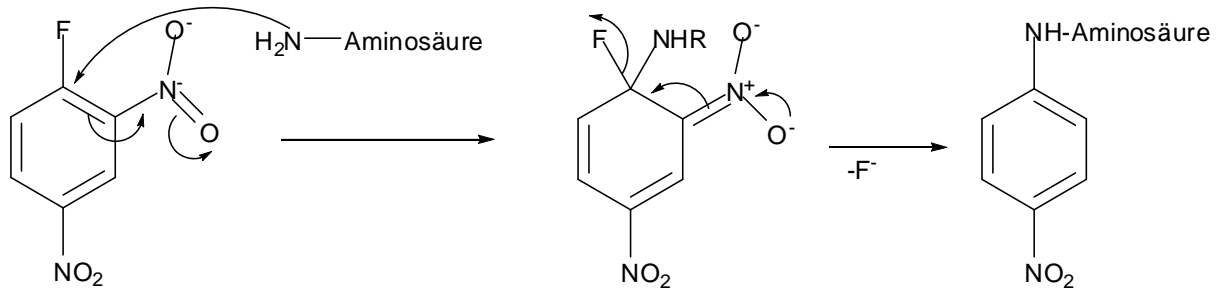


## Eingangsklausur Bio, 16.8.2005, Nachklausur

Aufgabe 1: Formulieren Sie die ablaufenden Reaktionen (ohne Mechanismus) bei:

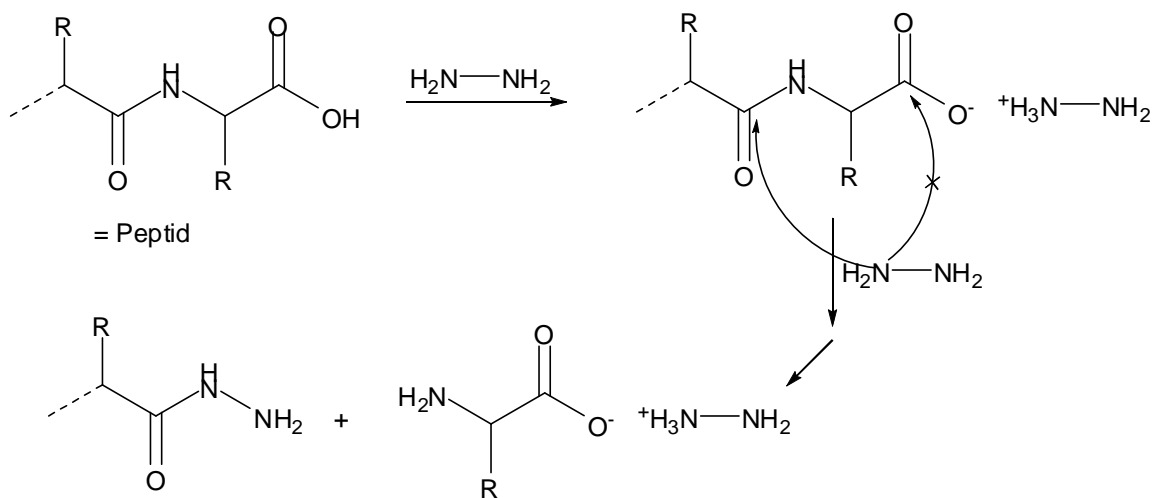
a) Endgruppenbestimmung nach Sanger

Ein kurzer Mechanismus sei gestattet:



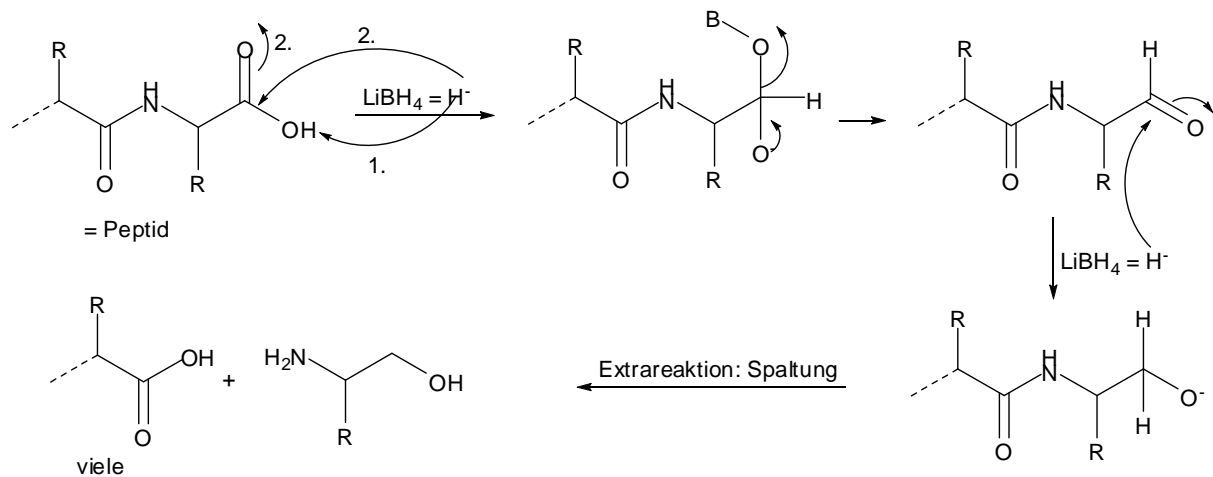
b) Bestimmung der C-terminalen Endgruppen

1.:



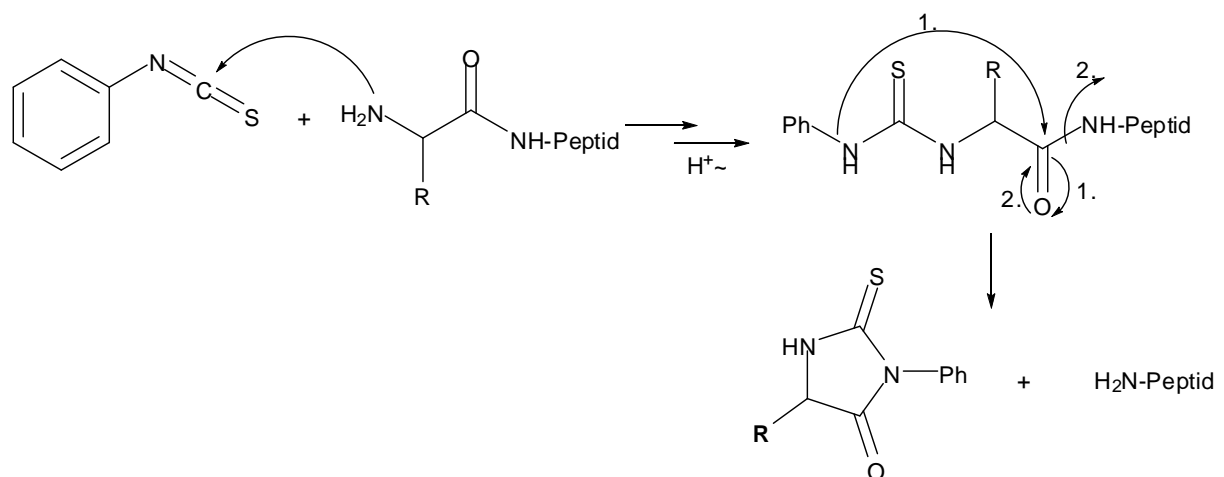
Bei der Hydrazinolyse ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 = \text{Hydrazin}$ ) erhält man viele Aminosäuren, an die das Hydrazin gebunden und so ein Amid gebildet hat, und nur eine Aminosäure liegt noch als Salz bzw. als Säure vor. Das ist die terminale AS (Analyse dann z.B. via Elektrophorese).

2.:



Man erhält nach der Reduktion der endständigen Carbonsäure (wegen der Amidmesomerie können die Amide nicht reduziert werden) nur die endständige Carbonsäure als Alkohol. Damit hat man nach der Spaltung sämtlicher Amidbindungen viele Aminosäuren und einen einzigen Aminoalkohol vorliegen → Trennmöglichkeit und Analyse.

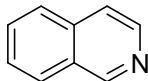
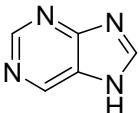
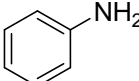
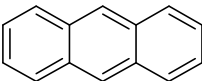
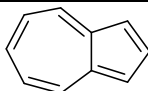

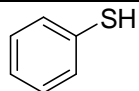
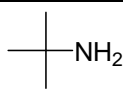

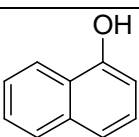

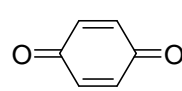
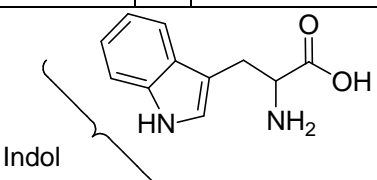
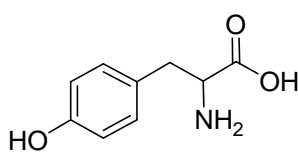
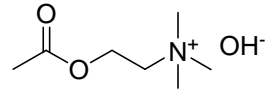
### 3. Edman-Abbau



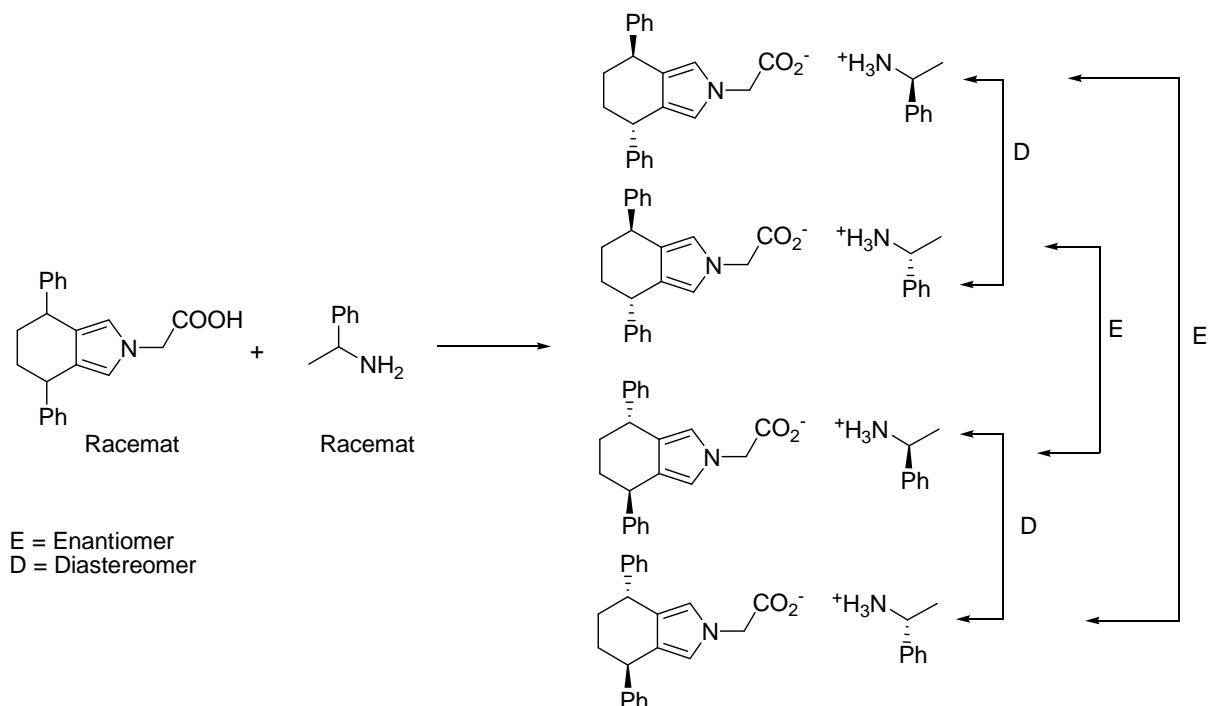
Man hat am Ende eine Aminosäure, die an diesem 5-Ring (einem Thioxoimidazolidinon) hängt, das restliche Peptid wird so abgespalten. Das kann man öfters machen um somit die Aminosäuresequenz zu erhalten (geht sogar maschinell mit einem Roboter).

Der Mechanismus hier ist die abgekürzte und zur Klausur zugelassene Version.

