

Name (leserlich):

Ich bin dazu in der Lage und möchte das Organisch-Chemische Grundpraktikum (Chem402) als Blockkurs belegen:

☐ Ja

☐ Nein

Wenn Ja, dann möchte ich das Praktikum nach Möglichkeit in der folgenden Semesterhälfte belegen:

☐ 1. Semesterhälfte

☐ 2. Semesterhälfte

Unterschrift:

**DECKBLATT PRÜFUNGSLEISTUNG**
**PERSÖNLICHE ANGABEN:**

Name und Vorname: .....

Matrikelnummer: .....

- |                                                                      |                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> <b>Diplom</b> Chemie oder Wirtschaftschemie | <input type="checkbox"/> <b>Diplom</b> Biochemie/Molekularbiologie |
| <input type="checkbox"/> <b>B.Sc.</b> Chemie oder Wirtschaftschemie  | <input type="checkbox"/> <b>B.Sc.</b> Biochemie/Molekularbiologie  |
| <input type="checkbox"/> <b>LA Gymnasium/ Realschule</b>             | <input type="checkbox"/> <b>Zweifach-Bachelor</b>                  |
| <input type="checkbox"/> <b>Anders:</b> .....                        |                                                                    |

**ANGABEN ZUR PRÜFUNG:**
**Lehrveranstaltungsbezeichnung:** Organische Chemie 1: Organische Synthese und Reaktionsmechanismen

**Prüfungsfach:** Organische Chemie

**Art der Prüfungsleistung:** Klausur

**Prüfer:** Prof. Herges

**Prüftermin:** 11.10.2017

**Modulnummer:** ☐ chem 0303 ☐ chem 0311

- ☐
1. Prüfung
- ☐
1. Wiederholungsprüfung
- ☐
2. Wiederholungsprüfung

**ERKLÄRUNG ZUR PRÜFUNGSFÄHIGKEIT:** Hiermit erkläre ich gemäß §9 Abs. 6 PVO, dass ich prüfungsfähig bin:

Kiel, den ..... Unterschrift: .....

**NICHT MIT BLEISTIFT, LEUCHTMARKER ODER ROTSTIFT SCHREIBEN!**  
**KEINE KORREKTURTINTE ODER -FOLIEN VERWENDEN!**

**PRÜFUNGSERGEBNIS:**

Zulässige Notenwerte	1	1,3	1,7	2,0	2,3	2,7	3,0	3,3	3,7	4,0	5,0
<b>Punkte</b>	> 91,5	86,5-91	82,5-86	78,5-82	74,5-78	70,5-74	66,5-70	62,5-66	58,5-62	50-58	< 50
<b>Aufgabe</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>Σ</b>		
<b>Punkte</b>	13	22	14	11	8	11	9	12	100		
<b>erreicht</b>											

**Note:** .....

Unterschrift Prüfer/in (eventuell Zweitkorrektor/in bei Wiederholungsprüfung)

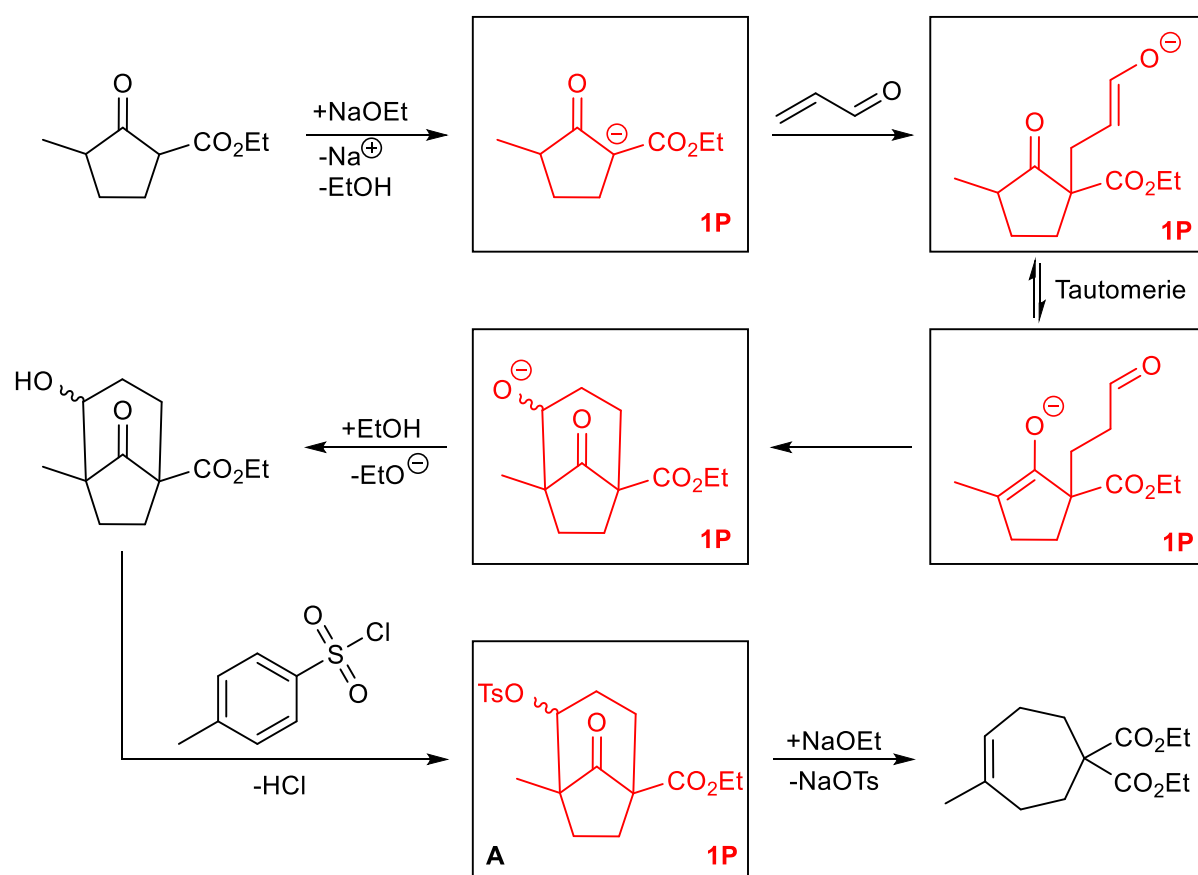
Kiel, den ..... Prüfer/in: .....

