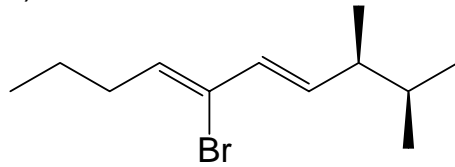


Aufgabe 1:**insgesamt: 10 Punkte**

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 und Ringsysteme an!

a)

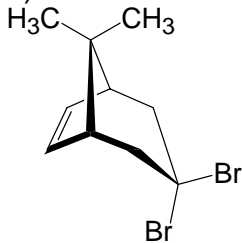
2 Punkte

**(S,4E,6Z)-6-Brom-2,3-dimethyldeca-4,6-dien**

Je 0.5 P für a) die richtige Kette inklusive Zählweise, b) die richtige Stereochemie (S), c) die richtige E/Z-Zuordnung und d) die richtige Benennung der Substituenten

b)

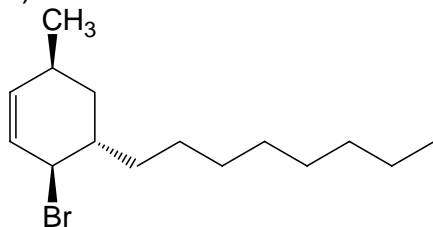
2 Punkte

**3,3-Dibrom-8,8-dimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en**

Je 0.5 P für a) die richtige Identifizierung von "Bicyclo", b) die richtige Angabe der Brückenlängen in der eckigen Klammer, c) die richtige Nummerierung des Stammsystems inklusive Doppelbindung und d) die richtige Benennung der Substituenten inklusive Positionsnummern.

c)

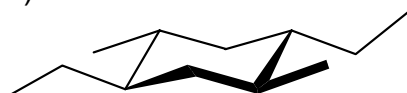
2.5 Punkte

**(3R,4S,6S)-3-Brom-6-methyl-4-octylcyclohex-1-en**

Je 0.5 P für a) die Identifizierung des Rings als Stammsystem (wegen Doppelbindung geht er vor!) und b) die richtige Benennung, Positionierung und Ordnung der Substituenten; 1.5 P für die richtige Stereochemie, je 0.5 P Abzug, wenn ein Stereozentrum falsch.

d)

3.5 Punkte

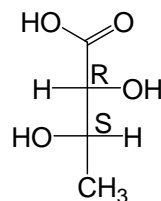
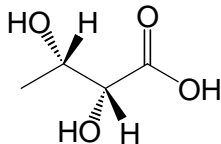
**(1R,2R,4S,5S)-1,4-Diethyl-2,5-dimethylcyclohexan**

Je 0.5 P für a) die richtige Wahl des Stammsystems, b) die richtige Nummerierung (Ethyl geht vor Methyl!!) und c) die richtige Benennung der Substituenten. 2 P für die richtige Stereochemie, je 0.5 P Abzug für jedes falsche Stereozentrum. Die Benennung (1S,2S,4R,5R)-... wird akzeptiert, da nicht besprochen wurde, dass R vor S geht und die Nummerierung daher auch anders gewählt werden könnte.)

Aufgabe 2:**insgesamt: 12 Punkte**

- a) Übertragen Sie die in Keilstrich-Schreibweise gezeigte Verbindung in die Fischer-Projektion! Geben Sie an allen Stereozentren die absolute Konfiguration an, indem Sie R oder S an das jeweilige Stereozentrum schreiben! Eine vollständige Benennung des Moleküls ist nicht erforderlich (*Tipp: Zur Kontrolle bestimmen Sie am besten in beiden Formeln die Konfiguration der Stereozentren. Stimmen sie nicht überein, haben Sie die Fischer-Projektion falsch gezeichnet oder einen Denkfehler in der Benennung der Stereozentren*).

