

<b>Institut für Chemie der Freien Universität Berlin</b>		Datum: 30.3.2009
Wiederholungsklausur zur Vorlesung OC IIb Retake exam for lecture course OC IIb		Date:
Verfasser <i>Author</i> : Christoph Schalley	Chemie Punkte/ <i>Points</i> :	
Höchstpunktzahl / <i>Max. of points</i>	160	
Mindestpunktzahl / <i>Min of points</i>	80 + 20 (aus Quickies)	
Assistenten .....	.....	.....
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. <i>This semester I join the lab course.</i>
Vorname: <i>First name:</i> +-----+	<input type="checkbox"/> Ich habe noch nicht am Praktikum teilgenommen. <i>I did not do the lab course yet.</i>
Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</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>
Fachrichtung <i>Subject</i> : <input type="checkbox"/> Biochemie <input type="checkbox"/> Chemie <input type="checkbox"/> Biologie <input type="checkbox"/> 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.*
- Wenn Sie Lösungen auf den Rückseiten notieren, kennzeichnen Sie dies bitte eindeutig! Ansonsten gelten die Rückseiten als Schmierpapier und werden nicht mit korrigiert!  
*If you use the back sides for your answers, mark them clearly! Otherwise, the back sides count as scrap paper and are not corrected!*
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!  
*Do neither use a pencil, nor a red pen and do not use correction fluids!*
- 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.  
*Do not unstaple the sheets! 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 an einem Quickie wegen Krankheit nicht teilnehmen konnte und das mit Attest belegt hat, erhält am Ende dieser Klausur eine Wiederholmöglichkeit. Diese Ersatzaufgabe schreiben bitte nur die mit, die entschuldigt bei einem der Quickies gefehlt haben. Unentschuldigt versäumte Quickies können nicht noch einmal wiederholt werden; eine Wiederholmöglichkeit hierzu bestand schon während der 1. Klausur!**

**Aufgabe 1****insgesamt 16 Punkte**

- a) Das Gefahrenpotential der Reaktion von Na-Metall mit Dichlormethan liegt in der Entstehung reaktiver Carbene, die zur Explosion führen können, wenn sie in höherer Konzentration gebildet werden. Zeichnen Sie den Grundkörper der Carbene ("CH<sub>2</sub>") in klar erkennbarer Geometrie! Tragen Sie in Ihre Zeichnung ein, welche Orbitale für den Carbencharakter eine Rolle spielen! Besetzen Sie diese Orbitale mit Elektronen, jeweils einmal für den Singulett- und einmal für den Triplett-Zustand! Kennzeichnen Sie beim Singulett-CH<sub>2</sub> die Grenzorbitale mit HOMO und LUMO!

**8 Punkte***Singulett-CH<sub>2</sub>**Triplett-CH<sub>2</sub>*

- b) Welche *stark exotherme* Reaktion könnten Carbene eingehen, die schließlich zur Explosion führt? Ihnen sind die unten aufgelisteten Energiewerte gegeben. Schätzen Sie ab, wie exotherm diese Reaktion ist! Bitte geben Sie an, wie Sie mit welchen Werten gerechnet haben!

**6 Punkte**

*Bindungsdissoziationsenergien:*  $D(\text{H-Br}) = 364 \text{ kJ/mol}$ ;  $D(\text{H}_3\text{C-CH}_3) = 355 \text{ kJ/mol}$ ;

$D(\text{H}_3\text{C-Cl}) = 326 \text{ kJ/mol}$ ;  $D(\text{H-CH}_2\text{CH}_3) = 418 \text{ kJ/mol}$

*Rotationsbarriere von Ethen:*  $E_a(\text{H}_2\text{C=CH}_2) = 263 \text{ kJ/mol}$

- c) Nun also noch mal: Ein Praktikant hat irrtümlich einen 4-L-Kolben Dichlormethan zum Trocknen mit Natriumstückchen versetzt. Wie gehen Sie mit dieser Situation um (Stichworte)?

