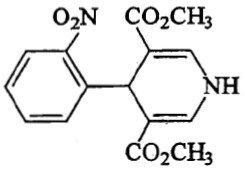
c) Ein Riechstoff aus dem Zitronenöl besitzt die Summenformel $C_{10}H_{16}O$. Die Substanz bildet mit Phenylhydrazin ein gut kristallisierendes Hydrazon und reduziert Fehling-Lösung. Bei der katalytischen Hydrierung werden 2 Äquivalente H_2 aufgenommen; die Ozonolyse ergibt Aceton, 4-Oxo-1-pentanal und Glyoxal (Ethandial). Vorsichtiges Erwärmen mit wässriger K_2CO_3-Lösung liefert in einer Retro-Aldol-Reaktion 6-Methyl-5-hepten-2-on. Stellen Sie die Strukturformel des Riechstoffs auf und formulieren Sie sämtliche oben genannten Nachweisreaktionen!

2002 Fr, T2, A1

1. Nifedipin (**1**) ist ein effizienter Wirkstoff gegen Bluthochdruck und Angina pectoris. In einer Eintopf-Reaktion wird **1** aus 2 Äquivalenten Acetessigester (H_3C-CO-CH_2-CO_2CH_3), 2-Nitrobenzaldehyd (**7**) und Ammoniak hergestellt. Formulieren Sie den Mechanismus!



1

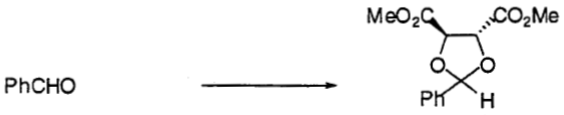
5. Aldehyde 2001 He, T1, A5

a) Wofür wird Formaldehyd verwendet, und wodurch machte diese Verbindung negative Schlagzeilen in der Presse?

b) Beschreiben Sie eine allgemeine Methode zur Darstellung von Aldehyden aus Alkoholen!

c) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?

d) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?



1. Synthesechemie (20 Punkte) 2001 Fr, T1, A1

Welche Verbindungen entstehen bei Umsetzungen von Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on mit den in a) -j) angegebenen Reagentien?
Bei welchen Reaktionen empfehlen Sie Katalyse (Reaktionsbeschleunigung) durch die Zugabe von Säure bzw. Base?
Geben Sie jeweils die Produkte an, die Sie nach entsprechender Aufarbeitung isolieren!

a) Ethylamin
b) Diethylamin
c) 2,4-Dinitrophenylhydrazin
d) Methylmagnesiumbromid (welches Lösungsmittel?)
e) 1,3-Propandithiol
f) Ethyltriphenylphosphoniumbromid/n-Butyllithium
g) Lithiumaluminiumhydrid. Geben Sie die Stereochemie der Produkte an! Welches ist das Hauptprodukt?
h) Magnesium und Benzol als Lösungsmittel
i) Formaldehyd
j) Trifluorperessigsäure

2001 Fr, T2, A6

6. Welche End- und gegebenenfalls isolierbaren Zwischen-Produkte erwarten Sie für folgende Umsetzungen?

   a) Aceton und ein Überschuss an Iod und Natronlauge

   b) Aceton und katalytische Mengen Säure

   c) Benzaldehyd und 1. NH_3 + HCN; 2. Erhitzen mit wässriger Säure

   d) Benzaldehyd und Methylmagnesiumchlorid

   e) Diethylether und 1. O_2 am Sonnenlicht; 2. KOH

   d) Acetessigester und 1. NaOEt; 2. Benzylchlorid; 3. Verdünnte Natronlauge; 4. Erhitzen auf 100°C.

2000 He, T1, A1

1. Welcher der beiden folgenden Ether kann schon mit verdünnter Salzsäure gespalten werden?

   a) C_6H_5-O-CH_3 b) CH_3-O-CH_2-O-CH_3

   Formulieren und benennen Sie diesen Reaktionsmechanismus, und erläutern Sie, weshalb der andere Ether unter diesen Bedingungen nicht reagiert!
   Geben Sie für die Spaltung des anderen Ethers geeignete Reagenzien, den Reaktionsmechanismus (mit Namen) und die Produkte an!

2000 He, T2, A6

6. a) Die Ethinylierung von Ketonen wird meist in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Natriumamid durchgeführt.
   Wie würden Sie 3-Methyl-1-pentin-3-ol herstellen, das als Schlafmittel und Beruhigungsmittel Verwendung findet?

   b) Wie reagiert die vierfache molare Menge an Formaldehyd mit Acetaldehyd?
   Nach dem Abschluss der Aldol- kommt es zur Cannizzaro-Reaktion.

2000 He, T3, A3

3. 2,4-Dinitrophenylhydrazin ist ein Reagenz, um flüssige Aldehyde und Ketone in kristalline Derivate überzuführen.

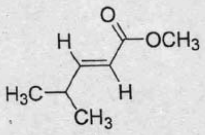
   a) Beschreiben Sie diese Reaktion am Beispiel des Acetons!

   b) Schlagen Sie eine rationelle Synthese des 2,4-Dinitrophenylhydrazins vor, ausgehend von Chlorbenzol!
   Um welche Substitutionstypen handelt es sich jeweils?

12.2. Carbonsäuren und Derivate

2. Organische Stoffklassen I: Alkene, Ketone und Carbonsäurederivate 2009 Fr, T1, A2

a) Beschreiben Sie unter Angabe eines ausführlichen Reaktionsmechanismus die Synthese der Verbindung **3** durch eine Wittig-Reaktion! Gehen Sie von Isobutyraldehyd und einer geeigneten phosphororganischen Verbindung aus und formulieren Sie zudem die Bildung der gewählten phosphororganischen Komponente!



3

b) Welches Produkt entsteht bei der Hofmann-Eliminierung von Heptyl-3-amin? Gehen Sie dabei ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein!

c) Beschreiben Sie ein Verfahren zur Herstellung von Phenylessigsäurechlorid ausgehend von Phenylessigsäure!

d) Beschreiben Sie die Umsetzung von Malonsäurediethylester mit Cyclohexenon unter Basenkatalyse und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Wie nennt man diese (Namens-)Reaktion?

e) Beschreiben Sie die Umsetzung von Acetophenon mit Natriumborhydrid und nachfolgender Hydrolyse! Geben Sie hierzu einen ausführlichen Reaktionsmechanismus an! Zu welcher Verbindungsklasse gehört das entstehende Produkt?

2007 Fr, T2, A7

7. a) In einer Arndt-Eistert-Reaktion wird Propansäurechlorid mit Diazomethan (CH_2N_2) unter Eliminierung von HCl zum Diazoketon umgesetzt. Dies zerfällt bei höherer Temperatur in Gegenwart von kolloidalem Kupfer unter Wolff-Umlagerung zum Keten, das Wasser addiert. Dabei entsteht Butansäure. Formulieren Sie diese Umsetzung!

b) Beschreiben Sie die Darstellung von Propansäurechlorid aus Propansäure und Thionylchlorid!

1. a) Wie kann man die folgende Umsetzung erzielen? 2006 Fr, T1, A1

1 **2**

b) Geben Sie die Reagenzien an, um aus **2** das Tosylat (*p*-Methylbenzolsulfonsäureester) herzustellen!

c) Das Tosylat des *tert*-Butylalkohols und des Alkohols **2** reagieren unterschiedlich schnell in Ethanol/Wasser-Gemischen. Geben Sie hierfür eine Erklärung!

d) Wie viele Signale erwarten Sie jeweils im ^{1}H-NMR und im entkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von **2**? (18 Punkte)

2006 Fr, T3, A3

3. a) Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung von 2-Cyanoessigsäure und Aceton in Gegenwart von Eisessig unter Erwärmen? Geben Sie den Namen für diese Reaktion an!
   b) Wie können Sie 2-Cyanoessigsäure herstellen und welche Verbindung wird bei ihrer sauren Hydrolyse gebildet?
   c) Glycerinaldehyd und 1,3-Dihydroxyaceton entstehen bei der Oxidation von Glycerin mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Fe(II)-Salzen. Schreiben Sie die Reaktionsgleichung auf und geben Sie für Glycerinaldehyd die beiden enantiomeren Formen in der Fischer-Projektion an!

Aufgabe 4 2005 He, T1, A4

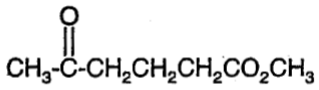
a) Was entsteht bei der Umsetzung von Pyrrolidin mit Cyclohexanon unter Wasserabspaltung?
b) β-Ketosäuren decarboxylieren leicht, β-Ketoester jedoch nicht. Warum? Formulieren Sie den Mechanismus!

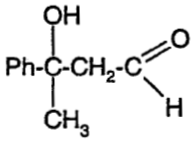
Teilaufgabe 7: 2003 He, T3, A7

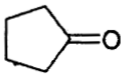
7.1 Geben Sie drei Möglichkeiten zur Darstellung von Carbonsäureamiden an!

7.2 Wie kann das Dipeptid Gly-Ala gezielt dargestellt werden?

7.3 Beschrieben Sie je eine Synthese für die folgenden Verbindungen aus den angegebenen Edukten!

a)  (aus Acetessigsäureethylester)

b)  (aus 3-Oxo-butanal)

c)  (aus Hexan-disäure-dimethylester)

2003 Fr, T1, A4

4. Carbonsäurechloride gehören zu den reaktivsten Carbonsäurederivaten und finden in der Organischen Chemie vielseitige Anwendung.

   a) Beschreiben Sie ein Verfahren, um Acetylchlorid aus Essigsäure herzustellen!

   b) Formulieren Sie die Umsetzung von Acetylchlorid (Reaktionsprodukte, keine Mechanismen) mit Natriumbenzoat, Benzylalkohol und 2-Phenylethylamin und geben Sie an, zu welchen Verbindungsklassen die isolierten Reaktionsprodukte gehören!

   c) Können Sie das mit Benzylalkohol erhaltene Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit Natriumchlorid in das Säurechlorid zurückverwandeln? Formulieren Sie die Reaktion bzw. begründen Sie, falls keine Umsetzung eintritt!

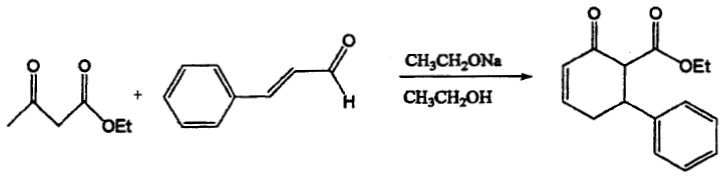
   d) Benzol ist weniger nucleophil als die unter b) angegebenen Reaktionspartner. Unter welchen Bedingungen können Sie dennoch eine Umsetzung mit Acetylchlorid erreichen? Geben Sie die genauen Reaktionsbedingungen, Aufarbeitungsbedingungen, Haupt- und Nebenprodukte der jeweiligen Reaktionsschritte an!

Frage 3 Carbonylverbindungen 2002 Fr, T3, A3

a) Formulieren Sie zwei Methoden zur Umwandlung von Carbonsäuren in Aldehyde!

b) Formulieren Sie die Synthese von 4-Methoxy-acetophenon (4-Methoxyphenylmethylketon) durch Friedel-Crafts-Acylierung!

c) Formulieren Sie den Mechanismus der folgenden, mehrstufigen Reaktion und benennen Sie die Teilreaktionen!



2001 Fr, T3, A3

3. Essigsäurephenylester und Essigsäureethylester werden jeweils mit Anilin und Phenylhydrazin umgesetzt.
Welche der vier Reaktionen laufen rasch ab und womit lässt sich dies begründen?

2001 Fr, T3, A10

10. a) Bei der Acetylierung von Alkoholen mit Acetanhydrid-Pyridin kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von p-Dimethylaminopyridin (DMAP) um mehrere Größenordnungen gesteigert werden.
Warum ist dies bereits mit katalytischen Mengen an DMAP möglich?

b) 2-Chlorpyridin reagiert mit Natriummethanolat zu einer halogenfreien Verbindung.
Nach welchem Mechanismus läuft die Reaktion ab?

2000 He, T3, A6

6. a) Worin liegt die unterschiedliche Reaktivität der Carbonsäureamide und der Carbonsäureester mit Nucleophilen?
Begründen Sie dies anhand von Strukturformeln!

b) Wie unterscheiden sich die Reaktivität von Carbonsäureestern und die von Lactonen?
Begründung!

12.3. C-H-Acidität

2009 He, T3, A5

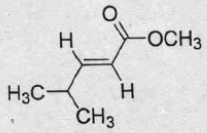
5) Geben Sie mit einer Reaktionsgleichung mit allen isolierbaren Zwischenstufen, nötigen Reagentien sowie Reaktionsbedingungen (kein Mechanismus) eine Synthesemöglichkeit von jeweils einer beliebigen

1,3-Dicarbonylverbindung,
1,4-Dicarbonylverbindung,
1,5-Dicarbonlyverbindung

an, wobei die Reaktion unter C-C-Verknüpfung als Schlüsselschritt erfolgen soll!

2. Organische Stoffklassen **I**: Alkene, Ketone und Carbonsäurederivate 2009 Fr, T1, A2

a) Beschreiben Sie unter Angabe eines ausführlichen Reaktionsmechanismus die Synthese der Verbindung **3** durch eine Wittig-Reaktion! Gehen Sie von Isobutyraldehyd und einer geeigneten phosphororganischen Verbindung aus und formulieren Sie zudem die Bildung der gewählten phosphororganischen Komponente!



3

b) Welches Produkt entsteht bei der Hofmann-Eliminierung von Heptyl-3-amin? Gehen Sie dabei ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein!

c) Beschreiben Sie ein Verfahren zur Herstellung von Phenylessigsäurechlorid ausgehend von Phenylessigsäure!

d) Beschreiben Sie die Umsetzung von Malonsäurediethylester mit Cyclohexenon unter Basenkatalyse und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Wie nennt man diese (Namens-)Reaktion?

e) Beschreiben Sie die Umsetzung von Acetophenon mit Natriumborhydrid und nachfolgender Hydrolyse! Geben Sie hierzu einen ausführlichen Reaktionsmechanismus an! Zu welcher Verbindungsklasse gehört das entstehende Produkt?

3. Stereoselektive Reaktionen 2009 Fr, T2, A3

Ergänzen Sie die Produkte, soweit möglich unter Angabe der Stereochemie:

a) (E, E)-Hexa-2,4-dien + Maleinsäuredimethylester → ?

b) Cyclopentadien + Methylvinylketon → ?

c) Cyclohexanon + CH_2=PPh_3 →?

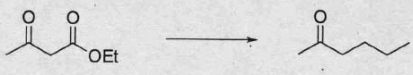
2. Reaktionsmechanismen 2009 Fr, T3, A2

a) Skizzieren Sie einen detaillierten Mechanismus der basenkatalysierten Aldoladdition von Benzaldehyd und Aceton!

b) Das in Teilaufgabe a) dargestellte Additionsprodukt kann sowohl unter basischen wie auch unter sauren Bedingungen zum Aldolkondensationsprodukt weiterreagieren. Formulieren Sie unter Angabe je eines detaillierten Mechanismus diese beiden Reaktionswege! Um welche Typen von Eliminierungen handelt es sich hier? Nennen Sie die Voraussetzungen für diese beiden Eliminierungstypen!

c) Auch Ester gehen Kondensationsreaktionen ein. Skizzieren Sie unter exakter Angabe der benötigten Reagenzien einen detaillierten Mechanismus für die Kondensation von Essigsäureethylester zu Acetessigsäureethylester! Machen Sie insbesondere deutlich, warum die Verwendung von einem Äquivalent Base den vollständigen Ablauf der Reaktion zum Produkt garantiert!

d) Wie können Sie aus Acetessigsäureethylester **A** Hexan-2-on darstellen? Geben Sie konkret alle benötigten Reagenzien für die Synthese, Zwischenverbindungen sowie Reaktionsmechanismen für alle Schritte an!

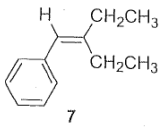


A Hexan-2-on

e) Wie kann man Ketone nachweisen? Skizzieren Sie am Beispiel des Hexan-2-ons unter Angabe von benötigten Reagenzien und Reaktionsgleichungen (keine Mechanismen erforderlich) eine mögliche Nachweisreaktion und geben Sie die Eigenschaft an, auf der der Nachweis beruht!

2 Organische Stoffklassen 1: Alkene und Carbonsäurederivate 2008 H2, T2, A2

2.1 Beschreiben Sie unter Angabe eines ausführlichen Reaktionsmechanismus die Synthese der Verbindung **7** durch eine Wittig-Reaktion! Gehen Sie von Benzaldehyd und einer geeigneten phosphororganischen Verbindung aus und formulieren Sie zudem die Bildung der gewählten phosphororganischen Komponente!



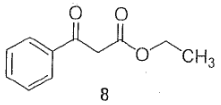
7

2.2 Beschreiben Sie die Ozonolyse der Verbindung **7** mit nachfolgender wässriger Aufarbeitung und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein!

2.3 Skizzieren Sie das Grundprinzip der Alkenbildung durch Eliminierungsreaktionen nach einem E2-Mechanismus!

2.4 Erklären Sie anhand von zwei selbst gewählten Beispielen den Unterschied zwischen der Ausbildung von Hofmann- und Saytzeff-Produkten bei Eliminierungsreaktionen!

2.5 Formulieren Sie die Synthese der Verbindung **8** auf dem Wege einer Claisen-Esterkondensation! Gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Benennen Sie darüber hinaus ein mögliches Nebenprodukt, das bei dieser Reaktion gebildet werden kann!

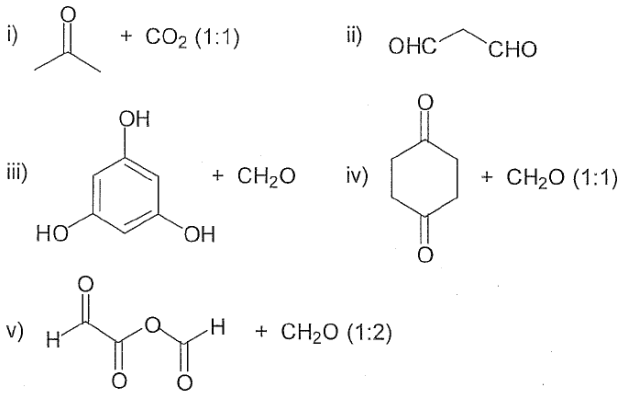


8

Aufgabe 2 2008 He, T3, A2

2.1 Formulieren Sie einen Mechanismus für die Retro-Claisen-Kondensation („Esterspaltung“) von 2,2,4-Trimethyl-3-oxopentansäureethylester mit Ethanol unter basischen Bedingungen! Welche Produkte entstehen?

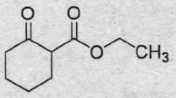
2.2 Die folgenden Produkte wurden durch Ozonolyse mit üblicher Aufarbeitung (Zn, HOAc) erhalten. Machen Sie jeweils zwei Vorschläge für mögliche Ausgangsmaterialien!



2. Organische Stoffklassen 1: Carbonsäurederivate und Ketone 2008 Fr, T2, A2

a) Geben Sie die Strukturen für folgende Verbindungen an:
Acrylamid, 4-Chlor-3-oxo-buttersäureethylester, Propiophenon.

b) Formulieren Sie die Synthese des cyclischen β-Oxoesters **8** ausgehend von Heptan-1,7-disäure-diethylester und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Geben Sie auch den Namen der Reaktion an!



8

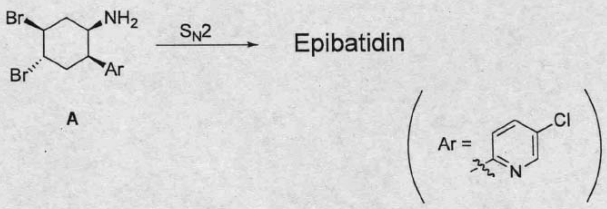
c) Wie können Sie ausgehend von der Verbindung **8** Cyclohexanon herstellen?

Aufgabe 2: Reaktionsmechanismen 2008 Fr, T3, A2

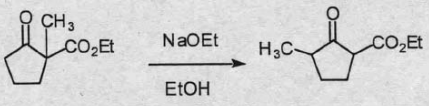
a) In einer Synthese von Epibatidin (Froschgift, wirkt etwa 200 mal besser am Morphinrezeptor als Morphium, ohne abhängig zu machen!) wurde als abschließender Schritt am Cyclohexanderivat **A** eine intramolekulare nucleophile Substitution (S_N2) durchgeführt.

- Geben Sie **A** in der Sesselkonformation an, aus der die Reaktion stattfinden muss! Achten Sie dabei auf die korrekte Umsetzung der vorgegebenen Stereochemie (relativ und absolut)! Zeichnen Sie mit Elektronenschiebepfeilen ein, welche Zentren miteinander reagieren, und begründen Sie, warum es hier nur eine Möglichkeit gibt!

- Geben Sie die Struktur von Epibatidin an!



b) Erklären Sie anhand eines Mechanismus folgende Umsetzung! Geben Sie eine Begründung, warum die Reaktion in die gezeigte Richtung abläuft! (Tipp: Die Methylgruppe ist sowohl im Startmaterial als auch im Produkt mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden.)

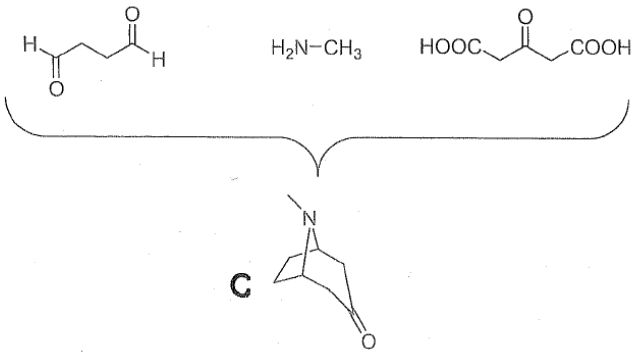


2007 He, T1, A5

5. a) (*R*)-2-Methyl-l-phenylbutan-1-on isomerisiert beim Behandeln mit NaOH in H_2O. Formulieren Sie den Mechanismus und zeichnen Sie ein Energieprofil für diese Reaktion!
   b) Geben Sie die Produkte der Reaktion von (*R*)-2-Methyl-l-phenylbutan-1-on mit NaOD in D_2O an!
   c) Welche Produkte erwarten Sie bei der Reaktion von (*S*)-2-Methyl-1-phenylbutan-1-on mit NaOH und einem Äquivalent Brom?
   d) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von (*S*)-2-Methyl-1-phenyl-butan-1-on mit einem Äquivalent Brom in wässriger Säure!
   e) Die Reaktion von Butanal mit NaOH in H_2O verläuft in zwei Schritten zu einer Endstufe $C_8H_{14}O$. Welche isolierbaren Zwischen- und Endprodukte (Stereochemie!) erwarten Sie? Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus ohne Berücksichtigung der Stereochemie!

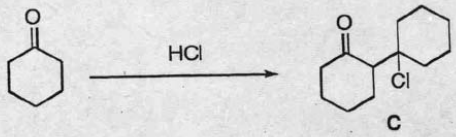
2007 He, T3, A3

3. Aus den unten angegebenen drei Komponenten kann Verbindung **C** synthetisiert werden. Geben Sie mit Elektronenschiebepfeilen den mehrstufigen Reaktionsmechanismus an!



5. Geben Sie bei allen Teilaufgaben den Reaktionsmechanismus genau an! 2007 Fr, T1, A5

   a) Welches Produkt entsteht bei der Reaktion von (Z)-Non-2-en mit H_2 und Pd/C?
   b) Welches Produkt der Summenformel $C_{16}H_{30}O$ entsteht bei der Umsetzung von Octanal mit NaOEt?
   c) Wie verläuft die Bildung des Produktes **C** aus Cyclohexanon?



C

   d) Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung von $CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr$ mit Benzoesäure-ethylester nach wässriger Aufarbeitung?

2007 Fr, T2, A3

3. a) Beschreiben Sie die Darstellung von Cyclopentanon aus Adipinsäuremethylester (1,6-Hexandisäuredimethylester)!
   b) Geben Sie eine Herstellungsmöglichkeit für Adipinsäure an!
   c) Die Polyamidfaser Nylon-6,6 wird in der Technik aus zwei Verbindungen dargestellt, wobei eine 1,6-Hexamethylendiamin ist! Formulieren Sie die Synthese!

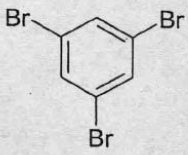
2007 Fr, T2, A5

5. a) Formulieren Sie die Michael-Addition von Methylvinylketon (CH_3-CO-CH=CH_2) an 2-Methylcyclohexan-1,3-dion und die anschließende Aldolkondensation!

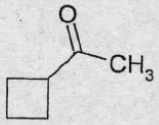
   b) Formulieren Sie den Mechanismus für die Umsetzung von Cyclohexanon mit 1,2-Ethandiol unter Säurekatalyse!

4. Synthesen 2007 Fr, T3, A4

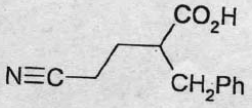
Wie können die folgenden Verbindungen aus den jeweils angegebenen Edukten hergestellt werden (keine Mechanismen; nur Edukte, Reagenzien, Zwischenprodukte)?



aus Benzol



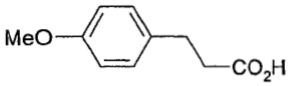
aus Acetessigsäureethylester



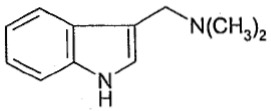
aus Malonsäurediethylester

6. Synthesen 2006 He, T1, A6

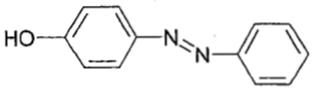
Die nachstehenden Verbindungen wurden durch die angegebenen Reaktionstypen hergestellt. Geben Sie die entsprechenden Ausgangsstoffe und Reaktionsbedingungen an! Sie dürfen beliebige Ausgangsmaterialien einsetzen, solange die angegebene Synthesemethode angewendet wird.

1) 

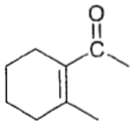
durch Malonester-Synthese

2) 

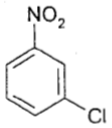
durch Mannich-Reaktion

3) 

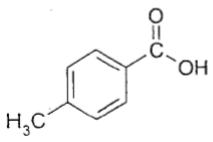
durch Azo-Kupplung

4) 

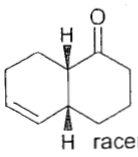
durch intramolekulare Aldolkondensation

5) 

durch elektrophile aromatische Substitution

6) 

durch Haloform-Reaktion

7) 

racemisch

durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion

- 5 -

2006 Fr, T3, A5

5. a) Formulieren Sie die Michael-Addition von Malonsäurediethylester an Acrylnitril!
   b) Schreiben Sie einen Ausschnitt aus den Polymerketten von Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid und Polystyrol auf! Wozu werden diese Polymere verwendet?

2006 Fr, T3, A3

3. a) Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung von 2-Cyanoessigsäure und Aceton in Gegenwart von Eisessig unter Erwärmen? Geben Sie den Namen für diese Reaktion an!
   b) Wie können Sie 2-Cyanoessigsäure herstellen und welche Verbindung wird bei ihrer sauren Hydrolyse gebildet?
   c) Glycerinaldehyd und 1,3-Dihydroxyaceton entstehen bei der Oxidation von Glycerin mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Fe(II)-Salzen. Schreiben Sie die Reaktionsgleichung auf und geben Sie für Glycerinaldehyd die beiden enantiomeren Formen in der Fischer-Projektion an!

Aufgabe 5 2005 He, T1, A5

a) Bei der Umsetzung von Acetophenon mit alkalischer Iodlösung bildet sich ein Niederschlag. Was könnte passiert sein? Formulieren Sie den Mechanismus!
b) Was würden Sie von der Reaktion von Dimedon (5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion) mit alkalischer Chlorlösung erwarten?

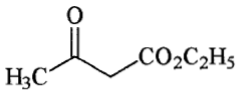
3. Synthesen 2005 He, T2, A3

Geben Sie für die folgenden Produkte je eine Synthese an (Reagenzien, Zwischenprodukte, keine Mechanismen)!
a) Phenylalanin (aus Malonester)
b) Methyl-(4-nitrophenyl)-ether (aus Benzol)
c) Cis- und trans-Cyclohexan-1,2-diol (aus Brom-cyclohexan)

4. Stereoselektive Reaktionen 2005 He, T2, A4

Ergänzen Sie die Produkte unter Angabe der Stereochemie
a) Benzaldehyd + NH_3 + HCN
b) Cyclopentadien + Acrylsäure-methylester ($AlCl_3$, 0 °C)
c) 1,3-Diphenyl-propanon + CH_3I/Base
d) Maleinsäure-dimethylester + NEt_3
e) D-Glycerinaldehyd + HCN

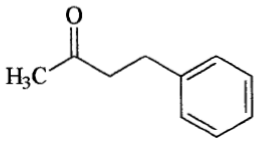
6. Acetessigsäure-ethylester 2005 He, T3, A6



a) Formulieren sie den Mechanismus der Reaktion von Acetessigsäure-ethylester mit einem Äquivalent Br_2!

