

Abschlussprüfung zum Modul "Modelle in der Chemie"
WS 16/17, 9. März 2017

Prüfungsaufgaben zur Vorlesung "Stereochemie"

Prof. Dr. Thomas Lindel
Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig

Name, Vorname:

Matrikelnummer:

Punkteverteilung

Aufg.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Σ
max.	8	10	11	14	10	17	12	10	8	100
erz.										

Aufgabe 1:

a) Zeichnen Sie die Strukturen von L-Weinsäure, (*R*)-Alanin und Aspartam. (4P)

b) Machen Sie einen Vorschlag zur Trennung racemischen Ibuprofens (*rac*-2-[4-(2-Methylpropyl)phenyl]propansäure) in die Enantiomere, ohne Chromatographie! (4P)

Aufgabe 2:

a) Welcher Punktgruppe gehört die Vorzugskonformation (zeichnen!) von 1,3,5,7-Tetramethylcyclooctatetraen an? Ist die Konformation chiral? (4P)

b) Zeichnen Sie drei nicht-analoge Moleküle mit C_2 -Symmetrie, deren Enantiomere bei Raumtemperatur trennbar sind, und von denen mindestens eins eine stereogene Achse aufweist. (4P)

c) Zeichnen Sie die Struktur von (*M*)-Hexahelicen und geben Sie ein Symmetrieelement an. (2P)

Aufgabe 3:

a) Bezeichnen Sie am Beispiel von Zitronensäure diastereotope, enantiotope und konstitutotopie Gruppen und vergeben Sie für die Methylen-Wasserstoffatome die Deskriptoren pro-(*R*) und pro-(*S*). (6P)

b) Skizzieren Sie das ^1H -NMR-Spektrum von Zitronensäure in D_2O . (2P)

c) Führt die Reduktion der Ketogruppe von Brenztraubensäure von der *Re*-Seite zu (*R*)- oder zu (*S*)-Milchsäure (Strukturen!)? (3P)

Aufgabe 4:

a) Synthetisieren Sie ausgehend von (*S*)-2-Butanol beide Mosher-Ester (Mosher-Säure: (*R*)- bzw. (*S*)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropansäure) unter Bezeichnung sämtlicher stereogener Zentren, auch der der Reagenzien! Für welches der Produkte erwartet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die stärker Tieffeld-verschobenen (größere chemische Verschiebungen) Methylen-Wasserstoff-Signale? (8P)

b) Wie kann man durch Derivatisierung die relative Konfiguration von 1,3-Diolen bestimmen? Formulieren Sie die Reaktionen ausgehend von beiden Diastereomeren des Hexan-2,4-diols und zeichnen Sie die Produkte in der jeweiligen Vorzugskonformation. Wie erfolgt die Strukturzuordnung? (6P)

Aufgabe 5:

a) Wie kommt es zur in der Forensik zuweilen gemessenen Epimerisierung von in Peptiden eingebautem Aspartat? (4P)

b) Formulieren Sie die basenkatalysierte Epimerisierung von (–)-Menthon ((2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexan-1-on). (4P)

c) Ordnen Sie nach fallender Azidität des α -Protons: Amide, Ketone, Ester. (2P)

Aufgabe 6:

a) Welches Produkt ist bei der Addition von (2*S*,5*S*)-2,5-Dimethylborolan (ein gesättigter Fünfring) an 1-Methylcyclohexen zu erwarten (Hydroborierung)? Handelt es sich um eine Substrat- oder um eine Reagenz-kontrollierte Reaktion? (5P)

b) Welches Diastereomer wird bei der Reduktion von 4-*tert.*-Butylcyclohexanon mit LiAlH₄ als Hauptprodukt gebildet? Warum? Wie verhält sich L-Selectrid? Strukturen angeben. (7P)

c) Liefert die Deprotonierung von Estern mit LDA (*E*- oder *Z*-Enolate? Begründen Sie Ihre Entscheidung anhand des *Zimmerman-Traxler*-Übergangszustands. (5P)

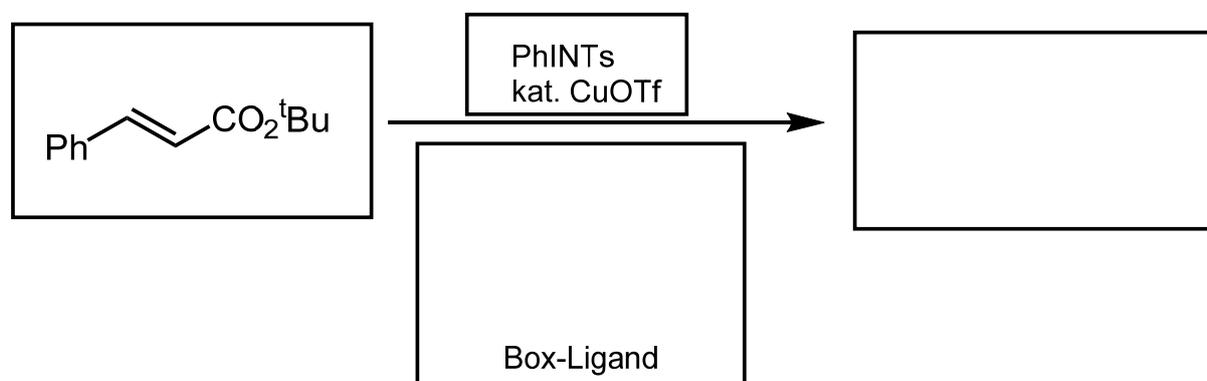
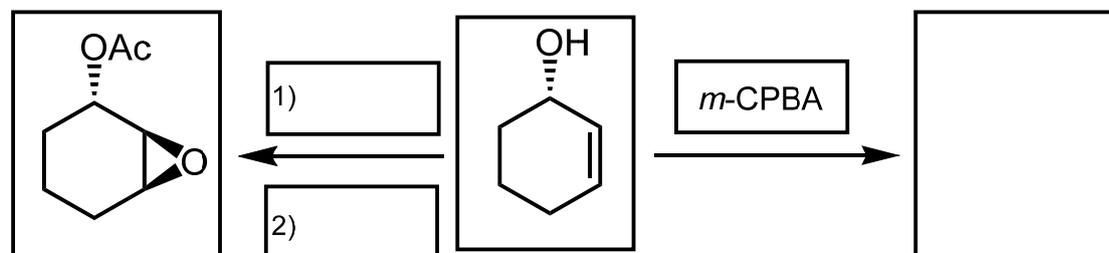
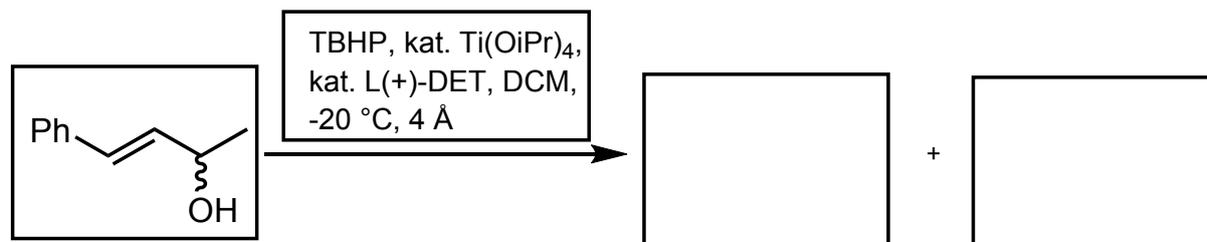
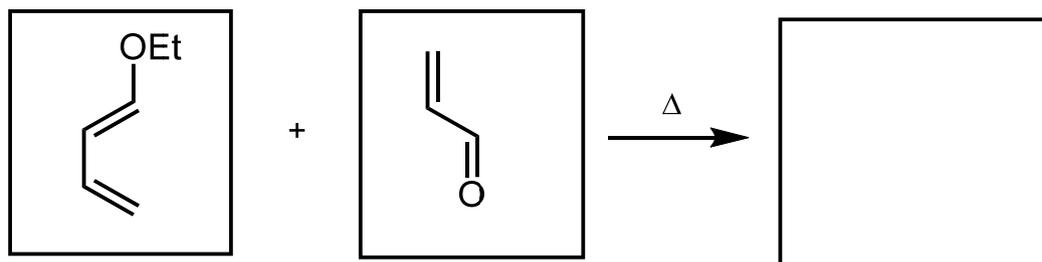
Aufgabe 7:

a) Welches Diastereomer ist bei der Reaktion von (*R*)-2-Hydroxypentan-3-on mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ zu erwarten? Man formuliere den Übergangszustand. (4P)

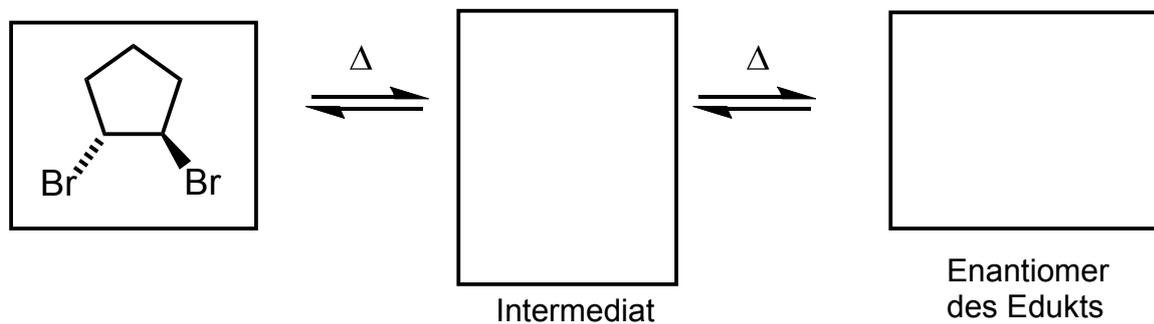
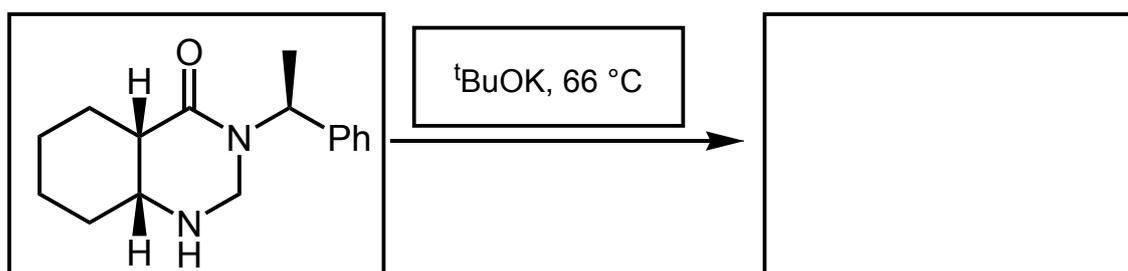
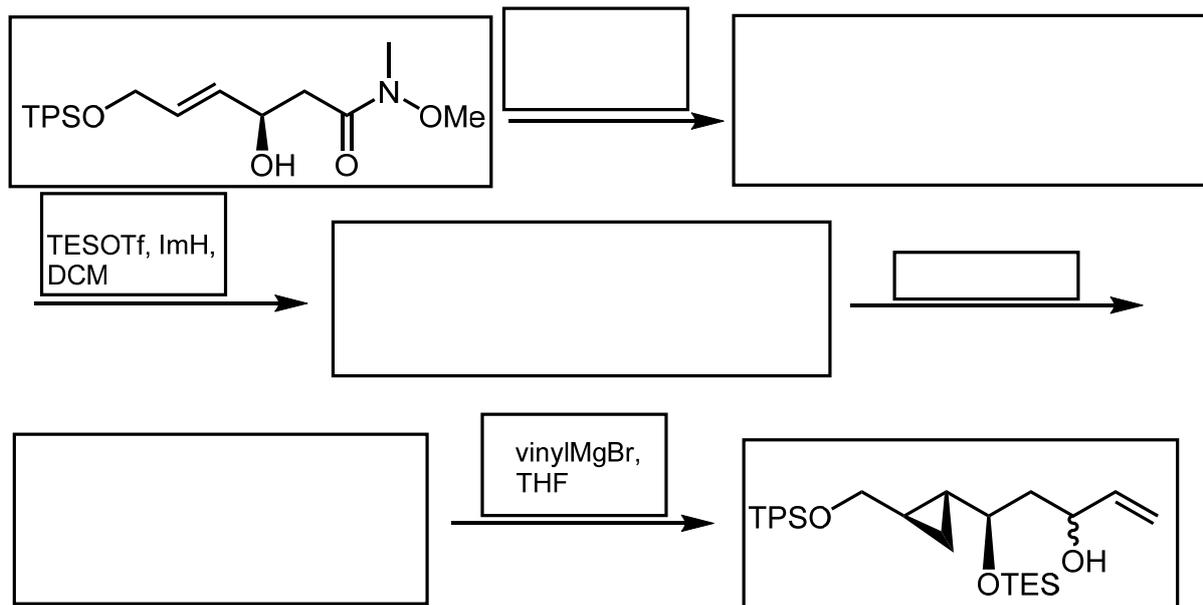
b) Reduzieren Sie Acetophenon mit DIP-Cl! Reagenz, Strukturen, Selektivität. (4P)

c) Man epoxidieren Geraniol ((*E*)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol) nach *Sharpless* unter Verwendung von (–)-D-Diethyltartrat als chiralem Liganden. Welches Enantiomer welchen Produkts ist zu erwarten? (4P)

Aufgabe 8: Man vervollständige folgende Reaktionen. (10P)



Aufgabe 9: Man vervollständige folgende Reaktionsschemata. (8P)



**Abschlussprüfung zum Modul "Modelle in der Chemie"
zum WS 16/17, 10. August 2017**

Prüfungsaufgaben zur Vorlesung "Stereochemie"

Prof. Dr. Thomas Lindel
Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig

Name, Vorname:

Matrikelnummer:

Punkteverteilung

Aufg.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Σ
max.	8	13	11	13	10	11	17	5	12	100
erz.										

