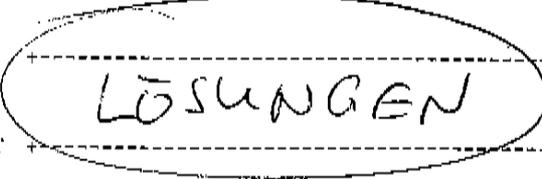


Institut für Chemie der Freien Universität Berlin		
Klausur zur Vorlesung OC II Test acc. to lecture OC II		Datum: 13.01.2006 <i>Date:</i>
Verfasser <i>Author:</i> Prof. Dr. Christoph Schalley Dr. Thomas Lehmann	Chemie Punkte/ <i>Points:</i>	Spektroskopie Punkte/ <i>Points:</i>
Höchstpunktzahl / <i>Max. of points</i>	100	-
Mindestpunktzahl / <i>Min of points</i>	50	-
Assistenten <i>Jens Högermeier</i> <i>Christian Kaiser</i>		
Summe:		

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

Nachname: <i>Last name:</i>		<input type="checkbox"/> Ich nehme in diesem Semester am Praktikum teil.
Vorname: <i>First name:</i>		<input type="checkbox"/> This semester I join the lab course.
Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----		<input type="checkbox"/> Ich habe noch nicht am Praktikum teilgenommen.
Fachrichtung <i>Subject:</i> () Biochemie () Chemie () Biologie () Lehramt		<input type="checkbox"/> I did not do the lab course yet.
		<input type="checkbox"/> Ich habe das Praktikum in einem früheren Semester absolviert. <i>I have finished the lab course in a previous semester.</i>

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:

Bei der Sicherheitsunterweisung haben sie etwas von Einsatzbereichen von Feuerlöschern gehört. Bitte geben Sie an:

Welche Arten von Löschern stehen im Labor?

Welche Art von Löschern gibt es im Flur?

Bitte nennen Sie einen charakteristischen Unterschied im Einsatzbereich dieser beiden Löschertypen. Es reicht eine globale Aussage, wie z.B.: „Mit dem ...-Löschern kann man nur ...-Brände löschen.“ oder „Mit dem ...-Löschern kann man auch-Brände löschen.“ Wie werden solche Einsatzbereiche auf den Löschern kenntlich gemacht?

Es gibt grundsätzlich 2 verschiedene Löschrategien:

- Voll und anhaltend draufhalten, weil ein Nachbessern des Löscherfolges nicht möglich ist.
- Ebenfalls voll draufhalten, aber in Intervallen sprühen und nach jedem Sprühstoss Brandherd auf noch brennende Stellen kontrollieren.

Für welchen Löscher ist welche Strategie die richtige?