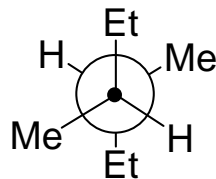
5 Punkte



1 P für die richtige Kettenorientierung (höchstoxidiertes Zentrum oben), 1 P für jedes richtig gezeichnete Stereozentrum, je 1 P für die Zuordnung der CIP-Symbole.

- b) Zeichnen Sie die stabilste Konformation von *meso*-3,4-Dimethylhexan in der Newman-Projektion (entlang der C(3)-C(4)-Bindung)!

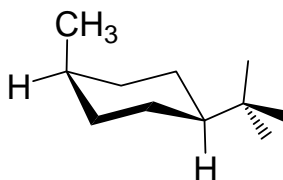
3 Punkte



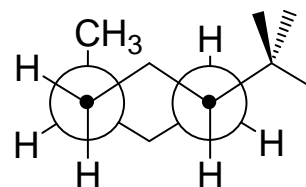
1 P für die richtige Stereochemie (*meso*-Form hat Spiegelebene!!), 1P für Newman-Schreibweise, 1 P für 2 *anti*-ständige Et- und 2 *anti*-ständige Me-Gruppen

- c) Zeichnen Sie die stabilste Konformation von *cis*-1-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexan in der Sesselform und übertragen Sie sie so in die Newman-Projektion, dass die stabilste Konformation EINDEUTIG erkennbar ist!

4 Punkte



Sesselform



Newman-Projektion

1 P für korrekt gezeichneten Sessel, 1 P für äquatoriale *t*-Bu-Gruppe und axiale Me-Gruppe, 1 P für korrekte Newman-Schreibweise, 1 P für richtige Anordnung der Substituenten

Aufgabe 3:**insgesamt: 25 Punkte**

- a) Formulieren Sie das Hammond-Postulat in einer KORREKTEN und VOLLSTÄNDIGEN Weise!

2 Punkte

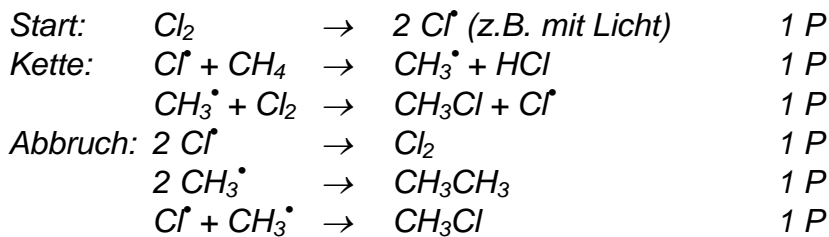
Zwei auf einer Potentialenergiefläche benachbarte Spezies sind sich strukturell ähnlich, wenn sie sich auch energetisch ähnlich sind.

oder:

Exotherme Reaktionen haben frühe, endotherme Reaktionen späte Übergangszustände.

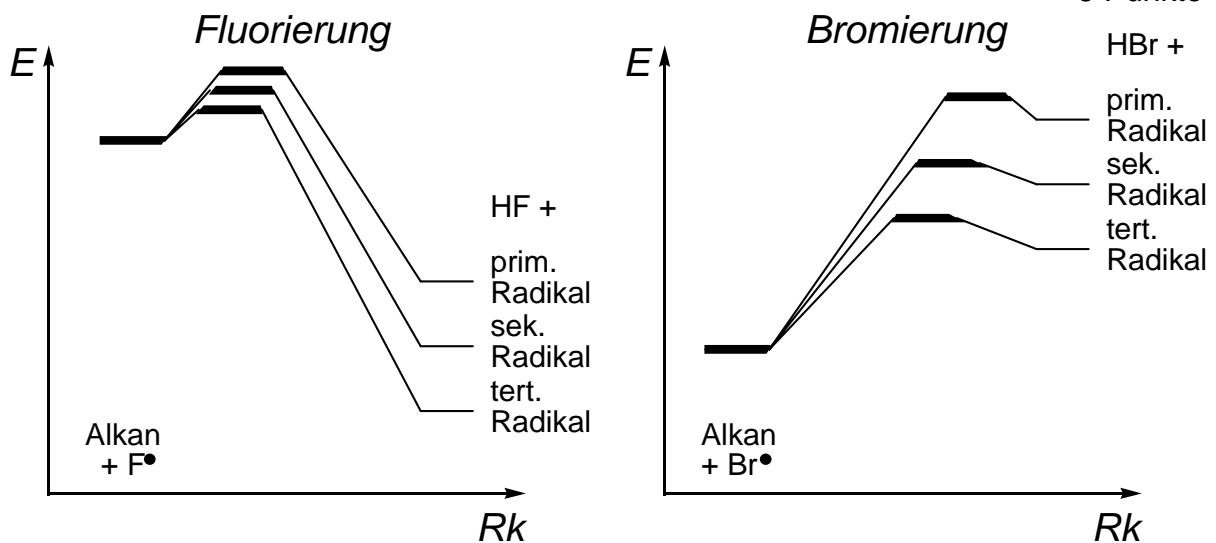
- b) Formulieren Sie den vollständigen Radikalkettenmechanismus der Chlorierung von Methan!

