

Institut für Chemie der Freien Universität Berlin		Datum: 13.2.2009
<i>Klausur zur Vorlesung OC IIb Test acc. to lecture OC IIb</i>		Date:
Verfasser <i>Author:</i>	Chemie	
	Punkte/ <i>Points:</i>	
Höchstpunktzahl / <i>Max. of points</i>	160 + 40	
Mindestpunktzahl / <i>Min of points</i>	80 + 20	
Assistenten
Summe:		

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

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

Wer einen oder mehrere der Quickies nicht bestanden oder versäumt hat, bekommt Gelegenheit, die verpassten Quickies nachzuholen. Die jeweiligen Aufgaben finden Sie am Ende der Klausur. Bitte bearbeiten Sie nur die Quickies, die Sie nicht bestanden oder versäumt haben. Eine Notenverbesserung bestandener Quickies ist nicht möglich!

Aufgabe 1

insgesamt 18 Punkte

Der unsachgemäße Umgang mit dem Lösemittel Tetrahydrofuran (THF) stellt ein erhebliches Sicherheitsrisiko dar, da sich beim Kontakt mit Luftsauerstoff unter Lichteinwirkung Peroxide bilden können.

a) Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Peroxidbildung aus THF!

10 Punkte

Startreaktion: Abstraktion eines H-Atoms in α -Stellung zum Sauerstoff des THF, da hier das Radikal durch ein freies O-Elektronenpaar stabilisiert werden kann

*Kette: a) THF-Radikal reagiert mit TRIPLETT- O_2 zum Peroxo-Radikal
b) Peroxo-Radikal reagiert mit THF zum THF-Radikal und Peroxid*

*Abbruch: a) Rekombination (z.B. 2 THF-Radikale zum THF-Dimer)
b) Disproportionierung (z.B. 2 THF-Radikale zum THF und Dihydrofuran)*

je 2 Punkte für jeden dieser Schritte

Was THF ist, sollte man wissen, wenn man im PI arbeitet. Dass die Autoxidation beim Hock-Verfahren dran war und das hier ähnlich geht war dran, habe ich ausdrücklich gesagt, HerrGottImHohenHimmelNochmal.

b) Welche Gegenmaßnahmen ergreifen Sie, um jedes Explosionsrisiko auszuschließen?
Nennen Sie mindestens vier Stichpunkte!

4 Punkte

Luftausschluss, Lichtausschluss, Peroxidteststreifen, Reduktion der Peroxide mit Fe^{2+} -Salzen, nie zur Trockne destillieren... je 1 Punkt (haben wir auch besprochen)

c) Rohes THF, das Sie von Chemikalienfirmen beziehen, enthält oft einen nennenswerten Wasseranteil. Eine gängige Reaktion, die in THF oft durchgeführt wird, ist die Grignard-Reaktion, die den Ausschluss von Wasser verlangt. Wie trocknen Sie THF (Stichwort)?
Gibt es hier auch sicherheitsrelevante Aspekte (Stichwort)?

2 Punkte

Kochen über Na/K-Legierung (die heftig mit Wasser reagiert, weswegen eine Vortrocknung sinnvoll ist). Nein: $CaCl_2$ zieht nicht ausreichend Wasser aus dem THF, damit es für Grignard einsetzbar ist.

d) Ein Praktikant hat irrtümlich einen 4-L-Kolben Chloroform zum Trocknen mit Natriumstückchen versetzt. Wie gehen Sie mit dieser Situation um (ca. 2 Stichworte)?

2 Punkte

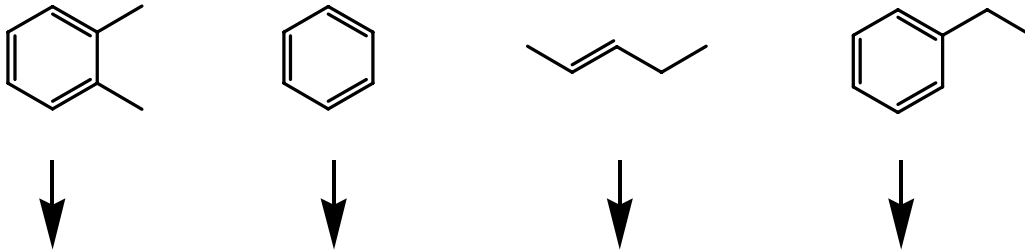
Labor geordnet räumen und Kampfmittelräumdienst benachrichtigen. Aus Na und Chloroform entsteht zwar auch NaCl, aber das Problem liegt eher bei den mit der Zeit wachsenden Konzentrationen an Dichlorcarben, die einem ohne Ankündigung um die Ohren fliegen. Bei den Antworten, die ich hier gesehen habe, zweifle ich ehrlich gesagt daran, dass mein Büro vom Praktikum weit genug weg ist...

