

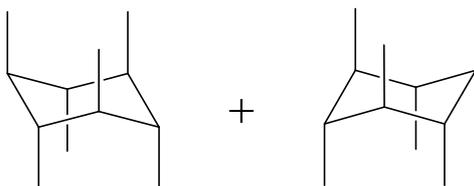
Vordiplom OC, 29.3. 2007, Nachklausur

Aufgabe 1

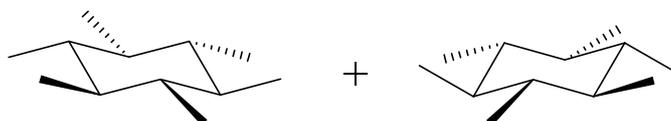
1a,b)

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.

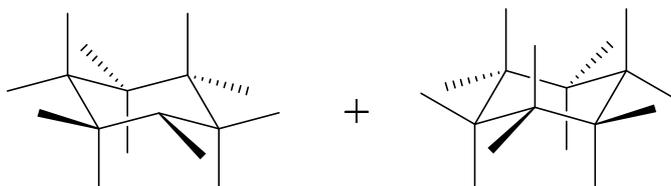
Es geht hier einfach darum, die jeweils zwei Sessel aufzumalen, mit der richtigen Konfiguration, also räumlichen Stellung, der Substituenten. Dazu malt man zuerst mal den Sessel auf (zugegebenermaßen kann das schon für den ein oder anderen ein Problem darstellen). Hat man die Sessel aufgemalt, so kann man sich als kleine Hilfe zuerst einmal die Anordnung der jeweils 2 Substituenten am Ring aufmalen. Jeder Ring hat 6 Spitzen. 3 zeigen nach oben, 3 nach unten. An jede Spitze kommt ein axialer Substituent, also einer, der senkrecht nach oben oder unten zeigt:



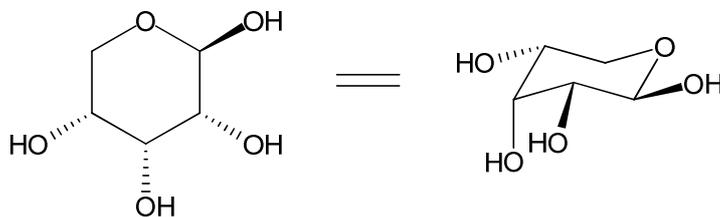
Dann fehlt jedem C aber noch jeweils 1 Substituent. Die Stellung dieser kann man sich so vorstellen, dass sie immer von der Mitte des Rings wegzeigen. Also entweder nach hinten weg, nach vorne weg oder zur Seite weg. Wobei natürlich beachtet werden muss, dass alle zusätzlichen 6 Reste jetzt äquatorial stehen.



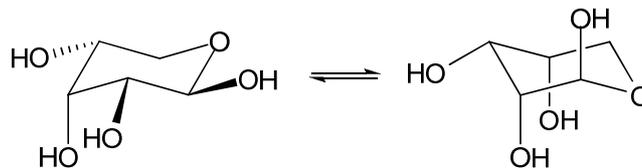
Wenn man das ganze zusammenbastelt, erhält man den Cyclohexanring mit allen Resten:



Um jetzt die Reste reinzumalen, geht man folgendermaßen vor. Man nimmt sich die Verbindung, und fängt irgendwo an, egal wo. Bei Molekül A ist es besonders einfach, durch den Sauerstoff hat man einen Bezugspunkt. Man setzt den Sauerstoff irgendwo in den Ring. 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 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 einen Ring äquatorial steht, im anderen axial steht und vice versa.



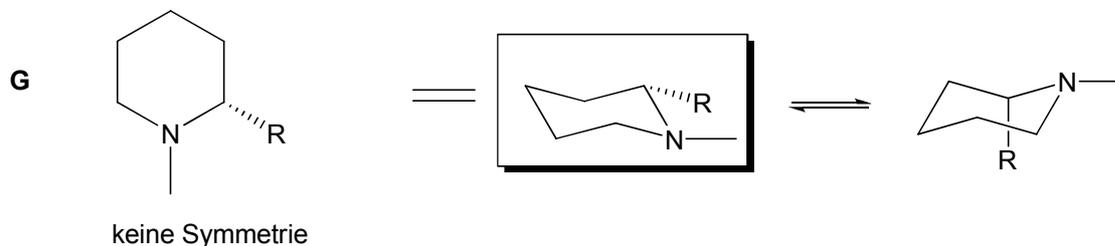
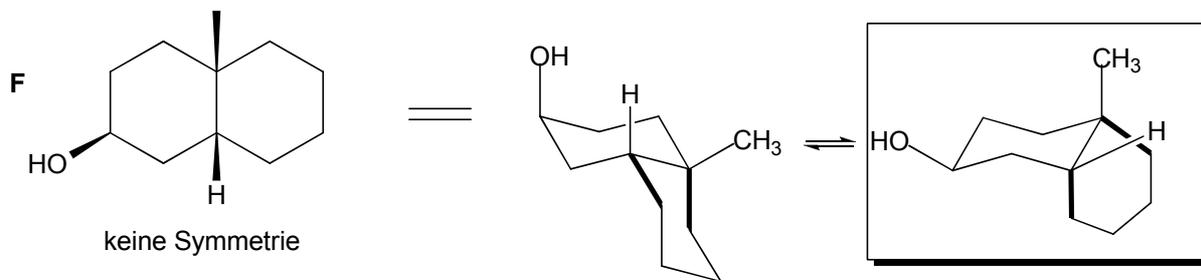
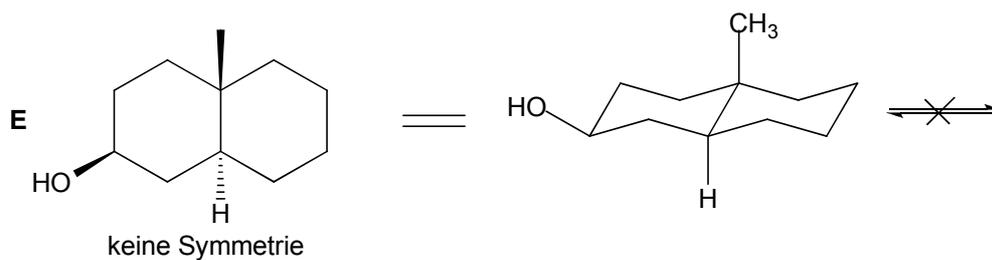
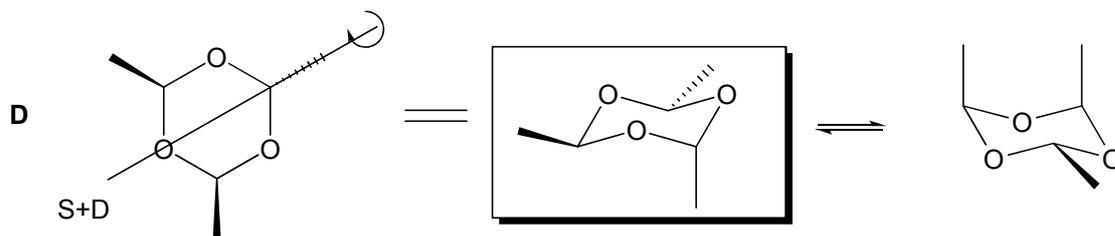
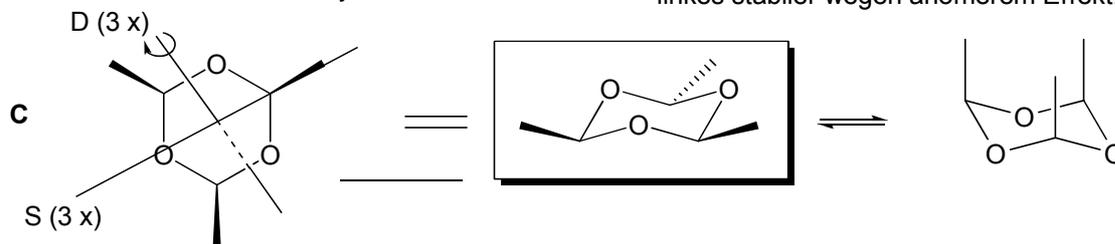
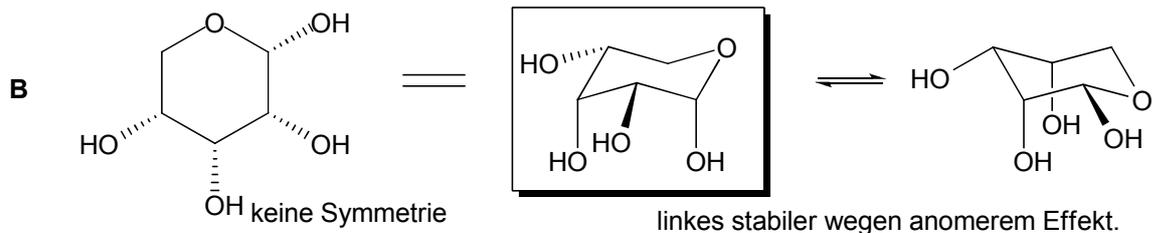
Diese beiden Cyclohexanringe stehen also miteinander im Gleichgewicht. Man kann ganz einfach entscheiden, welcher Ring der stabilere ist: je mehr Substituenten äquatorial stehen, desto besser. Und größere Reste stehen lieber äquatorial als kleinere. Somit ist hier also das linke Molekül stabiler, da hier 1 Rest axial und 3 äquatorial stehen. Beim zweiten Ring steht dann zwangsläufig 1 Rest äquatorial und 3 axial (diese Erklärung ist leider nicht ganz richtig, zumindest nicht für dieses spezielle Molekül. Denn es handelt sich um einen Zucker. Daher stabilisiert der anomere Effekt zusätzlich das rechte Molekül, das dadurch stabiler wird).

So geht das die ganze Aufgabe durch. Im Folgenden male ich alle Verbindungen auf, in den jeweils zwei Sesseln und zeige den jeweils günstigeren durch den Rahmen. Als Begründung reicht: „mehr äquatoriale Substituenten“ (außer beim zweiten Molekül, da ist der „anomere Effekt“ wichtig).

Das wichtige bei den letzten beiden Molekülen: ein *trans*-Decalin (also die beiden 6-Ringe aneinander) lässt sich nicht klappen. Das *cis*-Decalin dagegen schon. Und wenn man den zweiten Ring als Substituent des ersten Rings ansieht, so kann man ganz einfach entscheiden, welcher Ring der stabilere ist.

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.



