

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Wiederholungsklausur zur Vorlesung OC I

22.03.2017

Prof. Dr. Christoph Schalley

Höchstpunktzahl:

100

Davon erreicht

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Nachname: +-----+	Fachrichtung () Biochemie
Vorname: +-----+	() Chemie
Matrikelnr.: +-----+	() Biologie
	() andere

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: 20 Punkte**

a) Wie stellen Sie 2-Propanonoxim her? Zeichnen Sie die Reaktion (Edukte, Reagenzien, Produkte, kein Mechanismus)!

3 Punkte

b) Das Produkt dieser Reaktion kann unter stark sauren Bedingungen zum entsprechenden Carbonsäureamid umgesetzt werden. Zeichnen Sie den Mechanismus der Reaktion mit allen Elementarschritten (inklusive der sinnvollen mesomeren Grenzstrukturen der Intermediate)!

8 Punkte

c) Benennen Sie das Endprodukt!

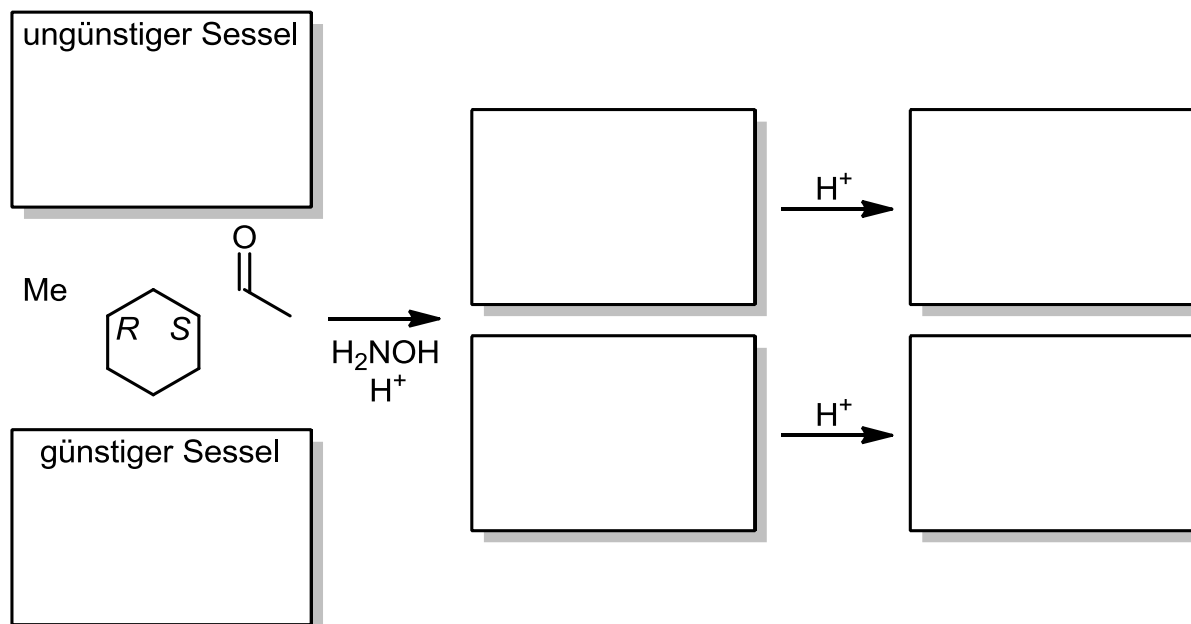
1 Punkt

d) Die Reaktion ist eine Namensreaktion. Wie heißt sie?

1 Punkt

- e) 1-((1*S*,3*R*)-3-Methylcyclohexyl)ethanon wird ebenso säurekatalysiert mit Hydroxylamin und im zweiten Schritt mit starker Säure umgesetzt. Ergänzen Sie im Edukt die fehlenden Bindungen in Keil-Strich-Schreibweise und kennzeichnen Sie so eindeutig die Stereochemie!

1 Punkt



- f) Zeichnen Sie in die beiden linken Kästchen die beiden möglichen Sesselkonformationen und ordnen Sie dabei zu, welche die energetisch günstigere, welche die energetisch ungünstigere ist!

2 Punkte

- g) Zeichnen Sie die beiden in dieser Reaktion als Zwischenstufen entstehenden Oxime in die beiden mittleren Kästchen!