Kiel, den ..... Zweitprüfer/in: .....

Gegen die Benotung kann bis zu einem Monat nach Bekanntgabe schriftlich oder zur Niederschrift bei dem zuständigen Prüfungsausschuss Widerspruch eingelegt werden. Erfolgt dieser nicht, wird die Benotung unwiderruflich anerkannt. Innerhalb eines Jahres kann auf Antrag in die schriftliche Prüfungsarbeit Einsicht genommen werden. Die Einsichtnahme der Klausuren im Anschluss an den Prüfungszeitraum erfolgt entsprechend den Regelungen des Faches.

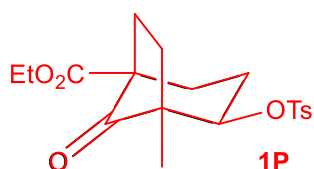
## 1. Aufgabe

Vervollständigen Sie das folgende Syntheschema und beantworten Sie die dazugehörigen Fragen.

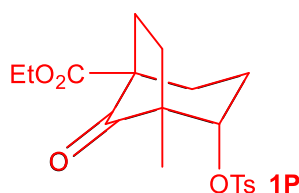


Das Zwischenprodukt A entsteht als Mischung zweier Diastereomere. Zeigen Sie den Unterschied der zwischen diesen durch Vervollständigen der vorgegebenen Strukturen:

**Tip:** Ergänzen Sie die  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  und die weiteren Substituenten des Cyclohexanonrings.

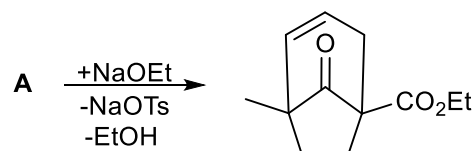


Diastereomer 1



Diastereomer 2

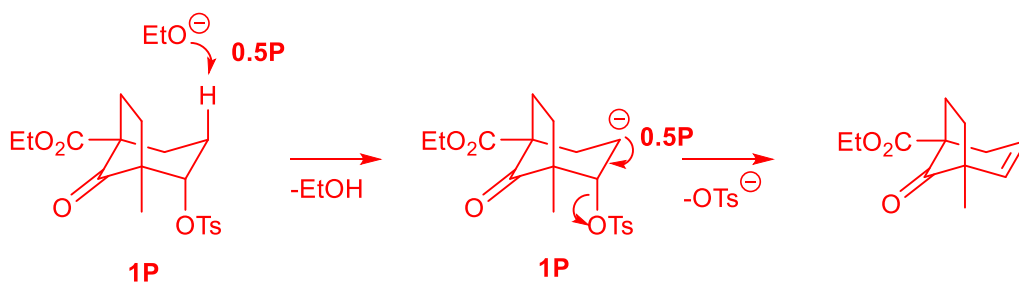
Der letzte Schritt der Reaktionssequenz erinnert stark an eine  $\beta$ -Eliminierung, es handelt sich jedoch um eine Fragmentierung. Jedoch wäre auch eine klassische  $\beta$ -Eliminierung möglich:



Welche drei Kennzeichen für eine klassische  $\beta$ -Eliminierung sind in dieser Reaktion gegeben?

1. Gute Abgangsgruppe **1P**
2. Starke Base / Deprotonierung **1P**
3. Doppelbindung im Produkt **1P**

Eines der beiden Diastereomere reagiert in der Fragmentierung, während das andere nur die Eliminierung zeigt. Entscheiden Sie welches Diastereomer die Eliminierung eingeht und zeigen Sie den Mechanismus der Reaktion mit Hilfe von **Elektronenverschiebungspfeilen**.

