

Institut für Chemie der Freien Universität Berlin

Klausur zur Vorlesung OC III - SS 2017

Verfasser: Prof. Dr. Christoph Schalley

Datum: 01.08.2017

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

Aufgabe	1: 15 P	2: 20 P	3: 16 P	4: 26 P	5: 8 P	6: 15 P	Bonus-A.: 10 P	Σ : 110 P

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.

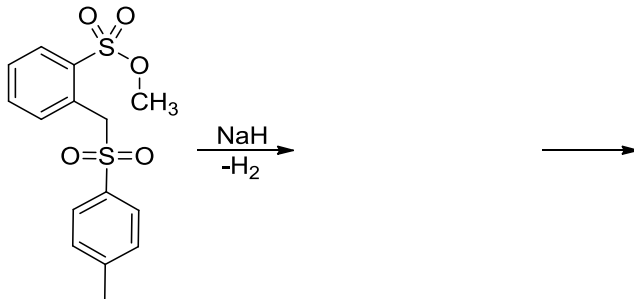
Hinweis zum Datenschutz:

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 15 Punkte**

- a) Albert Eschenmoser hat das Verhalten des folgenden Moleküls unter stark basischen Bedingungen untersucht. Welche Reaktion läuft ab, wenn Sie es mit einer nicht-nukleophilen Base wie Natriumhydrid umsetzen? Zeichnen Sie das durch Deprotonierung entstehende Intermediat und das Produkt der auf die Deprotonierung folgenden Weiterreaktion!

3 Punkte

- b) Warum erfolgt die Deprotonierung an der von Ihnen ausgewählten Stelle des Moleküls? Nennen Sie die Effekte, die diese Stelle acidifizieren (Stichworte)!

2 Punkte

- c) Beschreiben Sie kurz in Stichworten, was man unter dem „Vinylogieprinzip“ versteht!

2 Punkte

- d) Wie können Sie mit Hilfe von Isotopenmarkierungen untersuchen, ob die Reaktion intramolekular über einen sechsgliedrigen, cyclischen Übergangszustand oder intermolekular verläuft? Zeichnen Sie die Edukte, die Sie für Ihr Experiment benötigen und geben sie die Isotopenverteilungen der Produkte an, die Sie für eine streng intramolekular und eine streng intermolekular ablaufende Reaktion erwarten (hierbei wird nur der Gesamtisotopengehalt der Produkte gezählt)!

6 Punkteintramolekulare Reaktion: D₀ : D₃ : D₆ =intermolekulare Reaktion: D₀ : D₃ : D₆ =

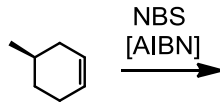
- e) Tatsächlich beobachtet man im Experiment, dass die Reaktion ausschließlich intermolekular verläuft. Erklären Sie diesen Befund in Stichworten!

2 Punkte

Aufgabe 2

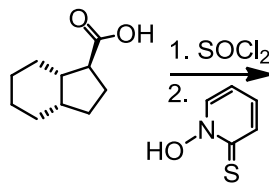
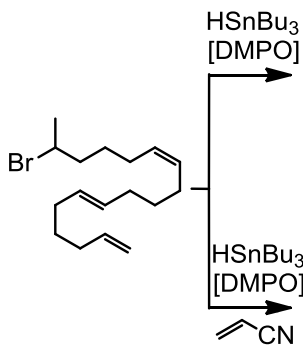
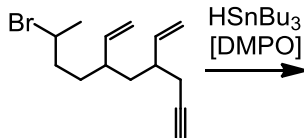
insgesamt 20 Punkte

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



alle möglichen Monobromierungsprodukte bitte unter Beachtung der Stereochemie!

Name:

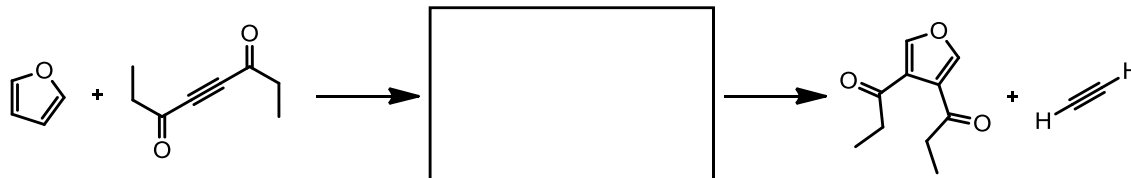


Stereochemie: Welche Produkte sind möglich?

Name:

Aufgabe 3**insgesamt 16 Punkte**

- a) Die folgende Reaktionssequenz zeigt einen Trick zur einfachen Funktionalisierung von Furan an den Positionen 3 und 4. Zeichnen Sie das Zwischenprodukt so, dass seine räumliche Struktur klar zu erkennen ist! Hinweis: Furan ist zwar ein Aromat, aber seine Resonanzenergie (ca. 75 kJ/mol) ist deutlich niedriger als die von Benzol (ca. 130 kJ/mol).

