

Institut für Chemie der Freien Universität Berlin

Klausur zur Vorlesung OC IIb

Datum: 25.3.2011

Verfasser: Christoph Schalley

erreichbare Höchstpunktzahl

Klausur + Quickies: 200

zum Bestehen erforderlich:

Klausur + Quickies: 100

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 keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
- 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.

Regelung zum Datenschutz:

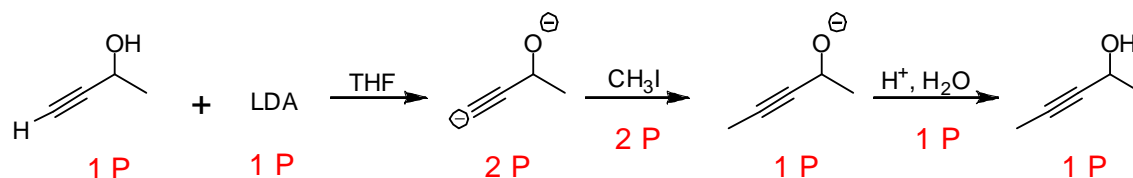
Die Ergebnisse stellen wir in einer Liste nach Matrikelnummern ohne Namensnennung und durch ein Passwort geschützt ins Netz. Sie können dieser Regelung widersprechen, wenn Sie damit nicht einverstanden sind. Bitte kreuzen Sie hier auf diesem Deckblatt Ihre Präferenz an (kein Kreuz = einverstanden). Aus mangelnder Verfügbarkeit der notwendigen Ressourcen können wir Ihnen dann Ihre Ergebnisse leider nur in der Klausureinsicht persönlich bekannt geben.

Mit der Regelung bin ich *einverstanden* *nicht einverstanden.*

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.

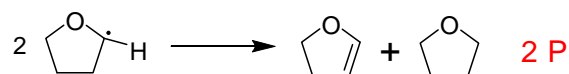
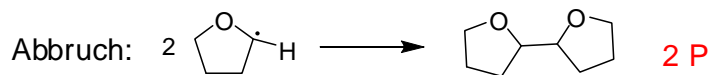
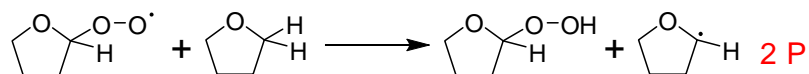
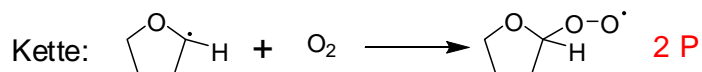
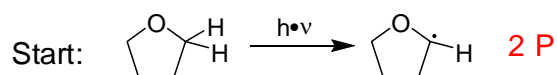
Aufgabe 1**insgesamt 40 Punkte**

- a) Sie möchten 3-Butin-2-ol an der terminalen Alkingruppe methylieren. Schreiben Sie die Reaktion mit allen benötigten Reagenzien, den durchlaufenen Zwischenstufen und dem entstehenden Produkt auf. Tipp: Werden für eine selektive Alkylierung Schutzgruppen benötigt? Warum/warum nicht?

10 Punkte

keine Schutzgruppe nötig, da C-Nucleophil stärker
1 P

- b) Die Reaktion wird in Tetrahydrofuran durchgeführt. Welches Gefahrenpotential kann es geben, wenn THF über eine längere Zeit Licht und Luft ausgesetzt ist? Geben Sie den Namen der Reaktion an, die dann abläuft und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus!

12 Punkte

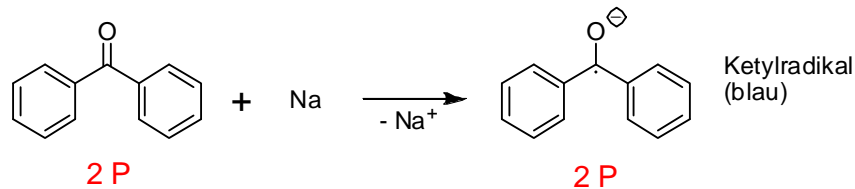
Name: Autoxidation 2 P

- c) Die Reaktion wird in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt. Die Lieferungen, die wir von diesem Lösemittel bekommen, enthalten oft einen signifikanten Wasseranteil, der die Reaktion stört. Wie trocknen Sie das benötigte THF vor der Reaktion? Geben Sie das Trocknungsreagenz an! Welchen Farbindikator können Sie verwenden, der Ihnen anzeigt, wann das Lösemittel vollständig wasserfrei ist? Formulieren Sie dafür die Reaktion, die das Trocknungsreagenz mit dem Indikator eingeht und das blau gefärbte Produkt!

