

Vorlesung Organische Chemie II, Teil 2, WS 2008/09

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Trainings-Aufgabenset Nr. 5: Carbonylchemie

Aufgabe 1

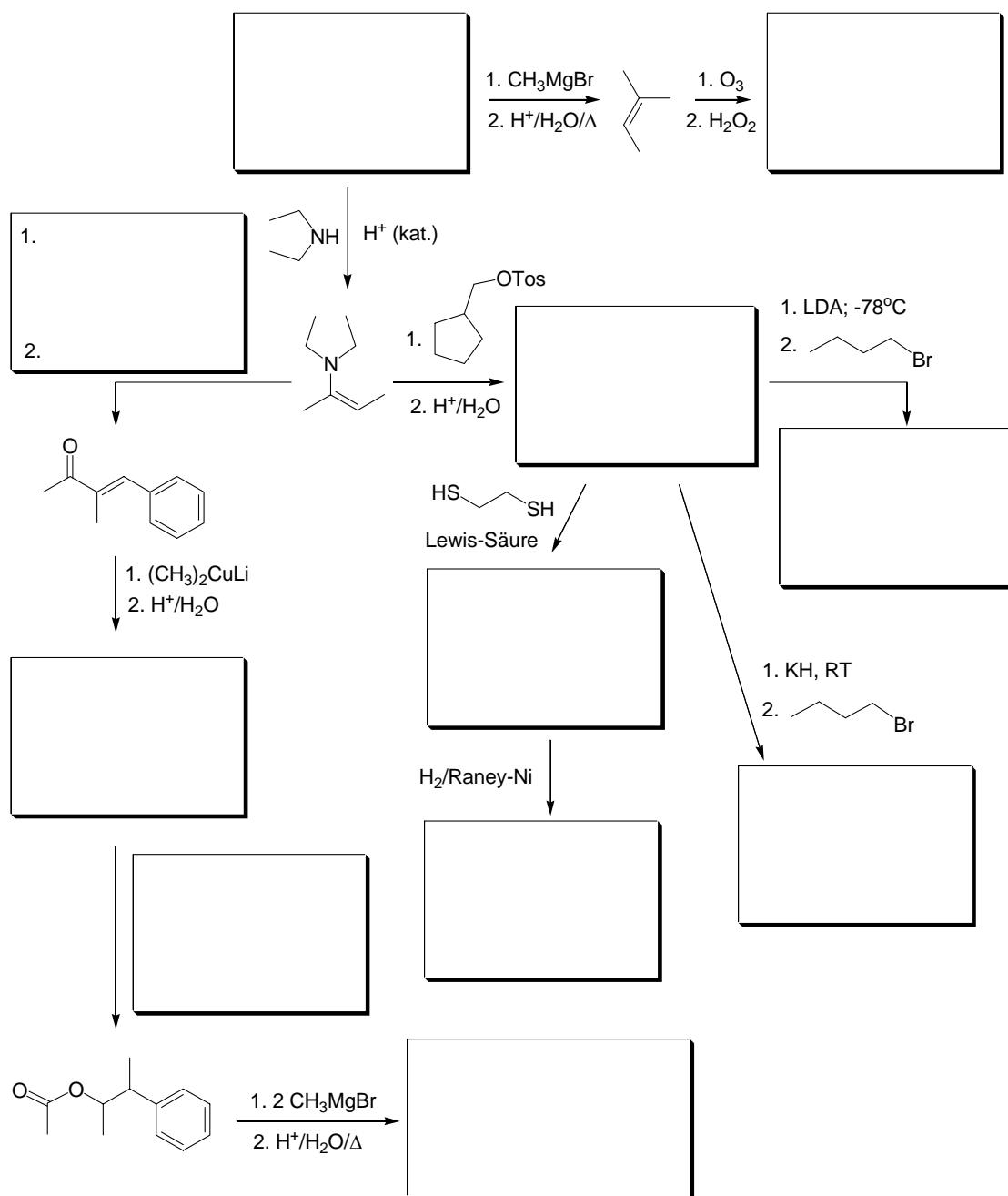
Der spezifische Drehwert reiner α -D-Mannopyranose ist $+29^\circ$, der reiner β -D-Mannopyranose -16° . Unabhängig davon, von welchem der beiden Reisomere Sie ausgehen, stellt sich nach dem Auflösen in Wasser nach einiger Zeit ein spezifischer Drehwert von $+14^\circ$ ein, der sich dann nicht mehr weiter verändert.

