

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Klausur zur Vorlesung OC II *Test acc. to lecture OC II*

Datum: 24.11.2006

Date:

Verfasser *Author:* Prof. Dr. Christoph Schalley
Dr. Thomas Lehmann

Punkte/*Points:*

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 100

Mindestpunktzahl / *Min of points* 50

Assistenten

Summe:

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

Nachname:

Last name: +-----+

Vorname:

First name: +-----+

Matrikelnr. / *Enrolment no.:* +-----+

Fachrichtung *Subject:*

Biochemie

Chemie

Biologie

Lehramt

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:

Please watch the following things:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Beschreiben Sie nicht dieses Blatt mit dem Fragentext!
(Es sei denn, dies wird im Einzelfall für bestimmte Aufgaben konkret zugelassen.)
Do not write on this sheet containing the tasks unless this is expressly permitted for special tasks.
- Verwenden Sie keinen Bleistift und keine Korrekturflüssigkeiten!
Do not use a pencil and do not use correction fluids!
- 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.
All sheets of paper have to be returned. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".

Aufgabe 1:

a) Bitte erläutern Sie die Einstufung des Gefahrenpotentials bei akut toxischen Stoffen einerseits und krebserzeugenden Stoffen andererseits. Nennen Sie dazu für die toxischen Stoffe bitte die Begriffe zur Abstufung der Gefährdung, bzw. geben Sie bei den krebserzeugenden Stoffen eine Definition der Abstufung. Hinweis: Es geht dabei nicht um die Art der Aufnahme in den Körper. Bitte geben Sie zusätzlich die jeweils zutreffenden Warnsymbole an! Welche der beiden Einstufungen hängt von der Dosis ab, die ausreicht, um eine Wirkung im Körper hervorzurufen?

4 Punkte

akut toxische Stoffe

gesundheitsschädlich	Xn	½ P
giftig	T	½ P
sehr giftig	T+	½ P

Dosisabhängig (LD50)

Krebserzeugende Stoffe

Verdacht auf krebserzeugende Wirkung	K3	Xn	½ P
Im Tierversuch erwiesenermaßen krebserzeugend	K2	T	½ P
Beim Menschen erwiesenermaßen krebserzeugend	K1	T	½ P

Nicht dosisabhängig

1 P, wenn die Dosisabhängigkeit richtig zugeordnet ist.

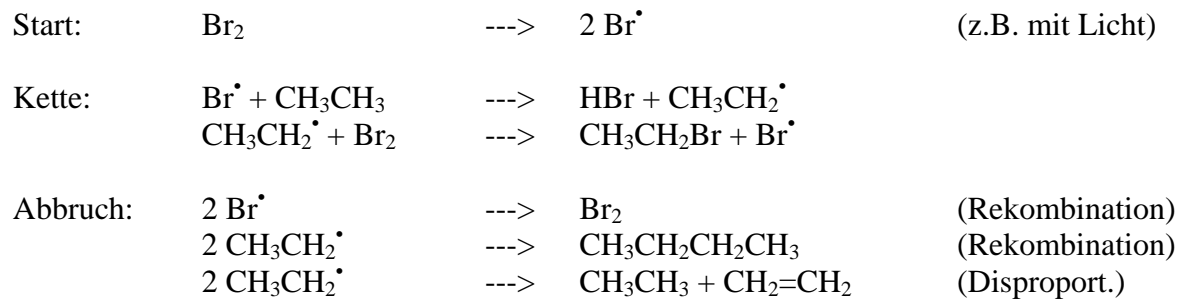
b) Nehmen Sie an, Sie stürzen auf dem Weg vom Praktikum nach Hause vom Fahrrad. Sie erleiden dabei Verletzungen, die ärztlich behandelt werden müssen. Warum müssen Sie der Universität Mitteilung von diesem Vorfall machen?