Aufgabe 2

insgesamt 31 Punkte

- a) Die folgenden Moleküle werden in Anwesenheit von Radikalstartern mit Br_2 umgesetzt. Geben Sie die Produkte an! Falls keine Reaktion geschieht, kennzeichnen Sie dies mit „k.R.“! Falls isomere Produkte gebildet werden, geben Sie bitte alle Isomere an!

9 Punkte



Von links nach rechts:

- a) benzyliche Bromierung, die doppelte Bromierung an der selben Methylgruppe ist erschwert, daher als Produkte: 1-Brommethyl-2-methylbenzol und 1,2-Bis-(brommethyl)benzol 2 Punkte
- b) keine Reaktion 1 Punkt
- c) RADIKALISCHE Addition an der Doppelbindung (d.h. KEINE Stereokontrolle wie bei der elektrophilen Addition), also vier Stereoisomere 4 Punkte
- d) benzyliche Bromierung, es entstehen zwei Enantiomere 2 Punkte

- b) Wie können Sie bei 2-Penten eine Bromierung in Allylstellung bewirken? Welche isomeren Produkte entstehen hierbei? Formulieren Sie für eines der isomeren Produkte den vollständigen Mechanismus der Reaktion!

14 Punkte

Wohl-Ziegler-Bromierung mit NBS; Radikalkettenreaktion mit ionischem Zwischenschritt:

Start: AIBN gibt 2 Radikale unter N_2 -Verlust; diese greifen NBS an einem der Sauerstoffe an, Br^\cdot entsteht als kettentragendes Radikal; Kette: Bromradikal abstrahiert H-Atom in Allylstellung zu HBr , das reagiert mit NBS zu Br_2 und NHS, Allylradikal reagiert mit Br_2 zu allylischem Bromid und bildet ein Br^\cdot zurück. Abbruch:

Rekombination/Disproportionierung je Schritt 1 P

Als Produkte kommen in Frage: beide Allylstellungen und die durch die mesomeren Grenzformeln ebenfalls erreichbaren Positionen, also drei verschiedene Positionsisomere, die jeweils (außer der Bromierung an C(1) auch noch als Enantiomerenpaar vorliegen) hierfür die restlichen Punkte

- c) Was passiert, wenn Sie Ethylbenzol mit Br_2 und FeBr_3 umsetzen? Geben Sie auch hier einen Mechanismus an und zeichnen Sie die entstehenden Produkte!

8 Punkte

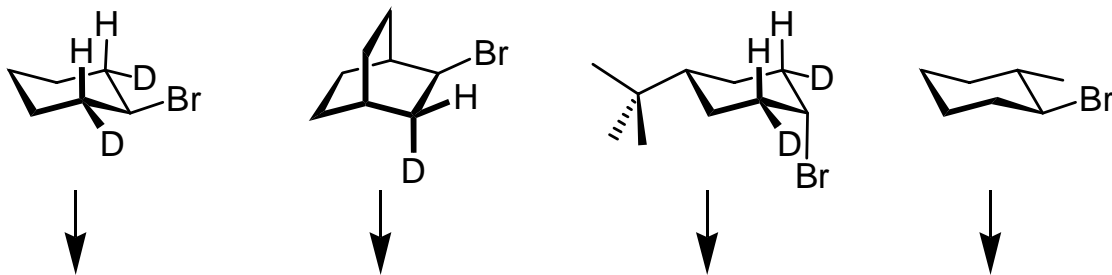
Elektrophile aromatische Substitution. Erwartet werden hier a) der Sigma-Komplex als Intermediat, b) das ortho- und c) das para-Produkt als Ergebnis Ihres Wissens um die aktivierende und o-/p-dirigierende Wirkung von Alkylgruppen

Aufgabe 3

insgesamt 21 Punkte

- a) Geben Sie an, welche Produkte Sie unter E2-Bedingungen aus den folgenden Edukten erhalten! Beachten Sie dabei, was Sie über stereoelektronische Effekte bei der Eliminierung gelernt haben! Geben Sie alle entstehenden isomeren Produkte an!

