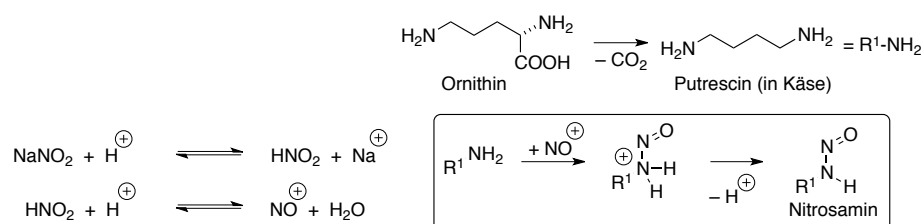


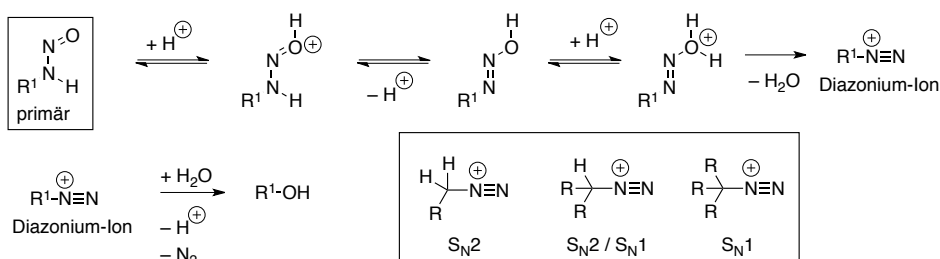
Vorlesung "Organische Chemie 1"

Übungsblatt 11

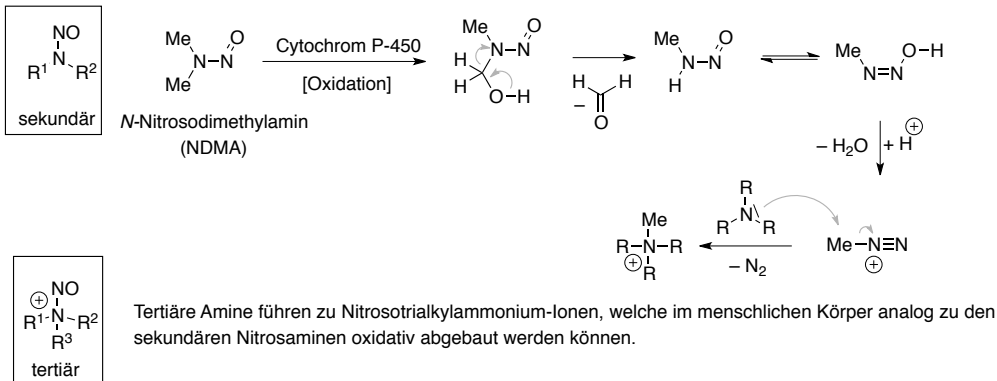
Ü1: Nitrosamine entstehen in der täglichen Nahrung vor allem dann, wenn Nitrit-Salze mit Aminen erhitzt werden. Warum stellt unter diesem Gesichtspunkt eine Salami-Pizza ein besonderes Risiko dar? Erläutern sie an ausgewählten Modellverbindungen, wie es in diesem Zusammenhang zur Bildung von Nitrosaminen kommen kann! Erklären Sie auch, welche Folgereaktionen sie von diesen Nitrosaminen in wässriger Lösung erwarten!



