

Übungen Organische Chemie II (6)

Lösungszettel

Aufgabe 6.1

a) Bei der E₁-Reaktion ist die Bildung des intermediären Carbeniumions geschwindigkeitsbestimmend. Nach *Hammond* wird der ÜZ dieses Schritts energetisch abgesenkt und die Reaktion dementsprechend beschleunigt, wenn das Carbeniumion durch Alkylgruppen (σ -Donoren) stabilisiert wird. Daher steigt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe $2^\circ < 3^\circ$ (zusätzliche, konjugative Stabilisierung jeweils bei allylischem und benzylischem Reaktionszentrum). Beachten Sie, dass an 1° Substraten keine E₁-Reaktionen ablaufen (auch keine S_N1-Reaktionen), weil die entspr. Carbeniumionen zu energiereich sind.

Bei der einstufigen E₂-Reaktion ist der einzige Reaktionsschritt natürlich auch geschwindigkeitsbestimmend. Da der ÜZ dieses Schritts bereits partiellen DB-Charakter aufweist, wird er durch Substituenten an der entstehenden DB energetisch abgesenkt und die Reaktion entsprechend beschleunigt. Somit ergibt sich die gleiche Reaktionsgeschwindigkeitsreihe $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$.

b) Sowohl E₁ wie auch E₂ erfahren i. A. eine Beschleunigung durch sterische Hinderung in der Nähe des Reaktionszentrums, da im Verlauf der Eliminierung eine Bindungswinkelaufweitung von 109.5° auf 120° stattfindet (Umhybridisierung der Reaktionszentren von sp³ nach sp²), die auch im Endprodukt erhalten bleibt und die mit einem Spannungsabbau verbunden ist. Die Abstraktion des Protons durch die Base wird durch sterische Hinderung am Reaktionszentrum nicht stark beeinflusst, da sich das H-Atom an der Molekülperipherie befindet. Bei der S_N1-Reaktion wird der erste Reaktionsschritt zwar ebenfalls beschleunigt (Bindungswinkelaufweitung am Carbeniumzentrum); beim zweiten, produktbestimmenden verengen sich die Bindungswinkel aber wieder auf 109.5° , so dass auf dieser Stufe bei sterischer Hinderung E₁ gegenüber S_N1 begünstigt wird. Bei der S_N2-Reaktion wird der Rückseitenangriff auf das Reaktionszentrum (am Moleküllückgrat, nicht der -peripherie!) in jedem Fall durch sterische Hinderung erschwert, so dass eine solche sich zugunsten von E₂ auswirkt.

c) Bei der E₂-Reaktion ist die Base am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt, und die Reaktion wird durch eine starke Base beschleunigt (z. B. RO⁻, R₂N⁻). Bei der E₁-Reaktion hingegen ist die Base nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Bildung des Carbeniumions) beteiligt, und die Stärke der Base spielt keine grosse Rolle. In der Praxis werden oft sogar recht schwache Basen verwendet, z. B. R₂NH oder H₂O (gleichzeitig Ko-Solvens und Base). Man kann die Sache auch so betrachten, dass das Carbeniumion eine sehr starke Säure ist ($pK_a \approx -5$), die – einmal gebildet – sehr leicht ein Proton abgibt, selbst an eine schwache Base. Die konjugierte Base des Carbeniumions ist in diesem Fall das Alken, dessen π -Elektronen bei einer Protonierung (Säure/Base-Reaktion) zur Verfügung gestellt werden.

Von Vorteil ist bei Eliminierungen generell eine nichtnukleophile Base, weil dadurch die S_N als Konkurrenzreaktion zurückgedrängt wird (genauer gesagt, eine möglichst schwach nukleophile Base, da naturgemäss jede Brønsted-Base auch nukleophilen Charakter hat). Zur Definition von Nukleophilie und Basizität: Nukleophilie = kinetische Grösse, bezieht sich auf einen Reaktionsgeschwindigkeitsvergleich verschiedener Nukleophile mit einem

