

<b>Institut für Chemie und Biochemie</b>	
<b>der Freien Universität Berlin</b>	
<i>Klausur zur Vorlesung OC I</i>	23.02.2017
Prof. Dr. Christoph Schalley	
Höchstpunktzahl:	100
Davon erreicht	

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Nachname: +-----+ +-----+	Fachrichtung
Vorname: +-----+ +-----+	<input type="checkbox"/> Biochemie
Matrikelnr.: +-----+ +-----+	<input type="checkbox"/> Chemie
	<input type="checkbox"/> Biologie
	<input type="checkbox"/> andere

*Lösung*

**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:**

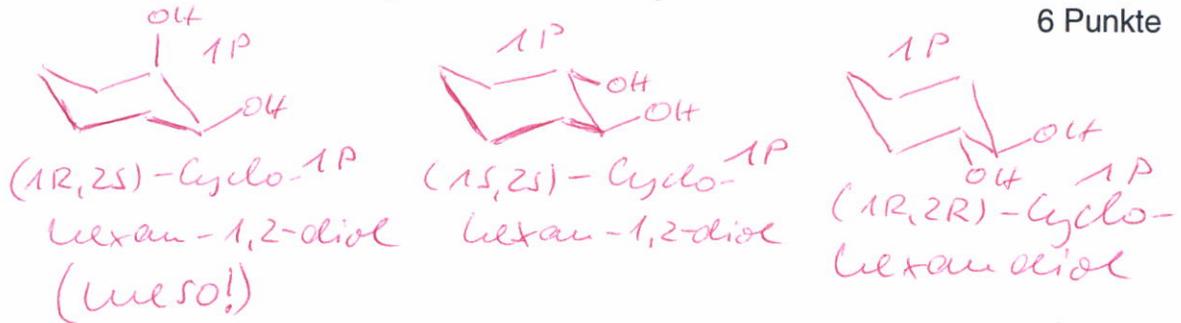
Die Klausurergebnisse stellen wir in einer Liste nach Matrikelnummern ohne Namensnennung und durch ein Passwort geschützt ins Netz. Sie können dieser Regelung zur Notenbekanntgabe widersprechen, wenn Sie damit nicht einverstanden sind. Wegen begrenzter Ressourcen können wir Ihnen Ihre Ergebnisse dann 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: 25 Punkte**

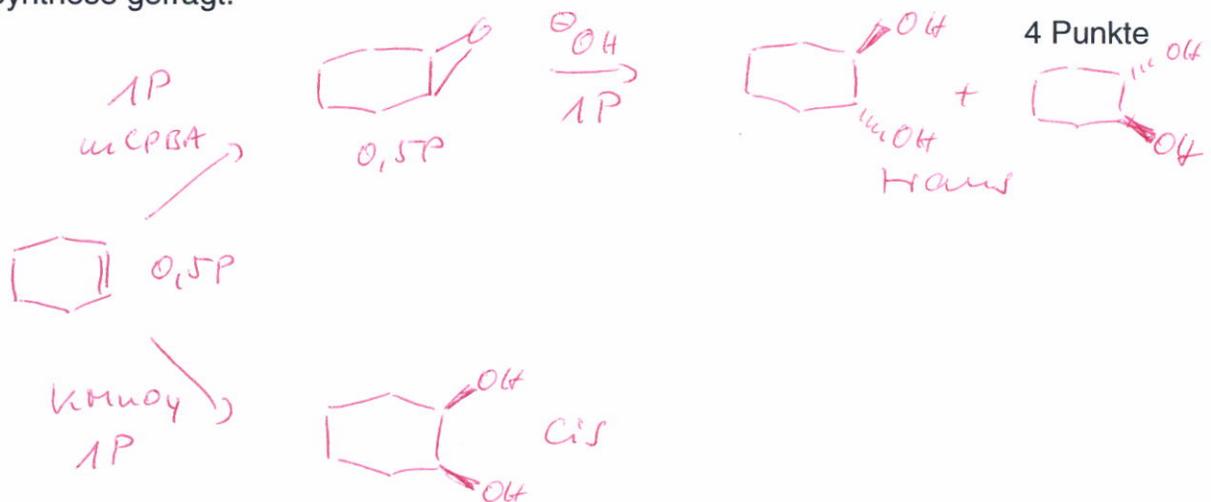
- a) Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere von Cyclohexan-1,2-diol in der Sesselform und ordnen Sie jeweils eineindeutige IUPAC-Namen zu!

6 Punkte



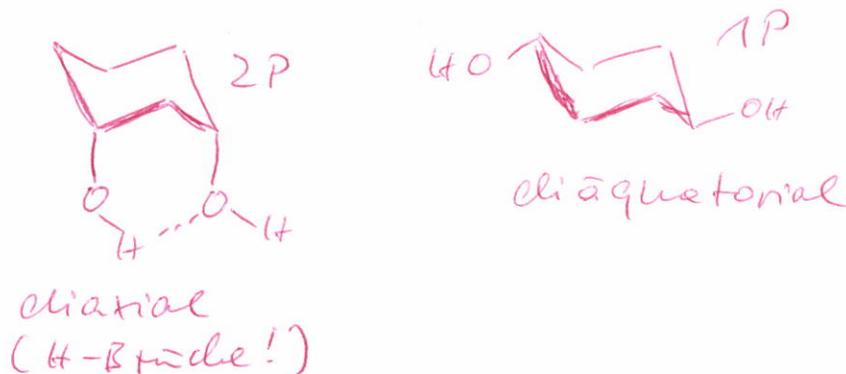
2P Abzug, wenn Meso-Form nicht erkannt

- b) Geben Sie sowohl für *cis*-Cyclohexan-1,2-diol als auch für *trans*-Cyclohexan-1,2-diol eine Reaktionssequenz an, über die Sie die beiden Produkte selektiv aus dem gleichen Edukt herstellen können! Es ist hierbei nicht nach einer asymmetrischen Synthese gefragt.



