

Institut für Chemie der Freien Universität Berlin

Klausur zur Vorlesung OC IIb

Datum: 18.2.2011

Verfasser: Christoph Schalley

erreichbare Höchstpunktzahl

Klausur + Quickies: 200

zum Bestehen erforderlich:

Klausur + Quickies: 100

Assistenten

Summe:

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

Nachname: +-----+	<input type="checkbox"/> Ich nehme in diesem Semester am Praktikum teil.
Vorname: +-----+	<input type="checkbox"/> Ich habe noch nicht am Praktikum teilgenommen.
Matrikelnr. +-----+	<input type="checkbox"/> Ich habe das Praktikum in einem früheren Semester absolviert.
Studienfach: <input type="checkbox"/> Biochemie Diplom <input type="checkbox"/> Biochemie Bachelor <input type="checkbox"/> Chemie <input type="checkbox"/> Lehramt <input type="checkbox"/> +-----+	

Bitte beachten Sie:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter! Bitte lösen Sie nicht die Heftung!!!
- Verwenden Sie zunächst die Rückseiten der Klausurblätter als Schmierpapier! Auf der Rückseite eingetragene Lösungen, die gewertet werden sollen, kennzeichnen Sie bitte eindeutig und verweisen Sie unter dem Aufgabentext auf die Lösung auf der Rückseite! Nicht als Lösung gekennzeichnete Eintragungen auf der Rückseite werden nicht gewertet.
- Um Mißverständnisse (Täuschungsversuch) auszuschließen, verwenden Sie bitte kein eigenes Papier. Wir händigen Ihnen zusätzliches Schmierpapier aus, falls erforderlich. *Anmerkung für Fachschaftler:* Sie brauchen die Klausuraufgaben nicht abzuschreiben. Sie werden nach der Klausur ins Netz gestellt und sind für alle zugänglich.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
- 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.

In der Klausur können maximal 180 Punkte, in den Quickies 40 Punkte erreicht werden. Zum Bestehen sind insgesamt mindestens 100 Punkte zu erzielen, die Höchstpunktzahl ist 200. Punkte aus Quickies, die über die 20 für die Höchstpunktzahl erforderlichen hinausgehen, zählen als Bonuspunkte für die Klausur.

Aufgabe 1

insgesamt 23 Punkte

Ein unerfahrener Praktikant hat Reste einer 30%-igen H_2O_2 -Lösung in einen Abfallbehälter mit organischen Lösemitteln entsorgt. Eine Rekonstruktion der zuletzt durchgeführten Experimente ergibt, dass der Inhalt des Abfallbehälters leicht sauer ist und überwiegend Aceton enthält.

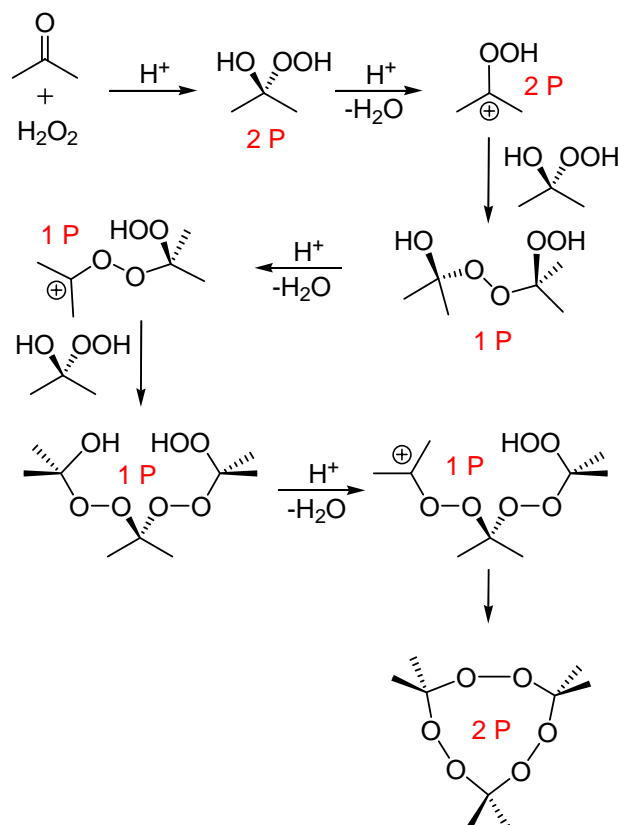
a) Welches Gefahrenpotential ergibt sich aus dieser Situation (Stichwort reicht)?

1 Punkt

Es bildet sich explosives Acetonperoxid (Stichwort "explosiv" reicht)

b) Formulieren Sie den Bildungsweg der problematischen Substanz, die oft als APEX oder TATP bezeichnet wird und dazu geführt hat, dass Getränkeflaschen nicht mehr mit in Flugzeuge genommen werden dürfen! Ein detaillierter Mechanismus ist nicht erforderlich; Sie können Protonierungs-/Deprotonierungssequenzen zu jeweils einem Schritt zusammenfassen. Zeichnen Sie aber bitte alle sonstigen Intermediate der Reaktion!

