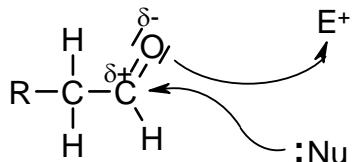


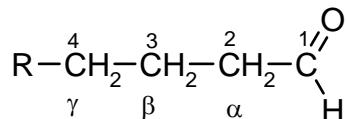
## Vorlesung 38

### Reaktionen am $\alpha$ -Wasserstoff von Carbonylverbindungen

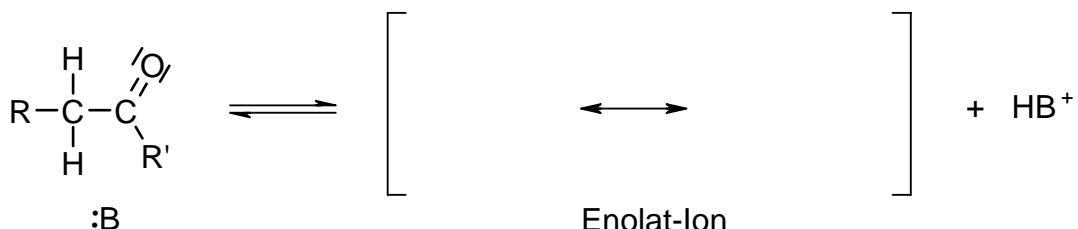
Zu den bisher besprochenen Reaktionen der Carbonylgruppe, Angriff von Nucleophilen am Carbonyl-Kohlenstoff und Angriff von Elektrophilen am Sauerstoff tritt eine dritte Reaktionsweise hinzu: Abspaltung des  $\alpha$ -Wasserstoffs.



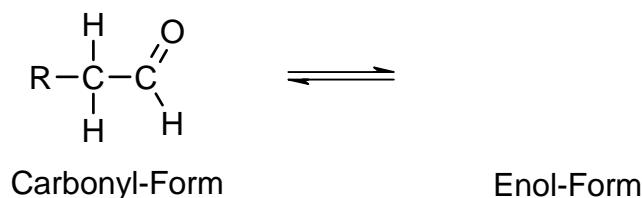
Beachten Sie die Zählweise:



Die Abspaltung des  $\alpha$ -Protons ist möglich, weil dabei ein Resonanz-stabilisiertes Carbanion entsteht.



Die Bezeichnung Enolat leitet sich vom Enol ab, das bei gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen in kleiner Gleichgewichtskonzentration neben der Carbonylkomponente vorliegt (Keto-Enol-Tautomerie)



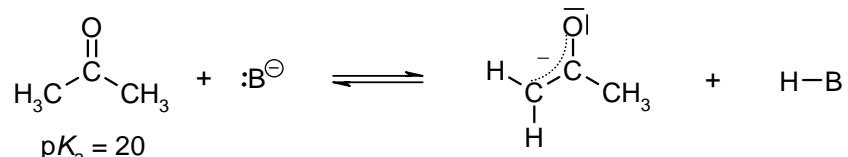
Die  $pK_a$ -Werte einfacher Aldehyde und Ketone liegen üblicherweise zwischen 18 und 22 (in  $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Übung A38-1.** Erklären Sie, warum beim Behandeln von (*R*)-2-Phenylpropanal mit katalytischen Mengen an Base die optische Aktivität verschwindet! Welches Produkt würden Sie erwarten, wenn Sie diese Reaktion in CH<sub>3</sub>OD als Lösungsmittel durchführen würden?

