

DECKBLATT PRÜFUNGSLEISTUNG

PERSÖNLICHE ANGABEN:

Name und Vorname:..... **LÖSUNG – ohne Gewähr, bitte!!**

Matrikelnummer:

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> B.Sc. Chemie oder Wirtschaftschemie | <input type="checkbox"/> B.Sc. Biochemie/Molekularbiologie |
| <input type="checkbox"/> Diplom Chemie oder Wirtschaftschemie | <input type="checkbox"/> Diplom Biochemie/Molekularbiologie |
| <input type="checkbox"/> LA Gymnasium/ Realschule | <input type="checkbox"/> Zweifach-Bachelor |
| <input type="checkbox"/> Anders: | |

ANGABEN ZUR PRÜFUNG:

Lehrveranstaltungsbezeichnung: Organische Chemie 2: Stereochemie und Naturstoffe

Prüfungsfach: Organische Chemie

Art der Prüfungsleistung: Klausur

Prüferin: Prof. Lindhorst

Prüftermin: 22.02.2010

Modulnummer: chem 0501 OC IV -Naturstoffe

1. Prüfung 1. Wiederholungsprüfung 2. Wiederholungsprüfung

ERKLÄRUNG ZUR PRÜFUNGSFÄHIGKEIT: Hiermit erkläre ich gemäß §9 Abs. 6 PVO, dass ich prüfungsfähig bin:

Kiel, den Unterschrift:.....

NICHT MIT BLEISTIFT ODER ROTSTIFT SCHREIBEN!!

PRÜFUNGSERGEBNIS:

Zulässige Notenwerte	1	1,3	1,7	2,0	2,3	2,7	3,0	3,3	3,7	4,0	5	
Punkte	92-100	87- 91	83- 86	79- 82	75- 78	71- 74	67- 70	63- 66	59- 62	50- 58	< 50	
Aufgabe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Σ
Punkte	/15	/6	/4	/5	/11	/6	/10	/13	/5	/10 Extra:	/15	/100

Note:

Unterschrift Prüfer/in (evtl. Zweitkorrektor/in bei Wiederholungsprüfung)

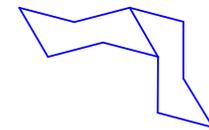
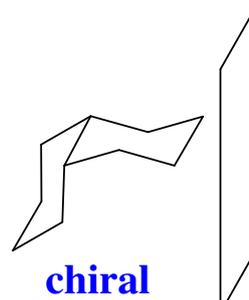
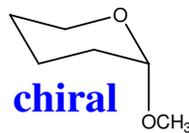
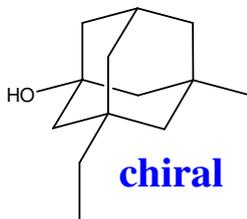
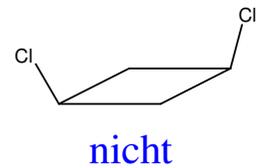
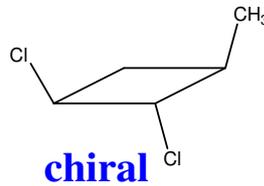
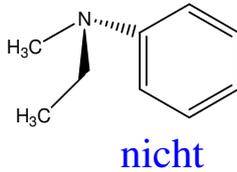
Kiel, den Prüfer/in:.....

Kiel, den Zweitprüfer/in:.....

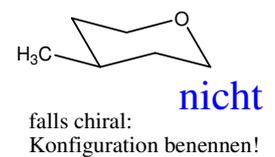
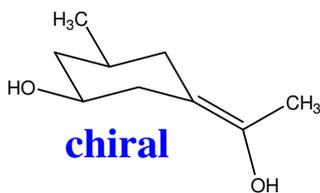
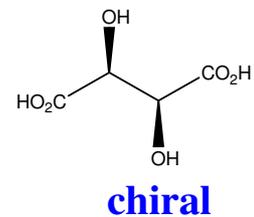
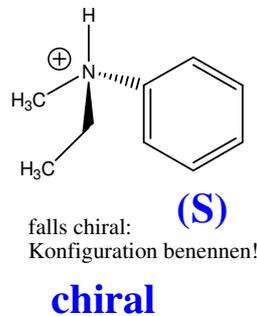
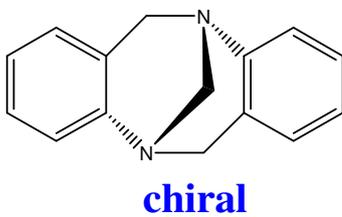
Gegen die Benotung kann bis zu einem Monat nach Bekanntgabe schriftlich oder zur Niederschrift bei dem zuständigen Prüfungsausschuss Widerspruch eingelegt werden. Erfolgt dieser nicht, wird die Benotung unwiderruflich anerkannt. Innerhalb eines Jahres kann auf Antrag in die schriftliche Prüfungsarbeit Einsicht genommen werden. Die Einsichtnahme der Klausuren im Anschluss an den Prüfungszeitraum erfolgt entsprechend den Regelungen des Faches.

1.

Geben Sie bitte an, welche der folgenden Verbindungen **chiral** sind und welche nicht und geben Sie dort, wo gefordert, (i) die **absolute Konfiguration** der stereogenen Zentren nach der CIP-Nomenklatur an, bzw. (ii) die Struktur des **Spiegelbilds** der abgebildeten Verbindung! **Je 1P**



Bitte Spiegelbild zeichnen

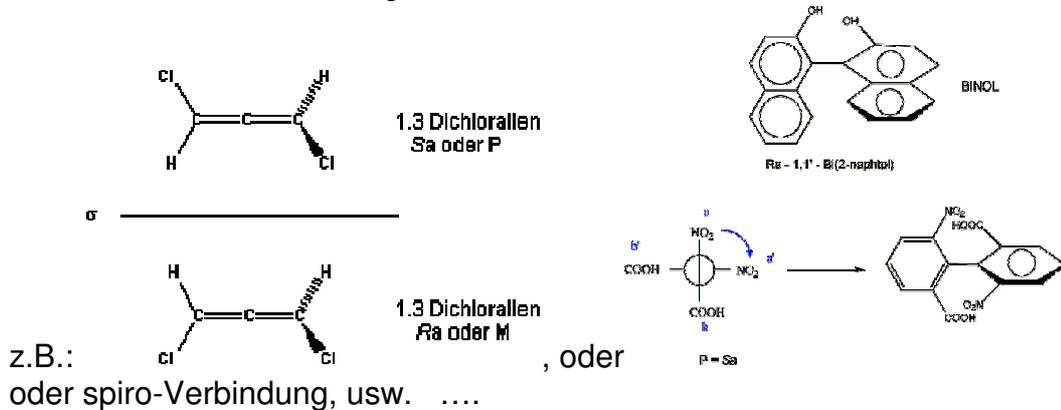


/ 15P

2.