1 Punkt

Es bestehen Ansprüche auf Leistungen der Unfallkasse

Aufgabe 2:

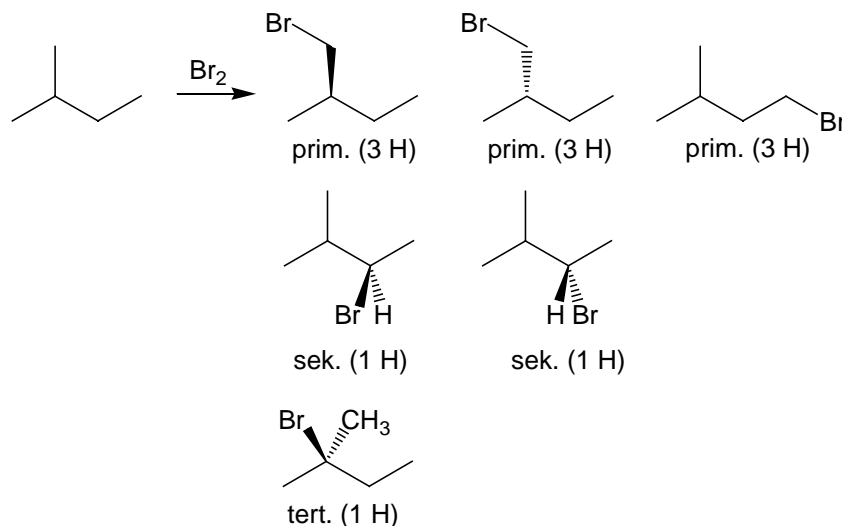
a) Formulieren Sie den **vollständigen** Mechanismus der radikalischen Bromierung von Ethan! Wie starten Sie die Reaktion, wie verläuft sie dann und wie endet sie?

6 Punkte

((je Reaktion 1 Punkt; alternative Startreaktionen (z.B. AIBN oder Wärme etc.) werden ebenfalls als richtig gewertet; kein Abzug, wenn Kette nicht in zwei Einzelschritten angegeben ist, aber eindeutig erkennbar ist, dass die Kette korrekt gedacht ist.))

b) Geben Sie **alle** möglichen Produkte der **Monobromierung** von 2-Methylbutan an! Berücksichtigen Sie dabei auch mögliche Stereoisomere getrennt voneinander! Wie ist die Produktverteilung, wenn Sie voraussetzen, dass die Monobromierung mit folgenden Selektivitäten verläuft?

$$\text{prim. C} : \text{sek. C} : \text{tert. C} = 1 : 80 : 2000$$

8 Punkte

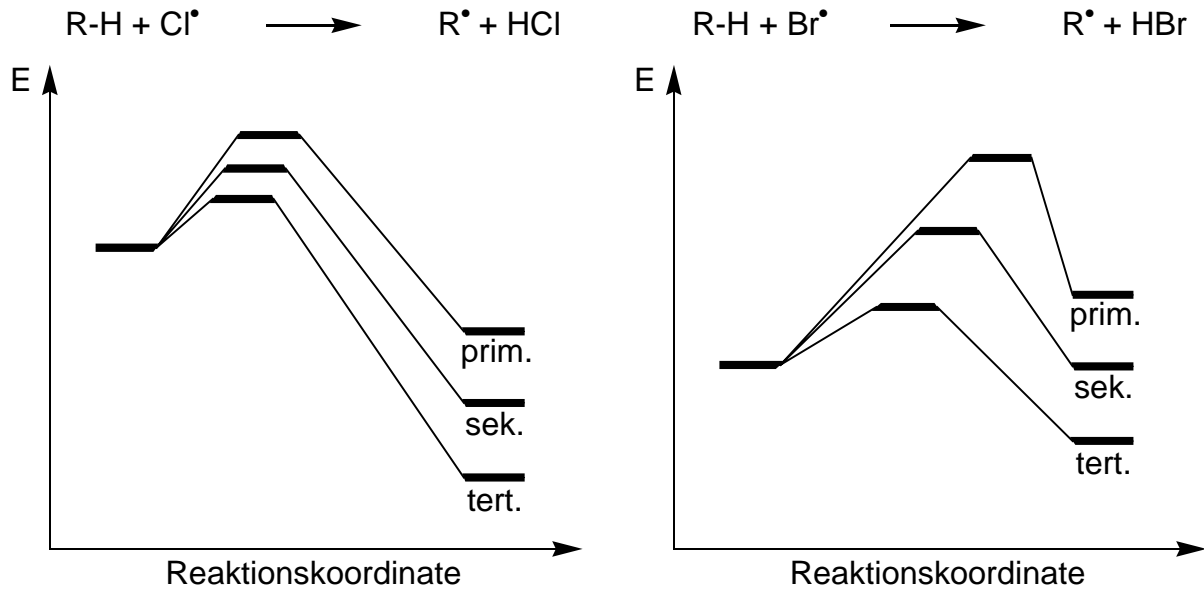
Verteilung in dieser Reihenfolge:

$$3 \cdot 1 : 3 \cdot 1 : 3 \cdot 1 : 1 \cdot 80 : 1 \cdot 80 : 1 \cdot 2000 \\ = 3 : 3 : 3 : 80 : 80 : 2000$$

((je 1 Punkt für jedes richtige Produkt und 2 Punkte für die korrekte Produktverteilung; 0,5 Punkte Abzug für die Verteilung, wenn einige Produkte übersehen wurden, aber die Produktverteilung stimmt; **nur ein tert. Produkt**))

c) Warum ist die Chlorierung sehr viel weniger selektiv als die Bromierung? Ergänzen Sie *statt* einer Erklärung mit Worten die beiden Energie-Reaktionskoordinate-Schemata, indem Sie die energetischen Lagen der **primären, sekundären UND tertiären** Produktradikale R^\bullet und die zugehörigen Übergangszustände **qualitativ korrekt** einzeichnen! Wo entlang der Reaktionskoordinate liegen die Übergangszustände?

6 Punkte

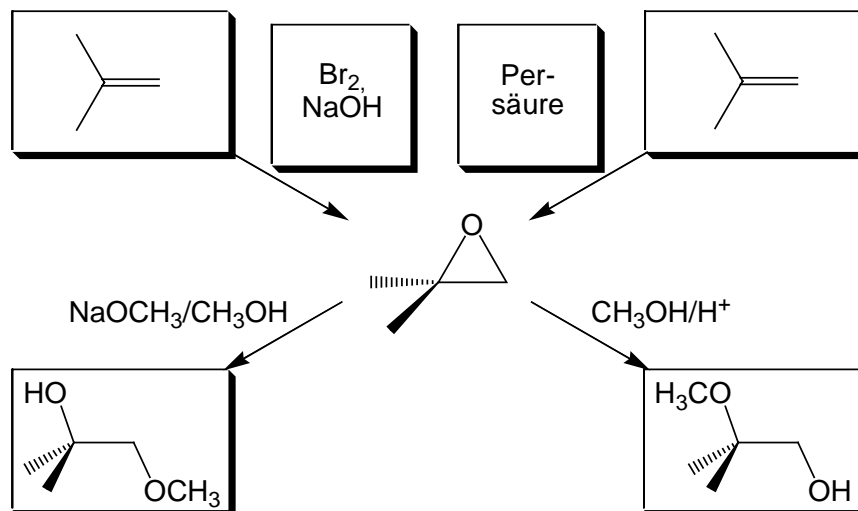


((je 1 Punkt für jede richtige Potentialenergiekurve; es kommt darauf an, dass a) die Chlorierungen stärker exotherm sind als die Bromierungen, b) dass die Bromierung primärer Zentren sogar endotherm ist und c) dass die Übergangszustände bei der Chlorierung früher und energetisch enger zusammen liegen als bei der Bromierung (Hammond-Polanyi-Postulat)))

Aufgabe 3:

Geben Sie in folgendem Schema zwei Methoden zur Herstellung von Epoxiden an! Wie verhält sich das Epoxid bei Weiterreaktion unter sauren oder basischen Bedingungen? Achten Sie bitte auf die richtige und eindeutige Wiedergabe der **Regiochemie** der Produkte!

