

Institut für Chemie und Biochemie	
der Freien Universität Berlin	
Klausur zur Vorlesung OC I	18.02-2016
Prof. Dr. Christoph Schalley	
Höchstpunktzahl:	100
Davon erreicht	

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Nachname:	Fachrichtung
Vorname:	() Biochemie
Matrikelnr.:	() Chemie
	() Biologie
	() 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:

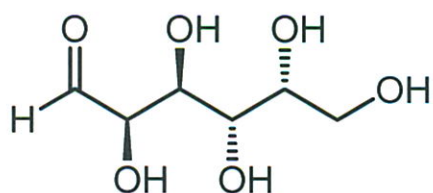
Die Klausurergebnisse stellen wir in einer Liste nach Matrikelnummern ohne Namensnennung und durch ein Passwort geschützt ins Netz. Sie können dieser Regelung zur Notenbekanntgabe widersprechen, wenn Sie damit nicht einverstanden sind. Wegen begrenzter Ressourcen können wir Ihnen Ihre Ergebnisse dann 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: 23 Punkte**

- a) Das folgende Molekül ist eine Aldohexose. Geben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie den vollständigen systematischen IUPAC-Namen an (nicht den Trivialnamen des Zuckers)!

4 Punkte

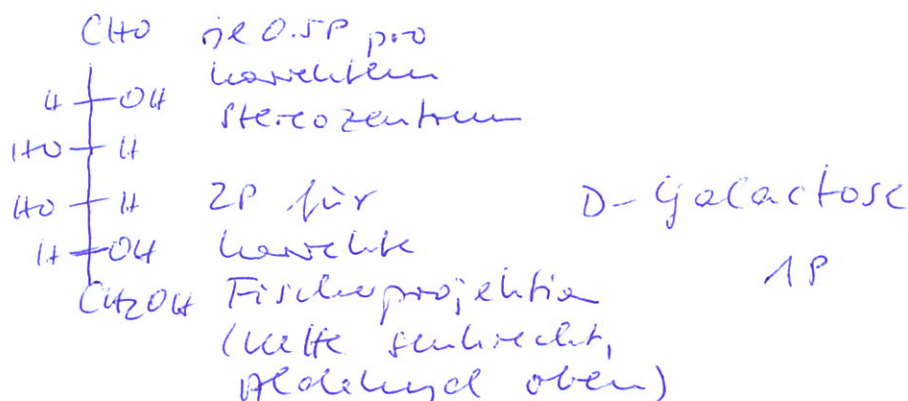


(2R, 3S, 4S, 5R) - 2,3,4,5,6 -
Pentahydroxyhexanal

(2 Punkte für Stereochemie je 0.5 P pro Stereozentrum), 1 P für korrekte Substituenten, 1 P für korrektes Stammsystem)

- b) Übertragen Sie die gezeigte Keil-Strich-Formel in die Fischer-Projektion und nennen Sie den Trivialnamen des Zuckers!

5 Punkte

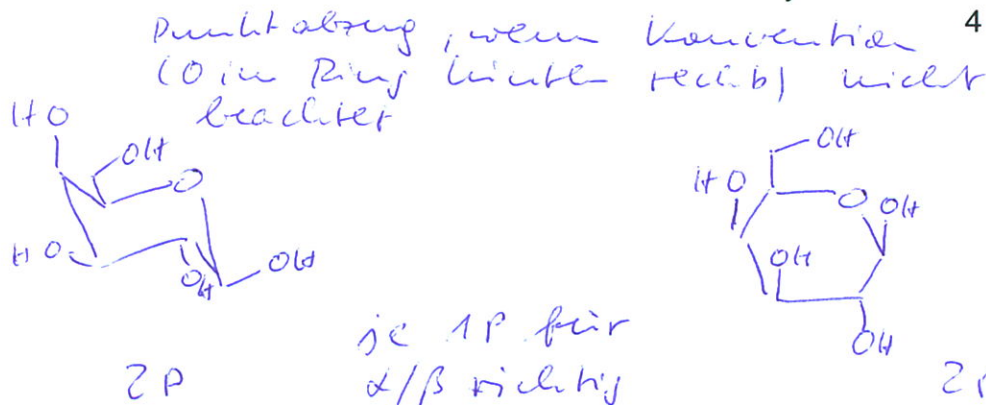


Fischer-Projektion

Name

- c) D-Aldohexosen liegen in wässriger Lösung hauptsächlich als 5- oder 6-Ring-Hemiacetale vor, wobei sowohl die α - als auch die β -Form gebildet werden. Zeichnen Sie den oben gezeigten Zucker mit korrekter Stereochemie in der β -Pyranoseform sowohl als Sessel als auch in der Haworth-Projektion!

