

Unterscheidung E1 und E2

Eine generelle Problemquelle in der Prüfung ist die Unterscheidung zwischen dem E1 und E2-Mechanismus. Deshalb versuche ich hier einen kleinen Überblick zu geben, worauf geachtet werden muss.

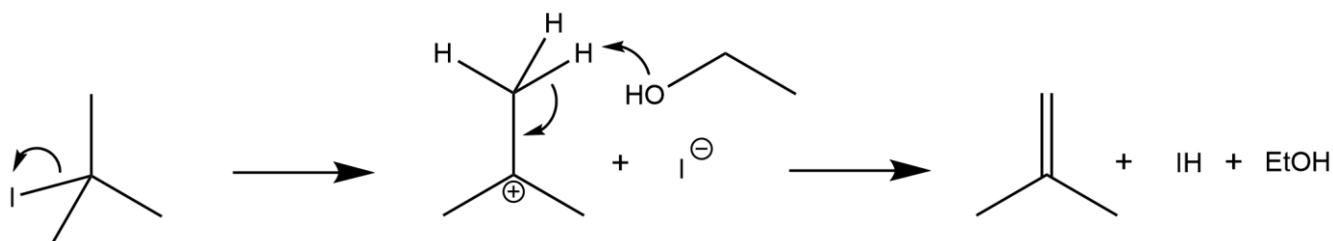
Überblick:

| | E1 | E2 |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Betroffenes Kohlenstoffatom | Am besten tertiär | Egal, aber Nachbar eher primär |
| Lösungsmittel | Polar protisch | Polar aprotisch |
| Güte der Abgangsgruppe | Gut | Eher egal |
| Güte der Base | Egal | Gut |
| Konzentration der Base | Egal | Je höher desto besser |
| Zwischenprodukt | Carbeniumion | Keines, nur ein Übergangszustand |
| Kinetik | 1. Ordnung Nur Edukt | 2. Ordnung Edukt und Base |

Die Mechanismen

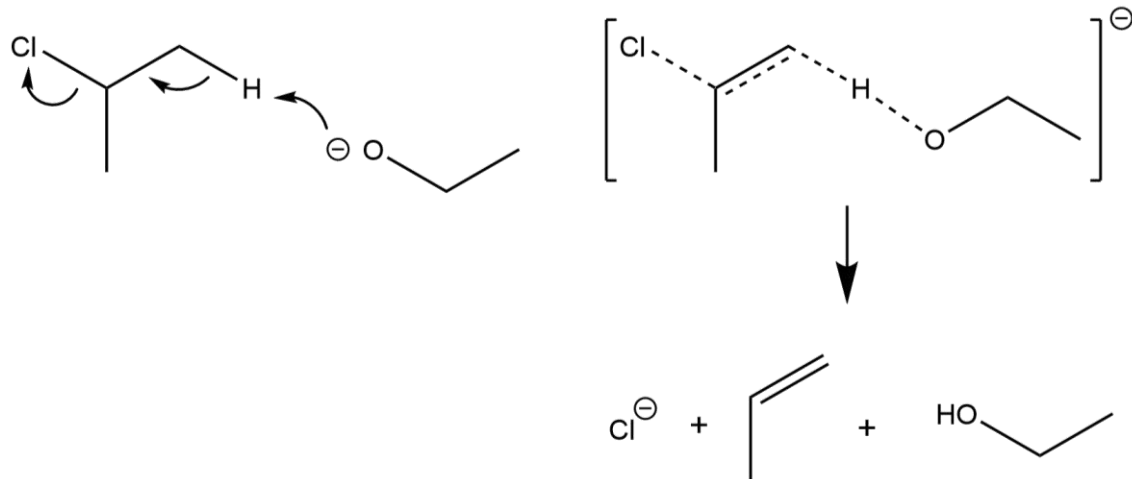
E1

Der E1-Mechanismus verläuft in zwei Schritten. Zuerst geht die Abgangsgruppe vom Molekül ab, wodurch ein Carbeniumion generiert wird. Dieses ist sp^2 -hybridisiert, also planar (Bis jetzt wie S_N1). Dieses Carbeniumion führt zu einer Azidifizierung der Protonen in Nachbarstellung, wodurch dieses auch von nicht so starken Basen angegriffen wird. Dadurch wird die Doppelbindung, und somit auch das Produkt gebildet.



