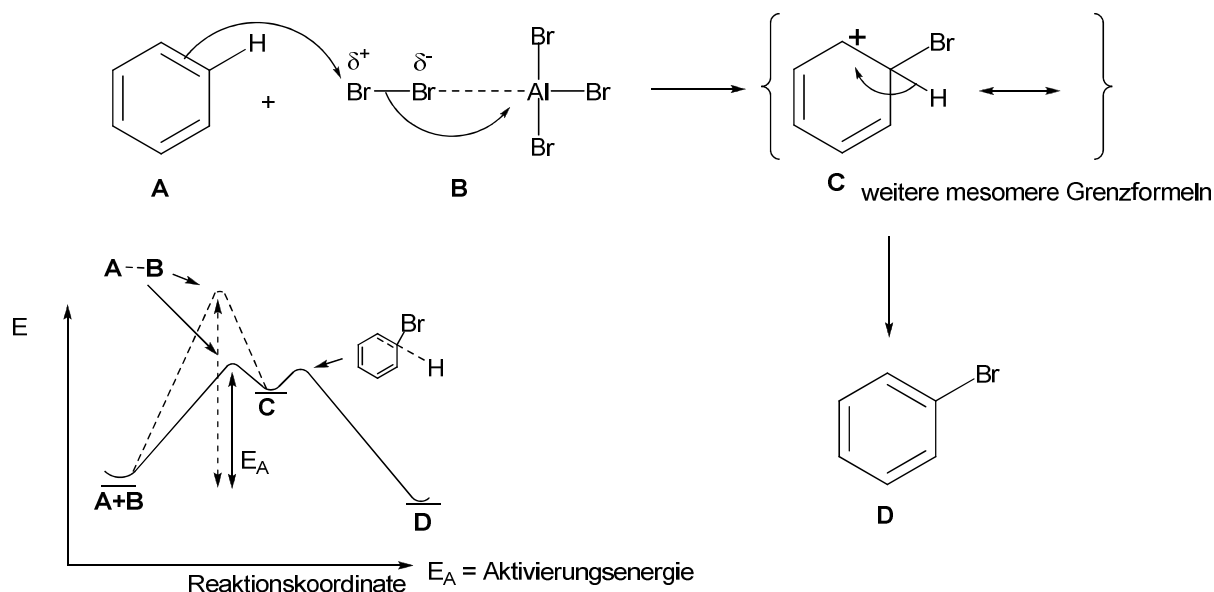


Vordiplom OC, 19.10. 2006

Aufgabe 1



Hier ist zuerst mal der Mechanismus und das Energieprofil dieser elektrophilen Substitution. Benzol (**A**) greift an einem Komplex **B** an, der sich aus Br₂ und AlBr₃ (Katalysator) gebildet hat. Der bildet sich, da Br₂ durch die (nicht gezeigten) freien Elektronenpaare eine Lewis-Base ist, AlBr₃ ist eine Lewis-Säure. Dadurch wird das Br₂ wie gezeigt polarisiert. Der Aromat greift also das Br^{δ+} an. Dieser Angriff ist hier gezeigt und stellt den 1. Übergangszustand der Reaktion dar. Übergangszustände sind Phasen der Reaktion, die sehr schnell (in ~10⁻¹⁰ s) durchlaufen werden und nicht isolierbar sind. Es entsteht der Wheland-Komplex **C**. Dieser stellt die erste Zwischenstufe dar. Zwischenstufen sind Teilchen die so stabil sind, dass sie zumindest kurz überleben (wo sich also nicht grad was ablöst oder was drangeht). Der Wheland-Komplex verliert ein H⁺, es entsteht Brombenzol (oder Phenylbromid, nicht Benzylbromid), das Endprodukt dieser Reaktion.

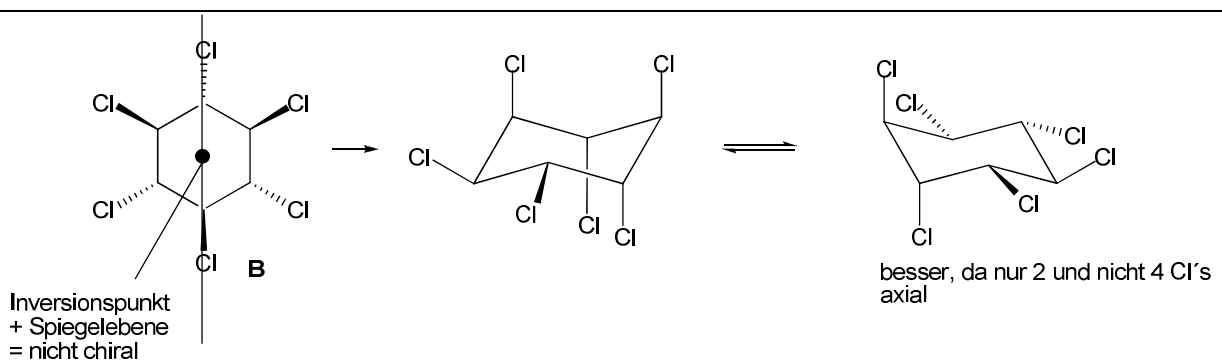
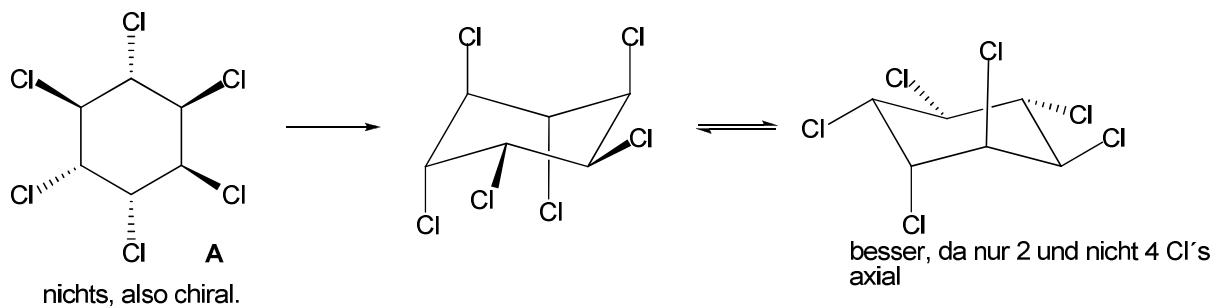
Cyclohexen reagiert anders, nämlich unter Addition von Brom an die Doppelbindung, es resultiert 1,2-Dibromcyclohexan. Auf Grund der Aromatizität des Benzols (Stabilisierung von etwa 150 KJ/mol) ist dies beim Benzol allerdings nicht möglich. Die hier gezeigte Substitution kann auch nur deshalb stattfinden, da im Anschluss die Aromatizität wieder hergestellt wird.

