

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Nachklausur zur Vorlesung OC I - Teil 1

Datum: ~~10.03.2008~~

Verfasser: Prof. Dr. Christoph Schalley

23.09.2013

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:
Vorname:		() Biochemie
Matrikelnr.:		() Chemie
		() Biologie
		() Lehramt

Musterlösung

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.**

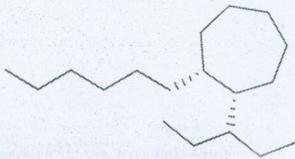
Aufgabe 1:

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) (1R,2R)-1-Hexyl-2-(pentan-3-yl)cycloheptan

6 Punkte

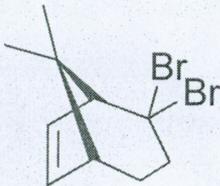


Stammsystem 2P.

Substituenten mit richtiger Stereochemie jeweils

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

8 Punkte



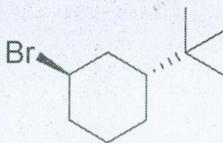
richtiger Bicyclus 4P.

richtige Position der Substituenten und der DB jeweils 1P.

Stereochemie 1P.

c) (1R,3R)-1-Brom-3-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexan

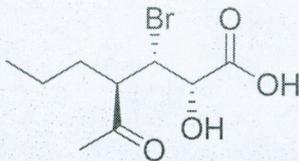
6 Punkte



siehe a)

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

8 Punkte



siehe a)

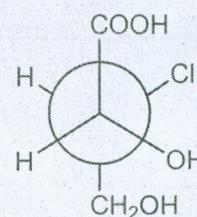
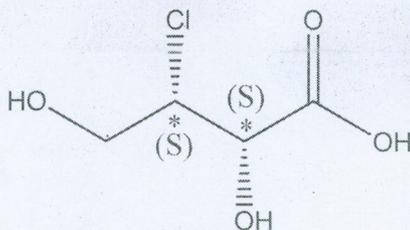
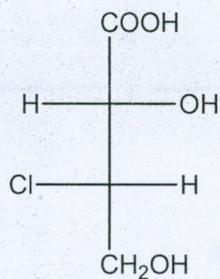
Aufgabe 2:

insgesamt: 22 Punkte

- a) Übertragen Sie die in der Fischer-Projektion gezeigte Verbindung in die Keilstrich-Schreibweise sowie 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!

pro richtigem Stereozentrum 1P.

10 Punkte



Fischer-Projektion

Keilstrich-Schreibweise

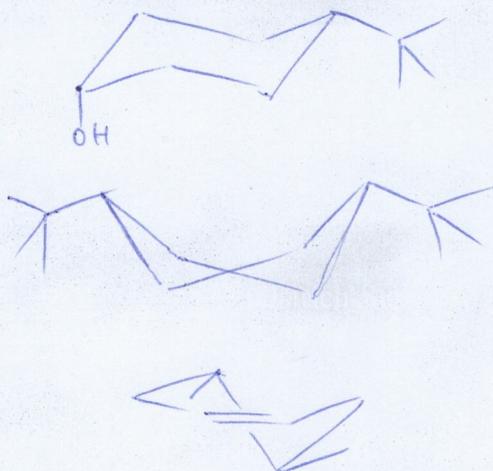
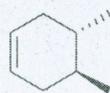
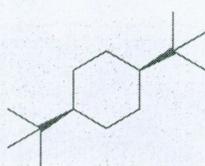
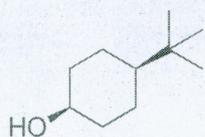
Newman-Projektion

4P.

4P.

- 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

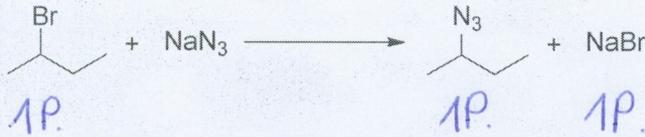


je 4 P.

Aufgabe 3:**insgesamt: 27 Punkte**

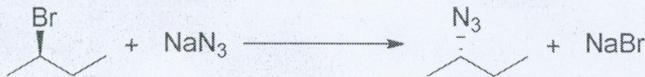
- a) (*R*)-2-Brombutan soll mit Natriumazid (NaN_3) zu (*R*)-2-Azidobutan durch nukleophile Substitution umgesetzt werden. Zeichnen Sie zunächst die Bruttogleichung!