6 Punkte



- c) Zeichnen Sie die Potentialenergiekurven für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der radikalischen Fluorierung (links) und Bromierung (rechts)! Sie sollten qualitativ die Exo- oder Endothermie der Reaktionen richtig einschätzen. Zeichnen Sie dazu die Edukte relativ zu den Produkten in ihrer energetischen Lage korrekt hin! Wo liegen die Übergangszustände energetisch und hinsichtlich ihrer Lage entlang der Reaktionskoordinate?

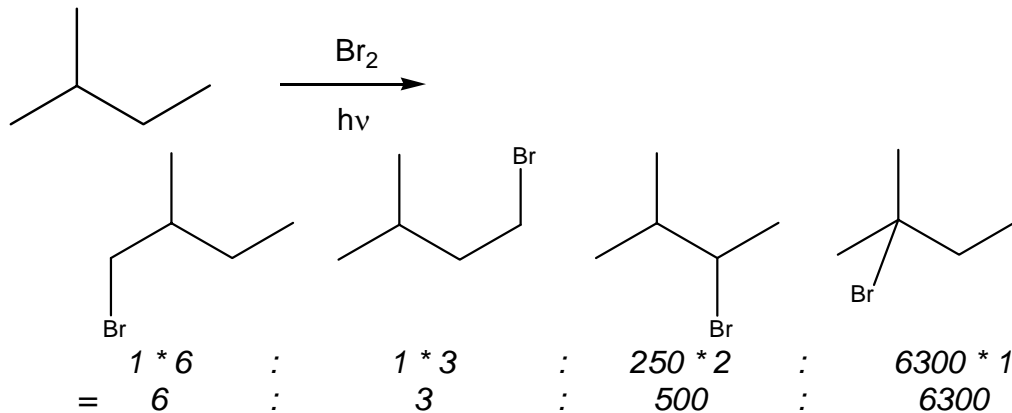
6 Punkte



Je 1 P für die korrekte Wiedergabe der EXOTHERMEN Fluorierung/ENDOTHERMEN Bromierung, je 1 P für frühe ÜZ bei Fluorierung, späte ÜZ bei Bromierung, je 1 P für eng zusammenliegende ÜZ bei F_2 -, weit auseinanderliegende ÜZ bei Br_2 -Reaktion

- d) Die Monobromierung verläuft bei 98°C mit recht hoher Selektivität (primär : sekundär : tertiär = 1 : 250 : 6300). Zeichnen Sie alle möglichen Monobromierungsprodukte (OHNE Beachtung der möglichen Stereoisomere!) und berechnen Sie die Produktverteilung!

