

# Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

<i>Nachklausur zur Vorlesung OC I - Teil 1</i>	Datum: 23.09.2013
Verfasser: Prof. Dr. Christoph Schalley	
Höchstpunktzahl	100
Erreichte Punkte:	

## **WICHTIG:**

*Dieser 1. Teil ist von allen Studierenden zu bearbeiten, die bei der 1. regulären Klausur aus triftigem Grund (z.B. Krankheit) gefehlt haben.*

*Studierende, die in der Summe beider regulärer Klausuren nicht die erforderliche Punktzahl (50%) erreicht haben, bearbeiten Teil 1 UND Teil 2.*

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Nachname: +-----+	Fachrichtung: ( ) Biochemie ( ) Chemie ( ) Biologie ( ) Lehramt
Vorname: +-----+	
Matrikelnr.                   +-----+	

## **Bitte beachten Sie die Folgendes:**

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
- Verwenden Sie die Rückseiten bei Bedarf als Entwurfspapier! Lösungen auf den Rückseiten werden nur dann bei der Korrektur berücksichtigt, wenn eindeutig und ausdrücklich darauf hingewiesen wird! Ansonsten werden Rückseiten als "Schmierpapier" nicht in die Wertung einbezogen!
- Verwenden Sie KEINEN Bleistift und KEINE Korrekturflüssigkeiten!
- Heftung bitte nicht öffnen! 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.

## **Hinweis zum Datenschutz:**

Die Klausurergebnisse stellen wir in einer Liste nach Matrikelnummern ohne Namensnennung und durch ein Passwort geschützt ins Netz. Sie können dieser Regelung zur Notenbekanntgabe widersprechen, wenn Sie damit nicht einverstanden sind. Wegen begrenzter Ressourcen können wir Ihnen Ihre Ergebnisse dann nur in der Klausureinsicht persönlich bekannt geben.

- Mit der Regelung bin ich NICHT einverstanden; mein Ergebnis soll NICHT in die Notenliste aufgenommen werden.**
-

**Aufgabe 1:****insgesamt: 28 Punkte**

Zeichnen Sie zu den folgenden IUPAC-Namen die korrekten Strukturformeln! Bitte sorgen Sie bei Stereozentren und *cis/trans*-Isomeren für Eindeutigkeit in der Zeichnung! Nicht eindeutig erkennbare Zuordnungen werden als falsch gewertet.

a) (1*R*,2*R*)-1-Hexyl-2-(pentan-3-yl)cycloheptan 6 Punkte

b) (1*S*,5*R*)-2,2-Dibrom-8,8-dimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en 8 Punkte

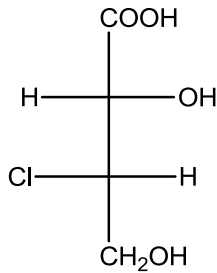
c) (1*R*,3*R*)-1-Brom-3-(2-methylpropan-2-yl)-cyclohexan 6 Punkte

d) (2*S*,3*S*,4*R*)-4-Acetyl-3-brom-2-hydroxyheptansäure 8 Punkte

**Aufgabe 2:****insgesamt: 22 Punkte**

- a) Übertragen Sie die in der Fischer-Projektion gezeigte Verbindung in die Keilstrich-Schreibweise und in die Newman-Projektion (entlang der C2-C3-Bindung)! Geben Sie an allen Stereozentren die absolute Konfiguration an, indem Sie R oder S an das jeweilige Stereozentrum schreiben!

10 Punkte



Fischer-Projektion

Keilstrich-Schreibweise

Newman-Projektion

- b) Zeichnen sie *cis*-4-(2-Methylpropan-2-yl)cyclohexanol, *cis*-1,4-Bis-(2-methylpropan-2-yl)cyclohexan und (4*S*,5*S*)-4,5-Dimethylcyclohex-1-en in ihren jeweils stabilsten Konformationen!

12 Punkte

**Aufgabe 3:****insgesamt: 27 Punkte**

a) (*R*)-2-Brombutan soll mit Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) zu (*R*)-2-Azidobutan durch nukleophile Substitution umgesetzt werden. Geben Sie zunächst die zugehörige Bruttogleichung an!

3 Punkte

b) Bei der direkten Umsetzung von (*R*)-2-Brombutan mit Natriumazid erhalten Sie allerdings nicht das gewünschte Produkt. Welches Produkt entsteht stattdessen? Zeichnen und benennen Sie das Produkt!

2 Punkte

c) Zeichnen Sie für die unter b) ablaufende Reaktion die Potentialenergiekurve und geben Sie darüber den Mechanismus so detailliert an, dass aus Ihrer Zeichnung Rückschlüsse auf den stereochemischen Verlauf gezogen werden können!