**Übung B38-1.** Die  $pK_a$ -Werte anderer schwacher Säuren, die wir bisher besprochen haben, sind:

$(CH_3CH_2)_3^+NH$	10.7
H <sub>2</sub> O	15.7
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	15.9
$[(CH_3)_2CH]_2NH$	~40

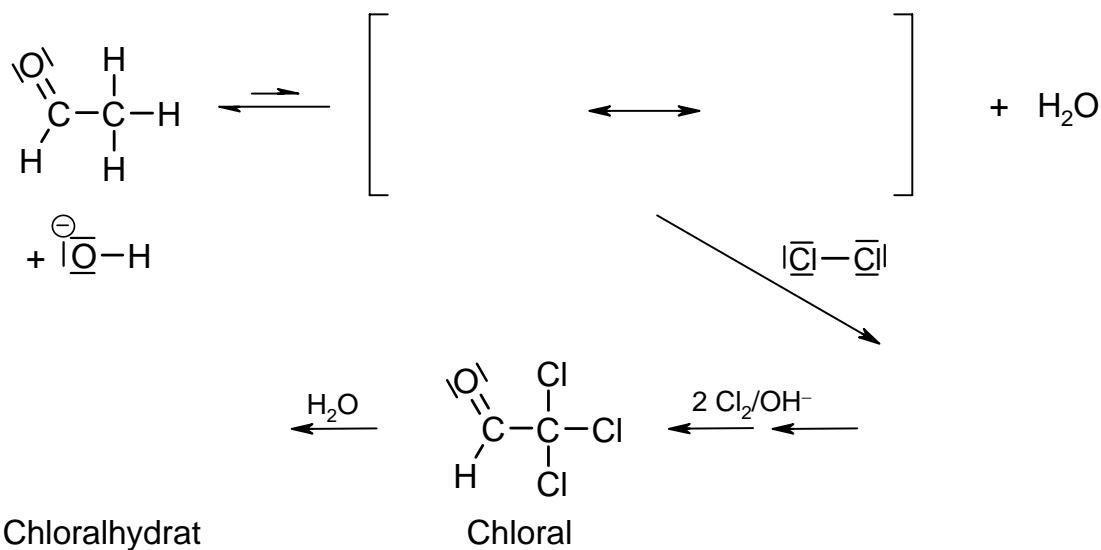
Welche Konsequenz ergibt sich daraus für das Gleichgewicht



wenn als Base  $\text{B}^-$  Triethylamin,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{EtO}^-$  oder  $(\text{iPr})_2\text{N}^-$  (als Lithiumsalz: Lithiumdiisopropylamid LDA) verwendet wird?

**Halogenierung von Carbonylverbindungen** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 847-849, 4. Aufl., S. 921-923; Buddrus, S. 483-487)

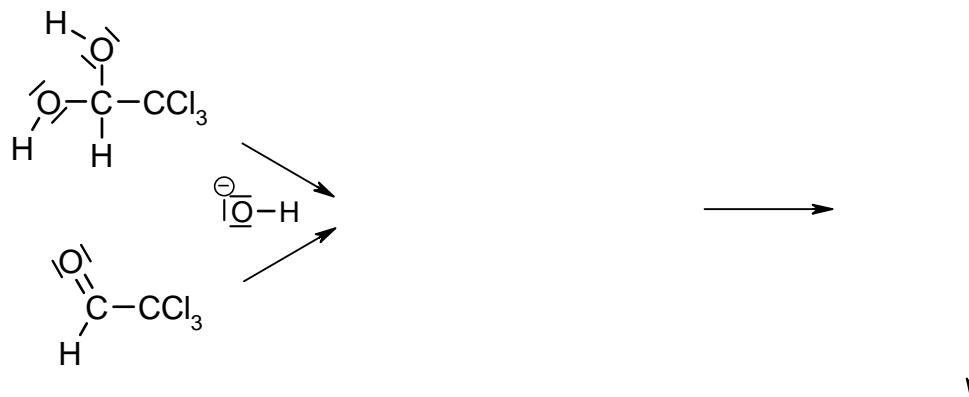
Beim Behandeln von Acetaldehyd mit  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  oder  $\text{I}_2$  im Alkalischen entsteht durch elektrophile Halogenierung des intermediären Enolations zunächst Chloracetaldehyd (bzw. die entsprechende Brom- oder Iodverbindung), der allerdings nicht isoliert werden kann, sondern zu Trichloracetaldehyd (Chloral) weiterreagiert.



**Übung A38-2.** Erklären Sie, warum Chloracetaldehyd, das Primärprodukt dieser Reaktionssequenz, sofort weiterreagiert und nicht isoliert werden kann.