6 Punkte

Trocknungsreagenz: *Na oder Na/K-Legierung* **2 P**

Indikatorreaktion:



- d) Geben Sie vier Maßnahmen an, die den gefahrlosen Umgang mit Ethern ermöglichen!

4 Punkte

1. *Lichtausschluss* **2 P**
2. *Luftausschluss* **2 P**
3. *Peroxidtest vor Verwendung* **2 P**
4. *nicht zur Trockne destillieren* **2 P**

- d) Sie führen eine Methylierung mit Methyljodid durch, das bei 42°C siedet. Benennen Sie das gesundheitliche Gefahrenpotential von Methyljodid! Geben Sie an, wie Sie Reste dieser Substanz sicher entsorgen können, indem Sie eine Reaktion vorschlagen, mit der Sie es in eine ungefährliche Form überführen können!

4 Punkte

Gesundheitsgefahr: *Lungenkrebs durch Einatmen* **2 P**

Beseitigung der Reste: *25%-ige Ammoniaklösung* **2 P**



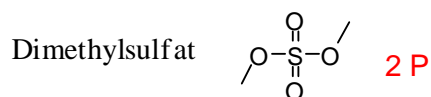
- e) Wenn Sie Methylchlorid und Methylbromid bestellen, müssen Sie gegenüber dem Händler eine Endverbleibserklärung abgeben. Welche umweltschädliche Wirkung haben diese Reagenzien, wenn sie in die Atmosphäre gelangen?

2 Punkte

ozonschädigende Wirkung **2 P**

- f) Nennen Sie ein anderes Alkylierungsmittel, mit dem Sie die Gefahren für die Umwelt vermeiden und die für Ihre Gesundheit zwar nicht vollständig bannen, aber zumindest einschränken können! Zeichnen sie seine Strukturformel!