2 Punkte

- h) Zeichnen Sie die daraus im zweiten Schritt hervorgehenden Produkte in die rechten Kästchen! Beachten Sie dabei, dass im zweiten Schritt eine konzertierte Umlagerung nur dann möglich ist, wenn der wandernde Rest antiperiplanar zum aus dem Oxim austreten Wassermolekül steht!

2 Punkte

Aufgabe 2:**insgesamt: 6 Punkte**

Berechnen Sie mit den hier gegebenen Bildungsenthalpien (in kJ mol^{-1}) die Verbrennungswärmen von Ethan, Ethen und Ethin! Geben Sie dafür die stoichiometrisch korrekten Reaktionsgleichungen an!

6 Punkte

Ethan (C_2H_6)	-84,7	Kohlendioxid (CO_2)	-393,5
Ethen (C_2H_4)	+52,3	Wasser (H_2O)	-285,8
Ethin (C_2H_2)	+226,7		

Ethan:

Ethen:

Ethin:

Aufgabe 3:

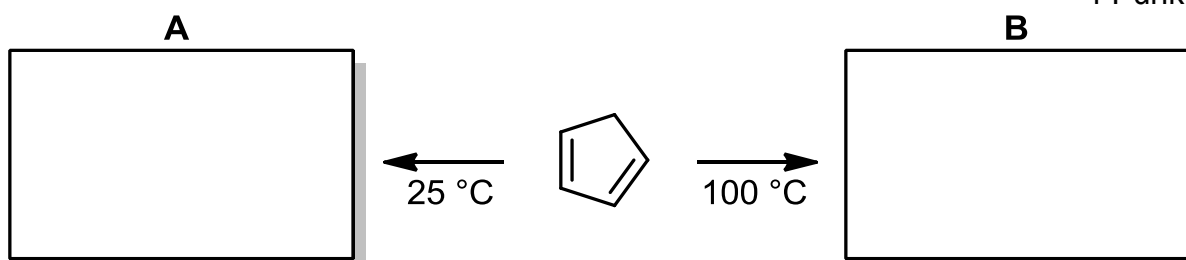
insgesamt: 26 Punkte

- a) Konstruieren Sie die Molekülorbitale des π -Systems von Cyclopentadien in der energetisch richtigen Abfolge und zeichnen Sie die Form der Orbitale! Besetzen Sie dann die Orbitale mit Elektronen und entscheiden Sie, welches das HOMO und welches das LUMO ist!

7 Punkte

- b) Wenn Sie reines Cyclopentadien frisch destilliert (Sdp.: 41 °C) in eine Flasche füllen und über längere Zeit bei Raumtemperatur lagern, erhalten Sie eine Verbindung **A** mit einem Siedepunkt von 170 °C und einem Schmelzpunkt von 33 °C. Welche Reaktion läuft hier ab? Zeichnen Sie das Produkt in den linken Kasten!