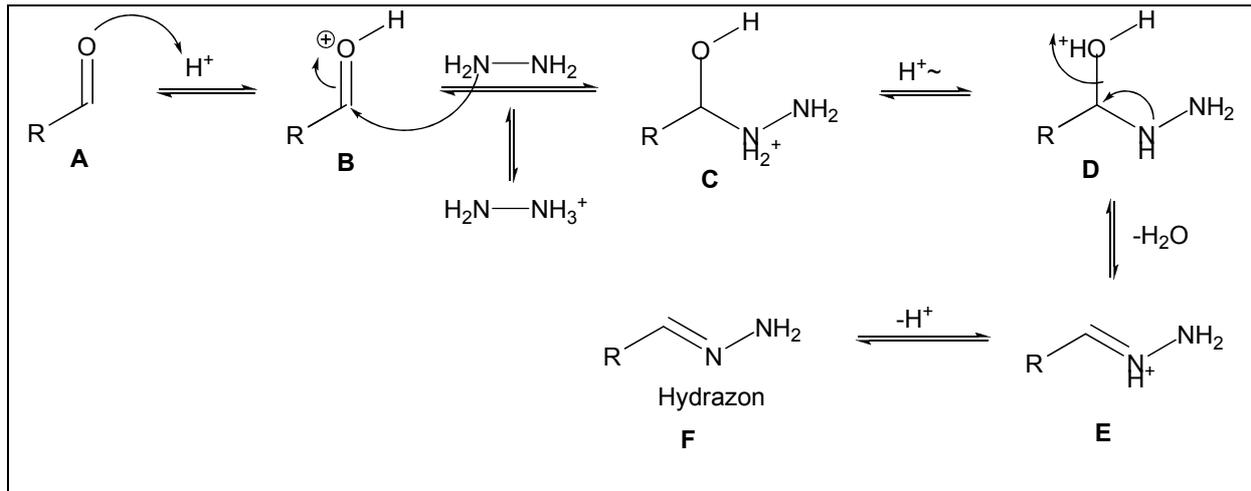
Da der Rest am N sehr schnell nach oben und unten schwingt, habe ich ihn hier nicht einer bestimmten Position zugeordnet.

1c

Heterocyclen sind Ringsysteme, in denen ein Ringatom ein Heteroatom ist, also kein Kohlenstoff. Somit sind **A-D** und **G** Heterocyclen.

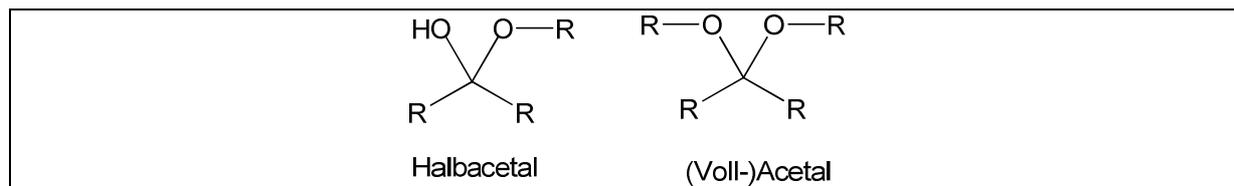
1d

Mit wässrigem Hydrazin reagieren Aldehyde zu Hydrazonen:

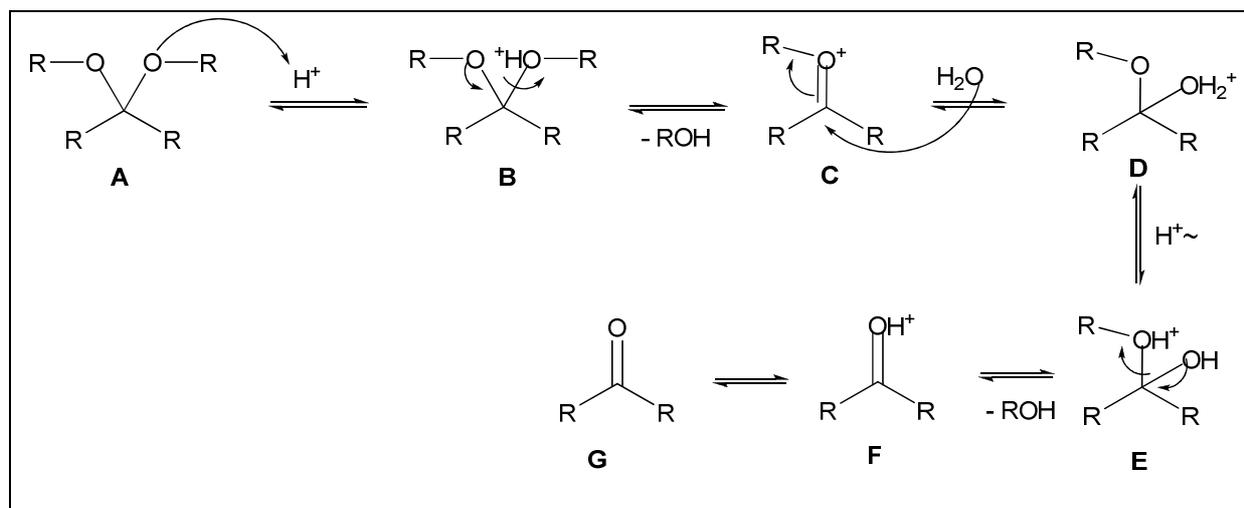


Im ersten Schritt wird, im Gleichgewicht, der Aldehyd **A** protoniert. Es entsteht das Oxoniumion **B**, das auch in einer Mesomeren Grenzformel mit einer positiven Ladung am C formuliert werden kann. Dadurch wurde der Kohlenstoff zu einem super Elektrophil und wird vom Hydrazin-N angegriffen. Da man nur mit katalytischen Mengen Säure arbeitet, ist das Hydrazin nur anteilig zum Hydraziniumion protoniert. Es entsteht aus dieser Reaktion **C**, nachdem eine Bindung vom C zum positiv geladenen O geklappt ist. Dann findet, im Gleichgewicht, eine H⁺-Wanderung, ein sog. H⁺~ („H⁺-Shift“) statt. Dieses macht aus der Hydroxygruppe eine gute Abgangsgruppe (**D**). Und das N hat sein freies Elektronenpaar zurückgewonnen und kann jetzt das H₂O nucleophil verdrängen. Das entstehende **E**, also ein Hydrazoniumion, kann in einem letzten Schritt wieder ein H⁺ abspalten. Es entsteht das Hydrazone **F**. Da hier wieder ein H⁺ frei geworden ist, kann man die Säure also katalytisch einsetzen.

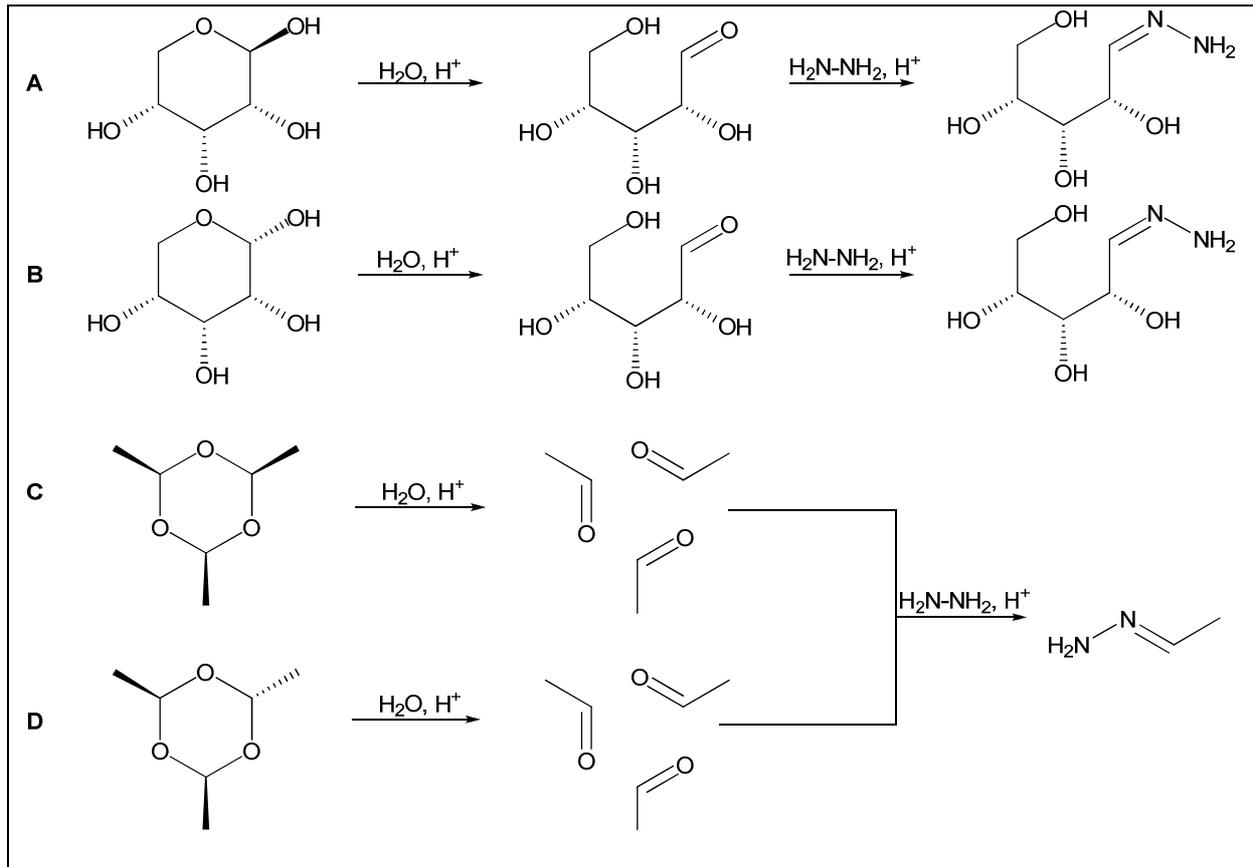
Bei dieser Aufgabe gilt es einfach zu sehen, welches Molekül als Aldehyd vorliegen kann. Dazu muss man natürlich sehen, wie die Moleküle reagieren können. Allgemein ist es ein Acetal oder ein Halbacetal ein sicheres Zeichen, das man hieraus einen Aldehyd gewinnen kann, und zwar durch die Zugabe von H₂O im sauren. Denn Acetale und Halbacetale sind nicht stabil im sauren. Die Moleküle **A-D** besitzen alle Acetale bzw. Halbacetale:



Ein Acetal erkennt man daran, dass an einem Kohlenstoffatom zwei Sauerstoffe sitzen, die jeweils einfach gebunden sind. Dabei sind an die beiden O's bei einem Vollacetal noch zwei Reste gebunden, bei einem Halbacetal ist nur an ein O ein Rest gebunden, an dem anderen hängt noch ein H. Acetale spaltet man nach dem folgenden Mechanismus:



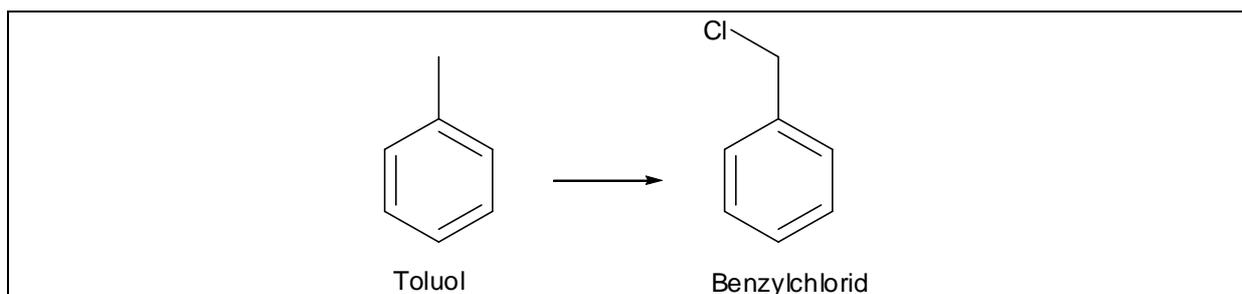
Da sich die Mechanismen in nichts von dem hier gezeigten unterscheiden (bis auf die Reste R, die auch H sein können), sind hier nur die Edukte, Zwischenprodukte und die Produkte gezeigt.

1e

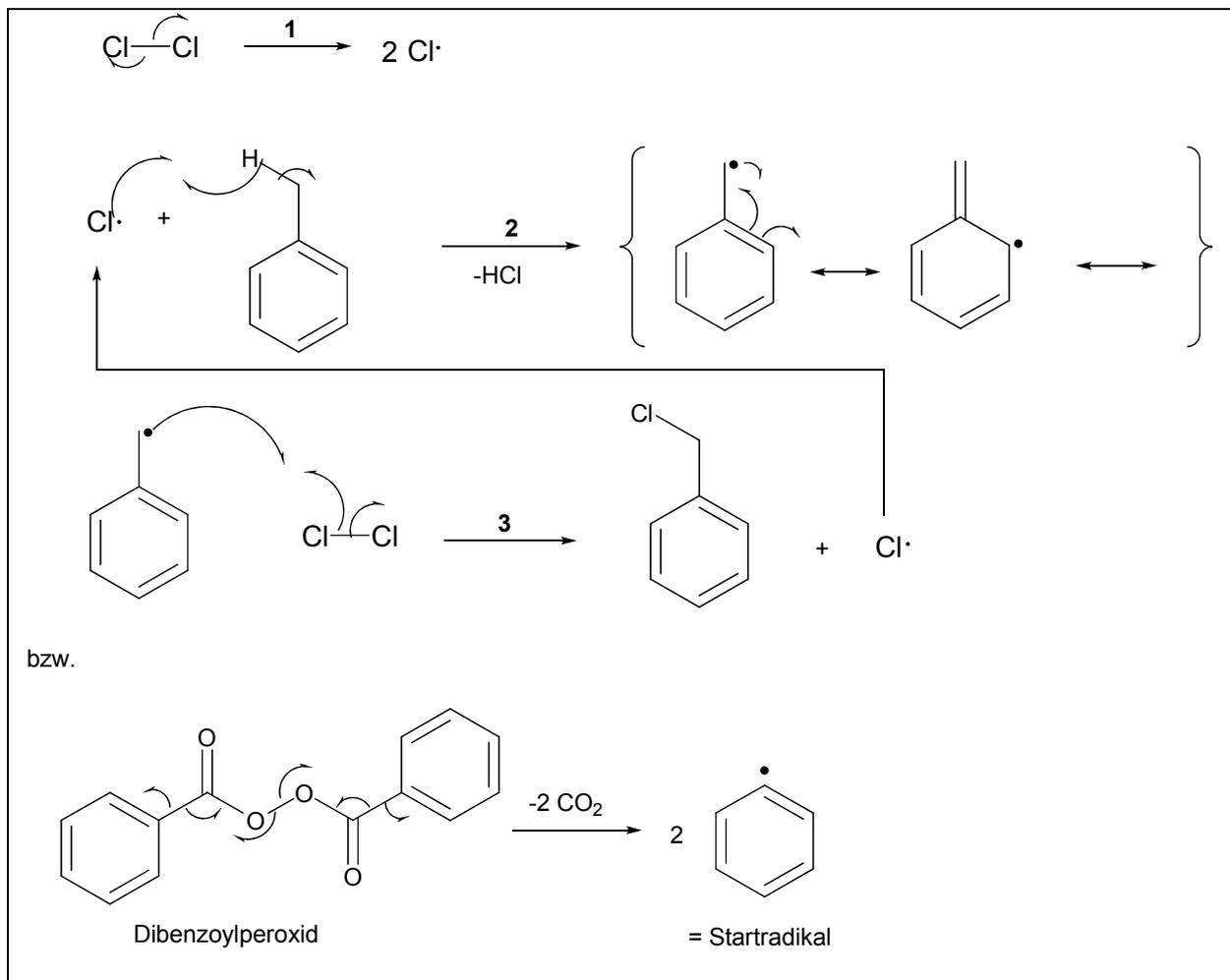
Die Verbindungen **A** und **B** unterscheiden sich nur dahingehend, dass es einmal die α -, einmal die β -Form eines Zuckers ist (das sieht man z.B. daran, dass das jeweilige Hydrolyseprodukt das exakt gleiche ist. Der gezeigte Zucker ist eine Pentose, und zwar die D-Ribose (s.o., wenn die erste OH-Gruppe rechts neben dem O im Ring nach unten, also axial steht, ist das die α -Form (**B**). Dementsprechend ist **A** die β -D-Ribose.

Aufgabe 2

Es soll die folgende Reaktion gezeigt werden, bzw. wie man dahin kommt:



Hierbei handelt es sich offensichtlich um eine radikalische Reaktion. Denn nach dem Merkspruch „KKK – Kälte, Katalysator → Kern“ und SSS (Siedehitze, Sonnenlicht → Seitenkette) muss hier, wenn die Seitenkette funktionalisiert werden soll, Sonnenlicht oder Siedehitze angewendet werden. Und Sonnenlicht lässt eigentlich immer eine radikalische Reaktion vermuten. Jetzt muss einem nur noch einfallen, welche Radikalstarter man kennt. Man kann direkt Cl_2 nehmen, oder z.B. Dibenzoylperoxid. In einem ersten Schritt (1), der Initiierung wird also ein Radikal gebildet. Dieses reagiert im Kettenstart mit einem benzylständigen H, so dass ein sehr gut stabilisiertes Benzylradikal entsteht (2). Man könnte jetzt einwerfen, dass primäre Radikale ja eigentlich nicht stabil sind. Aber hier entsteht kein primäres Radikal im eigentlichen Sinne, denn das Radikal ist ja +M stabilisiert (s. mesomere GF's). Dieses Radikal reagiert jetzt weiter mit Cl_2 in der Kettenfortpflanzung (3). Es wird das Cl-Radikal zurückgebildet und die Reaktion beginnt von neuem. Setzt man Dibenzoylperoxid ein, so ist der Mechanismus der gleiche. Nur dass zuerst das Phenylradikal, hier ist das ungepaarte Elektron natürlich nicht über den Ring verteilt sondern sitzt in einem sp^2 -Orbital am Kohlenstoff, die Kette startet.

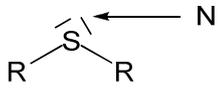
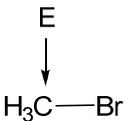
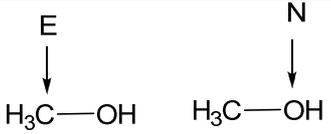
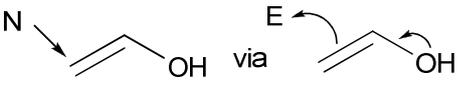
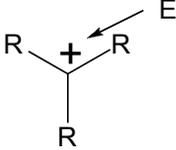
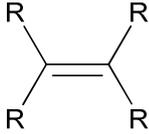
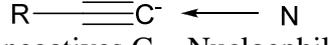


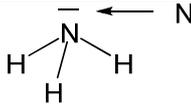
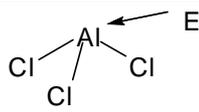
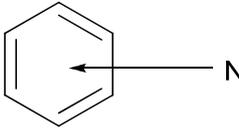
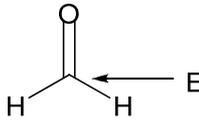
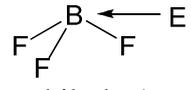
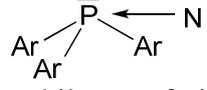
Aufgabe 3

Diese Aufgabe ist eigentlich nicht sehr schwer. Man muss sich nur die jeweiligen Strukturformeln aufmalen. Dann muss man noch folgendes wissen:

1. Positiv geladene Atome sind niemals Nucleophile.
2. Negativ geladene Atome sind niemals Elektrophile.
3. Ein Kohlenstoffatom ist, wie in Stickstoffatom ist maximal 4-bindig, ein Sauerstoff maximal dreibindig.
4. Der Kohlenstoff ist immer dann ein Elektrophil, wenn er eine Abgangsgruppe (AG) trägt
5. Einen nucleophilen Kohlenstoff hat man nur dann, wenn dieser ein Metallatom trägt (wie z.B. im Grignard), oder im Aromaten.
6. Freie Elektronenpaare sind sehr gute Nucleophile.

Die folgende Tabelle zeigt das Nucleophil oder Elektrophil und zeigt, wo die jeweils reaktive Stelle ist (Alkyl = R).

