

**Institut für Chemie und Biochemie  
der Freien Universität Berlin**

**2. Klausur zur Vorlesung OC I 2nd Test acc. to lecture OC I**

Datum: 18.02.2008

*Date:*

Verfasser *Author:* Prof. Dr. Christoph Schalley

Punkte/*Points:*

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 100

Mindestpunktzahl / *Min of points* 50

Assistenten

Summe:

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

*Please fill out the following form:*

Nachname:

*Last name:* +-----+

Vorname:

*First name:* +-----+

Matrikelnr. / *Enrolment no.:* +-----+

Fachrichtung *Subject:*

Biochemie

Chemie

Biologie

Lehramt

**Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:**

*Please watch the following things:*

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!  
*Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.*
- Verwenden Sie die Rückseiten bei Bedarf als Entwurfspapier! Lösungen auf den Rückseiten werden nur dann bei der Korrektur berücksichtigt, wenn eindeutig und ausdrücklich darauf hingewiesen wird! Ansonsten werden Rückseiten als "Schmierpapier" nicht in die Wertung einbezogen!  
*Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.*
- Verwenden Sie KEINEN Bleistift, KEINEN Rotstift und KEINE Korrekturflüssigkeiten!  
*Do NOT use a pencil, NO red color, and NO correction fluids!*
- Heftung bitte nicht öffnen! 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.  
*All sheets of paper have to be returned. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".*

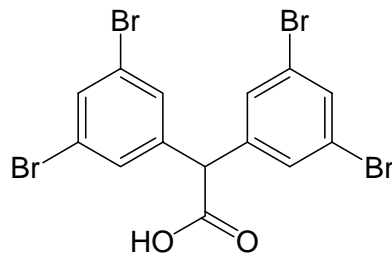
## Aufgabe 1:

insgesamt: 12 Punkte

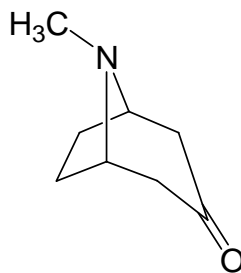
Zeichnen Sie zu den folgenden IUPAC-Namen die korrekten Strukturformeln! Bitte sorgen Sie bei Stereozentren und *cis/trans*-Isomeren für Eindeutigkeit in der Zeichnung! Nicht eindeutig erkennbare Zuordnungen werden als falsch gewertet.

a) 2,2-Bis-(3,5-dibromphenyl)-ethansäure

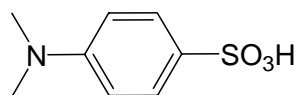
2 Punkte

b) (1*S*)-8-Methyl-8-aza-bicyclo[3.2.1]octan-3-on

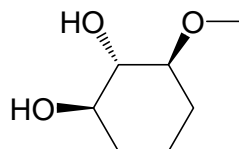
3 Punkte

c) 4-(*N,N*-Dimethylamino)-benzolsulfonsäure

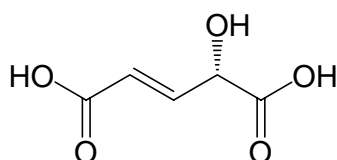
2 Punkte

d) (1*R*,2*S*,3*S*)-3-Methoxycyclohexan-1,2-diol

3 Punkte

e) (*S,E*)-4-Hydroxy-2-pentendisäure

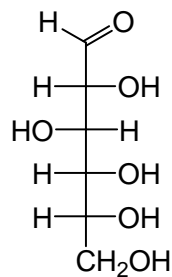
2 Punkte



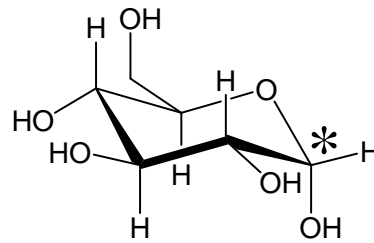
**Aufgabe 2:****insgesamt: 15 Punkte**

- a) Überführen Sie die Zucker D-Glucose und D-Galactose von der vorgegebenen Fischer-Projektion in die zyklische  $\alpha$ -Pyranose-Form! Zeichnen Sie von beiden Zuckern jeweils die Sesselform!