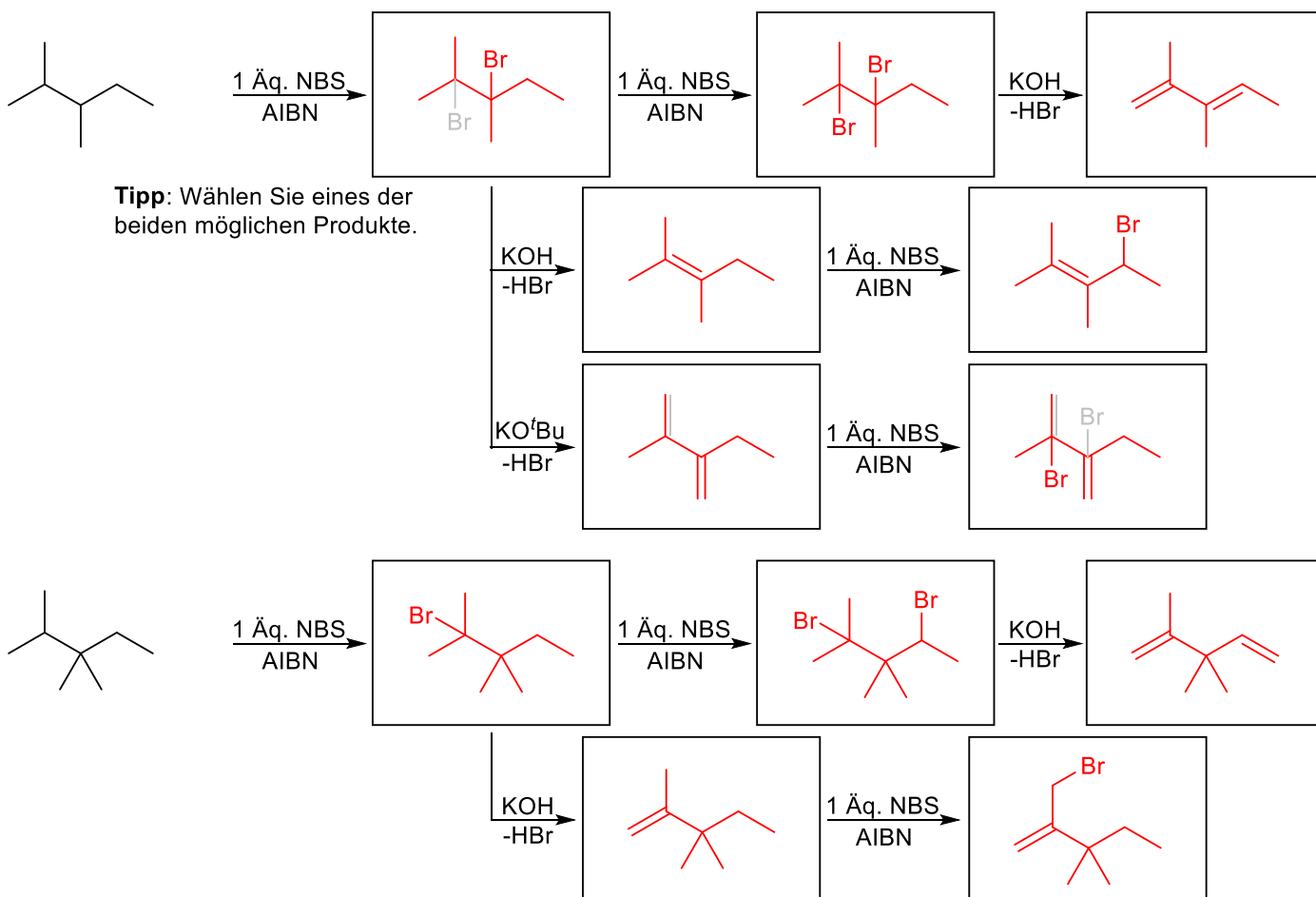


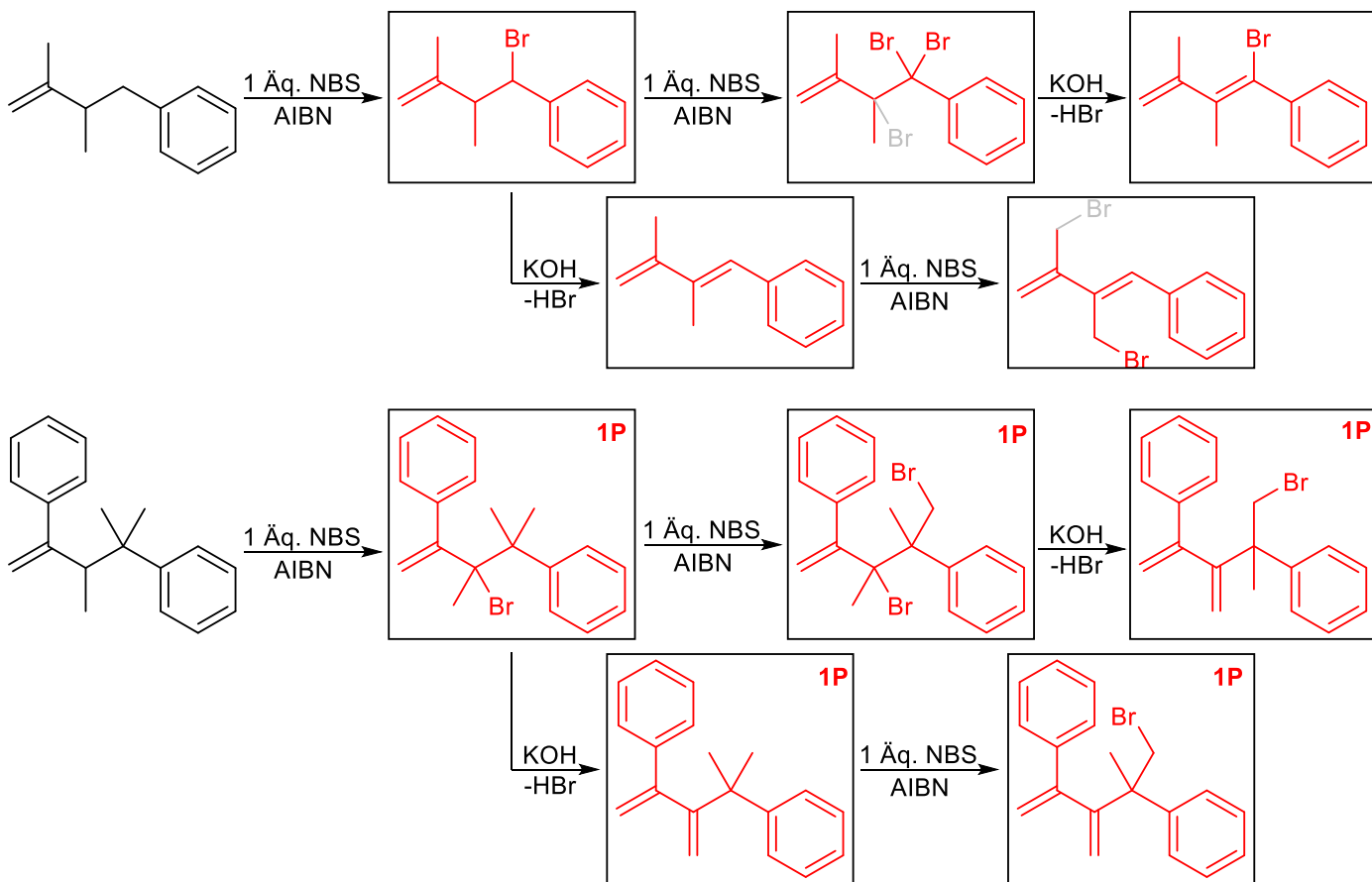
/13 Punkte

## 2. Aufgabe

Vervollständigen Sie folgende Synthesen. Beachten Sie dabei, dass  $\text{-HBr}$  **nicht** stöchiometrisch vollständig angegeben ist und es auch zu einer mehrfachen Eliminierung kommen kann. Geben Sie nur das erwartete **Hauptprodukt** der Reaktionen an. Alle Reaktionen wurden bei erhöhter Temperatur durchgeführt.

NBS = *N*-Bromsuccinimid, AIBN = Azobis(isobutyronitril)





/22 Punkte

### 3. Aufgabe

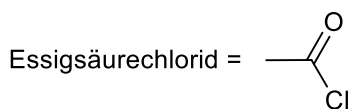
Generell wird davon ausgegangen, dass eine Friedel-Crafts-Acylierung selektiver verläuft als die entsprechende Alkylierung. Was ist der Grund hierfür?

