

<b>Institut für Chemie und Biochemie</b>	
<b>der Freien Universität Berlin</b>	
<b>2. Klausur zur Vorlesung OC I 2nd Test acc. to lecture OC I</b>	Datum: 13.02.2010 <i>Date:</i>
Verfasser <i>Author:</i> Prof. Dr. Christoph Schalley	Punkte/ <i>Points:</i>
Höchstpunktzahl / <i>Max. of points</i> 100	
Mindestpunktzahl / <i>Min of points</i> 50	
Assistenten .....	.....
Summe:	

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

*Please fill out the following form:*

Nachname: <i>Last name:</i> +-----+	Fachrichtung <i>Subject:</i> ( ) Biochemie
Vorname: <i>First name:</i> +-----+	( ) Chemie
Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+	( ) 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".*

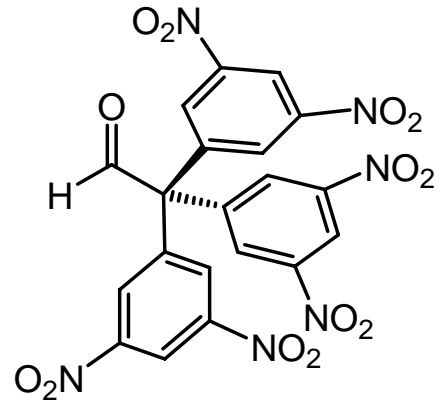
## Aufgabe 1:

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.

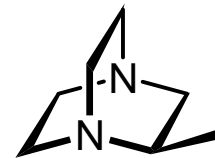
- a) 2,2,2-Tris-(3,5-dinitrophenyl)-ethanal

2 Punkte



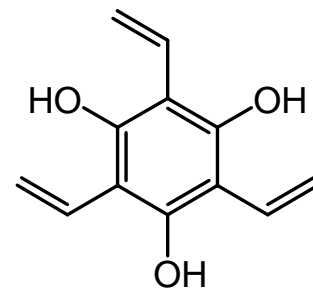
- b) (2
- R*
- )-2-Methyl-1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octan

3 Punkte



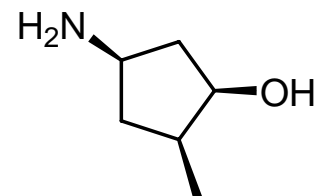
- c) 2,4,6-Trivinylbenzen-1,3,5-triol

2 Punkte



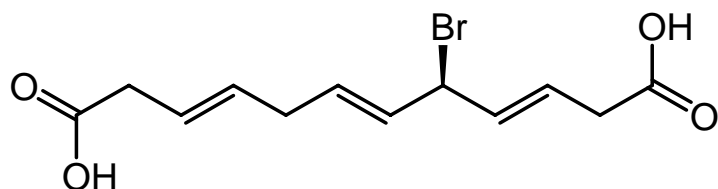
- d) (1
- R*
- ,2
- S*
- ,4
- R*
- )-4-Amino-2-methylcyclopentanol

3 Punkte



- e) (5
- R*
- ,3
- E*
- ,6
- E*
- ,9
- E*
- )-5-Brom-dodeca-3,6,9-triendisäure

2 Punkte

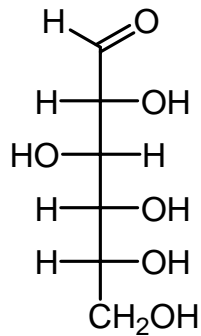


## Aufgabe 2:

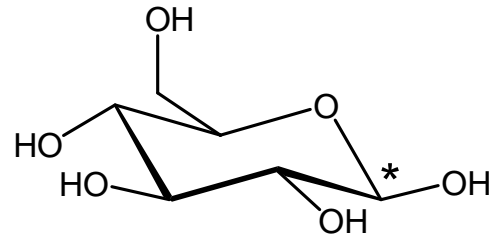
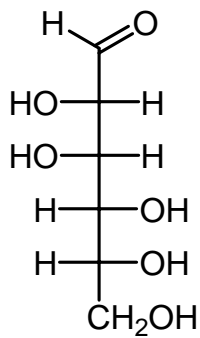
insgesamt: 20 Punkte

- a) Zeichnen Sie jeweils die Fischer-Projektionen der unten gefragten Hexosen und überführen Sie sie in die  $\beta$ -Pyranose-Form!

