

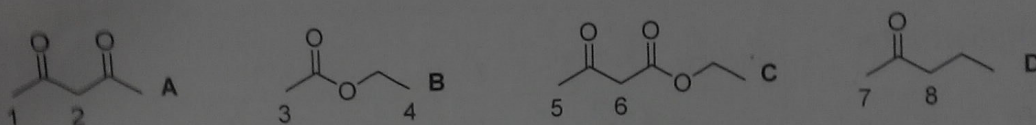
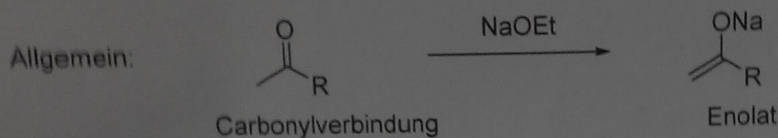
Bei Aufgaben 1-3 muss je eine Antwort pro Kästchen eingetragen werden; bei Aufgabe 4 gibt es mehrere zutreffende Antworten in der Tabelle. Jede richtige Antwort im Kästchen ergibt +1 Punkt. Jede falsche Antwort im Kästchen bei Aufgaben 1,2 und 4 ergibt -1 Punkt. Keine/fehlende Antwort im Kästchen ergibt 0 Punkte. Bei Aufgabe 3 gibt es keine Minuspunkte.

Aufgabe 1

(11 Punkte)

2

Folgende Carbonylverbindungen **A-D** werden mit der Base Natriumethanolat umgesetzt, wobei sich ein entsprechendes Enolat bilden kann.



a) Welche Position lässt sich bei jeder Substanz **A-D** jeweils am leichtesten deprotonieren?

Nummer:

+	+	+	-
2	3	6	8
A	B	C	D

 2

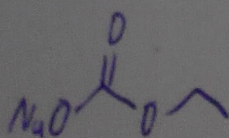
b) Welche Verbindung aus **A-D** zeigt die höchste Reaktivität bezüglich der Enolat-Bildung?

C 0

c) Begründen Sie Ihre Wahl anhand einer kurzen Stellungnahme zu jeder Verbindung bzw. einem Vergleich. (4 P.)

Verbindung A bildet zwar auch sehr gut ein stabiles Enolat, jedoch wird bei der Verbindung C die meiste
Der Übergangszustand
Die Stabilität des Übergangszustandes entscheidet über die Reaktivität
C besitzt die meisten mesomeren Grenzstrukturen im Übergangszustand im Vergleich zu A, B und D. Daher ist es am reaktivsten.

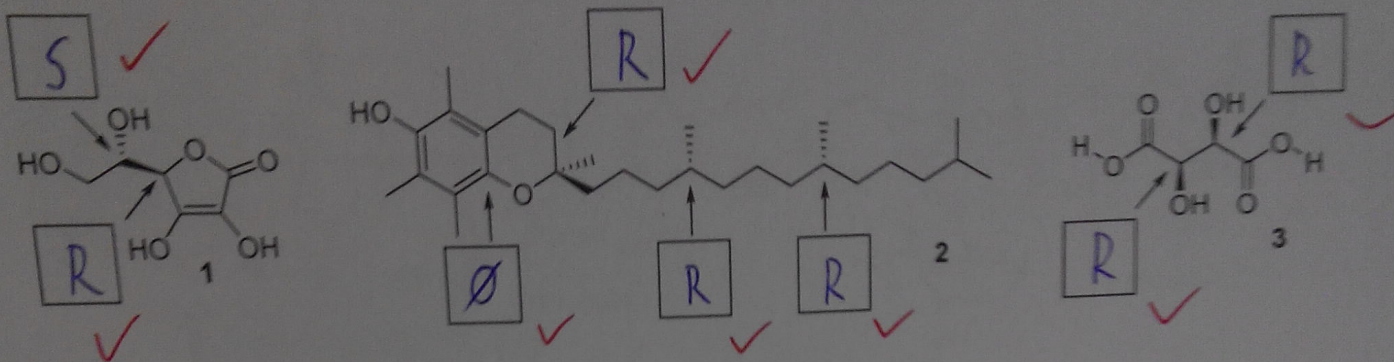
c) Zeichnen Sie die Struktur des überwiegend gebildeten Enolats aus Verbindung **C**. (2 P.)