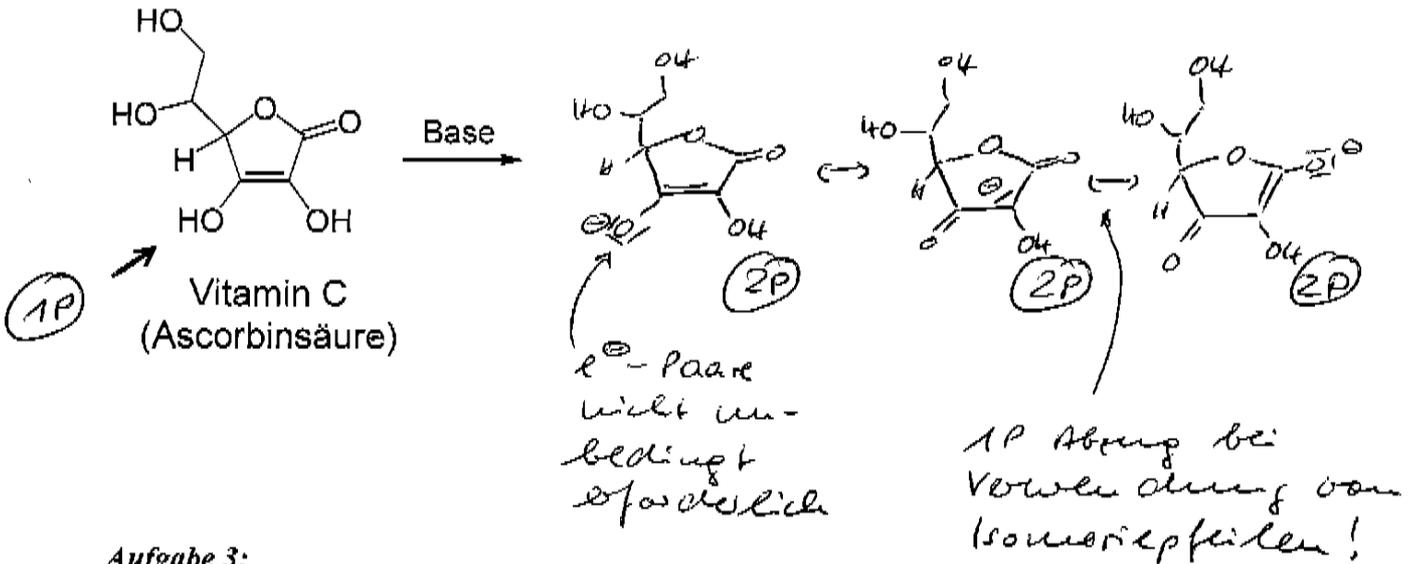
5 Punkte

- Labor: CO_2 -Löschern (1P)
Flur: Pulverlöschern (1P)
- Mit CO_2 -Löschern nur Flüssigkeitsbrände alternativ
Mit Pulverlöschern auch Fett- und Gasbrände
(Eine der Antworten reicht) (1P)
- Brandklassen sind auf Löschern angegeben. Pulverlöschern enthält ABC-Löschpulver (1P)
A: Feste Stoffe B: Flüssige oder bei Hitze flüssig werdende Stoffe
C: Gase D: Metallbrände
- CO_2 -Löschern: anhaltend draufhalten
Pulverlöschern: stoßweise (1P)

Aufgabe 2:

Vitamin C reagiert in wässriger Lösung ähnlich sauer wie eine Carbonsäure. Identifizieren Sie die saure Position im Molekül (MIT EINEM PFEIL) und zeichnen Sie ALLE SINNVOLLEN mesomeren Grenzformeln, die zur Stabilisierung des zugehörigen Anions beitragen!

7 Punkte

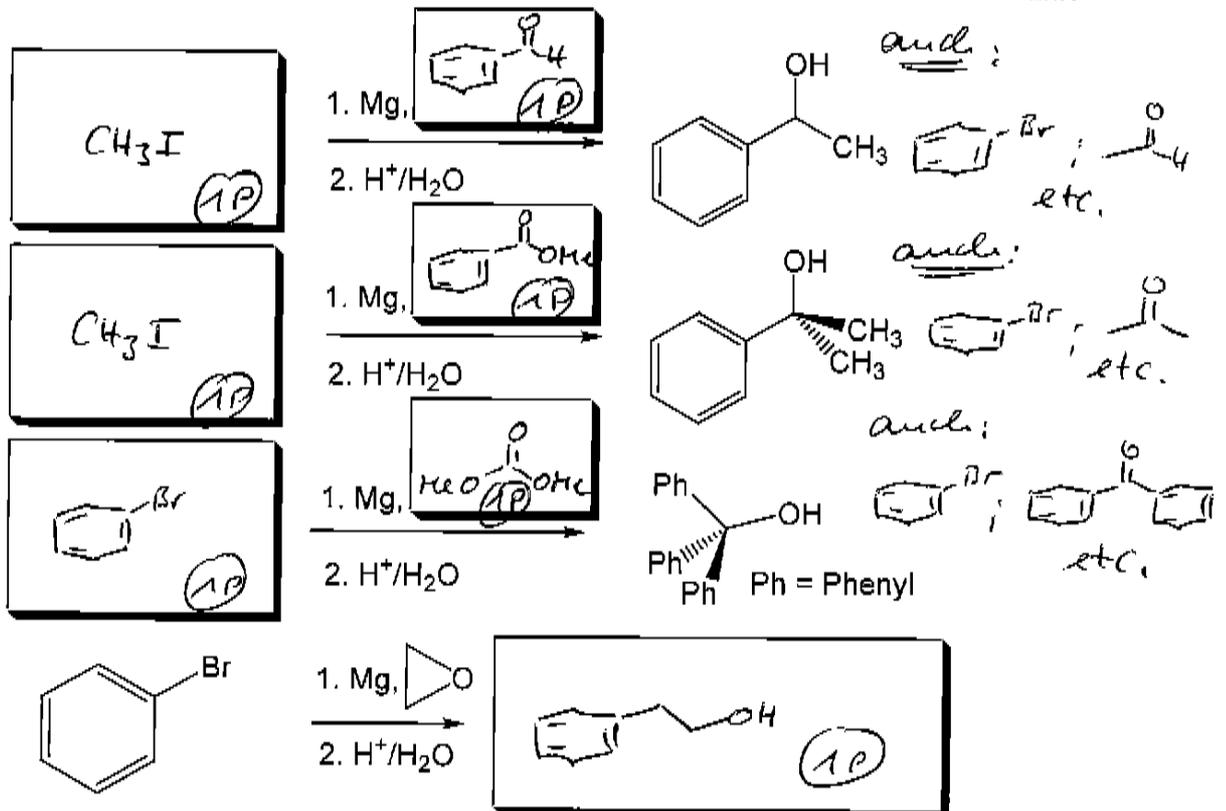


Aufgabe 3:

Grignard-Verbindungen sind lange bekannt und wurden eingehend untersucht. In der organischen Synthese sind diese Verbindungen weit verbreitet, da diese leicht zugänglich und vielfältig einsetzbar sind.

a) Ergänzen Sie für folgende Reaktionsgleichungen (In manchen Fällen sind mehrere Varianten möglich; es werden alle richtigen Lösungen berücksichtigt)!