3 Punkte



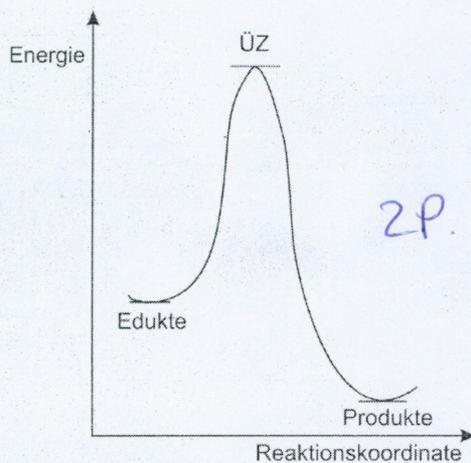
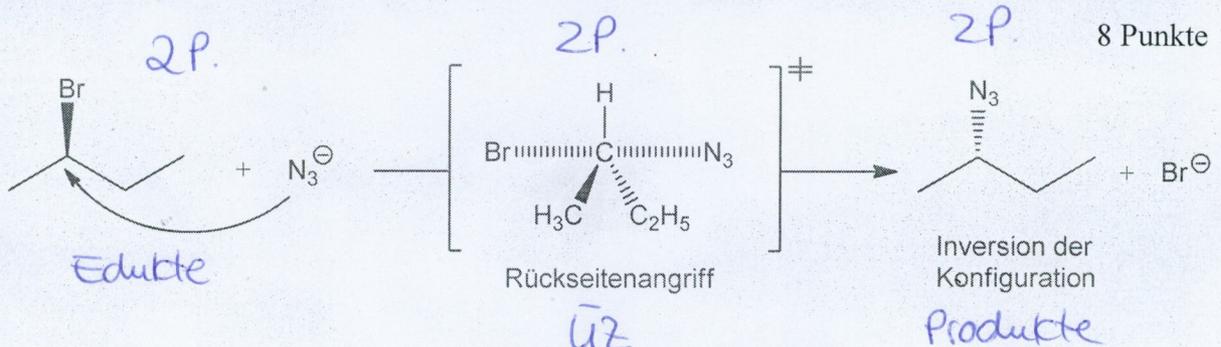
- b) Bei der direkten Umsetzung von *R*-2-Brombutan mit Natriumazid erhalten Sie allerdings nicht das gewünschte Produkt. Welches Produkt entsteht stattdessen? Zeichnen und benennen Sie das Produkt!

2 Punkte

*(S)*-2-Azidobutan

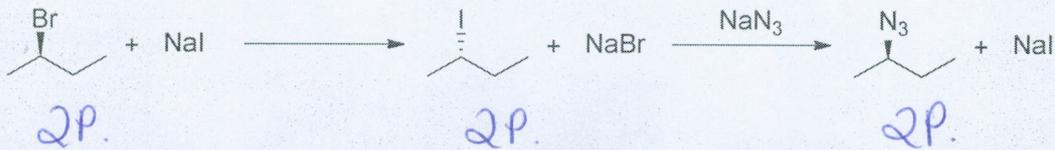
2P.

- 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!



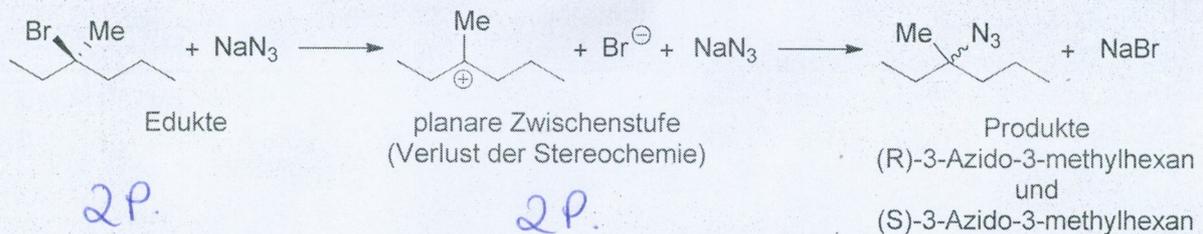
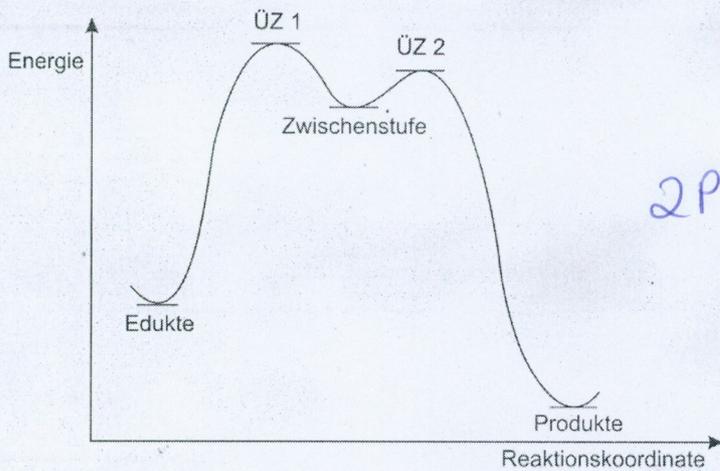
- d) Wie gelangen Sie nun aber zum gewünschten Produkt? Geben Sie die Reaktionsgleichungen mit den entsprechenden Intermediaten unter Beachtung der Stereochemie an!