0

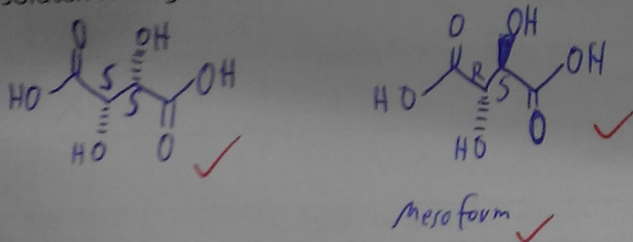
0

a) Bestimmen Sie die absolute Konfiguration aller stereogenen Zentren. Tragen Sie „R“ bzw. „S“ für entsprechende stereogene Zentren ein oder „Ø“, wenn kein stereogenes Zentrum vorliegt. (8 P.)



b) Gibt es für Verbindung 3 noch weitere Stereoisomere? Wenn ja, wie viele nicht identische Verbindungen existieren noch? Anzahl weiterer Stereoisomere zu 3: **2** (1 P.)

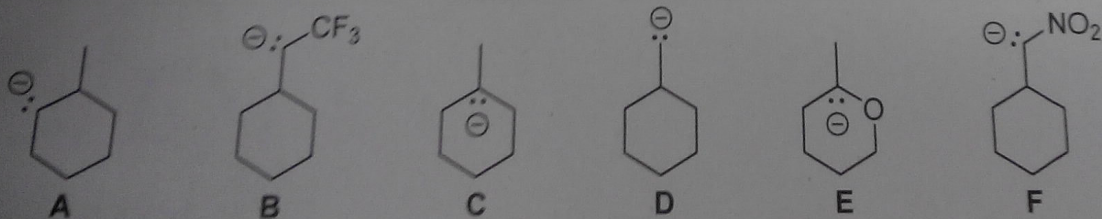
c) Welche Beziehungen haben die einzelnen Stereoisomere aus 3 zueinander? Zeichnen Sie dazu alle Stereoisomere entsprechend und benennen Sie jeweils die Beziehung zueinander. Geben Sie auch alle absoluten Konfigurationen aller Stereozentren an. (5 P.)



Alle drei sind Enantiomere.

Aufgabe 3

Ordnen Sie die folgenden Carbanionen in Reihenfolge zunehmender Stabilität. Nummer „1“ ist die niedrigste Stabilität.



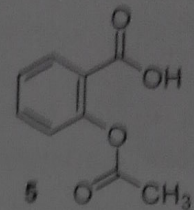
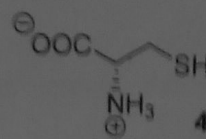
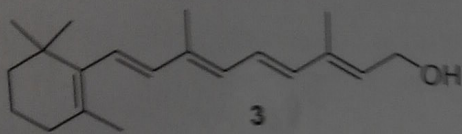
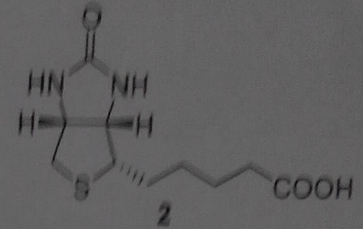
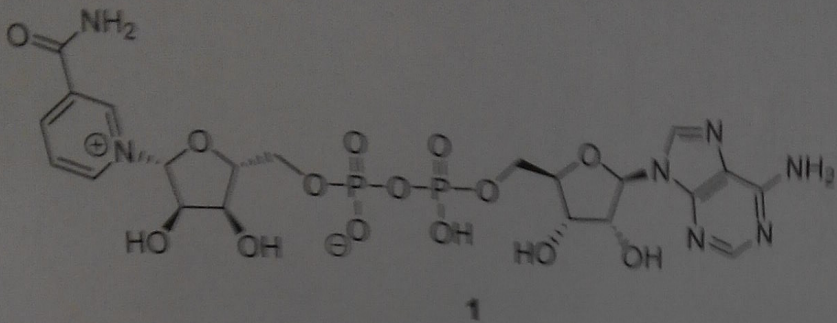
3 **4** **6** **1** **5** **2**