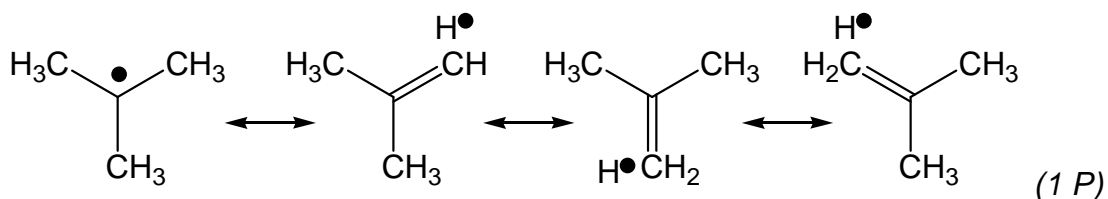
6 Punkte



Je 1 P für die vier richtigen Produkte und 2 Punkte für die korrekten Verhältnisse. Wer alle primären H's zusammenzählt, bekommt 1.5 Punkte abgezogen (0.5 für das Nicht-Erkennen des Unterschieds zwischen den beiden primären Produkten und 1 Punkt für die daraus resultierende falsche Berechnung der Verhältnisse).

- e) Erläutern Sie durch das Zeichnen sinnvoller Grenzstrukturen für das *tert*-Butylradikal, warum die Radikalstabilität mit wachsendem Substitutionsgrad zunimmt! Wie nennt man diese Art von Stabilisierung?

2 Punkte



Hyperkonjugation (1 P)

0.5 P Abzug, wenn nur eine der drei rechten Grenzstrukturen gezeichnet ist!

- f) Leiten Sie aus den Grenzstrukturen, die Sie unter 3e) gezeichnet haben, Aussagen ab (durch Ankreuzen der richtigen Antwort) über

3 Punkte

C-C-Bindungslänge ist im Vergleich zur normalen C-C-Einfachbindung in Alkanen

länger kürzer

C-H-Bindungslänge ist im Vergleich zur normalen C-H-Einfachbindung in Alkanen

länger kürzer

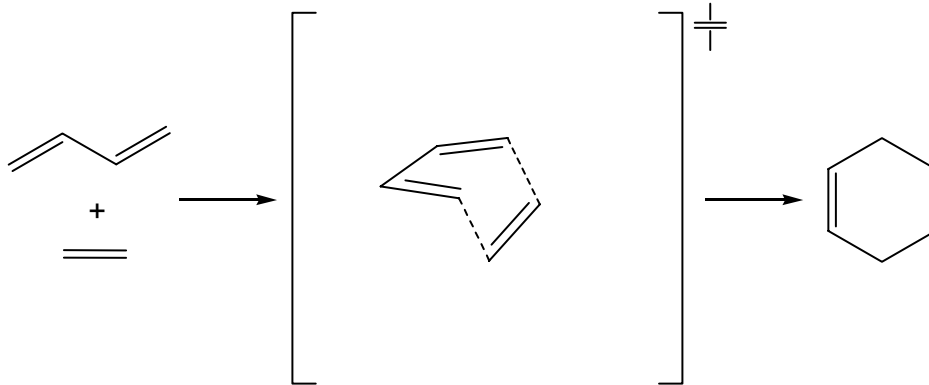
C-H-Bindungsenergie im Vergleich zur normalen C-H-Einfachbindung in Alkanen

stärker schwächer

Aufgabe 4:**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 Annäherung der beiden Edukte eindeutig sichtbar wird!