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

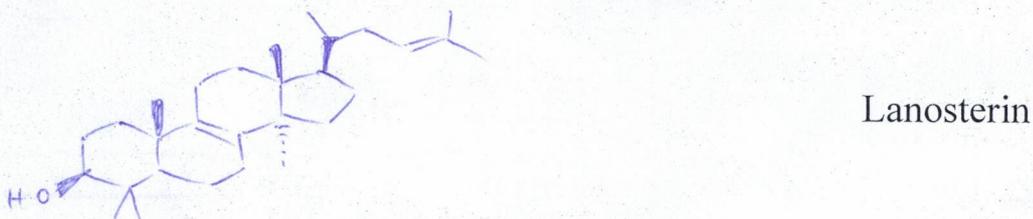
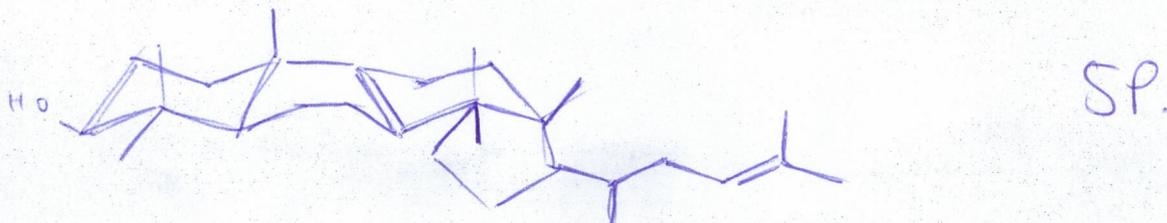
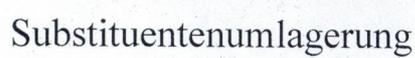
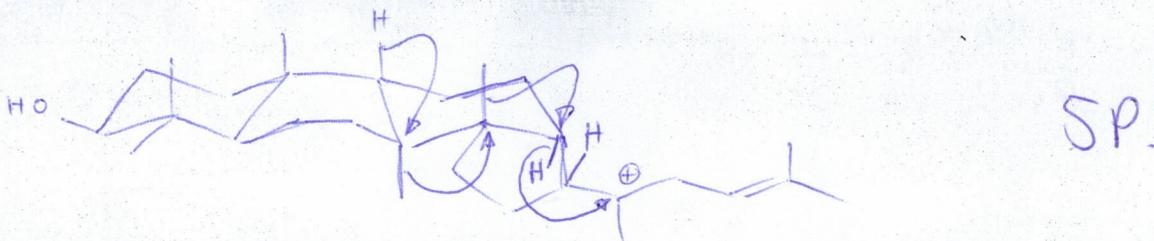
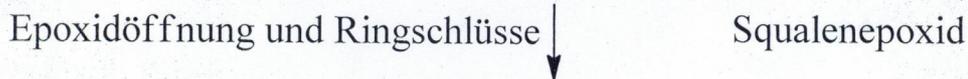
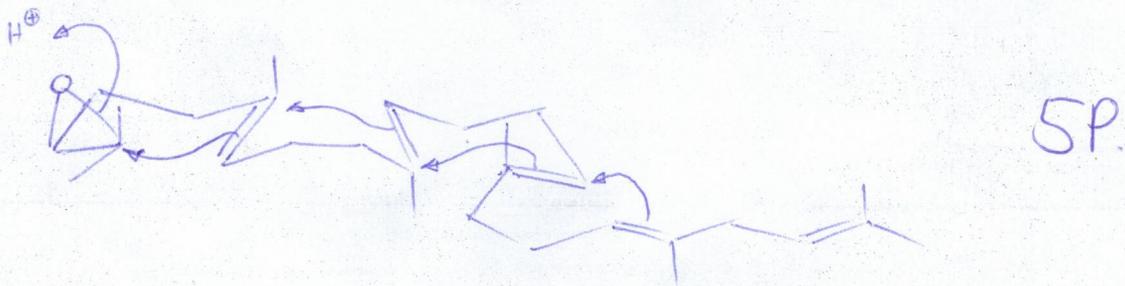
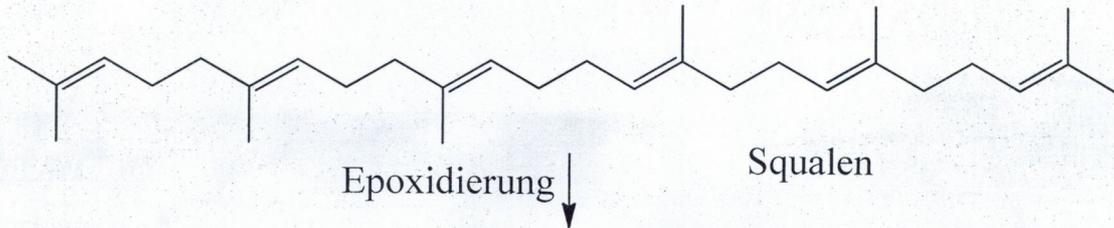


2P.
(je 1P. für Struktur & Name)

