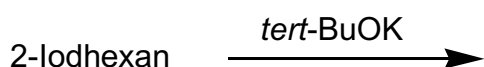
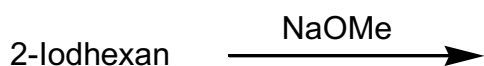


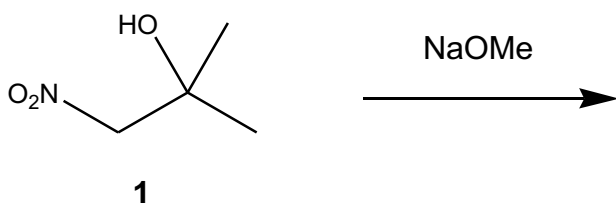
4. Übungsblatt: Eliminierungen

Aufgabe 1*: Eliminierungen werden in drei verschiedene mechanistische Arten klassifiziert: E1-, E1_{cb}- und E2-Eliminierung. Formulieren Sie jeweils allgemein jede dieser Eliminierungen und erklären Sie den Unterschied zwischen den Mechanismen. Formulieren Sie Kriterien wann, jeweils abhängig von Substratstruktur und Reaktionsbedingungen, mit welcher Art der Eliminierung zu rechnen ist.

Aufgabe 2*: 2-Iodhexan wird einer E2-Eliminierung unterworfen, wobei unterschiedliche Basen verwendet werden. Beide Reaktionen führen zu Produktgemischen. Welche Produkte entstehen und welches ist jeweils das Hauptprodukt (mit kurzer Begründung)?



Aufgabe 3*: Verbindung **1** wird mit NaOMe behandelt und dabei wird Wasser eliminiert.



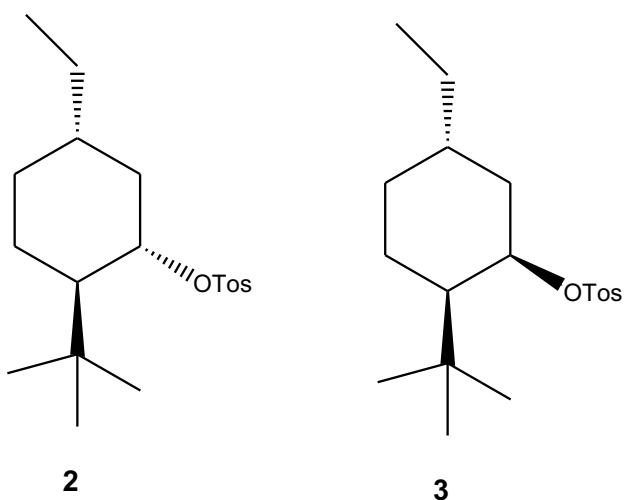
- Welche Eliminierungsprodukte könnten prinzipiell entstehen?
- Genauere Untersuchungen zeigen, dass nur 1 Produkt entsteht und die Eliminierung nach einem E1_{cb}-Mechanismus abläuft. Formulieren Sie ausführlich den Mechanismus der E1_{cb}-Eliminierung am Beispiel von Verbindung **1**. Welches Produkt entsteht?
- Begründen Sie, warum die Eliminierung hier nach einem E1_{cb}-Mechanismus abläuft!

Aufgabe 4*: Die Tosylate **2** und **3** reagieren bei erhöhter Temperatur mit Natriumethanolat nach einem E2-Mechanismus.