2 Punkte

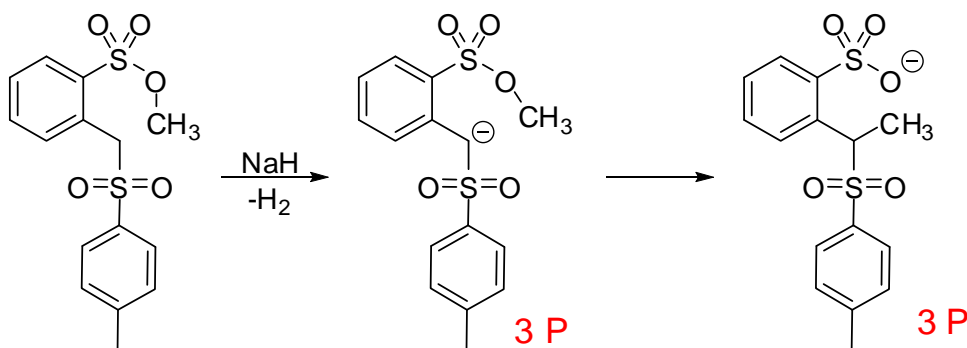


Aufgabe 2

insgesamt 18 Punkte

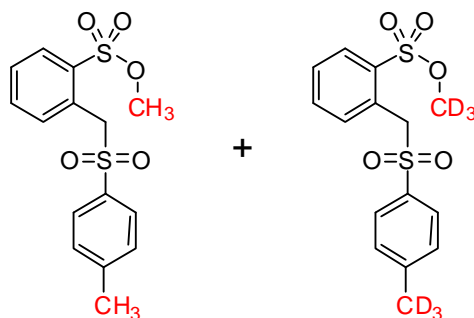
- a) Albert Eschenmoser hat das Verhalten des folgenden Moleküls unter stark basischen Bedingungen untersucht. Welche Reaktion läuft ab, wenn Sie es mit einer nicht-nukleophilen Base wie Natriumhydrid umsetzen? Zeichnen Sie das durch Deprotonierung entstehende Intermediat und das Produkt der auf die Deprotonierung folgenden Weiterreaktion! Tipp 1: Eine Sulfonylgruppe hat ähnliche Eigenschaften wie eine Carbonylgruppe. Tipp 2: Überlegen Sie, was das Vinylogie-Prinzip aussagt.

6 Punkte



- b) Wie können Sie mit Hilfe von Isotopenmarkierungen zeigen, dass die Reaktion NICHT INTRAmolekular über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, sondern streng INTERmolekular verläuft? Zeichnen Sie die beiden Edukte, die Sie für dieses Kreuzmarkierungsexperiment benötigen und geben sie die Isotopenverteilungen der Produkte an, die Sie für eine streng intra- und eine streng intermolekular ablaufende Reaktion erwarten!

8 Punkte



INTRAmolekulare Reaktion: $D_0 : D_3 : D_6 = 1 : 0 : 1$ 2 P

INTERmolekulare Reaktion: $D_0 : D_3 : D_6 = 1 : 2 : 1$ 2 P

- c) Tatsächlich beobachtet man im Experiment, dass die Reaktion ausschließlich intermolekular verläuft. Erklären Sie diesen Befund (in Stichworten!)

4 Punkte

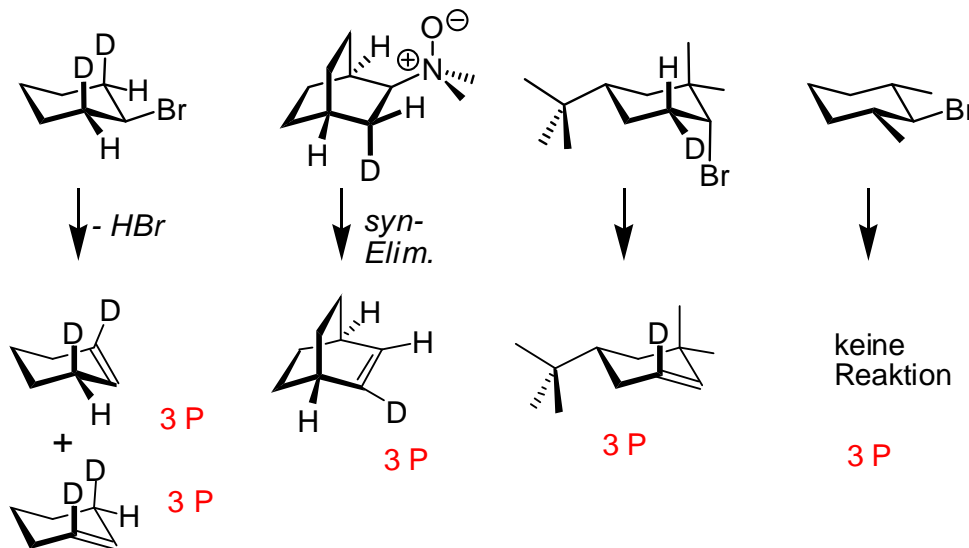
- S_N2 -Mechanismus **2 P**
- Rückseitenangriff mit Winkel($Nu-C-X$) = 180° im 6-Ring nicht möglich **2 P**

Aufgabe 3

insgesamt 24 Punkte

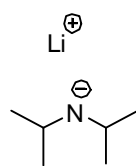
- a) Geben Sie an, welche Produkte Sie unter E2-Bedingungen aus den folgenden Edukten erhalten! Beachten Sie dabei, was Sie über stereoelektronische Effekte bei der Eliminierung gelernt haben! Geben Sie jeweils das Hauptprodukt an! Sollten Stereoisomere gebildet werden können, geben Sie bitte alle möglichen Stereoisomere an!

