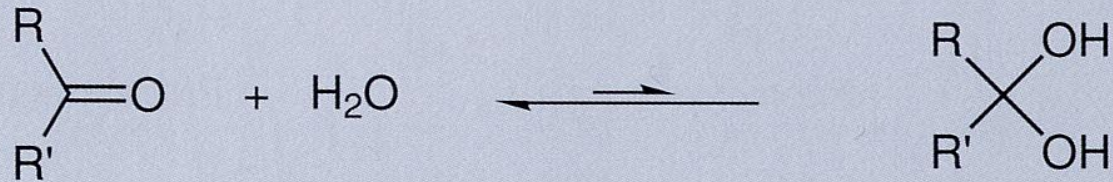


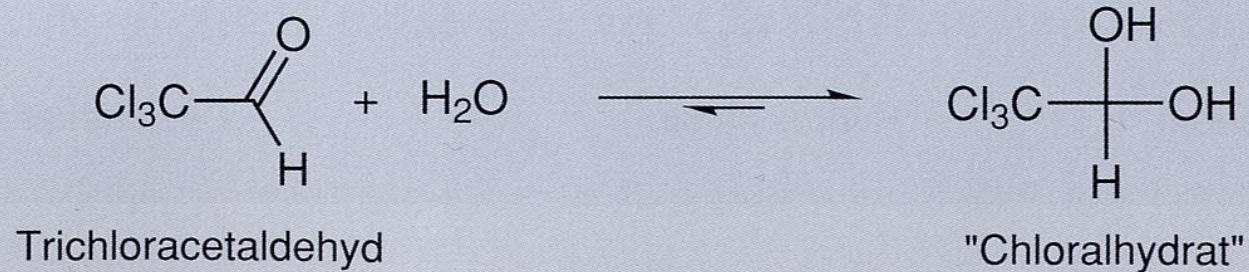
4.5. Additions-Eliminierungsreaktionen

vielen Additionsreaktionen schliesst sich eine Eliminierungsreaktion an

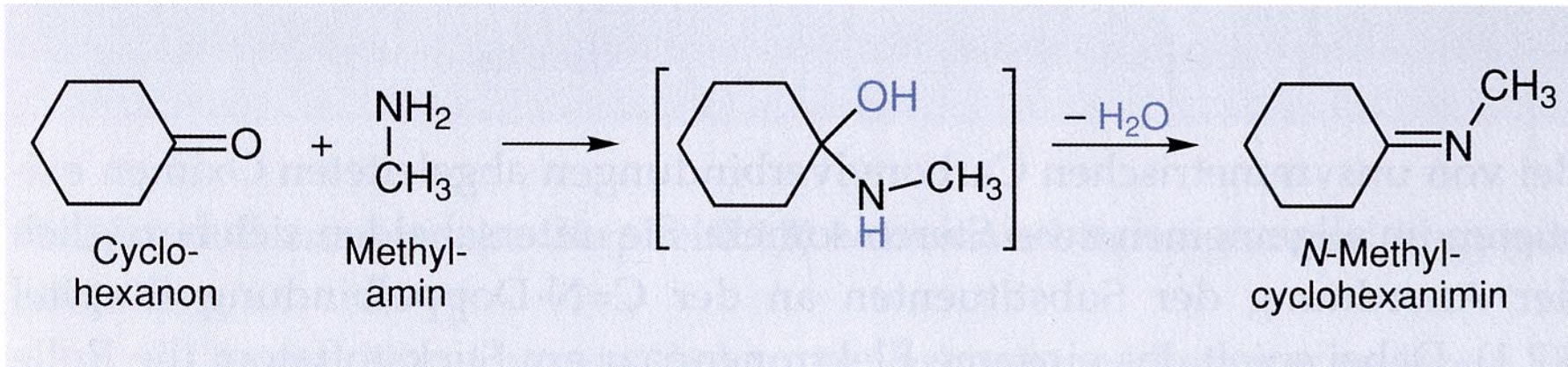


**geminales Diol
Hydrate
nicht stabil**

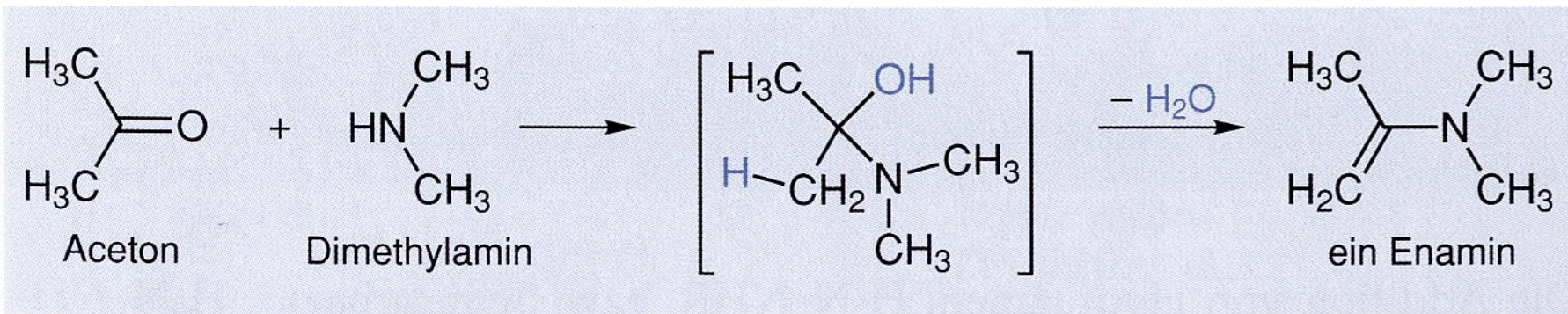
Ausnahme: elektronenziehende Substituenten in α -Stellung



Imine und Enamine:

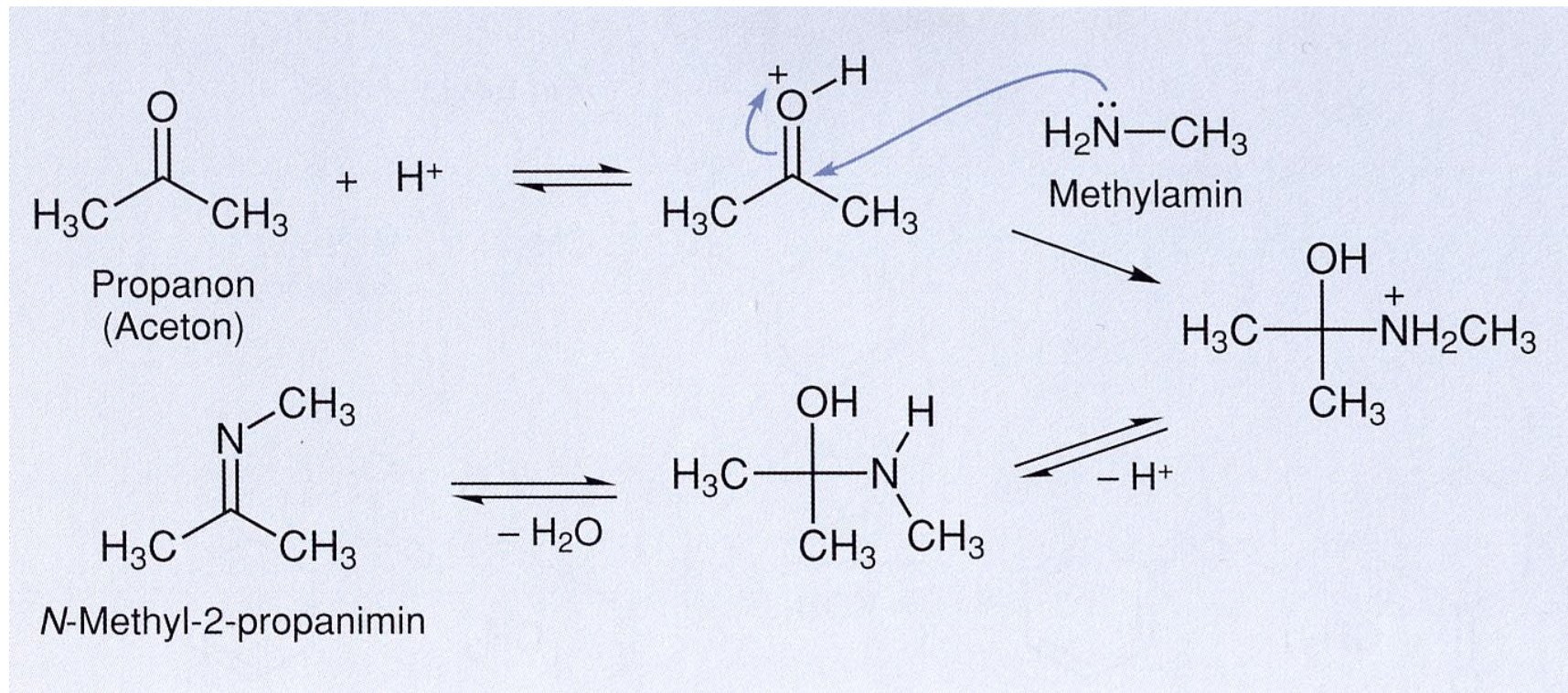


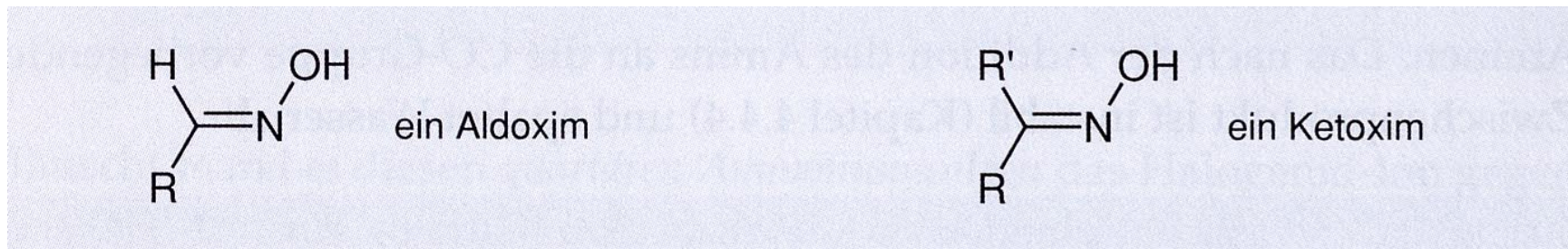
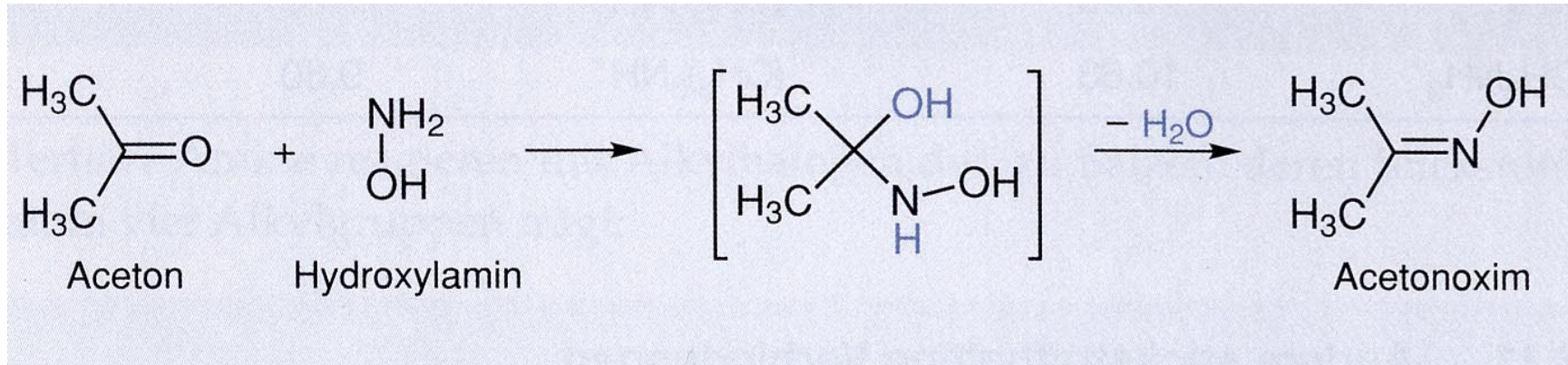
primäres Amin



