

Organische Experimentalchemie, Teil 2

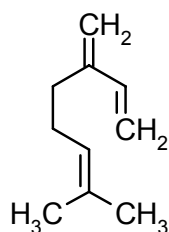
(Prof. Herbert Mayr, SS 2008)

Vorlesung 26

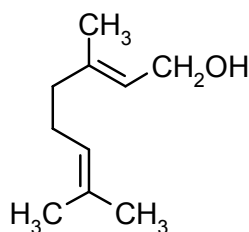
Isoprenoide bilden eine große Gruppe von Naturstoffen, die aus Isopren-Einheiten aufgebaut sind (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 645-649, 4. Aufl., S. 720-724; *Hart* S. 270, S. 541-543)

Monoterpene	C ₁₀
Sesquiterpene	C ₁₅
Diterpene	C ₂₀
Triterpene	C ₃₀
Carotinoide	C ₄₀
Naturkautschuk	≈ C _{25 000}

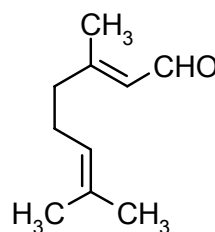
Beispiele für Monoterpene:



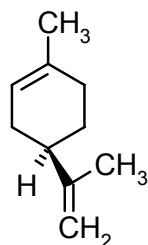
Myrcen
Basilikumöl



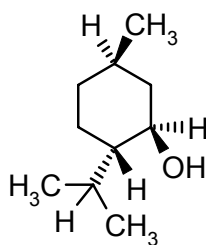
Geraniol
Geranium- und
Rosenöl



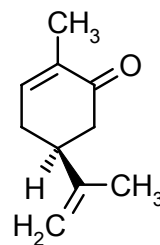
Citral
Citrus- und
Verbenaöl



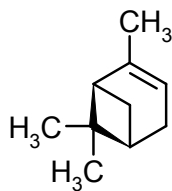
Limonen
Pomeranzen- und
Kümmelöl



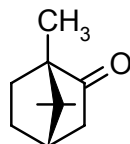
Menthol
Pfefferminzöl



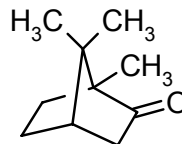
Carvon
Kümmel- und
Dillöl



α-Pinen
Terpentinöl

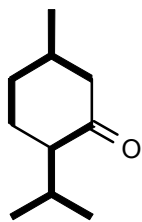


Campher
Cinnamorum
camphora

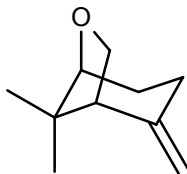


Sie sollten die Struktur einiger Vertreter der Monoterpene kennen.

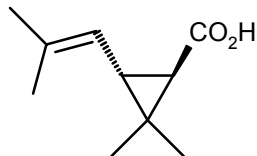
Übung A26-1. Heben Sie (wie am Menthon gezeigt) in den nachfolgenden Verbindungen die Isopren-Einheiten hervor! Ordnen Sie diese Terpenoide einer Substanzklasse zu!



z.B. Menthon (Monoterpen)

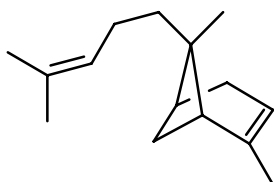


a) Kharana-Ether

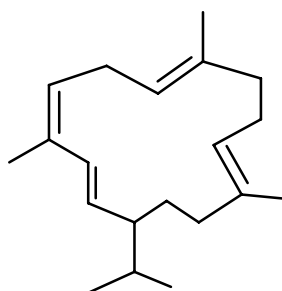


b) Chrysanthenumsäure

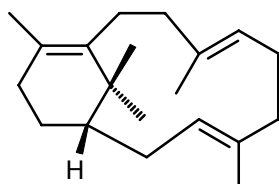
Übung B26-1. Heben Sie (wie am Menthon gezeigt) in den nachfolgenden Verbindungen die Isopren-Einheiten hervor! Ordnen Sie diese Terpenoide einer Substanzklasse zu!



