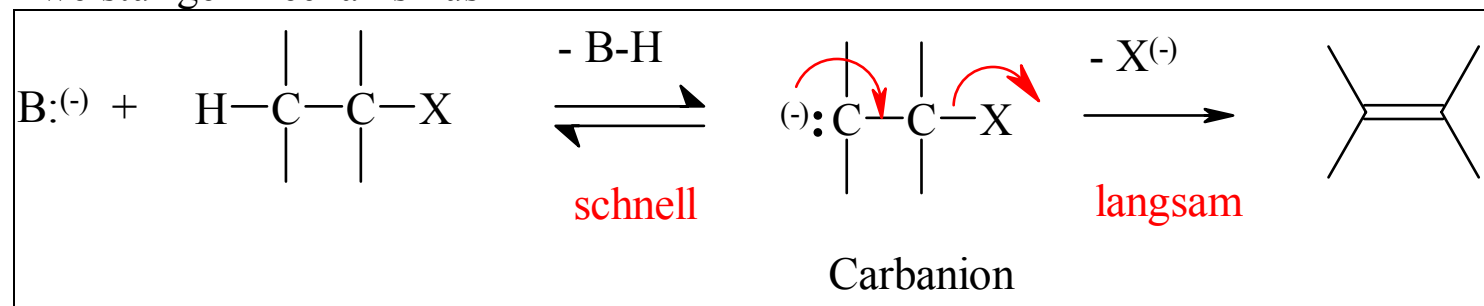


## 5. Reaktionen der Carbanionen (Fortsetzung)

### 5.2 1,2- oder $\beta$ -Eliminierung

Der E1cB-Mechanismus, bei dem ein Carbanion als Zwischenstufe auftritt, ist relativ selten.

Zweistufiger Mechanismus



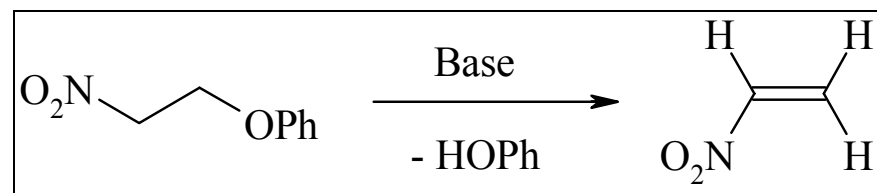
$$RG = k [R-X] [B^{(-)}]$$

Die Reaktion verläuft über das Carbanion, also über die zum Edukt "konjugierte Base".

Deshalb die Bezeichnung "cB". Sie ist kinetisch 1. Ordnung bezüglich der Konzentration des Carbanions.

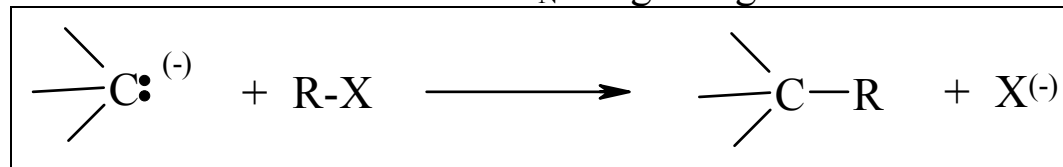
Tritt auf, wenn X eine schlechte Abgangsgruppe und H stark acidifiziert ist, sonst E1- oder E2-Mechanismus.

Beispiele:

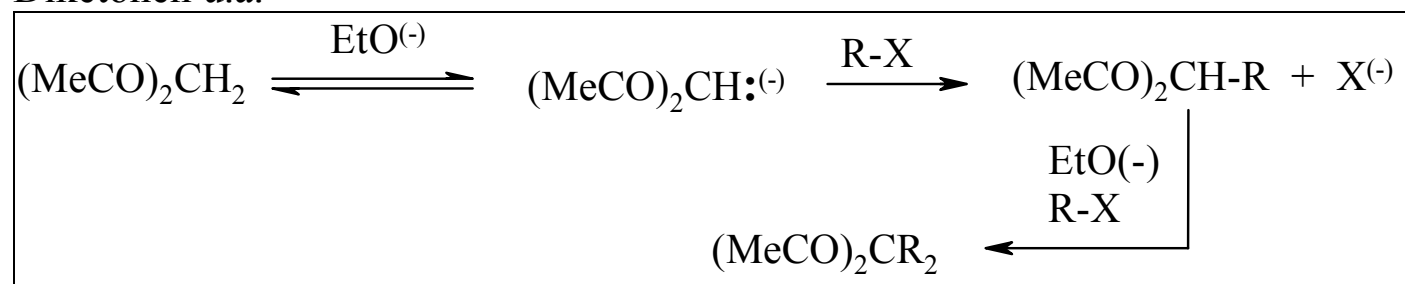


### 5.3 Substitutionsreaktionen

Carbanionen und metallorganische Verbindungen (Kryptobasen) sind starke nucleophile Reagenzien (s. 5.1), bei Substitutionsreaktionen wird  $S_N2$  begünstigt.

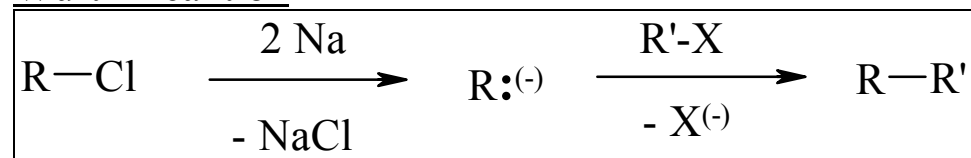


Alkylierung C-H-acider Verbindungen, z.B. von  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen wie Malonestern,  $\beta$ -Ketoestern,  $\beta$ -Diketonen u.a.

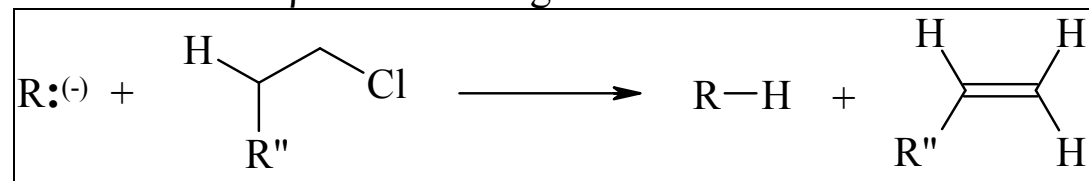


$S_N2$ -Mechanismus gesichert durch Kinetik und Stereochemie geeigneter R-X.

### Wurtz-Reaktion

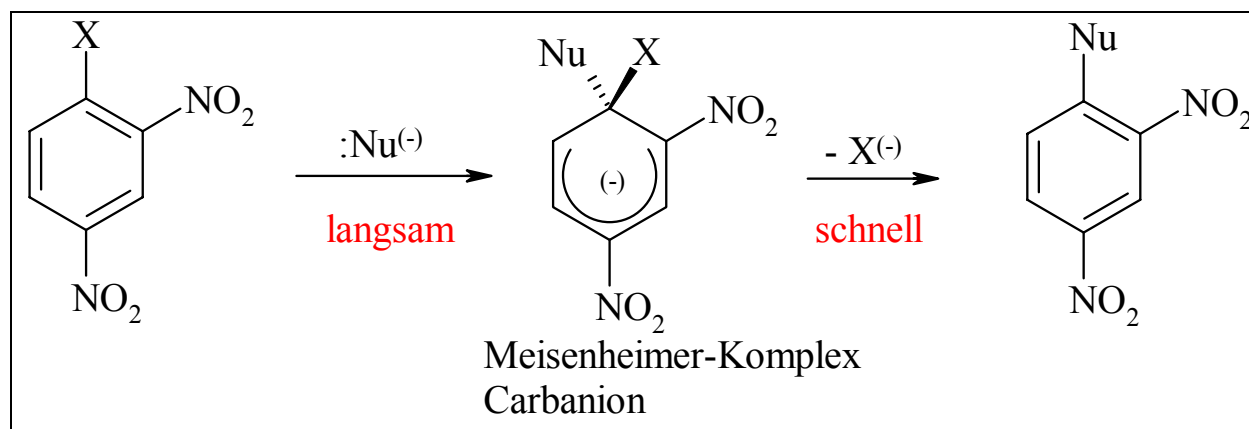


Nebenreaktion:  $\beta$ -Eliminierung:



Nucleophile aromatische Substitution  $S_NAr$ 

Additions-Eliminierungs-Mechanismus bei aktivierten Arenen ( $\neq$  Arin-Mechanismus).