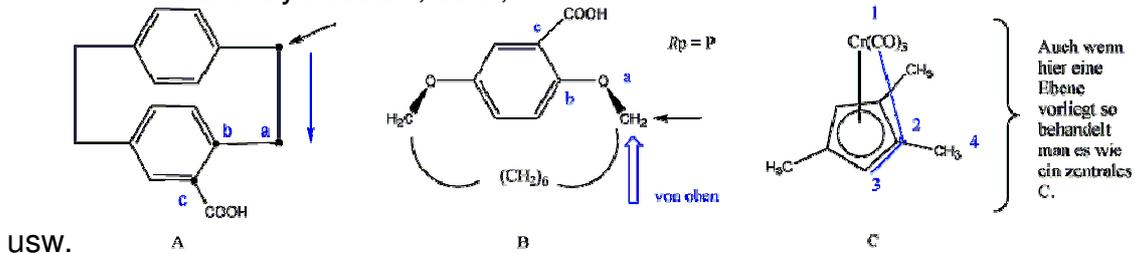
Geben Sie bitte Strukturbeispiele für folgende Verbindungstypen: **Je 2P**

a) eine **axial chirale** Verbindung



b) eine **planar chirale** Verbindung

z.B.: trans-Cycloocten, oder,



c) eine **zentrochirale** Verbindung mit **Schwefelatom** als Stereozentrum

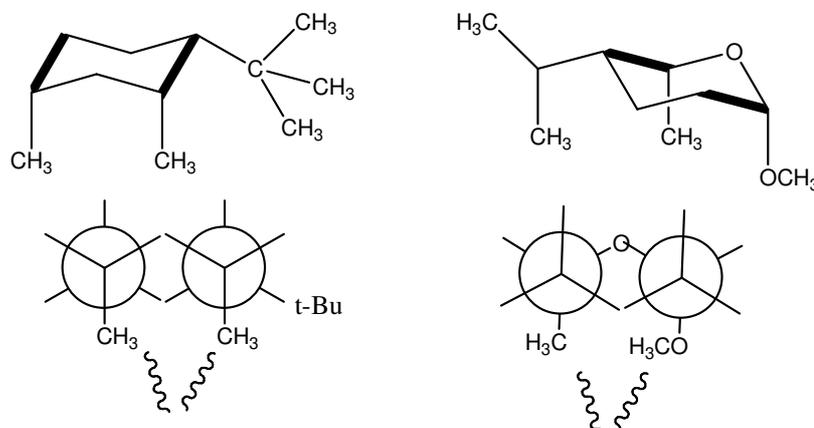
chirales Sulfoxid oder chirales Sulfoniumkation

/ 6P

3.

Zeigen Sie für die folgenden Verbindungen mittels geeigneter **Newman-Projektionen** die **1,3-diaxialen Wechselwirkungen** der entsprechenden Substituenten:

Je 2P

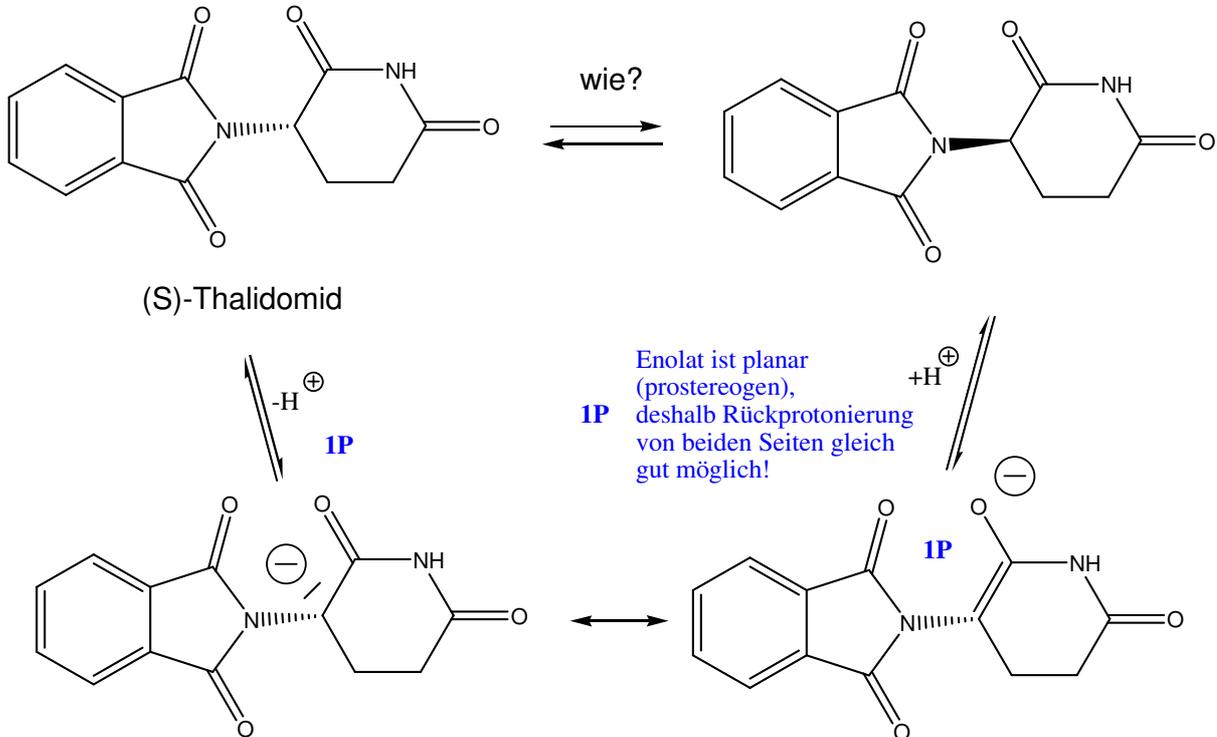


/ 4P

4.

a) Thalidomid (Contergan®) **racemisiert** unter physiologischen Bedingungen nach 6 Stunden über eine prostereogene Enolat-Zwischenstufe.

Zeigen Sie ausgehend von (S)-Thalidomid, wie die Racemisierung funktioniert und warum (auch Resonanzstrukturen zeichnen) !

**3 P**

b) Schlagen Sie eine Methode vor, wie Sie den Grad der Racemisierung bestimmen könnten! **1 P**

viele Möglichkeiten: chirale Säule, Drehwert messen, Kristallisation, NMR mit Shift-Reagenzien usw., usw.

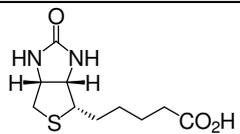
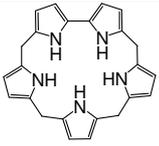
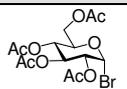
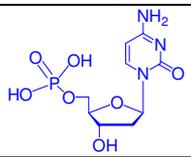
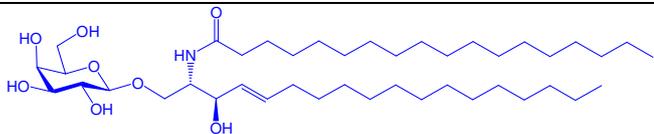
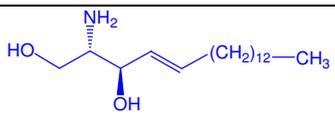
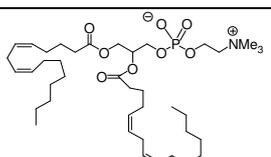
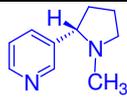
c) Schlagen Sie ein Derivat von Thalidomid vor, in dem die Racemisierungsgefahr geringer als bei Thalidomid selbst sein sollte: **1 P**

viele Möglichkeiten; Prinzip: Enolisierung verhindern!

