

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

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Übungszettel Nr. 4: Carbonylchemie - Teil 1

Aufgabe 1

Wiederholen Sie, was Sie in der OCI-Vorlesung über Zucker gelernt haben! Nutzen Sie die folgenden Aufgaben 1a-f, um Ihr Wissen zu testen. Diese Aufgabe wird in der Übung nur besprochen, wenn ausreichend Zeit nach der Bearbeitung der übrigen Aufgaben bleibt. Es hängt also von Ihrer Mitarbeit ab, ob dafür Zeit ist oder nicht.

- a) Zeichnen Sie die Fischer-Projektionen der acht D-Aldohexosen nebeneinander in der folgenden, leicht zu merkenden Reihenfolge:

Allose	Altrose	Glucose	Mannose	Gulose	Idose	Galaktose	Tallose
<i>Alle</i>	<i>alten</i>	<i>Glucken</i>	<i>möchten</i>	<i>gern</i>	<i>im</i>	<i>Garten</i>	<i>tanzen</i>

Erkennen Sie eine Regelmäßigkeit in der Variation der OH-Gruppen?

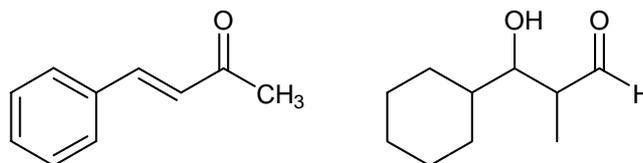
- b) Zeichnen Sie L-Mannose in der Fischer-Projektion! Wie viele Stereozentren müssen Sie umkehren?
- c) Die Aldohexosen bilden in wässriger Lösung intramolekular Hemiacetale. Zeichnen Sie β -D-Glucopyranose und α -D-Allopyranose jeweils in der Sesselform und der Haworth-Projektion!
- d) Die Aldohexosen bilden in wässriger Lösung intramolekular Hemiacetale. Zeichnen Sie β -D-Glucopyranose und α -D-Allopyranose jeweils in der Sesselform und der Haworth-Projektion! Kennen Sie auch hierfür einfache Merkgeregeln, die Ihnen das zeichnen erleichtern?
- e) Es gibt vielfältige Verknüpfungen von Monosacchariden zu höheren Zuckern. Stärke ist beispielsweise ein Polymer aus Glucopyranose-Einheiten. Schlagen Sie nach, wie die Zuckereinheiten im Stärkopolymer miteinander verknüpft sind und zeichnen Sie ein Trimer als Ausschnitt, aus dem die Verknüpfung klar ersichtlich ist!
- f) Erläutern Sie den anomeren Effekt am Beispiel von D-Mannopyranose! Erklären Sie dabei insbesondere, warum die α -D-Mannopyranose etwa doppelt so häufig im Gleichgewicht vorliegt wie die β -Form, obwohl doch eigentlich ein axialer Substituent ungünstiger sein sollte als ein äquatorialer!

Aufgabe 2

- a) Erläutern Sie das Konzept der Reaktivitätsumpolung anhand Ihnen bekannter Umpolungsreaktionen! Geben Sie für mindestens drei selbst gewählte Beispielreaktionen an, an welchem Zentrum die Reaktivität umgepolt wird und wie das geschieht!
- b) Formulieren Sie ausführlich den genauen Mechanismus der Benzoinkondensation!

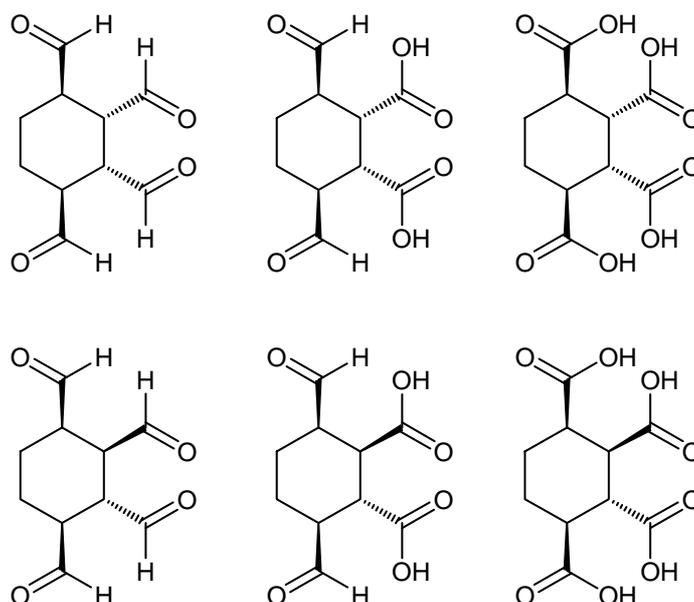
Aufgabe 3

- a) Bei gekreuzten Aldolreaktionen gibt es in der Regel ein Selektivitätsproblem, da beide Carbonyl-Komponenten verschieden sind und mit sich selbst oder untereinander zu vier verschiedenen Produkten reagieren können. Zeichnen Sie alle möglichen Produkte der Aldolreaktion von Propanal mit Pentanal!
- b) Geben Sie zwei Möglichkeiten an, wie Sie dieses Selektivitätsproblem umgehen können! Entwerfen Sie dazu selektive Retrosynthesen für die beiden folgenden Verbindungen!



Aufgabe 4

Für eine reaktionsmechanistische Studie benötigen Sie die folgenden sechs Verbindungen. Um Zeit, Aufwand und Kosten zu sparen, ist es natürlich günstig, eine Syntheseroute zu entwickeln, in der möglichst viele Schritte gleich oder ähnlich sind.



- a) Analysieren Sie die Abstände der funktionellen Gruppen und überlegen Sie welche Reaktionen Sie für die jeweiligen 1,n-Abstände kennengelernt haben! Benötigen Sie umgepolte Reaktivität oder nicht? Wiederholen Sie bei dieser Gelegenheit auch die Reaktionen, die Sie zu anderen Abständen führen!
- b) Entwickeln Sie eine einfache Retrosynthese (wenn Sie es richtig angehen, geht die Synthese in der Tat nur über 2 Stufen...), die Ihnen nur durch Austausch von Reagenzien mit immer den gleichen Reaktionsschritten die Herstellung aller gezeigten Verbindungen erlaubt!
- c) Wie viele Stereoisomere gibt es vom oben links gezeigten Tetraaldehyd?
- d) Sie sehen, dass Sie eine Synthese benötigen werden, die Ihnen diese stereochemische Vielfalt möglichst weit einschränkt, damit Sie nicht in unüberwindbare Trennprobleme laufen. Wie gelingt es Ihnen, die Stereozentren so aufzubauen, dass Sie in Ihrer Synthese maximal zwei Stereoisomere erhalten und so den Trennaufwand gering halten? Erlaubt Ihre Retrosynthese diese Stereokontrolle? Wenn nicht, entwickeln Sie eine bessere!
- e) Gehen Sie nun noch einmal die sechs gezeigten Verbindungen durch: Bei welchen Edukten erhalten Sie zwei, bei welchen aber auch nur ein Stereoisomer?
- f) Warum ist es schwierig, mit Hilfe der von Ihnen so genial erdachten Syntheseroute die folgenden beiden Analoga herzustellen? Wie könnten Sie das Problem lösen?

