

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:

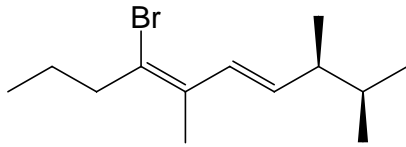
- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Verwenden Sie die Rückseiten bei Bedarf als Entwurfspapier! Lösungen auf den Rückseiten werden nur dann bei der Korrektur berücksichtigt, wenn eindeutig 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

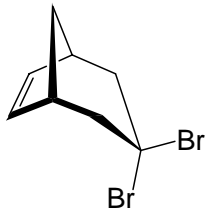


(S,4E,6Z)-7-bromo-2,3,6-trimethyldeca-4,6-diene

1 P für Stammsystemwahl, 1 P für richtige Substituenten, 1 P für Stereochemie und E/Z der Doppelbindungen

b)

2 Punkte



3,3-dibromobicyclo[3.2.1]oct-6-ene

1 P für korrekten Bicyklus, 1 P für korrekte Substituenten/Doppelbindung

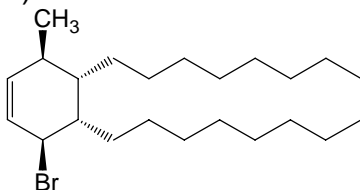
c) Das in Aufgabe 1b dargestellte Molekül besitzt zwei Kohlenstoffatome mit jeweils vier verschiedenen Substituenten (die Brückenkopf-atome). Ist es chiral? Begründen Sie mit einem Stichwort Ihre Entscheidung!

2 Punkte

achiral, da es eine Spiegelebene hat (=S₁-Achse)

d)

4 Punkte

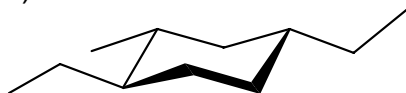


(3S,4S,5S,6R)-3-bromo-6-methyl-4,5-dioctylcyclohex-1-ene

1 P für Stammsystemwahl, 1 P für richtige Substituenten, 2 P für Stereochemie

e)

3 Punkte



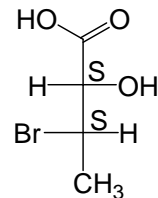
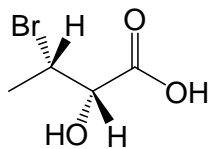
(1R,2R,4R)-1,4-diethyl-2-methylcyclohexane

1 P für Stammsystemwahl, 1 P für richtige Substituenten, 1 P für Stereochemie

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

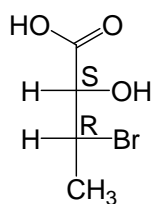


Fischer-Projektion

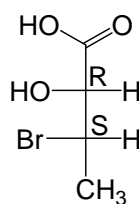
1 P für Kette senkrecht, 1 P für höchstoxidiertes Zentrum oben, 1 P für richtige Anordnung der Substituenten, 1 P für richtige R/S-Zuordnung

- 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.

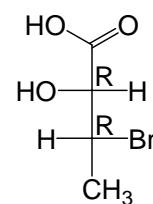
4 Punkte



Enantiomerenpaar



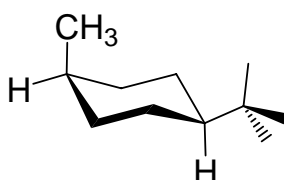
Diastereomerenpaar



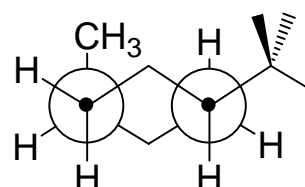
2 P für korrekt gezeichnete Fischer-Projektionen, je 1P für richtiges Enantiomeren- und Diastereomerenpaar

