

Institut für Chemie der Freien Universität Berlin

Klausur zur Vorlesung OC IIb Test acc. to lecture OC IIb

Datum: 30.3.2009

Date:

Verfasser *Author*:
Christoph Schalley

Chemie
Punkte/*Points*:

Höchstpunktzahl / *Max. of points*

160

Mindestpunktzahl / *Min of points*

80 + 20 (aus Quickies)

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

Ich nehme in diesem Semester
am Praktikum teil.

This semester I join the lab course.

Ich habe noch nicht am
Praktikum teilgenommen.

I did not do the lab course yet.

Ich habe das Praktikum in
einem früheren Semester
absolviert.

*I have finished the lab course in a
previous semester.*

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:

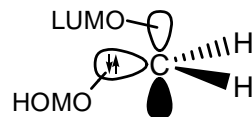
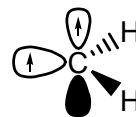
Please watch the following things:

- 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 ("CH₂") 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-CH₂ die Grenzorbitale mit HOMO und LUMO!

8 Punkte*Singulett-CH₂**Triplett-CH₂*

((Je 1 P für richtige Geometrien, sp²- und p-Orbitale, Elektronenbesetzung und Zuordnung der Grenzorbitale))

- 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: $E_a(\text{H}_2\text{C=CH}_2) = 263 \text{ kJ/mol}$

((Reaktion ist die Dimerisierung von 2 CH₂ zu Ethen (2 P). Gesucht ist also die Gesamtbindungsenergie der C=C-Doppelbindung, die sich zusammensetzt aus der C-C-Einfachbindungsenergie und der Rotationsbarriere des Ethens (= 355 + 263 = 618 kJ/mol) (4 P)))

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

2 Punkte

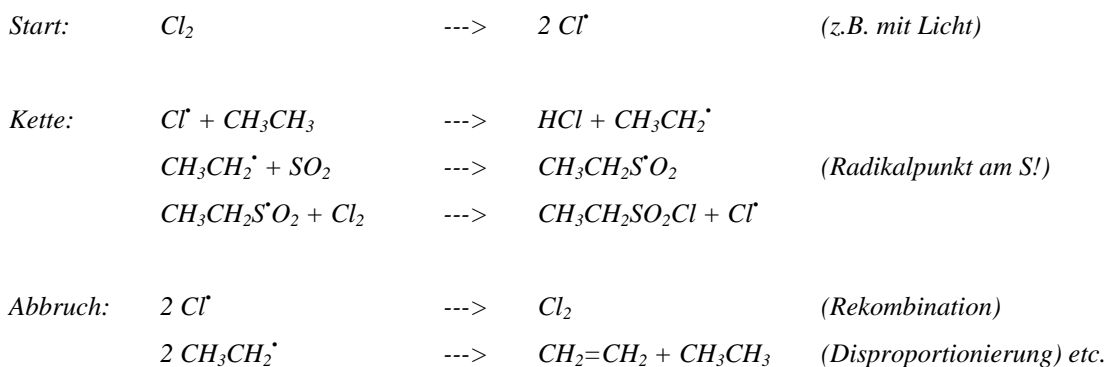
Labor räumen, Alarm auslösen, Notruf absetzen,...

