

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

1. Klausur zur Vorlesung OC I

31.05.2013

Prof. Dr. Christoph Schalley

Höchstpunktzahl:

100

Davon erreicht

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Nachname: +-----+	Fachrichtung () Biochemie
Vorname: +-----+	() Chemie
Matrikelnr.: +-----+	() Biologie
	() andere

Bitte beachten Sie:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
- Verwenden Sie die Rückseiten bei Bedarf als Entwurfspapier! Lösungen auf den Rückseiten werden nur dann bei der Korrektur berücksichtigt, wenn eindeutig und ausdrücklich darauf hingewiesen wird! Ansonsten werden Rückseiten als "Schmierpapier" nicht in die Wertung einbezogen!
- Verwenden Sie KEINEN Bleistift und KEINE Korrekturflüssigkeiten!
- Heftung bitte nicht öffnen! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie sich in sicherem Gewahrsam des Assistenten befinden.

Hinweis zum Datenschutz:

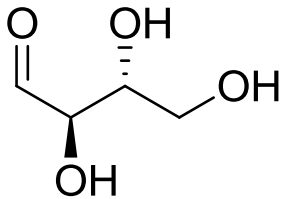
Die Klausurergebnisse stellen wir in einer Liste nach Matrikelnummern ohne Namensnennung und durch ein Passwort geschützt ins Netz. Sie können dieser Regelung zur Notenbekanntgabe widersprechen, wenn Sie damit nicht einverstanden sind. Wegen begrenzter Ressourcen können wir Ihnen Ihre Ergebnisse dann nur in der Klausureinsicht persönlich bekannt geben.

- Mit der Regelung bin ich NICHT einverstanden; mein Ergebnis soll NICHT in die Notenliste aufgenommen werden.**
-

Aufgabe 1:**insgesamt: 12 Punkte**

a) Zeichnen Sie die folgende Verbindung in der Fischer-Projektion! Legen Sie dabei das höchstoxidierte C-Atom in der Kette nach oben! Zeichnen Sie das gezeigte Konformer der Verbindung auch in der Newman-Projektion (entlang der C(2)-C(3)-Bindung) und in der Sägebockschreibweise!

6 Punkte



Keil-Strich

Fischer-Projektion

Newman-Projektion

Sägebock-Schreibweise

b) Bestimmen Sie mit Hilfe der Fischer-Projektion die absolute Konfiguration an allen Stereozentren nach den CIP-Regeln und kennzeichnen Sie sie entsprechend mit R oder S am jeweiligen Stereozentrum!

2 Punkte

c) Zeichnen Sie die stabilste Konformation von *cis*-1-*tert*-butyl-2-ethylcyclohexan in der Sesselform und übertragen Sie diese so in die Newman-Projektion, dass die stabilste Konformation eindeutig erkennbar ist!

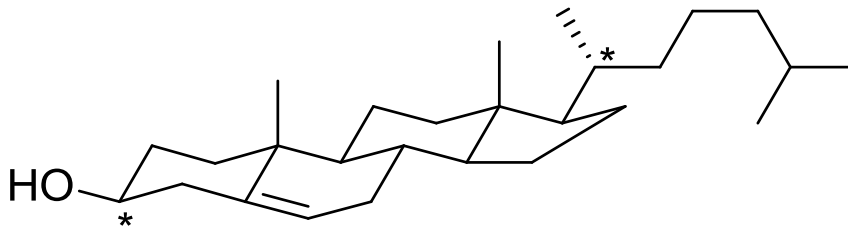
4 Punkte

Sesselform

Newman-Projektion

Aufgabe 2:**insgesamt: 12 Punkte**

Gezeigt ist die Sesselkonformation von Cholesterol.



a) Zu welcher Stoffklasse gehört die Verbindung?

1 Punkt

b) Zwei der vorhandenen Stereozentren sind mit einem Stern (*) markiert. Bestimmen Sie deren absolute Konfiguration nach den CIP-Regeln, indem Sie R und S an das jeweilige Stereozentrum schreiben!

2 Punkte

c) Markieren Sie alle weiteren Stereozentren im Molekül mit einem Stern (*) in der oben gezeigten Strukturformel!

