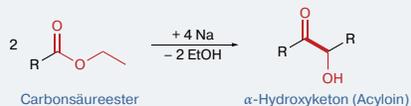


Reduktive Dimerisierung von aliphatischen Carbonsäureestern zu α -Hydroxyketonen (Acyloine) durch metallisches Natrium**Reagenz**

Natrium (metallisch)

Lösemittel

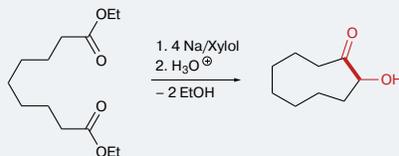
apolar (z. B. Diethylether, Xylol)

Katalysator

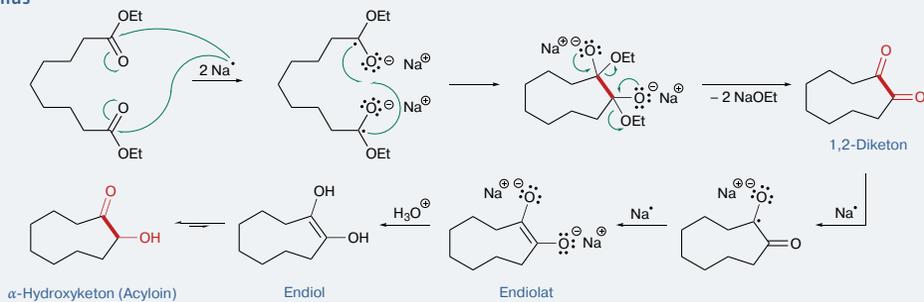
–

Bemerkungen

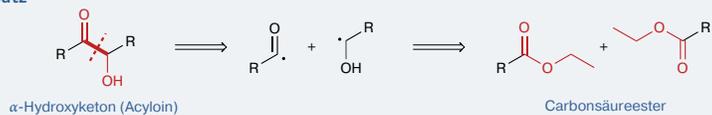
- Intramolekulare Variante (Prelog–Stoll–Cyclisierung): Über diese sind Ringsysteme unterschiedlicher Größe zugänglich (vgl. auch ► Dieckmann–Kondensation).
- Reaktion enolisierbarer Ester in Gegenwart von TMSCl (Rühlmann–Variante) unterdrückt Nebenreaktionen wie die ► Claisen–Kondensation (Abfangen des Endiolates sowie der basischen Alkoxidionen).
- Vgl. auch ► Pinakol–Umlagerung, Bouveault–Blanc–Reduktion

Beispielreaktion

Mechanismus



Retrosynthetischer Ansatz



Pericyclische Reaktion zwischen einem Alken mit allylischem H-Atom und einem Enophil, d. h. einer Verbindung mit aktivierter π -Bindung (Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen, Imine, Alkene und Alkine)

**Reagenz**

–

Lösemittel

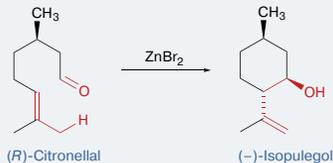
–

Katalysator

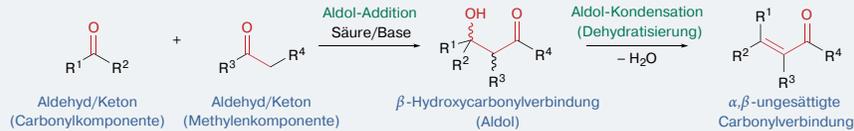
Lewis-Säuren

Bemerkungen

- Pericyclische Reaktion: verläuft über einen cyclischen Übergangszustand (meist Sesselform)
- Suprafaciale Wechselwirkung der beiden Reaktionspartner ($[2os+2\pi s+2\pi s]$ -Reaktion)
- Vgl. auch ►Diels-Alder-Reaktion

Beispielreaktion

Additions-/Kondensationsreaktion zw. einem Enol/Enolat einer Carbonylverbindung (Nucleophil, Methylenkomponente) und einem Aldehyd oder Keton (Elektrophil, Carbonylkomponente) unter Bildung von β -Hydroxy- bzw. α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen



Reagenz

–

Lösemittel

–

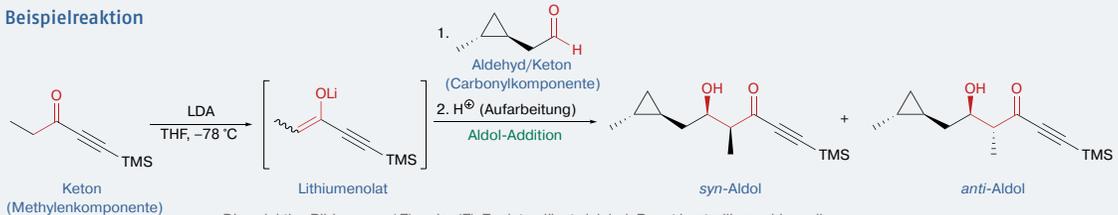
Katalysator

Säure/Base

Bemerkungen

- Reaktion zwischen verschiedenen Aldehyden und/oder Ketonen ergibt Produktgemische.
- **Gekreuzte Aldol-Reaktion** zwischen Aldehyd und Keton: Aldehyd fungiert immer als elektrophile Carbonylkomponente (höhere Carbonylreaktivität).
- Gezielte Steuerung: Einsatz vorgebildeter Enolate bzw. mithilfe spezifischer Enoläquivalente (Lithium- oder Azaenolate, Silylenolether: Mukaiyama-Aldol-Reaktion)
- **Hohe Diastereoselektivität**; abhängig von Konfiguration des Enolats: (*E*)-Enolate \rightarrow *anti*-Aldol, (*Z*)-Enolate \rightarrow *syn*-Aldol
- Stereochemischer Verlauf: Zimmermann-Traxler-Übergangszustand (siehe Mechanismus)
- Asymmetrische Aldol-Reaktion mit chiralen Auxiliaren: Evans-Aldol-Reaktion
- Vgl. auch ►Knoevenagel-Kondensation, ►Cannizzaro-Reaktion

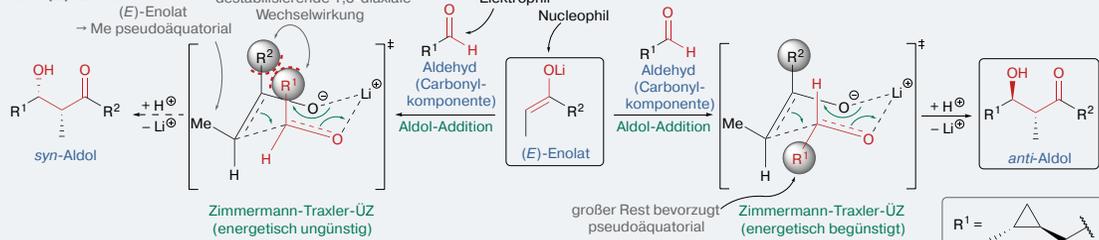
Beispielreaktion



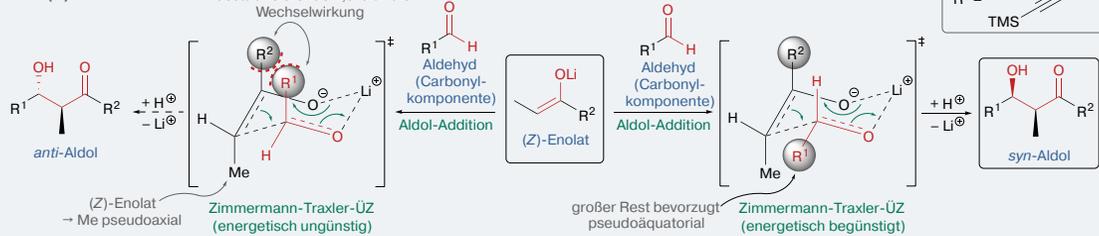
Die selektive Bildung von (*E*)- oder (*Z*)-Enolaten lässt sich i. d. R. gut kontrollieren, hier sollen zur Illustration der Diastereoselektivitäten dennoch beide möglichen Isomere berücksichtigt werden.