12 Punkte

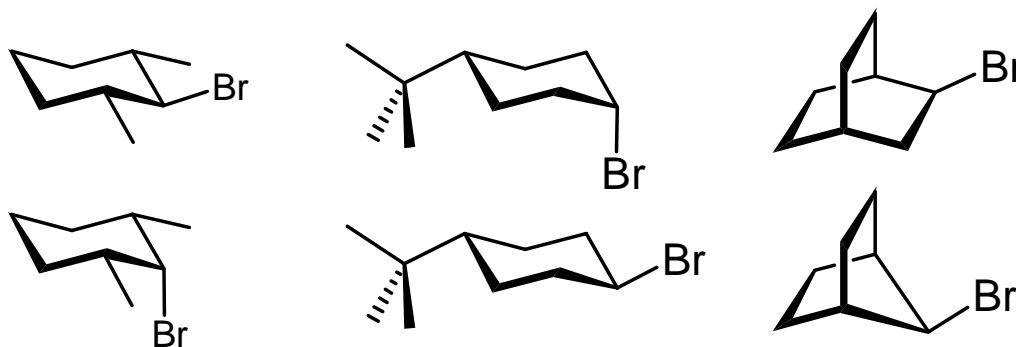


von links nach rechts:

- a) Sessel muss umklappen (antiperiplanare Anordnung), daher wird ausschließlich DBr eliminiert, geht zu beiden Seiten, daher also zwei Produkte, die spiegelbildlich zueinander sind. 4 Punkte
- b) Ausschließlich synperiplanare Eliminierung möglich, also Eliminierung von HBr 2 Punkte
- c) Ausschliesslich HBr -Eliminierung, sowohl nach hinten als auch nach vorne möglich 4 Punkte
- d) Sessel muss umklappen. Dann stehen Br und Me antiperiplanar zueinander, also nur Eliminierung von HBr von der Methylgruppe weg möglich. Nur ein Produkt 2 Punkte
- (bei d gibt es auch Punktabzug, wenn beide Produkte da stehen, weil dann der Knackpunkt nicht erkannt wurde).

- b) Im folgenden Schema sehen Sie drei Paare jeweils verwandter Moleküle. Aus welchem Molekül ist jeweils leichter HBr zu eliminieren (E2-Bedingungen)? Kennzeichnen Sie die Edukte eindeutig mit „schnell“ und „langsam“! Begründen Sie Ihre Wahl, indem Sie unter jedem der drei Paare mit einem Stichwort den Grund benennen!

9 Punkte



Von links nach rechts

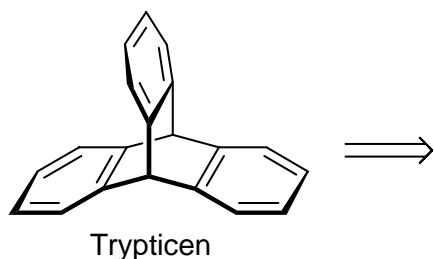
- a) unterer Sessel hat als einziger anti-periplanare H's, daher schnell 3 Punkte
 b) Umklappen des unteren Sessels durch t-Bu-Gruppe behindert, daher langsam 3 Punkte
 c) keine Brückenkopf-Doppelbindungen unten, daher langsam 3 Punkte
 (wer bei letzterem als Antwort gegeben hat: Es gibt keine benachbarten H's möge bitte einmal die beiden Brückenköpfe untersuchen, vielleicht findet er/sie dort ja noch welche?)

Aufgabe 4

insgesamt 20 Punkte

- a) Führen Sie Trypticen retrosynthetisch auf 2-Aminobenzoessäure zurück! Benennen Sie bei jedem Reaktionsschritt über dem Retrosynthesepfeil die einzusetzenden Reagenzien!