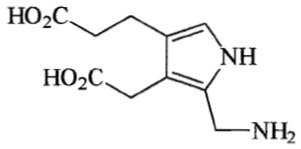
b) Welches Produkt bildet sich bei der Reaktion von Acetessigsäure-ethylester mit Hydrazin? Formulieren Sie auch eine prominente Zwischenstufe des mehrstufigen Prozesses!

c) Formulieren Sie Reagenzien und Zwischenprodukte der Umwandlung von Acetessigsäure-ethylester in 4-Phenylbutan-2-on!



4-Phenylbutan-2-on

8. Porphobilinogen 2005 He, T3, A8



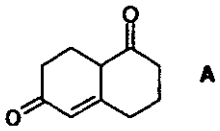
Bei der Biosynthese der Porphyrine ist diese Verbindung ein Zwischenprodukt.

a) Vorstufe von Porphobilinogen ist eine Verbindung, aus der durch Kondensation von zwei Molekülen das Produkt Porphobilinogen entsteht. Formulieren Sie diese Vorstufe und den Mechanismus dieser Kondensation!

b) Durch Reaktion von vier Molekülen Porphobilinogen miteinander entsteht das Ringsystem des Porphyrinogens, aus dem durch Dehydrierung das Porphyringerüst hervorgeht. Formulieren Sie den Mechanismus für die Aneinanderknüpfung der Porphobilinogen-Einheiten zum Porphyrinogen! Dieser mehrstufige Prozess läuft auch außerhalb lebender Zellen ab, besonders leicht beim Erwärmen von Porphobilinogen im sauren Medium.

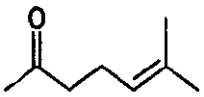
3. Synthesen 2005 Fr, T1, A3

a) Das Produkt **A** kann aus Cyclohexan-1,3-dion und Methyl-vinyl-keton hergestellt werden. Beschreiben Sie die ablaufenden Reaktionen mit Mechanismus!



A

b) Das Keton **B** soll aus Acetessigester und weiteren notwendigen Reagenzien hergestellt werden. Nennen Sie diese Reagenzien und formulieren Sie ablaufende Reaktionen!



B

c) Phenylalanin (racemisch) soll ausgehend von Malonester dargestellt werden.

d) Wie kann Phenylessigsäure aus Benzoesäure dargestellt werden?

2004 He, T2, A2

2. Stereoselektive Synthese und Charakterisierung eines cis-Dekalons **(15 Punkte)**

Die Ausgangsverbindungen der mehrstufigen cis-Dekalonsynthese sind unten angegeben.

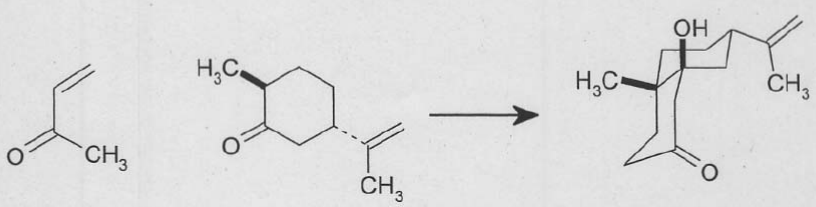
a) Benennen Sie die Edukte nach IUPAC-Regeln (einschliesslich der Stereochemie)!

b) Welcher Naturstoffklasse ist das als Edukt eingesetzte Cyclohexanonderivat zuzuordnen?

c) Beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus mit Zwischenstufen und notwendigen Reagentien!

d) Bei welchen Wellenzahlen absorbieren im Infrarot-Spektrum die funktionellen Gruppen (>C=O; -OH; >C=CH_2) der Endverbindung?

e) Identifizieren Sie die funktionellen Gruppen auch auf chemischem Wege!



2004 Fr, T1, A4

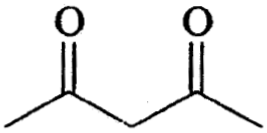
4. Geben Sie bei allen drei Teilaufgaben den Reaktionsmechanismus genau an!

   a) Schlagen Sie ausgehend von Acetessigsäureethylester und 4-Brombut-1-en eine Synthese von Hept-6-en-2-on (racemisch) vor!

   b) Wie verläuft die Umlagerung von 3-Methyl-cyclohept-2-en-1-on zu 1-Acetyl-2-methylcyclopenten unter wässrigen, basischen Bedingungen?

   c) Welches ringförmige Amid (Lactam) entsteht bei der Umsetzung von Hydroxylamin mit Cyclohexanon und nachfolgendem Erwärmen unter sauren Bedingungen?

3. Acetylaceton = Pentan-2,4-dion 2004 Fr, T2, A3



a) Geben Sie ein Syntheseverfahren an, bei dem Acetylaceton aus Verbindungen, die nicht mehr als drei Kohlenstoffatome enthalten, in einem Schritt entsteht, und formulieren Sie den Reaktionsmechanismus!
b) Gesetzt den Fall, Sie hätten die Synthese nach a) selbst ausgeführt und analysierten jetzt das Produkt. Obwohl Sie die Synthesevorschrift sehr sorgfältig eingehalten haben würden, stellten Sie jetzt fest, dass Ihr Produkt ein Gemisch ist und der Hauptkomponente obige Formel *nicht* zukommt. Geben Sie die Strukturformel der Hauptkomponente an, benennen Sie diese und schlagen Sie einen spektroskopischen Wert (IR- oder NMR-Spektroskopie) vor, mit dem sich die Struktur der Hauptkomponente von der des Pentan-2,4-dions (obige Formel) unterscheiden lässt!
c) Acetylaceton reagiert glatt mit Hydrazin. Formulieren Sie Reaktionsablauf und Produkt!
d) Aus Acetylaceton und $FeCl_3$ entsteht in gepufferter wässeriger Lösung ein recht stabiler neutraler Komplex. Geben Sie die Struktur dieses Komplexes an! Worauf beruht die Stabilität dieses Komplexes?

2004 Fr, T3, A4

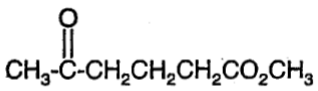
4. Wie kann Benzoylaceton aus Aceton gewonnen werden (Mechanismus)? Das NMR-Spektrum zeigt (1H u. 13C), dass Benzoylaceton nicht als β -Diketon vorliegt. Wie liegt Benzoylaceton tatsächlich vor (Konstitution u. Konformation beachten)? Welche Effekte wirken stabilisierend?

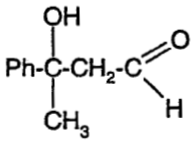
Teilaufgabe 7: 2003 He, T3, A7

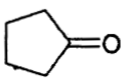
7.1 Geben Sie drei Möglichkeiten zur Darstellung von Carbonsäureamiden an!

7.2 Wie kann das Dipeptid Gly-Ala gezielt dargestellt werden?

7.3 Beschrieben Sie je eine Synthese für die folgenden Verbindungen aus den angegebenen Edukten!

a)  (aus Acetessigsäureethylester)

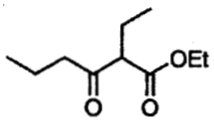
b)  (aus 3-Oxo-butanal)

c)  (aus Hexan-disäure-dimethylester)

2003 Fr, T1, A3

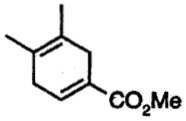
3. Geben Sie die Ausgangsstoffe an, aus denen die nachfolgenden Verbindungen hervorgegangen sind

a)



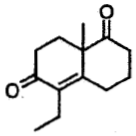
durch Esterkondensation

b)



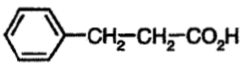
durch Diels-Alder-Reaktion

c)



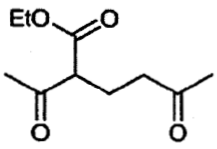
durch intramolekulare Aldolkondensation

d)



durch Malonester-Synthese

e)



durch Michael-Addition

2003 Fr, T3, A2

2. a) An α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen werden Amine addiert. Welches Produkt entsteht bei der Reaktion von Aminobenzol mit Propenal in Gegenwart von Schwefelsäure und Nitrobenzol? Nach der Additionsreaktion kommt es zur Cyclisierung.

b) Wie reagiert Acetessigester mit Methylvinylketon unter Basenkatalyse? Wie heißt diese Reaktion?

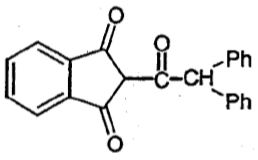
c) Beschreiben Sie die Umsetzung von Malonsäurediethylester mit n-Butanal in Gegenwart von Eisessig und Piperidin! Kennen Sie den Namen für diese Reaktion?

2002 He, T1, A3

3. Bei einem Schulversuch wurde eine Umsetzung mit elementarem Brom vorgeführt. Der Lehrer hatte die Apparaturen anschließend schnell mit Aceton gereinigt. Hierbei trat eine stark zu Tränen reizende Substanz auf. Geben Sie die Reaktion an, die zu der tränenreizenden Substanz führt, und erklären Sie deren Wirkung! (9 Punkte)

2002 He, T2, A2

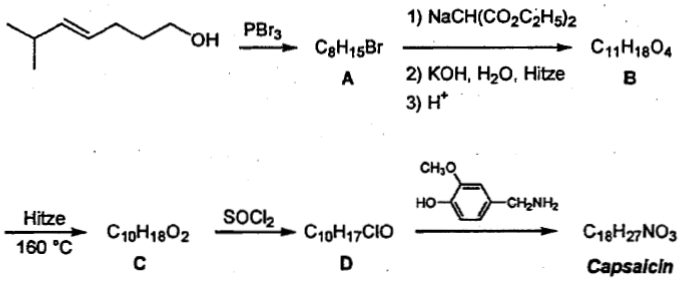
2. a) *Diphenadion* ist ein Antikoagulans, d.h. es verhindert die Blutgerinnung. Es wird u.a. benutzt, um die Population der Vampir-Fledermaus in Südamerika zu kontrollieren.



Diphenadion

Entwerfen Sie eine Synthese von Diphenadion ausgehend von 1,1-Diphenylaceton und Phthalsäuredimethylester.

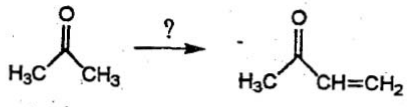
b) Das scharfe Aroma von Cayennepfeffer ist hauptsächlich auf eine Substanz namens *Capsaicin* zurückzuführen. Bereits 1955 wurde diese Verbindung künstlich hergestellt, wobei folgende Reaktionsschritte durchgeführt wurden. Geben Sie die Struktur von Capsaicin und der Intermediate A, B, C und D an!



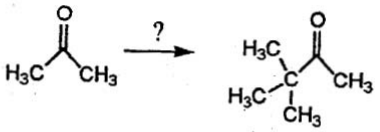
2002 He, T3, A1

1. Wie kann man folgende Verbindungen aus den angegebenen Ausgangsmaterialien (teilweise über mehrere Stufen) herstellen? (keine Mechanismen!)

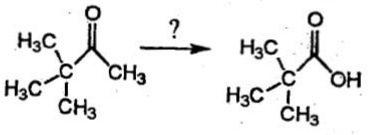
a)



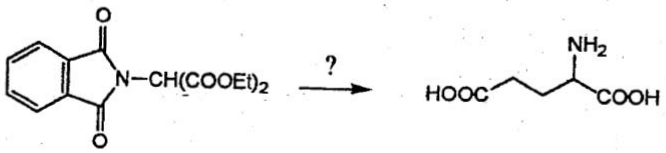
b)



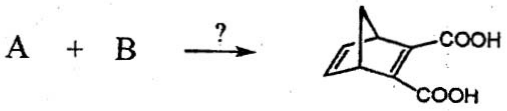
c)



d)



e)



2002 He, T3, A4

4. Formulieren Sie für jede der folgenden Reaktionen den Mechanismus mit Zwischenstufen!

   a) Autoxidation von Benzaldehyd

   b) p-Kresol (= 4-Methylphenol) aus p-Isopropyl-toluol

   c) 4-Phenyl-2-butanon aus Acetessigsäureethylester

Teilaufgabe 5: 2002 Fr, T1, A5

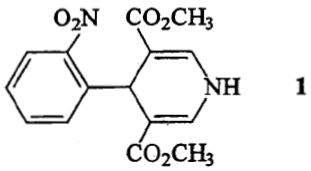
a) Erhitzen von 4-Methyl-3-penten-2-on mit äquimolaren Mengen Malonsäurediethylester in Anwesenheit von Natriumethanolat liefert 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadion ("Dimedon"). Formulieren Sie den Reaktionsverlauf!

b) Formulieren Sie die Reaktion der Aminosäure Glycin (H_2N-CH_2-CO_2H) mit Ninhydrin (2,2-Dihydroxyindan-1,3-dion) zu einem blauvioletten Farbstoff!

c) Ein Riechstoff aus dem Zitronenöl besitzt die Summenformel $C_{10}H_{16}O$. Die Substanz bildet mit Phenylhydrazin ein gut kristallisierendes Hydrazon und reduziert Fehling-Lösung. Bei der katalytischen Hydrierung werden 2 Äquivalente H_2 aufgenommen; die Ozonolyse ergibt Aceton, 4-Oxo-1-pentanal und Glyoxal (Ethandial). Vorsichtiges Erwärmen mit wässriger K_2CO_3-Lösung liefert in einer Retro-Aldol-Reaktion 6-Methyl-5-hepten-2-on. Stellen Sie die Strukturformel des Riechstoffs auf und formulieren Sie sämtliche oben genannten Nachweisreaktionen!

2002 Fr, T2, A1

1. Nifedipin (**1**) ist ein effizienter Wirkstoff gegen Bluthochdruck und Angina pectoris. In einer Eintopf-Reaktion wird **1** aus 2 Äquivalenten Acetessigester (H_3C-CO-CH_2-CO_2CH_3), 2-Nitrobenzaldehyd (**7**) und Ammoniak hergestellt. Formulieren Sie den Mechanismus!



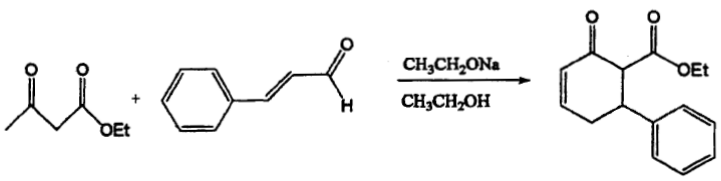
1

Frage 3 Carbonylverbindungen 2002 Fr, T3, A3

a) Formulieren Sie zwei Methoden zur Umwandlung von Carbonsäuren in Aldehyde!

b) Formulieren Sie die Synthese von 4-Methoxy-acetophenon (4-Methoxyphenylmethylketon) durch Friedel-Crafts-Acylierung!

c) Formulieren Sie den Mechanismus der folgenden, mehrstufigen Reaktion und benennen Sie die Teilreaktionen!

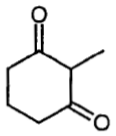


2001 He, T3, A3

3. Aldol- und Claisen-Kondensationen, wie auch Michael-Additionen, sind leistungsfähige Methoden zum Knüpfen von C-C-Bindungen.

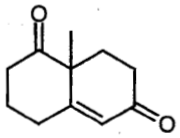
a) Malonsäurediethylester (Propandisäurediethylester) wird in einer Michael-Addition mit 3-Buten-2-on in Gegenwart von Natriumethanolat umgesetzt. Formulieren Sie den detaillierten Mechanismus und kennzeichnen Sie alle reversiblen Schritte! Begründen Sie, ob die Gesamtreaktion exo- oder endotherm ist! Weshalb ist nur eine katalytische Menge an Base erforderlich?

b) Aus der unter a) hergestellten Verbindung soll nun mittels einer intramolekularen Claisen-Kondensation über mehrere Stufen das Cyclohexandionderivat **3** hergestellt werden, wobei die Methylgruppe aus Iodmethan stammen soll. Formulieren Sie die Sequenz zur Bildung von Verbindung **3** unter Angabe aller relevanten Reagenzien, geeigneter Reaktionsbedingungen und Zwischenstufen! Erklären Sie auch, wie die aus dem Malonesterteil stammende zweite Carboxylgruppe eliminiert wird (mechanistische Skizze der Fragmentierungsreaktion)!



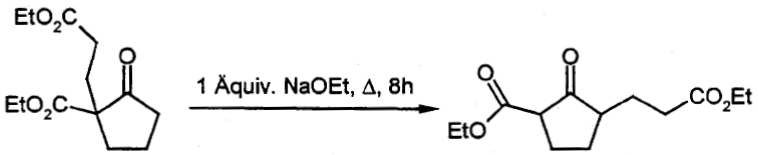
3

c) Die bicyclische Verbindung **4** ist ein vielseitiges Ausgangsmaterial für Steroidsynthesen. Wie würden Sie **4** aus Verbindung **3** und 3-Buten-2-on synthetisieren? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen unter Angabe aller relevanten Reagenzien, geeigneter Reaktionsbedingungen und Zwischenstufen!



4

d) Geben Sie für die folgende Isomerisierungsreaktion eine plausible mechanistische Erklärung (Reaktionsgleichungen)! Weshalb ist hier eine stöchiometrische Menge an Base erforderlich?



2001 Fr, T2, A6

6. Welche End- und gegebenenfalls isolierbaren Zwischen-Produkte erwarten Sie für folgende Umsetzungen?

a) Aceton und ein Überschuss an Iod und Natronlauge

b) Aceton und katalytische Mengen Säure

c) Benzaldehyd und 1. NH_3 + HCN; 2. Erhitzen mit wässriger Säure

d) Benzaldehyd und Methylmagnesiumchlorid

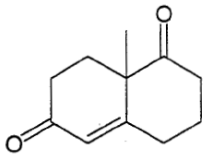
e) Diethylether und 1. O_2 am Sonnenlicht; 2. KOH

d) Acetessigester und 1. NaOEt; 2. Benzylchlorid; 3. Verdünnte Natronlauge; 4. Erhitzen auf 100°C.

1. Formulieren Sie die Synthese von Cyclopentanon aus Adipinsäure! 2001 Fr, T3, A1

2001 Fr, T3, A7

7. Das folgende bicyclische System wurde durch eine Michael-Addition und eine Aldol-Reaktion erhalten.
Formulieren Sie die Reaktionsmechanismen für beide Reaktionen!
Welche Edukte wurden verwendet und wie kann man diese herstellen?



2000 He, T1, A3

3. a) Bei der Mehrfach-Methylierung von Toluol unter Friedel-Crafts-Bedingungen findet man nach beendeter Umsetzung das Hauptprodukt Mesitylen (= „symmetrisches" Trimethylbenzol). Schreiben Sie den Reaktionsmechanismus auf! Stellen Sie den Reaktionsverlauf in vereinfachten Energieprofilen dar (keine „π-Komplexe")!
Benennen und begründen Sie die verschiedenen Reaktionsabschlüsse!

b) Auf einem ganz anderen Bildungsweg entsteht das Mesitylen durch die dehydratisierende „Trimerisation" von Aceton mit konzentrierter Schwefelsäure.
Entwerfen Sie hierzu einen plausiblen Reaktionsmechanismus (ohne Energieprofil)!

2000 He, T2, A6

6. a) Die Ethinylierung von Ketonen wird meist in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Natriumamid durchgeführt.
Wie würden Sie 3-Methyl-1-pentin-3-ol herstellen, das als Schlafmittel und Beruhigungsmittel Verwendung findet?

b) Wie reagiert die vierfache molare Menge an Formaldehyd mit Acetaldehyd?
Nach dem Abschluss der Aldol- kommt es zur Cannizzaro-Reaktion.

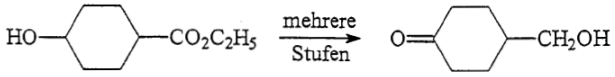
2000 Fr, T2, A1

1. Der Mechanismus einer Claisenschen Esterkondensation unter Standardbedingungen (EtOH/NaOEt) wird mit vier Gleichgewichtsreaktionen beschrieben.
Formulieren Sie diese für die Bildung des Acetessigsäureethylesters!
Welches Gleichgewicht begünstigt die Produktbildung, mit welcher Maßnahme kann man nach Erreichen des Gleichgewichts eine weitere Ausbeutesteigerung erzielen?
Wie arbeiten Sie den Ketoester auf, welche Enolstrukturen lassen sich formulieren, welches ist das maßgebliche Enol, wie groß ist sein ungefährer Anteil in %?

Das gemischte Claisen-Kondensationsprodukt aus Cyclohexanon und Essigsäureethylester wird mit starker ethanolischer Natronlauge erhitzt.
Formulieren Sie die beiden möglichen Produkte!
Bezeichnung der Reaktion?

2000 Fr, T3, A5

5. Aus 4-Hydroxycyclohexancarbonsäure-ethylester (**3**) kann in mehreren Stufen 4-Oxocyclohexanmethanol (**4**) hergestellt werden.



3 4

a) Geben Sie die Reagenzien für die Umwandlung von **3** in **4** sowie die Formeln der Zwischenprodukte an (keine Mechanismen)!
b) Wenn **4** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin behandelt und die resultierende Verbindung mit Natriumhydrid in Dioxan erhitzt wird, bildet sich ein Produkt mit der Summenformel $C_7H_{10}O$. Bei der Strukturaufklärung zeigt sich, dass diese Verbindung nicht mit Ozon reagiert.
Formulieren Sie die Mechanismen dieser Reaktionsfolge und die Struktur des Produkts!

13. Metallorganik

2009 He, T1, A1

1. Die Elementaranalyse eines unbekannten Alkin-Cu^{I}-Salzes ergab einen Massenanteil von 54,6 % Cu innerhalb der Messgenauigkeit. Bestimmen Sie die Struktur des Alkins unter der Annahme, dass außer der Dreifachbindung keine weiteren funktionellen Gruppen vorhanden sind!

   Atommassen in u: C 12,01 H 1,01 Cu 63,54

2009 He, T1, A8

8. Wie kann man aus Grignardverbindungen (magnesiumorganische Verbindungen) folgende Stoffe herstellen (Formelschema und Reagenzien, aber ohne Mechanismus)?

   a) Triphenylmethanol (2 Verfahren)

   b) Toluol (2 Verfahren)

   c) Cyclohexancarbonsäure

   Nennen Sie zwei Lösungsmittel mit Strukturformeln und Namen, die bei allen drei Umsetzungen a) - c) brauchbar sind!

2. Synthesen 2009 Fr, T2, A2

   Geben Sie für die folgenden Produkte je eine Synthese an (Reagenzien, Zwischenprodukte; kein Mechanismus)!

   a) Benzoesäuremethylester aus Brombenzol

   b) *cis*-Cyclopentan-1,2-diol aus Bromcyclopentan

   c) Dibenzylether aus Benzaldehyd

Aufgabe 1: Organische Substanzklassen 2008 Fr, T3, A1

a) Schreiben Sie eine Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung von Methan (ohne Mechanismen)! Wo kommt Methan in der Natur vor? Ist Methan ein Treibhausgas (kurze Begründung)? Nennen Sie die zwei in der Natur vorkommenden bedeutendsten Treibhausgase!

b) Wie wird Ethen (Ethylen) aus Erdöl gewonnen? Erläutern Sie dies anhand einer geeigneten Reaktionsgleichung (ohne Mechanismen)! Wofür wird Ethen hauptsächlich verwendet? Geben Sie hierfür eine Reaktionsgleichung sowie ein konkretes Beispiel für die Verwendung des Produkts im Alltag an!

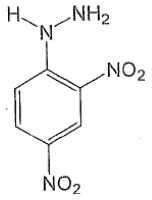
c) In Brasilien wird Ethen aus Zucker gewonnen. Skizzieren Sie ausgehend von D-Glucose eine Reaktionsgleichung (ohne Mechanismen) hierfür!

d) Zeigen Sie anhand von Reaktionsgleichungen (ohne Mechanismen) die Herstellung von Aceton! Wofür wird Aceton im Alltag genutzt?

e) Geben Sie ein Beispiel für eine Grignard-Verbindung an! Wie stellt man diese her und wie reagiert eine Grignard-Verbindung mit einem Carbonsäureester? Erläutern Sie anhand geeigneter Reaktionsgleichungen (keine Angabe von Mechanismen nötig)!

Aufgabe 4 2007 He, T2, A4

a) Entwerfen Sie eine Synthese der Verbindung **C** ausgehend von Benzol!



C

Fortsetzung nächste Seite!

b) Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion von Verbindung **C** mit Cyclohexanon! Wie nennt man das entstandene Derivat?

c) Geben Sie die Produkte der Reaktion der nachfolgenden Edukte mit Phenylmagnesiumbromid nach wässriger Aufarbeitung an:

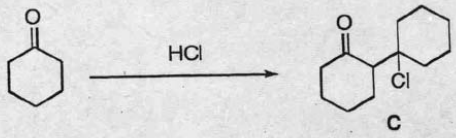
1. Cyclohexanon
2. Hexanal
3. Hexanoylchlorid
4. Kohlenstoffdioxid!

5. Geben Sie bei allen Teilaufgaben den Reaktionsmechanismus genau an! 2007 Fr, T1, A5

a) Welches Produkt entsteht bei der Reaktion von (Z)-Non-2-en mit H_2 und Pd/C?

b) Welches Produkt der Summenformel $C_{16}H_{30}O$ entsteht bei der Umsetzung von Octanal mit NaOEt?

c) Wie verläuft die Bildung des Produktes **C** aus Cyclohexanon?



C

d) Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung von $CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr$ mit Benzoesäureethylester nach wässriger Aufarbeitung?

Aufgabe 2 2005 He, T1, A2

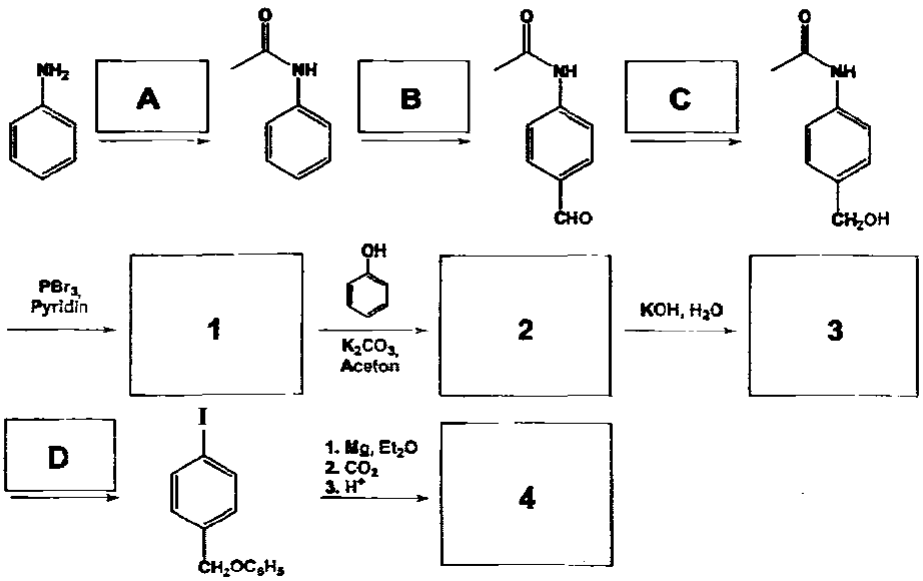
a) Gegeben seien Chlor, Oxiran, Magnesium, Cyclopentan und Salzsäure. Formulieren Sie eine Synthese von 2-Hydroxyethylcyclopentan ausgehend von diesen Edukten! Geben Sie die Mechanismen zweier Einzelschritte an!

b) Zeichnen Sie alle verschiedenen Stereoisomere (und nur die!) von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentan unter Berücksichtigung von Enantio- und Diastereomeren!

c) Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den Umsetzungen von
α) *m*-Nitrotoluol mit $C1_2/FeC1_3$,
β) 1,2-Dimethoxybenzol mit HNO_3/H_2SO_4 (Mononitrierung)?

3. Zum Thema Organische Synthese: 2005 Fr, T2, A3

a) Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema!



2005 Fr, T3, A7

7. Was sind Grignard-Verbindungen? Wie stellt man sie her (Reaktionsgleichung)? Worin liegt ihre synthetische Bedeutung? Formulieren Sie drei repräsentative Reaktionen mit Grignard-Verbindungen!

2003 He, T2, A2 (15 Punkte)

2. a) Die Reaktion von Butyliodid mit Magnesiumspänen in Ether liefert eine neue Verbindung. Welche? Beschreiben Sie kurz deren Reaktivität gegen Wasser und Luft und formulieren Sie das Produkt der Reaktion mit Benzaldehyd!

   b) Butyliodid soll in Butylamin umgewandelt werden. Wie machen Sie diese Transformation?

   c) Essigsäure wird mit Hilfe von Isobutylen in Gegenwart einer katalytischen Menge Schwefelsäure in t-Butylacetat umgewandelt. Geben Sie den Mechanismus dieser Reaktion an!

   d) Wie würden Sie n-Butylacetat aus Butyliodid und Essigsäure herstellen?

2003 Fr, T2, A1

1. Brombenzol wird im Sinne einer Grignard-Reaktion mit Ameisensäuremethylester umgesetzt.

   a) Geben Sie zwei Lösungsmittel mit Strukturformel an, die man für diese Reaktion verwenden kann und begründen Sie Ihre Wahl!

