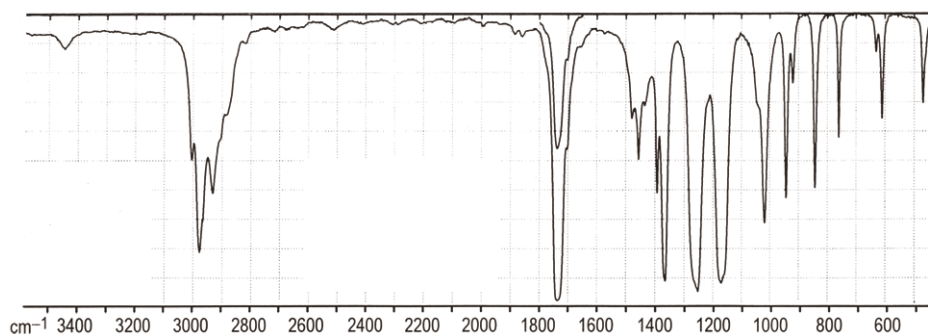


# Prüfungsfragen

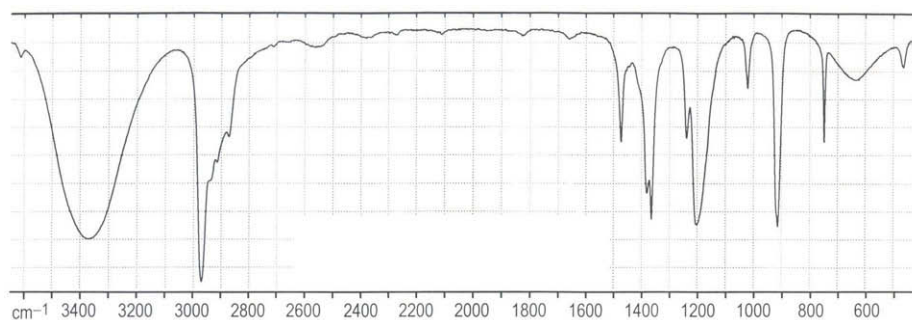
## Hauptstudium (Diplom, Master, Kap. 28–44)

Die Antworten oder direkte Hinweise darauf ergeben sich aus den in Klammern angegebenen Kapiteln.

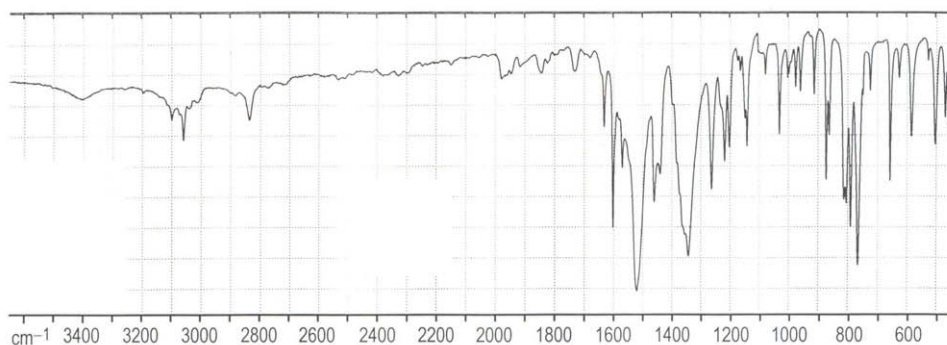
1. Welcher Wellenlängenbereich ist mit der Quarzoptik eines UV-Vis-Spektrometers zugänglich? Wie lautet das LAMBERT-BEER-Gesetz? (28.2.1, 28.2.6).
2. Welche Verbindung der folgenden Paare zeigt die längerwellige Absorption im UV-Vis-Spektrum? (a) 1,5-Hexadien / 1,3-Hexadien; (b) Anilin / Anilin-Hydrochlorid; (c) *p*-Nitrophenol / Phenol; (d) *cis*-Stilben / *trans*-Stilben; (e) *cis*-Azobenzene / *trans*-Azobenzene. Begründen Sie kurz. (28.2.4-6)
3. Das Absorptionmaximum des *p*-Nitrophenols liegt in 0.01 n Salzsäure bei 312 nm ( $\lg \epsilon = 4.05$ ), in 0.001 n Natronlauge bei 391 nm ( $\lg \epsilon = 4.25$ ). Wie erklären Sie das? (28.2.4-6)
4. (a) Warum beobachtet man für Methylen-, primäre Amino-, Nitro-, Sulfonsäure- und andere Gruppen des Typs  $XY_2$  zwei Valenzschwingungen im IR-Spektrum? (b) Essigsäure gibt (wie die meisten anderen Carbonsäuren auch) zwei Carbonyl-Valenzschwingungen. Die eine erscheint im IR-Spektrum ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ), die andere im RAMAN-Spektrum ( $1670\text{ cm}^{-1}$ ). Wie erklären Sie das? (28.3.3, 28.3.5, 18.2)
5. Mit Hilfe welcher IR-Absorptionsbanden können Sie die  $C_6H_{10}$ -Isomeren Cyclohexen, 1-Hexin und 2-Hexin unterscheiden? (28.3.3, 28.3.5)
6. Ordnen Sie möglichst viele Banden im IR-Spektrum des Essigsäure-*t*-butylesters zu. An welchen drei Banden erkennen Sie den Ester? Warum absorbiert die CO-Alkyl-Einfachbindung der Ester-Funktion längerwellig als die CO-Acyl-Einfachbindung? (28.3.4, 28.3.5)



