Neben Substitution und Addition existieren noch die Reaktionstypen Eliminierung und Umlagerung

Eliminierung

Die Eliminierung ist die **Umkehrung der Addition**. Durch Abspaltung von Atomen an benachbarten Kohlenstoff-Atomen werden Doppelbindungen erzeugt. Häufig dienen Halogenkohlenwasserstoffe oder Alkohole als Ausgangsstoffe; als Produkte entstehen Alkene. Vom Mechanismus ist die Eliminierung ähnlich der nucleophilen Substitution (Abb. 5; Konkurrenz der Reaktionen). Sie tritt auch häufig als Konkurrenzreaktion zu S_N -Reaktionen auf. Da für Eliminierungsreaktionen meist höhere Aktivierungsenergien nötig sind, gilt als Faustregel: Je höher die Temperatur, desto stärker ist die Eliminierung gegenüber der Substitution begünstigt; Beispiel: Kondensationsreaktionen von Alkoholen. Bei tiefer Temperatur bilden sich Ether (S_N -Reaktion), bei hoher Temperatur Alkene (Eliminierung). Besonders tertiäre Halogenalkane neigen sehr stark zur Eliminierung, anstatt in einer S_N -Reaktion einen Ether zu bilden.

Umlagerung

Bei einer Umlagerung verändert sich die Molekülstruktur unter gewissen Reaktionsbedingungen. Der einfachste und häufigste Fall ist die Wanderung eines Protons innerhalb des Moleküls. Dies ist zB bei Enolen der Fall, bei denen sich die OH-Gruppe direkt neben der C=C-Doppelbindung befindet. In solchen Fällen wandert ein Proton von der OH-Gruppe zum Kohlenstoff-Atom und aus dem Enol wird eine Carbonylverbindung. Es entsteht ein Gleichgewicht, das aber fast in jedem Fall auf der Seite der Carbonylverbindung liegt. Daher schreibt man üblicherweise die Carbonyl- und nicht die Enolstruktur an. Das Gleichgewicht bezeichnet man als **Keto-Enol-Tautomerie**.

Besonders wichtig sind Umlagerungsreaktionen in der Erdölverarbeitung. Beim katalytischen Reformieren werden unverzweigte Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur über einen Radikalmechanismus in stark verzweigte Produkte umgelagert. Diese haben dann bessere Verbrennungseigenschaften. Dadurch erreicht man Vergaserkraftstoffe mit hoher Octanzahl.

Abb. 5: Die Konkurrenz zwischen S_N1 -Reaktion und $E1$ -Reaktion