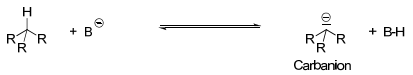
Tutorial zum Praktikum OC I
Für Studierende der Lehrämter
WS 2012/13

Teil 2.5 Reaktionen C-H-acider Verbindungen

Universität Regensburg

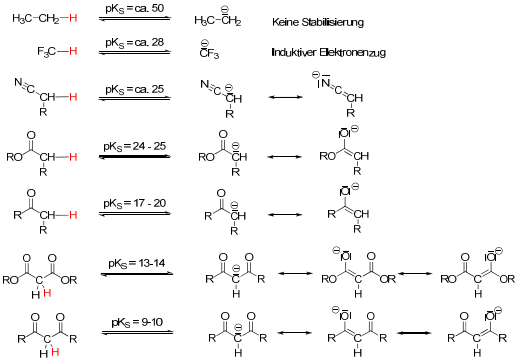
Dr. Peter Kreitmeier
Organisches Praktikum
Institut für Organische Chemie

Reaktionsmechanismen
Reaktionen C-H-acider Verbindungen

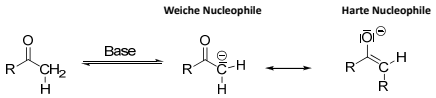


- Die C-H-Bindung kann prinzipiell auch als Brønstedt-Säure reagieren
- Der Säurecharakter der C-H-Bindung ist im allgemeinen sehr gering, kann aber durch benachbarte Substituenten erhöht werden.
- Elektronenziehende Substituenten (-I und/oder –M) erhöhen die Acidität der C-H-Bindung. (Stabilisierung des Carbanions!)

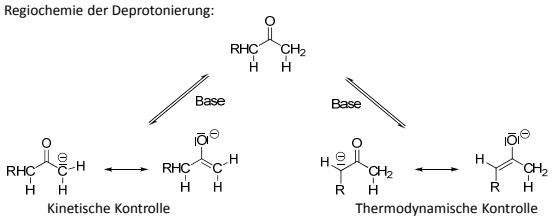
pK_S-Werte einiger C-H-Säuren



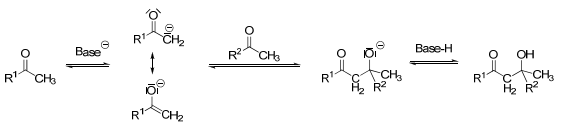
Reaktivität C-H-acider Carbonylverbindungen



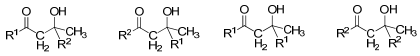
Regiochemie der Deprotonierung:



Basenkatalysierte Aldol-Addition



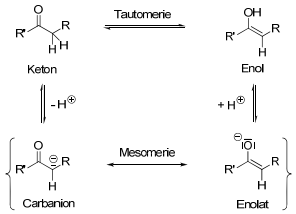
Problem: Auch das zweite Keton kann zum Enolat deprotoniert werden und jedes Enolat kann mit jedem Keton reagieren: 4 Produkte möglich:



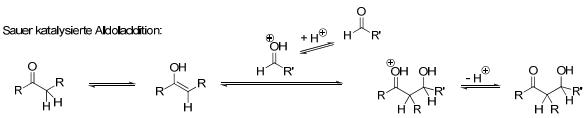
Eine Lösung: Die C=O-Bindung einer Carbonylkomponente muss reaktiver sein und darf kein α-Wasserstoff haben:

Beispiel:

Keto-Enol-Tautomerie

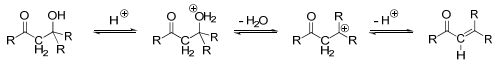


Sauer katalysierte Aldoladdition:



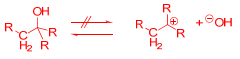
Aldol-Kondensation = Aldol-Addition + Wasser-Eliminierung

Sauer katalysierte Wassereliminierung:



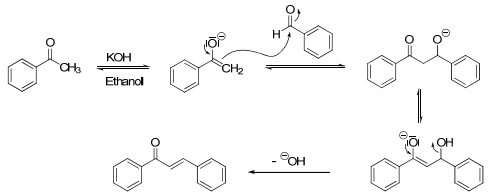
Auch möglich: Basenkatalysierte Wassereliminierung:

Wichtiger Unterschied:



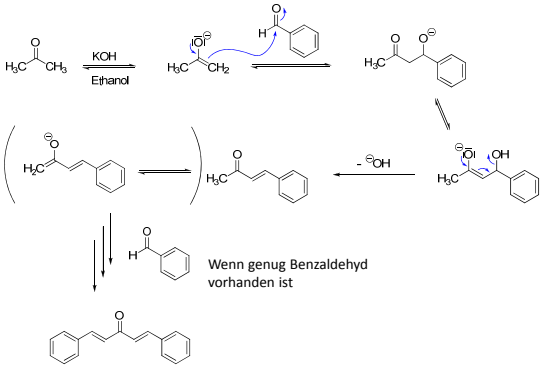
Meistens nur, wenn das Alken zusätzlich stabilisiert ist

Basenkatalysierte Aldolkondensation von Benzaldehyd und Acetophenon



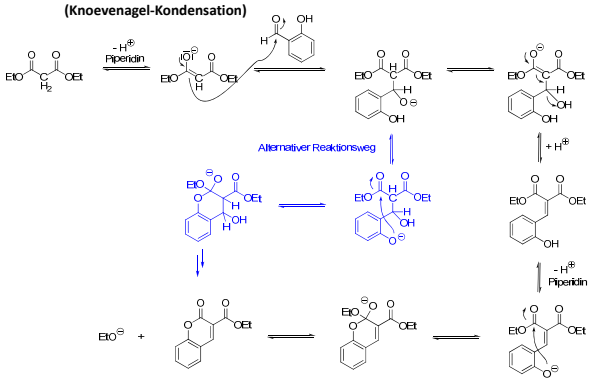
Großes konjugiertes π-System
-> zusätzliche Stabilisierung
weitgehend *E*-Isomer

Basenkatalysierte Aldolkondensation von Benzaldehyd und Aceton

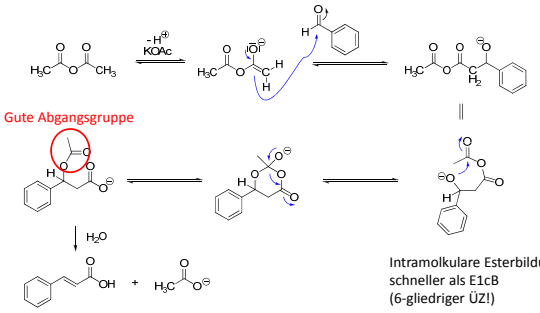


Wenn genug Benzaldehyd vorhanden ist

Basenkatalysierte Aldolkondensation von Salicyladehyd und Malonester (Knoevenagel-Kondensation)

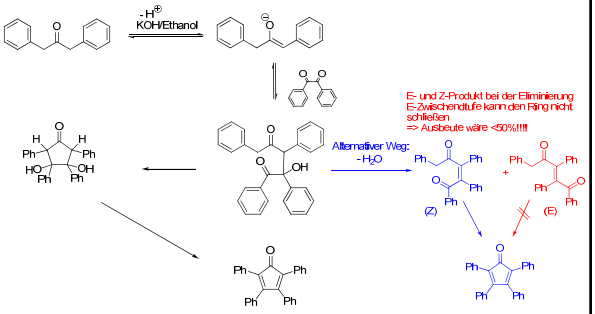


Benzaldehyd und Acetanhydrid (Zimtsäuresynthese nach Perkin)



Intramolkulare Esterbildung schneller als E1cB (6-gliedriger ÜZ!)