10 Punkte



Je 1 P für jedes Intermediat. Da sich die einzelnen Schritte wiederholen, wird für das erste "Hemiacetal", das erste Oxoniumion und das Ringschlussprodukt je ein weiterer Punkt vergeben.

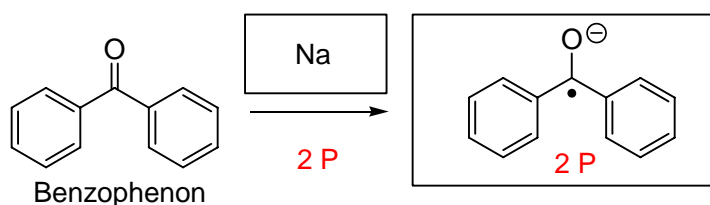
- c) Sie sind Praktikumsassistent und erfahren zuerst von diesem Problem. Der Praktikumsleiter ist nicht erreichbar. Welche Maßnahmen leiten Sie sofort ein (2 Stichworte)?

2 Punkte

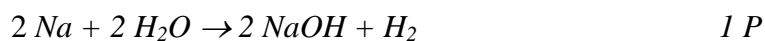
1. *Labor und Gebäude sofort räumen*
2. *Feuerwehr alarmieren und Kampfmittelräumdienst kommen lassen*

- c) Wie trocknen Sie Diethylether? Tragen Sie im folgenden Schema das Trocknungsreagenz ein! Wenn man Benzophenon hinzugibt, zeigt sich eine Blaufärbung, sobald alles Wasser entfernt wurde. Woher könnte die Blaufärbung rühren? Tragen Sie das Teilchen, das die Blaufärbung verursacht ebenfalls in das folgende Schema ein!

5 Punkte



Welche Reaktion läuft statt dessen mit Wasser ab und verhindert die Blaufärbung, solange der Ether noch feucht ist?



- d) Welche Vorsichtsmaßnahmen ergreifen Sie, wenn Sie mit Ethern arbeiten, um ungewollte Peroxidexplosionen zu vermeiden (mindestens 4 Stichworte)? Wie vernichten Sie die Rückstände aus der Trocknung?

5 Punkte

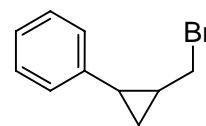
1. *Lichtausschluss* 1 P
2. *Schutzgas, kein Kontakt mit Sauerstoff* 1 P
3. *Peroxidtest mit Stärke/Iod-Papier* 1 P
4. *nie zur Trockne destillieren* 1 P

Trocknungsrückstände: *restliches Natrium in Isopropanol auflösen* 1 P

Aufgabe 2

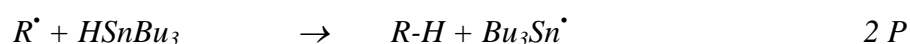
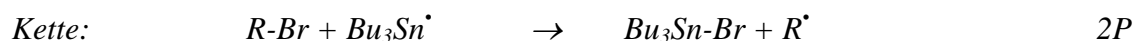
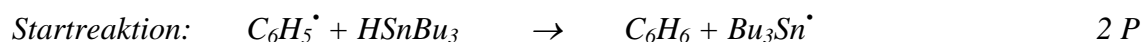
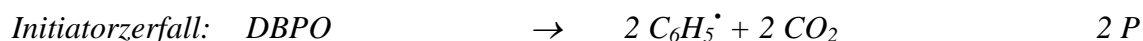
insgesamt 32 Punkte

- a) Formulieren Sie (ohne Berücksichtigung der Stereochemie) den vollständigen Mechanismus der Dehalogenierung von 1-(2-Bromomethyl)cyclopropyl)benzol mit Tributylzinnhydrid und Dibenzoylperoxid!



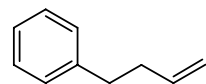
1-(2-(Bromomethyl)-cyclopropyl)benzol

12 Punkte



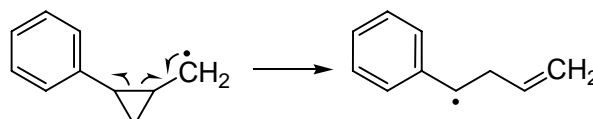
((die Disproportionierung soll hier zwar genannt werden, damit klar ist, dass Sie sie kennen. Wenn Sie aber mit Aufgabe b) weitermachen, werden Sie feststellen, dass der Dreiring sich öffnet, so dass die Disproportionierung mit einem anderen Radikal abläuft. Analoges gilt für die Rekombination der Cyclopropylradikale))

- b) Erklären Sie den überraschenden Befund, dass Sie nicht - wie erwartet - das entsprechende Methylcyclopropan, sondern 1-(But-3-enyl)benzol als Hauptprodukt erhalten, indem Sie den entscheidenden Umlagerungsschritt zeichnen, der während der Reaktion abläuft!



