

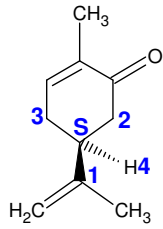
Drill&Practice: Fortgeschrittene Studien

Aromastoffe und Enantiomere

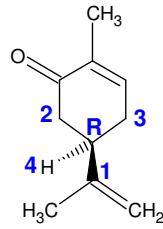
1. Enantiomere haben, wie oben erläutert, völlig unterschiedliche Eigenschaften. Hier finden Sie eine Anzahl von Substanzen, die auf unser sensorisches System einen unterschiedlichen Eindruck machen, sie riechen verschieden.

Bezeichnen Sie alle Chiralitätszentren mit R oder S.

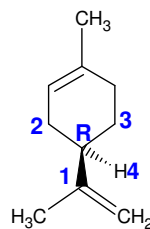
Die Zahlen bezeichnen die Prioritäten: 1 ist höchste Priorität, 4 niedrigste



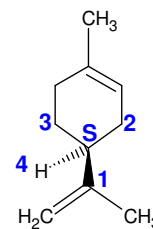
Kümmel



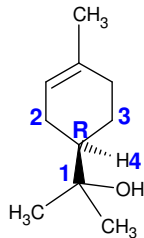
Pfefferminz



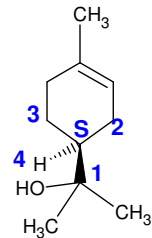
frische Orange



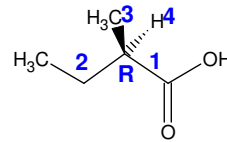
Terpentin-Note, Zitrone



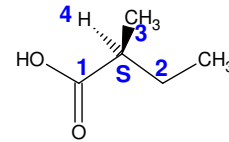
schwerer Flieder



kalte Pfeife



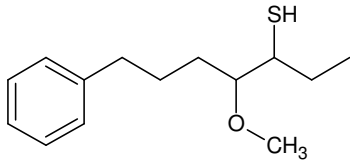
käsigschweissig



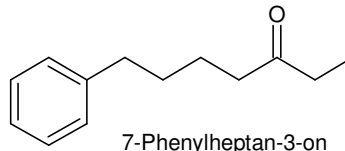
fruchtig-süß

Zu finden unter <http://www.leffingwell.com/chirality/chirality.htm>

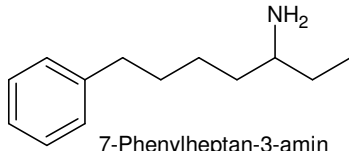
2. Notieren Sie die IUPAC Namen inkl. stereochemischer Bezeichnungen.



