

# Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

<b>Klausur zur Vorlesung OC II</b> <i>Test acc. to lecture OC II</i>	Datum: <i>Date:</i>
Verfasser <i>Author:</i> Prof. Dr. Christoph Schalley Dr. Thomas Lehmann	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:*

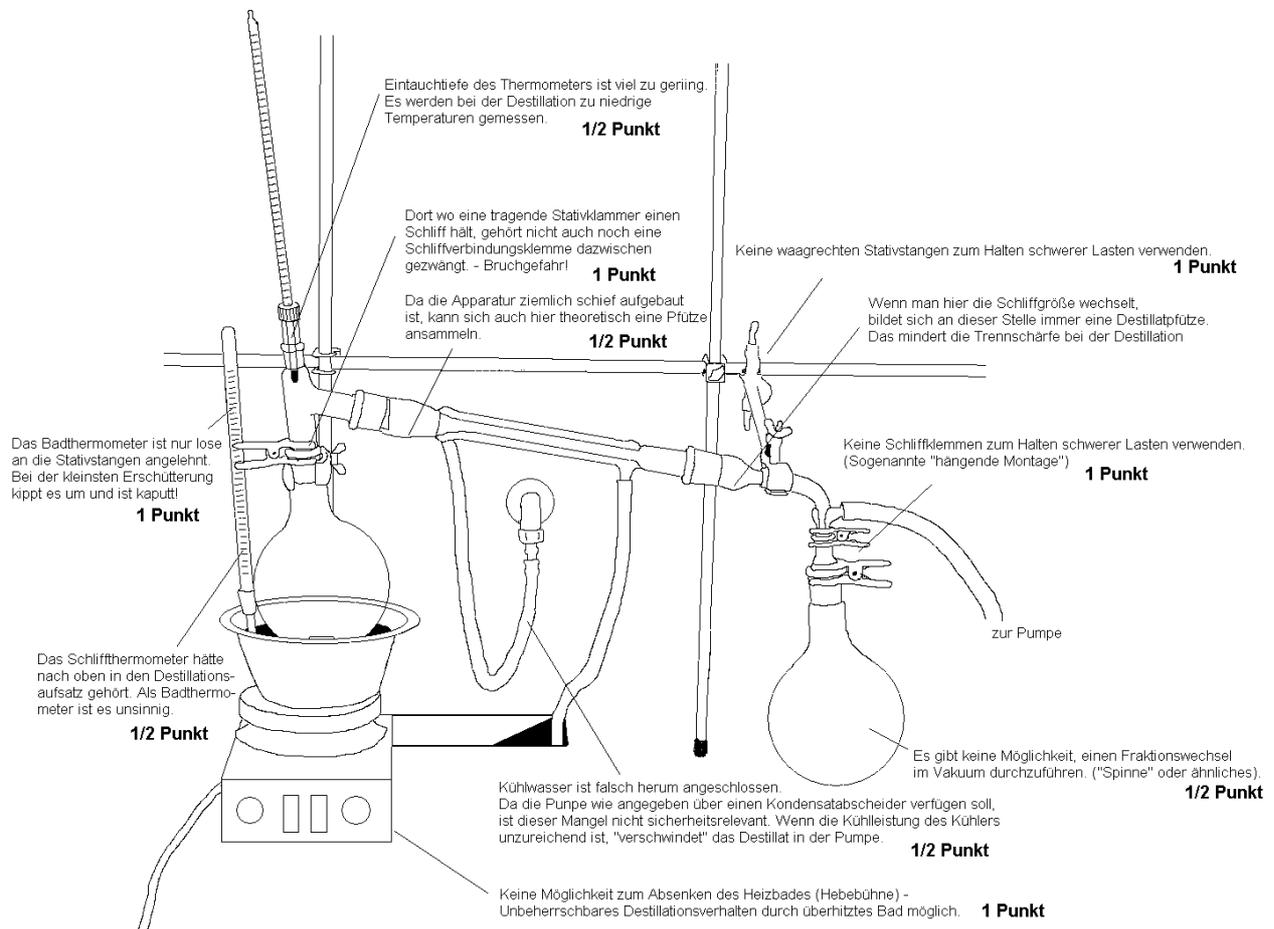
Nachname: <b style="color: red; font-size: 1.2em;">LÖSUNGEN</b> <i>Last name:</i> +-----+ Vorname: <i>First name:</i> +-----+ Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+	Fachrichtung <i>Subject:</i> <input type="checkbox"/> Biochemie <input type="checkbox"/> Chemie <input type="checkbox"/> Biologie <input type="checkbox"/> 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.*
  - 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 montierten 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.

