

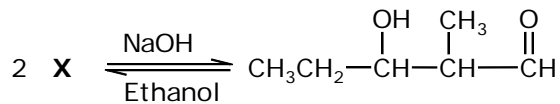
Additionen an Carbonylverbindungen

Beispiel 1:

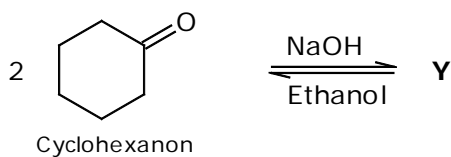
Aldolreaktionen finden zwischen zwei Carbonylverbindungen statt. Ein Beispiel dafür ist die Dimerisierung von Aldehyden und Ketonen.

a) Geben Sie in den nachfolgenden Beispielen die Strukturformeln von X, Y und Z an.

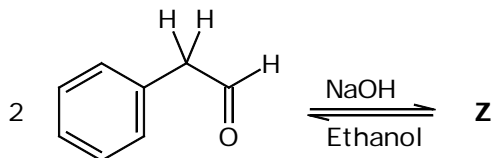
i)



ii)



iii)



Die letzte Reaktion (Reaktion iii) führt zu einem Racemat.

Aldolreaktionen werden durch Basen katalysiert, in dem sich ein nukleophiler Donator und ein elektrophiler Akzeptor aus der eingesetzten Carbonylverbindung bilden.

b) Geben Sie den Reaktionsmechanismus der basenkatalysierten Aldolreaktion am Beispiel von Acetaldehyd (H_3CCHO) wieder. Berücksichtigen Sie hierbei die unten angegebenen Schritte.

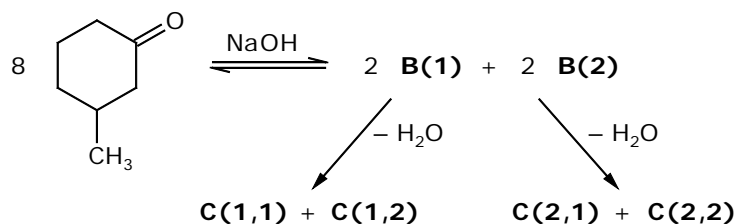
1. Schritt: Bildung eines Enolat-Ions
2. Schritt: Nukleophile Addition
3. Schritt: Bildung eines neutralen Aldols

Das Produkt der Aldolreaktion kann in einem sich anschließenden Reaktionsschritt bei erhöhter Temperatur weiter umgesetzt werden. Dabei wird Wasser aus dem Aldolprodukt eliminiert (Aldolkondensation):



c) Geben Sie die Strukturformel und den Namen von **A** wieder. Woraus resultiert die hohe Stabilität der Verbindung **A**?

- d) Vervollständigen Sie das nachfolgende Reaktionsschema aus Aldolreaktionen und Aldolkondensationen.



Beispiel 2:

Die Grignard-Verbindung Ethylmagnesiumbromid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$) und Acetaldehyd (CH_3CHO) reagieren in Diethylether. Nach Hydrolyse entsteht 2-Butanol (auch Butan-2-ol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) und ein Magnesiumsalz.

- Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus zur Bildung des Alkohols. Kennzeichnen Sie dazu die Partiaalladungen der reagierenden Atome und die stattfindenden Ladungsverschiebungen durch Elektronenflusspfeile.
- Welche Rolle spielt Diethylether bei Grignard-Rektionen als Lösungsmittel?
- Formulieren Sie das Reaktionsschema der Reaktion von Acetaldehyd mit *sec*-Butylmagnesiumbromid (1-Methylpropylmagnesiumbromid) zum entsprechenden Alkohol. Geben Sie den IUPAC-Namen des Alkohols an.

Dargestellt wurde 2,3-Dimethyl-2-pentanol aus *sec*-Butylmagnesiumbromid (1-Methylpropylmagnesiumbromid) und einer Verbindung X.

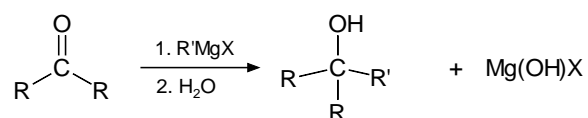
- Geben Sie die Strukturformel und den Namen der Verbindung X an.

Beispiel 3:

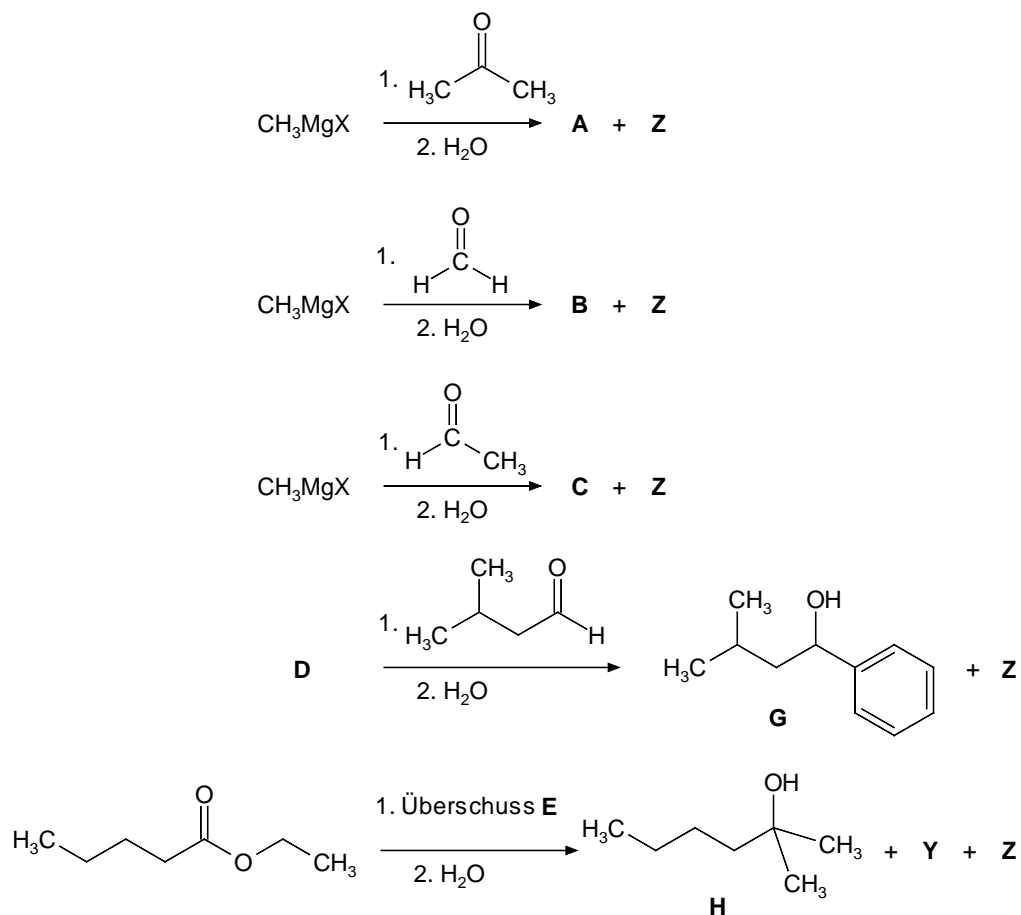
Grignard-Reagenzien, RMgX , entstehen aus Kohlenstoffhalogenverbindungen RX und metallischem Magnesium in wasserfreiem Ether oder Tetrahydrofuran.

Grignard-Verbindungen RMgX sind sehr reaktionsfähig und bilden mit Carbonylverbindungen Alkohole.

Reaktionsschema:



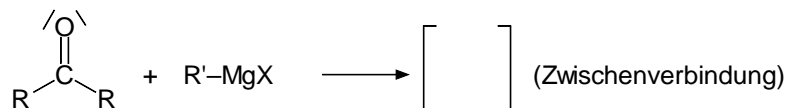
- Bestimmen Sie in den nachfolgenden Reaktionsschemata die Verbindungen A bis E und die Verbindungen Y und Z.



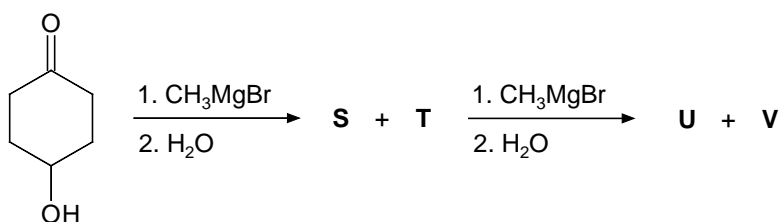
- b) Wie viele primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole können Sie in der Aufgabe unterscheiden? Ordnen Sie die Kennzeichnung (Buchstaben) entsprechend zu!

Der Mechanismus der Grignard-Reaktionen wird als eine nukleophile Reaktion erklärt.

- c) Geben Sie im nachfolgenden Reaktionsschema mit einem δ^+ / δ^- -jeweils die Ladungsverteilung in den Edukten an und formulieren Sie den Mechanismus des nukleophilen Teilschritts bis zur Zwischenverbindung.

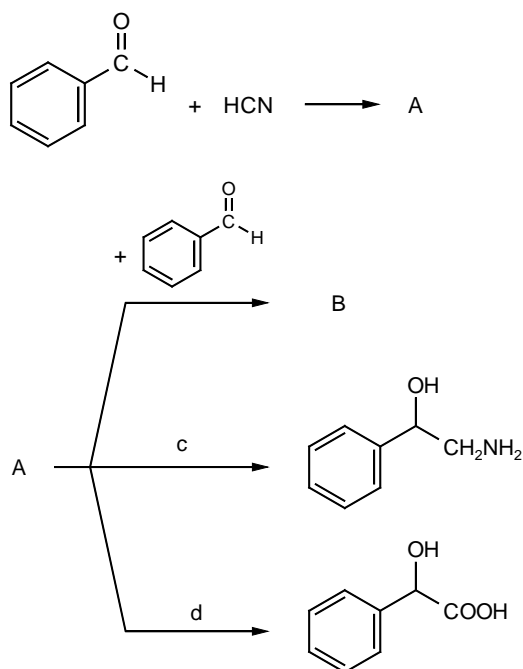


- d) Vervollständigen Sie das nachfolgende Reaktionsschema und bestimmen Sie die Verbindungen S bis V.