6 Punkte



- Retro-Reaktionsschritt 1: Diels-Alder mit Arin und Anthracen 2 Punkte
 Retro-Reaktionsschritt 2: Arin zurückführen auf 2-Diazonium-benzoylat 2 Punkte
 Retro-Reaktionsschritt 3: Diazotierung der 2-Amino-benzoessäure 2 Punkte

- b) Zeichnen Sie den genauen Mechanismus der Tschitschibabin-Reaktion zur Herstellung von 2-Aminopyridin! In welchem Medium führen Sie die Reaktion durch? Warum können Sie das NaNH_2 substöchiometrisch einsetzen?

7 Punkte

Mechanismus:

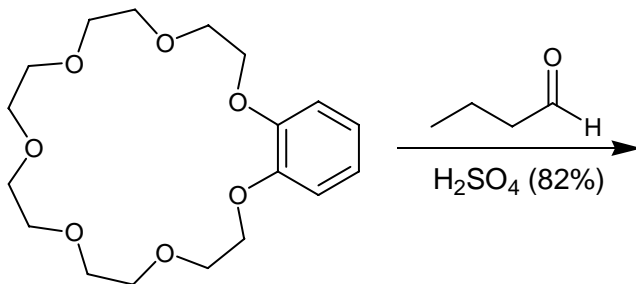
Nucleophiler Angriff des NH_2^- an der ortho-Position zum Meisenheimer-Komplex (ja, das ist eine nucleophile aromatische Substitution). Das dann austretende Hydrid deprotoniert den Ammonial, es bildet sich wieder das Amid zurück, das also nur in katalytischen Mengen benötigt wird.

Lösemittel: NH_3 flüssig

Warum substöchiometrisch (Stichwort)? S.o.

- c) Welches Produkt erhalten Sie bei der folgenden Reaktion von Benzo-21-Krone-7 mit Butyraldehyd und Schwefelsäure? Sie brauchen nur das Produkt der Reaktion zu zeichnen! Es ist kein Mechanismus gefragt.

7 Punkte

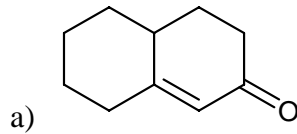


Zwei Kronen, die über ein Anthracen verbrückt sind. Bitte die Seitenketten (2x C_3 am mittleren aromatischen Kern des Anthracens) nicht vergessen!!

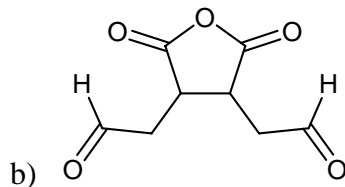
Aufgabe 5**insgesamt 18 Punkte**

Entwickeln Sie möglichst effiziente Retrosynthesen für die folgenden drei Verbindungen!

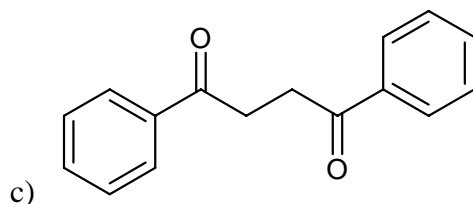
Geben Sie die benötigten Reagenzien über den Retrosynthesepfeilen an!

8 Punkte

3 Schritte: Wassereleminierung (OH kommt an den quartären Kohlenstoff der CC-DB), Aldol intramolekular, Michael; Edukte sind Cyclohexanon und Methylvinylketon; die ganze Sache zusammen heisst dann Robinson-Anellierung; je Schritt 2 Punkte, 2 Punkte für richtige Reihenfolge

6 Punkte

2 Schritte: Ozonolyse mit reduktiver Aufarbeitung, dann Diels-Alder mit 1,3-Butadien und Maleinsäureanhydrid. Je Schritt 2 Punkte, 2 Punkte für die Reihenfolge

4 Punkte

Stetter-Reaktion mit Benzaldehyd, Cyanid, und Vinylphenylketon. Eigentlich dachte ich, es würde sich eine Mannich anschließen, die dazu dient das Michael-System herzustellen, aber da das nicht eindeutig war, haben wir dafür keine Punkte abgezogen, wenn sie fehlt. Auch richtig: Corey-Seebach-Variante, da aber umständlicher 1 Punkt Abzug.