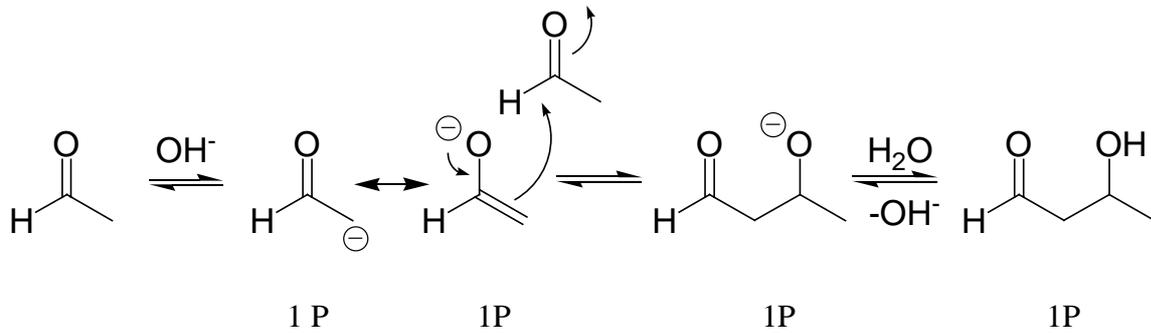
**5 Punkte**

**Aufgabe 2:**

Formulieren Sie jeweils den **vollständigen** Mechanismus der **basen-** und **säurekatalysierten** Aldolkondensation 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!

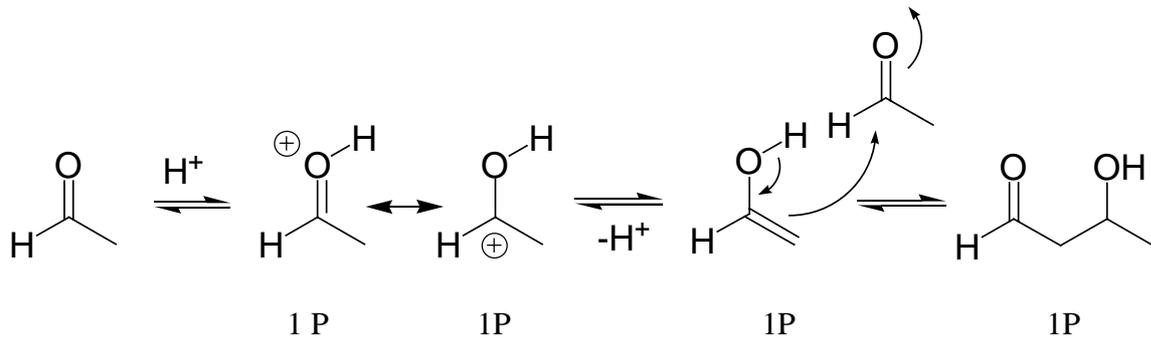
a) Basenkatalysierte Reaktion ( $\text{HO}^-/\text{H}_2\text{O}$ ):

4 Punkte



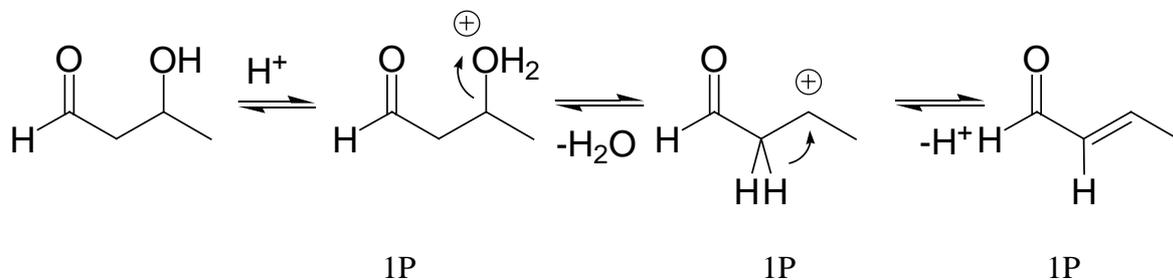
b) Säurekatalysierte Reaktion ( $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ ):

4 Punkte



c) Folgereaktion:

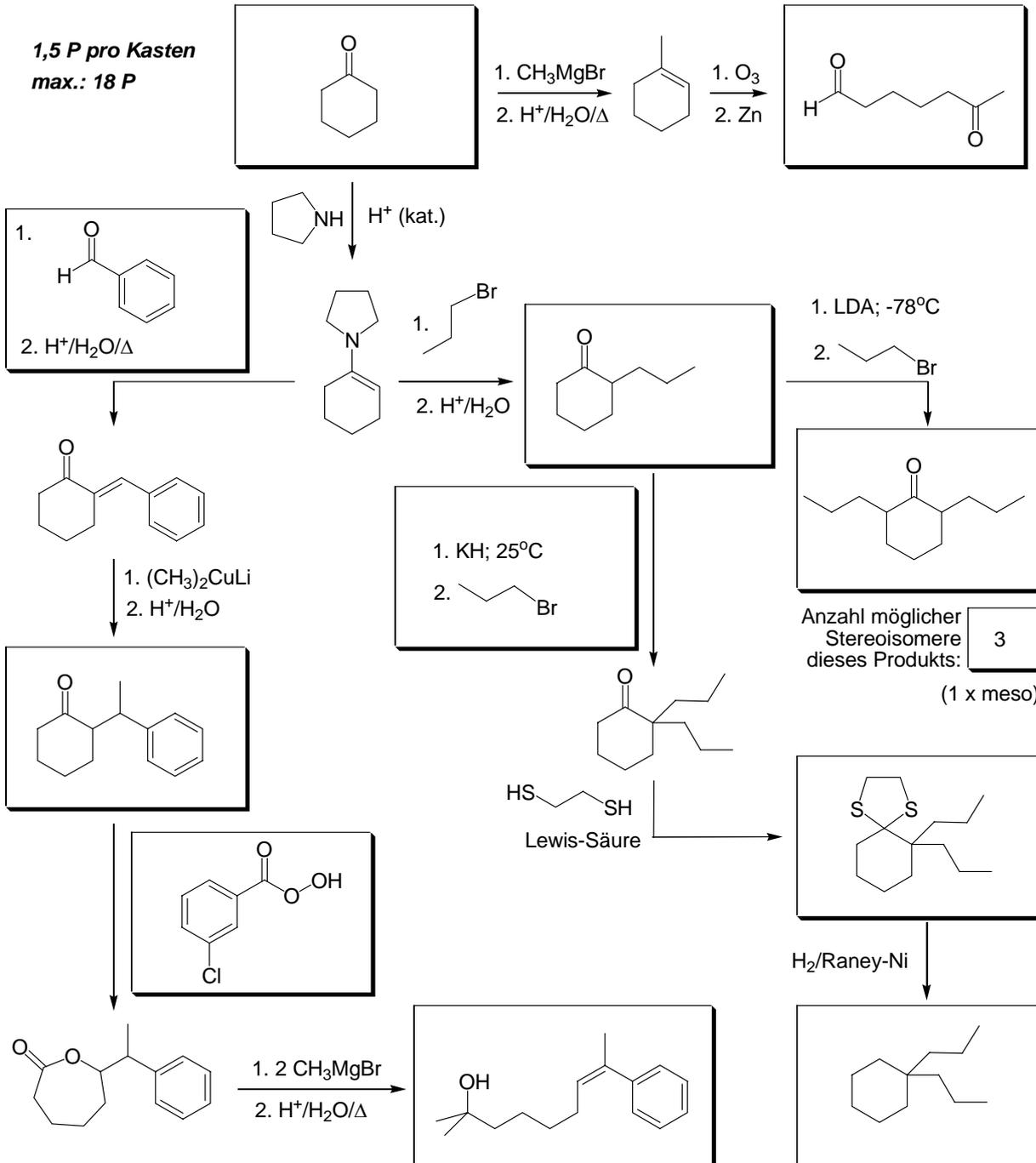
3 Punkte



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

**Aufgabe 3:**

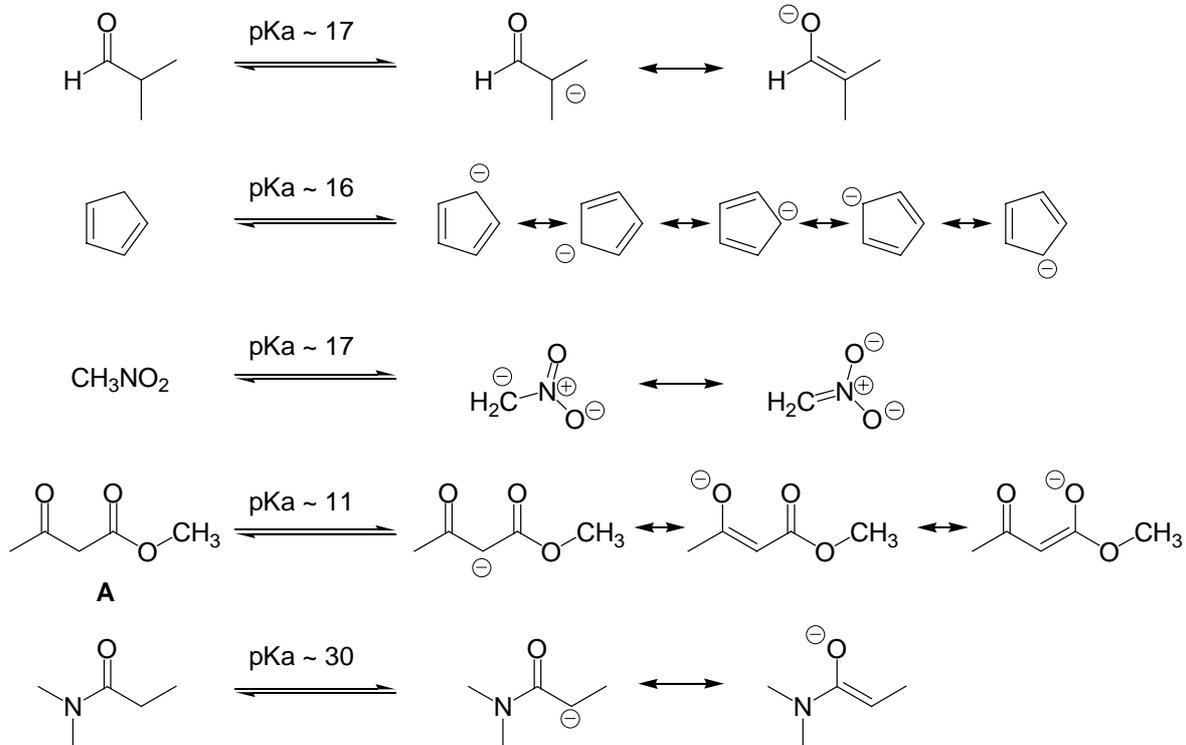
Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema (leere Kästen bitte ergänzen)! Sie brauchen die Stereochemie der auftretenden Produkte dabei nicht zu berücksichtigen. Beantworten Sie aber bitte die im Schema gestellte Frage nach der Zahl der Stereoisomere des darüberstehenden Reaktionsprodukts!

**18 Punkte**

(als richtig gewertet werden auch: im Kasten unten Mitte, wenn aus dem Produkt neben dem Aromaten nicht noch Wasser abgespalten wurde zum Styrollderivat (falsch ist aber eine 1,2-Eliminierung von Wasser aus dem tertiären Alkohol!) und wenn statt *m*-CPBA im Kasten unten links eine andere Persäure angegeben wird. *cis/trans*-konfigurierte Doppelbindungen werden beide als richtig gewertet.)