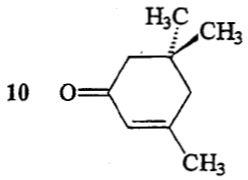
   b) Welche Verbindungen liegen am Ende der Reaktion vor, wenn Brombenzol und Ameisensäuremethylester im Verhältnis 1:1 umgesetzt werden? Begründen Sie Ihr Ergebnis!

   c) Welche Verbindungen liegen am Ende der Reaktion vor, wenn Brombenzol und Ameisensäuremethylester im Verhältnis 2: 1 umgesetzt werden? Begründen Sie Ihr Ergebnis!

   d) Warum sollte man diese Reaktion unter Schutzgas durchführen? Geben Sie zwei mögliche Schutzgase an und begründen Sie Ihre Wahl!

2002 Fr, T2, A7

7. Isophoron (**10**) wird auf zweierlei Weise [siehe a) und b)] mit Methylmagnesiumiodid in Ether umgesetzt und das Reaktionsgemisch zur Aufarbeitung hydrolysiert.



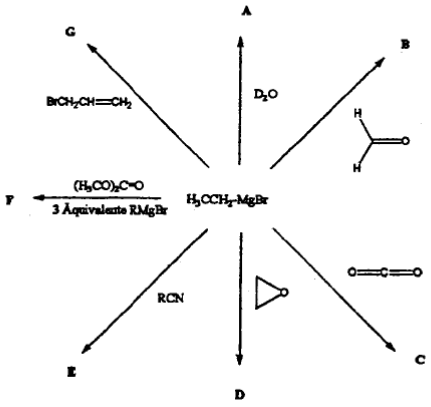
a) Welches Produkt (Formel) erwarten Sie, wenn keine weitere Substanz anwesend ist?

b) Welche Verbindung entsteht als Hauptprodukt (Formel), wenn von vornherein eine genügend große Menge CuBr [Kupfer(I)-bromid] zugesetzt wird?

c) Erklären Sie die Bildung der unterschiedlichen Hauptprodukte der Reaktionen unter a) und b)!

Frage 5 Organometall-Verbindungen 2002 Fr, T3, A5

Grignard-Verbindungen besitzen ein hohes synthetisches Potential. Schreiben Sie die Formeln der Endprodukte **A** - **G** an, die man - nach der üblichen wässrigen Aufarbeitung - bei den im Schema angegebenen Grignard-Reaktionen erhält!



2000 He, T2, A3

3. a) Beschreiben Sie die Epoxidierung von Cyclohexen mit Perbenzoesäure!

b) Wie würden Sie 1-Pentanol aus Epoxyethan (Oxiran) und einem Grignard-Reagenz herstellen?

c) Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit Ethin?

2000 Fr, T1, A1

1. Die Reaktion zwischen Ethylmagnesiumbromid und 4-Phenyl-3-buten-2-on kann, nach wässriger Aufarbeitung, zu vier Produkten führen, die sich in Konstitution und/oder Konfiguration unterscheiden.
Geben Sie für jedes der vier denkbaren Produkte die Stereoformel und den vollständigen systematischen Namen an!

14. Umlagerungen

Aufgabe 7 2008 He, T1, A7

Die Kondensations-Reaktion von Cyclododecanon mit Hydroxylamin führt zu einer neuen Verbindung, die unter stark sauren Bedingungen (H_2SO_4) eine Umlagerungsreaktion eingeht. Das dabei entstehende zyklische Amid kann unter sauren Bedingungen zu einem Polyamid polymerisiert werden.
Geben Sie für alle drei Schritte einen detaillierten Reaktionsmechanismus an!

2007 Fr, T2, A7

7. a) In einer Arndt-Eistert-Reaktion wird Propansäurechlorid mit Diazomethan (CH_2N_2) unter Eliminierung von HCl zum Diazoketon umgesetzt. Dies zerfällt bei höherer Temperatur in Gegenwart von kolloidalem Kupfer unter Wolff-Umlagerung zum Keten, das Wasser addiert. Dabei entsteht Butansäure. Formulieren Sie diese Umsetzung!

   b) Beschreiben Sie die Darstellung von Propansäurechlorid aus Propansäure und Thionylchlorid!

Aufgabe 5 2006 Fr, T2, A5

Bei der Umsetzung von ε-Caprolactam mit wenig Wasser in Gegenwart von Säurespuren entsteht ein Polymer, Nylon-6. Um was für eine Art von Polymerisation handelt es sich hierbei? Formulieren Sie die entsprechende Polymerisationsreaktion! Könnten Sie ein analoges Polymer auch ausgehend von Glycin (α-Aminoessigsäure) darstellen? Nennen Sie zwei andere Arten von technisch bedeutsamen Polymerisationsreaktionen und geben Sie jeweils ein Beispiel mit Formel(n) für Ausgangsmaterial, Polymerisationsbedingungen und Produkt an! Das ε-Caprolactam wird technisch durch Umsetzung von Cyclohexanon mit Hydroxylamin und anschließender Behandlung mit Schwefelsäure dargestellt. Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionen unter Angabe der Mechanismen!

2004 Fr, T1, A4

4. Geben Sie bei allen drei Teilaufgaben den Reaktionsmechanismus genau an!

   a) Schlagen Sie ausgehend von Acetessigsäureethylester und 4-Brombut-1-en eine Synthese von Hept-6-en-2-on (racemisch) vor!

   b) Wie verläuft die Umlagerung von 3-Methyl-cyclohept-2-en-1-on zu 1-Acetyl-2-methylcyclopenten unter wässrigen, basischen Bedingungen?

   c) Welches ringförmige Amid (Lactam) entsteht bei der Umsetzung von Hydroxylamin mit Cyclohexanon und nachfolgendem Erwärmen unter sauren Bedingungen?

2003 He, T2, A4 (15 Punkte)

4. a) Erklären Sie, wie man Cyclohexanon in 2-Butylcyclohexanon umwandeln kann! Geben Sie die exakten Reaktionsbedingungen wieder!

   b) Was ist eine Aldolreaktion? Geben Sie ein Beispiel an!

   c) Wie stellen Sie Perlon aus Cyclohexanon her?

   d) Was ist Bakelit?

2003 Fr, T3, A6

6. a) Wie würden Sie ε-Caprolactam aus Cyclohexanon und Hydroxylamin in Gegenwart von Schwefelsäure herstellen?

   b) ε-Caprolactam kann polymerisiert und zu Fasern versponnen werden. Schreiben Sie einen Ausschnitt aus der Polymerkette auf!

2003 Fr, T3, A7

7. a) Phenacetin wirkt fiebersenkend und schmerzstillend. Es kann aus p-Phenetidin (p-Ethoxyanilin) durch Acetylierung erhalten werden. Wie würden Sie ausgehend von Phenol zu Phenacetin gelangen?

   b) Phenol wird in der Technik aus Cumol (Isopropylbenzol) über Cumolhydroperoxid dargestellt. Neben Phenol entsteht auch Aceton. Beschreiben Sie dieses Verfahren!

2000 He, T3, A4

4. Perlon (Nylon-6) ist ein Kunststoff, der aus einem einzigen Baustein aufgebaut ist.

   a) Beschreiben Sie die Synthese des Perlons ausgehend von Cyclohexanon in einem Formelschema!
   Geben Sie Reagenzien, isolierbare Zwischenprodukte und Reaktionsbedingungen an!

   b) Wie wird der Perlonfaden aus dem Rohkunststoff hergestellt?

   c) Wie erreicht man die hohe Reißfestigkeit und worin ist sie begründet?

15. Polymere

2009 He, T1, A2

2. Der Kunststoff Glyptal entsteht durch Polykondensation von Glycerin und Phthalsäure (Benzol-1,2-dicarbonsäure).

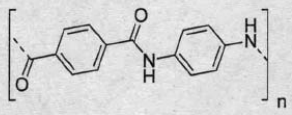
   a) Zeichnen Sie einen Strukturausschnitt aus einem Glyptal-Makromolekül!

   b) Zu welcher chemischen Verbindungsklasse gehört Glyptal?

   c) Zu welcher Klasse von Kunststoffen gehört Glyptal? Welche Eigenschaften würden Sie für Glyptal erwarten? Begründung!

2009 He, T3, A4

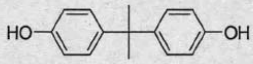
4) Kevlar **A** ist ein sogenanntes Aramid (aromatisches Polyamid) und besonders reißfest. Geben Sie mit einer Reaktionsgleichung an, wie Kevlar aus entsprechenden Monomeren synthetisiert werden kann! Geben Sie mithilfe von Strukturformeln an, warum Kevlar so besonders reißfest ist!



A

2009 He, T3, A8

8) Bisphenol A ist ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Kunststoffindustrie. Geben Sie eine Synthesemöglichkeit unter Angabe aller wichtigen Reagentien und Zwischenstufen (kein Mechanismus) ausgehend von Phenol an!



Bisphenol-A

3. Organische Stoffklassen **II**: Polymere und Farbstoffe 2009 Fr, T1, A3

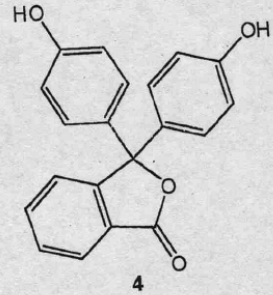
   a) Formulieren Sie die Synthese von Polyvinylchlorid und kennzeichnen Sie die zugehörige repetitive Einheit! Gehen Sie auf die einzelnen Reaktionsteilschritte ein! Wie nennt man diese Art der Polymerbildung?

   b) Erklären und benennen Sie die verschiedenen Taktizitätsformen von Polymeren am Beispiel von Polyvinychlorid!

   c) Benennen Sie jeweils ein Beispiel (Strukturformel, repetitive Einheit) für ein Polyurethan, einen Polyester sowie ein Polyamid!

   d) Formulieren Sie die Herstellung von ε-Caprolactam ausgehend von Cyclohexanon und Hydroxylamin unter Einsatz von Schwefelsäure und gehen Sie auf den Reaktionsmechanismus ein!

   e) Beschreiben Sie die Synthese des Farbstoffs Phenolphthalein **4**! Gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Erklären Sie anhand von Strukturformeln die unterschiedliche Farbigkeit von Phenolphthalein in Abhängigkeit vom pH-Wert!



4

1. Polymere 2009 Fr, T2, A1

a) Geben Sie ein Beispiel einer anionischen Polymerisation an!

b) Zeigen Sie den Mechanismus der radikalischen Polymerisation von Styrol! Geben Sie einen Strukturausschnitt dieses Polymers an!

c) Geben Sie einen Strukturausschnitt von Bakelit an! Erklären Sie den Bildungsmechanismus dieses Polymers!

Aufgabe 7 2008 He, T1, A7

Die Kondensations-Reaktion von Cyclododecanon mit Hydroxylamin führt zu einer neuen Verbindung, die unter stark sauren Bedingungen (H_2SO_4) eine Umlagerungsreaktion eingeht. Das dabei entstehende zyklische Amid kann unter sauren Bedingungen zu einem Polyamid polymerisiert werden.
Geben Sie für alle drei Schritte einen detaillierten Reaktionsmechanismus an!

3 Organische Stoffklassen 2: Polymere und Farbstoffe 2008 H2, T2, A3

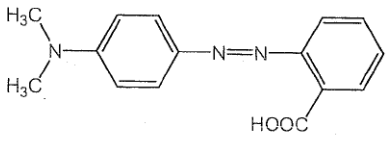
3.1 Formulieren Sie die Synthese eines Polyurethans und kennzeichnen Sie die zugehörige repetitive Einheit! Wie nennt man diese Art der Polymerbildung?

3.2 Bei der Ausbildung von Polyurethanschaumstoffen wird üblicherweise gezielt eine kleine Menge an Wasser zugesetzt. Beschreiben und erklären Sie den mit dieser Vorgehensweise zusammenhängenden Effekt!

3.3 Formulieren Sie die Polymerisation von Styrol über einen radikalischen Reaktionsmechanismus und beschreiben Sie die einzelnen Teilschritte!

3.4 Geben Sie den Hybridisierungszustand eines Methyl-Radikals an und vergleichen Sie diesen mit denen des Methyl-Kations und Methylanions! Begründen Sie Ihre Entscheidung!

3.5 Beschreiben Sie die Synthese des Farbstoffs Methylrot **9** aus Anthranilsäure und N,N-Dimethylanilin und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Um welche Farbstoffklasse handelt es sich bei der Verbindung **9**?



9

Aufgabe 5: Polymere 2008 Fr, T1, A5

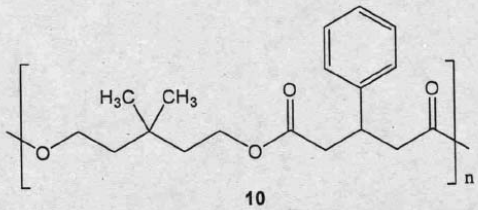
a) Formulieren Sie - ausgehend von Benzol - Reaktionsgleichungen für eine Synthesemöglichkeit von Perlon (Nylon-6)!

b) Octyl-2-cyanoacrylat ist ein Monomer, das in Klebern für den Wundverschluss glatter Operationswunden eingesetzt wird. Geben Sie die Konstitutionsformel dieses Monomers an und formulieren Sie den Mechanismus für die nucleophile Polymerisation bis zu einem Oligomer aus drei Wiederholungseinheiten!

c) Styrol kann je nach Bedingung zu einem ataktischen, isotaktischen oder syndiotaktischen Polymer umgesetzt werden. Skizzieren Sie Polymerausschnitte aller drei Möglichkeiten, die die zentralen Unterschiede zwischen den drei Strukturen erkennen lassen!

3. Organische Stoffklassen 2: Polymere und Farbstoffe 2008 Fr, T2, A3

a) Formulieren Sie die Synthese des Polymers mit der folgenden repetitiven Einheit **10**! Kennzeichnen und benennen Sie die funktionelle Gruppe des Polymers! Benennen Sie die funktionellen Gruppen der beiden Monomere (Edukte)! Um welche Polymerisationsart handelt es sich?

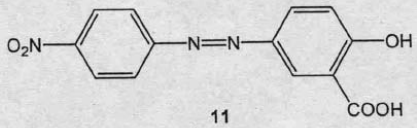


10

b) Geben Sie je eine repetitive Einheit folgender Polymere an:
Polystyrol, Polyacrylnitril, Naturkautschuk!

c) Formulieren Sie die Polymerisationsreaktion zur Herstellung von Nylon-6, das ausgehend von ε-Caprolactam erhalten wird!

d) Beschreiben Sie die Synthese des Farbstoffs **11** aus p-Nitroanilin (4-Nitroanilin) und Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure) und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Um welche Farbstoffklasse handelt es sich bei der Verbindung **11**?



11

2007 He, T1, A4

4. a) Polyethylen ist ein wichtiges technisches Großprodukt. Geben Sie zwei unterschiedliche Verfahren für die Herstellung an!
   b) Zu welchem Typ von Reaktion gehören beide Verfahren, was ist in beiden Fällen die Triebkraft der Gesamtreaktion?
   c) Das verwandte Polypropylen kann in drei unterschiedlichen Modifikationen auftreten. Beschreiben und benennen Sie diese anhand geeigneter Formeln!
   d) Nennen Sie je ein Beispiel für eine Polykondensation und eine Polyaddition! Geben Sie Ausgangsmaterialien, Reaktionsbedingungen und Produktformeln an!

2007 He, T3, A8

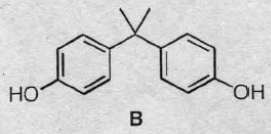
8. Poly-yS-hydroxybuttersäure (PHB) und Polypropylen (PP) haben in vielerlei Hinsicht vergleichbare thermische und mechanische Eigenschaften. PHB wird deshalb zunehmend als biologisch abbaubarer Ersatz für PP verwendet. Allerdings unterscheiden sich beide Polymere hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften. Geben Sie für beide Polymere einen Strukturausschnitt und jeweils einen möglichen Syntheseweg an! Worauf ist die biologische Abbaubarkeit von PHB zurückzuführen?

2007 Fr, T1, A4

4. Bisphenol A (**B**) ist ein wichtiges Diol für die Herstellung von Polycarbonaten.

   a) Erläutern Sie den Mechanismus der Herstellung von Bisphenol A aus zwei Äquivalenten Phenol und einem Äquivalent Aceton unter sauren Bedingungen!

   b) Geben Sie für die Polykondensation von Phosgen mit Bisphenol A unter basischen Bedingungen den Reaktionsmechanismus sowie die Wiederholungseinheit des entsprechenden Polycarbonats im Detail an!



B

2007 Fr, T2, A3

3. a) Beschreiben Sie die Darstellung von Cyclopentanon aus Adipinsäuremethylester (1,6-Hexandisäuredimethylester)!

   b) Geben Sie eine Herstellungsmöglichkeit für Adipinsäure an!

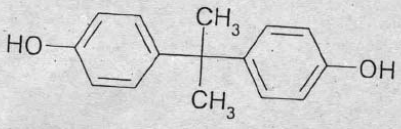
   c) Die Polyamidfaser Nylon-6,6 wird in der Technik aus zwei Verbindungen dargestellt, wobei eine 1,6-Hexamethylendiamin ist! Formulieren Sie die Synthese!

2007 Fr, T3, A6

6. a) Polystyrol und Nylon-[6,6] besitzen eine sehr unterschiedliche Reißfestigkeit. Begründung!

   b) Beschreiben Sie eine Synthese von Polystyrol aus Benzol!

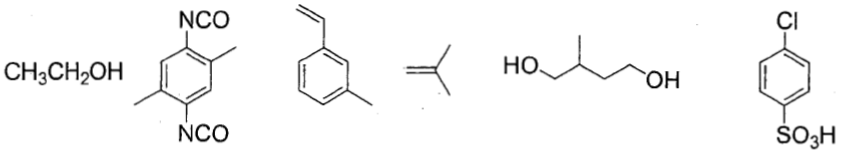
   c) Wie kann „Bisphenol-A" hergestellt werden und wie erhält man daraus ein Polycarbonat?



Bisphenol-A

2006 He, T2, A6

6. Wir betrachten die folgenden aliphatischen und aromatischen Verbindungen:



1 2 3 4 5 6

   a) Welche der Verbindungen kann für eine kationische Polymerisation verwendet werden? Begründen Sie ihre Aussage!
   b) Schildern Sie kurz den Reaktionsablauf der kationischen Polymerisation mit dieser Verbindung!
   c) Welche der Verbindungen kann für eine radikalische Polymerisation verwendet werden? Begründen Sie ihre Aussage!
   d) Schildern Sie kurz den Reaktionsablauf der radikalischen Polymerisation!
   e) Geben Sie die beiden Verbindungen aus der obigen Liste an, die zusammen eine Polyaddition eingehen können!
   f) Schildern Sie für den unter e) gefundenen Fall detailliert den Reaktionsablauf!

4. Angewandte Chemie 2006 He, T3, A4

a) Erklären Sie die Synthese von Perlon (Nylon 6; PA 6) und die Synthese von Nylon 66 (PA 6.6) (mit Mechanismus)! Benennen und zeichnen Sie hierbei die entsprechenden Monomere!

b) Die Wacker-Oxidation ist ein großtechnischer Prozess, um aus Ethylen Acetaldehyd zu erhalten. Geben Sie den Mechanismus der Wacker-Oxidation an!

c) Nennen Sie zwei Möglichkeiten zur Darstellung von Carbonsäureamiden (mit Mechanismus!)!

2006 Fr, T1, A4

4. Wenn Sie durch einen Gummischlauch ein Ozon-Sauerstoff-Gemisch leiten, wird er porös, damit gasdurchlässig und schließlich brüchig. Erklären Sie dies anhand der Strukturformel von Naturkautschuk und dessen Reaktionsprodukten mit Ozon! (6 Punkte)

2006 Fr, T1, A6

6. a) Geben Sie die Reaktionssequenz zur Synthese von 2,4-Tolyldiisocyanat aus Toluol mit allen Reagenzien an!
   b) Geben Sie die Reaktionsgleichung zur Herstellung eines technischen Polymers aus dem Tolyldiisocyanat an!
   c) Wie kann man die Reaktion von b) so abwandeln, dass man einen technischen Schaumstoff erhält? (15 Punkte)

Aufgabe 5 2006 Fr, T2, A5

Bei der Umsetzung von ε-Caprolactam mit wenig Wasser in Gegenwart von Säurespuren entsteht ein Polymer, Nylon-6. Um was für eine Art von Polymerisation handelt es sich hierbei? Formulieren Sie die entsprechende Polymerisationsreaktion! Könnten Sie ein analoges Polymer auch ausgehend von Glycin (α-Aminoessigsäure) darstellen? Nennen Sie zwei andere Arten von technisch bedeutsamen Polymerisationsreaktionen und geben Sie jeweils ein Beispiel mit Formel(n) für Ausgangsmaterial, Polymerisationsbedingungen und Produkt an! Das ε-Caprolactam wird technisch durch Umsetzung von Cyclohexanon mit Hydroxylamin und anschließender Behandlung mit Schwefelsäure dargestellt. Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionen unter Angabe der Mechanismen!

2006 Fr, T3, A5

5. a) Formulieren Sie die Michael-Addition von Malonsäurediethylester an Acrylnitril!
   b) Schreiben Sie einen Ausschnitt aus den Polymerketten von Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid und Polystyrol auf! Wozu werden diese Polymere verwendet?

2. Polymere 2005 He, T2, A2

a) Geben Sie jeweils einen Strukturausschnitt an aus einem Polyamid, Polyurethan, Polyester und Polyisopren!
b) Aus welchen Monomeren können diese Polymere hergestellt werden? Welcher Typ von Polyreaktion läuft ab?
c) Wie kann die Molmassenverteilung eines Polymers bestimmt werden?

7. Polymerisation 2005 He, T3, A7

a) Es gibt drei Arten von Polypropylen, nämlich isotaktisches, syndiotaktisches und ataktisches, aus denen aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften nützliche Werkstoffe hergestellt werden. Geben Sie für jedes dieser Polypropylene eine Strukturformel an und bezeichnen Sie die Art der Isomerie, die hier vorliegt, möglichst präzise!

b) Die Herstellung der drei Polypropylenarten ermöglichen Ziegler-Natta-Katalysatoren. Ein solcher Katalysator entsteht aus $TiCl_4$ und $Al(C_2H_5)_3$ in Heptan. Formulieren Sie den Mechanismus der Bildung von Polypropylen durch diesen Katalysator einschließlich der Abbruchreaktion!

c) Formulieren Sie ein konkretes Beispiel für eine kationische Polymerisation unter Angabe eines typischen Initiators!

d) Formulieren Sie ein konkretes Beispiel für eine anionische Polymerisation unter Angabe eines typischen Initiators!

7. Polymere 2005 Fr, T1, A7

a) Wie kann dicht gepacktes, unverzweigtes Polyethylen hergestellt werden?

b) Vergleichen Sie Polyethylen mit Polytetrafluorethylen hinsichtlich Resistenz gegen Chemikalien, Hitzebeständigkeit und Brennbarkeit! Können diese Unterschiede auch chemisch begründet werden?

1. Zum Thema Polymerisationen: 2005 Fr, T2, A1

a) Erläutern Sie kurz anhand eines Beispiels eine kationische Polymerisation!
b) Erläutern Sie kurz anhand eines Beispiels eine anionische Polymerisation!
c) Erläutern Sie kurz anhand eines Beispiels eine Polyaddition!
d) Erläutern Sie detailliert den Mechanismus der radikalischen Polymerisation von Styrol!
e) Was versteht man unter dem Begriff der Taktizität eines Polymers?

4. Bakelit wird industriell aus Formaldehyd und Phenol hergestellt. 2005 Fr, T3, A4
a) Zeichnen Sie einen Strukturausschnitt von Bakelit!
b) Wie gewinnt man Formaldehyd (Reaktionsgleichung) und in welchen zwei Formen wird er industriell gehandhabt?

2004 He, T1, A6

6. Beschreiben Sie die Synthesen von Perlon (Nylon-6) und Nylon-6,6 jeweils aus Cyclohexanon anhand von Reaktionsgleichungen!

5. Polymerchemie 2004 He, T2, A5 **(10 Punkte)**

Die radikalische Polymerisation von Methyl-2-methylpropenoat (Methylmethacrylat) gibt Plexiglas.

a) Formulieren Sie die Synthese des Monomers ausgehend von Aceton und den notwendigen Reagentien! Geben Sie Reaktionsgleichung und Zwischenprodukte an!

b) Formulieren Sie den Mechanismus der radikalischen Polymerisation!

c) Zeichnen Sie die Strukturen der möglichen stereochemischen Formen, in denen das Polymer vorliegen könnte?

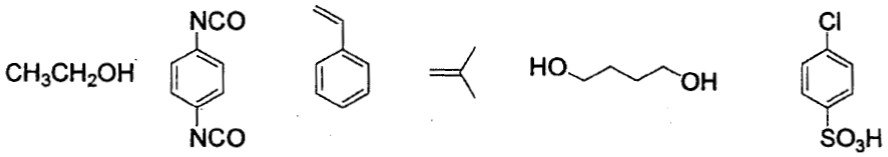
5. Radikalische Polymerisation eines Gemisches aus Vinylacetat (H_2C=CH-O-CO-CH_3) und Dimethylfumarat [(*E*)-H_3CO_2C-CH=CH-CO_2CH_3] 2004 Fr, T2, A5

a) Beschreiben Sie anhand von Formeln, wie eine radikalische Polymerisation eingeleitet wird!
b) Die oben genannte radikalische Polymerisation führt hauptsächlich zu einem alternierenden Copolymer. Formulieren Sie den Mechanismus und begründen Sie, warum nur wenig Polyvinylacetat, Polydimethylfumarat und Blockcopolymere aus beiden entstehen!
c) Formulieren Sie die beiden wichtigsten Typen von Kettenabbruch-Reaktionen bei radikalischen Polymerisationen an Hand des obigen Beispiels!

2004 Fr, T3, A8

8. Geben Sie einen Ausschnitt aus zwei unterschiedlichen regelmäßigen Strukturen von Polystyrol an!
Formulieren Sie die anionische Polymerisation von Styrol mit 1-Butyllithium als Starter (Reaktionsverlauf)!
Geben Sie eine technische Synthese des Monomeren (PhCH=CH_2) an!

5. Wir betrachten die folgenden aliphatischen und aromatischen Verbindungen: 2003 He, T1, A5



1 2 3 4 5 6

a) Welche der Verbindungen kann für eine kationische Polymerisation verwendet werden? Begründen Sie Ihre Aussage!

b) Schildern Sie kurz den Reaktionsablauf der kationischen Polymerisation!

c) Welche der Verbindungen kann für eine radikalische Polymerisation verwendet werden? Begründen Sie Ihre Aussage!

d) Schildern Sie kurz den Reaktionsablauf der radikalischen Polymerisation!

e) Geben Sie die beiden Verbindungen aus der obigen Liste an, die zusammen eine Polykondensationsreaktion eingehen können!

f) Schildern Sie für den unter e) gefundenen Fall detailliert den Reaktionsablauf!

Teilaufgabe 6: 2003 He, T3, A6

6.1 Geben Sie drei verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von Polymeren an (jeweils Polymerisationstyp angeben)!

6.2 Wie kann Benzen-1,3-diisocyanat aus Benzen hergestellt werden?

2003 Fr, T1, A7

7. Polyurethane sind wichtige Kunststoffe, die u.a. aus Diolen und Diisocyanaten hergestellt werden.

a) Formulieren Sie die Umsetzung von Phenylisocyanat mit Ethanol!

b) Erklären Sie das Schäumen, wenn bei der unter a) beschriebenen Reaktion 96% Ethanol statt absol. Ethanol eingesetzt wird!

c) Formulieren Sie einen Ausschnitt aus der Polymerkette, die aus Hexamethylendiisocyanat und 1,4-Butandiol erhalten wird!

8. 1-Methyl-4-Vinylbenzol soll radikalisch polymerisiert werden. 2003 Fr, T2, A8

a) Was wird benötigt, um die Reaktion zu starten? Geben Sie beispielhaft eine Chemikalie und ihre Wirkungsweise in dieser Reaktion an!

b) Benennen Sie die Einzelschritte der Polymerisation und erläutern Sie diese anhand von Reaktionsgleichungen!

c) Geben Sie drei mögliche Taktizitäten von Polymeren an! Welchen Typ erwarten Sie bei diesem Beispiel?

d) Gelegentlich wird 1,4-Divinylbenzol zu dieser Reaktion gegeben. Welche Auswirkungen hat diese Chemikalie auf das entstehende Polymer?

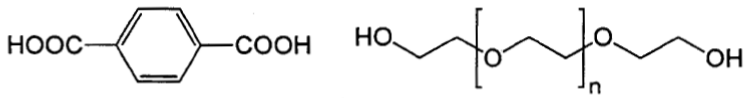
2003 Fr, T3, A6

6. a) Wie würden Sie ε-Caprolactam aus Cyclohexanon und Hydroxylamin in Gegenwart von Schwefelsäure herstellen?

   b) ε-Caprolactam kann polymerisiert und zu Fasern versponnen werden. Schreiben Sie einen Ausschnitt aus der Polymerkette auf!

9. Polyurethane werden aus Di-isocyanaten und Diolen hergestellt. 2001 He, T2, A9

   a) Geben Sie eine Möglichkeit an, wie man aus Terephthalsäure ein Di-isocyanat darstellen kann!



Terephthalsäure Polyether-Diol

   b) Beschreiben Sie die Polymerisation dieses Di-isocyanats mit 1,6-Hexandiol! Zu welcher Klasse von Polymerisationsreaktionen gehört die Polyurethanbildung?

   c) Um weichere Materialien zu bekommen, fügt man eine kleine Menge langkettiger Polyether-Diole (s. Abbildung) zu dieser Polymerisation zu. Worauf beruht die weichmachende Wirkung dieser Polyether-Diole?