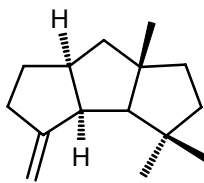
a) α -trans-Bergamoten



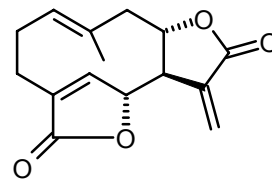
b) Cembren



c) Verticillin

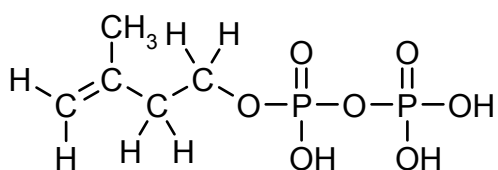


d) Capnellen



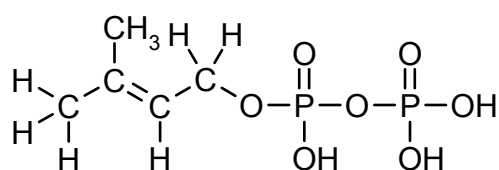
e) Isabelin

Die Biosynthese der Isoprenoide geht nicht vom Isopren aus, sondern vom Isopentenylpyrophosphat (aus Mevalonat), das enzymatisch zum Dimethylallylpyrophosphat isomerisiert wird (Vollhardt, 3. Aufl., S. 647-649, 4. Aufl. S. 722-724).

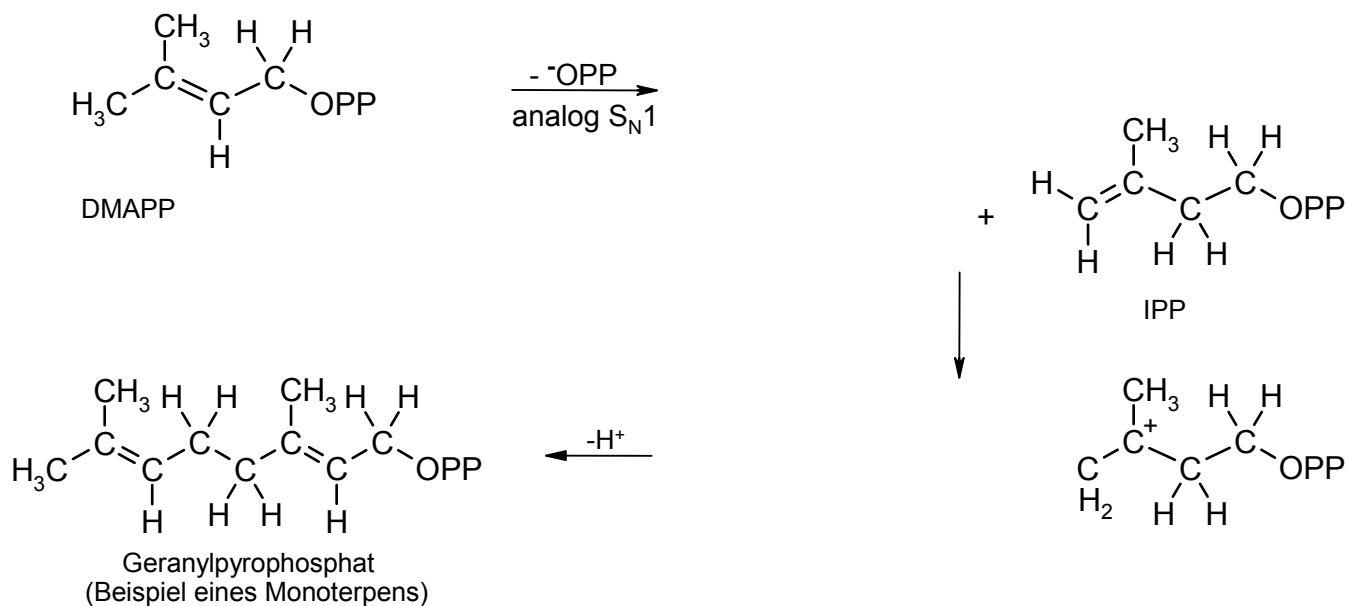


3-Methyl-but-3-enylpyrophosphat
(Isopentenylpyrophosphat, IPP)