sekundäres Amin

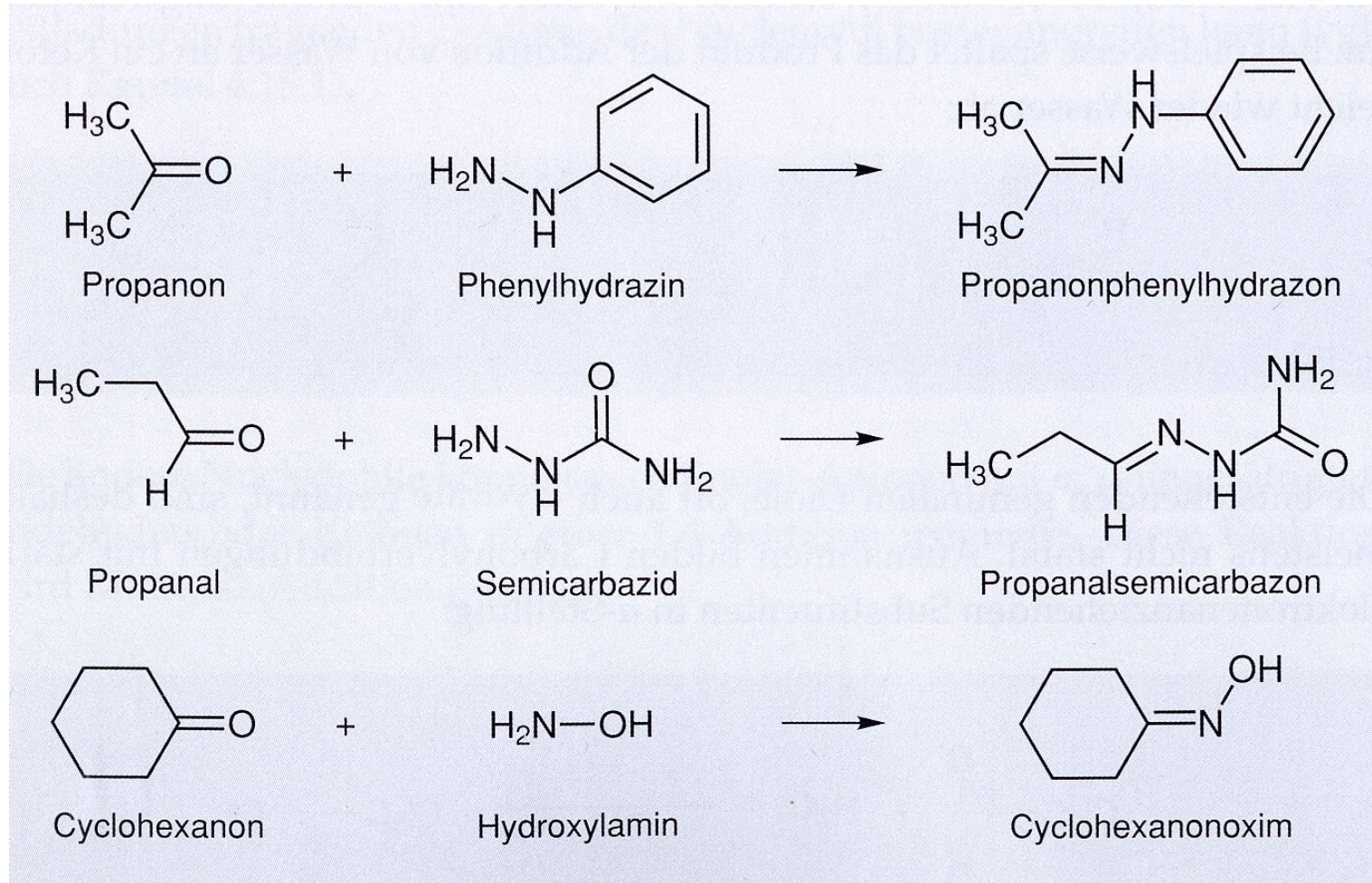
- verdünnte Säure kann Iminbildung katalysieren; günstigster pH-Wert: 3 bis 5
- im nichtwässrigen Medium:
 - starke Säure nur in substöchiometrischen Mengen (0.1 eq) anwenden; sonst wird das Nucleophil quantitativ protoniert und steht nicht mehr zur Reaktion zur Verfügung
- geschwindigkeitsbestimmender Schritt: **Abspaltung von Wasser**
dieser Schritt ist säurekatalysiert





