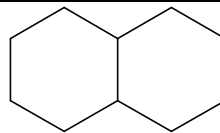
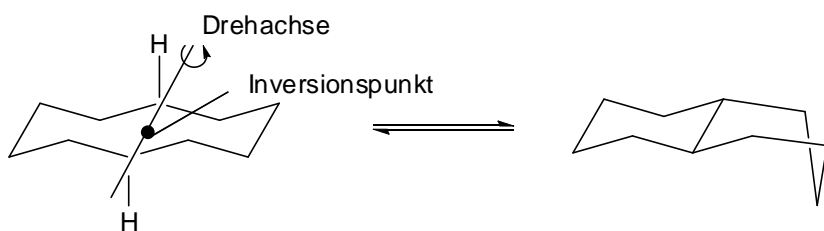


Eingangsklausur Bio, 2.8.2006

Aufgabe 1: Zeichnen Sie sterisch korrekt alle Vorzugskonformerer von *cis*- und *trans*-Decalin. Welche der Konformerer sind chiral? Welche anderen Konformerer sind möglich (1 Bsp.)? Welche Symmetrieelemente haben die jeweiligen Konformerer? In welcher Klasse von Naturstoffen ist das Decalinsystem als Teilstruktur zu finden und welches der beiden stereoisomeren Decaline ist es?