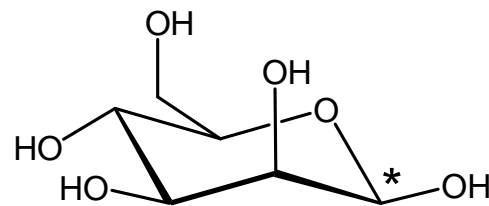
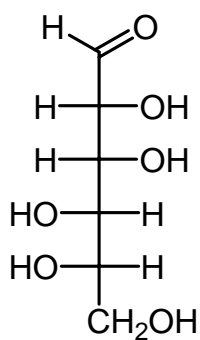
8 Punkte



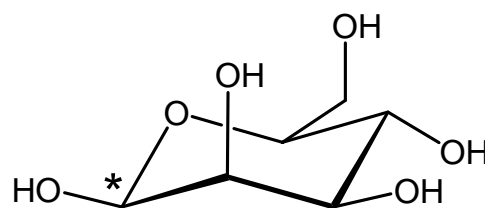
D-Glucose

 $\beta$ -Pyranoseform (Sessel)

D-Mannose

 $\beta$ -Pyranoseform (Sessel)

L-Mannose

 $\beta$ -Pyranoseform (Sessel)

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

2 Punkte

anomeres Zentrum

- c) Bei der Kristallisation von Glucose kristallisiert die  $\alpha$ -D-Glucopyranose in reiner Form aus. Wenn Sie diese Kristalle in Wasser lösen, messen Sie direkt danach einen spezifischen Drehwert von  $112^\circ$ , der mit der Zeit auf  $50^\circ$  abnimmt (genau genommen  $52,7^\circ$ , aber Sie dürfen der Einfachheit halber  $50^\circ$  verwenden!). Auch bei längerer Reaktionszeit ist keine weitere Abnahme mehr zu beobachten. Der Drehwert reiner  $\beta$ -(D)-Glucopyranose beträgt  $19^\circ$  (genau genommen  $18,7^\circ$ ). 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

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

$\alpha$ : 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 (was sie tatsächlich tut). Damit gilt:

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

Durch Äquivalenzumformungen und Auflösen nach  $x$  erhält man:

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

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):

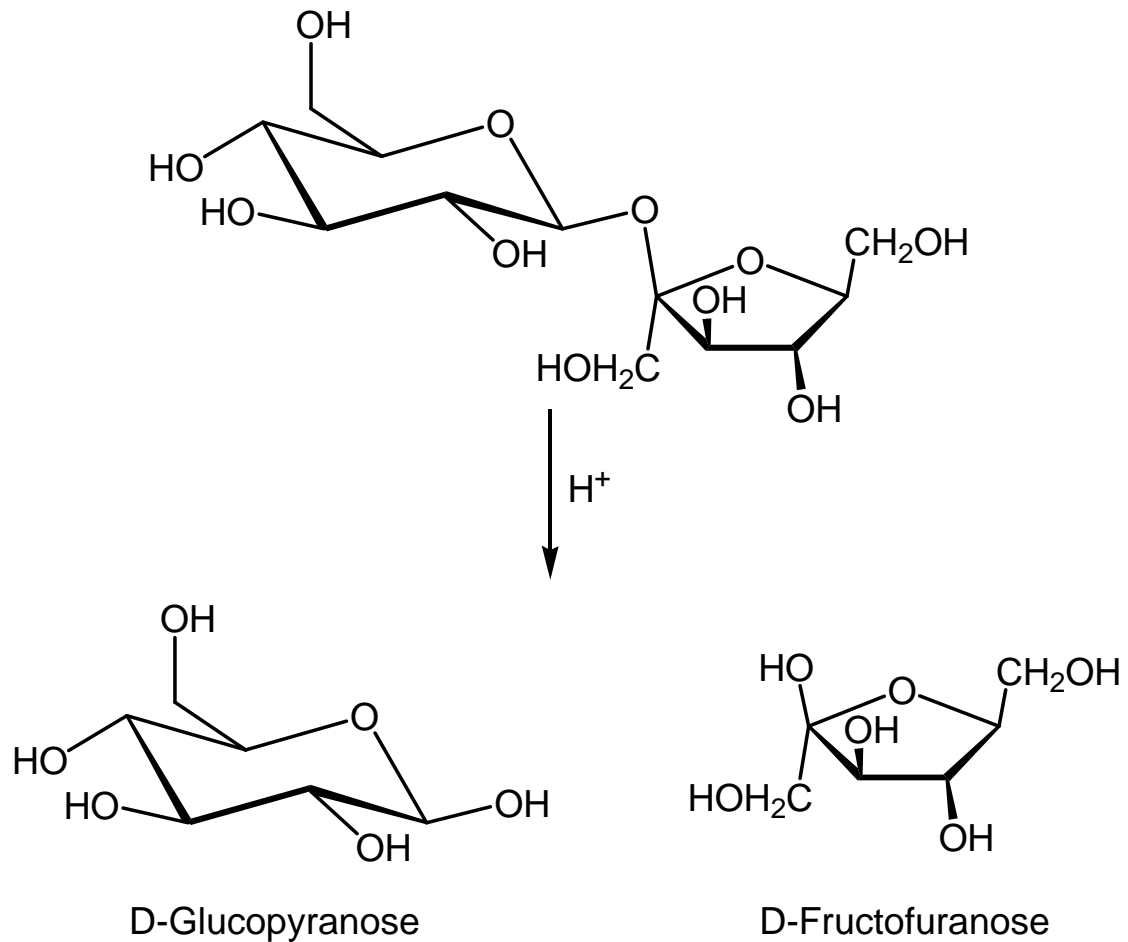
$$x = \frac{50 - 19}{112 - 19} = \frac{31}{93} = \frac{1}{3} = 0,333333333$$