3 Punkte

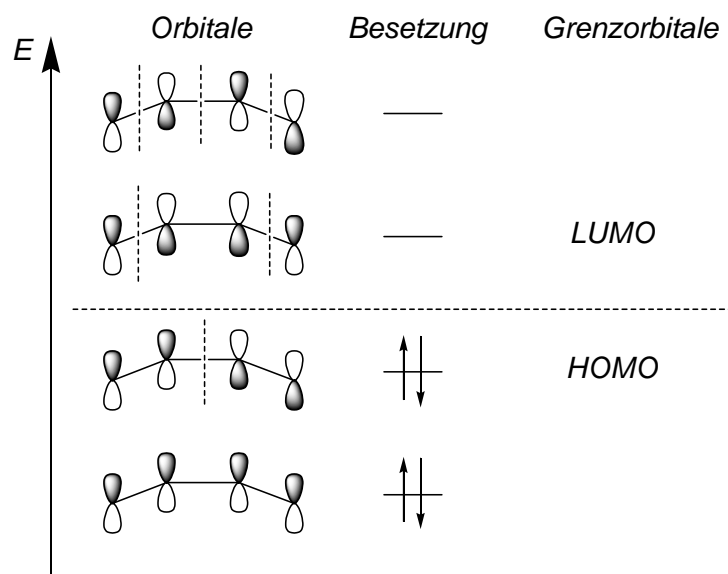


Name: *Diels-Alder-Reaktion*

Je 1 P für Übergangszustand, Produkt und Name.

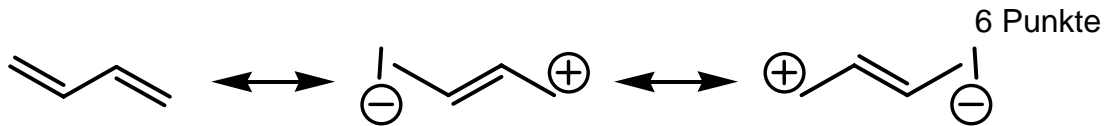
- b) Konstruieren Sie die Molekülorbitale für das π -System von 1,3-Butadien mit Hilfe der Knotenregel! Tragen Sie im folgenden Schema die MO's ein und geben Sie rechts die Besetzung mit Elektronen an! Bezeichnen Sie die Grenzorbitale mit HOMO und LUMO! *Tipp: Das σ -Gerüst dürfen Sie außer Acht lassen, da es in der Knotenebene der p-Atomorbitale liegt. Überlegen Sie, welche energetische Abfolge die Orbitale haben!*

6 Punkte



Je 1 P für jedes richtig gezeichnete Orbital, 1 P für die korrekte Besetzung und 1 P für die HOMO/LUMO-Zuordnung..

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

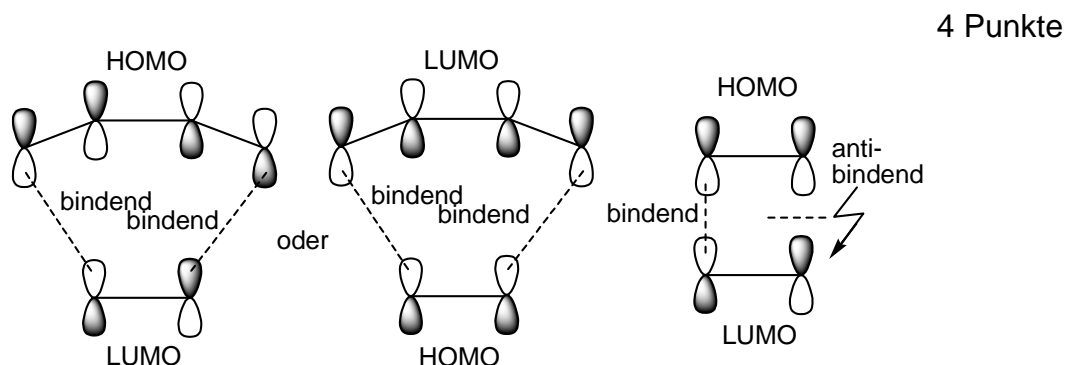


2 P für die Grenzstrukturen (0.5 P Abzug, wenn nur eine der beiden rechten Strukturen gezeichnet wurde); weitere Grenzstrukturen (z.B. eine Doppelbindung herausgeklappt mit Ladungstrennung, die andere bleibt wo sie ist) sind möglich, tragen aber zu den Aussagen unten nichts bei. Sie werden nicht als falsch gewertet, aber auch nicht bepunktet.

- 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.

Je 1 P für jede richtige Antwort

- d) Während die Reaktion von Butadien und Ethen 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!)