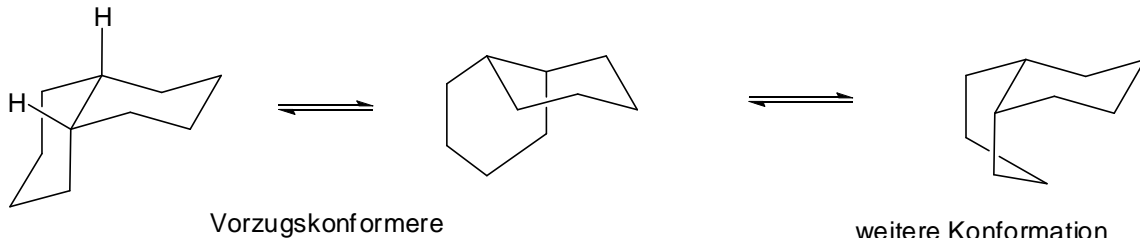
Decalin



und Spiegelebene durch die beiden Spitzen,
senkrecht zur Drehachse

weitere Konformation
chiral, keine Symmetrie

trans-Decalin, achiral
einziges Vorzugskonformer

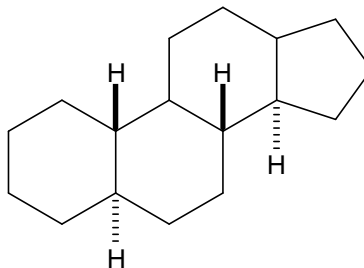


Vorzugskonformere

weitere Konformation

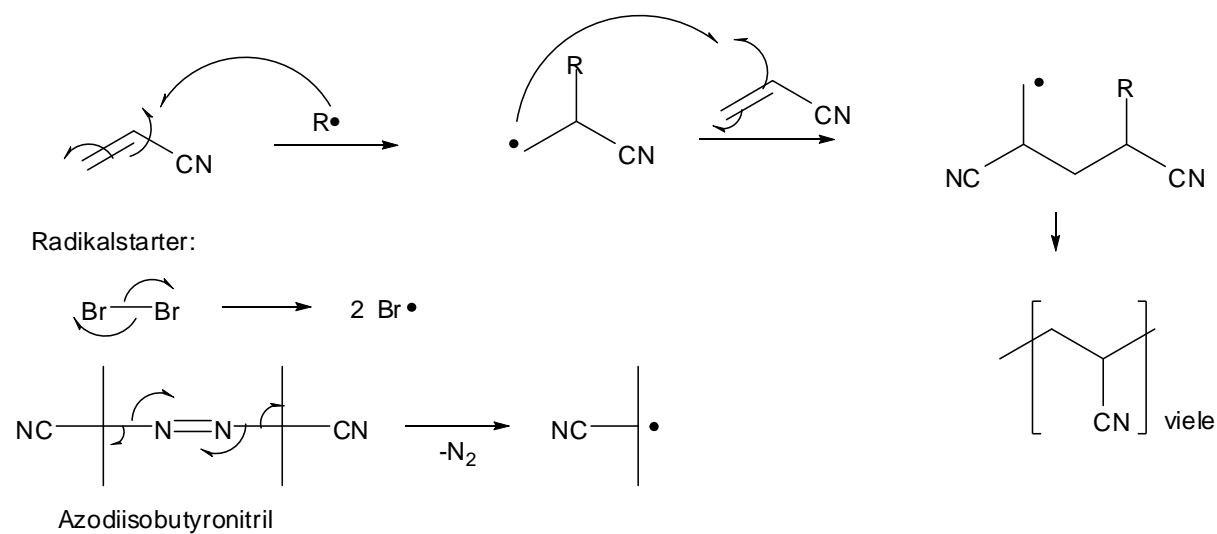
alle drei keine Symmetrie, chiral

Das Decalingerüst ist in der stabileren *trans*-Form in der Naturstoffklasse der Steroide zu finden. Grundgerüst:

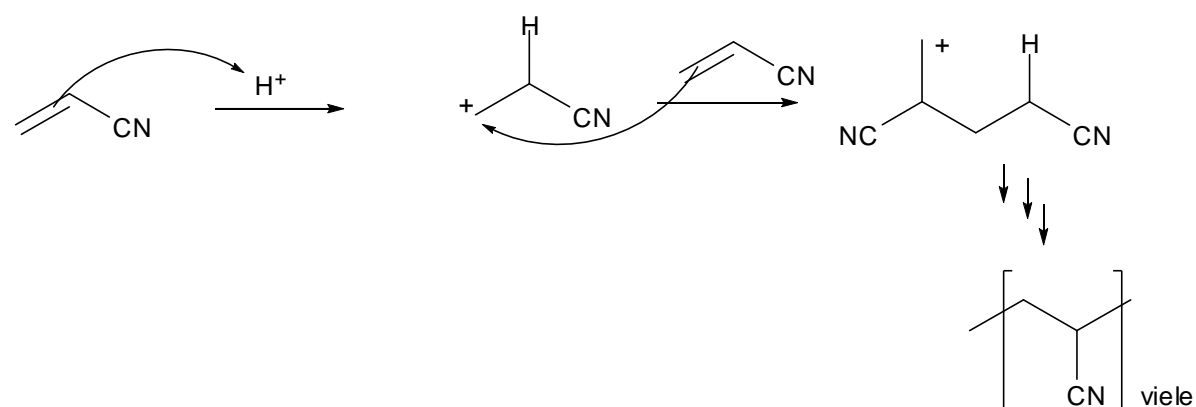


Aufgabe 2: Zeigen Sie am Beispiel von Acrylnitril den Mechanismus der radikalischen Polymerisation. Schlagen Sie einen Initiator vor.

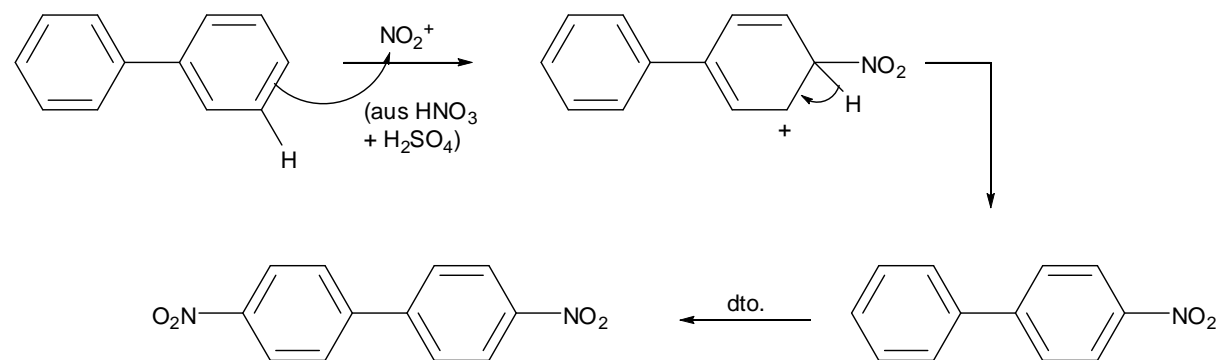
Wie lässt sich Acrylnitril evtl. noch anders polymerisieren?