Mechanismus

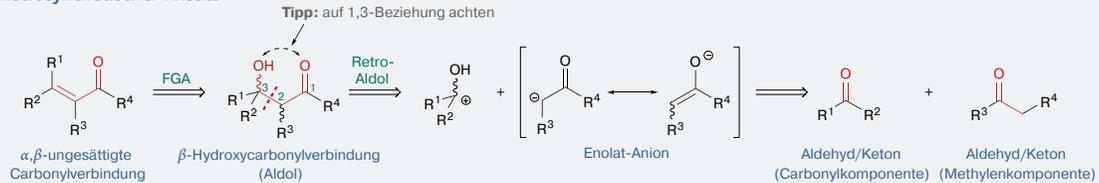
Fall 1: (E)-Enolat



Fall 2: (Z)-Enolat

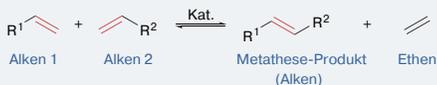
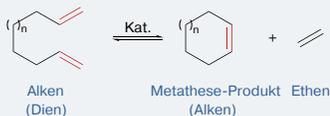
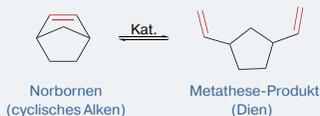


Retrosynthetischer Ansatz



Metall-katalysierter Austausch der Alkyldengruppen („Umalkyldienierung“) zwischen zwei Olefinen

Kreuzmetathese

Ringschlussmetathese (*ring closing metathesis, RCM*)Ringöffnungsmetathese (*ring opening metathesis, ROM*)

Reagenz

–

Lösungsmittel

Aprotisch/sauerstofffrei

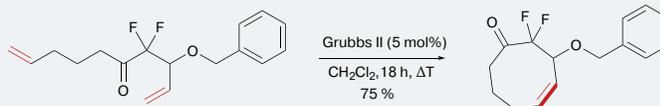
Katalysator

Mo, Wo, Ru-Komplexe (z. B. Grubbs- oder Schrock-Katalysatoren)