Aufgabe 4:

insgesamt: 15 Punkte

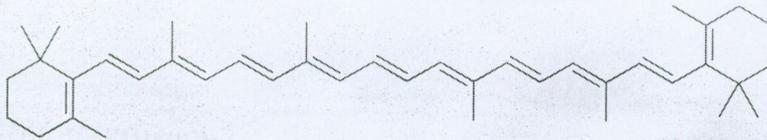
Die Steroidbiosynthese beginnt mit Squalen, das Sie im hier gezeichnet sehen. Es erfolgt zunächst die enzymatische Epoxidierung entlang der Doppelbindung zwischen C(2) und C(3), dann wird das Epoxid geöffnet und das Steroid-Ringsystem schließt sich in zwei „reißverschlussartigen“ Reaktionsschritten. 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!



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

 β -Carotin 2P.

2P.

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

2 Punkte

Elektronenanregung:

Valenzelektronen werden aus einem besetzten in ein unbesetztes Orbital angehoben.

- 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

480 nm, blau-grün

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin	
Nachklausur zur Vorlesung OC I - Teil 2	Datum: 10.03.2008
Verfasser: Prof. Dr. Christoph Schalley	23.09.2013
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

Musterlösung

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.

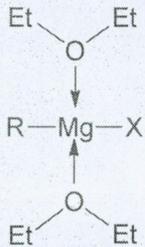
Aufgabe 1:**insgesamt: 8 Punkte**

- 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

Wasserfreie Ether wie Diethylether oder THF

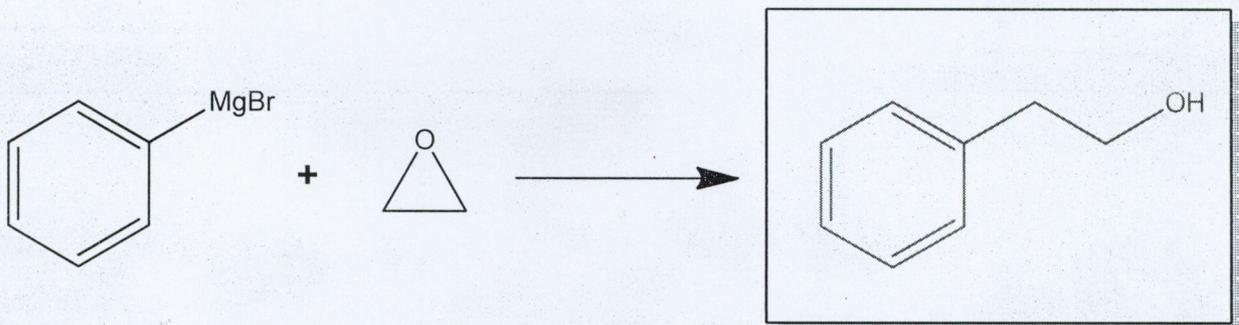
1P.



1P.

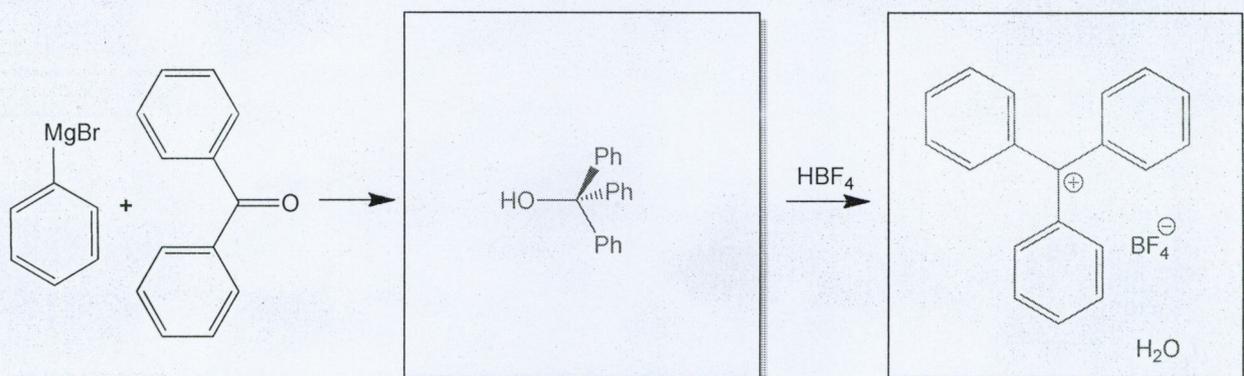
- b) Welches Produkt erwarten Sie für diese Reaktion nach leicht saurer wässriger Aufarbeitung?

2 Punkte



- c) Welches gelb gefärbte Produkt erwarten Sie für diese Reaktionssequenz?

4 Punkte



2P.