Aufgabe 2

insgesamt 28 Punkte

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

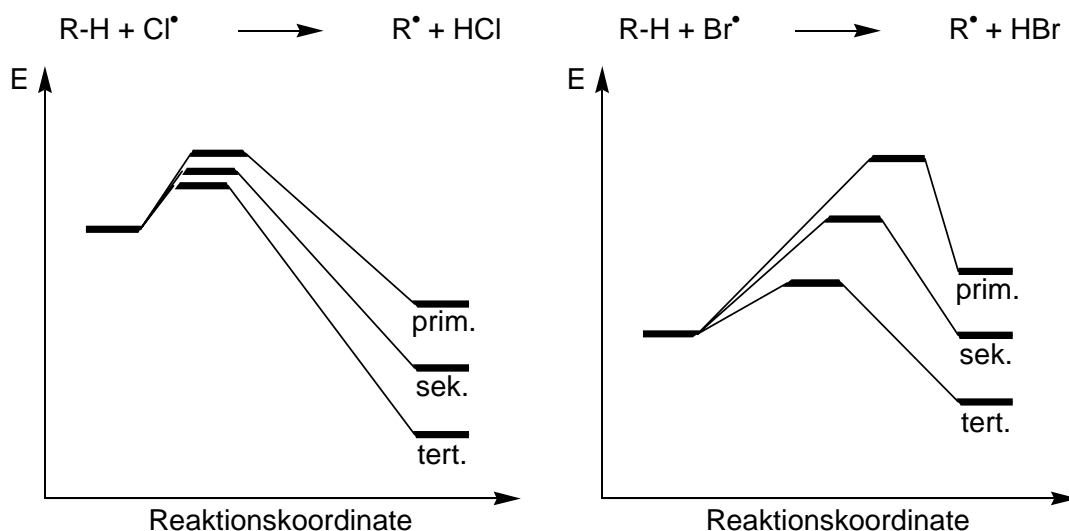
12 Punkte



((je Reaktion 2 Punkte; 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. Es gibt eine ganze Reihe möglicher Abbruchreaktionen, die soweit korrekt auch gewertet werden. Maximal gibt es jedoch 2 Punkte für Abbruchreaktionen!))

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



((2 P für stärker exotherme Rkt. bei Cl als bei Br; 2 P für die richtige relative Lage der drei Produkte zueinander; 3 P für frühe, nah beieinander liegende ÜZ bei der Chlorierung, 3 P für späte, weiter auseinander liegende ÜZ bei der Bromierung))

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

3 Punkte

Zwei auf der Reaktionskoordinate benachbarte, energetisch nah beieinander liegende Spezies sind sich auch geometrisch ähnlich.

((Sinngemäß korrekte Formulierungen werden als richtig gewertet. Für: Exotherme Reaktionen - früher ÜZ, endotherme Reaktionen - später ÜZ gibt es nur 1 P, weil diese Aussage nur ein Spezialfall des Hammond-Postulats ist.))

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

3 Punkte

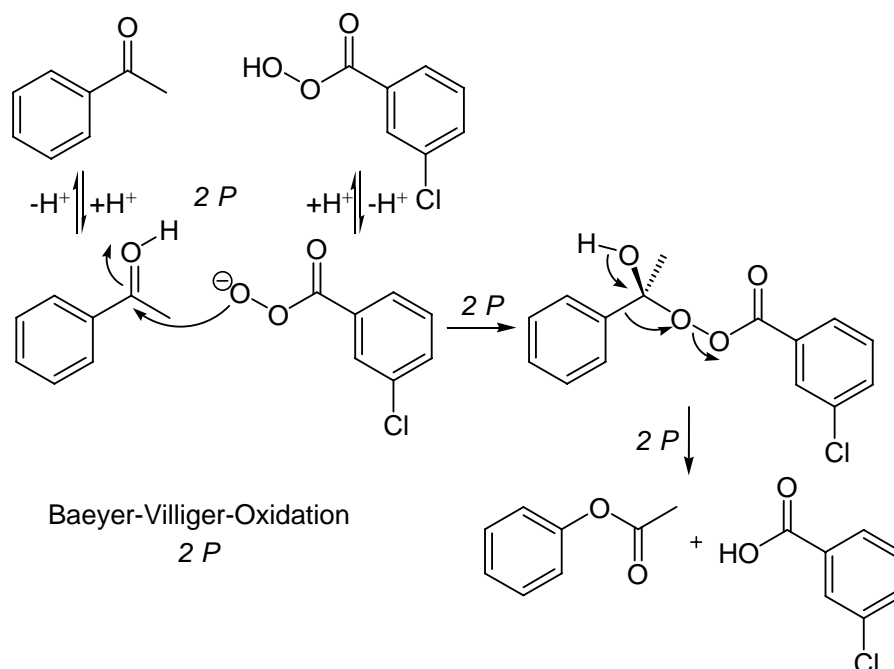
Radikale sind reaktiv, so dass die Konzentration immer klein bleibt. Nach kurzer Induktionsperiode wird bis zum fast endgültigen Verbrauch der Edukte eine Konzentration von Radikalen erreicht, die im Reaktionsverlauf nahezu konstant bleibt.

