

# Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

1. Klausur zur Vorlesung OC I

06.12.2013

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: 19 Punkte**

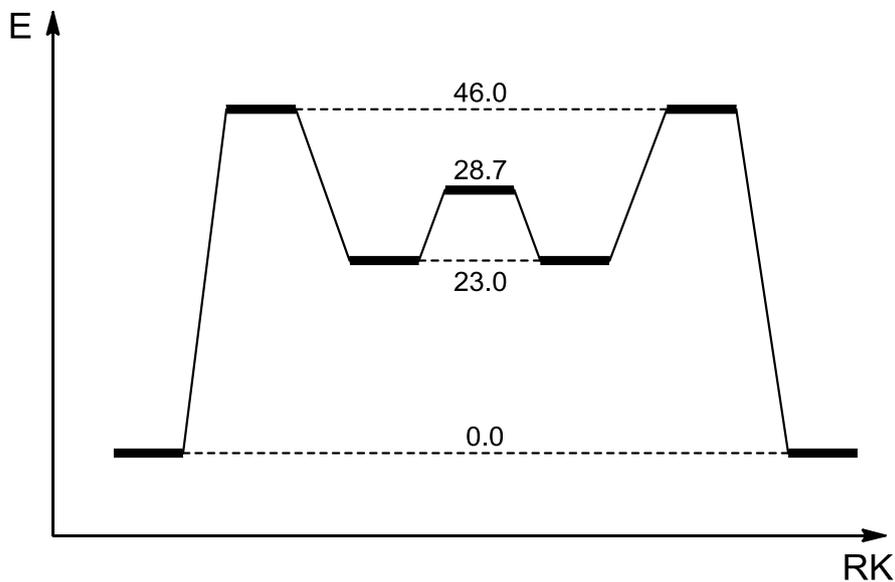
- a) Zeichnen Sie Cyclohexan in der Sessel-, der Wannen- und der Twist-Konformation (vorne dicker zur Kennzeichnung des räumlichen Aufbaus)!  
6 Punkte

Sessel

Wanne

Twist

- b) Tragen Sie in das hier gezeigte Energieprofil für die Umwandlung der Cyclohexan-Konformere „S“ für Sessel, „W“ für Wanne und „T“ für Twist an den richtigen Stellen ein! Die Zahlen sind die Energien (in kJ/mol) der verschiedenen Konformere relativ zur stabilsten Konformation.  
3 Punkte



- c) Eine Konformation fehlt noch. Welche? Zeichnen Sie sie neben das Energieprofil und ordnen Sie sie in das Energieprofil ein!  
3 Punkte
- d) Zeichnen Sie *cis*- und *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan in ihrer jeweils stabilsten Sessel-Konformation. Welche Art von Isomerie liegt zwischen diesen beiden Verbindungen vor?  
3 Punkte

Art der Isomerie:

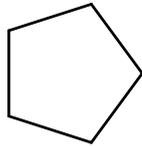
*cis*-1,2-Dimethylcyclohexan*trans*-1,2-Dimethylcyclohexan

- e) Für die folgenden Cycloalkane erhalten Sie die angegebenen Verbrennungswärmen pro Methylengruppe (in kJ/mol). Der Wert für Cyclohexan entspricht exakt dem Durchschnittswert für lineare Alkane. Geben Sie für die anderen drei Cycloalkane jeweils unter der Zeichnung mit Stichworten an, warum der Wert von diesem Wert abweicht!

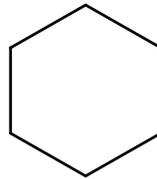
4 Punkte



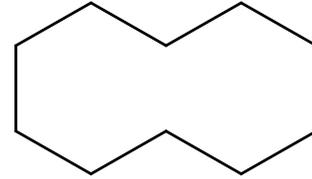
697.1



664.0



658.6

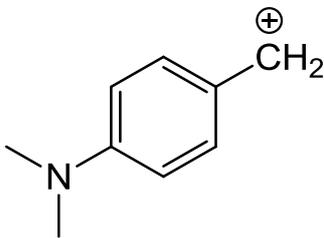


663.6

**Aufgabe 2:****insgesamt: 9 Punkte**

- a) Das folgende Benzylkation ist durch Konjugation stabilisiert. Zeichnen Sie alle sinnvollen mesomeren Grenzformeln!