3 Punkte

d) Zeichnen Sie das Molekül in der Keil-Strich-Schreibweise unter Beibehaltung der absoluten Konfiguration! Bitte zeichnen Sie das Ringsystem dabei flach und geben Sie die Verknüpfung der verschiedenen Ringe im Molekül (*cis* oder *trans*) korrekt an, indem Sie z.B. die dafür wichtigen Wasserstoffatome miteinzeichnen.

3 Punkte

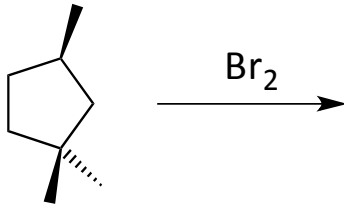
e) Die elektrophile Addition von Brom an Cholesterol verläuft stereoselektiv. Zeichnen Sie eines der beiden möglichen Produkte in der Sesselkonformation!

3 Punkte

Aufgabe 3:**insgesamt: 17 Punkte**

a) Die relative Selektivität der radikalischen Bromierung von Alkanen beträgt bei 98 °C etwa 1 : 250 : 6300 für die Reaktion an primären, sekundären bzw. tertiären C-Atomen. Zeichnen Sie alle möglichen Monosubstitutionsprodukte und berechnen Sie die zu erwartende Produktverteilung! Beachten Sie dabei die Stereochemie: Enantiomere sind nicht identisch!

14 Punkte



b) Gibt es einen Grund, warum die im Experiment tatsächlich erhaltene Produktverteilung möglicherweise von der berechneten abweicht? Geben Sie bitte nur Stichworte!

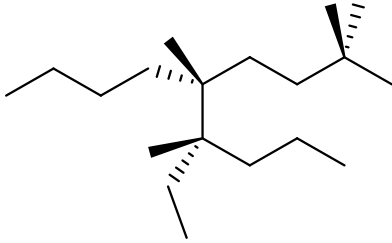
3 Punkte

Aufgabe 4:**insgesamt: 15 Punkte**

Benennen Sie folgende Verbindungen nach IUPAC! Identifizieren Sie die absolute Konfiguration aller stereogenen Zentren und benennen Sie sie nach den CIP-Regeln! Geben Sie die Konfigurationen der Doppelbindungen korrekt an!

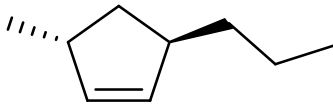
a)

3 Punkte



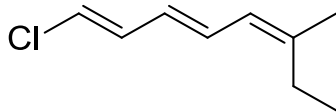
b)

3 Punkte



c)

3 Punkte



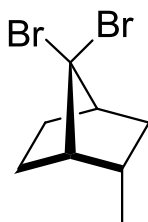
d)

3 Punkte



e)

3 Punkte



Aufgabe 5:**insgesamt: 6 Punkte**

Stellt man die Verbrennungsenthalpien von Propan und Cyclopropan, *n*-Hexan und Cyclohexan sowie *n*-Nonan und Cyclononan jeweils paarweise einander gegenüber, so stellt man deutliche Unterschiede fest. Während die Werte der 6-gliedrigen Verbindungen nah beieinander liegen, weichen die der 3- bzw. 9-gliedrigen Verbindungen erheblich voneinander ab.

$$\Delta H_v(\text{Propan}) = -1977.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_v(\text{Cyclopropan}) = -2092,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_v(n\text{-Nonan}) = -5931.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_v(\text{Cyclononan}) = -5985.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_v(n\text{-Hexan}) = -3954.0 \text{ kJ/mol}$$

