

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

Summe:

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

Nachname:

Last name: +-----+

Vorname:

First name: +-----+

Matrikelnr. / *Enrolment no.:* +-----+

Fachrichtung *Subject:*

Biochemie

Chemie

Biologie

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:

Nehmen Sie an, im Praktikum stünde jemand vor Ihnen, der sagt, er hätte „irgendetwas eingeatmet“. Auf welche Weise würden Sie Bagatellen von ernsten Fällen unterscheiden? Nehmen Sie an, der Fall würde sich als ernsthaft herausstellen. Bitte geben Sie in allen Einzelheiten an, was dann bis zur Überstellung des Unfallopfers an den Arzt zu unternehmen ist. Woher würden Sie die nach der Gefahrstoffverordnung „amtliche“ Information erhalten, welche Erste-Hilfe-Maßnahmen für den konkret inhalierten Stoff zu treffen sind? Geben Sie bitte auch die notwendigen allgemeinen Erste-Hilfe-Maßnahmen an, die nicht spezifisch für Inhalationsvergiftungen sind. Was muss hinterher noch „bürokratisches“ erledigt werden?

Es gibt in diesem Fall sehr viele zweckdienliche Maßnahmen – nicht immer sind alle Maßnahmen notwendig, manche schließen sich sogar gegenseitig aus. Sie brauchen aber keinen konkreten in sich schlüssigen Vorgang zu konstruieren, sondern erhalten für jede sinnvolle Maßnahme ½ Punkt, ohne dass sie in Zusammenhang mit den anderen Maßnahmen stehen muss. Im Lösungsexemplar der Klausur stehen 14 Maßnahmen. Da es 5 Punkte für die Aufgabe gibt, erhalten Sie die volle Punktzahl bereits dann, wenn Sie 10 sinnvolle Maßnahmen notieren.

5 Punkte

Frische Luft

Lunge entlasten durch Hinlegen oder Hinsetzen.

Nachfragen, welcher Stoff eingeatmet wurde und Unfallstelle in Augenschein nehmen

Unfallopfer nicht allein lassen

Assistenten verständigen

Feuerwehr anrufen

Feuerwehr am Haupteingang erwarten und einweisen.

Informationen zur Ersten Hilfe aus dem Sicherheitsdatenblatt einholen

Bei Reiz- und Ätzstoffen Cortisonspray inhalieren lassen

Kleiderwechsel / Ersatzkleidung holen lassen

Kleiderwechsel in diskreter Umgebung ermöglichen

u.U. auch Duschen

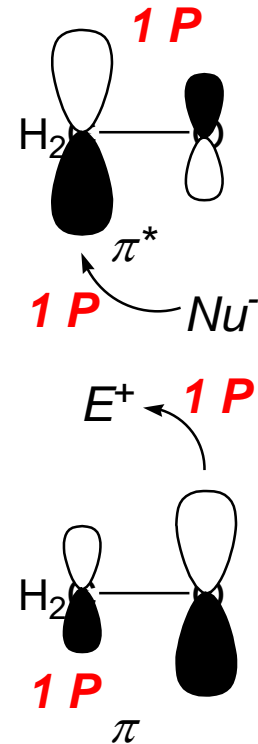
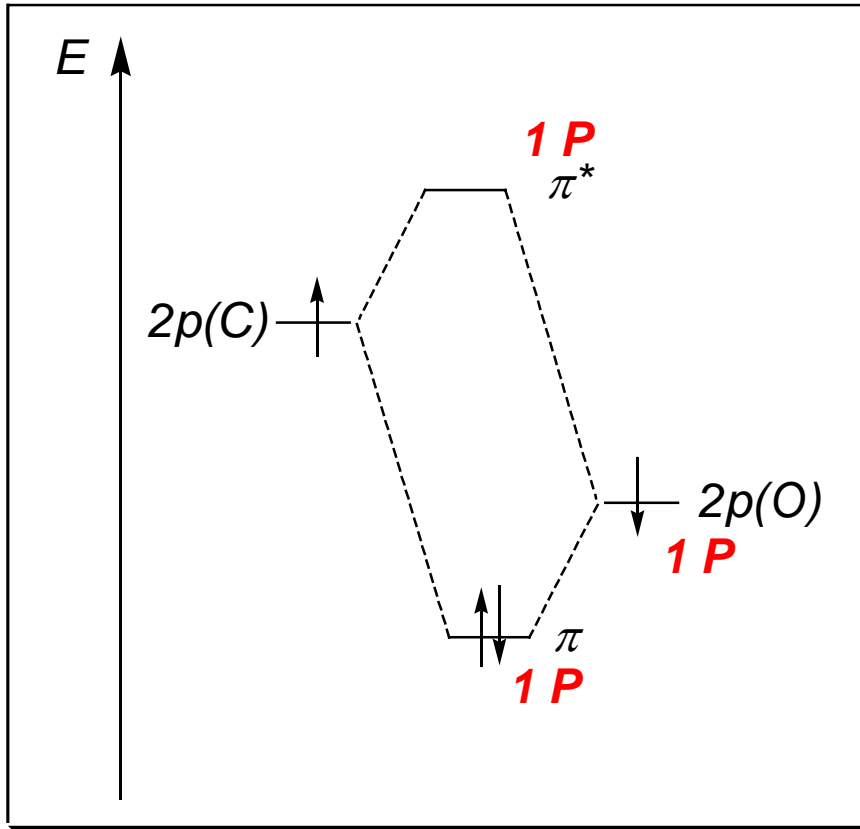
Sicherheitsdatenblatt der Feuerwehr mitgeben

