

Klausur

zur Vorlesung

"Organische Chemie II (Aliphaten, Reaktionsmechanismen)
für Studierende der Chemie und der Biochemie 3. Semester"

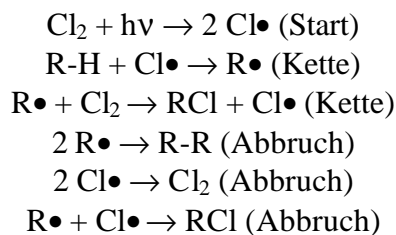
WS 2002/2003

Lösungsbogen

1) Radikalreaktionen (12 Punkte):

Die photochemische, radikalische Chlorierung von n-Butan ergibt 29 % 1-Chlorbutan und 71 % 2-Chlorbutan. Die photochemische radikalische Bromierung von n-Butan ergibt 2 % 1-Brombutan und 98 % 2-Brombutan.

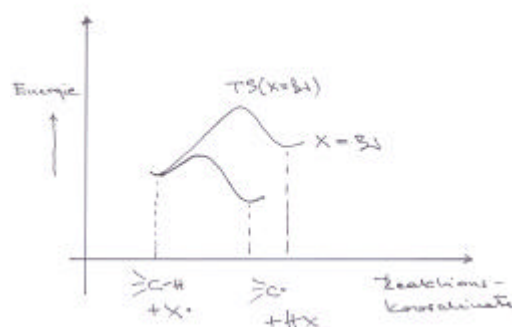
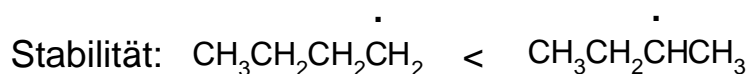
- a) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der Chlorierung mit Angabe der Zwischenstufen. **4P**



- b) Begründen Sie die unterschiedlichen Selektivitäten a) der Regiochemie der Produktbildung und b) von Bromierung und Chlorierung. Verwenden Sie bei der Diskussion Reaktionskoordinate/Energie Diagramme.

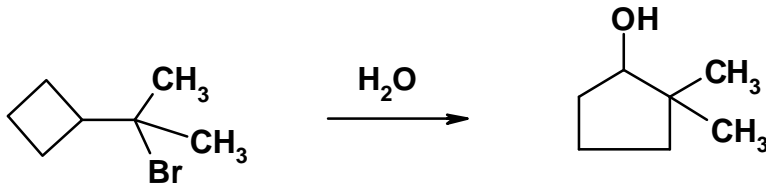
i) sekundäres Radikal ist stabiler als primäres. **4P**

ii) Die Selektivität wird durch die H-Abstraktion bestimmt, diese ist im Falle der Chlorierung exotherm und im Falle der Bromierung endotherm. Nach Hammond-Prinzip ergibt sich damit höhere Selektivität für die Bromierung, TS ist der Zwischenstufe strukturell ähnlicher. **4P**

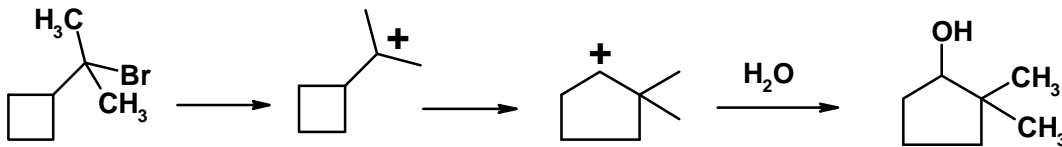


2) Nucleophile aliphatische Substitution (8 Punkte)

Schlagen Sie einen Mechanismus für folgende Reaktion vor:

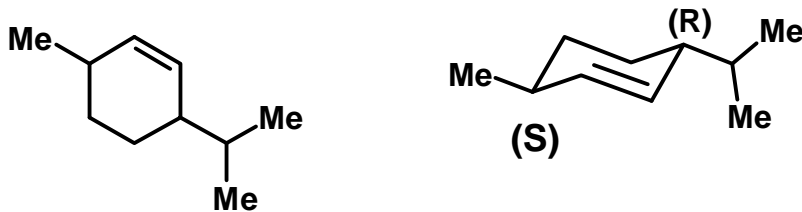


Ringspannung führt zur Umlagerung auf der Carbokation-Stufe (Wagner-Meerwein-Umlagerung)



3) Eliminierung (12 Punkte)

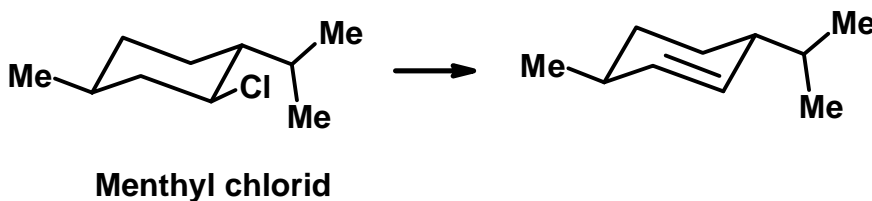
- a) Wieviele Isomere gibt es von 3-Isopropyl-6-methylcyclohex-1-en? Zeichnen Sie für ein Stereoisomer die Stereostruktur mit Angabe der R/S-Nomenklatur.



2ⁿ Isomer: vier Stereoisomere, zwei Enantiomerpaare diastereomerer Verbindungen.

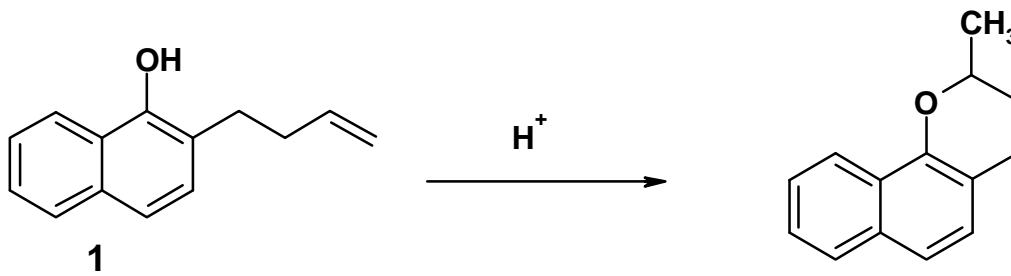
- b) Welches Isomer entsteht durch E_2 -Eliminierung von HCl von Menthylchlorid? Geben Sie eine Begründung

E_2 -Eliminierung: trans-Eliminierung. Die Abspaltung von HCl erfolgt aus der instabileren Konformation



4) Additionsreaktionen (8 Punkte)

Welche Verbindung entsteht bei der H^+ -katalysierten Reaktion von Verbindung 1. Begründen Sie ihre Aussage durch die Formulierung des Mechanismus.

