

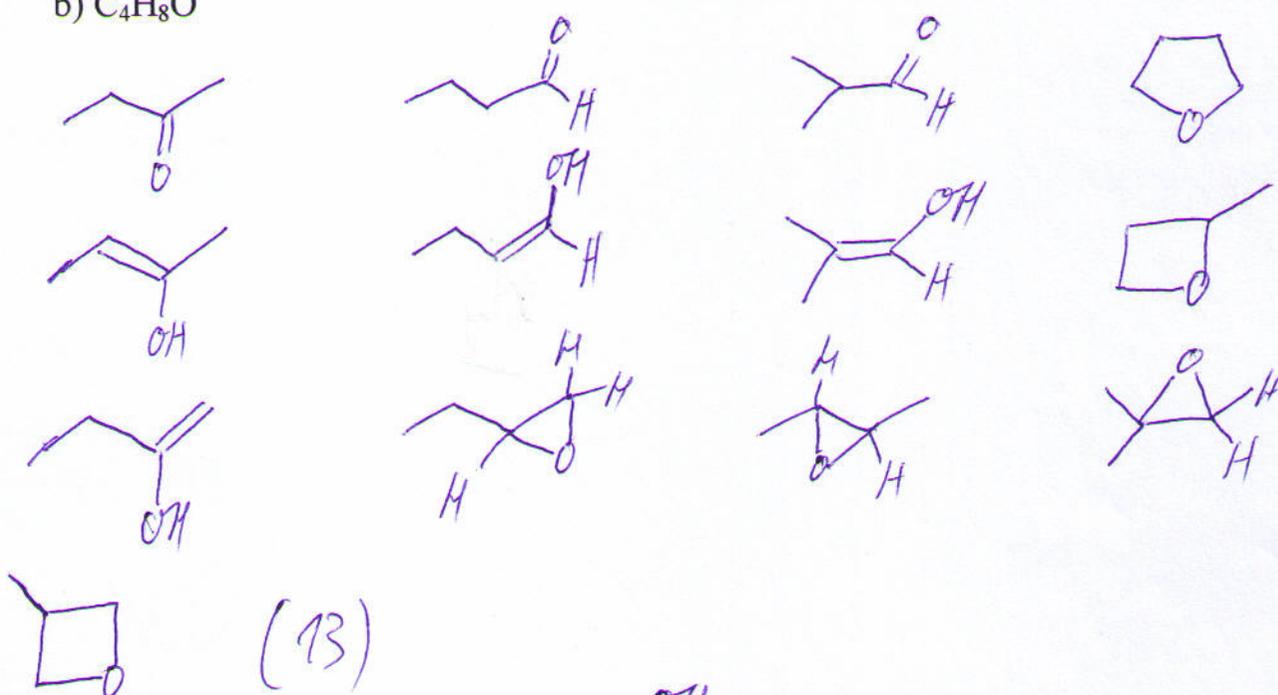
Übungsaufgaben zur Vorlesung OC 15 „Stereochemie“

1) Geben Sie alle möglichen Konstitutionsisomere zu folgenden Summenformeln an!

