

Organische Chemie Klausur 2020

Bilder: Kästen/ Erklärungen/Molekülstrukturen die so geben sind (blau markiert), Lösungsvorschläge (nur Kuli) ohne Garantie

Aufgabe 1 (20 Punkte)

- (1) Bestimmen Sie die absolute Konfiguration (R/S) an den asymmetrischen Kohlenstoffzentren in A
- (2) Geben Sie die Verbindung A in einer Zick-Zack-Projektion wieder
- (3) Geben Sie die Formel für ein Diastereomer und ein Enantiomer jeweils in der Fischer-Projektion wie auch in der Zick-Zack-Projektion von A an
- (4) Definieren Sie Chiralität, Enantiomere und Diastereomere
- (5) Wie unterscheiden sich Enantiomere und Diastereomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften?

1

A

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\
 | \\
 \text{MeHN} - \text{C} - \text{H} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

Ph =

(1)

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\
 | \\
 \text{MeHN} - \text{C} - \text{H} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

• Nach Prioritäten (Rang-Ordnung)
 → R im Uhrzeigersinn
 → S entgegen Uhrzeigersinn

Beide Stereozentren = S

(2)

(3)

Enantiomer
↳ von A

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\
 | \\
 \text{H} - \text{C} - \text{NHMe} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}
 \rightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{OH} \\
 \triangle \\
 \text{Ph} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\
 \triangle \\
 \text{H} \text{NHMe}
 \end{array}$$

Diastereomere
↳ von A

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\
 | \\
 \text{MeHN} - \text{C} - \text{H} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}
 \rightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{OH} \\
 \triangle \\
 \text{Ph} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\
 \triangle \\
 \text{MeHNMe}
 \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\
 | \\
 \text{H} - \text{C} - \text{HNMe} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

(4) Chiralität: Moleküle, deren Bild und Spiegelbild nicht deckungsgleich sind

Enantiomere: Stereoisomere, die sich wie ^{Bild} und Spiegelbild verhalten

Diastereomere: Stereoisomere, die keine Enantiomere sind / sich nicht wie Bild & Spiegelbild verhalten

(Stereoisomer: Isomere mit gleicher Konnektivität aller Atome)

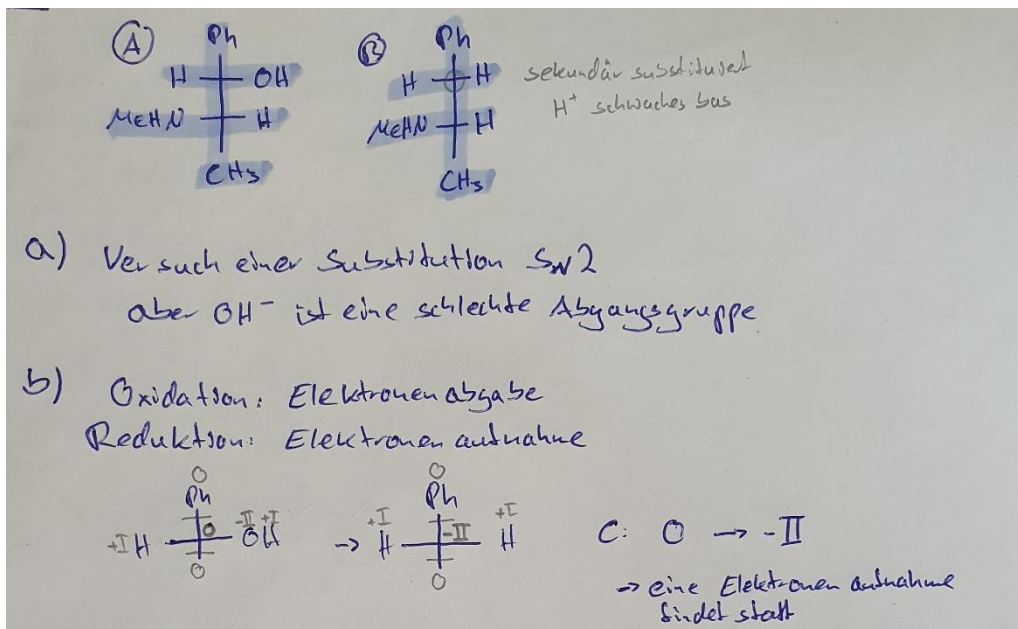
(5) Enantiomere: ~~physikalisch~~ ?