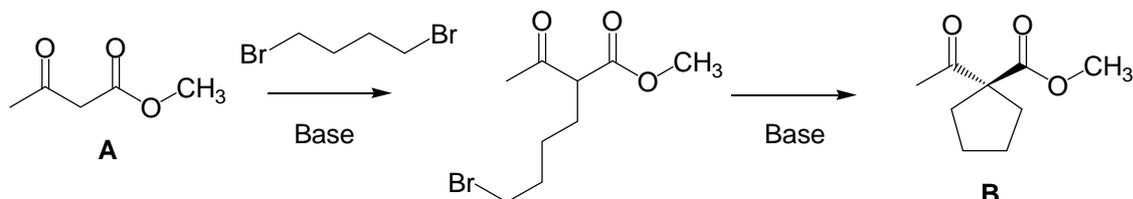
**Aufgabe 4:**

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**

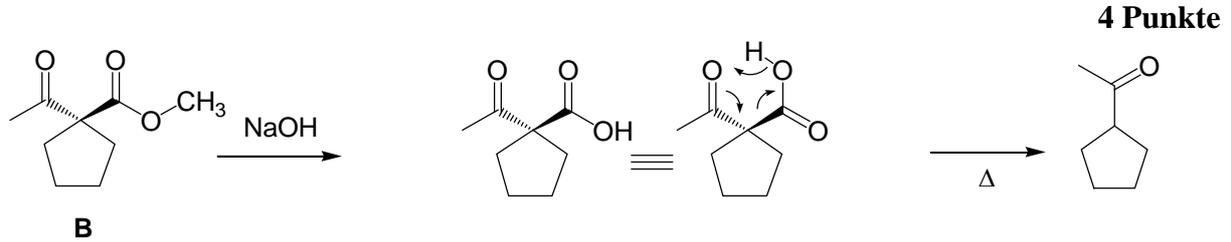
(je 2 Punkte für die Grenzstrukturen in jeder Zeile, je 1 Punkt für die pKa-Werte; die pKa-Werte sollten innerhalb von +3 Einheiten um den angegebenen Wert liegen und insgesamt das richtige Ranking der fünf Verbindungen widerspiegeln; die ersten drei sind dabei als etwa gleich sauer anzusehen)

b) Doppelt aktivierte Methylenverbindungen wie der  $\beta$ -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**

(je 1 Punkt für das Dibromid, die basischen Bedingungen (auch wenn eine bestimmte Base angegeben ist) und die monosubstituierte Zwischenstufe)

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!)

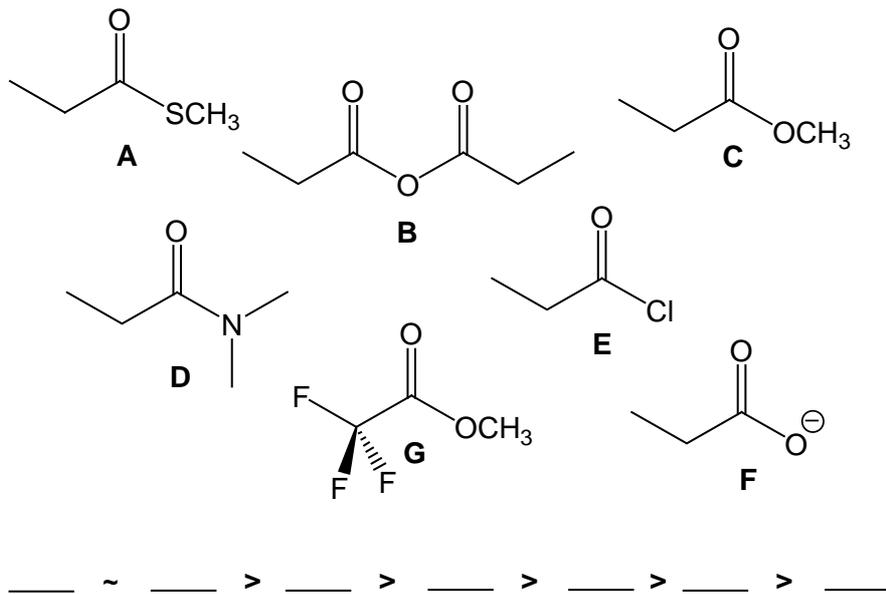


(je 1 Punkt a) für das NaOH (OH/H<sub>2</sub>O etc. ist ebenfalls richtig), b) für das Säure-Zwischenprodukt, c) für das "Heizen-Zeichen" (oder äquivalente Formulierungen) und d) für die Pfeile, die den mechanistischen Verlauf der Reaktion anzeigen oder eine äquivalente Formulierung des ÜZ)