- 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



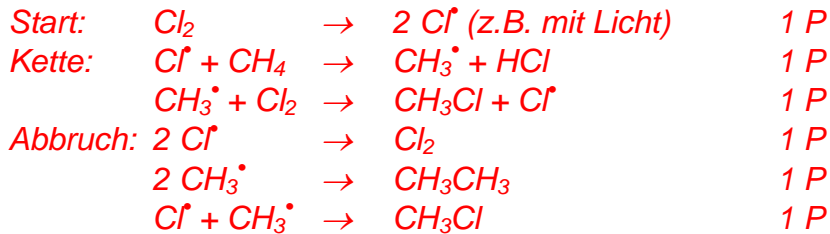
Newman-Projektion

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**

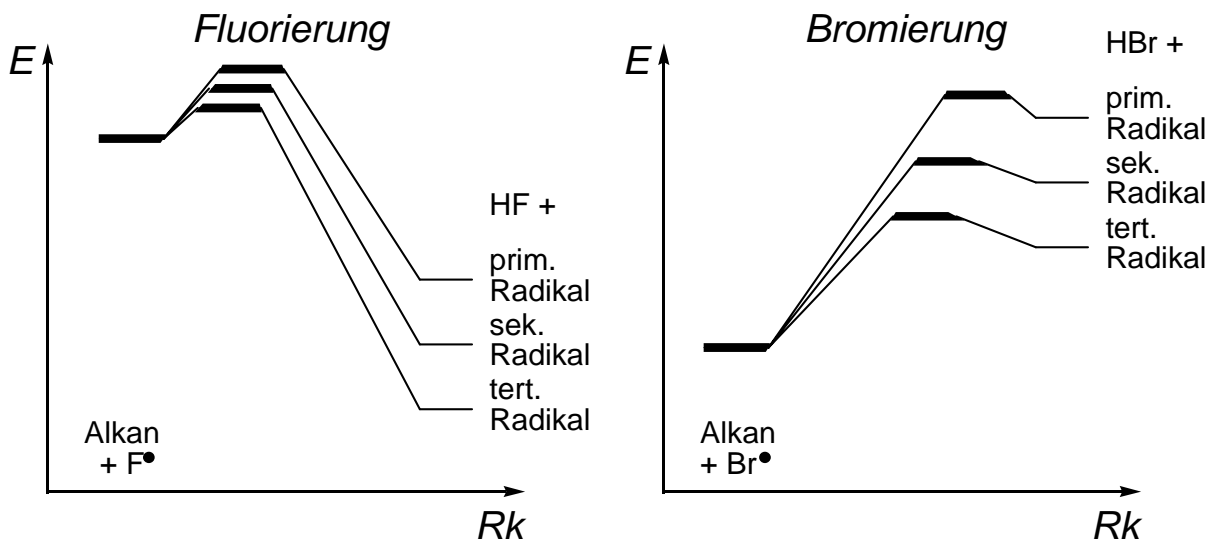
- a) Formulieren Sie den vollständigen Radikalkettenmechanismus der Chlorierung von Methan!

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!

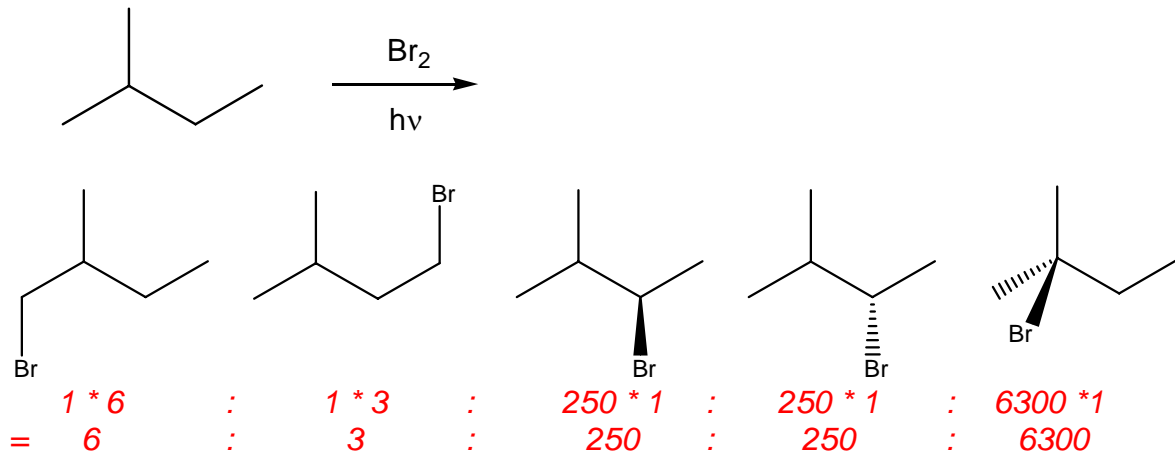
6 Punkte



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

- 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 configurationsisomeren** Monobromierungsprodukte und berechnen Sie die Produktverteilung!