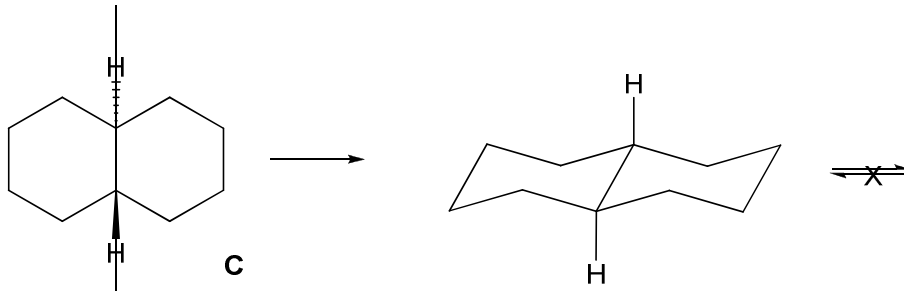
Ohne die Katalyse ist die Aktivierungsenergie (die hier durch die beiden Doppelpfeile dargestellt ist) erheblich höher (gestrichelt). Die Aktivierungsenergie ist immer der endothermste Schritt, wo also am meisten Energie verbraucht wird (hier **A+B**→**C**).

Aufgabe 2

Chiralität bedeutet Händigkeit. Gibt's also zwei Moleküle mit gleicher Zusammensetzung (Summenformel) und gleicher Konnektivität (wenn also die gleichen Atome alle auf die gleiche Weise miteinander verbunden sind), kann man sie aber nicht durch eine Drehung ineinander überführen, so liegt Chiralität vor. Eine chirale Verbindung kann eine Drehachse aufweisen, aber keine Spiegelebene, Drehspiegelachse oder einen Inversionspunkt.

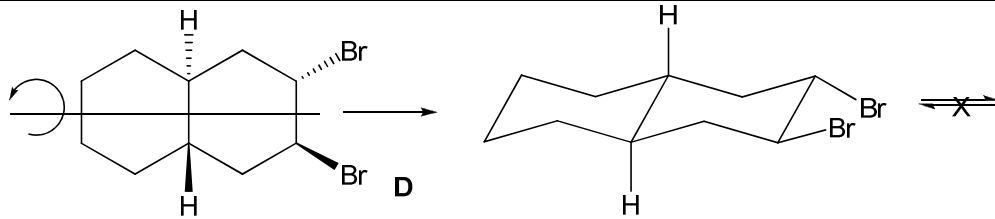
Um zu schauen, welche der folgenden Verbindungen chiral ist oder nicht muss man einfach schauen, ob man im Molekül entweder eine Spiegelebene, eine Drehspiegelachse oder einen Inversionspunkt finden. Bei der Frage nach der Vorzugskonformation geht's einfach darum, sich die Ringe richtig hin zu malen (für eine Anleitung s. die Lösung zu der Vordiplomsklausur vom 12.4.06). Derjenige Sessel mit der geringsten Anzahl an axialen Substituenten ist der stabilere.





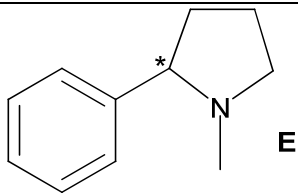
Spiegelebene, nicht chiral

einzigste Konformation

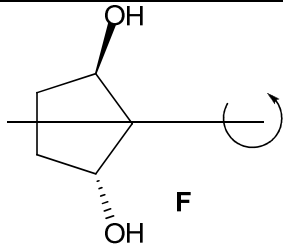


Drehachse, sonst nichts = chiral

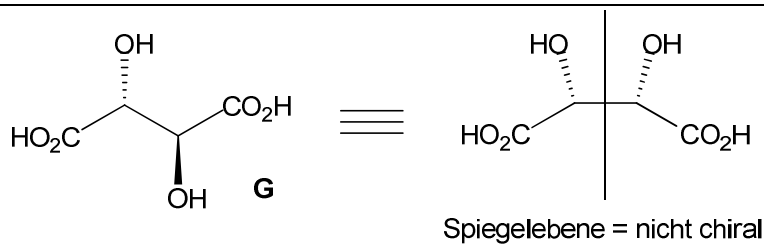
einzigste Konformation



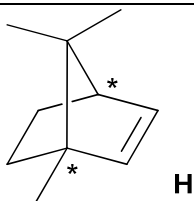
Nikotin, chiral (*=Chiralitätszentrum)



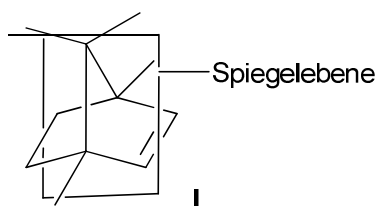
Drehachse, sonst nichts = chiral



Spiegelebene = nicht chiral



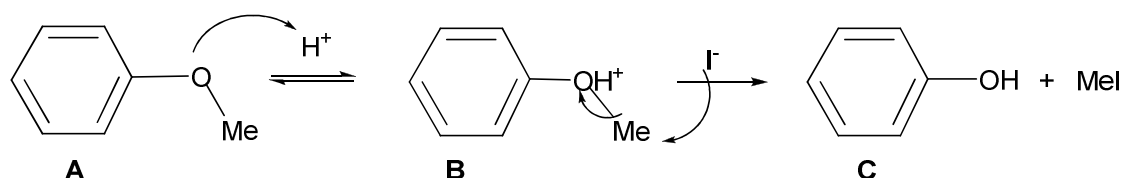
keine Symmetrie, chiral (*=Chiralitätszentrum)



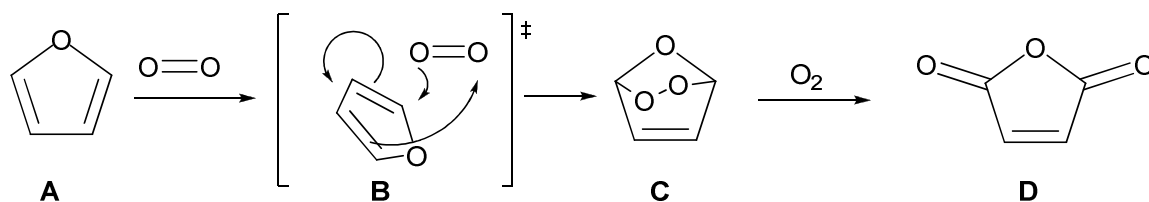
Spiegelebene, nicht chiral

Keinerlei Symmetrie weisen auf: **A**, **E** und **H**. **A** und **B** sind Diastereomere, da sie nicht durch Drehung und Spiegelung ineinander überführbar sind. Mesoverbindungen sind **B** und **G** (**G** heißt auch *meso*-Weinsäure).

