

Vorlesung Physikalisch-Organische und Supramolekulare Chemie

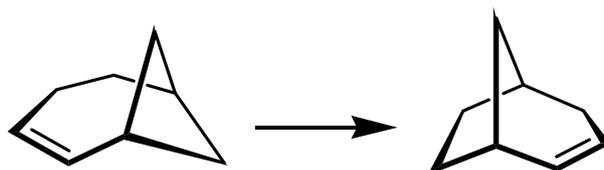
Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Quickie Nr. 12:

a) Nach dem zweiten Weltkrieg war Rachitis eine häufige Mangelkrankung, die gerade bei im Wachstum befindlichen Kleinkindern häufig zu beobachten war, die keinen ausreichenden Zugang zu gutem Essen hatten. Erklären Sie auf molekularer Basis, warum es hiergegen auch im Winter hilft, wenn man die Babys mit entblößtem Hinterteil durch die Sonne spazieren fährt!

b) Schauen Sie sich die Biosynthese von Steroiden aus Squalen an! Zeichnen Sie Ringschlussreaktionen in einer räumlich eindeutigen Weise! Nach der Ringschlussreaktion folgt die Wanderung einer Reihe von Wasserstoffen und Methylgruppen (Wagner-Meerwein-Umlagerungen). Warum sind diese Umlagerungen schnell? Was erwarten Sie für Umlagerungen in den analogen Radikalen und Anionen? Ist die in der Abbildung unten gezeigte 1,3-sigmatrope Umlagerung nach den Woodward-Hoffman-Regeln erlaubt? Falls ja: Welchen stereochemischen Verlauf erwarten Sie? Was ist die Triebkraft dieser Reaktion?

c) Erläutern Sie, wie UV-Licht Hautkrebs auslösen kann!



a) After world war II, an often encountered disease was rachitis, most often found in small children who were in their growth period without having sufficient access to high-quality food. Explain on a molecular basis, why it helps (even in winter), if one walks the babies through the sunshine with their buttocks exposed!

b) Take a look at the biosynthesis of steroids from squalene! Draw the transition structure for the ring closure reaction in a way which permits to see the 3D arrangement! After this reaction a number of hydrogen- and methyl-shifts follows (Wagner-Meerwein rearrangements). Why are these rearrangements fast? What would you expect for the analogous radicals and anions? Is the 1,3-sigmatropic rearrangement shown above allowed according to the Woodward-Hoffmann rules? If yes: What stereochemical consequences do you expect? What is the driving force of this reaction?

c) Explain, how UV light may cause skin cancer!