- a) Wie nennt man den chemischen Prozess, der dieser Beobachtung zugrunde liegt? Zeichnen Sie den Mechanismus dieser Reaktion! Begründen Sie, warum dieser Prozess durch Zugabe von milder Säure beschleunigt werden kann!
- b) Erklären Sie, was man unter dem Drehwert einer chiralen Verbindung versteht! Mit welchem Gerät kann man ihn messen? Wie kann man Drehwerte standardisieren, so dass jedes chirale Molekül durch seinen eigenen sogenannten "spezifischen Drehwert" charakterisiert ist? Was ist der Drehwert eines Racemats? Was ist der ee-Wert (enantiomeric excess; Enantiomerenüberschuss) und nach welcher Formel ermitteln Sie ihn? Wie können Sie demnach den Enantiomerenüberschuss einer Verbindung messen, wenn Sie den spezifischen Drehwert eines reinen Enantiomers kennen?
- c) Berechnen Sie aus den oben angegebenen Drehwerten das Verhältnis von α -D-Mannopyranose zu β -D-Mannopyranose im Gleichgewicht! Geben Sie Ihren Rechenweg und das Verhältnis der beiden Zuckerisomere entweder als Molenbruch der α -Form oder in Prozent an ($\alpha : \beta$)!
- d) Wie nennt man den Effekt, der hier dafür sorgt, dass die α -D-Mannopyranose im Gleichgewicht überwiegt? Erklären Sie diesen Effekt!

Aufgabe 2

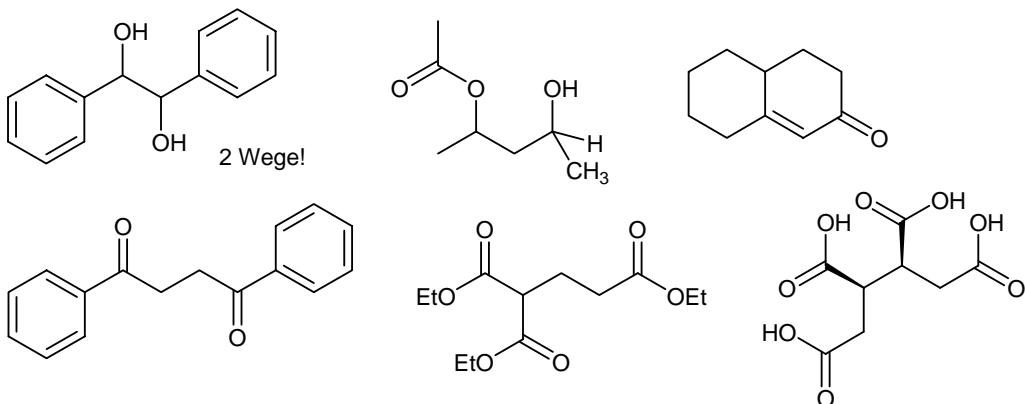
- a) Bei der Herstellung von Enolaten unsymmetrisch substituierter Ketone kann man durch thermodynamisch oder kinetisch kontrollierte Reaktionsführung bestimmen, auf welcher Seite neben der Carbonyngruppe deprotoniert wird. Erläutern Sie das Konzept der thermodynamischen und kinetischen Kontrolle anhand der Deprotonierung von 2-Ethylcyclohexanon a1) mit LDA bei -78°C und a2) mit KH bei Raumtemperatur!