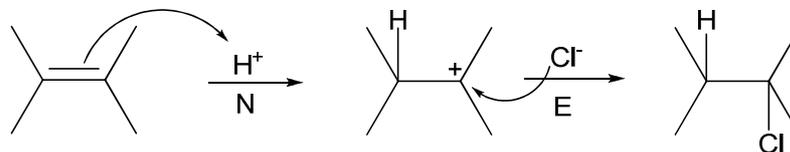
 <p>Nucleophil, da freies e⁻-Paar</p>	 <p>Elektrophil da Br positiv geladen (s. Dobi, Bromoniumion)</p>	 <p>Elektrophil, da Angriff an Metall, Lewisäure.</p>
 <p>Elektrophil, da C ne AG trägt</p>	 <p>Elektrophil, da C ne AG trägt, O ist Nucleophil, wgn. freiem e⁻-Paar*</p>	 <p>Enole (+ Enolate) sind meist am C Nucleophil**</p>
 <p>Elektrophil, da C = positiv</p>	<p>Li⁺</p> <p>Elektrophil.</p>	 <p>s.u.</p>
 <p>negatives C = Nucleophil</p>	<p>H⁺</p> <p>Elektrophil.</p>	<p>OH⁻</p> <p>Nucleophil am O</p>

 <p>Nucloephil wgn. freiem e⁻-Paar</p>	<p>F⁻</p> <p>Nucloephil</p>	 <p>Elektrophil, da Angriff an Metall, Lewisäure.</p>
 <p>eines der beiden I ist Elektrophil, da dann ein I als AG abgespalten wird</p>	 <p>Nucloephil, wegen hoher Elektronendichte im Ring</p>	 <p>Elektrophil, wegen hoher pos. Partialladung am C.</p>
 <p>Elektrophil, da Angriff an (Halb)metall = Lewisäure</p>	 <p>Nucloephil, wgn. freiem e⁻-Paar</p>	 <p>Elektrophil.</p>

* Nach dem Angriff ist der Sauerstoff positiv geladen (als Oxoniumion). Allerdings kann er sich durch die Abspaltung eines H⁺ stabilisieren. Daher ist der Sauerstoff auch ein Nucleophil, das Brom im vorherigen Beispiel aber nicht.

** Warum das C beim Enol das Nucleophil ist, ist ziemlich kompliziert und nicht so wichtig (die Begründung gelingt wohl erst sinnvoll mit der MO-Theorie). Allerdings kann in speziellen Fällen auch der Sauerstoff das Nucleophil sein, das aber nur als Anmerkung der Vollständigkeit halber.

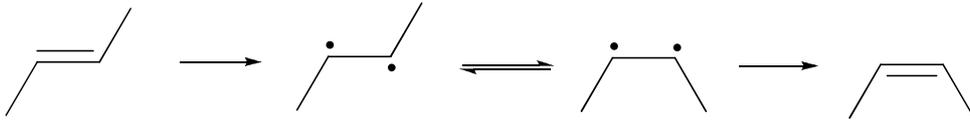
Die Doppelbindung lässt sich hier nicht sehr gut einordnen, sie ist sowohl elektrophil wie nucleophil und reagiert, bei Addition an selbige, immer erst elektrophil und dann nucleophil, oder umgekehrt. Wie hier am Beispiel der Addition von HCl:



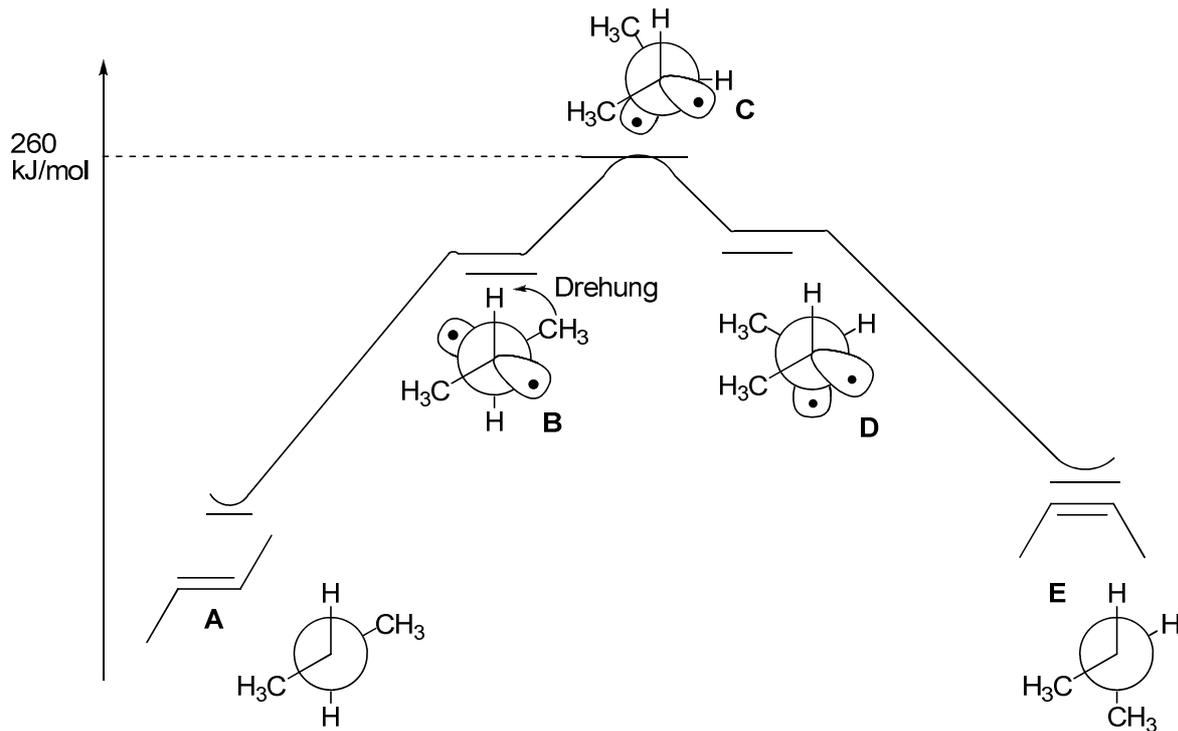
Aufgabe 4

a)

Damit 2-Buten rotieren kann, muss zuerst einmal die Doppelbindung gebrochen werden. Das kostet etwa 260 kJ/mol. Das entstehende Diradikal kann dann rotieren. Im Anschluss bildet sich die Doppelbindung wieder.

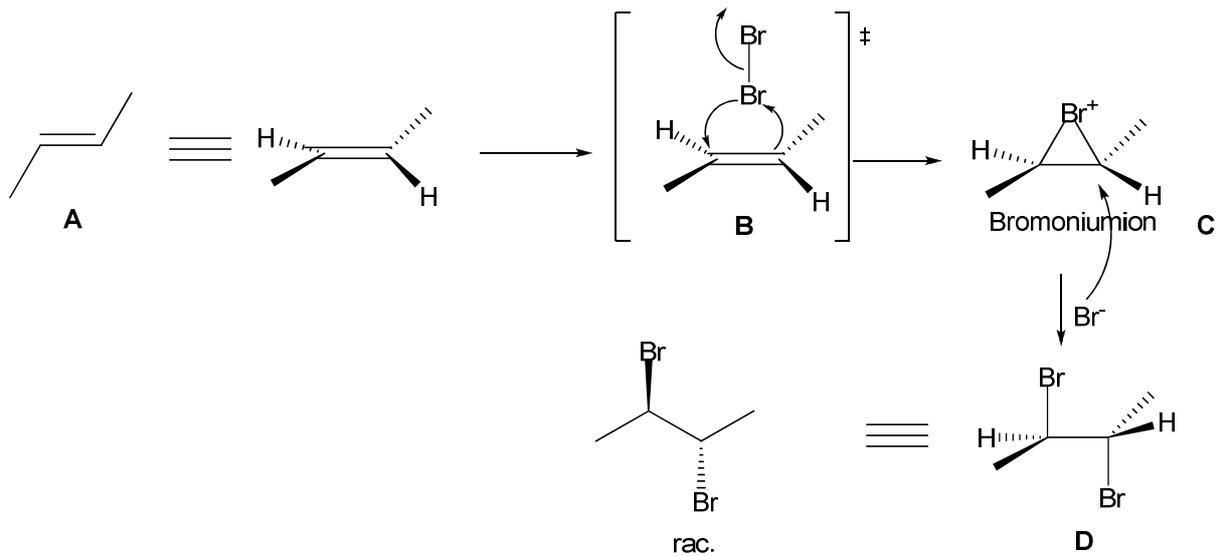


Es handelt sich im Übrigen nicht um eine mesomere Grenzformel, da zum Bruch der Doppelbindung Energie zugeführt werden muss. Man sieht also auch, dass die Formulierung einer biradikalischen GF das Buten nicht richtig beschreibt.



Trans-Buten **A** wird also angeregt. Ich habe **A** auch mal als Newman-Projektion gezeichnet, um die analogie zu **B-D** zu zeigen. Ich bitte allerdings zu beachten, dass der Bindungswinkel keineswegs 109° beträgt, wie es die Newman-Projektion suggeriert. Das soll nur die Analogie andeuten. **A** wird also zu **B** angeregt. Hier stehen die CH_3 -Gruppen und die $\text{H}'\text{s}$, sowie die einfach besetzten Elektronenpaare (hier ist der Übersicht halber natürlich nur jeweils ein Lappen des p-Orbitals gezeigt) *anti* zueinander. Durch eine Drehung der hinteren (oder wahlweise der vorderen Bindung) stehen sie in **C** ekliptisch, was natürlich energetisch ungünstiger ist. Hier wie auch bei **D** kann ich keine genauen Energiewerte angeben, da die Wechselwirkungen zwischen Radikalen mit Radikalen, $\text{H}'\text{s}$ und CH_3 's nicht so einfach zu beschreiben sind. Ist aber auch völlig unwichtig. Durch eine weitere Drehung um 60° erhält man also **D**. Dimerisieren die Radikale wieder, so erhält man schließlich **E**.