15 Punkte



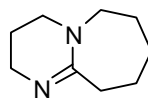
- b) Zeichnen Sie die Strukturformeln von LDA, DBU und Schwesingers P1-Base!

9 Punkte



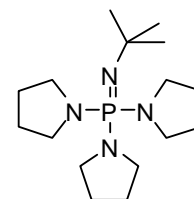
3 P

LDA



3 P

DBU



3 P

P1

Aufgabe 4

insgesamt 43 Punkte

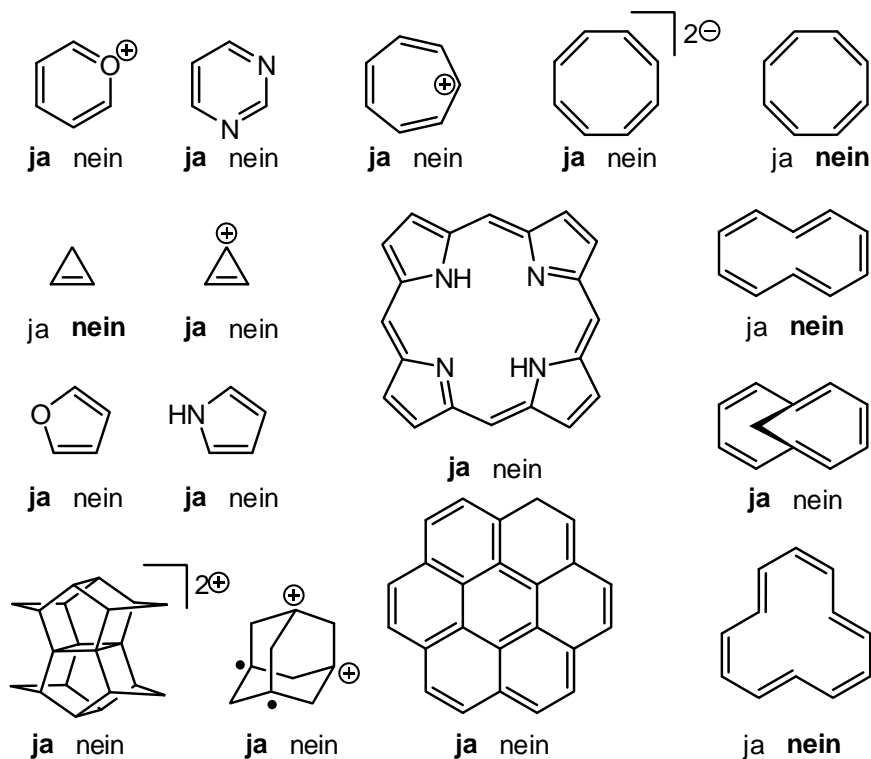
a) Geben Sie sechs Kriterien für Aromatizität an! je 1 P

6 Punkte

1. *konjugiertes zyklisches π -System*
2. *$4n+2$ π -Elektronen*
3. *planar, keine alternierenden Bindungslängen*
4. *Resonanzenergie*
5. *S_EAr statt Addition*
6. *NMR-Verschiebung, diamagnetisch*

