

Institut für Chemie und Biochemie	
der Freien Universität Berlin	
2. Klausur zur Vorlesung OC I	17.02.2014
Prof. Dr. Christoph Schalley	
Höchstpunktzahl:	100
Davon erreicht	

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Nachname:	LÖSUNG	Fachrichtung
Vorname:		<input type="checkbox"/> Biochemie
Matrikelnr.:		<input type="checkbox"/> Chemie
		<input type="checkbox"/> Biologie
		<input type="checkbox"/> andere

Bitte beachten Sie:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
- 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!
- Verwenden Sie KEINEN Bleistift und KEINE Korrekturflüssigkeiten!
- 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.

Hinweis zum Datenschutz:

Die Klausurergebnisse stellen wir in einer Liste nach Matrikelnummern ohne Namensnennung und durch ein Passwort geschützt ins Netz. Sie können dieser Regelung zur Notenbekanntgabe widersprechen, wenn Sie damit nicht einverstanden sind. Wegen begrenzter Ressourcen können wir Ihnen Ihre Ergebnisse dann nur in der Klausureinsicht persönlich bekannt geben.

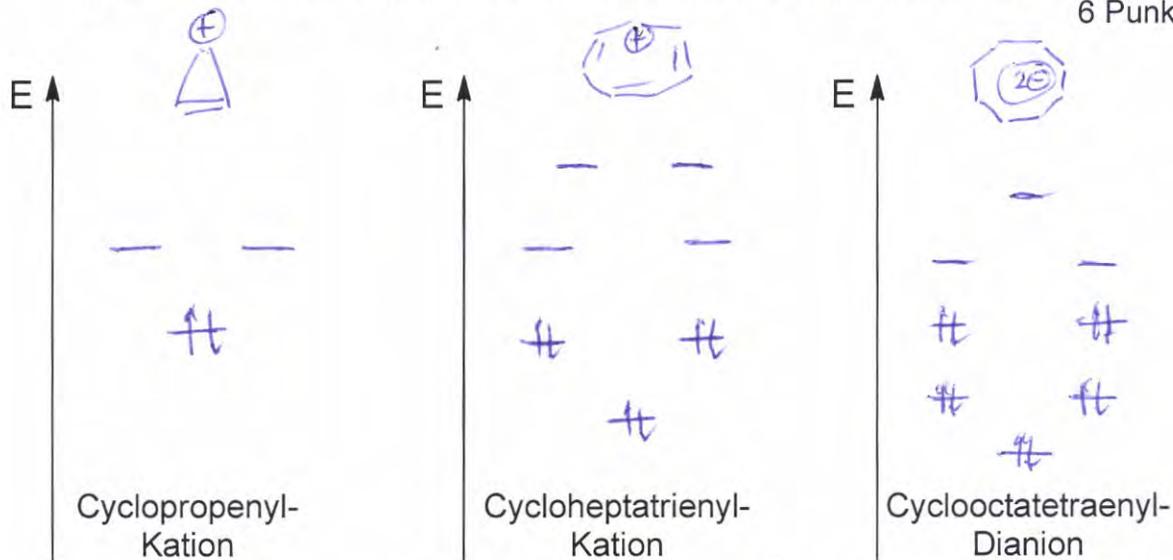
- Mit der Regelung bin ich NICHT einverstanden; mein Ergebnis soll NICHT in die Notenliste aufgenommen werden.**

Aufgabe 1:

insgesamt: 27,5 Punkte

- a) Zeichnen Sie die MO-Schemata (nicht die einzelnen Orbitale!) für die π -Systeme des Cyclopropenyl-Kations, des Cycloheptatrienyl-Kations und des Cyclooctatetraenyl-Dianions und besetzen Sie die Orbitale mit den π -Elektronen.

6 Punkte



je 1 P pro Schema, je 1 P für korrekte Besetzung mit Elektronen

- b) Geben Sie Kriterien (Stichworte!) an, die für das Vorliegen eines aromatischen Moleküls sprechen!

3,5 Punkte

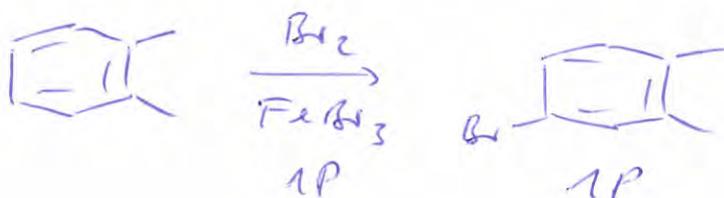
1. planar
2. (mono) cyclisch
3. konjugiert
4. $4n+2$ π -Elektronen (Hückel-Regel)
5. gleiche Bindungslänge
6. Resonanzenergie
7. Reaktivität: substit. statt add.
 NMR-Kriterium

je 0,5 P

- c) Machen Sie je einen Synthesevorschlag für folgende Moleküle! Geben Sie die Edukte, Reagenzien, Zwischenstufen und Produkte an! Mehrere Stufen zum gewünschten Produkt sind möglicherweise notwendig.