Acylierung: Produkt ist unreaktiver -> nur ein Produkt

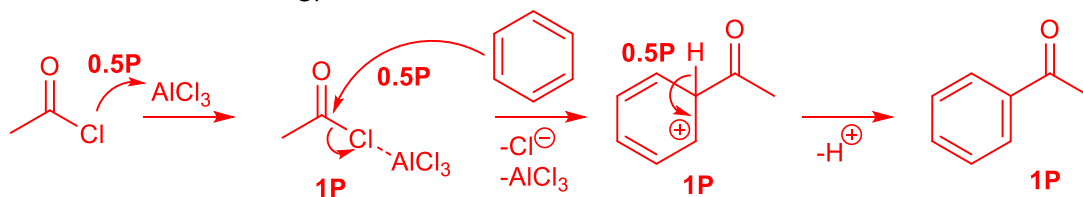
Alkylierung: Produkt ist reaktiver -> Produkt gemischt **1P**

Bei der Alkylierung ist das Produkt reaktiver als das Edukt und reagiert somit schneller. Dadurch wird eine Mischung aus Edukt und unterschiedlichen Produkten erhalten.

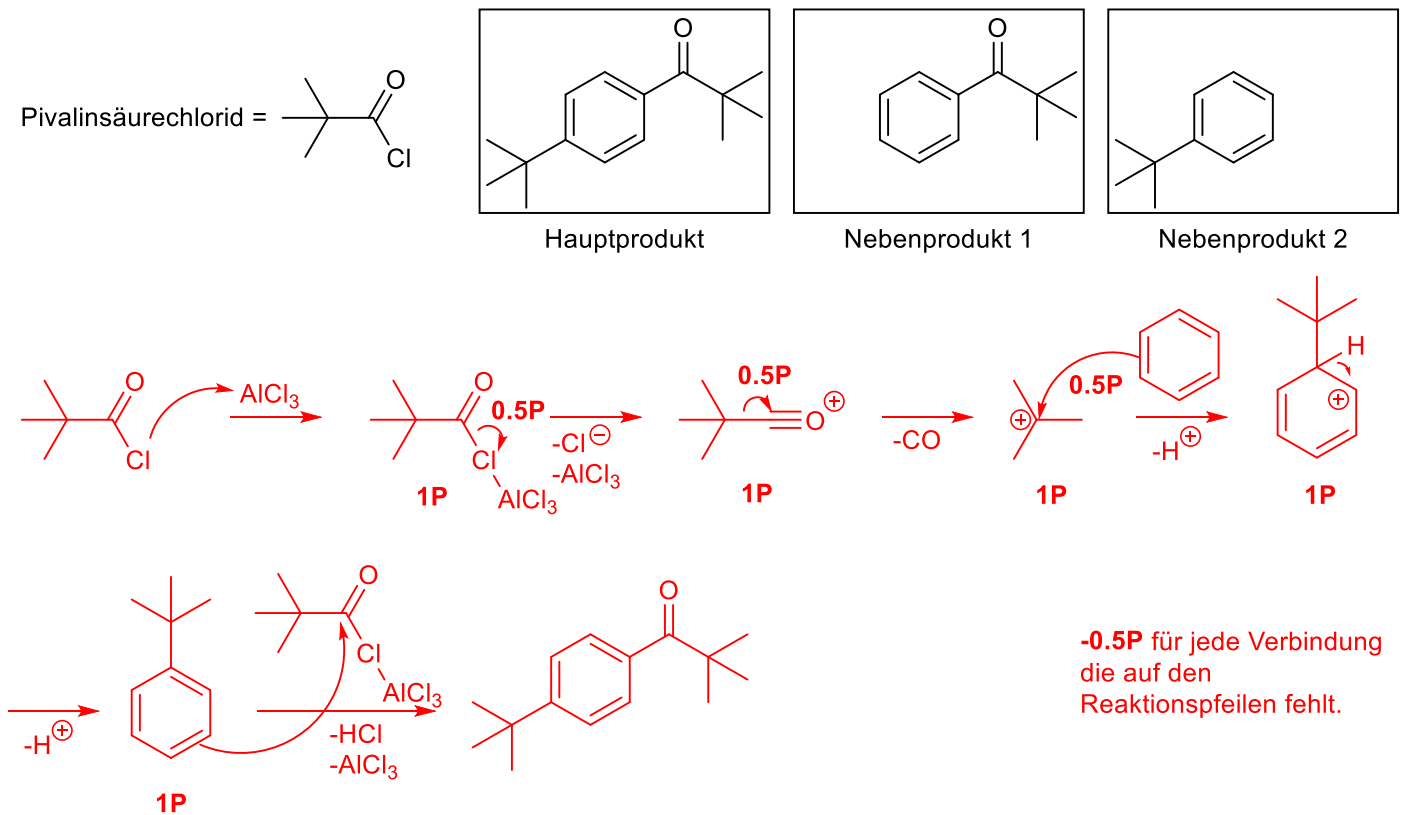
Für die Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Essigsäurechlorid unter Katalyse durch Aluminiumtrichlorid trifft diese Aussage zu. Zeigen Sie mit Hilfe von **Elektronenverschiebungspfeilen** den Mechanismus der Reaktion inklusive der Bildung des Elektrophils. Beachten Sie die Nennung aller Verbindungen zur Wahrung der Stöchiometrie.



**-0.5P** für jede Verbindung die auf den Reaktionspfeilen fehlt.



Verwendet man jedoch als Edukt das Pivalinsäurechlorid, erhält man eine Mischung aus drei Produkten. Bei der Reaktion wird zudem die Entwicklung von CO beobachtet, die bei der vorigen Reaktion nicht auftrat. Zeigen Sie den Mechanismus der Bildung des Hauptproduktes mit Hilfe von **Elektronenverschiebungspfeilen**. Gehen Sie insbesondere auf die Bildung des Gases im Verlauf des Mechanismus ein. Setzen Sie die Schritte der klassischen, electrophilen Aromatensubstitution aus dem ersten Mechanismus als bekannt voraus.