Referenz-Elektrophil in einer standardisierten Reaktion → das beste Nukleophil reagiert am schnellsten. Basizität = thermodynamische Grösse, beschreibt [mittels K bzw. ΔG] die Lage eines Protonierungs-/Deprotonierungsgleichgewichts. Trends von Nukleophilie und Basizität innerhalb des PSE: innerhalb einer Periode nehmen bei vergleichbar gebundenen Atomen sowohl Basizität als auch Nukleophilie von links nach rechts ab, etwa in der Reihe $\text{CH}_4/\text{H}_3\text{C}^-$ ($\text{p}K_a = 49$) > $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{N}^-$ ($\text{p}K_a = 36$) > OH_2/HO^- ($\text{p}K_a = 15.7$) > HF/F^- ($\text{p}K_a = 3.2$): durch die zunehmende Kernladung werden bei gleichbleibender Elektronenschale die Valenzelektronen immer stärker an den Kern gebunden, stehen also weniger leicht für eine Protonierung zur Verfügung und sind auch weniger polarisierbar. Innerhalb einer Gruppe des PSE nimmt die Basizität von oben nach unten ab ($\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ ($\text{p}K_a = 15.7$) > $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ ($\text{p}K_a = 7$) > $\text{H}_2\text{Se}/\text{HSe}^-$ ($\text{p}K_a = 3.9$)): die X-H-Bindung wird immer schwächer wegen des zunehmenden Grössenunterschieds der an ihr beteiligten und zu verschiedenen Elektronenschalen gehörenden Orbitale (weniger effiziente Überlappung), die Nukleophilie nimmt hingegen zu ($\text{HO}^- < \text{HS}^- < \text{HSe}^-$) → zunehmende Polarisierbarkeit der sich in immer grösseren, ausladenderen Orbitalen befindenden freien e^- -Paare (leichter deformierbare Elektronenwolken).

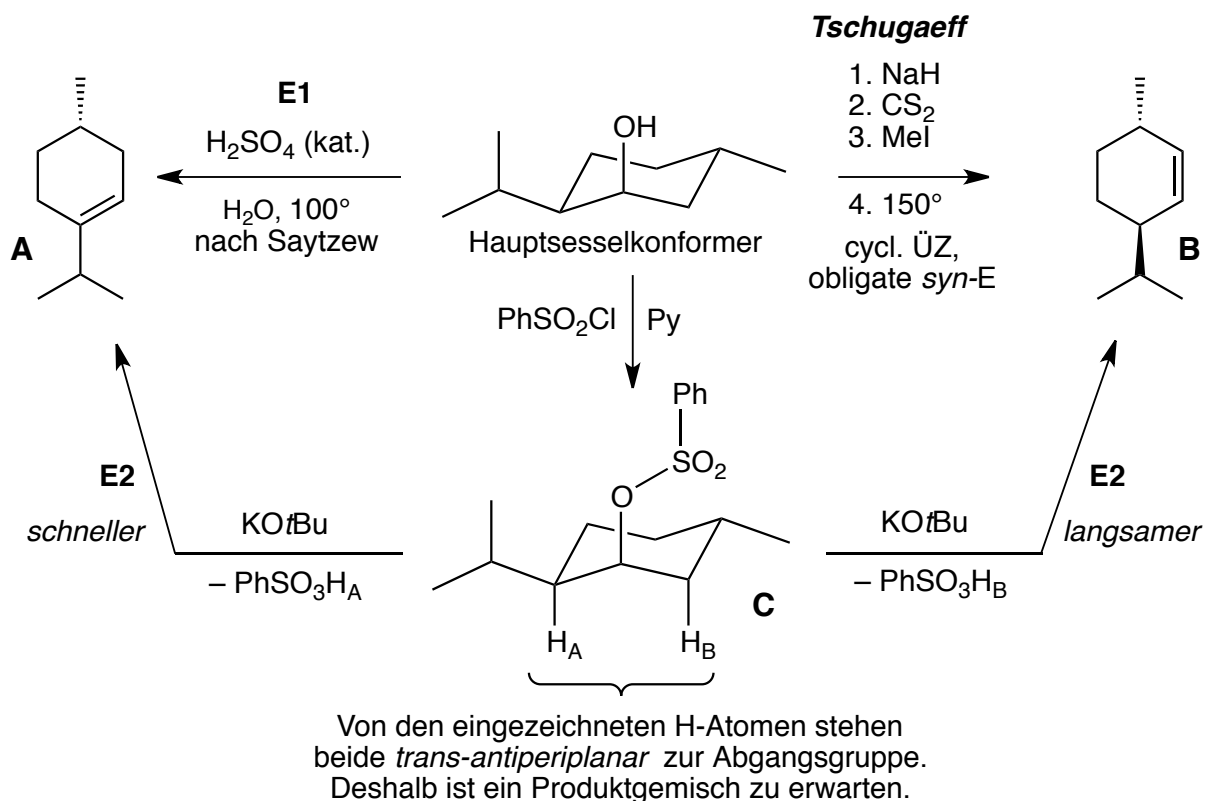
Eliminierungen werden gegenüber nukleophilen Substitutionen auch durch sterisch gehinderte Basen begünstigt. Der Effekt liegt darin begründet, dass das nukleophile/basische Zentrum sterisch gehinderter Basen zwar immer noch leicht ein H-Atom an der Molekülperipherie abstrahieren kann, während es aufgrund sterischer WW nicht mehr [so gut] an ein elektrophiles Zentrum am Molekülrückgrat herankommt.

