

Institut für Chemie der Freien Universität Berlin

Klausur zur Vorlesung OC III - SS 2017

Verfasser: Prof. Dr. Christoph Schalley

Datum: 28.09.2017

erreichbare Höchstpunktzahl 100 Punkte + 10 Punkte aus Bonusaufgabe = max. 110 Punkte
zum Bestehen erforderlich: 50 Punkte

Aufg.	1: 22 P	2: 8 P	3: 20 P	4: 15 P	5: 27 P	6: 8 P	Bonus-A.: 10 P	Σ: 110 P
Punkte								

Nachname: _____

Vorname: _____

Matrikelnr.: _____

Bitte beachten Sie:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter! Bitte lösen Sie nicht die Heftung!
- Verwenden Sie zunächst die Rückseiten der Klausurblätter als Schmierpapier! Auf der Rückseite eingetragene Lösungen, die gewertet werden sollen, kennzeichnen Sie bitte eindeutig und verweisen Sie unter dem Aufgabentext auf die Lösung auf der Rückseite! Nicht als Lösung gekennzeichnete Eintragungen auf der Rückseite werden nicht gewertet.
- Um Mißverständnisse (Täuschungsversuch) auszuschließen, verwenden Sie bitte kein eigenes Papier. Wir händigen Ihnen zusätzliches Schmierpapier aus, falls erforderlich.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
- Bitte lösen Sie nicht die Heftung! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie in sicherem Gewahrsam des Assistenten sind.
- Als Hilfsmittel sind ausschließlich nicht internetfähige Taschenrechner zugelassen.

Hinweis zum Datenschutz:

Die Klausurergebnisse stellen wir in einer passwordgeschützten Liste nach Matrikelnummern ohne Namensnennung 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 22 Punkte

- a) Nucleophile greifen Carbonylgruppen entlang einer energetisch günstigen Trajektorie an. Geben Sie den bevorzugten $\text{Nu}\cdots\text{C}=\text{O}$ -Winkel an, in dem das Nucleophil die Carbonylgruppe angreift! Geben Sie die beiden Hauptgründe für diese Trajektorie an! Welche Wechselwirkungen zwischen Nucleophil und Carbonylgruppe geben hier den Ausschlag?

3 Punkte

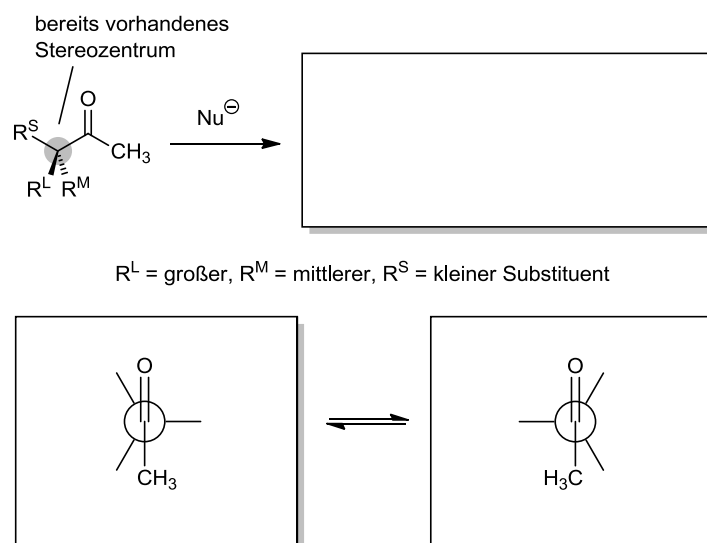
1. Grund:

2. Grund:

Winkel:

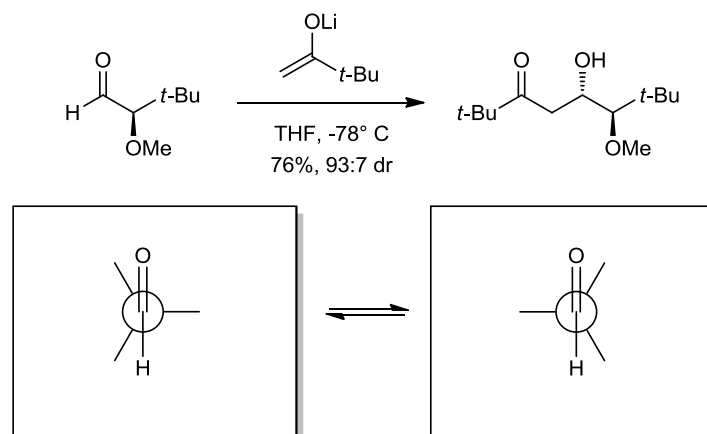
- b) Wenden Sie das Felkin-Anh-Modell auf das folgende allgemeine Beispiel an, indem Sie die beiden günstigsten Konformationen des Edukts in der Newman-Projektion entlang der Bindung von der Carbonylgruppe zum Chiralitätszentrum zeichnen und dann die günstigste Angriffstrajektorie des Nucleophils als Pfeil einzeichnen! Zeichnen Sie das demnach zu erwartende Hauptprodukt der Reaktion!