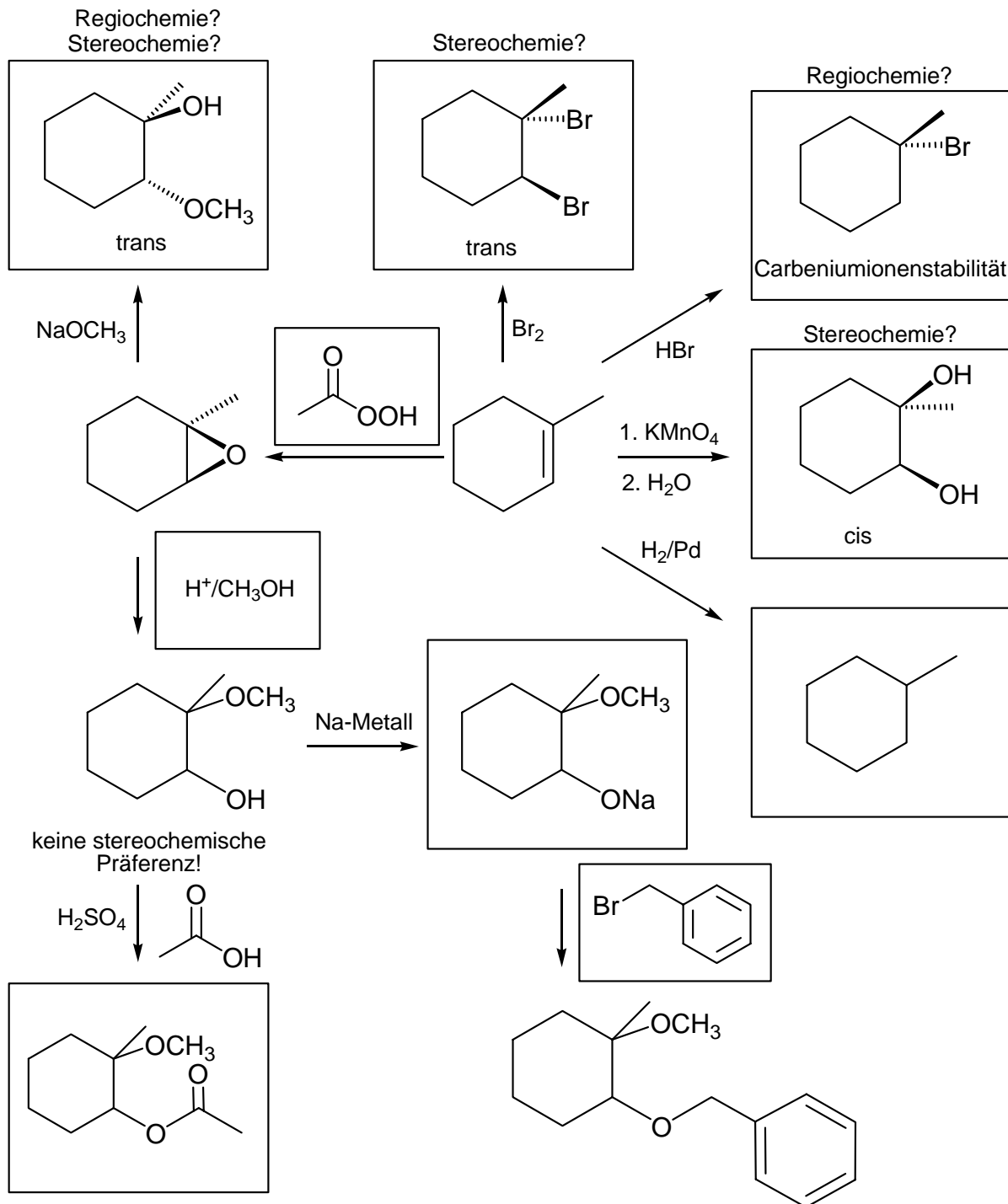


Je 1 P für die Wahl einer richtigen HOMO/LUMO-Kombination (für die 4+2-Cycloaddition sind beide Möglichkeiten richtig, eine davon reicht aus. Wer andere Orbitale nimmt, bekommt Punktabzug, 2 P für die richtige Angabe der (anti)bindenden Orbitalwechselwirkungen.