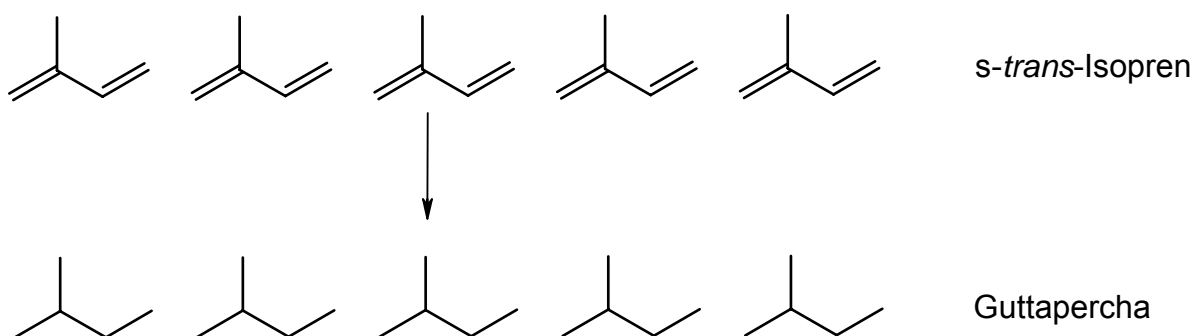
Enzym



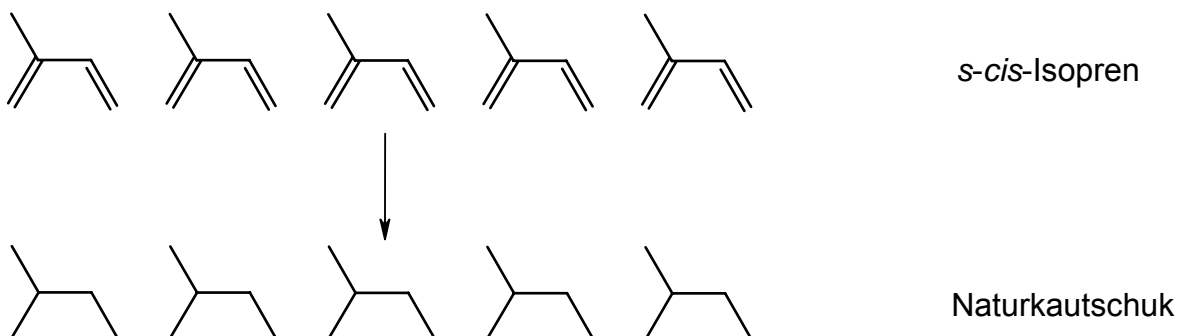
3-Methyl-but-2-enylpyrophosphat
(Dimethylallylpyrophosphat, DMAPP)



In gleicher Weise wie DMAPP reagiert auch Geranylpyrophosphat mit IPP, wobei eine C₁₅-Verbindung (Farnesylpyrophosphat) entsteht. Weitere Fortsetzung dieses Prozesses liefert (*E*)-1,4-Polyisopren (Guttapercha). Die Struktur lässt sich aus *s-trans*-Isopren-Einheiten ableiten.



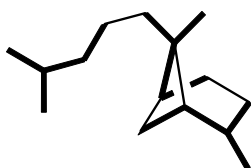
Aus dem Milchsaft (Latex) tropischer Bäume gewinnt man (*Z*)-1,4-Polyisopren (Naturkautschuk) mit einer Molmasse um 350 000 (Struktur aus *s-cis*-Isopren-Einheiten aufgebaut)



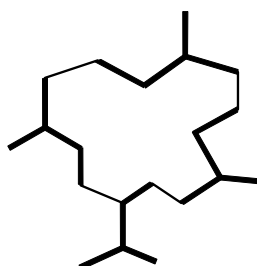
Übung A26-2. Schlagen Sie einen Mechanismus für die Biosynthese von Limonen (Formel vorige Seite) aus Isopentenylpyrophosphat vor! Auf welcher Stufe wird entschieden, ob (+) oder (-)-Limonen gebildet wird?

Die enzymatische Epoxidierung von Squalen liefert Squalenoxid, das durch enzymatische säurekatalysierte Ringöffnung und eine Reihe von kationischen Cyclisierungsschritten das Steroid-Gerüst ergibt (*Vollhardt, 3. Aufl., S. 533*; detaillierte Kenntnis dieses Mechanismus ist für die Klausur nicht erforderlich).

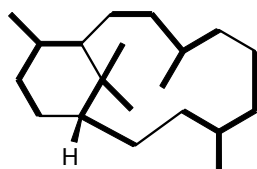
Lösungen zu Übung B26-1:



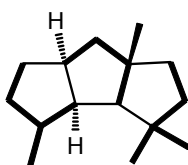
a) α -trans-Bergamoten



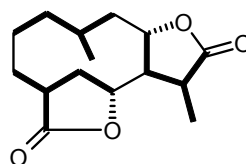
b) Cembrene



c) Verticillin



d) Capnellen



e) Isabelin