

**Institut für Chemie und Biochemie  
der Freien Universität Berlin**

*Klausur zur Vorlesung OC I Test acc. to lecture OC I*

Datum: 14.12.2007

*Date:*

Verfasser *Author:* Prof. Dr. Christoph Schalley

Punkte/*Points:*

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 100

Mindestpunktzahl / *Min of points* 50

Assistenten .....

Summe:

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

*Please fill out the following form:*

Nachname:

*Last name:* +-----+

Vorname:

*First name:* +-----+

Matrikelnr. / *Enrolment no.:* +-----+

Fachrichtung *Subject:*

Biochemie

Chemie

Biologie

Lehramt

**Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:**

*Please watch the following things:*

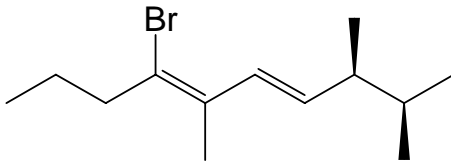
- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!  
*Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.*
- Verwenden Sie die Rückseiten bei Bedarf als Entwurfspapier! Lösungen auf den Rückseiten werden nur dann bei der Korrektur berücksichtigt, wenn eindeutig und ausdrücklich darauf hingewiesen wird! Ansonsten werden Rückseiten als "Schmierpapier" nicht in die Wertung einbezogen!  
*Use only those sheets of paper handed out to you for your answers. Answers on the back sides are only counted as answers, when explicitly marked as such!*
- Verwenden Sie KEINEN Bleistift, KEINEN Rotstift und KEINE Korrekturflüssigkeiten!  
*Do NOT use a pencil, do NOT use red ink, and do NOT use correction fluids!*
- 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.  
*All sheets of paper have to remain stapled. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".*

**Aufgabe 1:****insgesamt: 14 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!

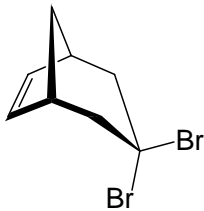
a)

3 Punkte



b)

2 Punkte

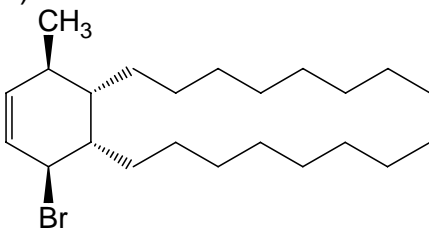


c) Das in Aufgabe 1b dargestellte Molekül besitzt zwei Kohlenstoffatome mit jeweils vier verschiedenen Substituenten (die Brückenkopf-atome). Ist es chiral? Begründen Sie mit einem Stichwort Ihre Entscheidung!

2 Punkte

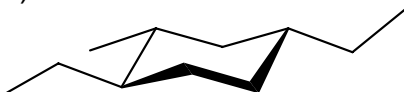
d)

4 Punkte



e)

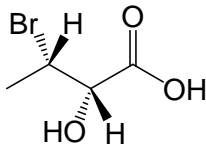
3 Punkte



**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.

4 Punkte



## Fischer-Projektion

- b) Zeichnen Sie von dem Molekül aus Aufgabe 2a alle weiteren möglichen Stereoisomere ebenfalls in der Fischer-Projektion! *Hinweis: Sie können sie sehr einfach aus der unter 2a formulierten Fischer-Projektion ableiten.* Geben Sie jeweils ein Beispiel für ein Enantiomerenpaar und ein Beispiel für ein Diastereomerenpaar.

4 Punkte

- 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 (entlang der C(1)-C(2)-Bindung), dass die stabilste Konformation EINDEUTIG erkennbar ist!

