

Vorlesung Organische Chemie 3, WS 2016/2017

Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke

Übungszettel Nr. 4: Carbonylchemie

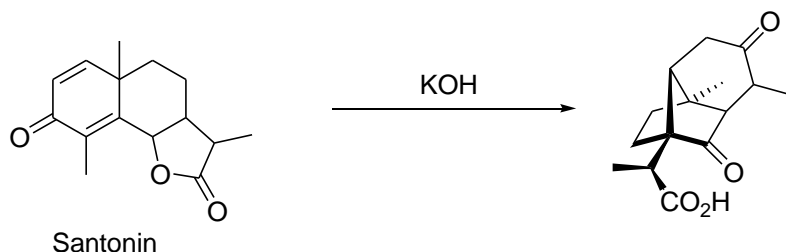
Leseaufgabe

Bitte lesen Sie, wenn Sie es noch nicht getan haben, Clayden Kapitel 6, 10, 11, 25, 26 bzw. Vollhardt Kapitel 17, 18, 23 und wiederholen Sie, was Sie bisher zur Carbonylchemie gelernt haben.

Zu Umlagerungen lesen Sie Clayden Kapitel 36 und 38 (keine Entsprechung im Vollhardt). Eine kurze Liste mit **pK_a-Werten** finden Sie auf der letzten Seite. Die **fett** ausgezeichneten müssen Sie kennen, die übrigen zumindest in die richtige Größenordnung einordnen können.

Aufgabe 1

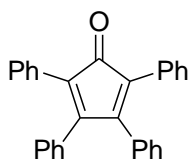
Bereits im 19. Jhd. wurde u.a. durch Cannizzaro beobachtet, daß Santonin sich beim Behandeln mit Base leicht in eine isomere Säure umwandelt, deren Struktur erst wesentlich später durch Woodward aufgeklärt wurde (*J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 4216).



Schlagen Sie einen Mechanismus für diese Umwandlung vor (3 bis 4 Intermediate, wenn Sie nicht zu detailliert formulieren). Der Schlüsselschritt ist die γ -Deprotonierung eines α,β -ungesättigten Ketons. Überlegen Sie zuerst, in welcher strukturellen Beziehung das tricyclische Produkt zum Dekalingerüst des Edukts steht, d.h. finden Sie die neu gebildete C-C-Bindung.

Aufgabe 2

Wie können Sie das gezeigte Cyclopentadienon darstellen? Die beide Edukte haben zwar das gleiche Molekulargewicht nicht jedoch die selbe Summenformel.

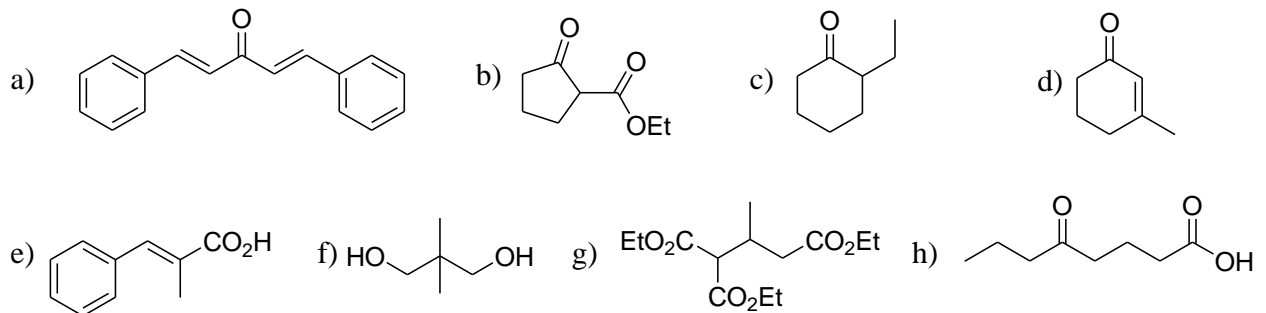


Aufgabe 3

Welche Produkte sind bei der Aldolreaktion von Propanal und Butanal zu erwarten? Wieviele Stereoisomere können jeweils gebildet werden?

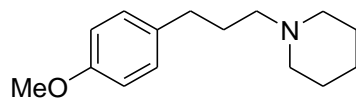
Aufgabe 4

Geben Sie Darstellungsmethoden für die folgenden Verbindungen an.



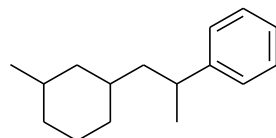
Aufgabe 5

Wie könnten Sie das gezeigte Amin ausgehend von Anisol darstellen?



Aufgabe 6

Führen Sie eine retrosynthetische Analyse der gezeigten Verbindung durch und entwerfen Sie eine möglichst kurze Synthese (Edukte mit maximal 6 C-Atomen). Geben Sie die Lösung in der Übung auf einem gesonderten Blatt ab.

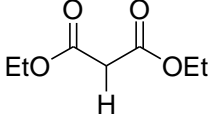
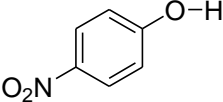

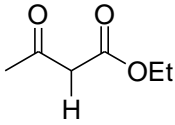
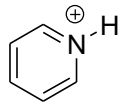
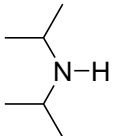
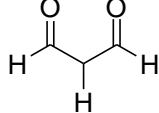
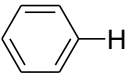
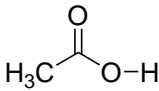
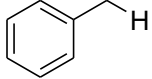
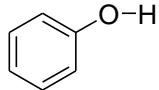
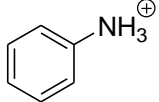
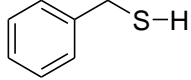
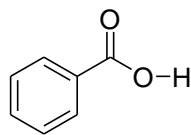
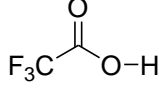
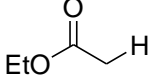
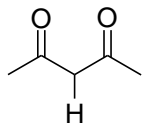
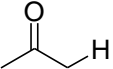

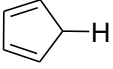
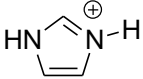


pK_a-Werte: Die Werte beziehen sich auf Wasser, die eingeklammerten Werte auf DMSO.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Acidität ist z.T. erheblich.

Die **fett** ausgezeichneten Werte sollten Sie wissen; wenn Sie sich den gerundeten Wert merken genügt das. Die anderen Werte sollten Sie zwischen die nächsten fett gedruckten Werte einordnen können. Auch innerhalb von Verbindungsklassen sollten Sie die Reihenfolge der Acidität kennen.

Sehr umfangreiche Tabellen mit Referenzen finden Sie im Internet auf der Website von H. J. Reich (<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>)

$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	(~50)		13 (16)		~7
	(~44)		11 (14)		5.2
	(~45)	$\text{HO}-\text{O}-\text{H}$	11.6		5
	(~43)	$\text{Et}_3\text{N}-\text{H}^{\oplus}$	11		4.76
	(~40)		10		4.6
$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	(~40)		~10		4.2
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	(~30)	$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{H}$	~10		~0
	~25 (~30)		9 (13)	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3^{\oplus}$	-1.74
	~20 (~27)	$\text{H}_3\text{N}-\text{H}^{\oplus}$	9.25		
	16		7		
$\text{Et}-\text{O}-\text{H}$	16 (~30)				
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	15.74				