

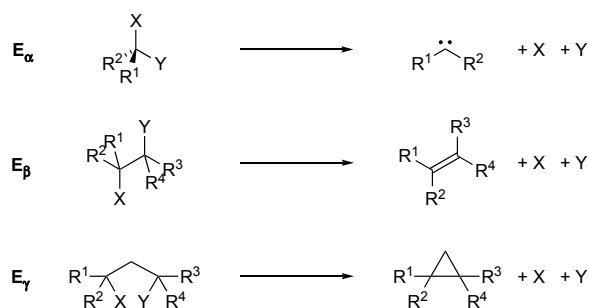
# Teil 4

## Eliminierungen

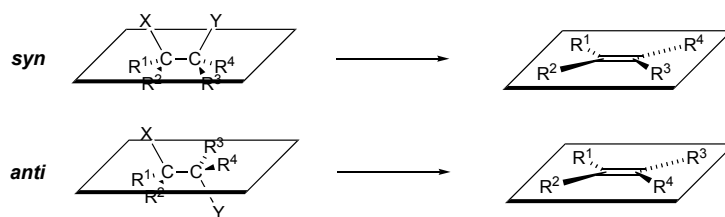
## 4.1 H,X- $\beta$ -Eliminierungen

### 4.1.1 Einleitung und Grundbegriffe

Bei Eliminierungen werden aus einem Molekül zwei Molekülfragmente X und Y entfernt. Sie sind also die Umkehrung von Additionen. Am häufigsten sind sogenannte  $\beta$ -Eliminierungen, bei denen die beiden Fragmente vicinal zueinander stehen und die beiden frei werdenden Valenzen durch Ausbildung einer Doppelbindung gesättigt werden. Es sind aber auch  $\alpha$ -Eliminierungen bekannt, bei denen beide Fragmente geminal am gleichen Kohlenstoffatom sitzen, wobei Carbene erzeugt werden, sowie auch  $\gamma$ -Eliminierung unter Ringschluss zu Cyclopropanen.



Bei  $\beta$ -Eliminierungen unterscheidet man *anti*- und *syn*-Eliminierungen je nachdem, ob die Eliminierung aus einer Konformation stattfindet, in der sich die beiden zu ewntfernenden Fragmente X und Y auf entgegengesetzten Seiten oder auf der gleichen Seite der Ebene der entstehenden C,C-Doppelbindung befinden.



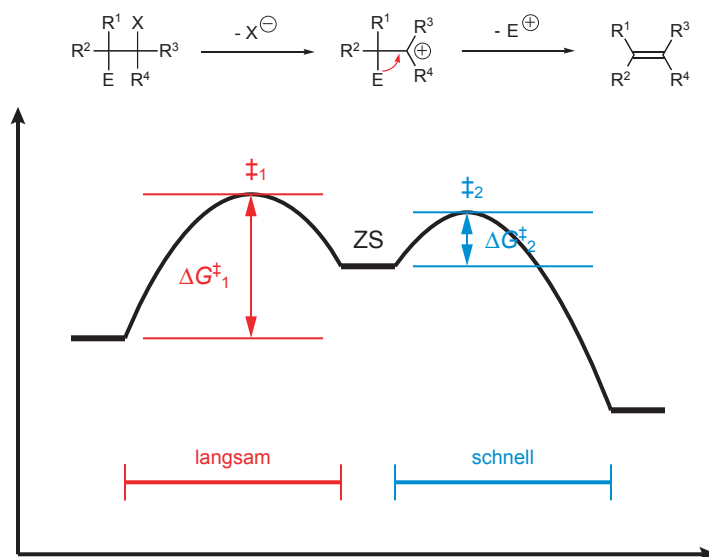
Ferner unterscheidet man sogenannte H,X-Eliminierungen, bei denen einer der beiden entfernten Molekülteile ein Wasserstoff ist, von X,Y-Eliminierungen. Erstere sind bei weitem am häufigsten anzutreffen, während letztere einige wichtige, spezielle Anwendungen haben.

## 4.1.2 Mechanismen von H,X- $\beta$ -Eliminierungen

Typische H,X- $\beta$ -Eliminierungen laufen nach drei unterscheidbaren Mechanismen ab, dem  $E_1$ -, dem  $E_{1,cb}$ - und dem  $E_2$ -Mechanismus, bei denen es sich wie bei den Mechanismen der nucleophilen Substitution um idealisierte Mechanismen handelt, zwischen denen ein kontinuierliches Spektrum realer Reaktionen existiert. Ein Sonderfall sind sogenannte pyrolytische Eliminierungen, die nach einem konzertierten Mechanismus ablaufen.

### 4.1.2.1 $E_1$ -Mechanismus

Bei Eliminierungen nach dem  $E_1$ -Mechanismus wird zunächst eine gute Abgangsgruppe X abgespalten und so ein freies Carbeniumion erzeugt, das dann durch Abspaltung eines Protons *vom benachbarten Kohlenstoff* stabilisiert wird. Der Zusatz einer externen Base ist normalerweise nicht nötig. Das Solvens fängt das Proton ab. Allerdings sollten wegen der Konkurrenz durch die nucleophile Substitution (siehe unten) nicht zu nucleophile Solventien eingesetzt werden.



**Merksatz:** Bei einer  $E_1$ -Reaktion wird zuerst die Bindung zur Abgangsgruppe heterolytisch gespalten. Charakteristisch ist das Auftreten eines Carbeniumions als reaktiver Zwischenstufe, das sich durch Abspaltung eines Protons stabilisiert.