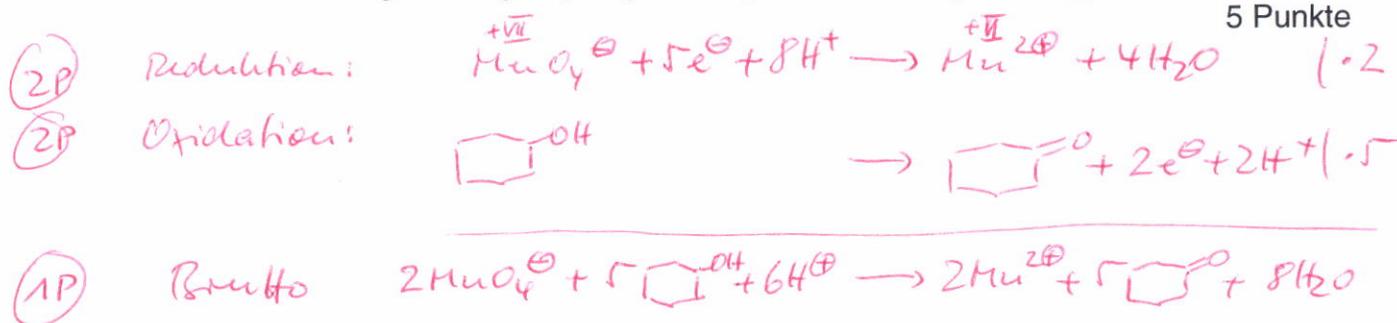
- c) Zeichnen Sie die energetisch günstigsten Konformationen von *cis*-Cyclohexan-1,3-diol und *trans*-Cyclohexan-1,4-diol, so dass der räumliche Aufbau eindeutig erkennbar ist!

3 Punkte



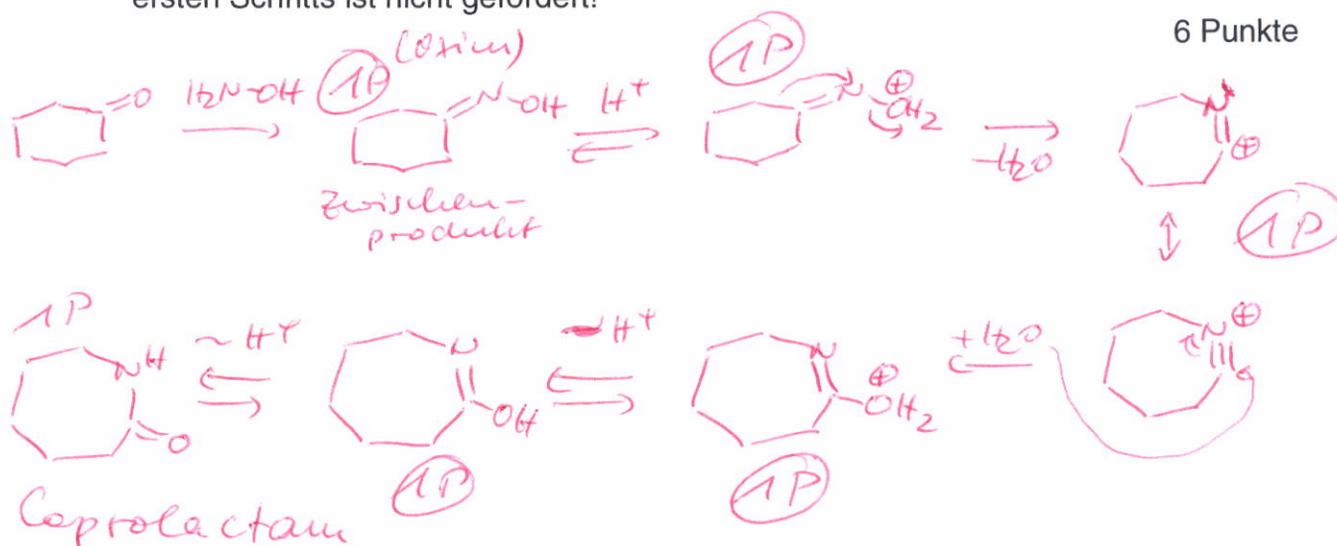
d) Sie setzen Cyclohexanol im Sauren mit Kaliumpermanganat um. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen (Teilgleichungen und Bruttogleichung)!

5 Punkte



e) Sie setzen Cyclohexanon zunächst im ersten Schritt mit Hydroxylamin und anschließend im zweiten Schritt mit konzentrierter Schwefelsäure um. Geben Sie das Zwischenprodukt des ersten Schritts an und zeichnen Sie den vollständigen Mechanismus des zweiten säurekatalysierten Schritts! Der Mechanismus des ersten Schritts ist nicht gefordert!

6 Punkte



f) Wofür wird das Produkt dieser Reaktionen technisch genutzt?

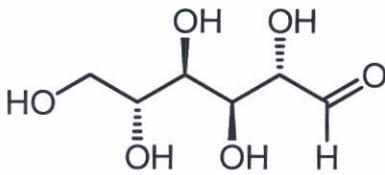
1 Punkt

Periconsynthese

**Aufgabe 2:****insgesamt: 23 Punkte**

- a) Das folgende Molekül ist eine Aldohexose. Geben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie den vollständigen systematischen IUPAC-Namen an (nicht den Trivialnamen des Zuckers)!