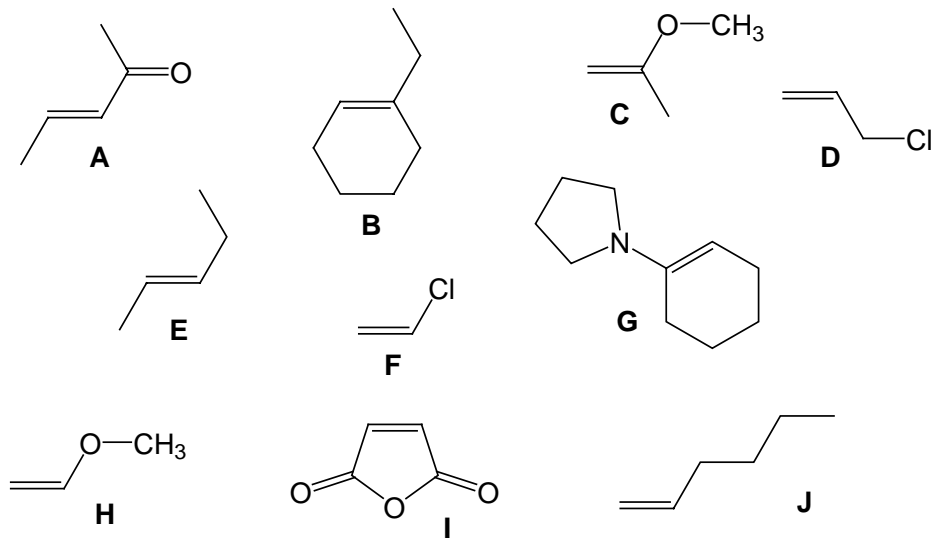
6 Punkte



((alle Persäuren werden als richtig gewertet))

Aufgabe 4:

Sortieren Sie die folgenden Verbindungen nach **abnehmender** Reaktivität hinsichtlich der elektrophilen Addition!

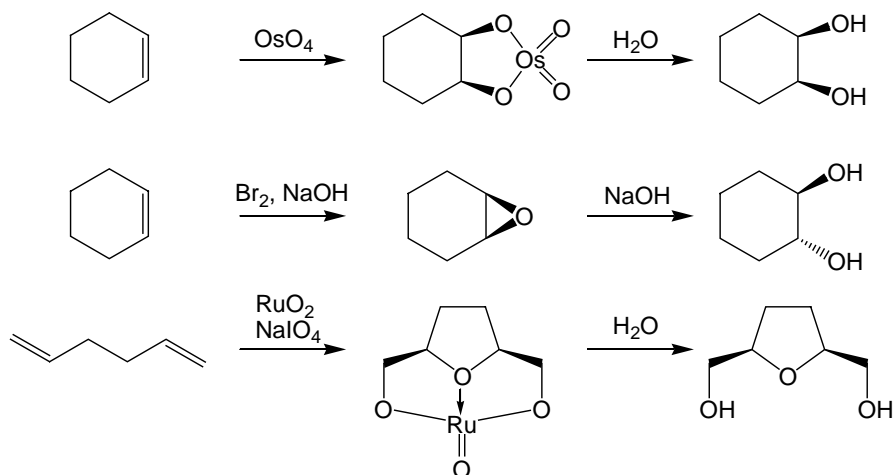
9 Punkte

G > C > H > B > E > J > D > A > F > I

((die maximal mögliche Anzahl in richtiger Reihenfolge stehender Buchstaben minus 1 ergibt die Punktzahl))

Aufgabe 5:

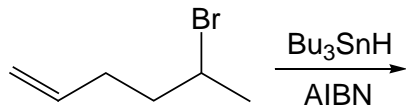
Geben Sie die Zwischenstufen und Produkte der folgenden Reaktionen an! Geben Sie durch Keil-/Strichformeln die relative **Stereochemie** in den Reaktionsprodukten korrekt wieder!