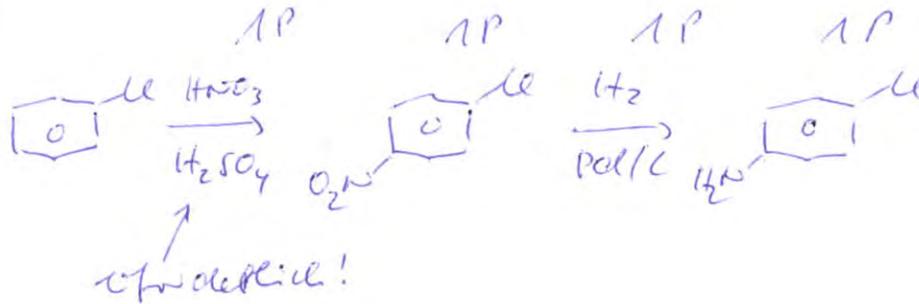
4-Bromo-1,2-dimethylbenzol aus 1,2-Dimethylbenzol

2 Punkte



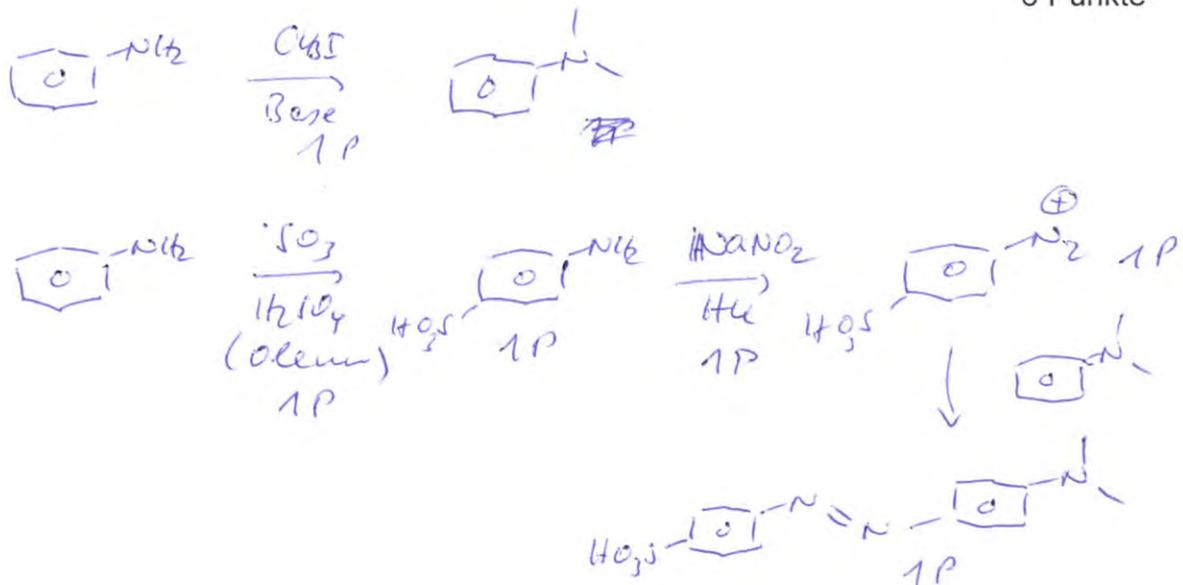
4-Chloranilin aus Chlorbenzol

4 Punkte



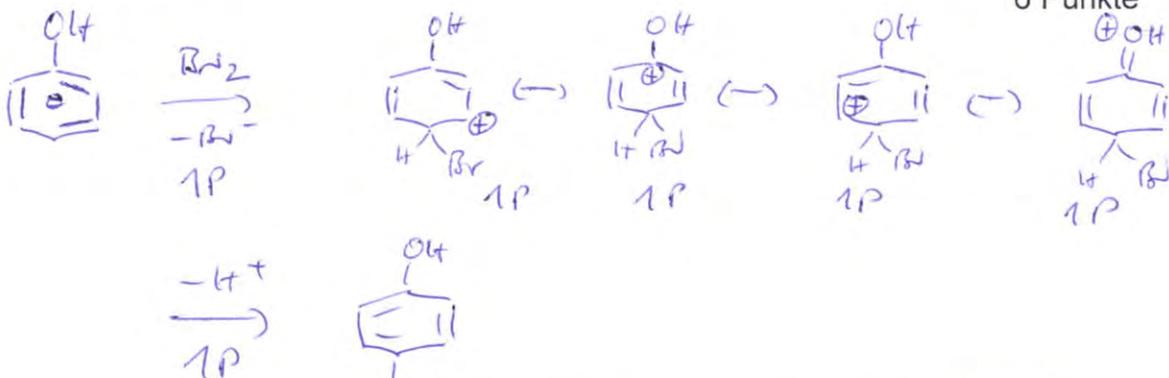
4-(Dimethylamino)-azobenzol-4'-sulfonsäure (Methylorange). Die aromatischen Ringe sollen beide aus Anilin hergestellt werden!