a) C_3H_9N



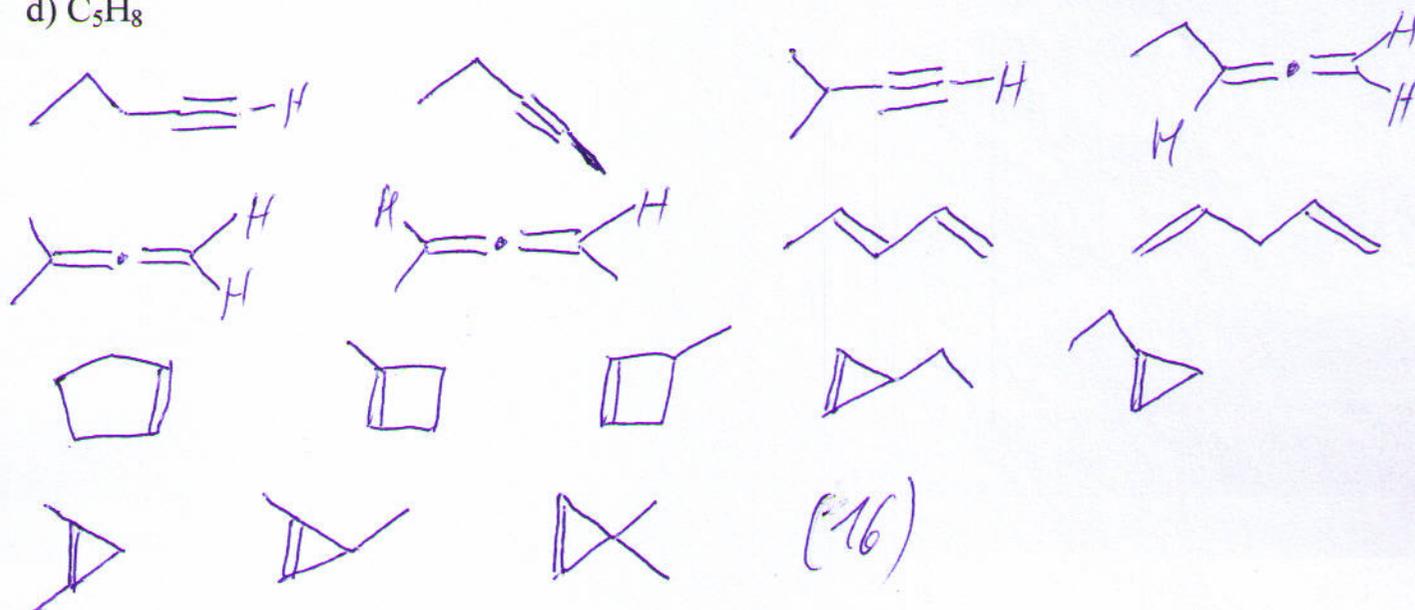
b) C_4H_8O



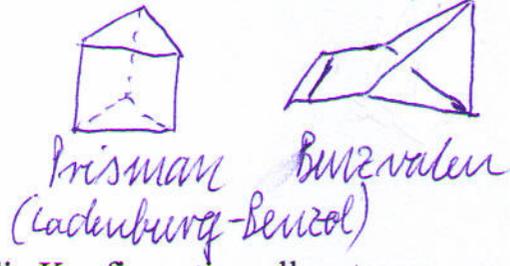
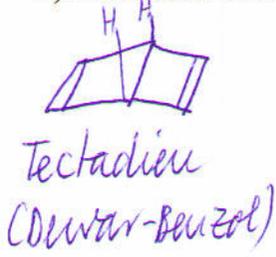
c) C_3H_8O



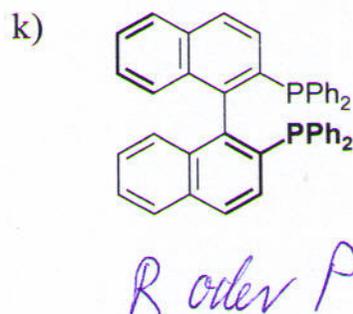
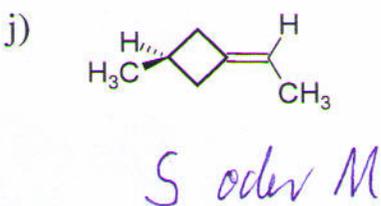
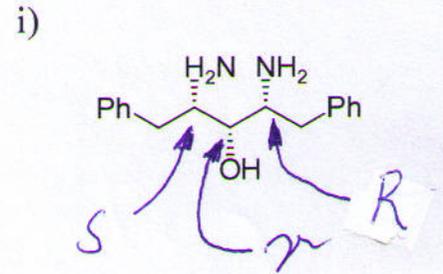
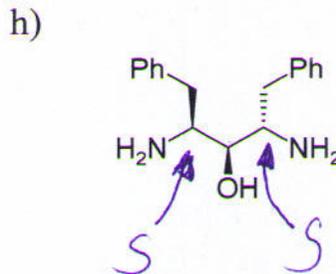
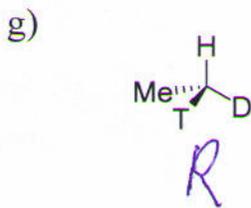
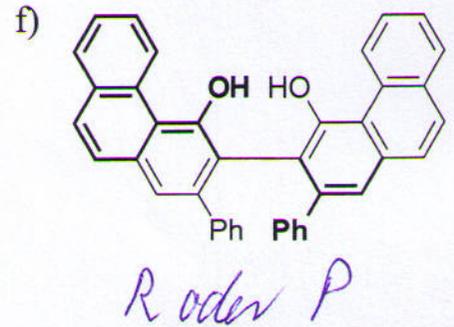
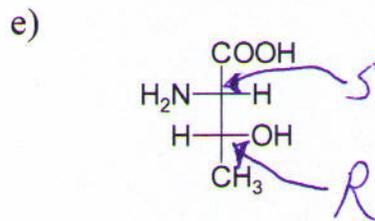
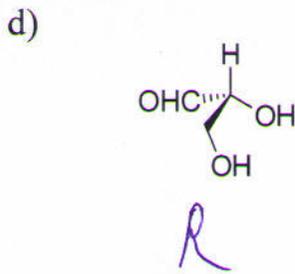
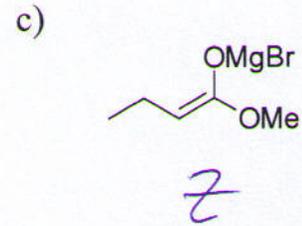
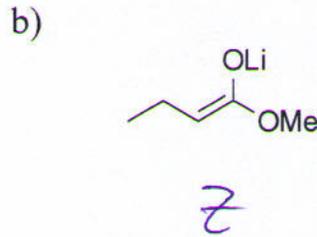
d) C_5H_8