Diastereomere: unterschiedlich in allem

Aufgabe 2 (10 Punkte)

Bei der Verbindung A handelt es sich um Pseudoephedrin, das in vielen Nasensprays und Antiallergika gegen Heuschnupfen enthalten ist. Da man aus Pseudoephedrin möglicherweise die Verbindung B (Crystal Meth) herstellen kann, wurde überlegt solche Mittel verschreibungspflichtig zu machen bzw. nur kontrolliert zu verkaufen. Glücklicherweise ist die Herstellung von B aus A gar nicht so einfach.

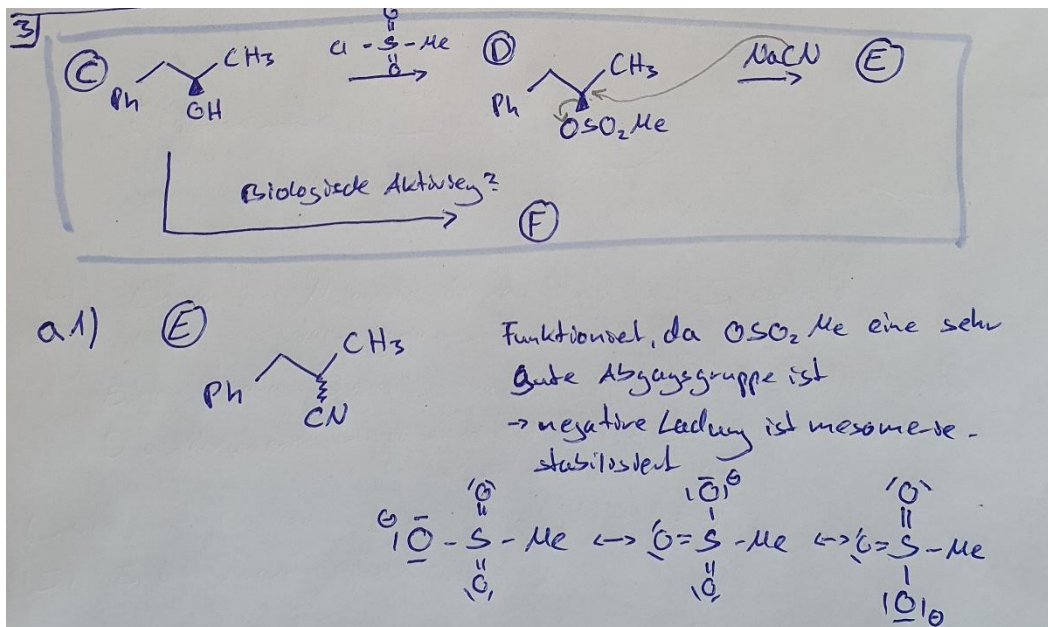
- So scheitert die direkte Reduktion von A mit Natriumborhydrid, einem Äquivalent für Hydrid (H^-). Was für eine Art von Reaktion (exakte Angabe des Reaktionsmechanismus) wird hier versucht? Warum funktioniert die Reaktion nicht?
- Was ist die Definition von Oxidation bzw. Reduktion? Machen Sie durch die Angabe der Oxidationszahl am reagierenden Kohlenstoff in A und B deutlich, dass es sich um eine Reduktion handelt.