6 Punkte



d) Formulieren Sie den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution (inklusive sinnvoller mesomerer Grenzstrukturen) für die Bromierung von Phenol in der para-Position!

6 Punkte



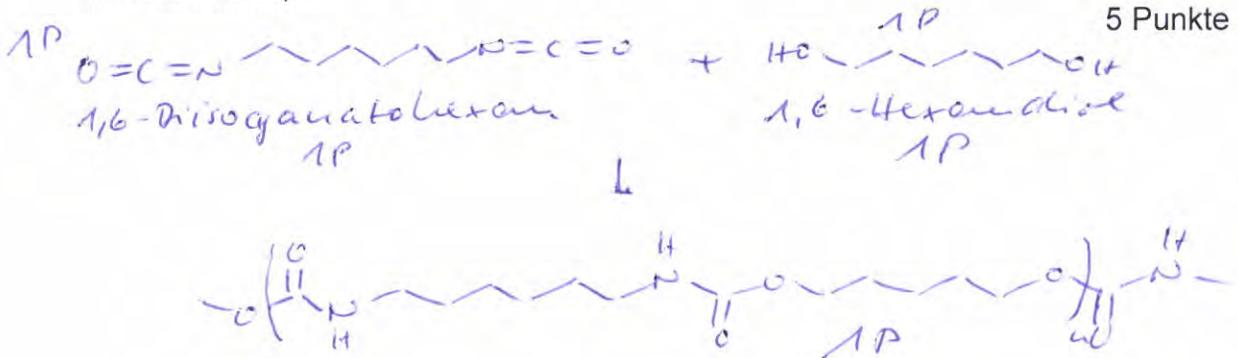
Falls FeBr_3 als Katalysator eingesetzt wird 0,5 P Abzug. Phenol ist reaktiv genug, FeBr_3 führt eher zu Überbromierung!

Aufgabe 2:

insgesamt: 11 Punkte

Polyurethane haben breite Einsatzgebiete; unter anderem werden größere Mengen als Bauschaum verwendet.

- a) Zeichnen Sie die bei der Polymerisation ablaufende Reaktion (geeignete Ausgangsstoffe (bitte benennen!) und das Produkt, kein detaillierter Mechanismus)!

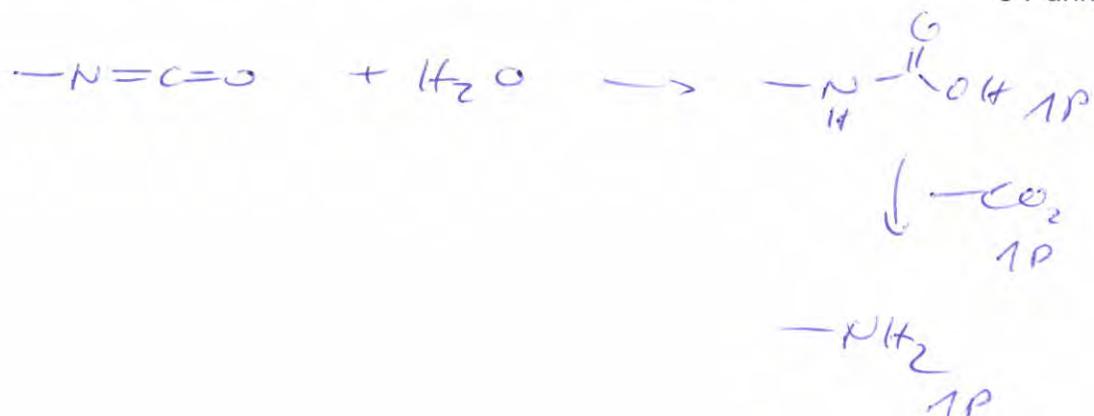


- b) Nylon und Perlon sind weitere einfach herzustellende Polymere. Wie unterscheiden sie sich von Polyurethanen? Nennen Sie die Unterschiede und Gemeinsamkeiten von Nylon/Perlon zu/mit Proteinen (Stichworte)!

unterschied: Amidbindung statt Urethan 3 Punkte 1P

Gemeinsamkeiten mit Proteinen:
 - H-Bridge zwische Amide 1P
 - viel flexiblere Struktur 1P

- c) Wenn Polyurethane als Bauschaum verwendet werden, muss eine weitere Reaktion stattfinden, die das Aufschäumen bewirkt. Beschreiben Sie diese Reaktion mit Hilfe einer Reaktionsgleichung inklusive Zwischenstufe!