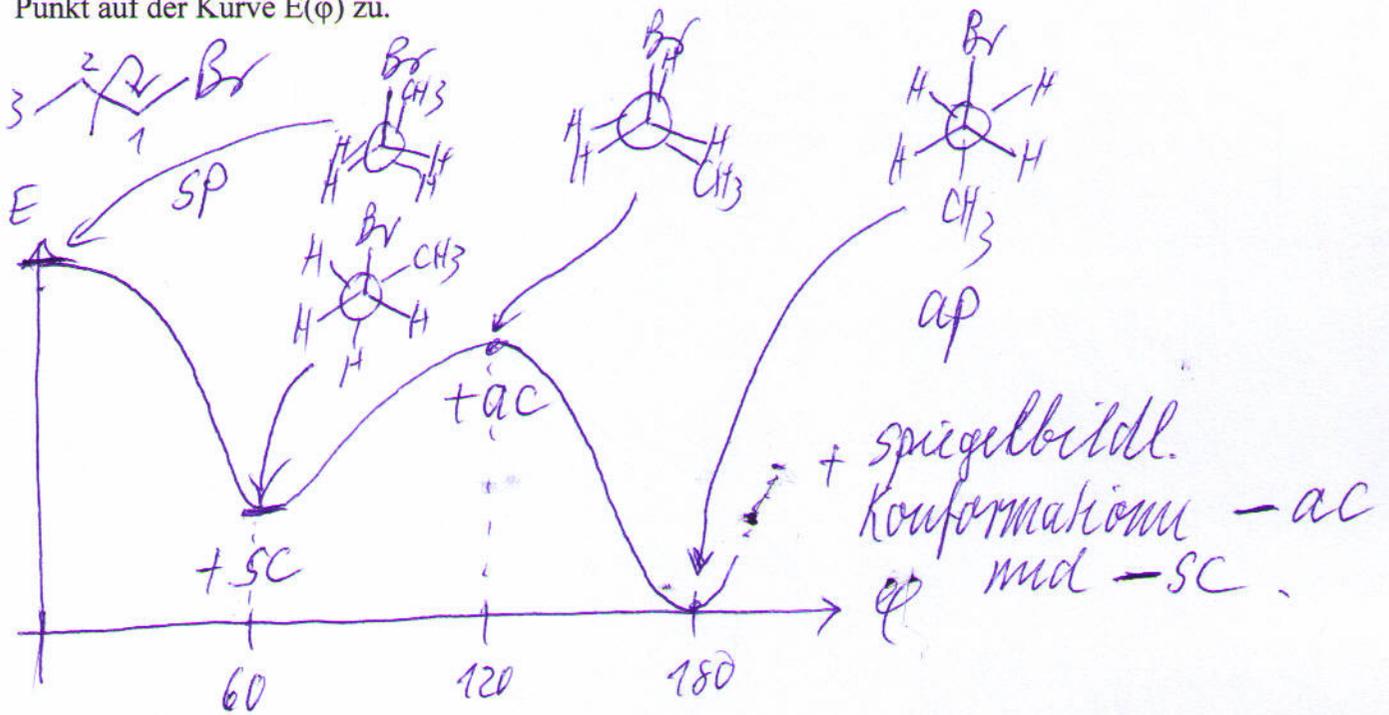
2) Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen aller Valenzisomere von Benzol!