8 Punkte

d) Wie gelangen Sie nun aber zum gewünschten Produkt? Geben Sie die Reaktionsgleichungen mit den entsprechenden Intermediaten unter Beachtung der Stereochemie an!

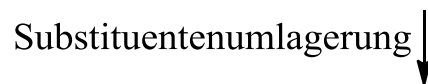
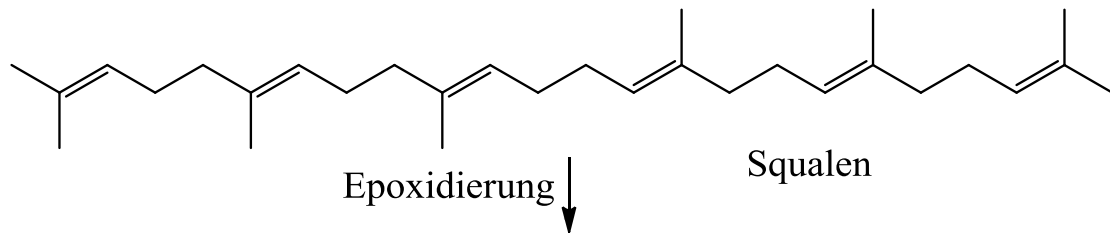
6 Punkte

e) Die Reaktion von (*R*)-3-Bromo-3-methylhexan mit Natriumazid verläuft nicht stereospezifisch und Sie erhalten ein Produktgemisch im Verhältnis 1:1. Zeichnen Sie für diese Reaktion die Potentialenergiekurve und geben Sie darüber den Mechanismus so detailliert an, dass Rückschlüsse auf den stereochemischen Verlauf gezogen werden können! Benennen Sie die Produkte!

8 Punkte

**Aufgabe 4:****insgesamt: 15 Punkte**

Die Steroidbiosynthese beginnt mit Squalen, das Sie hier gezeichnet sehen. Es erfolgt zunächst die enzymatische Epoxidierung an der Doppelbindung zwischen C(2) und C(3), dann wird das Epoxid sauer geöffnet und das Steroid-Ringsystem schließt sich in zwei „reißverschlussartigen“ Reaktionsschritten. Zeichnen Sie das Epoxid des Squalens und die beiden folgenden Schritte jeweils so, dass eindeutig die räumliche Anordnung erkennbar ist. Hinweis: Das Motto ist „Sessel-Wanne-Sessel“. Skizzieren Sie mit entsprechenden Pfeilen den jeweiligen Reaktionsverlauf!



Lanosterin

**Aufgabe 5:****insgesamt: 8 Punkte**

- a) Sie sind als Chemiker bei einem großen Konzern angestellt und sollen UV/Vis-spektroskopisch die Qualitätskontrolle für Bräunungspillen durchführen. Eine der Hauptzutaten für diese Pillen stammt in der Natur aus der Karotte. Welcher Farbstoff gibt der Karotte die typische Farbe? Zeichnen Sie die Struktur und geben Sie den Namen an!

4 Punkte

- b) Welcher Prozess läuft bei der Anregung eines Moleküls im UV/Vis-Bereich des elektromagnetischen Spektrums ab (Stichwort)?

2 Punkte

- c) In welchem Bereich (Farbe des absorbierten Lichts oder Wellenlänge) erwarten Sie die Absorptionsbande für den wichtigsten Farbstoff des unter der Erde wachsenden Teils der Karotte?

2 Punkte

<b>Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin</b>	
<i>Nachklausur zur Vorlesung OC I - Teil 2</i>	Datum: 23.09.2013
Verfasser: Prof. Dr. Christoph Schalley	
Höchstpunktzahl	97
Erreichte Punkte:	

**WICHTIG:**

*Dieser 2. Teil ist von allen Studierenden zu bearbeiten, die bei der 2. regulären Klausur aus triftigem Grund (z.B. Krankheit) gefehlt haben.*

*Studierende, die in der Summe beider regulärer Klausuren nicht die erforderliche Punktzahl (50%) erreicht haben, bearbeiten Teil 1 UND Teil 2.*

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Nachname: +-----+	Fachrichtung:
Vorname: +-----+	( ) Biochemie
Matrikelnr.                   +-----+	( ) Chemie
	( ) Biologie
	( ) Lehramt

**Bitte beachten Sie die Folgendes:**

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
- Verwenden Sie die Rückseiten bei Bedarf als Entwurfspapier! Lösungen auf den Rückseiten werden nur dann bei der Korrektur berücksichtigt, wenn eindeutig und ausdrücklich darauf hingewiesen wird! Ansonsten werden Rückseiten als "Schmierpapier" nicht in die Wertung einbezogen!
- Verwenden Sie KEINEN Bleistift und KEINE Korrekturflüssigkeiten!
- Heftung bitte nicht öffnen! 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.