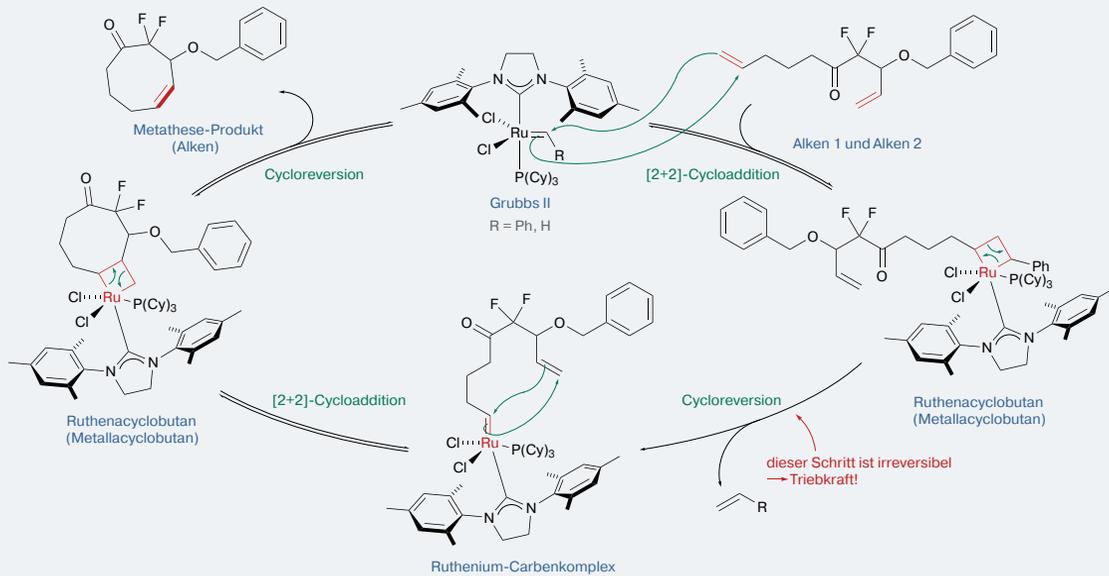
Bemerkungen

- Reaktion kann als Ringschluss- (*ring closing metathesis, RCM*), Ringöffnungs- (*ring opening metathesis, ROM*) und Kreuzmetathese ablaufen.
- Besonders geeignet für die Synthese größerer Ringsysteme.
- Durch Reaktion der Metall-Carbenkomplexe mit Alkenen bilden sich intermediär Metallcyclobutane.
- Gleichgewichtsreaktion, d. h. Verlagerung auf Produktseite z. B. vor allem durch Freisetzung von gasförmigem Ethen
- *E/Z*-Selektivität ist abhängig von den Reaktionsbedingungen.

Beispielreaktion

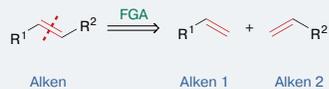


Mechanismus

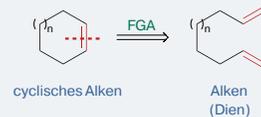


Retrosynthetischer Ansatz

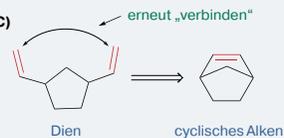
A)



B)



C)



Umlagerung eines Aldose-*N*-glycosids (*N*-Glycosylamin) in eine 1-Amino-1-desoxy-2-ketose

Reagenz

–

Lösemittel

Polar-protisch (z. B. MeOH, EtOH, H₂O)

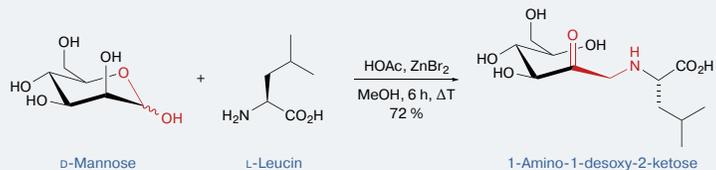
Katalysator

Brønsted- oder Lewis-Säuren

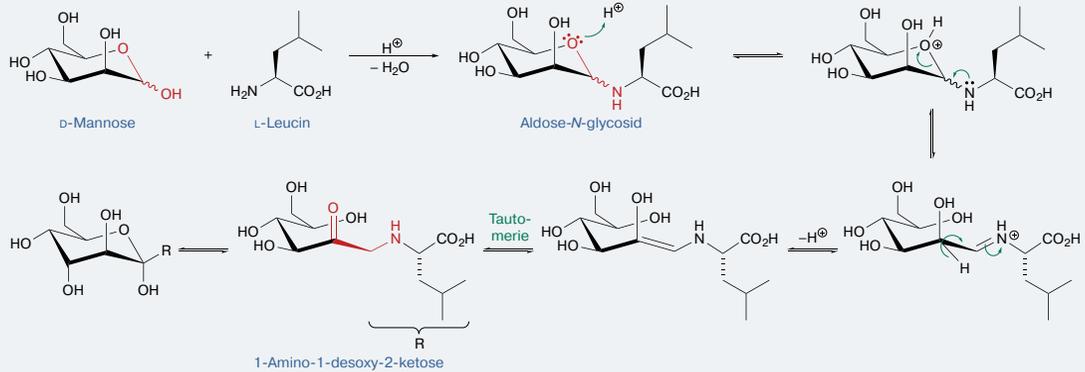
Bemerkungen

- Erster Schritt der komplexen Maillard-Reaktion (nichtenzymatische Bräunung) von Zuckern in Gegenwart von Aminosäuren (Entstehung charakteristischer Koch- und Brataromen)
- In diesem ersten Schritt erfolgt die Koordination der Brønsted- oder Lewis-Säure an den Ringsauerstoff, wodurch eine Ringöffnung induziert wird.

Beispielreaktion



Mechanismus



Retrosynthetischer Ansatz