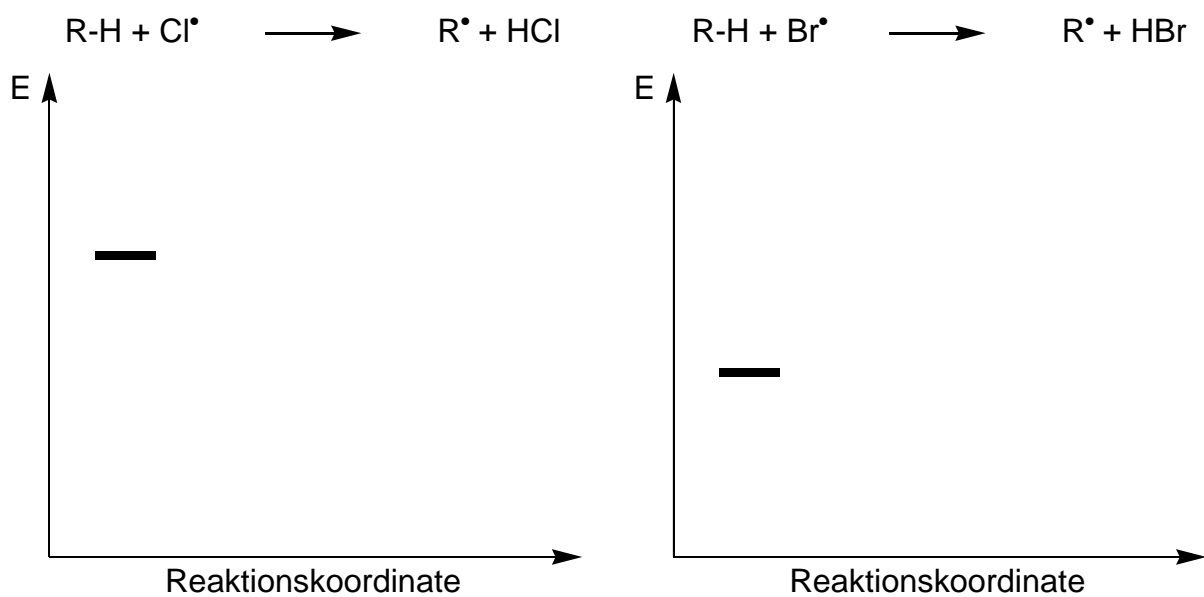
**2 Punkte**

**Aufgabe 2****insgesamt 28 Punkte**

a) Formulieren Sie den *vollständigen* Mechanismus der radikalischen Sulfochlorierung von Ethan!

**12 Punkte**

b) Warum ist die Bromierung deutlich selektiver als die Chlorierung? Ergänzen Sie zur Erklärung 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!

**10 Punkte**

c) Geben Sie eine allgemeine und präzise Formulierung des Hammond-Polanyi-Postulats!

**3 Punkte**

d) Formulieren Sie das Bodenstein-Prinzip der Quasistationarität radikalischer Reaktionen!

**3 Punkte**

**Aufgabe 3**

**insgesamt 26 Punkte**

a) Zeichnen Sie den detaillierten Mechanismus der Reaktion von *m*-Chlorperbenzoesäure mit Acetophenon (bitte inklusive der Pfeile, die andeuten, wie die Elektronenpaare sich verschieben)! Geben Sie den Namen der Reaktion an!

**8 Punkte**

b) Wie kann man aus einem Säurechlorid unter gleichzeitiger Kettenverkürzung um ein C-Atom ein Urethan herstellen? Ein detaillierter Mechanismus ist nicht erforderlich. Zeichnen Sie aber bitte *alle isolierbaren Syntheseintermediate* und die benötigten Reagenzien! Auch dies ist eine Namensreaktion. Geben Sie den Namen an!

**8 Punkte**

c) Wie kann man umgekehrt eine Carbonsäure um ein C-Atom verlängern? Beginnen Sie mit Essigsäure und geben Sie wieder alle benötigten Reagenzien und die isolierbaren Zwischenstufen an! Diese Reaktion hat ebenfalls einen Namen. Geben Sie ihn an!

