

# Instructions

Go to

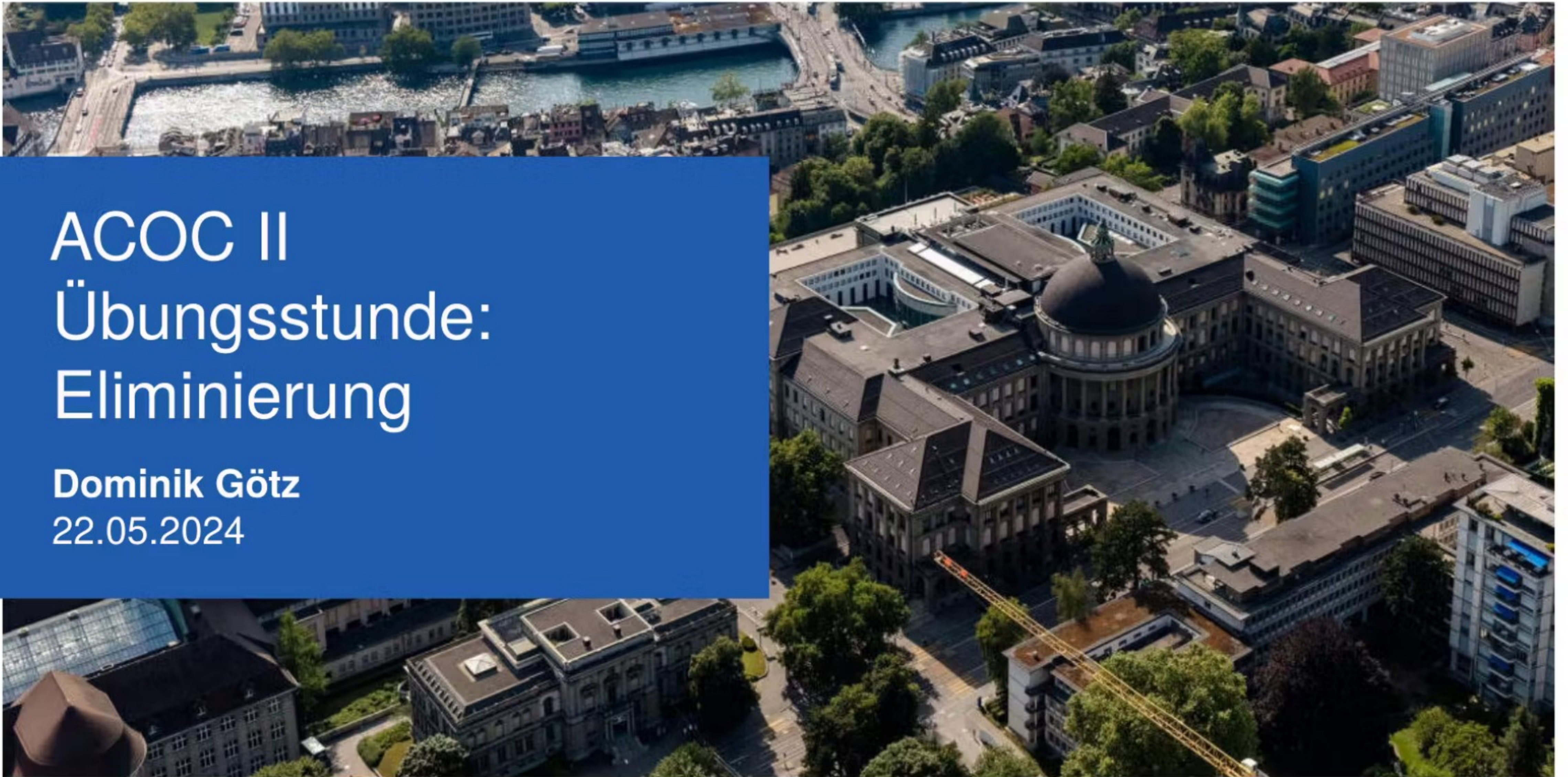
**[www.menti.com](https://www.menti.com)**

Enter the code

**4151 3018**



Or use QR code



# ACOC II Übungsstunde: Eliminierung

**Dominik Götz**

22.05.2024

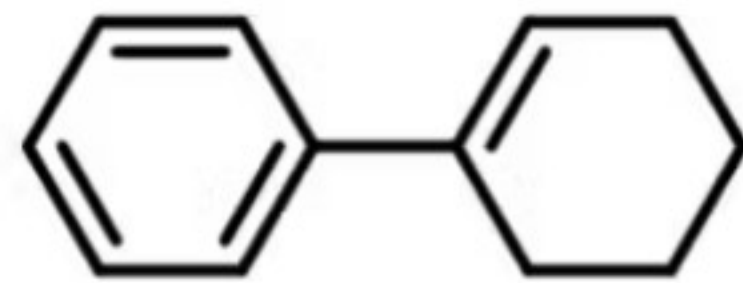


# Outline

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

D)



1) 9-BBN  
2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH



Reaktionsbezeichnung:



A dashed rectangular box intended for the student to write the name of the reaction.

Hauptprodukt:



A large dashed rectangular box intended for the student to draw the main product of the reaction.

# Was ist die Reaktionsbezeichnung

Hydroborierung

Elektrophile Addition

Hydroborierung

Hydroborierung

Hydroborierung

Hydroborierung

Hydroborierung

Hydroborierung

# Was ist die Reaktionsbezeichnung

Elektrophile addition

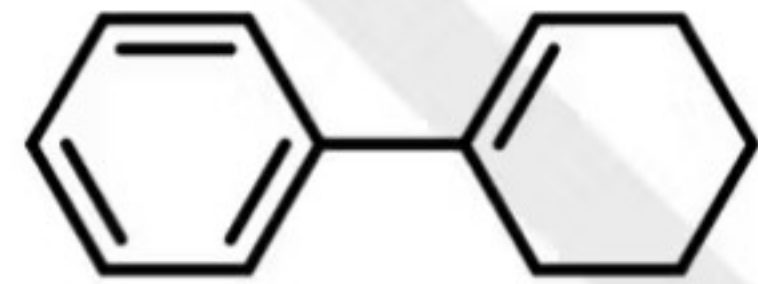
EAD

Hydroborierung und dann  
Alkoholsynthese

EAD / Hydroborierung mit  
oxidativer Aufbereitung

**tionsbezeichnung**

D)

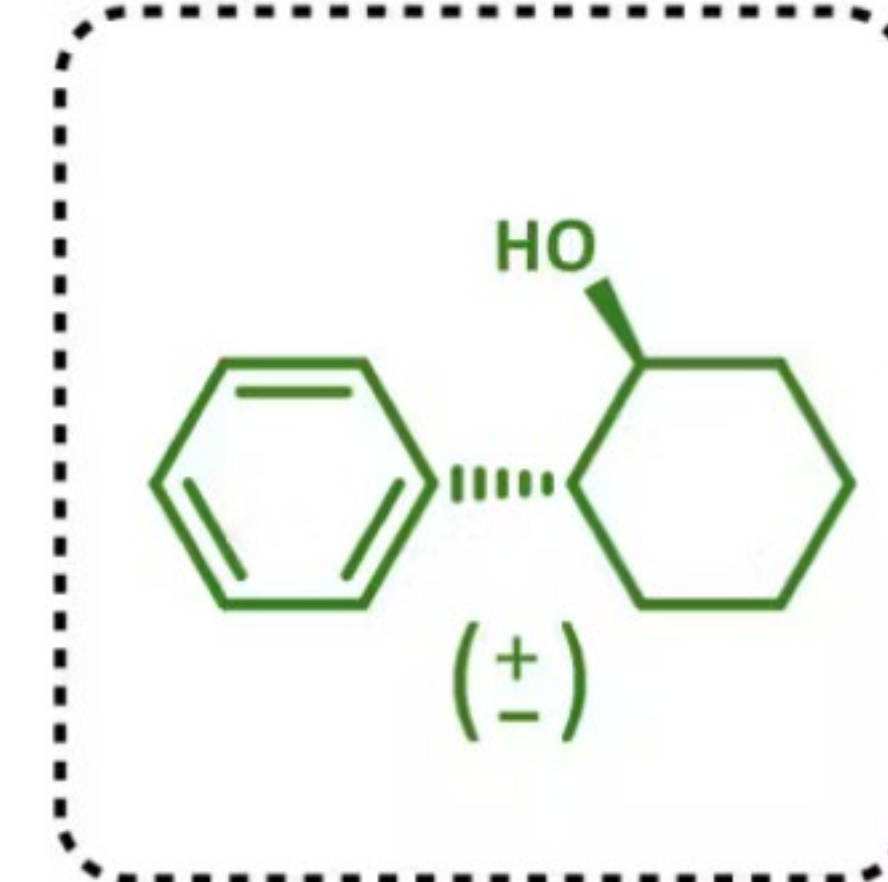


1) 9-BBN  
2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH

Reaktionsbezeichnung:

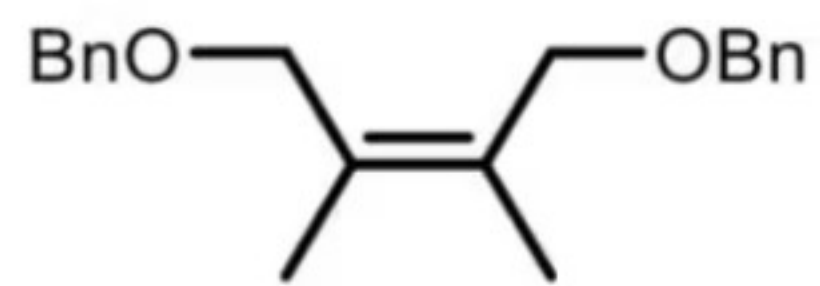
Hydroborierung

Hauptprodukt:





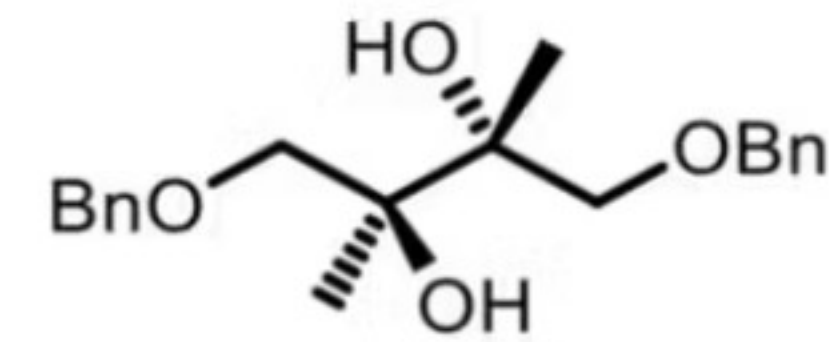
G)



Reaktionsbedingungen:



Reaktionsbezeichnung:



Mit welcher Reagenz?

H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH

1) mCPBA 2) NaOH, H<sub>2</sub>O

H<sub>2</sub>O oder Base

OsO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S

9-BBN, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH

mcpba und naoh, h2o

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

mCPBA

Mit Welcher Regeanz?

OsO4

H2O

m-CBPA

m-CBPA

stionsbedingungen

Mentimeter

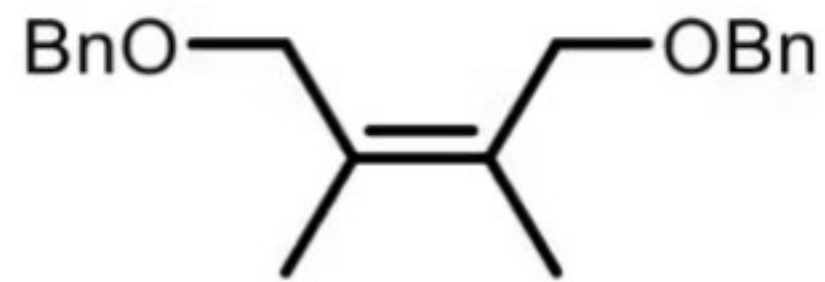
stionsbezeichnung



12



G)

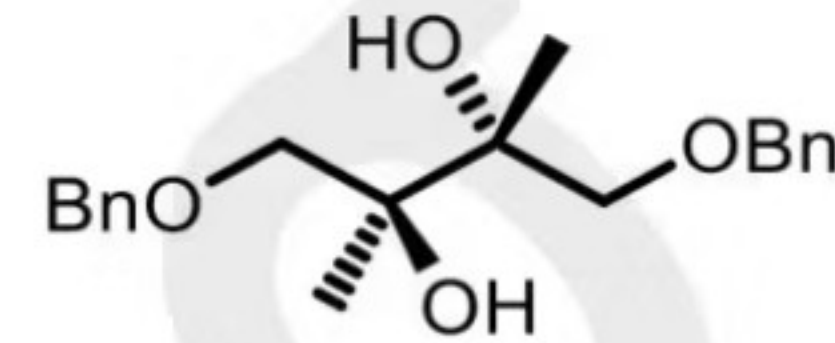


Reaktionsbedingungen:

cat. OsO<sub>4</sub>, NMO  
oder  
KMnO<sub>4</sub>

Reaktionsbezeichnung:

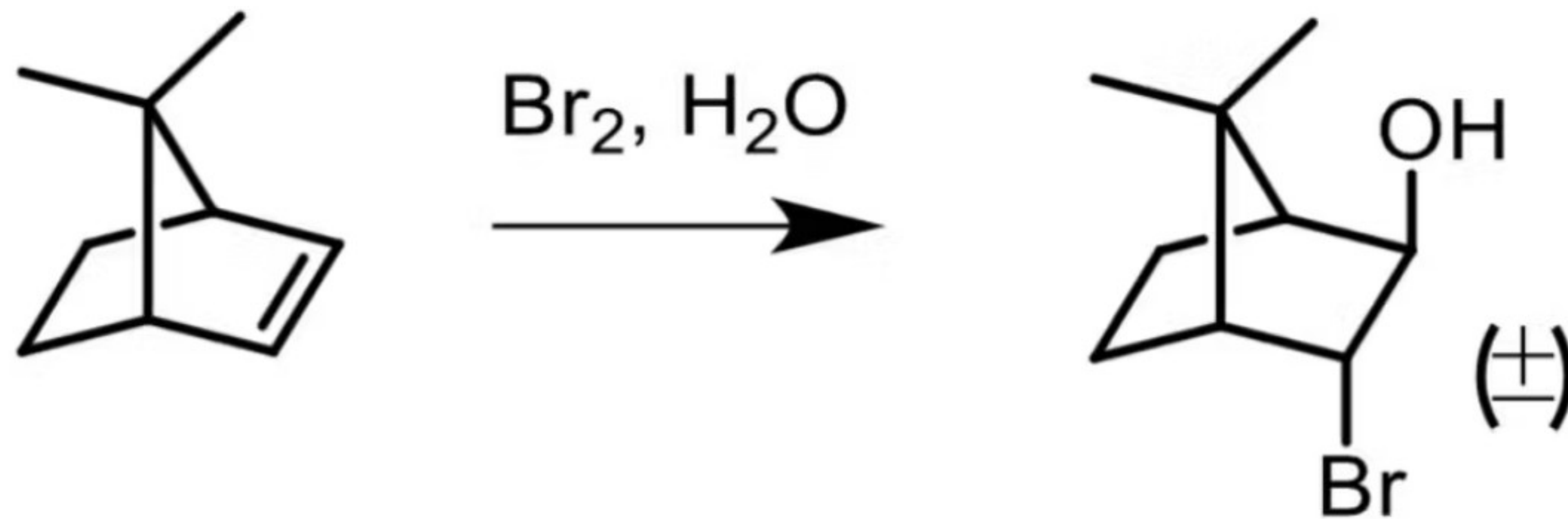
Cis-Dihydroxylierung



# Nachbesprechung

# Nachbesprechung 10.1



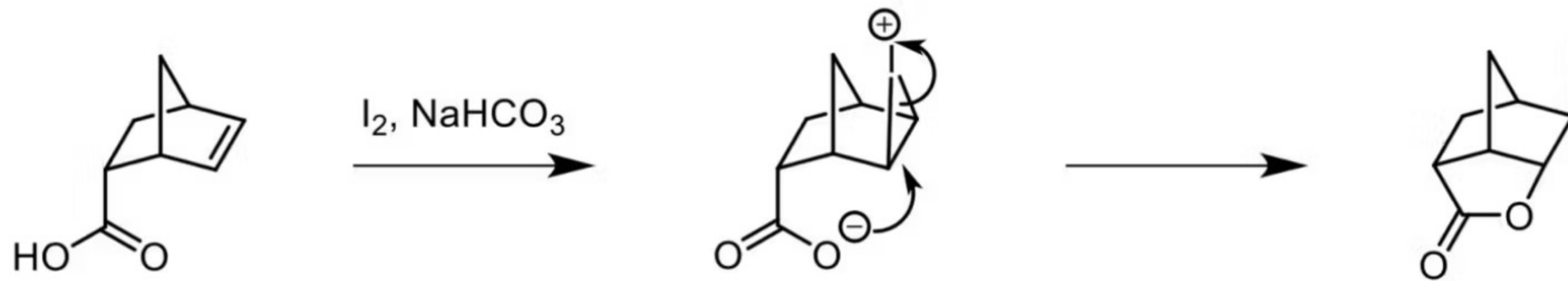


- $\text{Br}^+$  greift zuerst an. Muss von unten angreifen da das eine Methyl das in Richtung der Doppelbindung zeigt, die obere Seite blockiert.

# Nachbesprechung 10.3

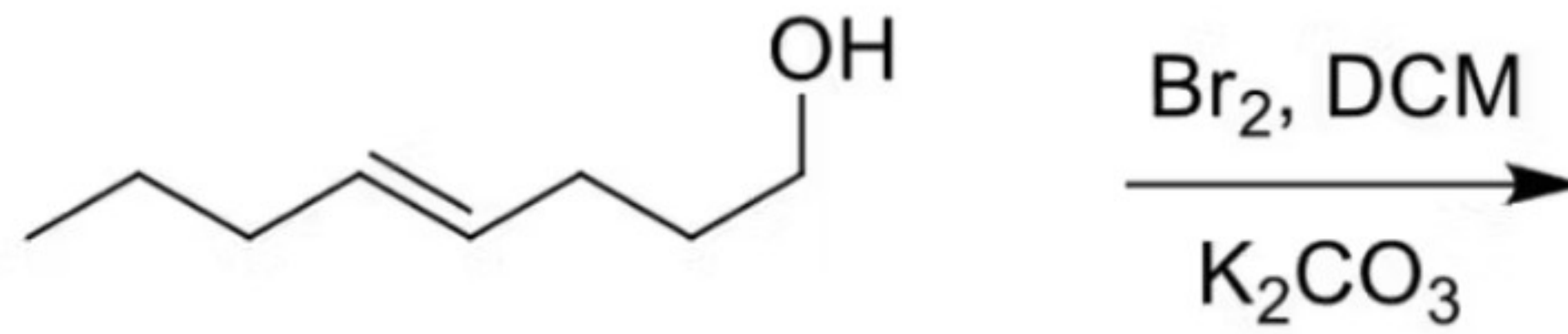


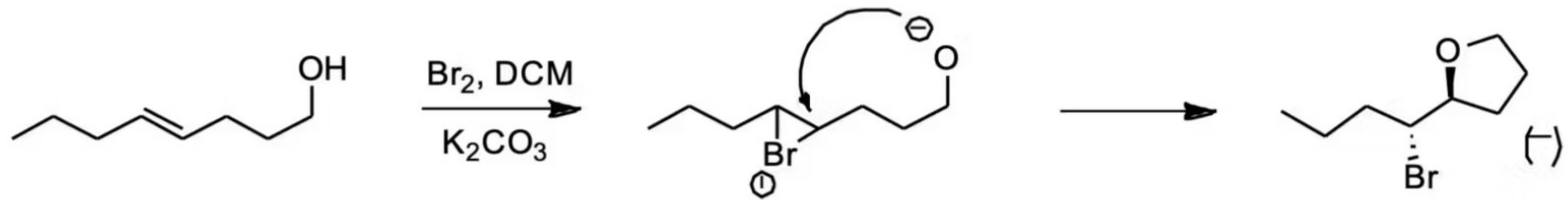




- $I^+$  greift zuert an. Greift lieber von oben an, da dort "weniger los" ist.