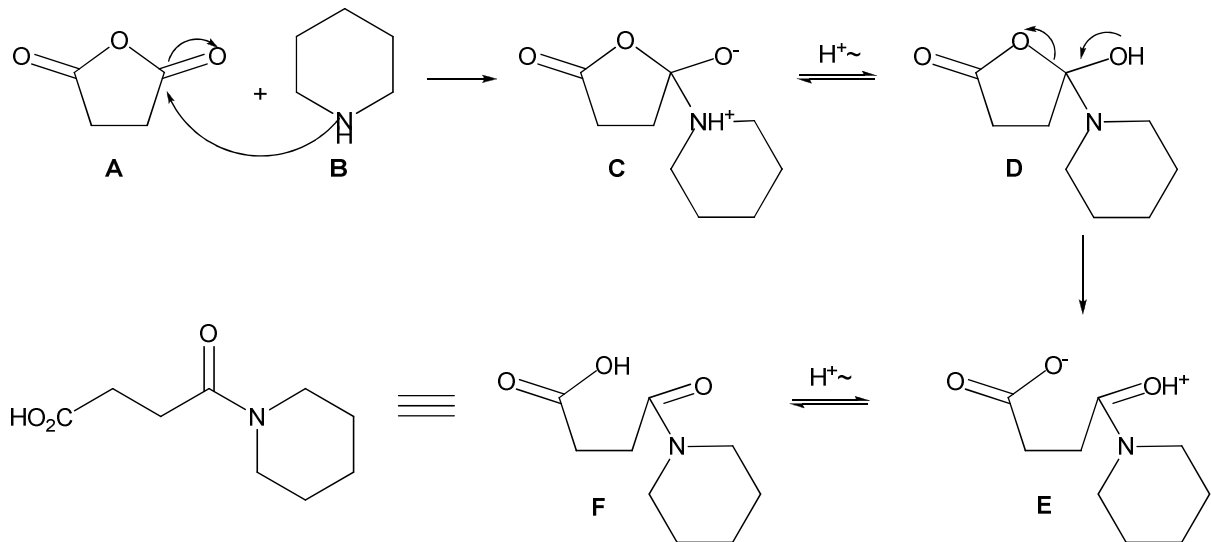
Aufgabe 3



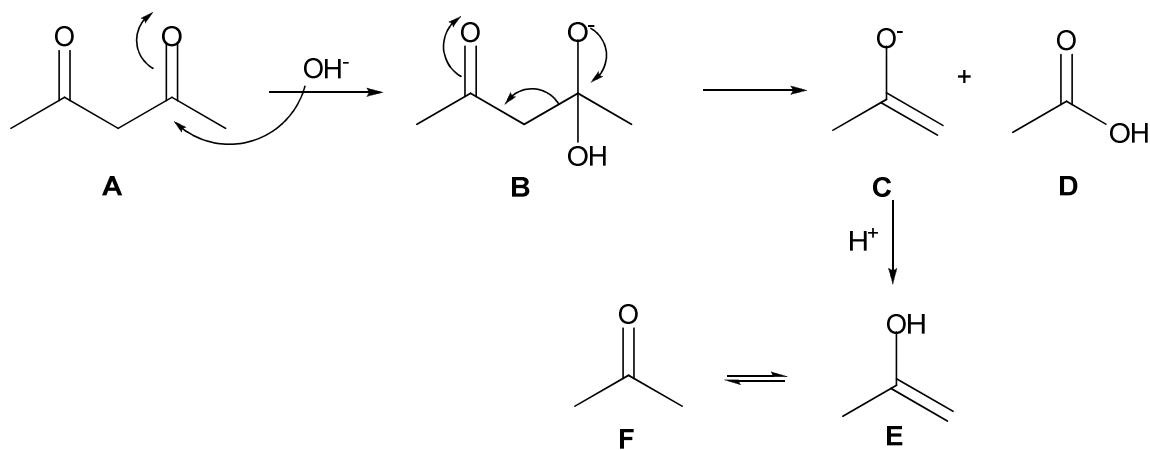
Diese Reaktion ist die einzige Möglichkeit, Ether mit Halogensäuren zu spalten – man benötigt Iodwasserstoffsäure. Von allen Halogensäuren ist sie die stärkste. Sie protoniert das Anisole (**A**). Dadurch kann jetzt das Iodid die Methylgruppe in einer S_N2 -Reaktion angreifen, Phenol geht als Abgangsgruppe weg (durch die Protonierung wurde das Phenol erst zu einer guten Abgangsgruppe), es entsteht eben Phenol und Methyljodid.



Furan (**A**) wird einfach oxidiert. Dazu greift Sauerstoff in einer [4+2]-Cycloaddition das Furan an (im Prinzip also eine Diels-Alder-Reaktion). Der Übergangszustand ist als **B** gekennzeichnet. Es entsteht **C**, das durch weiteren Sauerstoff zu **D** oxidiert wird.

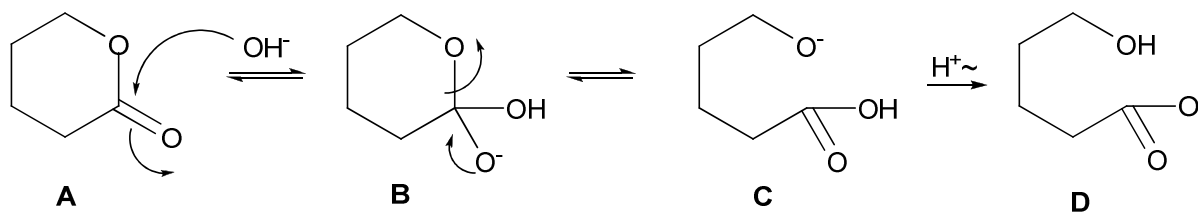


Bernsteinsäureanhydrid (**A**) wird von Piperidin (**B**) am nucleophilen Anhydrid-C angegriffen, die Doppelbindung klappt zum O, es entsteht **C**. Dann gibt's, wie könnte es auch anders sein, eine Umprotonierung (H⁺~). Diese bildet **D**. Der Sauerstoff klappt jetzt wieder ein freies Elektronenpaar zum Kohlenstoff (verkürzte Version – eigentlich klappt das freie Elektronenpaar vom N zum C. Am Ende kommt aber das gleiche raus), es entsteht **E**. Dieses macht nochmal einen H⁺~, und die Reaktion ist zu Ende, nachdem **F** entstanden ist.

