

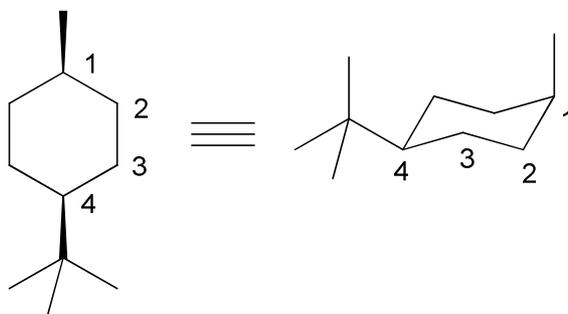
## Vordiplom OC, 12.4. 2006, Nachklausur

### Aufgabe 1

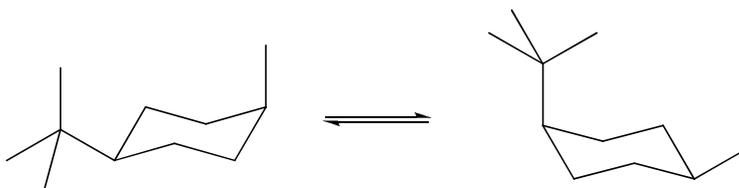
#### 1a,b)

Dieser Typ Aufgabe ist, wenn man ihn mal richtig verstanden hat, eigentlich einfach zu lösen. Wichtig dabei ist allerdings der Einsatz eines Molekülbaukastens, um sich die ganze Geschichte vorstellen zu können.

Es geht hier einfach darum, die jeweils zwei Sessel aufzumalen, mit der richtigen Konfiguration, also räumlichen Stellung, der Substituenten. Dazu malt man zuerst mal den Sessel auf. Um jetzt die Reste reinzumalen, geht man folgendermaßen vor. Man nimmt sich die Verbindung (s. unteres Bild), und fängt an irgendeinem C an, egal an welchem. Hier startet man z.B. beim Methylrest. Diesen malt man im Ring nach oben, denn er steht auch in der Projektion nach oben. Dann geht man ein Kohlenstoffatom nach rechts. Dort steht der Substituent in der flachen Projektion nach oben, also steht er auch im Ring nach oben. Ob äquatorial oder axial ist zunächst egal, wichtig ist nur, dass die Reste an dem betreffenden C richtig stehen. Dann geht man ein C weiter. Auch hier schaut mal wieder, wie der Rest in der flachen Projektion steht und dementsprechend wird der Rest eingemalt. Das macht man für alle Reste so und schon hat man den ersten Ring fertig:



Um den zweiten Sessel bzw. die andere Konformation zu bekommen geht mal so vor, dass man einfach alle Substituenten an den Kohlenstoffatomen lässt, an denen sie hängen. Dann muss man beachten, dass die Reste, die im einen Ring nach oben stehen, auch im zweiten Ring nach oben stehen. Mit „nach unten“ das gleiche. Und dann ist noch wichtig, dass ein Substituent, der im ersten Ring äquatorial steht, im zweiten axial steht und vice versa.



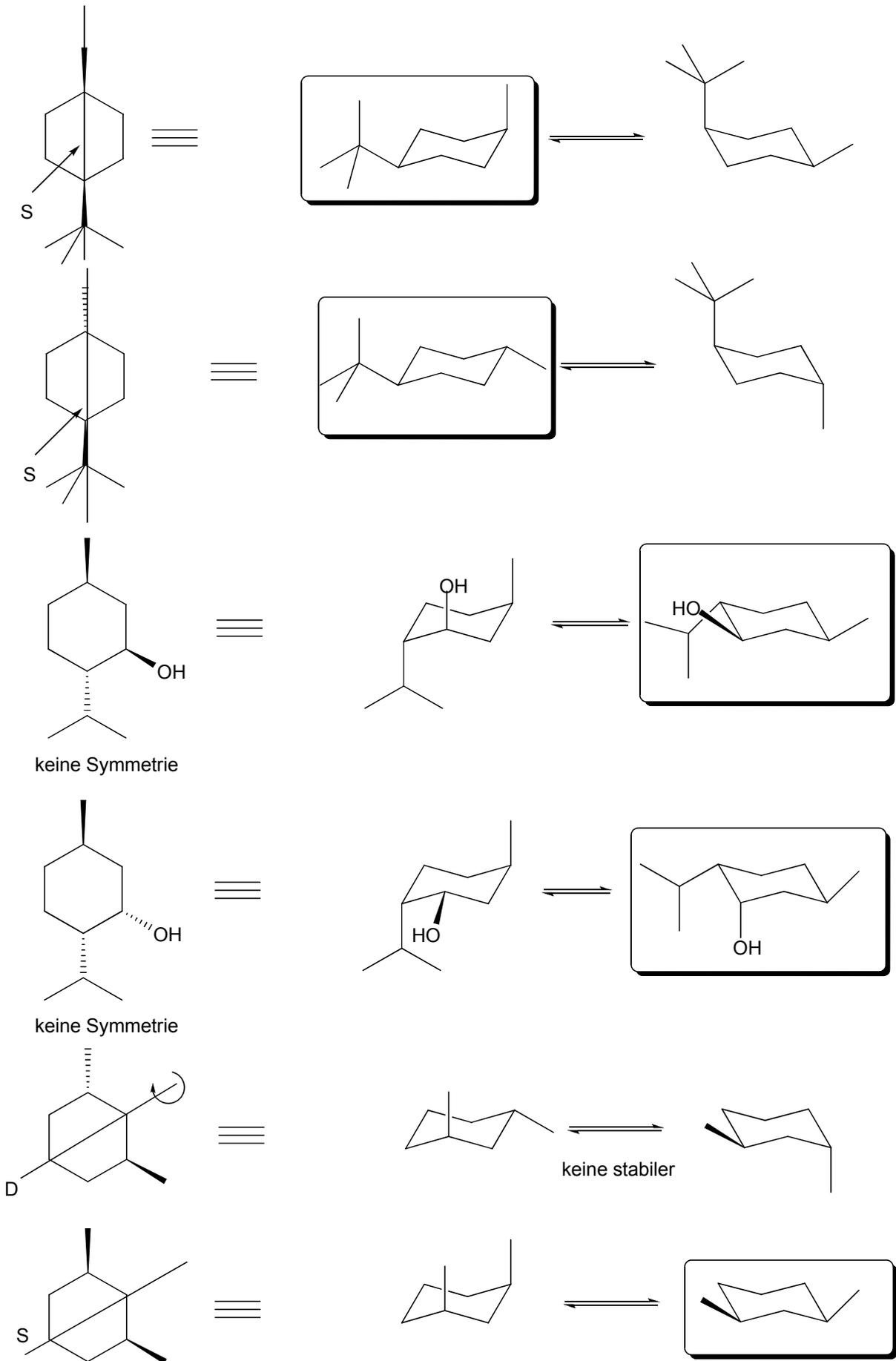
Diese beiden Cyclohexanringe stehen also miteinander im Gleichgewicht. Man kann ganz einfach entscheiden, welcher Ring der stabilere ist: je mehr Substituenten äquatorial stehen, desto besser. Und größere Reste stehen lieber äquatorial als kleinere. Somit ist hier also das linke Molekül stabiler, da hier der größere Rest, die *tert*-Butylgruppe, äquatorial steht.

So geht das die ganze Aufgabe durch.

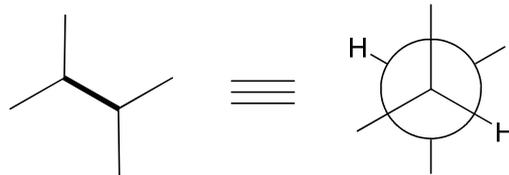
Im Folgenden sind die zu analysierenden Verbindungen jeweils in den flachen und den beiden Sesselkonformationen aufgemalt. Durch einen Rahmen wird gezeigt, welches der beiden Sessel der günstigere ist. Als Begründung reicht einfach: „mehr äquatoriale Substituenten.“

Symmetrieelemente sind die Spiegelebene (S), der Inversionspunkt (I) und die Drehachse (D). Tauchen die ersten beiden in einem Molekül auf, so kann das Molekül, auch wenn es ein Chiralitätszentrum bzw. ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, nicht mehr chiral sein. Die Drehachse verhindert keine Chiralität.

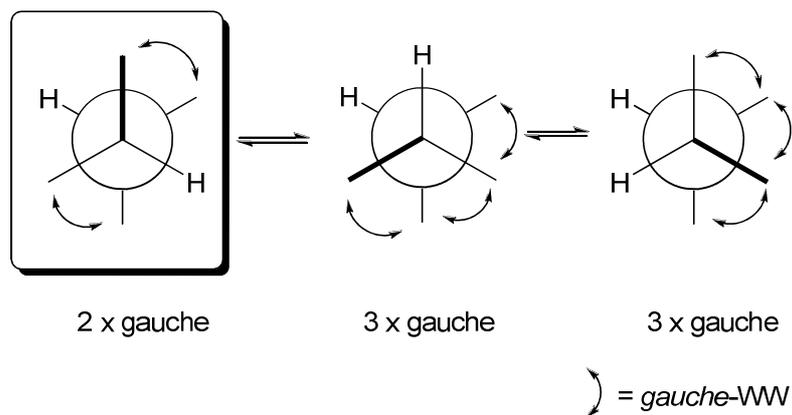
Die jeweiligen Symmetrieelemente, die man „im zeitlichen Mittel“ an der flachen Projektion festlegt, sind in der folgenden Abbildung angegeben.