# Nachbesprechung 10.3



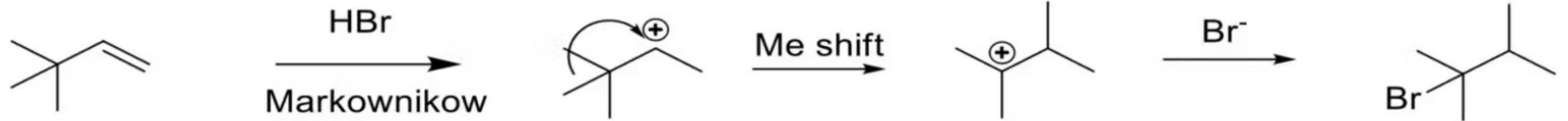


- 5 Ringe sind schneller als 6 Ringe, muss anti angreifen bei einer Dreiringöffnung!

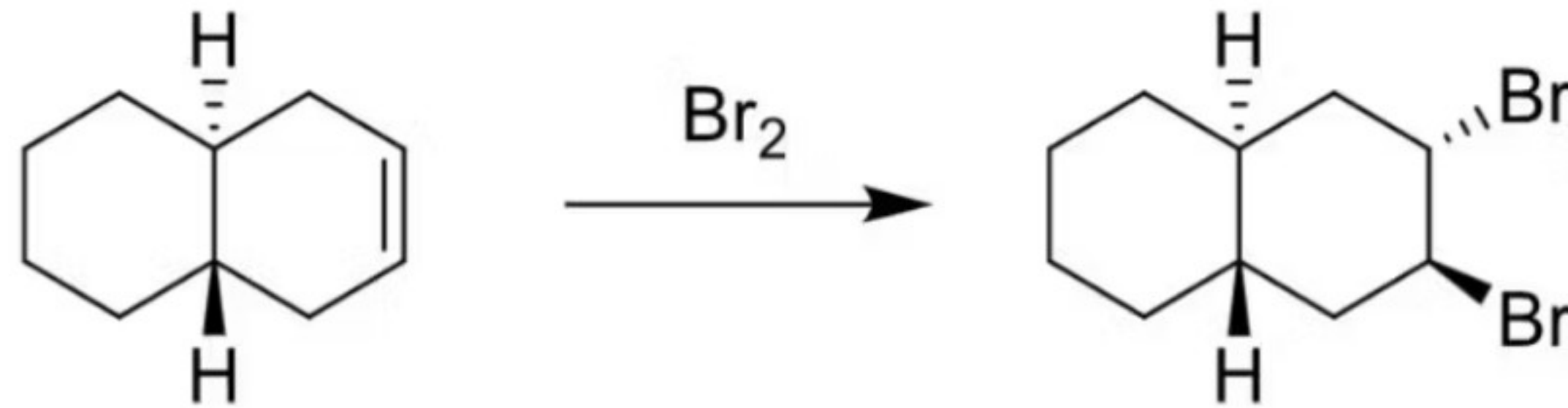
# Nachbesprechung 10.4

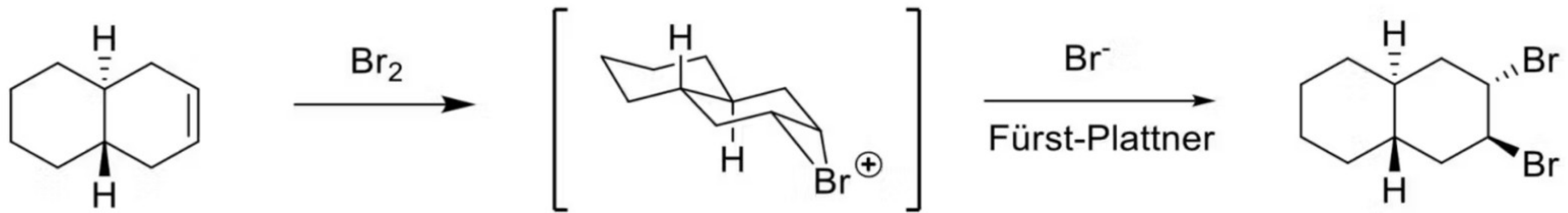


# Nachbesprechung 10.4



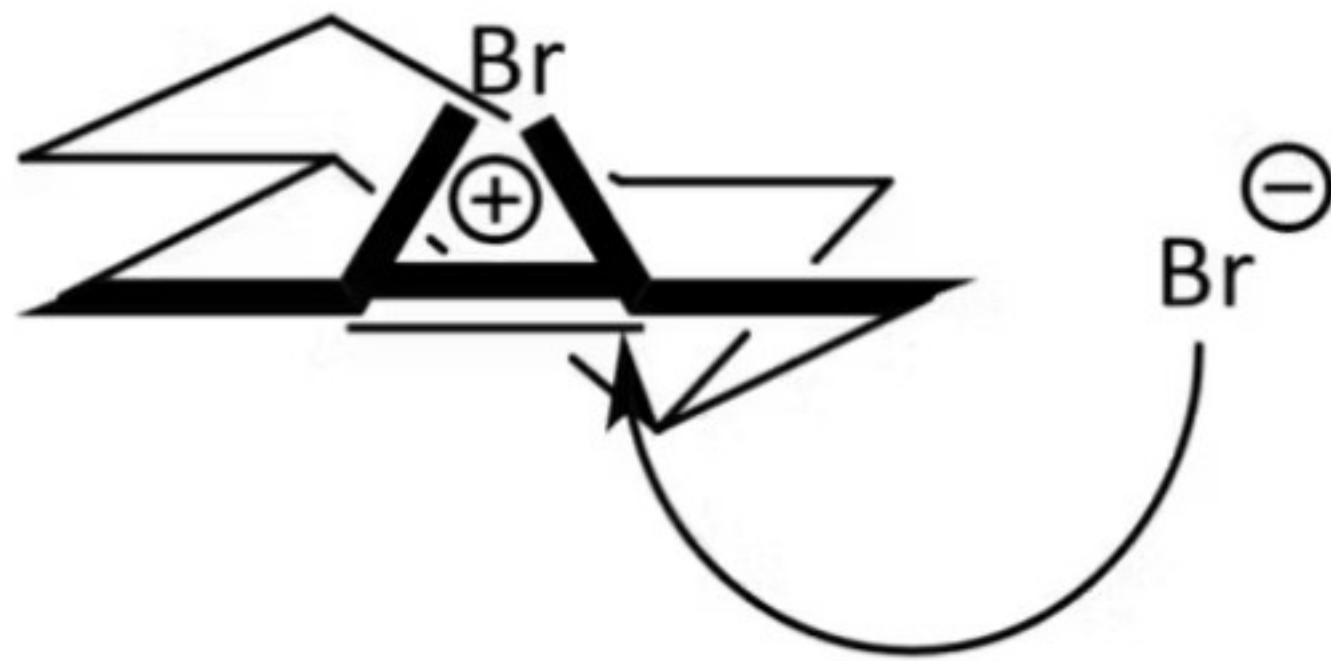
# Nachbesprechung 10.4



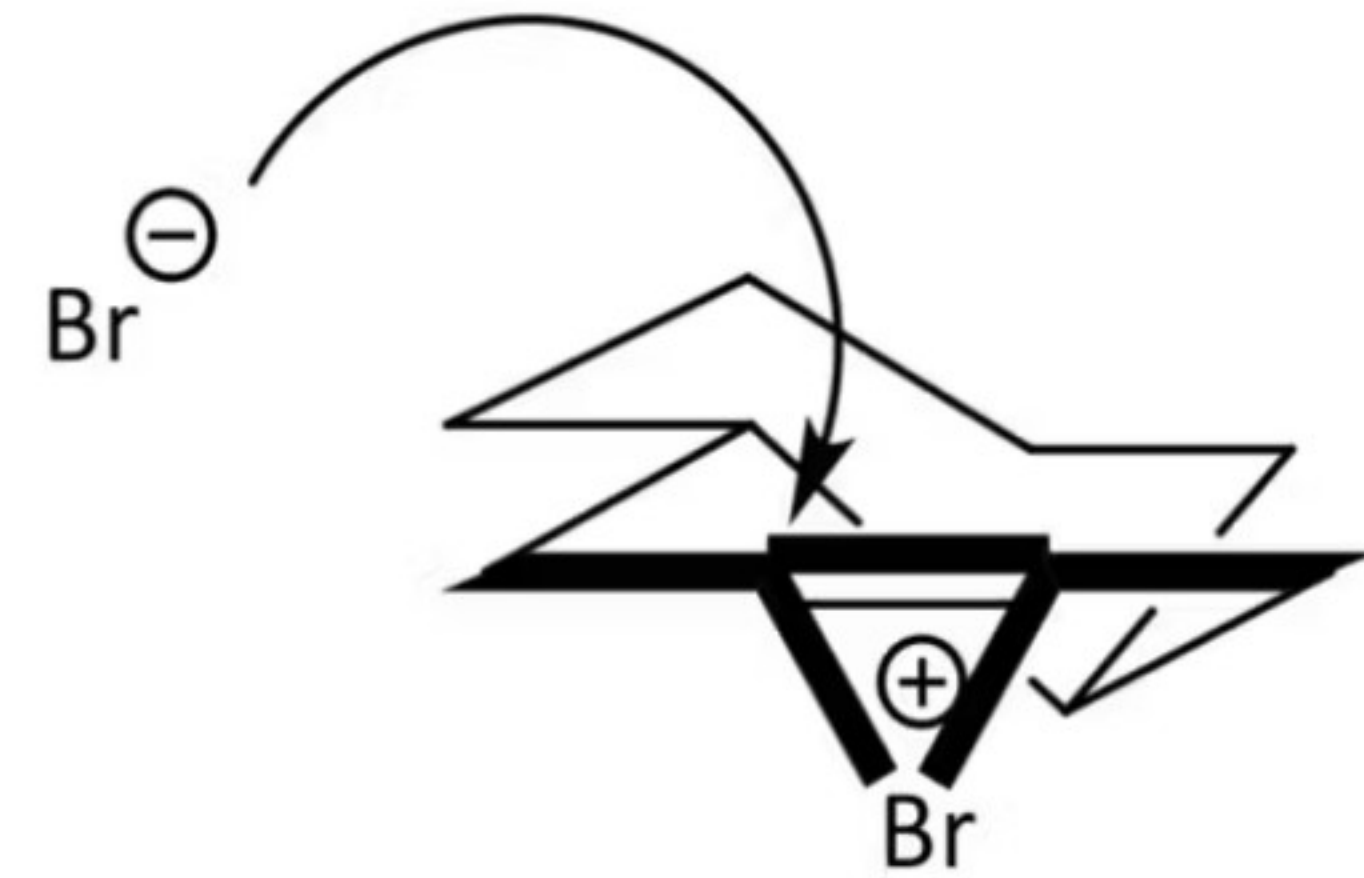


- Erste Bromierung hat keine Präferenz! Danach mit Fürstplattner Regioselektivität bestimmen

Via:



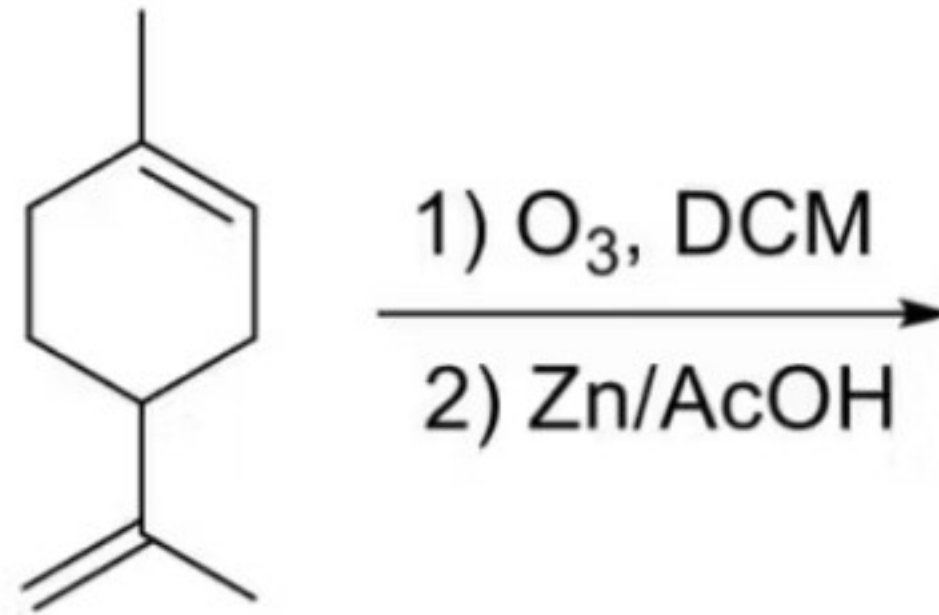
oder:

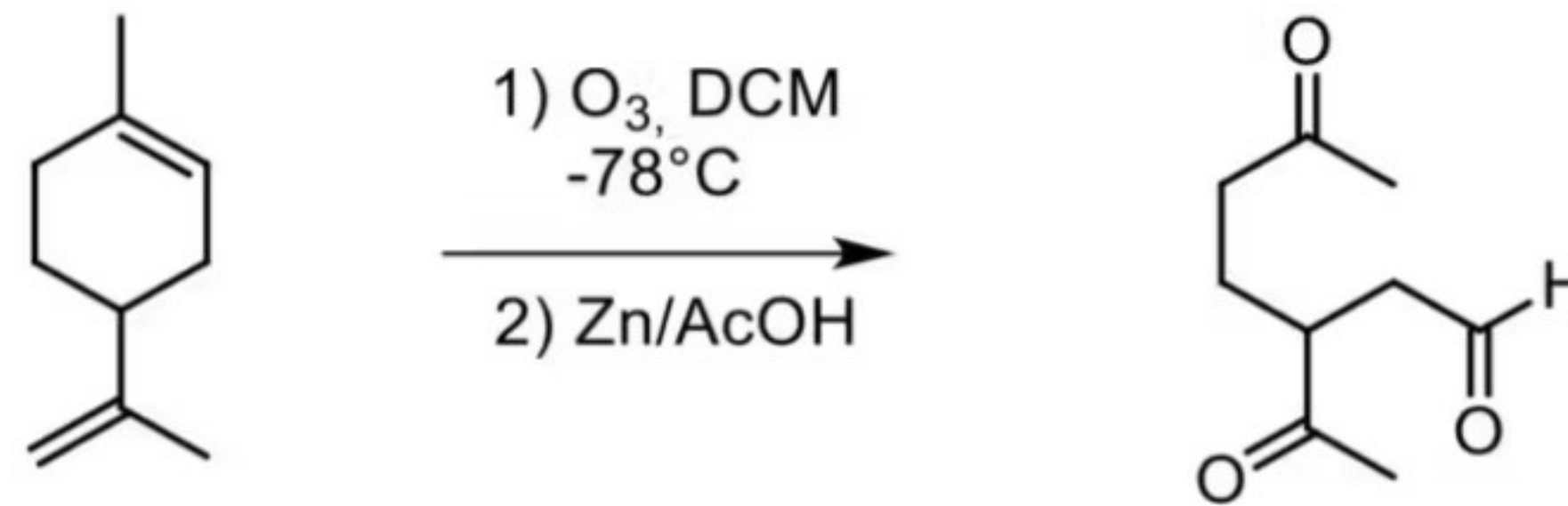


- Muss also anti sein!