Aufgabe 3 (12 Punkte)

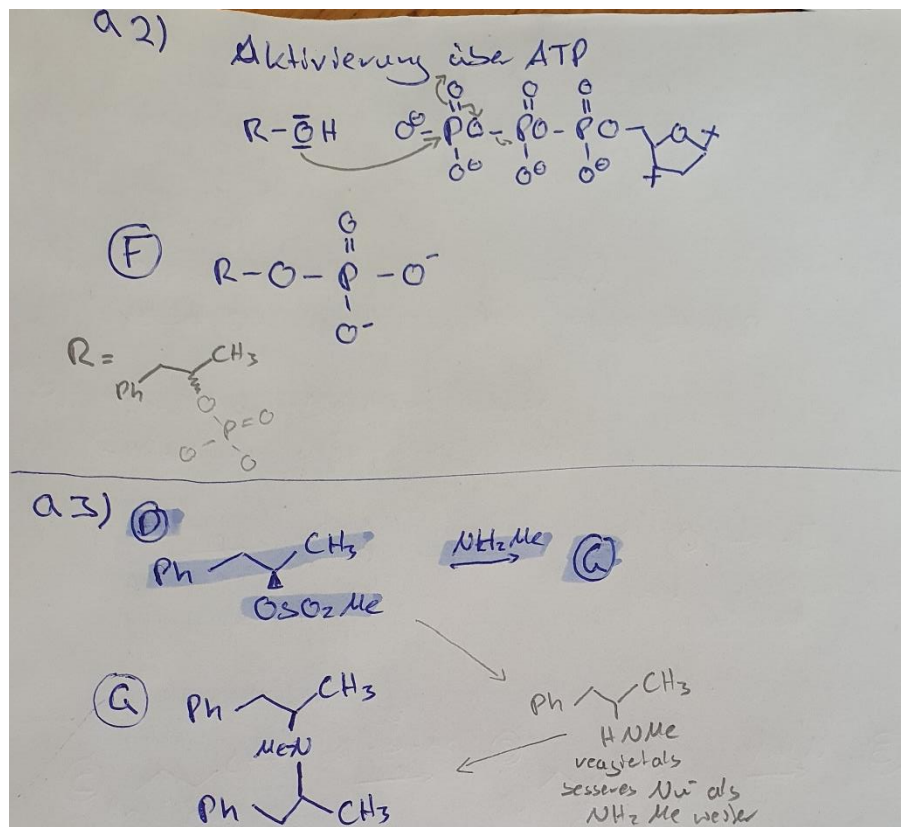
Dagegen gelingt nach Aktivierung von C zu D die Umsetzung mit NaCN zu E problemlos

(a1) Geben Sie eine kurze, aber konkrete Begründung anhand der eingeführten Gruppe (OSO₂Me), warum die gezeigte Reaktion von D nach E nun funktioniert. Geben Sie weiterhin das Produkt E an, achten Sie auf die Stereochemie.



(a2) Wie hätte die Biologie den Alkohol C aktiviert (geben Sie die Formel des wesentlichen Teils des benötigten Reagenzes an, einen Reaktionsmechanismus für die Bildung von F sowie die Struktur des aktivierten Alkohols F.