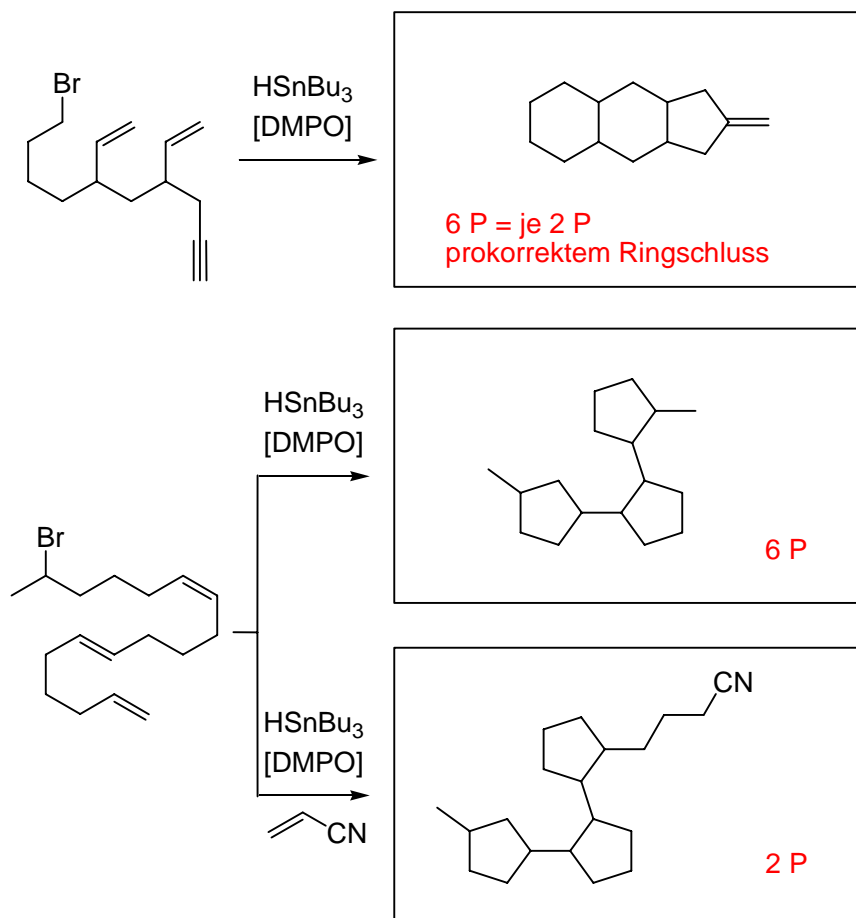
1-(But-3-enyl)benzol

3 Punkte



c) Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an!

14 Punkte



d) Spielt die Stereochemie der Doppelbindungen eine Rolle für die Struktur des Produkts? Begründen Sie Ihre Antwort in Stichworten!

3 Punkte

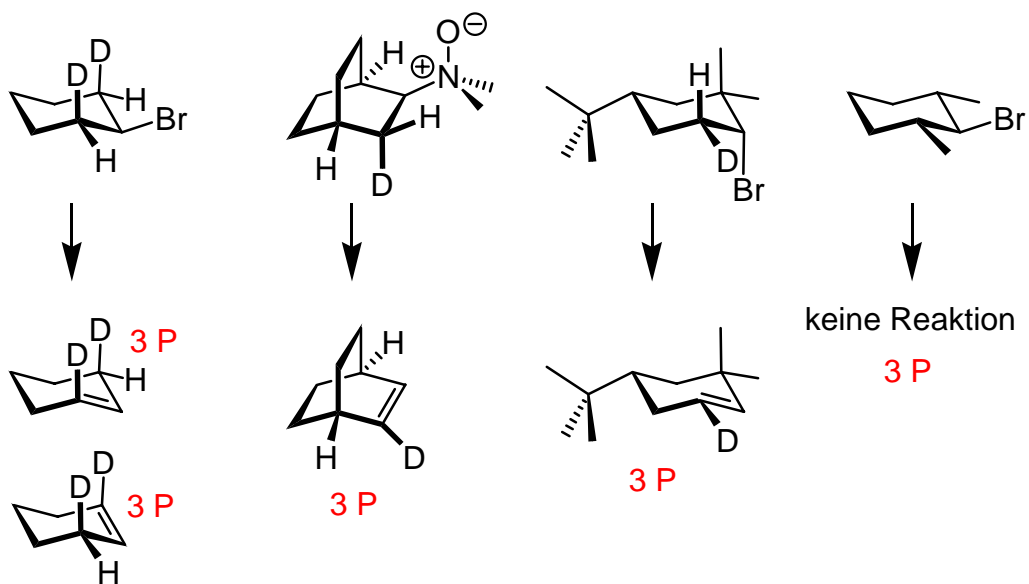
Nein (1 P), da Angriff des Radikals von oben oder unten erfolgt (beide Stereoisomere sind also möglich, 1 P) und da das jeweils entstehende Radikal freie Drehbarkeit in allen Substituenten aufweist (1 P). Sinngemäß analoge Antworten werden ebenfalls als richtig gewertet.

Aufgabe 3

insgesamt 24 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 jeweils das Hauptprodukt an! Hauptprodukt an! Sollten Stereoisomere gebildet werden können, geben Sie bitte alle möglichen Stereoisomere an!

