

Übungsblatt 8: Reaktionen von Carbonylverbindungen III

1)* Grignard-Reaktionen:

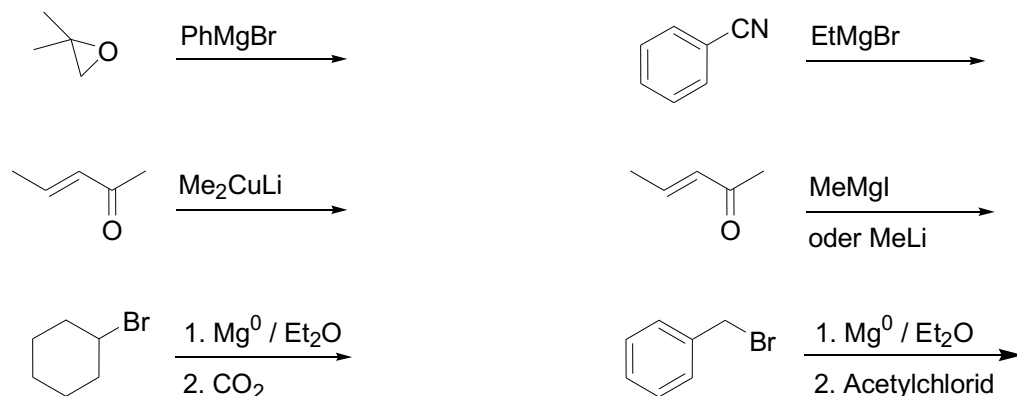
a) Was versteht man unter dem Schlenk-Gleichgewicht?

b) Zeigen Sie anhand der Darstellung von 2-Methyl-2-hexanol den Mechanismus der Grignard-Reaktion. Gehen Sie von Brombutan aus.

c) Überlegen Sie sich jeweils drei unterschiedliche Kombinationen von Alkylhalogeniden und Ketonen, die zur Darstellung der folgenden tertiären Alkohole genutzt werden können.

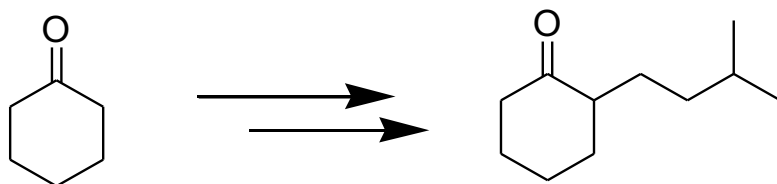
- 3-Methyl-3-nonanol
- 3,4,5-Trimethyl-3-heptanol
- 4-Ethyl-2-methyl-4-octanol

2)* Welche Produkte werden jeweils nach hydrolytischer Aufarbeitung erhalten?

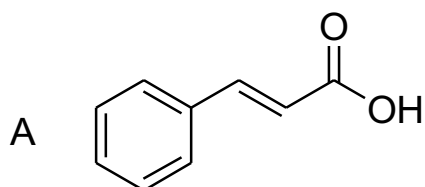


3)* Enamine können mit entsprechenden Elektrophilen sowohl alkyliert als auch acyliert werden. Formulieren Sie die Umsetzung von Cyclohexanon.

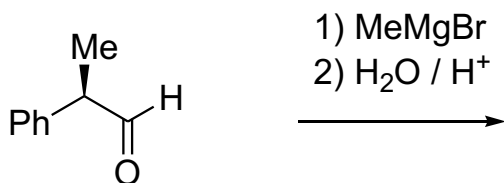
Hinweis: Das Carbonyl muss zuerst ins Enamin überführt werden (siehe letztes Ü-Blatt).



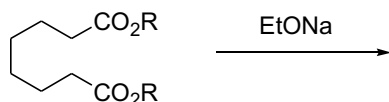
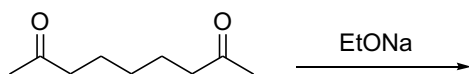
- 4)* a) Formulieren Sie die saure und basische Hydrolyse von Nitrilen. Wie können Sie Nitrile darstellen?
- b) Was passiert bei der Umsetzung von Nitrilen mit Alkoholen oder mit metallorganischen Reagenzien?
- 5)* Aldolkondensationen liefern häufig Produktgemische. Eine Möglichkeit gekreuzte Aldolkondensationen selektiv durchzuführen ist die folgende:
Stellen Sie Zimtsäure (A) in einer Knoevenagel- und einer Perkin-Reaktion aus Benzaldehyd dar. Was müssen Sie allgemein bei der Wahl der Base bei gekreuzten Aldolkondensationen beachten, wenn eine Komponente besonders C-H-acide ist und die andere nicht enolisieren soll?