d) Sowohl bei E_1 als auch bei E_2 findet die Abdissoziation der Abgangsgruppe im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt statt. Gute, d. h. schwach basische Abgangsgruppen beschleunigen beide Reaktionen. Die E_1 -Reaktion ist in stärkerem Masse von der Güte der Abgangsgruppe abhängig, da bei dieser Reaktion im Gegensatz zur E_2 die Base am GBS noch nicht beteiligt ist.

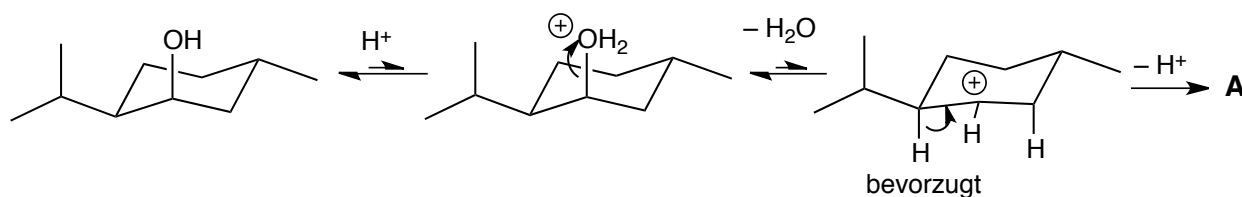
Gute Abgangsgruppen befinden sich dementsprechend in den Molekülen **1** (→ MsO^-), **2** (→ MeOH), **4** (→ $4\text{-O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$) und **5** (→ Cl^-), schlechte in **3** („→ NH_2^- “) und **6** („→ OH^- “), eine extrem schlechte (unmögliche) im Alkoholat **7** („→ O^{2-} “).

Die Abgangsgruppe $-\text{NMe}_3^+$ gehört nicht zu den allerbesten, und sie ist nicht für E_1 -Reaktionen geeignet. Bei E_2 -Reaktionen zeichnet sie sich etwa gegenüber -OTs durch ihren starken σ -Akzeptoreffekt aus, der eine spürbar acidifizierende Wirkung bis zu den β -H-Atomen ausübt (Polarisierung der dazwischenliegenden σ -Bindungen, was zu einem stärkeren δ^+ an den β -H-Atomen führt). Der Effekt ist umso ausgeprägter, je weniger er durch σ -Donoren (Alkylgruppen) an den β -C-Atomen abgemildert wird. Die Base greift nun am liebsten (schnellsten) diejenigen H-Atome an, die die höchste positive Partialladung tragen, deren C-Atome also am wenigsten Alkylreste tragen, was bevorzugt zum Alken mit der weniger hoch substituierten Doppelbindung (*Hofmann*-Produkt) führt. Der Effekt ist bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Basen am ausgeprägtesten, da die β -H-Atome mit der höchsten positiven Partialladung wegen der geringeren Zahl an benachbarten Resten R auch sterisch am leichtesten zugänglich sind.

