

# Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

2. Klausur zur Vorlesung OC I

15.7.2013

Prof. Dr. Christoph Schalley

Höchstpunktzahl:

100

Davon erreicht

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Nachname:	LÖSUNG	Fachrichtung
Vorname:		<input type="checkbox"/> Biochemie
Matrikelnr.:		<input type="checkbox"/> Chemie <input type="checkbox"/> Biologie <input type="checkbox"/> 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: 10 Punkte**

Zeichnen Sie zu den folgenden IUPAC-Namen die korrekten Strukturformeln! Bitte sorgen Sie bei Stereozentren und *cis/trans*-Isomeren für Eindeutigkeit in der Zeichnung! Nicht eindeutig erkennbare Zuordnungen werden als falsch gewertet.

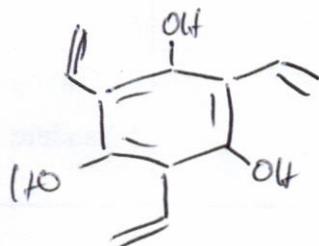
a) (2*R*)-2-Methyl-1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octan

3 Punkte



b) 2,4,6-Trivinylbenzen-1,3,5-triol

2 Punkte

c) (1*R*,2*S*,4*R*)-4-Amino-2-methylcyclopentanol

3 Punkte

d) (5*R*,3*E*,6*E*,9*E*)-5-Brom-dodeca-3,6,9-triendisäure

2 Punkte



## Aufgabe 2:

insgesamt: 25 Punkte

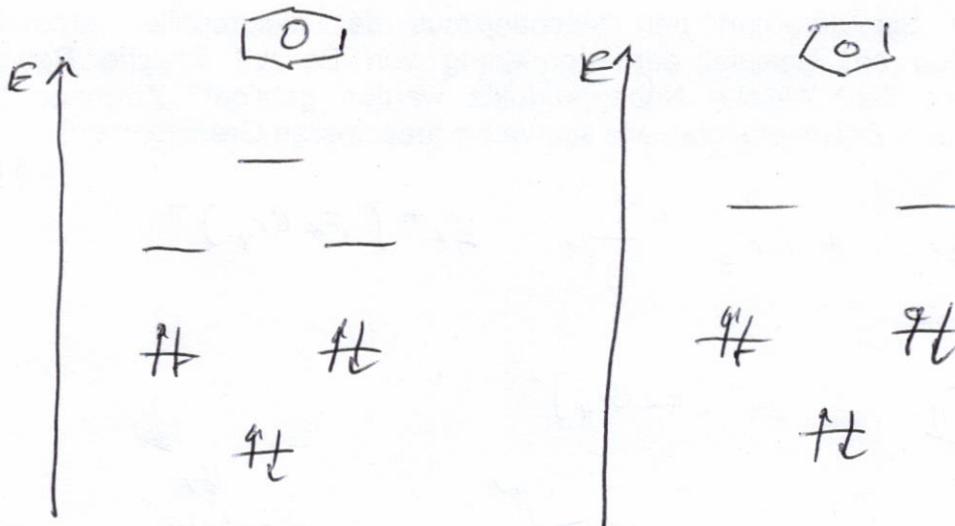
a) Welche Kriterien kennen Sie, die ein aromatisches Molekül charakterisieren?  
Geben Sie bitte nur Stichworte!

4 Punkte

1. Cyclisch
2. Planar
3. Delokalisierte  $\pi$ -System
4.  $4n+2$   $\pi$ -Elektronen
5. Resonanzenergie
6. Subst. statt Add.
7. magn. Eigenschaften (diamagnetisch)
8. besondere NMR-Verschiebung

b) Zeichnen Sie die MO-Schemata für die  $\pi$ -Systeme des Benzols und des Cyclopentadienylanions und besetzen Sie die Orbitale korrekt mit den  $\pi$ -Elektronen!

4 Punkte

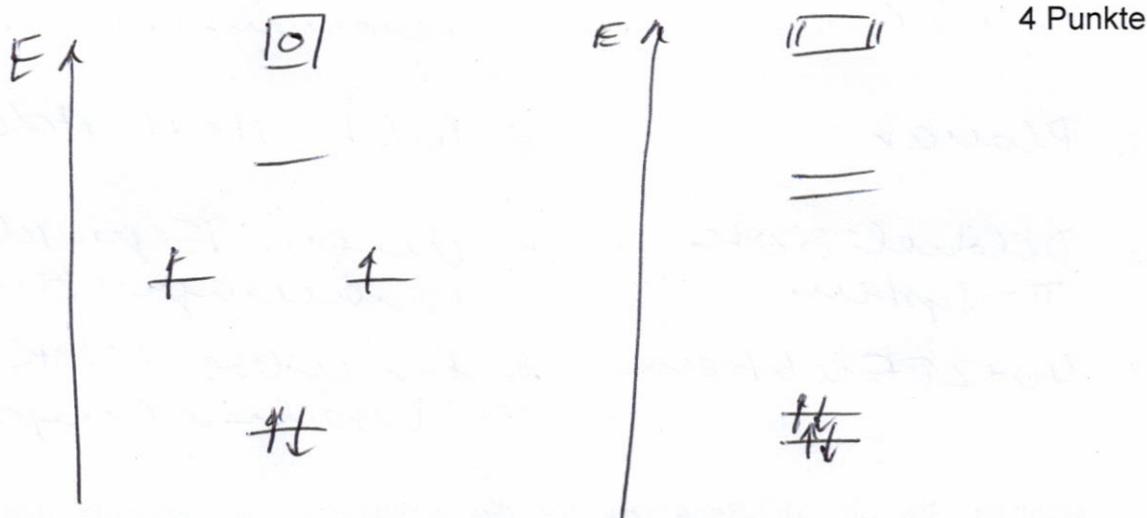


c) Formulieren Sie das Jahn-Teller-Theorem möglichst knapp, aber präzise und vollständig (keine Romane)!