15 Punkte



- b) Welche Basen würden Sie für eine E2-Eliminierung üblicherweise nutzen, um nucleophile Substitutionen als Konkurrenzreaktion zurückzudrängen? Zeichnen Sie je ein Beispiel für drei verschiedene Typen von Basen!

9 Punkte

Typ 1: Hydride (NaH, KH...)

Typ 2: Li-Amide (LDA, ...)

Typ 3: Amidine (DBU, ...)

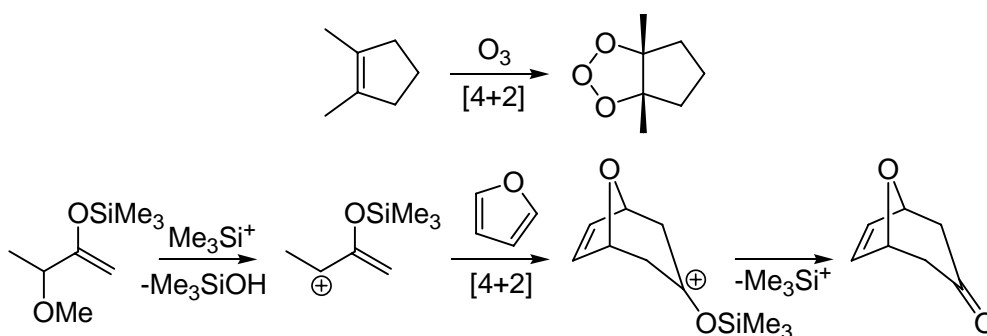
Typ 4: Phosphazenenbasen

je 3 P für jedes Beispiel

Aufgabe 4

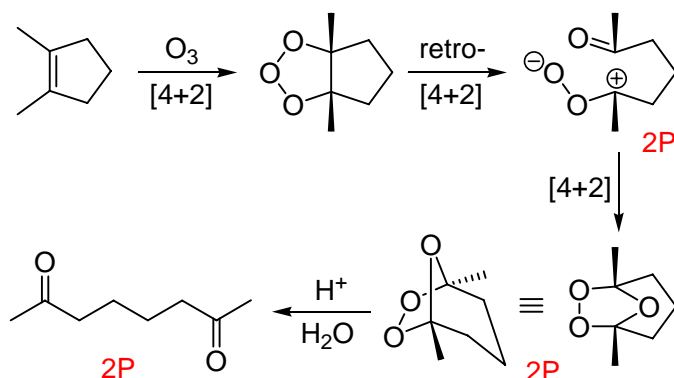
insgesamt 26 Punkte

In der folgenden Grafik sehen Sie zwei [4+2]- π -Elektronen-Cycloadditionen. Die erste Reaktion ist der erste Schritt der Ozonolyse, also eine 1,3-dipolare Cycloaddition, in der ein Fünfring ausgebildet wird. In der zweiten Reaktion reagiert ein Allylkation mit einem Dien, in diesem Fall Furan. Furan ist zwar ein Aromat, aber seine Resonanzenergie ist nicht hoch genug, um solche Cycloadditionen zu verhindern. Gezeigt sind auch die Reaktionen, die zur Bildung des Allylkations und zum finalen, stabilen bityklischen Produkt führen; der Fokus liegt hier aber auf dem zentralen Cycloadditionsschritt.



- a) Vervollständigen Sie den Mechanismus der Ozonolyse! Den abschließenden Hydrolyseschritt brauchen Sie nicht detailliert wiederzugeben. Zeichnen Sie hier lediglich das Endprodukt nach saurer Aufarbeitung!