## Haloform-Reaktion

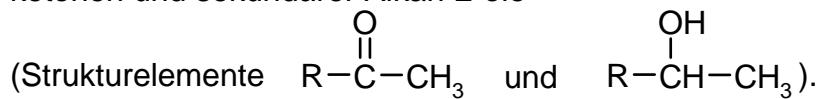
**Versuch:** Beim Übergießen von Chloralhydrat mit konzentrierter Kalilauge ( $\text{KOH}$ ) kommt es zum Aufschäumen, und es destilliert Chloroform ab.



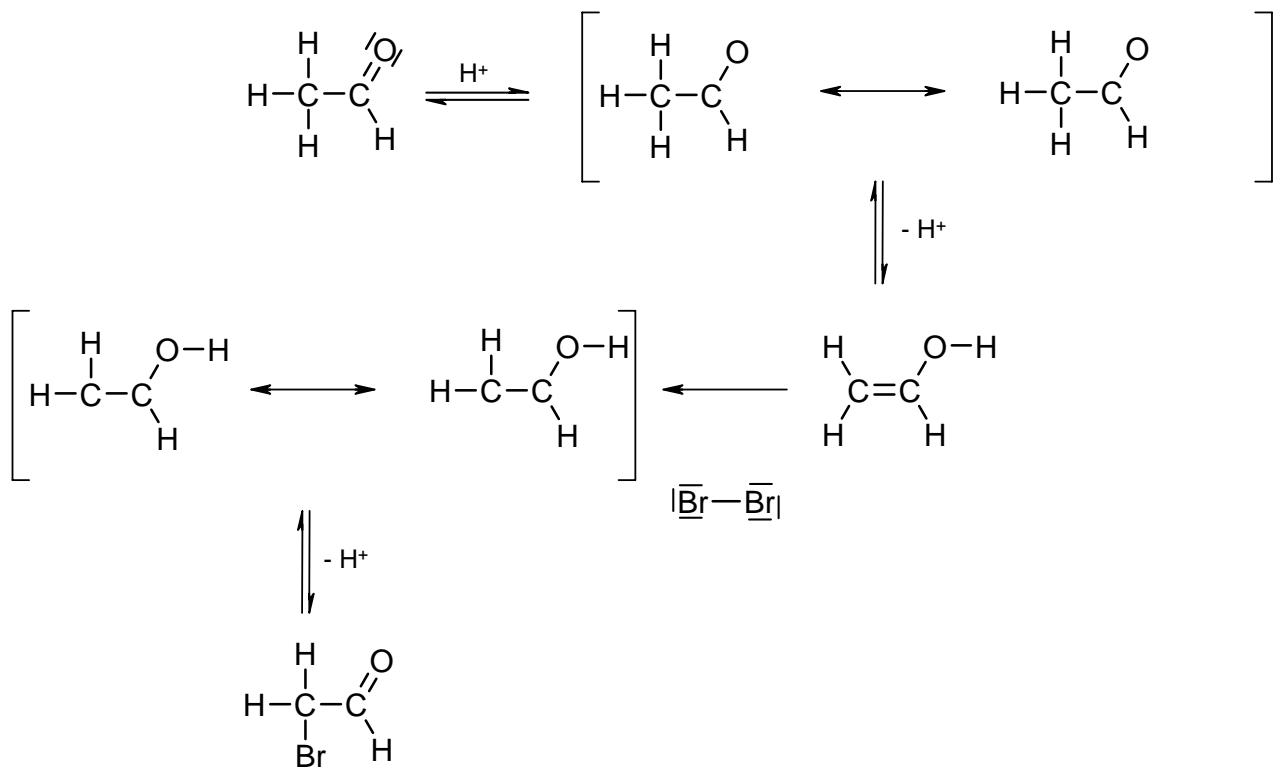
Chloroform wurde erstmals von Liebig aus Ethanol und Chlorkalk (aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Cl}_2$ ) hergestellt.