/ 5P

5. Ergänzen Sie bitte Namen oder Strukturformel in der Tabelle!

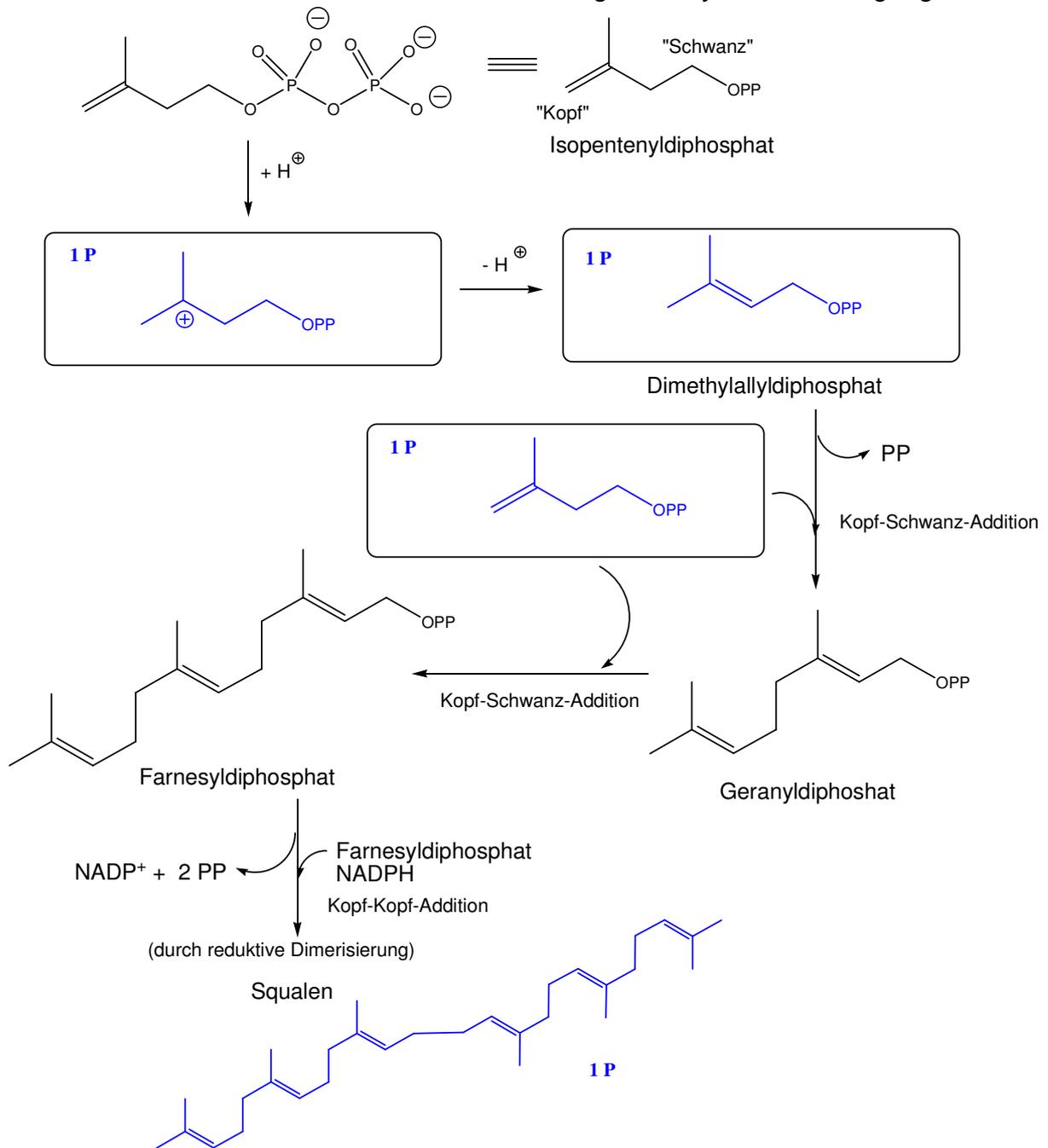
Wählen Sie dabei, falls passend, aus dem unten angegebenen Pool aus, oder ergänzen Sie „aus eigener Kraft“! **je 1 P**

Name	Struktur	Name	Struktur
Cholesterin (aktiv)		BIOTIN (aktiv)	
α -Pinen		Porphyrinogen	
Name	Struktur	Name	Struktur
Koenigs-Knorr-Glucosyldonor		ein Nukleotid	
ein Nukleosid		aktiv; z.B.:	
ein Cerebrosid			
Sphingosin			
Phosphatidylcholin			
Nikotin			

/ 11P

6.

a) Vervollständigen Sie bitte das folgende Biosynthese-Schema und gehen Sie dabei einfach davon aus, dass alle benötigten Enzyme zur Verfügung stehen:



4 P

b)

Kreuzen Sie richtig an:

Squalen ist ein Vorläufer für

Steroide

Fette

Coenzym A

Squalen ist ein Vertreter von
Prostaglandinen

Triterpenen

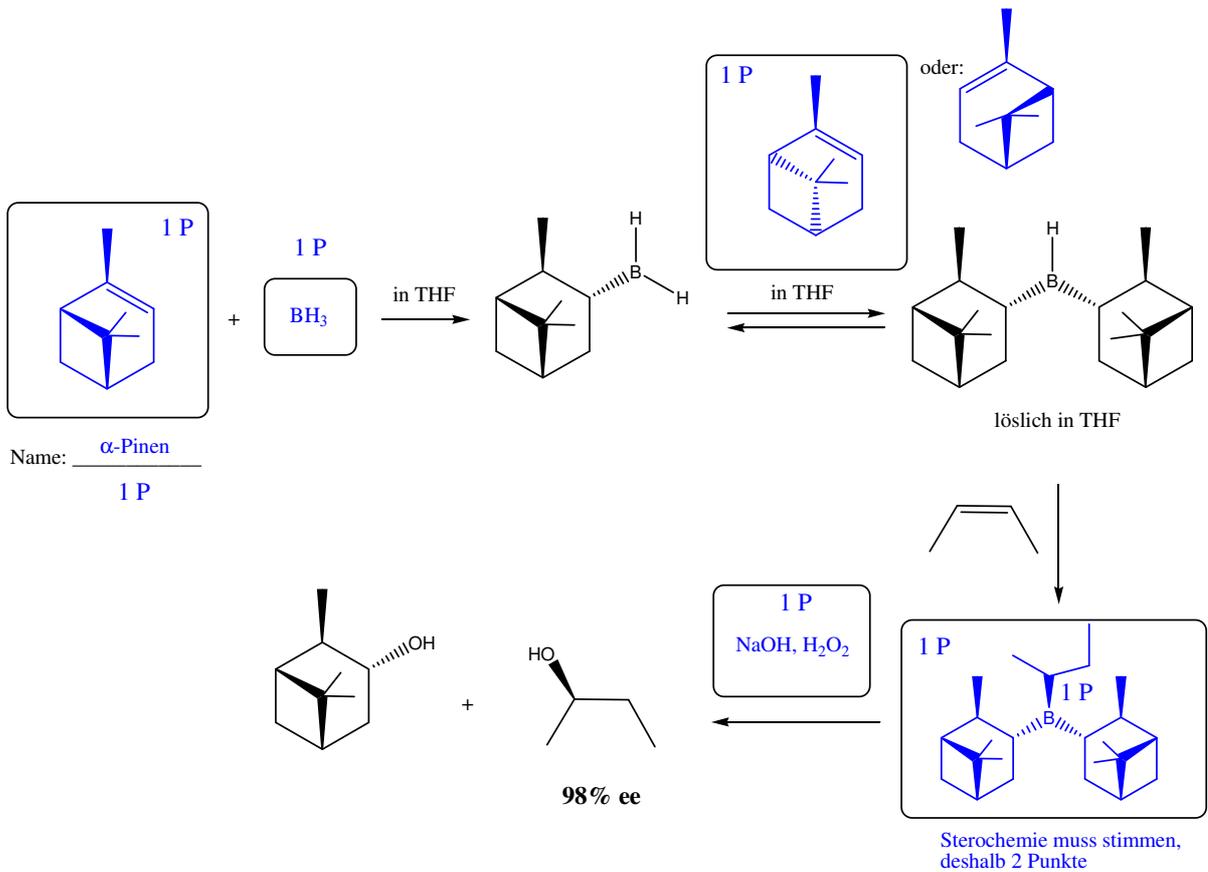
Polyprenen

je 1 P

/ 6P

7.