Beim letzten Molekül geht's um die Stellung der Reste in einer nicht cyclischen Kette. Um hier zu sagen, was die stabilere Konformation ist, nimmt man die Newman-Projektion zu Hilfe:



Dabei schaut man hier auf die hier dick gezeichnete Bindung (einfach deshalb, weil das die Mitte des Moleküls ist). Um zu sagen, welche Konformation die günstigste ist, dreht man die Newman-Projektion immer um  $120^\circ$ . Denn bei einer Drehung um jeweils  $60^\circ$  erhält man auch die ekliptische Konformation, wenn also die Bindungen auf Deckung stehen. Diese sind allerdings energetisch immer ungünstiger. Man erhält also die folgenden drei Möglichkeiten:

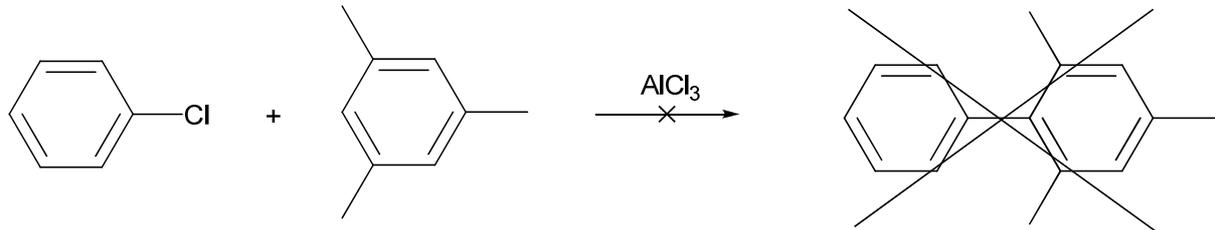


Im ersten Fall treten zwei *gauche*-Wechselwirkungen auf. In den beiden anderen Fällen sind immer 3. Somit ist also die erste Projektion am günstigsten. *Gauche*-Wechselwirkungen betrachtet man immer nur zwischen Resten und Resten, nicht zwischen Resten und H's bzw. H's und H's.

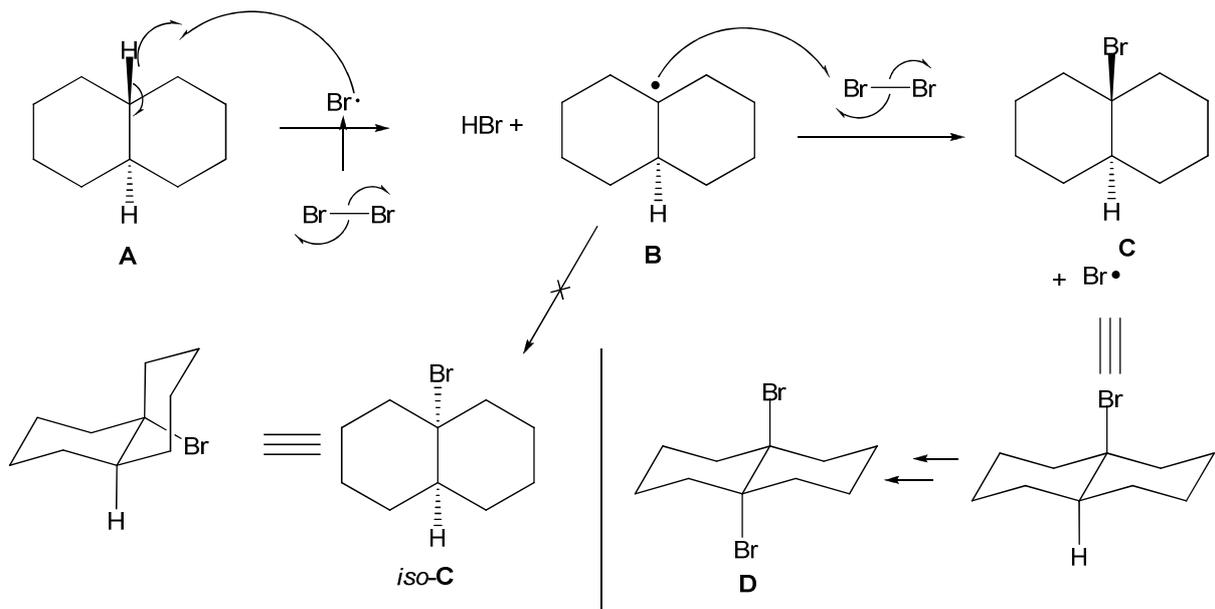
Konformation 1 hat natürlich alle Symmetrieelemente. In der Mitte das Inversionszentrum, die Drehachse und die Spiegelebene. Das ist denke ich klar, ich mals nicht extra noch rein.

## Aufgabe 2

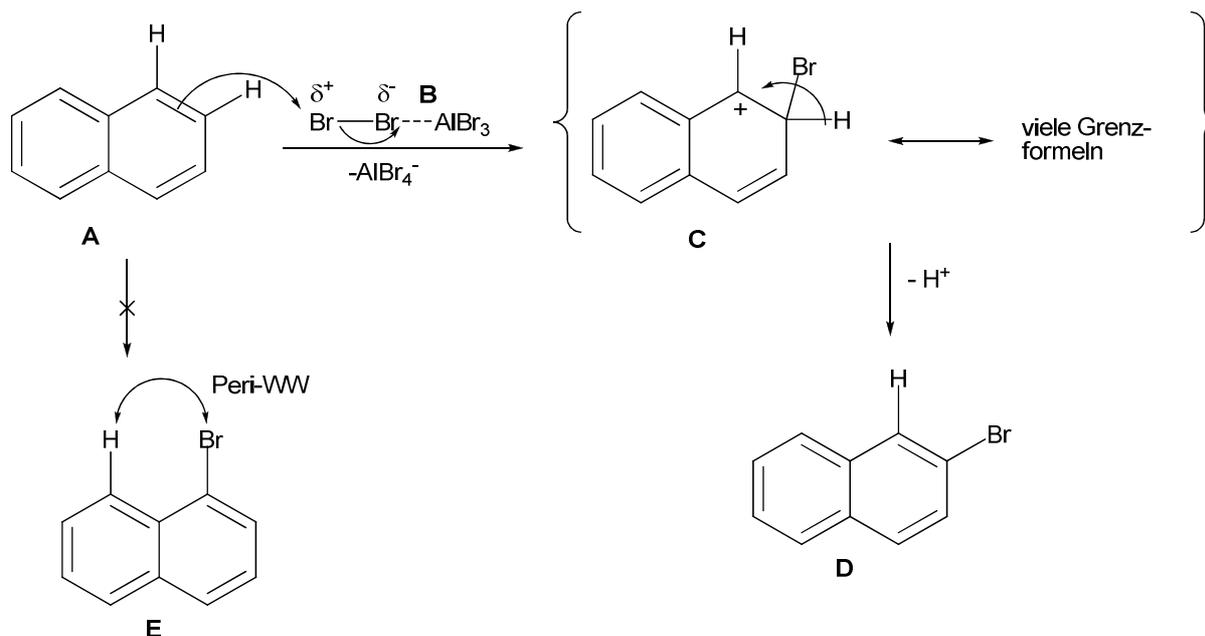
Hier werde ich jeweils auch den Mechanismus angeben. Der hilft ungemein zu erkennen, was rauskommt.