7 Punkte

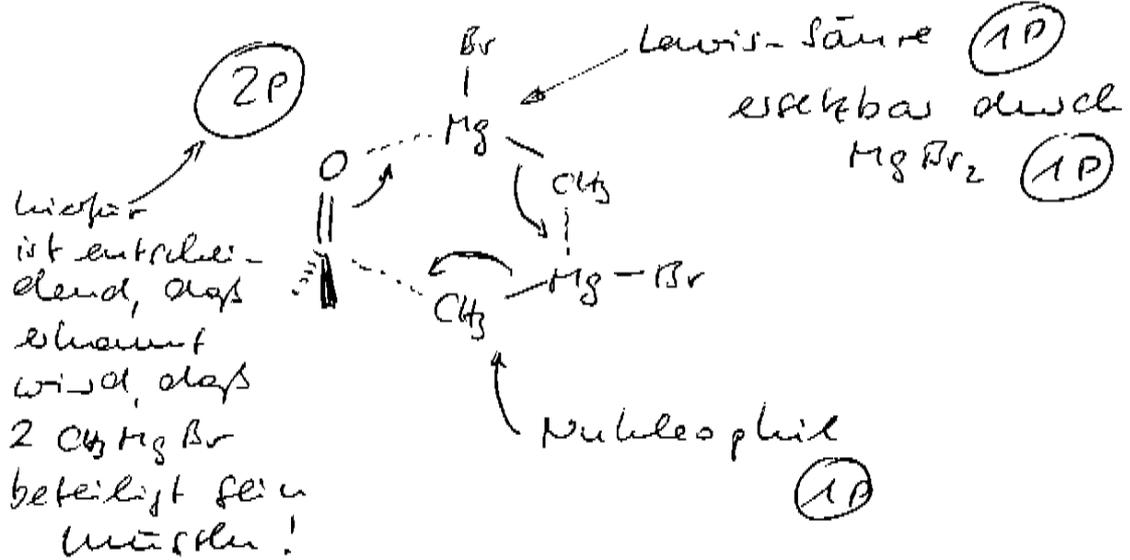


b) Bei der Untersuchung der Addition von **Methylmagnesiumbromid** an **Aceton** bestimmt man das folgende Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = k[\text{Aceton}][\text{MeMgBr}]^2$$

Darüber hinaus beschleunigt die Zugabe von MgBr_2 die Reaktion. Zeichnen Sie einen plausiblen Übergangszustand für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, der diese Beobachtungen erklärt! Erklären Sie mit je einem Stichwort an der Zeichnung die beiden Rollen, die das Grignard-Reagenz in dieser Reaktion übernimmt! Welche der Rollen kann auch von MgBr_2 übernommen werden?

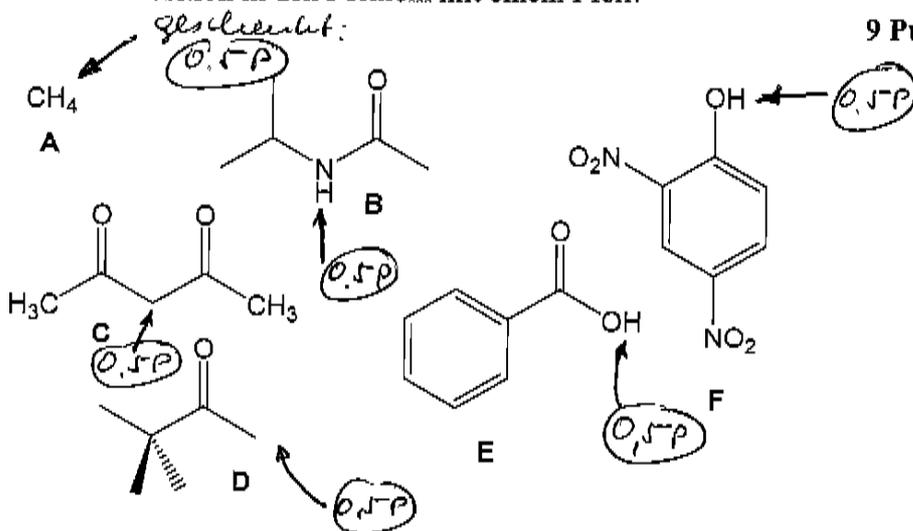
5 Punkte



Aufgabe 4:

Ordnen Sie folgende Verbindungen **A - F** nach **ABNEHMENDER** Acidität und markieren sie die am stärksten acide Position in den Formeln mit einem Pfeil!

