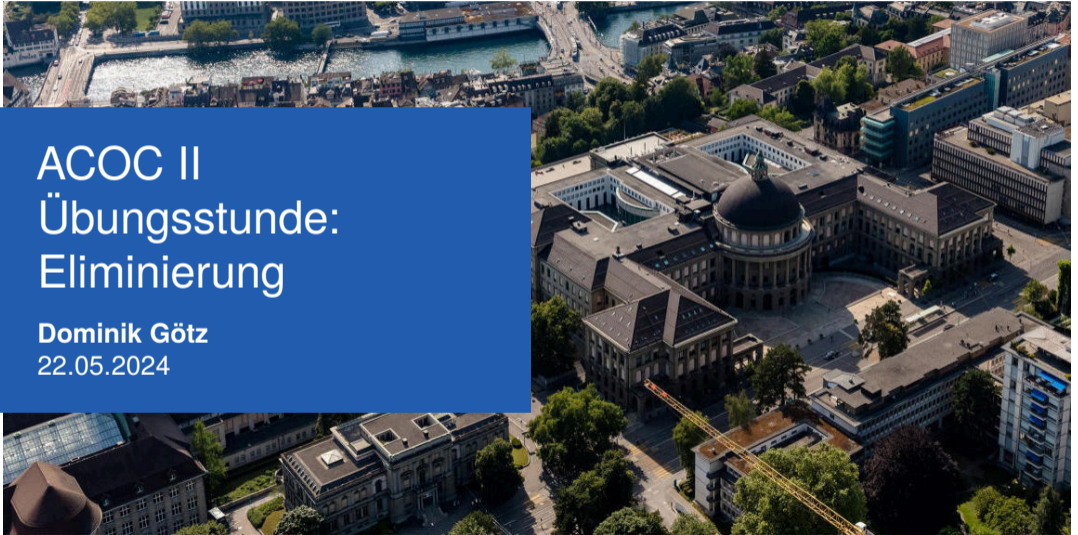


ACOC II Übungsstunde: Eliminierung

Dominik Götz
22.05.2024



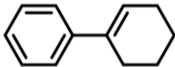
Outline

1. Prüfungsaufgabe
2. Aufgabe: 10.1
3. Aufgabe 10.3
4. Aufgabe 10.4
5. Aufgabe 10.5
6. Hoffman vs Sayzeff
7. Syn vs Anti Eliminierung
8. Quiz
9. Mental Health

Prüfungsaufgabe

Prüfungsaufgabe 1

D)



1) 9-BBN
2) H₂O₂, NaOH

Reaktionsbezeichnung:

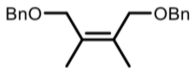


Hauptprodukt:



Prüfungsaufgabe 2

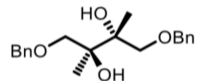
G)



Reaktionsbedingungen:

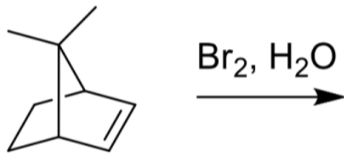


Reaktionsbezeichnung:

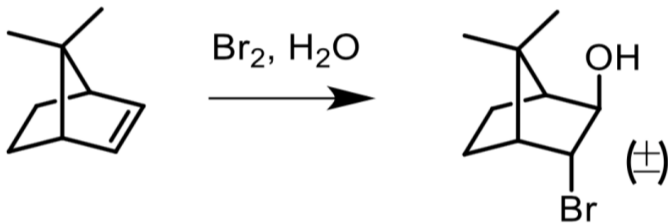


Nachbesprechung

Nachbesprechung 10.1

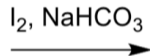
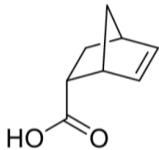


Nachbesprechung 10.1

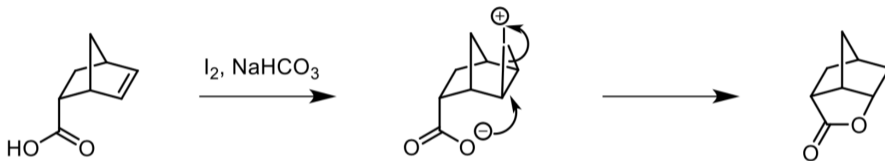


- Br^+ greift zuerst an. Muss von unten angreifen da das eine Methyl das in Richtung der Doppelbindung zeigt, die obere Seite blockiert.