4. Polymere, Kunststoffe, Naturstoffe (15 Punkte) 2001 Fr, T1, A4

Gefragt sind zwei Kunststoffe, die beide ähnlichen Aufbau haben: Nylon 66 und Kevlar. Die Monomerverbindungen zur Herstellung von Kevlar sind Terephthalsäure und 1,4-Diaminobenzol.

a) Geben Sie die Monomerkomponenten an, die zur Herstellung von Nylon 66 verwendet werden!

b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Polymerisation beider Polymere!

c) Worauf beruht die hohe Zug- und Zerreißfestigkeit von Kevlar?
Diskutieren Sie die intermolekularen Wechselwirkungen durch Angaben der Strukturformeln!

d) Welches Biopolymer besitzt ähnliche Struktureigenschaften wie diese beiden künstlichen Polymere?

3. Polystyrol ist ein wichtiges technisches Großprodukt. 2001 Fr, T2, A3

   a) Wie wird es hergestellt?
   Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

   b) Was ist die Triebkraft dieser Reaktion?

   c) Beschreiben Sie den Ablauf der Reaktion!
   Wie kann man die Kettenlänge beeinflussen?

   d) Niederdruckpolyethylen wird nach einem anderen Verfahren erzeugt. Beschreiben Sie den Ablauf dieses Verfahrens!

   e) Lineare und räumlich vernetzte Makromoleküle haben unterschiedliche Eigenschaften.
   Welche sind dies?
   Nennen Sie ein Beispiel für ein synthetisches räumlich vernetztes Makromolekül und beschreiben Sie seine Herstellung!

2000 He, T1, A4

4. a) Schreiben Sie einen stereochemisch richtigen Ausschnitt aus der Strukturformel des Naturkautschuks auf!
Welche Bruchstücke (Strukturformel und Name) wird man bei der vollständigen oxidativen Spaltung der Doppelbindungen des Kautschuks erhalten?

b) Auf welche Weise wird der Naturkautschuk in Gummi und in Autoreifen umgewandelt?
Zeichnen Sie einen vereinfachten, kleinen Ausschnitt aus der Struktur des Gummis!

c) Die rasche Dehnung eines Gummibandes ist deutlich exotherm, die Entspannung demgemäß endotherm.
Warum erfolgt die Entspannung trotz dieser Abkühlung spontan?

d) Was ist Guttapercha?
Wozu wird dieser Stoff verwendet?

2000 He, T3, A4

4. Perlon (Nylon-6) ist ein Kunststoff, der aus einem einzigen Baustein aufgebaut ist.

a) Beschreiben Sie die Synthese des Perlons ausgehend von Cyclohexanon in einem Formelschema!
Geben Sie Reagenzien, isolierbare Zwischenprodukte und Reaktionsbedingungen an!

b) Wie wird der Perlonfaden aus dem Rohkunststoff hergestellt?

c) Wie erreicht man die hohe Reißfestigkeit und worin ist sie begründet?

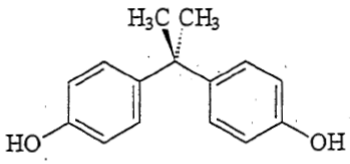
2000 Fr, T1, A6

6. Folgende Kunststoffe werden bei der Herstellung von Konsumprodukten häufig verwendet:
LDPE, HDPE, PP, PS, Poly(ethylenterephthalat) (PET), Teflon, Poly(methylmethacrylat) (PMMA), PVC.
Zeichnen Sie für sechs strukturell unterschiedliche Beispiele dieser Kunststoffe einen Ausschnitt aus der Wiederholungseinheit!
Wie werden PET und PMMA hergestellt (Reaktionsgleichung, ohne Mechanismus)?

2000 Fr, T3, A4

4. Bisphenol A ist ein wichtiges Zwischenprodukt, von dem weltweit mehrere hunderttausend Jahrestonnen produziert werden.

Bisphenol A



a) Entwerfen Sie eine ökonomische Synthese für Bisphenol A, am besten anhand einer retrosynthetischen Analyse, die, beginnend mit Bisphenol A, Schritt für Schritt auf die Vorstufen zurückgeht, möglichst bis zu Erdöl (keine Mechanismen)!

b) Formulieren Sie die Umwandlung von Bisphenol A in sein Polycarbonat (= Ester der Kohlensäure)!

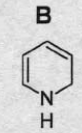
16. Farbstoffe

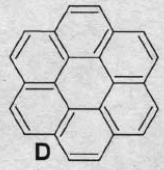
4. Aufgabe: Aromaten und Farbstoffe 2009 He, T2, A4

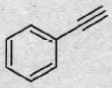
a) Geben Sie die Kriterien an, die die Aromatizität einer Verbindung bestimmen!

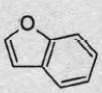
b) Welche der folgenden Verbindungen sind aromatisch, antiaromatisch oder keines von beidem?

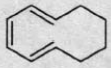
A Cyclooctatetraen
(Geben Sie die korrekte Strukturformel an)



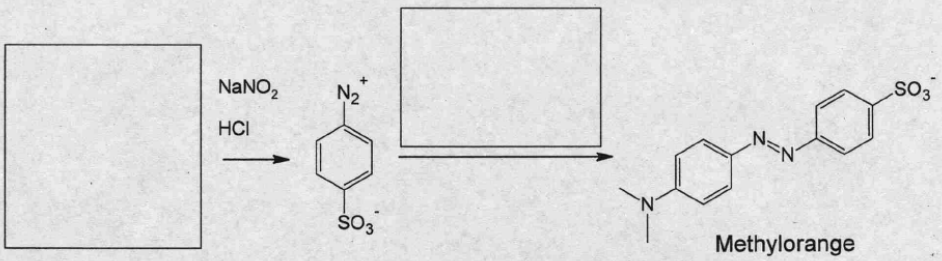








c) Ergänzen Sie das folgende Reaktionsschema! Welche Verwendung findet das Produkt Methylorange?



Methylorange

2009 He, T3, A2

2) Triphenylcarbinol (Triphenylmethanol) ist ein farbloser Feststoff, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelb-oranger Farbe gut löst. Welche Spezies entsteht bei diesem Prozess (Strukturformel angeben)? Erklären Sie den Grund für die Farbänderung!

3. Organische Stoffklassen **II**: Polymere und Farbstoffe 2009 Fr, T1, A3

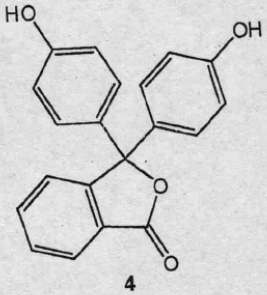
a) Formulieren Sie die Synthese von Polyvinylchlorid und kennzeichnen Sie die zugehörige repetitive Einheit! Gehen Sie auf die einzelnen Reaktionsteilschritte ein! Wie nennt man diese Art der Polymerbildung?

b) Erklären und benennen Sie die verschiedenen Taktizitätsformen von Polymeren am Beispiel von Polyvinychlorid!

c) Benennen Sie jeweils ein Beispiel (Strukturformel, repetitive Einheit) für ein Polyurethan, einen Polyester sowie ein Polyamid!

d) Formulieren Sie die Herstellung von ε-Caprolactam ausgehend von Cyclohexanon und Hydroxylamin unter Einsatz von Schwefelsäure und gehen Sie auf den Reaktionsmechanismus ein!

e) Beschreiben Sie die Synthese des Farbstoffs Phenolphthalein **4**! Gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Erklären Sie anhand von Strukturformeln die unterschiedliche Farbigkeit von Phenolphthalein in Abhängigkeit vom pH-Wert!



4

3 Organische Stoffklassen 2: Polymere und Farbstoffe 2008 H2, T2, A3

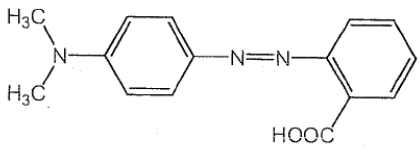
3.1 Formulieren Sie die Synthese eines Polyurethans und kennzeichnen Sie die zugehörige repetitive Einheit! Wie nennt man diese Art der Polymerbildung?

3.2 Bei der Ausbildung von Polyurethanschaumstoffen wird üblicherweise gezielt eine kleine Menge an Wasser zugesetzt. Beschreiben und erklären Sie den mit dieser Vorgehensweise zusammenhängenden Effekt!

3.3 Formulieren Sie die Polymerisation von Styrol über einen radikalischen Reaktionsmechanismus und beschreiben Sie die einzelnen Teilschritte!

3.4 Geben Sie den Hybridisierungszustand eines Methyl-Radikals an und vergleichen Sie diesen mit denen des Methyl-Kations und Methylanions! Begründen Sie Ihre Entscheidung!

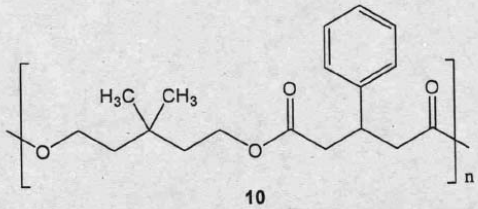
3.5 Beschreiben Sie die Synthese des Farbstoffs Methylrot **9** aus Anthranilsäure und N,N-Dimethylanilin und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Um welche Farbstoffklasse handelt es sich bei der Verbindung **9**?



9

3. Organische Stoffklassen 2: Polymere und Farbstoffe 2008 Fr, T2, A3

a) Formulieren Sie die Synthese des Polymers mit der folgenden repetitiven Einheit **10**! Kennzeichnen und benennen Sie die funktionelle Gruppe des Polymers! Benennen Sie die funktionellen Gruppen der beiden Monomere (Edukte)! Um welche Polymerisationsart handelt es sich?

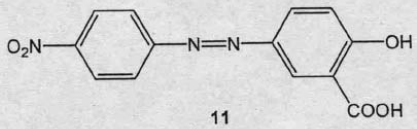


10

b) Geben Sie je eine repetitive Einheit folgender Polymere an:
Polystyrol, Polyacrylnitril, Naturkautschuk!

c) Formulieren Sie die Polymerisationsreaktion zur Herstellung von Nylon-6, das ausgehend von ε-Caprolactam erhalten wird!

d) Beschreiben Sie die Synthese des Farbstoffs **11** aus p-Nitroanilin (4-Nitroanilin) und Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure) und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Um welche Farbstoffklasse handelt es sich bei der Verbindung **11**?



11

Aufgabe 6 2007 He, T2, A6

a) Die Reaktion von 4-Amino-benzolsulfonsäure mit Natriumnitrit und HCl führt zu einem reaktiven Salz, das mit *N,N*-Dimethylanilin umgesetzt werden kann. Formulieren Sie das Produkt und den Mechanismus der beiden Reaktionen! Zu welcher Reaktionsklasse gehört die zweite Teilreaktion? Zu welcher Farbstoffklasse gehört das Produkt?

b) Die Umsetzung von *N*-Methylanilin und *N,N*-Dimethylanilin mit Natriumnitrit und HCl führt zu anderen Produkten als die entsprechende Reaktion ausgehend von Anilin. Formulieren Sie die jeweiligen Produkte und erklären Sie die unterschiedlichen Reaktivitäten!

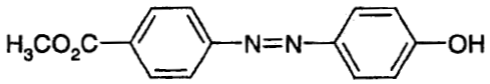
c) Das Produkt der Reaktion von Anilin mit Natriumnitrit und Säure kann als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen eingesetzt werden. Formulieren Sie die entsprechenden Produkte bei der Umsetzung mit
- verd. Schwefelsäure (unter Erhitzen),
- Iodid,
- Thiocyanat,
- Kupfer-(I)-chlorid!

7. Farbstoffe 2005 He, T2, A7

Geben Sie die Struktur von drei verschiedenen Typen von Farbstoffen an! Zeigen Sie an einem Beispiel, wie die Lage des Absorptionsmaximums durch Substitution verschoben werden kann!

Teilaufgabe 2: Farbstoffe, Synthesen 2003 He, T3, A2

2.1 Entwickeln Sie eine Synthese für den angegebenen Azofarbstoff. Als organische Edukte stehen Benzol und Toluol zur Verfügung.



2.2 Beschreiben Sie eine Möglichkeit zur Darstellung von Triphenylmethanol aus Benzen!

2.3 Was entsteht beim Lösen von Triphenylmethanol in konz. Schwefelsäure? Welche räumliche Struktur hat dieses Produkt?

2.4 Wann ist eine Verbindung farbig? Geben Sie drei verschiedene Typen von Farbstoffen an (je ein Beispiel mit Formel).

2.5 Geben Sie die Strukturen für zwei weitere unterschiedliche Klassen von Farbstoffen an!

2003 Fr, T2, A2

2. Triphenylmethanol reagiert mit Bromwasserstoffsäure extrem schnell zu Triphenylmethylbromid.

a) Begründen Sie dieses Verhalten!

b) Geben Sie einen pH-Indikator-Farbstoff mit Strukturformel an, der sich von Triphenylmethan ableitet! Erläutern Sie anhand der Struktur die Wirkungsweise dieses Indikators!

c) Die Reaktion von zwei Teilen *N,N*-Dimethylanilin und einem Teil Benzaldehyd liefert unter sauren Bedingungen eine farblose Verbindung, die nach Zugabe von Blei(IV)oxid einen tiefgrünen Farbstoff ergibt. Erläutern Sie diese Reaktionen anhand von Reaktionsgleichungen!

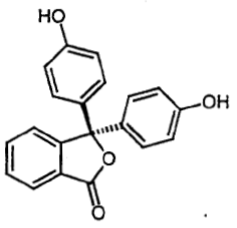
d) Geben Sie ein Beispiel für die Anwendung der Triphenylmethylgruppe als Schutzgruppe an!

2002 He, T1, A4

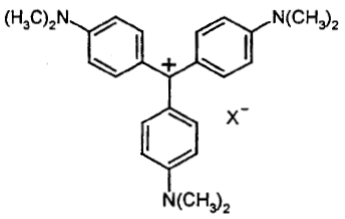
4. Stellen Sie ausgehend von Benzol in zwei Schritten Anilin her! Wie kann man hieraus Farbstoffe synthetisieren (Anilinfarben)? (12 Punkte)

2001 He, T3, A2

2. Phenolphthalein (**1**) ist ein pH-Indikator und wird wie Kristallviolett (**2**) der Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe zugerechnet.



1



2

a) Wie kann man Phenolphthalein und Kristallviolett jeweils in einstufigen Synthesen herstellen? Formulieren Sie die Reaktionen mit vollständigen Mechanismen!

b) Erklären Sie die Indikatorwirkung (von pH 1 bis pH 14) von Phenolphthalein (**1**) mit Hilfe von Reaktionsgleichungen und der drei relevanten Strukturformeln!

c) In welcher Form ist Phenolphthalein tatsächlich ein Triphenylmethanfarbstoff? Erläutern Sie das Prinzip dieser Farbstoffklasse am Beispiel des Kristallviolett (**2**)!

5. Farbstoffe (10 Punkte) 2001 He, T1, A5

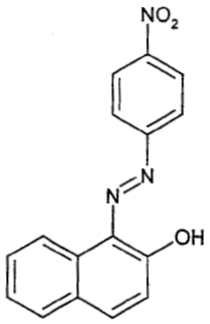
Gefragt ist nach dem pH-Indikator Methylorange (p'-Dimethylaminoazobenzol-p-sulfonsäure).

a) Formulieren Sie die Strukurformel!
Bei Erniedrigung des pH-Wertes geht die gelbe Form in eine rote Form über. Bei welchem pH-Wert erwarten Sie den Farbstoffwechsel?
Welche Struktur hat die "rote" Form?
In welchem Spektralbereich absorbiert die rote und in welchem die gelbe Form?

b) Beschreiben Sie die Synthese von Methylorange!
Eine Ausgangsverbindung sei Sulfanilsäure (p-Aminobenzolsulfonsäure). Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!
Wie wird die Azogruppierung gebildet und um welchen Reaktionstyp handelt es sich dabei?

8. Phenolphthalein wird häufig als Indikator verwendet. 2001 Fr, T3, A8
Wie wird dieser Farbstoff hergestellt (Mechanismus) und worauf beruht die Farbigkeit?

5. Pararot war der erste Entwicklungsfarbstoff. 2000 He, T3, A5



Pararot

a) Geben Sie eine mehrstufige Herstellung von Pararot ausgehend von 2-Naphthalinsulfonsäure und p-Nitroanilin mit Reaktionsgleichungen und Bedingungen an!

b) Beschreiben Sie die Färbung mit Entwicklungsfarbstoffen.

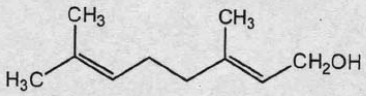
c) Wie wird der Farbstoff auf der Faser verankert und worin liegt der Nachteil dieser Färbemethode?

17. Erdöl/Energieträger/technische Grundstoffe

5. Biochemie und Nachwachsende Rohstoffe 2009 Fr, T1, A5

a) Beschreiben Sie die Biosynthese von Isopentenylpyrophosphat anhand von Reaktionsgleichungen (Strukturformeln!) ausgehend von Acetyl-CoA!

b) Geben Sie die Formel von Dimethylallylpyrophosphat an und beschreiben Sie dessen Umwandlung zu Geraniol **5**, einem wohlriechenden, in Rosen aufzufindenden allylischen Alkohol, mit 10 C-Atomen!



5

c) Geben Sie die Strukturformeln von drei häufig in der Natur vorkommenden gesättigten Fettsäuren an und benennen Sie diese!

d) Mit Hilfe welches Reaktionstyps erfolgt die Herstellung von Biodiesel? Geben Sie die zugehörige Reaktionsgleichung an! Welches Ausgangsmaterial wird hierbei benötigt (allgemeine Formel dieser Verbindungsklasse) und benennen Sie einen für diese Reaktion geeigneten Katalysator! Wie nennt man diesen Reaktionstyp?

1. Organische Substanzklassen 2009 Fr, T3, A1

Ethanol kann sowohl aus Erdöl als auch aus nachwachsenden Rohstoffen wie Zucker gewonnen werden.

a) Skizzieren Sie unter Angabe von Reagenzien und einer Reaktionsgleichung (keine Angabe eines Mechanismus notwendig), wie Ethanol aus Ethen dargestellt wird!

b) Skizzieren Sie unter Angabe von Reagenzien und einer Reaktionsgleichung (keine Angabe eines Mechanismus notwendig), wie Ethanol aus D-Glucose dargestellt wird!

c) Neben den ethischen Problemen, Bioethanol als Treibstoff zu verwenden, wird zunehmend auch dessen Klimafreundlichkeit bezweifelt, da durch den erhöhten Düngebedarf das Treibhausgas Distickstoffoxid in großen Mengen entsteht. Nennen Sie die zwei Klimagase auf der Erde, die am meisten zum Treibhauseffekt beitragen! Was macht ein Gas zum Treibhausgas? Nennen Sie die Voraussetzungen hierfür!

d) Ethanol dient als Ausgangsstoff für die Synthese von Essigsäure. Formulieren Sie inklusive eines detaillierten Mechanismus die im Labor meist durchgeführte Oxidation von Ethanol zu Essigsäure mit Chrom(VI)-oxid! Warum ist diese Methode für die Synthese von großen Mengen Essigsäure nicht geeignet?

e) Essigsäure dient als Ausgangsstoff für eine Vielzahl von Estern. Formulieren Sie inklusive eines detaillierten Mechanismus die Synthese von Essigsäureethylester! Nennen Sie zwei Anwendungen von Estern (außer der Darstellung von Acetessigester, vgl. Aufgabe 2d)!

Aufgabe 1: Organische Substanzklassen 2008 Fr, T3, A1

a) Schreiben Sie eine Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung von Methan (ohne Mechanismen)! Wo kommt Methan in der Natur vor? Ist Methan ein Treibhausgas (kurze Begründung)? Nennen Sie die zwei in der Natur vorkommenden bedeutendsten Treibhausgase!

b) Wie wird Ethen (Ethylen) aus Erdöl gewonnen? Erläutern Sie dies anhand einer geeigneten Reaktionsgleichung (ohne Mechanismen)! Wofür wird Ethen hauptsächlich verwendet? Geben Sie hierfür eine Reaktionsgleichung sowie ein konkretes Beispiel für die Verwendung des Produkts im Alltag an!

c) In Brasilien wird Ethen aus Zucker gewonnen. Skizzieren Sie ausgehend von D-Glucose eine Reaktionsgleichung (ohne Mechanismen) hierfür!

d) Zeigen Sie anhand von Reaktionsgleichungen (ohne Mechanismen) die Herstellung von Aceton! Wofür wird Aceton im Alltag genutzt?

e) Geben Sie ein Beispiel für eine Grignard-Verbindung an! Wie stellt man diese her und wie reagiert eine Grignard-Verbindung mit einem Carbonsäureester? Erläutern Sie anhand geeigneter Reaktionsgleichungen (keine Angabe von Mechanismen nötig)!

1. Benzin 2006 He, T1, A1

1.1 Ein Mittelklasse-PKW verbraucht auf 100 km 7 L Benzin (nehmen Sie vereinfachend an, es handelt sich um Isoctan mit der Dichte $\rho = 0.692$ kg/L). Wie viele Kilogramm und Liter Kohlendioxid (Normalbedingungen) werden bei einer 100 km-Autofahrt in die Atmosphäre ausgestoßen? Rel. Atommassen C: 12; H: 1; O: 16.

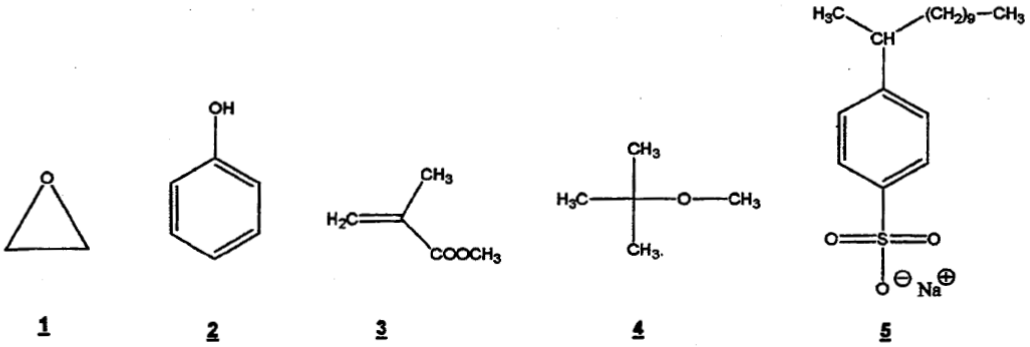
1.2 Erläutern Sie den Prozess der Benzinherstellung durch thermisches Cracken langkettiger Kohlenwasserstoffe, indem Sie mit Hilfe von Strukturformeln zeigen, wie bei der Thermolyse von Pentan (900 °C) ein Gemisch von Alkanen und Alkenen entsteht! Die Frage gilt als vollständig beantwortet, wenn Sie die Entstehung von zwei Alkanen und zwei Alkenen unter Angabe der beteiligten Zwischenstufen mit Hilfe von Strukturformeln beschreiben. (Kein erläuternder Text erforderlich!)

2006 Fr, T1, A7

7. a) Aus der Erdölverarbeitung stehen große Mengen *n*-Heptan zur Verfügung, das aber als Kraftstoff für Ottomotoren wenig geeignet ist. Begründen Sie dies und geben Sie ein technisches Verfahren an, um aus *n*-Heptan einen hochwertigen Otto-Kraftstoff herzustellen!
b) Cyclopentadien ist ein weiteres Produkt der Erdölverarbeitung, das häufig für chemische Synthesen verwendet wird. Die Substanz ist aber im Chemikalienhandel nicht erhältlich, da sie nicht lagerfähig ist. Geben Sie hierfür eine Erklärung und geben Sie eine einfache Möglichkeit an, es aus der ‚Lagerform' herzustellen! (10 Punkte)

Frage 1 Technische Produkte und Anwendungen 2002 Fr, T3, A1

Die Verbindungen 1 - 5 sind Produkte, die in großen Mengen produziert werden. Wie werden sie synthetisiert (Reagenzien, Zwischenstufen, keine Mechanismen)? Benennen Sie die Produkte und schildern Sie jeweils eine Anwendung!



1 2 3 4 5

1 a) Was versteht man unter dem Kokerei-Prozess der Steinkohle. 2000 He, T3, A1
Kurze Schilderung der Reaktionsgleichungen sowie der flüchtigen und nichtflüchtigen Anteile!

b) Welches sind die wichtigsten Reinstoffe, die aus diesem Prozess hervorgehen und wie gewinnt man sie?

c) Worin liegt heute die wichtigste wirtschaftliche Bedeutung des Hauptproduktes?

18. Naturstoffe und Biochemie

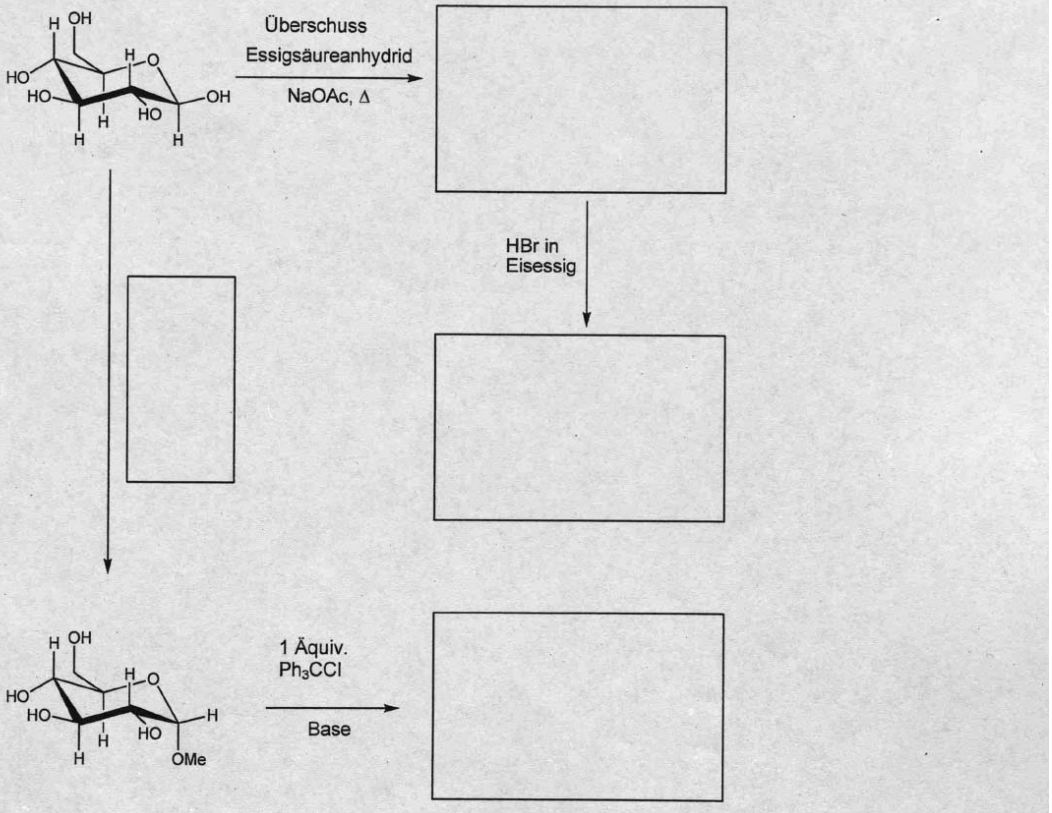
18.1. Kohlenhydrate

3. Naturstoffe 2009 He, T2, A3

Kohlenhydrate:

a) Kohlenhydrate sind wichtige Nahrungsbestandteile. Mit welchen Methoden weisen sie Kohlenhydrate nass-chemisch nach? Geben Sie zwei Methoden mit den jeweils benötigten Reagenzien an!

b) Ergänzen Sie folgendes Reaktionsschema:



Peptide:

c) Neben der Primärstruktur eines Peptids wird die Funktion von Proteinen auch durch die dreidimensionale Anordnung bestimmt. Welche Strukturmerkmale kennen Sie (benennen und skizzieren!) und durch welche Wechselwirkungen werden sie ausgebildet?

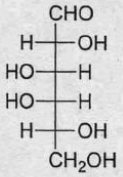
d) Die Peptidbindung ist das zentrale strukturelle Merkmal in Peptiden.
Wie erklärt man, dass die freie Drehbarkeit an der Peptidbindung eingeschränkt ist? Geben Sie geeignete Formeln an!

e) Die Synthese von Peptiden im Labor kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Zeigen Sie anhand der Synthese von *L*-Leucinyl-*L*-Methionin aus den freien Aminosäuren die Strategie der Peptidsynthese in Lösung (nicht an der festen Phase)!
Geben Sie das Endprodukt, alle nötigen Schritte (Zwischenprodukte) und alle benötigten Reagenzien mit ihren Strukturformeln an!

f) Die Synthese der Bausteine der Peptide, der Aminosäuren, kann nach der Strecker-Synthese erfolgen. Stellen Sie an einem selbst gewählten Beispiel diese Reaktion dar! Geben Sie alle Stufen und Reagenzien mit den Strukturformeln an! Kennzeichnen Sie wesentliche mechanistische Schritte mit Elektronenschiebepfeilen!