2 Punkte

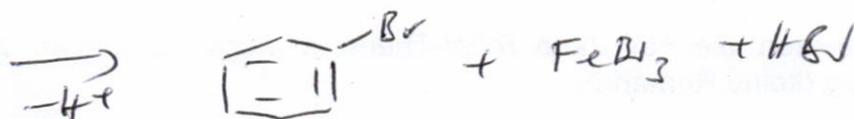
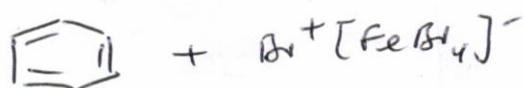
Moleküle in einem elektronisch entarteten Zustand heben die Entartung durch Geometrieverzerrung und Symmetrieerweiterung unter Energiegewinn auf.

- d) Zeichnen Sie nun auf der linken Seite die MO-Schemata für das  $\pi$ -System von Cyclobutadien und seine Molekülstruktur unter der Annahme vollständiger Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen und besetzen Sie die Orbitale mit Elektronen! Wenden Sie nun das Jahn-Teller-Theorem an und zeichnen Sie rechts das tatsächliche MO-Schema und die experimentell tatsächlich gefundene Geometrie!



- e) Zeichnen Sie detailliert den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution am Beispiel der Bromierung von Benzol! Welche Reagenzien verwenden Sie? Welche Nebenprodukte werden gebildet? Zeichnen Sie für durchlaufene Zwischenstufen alle sinnvollen mesomeren Grenzformeln!

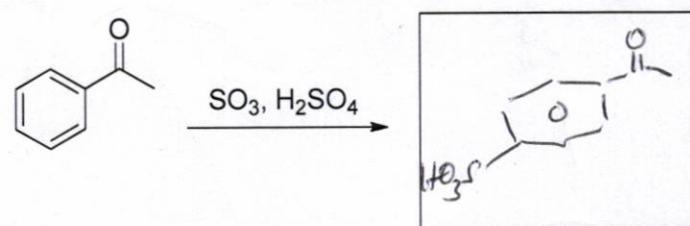
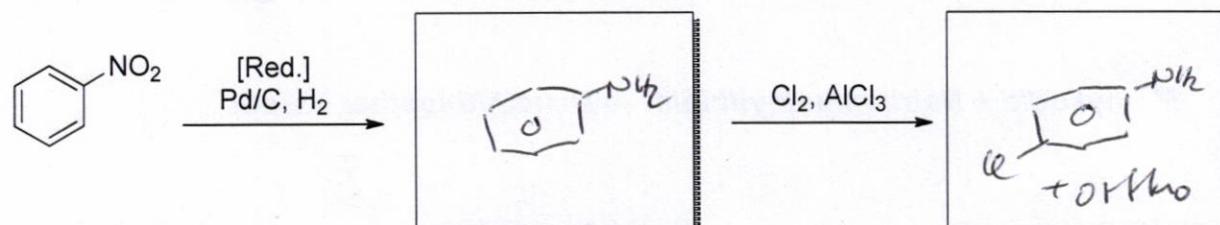
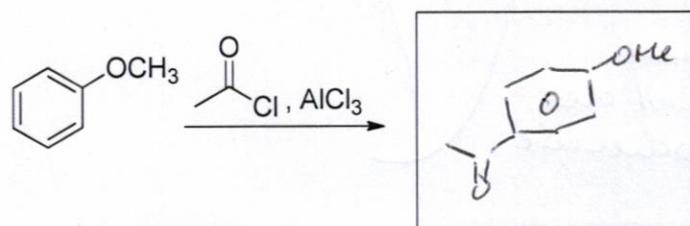
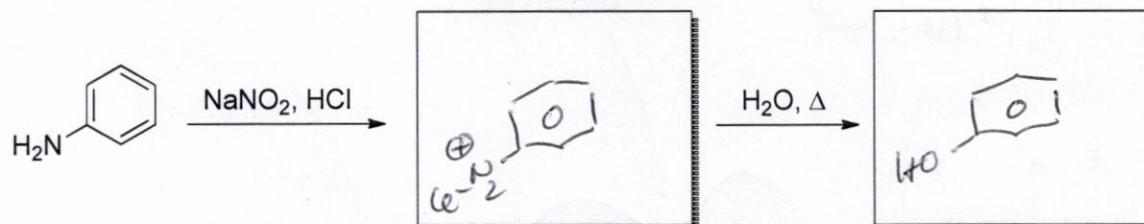
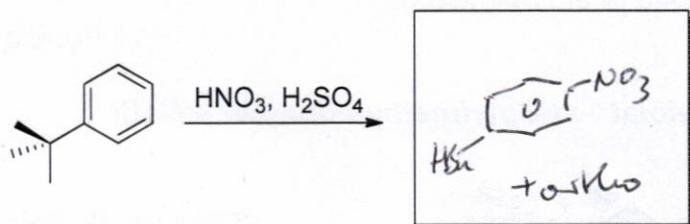
4 Punkte



Nebenprodukte: o/p-Dibromierte Produkt

e) Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionen!

