

Lösungen zu Übung 22

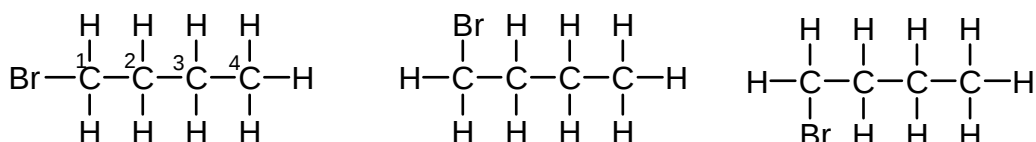
1. Schreiben Sie die Konstitutionsformeln für die 4 Isomere der Summenformel C_4H_9Br auf.

Zur Summenformel C_4H_{10} existieren zwei verschiedene Konstitutionsisomere (n-Butan und iso-Butan):



Wir können nun durch einfaches Ausprobieren an allen C-Atomen ein H-Atom durch ein Bromatom ersetzen. Die Lösung dieser Aufgabe wird Ihnen in epischer Breite präsentiert; dies sollte Ihnen den Umgang mit den Formeln erleichtern. Wir werden die verschiedenen Möglichkeiten im Detail analysieren.

Ersatz eines H-Atoms am C-1 des n-Butans durch Br:



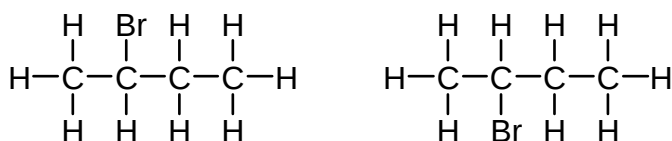
Die drei Konstitutionen sind identisch. Wir erinnern uns, dass der Begriff „Konstitution“ nur die Verbundenheit der Atome untereinander angibt. Es ist also völlig irrelevant, ob man die C—Br Bindung „nach oben“, „nach unten“ oder „nach links“ zeichnet. In allen Fällen ist das Br-Atom mit dem C_1 des Butans verbunden.

Wenn wir nicht nur die Konstitution, sondern auch die Stereochemie (3D-Darstellung) berücksichtigen wollten, so könnten wir in den drei gezeichneten Formeln dem Bromatom verschiedene räumliche Lagen zuordnen. Wir erinnern uns aber, dass eine Drehung um σ -Bindungen möglich ist und auch sehr leicht stattfindet.

Es gibt also nur ein einziges 1-Brom-butan.

Ersatz eines H-Atoms am C-2 des n-Butans durch Br:

Dies führt zu folgenden Möglichkeiten:



Da wir nur die Konstitution begutachten müssen, ist es für die Bestimmung der **Konstitutionsisomere** nicht relevant, ob das Br-Atom „nach oben“ oder „nach unten“ ausgerichtet ist. Sie werden allerdings unschwer erkennen, dass das C-2

Organische Chemie I

jetzt ein Chiralitätszentrum ist und dass es zwei enantiomere Möglichkeiten gibt.

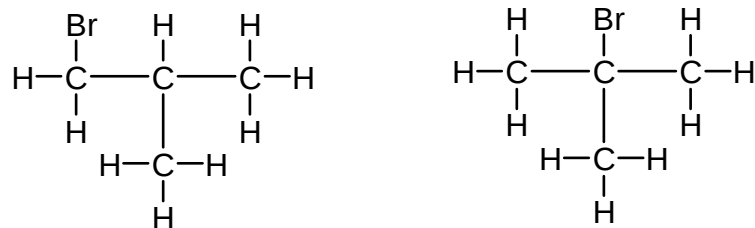
Ersatz eines H-Atoms am C-3 des n-Butans durch Br:

Führt zu identischen Produkten wie der Ersatz eines H-Atoms am C-2 durch Br.