Unfallmeldung machen

Aufgabe 2:

a) Vervollständigen Sie das folgende **Molekülorbitalschema für die Carbonylgruppe!** Berücksichtigen Sie dabei **nur die π -Bindung** und vernachlässigen Sie das σ -Gerüst! Geben Sie die **relative energetische Lage** der Kohlenstoff- und Sauerstoff-zentrierten p-Orbitale qualitativ korrekt an! Benennen Sie die Orbitale korrekt!

3 Punkte



((Wichtig: das $2p(O)$ muss energetisch unter dem $2p(C)$ liegen, da sich hieraus die Größen der Orbitallappen ergeben. Sonst 1 P Abzug. 1 Punkt Abzug auch, wenn die Orbitallappengrößen nicht eindeutig erkennbar sind, aber die Zuordnung von E^+ und Nu^- korrekt ist. Angriff der beiden Teilchen jeweils am größeren Lappen, E^+ am π -Orbital, Nu^- am π^* -Orbital; andere Zuordnung gibt Punktabzug. Abzug natürlich auch, wenn schwarze und weiße Lappen nicht korrekt, also die Zuordnung bindend – antibindend nicht richtig ist.))

b) Zeichnen Sie am rechten Rand der Zeichnung die beiden **Molekülorbitale** in die vorgegebenen Formeln, indem Sie die entsprechenden Atomorbitale einzeichnen und **Vorzeichenwechsel** korrekt berücksichtigen! Geben Sie die **relative Größe der Orbitallappen** qualitativ korrekt an!