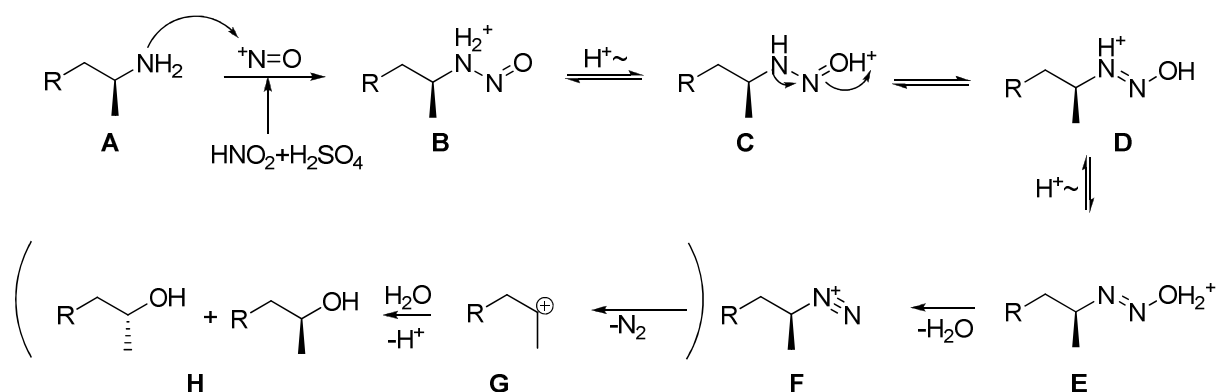


Bei dieser Reaktion wird, was man nicht sehr oft sieht, eine C-C-Bindung gespalten. OH⁻ ist eine gute Base, aber auch ein gutes Nucleophil. Hier greift es als Nucleophil am Carbonyl-C von Acetylaceton (**A**) an. Dabei bildet sich **B**. Hier klappt das O wieder zurück, die C-C-Bindung wird gebrochen und es bilden sich **C** und Essigsäure (**D**). Die Triebkraft dieser Reaktion ist leicht zu durchschauen – es wird die Carbonsäuresomerie frei, die immerhin etwa 60 kJ/mol beträgt (und damit den gleichen Wert hat wie die Estermesomerie und nicht

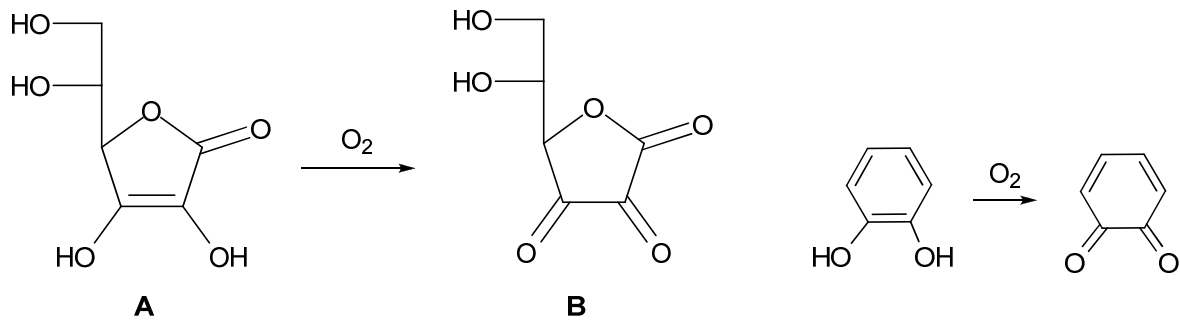
zu verwechseln ist mit der Carboxylatmesomerie von 120 kJ/mol). **C** wird „irgendwo her“ protoniert, es entsteht **E**, das allerdings das Tautomer von Aceton (**F**) ist.



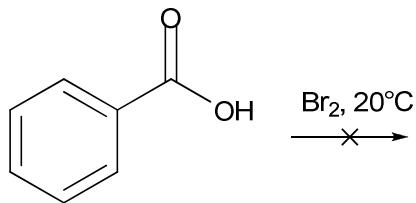
Diese Reaktion ist eine einfache Verseifung. OH^- greift am Lacton **A** an, es bildet sich **B** und daraus **C**. Der letzte Schritt ist ein H^+ , es bildet sich **D**. Dieser letzte Schritt ist nicht, wie die vorherigen Schritte, reversibel, sondern quasi irreversibel. Denn die Säure hat einen pK_S -Wert von etwa 5, der Alkohol von etwa 16. Das heißt, dass er niemals die Säure protonieren kann.



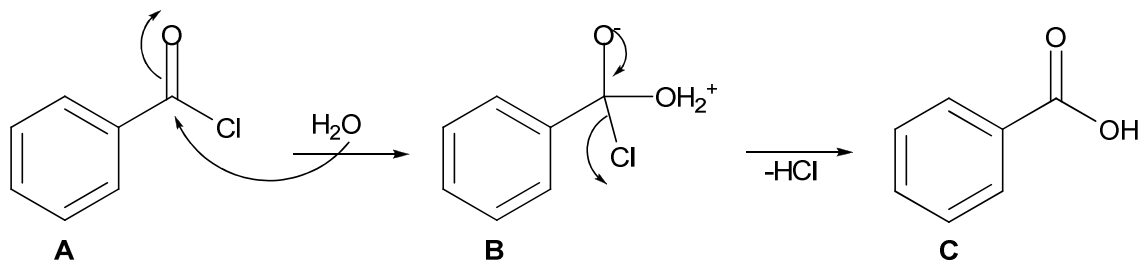
Im ersten Schritt wird aus NaNO_2 und H_2SO_4 das Nitrosylkation (NO^+) gebildet. Dieses ist ein ziemlich gutes Elektrophil und wird daher vom Nucleophil **A** angegriffen, es bildet sich **B**. Dieses macht einen H^+ (**C**), usw. usw. Schließlich bildet sich **E**. Dieses Teilchen verliert jetzt Wasser, es bildet sich **F**. Dieses Molekül trägt die allerbeste Abgangsgruppe, die es gibt – N_2 . Macht man das ganze etwas warm, dann verliert das Molekül jetzt also N_2 , es bildet sich das sekundäre Carbeniumion **G**. Dieses wird von weiterem H_2O angegriffen, dabei bildet sich in dieser $\text{S}_\text{N}1$ -Reaktion (**F** \rightarrow **H**) ein racemisches Gemisch der beiden sekundären Alkohole. Wie weit die Reaktion hier getrieben werden soll weiß ich allerdings nicht (man kann **F** auch isolieren).