Ersatz eines H-Atoms am C-4 des n-Butans durch Br:

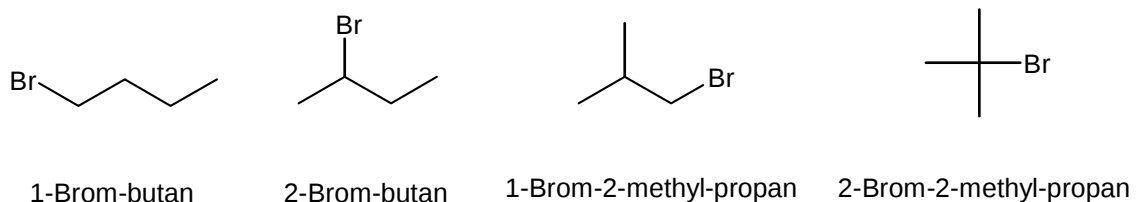
Führt zu identischen Produkten wie der Ersatz eines H-Atoms am C-1 durch Br.

Bei Isobutan gibt es zwei Arten von H-Atomen: die H-Atome an den Methylgruppen und das H-Atom am C-2. Demzufolge gibt es auch nur zwei mögliche Produkte.



Zusammenfassung:

Die vier Konstitutionsisomere (Stereoisomere werden nicht berücksichtigt!) des Brombutans sind:



2. Benennen Sie folgende Verbindungen:

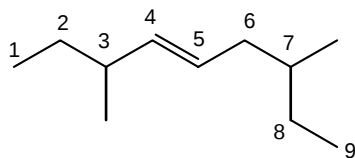
Grundsätzliches Vorgehen beim Bestimmen eines chemischen Namens:

- Beginnen Sie bei der Tabelle D4 (S. 24) im Nomenklaturskript. Kontrollieren Sie der Reihe nach, ob eine oder mehrere dort angeführte funktionelle Gruppen vorliegen. Da diese Gruppen nach fallender Priorität geordnet sind, bestimmt die erste angetroffene Gruppe den Stammnamen. Wenn Sie also im zu benennenden Molekül eine —COOH Gruppe finden, dann ist die Verbindung als Carbonsäure zu benennen. Alle anderen funktionellen Gruppen niedrigerer Priorität sind als Substituenten zu benennen.

- Falls keine funktionellen Gruppen der Tabelle D4 vorhanden sind, so wird die Verbindung im Allgemeinen als Kohlenwasserstoff (oder allenfalls als Heterocyclus) benannt.
- Für die Benennung der Kohlenwasserstoffe gelten die Regeln D1 (S. 19 Nomenklatorskript).
- Für die Benennung von Heterocyclen siehe Abschnitt C (S. 15 Nomenklatorskript).
- Ein vollständiger chemischer Name sieht dann etwa so aus:

(Stereodeskriptoren)-Substituenten, alphabetisch geordnet-**Heteroatome-Stammname+Endung**.

Beispiel: (2R, 4R)-2-Amino-4-chlor-3-thia-pentansäure. Versuchen Sie einmal, die Struktur aufzuzeichnen!



Keine funktionellen Gruppen gemäss D4 vorhanden.
⇒ Benennung als Kohlenwasserstoff.

Bestimmung der Hauptkette: die angegebene Nummerierung führt zur kleinsten Zahl bei der

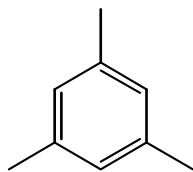
Doppelbindung. ⇒ Stammname: 4-Nonen. Die Doppelbindung ist trans (oder E) konfiguriert. Trans und E sind Stereodeskriptoren.

Substituenten: 3-methyl, 7-methyl; diese werden zusammengefasst als 3,7-dimethyl.

Die C-Atome 3 und 7 wären Chiralitätszentren und als solche zu benennen. Da aber in der Aufgabe keine 3D-Darstellung gegeben wurde, stellt sich dieses Problem hier nicht (d.h. es kann mit den vorhandenen Angaben nicht gelöst werden)!