4 Punkte

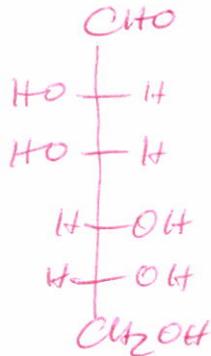


$(2S, 3S, 4R, 5R)$ -2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal

je 0,5 P für Stereochemie  
 1 P für "hydroxy" vorne statt "ol" hinten  
 1 P für korrekte Nummerierung, penta, korrektes Stammsystem.

- b) Übertragen Sie die gezeigte Keil-Strich-Formel in die Fischer-Projektion und nennen Sie den Trivialnamen des Zuckers!

5 Punkte



Fischer-Projektion

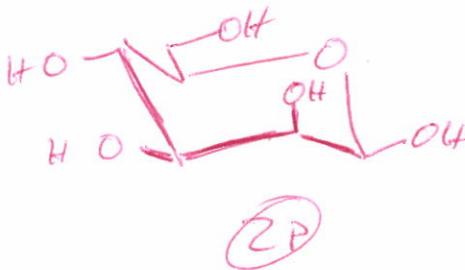
1 P für Kette senkrecht  
 1 P für Aldehyd oben  
 je 0,5 P für korrekte Stereochemie

D-Mannose  
 (1 P)

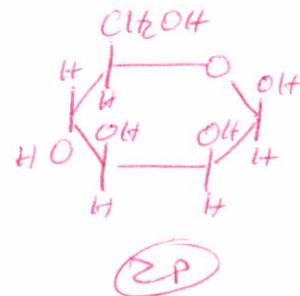
Name

- c) D-Aldohexosen liegen in wässriger Lösung hauptsächlich als 5- oder 6-Ring-Hemiacetale vor, wobei sowohl die  $\alpha$ - als auch die  $\beta$ -Form gebildet werden. Zeichnen Sie den oben gezeigten Zucker mit korrekter Stereochemie in der  $\beta$ -Pyranoseform sowohl als Sessel als auch in der Haworth-Projektion!

4 Punkte



Sesselschreibweise



Haworth-Projektion

1 P für  $\beta$ , wenn Stereozentrum an C1 falsch

- d) Die reine  $\alpha$ -Pyranose der oben gezeigten Aldohexose hat einen spezifischen Drehwert von  $29^\circ$  (genau:  $29,3^\circ$ ), die reine  $\beta$ -Form einen Drehwert von  $-16^\circ$  (genau:  $-16,3^\circ$ ). Egal von welcher Form Sie ausgehen, verändert sich der Drehwert in wässriger Lösung mit der Zeit und im Gleichgewicht stellt sich schließlich ein Drehwert von etwa  $+14^\circ$  ein. Berechnen Sie aus den gerundeten Daten die Gleichgewichtsmischung und geben Sie den Molenbruch der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Form an! Geben Sie dabei Ihren Rechenweg nachvollziehbar an!

$x$ : Molenbruch  $\alpha$      $y$ : Molenbruch  $\beta$     5 Punkte  
 Da fast ausschließlich Pyranose vorhanden:

① Gl. 1:  $x + y = 1 \Rightarrow y = 1 - x$

① Gl. 2:  $[\alpha]^{gr.} = x \cdot [\alpha]^\alpha + y [\alpha]^\beta = x \cdot [\alpha]^\alpha + (1-x) [\alpha]^\beta$

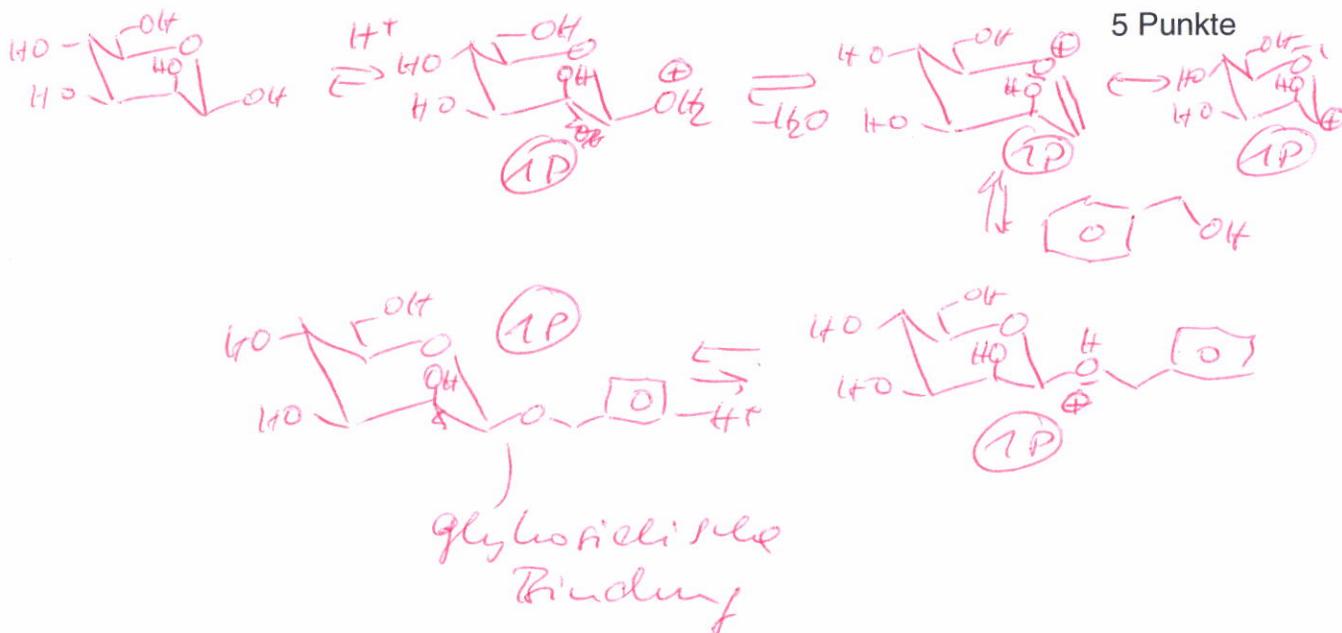
umforme von Gl. 2 (nach  $x$  auflösen):