Aufgabe 2: Strukturformeln

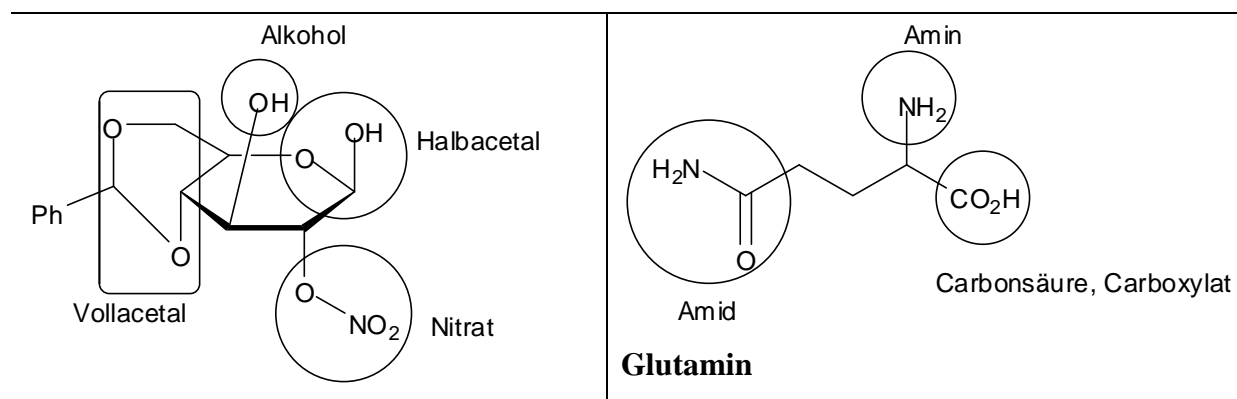
a)		b)		c)		d)	
e)		f)		g)		h)	
i)		j)		k)		l)	
m)				n)			
p)							

Aufgabe 3: Wieviele unterschiedliche Verbindungen können maximal entstehen, wenn 1-Phenylethylamin mit einem racemischen Gemisch einer chiralen Carbonsäure reagiert? Geben Sie die stereochemisch korrekten Strukturen an und sagen Sie, in welcher stereochemischen Beziehung diese jeweils zueinander stehen. (das ist die richtige Aufgabenstellung – eine optisch inaktive chirale Carbonsäure gibt es nicht. Hier sollte gesehen werden, dass das Amin mit dem Racemat einer chiralen Carbonsäure umgesetzt wird. Denn das Racemat ist insgesamt natürlich optisch inaktiv.)