Bei  $X =$  Halogen: Reaktivität  $F > Cl > Br > I$ .

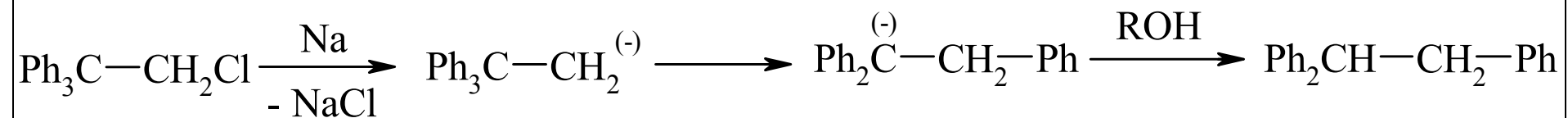
Das Halogen, das die stärkste C-Hal-Bindung bildet, wird am leichtesten ausgetauscht.

Bestimmte Meisenheimer-Komplexe (z. B.  $Nu = X = OR$ ) sind isolierbar.

## 5.4 Umlagerung von Carbanionen

Isomerisierungen von Carbanionen sind seltener als diejenigen von Carbenium-Ionen.

### Zimmerman-Grovenstein-Umlagerung



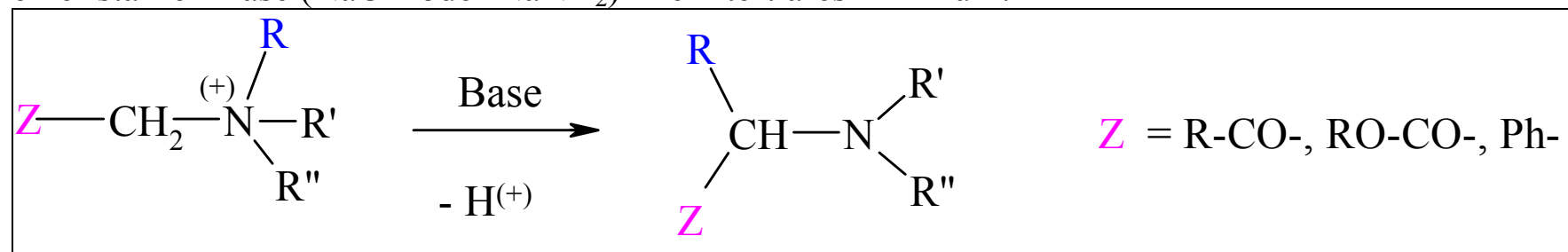
Der Phenyl-Rest wandert als Kation = kationotrope Umlagerung

= 1,2-Arylverschiebung

1,2-Alkylverschiebung ist bei Carbanionen unbekannt.

Stevens-Umlagerung

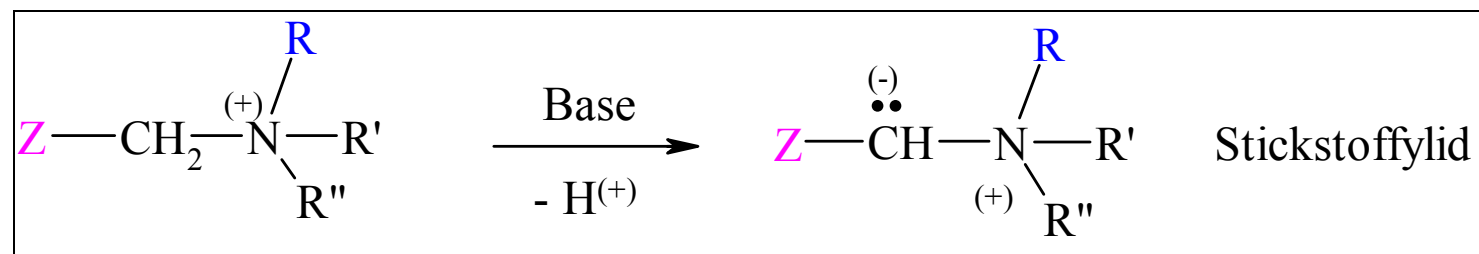
Quartäres Ammonium-Salz, das eine Elektronenakzeptor-Gruppe Z am  $\alpha$ -C-Atom besitzt, lagert unter dem Einfluss einer starken Base (NaOR oder NaNH<sub>2</sub>) in ein tertiäres Amin um.