Es geht auch säurekatalysiert:



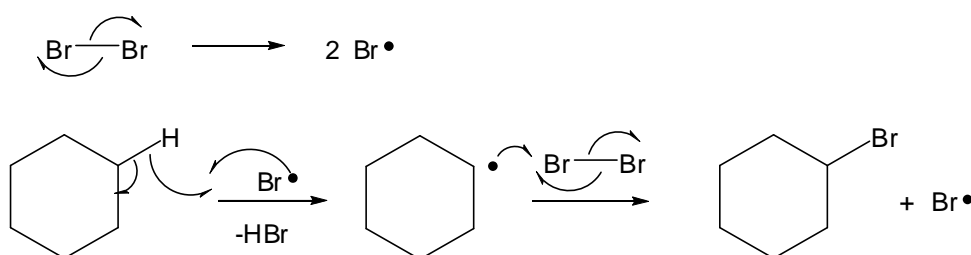
Aufgabe 3: Was entsteht bei der zweifachen Nitrierung von Diphenyl als Hauptprodukt? Begründen Sie ihre Entscheidung mechanistisch.



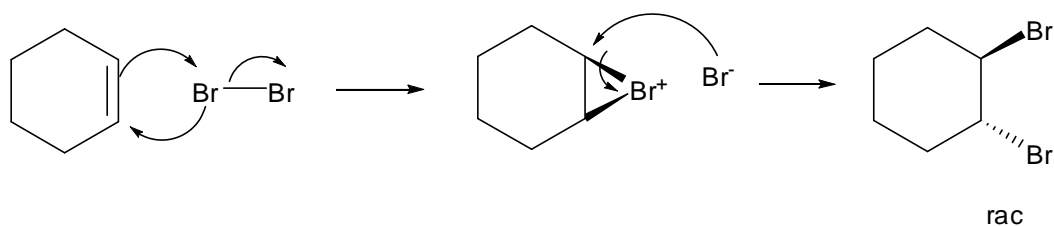
Es entsteht das zweifach nitrierte Produkt, bei dem jeder Phenylring jeweils eine Nitrogruppe trägt, da er durch den ersten Angriff bereits deaktiviert ist. Und natürlich *para*, da die Ph-Gruppe aktivierend und somit *para*-dirigierend ist.

Aufgabe 4: Vergleichen Sie Cyclohexen, Cyclohexa-1,3-Dien und Benzol in ihrer Reaktivität gegenüber Brom. Geben Sie den Mechanismus der Reaktion von Brom mit Cyclohexan und mit Cyclohexen an, was entsteht bei der Reaktion von Brom mit Cyclohexa-1,3-dien und Benzol? Begründen Sie die Sonderstellung von Benzol.

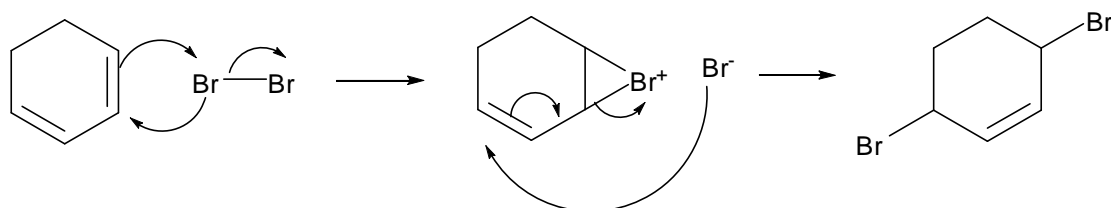
Cyclohexan reagiert radikalisch:



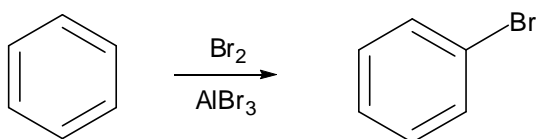
Cyclohexen reagiert unter Addition:



Cyclohexadien reagiert ebenfalls unter Addition, es entsteht 1,4-Dibromcyclohexen:



Das Brom greift deswegen die Doppelbindung an, die dann reinklappt und das Bromoniumion öffnet, da hier die sterische Hinderung für den Angriff erheblich kleiner ist.