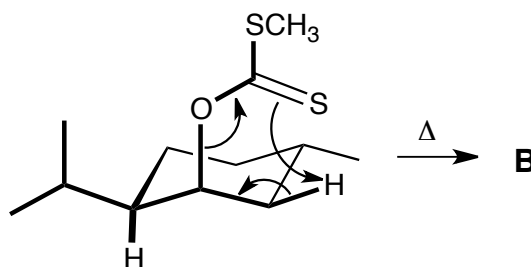
Aufgabe 6.2



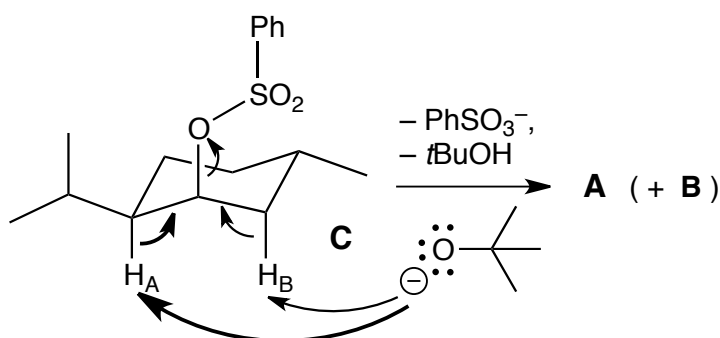
- a) Die säurekatalysierte Eliminierung von Wasser aus einem 2° Alkohol in wässriger Lösung ist eine typische E₁-Reaktion (Umwandlung der OH-Gruppe in die gute Abgangsgruppe –OH₂⁺ durch Protonierung). Produktbestimmend bei der E₁-Reaktion ist der 2. Schritt, d. h. der Übergang vom Carbeniumion zum Alken. Dabei wird i. d. R. das höher substituierte Alken (*Saytzev*-Produkt) gebildet, da auch der ÜZ der zu diesem Alken führt, partiellen DB-Charakter hat und schon teilweise von der Stabilisierung durch die Alkylsubstituenten profitiert und gegenüber dem alternativen, zum *Hofmann*-Produkt führenden ÜZ abgesenkt wird. Die Bildung kleinerer Mengen an **B** als Nebenprodukt ist aber nicht auszuschliessen.



- b) Im vorliegenden Fall gibt es in β -Stellung zur Xanthogenat-Gruppe nur *ein* *syn*-ständiges H-Atom, das im Verlauf der *Tschugaeff*-Reaktion eliminiert werden kann (am alternativen β -C-Atom steht die Isopropylgruppe *syn* zur Xanthogenatgruppe). Somit gibt es nur *eine* mögliche Lage für die entstehende Doppelbindung. (Zur Bildung des Xanthogenats, s. Vorlesungspräsentation und Skript).



- c) Da -OH eine schlechte Abgangsgruppe ist, muss sie auch für eine E₂-Reaktion in eine bessere umgewandelt werden. Eine beliebte Methode ist hier die Umwandlung in einen Sulfonsäureester, z. B. ein Phenylsulfonat. Bei der E₂-Eliminierung müssen beide austretenden Gruppen (Nukelofug und Elektrofug) koplanar angeordnet sein, wobei *antiperiplanar* gegenüber *synperiplanar* bevorzugt ist (am Sechssingsessel kommt eine *sp*-Anordnung benachbarter Gruppen übrigens nicht vor). Hier kommen also prinzipiell H_A und H_B als Elektrofug in Frage, allerdings ist die Eliminierung von H_A bevorzugt (→ Hauptprodukt), da Phenylsulfonat als Abgangsgruppe nicht zu den starken σ -Akzeptoren gehört, und somit hauptsächlich das Saytzev-Produkt gebildet wird (der ÜZ, der zu diesem Alken führt, hat partiellen DB-Charakter und profitiert von einer Stabilisierung durch Alkylsubstituenten). Im Gegensatz dazu führen die Abgangsgruppen mit starkem σ -e⁻-Zug (-F, -SO₂R, -N⁺R₃ und -S⁺R₂) hauptsächlich zum Hofmann-Produkt mit der weniger hoch substituierten Doppelbindung.