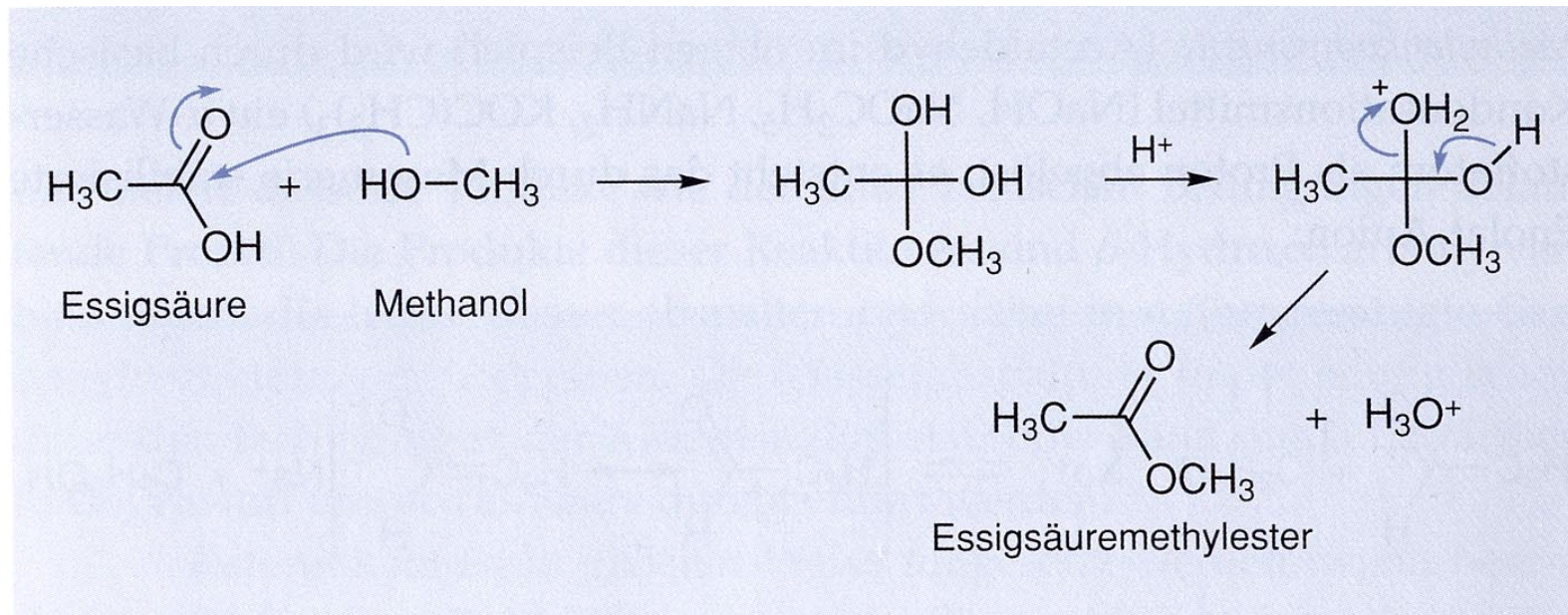
(Z,E)-Isomerie möglich

gut kristallisierbare Derivate

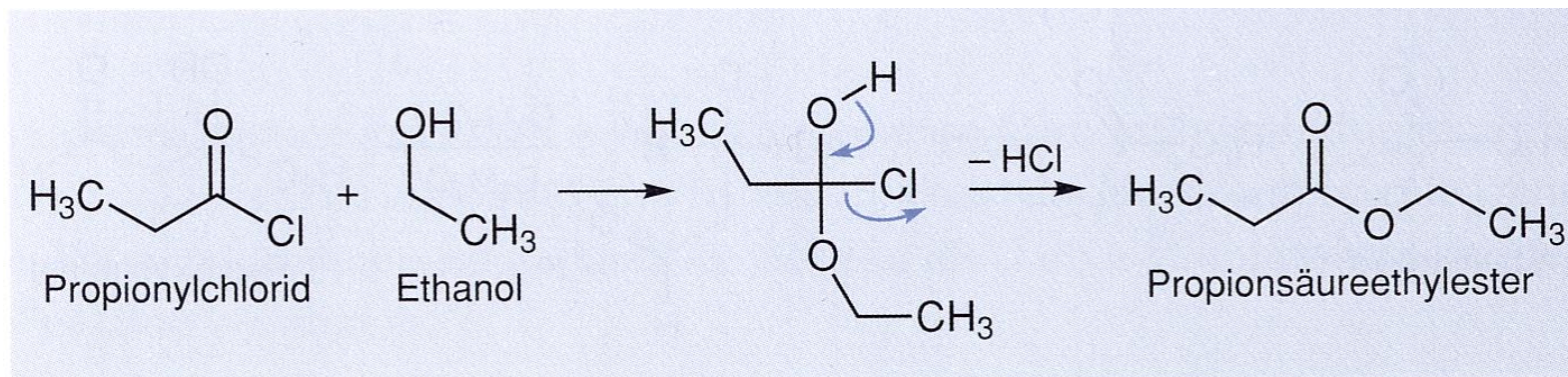


4.5.1 Ester

Fischer-Veresterung: Säurekatalysierte Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen
Gleichgewichtsreaktion; H₂O muss für quantitativen Umsatz dem Reaktionsgemisch entzogen werden

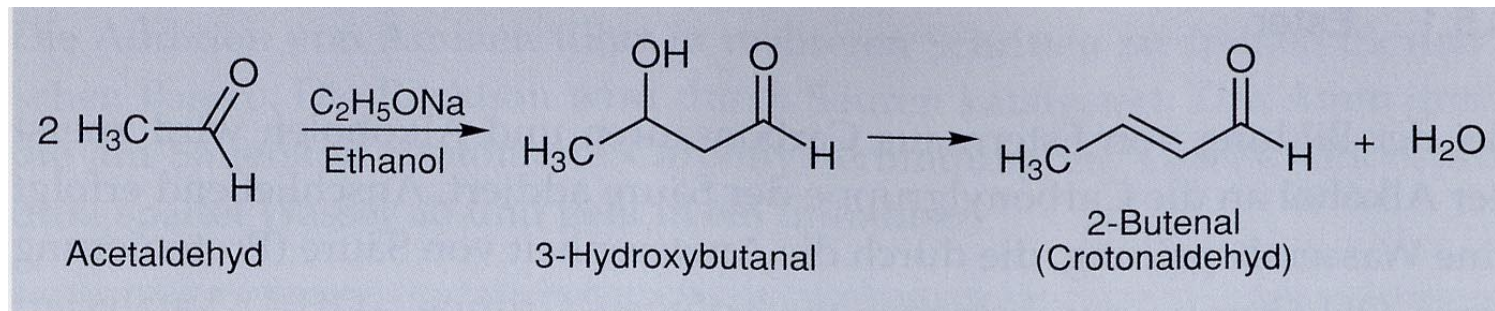


Alternative Darstellung aus Säurechlorid und Alkohol:

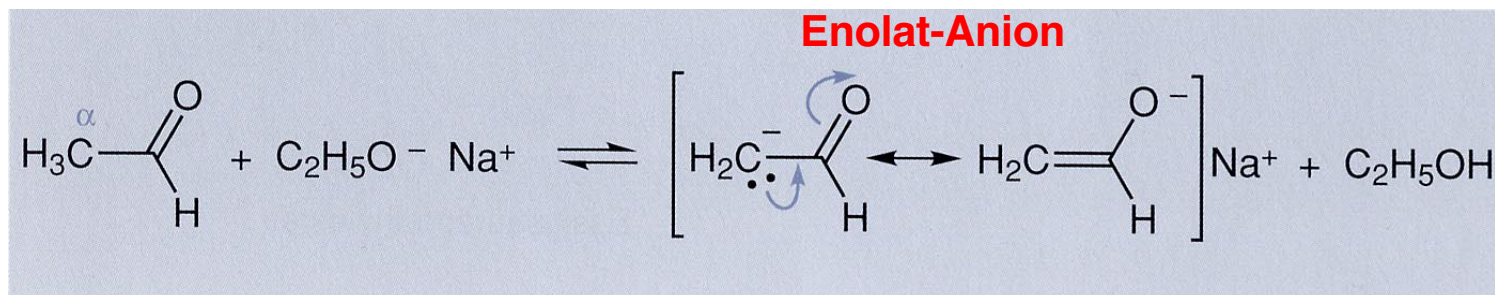


4.5.2. Aldol-Reaktion

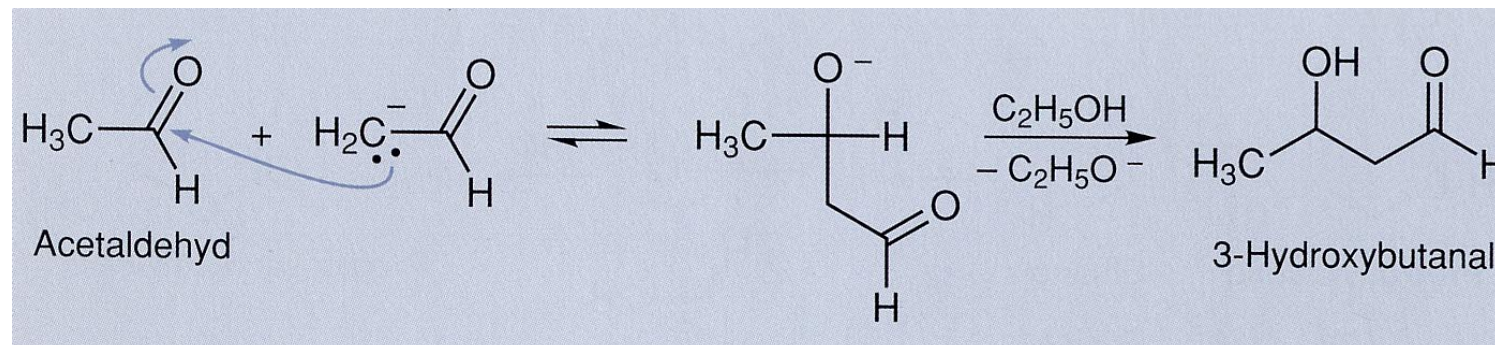
Additions-Eliminierungsreaktion zwischen zwei Ketonen oder Aldehyden



- wenigstens eine Komponente muss ein α -H besitzen
- Deprotonierung des α -H durch starke Base (NaOH, NaOCH₂CH₃, NaNH₂, KOC(CH₃)₃)

