

Protokoll zum Vordiplom

Prüfer: Prof. Metzger
 Beisitzer: Ahlke Hayen
 Prüfling: Sven Siebler
 Dauer: 45 min
 Note: 1,0

M: In der org. Chemie gibt es ja eine Vielzahl von Reaktionen. Fangen wir mal mit der Radikalkettenreaktion an. Suchen sie sich mal ein passendes Beispiel.

I: Ich nahm die radikalische Addition an Ethen zu Polyethylen. Ich erklärte den Kettenstart durch ein Peroxid, die Kettenfortpflanzung durch radikalische Addition an die Doppelbindung und den Kettenabbruch durch Rekombination der Radikale.

M: Welche Reaktionsbedingungen brauchen sie dafür ?

I: hohen Druck und hohe Temperatur.

M: es entstehen ja dabei nicht nur geradkettige Polymere ...

I: Ja, die Radikale können während der Reaktion auch Wasserstoffatome aus der Kette abstrahieren und es entsteht auf diese Weise ein neues radikalisches Zentrum. Dadurch entstehen vernetzte Polymere.

M: Genau, wie kann man denn geradkettiges PE herstellen ?

I: Mit dem Niederdruckverfahren. Hier wird mit einem Ziegler-Natter Katalysator gearbeitet. Dieser besteht aus TiCl_4 und einem Aluminiumalkyl. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Polyinsertion.

M: Wo wird das Polymer genau insertiert ?

I: Zwischen dem Titan und der Kohlenstoff Bindung des Katalysator.

M: Richtig. Das war ja jetzt ein Beispiel für eine radikalische Addition, kennen sie auch ein Beispiel für eine radikalische Substitution ?

I: ähm, ach ja, natürlich die Chlorierung oder Bromierung zum Halogenalkyl.

M: Genau, nun gibt es ja auch noch eine andere Art der Substitution, die nucleophile. Wie ist diese denn ganz allgemein charakterisiert ?

I: Na ja, ein nucleophil greift ein positiviertes Zentrum an.

M: Schreiben sie mal auf

I: [Wusste irgendwie nicht genau was er wollte.]

M: Na ja, wie war das denn immer noch in meiner Vorlesung ?



M: Richtig. Das ist jetzt gleich ein Beispiel für welche Reaktion ?

I: $\text{S}_{\text{N}2}$.

M: Genau, warum $\text{S}_{\text{N}2}$? am Beispiel von 1-Bromethan.

I: Na ja, das entstehende Carbenium Ion würde nicht stabilisiert werden, deswegen findet die Reaktion konzertiert als $\text{S}_{\text{N}2}$ statt.

M: Richtig, wie wäre es denn mit einem tert. Butylbromid ?

I: Na ja, da würde die $\text{S}_{\text{N}1}$ Reaktion bevorzugt ablaufen, da das entstehende tert. Carbenium Ion stark stabilisiert ist. Im ersten Schritt würde also die R-X Bindung dissoziieren und im zweiten das Nucleophil angreifen. (Mechanismus aufgemalt)

M: Ok, wie kann man dann sehen welche Reaktion vorliegt ?

I: Na ja, über die Kinetik. (monomolekular und bimolekular). [Die Antwort war zwar richtig aber ich denke ihm hätte die Antwort bzgl. der Stereochemie besser gefallen. Die $\text{S}_{\text{N}2}$ ist im Gegensatz zur $\text{S}_{\text{N}1}$ stereoselektiv. Wenn also ein Produktgemisch entsteht, dann liegt $\text{S}_{\text{N}1}$ vor]

M: Ok, dann lassen sie mal die beiden Verbindungen mit CN^- als Nucleophil reagieren.

I: Hmm, ok. also es handelt sich beim Cyanidion um ein ambidenten Teilchen, d.h. es kann sowohl mit dem Stickstoff als auch mit dem Kohlenstoff eine Bindung eingehen. Nach dem HSAB Modell sollte bei der S_{N1} Reaktion die „härtere“ Base (also der Stickstoff) reagieren und bei der S_{N2} der „weichere“ Kohlenstoff. Wir erhalten also aus dem 1-Bromethan ein Nitril und auf dem tert. Butylbromid ein Isonitril.

M: Sehr gut, sie sehen also ist die Theorie der ambidenten, nucleophilen Substitution in der OC auch sehr wichtig. Was für ambidente Teilchen kennen sie dann noch ?

I: NO_2^-

M: Genau, und weiter ?

I: Mir fielen leider keine mehr ein.

M: Na es gibt ja noch Enolate, oder ?

I: Ach ja, stimmt, die können ja auch ambident reagieren.

M: Worin liegt denn der ambidente Charakter ?

I: [Habe dann die beiden Grenzformeln gezeichnet]

M: So, und bei welcher Reaktion spielen solche Teilchen eine Rolle ?

I: Aldolreaktion. Das Enolat reagiert mit einem zweiten Carbonyl Äquivalent unter nucleophiler Addition und bildet dann eine α,β ungesättigte Carbonylverbindung. (Habe als Beispiel Acetaldehyd genommen)

M: Genau, wie ist diese Reaktion, so wie sie sie geschildert haben katalysiert ?

I: Basenkatalysiert, da diese das Wasserstoffatom abstrahiert und so das Enolat bildet.

M: Richtig. Funktioniert das ganze auch säurekatalysiert ?