Aufgabe 5:

insgesamt 14 Punkte

Füllen Sie im folgenden Schema die Kästchen mit Reagenzien bzw. Zwischen- oder Endprodukten aus! An vier der Kästchen wird nach der Regio- bzw. Stereochemie gefragt. Achten Sie hier darauf, dass Sie die Regio- und Stereochemie KORREKT und EINDEUTIG erkennbar zeichnen! *Tip: Überlegen Sie bei den jeweiligen Reaktionen, nach welchem Mechanismus sie verlaufen. Daraus ergibt sich dann jeweils die Regio- und Stereochemie.*



Je 1 P für jede richtige Verbindung (auch bei falscher Stereo-/Regiochemie); je 1 P für richtige Stereo-/Regiochemie in den vier Kästen

Aufgabe 6:**insgesamt: 13 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) Nennen Sie drei Methoden, mit denen Sie eine Reinisolierung ihres Stoffes bewerkstelligen können! Wie trennen Sie die Stoffgemische, die Sie aus Ihrem Schwamm erhalten in ihre Komponenten auf?

3 Punkte

richtig sind (je 1 P bis max. 3 P): Destillation (auch, wenn die meisten Naturstoffe nicht mehr einfach zu destillieren sind), Kristallisation, Chromatographie (Gaschromatographie, Säulenchromatographie, Papierchromatographie, Dünnschichtchromatographie). Andere brauchbare Vorschläge werden auch angenommen.

- b) Nach der Isolierung müssen Sie eine Strukturbestimmung vornehmen. Nennen Sie drei Methoden zur detaillierten Strukturuntersuchung!

3 Punkte

richtig sind (je 1 P bis max. 3 P): NMR-Spektroskopie, UV/VIS-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Kristallstrukturanalyse, Massenspektrometrie

- c) Der von Ihnen isolierte Stoff enthält zwei Stereozentren. Wie viele Stereoisomere erhalten Sie, wenn die beiden Stereozentren konstitutiv nicht gleich sind?

1 Punkt

vier, da keine meso-Formen möglich sind

- d) Der Schwamm produziert selektiv nur ein Stereoisomer. Der spezifische Drehwert des aus dem Schwamm isolierten Stoffes ist 110° . In einer 3 1/2 jährigen Doktorarbeit hat Ihr Doktorand eine aufwändige, 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 nur 55° . Was ist passiert? Wie viele Stereoisomere haben Sie in Ihrer synthetischen Probe? In welchem Verhältnis sind sie entstanden? Berechnen Sie den Enantiomerenüberschuss aus dem ermittelten Verhältnis der beiden Enantiomere!

4 Punkte

Da alle Spektren gleich sind mit der natürlichen Probe, kann nur ein Enantiomeregemisch entstanden sein (Diastereomere unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften und geben daher unterschiedliche Spektren). Also können maximal 2 Stereoisomere gebildet worden sein. (1 P)

Enantiomerenverhältnis: Die synthetische Probe bringt nur den halben Drehwert. Daher muss ein 75 : 25-Verhältnis der beiden Enantiomere gebildet worden sein. (2 P. Ein viertel der eingewogenen Menge ist vom falschen Enantiomer und hebt eine gleich große Menge des richtigen Enantiomers hinsichtlich der Drehung des polarisierten Lichts auf. Es bleiben 50% des gewünschten Isomers, die zu 50% der spezifischen Drehung führen).