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))

- d) Der handelsübliche Würfelzucker, Saccharose, ist ein Disaccharid. Bei Behandlung mit wässrigen Säuren wird das Disaccharid in zwei Monosaccharidbausteine gespalten. Zeichnen Sie die beiden Produkte jeweils in ihrer typischen zyklischen Form! Benennen Sie die beiden Produkte

3 Punkte



- e) Mit welchen beiden Reaktionen können Sie nachweisen, dass diese Reaktion stattgefunden hat? Bitte nennen Sie nur die Namen der beiden Namensreaktionen!

1 Punkt

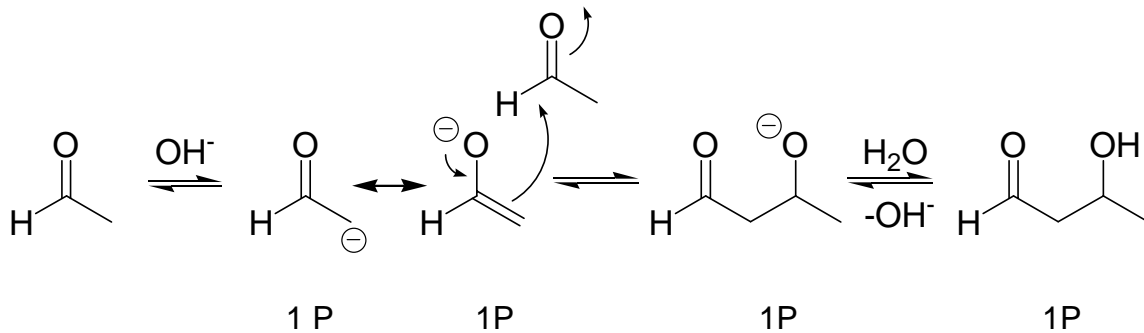
Tollens- oder Fehling-Probe (je 0,5 P)

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

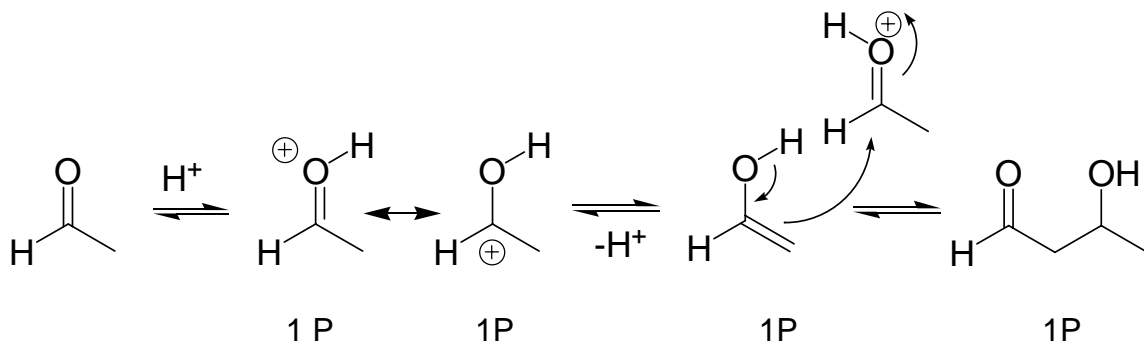
Formulieren Sie jeweils den **vollständigen** Mechanismus der **basen-** und **säurekatalysierten Aldolreaktion** von Acetaldehyd! Geben Sie alle Zwischenstufen (ausgehend von Acetaldehyd bis zum Aldolprodukt) und alle sinnvollen mesomeren Grenzstrukturen an! Unter sauren Bedingungen kann leicht eine Folgereaktion eintreten. Formulieren Sie sie inklusive der beteiligten Zwischenstufen!

a) *Basenkatalysierte Reaktion ( $\text{HO}^-/\text{H}_2\text{O}$ ):*

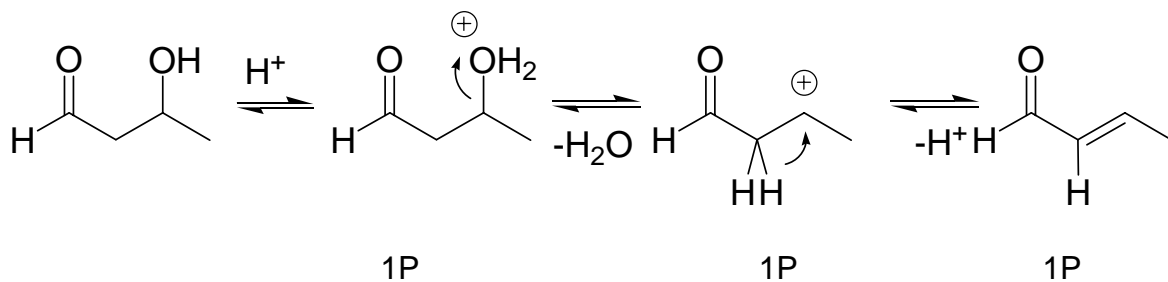
4 Punkte

b) *Säurekatalysierte Reaktion ( $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ ):*