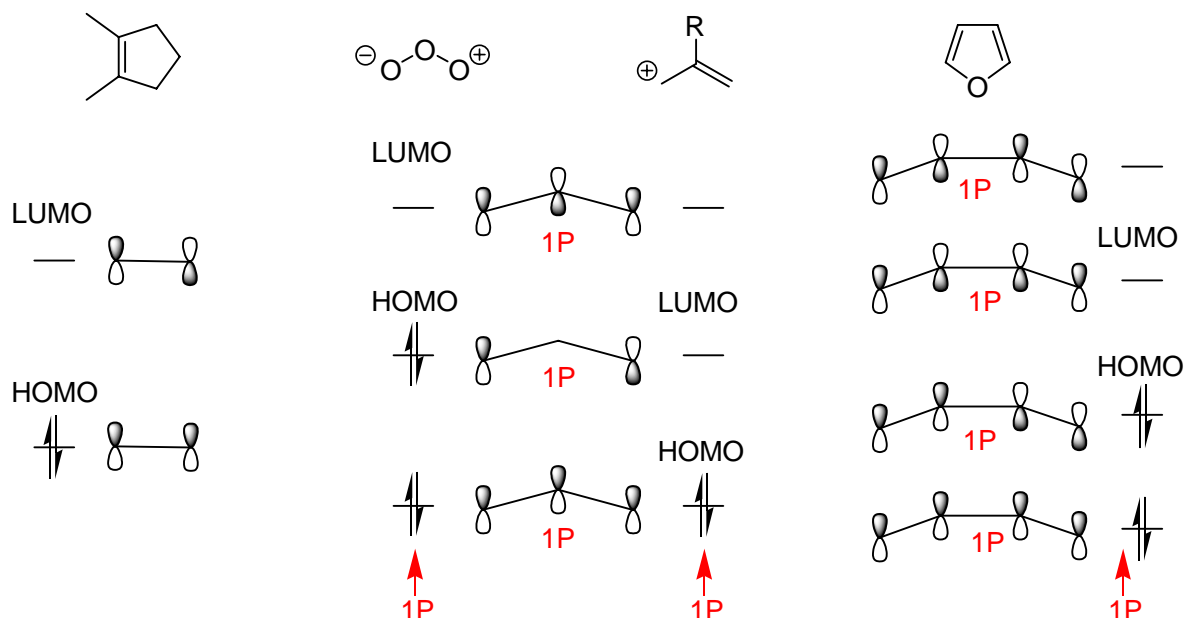
6 Punkte



Wie das Sekundärozonid gezeichnet ist, spielt keine Rolle, solange eindeutig erkennbar ist, wie es aussieht.

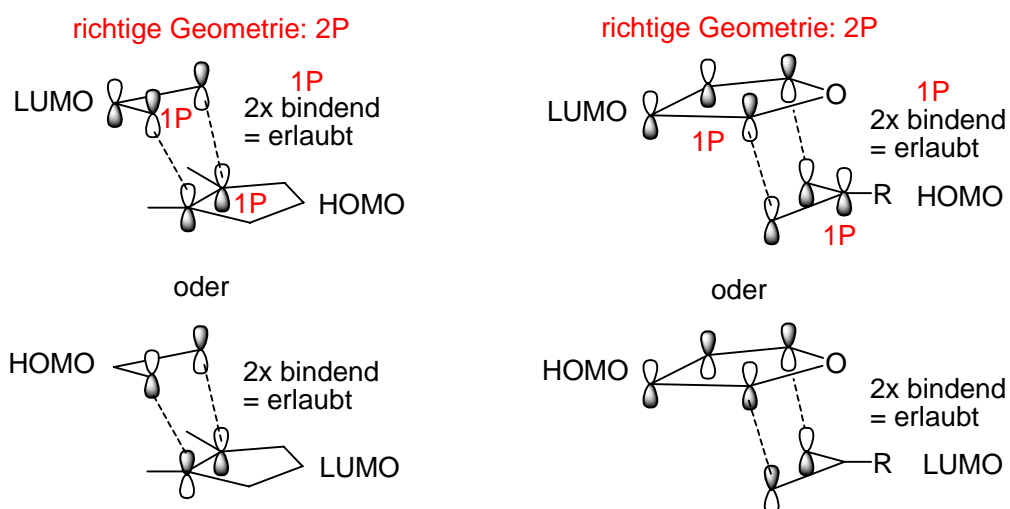
- b) Konstruieren Sie die Molekülorbitale der an diesen Reaktionen beteiligten π -Systeme, indem Sie das folgende Schema analog zum Alken links vervollständigen. Besetzen Sie die Orbitale mit Elektronen und bezeichnen Sie die HOMOs und LUMOs!

10 Punkte



- c) Zeichnen Sie für beide Reaktionen die Übergangszustände so, dass die relative Anordnung der Reaktionspartner zueinander im Raum eindeutig zu erkennen ist! Tragen Sie geeignete Molekülorbitale ein und belegen Sie, dass beide Cycloadditionen nach den Woodward-Hoffman-Regeln thermisch erlaubt ablaufen!

10 Punkte



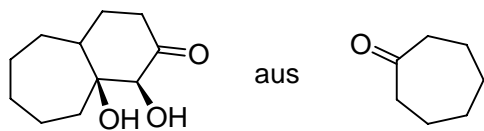
Die Wahl der richtigen Orbitale (eine der HOMO/LUMO-Kombinationen) ist wesentlich. Ist eines falsch, werden beide Punkte für die Orbitalwahl abgezogen, auch wenn das andere Orbital korrekt gewählt ist..

Aufgabe 5

insgesamt 33 Punkte

Entwickeln Sie möglichst effiziente Retrosynthesen für die folgenden Verbindungen! Geben Sie die benötigten Reagenzien über den Retrosynthese Pfeilen an!

