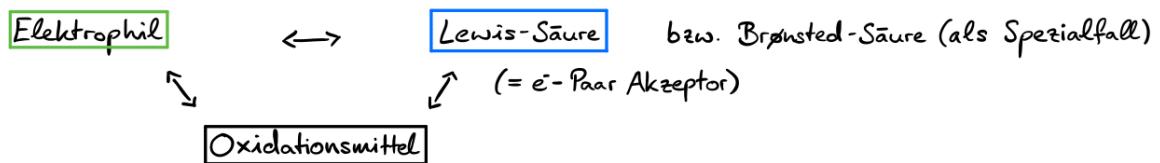
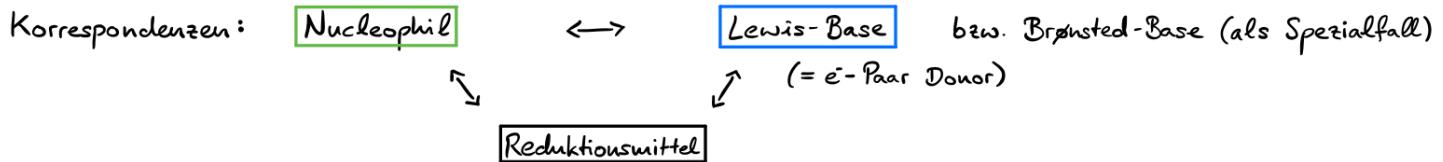


Reaktionstyp	Substitution	Addition & Elimination	Umlagerung
Formal	$A-B + C \begin{cases} \rightarrow A+B-C \\ \rightarrow C-A+B \end{cases}$	$A=B + X-Y \rightleftharpoons \begin{matrix} A-B \\ \\ X \quad Y \end{matrix}$	$A-B \xrightarrow{C} \begin{matrix} & C \\ & \\ B-C \\ & \\ & A \end{matrix}$
Beispiele (aus VL)	S_N1 & S_N2 , S_EAr	EA , $E1$, $E1cB$, $E2$	Methyl-Shift

Reagenzien	Nukleophil (Nu oder Nu^\ominus)	Elektrophil (E oder E^\oplus)
Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> ▀ negativ geladen (stark) negative Partialladung freies e^- in hochliegendem Orbital → relevantes Orbital: HOMO 	<ul style="list-style-type: none"> ▀ positiv geladen (stark) positive Partialladung fehlendes e^- in tiefliegendem Orbital → relevantes Orbital: LUMO
Beispiele	$\begin{cases} \text{Anionisch: } \text{OH}^\ominus, \text{RO}^\ominus, \text{F}^\ominus, \text{Carbanionen}, \dots \\ \text{Neutral: } \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{RNH}_2, \dots \end{cases}$	$\begin{cases} \text{Kationisch: } \text{H}^\oplus, \text{NO}^\oplus, \text{Carbokationen}, \dots \\ \text{Neutral: } \text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \dots \end{cases}$



mittels Geschw.-Konst. (k)
bestimmt → kinetisch

mittels GGW-Konst. (K)
bestimmt → thermodynamisch

Bindungsspalten	Homolytisch	Heterolytisch
Formal	$A-B \longrightarrow A^\cdot + B^\cdot$	$A-B \longrightarrow A^\oplus + B^\ominus$
Eigenschaften	In unpolaren LM und Gasphase bevorzugt. (→ keine Solvationseffekte) → Weniger Energie nötig	In polaren LM bevorzugt (→ Solvation)
Beispiel	Photolyse	Deprotonierung

Selektivität

Konkurrenzreaktion: $C \xleftarrow{k_c} A \xrightarrow{k_B} B$

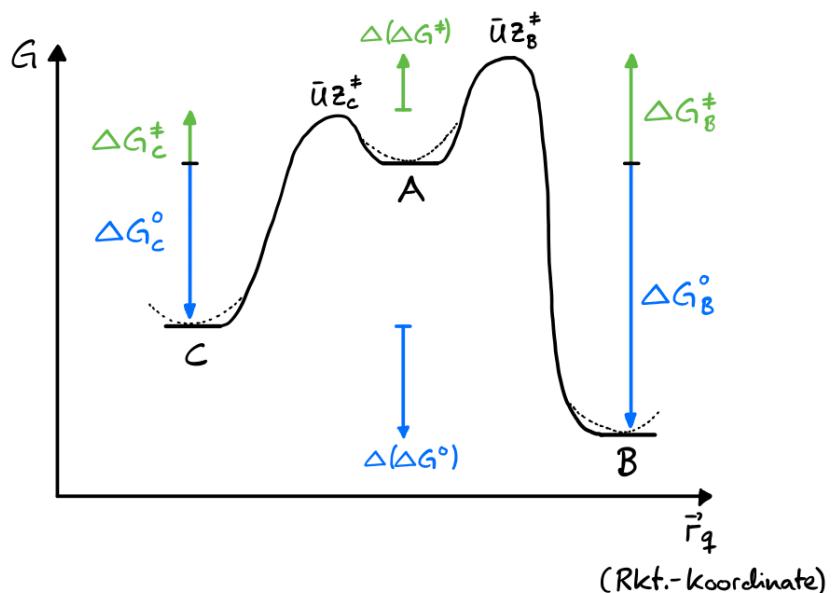
Konkurrenzkonstante: $k = \frac{k_B}{k_c}$

~ Fkt. der Temperatur

~ Temperaturniedrigung erhöht (meist) Selektivität

Bei RT: $\log_{10}(k) = \frac{\Delta(\Delta G^\ddagger)}{1.4 \text{ kcal mol}^{-1}}$

$\Delta(\Delta G^\ddagger) / \text{kcal mol}^{-1}$	[B]:[C] [*]
0	1:1
1.4	10:1
2.8	100:1
4.2	1000:1



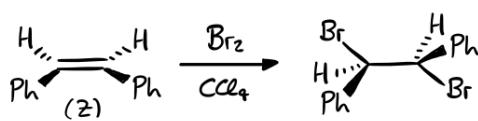
*Annahme: keine Rückreaktionen

Verhältnis der (freien) Aktivierungsenergien $\Delta(\Delta G^\ddagger)$ bestimmt Produkteverhältnis: **kinetische Kontrolle**

Verhältnis der Produktstabilitäten $\Delta(\Delta G^\circ)$ bestimmt Produkteverhältnis: **thermodynamische Kontrolle**

Selektivitätstyp	Chemo-	Regio-	Diastereo-	Enantio-
Produkte	(oft) nicht konstitutionsisomer	konstitutionsisomer	diastereoisomer	enantiomer
Beispiel	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ OMe Na^+MeO^- in MeOH \sim versch. Rkt.-Typen	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ $\downarrow 1. \text{NaNH}_2$ $2. \text{CH}_3\text{-I}, \text{Et}_2\text{O}$ \sim versch. Rkt.-Orte	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ $\downarrow 1. \text{LiAlH}_4$ $2. \text{H}^+$ \sim versch. Ausrichtungen (diastereomer)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ BH_3 \sim versch. Ausrichtungen (enantiomer)
Voraussetzungen (für Selektivität)	kinetische und/oder thermodynamische Präferenz	kinetische und/oder thermodynamische Präferenz	sterische oder stereoelektr. Präferenz (\sim kinetik & Thermo)	chirales, nicht-racemisches Reagens (\sim kinetik)

Stereospezifität: konfigurationsisomere Edukte werden spezifisch in untersch. Stereoisomere umgewandelt.



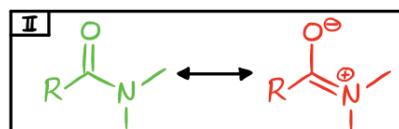
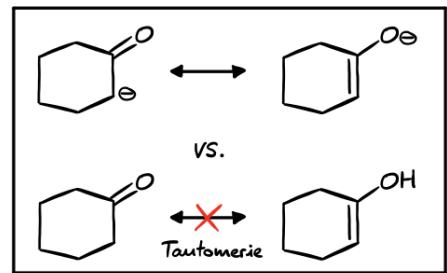
Delokalisierte (konjugativ stabilisierte bzw. Resonanz-stabilisierte) Systeme lassen sich durch verschiedene klassische Strukturformeln beschreiben, sogenannte Grenzstrukturen.