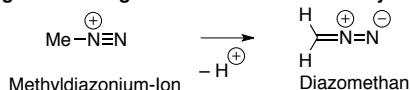
Bildung und Folgereaktion von primären Nitrosaminen in der Gegenwart von Wasser



Möglicher Abbau und Folgereaktion von sekundären Nitrosaminen im menschlichen Körper



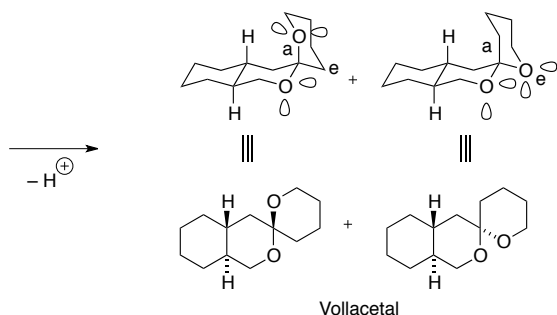
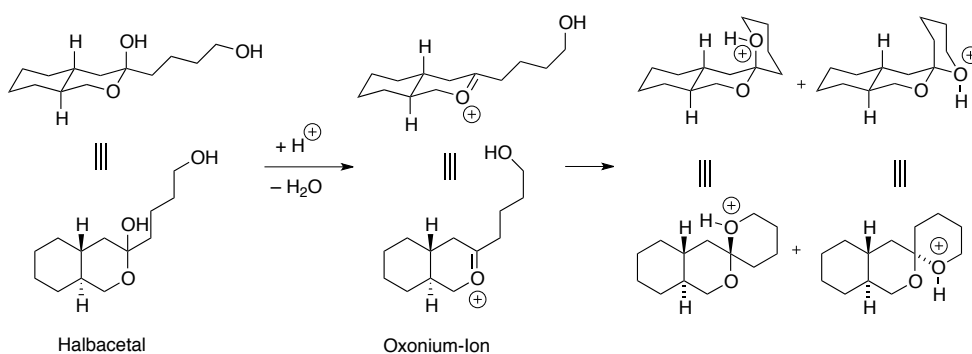
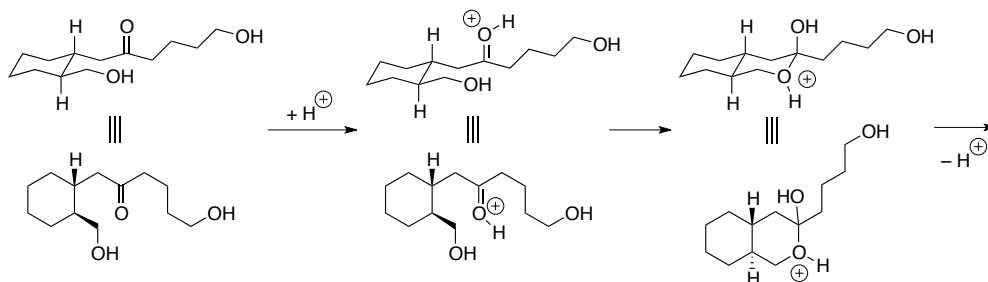
Mögliche Bildung von Diazomethan aus Methyl Diazonium-Ion in der Abwesenheit von Wasser



Take-Home Message

Nitrosamine werden unter anderem durch Reaktion von Pökelsalz (NaNO_2) mit primären und sekundären Aminen gebildet. Primäre Nitrosamine können zu Diazonium-Ionen oder Diazoverbindungen weiterreagieren. Im menschlichen Körper kann es ausgehend von Nitrosaminen zur Bildung von Diazonium-Verbindungen kommen, welche starke Alkylierungsmittel sind. Durch Reaktion mit den Basen der DNA kann es zu DNA-Schäden und in weiterer Folge zur Auslösung von Krebs kommen.

Ü2: Erwärmen von Keton **A** unter milden, sauren Bedingungen ergibt eine Mischung von zwei neuen Verbindungen der Summenformel $C_{13}H_{22}O_2$. Geben Sie für beide Produkte eine Strukturformel an, die auch die stereochemischen Gegebenheiten klar erkennen lässt! Geben Sie für eines der Produkte einen detaillierten Bildungsmechanismus an!