a) Vervollständigen Sie bitte das folgende Schema:

**gesamt: 7 P**

b) Erklären Sie bitte, was „98% ee“ wörtlich (deutsch und englisch, bitte) und nach mathematischer Formel bedeutet.

enantiomeric excess; Enantiomerenüberschuss

1 P

$$ee\% = [E1 - E2 / E1 + E2] \times 100$$

1 P

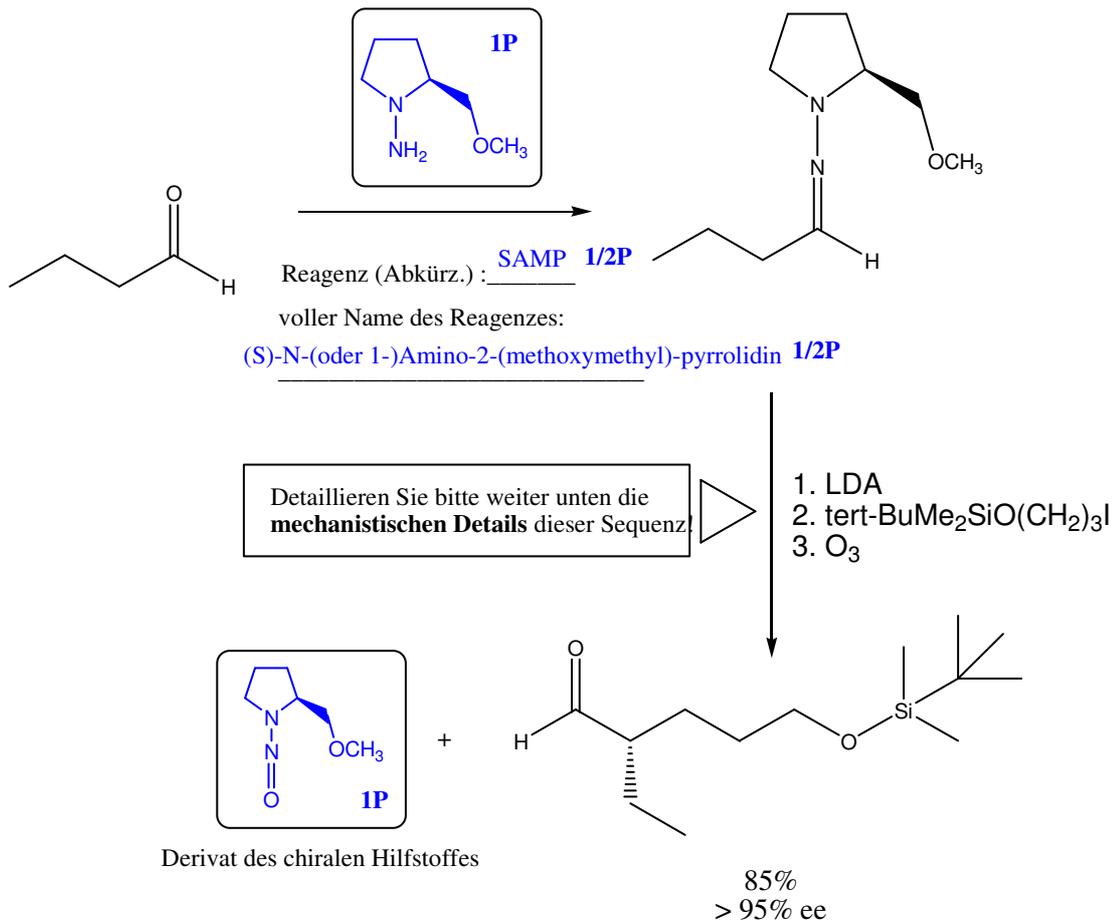
c) Wenn eine enantioselektive Reaktion ein Produkt mit „98% ee“ liefert, wie viele Prozent beider Enantiomere wurden dann jeweils erhalten?

99% und 1%

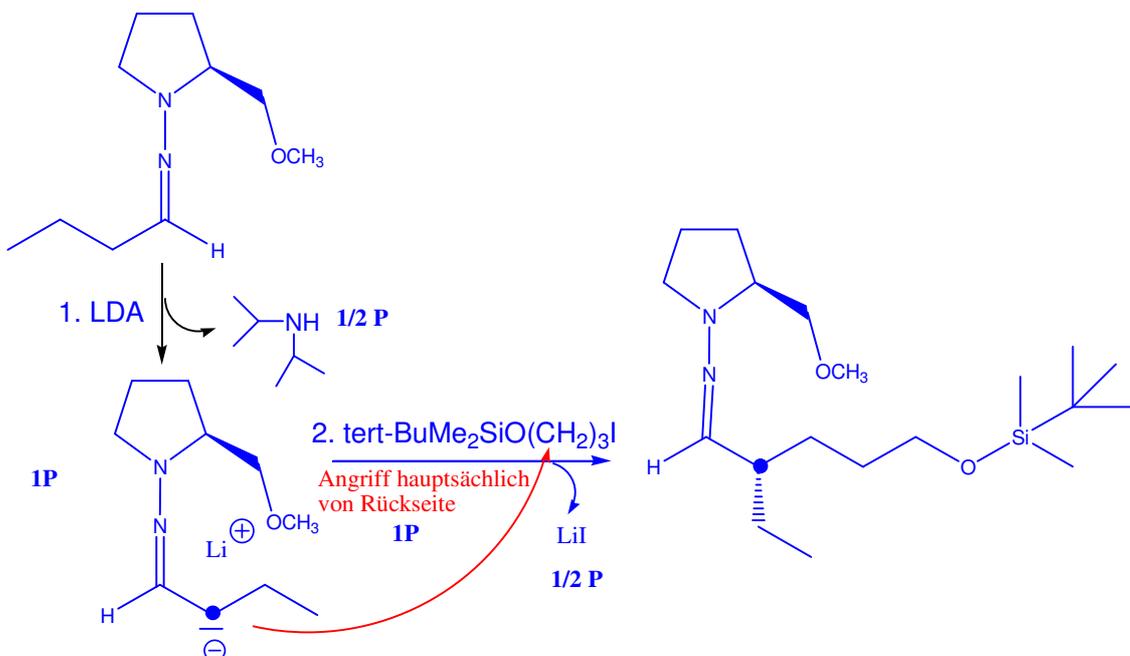
1 P

/10P

8. a) Vervollständigen Sie bitte das folgende Schema ausgehend von Butanal:



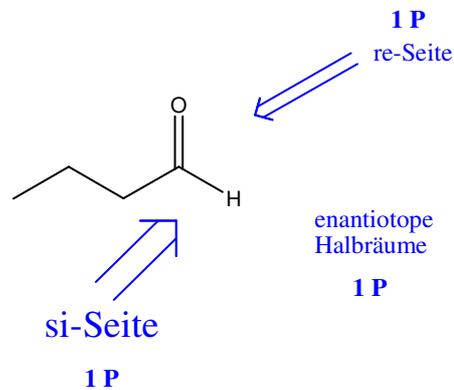
Mechanistische Details: (die Ozonolyse sollen Sie nicht detaillieren)