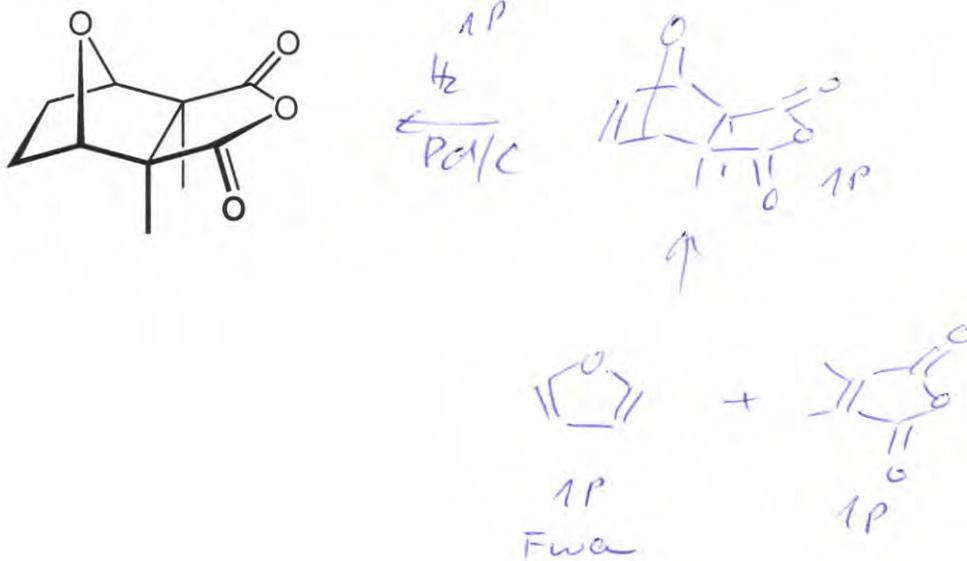
Aufgabe 3:

insgesamt: 7 Punkte

Das im Folgenden dargestellte Molekül heißt Cantharidin. Ölkäfer nutzen es als Wehrsekret, Feuerkäfer als Lockstoff und bei Blumenkäfern prüfen die Weibchen vor der Paarung, ob die Vorratsbehälter unter den Flügeln der Männchen hinreichend mit Cantharidin gefüllt sind. Beim Menschen erzeugen hohe Konzentrationen Nekrosen auf der Haut. In kleinen Mengen eingenommen ist Cantharidin als „Spanische Fliege“ bekannt und soll Dauererektionen hervorrufen, kann in höherer Dosierung aber auch tödlich wirken.

- a) Die Synthese könnte in zwei Schritten möglich sein. Machen Sie einen Vorschlag ausgehend von Dimethylmaleinsäureanhydrid!

4 Punkte



- b) Die erste der beiden Reaktionen ist eine Namensreaktion. Geben Sie den Namen an!

1 Punkt

Diels-Alder

- c) Wenn Sie in die Literatur schauen, finden Sie schnell heraus, dass dieser erste Syntheseschritt nur unter hohem Druck (ca. 15 kbar) zum gewünschten Produkt führt; bei Normaldruck liegt das Gleichgewicht weit auf der Eduktseite. Was könnte die Ursache hierfür sein (Stichwort!)? Tipp: Welche besondere Eigenschaft hat das zweite Edukt? Warum funktioniert die Reaktion dann dennoch bei hohem Druck?

