

Diss. Nr. 5358

**Beitrag zur Kenntnis von Eliminationsreaktionen
an Kationen in Gasphase**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von

RICHARD ROBBIANI
dipl. Chem. ETH
geboren am 16. Mai 1945
von Novazzano (Kt. Tessin)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. O. Jeger, Referent
Prof. Dr. J. Seibl, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1974

B. ZUSAMMENFASSUNG

1. Bornyl- und Isobornylacetat verlieren Essigsäure via 1,2-Elimination. Der Anteil ist mit 32%, resp. 55% klein. Die Stereospezifität bezüglich cis-Elimination beträgt 62% resp. 82%.
2. Die Essigsäureelimination läuft der Wasserelimination in den entsprechenden Alkoholen parallel und entspricht demnach nicht einer McLafferty-Umlagerung.
3. Voraussetzung für diesen Eliminationsmodus sind die Methylgruppen in Stellung 7. Der 1,2-Wasser- und 1,2-Essigsäureelimination in diesem System ist eine Ringöffnung vorgelagert. Es wird die Bindung C₁-C₇ gespalten. Die Wasserstoffübertragung auf die funktionelle Gruppe wird durch eine Substitution eines Protons am Kohlenstoffatom 3 durch das Kohlenstoffatom 7 bewirkt.
4. Die 1,2-Essigsäure- und 1,2-Wasserelimination in diesem bicyklischen System benötigt unter allen Eliminationsmodi die kleinste Aktivierungsenergie. Die Befunde der Messungen bei tiefen Ionisierungsenergien lassen vermuten, dass die Aktivierungsentropie der 1,2-Elimination gross ist im Vergleich zu den anderen Eliminationsmodi.
5. Mit Hilfe von Metastabilenuntersuchungen kann gezeigt werden, dass die 1,2-Elimination ein anderes Produkt erzeugt, als die anderen Eliminationsmodi.
6. Der Essigsäure- und Wasserelimination in diesem System ist kein ¹H/²H-Austausch vorgelagert oder überlagert.
7. Die epimeren 17-Androstanole eliminieren kein Wasser nach einem 1,2-Modus, bei den entsprechenden O-Acetylderivaten ist eine 1,2-Essigsäureelimination nur beim 17β-Epimeren feststellbar. Der Anteil ist mit 16% klein.
8. Die 1,2-Elimination von Essigsäure aus dem Molekülion von 17β-Androstanylacetat ist ein spezifischer cis-Prozess.
9. Die experimentellen Befunde sprechen dafür, dass die 1,2-Essigsäureelimination nach einem McLafferty-Mechanismus abläuft und einen planaren Übergangszustand erfordert.
10. Der McLafferty-Modus braucht unter allen Essigsäureeliminationen die kleinste Aktivierungsenergie.
11. Der McLafferty-Modus der Essigsäureelimination produziert das stabilste Produkt-Ion unter allen Eliminationen.
12. Der 1,2-Elimination von Essigsäure in diesem System ist kein Wasserstoffaustausch im Reaktionsbereich vorgelagert oder inhärent.

13. Die McLafferty-Umlagerung in 3-(17 β -Androstanyl)-3-methyl-butan-2-on ist bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV kein bedeutender Prozess. Die Spezifität der Umlagerung bezüglich γ -Wasserstofftransfer ist klein, eine Stereospezifität bezüglich cis-Elimination kann nicht festgestellt werden. Die experimentellen Daten lassen vermuten, dass der Umlagerung eine Ring-D-Spaltung vorgelagert ist.
14. Bei niedriger Ionisierungsenergie gewinnt die Umlagerung an Bedeutung. Spezifität sowie Stereospezifität der Umlagerung nehmen zu. Das bedeutet, dass die Ring-D-Spaltungs-Tendenz abnimmt, und dass es sich bei dieser Umlagerung um eine solche vom McLafferty-Typ handelt.
15. Die Befunde zeigen, dass die McLafferty-Umlagerung die kleinste Aktivierungsenergie benötigt und einen planaren Uebergangszustand erfordert.
16. Die Untersuchung von metastabilen Uebergängen ist eine ad quate Methode um Mechanismen kompetitiver Eliminationen zu klassifizieren.