#### Aufgabe 5:

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

**6 Punkte**

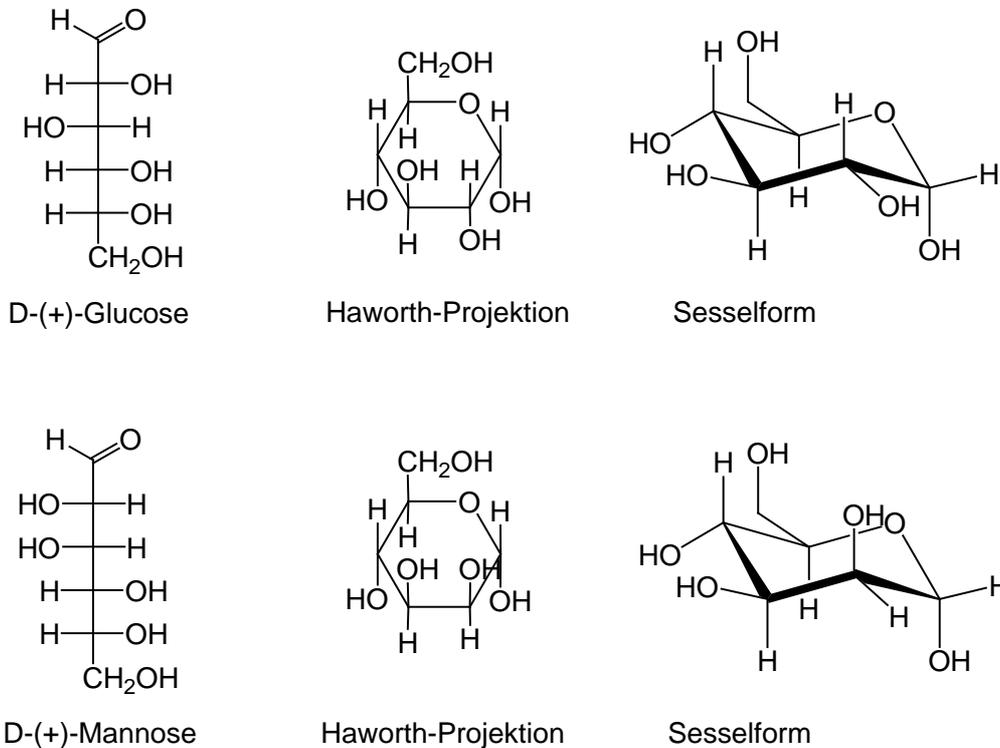


E ~ B > A > G > C > D > F

(Bei einer falschen Reihenfolge werden die minimal erforderlichen Buchstaben gestrichen, bis der Rest sich in der richtigen Reihenfolge befindet. Jeder gestrichene Buchstabe ergibt 1 Punkt Abzug. Bleibt nur noch 1 Buchstabe übrig, hat der keine Reihenfolge mehr und es gibt 0 Punkte. Es kann also für die Aufgabe tatsächlich maximal nur 6 Punkte geben.)

**Aufgabe 6:**

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

**6 Punkte**

(je 2 Punkte für die Sesselformen je 1 Punkt für die Haworth-Projektionen. Mehr oder minder geschenkt, wenn man sich an die Merkgeltern erinnert, also an *tatütata, alläquatoriale  $\beta$ -D-Glucopyranose und die alten Gänse, die im Garten tanzen...* Hiermit kann die Aufgabe in etwa 90 Sekunden gelöst werden.)

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

**1 Punkt**

Anomeres Zentrum

c) Der spezifische Drehwert reiner  $\alpha$ -D-Mannopyranose ist  $+29^\circ$ , der reiner  $\beta$ -D-Mannopyranose  $-16^\circ$ . 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)?

Mutarotation

**1 Punkt**

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

**6 Punkte**

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

( $\alpha$  gibt die jeweiligen Drehwerte an, x und y sind die Molenbrüche der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Form)  
Für die Molenbrüche gilt:

$$y = 1 - x, \quad (1 \text{ Punkt})$$

wenn man annimmt, dass die offenkettige Form im Gleichgewicht eine vernachlässigbare Rolle spielt.

Damit gilt:

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

Durch Äquivalenzumformungen und Auflösen nach x erhält man:

$$x = \frac{\alpha^{Glgew} - \alpha^{\beta-Form}}{\alpha^{\alpha-Form} - \alpha^{\beta-Form}}$$

(Rechenweg, egal ob mit Variablen oder schon mit eingesetzten Zahlen: 2 Punkte)

Einsetzen zeigt, dass es wirklich ohne Taschenrechner geht (die tatsächlichen Werte für Mannose sind:  $+29,3^\circ$ ,  $-16,3^\circ$ ,  $+13,7^\circ$ ; damit kommt man ungerundet und mit Taschenrechner auf ein Verhältnis von 65,8 : 34,2, was dem hier erhaltenen hinreichend ähnlich ist...):

$$x = \frac{14 - (-16)}{29 - (-16)} = \frac{30}{45} = \frac{2}{3} = 0,667$$

Auf 100% bezogen also: 67%  $\alpha$ -D-Mannopyranose : 33%  $\beta$ -D-Mannopyranose

(Ergebnis, egal ob als  $x=0,667$  angegeben oder in Prozent: 1 Punkt)