$$ee = (75-25)/(75+25) * 100\% = 50\% \text{ (1 P)}$$

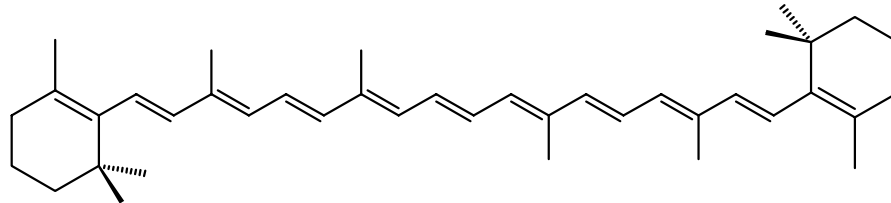
- e) Mit ähnlich großem Aufwand hat Ihr zweiter Doktorand eine zweite chemische Synthese des Naturstoffes ausgearbeitet. Wieder ergeben alle gängigen Spektroskopiemethoden ergeben für beide Proben identische Spektren. Der spezifische Drehwert der synthetischen Probe beträgt jedoch nun -110° . Was ist diesmal passiert? Wie viele Stereoisomere haben Sie in Ihrer synthetischen Probe? In welchem Verhältnis sind sie entstanden?

2 Punkte

Gleicher Betrag des spezifischen Drehwinkels, aber anderes Vorzeichen: Sie haben ein einziges Stereoisomer (1 P), aber leider das falsche Enantiomer (1 P) in der synthetischen Probe.

Aufgabe 7:**insgesamt: 3 Punkte**

β -Carotin besitzt ein über 22 C-Atome ausgedehntes, vollständig durchkonjugiertes π -System.



- a) Im UV/VIS-Spektrum beobachtet man eine starke Absorptionsbande bei 480 nm, also im Bereich blau/grünen Lichts. Welche Farbe hat daher das Carotin?

1 Punkt

Der Komplementärfarbe (rot/gelb): Die Möhren sind schließlich rot-orange!

- b) Welcher Prozess findet im Molekül statt, wenn Licht im UV/VIS-Bereich absorbiert wird?

1 Punkt

Elektronische Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO.

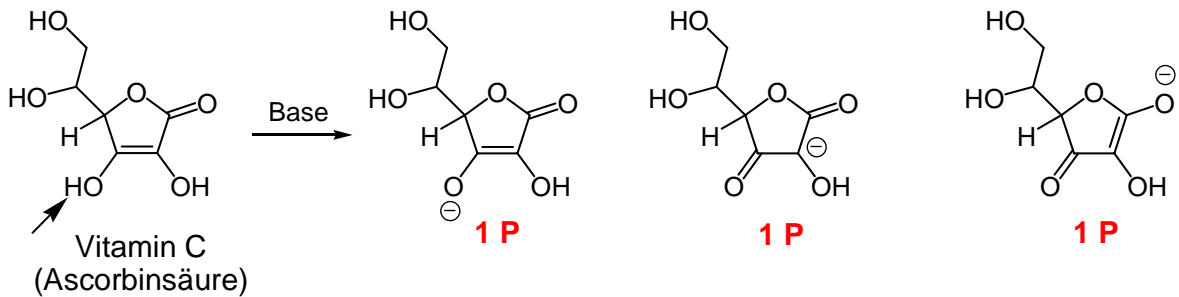
- c) Nennen Sie einen in der Natur vorkommenden Prozess, für den β -Carotin eine wichtige Grundlage darstellt?

1 Punkt

Sehprozess (Carotin ist Vorläufer für Retinal = Vitamin A) wäre ebenso richtig wie Photosynthese (Carotin ist auch ein Blattfarbstoff)

Aufgabe 8:**insgesamt: 4 Punkte**

Ascorbinsäure (Vitamin C) reagiert in wässriger Lösung ähnlich sauer wie eine Carbonsäure. Markieren Sie das am stärksten saure Proton mit einem **Pfeil** und zeichnen Sie **mesomere Grenzformeln**, die die Stabilisierung des resultierenden Anions zeigen!



(deprotoniert man die OH-Gruppe an C(2) des Rings, gibt es nur zwei sinnvolle Grenzstrukturen)