

K.-H. Hellwich · C. D. Siebert

Übungen zur Stereochemie

191 Aufgaben und Lösungen

2., erweiterte Auflage

Dr. Karl-Heinz Hellwich

Postfach 10 07 31

63007 Offenbach

E-Post: khellwich@web.de

Dr. Carsten D. Siebert

65936 Frankfurt a. M.

E-Post: dr.cdsiebert@web.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN 978-3-540-46132-6 2. Aufl. Springer Berlin Heidelberg New York

DOI 10.1007/978-3-540-46134-0

ISBN 978-3-540-01299-3 1. Aufl. Springer Berlin Heidelberg New York

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Springer ist ein Unternehmen von Springer Science+Business Media

springer.de

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003 und 2007

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften. Text und Abbildungen wurden mit größter Sorgfalt erarbeitet. Verlag und Autoren können jedoch für eventuell verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Satz und Herstellung: LE-TEX Jelonek, Schmidt & Vöckler GbR, Leipzig

Umschlaggestaltung: WMXDesign, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier 2/3100/YL – 543210



Dr. Karl-Heinz Hellwich und Dr. Carsten D. Siebert

Dr. phil. nat. Karl-Heinz Hellwich

Jahrgang 1962, studierte 1983–1989 Chemie mit Schwerpunkt Stereochemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt a. M. Neben der anschließenden Forschungstätigkeit über Wirkstoffe zur Regulierung des Fettstoffwechsels im dortigen Institut für Pharmazeutische Chemie lehrte er 1989–1995 Organische Chemie. Außerdem hielt er 1991–2001 Seminare über chemische Nomenklatur. Auf die Berufung zum Gutachter der IUPAC-Kommission für Nomenklatur der Organischen Chemie 1993 folgten langjährig Lehraufträge für Stereochemie und für chemische Nomenklatur im Institut für Pharmazie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena. 1996 erfolgte seine Promotion, 1998 wurde er offizielles Mitglied der IUPAC-Kommission für Nomenklatur der Organischen Chemie. Nach der Veröffentlichung eines allgemein anerkannten Fachbuches über chemische Nomenklatur und etlicher Fachübersetzungen wurde er 1999 bei der Beilstein GmbH und später im Beilstein-Institut in Frankfurt a. M. angestellt. Seit 2006 ist er ordentliches Mitglied des Division Committees der Division on Chemical Nomenclature and Structure Representation der IUPAC.

Dr. phil. nat. Carsten D. Siebert

Jahrgang 1967, studierte 1989–1994 Chemie und Pharmakologie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt a. M. In seiner Diplomarbeit und Dissertation im Fachbereich Pharmazie beschäftigte er sich im Rahmen von Kooperationen mit der Industrie und dem Institut für Neurophysiologie der Humboldt-Universität zu Berlin mit der Synthese und

Testung von Wirkstoffen zur Therapie und Aufklärung zentralnervöser Erkrankungen. Nach mehrjähriger Assistenz am Lehrstuhl für Pharmazeutische Chemie und erfolgter Promotion wechselte er 1999 zur Beilstein Chemiedaten und Software GmbH in Frankfurt a. M. Ende des Jahres 2001 wurde er nach langjähriger freier Mitarbeit bei ABDATA Pharma-Daten-Service in Eschborn/Ts. angestellt. In der pharmazeutischen Redaktion betreut und konzipiert er Arzneimittelinformationssysteme für Apotheken, Krankenhäuser und Arztpraxen. Darüber hinaus arbeitet er regelmäßig mit Lehrbuchautoren zusammen.

Herrn Prof. Dr. Hermann Linde (1929 – 2001) gewidmet

Geleitwort

Als Autor des wohl ersten modernen Lehrbuches der Stereochemie (Eliel, „Stereochemistry of Carbon Compounds“, McGraw-Hill, 1962) und Mitverfasser oder „Pate“ dreier kürzlich erschienenen Bücher zu diesem Thema (Zitate [1–3] im Anhang/Literatur), freue ich mich wirklich, daß endlich ein umfassendes Übungsbuch zur Stereochemie erschienen ist. In den letzten 40 Jahren bin ich sehr häufig nach Aufgaben für Studenten gefragt worden, mit deren Hilfe sie sich die oben erwähnten Lehrbücher erarbeiten könnten. Meine Antwort lautete immer, daß jeder Dozent seinen eigenen Aufgabenkatalog zusammenstellen müsse. Das ist also nun vorbei! Ich habe selbst viele, viele Übungsblätter erarbeitet und kann daher versichern, daß nirgendwo sonst das Fachgebiet so umfassend (und so anregend) abgefragt wird wie in diesem Buch.

Die 191 Übungsaufgaben des Buches behandeln praktisch alle Aspekte der Stereochemie, darunter Nomenklatur, stereogene Elemente (Zentren, Achsen, Ebenen) und ihre Deskriptoren, Symmetrie, die anorganische Stereochemie, Bestimmung des Enantiomerenüberschusses, Konformation cyclischer und acyclischer Verbindungen und mehr. Die Antworten enthalten außer der Lösung der Aufgabe auch häufig Erklärungen der zugrunde liegenden Prinzipien. Die Aufgaben sind mehr oder weniger nach steigendem Schwierigkeitsgrad geordnet. (Tatsächlich habe ich bei einigen der Aufgaben gegen Ende des Buches ganz schön geschwitzt!)