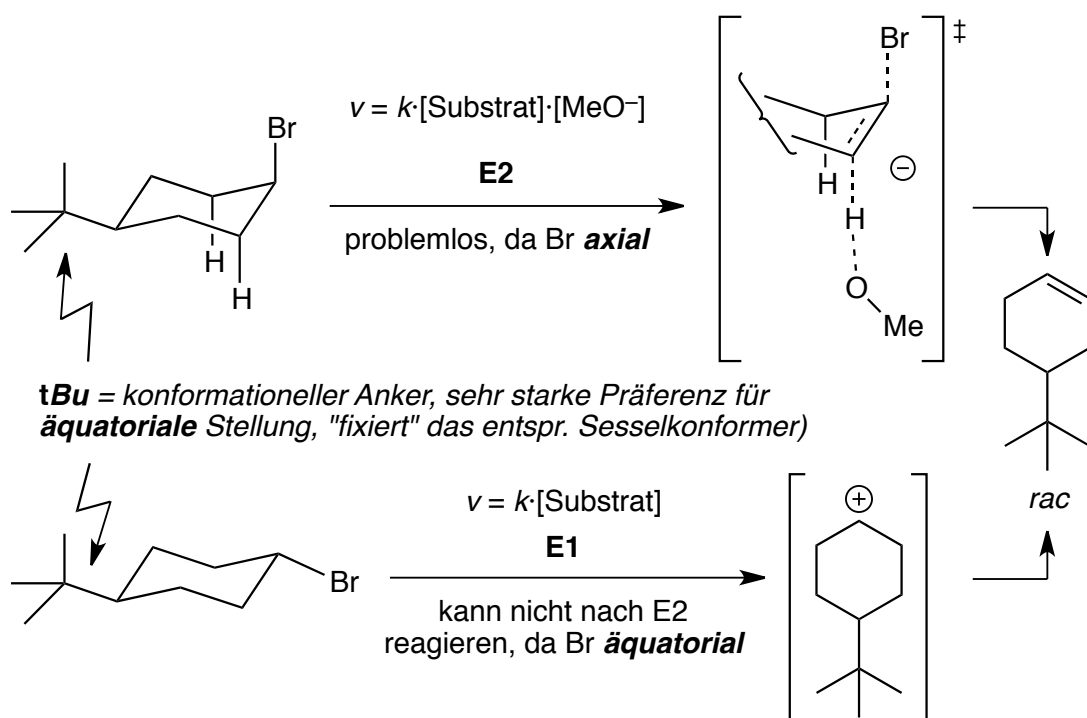


Aufgabe 6.3

In beiden Fällen übernimmt die *tert*-Butylgruppe am Cyclohexan-Sessel die Rolle eines konformationellen Ankers, da ihre Präferenz für die äquatoriale Lage sehr stark ausgeprägt ist, und das alternative Sesselkonformer somit vernachlässigt werden kann.