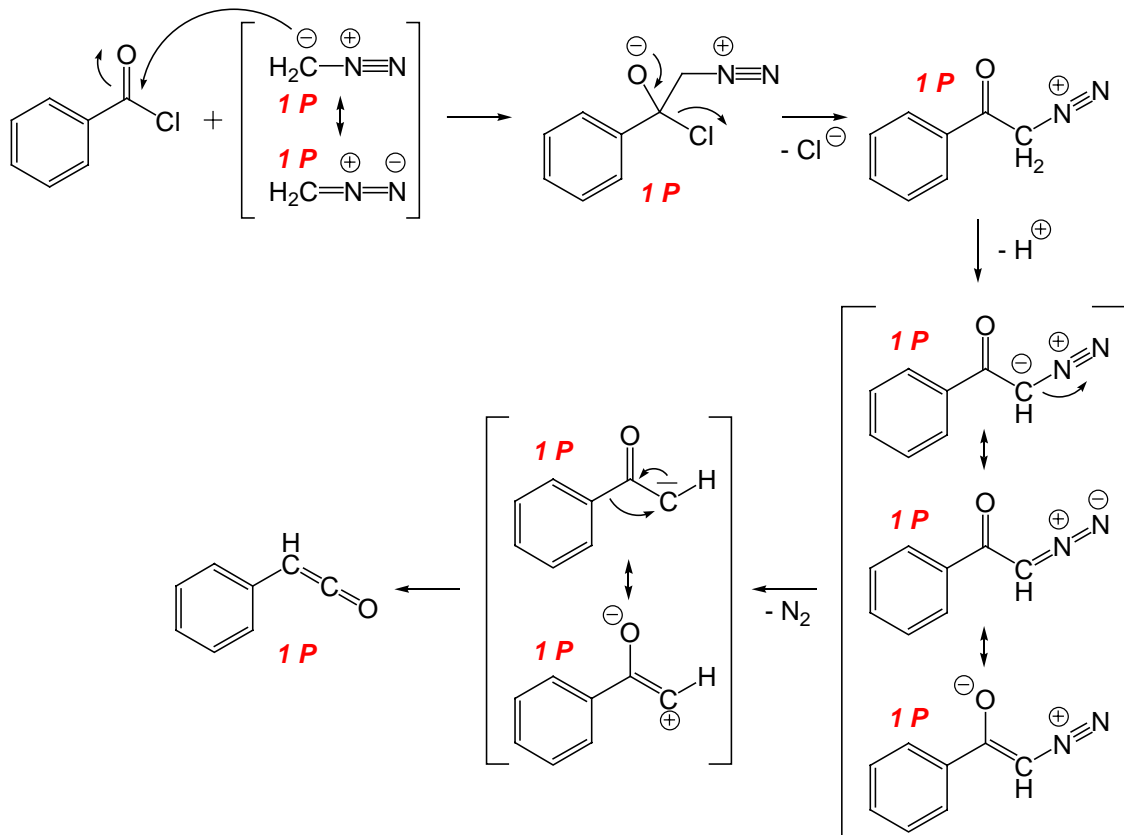
2 Punkte

c) Kennzeichnen Sie, an **welchem Orbital** und an **welchem der beiden Atome (C, O)** der Carbonylgruppe ein Nukleophil und ein Elektrophil angreifen, indem Sie in der Zeichnung oben mit "**Nu⁻**" und "**E⁺**" beschriftete Pfeile auf die jeweiligen Orbitallappen weisen lassen!

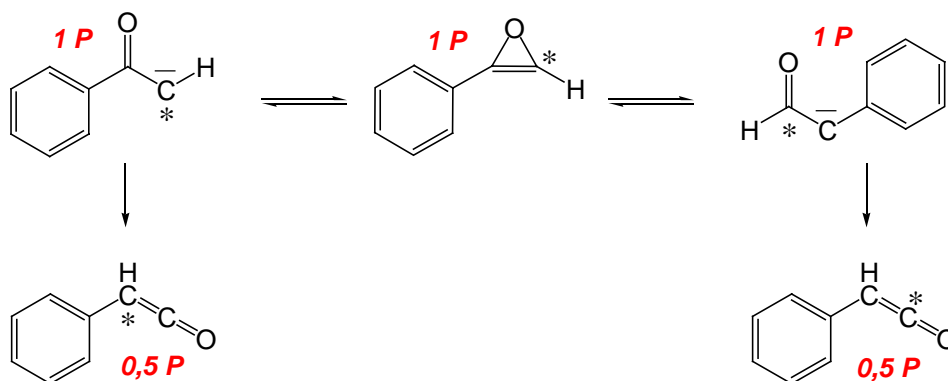
2 Punkte

Aufgabe 3:

a) Formulieren Sie den **vollständigen** Mechanismus der **Arndt-Eistert-Reaktion** von Benzoesäurechlorid mit Diazomethan bis zum Keten! Geben Sie **alle Zwischenstufen** und **alle sinnvollen mesomeren Grenzstrukturen** an!

10 Punkte

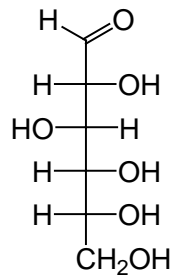
b) Wenn ^{13}C -isotopenmarkiertes Diazomethan eingesetzt wird, erhalten Sie **zwei isotopomere** (d.h. strukturell gleiche, aber verschieden markierte) **Ketene** in einer 1:1-Mischung. Skizzieren Sie einen **plausiblen Mechanismus**, wie es zu dieser Produktverteilung kommen könnte, und zeichnen Sie die beiden Produkte! Kennzeichnen Sie dabei die ^{13}C -markierte Position mit einem Stern! Berücksichtigen Sie bitte nur den letzten Schritt vom Acylcarben zum Keten! Mesomere Grenzstrukturen müssen **nicht** noch einmal gezeichnet werden!