b) Sind die folgenden Moleküle aromatisch? je 1 P

16 Punkte



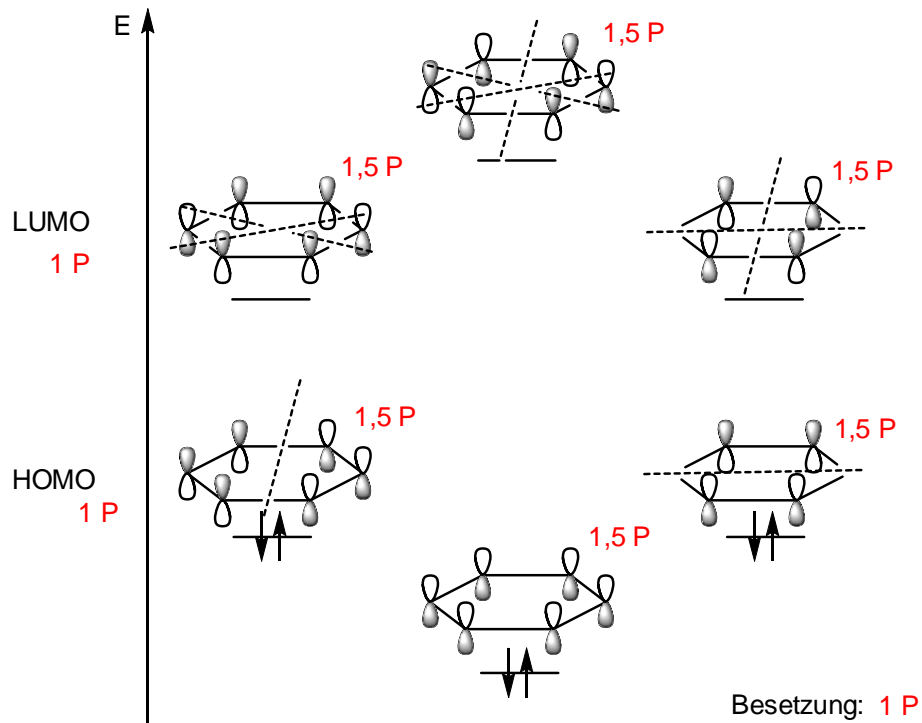
c) Das Pagodan-Dikation und das Adamantan-Dikationdiradikal unten links sind keine klassischen Aromaten im Sinne der oben genannten Kriterien. Wie nennt man die beiden Typen von Aromatizität, die hier auftreten?

2 Punkte

1. Pagodan-Dikation: *in-plane-Aromatizität (σ -Arom.)* 1 P
2. Adamantan-Dikationdiradikal: *3D-Aromatizität* 1 P

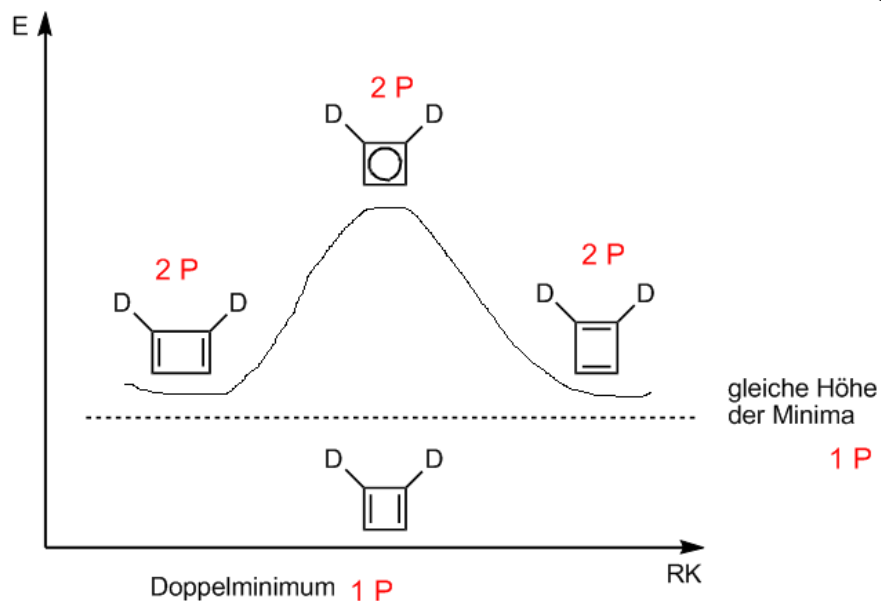
- c) Konstruieren Sie die Molekülorbitale des π -Systems von Benzol! Besetzen Sie die Orbitale mit Elektronen und bezeichnen Sie die HOMOs und LUMOs! Tragen Sie als Hilfestellung auch die Knotenflächen gestrichelt ein!

11 Punkte



- c) Zeichnen Sie die Potentialenergiefläche der Doppelbindungsisomerisierung für das gezeigte Dideuterocyclobutadien! Tragen Sie bei allen Minima und Übergangszuständen eine Zeichnung ein, aus die Geometrie des Moleküls an diesen Punkten hervorgeht! Geben Sie an, ob die Doppelbindungen jeweils lokalisiert (als Doppelbindungen gezeichnet) oder delokalisiert (als "Kringel" gezeichnet) sind!