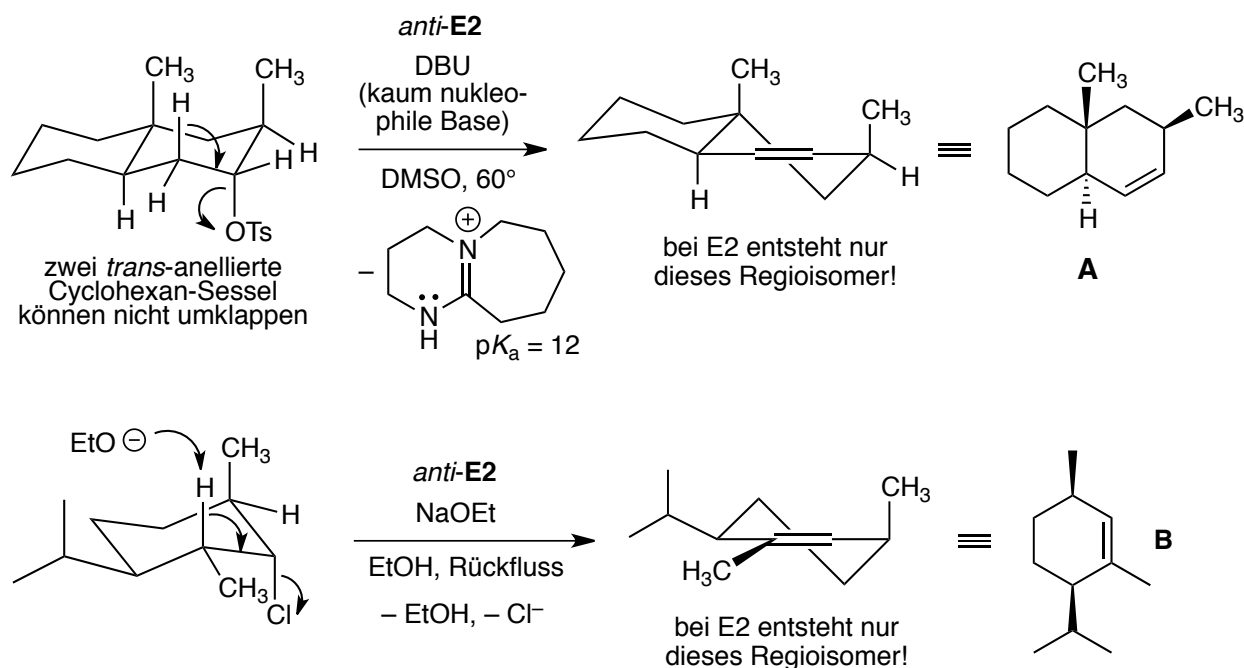
Im Fall von *cis*-1-Brom-4-*tert*-butylcyclohexan muss Brom somit axial stehen, was eine E₂ ermöglicht, da es zwei zu Br *antiperiplanar* stehende H-Atome gibt, die als Elektrofuge eliminiert werden können. Dabei entstehen beide Enantiomere von 4-*tert*-Butylcyclohexen.

Im Fall von *trans*-1-Brom-4-*tert*-butylcyclohexan hingegen muss Brom äquatorial stehen, was eine E₂ verunmöglicht, da es keine koplanar dazu stehenden H-Atome gibt. Es bleibt also für eine Eliminierung höchstens der E₁-Weg, der aber nur langsam beschritten wird, da das 2° Bromid kein ideales Ausgangsmaterial für die Bildung eines Carbeniumions ist.

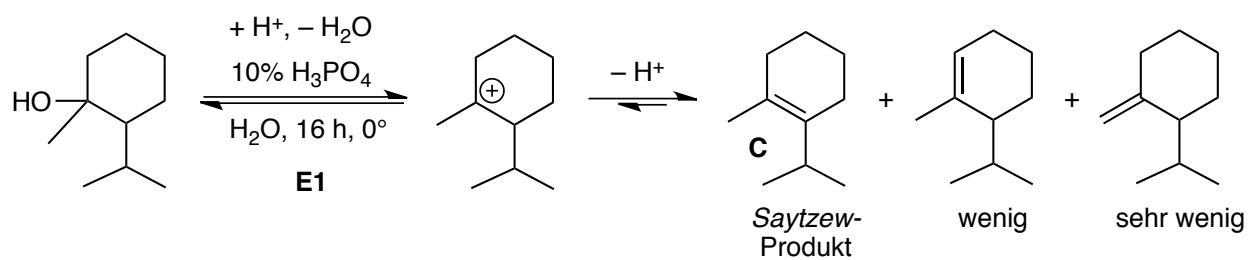


Aufgabe 6.4

Bei dieser Aufgabe geht es hauptsächlich um die räumlich adäquate und korrekte Darstellung der Reaktanten, die verdeutlicht, welche Gruppen bei gegebenen Mechanismen an einer Eliminierung teilnehmen können und welche nicht. Bei mehreren Alternativen sollte auch erkannt werden, welches Produkt aus welchen Gründen evtl. bevorzugt gebildet wird. Alle Argumente wurden bereits in obigen Aufgaben geliefert.



Beim alternativen, energetisch höher liegenden Sesselkonformer stünde -Cl äquatorial und könnte nicht nach E2 eliminiert werden.



Im 2. Schritt fungiert H_2O als Base und nimmt das vom Carbeniumion abgegebene Proton unter Bildung von H_3O^+ auf.