

# Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

*Nachklausur zur Vorlesung OC I - Teil 1*

Datum: 17.03.2014

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 oder die Möglichkeit zur Notenverbesserung nutzen wollen, 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: 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) (5*R*,6*S*)-6-Hexyl-3,3-dimethyl-5-(pentan-3-yl)cycloheptanon 6 Punkte

b) (1*S*,5*R*)-8,8-Dimethyl-2,2-divinyl-bicyclo[3.2.1]oct-6-en 8 Punkte

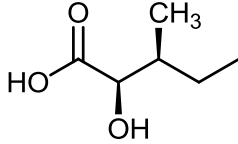
c) (2*S*,4*R*)-4-(*tert*-Butyl)-2-hydroxycyclohexanon 6 Punkte

d) (2*S*,3*S*,4*R*)-3-Brom-2-hydroxy-5-oxo-4-propylheptansäure 8 Punkte

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

- a) Übertragen Sie das folgende Molekül in die Fischer-Projektion und zeichnen Sie es entlang der C2-C3-Bindung in der Newman-Projektion!

10 Punkte

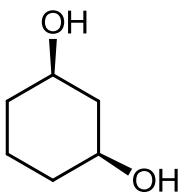
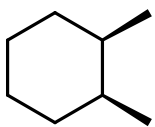
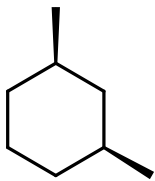


Fischer-Projektion

Newman-Projektion

- b) Zeichnen Sie zu den drei folgenden Molekülen die beiden möglichen Sesselkonformationen! Geben Sie jeweils an, welche Konformation die stabilere ist!

12 Punkte



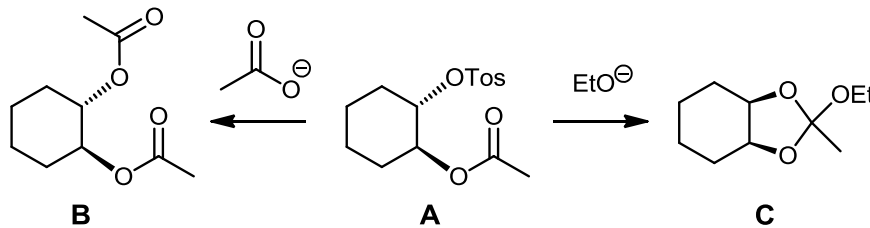
**Aufgabe 3:****insgesamt: 18 Punkte**

a) Im Folgenden sind mehrere Paare von  $S_N$ -Reaktionen angegeben. Kreuzen Sie bei jedem Paar jeweils die **schnellere** der beiden Reaktionen an!

10 Punkte

1.   $\text{CH}_3\text{I} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$   
  $\text{CH}_3\text{I} + \text{HS}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{SH} + \text{I}^-$
2.   $\text{CH}_3\text{I} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$  (in Methanol)  
  $\text{CH}_3\text{I} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$  (in Dimethylformamid)
3.   $\text{CH}_3\text{I} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HI}$   
  $\text{Me}_2\text{CHI} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Me}_2\text{CHNH}_2 + \text{HI}$
4.   $\text{CH}_3\text{I} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$   
  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$
6.   $\text{PhCH}_2\text{Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OH} + \text{Br}^-$  (Ph = Phenyl)  
  $\text{PhBr} + \text{HO}^- \rightarrow \text{PhOH} + \text{Br}^-$

b) Die  $S_N2$ -Reaktion läuft unter Umkehr der Stereochemie ab. Dies ist im folgenden Fall jedoch überraschenderweise nicht so. **A** reagiert mit Natriumacetat unter Retention der Konfiguration zu **B** (OTos = Tosylat). Zeichnen Sie einen plausiblen Mechanismus für diese Reaktion! Tipp: Mit Ethanolat als Nukleophil kann das durchlaufene Intermediat in Form von **C** abgefangen werden. 8 Punkte



**Aufgabe 4:****insgesamt: 24 Punkte**

- a) Berechnen Sie die Verbrennungswärmen der folgenden Moleküle aus den angegebenen Bildungswärmen!

10 Punkte

## 1. Cyclohexan

$$\Delta H_f(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -285,9 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_{12}) = -156,2 \text{ kJ/mol}$$

Verbrennungswärme:

Verbrennungswärme pro Methylengruppe:

## 2. Cyclopropan

$$\Delta H_f(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -285,9 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f(\text{C}_3\text{H}_6) = +54,5 \text{ kJ/mol}$$

Verbrennungswärme:

Verbrennungswärme pro Methylengruppe:

- b) Berechnen Sie mit den folgenden zusätzlichen Angaben (die Dichten beziehen sich in beiden Fällen auf die Flüssigkeit) den Energieinhalt eines Liters Cyclopropan im Vergleich zu einem Liter Cyclohexan! Welche Verbindung ist der bessere Treibstoff?

$$D(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,68 \text{ kg/l} \quad M(\text{C}_3\text{H}_6) = 42 \text{ g/mol} \quad 10 \text{ Punkte}$$

$$D(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,78 \text{ kg/l} \quad M(\text{C}_6\text{H}_6) = 84 \text{ g/mol}$$

Energieinhalt 1 L Cyclopropan:

Energieinhalt 1 L Cyclohexan:

Besserer Treibstoff:

- c) Berechnen Sie aus den oben ermittelten Werten die Gesamttringsspannung im Cyclopropangerüst! Welche Spannungsanteile wirken sich hier aus?