- Regeln:
- Atomkoordinaten unverändert
 - Summe aller Ladungen erhalten

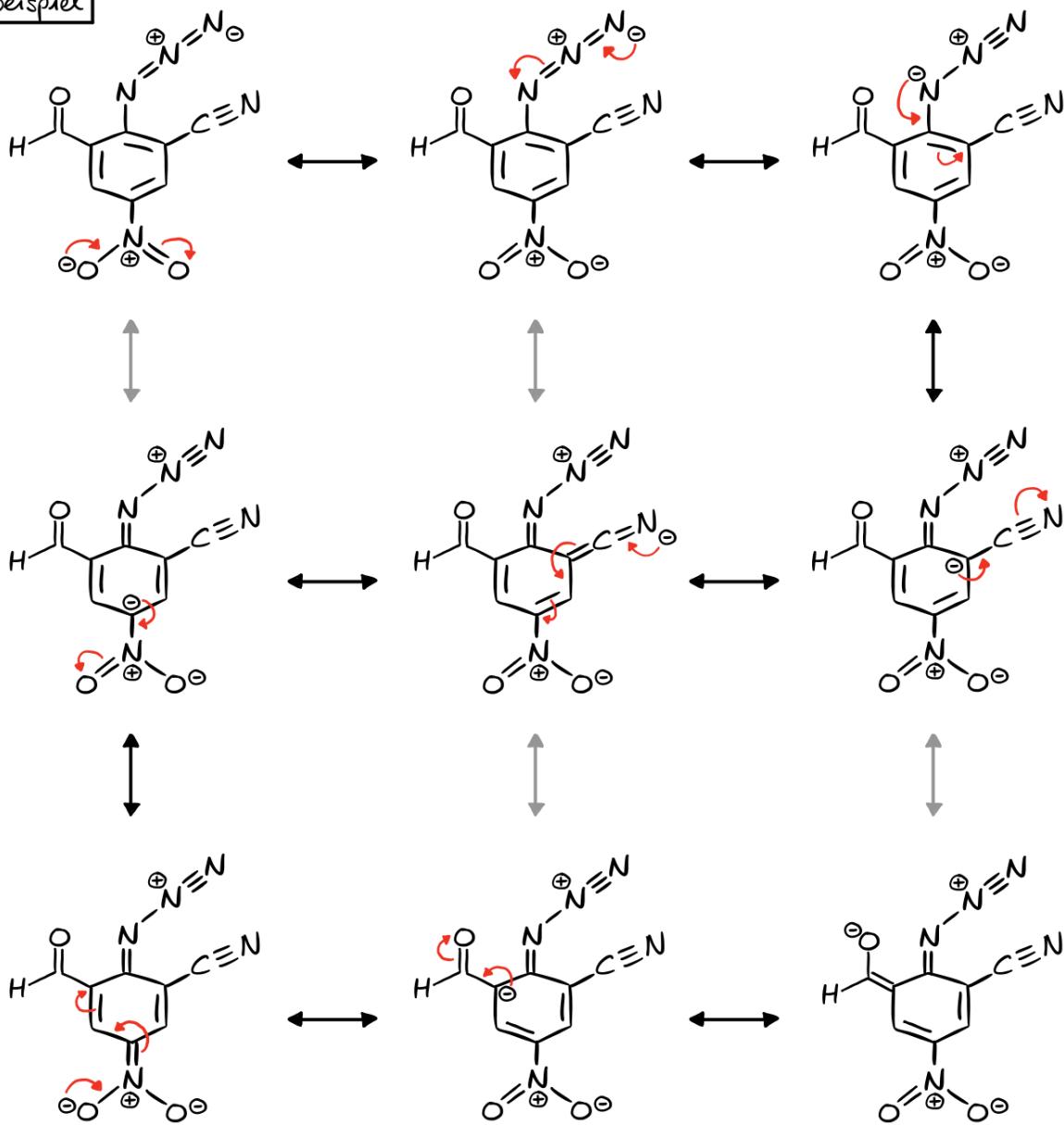
Stabilität (~Anteil an Realstruktur): (I) Maximale Anzahl kovalenter Bdg.

(II) Möglichst wenig Ladungstrennung

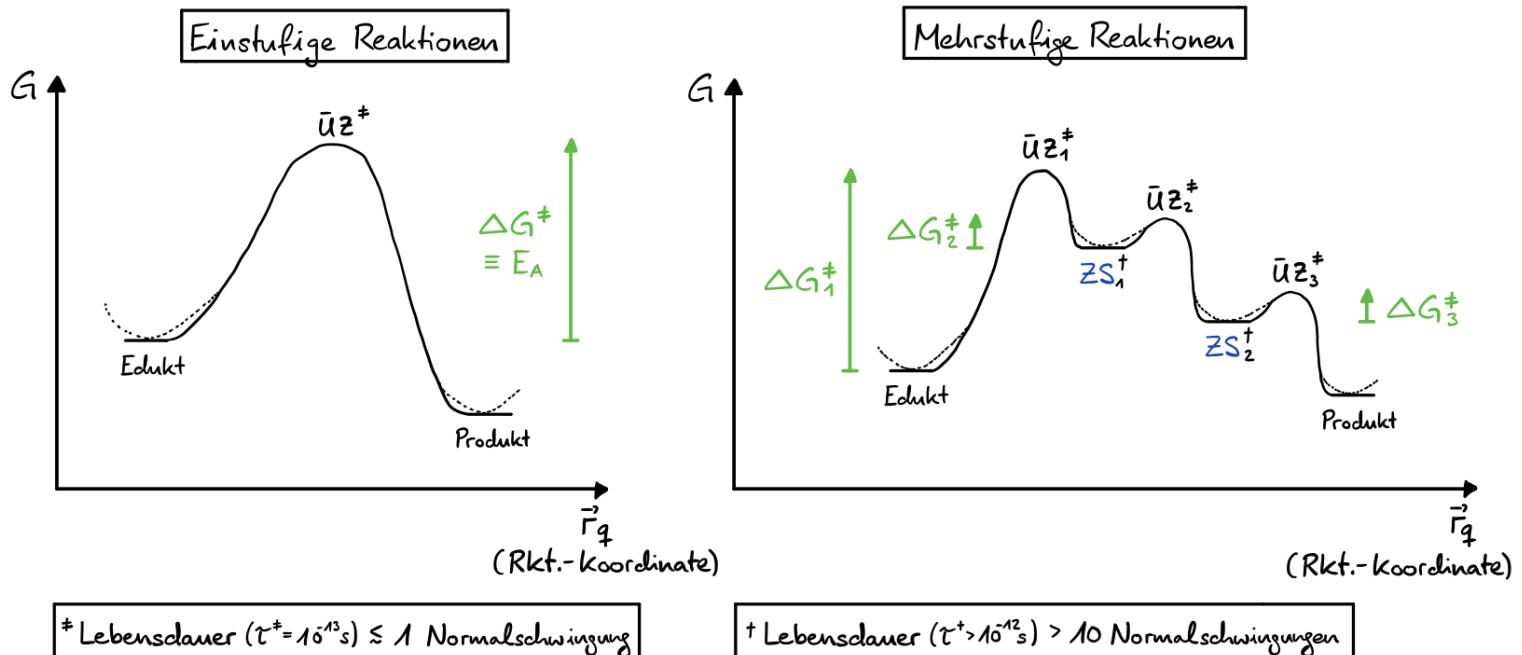
(III) (Formal-)Ladungen gemäß EN verteilt



Beispiel



Zwei Klassen chemischer Reaktionen (nach Reaktionsprofil):

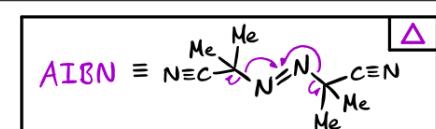
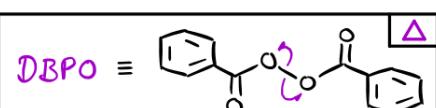


* Lebensdauer ($\tau^\ddagger = 10^{-13}$ s) $\lesssim 1$ Normalschwingung

+ Lebensdauer ($\tau^\ddagger > 10^{-12}$ s) > 10 Normalschwingungen

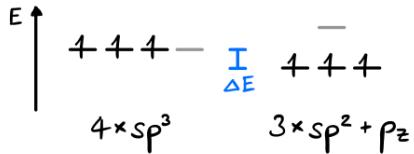
Zwischenstufe	Radikale	Carbokationen (\supset Carbeniumionen)	Carbanionen
Definition	Koordinativ ungesättigte Atome, Moleküle mit mind. 1 ungepaarten Elektron.	Kohlenwasserstoff-Moleküle mit mind. 1 positiven Ladung auf einem Kohlenstoffatom.	Kohlenwasserstoff-Moleküle mit mind. 1 negativen Ladung auf einem Kohlenstoffatom.
Beispiele	H [·] , Cl [·] , H ₃ C [·] , NO [·] , ...	CH ₅ ⁺ , ...,	CH ₃ ⁻ , ...,
Erzeugung	1) <u>Thermolyse</u> von (e.g.) DBPO, AIBN 2) <u>Photolyse</u> von (e.g.) Chlor, α -Spaltung von Ketonen	1) <u>Protonierung</u> ungesättigter Verb. 2) <u>Heterolyse</u> von C-X, C-Y ⁺ 3) <u>Oxidation</u> 4) Umlagerung von Kationen	1) <u>Deprotonierung</u> 2) <u>Abspaltung</u> einer stabilen Spezies (e.g. CO ₂ , N ₂)
Folgereaktionen	1) Fragmentierung (\rightarrow MS) 2) Addition an DB 3) Abstraktion von H [·] 4) Umlagerung 5) Rekombination	1) Addition eines Nukleophils 2) β -H Abspaltung 3) Umlagerung oder H ⁻ -Shift	1) Abspaltung einer negativen Abgangsgruppe 2) Addition an Elektrophil

Weitere Zwischenstufen: - Carbene, Nitrene
(nicht aus VL)
- Radikal-Anionen
- Radikal-Kationen
- Elektronisch angeregte Zst.