9 Punkte



E > F > C > B > D > A

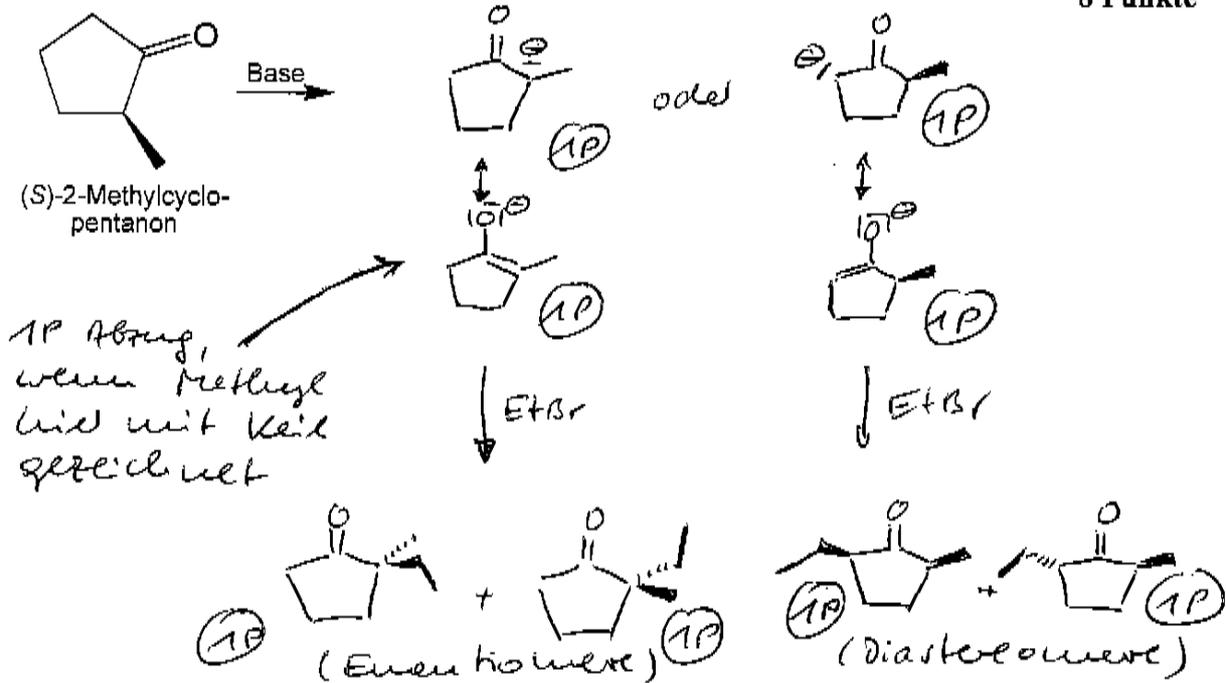
je (1P), Abzug 1P bei falscher Einordnung

Aufgabe 5:

(S)-2-Methylcyclopentanon wird unter basischen Bedingungen mit Ethylbromid umgesetzt.

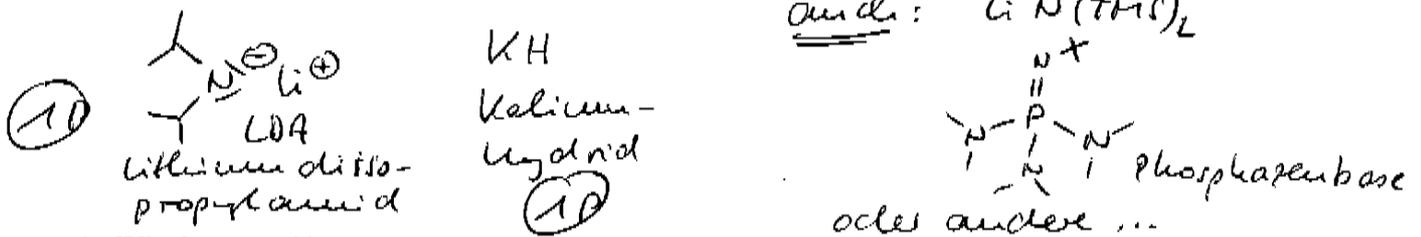
- a) Zeichnen Sie die beiden möglichen Enolatzwischenstufen (**alle sinnvollen mesomeren Grenzstrukturen**)! Welche vier Produkte können nach der Reaktion des Enolats mit Ethylbromid entstehen, wenn man eine doppelte Alkylierung und Alkylierung am Enolatsauerstoff ausschließt? Zeichnen Sie diese vier Produkte!

8 Punkte



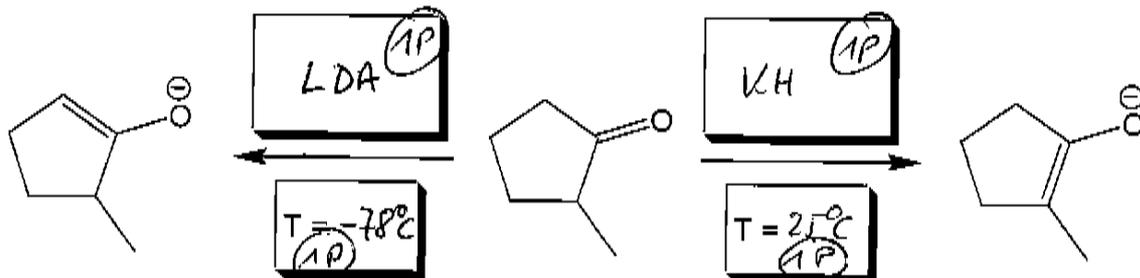
- b) Geben Sie Bedingungen an, unter denen man eine vollständige Enolatbildung erreichen kann! Welche Basen verwenden Sie hierfür (2 Beispiele, **bitte Namen mitangeben!**)!

starke, nicht-nucleophile Basen 2 Punkte



- c) Wie können Sie die **Regiochemie** der Enolatbildung kontrollieren? Tragen Sie in das Schema die jeweils verwendete Base und die Reaktionstemperatur (-78°C oder 25°C) ein!