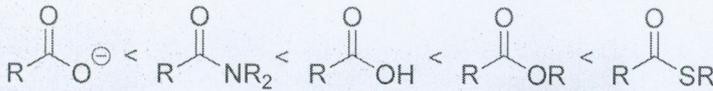
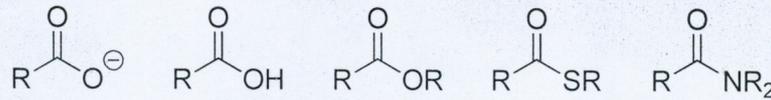
2P.

Aufgabe 2:

insgesamt: 30 Punkte

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

4 Punkte



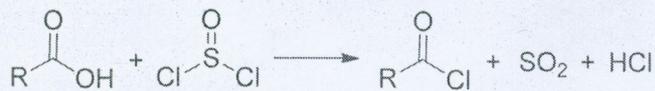
Carboxylat Amid Carbonsäure Ester Thioester

nichtige Reihenfolge 2P.
(-1P. pro Fehler)

nichtige Benennung 2P.

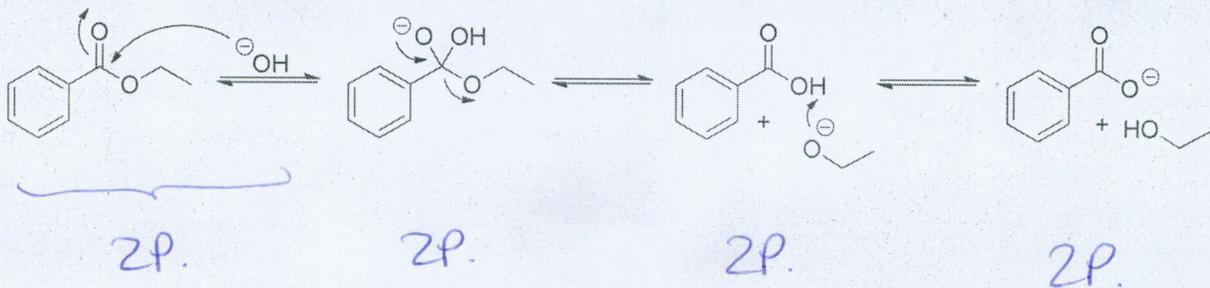
- b) Geben Sie eine Möglichkeit an, ein Säurechlorid aus einer Carbonsäure herzustellen (nur Reaktionsgleichung, kein Mechanismus)!