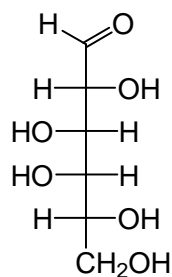
4 Punkte



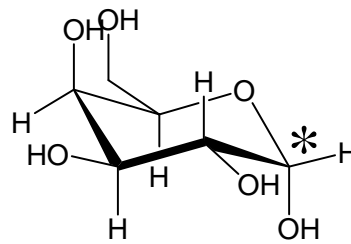
D-Glucose



Sesselform



D-Galactose



Sesselform

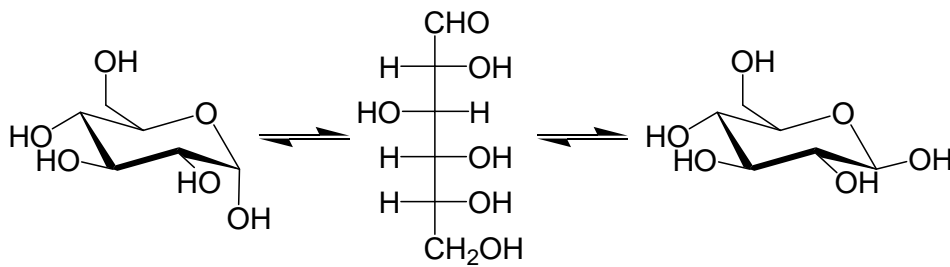
- b) Wie nennt man das bei der Cyclisierung neu gebildete Stereozentrum (bitte nur den Fachterminus angeben)? Kennzeichnen Sie diese neuen Stereozentren in Ihren beiden Sesselformen unter Aufgabe 2a) durch Sterne!

*Anomeres Zentrum (1P + je 0,5 P für richtige Sterne)*

2 Punkte

- c) Bei der Kristallisation von Glucose kristallisiert die  $\alpha$ -D-Glucopyranose in reiner Form bevorzugt aus. Wenn Sie diese Kristalle in Wasser lösen, messen Sie direkt danach einen spezifischen Drehwert von  $112^\circ$ , der mit der Zeit auf etwa  $50^\circ$  abnimmt (genau genommen  $52,7^\circ$ , aber Sie dürfen in Aufgabe e) der Einfachheit halber  $50^\circ$  verwenden!). Auch bei längerer Reaktionszeit ist keine weitere Abnahme mehr zu beobachten. Erklären Sie diesen Befund, indem Sie die beteiligten Gleichgewichte in das folgende Schema eintragen (nächste Seite)!

2 Punkte



je 1P

d) Wie nennt man diesen Prozess?

1 Punkt

*Mutarotation*

e) Der Drehwert reiner  $\beta$ -(D)-Glucopyranose beträgt  $19^\circ$  (genau genommen  $18,7^\circ$ , aber Sie dürfen der Einfachheit halber mit  $19^\circ$  rechnen!). Berechnen Sie aus den gegebenen Drehwerten die Gleichgewichtslage für  $\alpha$  und  $\beta$ -(D)-Glucopyranose (Angabe als Molenbruch  $x$  oder in Prozent)! Bitte geben Sie Ihren Rechenweg an, damit auch bei einem falschen Ergebnis nachvollziehbar ist, ob Sie richtig an die Aufgabe herangegangen sind!