Basenkatalysierte Aldolkondensation von Benzil mit 1,3-Diphenylaceton

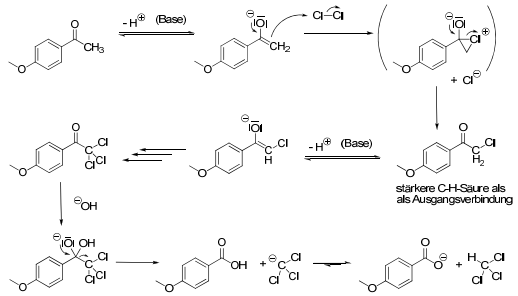


Haloform-Reaktion

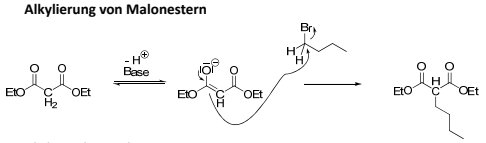
Disproportionierung von Hal_2 in wässriger Lösung: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$

Gleichgewichtsverschiebung im alkalischen: $Cl_2 + 2\,NaOH \rightleftharpoons NaCl + NaOCl + H_2O$

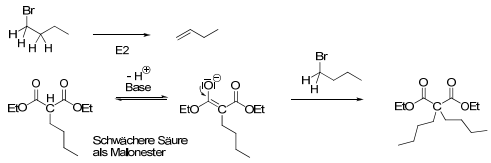
Calciumhypochlorit: Stabile Lagerform, ca 60% $Ca(OCl)_2$, der Rest ist CaO und $Ca(OH_2)$



Alkylierung von Malonestern

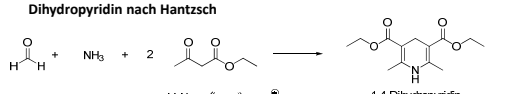


Mögliche Nebenreaktionen:

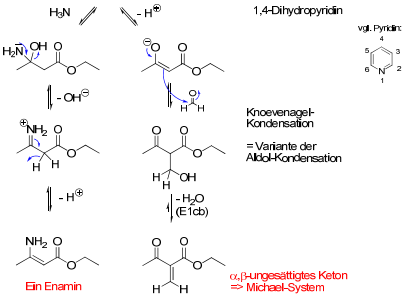


Deshalb: Möglichst schwache Basen (K_2CO_3), Phasentransferkatalyse

Dihydropyridin nach Hantzsch



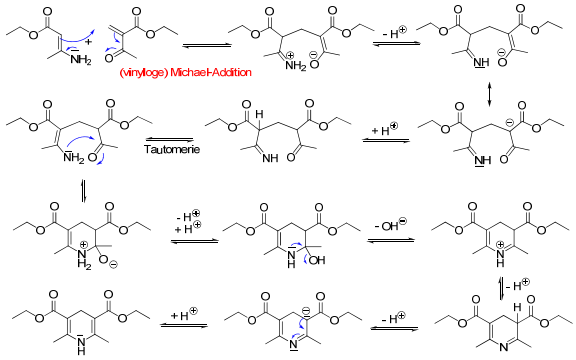
Ketone sind reaktiver
als Ester
=> NH_3-Angriff auf
Ester-C ist nur Nebenreaktion



$- H^{\oplus} = + NH_3 - NH_4^{\oplus}$

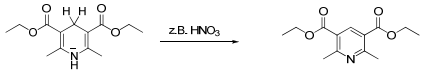
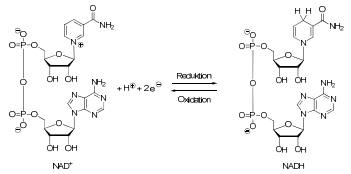
$+ H^{\oplus} = + NH_4^{\oplus} - NH_3$

Dihydropyridin nach Hantzsch, Fortsetzung



Dihydropyridine: Bedeutung

- Leicht oxidierbar zu den entsprechenden Pyridinen



- Als Coenzym im Stoffwechsel bei vielen Redox-Reaktionen