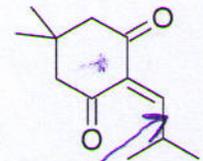
3) Bestimmen Sie die Konfiguration aller stereogenen und ggf. pseudostereogenen Elemente in folgenden Verbindungen! Geben Sie zusätzlich an, um welche Art von Chiralität es sich handelt (zentrale, axiale, helicale, planare)



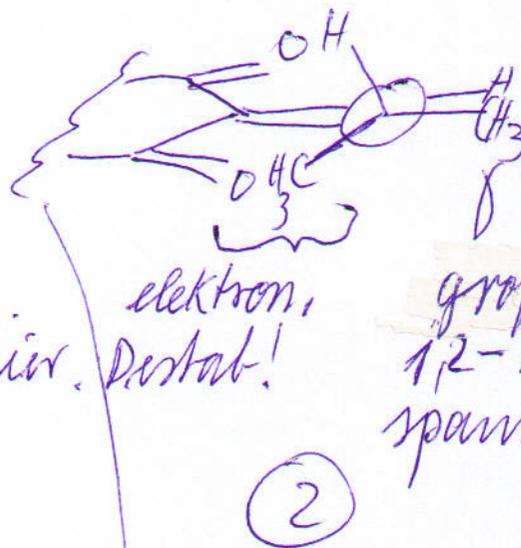
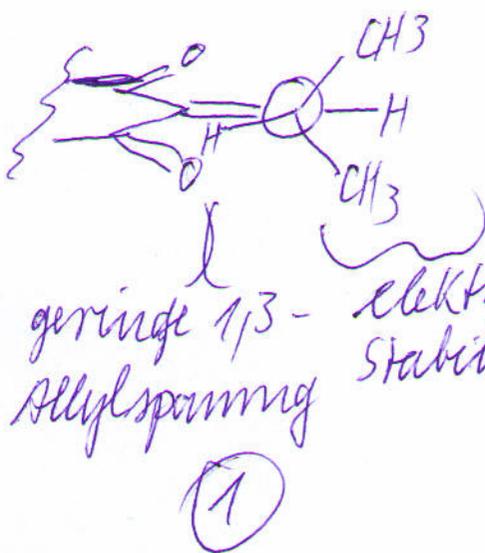
4) Geben Sie alle Konformere von 1-Brompropan für die Rotation um die C1-C2-Bindung an. Berücksichtigen Sie dabei, dass Br etwa so groß ist wie CH₃. Ordnen Sie den Konformern einen Punkt auf der Kurve E(φ) zu.