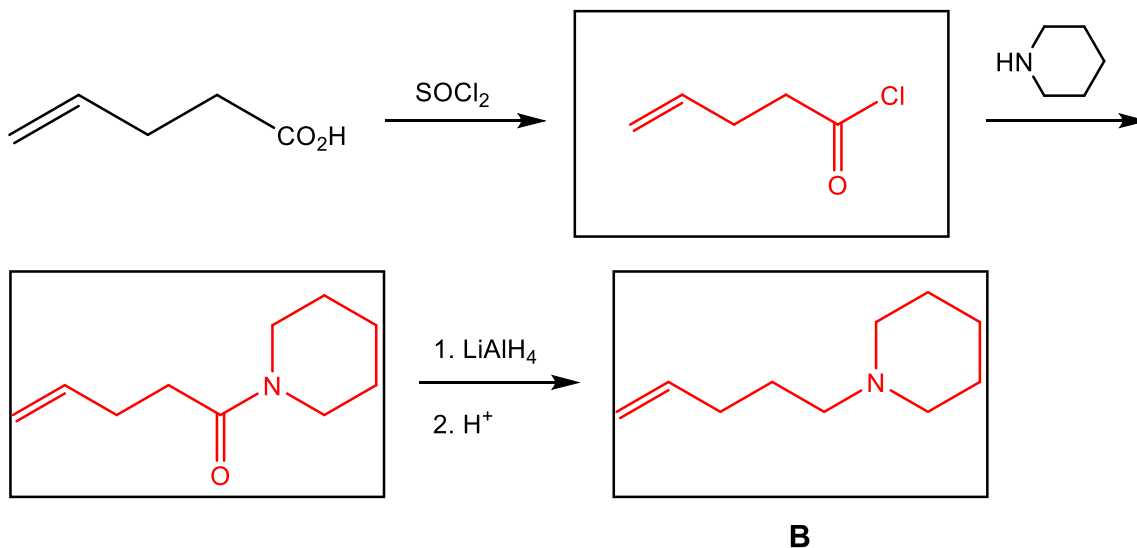
Wie kann der Unterschied zwischen den beiden Reaktionen von Essig- und Pivalinsäurechlorid begründet werden?

1. Das tert-Butylcarbocation ist deutlich stabiler, als das Ethylcarbocation. Daher erfolgt die CO-Abspaltung leichter. **1P**
2. Das tert-Butylcarbocation muss deutlich reaktiver sein, als das durch den Katalysator aktivierte Säurechlorid. **1P**  
Ansonsten wäre Nebenprodukt 1 das Hauptprodukt.