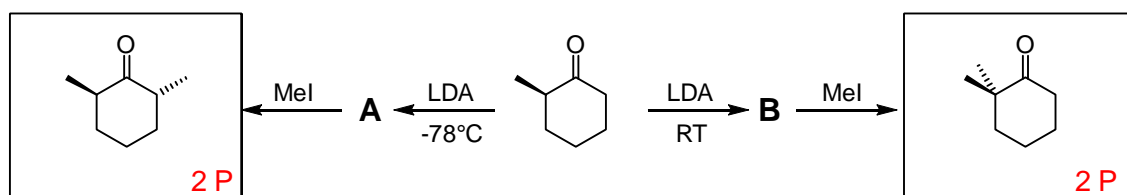
8 Punkte



Aufgabe 5

insgesamt 10 Punkte

- a) 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!

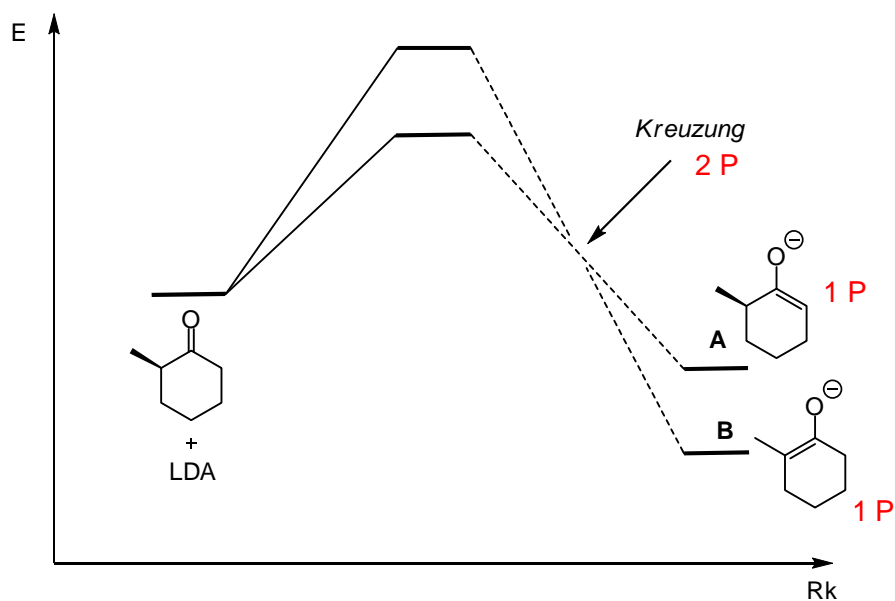


kinetische Kontrolle

1 P

thermodynamische Kontrolle

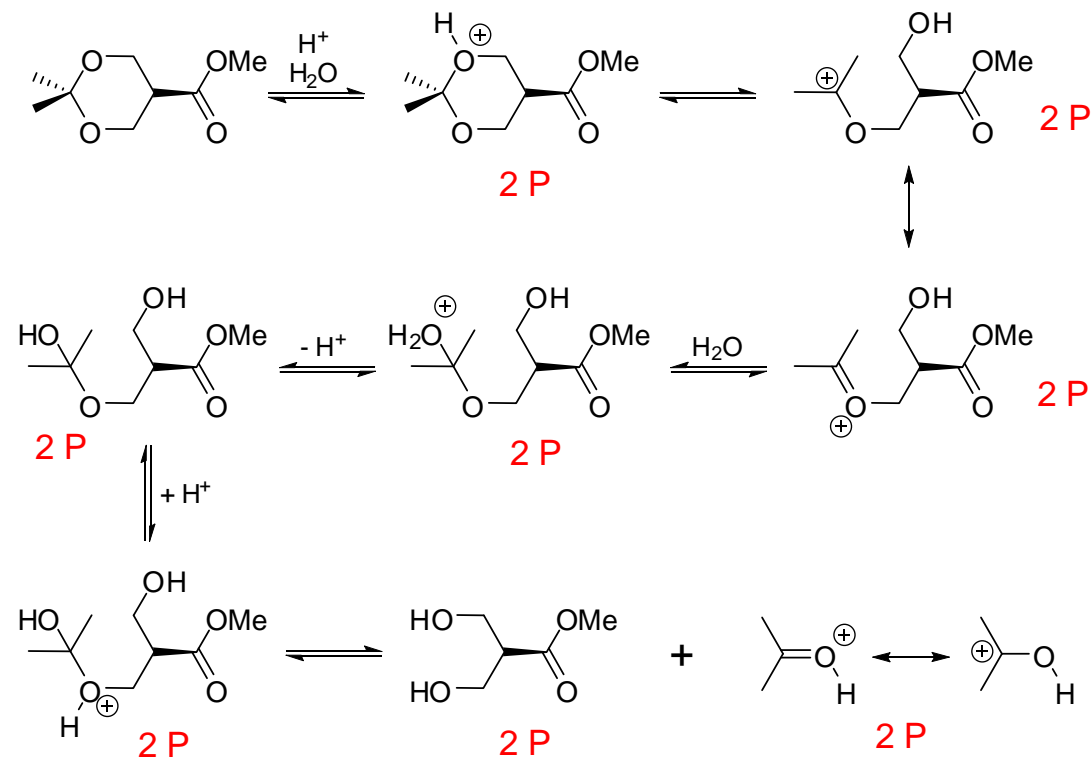
1 P



Aufgabe 6

insgesamt 18 Punkte