**Übung B38-2.** Erklären Sie die dabei ablaufenden Reaktionen!

**Versuch:** Bildung von Iodoform beim Behandeln von Aceton mit Iod und Kalilauge. Die Haloform-Reaktion dient daher zum Nachweis von Methylketonen und sekundärer Alkan-2-ole

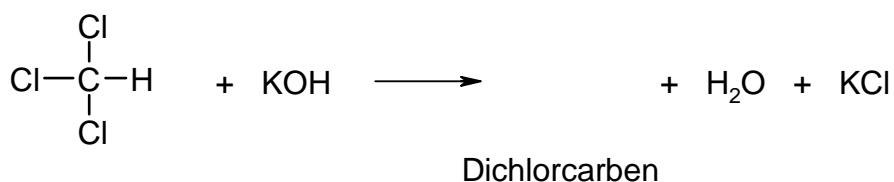


Die Halogenierung von Carbonylverbindungen kann im Sauren auf der Stufe der Monohalogenierungsprodukte angehalten werden. Unter Säurekatalyse erfolgt hierbei die Bildung einer kleinen Gleichgewichtskonzentration des Enols, das mit Halogenen reagiert.

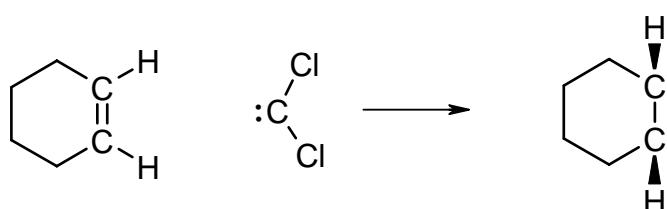


**Übung B38-3.** Welches sind die Produkte der säure- und basenkatalysierten Bromierung von Acetylcylopentan?

Chloroform geht beim Behandeln mit Base eine 1,1-Eliminierung ein. Dabei entsteht Dichlorcarben, das mit Alkenen eine [2+1]-Cycloaddition eingeht (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1052, 4. Aufl., S. 587 unten –588)



Carbene sind ungeladene Teilchen mit zweibindigem Kohlenstoff, die i. a. als kurzebige, hochreaktive Zwischenstufen auftreten.