7 Punkte

**Aufgabe 3:**

insgesamt: 20 Punkte

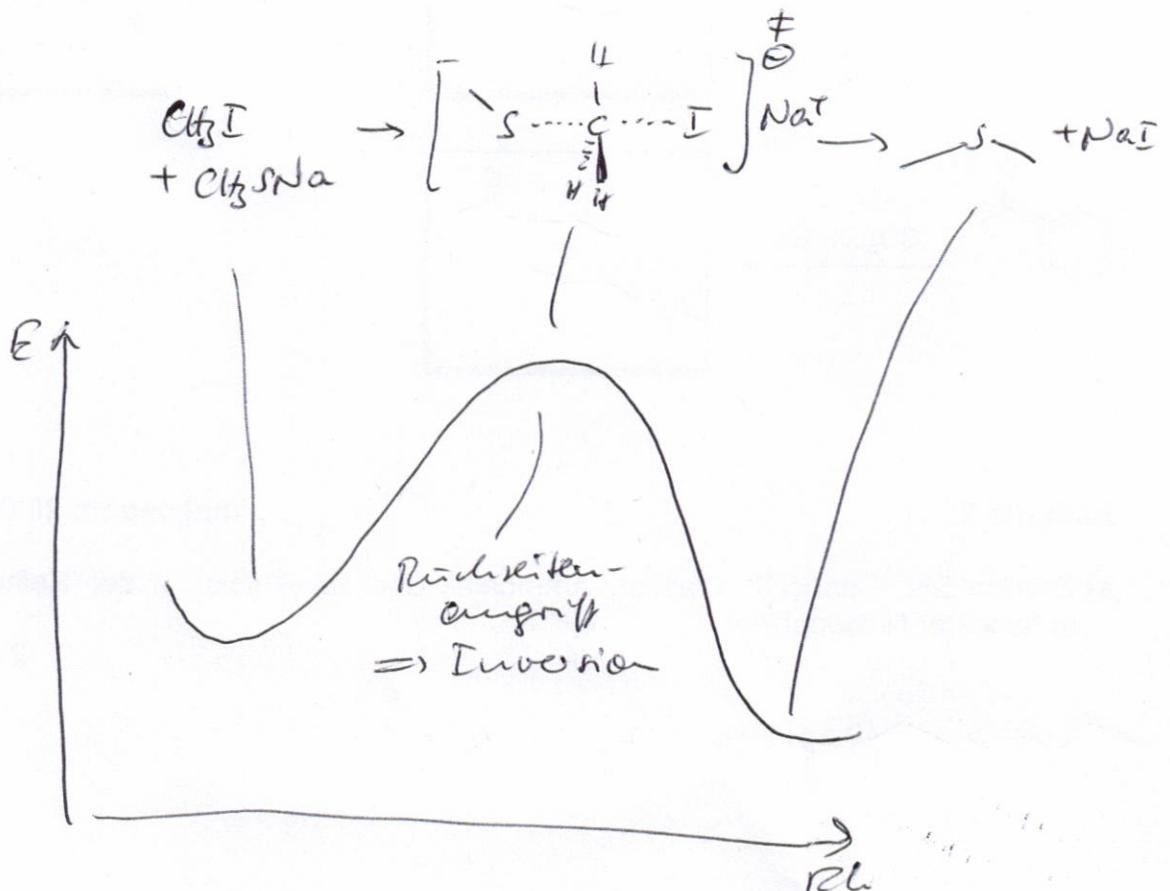
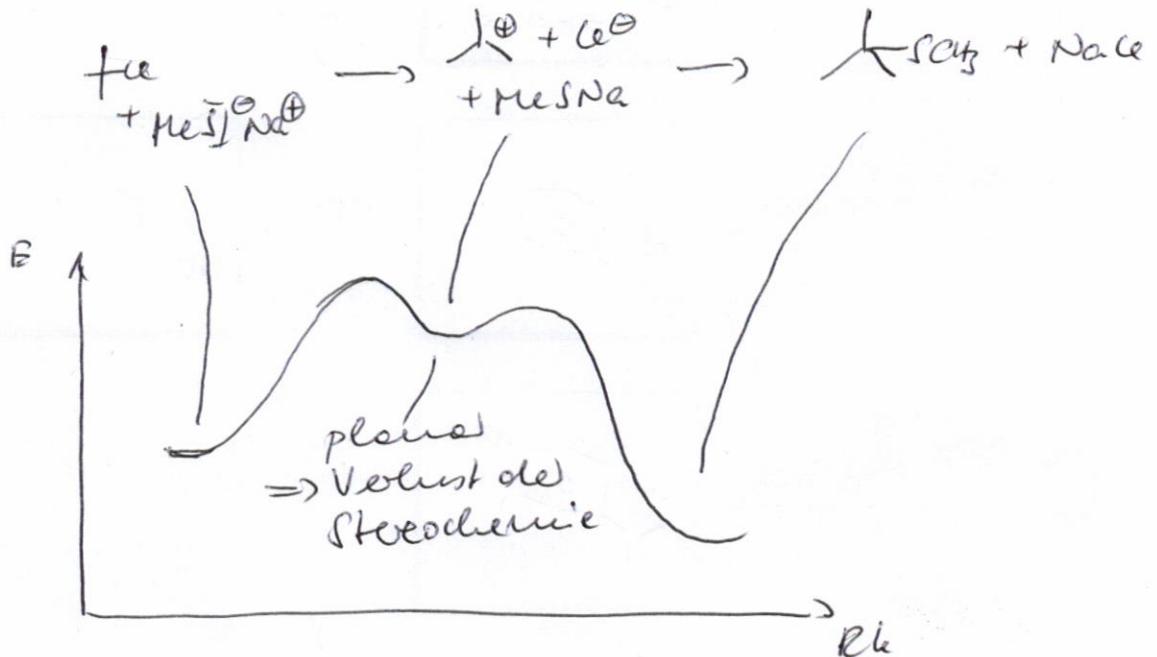
a) Ordnen Sie Ethanolat, Wasser, Ammoniak und Ethylthiolat in der Reihenfolge abfallender Nucleophilie!