R = Alkyl, Allyl, Benzyl

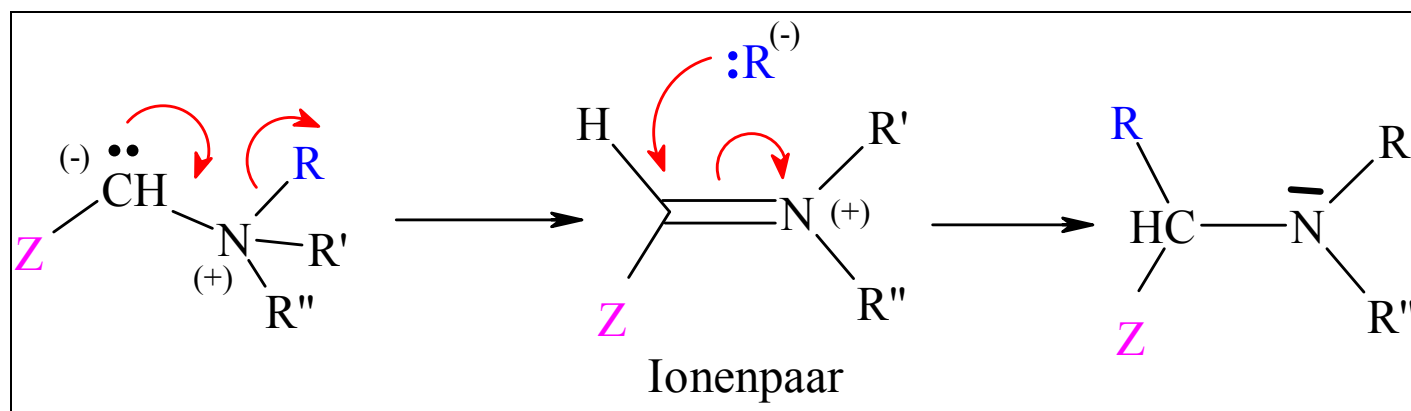
Benzyl wandert leichter als Alkyl

Die Umlagerung ist intramolekular, verläuft über ein Carbanion.

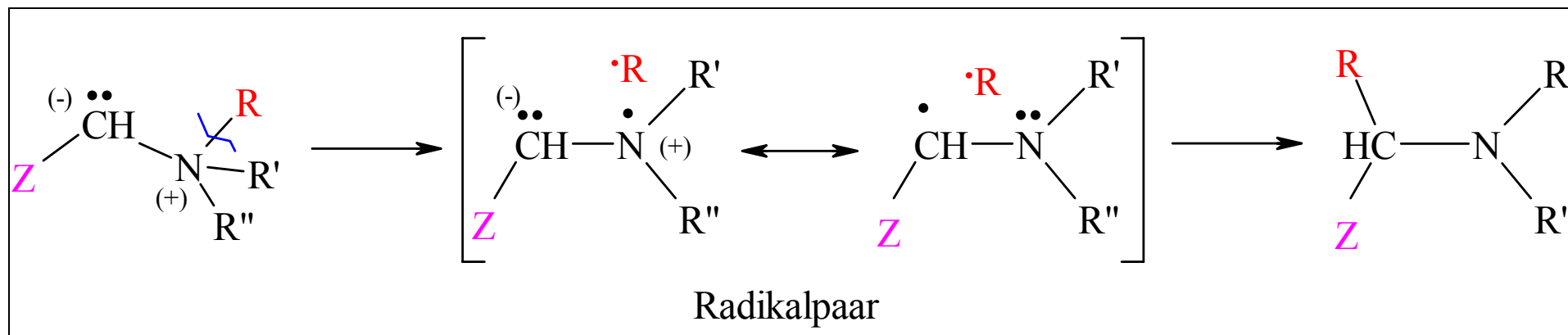


mögliche Mechanismen: Ionenpaar- oder Radikalpaar-Mechanismus?