②  $x = \frac{[\alpha]^{gr.} - [\alpha]^\beta}{[\alpha]^\alpha - [\alpha]^\beta} = \frac{+14^\circ - (-16^\circ)}{+29^\circ - (-16^\circ)} = \frac{30^\circ}{45^\circ} = \frac{2}{3}$

$y = 1 - x \Rightarrow y = \frac{1}{3}$

①P

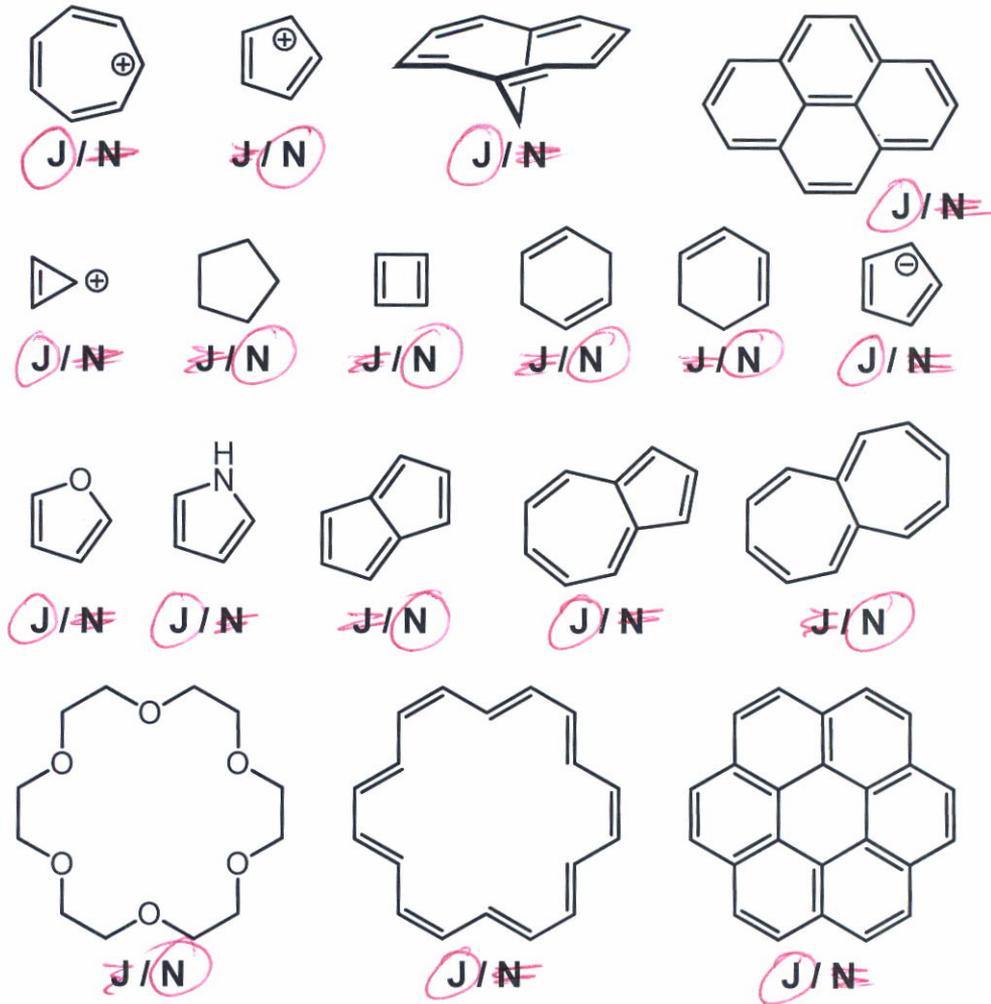
- e) Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung des oben gezeigten Kohlenhydrats mit Benzylalkohol (= Phenylmethanol) unter leicht sauren Bedingungen? Zeichnen Sie einen detaillierten Mechanismus für diese Reaktion mit allen durchlaufenen Zwischenstufen (Sie dürfen die Benzylgruppe mit „Bn“ abkürzen)! Wenn es sinnvolle mesomere Grenzstrukturen gibt, die zur Stabilisierung einer Zwischenstufe beitragen, zeichnen Sie diese ebenfalls!