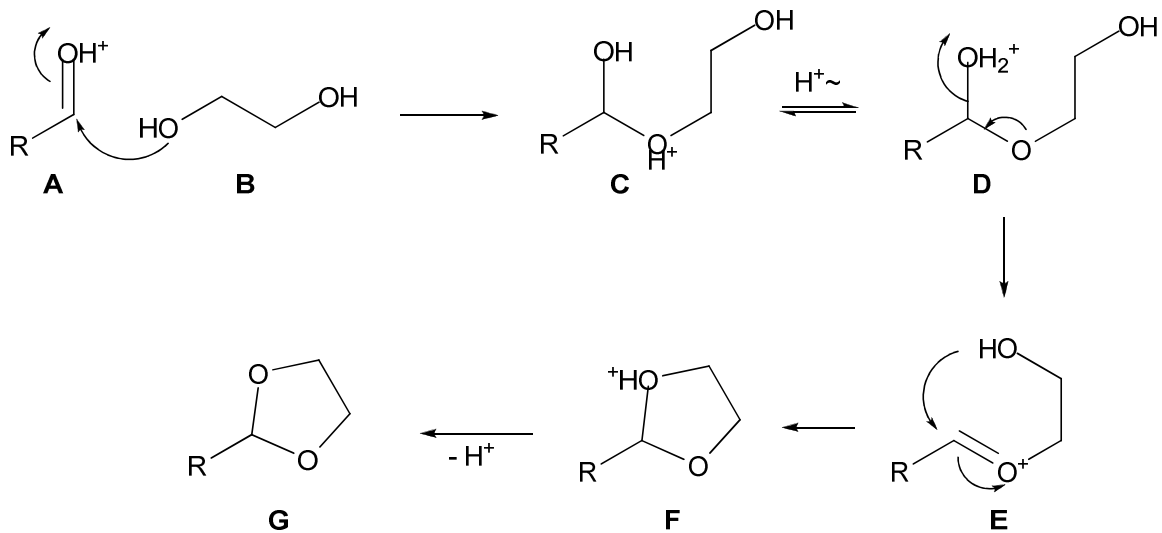
Diese Reaktion erklärt die Wirkungsweise von Vitamin C also Antioxidans (**A**, Ascorbinsäure). Durch den Sauerstoff wird das Endiol zum „Chinon“ **B** oxidiert. Man kennt das v.a. auch von Chinonen und Hydrochinonen (rechts). Vitamin C enthält die gleiche Struktureinheit.



Hier passiert gar nichts. Der Aromat ist durch die Mesomerie viel zu stabil, als dass er Brom addieren könnte. Für eine solche Addition bräuchte man schon einen Katalysator (s. Aufgabe 1).



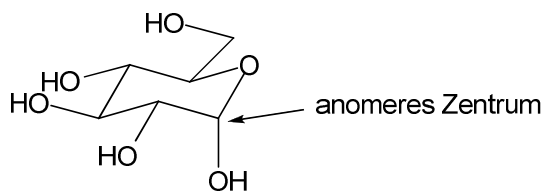
Wasser greift am super Elektrophil (**A**) an, es bildet sich dabei **B**, anschließend wird HCl rausgeworfen, es entsteht **C**. Triebkraft: Säuremesomerie (60 kJ/mol) + Wärmeentwicklung, da die frei werdende HCl mit dem Wasser exotherm reagiert.



Der protonierte Aldehyd **A** wird von Glycol (**B**) angegriffen. Der Aldehyd wird deshalb erst in protonierter Form angegriffen, da hier die „Abgangsgruppe“ eine neutrale OH- und keine O⁻-Gruppe ist. Das so entstehende **C** macht einen H⁺~, es entsteht **D**, aus dem Wasser eliminiert werden kann. Das so gebildete **E** hat einen sehr elektrophilen Kohlenstoff und praktischerweise ganz in der Nähe einen nucleophilen Sauerstoff. Dieser greift schnell an, es entsteht **F**, das nach dem Verlust von H⁺ **G** bildet – fertig.

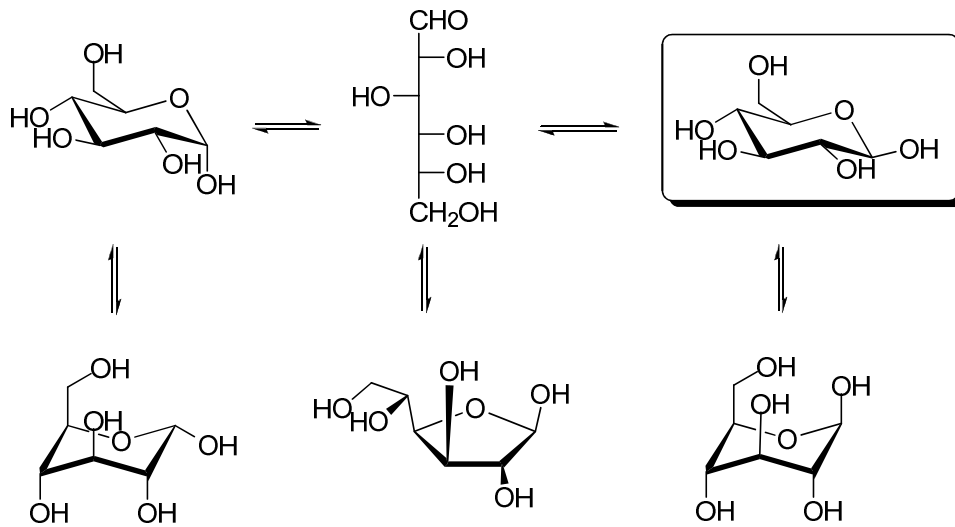
Aufgabe 4

Diese Aufgabe ist reine Schreibearbeit. Stabiler = weniger axiale Substituenten. Eine Sache kommt hier aber noch mit dazu – der anomere Effekt. Ein Zucker ist dann am stabilsten, wenn die OH-Funktion am anomeren Zentrum axial steht:

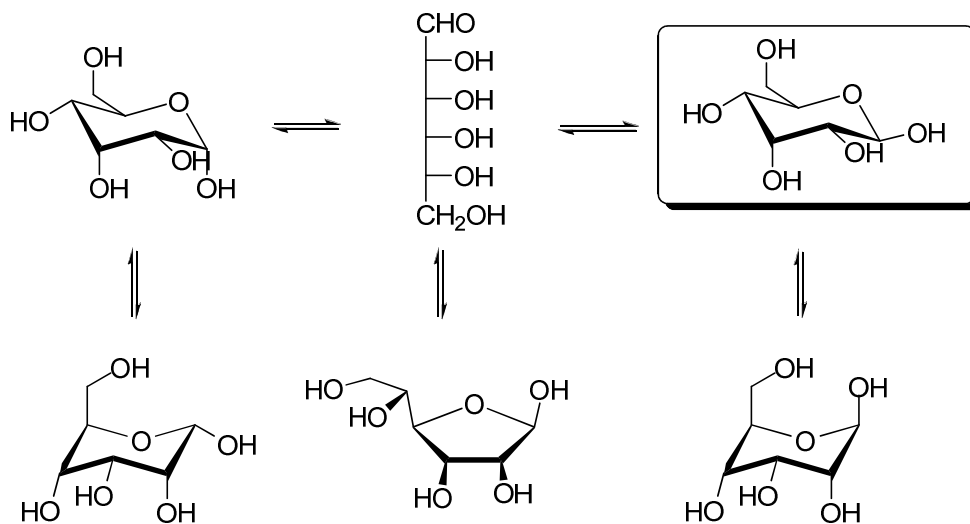
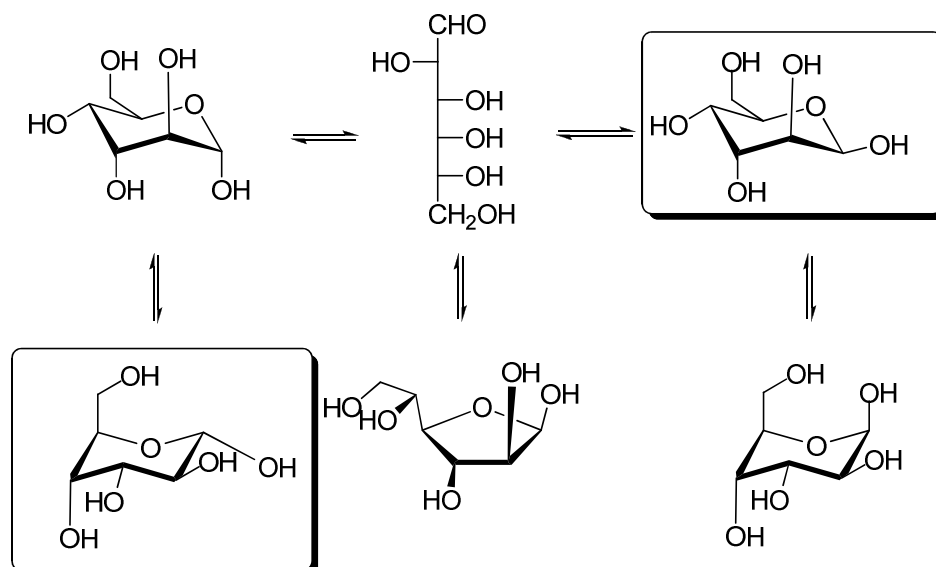