6 Punkte

$$\alpha^{G_{\text{Gew}}} = x\alpha^{\alpha\text{-Form}} + y\alpha^{\beta\text{-Form}} \quad ((2 \text{ Punkte}))$$

$\alpha$ : jeweiliger Drehwert;  $x, y$ : Molenbrüche der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Form, für die gilt:

$$y = 1 - x, \quad ((1 \text{ Punkt}))$$

wenn man annimmt, dass die offenkettige Form im Gleichgewicht eine vernachlässigbare Rolle spielt. Damit gilt:

$$\alpha^{G_{\text{Gew}}} = x\alpha^{\alpha\text{-Form}} + (1 - x)\alpha^{\beta\text{-Form}}$$

Durch Äquivalenzumformungen und Auflösen nach  $x$  erhält man:

$$x = \frac{\alpha^{G_{\text{Gew}}} - \alpha^{\beta\text{-Form}}}{\alpha^{\alpha\text{-Form}} - \alpha^{\beta\text{-Form}}} \quad ((\text{Rechenweg: } 2 \text{ Punkte}))$$

Einsetzen zeigt: Es geht wirklich ohne Taschenrechner (die realen Werte für Glucose weichen etwas ab, sind dem hier erhaltenen Ergebnis mit  $x = 0,36$  aber hinreichend ähnlich):

$$x = \frac{50 - 19}{112 - 19} = \frac{31}{93} = \frac{1}{3} = 0,333333333$$

Auf 100% bezogen also: 33%  $\alpha$ -D-Glucopyranose : 67%  $\beta$ -D-Glucopyranose

((Ergebnis, egal ob als  $x=0,333$  angegeben oder in Prozent: 1 Punkt))

**Aufgabe 3:****insgesamt: 11 Punkte**

- a) Ether bilden Peroxide und stellen daher ein Gefahrenpotential im Labor dar. Formulieren Sie für Diethylether den Mechanismus der Autoxidation vollständig!

6 Punkte

*Radikalkette:*

- a) *Startreaktion (C-H-Bindungsbruch in  $\alpha$ -Stellung zum Ether-O; lichtinduziert) 1P*  
b) *Kette: 1. Schritt: Reaktion des Ether-Radikals mit Triplett-O<sub>2</sub> 2P*  
c) *Kette: 2. Schritt: Reaktion des Peroxyradikals mit Ether unter H-Abstraktion 2P*  
d) *Kettenabbruch: Hier reicht eine Abbruchreaktion 1 P*

- b) Nennen Sie stichwortartig fünf Maßnahmen, die Sie ergreifen, um die Gefahr nicht entstehen zu lassen oder im Ernstfall zu beseitigen!

5 Punkte

*Als richtig gewertet werden (je 1 P):*

*Lichtausschluss (braune Flasche), Sauerstoffausschluss (Schutzgas), nicht zur Trockne destillieren, Teststäbchen, Peroxide z.B. mit Fe(II)-Salzen vernichten, Ersatz der gefährlichen Ether durch ungefährliche (z.B. Methyl-t-butylether), die keine Peroxide bilden und andere richtige Antworten.*

**Aufgabe 4:****insgesamt: 15 Punkte**

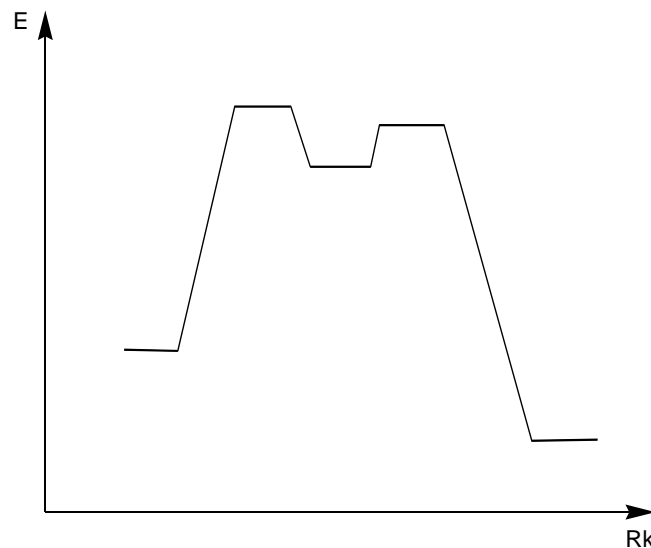
- a) Formulieren Sie allgemein den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution (mit der durchlaufenen Zwischenstufe und ihren mesomeren Grenzstrukturen) für den Angriff eines Elektrophils  $E^+$  auf Benzol!

