

# Vorlesung Organische Chemie 3, WS 2018/2019

Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke

## Übungszettel Nr. 4: Carbonylchemie

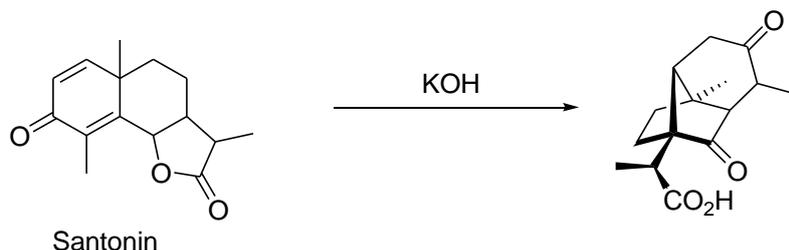
### Leseaufgabe

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<sub>a</sub>-Werten** finden Sie auf der letzten Seite. Die **fett** ausgezeichneten müssen Sie kennen, die übrigen zumindest in die richtige Größenordnung einordnen können.

### Aufgabe 1

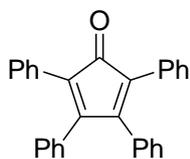
Bereits im 19. Jhd. wurde u.a. durch Cannizzaro beobachtet, daß Santonin sich beim Behandeln mit Base leicht in eine isomere Säure umwandelt, deren Struktur erst wesentlich später durch Woodward aufgeklärt wurde (*J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 4216).



Schlagen Sie einen Mechanismus für diese Umwandlung vor (3 bis 4 Intermediate, wenn Sie nicht zu detailliert formulieren). Der Schlüsselschritt ist die  $\gamma$ -Deprotonierung eines  $\alpha,\beta$ -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.

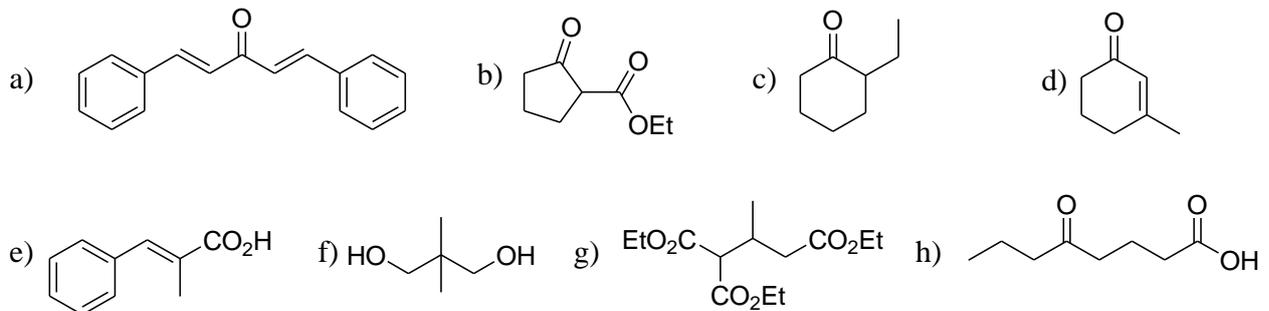


### Aufgabe 3

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

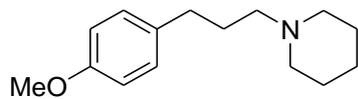
### Aufgabe 4

Geben Sie Darstellungsmethoden für die folgenden Verbindungen an.



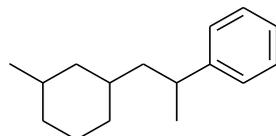
### Aufgabe 5

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.

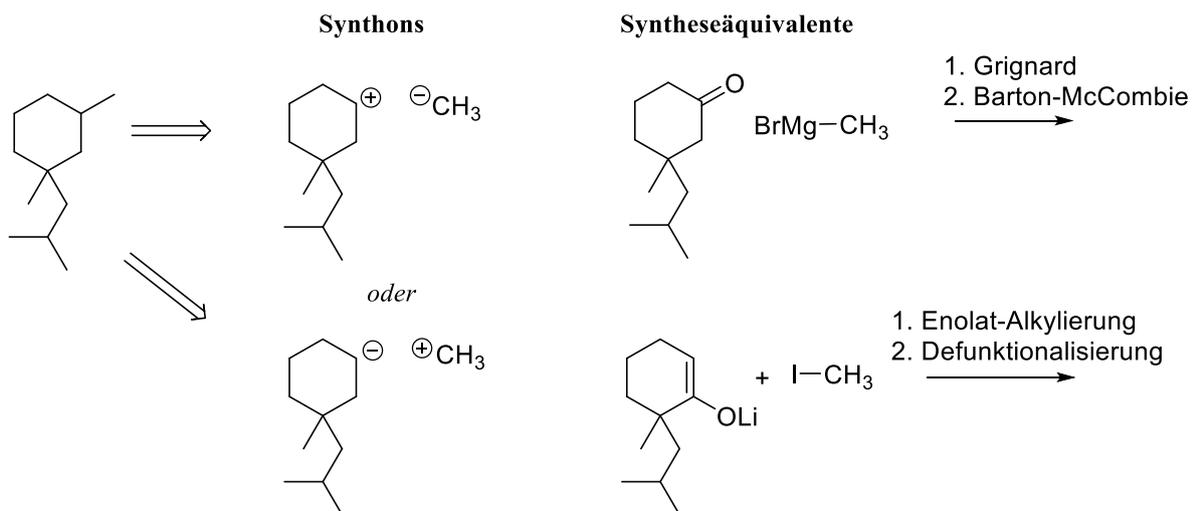


Lesen Sie zuerst im Clayden Kapitel 28 und gehen dann für die Übung folgendermaßen vor:

- Wählen Sie eine retrosynthetische Zerlegung und weisen Sie den entstehenden Fragmenten Polaritäten zu. Jetzt sollten Sie zwei Synthons erhalten haben. (Da Ihr Zielmolekül keine funktionellen Gruppen enthält, können Sie die Polarität frei wählen, d.h. Sie können zwei Synthonpaare erzeugen).
- Übersetzen Sie die Synthons in Syntheseäquivalente, d.h. suchen Sie Strukturen, die die gewünschte Reaktivität liefern. Ein Synthon kann mehreren verschiedene Syntheseäquivalenten entsprechen.
- Wenden Sie die Schritte a) und b) ein weiteres Mal auf das Zielmolekül an und wiederholen sie dies, bis Sie mehrere verschiedene Zerlegungen erzeugt haben. Bei einem Molekül dieser Größe werden Sie meist zunächst etwa drei oder vier Zerlegungen untersuchen. Bei einem großen Molekül könnten aber durchaus dutzende Zerlegungen denkbar sein.

- d) Versuchen Sie ausgehend von ihren Syntheseäquivalenten eine Synthese der Ziel-Verbindung zu formulieren. Das sollten je zwei oder drei Schritte sein: eine C-C-Verknüpfung und die evtl. nötigen Defunktionalisierungsschritte. Suchen Sie jetzt noch nicht nach konkreten Reaktionsbedingungen, sondern identifizieren Sie nur den Reaktionstyp, den Sie durchführen wollen.
- e) Wenden Sie die Schritte a) bis d) auf jedes der Syntheseäquivalente, die Sie in Schritt b) gefunden hatten, an. Wiederholen Sie diesen iterativen Prozess so lange, bis Sie hinreichend einfache Startmaterialien gefunden haben. Vier bis sechs C-Atome ist eine gute Richtgröße.
- f) Nun sollten Sie einen sich recht stark verzweigenden Baum von Retrosynthesen haben. Versuchen Sie nun eine geeignete Synthese auszuwählen. Vermeiden Sie die Schritte, die Probleme erwarten lassen (das ist eigentlich der schwierigste Teil, ...), und suchen Sie eine möglichst kurze Synthese, d.h. möglichst wenige lineare Stufen und möglichst wenig Stufen insgesamt..
- g) Jetzt sind Sie fertig. Im Realfall einer Syntheseplanung würden Sie spätestens jetzt anfangen zu recherchieren, welche Ihrer geplanten Schritte bekannt sind, Sie würden die Synthese evtl. durch Umstellung von Schritten und Wahl anderer Zwischenstufen optimieren.

Ein Beispiel zu Schritt a) und b) :

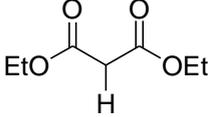
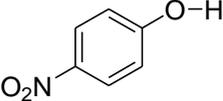
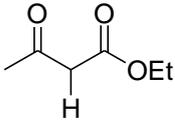
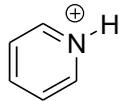
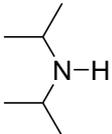
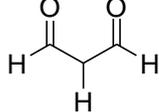
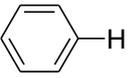
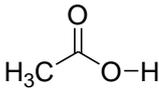
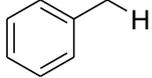
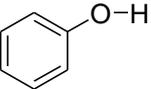
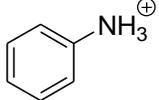
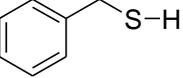
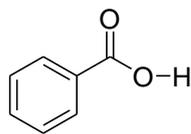
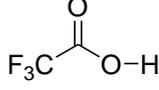
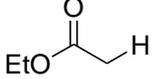
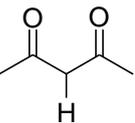
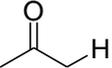
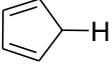
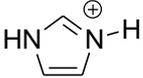


**pK<sub>a</sub>-Werte:** Die Werte beziehen sich auf Wasser, die eingeklammerten Werte auf DMSO.

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>)

$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	<b>(~50)</b>		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		<b>4.76</b>
	(~40)		<b>10</b>		4.6
$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	<b>(~40)</b>		~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)	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3^{\oplus}$	<b>-1.74</b>
	~20 (~27)	$\text{H}_3\text{N}-\text{H}^{\oplus}$	<b>9.25</b>		
	16		<b>7</b>		
$\text{Et}-\text{O}-\text{H}$	16 (~30)				
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	<b>15.74</b>				