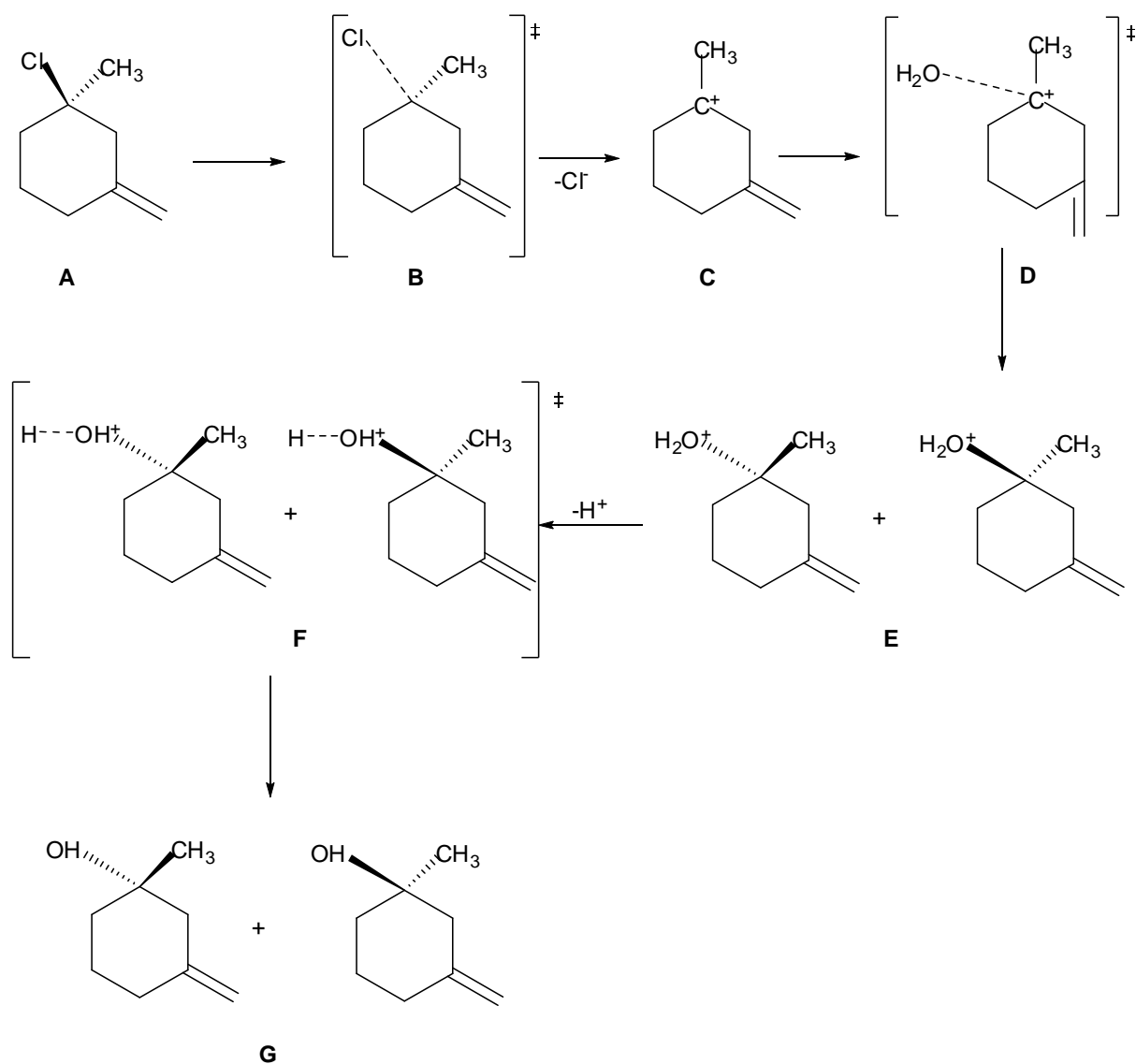


#### Aufgabe 4: Funktionelle Gruppen + Namen

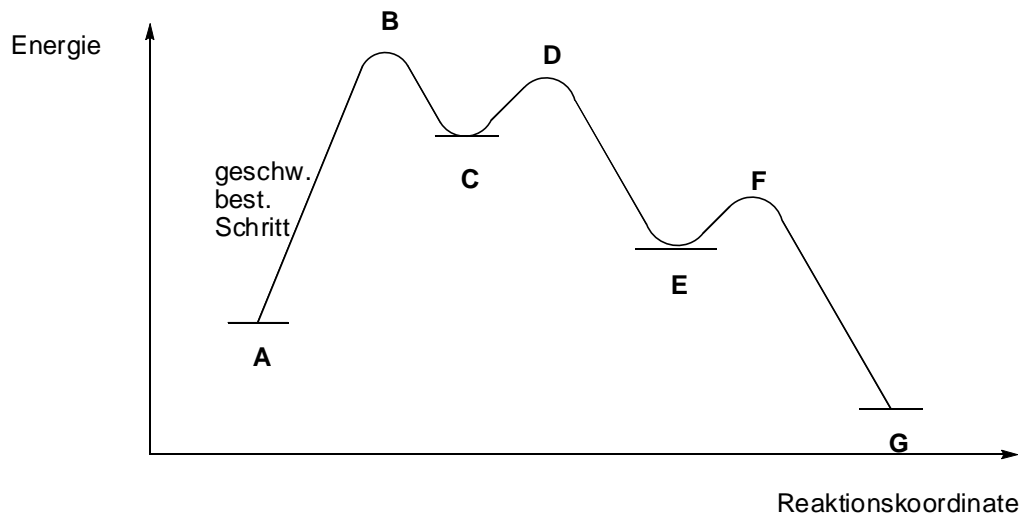
<p>(subst.) Phenol</p> <p>Olefin</p> <p>Lacton</p> <p><b>Cumarin</b></p>	<p>Disulfid</p> <p>Amid bzw. Lactam</p>
<p>Anhydrid</p> <p>Olefin</p> <p>Epoxid</p>	<p>Lacton</p> <p>Olefin</p> <p>Nitril</p>



Aufgabe 5: Was kommt raus? Diskussion des Energieprofils (bei dieser offensichtlichen  $S_N1$ -Reaktion, da tertiäres C).

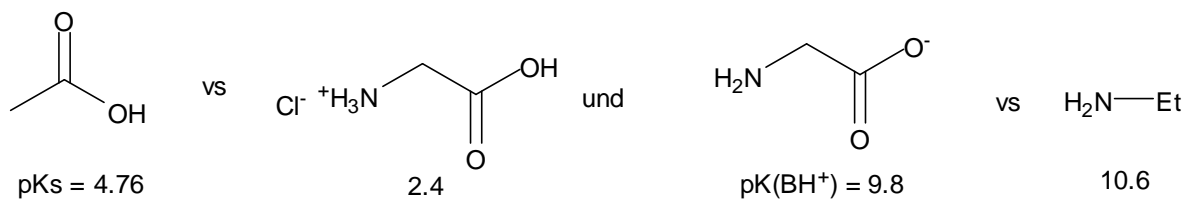


Die gestrichelten Striche geben an, dass sich hier irgendwas gerade löst. Mit einer Klammer und einem  $\ddagger$  versehene Moleküle befinden sich dann grad im Übergangszustand. Das Energieprofil dieser  $S_N1$ -Reaktion, dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt (mit der höchsten Aktivierungsenergie) der gleich erste Schritt von **A** nach **B** ist.



Es entsteht das Racemat.

**Aufgabe 6:** Vergleichen Sie die Acidität der  $\text{COOH}$ -Gruppe des Glycin-hydrochlorids mit Essigsäure und die Basizität der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Glycinanions mit der von Ethylamin. Geben Sie Zahlenwerte der  $\text{pK}_a$ -Werte des Glycins an und begründen Sie die Abweichungen von den  $\text{pK}_a$ -Werten der Vergleichsverbindungen.



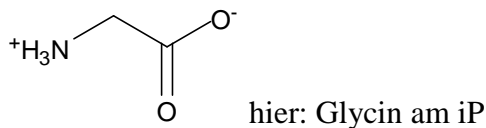
Das Glycinhydrochlorid (= HCl-Salz des Glycins) ist saurer als Essigsäure, da die  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe als elektronenziehender Substituent wirkt (wegen der positiven Ladung) und daher auch die Elektronen der  $\text{COOH}$ -Gruppe und auch der O-H-Bindung zu sich zieht. Damit wird diese geschwächt und das  $\text{H}^+$  kann leichter abgespalten werden = saurer.

Das  $\text{NH}_2$  des Glycins ist nicht so basisch wie das des Ethylamins (daher der niedrigere  $\text{pK}(\text{BH}^+)$ -Wert). Denn die  $\text{COO}^-$ -Gruppe ist ebenfalls eine elektronenziehende Gruppe. Sie zieht alle Elektronen und auch die des freien Elektronenpaares des N's an. Somit kann das N die Elektronen nicht mehr so leicht abgeben, es ist weniger basisch als Ethylamin. Dieses erfährt durch den +I-Effekt der Ethylgruppe sogar noch eine Steigerung der Basizität gegenüber Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ).

b) Was ist der isoelektronische Punkt (iP) und wie kann er berechnet werden?

$$\text{iP} = \frac{\text{pKa1} + \text{pKa2}}{2}$$

Berechnen kann man den iP durch die halbe Summe der beiden pKs-Werte der Aminosäure (also der Säure + des Ammoniums). Am iP liegt die Aminosäure formal ungeladen vor:



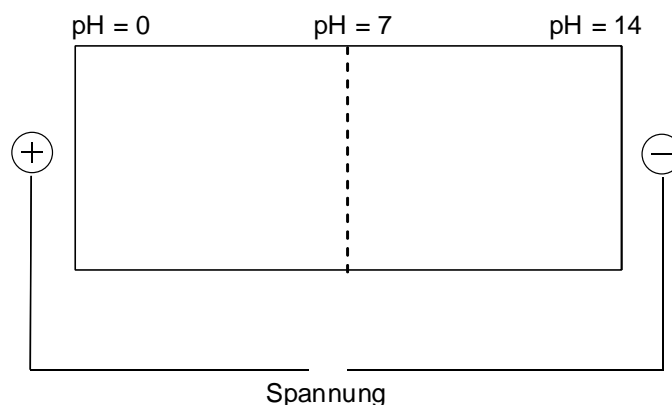
Für Glycin wäre der iP also  $(2.4 + 9.8)/2 = 6.1$ .