Zwischenstufe	Radikale	Carbeniumionen (= Carbokationen)	Carbanionen
Struktur	meist angenähert planar (sp^2) Energie für Umhybridisierung ($sp^2 \rightarrow sp^3$) gering: 1-2 kcal/mol	obligat planar (sp^2) → kein s-Anteil für leere Orbitale* Energie für Umhybridisierung ($sp^2 \rightarrow sp^3$) gross: 20 kcal/mol	linear (sp) > planar (sp^2) > tetr. (sp^3) → s-Anspruch nichtbindender Orbitale ist höher als derjenige bindender Orbitale
Brückenkopf (obligat sp^3)	erlaubt (aber nicht konjugiert)	Bredtsche Regel** (Ring ≥ 8) Carbokationen erfordern (genauso wie DB) einen planaren Brückenkopf (i.e. sp^2 -Hybridisierung)	erlaubt (aber nicht konjugiert)
Stabilität	tertiär > sekundär > primär Donoren stabilisieren Konjugation stabilisiert $[\cdot \leqq \leftrightarrow \leqq \cdot]$ $sp^3 > sp^2 > sp$	tertiär > sekundär > primär Donoren stabilisieren Konjugation stabilisiert $[\leqq \oplus \leftrightarrow \leqq \oplus]$ sp^2	primär > sekundär > tertiär Akzeptoren stabilisieren Konjugation stabilisiert $[\leqq \ominus \leftrightarrow \leqq \ominus]$ $sp > sp^2 > sp^3$
Merkhilfe	"3, 2, 1 Donor"	"3, 2, 1 Donor"	"1, 2, 3 Akzeptor"

*leere Orbitale tragen nicht zur el. Energie des Moleküls bei!
(existieren nicht) → "Verschwendun" von Energie



**Bredtsche Regel:
Größter, eine trans-DB am Brückenkopf einschließender Ring eines überbrückten Systems muss mind. acht Ringglieder umfassen.

Geometrie ⇒ Hybridisierung

Begriffe:

stabil/instabil



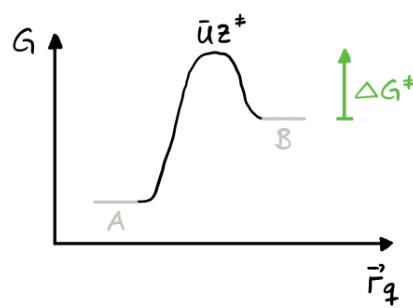
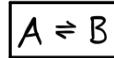
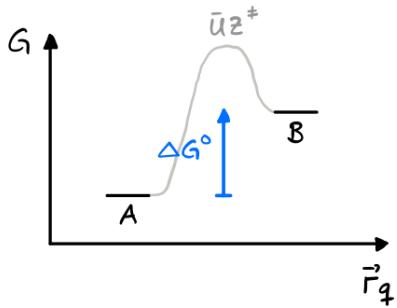
inert/labil

Thermodynamik → Stabilität

Kinetik → Reaktivität

"Anfangs- und Endpunkt entscheidend."

"Weg entscheidend."



$$\ln(K) = \ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

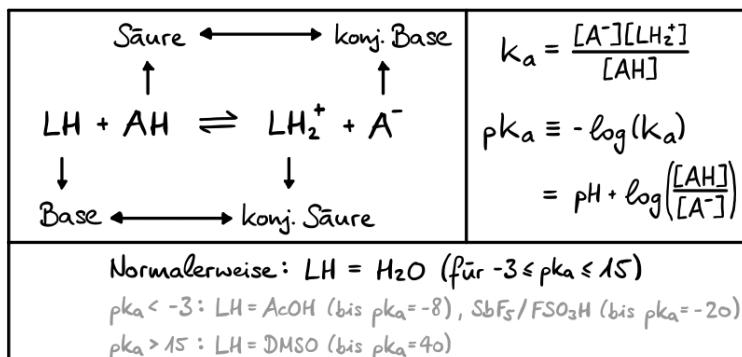
A ist um ΔG° stabiler als B.

RT (25°C): $E_{Th} \approx 20$ kcal/mol

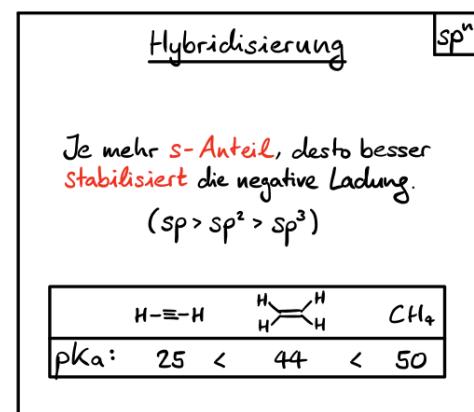
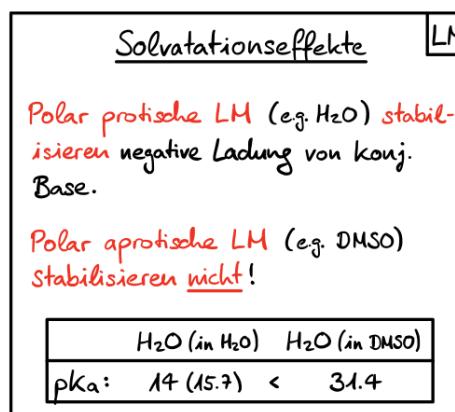
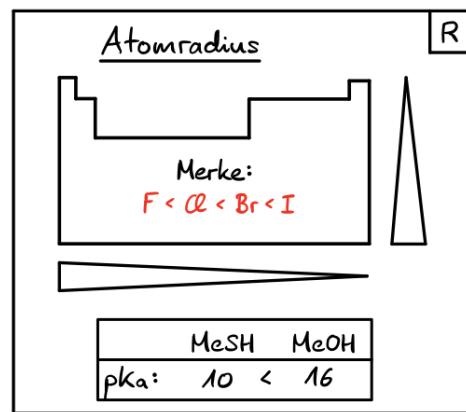
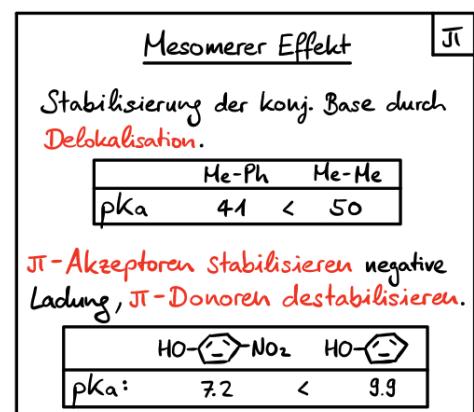
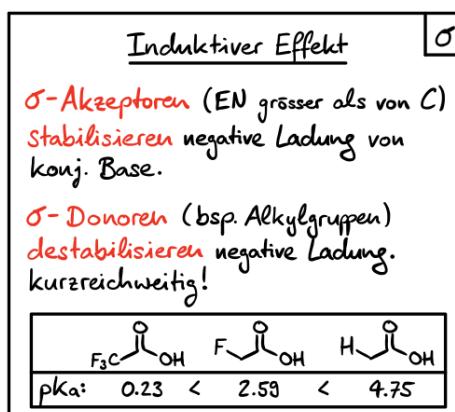
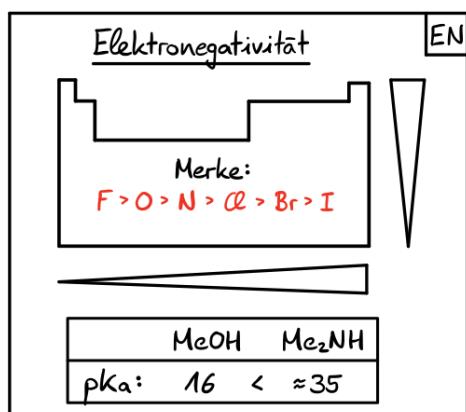
{ labil: $\Delta G^\‡ < 20$ kcal/mol
inert: $\Delta G^\‡ > 25$ kcal/mol

Die Säure-Base-Reaktion: einfachster und zugleich wichtigster chemischer Reaktionstyp!

Konzept	Brønsted	Lewis
Säure	H ⁺ -Donor	e ⁻ -Paar-Akzeptor
Base	H ⁺ -Akzeptor	e ⁻ -Paar-Donor



Faktoren, die Säurestärke beeinflussen*:



*Säurestärke erhöht, falls Säure (AH) destabilisiert und/oder konj. Base stabilisiert wird. (vgl. Carbanionen-Stabilität)

Basenstärke: inverser Einfluss (vgl. Carbokationen-Stabilität)

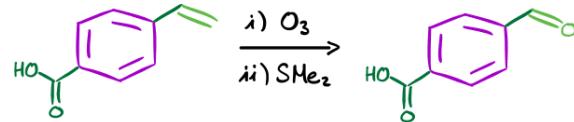
Intramolekulare H-Brücken H

H-Brücken stabilisieren negative Ladung von konj. Base.