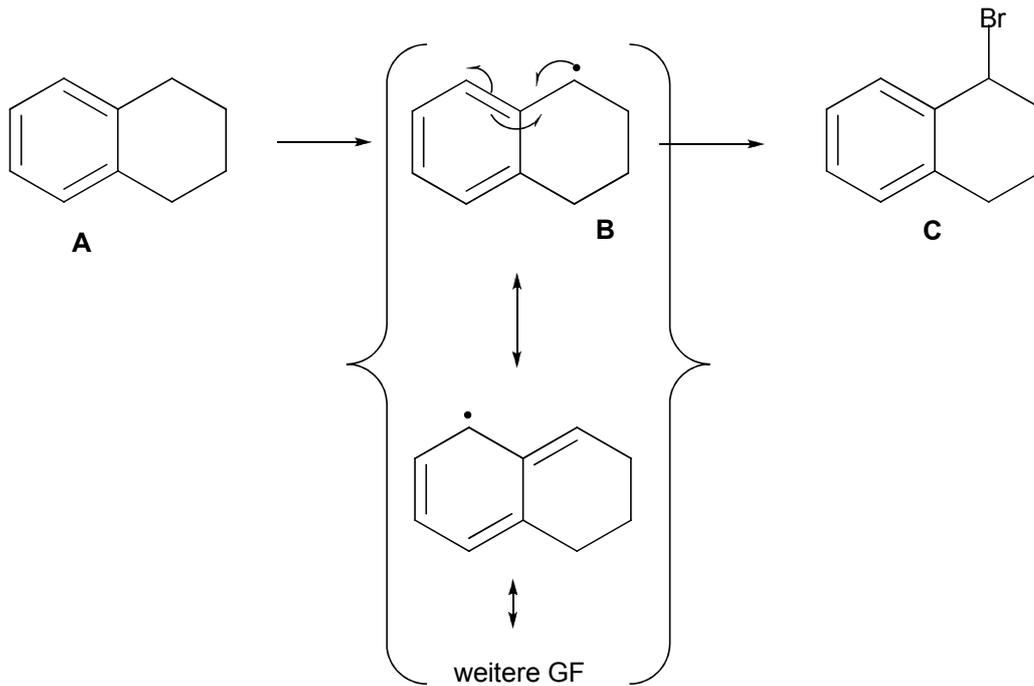
Diese beiden Moleküle reagieren nicht miteinander. Wer auf die Idee kommt, es könnte das gezeigte und zurecht durchgestrichene Molekül in einer Friedel-Crafts-Alkylierung entstehen der bedenke: Friedel-Crafts-Alkylierungen gibt's nur mit Alkylen, also mit  $\text{sp}^3\text{-C}$ 's, nicht mit  $\text{sp}^2$  bzw.  $\text{sp}$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen (also Doppel- und Dreifachbindungen).



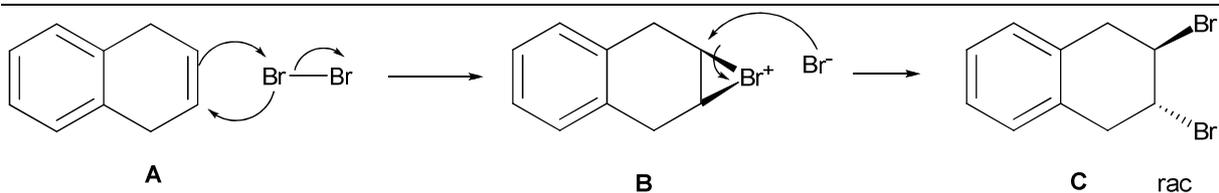
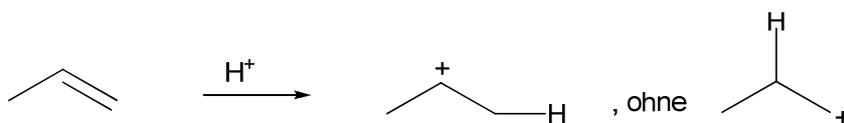
In einem ersten Schritt wird Brom radikalisch gespalten. Dass hier eine radikalische Reaktion abläuft verrät das „hv“ das deutlich macht, dass hier Licht eingestrahlt wird. Das Bromradikal greift das Molekül **A** so an, dass das stabilste Radikal, also das tertiäre Radikal **B**, entsteht. Dieses reagiert wieder mit Brom und es entsteht das *trans*-Bromdecalin **C**. Grundsätzlich ist auch die Bildung von *iso-C* vorstellbar, allerdings ist das *trans*-Decalin stabiler als das *cis*-Decalin, das *iso-C* entspricht. Auch eine Mehrfachbromierung ist möglich. Es entstünde dann **D** (beachte: beide Broms stehen wieder *trans*). Das könnte man sicherlich auch aufmalen.



Diese Reaktion läuft nach dem Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution. Dabei wird zuerst einmal aus dem Katalysator, den man noch dazu schreiben muss, der Komplex **B** gebildet. Hier wirkt das AlBr<sub>3</sub>, alternativ könnte man auch FeBr<sub>3</sub> verwenden, als Lewis-Säure und koordiniert an die Lewis-Base Br<sub>2</sub>. Dabei wird ein Brom, eben das koordinierende, partiell negativ, das nicht koordinierende partiell positiv geladen. Dieses stellt jetzt ein gutes Elektrophil dar und wird vom Nucleophil, dem Naphthalin (**A**), angegriffen (die zwei H's sind nur der Übersichtlichkeit halber gezeigt). Es entsteht der Wheland-Komplex **C**, von dem es viele weitere mesomere GF (GF = Grenzformeln) gibt, außerdem bildet sich natürlich AlBr<sub>4</sub><sup>-</sup>. Nach dem üblichen Mechanismus wird dann das H<sup>+</sup> abgepalten, es entsteht 2-Bromnaphthalin (**D**). Dieses ist gegenüber dem ebenfalls möglichen 1-Bromnaphthalin (**E**) dahingehend favorisiert, dass im zweiten eine destabilisierende Wechselwirkung (eine sog. Peri-WW), auftritt. Es wird daher nur **D** gebildet.

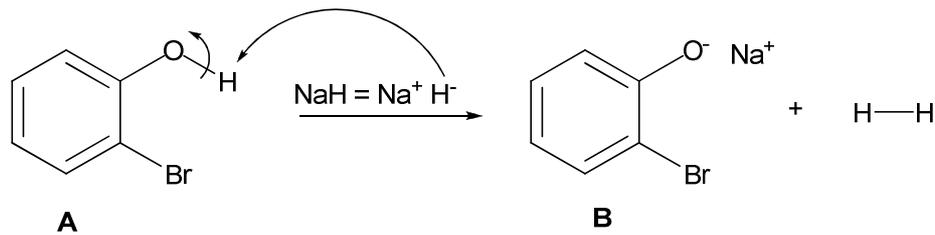


Bei dieser Aufgabe ist der Mechanismus wieder der gleiche wie bei der Bromierung von Decalin, es findet eine radikalische Substitution statt. Es bildet sich aus **A** deswegen **B** und kein anderes Radikal, da dieses sehr gut mesomeriestabilisiert ist. Die Bromierung findet daher an der Stelle statt, die das stabilste Radikal bildet, es entsteht **C**. Das ist analog zur Situation bei der Markovnikov-Addition an Doppelbindungen. Hier geht das  $H^+$  an das H-reichere Kohlenstoffatom und zwar deshalb, weil somit die positive Ladung am anderen C am besten stabilisiert ist:

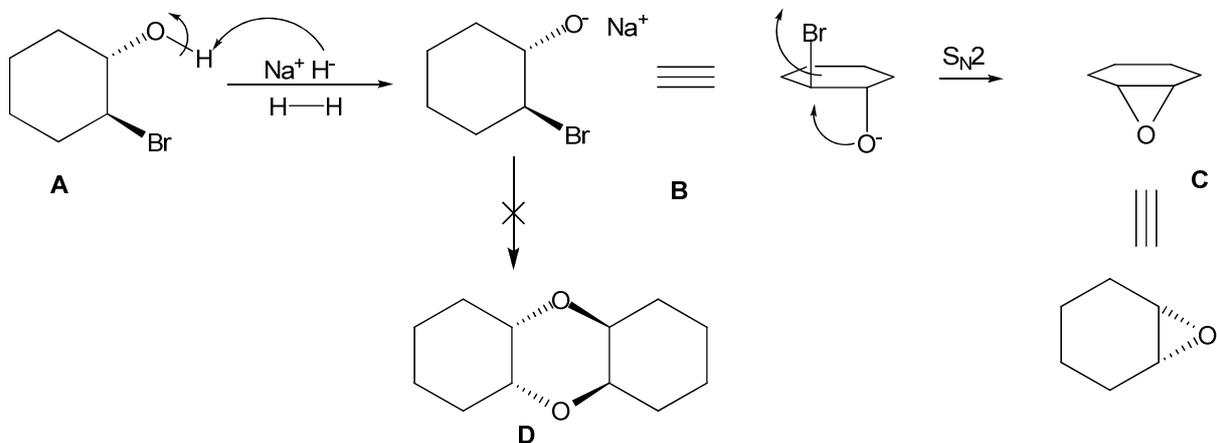


Diese Reaktion ist eine Addition von  $Br_2$  an Doppelbindungen. Wichtig dabei ist, dass Doppelbindungen sowohl als Nucleophil wie auch als Elektrophil reagieren. Das heißt, eines der beiden Br-Atome greift die Doppelbindung nucleophil an und wird von dieser gleichzeitig

ebenfalls nucleophil angegriffen. Und gleichzeitig verlässt ein Brom das  $\text{Br}_2$  als  $\text{Br}^-$ , also als Abgangsgruppe. Es entsteht das Bromoniumion **B**. Dieses wird von dem frei gewordenen  $\text{Br}^-$  in einer Ringöffnung angegriffen, es entsteht **C**. Wichtig hierbei ist, dass die Addition von  $\text{Br}_2$  *trans*-selektiv ist, dass also die beiden Broms am Ende *trans* zueinander stehen. Und hierbei entsteht natürlich auch das andere Enantiomer, denn ob das Br in **A** von oben oder von unten kommt und in **B** die Striche beide als Keile oder als Strichelchen gemalt werden ist egal (daher die Anmerkung „rac“ für Racemat).