9 Punkte

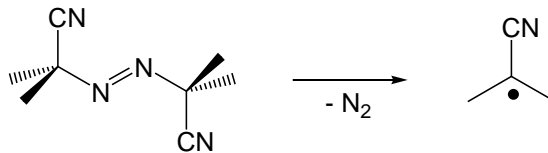
((je 1 Punkt für jedes richtige Molekül, je 1 Punkt für die richtige Stereochemie der drei Produkte. Bei richtigem Produkt mit falscher Stereochemie also 1 Punkt Abzug. Wenn bei der RuO₄-katalysierten THF-Bildung als Zwischenstufe das Additionsprodukt von RuO₄ and die erste Doppelbindung gezeigt ist, kein Punktabzug))

Aufgabe 6:

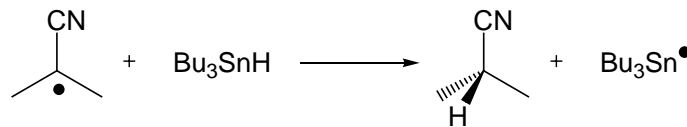
a) Formulieren Sie den Mechanismus der folgenden Reaktion inklusive des Initiatorzerfalls, der Startreaktion und der Kettenfortpflanzung! Sie brauchen keine Abbruchreaktionen anzugeben.

10 Punkte

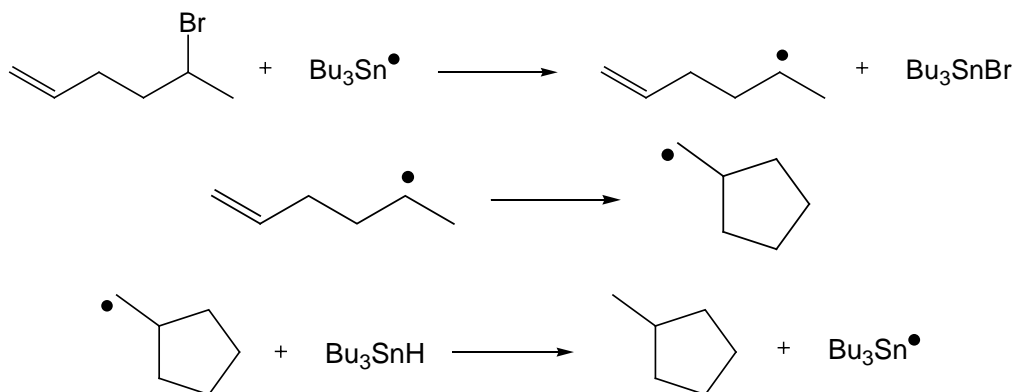
Initiatorzerfall: ((2 Punkte))



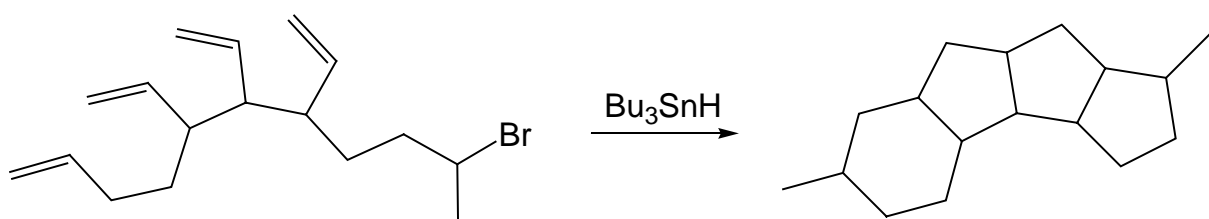
Startreaktion: ((2 Punkte))



Kettenfortpflanzung: ((je 2 Punkte; wenn der Zwischenschritt nicht erkannt wurde, aber der zweite Schritt in der Kette korrekt weitergeführt wurde, 2 Punkte Abzug für den fehlenden Zwischenschritt, aber Richtig-Wertung des 2. Kettenschritts. Wer den Zwischenschritt nicht erkennt, verliert in Aufgabe b) schon genug weitere Punkte))