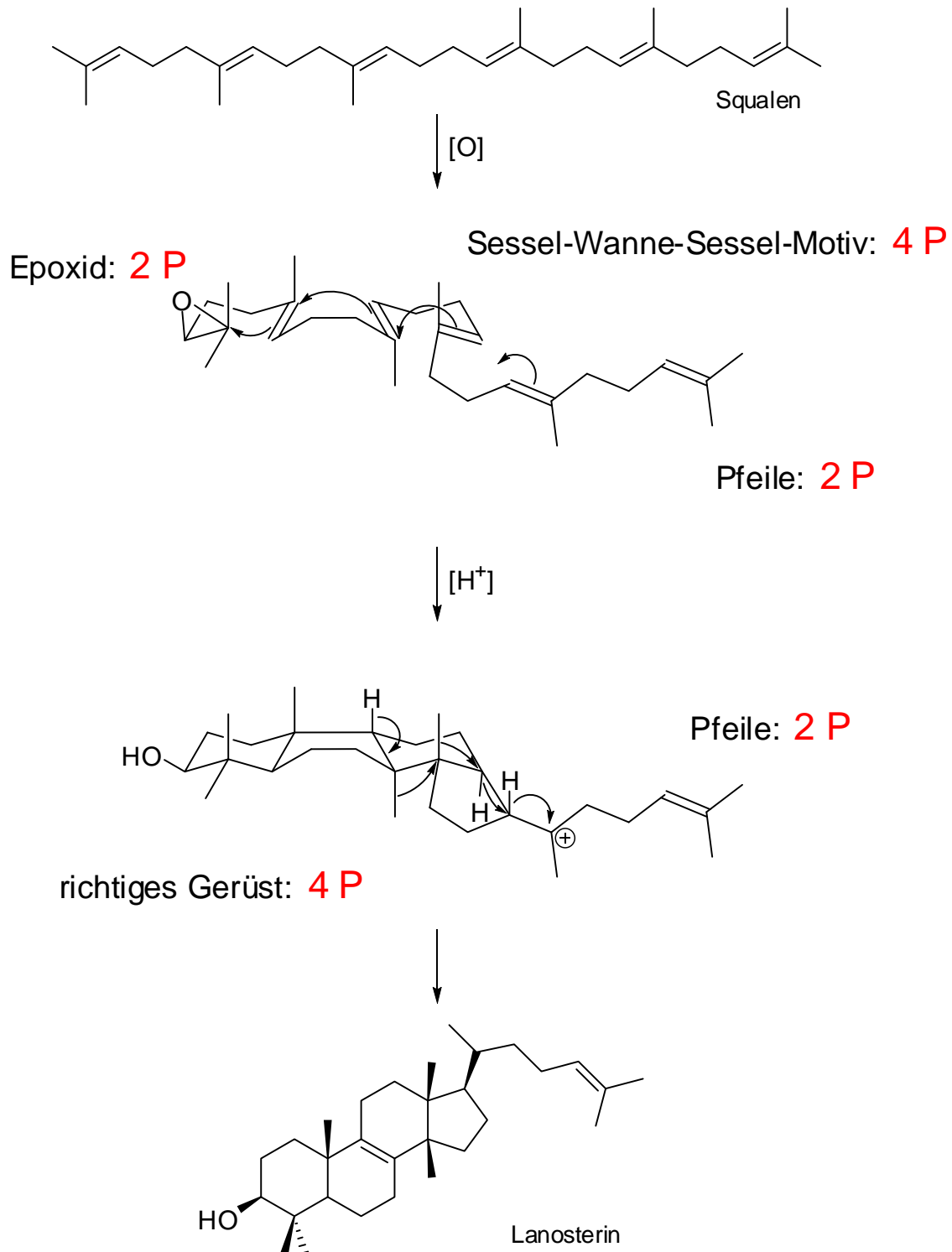
Zeichnen Sie den detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung mit *allen* Elementarschritten, Intermediaten, dem Produkt und sinnvollen mesomeren Grenzformeln, die erläutern, warum bestimmte Schritte energetisch günstig sind! Wofür dient das Acetal hier möglicherweise (1 Stichwort)?