Nachbesprechung 10.3

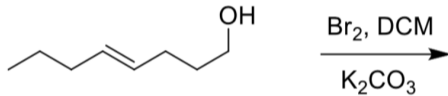


Nachbesprechung 10.3

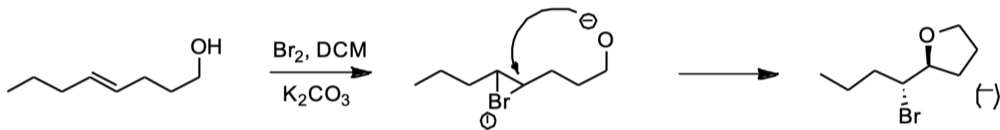


- I^+ greift zuert an. Greift lieber von oben an, da dort "weniger los" ist.

Nachbesprechung 10.3



Nachbesprechung 10.3

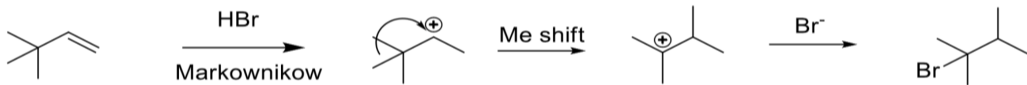


- 5 Ringe sind schneller als 6 Ringe, muss anti angreifen bei einer Dreiring öffnung!

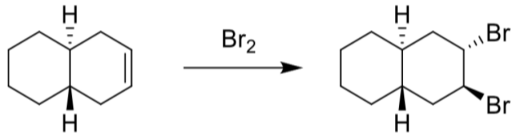
Nachbesprechung 10.4



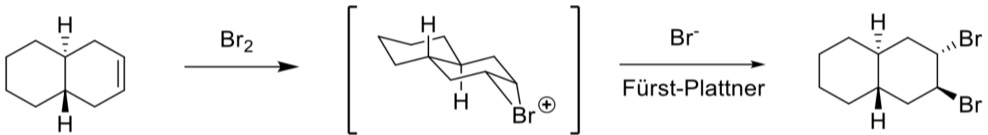
Nachbesprechung 10.4



Nachbesprechung 10.4



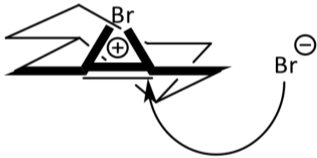
Nachbesprechung 10.4



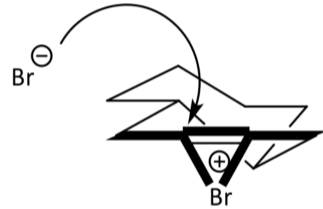
- Erste Bromierung hat keine Präferenz! Danach mit Fürstplattner Regioselektivität bestimmen

Fürst-Plattner

Via:

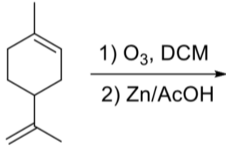


oder:

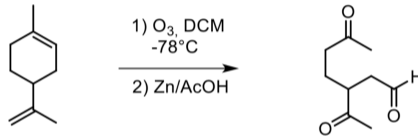


- Muss also anti sein!