4 Punkte

*je 1 P für den intermediär gebildeten Meisenheimer-Komplex ( $\sigma$ -Komplex), der in drei mesomeren Strukturen gezeichnet werden kann und für das Produkt nach Deprotonierung und Rearomatisierung*

- b) Zeichnen Sie für diesen Mechanismus die Potentialenergiekurve in folgendes Diagramm! Nehmen Sie dabei an, dass die Reaktion exergonisch ist!

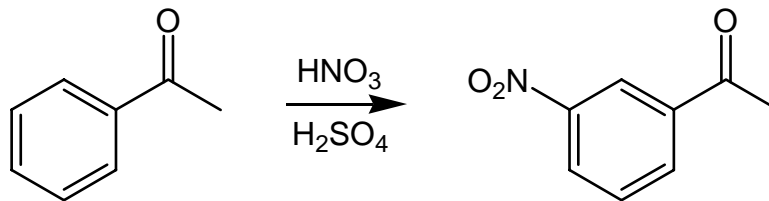
4 Punkte



*Wert wird gelegt auf: a) die korrekte energetische Lage des Produkts unter dem Edukt, b) darauf, dass der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist ( $\ddot{U}Z_1 > \ddot{U}Z_2$ ), c) darauf, dass die  $\ddot{U}Z$  der Zwischenstufe nahe sind (Hammond).*

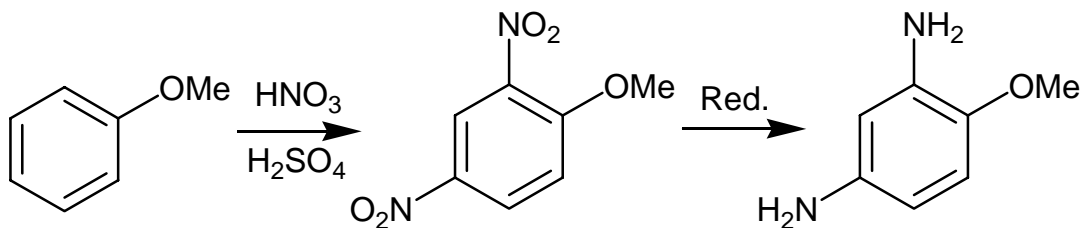
- c) Machen Sie je einen Synthesevorschlag für die folgenden aromatischen Verbindungen! Von welchen Edukten gehen Sie aus und wie führen Sie die weiteren Substituenten ein? Manchmal ist eine direkte Einführung des jeweiligen Substituenten nicht möglich. Welche Umwege könnten Sie hier gehen? Geben Sie dann jeweils die Zwischenprodukte mit an (Mechanismen sind nicht verlangt!)

7 Punkte

b1) *meta*-Nitroacetophenon

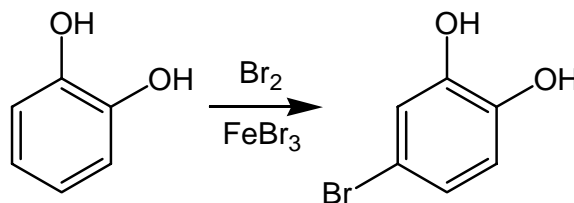
2 P für die richtige Reaktion, 1 P Abzug, wenn Schwefelsäure fehlt. Der Aromat ist deaktiviert und daher reicht  $\text{HNO}_3$  alleine nicht aus.

b2) 2,4-Diaminoanisol



3 P; Angabe des Reduktionsmittels nicht nötig, aber Red. oder Reduktion sollte schon da stehen. 1 P Abzug, wenn Schwefelsäure fehlt. Der Aromat ist zwar im ersten Schritt aktiviert, die 2. Nitrierung läuft aber nicht mehr so leicht ab.