Die Reaktionsverlauf zeigt folgende Charakteristika:

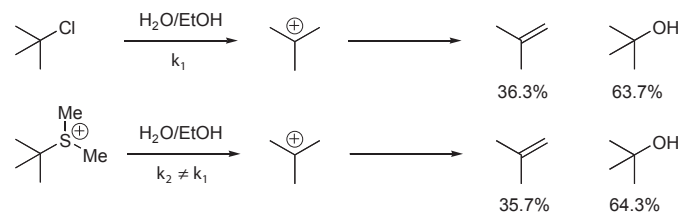
- Der Mechanismus ist zweistufig, mit einem Carbeniumion als reaktiver Zwischenstufe.
- Der erste Schritt, der Austritt der Abgangsgruppe X<sup>-</sup>, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.
- Die Reaktion ist im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unimolekular
- Die Reaktion folgt einer Kinetik 1. Ordnung:

$$v_{S_{N1}} = -\frac{d[RX]}{dt} = k_1 \cdot [RX]$$

Es ist offensichtlich, dass der  $E_1$ -Mechanismus zum einen am ehesten als die Umkehrreaktion einer elektrophilen Addition ( $A_e$ ) über offenkettige Carbeniumionen anzusehen ist. Zugleich ist der  $E_1$ -Mechanismus sehr eng mit dem  $S_N1$ -Mechanismus verwandt ist.

**Merksatz:  $E_1$ -Reaktionen,  $A_e$ -Reaktionen und  $S_N1$ -Reaktionen verlaufen alle über eine gemeinsame Zwischenstufe, ein offenkettiges Carbeniumion.**

**Konkurrenz zur nucleophilen Substitution.** Führt man mit tertiären Verbindungen mit guten Abgangsgruppen das folgende doppelte Konkurrenzexperiment durch, so erhält man ein Gemisch aus Substitutions- und Eliminierungsprodukten.

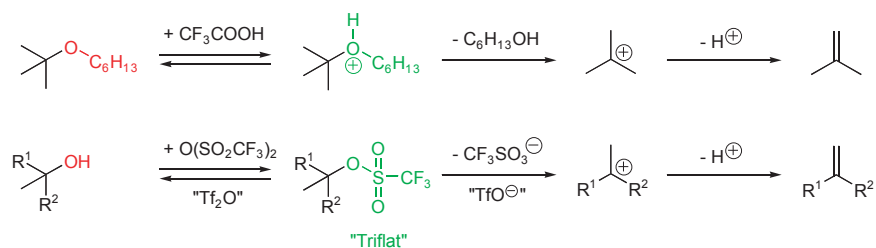


In diesem Beispiel werden zwei Aspekte deutlich:

- Die Natur der Abgangsgruppe ist egal für den Ausgang der Reaktion (solange sie ausreichend gut ist), was ein Beweis für das Vorliegen eines freien Carbeniumions als gemeinsamer, echter Zwischenstufe ist.
- Da das freie Carbeniumion auch die Zwischenstufe in der  $S_N1$ -Reaktion ist, treten  $E_1$ - und  $S_N1$ -Reaktion als Konkurrenzreaktionen auf, wenn ein ausreichend gutes Nucleophil (zum Beispiel ein nucleophiles Solvens) anwesend ist.

Folgende Faktoren begünstigen also eine  $E_1$ -Reaktion (insgesamt und im Vergleich zur  $S_N1$ -Reaktion):

- Die Anwesenheit einer guten Abgangsgruppe  $X^-$ , zum Beispiel  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $TsO^-$  oder  $TfO^-$  ist entscheidend. Wie bei  $S_N1$ -Reaktionen ist daher auch die Aktivierung schlechterer Abgangsgruppen durch elektrophile Katalyse üblich.



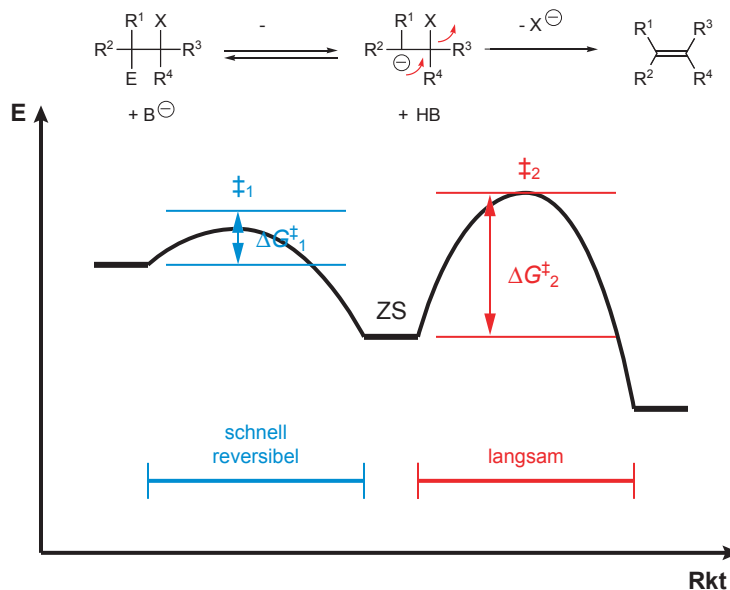
- Da das zugleich bedeutet, dass  $X^-$  eine schwache Base und somit  $HX$  eine starke Säure ist, müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass das gebildete Proton vom Solvens abgefangen wird, um der Eliminierung gegenüber der Addition als Rückreaktion Triebkraft zu verleihen.

- Es darf aber kein gutes Nucleophil Y anwesend sein, um die  $E_1$ -Reaktion gegenüber der  $S_N1$ -Reaktion zu begünstigen. Das Solvens muss also das Proton abfangen, darf aber nicht zu nucleophil sein.
- Ein wichtiger Faktor zur selektiven Begünstigung der  $E_1$ -Reaktion ist die Erhöhung der Reaktionstemperatur. Bei Eliminierungen nimmt die Entropie zu, da mehr Teilchen entstehen, während bei Substitutionen die Teilchenzahl konstant bleibt. Eine Temperaturerhöhung bevorzugt die Eliminierung daher nach  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  thermodynamisch sowohl gegenüber der Addition als Rückreaktion als auch gegenüber der Substitution.