# Nachbesprechung 10.5

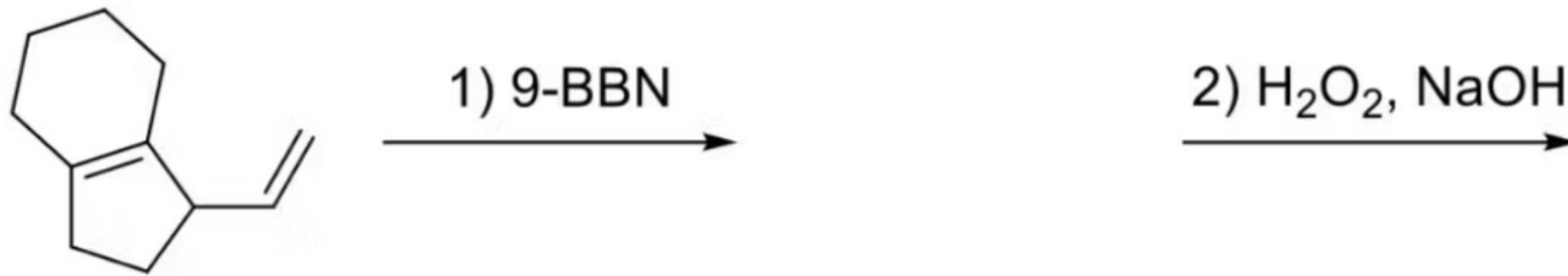


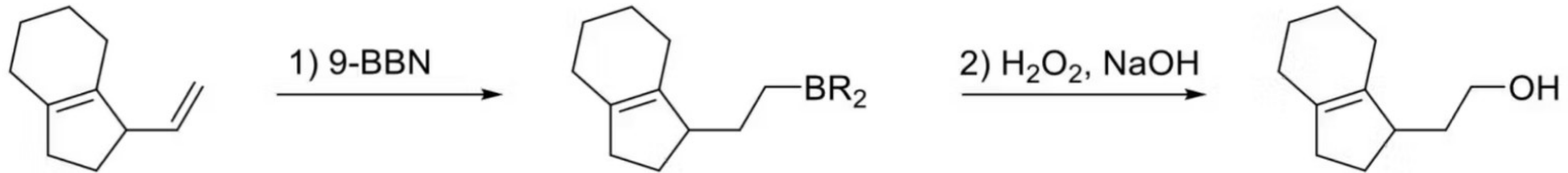


Mechanismus siehe Script S. 144

- Ozonolyse ist nicht Regioselektiv

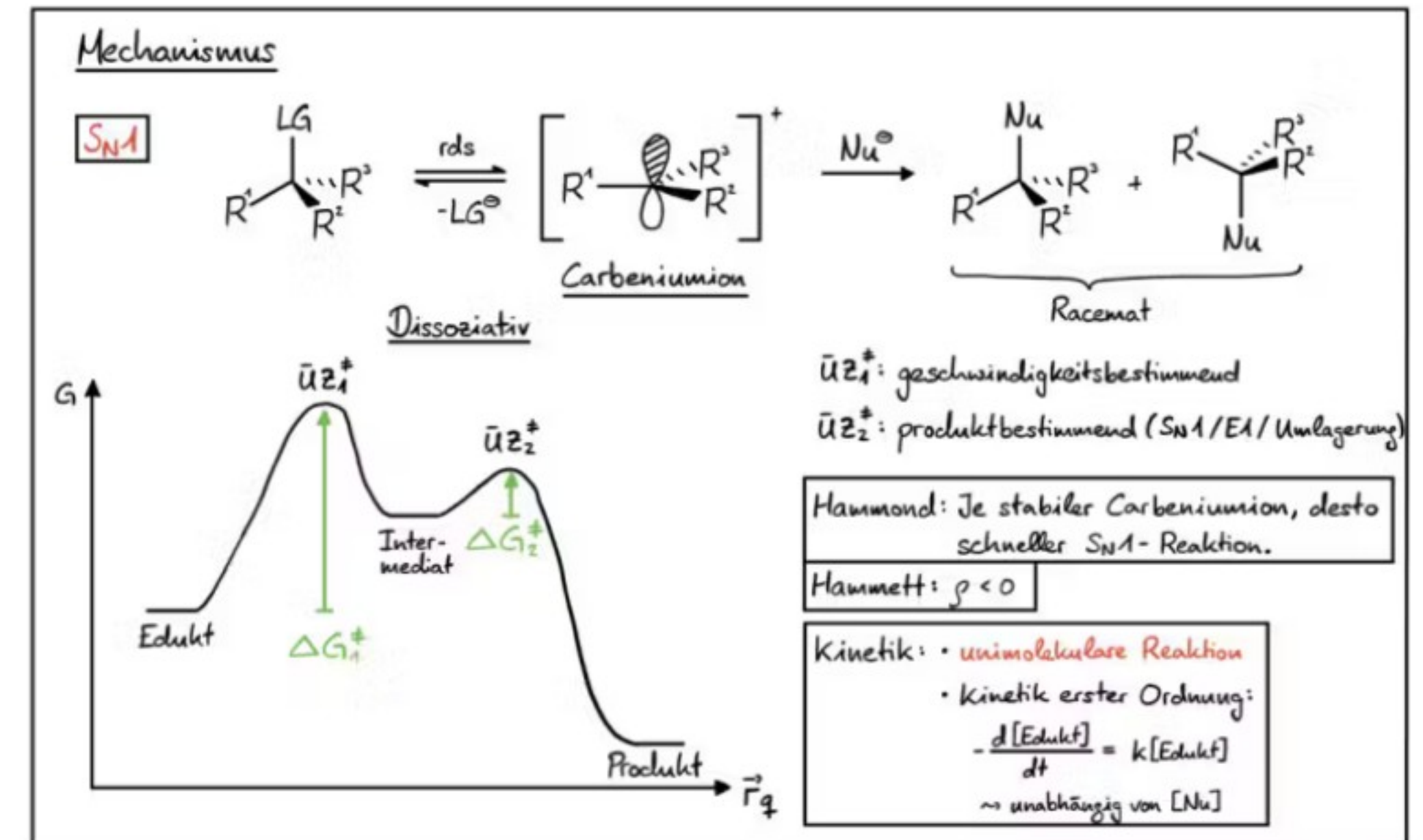
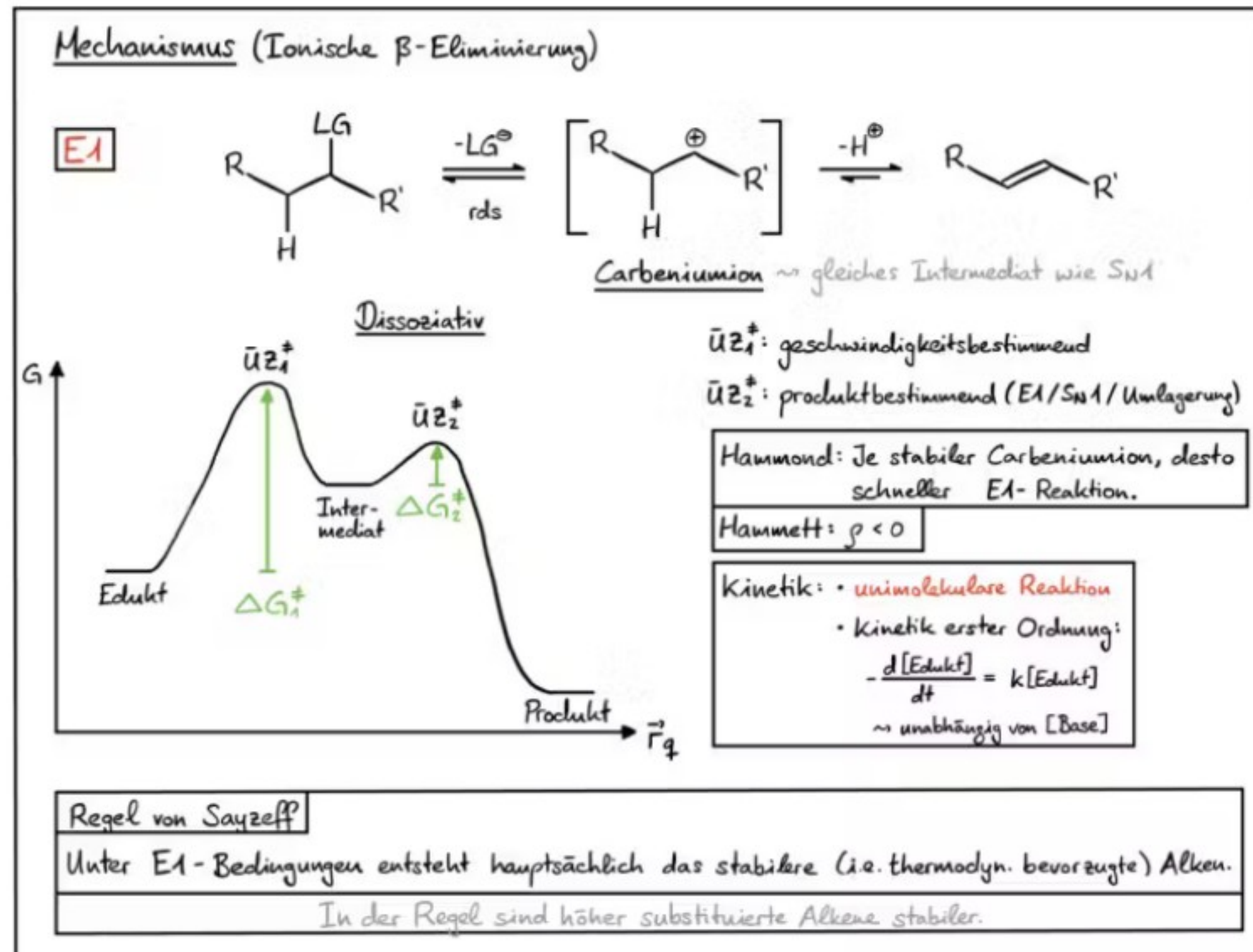
# Nachbesprechung 10.5



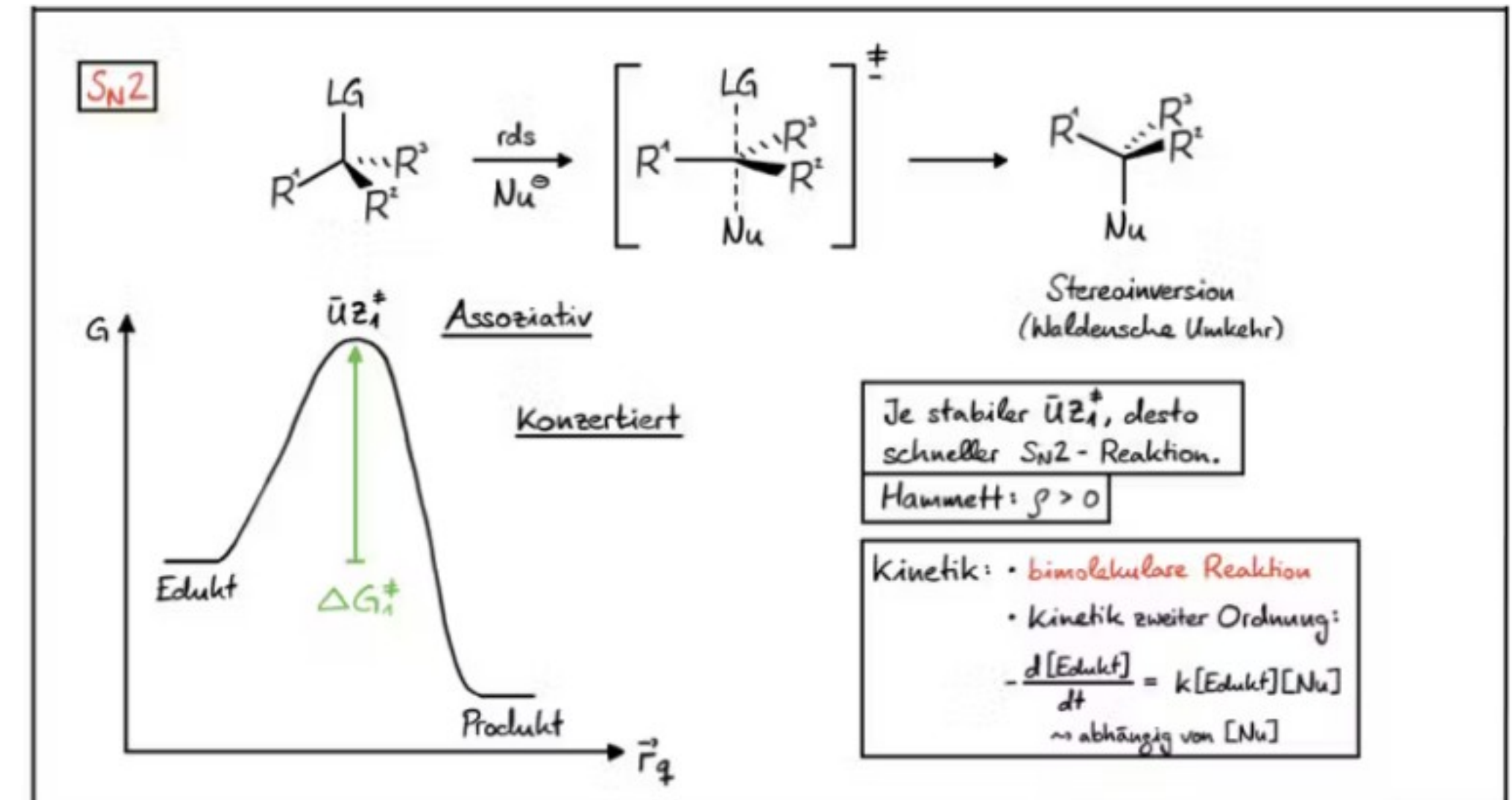
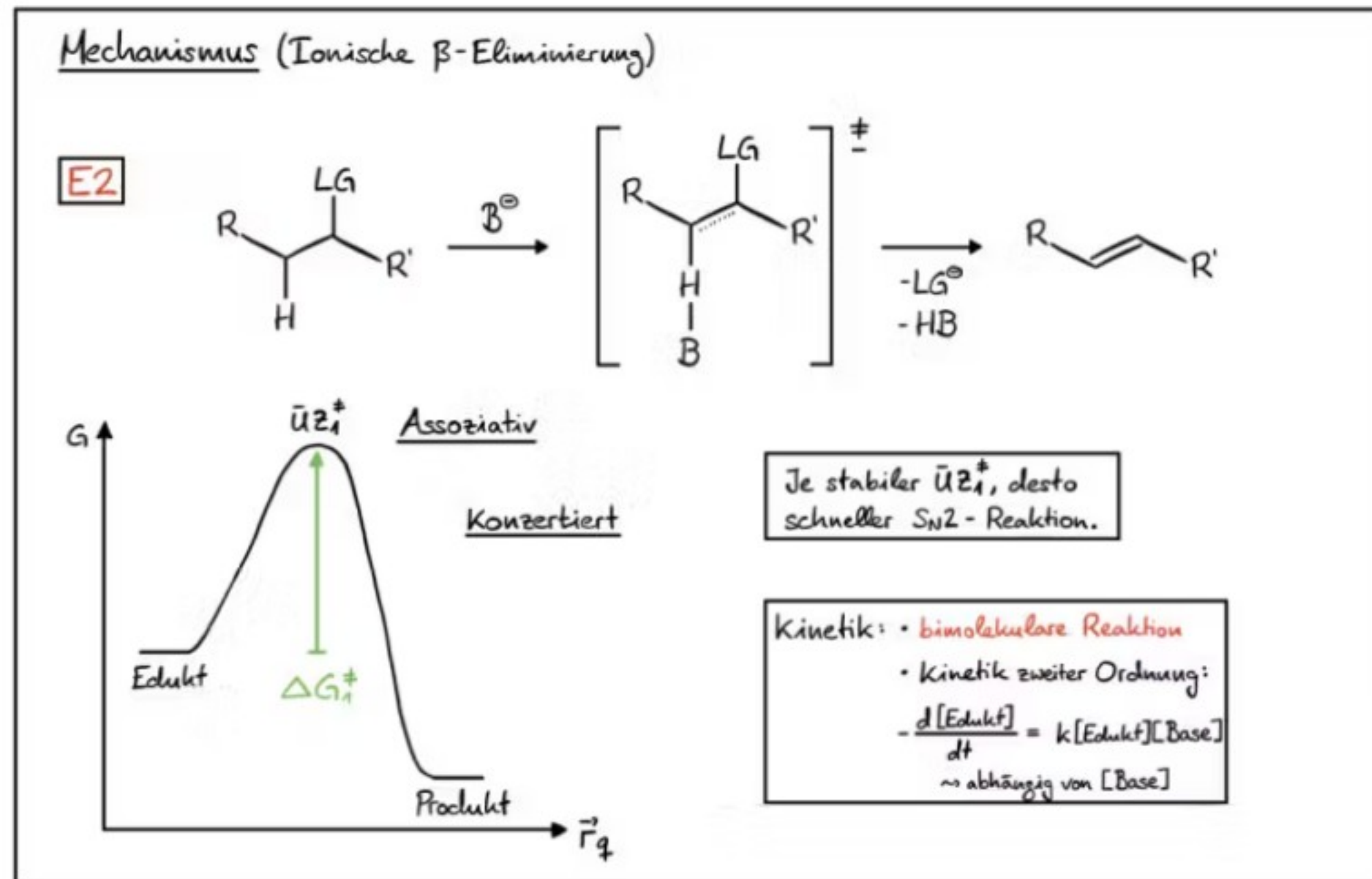


- Stellt es euch vor wie Nucleophile addition mit einem H-. Das greift so an, dass das stabilste Carbanion entsteht, das führt zur umgekehrten Präferenz wie in der elektrophilen Addition, und dementsprechend zur Anti-Markovnikov Regioselektivität.

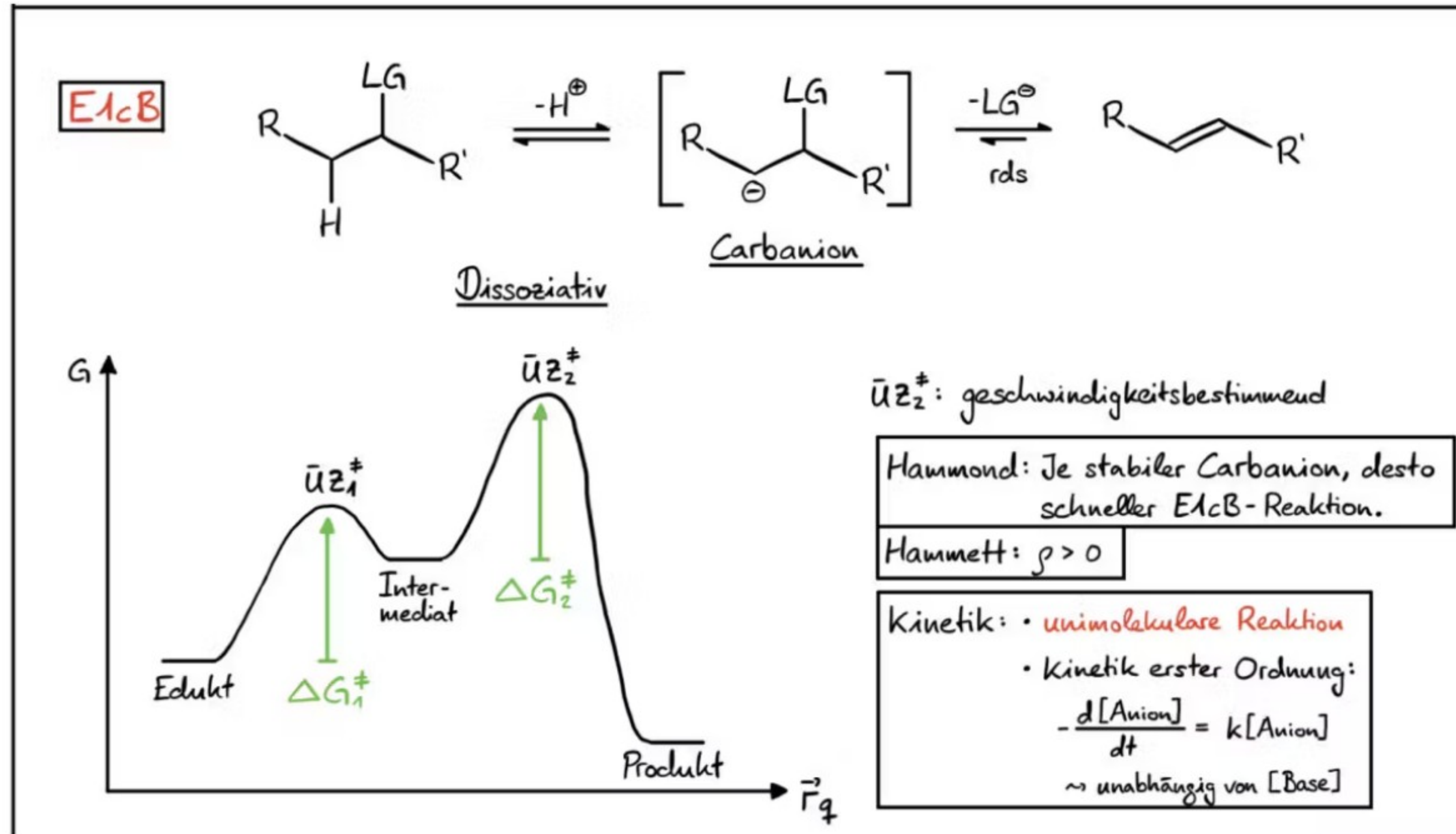
# Theorie



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



- Es findet erst der Angriff statt, im  $\ddagger$  gibt es eine negative Ladung, mit partiellen Bindungen