b2) 4-Bromcatechol



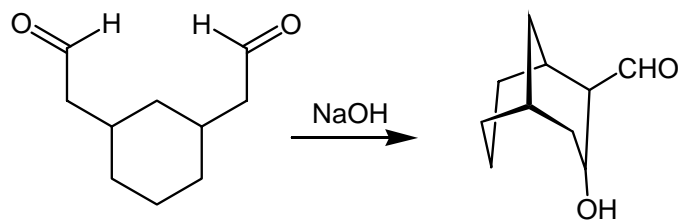
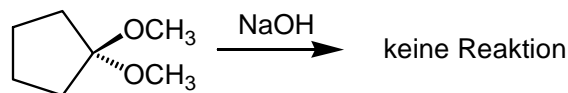
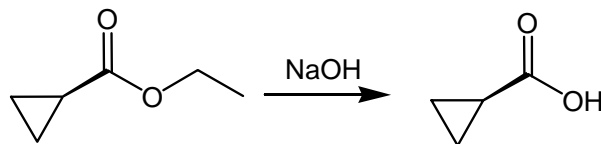
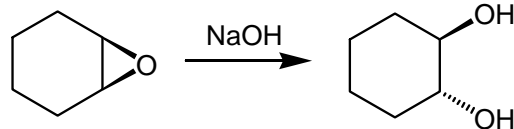
2 P für die richtige Reaktion. Beide Punkte weg, wenn der Katalysator fehlt. Dass Brom gebraucht wird, darauf kommt man auch ohne einen blassen Schimmer. Dafür können wir keine Punkte geben...

Andere richtige Synthesewege werden natürlich auch akzeptiert!

**Aufgabe 5:****insgesamt 10 Punkte**

Die folgenden Moleküle werden alle mit wässriger NaOH behandelt. Welche Produkte entstehen dabei nach leicht saurer, wässriger Aufarbeitung? Wenn der stereochemische Verlauf der Reaktion einheitlich ist, bitte die Produkte so zeichnen, dass eindeutig erkennbar ist, wie ihre Stereochemie ist!

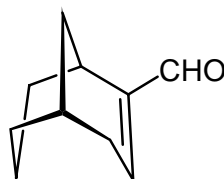
8 Punkte



je 2 P für jedes richtige Produkt bzw. die Erkenntnis, dass in Rkt. 3 nichts passiert.

b) Was geschieht leicht, wenn Sie das Produkt der letzten Reaktion nach seiner Aufreinigung unter sauren Bedingungen erwärmen? Zeichnen Sie das Produkt dieser Folgereaktion!

2 Punkte



$\alpha,\beta$ -ungesättigtes Aldehyd (Aldol-Kondensation)