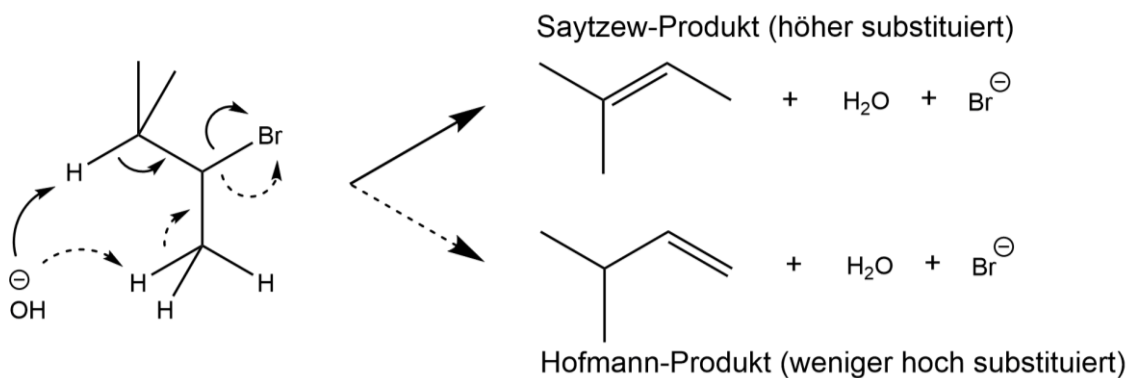
E2

Der E2-Mechanismus verläuft in einem einzigen Schritt. Dies bedeutet, dass die Base gleichzeitig angreift, während die Abgangsgruppe das Molekül verlässt. Damit dies möglich ist, müssen die Abgangsgruppe, die beiden betroffenen C-Atome und das Proton in einer Ebene liegen (wegen Orbitalsymmetrie, weiter unten erklärt). Dies ist entweder in Syn- oder Antistellung der Fall. Insofern beides möglich ist (Bei Ringen nicht immer der Fall), wird die Antistellung bevorzugt, dort kommen sich die Abgangsgruppe und die Base nicht in die Quere.



Produktselektivität, welches Proton? (Saytzev oder Hofmann)

Wenn mehrere Protonen in Frage kommen, kann dies zu unterschiedlichen Produkten führen:



E1

Bei der E1-Reaktion wird immer das stabilere Alken (Saytzev-Produkt) gebildet, also das, an welchem die Doppelbindung höher substituiert ist. Im Beispiel also entlang der normalen Pfeile.

