

**Klausur „Stereochemie und stereoselektive Synthese“  
Sommersemester 2017**

**Montag 7. 8. 2017 10-12 Uhr**

**Bitte schreiben Sie auf jedes Blatt ihren Namen (Druckschrift, GROSSBUCHSTABEN).  
Die Klausur umfasst 11 Blätter mit insgesamt 11 Aufgaben und 90 Punkten.  
Erforderliche Punktzahl zum Bestehen: 45 Punkte.**

**Name:**

**Matrikel-Nr.:**

**Bisher gab es nur immer Klausuren zur alten OC09 „Stereochemie und Stereoselektive Synthese“. Deshalb gibt es noch keine Musterklausur zur neuen Vorlesung „Stereoselektive Synthese“. Ab Aufgabe 7 waren Aufgaben zum bisherigen „Stereoselektive Synthese“-Teil der alten OC09. So ähnlich wird auch die neue Klausur aussehen, allerdings zusätzlich mit der einen oder anderen mechanistischen Aufgabe und der einen oder anderen Kästchen-ausfüll-Aufgabe.**

**Viel Erfolg!**

1) a) Beschreiben Sie kurz das Phänomen „Optische Aktivität“ mit Hilfe einer geeigneten Skizze. (4 Punkte)

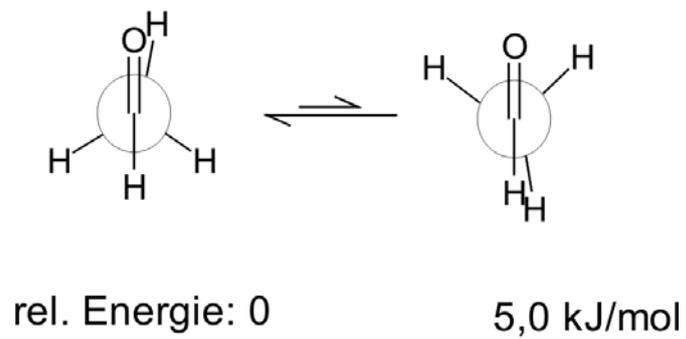
b) Wie lautet das Biot'sche Gesetz? Von welchen Größen hängt  $[\alpha]_D^{20}$  noch ab (außer die, die im Biot'schen Gesetz schon drin stehen)? (4 Punkte)

c) Erklären Sie, wie die optische Aktivität zustande kommt (= was in der Probe passiert) (10 Punkte).

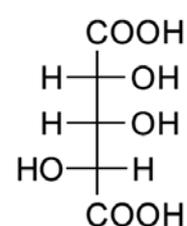
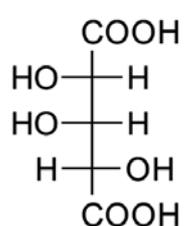
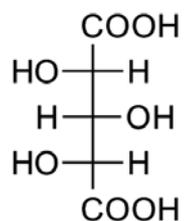
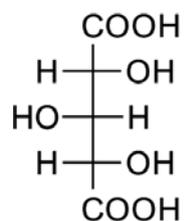
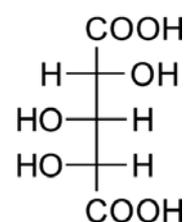
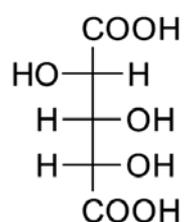
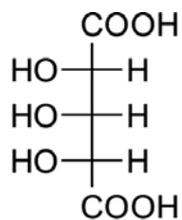
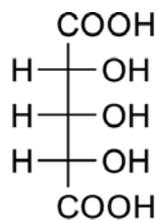
2) Nennen Sie 3 Methoden zur Bestimmung der Absolutkonfiguration von chiralen Substanzen und beschreiben Sie kurz die wesentlichen Punkte dabei. (6 Punkte)

3) Skizzieren Sie das Energiediagramm von der Rotation von Butan um die C2-C3-Bindung und benennen Sie die einzelnen Konformationen.(6 Punkte).

4) Warum ist die linke Konformation von Acetaldehyd energetisch stabiler als die rechte? Begründen Sie Ihre Ansicht mit Hilfe einer geeigneten Skizze. (4 Punkte)