4 Punkte

c) *Folgereaktion:*

3 Punkte

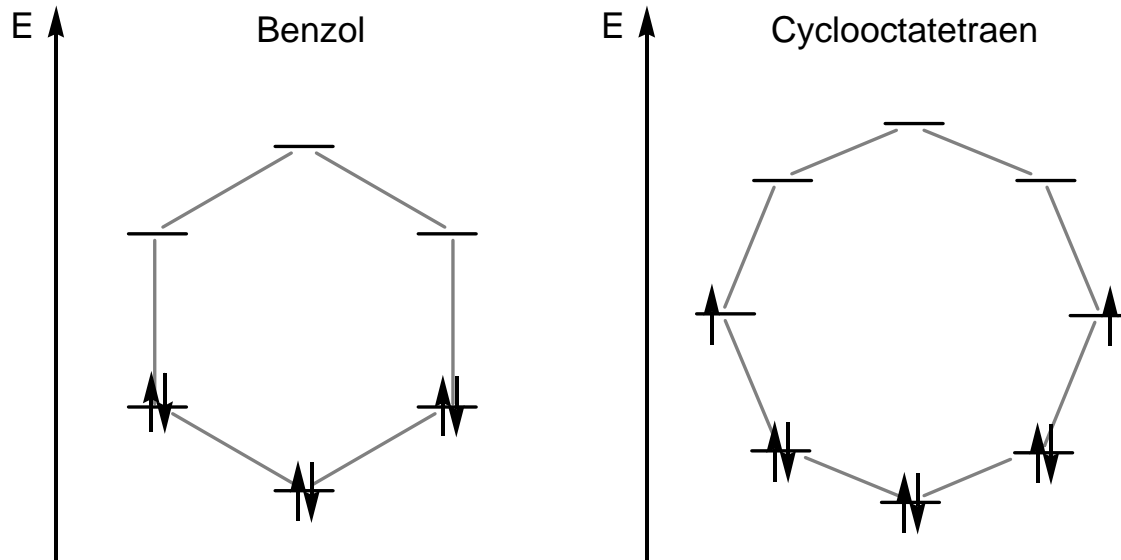


(pro Teilaufgabe (a,b,c) 1 Punkt Abzug bei Verwendung falscher Pfeile, z.B. Isomerie statt Mesomerie, Nicht-Gleichgewichtspfeile statt Gleichgewichtspfeile)

**Aufgabe 4:****insgesamt: 24 Punkte**

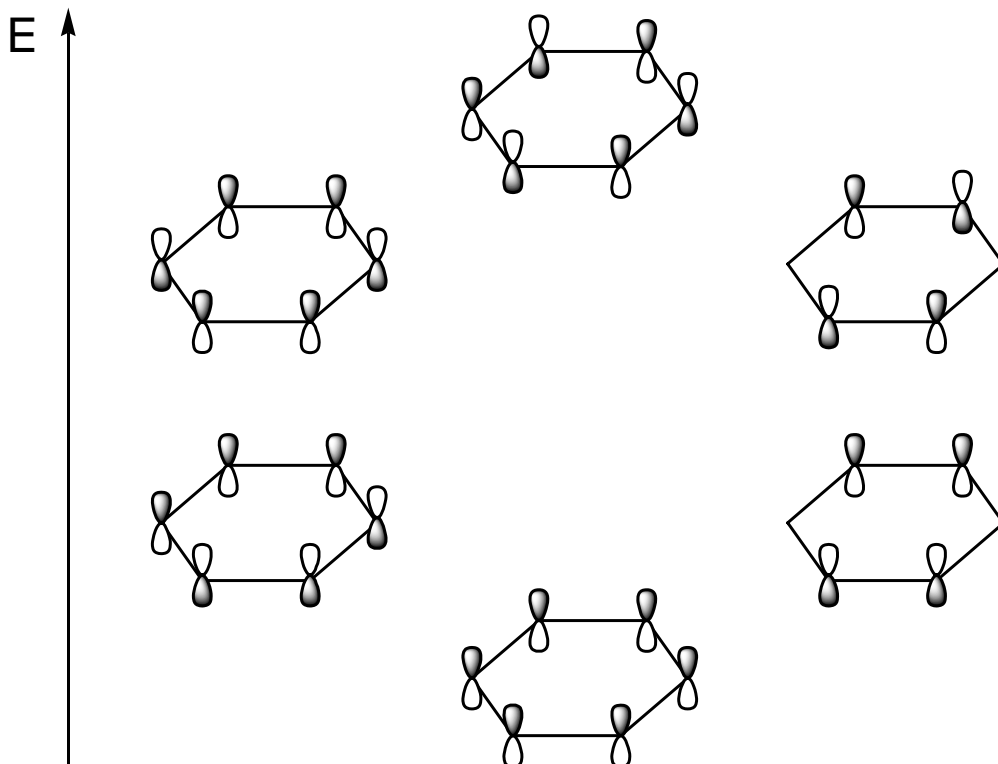
- a) Zeichnen Sie mit Hilfe von Muehlen-Frost-Diagrammen die Lagen der Orbitale der  $\pi$ -Systeme von Benzol und planarem, vollständig delokalisiertem Cyclooctatetraen! Besetzen Sie die Orbitale korrekt mit Elektronen!