4 Punkte



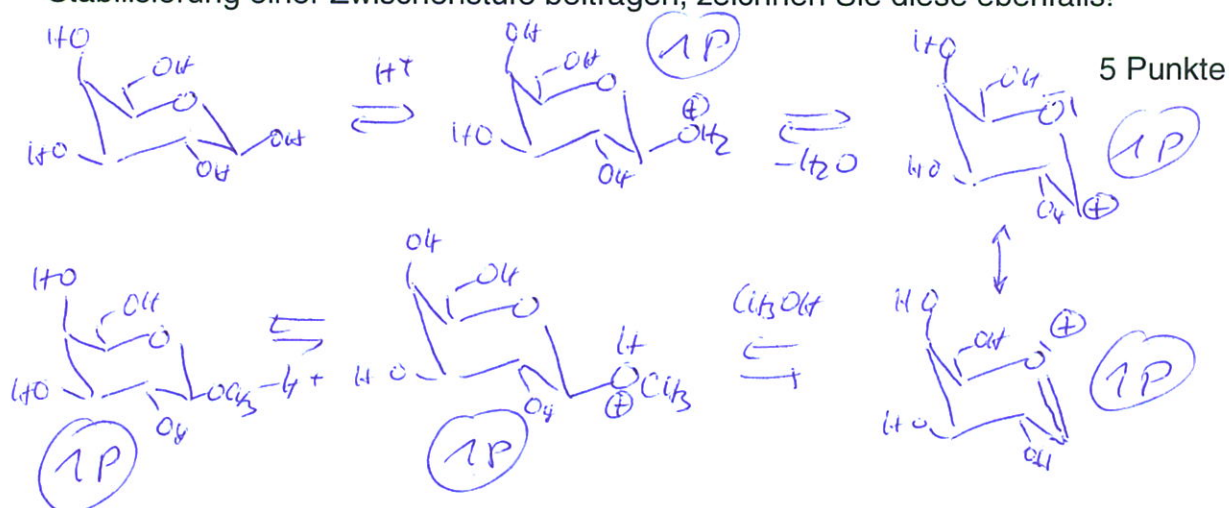
Sesselschreibweise

Haworth-Projektion

- d) Die reine α -Pyranose der oben gezeigten Aldohexose hat einen spezifischen Drehwert von 150° (genau: $150,7^\circ$), die reine β -Form 50° (genau: $52,8^\circ$). Egal von welcher Form Sie ausgehen, verändert sich der Drehwert in wässriger Lösung mit der Zeit und im Gleichgewicht stellt sich schließlich ein Drehwert von 80° ein (genau: $80,2^\circ$). Berechnen Sie aus diesen gerundeten Daten die Gleichgewichtsmischung und geben Sie sie als Molenbruch der β -Form an unter der Annahme, dass die offenkettige Form vernachlässigt werden kann! Geben Sie dabei Ihren Rechenweg nachvollziehbar an!

x : Molenbruch α -Form, y : Molenbruch β -Form 5 Punkte
 Dann ist: $x + y = 1 \Rightarrow y = 1 - x$
 und für die Mischung:
 $150^\circ \cdot x + 50^\circ \cdot y = 80^\circ$ (1P)
 $\Rightarrow 150^\circ \cdot x + 50^\circ (1 - x) = 80^\circ$ (2P)
 $\Rightarrow 100^\circ \cdot x + 50^\circ = 80^\circ$ Rechenweg: (1P)
 $\Rightarrow 100^\circ \cdot x = 30^\circ$
 $\Rightarrow x = \frac{30}{100} = 0,3$
 Somit: Molenbruch der β -Form:
 $y = 0,7$ (1P)

- e) Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung des oben gezeigten Kohlenhydrats mit Benzylalkohol (= Phenylmethanol) unter leicht sauren Bedingungen? Zeichnen Sie einen detaillierten Mechanismus für diese Reaktion mit allen durchlaufenen Zwischenstufen! Wenn es sinnvolle mesomere Grenzstrukturen gibt, die zur Stabilisierung einer Zwischenstufe beitragen, zeichnen Sie diese ebenfalls!