2 Punkte



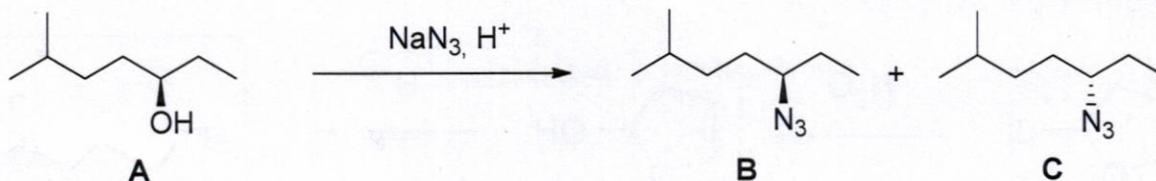
- b) Zeichnen Sie für die nukleophilen Substitutionen von *t*-Butyliodid und Methyljodid mit Natriummethylthiolat die Potentialenergiekurven! Geben Sie jeweils darüber die Mechanismen so detailliert an, dass Rückschlüsse auf den stereochemischen Verlauf gezogen werden können (bitte je ein Stichwort)!

10 Punkte



- c) Bei der sauer katalysierten Umsetzung von (*R*)-6-Methylheptan-3-ol **A** mit Natriumazid entstehen die Enantiomere **B** und **C** im Verhältnis 3:1. Offensichtlich ist dieser stereochemische Verlauf weder mit dem einen, noch dem anderen Substitutionsmechanismus in Einklang. Was könnte hier passiert sein? Ziehen Sie Schlussfolgerungen aus dem Experiment (Stichworte, keine Romane, bitte)!

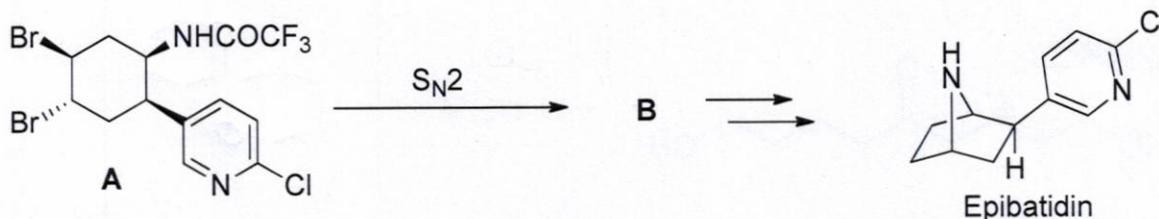
3 Punkte



Als richtig gewertet werden:

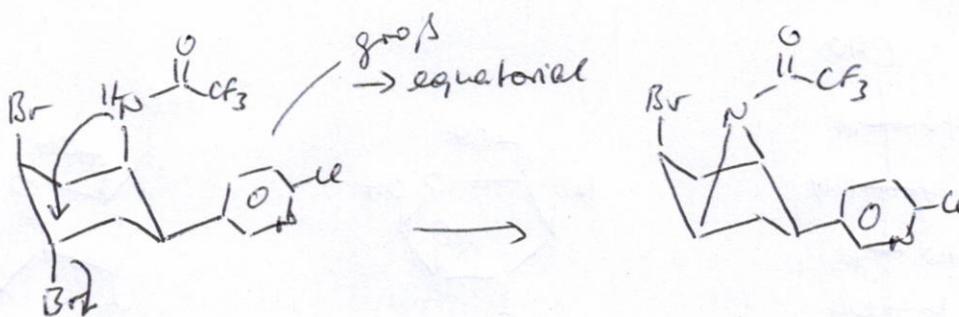
- a) konkurrierende  $S_N1$  +  $S_N2$  (~ 1:2)  
 b)  $S_N1$  mit Konformationenpaar (das eine Seite teilweise blockiert)

- d) Epibatidin ist ein aus dem Hautdrüsensekret des Pfeilgiftfrosches gewonnenes Alkaloid, welches die Wirkung von Morphinum um das etwa 200-fache übertrifft. Die Totalsynthese von Epibatidin wurde erstmals von der Gruppe des Nobelpreisträgers E. J. Corey vorgestellt. Schlüsselschritt dabei ist ausgehend von Molekül **A** eine intramolekulare  $S_N2$ -Reaktion zu Molekül **B**, bei der die Brückenbildung zum Azabicycloheptanring erfolgt.