Nachbesprechung 10.5



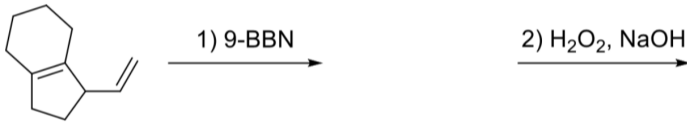
Nachbesprechung 10.5



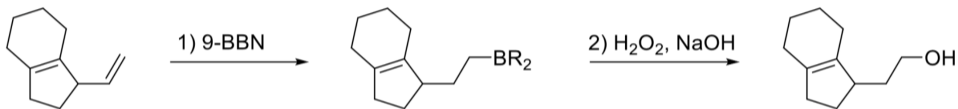
Mechanismus siehe Script S. 144

- Ozonolyse ist nicht Regioselektiv

Nachbesprechung 10.5



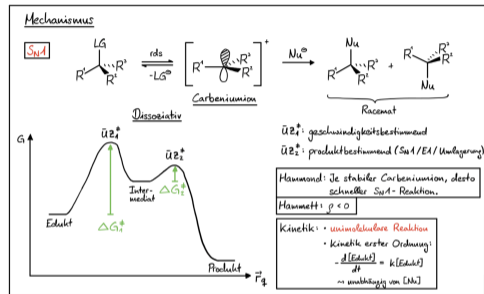
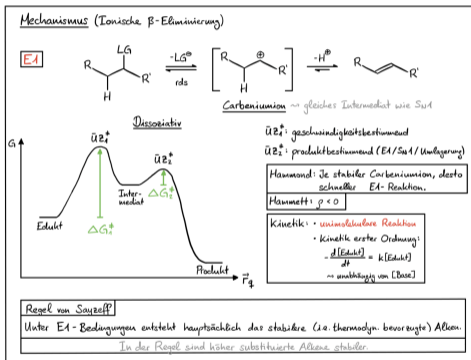
Nachbesprechung 10.5



- Stellt es euch vor wie Nucleophile addition mit einem H⁻. Das greift so an, dass das stabilste Carbanion entsteht, das führt zur umgekehrten Präferenz wie in der elektrophilen Addition, und dementsprechend zur Anti-Markovnikov Regioselektivität.

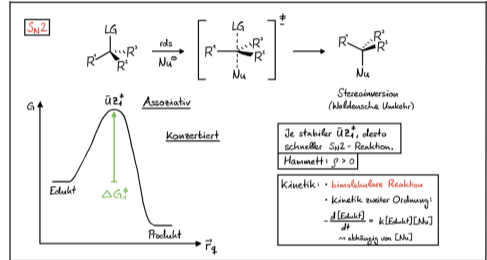
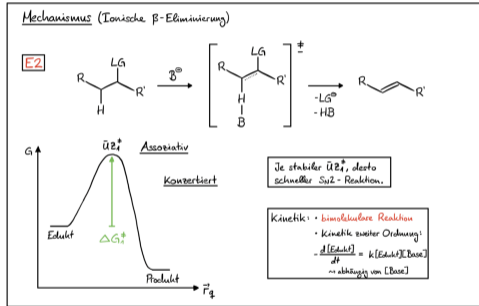
Theorie

Eliminierungen



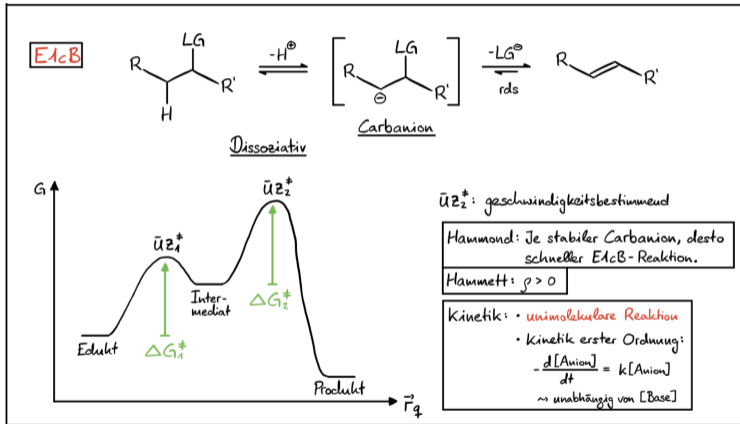
- Von der Energielansschaft sehr ähnlich. Beidemal geht die LG zuerst und es entsteht ein Kation

Eliminierungen



- Es findet erst der Angriff statt, im $\ddot{\text{U}}\text{Z}$ gibt es eine negative Ladung, mit partiellen Bindungen

Eliminierungen



- Es wird zuerst Deprotoniert und dann wird ein Anionisches Intermediat gebildet.

E1cB

Sehen häufig so aus, sind aber generell eher selten



Welche Eliminierung?