2 Punkte



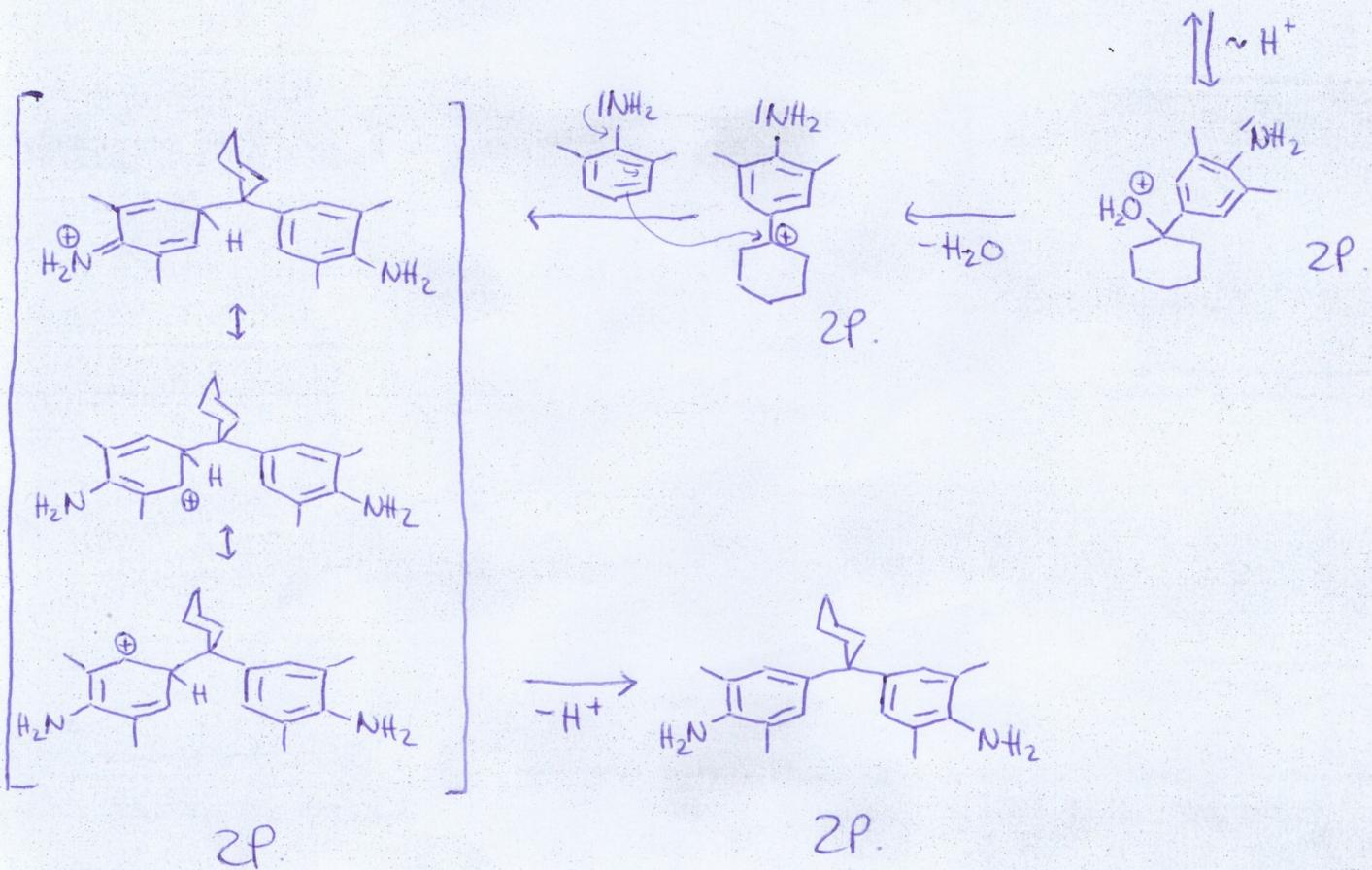
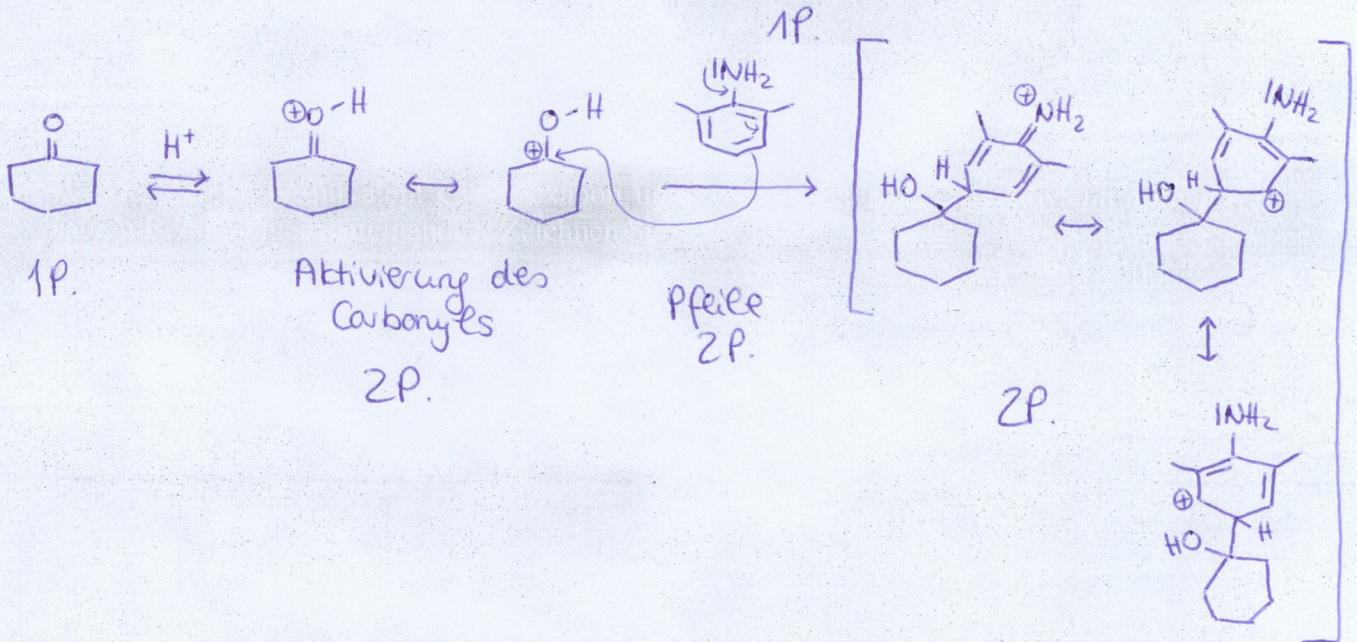
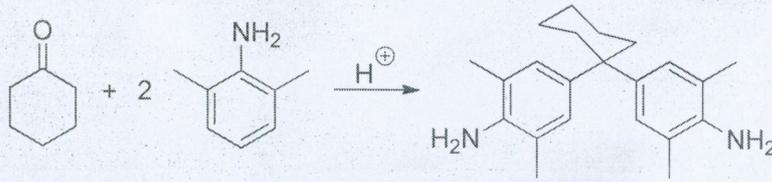
- b) Zeichnen Sie den vollständigen Mechanismus der basischen Verseifung von Benzoesäureethylester (Edukte, Intermediate und Produkte; mesomere Grenzstrukturen sind nicht erforderlich)!