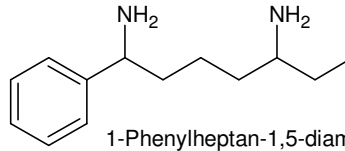
4-Methoxy-7-phenylheptan-3-thiol



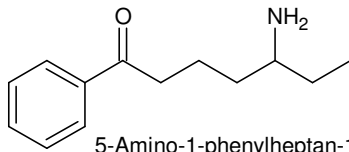
7-Phenylheptan-3-on



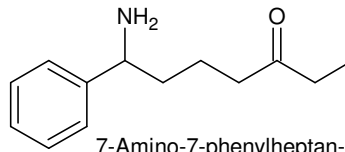
7-Phenylheptan-3-amin



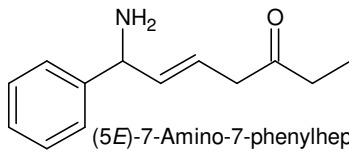
1-Phenylheptan-1,5-diamin



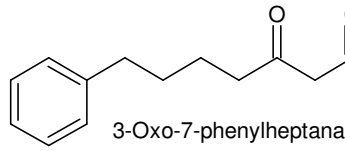
5-Amino-1-phenylheptan-1-on



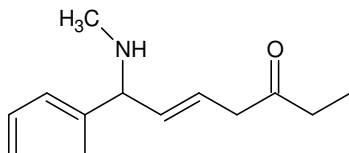
7-Amino-7-phenylheptan-3-on



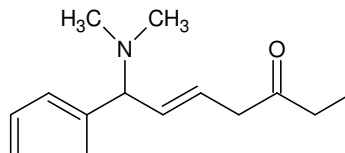
(5E)-7-Amino-7-phenylhept-5-en-3-on



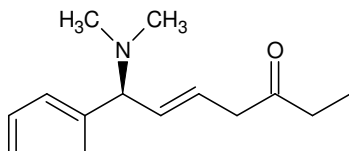
3-Oxo-7-phenylheptanal



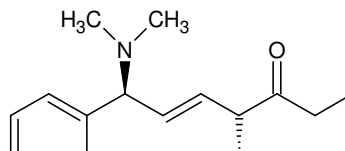
(5E)-7-N-Methylamino-7-phenylhept-5-en-3-on



(5E)-7-N,N-Dimethylamino-7-phenylhept-5-en-3-on

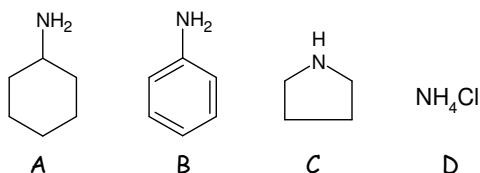


(5E,7S)-7-N,N-Dimethylamino-7-phenylhept-5-en-3-on



(4R,5E,7S)-7-N,N-Dimethylamino-4-methyl-7-phenylhept-5-en-3-on

3. Basizität (Protonenaufnahmebereitschaft) von Stoffen ist der Acidität genau entgegengesetzt. Stoffe sind dann besonders basisch, wenn die Elektronendichte am Atom, welches das freie Elektronenpaar trägt, besonders gross ist. Ordnen Sie mit Hilfe von M- und/oder I-Effekten folgende Stoffe nach ihrer Basizität ein. Begründen Sie.



D ist ein Salz. Das Cl^- ist nach Säure-Base Tabelle eine sehr schwache Base. Geringste Basizität.

Generelle Überlegung: Wird das freie Elektronenpaar am N „verstärkt“ oder „abgezogen“, oder anders ausgedrückt: Nimmt die Elektronendichte am N zu oder ab?

A: Aminogruppe hat einen -I-Effekt (keinen +M-Effekt, da keine p-Orbitale vorhanden!). Elektronendichte wird also erhöht.

B: Aminogruppe hat einen -I-Effekt und einen +M-Effekt. Der +M-Effekt ist wichtiger. Elektronendichte am N wird abgezogen. Damit ist die Basizität von B geringer als von A.

C: Aminogruppe hat einen -I-Effekt (keinen +M-Effekt, da keine p-Orbitale vorhanden!). Elektronendichte wird also erhöht. An der Aminogruppe hängen 2 Alkylreste, die einen +I-Effekt erzeugen. Bei Molekül A hängt nur 1 Alkylrest dran. Elektronendichte am N wird bei C stärker erhöht als bei A.

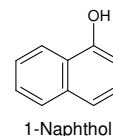
Somit ergibt sich die Reihe der Basisizität zu $C > A > B > D$.

(pKb-Werte aus Literatur 2.7 - 3.3 - 9.4 - ca. 21)

4. Organische Stoffe lassen sich trennen, wenn man sie zuerst in Diethylether löst und dann mit wässrigen Lösungen „ausschüttelt“ (Diethylether und Wasser sind nicht/kaum ineinander löslich.). Der sog. Schüttelgang ist eine stufenweise Ionisierung von Stoffen aufgrund von Säure-Base-Eigenschaften. Dadurch werden die organischen Stoffe wasserlöslich und lassen sich so aus einer organischen Lösungsmittelphase abtrennen.

Die Stufen sind: saure Lösung - leicht basische Lösung - stark basische Lösung.

In welcher Reihenfolge wird eine Stoffmischung aus 1-Naphthol, Cyclohexylamin, Benzoesäure und Octan-1-ol aufgetrennt?



Charakterisierung der Stoffe:

1-Naphthol sieht dem Phenol nicht unähnlich. Bei Abspaltung des H^+ kann die negative Ladung am O (Alkoholat) mesomer stabilisiert werden. 1-Naphthol ist (leicht) sauer.