Aufgabe 1:

a) Man zeichne die Strukturen der beiden proteinogenen Aminosäuren mit zwei stereogenen Zentren inklusive CIP-Deskriptoren. (4 P)

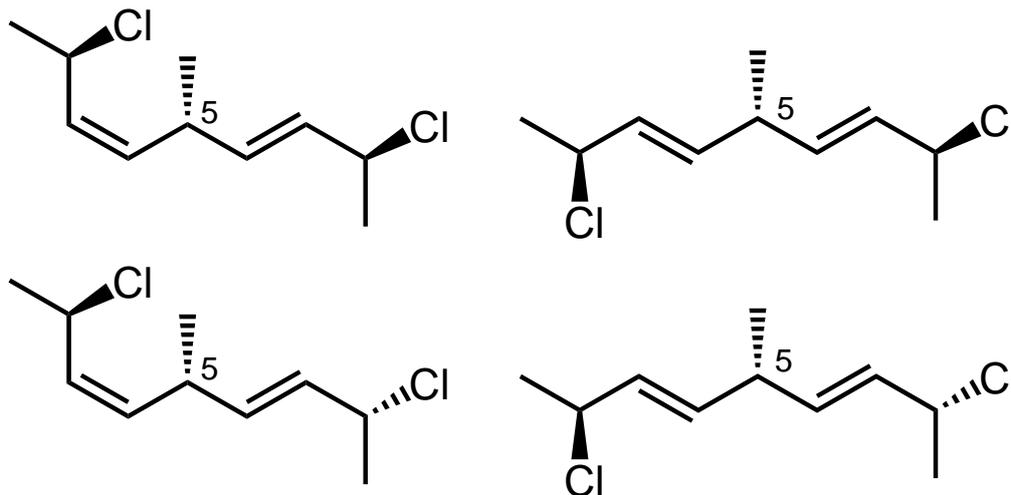
b) Man formuliere die Umwandlung von α - und β -D-Glucose in wässriger Lösung.
(4 P)

Aufgabe 2:

a) Welcher Punktgruppe gehört (3*R*,5*R*,8*S*)-3,5,8-Trimethylchinucidin (zeichnen!) an? Welche Punktgruppe wird erreicht, wenn man die Methylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt (zum 1-Azabicyclo[2.2.2]octan)? (4 P)

b) Zeichnen Sie die Strukturen von (1*R*,3*R*,6*R*,8*R*)-Twistan (= (1*R*,3*R*,6*R*,8*R*)-Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan) und von (*pR*)-(*E*)-Cycloocten und ordnen Sie die Punktgruppen zu. (4 P)

c) Man benenne die Deskriptoren an C5 folgender Moleküle! Was versteht man unter einem "pseudoasymmetrischen Zentrum"? (5 P)



Aufgabe 3:

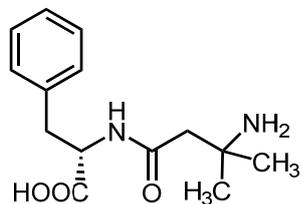
a) Bezeichnen Sie am Beispiel von Zitronensäure diastereotope, enantiotope und konstitutope Gruppen und vergeben Sie für die Methylen-Wasserstoffatome die Deskriptoren pro-(*R*) und pro-(*S*). (6 P)

b) Skizzieren Sie das ^1H -NMR-Spektrum von Zitronensäure in D_2O . (2 P)

c) Führt die Reduktion der Ketogruppe von Brenztraubensäure von der *Re*-Seite zu (*R*)- oder zu (*S*)-Milchsäure (Strukturen!)? (3 P)

Aufgabe 4:

a) Bei der Behandlung des Naturstoffs Phenamid mit halbkonz. Salzsäure unter Rückfluss entsteht L- Phenylalanin. Wie könnte man dessen absolute Konfiguration bestimmen (Reaktionsmechanismus!)? (7 P)

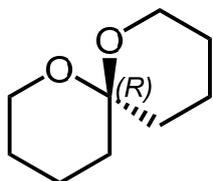


b) Wie kann man durch Derivatisierung die relative Konfiguration von 1,3-Diolen bestimmen? Formulieren Sie die Reaktionen ausgehend von beiden Diastereomeren des Hexan-2,4-diols und zeichnen Sie die Produkte in der jeweiligen Vorzugskonformation. Wie erfolgt die Strukturzuordnung? (6 P)

Aufgabe 5:

a) Man formuliere die Umwandlung einer Sesselform von Cyclohexan in ihr Spiegelbild unter Bezeichnung aller Maxima und Minima (inkl. Strukturen) auf dem Reaktionsweg. (4 P)

b) Man zeichne alle aus zwei Sesseln bestehenden Konformationen folgenden Spiroketal und ordne diese nach sinkender Stabilität. (5 P)



c) Welche Anteile zweier im Gleichgewicht befindlicher Konformere würde man bei 298 K erwarten, wenn die Differenz der Gibbs-Energien 6 kJ/mol beträgt? (1 P)

Aufgabe 6:

a) Welches Produkt ist bei der Addition von (2*S*,5*S*)-2,5-Dimethylborolan (ein gesättigter Fünfring; Struktur?) an 1-Methylcyclohexen zu erwarten? Handelt es sich um eine Substrat- oder um eine Reagenz-kontrollierte Reaktion? (5 P)

b) Man formuliere die *Zimmerman-Traxler*-Übergangszustände der Reaktion des aus 2-Methylpentan-3-on durch Behandlung mit LDA zugänglichen Lithiumenolats mit Benzaldehyd, sowie die daraus nach Hydrolyse entstehenden Produkte. Welcher ÜZ führt warum zum Haupt-Diastereomer? (6 P)

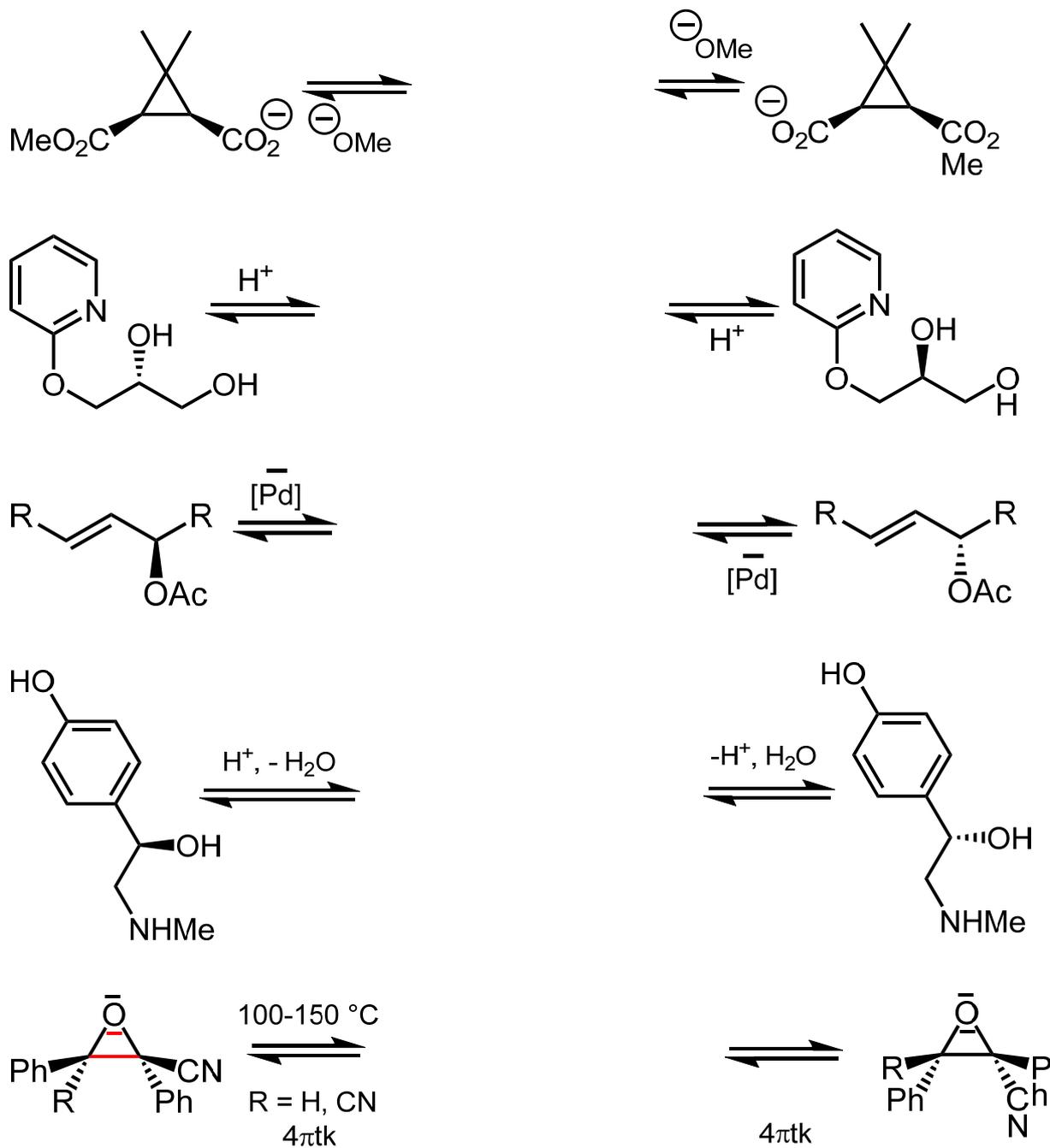
Aufgabe 7:

a) Die *Corey-Bakshi-Shibata*-Reduktion von Chloracetophenon liefert (*S*)-2-Chlor-1-phenylethan-1-ol. Welche Reagenzien werden benötigt und welcher Übergangszustand wird durchlaufen? (6 P)