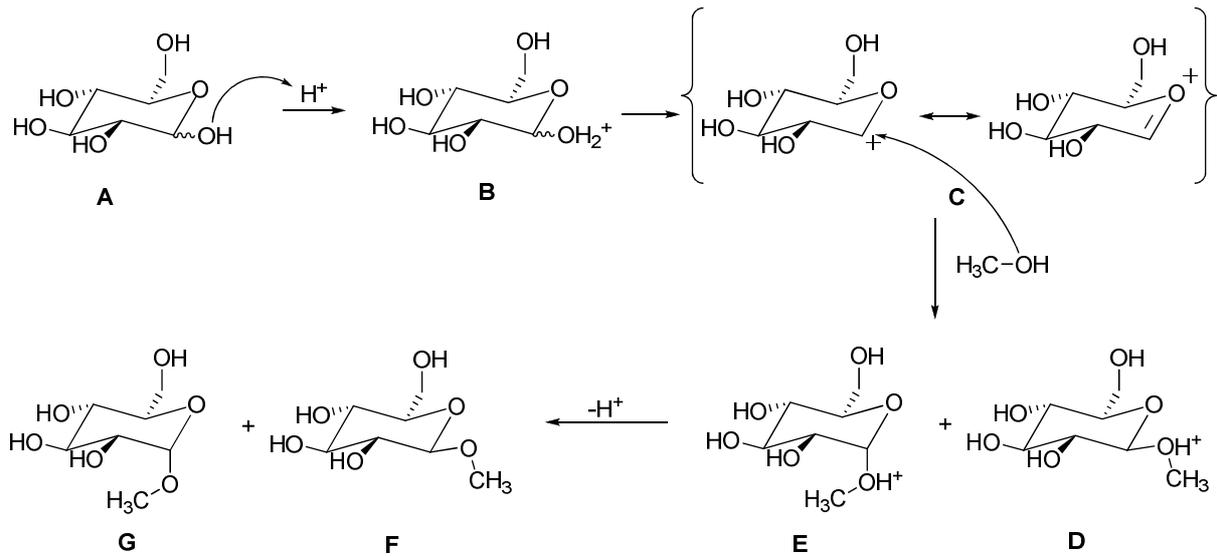
b)



Im ersten Schritt wird *trans*-Buten (A), das ich mal in der räumlichen Projektion gezeichnet habe, von Br_2 angegriffen. Das heißt, eines der beiden Br-Atome greift die Doppelbindung nucleophil an und wird von dieser gleichzeitig ebenfalls nucleophil angegriffen. Hier sieht man sehr schön, dass Br_2 sowohl nucleophil wie auch elektrophil reagiert (s. Aufgabe 3). Und auch noch gleichzeitig verlässt ein Brom das Br_2 als Br^- (Übergangszustand B). Es entsteht das Bromoniumion C. Dieses wird von dem frei gewordenen Br^- in einer Ringöffnung angegriffen, es entsteht D, das Endprodukt, das man auch wie daneben gezeigt schreiben kann. Wichtig hierbei ist, dass die Addition von 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 B von oben oder von unten kommt ist egal (daher die Anmerkung „rac“ für Racemat).

Aufgabe 5

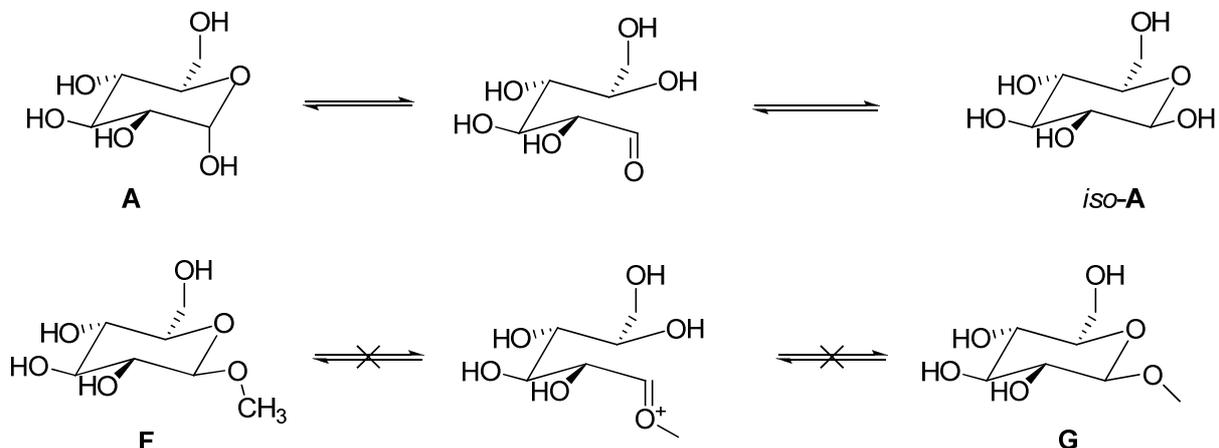
a)



Im ersten Schritt wird der Halbacetal-Sauerstoff protoniert, aus **A** wird **B**. Dann spaltet sich die jetzt gute Abgangsgruppe H_2O ab, es entsteht **C**, das in zwei mesomeren Grenzformeln geschrieben werden kann. Und das ist auch der Grund, warum hier diese OH-Gruppe und nicht die anderen Gruppen abgespalten werden. Denn das entstehende Carbeniumion kann eben auch als Oxoniumion (rechte GF) geschrieben bzw. formuliert werden. Dann greift Methanol an. Methanol kann von der Ober- oder Unterseite angreifen, es entstehen **D** und **E**, die durch die Abspaltung eines Protons in die Methyl-D-glucopyranosen **G** und **F** übergehen. Dabei werden natürlich beide Acetale gebildet.

b)

Nein, sie können nicht mehr durch Mutarotation ineinander übergehen. Die M. verlangt eine freie OH-Gruppe, bzw. ein Halbacetal.



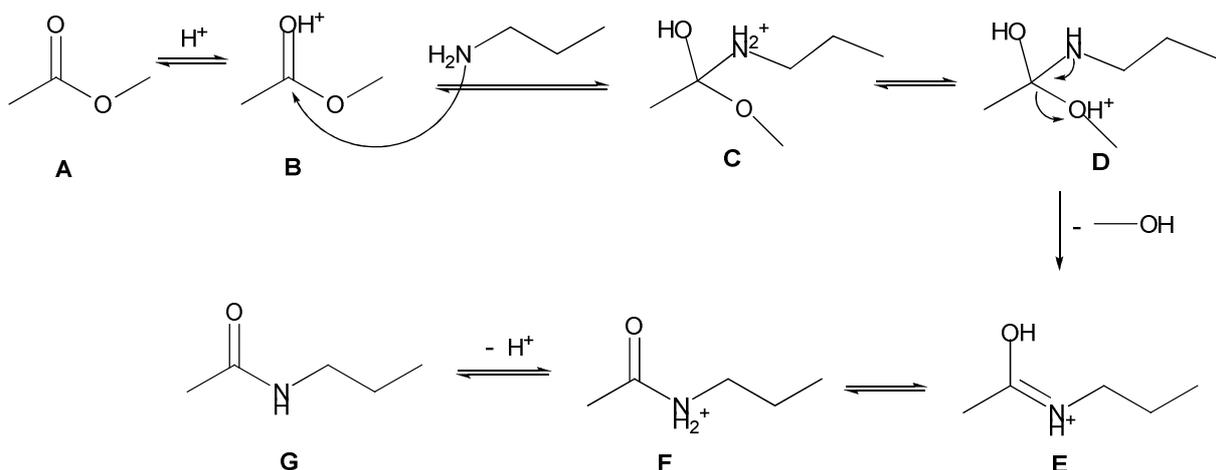
Denn das entstehende Oxoniumion (zwischen **F** und **G**) ist zu instabil (die Isomerisierung verläuft i.Ü. H^+ -katalysiert, ich habe mir die Protonierungs-/Deprotonierungsschritte aber gespart).

c)

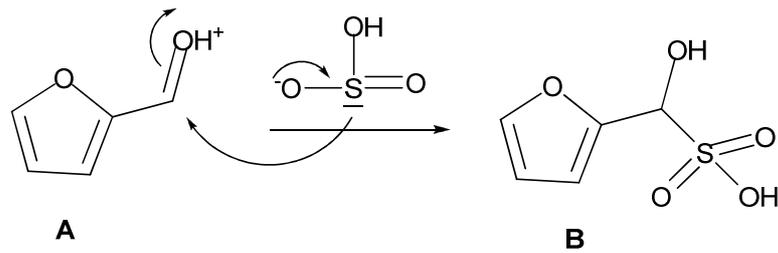
Der Fehling-Test verläuft hier negativ, da dieser nur mit der aldehydischen Form der Zucker reagiert (und dabei den Aldehyd zur Säure oxidiert).

Aufgabe 6

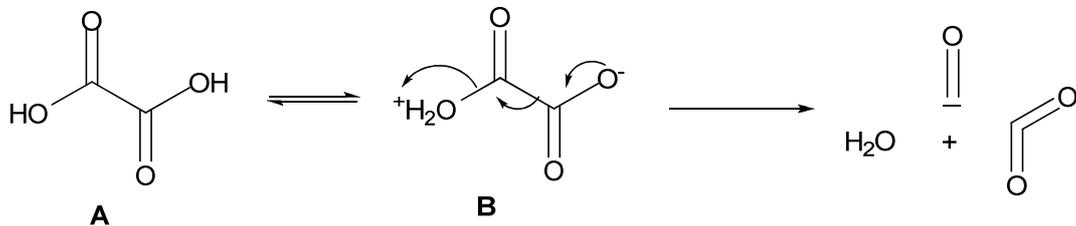
Die jeweiligen Reaktionen werde ich mit Mechanismus und Erklärungen versehen.