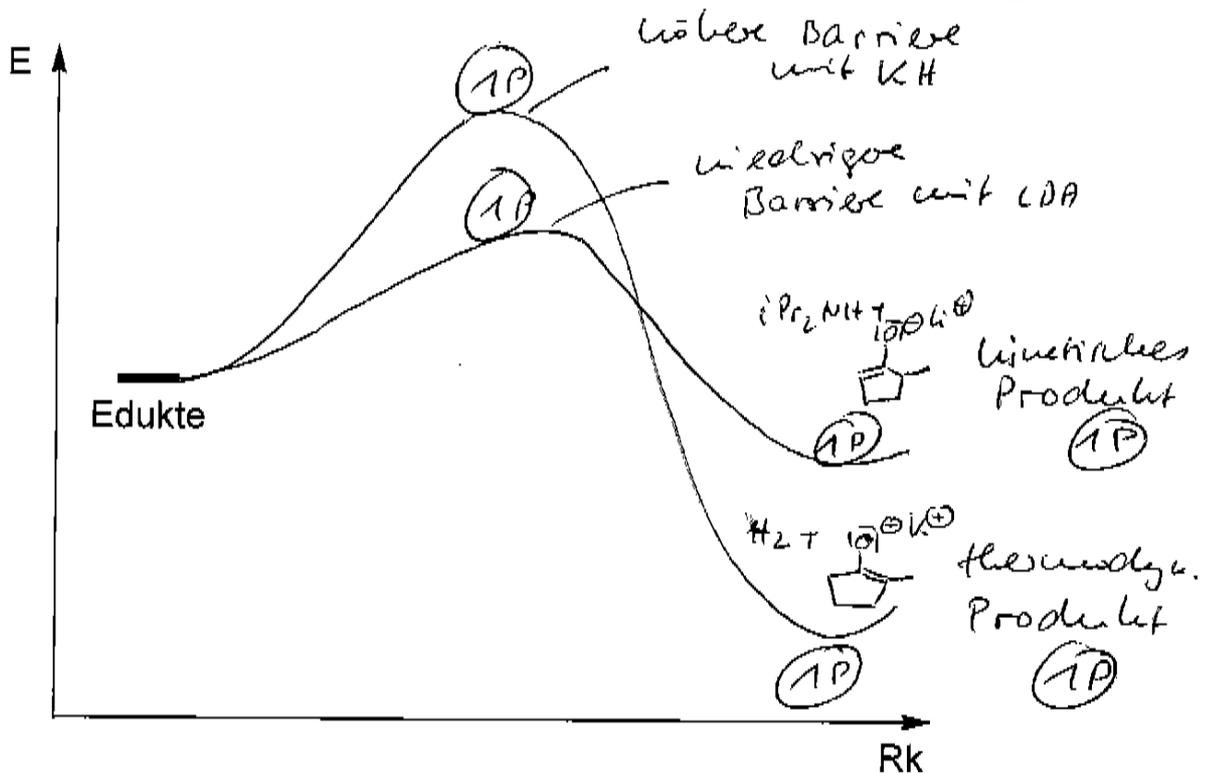
4 Punkte



6

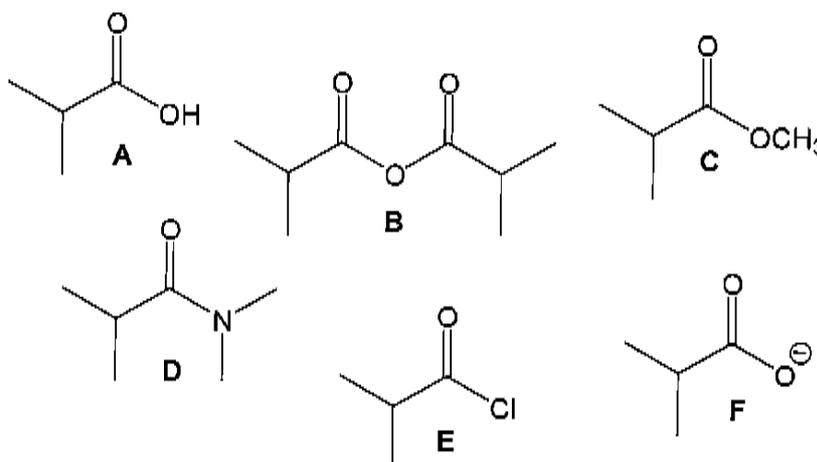
- d) Zeichnen Sie die Reaktionsprofile beider Reaktionen in das Energie/Reaktionskoordinate-Schema ein (ausgehend vom **selben Startpunkt**, damit ein direkter Vergleich möglich ist)! Beachten Sie dabei jeweils die **korrekte energetische Lage der beiden Produkte** zueinander und **der beiden Übergangsstrukturen** zueinander! Welche der beiden Reaktionen verläuft thermodynamisch, welche kinetisch kontrolliert? Kennzeichnen Sie die beiden Produkte mit den Worten „thermodynamisch“ und „kinetisch“, um Ihre Wahl deutlich zu machen!

6 Punkte

**Aufgabe 6:**

- a) Bringen Sie die folgenden Carbonsäurederivate in eine Reihenfolge **ABNEHMENDER** Carbonyl-Reaktivität!