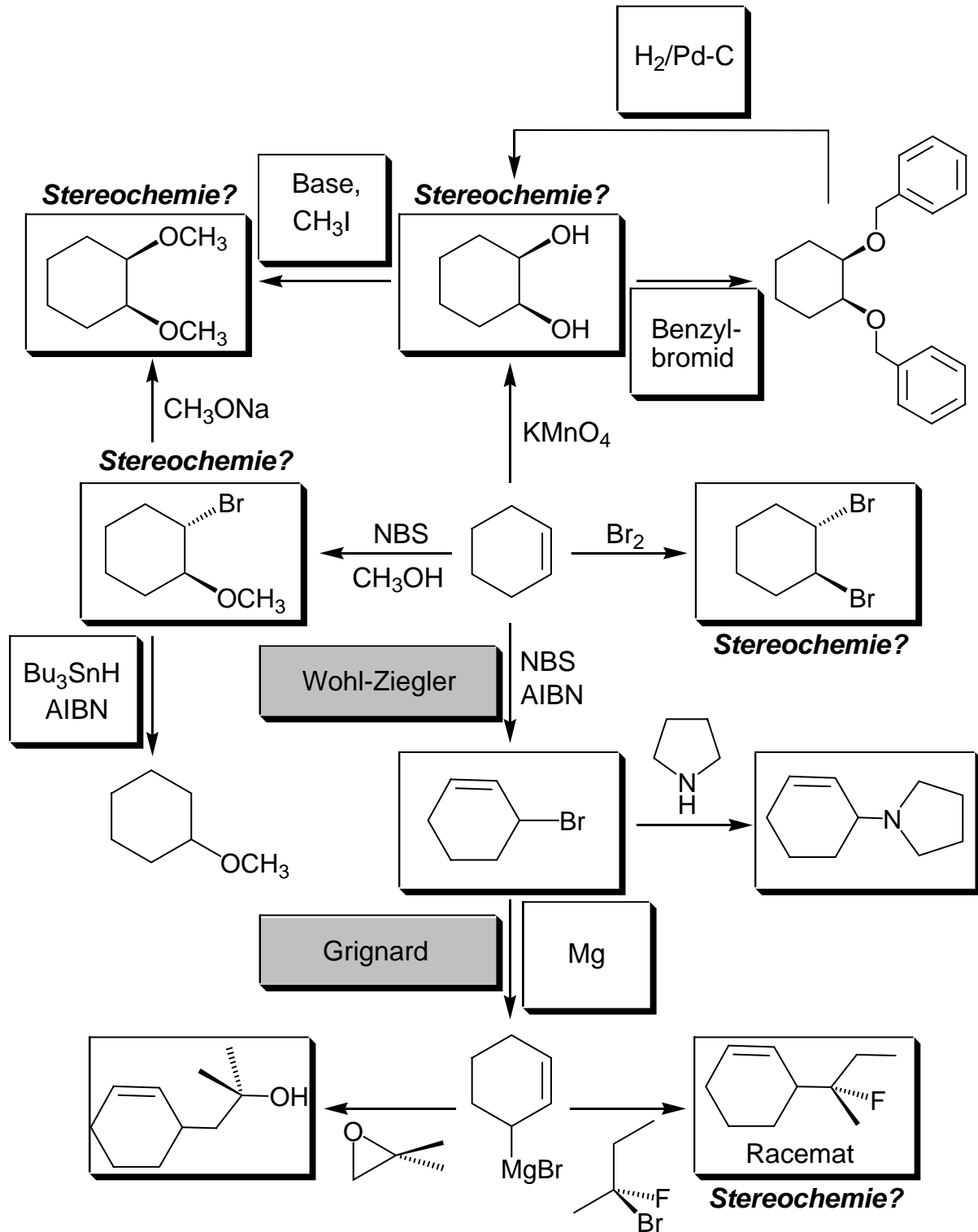
b) Welches Produkt erhalten Sie, wenn Sie die folgende Verbindung in einer analogen Reaktion umsetzen (*nur Produkt zeichnen; keine Beachtung der Stereochemie nötig!*)

4 Punkte

Aufgabe 7:

Ergänzen Sie in den freien Kästen die fehlenden Reagenzien, Zwischenprodukte und Endprodukte! Bitte achten Sie in den mit "Stereochemie?" beschrifteten Kästchen auf eine eindeutige, korrekte Zeichnung! Wenn Racemate entstehen sollten, zeichnen Sie bitte nur eines der Produkte und fügen das Wort "Racemat" hinzu! Die beiden grauen Kästchen kennzeichnen Namensreaktionen. Geben Sie in diesen beiden Kästchen bitte die Namen der Reaktionen an!