**Merksatz: Eliminierungen unter  $E_1$ -Bedingungen werden typischerweise bei erhöhter Temperatur durchgeführt, um die Eliminierung gegenüber der Addition als auch gegenüber möglicher Substitutionen zu begünstigen.**

#### 4.1.2.2 $E_{1,cb}$ -Mechanismus

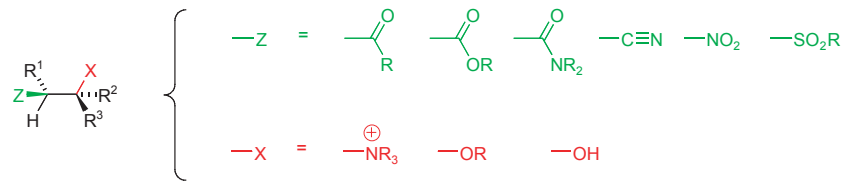
Beim  $E_{1,cb}$ -Mechanismus wird im Unterschied zum  $E_1$ -Mechanismus zuerst mit einer externen Base in einem vorgelagerten Gleichgewicht ein Proton entfernt (deswegen cb = "conjugate base"). Das intermediär gebildete Anion stabilisiert sich dann durch die Abspaltung der Abgangsgruppe X als Anion.



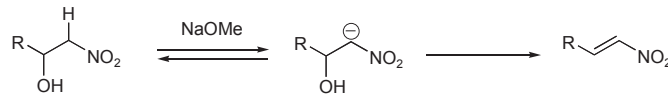
Voraussetzung für das Vorliegen eines eindeutigen  $E_{1,cb}$ -Mechanismus ist also

- die Anwesenheit einer starken Base;
- die Anwesenheit eines relativ aciden Protons bzw. einer Stabilisierung des Anions, vorzugsweise durch  $\pi$ -Akzeptorsubstituenten;
- die Anwesenheit einer relativ schlechten Abgangsgruppe, wodurch  $E_1$ -Mechanismus und  $S_N1$ -Mechanismus benachteiligt werden.

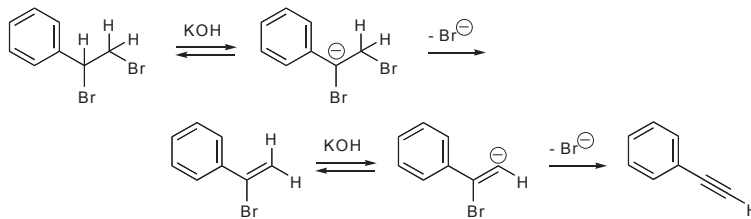
Typische Substrate sind also:



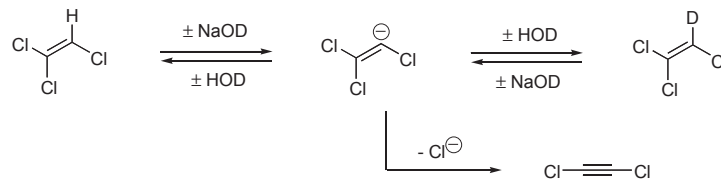
So lassen sich zu Beispiel  $\beta$ -Nitroalkohole unter Einwirkung starker Basen zu Olefinen umsetzen.



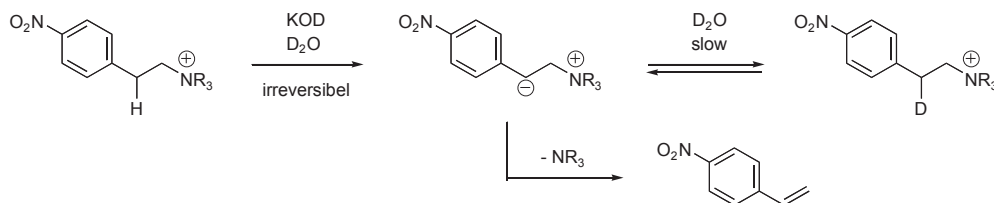
Häufig findet man  $\text{E}_{1,\text{cb}}$ -Mechanismen bei Eliminierungen an C,C-Doppelbindungen unter Bildung von Alkinen, da die C,H-Acidität mit dem  $s$ -Anteil der C,H- $\sigma$ -Bindung, also in der Reihenfolge  $sp^3 < sp^2 < sp$  zunimmt. Deswegen ist auch eine doppelte Eliminierung aus disubstituierten Substraten zum Alkin möglich.



Führt man derartige Reaktionen mit NaOD als Base aus und bricht ab, bevor das Edukt vollständig umgesetzt ist, so erhält man auch deuterierte Verbindungen, was ein Beweis für das vorgelagerte Deprotonierungsgleichgewicht ist.

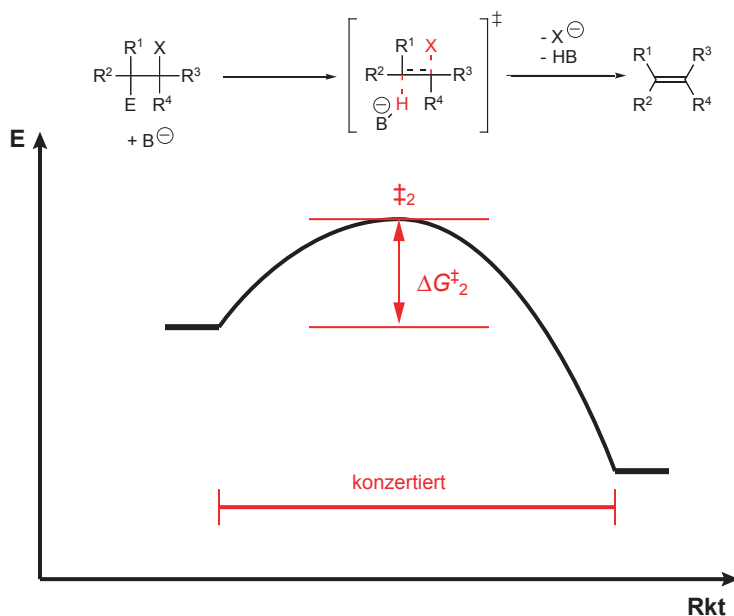


Ein weiterer Hinweis ist die Tatsache, dass Eliminierungen in  $\text{D}_2\text{O}$  schneller verlaufen als  $\text{H}_2\text{O}$ , da wegen des großen Überschuss des Lösungsmittels die Rückprotonierung (als Konkurrenz zur sofortigen Weiterreaktion zum Produkt) nur mit Deuterium stattfindet, die wegen des Isotopeneffekts langsamer ist.