4 Punkte



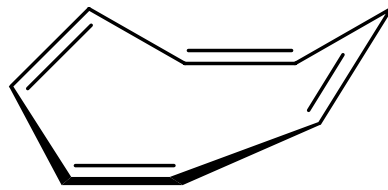
- b) Zeichnen Sie im folgenden Diagramm die sechs Orbitale des  $p$ -Systems von Benzol unter Berücksichtigung der Knotenregel!

6 Punkte



- c) Welche Geometrie hat Cyclooctatetraen tatsächlich? Zeichnen Sie das Molekül so, dass die dreidimensionale Struktur *eindeutig* erkennbar ist!

1 Punkt



Wannenform

- d) Warum hat Cyclooctatetraen diese Struktur? Was bedeutet "Jahn-Teller-Verzerrung"?

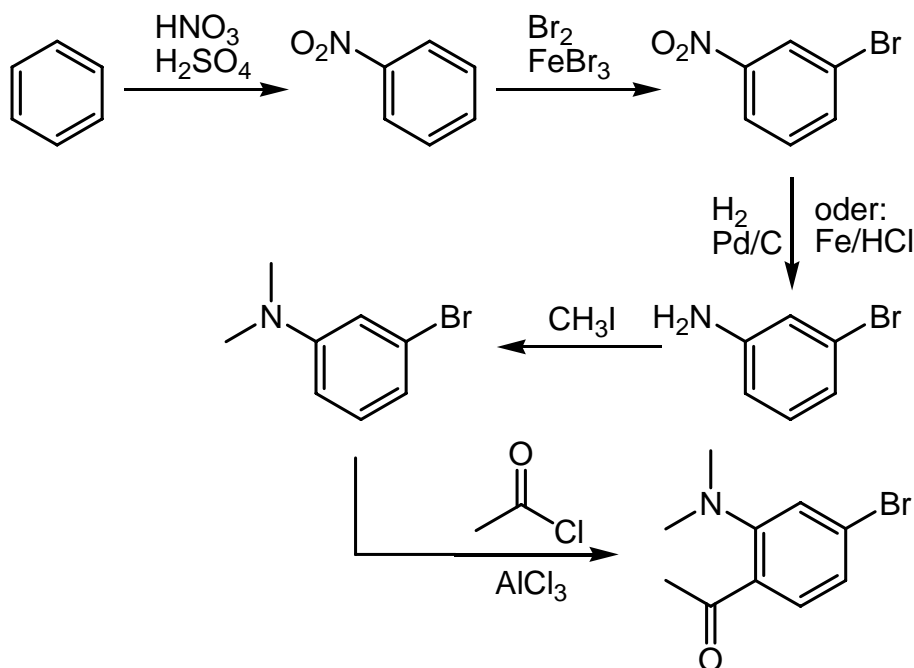
4 Punkte

Bei **elektronischer Entartung** (wie oben in Aufgabe a gezeigt) geht das Molekül unter **Symmetrierniedrigung** und **Geometrieverzerrung** in einen **energetisch günstigeren, nicht entarteten Zustand** über (Jahn-Teller-Theorem).

((Je 1 P für jeden kursiv+fett gedruckten Aspekt))

- e) Machen Sie einen Synthesevorschlag für die folgende aromatische Verbindung! Gehen Sie von Benzol aus. Wie führen Sie die Substituenten ein? Möglicherweise ist ihre direkte Einführung nicht einfach möglich. Welche Umwege könnten Sie hier gehen? Geben Sie dann jeweils die Reagenzien und die Zwischenprodukte an (Mechanismen und Zwischenstufen sind nicht verlangt)!