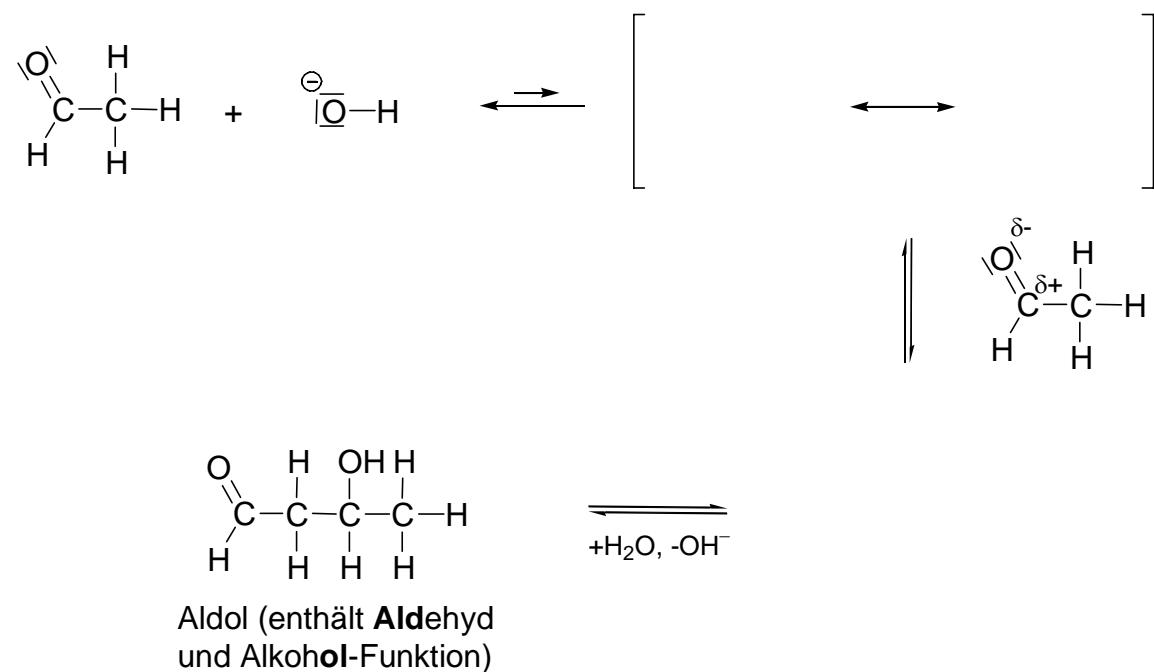


**Aldol-Addition und Aldol-Kondensation** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 854-861, 4. Aufl., S. 927-936; Hart, S. 333-336; Budrus, S. 488-497)

Aldolreaktionen haben große Bedeutung in der Natur (vgl. Vollhardt, 3. Aufl., S. 856 unten (Vernetzung von Collagenfasern) und S. 859 oben (Biosynthese der Zucker), 4. Aufl., S. 928-929 und 933) wie auch für die organische Synthese. Bei Aldolreaktionen werden die bisher kennengelernten Reaktionsweisen der Aldehyde und Ketone (Abspaltung des  $\alpha$ -Wasserstoffs und Addition an die Carbonylgruppe) miteinander kombiniert.

Der Ablauf einer Aldolreaktion wird am Beispiel der Basen-katalysierten Aldoladdition des Acetaldehyds diskutiert (Vollhardt, 3. Aufl., S. 854-855, 4. Aufl., S. 927-928).

1. Bildung des Enolats
2. Nucleophiler Angriff des Enolats auf die Carbonylgruppe eines zweiten Aldehyds
3. Protonenübertragung



Die vorstehend beschriebene Aldol-Addition verläuft reversibel; vor allem wenn Ketone als Carbonylkomponenten eingesetzt werden, liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Rektanten.

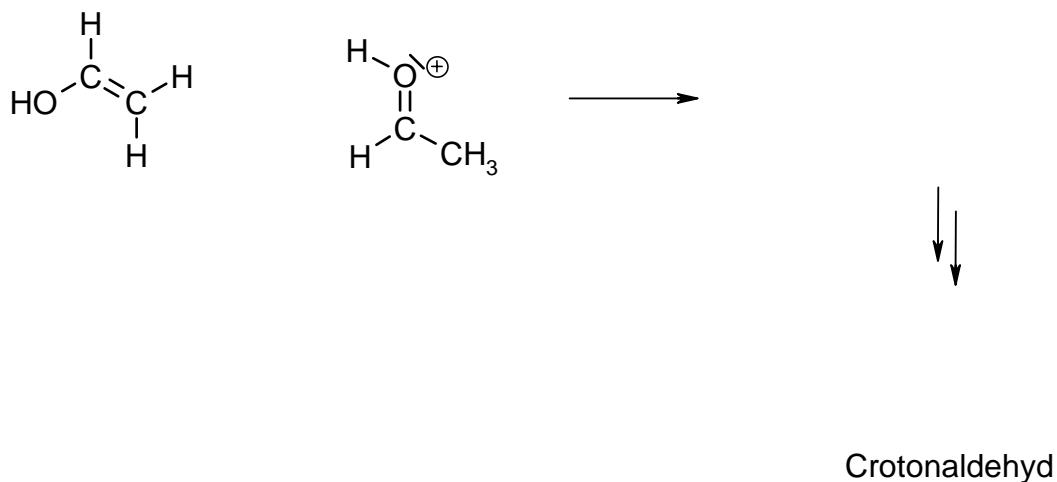
Bei Temperaturerhöhung schließt sich an die Aldol-Addition ein Eliminierungsschritt an, wobei eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung entsteht. Man spricht dann von der Aldol-Kondensation (Kondensation bezeichnet die Vereinigung zweier Moleküle unter Abspaltung eines kleinen Teilchens, z. B. Wasser).