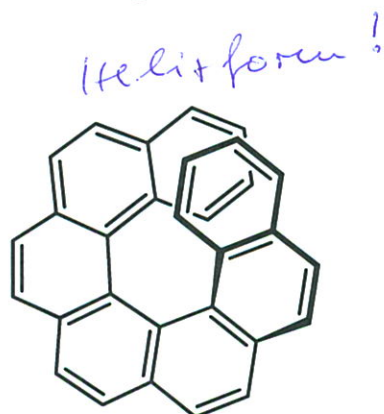
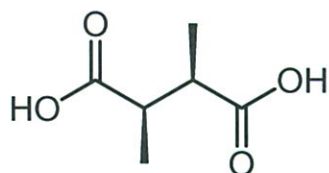
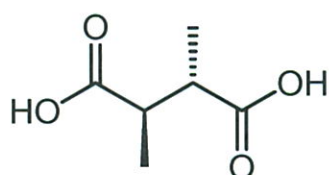
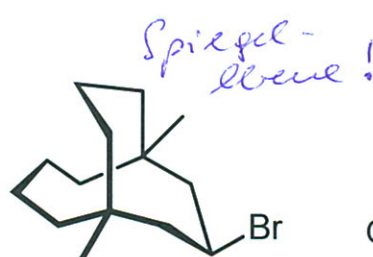
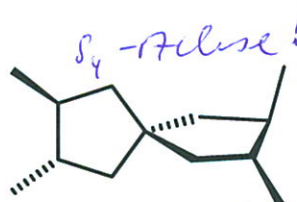
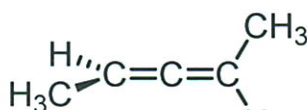
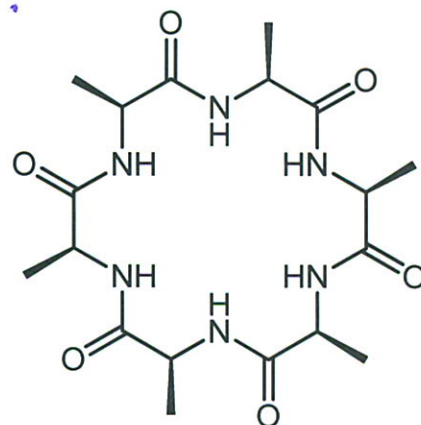
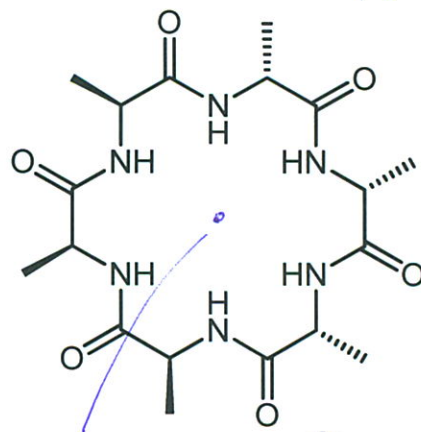
Punktabzug, wenn Reaktionspfeile und Mesomeriepfeile nicht korrekt!

Aufgabe 2:

insgesamt: 14 Punkte

- a) Sie haben in der Vorlesung vorwiegend chirale Moleküle kennengelernt, die ein oder mehrere Stereozentren enthalten. Es gibt aber auch achirale Moleküle mit und chirale Moleküle ohne Stereozentren. Entscheiden Sie für die nachfolgenden Moleküle jeweils, ob sie chiral sind oder nicht, und kreuzen Sie die entsprechende Lösung an!

9 Punkte

chiral? ☒ J ☒ Nchiral? ☒ J ☒ Nchiral? ☒ J ☒ Nchiral? ☒ J ☒ Nchiral? ☒ J ☒ Nchiral? ☒ J ☒ Nchiral? ☒ J ☒ Nchiral? ☒ J ☒ Nchiral? ☒ J ☒ N

