

Hier eine anspruchsvolle Aufgabe für Fans der Organischen Chemie!

Aufgabe

Zwei isomere Verbindungen A und B besitzen die molare Masse $M = 130 \text{ g/mol}$.

Die Analyse ergab: 46,15 % C; 4,62 % H; 49,23 % O.

Sie unterscheiden sich jedoch in Schmelzpunkt und pK_a -Wert: $\text{Fp.}(A) = 91^\circ\text{C}$; $\text{Fp.}(B) = 202^\circ\text{C}$;

$\text{pK}_a(A) = 2,42$; $\text{pK}_a(B) = 3,10$.

Zur Aufklärung ihrer Strukturen wurden folgende Reaktionen durchgeführt:

- 1 Beide entfärben Bromwasser und saure KMnO_4 -Lösung.
- 2 Beide verbrauchen bei quantitativer Hydrierung unter Normalbedingungen 172,4 mL H_2 pro 1 g Verbindung.
- 3 0,4524 g A oder B benötigen 69,6 mL NaOH ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) zur vollständigen Neutralisation.
- 4 A oder B ergeben bei Ozonolyse und anschließender oxidativer Aufarbeitung die Substanzen C und D.

C ist ein wichtiges anaerobes Stoffwechselzwischenprodukt.

D kommt in Spinat, Bambussprossen, Kakao, Klee und Sauerampfer sowie den Stielen von Rhabarber in relativ großen Mengen vor und bildet ein schwerlösliches Calcium-Salz. Dieses besitzt biologische Bedeutung als Hauptbestandteil von Nierensteinen oder zur Fraßverteidigung in Pflanzen (so z. B. in der Schild-Ampfer, Schmerwurz, Rhabarber, Pastinaken, in Dieffenbachien und Aronstabgewächsen).

- a) Berechnen Sie die Summenformel von A bzw. B.
- b) Entwickeln Sie die Strukturen von A, B, C und D an.
- c) Welche Reaktionen gibt A, hingegen B nicht?
- d) Die Reaktion von A oder B mit Bromwasserstoff HBr ergibt je nach Bedingungen die Produkte E und F.
 - Geben Sie Strukturen von E und F an (mit Begründung der Bedingungen).
 - Beschreiben Sie kurz den Reaktionsmechanismus A_E des obigen Umsatzes.
 - Kennzeichnen Sie die stereochemischen Besonderheiten von E und F.
 - Zeichnen Sie die Struktur eines Stereoisomeren in der Fischer-Projektion und kennzeichnen Sie dieses nach der R/S-Nomenklatur.
- e) Begründen Sie die unterschiedlichen pK_S -Werte von A und B anhand von Aciditäts-Struktur-Betrachtungen.
Erklären Sie die Aciditätsunterschiede von Maleinsäure und Fumarsäure.

	Formel	pK_{S1}	pK_{S2}
Maleinsäure		1,90	6,50
Fumarsäure		3,00	4,60