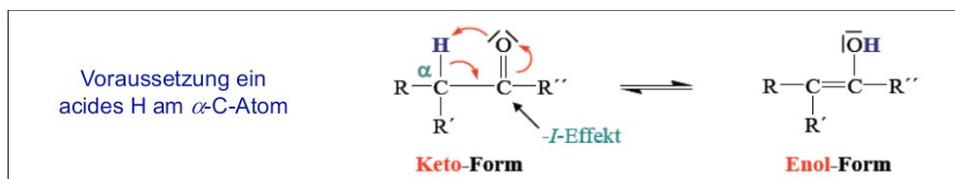


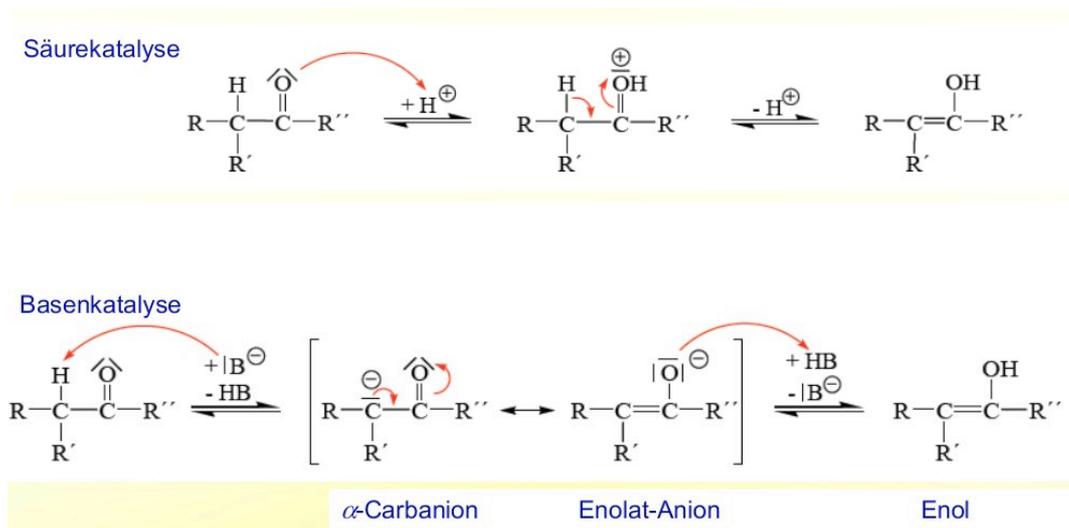
## Aldolreaktion

Die Bezeichnung Aldol ist eine Abkürzung für **AL**dehydalkoh**OL**, sie zeigt auch die Doppelfunktion der entstehenden Verbindungen an.

Man kann die Reaktion in zwei Teilmechanismen einteilen. Im ersten Teil des Mechanismus kommt es zur Aldol-Bildung (Aldol-Addition) und im zweiten Teil kommt es zur Dehydratisierung (Aldol-Kondensation). Der erste Schritt der Aldol-Reaktion ist die Bildung eines Enolates und wird auch als Keto-Enol-Tautomerisierung bezeichnet.



Dabei steht unter Basen- oder Säurekatalyse das Enol, welches mit seiner Ketoform im Gleichgewicht steht.

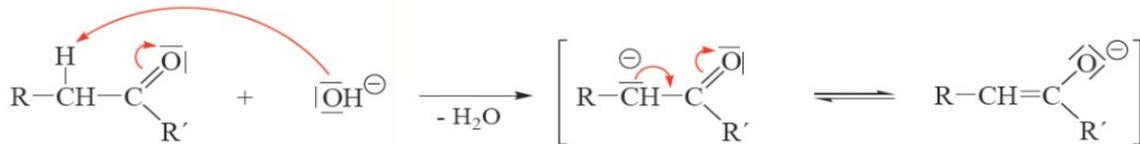


Sowohl die base- als auch die säurekatalysierte Tautomerisierung laufen in Lösung relativ schnell ab, wenn Spuren des jeweiligen Katalysators vorhanden sind.

Normalerweise ist die Gleichgewichtskonstante des Keto-Enol-Gleichgewichtes für Aldehyde und Ketone sehr klein, darum sind meist nur Spuren der Enole vorhanden. Nur wenige Carbonylverbindungen liegen bevorzugt in der Enolform vor, z.B. wenn das Enol aromatische Eigenschaften hat.