Aufgabe 6

insgesamt 25 Punkte

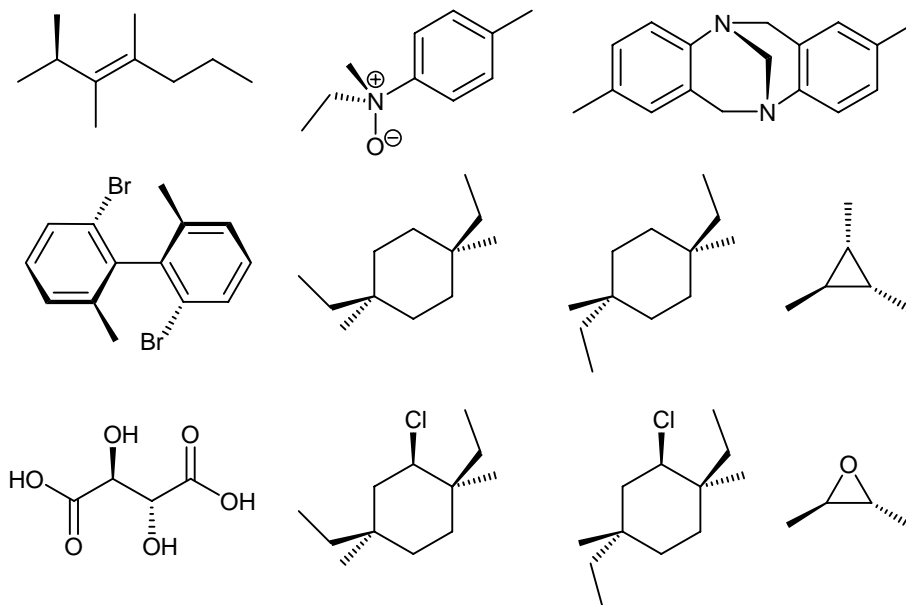
- a) Geben Sie eine einfache, kurze, präzise und vor allem vollständige Definition von „Chiralität“ (1 Satz)!

3 Punkte

Es gibt nur eine kurze, präzise, einfache und vor allem vollständige Definition: Abwesenheit von Drehspiegelachsen. Wer ihre Anwesenheit geradezu fordert verbockt den Gärtner. Definitionen wie: Chiral kann sein, wenn vier verschiedene Reste, aber auch wenn keine Spiegelebene sind unvollständig, lang, unpräzise und nicht einfach...

- b) Wenden Sie diese Definition auf die folgenden Moleküle an und kennzeichnen Sie jedes Molekül gemäß Ihrem Ergebnis mit „chiral“ oder „achiral“!

11 Punkte



Von links nach rechts und oben nach unten:

Reihe 1: Achiral, chiral (*N* ist Stereozentrum), chiral (*Tröger's Base*, beide *N's* sind Stereozentren)

Reihe 2: Chiral (ohne Stereozentrum), achiral, achiral, achiral (alle drei haben eine Spiegelebene)

Reihe 3: Achiral (*meso-Form*), chiral (Stereozentren an *C1*, *C2*, *C4*) chiral (*dito*), chiral (Stereozentren an den beiden Epoxid-Kohlenstoffen)

- c) Kennzeichnen Sie alle Stereozentren in den oben gezeigten Molekülen mit einem „*“!
Kreisen Sie Moleküle ein, die chiral sind, ohne ein Stereozentrum zu enthalten!