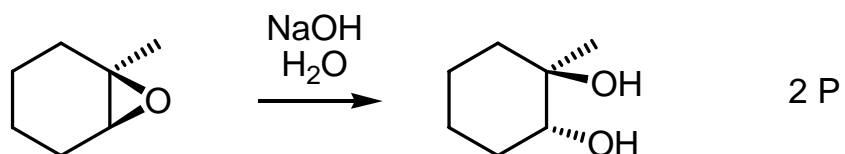
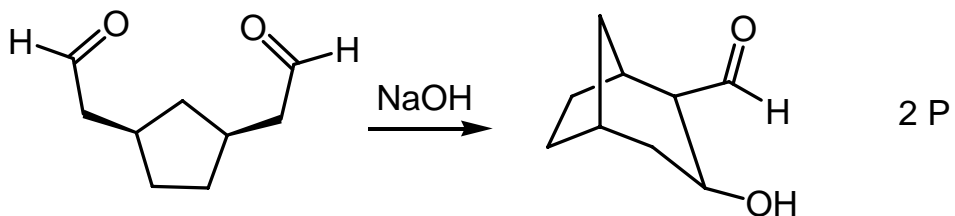
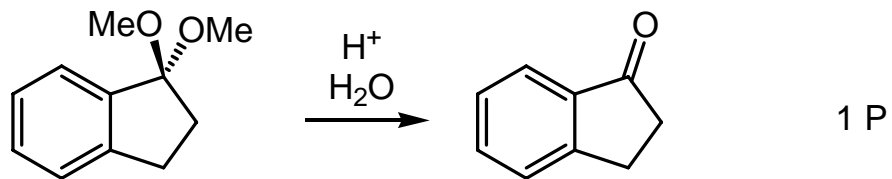
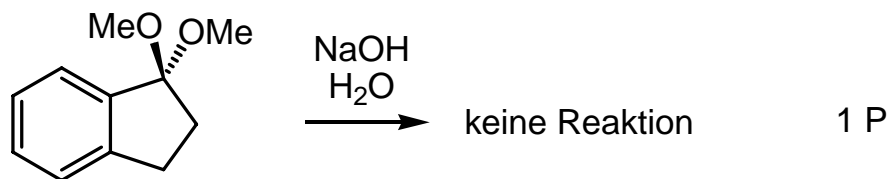
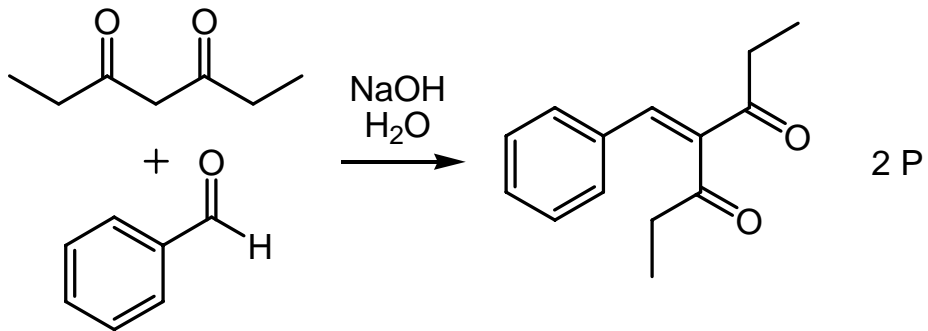
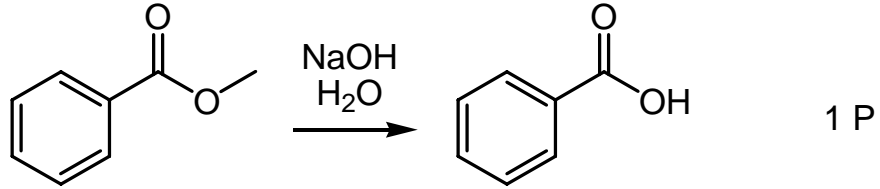
9 Punkte





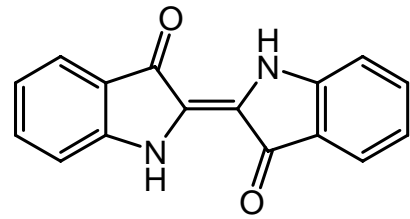
**Aufgabe 5:****insgesamt 9 Punkte**

Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an! Falls die Reaktionen stereo- oder regiochemisch definiert verlaufen, zeichnen Sie die Produkte so, dass aus Ihrer Zeichnung eindeutig hervorgeht, welches Produkt entsteht!



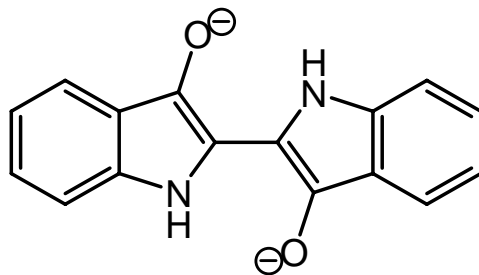
**Aufgabe 6:****insgesamt: 11 Punkte**

- a) Indigo (Strukturformel rechts) ist ein blauer Farbstoff, der beispielsweise für das Färben von Jeans angewandt wird. Beschreiben Sie kurz in Stichworten und durch das Zeichnen der Struktur der sogenannten Leukoform, wie der Farbstoff auf Baumwollfasern aufgetragen werden kann.