4 Punkte

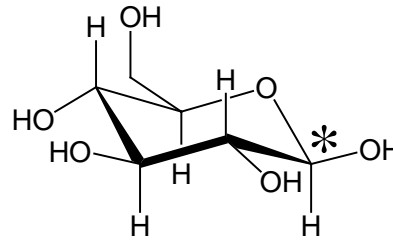
((welche Grenzstruktur gewählt wird, ist nicht wichtig, solange der Mechanismus korrekt über die Oxiren-Zwischenstufe verläuft; für die Ketene nur je 0,5 P, da sie schon unter 3a gewertet wurden und hier nur die Isotopenmarkierung wichtig ist))

Aufgabe 4:

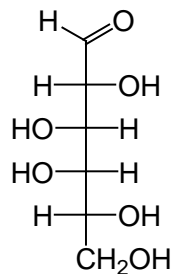
a) Überführen Sie die Zucker D-Glucose und D-Galactose von der vorgegebenen Fischer-Projektion in die **zyklische β -Pyranose-Form** (Tipp: Welche Substituenten sind bei der Glucose äquatorial?)! Zeichnen Sie von beiden Zuckern jeweils die **Sesselform**!

4 Punkte

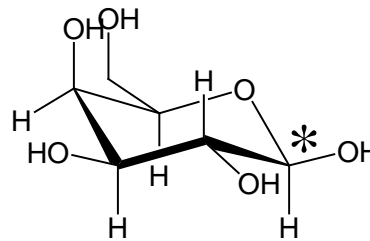
D-Glucose



Sesselform



D-Galactose



Sesselform

((je 2 Punkte für jeden korrekten Sessel))

b) Wie nennt man das bei der Cyclisierung **neu gebildete Stereozentrum** (Fachterminus)? Kennzeichnen Sie die neuen Stereozentren in Ihren beiden Sesselformen durch Sterne!

2 Punkte**anomeres Zentrum**

((1 Punkt für Fachterminus, je 0,5 Punkte für Sternchen am Sessel))

c) Der spezifische Drehwert **reiner α -D-Mannopyranose** ist $+29^\circ$, der **reiner β -D-Mannopyranose** -16° . Unabhängig davon, von welcher der beiden Reinisomere 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**Mutarotation**

d) Berechnen Sie ausgehend von den in Aufgabe 4c) 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

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

(α gibt die jeweiligen Drehwerte an, x und y sind die Molenbrüche der α - bzw. β -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:

$$x = \frac{\alpha^{Glgew} - \alpha^{\beta-Form}}{\alpha^{\alpha-Form} - \alpha^{\beta-Form}} \quad ((\text{Rechenweg, egal ob mit Variablen oder schon mit eingesetzten Zahlen: } 2 \text{ Punkte}))$$

Einsetzen zeigt, dass es wirklich ohne Taschenrechner geht (die tatsächlichen Werte für Mannose sind: +29,3°, -16,3°, +13,7°; 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% α -D-Mannopyranose : 33% β -D-Mannopyranose**