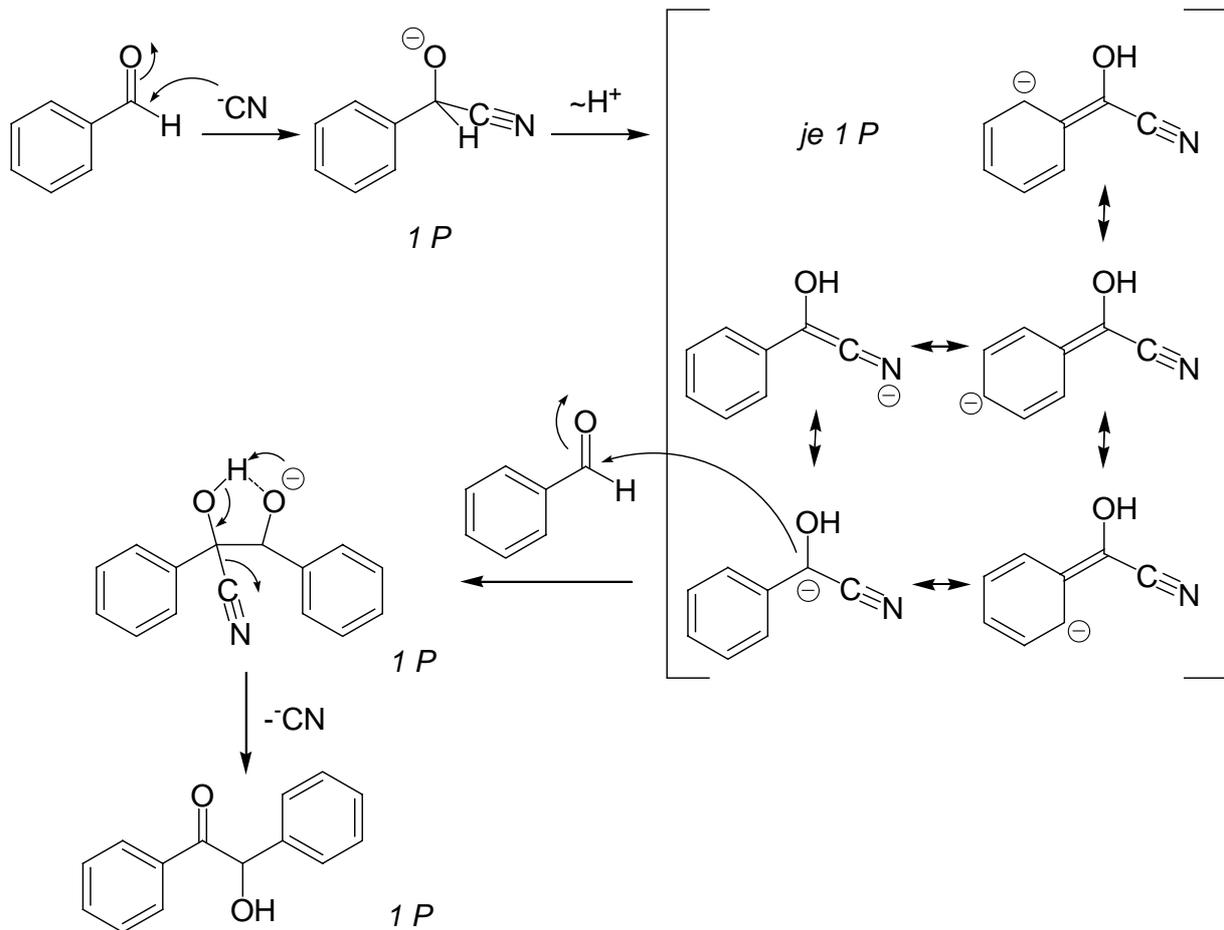
e) Wie nennt man den Effekt, der hier dafür sorgt, dass die  $\alpha$ -D-Mannopyranose im Gleichgewicht überwiegt (Fachterminus)?