7 Punkte



- c) Im folgenden konkreten Beispiel erhalten Sie mit 86% Diastereomerenüberschuss das gezeigte Hauptprodukt. Ermitteln Sie zunächst, ob dies nach dem Felkin-Anh-Modell das erwartete Produkt ist! Wenden Sie dazu das Felkin-Anh-Modell auf das Beispiel an, indem Sie wieder die beiden Newman-Projektionen zeichnen und die günstigste Trajektorie für den Angriff des Nucleophils eintragen!

6 Punkte

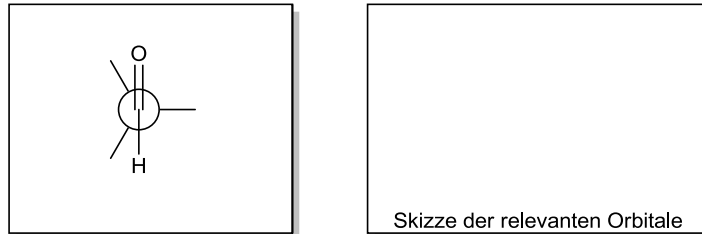


Liefert das Felkin-Anh-Modell hier die richtige Produktstereochemie? JA

NEIN

- d) Falls Sie zu dem Schluss gekommen sind, dass die falsche Stereochemie vorhergesagt wird: Geben Sie einen Grund an, warum das Felkin-Anh-Modell in diesem Beispiel versagt! Zeichnen Sie dafür die Newman-Projektion mit der für das gezeigte Hauptprodukt richtigen Anordnung der drei Substituenten in der α -Position und tragen Sie wieder die günstigste Trajektorie für den Angriff des Nucleophils ein! Begründen Sie anhand einer Orbital-skizze, welcher Effekt für diese vom klassischen Felkin-Anh-Modell abweichende Anordnung der Substituenten verantwortlich ist!

4 Punkte



- e) Wie bezeichnet man den hier zum Tragen kommenden Effekt?

1 Punkt

- f) Die in Aufgabe 1c gezeigte konkrete Reaktion ist eine Namensreaktion. Wie heißt sie?

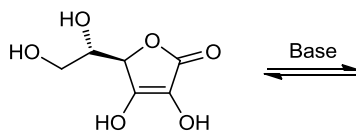
1 Punkt

Aufgabe 2

insgesamt 8 Punkte

- a) Vitamin C (Ascorbinsäure) trägt vier OH-Gruppen, ist aber keine Carbonsäure. Dennoch ist diese Verbindung für einen Alkohol ungewöhnlich sauer. Erläutern Sie durch das Zeichnen der relevanten mesomeren Grenzformeln des bei Deprotonierung gebildeten Anions, welche Stelle die saure ist!

6 Punkte



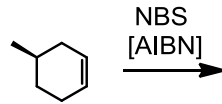
- b) Erläutern Sie kurz (aber präzise!) in Stichworten, was das Vinylogieprinzip ist!

2 Punkte

Aufgabe 3

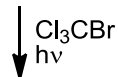
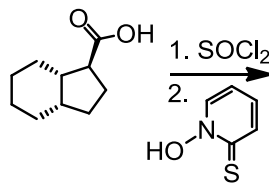
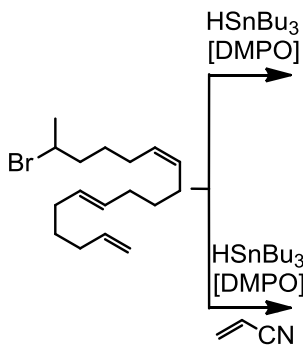
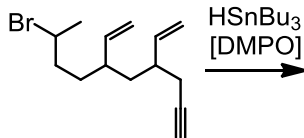
insgesamt 20 Punkte

Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen und, wo gefordert ihren Namen an!



alle möglichen Monobromierungsprodukte bitte unter Beachtung der Stereochemie!