Name: trans-3,7-Dimethyl-4-nonen

oder : (E)-3,7-Dimethyl-4-nonen

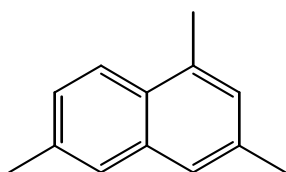


Keine funktionellen Gruppen gemäss D4.

Stammgruppe: Benzen

Substituenten: 1,3,5-trimethyl

Name: 1,3,5-Trimethyl-benzen.

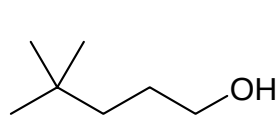


Stammgruppe: Naphthalen (Nummerierung S. 9, Nomenklatorskript)

Substituenten: 1,3,6-trimethyl

Name: 1,3,6-Trimethyl-naphthalen.

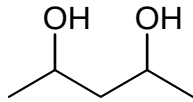
Organische Chemie I



Funktionelle Gruppe: Hydroxygruppe. $\Rightarrow$ Benennung als Alkohol, $\Rightarrow$ Endung -ol
Stamm: pentan

Substituenten: 4,4-dimethyl

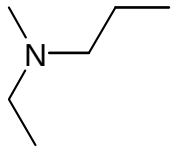
Name: 4,4-Dimethyl-pentan-ol (eine 1 in der Endung wird im Allgemeinen nicht geschrieben; alle Zahlen $\neq 1$ müssen aber geschrieben werden!)



Funktionelle Gruppen: 2 Hydroxy-Gruppen. $\Rightarrow$ Endung: -diol
Stamm: pentan.

Stereochemie: leider nicht angegeben; so dürfen wir den Chiralitätssinn der beiden Zentren nicht einmal bestimmen.

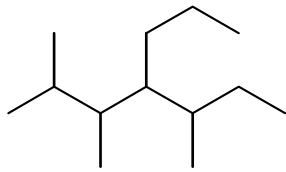
Name: Pentan-2,4-diol oder 2,4-Pentan-diol.



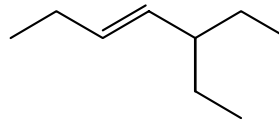
Funktionelle Gruppe: Aminogruppe. $\Rightarrow$ Endung: -amin
Substituenten: methyl, ethyl, propyl

Name: Ethyl-methyl-propyl-amin

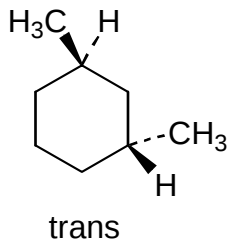
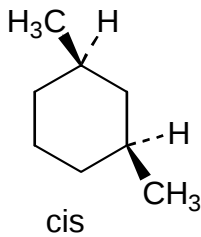
3. Schreiben Sie die Konstitutionsformeln zu folgenden Namen:



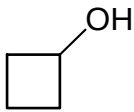
4-Propyl-2,3,5-trimethyl-heptan



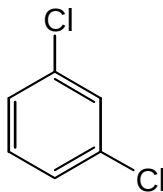
(3E)-5-Ethyl-3-hepten (Konfiguration an der Doppelbindung ist nicht spezifiziert; willkürlich trans gewählt)



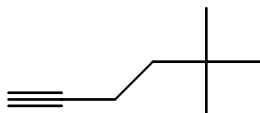
2 Varianten möglich:
cis- und trans-1,3-Dimethyl-cyclohexan



