

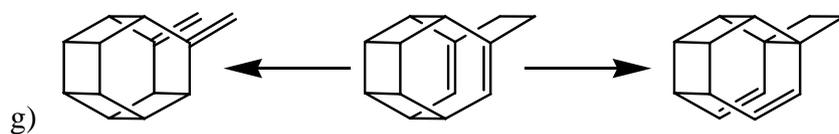
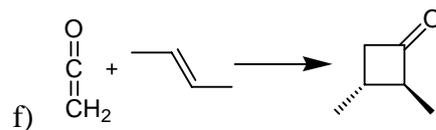
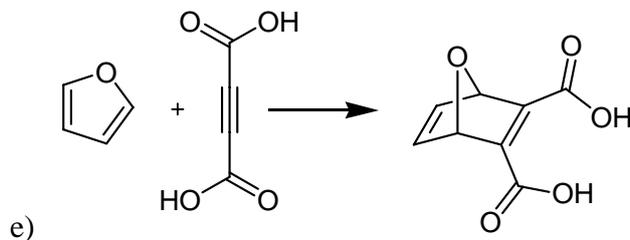
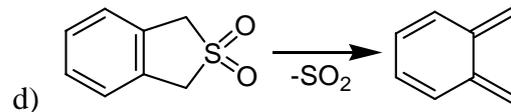
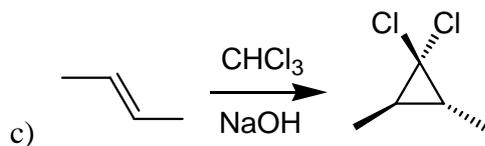
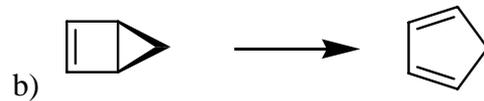
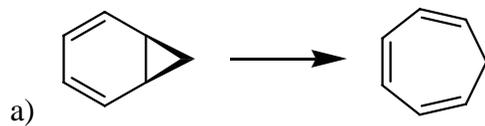
Vorlesung Organische Chemie II, Teil 2, WS 2008/09

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Trainings-Aufgabenset Nr. 6: Pericyclische Reaktionen

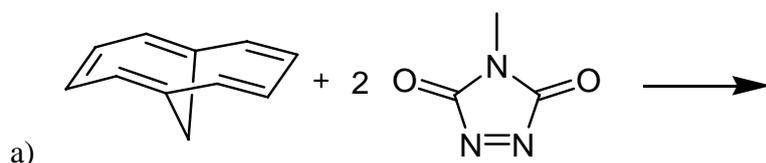
Aufgabe 1

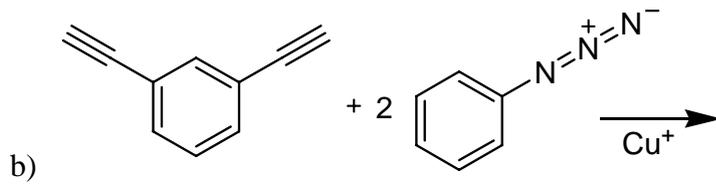
Es gibt vier große Klassen pericyclischer Reaktionen: Cycloadditionen, electrocyclische Reaktionen, sigmatrope Umlagerungen und cheletrope Reaktionen. Bestimmen Sie zunächst, zu welcher der vier Klassen die folgenden Reaktionen gehören! Welche Regeln gelten nach Woodward und Hoffmann für die jeweilige Klasse, wenn Sie die Reaktionen thermisch durchführen? Bestimmen Sie unter Zuhilfenahme einfacher Orbitalüberlegungen, ob die folgenden Reaktionen erlaubt sind oder nicht!



Aufgabe 2

Welche Produkte erhalten Sie in den folgenden beiden Reaktionen?