+ - - - - -

Aufgabe 4

5 (13 Punkte)

Die Strukturen einiger biologisch aktiver Verbindungen 1-5 sind im Folgenden gezeigt:

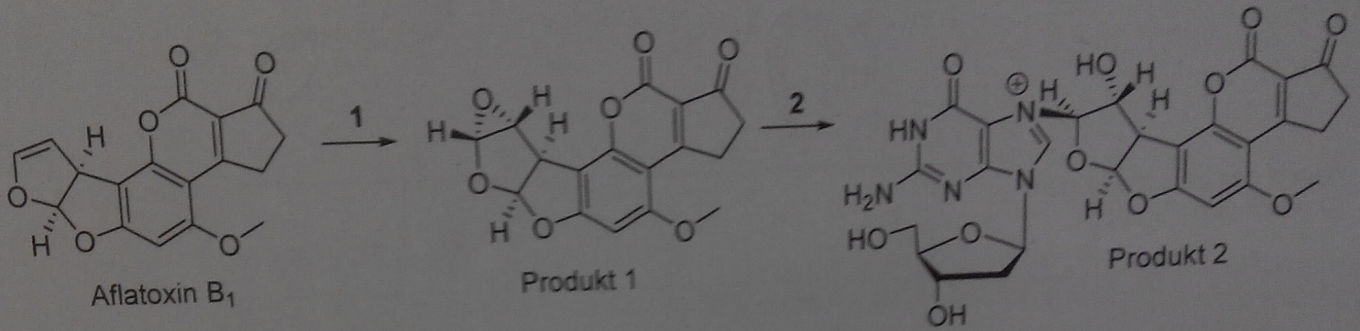


Welche der im Folgenden genannten Eigenschaften treffen zu? Mehrfachzuordnungen sind möglich.

Folgende Eigenschaft trifft zu auf Verbindung Nr.	1	2	3	4	5	
Die Verbindung kann leicht zum Aldehyd oxidiert werden.			X			+
Die Verbindung ist eine proteinogene Aminosäure.				X		+
Durch Zugabe eines primärenamins entsteht ein Salz.					X	+
Die Verbindung kann durch Reduktion mit LiAlH_4 in einen sekundären Alkohol überführt werden.						
Die Verbindung ist ein Nukleotid.					X	-
Die Verbindung ist ein Harnstoffderivat.	X					-
Die Verbindung fungiert als Acylierungsmittel.			X			
Die Verbindung ist chiral.	X	X			X	+
Die Verbindung enthält einen Pyridinring.	X					+

Aufgabe 5

Die Verbindung Aflatoxin B₁, ein Schimmelpilzgift, wirkt mutagen und kann daher Krebs erzeugen. Eine Möglichkeit, wie sich diese Wirkung erklären lässt, ist unten gezeigt.



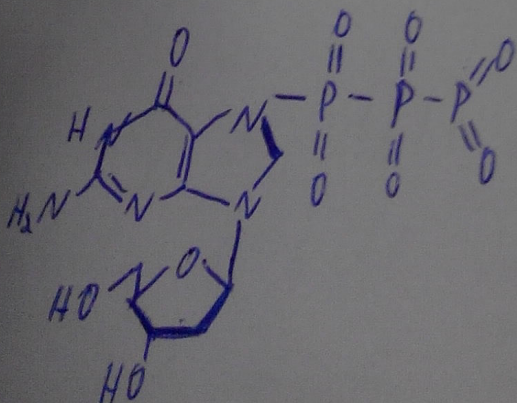
a) Um welche Mechanismen handelt es sich bei den Schritten 1 und 2? Reaktionstyp bezüglich Reaktivität (Kürzel wie E1, E2, S_EAr, S_NAr, S_N1, S_N2, A_E...) und bezüglich Produkt/Edukt-Namen (= Funktionelle Gruppe!) angeben. (4 P.) 2,5