4 Punkte

Sesselform

Newman-Projektion

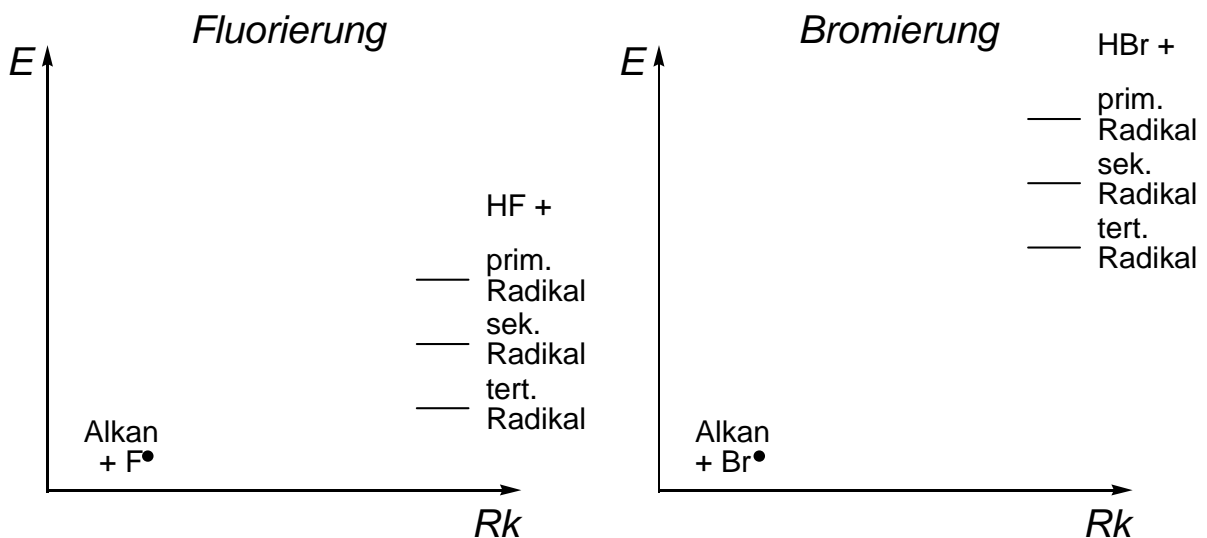
**Aufgabe 3:****insgesamt: 25 Punkte**

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

6 Punkte

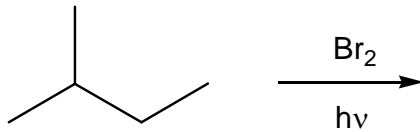
- b) Zeichnen Sie die Potentialenergiekurven für den **geschwindigkeitsbestimmenden** Schritt der radikalischen Fluorierung (links) und Bromierung (rechts)! Sie sollten qualitativ die Exo- oder Endothermie der Reaktionen richtig einschätzen. Zeichnen Sie dazu die Edukte relativ zu den schon vorgegebenen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

6 Punkte



- c) Die Monobromierung von 2-Methylbutan verläuft bei 98°C mit recht hoher Selektivität (primär : sekundär : tertiär = 1 : 250 : 6300). Zeichnen Sie alle möglichen **konstitutions- und konfigurationsisomeren** Monobromierungsprodukte und berechnen Sie die Produktverteilung!

9 Punkte



- d) Erläutern Sie durch das Zeichnen sinnvoller Grenzstrukturen für das *tert*-Butylradikal, warum die Radikalstabilität mit wachsendem Substitutionsgrad durch Hyperkonjugation zunimmt!

1 Punkte

- e) 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

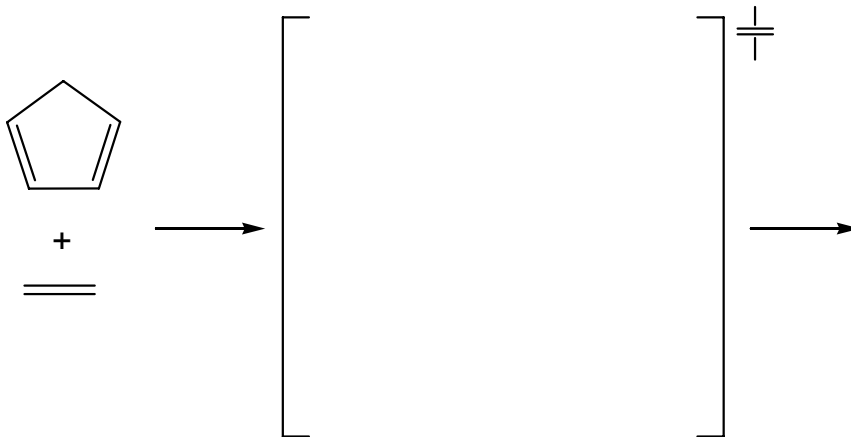
C-H-Bindungsenergie im Vergleich zur normalen C-H-Einfachbindung in Alkanen