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



((Es wird erwartet, dass erkannt wird, dass die Säure nicht direkt mit dem Keton reagieren kann. Daher müssen die vorgeschalteten Gleichgewichte gezeichnet werden.))

- 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

Curtius-Abbau: (2 P)

1. Schritt: Umsetzen des Säurechlorids mit Azid (N_3^-) zum Säureazid (2 P)

2. Schritt: Abspaltung von N_2 bei gleichzeitiger Wanderung des Restes am Carbonyl-C;
Bildung von Isocyanat (2 P)

3. Schritt: Addition eines Alkohols an das Isocyanat zur Bildung des Urethans (2 P)

Alternativen (Schmidt, Lossen, Hofmann, jeweils in Alkoholen durchgeführt) werden ebenfalls akzeptiert, wenn sie korrekt wiedergegeben sind.

- 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

Arndt-Eistert-Reaktion: (2 P)

1. Schritt: Umsetzen der Säure zum Säurechlorid mit $SOCl_2$ (2 P)

2. Schritt: Umsetzung des Säurechlorids mit Diazomethan zum Diazoketon (2 P)

3. Schritt: Erwärmen führt zum Keten unter N_2 -Abspaltung und R-Wanderung (2 P)

4. Schritt: Ketene addieren Wasser zur verlängerten Carbonsäure (2 P)

Aufgabe 4

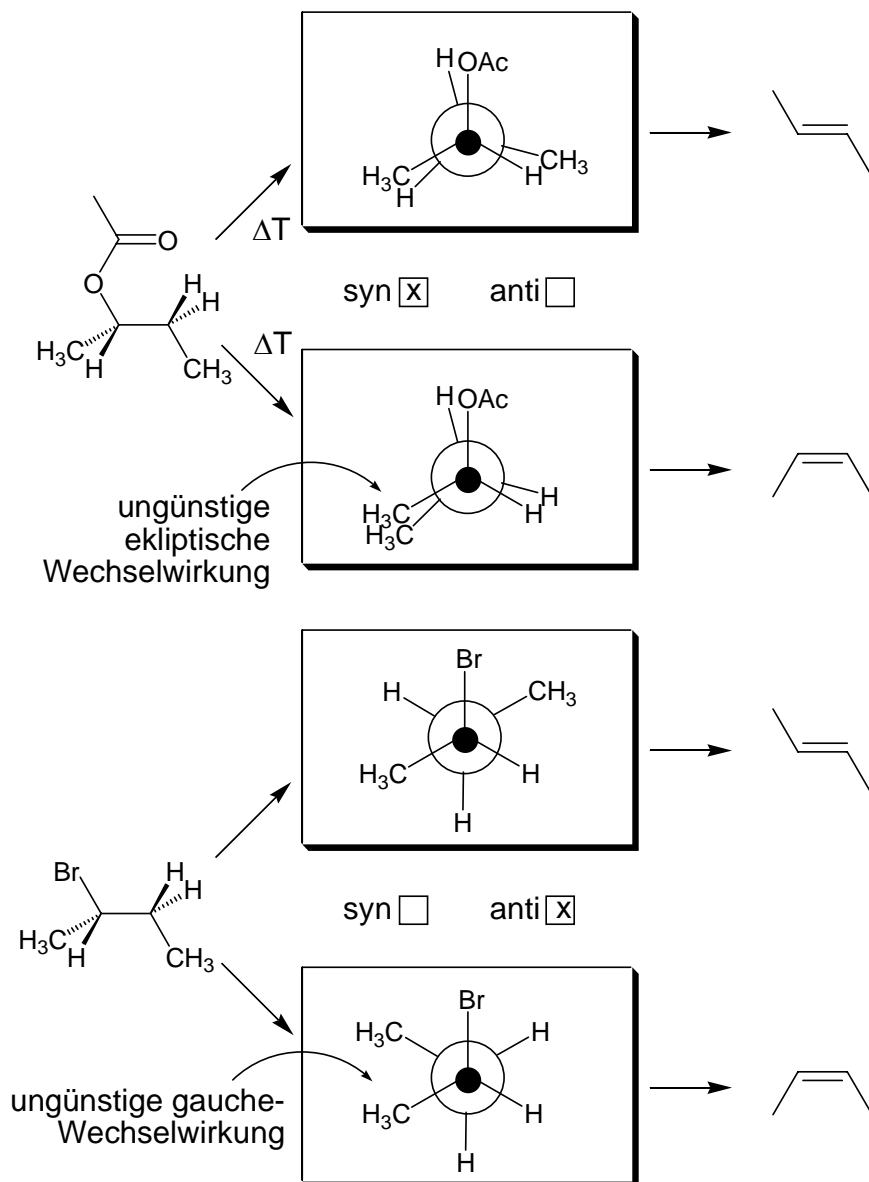
insgesamt 18 Punkte