## Mechanismus der Wasserabspaltung im Basischen



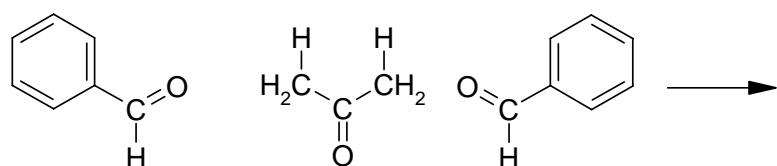
Die Aldolkondensation kann auch durch Säuren katalysiert werden. Unter diesen Bedingungen greift das Enol als Nucleophil an der protonierten Carbonylgruppe des zweiten Aldehyd-Moleküls an.

Bei der Säure-katalysierten Aldol-Reaktion kommt es fast immer zur nachfolgenden Wasser-Abspaltung, und die primär gebildeten Aldole lassen sich nicht isolieren.



Benzaldehyd besitzt keine  $\alpha$ -Wasserstoffe und kann daher keine Aldolreaktion mit sich selber eingehen. Er ist somit eine geeignete Komponente für gemischte Aldolkondensationen.

**Versuch:** Herstellung von Dibenzalaceton aus Aceton und Benzaldehyd.



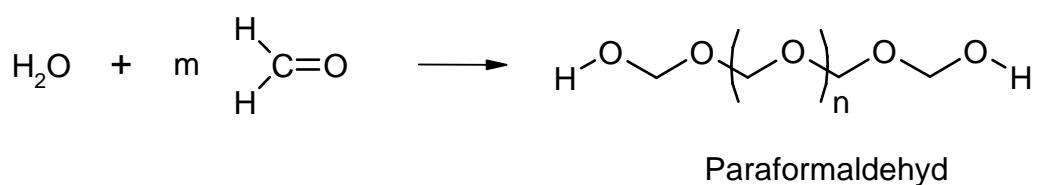
- Übung B38-4.** Geben Sie die Strukturen der Aldolkondensationprodukte an, die Sie beim Behandeln von  
 a) Cyclopentanon mit  $\text{OH}^-$  erhalten!  
 b) eines 2:1-Gemisches von Benzaldehyd und Cyclopentanon mit  $\text{OH}^-$  erhalten!

**Übung A38-4.** Beim Behandeln von Hexan-2,5-dion mit NaOH kommt es zu einer intramolekularen Aldolkondensation. Geben Sie die Struktur des Reaktionsprodukts an!

**Übung B38-5.** Welches Produkt erwarten Sie beim Behandeln von Cyclodecan-1,6-dion mit Base?

### Eigenschaften und Verwendung einiger Aldehyde

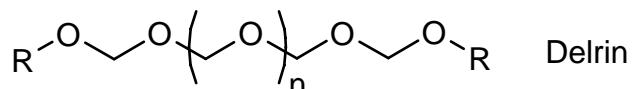
**Formaldehyd** ist ein stechend riechendes, giftiges Gas mit Siedepunkt  $-21^\circ\text{C}$ . Wegen seiner hohen Polymerisationstendenz kann es nicht in Stahlflaschen aufbewahrt werden. Die Polymerisation wird durch Wasserspuren ausgelöst.



**Übung B38-6.** Formulieren Sie den Mechanismus der  $\text{HO}^-$ -induzierten Polymerisation des Formaldehyds und zeigen Sie, dass die Summenformel des Paraformaldehyds  $(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{H}_2\text{O}$  ist!

**Versuch:** Thermische Zersetzung von Paraformaldehyd

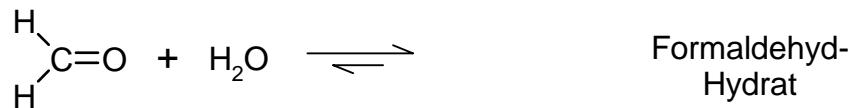
Während Paraformaldehyd beim Erhitzen in Umkehrung der Bildungsreaktion leicht in Formaldehyd zerfällt (Depolymerisation) erhält man durch „Zuknöpfen“ der Endgruppen den gegen Alkalien beständigen Kunststoff „Delrin“.



1,3,5-Trioxan ist ein cyclisches Trimer von Formaldehyd, das sich aus Formaldehyd-Dampf in Nadeln abscheidet.