*inversion-
zentren!*

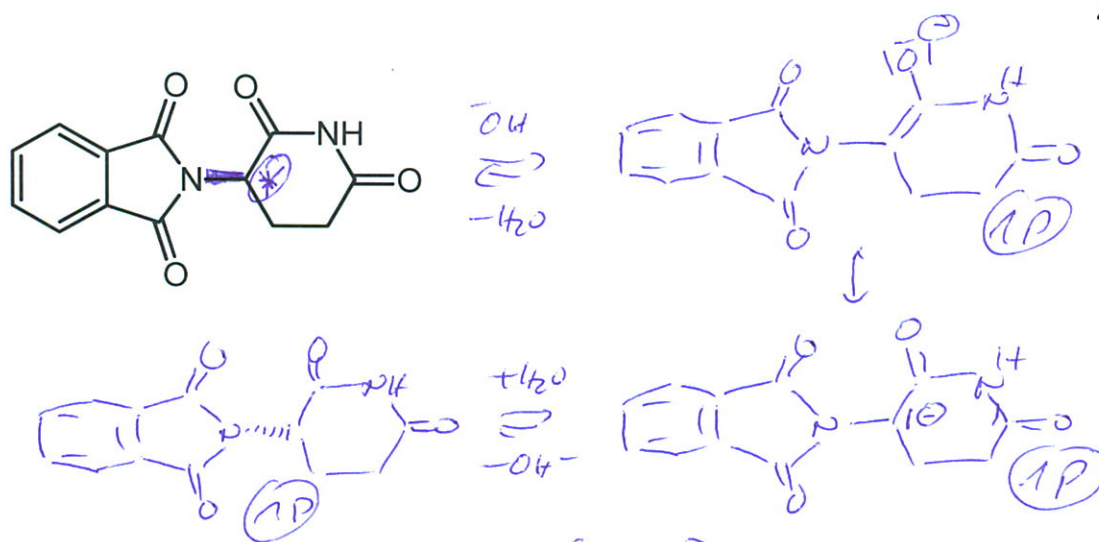
- b) Thalidomid wurde unter dem Handelsnamen Contergan als Schlaf- und Beruhigungsmittel vertrieben und hat zu einem der größten Arzneimittelskandale in Deutschland geführt. Die beiden Enantiomere haben drastisch verschiedene Wirkungen im Körper. Während das (*R*)-Enantiomer als Schlafmittel wirkt, werden die Missbildungen des ungeborenen Kinds bei Einnahme des Mittels während der Schwangerschaft dem (*S*)-Enantiomer zugeschrieben. Identifizieren Sie in der Strukturformel auf der nächsten Seite das Chiralitätszentrum mit einem Stern!

1 Punkt

- c) Seit langem ist aber auch bekannt, dass Thalidomid auch dann die fruchtschädigende Wirkung behält, wenn das eigentlich nicht fruchtschädigende Enantiomer in reiner Form von Schwangeren eingenommen wird. Dies wird darauf

zurückgeführt, dass Thalidomid im Körper mit Halbwertszeiten von einigen Stunden racemisiert. Zeichnen Sie einen plausiblen und detaillierten Racemisierungsmechanismus mit allen durchlaufenen Einzelschritten! Hinweis: Blut hat einen leicht basischen pH-Wert. Zeichnen Sie auch sinnvolle mesomere Grenzstrukturen für durchlaufene Intermediate!

4 Punkte

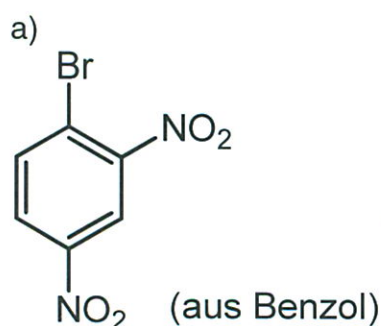


1P für korrekte Bedingungen
 * Punktabzug, wenn Realisations- /
 mesomerieeffekte nicht eingezeichnet

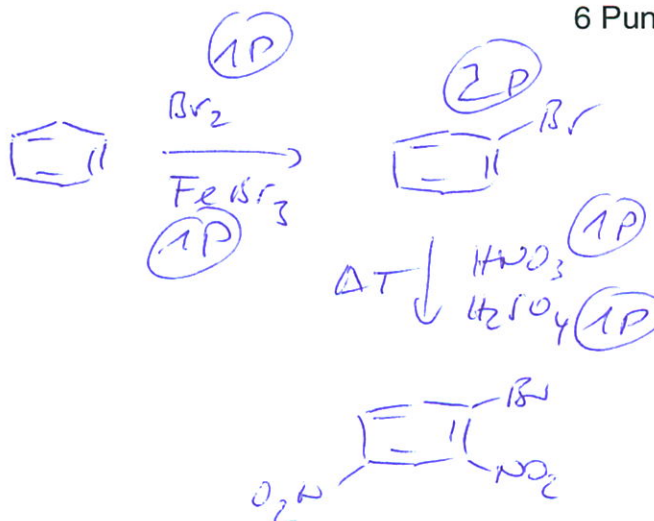
Aufgabe 3:

insgesamt: 18 Punkte

Geben Sie möglichst einfache Synthesen für die folgenden Verbindungen an! Bitte zeichnen Sie keine detaillierten Mechanismen! Es reicht die Angabe von Zwischenprodukten und den benötigten Reagenzien.

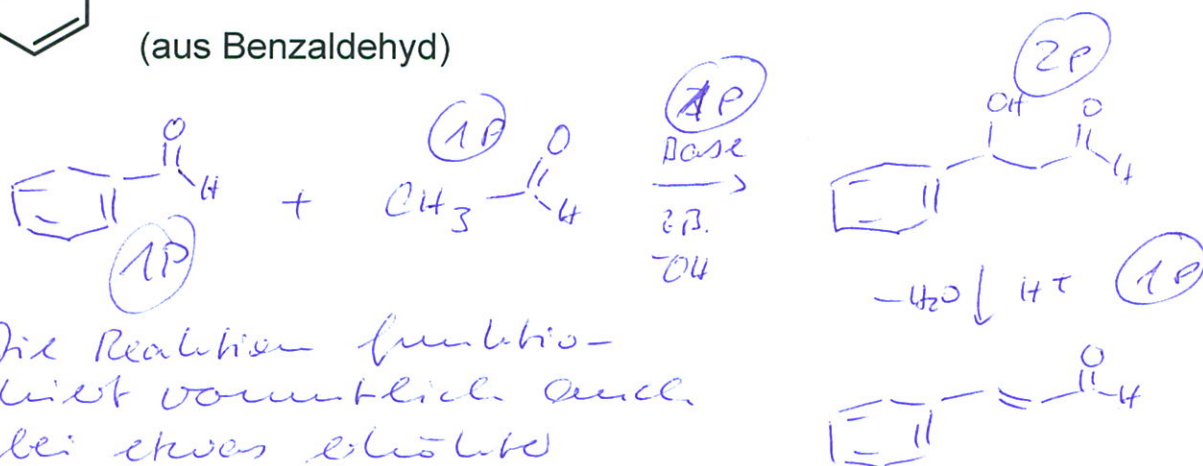
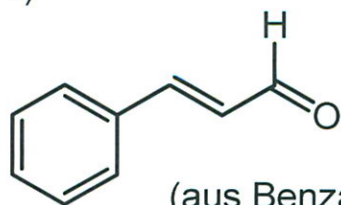


6 Punkte



b)

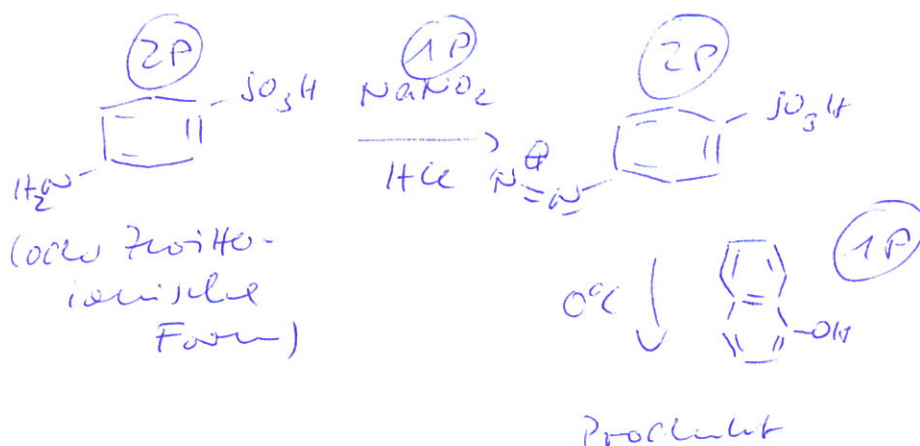
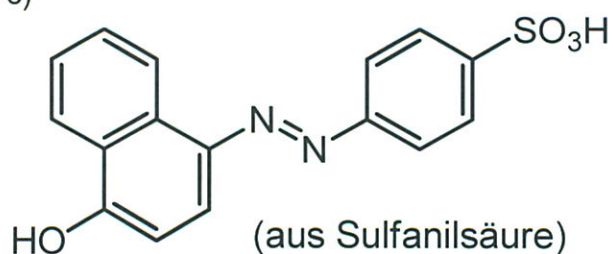
6 Punkte



Die Reaktion funktioniert
 ist vornehmlich auch
 bei etwas erhöhter
 Temperatur im Barische
 → wenn ΔT mit angegeben ist, auch
 wie volle Punktzahl

c)

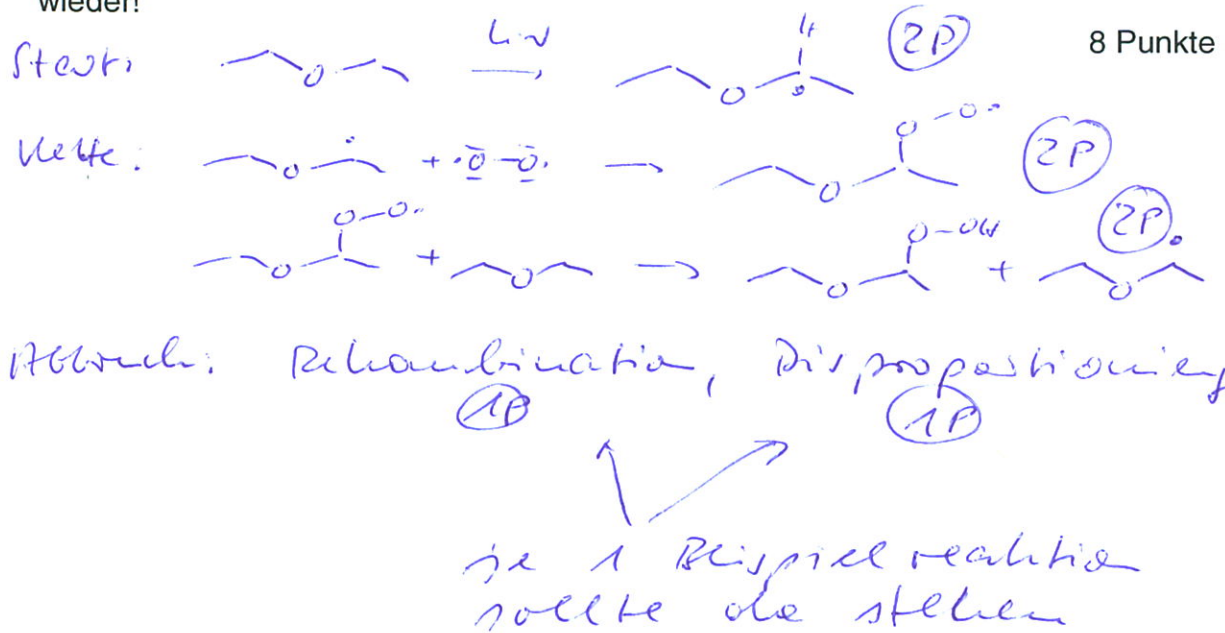
6 Punkte



Aufgabe 4:**insgesamt: 15 Punkte**

Diethylether oxidiert unter Lichteinfluss langsam an der Luft. Diese Reaktion wird Autooxidation genannt und stellt für die Laborarbeit ein Sicherheitsrisiko dar, weil im Zuge dieser Reaktion explosionsfähige Peroxide entstehen.

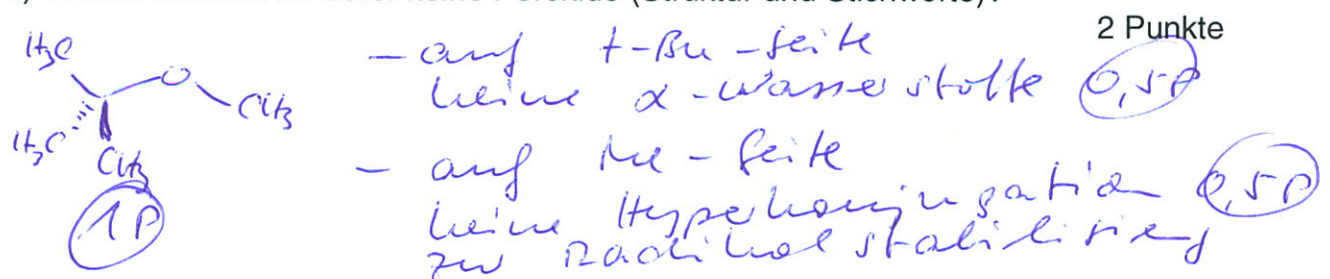
a) Geben Sie den Mechanismus der Autooxidation von Diethylether in Einzelschritten wieder!



b) Welche Maßnahmen ergreifen Sie im Labor, um das Risiko möglichst gering zu halten? Nennen Sie fünf!

1. Lichtausschluss (5 Punkte)
2. Luftausschluss (je 1P)
3. nicht zu trocken destillieren
4. Peroxid-Teststäbchen
5. Peroxide vernichten (z.B. mit Fe^{II} -Salzen)

c) Warum bildet MTB-Ether keine Peroxide (Struktur und Stichworte)?