### 4.1.2.3 E<sub>2</sub>-Mechanismus

Sowohl E<sub>1</sub>-Mechanismus (zuerst wird X, dann ein Proton entfernt) als auch E<sub>1,cb</sub>-Mechanismus (zuerst wird ein Proton, dann X entfernt) sind als zwei Grenzfälle anzusehen. Am häufigsten wird der Verlauf nach einem E<sub>2</sub>-Mechanismus beobachtet, der gewissermaßen zwischen beiden Grenzfällen angesiedelt ist. Dabei werden in einer mehr oder weniger synchronen Reaktion zugleich mit Hilfe einer externen Base ein Proton entfernt und die Abgangsgruppe abgespalten.

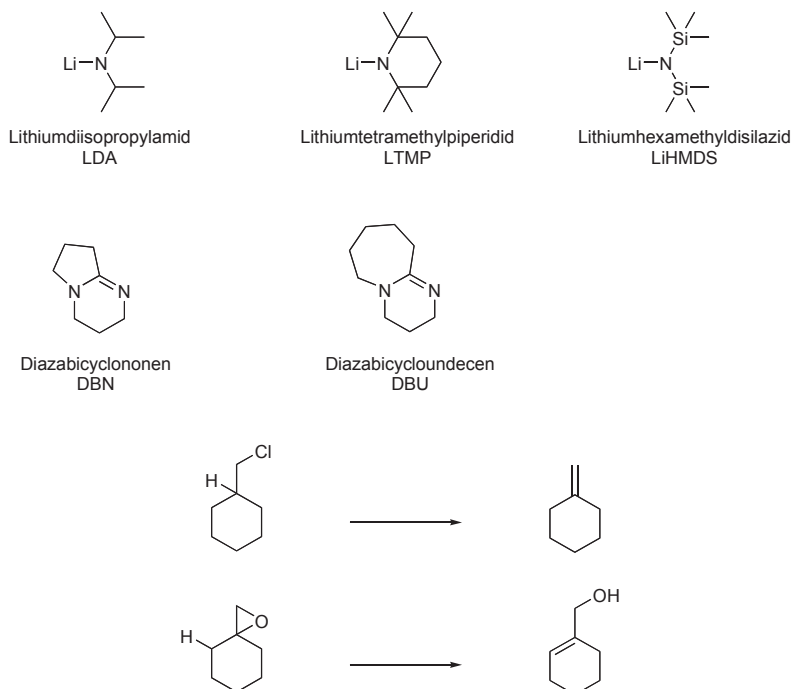


**Anmerkung:** In den meisten Fällen kann man davon ausgehen, dass gewisse Abweichungen von der idealisierten Synchronizität der Bindungsspaltung auftreten, verbunden mit einer tendenziellen Verschiebung hin zu den anderen Mechanismen, entsprechender Verzerrung der idealisierten Geometrie des Übergangszustands und dem Auftreten von Partialladungen.

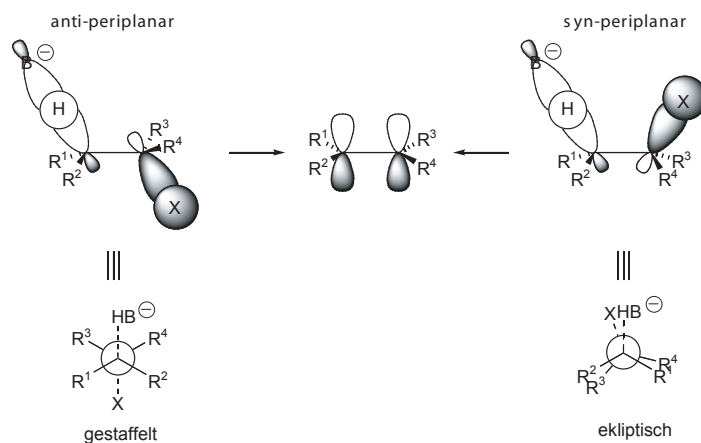
**Konkurrenz durch nucleophile Substitution.** Wie im Falle von E<sub>1</sub>- und S<sub>N</sub>1-Reaktionen liegt auch bei E<sub>2</sub>-Reaktionen eine gewisse Verwandtschaft mit S<sub>N</sub>2-Reaktionen vor, allerdings *nicht* aus mechanistischer Sicht (es werden zwei völlig verschiedene Übergangszustände durchlaufen), sondern hinsichtlich der Reaktionsbedingungen. In beiden Fällen weist das Substrat eine gute Abgangsgruppe auf, und es ist eine gute Base bzw. Nucleophil anwesend.

Die S<sub>N</sub>2-Reaktion wird als Konkurrenzreaktion zurückgedrängt bei Verwendung von Substraten mit dem zu eliminierenden Wasserstoff an einem möglichst hoch substituierten Kohlenstoff. Man kann sagen, dass dadurch die E<sub>2</sub>-Reaktion und “E<sub>1</sub>-artiger” und durch entsprechende bessere Stabilisierung der im Übergangszustand auftretenden positiven Partialladungen begünstigt wird.

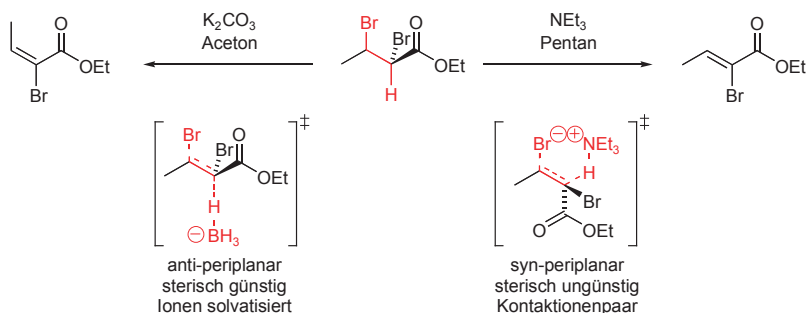
Ferner lassen sich sogenannte “nicht-nucleophile” Basen einsetzen. Bei diesen handelt es sich um ausreichend starke Basen, die aber einen großen sterischen Anspruch haben und daher nicht gut geeignet für einen nucleophilen Angriff sind. Beispiele sind die neutralen Basen DBN und DBU sowie die anionischen Basen LDA und LiHMDS. Mit ihnen lassen sich auch primäre Halogenide, Tosylate und Epoxide chemoselektiv in einer E<sub>2</sub>-Reaktion umsetzen.