Name:



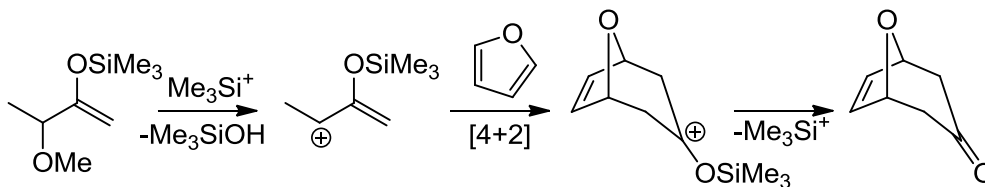
Stereochemie: Welche Produkte sind möglich?

Name:

Aufgabe 4

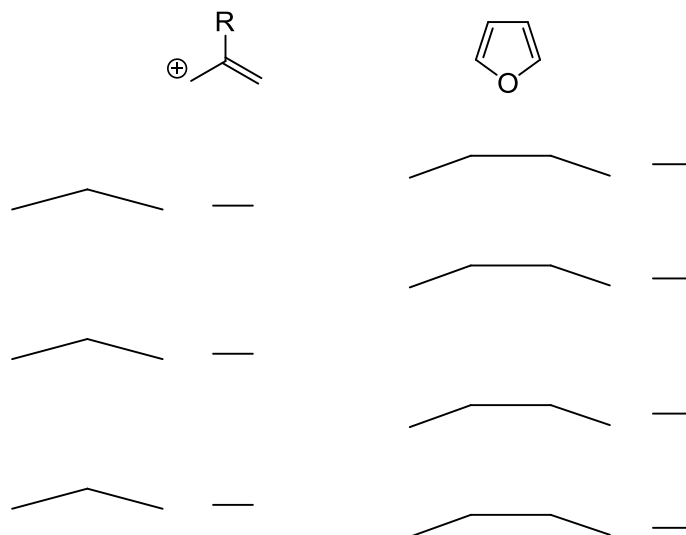
insgesamt 15 Punkte

In der folgenden Grafik sehen eine [4+2]- π -Elektronen-Cycloaddition, in der ein Allylkation mit einem Dien, in diesem Fall Furan, reagiert. Furan ist zwar ein Aromat, aber seine Resonanzenergie ist nicht hoch genug, um solche Cycloadditionen zu unterbinden. Gezeigt sind auch die Reaktionen, die zur Bildung des Allylkations und zum finalen, stabilen bicyklischen Produkt führen; der Fokus liegt hier aber auf dem zentralen Cycloadditionsschritt.



- a) Konstruieren Sie die Molekülorbitale der an dieser Reaktion beteiligten π -Systeme, indem Sie das folgende Schema vervollständigen. Besetzen Sie die Orbitale mit Elektronen und bezeichnen Sie die HOMOs und LUMOs!

10 Punkte



- c) Zeichnen Sie für diese Reaktion den Übergangszustand so, dass die relative Anordnung der Reaktionspartner zueinander im Raum eindeutig zu erkennen ist! Tragen Sie geeignete Molekülorbitale ein und belegen Sie, dass diese Cycloaddition nach den Woodward-Hoffman-Regeln thermisch erlaubt abläuft!

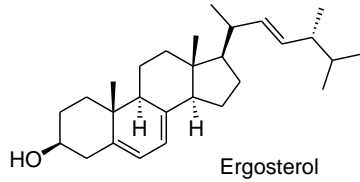
5 Punkte

Aufgabe 5

insgesamt 27 Punkte

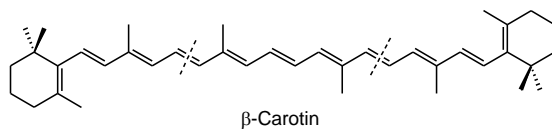
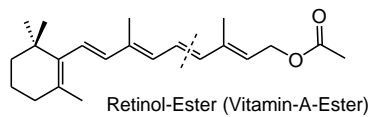
- a) Vitamin D₂ bildet sich aus Ergosterol. Dabei laufen nacheinander zwei perizyklische Reaktionen ab, die eine durch Licht, die andere thermisch induziert. Vervollständigen Sie den Weg zum Vitamin D₂! Geben Sie mit je einem Stichwort an, wie die beiden Reaktionen gemäß der Woodward-Hoffman-Regeln verlaufen!

10 Punkte



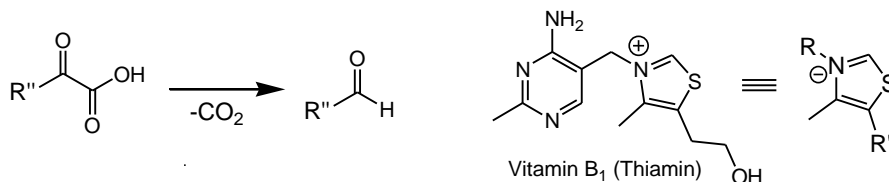
- b) Vitamin A und β -Carotin werden großtechnisch mit Hilfe einer Namensreaktion hergestellt. Geben Sie den Namen an und zeichnen Sie die drei benötigten Edukte!