Sehen häufig so aus, sind aber generell eher selten



# Welche Eliminierung?

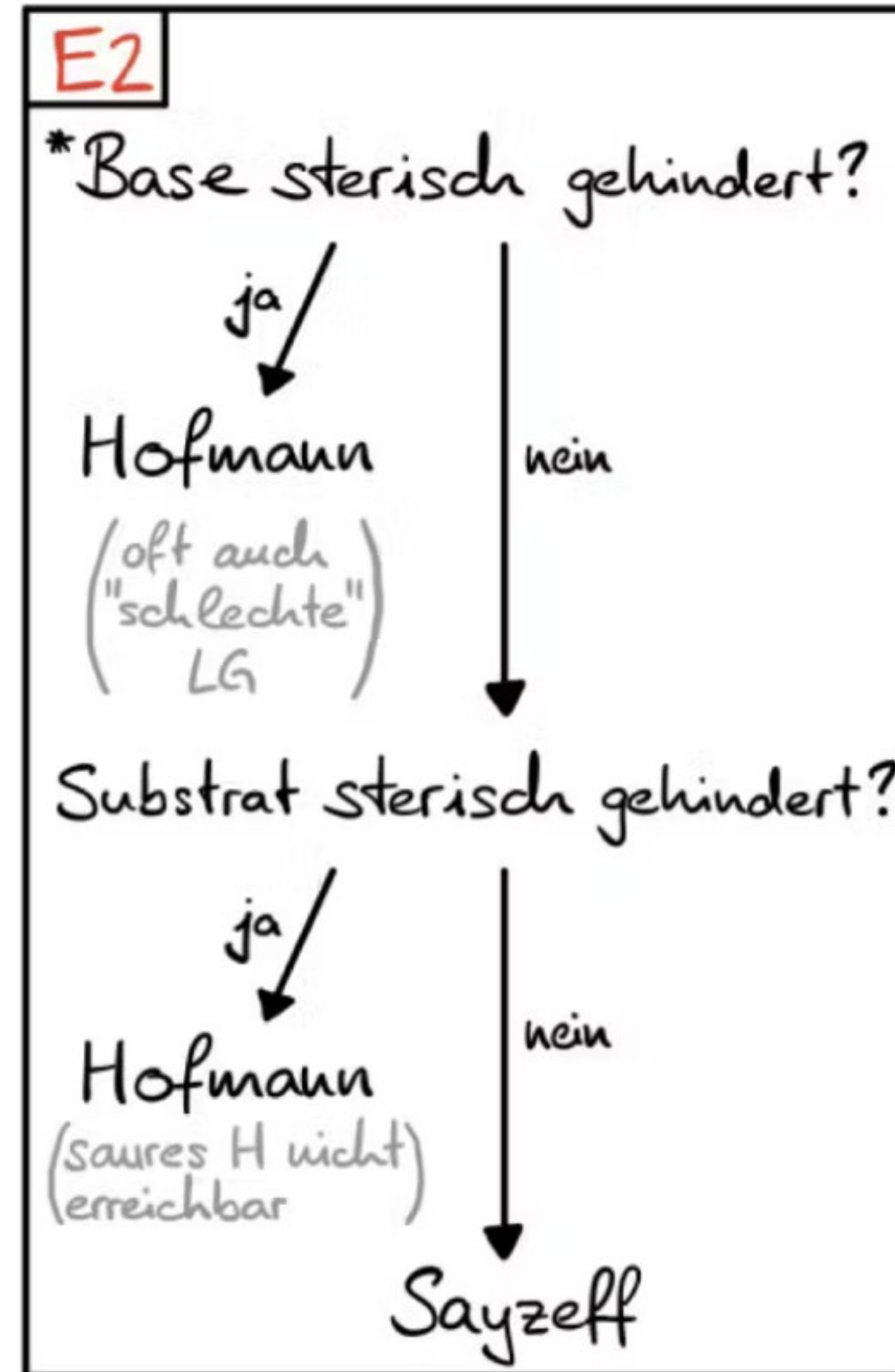
Reaktion	E1	E2	E1cB (selten)
Substituenten- einfluss	tertiär > sekundär Donoren stabilisieren	primär, sekundär, tertiär	primär > sekundär Akzeptoren nötig (H <sub>β</sub> oft an Heteroatom (O))
Konfigurationeller Verlauf	oft syn-Eliminierung (LG <sup>⊖</sup> übernimmt Rolle der Base)	oft anti-Eliminierung (gestaffelte Anordnung der Subst.) im ÜZ bevorzugt gebildet: (E)-Alkene	-
Regioselektivität	Sayzef-Produkt	Hofmann-Produkt* (Sayzef auch möglich)	Hofmann-Produkt
Sterische Hinderung	unwichtig Beschl. bei gehinderten Substraten (→ ursprüngl. Winkel nicht regeneriert)	eher unwichtig	-
Brückenkopf (obligat sp <sup>2</sup> )	erschwert (oder unmöglich) (→ planare Geometrie (sp <sup>2</sup> ) vom Carbeniumion Bredtsche Regel)	erschwert (oder unmöglich)	-
Lösungsmittel- einfluss	polar, protische LM: H <sub>2</sub> O, ROH, RCOOH, ... (Carbeniumion und LG) (solvatisiert)	dipolar, aprotische LM: DMF, DMSO, Aceton, (HMPT), ...	polar, protische LM: H <sub>2</sub> O, ROH, RCOOH, ... (Carbanion solvatisiert)
Abgangsgruppe (Einfluss)	"gute" Abgangsgruppe	"schlechte" Abgangsgruppe (weiche Abgangsgruppe)	"schlechte" Abgangsgruppe (E <sup>-</sup> -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"><li>- gutes Nucleophil</li><li>- "Abwesenheit" starke Base</li><li>- niedrige Temperatur</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- "Abwesenheit" Nucleophil</li><li>- starke, sterisch anspruchsvolle Base (DBU, LDA, <math>KO^tBu</math>, ...)</li><li>- sterisch anspruchsvolles Substrat</li><li>- hohe Temperatur</li><li>- Möglichkeit der anti-Anordnung von Abgangsgruppe und Proton.</li></ul>
<p><u>Faustregel</u></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• <math>Nu^\ominus</math> ist eine starke Base</li><li>• <math>Nu^\ominus</math> ist sterisch anspruchsvoll</li><li>• Substrat sterisch gehindert (<math>3^\circ, 2^\circ, 1^\circ</math> mit Verzweigungen)</li></ul>		<p>→ ab 2x erfüllt → Eliminierung</p>

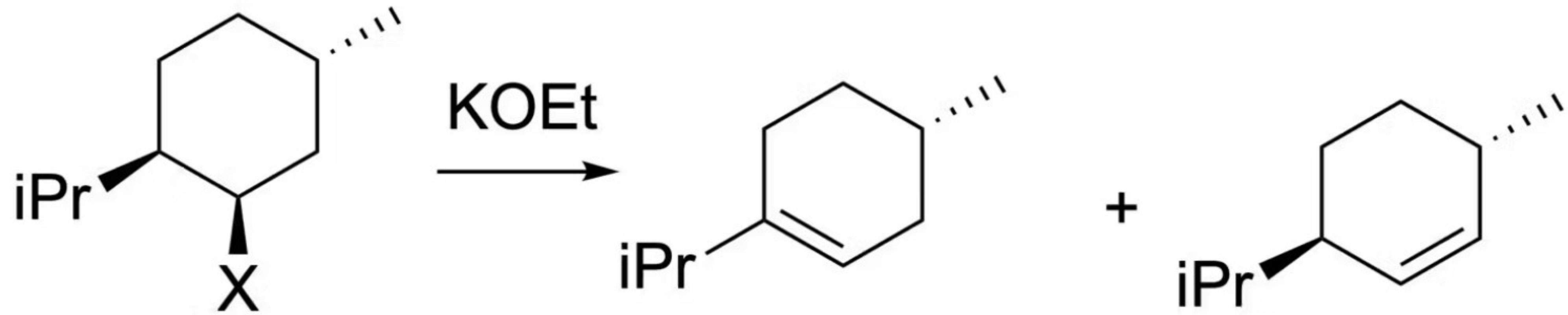


- Regel von Sayzeff: Unter E1 Bedingungen entsteht hauptsächlich das thermodynamisch stabilere Produkt. In der Regel die höher Substituierte Doppelbindung
- Bei E2 bedingungen ist entsteht immer ein Gemisch, dabei ist eins aber bevorzugt.

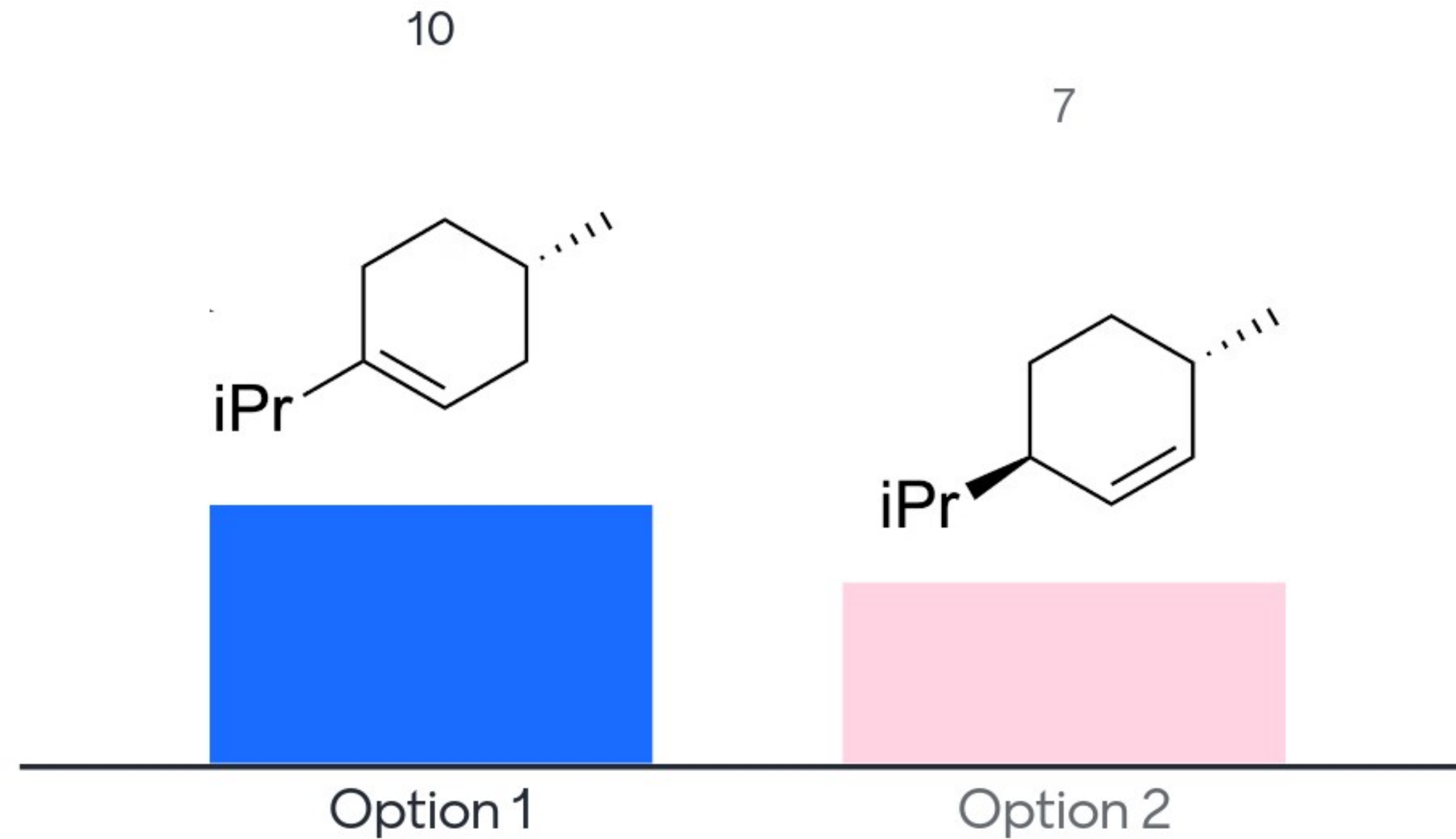


# Hofmann vs Sayzeff

Welches ist das Sayzeff Produkt?

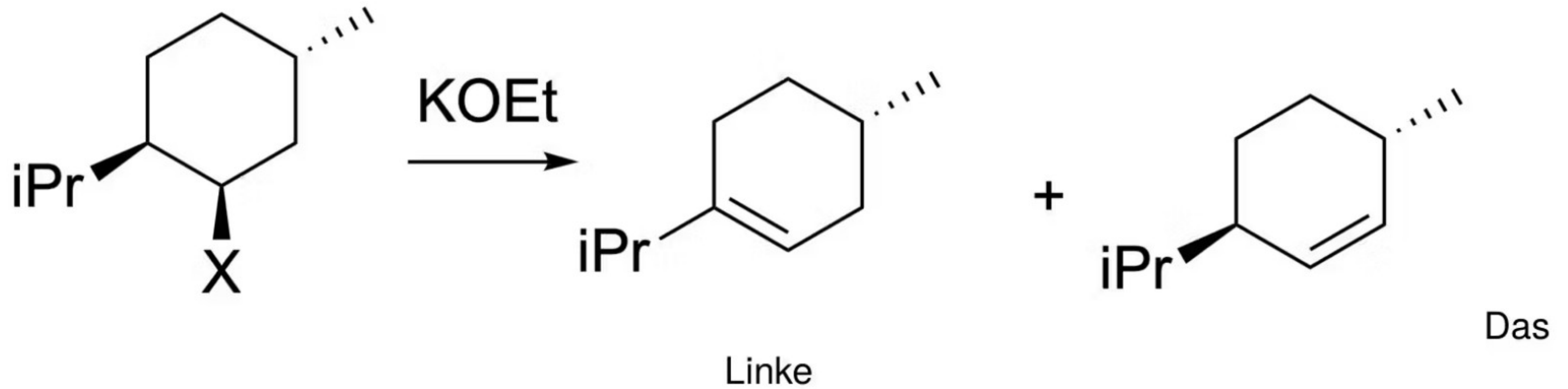


# Welches ist das Sayzeff Produkt



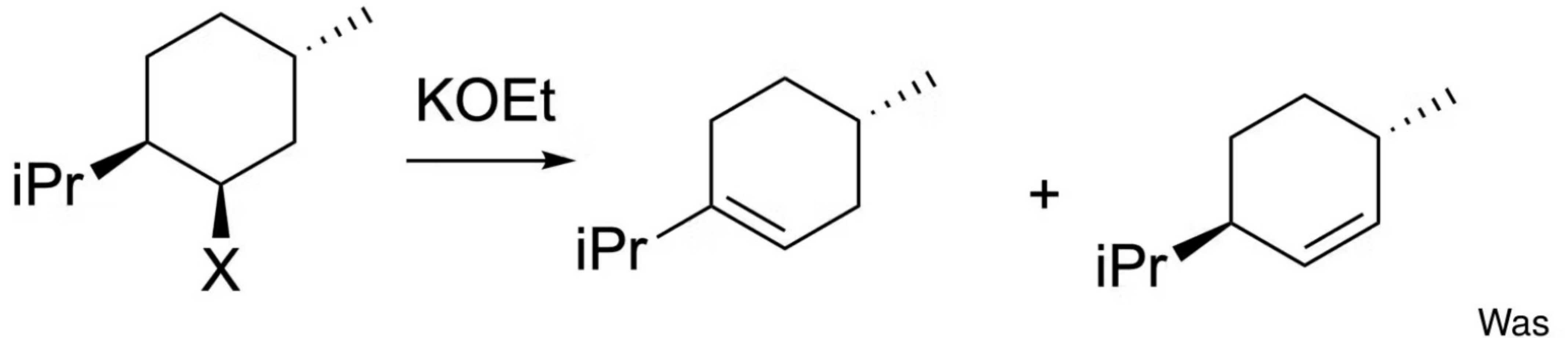
# Hofmann vs Sayzeff

Welches ist das Sayzeff Produkt?



# Wie könnte man es beeinflussen?

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



wären also bsp für eine Sayzeff drigierende LG?



# Mit Welcher LG würde man Sayzeff bekommen?

---

+NMe<sub>4</sub>

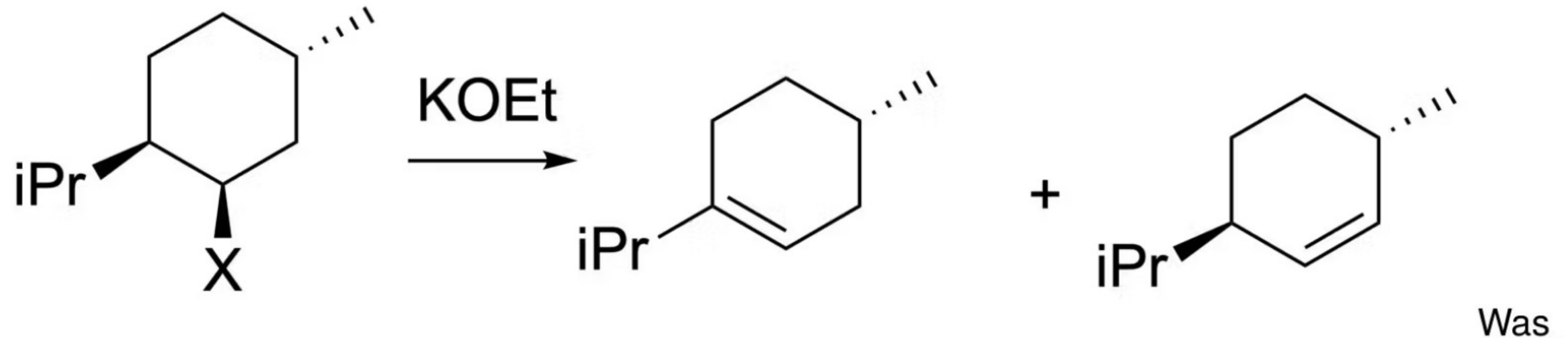
Cl

I



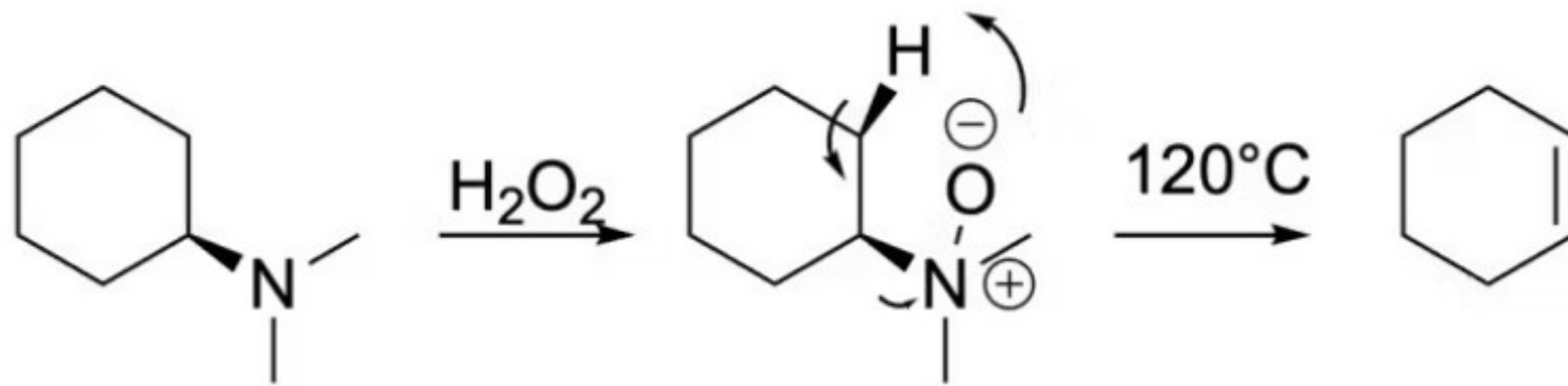
# Wie könnte man es beeinflussen?