Wie ändern sich chem. Eigenschaften, wenn H-Atom (=Referenz-Substituent) substituiert?

Struktur einer Referenzverbindung wird unterteilt:

- Gerüst
- Substituenten
- reaktive funktionelle Gruppe (i.e. reaktives Zentrum)



Substituenteneinflüsse: - sterische Einflüsse
- elektronische Einflüsse

Elektronische Einflüsse: - σ -Effekt
- π -Effekt
- Feldeffekt

Effekt	σ -Effekt (induktiv)	π -Effekt (mesomer)
Grundlage	σ -Bdg. zwischen Elementen mit versch. EN sind polarisiert. Referenz: Wasserstoff \rightarrow asymm. e^- -Dichteverteilung	An Rkt.-Zentrum gebundener Substituent verfügt über Lone Pair oder ist Teil eines π -Systems.
Fortpflanzung	σ -Gerüst \rightarrow kurzreichweilig	π -System \rightarrow langreichweilig
Donoren(-stärke)	Alkyl < $-O^-$ < $-SiR_3$ < $-GeR_3$ < $-SnR_3$	$-O^-$, $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, Halogene; $-C=C$, $-Ph$
Akzeptoren(-stärke)	Halogene: $-I < -Br < -Cl < -F$ $-NR_2 < -OR < -F < -R_3N^+$ $-C=C < -Ph < -C\equiv C$	$C=O$, $C=N^R$, $-C\equiv N$, $-NO_2$, $-SO_2R$, $-S(=O)R$
Faustregel	Im Allgemeinen dominieren π -Effekte gegenüber σ -Effekten!	

Hammett-Gleichung: $\log\left(\frac{k_x}{k_H}\right) = \rho \sigma$

Substituentenkonstante σ

$$\sigma_{m,p} \equiv pK_{a,Ref} - pK_{a,subst.} = \log\left(\frac{K_{a,subst.}}{K_{a,Ref}}\right)$$

Referenz: Benzoesäure

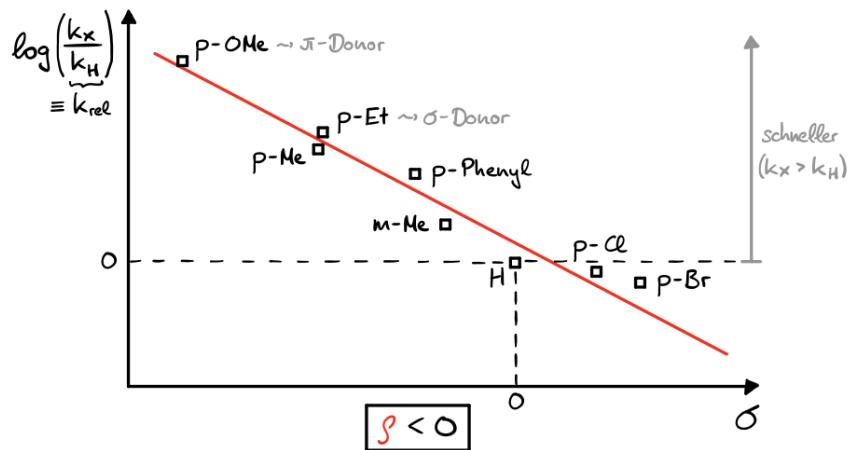
$\sigma > 0$: Akzeptorsubstituent
(reduziert e^- -Dichte ggü. H)

$\sigma < 0$: Donorsubstituent
(erhöht e^- -Dichte ggü. H)

Bei direkter Konjugation:

σ^+ -Werte: für π -Donorsubstituenten

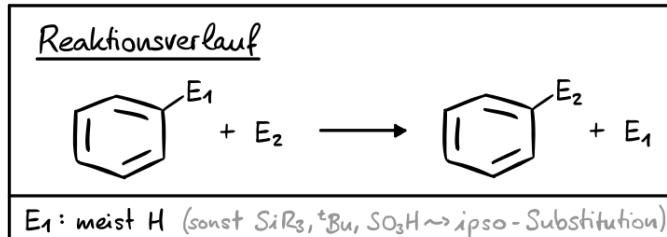
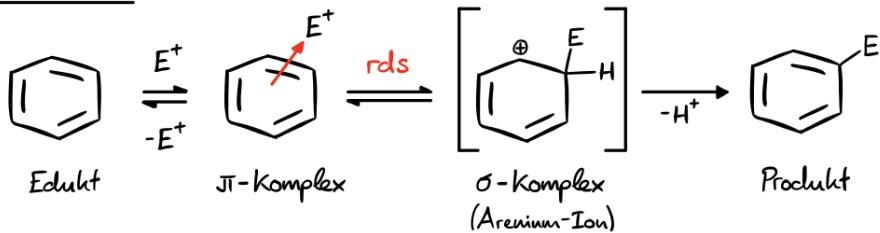
σ^- -Werte: für π -Akzeptorsubstituenten



Reaktionskonstante S

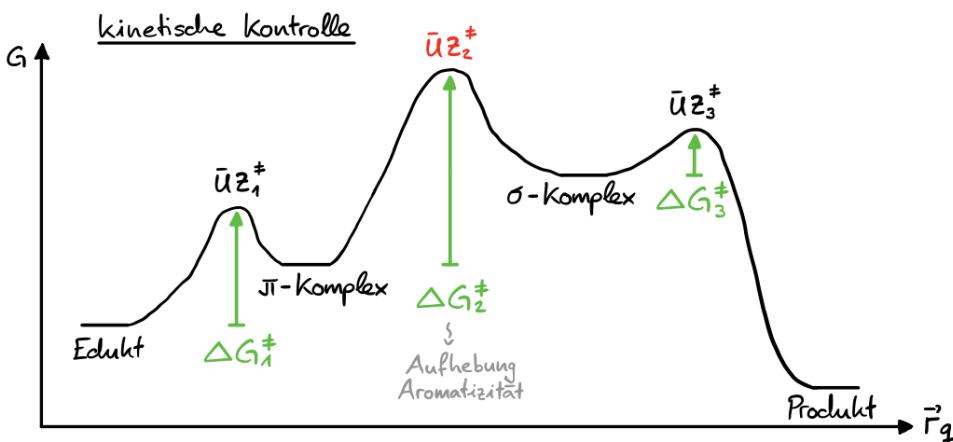
$S > 0$: Negative Ldg. im ÜZ (Akzeptoren beschleunigen Rkt.)

$S < 0$: Positive Ldg. im ÜZ (Donoren beschleunigen Rkt.)

Mechanismus

Polanyi-Hammond Postulat:

Sind zwei benachbarte Zst. längs der Rkt.-Koordinate einander **energetisch ähnlich**, sind sie einander auch **strukturell ähnlich**.

kinetische Kontrolle

Arenium-Ion als geeignetes Modellsystem für davorliegenden $\bar{U}z_2^\ddagger$!

Stabilisierung Arenium-Ion (und damit $\bar{U}z_2^\ddagger$)

Erhöhung Reaktionsgeschw.

Formal: Substitution

Mechanistisch: Additions-/Eliminierungsprozess

Zweitsubstitution

- Orientierung des Zweitsubstituenten (o,m,p)
- Beeinflussung der Reaktivität

π-Donoren: stark aktivierend, o & p-dirigierend

σ-Donoren: schwach aktivierend, o & p-dirigierend

π-Akzeptoren: stark desaktivierend, m-dirigierend

σ-Akzeptoren: desaktivierend, m-dirigierend

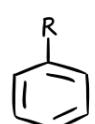
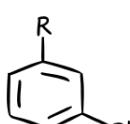
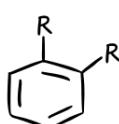
Halogene*: schwach desaktivierend, o & p-dirigierend