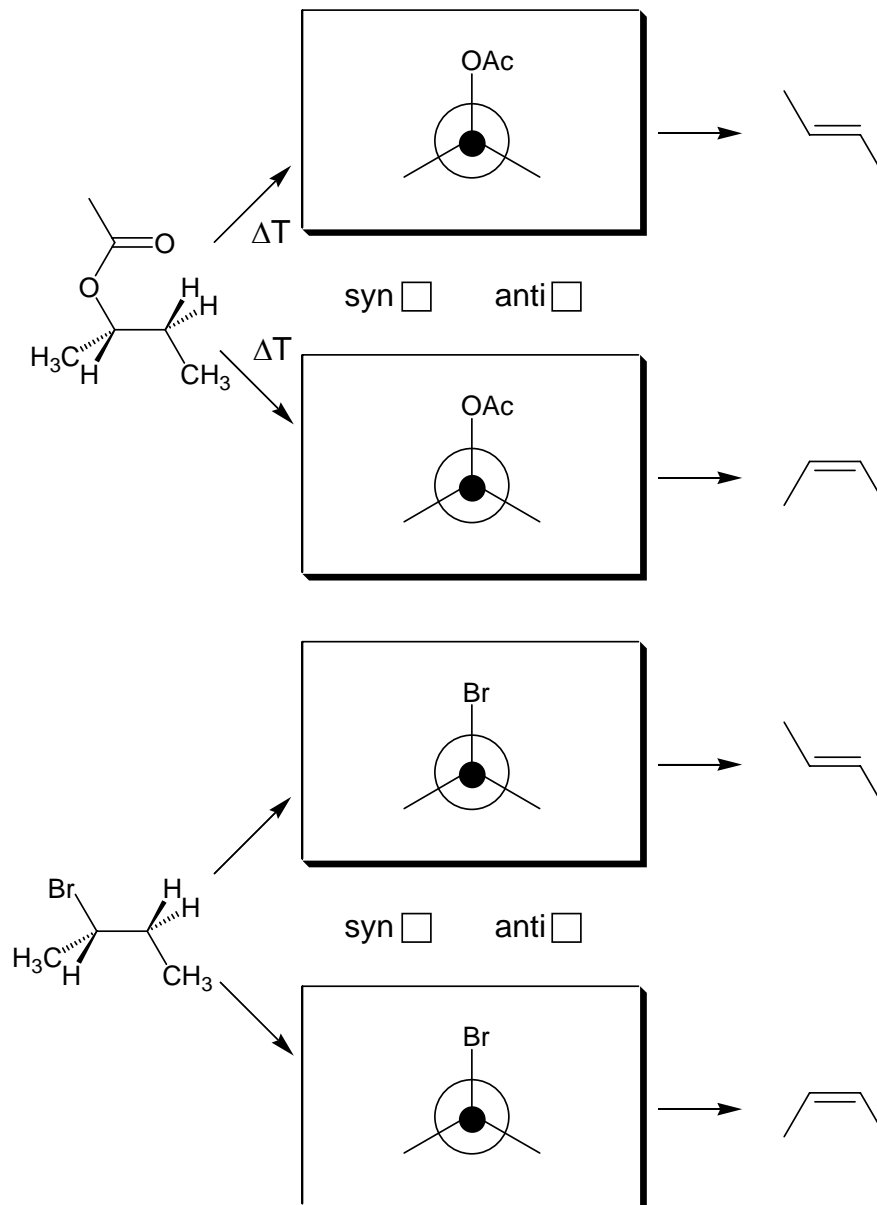
**10 Punkte**

**Aufgabe 4****insgesamt 18 Punkte**

a) Im folgenden Schema sehen Sie zwei Eliminierungsreaktionen, die beide bevorzugt zur *trans*-Doppelbindung führen. In beiden Fällen finden Sie am  $\beta$ -Kohlenstoffatom zwei eliminierbare Protonen, so dass prinzipiell auch die Synthese von *cis*-Doppelbindungen möglich wäre. Tragen Sie durch Ankreuzen in das Schema ein, ob die Reaktion jeweils *syn*- oder *anti*-periplanar verläuft!

**2 Punkte**

b) Zeichnen Sie dann in den Kästchen die Edukt-Konformationen, die jeweils zum *trans*- oder *cis*-Produkt führen! Vervollständigen Sie dazu die schon angedeuteten Newman-Projektionen