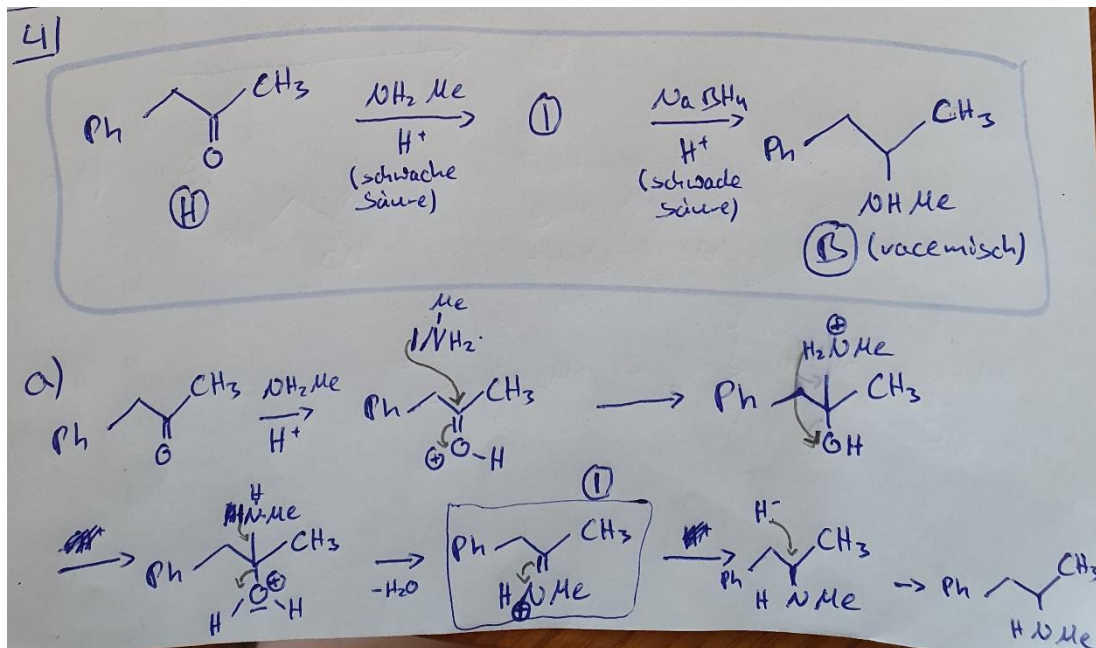
(a3) Die Umsetzung von D mit Methylamin zu B scheitert dagegen, zwar findet die Reaktion statt, aber B ist nicht das Produkt sondern G. Welches Produkt entsteht stattdessen und warum (In dieser Aufgabe brauchen Sie nicht auf die Stereochemie zu achten).



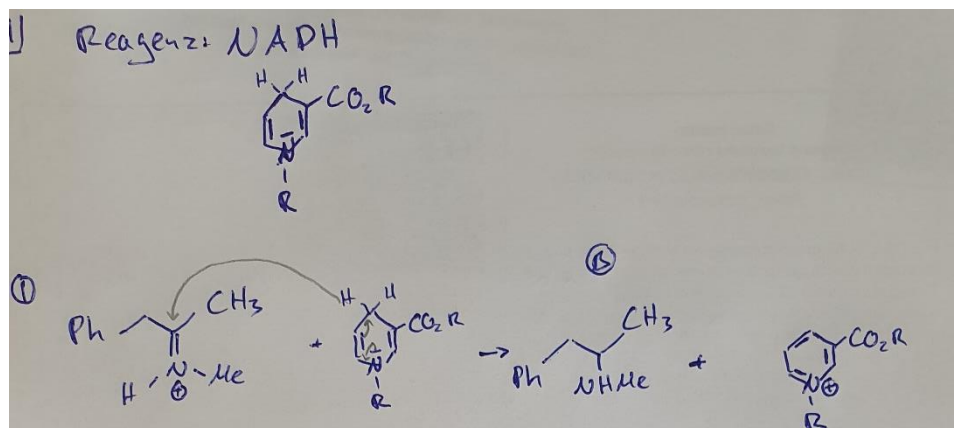
Aufgabe 4 (12 Punkte)

Dagegen gelingt die Umsetzung von H über I zu B

- a) Geben Sie einen Mechanismus für die Bildung von I aus H an sowie die Struktur von I an



- b) In der Umsetzung von I zu B würde die Biologie nicht NaBH_4 nutzen, sondern welches Reagenz? Geben Sie eine Struktur dieses Reagenz an (keine exakte Struktur nötig, sollte aber die wesentlichen Strukturelemente enthalten, um das Reaktionsprinzip zu verstehen). Formulieren Sie dann einen Reaktionsmechanismus mit diesem Reagenz für die Umsetzung von I zu B.