8 Punkte



- c) Wie reagieren 1 Äquivalent Cyclohexanon und 2 Äquivalente 2,6-Dimethylanilin unter sauren Bedingungen miteinander? Zeichnen Sie den Mechanismus!

16 Punkte



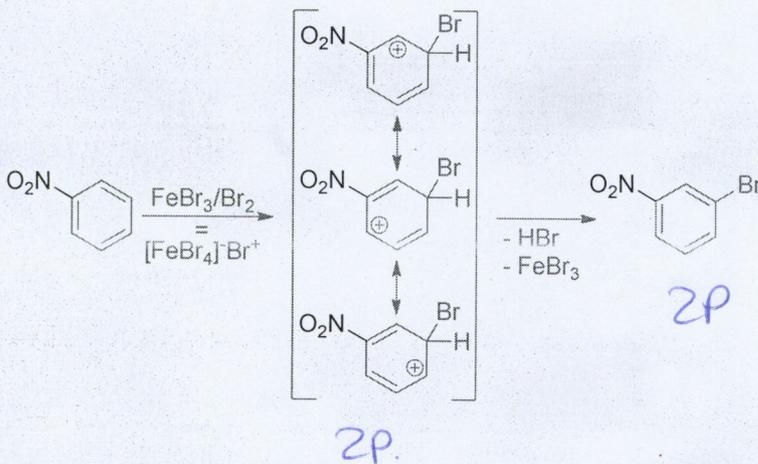
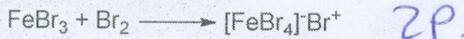
Aufgabe 3:

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 z.B. FeBr₃ als Katalysator. Bevorzugt entsteht hier das *meta*-Produkt.

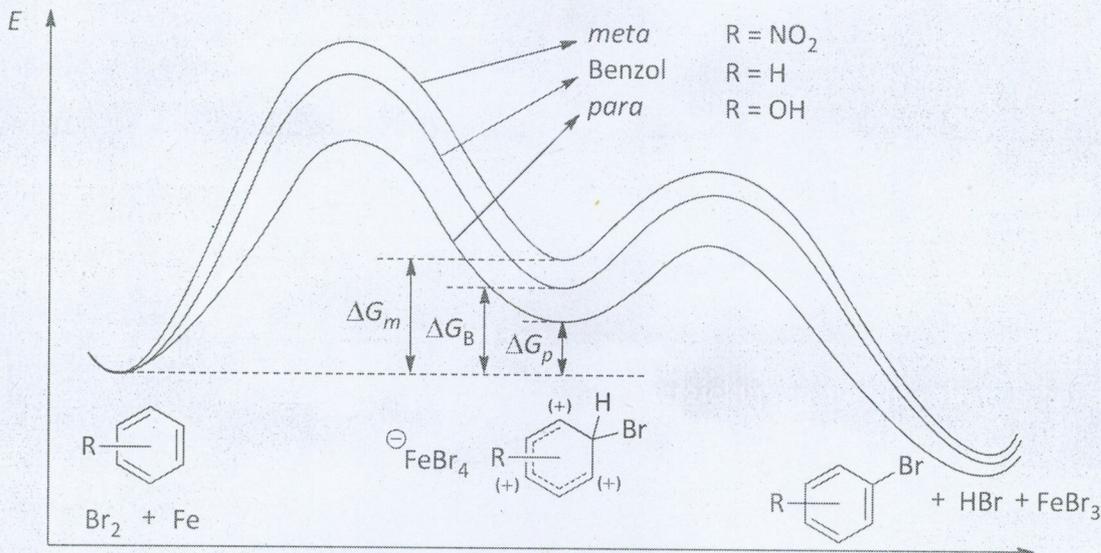
a) Zeichnen Sie den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Bromierung von Nitrobenzol!

6 Punkte



b) Zeichnen Sie nun vergleichend die 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