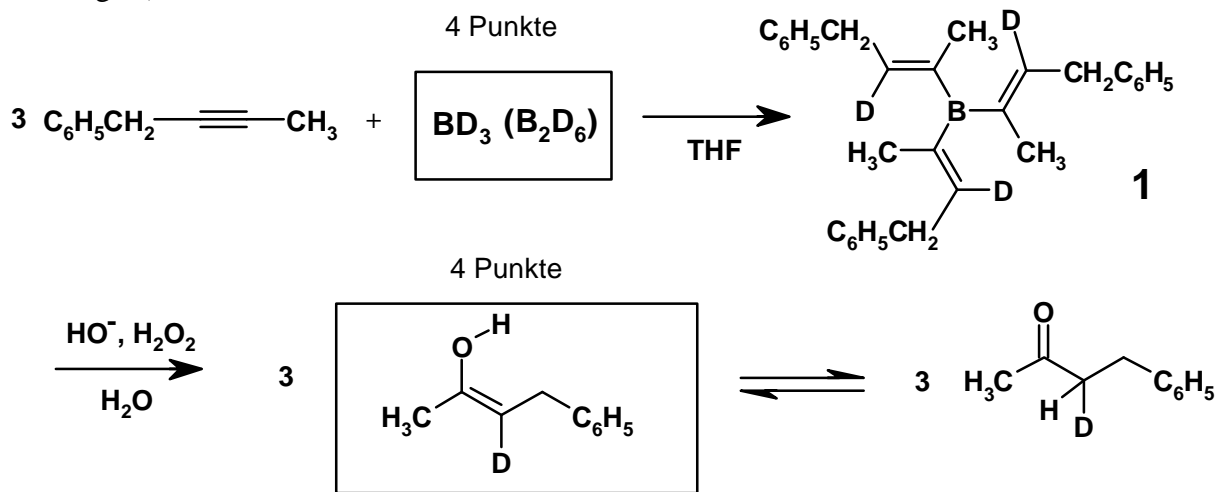


Protonierung an der CH₂-Gruppe, Addition nach Markovnikov

5) Additionsreaktionen (12 Punkte)

- a) Vervollständigen Sie untenstehende Reaktionsgleichung durch Ausfüllen der Rechtecke.
 b) Begründen Sie die Stereochemie für die Bildung von Verbindung **1**.

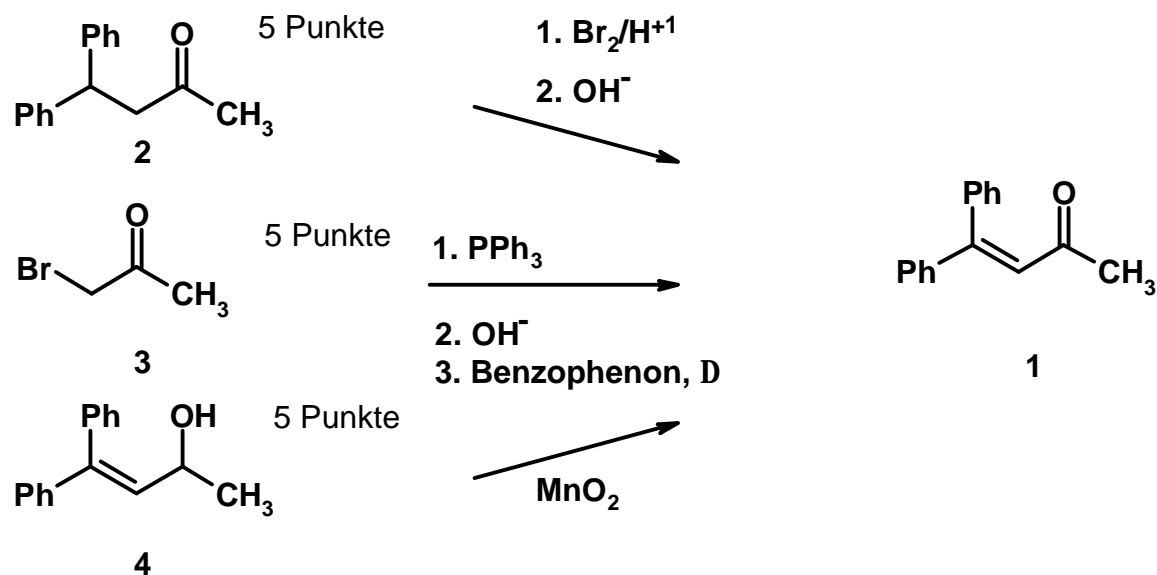
Teilfrage a)



- b) die Addition von Boran an die C-C Dreifachbindung erfolgt als cis-Addition.
 (4 Punkte)