4 Punkte

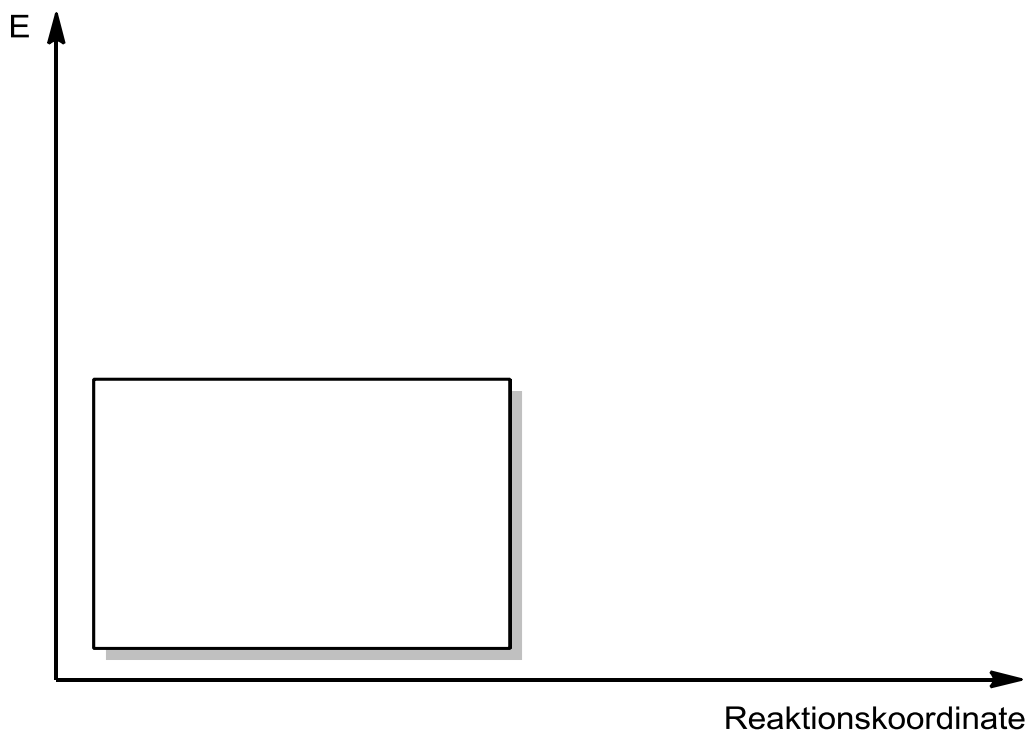


c) Beim Erhitzen des frisch destillierten Cyclopentadiens auf 100 °C entsteht ein anderes Produkt **B** mit der gleichen Summenformel, aber einem Schmelzpunkt von nur 19 °C. Zeichnen Sie dieses Produkt oben in den rechten Kasten!

4 Punkte

d) Offensichtlich kann man über die Temperatur steuern, welches Produkt bevorzugt gebildet werden soll. Zeichnen Sie die Potentialenergiekurven für beide Reaktionen energetisch qualitativ korrekt (relativ zueinander) in das folgende Schema! Ordnen Sie der Eindeutigkeit halber den beiden Kurven die Produkte **A** und **B** zu!

4 Punkte



e) Zeichnen Sie in den Kasten oben den Übergangszustand, der zum Produkt **A** führt so auf, dass seine räumliche Struktur eindeutig erkennbar ist! Tragen Sie darin die Grenzorbitale der Eduktmoleküle ein und begründen Sie mit einem Stichwort an Ihrer Zeichnung, warum das Produkt A schneller gebildet wird als das Produkt B und deswegen bei niedrigerer Temperatur entsteht!

5 Punkte

f) Geben Sie an, welches der beiden Produkte das kinetische und welches das thermodynamische Produkt ist!

2 Punkte

Produkt **A**:Produkt **B**:

Aufgabe 4:**insgesamt: 13 Punkte**

- a) Ein Enantiomergemisch enthält 98% des rechtsdrehenden und 2% des linksdrehenden Enantiomers. Geben Sie eine Formel an, mit deren Hilfe Sie den Enantiomerenüberschuss berechnen können und berechnen Sie ihn!

2 Punkte

- b) Eine Lösung ist so eingestellt, dass sie 3 mol/l (+)-Milchsäure und 1,5 mol/l (-)-Milchsäure enthält. Bestimmen Sie auch hier den Enantiomerenüberschuss!

1 Punkt

- c) Der spezifische Drehwert von (+)-Milchsäure beträgt bei 15°C $[\alpha] = 3,8$. Wie hoch ist der spezifische Drehwert von (-)-Milchsäure bei der gleichen Temperatur?