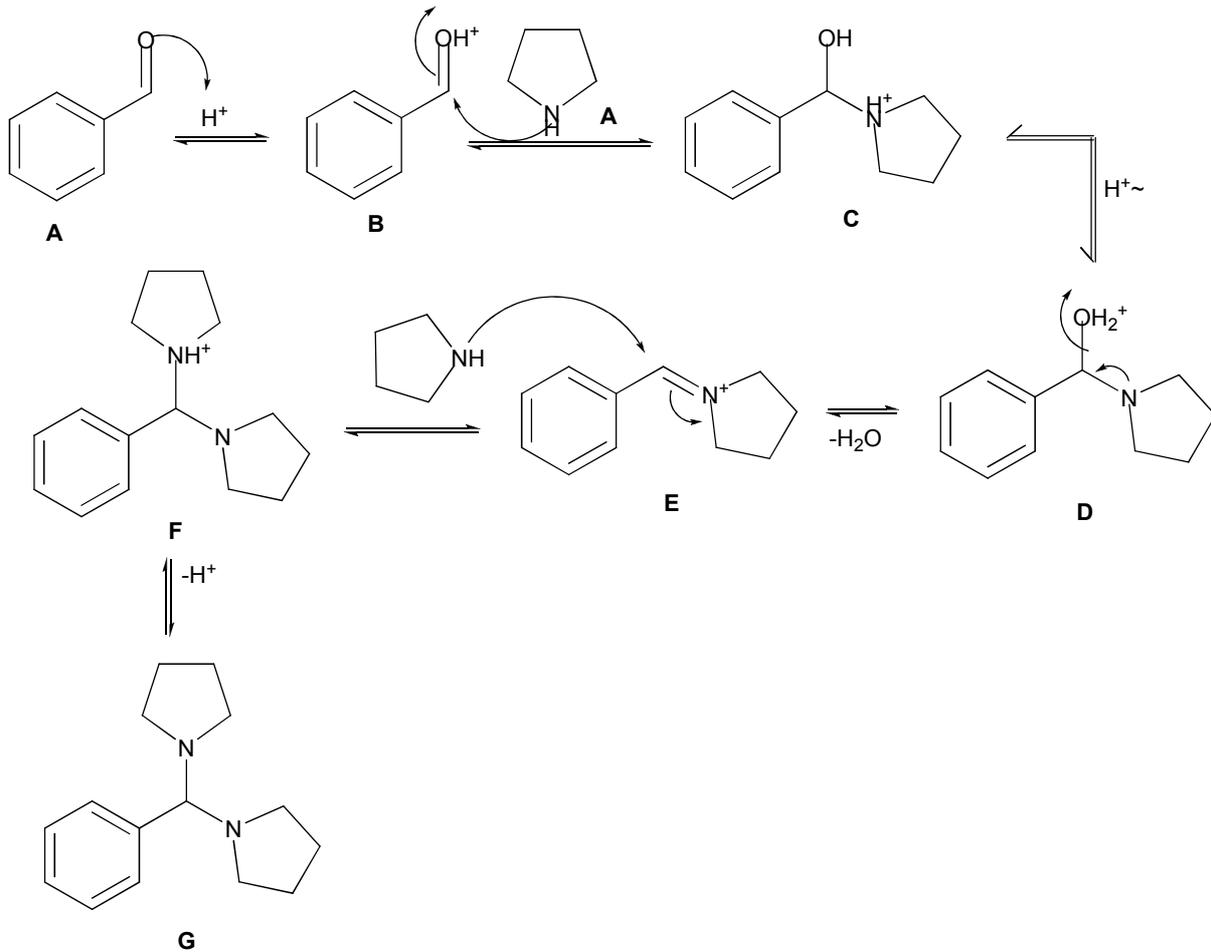
Das einzig interessante an dieser Aufgabe ist das NaH. Wegen der höheren Elektronegativität des H ( $\sim 2.2$ ) gegenüber dem Na ( $\sim 0.9$ ) ist das H hier negativ geladen, es liegt also als Hydrid  $\text{H}^-$  vor. Dieses ist eine sehr starke Base (der pKs-Wert von  $\text{H}_2$  liegt bei etwa 36) und deprotoniert das Bromphenol **A**. Es entsteht das Salz **B** und natürlich  $\text{H}_2$ .



Auch hier wird **A** erstmal zu **B** deprotoniert. Allerdings kann dieses nun weiterreagieren. Man kann **B** auch noch in der recht flachen Projektion malen, ich hab das hier mal versucht. Da sieht man, dass die beiden Substituenten in der flachen Projektion bzw. im zeitlichen Mittel einen Winkel von etwa  $180^\circ$  zueinander einnehmen. Somit kann das  $\text{O}^-$  nun in einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion das Bromid am Nachbar-C verdrängen und den Epoxidring, den C-C-O-Dreiring, schließen. Es entsteht das Epoxid **C**. Die intermolekulare Reaktion zu **D** findet nicht

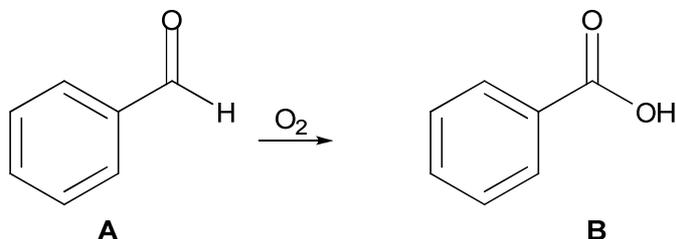
statt. Denn **intramolekulare** Reaktionen (Reaktionen innerhalb eines Moleküls) sind immer schneller als **intermolekulare** (Reaktionen zwischen zwei oder mehreren Molekülen), da die Teile, die miteinander reagieren, schon sehr nahe beieinander sind.

Diese Methode ist im Übrigen eine milde Methode um Epoxide aufzubauen, die man normalerweise durch eine Oxidation einer Doppelbindung erhält. Da verwendet man allerdings Peroxide, die hochexplosiv sein können. Das vermeidet man hier.

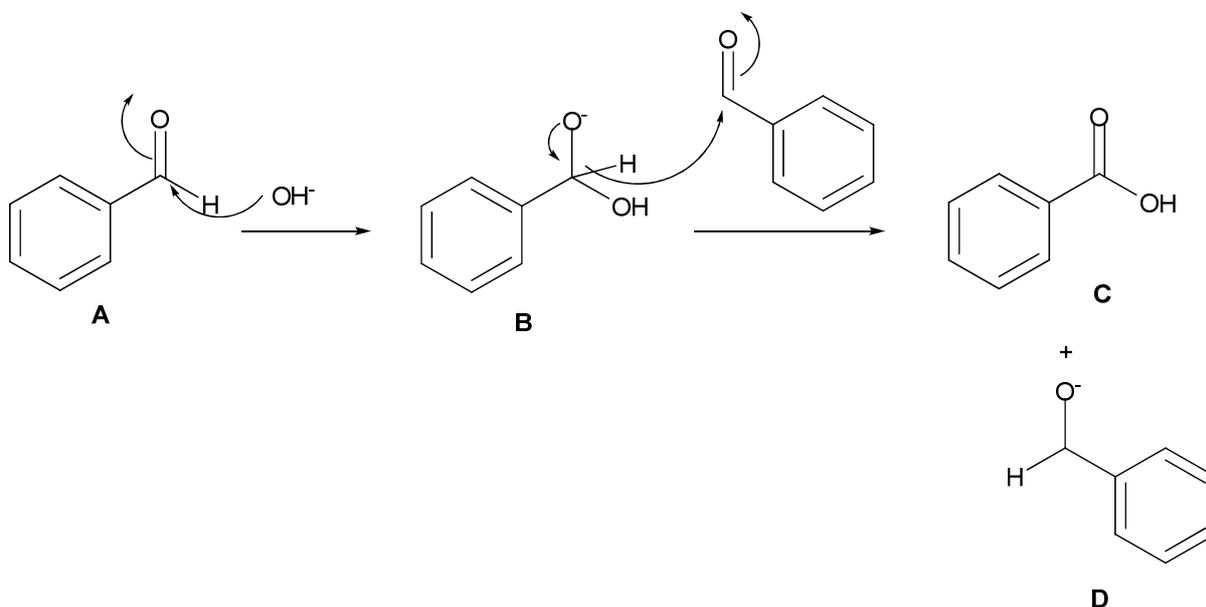


Hier wird's wieder etwas länger dauern. Also, zum Auftakt wird zuerst einmal der Benzaldehyd **A** protoniert. Klar, man arbeitet ja im Sauren. Somit hat mal allerdings den Kohlenstoff elektrophiler gemacht. Er wird jetzt von einem N eines Pyrrolidins **B** angegriffen. Auch dieses N ist natürlich im Sauren teilweise protoniert. Nur wenn gerade der Aldehyd protoniert und das N nicht protoniert ist kann diese Reaktion stattfinden (daher auch nur katalytisch  $H^+$ ). Es entsteht das Hydroxammoniumion **C**. Dieses macht einen  $H^+ \sim$ , verschiebt also ein  $H^+$  vom N zum O ( $\rightarrow$  **D**). Auch das ist natürlich eine Gleichgewichtsreaktion (wie alle Reaktionen hier). Somit hat man aber wieder das freie Elektronenpaar am N zurückgewonnen und der Sauerstoff ist als  $H_2O^+$  eine gute Abgangsgruppe. Somit wird jetzt

also Wasser vom N verdrängt, es entsteht das Immoniumion **E**. Dieses hat wiederum einen elektrophilen Kohlenstoff, dieser wird zum zweiten Mal von einem Pyrrolidin angegriffen. Man erhält **F**, aus dem sich durch das Abspalten eines  $\text{H}^+$  dann das Endprodukt **G** bildet.



