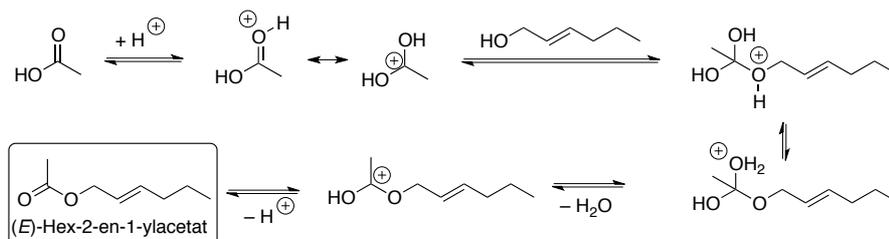


Vorlesung "Organische Chemie 1"

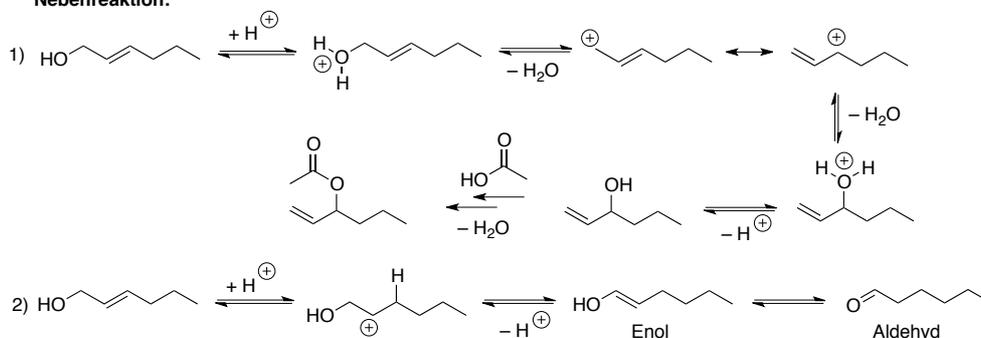
Übungsblatt 12

Ü1: Das Aroma von frischen Erdbeeren wird u. a. durch (*E*)-Hex-2-en-1-ylacetat hervorgerufen. Geben Sie für diesen Ester eine Strukturformel an! Wie kann dieser Ester aus einfachen Edukten hergestellt werden (a) unter sauren Reaktionsbedingungen; (b) unter basischen Reaktionsbedingungen? Welche Nebenreaktionen erwarten Sie bei den jeweils von Ihnen gewählten Synthesen?

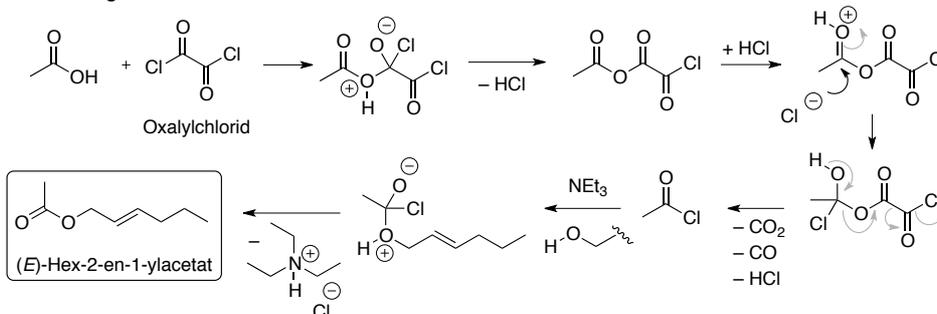
Säurekatalysierte Veresterung:



Nebenreaktion:



Veresterung via Säurechlorid:

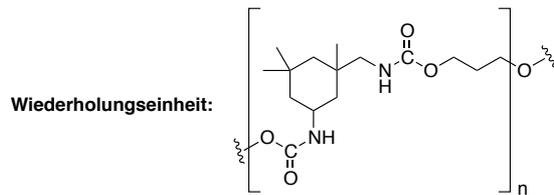


Take-Home Message

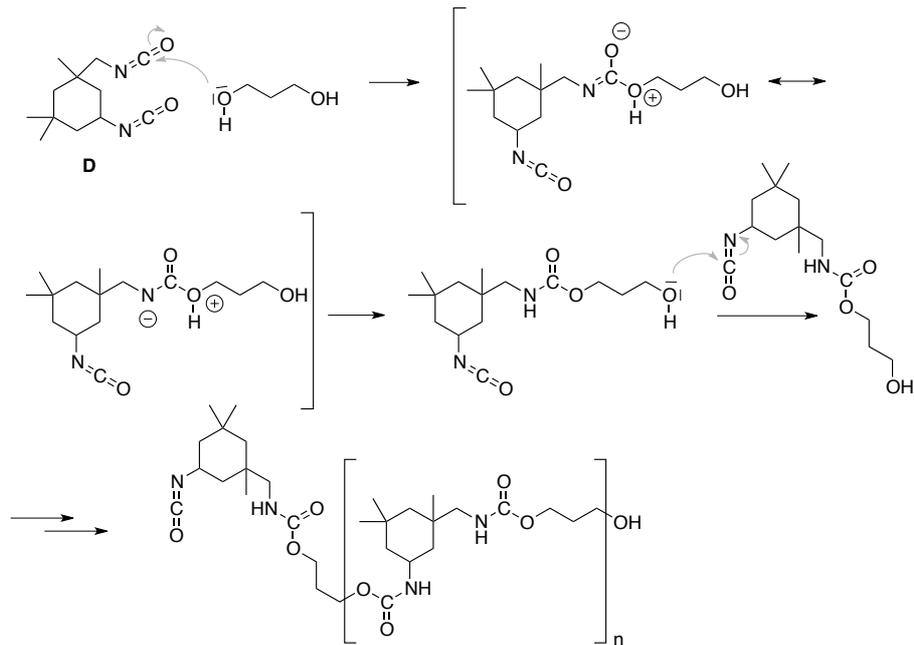
Wie werden Ester hergestellt und wie kann man Ester hydrolysieren? Die saure Veresterung (Fischer-Veresterung) ist reversibel, da bei der Kondensation der Säure mit dem Alkohol ein Equivalent Wasser freigesetzt wird. Azeotrope Entfernung des Wassers mit Toluol verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite des Esters. Wie verläuft der Mechanismus der Veresterung einer Carbonsäure unter sauren bzw. basischen Bedingungen?

Die Verseifung eines Esters mit Hydroxid-Ionen, also die Rückreaktion der Veresterung, ist eine irreversible Reaktion, da im letzten Gleichgewichtsschritt Alkoholat eliminiert wird. Durch Vergleich der pK_a -Werte der Produkte (Methanol in Wasser $pK_s = 15.5$, Essigsäure in Wasser $pK_s = 4.76$) erkennt man, dass die Carbonsäure sofort zum unreaktiven Carboxylat-Anion deprotoniert wird und so das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben wird.

Ü2: Isophorondiisocyanat (**D**) ist ein wichtiger Rohstoff zur Synthese von Polyurethanen. Welches Polymer erwarten Sie bei Reaktion von **D** mit Propan-1,3-diol? Geben Sie für das fertige Polymer eine Wiederholungseinheit an und erläutern Sie den Mechanismus der Polymerisation im Detail!



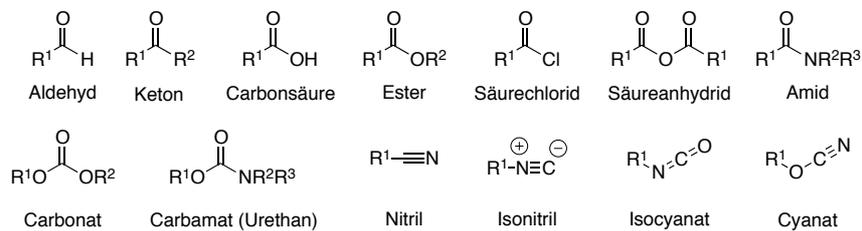
Mechanismus:



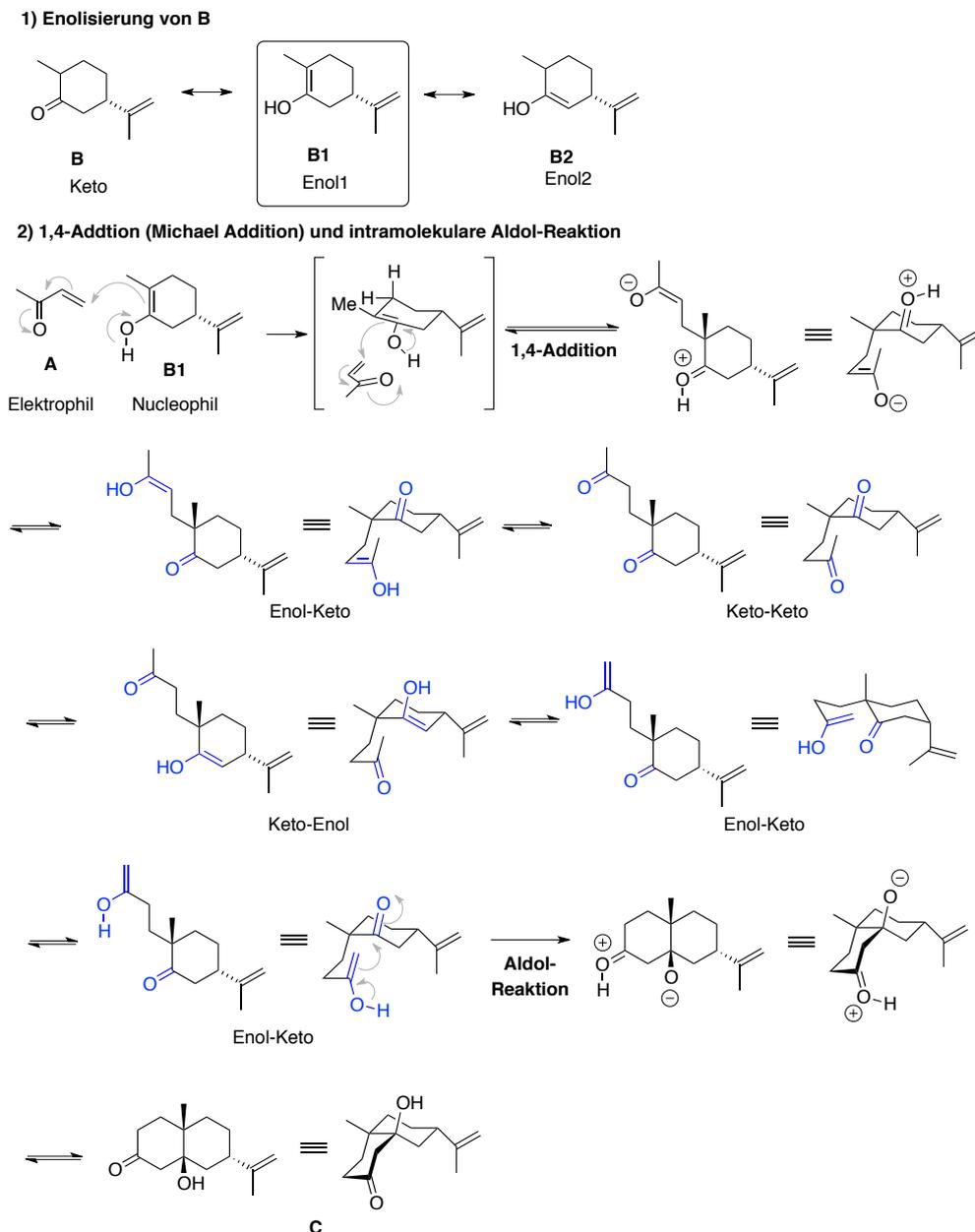
Take-Home Message

Reaktionen und Herstellung von Carbonsäuren und deren Derivate. Die Addition eines Alkohols an ein Isocyanat ($R-N=C=O$) liefert Urethane (Esteramid der Kohlensäure).

Carbonsäurederivate:



Zusatz-Ü3: Reaktion von Keton **A** mit Keton **B** ergibt unter basischen Bedingungen das bicyclische Produkt **C** in ca. 50% Ausbeute. Geben Sie einen Reaktionsmechanismus für diese Reaktion an und erläutern Sie auch die hier zu beobachtende Stereochemie!



Take-Home Message

Was ist eine Keto-Enol Tautomerisierung? Wie reagieren Ketone/Aldehyde und Enole? Welches Tautomer ist nucleophil bzw. elektrophil? Was ist eine Robinson-Anellierung? Welches Produkt erhalten Sie bei einer Aldol-Kondensation?

Ketone (Aldehyde) stehen im Gleichgewicht mit ihrer Enolform. In der Regel überwiegt die Keto-Form. Durch Hinzugabe von Säuren oder Basen kann dieses Gleichgewicht jedoch verschoben werden. Enole reagieren als Nucleophil und Ketone als Elektrophil. Die Reaktion eines Enols mit einem Keton (Aldehyd) führt zur Bildung eines Aldol-Adduktes (Aldol-Reaktion). Eine nachfolgende Eliminierung des Alkohols führt zur Bildung einer ungesättigten Verbindung (α,β -ungesättigtes Keton = Enon, α,β -ungesättigter Aldehyde = Enal). Die Kombination aus beiden Schritten, Aldol-Reaktion und Eliminierung, ist als Aldol-Kondensation bekannt. Die Robinson-Anellierung setzt sich aus einer 1,4-Addition (Enol-Addition an das Enon) und einer intramolekularen Aldol Reaktion (Enol-Addition an das Keton) zusammen.