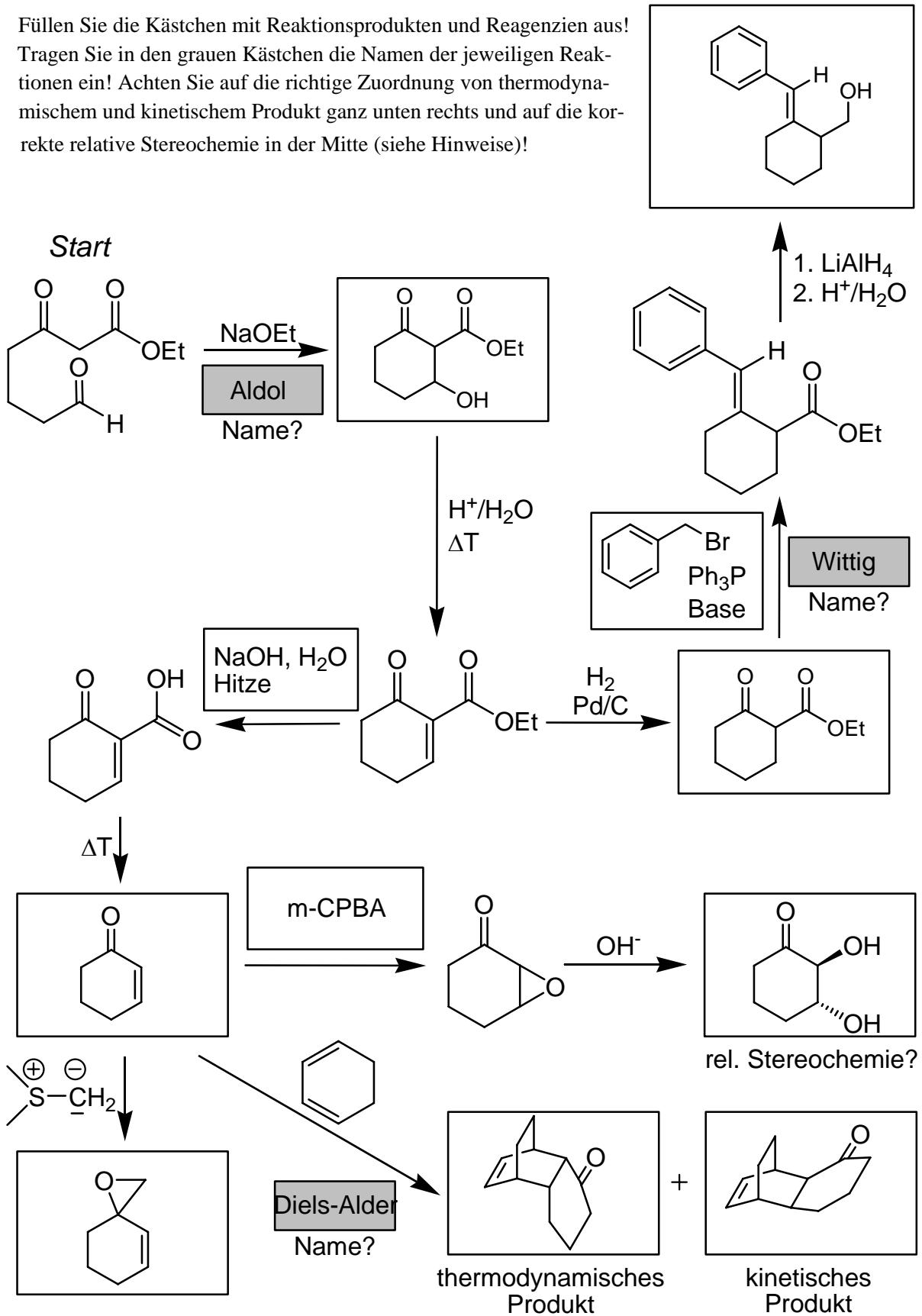
11 Punkte

s.o.

Aufgabe7

insgesamt 27 Punkte

Füllen Sie die Kästchen mit Reaktionsprodukten und Reagenzien aus!
 Tragen Sie in den grauen Kästchen die Namen der jeweiligen Reaktionen ein! Achten Sie auf die richtige Zuordnung von thermodynamischem und kinetischem Produkt ganz unten rechts und auf die korrekte relative Stereochemie in der Mitte (siehe Hinweise)!



Je weißer Kasten 2 Punkte, grauer Kasten und Zusatzfragen je 1 Punkt

Wiederholungsaufgabe für Quickie Nr. 1

Bitte nur bearbeiten, wenn Sie den Quickie Nr. 1 noch nicht bestanden haben!

Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Barton-McCombie-Reaktion für die Dehydroxylierung von Cyclopentanol! Cyclopentanol ist dabei das Edukt, mit dem Sie bitte beginnen!

10 Punkte

Bitte im Frauenrath-Script nachschauen, steht dort in allen Einzelheiten drin, nur nicht mit Cyclopentanol. Im dritten Semester wäre es, wenn ich mir die Bemerkung erlauben darf, an der Zeit zu wissen, was Cyclopentanol ist. Immerhin erwarte ich nicht, dass Sie

11'-*t*-butyl-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo[32.2.2.2^{3'.6'}.2^{16'.19'}.2^{21'.24'}.1^{9'.13'}.1^{27'.31'}]hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetron

in eine Strukturformel überführen können (auch das ist übrigens eine echte, existierende chemische Verbindung)...