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

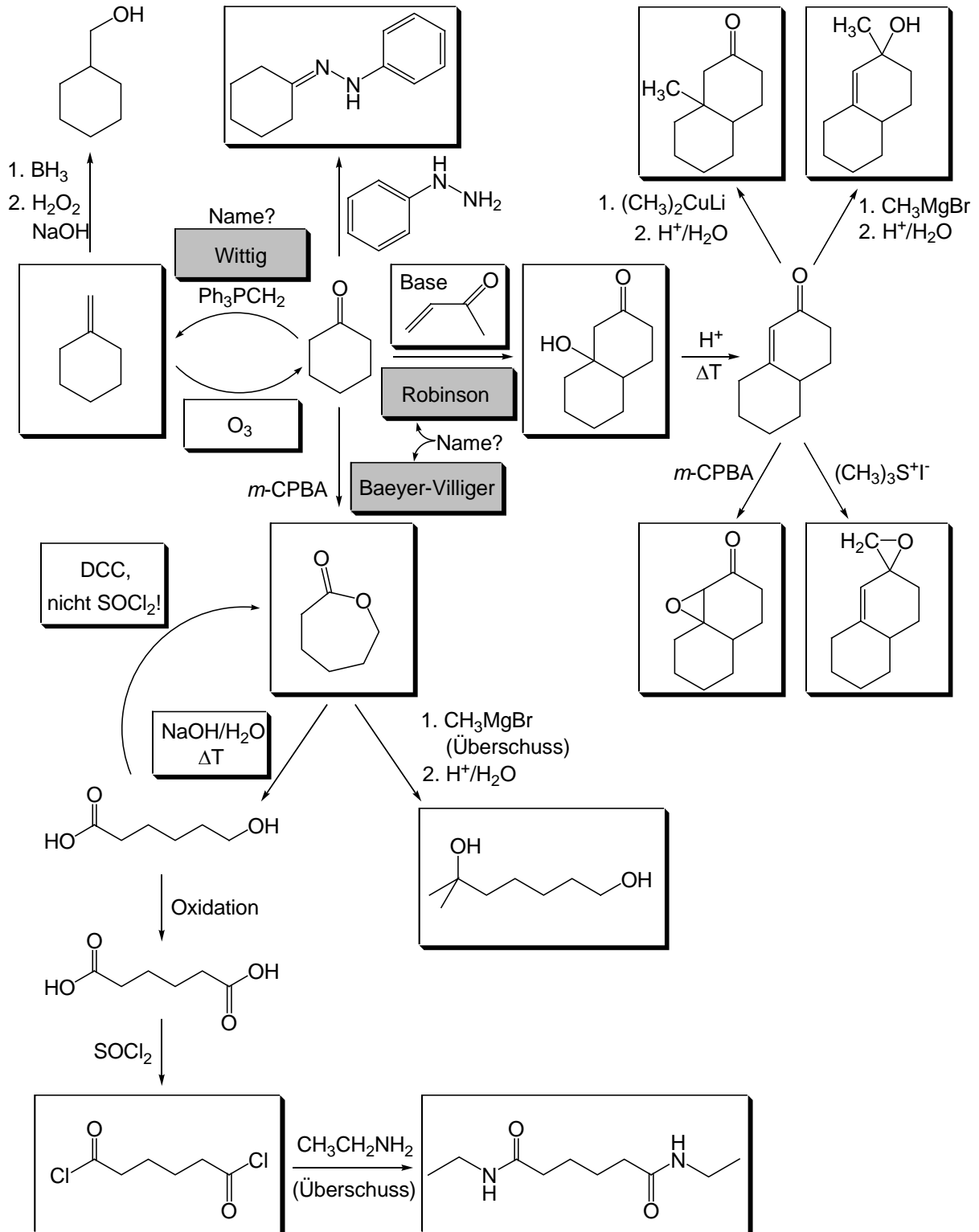
e) Wie nennt man den Effekt, der hier dafür sorgt, dass die α -D-Mannopyranose im Gleichgewicht überwiegt (Fachterminus)?

1 Punkt

Anomerer Effekt

Aufgabe 4:

Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema (leere Kästen bitte ergänzen)! Sie brauchen die Stereochemie der auftretenden Produkte dabei nicht zu berücksichtigen. Bitte geben Sie in den grau unterlegten Kästchen die Namen der Reaktionen an!

18 Punkte

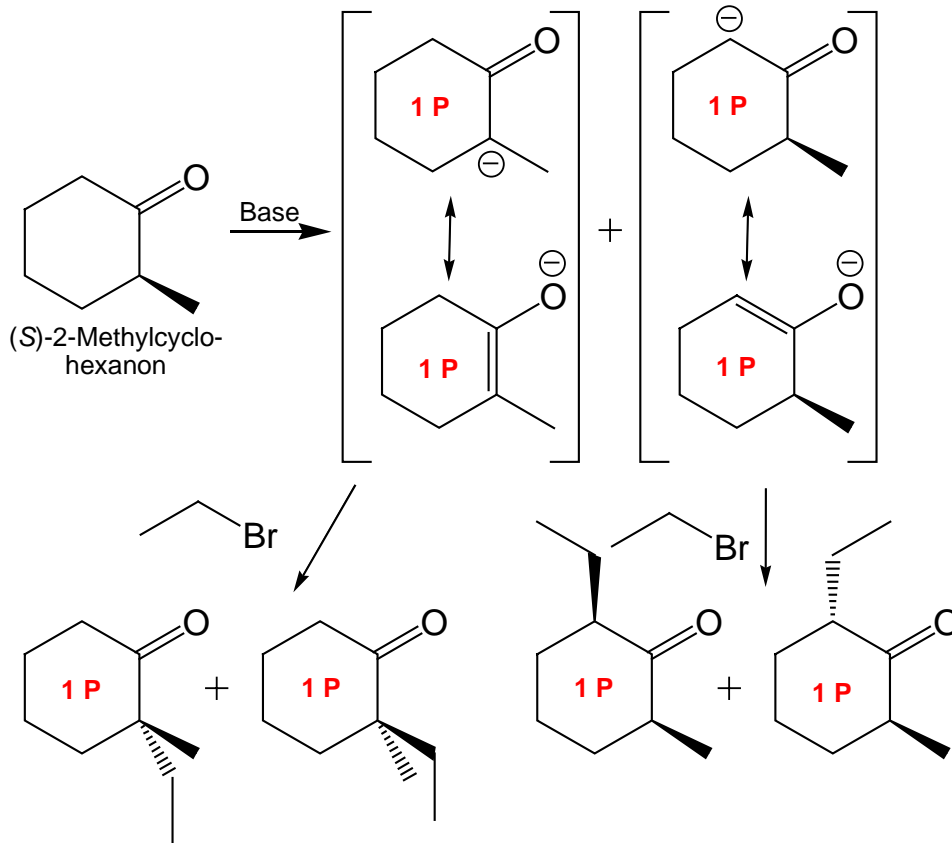
((pro Kästchen 1 Punkt; beim Ringschluss zurück zum Baeyer-Villiger-Produkt unten links kann kein SOCl_2 verwendet werden, weil das auch die OH -Gruppe am Kettenende in das Alkylchlorid überführen würde.))