4 Punkte



- b) Ähnlich lässt sich verstehen, warum ein *tert*-Butylkation stabiler ist als  $\text{CH}_3^+$ . Zeichnen Sie auch hier die Grenzstrukturen, die zur Stabilisierung beitragen!

4 Punkte

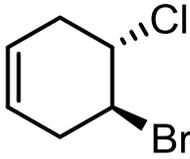
- c) Wie nennt man diese Art der Stabilisierung?

1 Punkt

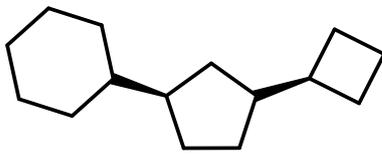
**Aufgabe 3:****insgesamt: 7 Punkte**

Benennen Sie folgenden Verbindungen nach IUPAC! Identifizieren Sie die absolute Konfiguration aller stereogenen Zentren und benennen Sie sie nach den CIP-Regeln!

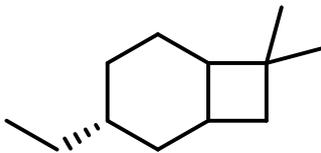
a) 2 Punkte



b) 2 Punkte



c) 3 Punkte

**Aufgabe 4:****insgesamt: 5 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.

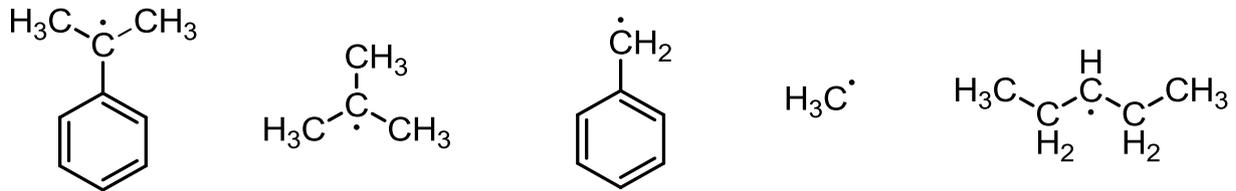
a) 1,2,3,4,5,6-Hexaethylcyclohexa-1,4-dien 2 Punkte

b) (4*S*,7*R*,5*E*)-7-Brom-8-ethyl-4-(2-methylpropyl)-deca-1,5-dien 3 Punkte

**Aufgabe 5:****insgesamt: 10 Punkte**

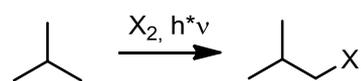
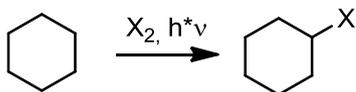
- a) Ordnen Sie die folgenden Radikale in der Reihenfolge absteigender Stabilität, indem Sie Nummern von 1 (am stabilsten) bis 5 (am wenigsten stabil) vergeben! Geben Sie jeweils darunter die zur Stabilisierung des Radikals beitragenden Faktoren an!

4 Punkte

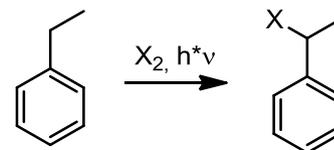
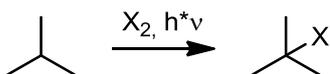


- b) Sie sind als Produktionsleiter einer großen Chemiefirma beauftragt worden, Alkylhalogenide im Multitonnenmaßstab mittels radikalischer Halogenierung darzustellen. Ihr Kunde legt keinen großen Wert darauf, ob er die bromierten oder chlorierten Produkte erhält. Da Chlor im Einkauf deutlich günstiger als Brom ist, sollten Sie aus Kostengründen die Chlorierung wählen, wenn sie sinnvoll eingesetzt werden kann. Geben Sie jeweils an, für welche Reaktion Sie die Chlorierung, für welche jedoch die Bromierung wählen und begründen Sie Ihre Wahl mit einem Stichwort!