5. Kohlenhydrate 2009 Fr, T3, A5

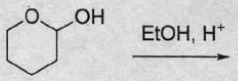
a) Bestimmen Sie mithilfe der R/S-Nomenklatur die Konfiguration aller Stereozentren in der Fischer-Projektion von **A**!



A

b) Geben Sie **A** in seiner cyclischen Form (Sechsring-Form) in dessen stabilster Konformation an!

c) Geben Sie einen detaillierten Mechanismus für die Reaktion von **B** mit Ethanol unter sauren Bedingungen an!



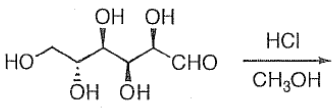
B

d) Schlagen Sie eine Nachweisreaktion für **A** unter Angabe von Reagenzien und geeigneten Zwischenverbindungen vor! Auf welcher Eigenschaft beruht der Nachweis?

e) Skizzieren Sie das Zuckerrückgrat der DNA und RNA! Warum wird das Zuckerrückgrat der RNA sehr viel leichter gespalten als das der DNA?

Aufgabe 1 He 2008 T1, A1

Bei Erhitzen der Verbindung **A** mit Methanol-HCl entsteht ein Gemisch zweier Verbindungen, die die Summenformel $C_7H_{14}O_6$ aufweisen.



A

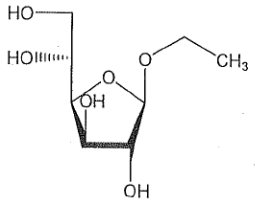
1.1 Um welche Produkte handelt es sich? Geben Sie für beide Produkte eine Strukturformel an!

1.2 Formulieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus für die Bildung eines der Produkte aus den angegebenen Edukten!

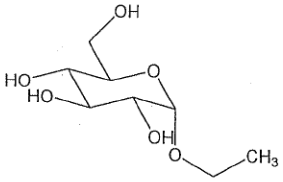
1.3 Welches Ergebnis erwarten Sie bei der Umsetzung von **A** mit Tollens-Reagenz ($AgNO_3/NH_3$)?

Aufgabe 2 2007 He, T2, A2

Die Ringgröße von Glykosiden kann chemisch durch die Reaktion mit Natriumperiodat bestimmt werden.



A



B

a) Stellen Sie die Reaktion des dargestellten Furanosids **A** mit Natriumperiodat dar! Geben Sie dabei den Mechanismus dieser Reaktion mit allen wichtigen Zwischenstufen an!

b) Geben Sie die Produkte der Reaktion des Pyranosids **B** an! Was ist der entscheidende Unterschied beim Verlauf dieser Reaktion und damit bei den Produkten im Vergleich zu der Reaktion mit **A**?

c) Neben den Verbindungen **A** und **B** gibt es vier weitere Verbindungen, die vorliegen, wenn D-Glucose in Wasser gelöst wird. Zeichnen Sie diese Verbindungen!

2007 Fr, T1, A1

1. Beim Erhitzen von D-Glucose mit 1-Octanol in Dioxan als Lösungsmittel werden in Anwesenheit katalytischer Mengen Schwefelsäure in einer Gesamtausbeute von 70 % zwei Produkte gebildet, die beide die Summenformel $C_{14}H_{28}O_6$ aufweisen.

   a) Um welche Produkte handelt es sich? Geben Sie für beide Produkte eine Strukturformel an!

   b) Formulieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus für die Bildung eines der Produkte aus den angegebenen Edukten! Gehen Sie dabei davon aus, dass die D-Glucose anfänglich als α-D-Glucopyranose vorliegt!

2007 Fr, T2, A4

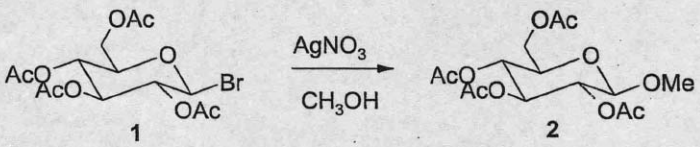
4. a) Bei der Reduktion von D-Glucose und D-Galaktose (C4-Epimer von Glucose) mit $NaBH_4$ werden Glucitol und Galaktitol gebildet. Formulieren Sie die Reduktion unter Verwendung der Fischer-Projektion! Sind Glucitol und Galaktitol chirale Verbindungen?

   b) Geben Sie die Formel von Piperidinose (5-Amino-5-desoxy-D-glucopyranose) an!

2007 Fr, T3, A1

1. a) Zeichnen Sie (S)-1-Phenylpropan-2-ol in einer sterischen Schreibweise!
   Wie kann daraus das (R)-Enantiomer hergestellt werden?

   b) Tetraacetyl-β-brom-D-glucose **1** reagiert mit Silbernitrat in Methanol ausschließlich zum β-Methylglycosid **2**.
   Erklären Sie die Stereoselektivität dieser Reaktion!

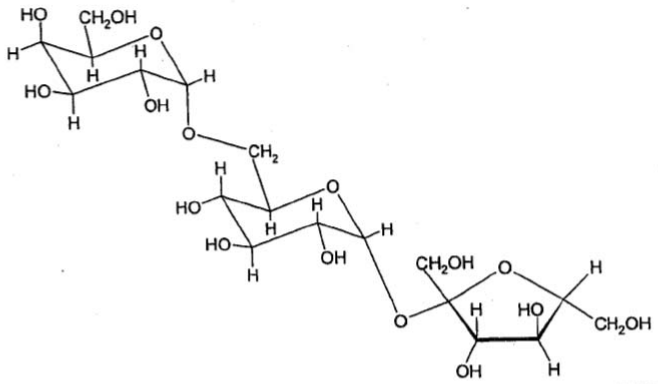


1 **2**

c) Die Chlorverbindung **3** reagiert mit Wasser erheblich rascher als 1-Chlorpentan. Erklärung!

3

4. Kohlenhydrate 2006 He, T1, A4



4.1 Raffinose (s. Formelbild) ist ein in der Zuckerrübe vorkommendes Trisaccharid. Handelt es sich dabei um einen reduzierenden oder nichtreduzierenden Zucker?

4.2 Welche der folgenden Methoden sind geeignet, Raffinose in die Monosaccharide zu spalten?

a) 2M HCl (in H_2O)
b) 1M CH_3CO_2Na (in H_2O)
c) 1M NaOH (in H_2O)
d) 1M H_2SO_4 (in H_2O)
e) NH_3/CH_3CH_2OH

4.3 Zeichnen Sie die Fischer-Projektionen der offenkettigen Formen der drei Monosaccharide an, die bei der Hydrolyse entstehen, und geben Sie deren Trivialnamen an! Kennzeichnen Sie, welche davon Aldosen bzw. Ketosen sind!

4.4 Zeichnen Sie die Strukturformeln (Fischer-Projektionen) der C-2-Epimeren der Aldosen und die Strukturformel (Fischer-Projektion) des Enantiomers der Ketose, die bei der Hydrolyse entstehen!

4. Wir betrachten den Zucker D-Galactose: 2006 He, T2, A4

a) Zeichnen Sie den Zucker in seiner offenkettigen Form!
b) Bestimmen Sie die Stereodeskriptoren der chiralen Zentren in D-Galactose!
c) Wie viele Stereoisomere kann dieses Molekül theoretisch besitzen?
d) Erläutern Sie die Reaktion von D-Galactose mit Blausäure! Gibt es bei dieser Reaktion mehrere Produkte - und wenn ja, in welcher Beziehung stehen diese zueinander? Werden die Produkte in unterschiedlichen Mengen gebildet? Wenn ja, begründen Sie ihre Entscheidung!
e) Erläutern Sie die Reaktion von D-Galactose mit Phenylhydrazin im Überschuss! Wie heißt die so entstandene Verbindungklasse?

2006 Fr, T1, A5

5. a) Zeichnen Sie die Raumformel (keine Haworth-Formel!) von Rohrzucker (Saccharose, β-D-Fructofuranosyl-α-D-glucopyranosid) und geben Sie die absoluten Konfigurationen aller stereogenen Zentren an!
b) Wie kann man mit einem einfachen Schulversuch zwischen Saccharose und Kohlenhydraten wie Milchzucker oder Maltose unterscheiden? Geben Sie die Raumformeln der Kohlenhydrate an!

(24 Punkte)

Aufgabe 1 2006 Fr, T2, A1

Kohlenhydrate sind als primäre Energieträger des menschlichen Körpers (z. B. Glucose) und als Bausteine für organische Materie (z. B. als Stärke oder Cellulose) von enormer Bedeutung. Geben Sie die Fischerprojektionen aller stereoisomeren Aldotetrosen an! In welchen Isomerieverhältnissen stehen diese Verbindungen jeweils zueinander? Geben Sie die Fischer-Projektion der L-Mannose an und bestimmen Sie die absolute Konfiguration der Stereozentren entsprechend der R/S-Nomenklatur! Wie viele neue Stereoisomere entstehen durch die Cyclisierung zu einer Pyranose bei der L-Mannose? In welchem Isomerieverhältnis stehen diese zueinander? Um was für eine Reaktion handelt es sich bei der Cyclisierung? Formulieren Sie allgemein den entsprechenden Mechanismus dieser säurekatalysierten Reaktion!

2006 Fr, T3, A4

4. a) Formulieren Sie ein Verfahren zur Darstellung von 1,2,3,4,6-Pentaacetyl-D-glucopyranose!
   b) Wie können Sie aus 1,2,3,4,6-Pentaacetyl-D-glucopyranose 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid (α-Acetobromglucose) herstellen?
   c) Die Umsetzung von α-Acetobromglucose mit n-Butanol in Gegenwart von Silberoxid liefert n-Butyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-ß-D-glucopyranosid. Formulieren Sie diese Reaktion!
   d) Auf welche Weise können Sie aus n-Butyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-ß-D-glucopyranosid die Acetylschutzgruppen entfernen?

1. D-Ribose 2005 He, T3, A1

a) Löst man reine D-Ribose bei 30 °C in D_2O auf, so lässt sich nach Einstellung des Gleichgewichts mit Hilfe der NMR-Spektroskopie das Vorliegen von fünf Isomeren nachweisen. Zeichnen Sie eindeutige Strukturformeln dieser Verbindungen!

b) Welche der fünf Verbindungen unter a) ist die mit der geringsten Konzentration (0.05%)?

c) Löst man reine D-Ribose bei 20 °C in Methanol auf, das 1% Chlorwasserstoff enthält, so lassen sich nach Einstellung des Gleichgewichts vier Isomere nachweisen. Zeichnen Sie eindeutige Strukturformeln dieser Verbindungen!

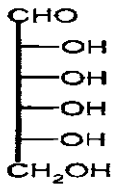
d) Welches Ergebnis erwarten Sie, wenn D-Ribose mit Blausäure (HCN) zur Reaktion gebracht wird? Zeichnen Sie eindeutige Strukturformeln!

5. Kohlenhydrate 2005 Fr, T1, A5

Geben Sie die Struktur für je ein Disaccharid, aufgebaut aus Glucoseeinheiten, an, das eine positive bzw. negative Reaktion mit Fehling'scher Lösung zeigt!

2005 Fr, T3, A8

8. D-Allose ist eine natürlich vorkommende Aldohexose.



D-Allose

a) Entwickeln Sie aus obiger Fischer-Projektion die Haworth-Projektionen von α-D-Allopyranose und β-D-Allopyranose!

b) Zeichnen Sie alle möglichen Sesselformen der beiden D-Anomeren. Bezeichnen Sie jeden Ringsubstituenten als axial (a) oder als äquatorial (e).

c) Welches ist die energiegünstigste Sesselform? Begründung!

4. Zucker 2004 He, T2, A4 **(15 Punkte)**

Zeichnen Sie die offenkettige Form (Aldehydform) der L-Mannose
(i) in der Fischer Projektion
(ii) als Keilstrichformel!
(iii) Geben Sie die Konformation entlang C-2 und C-3 in Newman-Projektion an!
(iv) Welche Verbindung (Formel angeben) entsteht durch Umsetzung mit drei Äquivalent Phenylhydrazin in Ethanol?

2004 He, T3, A1

1. a) Vergleichen Sie die Amid- (bzw. Peptid-) Bindung mit der Esterbindung und erklären Sie, wieso bei Polyestern die Ausbildung von definierten Sekundär- und Tertiärstrukturen nicht in analoger Weise wie bei Polypeptiden möglich ist! Geben Sie die verschiedenen Bindungstypen an, die für die Ausbildung von Sekundär- und Tertiärstrukturen von Polypeptiden verantwortlich sind!

b) Beschreiben Sie anhand konkreter selbst gewählter Beispiele, wie man
(i) die terminale Aminosäure und
(ii) die genaue Sequenz der Aminosäuren eines Polypeptids bestimmen kann!

c) Wie reagiert D-Glucose mit (i) Phenylhydrazin und (ii) verschieden starken Oxidationsmitteln?

2004 Fr, T1, A2

2. Die Glycolyse-Reaktion wird eingeleitet durch die Phosphorylierung von D-Glucose zum D-Glucose-6-phosphat und nachfolgende Umlagerung zum D-Fructose-6-Phosphat.

a) Geben Sie für alle Substrate eine Strukturformel an!

b) Welches Phosphorylierungsmittel kommt hier zum Einsatz (Name + Struktur) und wie verläuft die Übertragung der Phosphatgruppe?

c) Machen Sie einen Vorschlag für den Mechanismus der Umlagerung von D-Glucose- zu D-Fructose-6-phosphat!

3. Wir betrachten den Zucker D-Mannose: 2003 He, T1, A4

a) Zeichnen Sie den Zucker in seiner offenkettigen Form!

b) Bestimmen Sie die Stereodeskriptoren der chiralen Zentren in D-Mannit!

c) Wieviele Stereoisomere kann dieses Molekül theoretisch besitzen?

d) Erläutern Sie die Reaktion von D-Mannose mit Ammoniak und Blausäure im Sinne einer Strecker-Reaktion! Gibt es bei dieser Reaktion mehrere Produkte - und wenn ja, in welcher Beziehung stehen diese zueinander? Werden die Produkte in unterschiedlichen Mengen gebildet - wenn ja, begründen Sie Ihre Entscheidung!

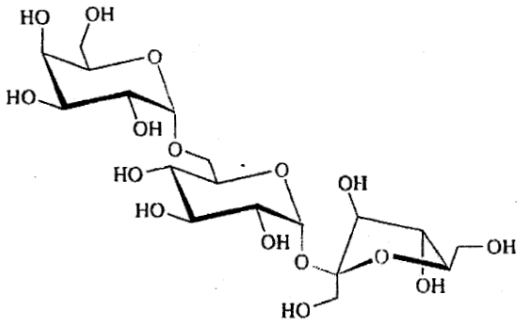
e) Geben Sie zwei Arten von Chiralität mit je einem Beispielmolekül an, die nicht auf zentraler Chiralität beruhen!

Teilaufgabe 8: 2003 He, T3, A8

Fructose ergibt mit der Fehling'schen Probe ebenfalls ein positives Ergebnis.
Beschreiben Sie die ablaufenden Reaktionen!

2003 Fr, T1, A2

2. Raffinose ist ein Trisaccharid, das in geringen Mengen in Zuckerrüben enthalten ist und als Nebenprodukt bei der Saccharosegewinnung aus Rüben erhalten wird.

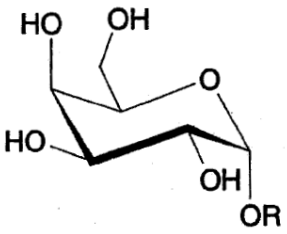


Raffinose

a) Reagiert Raffinose mit Fehlingscher Lösung? Begründung!

b) Zeichnen Sie Fischer-Projektionen der durch saure Hydrolyse von Raffinose entstehenden Monosaccharide (acyclische Form)! Nennen Sie deren Trivialnamen!

c) Wir betrachten nun den in der Raffinose links oben gezeichneten Monosaccharidbaustein:



Formulieren Sie das Umklappen der angegebenen Sesselstruktur über die Bootsform in eine isomere Sesselstruktur! Vernachlässigen Sie hierbei intermediäre twist-Bootsformen und zeichnen Sie ein schematisches Energieprofil dieser Umwandlung! Begründen Sie die Abstufung der Energieinhalte von Boot- und Sesselformen und leiten Sie daraus ab, welches der drei Konformere im Gleichgewichtsgemisch bevorzugt vorliegt!

d) Der aus dem in 2c) abgebildeten Monosaccharidbaustein durch Hydrolyse hervorgehende Zucker liegt in wässriger Lösung bevorzugt in zwei isomeren Formen vor. Zeichnen Sie deren Struktur und charakterisieren Sie die Isomerie-Beziehung, die zwischen diesen beiden Strukturen vorliegt!

2003 Fr, T2, A6

6. Stärke und Zellulose besitzen formal den gleichen Grundbaustein.

a) Geben Sie den Namen und die Struktur des stabileren Isomeren des besagten Bausteins an!

b) Worin liegt der entscheidende Unterschied in der Struktur beider Naturstoffe? Wie wird das Kohlenstoffatom, an dem sich letztlich der strukturbestimmende Unterschied von Stärke und Zellulose manifestiert, genannt?

c) Geben Sie zwei Beispielreaktionen an, an denen man zeigen kann, dass die unterschiedliche Struktur beider Naturstoffe Auswirkungen auf deren chemisches Verhalten hat!

d) Der Baustein besitzt nicht nur die Möglichkeit, Isomere zu bilden, wie sie in Stärke und Zellulose vorkommen, sondern liegt im Gleichgewicht mit einer anderen isomeren Form. Erläutern Sie dieses Gleichgewicht und benennen sie die isomere Form anhand ihrer Kettenlänge und der wichtigsten funktionellen Gruppe!

2003 Fr, T3, A5

5. a) Schreiben Sie jeweils einen Ausschnitt aus den Biopolymerketten von Cellulose, Amylose und Chitin auf und geben Sie an, wo diese Verbindungen vorkommen!

b) Was verstehen Sie unter dem Begriff reduzierender Zucker und ist Saccharose (β-D-Fructofuranosyl-α-D-glucopyranosid) ein reduzierender Zucker?

2002 He, T1, A1

1. Welches Disaccharid erwarten Sie, wenn Sie Cellulose (Zellstoff) mit Mineralsäure behandeln, und zu welchem Monosaccharid führt der weitere Abbau? Geben Sie die Raumformel (keine Haworth-Formel) des Disaccharids an! Wie kann man von dem Monosaccharid ausgehend auf Glasgeräten einen Silberspiegel erzeugen? (21 Punkte)

2002 He, T2, A4

4. a) Diskutieren Sie die Struktur von Cellulose und vergleichen Sie diese mit der Struktur von Stärke! Wie unterscheiden sich diese beiden Biopolymere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften?

b) Zeichnen Sie eine Formel von ß-D-Glucopyranose, die die dreidimensionale Struktur eindeutig wiedergibt! Erklären Sie daran die Begriffe *„Pyranose"* und *„cyclisches Halbacetal"*!

c) Markieren Sie alle stereogenen Kohlenstoffatome in ß-D-Glucopyranose und spezifizieren Sie diejenigen, welche für die ß-D-Konfiguration verantwortlich sind. Wieviele stereoisomere Aldohexosen gibt es insgesamt?

2002 He, T3, A6

6. a) D -Threose ergibt bei der Oxidation mit **HNO_3** eine optisch aktive Verbindung $C_4H_6O_6$ (**A**). Schreiben Sie die Fischer-Projektion von **A** an und benennen Sie die Verbindung unter Verwendung der (R-,S)-Konfigurationssymbole!

b) Die Thermolyse von **A** in Gegenwart von Kaliumhydrogensulfat ergibt unter Dehydratisierung und Decarboxylierung ein einheitliches Produkt. Formulieren Sie die Reaktion mit allen Zwischenstufen!

c) Wie kann man das Racemat von **A** aus Maleinsäure ((Z)-2-Butendisäure) synthetisieren?

Teilaufgabe 3: 2002 Fr, T1, A3

a) Geben Sie die Strukturen je einer heterocyclischen und einer Schwefel-haltigen proteinogenen Aminosäure an! Welche der proteinogenen Aminosäuren besitzt die Seitenkette mit der größten Basizität? Gibt es proteinogene Aminosäuren mit mehr als einem stereogenen Zentrum (Strukturen!)?

b) Erläutern Sie die Begriffe Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur bei Proteinen! Wie kann man ein Protein hydrolysieren und wie denaturieren? Wie spaltet man Disulfidbrücken?

c) Das Pentapeptid H_2N-Val-Val-Val-Val-Val-OH sei ausgehend von einem L-Valin synthetisiert worden, dessen Enantiomerenüberschuss 80 % betrug. Wie groß ist der Anteil der Peptide, die nur L-Valin bzw. genau ein D-Valin enthalten? Wie kann man die *N*-terminale Aminosäure eines Peptids mit Hilfe von 2,4-Dinitrofluorbenzol bestimmen? Geben Sie die Einzelschritte an!

d) Geben Sie die bevorzugte Konformation der bevorzugten Halbacetalform von (2S,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-Pentahydroxy-hexanal an! Wie lautet der Trivialname dieses Zuckers? Welche cyclischen Formen kann D-Fructose einnehmen (Strukturformeln!)?

e) Geben Sie die Strukturen von Cellulose, von Stärke und von Rohrzucker (Saccharose) an! Erläutern Sie am Beispiel der Reaktion von D-Glucose mit Phenylhydrazin den Mechanismus der Osazon-Bildung! Welche Monosaccharide bilden warum dasselbe Osazon wie D-Glucose?

2002 Fr, T2, A6

6. Die Reduktion von D-Fructose führt zu zwei sechswertigen Alkoholen, die D-Sorbit und D-Mannit genannt werden (englisch: sorbitol, mannitol)

   a) Formulieren Sie die Konfiguration von D-Sorbit und D-Mannit!

   b) Aus welcher Aldohexose (Name, Formel) kann D-Mannit durch Reduktion auch erhalten werden?

   c) D-Sorbit kann sogar aus zwei Aldohexosen durch Reduktion dargestellt werden. Geben Sie Namen und Formeln (Konfiguration) dieser Aldohexosen an!

Frage 2 Kohlenhydrate 2002 Fr, T3, A1

a) Zeichnen Sie die Haworth-Formel von α-L-Glucopyranose und beide Sesselkonformationen! Benennen Sie die Konformeren, und kennzeichnen Sie die günstigere Konformation!

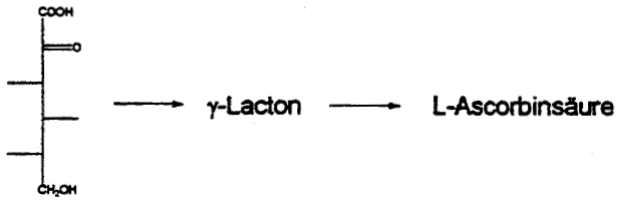
b) Zeichnen und benennen Sie

   α) das Enantiomer der α-L-Glucopyranose
   β) das Anomer der α-L-Glucopyranose
   γ) ein Diastereomer der α-L-Glucopyranose
   δ) das 2-Epimer der α-L-Glucopyranose

c) Bei der säurekatalysierten Hydrolyse von Saccharose ändert sich die spezifische Drehung von ursprünglich $[\alpha]_D = +66{,}5°$ auf den Endwert von $[\alpha]_D = -19{,}9°$. Erklären Sie diesen Tatbestand anhand von Formelgleichungen!

d) Aus D-Glycerinaldehyd und kommerziell erhältlichem $Na^{13}CN$ soll in 1-Position ^{13}C-markierte D-Erythrose synthetisiert werden. Formulieren Sie einen Syntheseweg und benennen Sie die Zwischenprodukte!

e) Von Vitamin C (L-Ascorbinsäure) werden weltweit ca. 60.000 t/a produziert. Die beiden letzten Stufen der Synthese sind die Lactonisierung von 2-Oxo-L-gulonsäure und die Enolisierung des γ-Lactons. Formulieren Sie diese beiden Schritte unter Verwendung von Haworth-Formeln!



2001 He, T2, A8

8. a) Was ist der Unterschied zwischen einer Aldose und einer Ketose?

   b) Geben Sie ein Beispiel für eine Aldohexose und eine Ketohexose an!

   c) Geben Sie anhand eines Beispiels an, in welchen Gleichgewichtsformen Zucker vorliegen können!

   d) Was ist ein anomeres C-Atom?

   e) Die beiden Anomere α- und β-D-Glycopyranose sollten bei der Halbacetalbildung zu gleichen Teilen entstehen, weil sie Enantiomere sind. Ist diese Aussage richtig oder falsch? Begründen Sie Ihre Antwort!

2001 He, T3, A4

4. Monosaccharide lassen sich leicht mit Natriumboranat zu den mehrwertigen Zuckeralkoholen reduzieren.

a) Sowohl *D*-Glucose als auch *L*-Gulose ergeben bei der Reduktion mit Natriumboranat den Zuckeralkohol *D*-Sorbit. Leiten Sie nun aus dieser Information die Strukturen von *L*-Gulose und *D*-Sorbit in ihren Fischer-Projektionen ab!

b) Wandeln Sie die *L*-Gulose aus der Fischer-Projektion in die Haworth-Ringformel um! Zeichnen Sie nun die energieärmste Konformation der *β-L*-Gulose in ihrer Sesselform! Was ist das anomere Kohlenstoffatom?

c) Was ist der anomere Effekt? Erklären Sie dieses Phänomen anhand der Beobachtung, dass *α*- und *β-D*-Glucopyranose in wässriger Lösung bei Raumtemperatur in einem Verhältnis 36 : 64 vorliegen! Wie groß ist der Energieunterschied bei 20 °C zwischen *α*-und *β-D*-Glucopyranose? ($R = 8.3145\ Jmol^{-1}K^{-1}$)

3. Kohlenhydratchemie (15 Punkte) 2001 Fr, T1, A3

a) Zeichnen Sie die Formel von **L-Glucose** in der Fischer-Projektion!

b) Zeichnen Sie die Stereostruktur der α- und β-Anomere (Haworth-Projektion verwenden) von L-Glucose!

c) Welche Verbindungen entstehen bei der Umsetzung von L-Glucose mit Methanol/H^+?
Gehen Sie auf Konstitution und Stereochemie ein!

d) Beschreiben Sie die Cyanhydrinsynthese!
Welche Verbindungen entstehen ausgehend von L-Glucose?
Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!
Geben Sie die Stereochemie der Produkte an!

2001 Fr, T3, A2

2. Cellulose und Stärke sind wichtige Rohstoffe für viele Dinge des täglichen Lebens. Trotz gleicher Summenformel unterscheiden sich die beiden Biopolymere wesentlich.
Erläutern Sie die Unterschiede in Struktur und Eigenschaften!

2000 He, T1, A7

7. a) Zeichnen Sie die Fischer-Projektionen der offenkettigen D-Glucose und L-Glucose!
Geben Sie die absoluten Konfigurationen (R oder S) aller stereogenen Zentren an!

b) Zeichnen Sie die energetisch günstigste Sesselform des Methyl-β-D-glucopyranosids und geben Sie an, welche der Ringsubstituenten in axialer und welche in equatorialer Position stehen!

c) Zeichnen Sie die energetisch günstigste Sesselform des Methyl-β-L-glucopyranosids und geben Sie an, welche benachbarten Ringsubstituenten in cis- bzw. in trans-Beziehung zueinander stehen!

d) Formulieren Sie die Bildung des Osazons der D-Glucose!
Geben Sie mit Begründung die Namen von mindestens drei weiteren Osazonen an, die den gleichen Schmelzpunkt wie das D-Glucosazon haben müssen (alternativ die Fischer-Projektionen von mindestens drei weiteren Zuckern, deren Osazone diesen gleichen Schmelzpunkt haben müssen)!

2000 He, T2, A4

4. a) Glucose kann mit Iod in alkalischer Lösung zu D-Gluconsäure (Oxidation der Aldehydgruppe) oxidiert werden.
Schreiben Sie D-Glucose in der Fischer-Projektion auf und formulieren Sie diese Reaktion !

b) Aus D-Gluconsäure entsteht durch Erwärmen in wässriger Lösung sehr leicht D-Glucono-γ-lacton.
Schreiben Sie die Strukturformel dieser Verbindung auf!

c) Zuckersäuren sind die den Aldosen entsprechenden α,ω-Dicarbonsäuren und werden durch Oxidation der Monosaccharide mit Salpetersäure erhalten. Ketosen werden mit Salpetersäure unter Spaltung der 1,2-Bindung oxidiert.
Welches Produkt entsteht demzufolge bei der Salpetersäureoxidation von D-Fructose?