Aufgabe 6:

(S)-2-Methylcyclohexanon wird unter basischen Bedingungen mit Ethylbromid umgesetzt.

- a) Zeichnen Sie die beiden möglichen Enolatzwischenstufen (**alle sinnvollen mesomeren Grenzstrukturen**)! Welche **vier Produkte** können nach der Reaktion des Enolats mit Ethylbromid entstehen, wenn man eine doppelte Alkylierung und Alkylierung am Enolatsauerstoff ausschließt? Zeichnen Sie diese vier Produkte!

8 Punkte



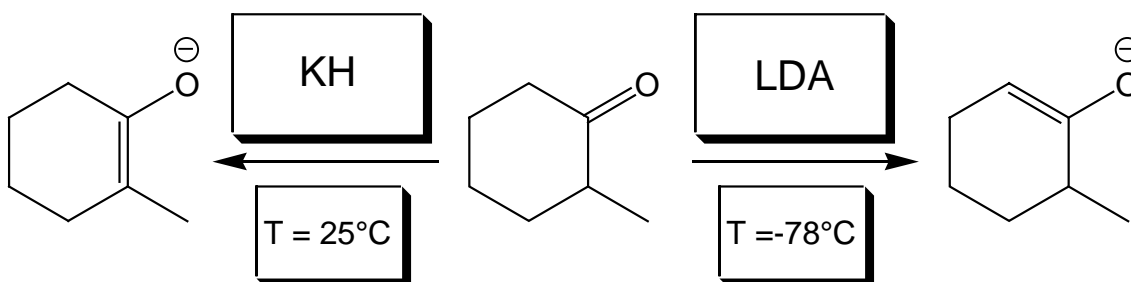
- b) Geben Sie Bedingungen an, unter denen man eine vollständige Enolatbildung erreichen kann! Welche Basen verwenden Sie hierfür? Geben Sie 2 Beispiele an (**bitte Namen mitangeben**)!

2 Punkte

starke, nicht nukleophile Basen (LDA, KOtBu, Phosphazenenbasen, NaH)

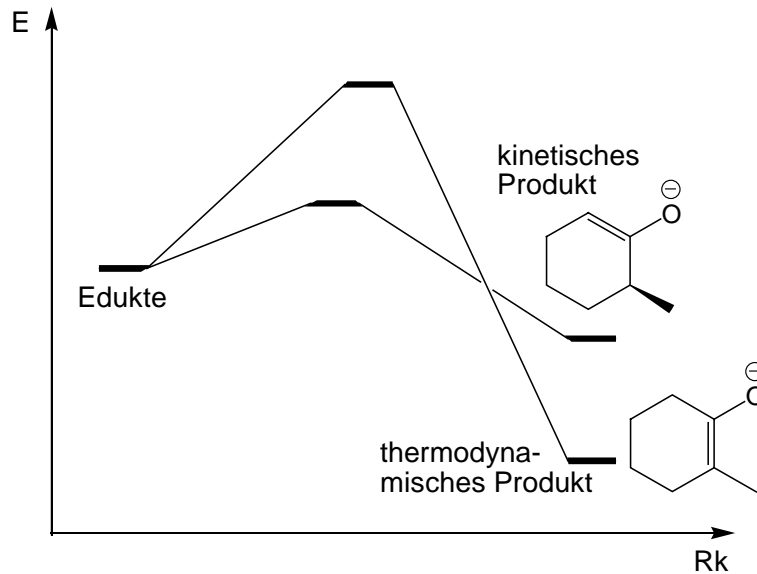
- c) Wie können Sie die **Regiochemie** der Enolatbildung kontrollieren? Tragen Sie in das Schema die jeweils verwendete Base und die Reaktionstemperatur ein!