**Hinweis zum Datenschutz:**

Die Klausurergebnisse stellen wir in einer Liste nach Matrikelnummern ohne Namensnennung und durch ein Passwort geschützt ins Netz. Sie können dieser Regelung zur Notenbekanntgabe widersprechen, wenn Sie damit nicht einverstanden sind. Wegen begrenzter Ressourcen können wir Ihnen Ihre Ergebnisse dann nur in der Klausureinsicht persönlich bekannt geben.

- Mit der Regelung bin ich NICHT einverstanden; mein Ergebnis soll NICHT in die Notenliste aufgenommen werden.**



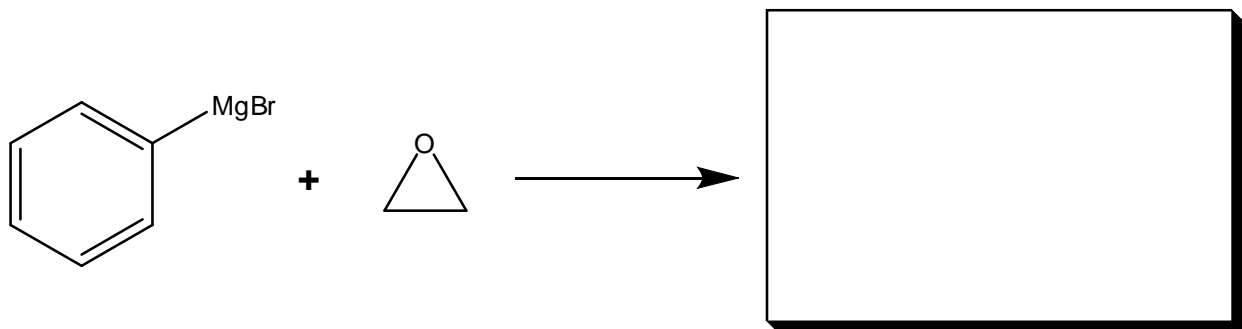
**Aufgabe 1:****insgesamt: 8 Punkte**

- a) In welchem Lösungsmittel führen Sie für gewöhnlich eine Grignard-Reaktion durch? Zeichnen Sie ein Formelbild, das erläutert, warum Sie dieses Lösemittel verwenden!

2 Punkte

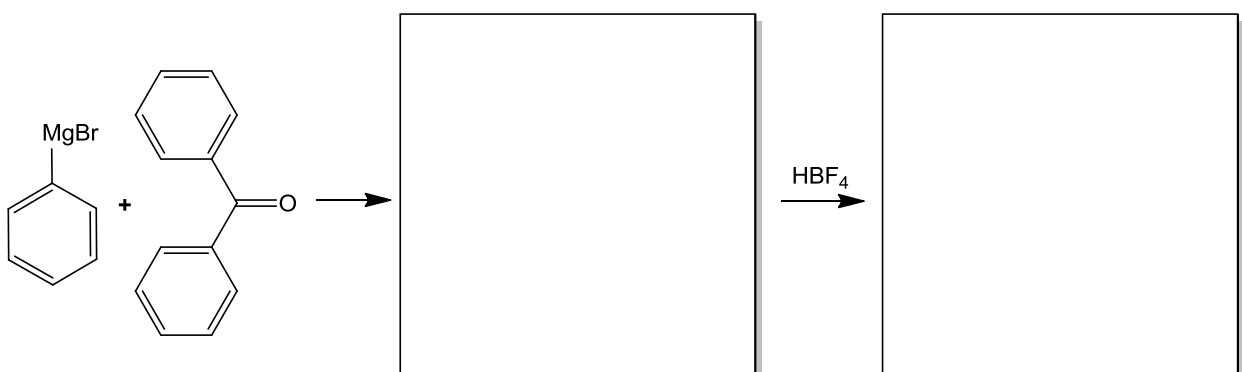
- b) Welches Produkt erwarten Sie für die folgende Reaktion nach leicht saurer wässriger Aufarbeitung?

2 Punkte



- c) Welches gelb gefärbte Produkt erwarten Sie für diese Reaktionssequenz? Hinweis: Tetrafluoroborat ist ein Anion, das sehr schwach nur mit den zugehörigen Kationen wechselwirkt.

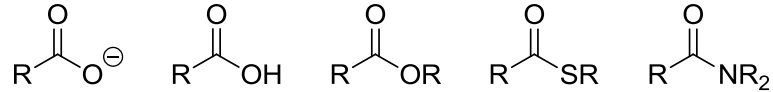
4 Punkte



**Aufgabe 2:****insgesamt: 30 Punkte**

- a) Ordnen Sie die angegebenen Carbonsäurederivate in der Reihenfolge aufsteigender Reaktivität gegenüber Nukleophilen! Benennen Sie die verschiedenen Stoffklassen (R = Alkyl)!