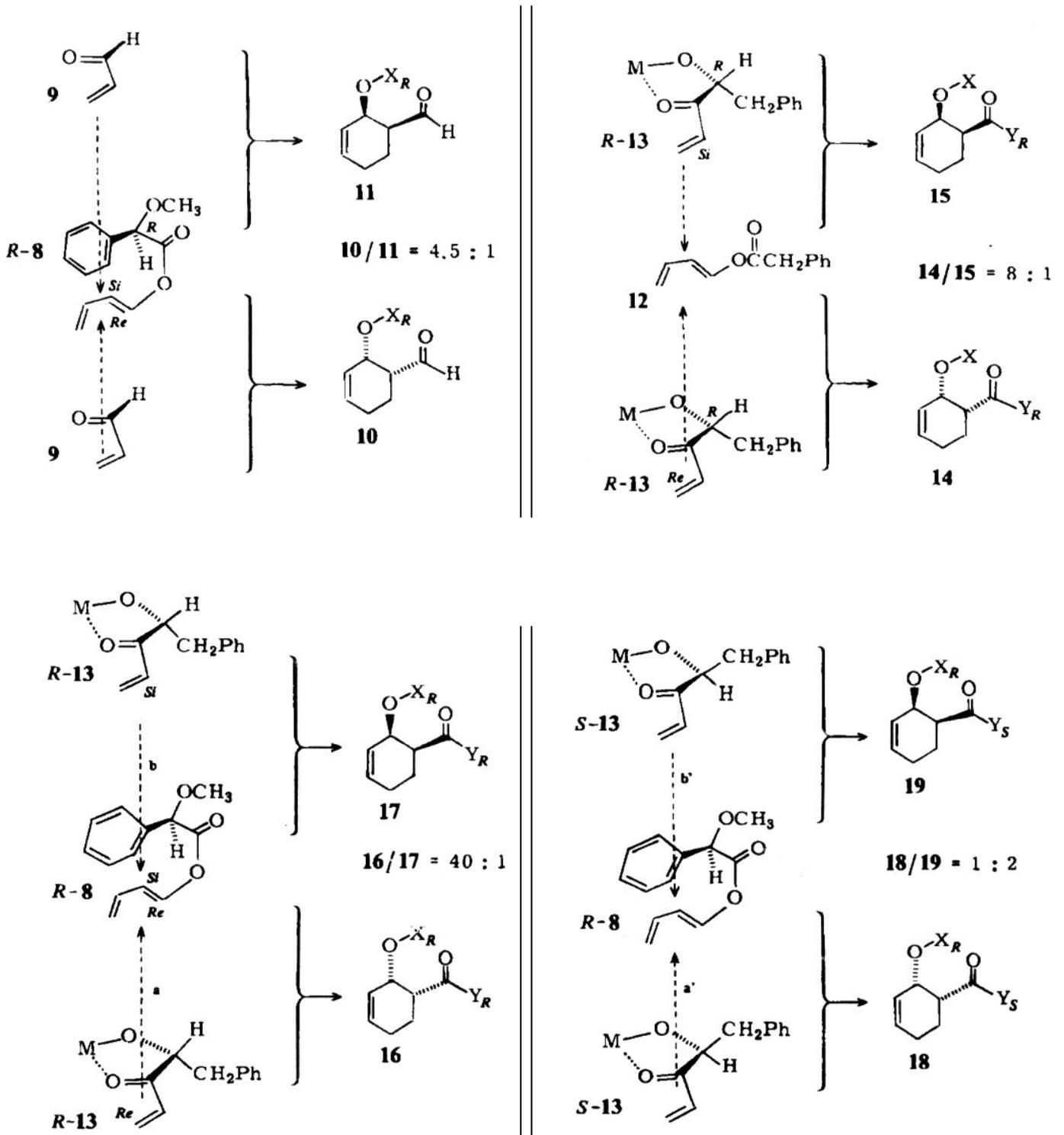


5) Geben Sie die Konfiguration aller Chiralitäts- und Pseudochiralitätszentren in folgenden Molekülen an. (4 Punkte)



6) Geben Sie vier *prinzipiell unterschiedliche* Methoden zur analytischen und/oder präparativen Enantiomerentrennung an und veranschaulichen Sie dies jeweils an einem allgemeinen Beispiel. (8 Punkte)

7) Masamune und Mitarbeiter haben folgende 4 Diels-Alder-Reaktionen durchgeführt.



a) Welche Art von Selektivität tritt bei der Bildung von **10/11** und **14/15** auf? (1 Punkt)

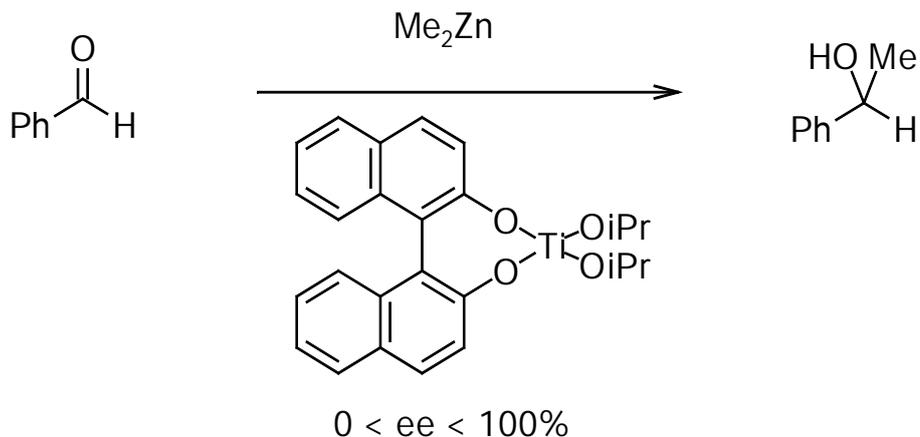
b) Welche Art von Selektivität tritt bei der Bildung von **16/17** und **18/19** auf? (1 Punkt)

c) Zeichnen Sie schematische Reaktionsprofile für alle 4 Fälle. Achten Sie dabei auf die Aktivierungsenergien. (8 Punkte)

d) Berechnen Sie die erwarteten Produktverhältnisse **16/17** und **18/19** aus den Produktverhältnissen **10/11** und **14/15**. (2 Punkte)

e) Wie könnte man (zumindest theoretisch) die Selektivität für die Bildung von **16/17** und **18/19** noch verbessern? (2 Punkte)