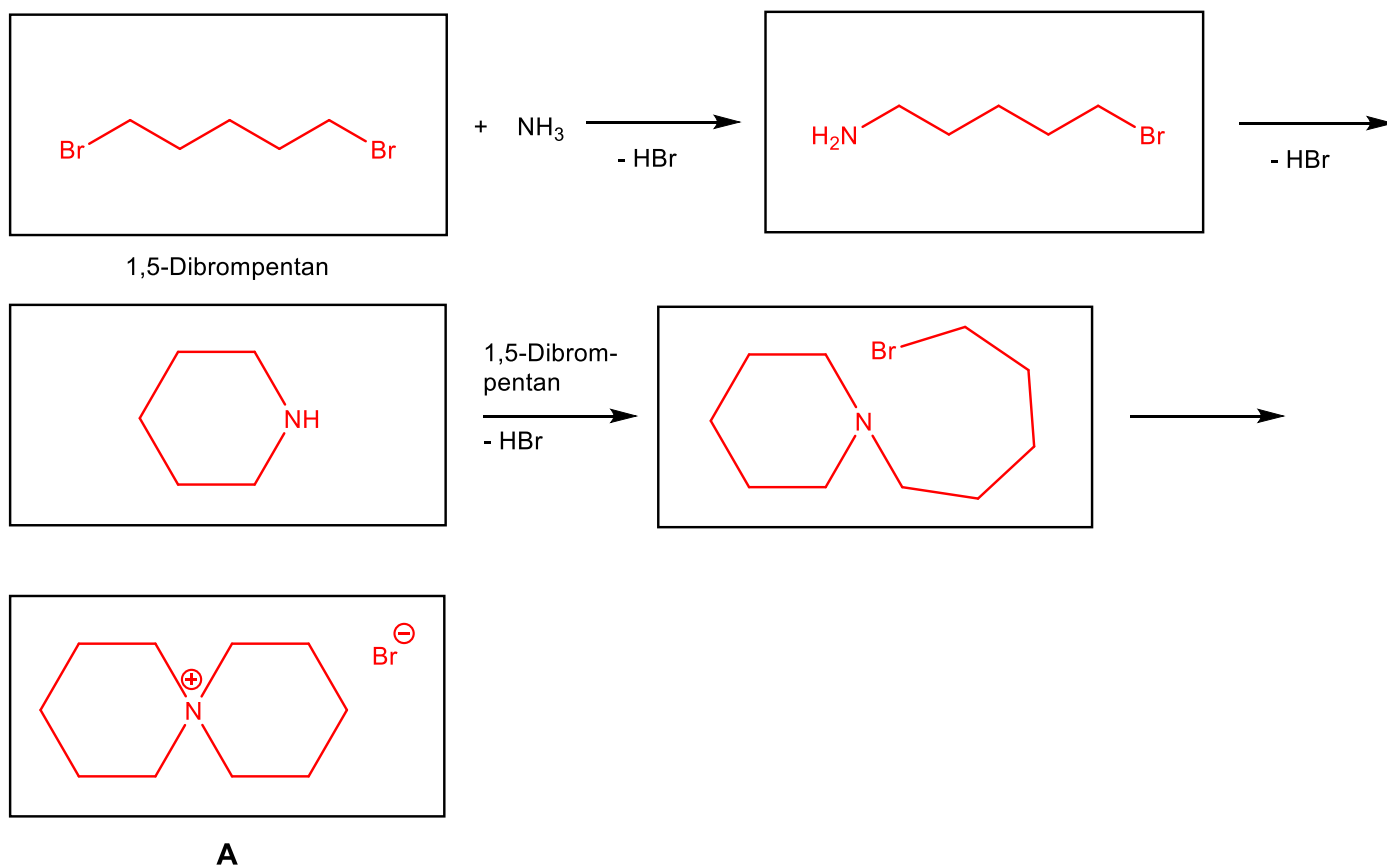
#### 4. Aufgabe

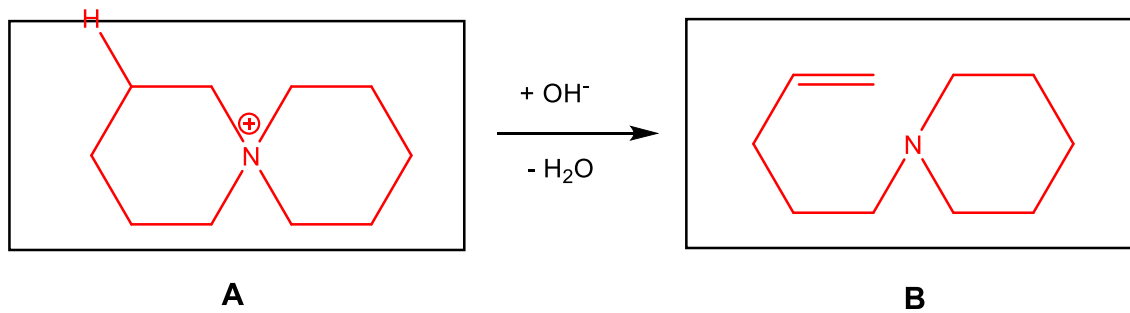
Wenn man 1,5-Dibrompentan mit Ammoniak umsetzt, isoliert man außer einigen Nebenprodukten eine wasserlösliche Verbindung **A**, die mit wässriger  $\text{AgNO}_3$  einen Niederschlag von  $\text{AgBr}$  bildet. Verbindung **A** ist beständig gegen verdünnte Basen, aber mit konzentrierter  $\text{NaOH}$  entsteht eine neue Verbindung **B** mit der Summenformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ . Gibt man Verbindung **B** zu einer (braunen) Lösung von Brom in  $\text{CCl}_4$ , so entfärbt sich diese.

Verbindung **B** ist identisch mit dem Produkt, welches man nach folgender Reaktionssequenz erhält:



Wie sind Verbindung **A** und **B** entstanden? Schreiben Sie den Mechanismus auf:





Erklären Sie die Reaktivität von **A** mit  $\text{AgNO}_3$  und die von **B** mit Brom.

Wie ist der Name der Reaktion von **A**  $\rightarrow$  **B**?

Hofmann-Eliminierung

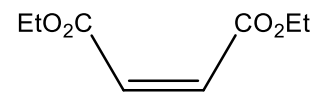
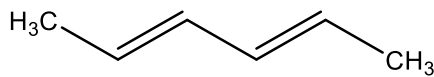
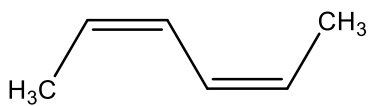
A:  $\text{Br}^-$  Gegenion reagiert mit  $\text{AgNO}_3$  zu  $\text{AgBr} \downarrow$

B: Olefin reagiert mit Brom zum Dibromid

/11 Punkte

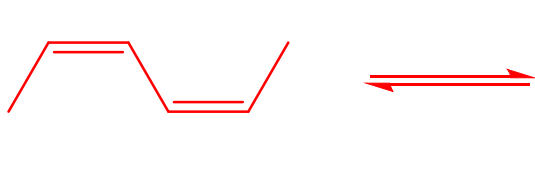
## 5. Aufgabe

a) Welches der beiden Diene (**A**, **B**) reagiert schneller mit Maleinsäurediethylester zum Diels-Alder Produkt und warum?



Maleinsäure-  
diethylester

B reagiert schneller.



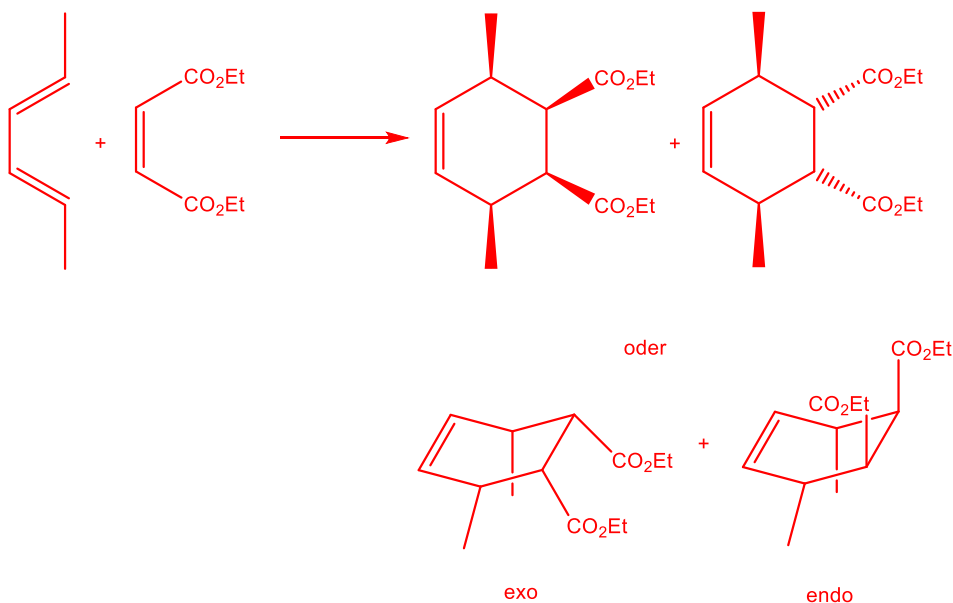
sterische Hinderung  
in der reaktiven s-cis  
Konformation



keine sterische  
Hinderung



Welche Produkte entstehen aus dem *trans*-Dien (**B**) mit Maleinsäurediethylester?