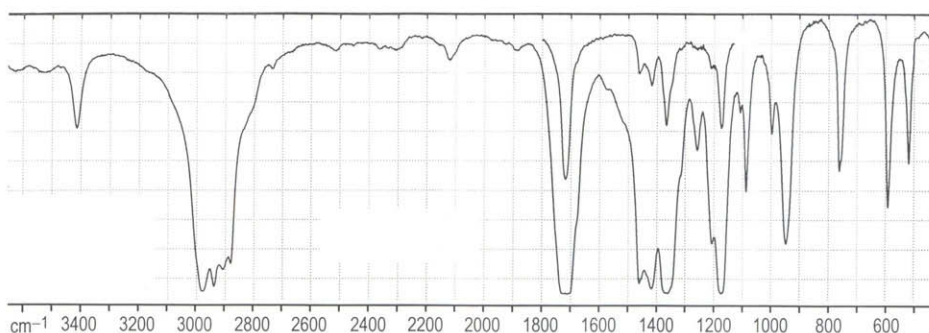
7. Die Banden des folgenden IR-Spektrums sind so typisch, daß Sie die Verbindung identifizieren können. Ordnen Sie auch die schwache Absorption bei  $3615\text{ cm}^{-1}$  zu. (28.3.3-28.3.5)



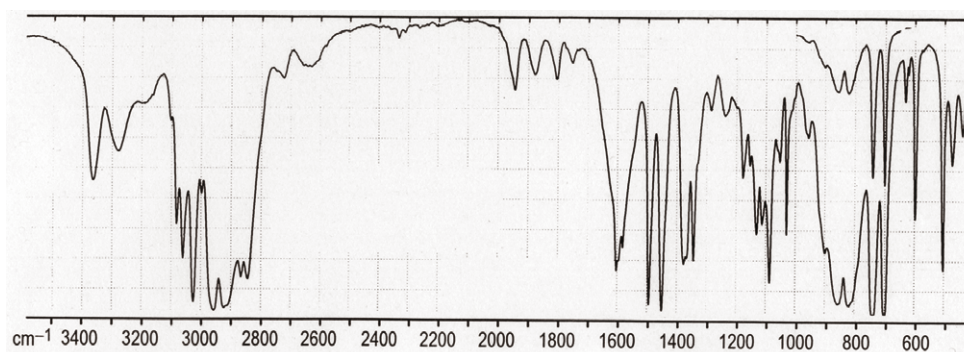
8. An den Banden des abgebildeten IR-Spektrums erkennen Sie eine funktionelle Gruppe und Strukturelemente, die eine Identifizierung der Verbindung gestatten. Warum gibt die funktionelle Gruppe zwei Valenzschwingungen? (28.3.3-28.3.5)