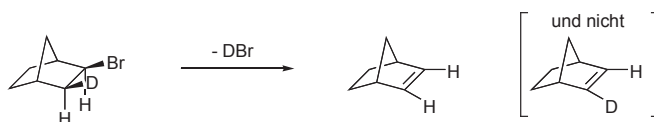
**Detailliertere Betrachtung des Übergangszustands bei E<sub>2</sub>-Reaktionen.** Damit die Eliminierung und die Bildung des Olefins in einer einstufigen Reaktion ablaufen kann, **muss** die Bildung der π-C,C-Bindung gleichzeitig zur Entfernung von Wasserstoff und Abgangsgruppe stattfinden. Das setzt notwendigerweise voraus, dass sich die beteiligten Bindungen in einer Ebene befinden (“periplanar” sind), damit sie im Übergangszustand bereits π-artig (lateral) zur Überlappung kommen.



Im Prinzip kann die Reaktion somit aus einer “anti-periplanaren” Konformation (H und X stehen *anti*, H – C – C – X liegen in einer Ebene) oder aus einer “syn-periplanaren” Konformation (H und X stehen *syn*, H – C – C – X liegen in einer Ebene) stattfinden. In aller Regel ist ersteres der Fall, da die syn-periplanare Konformation als ekliptische Konformation stark benachteiligt ist. Ausnahmen treten bei Verwendung neutraler Base in unpolaren Solventien auf, die sich durch Ausbildung eines Kontaktionenpaars stabilisieren müssen.



Eine weitere Ausnahme sind polyzyklische Verbindungen, bei denen die Konformation fixiert ist, und in denen nur syn-periplanare Wasserstoffe zur Verfügung stehen (die Reaktion ist entsprechend langsam).



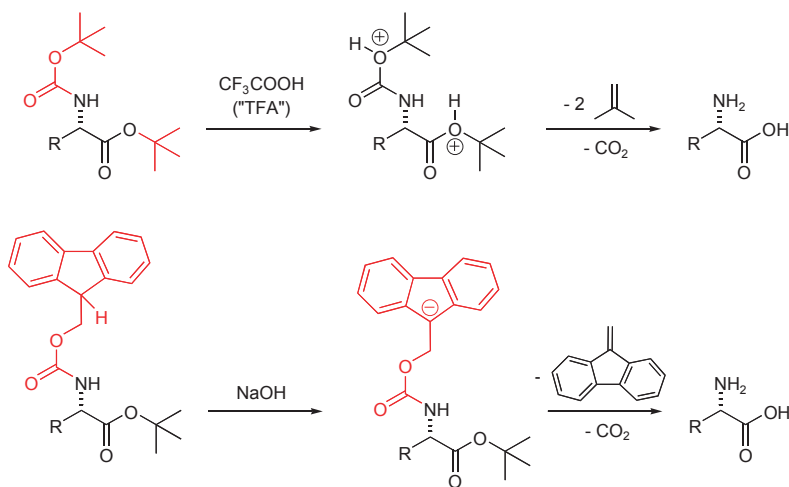
#### 4.1.2.4 Vergleich der Mechanismen der H,X-Eliminierung

Die drei Mechanismen der H,X-Eliminierung, die nicht über zyklische Zwischenstufen verlaufen, lassen sich wie folgt im gemeinsamen Vergleich zusammenfassen:

- Typische Substrate und Reaktionsbedingungen bei **E<sub>1</sub>**-Reaktionen sind gute Abgangsgruppen X an möglichst hoch (oder mit  $\pi$ -Donor-Substituenten) substituierten Kohlenstoffen und kein Zusatz einer externen Base. Dagegen verwendet man bei **E<sub>1,cb</sub>**-Reaktionen relativ schlechte Abgangsgruppen, Substrate mit aciden Wasserstoffen an Kohlenstoffen  $\pi$ -Akzeptor-Substituenten und starke Basen. **E<sub>2</sub>**-Reaktionen kombinieren typischerweise gute Abgangsgruppen X mit dem Zusatz von Basen.
- Sowohl bei **E<sub>1</sub>**-Reaktionen als auch bei **E<sub>2</sub>**-Reaktionen wird eine Beschleunigung der Reaktion durch bessere Abgangsgruppen und Stabilisierung der positiven (Partial-) Ladung beobachtet. Andererseits werden sowohl bei **E<sub>1,cb</sub>**-Reaktionen als auch bei **E<sub>2</sub>**-Reaktionen Isotopeneffekte beobachtet.
- Da bei **E<sub>1</sub>**-Reaktionen als auch bei **E<sub>2</sub>**-Reaktionen gute Abgangsgruppen verwendet werden, können in beiden Fällen im Unterschied zu **E<sub>1,cb</sub>**-Reaktionen nucleophile Substitutionen (**S<sub>N</sub>1** bzw. **S<sub>N</sub>2**) als Konkurrenzreaktionen auftreten. Dass dies vor allem durch die Anwesenheit einer Base als möglichem Nucleophil bei **E<sub>2</sub>**-Reaktionen der Fall sein kann, versucht man durch die Verwendung "nicht-nucleophiler" Basen zu vermeiden.
- Da bei **E<sub>1,cb</sub>**-Reaktionen als auch bei **E<sub>2</sub>**-Reaktionen im Unterschied zu **E<sub>1</sub>**-Reaktionen zu keinem Zeitpunkt freie Carbenium-Ionen vorliegen, können sie stereoselektiv verlaufen (siehe unten), und es werden im Unterschied keine Wagner-Meerwein-Umlagerungen als Nebenreaktionen beobachtet.