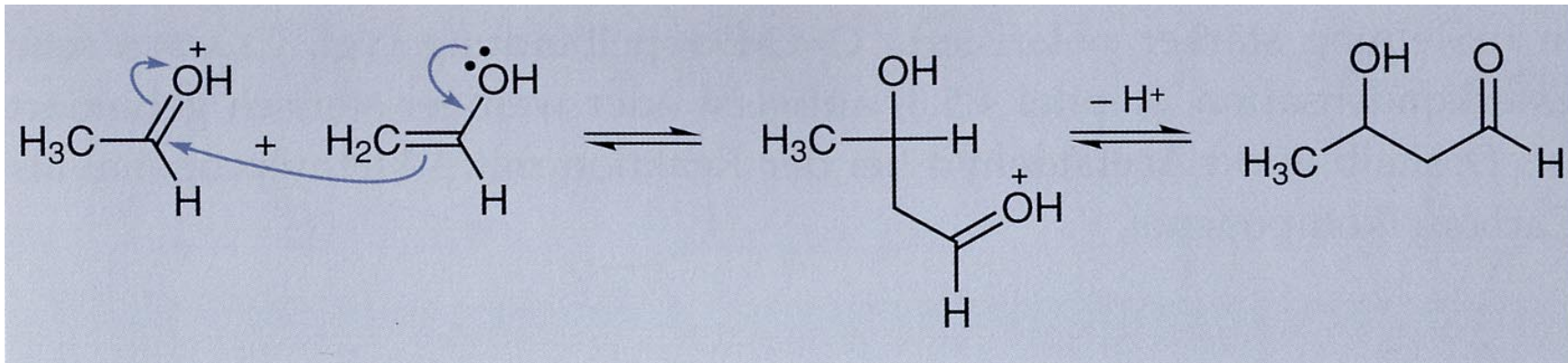
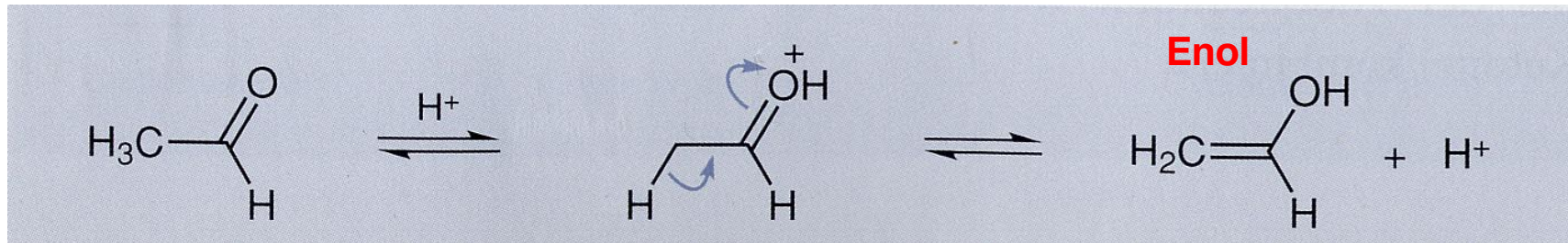


Kondenstation:

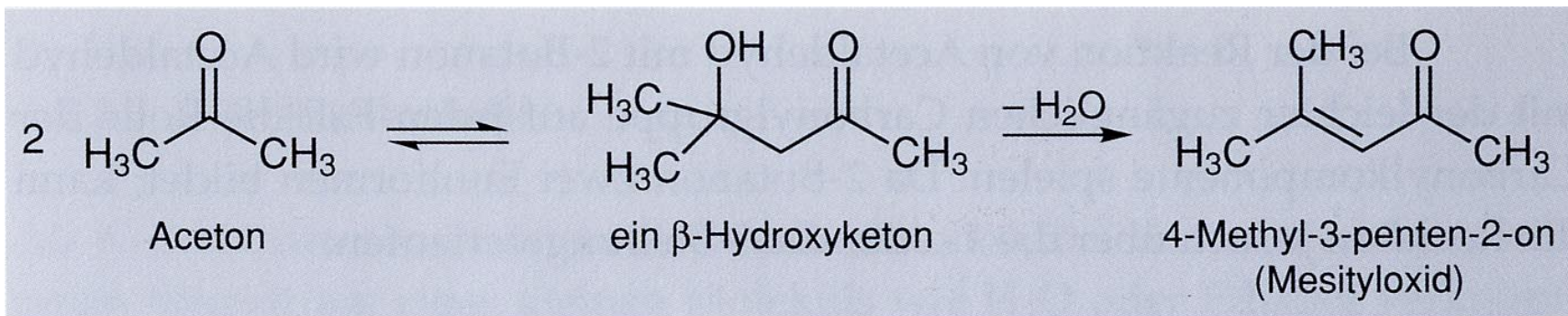


Alkoholat regeneriert, daher katalytische Mengen NaOEt ausreichend

Aldolreaktion kann auch säurekatalysiert verlaufen:

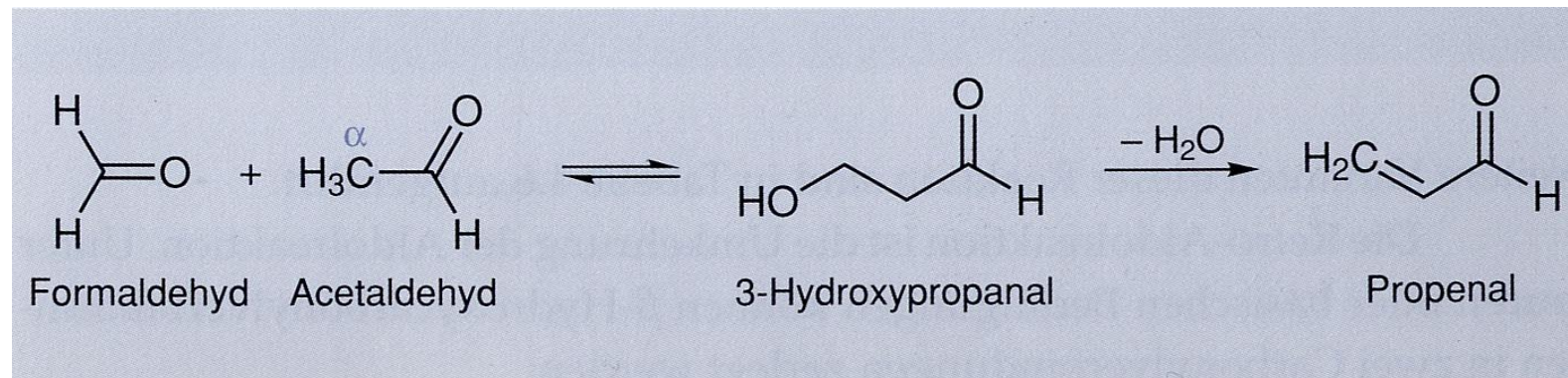


die Produkte sind β -Hydroxycarbonylverbindungen, die leicht H_2O abspalten
(oft schon unter den Bedingungen der Kondensation); **Sonst: Erwärmen mit Säure**
Aldolreaktion mit Ketonen: starke Basen bzw. Säuren notwendig