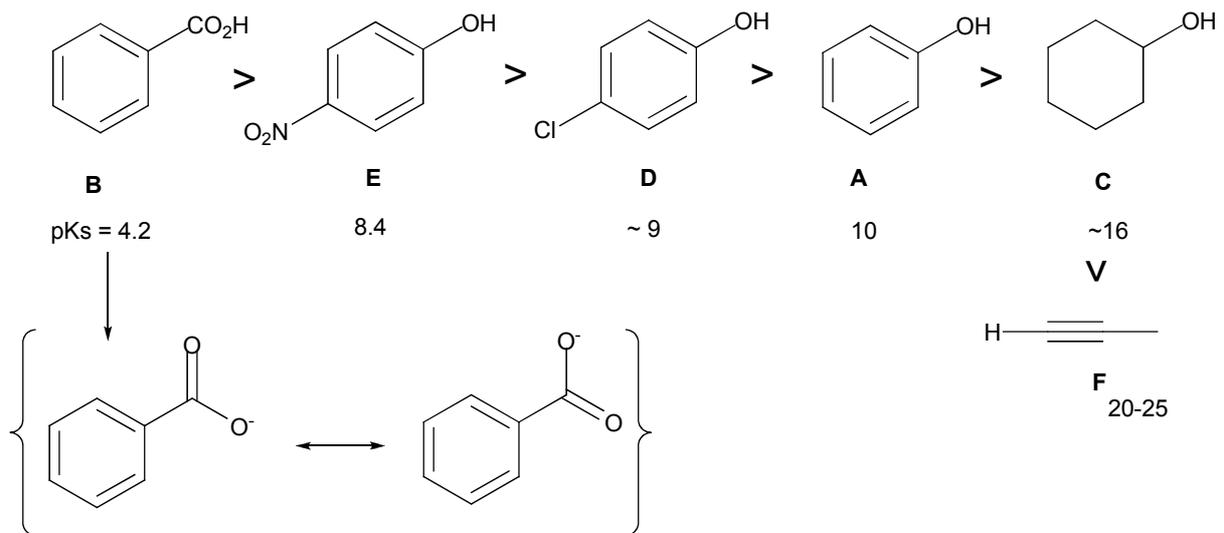
Hier wird der Benzaldehyd (**A**) zur Benzoesäure (**B**) oxidiert. Der Mechanismus ist vermutlich radikalischer Natur, ich habe ihn allerdings nicht extra gezeigt, da er in keinem Lehrbuch zu finden ist und daher wohl eher nur den Spezialisten interessieren mag. Das ist aber zumindest mal eine zuverlässige Reaktion die funktioniert. Denn lässt man abends im Abzug eine Petrischale mit Benzaldehyd stehen, so hat man am nächsten Tag quantitativ Benzoesäure.



Das hier ist eine Reaktion, die wirklich nicht jeder kennt – die Cannizzaro-Reaktion. Das ist eine eigentlich sehr interessante wenn auch auf den ersten Blick nicht einleuchtende Variante, um aus einem Aldehyd in einer Disproportionierungsreaktion einen Alkohol und eine Carbonsäure zu erhalten. Im ersten Schritt wird der Benzaldehyd-Kohlenstoff, der ja unbestritten ein Elektrophil ist, von  $\text{OH}^-$  nucleophil angegriffen, aus **A** entsteht **B**. Der nächste

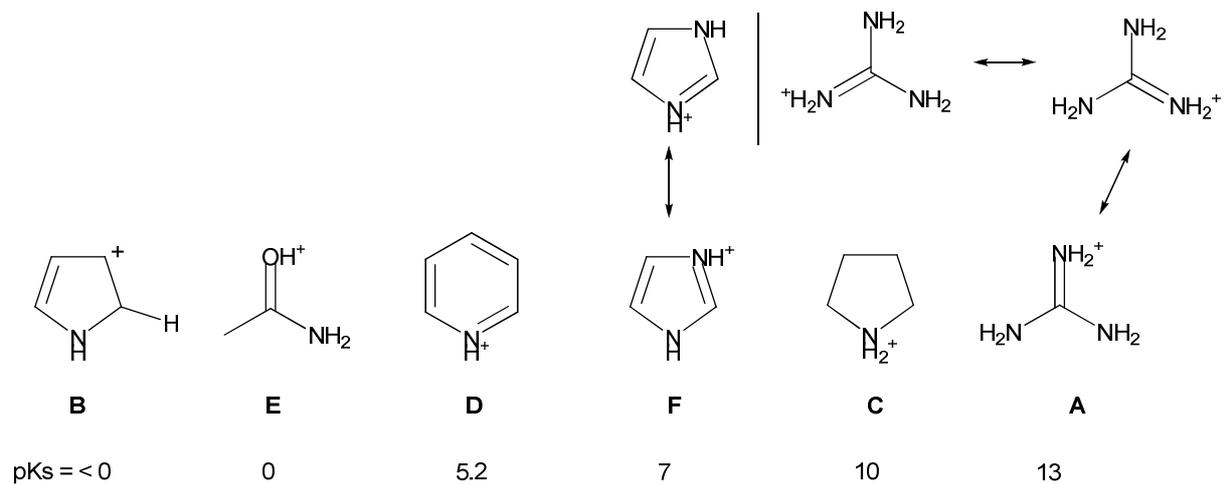
Schritt ist aber etwas abenteuerlich. Hier klappt der Sauerstoff ein Elektronenpaar zurück und ein H, also ein Hydrid wird abgespalten. Das ist eine wirklich exotische Reaktion und gehört zu den Kuriositäten der Organik. Dieses H<sup>-</sup> wird aber gleichzeitig auf einen anderen Benzaldehyd übertragen, in dem es diesen nucleophil angreift. Man erhält so die Benzoesäure C und den Benzylalkohl bzw. das Benzylalkoholat C.

### Aufgabe 3

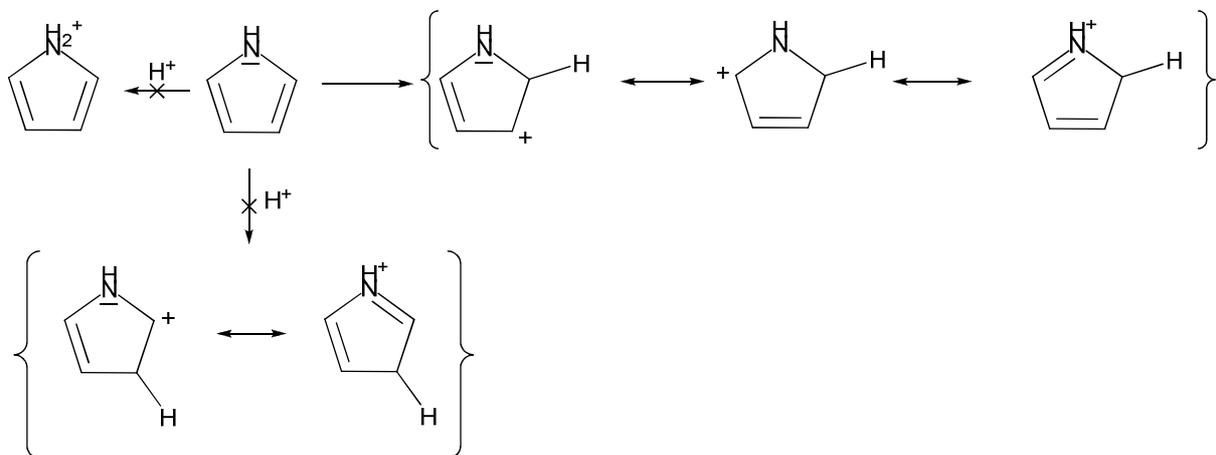


Das sauerste bei der ersten Reihung ist natürlich die Säure. Denn es ist immer die Verbindungen am sauersten, bei der die entstehende Base am besten (mesomerie-)stabilisiert ist. Und wenn man eine Säure deprotoniert, dann entsteht das Carboxylat, das mit etwa 125 kJ/mol sehr stabil ist. Dann folgt Nitrophenol E, natürlich wegen des -M-Effekts der NO<sub>2</sub>-Gruppe. Durch diesen Effekt wird zum einen das entstehende Phenolat (also am O deprotoniert) gut stabilisiert. Zum anderen zieht die Nitrogruppe Elektronen aus dem Ring. Dadurch wird die C-O-Bindung und somit auch die O-H-Bindung geschwächt. Denn je geringer die Elektronendichte einer Bindung, desto schwächer ist sie (bei kovalenten

Bindungen), und desto leichter wird sie gespalten. Da das Chlor nicht ganz so stark zieht, es hat ja immerhin nur einen  $-I$  und keinen  $-M$ -Effekt, ist Chlorphenol **D** also nicht so sauer. Aber immer noch saurer als Phenol **A**, das nun mal keinen elektronenziehenden Substituenten hat. Den  $pK_s$ -Wert von Phenol sollte man auch auf jeden Fall können  $- +10$ . Dann folgt der normale Alkohol **C**, Cyclohexanol genannt. Als letztes folgt Propin **F**.