8) Bei der Addition von Dimethylzink an Benzaldehyd, katalysiert durch nicht-enantiomerenreinen, nicht-racemischen BINOLTi(OiPr)<sub>2</sub>-Komplex, tritt ein negativer Nichtlinearer Effekt (-)NLE auf.



a) Skizzieren Sie den Verlauf der Kurve  $ee(\text{Prod.})$  in Abhängigkeit von  $ee(\text{Cat.})$  für obige Reaktion unter der Annahme, dass ein Katalysator mit 100% ee ein Produkt mit 100% ee ergibt. (2 Punkte)

b) Erklären Sie das Zustandekommen des (-)NLE durch geeignete mechanistische Annahmen (**Sie müssen keine Strukturen von Übergangszuständen zeichnen!**). (4 Punkte)

9) Geben Sie ein Beispiel für folgende Substanzklassen an (10 Punkte)

a) ein Evans-Auxilliar

b) ein Coltart-Auxilliar

c) ein Enders-Auxilliar

d) ein enantiomerenreines Reduktionsmittel

e) ein enantiomerenreines Oxidationsmittel

f) eine enantiomerenreine Brönstedt-Säure

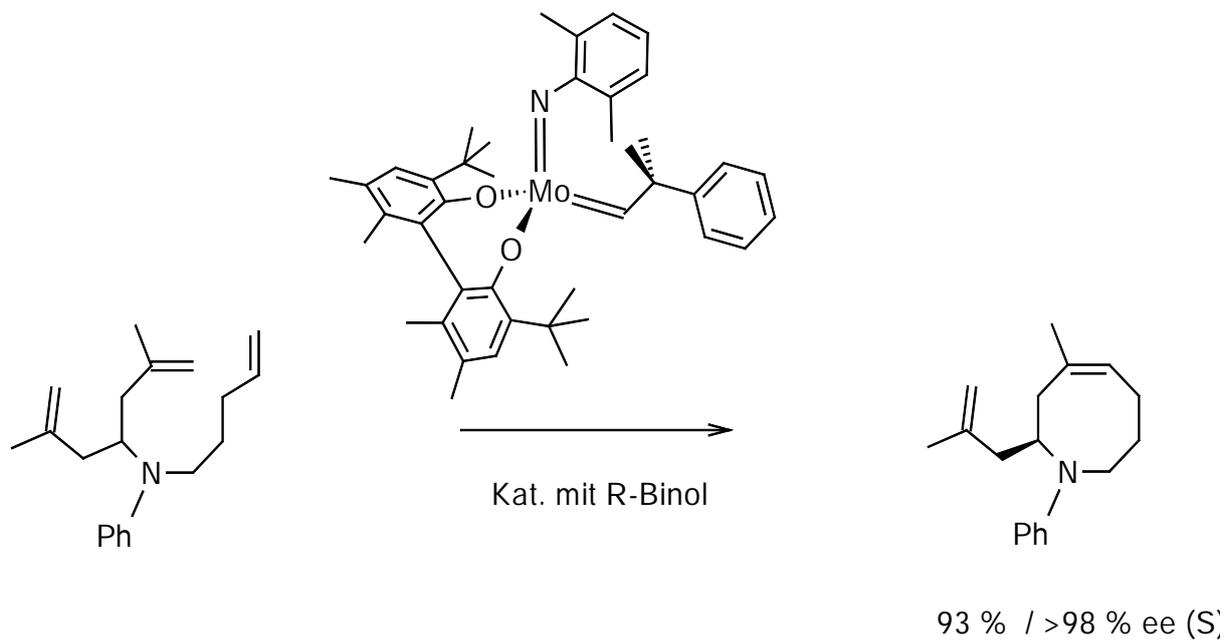
g) eine enantiomerenreine Brönstedt-Base

h) eine enantiomerenreine Lewis-Säure

i) ein Organokatalysator

h) ein enantiomerenreines Diphosphin

10) Bei folgender Reaktion entsteht das Produkt mit hoher Enantiomerenreinheit. Erklären Sie die **Prinzipien**, die dafür verantwortlich sind, dass diese Reaktion ein enantiomerenreines Produkt ergibt (ggf. mit geeigneten Skizzen von Reaktionsprofilen). (4 Punkte)



11) Erklären Sie kurz die Begriffe (10 Punkte)

a) kinetische Racematspaltung

b) parallele kinetische Racematspaltung

c) dynamische kinetische Racematspaltung

d) Desymmetrisierung

c) Selbstregeneration von Stereozentren