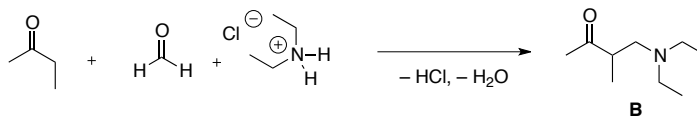


Take-Home Message

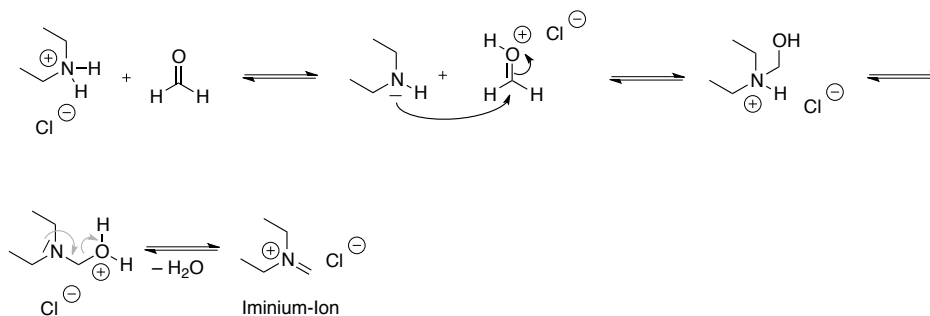
Die Reaktion von Ketonen (Aldehyden) mit Alkoholen in der Gegenwart von Säure führt zur Bildung von Vollketalen (Vollacetalen). Intermediär bildet sich hierbei ein Halbketal (Hemiketal) bzw. Halbacetal (Hemiacetal). Ketale und Acetale werden häufig als Schutzgruppen verwendet, da sie unter basischen Bedingungen stabil sind und nicht mit Nukleophilen reagieren. Das während der Reaktion gebildete Wasser kann durch azeotrope Destillation (Toluol) entfernt werden. Die Umkehrreaktion (Entschützung) erfolgt im wässrigen Milieu unter saurer Katalyse.

Was sind Halbaminale, Imine und Oxime?

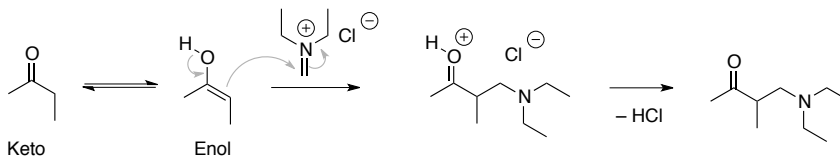
Zusatz-Ü3: Butan-2-on reagiert in Isopropanol als Lösungsmittel und bei Erhitzen mit Formaldehyd und Diethylammonium-Chlorid in 89% Ausbeute zu Keton **B**. Geben Sie für diese Reaktion einen detaillierten Reaktionsmechanismus an!



1) Aldehyde reagieren mit sekundären Aminen zu Iminium-Ionen



2) Enole (Nucleophile) reagieren mit Iminium-Ionen (Elektrophile) zu β -Aminoketonen = Mannich Reaktion



Take-Home Message

Amine und Aldehyde reagieren über Halbaminal(Hemiaminal)-Zwischenstufen zu den entsprechenden Iminen bzw. Iminium-Ionen (sekundäre Amine). Ketone liegen im Gleichgewicht mit der Enolform vor. Nucleophiler Angriff von Enolen am Kohlenstoff-Atom von Iminium-Ionen führt zur Ausbildung von β -Aminoketonen.

Bestimmen Sie bei organischen Reaktionen stets die nucleophile(n) und elektrophile(n) Komponente(n). Wo ist das elektronenreiche und wo das elektronenarme Zentrum? Nucleophile sind elektronenreich und Elektrophile sind elektronenarm. Ein Keton ist elektrophil, steht jedoch im Gleichgewicht mit der Enol-Form, welches nucleophil ist. Ein Iminium-Ion ist elektrophil. Ein Nucleophil greift ein Elektrophil an.