	E1	E1,cb	E2
Abgangsgruppe X	gut	gut	schlecht
acides H	nein	nein	ja
Zusatz von Base	nein	ja	ja
Beschleunigung durch $\pi$ -Donoren an C-X	ja	ja	nein
Beschleunigung durch $\pi$ -Akzeptoren an C-H	nein	ja	ja
Isotopeneffekt für C-D	nein	ja	ja
Konkurrenzreaktion	$S_{N1}$	$S_{N2}$	-
Nebenreaktion	Umlagerung	-	-

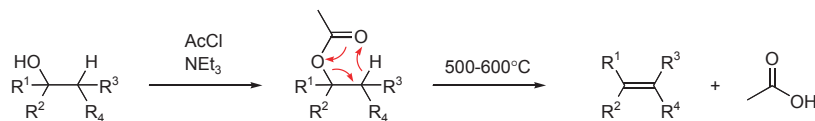
Diese Unterschiede in der Reaktivität macht man sich in der Schutzgruppentechnik zu Nutze, zum Beispiel in der Peptidsynthese. So verwendet man zum einen *tert.*-Butylester-, *tert.*-Butylether- sowie *tert.*-Butyloxycarbonyl- (Boc-) Schutzgruppen, die sich unter Einwirkung von Säuren durch  $E_1$ -Reaktionen entfernen lassen, und zum anderen Fluorenyloxycarbonyl- (Fmoc-) Schutzgruppen, die in einer  $E_{1,cb}$ -Reaktion unter Baseneinwirkung abgespalten werden. Beide Schutzgruppenarten sind jeweils stabil gegenüber den Reaktionsbedingungen zur Abspaltung der anderen und lassen sich so unabhängig voneinander entfernen.



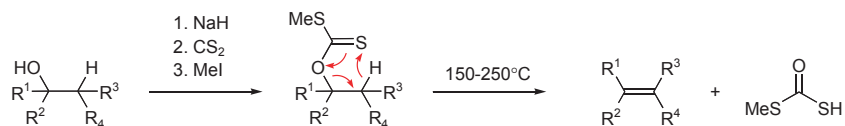
#### 4.1.2.5 Pyrolytische H,X- $\beta$ -Eliminierungen über zyklische Übergangszustände

Pyrolytische Eliminierungsreaktionen sind solche, die spontan und in der Regel unkatalysiert bei Erwärmen des Substrats ablaufen. Sie verlaufen im allgemeinen im Sinne von *syn*-Eliminierungen und mehr oder weniger synchron. Dabei ist die *syn*-Orientierung bei Reaktionen mit fünfgliedrigen Übergangszuständen strikter als bei solchen mit sechsgliedrigen, da letztere über mehr konformative Freiheit verfügen.

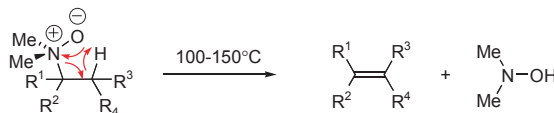
**Esterpyrolyse.** Ester mit  $\beta$ -Wasserstoffatomen können unter relativ drastischen Bedingungen (etwa 500 – 600 °C für Acetate) zu Olefin und freier Carboxylsäure umgesetzt werden.



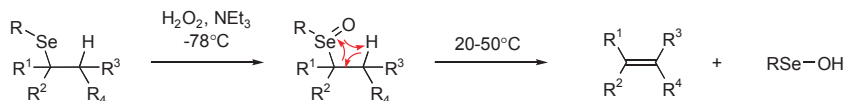
**Tshugaev-Reaktion.** In einer Variante der Esterpyrolyse werden Alkohole nicht zu Estern, sondern mit  $\text{CS}_2$  zu Xanthogenaten umgesetzt. Diese sind bessere Abgangsgruppen und erlauben unkatalysierte Reaktionen bei moderateren Bedingungen (etwa  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Cope-Eliminierung.** Die Pyrolyse von Aminoxiden verläuft bei noch mildereren Bedingungen (etwa  $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ ). Die Darstellung der Aminoxide aus Aminen gelingt mit Wasserstoffperoxid. Ein Elektronenpaar wird zum Stickstoff verschoben, der also reduziert wird.



**Selenoxid-Eliminierung.** Eine sehr milde Methode ist die Eliminierung von Selenoxiden, die schon bei Raumtemperatur abläuft (Sulfoxide bei etwa  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ).

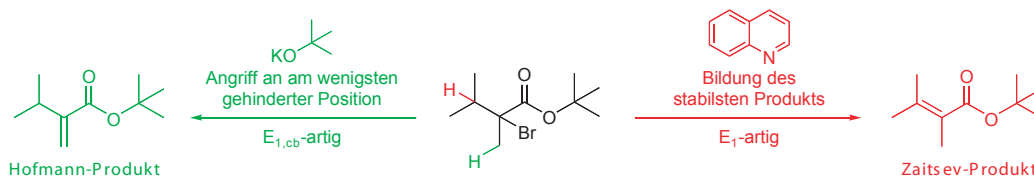


Die Selenoxide sind aus den entsprechenden Selenide durch Oxidation erhältlich und werden oft nur *in situ* hergestellt durch Oxidation bei tiefen Temperaturen. Die Eliminierung erfolgt dann spontan bei Erwärmen auf Raumtemperatur.

### 4.1.3 Regioselektivität von Eliminierungen

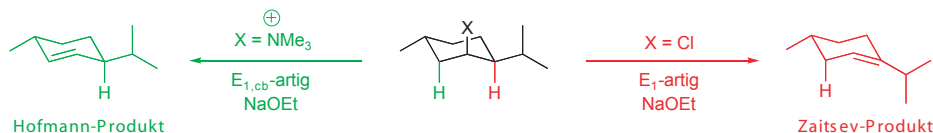
Die Regiochemie bei Eliminierungsreaktionen ist stark vom jeweiligen Mechanismus abhängig und wird bestimmt durch eine Anzahl von Faktoren, die unter Umständen auch miteinander konkurrieren können.

**Zaitsev-Regel und Hofmann-Regel.** Bei  $\text{E}_1$ - und  $\text{E}_1$ -artigen  $\text{E}_2$ -Reaktionen entsteht in aller Regel das am höchsten substituierte Olefin (Zaitsev-Produkt). Der Grund dafür ist, dass in diesem Fall entscheidend ist, **welches** Proton von mehreren möglichen im abschließenden Schritt abgespalten wird. Dies gilt insbesondere für den Fall, dass sich im Produkt eine konjugierte Doppelbindung bilden kann. Wenn das bei der Eliminierung entstehende Proton nicht abgefangen wird, ist die Rückreaktion möglich, und es liegt thermodynamische Kontrolle vor. Wenn es abgefangen wird, liegt kinetische Kontrolle vor. Es entsteht dennoch das thermodynamisch günstigste Produkt, da die Energie des Übergangszustands nach dem Hammond-Postulat der Energie der Produkte proportional sein sollte ("product development control").