Zeichnen Sie **A** in der reaktiven Sesselkonformation und verdeutlichen Sie den Mechanismus (Pfeile) so, dass ersichtlich wird, wieso es hier nur eine Möglichkeit für den nukleophilen Angriff gibt! Zeichnen Sie das Produkt **B**! Wozu dient die Trifluoracetylgruppe (Stichwort)? Hinweis: Sie ist keine Schutzgruppe!

5 Punkte



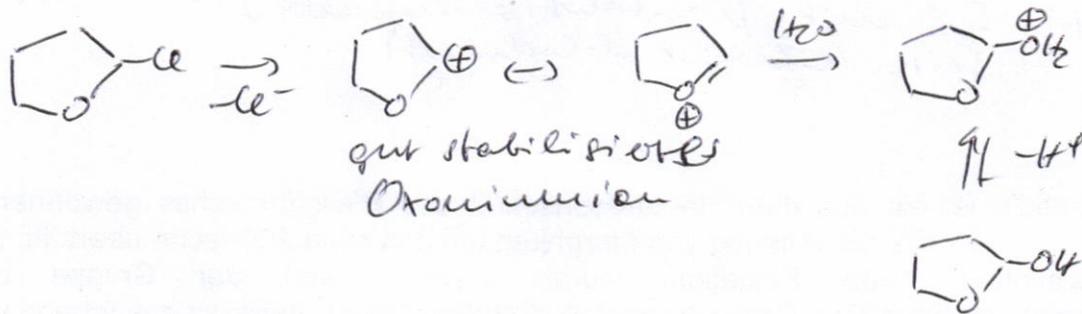
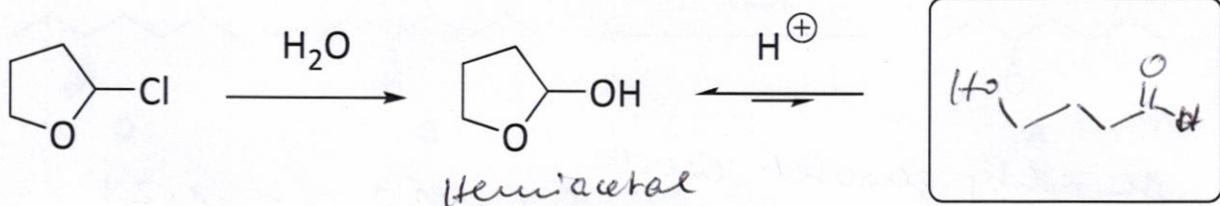
**A** **B**  
 Trifluoracetylgruppe azidifiziert N-H, so  
 dass es leicht in ein gutes Nukleophil  
 überführt werden kann.

**Aufgabe 4:**

insgesamt: 30 Punkte

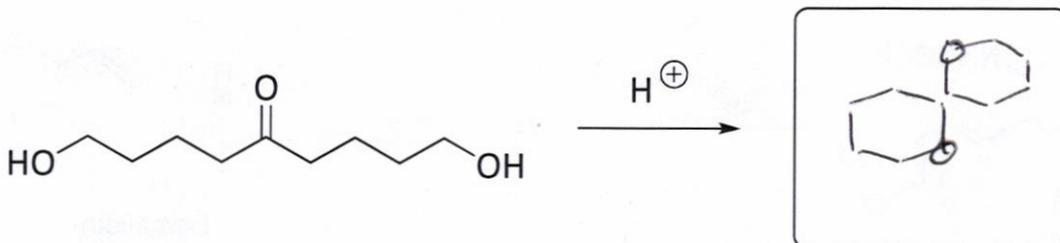
a) Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema und zeichnen Sie den Mechanismus für den ersten Schritt! Zu welcher Verbindungsklasse gehört das Intermediat?

5 Punkte



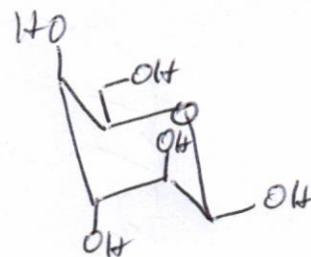
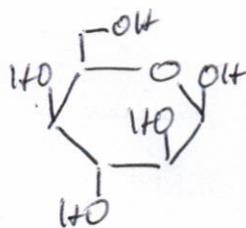
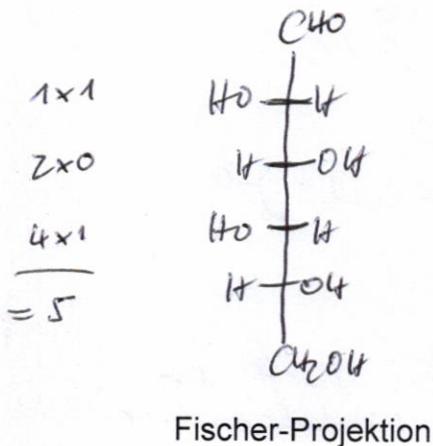
b) Ergänzen Sie das Produkt der folgenden Umsetzung!