**Aufgabe 6:****insgesamt: 12 Punkte**

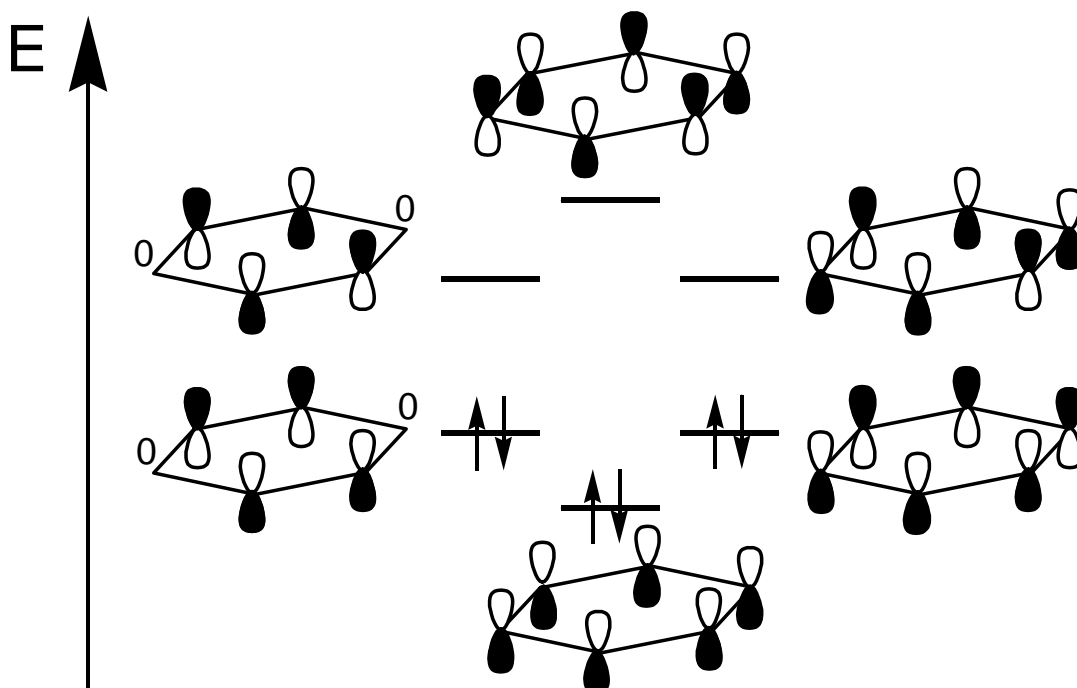
- a) Zeichnen Sie die MO-Schemata (nur die Orbitallagen, nicht die MOs selbst) für die  $\pi$ -Systeme des Cyclopropenylkations, des zyklisch konjugierten Cyclobutadiens und des Pyrrols und besetzen Sie die Orbitale korrekt mit den  $\pi$ -Elektronen!

6 Punkte

*Musulin-Frost-Diagramme (Cyclen auf Ecke stellen und durch jede Ecke ein Orbital legen, dann von unten an auffüllen, geschlossene Schale für Cyclopropenylkation und Pyrrol, offene Schale für Cyclobutadien); je 2 P*

- b) Ergänzen Sie im MO-Schema von Benzol die Orbitallappen so, dass die Molekülorbitale hinsichtlich der Vorzeichenwechsel korrekt wiedergegeben sind. p-Orbitale, durch die ein Knoten verläuft, kennzeichnen Sie mit einer Null!

6 Punkte

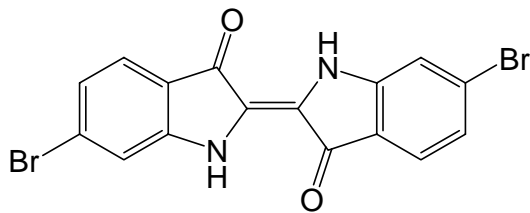


*von unten nach oben je ein Knoten mehr... je 1P*

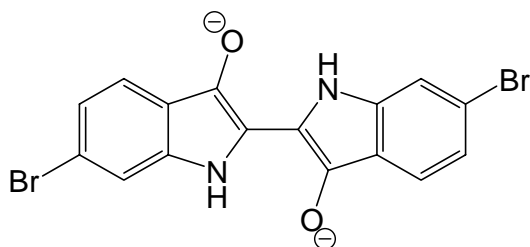
**Aufgabe 7:****insgesamt: 11 Punkte**

- a) Schon bei den Römern und auch im Mittelalter galt Purpur als extrem wertvoller Farbstoff, da er mühsam aus der Purpurschnecke hergestellt werden musste. Für die Herstellung eines einzigen Gramms reinen Purpurs waren 10.000 Schnecken erforderlich. Daher war die Farbe dem römischen Kaiser, der eine komplett purpurfarbene Toga trug, und den Senatoren vorbehalten, deren Togae mit einem Purpurstreifen versehen waren. Auch im Mittelalter galt Purpur als Statussymbol deutscher Kaiser und wurde ab 1468 zur offiziellen Farbe katholischer Kardinäle. Der heutige Preis für synthetisch hergestelltes Purpur beläuft sich immerhin noch auf etwa 2.000,- € pro Gramm. Wie Sie an der Strukturformel erkennen können, ist Purpur ein dibromiertes Analogon des Indigos, also ein Küpenfarbstoff. Beschreiben Sie in Stichworten (bitte kurz!!!) und mit Strukturformeln, wie die Kleidung mit Purpur gefärbt wird und wie die Farbe auf der Kleidung haftet!