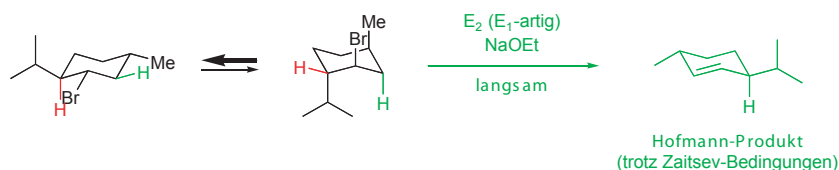
Umgekehrt kann bei  $E_{1,cb}$ - und  $E_{1,cb}$ -artigen  $E_2$ -Reaktionen das Olefin entstehen, das durch die Entfernung des am wenigsten sterisch gehinderten Wasserstoffs gebildet wird (Hofmann-Produkt). Dies ist tatsächlich der Fall bei Verwendung sterisch gehinderter Basen. Die Ursache ist, dass in diesem Fall im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der Deprotonierung, der Angriff bevorzugt am weniger gehinderten Wasserstoff erfolgt und so die Orientierung bereits festgelegt ist. Es handelt sich also um kinetische Kontrolle.

Man kann also durch Wahl der Reaktionsparameter, die den Mechanismus festlegen, zugleich die Regioselektivität kontrollieren. Gute Abgangsgruppen und sterisch anspruchslose, eher schwache Basen führen zum Zaitsev-Produkt, schlechte Abgangsgruppen und sterisch anspruchsvolle, eher starke Basen führen zum Hofmann-Produkt.



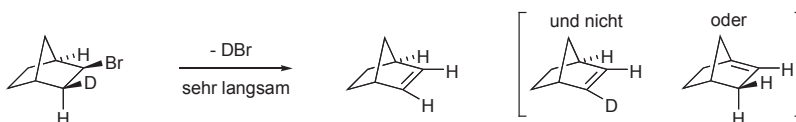
Dennoch ist die einfachste Methode der Regioselektivität die Vermeidung von mehr als einem  $\beta$ -Wasserstoff in einer günstigen, periplanaren Konformation. Außerdem ergibt sich der synthetische Wert von X,Y-Eliminierungen (siehe unten) aus der Tatsache, dass man die Regioselektivität (und unter Umständen auch die Stereoselektivität) durch die Stellung der beiden Substituenten genau kontrollieren kann.

**Stereoelektronische Effekte.** Bei  $E_2$ -artigen Reaktionen entsteht Produkt, das am leichtesten aus einer antiperiplanaren Konformation erzeugt werden kann. Insbesondere wenn in zyklischen Verbindungen nur ein axialer Wasserstoff für die Eliminierung aus der anti-periplanaren Konformation zur Verfügung steht, dann bestimmt dies die Regioselektivität ungeachtet der Hofmann- oder Zaitsev-Regeln. Dies ist auch die Methode der Wahl um vollkommen Hofmann-selektive Eliminierungen durchzuführen.



Im gezeigten Beispiel ist die Isopropylgruppe als "konformativer Anker" von Nachteil für die Reaktion. Die einzige Konformation, in der ein periplanar  $\beta$ -H-Atom vorliegt ist durch die axiale Stellung der Substituenten stark benachteiligt und die Reaktion daher langsam.

**Bredt-Regel.** Im folgenden Beispiel ist die sogenannte Bredt-Regel gültig, die besagt, dass unabhängig vom Mechanismus in aller Regel keine Brückenkopf-Doppelbindungen gebildet werden.

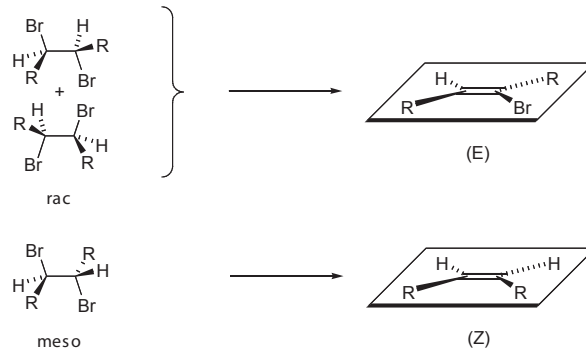


#### 4.1.4 Stereoselektivität von Eliminierungen

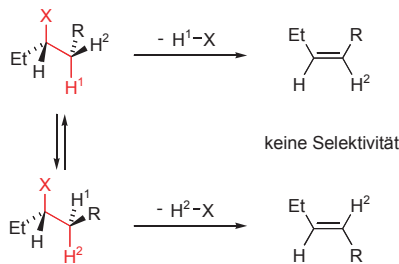
Bei Eliminierungen können (E)- oder (Z)-konfigurierte C,C-Doppelbindungen entstehen. Es stellt sich also die Frage, unter welchen Bedingungen stereoselektiv die eine oder andere Konfiguration erhalten wird. Dies ist in der Regel nur dann der Fall, wenn die Reaktion streng im Sinne einer *syn*- oder *anti*-Eliminierung abläuft.

Reaktionen nach dem **E<sub>1</sub>**-Mechanismus verlaufen in aller Regel stereochemisch unspezifisch, da keine festgelegte räumliche Orientierung zwischen den beiden zu eliminierenden Gruppen vorliegen muss und da es sich um eine zweistufige Reaktion handelt, bei der zwischen den beiden Reaktionsschritten eine Rotation um die C-C-Einfachbindung erfolgen kann.