Aufgabe 5 (10 Punkte)

Sucralose ist ein nicht kalorischer und die Zähne nicht angreifender Süßstoff, der unter dem Namen Splenda im Handel ist. Ein Teilausschnitt aus der Sucralose ist J.

- Schreiben Sie J in der stabilsten Sesselkonformation (Sie können davon ausgehen, dass die CH₂OH Gruppe eine äquatoriale Position im Sessel einnimmt).
- Warum sind äquatoriale Positionen in der Sesselgeometrie generell günstiger als in der axialen Position?
- Bei Behandlung von J mit einer Base kann eine Eliminierung von HCl nach einem E₂-Mechanismus stattfinden. Welches Produkt/Produkte erwarten Sie (beachten Sie, dass das zunächst gebildete Eliminierungsprodukt nicht notwendigerweise das Endprodukt sein muss).
- Was sind die sterischen Voraussetzungen für die E₂-Eliminierung? Sind diese Bedingungen in J erfüllt?

5/

③

a)

axial Cl
äquat OH
axial OH
äquat OH
axial OH
äquat OH
axial H
äquat OH
axial H

CH₂OH
Cl
OH } → sterisch
OR
OH } → sterisch

b) die axiale Wechselwirkung (gegenüberliegend z.B. 1,3) sind ungünstig
äquatoriale Position günstiger, weniger Wechselwirkung & von für
große Moleküle sterische Vorteilhaft