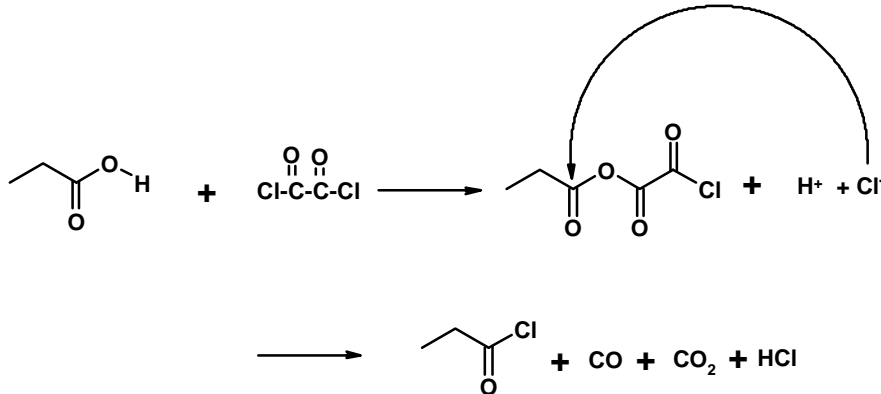
6) Carbonylverbindungen (15 Punkte)

Geben Sie Methoden und Reagentien für brauchbare Synthesen von Verbindung **1** aus den Verbindungen **2-4** an.



7) Darstellung von Carbonsäurechloriden (8 Punkte)

Formulieren Sie für die Umsetzung von Propionsäure mit Oxalylchlorid ($C_2Cl_2O_2$) die vollständige Reaktionsgleichung. Geben Sie die Zwischenstufen und sämtliche Produkte an. Kommentieren Sie den Reaktionsmechanismus.

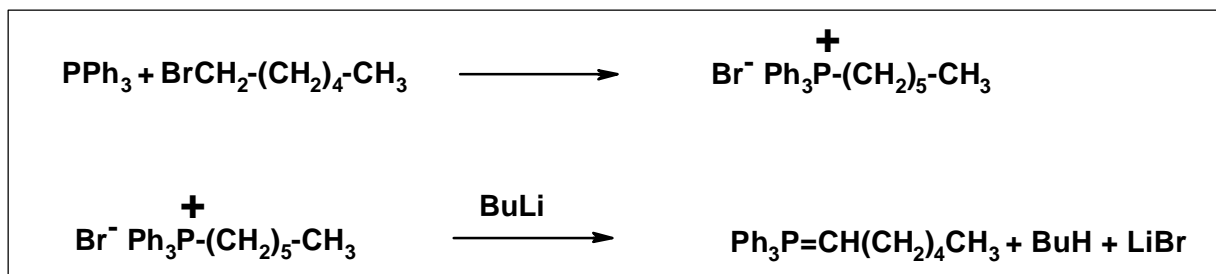
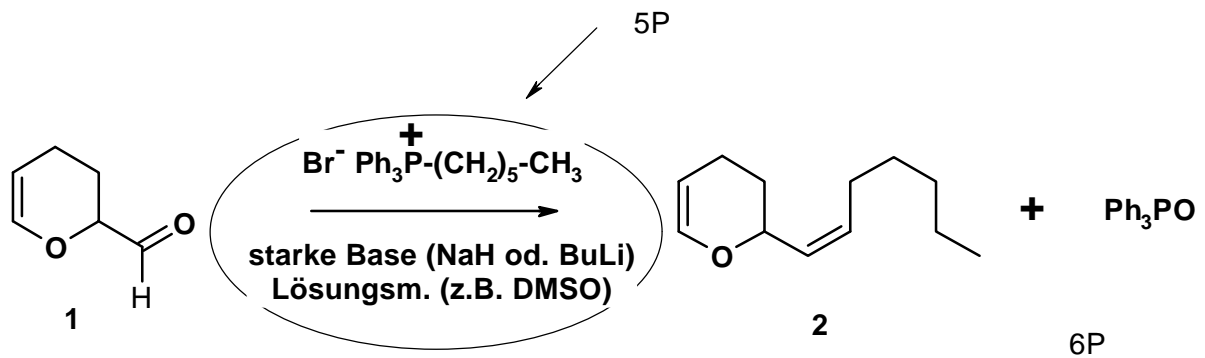


