

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Klausur zur Vorlesung OC I

27.02.2020

Prof. Dr. Christoph Schalley

Höchstpunktzahl:

100

Davon erreicht

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Nachname: +-----+	Fachrichtung () Biochemie
Vorname: +-----+	() Chemie
Matrikelnr.: +-----+	() 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:

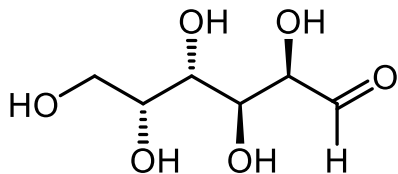
Die Klausurergebnisse stellen wir in einer Liste nach Matrikelnummern ohne Namensnennung und durch ein Passwort geschützt ins Netz. Sie können dieser Regelung zur Notenbekanntgabe widersprechen, wenn Sie damit nicht einverstanden sind. Wegen begrenzter Ressourcen können wir Ihnen Ihre Ergebnisse dann 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: 20 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)!

3 Punkte



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

4 Punkte

Fischer-Projektion

Name

- c) D-Aldohexosen zyklisieren in wässriger Lösung zu Hemiacetalen. Beim gezeigten Zucker finden sich im Gleichgewicht folgenden Anteile:

$$\alpha\text{-Furanose} : \beta\text{-Furanose} : \alpha\text{-Pyranose} : \beta\text{-Pyranose} = 1\% : 3\% : 32\% : 64\%$$

Zeichnen Sie den oben gezeigten Zucker mit korrekter Stereochemie in seiner häufigsten, also 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 Aldohehexose hat einen spezifischen Drehwert von 150° (genau: 150.7°), die reine β -Form einen von 51° (genau: $52,8^\circ$). Egal von welcher der beiden reinen Pyranoseformen Sie ausgehen, verändert sich der Drehwert in wässriger Lösung mit der Zeit. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, stellt sich schließlich immer der gleiche Drehwert ein. Berechnen Sie aus den spezifischen Drehwerten den Gleichgewichtsdrehwert! Sie dürfen dabei sowohl die offenkettige Form als auch die beiden Furanosen vernachlässigen und das Verhältnis der beiden Pyranosen mit 1 : 2 annähern. Geben Sie Ihren Rechenweg nachvollziehbar an!

4 Punkte

e) Wie nennt man den Prozess, der während der Gleichgewichtseinstellung für die Änderung der Drehwerte verantwortlich ist?

1 Punkt

f) Zeichnen Sie den genauen Mechanismus dieses Prozesses (inklusive sinnvoller mesomerer Grenzformeln!

4 Punkte

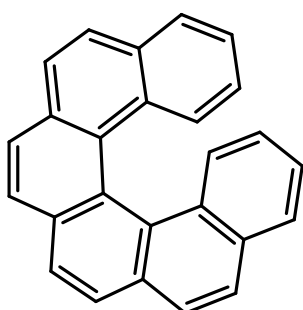
Aufgabe 2:**insgesamt: 12 Punkte**

a) Geben Sie eine eindeutige vollständige und präzise Definition von Chiralität!

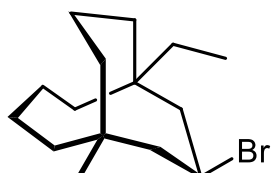
1 Punkt

b) 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!

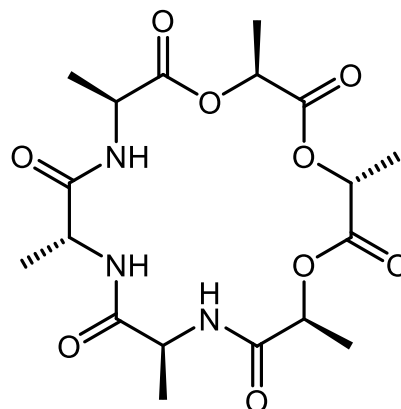
9 Punkte



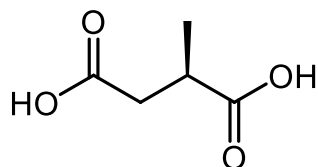
chiral? J N



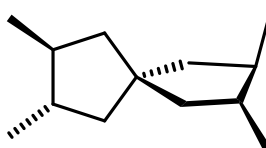
chiral? J N



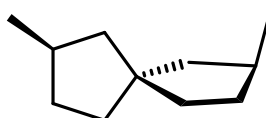
chiral? J N



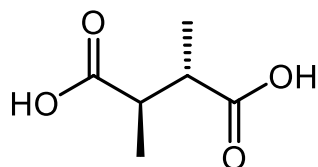
chiral? J N



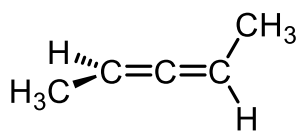
chiral? J N



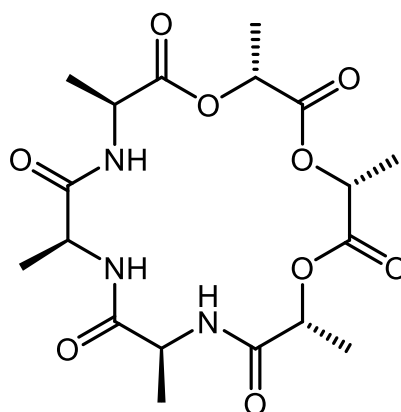
chiral? J N



chiral? J N



chiral? J N



chiral? J N

b) Geben Sie in der Grafik aus Aufgabenteil a) bei den von Ihnen als achiral identifizierten Molekülen jeweils konkret an, welches Symmetrieelement hierfür verantwortlich ist, indem Sie das entsprechende Symbol hinter dem "N" notieren!

2 Punkte

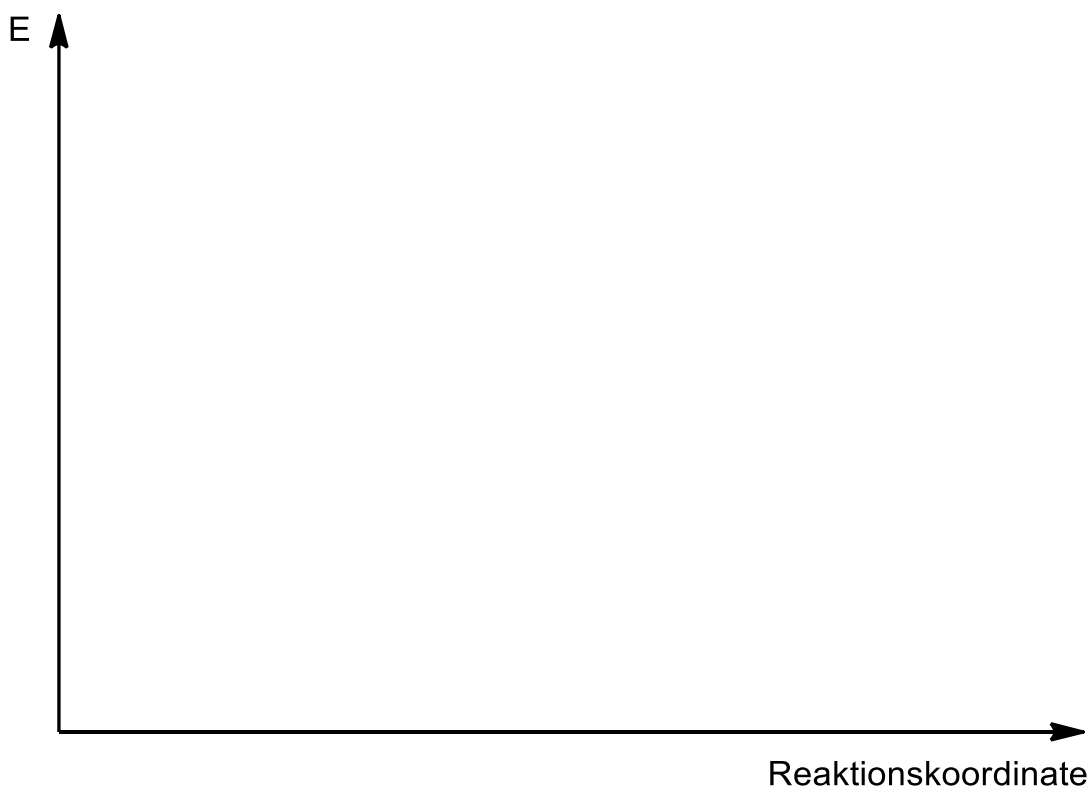
Aufgabe 3:**insgesamt: 10 Punkte**

- a) Zeichnen Sie den Mechanismus der Nitrierung von Benzol! Geben Sie sinnvolle mesomere Grenzstrukturen an!

5 Punkte

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

3 Punkte



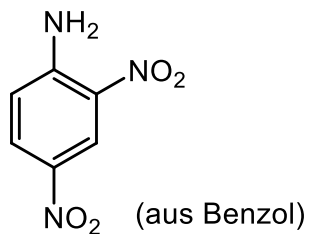
- c) Wie sieht im direkten Vergleich zu der unter b) erstellten Potentialenergiekurve die entsprechende Kurve für die Reaktion von Toluol mit NO_2^+ in para-Stellung aus? Nehmen Sie an, dass die Energien der Edukte gleich sind und tragen Sie den energetischen Verlauf im Vergleich zur Reaktion von Benzol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

2 Punkte

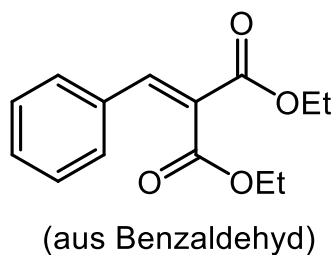
Aufgabe 4:**insgesamt: 14 Punkte**

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

5 Punkte

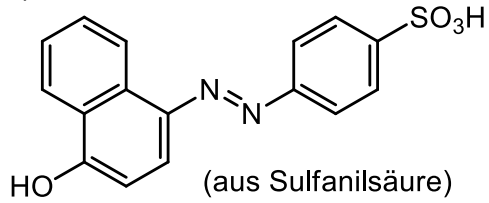


5 Punkte



e)

4 Punkte

**Aufgabe 5:****insgesamt: 11 Punkte**

Benzaldehyd oxidiert unter Lichteinfluss an der Luft zur Benzoesäure. Diese Reaktion wird Autoxidation genannt.

a) Geben Sie den Mechanismus der Autoxidation von Benzaldehyd in Einzelschritten (ohne Angabe mesomerer Grenzformeln) wieder!

8 Punkte

- b) Ähnliche Autoxidationen sind für Ether bekannt und stellen ein Sicherheitsrisiko dar, da dabei Peroxide gebildet werden. Warum bildet MTB-Ether keine Peroxide (Struktur und Stichworte)?

3 Punkte

Aufgabe 6:

insgesamt: 20 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.

8 Punkte

Cyclopropenyl-Kation

Furan

Cyclooctatetraen

Cyclooctatetraenyl-Dianion

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

5 Punkte

c) Geben Sie Kriterien für Aromatizität an!

7 Punkte

1.

2.

3.

4.

5.

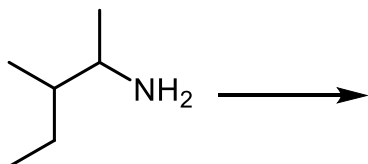
6.

7.

Aufgabe 7:**insgesamt: 13 Punkte**

a) Vervollständigen Sie die Hofmann-Eliminierung aus dem folgenden Amin! Zeichnen Sie die drei Reaktionsschritte mit den benötigten Reagenzien, die Zwischenprodukte und das Endprodukt!

6 Punkte



b) Wie müssen das zu eliminierende Proton und die Abgangsgruppe im Eliminierungsschritt zueinander angeordnet sein, damit diese Eliminierung ablaufen kann?

1 Punkt

c) Zeichnen Sie alle relevanten Konformationen (gesehen entlang der C1-C2- und entlang der C3-C2-Bindung) in der Newman-Projektion! Begründen Sie, warum nur die weniger hoch substituierte Doppelbindung gebildet wird!

6 Punkte