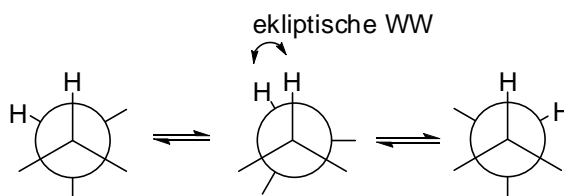


Benzol reagiert erheblich langsamer und benötigt einen Katalysator, da während der Reaktion die Mesomerie aufgehoben wird, die immerhin ~150 kJ/mol beträgt (die Addition von Brom

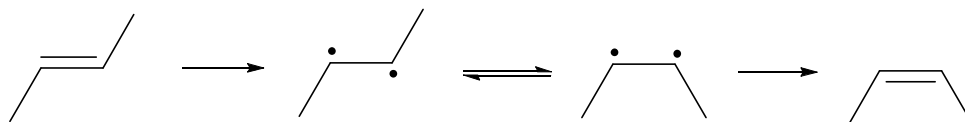
an die Doppelbindung eines normalen Olefins ist t.w. so schnell, dass man damit früher die Zahl der nichtaromatischen Doppelbindungen in einem Molekül titriert hat).

Aufgabe 5: Wie groß sind die Rotationsbarrieren um die C-C-Bindung in Ethan, Ethen und Ethin und worauf sind die Unterschiede zurückzuführen?

Ethan: ~ 12 kJ/mol: es muss die ekliptische Wechselwirkung überwunden werden:

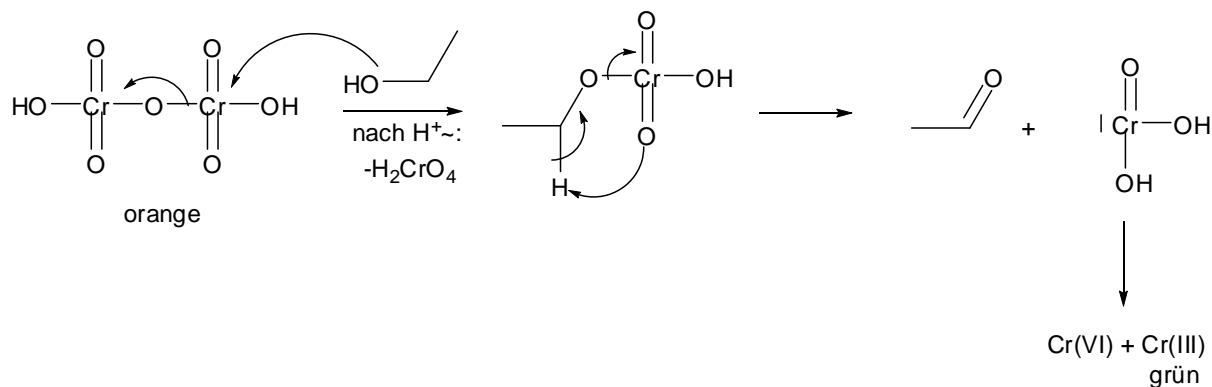


Ethen: ~ 260 kJ/mol: es muss die π -Bindung gebrochen werden:



Ethin (Acetylen): Hier ist keine Rotation nachweisbar, da das Molekül linear ist.

Aufgabe 6: Was ist das Prinzip des Blasröhrchentests der Polizei auf Alkohol? Formulieren Sie die ablaufende Reaktion mit mechanistischen Details.



Das Prinzip ist das hier gezeigte. Das Röhrchen ist normalerweise orange, mit Alkohol wird's grün = nicht weiterfahren.


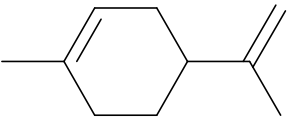
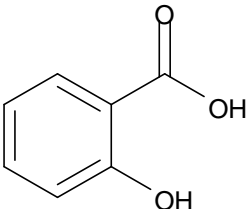
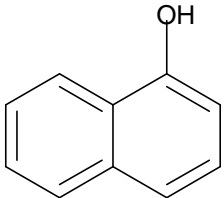