4 Punkte



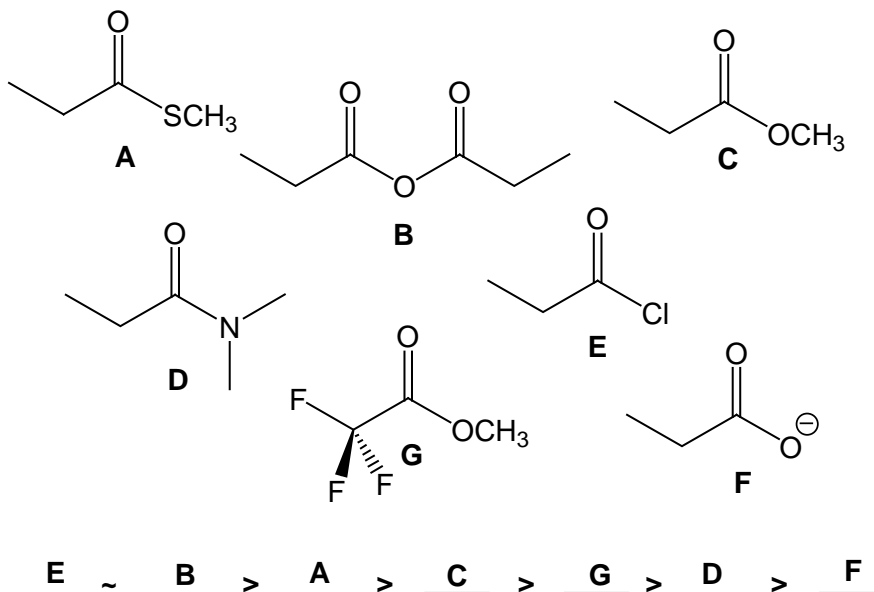
- d) Zeichnen Sie die Reaktionsprofile beider Reaktionen in das Energie/Reaktionskoordinate-Schema ein (ausgehend vom **selben Startpunkt**, damit ein direkter Vergleich möglich ist)! Beachten Sie dabei jeweils die **korrekte energetische Lage** der **beiden Produkte** zueinander und **der beiden Übergangsstrukturen** zueinander! Welche der beiden Reaktionen verläuft thermodynamisch, welche kinetisch kontrolliert? Kennzeichnen Sie die beiden Produkte mit den Worten „thermodynamisch“ und „kinetisch“, um Ihre Wahl deutlich zu machen!

6 Punkte

**Aufgabe 7:**

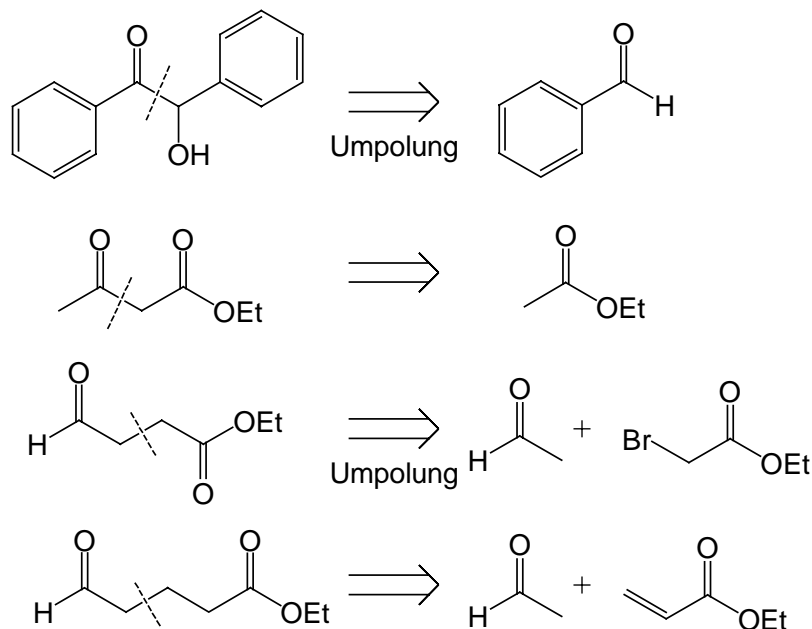
Bringen Sie die folgenden Carbonsäurederivate in eine Reihenfolge **abnehmender** Carbonyl-Aktivität gegenüber Nucleophilen!