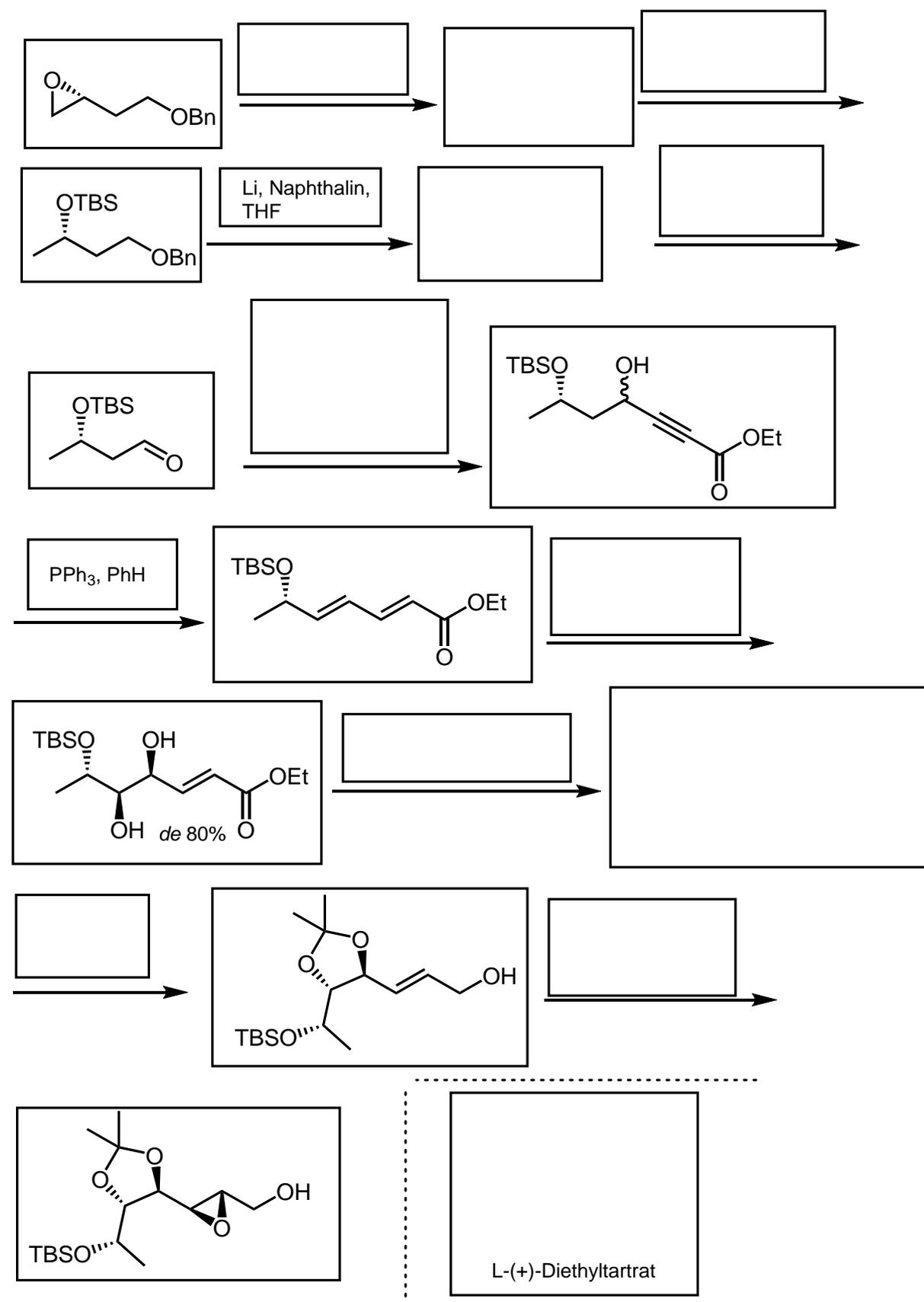
b) Man reduziere Acetophenon mit DIP-Cl (Strukturen!). Wie stellt man DIP-Cl aus α -Pinen her? (6 P)

c) Man hydriere Geraniol (*E*-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol) zu (*R*)-Citronellol nach *Noyori*. Formulieren Sie die Reaktion und die Struktur von (*S*)-BINAP. (5 P)

Aufgabe 8: Man formuliere die Intermediate der Umwandlung folgender Verbindungen in ihr Spiegelbild. (5 P)



Aufgabe 9: Man vervollständige folgendes Reaktionsschema. (12 P)



Aufgabe 1:

a) Was ist ein racemisches Konglomerat, was eine racemische Verbindung? (2 P)

b) Man formuliere ein Beispiel einer diastereokonvergenten Synthese. (2 P)

c) Man formuliere ein Beispiel einer enantiokonvergenten Synthese. (2 P)

d) Man definiere die Begriffe "Stereoselektive Reaktion" und "Stereospezifische Reaktion". (2 P)

e) Man zeichne *cis*-Dekalin in der Vorzugskonformation und bezeichne die konkave und die konvexe Seite. (2 P)

Aufgabe 2:

a) Man zeichne die Struktur von (4*r*,8*r*)-Decahydronaphthalin und begründe mittels eines hierarchischen Digraphen (Ausschnitt) die stereochemischen Deskriptoren. Nach welcher Regel erfolgt die Zuordnung? (4 P)

b) Man zeichne die Struktur von (*R*)-1,7-dioxaspiro[5.5]undecan und begründe die Zuordnung des Deskriptors. (3 P)

c) Zeichnen Sie die vier Konformationen, bei denen beide sechsgliedrigen Teilstrukturen von (*R*)-1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan die Sesselkonformation einnehmen. Welche ist die stabilste und warum? (5 P)

Aufgabe 3:

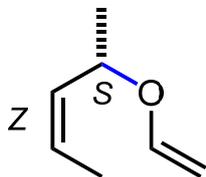
a) Man zeichne das Reaktionsprofil der Drehung der C2-C3-Bindung von *n*-Butan um 360° und benenne sämtliche Extremstellen. Wie groß ist die Energiedifferenz zwischen der günstigsten und ungünstigsten Konformation? (4 P)

b) Welche Inversionsbarrieren erwarten Sie (bei der geeigneten Messtemperatur) für 2,3-Dimethylpentan-3-ol, für Triethylamin, für Diisopropylcarbodiimid und für Penta-2,3-dien? Strukturen! (4 P)

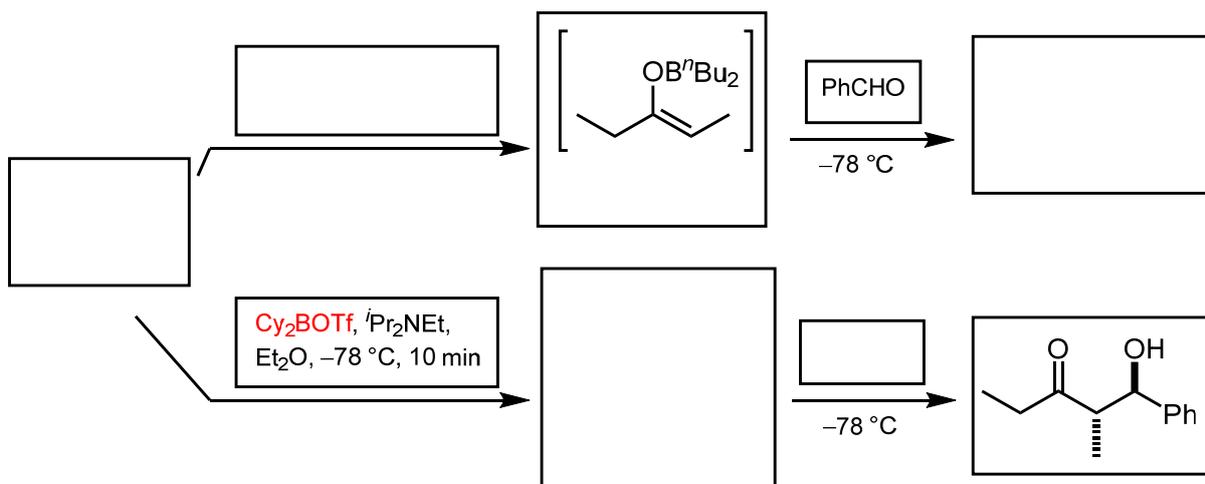
c) Wie hängen die Standard-Gibbs-Energie und die Gleichgewichtskonstante zusammen (Formel!)? Abschätzung: Bei welcher Standard-Gibbs-Energie ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante von 10? (2 P)

Aufgabe 4:

a) Claisen-Umlagerung: Welches Hauptprodukt erwarten Sie beim Erhitzen folgender Verbindung? Man formuliere die zu den zu vergleichenden Übergangszuständen führenden Konformationen. (4 P)



b) Man ergänze das folgende Reaktionsschema zur Borenolaten. (5 P)



c) Warum liefern Borenolaten größere Diastereomerenüberschüsse (*de*) als Lithiumenolaten? Welches Diastereomerenverhältnis liegt bei einem *de* von 97% vor? (2 P)

Aufgabe 5:

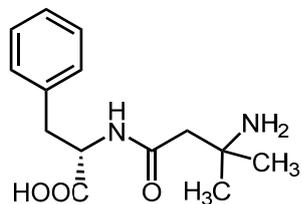
a) Man stelle (*R*)-2-Methylbutan-1-ol durch Evans-Alkylierung ausgehend von Iodethan her! Wie käme man in gleicher Stufenzahl zu (*R*)-2-Methylbuttersäure?
(5 P)

b) Formulieren Sie die Darstellung von (*S*)-4-Isopropylloxazolidin-2-on ausgehend von L-Valin! (3 P)

c) Man überführe Propionsäurephenylester in das Trimethylsilylketenacetal, welches nachfolgend mit Benzaldehyd in Anwesenheit von Titan-tetrachlorid umzusetzen ist (+wässr. Aufarbeitung). (4 P)

Aufgabe 6:

a) Wie bestimmt man die absolute Konfiguration des folgenden Naturstoffs (Reagenzien, Produkte, Reaktionsmechanismus!)? (6 P)



b) Wie kann man durch Derivatisierung die relative Konfiguration von 1,3-Diolen bestimmen? Formulieren Sie die Reaktionen ausgehend von beiden Diastereomeren des Hexan-2,4-diols und zeichnen Sie die Produkte in der jeweiligen Vorzugskonformation. Wie erfolgt die Strukturzuordnung? (5 P)

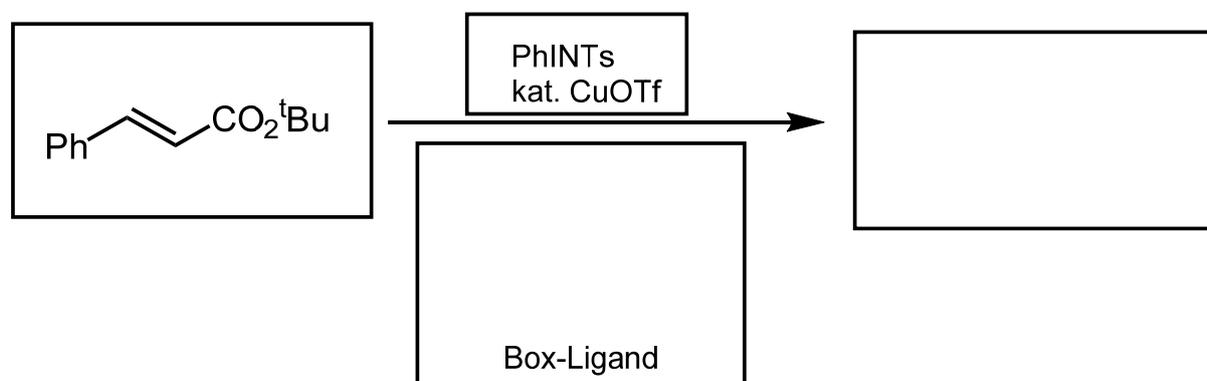
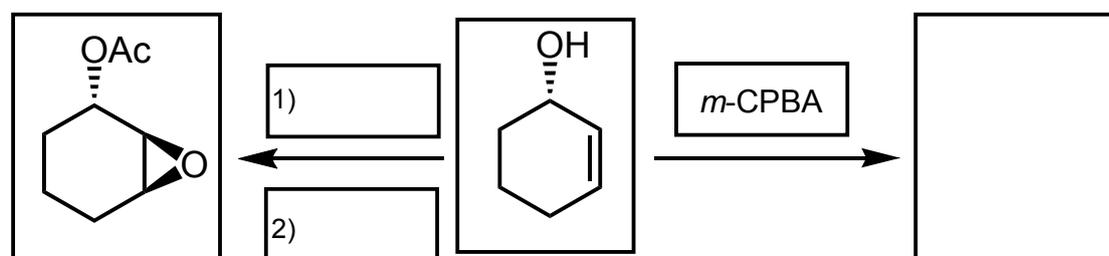
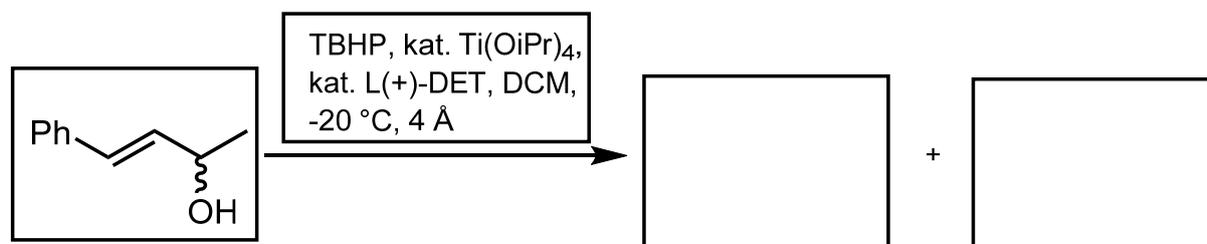
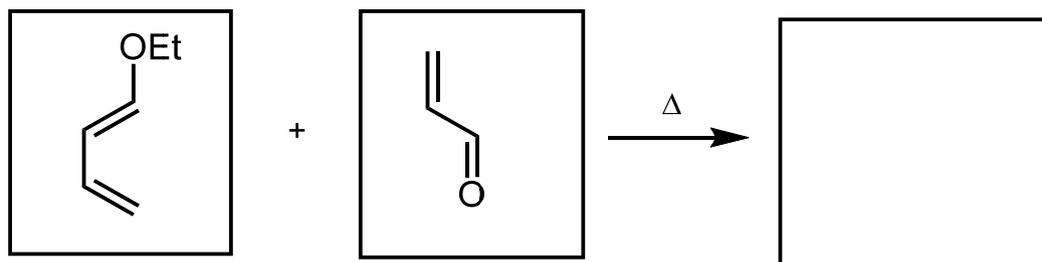
Aufgabe 7:

a) Welches Diastereomer ist bei der Reaktion von (*R*)-2-Hydroxypentan-3-on mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ zu erwarten? Man formuliere den Übergangszustand. (4 P)

b) Reduzieren Sie Acetophenon mit DIP-Cl! Reagenz, Strukturen, Selektivität. (4 P)

c) Man epoxidieren Geraniol ((*E*)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol) nach *Sharpless* unter Verwendung von (–)-D-Diethyltartrat als chiraalem Liganden. Welches Enantiomer welchen Produkts ist zu erwarten? (4 P)

Aufgabe 8: Man vervollständige folgende Reaktionen. (10 P)



Aufgabe 1:

a) Zeichnen Sie die Strukturen von L-Weinsäure, (*R*)-Alanin und Aspartam. (3 P)

b) Machen Sie einen Vorschlag zur Trennung racemischen Ibuprofens (*rac*-2-[4-(2-Methylpropyl)phenyl]propansäure) in die Enantiomere, ohne Chromatographie! (3 P)

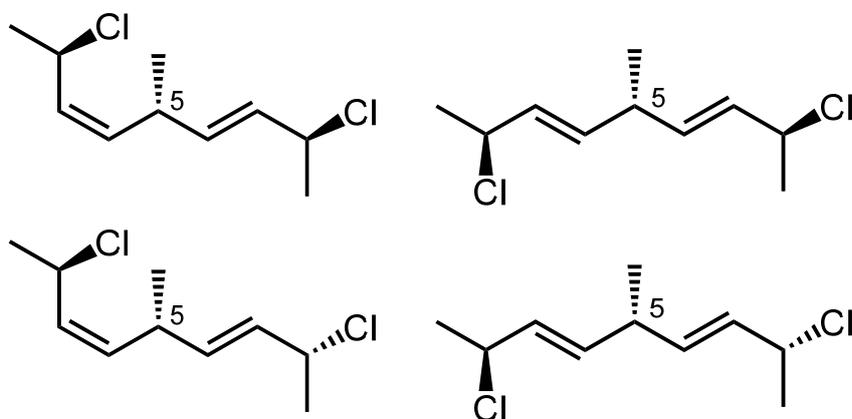
c) Zeichnen Sie drei nicht-analoga Moleküle mit C_2 -Symmetrie, deren Enantiomere bei Raumtemperatur trennbar sind, und von denen mindestens eins eine stereogene Achse aufweist. (3 P)

Aufgabe 2:

a) Welcher Punktgruppe gehört (3*R*,5*R*,8*S*)-3,5,8-Trimethylchinucidin (zeichnen!) an? Welche Punktgruppe wird erreicht, wenn man die Methylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt (zum 1-Azabicyclo[2.2.2]octan)? (4 P)

b) Zeichnen Sie die Strukturen von (1*R*,3*R*,6*R*,8*R*)-Twistan (= (1*R*,3*R*,6*R*,8*R*)-Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan) und von (*pR*)-(E)-Cycloocten und ordnen Sie die Punktgruppen zu. (3 P)

c) Man benenne die Deskriptoren an C5 folgender Moleküle! Was versteht man unter einem "pseudoasymmetrischen Zentrum"? (5 P)



Aufgabe 3:

a) Man zeichne das Reaktionsprofil der Drehung der C2-C3-Bindung von *n*-Butan um 360° und benenne sämtliche Extremstellen. Wie groß ist die Energiedifferenz zwischen der günstigsten und ungünstigsten Konformation? (4 P)

b) Man ordne 2,3-Dimethylpentan-3-ol, Triethylamin, Diisopropylcarbodiimid und Penta-2,3-dien nach steigender Inversionsbarriere. Strukturen! (4 P)

c) Wie hängen die Standard-Gibbs-Energie und die Gleichgewichtskonstante zusammen (Formel!)? Abschätzung: Bei welcher Standard-Gibbs-Energie ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante von 10? (2 P)

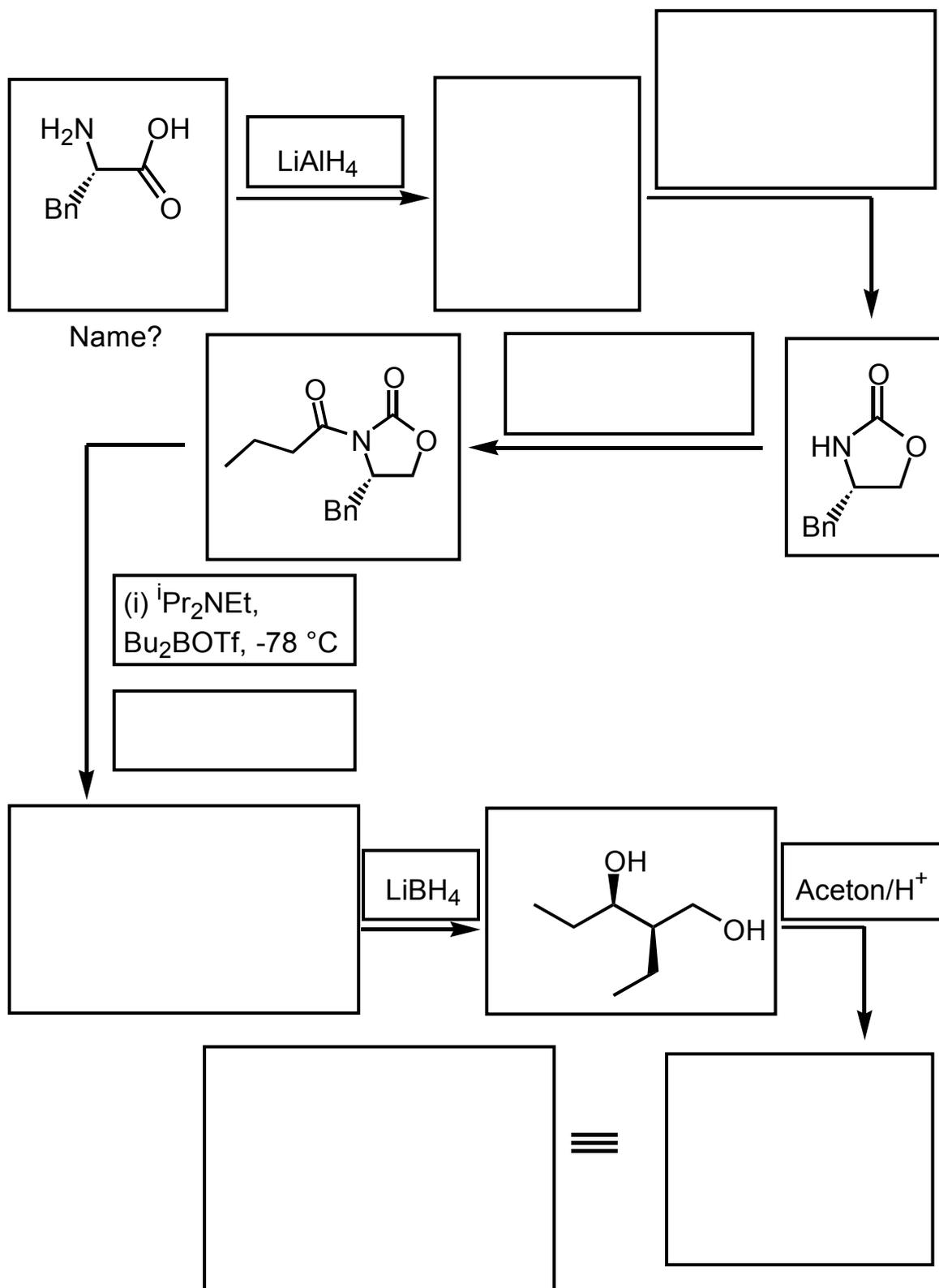
Aufgabe 4:

a) Wie kommt es zur in der Forensik zuweilen gemessenen Epimerisierung von in Peptiden eingebautem Aspartat? (4 P)

b) Formulieren Sie die basenkatalysierte Epimerisierung von (–)-Menthon ((2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexan-1-on). (4 P)

c) Ordnen Sie nach fallender Azidität des α -Protons: Amide, Ketone, Ester. (2 P)

Aufgabe 5: Vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema! (8 P)



Zeichnen Sie die *twist-boat*-Konformation mit Substituenten!

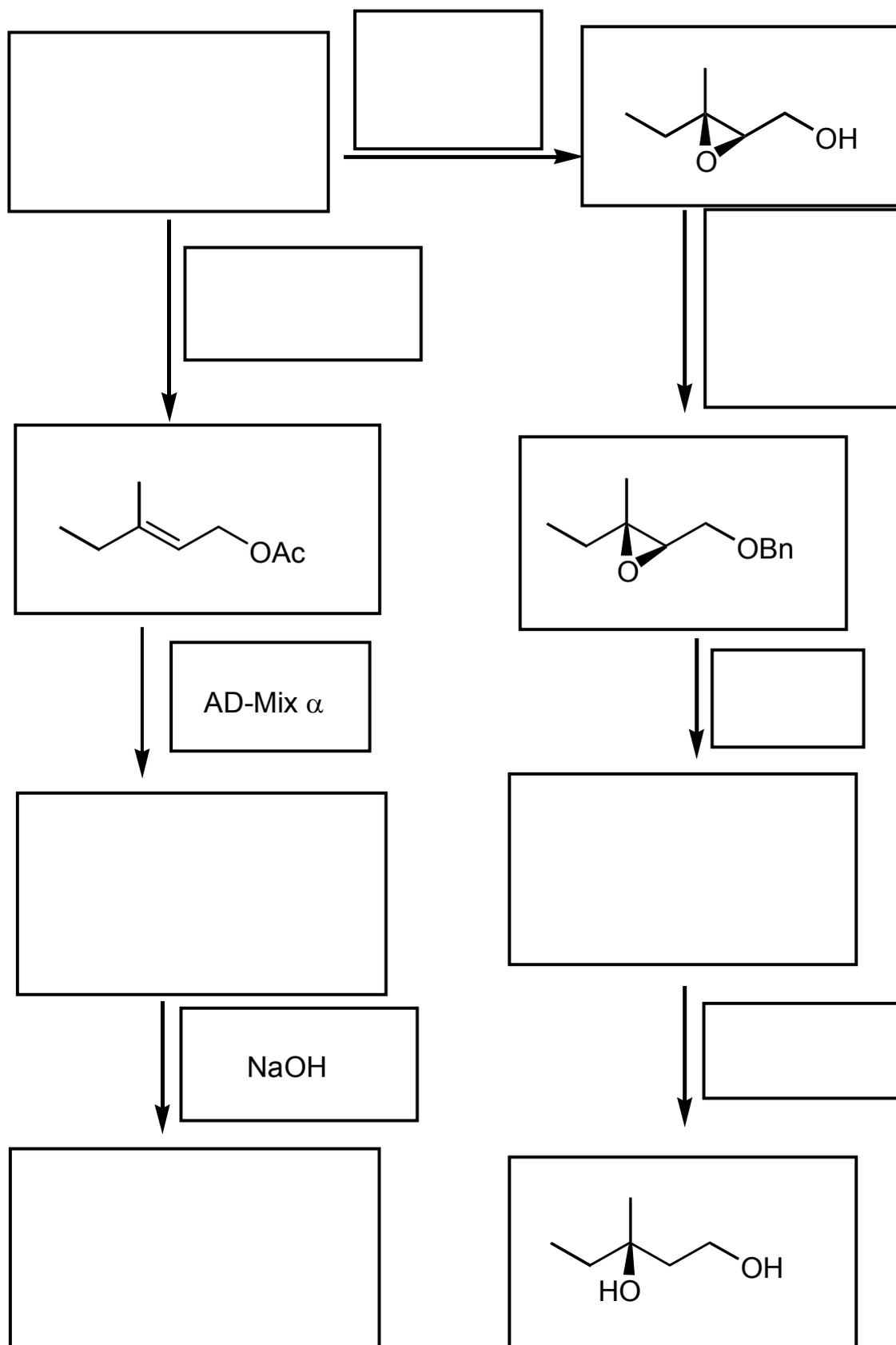
Aufgabe 6:

a) Was verbirgt sich hinter dem „AD-Mix β “? Man versuche, die Strukturformel des chiralen Liganden (DHQD)₂PHAL zu zeichnen. (5 P)

b) Struktur von D(–)-DET? (1 P)

c) Formulieren Sie die Umsetzung von (*R*)-(*E*)-Cycloocten mit Chloroform/KOH! Ist die Reaktion stereospezifisch, stereoselektiv oder gar beides? (4 P).

Aufgabe 7: Vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema! (9 P)

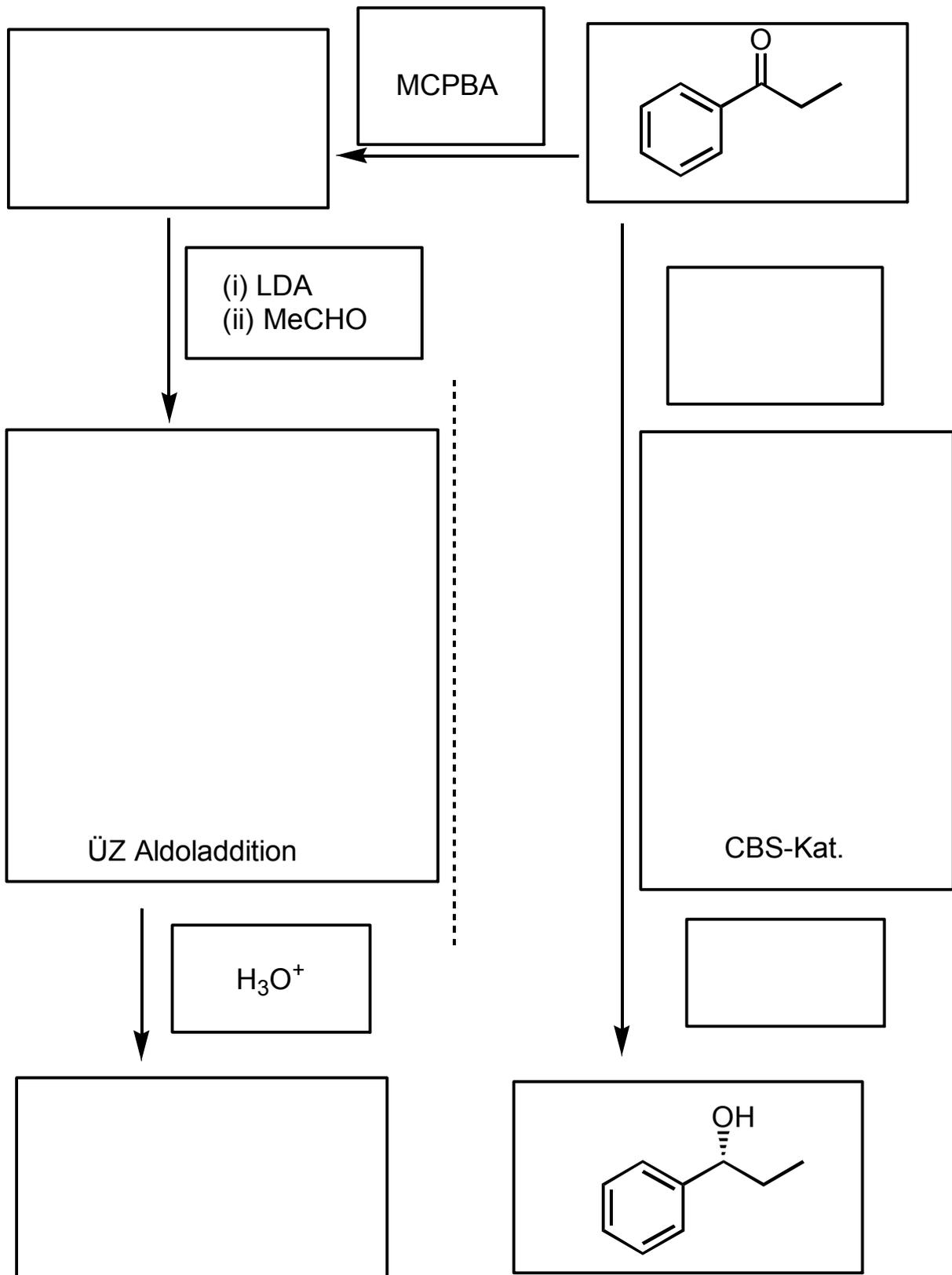


Aufgabe 8:

a) Formulieren Sie die Reaktion von EtMgBr mit (2*R*)-2-Methoxypropanal inkl. des zum Hauptprodukt führenden Übergangszustands! (4 P)

b) Wie müsste man den Aldehyd verändern, um ein dem anderen Diastereomer entsprechendes α -Oxy-Produkt bevorzugt zu bilden? Formulieren Sie auch hier den günstigsten Übergangszustand! (3 P)

c) Vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema! (6 P)



Aufgabe 9:

a) Formulieren Sie den Mechanismus der Anomerisierung von α -D-Glucopyranose!
(3 P)

b) Pyridin-4-carbaldehyde (z. B. Vitamin B₆) sind in Enzymen an der Epimerisierung des α -C-Atoms von α -Aminosäuren beteiligt. Man formuliere den Mechanismus am Beispiel von L-Alanin. (6 P)

Aufgabe 1:

a) Man zeichne die Strukturen der beiden proteinogenen Aminosäuren mit zwei stereogenen Zentren inklusive CIP-Deskriptoren. (4 P)

b) Man zeichne die Strukturen von (*S*,2*Z*,7*E*)-5-Methylnona-2,7-dien, (*3R*,4*R*,5*S*,6*S*,7*R*)-3,5,7-Trimethylnonan-4,6-diol und (*S*)-Cyclobutyl(cyclopropyl)methanol. (6 P)

c) Man zeichne ein chirales Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexaol, sowie eins, welches nur Pseudoasymmetriezentren aufweist, inklusive Deskriptoren. (6 P)

d) Man zeichne (*S*)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl und (*R*)-(*E*)-Cycloocten. (4 P)

Aufgabe 2:

a) Man formuliere die Umwandlung einer Sesselform von Cyclohexan in ihr Spiegelbild unter Bezeichnung aller Maxima und Minima (inkl. Strukturen) auf dem Reaktionsweg. (4 P)

b) Man zeichne alle aus zwei Sesseln bestehenden Konformationen von (*R*)-1,7-dioxaspiro[5.5]undecan und ordne diese nach sinkender Stabilität. (5 P)

c) Welche Anteile zweier im Gleichgewicht befindlicher Konformere würde man bei 298 K erwarten, wenn die Differenz der Gibbs-Energien 6 kJ/mol beträgt (Schätzung)? (1 P)

Aufgabe 3:

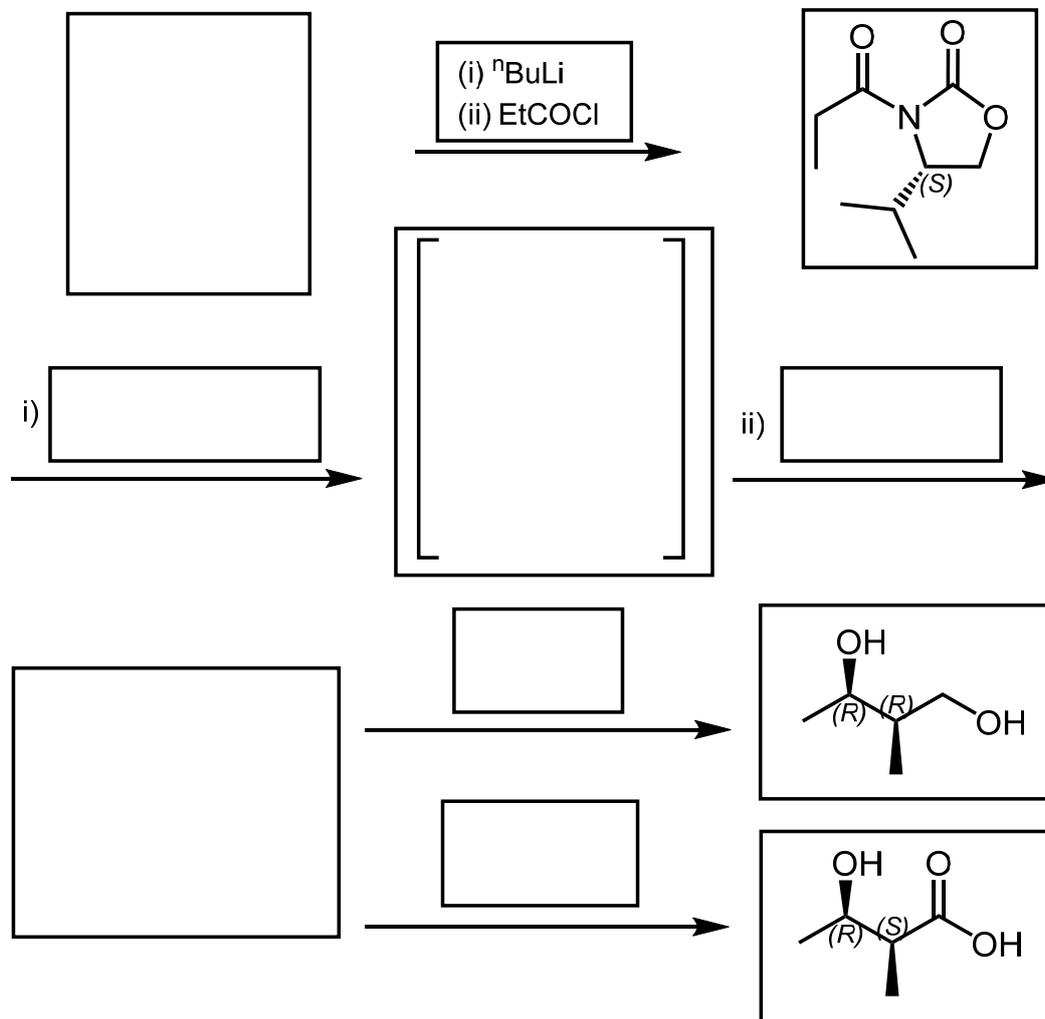
a) Welches Diastereomer ist bei der Reaktion von (*R*)-2-Hydroxypentan-3-on mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ zu erwarten? Man formuliere den Übergangszustand. (4 P)

b) Reduzieren Sie Acetophenon mit DIP-Cl! Reagenz, Strukturen, Selektivität. (4 P)

c) Man epoxidieren Geraniol ((*E*)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol) nach *Sharpless* unter Verwendung von (–)-D-Diethyltartrat als chiraalem Liganden. Bedingungen? Welches Enantiomer welchen Produkts ist zu erwarten? (4 P)