Schritt 1: A_E ✓ Epoxidierung des Alkens: Edukt: Alken Produkt 1: Epoxid ✓
 Schritt 2: S_N1 ✗ Produkt 2: Enamin ✗

b) Aus welcher zusätzlichen größeren Einheit besteht das Addukt „Produkt 2“? Geben Sie den konkreten Substanznamen und die Substanzklassenbezeichnung dieser Einheit als vollständiges Molekül (ohne Aflatoxin B₁) an. (2 P.) OP

NAD⁺
 Reduktionsmittel

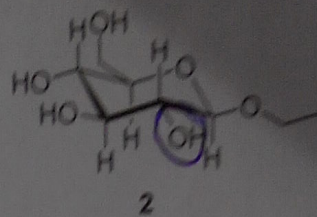
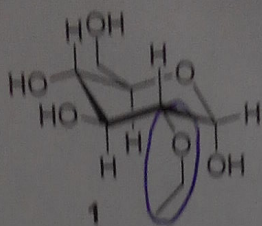
c) Zeichnen Sie zur in b) gefragten Einheit das 5'-Triphosphat dieser Verbindung und benennen Sie die damit entstandene Substanzklasse. (3 P.) OP



Aufgabe 6

(10 Punkte) ↗

Bei Verbindungen 1 und 2 handelt es sich um Derivate der D-Glucose.

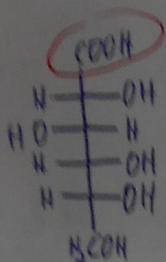


Name der entscheidenden funktionellen Gruppe:

Ester ✗

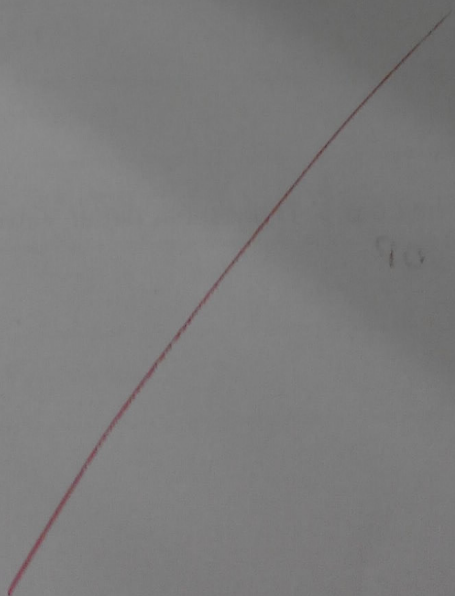
Hydroxygruppe ✗

a) Zeichnen Sie die offene Form der D-Glucose in der Fischer-Projektion. (2 P.)



b) Verbindung 1 ändert ihren optischen Drehwert in wässriger Lösung, wohingegen bei Verbindung 2 keine Änderung zu beobachten ist.

Erklären Sie diesen Befund, indem Sie die relevanten Teilstrukturen in obiger Abbildung markieren (2 P.) und die funktionellen Gruppen oben benennen (2 P.), sowie auf die Stabilitäten bzw. Reaktivitäten hinweisen, indem Sie entsprechende Reaktionen formulieren. (4 P.)



8 (17 Punkte)

Aufgabe 7

Verbindung A (Neomenthyl-*p*-toluolsulfonat) liefert beim Erhitzen mit der Base Natriumethanoat in ethanolischer Lösung ein Gemisch zweier isomerer Alkene im Verhältnis 3:1.