- b) Zeichnen Sie für die Deprotonierung mit LDA bei -78°C die beiden Potentialenergiekurven für die Deprotonierungen an den beiden α -Positionen! Wie ist die relative Lage der Übergangszustände, wie die der beiden Enolate?
 - c) Vergleichen Sie genauso die Potentialenergiekurven für die Deprotonierung mit KH bei Raumtemperatur!
 - d) Füllen Sie in folgendem Syntheseschema die Kästchen mit den entsprechenden Reagenzien, Intermediaten und Produkten aus!



Aufgabe 3

Entwickeln Sie Retrosynthesen für die folgenden Verbindungen! Geben Sie Synthons und Syntheseäquivalente an und zeichnen Sie anschließend den detaillierten Mechanismus für jeden von Ihnen eingeplanten Schritt!



Aufgabe 4

- Wie würden Sie 6-Bromhexan-1,2-diol aus 1,2,6-Hexantriol herstellen? Ihr Chef wünscht natürlich eine möglichst selektive Synthese. Wie wandeln Sie den Alkohol in ein Bromid um? Wie können Sie verhindern, dass das an den beiden anderen Positionen ebenfalls geschieht?
- Ihr unfähiger Labornachbar hat in Ihrem Abzug eine Reaktion angesetzt und ist danach Kaffee trinken gegangen. Leider weiß niemand, welche Reaktion er gerade durchführt. Die lila Lösung spritzt bei einem Siedeverzug quer durch den Abzug; leider auch eine größere Menge davon in ihren Ansatz. Sie ärgern sich, da Sie bereits einige Arbeit in die Herstellung des Edukts gesteckt hatten. Ein NMR-Spektrum zeigt ihnen, dass ihr Alkohol fast vollständig zu einer Carbonsäure umgesetzt wurde. Was könnte hier passiert sein? Stellen Sie die entsprechenden Redoxgleichungen auf!
- Verzweifelt wenden sie sich an ihren Chef, der schmunzelnd etwas von "5-Brompentan-1,2-diol wäre eh besser geeignet" murmelt. Wie können Sie Ihre Carbonsäure also doch noch gewinnbringend einsetzen und statt des ursprünglich geplanten 6-Bromhexan-1,2-diols 5-Brompentan-1,2-diol herstellen? Welche Reaktion verwenden Sie? Welchen Namen hat sie? Wie sieht der Mechanismus aus?

Aufgabe 5

- Ursprünglich wurde Nylon-6,6 aus Hexamethylendiamin (1,6-Diaminohexan) und Adipinsäure (Hexandisäure) hergestellt. Welche Reaktion gehen die beiden Stoffe unter leicht

sauren Bedingungen miteinander ein? Wie nennt man eine solche Reaktion und welcher Stoffklasse gehört das Produkt an?

- b) In ihrem Labor finden sie allerdings keines der beiden Edukte, sondern nur noch eine Flasche Cyclohexanon. Stellen sie davon ausgehend Caprolactam her und zeigen sie, wie man zu einem ähnlichem Produkt wie in Aufgabenteil a) kommt! Wodurch unterscheiden sich beide Produkte? Geben sie detaillierte Mechanismen an! Welche Reagenzien verwenden Sie? Welchen Namen hat diese Reaktion?

Aufgabe 6

Ein häufiger Bestandteil von blumigen Düften sind Indolderivate. Sie sollten jedoch nicht zuviel davon nehmen, sonst wird aus dem Duft Gestank. Ihnen stehen Cyclohexanon zur Verfügung und die Materialausgabe bietet Ihnen einen Sonderposten Phenylhydrazone an. Zeigen Sie, wie Sie aus den beiden Stoffen ein Indolderivat herstellen können! Wie heißt die Reaktion? Nach welchem Mechanismus verläuft sie?