c) Was versteht man unter Elektrophorese

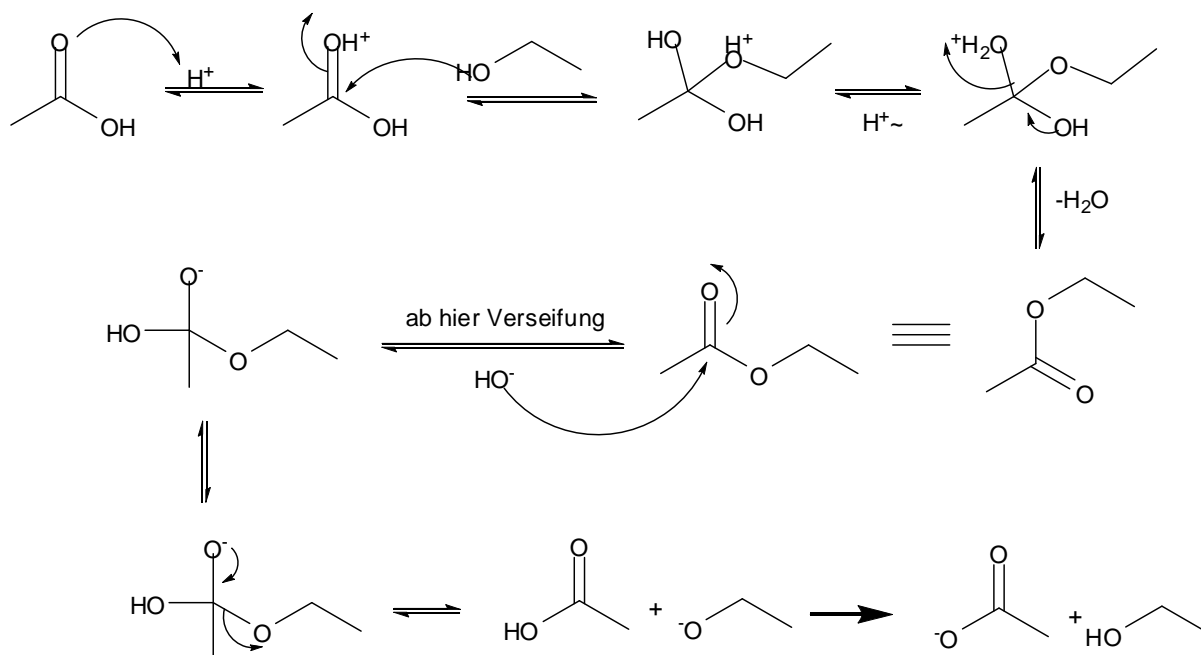
Unter Elektrophorese versteht man die Trennung von Aminosäuren, hervorgerufen durch eine elektrische Spannung. Denn wenn die Aminosäuren in einem Medium sind, dessen pH nicht ihrem iP entspricht, so ist sie nach außen hin nicht neutral und bewegt sich im elektrischen Feld. Auf der Elektrophoreseplatte ist dann ein pH-Gradient angelegt, das heißt, der pH steigt oder sinkt, je weiter sich die Aminosäure bewegt. An dem Punkt, an dem der pH dem iP entspricht, liegt die Aminosäure nach außen hin ungeladen vor und bewegt sich nicht weiter. So können Aminosäuren, der iP jeder Aminosäure ist anders, getrennt und identifiziert werden.

Glycin liegt bei  $\text{pH} = 7$  anteilig als  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  vor. Es ist also negativ geladen und wird daher nach links gezogen. Bei  $\text{pH}=6.1$  (also dem iP) wird es vollständig am N protoniert und liegt dann als  $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  vor, also nach außen hin ungeladen, und bleibt dort liegen.

Hier der prinzipielle Aufbau:



**Aufgabe 7:** a) Formulieren Sie den Mechanismus der Veresterung von Essigsäure mit Ethanol und den der alkalischen Verseifung von Ethylacetat. Vergleichen Sie beide Mechanismen und nennen Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede.