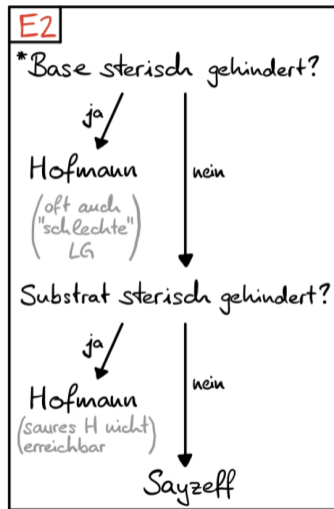
Reaktion	E1	E2	E1cB (selten)
Substituenteneinfluss	tertiär > sekundär Donoren stabilisieren	primär, sekundär, tertiär	primär > sekundär Akzeptoren nötig (H _β oft an Heteroatom (O))
Konfigurationeller Verlauf	oft syn-Eliminierung (Lg [⊖] übernimmt Rolle der Base)	oft anti-Eliminierung (gestaffelte Anordnung der Subst. im ÜZ bevorzugt gebildet: (E)-Alkene)	-
Regioselektivität	Sayzoff-Produkt	Hofmann-Produkt* (Sayzoff auch möglich)	Hofmann-Produkt
Sterische Hinderung	unwichtig Beschl. bei gehinderten Substraten (~ ursprüngl. Winkel nicht regeneriert)	eher unwichtig	-
Brückenkopf (obligat sp ²)	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)

Wann E wann Sn?

SN vs. E	<u>Substitution</u>	<u>Eliminierung</u>
	<ul style="list-style-type: none">- gutes Nucleophil- "Abwesenheit" starke Base- niedrige Temperatur	<ul style="list-style-type: none">- "Abwesenheit" Nucleophil- starke, sterisch anspruchsvolle Base (DBU, LDA, KO^tBu, ...)- sterisch anspruchsvolles Substrat- hohe Temperatur- Möglichkeit der anti-Anordnung von Abgangsgruppe und Proton.
<p data-bbox="232 495 433 552"><u>Faustregel</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Nu^\ominus ist eine starke Base• Nu^\ominus ist sterisch anspruchsvoll• Substrat sterisch gehindert ($3^\circ, 2^\circ, 1^\circ$ mit Verzweigungen) <p data-bbox="771 584 815 843">] → ab 2× erfüllt → Eliminierung</p>		

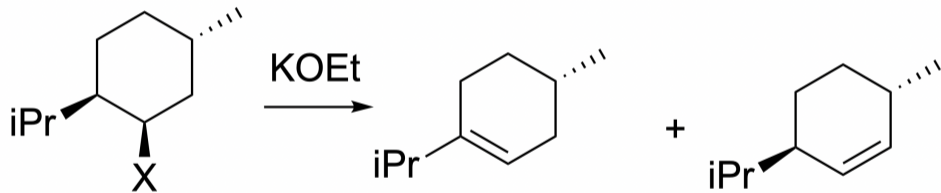
Hofmann vs Sayzeff

- Regel von Sayzeff: Unter E1 Bedingungen entsteht hauptsächlich das thermodynamisch stabilere Produkt. In der Regel die höher Substituierte Doppelbindung
- Bei E2 bedingungen ist entsteht immer ein Gemisch, dabei ist eins aber bevorzugt.



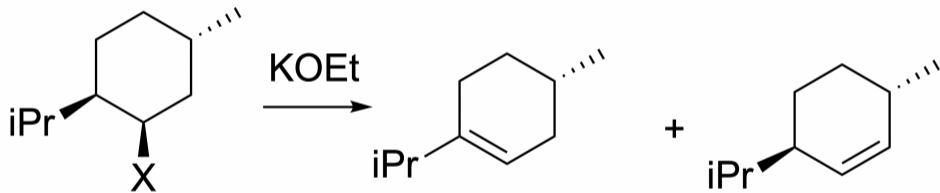
Hofmann vs Sayzeff

Welches ist das Sayzeff Produkt?



Wie könnte man es beeinflussen?

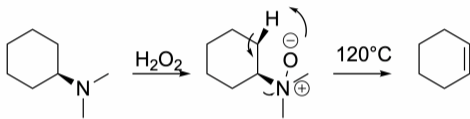
Ist X stark Elektronenziehend entscheidet die Azidität der β -H's welches deprotoniert wird. Ist X eher neutral, entscheidet die thermodynamic, welche Produkt gebildet wird



Was

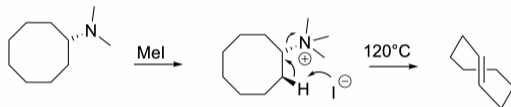
wären also bsp für eine Sayzeff drigierende LG?