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



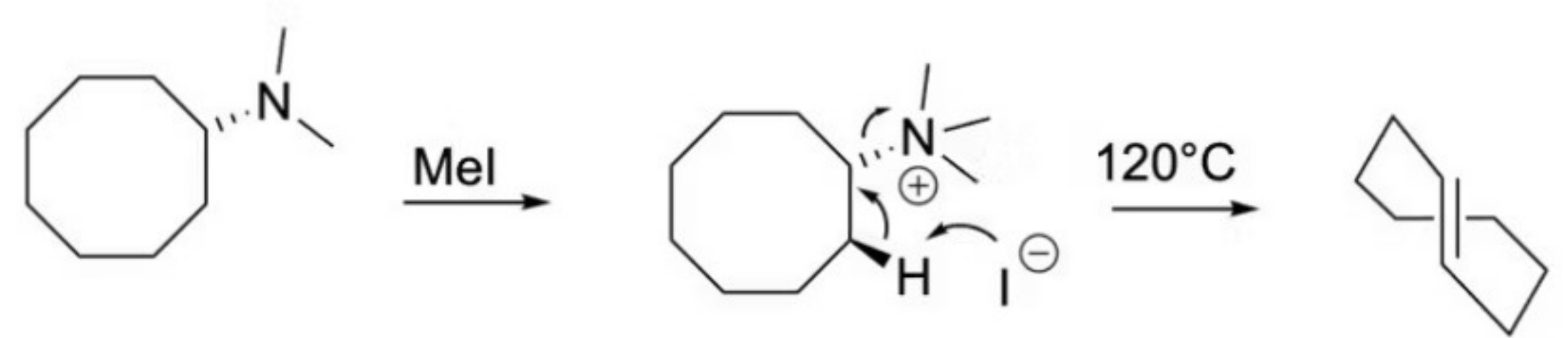
wären also bsp für eine Sayzeff drigierende LG? + NMe<sub>3</sub>

# Syn vs Anti Eliminierung



Aminoxid Pyrolyse

syn



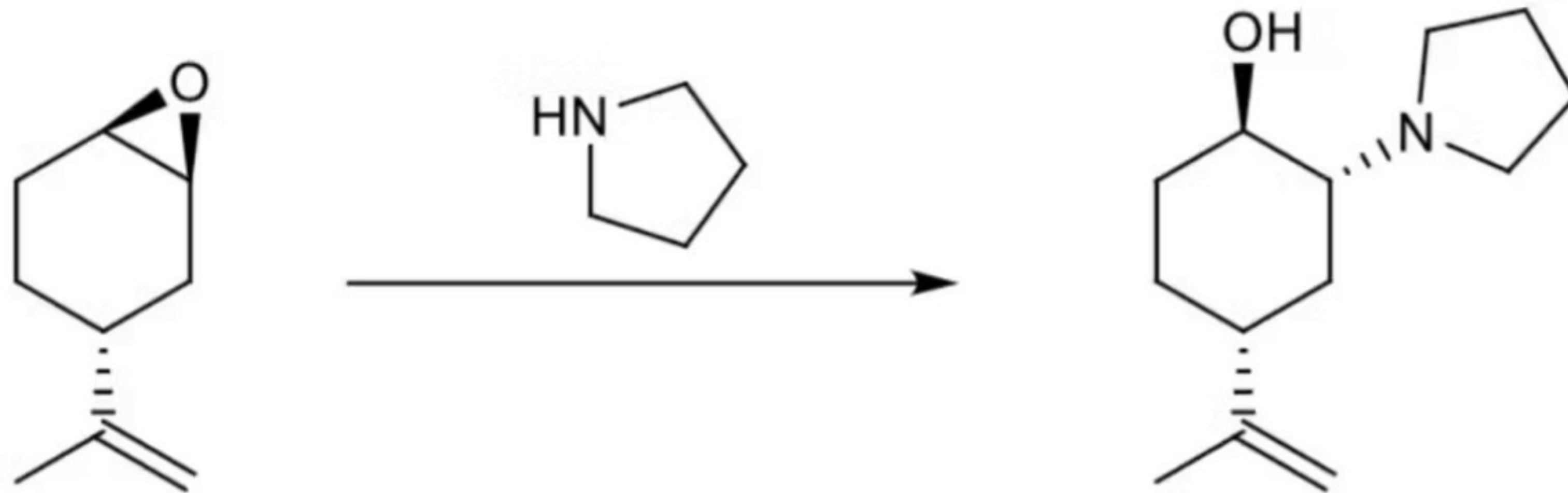
Hofmann-Abbau

anti

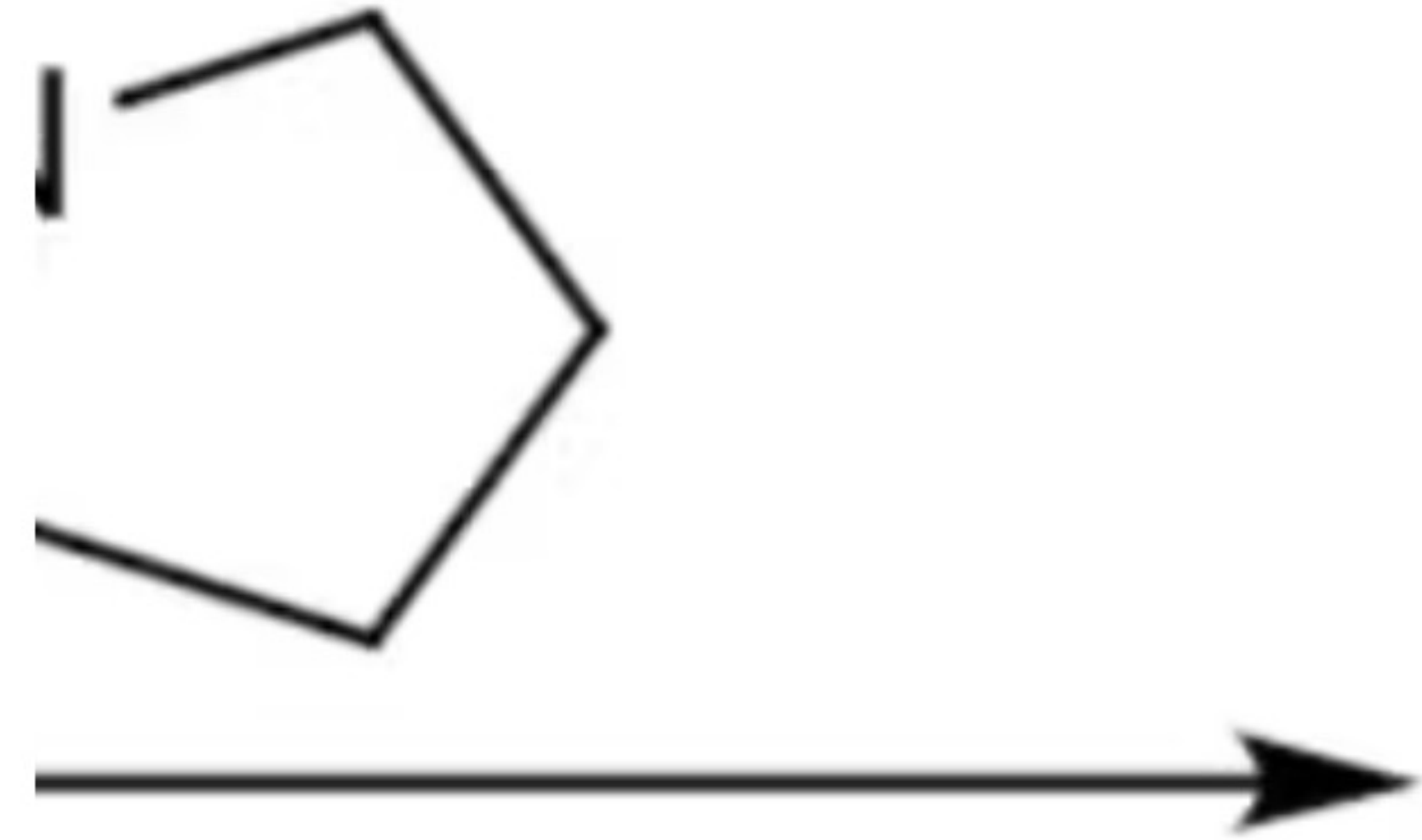
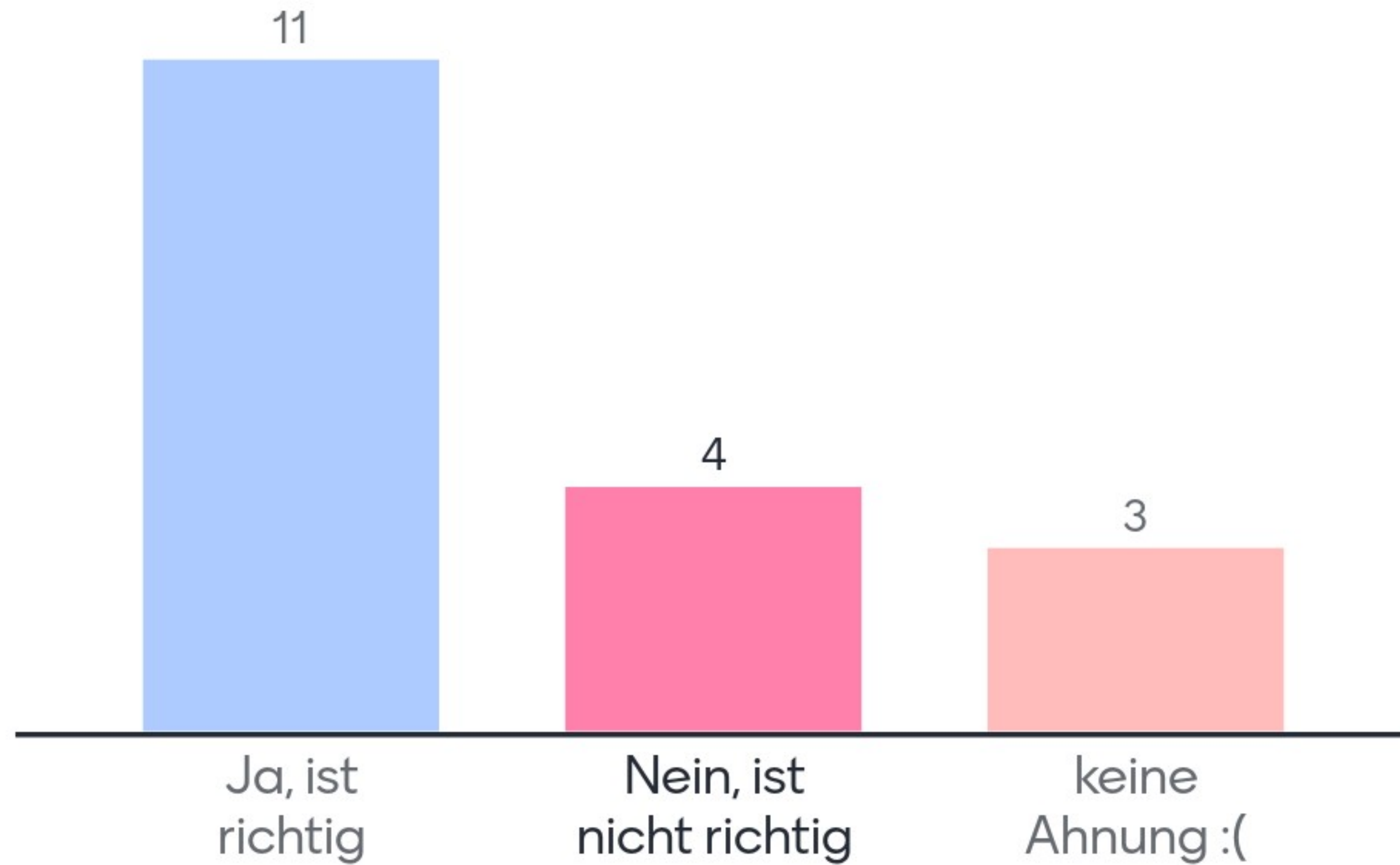


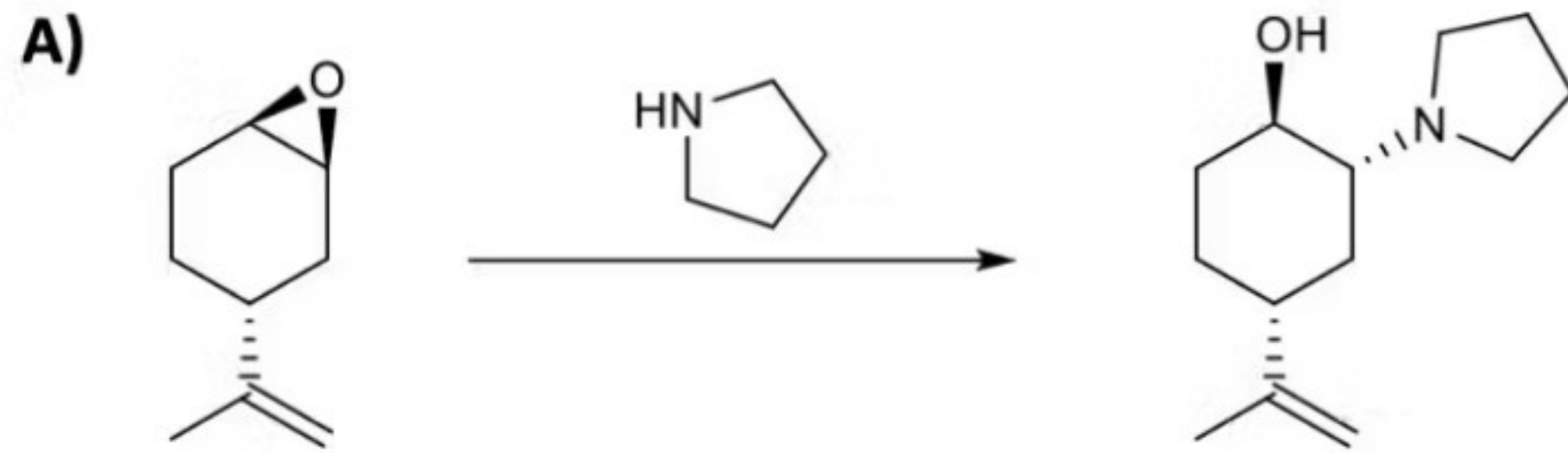
# Quiz

# Quiz 1



# Ist die Reaktion richtig?

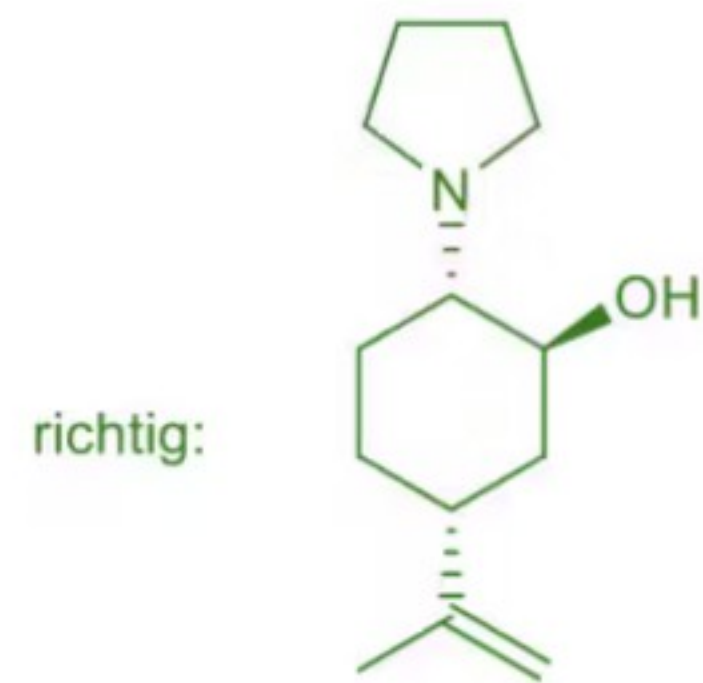




Reaktionstyp?

$S_N2$

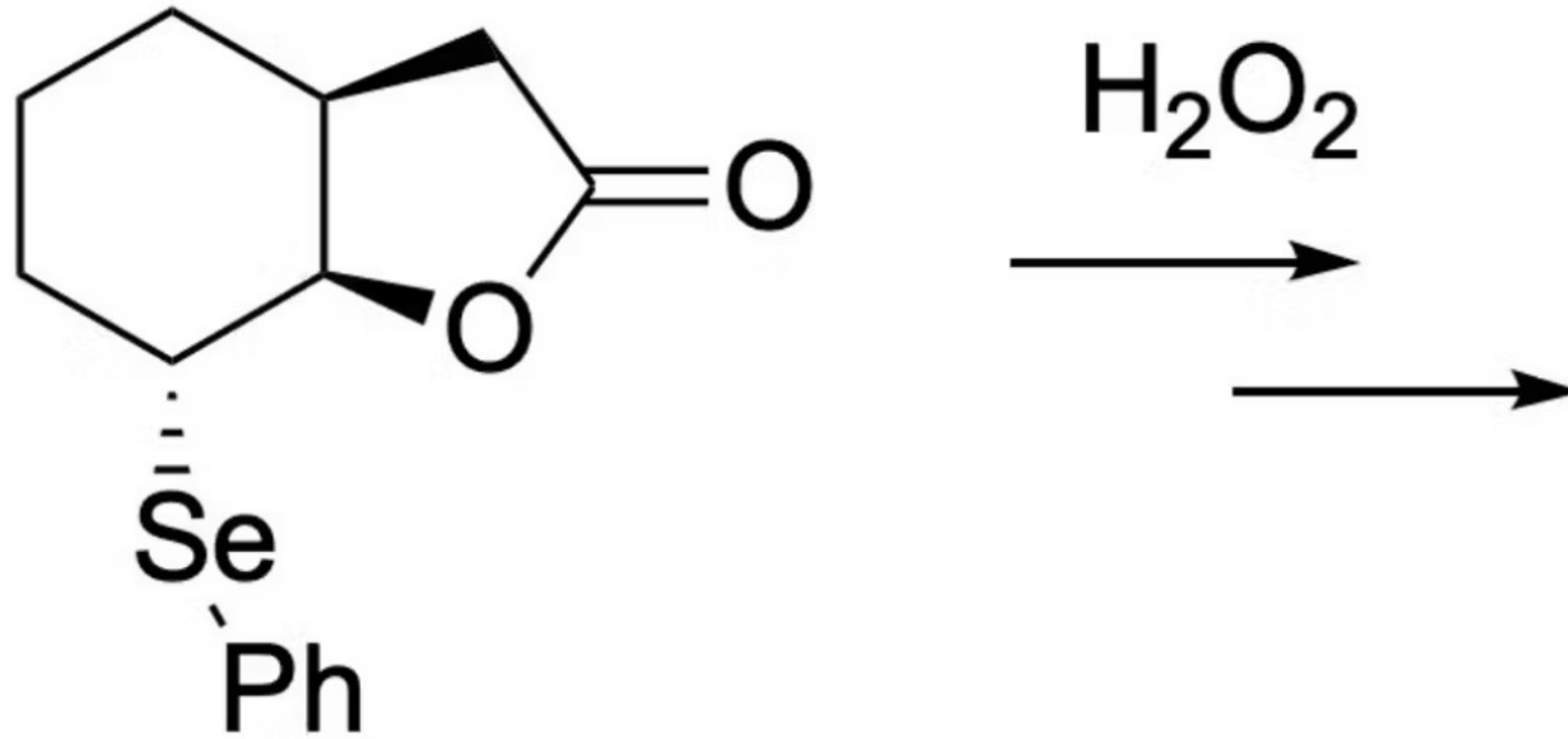
Falls nein, tatsächliches Hauptprodukt:



Begründung?