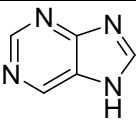

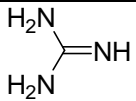
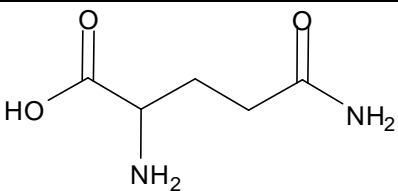
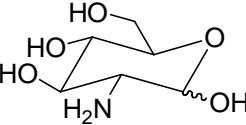
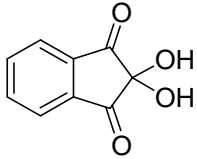
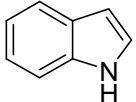
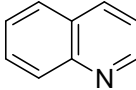
Aufgabe 7: Was ist der isoelektrische Punkt= Wo liegt der isoelektrische Punkt für eine einfache Aminosäure wie z.B. Alanin, wo für eine Aminosäure mit einer zusätzlichen Aminofunktion bzw. einer zusätzlichen Säurefunktion?

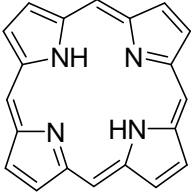

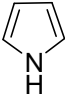
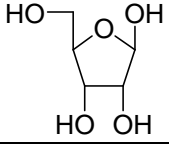
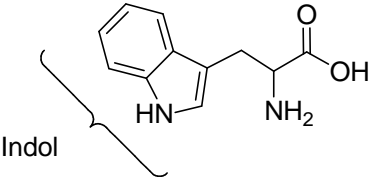
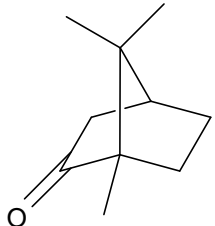
Am isoelektrischen Punkt liegt die Aminosäure elektrisch neutral vor, sie ist nicht zusätzlich protoniert bzw. deprotoniert. Für Alanin liegt er bei etwa 6. Für eine Aminosäure mit einer weiteren Säurefunktion, z.B. Asparaginsäure, liegt er im weiter sauren. Denn für die Neutralität muss die zusätzliche Säurefunktion ebenfalls protoniert vorliegen. Dafür sind mehr H^+ notwendig: iP= 2.8.

Für eine Aminosäure mit einer weiteren Aminfunktion, z.B. Lysin, muss diese ebenfalls deprotoniert werden, dafür ist mehr Base notwendig und daher liegt der iP im Basischen:

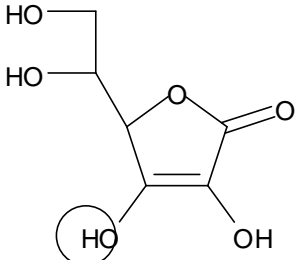
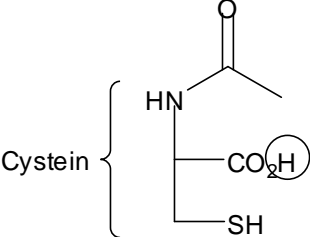
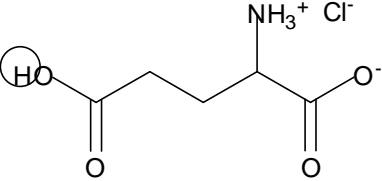
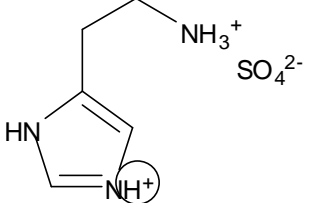
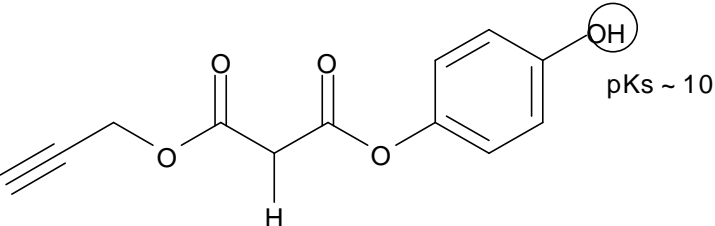
iP = 9.7.