Aufgabe 4:

a) Man stelle $(2R,3R)$ -2-Methyl-1,3-butandiol durch Evans-Aldoladdition ausgehend von Acetaldehyd und Propionylchlorid her! Wie käme man zur Carbonsäure? (7 P)



b) Man formuliere die *Zimmerman-Traxler*-Übergangszustände der Reaktion des aus 2-Methylpentan-3-on durch Behandlung mit LDA zugänglichen Lithiumenolats mit Benzaldehyd, sowie die daraus nach Hydrolyse entstehenden Produkte. Welcher ÜZ führt warum zum Haupt-Diastereomer? (6 P)

Aufgabe 5:

a) Wie kommt es zur in der Forensik zuweilen gemessenen Epimerisierung von in Peptiden eingebautem Aspartat? (4 P)

b) Formulieren Sie die basenkatalysierte Epimerisierung von (–)-Menthon ((2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexan-1-on). (4 P)

c) Ordnen Sie nach fallender Azidität des α -Position: Amide, Ketone, Ester. (2 P)

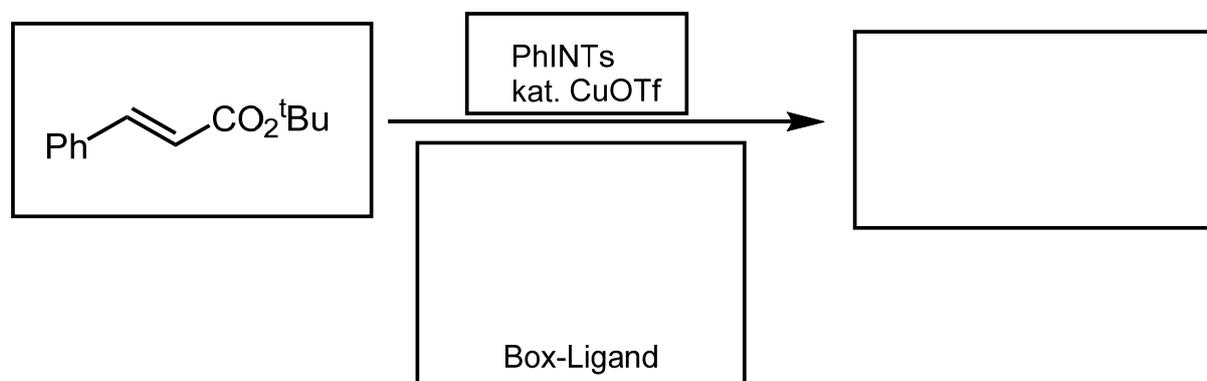
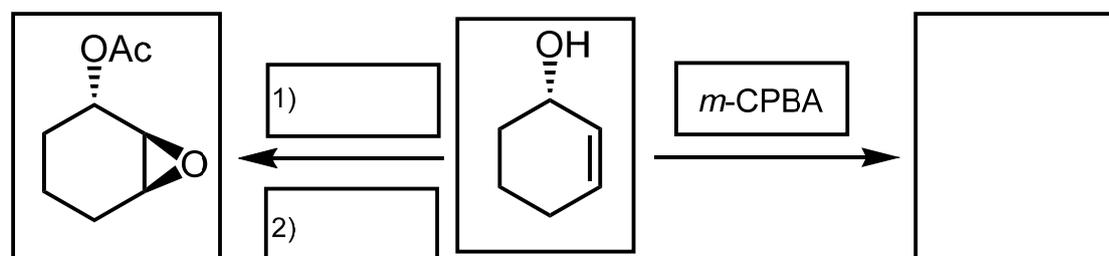
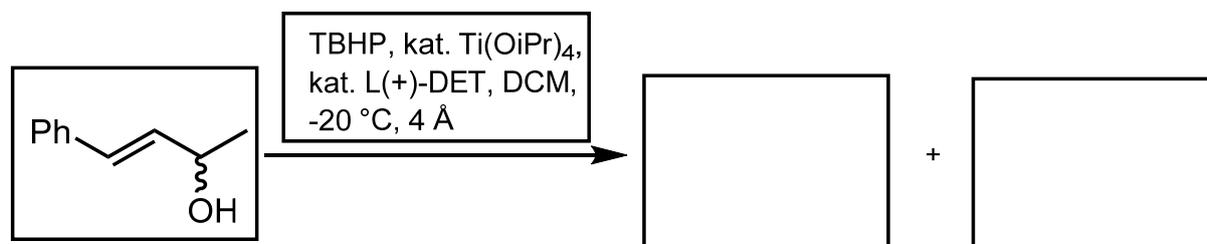
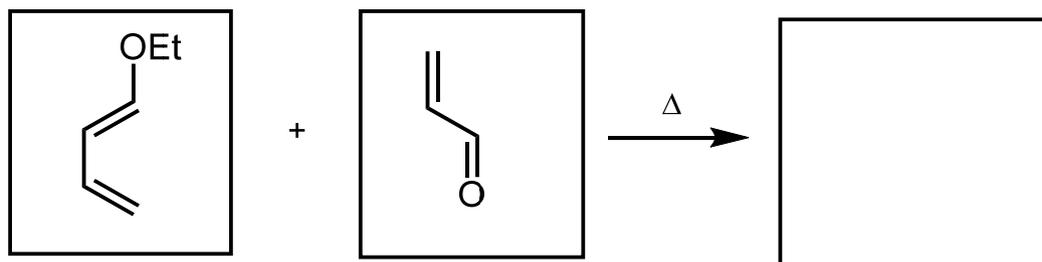
Aufgabe 6:

a) Welches Produkt ist bei der Addition von (2*S*,5*S*)-2,5-Dimethylborolan (ein gesättigter Fünfring) an 1-Methylcyclohexen zu erwarten (Hydroborierung)? Handelt es sich um eine Substrat- oder um eine Reagenz-kontrollierte Reaktion? (5 P)

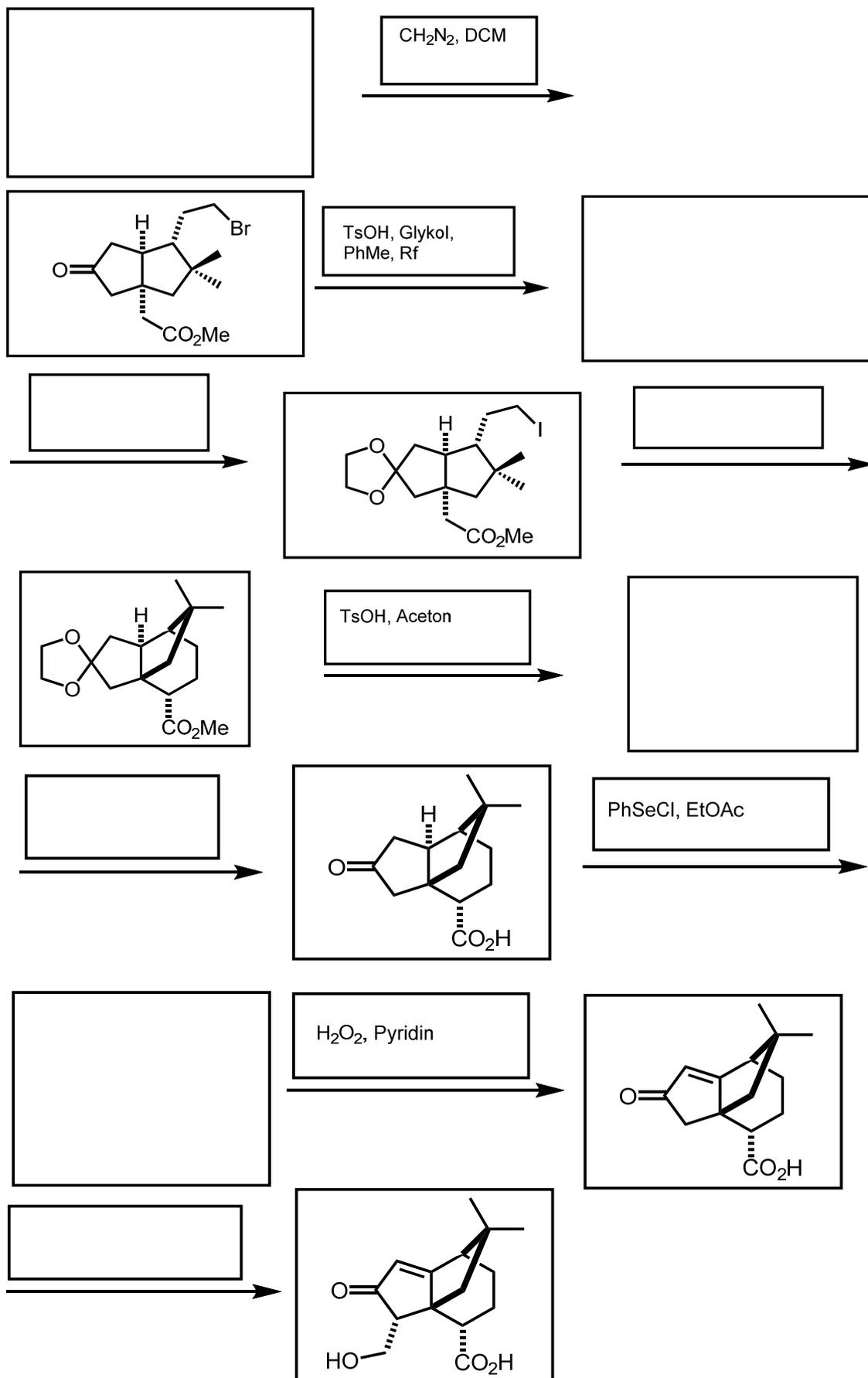
b) Welches Diastereomer wird bei der Reduktion von 4-*tert.*-Butylcyclohexanon mit LiAlH₄ als Hauptprodukt gebildet? Warum? Wie verhält sich L-Selectrid? Strukturen angeben. (7 P)

c) Liefert die Deprotonierung von Estern mit LDA (*E*)- oder (*Z*)-Enolate? Man formuliere den *Zimmerman-Traxler*-Übergangszustand ausgehend von Propionsäureallylester. (5 P)

Aufgabe 7: Man vervollständige folgende Reaktionen. (10 P)



Aufgabe 8: Vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema! (8 P)



Aufgabe 1:

a) Was ist ein racemisches Konglomerat, was eine racemische Verbindung? (2 P)

b) Man formuliere ein Beispiel einer diastereokonvergenten Synthese. (2 P)

c) Man formuliere ein Beispiel einer enantiokonvergenten Synthese. (2 P)

d) Man definiere die Begriffe "Stereoselektive Reaktion" und "Stereospezifische Reaktion". (2 P)

e) Man zeichne *cis*-Dekalin in der Vorzugskonformation und bezeichne die konkave und die konvexe Seite. (2 P)

Aufgabe 2:

a) Welcher Punktgruppe gehört die Vorzugskonformation (zeichnen!) von 1,3,5,7-Tetramethylcyclooctatetraen an? Ist die Konformation chiral? (4 P)

b) Zeichnen Sie drei nicht-analoge Moleküle mit C_2 -Symmetrie, deren Enantiomere bei Raumtemperatur trennbar sind, und von denen mindestens eins eine stereogene Achse aufweist. (4 P)

c) Zeichnen Sie die Struktur von (*M*)-Hexahelicen und geben Sie ein Symmetrieelement an. (2 P)

Aufgabe 3:

a) Claisen-Umlagerung: Welches Hauptprodukt erwarten Sie beim Erhitzen von (S,Z)-4-(Vinyloxy)pent-2-en? Man formuliere die zu den zu vergleichenden Übergangszuständen führenden Konformationen. (4 P)

b) Was verbirgt sich hinter dem „AD-Mix β “? Man zeichne die Strukturformel des chiralen Liganden (DHQD)₂PHAL. (5 P)