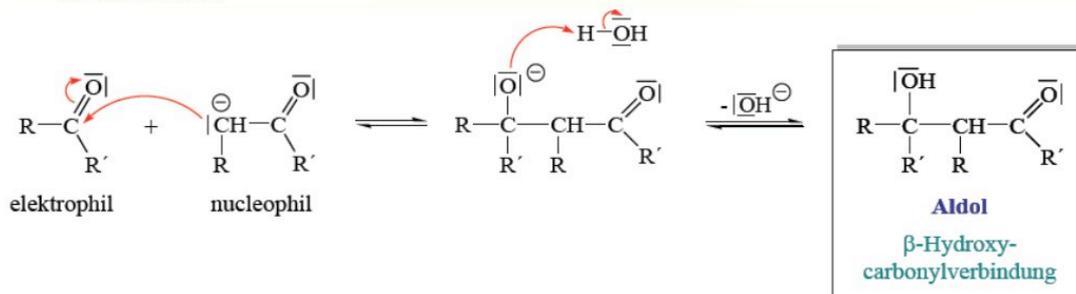
In dem Mechanismus der Aldol-Reaktion wird unter basischen Bedingungen das Keto-Enol-Gleichgewicht hergestellt.

### 1. Bildung des C-Nucleophils



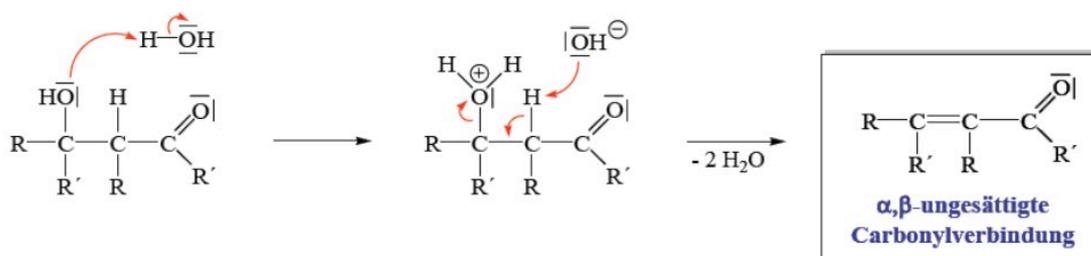
Jedes Enol ist von Molekülen in ihrer Keto-Form umgeben und wird durch das elektrophile Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe des Aldehyds angegriffen.

### 2. Aldoladdition



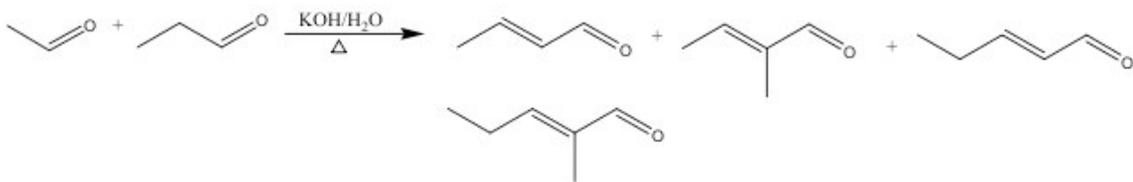
Dabei bildet sich ein Alkoxid-Ion, welches durch Protonierung zum Aldol überführt wird. Diese Reaktion wird als Aldol-Addition bezeichnet. Bei erhöhter Temperatur wird das Aldol in sein Enolat-Ion umgewandelt, welches im Anschluss ein Hydroxid-Ion eliminiert. Dieser Mechanismus wird als Aldol-Kondensation bezeichnet und es entstehen α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen.

### 3. Aldolkondensation



Aldehyde und Ketone unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reaktivität in Bezug auf die Aldol-Reaktion. Bei Ketonen ist fast keine Aldol-Bildung zu beobachten. Grund hierfür ist die geringere Reaktivität der Ketogruppe im Vergleich zum Aldehyd. Die Carbonylbindung ist im Keton geringfügig stärker als im Aldehyd, wodurch die Reaktion leicht endotherm wird. Dennoch kann das Reaktionsgleichgewicht durch kontinuierliche Entfernung des Produkts oder des abgespaltenen Wassers, welches bei der Aldol-Kondensation entsteht, zu Gunsten des Produkts verschoben werden. Die Reaktion des Aldehyds ist dagegen exotherm.

Sind verschiedene Aldehyde und Ketone im Reaktionsgemisch vorhanden, kann es zu einer gekreuzten Aldol-Reaktion kommen, bei der ein komplexes Produktgemisch entstehen kann. Diese mangelhafte Selektivität stellt den Nachteil der Aldol-Reaktion dar.



Durch die Verwendung von nicht-enolisierbaren Aldehyden oder Ketonen kann eine Selektivität der Reaktion erzwungen werden. Eine Enolisierung ist nicht möglich, wenn:

- das an die Carbonylgruppe gebundene Kohlenstoffatom tertiär ist
- die Carbonylgruppe in Konjugation mit einer Doppelbindung steht
- durch die Bildung des Enols ein aromatisches System zerstört werden müsste.

Sind mehr als eine Carbonylgruppe in dem Molekül enthalten, so kann es zu intramolekularen Aldol-Kondensation kommen. Diese Reaktion wird vor allem durch niedrige Konzentrationen (günstige Kinetik) an Aldehyd begünstigt. Es bilden sich bevorzugt 5- und 6-Ringe, da in diesen Molekülen die Ringspannung am niedrigsten ist.