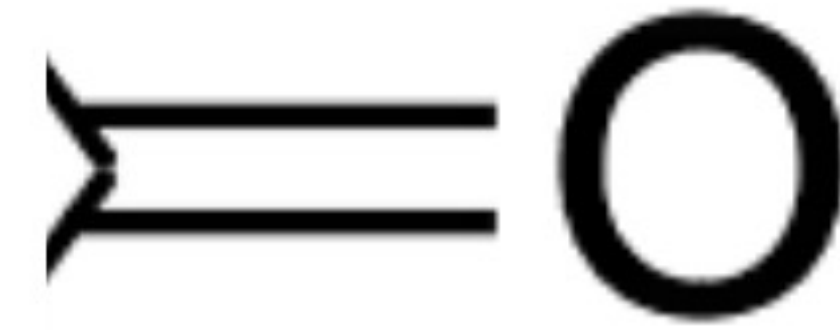
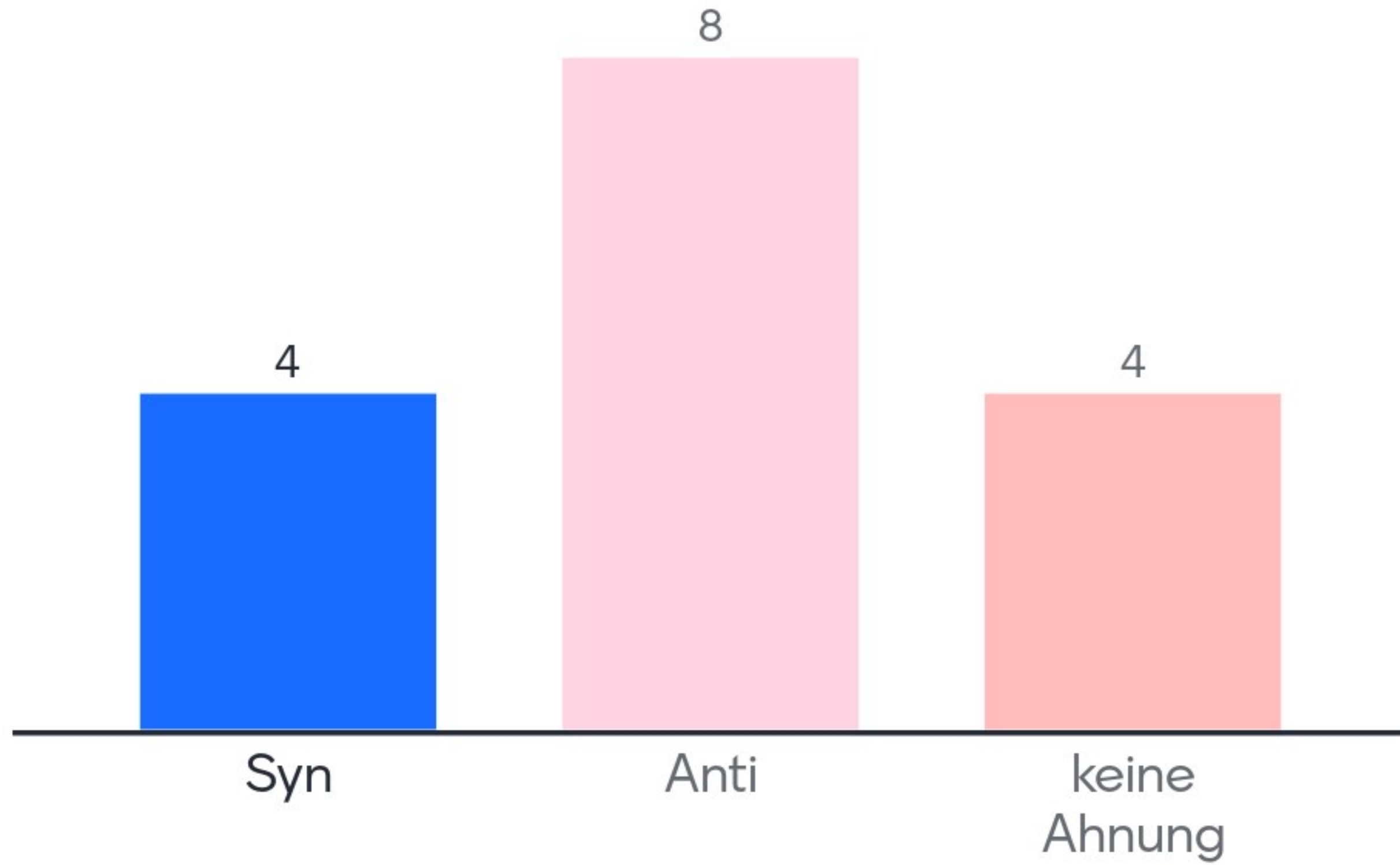
Würde durch Twist-Boot gehen

(Fürst-Plattner-Regel)

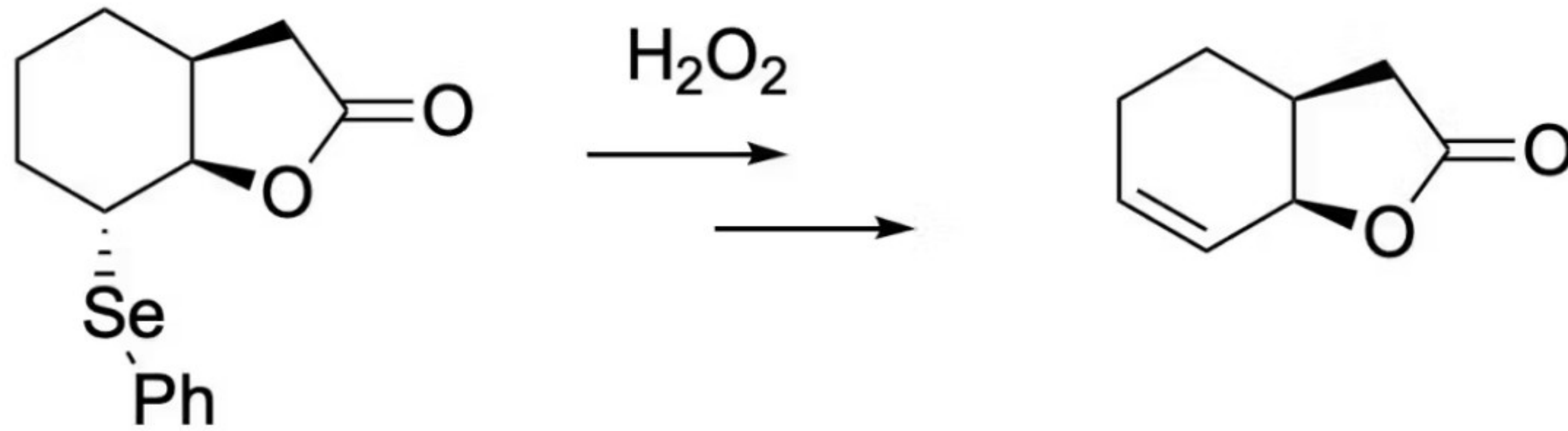




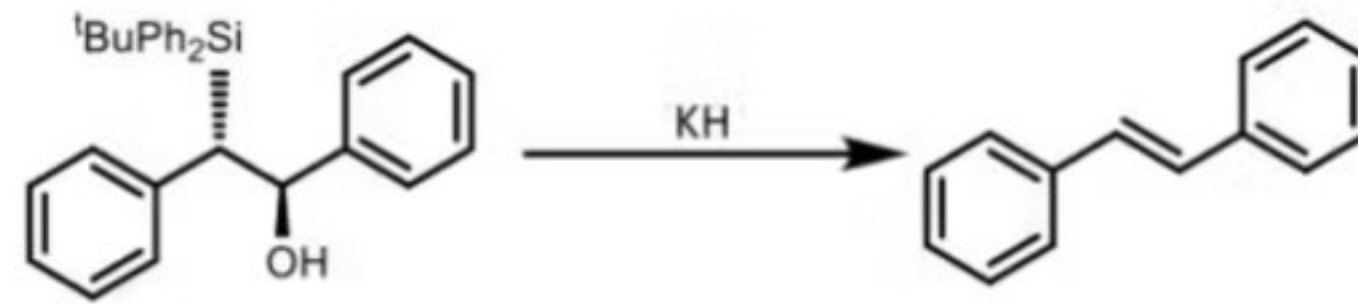
# Wie wird Eliminiert?



# Quiz 2



c)



Falls nein, tatsächliches Hauptprodukt:

Reaktionstyp?

---

Begründung?

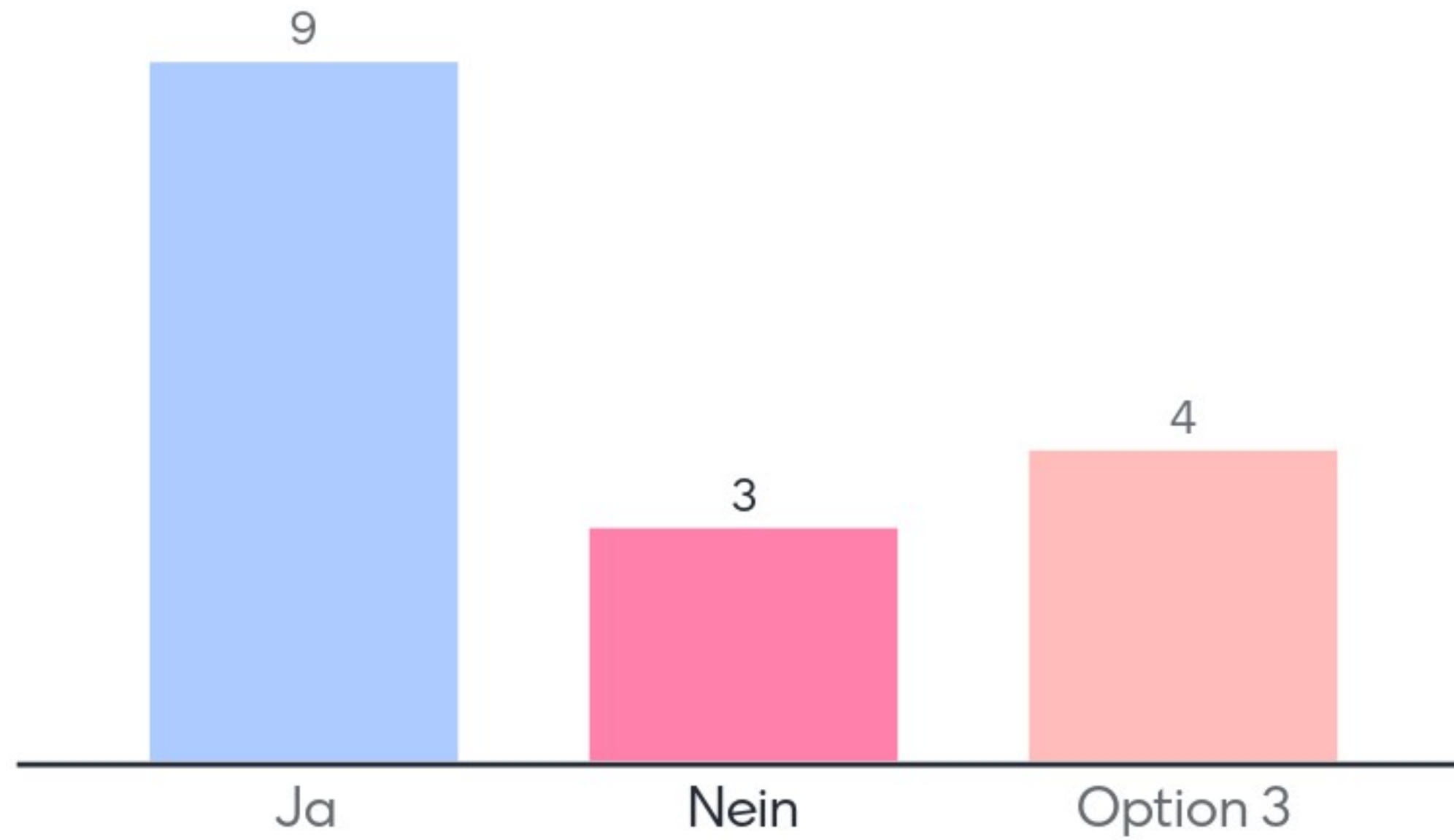
---

---

---

---

# Ist das das richtige Produkt

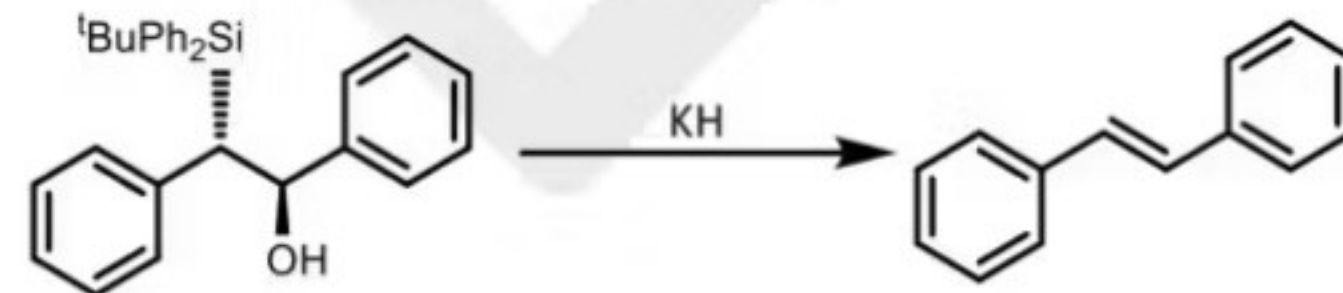


KH →

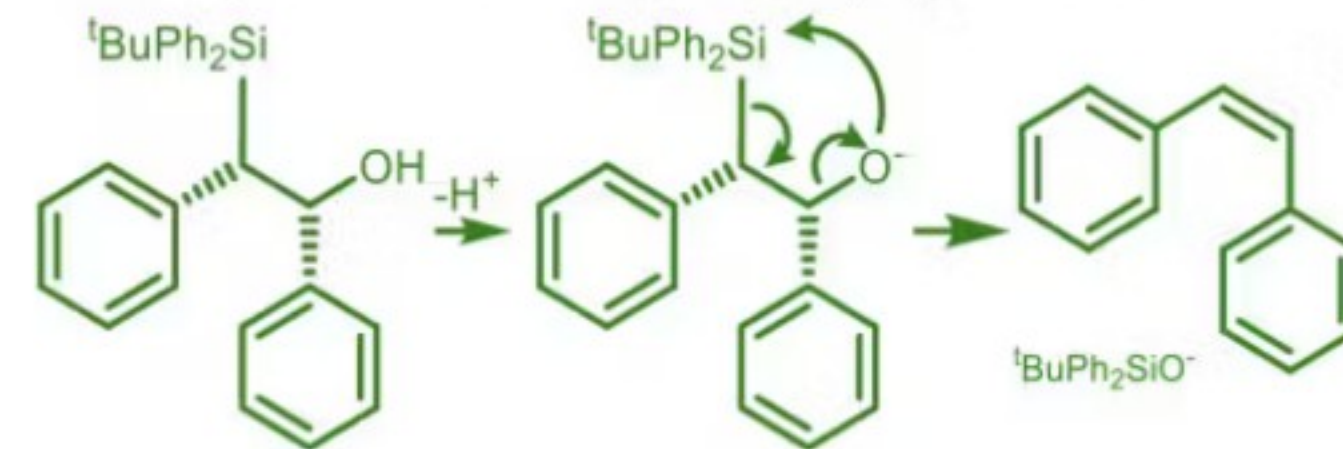
chliches H

# Was ist falsch?

c)



Falls nein, tatsächliches Hauptprodukt:



**Reaktionstyp?**

Syn-Eliminierung, Peterson  
Olefinierung (2. Schritt)

---

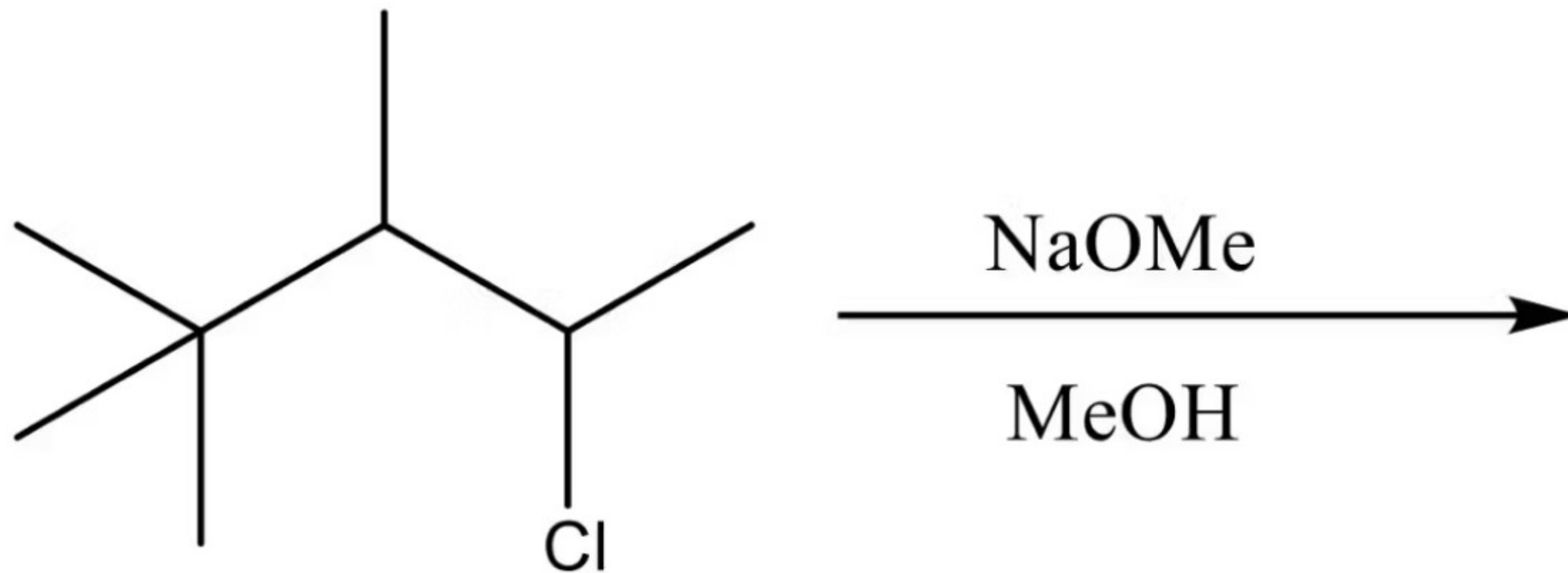
**Begründung?**

Die Alkoholgruppe wird deprotoniert und interagiert mit dem Silizium. Folglich wird eine syn-Eliminierung erzwungen.

