

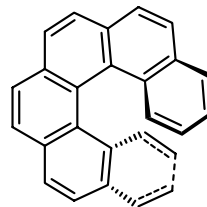
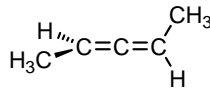
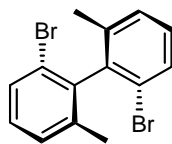
Vorlesung Organische Chemie II, Teil 2, WS 2008/09

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

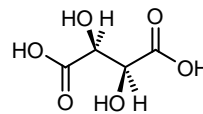
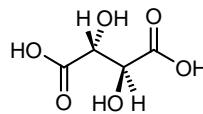
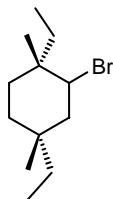
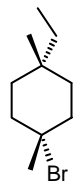
Trainings-Aufgabenset Nr. 1: Stereochemie

Aufgabe 1

- a) Wiederholen Sie, was Spiegelebenen, Inversionszentren, Drehachsen (C_n) und Drehspiegelachsen (S_n) sind und wie sie auf ein Objekt wirken! Geben Sie einige Beispiele für Moleküle mit diesen Symmetrieelementen! Was bedeuten die Symbole " C_n " und " S_n "? Was bedeutet insbesondere das "n"?
- b) Geben Sie alle Symmetrieelemente an, die Sie für das Benzolmolekül finden! Tipp: 7 Spiegelebenen, 7 Drehachsen, 7 Drehspiegelachsen (warum 7, wo Benzol doch 6 Ecken hat...?).
- c) In Prüfungen definieren jüngere und leider oft auch ältere Studierende chirale Moleküle in der Regel über die Anwesenheit eines Kohlenstoffatoms mit vier verschiedenen Substituenten. Überprüfen Sie, welche der folgenden Moleküle chiral sind, indem Sie das Spiegelbild zeichnen und versuchen, es durch Drehung mit dem ursprünglichen Molekül zur Deckung zu bringen! Welche Symmetrieelemente kommen in den Molekülen vor? Beurteilen Sie, wie gut die "Vier-Substituenten-Definition" ist!

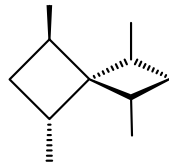


- d) Sehen Sie unter folgenden Molekülen welche mit Kohlenstoffatomen, die vier verschiedene Substituenten haben, aber trotzdem achiral sind? Wenn ja, welche? Was ist eine "meso"-Form?



- e) Wenn die oben genannte "Vier-Substituenten-Definition" offensichtlich unvollständig und sogar irreführend ist, schauen wir doch lieber einmal ins Lehrbuch: Der "Voll-

hardt/Schore" (3. Auflage, Seite 163 ff) definiert Chiralität ausdrücklich als Abwesenheit von Spiegelebenen und Inversionszentren. Drehachsen sind dagegen bei chiralen Molekülen erlaubt. Überprüfen Sie diese Definition anhand des folgenden Moleküls! Es ist achiral. Welche Symmetrieelemente sind im Molekül vorhanden? Sollten Sie Spiegelebenen oder Inversionszentren gefunden haben, prüfen Sie Ihre Vorstellung von der räumlichen Gestalt des Moleküls mit Hilfe eines Molekülbaukastens! Wie brauchbar ist nach Ihrer Analyse also die Vollhardt/Schore-Definition?



- e) Welche Symmetrieelemente müssen Sie demnach noch ausschließen? Vergleichen Sie die Wirkung einer S_1 -Drehspiegelachse auf ein beliebiges Objekt mit der einer Spiegelebene! Vergleichen Sie ebenso ein Inversionszentrum mit einer S_2 -Drehspiegelachse! Sehen Sie, warum alle Moleküle chiral sind, die und genau die keine Drehspiegelachsen enthalten?

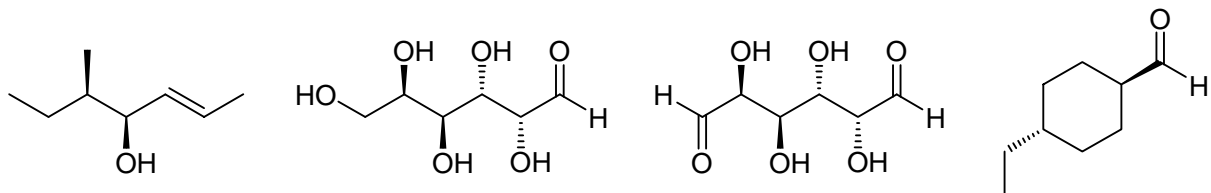
Die Definition von Chiralität ist also knapp, eindeutig und vollständig:

"Ein Molekül ist chiral, wenn es keine Drehspiegelachsen enthält."

- f) Überlegen Sie nun noch einmal, mit welcher Prozedur Sie oben festgestellt haben, ob ein Molekül chiral ist (*Spiegeln* und das Spiegelbild mit dem Molekül durch *Drehen* zur Deckung bringen)! Erkennen Sie, warum gerade Drehspiegelachsen und nur Drehspiegelachsen ausgeschlossen sind? Sie haben Sie die ganze Zeit über verwendet...

Aufgabe 2

- a) Benennen Sie die Stereozentren in folgenden Molekülen nach der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur! Geben Sie den vollständigen IUPAC-Namen an!