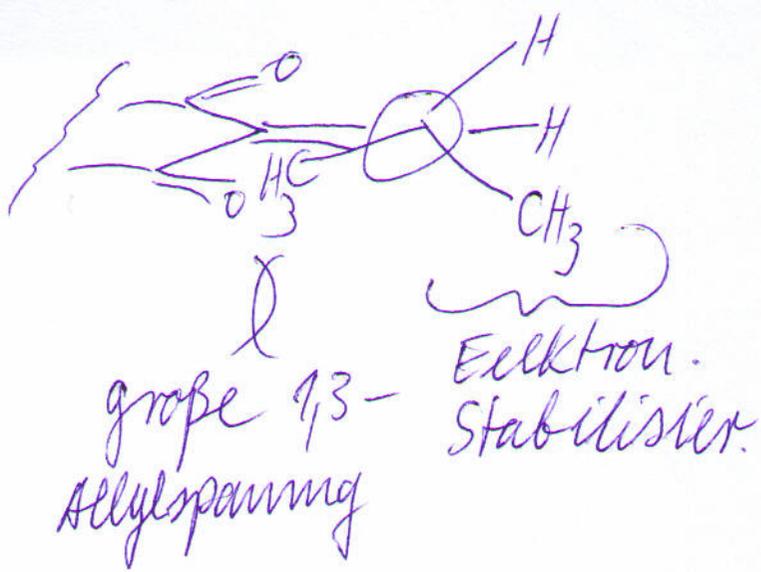


5) Geben Sie alle möglichen Konformationen von nebenstehender Substanz an! Welches ist die stabilste Konformation? Begründung? Welches ist die am wenigsten stabile Konformation? Begründung?

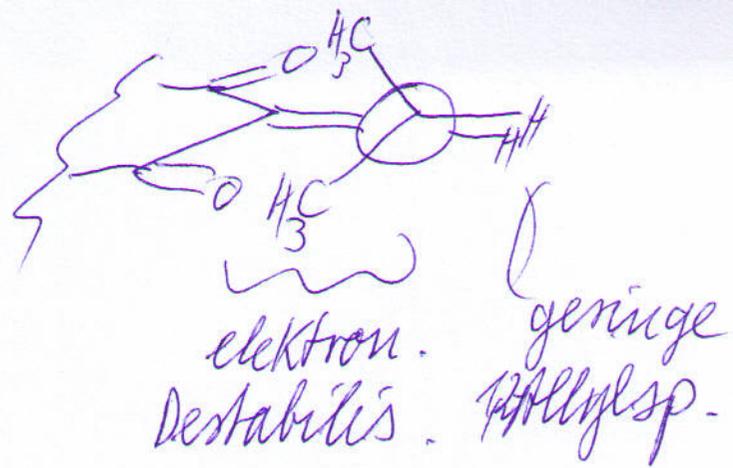


6-Ring mit 3 sp²-hybr. C-Atomen ⇒ eben!
 ⇒ Für Konformationen nur Drehung um wichtig!