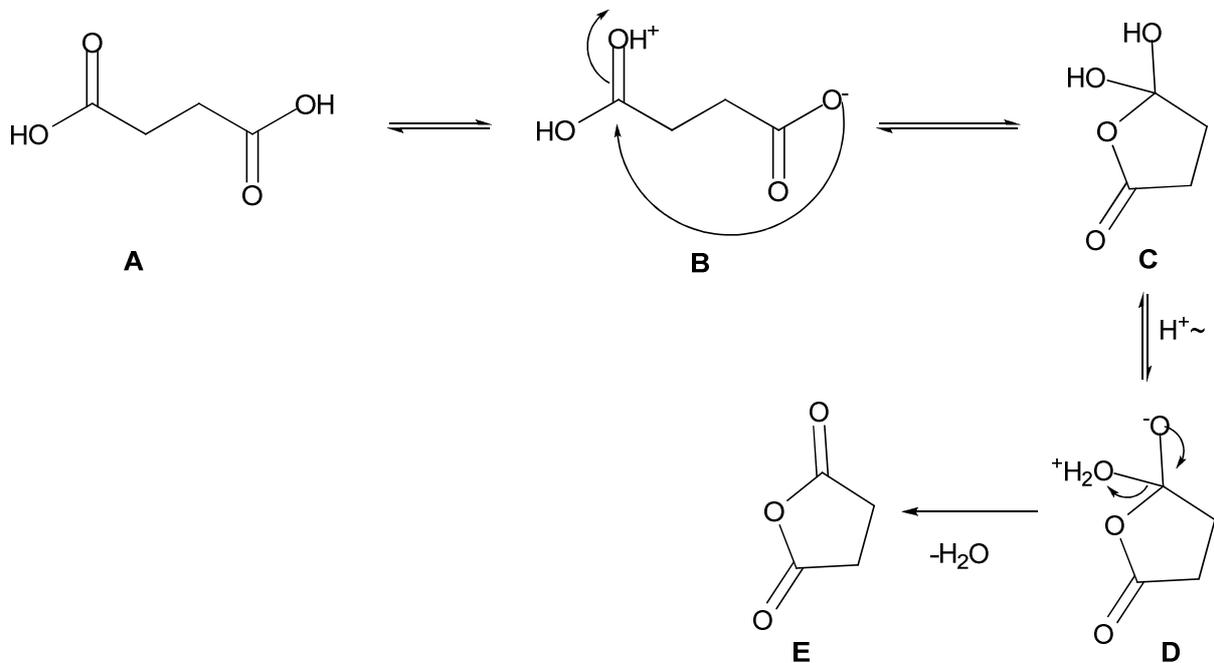
Im ersten Schritt wird **A** von der anwesenden katalytischen Menge Säure protoniert. Natürlich wird im Gleichgewicht auch das Amin protoniert, allerdings kann das dann gebildete Ammoniumion nicht weiterreagieren, so dass ich das hier nicht gezeigt habe. Das Amin greift dann den aktivierten Ester **B** unter nucleophiler Addition an. Es entsteht **C**. Dieses kann, in einer Gleichgewichtsreaktion unter H^+ -Umlagerung (z.E.: Umlagerung von H^+ via Deprotonierung/Protonierung) zu **D** isomerisieren. Dieses spaltet dann Methanol ab, bzw. Methanol wird von dem freien Elektronenpaar vom N rausgeschmissen. Die Reaktion **D** \rightarrow **E** hab ich mal nicht als Gleichgewicht formuliert, da das Amid doch erheblich besser stabilisiert ist als der Ester und aus Amidn durch Umsetzung mit Alkoholen keine Ester erhalten werden können. **E** ist natürlich nur eine Gleichgewichtsformel von **F**, dem Amid, das unter H^+ -Abspaltung (\rightarrow katalytisch H^+) in das Endprodukt **G** übergeht.



Die Geschichte dieser Reaktion ist gleich erzählt. Der Aldehyd (Furfural) wird mit kat. Säure zu **A** protoniert, das dann vom Sulfite angegriffen wird. Es greift der Schwefel an, da dieser auf Grund der geringeren Elektronegativität natürlich nucleophiler ist. Und man gelang auch schon zum Endprodukt **B**.

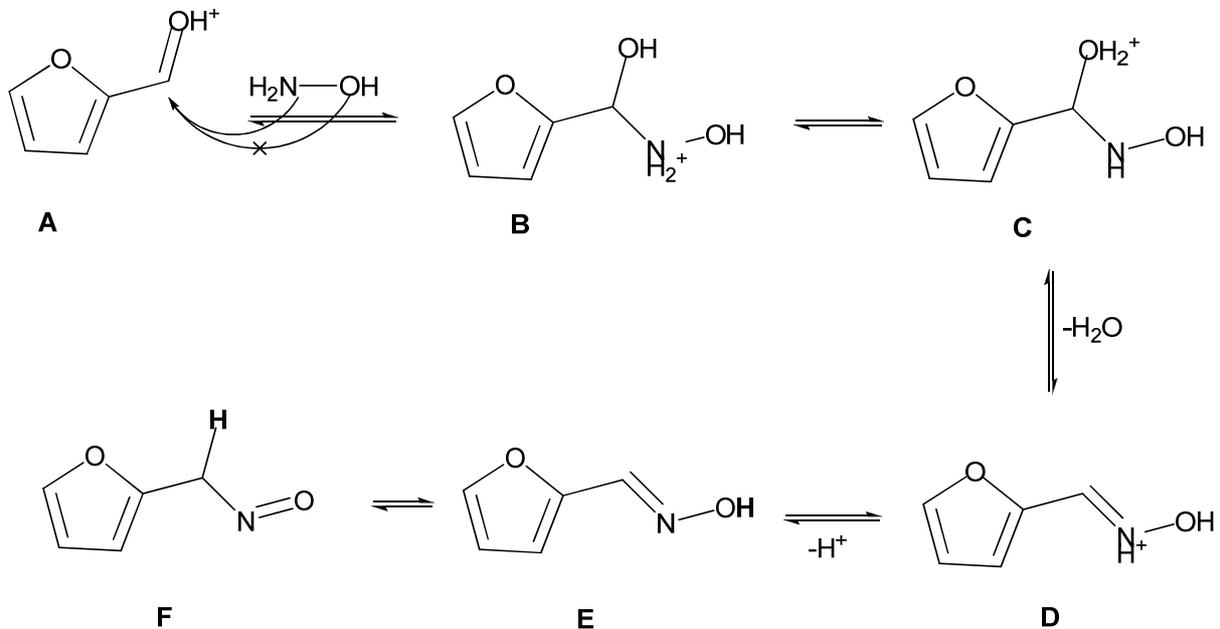


Die Oxalsäure (**A**) liegt im Gleichgewicht mit der gezeigten Form **B** vor. Das ist einfach die zwitterionische Form. Diese reagiert unter den hier gezeigten Elektronenschiebepfeilchen zu H₂O, CO und CO₂, zumindest beim Erhitzen.

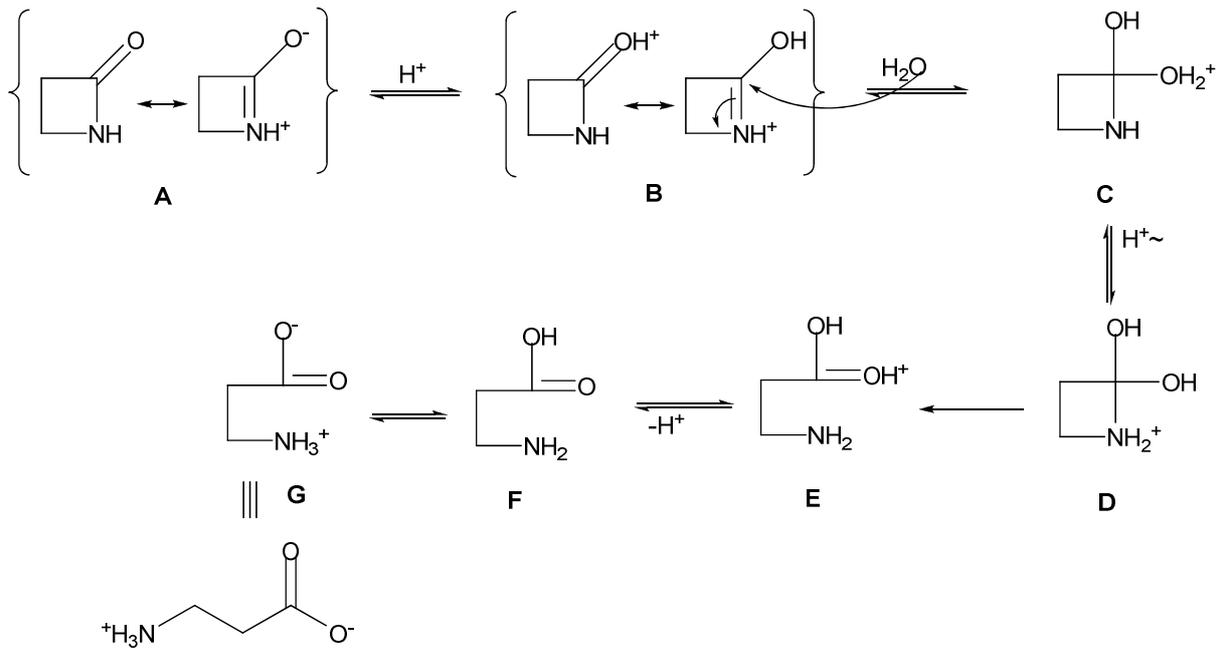


Die Bernsteinsäure (**A**) macht genau das gleiche, zumindest im ersten Schritt. Es entsteht **B**. Dieses kann intramolekular von sich selbst bzw. dem entstehenden Carboxylat angegriffen werden (merke: Carboxylate werden nicht selbst nucleophil angegriffen, sind aber ganz gute

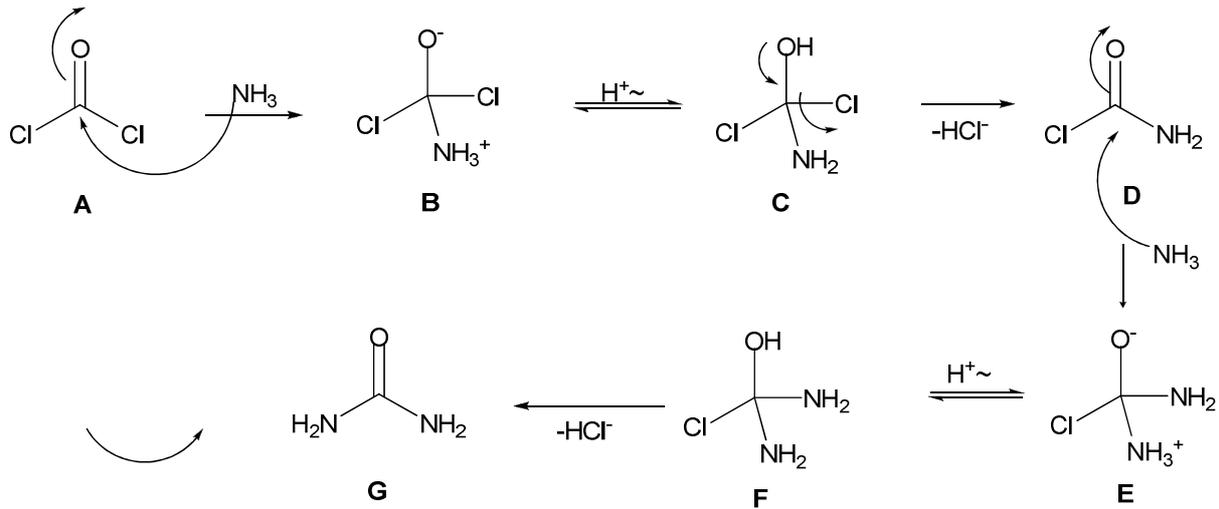
Nucleophile). Es entsteht **C**. Dieses macht einen H^+ ~, denn das entstehende **D** kann weiter zu **E**, also Bernsteinsäureanhydrid reagieren. Die Triebkraft dieser Reaktion ist das Erhitzen, denn das sind alles Gleichgewichtsreaktionen. Da das Wasser allerdings verdampft, ist der letzte Schritt irreversibel. Somit wird das Gleichgewicht zu **E** verschoben.