**8 Punkte**

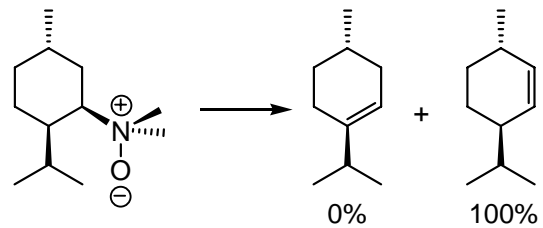
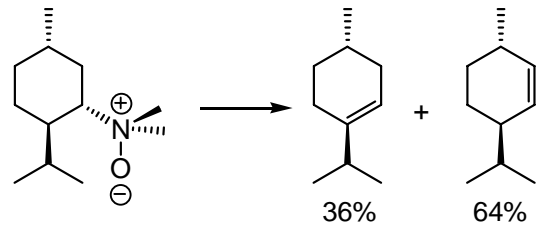
- c) Erklären Sie die auf den ersten Blick erstaunlichen Selektivitäten, die Sie für die folgenden beiden Eliminierungen beobachten! Warum hängen die relativen Ausbeuten der beiden Produkte so drastisch von der Konfiguration an dem einen Stereozentrum ab, das das Aminoxid trägt? Welche Namensreaktion wird hier offensichtlich verwendet?

**8 Punkte**

Name der Reaktion:

verläuft mechanistisch nach:

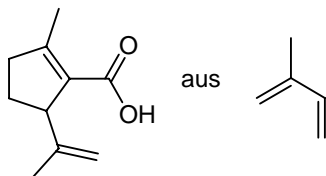
Erklärung (in Stichworten, bitte):



### Aufgabe 5

**insgesamt 10 Punkte**

Geben Sie eine möglichst kurze *Retrosynthese* für die folgende Verbindung an! Bitte geben Sie alle Syntheseintermediate und die benötigten Reagenzien an; Mechanismen und mechanistische Zwischenstufen sind nicht gefragt!