6 Punkte



X = Cl / Br
-------------

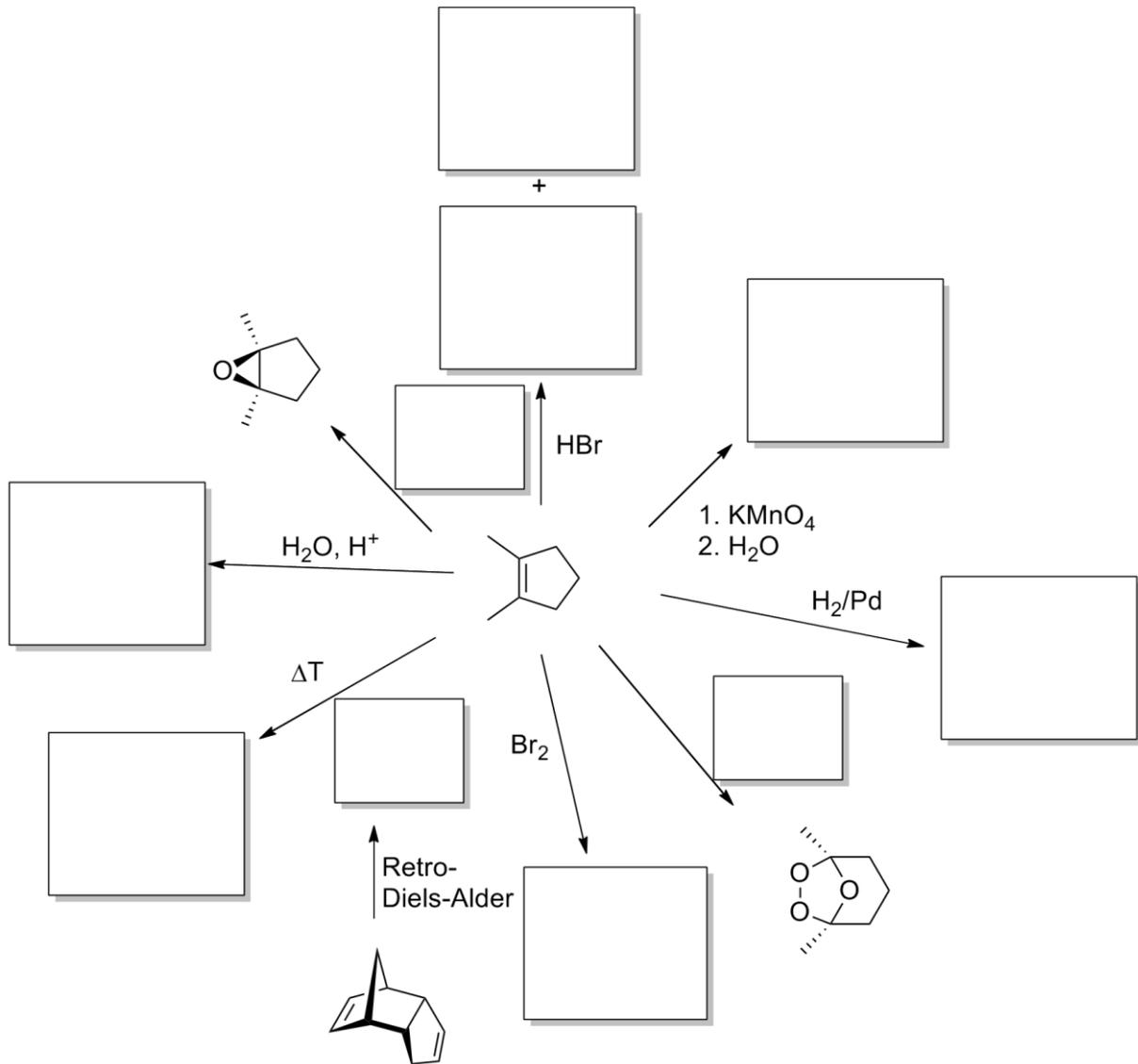


## Aufgabe 6:

insgesamt: 16 Punkte

- a) Füllen Sie die Kästchen mit Reagenzien, Zwischen- und Endprodukten aus (mit korrekter Regio- und Stereochemie)!