I: Ja

M: Dann zeigen sie mal wie. Am Beispiel des Acetaldehyds

I: Das Carbonyl Sauerstoffatom wird protoniert, dadurch wird ein Enol gebildet. Dieses greift mit der Doppelbindung nucleophil den Kohlenstoff der Carbonylverbindung an.

M: Richtig.

[Irgendwie kamen wir dann noch kurz zu den Eliminierungen. Ich weiß aber leider nicht mehr genau wie. Es ging um eine einfache β -Eliminierung. Daraufhin wollte er ein Beispiel für eine cis(syn) Eliminierung. Dazu fiel mir leider so gar nichts ein.]

M: Welche Substitution kennen sie noch und wo tritt sie bevorzugt auf ?

I: elektrophile Substitution am Aromaten.

M: Genau, welche wichtigen kennen sie denn so ?

I: Natürlich die Halogenierung, Friedel-Crafts-Alkylierung, Friedel-Crafts-Acylierung, Gattermann-Koch-Synthese, Nitrierung, Sulfonierung

M: Ja, dann nitrieren sie doch mal Toluol und erklären dabei auch gleich die Regioselektivität.

I: Mechanismus aufgemalt (p -Komplex, s -Komplex und Rearomatisierung). Der Substituent wird aufgrund der vorhandenen Alkylgruppe und o - oder p - Stellung substituiert, da es in diesem Fall eine mesomere Grenzformel gibt, bei der die positive Ladung genau an der Position der Alkylgruppe lokalisiert ist. Diese ist durch den $+I$ -Effekt besonders gut stabilisiert.

M: Ok, was kann man denn mit diesen Nitroverbindungen machen ?

I: Also ich denke mal sie meinen damit nicht Sprengstoff herstellen ?

M: Na ja, das geht natürlich auch, aber ich meinte doch eher die Synthese Chemie.

I: Ok, man kann die Nitrogruppe natürlich zur Aminogruppe hydrieren.

M: Genau, wie macht man das denn ?

I: Mit naszierendem Wasserstoff, Fe/HCl oder Zn/HCl oder kat. Hydrierung mit H_2 .

M: Richtig. Hmm, Aminoverbindungen... wie kann man denn Aminosäuren herstellen, und welche sind denn so wichtig ? (2-Aminobuttersäure)

I: Also die physiologisch wichtigen sind die α -L-Aminosäuren. Herstellung entweder durch Hell-Vollhardt-Zellinsky (und anschließende Substitution des Br und NH_2). Das liefert aber nur geringe Ausbeuten. Besser ist die Strecker Synthese.

M: Wie läuft die ab ?

I: Also um die o.g. Verbindung zu bekommen, gehen wir vom Propanal aus und setzen das mit Ammoniak um. Wir erhalten ein Imin, dieses wird mit Cyanid umgesetzt und wir erhalten ein Aminonitril. Dieses wird dann noch hydrolysiert und fertig ist unsere Aminosäure. (Mechanismus aufgemalt)

M: Ok, was für eine Form haben sie denn da jetzt ?

I: Gute Frage.

M: Natürlich das Racemat. Wie trennt man das denn um eine Form zu isolieren ?

I: Stimmt, ist ja nicht stereospezifisch. Trennen kann man das Enantiomerenpaar durch Reaktion mit einem chiralen Hilfsstoff. Es werden dann Diastereomere gebildet, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Die kann man dann durch fraktionierte Destillation, etc trennen.

M: Welchen Hilfsstoff würden sie dann in diesem Fall nehmen ?

I: ??

M: Ok. Themenwechsel. Sie müssen ja auch nicht alles wissen. Kommen wir mal zu den Kohlenhydraten. Welches ist denn das wichtigste ?

I: die α -D-Glucose

M: Wie sieht die denn aus ?

I: hingemalt in der Haworth-Projektion.

M: Wo kommt die denn in der Natur vor ?

I: als Saccharose in Rohrzucker ?

M: na ja, wie sieht die denn aus ?

I: 1,1 glykosidisch verknüpfte α -D-Glucopyranos und β -D-Fructofuranose (aufgemalt)

M: Wo kommt sie denn noch vor ?

I: Als Cellulose in Pflanzen. β -1,4-glykosidisch verknüpfte Glucose.

M: Ja, und als was speichert die Pflanze sie, damit sie ihrem Stoffwechsel noch zur Verfügung steht ?

I: ach so, als Stärke.

M: Wie verknüpft ?

I: α -1,4-glykosidisch.

M: genau, wie können wir als Chemiker denn nun an diese gespeicherte Glucose herankommen ?

I: Hmm, säurekatalysiert ?

M: Genau, durch Säurehydrolyse. Wissen sie in welchem Nahrungsmittel das früher ausgenutzt wurde ?

I: ????

M: Also zu meiner Zeit gab es das noch. Kunsthonig. Da wurde Stärke mit Hilfe von Säure gespalten und erstarrte dann. Schmeckte ganz gut. So dann warten sie mal kurz draußen.

Also die Prüfung war laut Metzger sehr gut. Er hat nicht mehr sehr viel zur Prüfung selbst gesagt, lag wahrscheinlich daran, dass ich fast alles beantworten konnte.

Ich kann Prof. Metzger wieder einmal nur als sehr ruhigen Prüfer beschreiben, der in der Regel sehr präzise und eindeutige Fragen stellt. Wann man mal nicht weiter weiß, dann hilft er einem auch und gibt kleine Hinweise. Es war wirklich nicht schlimm. Ich empfand die Prüfungssituation als angenehm ruhig. Vor allem zum Schluss war die Nervosität komplett weg und es war eine nette Unterhaltung.