2 Punkte

- b) Die erste Reaktion ist eine Namensreaktion, die zweite ihre Retro-Reaktion. Geben Sie den Namen an!

1 Punkt

- c) Da die beiden Reaktionen quasi-symmetrisch zueinander sind, ist nicht von vorneherein klar, wie man die Reaktion nahezu ganz auf die Produktseite ziehen kann. Man müsste also damit rechnen, dass sich ein Gleichgewicht einstellt, das nahe bei einem 1:1-Verhältnis von Edukten und Produkten liegen könnte. Wie würden Sie dieses Problem lösen?

1 Punkt

- d) Konstruieren Sie für beide Edukte die relevanten π -Molekülorbitale in der korrekten energetischen Abfolge, befüllen Sie sie mit Elektronen und identifizieren Sie jeweils das HOMO und LUMO beider Edukte!

8 Punkte

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

4 Punkte

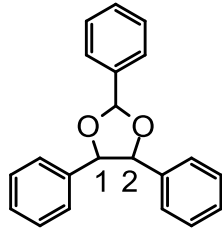
Aufgabe 4

insgesamt 26 Punkte

Geben Sie geeignete Retrosynthesen für die folgenden Verbindungen aus den vorgegebenen Edukten an und benennen Sie die benötigten Reagenzien über den Retrosynthesepfeilen!

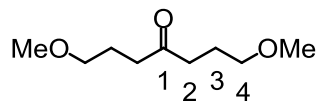
a) Ihr Ausgangsstoff für die Synthese des folgenden Moleküls ist Benzaldehyd.

6 Punkte



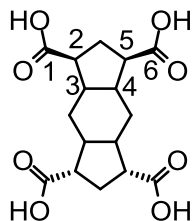
b) Gehen Sie bei folgendem Molekül von Cyclopropylbromid aus!

6 Punkte



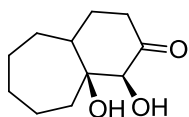
- c) Am Ende Ihrer Retrosynthese des folgenden Produkts soll Benzol stehen. Hinweis: Die Stereochemie im Produkt soll durch die auszuarbeitende Synthese nur insoweit festgelegt sein, dass die beiden Säuregruppen an jedem der beiden Fünfringe *cis* zueinander stehen.

6 Punkte



- d) Für das folgende Produkt gehen Sie bitte von Cycloheptanon aus. Zeichnen Sie einzelne Syntheseschritte in Ihrer Retrosynthese auch, wenn mehrere Schritte nacheinander im gleichen Kolben ablaufen können, damit wir sehen können, ob Sie die Retrosynthese korrekt erfasst haben.

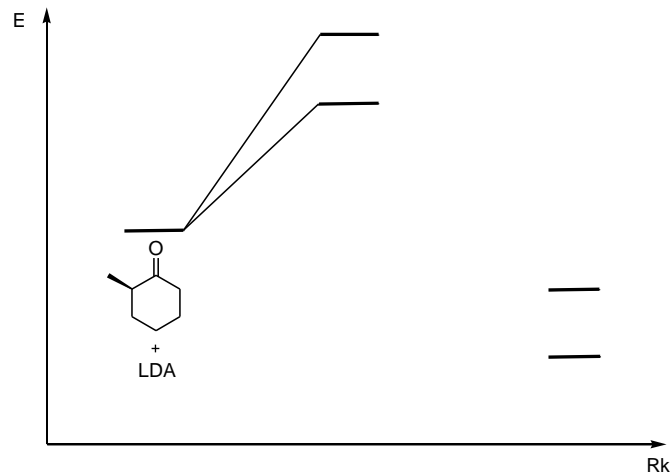
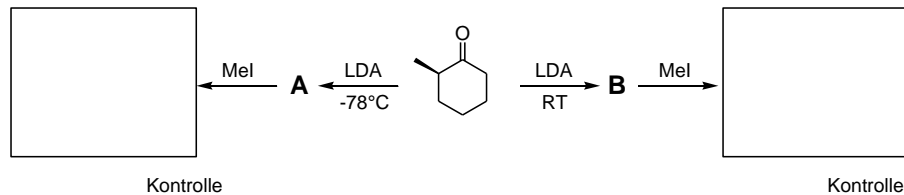
8 Punkte



Aufgabe 5

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!



Aufgabe 6

insgesamt 15 Punkte

a) Die Wagner-Meerwein-Umlagerung und der ionische Folgeschritt in der Hock'schen Phenolsynthese gehören zu den Sextett-Umlagerungen. Geben Sie zwei weitere Beispiele für Sextett-Umlagerungen (jedoch nicht die in Aufgabe 8b angesprochene Reaktion!!) und formulieren Sie für beide einen detaillierten Mechanismus!