**Aufgabe 3:****insgesamt: 23 Punkte**

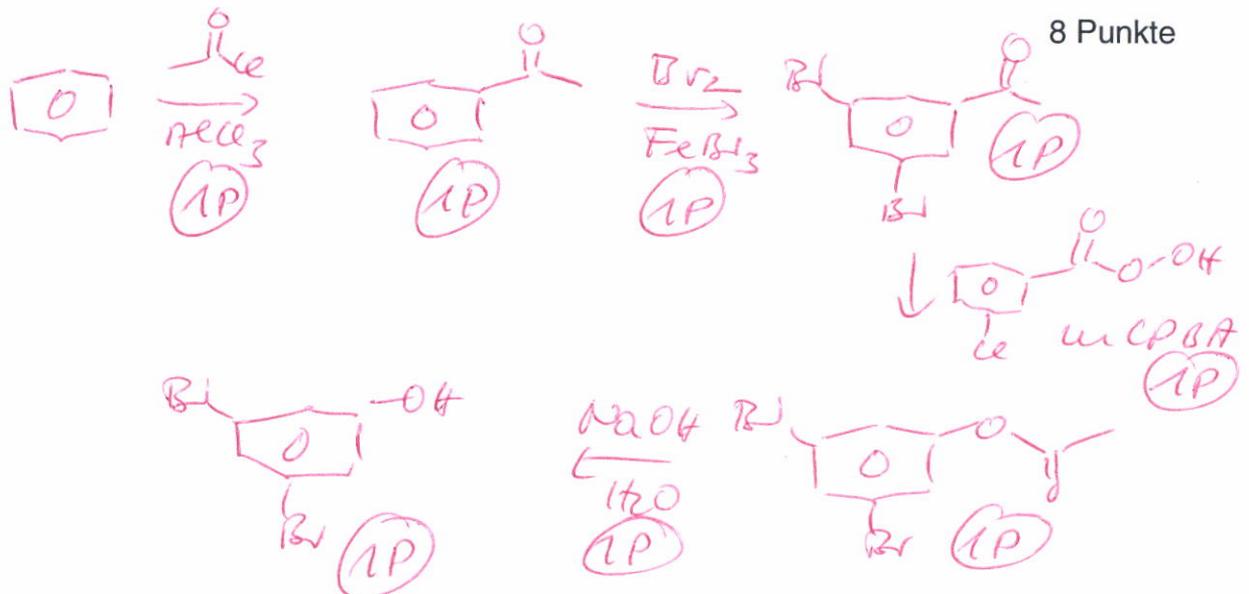
a) Geben Sie an, welche der folgenden Moleküle Aromaten sind! Kreisen Sie dafür jeweils entweder J oder N ein!

9 Punkte

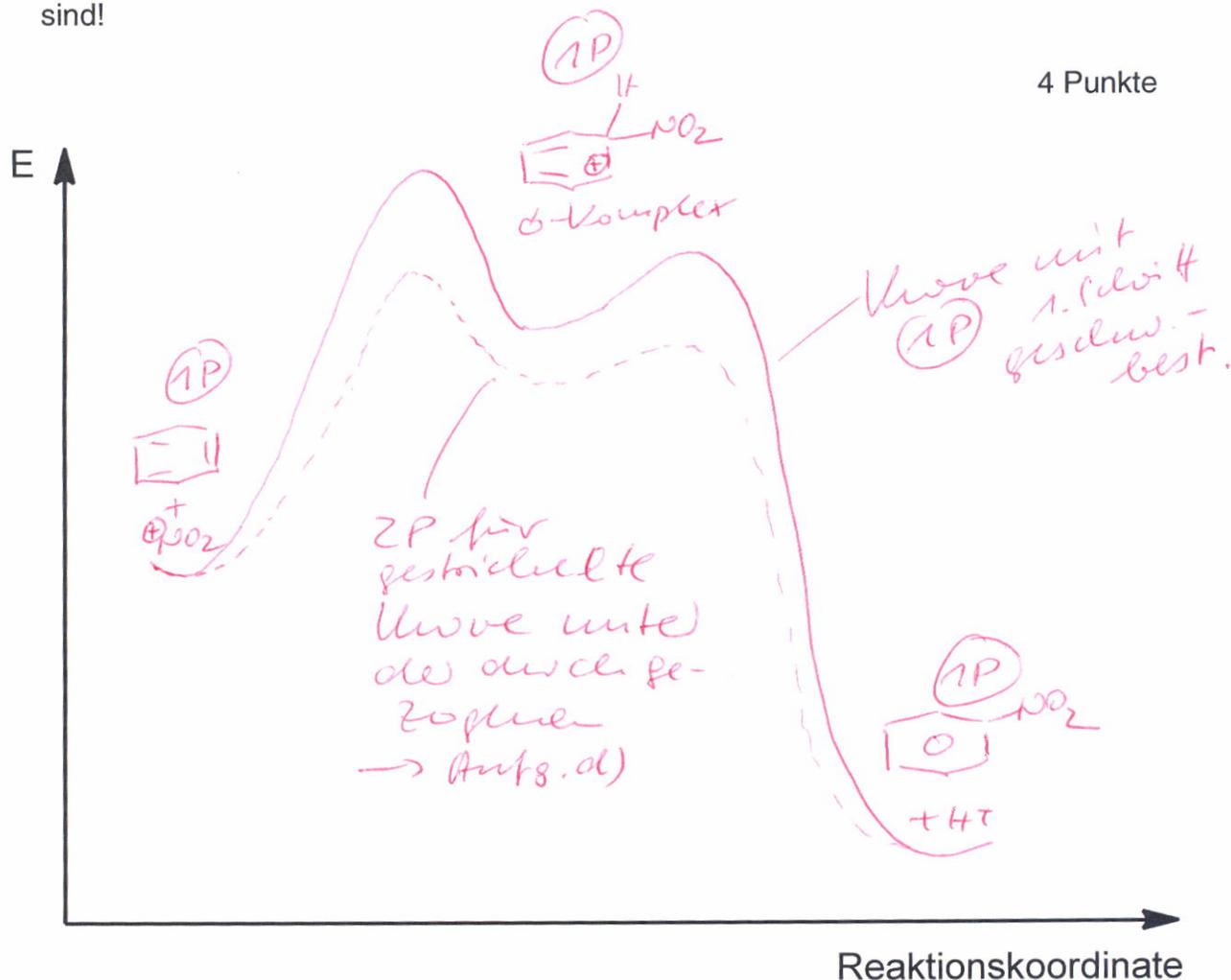


b) Geben Sie eine Synthesesequenz (keine Mechanismen, aber Reagenzien und die im Laufe der Synthese isolierten Zwischenprodukte) an für die Synthese von 3,5-Dibromphenol aus Benzol!

8 Punkte



- c) Zeichnen Sie die Potentialenergiekurve für die Nitrierung von Benzol mit dem  $\text{NO}_2^+$ -Kation! Zeichnen Sie die Strukturen der durchlaufenen Moleküle in die Minima der Kurve, so dass sie eindeutig ihrem jeweiligen Minimum zugeordnet sind!