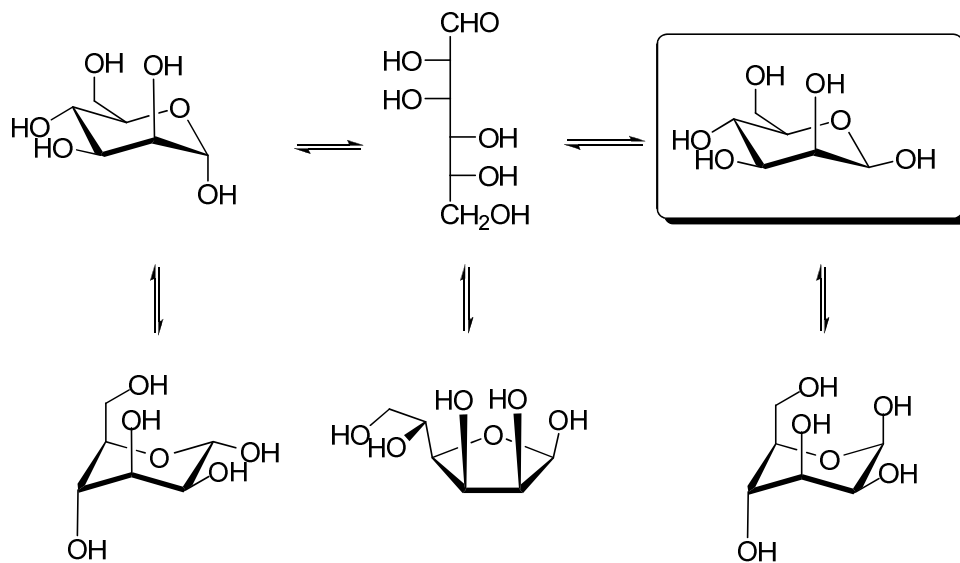
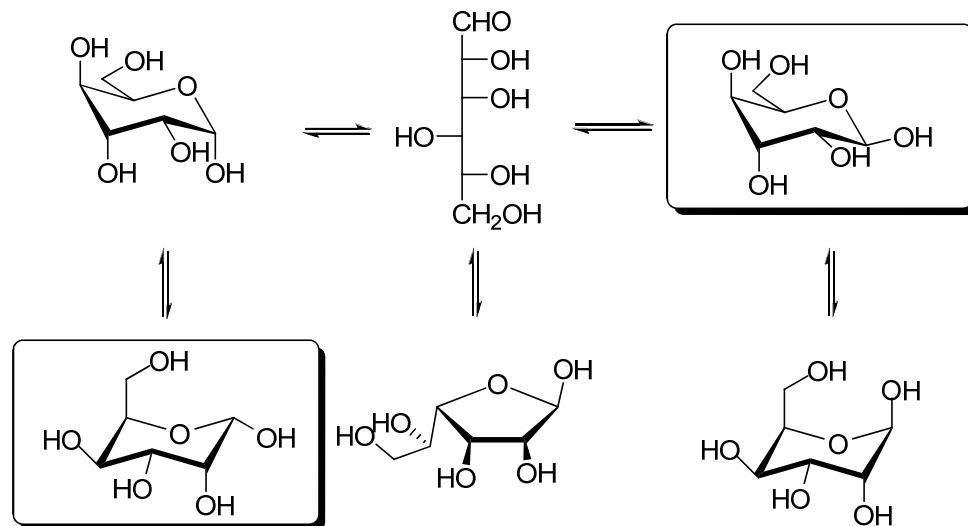
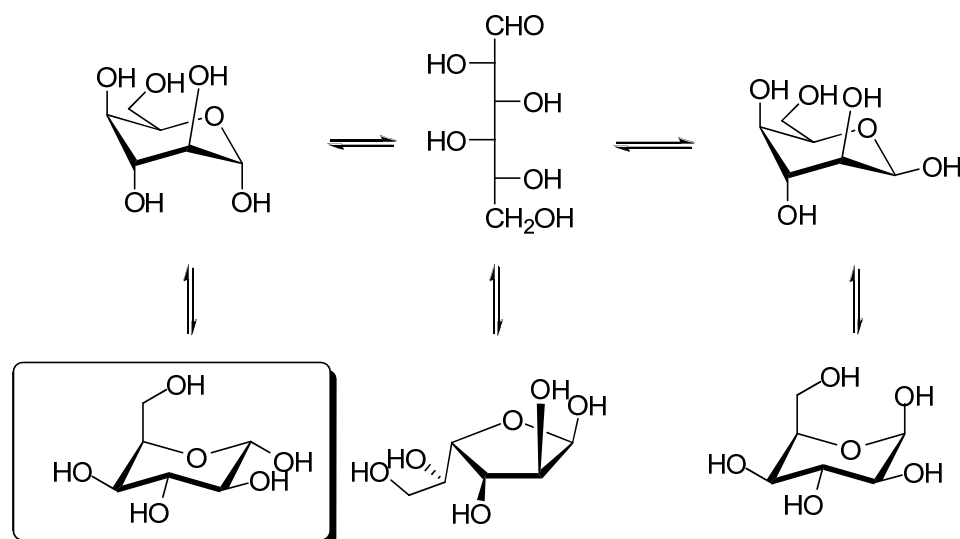
Das hängt mit Orbitalüberlappungen zusammen, zwischen dem Sauerstoff im Ring und der C-OH-Bindung. Da dieser Effekt allerdings nicht so einfach quantifiziert werden kann ignoriere ich ihn im Folgenden. Daher gilt also doch: stabiler = weniger axiale Substituenten. In der Pyranoseform ist jeweils nur die β -Form gezeigt.