Beispiel 1:

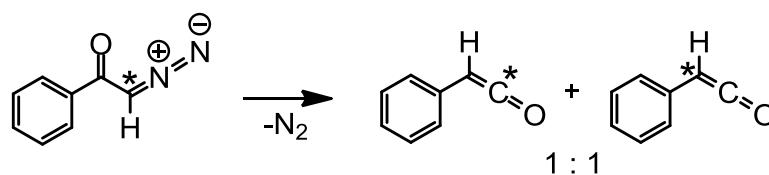
5 Punkte

Beispiel 2:

5 Punkte

- b) Das im Folgenden gezeigte Azoketon ist an der mit dem Stern markierten Stelle ^{13}C -markiert und lagert sich unter Verlust von N_2 in das entsprechende Keten um. Unerwarteterweise findet sich die Isotopenmarkierung im Produkt an zwei Positionen im Verhältnis 1:1 wieder. Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion vom Azoketon zum Keten und geben Sie einen plausiblen Weg an, wie die Markierung auf beide Positionen verteilt werden kann!

4 Punkte



- c) Diese Reaktion ist eine Namensreaktion. Wie heißt sie?

1 Punkt

Bonus-Aufgabe**insgesamt 10 Punkte**

Die Hammett-Gleichung beschreibt lineare freie Enthalpiebeziehungen und kann verwendet werden, um thermodynamische (z.B. Säurestärken) mit kinetischen (z.B. Reaktionsgeschwindigkeiten) Faktoren zu verknüpfen.

$$\log \frac{k_X}{k_H} = \rho \log \frac{K_X}{K_H} = \rho \sigma$$

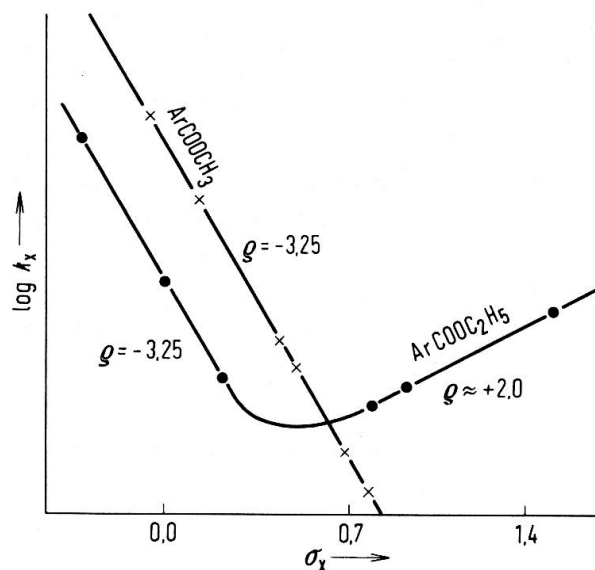
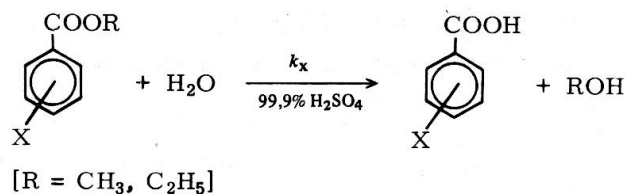
- a) Welche Bedeutung haben die Konstanten ρ und σ ?

2 Punkte

Konstante ρ :

Konstante σ :

- b) Die Konstante ρ der durch wässrige Säure katalysierten bimolekularen Hydrolyse von *p*- und *m*-substituierten Benzoesäureestern ist $\rho = 0,03$; diese Reaktion damit nahezu unabhängig von Substituenteneffekten. In der folgenden Abbildung sehen Sie zwei Hammett-Plots für die Hydrolyse von Benzoesäuremethyl- und Benzoesäureethylestern in 99%-iger Schwefelsäure. Formulieren Sie einen Mechanismus für die Hydrolyse des Methylesters, der mit einem stark negativen $\rho = -3,25$ in Einklang steht!

4 Punkte

- c) In der linken Hälfte des Plots (d.h. für elektronenliefernde Substituenten wie *p*-Methoxy) stimmen die Reaktionskonstanten der Hydrolyse von Methyl- und Ethylester überein. Es ist also davon auszugehen, dass beide Esterhydrolysen über den gleichen Mechanismus verlaufen. In der rechten Hälfte (d.h. für elektronenziehende Substituenten wie *p*-Nitro) wechselt die Reaktionskonstante für die Hydrolyse des Ethylesters aber zu einem positiven Wert von $\rho = 2,0$. Geben Sie einen weiteren Mechanismus an, der die Krümmung des Hammett-Plots erklärt und mit einem deutlich positiven ρ in Einklang ist!

4 Punkte