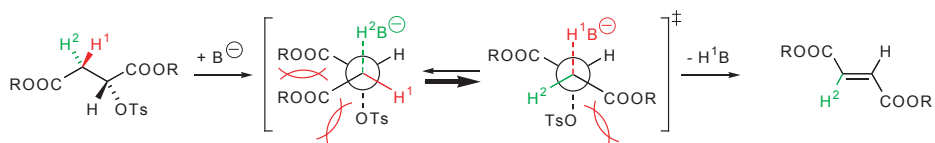
Anders verhält es sich mit Eliminierungen, die nach einem **E<sub>2</sub>**-Mechanismus ablaufen. Wie bereits erläutert müssen hier die beteiligten Bindungen periplanar liegen, und wenn möglich erfolgt die Reaktion streng aus der anti-periplanaren Konformation. Als Konsequenz daraus verlaufen **E<sub>2</sub>**-Mechanismus **genau dann** stereoselektiv, wenn **beide** Fragmente X und Y an Stereozentren sitzen.



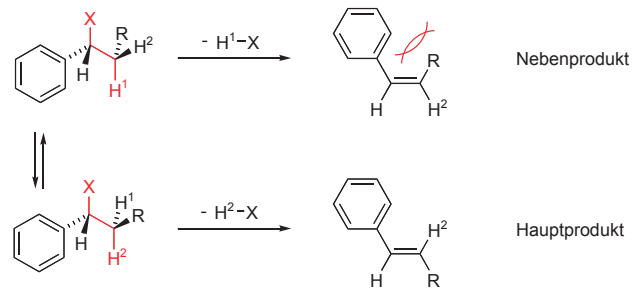
Ist dies nicht der Fall, so gibt es zwei mögliche anti-periplanare Konformationen, aus denen die Eliminierung stattfinden kann, und die Stereoselektivität geht verloren.



Dennoch beobachtet man auch in solchen Fällen gelegentlich Stereoselektivität. Es entsteht bevorzugt das thermodynamisch günstigste Olefin, und zwar selbst unter kinetischer Kontrolle, da auch der Übergangszustand in diesem Fall nach dem Hammond-Postulat günstiger sein sollte. Das lässt sich durch sterische Wechselwirkungen erklären (Minimierung von *gauche*-Wechselwirkungen im Übergangszustand).



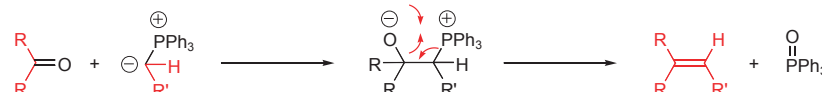
Auch das zusätzliche Auftreten von Mesomeriestabilisierung, wie hier für die Synthese eines Styrolderivats gezeigt (in einem Fall ist der Phenylring aus sterischen Gründen aus der Doppelbindungsebene gedreht), sorgt für eine energetische Bevorzugung im Übergangszustand.



## 4.2 X,Y- $\beta$ -Eliminierungen

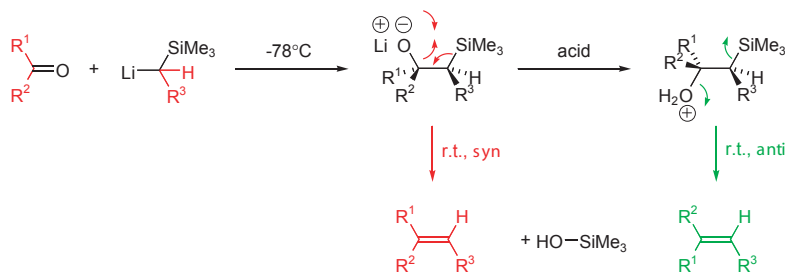
Der Wert dieser Eliminierungen liegt darin, dass man mit der Synthese der Substrate, also durch die Position der Fragmente X und Y die Regioselektivität (und gegebenenfalls auch die Stereoselektivität) der Eliminierung genau kontrollieren kann.

**Wittig-Reaktion.** Eine der wichtigsten C-C-Bindungsknüpfungen, die Wittig-Reaktion und ihre vielfältigen Varianten, bei der letztendlich Ketone mit Phosphoryliden in Olefine überführt werden, schließt mit einer Eliminierung eines Phosphinoxids ab.



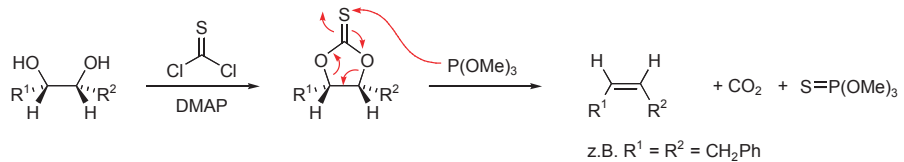
Der Erzeugung des Phosphorylids ist bereits bei der aliphatischen Substitution erwähnt worden, und insgesamt werden die Wittig-Reaktion und ihre Varianten im Detail im Abschnitt über Carbonylreaktionen behandelt werden.

**Peterson-Olefinierung.** In ähnlicher Weise erfolgt bei der Peterson-Olefinierung aus  $\beta$ -Hydroxysilanen (die man stereoselektiv herstellen kann) im abschließenden Schritt die Eliminierung eines Silanols.



Interessanterweise werden unterschiedlich konfigurierte Olefine erhalten, je nachdem ob die Reaktion im sauren oder im basischen Medium durchgeführt wird, da jeweils die anti-periplanare Konformation ( $E_2$ -artige einstufige Reaktion) bzw. die syn-periplanare Konformation (Kontakt der entgegengesetzten Partialladungen, zyklischer Übergangszustand) bevorzugt ist.

**Corey-Winter-Reaktion.** Bei der Corey-Winter-Reaktion werden vicinale Dirole mit Thiophosgen und DMAP (p-N,N-Dimethylaminopyridin) als Base in die entsprechenden zyklischen Thiocarbonate überführt, die mit der weichen Lewis-Base  $P(OMe)_3$  unter Desulfurierung und Abspaltung von Kohlendioxid zu Olefinen reagieren.



Diese Reaktion verdankt ihre Bedeutung vor allem der Tatsache, dass wegen der Fixierung der Konformation in der zyklischen Zwischenstufe auch thermodynamisch ungünstige (*Z*)-Olefine mit sperrigen Substituenten zugänglich sind.