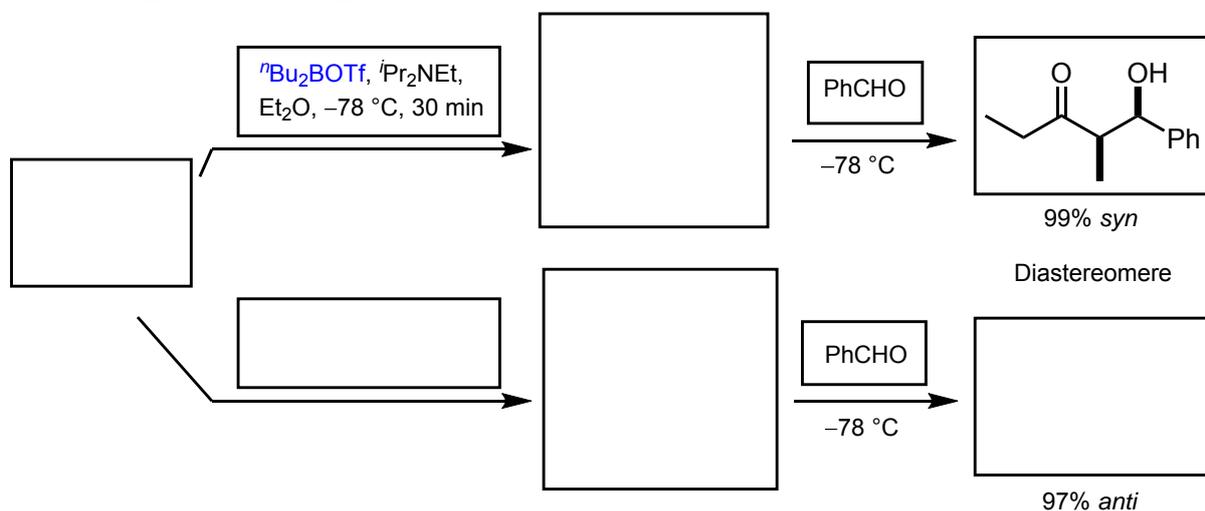
c) Struktur von D(-)-DET? (1 P)

d) Formulieren Sie die Umsetzung von (R)-(E)-Cycloocten mit Chloroform/KOH! Ist die Reaktion stereospezifisch, stereoselektiv oder gar beides? (4 P)

Aufgabe 4:

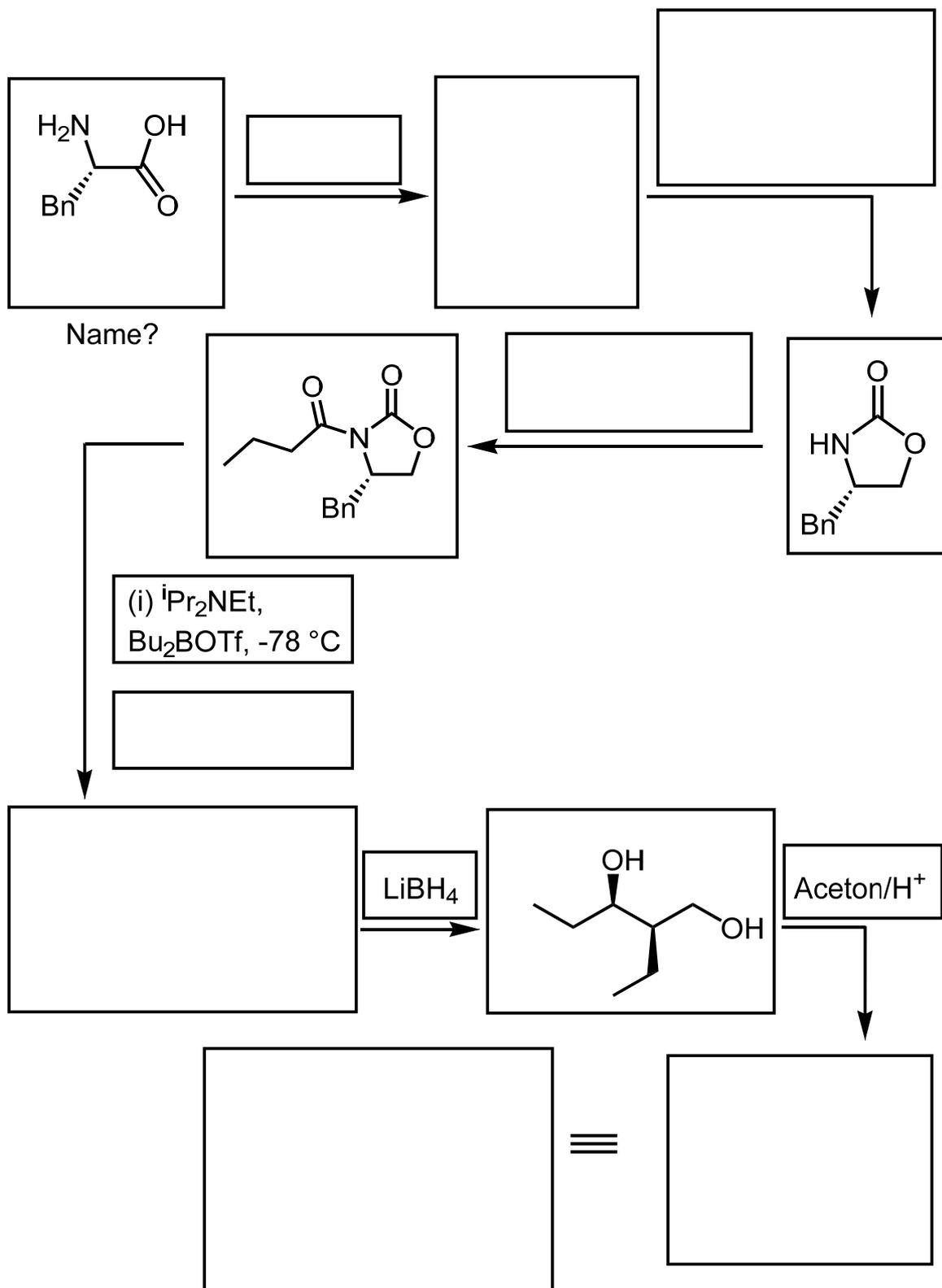
a) Synthetisieren Sie ausgehend von (S)-2-Butanol beide Mosher-Ester (Mosher-Säure: (R)- bzw. (S)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropansäure) unter Bezeichnung sämtlicher stereogener Zentren, auch der der Reagenzien! Für welches der Produkte erwartet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die stärker Tieffeld-verschobenen (größere chemische Verschiebungen) Methylen-Wasserstoff-Signale? (8 P)

b) Man ergänze das folgende Reaktionsschema zur Borenolaten. (5 P)



c) Warum liefern Borenolate größere Diastereomerenüberschüsse (*de*) als Lithiumenolate? Welches Diastereomerenverhältnis liegt bei einem *de* von 97% vor? (2 P)

Aufgabe 5: Vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema! (9 P)



Zeichnen Sie die *twist-boat*-Konformation mit Substituenten!

Aufgabe 6:

a) Welches Produkt ist bei der Addition von (2*S*,5*S*)-2,5-Dimethylborolan (ein gesättigter Fünfring) an 1-Methylcyclohexen zu erwarten (Hydroborierung)? Handelt es sich um eine Substrat- oder um eine Reagenz-kontrollierte Reaktion? (5 P)

b) Welches Diastereomer wird bei der Reduktion von 4-*tert.*-Butylcyclohexanon mit LiAlH₄ als Hauptprodukt gebildet? Warum? Wie verhält sich L-Selectrid? Strukturen angeben. (7 P)

c) Liefert die Deprotonierung von Estern mit LDA (*E*- oder *Z*-Enolate? Man formuliere den *Zimmerman-Traxler*-Übergangszustand ausgehend von Propionsäureallylester. (5 P)

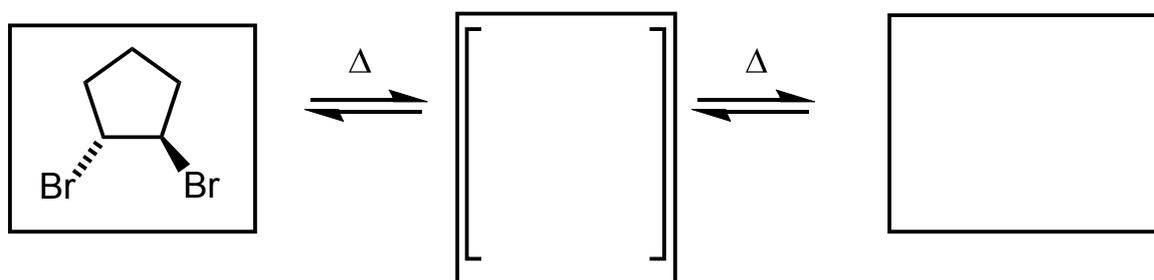
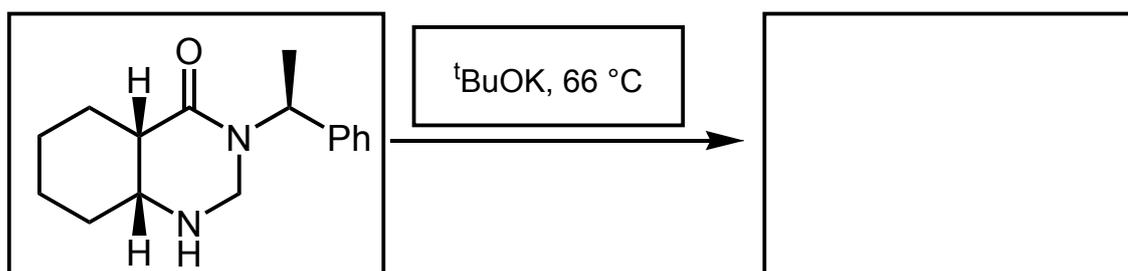
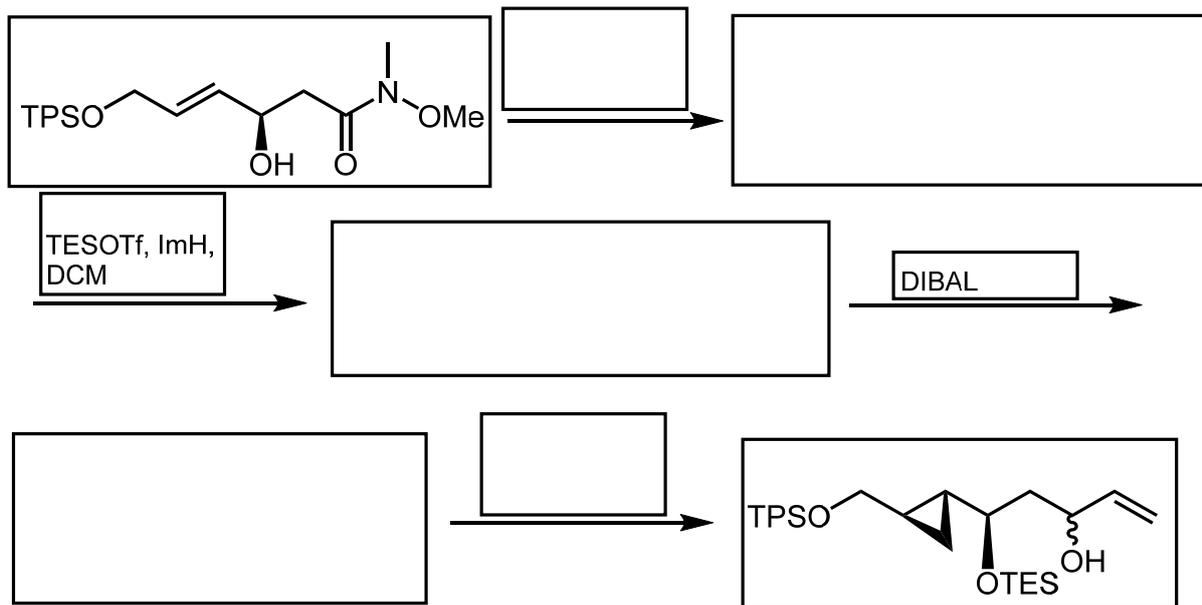
Aufgabe 7:

a) Die *Corey-Bakshi-Shibata*-Reduktion von Chloracetophenon liefert (*S*)-2-Chlor-1-phenylethan-1-ol. Welche Reagenzien werden benötigt und welcher Übergangszustand wird durchlaufen? (6 P)

b) Man reduziere Acetophenon mit DIP-Cl (Strukturen!). Wie stellt man DIP-Cl aus α -Pinen her? (6 P)

c) Man hydriere Geraniol ((*E*)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol) zu (*R*)-Citronellol nach *Noyori*. Formulieren Sie die Reaktion und die Struktur von (*S*)-BINAP. (5 P)

Aufgabe 8: Man vervollständige folgende Reaktionsschemata. (8 P)