4 Punkte



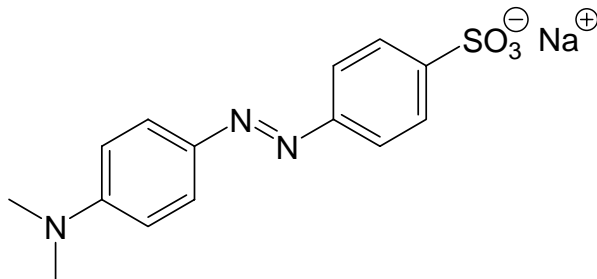
*In dieser Form unlöslich in Wasser, daher zunächst Reduktion (der aus Schnecken gewonnene Stoff fällt direkt in der sogenannten Leuko-Form an). Durch Reduktion erhält man das Dianion (1 P), das durch seine höhere Polarität wasserlöslich ist (1P):*



*Farbstoff lagert sich in den Fasern zu Aggregaten zusammen (1P), die nach Reoxidation wieder unlöslich sind und sich kaum mehr auswaschen lassen (1P).*

- b) Eine andere Farbstoffklasse sind die Azofarbstoffe. Wie würden Sie Methylorange aus kommerziell erhältlichen Verbindungen herstellen (z.B. in 3 Stufen)? Geben Sie Reagenzien und Zwischenprodukte an! Sie brauchen KEINE Mechanismen zu formulieren.

6 Punkte



1. Schritt: Anilin (aktivierter Aromat) mit  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  sulfonieren. (2P)
  2. Schritt: Aminogruppe diazotieren mit  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{HCl}$  (oder  $\text{HBF}_4$ , etc.). (2P)
  3. Schritt: Diazoniumion substituiert N,N-Dimethylanilin in p-Position ( $\text{S}_\text{E}$ ). (2 P)
- Wenn Reagenzien fehlen (z.B. nur  $\text{NaNO}_2$  angegeben ohne  $\text{HCl}$ ), 1P Abzug.

- c) Möhren enthalten eine größere Menge  $\beta$ -Carotin, das bei 480 nm im blau-grünen Bereich Licht absorbiert. Warum sind sie trotzdem orange und nicht blau-grün? Bitte nur ein Stichwort!

1 Punkte

*Sorry, das konnte ich mir nicht verkneifen nach der 1. Klausur, in der von mehreren behauptet wurde, wenn Carotin im blau-grünen absorbiert, dann sei es auch blau-grün und nur zwei Abschnitte weiter unten dann behauptet wurde, Carotin sei für das Pflanzenwachstum (z.B. bei Möhren) wichtig (oder hat schon mal jemand blaue Möhren gegessen?)...*

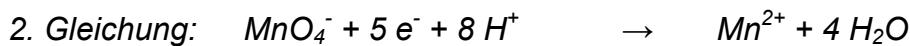
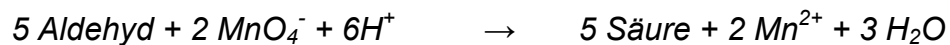
*Das richtige Stichwort ist: Komplementärfarbe (wegen Absorption)! Dafür gibt es hier also einen Gratispunkt, einzig und allein, weil ich mal sehen will, wie viele sich die erste Klausur tatsächlich zu Herzen genommen haben...*

**Aufgabe 8:****insgesamt: 10 Punkte**

- a) Formulieren Sie die Redoxgleichungen für die Oxidation von Benzaldehyd mit  $\text{KMnO}_4$  unter sauren Bedingungen (bitte beide Teilgleichungen formulieren und dann zur Gesamtgleichung zusammen ziehen)!