2 Punkte

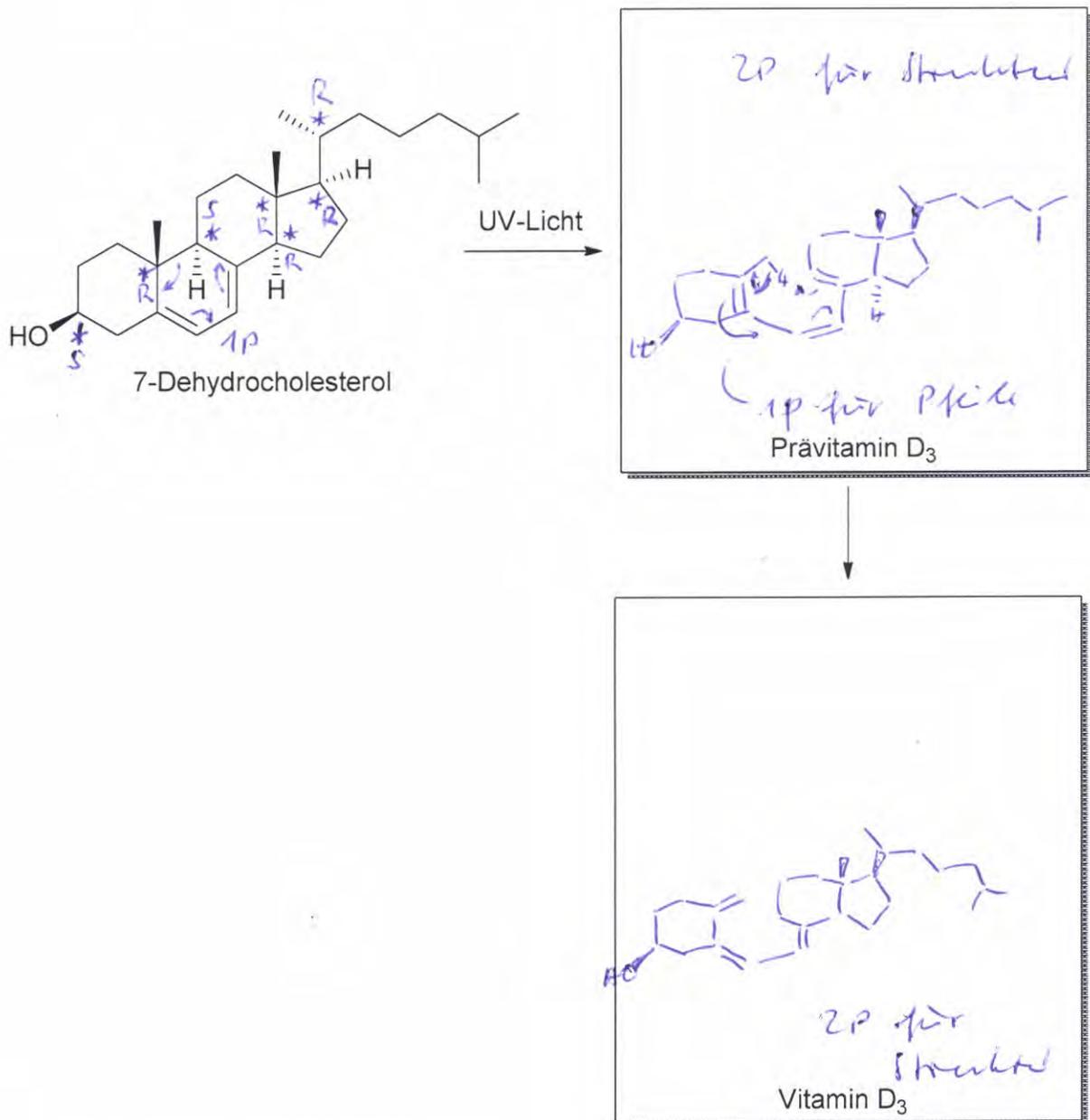
Fwa ist Aromat \rightarrow Resonanzstabilisierung
 Produktvolumen kleiner
 als Eduktvolumina \rightarrow Druck hilft
 (Prinzip von Le Chatelier
 Zählweise \rightarrow Moleküle)

Aufgabe 4:**insgesamt: 9,5 Punkte**

Vitamin D₃ spielt im menschlichen Körper unter anderem eine wichtige Rolle beim Knochenaufbau und der Regulierung des Calcium-Spiegels im Blut. Die Biosynthese von Vitamin-D₃ erfolgt ausgehend von 7-Dehydrocholesterol. Durch Lichtbestrahlung entsteht hierbei zunächst Prävitamin-D₃, welches zu Vitamin-D₃ weiterreagiert.

- a) Zeichnen Sie die Strukturen von Prävitamin-D₃ und Vitamin-D₃! Skizzieren Sie durch Eintragen der entsprechenden Pfeile im 7-Dehydrocholesterol und Prävitamin-D₃ den Mechanismus der beiden Reaktionsschritte!

6 Punkte



- b) Kennzeichnen Sie in der oben gezeigten Struktur von 7-Dehydrocholesterol alle stereogenen Zentren mit einem Stern und benennen Sie sie nach der CIP-Nomenklatur mit R und S.

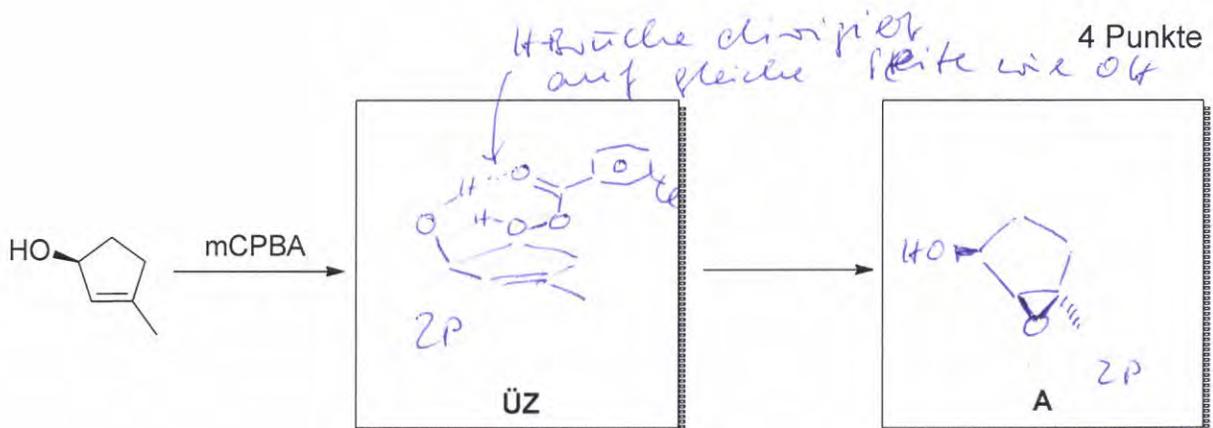
je 0,5P

3,5 Punkte

Aufgabe 5:

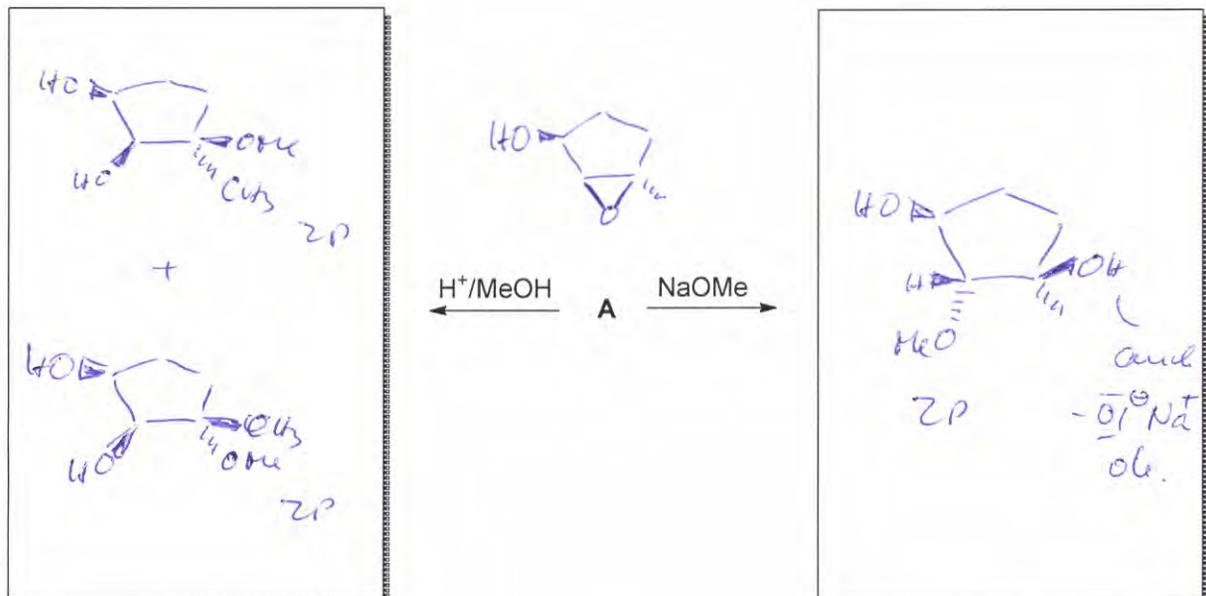
insgesamt: 12 Punkte

- a) Bei der Epoxidierung des folgenden Alkens mit meta-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) wird eines der beiden möglichen Stereoisomere bevorzugt gebildet. Erläutern Sie den dirigierenden Effekt der im Molekül schon vorhandenen OH-Gruppe, indem Sie den Übergangszustand der Reaktion im mittleren Kasten skizzieren! Geben Sie im rechten Kasten das Hauptprodukt **A** der Epoxidierung an! Achten Sie hierbei auf die eindeutige Kennzeichnung der Stereochemie!



- b) Geben Sie die Produkte der sauren bzw. basischen Ringöffnung des Epoxids **A** an! Achten Sie auch hierbei auf die eindeutige Kennzeichnung der räumlichen Anordnung der Substituenten! Bei einer der beiden Reaktionen entstehen zwei Produkte. Geben Sie beide an!

6 Punkte



- c) Warum werden zur Epoxidierung von Alkenen bevorzugt Persäuren wie mCPBA oder Trifluorperessigsäure eingesetzt und nicht beispielsweise Wasserstoffperoxid (H₂O₂) (Stichwort!)?

Das = unkleophil, Persäure sind elektrophiler als H₂O₂

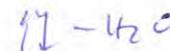
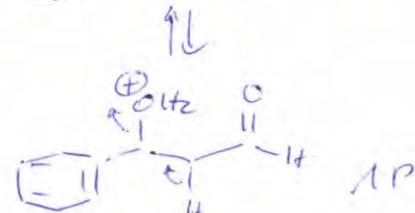
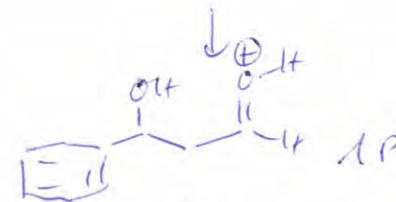
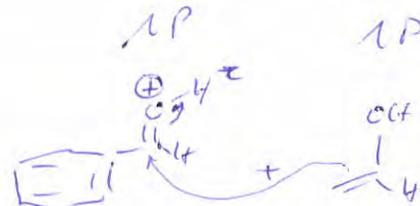
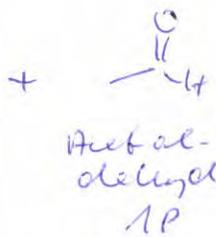
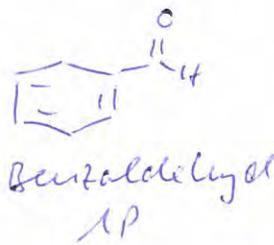
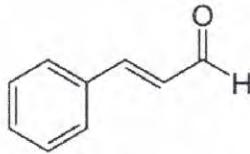
2 Punkte