2 Punkte



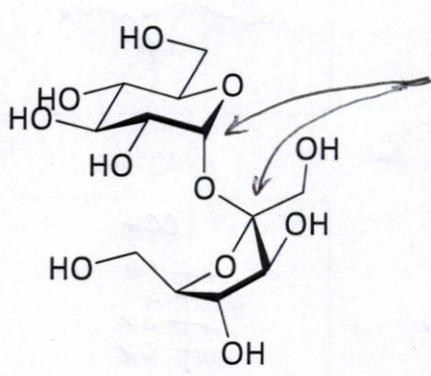
c) Zeichnen Sie D-Idose in der Fischer-Projektion und  $\beta$ -D-Idopyranose in der Haworth-Projektion und der Sesselkonformation!

5 Punkte



c) Im Folgenden ist die Struktur von Saccharose – einem Disaccharid aus  $\alpha$ -D-Glucopyranose und  $\beta$ -D-Fructofuranose – gegeben. Handelt es sich hierbei um einen reduzierenden Zucker? Begründen Sie Ihre Antwort, indem Sie ein geeignetes Stichwort an der passenden Stelle an die Strukturformel schreiben! Welche Nachweisreaktionen kennen Sie für reduzierende Zucker?

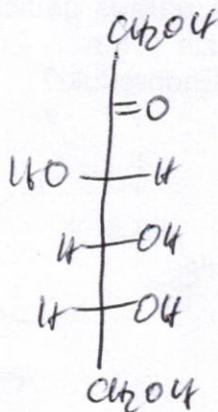
3 Punkte



NEIN, nicht reduzierend, da kein Hemiacetal. Beide anomeren Zentren miteinander als Acetale verbunden

d) Leiten Sie aus der gegebenen Struktur die offenkettige Form der D-Fructose in der Fischer-Projektion ab!

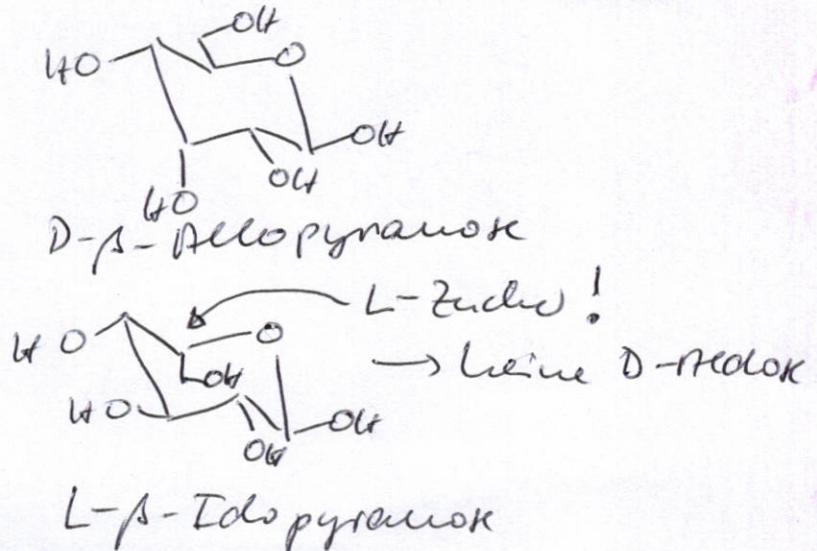
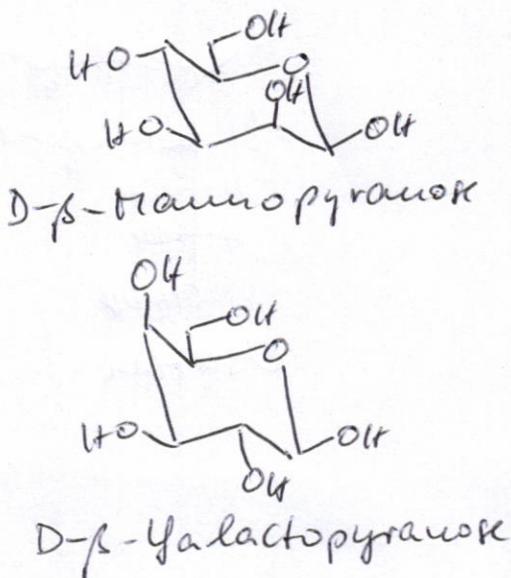
3 Punkte