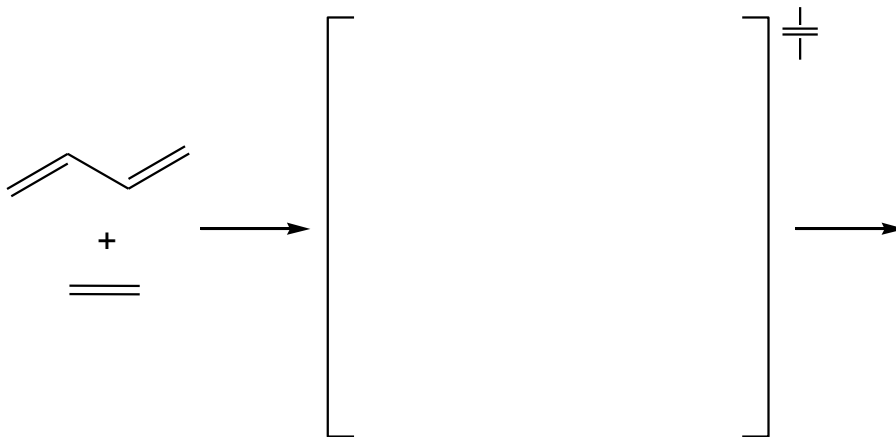
$$\Delta H_v(\text{Cyclohexan}) = -3954.4 \text{ kJ/mol}$$

Begründen Sie diese Abweichungen! Gibt es unterschiedliche Erklärungen für die erhöhten Werte von Cyclopropan und Cyclononan?

Aufgabe 6:**insgesamt: 19 Punkte**

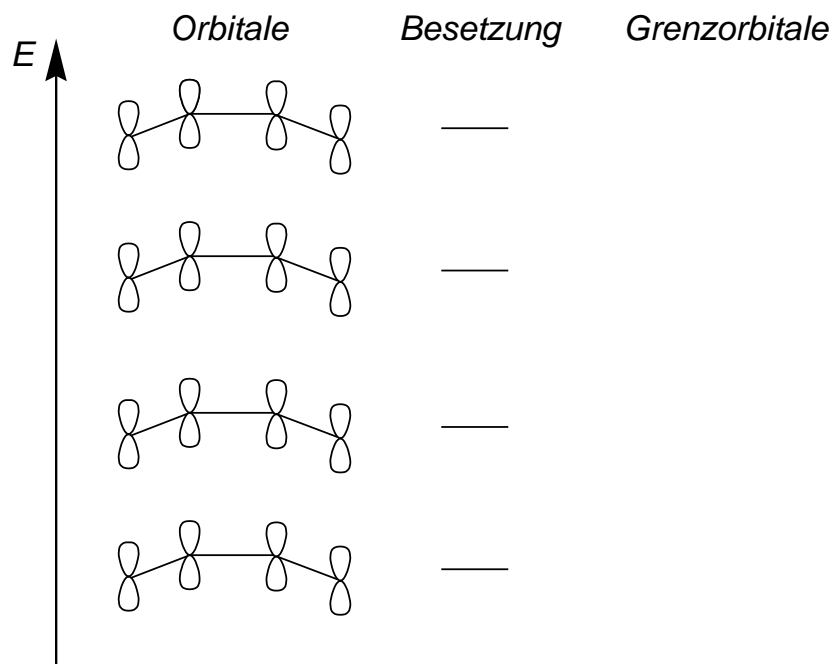
- a) Konjugierte Diene und Alkene reagieren miteinander unter Ringschluss. Wie heißt die Reaktion? Zeichnen Sie einen plausiblen Mechanismus für die prototypische Reaktion von 1,3-Butadien und Ethen! Zeichnen Sie die Geometrie des Übergangszustands so, dass die gegenseitige räumliche Annäherung der beiden Edukte eindeutig sichtbar wird!

3 Punkte

**Name:**

- b) Konstruieren Sie die Molekülorbitale für das π -System von 1,3-Butadien mit Hilfe der Knotenregel! Tragen Sie im folgenden Schema die MO's ein und geben Sie rechts die Besetzung mit Elektronen an! Bezeichnen Sie die Grenzorbitale mit HOMO und LUMO!