Aufgabe 1:

a) Man zeichne je eine Verbindung mit stereogener Achse und mit stereogener Ebene und nenne die Deskriptoren. (2 P)

b) Man formuliere ein Beispiel einer diastereokonvergenten Synthese. (2 P)

c) Man formuliere ein Beispiel einer enantiokonvergenten Synthese. (2 P)

d) Man definiere die Begriffe "Stereoselektive Reaktion" und "Stereospezifische Reaktion". (2 P)

e) Man zeichne *cis*-Dekalin in der Vorzugskonformation und bezeichne die konkave und die konvexe Seite. (2 P)

Aufgabe 2:

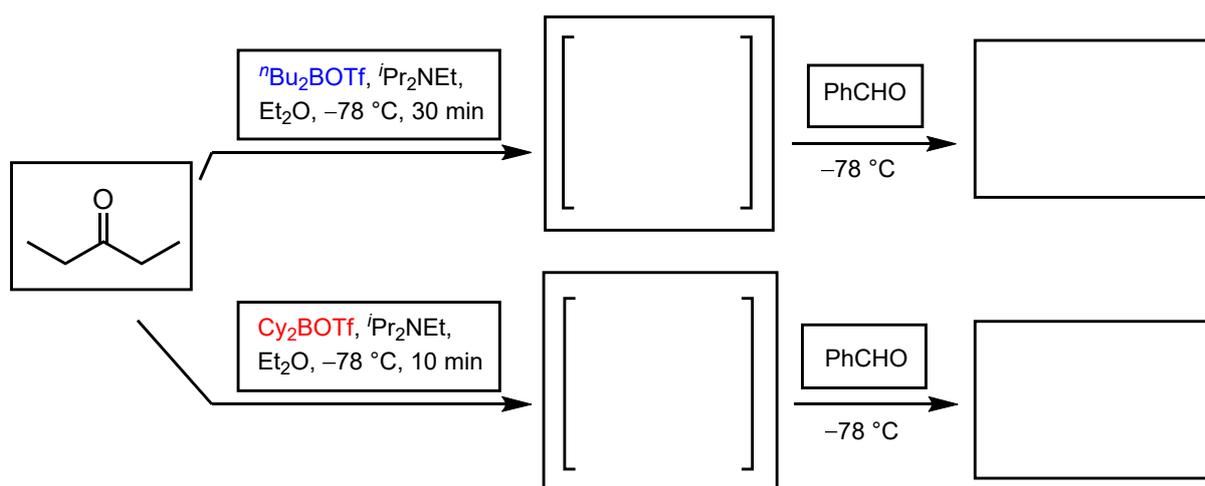
a) Claisen-Umlagerung: Welches Hauptprodukt erwarten Sie beim Erhitzen von (*S,Z*)-4-(Vinyloxy)pent-2-en? Man formuliere die zu den zu vergleichenden Übergangszuständen führenden Konformationen. (5 P)

b) Formulieren Sie die Dichlorcyclopropanierung von (*R*)-(*E*)-Cycloocten, sowie den vorgelagerten Mechanismus der Reaktion von Chloroform und KOH! Ist die Reaktion stereospezifisch, stereoselektiv oder gar beides? (5 P)

Aufgabe 3:

a) Man stelle (*R*)-2-Methylbutan-1-ol durch Evans-Alkylierung ausgehend von Iodethan her! (4 P)

b) Man ergänze das folgende Reaktionsschema zu Borenolaten. (4 P)



c) Warum liefern Borenolate größere Diastereomenüberschüsse (*de*) als Lithiumenolate? Welches Diastereomenverhältnis liegt bei einem *de* von 97% vor? (2 P)

Aufgabe 4:

a) Man formuliere die Corey-Bakshi-Shibata-Reduktion von Chloracetophenon zum (S)-Alkohol. Welche Reagenzien werden benötigt und welcher Übergangszustand wird durchlaufen? (5 P)

b) Man reduziere Acetophenon mit DIP-Cl (Strukturen!). Wie stellt man DIP-Cl aus α -Pinen her? (5 P)

Aufgabe 5:

a) Welches Diastereomer ist bei der Reaktion von (*R*)-2-Hydroxypentan-3-on mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ zu erwarten? Man formuliere den Übergangszustand. (5 P)

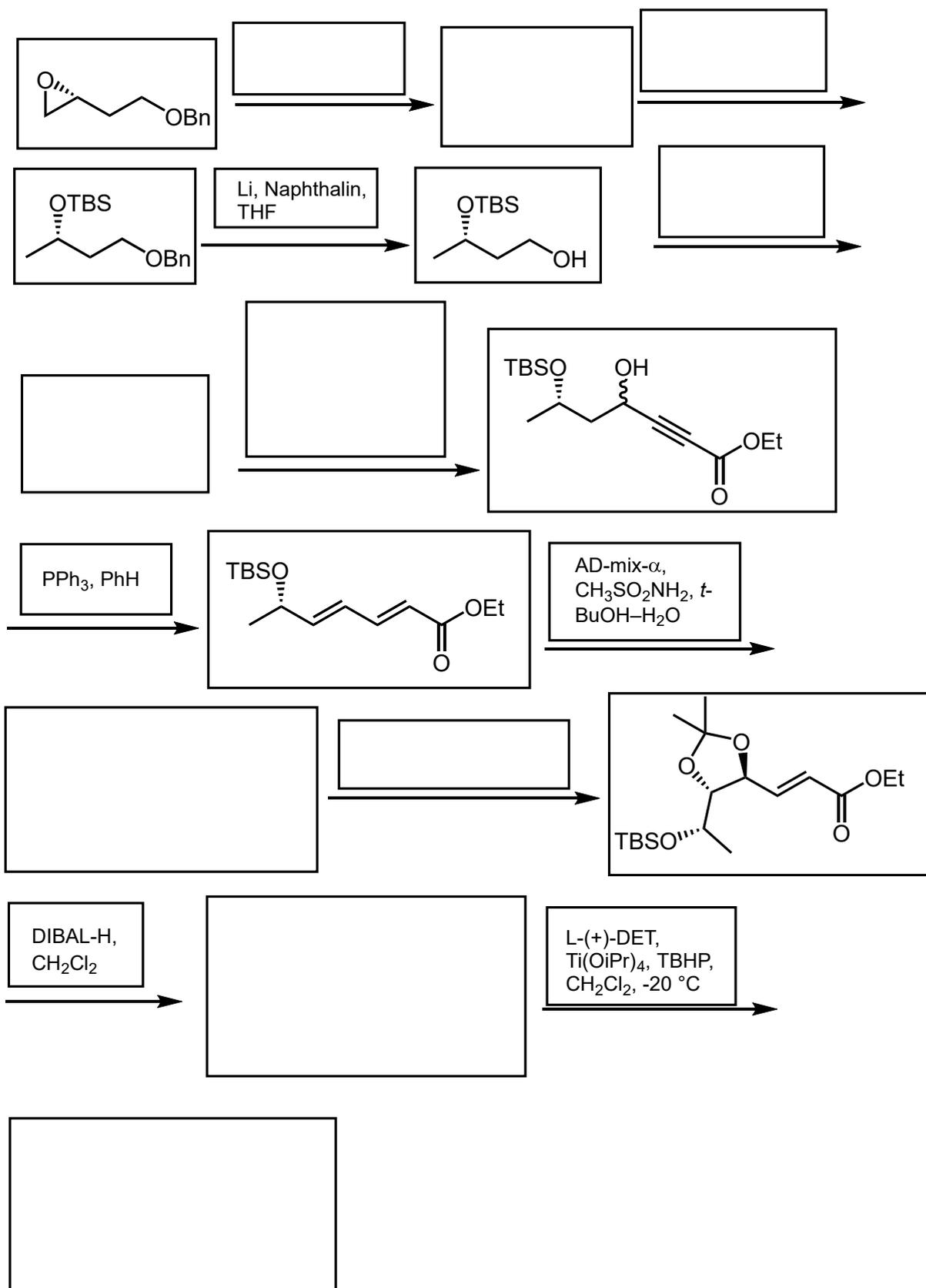
b) Man epoxidieren Geraniol ((*E*)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol) nach *Sharpless* unter Verwendung von (–)-D-Diethyltartrat als chiraalem Liganden und bestimme die Konfiguration der neu gebildeten Stereozentren. (5 P)

Aufgabe 6:

a) Man formuliere die Umwandlung von α - und β -D-Glucose in wässriger Lösung mit Mechanismus. (4 P)

b) Man zeichne alle aus zwei Sesseln bestehenden Konformationen von (S)-1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan und ordne diese nach sinkender Stabilität. (6 P)

Aufgabe 7: Man vervollständige folgendes Reaktionsschema. (10 P)



Aufgabe 1:

a) Zeichnen Sie die Strukturen von L-Weinsäure, (R)-Alanin und Aspartam. (4P)

b) Machen Sie einen Vorschlag zur Trennung racemischen Ibuprofens (*rac*-2-[4-(2-Methylpropyl)phenyl]propansäure) in die Enantiomere, ohne Chromatographie, einschließlich Reaktionsbedingungen! (4P)

Aufgabe 2:

a) Welcher Punktgruppe gehört die Vorzugskonformation (zeichnen!) von 1,3,5,7-Tetramethylcyclooctatetraen an? Ist die Konformation chiral? (4P)

b) Zeichnen Sie drei nicht-analoga Moleküle mit C_2 -Symmetrie, deren Enantiomere bei Raumtemperatur trennbar sind, und von denen mindestens eins eine stereogene Achse aufweist. (4P)

c) Zeichnen Sie die Struktur von (*M*)-Hexahelicen und geben Sie ein Symmetrieelement an. (2P)

Aufgabe 3:

a) Bezeichnen Sie am Beispiel von Zitronensäure diastereotope, enantiotope und konstitutotopie Gruppen und vergeben Sie für die Methylen-Wasserstoffatome die Deskriptoren pro-(*R*) und pro-(*S*). (6P)

b) Skizzieren Sie das ^1H -NMR-Spektrum von Zitronensäure in D_2O . (2P)

c) Führt die Reduktion der Ketogruppe von Brenztraubensäure von der *Re*-Seite zu (*R*)- oder zu (*S*)-Milchsäure (Strukturen!)? (3P)

Aufgabe 4:

a) Synthetisieren Sie ausgehend von (*S*)-2-Butanol beide Mosher-Ester (Mosher-Säure: (*R*)- bzw. (*S*)-3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropansäure) unter Bezeichnung sämtlicher stereogener Zentren, auch der der Reagenzien! Für welches der Produkte erwartet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die stärker Tieffeld-verschobenen (größere chemische Verschiebungen) Methylen-Wasserstoff-Signale? (8P)

b) Wie kann man durch Derivatisierung die relative Konfiguration von 1,3-Diolen bestimmen? Formulieren Sie die Reaktionen ausgehend von beiden Diastereomeren des Hexan-2,4-diols (Reaktionsbed.) und zeichnen Sie die Produkte in der jeweiligen Vorzugskonformation. Wie erfolgt die Strukturzuordnung? (6P)

Aufgabe 5:

a) Wie kommt es zur in der Forensik zuweilen gemessenen Epimerisierung von in Peptiden eingebautem Aspartat? (4P)

b) Formulieren Sie die basenkatalysierte Epimerisierung von (–)-Menthon ((2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexan-1-on). (4P)

c) Ordnen Sie nach fallender Azidität des α -Protons: Amide, Ketone, Ester. (2P)

Aufgabe 6:

a) Welches Produkt ist bei der Addition von (2*S*,5*S*)-2,5-Dimethylborolan (ein gesättigter Fünfring) an 1-Methylcyclohexen zu erwarten (Hydroborierung)? Handelt es sich um eine Substrat- oder um eine Reagenz-kontrollierte Reaktion? (5P)

b) Welches Diastereomer wird bei der Reduktion von 4-*tert.*-Butylcyclohexanon mit LiAlH_4 als Hauptprodukt gebildet? Warum? Wie verhält sich L-Selectrid? Strukturen angeben. (7P)

c) Liefert die Deprotonierung von Estern mit LDA (*E*)- oder (*Z*)-Enolate? Begründen Sie Ihre Entscheidung anhand des *Zimmerman-Traxler*-Übergangszustands. (5P)

Aufgabe 7: Man vervollständige folgende Reaktionen. (10P)