Jeder Reaktionsschritt (3 zur Synthese des Xanthogenats, Start (2 Schritte), Kette (3 Schritte), Abbruch (2 Typen) gibt einen Punkt.

Wiederholungsaufgabe für Quickie Nr. 2

Bitte nur bearbeiten, wenn Sie den Quickie Nr. 2 noch nicht bestanden haben!

Wie würden Sie 1,3-Dibrom-2-fluor-5-aminobenzol aus einem monosubstituierten Benzol herstellen? Entwickeln Sie eine möglichst kurze Retrosynthese! Sie sollten mit drei Schritten auskommen können. Geben Sie über den Retrosynthesepfeilen jeweils die Reagenzien an, die Sie in der jeweiligen Reaktion benötigen!

10 Punkte

Rückwärts gedacht im Sinne der Retrosynthese (noch immer gibt es Studierende in diesem Kurs, die einfach keinen Retrosynthesepfeil zustande bringen...) 3 Schritte:

Aminogruppe zu Nitro (Reagenzien: $H_2/Pd/C$ oder Fe/HCl) 3 P

Doppelte Bromierung mit Br_2 und $FeBr_3$ und Hitze 3 P

Nitrierung von Fluorbenzol mit HNO_3 und H_2SO_4 3 P

1 Punkt für richtige Reihenfolge

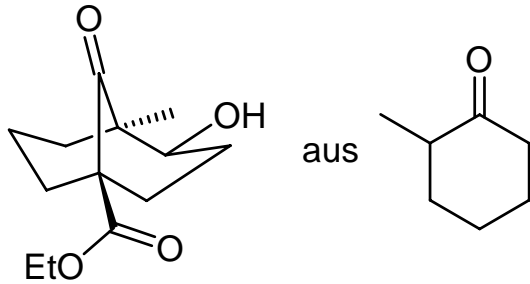
1 Punkt Abzug für eine ansonsten richtige Schiemann-Variante

Wiederholungsaufgabe für Quickie Nr. 3

Bitte nur bearbeiten, wenn Sie den Quickie Nr. 3 noch nicht bestanden haben!

Entwickeln Sie eine Retrosynthese für das folgende Molekül! Eines der Edukte ist 2-Methylcyclohexanon.

10 Punkte



Abstände analysieren: 2x 1,3, 1x 1,5

Daraus folgt:

- 1. Schritt: Aldol zwischen dem methylierten Brückenkopf und dem C-OH*
- 2. Schritt: Michael neben dem Ester (doppelt aktivierte Methylengruppe!)*
- 3. Schritt: Ester einführen mit LDA, -78°C und $\text{ClC}(=\text{O})\text{OEt}$; hier wird Wert darauf gelegt, dass die kinetisch kontrollierte Deprotonierungsvariante gewählt wird.*

Je Schritt 3 P, für die Angabe von LDA und -78°C 1 P

Wiederholungsaufgabe für Quickie Nr. 4

Bitte nur bearbeiten, wenn Sie den Quickie Nr. 4 noch nicht bestanden haben!

Der erste Schritt der Ozonolyse ist eine 1,3-dipolare Cycloaddition. Zeichnen Sie die Molekülorbitale der π -Systeme von Ozon und Ethen, besetzen Sie die Orbitale mit Elektronen und bestimmen Sie, welche Orbitale jeweils das HOMO und LUMO sind! Begründen Sie dann anhand einer einfachen Zeichnung mit Hilfe einer einfachen Orbitalüberlegung, warum die 1,3-dipolare Cycloaddition nach den Woodward-Hoffman-Regeln erlaubt ist!

10 Punkte

Ozon besitzt Orbitale analog zum Allylanion (Homo = 1 Knoten, LUMO = 2 Knoten), Ethen hoffe ich kriegt inzwischen jeder hin.

Je 1 Punkt

- für jedes richtige Orbital vom Ozon
- für beide Orbitale des Ethens **zusammen**
- für die Besetzung der Ozonorbitale mit Elektronen
- für die richtige Zuordnung von HOMO und LUMO beim Ozon
- für die richtige Besetzung UND Zuordnung beim Ethen **zusammen**

3 Punkte für die Analyse, dass Reaktion erlaubt ist (ÜZ zeichnen, bindende Überlappung eines HOMO-LUMO-Paars)