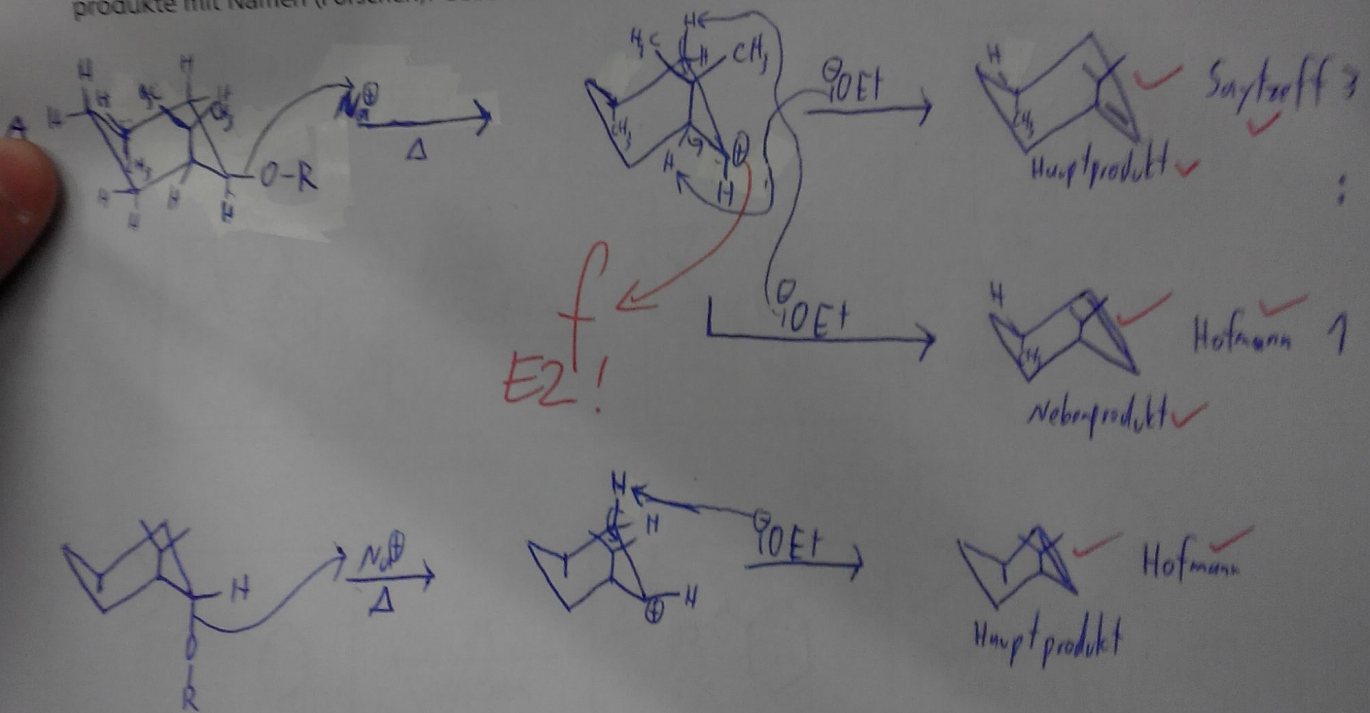
Verbindung B (Menthyl-*p*-toluolsulfonat) hingegen liefert in einer wesentlich langsameren Reaktion ausschließlich das weniger stabile der beiden Alkene.



a) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei der Alkenbildung allgemein? (1 P.)

E_2 ✓

b) Erklären Sie den obigen Sachverhalt mit Hilfe des Mechanismus der ablaufenden Reaktion. Verwenden Sie dazu aussagekräftige Darstellungen (Sesselschreibweise, Konformationsanalyse, Übergangszustand), die die drei Produktbildungen erklären und benennen Sie Haupt- und Nebenprodukte mit Namen (Forscher!). Geben Sie auch an, warum ein Produkt das Hauptprodukt ist. (12 P.)

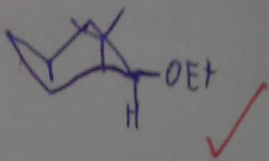


Verbindung A bildet das kinetisch günstigere Saytzeff Produkt.
 Verbindung B bildet das thermodynamisch günstigere Hofmann Produkt.
 Dies liegt an der "äquatorial, bzw. horizontal, gebundenen Abgangsgruppe."

c) Geben Sie eine kurze Begründung für die unterschiedliche Stabilität der beiden isomeren Alkene an. (1 P.)

Der Kohlenstoff mit den zwei Methylgruppen ist tertiär, daher ist es leichter aufgrund der Hyperkonjugation leichter, dort ein H^\oplus Proton abzuspalten.

d) Geben Sie die Struktur eines möglichen Nebenproduktes aus der Reaktion der Verbindung A im vorgegebenen Reaktionsmedium an. (2 P.) Welcher Reaktionstyp liegt hier vor? (1 P.)