Cyclobutanol

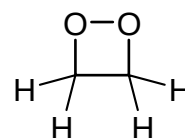
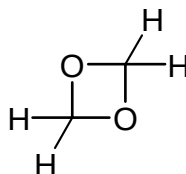
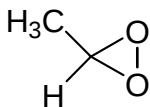
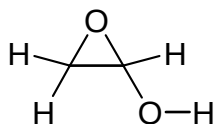
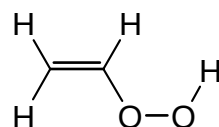
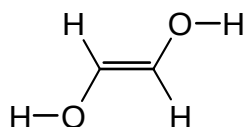
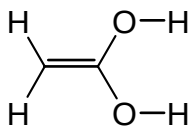
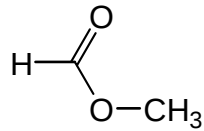
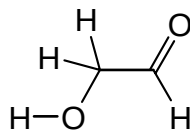
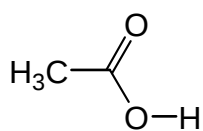


1,3-Dichlor-benzen oder
meta-Dichlor-benzen



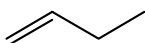
5,5-Dimethyl-1-hexin

4. Zeichnen Sie möglichst viele Konstitutionsformeln der Summenformel $C_2H_4O_2$.

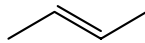


Achtung: die Schreibbarkeit von Strukturen besagt noch nicht, dass solchen Strukturen auch isolierbare Verbindungen zuzuordnen sind! Die Umkehrung gilt indessen fast unbeschränkt: organische Verbindungen, deren Struktur sich nicht mit einer Lewis-Formel beschreiben lässt, sind suspekt.

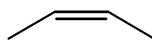
5. Zeichnen und benennen Sie die Isomere der Summenformel C_4H_8 .



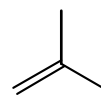
1-Buten



trans-2-Buten
(E)-2-Buten



cis-2-Buten
(Z)-2-Buten



2-Methyl-1-propen



Cyclobutan



Methyl-cyclopropan

Organische Chemie I

6. Zeichnen Sie Strukturformeln zu folgenden Namen:

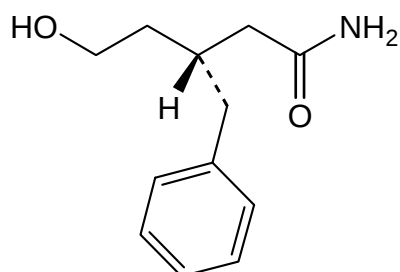
(3R)-3-Benzyl-5-hydroxy-pentansäureamid

(E)-2-Ethyliden-cyclohexanon

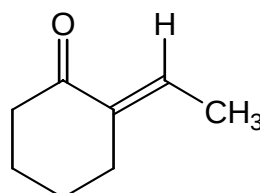
(R)-3-(1-phenyl-ethyl)-pyridin

meso-1,2-Dimethyl-cyclohexan

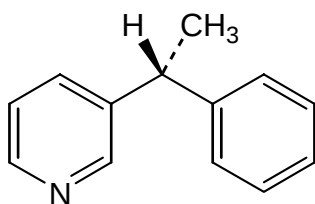
(S)-2-Amino-3-hydroxy-propansäure (L-Serin)



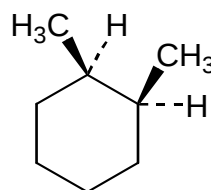
(3R)-3-Benzyl-5-hydroxy-pentansäure-amid



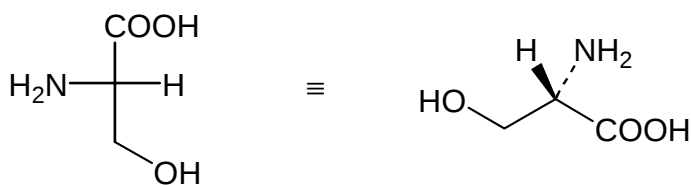
(E)-2-Ethyliden-cyclohexanon



(R)-3-(1'-Phenyl-ethyl)-pyridin

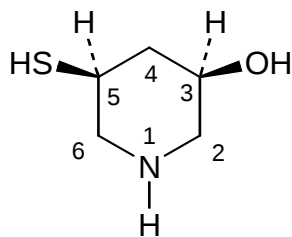


meso-1,2-Dimethyl-cyclohexan



L-Serin
(S)-2-Amino-3-hydroxy-propansäure

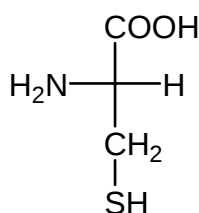
7. Benennen Sie folgende Verbindungen:



Hauptfunktion: -OH => Endung: **-ol**

Stamm: Perhydro-pyridin (=Piperidin)
Hier liegt ein Heterocyclus vor; der Stamm ist daher nicht als Kohlenwasserstoff zu benennen.