(wie Glucose, nur mit Keten an C(2) statt Aldehyd an C(1) → tati tati

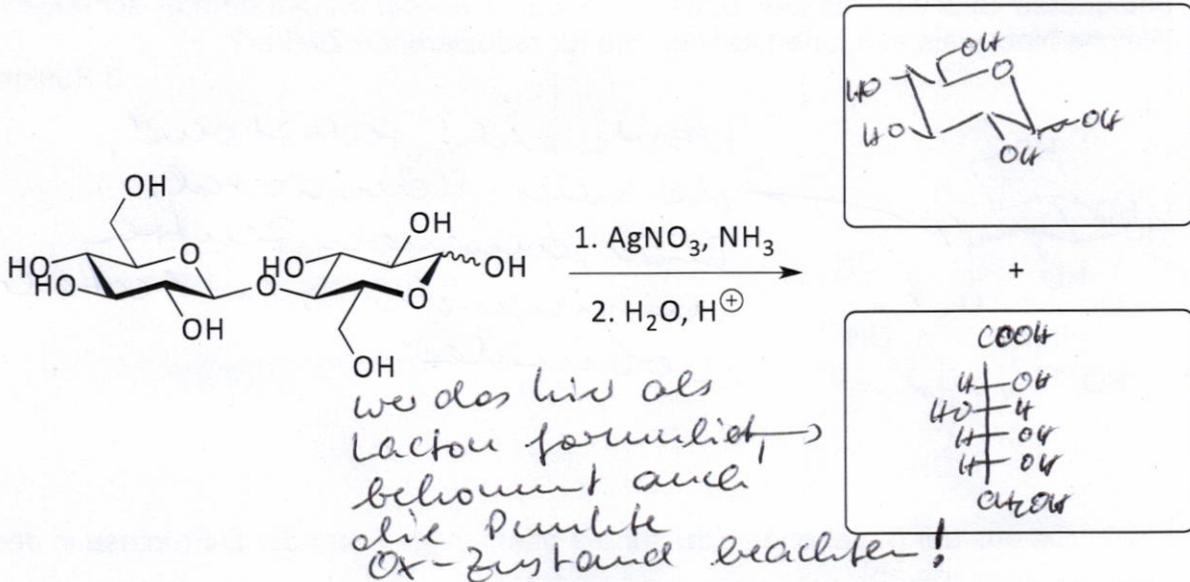
e) Zeichnen Sie alle Epimere (= Stereoisomere mit genau einem invertierten Stereozentrum) von D-Glucose in der Sesselkonformation jeweils als  $\beta$ -Anomer! Welches Epimer ist keine D-Aldose?

5 Punkte



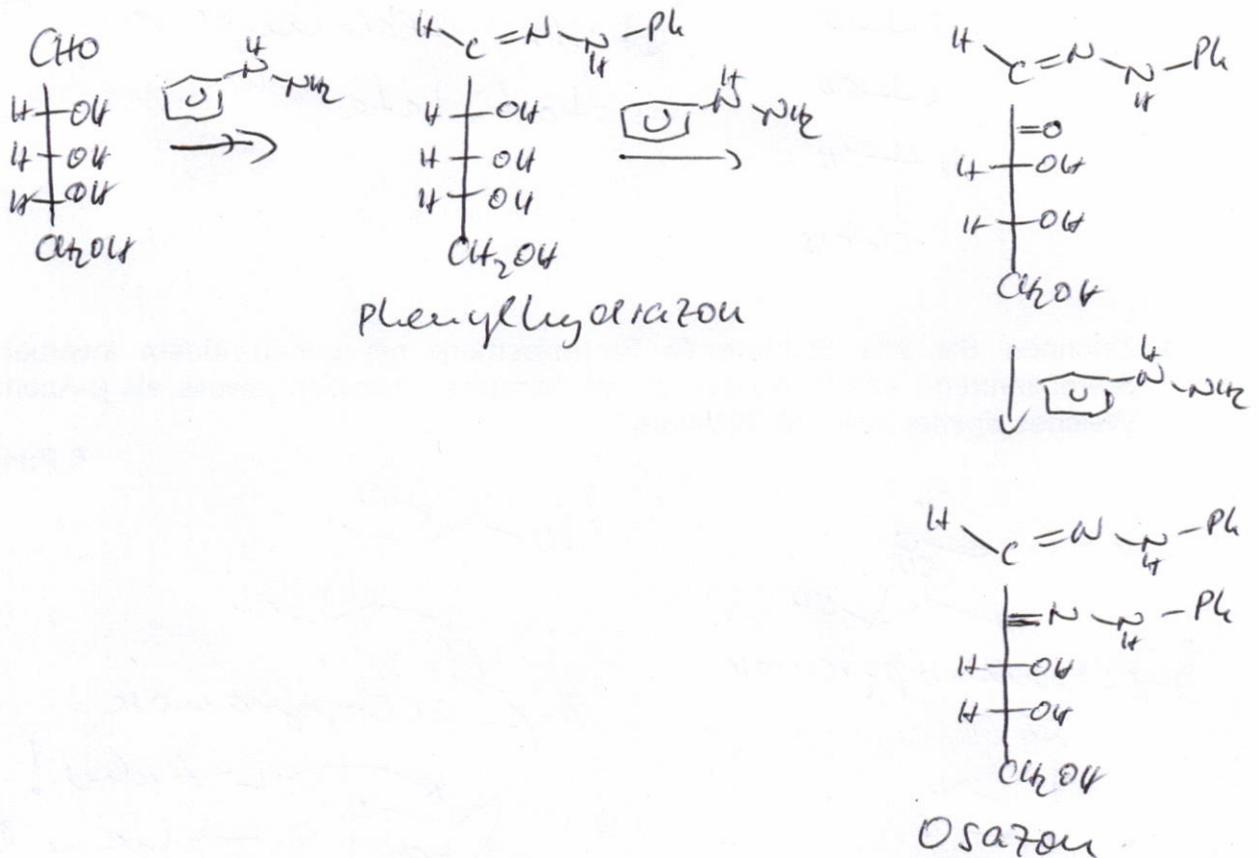
f) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema! Welche zwei Produkte werden in dieser Reaktion gebildet? Geben Sie jeweils das stabilste Isomer an!

4 Punkte



g) Zeichnen Sie D-Ribose in der Fischer-Projektion! Setzen Sie anschließend D-Ribose mit einem Äquivalent Phenylhydrazin und das daraus gebildete Produkt mit zwei weiteren Äquivalenten Phenylhydrazin um! Zu welchen Verbindungsklassen gehören das Intermediat und das Endprodukt?