* π-Donoren und starke σ-Akzeptoren

Drittsubstitution

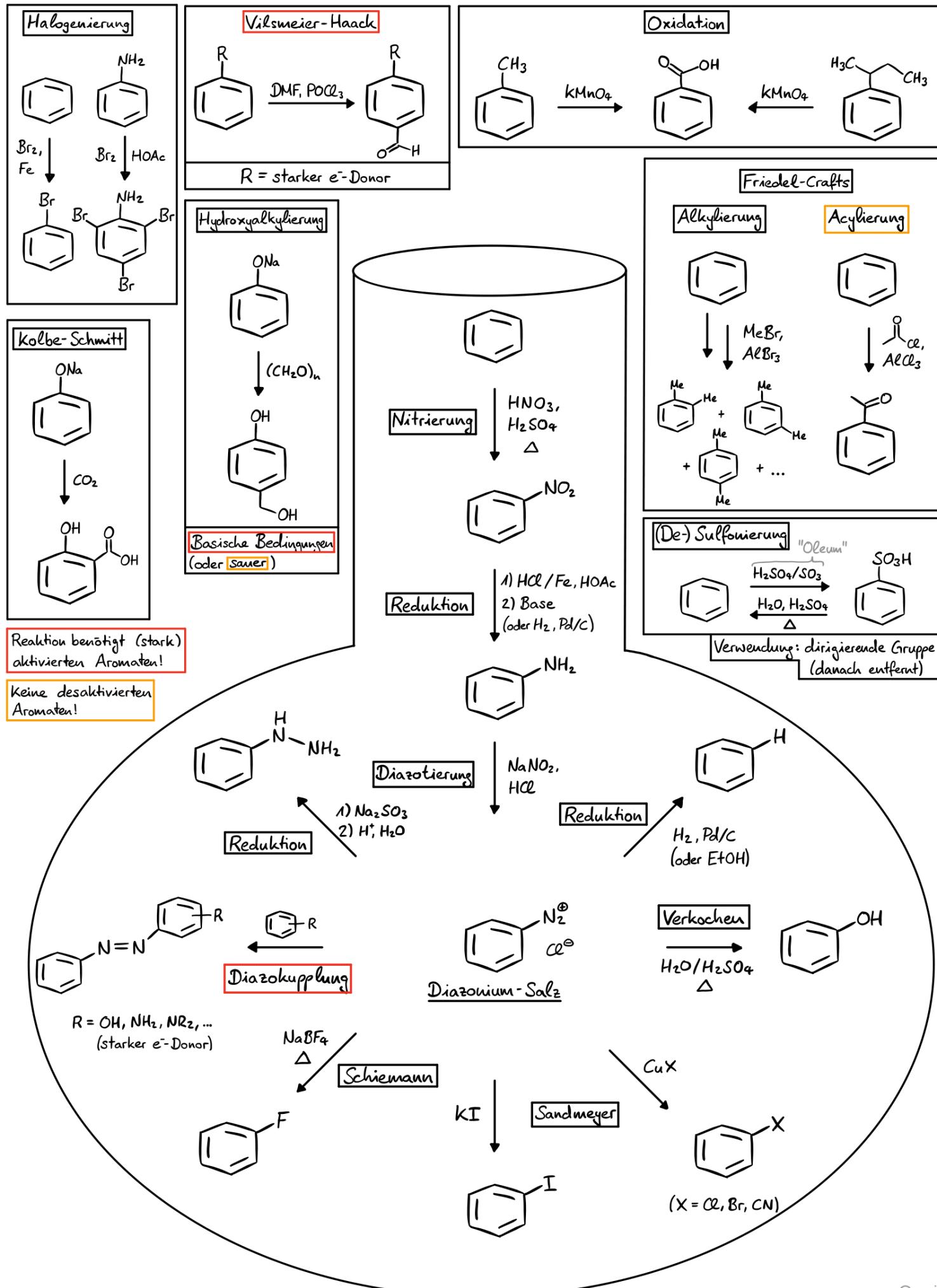
Regeln:

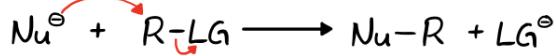
- 1) Am stärksten aktivierende Gruppe bestimmt Ort.
- 2) W'keit zwischen meta-ständigen Substituenten am geringsten.
- 3) Bei zwei meta-ständigen Gruppen (eine aktivierend, andere desaktivierend) erfolgt Drittsubst. bevorzugt para zur aktivierenden (o,p-dirigierenden) Gruppe.

Nomenklatur:

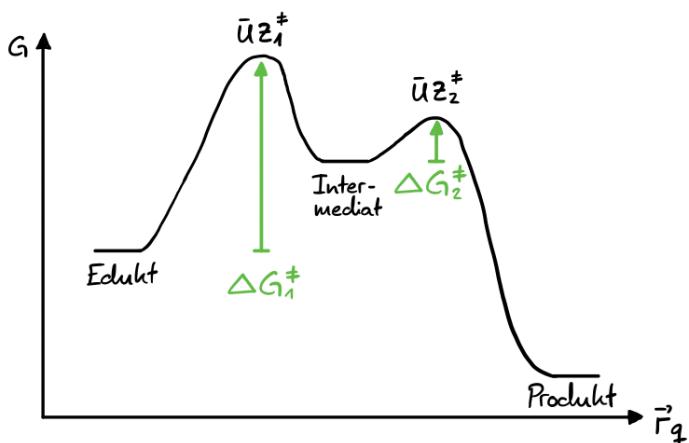
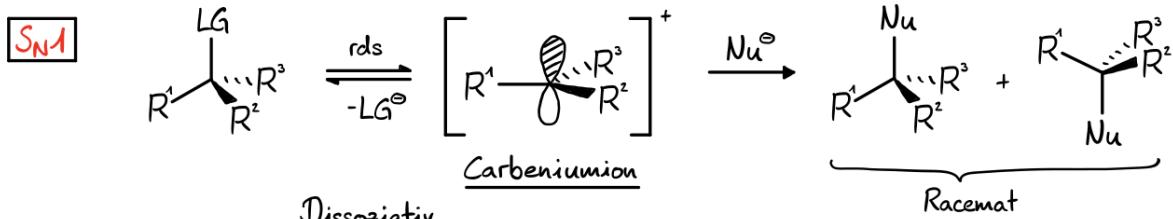
Statistisch bevorzugt: ortho & meta (je 2x vorhanden)

Sterisch bevorzugt: para > meta > ortho



Reaktionsverlauf

Nu: Nucleophil, R-LG: Electrophil, LG: Abgangsgruppe

Mechanismus

$\bar{U}Z_1^{\ddagger}$: geschwindigkeitsbestimmend

$\bar{U}Z_2^{\ddagger}$: produktbestimmend (SN1/E1/Umlagerung)

Hammond: Je stabiler Carbeniumion, desto schneller SN1-Reaktion.

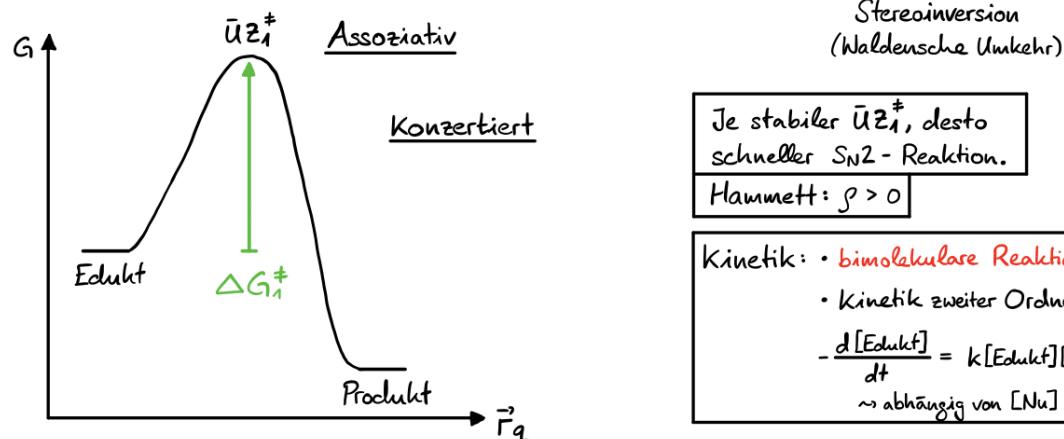
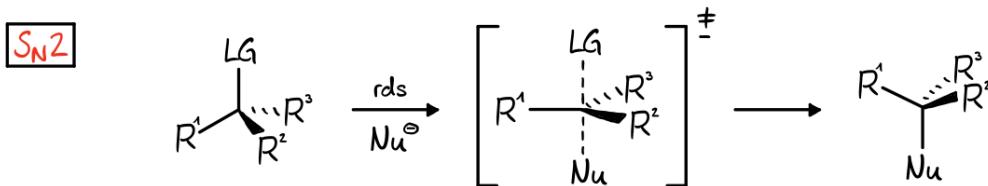
Hammett: $\rho < 0$

Kinetik: • unimolekulare Reaktion

• Kinetik erster Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = k[\text{Edukt}]$$

~ unabhängig von [Nu]



Je stabiler $\bar{U}Z_1^{\ddagger}$, desto schneller SN2-Reaktion.

Hammett: $\rho > 0$

Kinetik: • bimolekulare Reaktion

• Kinetik zweiter Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = k[\text{Edukt}][\text{Nu}]$$

~ abhängig von [Nu]

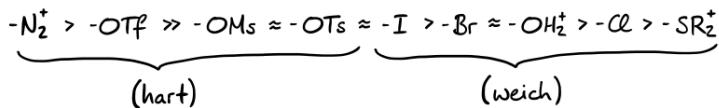
Konzertierte: Teilereignis findet statt, bevor vorangehendes abgeschlossen ist. Teilvorgänge nicht unabhängig voneinander.

Synchron: Teilereignisse sind zu jeder Zeit gleich weit fortgeschritten.