6 Punkte



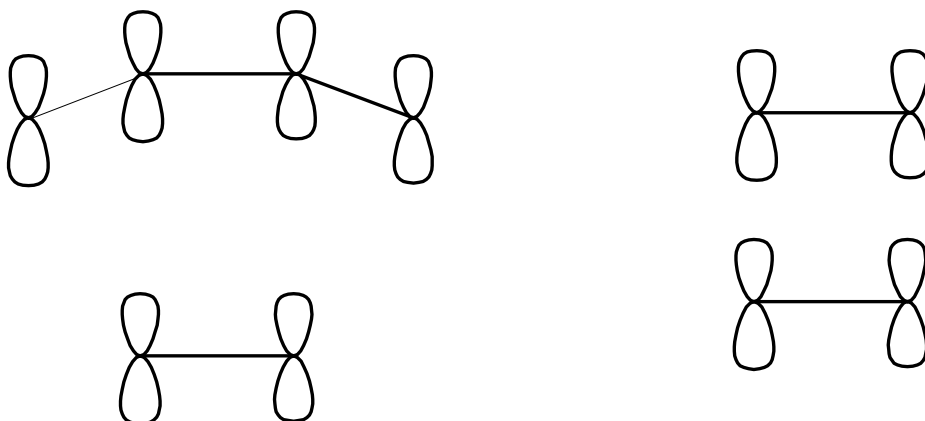
- c) Zeichnen Sie sinnvolle Grenzstrukturen für 1,3-Butadien! Welche Schlussfolgerungen ergeben sich daraus? Kreuzen Sie die richtigen Aussagen an!

6 Punkte

- ja nein Die C(2)-C(3)-Einfachbindung ist länger als eine Alkan-C-C-Einfachbindung.
- ja nein Die randständigen Doppelbindungen sind länger als die C=C-Doppelbindungen im Ethen.
- ja nein Die C(2)-C(3)-Einfachbindung ist stärker als eine Alkan-C-C-Einfachbindung.
- ja nein Die Drehung um die zentrale Bindung ist leichter möglich als die bei Alkanen. Die Rotationsbarriere um die C(2)-C(3)-Bindung ist niedriger.

- d) Während die Reaktion von Dienen und Dienophilen beim Erwärmen der Edukte leicht abläuft, funktioniert die Cyclisierung zweier Ethenmoleküle zu Cyclobutan nicht! Erläutern Sie im folgenden Diagramm warum, indem Sie die passenden Orbitale im folgenden Schema ergänzen und die Wechselwirkungen *zwischen den Molekülen* mit "bindend" und "antibindend" kennzeichnen (den Korrekturassistenten zuliebe bitte keine langen Erklärungstexte!)