E2

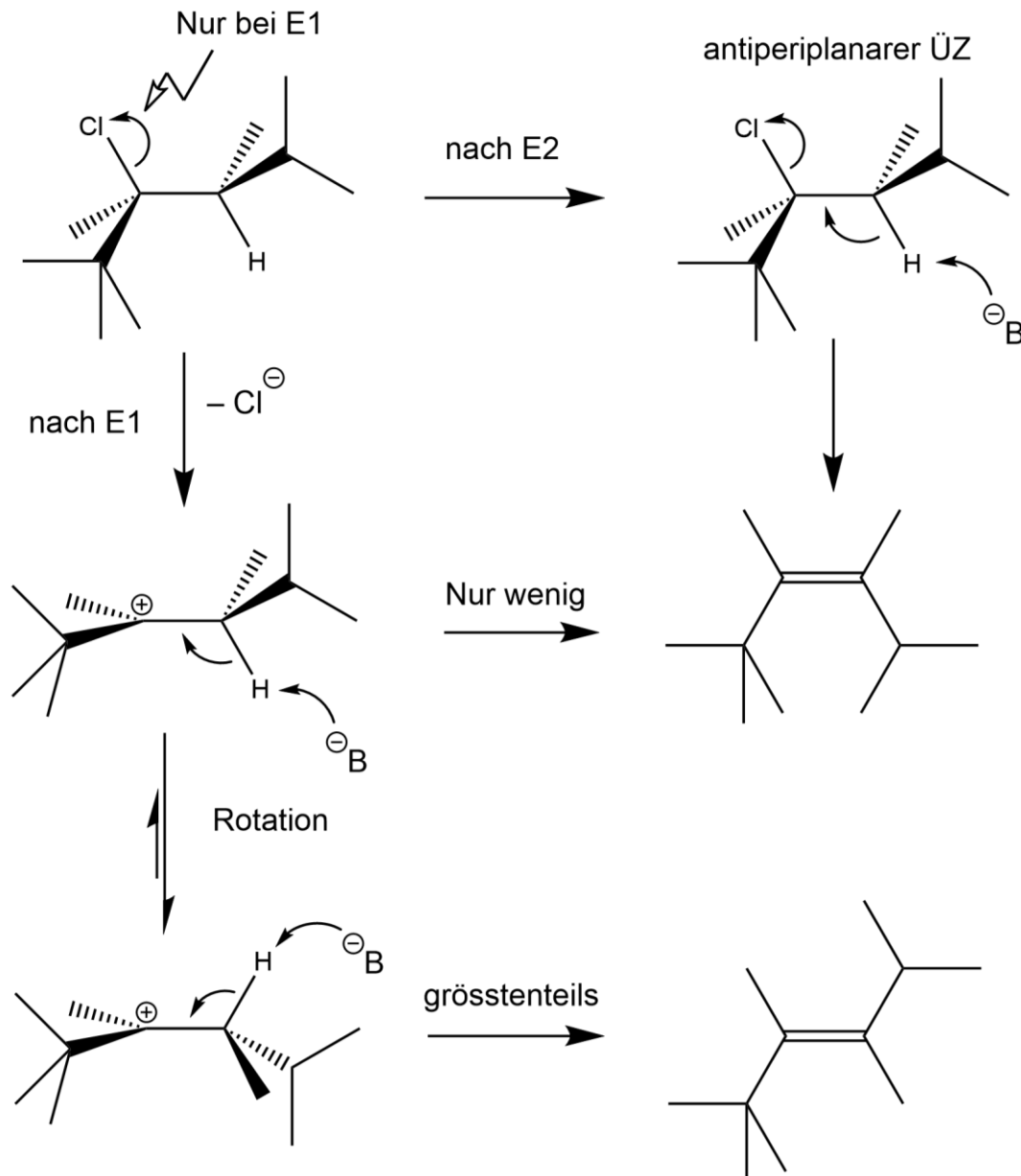
Beim E2-Mechanismus ist es etwas komplizierter. Normalerweise entsteht auch das Saytzevprodukt, aus dem gleichen Grund wie bei der E1-Reaktion. Allerdings können sterisch anspruchsvolle Basen diejenigen Protonen, welche zum weniger hoch substituierten Alken (dem Hofmann-Produkt) führen, besser erreichen. Deswegen werden diese teils bevorzugt.

Ein weiterer Grund für die Bildung des Hofmann-Produkts beim E2-Mechanismus ist eine stark elektronegative Abgangsgruppe (Eigentlich nur Fluor und N^+). Diese führen bei Protonen an weniger hoch substituierten Atomen zu einer grösseren Polarisierung der C-H-Bindung, wodurch diese schneller von einer Base abgespalten werden können.

Produktselektivität, cis oder trans?

Das Zwischenprodukt im E1-Mechanismus erlaubt eine Drehung um die C-C-Bindung, weshalb das trans-Produkt aus sterischen Gründen bevorzugt gebildet wird.

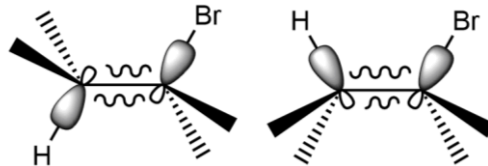
Im E2-Mechanismus ist eine Drehung nicht möglich, da kein Zwischenprodukt gebildet wird. Da der antiperiplanare Übergangszustand bevorzugt wird, kommt nur dieser vor und es entsteht nur ein Produkt (Im Beispiel das sterisch ungünstigere, dies ist natürlich je nach Fall unterschiedlich).



Fragen

Weshalb müssen beim E2-Mechanismus die vier Atome in einer Ebene liegen?