 stärker schwächer

**Aufgabe 4:****insgesamt: 19 Punkte**

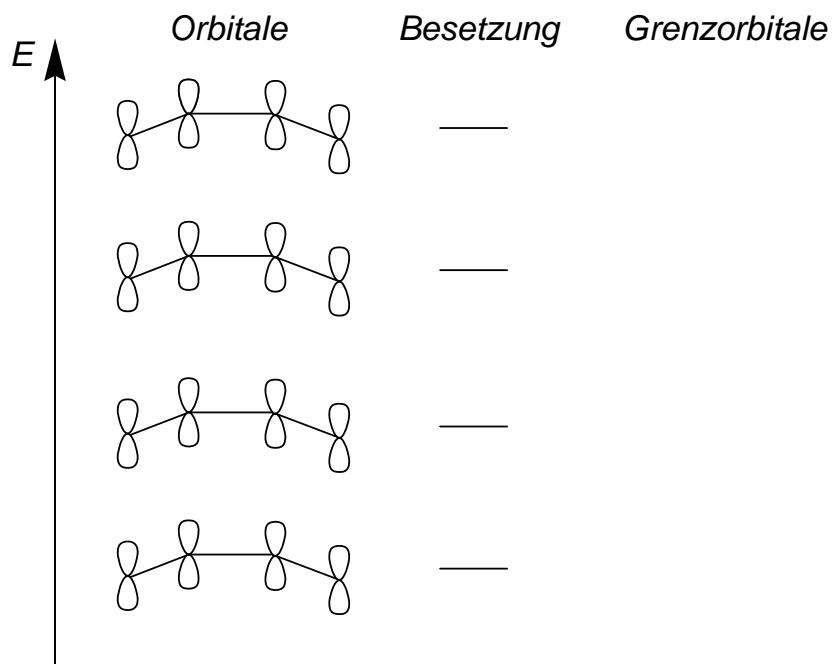
- a) Konjugierte Diene und Alkene reagieren miteinander unter Ringschluss. Wie heißt die Reaktion? Zeichnen Sie einen plausiblen Mechanismus für die prototypische Reaktion von Cyclopentadien und Ethen! Zeichnen Sie die Geometrie des Übergangszustands so, dass die gegenseitige räumliche Annäherung der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

3 Punkte

**Name:**

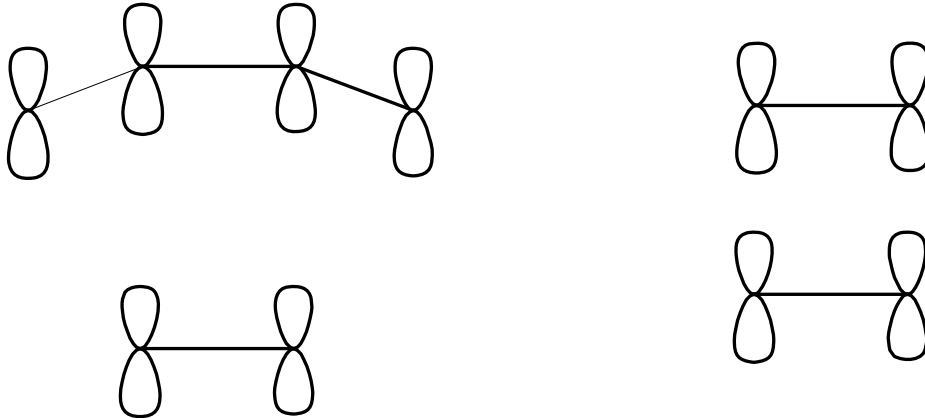
- b) Konstruieren Sie die Molekülorbitale für das  $\pi$ -System von 1,3-Butadien mit Hilfe der Knotenregel! Tragen Sie im folgenden Schema die MO's ein und geben Sie rechts die Besetzung mit Elektronen an! Bezeichnen Sie die Grenzorbitale mit HOMO und LUMO!

6 Punkte



- c) 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, also an den Stellen, an denen neue  $\sigma$ -Bindungen entstehen*, mit "bindend" und "antibindend" kennzeichnen!