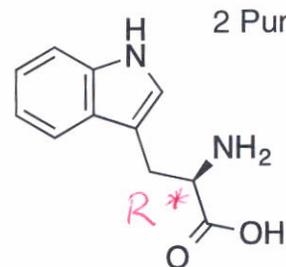
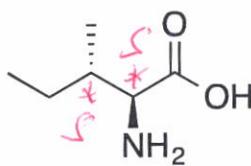
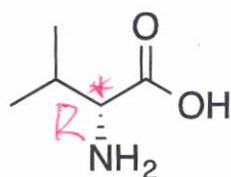
- d) Tragen Sie in die gleiche Abbildung die Potentialenergiekurve für die Nitrierung von Phenol in der *para*-Position gestrichelt ein, so dass die relativen Energien korrekt wiedergegeben sind!

2 Punkte

#### Aufgabe 4:

insgesamt: 12 Punkte

- a) Kennzeichnen Sie alle vorhandenen Stereozentren in den folgenden Aminosäuren mit einem Stern und bestimmen Sie die Konfiguration der markierten Stereozentren nach den CIP-Regeln!

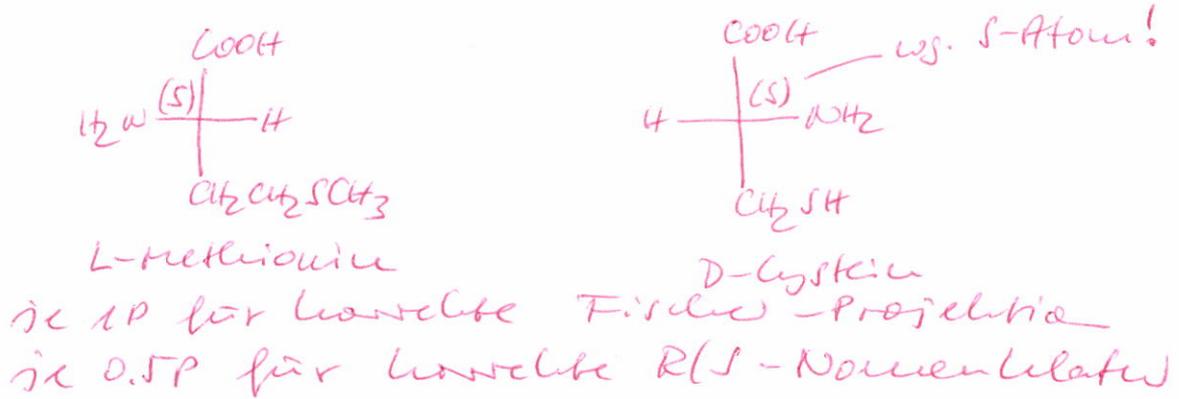


2 Punkte

je Stereozentrum 0,5 P

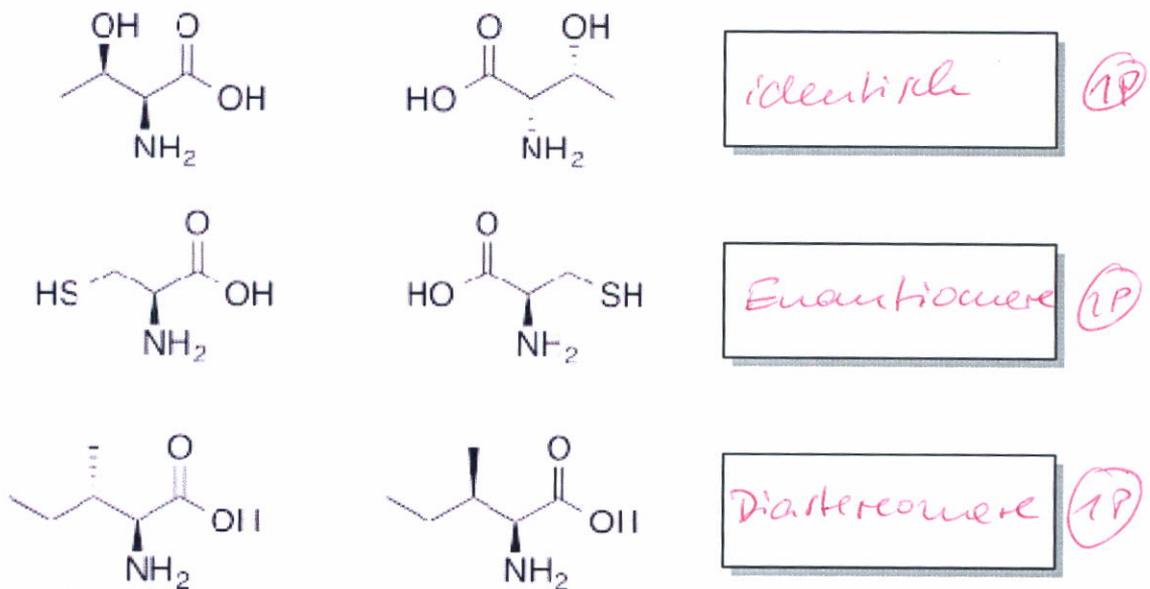
- b) Zeichnen Sie die Aminosäuren L-Methionin und D-Cystein in der Fischer-Projektion und benennen Sie die Konfiguration des Stereozentrums mit Hilfe der CIP-Nomenklatur!