1,3,5 - Trioxan

**Formalin**, eine 40%ige wässrige Lösung von Formaldehyd in Wasser, enthält neben wenig freiem Formaldehyd überwiegend das Formaldehyd-Hydrat (vgl. Vorl. 36/37).



Formaldehyd härtet Proteine und wirkt bakterizid. Anatomische Präparate werden deshalb in Formalin-Lösungen aufbewahrt.

### Acetaldehyd

Stechend riechende Flüssigkeit mit niedrigem Siedepunkt (21 °C). Der wichtigste technische Prozess zur Herstellung von Acetaldehyd ist die partielle Oxidation von Ethen mit Sauerstoff (Wacker-Hoechst-Verfahren)



Acetaldehyd polymerisiert weniger leicht als Formaldehyd. Unter Säurekatalyse entstehen Trimere (Paraldehyd) und Tetra- bis Hexamere (Metaldehyd, Trockenbrennstoff, Schneckenvertilgungsmittel).

**Versuch:** Herstellung des Paraldehyds aus Acetaldehyd mit Schwefelsäure



**Übung A38-5.** Formulieren Sie den Mechanismus der säurekatalysierten Trimerisierung von Acetaldehyd.

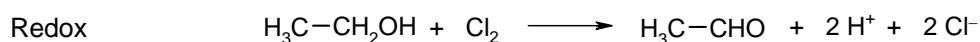
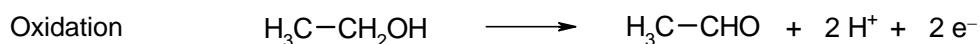
**Versuch:** Verzögerte Reaktion des Paraldehyds mit Fuchsinschwefliger Säure.

Da im Paraldehyd nur wenig freier Aldehyd vorliegt, beobachtet man die Rosa-Färbung mit Fuchsinschwefliger Säure erst nach 20-30 Minuten.

### Lösung zu Übung B38-1:

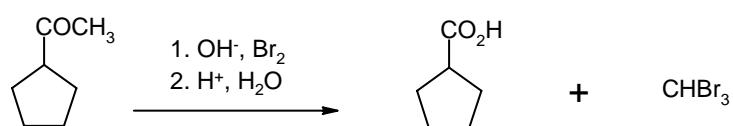
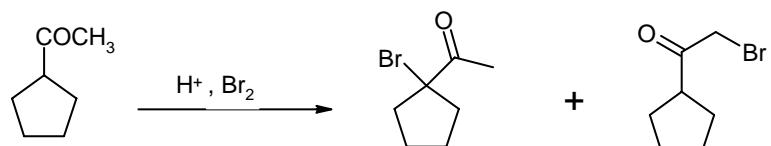
Triethylamin deprotoniert nur sehr wenig;  $\text{OH}^-$  und  $\text{EtO}^-$  deprotonieren stärker als Triethylamin, doch liegt im Gleichgewicht immer noch bevorzugt die neutrale Carbonylverbindung vor. Mit LDA lassen sich Aldehyde und Ketone quantitativ in die Enolate überführen.

**Lösung zu Übung B38-2:**

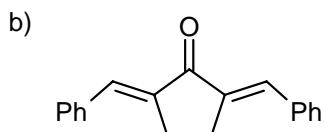
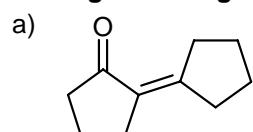


Weiter wie in der Vorlesung besprochen.

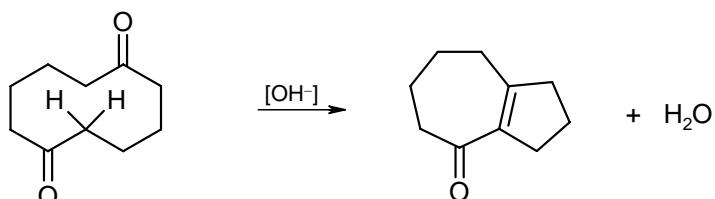
**Lösung zu Übung B38-3:**



**Lösung zu Übung B38-4:**



**Lösung zu Übung B38-5:**



**Lösung zu Übung B38-6:**