6 Punkte

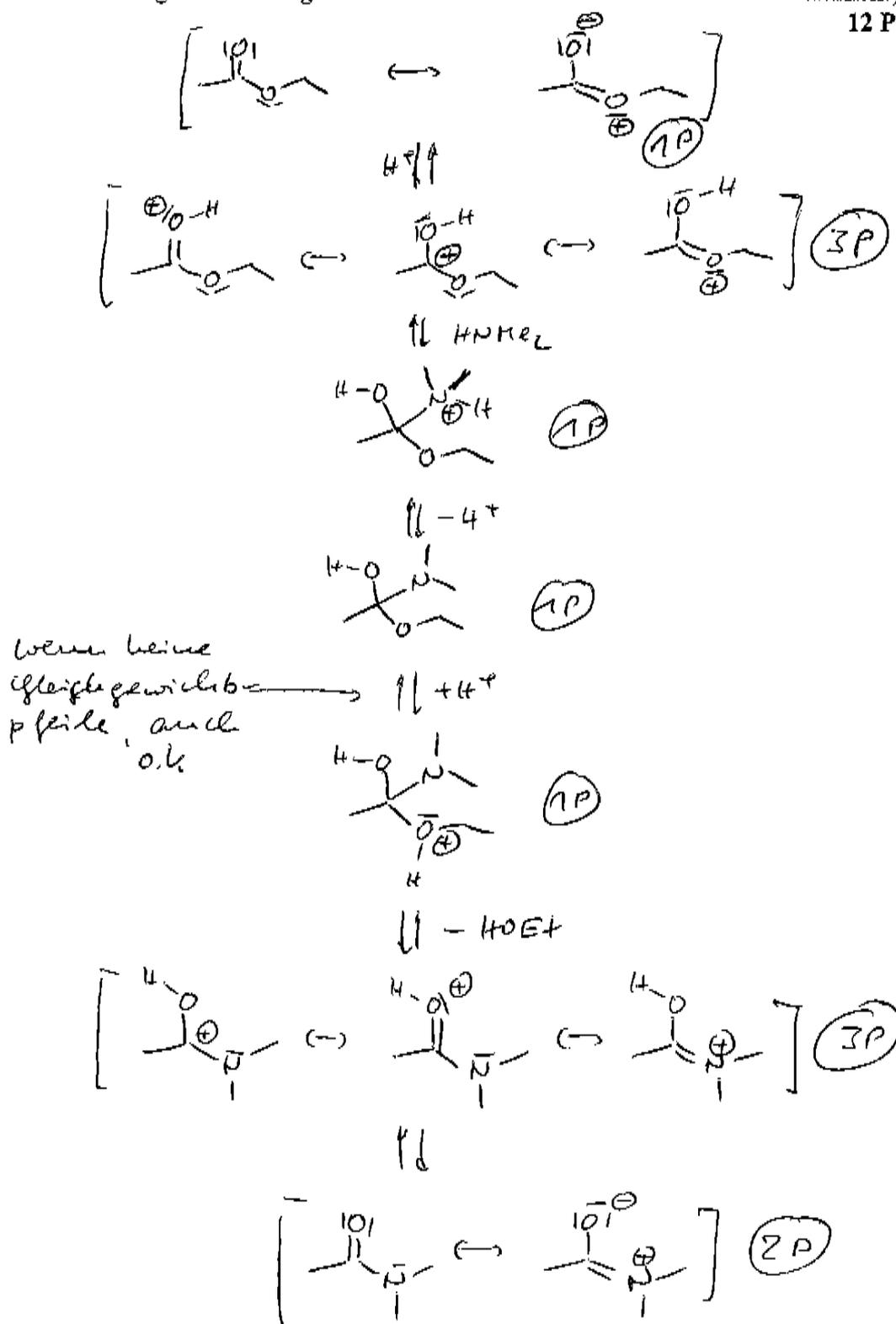


E > B > C > D > A > F je (1P)
 1P Abzug bei falscher
 Einordnung

7

- b) Zeichnen Sie einen **DETAILLIERTEN** Reaktionsmechanismus für die sauer katalysierte Reaktion von **Ethylacetat** mit **Dimethylamin** (bitte **ALLE** Protonierungs- und Deprotonierungsschritte einzeln zeichnen! Beim Edukt, bei zwei der Zwischenstufen und beim Produkt gibt es **wichtige mesomere Grenzstrukturen**. Bitte alle hinzeichnen!)

12 Punkte



Wenn keine Gleichgewichtspfeile, auch o.k.

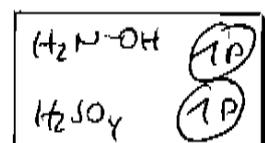
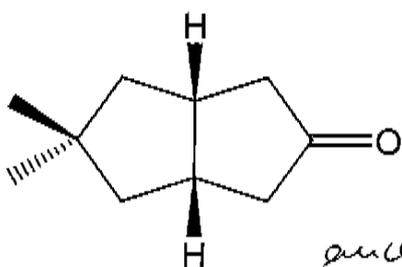
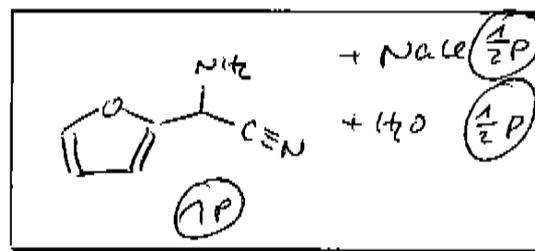
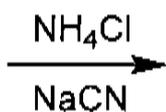
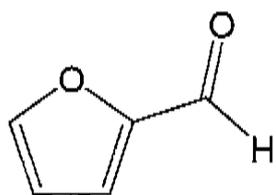
Wie wie im Edukt auch berücksichtigen:

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O}^-)=\text{N}^+\text{Me}_2$ wenn immer es formuliert

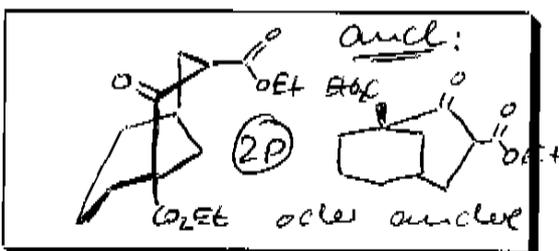
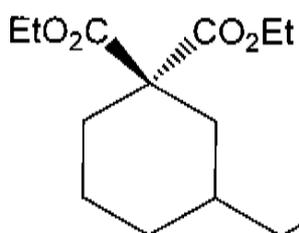
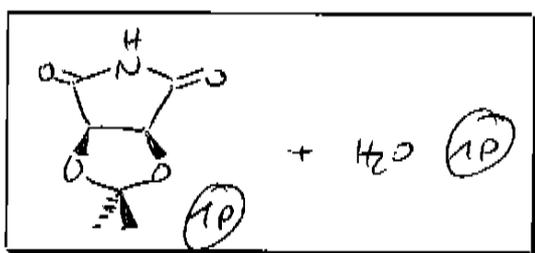
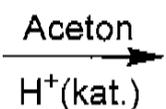
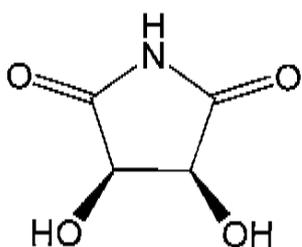
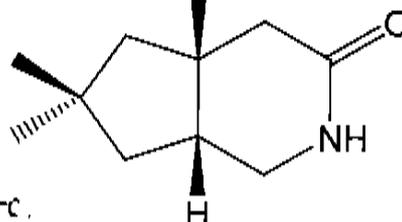
Aufgabe 7:

Vervollständigen Sie folgende Reaktionsgleichungen (in den Produktkästen bitte MIT den aus den verwendeten Reagenzien entstehenden Nebenprodukten!)

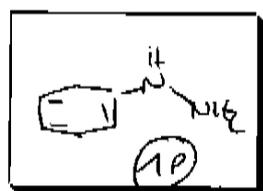
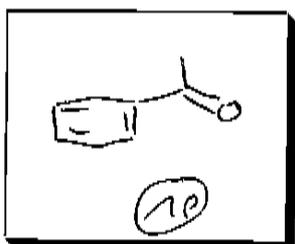
10 Punkte



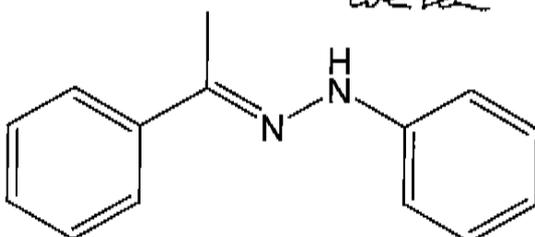
auch "H⁺", "saure" etc. ok.



kannte ich nicht
 weissen



$-\text{H}_2\text{O}$



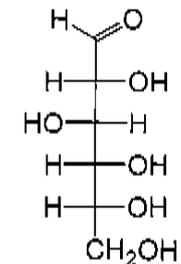
Aufgabe 8:

a) Überführen Sie die Zucker D-(+)-Glucose und D-(+)-Mannose von der vorgegebenen Fischer-Projektion in die zyklische β -Pyranose-Form (Tipp: Welche Substituenten sind bei der Glucose äquatorial, welche axial?! Zeichnen Sie davon jeweils die Haworth-Projektion und die Sesselform!