3 Punkte



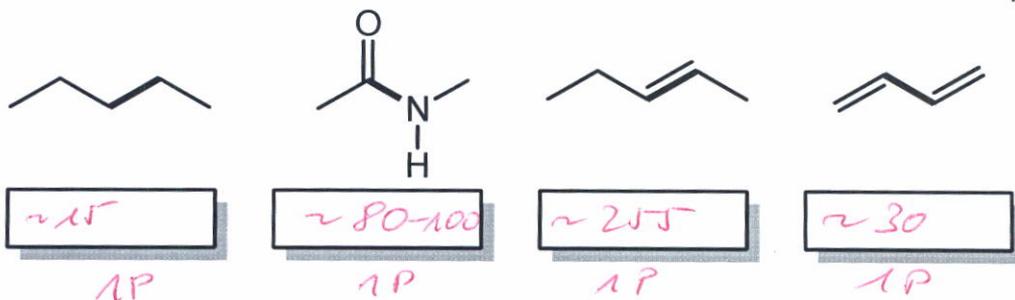
- c) Um welche stereochemischen Beziehungen handelt es sich bei folgenden Molekelpaaren? Geben Sie jeweils ein entsprechendes Stichwort im Kasten rechts an!

3 Punkte



- d) Geben Sie ungefähre Werte (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) für die Barrieren der Rotation um die im Folgenden jeweils fett gezeichneten Bindungen an!

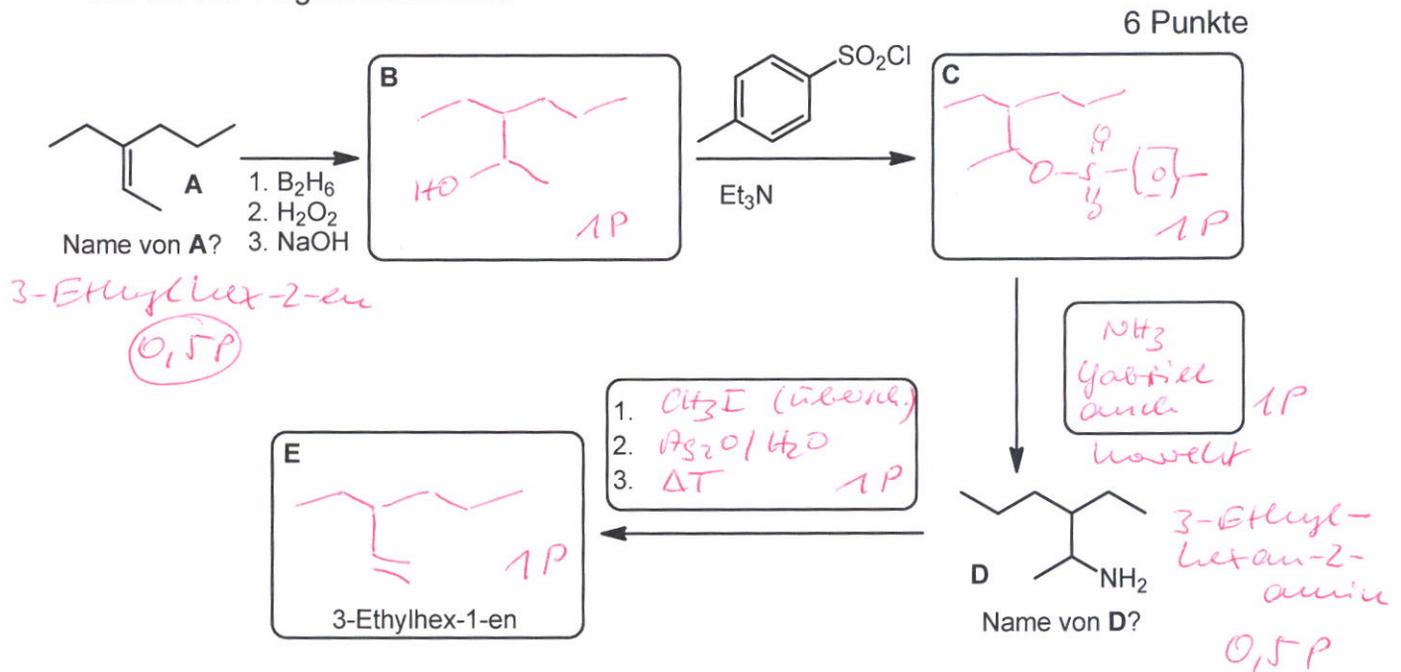
4 Punkte



**Aufgabe 5:**

**insgesamt: 9 Punkte**

a) Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema, indem Sie Reagenzien und Zwischenstufen in die Kästchen eintragen und, wo gefordert, die Moleküle nach den IUPAC-Regeln benennen!



b) Die letzte Reaktion von D nach E ist eine Namensreaktion. Wie heißt sie?

*Hofmann-Eliminierung* 1 Punkt

c) Wie viele Stereoisomere gibt es von den beiden Verbindungen B und E?

**B:** *4* **E:** *2* 1 Punkt

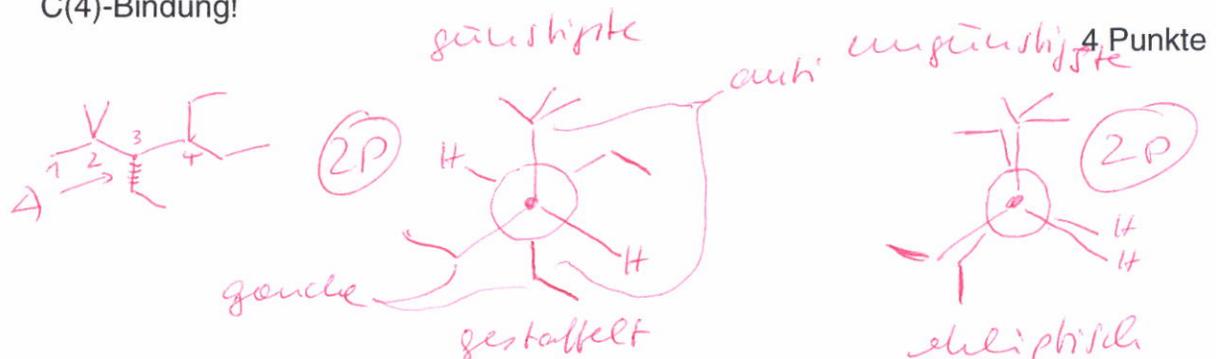
d) Um welche Art von Isomerie handelt es sich bei den beiden Verbindungen A und E?