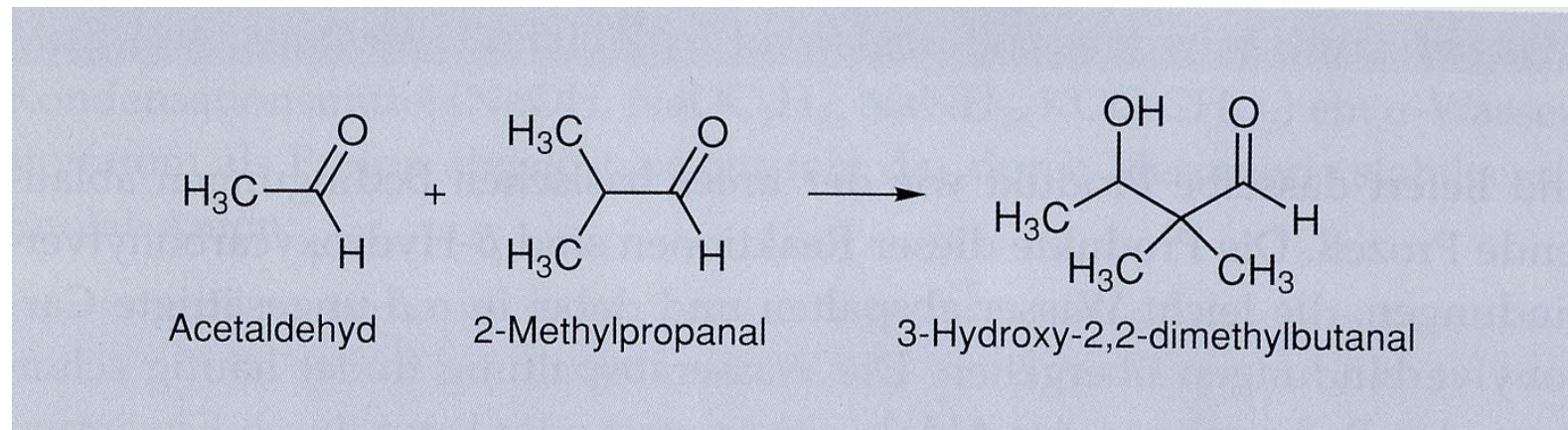
Aldolreaktion zwischen zwei verschiedenen C=O Verbindungen führt meist nicht zu einheitlichen Produkten !

Einschränkungen: eine der Komponenten hat kein α -H



Nebenprodukt: Crotonaldehyd

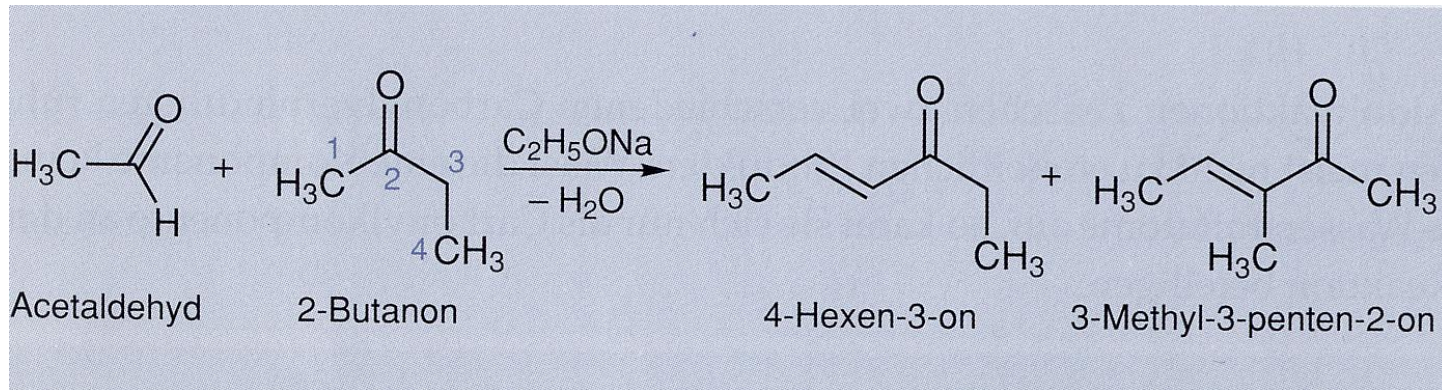
beide C=O Verbindungen weisen α -H auf:



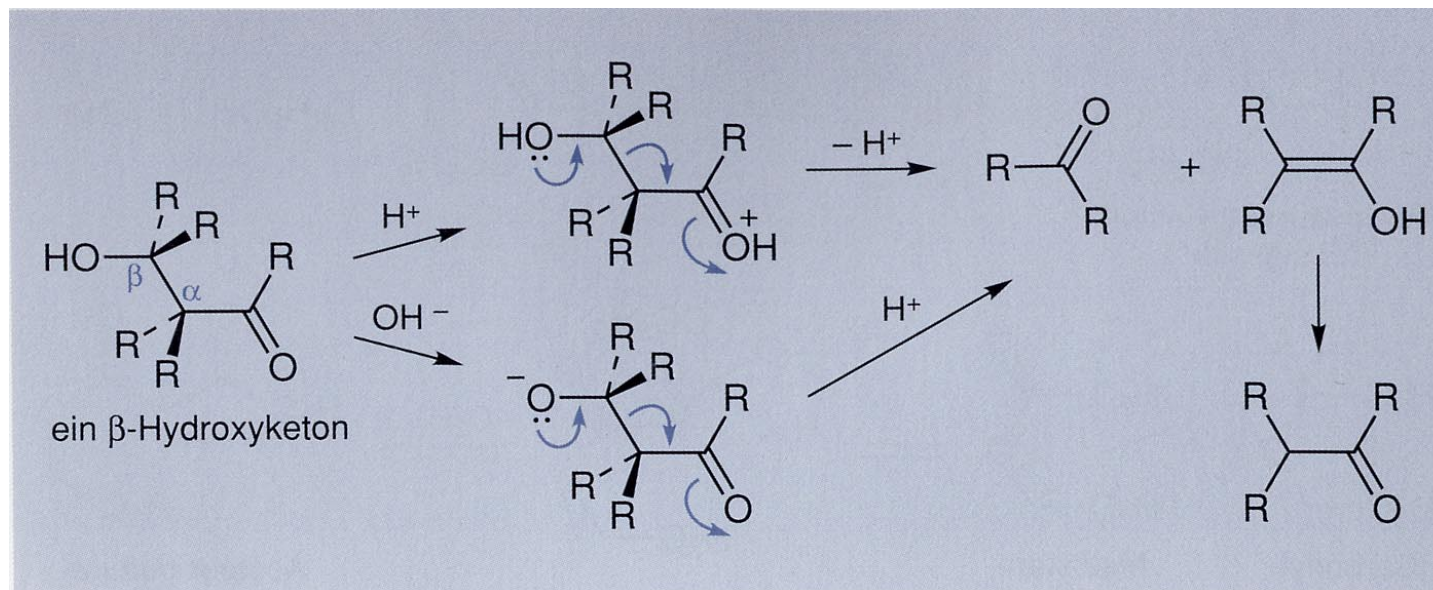
der Angriff eines Enolat-Anion aus Acetaldehyd an die C=O des 2-Methylpropanals ist durch die sterisch Hinderung der Methylgruppen ungünstiger