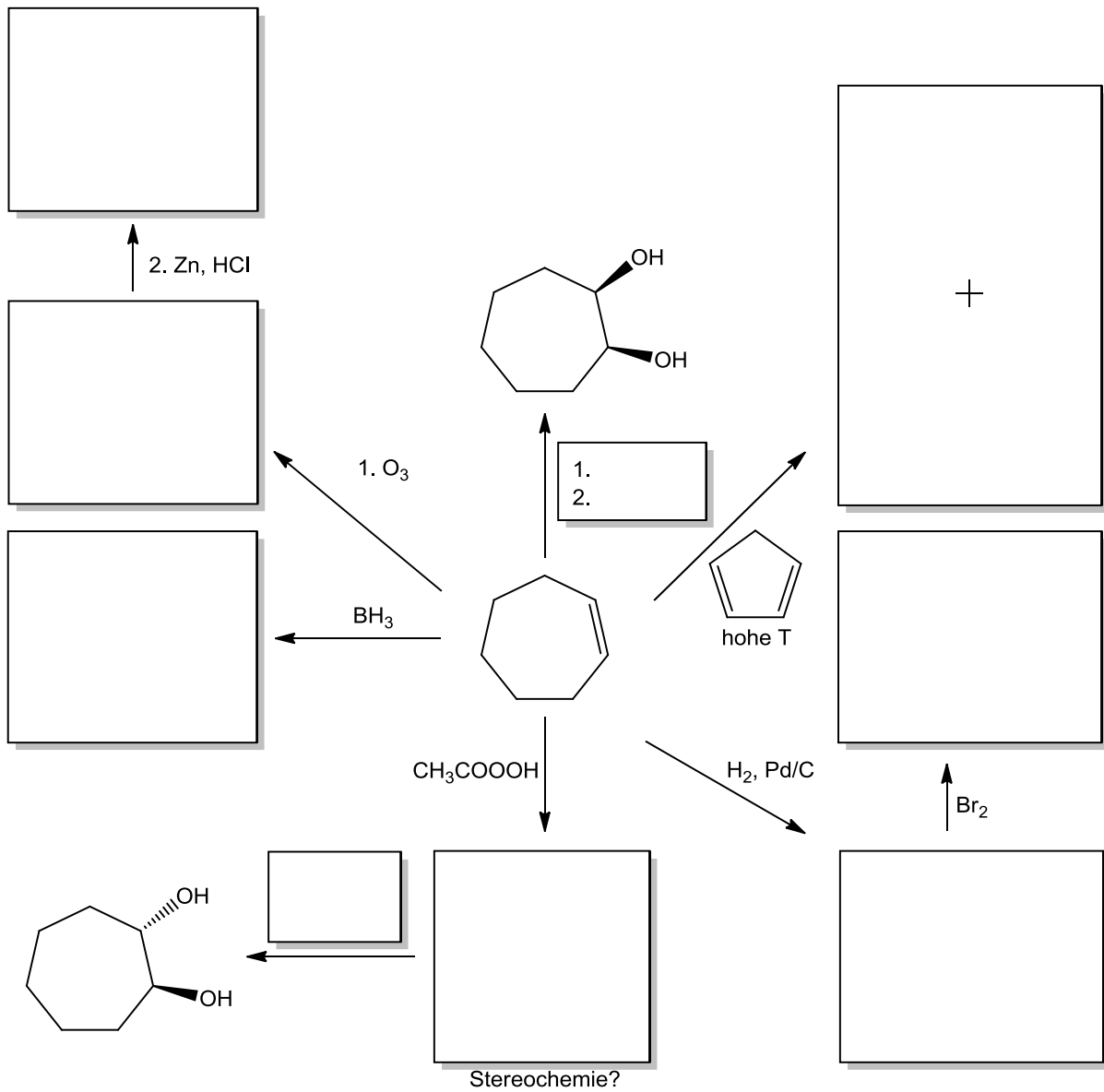
4 Punkte



Aufgabe 5:

insgesamt 11 Punkte

Füllen Sie im folgenden Schema die Kästchen mit Reagenzien bzw. Zwischen- oder Endprodukten aus!



Aufgabe 6:**insgesamt: 8 Punkte**

Sie haben aus ihrem letzten Tauchurlaub am Roten Meer einen Schwamm mitgebracht, aus dem Sie einen Naturstoff isolieren wollen, der als Kandidat für ein Medikament mit großem Marktpotential in Frage kommt.

a) Der Schwamm produziert selektiv nur ein Stereoisomer. Der spezifische Drehwert des aus dem Schwamm isolierten Stoffes ist 86° . Mit einem finanziellen Aufwand von grob geschätzt 251.976,54 Euro hat Ihr erster Doktorand eine vielstufige chemische Synthese des Naturstoffes ausgearbeitet. Alle gängigen Spektroskopiemethoden ergeben für die synthetisch hergestellte und die natürliche Probe identische Spektren. Der spezifische Drehwert der synthetischen Probe beträgt jedoch zu Ihrer großen Überraschung 43° . Was ist passiert? Wie viele Stereoisomere haben Sie in Ihrer synthetischen Probe? In welchem Verhältnis sind sie entstanden? Berechnen Sie das Verhältnis der erhaltenen Stereoisomere in der synthetischen Probe!

4 Punkte

b) Ihr zweiter Doktorand entwickelt eine andere Syntheseroute, erhält nun allerdings das Produkt mit einem spezifischen Drehwert von -86° . Wie viele Stereoisomere sind nun im Produkt enthalten und in welcher Beziehung steht es/stehen sie zum natürlichen Stoff?

2 Punkte

c) In einer dritten Synthese, die nach einer weiteren Ausgabe von insgesamt 1.234.876, 50 Euro sechs Jahre später fertiggestellt wird, erhalten Sie nicht nur eine Rüge des Berliner Landesrechnungshofs, sondern auch ein Produkt mit einem spezifischen Drehwert von 154° . Was ist nun passiert?

2 Punkte

Die Bayer Pharma AG hat mittlerweile den richtigen Stoff hergestellt und in der klinischen Testung als Medikament. Vorsichtige Schätzungen ergeben, dass mit Einnahmen von 4,5 Milliarden Euro im Laufe der Patentlaufzeit zu rechnen ist. Leider erhalten Sie davon für Ihre Forschung 0,00 Euro.