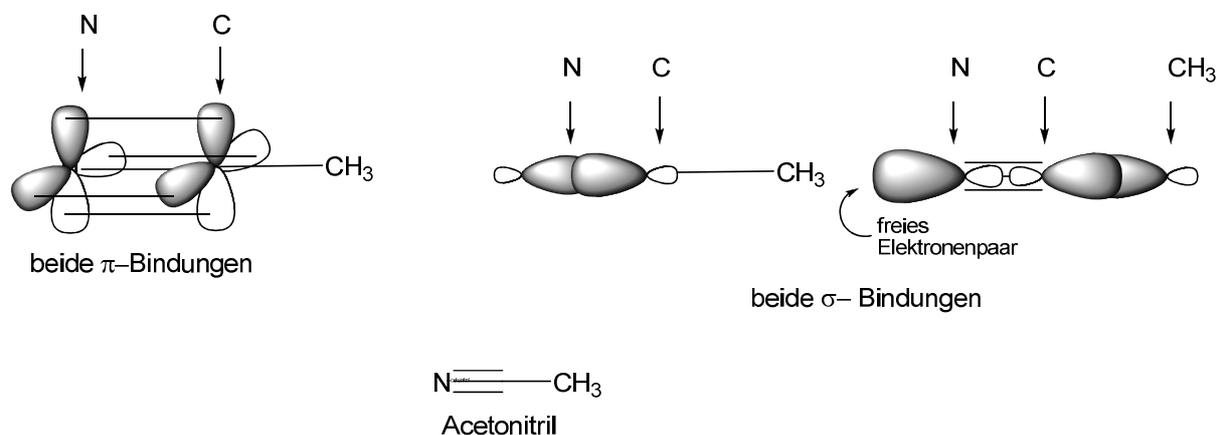


Bei der nächsten Reihung sind bereits die protonierten Spezies angegeben, die unprotonierten stehen ja auf dem Aufgabenblatt. Das acideste Proton, bzw. die am wenigsten basische Verbindung ist Pyrrol. Denn hier wird durch die Protonierung die Mesomeriestabilisierung vernichtet. Das kostet viel Energie. Andersrum kann man argumentieren, dass durch eine Deprtonierung die volle Mesomerie erhalten wird. Daher ist hier eine große Triebkraft gegeben – protoniertes Pyrrol ist sehr acide. Interessant ist auch, wo es protoniert wird – nicht am N sondern am Ring. Warum das so ist zeigt die nächste Abbildung:



Nur wenn das Pyrrol genau neben dem N protoniert wird, kann man drei sinnvolle mesomere GF schreiben. Ansonsten sind nur 2. Und viel hilft nun mal viel. Als nächstes kommt Acetamid. Es wird am Sauerstoff und nicht wie man zuerst denken mag am Stickstoff protoniert. Als nächstes folgt Pyridin, **D**. Es ist basischer, bzw. das protonierte Pyridin ist weniger basisch als Acetamid. Da das freie Elektronenpaar von Pyridin **D** nicht an der Mesomerie beteiligt ist, es sitzt in einem  $\sigma$ -Orbital des  $sp^2$ -hybridisierten N's, wird es eben dort protoniert. Wie auch bei den C's gilt, dass  $sp^3$ -hybridisierte Atome weniger acide sind als  $sp^2$ - und diese weniger als  $sp$ -hybridisierte. Daher ist auch der pKs-Wert des protonierten Pyridins geringer als der von Aminen. Imidazol ist noch etwas basischer als Pyridin. Denn wie gezeigt besitzt die protonierte Spezies eine mesomere Grenzformel, die sich von der unteren Grenzformel in nichts unterscheidet. Daher ist eine Protonierung für Imidazol eine willkommene Sache, denn die Mesomerie wird verstärkt. Erheblich stärker ist dieser Effekt bei Guanidin. Hier entstehen durch die Protonierung an der gezeigten Stelle drei völlig äquivalente mesomere Grenzformeln, die das Molekül, also das Guanidiniumion **A** stabilisieren. Daher verwendet i.Ü. auch die Natur Guanidin als sehr beliebte Base. Dazwischen kommt noch Pyrrolidin, das einen normalen  $pK(BH^+)$ -Wert für ein Amin besitzt.

#### Aufgabe 4



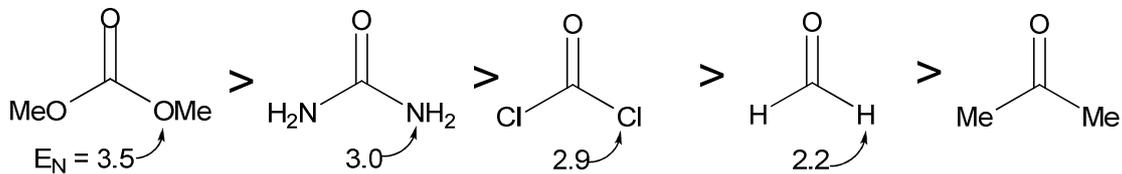
Sowohl der Stickstoff wie auch der Cyan-Kohlenstoff haben jeweils eine Dreifachbindung, daher müssen beide  $sp$ -hybridisiert sein. Denn eine Dreifachbindung besteht aus zwei Doppel- und einer Einfachbindung. Daher muss jedes Atom zwei  $\pi$ -Orbitale und ein  $\sigma$ -Orbital haben. Es bleibt dann noch ein  $\sigma$ -Orbital übrig. Dieses bildet beim N das freie Elektronenpaar, beim C die Bindung zur  $CH_3$ -Gruppe. Dieses Methyl-C ist, da es 4 Einfachbindungen hat,  $sp^3$ -hybridisiert. Man erhält, wenn man das alles malt, die hier gezeigten Orbitale. Der

Übersicht halber hab ich das auf drei Bildchen aufgeteilt. In der Klausur sollten wohl alle Orbitale in ein Molekül gezeichnet werden.

Der C-C-N Bindungswinkel beträgt  $180^\circ$ , da das mittlere C ja  $sp$ -hybridisiert ist und die  $\pi$ -Orbitale senkrecht aufeinander stehen müssen.

Was das mit der Konformation soll weiß ich nicht. Trotz gesundem OC-Verstand und ausführlicher Recherche konnte ich keine andere Konformation von Acetonitril als die hier gezeigte finden. Das Molekül weist somit immer eine Drehachse entlang der C-C-N-Bindungsachse auf, und zwar eine dreizählige (wegen der 3 H's am  $\text{CH}_3$ ).