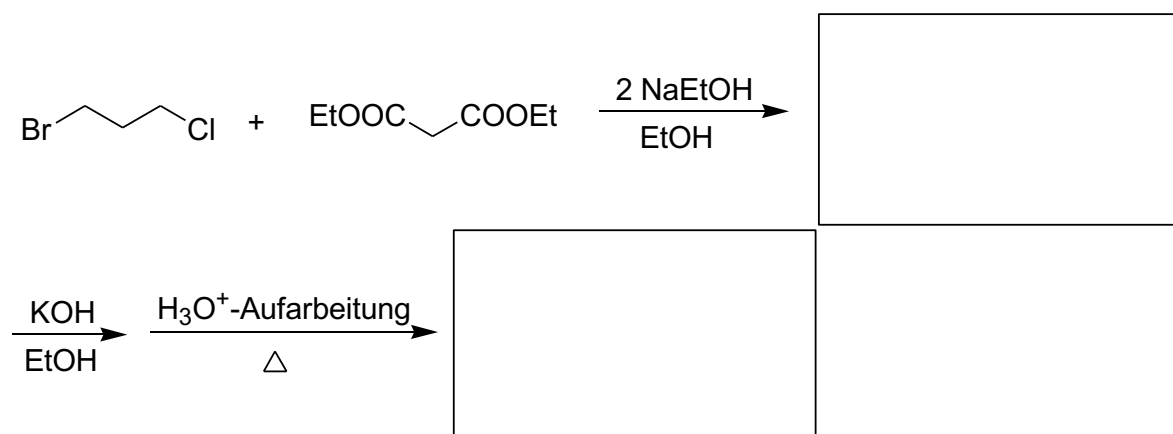
- 6) Die der Grignard-Reaktion formal ähnliche Reformatsky-Reaktion verwendet Zink. Zink-Organyle sind weniger reaktiv und reagieren kaum mit Carbonsäureestern. Formulieren Sie eine Reformatsky-Reaktion von Bromessigsäureethylester und Benzaldehyd.
- 7) Bei der Addition von Nucleophilen an Carbonyle, die in α -Position ein Stereozentrum haben, erfolgt der Angriff an die Carbonylgruppe bevorzugt von einer Seite. Dies kann (für einfache Fälle) mit dem sogenannten Cram-Modell erklärt werden. Informieren Sie sich über das Cram-Modell. Welches Hauptprodukt erwarten Sie bei der folgenden Reaktion?



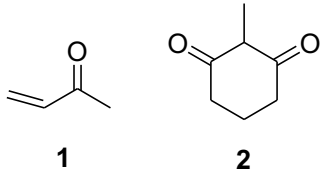
8) Welche(s) Produkt(e) entsteht/en jeweils? Wie heißen die Reaktionen?



- 9) a) Zeigen Sie den ausführlichen Reaktionsmechanismus der Wittig-Reaktion bei der Umsetzung von Benzophenon mit Ethylbromid.
 b) Wie sind labile bzw. stabile Ylide substituiert? Unter welchen Bedingungen entstehen bei der Wittig-Reaktion *cis*- bzw. *trans*-Alkene?
 c) Formulieren Sie den Mechanismus der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion am Beispiel eines Phosphonsäuredialkylesters und einem Aldehyd (Erinnerung an die Arbusow-Reaktion zur Darstellung der Phosphonsäuredialkylester). Wie ist die *E/Z*-Selektivität?
- 10)* Welches Produkt wird bei folgenden Umsetzungen erhalten?



- 11)* Führen Sie mit den Carbonylverbindungen **1** und **2** eine Robinson-Anellierung durch. Beschreiben Sie ausführlich den Mechanismus. Welche Namensreaktionen beinhaltet diese Anellierung?



- 12)* Wie erreichen Sie folgende Umsetzung? Beschreiben Sie den Mechanismus. Welche Namensreaktionen beinhaltet diese Umsetzung?