/ 6P

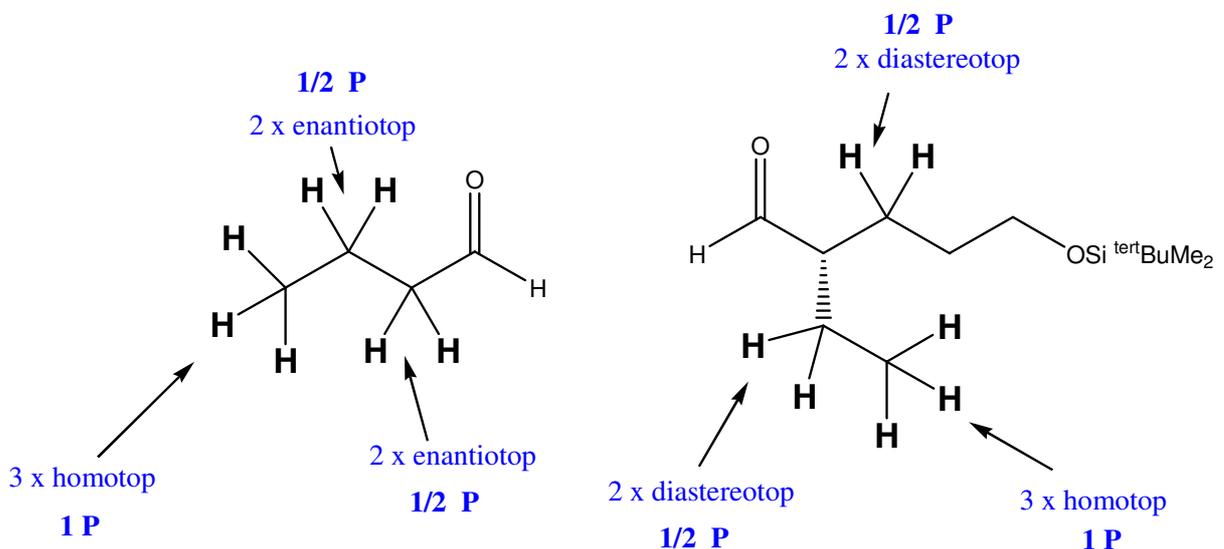
Fortsetzung Aufgabe 8:

- b)** Diskutieren Sie bitte die **Topizität** des prostereogenen Eduktes obiger Reaktion (siehe 8 a), Butanal.
 (i) Geben Sie an, ob es sich um enantiotope oder diastereotope Halbräume handelt und (ii) benennen Sie sodann beide Halbräume unter Verwendung der CIP-Nomenklatur!



/ 3P

- c)** Geben Sie für die fett gedruckten H-Atome in Edukt und Produkt obiger Reaktion (siehe 8 a) jeweils an, ob es sich um **homotope**, **enantiotope** oder **diastereotope** Protonen handelt (z. B. mit Hinblick auf die Auswertung eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums)!

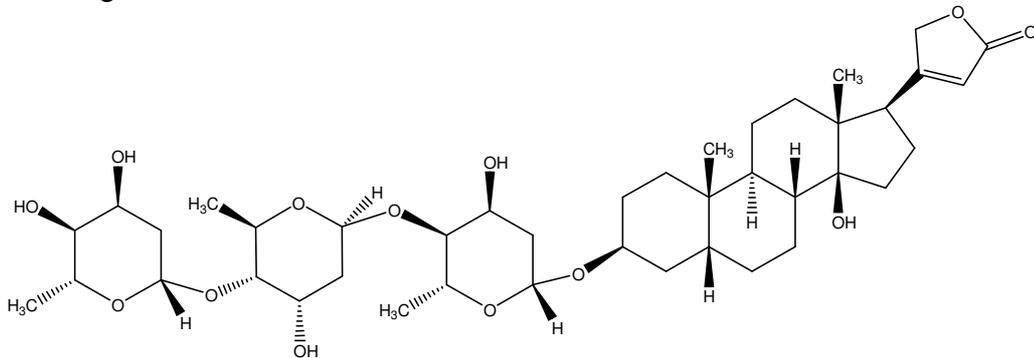


/ 4P

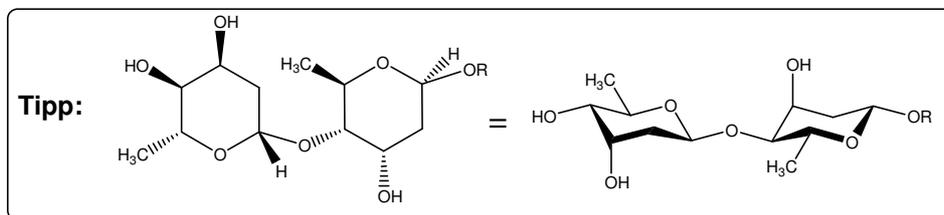
9.

Die abgebildete Verbindung ist das Herzglycosid **Digitoxin**.

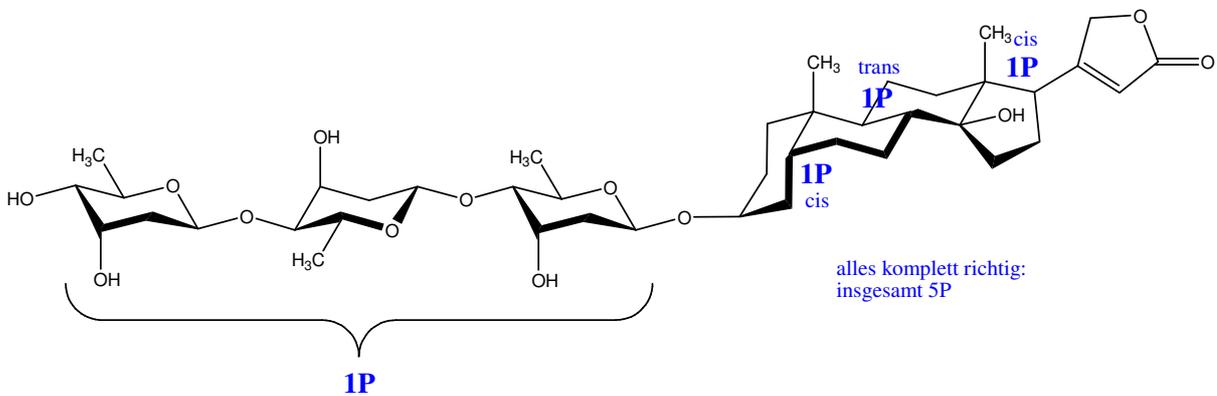
Zeichnen Sie die Struktur bitte unter Verwendung von **Sesselkonformationen** für alle Sechsringe auf!



Digitoxin



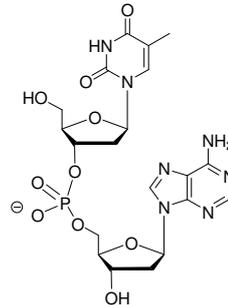
(einen weiteren Tipp kann man unter Aufgabe 1 finden)



/ 5P

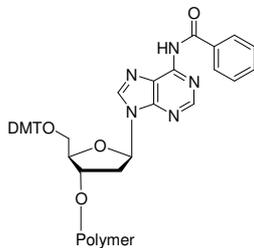
Aufgabe zunächst bitte komplett lesen (a) UND b))!