Aufgabe 8: Strukturformeln

Isopren		Limonen	
Salicylsäure		α -Naphthol	
Pyrimidin		Methylmercaptan	$—SH$
Purin		Furan	
Guanidin		Glutamin	
Glucosamin		Ninhydrin	
Indol		Chinolin	

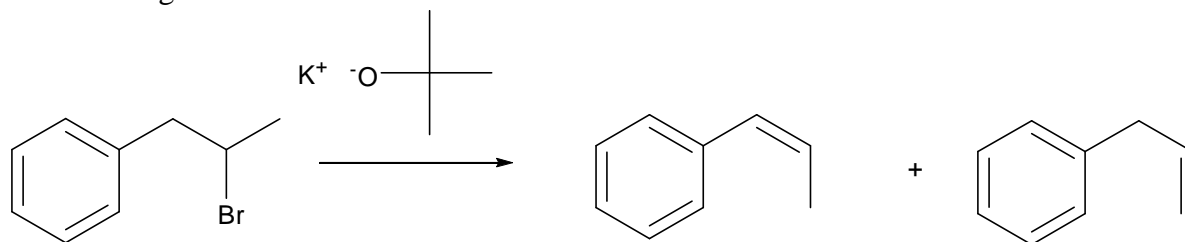
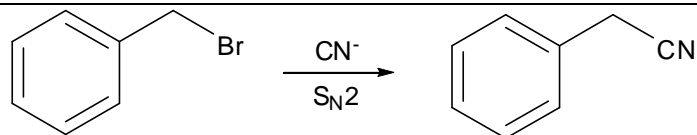
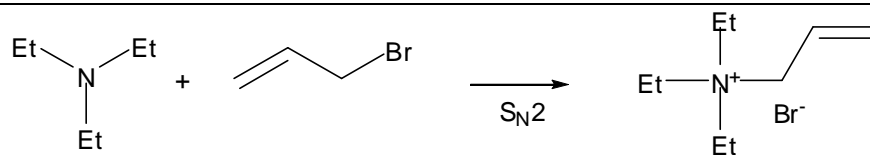
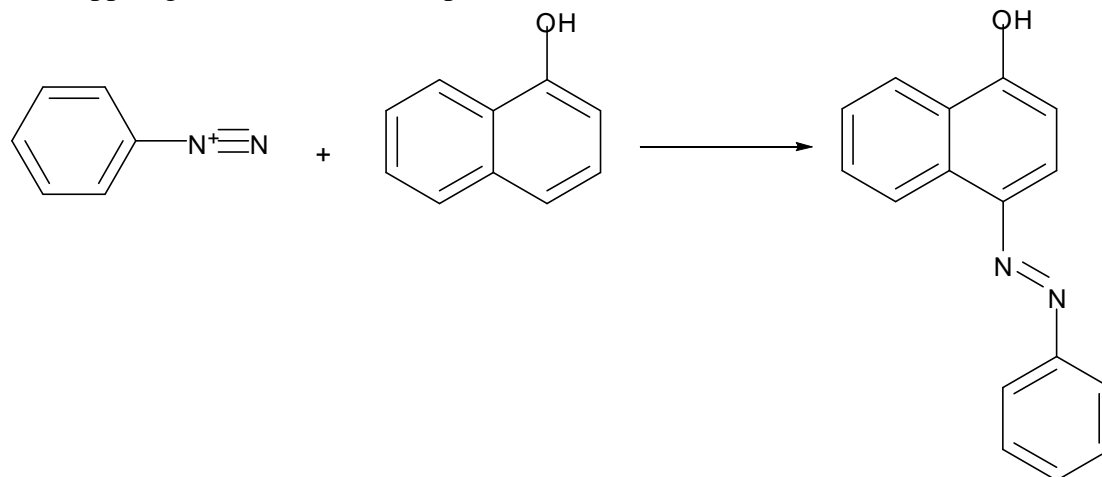
Porphyrin		Thiophen	
Pyrrol		Ribose	
Tryptophan		Campher	

Aufgabe 9: Kennzeichnen Sie in den folgenden Verbindungen das acideste Proton bzw. die acidesten Protonen durch Einkreisen und geben Sie deren pK_s -Werte an. Geben Sie einen systematischen Namen oder einen eindeutigen Trivialnamen für die jew. Verbindung an.