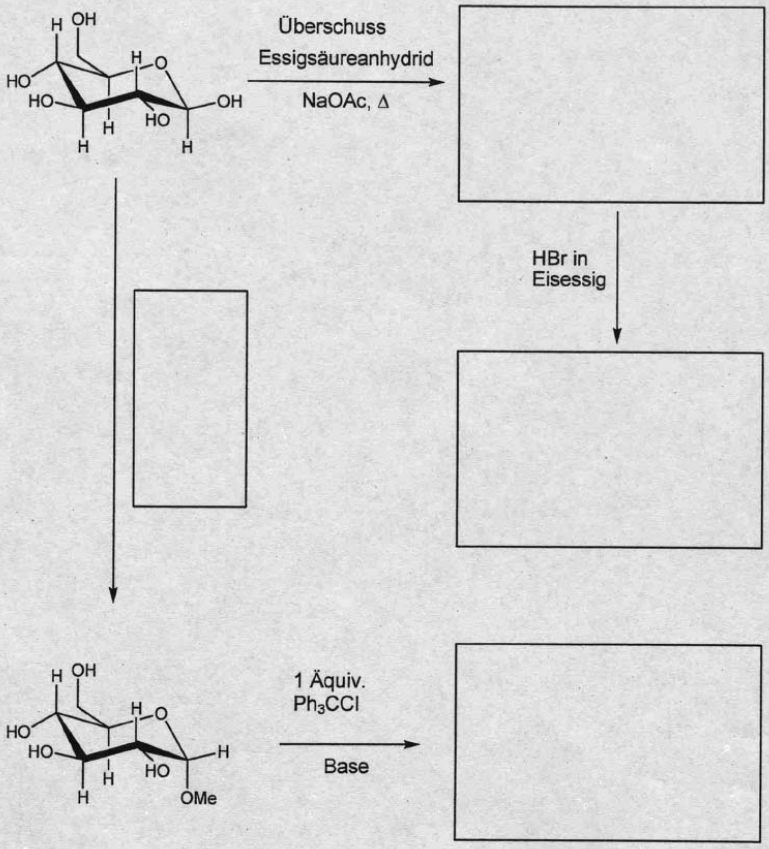
18.2. Aminosäuren und Peptide

3. Naturstoffe 2009 He, T2, A3

Kohlenhydrate:

a) Kohlenhydrate sind wichtige Nahrungsbestandteile. Mit welchen Methoden weisen sie Kohlenhydrate nass-chemisch nach? Geben Sie zwei Methoden mit den jeweils benötigten Reagenzien an!

b) Ergänzen Sie folgendes Reaktionsschema:



Peptide:

c) Neben der Primärstruktur eines Peptids wird die Funktion von Proteinen auch durch die dreidimensionale Anordnung bestimmt. Welche Strukturmerkmale kennen Sie (benennen und skizzieren!) und durch welche Wechselwirkungen werden sie ausgebildet?

d) Die Peptidbindung ist das zentrale strukturelle Merkmal in Peptiden.
Wie erklärt man, dass die freie Drehbarkeit an der Peptidbindung eingeschränkt ist? Geben Sie geeignete Formeln an!

e) Die Synthese von Peptiden im Labor kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Zeigen Sie anhand der Synthese von *L*-Leucinyl-*L*-Methionin aus den freien Aminosäuren die Strategie der Peptidsynthese in Lösung (nicht an der festen Phase)!
Geben Sie das Endprodukt, alle nötigen Schritte (Zwischenprodukte) und alle benötigten Reagenzien mit ihren Strukturformeln an!

f) Die Synthese der Bausteine der Peptide, der Aminosäuren, kann nach der Strecker-Synthese erfolgen. Stellen Sie an einem selbst gewählten Beispiel diese Reaktion dar! Geben Sie alle Stufen und Reagenzien mit den Strukturformeln an! Kennzeichnen Sie wesentliche mechanistische Schritte mit Elektronenschiebepfeilen!

2009 He, T3, A6

6) Geben Sie mithilfe von Reaktionsgleichungen (kein Mechanismus) und allen nötigen Reagentien, Reaktionsbedingungen und wichtigen Zwischenprodukten eine Synthesemöglichkeit für ein Dipeptid aus den Aminosäuren L-Alanin und Glycin an, wobei NH_2-Ala-Gly-COOH entstehen soll! Beachten Sie die korrekte Stereochemie.

6. Aminosäuren 2009 Fr, T2, A6

a) Geben Sie die Struktur von zwei proteinogenen Aminosäuren an, die einen Heterozyklus enthalten!

b) Synthetisieren Sie ein Dipeptid Ihrer Wahl (eindeutige Synthese) zwischen Alanin und Phenylalanin unter Verwendung der üblichen Schutzgruppen!

c) Geben Sie den Mechanismus der Einführung und Abspaltung einer Boc(= *tert*-Butoxycarbonyl)-Schutzgruppe an!

Aufgabe 1: Aminosäuren und Peptide 2008 Fr, T1, A1

Ein Dipeptid, das aus zwei unterschiedlichen, chiralen natürlichen Aminosäuren besteht, soll hergestellt werden.

a) Geben Sie die Konstitutionsformel eines solchen Dipeptids an! Hierbei können Sie die Aminosäurebausteine frei wählen. Die Stereochemie der Aminosäuren muss erkennbar sein.

b) Benennen Sie dieses Dipeptid unter Berücksichtigung der Stereochemie!

c) Geben Sie eine Laborsynthese für das von Ihnen gewählte Dipeptid ausgehend von den freien Aminosäuren an! Hierbei muss kein Mechanismus formuliert werden, jedoch müssen alle benötigten Reagenzien und Edukte angegeben werden.

d) Formulieren Sie alle Teilschritte des Edman-Abbaus am Beispiel des Glycylglycins!

e) Erläutern Sie den wesentlichen konzeptionellen Unterschied zwischen der Edman- und der Sanger-Methode! Geben Sie die Konstitutionsformel des Sanger-Reagenzes an!

2008 Fr, T2, A5

5. Bioorganische Chemie und Naturstoffklassen: Aminosäuren und Derivate

a) Geben Sie die Strukturformeln für nachfolgend genannte Aminosäuren an und achten Sie dabei auf die Stereochemie:
L-Histidin, L-Leucin, L-Phenylglycin, L-Prolin, L-Valin !

b) Beschreiben Sie die Synthese der racemischen Aminosäure Phenylalanin mit Hilfe einer Strecker-Reaktion!

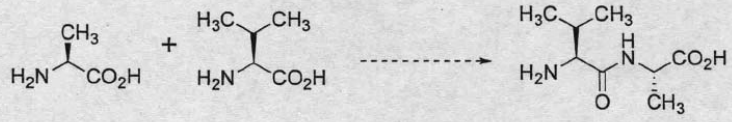
c) Geben Sie ein enzymatisches Herstellungsverfahren zur Synthese enantiomerenreiner Aminosäuren an!

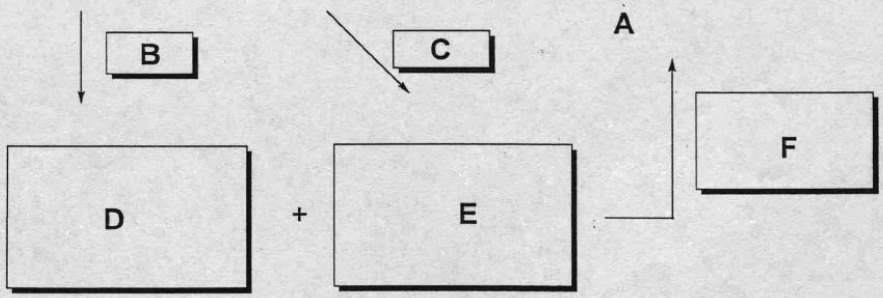
d) Beschreiben Sie die Form, in der Aminosäuren in wässriger Lösung vorliegen, und geben Sie die entsprechende Struktur an!

e) Geben Sie die allgemeine Formel für ein Tripeptid an (ohne Berücksichtigung der Stereochemie)!

Aufgabe 5: Aminosäuren / Peptide 2008 Fr, T3, A5

a) Skizzieren Sie am Beispiel des Dipeptids **A** das allgemeine Vorgehen bei der Peptidsynthese in Lösung! Nennen Sie konkret die Zwischenverbindungen **D** und **E** und die Reagenzien **B** und **C**, die Sie für deren Synthese benötigen (ohne Mechanismus)! Geben Sie konkret die Reagenzien **F** inkl. eines Reaktionsmechanismus für die abschließende Kupplung von **D** und **E** sowie zur Freisetzung von **A** an!





b) Warum kann man ein Amid nicht ohne weiteres dadurch synthetisieren, dass man eine Carbonsäure und ein Amin direkt zur Reaktion bringt? Erläutern Sie dies anhand einer Reaktionsgleichung!

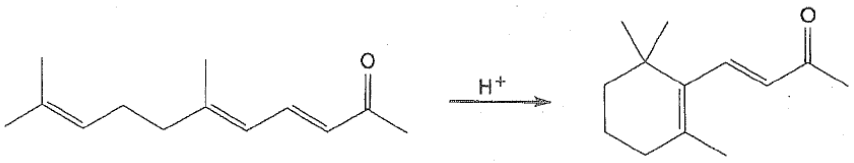
c) Wie geht man allgemein bei der Synthese von größeren Peptiden vor? Skizzieren Sie das Vorgehen anhand geeigneter Reaktionsgleichungen (ohne Mechanismus)!

d) Wer erhielt für die unter c) skizzierte Methode 1984 den Nobelpreis?

e) Nennen Sie ein Beispiel für ein wichtiges Peptid / Protein (z. B. aus dem Alltag, der Biologie oder Medizin) und dessen Bedeutung!

Aufgabe 3 2007 He, T2, A3

Säurekatalytisch wird das Terpenoid Ψ-Ionon in das β-Ionon übergeführt.



Ψ-Ionon **β-Ionon**

a) Schlagen Sie einen Mechanismus für diese Reaktion vor, indem Sie alle auftretenden Intermediate formulieren!

b) Welche natürlichen α-Aminosäuren könnten die katalytische Funktion übernehmen, wenn diese Reaktion von einem Enzym katalysiert würde? Zeichnen Sie die Struktur zweier dafür geeigneter α-Aminosäuren!

2007 Fr, T3, A5

5. a) Beschreiben Sie eine Möglichkeit zur Darstellung von Tyrosin (p-Hydroxyphenylalanin) aus 4-Hydroxyphenylacetaldehyd!

b) Worin unterscheidet sich das Syntheseprodukt von Tyrosin, das aus einem Protein isoliert wurde? Wie kann aus dem synthetischen natürliches Tyrosin gewonnen werden?

2006 He, T2, A1

1. Wir betrachten die Aminosäuren Histidin und Prolin:
   a) Zeichnen Sie die natürlich vorkommenden Enantiomere beider Aminosäuren!
   b) Wie heißt der Heterocyclus im Histidin, wie heißt der Heterocyclus im Prolin?
   c) Nennen Sie zwei weitere Aminosäuren, die einen aromatischen Ring tragen!
   d) Erläutern Sie detailliert die gezielte Synthese des Dipeptids NH2-Lysin-Serin-COOH aus den beiden Aminosäuren Lysin und Serin anhand von Reaktionsschemata!

2006 He, T3, A5

5. Naturstoffchemie

a) Erklären Sie kurz den Aufbau und die Zusammensetzung von Proteinen (Bindungsverhältnisse, Bausteine, Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur)!

b) Benennen Sie ein Hormon und geben Sie dessen Struktur und Wirkung an!

2006 Fr, T2, A6

Aufgabe 6

Proteine bestehen aus linearen Polypeptidketten. Die Verknüpfung der einzelnen Aminosäuren untereinander erfolgt dabei über eine sogenannte Amidbindung. Geben Sie allgemein die Formel für ein Dipeptid an (ohne Berücksichtigung der Konfiguration)! Was ist das Besondere an der Amidbindung hinsichtlich der Struktur bzw. Konformation eines solchen Dipeptides? Welche Konfiguration gemäß der Fischer-Projektion haben die 20 natürlich vorkommenden proteinogenen Aminosäuren? Geben Sie für eine Aminosäure Ihrer Wahl die entsprechende Fischer-Projektion an! In welcher Form liegen Aminosäuren in wässriger Lösung vor? Geben Sie die entsprechende Struktur an! Geben Sie schematisch alle Tripeptide an, die Sie aus den drei Aminosäuren Leucin (Leu), Glutamin (Gln) und Alanin (Ala) bilden können! In welchem Isomerieverhältnis stehen diese zueinander? Die unvollständige Hydrolyse eines Peptides mit 10 Aminosäuren ergab die nachfolgend aufgeführten Tripeptide als Bruchstücke. Die N-terminale Aminosäure ist Lysin (Lys). Geben Sie die Primärstruktur des Peptides an!

Gly-His-Cys Val-Asn-Gly Leu-Ala-Pro Cys-Glu-Leu Lys-Val-Asn

2006 Fr, T3, A6

6. a) Beschreiben Sie die Strecker-Synthese für Valin!
   b) Geben Sie die Formel von einem Tetrapeptid bestehend aus Phenylalanin (N-terminal), Glycin, Valin und Cystein (C-terminal) an!

2005 He, T1, A6

Aufgabe 6

a) Welche proteinogenen Aminosäuren sind Schwefel-haltig? Geben Sie die Strukturen an! Welche ist die basischste der proteinogenen Aminosäuren? Geben Sie die Struktur an! Welche proteinogenen Aminosäuren besitzen zwei stereogene Zentren? Geben Sie die Strukturen an!
b) Wie unterscheiden sich parallele und antiparallele β-Faltblattstrukturen bei Peptiden (Skizzen, H-Brücken)?
c) Formulieren Sie den ersten Zyklus des Edman-Abbaus des Peptids H_2N-Ala-Phe-Gly-OH mit Mechanismus!
d) Geben Sie die Mechanismen der Einführung und Abspaltung einer Boc (= tert-Butoxycarbonyl)-Schutzgruppe an!

6. Naturstoffe 2005 He, T2, A6

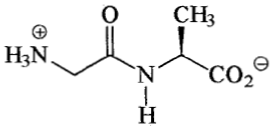
a) Ninhydrin (Benzocyclopentan-trion Hydrat) wird zum Nachweis von Aminosäuren verwendet. Formulieren Sie die ablaufenden Reaktionen mit Alanin!

b) Geben Sie die Struktur von zwei Naturstoffen an, die Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums absorbieren!

c) Zu welcher Klasse von Naturstoffen gehört α-Pinen? Kennzeichnen Sie die Untereinheiten, aus denen es aufgebaut ist!
Schlagen Sie einen Mechanismus für die Bildung von α-Pinen aus Geranylpyrophosphat vor!

Geranylpyrophosphat alpha-Pinen

2. L-Glycylalanin 2005 He, T3, A2



a) Beschreiben Sie anhand von Text und Formeln und unter Angabe konkreter Reagenzien, wie man ausgehend von Glycin und L-Alanin das Dipeptid L-Glycylalanin selektiv herstellen kann!

b) Welcher pH-Wert stellt sich ein, wenn L-Glycylalanin in Wasser gelöst wird?

c) Welche Reaktion läuft ab, wenn L-Glycylalanin in 6 M Salzsäure auf 110 °C erhitzt wird? Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus!

6. Proteine 2005 Fr, T1, A6

a) Wie kann die Primärstruktur von Proteinen bestimmt werden? Beschreiben Sie die ablaufenden Reaktionen!

b) Könnte bei dieser Reaktion auch Phenylisocyanat eingesetzt werden? Kurze Begründung!

2. Zum Thema Peptide: 2005 Fr, T2, A2

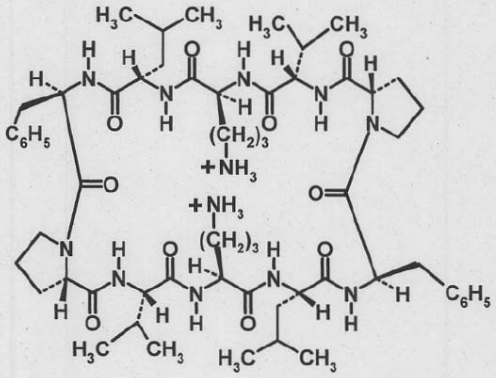
a) Zeichnen Sie die natürlich vorkommenden Stereoisomeren von Methionin und Prolin und benennen Sie die chiralen Zentren beider Verbindungen nach der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur (R, S)!

b) Erläutern Sie detailliert die Methode, mit der gezielt die Peptidbindungen gespalten werden, an denen die Carboxygruppe des Methionins beteiligt ist!

c) Nennen Sie drei Typen von Wechselwirkungen bzw. Bindungen, die in Peptiden zur Stabilisierung der Tertiärstruktur vorkommen!

3. Peptide 2004 He, T2, A3 **(10 Punkte)**

a) Analysieren Sie die Struktur von Gramicidin S (siehe untenstehende Formel), einem Antibiotikum.
(i) Wie viel Aminosäuren sind insgesamt am Aufbau des Cyclopeptids beteiligt? Wie viele verschiedene Aminosäuren liegen vor? Wie viele Chiralitätszentren liegen vor? Bestimmen Sie die Stereodeskriptoren der Chiralitätszentren. (ii) Identifizieren Sie namentlich drei Aminosäuren!



2004 He, T3, A1

1. a) Vergleichen Sie die Amid- (bzw. Peptid-) Bindung mit der Esterbindung und erklären Sie, wieso bei Polyestern die Ausbildung von definierten Sekundär- und Tertiärstrukturen nicht in analoger Weise wie bei Polypeptiden möglich ist! Geben Sie die verschiedenen Bindungstypen an, die für die Ausbildung von Sekundär- und Tertiärstrukturen von Polypeptiden verantwortlich sind!

b) Beschreiben Sie anhand konkreter selbst gewählter Beispiele, wie man
(i) die terminale Aminosäure und
(ii) die genaue Sequenz der Aminosäuren eines Polypeptids bestimmen kann!

c) Wie reagiert D-Glucose mit (i) Phenylhydrazin und (ii) verschieden starken Oxidationsmitteln?

2004 Fr, T1, A1

1. **a) Welche Dipeptide aus natürlichen Aminosäuren passen zur Summenformel $C_{12}H_{16}N_2O_3S$? Geben Sie für jede passende Verbindung eine vollständige Strukturformel (Stereochemie!) und einen Namen an!**

b) Die Reaktion von 2,4-Dinitrofluorbenzol mit Peptiden kann zur Endgruppenmarkierung verwendet werden. Formulieren Sie am Beispiel von Glycylserin den Mechanismus der Reaktion mit allen auftretenden Zwischenstufen!

c) Beschreiben Sie (unter Angabe aller Zwischenstufen) die beim Edman-Abbau von Proteinen ablaufenden Reaktionsschritte am Beispiel des Dipeptids Glycylvalin!

2004 Fr, T3, A5

5. **a) Welche chemischen Prozesse laufen bei der ribosomalen Proteinbiosynthese ab?**
b) Formulieren Sie die Laborsynthese eines Dipeptids am Beispiel von L-Alanylglycin ausgehend von Glycin und L-Alanin in möglichst wenigen Schritten! Alle Reaktionen formulieren!

1. Wir betrachten die Aminosäuren Tryptophan und Tyrosin: 2003 He, T1, A1

a) Zeichnen Sie die natürlich vorkommenden Enantiomere beider Aminosäuren!

b) Wie heißt der bicyclische Heterocyclus im Tryptophan, wie heißt der aromatische Alkohol im Tyrosin?

c) Skizzieren Sie eine Synthesemöglichkeit für den unsubstituierten bicyclischen Heterocyclus im Tryptophan (keine Mechanismen)!

d) Skizzieren Sie eine Synthesemöglichkeit für den unsubstituierten aromatischen Alkohol im Tyrosin (keine Mechanismen)!

e) Geben Sie jeweils ein Beispiel für eine natürlich vorkommende Aminosäure mit einer zusätzlichen Amino-, einer zusätzlichen Carboxy- und einer Thiolfunktionalität an!

Teilaufgabe 4: Peptidsynthese 2003 He, T3, A4

4.1 Die Aminosäure Histidin enthält als Seitenkette einen Imidazolring. Gehört Imidazol zu den Aromaten (kurze Begründung)?

4.2 Beschreiben Sie die Säure/Base-Eigenschaften des Imidazols. Wie liegt diese Verbindung bei pH 7 vor?

4.3 Eine Aldohexose wird durch Oxidation in eine Dicarbonsäure überführt. Das Produkt ist optisch inaktiv. Welche Aldohexosen kommen dabei in Frage?

2003 Fr, T2, A3

3. a) Nennen Sie zwei Methoden und beschreiben Sie deren Prinzipien, um gezielt Bruchstücke von Peptiden zu erhalten, die eine Sequenzanalyse ermöglichen!

b) Beschreiben Sie kurz das Prinzip der *Merryfield*-Methode zur Peptidsynthese und verdeutlichen Sie den Fortschritt zu älteren Methoden!

2002 He, T1, A2

2. Geben Sie die Synthese für eine natürliche Aminosäure mit mindestens drei C-Atomen an! Welches ist das natürliche Enantiomer? Zeichnen Sie dessen Raumformel und geben Sie seine absolute Konfiguration an! Machen Sie einen konkreten Vorschlag, wie das natürliche Enantiomer aus dem Racemat abgetrennt werden kann! (12 Punkte)

2002 He, T2, A5

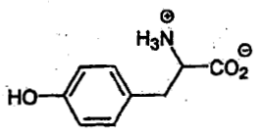
5. a) *Somatostatin* ist ein vom Hypothalamus produziertes Tetradecapeptid, das die Ausschüttung von Wachstumshormonen inhibiert. Seine Aminosäuresequenz wurde durch eine Kombination von Edman-Abbau und enzymatischen Hydrolyse-Experimenten bestimmt. Leiten Sie diese AS-Sequenz auf Grund der folgenden Befunde ab:

i) Der erste Edman-Abbau lieferte Alanin

ii) Verschiedene selektive Hydrolysen ergaben Peptidbruchstücke mit folgenden Sequenzen:
Phe-Trp
Thr-Ser-Cys
Lys-Thr-Phe
Thr-Phe-Thr-Ser-Cys
Asn - Phe - Phe - Trp - Lys
Ala - Gly - Cys - Lys - Asn - Phe

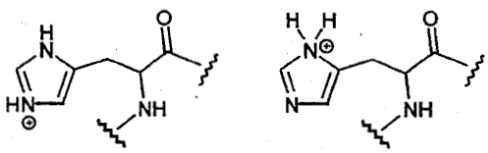
iii) *Somatostatin* hat eine Disulfid-Brücke.

b) Geben Sie Strukturformeln für die Verbindungen an, die in einer wässrigen Lösung von Tyrosin überwiegend vorliegen, wenn ihr pH-Wert langsam von 1 auf 13 erhöht wird!



Tyrosin (am isoelektrischen Punkt)

d) Der Imidazolring von Histidinresten kann in gewissen Enzym-katalysierten Reaktionen als Protonenakzeptor wirken. Welches ist die stabilere Form (α oder β) dieses protonierten Histidinrestes und warum?



α β

2002 He, T3, A2

2. a) Schreiben Sie die Formeln einer neutralen, einer sauren und einer basischen Aminosäure an und nennen Sie die Trivialnamen! Bei welchen Trennmethoden für Aminosäuregemische spielt die unterschiedliche Acidität bzw. Basizität eine entscheidende Rolle? Erklären Sie eine dieser Trennmethoden!

b) Formulieren Sie die Synthese des geschützten Dipeptids aus N-Benzyloxycarbonylalanin und Glycinbenzylester unter Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid!

c) Geben Sie eine Methode an, mit der in einem Peptid die N-terminale Aminosäure identifiziert werden kann!

d) Formulieren Sie eine Reaktionsfolge des Edman-Abbaus am Beispiel von H_2N-CH(CH_3)-CO-NH-Peptid!

Teilaufgabe 3: 2002 Fr, T1, A3

a) Geben Sie die Strukturen je einer heterocyclischen und einer Schwefel-haltigen proteinogenen Aminosäure an! Welche der proteinogenen Aminosäuren besitzt die Seitenkette mit der größten Basizität? Gibt es proteinogene Aminosäuren mit mehr als einem stereogenen Zentrum (Strukturen!)?

b) Erläutern Sie die Begriffe Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur bei Proteinen! Wie kann man ein Protein hydrolysieren und wie denaturieren? Wie spaltet man Disulfidbrücken?

c) Das Pentapeptid H_2N-Val-Val-Val-Val-Val-OH sei ausgehend von einem L-Valin synthetisiert worden, dessen Enantiomerenüberschuss 80 % betrug. Wie groß ist der Anteil der Peptide, die nur L-Valin bzw. genau ein D-Valin enthalten? Wie kann man die *N*-terminale Aminosäure eines Peptids mit Hilfe von 2,4-Dinitrofluorbenzol bestimmen? Geben Sie die Einzelschritte an!

d) Geben Sie die bevorzugte Konformation der bevorzugten Halbacetalform von (2S,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-Pentahydroxy-hexanal an! Wie lautet der Trivialname dieses Zuckers? Welche cyclischen Formen kann D-Fructose einnehmen (Strukturformeln!)?

e) Geben Sie die Strukturen von Cellulose, von Stärke und von Rohrzucker (Saccharose) an! Erläutern Sie am Beispiel der Reaktion von D-Glucose mit Phenylhydrazin den Mechanismus der Osazon-Bildung! Welche Monosaccharide bilden warum dasselbe Osazon wie D-Glucose?

2. Aminocarbonsäuren 2001 He, T1, A2

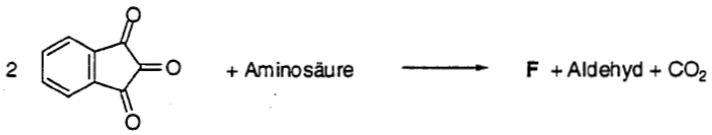
a) Geben Sie ein konkretes Beispiel für eine chirale α-Aminocarbonsäure in ihrer natürlichen Konfiguration! Schreiben Sie Ihr Beispiel in einer normalen Strukturformel (vervollständigen Sie **C**) und in einer Fischerprojektion (vervollständigen Sie **D**) nieder!

C

D

b) Geben Sie *eine* Möglichkeit (konkrete Reaktionsgleichungen) zur Synthese von Aminocarbonsäuren an!

c) Der Nachweis von α-Aminocarbonsäuren erfolgt durch Reaktion mit Ninhydrin **E**. Dabei kondensiert die Aminocarbonsäure unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid und Hydrolyse eines Aldehyds mit zwei Molekülen **E** zu einer tiefvioletten Verbindung **F**. Beschreiben Sie die Reaktion, und klären Sie, warum **F** so eine tiefe Farbe aufweist!



E

d) Alle natürlichen Aminocarbonsäuren auf der Erde kommen ausschließlich in der L-, alle Zucker in der D-Konfiguration vor. Erklären Sie, warum die Bevorzugung einer Konfiguration zu einem bestimmten Zeitpunkt der Evolution immer noch als eines der größten Rätsel in der Organischen Stereochemie darstellt!

3. Peptide 2001 He, T1, A3

a) Synthetisieren Sie ein ungeschütztes Dipeptid aus zwei beliebigen Aminocarbonsäuren! Beschreiben Sie konkret mit Reaktionsgleichungen und Mechanismen das Vorgehen in allen Einzelheiten! Wenn Sie einen Einzelschritt nicht mit konkreten Reagenzien beschreiben können, skizzieren Sie zumindest die prinzipielle Strategie.

b) Wie geht man prinzipiell bei der Synthese von größeren Peptiden vor (Für die Beantwortung der Frage sind keine konkreten Reaktionen und Formeln nötig.)? Wer erhielt für die Entwicklung dieser Strategie 1984 den Nobelpreis?

c) Wie bestimmt man nach Sanger (Nobelpreise 1957 und 1979) die letzte Aminocarbonsäure eines Peptids?

d) Skizzieren Sie kurz, welche chemische Prozesse mit den Prionenproteinen bei der Rinderkrankheit BSE ablaufen!

e) Nennen Sie ein konkretes Beispiel für ein biologisch oder wirtschaftlich wichtiges Peptid und dessen Funktion (Angabe der Strukturformel oder Sequenz ist nicht erforderlich, das Prionenprotein aus Frage d) kann nicht als Beispiel angeführt werden)!

f) Haare: Skizzieren Sie das chemische Vorgehen bei der Anfertigung einer Dauerwelle! Die Angabe konkreter Reagenzien ist nicht erforderlich, allerdings sollten die grundsätzlichen chemischen Vorgänge mit Hilfe zweier Reaktionsgleichungen beschrieben werden.

g) Warum sind Peptide als oral einnehmbare Arzneimittel unbrauchbar? Verdeutlichen Sie dies mittels einer Reaktionsgleichung!

2000 He, T1, A6

6. a) Glutathion ist γ-L-Glutamyl-L-cysteinyl-glycin.
Zeichnen Sie das gesamte Molekül mit korrekten Bindungswinkeln und begründen Sie genau, wieso gewisse Atome in gemeinsamen Ebenen liegen müssen!

b) Wo kommt dieses Glutathion vor?
Welche Rolle spielt es?

2000 He, T2, A5

5. a) Schreiben Sie ein Tetrapeptid bestehend aus L-Alanin, L-Valin, L-Tyrosin und L-Tryptophan (C-terminales Ende) auf!
Welche Produkte erhalten Sie bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitrofluorbenzol und anschließender Hydrolyse?

b) Erläutern Sie den vollständigen Edman-Abbau eines Tetrapeptides, bei dem die in Position α befindlichen Substituenten der Aminosäuren mit R_1 - R_4 charakterisiert sind!

c) Nennen Sie jeweils ein Beispiel für eine neutrale, basische und saure Aminosäure!

2000 Fr, T2, A5

5. a) Zeichnen Sie räumliche Formeln der proteinogenen Aminosäuren L-Valin, L-Prolin und L-Tryptophan!
b) Formulieren Sie eine einfache Synthese von racemischem Valin!
c) Formulieren Sie die gezielte Synthese des Dipeptids Val→Trp!
Zeichen Sie das Dipeptid in seiner günstigsten Konformation!
(Falls die Strukturen der Aminosäuren nicht geläufig sind, können die Teilaufgaben b, c mit Resten R, R´ bearbeitet werden.)