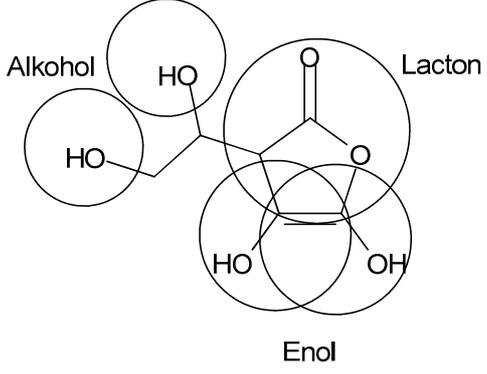
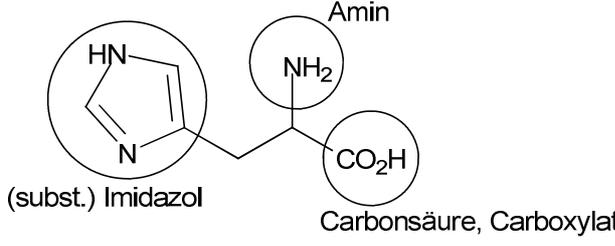
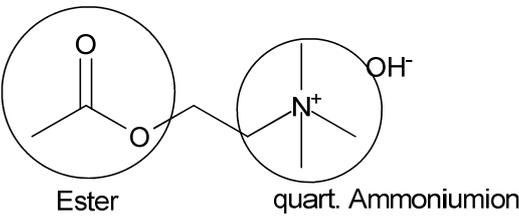
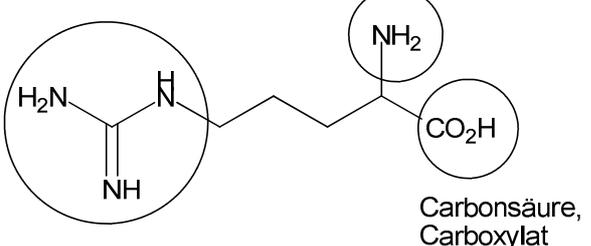
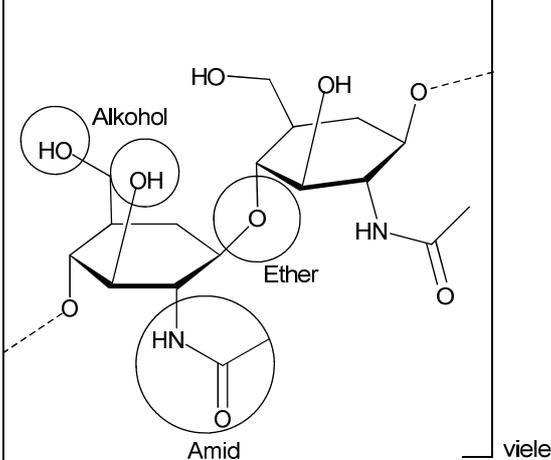
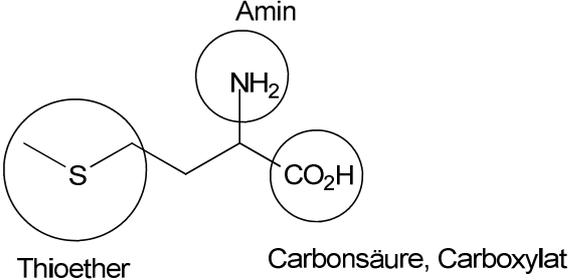
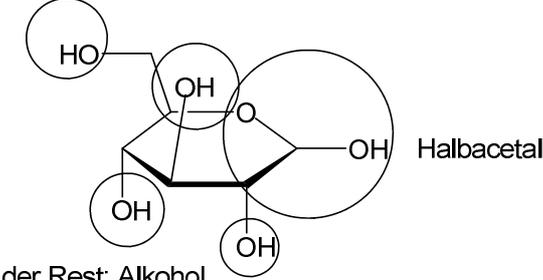
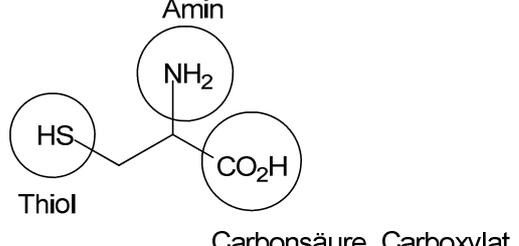
### Aufgabe 5

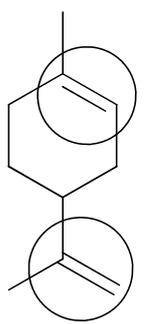
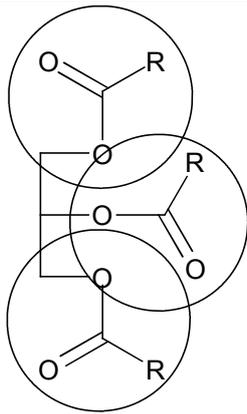
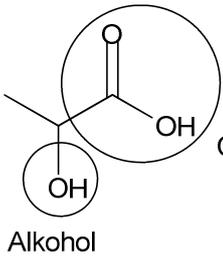
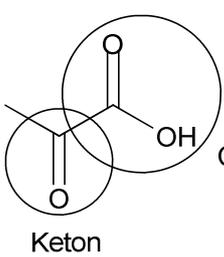
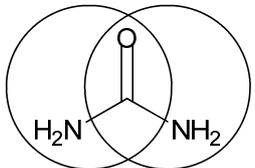
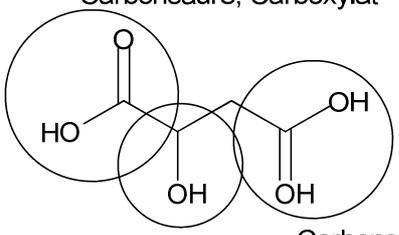


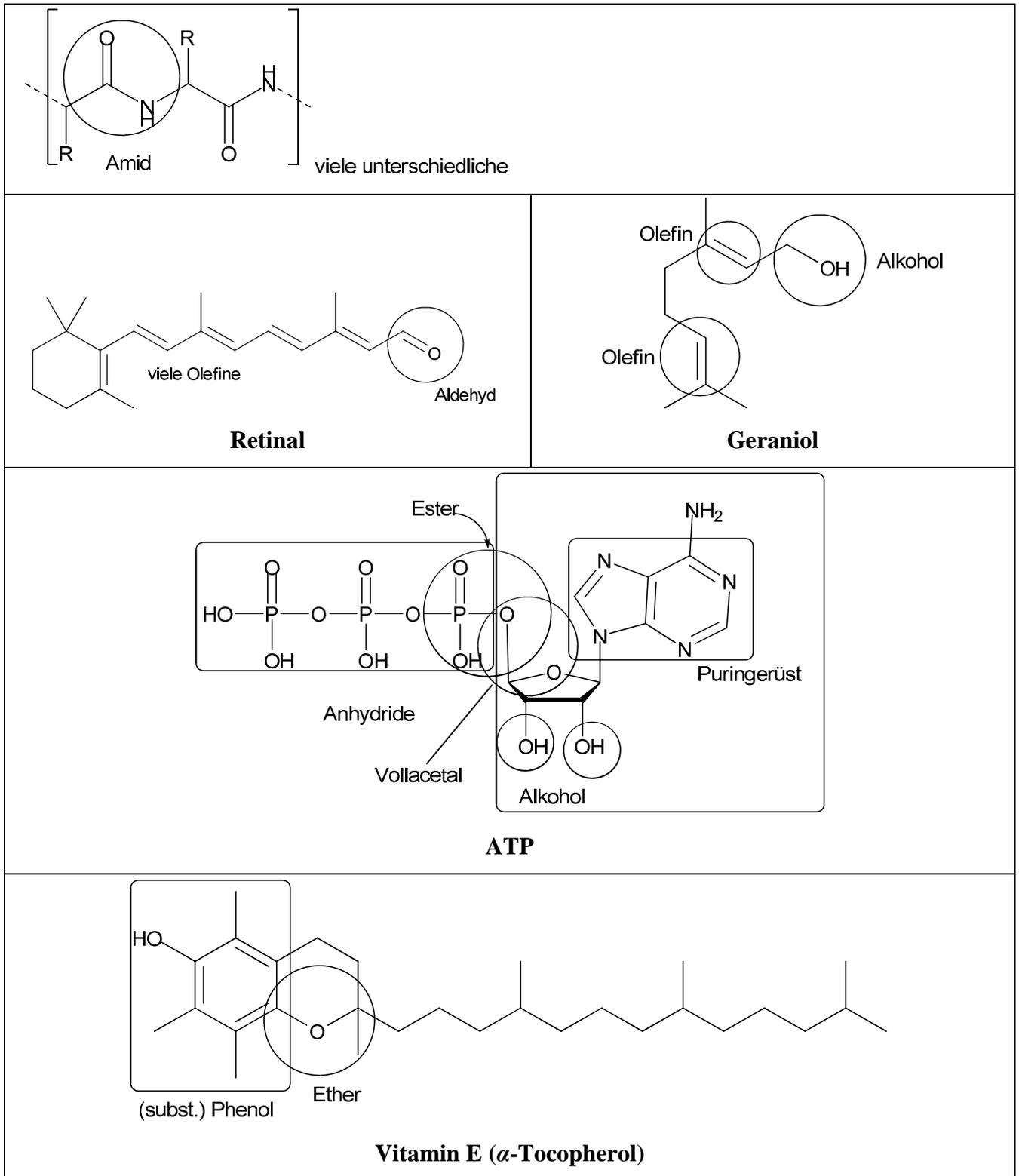
Je höher die Elektronegativität des gebundenen Atoms (die hier angegebenen), desto höher die positive Partialladung am C. Und Methylgruppen schieben mehr Elektronen durch den induktiven Effekt als H's. Daher diese Reihenfolge.