7 Punkte



- c) Die Natur setzt für Umpolungsreaktionen Thiazoliums Salze wie das Thiamin (Vitamin B₁) ein. Überlegen Sie, wie Sie α -Ketocarbonsäuren mit Hilfe des gezeigten Reagenz decarboxylieren können! Tip: Das bei der Deprotonierung des Thiamins im Fünfring entstehende Zwitterion kann als Nukleophil reagieren und verhält sich ähnlich wie das Cyanid bei der Benzoinkondensation. Formulieren Sie einen genauen Mechanismus, nach dem α -Ketocarbonsäuren mit Thiamin decarboxyliert werden (kürzen Sie die Substituenten am Fünfring wie gezeigt durch R, R' ab)!

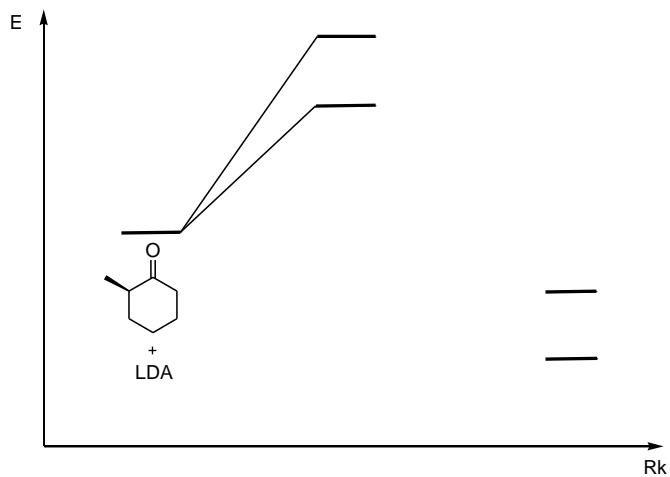
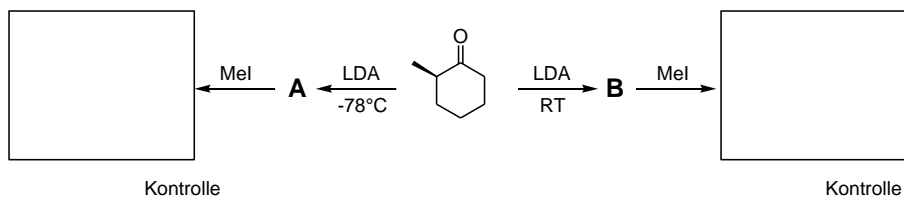
10 Punkte



Aufgabe 6

insgesamt 8 Punkte

Mit Hilfe der Temperatur können Sie in der unten gezeigten Reaktion steuern, welches der beiden Enolate **A** oder **B** gebildet wird. Tragen Sie die Produkte der beiden Reaktionen in die Kästchen ein! Welches Produkt entsteht unter kinetischer, welches unter thermodynamischer Kontrolle? Bitte ordnen Sie die beiden Begriffe unter den Kästchen den Produkten zu! Welches Produkt ist das stabilere? Benennen Sie im Potentialenergiendiagramm die beiden Produkte mit **A** und **B**! Verbinden Sie dann die beiden Übergangszustände korrekt mit den beiden Produkten!



Bonus-Aufgabe**insgesamt 10 Punkte**

Zeigen Sie mit Hilfe eines Korrelationsdiagramms, dass die folgende Reaktion conrotatorisch verläuft und damit zu einer Mischung der beiden Enantiomere des *trans*-substituierten Cyclobutens führt! Tipp: Gehen Sie dabei die folgenden Schritte der Reihe nach durch: Edukte und Produkte auf das Grundsystem zurückführen (1 P), Übergangszustandsgeometrie zeichnen (räumlich korrekt! 1 P), daraus relevante Symmetrieelemente ableiten (1 P), an der Reaktion beteiligte Molekülorbitale konstruieren (2 P), diese nach ihrer Symmetrie einteilen (2 P), Orbitale des Edukts besetzen (1 P), Orbitale gleicher Symmetrie in Edukt und Produkt verbinden (1 P), Besetzung der Produktorbitale ableiten und entscheiden, ob die Reaktion con- oder disrotatorisch sein sollte (1 P).