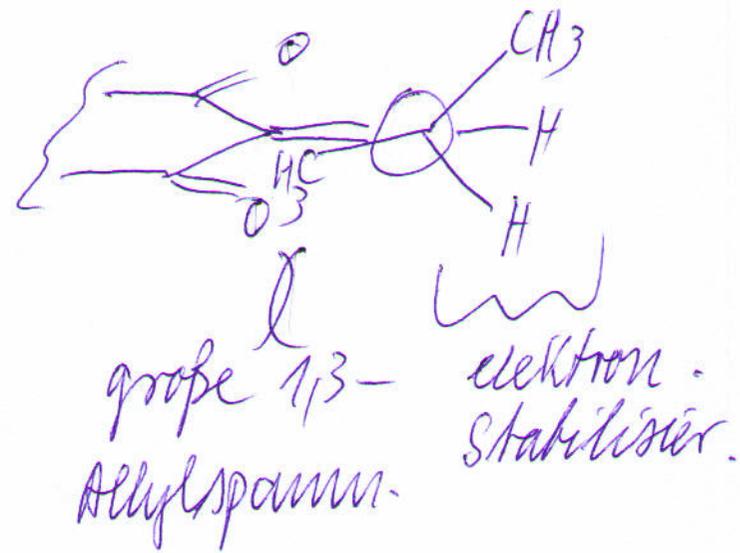




③

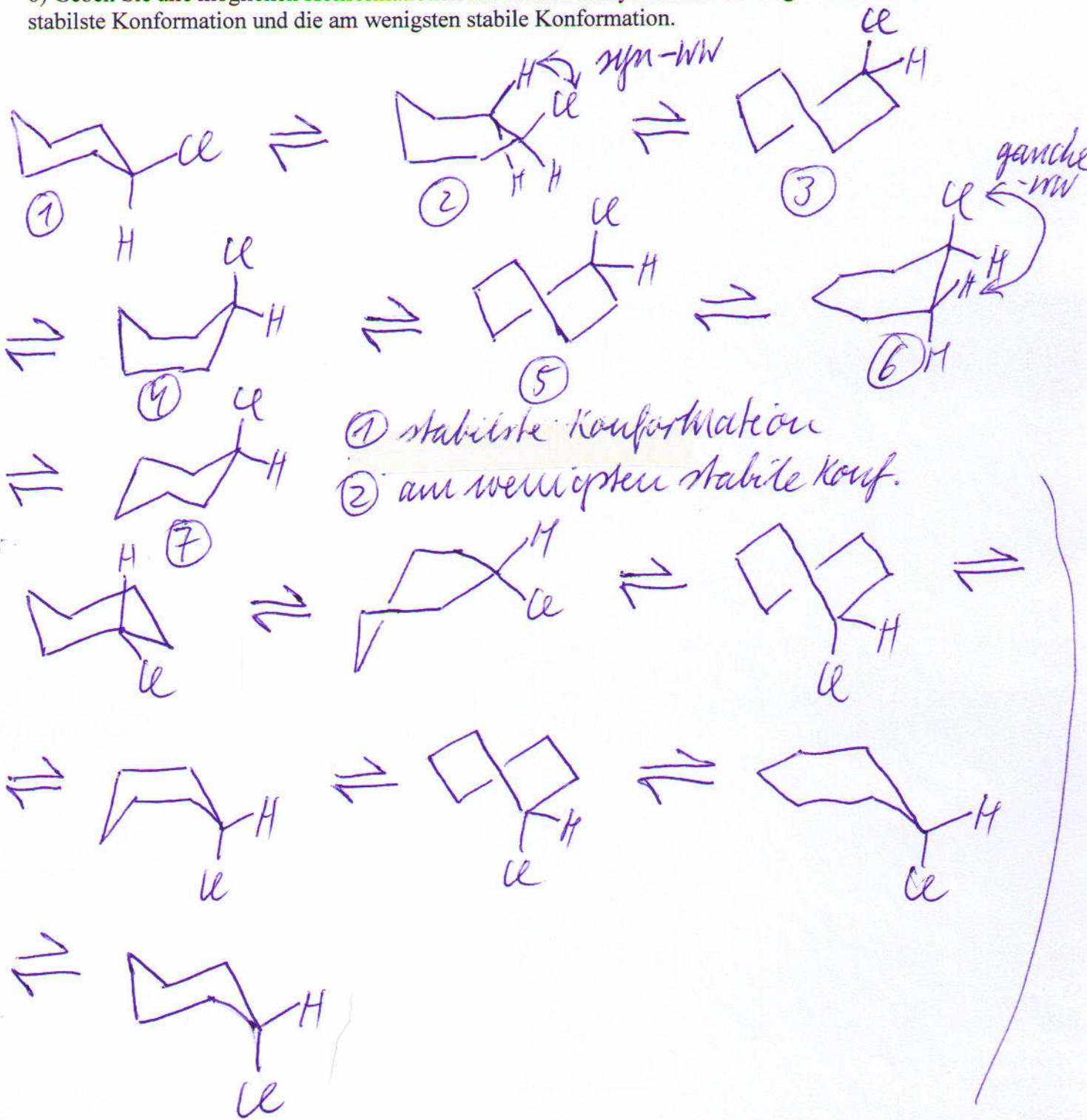


④



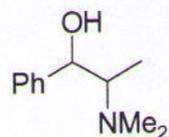
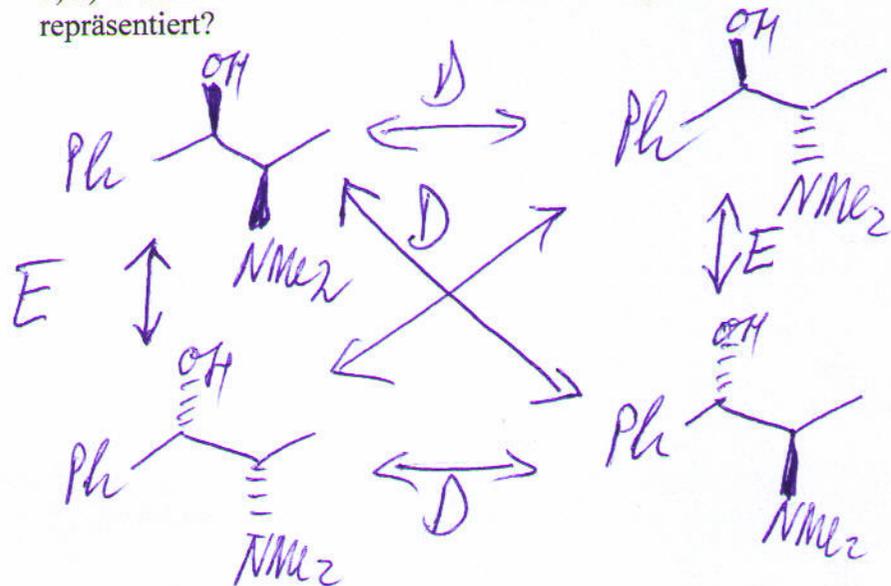
Auf Grund Elektronischer Stabilisierung und geringer (≈ 0) 1,3-Allylspannung ist Konformation ① die stabilste!