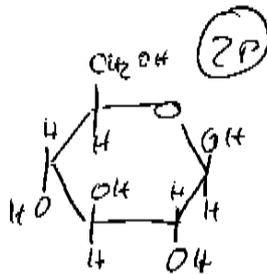
je 1P Abzug,
wenn

a) anomeres
Zentrum
falsch kon-
figuriert

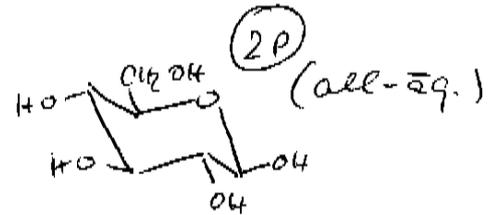
oder



D-(+)-Glucose



Haworth-Projektion

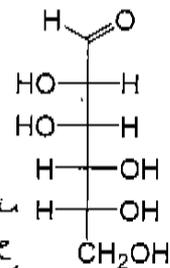


Sesselform

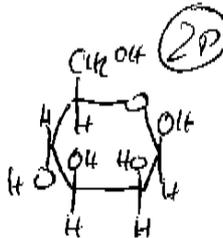
8 Punkte

b) Striche am
6-Ring ohne
H, so dass
man ein
Merkmal daran
sehen müsste,

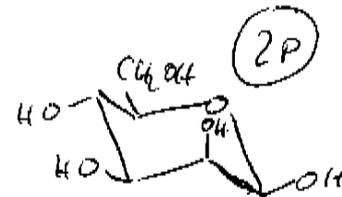
aber sonst
alles richtig



D-(+)-Mannose



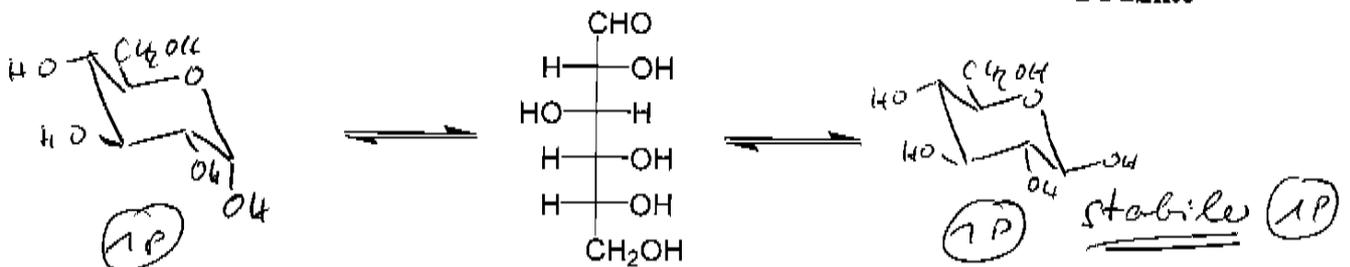
Haworth-Projektion



Sesselform

b) Wenn Sie reine β -D-Glucopyranose in Wasser lösen, messen Sie direkt danach einen spezifischen Drehwert von 112° , der mit der Zeit auf etwa 57° abnimmt. Auch bei längerer Reaktionszeit ist keine weitere Abnahme mehr zu beobachten. Erklären Sie diesen Befund, indem Sie die beteiligten Gleichgewichte in das folgende Schema eintragen!

2 Punkte



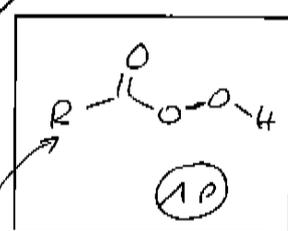
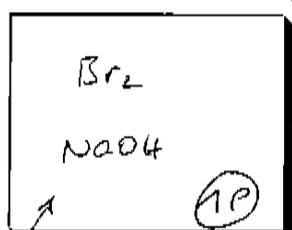
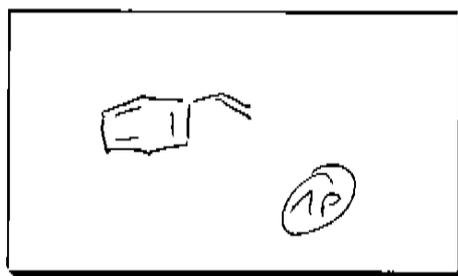
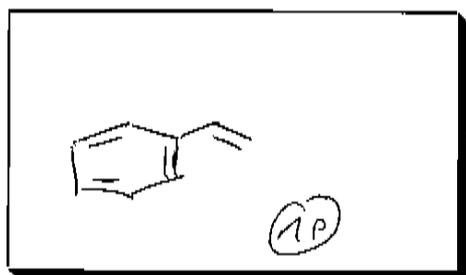
c) Wie nennt man diesen Prozess? **MUTAROTATION** (1P) **1 Punkt**

d) Wie nennt man das bei der Cyclisierung neu gebildete Stereozentrum? **ANOMERES ZENTRUM** (1P) **1 Punkt**

e) Tragen Sie unter **Aufgabe 8b)** ein, welches Isomer der Glucose das stabilste ist! **1 Punkt**

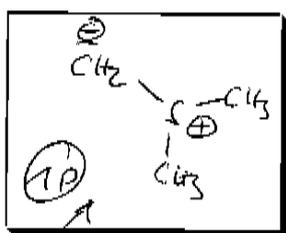
Aufgabe 9:

Geben Sie drei Reaktionen (Edukte und Reagenzien) an, mit deren Hilfe man das gezeigte Epoxid herstellen könnte!

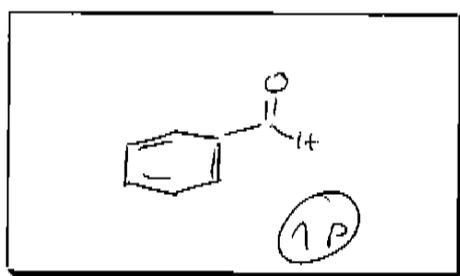
6 Punkte

auch:

HOBr
Base
oder
NaOBr
o.k.



welches R gewählt
wird spielt
keine Rolle



auch $(\text{CH}_3)_3\text{S}^{\oplus} \text{I}^{\ominus} + \text{Base}$

die Base muss dann ober drüber stehen.