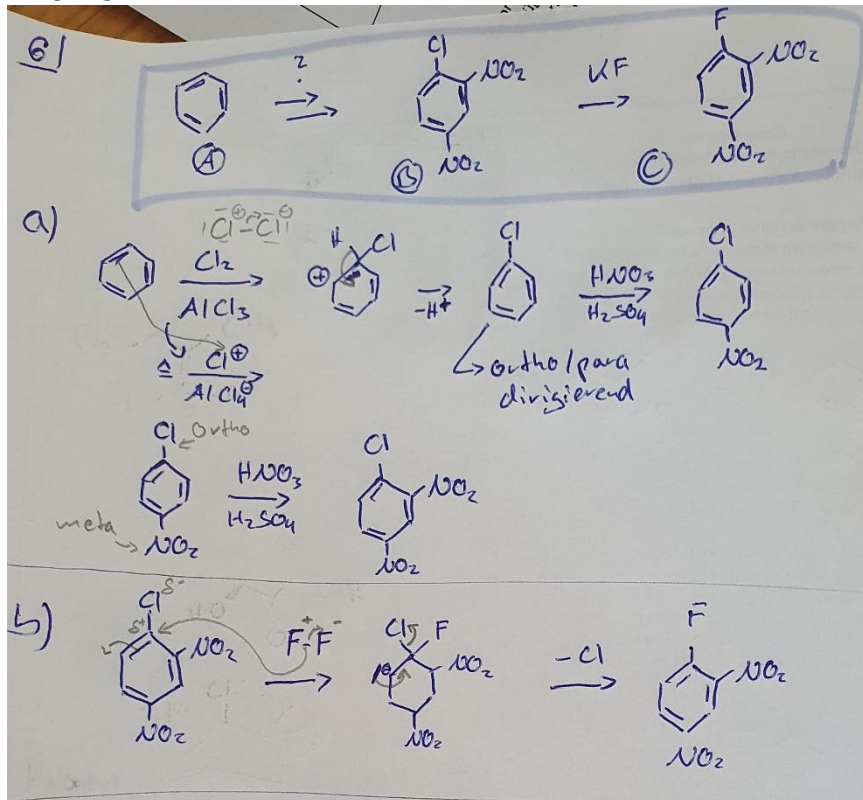
c) Eliminierung von HCl nach E₂

Keto-Enol

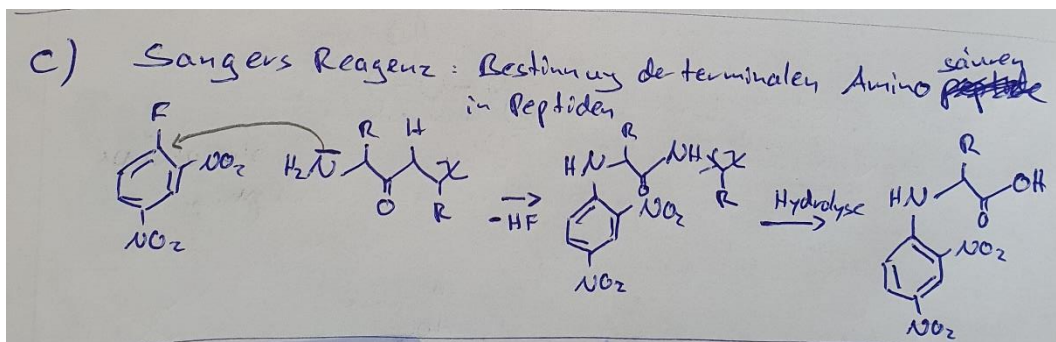
d) antiperiplanare Anordnung der Abgangsgruppe (C-X)
und der C-H-Bindung
→ ist erfüllt

Aufgabe 6 (16 Punkte)

- a) Schlagen Sie unter Annahme von Reagenzien und Zwischenprodukten und kurzen Begründungen für den Verlauf einer Reaktion eine Synthese von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol B ausgehend von Benzol A vor. Für die erste Reaktion, die Sie zur Einführung eines Substituenten am Benzol nutzen, geben Sie einen detaillierten Mechanismus unter Angabe von Zwischenstufen an.
- b) B kann durch Reaktion mit KF (Kaliumfluorid) zu 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol C umgesetzt werden. Geben Sie einen Reaktionsmechanismus für die Reaktion unter Angabe einer geeigneten Zwischenstufe an.



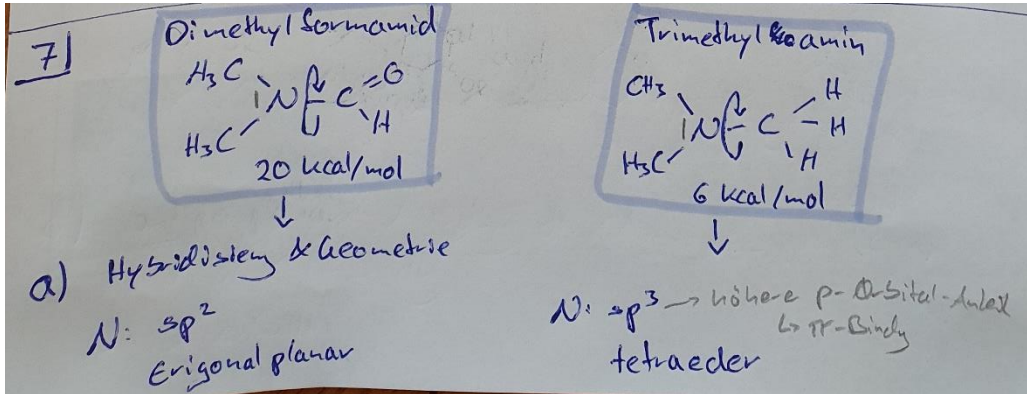
- c) Wofür wird Verbindung C verwendet? Erklären Sie die Verwendung anhand einer geeigneten Reaktionsgleichung.