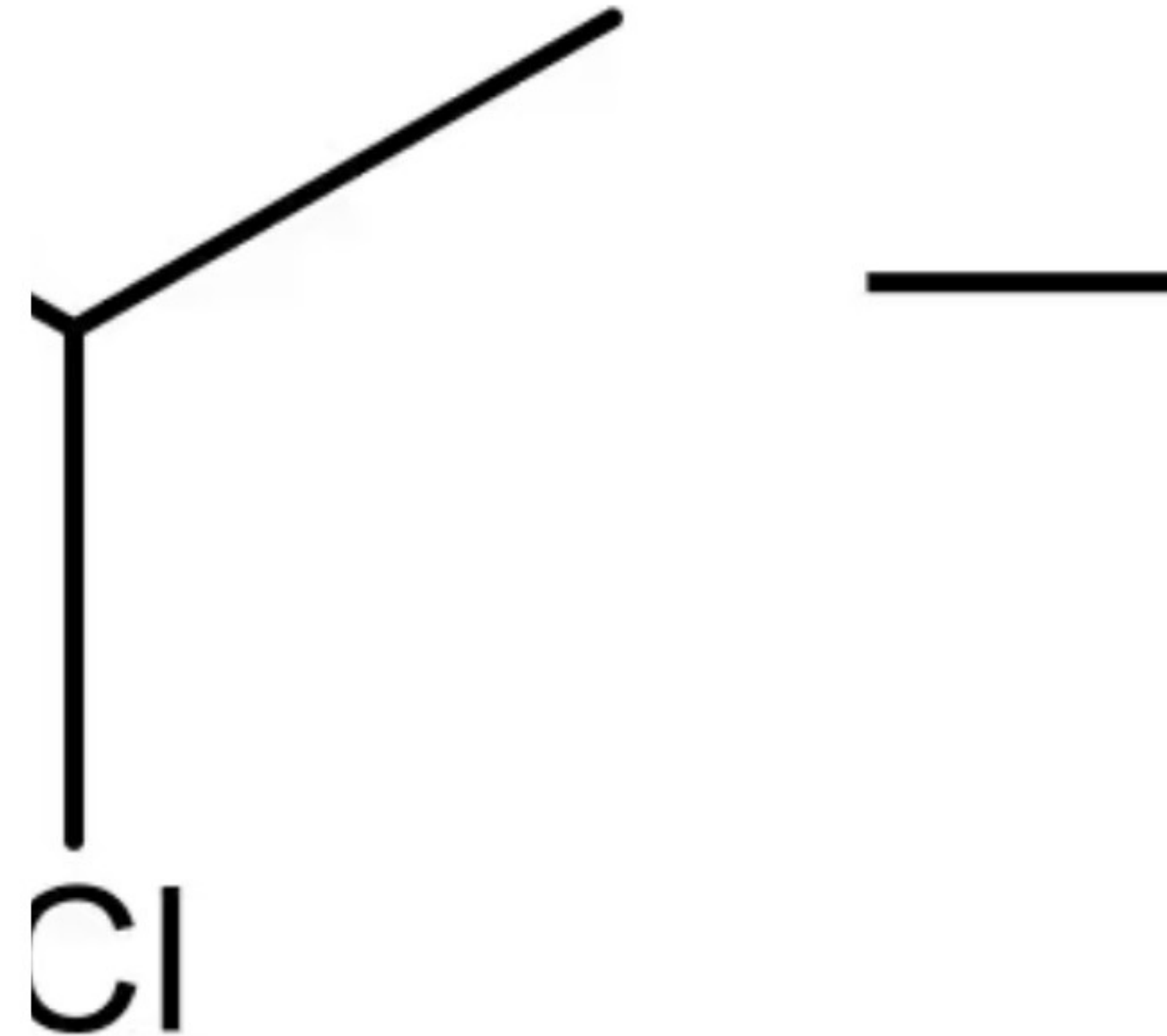
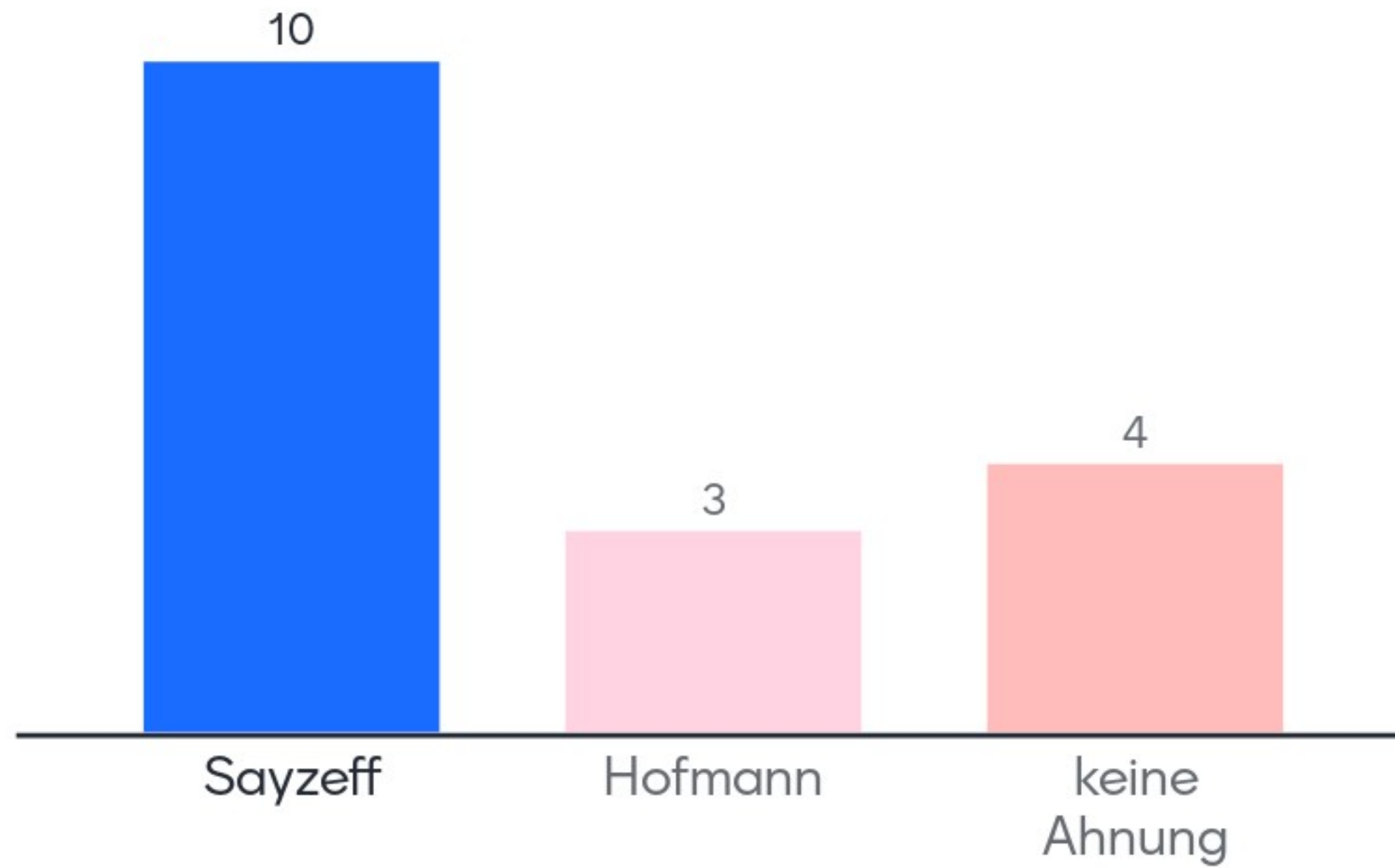
---

# Quiz 4

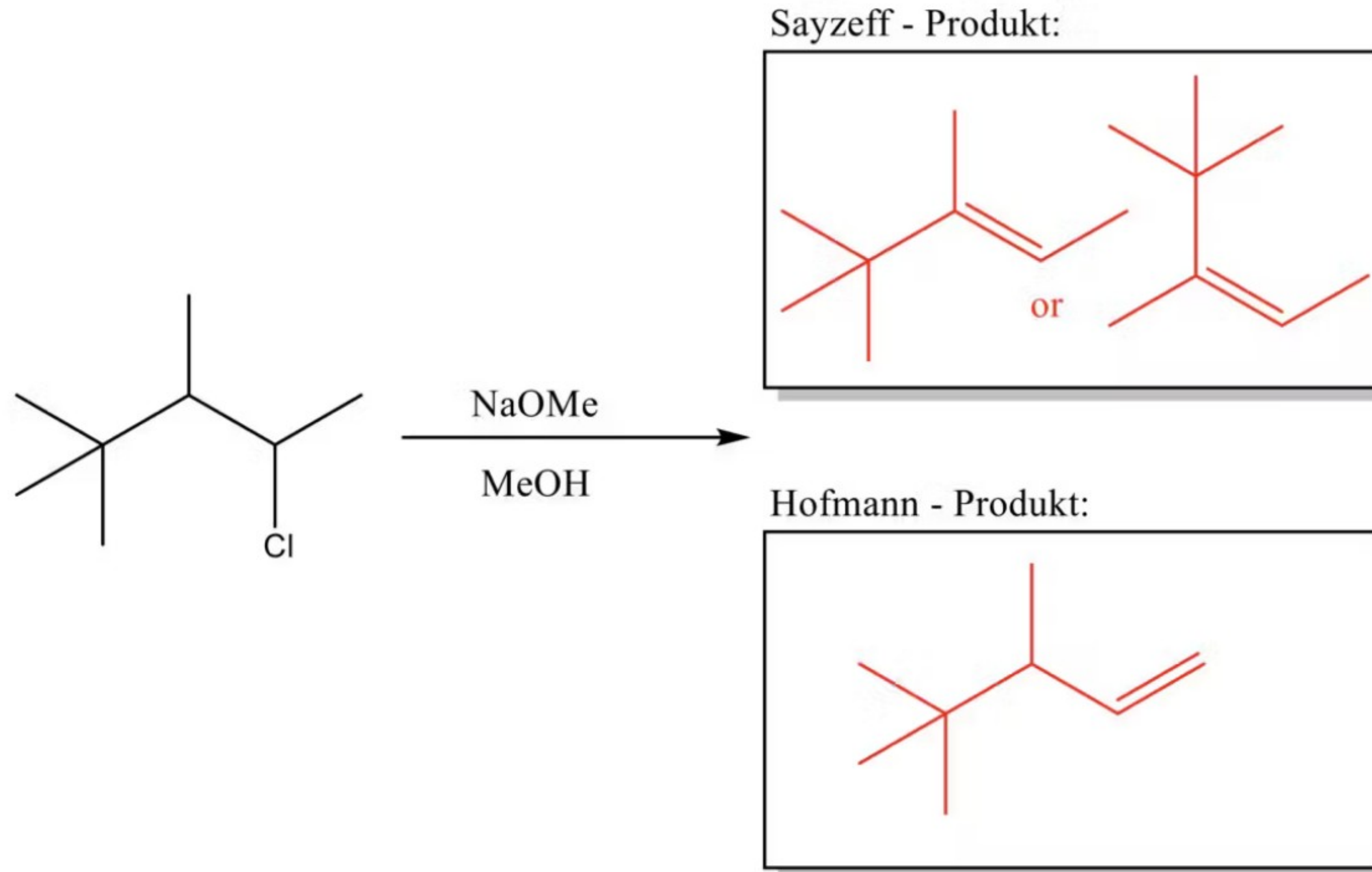
Was ist das Hauptprodukt? Sayzeff oder Hofmann?



# Was ist das Hauptprodukt?





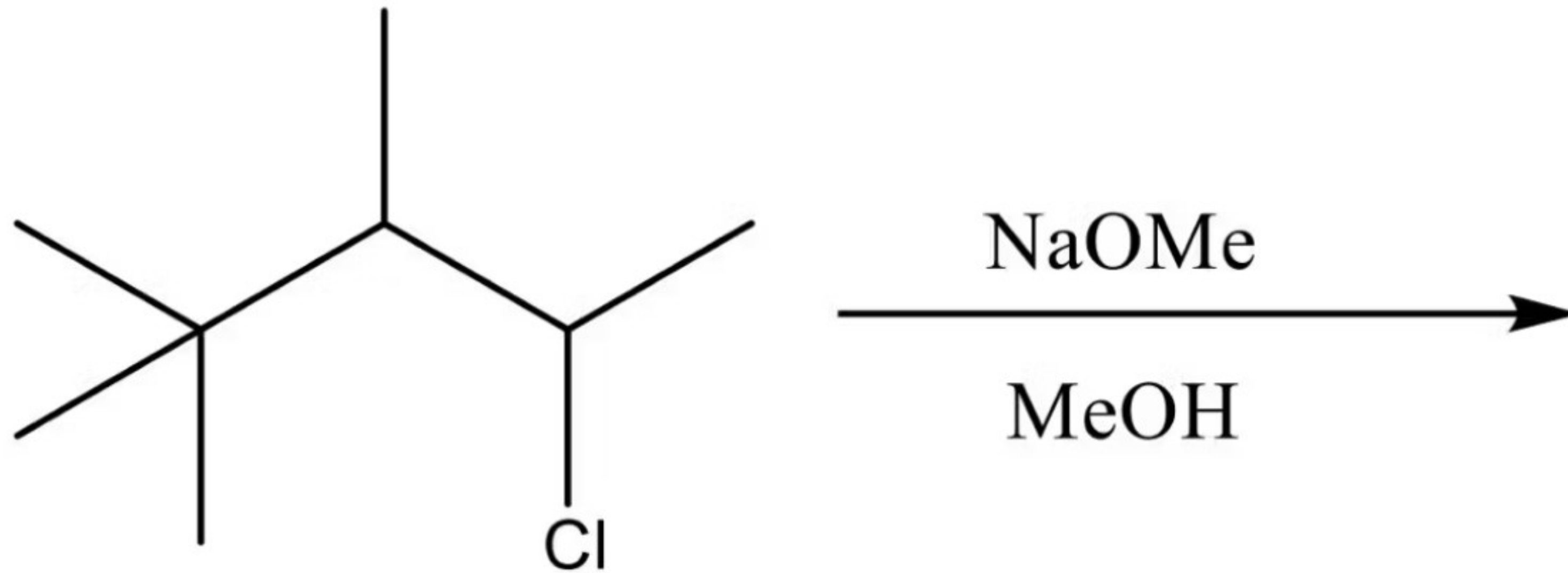


Wäre Sayzeff



# Quiz 4.5

Wie könnte man die Selektivität ändern?

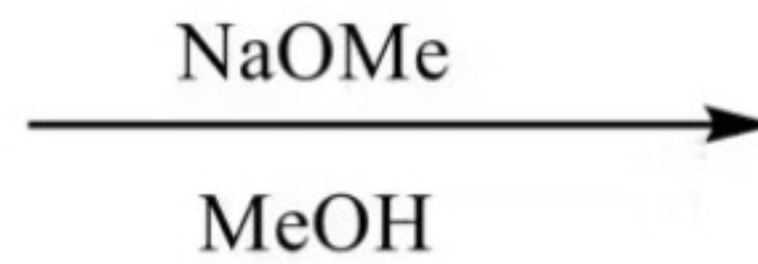
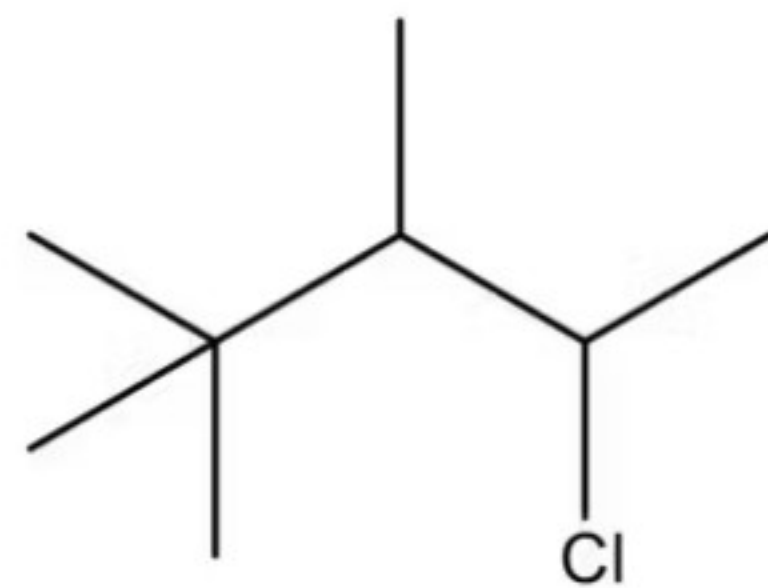


Wie könnte man die Selektivität zu Hofmann ändern?

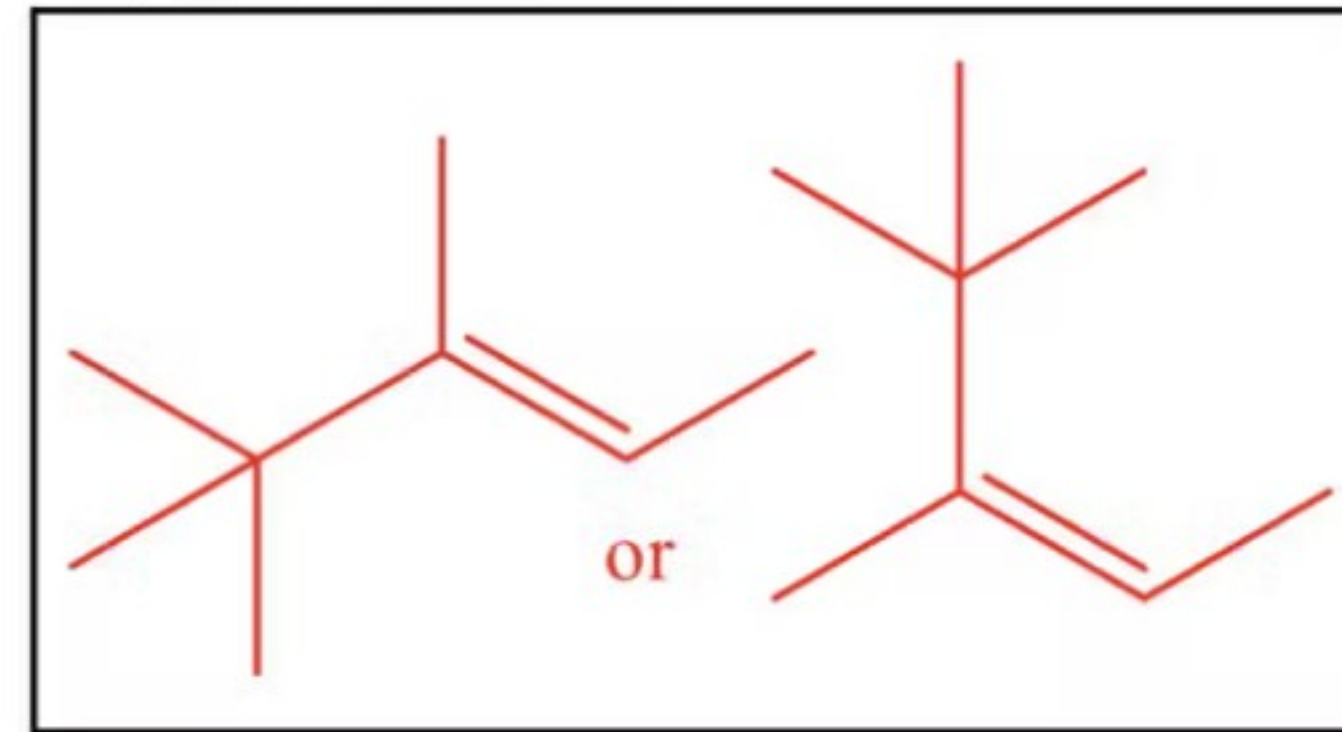


# Quiz 4.5

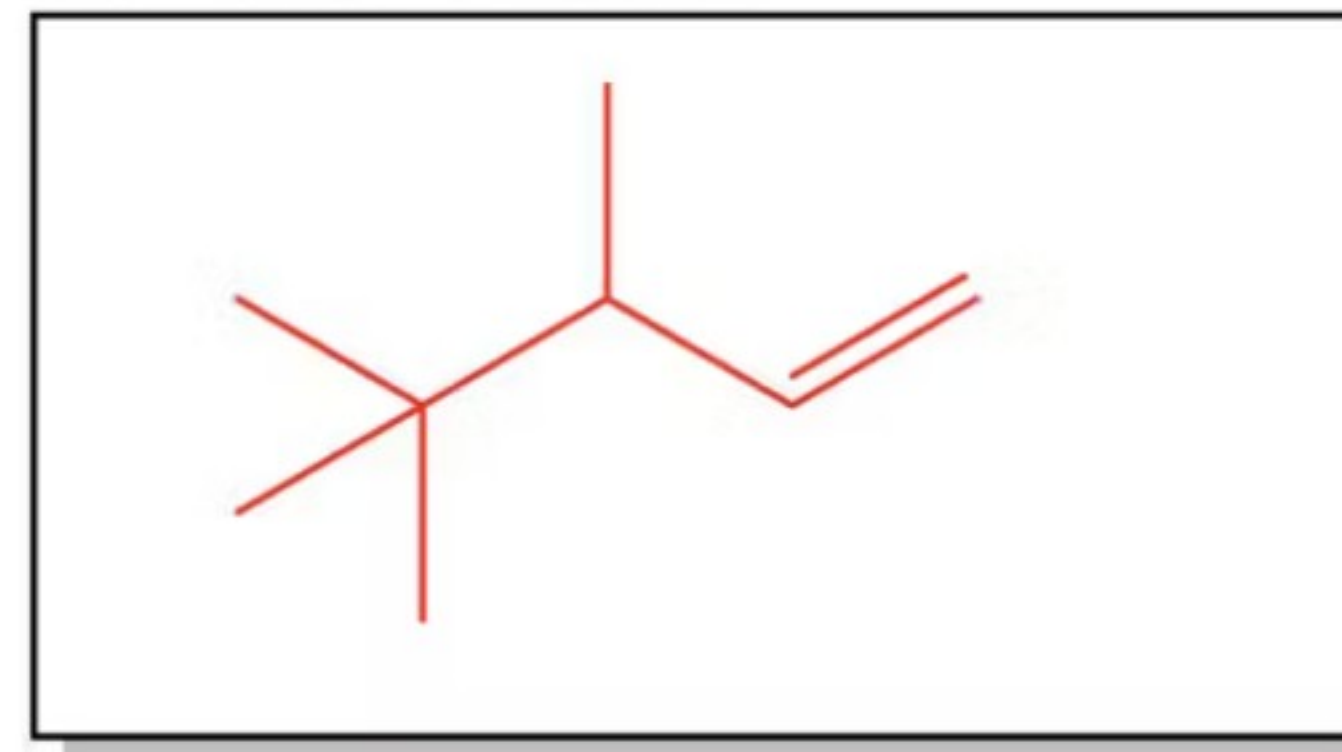
Sehr bulky base nehmen, zb: t-BuOK, Et<sub>3</sub>COK, sec-BuOK, tert.-AmOK