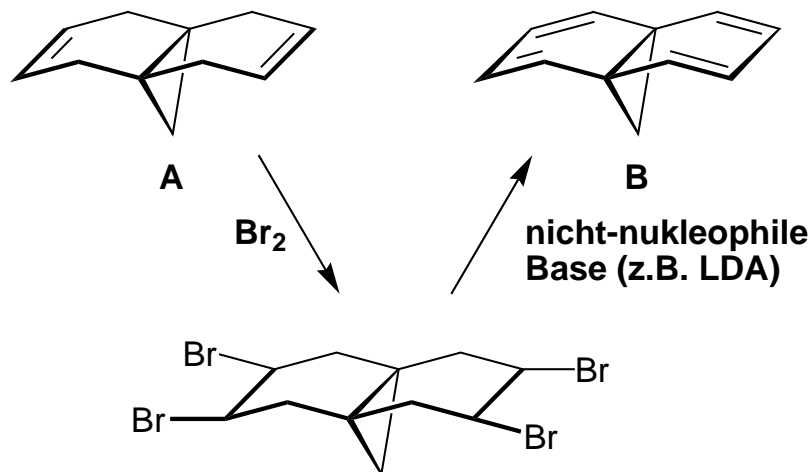
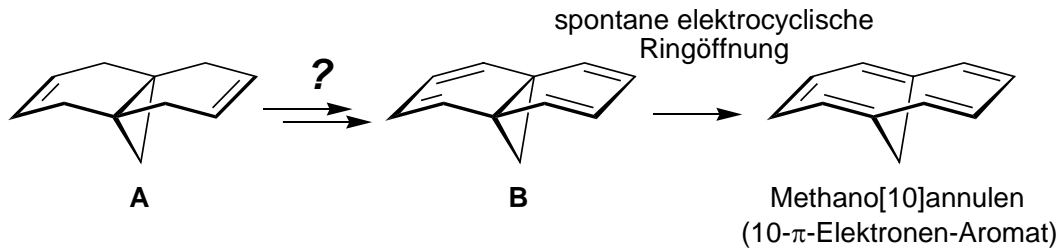
20 Punkte



((je 1 Punkt für jedes richtige Kästchen, zusätzlich je 1 Punkt für korrekte Stereochemie))

Aufgabe 8:

Methano[10]annulen hat in der Vergangenheit eine prominente Rolle gespielt bei der Erforschung der Aromatizität. Im Gegensatz zur analogen unverbrückten Verbindung ist dieses Molekül ein Aromat mit 10 π -Elektronen. Hat man in der Synthese einmal einen Zugang zum Tetraen **B**, öffnet sich der Dreiring spontan zum Methano[10]annulen. Andererseits kennen Sie aus der Literatur schon einen möglichen Weg zum Dien **A** und haben damit Zugang zu einem sehr ähnlichen Molekül, das ein guter Vorläufer sein könnte. Entwickeln Sie einen (zweistufigen) Synthesevorschlag, wie Sie vom Dien **A** zum Tetraen **B** gelangen! Geben Sie alle benötigten Reagenzien und die Zwischenprodukte an!

6 Punkte

((je 2 Punkte für die Reagenzien und das Zwischenprodukt; andere Basen werden ebenfalls akzeptiert. In der Originalsynthese war es - soweit ich mich erinnere - K₂O^tBu; wer hier andere Wege geht, die nach dem Wissen aus OC II gehen sollten, bekommt volle Punktzahl. Beispiel: Dihydroxylierung mit vierfacher Eliminierung von Wasser.))