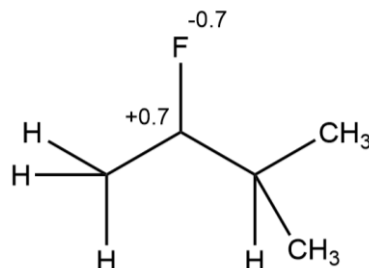
Dies hat mit der Orbitalsymmetrie zu tun. Da im Übergangszustand eine Doppelbindung entsteht, müssen die Orbitale schon die gleiche Symmetrie haben wie im Produkt (gleiche Ausrichtung). Deswegen sind nur der antiperiplanare und der synperiplanare Übergangszustand erlaubt:



Dies sind die beiden Konformationen in welchen, in welchen die Orbitale gleich ausgerichtet sind, und sich die Doppelbindung bilden kann.

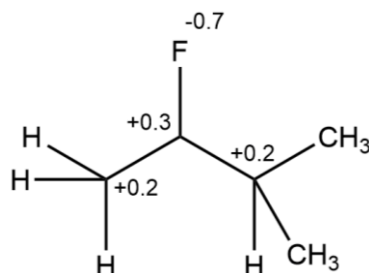
Weshalb werden Protonen an weniger hoch substituierten Atomen bei elektronegativen Abgangsgruppen stärker azidifiziert?

Dies liegt an der Partiellen Ladung der Kohlenstoffatome. Angenommen, wir haben eine stark elektronegative Abgangsgruppe wie Fluor. Dieses zieht die Elektronen der C-F-Bindung in seine Richtung und führt zu einer starken partiellen Ladung auf dem Kohlenstoffatom.

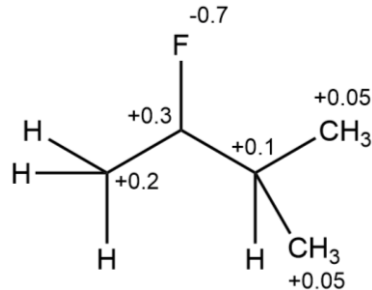


Die Zahlen sind nur zur Demonstration, und entsprechen keinen Messungen oder Modellen!

Diese partielle positive Ladung wird dadurch ausgeglichen, dass dieser Kohlenstoff wiederum von seinen Nachbarn (je etwa gleich viel) Elektronendichte abzieht, so sinkt der Elektronenmangel an diesem Kohlenstoff (und wird auf die nächsten verteilt):



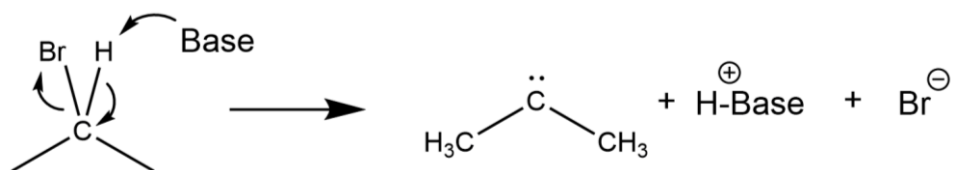
Diese Kohlenstoffatome möchten wiederum von ihren Nachbarn Ladungsdichte holen gehen. Da das eine Kohlenstoffatom zwei weitere Kohlenstoffatome, und nur ein Proton hat (rechts), kann es von den Kohlenstoffatomen (Besserer σ -Donor als Wasserstoff) mehr Ladung haben und ist deswegen mit einer schwächeren partiellen Ladung besetzt als der Kohlenstoff, an welchem nur Wasserstoffatome hängen (links):



Somit sind die Protonen am primären Kohlenstoffatom (links) einem „elektronegativerem“ Kohlenstoff ausgesetzt, was die stärkere Azidifizierung erklärt.

Weshalb geht nicht das Proton weg, welches am gleichen Kohlenstoffatom sitzt wie die Abgangsgruppe

Das ist auch möglich da es am stärksten azidifiziert ist, kommt aber nicht sehr häufig vor (Und wird in dieser Vorlesung nicht behandelt):



Dabei entsteht ein (ungeladenes) Carben, da es nur sechs Elektronen aufweist, wird die Abspaltung des Protons am Nachbaratom bevorzugt.