4 Punkte



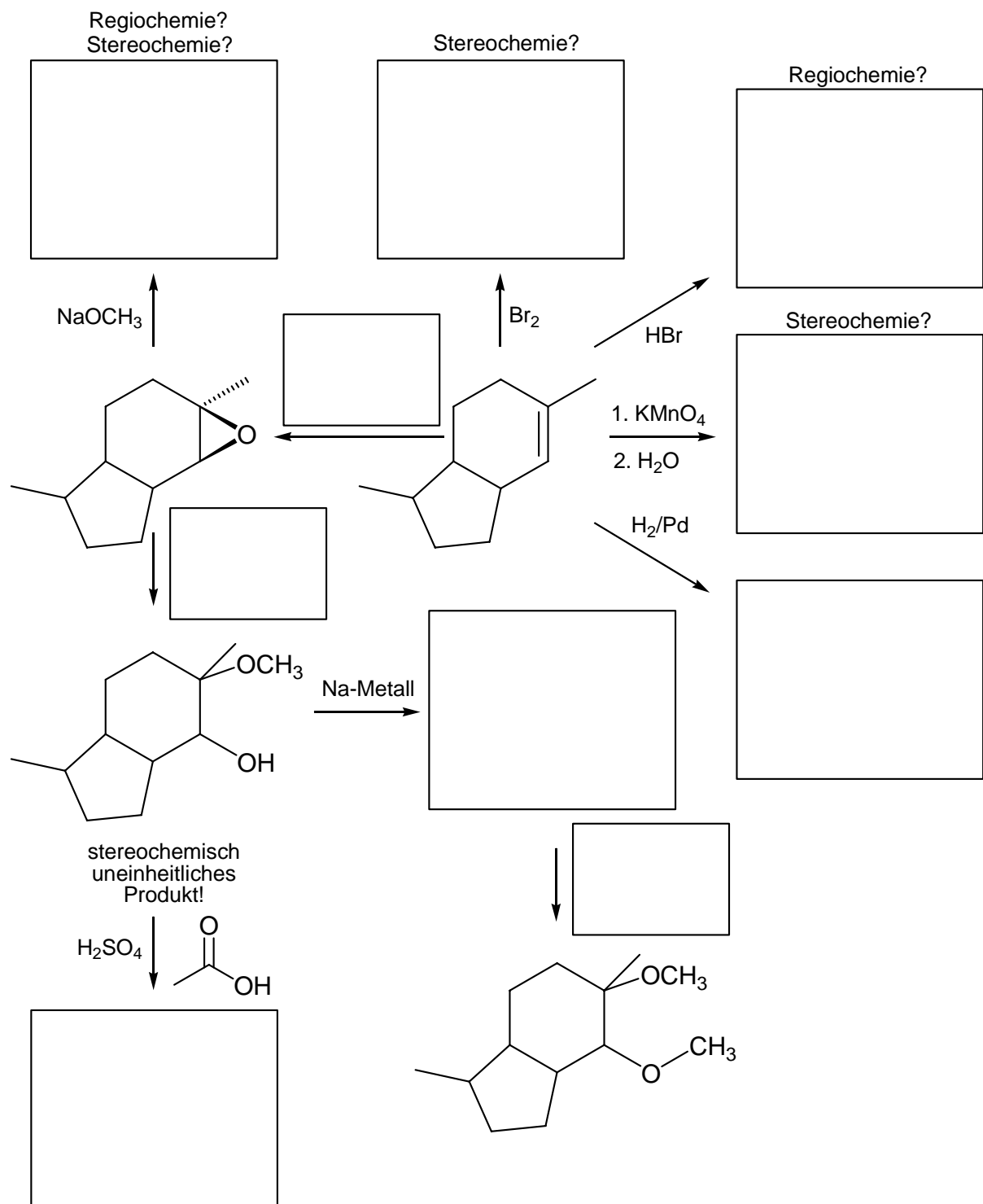
- d) Bei der [4+2]-Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid und 1,3-Cyclohexadien entstehen zwei Produkte. Zeichnen Sie beide isomeren Produkte und ordnen Sie die beiden Bezeichnungen "exo" und "endo" korrekt zu! Geben Sie an, welches Produkt bei höherer und welches bei tieferer Temperatur bevorzugt gebildet wird! Schließlich benennen Sie, welches Produkt unter kinetischer und welches unter thermodynamischer Kontrolle gebildet wird! *Hinweis: An jedem von Ihnen gezeichneten Produkt müssen also DREI STICHWORTE stehen!!*