10. a) Zeigen Sie **mechanistisch Detail-genau** die chemische Synthese des folgenden Dinukleotids:

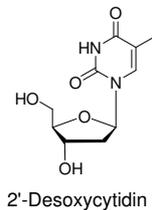


Folgende Bausteine und Reagenzien stehen zur Ihrer Verfügung:

- das festphasengebundene Starttribonukleosid (N6-Benzoyl-geschützt) und
- 2'-Desoxycytidin, wie folgt:



polymergebundenes
Starttribonukleosid

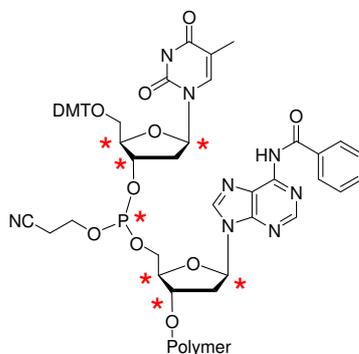


Tipps: Sie können Cytosin mit „C“ abkürzen und N6-Benzyladenin mit „A-Bz“

Weiterhin:

- Trichloressigsäure (zur Entschützung von was? –strukturell detailliert darstellen!)
- Dimethoxytritylchlorid und Pyridin
- Phosphortrichlorid, 2-Cyanoethanol, N-(Trimethylsilyl)diisopropylamin
- 1H-1,2,3,4-Tetrazol
- Iod, Wasser (keine mechanistischen Details in diesem Fall)
- Ammoniak, 60 °C (zur finalen Entschützung und zum Abspalten vom Polymer; ohne mechanistische Details)

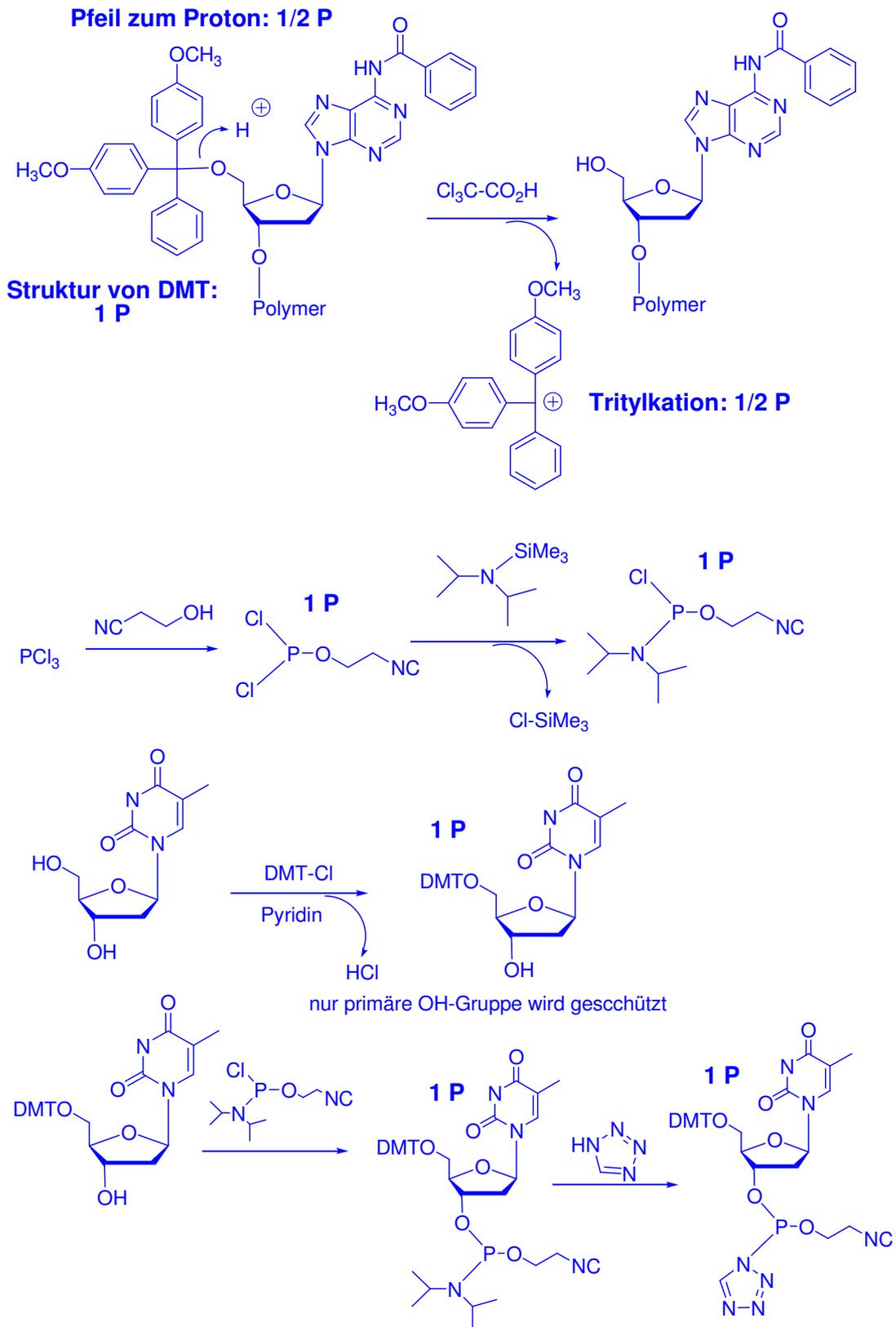
b) Bei Aufgabe 1a) wird folgendes Intermediat durchlaufen:



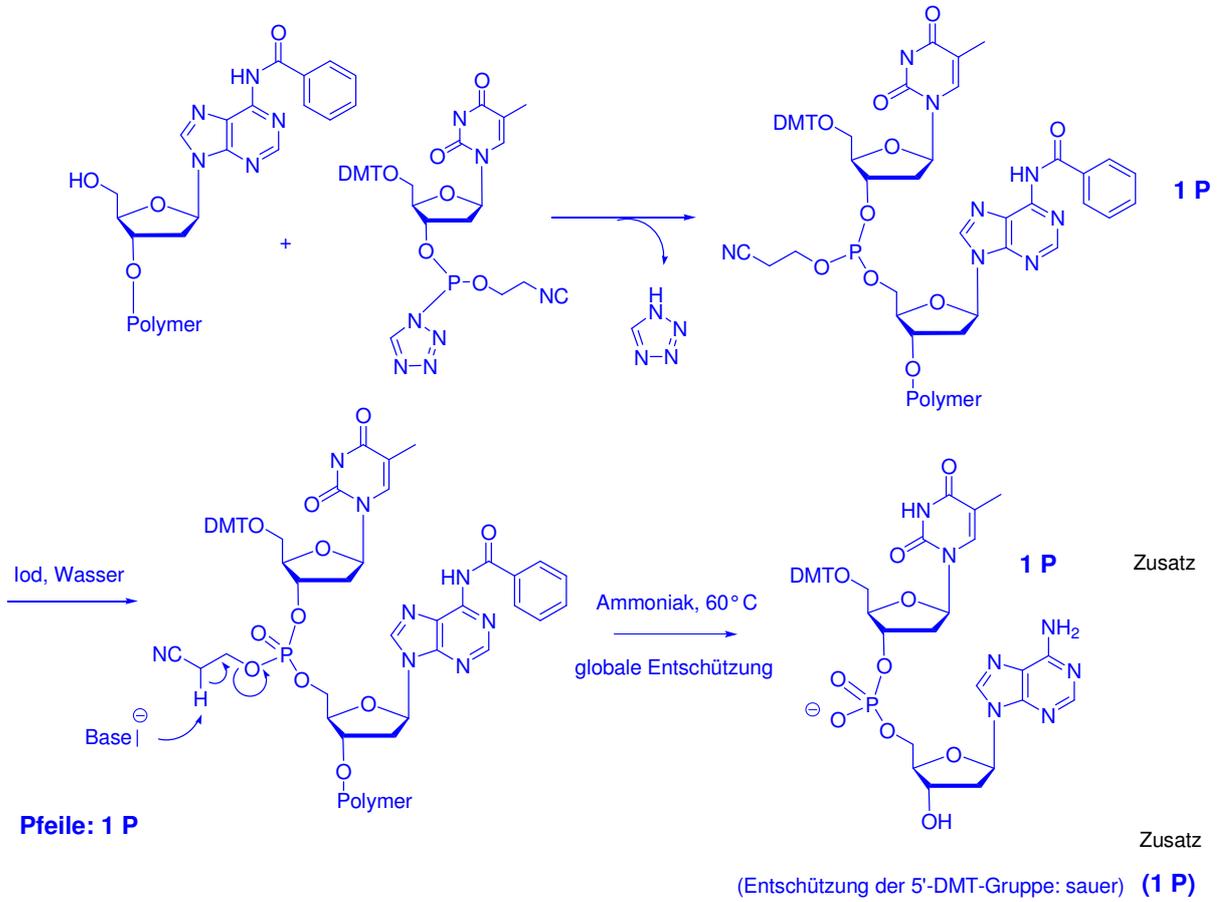
Wie viele Stereozentren enthält das Molekül? (nehmen Sie das Polymer als achiral an). **7 Stereozentren**

