

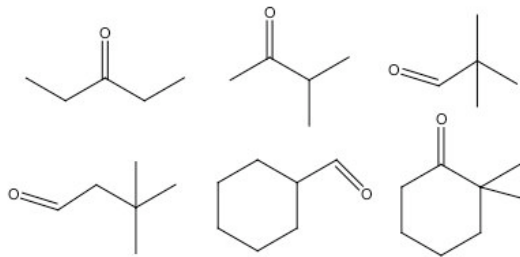
# Aldolreaktionen

## Inhalte des Tutoriums

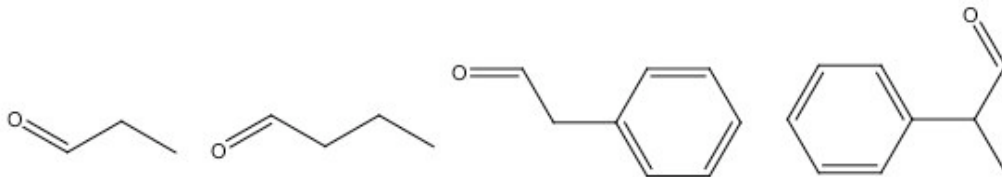
- Erläutern Sie den Mechanismus der Keto-Enol-Tautomerie unter Katalyse von Basen und Säuren. Welche chemischen Eigenschaften besitzen die einzelnen Atome der Carbonylgruppe.
- Führen Sie eine Aldoladdition von Acetaldehyd durch und geben Sie alle mechanistischen Zwischenschritte an. Wie unterscheiden sich Aldehyde und Ketone hinsichtlich ihrer Reaktivität?
- In wieweit verändert sich das Produktspektrum, wenn man die Aldoladdition unter hohen Temperaturen ablaufen lässt?
- Welche Produkte werden erhalten, wenn man eine Mischung aus Acetaldehyd und Propanal miteinander reagieren lässt? Wie könnte man die Anzahl der erhaltenen Produkte steuern?
- Lassen Sie 1,6-Hexandial in basischem Milieu reagieren. Welches Produkt entsteht hauptsächlich und warum?

## Übungsaufgaben

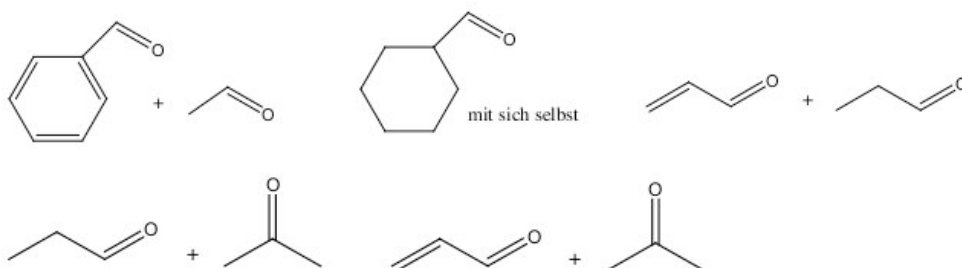
1. Zeichnen Sie die Formeln von jedem Enol und Enolat-Ion der folgenden Verbindungen:



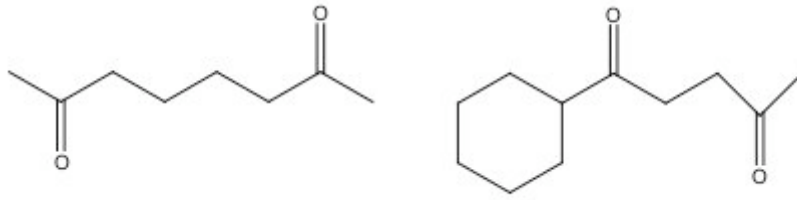
2. Geben Sie die Reaktionsprodukte an, die bei der Aldoladdition aus folgenden Aldehyden gebildet werden.



- Lassen Sie die Produkte aus Aufgabe 2 unter hohen Temperaturen weiterreagieren. Welche  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde entstehen?
- Kann Benzaldehyd eine Aldoladdition eingehen? Warum oder warum nicht?
- Welche Produkte sind bei den folgenden Aldoladditionen zu erwarten?

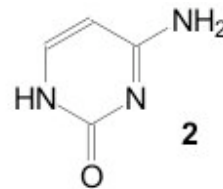


6. Welche Produkte erhält man bei den intramolekularen Aldolkondensationen von:



### Zusatzmaterial

1. Formulieren Sie die Reaktion von p-Hydroxybenzaldehyd mit Aceton ( $\text{OH}^-$  Katalyse). Welche Zweitsubstitution erwarten Sie für den Phenylrest im Produkt der Reaktion?
2. Zeichnen Sie Keto-Enol-Tautomere von 2-Hydroxybutadien, Acetessigester, 1-Aminocyclohex-1-en.
3. Zeichnen Sie schrittweise die basenkatalysierte Reaktion von Benzaldehyd mit Acetaldehyd (Name der Zwischenstufe, gibt es Nebenprodukte?). Welchen Einfluss hat der neue Substituent auf die Zweitsubstitution des Reaktionsproduktes aus a) (Grenzformeln zeichnen!)
4. Formaldehyd reagiert mit Methylamin. Das resultierende Imin reagiert mit dem Enol des Acetons zu einem Aminoketon: Formulieren Sie die Teilschritte.
5.
  - a. Formulieren Sie die Addition von Wasser an Aminonitril.
  - b. Formulieren Sie die zweistufige Reaktion von Harnstoff mit Cyanoacetaldehyd.
  - c. Zeigen und erläutern Sie, wie das Produkt aus 3 b) in zwei weiteren Schritten zu (2) wird.
  - d. Bonusfrage: Kennen Sie (2)?



6. Zeigen Sie, dass Acetaldehyd prochiral ist, und zeichnen Sie zum Beweis das (R)- und (S)-Produkt der Reaktion mit Ethanol.
7. Methylamin soll (in getrennten Ansätzen) mit Acetaldehyd und mit Essigsäure reagieren. Erläutern Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede.
8. Formulieren Sie die Reaktion von Aceton mit einem 1,2-Diol. Warum verläuft die Reaktion vergleichsweise leicht ab?
9. 2,7-Octadion wird mit KOH erhitzt. Formulieren Sie schrittweise die Bildung zweier Produkte und erläutern Sie die Begriffe C-H-Acidität und Keto-Enol-Tautomerie. Welches Produkt entsteht?