18.3. Fettsäuren und Fette

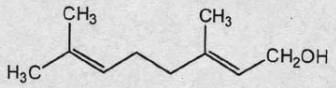
2009 He, T3, A1

1) Beschreiben Sie den Begriff „Iodzahl“ im Kontext mit Fetten! Was können Sie aus einer hohen Iodzahl für die makroskopischen Eigenschaften eines Fettes ablesen?

5. Biochemie und Nachwachsende Rohstoffe 2009 Fr, T1, A5

a) Beschreiben Sie die Biosynthese von Isopentenylpyrophosphat anhand von Reaktionsgleichungen (Strukturformeln!) ausgehend von Acetyl-CoA!

b) Geben Sie die Formel von Dimethylallylpyrophosphat an und beschreiben Sie dessen Umwandlung zu Geraniol **5**, einem wohlriechenden, in Rosen aufzufindenden allylischen Alkohol, mit 10 C-Atomen!



5

c) Geben Sie die Strukturformeln von drei häufig in der Natur vorkommenden gesättigten Fettsäuren an und benennen Sie diese!

d) Mit Hilfe welches Reaktionstyps erfolgt die Herstellung von Biodiesel? Geben Sie die zugehörige Reaktionsgleichung an! Welches Ausgangsmaterial wird hierbei benötigt (allgemeine Formel dieser Verbindungsklasse) und benennen Sie einen für diese Reaktion geeigneten Katalysator! Wie nennt man diesen Reaktionstyp?

Aufgabe 6 2008 He, T1, A6

Bei der vollständigen Hydrolyse eines Triglycerids entstehen neben Glycerin zu gleichen Teilen Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

6.1 Geben Sie die Strukturen dieser vier Produkte an!

6.2 Welche Triglyceride sind denkbar, bei denen diese vier Produkte entstehen? Berücksichtigen Sie dabei auch die stereochemischen Eigenschaften der Triglyceride!

6.3 Geben Sie für die hydrolytische Abspaltung der ersten Fettsäure aus einem der Triglyceride den vollständigen Reaktionsmechanismus an (saure Bedingungen)!

5 Biochemie und Nachwachsende Rohstoffe 2008 He, T2, A5

5.1 Beschreiben Sie die Biosynthese von Fettsäuren am Beispiel von Buttersäure anhand von Reaktionsgleichungen (ohne Text)!

5.2 Geben Sie die Strukturformeln von drei häufig in der Natur vorkommenden ungesättigten Fettsäuren an!

5.3 Beschreiben Sie die Herstellung von Biodiesel ausgehend von Rapsöl (am Beispiel einer allgemeinen Formel dieser Verbindungsklasse) und benennen Sie einen für diese Reaktion geeigneten Katalysator! Wie nennt man diesen Reaktionstyp?

5.4 Beschreiben Sie die zur Herstellung von Seifen zugehörige Reaktionsgleichung!

5.5 Benennen Sie einen Enzymtyp, der grundsätzlich für die Hydrolyse von Ölen geeignet ist und geben Sie die entsprechende Reaktionsgleichung an!

2007 He, T1, A6

6. a) Geben Sie die allgemeine Struktur für Fette oder Öle an! Unter welchen Bedingungen sind sie chiral?
   b) Wodurch unterscheiden sich Fette und Öle? Wie kann man Öle „härten"?
   c) Geben Sie fünf in der Natur vorkommende Fettsäuren Ihrer Wahl mit Namen und Formel an!
   d) Der Aufbau der Fettsäuren in der Natur erfolgt in mehreren Schritten aus aktivierter Essigsäure. Formulieren Sie diese Reaktionsfolge am Beispiel der Butansäuresynthese ohne Angabe von Mechanismen!

5. Fette und Öle 2006 He, T1, A5

5.1 Pflanzliche Öle sind Triglyceride mit einem hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren. Geben Sie die Strukturformel eines Triglycerids an, das drei verschiedene (mindestens zwei davon ungesättigt), häufig in der Natur vorkommende Fettsäuren enthält, und nennen Sie die Trivialnamen der eingebauten Fettsäuren!

5.2 Rapssamen enthalten rund 40 % Öl, das durch Erhitzen mit Natriummethanolat in Methanol in Rapsölmethylester (= Biodiesel) überführt wird. Formulieren Sie diese Reaktion am Beispiel des unter Punkt 5.1 angegebenen Triglycerids und leiten Sie daraus ab, was man unter „Biodiesel" versteht!

5.3 Es wird empfohlen, nur dann Biodiesel zu tanken, wenn die jährliche Fahrleistung mehr als 10 000 km beträgt, weil sich die Kraftstoffqualität bei zu langen Standzeiten stark verschlechtert. Ein wichtiger Grund dafür ist die Autoxidation. Welcher der unter Punkt 2 gebildeten Ester wird besonders leicht oxidiert? Formulieren Sie dessen Reaktion mit Sauerstoff! Formulieren Sie den Radikalketten-Prozess unter Verwendung eines initiierenden Radikals R•, dessen Herkunft (z. B. durch Photolyse oder Metallkatalyse) Sie nicht spezifizieren müssen!

5.4 Beschreiben Sie am Beispiel der Entstehung von Buttersäure das Prinzip der Fettsäure-Biosynthese! Nur Formeln, kein Text (Die Strukturformeln der beteiligten Coenzyme müssen nicht angegeben werden)!

2006 Fr, T3, A7

7. a) Erläutern Sie mit Formeln die β-Oxidation von gesättigten Fettsäuren am Beispiel von Palmitoyl-S-CoA (CH_3-$(CH_2)_{11}$-CH_2-CH_2-CH_2-CO-S-CoA), das durch die Acyl-CoA-Dehydrogenase dehydriert und anschließend durch Enoyl-CoA-Hydratase hydratisiert wird! Dehydrierung durch β-Hydroxyacyl-CoA-Dehydrogenase und Spaltung durch Thiolase liefert die beiden Produkte.
   b) Schreiben Sie die Formel eines Triglycerides auf, das Ölsäure, Linolsäure und Stearinsäure enthält!

8. Naturstoffe: Fettsäuren, Fette 2004 He, T2, A8 **(15 Punkte)**

Formulieren Sie die Synthesewege (Reaktionsgleichungen) für Hexadecansäure (Palmitinsäure) mit

a) Malonsäurediethylester als Ausgangsverbindung und weiteren notwendigen Reagentien in einer Laborsynthese!

b) Nach dem biologischen Fettsäuresyntheseweg (10 Punkte).

2003 Fr, T3, A3

3. a) Die Fettsäurebiosynthese wird durch die Fettsäuresynthase katalysiert. Malonyl- und Acetylgruppe sind durch eine Thioesterbindung mit der Fettsäuresynthase verknüpft (CH_3-CO-S-FS, ^-O_2C-CH_2-CO-S-FS, FS = Fettsäuresynthase).
   Formulieren Sie die 4 Schritte der Fettsäurebiosynthese, mit denen eine wachsende Fettsäureacylkette um 2 Kohlenstoffatome verlängert wird! Welches Enzym wirkt dabei reduzierend?

   b) Schreiben Sie die Formeln von Palmitinsäure, Ölsäure und Linolsäure auf! Geben Sie die korrekte Konfiguration der Doppelbindungen in den ungesättigten Fettsäuren an!

2002 He, T1, A5

5. Formulieren Sie die chemische Gleichung für die Herstellung von Kernseife aus Fetten und Ölen! Was ist Schmierseife? Was sind Wachse? (18 Punkte)

18.4. Terpene

5. Steroide 2009 He, T1, A5

a) Beschreiben Sie den Aufbau eines von Ihnen frei gewählten Steroids mit einer **räumlichen** Strukturformel! Welche Eigenschaft zeichnet diese einzigartige Struktur aus?

b) Was sind Sterole (Sterine)? Nennen Sie zwei Beispiele mit Namen!

c) Worin liegt die Bedeutung der Steroide in der Medizin? Nennen Sie drei Arten der Verwendung!

d) Welcher übergeordneten großen Naturstoffklasse gehören die Steroide an? Aus welchem natürlichen C_5-Baustein sind Steroide aufgebaut?

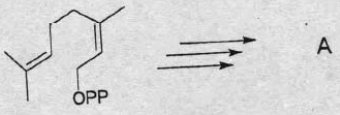
5. Naturstoffe 2009 Fr, T2, A5

A

a) Zu welcher Naturstoffklasse gehört Verbindung A? Geben Sie ihren Trivialnamen an!

b) Geben Sie zwei andere Naturstoffe dieser Naturstoffklasse an!

c) Schlagen Sie einen Mechanismus für die Bildung von A aus Neryldiphosphat vor!



Neryldiphosphat

d) Wie wird Neryldiphosphat in der Natur aus C_5-Bausteinen aufgebaut? Formulieren Sie den Mechanismus!

Aufgabe 5 2008 He, T3, A5

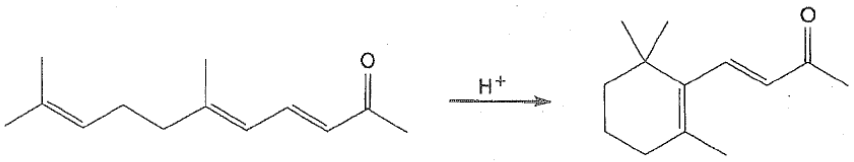
5.1 Zeichnen Sie die Grundstruktur, die allen Steroiden gemeinsam ist! Von welchem biosynthetischen Vorläufer leiten sich alle Steroide ab?

5.2 Zeigen Sie mit Formelbildern den strukturellen Unterschied der Bausteine von DNA und RNA! Wieso ist RNA anfälliger für Abbaureaktionen?

5.3 Beschreiben Sie mit Formelgleichungen die chemischen Elementarschritte der Biosynthese von Fettsäuren (keine Enzyme!)!

Aufgabe 3 2007 He, T2, A3

Säurekatalytisch wird das Terpenoid Ψ-Ionon in das β-Ionon übergeführt.

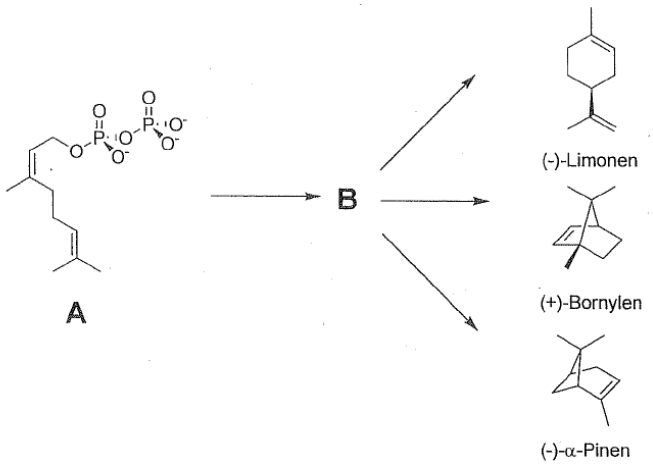


Ψ-Ionon **β-Ionon**

a) Schlagen Sie einen Mechanismus für diese Reaktion vor, indem Sie alle auftretenden Intermediate formulieren!
b) Welche natürlichen α-Aminosäuren könnten die katalytische Funktion übernehmen, wenn diese Reaktion von einem Enzym katalysiert würde? Zeichnen Sie die Struktur zweier dafür geeigneter α-Aminosäuren!

2007 He, T3, A1

1. Neryl-pyrophosphat **A** ist die Vorstufe einiger Monoterpene. Diese werden über eine gemeinsame Zwischenstufe **B** gebildet, die durch Abspaltung der Abgangsgruppe aus **A** entsteht. Geben Sie für jedes der gebildeten Monoterpene den Reaktionsmechanismus mit Elektronenschiebepfeilen an, wobei die Stereochemie unberücksichtigt bleiben kann!



2007 He, T3, A2

2. Terpene stellen eine wichtige Naturstoffklasse dar.
   a) Aus welchem Grundbaustein bestehen alle Terpene? Geben Sie die Strukturformel an!
   b) Wie können Terpene nach ihrer Größe klassifiziert werden?
   c) Wo kommen Terpene in der Natur vor? Geben Sie zwei konkrete Beispiele an!
   d) Kennzeichnen Sie die Stereozentren im (+)-Bornylen (Abbildung siehe Aufgabe 1) und bezeichnen Sie die absolute Konfiguration dieser Stereozentren nach den CIP-Regeln!
   e) Welche Bedeutung hat das „(+)“ im Namen „(+)-Bornylen“?

2007 Fr, T2, A6

6. a) Eine wichtige biosynthetische Zwischenstufe der Terpenoide ist Mevalonsäure (3,5-Dihydroxy-3-methylpentansäure). Schreiben Sie (*R*)-Mevalonsäure in der Fischer-Projektion auf!

   b) Geben Sie die Formeln von Dimethylallylpyrophosphat und Isopentenylpyrophosphat an!

5. Naturstoffchemie 2006 He, T3, A5

a) Erklären Sie kurz den Aufbau und die Zusammensetzung von Proteinen (Bindungsverhältnisse, Bausteine, Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur)!

b) Benennen Sie ein Hormon und geben Sie dessen Struktur und Wirkung an!

6. Naturstoffe 2005 He, T2, A6

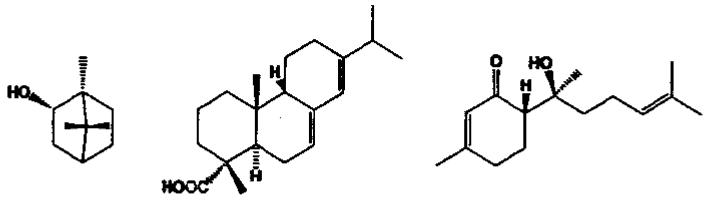
a) Ninhydrin (Benzocyclopentan-trion Hydrat) wird zum Nachweis von Aminosäuren verwendet. Formulieren Sie die ablaufenden Reaktionen mit Alanin!

b) Geben Sie die Struktur von zwei Naturstoffen an, die Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums absorbieren!

c) Zu welcher Klasse von Naturstoffen gehört α-Pinen? Kennzeichnen Sie die Untereinheiten, aus denen es aufgebaut ist!
Schlagen Sie einen Mechanismus für die Bildung von α-Pinen aus Geranylpyrophosphat vor!

Geranylpyrophosphat alpha-Pinen

6. Zum Thema Naturstoffe und Stereochemie: 2005 Fr, T2, A6



(+)-Borneol **Abietinsäure** **Hernandulcin**

a) Zeichnen Sie in den drei obenstehenden Verbindungen die Isoprenbausteine ein, aus denen diese Moleküle aufgebaut sind und klassifizieren Sie die Verbindungen nach der Terpennomenklatur!

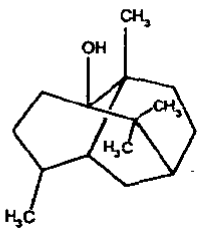
b) Markieren Sie alle chiralen Zentren in (+)-Borneol und benennen Sie diese nach der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur (R, S)!

c) Wieviele Stereoisomere kann (+)-Borneol maximal haben?

d) Erläutern Sie anhand eines Beispiels, was eine meso-Form ist!

2005 Fr, T3, A5

5. Patchouli-Alkohol ist der Hauptaromastoff des in der Parfüm-Industrie verarbeiteten Patchouli-Öls.



Patchouli-Alkohol

a) Welcher Stoffklasse im Allgemeinen und welcher im Besonderen gehört Patchouli-Alkohol an?

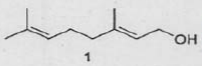
b) Zerlegen Sie das Molekül in die hypothetischen Untereinheiten!

c) Aus welchem natürlichen Baustein entsteht die unter a) genannte Stoffklasse (Formel und Name)?

d) Gibt es optisch aktiven Patchouli-Alkohol? Wenn ja, markieren Sie alle Asymmetriezentren mit *!

2004 He, T1, A2

2. Das Geraniol **1** wird in der Natur in einer mehrstufigen Synthese aus Acetyl-CoenzymA aufgebaut.



1

a) Formulieren Sie die Biosynthese von **1** ausgehend von Acetyl-CoenzymA!

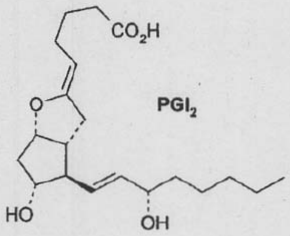
b) Zu welcher Naturstoffklasse gehört **1**? Nennen Sie drei weitere Vertreter dieser Klasse - einen mit gleicher, zwei mit höherer Kohlenstoffzahl - mit Formel, Namen und biologischer Bedeutung oder Wirkung!

c) Durch Cyclisierung eines C_{30}-Vertreters dieser Naturstoffklasse entstehen die Stereoide. Wodurch wird die Cyclisierung ausgelöst? Beschreiben Sie das Prinzip der Cyclisierung an einem einfachen Beispiel (Monocyclus)!

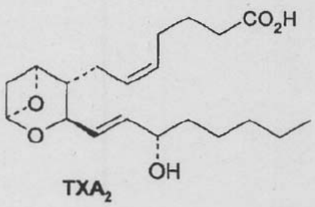
d) Geben Sie für drei wichtige Vertreter der Steroide Stereoformel, Namen und Bedeutung an!

2004 He, T1, A4

4. Die beiden Gewebshormone PGI_2; und TXA_2 haben im Körper nur eine kurze Lebensdauer.



PGI_2



TXA_2

a) Formulieren Sie jeweils den Mechanismus für die Säure-katalysierte Hydrolyse von PGI_2 und TXA_2!

b) Zu welcher Naturstoffklasse gehören die beiden Hormone? Aus welcher gemeinsamen acyclischen Vorstufe werden sie aufgebaut?

c) Bestimmen Sie die absolute Konfiguration aller stereogenen Zentren von PGI_2 und TXA_2 mit der *Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur!*

(15 Punkte)

2003 He, T2, A5

5. a) Nennen Sie die genaue Struktur von zwei der folgenden Verbindungen: Myrcen, Geraniol, Campher und Menthol! Zu welcher Naturstoffklasse gehören diese Verbindungen?

b) Geben Sie die genaue Struktur von zwei der folgenden vier Naturstoffe an: Salicylsäure, Glycerinaldehyd, Apfelsäure, Glycin!

c) Wie viele Stereoisomere gibt es für die Citronensäure (HO_2C-CH_2-(HO)C(CO_2H)CH_2CO_2H) und für die Weinsäure (HO_2C(OH)CH-CH(OH)CO_2H)? Zeichnen Sie alle Stereoisomere! Benennen Sie alle Stereoisomere mit Stereodeskriptoren und kennzeichnen Sie die unterschiedlichen Arten von Stereoisomerie! Welche dieser Isomere sind chiral?

2002 He, T3, A5

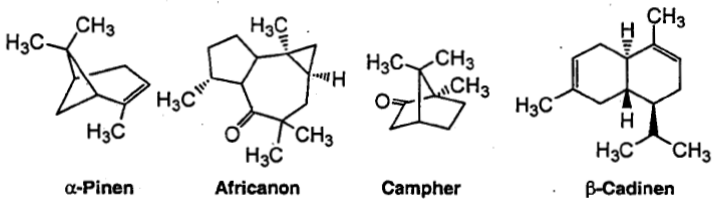
5. a) Was sind Isoprenoide? Zeichnen Sie je ein Beispiel dieser Verbindungsklasse mit 10, 15, und 20 C-Atomen an!

b) Geben Sie genau an, durch welche Reaktionen der Grundbaustein der Isoprenoide aus Acetyl-CoA aufgebaut wird.

c) Ein Biopolymer dieser Verbindungsklasse besitzt technische Bedeutung. Formulieren Sie die Struktur dieses Naturstoffs und geben Sie an, welche chemische Modifikation notwendig ist, um ihm nützliche Gebrauchseigenschaften zu geben.

2001 He, T2, A2

2. a) Zeichnen Sie in den folgenden Naturstoffen die formalen Isopreneinheiten ein, aus denen sie aufgebaut sind!

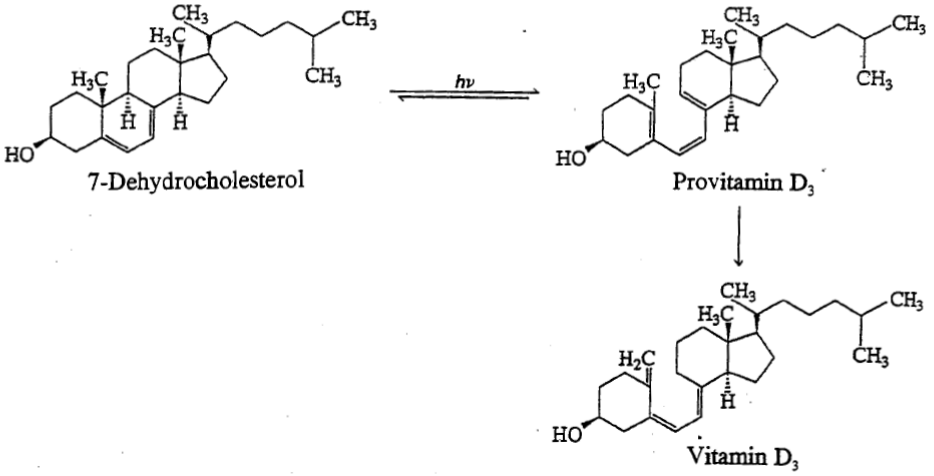


α-Pinen Africanon Campher β-Cadinen

b) Welche der Verbindungen sind Sesquiterpene?

6. Naturstoffe/Biochemie (10 Punkte) 2001 Fr, T1, A6

Der Mangel an Vitamin D führt zu Rachitis. Die untenstehende Abbildung zeigt die Bildung von Vitamin D_3 durch photochemische Aktivierung (hν).



7-Dehydrocholesterol Provitamin D_3 Vitamin D_3

a) Zu welcher Naturstoffklasse gehört 7-Dehydrocholesterol?

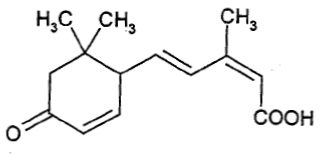
b) Was bedeutet hν?

c) Wie erfolgt die Biosynthese von 7-Dehydrocholesterol?
Geben Sie die Struktur der C_5-Bausteine an, von denen die Biosynthese ausgeht!

d) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei dem photochemischen Prozess?
Wenden Sie die Woodward-Hoffmann (WH)-Regeln an und machen Sie Aussagen zur Stereochemie des Reaktionsverlaufs!

e) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei dem thermischen Prozess, der zur Bildung von Vitamin D_3 führt?
Machen Sie wiederum Aussagen über die Stereochemie auf der Basis der WH-Regeln!

2. Abscisinsäure ist ein natürlicher Pflanzen-Wachstums-Regulator. 2000 He, T3, A2



Abscisinsäure

a) Welcher Stoffklasse im Allgemeinen und im Besonderen gehört Abscisinsäure an?

b) Zerlegen Sie das Molekül in die hypothetischen Untereinheiten!

c) Aus welchem natürlichen Baustein entsteht die unter a) genannte Verbindungsklasse (Formel, Name)?

d) Gibt es optisch aktive Abscisinsäure?
Wenn ja, markieren Sie alle Asymmetriezentren mit *!

18.5. Nucleinsäuren

2009 He, T3, A7

7) Guaninhaltige DNA-Sequenzen besitzen einen höheren Schmelzpunkt als adeninhaltige DNA-Sequenzen. Geben Sie hierfür eine Begründung mithilfe von Strukturformeln!

Aufgabe 5 2008 He, T3, A5

5.1 Zeichnen Sie die Grundstruktur, die allen Steroiden gemeinsam ist! Von welchem biosynthetischen Vorläufer leiten sich alle Steroide ab?

5.2 Zeigen Sie mit Formelbildern den strukturellen Unterschied der Bausteine von DNA und RNA! Wieso ist RNA anfälliger für Abbaureaktionen?

5.3 Beschreiben Sie mit Formelgleichungen die chemischen Elementarschritte der Biosynthese von Fettsäuren (keine Enzyme!)!

2007 He, T1, A3

3. Die Ribonucleinsäure (RNA) enthält vier wichtige Pyrimidin- bzw. Purin-Basen.
   a) Zeichnen Sie mit Stereoformeln einen Ausschnitt aus der RNA, der zwei unterschiedliche Basen enthält, und zeichnen Sie die korrekte Basenpaarung mit den passenden Basen der DNA ein!
   b) Benennen Sie alle gezeichneten Untereinheiten mit Namen und bezeichnen Sie für eine dieser Untereinheiten in der RNA alle stereogenen Zentren nach der *R,S*-Nomenklatur!
   c) Durch welche Kräfte (bitte einzeichnen!) werden die Basen aneinander gebunden? Schätzen Sie die Größe dieser Bindungsenergie ab!
   d) Durch welche zwei wichtigen Fakten unterscheidet sich RNA im Aufbau von DNA?
   e) Beschreiben Sie schematisch die Steuerung der Proteinsynthese in den Ribosomen höherer Lebewesen durch die DNA!

2007 He, T3, A5

5. Adeninhaltige DNA-Sequenzen besitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt als guaninhaltige DNA-Sequenzen. Geben Sie hierfür eine Begründung mithilfe von Strukturformeln!

2007 Fr, T2, A2

2. a) Schreiben Sie die Formeln der in der RNS vorkommenden Basen Adenin, Guanin, Uracil und Cytosin auf!

   b) Geben Sie die Struktur eines Pentaribonucleotids an, das beginnend vom 5'-Ende her Uracil (U), Guanin (G), 2 x Cytosin (C) und Adenin (A) enthält!

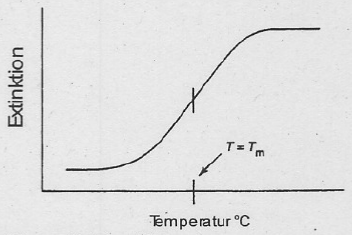
   c) Was ist Adenosintriphosphat (Formel) und weshalb besitzt dieses Molekül Energiespeicher-funktion?

Aufgabe 7 2005 He, T1, A7

a) Handelt es sich beim in DNS vorkommenden Anomer von D-Desoxyribose um die α- oder die β-Form? Zeichnen Sie ein selbst gewähltes Nucleotid und begründen Sie Ihre Entscheidung!
b) Zeichnen Sie die Pyranose-Form von α-D-Ribose in der Sesselkonformation!
c) Zeichen Sie die im DNS-Doppelstrang vorkommenden Watson-Crick-Basenpaarungen incl. der Wasserstoff-Brückenbindungen! Die Desoxyribose-Einheit kann mit dR abgekürzt werden.
d) Geben Sie die Strukturen von Purin und Pyrimidin an!

6. Elektronenspektroskopie von DNA (8 Punkte). 2004 He, T2, A6

Doppelsträngige DNA wird erhitzt und die Absorption bei 260 nm gemessen (Abbildung). Eine sigmoidale (S-Form) Kurve wird erhalten. Der Wendepunkt (T_m) liegt bei umso höherer Temperatur je grösser die Anzahl der komplementären Guanin-Cytosin (GC) Basenpaare ist.



a) Erklären Sie den Zusammenhang von DNA-Struktur und der Temperaturabhängigkeit der Absorption! Welche der DNA Formen hat den höheren Extinktionskoeffizient (Einzelstrang oder Doppelstrang)?

b) Erklären Sie durch die ausführliche Darstellung der Strukturformeln der Basenpaare GC und Adenin-Thymin (AT) die gefundene Temperaturabhängigkeit des Wendepunktes (T_m)!

2003 Fr, T1, A6

6. a) Formulieren Sie den DNA-Einzelstrang TCA! Beachten Sie hierbei die Konvention, dass das in dieser Sequenz zuerst genannte Nucleotid das 5'-Ende darstellt!

b) Skizzieren Sie die Wasserstoff-Brücken-Bindungen, die für die Ausbildung der beiden spezifischen Basenpaare in der DNA-Doppelhelix verantwortlich sind (die Formulierung des Zuckerrests ist in dieser Teilaufgabe nicht erforderlich)!

c) Durch Einwirkung desaminierender Verbindungen kommt es zu chemischen Veränderungen an der DNA. Formulieren Sie den Mechanismus der Umwandlung von Cytosin in Uracil bei Einwirkung von salpetriger Säure!

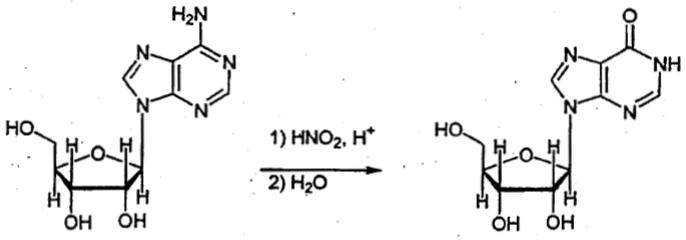
2003 Fr, T3, A8

8. a) Nach einer HIV-Infektion treten das Virusgenom in Form einer einzelsträngigen RNA (10.000 Nucleotide) sowie die reverse Transcriptase in die Wirtszelle ein. Dort katalysiert die reverse Transcriptase die Synthese eines zur viralen RNA komplementären DNA-Stranges. Die reverse Transcriptase wird durch 3'-Azido-2',3'-didesoxythymidin inhibiert. Schreiben Sie die Formel dieser Verbindung auf und erklären Sie ihre Wirkung!

b) Geben Sie die Strukturen der Nucleoside Uridin, Cytidin, Adenosin und Guanosin an!