Nutzen des Acetals: Schutzgruppe **2 P**

Aufgabe 7**insgesamt 27 Punkte**

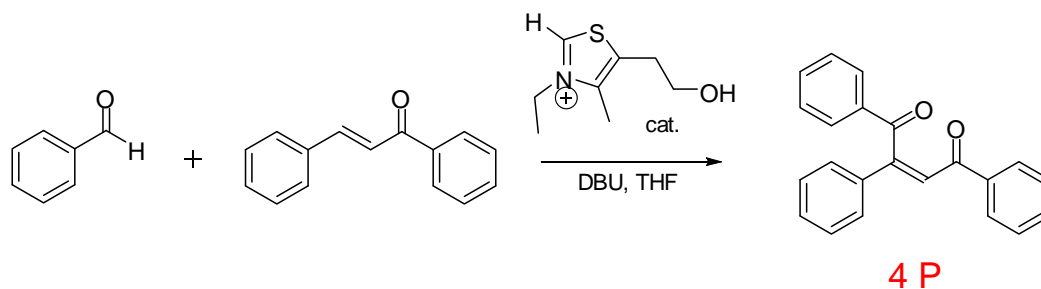
- a) In der Steroidbiosynthese wird Lanosterin in einer dreistufigen Reaktionssequenz aus Squalen gebildet. Zeichnen Sie die Intermediate so, dass aus der Zeichnung eindeutig die Kettenfaltung und damit die stereochemischen Besonderheiten des Reaktionsverlaufs erkennbar werden! Tragen Sie zur Verdeutlichung auch die Pfeile ein, die die Wanderung der Elektronenpaare beschreiben!

14 Punkte

- b) Die beiden folgenden Edukte werden in THF mit DBU als Base und dem gezeigten Thiazoliumsalz als Katalysator zur Reaktion gebracht. Zeichnen Sie das Produkt der Reaktion! Geben Sie mit einem Stichwort an, welche Rolle der Katalysator spielt und warum der Trimethylsilylrest die Reaktion unterstützt!

6 Punkte

Rolle des Katalysators: *Umpolungsreagenz analog zu Stetter* 2 P



- c) Ein wichtiger Azofarbstoff ist das Organol Brown N. Formulieren Sie einen Syntheseweg zur Bildung von Organol Brown N aus Benzol!

7 Punkte