Reaktion	S_N1	S_N2
Substituenteneinfluss	tertiär > sekundär Donoren stabilisieren	primär > sekundär Akzeptoren stabilisieren
Konfigurationeller Verlauf	Racemisierung am beteiligten (chiralen) Zentrum	Inversion am angegriffenen C-Atom (Waldensche Umkehr) Obligator Rückseitenangriff des Nucleophils
Sterische Hinderung	unwichtig Beschleunigung bei gehinderten Substraten (\sim Aufweitung Valenzwinkel $109^\circ \rightarrow 120^\circ$)	wichtig Verlangsamung bei gehinderten Substraten (\sim Angriff Nucleophil erschwert)
Brückenkopf (obligat sp^3)	erschwert (oder unmöglich) (\sim planare Geometrie (sp^2) vom Carbeniumion) Bredtsche Regel	unmöglich (Rückseitenangriff sterisch unmöglich)
Lösungsmittelinfluss	polar, protische LM: $H_2O, ROH, RCOOH, \dots$ (\sim solvatisieren Kationen und Anionen) R_3C^+ LG^-	dipolar, aprotische LM: DMF, DMSO, Aceton, (HMPT,) ... (\sim Kationen solvatisiert, "nackte" Anionen) Erhöhung der Nucleophilie
Abgangsgruppe (Einfluss)	"gute" Abgangsgruppe* Je stabiler LG^- , desto eher S_N1 . (\sim parallel zur Säurestärke (pka) von $LG-H$)	"schlechte" Abgangsgruppe*
Nucleophil (Einfluss)	harte ("schlechte") Nucleophile	weiche ("gute") Nucleophile Je weicher Nu^- (gemäß HSAB), desto eher S_N2 .

*Abgangsgruppen

Nucleofugie ("Güte der LG^-):



Keine Abgangsgruppen: $-H, -CR_3, -OH, -OR, -NH_2, -SR$
erst nach Protonierung

S_N1 & S_N2 sind nur mechanistische Grenzfälle!

Dazwischen: Kontinuum an Anteilen beider Rkt.

100% S_N1	Grenzgebiet	100% S_N2
LG $R^1 \cdots R^3$ tertiär	LG $R^1 \cdots R^3$ sekundär	LG $H \cdots R$ primär
$R = \text{Alkyl, Aryl, Allyl}$	$R = \text{Alkyl, Aryl, Allyl}$	$R = \text{Aryl, Allyl}$ $R = \text{Alkyl}$

Ambidente Nucleophile:

S_N1 -Bedingungen \rightarrow härteres Zentrum (Rkt. Ldg.-Dichte-kontrolliert)
 S_N2 -Bedingungen \rightarrow weicheres Zentrum (Rkt. Grenzorbital-kontrolliert)

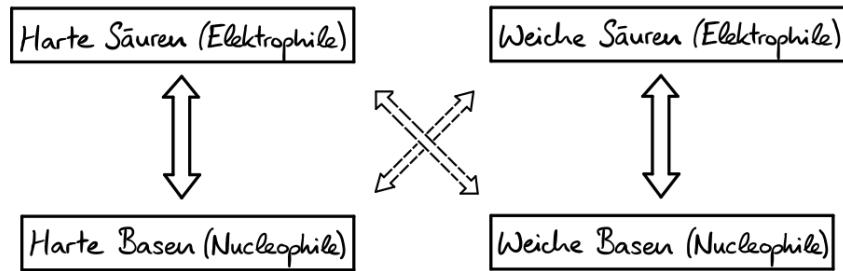
Beeinflussung des S_N1/S_N2 -Verhältnisses bei geg. Substrat:

- Konzentration vom Nucleophil (Je höher $[Nu]$, desto höher S_N2 -Anteil)
- Art des Nucleophils (Je nucleophiler (weicher, polarisierbarer), desto höher S_N2 -Anteil)
- Wahl des Lösungsmittels (dipolar, aprotische LM begünstigen S_N2)

S_N2 beliebter:

- keine Umlagerungen (selektivere Rkt.-Führung)
- stereochem. Information erhalten (Inversion)

Elektrophile und Nucleophile werden (nach empirischen Kriterien) in zwei Klassen eingeteilt:



hart: kleiner Radius, hohe Ladungsdichte, schlecht polarisierbar
weich: grosser Radius, tiefe Ladungsdichte, leicht polarisierbar

Postulat (Schwarzenbach & Pearson):

Harte Säuren verbinden sich bevorzugt mit harten Basen.
Weiche Säuren verbinden sich bevorzugt mit weichen Basen.

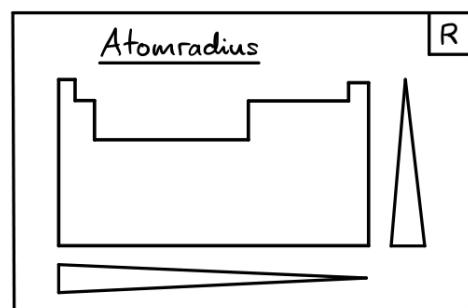
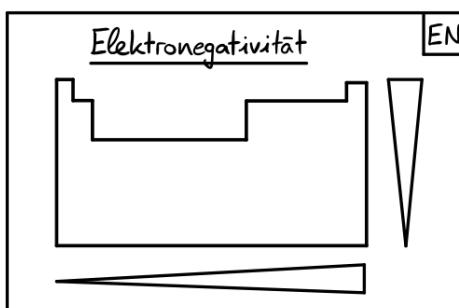
Elektrophile:

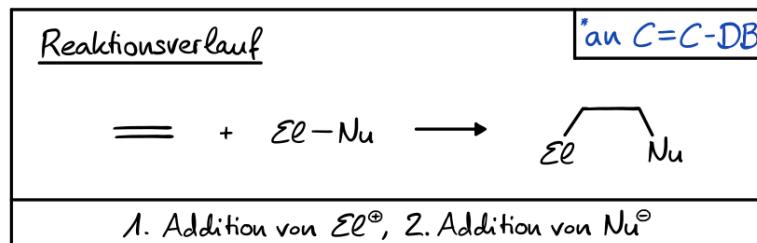
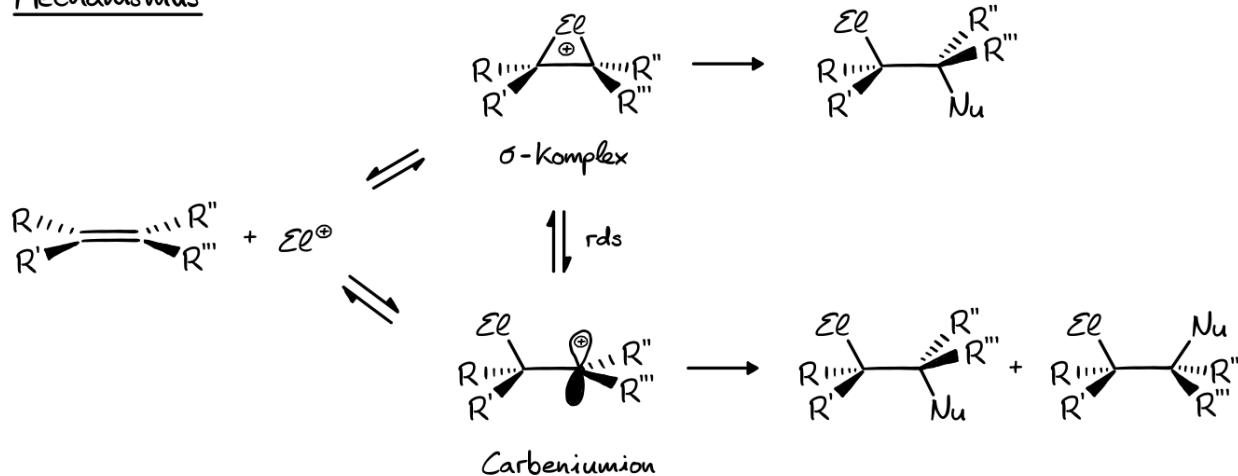
Hart	Grenzgebiet	Weich
H^+		
Li^+, Na^+, K^+	NO^+	$Cu^+, Ag^+, Te^+, R-Hg^+$
$Be^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}$	$Hg^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}$
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$		
Ti^{4+}, Sn^{4+}		
$BF_3, BCl_3, BBf_3, B(OR)_3, AlR_3, AlCl_3$	BR_3	$BH_3, GaCl_3, TR_3$
SO_3, CO_2	SO_2	Chinone, Carbene
HCl, HF, HBr		I_2, Br_2, ICN
$R-CO^+, NO_2^+$	$C_6H_5^+, R_3C^+$	$R-S^+, I^+, Br^+, OH^+$

Nucleophile:

Hart	Grenzgebiet	Weich
OH^-		H^-
F^-, AcO^-, Cl^- , NO_3^-, ClO_4^-	N_3^-, Br^- , NO_2^-	I^-, SCN^-, CN^- , SH^-
SO_4^{2-}, CO_3^{2-}	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
PO_4^{3-}		
H_2O, NH_3, N_2H_4	N_2	$R_3P, (RO)_3P, CO$
ROH, RNH_2, ROR	Amin, Pyridin	$RSR, Olefine, Benzal$
RO^-		RS^-, R^-