**1 Punkt**

Anomerer Effekt

**Aufgabe 7:**

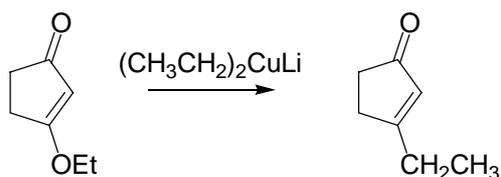
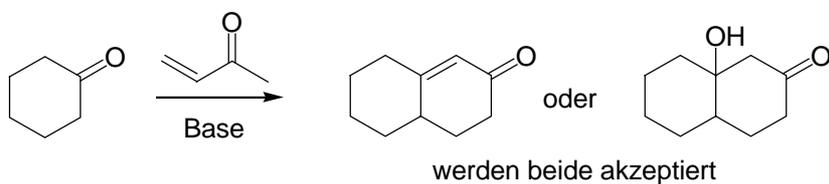
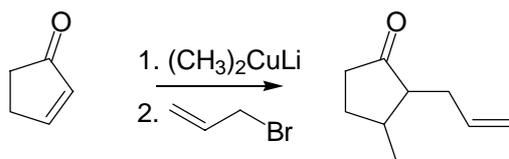
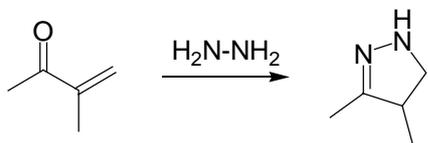
Formulieren Sie den **vollständigen** Mechanismus (inklusive sinnvoller mesomerer Grenzstrukturen!) für die Reaktion von Benzaldehyd mit katalytischen Mengen KCN! Identifizieren Sie das Atom, an dem im Verlauf der Reaktion eine Umpolung der Reaktivität stattfindet, indem Sie es vor und nach der Umpolung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

**9 Punkte**

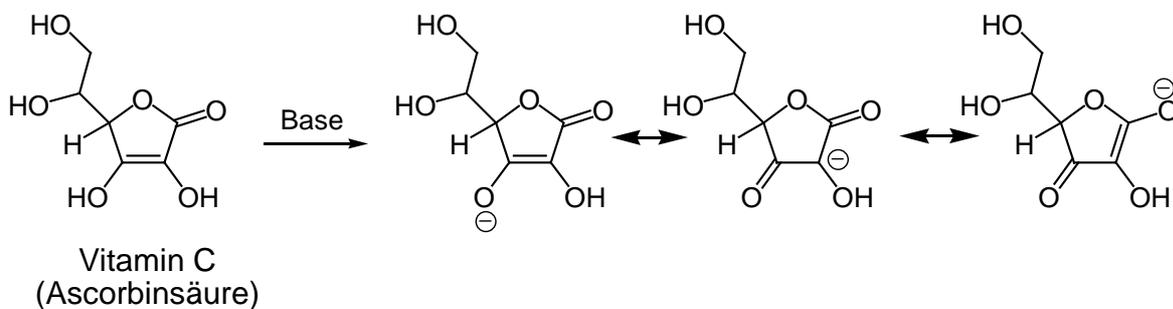
(1 Punkt für richtige Kennzeichnung des Aldehyd-Carbonyl C als elektrophil und des in der letzten Grenzstruktur unten rechts gezeigten Carbanion-C als nucleophil)

**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!

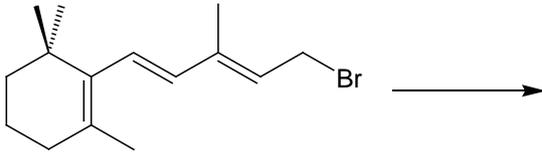
**8 Punkte***(2 P pro richtigem Produkt)***Aufgabe 9:**

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!

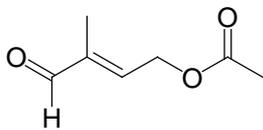
**3 Punkte***(z.B. bei OH am C-2 nur zwei Grenzstrukturen möglich...)*

**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 Syntheschritten herstellen? Geben Sie die Reagenzien an, die Sie einsetzen, und zeichnen Sie die Zwischenstufen Ihrer Reaktion!

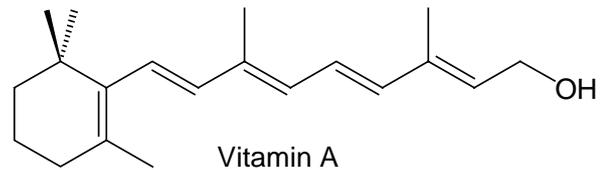
**3 Punkte**

$\text{PPh}_3$ , LDA (Herstellung Wittig-Reagenz)



(geschütztes Aldehyd, mit freiem OH würde das Wittig-Reagenz protoniert und damit zerstört)

$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$  (Verseifung der Esterschutzgruppe)



(je 1 Punkt; äquivalente Formulierungen werden akzeptiert. Wittig-Reaktion direkt ohne Schutz der OH-Gruppe führen zu Abzug von 1 P, da hier das P-Ylid durch die OH-Gruppe zerstört würde.)