/ 1P

Detailschritte und Mechanismus, Aufgabe 10:



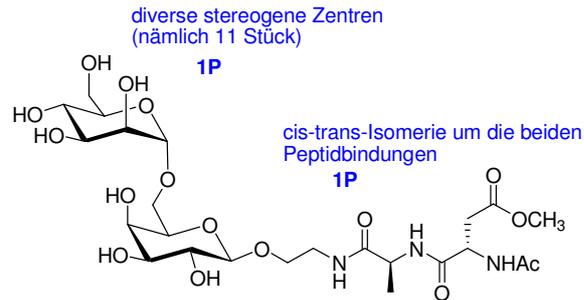
wenn benötigt weiterer Platz für:
 Detailschritte und Mechanismus, Aufgabe 10:



/ 9P

und Zusatzpunkte:.....

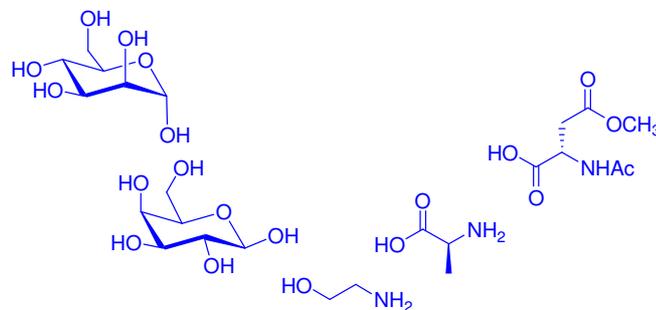
11. Gegeben ist die folgende Verbindung:



a) Machen Sie in obiger Zeichnung bitte alle Stereoelemente kenntlich, die Anlass zu Stereoisomerie geben können! / 2P

b) Zerlegen Sie die obige Verbindung bitte unter gedanklicher Hydrolyse aller glycosidischen Bindungen und Peptidbindungen und zeichnen Sie die Strukturformeln der resultierenden Bausteine auf: / 5P

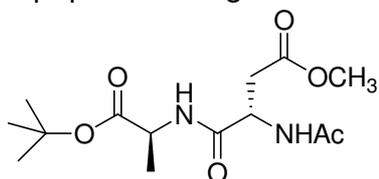
je 1 P



c) Machen Sie einen Vorschlag für die Synthese des benötigten Disaccharids unter Angabe folgender benötigter Verbindungen/Reagenzien: / 3P

Mannosyldonor	Promotor für die Glycosidsynthese	Galaktosylakzeptor
z.B. das Trichloracetimidat oder das Mannosylbromid (OH-Gruppen müssen geschützt sein!)	passend! Lewis-Säure oder Silbersalz	

d) Die Synthese obiger Verbindung könnte z.B. auf das folgende geschützte Dipeptid zurückgreifen:



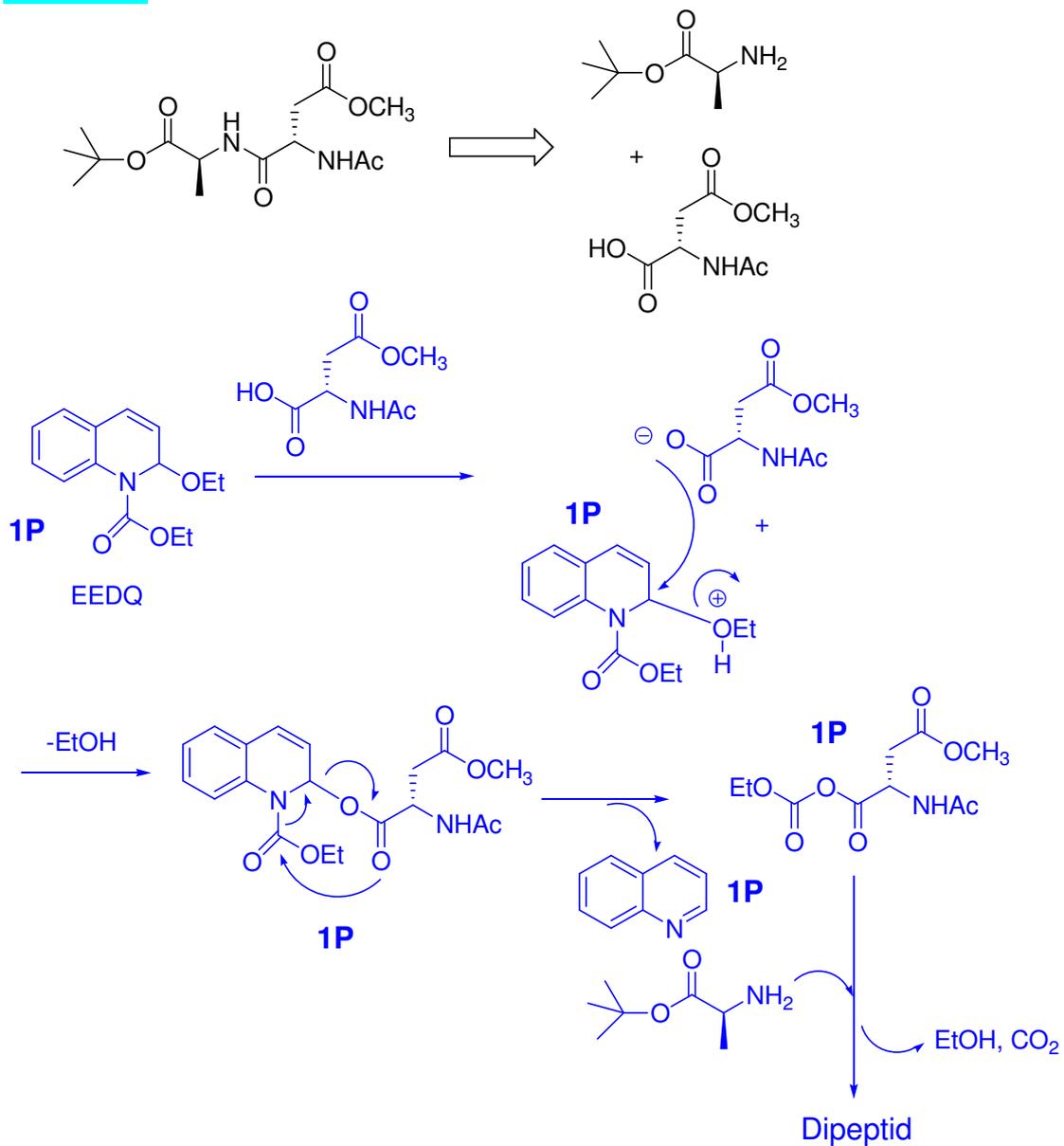
Zeigen Sie Synthese dieses Dipeptides unter Verwendung der entsprechenden Bausteine mechanistisch genau und verwenden Sie als Peptid-Kupplungsreagenz entweder:

- HATU
- EEDQ oder
- BOP

(nächste Seite)

Fortsetzung **11 d**: Synthese des folgenden Dipeptides:

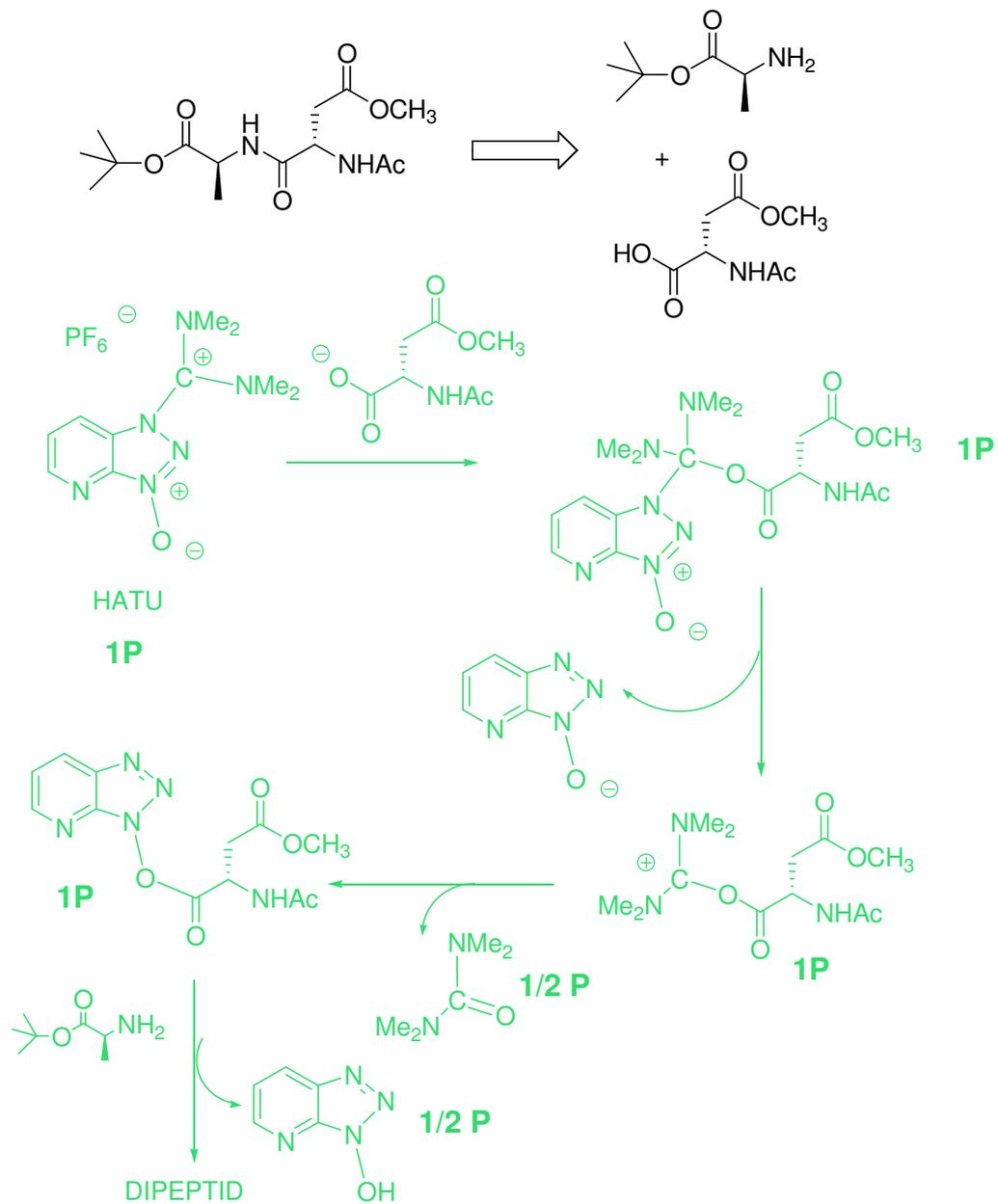
mit EEDQ:



/ 5P

Fortsetzung **11 d**: Synthese des folgenden Dipeptides:

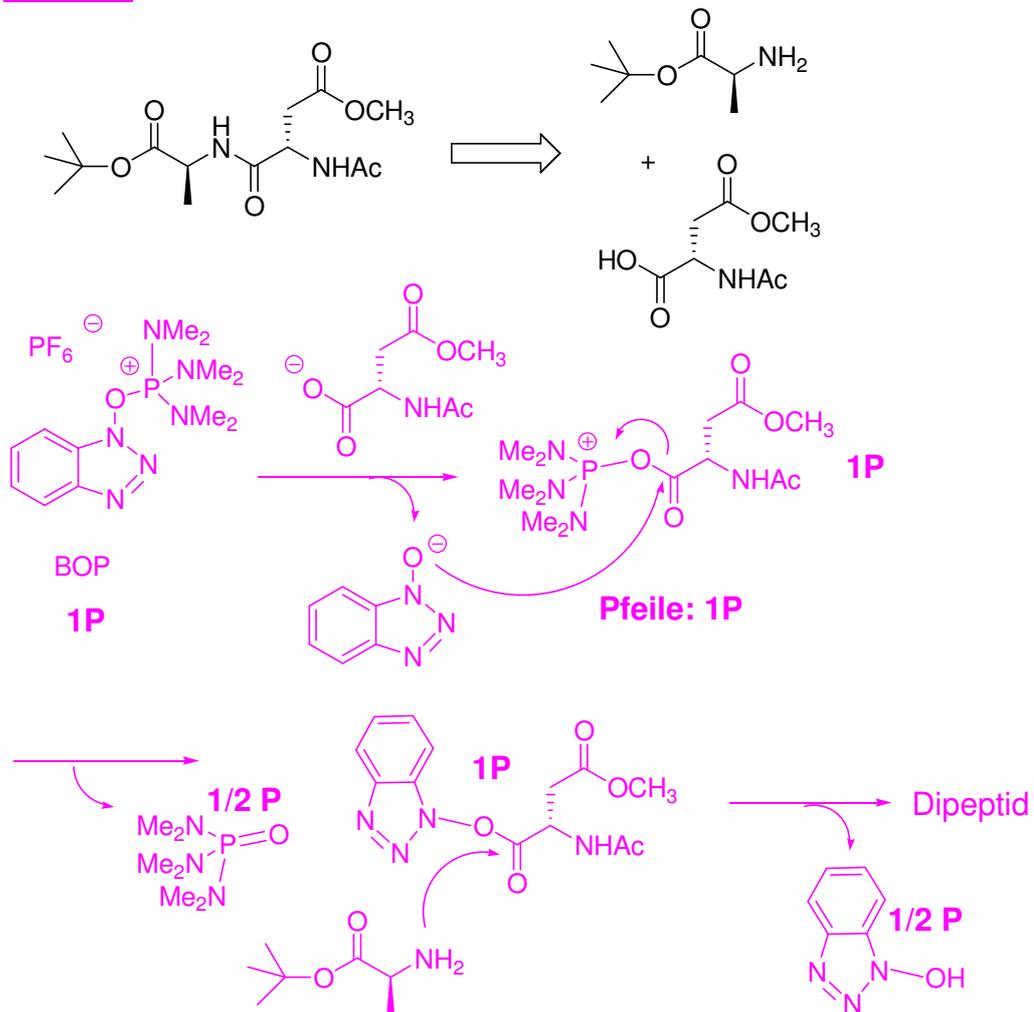
mit HATU:



/ 5P

Fortsetzung **11 d**: Synthese des folgenden Dipeptides:

mit BOP:



/ 5P

Viel Erfolg!