6) Geben Sie alle möglichen Konformationen für Monochlorcyclohexan an. Begründen Sie die stabilste Konformation und die am wenigsten stabile Konformation.



der zweite Satz von Konformationen führt zu spiegelbildlichen Verhältnissen im Vgl. zum ersten.

7) a) Welche Stereoisomeren werden durch folgende Konstitutionsformel repräsentiert?



E: Enantiomere

D: Diastereomere

b) Welche davon verhalten sich wie Enantiomere, welche verhalten sich wie Diastereomere?

c) Wie kann man die Diastereomere präparativ auftrennen? Geben Sie mindestens 2 verschiedene Methoden dafür an?

Säulenchromatogr. (Flash) oder präp.-HPLC, Umkristallisieren, Destillieren, ...

d) Wie kann man die jeweiligen Enantiomere präparativ voneinander trennen? Geben Sie zwei verschiedene Methoden dafür an.

präp.-HPLC mit chiraler Säule,

Derivatisieren m. enantiomerenreiner Säure (Ester)
und dann Diastereomerenuntrennung

Derivatisieren m. Enantiomerenreiner Säure (→ Salz)
dann z.B. Umkristallisieren.

e) Wie können Sie nach der präparativen Trennung der Enantiomere für jede Substanz deren Enantiomerenreinheit experimentell bestimmen? Geben Sie auch hierfür zwei unterschiedliche Methoden an!

① Drehwert, falls spez. opt. Rotation d. enantiomerenreiner Substanz bekannt ist

② chirale HPLC oder chirale GC (jew. analyt.)

③ Derivatisieren und Diastereomerenanalytik
(achirale HPLC oder NMR)

f) Wie kann man die Absolutkonfiguration von den stereogenen Zentren experimentell bestimmen? Auch hierfür sollten Sie mindestens 2 Methoden „aus dem Ärmel schütteln“.

- ① Derivatisieren* d. OH-Gruppe \rightarrow Kristalle
 \rightarrow Röntgenstruktur (geht auch mittels anomaler Röntgenbeugung ohne Derivatisierung*)
 * mit enantiomerenreiner Säure (oder auch für NMe₂-Gruppe anwendbar \rightarrow Salzbildung)
- ② CD-Spektroskopie \rightarrow experimentelles CD-Spekt.
 Berechnen d. CD-Spekt. für beide Enantiomere
 u. Vergleich mit gemessenem Spekt.
- ③ Derivatisieren z.B. m. Mosher-Säure (beide Enantiomere)
 $\rightarrow \Delta\delta = \delta_{RX} - \delta_{SX}$ Bestimmen aus NMR-Spektren

8) Ein Chemiker hat angeblich eine enantiomerenreine Verbindung synthetisiert und davon einen Drehwert aufgenommen. In seinem Protokoll stehen nur folgende Angaben: $[\alpha]^D = 27,3$ Grad. Was hat der Chemiker falsch gemacht? Begründen Sie Ihre Antwort.

richtig : $[\alpha]_D^T = 27,3 \text{ (c, LM)}$

Fehler : T fehlt, D an falscher Stelle (oben statt unten)

Grad ist falsche Einheit, weil korrekte Einheit $\frac{\text{Grad} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}}$ nichts anschauliches ergibt, wird Einheit weggelassen
 c, LM fehlen.