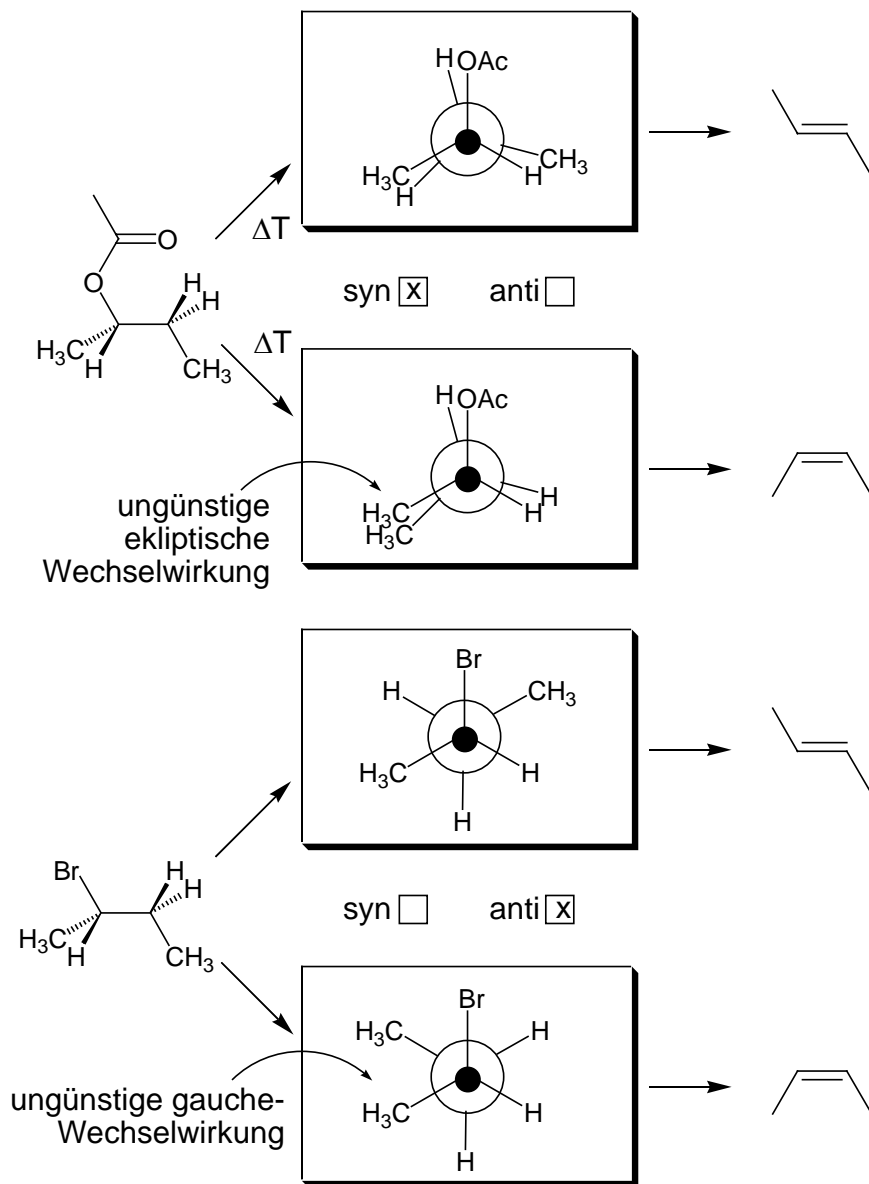
Aufgabe 9:

Im folgenden Schema sehen Sie zwei Eliminierungsreaktionen, die beide bevorzugt zur *trans*-Doppelbindung führen. In beiden Fällen finden Sie am β -Kohlenstoffatom zwei eliminierbare Protonen, so dass prinzipiell auch die Synthese von *cis*-Doppelbindungen möglich wäre.

a) Tragen Sie in das Schema ein, ob die Reaktion jeweils syn- oder anti-periplanar verläuft (jeweils nur in den "syn"/"anti"-Kästchen ankreuzen)!

2 Punkte

b) Zeichnen Sie dann in beiden Fällen die Konformationen der Edukte in der Newman-Projektion, die zum *trans*- oder *cis*-Produkt führt (Kästchen; Sie brauchen die Newman-Projektionen nur noch zu vervollständigen)! Begründen Sie kurz mit einem Stichwort, warum das *trans*-Produkt bevorzugt gebildet wird!

9 Punkte

((2 Punkte für richtiges syn/anti (Aufgabe a), je 2 Punkte für jede richtige Newman-Projektion, und 1 Punkt für die Benennung der ungünstigen Wechselwirkungen als ekliptisch und gauche.))