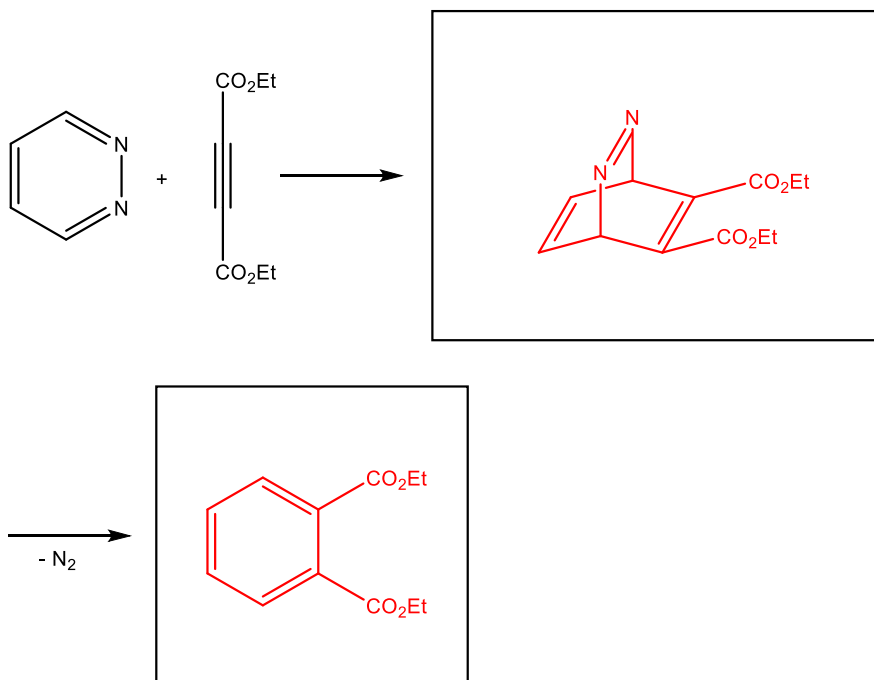
Mit welchem Präfix im Namen unterscheidet man die beiden Produkte?

s.o. *endo/exo*

b) Die Diels-Alder Reaktion von Pyridazinen mit elektronenarmen Acetylenen liefert Benzolderivate.

Wie sieht die Zwischenstufe aus und wie heißt die Reaktion, die zum Produkt führt?

retro-Diels-Alder oder Cycloreversion

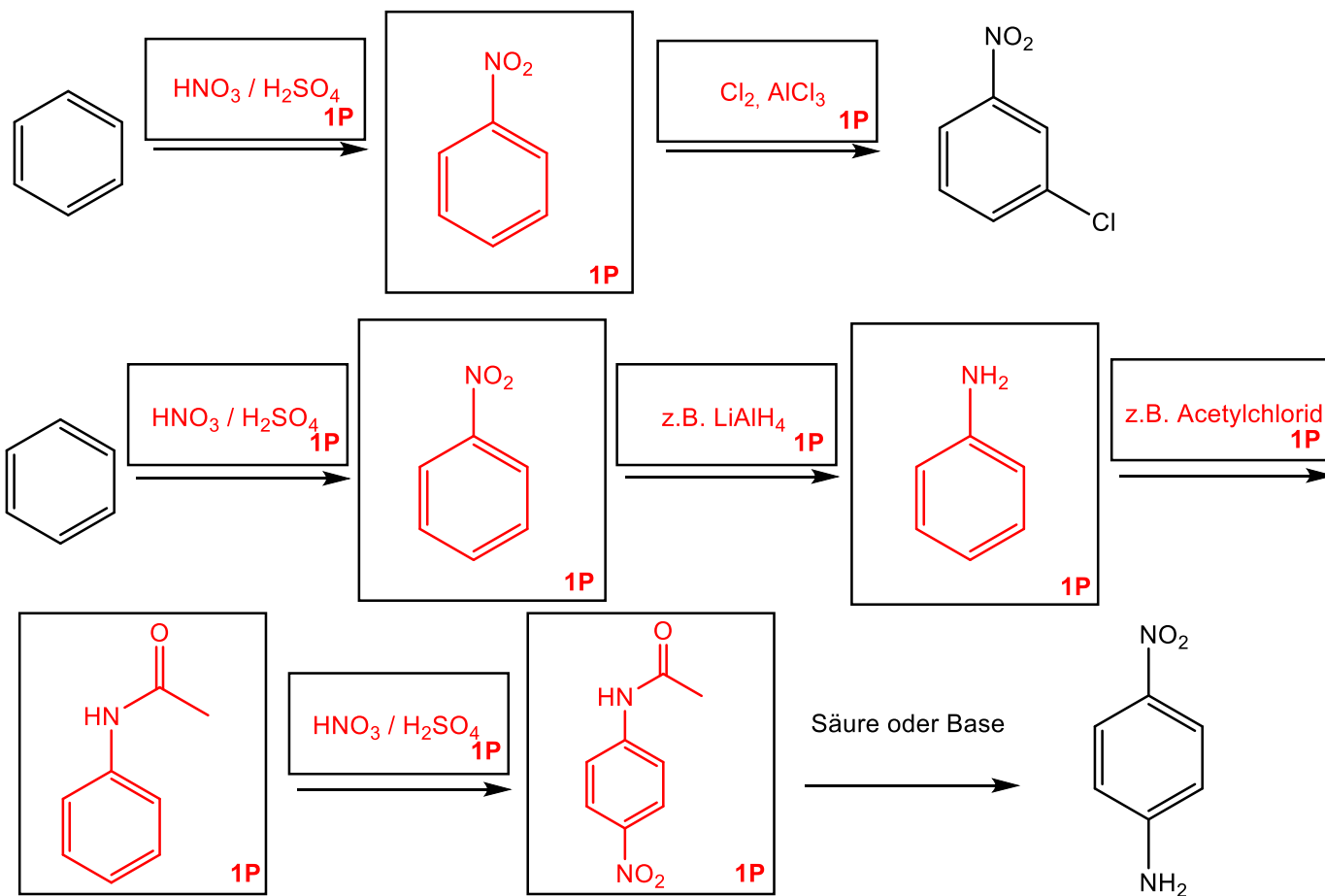


/8 Punkte

## 6. Aufgabe

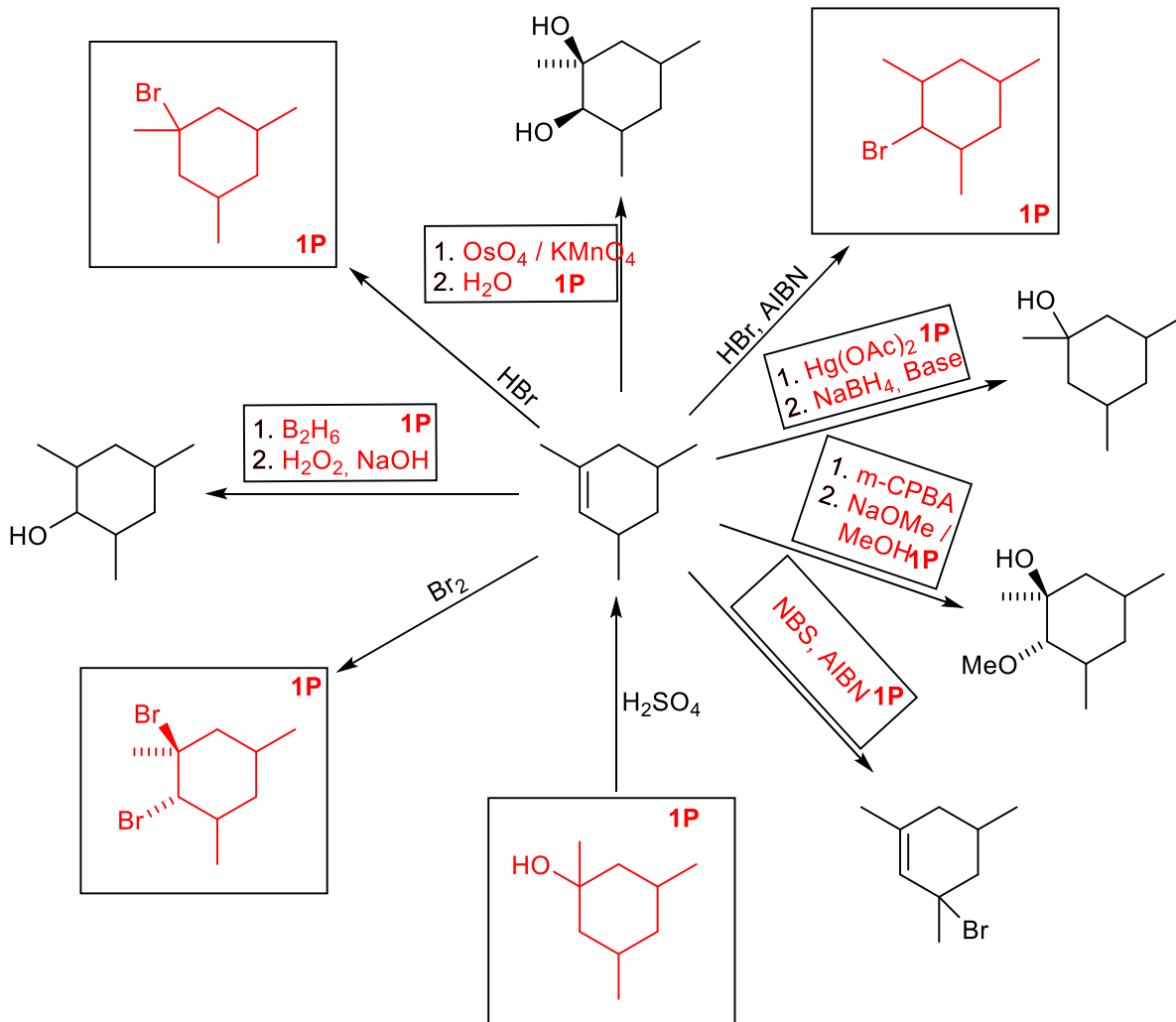
Wie stellt man folgende Verbindungen aus Benzol her?

**Tipp:** für die Darstellung des 4-Nitroanilins benötigt man im Verlauf der Synthese eine Acetylschutzgruppe.



## 7. Aufgabe

Vervollständigen Sie das folgende Syntheschema.



Schreiben Sie die Mechanismen für die folgenden Reaktionen auf unter Verwendung von **Elektronenverschiebungspfeilen**:

Reaction scheme for the synthesis of 1,3,5-trioxane from formaldehyde:

3 HCHO  $\xrightarrow[\text{kat.}]{\text{H}_3\text{O}^+}$  1,3,5-trioxane

Reaction scheme for the synthesis of 1,3,5-trioxane from formaldehyde via the trioxolane intermediate:

3 HCHO  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  1,3,5-trioxolane

1,3,5-trioxolane  $\xrightarrow[\text{H}^+ \text{ kat.}]{\text{HCHO}}$  1,3,5-trioxane

1,3,5-trioxane  $\xrightarrow[\text{- H}_2\text{O}]{\text{+ H}^+}$  1,3,5-trioxane

Reaction scheme for the synthesis of 2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanedioic acid (TMA) from 2,2,4,4-tetramethyl-1,4-cyclohexanedione (TMC).

**Overall Reaction:**

$$\text{2,2,4,4-tetramethyl-1,4-cyclohexanedione} \xrightarrow{\text{NaOH, Br}_2} \text{intermediate} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanedioic acid}$$

**Reaction Mechanism (Detailed):**

The mechanism proceeds through several steps, with intermediates shown in boxes:

- Enolate Formation:** TMC reacts with  $\text{OH}^-$  to form an enolate intermediate (labeled 0.5 P).
- Bromination:** The enolate intermediate reacts with  $\text{Br}_2$  to form a brominated intermediate (labeled 0.5 P).
- Decarboxylation:** The brominated intermediate reacts with  $\text{OH}^-$  to form a bicyclic intermediate (labeled 0.5 P).
- Ring Opening:** The bicyclic intermediate reacts with  $\text{Br}_2$  to form a bicyclic intermediate (labeled 0.5 P).
- Decarboxylation:** The bicyclic intermediate reacts with  $\text{OH}^-$  to form a bicyclic intermediate (labeled 0.5 P).
- Final Product:** The bicyclic intermediate reacts with  $\text{OH}^-$  to form the final product, 2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanedioic acid (TMA), and a byproduct,  $\text{CBr}_3^-$  (labeled 1 P).

Viel Erfolg!