Nebenprodukt: Crotonaldehyd

zwei mögliche Enolate bei 2-Butanon, daher:



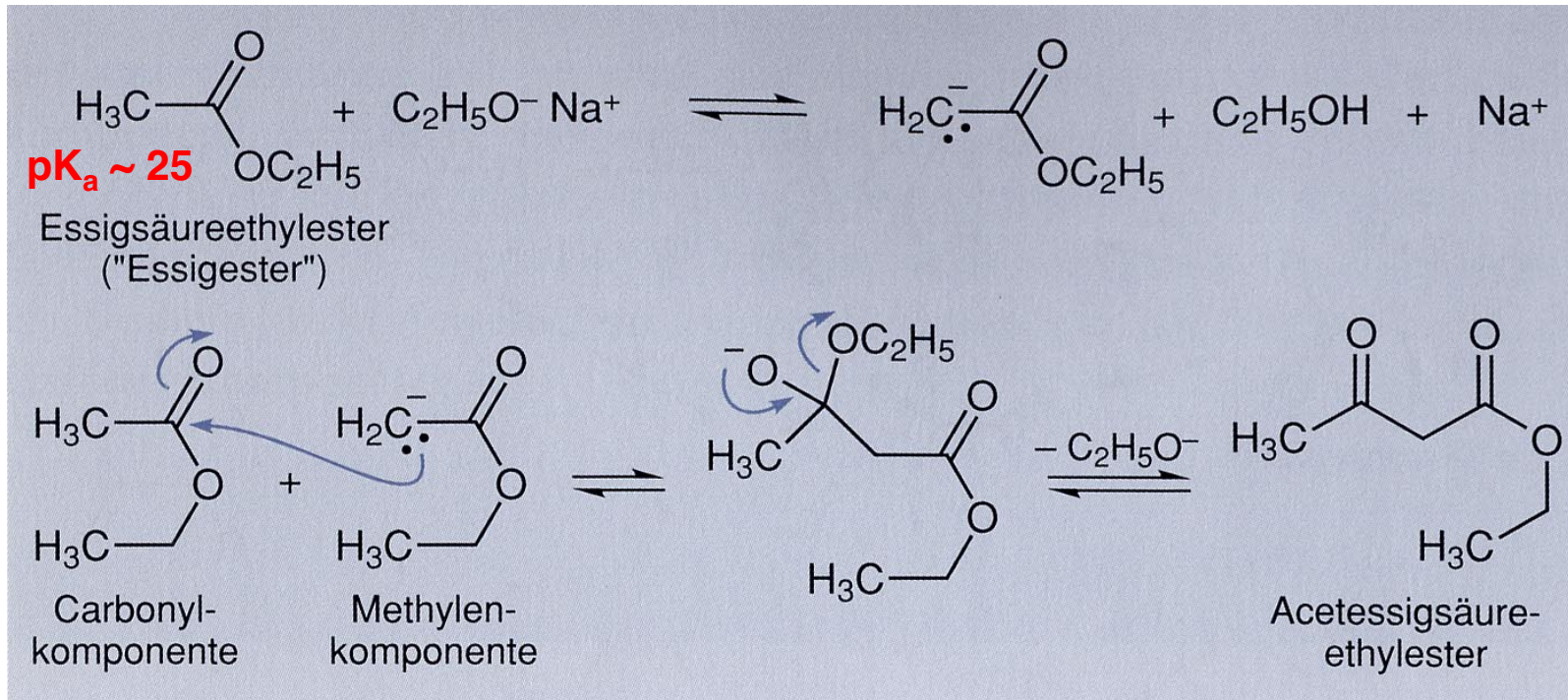
Retro-Aldol Reaktion: saure oder basische Bedingungen



4.5.2. Esterkondensation

Kondensation: **zwei Moleküle werden unter H₂O-Abspaltung verknüpft**

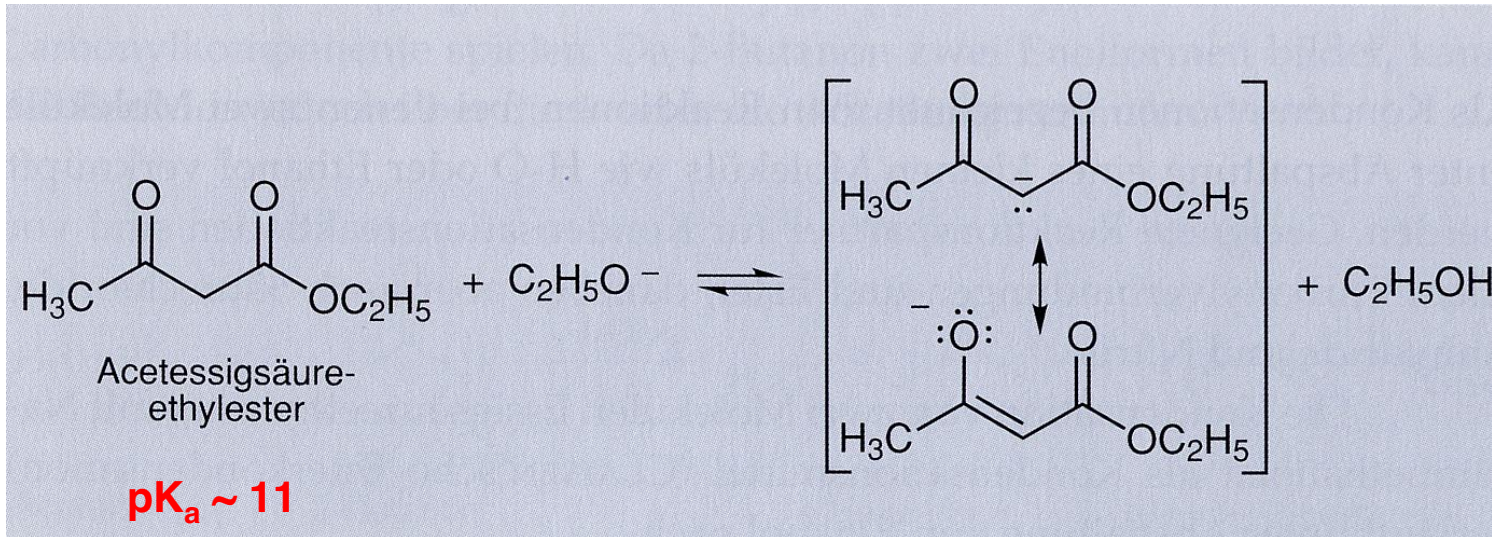
Claisen'sche Esterkondensation:



- Gleichgewichtsreaktion

- Rückreaktion zu Essigsäureethylester in Gegenwart von EtOH wird durch einen Überschuss von NaOEt verhindert:

Dadurch wird das Kondensationsprodukt als Enolat-Anion aus dem Gleichgewichtssystem entzogen



Kondensation zweier verschiedener Ester kann zu einem Gemisch aus vier Produkten führen:

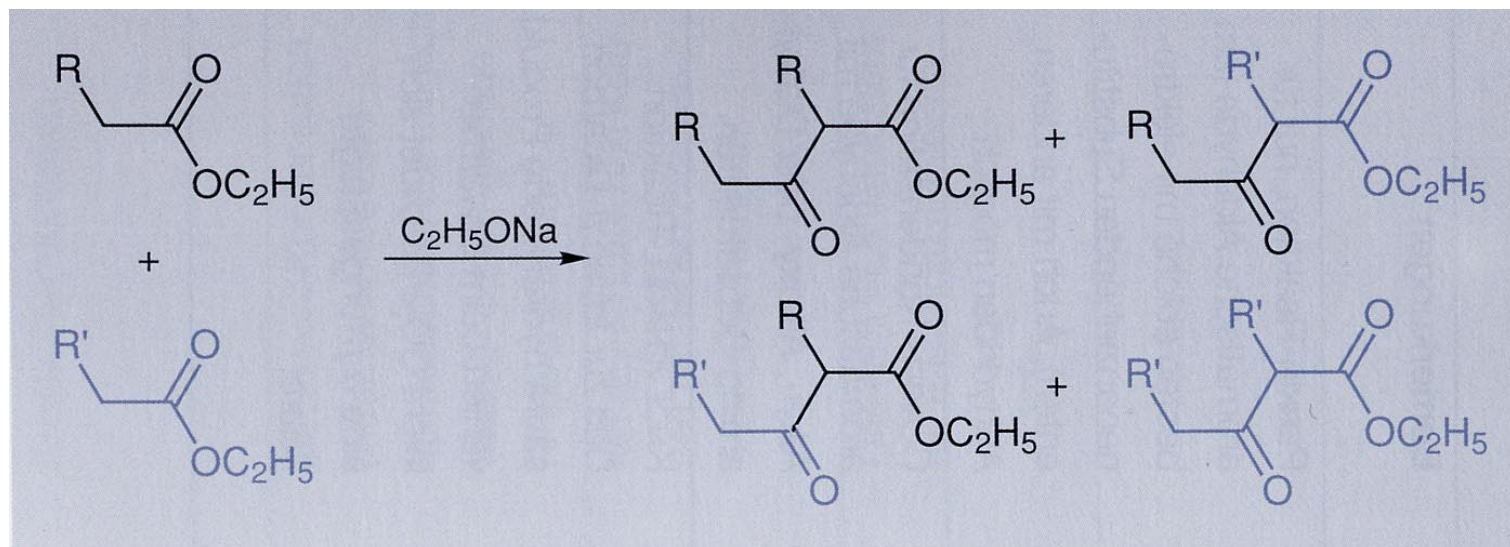
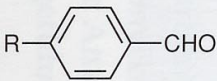
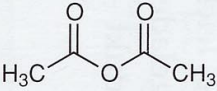
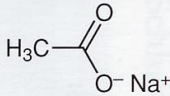
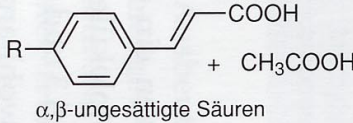
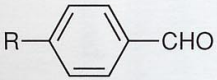
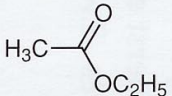
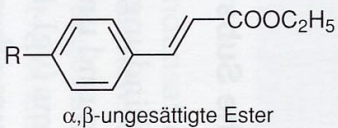
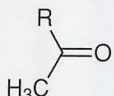
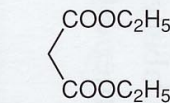
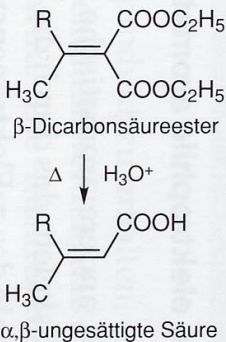
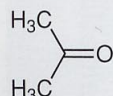
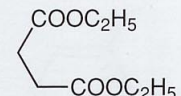
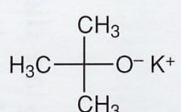
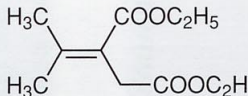
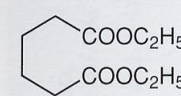
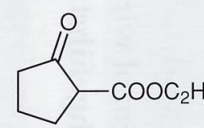
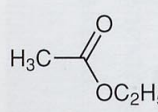
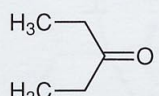
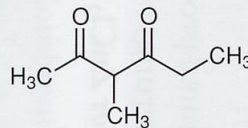
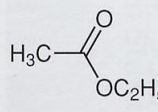
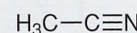
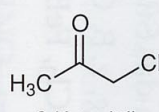


Tabelle 4.6. Varianten der Aldolreaktion und Esterkondensation.

Carbonyl-komponente	Methylen-komponente	Kondensationsmittel	Produkte	Bemerkungen
 Aromatische Aldehyde	 Acetanhydrid	 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^- \text{Na}^+$	 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ $+ \text{CH}_3\text{COOH}$ α,β -ungesättigte Säuren	PERKIN-Reaktion, nur für aromatische Aldehyde (am besten solche mit elektronenziehenden Substituenten). Auch mit anderen Anhydriden möglich.
 Aromatische Aldehyde	 Essigsäureethylester	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+$	 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ α,β -ungesättigte Ester	CLAISEN-Kondensation für aromatische Aldehyde mit Alkyl-, Alkoxy- oder Dialkylamino-Substituenten.
 Aldehyde oder Ketone	 Malonsäurediethylester	sek. Amin	 $\text{R}-\text{C}(\text{H}_3)=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ β -Dicarbonsäureester $\xrightarrow[\text{H}_3\text{O}^+]{\Delta}$ $\text{R}-\text{C}(\text{H}_3)=\text{CH}-\text{COOH}$ α,β -ungesättigte Säure	KNOEVENAGEL-Reaktion. Das zur freien β -Dicarbonsäure hydrolysierte Produkt verliert beim Erwärmen leicht CO_2 . Es bildet sich eine α,β -ungesättigte Säure.

Carbonyl-komponente	Methylen-komponente	Kondensationsmittel	Produkte	Bemerkungen
	 Bernsteinsäurediethylester	 K- <i>tert.</i> -butylat	 γ-Dicarbonylsäureester	STOBBE-Kondensation.
 Dicarbonsäureester		Na-Metall in Toulol	 β-Ketoester	DIECKMANN-Kondensation (intramolekulare Esterkondensation); nur möglich, wenn 5- oder 6-gliedrige Ringe entstehen.
 Ester	 Ketone	C ₂ H ₅ O ⁻ Na ⁺	 β-Diketone	Mit asymmetrischen Ketonen entstehen zwei verschiedene Produkte.
 Ester	 Nitrile	C ₂ H ₅ O ⁻ Na ⁺	 β-Ketonitrile	Das Nitril muß wenigstens ein α-H-Atom aufweisen.