- b) Wiederholen Sie, was Sie über die Fischer-Projektion gelernt haben! Übertragen Sie die ersten drei in der Keilstrichschreibweise gezeigten Moleküle in die Fischer-Projektion! Überlegen Sie, was mit den Molekülen geschieht, wenn Sie zwei Substituenten miteinander vertauschen! Was passiert, wenn Sie die Fischer-Projektion um 90° oder 180° drehen?

Aufgabe 3

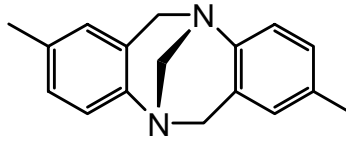
- a) Zeichnen Sie zu jedem der folgenden Moleküle das Spiegelbild! Bestimmen Sie jeweils, ob das Molekül chiral ist! Bestimmen Sie alle Symmetrieelemente und prüfen Sie, ob die Bedingung der Abwesenheit von Drehspiegelachsen erfüllt ist, wenn Sie ein chirales Molekül identifiziert haben! Wo liegt die Drehspiegelachse in den achiralen Molekülen?

		chiral? nein ja
Spiegelbild		
		chiral? nein ja
Spiegelbild		
		chiral? nein ja
Spiegelbild		
		chiral? nein ja
Spiegelbild		
		chiral? nein ja
Spiegelbild		
		chiral? nein ja
Spiegelbild		

- b) Bevor Sie zu dem falschen Schluss kommen, das letzte Molekül sei achiral, überlegen Sie noch einmal genau, wie die Molekülgeometrie am Stickstoff aussieht! Wenn das tertiäre Amin aber chiral ist, warum können Sie dennoch die Enantiomere nicht voneinander trennen? Welcher schnelle Prozess verhindert das?

Aufgabe 4

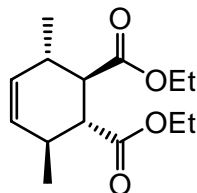
- a) Das folgende Molekül, die Tröger'sche Base hat einige Berühmtheit als chirale Base erlangt. Identifizieren Sie die Stereozentren!



- b) Warum kommt es in diesem Molekül nicht zu einer schnellen Racemisierung?
- c) Wenn Sie Tröger's Base mit einer Spur Säure umsetzen, kommt es zu einer ziemlich langsamen Racemisierung. Formulieren Sie mit Ihrem im ersten Teil der OCII-Vorlesung erworbenen Wissen zur Carbonylchemie einen detaillierten Mechanismus, wie die Racemisierung erfolgen könnte! Wieso eigentlich Carbonylchemie? Wo ist hier eine Carbonylgruppe versteckt?

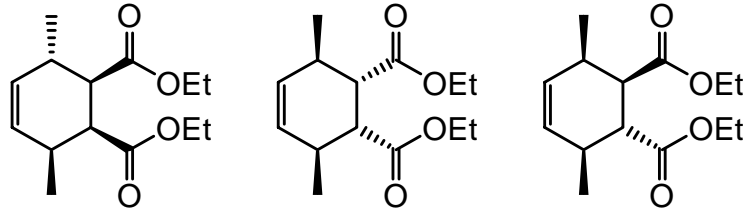
Aufgabe 5

- a) Das folgende Molekül besitzt vier Stereozentren. Wie viele Stereoisomere sollte es einer Ihnen natürlich wohlbekannten Formel nach haben und warum gibt es weniger als die danach errechnete Zahl? Wie viele Stereoisomere sind es tatsächlich?



- b) Zeichnen Sie dieses Molekül so, dass die räumliche Anordnung der Substituenten klar ersichtlich ist! Schlagen Sie zuvor nach, in welcher Konformation Cyclohexene (nicht Cyclohexane) vorliegen! Welche Konformation ist die energetisch günstigste und warum?
- c) Geben Sie eine einfache Retrosynthese an! Ein Schritt sollte Ihnen reichen, um das Molekül auf zwei einfache Bausteine zurückzuführen.
- d) Die Reaktion, die Sie in Ihrer Retrosynthese einsetzen, sollte eine weitgehende Kontrolle der vier Stereozentren erlauben. Weitgehend meint hier, dass nur ein Racemat zweier Enantiomere gebildet wird. Alle anderen Stereoisomere können dagegen nicht entstehen, wenn Sie die richtige Reaktion wählen. Die stereochemische Kontrolle ist ein wichtiger Punkt bei der Entwicklung von Retrosynthesen; hier haben Sie ein erstes Beispiel. Welche Konfiguration wählen Sie für die Edukte?

- e) Wenn Sie diese Aufgabe gemeistert haben, können Sie auch durch geeignete Wahl der Edukte die folgenden Stereoisomere leicht mit der gleichen Reaktion herstellen. Geben Sie die Edukte jeweils in der richtigen Konfiguration an! Tipp: Sie entstehen ebenfalls wieder als Racemate. Warum?



Aufgabe 6

- a) Lesen Sie nach, was man unter "Pseudochiralität" versteht und wie "Pseudochiralitätszentren" unter Erweiterung der CIP-Regeln benannt werden!
- b) Wo sind in den folgenden Molekülen Pseudochiralitätszentren vorhanden? Wie viele weitere Stereoisomere gibt es für diese Moleküle? Benennen Sie die beiden Moleküle korrekt nach IUPAC unter Berücksichtigung sowohl der "echten" Stereozentren als auch der Pseudochiralitätszentren! Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere in der Fischer-Projektion! Warum sind es weniger als die von Ihnen möglicherweise erwarteten acht?