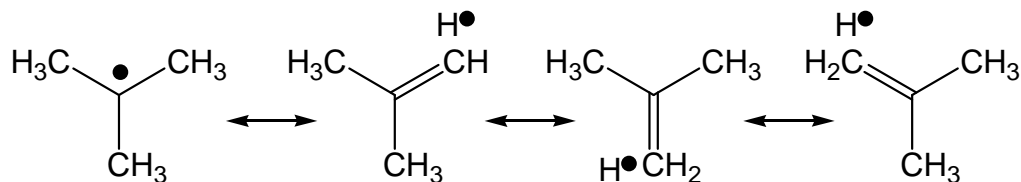
9 Punkte



Je 1 P für die fünf richtigen Produkte und 4 P für die korrekten Verhältnisse. Wer alle primären H's zusammenzählt, bekommt 2 P abgezogen (1 P für das Nicht-Erkennen des Unterschieds zwischen den beiden primären Produkten und 1 P für die daraus resultierende falsche Berechnung der Verhältnisse).

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

1 Punkt



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

- 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

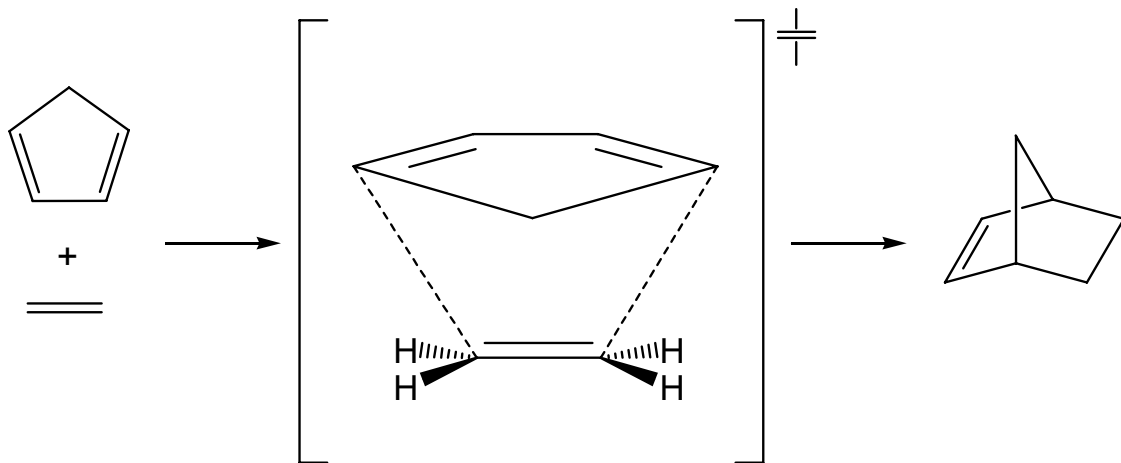
C-H-Bindungsenergie im Vergleich zur normalen C-H-Einfachbindung in Alkanen

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!

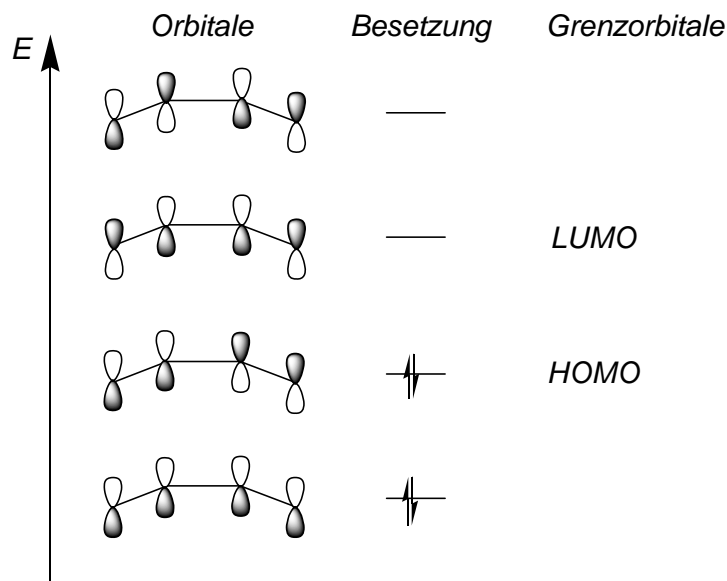
3 Punkte



Name: *Diels-Alder-Reaktion (je 1 P für ÜZ, das 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!