Sayzeff - Produkt:



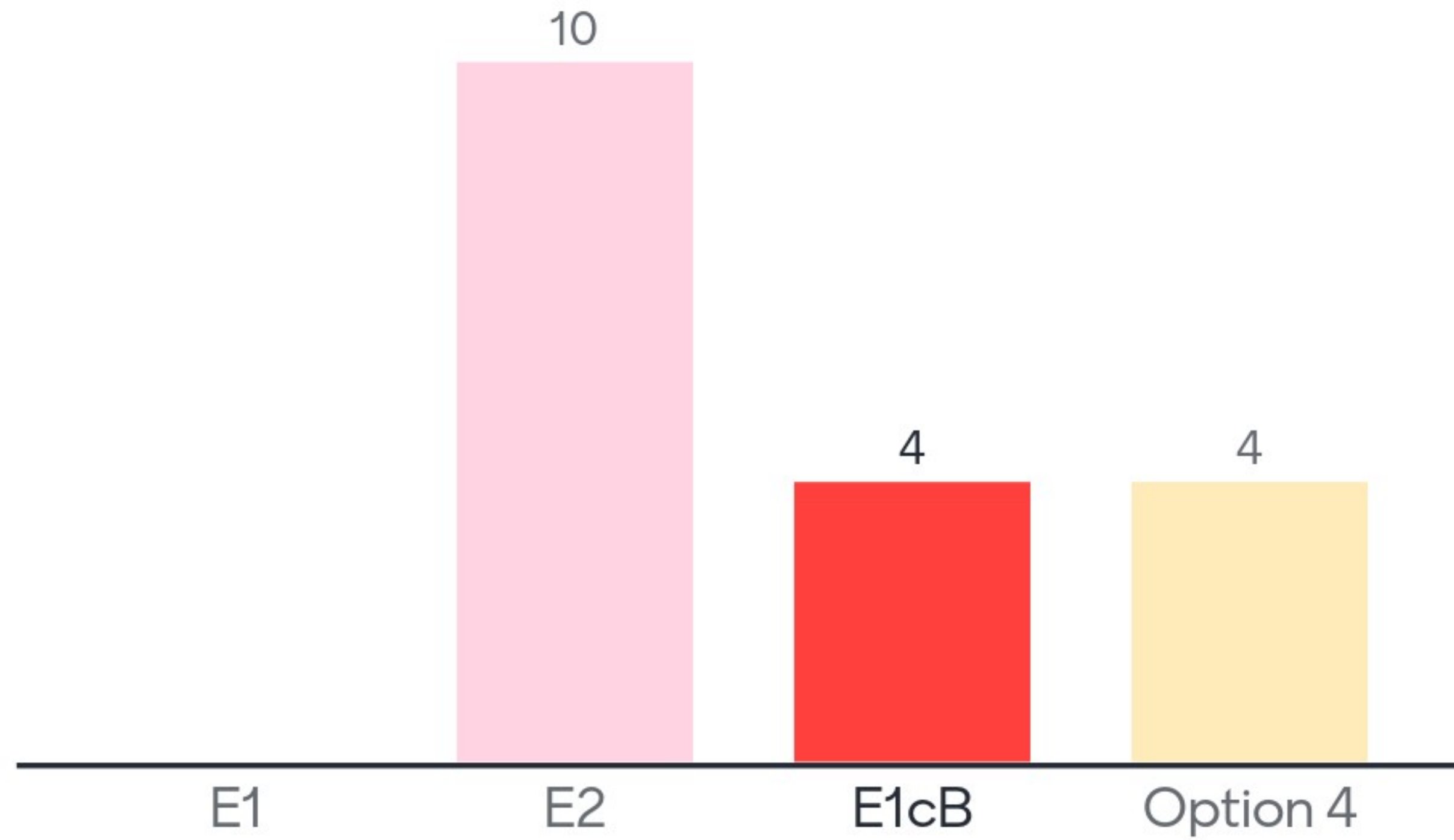
Hofmann - Produkt:



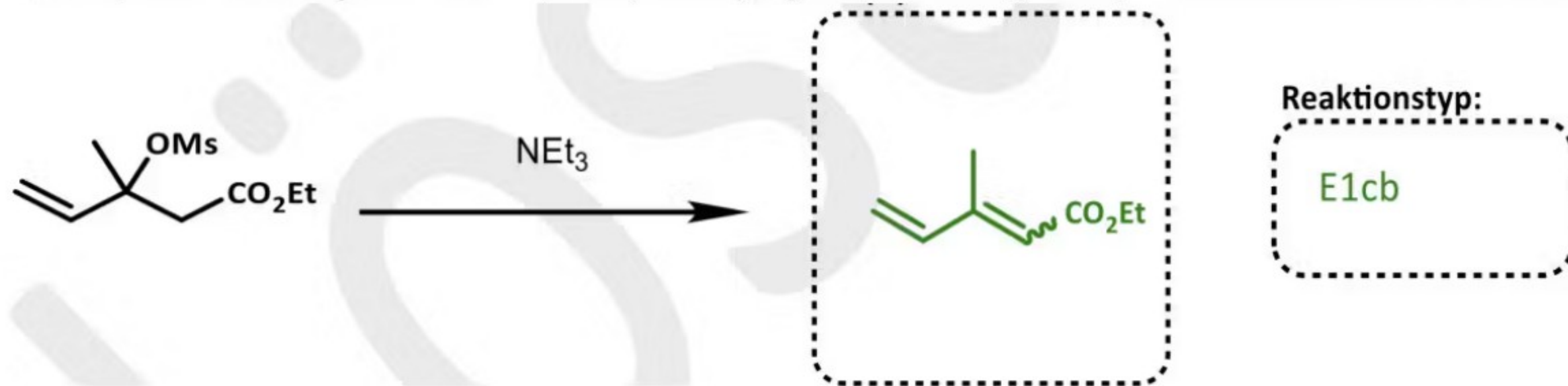
Welche Eliminierung?



# Multiple Choice

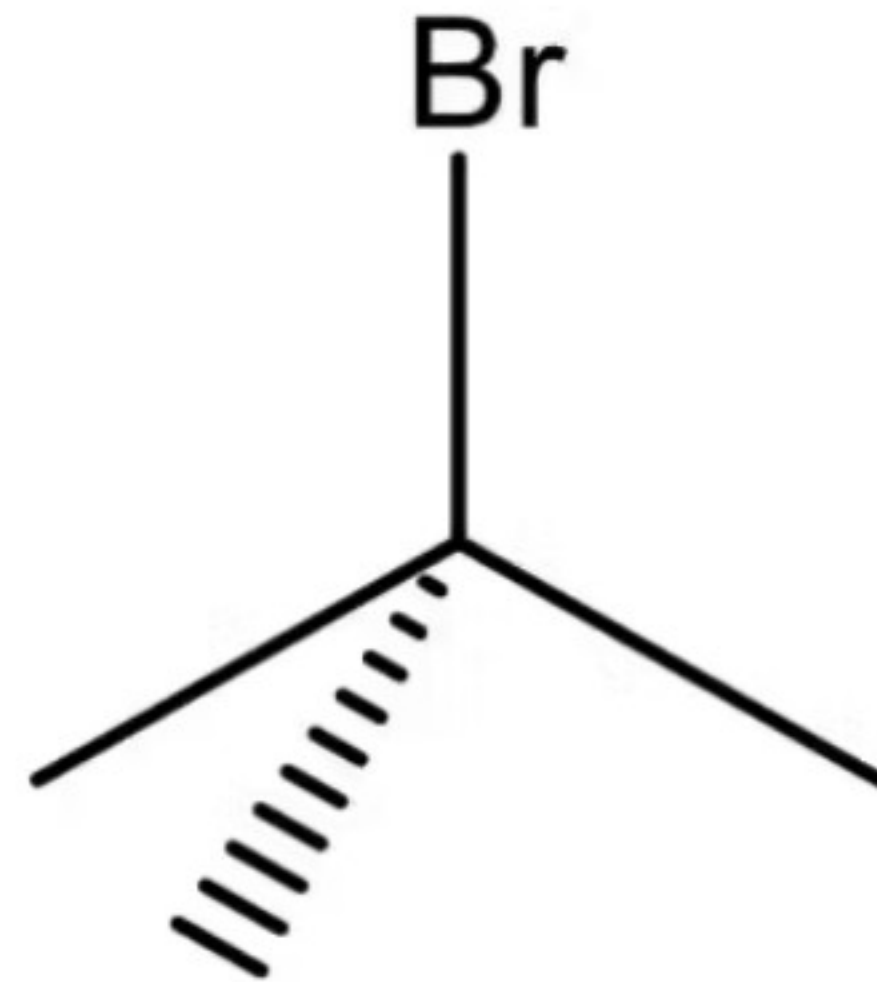


Harte LG, hat akzeptor fürs  $\beta$ -H, konjugation möglich, somewhat starke base



# Quiz 6

Sn oder E?

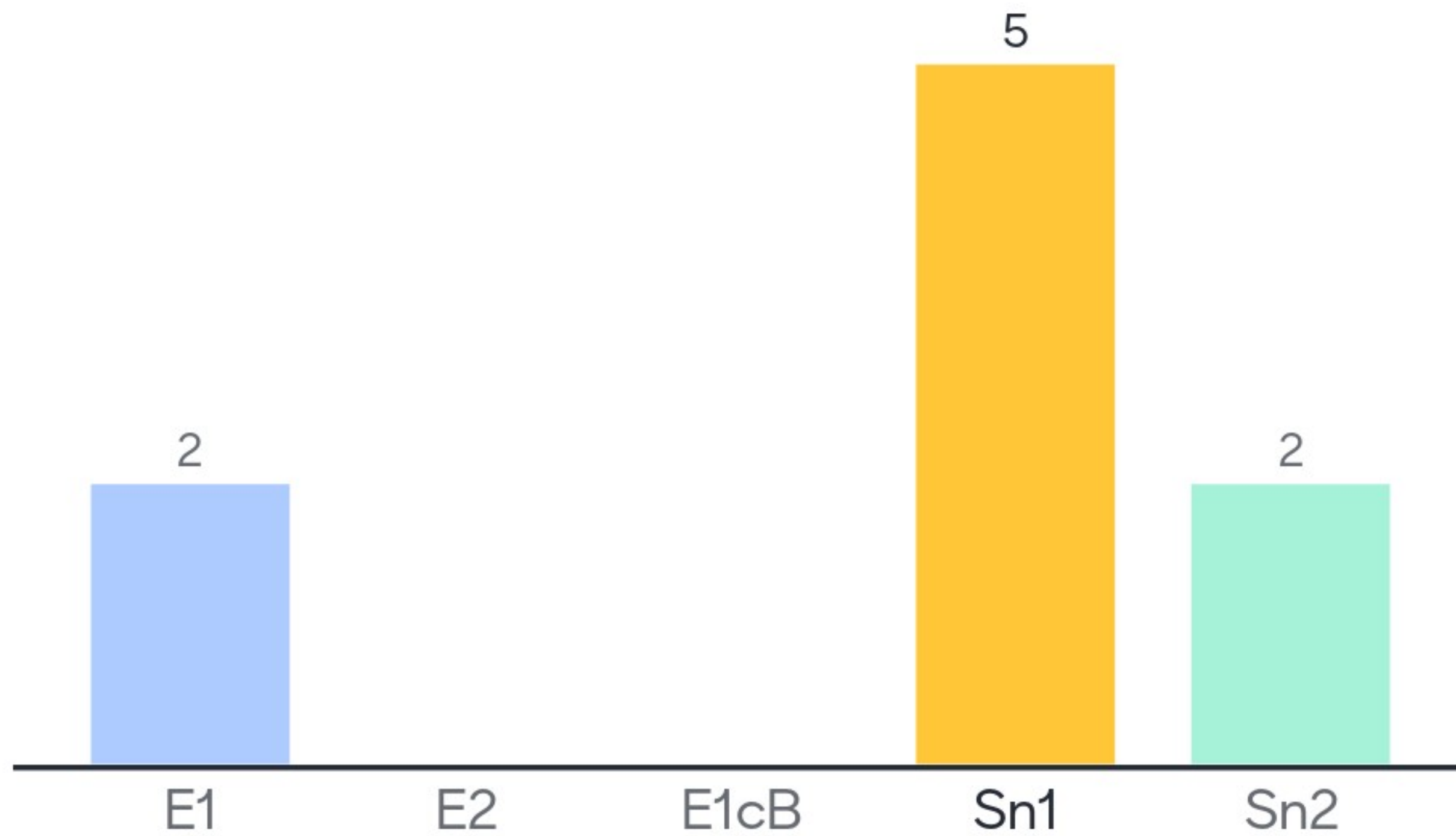


80% aq. EtOH

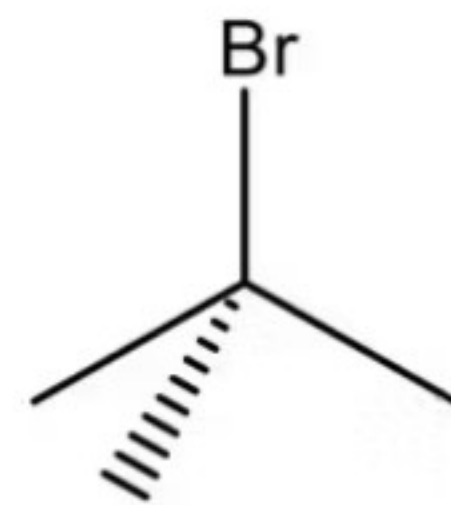




# Welcher Reaktionstyp?



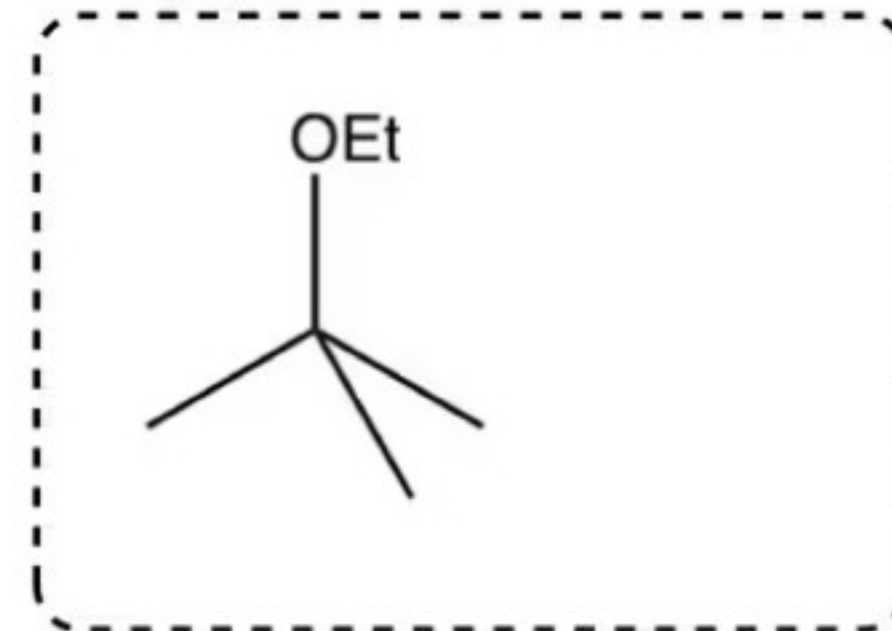
Schwaches Nuc/Base => E1 oder E2, Nuc ist keine gute Base, Nuc nicht wirklich sterisch anspruchsvoll, keine erhöhte Temp



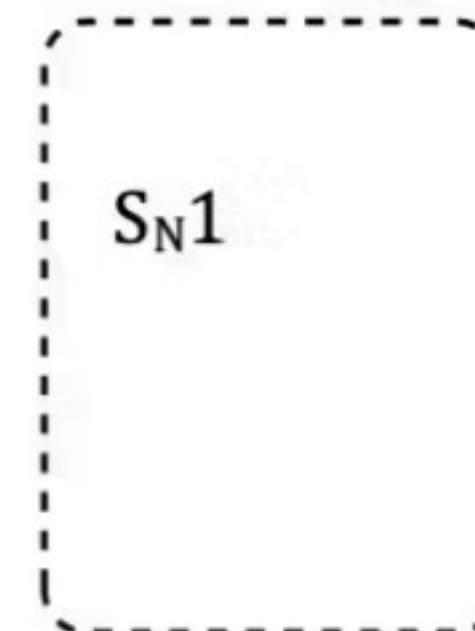
80% aq. EtOH



наиртпродукт:



реакционстур:



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 = CH<sub>2</sub>-Ph
4. a: Zeichne es in 3D, die Eliminierung von H muss immer anti passieren. c: CS<sub>2</sub> (das C) ist ein Electrophil
5. Wann Sayzeff wann Hofmann?
6. PhS<sup>-</sup> 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?

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

**Vielen Dank für eure  
Aufmerksamkeit!**

**Dominik Götz**  
dgoetz@ethz.ch