6 Punkte

## Aufgabe 5:

insgesamt 15 Punkte

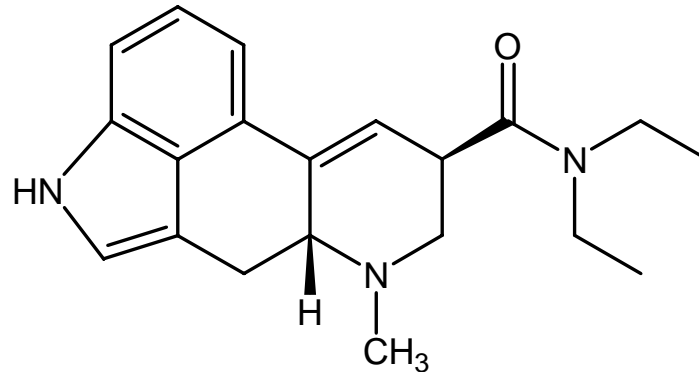
Füllen Sie im folgenden Schema die Kästchen mit Reagenzien bzw. Zwischen- oder Endprodukten aus! An vier der Kästchen wird nach der Regio- bzw. Stereochemie gefragt. Achten Sie hier darauf, dass Sie die Regio- und Stereochemie KORREKT und EINDEUTIG erkennbar zeichnen! *Tipp: Überlegen Sie bei den jeweiligen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





**Aufgabe 6:****insgesamt: 9 Punkte**

Nach langem Kampf mit den für die Umsetzung des Betäubungsmittelgesetzes zuständigen Behörden haben Sie endlich die offizielle Erlaubnis erhalten, eine Totalsynthese für Lysergsäurediethylamid (LSD; siehe Strukturformel) auszuarbeiten.



- a) Kennzeichnen Sie in der Strukturformel von LSD alle Stereozentren mit einem Stern! Bestimmen Sie die Konfiguration nach der CIP-Nomenklatur und kennzeichnen Sie die Zentren in der Zeichnung entsprechend mit "R" oder "S"!

3 Punkte

- b) Aus dem Mutterkorn, einem Pilz, lässt sich eine Vorläufersubstanz gewinnen, die in einem Schritt in reines LSD überführt werden kann. Für diese reine Vergleichsprobe messen Sie einen spezifischen Drehwert von  $+30^\circ$ . Ihre Totalsynthese ist vielstufig und daher aufwändig, aber nachdem Sie den letzten Schritt abgeschlossen haben, ergeben alle gängigen Spektroskopiemethoden für die synthetisch hergestellte und die natürliche Probe identische Spektren. Der spezifische Drehwert der synthetischen Probe beträgt jedoch nur  $+10^\circ$ . Was ist passiert? Wie viele Stereoisomere haben Sie in Ihrer synthetischen Probe? In welchem Verhältnis sind sie entstanden? Geben Sie den Enantiomerenüberschuss an!

4 Punkte

- e) Mit ähnlich großem Aufwand haben Sie eine zweite chemische Synthese des Naturstoffes ausgearbeitet. Wieder ergeben alle gängigen Spektroskopiemethoden für beide Proben identische Spektren. Der spezifische Drehwert der synthetischen Probe beträgt jedoch nun  $-30^\circ$ . Was ist diesmal passiert? Wie viele Stereoisomere haben Sie in Ihrer synthetischen Probe? In welchem Verhältnis sind sie entstanden?

2 Punkte

**Aufgabe 7:****insgesamt: 3 Punkte**

Die Natur synthetisiert Steroide aus Squalen. Eine Zwischenstufe ist dabei das Squalen-2,3-epoxid. Das in zwei Stufen daraus erhaltene Produkt das Lanosterin. Formulieren Sie einen Mechanismus für die beiden Stufen!

6 Punkte