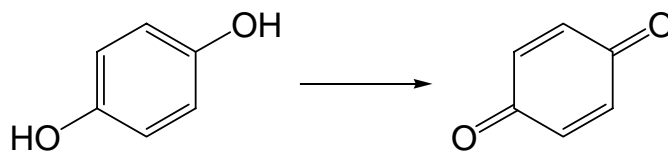
6 Punkte

je 2 P für:

Gesamtgleichung durch  $5 \cdot \text{Gl. 1} + 2 \cdot \text{Gl. 2}$ :

- b) Bei der 2-Elektronen-Oxidation von Hydrochinon entsteht nach Umsatz der *Hälfte* des verfügbaren Hydrochinons ein tiefgrüner, in Wasser fast unlöslicher Stoff. Tragen Sie im folgenden Schema ein, welches Primärprodukt bei der Oxidation entsteht! Wie reagiert das Primärprodukt mit der zweiten Hälfte des Hydrochinons weiter? Welche Wechselwirkung besteht zwischen den beiden beteiligten Molekülen (bitte nur den Fachbegriff!)? Wie entsteht die Farbe (bitte nur ein Stichwort!)?

4 Punkte

Hydrochinon wird zum *p*-Chinon oxidiert (1P)

Beide Moleküle bilden einen recht fest gebundenen Komplex (elektronenreiches  $\pi$ -System beim Hydrochinon, elektronenarmes  $\pi$ -System beim Chinon) (1P)

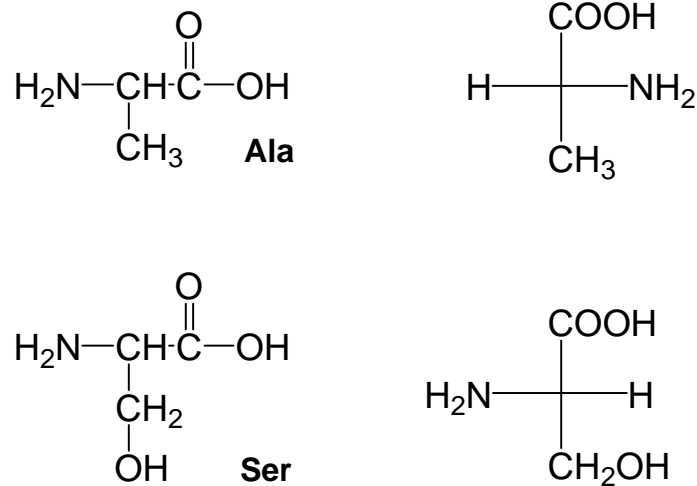
Wechselwirkung: *Charge-Transfer-WW* (1P)

Grund für die Farbe: *kleinere HOMO-LUMO-Lücke im Komplex verglichen mit den beiden einzelnen Partnern (Charge-Transfer-Bande im UV-Spektrum)* (1P)

**Aufgabe 9:****insgesamt: 4 Punkte**

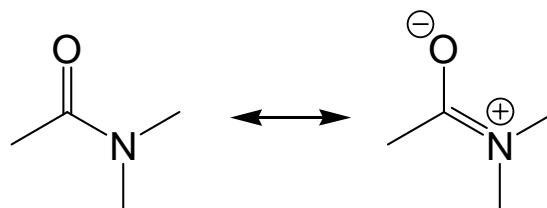
a) Zeichnen Sie die Fischer-Projektionen von D-Alanin und L-Serin!

2 Punkte

*(je 1 fast geschenkter Punkt)*

b) Geben Sie eine Erklärung für die recht hohe Rotationsbarriere um die Amidbindung im N,N-Dimethylacetamid, indem Sie mesomere Grenzstrukturen zeichnen, die das illustrieren! Wo spielt die hohe Rotationsbarriere in der lebenden Zelle eine wichtige Rolle?

2 Punkte

*(noch 1 fast geschenkter Punkt; lediglich die rechte Grenzstruktur wird gewertet.**Wenn also nur sie da steht, gibt den Punkt auch!)**Wichtig für Proteinfaltung, da Freiheitsgrade reduziert werden (1 P)*