Aufgabe 6:

insgesamt: 19 Punkte

- a) Sie möchten den unten abgebildeten Zimtaldehyd über eine Aldolkondensation herstellen. Zeichnen und benennen Sie die Edukte und formulieren Sie den vollständigen Reaktionsmechanismus bis zum Produkt!

7 Punkte

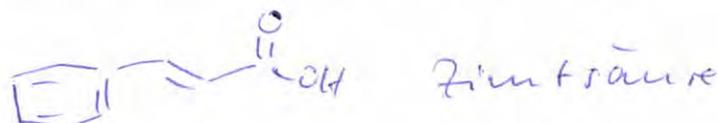


- b) Würden Sie die Reaktion bevorzugt unter sauren oder basischen Bedingungen durchführen? Begründen Sie Ihre Wahl (Stichwort)!

sauer = Wassereliminierung leichter
drückt möglich 1 Punkt

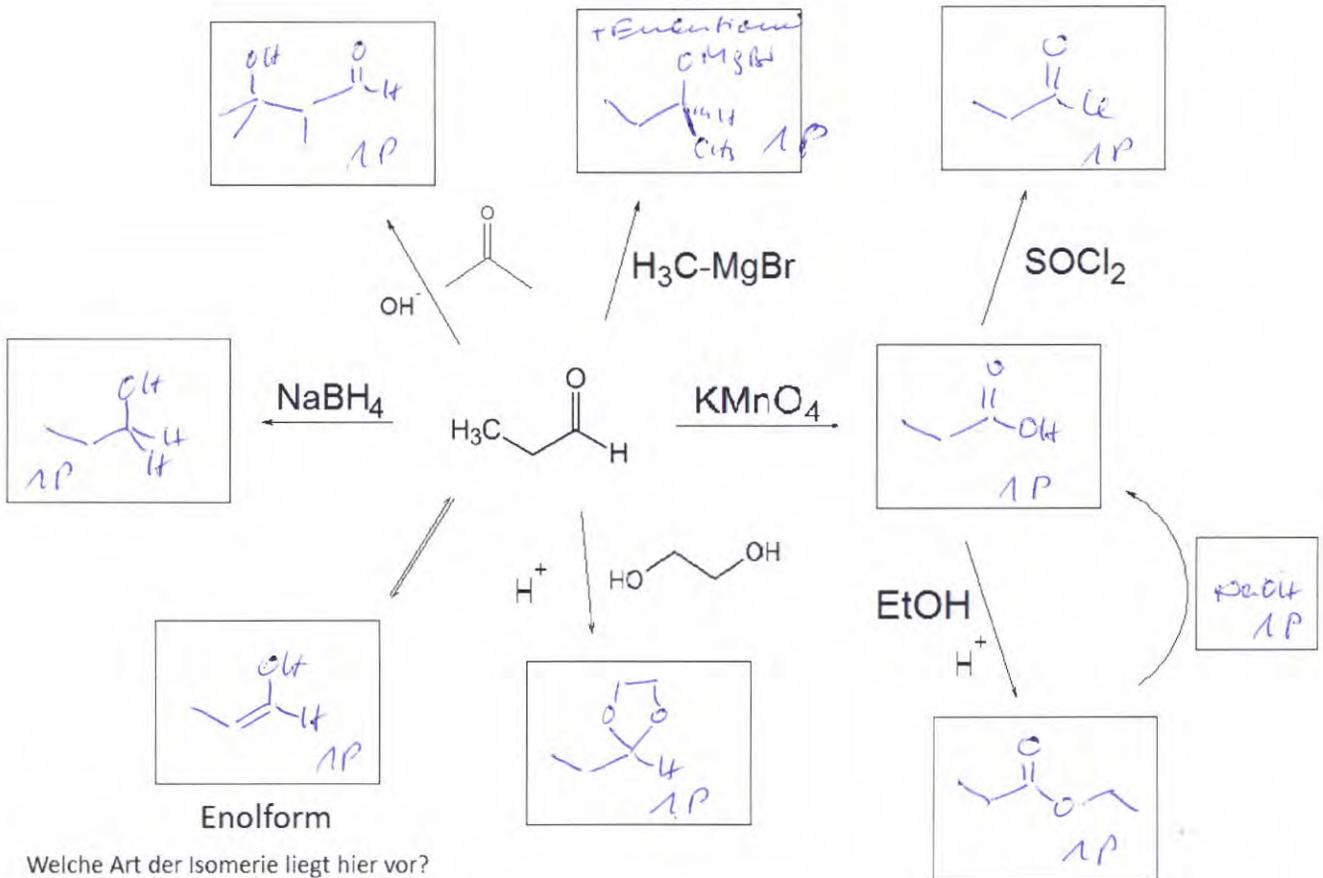
- c) Welches Molekül entsteht, wenn Sie eine Flasche Zimtaldehyd über längere Zeit offen stehen lassen? Zeichnen Sie die Struktur!