Syn vs Anti Eliminierung



Aminoxid Pyrolyse

syn

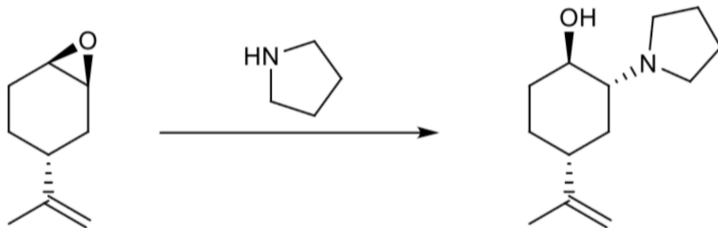


Hofmann-Abbau

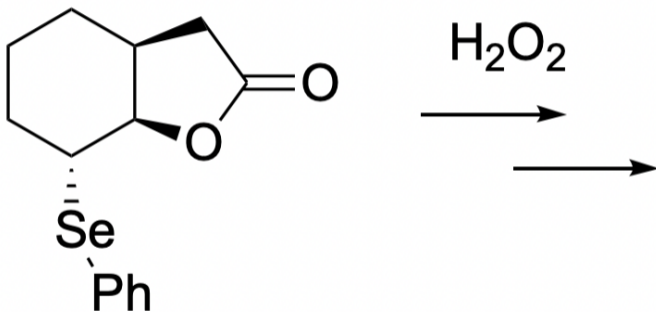
anti

Quiz

Quiz 1

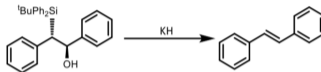


Quiz 2



Quiz 3

c)



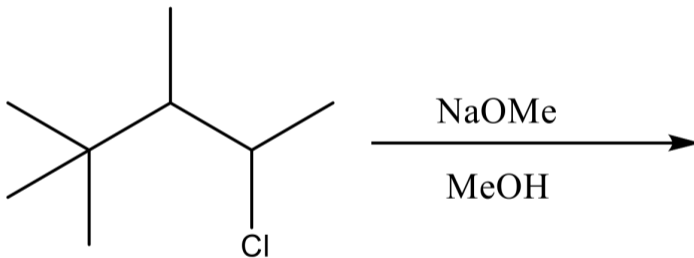
Falls nein, tatsächliches Hauptprodukt:

Reaktionstyp?

Begründung?

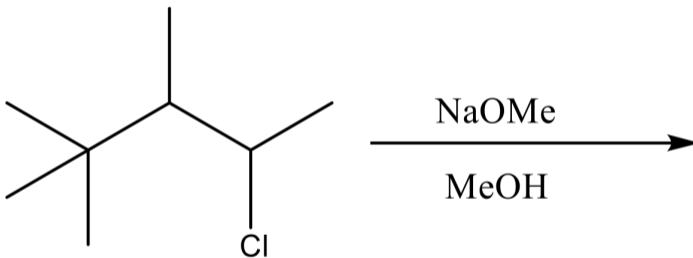
Quiz 4

Was ist das Hauptprodukt? Sayzeff oder Hofmann?



Quiz 4.5

Wie könnte man die Selektivität ändern?



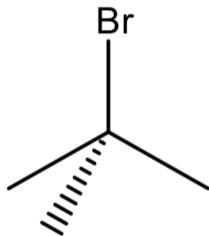
Quiz 5

Welche Eliminierung?



Quiz 6

Sn oder E?



80% aq. EtOH



Serie 11

Ist eine eher lange Serie, es wurde alles reingequetscht, was noch an Stoff übrig ist, damit wir es in der letzten Stunde besprechen können.

Priorität

- **11.4 > 11.6 > 11.8 > 11.7 > 11.9 > 11.10 > 11.5 > 11.3 > 11.2 > 11.1**

Tipps

1. Denkt an Hydroborierung
2. Es hat nichts mit Ozonolyse zu tun
3. Bn = CH₂-Ph
4. a: Zeichne es in 3D, die Eliminierung von H muss immer anti passieren. c: CS₂ (das C) ist ein Electrophil
5. Wann Sayzeff wann Hofmann?
6. PhS⁻ ist ein sehr gutes Nucleophil
7. Das schafft ihr :)
8. Schaut euch genau die Bassen an, sind Sie stark oder schwach? Und welche machen lieber SN als E?
9. Schafft ihr
10. Denkt an Pyrolyse, Was kann anti eliminieren und was syn?

Mental Health

- Unter diesem Link [🔗](https://help.vseth.ethz.ch) (<https://help.vseth.ethz.ch>) findet ihr Hilfe, falls es euch nicht gut geht.

**Vielen Dank für eure
Aufmerksamkeit!**