Hui, schon wieder Furfural. Wieder Protonierung zu **A**. Dieses wird dann von Hydroxylamin angegriffen. Natürlich greift der Stickstoff und nicht der Sauerstoff an, da der Stickstoff wegen der niedrigeren Elektronegativität nucleophiler ist. Das entstehende **B** macht einen H^+ ~, unter Wasserabspaltung reagiert das entstehende **C** zu **D**. Dieses muss nur noch das katalytische Proton abgeben um das Endprodukt, das Oxim **E**, zu bilden, das im tautomeren Gleichgewicht mit dem Nitrosyl **F** steht.



Diese Reaktion ist unheimlich interessant und wichtig, denn sie begründet vermutlich die Wirkungsweise bestimmter Antibiotika. Auch diese enthalten ein β -Lactam **A**. Dieses wird am Sauerstoff, die mesomeren GF verdeutlichen warum dort, zu **B** protoniert. Somit hat man wiederum ein nucleophiles **C**, das von Wasser angegriffen wird. Warum dieser Angriff hier möglich ist, wo doch Amide normalerweise zumindest bei Raumtemperatur gegen Wasser stabil sind, kommt gleich (wären sie das nicht, so würde sich unsere Haut jedes Mal beim Händewaschen bzw. bei Regen auflösen – wär nicht so geschickt). Das liegt natürlich an der Amid-Mesomerie von etwa 100 kJ/mol. Durch den Angriff entsteht also **C**. Dieses kann im Gleichgewicht zu **D** isomerisieren. Und jetzt kommts: der Sauerstoff hat jetzt ein freies Elektronenpaar mehr und kann den Ring öffnen, in dem dieses reinklappt und das Ammoniumion bzw. das Amin rausschmeißt. Das ist allerdings nicht die Triebkraft. Diese kommt von der Ringspannung des Lactams. Cyclobutan hat eine Ringspannung von etwa 120 kJ/mol, hier dürfte die Spannung noch leicht größer sein. Und die wird frei, wenn der Ring geöffnet wird. Daher ist diese Reaktion auch nicht reversibel (die Antibiotika setzen auf diese Weise unheimlich viel Energie frei und zerstören somit die Bakterien). Das entstehende **E** steht im Gleichgewicht mit **F** und **G**. Und auch hier liegt ein Grund, warum die Reaktion nicht reversibel ist. Denn die β -Aminosäure **G** kann natürlich keinen Ring mehr schließen, da sie als die hier gezeigte zwitterionische Form vorliegt. Damit ist der Stickstoff nicht mehr nucleophil und das Carboxylat durch die 120 kJ/mol Carboxylatmesomerie nicht mehr elektrophil.

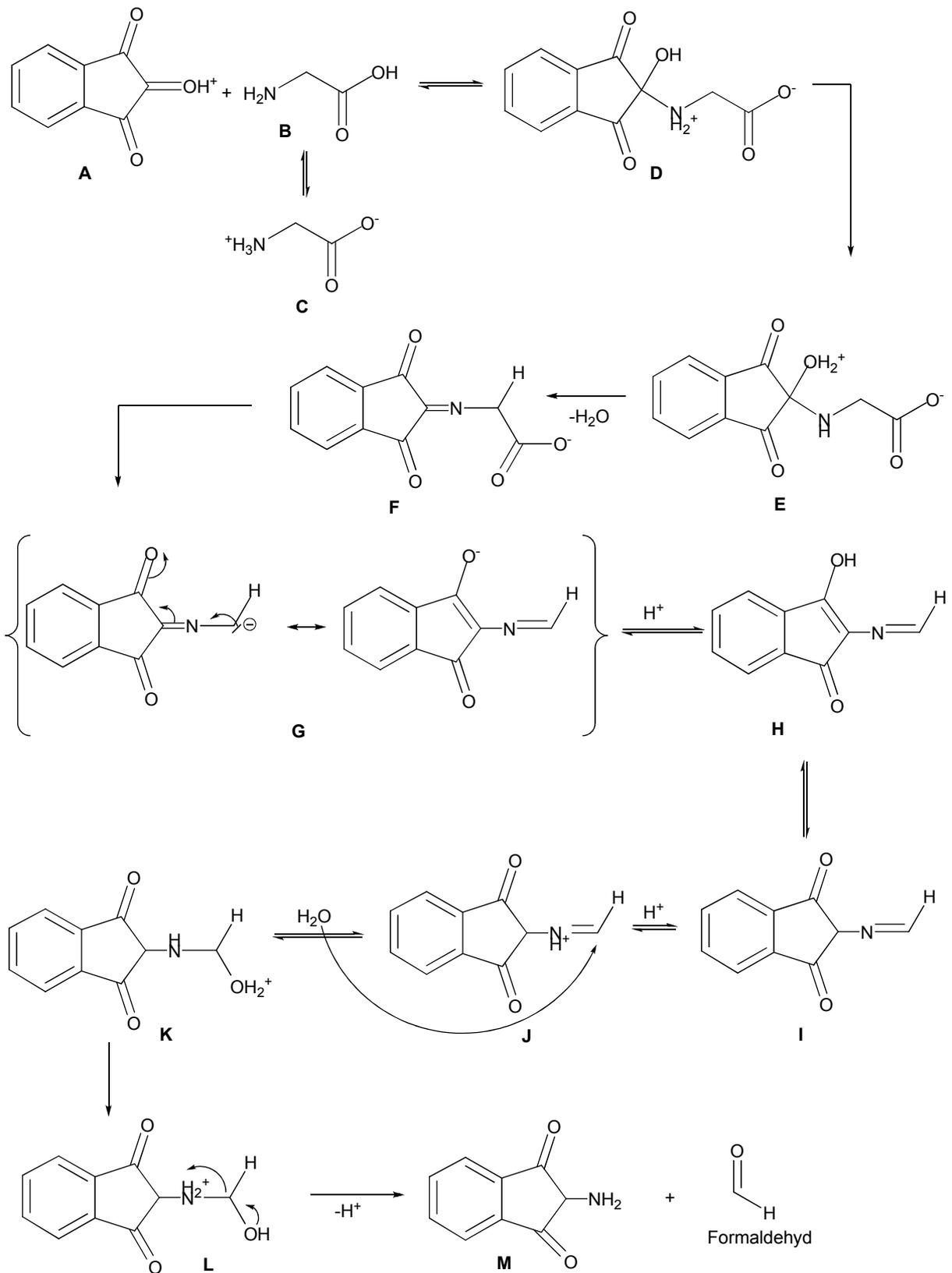


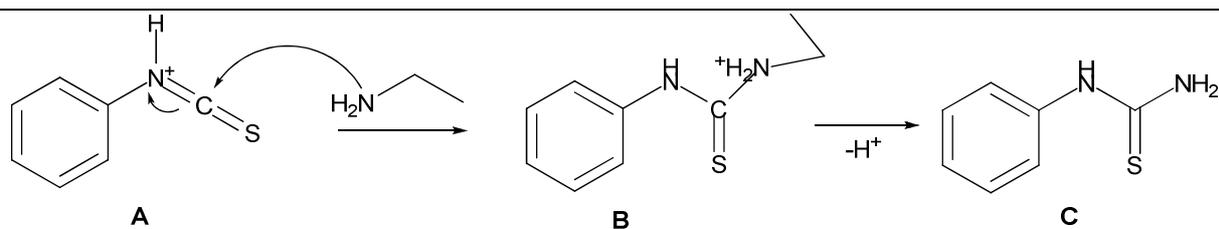
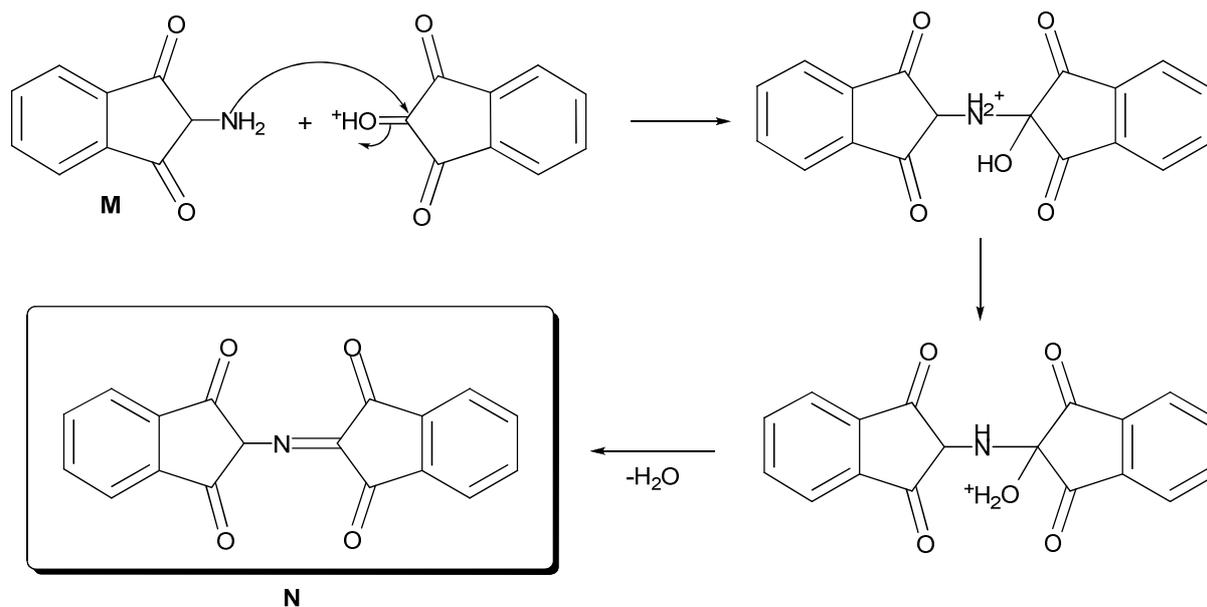
Im ersten Schritt greift Ammoniak das Phosgen (**A**) an und bildet **B**. Da Phosgen unheimlich reaktiv ist, benötigt man noch nicht mal ne Säureaktivierung. **B** macht einen H^+ zu **C**, das dann HCl eliminiert und **D** bildet. Dann wiederholen sich die Schritte wieder, am Ende entsteht – na, schon erkannt – **G**, besser bekannt als Harnstoff. Ich denke, das sollte als Erklärung reichen.

Denn die nächste Reaktion verlangt noch ein bisschen mehr der Selbigen (und im nächsten Schema steht noch nicht mal das Endprodukt).