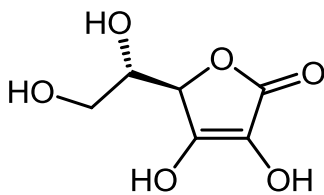
4 Punkte

**Aufgabe 5:**

**insgesamt: 8 Punkte**

- a) Vitamin C wird auch Ascorbinsäure genannt, obwohl das Molekül keine Säurefunktion enthält. Zeigen Sie anhand mesomerer Grenzstrukturen auf, welche der OH-Gruppen im Molekül die am stärksten saure ist!

6 Punkte



- b) Wie bezeichnet man das zugrundeliegende Prinzip, dass eine C=C-Doppelbindung die Eigenschaften eines Kohlenstoffs um zwei C-Atome weitervererbt?

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 oder die Möglichkeit zur Notenverbesserung nutzen wollen, 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.

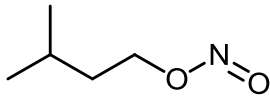
- Mit der Regelung bin ich NICHT einverstanden; mein Ergebnis soll NICHT in die Notenliste aufgenommen werden.**

**Aufgabe 1:****insgesamt: 24 Punkte**

Isoamylnitrit (IUPAC-Name: 3-Methylbutyl-1-nitrit) wirkt bei Inhalation geringer Dosen muskelrelaxierend und gefäßerweiternd. Es wurde daher früher bei *angina pectoris* zur Erweiterung der Herzkranzgefäße eingesetzt, wird mittlerweile aber durch Nitroglycerin ersetzt. Da ihm eine luststeigernde und zugleich schmerzempfindlichkeitsreduzierende Wirkung nachgesagt wird, erfreut es sich in der schwulen Lederszene unter dem Namen „Poppers“ einer gewissen Beliebtheit. Eine Überdosierung kann aber auch zu lebensbedrohlichen Schockzuständen führen.

- a) Isoamylnitrit ist der Ester aus Isoamylalkohol und salpetriger Säure. Geben Sie eine Reaktion an, mit der Sie ihn herstellen können!

6 Punkte



- b) In der organischen Synthese wird Isoamylnitrit gerne auch alternativ zu  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$  für Diazotierungen verwendet. Formulieren Sie die Entstehung des  $\text{NO}^+$ -Kations aus Isoamylnitrit unter sauren Bedingungen und den Mechanismus der Diazotierung von 4-Aminobenzolsulfonsäure!

11 Punkte



- c) Welches Produkt bildet sich, wenn Sie zu diesem Diazoniumion N,N-Dimethylanilin hinzugeben? Zeichnen Sie den Mechanismus dieser Reaktion und das Produkt!

6 Punkte

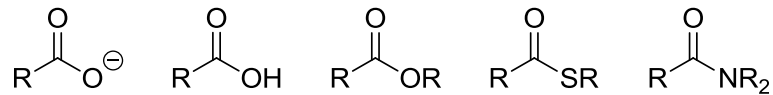
- d) Welche unmittelbar hervorstechende Eigenschaft hat das erhaltene Produkt?

1 Punkt

**Aufgabe 2:****insgesamt: 32 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 zwei Möglichkeiten an, einen Ester aus einer Carbonsäure herzustellen (nur Reaktionsgleichungen mit Reagenzien und Intermediaten, kein Mechanismus)!

9 Punkte

1.

2.

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

8 Punkte

- d) Wie reagieren (*R*)-3-Methylcyclohexanon und Hydroxylamin unter sauren Bedingungen miteinander? Zeichnen Sie den Mechanismus für beide aufeinander folgenden Reaktionsschritte detailliert (alle Elementarschritte, ohne Grenzstrukturen)!

7 Punkte

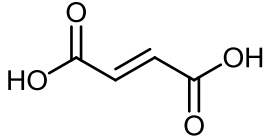
- e) In dieser Reaktion erhalten Sie zwei isomere Produkte. Zeichnen Sie beide!

4 Punkte

**Aufgabe 3:****insgesamt: 20 Punkte**

- a) Fumarsäure lässt sich durch Zugabe eines Äquivalents Brom leicht bromieren. Zeichnen Sie das Produkt mit korrekter Stereochemie!

4 Punkte



Fumarsäure

- b) Wie viele Stereoisomere dieser Verbindung gibt es? Zeichnen Sie sie alle in der Fischer-Projektion!

8 Punkte

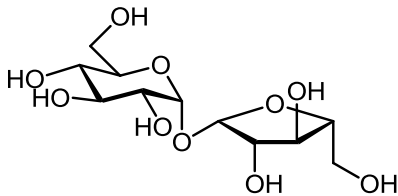
- c) Wenn Sie hingegen Maleinsäure (das *cis*-Analogon der Fumarsäure) mit katalytischen Mengen Brom unter Lichteinwirkung umsetzen, isomerisiert sie zur stabileren Fumarsäure. Geben Sie hierfür einen plausiblen Mechanismus an!

8 Punkte

**Aufgabe 4:****insgesamt: 24 Punkte**

- a) Saccharose (Haushaltszucker aus Rüben oder Zuckerrohr) ist ein Disaccharid, das in reiner Form einen spezifischen Drehwert von  $+66,5^\circ$  besitzt. Behandelt man Saccharose mit wässriger Säure entsteht sogenannter Invertzucker, dessen Name sich davon ableitet, dass das Reaktionsprodukt einen spezifischen Drehwert von  $-20^\circ$  hat. Zeichnen Sie die Produkte dieser Reaktion!

6 Punkte



Saccharose

- b) Saccharose gibt keine positive Reaktion in der Tollens-Silberspiegelprobe, wohl aber der Invertzucker. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die bei der Tollensprobe ablaufenden Reaktionen an (Teilgleichungen und Gesamtgleichung)!

8 Punkte

1. Teilgleichung:

2. Teilgleichung:

Gesamtgleichung:

- c) Zeichnen Sie den Mechanismus der Mutarotation am Beispiel von  $\alpha$ -D-Glucopyranose!

10 Punkte