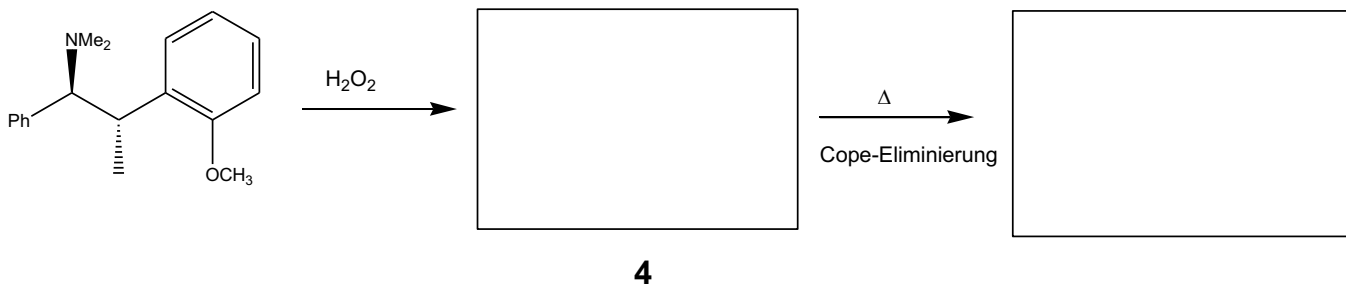
a) Zeichnen Sie für **2** und **3** jeweils die beiden möglichen Sesselkonformationen, kennzeichnen Sie die Konformation in der eine Eliminierung möglich ist und markieren Sie die jeweils eliminierbaren Gruppen.

b) Geben Sie für die beiden Tosylate jeweils alle möglichen Eliminierungsprodukte an!

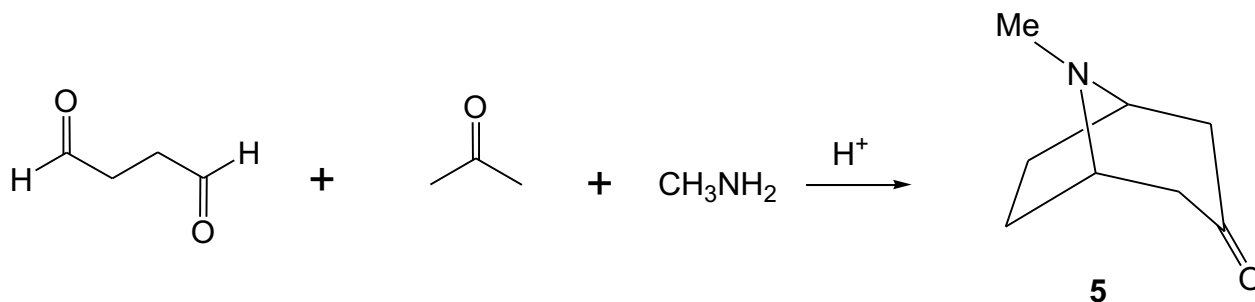
c) Welches der Isomere reagiert bei der Eliminierung schneller (kurze Begründung)?



Aufgabe 5*: Mit Verbindung **4** wird eine Cope-Eliminierung durchgeführt. Welches Produkt entsteht? Formulieren Sie ausführlich den Mechanismus der Cope-Eliminierung von Verbindung **4**. Der stereochemische Verlauf der Reaktion muss gut erkennbar sein! Um was für eine Art Eliminierung handelt es sich?

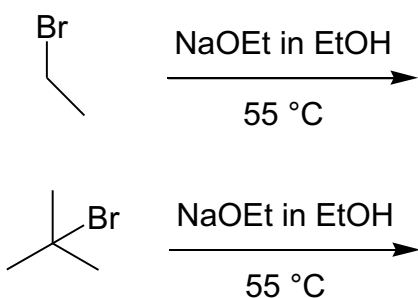


Aufgabe 6: Das komplexe Gerüst von Verbindung **5** kann durch eine Mannich-Reaktion aufgebaut werden (wird im Block Carbonylverbindungen behandelt). Formulieren Sie den detaillierten Mechanismus für den vollständigen Abbau von Verbindung **5** durch Hofmann-Eliminierung. Geben Sie alle benötigten Reagenzien sowie alle Zwischenprodukte an!