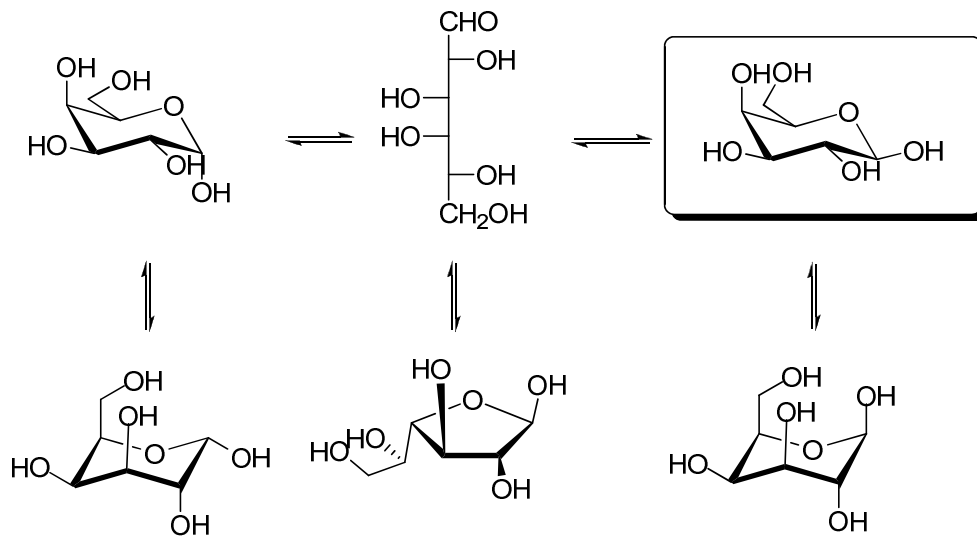
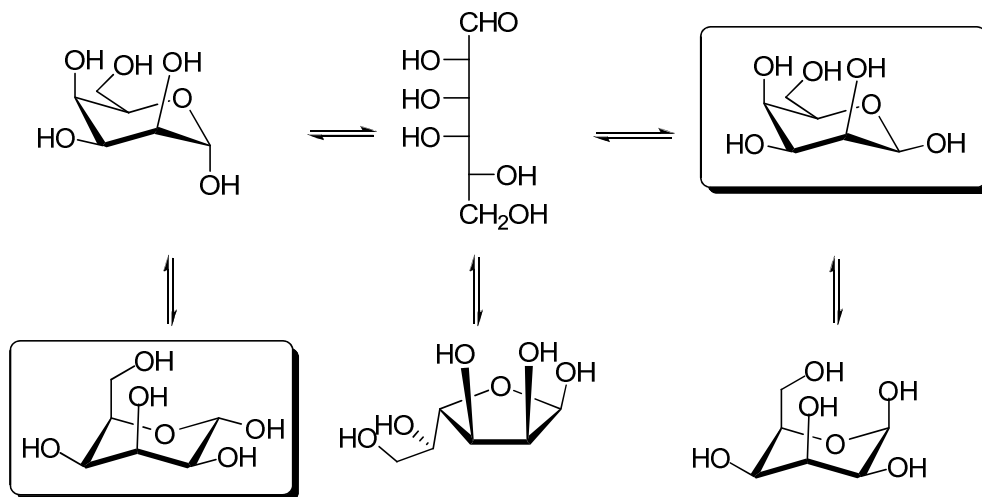
Aufgelistet nach Namen:

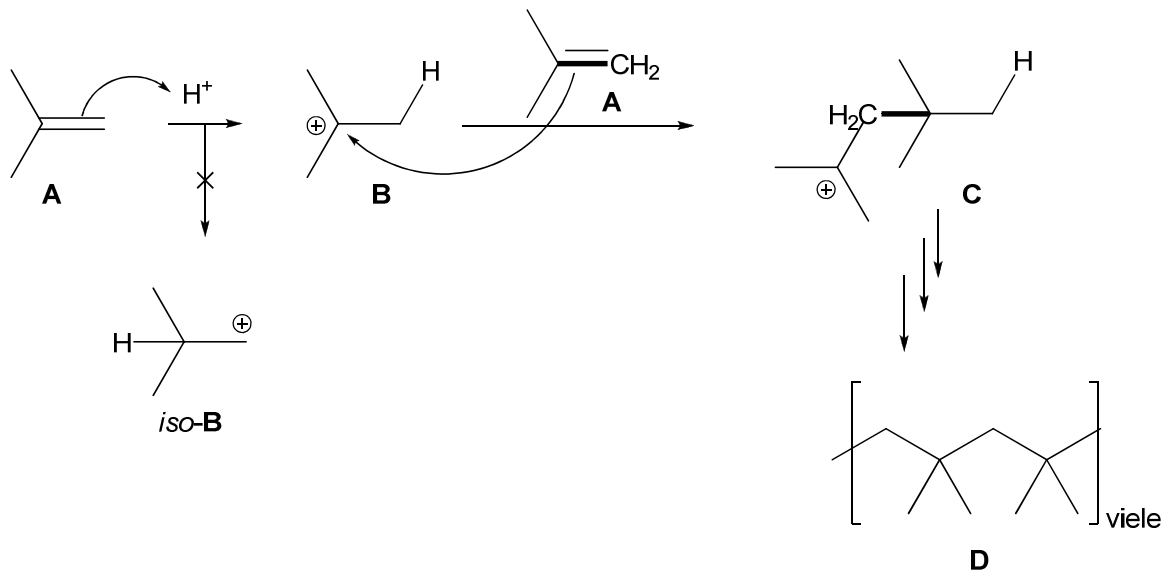
Glucose

Glucose ist die stabilste Aldohehexose.

D-AlloseD-Altrose

D-MannoseD-GuloseD-Idose

D-GalactoseD-Talose

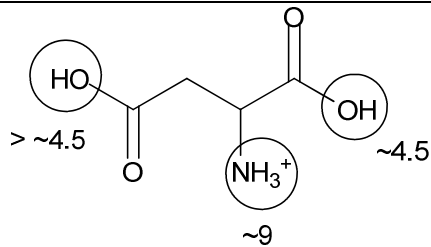
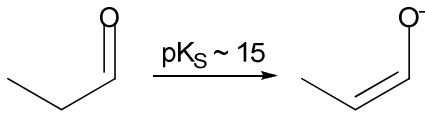
Aufgabe 5

Isobuten (**A**) wird protoniert und zwar so, dass das stabilere Carbeniumion (**B**) und nicht *iso-B* entsteht. Denn **B** wird durch 3x+I-Effekt stabilisiert, *iso-B* nur durch 1x +I-Effekt. **B** wird von einem weiteren Molekül Isobuten angegriffen, dabei wird **C** gebildet. Oft hintereinander ergibt sich dann das Polymer **D** – Polyisobuten.