a) Im folgenden Schema sehen Sie zwei Eliminierungsreaktionen, die beide bevorzugt zur *trans*-Doppelbindung führen. In beiden Fällen finden Sie am β -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:

Cope-Eliminierung (2 P)

verläuft mechanistisch nach:

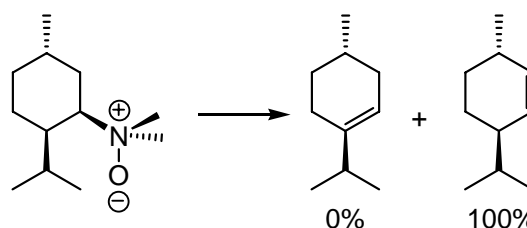
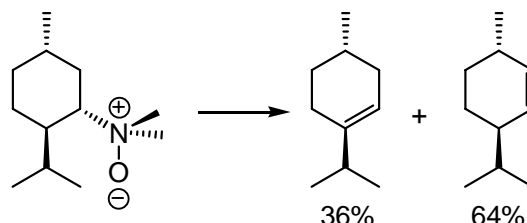
E2 (2 P) (natürlich syn, aber trotzdem E2)

Erklärung (in Stichworten, bitte):

unten steht die iso-Propylgruppe

syn-periplanar, daher keine Eliminierung

möglich (4 P)

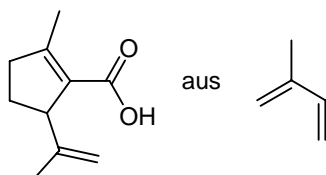


Aufgabe 5

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



1. Schritt: *Oxidation des Aldehyds zur Carbonsäure (z.B. mit Eisensalzen und Luftsauerstoff, andere korrekte Ox-Mittel sind ok. Permanganat geht nicht (reagiert mit DB))* 2 P
2. Schritt: *Wasserabspaltung aus Aldolprodukt (mit Säure, Wasser, Wärme)* 2 P
3. Schritt: *Aldolreaktion, die den 5-Ring rückwärts gedacht öffnet* 2 P
4. Schritt: *Ozonolyse mit reduzierender Aufarbeitung (der Umweg über das Aldehyd ist effizienter, da sich Carbonsäuren nur unter sehr stark basischen Bedingungen in α -Stellung deprotonieren lassen)* 2 P
5. Schritt: *Diels-Alder-Dimerisierung zweier der gegebenen Edukte* 2 P