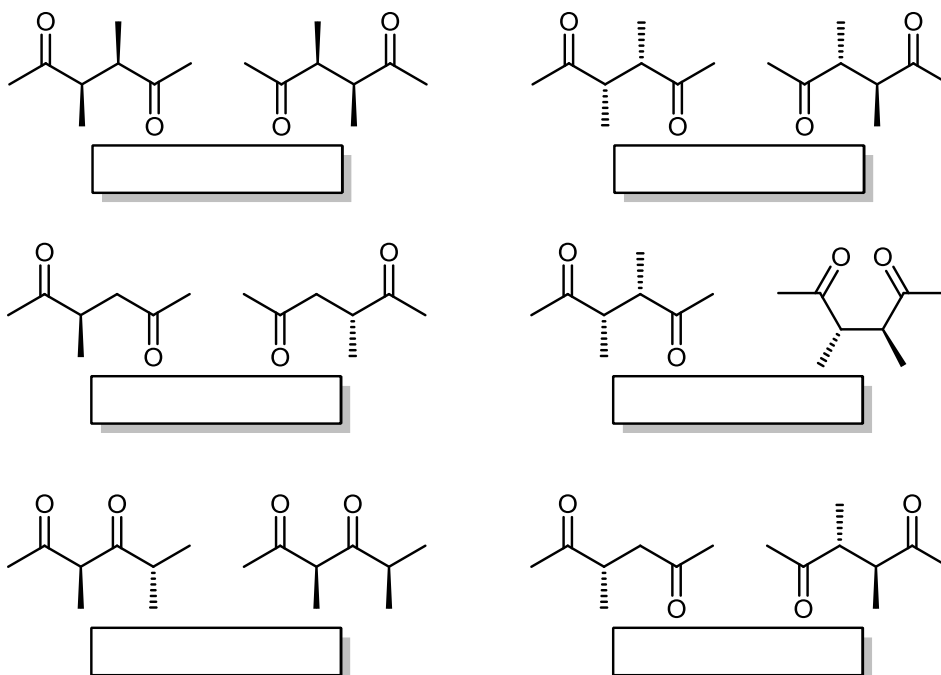
1 Punkt

- d) Aus einer Joghurtkultur haben Sie die gesamte Milchsäure extrahiert. In der 1 dm langen Küvette, die mit einer 1,5-molaren Probenlösung beschickt wurde, messen Sie einen Drehwert von $-5,7^\circ$. Geben Sie an, welches Stereoisomer der Milchsäure hauptsächlich vorliegt und bestimmen Sie den Enantiomerenüberschuss!

3 Punkte

- e) Um welche Art von (Stereo-)Isomerie handelt es sich bei folgenden Molekülpaa- ren? Geben Sie jeweils ein entsprechendes Stichwort im Kasten rechts an!

6 Punkte



Aufgabe 5:**insgesamt: 13 Punkte**

Um eine Mischung von Octylethanoat (Aprikosenduft) und Ethylnonanoat (Melonengeruch) zu trennen, destillieren Sie die Mischung. Leider war der Destillationskolben nicht ganz sauber, sondern enthielt noch eine kleine, katalytische Menge der zuvor darin verwendeten Lewis-Säure $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4$ (also Ti^{4+}). Sie erhalten nach der Destillation zwei Fraktionen. Die erste ist sehr leichtflüchtig und riecht nach Nagellackentferner. Die zweite Fraktion kann nur noch im Vakuum einer guten Wasserstrahl- oder Membranpumpe destilliert werden und riecht nach Kokosnuss.

- a) Ganz offensichtlich entsprechen die beiden nach der Destillation erhaltenen Fraktionen nicht den beiden in der Mischung befindlichen Komponenten. Was könnte geschehen sein? Eine Esterhydrolyse kommt nicht in Frage, da Sie peinlich darauf geachtet haben, dass kein Wasser in Ihren Destillationskolben geraten konnte. Formulieren Sie einen Mechanismus, für die durch das Titantetraisopropanolat induzierte Reaktion (Sie dürfen die Alkylketten gern mit $\text{R}^1 - \text{R}^4$ abkürzen, wenn Sie sie einmal am Rand definieren)!

8 Punkte

- b) Warum aber erhält man am Ende der Destillation nur zwei und nicht – wie Sie vielleicht aus Ihrer Lösung der Aufgabe a) erwarten würden – vier Produkte? Zeichnen Sie die Strukturformeln für die beiden erhaltenen Produkte und geben Sie eine stichwortartige Erklärung!

5 Punkte

Aufgabe 6:**insgesamt: 22 Punkte**

a) Geben Sie stichpunktartig die Kriterien an, nach denen Sie beurteilen, ob eine Verbindung aromatisch ist!

7 Punkte

1.

2.

3.

4.

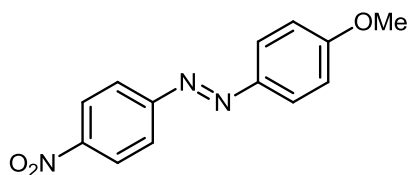
5.

6.

7.

b) Das folgende Molekül ist ein Azofarbstoff. Wie würden Sie es aus Anisol und Anilin herstellen? Geben Sie die Reaktionssequenz mit allen Edukten, Reagenzien, Syntheseintermediaten und Produkten an (kein Mechanismus)!

6 Punkte



c) Zeigen Sie anhand mesomerer Grenzstrukturen, warum die Nitrogruppe die Elektrophilie des Diazoniumions erhöht!

4 Punkte

d) Diazofarbstoffe dienen oft als pH-Indikator, weil sie bei Protonierung Ihre Farbe verändern. Begründen Sie anhand mesomerer Grenzstrukturen, wo Sie die am leichtesten zu protonierende Position im oben gezeigten Azofarbstoff vermuten!

3 Punkte

e) Methylorange ist auch ein Azofarbstoff. Welche Farbe hat das Licht, das von Methylorange absorbiert wird?

2 Punkte