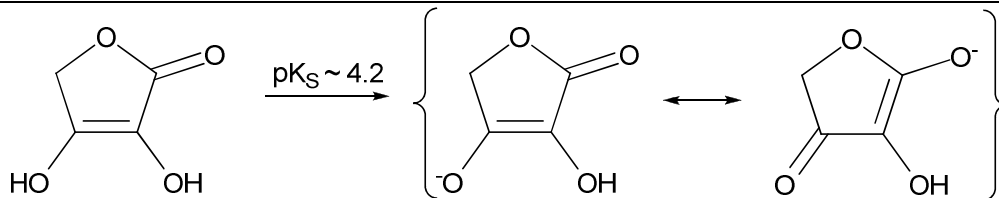
Eine Doppelbindung hat eine Bindungsenergie von etwa 610 kJ/mol (mehr oder weniger). Eine Einfachbindung hat eine Bindungsenergie von 350 kJ/mol. Bei dieser Reaktion werden aus einer Doppelbindung zwei Einfachbindungen (dick markiert). Das bedeutet, dass aus einer Bindungsenergie von 610 kJ/mol $2 \times 350 \text{ kJ/mol} = 700 \text{ kJ/mol}$ werden (das ist jeweils die Energie, die bei der Bindungsbildung frei wird). Es werden also 90 kJ/mol frei \rightarrow Triebkraft und exotherme Reaktion.

Aufgabe 6

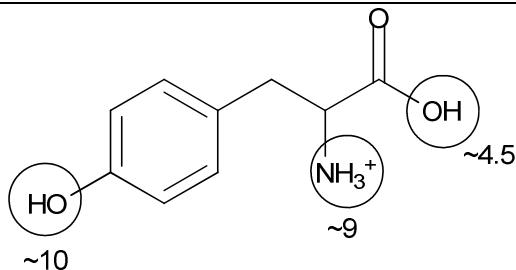
Bei einfachen Molekülen sind die aciden Protonen angegeben, ansonsten das bei der Deprotonierung entstehende Teilchen (Zahlen bei ersteren bezeichnen natürlich den pK_S -Wert).

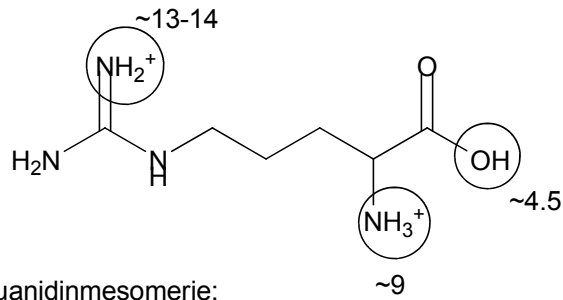


Die linke Säure ist etwas weniger sauer als die rechte. Denn diese wird durch den $-I$ -Effekt der NH_3^+ -Gruppe deshalb noch etwas saurer, da die NH_3^+ -Gruppe Elektronen aus den umgebenden Bindungen zu sich zieht (um die positive Ladung etwas auszugleichen). Dadurch zieht sie auch Elektronen aus der O-H-Bindung zu sich, diese wird dadurch geschwächt und das H^+ wird leichter abgespalten – acider.

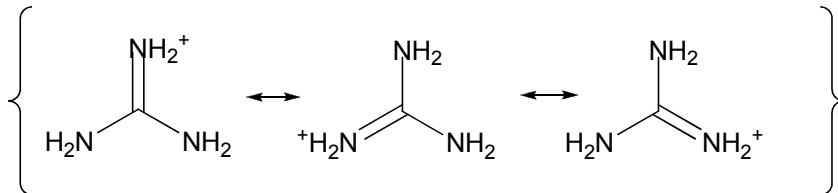


Ascorbinsäure ist eine vinyloge Carbonsäure – zwischen das $C(=O)$ und das OH von der Säure $C(=O)-OH$ ist eine Vinylgruppe ($C=C$) geschoben.

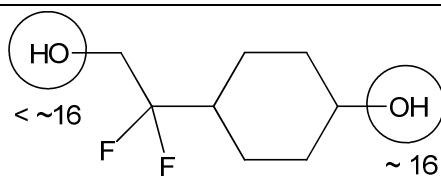
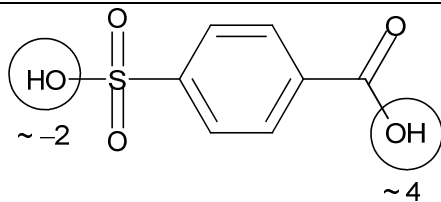
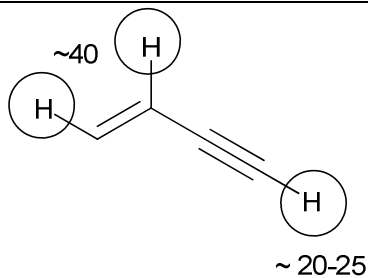




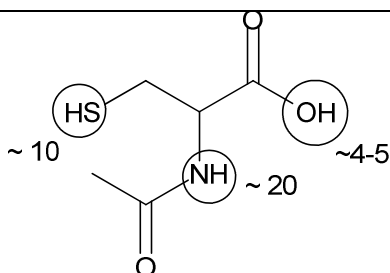
Guanidinmesomerie:

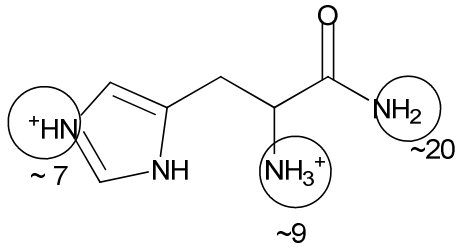


Das Guanidin ist basischer als ein einfaches Amin, da bei Deprotonierung die Mesomerie (drunter gezeigt) anteilig verloren gehen würde.



Durch den $-I$ -Effekt der F-Atome wird die OH-Gruppe deshalb noch etwas saurer, da die F-Atome Elektronen aus den umgebenden Bindungen zu sich ziehen. Dadurch ziehen sie auch Elektronen aus der O-H-Bindung zu sich, diese wird dadurch geschwächt und das H^+ wird leichter abgespalten – acider.





Aufgabe 7

Hierbei ist ganz wichtig: bitte beachtet immer die ganze funktionelle Gruppe. Das ist ein Fehler, der leider sehr häufig auftritt. Das erste Molekül hat kein Keton als funktionelle Gruppe, sondern nur ein Anhydrid. Auch ist darin kein Ester versteckt. Immer das ganze beachten!

Aromaten habe ich nicht als FG gekennzeichnet.