13 Punkte



- b) Zeichnen Sie den Mechanismus der  $\text{Br}_2$ -Addition an *cis*-2-Buten!

3 Punkte

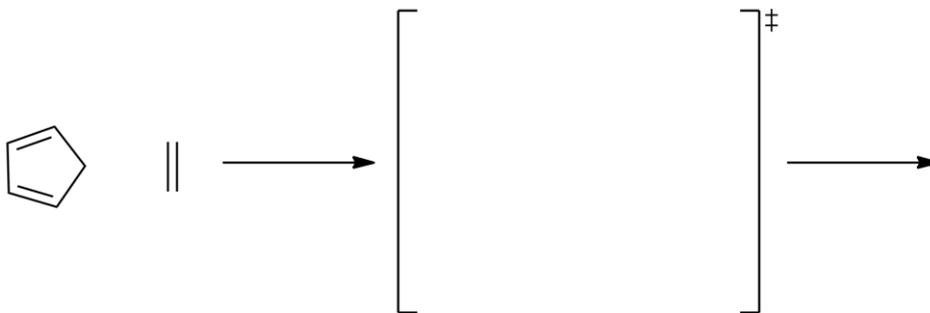
**Aufgabe 7:****insgesamt: 20 Punkte**

- a) Konjugierte Diene können mit Alkenen unter Ringschluss reagieren. Wie heißt die Reaktion?

1 Punkt

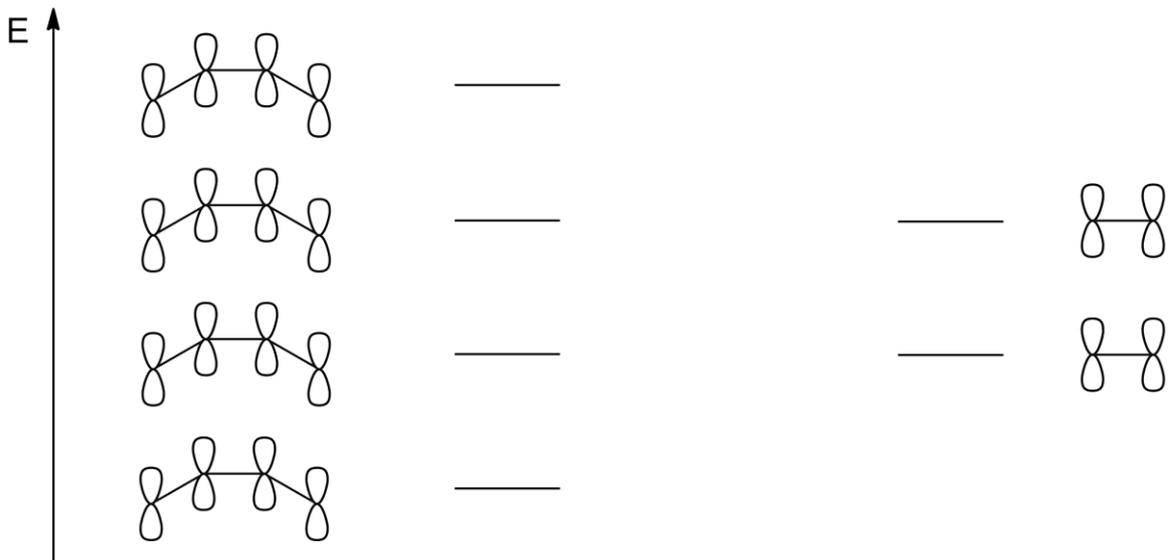
- b) Zeichnen Sie einen plausiblen Mechanismus für die prototypische Reaktion von Cyclopentadien und Ethen (Übergangszustand und Produkt)! Zeichnen Sie die Geometrie des Übergangszustands in der Klammer so, dass die gegenseitige räumliche Annäherung der beiden Edukte eindeutig sichtbar wird!