1 Punkt



d) Vervollständigen Sie das folgende Kästchenschema!

10 Punkte



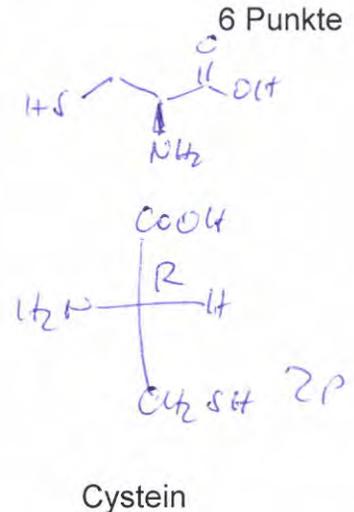
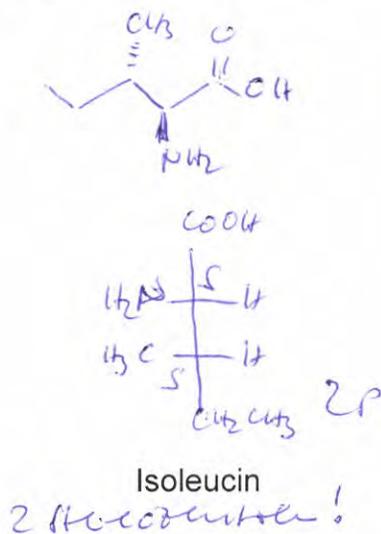
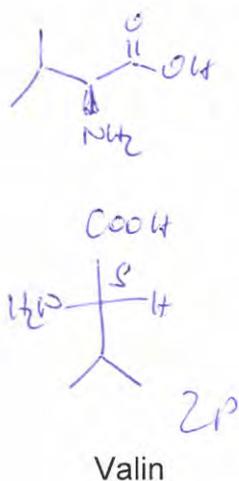
Art der Isomerie: Keto-Enol-Tautomerie (Konstitutionsisomerie) 1P

Aufgabe 7:

insgesamt: 14 Punkte

a) Zeichnen Sie die Aminosäuren Valin, Isoleucin und Cystein in der natürlich fast ausschließlich vorkommenden absoluten Konfiguration in der Keil-Strich-Schreibweise und der Fischer-Projektion! Benennen Sie die Konfiguration der Stereozentren nach der CIP-Nomenklatur!

6 Punkte



- b) Welche Wechselwirkungen bestimmen ganz wesentlich die Sekundärstrukturelemente in einer Proteinstruktur?

Amid - Amid - H - Brücke
(Rückgrat)

1 Punkt

- c) Wie trägt Cystein zur Proteinfaltung in besonderer Form bei?

Disulfidbrücke

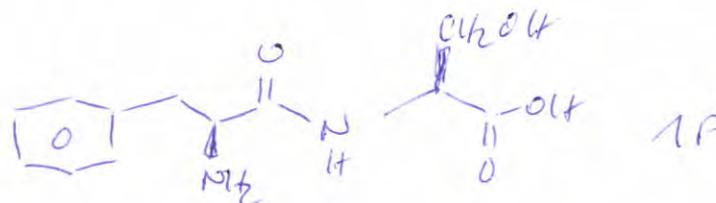
1 Punkt

- d) Nennen Sie drei Besonderheiten der Peptidbindung! Erläutern Sie dies durch Zeichnen von mesomeren Grenzstrukturen am Beispiel des Dipeptids Phenylalanylserin in der natürlich auftretenden Konfiguration!

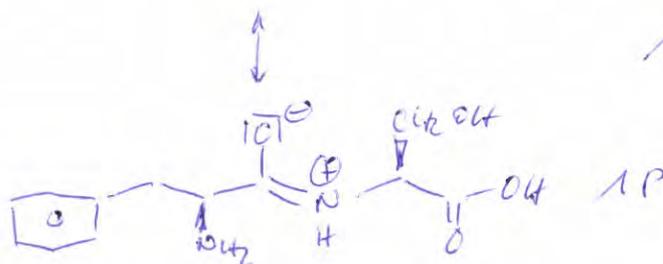
6 Punkte

1. Rotationsbeschränkung (part. DB-Charakter) 1P
2. Planarität (1P)
3. sekundäre Amide bevorzugt trans-Amide 1P

Mesomere Grenzformeln:



1P



1P

1P für korrekte Stereochemie