6 Punkte



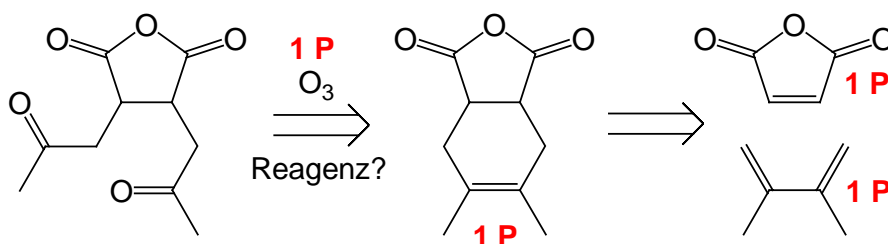
Aufgabe 8:

a) Zerlegen Sie die folgenden Verbindungen **retrosynthetisch** in geeignete Edukte! Kennzeichnen Sie in den unten links gezeigten Produkten, welche Bindungen Sie dabei (retrosynthetisch gedacht) schneiden wollen! Bei welchen Reaktionen handelt es sich um Reaktionen unter **Reaktivitätsumpolung**? Bitte kennzeichnen Sie diese Reaktionen mit "Umpolung"!

6 Punkte

((je ein Punkt für jede richtig gelöste Zeile, je 0,5 Punkte für die richtige Zuordnung der Umpolungen; als Umpolung gekennzeichnete Reaktionen mit normaler Reaktivität führen zu Punktabzug! In der dritten Zeile wäre auch korrekt: Corey-Seebach-Synthese mit dem Dithioacetal des Formaldehyds, starker Base und einem Michael-Akzeptor.))

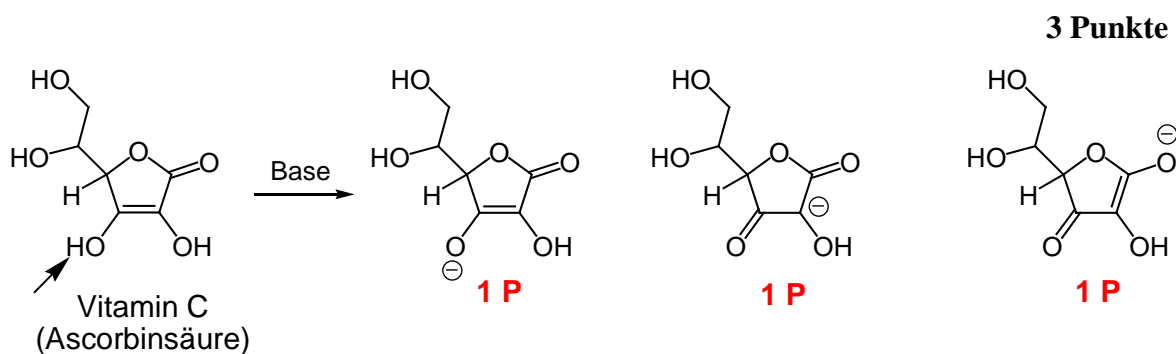
b) Das folgende Molekül kann in **zwei einfachen Syntheseschritten** aus kommerziell erhältlichen Chemikalien synthetisiert werden. Geben Sie eine **Retrosynthese** an, aus der hervorgeht, welche beiden Schritte Sie planen!

4 Punkte

((1,6-dioxygenierte Verbindungen gewinnt man leicht durch Ozonolyse eines Cyclohexens, das wiederum aus einer Diels-Alder-Reaktion leicht zugänglich ist.))

Aufgabe 9:

a) Vitamin C reagiert in wässriger Lösung ähnlich sauer wie eine Carbonsäure. Markieren Sie die acideste Position mit einem **Pfeil** und zeichnen Sie **mesomere Grenzformeln**, die die Stabilisierung des Anions zeigen!



b) Zeichnen Sie die drei Schritte der **Transaminierung von Aminosäuren mit Pyridoxal** (kein detaillierter Mechanismus notwendig; die beiden Intermediate bitte zeichnen)!