## I Ionenpaar-Mechanismus



## II Radikalpaar-Mechanismus

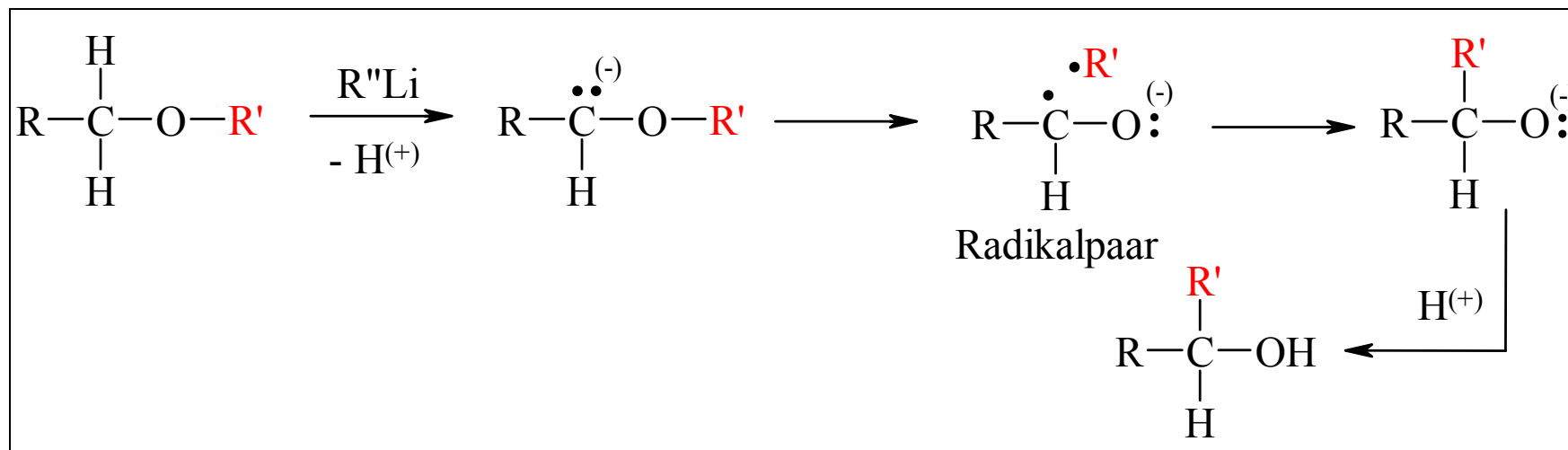


Beide Mechanismen sind möglich. Eine chirale wandernde Gruppe **R** racemisiert nicht, wird also bei der Reaktion nicht "frei". Allerdings wird als Nebenprodukt etwas **R-R** beobachtet. Das spricht für II. Außerdem beobachtet man einen CIDNP-Effekt. In anderen Fällen (z.B. **R** = tBu) sind die experimentellen Befunde besser mit I zu erklären.

Wittig-Umlagerung

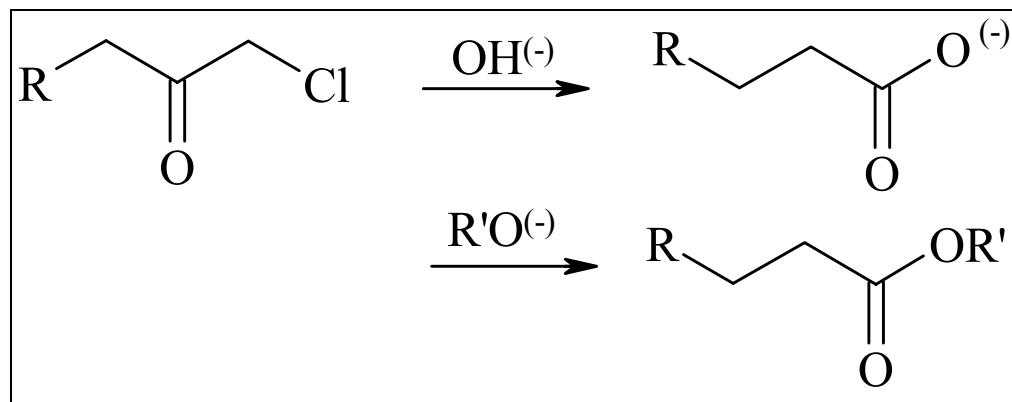
Umlagerung von Ethern zu Alkoholen ( $\neq$  Wittig-Reaktion).