4 Punkte

Auftragen der wasserlöslichen, reduzierten Leukoform auf den Stoff, danach Oxidation an der Luft zum wasserunlöslichen Indigo, Einlagerung in Hohlräume der Fasern (2 P)

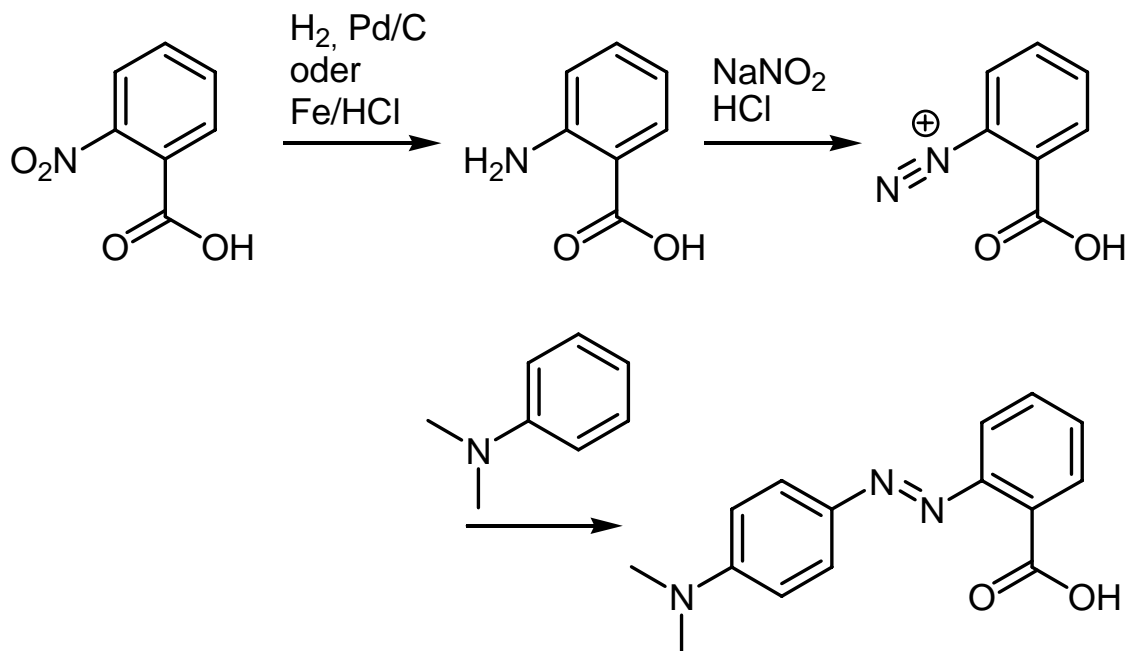


Leukoform:

(2 P)

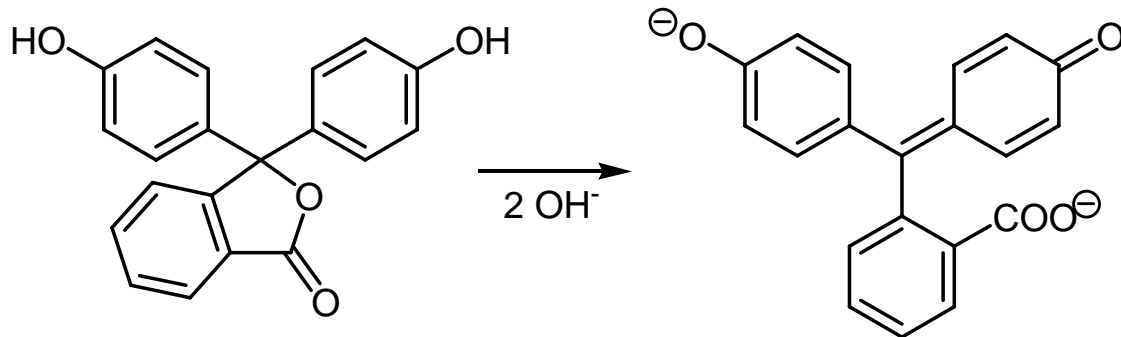
- b) Wie würden Sie den folgenden Azofarbstoff ausgehend von 2-Nitrobenzoesäure herstellen? Geben Sie die anderen verwendeten Edukte, Reagenzien und Zwischenstufen an! Das Zeichnen von Mechanismen ist nicht erforderlich.