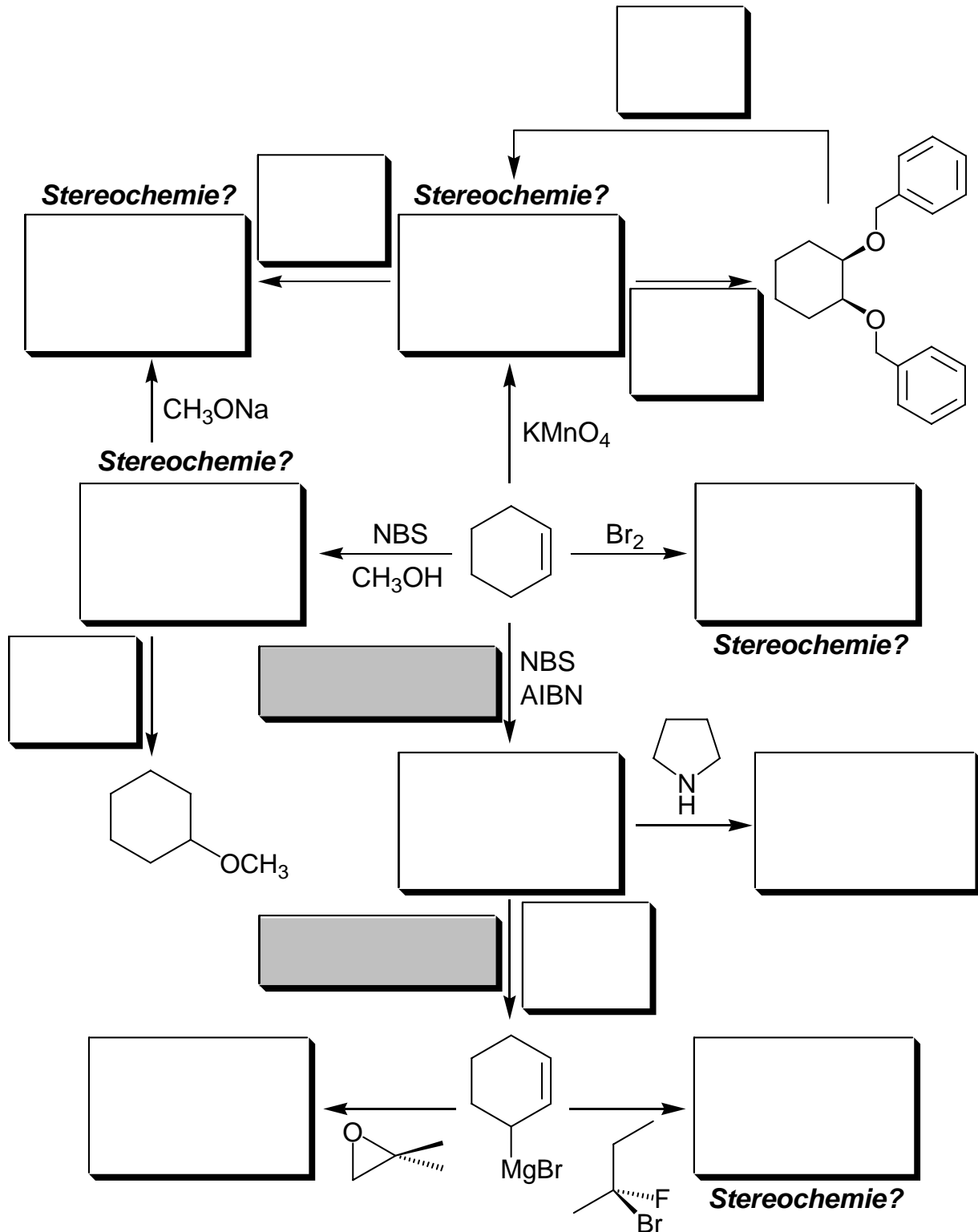
**10 Punkte**

### Aufgabe 6

insgesamt 33 Punkte

Ergänzen Sie in den freien Kästen die fehlenden Reagenzien, Zwischenprodukte und Endprodukte! Achten Sie in den mit "Stereochemie?" beschrifteten Kästchen auf eine eindeutige, korrekte Zeichnung (wenn Racemate entstehen sollten, bitte nur ein Produkte zeichnen und "rac" daneben notieren)! Geben Sie in den beiden grauen Kästchen bitte die Namen der Reaktionen an!

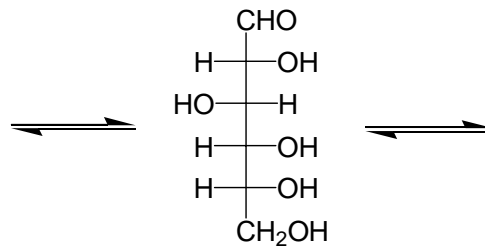
33 Punkte





**Aufgabe 7****insgesamt 16 Punkte**

- a) Bei der Kristallisation von Glucose kristallisiert  $\alpha$ -(D)-Glucopyranose in reiner Form aus. Wenn Sie diese Kristalle in Wasser lösen, messen Sie direkt danach einen spezifischen Drehwert von  $112^\circ$ , der mit der Zeit auf etwa  $50^\circ$  abnimmt (genau genommen  $52,7^\circ$ , aber Sie dürfen in Aufgabe c) der Einfachheit halber  $50^\circ$  verwenden!). 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!

**4 Punkte**

- b) Wie nennt man diesen Prozess (Fachterminus)?

**2 Punkte**

- c) Der Drehwert reiner  $\beta$ -(D)-Glucopyranose beträgt  $19^\circ$  (genau genommen  $18,7^\circ$ , aber Sie dürfen der Einfachheit halber mit  $19^\circ$  rechnen!). Berechnen Sie aus den gegebenen Drehwerten die Gleichgewichtslage für  $\alpha$ - und  $\beta$ -(D)-Glucopyranose (Angabe als Molenbruch x oder in Prozent)! Bitte geben Sie Ihren Rechenweg an, damit auch bei einem falschen Ergebnis nachvollziehbar ist, ob Sie richtig an die Aufgabe herangegangen sind!

**10 Punkte**

**Aufgabe 8****insgesamt 13 Punkte**

- a) Bei der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid entsteht das endo-Produkt unter kinetischer und das exo-Produkt unter thermodynamischer Kontrolle. Zeichnen Sie die beiden Produkte in eindeutig erkennbarer räumlicher Anordnung!

**2 Punkte***endo**exo*

- b) Zeichnen Sie die beiden Übergangszustände (recht groß und übersichtlich bitte; siehe Aufgaben c/d), die zu diesen beiden Produkten führen räumlich eindeutig! Wie nähern sich die beiden Edukte einander an?

**4 Punkte***endo-ÜZ**exo-ÜZ*

- c) Tragen Sie nun in Ihre Übergangszustands-Skizzen eine korrekte Grenzorbitalpaarung ein!

**4 Punkte**

- d) Erläutern Sie anhand Ihrer Skizze, warum der endo-ÜZ energetisch günstiger ist als der exo-ÜZ!

**3 Punkte**