Wahrscheinlich Radikalpaar-Mechanismus, ähnlich wie II bei Stevens-Umlagerung.

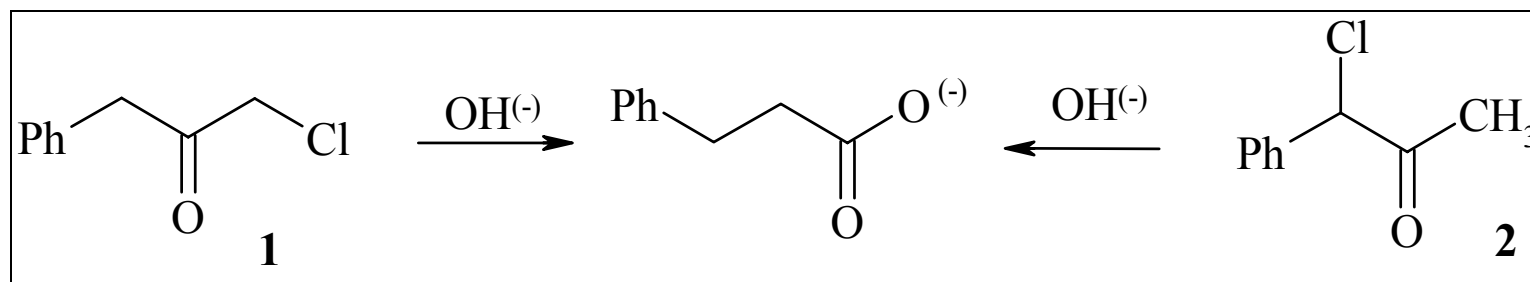


Favorskii-Umlagerung

Umwandlung von  $\alpha$ -Halogenketonen zu Carbonsäuren bzw. Carbonsäureester.