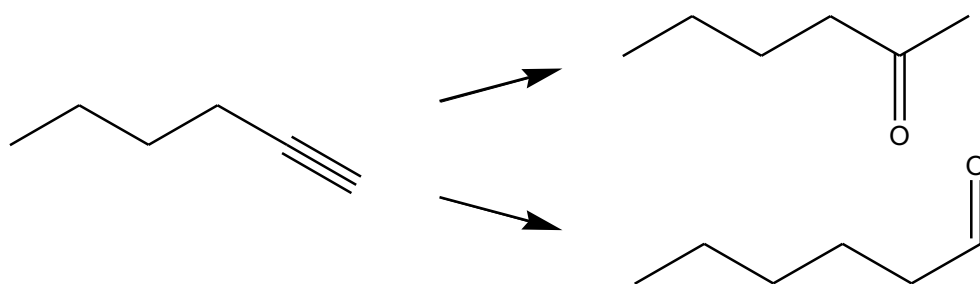


Aufgabe 7*: Zeichnen Sie (1*R*,2*R*)-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan in Keilstrich- und Newman-Projektion. Führen Sie jetzt eine *anti*-Eliminierung von einem Äquivalent HBr durch. Bezeichnen Sie das entstehende Produkt mit der *E/Z*-Nomenklatur. Von welcher Verbindung muss man ausgehen, um das Produkt mit entsprechend anders konfigurierter Doppelbindung zu erhalten?

Aufgabe 8*: Die E2-Eliminierung stellt prinzipiell eine Konkurrenzreaktion zu einer S_N2-Reaktion dar. Was erwarten Sie bei den folgenden Umsetzungen jeweils als Hauptprodukt? Begründen Sie!

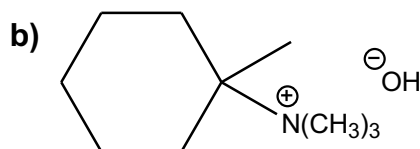


Aufgabe 9*: Wie kann man die beiden dargestellten Transformationen erreichen?
(Wiederholung aus früherem Übungsblatt)

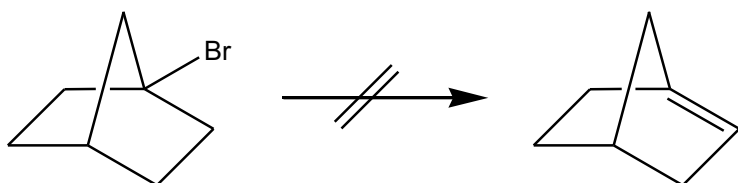


Aufgabe 10*: Welche(s) Produkt(e) entsteht/en jeweils nach einer basenkatalysierten Eliminierung von HBr der folgenden Verbindungen. Falls mehrere Produkte entstehen können, welches ist das Hauptprodukt?

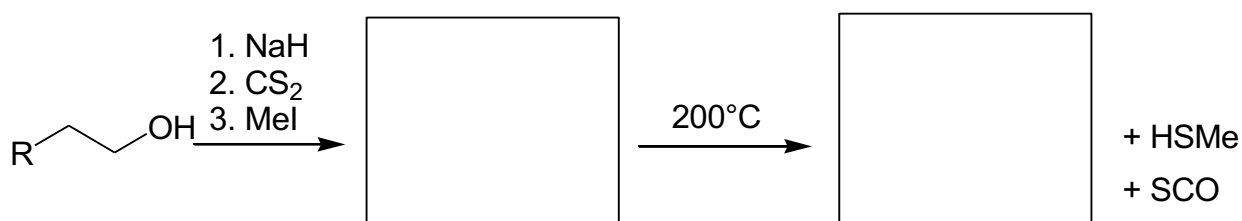
a) 2-Brom-2-methylpentan 1) mit KOEt/EtOH oder 2) mit KO-*tert*-Bu / *tert*-Butanol



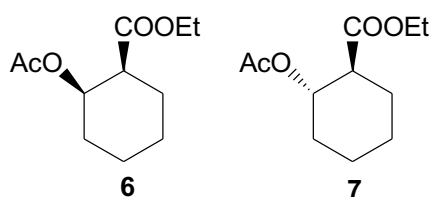
Aufgabe 11: Erklären Sie, warum die folgende Verbindung keine Eliminierung eingehen kann:



Aufgabe 12: Vervollständigen Sie das folgende Schema zur Tschugajew-Reaktion:



Aufgabe 13: Führen Sie mit Verbindung 6 und 7 eine Esterpyrolyse durch. Welche Produkte erhalten Sie jeweils? Begründen Sie Ihre Antwort.



Aufgabe 14: Auch Alkine lassen sich durch Eliminierungen darstellen. Vervollständigen Sie das folgende Schema!