8) Wittig Reaktion (15 Punkte)

Verbindung **2** ist eine Zwischenverbindung bei der Synthese eines natürlichen Blütenduftstoffes. Eine der Ausgangsverbindungen der Synthese ist Verbindung **1**. Welche andere Verbindungen und Reagentien sind notwendig?

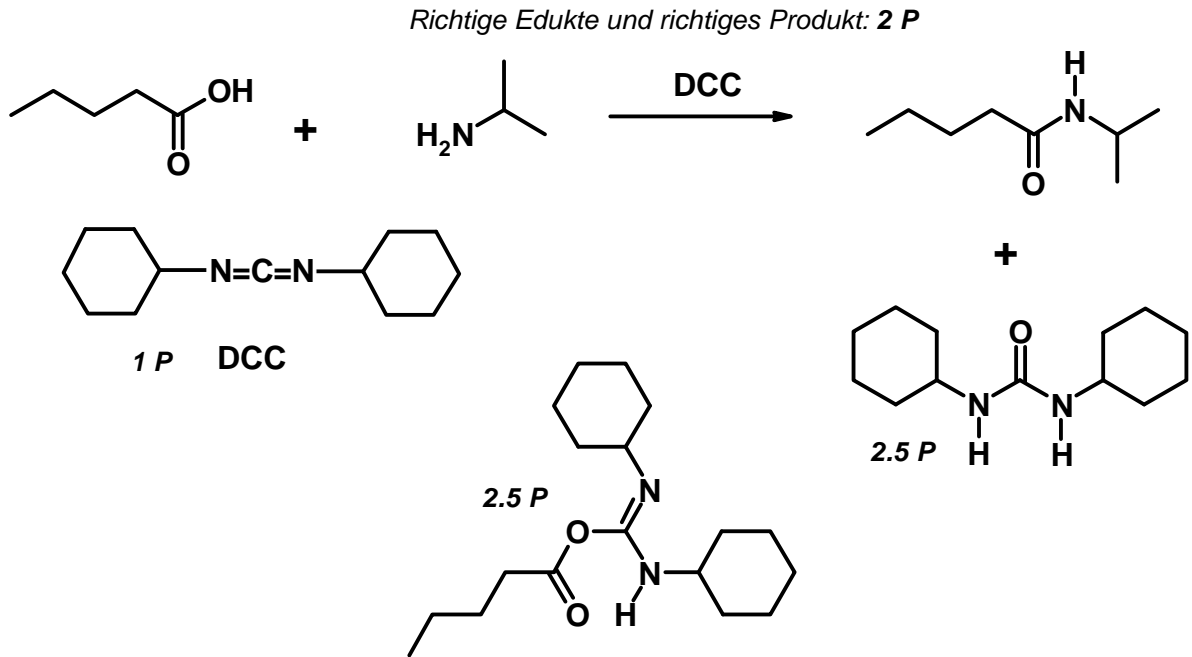
Geben Sie sämtliche Reaktionschritte an.

Nach welchem Mechanismus läuft die Wittig Reaktion ab. Geben Sie die Struktur einer Zwischenstufe an.



9) Carbonsäurechemie (10 Punkte)

Eine Methode für die Herstellung von Carbonsäureamiden aus Amin und Carbonsäure ist die Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) als Hilfsreagenz.. Wenden Sie diese Methode an für die Synthese von N- Isopropylpentanamid. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit sämtlichen Endprodukten. Reichen katalytische Mengen von DCC? Welche Zwischenstufe wird gebildet?



Es müssen stöchiometrische Mengen DCC eingesetzt werden.

2 P