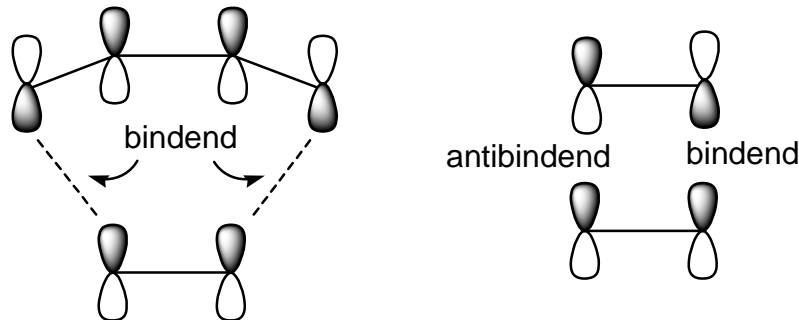
6 Punkte



Je 1P pro korrekt gezeichnetem Orbital, 1 P für die Besetzung und 1 P für die HOMO/LUMO-Zuordnung.

- 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 σ -Bindungen entstehen*, mit "bindend" und "antibindend" kennzeichnen!

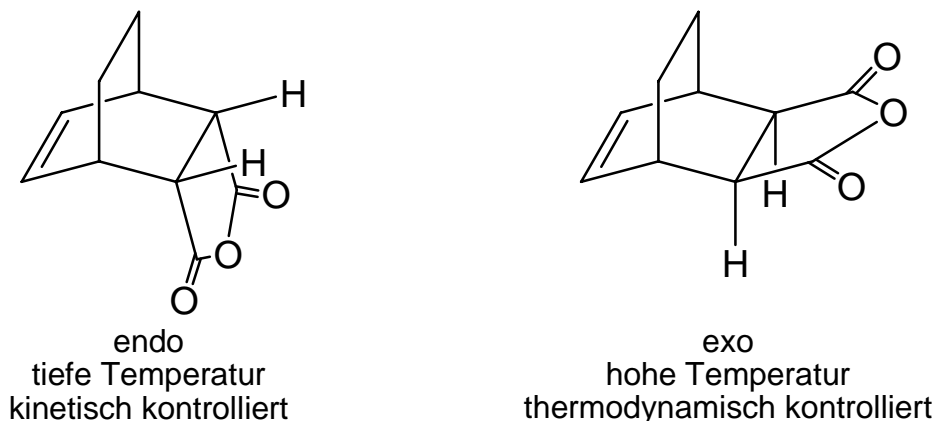
4 Punkte



je 2 P. Die andere HOMO-LUMO-Kombination ist im ersteren Falle natürlich auch korrekt, Für jedes falsche Orbital und jede falsche Zuordnung von bindend/antibindend 1 P Abzug