Beispiel 4:

Gegeben sind folgende Reaktionsschemata:

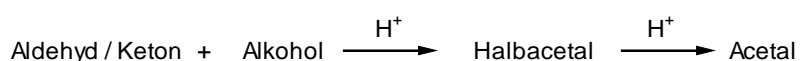


a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** und **B** sowie der Reagenzien **b** und **c** an!

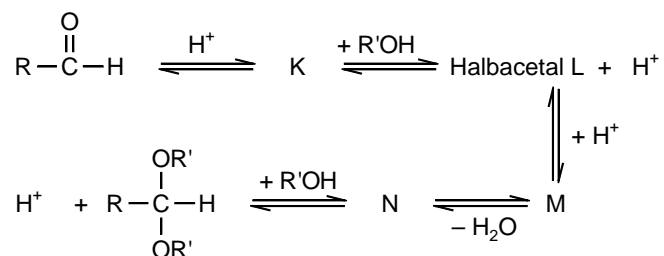
b) Wie heißt die Art der Reaktion bei der Bildung von **A** aus Benzaldehyd?

Stellen Sie den Reaktionsmechanismus mit Hilfe von Strukturformeln und Pfeilen, die die Verschiebung der Elektronen anzeigen, dar!

Auch Alkohole reagieren mit Aldehyden und Ketonen. Dabei bilden sich zuerst Halbacetale und dann Acetale:



Im Einzelnen verläuft die Acetalbildung über folgende Stufen:



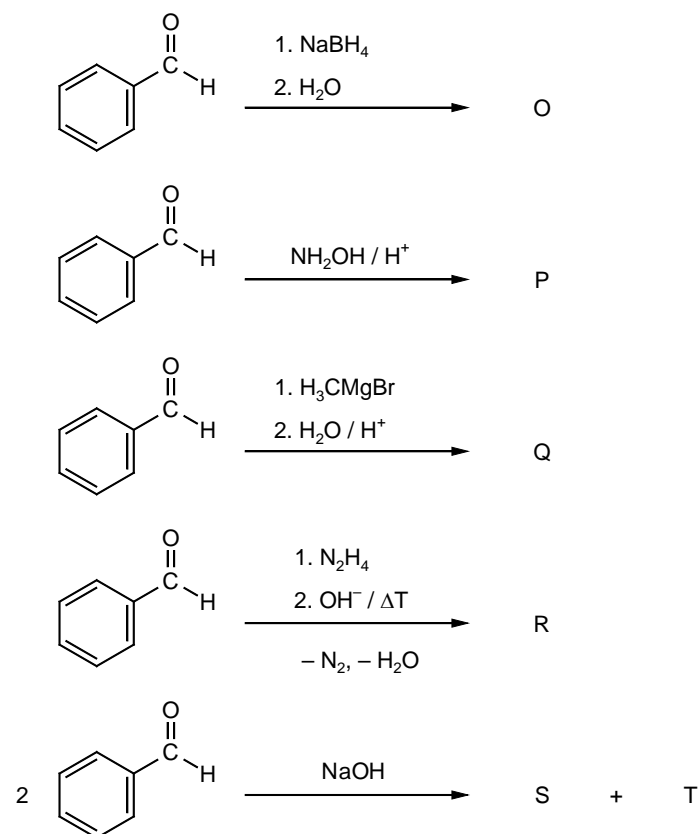
c) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen und Zwischenstufen **K** bis **N** an!

d) Wie lässt sich bei der Synthese das Gleichgewicht in Richtung der Acetalbildung verschieben?

Auch mehrwertige Alkohole wie etwa Glycerin (Propan-1,2,3-triol) reagieren mit Ketonen unter Acetalbildung.

e) Formulieren Sie mit Strukturformeln die Reaktion von Aceton und Glycerin.

Folgende Reaktionen von Benzaldehyd sind gegeben:



f) Geben Sie Strukturformeln für die Verbindungen O bis T an.

Die unterste Reaktion, in der Benzaldehyd zu **S** und **T** reagiert, ist ein Beispiel für eine Cannizzaro-Reaktion, bei der eine Disproportionierung von Kohlenstoff auftritt. Aldehyde ohne α -ständige Wasserstoff-Atome reagieren in dieser Weise. Im ersten Schritt der Cannizzaro Reaktion entsteht eine Zwischenverbindung mit einem vierbindigen Kohlenstoff-Atom.

g) Stellen Sie den Reaktionsmechanismus der Cannizzaro-Reaktion am gegebenen Beispiel Benzaldehyd mit Hilfe von Strukturformeln und Pfeilen, die die Verschiebung der Elektronen zeigen, dar.

h) Aus welchem Grund reagieren Carbonylverbindungen mit α -ständigem Wasserstoff-Atomen nicht nach der Cannizzaro-Reaktion?