12 Punkte



immer je 2 P für die richtigen Schritte, 1 P für die richtigen Reagenzien

Retrosynthetisch folgen aufeinander:

OsO₄-Oxidation der Doppelbindung zum Phenol 3 P

Eliminierung von Wasser (H⁺/ΔT) aus dem Aldolprodukt 3 P

Aldolreaktion zum Ringschluss 3 P

Michael-Addition mit Vinylmethylketon 3 P

Aufbau des Ringsystems erfolgt also in einer Robinson-Annelierung

12 Punkte



Zuerst Schnitt links neben der Methylgruppe,

gibt ein umgepoltes Benzophenon (Cyanid) und ein Michaelsystem 3P

dann Aufbau des Michael Systems durch Eliminierung von Wasser aus dem Aldolprodukt 3 P

Gekreuzte Aldol würde zu Chaos führen, daher Steuerung nötig

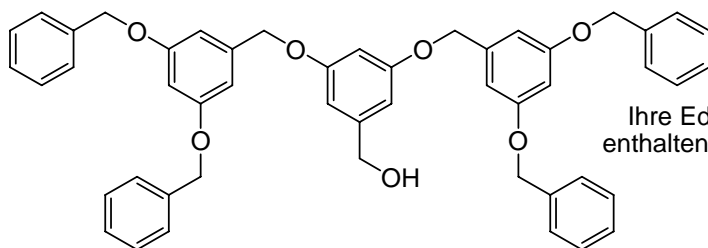
Möglichkeit 1: Enamine

Möglichkeit 2: Silylenolether

Möglichkeit 3: Einführen einer Estergruppe (doppelt aktiviert)

egal welche Methode Sie gewählt haben 6 P

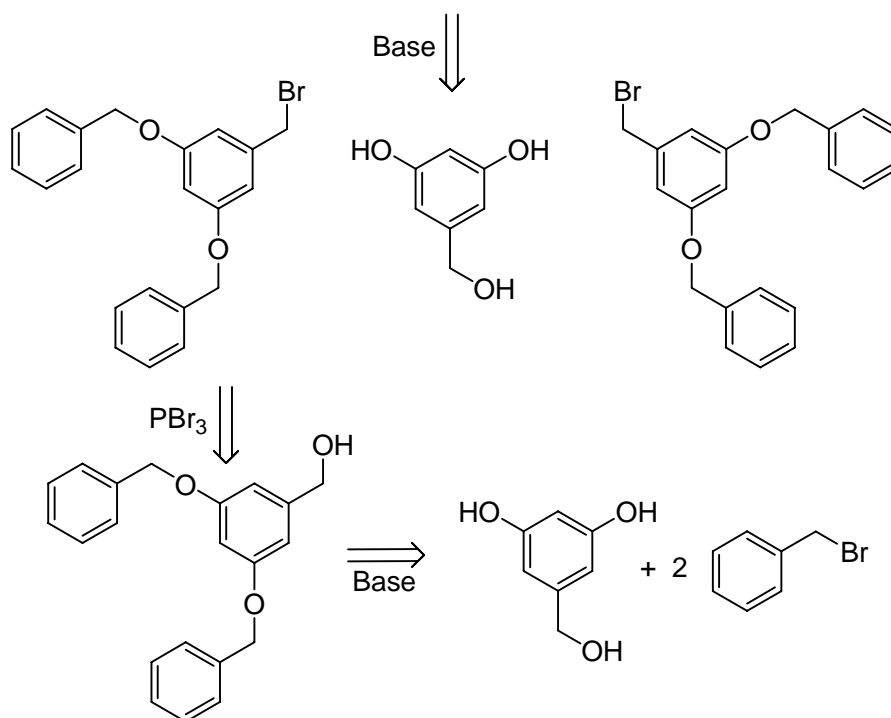
wenn Sie nur eine einfache ungesteuerte Aldol vorsehen -3 P Abzug



Ihre Edukte sollen maximal 1 aromatischen Ring enthalten. Die terminalen Phenylgruppen können Sie mit "Ph" abkürzen!

Tipp: Überlegen Sie, ob Methanol saurer ist als Phenol?

Retrosynthese von innen nach außen. Die Eleganz dieser Retrosynthese besteht darin, dass keine Schutzgruppen für die benzyliche OH-Gruppe erforderlich sind, weil die phenolischen OH-Gruppen leichter deprotonierbar sind als die benzyliche und die Alkylierung so ausschließlich dort erfolgt. Außerdem können Sie elegant die Symmetrie des Moleküls ausnutzen.