- 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

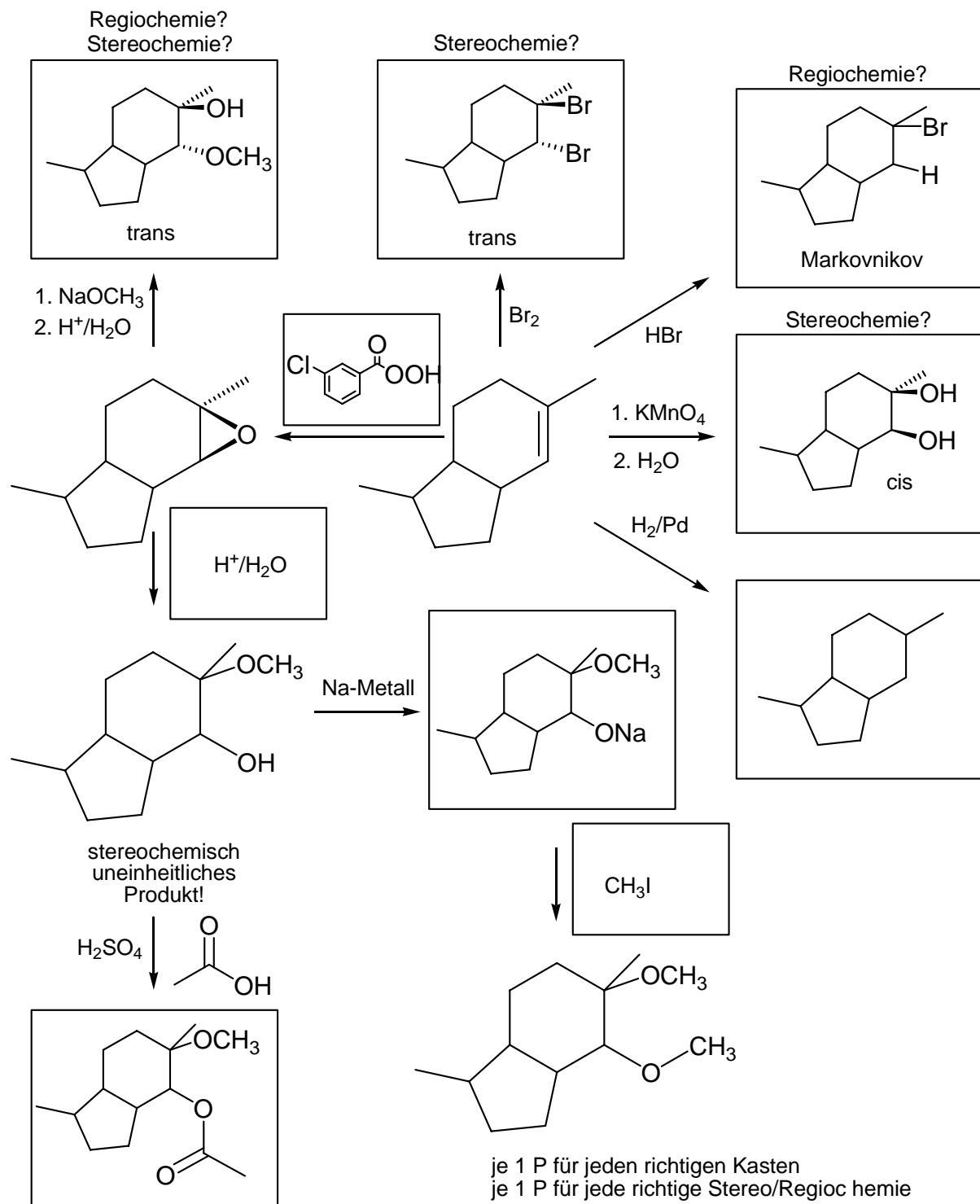


je 1,5 P für jede korrekt gezeichnete Strukturformel. je 1 P für richtige Zuordnung von exo/endo, tiefe/hohe Temp. und kinetisch/thermodynamisch kontrolliert.

Aufgabe 5:

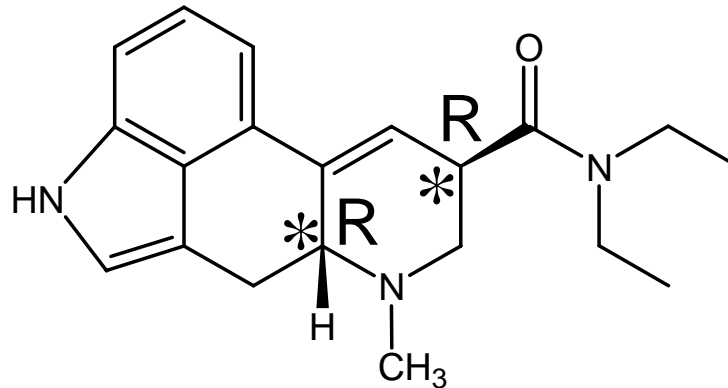
insgesamt 15 Punkte

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

Es ist eine Mischung aus den beiden Enantiomeren entstanden; die anderen beiden möglichen Diastereomere wurden nicht gebildet. Also: 2 Stereoisomere in der synthetischen Probe (1P)

$ee = (+10/+30) \cdot 100\% = 33,33\%$ (ergibt sich direkt aus den beiden Drehwerten) (1P)

Verhältnis der beiden Enantiomere: 66,67% vom gewünschten, 33,3% vom unerwünschten. (2P)

- 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° . Was ist diesmal passiert? Wie viele Stereoisomere haben Sie in Ihrer synthetischen Probe? In welchem Verhältnis sind sie entstanden?