Einteilung kann rationalisiert werden mit Trends im PSE:



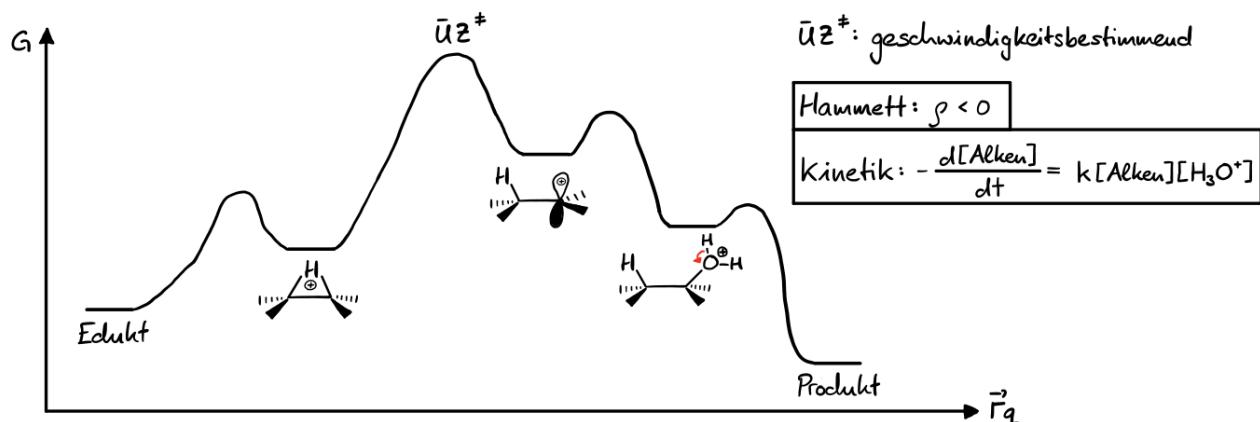
Mechanismus **σ -Komplex**

- überbrücktes Kation
- kontrollierter konfigurationeller Verlauf
- Angriff Nuc. von Rückseite
- bevorzugt in **apolaren LM***

additive Wirkung aller vier Subst. der DB!

Carbeniumion

- klassisches Carbokation
- kein kontrollierter konfigurationeller Verlauf
- Angriff Nuc. am stabileren Carbokation:
Regel von Markownikow
- bevorzugt in **polaren LM***
- additive Wirkung von Subst. am selben Ende der DB!
- nicht additiv an versch. Enden

Bsp: Säurekat. Hydratisierung

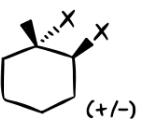
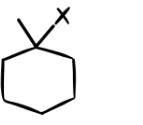
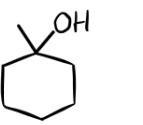
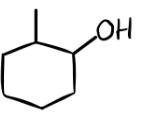
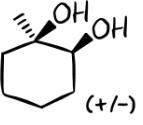
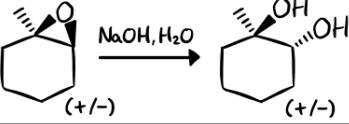
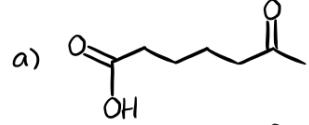
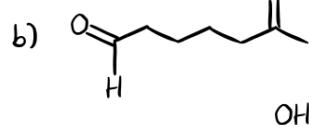
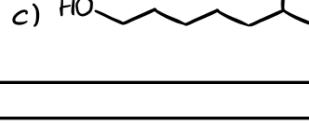
$$\text{Hammett: } \rho < 0$$

$$\text{Kinetik: } -\frac{d[\text{Alken}]}{dt} = k[\text{Alken}][\text{H}_3\text{O}^+]$$

*Beachte: Elektrophil entscheidend ($\text{Br}^\oplus \rightarrow$ immer Bromonium-Ion, auch wenn H_2O vorhanden).

Wichtige Additionsreaktionen an C=C Doppelbindungen

Reaktand: 

Reaktion	Reaktionsbed.	Produkt(e)	Bemerkungen
Halogenierung	X ₂		Trans-Addition (stereospezifisch)
Hydrohalogenierung*	HX		Markownikow-Produkt
Hydratisierung* (Hydroxylierung)	H ⁺ , H ₂ O		Markownikow-Produkt
Hydroborierung	1. HBR ₂ , THF 2. H ₂ O ₂ , NaOH		ANTI-Markownikow-Produkt (konzertierte syn-Addition an sterisch zugänglichere Seite) (Markownikow Addition, aber H ⁺ ≈ Nuc.)
Dihydroxylierung	OsO ₄ , H ₂ S oder NMO oder KMnO ₄ , NaOH		Cis-Dihydroxylierung
Epoxidierung (Prileschaeff)	mCPBA		Nuc. Öffnung (e.g. NaOH, H ₂ O) ergibt trans-Dihydroxyl.
Ozonolyse	1. O ₃ , DCM, -78°C 2. Aufarbeitung: a) H ₂ O ₂ , NaOH (oxidativ) b) Zn, AcOH (reduktiv) c) NaBH ₄ (reduktiv)	a)  b)  c) 	Alternative Reagenzien: a) CrO ₃ b) Me ₂ S oder H ₂ , Pt

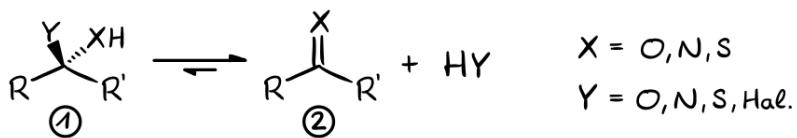
Regel von Markownikow

Der Angriff eines Elektrophils (bsp. Protonierung) führt zum stabileren Carbokation (= Intermediat)

Nach Hammond gleicht ÜZ⁺ energetisch und strukturell den entstehenden reaktiven Zwischenstufen.

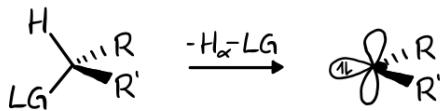
Erlenmeyer Regel

Verbindungen vom Typ ① sind normalerweise instabil und zerfallen zu ② und HY:

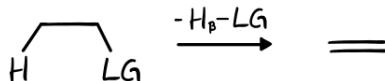


*Analog:
Addition von
H-OR
↓
Ether
H-O⁺R
↓
Ester

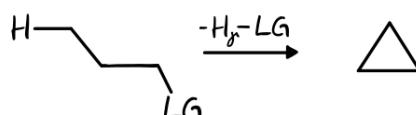
Reaktionsverlauf

1,1-Eliminierung (" α -Eliminierung"):

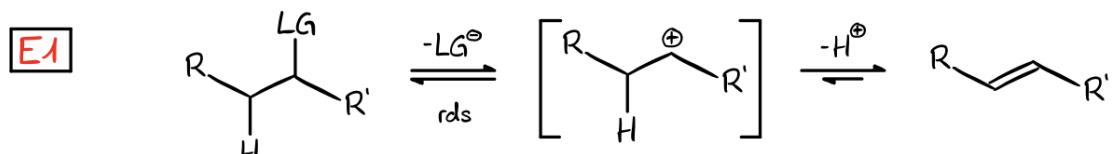
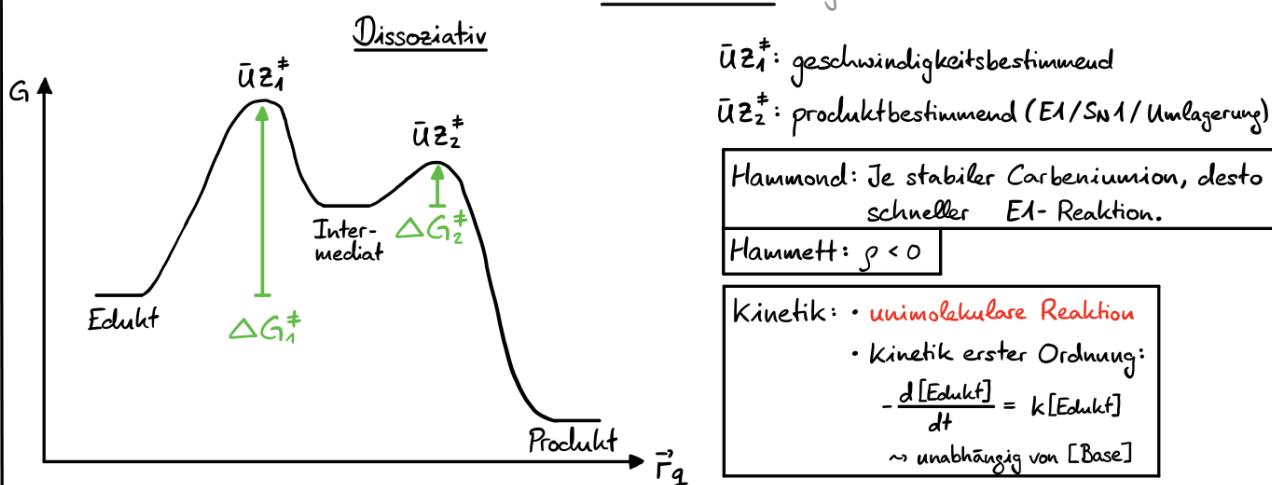
Es entsteht (falls C-Atom im Zentrum) ein Carben.