3 Punkte



- c) Konstruieren Sie die Molekülorbitale für die  $\pi$ -Systeme von 1,3-Butadien und Ethen mit Hilfe der Knotenregel! Zeichnen Sie die MOs und geben Sie die Besetzung mit Elektronen an! Bezeichnen Sie die Grenzorbitale beider Moleküle mit HOMO und LUMO!

6 Punkte



- d) Während die oben gezeigte Reaktion recht leicht abläuft, funktioniert die Cyclisierung zweier Ethenmoleküle zu Cyclobutan nicht! Erklären Sie diese Beobachtung mit Hilfe der eben konstruierten Grenzorbitale in zwei vergleichenden Skizzen!

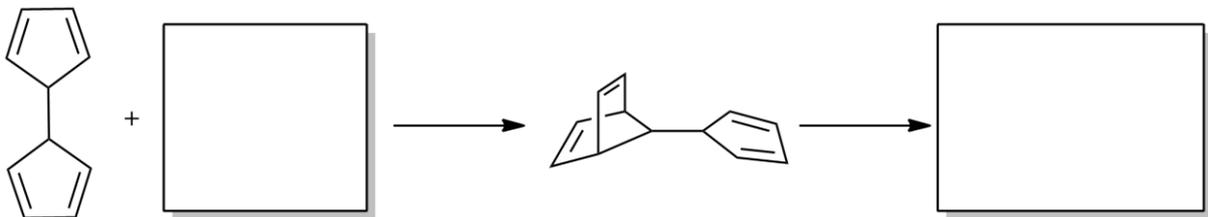
6 Punkte

[4+2]-Cycloaddition

[2+2]-Cycloaddition

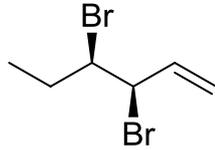
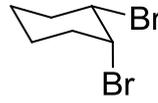
- e) Außer mit Alkenen können Diene mit einer weiteren Klasse von Dienophilen unter Ringschluss reagieren. Ergänzen Sie im folgenden Schema das richtige Dienophil und das Endprodukt der zweistufigen Reaktion!

4 Punkte



**Aufgabe 6:****insgesamt: 14 Punkte**

Sie haben zwei unbekannte Verbindungen vor sich. Von der ersten Probe glauben Sie, dass es sich um das Molekül **A** handeln könnte. Ihre zweite Probe könnte dagegen Molekül **B** enthalten.

**A****B**

- a) Geben Sie je eine Methode (Stichwort) an, mit der Sie feststellen können, dass  
3 Punkte
- a1) die Zusammensetzung, d.h. die relativen Anteile der Elemente in der Verbindung stimmt
- a2) die Summenformel korrekt ermittelt wurde
- a3) Sie in der ersten Probe nicht das Molekül **B** statt **A** vorliegen haben!
- b) Benennen Sie **A** nach der IUPAC- und CIP-Nomenklatur! Zeichnen Sie alle möglichen weiteren Stereoisomere von **A** und geben Sie die Art der vorliegenden Isomerie in Relation zu **A** an.

**4 Punkte**

Name:

- c) Der gemessene Drehwert Ihrer ersten Probe beträgt  $-42^\circ$ . Sie finden für **A** in der Literatur einen spezifischen Drehwert von  $+56^\circ$ . Berechnen Sie den Enantiomerenüberschuss unter der Annahme, dass Sie tatsächlich nur **A** und sein Enantiomer in der Probe vorliegen haben. Geben Sie das Verhältnis der beiden Enantiomere in Prozent an!
- 2 Punkte
- d) Welches Enantiomer ist als Hauptkomponente in der Probe enthalten? Zeichnen Sie es!
- 1 Punkt
- e) Nach einer erfolgreichen Enantiomerentrennung erhalten Sie reines **A** aus der ersten Probe. Sie setzen **A** nun mit HBr um. Zeichnen Sie alle hierbei möglicherweise entstehenden Diastereomere.
- 2 Punkte
- f) Zeichnen Sie Verbindung **A** in der Fischer-Projektion!
- 2 Punkte