

Vorlesung Organische Chemie III – Synthetisch wichtige Reaktionen

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Übungszettel Nr. 1

Bitte arbeiten Sie folgende Aufgaben aus dem vorlesungsbegleitenden Buch „Tutorium Reaktivität und Synthese“ unter zusätzlicher Beachtung der unten angegebenen Hinweise detailliert aus. Das Buch kann kostenfrei unter folgendem Link heruntergeladen werden: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-53852-4>

Übung 1-4 (Seite 11)

- Zeichnen Sie Cyclooctatetraen so, dass die räumliche Struktur gut zu erkennen ist! Tragen Sie dann die π -Molekülorbitale ein und machen Sie klar, wie sie zueinander stehen!
- Zeichnen Sie die beiden MO-Schemata für das antiaromatische, planare und vollständig delokalisierte Cyclooctatetraen und im Vergleich dazu das MO-Schema nach der Jahn-Teller-Verzerrung!

Übung 2-6 (Seite 36)

- Formulieren Sie die Mechanismen der beiden Teilschritte der Aldolkondensation, die den Ringschluss zum (*Z*)-Jasmon bewerkstelligt, im Detail!
- In der Retrosynthese von (*Z*)-Jasmon wird mehrfach ein terminales Alkin deprotoniert. Schlagen Sie die pK_a -Werte für die Deprotonierung von Propin, Wasser (zu OH^-) Ammoniak (zu NH_2^-), Benzol und Methan nach und leiten daraus ab, welche Basen gut geeignet sein sollten, um eine vollständige Deprotonierung des terminalen Alkins zu erreichen!

Aufgabe 2-1 (Seite 38)

- Identifizieren Sie Retrons in der Struktur von Trögers Base, die Ihnen als Leitfaden bei der retrosynthetischen Zerlegung helfen können!
- Formulieren Sie die in den Lösungshinweisen in Form von Syntheseäquivalenten angegebene Retrosynthese von Trögers Base unter Angabe der entsprechenden Synthons!
- Die Mechanismen der beteiligten Reaktionen kennen Sie bereits aus den früheren Vorlesungen. Formulieren Sie sie!

Übung 3-10 (Seite 67)

Formulieren Sie je ein Beispiel (mit Mechanismus) für die Hofmann-Löffler-Freytag- und die Norrish-Typ-II-Reaktion und vergleichen Sie die Mechanismen mit dem der Barton-Reaktion!

Aufgabe 3-5 (Seite 76)

Das Edukt **C** führt nicht zu einem einheitlichen Produkt. In den Lösungshinweisen sehen Sie einen ausformulierten Mechanismus, der die verschiedenen durchlaufenen Intermediate zeigt und so erklärt, wie es zu den verschiedenen Produkten kommt. Geben Sie für jedes Intermediat Gründe an, warum die Weiterreaktion zum nächsten Intermediat mit der Absättigung des Radikals konkurrieren kann! Welche Radikale, welche Bindungsbrüche sind besonders günstig? Warum?

Zusätzliche Aufgabe

Radikalreaktionen können auch zu einer Defunktionalisierung von Alkoholen führen (wichtig in der Zuckerchemie). Nach welchem Mechanismus funktioniert die folgende Umsetzung?