*Konstitutionsisomerie* 1 Punkt

**Aufgabe 6:**

**insgesamt: 8 Punkte**

a) Zeichnen Sie die energetisch günstigste und die ungünstigste Konformation von (S)-3,4-Diethyl-2,2-dimethylhexan in der Newman-Projektion entlang der C(3)-C(4)-Bindung!



b) Definieren Sie die Begriffe „anti“, „gauche“, „gestaffelt“ und „ekliptisch“, indem Sie sie in diese Projektionen exemplarisch für jeweils ein Beispiel eintragen!

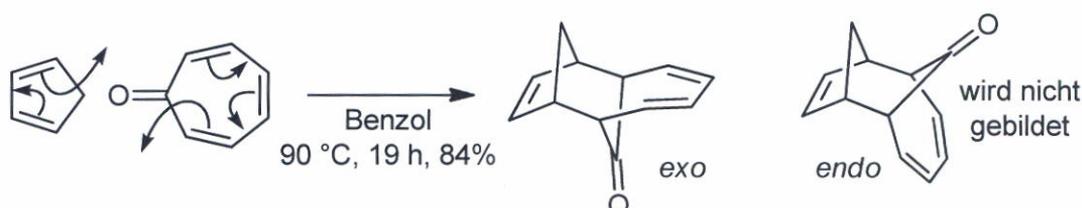
*se Begriff* 1P 4 Punkte

## Zusatzaufgabe zum Knobeln

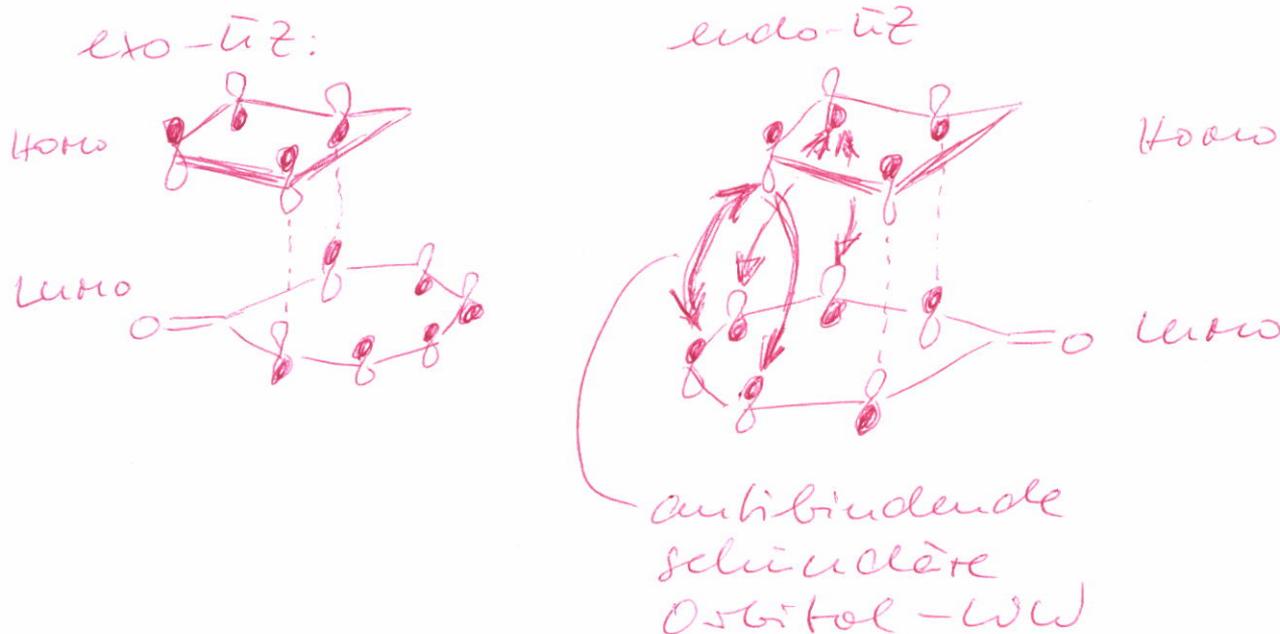
insgesamt: 10 Punkte

Hinweis: Mit dieser Aufgabe können Sie bei korrekter Lösung Zusatzpunkte erwerben und so in den anderen Aufgaben fehlende Punkte ausgleichen. Der Schwierigkeitsgrad ist jedoch hoch, so dass empfohlen wird, zuerst alle anderen Aufgaben zu lösen.

Die folgende Reaktion ist eine [6+4]-Cycloaddition. Analog zur Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid können auch hier *exo*- und *endo*-Produkte entstehen. Im Unterschied zur Diels-Alder-Reaktion ist das *exo*-Produkt jedoch sowohl kinetisch wie thermodynamisch das Hauptprodukt.



Zeichnen Sie die beiden Übergangszustände, die zum *exo*- und zum *endo*-Produkt führen! Tragen Sie darin die passenden Molekülorbitale ein! Kennzeichnen Sie die sekundären Orbitalwechselwirkungen, die zu einer Destabilisierung des *endo*-Übergangszustands führen in Ihrer Zeichnung!



je 2P für korrekt gezeichnete *ÜZ*-Geometrie  
 je 1P für korrekte Grenzorbitale  
 2P für korrekte Analyse sek. Orbitalwechselwirkungen