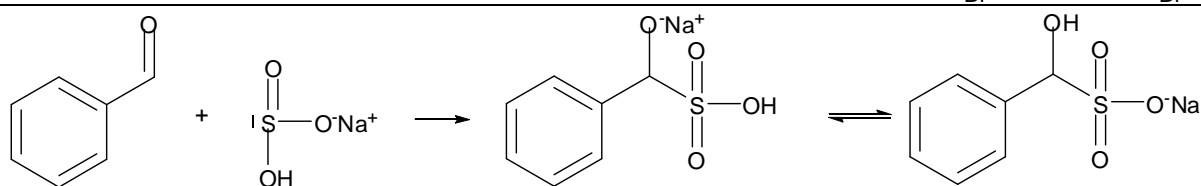
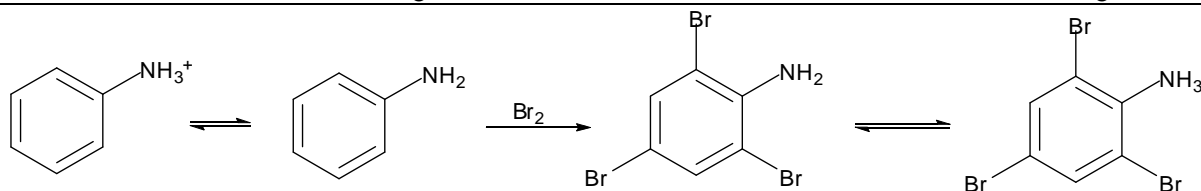
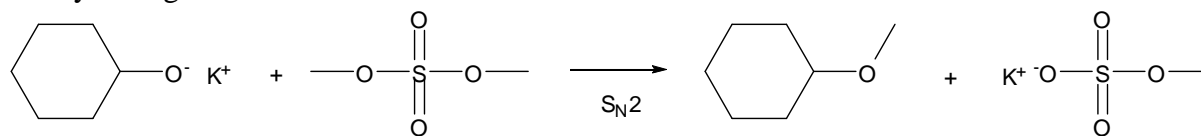
 $pK_s = 4.2$ Ascorbinsäure	 $pK_s \sim 2$ N-Acetylcystein
 $pK_s \sim 5$ Glutaminsäure-hydrochlorid	 $pK_s \sim 7$ 2-Imidazolium-ethylammoniumsulfat
 $pK_s \sim 10$ 4-Hydroxyphenyl-prop-2-in-malonat	

Aufgabe 10: Was passiert?

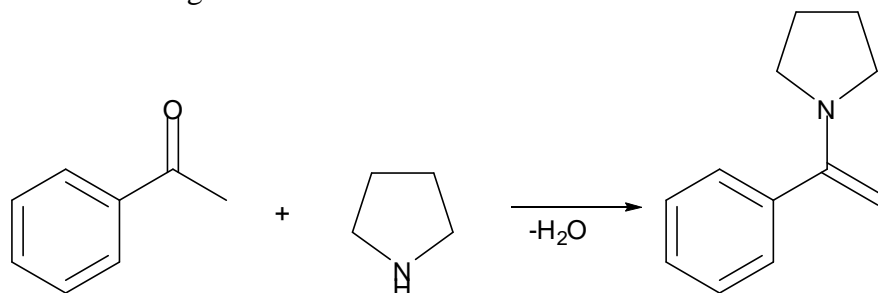
Eliminierung:

Azokupplung bzw. $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ = elektrophile aromatische Substitution

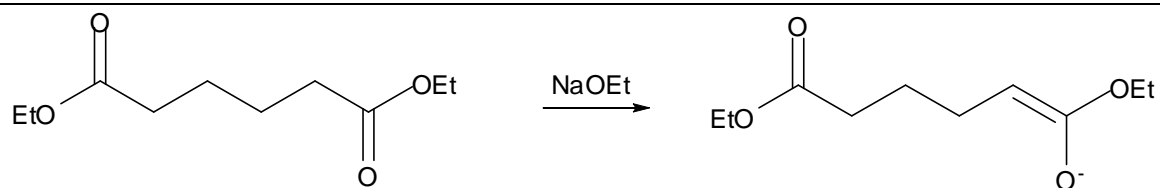
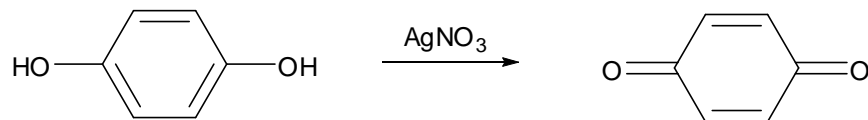
Methylierung eines Alkoholats:



Enaminbildung:



Oxidation:



intramolekulare Claisen-Kondensation
(= Dieckmann-Kondensation)