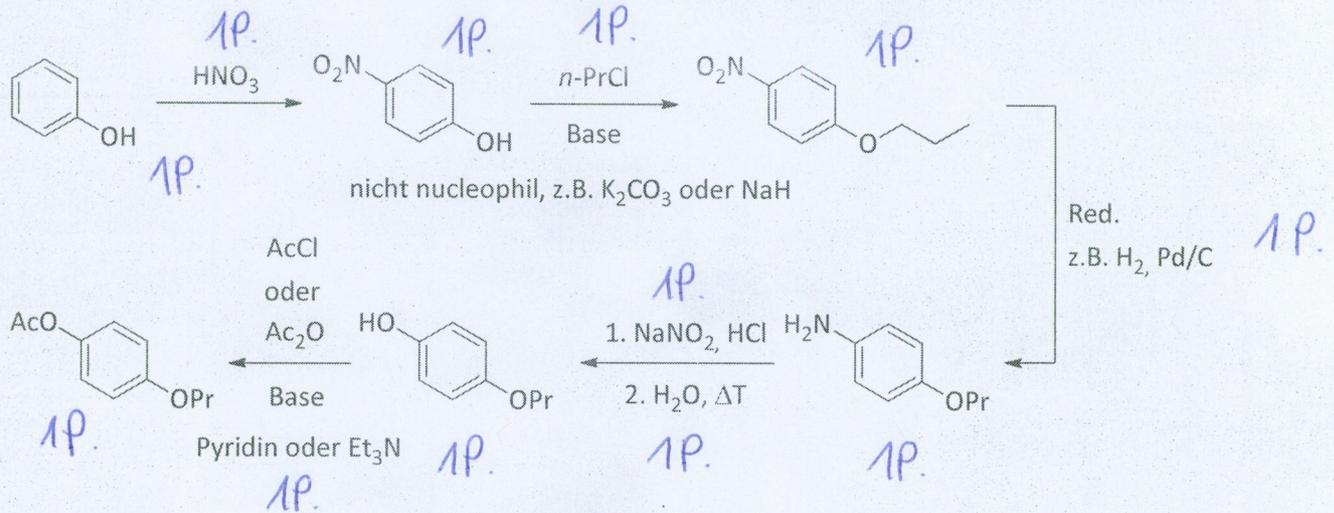
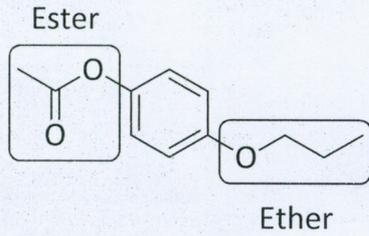
PES: Edukte über Produkten 2P.

-NO₂ über Benzol 2P.

-OH unter Benzol 2P.

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

12 Punkte



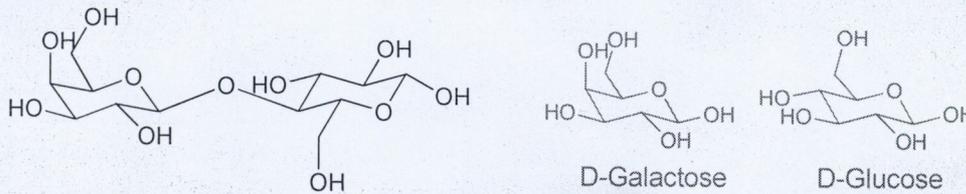
Selektivität durch versetztes Einführen der zweiten Hydroxylgruppe
zuerst Ethersynthese, da der Ester unter den S_N2-Bedingungen verseift werden könnte

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

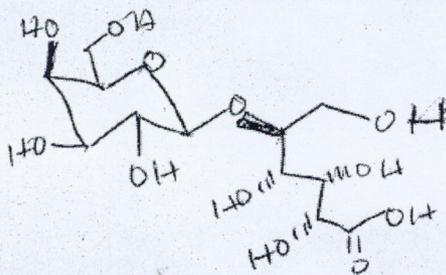


3P.

3P.

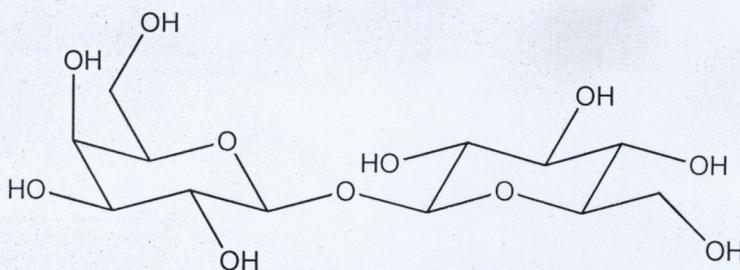
- b) Sie setzen Lactose mit dem Fehling-Reagenz um. Zeichnen Sie das Produkt unter Beachtung der Stereochemie!

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



5P. (Struktur)

Begründung:

- kein Hemiacetal
- beide anomeren Zentren miteinander als Acetale verbunden

3P. (Begründung)

Aufgabe 5:**insgesamt: 17 Punkte**

Die folgende Tabelle gibt Ihnen die Packungsdichten einer Reihe von typischen 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?

2 Punkte

nichts

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

Attraktive Wechselwirkungen: Enthalpie

Maximierung der Unordnung im System (Bewegungsfreiheit): Entropie

Enthalpie und Entropie sind gegenläufig \rightarrow bestimmtes Optimum für jede Temperatur

c) Erläutern Sie auf der Basis dieser Überlegungen, warum Wasser dichter gepackt ist als organische Lösemittel (Stichworte)!

4 Punkte

Höherer attraktiver enthalpischer Anteil der Bindungskräfte aus den H-Brücken

\rightarrow stärkere Einschränkung der Bewegungsfreiheit erlaubt

\rightarrow dichtere Packung

d) Wie wirkt sich eine hinreichend große Temperaturerniedrigung auf die freie-Enthalpie-Bilanz aus? Was passiert demnach (Stichworte)?

4 Punkte

Betrag von ΔG steigt, da $T\Delta S$ kleiner wird

Packungsdichte wird erhöht, Kristallisation