(3R, 5S)-5-Mercapto-perhydro-pyridin-3-ol
(3R, 5S)-5-Mercapto-piperidin-3-ol

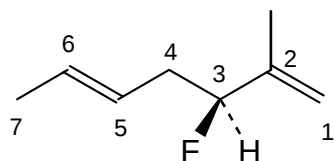


Hauptfunktion: -COOH => Endung: **-säure**

Stamm: Propansäure

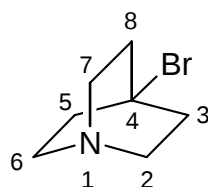
Substituenten: 2-amino
3-mercapto

(2R)-2-Amino-3-mercapto-propansäure
Trivialname: L-Cystein



Stamm: 1,5-Heptadien

(3S, 5E)-3-Fluor-2-methyl-1,5-heptadien



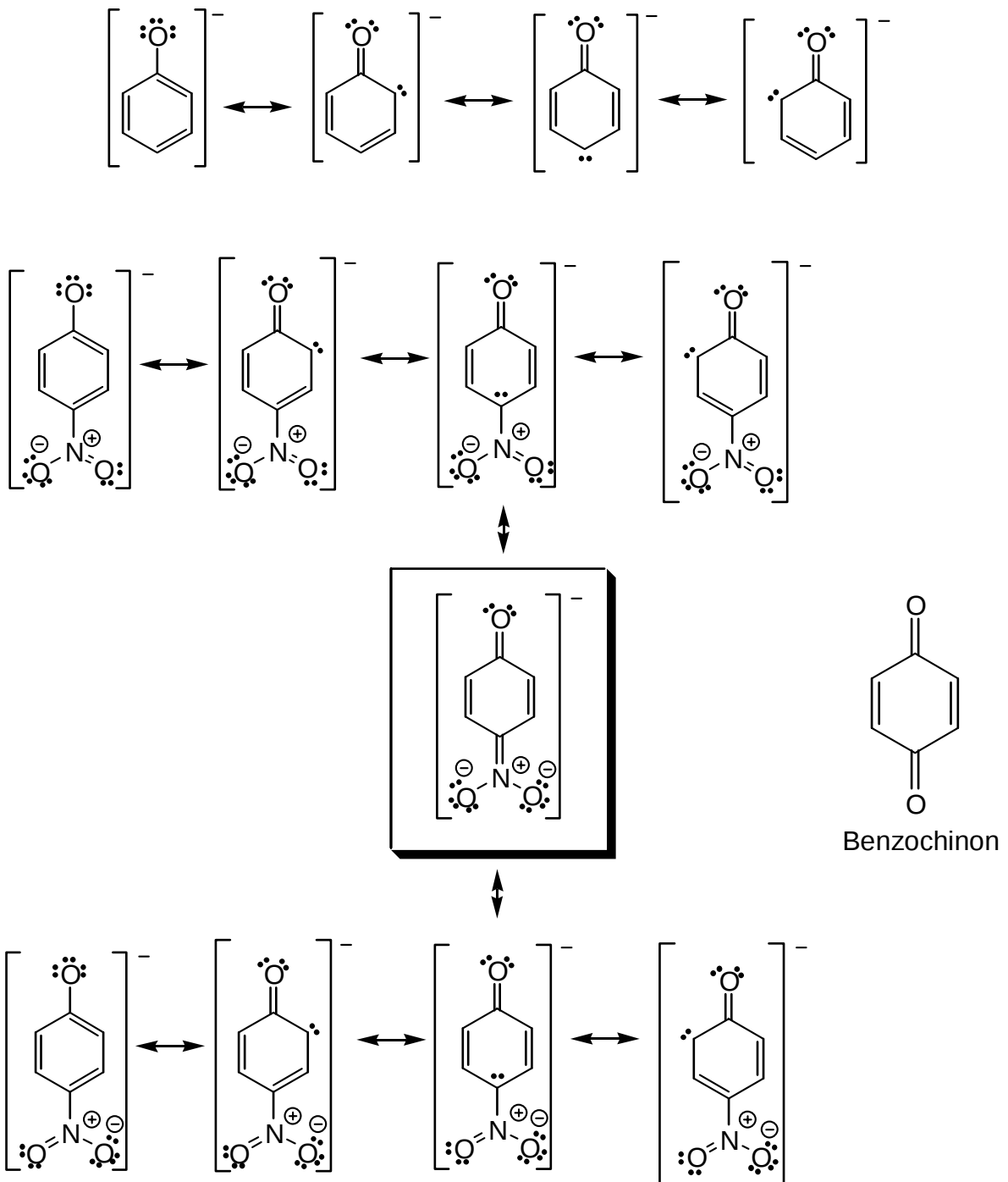
Stamm: Bicyclo[2.2.2]-octan

In solchen Fällen ist es besser, nicht die Stammfunktion "Amin" zu wählen, sondern den Kohlenwasserstoff; das Stickstoffatom wird über die a-Nomenklatur berücksichtigt.

4-Brom-1-aza-bicyclo[2.2.2]octan

N.B.: dieses Molekül ist nicht chiral

8. Zeichnen Sie möglichst viele (mesomere) Grenzstrukturen folgender Phenolate:

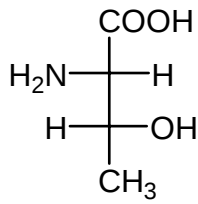