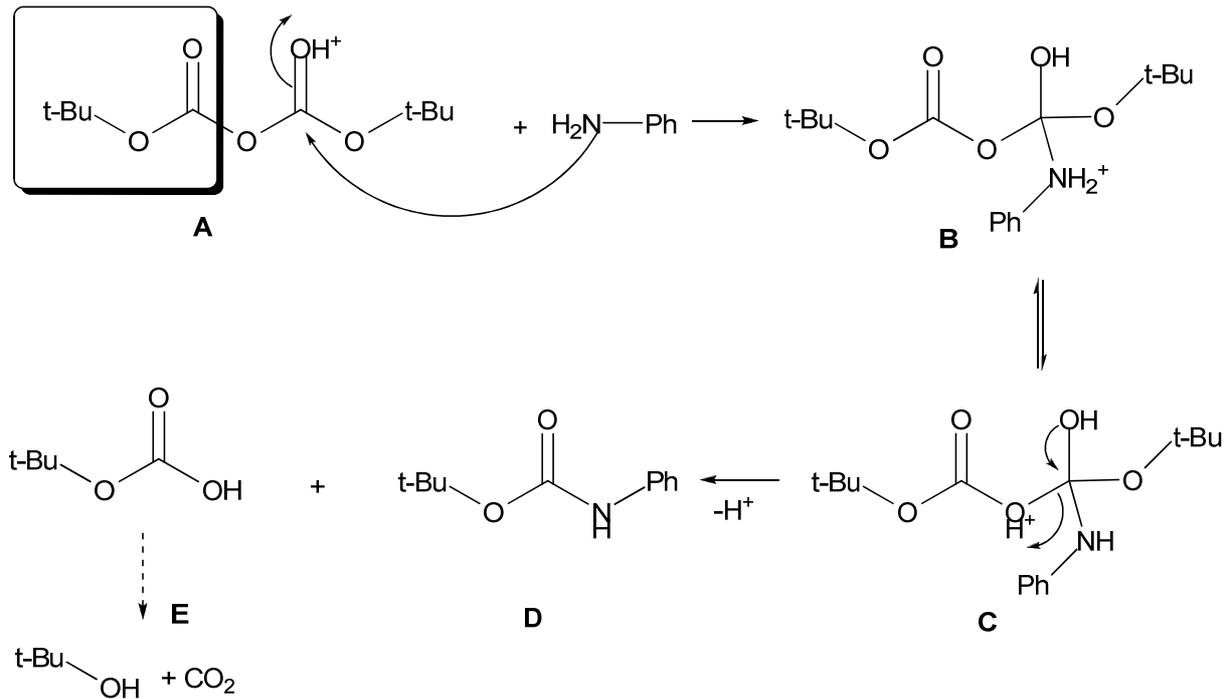
Im ersten Schritt wird Ninhydrin zu **A** protoniert. Dieses reagiert mit Glycin (**B**), das im kleinen Gleichgewicht mit **C** vorliegt zu **D**. Dieses macht den üblichen H^+ , es entsteht **E**, das dann anschließend **F** bildet. Bis hierher ist das eine ganz einfache Iminbildungsreaktion. Jetzt kommt aber der eigentliche Clou. Denn das Carboxyl-Amin **F** verliert CO_2 . Das geht so, dass der Sauerstoff zum Kohlenstoff klappt („Decarboxylierung“). Dieser gibt dann seine Bindung zum benachbarten Kohlenstoff auf. Dieser hat jetzt ein freies Elektronenpaar (**G**). In einer mesomeren Grenzformel klappt dieses zum Imin-Stickstoff, dieses gibt daraufhin, da es sonst zu viele Bindungen hätte, eine Bindung zum Ring-Kohlenstoff auf und es steht das Enolat da. Dieses wird protoniert (das zusätzliche H hab ich hingemalt um besser zu zeigen, das hier wiederum ein Imin entsteht. Natürlich hängt da noch ein weiteres H am C). Im Anschluss wird **G** über die Schritte Protonierung (\rightarrow **H**), Keto-Enol-Tautomerie (\rightarrow **I**), Protonierung des N's (\rightarrow **J**), Angriff von Wasser (\rightarrow **K**), H^+ (\rightarrow **L**) und schließlich Abspaltung von Formaldehyd zu **M** hydrolysiert. Diese Schritte entsprechen einfach einer Iminhydrolyse. Das Amin **L** reagiert dann mit einem weiteren Molekül Ninhydrin in den sich wiederholenden Schritten **A** \rightarrow **F** zu dem endgültigen Endprodukt **N** (s.u., eingerahmt. Weg zu **N** jedoch ohne Kommentar). Da diese Reaktion doch ziemlich kompliziert ist wird wohl der Mechanismus

nicht verlangt (kommt bei uns erst im Hauptstudium, also nach 2-3 Semestern OC). Wenn ihr das nicht im Detail versteht – nicht verzweifeln. Jeder Schritt für sich ist ziemlich einfach. Man sollte das nachvollziehen können, aber nicht unbedingt auswendig lernen. Das Endprodukt jedoch schon. Das sollte man kennen. Denn diese Reaktion ist als Ninhydrin-Test eine häufig angewendete Nachweisreaktion auf Aminosäuren. Dabei gibt man eine Aminosäure mit Ninhydrin zusammen, erwärmt das leicht mit einem Fön und erhält eine Blauverfärbung, die die Bildung von **N** anzeigt (das ja zumindest eine gewisse Ähnlichkeit mit Indigo aufweist).



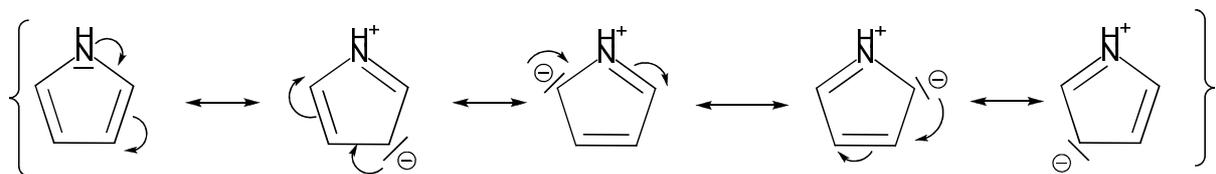


Phenylisothiocyanat wird zuerstmal am N protoniert (\rightarrow A). Die Protonierung findet natürlich auch am S statt, jedoch kommt man schneller zum Produkt, wenn das N protoniert wird. Ethylamin greift dann den zentralen Kohlenstoff an, der ja die höchste Partiaalladung aufweist und man erhält B. Dieses verliert ein H^+ , das katalytisch eingesetzt werden muss, und man erhält das Thioharnstoffderivat C.



A wird durch Protonierung von *tert*-Butyloxycarbonylanhydrid (Boc-Anhydrid oder einfach Boc_2O) gebildet (eine *tert*-Butyloxycarbonyl-Einheit ist eingekästelt). Daran greift das Anilin-N an und bildet B. Über die üblichen Stufen gelangt man über C zu D. Das ist das Boc-geschützte Amin. Man verwendet diese Reaktion, um die Nucleophilie des N's soweit zurückzudrängen, damit es in einer Aminosäurereaktion nicht angreifen kann. Auch ist noch das Schicksal von Boc-OH, also dem Kohlensäurederivat E gezeigt. Dieses zerfällt schlicht und einfach zu *tert*-Butanol und CO_2 .

Aufgabe 7



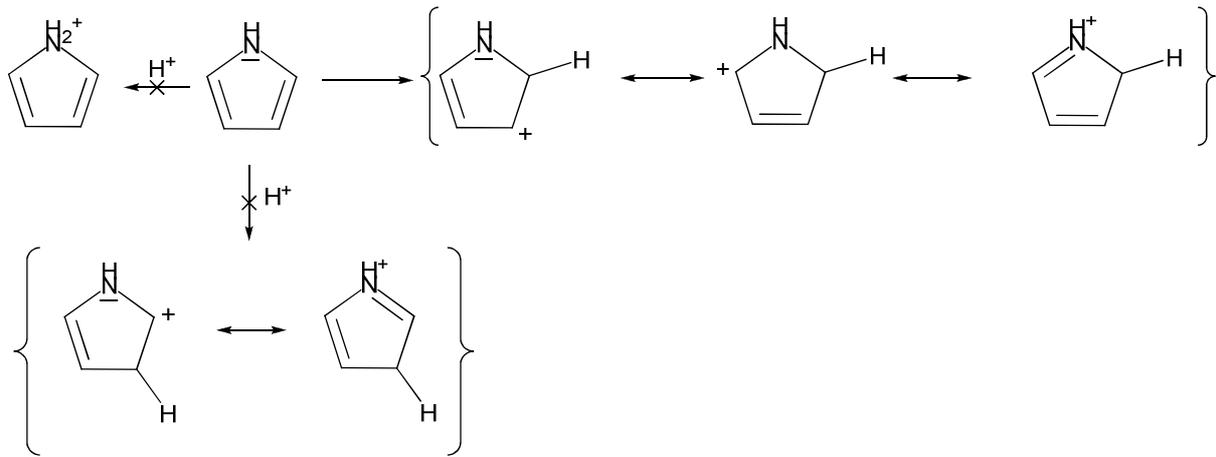
Pyrrrol ist natürlich ein Hückelaromat, denn:

1. es ist ein planares System.
2. jedes Atom ist sp^2 -hybridisiert, auch das N. Denn es braucht für die Mesomerie genau ein p-Orbital und für die drei Einfachbindungen zu den zwei C's und dem H genau drei σ -Orbitale $\rightarrow \text{sp}^2$.

3. das System besitzt 6 π -Elektronen, jeweils eins von den 4 C's und eben 2 vom N.

Damit gilt die Hückelregel: ein Aromat hat immer $(4n+2)\pi$ -Elektronen (n kann man vereinfacht als die Zahl der aromatischen Ringe betrachten).

Wie man schon sehen kann, hat das Pyrrol zwei mesomere GF's, die jeweils am C negativ sind. Daher wird es dort protoniert. Es kann auch nicht am N protoniert werden, da dann das freie Elektronenpaar nicht mehr für die Mesomerie zur Verfügung stehen würde. Die Frage ist nur noch, warum gerade an dem C neben dem N und nicht an den anderen beiden.



Nur wenn das Pyrrol genau neben dem N protoniert wird, kann man drei sinnvolle mesomere GF schreiben. Ansonsten sind nur 2. Und viel hilft viel ist hier das wahre Motto. Eigentlich genau wie in einer Klausur...