5 Punkte



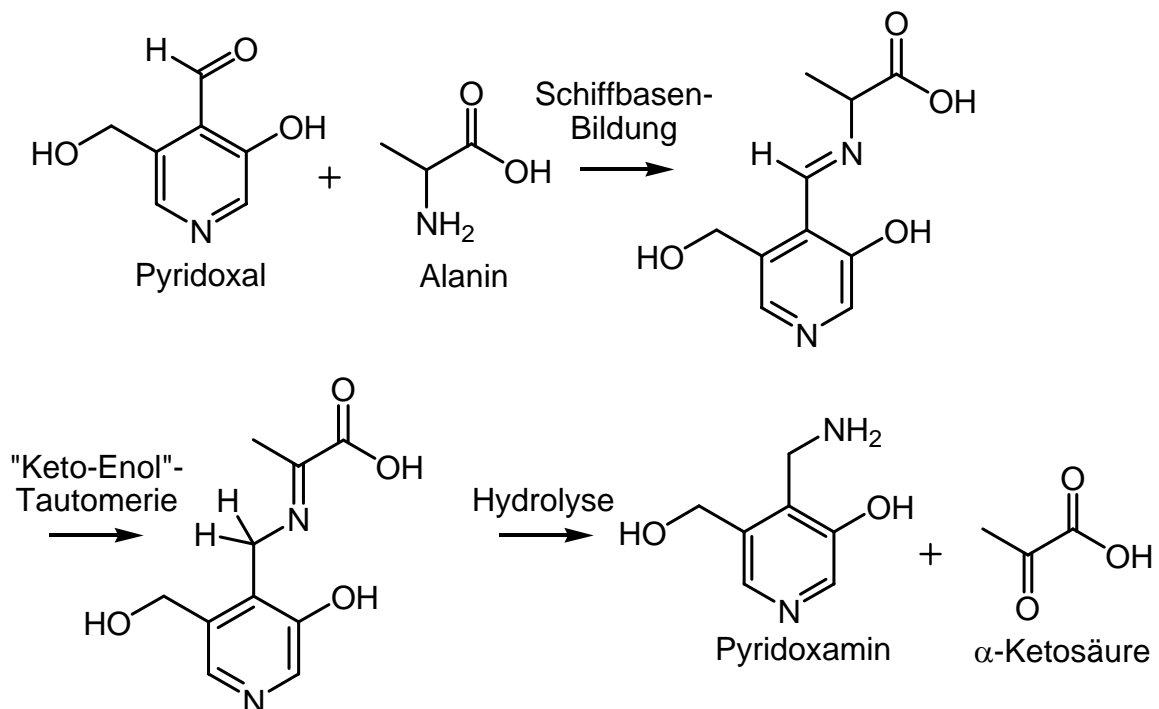
- c) Gezeigt ist die farblose Form von Phenolphthalein, wie es unter neutralen Bedingungen vorliegt. Zeichnen Sie die violette Form, die unter stark basischen Bedingungen entsteht (pH ~ 12)!

2 Punkte

**Aufgabe 7:****insgesamt: 13 Punkte**

- a) Im Aminosäure-Stoffwechsel werden Deaminierungsreaktionen über Pyridoxal (-phosphat) erzielt. Das Produkt ist Pyridoxal, ein Pyridincarbaldehyd und die der Aminosäure analoge  $\alpha$ -Ketosäure, die dann in den Energiestoffwechsel der Zelle eingespeist werden kann. Auf diese Weise gelingt es der Zelle, Energie auch aus Aminosäuren und nicht nur aus Zuckern zu gewinnen. Formulieren Sie die drei Schritte, nach denen der Transfer der Aminogruppe abläuft!

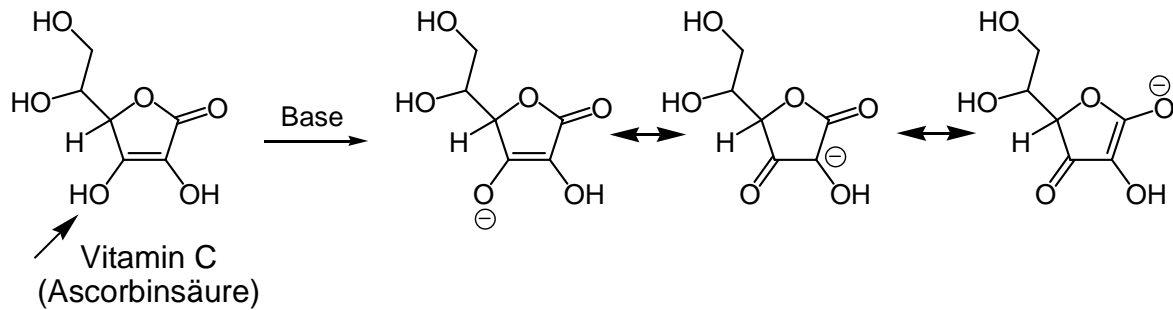
6 Punkte



je 2 P für jeden Schritt

- b) Vitamin C wird auch als Ascorbinsäure bezeichnet, obwohl es keine Säuregruppe enthält. Begründen Sie durch das Zeichnen von mesomeren Grenzstrukturen der deprotonierten Form, an welcher Stelle Vitamin C sauer ist! Identifizieren Sie die sauerste Position des Moleküls mit einem Pfeil!

7 Punkte



je Grenzstruktur 2 P, für den Pfeil an das OH an C(3) 1 P