1,2-Eliminierung (" β -Eliminierung"):

Es entsteht eine Unsaturation.

1,3-Eliminierung (" γ -Eliminierung"):

Es handelt sich eigentlich um eine Substitution.

Mechanismus (Ionische β -Eliminierung)Carbeniumion \rightsquigarrow gleiches Intermediat wie S_N1 $\bar{U}Z_1^\ddagger$: geschwindigkeitsbestimmend $\bar{U}Z_2^\ddagger$: produktbestimmend (E1/S_N1/Umlagerung)

Hammond: Je stabiler Carbeniumion, desto schneller E1-Reaktion.

Hammett: $\rho < 0$

Kinetik: • unimolekulare Reaktion

• Kinetik erster Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = k[\text{Edukt}]$$

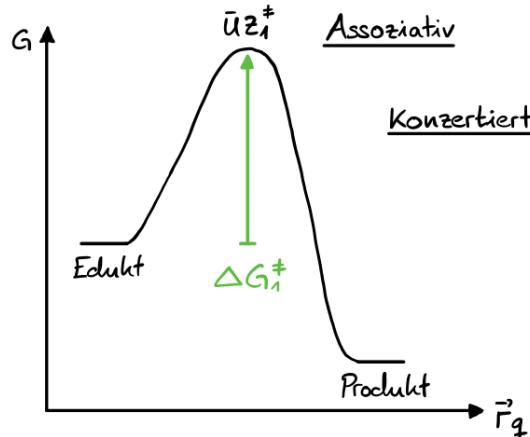
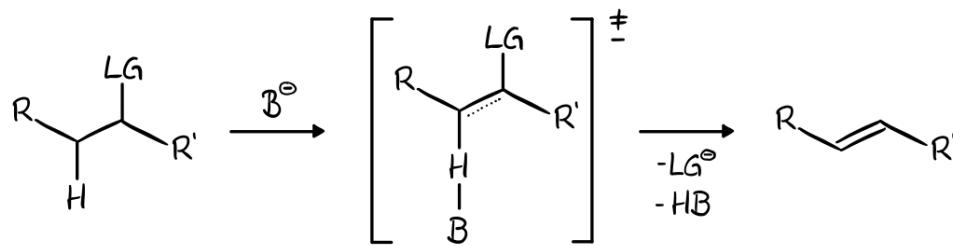
 \sim unabhängig von [Base]Regel von Sayzeff

Unter E1-Bedingungen entsteht hauptsächlich das stabilere (i.e. thermodyn. bevorzugte) Alken.

In der Regel sind höher substituierte Alkene stabiler.

Mechanismus (Ionische β -Eliminierung)

E2



Je stabiler $\ddot{U}Z_1^{\ddagger}$, desto schneller S_N2-Reaktion.

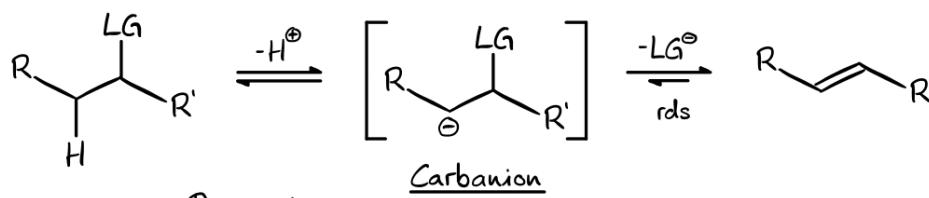
Kinetik:

- bimolekulare Reaktion
- Kinetik zweiter Ordnung:

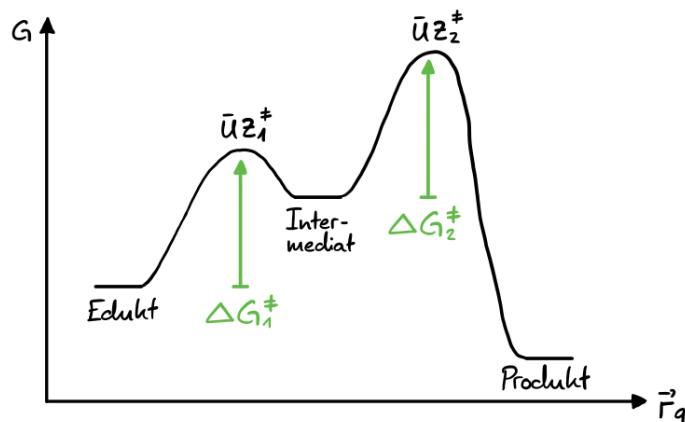
$$-\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = k[\text{Edukt}][\text{Base}]$$

→ abhängig von [Base]

E1cB



Dissociativ



$\ddot{U}Z_2^{\ddagger}$: geschwindigkeitsbestimmend

Hammond: Je stabiler Carbanion, desto schneller E1cB-Reaktion.

Hammett: $\rho > 0$

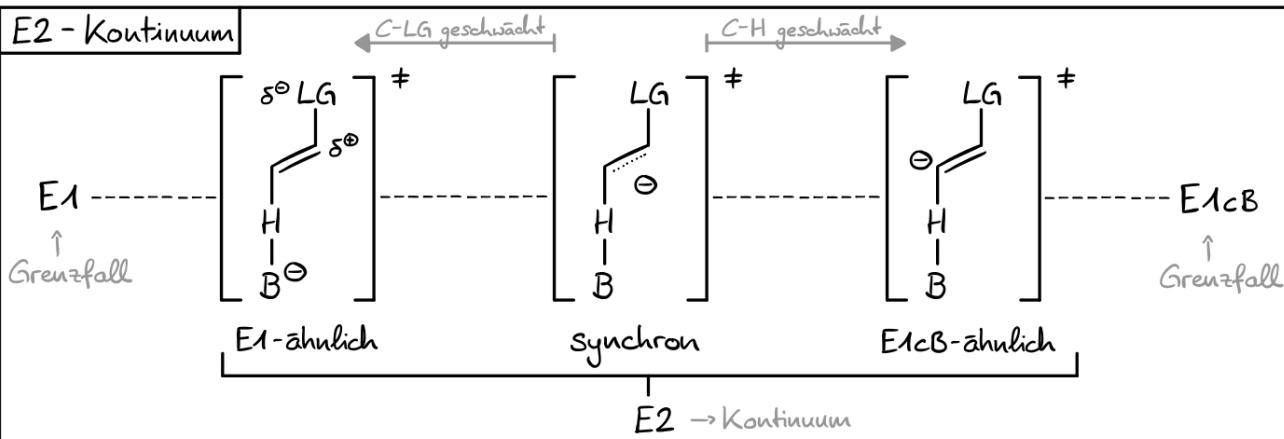
Kinetik:

- unimolekulare Reaktion
- Kinetik erster Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Anion}]}{dt} = k[\text{Anion}]$$

→ unabhängig von [Base]

E2 - Kontinuum



Reaktion	E1	E2	E1cB (selten)
Substituenteneinfluss	tertiär > sekundär Donoren stabilisieren	primär, sekundär, tertiär	primär > sekundär Akzeptoren nötig (H _B 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	Sayzeff-Produkt	Hofmann-Produkt* (Sayzeff auch möglich)	Hofmann-Produkt
Sterische Hinderung	unwichtig Beschl. bei gehinderten Substraten (~ ursprüngl. Winkel nicht regeneriert)	eher unwichtig	-
Brückenkopf (obligat sp ³)	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)

Hofmann-Regel

Eine β-H-Eliminierung erfolgt an der sterisch zugänglichen Seite.

Es entstehen bevorzugt weniger hoch subst. Alkene.

E2

*Base sterisch gehindert?

ja

Hofmann
(oft auch
"schlechte"
LG)

nein

Substrat sterisch gehindert?

ja

Hofmann
(saures H nicht
erreichbar)

nein

Sayzeff

Faustregel

- Nu⁻ ist eine starke Base
- Nu⁻ ist sterisch anspruchsvoll
- Substrat sterisch gehindert (3°, 2°, 1° mit Verzweigungen)

Substitution

- gutes Nucleophil
- "Abwesenheit" starke Base
- niedrige Temperatur

Eliminierung

- "Abwesenheit" Nucleophil
- starke, sterisch anspruchsvolle Base (DBU, LDA, KOTBu, ...)
- sterisch anspruchsvolles Substrat
- hohe Temperatur
- Möglichkeit der anti-Anordnung von Abgangsgruppe und Proton.

→ ab 2x erfüllt
→ Eliminierung