

Klausur zu den Hauptvorlesungen in organischer Chemie im WS 02/03

Teil Aliphaten

5 1) Orbitaltheorie (3 + 3 + 3 = 9 P)

Die HMO-Rechnung liefert für die π -Orbitale des Allylsystems die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Energien E_i und Hückel-Koeffizienten c_{iv} .

	E_i	C-1	C-2	C-3
π_3	$\alpha - \sqrt{2} \cdot \beta$	1/2	-1/√2	1/2
π_2	0	1/√2	0	-1/√2
π_1	$\alpha + \sqrt{2} \cdot \beta$	1/2	1/√2	1/2

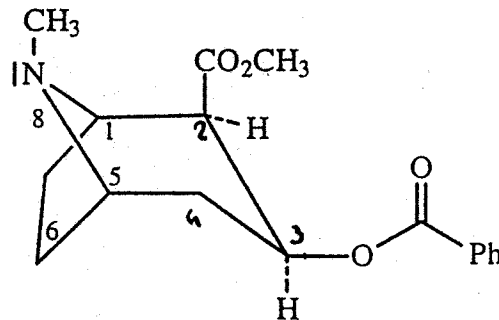
- Zeichnen Sie die Orbitalbilder in einem Energieniveauschema.
- Berechnen Sie die π -Ladungsdichten, die π -Bindungsordnungen und die freien Valenzen für das Allylradikal.
- Zu welchen Symmetrierassen in der Punktgruppe C_{2v} gehören die drei π -Orbitale?

Charakterentabelle:

C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
a_1	1	1	1	1
a_2	1	1	-1	-1
b_1	1	-1	1	-1
b_2	1	-1	-1	1

2 2) Stereochemie (4 + 2 + 3 = 9 P)

Das Alkaloid (–)-Cocain hat folgende Struktur:



- Geben Sie die Konfigurationen an den Chiralitätszentren an (*R/S*-Nomenklatur).
- Welche Rolle spielen die Brückenköpfe und das Stickstoffatom für die Stereochemie?
- Welche C-Atome sind Prochiralitätszentren mit welcher pro-*R*/pro-*S*-Kennzeichnung?

3 3) Stereoselektive Synthese (6 + 2 + 2 = 10 P)

Diskutieren Sie die Reaktion von (*R*)-2-Phenylpropanal mit Phenylmagnesiumbromid.

- Felkin-Anh-Modell: Stereoelektronik des Übergangszustandes (Zeichnung mit Erklärung).
- Sägebock-Darstellung des erwarteten Hauptproduktes.
- Vollständiger Name des Hauptproduktes.

6 4) Chiralitätselemente (2 + 2 + 2 = 6 P)

Geben Sie je eine Strukturformel an für

- eine Verbindung mit N als Chiralitätszentrum
- eine Verbindung mit Chiralitätsachse
- eine Verbindung mit Chiralitätsebene