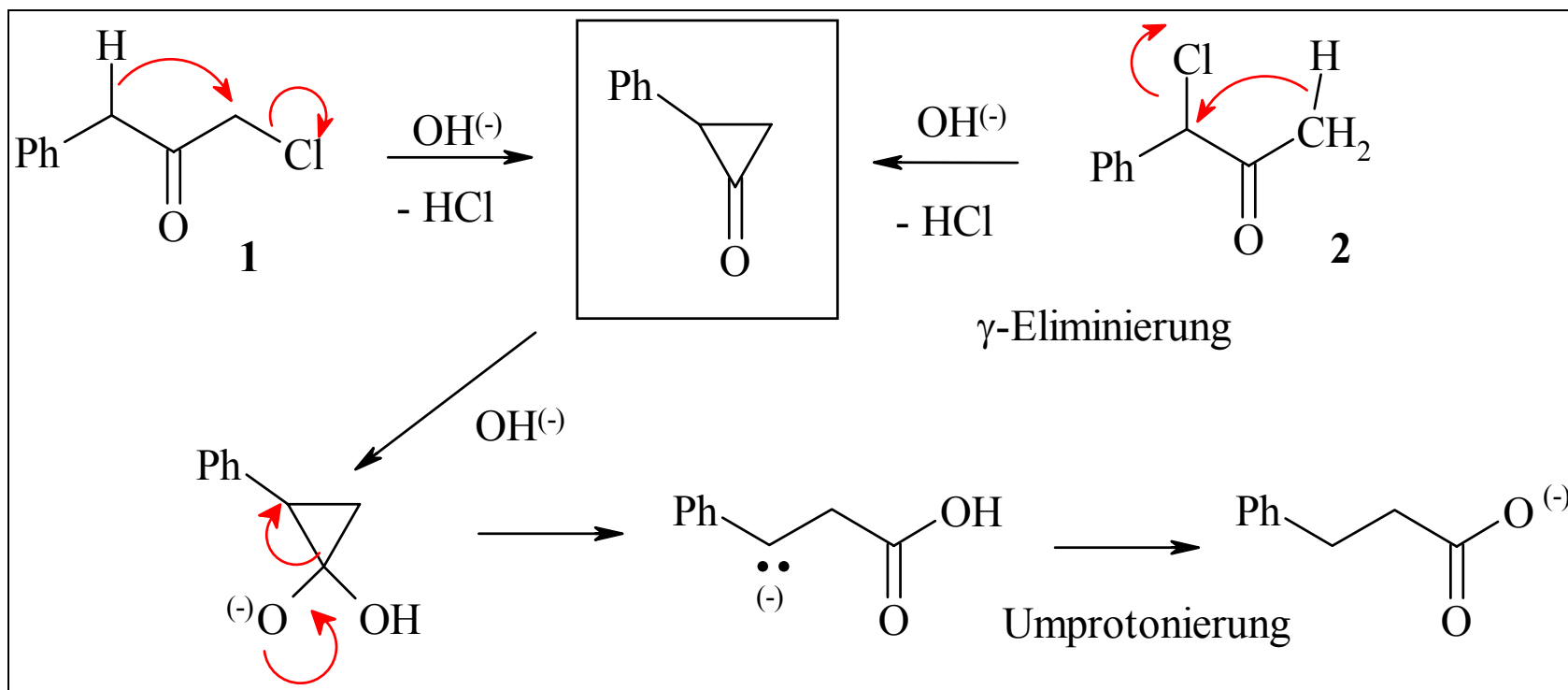


Einen Hinweis auf den Mechanismus liefert der Befund, dass die beiden isomeren  $\alpha$ -Chlorketone **1** und **2** dasselbe Produkt liefern:

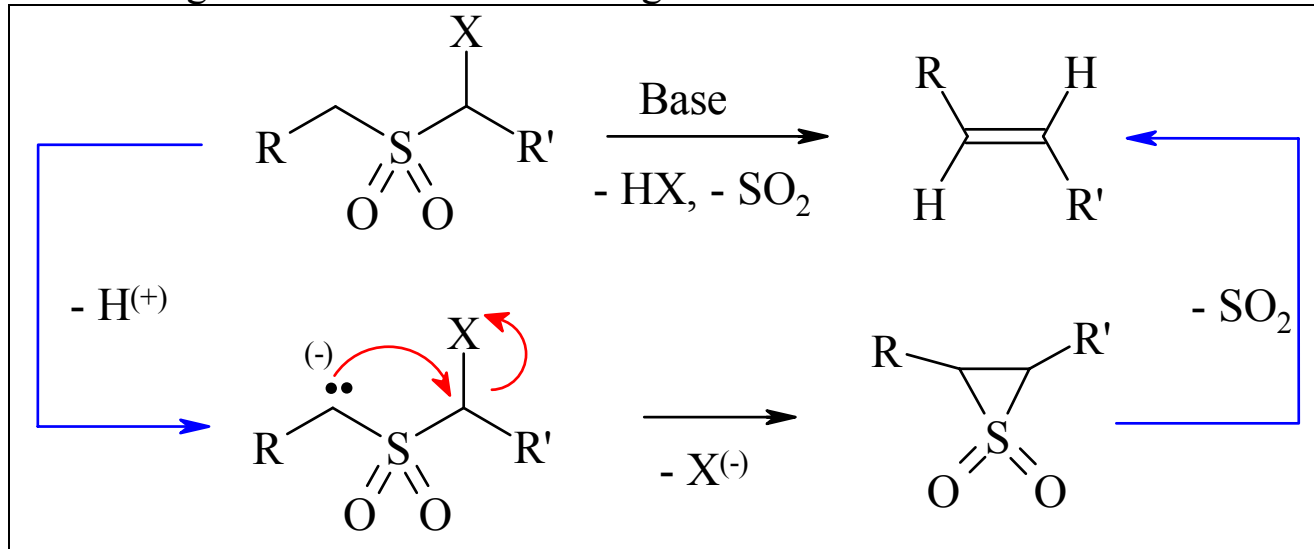
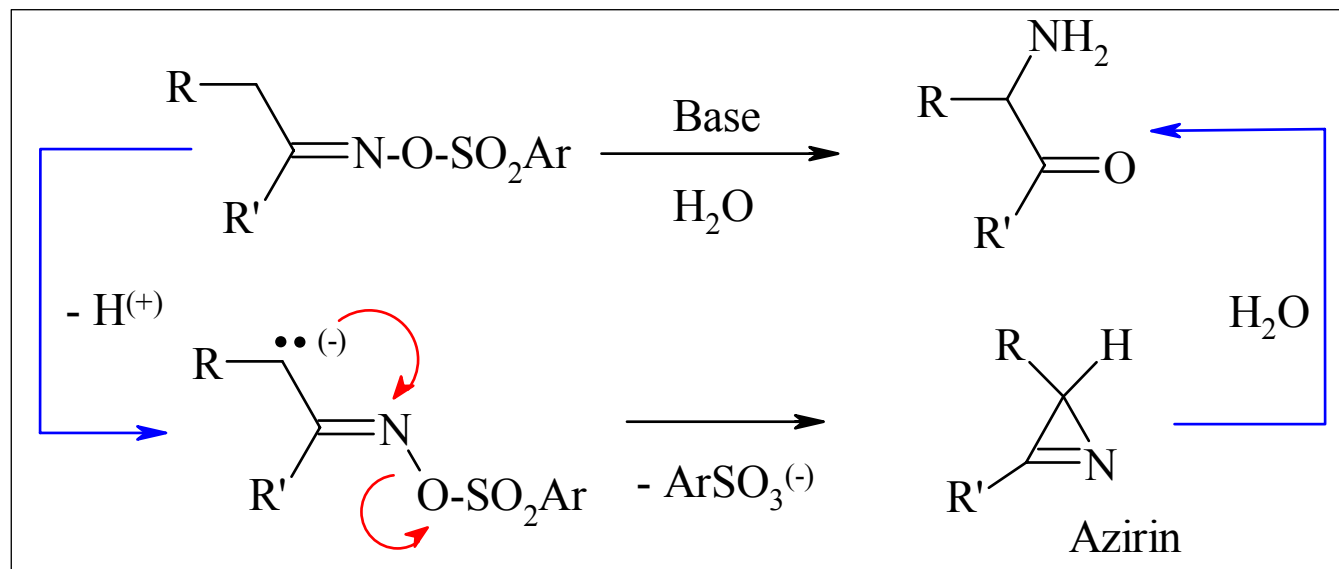


Die Reaktionen verlaufen also über die gleiche Zwischenstufe:





Zuerst entsteht das Carbanion, dann wird das Cl nucleophil substituiert ( $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ -Reaktion).  
 Das Cyclopropanon besitzt sehr hohe Carbonyl-Reaktivität, addiert  $\text{OH}^-$ .

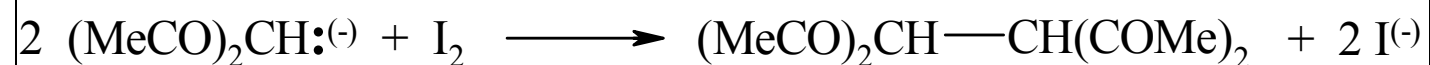
Ramberg-Bäcklund-UmlagerungDarstellung von Alkenen aus  $\alpha$ -Halogensulfonen.Neber-UmlagerungDarstellung von  $\alpha$ -Aminoketonen aus Ketoximtosylaten.

Das als Zwischenstufe auftretende Azirin kann isoliert werden.

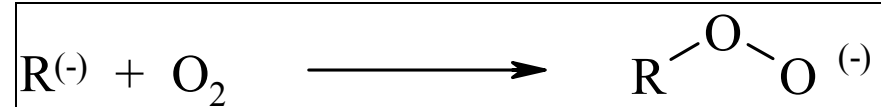
### 5.5 Oxidation von Carbanionen



Beispiele:



Carbanionen sind zumeist sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff, mit dem Peroxy-Anionen gebildet werden.



Vermutlich ist die Reaktion mehrstufig, wobei radikalische Zwischenstufen auftreten.  
Die Reaktion wird durch Nitro-Verbindungen katalysiert.