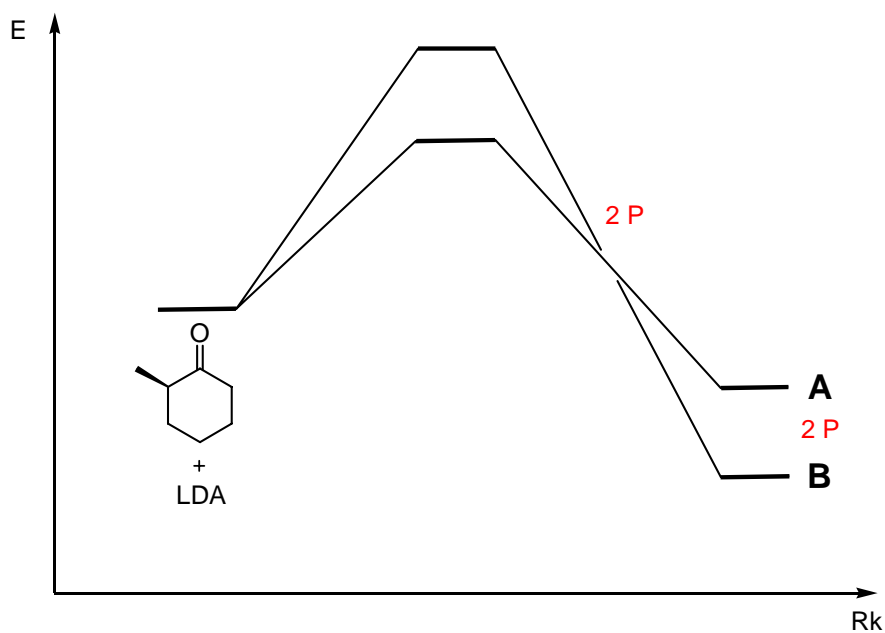
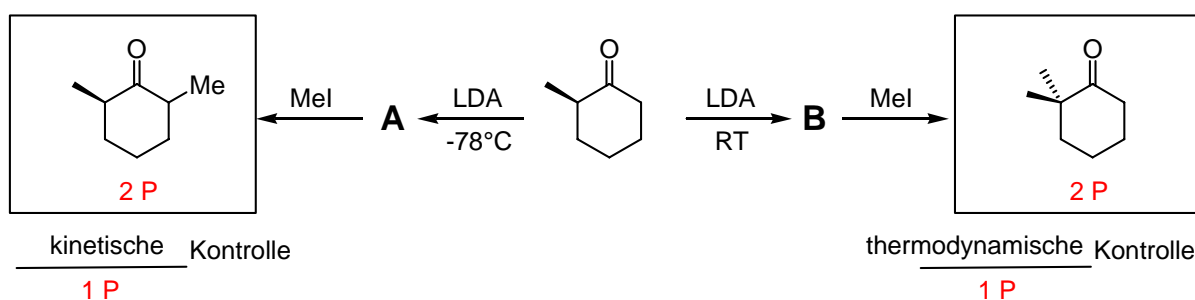


Welche Base Sie gewählt haben, ist nicht so entscheidend. Wir werten alle einigermaßen brauchbaren Basen als richtig.

Aufgabe 6

insgesamt 10 Punkte

Mit Hilfe der Temperatur können Sie in der unten gezeigten Reaktion steuern, welches der beiden Enolate **A** oder **B** gebildet wird. Tragen Sie die Produkte der beiden Reaktionen in die Kästchen ein! Welches Produkt entsteht unter kinetischer, welches unter thermodynamischer Kontrolle? Bitte ordnen Sie die beiden Begriffe unter den Kästchen den Produkten zu! Welches Produkt ist das stabilere? Benennen Sie im Potentialenergiendiagramm die beiden Produkte mit **A** und **B**! Verbinden Sie dann die beiden Übergangszustände korrekt mit den beiden Produkten!