3 Punkte

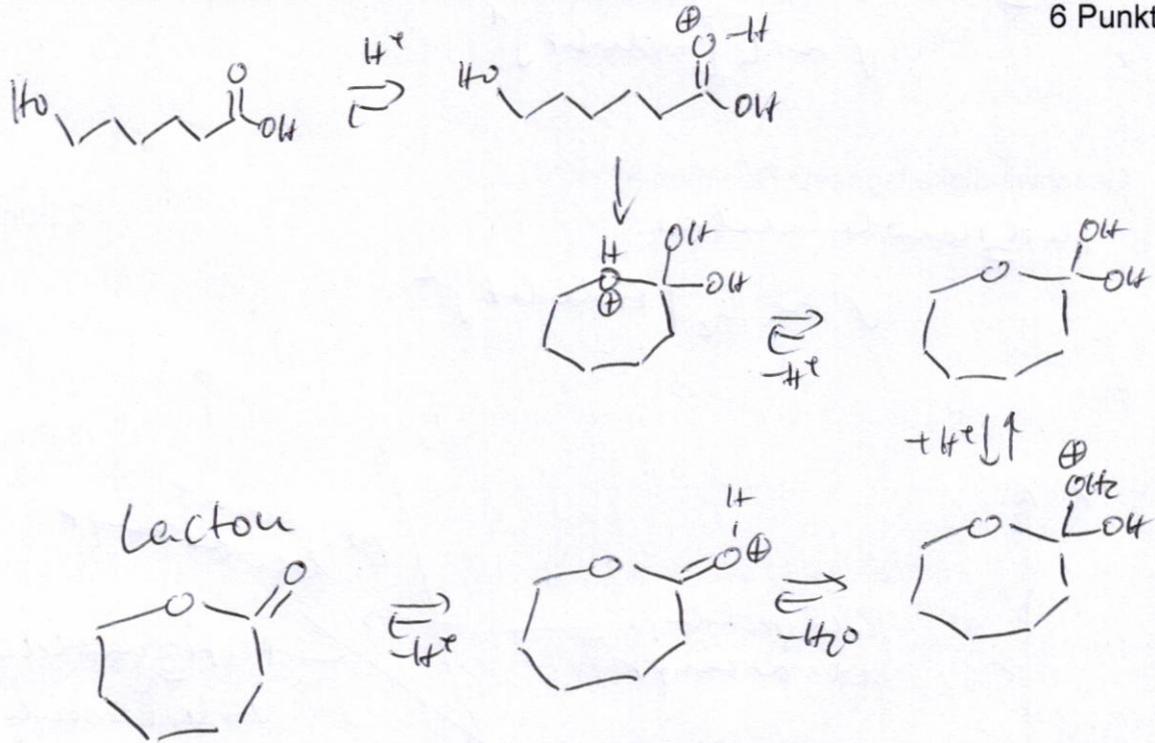


**Aufgabe 5:**

**insgesamt: 15 Punkte**

a) Welches Hauptprodukt entsteht bei der säurekatalysierten Umsetzung von 6-Hydroxyhexansäure, wenn diese in niedriger Konzentration vorliegt? Zeichnen Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus (alle Elementarschritte; mesomere Grenzformeln sind nicht erforderlich) und die Strukturformel des Hauptprodukts! Zu welcher Stoffgruppe gehört die Verbindung?

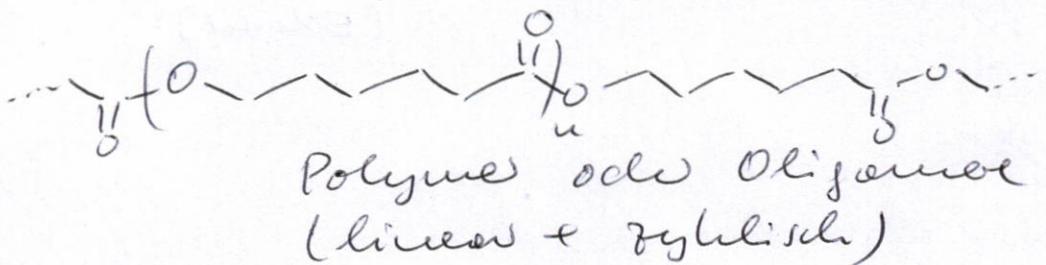
6 Punkte



wiedrige Konz = Ringschluss bevorzugt

b) Sie wiederholen die gleiche Reaktion bei einer sehr viel höheren Eduktkonzentration. Welches Hauptprodukt wird nun gebildet? Zeichnen Sie seine chemische Struktur!

2 Punkte



- c) Formulieren Sie je ein Geschwindigkeitsgesetz für die beiden Reaktionen in den Aufgaben a und b! Und begründen Sie die experimentellen Beobachtungen, indem Sie die Geschwindigkeit über der Eduktkonzentration für beide Reaktionen vergleichend auftragen!

Geschwindigkeitsgesetz Reaktion a):

intramolekular

$$v \sim k_1 [\text{Edukt}]^1$$

2 Punkte

Geschwindigkeitsgesetz Reaktion b):

intermolekular

$$v \sim k_2 [\text{Edukt}]^2$$

2 Punkte

Plot:

