

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Klausur zur Vorlesung OC II *Test acc. to lecture OC II*

Datum: 7.7.2006

Date:

Verfasser *Author:* Prof. Dr. Christoph Schalley
Dr. Thomas Lehmann

Punkte/*Points:*

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 100

Mindestpunktzahl / *Min of points* 50

Assistenten Hr. Lechel (AG Reißig)

Fr. Schmidt (AG Stark)

Summe:

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

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

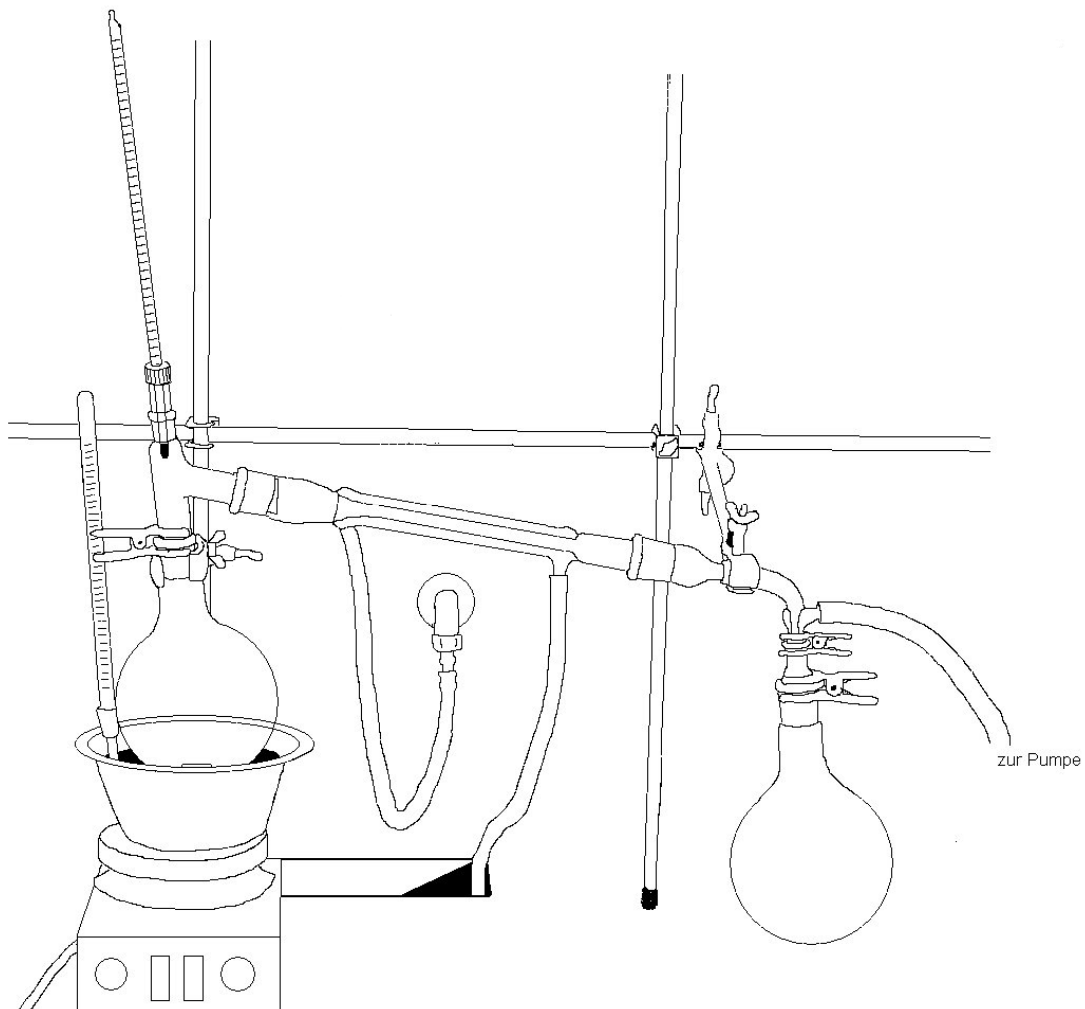
Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:

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.
- Beschreiben Sie nicht dieses Blatt mit dem Fragentext!
(Es sei denn, dies wird im Einzelfall für bestimmte Aufgaben konkret zugelassen.)
Do not write on this sheet containing the tasks unless this is expressly permitted for special tasks.
- Verwenden Sie keinen Bleistift und keine Korrekturflüssigkeiten!
Do not use a pencil and do not use correction fluids!
- 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:

Sie sind Praktikumsleiter/Praktikumsleiterin in einem organisch-chemischen Grundpraktikum und kontrollieren die nachfolgend abgebildete Apparatur eines Praktikanten, mit der dieser eine Vakuumdestillation durchführen will. Die Apparatur ist im wesentlichen aus Bauteilen mit NS29-Schliffen zusammengesetzt. Nur der Vorstoß hat NS14,5-Schliffe und ist deshalb mit Schliffübergangsstücken eingebaut. Der Praktikant begründet dies damit, dass der große Vorstoß gerade beim Glasbläser zur Reparatur sei. Nach kurzem Betrachten der Apparatur sind Sie ziemlich entsetzt und untersagen wegen der vorhandenen Sicherheitsmängel die Inbetriebnahme der Apparatur. Sie geben zusätzlich Hinweise auf Mängel, die zwar nicht unmittelbar mit der Betriebssicherheit zu tun haben, wohl aber die Durchführung der Destillation beeinträchtigen. Für die Angabe sicherheitsrelevanter Mängel erhalten Sie je einen Punkt. Sicherheitsrelevant sind Mängel, die einen Verlust der Kontrolle bei der Durchführung oder Glasbruch zur Folge haben. Für Mängel, die die Performance verbessern, erhalten Sie je einen halben Punkt. Insgesamt können Sie 5 Punkte erreichen. Weil Sie vielleicht meinen, dass manche Mängel in der Zeichnung kaum zu erkennen sind, gibt es mehr Mängel, als zum Erreichen der 5 Punkte notwendig sind. Sie haben also auf jeden Fall genug Alternativen. Mehr als 5 Punkte gibt es aber für die Aufgabe nicht. Bezeichnen Sie die Art des Problems **GENAU!** Unschwer ist z.B. zu erkennen, dass die Apparatur etwas schief aufgebaut ist. Das ist aber nur ein Schönheitsfehler, so lange sich daraus kein konkretes Problem ergibt. Kringeln Sie die zur Beantwortung die monierten Stellen der Apparatur ein! Gehen Sie davon aus, dass die Pumpe korrekt aufgebaut, also z.B. mit einem Kondensatabscheider ausgestattet ist, weil die Pumpe ja Gott sei Dank auf einem fertig montierten – hier nicht sichtbarem - Pumpstand montiert ist. Der Praktikant hat auch schon zugesagt, den Frontschieber als Implosionsschutz herunter zu ziehen, bevor er beginnt.

5 Punkte

Aufgabe 2:

a) Formulieren Sie jeweils den **vollständigen** Mechanismus der **basenkatalysierten** Claisen-kondensation von Essigester (= Ethylacetat = $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)! Geben Sie alle Zwischenstufen und alle sinnvollen mesomeren Grenzstrukturen an!

4 Punkte

b) Sie sollten in der in Teilaufgabe a) formulierten Reaktion **Ethanolat** als Base einsetzen. Begründen Sie warum das sinnvoll ist, indem Sie das Nebenprodukt der gleichen mit **Methanolat** als Base durchgeführten Reaktion angeben!

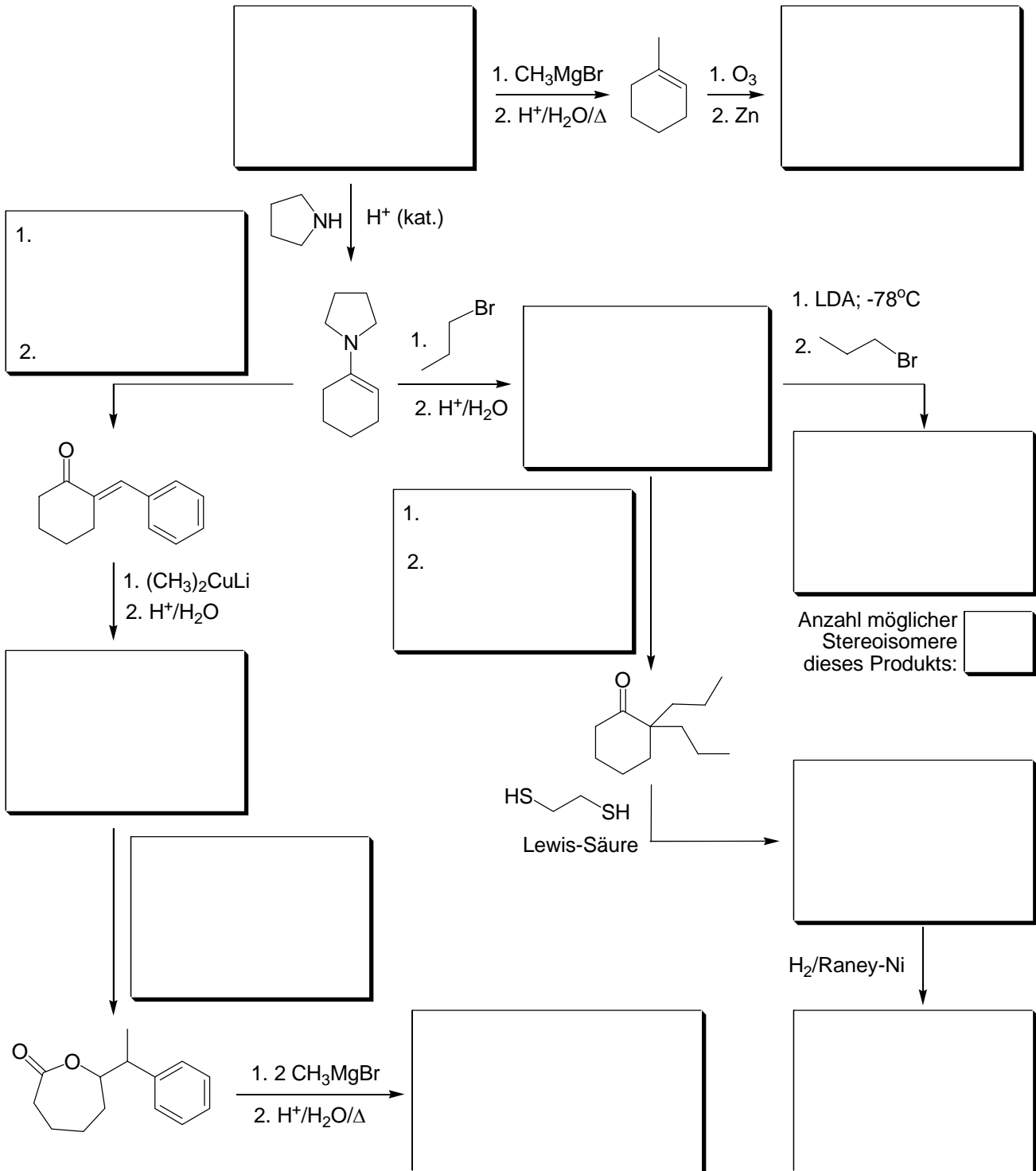
1 Punkt

c) *Folgereaktion:*

3 Punkte

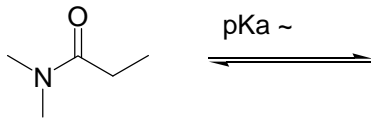
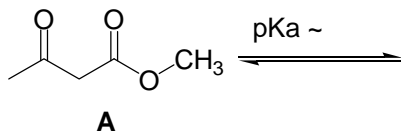
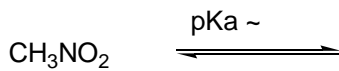
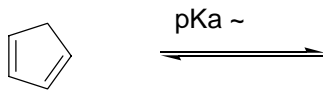
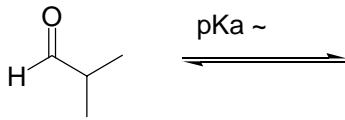
Aufgabe 3:

Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema (leere Kästen bitte ergänzen)! Sie brauchen die Stereochemie der auftretenden Produkte dabei nicht zu berücksichtigen. Beantworten Sie aber bitte die im Schema gestellte Frage nach der Zahl der Stereoisomere des darüberstehenden Reaktionsprodukts!

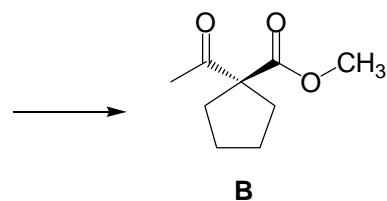
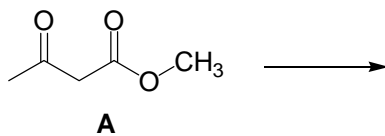
18 Punkte

Aufgabe 4:

a) Die folgenden Verbindungen sind C-H-azide. Vervollständigen Sie die Gleichgewichtsreaktionen mit den zugehörigen Deprotonierungsprodukten und begründen Sie die C-H-Acidität durch Angabe von sinnvollen mesomeren Grenzstrukturen! Tragen Sie über dem Gleichgewichtspfeil Ihre Abschätzung des pKa-Werts ein!

15 Punkte

b) Doppelt aktivierte Methylenverbindungen wie der β -Ketoester **A** sind hervorragende Syntheseintermediate, weil die Enolatbildung eindeutig verläuft. Geben Sie einen Syntheseweg von **A** zum Cyclopentylderivat **B** an! Es ist **kein** detaillierter Reaktionsmechanismus gefordert, aber Reagenzien und evtl. auftretende Syntheseintermediate sollten gezeichnet werden!

3 Punkte

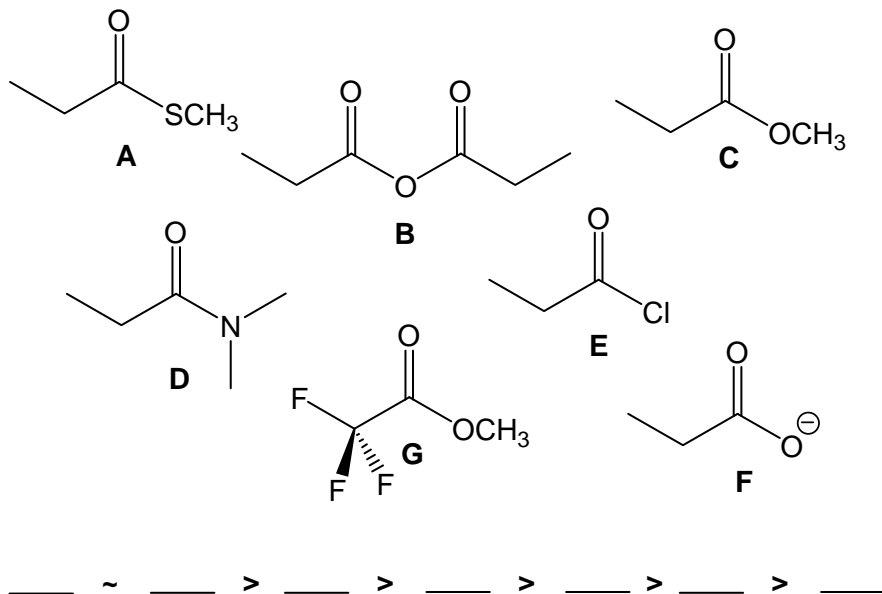
c) Wie entfernen Sie aus **B** die Estergruppe? Geben Sie die Reaktionssequenz (2 Stufen) mit dem Zwischenprodukt an und skizzieren Sie den Übergangszustand für den 2. Reaktionsschritt (Pfeile für die in der Reaktion wandernden Elektronen bitte einzeichnen!)



Aufgabe 5:

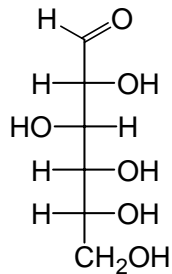
Bringen Sie die folgenden Carbonsäurederivate in eine Reihenfolge **abnehmender** Carbonyl-Reaktivität gegenüber Nukleophilen!

6 Punkte



Aufgabe 6:

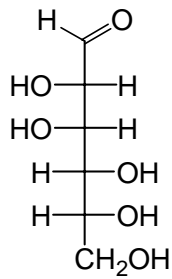
a) Überführen Sie die Zucker D-Glucose und D-Mannose von der vorgegebenen Fischer-Projektion in die zyklische α -Pyranose-Form (Tipp: Welche Substituenten sind bei der Glucose äquatorial, welche axial?! Zeichnen Sie davon jeweils die Haworth-Projektion und die Sesselform!

6 Punkte

D-(+)-Glucose

Haworth-Projektion

Sesselform



D-(+)-Mannose

Haworth-Projektion

Sesselform

b) Wie nennt man das bei der Cyclisierung neu gebildete Stereozentrum (Fachterminus)?

1 Punkt

c) Der spezifische Drehwert reiner α -D-Mannopyranose ist $+29^\circ$, der reiner β -D-Mannopyranose -16° . Unabhängig davon, von welcher der beiden Reinsomere Sie ausgehen, stellt sich nach dem Auflösen in Wasser nach einiger Zeit ein spezifischer Drehwert von $+14^\circ$ ein, der sich dann nicht mehr weiter verändert. Wie nennt man den chemischen Prozess, der dieser Beobachtung zugrunde liegt (Fachterminus)?

1 Punkt

d) Berechnen Sie ausgehend von den in Aufgabe 6c) angegebenen Drehwerten das Verhältnis von α -D-Mannopyranose zu β -D-Mannopyranose im Gleichgewicht (Sie benötigen hierfür **keinen** Taschenrechner!)! Geben Sie Ihren Rechenweg und das Verhältnis der beiden Zuckerisomere entweder als Molenbruch der α -Form oder in Prozent an ($\alpha : \beta$)!

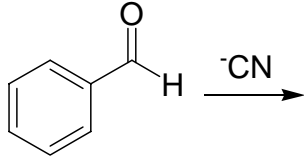
6 Punkte

e) Wie nennt man den Effekt, der hier dafür sorgt, dass die α -D-Mannopyranose im Gleichgewicht überwiegt (Fachterminus)?

1 Punkt

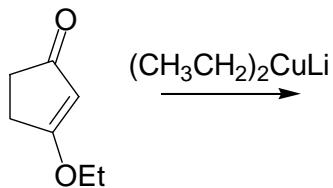
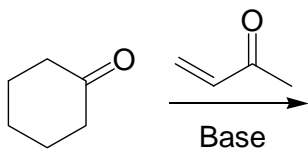
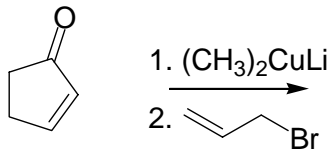
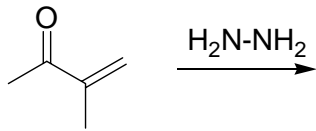
Aufgabe 7:

Formulieren Sie den **vollständigen** Mechanismus (inklusive sinnvoller mesomerer Grenzstrukturen!) für die Reaktion von Benzaldehyd mit katalytischen Mengen KCN! Identifizieren Sie das Atom, an dem im Verlauf der Reaktion eine Umpolung der Reaktivität stattfindet, indem Sie es vor und nach der Umpolung mit den Begriffen "elektrophil" und "nucleophil" kennzeichnen!

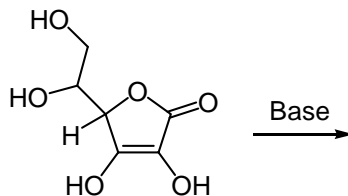
9 Punkte

Aufgabe 8:

Die folgenden Reaktionen könnte man als Tandem-Reaktionen bezeichnen, da sie in zwei Schritten verlaufen und zu vielleicht zunächst unerwarteten Produkten führen. Geben Sie jeweils die Endprodukte an!

8 Punkte**Aufgabe 9:**

Vitamin C reagiert in wässriger Lösung ähnlich sauer wie eine Carbonsäure. Erklären Sie durch das Zeichnen von Grenzstrukturen des stabilsten Anions, warum die OH-Gruppe an C-3 im Fünfring die sauerste Position ist!

3 Punkte

Vitamin C
(Ascorbinsäure)

Aufgabe 10:

Vitamin A spielt als Vorläufer des Retinals für den Sehprozess eine wichtige Rolle! Wie könnte man aus dem angegebenen Edukt Vitamin A in zwei Syntheseschritten herstellen? Geben Sie die Reagenzien an, die Sie einsetzen, und zeichnen Sie die Zwischenstufen Ihrer Reaktion!

3 Punkte