Im Fall des p-Nitrophenols gibt es (neben einer grösseren Zahl von gleichwertigen Grenzstrukturen) eine besonders stabilisierte Struktur: eine chinoide Grenzstruktur (eingerahmt). Eine wesentlich grössere Stabilität der entsprechenden Base bedeutet aber, dass diese Base markant schwächer sein muss.

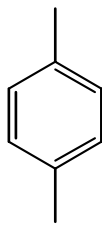
In der Tat:

$pK_a(\text{Phenol}): 9.9$ $pK_a(\text{Nitrophenol}): 7.15$

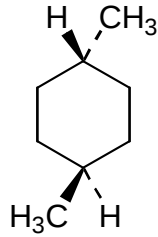
9. Welche der folgenden Moleküle sind chiral?



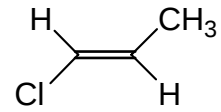
chiral, 2 verschiedene Chiralitätszentren



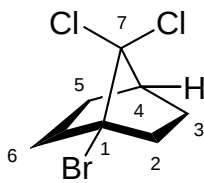
achiral, Molekül planar



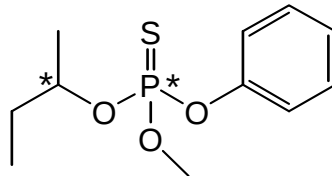
achiral, Spiegelebene senkrecht zur Papierebene vorhanden



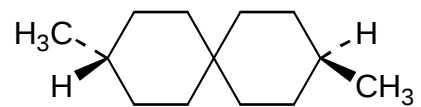
achiral, Molekül planar



achiral, Spiegelebene durch die Atome 1, 4 und 7 vorhanden



chiral, 2 verschiedene Chiralitätszentren (das Phosphoratom ist auch ein Chiralitätszentrum)



chiral; keine Chiralitätszentren, aber eine Chiralitätsachse vorhanden