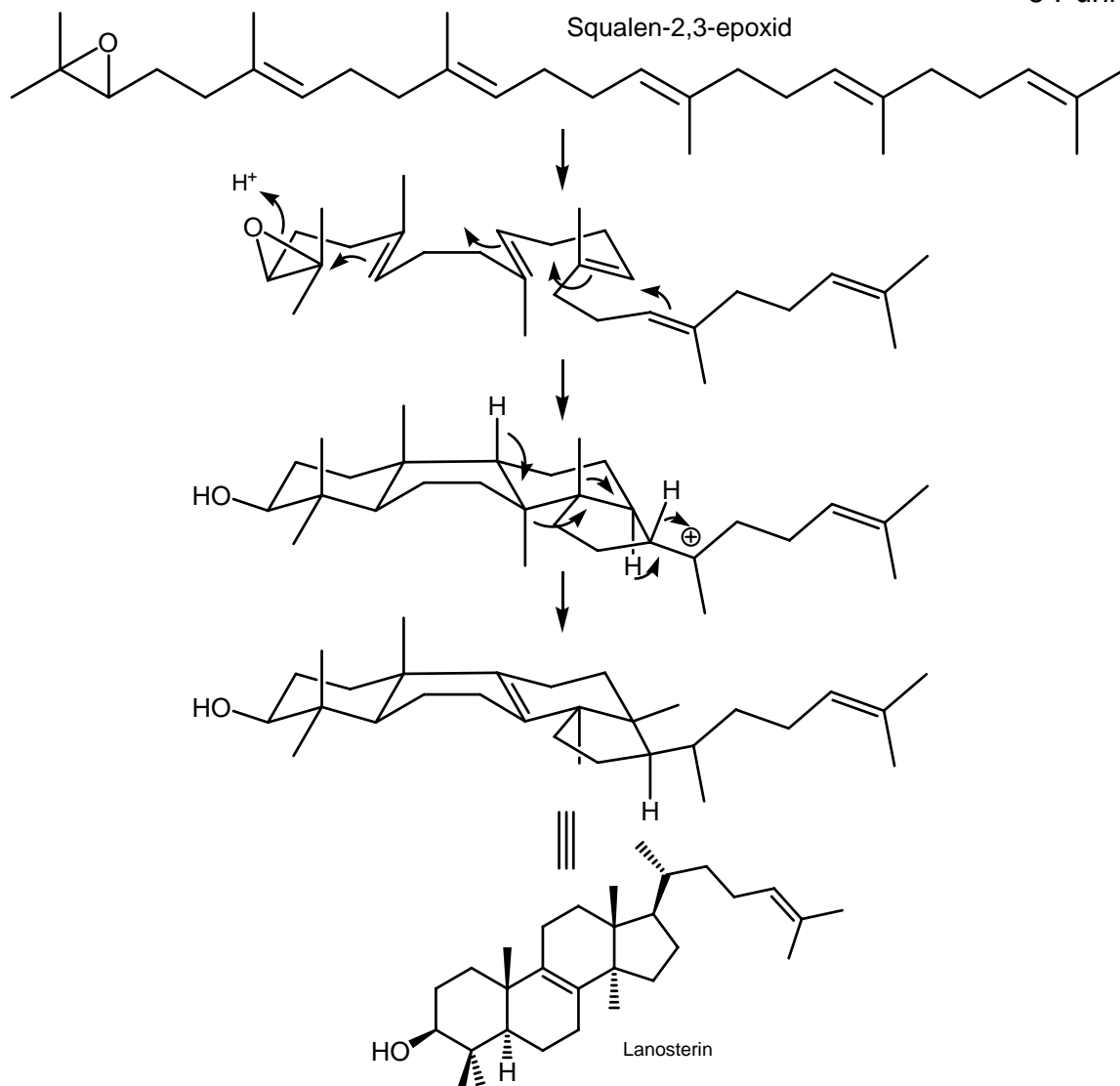
2 Punkte

Die Probe ist enantiomerenrein, enthält aber ausschließlich das unerwünschte Enantiomer.

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



je 3 P für jeden richtigen Schritt; räumliche Zeichnung ist nicht erforderlich, aber hilfreich!! Wer es flach gezeichnet hat, das aber korrekt getan hat, bekommt volle Punktzahl