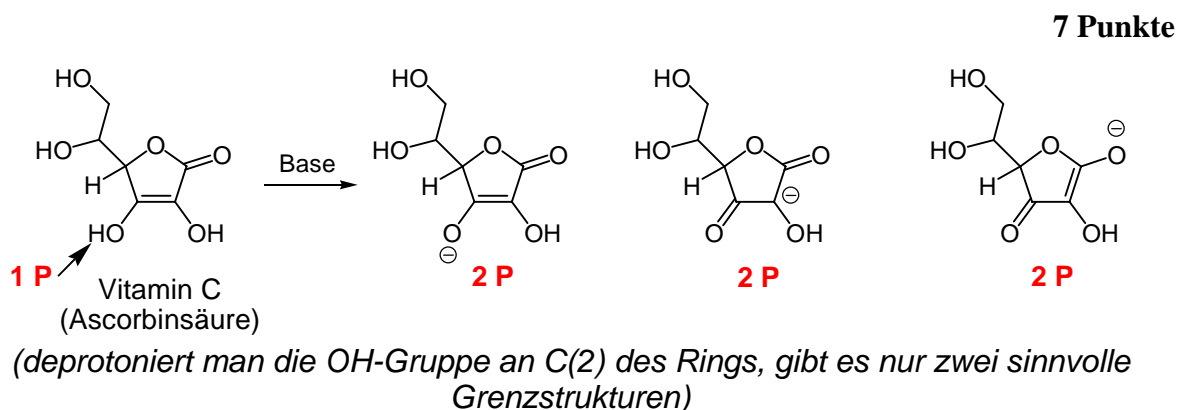


Aufgabe 7

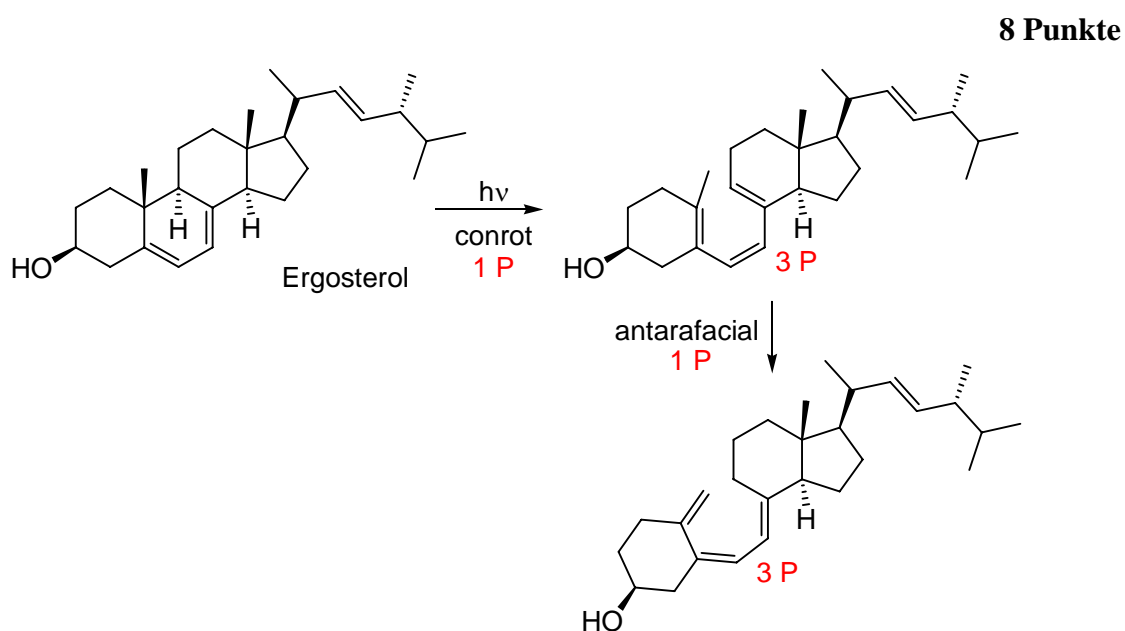
insgesamt 32 Punkte

Zum Schluss noch der Vitamingalopp:

- a) Ascorbinsäure (Vitamin C) reagiert in wässriger Lösung ähnlich sauer wie eine Carbon-säure. Markieren Sie das am stärksten saure Proton mit einem Pfeil und zeichnen Sie me-somere Grenzformeln, die die Stabilisierung des resultierenden Anions zeigen!

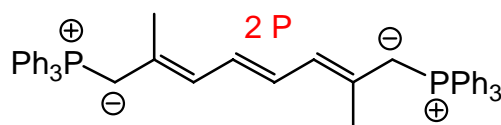
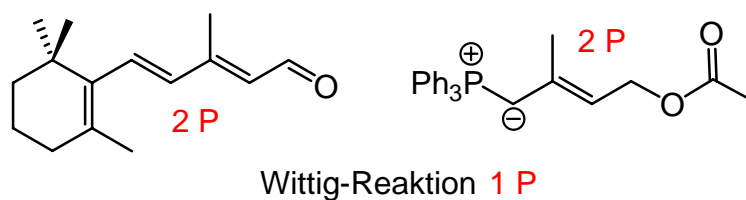
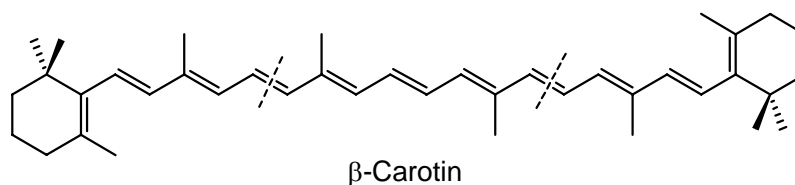
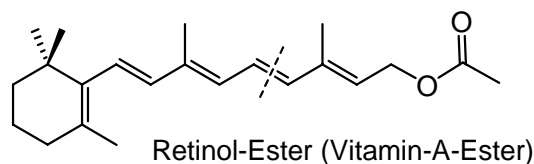


- b) Vitamin D2 bildet sich aus Ergosterol. Dabei laufen nacheinander zwei perizyklische Reaktionen ab, die eine durch Licht, die andere thermisch induziert. Vervollständigen Sie den Weg zum Vitamin D2! Geben Sie mit je einem Stichwort an, wie die beiden Reaktionen gemäß der Woodward-Hoffman-Regeln verlaufen!



- c) Vitamin A und β -Carotin werden großtechnisch mit Hilfe einer Namensreaktion hergestellt. Geben Sie den Namen an und zeichnen Sie die drei benötigten Edukte!

7 Punkte



- d) Die Natur setzt für Umpolungsreaktionen unter anderem Thiazoliumsalse ein. Überlegen Sie, wie Sie α -Ketocarbonsäuren mit Hilfe des gezeigten Reagenz' decarboxylieren können! Tip 1: Das Thiamin (Vitamin B₁) besitzt ein saures Kohlenstoffatom im Fünfring (welche der vielen C-H-Bindungen im Fünfring könnte gemeint sein?). Tip 2: Das bei der Deprotonierung entstehende Zwitterion kann als Nukleophil reagieren und verhält sich ähnlich wie das Cyanid bei der Benzoinkondensation. Formulieren Sie einen Mechanismus, nach dem α -Ketocarbonsäuren mit Thiamin decarboxyliert werden können! Sie können dabei die Substituenten am Thiamin-Fünfring wie gezeigt durch R, R' abkürzen.

10 Punkte