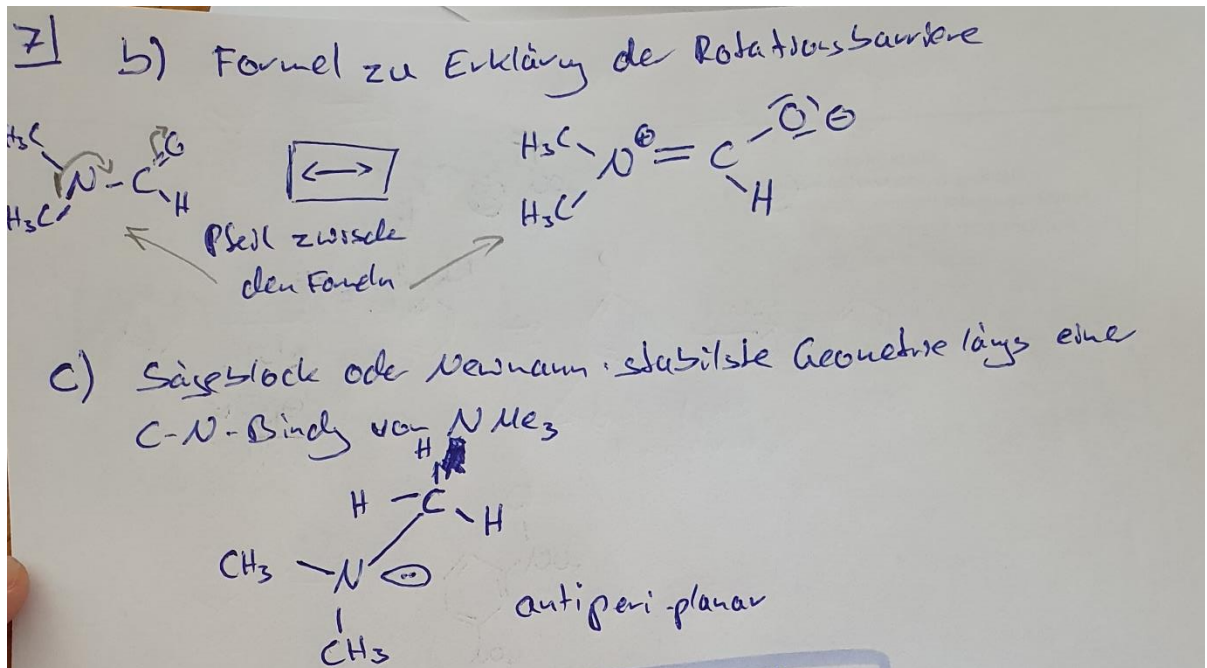
Aufgabe 7 (10 Punkte)

Wir vergleichen Dimethylformamid und Trimethylamin.

- (a) Wie ist der Stickstoff in den beiden Verbindungen hybridisiert und welche geometrische Umgebung hat das Stickstoffatom



- (b) Dimethylformamid hat eine ungewöhnlich hohe Rotationsbarriere, erklären Sie dies durch eine geeignete Formel, die Sie mit der gezeigten Formel für Dimethylformamid durch einen geeigneten Pfeil verbinden sollen.
- (c) Geben Sie die stabilste Anordnung der Atome längs einer C-N Bindung von Trimethylamin in einer Sägeblock oder Newmann Projektion an.



Aufgabe 8 (10 Punkte)

Nachdem Sie bei der letzten Aufgabe angekommen sind ist es Zeit, an den Urlaub auf Hawaii zu denken. Leider dauert der Flug so lange, aber wenigstens das Jet-Lag kann man mit der Einnahme der Verbindung B, die auch natürlich während des Schlafens gebildet wird, recht gut abmildern. Leider haben Sie nur Verbindung A und Essigsäure sowie beliebig weitere Reagenzien für die Synthese von B zur Verfügung.

- Entwickeln Sie eine Reaktionssequenz unter Angabe der Reaktionsmechanismen für B.
- Warum führt die direkte Umsetzung von A mit Essigsäure nicht zu B (geben Sie eine Reaktionsgleichung an mit kurzer Begründung).
- Die gezeigte Umsetzung zwischen einem Amin und einer Carbonsäure ist ein Schlüsselschritt für die Synthese welcher in der Biologie wichtigen Substanzklasse?