2002 He, T2, A6

6. a) Die Behandlung von Adenosin mit wässriger salpetriger Säure liefert ein *Inosin* genanntes Nucleosid. Schlagen Sie einen plausiblen Mechanismus für diese Reaktion vor!



b) Die Verbindung 2',3'-Didesoxyinosin (DDI) wird als Arzneimittel gegen AIDS verwendet und übertrifft das bekanntere AZT (3'-Azido-2',3'-Didesoxythymidin) noch an Wirksamkeit. Geben Sie Strukturformeln für DDI und AZT an und erklären Sie deren anti-HIV-Wirkung!

2001 He, T3, A5

5. Die Nucleinsäuren codieren Peptidsequenzen und dienen auch als Überträgermedium zwischen Zellkern und Ribosomen.

   a) Zeichnen Sie, beginnend vom 5'-Ende ein RNA-Tetramer bestehend aus Nucleotideinheiten mit den Basen Adenin, Uracil, Guanin und Cytosin (in dieser Reihenfolge)! Was ist die Watson-Crick-Paarung? Der obengenannte Einzelstrang soll zu einem Doppelstrang gepaart werden. Wie sieht dann der Komplementärstrang aus (Formelzeichnung)?

   b) Nach welchem Prinzip sind die Aminosäuren auf der DNA codiert? Wie viele proteinogene Aminosäuren gibt es? Welche Konfiguration weisen sie auf (gemäß der CIP-Nomenklatur)? Gibt es Ausnahmen?

   c) Erklären Sie schematisch (ohne Formelskizzen), wie und wo die Gen-Expression (der Weg von der DNA zum Protein) abläuft! Was bedeutet Transkription, was Translation?

   d) Weshalb ist RNA im Vergleich zu DNA wesentlich hydrolyseempfindlicher? Entwickeln Sie eine chemische Argumentation unter Annahme einer wässrig alkalischen Hydrolyse (Formelgleichungen)!

2001 Fr, T2, A2

2. Der Träger der Erbsubstanz DNA enthält vier wichtige Pyrimidin- bzw. Purin-Basen.

   a) Zeichnen Sie mit Stereoformeln einen Ausschnitt aus einem Doppelstrang der DNA mit korrekter Basenpaarung, der in jeder Kette zwei unterschiedliche Basen enthält!

   b) Benennen Sie alle gezeichneten Untereinheiten mit Namen und bezeichnen Sie für eine dieser Untereinheiten alle stereogenen Zentren nach der *R,S*-Nomenklatur!

   c) Durch welche Kräfte (einzeichnen!) werden die Basen aneinander gebunden? Schätzen Sie die Größe dieser Bindungsenergie ab!

   d) Durch welche zwei wichtigen Fakten unterscheidet sich RNA im Aufbau von DNA?

   e) Beschreiben Sie schematisch die Steuerung der Proteinbiosynthese in den Ribosomen höherer Lebewesen durch die DNA!

2001 Fr, T3, A9

9. Zeichnen Sie die möglichen Watson-Crick-Basenpaarungen für DNA-Doppelstränge anhand eines Strukturausschnittes auf und benennen Sie die Nukleotide!

2000 Fr, T1, A4

4. Adenosin und Thymidin sind zwei der vier Bausteine, aus denen DNA aufgebaut ist.
   Geben Sie für beide Komponenten eine Strukturformel an, aus der die Konstitution an allen Zentren klar zu erkennen ist!
   Zeigen Sie weiterhin, welche Struktur das AT-Basenpaar bei Watson-Crick- und bei Hoogsteen-Basenpaarung annimmt!

18.6. Diverse Naturstoffe

9) Porphyrine stellen eine bedeutende Klasse natürlicher Pigmente dar. 2009 He, T3, A9

a) Nennen Sie zwei natürlich vorkommende Proteide, in denen Porphyrine oder verwandte Pigmente die prosthetische Gruppe bilden!

b) Zeichnen Sie die Strukturformel von unsubstituiertem Porphyrin und geben Sie mit einer Formelgleichung an, wie dieses ausgehend von Pyrrol und Formaldehyd dargestellt werden kann (kein Mechanismus!)!

Aufgabe 4 2008 He, T3, A4

4.1 Die meisten Alkaloide werden ausgehend von einigen wenigen α-Aminosäuren biosynthetisiert. Aus welchen Aminosäuren werden so in der Regel folgende Alkaloidklassen aufgebaut:
(i) Indolalkaloide,
(ii) Isochinolinalkaloide,
(iii) Tropanalkaloide?

4.2 Welcher strukturellen Eigenschaft verdanken Penicilline ihre Wirksamkeit und welche chemische Reaktion gehen sie bei Ausübung dieser Wirkung ein?

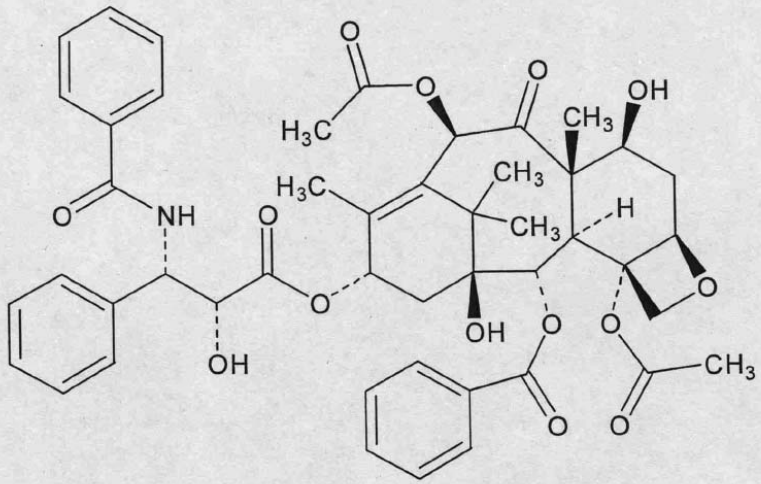
4.3 Die Vitamine E und B_3 (Nicotinamid) sind redoxaktiv. Geben Sie mit Formelzeichnungen diejenigen Struktureinheiten in ihnen an, die für den Ablauf dieser Redoxchemie verantwortlich sind! Zeichnen Sie jeweils reduzierte und oxidierte Formen und geben Sie an, aus welchen Bindungen die bei der Oxidation der Vitamine freiwerdenden Elektronen stammen!

Aufgabe 4: Naturstoffe 2008 Fr, T1, A4

a) Formulieren Sie mit Hilfe von Reaktionsgleichungen das Prinzip der Biosynthese gesättigter Carbonsäuren aus Acetyl-CoA am Beispiel der Buttersäure (C_4-Körper)!

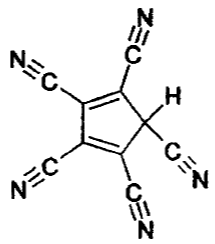
b) Geben Sie Konstitutionsformel und Name für je ein selbst gewähltes Beispiel folgender Naturstoffe an: Alkaloid, reduzierendes Disaccharid, biogenes Amin, Terpen, ungesättigte Fettsäure!

c) Benennen Sie im folgenden Naturstoff fünf der vorkommenden stereogenen Zentren nach den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln!



2006 Fr, T1, A2

2. a) Durch Einwirkung von 3 lässt sich im Gegensatz zu anderen Olefinen oder Nitrilen metallisches Eisen unter Wasserstoff-Entwicklung auflösen. Geben Sie hierfür eine Erklärung!



3

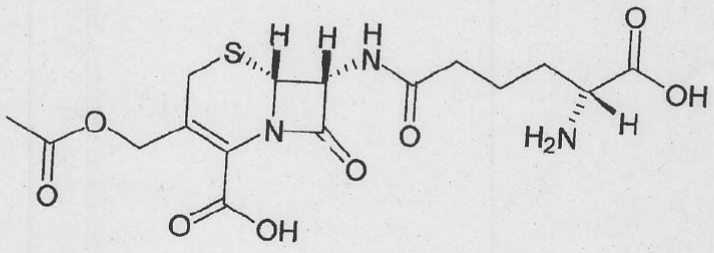
b) Milchsäure spielt eine Schlüssel-Funktion beim Zahnzerfall. Ordnen Sie deren Acidität in einer Reihe mit Buttersäure und Essigsäure ein und begründen Sie Ihre Reihung anhand der Strukturformeln!

c) Geben Sie die Struktur von Ascorbinsäure (Vitamin C) an! Welches Proton ist am acidesten und welches am zweitacidesten? Begründen Sie ihre Zuordnung anhand von Formeln!

(18 Punkte)

2004 He, T3, A2

2. a) Die Abbildung zeigt das zur Klasse der β-Lactam-Antibiotika gehörende Cephalosporin C. Geben Sie an, ob die folgenden Aussagen über diese Verbindung richtig oder falsch sind:



(i) Die Verbindung enthält einen Carbonsäureester

(ii) Die Verbindung enthält ein primäres Amin

(iii) Die Verbindung enthält einen primären Alkohol

(iv) Die Verbindung enthält ein cyclisches Amid

(v) Die Verbindung ist aromatisch

(vi) Die Verbindung reagiert sauer

(vii) Die Verbindung enthält ein Ketal

(viii) Die Verbindung enthält eine α,β-ungesättigte Carbonsäure

(ix) Die Verbindung enthält einen maskierten Aldehyd

(x) Die Verbindung absorbiert im UV-Spektrum bei 450 nm (rot)

b) Kennzeichnen Sie die absolute Konfiguration der drei Stereozentren des Cephalosporin C nach der *R/S*-Nomenklatur gemäß Cahn-Ingold-Prelog. Tragen Sie die Zuordnung in eine Zeichnung des Moleküls ein!

c) Ein technisch bedeutsames Lactam mit mittlerem Ring ist ε-Caprolactam. Beschreiben Sie seine Synthese aus Cyclohexanon und seine Polymerisation zu Perlon!

(15 Punkte)

2003 He, T2, A5

5. a) Nennen Sie die genaue Struktur von zwei der folgenden Verbindungen: Myrcen, Geraniol, Campher und Menthol! Zu welcher Naturstoffklasse gehören diese Verbindungen?

b) Geben Sie die genaue Struktur von zwei der folgenden vier Naturstoffe an: Salicylsäure, Glycerinaldehyd, Apfelsäure, Glycin!

c) Wie viele Stereoisomere gibt es für die Citronensäure (HO_2C-CH_2-(HO)C(CO_2H)CH_2CO_2H) und für die Weinsäure (HO_2C(OH)CH-CH(OH)CO_2H)? Zeichnen Sie alle Stereoisomere! Benennen Sie alle Stereoisomere mit Stereodeskriptoren und kennzeichnen Sie die unterschiedlichen Arten von Stereoisomerie! Welche dieser Isomere sind chiral?

2003 He, T2, A6

(15 Punkte)

6. a) Was ist ein Alkaloid? Nennen Sie ein Beispiel mit Namen und Strukturformel!

b) Was ist ein Hormon? Nennen Sie ein Beispiel mit Namen und Strukturformel!

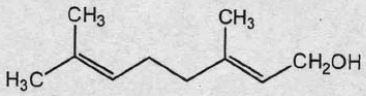
c) Was ist ein Nucleotid und was ist ein Coenzym? Geben Sie je ein Beispiel mit je zwei Strukturen beider Verbindungsklassen wieder!

18.7. Biochemie

5. Biochemie und Nachwachsende Rohstoffe 2009 Fr, T1, A5

a) Beschreiben Sie die Biosynthese von Isopentenylpyrophosphat anhand von Reaktionsgleichungen (Strukturformeln!) ausgehend von Acetyl-CoA!

b) Geben Sie die Formel von Dimethylallylpyrophosphat an und beschreiben Sie dessen Umwandlung zu Geraniol **5**, einem wohlriechenden, in Rosen aufzufindenden allylischen Alkohol, mit 10 C-Atomen!



5

c) Geben Sie die Strukturformeln von drei häufig in der Natur vorkommenden gesättigten Fettsäuren an und benennen Sie diese!

d) Mit Hilfe welches Reaktionstyps erfolgt die Herstellung von Biodiesel? Geben Sie die zugehörige Reaktionsgleichung an! Welches Ausgangsmaterial wird hierbei benötigt (allgemeine Formel dieser Verbindungsklasse) und benennen Sie einen für diese Reaktion geeigneten Katalysator! Wie nennt man diesen Reaktionstyp?

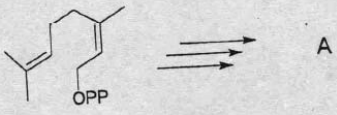
5. Naturstoffe 2009 Fr, T2, A5

A

a) Zu welcher Naturstoffklasse gehört Verbindung A? Geben Sie ihren Trivialnamen an!

b) Geben Sie zwei andere Naturstoffe dieser Naturstoffklasse an!

c) Schlagen Sie einen Mechanismus für die Bildung von A aus Neryldiphosphat vor!



Neryldiphosphat

d) Wie wird Neryldiphosphat in der Natur aus C_5-Bausteinen aufgebaut? Formulieren Sie den Mechanismus!

5 Biochemie und Nachwachsende Rohstoffe 2008 He, T2, A5

5.1 Beschreiben Sie die Biosynthese von Fettsäuren am Beispiel von Buttersäure anhand von Reaktionsgleichungen (ohne Text)!

5.2 Geben Sie die Strukturformeln von drei häufig in der Natur vorkommenden ungesättigten Fettsäuren an!

5.3 Beschreiben Sie die Herstellung von Biodiesel ausgehend von Rapsöl (am Beispiel einer allgemeinen Formel dieser Verbindungsklasse) und benennen Sie einen für diese Reaktion geeigneten Katalysator! Wie nennt man diesen Reaktionstyp?

5.4 Beschreiben Sie die zur Herstellung von Seifen zugehörige Reaktionsgleichung!

5.5 Benennen Sie einen Enzymtyp, der grundsätzlich für die Hydrolyse von Ölen geeignet ist und geben Sie die entsprechende Reaktionsgleichung an!

Aufgabe 5 2008 He, T3, A5

5.1 Zeichnen Sie die Grundstruktur, die allen Steroiden gemeinsam ist! Von welchem biosynthetischen Vorläufer leiten sich alle Steroide ab?

5.2 Zeigen Sie mit Formelbildern den strukturellen Unterschied der Bausteine von DNA und RNA! Wieso ist RNA anfälliger für Abbaureaktionen?

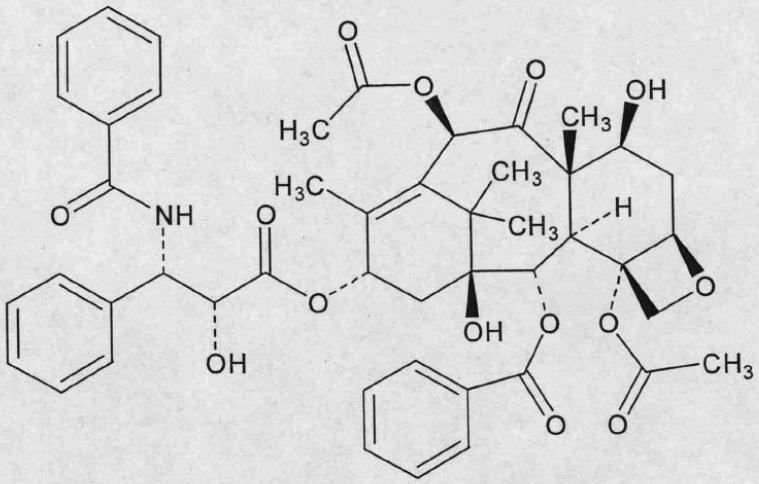
5.3 Beschreiben Sie mit Formelgleichungen die chemischen Elementarschritte der Biosynthese von Fettsäuren (keine Enzyme!)!

Aufgabe 4: Naturstoffe 2008 Fr, T1, A4

a) Formulieren Sie mit Hilfe von Reaktionsgleichungen das Prinzip der Biosynthese gesättigter Carbonsäuren aus Acetyl-CoA am Beispiel der Buttersäure (C_4-Körper)!

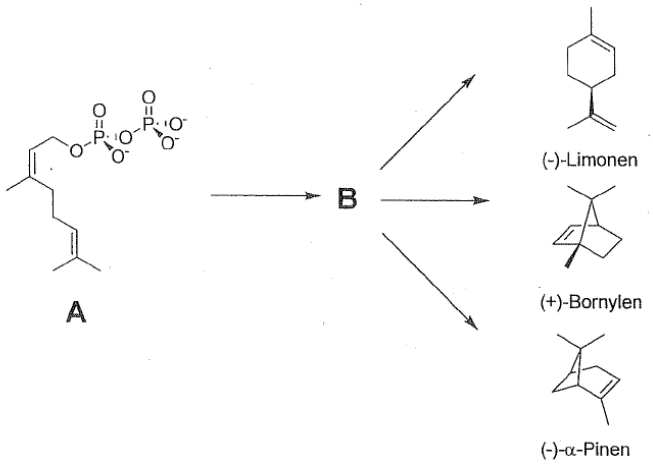
b) Geben Sie Konstitutionsformel und Name für je ein selbst gewähltes Beispiel folgender Naturstoffe an: Alkaloid, reduzierendes Disaccharid, biogenes Amin, Terpen, ungesättigte Fettsäure!

c) Benennen Sie im folgenden Naturstoff fünf der vorkommenden stereogenen Zentren nach den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln!



2007 He, T3, A1

1. Neryl-pyrophosphat **A** ist die Vorstufe einiger Monoterpene. Diese werden über eine gemeinsame Zwischenstufe **B** gebildet, die durch Abspaltung der Abgangsgruppe aus **A** entsteht. Geben Sie für jedes der gebildeten Monoterpene den Reaktionsmechanismus mit Elektronenschiebepfeilen an, wobei die Stereochemie unberücksichtigt bleiben kann!



2007 Fr, T3, A2

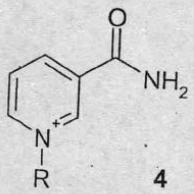
2. Pyrrol und Pyridin sind aromatische Heterocyclen.

a) Welche Kriterien müssen Aromaten erfüllen?

b) Vergleichen Sie Pyrrol und Pyridin hinsichtlich ihrer Basizität!

c) Wie kann 2,5-Dimethyl-pyrrol hergestellt werden?

d) Das Pyridin-Derivat **4** kommt in NAD^+ vor. Was macht NAD^+ bei biochemischen Prozessen und was entsteht daraus?



4

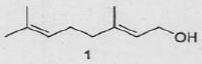
2006 Fr, T3, A1

1. a) Ethylen ist ein Reifungshormon der Pflanzen, das aus S-Adenosylmethionin über die 1-Aminocyclopopropan-1-carbonsäure gebildet wird. Schreiben Sie die Formeln von S-Adenosylmethionin (die 5-CH_2-Gruppe der Ribose von Adenosin ist mit dem Methionin-Schwefelatom verbunden) und 1-Aminocyclopopropan-1-carbonsäure auf!
   b) Wie werden aus Ethylen Ethanol, Vinylchlorid und Polyethylen dargestellt?

2006 Fr, T3, A7

7. a) Erläutern Sie mit Formeln die β-Oxidation von gesättigten Fettsäuren am Beispiel von Palmitoyl-S-CoA (CH_3-$(CH_2)_{11}$-CH_2-CH_2-CH_2-CO-S-CoA), das durch die Acyl-CoA-Dehydrogenase dehydriert und anschließend durch Enoyl-CoA-Hydratase hydratisiert wird! Dehydrierung durch β-Hydroxyacyl-CoA-Dehydrogenase und Spaltung durch Thiolase liefert die beiden Produkte.
   b) Schreiben Sie die Formel eines Triglycerides auf, das Ölsäure, Linolsäure und Stearinsäure enthält!

2. Das Geraniol **1** wird in der Natur in einer mehrstufigen Synthese aus Acetyl-CoenzymA aufgebaut.



1

2004 He, T1, A2

a) Formulieren Sie die Biosynthese von **1** ausgehend von Acetyl-CoenzymA!

b) Zu welcher Naturstoffklasse gehört **1**? Nennen Sie drei weitere Vertreter dieser Klasse - einen mit gleicher, zwei mit höherer Kohlenstoffzahl - mit Formel, Namen und biologischer Bedeutung oder Wirkung!

c) Durch Cyclisierung eines C_{30}-Vertreters dieser Naturstoffklasse entstehen die Stereoide. Wodurch wird die Cyclisierung ausgelöst? Beschreiben Sie das Prinzip der Cyclisierung an einem einfachen Beispiel (Monocyclus)!

d) Geben Sie für drei wichtige Vertreter der Steroide Stereoformel, Namen und Bedeutung an!

8. Naturstoffe: Fettsäuren, Fette 2004 He, T2, A8 **(15 Punkte)**

Formulieren Sie die Synthesewege (Reaktionsgleichungen) für Hexadecansäure (Palmitinsäure) mit

a) Malonsäurediethylester als Ausgangsverbindung und weiteren notwendigen Reagentien in einer Laborsynthese!

b) Nach dem biologischen Fettsäuresyntheseweg (10 Punkte).

2004 Fr, T1, A2

2. Die Glycolyse-Reaktion wird eingeleitet durch die Phosphorylierung von D-Glucose zum D-Glucose-6-phosphat und nachfolgende Umlagerung zum D-Fructose-6-Phosphat.

a) Geben Sie für alle Substrate eine Strukturformel an!

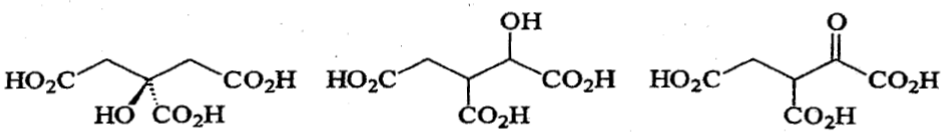
b) Welches Phosphorylierungsmittel kommt hier zum Einsatz (Name + Struktur) und wie verläuft die Übertragung der Phosphatgruppe?

c) Machen Sie einen Vorschlag für den Mechanismus der Umlagerung von D-Glucose- zu D-Fructose-6-phosphat!

1. Citronensäure-Cyclus 2004 Fr, T2, A1

a) Schildern Sie anhand einer Formelgleichung und ein wenig Text (nicht mehr als eine halbe Seite) den Zweck des Citronensäure-Cyclus!

b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und schematisch den Mechanismus der Bildung der Citronensäure aus den beiden Vorstufen! Wie bezeichnet man diesen Reaktionstyp in der Organischen Chemie?



Citronensäure Isocitronensäure Oxalbernsteinsäure

c) In Anschluss an ihre Bildung wird die Citronensäure zur Isocitronensäure isomerisiert. Formulieren Sie einen Mechanismus für diese Umwandlung und begründen Sie, warum sie so glatt eintritt!

d) Isocitronensäure wird dann zu Oxalbernsteinsäure oxidiert, und diese decarboxyliert bereitwillig. Welches Produkt entsteht? Formulieren Sie den Mechanismus dieser Decarboxylierung und begründen Sie, warum dieser Prozess so leicht erfolgt, wo doch einfache Carbonsäuren wie die Essigsäure oder auch Bernsteinsäure nur unter extremen Bedingungen decarboxyliert werden können!

2004 Fr, T3, A2

2. Welches ist die Struktur von Coenzym A? Wozu wird CoA benötigt (Stichwort)? Geben Sie kurze Synthesewege für die folgenden Untereinheiten an: a) Thiolkomponente, b) ß-Aminosäure!

2004 Fr, T3, A5

5. a) Welche chemischen Prozesse laufen bei der ribosomalen Proteinbiosynthese ab?
   b) Formulieren Sie die Laborsynthese eines Dipeptids am Beispiel von L-Alanylglycin ausgehend von Glycin und L-Alanin in möglichst wenigen Schritten! Alle Reaktionen formulieren!

2004 Fr, T3, A10

10. Beschreiben Sie die Reaktionen, die zur Aktivierung von Tyrosin in Form einer beladenen t-RNA (Aminoacyl-t-RNA) führen.

2003 He, T2, A7 (10 Punkte)

7. Beschreiben Sie den oxidativen Abbau von Acetyl-Coenzym A im Zitronensäurecyclus in einem einfachen Formelschema ohne Mechanismen!

2003 Fr, T3, A3

3. a) Die Fettsäurebiosynthese wird durch die Fettsäuresynthase katalysiert. Malonyl- und Acetylgruppe sind durch eine Thioesterbindung mit der Fettsäuresynthase verknüpft (CH_3-CO-S-FS, ^-O_2C-CH_2-CO-S-FS, FS = Fettsäuresynthase).
   Formulieren Sie die 4 Schritte der Fettsäurebiosynthese, mit denen eine wachsende Fettsäureacylkette um 2 Kohlenstoffatome verlängert wird! Welches Enzym wirkt dabei reduzierend?

   b) Schreiben Sie die Formeln von Palmitinsäure, Ölsäure und Linolsäure auf! Geben Sie die korrekte Konfiguration der Doppelbindungen in den ungesättigten Fettsäuren an!

2003 Fr, T3, A4

4. a) Eine wichtige biosynthetische Zwischenstufe der Terpenoide ist Mevalonsäure. Schreiben Sie (*R*)-Mevalonsäure in der Fischer-Projektion auf!

   b) Geben Sie die Formeln von Dimethylallylpyrophosphat und Isopentenylpyrophosphat an!

2002 He, T3, A5

5. a) Was sind Isoprenoide? Zeichnen Sie je ein Beispiel dieser Verbindungsklasse mit 10, 15, und 20 C-Atomen an!

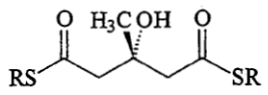
   b) Geben Sie genau an, durch welche Reaktionen der Grundbaustein der Isoprenoide aus Acetyl-CoA aufgebaut wird.

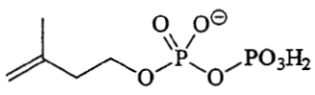
   c) Ein Biopolymer dieser Verbindungsklasse besitzt technische Bedeutung. Formulieren Sie die Struktur dieses Naturstoffs und geben Sie an, welche chemische Modifikation notwendig ist, um ihm nützliche Gebrauchseigenschaften zu geben.

2002 Fr, T2, A5

5. Die Verbindung **8** (R = Coenzym-A-Rest) ist ein Zwischenprodukt bei der Biosynthese von Isopentenyldiphosphat (**9**), dem C_5-Baustein auf dem Weg zu den Isoprenoiden, und entsteht unter Katalyse durch Enzyme aus drei Äquivalenten einer Schlüsselverbindung der belebten Natur.

8





9

   a) Formulieren Sie diese Schlüsselverbindung und schematisch den Mechanismus der Bildung von **8**!

   b) Wie heißen die Analoga der beiden Reaktionsschritte unter a), in denen eine C-C-Bindung geknüpft wird, in der Organischen Chemie?

   c) Die Verbindung **8** wird unter der Einwirkung von Enzymen und Coenzymen spezifisch in (*R*)-3,5-Dihydroxy-3-methylpentansäure [= (*R*)-Mevalonsäure] und diese in **9** umgewandelt. Schildern Sie, welche Reaktionstypen an welchen funktionellen Gruppen ablaufen und formulieren Sie den Mechanismus des Schritts, der unmittelbar zu **9** führt!

   d) Welche Verbindungsklassen umfasst der Begriff "Isoprenoide"? Geben Sie jeweils ein konkretes Beispiel mit Namen und möglichst genauer Struktur an!

2001 Fr, T2, A5

5. Glucose wird im Körper zunächst zu Milchsäure, dann zu Kohlenstoffdioxid und Wasser abgebaut.

   a) Formulieren und erklären Sie die wichtigen Teilschritte des Abbaus zu Milchsäure, nämlich die Isomerisierung von Glucose, die Spaltung in zwei C_3-Einheiten und die Überführung von Brenztraubensäure in Milchsäure!

   b) Der Abbau von Acetyl-Coenzym A, das zunächst aus Milchsäure gebildet wird, zu Kohlenstoffdioxid und Wasser erfolgt im Zitronensäurecyclus.
   Geben Sie mindestens sieben Zwischenstufen aus diesem Cyclus in richtiger Reihenfolge an!

2001 Fr, T3, A5

5. Fettsäuren werden durch Reaktion von Acetyl-CoA (CoASAc) mit Malonyl-CoA und anschließender Decarboxylierung aufgebaut.
   Erläutern Sie die einzelnen Reaktionen und den Einfluss der Thioester!

2000 Fr, T1, A5

5. Skizzieren Sie ausgehend von Acetyl-CoA und Kohlenstoffdioxid die wesentlichen Schritte der Fettsäure-Biosynthese (keine detaillierten Reaktionsmechanismen und Bedingungen)!

2000 Fr, T3, A1

1. Alkoholische Gärung (z. B. bei der Bier- oder Weinbereitung)

   a) Zeichnen Sie, ausgehend vom Monosaccharid, die Formeln aller Zwischenprodukte und des Endprodukts (keine Reagenzien, keine Katalysatoren)!
   b) Formulieren Sie für die beiden Schritte, bei denen C-C-Bindungen gelöst werden, jeweils den Mechanismus einschließlich der Wirkung des Coenzyms bzw. Enzyms!
   c) Nennen Sie für die beiden Schritte unter b) je eine möglichst einfache Modellreaktion, die Sie im organisch-chemischen Praktikum hätten ausführen können, und formulieren Sie jeweils den Mechanismus!