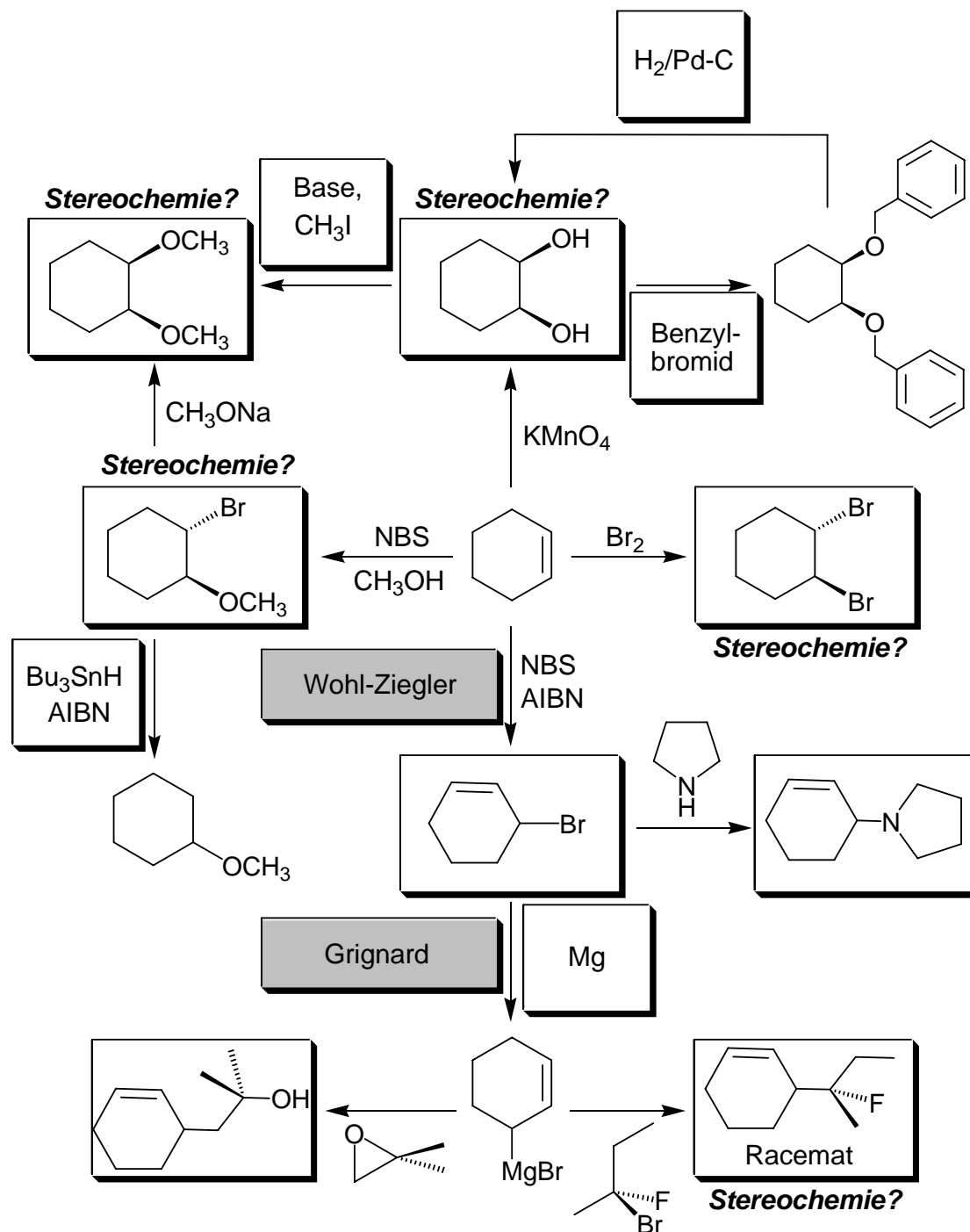
((wer die Ozonolyse oxidierend aufgearbeitet hat und die Aldol in der entstehenden Ketosäure durchgeführt hat, bekommt nur 1 P abgezogen))

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!