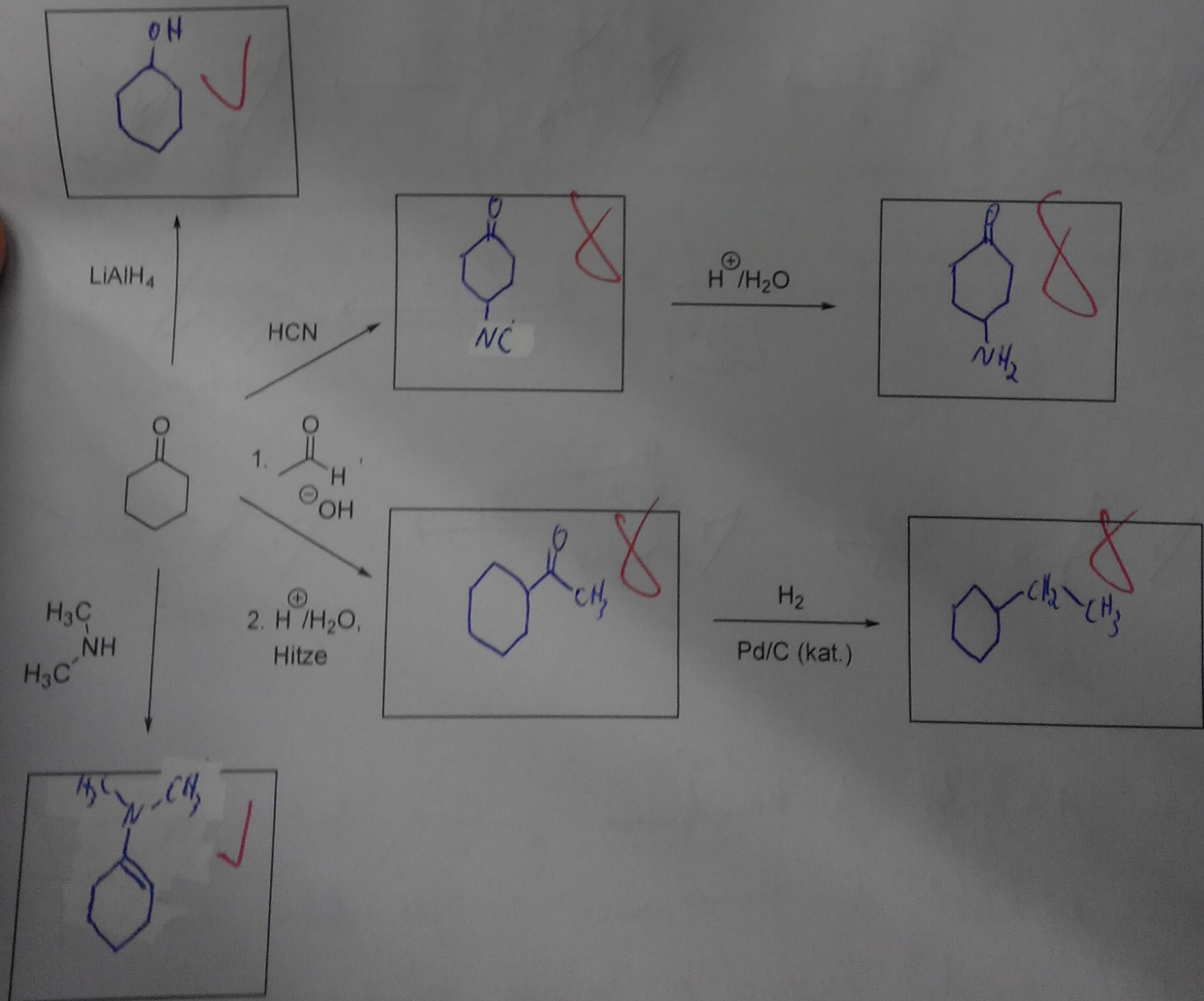
Nukleophile
Elektrophile Substitution (S_N2)

-0.5

Aufgabe 8

(12 Punkte)

Ergänzen Sie folgendes Reaktionsschema:



Aufgabe 9

4 (8 Punkte)

Vervollständigen Sie folgende Farbstoffsynthese, die aufgrund klassischer Aromatenchemie realisiert werden soll.