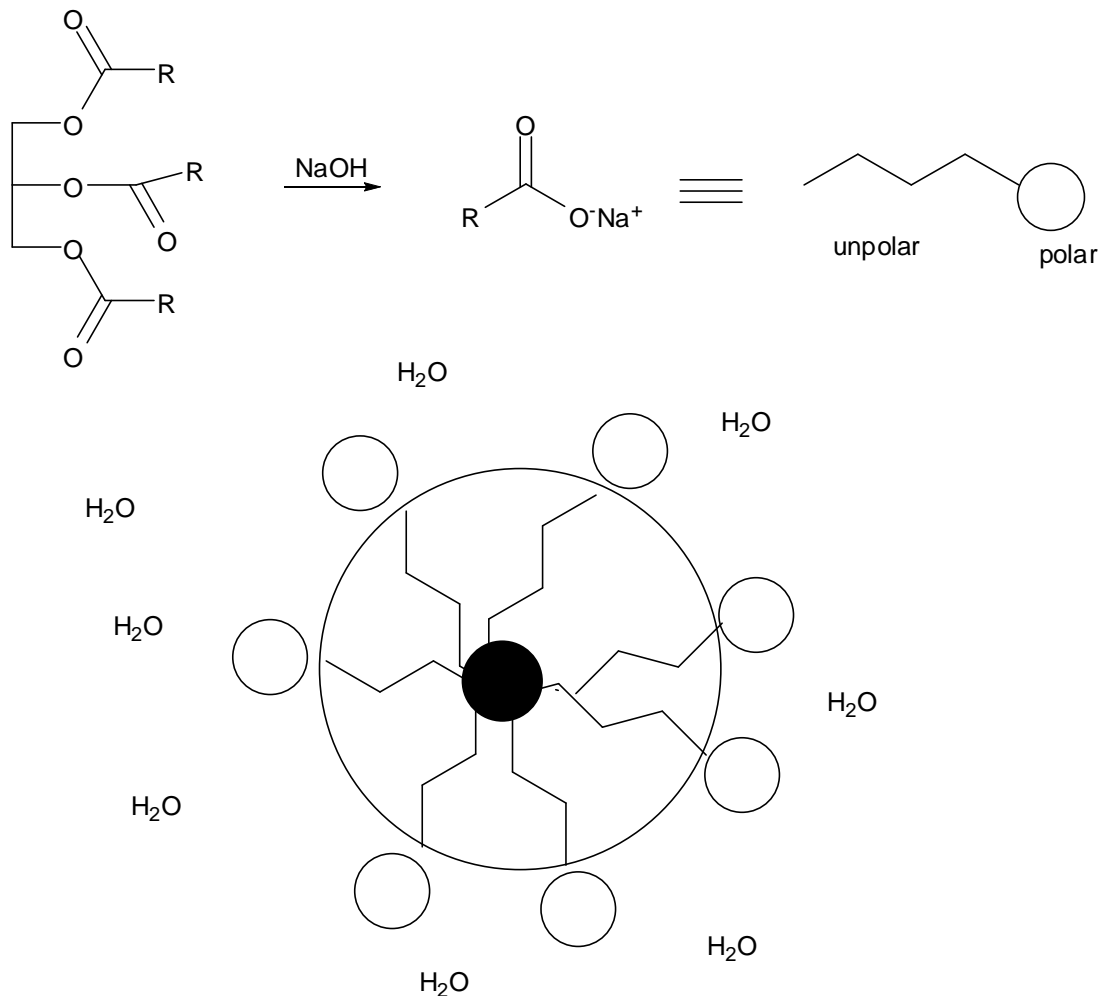


Alle Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, sowohl bei der Veresterung wie auch bei der Verseifung. Der letzte Schritt der Verseifung ist allerdings quasi irreversibel, da der pKs-Wert der Säure etwa 5 beträgt, der des Alkohols etwa 16. Daher liegt das Gleichgewicht zu  $10^{16-5} = 10^{11}$  auf der Seite des protonierten Alkohols und der deprotonierten Säure.



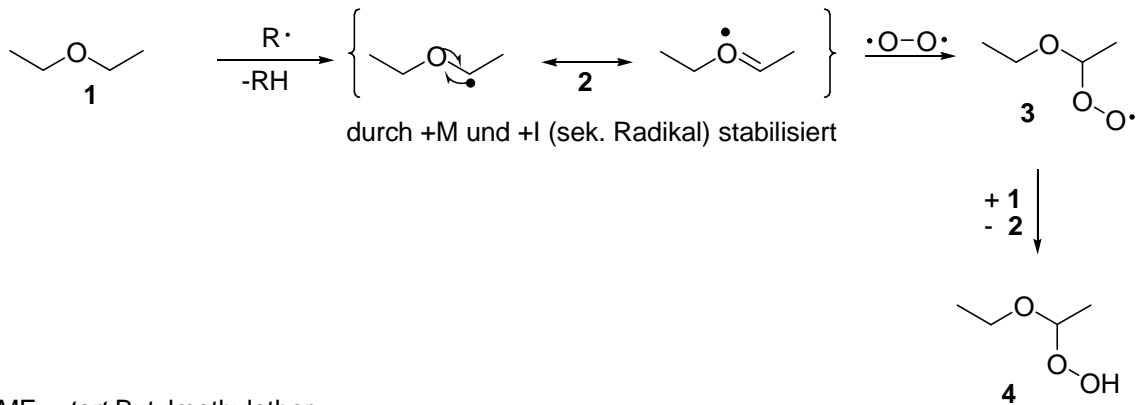
## b) Was ist Seife, Herstellung und Wirkprinzip.

Seife erhält man durch die Verseifung von Fetten, also von Estern des Glycerins. Es entsteht ein Alkalisalz einer Säure, die also einen polaren und einen unpolaren Rest enthält. Dreck bzw. Fette sind unpolar (hier fett gezeichnet) und binden per van-der-Waals-Bindungen an den unpolaren Teil der Seife. Der polare Teil, nach außen hin gerichtet, bindet an Wasser, somit ist Dreck bzw. Fett „wasserlöslich“.

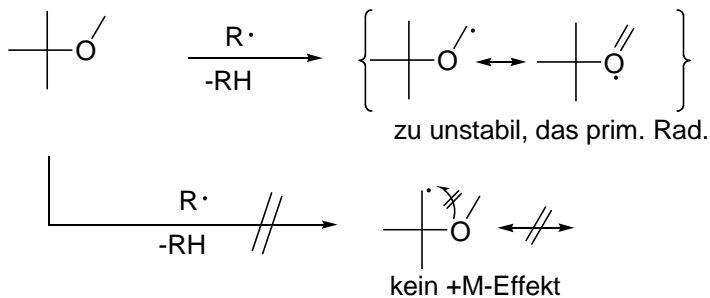


Aufgabe 8: Was entsteht beim Stehenlassen von Diethylether an Luft, warum passiert nichts bei tert-Butylmethylether?

Zuerst bildet sich durch irgendeinen Radikalstarter aus **1** das sekundäre und durch den Sauerstoff +M-stabilisierte Radikal **2**. Dieses reagiert mit einem Molekül Sauerstoff zum Peroxoradikal **3**, das dann als neues Radikal R· aus **1** das Radikal **2** erzeugt und selber zu **4** wird.



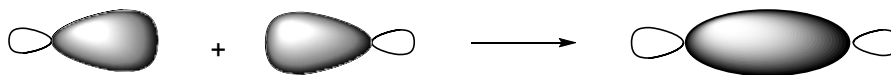
TBME = *tert*-Butylmethylether:



Bei TBME geht das nicht. Denn hier kann sich kein stabiles Radikal bilden.

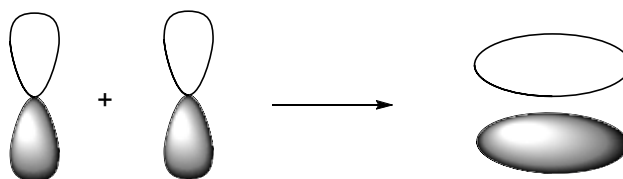
Aufgabe 9: Was sind  $\sigma$ -, was  $\pi$ -Bindungen, wie kommen Sie zustande, was sind die Rotationsbarrieren um die Bindungen bei Ethan, Ethen, Ethin.

$\sigma$ -Bindungen kommen zustande, wenn zwei  $\sigma$ -Orbitale miteinander überlappen:



$\sigma$ -Bindungen sind rotationssymmetrisch bezüglich der Kern-Kern-Verbindungsachse.