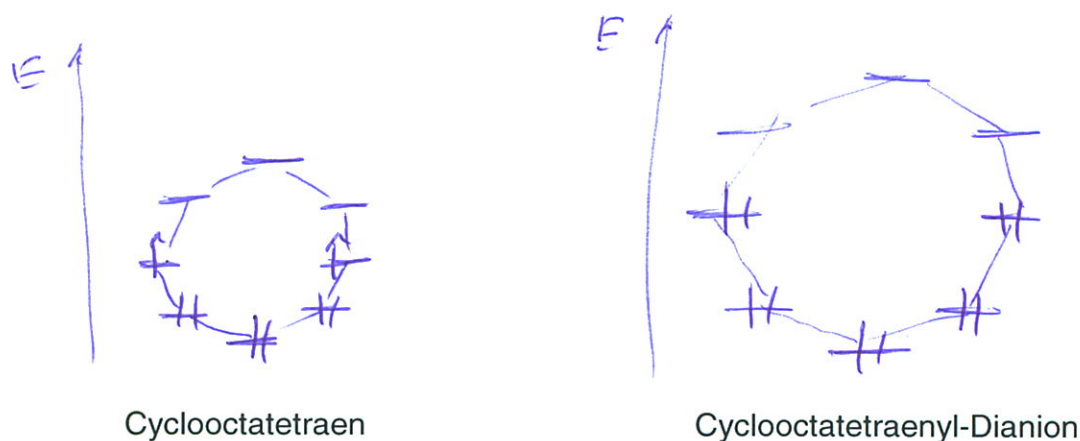
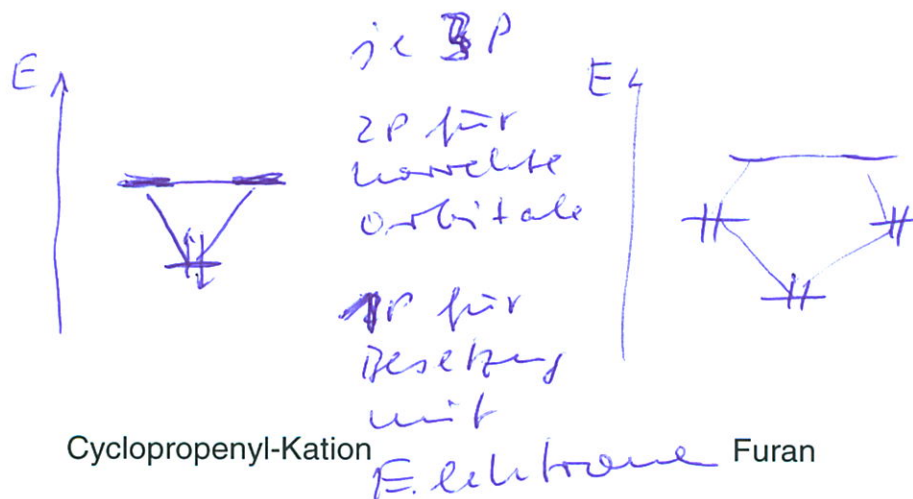


Aufgabe 5:

insgesamt: 30 Punkte

- a) Zeichnen Sie die MO-Schemata (nicht die Molekülorbitale selbst!) der π -Systeme des Cyclopropenyl-Kations, des Furans, des Cyclooctatetraens und des Cyclooctatetraenyl-Dianions unter der Annahme vollständiger cyclischer Delokalisierung aller π -Elektronen und besetzen Sie die Orbitale mit den π -Elektronen! Hinweis: Das Cyclooctatetraenyl-Dianion entsteht bei der Zwei-Elektronenreduktion des Cyclooctatetraens mit Kalium-Metall.

12 Punkte



- b) Welche dieser vier Verbindungen ist/sind keine Aromaten? Zeichnen Sie die tatsächliche/n Geometrie/n und begründen Sie mit Stichworten, warum bei dieser/n Verbindung/en kein cyclisch delokalisiertes π -System vorliegt!

4 Punkte

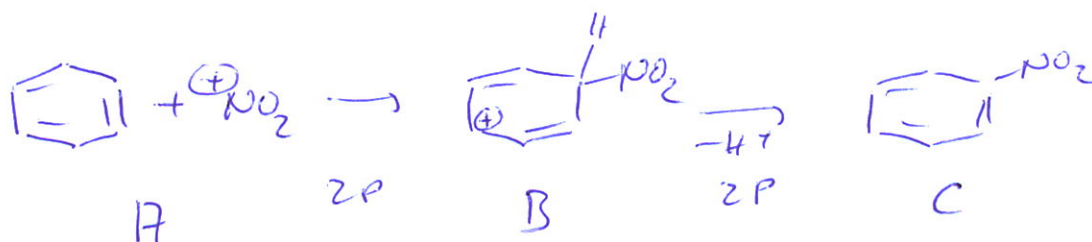
Cyclooctatetraen

Tuben-Modell -
Theorem

1p für korrekte Wahl
 2p für Struktur
 1p für Tuben-Modell

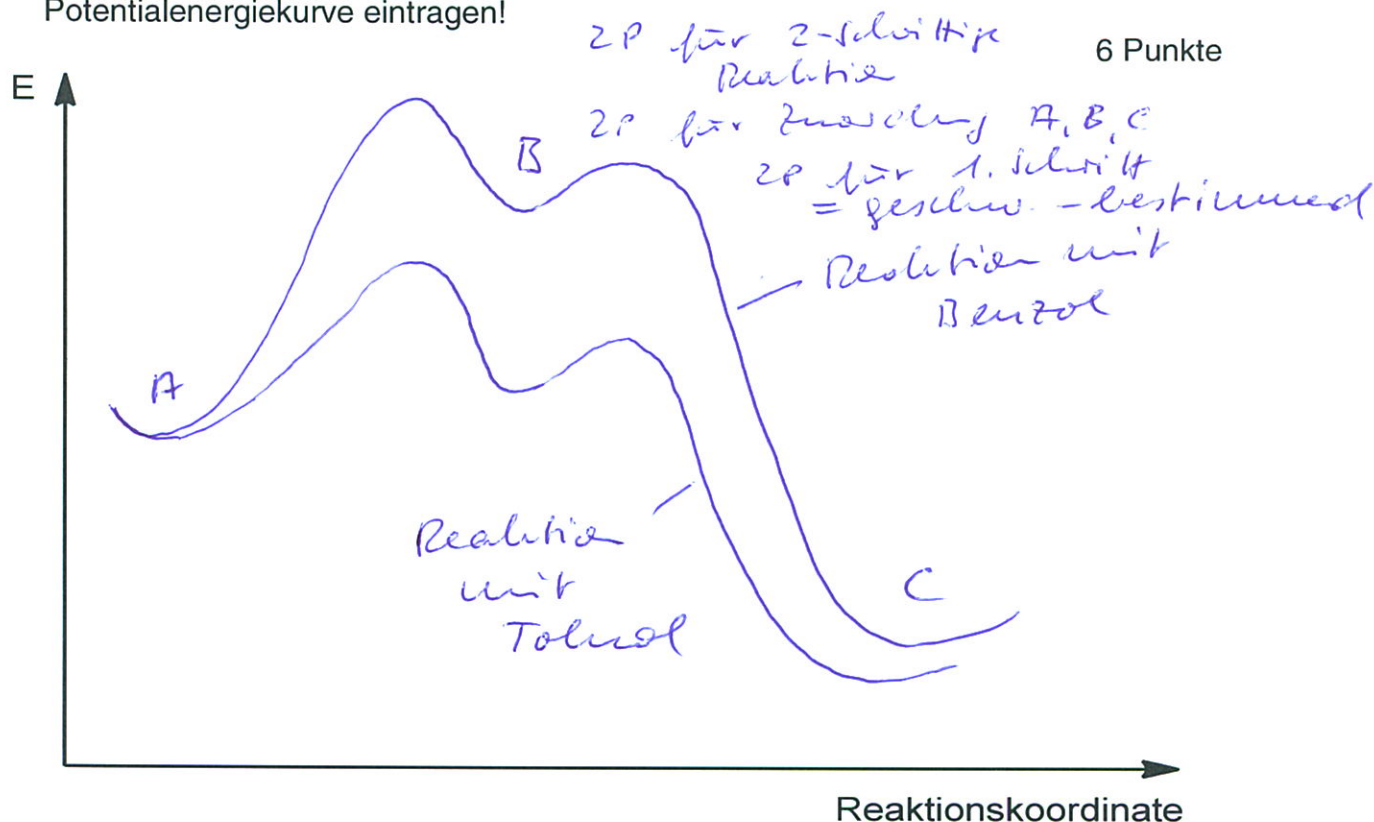
- c) Die cyclisch delokalisierten π -Systeme in Aromaten bewirken durch die Resonanzenergien eine deutliche Veränderung der Reaktivität gegenüber der bei Alkenen beobachteten. Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion von Benzol mit NO_2^+ in seinen Einzelschritten (ohne mesomere Grenzformeln)!

4 Punkte



- d) Übertragen Sie Ihren Mechanismus in eine Potentialenergiekurve! Kennzeichnen Sie dabei eindeutig die Edukte, Zwischenstufen und Produkte, indem Sie sie unter Aufgabe c) mit „A“, „B“, „C“ etc. identifizieren und diese Kennzeichnung in der Potentialenergiekurve eintragen!

6 Punkte



- e) Wie sieht im direkten Vergleich zu der unter d) erstellten Potentialenergiekurve die entsprechende Kurve für die Reaktion von Toluol mit NO_2^+ in para-Stellung aus? Nehmen Sie an, dass die Energien der Edukte gleich sind und tragen Sie den energetischen Verlauf im Vergleich zur Reaktion von Benzol qualitativ korrekt ebenfalls in das Energie/Reaktionskoordinate-Schema oben ein!

4 Punkte

2P für energetisch niedrigere Zwischenstufe
2P für energetisch niedrigere GZ