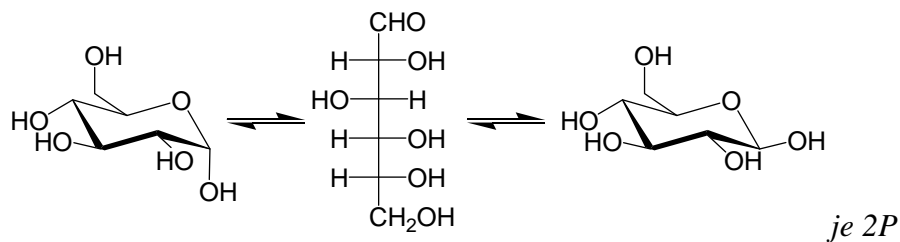
33 Punkte



((je 2 Punkte für jedes richtige Kästchen, zusätzlich je 1 Punkt für korrekte Stereochemie und die beiden Namen))

Aufgabe 7**insgesamt 16 Punkte**

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

- c) Der Drehwert reiner β -(D)-Glucopyranose beträgt 19° (genau genommen $18,7^\circ$, aber Sie dürfen der Einfachheit halber mit 19° rechnen!). Berechnen Sie aus den gegebenen Drehwerten die Gleichgewichtslage für α - und β -(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

$$\alpha^{Glgew} = x\alpha^{\alpha-Form} + y\alpha^{\beta-Form} \quad ((3 \text{ Punkte}))$$

α : jeweiliger Drehwert; x, y : Molenbrüche der α - bzw. β -Form, für die gilt:

$$y = 1 - x, \quad ((1 \text{ Punkt}))$$

wenn man annimmt, dass die offenkettige Form im Gleichgewicht eine vernachlässigbare Rolle spielt. Damit gilt:

$$\alpha^{Glgew} = x\alpha^{\alpha-Form} + (1-x)\alpha^{\beta-Form}$$

Durch Äquivalenzumformungen und Auflösen nach x erhält man:

$$x = \frac{\alpha^{Glgew} - \alpha^{\beta-Form}}{\alpha^{\alpha-Form} - \alpha^{\beta-Form}} \quad ((\text{Rechenweg: } 4 \text{ Punkte}))$$

Einsetzen zeigt: Es geht wirklich ohne Taschenrechner (die realen Werte für Glucose weichen etwas ab, sind dem hier erhaltenen Ergebnis mit $x = 0,36$ aber hinreichend ähnlich):

$$x = \frac{50 - 19}{112 - 19} = \frac{31}{93} = \frac{1}{3} = 0,333333333$$

Auf 100% bezogen also: 33% α -D-Glucopyranose : 67% β -D-Glucopyranose

((Ergebnis, egal ob als $x=0,333$ angegeben oder in Prozent: 2 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

Wenn Sie sich immer noch nicht sicher sind, wie diese STANDARD-Diels-Alder-Produkte aussehen, dann schlagen Sie sie bitte nach und lesen das entsprechende Kapitel dazu. Inzwischen sollten Sie in der Lage sein, eine korrekte Zeichnung anzufertigen

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

Je ÜZ 2 P (einmal Anhydrid-O von der CH₂-Spitze des Cyclopentadiens wegzeigend, einmal in die selbe Richtung in beiden ÜZ koplanare Anordnung der Ring)

endo-ÜZ

exo-ÜZ

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

4 Punkte

Je 2 P für die beiden richtigen HOMO-LUMO-Paarungen

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

3 Punkte

Sekundäre Orbitalwechselwirkungen