Eine ganze Reihe von Fragen bezieht sich auf Naturstoffe und/oder Pharmaka. Dies sollte nicht nur das Interesse angehender Chemiker und Molekularbiologen wecken, sondern auch zukünftige Pharmazeuten, Pharmakologen und Ärzte anregen und fesseln, die Aufgaben zu bearbeiten.

Wie oben erwähnt, befreit das Buch den Dozenten quasi von der Erstellung eigener Übungsbögen, macht aber seine Rolle als Lehrer in keiner Weise überflüssig. Da sich die Aufgaben auf kein spezielles Lehrbuch beziehen, werden sie sicherlich nicht in der Reihenfolge präsentiert, in der ein bestimmtes Thema in einer Vorlesung behandelt wird, und müssen daher im Verlauf der Vorlesung entsprechend zugewiesen werden. Außerdem ist die

Gesamtzahl der Aufgaben zu umfangreich für die meisten Studenten und es ist daher ratsam, daß der Dozent Übungen auswählt.

Die Antworten zu vielen der Aufgaben können und sollen zum Nachdenken und Diskutieren anregen. Eine Möglichkeit wäre, die Studenten während der Übungen in Gruppen einzuteilen und die Antworten des Buches – da diese gegeben werden, ist eine Benotung sowieso sinnlos – diskutieren zu lassen (am besten mit Hilfe einfacher, preiswerter Molekülmodelle). Gegebenenfalls kann der Dozent am Ende in die Diskussionen eingreifen, um die schwierigsten Fragen zu beantworten. Dieses Vorgehen bietet dem Dozenten eine gute Möglichkeit, die Denk- und Argumentationsfähigkeit der Studenten zu beurteilen.

Und nun darf ich Sie einladen, sich den Aufgaben zu stellen!

Ernest L. Eliel

University of North Carolina at Chapel Hill
15. Juli 2003

Vorwort zur 2. Auflage

Ein Übungsbuch zur Stereochemie zu schreiben, schien zu Beginn nicht mehr als eine originelle Idee zu sein. Nachdem aber der Gedanke etwas gereift und die ersten Aufgaben formuliert worden waren, wurden die Vorstellungen über den Schwerpunkt und den Umfang konkreter, und schließlich stand das Konzept, das wir dem Springer-Verlag im Jahre 2002 vortrugen. Bis zu diesem Zeitpunkt gab es ein solches Werk nicht, so daß wir den Verlag überzeugen konnten.

Frau Dr. Hertel, der wir an dieser Stelle ganz herzlich danken, ermöglichte es, daß dieses Übungsbuch in kurzer Zeit verwirklicht wurde. Nachdem die erste Auflage und ein korrigierter Nachdruck der *Übungen zur Stereochemie* auf großes Interesse bei Studierenden und Lehrenden – nicht nur im Inland – gestoßen waren, konnte im Herbst 2006 eine englischsprachige Ausgabe vorgelegt werden.

Sie halten nun die zweite Auflage der *Übungen zur Stereochemie* in den Händen. Das didaktisch klare Konzept der Einteilung in einen Aufgabenteil und einen sich anschließenden ausführlichen Lösungsteil, das von unseren Lesern ausnahmslos positiv bewertet wurde, sowie der Umfang wurden beibehalten. An einigen Stellen wurden jedoch sprachliche sowie bildliche Präzisierungen und inhaltliche Ergänzungen, die dem didaktischen Anspruch Rechnung tragen, vorgenommen. Vor allem in den Lösungen der Aufgaben 2, 18, 28, 48, 53a, 66, 79, 101, 104c, 105, 125 und 189 wurden Textpassagen ergänzt und Graphiken überarbeitet. Ferner wurden neben einer Handvoll orthographischer Korrekturen die Lösungen der Aufgaben 31h und 53d korrigiert sowie Unstimmigkeiten in den Formeln von Aufgabe und Lösung 171d beseitigt. Bei dieser Gelegenheit sind auch einige Strukturformeln und Namen an die aktuellen IUPAC-Empfehlungen angepaßt worden. Auf den aktuellen Stand gebracht wurden auch die Informationen über die als Beispiele verwendeten Arzneistoffe. Schließlich wurden das Sachverzeichnis um einige Begriffe erweitert und das Literaturverzeichnis aktualisiert.

Für konstruktive Kritik, die zu einem Teil der genannten Verbesserungen führten, danken wir Prof. Dr. Volker Schurig, Tübingen, und Dr. Allan D. Dunn, Frankfurt a. M. Nun aber wünschen wir gutes Gelingen beim Üben und Nachschlagen!

Karl-Heinz Hellwich

Carsten D. Siebert

Im Januar 2007

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Aufgaben	3
Lösungen	57
Anhang	183
Rangfolge ausgewählter Substituentengruppen im CIP-System ..	185
Flußdiagramm zur Ermittlung der Symmetriepunktgruppe	186
Literatur	187
Sachverzeichnis	191