Cyclohexylamin ist eine (relativ starke) Base. Diskussion siehe oben.

Benzoesäure ist eine Carbonsäure, somit (relativ stark) sauer.

Octan-1-ol ist ein Alkohol, deren Säurestärke allg. sehr gering ist.

Bei Zugabe der sauren Lösung wird zuerst das basischste der Moleküle protoniert, damit geladen und von der Diethyletherphase in die wässrige Phase überführt. Das basischste ist Cyclohexylamin, es geht zuerst in die wässrige Phase.

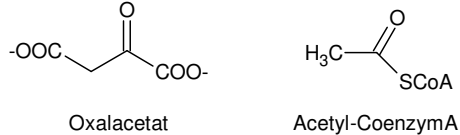
Bei Zugabe der leicht basischen Lösung werden die stärkeren Säuren deprotoniert. Zuerst wird Benzoesäure deprotoniert.

Bei Zugabe der stark basischen Lösung werden die schwächeren Säuren deprotoniert. Das schwächste ist Octan-1-ol. 1-Naphthol ist auch keine starke Säure, aber stärker als Octan-1-ol.

Somit ergibt sich die Reihenfolge, in der die Stoffe abgetrennt werden:

Cyclohexylamin - Benzoesäure - 1-Naphthol - Octan-1-ol

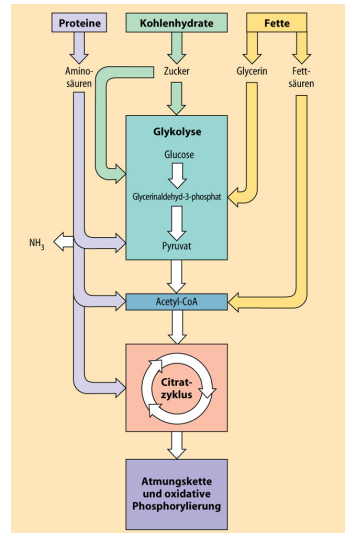
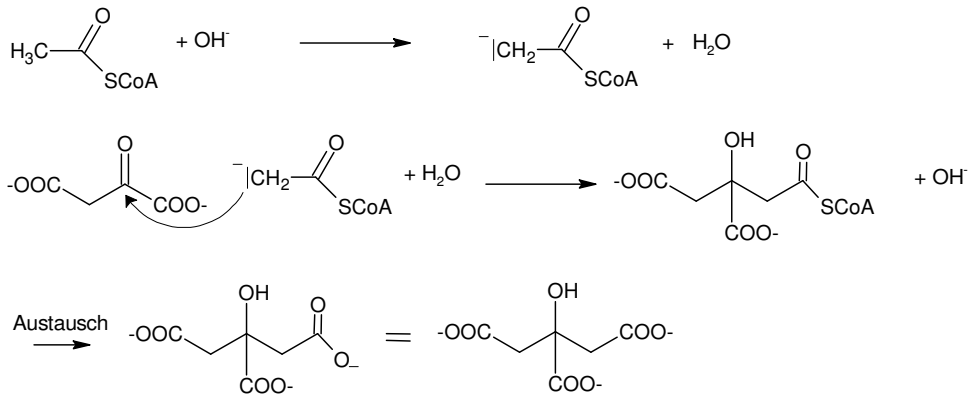
5. Der Citratcyclus ist die gemeinsame Endstrecke für den Abbau aller Nahrungsstoffe. Ein kleiner Ausschnitt ist die Reaktion von Oxalacetat mit Acetyl-Coenzym A zu Citrat, das Anion der Zitronensäure.



Formulieren Sie das Reaktionsschema im Sinne einer Aldolreaktion.

(Das -SCoA ist nicht weiter interessant. Um aus dem Zwischenprodukt das Citrat herzustellen, wird einfach die -SCoA Gruppe gegen eine -O⁻ Gruppe ausgetauscht. Dies geschieht in der Natur über mehrere Schritte und soll uns hier nicht interessieren.)

Zeichnen Sie das Citrat.



© Campbell/Reece, Biologie, 6. Aufl., 2004

Anmerkung zum Bild: Alle Stoffwechselwege der Proteine, Kohlenhydrate und Fette führen über den Citratcyclus.