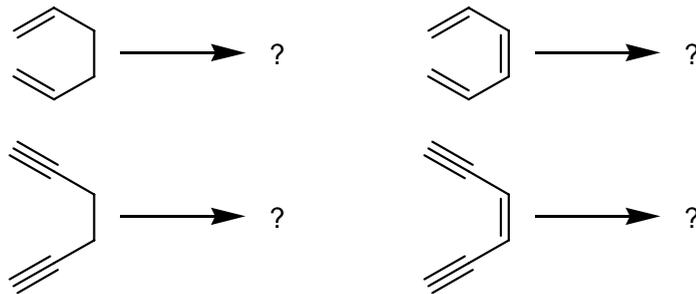


Aufgabe 3

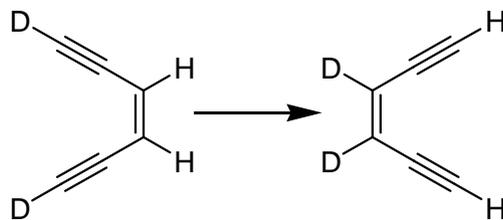
Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Ozonolyse!

Aufgabe 4

- a) Für Tüftler: Vergleichen Sie die Reaktionen der folgenden vier Edukte beim Erwärmen (nein, sie verbrennen nicht, wenn Sie Sauerstoff ausschließen!) und überlegen Sie durch Analogieschlüsse zu der Reaktivität der oberen beiden Derivate, wie sich die unteren beiden verhalten könnten! Welche Klasse pericyclischer Reaktionen liegt jeweils vor? Scheuen Sie sich nicht, ungewöhnliche Intermediate zu zeichnen!

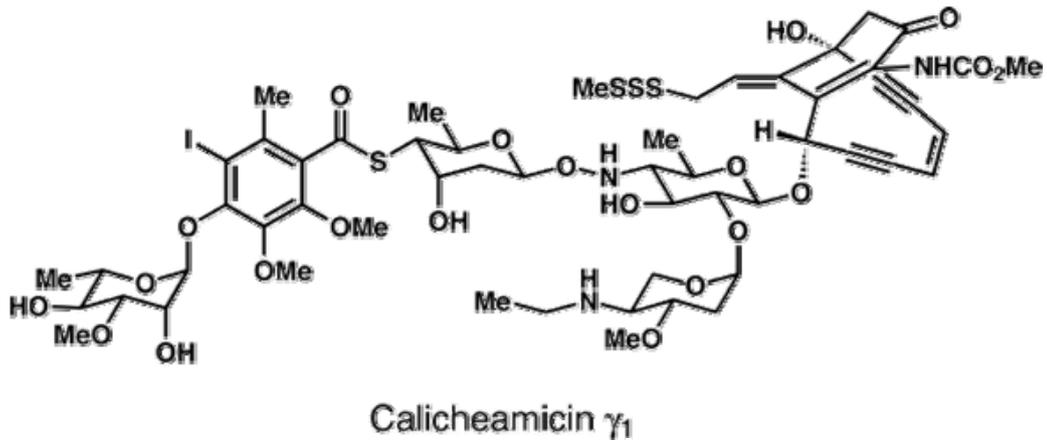


- b) Vielleicht hilft Ihnen für die letzte Reaktion des Endiin-Systems unten rechts folgende Beobachtung weiter: Wenn Sie die Enden der beiden Alkine deuterieren (wie machen Sie das?), erhalten Sie beim Erwärmen eine Mischung der beiden folgenden deuterierten Verbindungen. Können Sie einen Mechanismus formulieren, der beide Isotopomere miteinander verbindet?



- c) Die gesuchte Reaktion ist eine Namensreaktion. Sie heißt Bergman-Cyclisierung. Welches symmetrische Intermediat wird durchlaufen? Welche Eigenschaften erwarten Sie von diesem Intermediat?

- d) Die Bergman-Cyclisierung spielt die entscheidende Rolle bei der Anti-Tumorwirkung von Calicheamicin (s. Abb. auf der nächsten Seite). Der Wirkmechanismus ist äußerst interessant. Versuchen Sie einmal, ihn herauszufinden!



Aufgabe 5

Das folgende Molekül heißt Bullvalen und besitzt 10 Kohlenstoffatome. Könnten Sie alle Kohlenstoffatome unterscheiden, würden Sie feststellen, dass beim Erwärmen auf 100°C 1.209.600 Isomere ($= 10!/3$) entstehen. Jeder Kohlenstoff kann durch Umlagerungen an jede Position des Moleküls gelangen. Erklären Sie, wie das möglich ist! Erklären Sie auch, wie Sie auf die Formel $10!/3$ kommen!