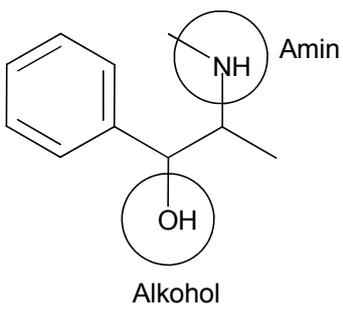
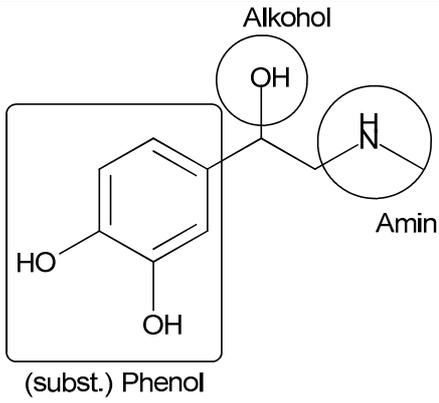
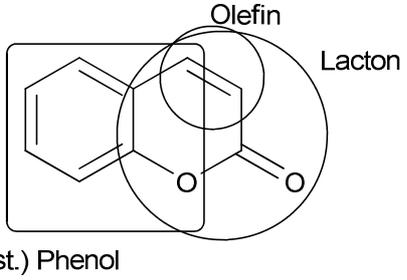
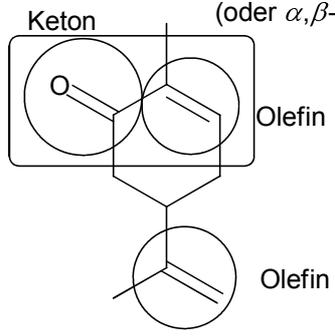
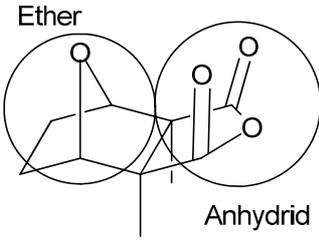
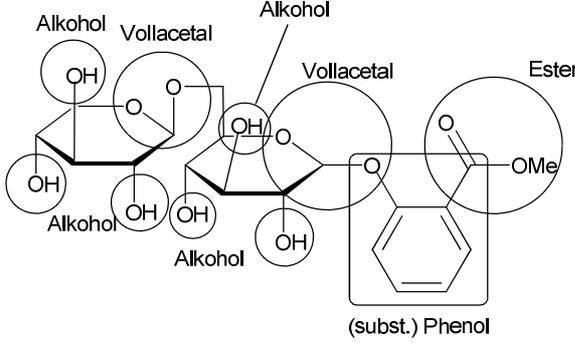
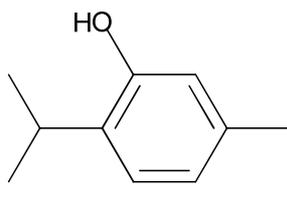
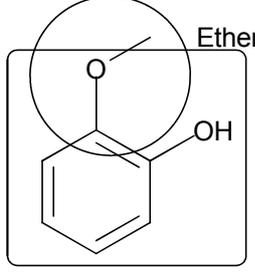
### Aufgabe 5

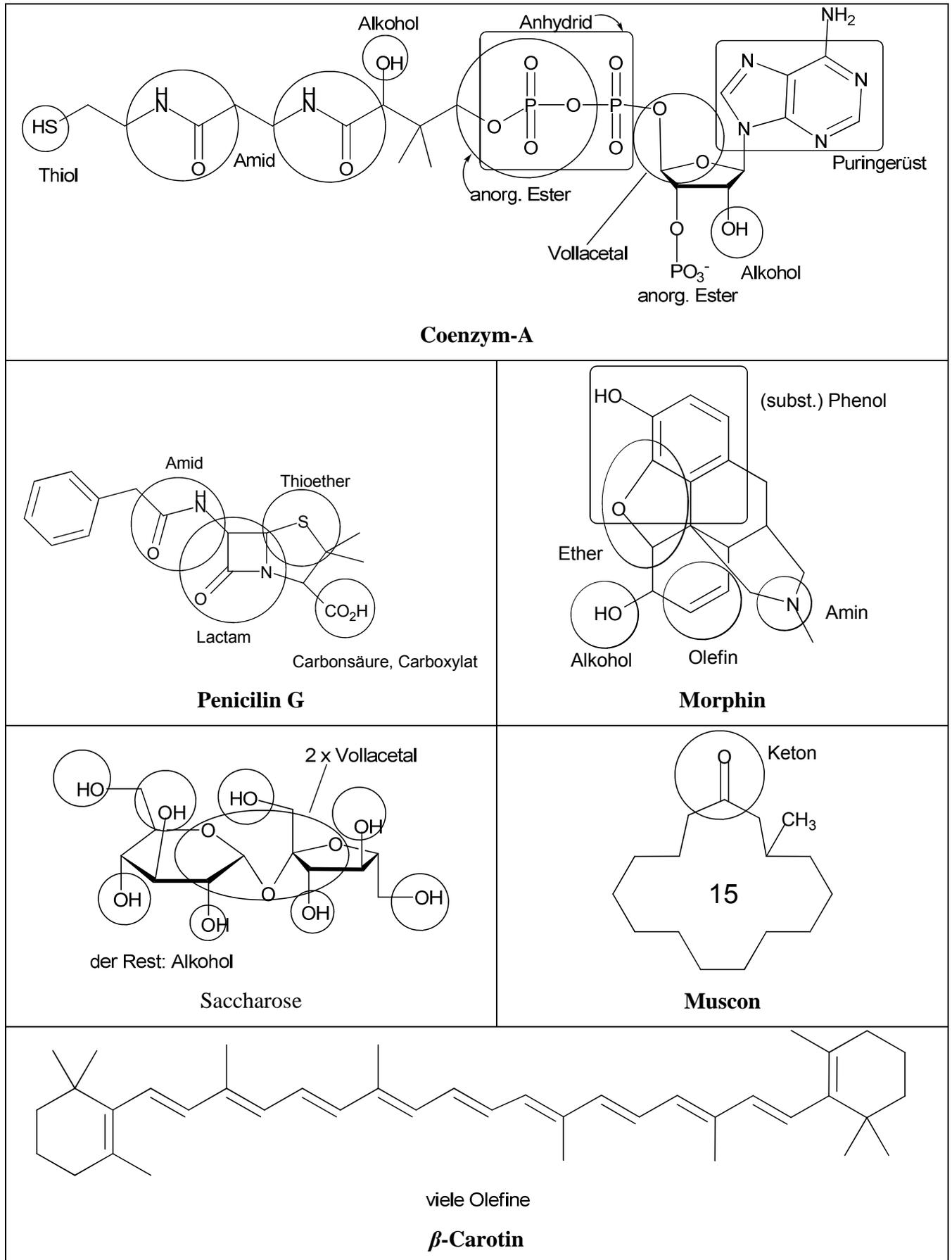
Diese Aufgabe ist wirklich herausfordernd. Ich mal hier einfach mal alle Strukturformeln auf und versuche die funktionellen Gruppen komplett zu zeigen. Allerdings nicht verwirrt sein, wenn ich die ein oder andere vergessen hab. Wichtig bei so einer Aufgabe ist, die funktionelle Gruppe als ganzes zu erfassen. So hat die Ascorbinsäure z.B. keine Keto-Funktion. Denn  $\text{C}=\text{O}$  mit noch nem O am C ist nun mal ein Ester. Und auch hat man hier kein Olefin. Denn ein Olefin mit einer OH-Gruppe ist eben ein Enol. Wichtig auch: Lactone sind ja cyclische Ester, man gibt da nur Lacton an. Das gleiche gilt fürs Lactam als cyclisches Amid. Und auch werde ich hier Aromaten nicht benennen. Und dran denken: drei Olefine im Kreis sind keine Olefine, das ist ein Aromat.

 <p>Alkohol Lacton Enol</p> <p><b>Ascorbinsäure</b></p>	 <p>(subst.) Imidazol Amin Carbonsäure, Carboxylat</p> <p><b>Histidin</b></p>
 <p>Ester quart. Ammoniumion</p> <p><b>Acetylcholin</b></p>	 <p>(subst.) Guanidin Amin Carbonsäure, Carboxylat</p> <p><b>Arginin</b></p>
 <p>Alkohol Ether Amid</p> <p>viele</p> <p><b>Chitin</b></p>	 <p>Thioether Amin Carbonsäure, Carboxylat</p> <p><b>Methionin</b></p>
 <p>der Rest: Alkohol Halbacetal</p> <p><b>Glucose</b></p>	 <p>Thiol Amin Carbonsäure, Carboxylat</p> <p><b>Cystein</b></p>

 <p style="text-align: center;"><b>Limonen</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Fette (= Ester des Glycerins)</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>Milchsäure</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Brenztraubensäure</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>Harnstoff</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Äpfelsäure</b></p>
<p style="text-align: center;">A - Kette          Gly-Ile-Val-Glu-Gln-Cys-Cys-Thr-Ser-Ile-Cys-Ser-Leu-Tyr-Gln-Leu-Glu-Asn-Tyr-Cys-Asn          1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21</p> <p style="text-align: center;">B - Kette          Phe-Val-Asn-Gln-His-Leu-Cys-Gly-Ser-His-Leu-Val-Glu-Ala-Leu-Tyr-Leu-Val-Cys-Gly-Glu          1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21</p> <p style="text-align: center;">Thr-Lys-Pro-Thr-Tyr-Phe-Phe-Gly-Arg          30 29 28 27 26 25 24 23 22</p> <p style="text-align: center;"><b>Insulin</b></p> <p style="text-align: center;">(entnommen aus dem Römpp Chemie-Lexikon, Thieme-Verlag Stuttgart)</p> <p>Wenn das ein Witz sein soll... ich lach zumindest nicht. Vermutlich ist aber die ausreichende Antwort:          Amid:</p>	



 <p style="text-align: center;"><b>Ephedrin</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Adrenalin</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>Cumarin</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Carvon</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>Cantharidin</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Wintergrünöl</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>Thymol</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Guajakol</b></p>



Wer all diese Moleküle kennt – Respekt.