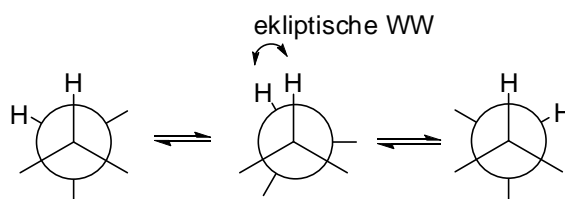
$\pi$ -Bindungen kommen zustande, wenn zwei p-Orbitale miteinander überlappen:



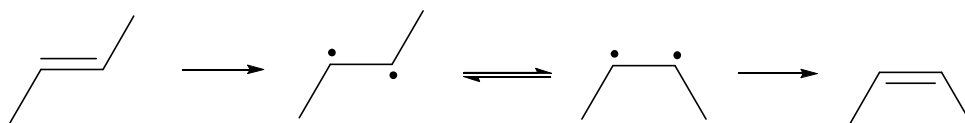
$\pi$ -Bindungen sind antisymmetrisch bzgl. der Kern-Kern-Verbindungsachse.

Rotationsbarrieren:

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



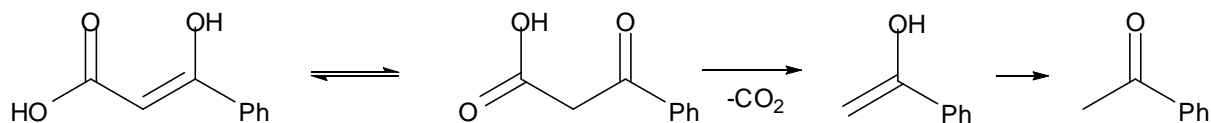
Ethen: ~ 260 kJ/mol: es muss die  $\pi$ -Bindung gebrochen werden:



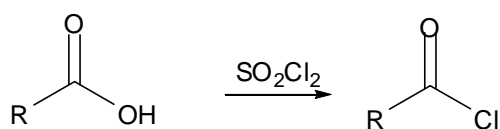
Ethin (Acetylen): Hier ist keine Rotation nachweisbar, da das Molekül linear ist.

### Aufgabe 10: Was passiert?

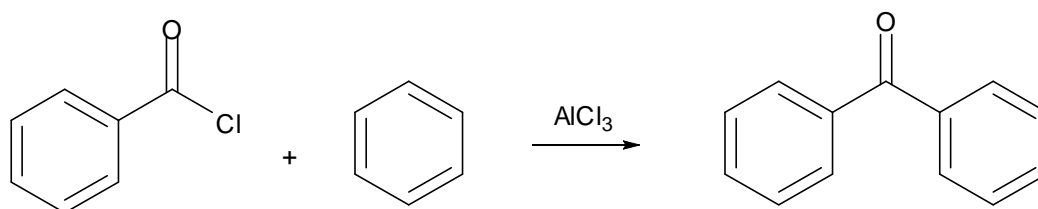
Decarboxylierung:



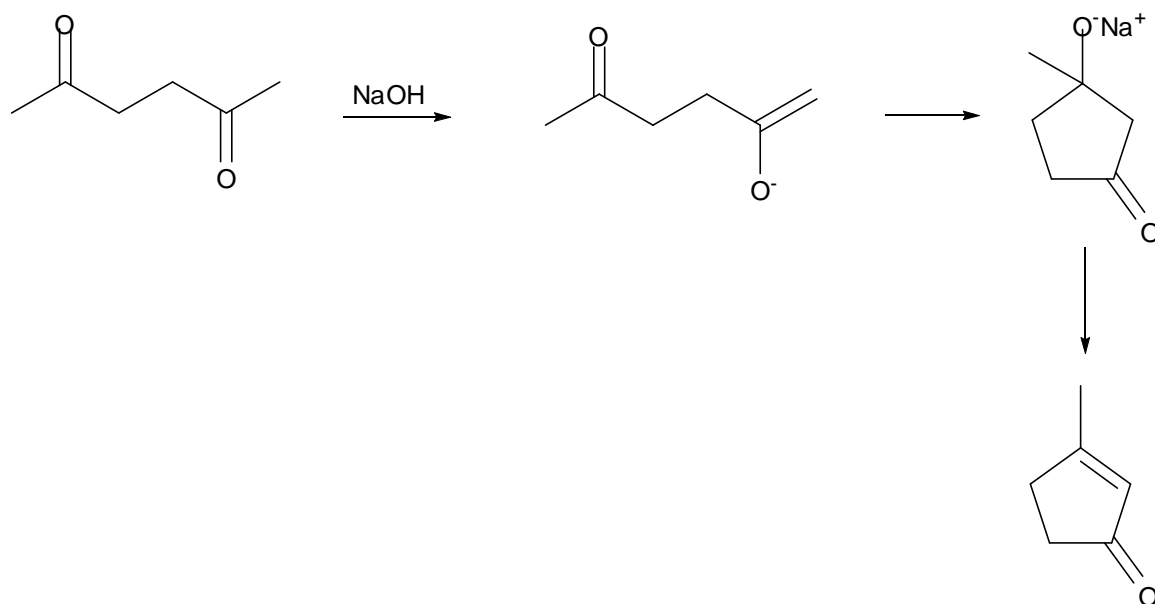
Säurechloridbildung:



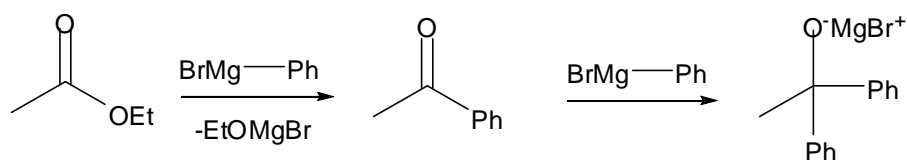
Friedel-Crafts-Acylierung



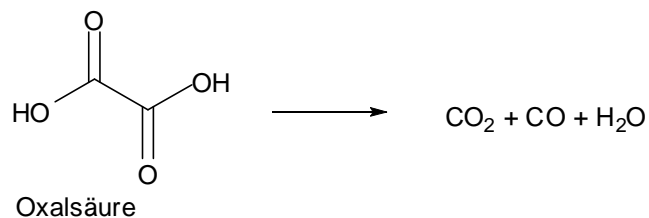
Intramolekulare Aldolkondensation:



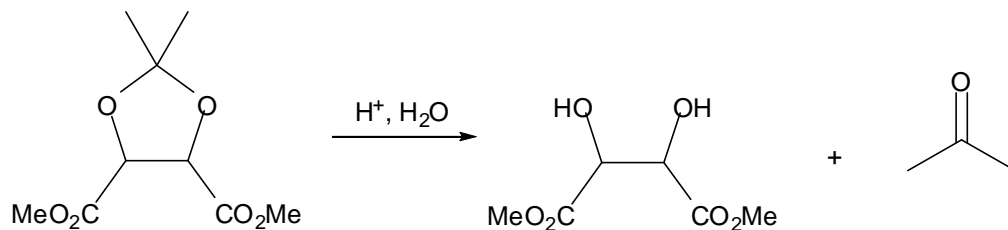
Doppelte Grignard-Addition:



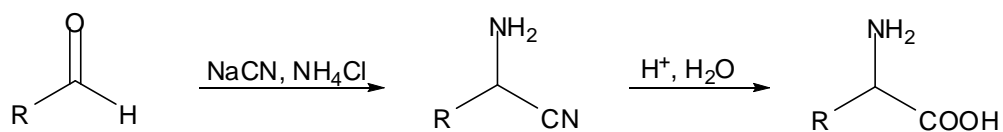
Zerfall der Oxalsäure:



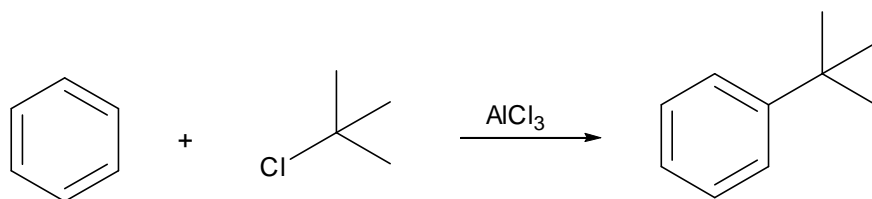
Spaltung eines Acetals im Sauren:



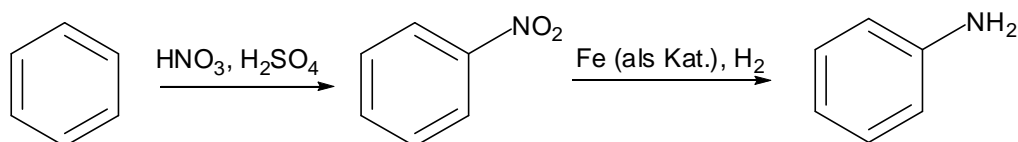
Zuerst Aminocyanierung, dann Nitrilhydrolyse:



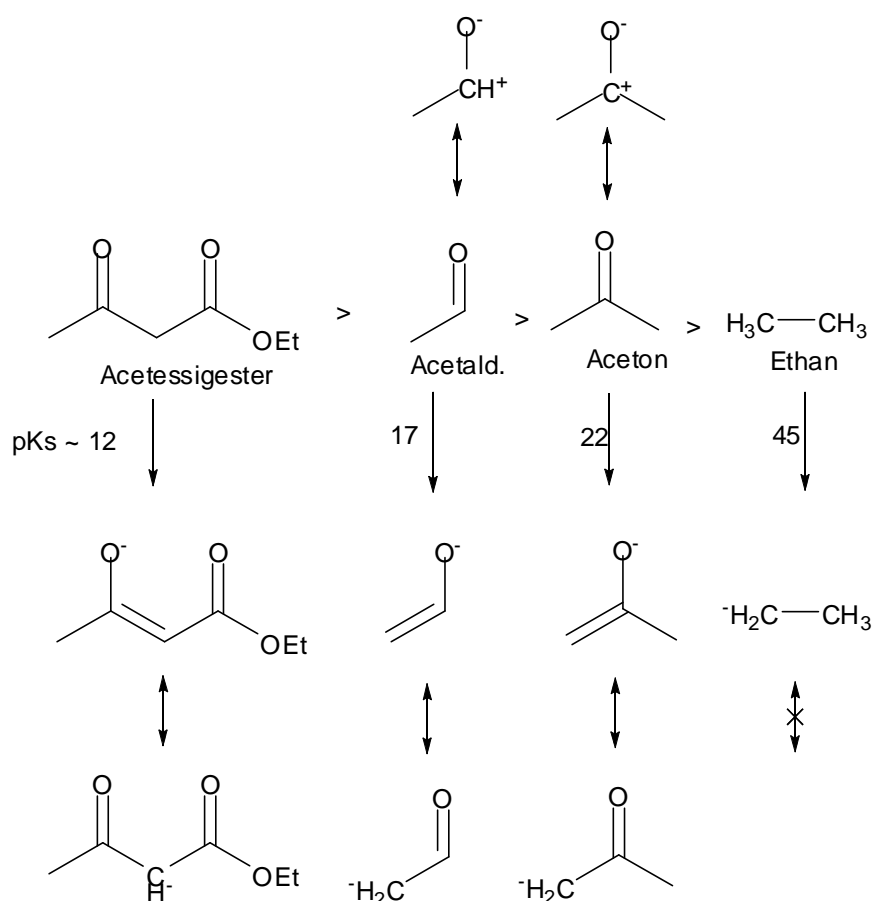
*tert*-Butylierung = S<sub>N</sub>1-Reaktion, Friedel-Crafts-Alkylierung



Zuerst Nitrierung, dann Reduktion der Nitrogruppe zum Amin:



Aufgabe 11: Aciditäten von den folgenden Molekülen einreihen



Acetessigester ist das acideste, da hier das stabilste Anion entsteht. Es wird durch den hier gezeigten + noch weitere Grenzformeln (z.B. Doppelbindung zum rechten C=O) stabilisiert. Nicht so gut stabilisiert ist Acetaldehyd. In Aceton ist allerdings die mesomere Grenzformel des nicht deprotonierten Acetons stabiler, denn die positive Ladung wird durch die weitere

Me-Gruppe (+I-Effekt) stabilisiert. Somit ist Aceton insgesamt stabiler als Acetaldehyd und nicht so leicht zu deprotonieren. Ethan verfügt über keinerlei Stabilisierung, wenn es deprotoniert wird. Daher ist es am unacidesten.

Aufgabe 11: Wie wird  $\alpha$ -D-Methymannopyranosid methyliert?

Den Rest des Zuckers spar ich mir. Hier die zwei Möglichkeiten. Gespalten wird die Bindung wieder vice versa.