4 Punkte



- b) Geben Sie eine Möglichkeit an, ein Säurechlorid aus einer Carbonsäure herzustellen (nur Reaktionsgleichung, kein Mechanismus)!

2 Punkte

- c) Zeichnen Sie den vollständigen Mechanismus der basischen Verseifung von Benzoesäureethylester (Edukte, Intermediate und Produkte; mesomere Grenzstrukturen sind nicht erforderlich)!

8 Punkte

- d) Wie reagieren 1 Äquivalent Cyclohexanon und 2 Äquivalente 2,6-Dimethylanilin unter sauren Bedingungen miteinander? Zeichnen Sie den Mechanismus für beide aufeinander folgenden Reaktionsschritte detailliert (alle Elementarschritte, ohne Grenzstrukturen)!

16 Punkte

**Aufgabe 3:****insgesamt: 24 Punkte**

Während sich Phenol sehr leicht sogar mehr als einmal in den *ortho*- und *para*-Positionen bromieren lässt, benötigt man zur Bromierung von Nitrophenol harsche Bedingungen und eine Lewis-Säure (z.B.  $\text{FeBr}_3$ ) als Katalysator. Bevorzugt entsteht hier dann das *meta*-Produkt.

- a) Zeichnen Sie den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Bromierung von Nitrobenzol!

6 Punkte

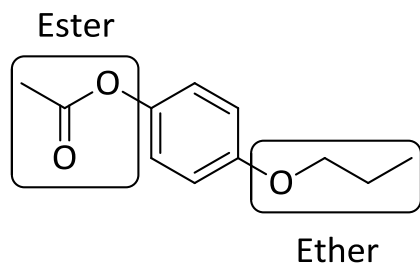
- b) Zeichnen Sie nun qualitativ vergleichend die drei Potentialenergiekurven für die Monobromierung von Benzol, von Nitrobenzol in der *meta*- und von Phenol in der *para*-Position das folgende Diagramm ein! Gewünscht ist, dass aus der Zeichnung die erheblichen Reaktivitätsunterschiede der drei Edukte deutlich werden.

6 Punkte



c) Entwerfen Sie eine Synthese für das folgende Molekül ausgehend von Phenol!

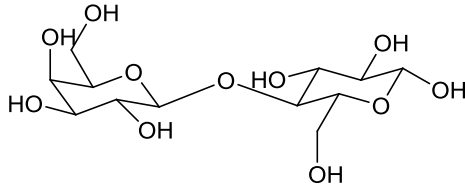
12 Punkte



**Aufgabe 4:****insgesamt: 18 Punkte**

- a) Lactose ist ein Disaccharid. Bei Behandlung mit wässrigen Säuren wird das Disaccharid in zwei Monosaccharidbausteine gespalten. Zeichnen Sie die beiden Produkte jeweils in ihrer typischen zyklischen Form! Benennen Sie die beiden Produkte.

6 Punkte



Lactose

- b) Sie setzen Lactose mit dem Fehling-Reagenz um. Zeichnen Sie das Produkt unter Beachtung der Stereochemie!

4 Punkte

- c) Wie müssten die Monosaccharidbausteine der Lactose miteinander verknüpft werden, damit die Fehling-Probe negativ ausfällt? Zeichnen Sie das entsprechende Disaccharid in der Sesselkonformation und geben Sie eine kurze Begründung.

8 Punkte

Begründung:

**Aufgabe 5:****insgesamt: 17 Punkte**

Die folgende Tabelle gibt Ihnen die Packungsdichten einer Reihe von typischen, reinen Lösemitteln. Unter der Packungsdichte versteht man die Summe der Van-der-Waals-Volumina aller in einem Gesamtvolumen vorhandenen Moleküle geteilt durch das Gesamtvolumen. Offensichtlich füllen fast alle organischen Lösemittelmoleküle lediglich etwas mehr als 50% des ihnen zur Verfügung stehenden Raumes aus, Wasser jedoch mit 63% deutlich mehr.

Lösemittel	Packungsdichte	Lösemittel	Packungsdichte
Benzol	0.54	Diethylether	0.51
<i>n</i> -Hexan	0.51	Aceton	0.52
Methylenchlorid	0.54	Wasser	0.63

- a) Was befindet sich zwischen den Lösungsmittelmolekülen im verbleibenden Raum?  
2 Punkte
- b) Erklären Sie mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) warum die Lösemittelmoleküle nicht dichter, aber auch nicht lockerer gepackt sind (Stichworte)!  
7 Punkte
- c) Erläutern Sie auf der Basis dieser Überlegungen, warum Wasser dichter gepackt ist als organische Lösemittel (Stichworte)!  
4 Punkte
- d) Wie wirkt sich eine hinreichend große Temperaturerniedrigung auf die freie-Enthalpie-Bilanz aus? Was passiert demnach (Stichworte)?  
4 Punkte