9. Identifizieren Sie die Verbindung der Elementarzusammensetzung  $C_4H_8O$  anhand ihres abgebildeten IR-Spektrums. Wie kommt es zu einer Bande bei  $3420\text{ cm}^{-1}$ ? (28.3.3-28.3.5)

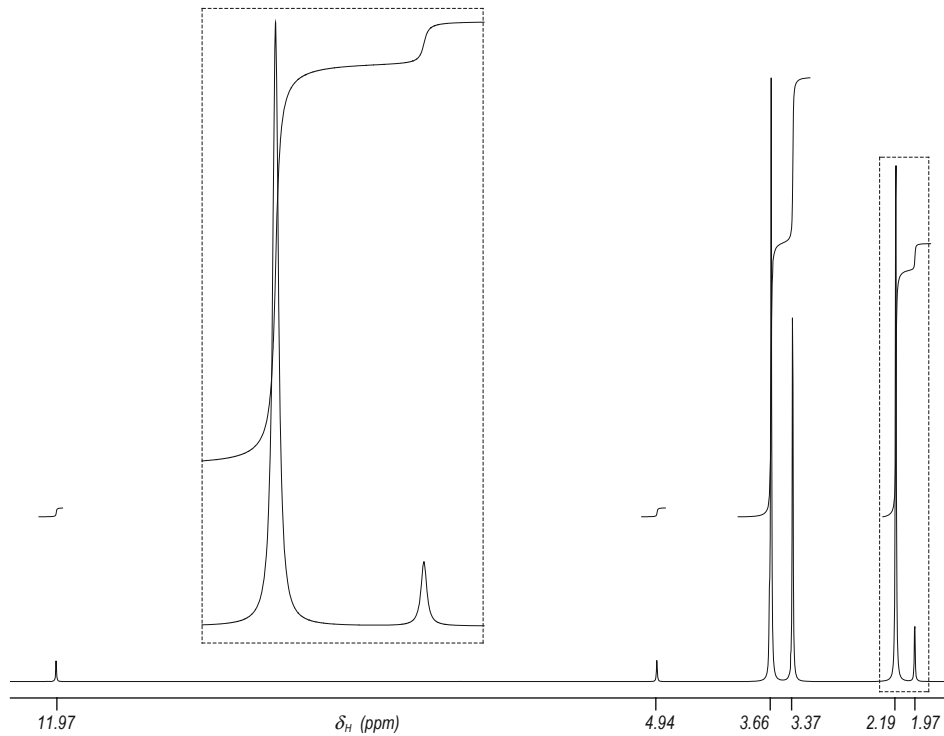


10. Versuchen Sie, eine „Designer-Droge“ anhand ihres IR-Spektrums zu identifizieren. Ordnen Sie möglichst viele Banden zu. (28.3.4, 28.3.5)

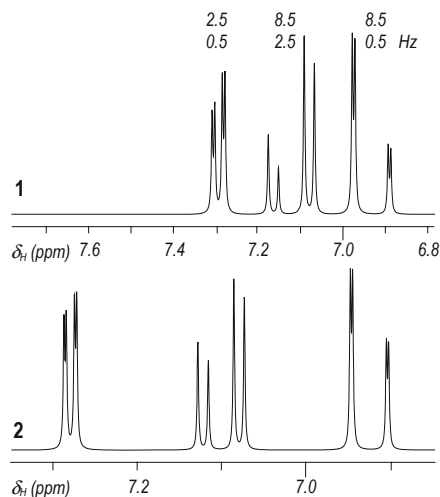


11. Wieviele chemisch nicht äquivalente Protonensorten enthält (a) Fluorethen, (b) Propanal, (c) 2-Methyloxiran, (d) 1,3-Dichlorbenzen, (e) 3-Bromtoluen und (f) 3-Methylfuran? (28.5.5)
12. Wie unterscheiden sich die Alkohole der Summenformel  $C_4H_{10}O$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum? Zeichnen Sie Strichspektren der Multipletts unter der Voraussetzung, daß alle *vicinalen* HH-Kopplungskonstanten gleich (7 Hz) und die Spektren nicht höherer Ordnung sind. (28.5.7)
13. Wie unterscheiden sich die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Konstitutions- und Funktions-isomeren Propanal und Propanon? (28.5.7, 28.6.2, 28.6.3)

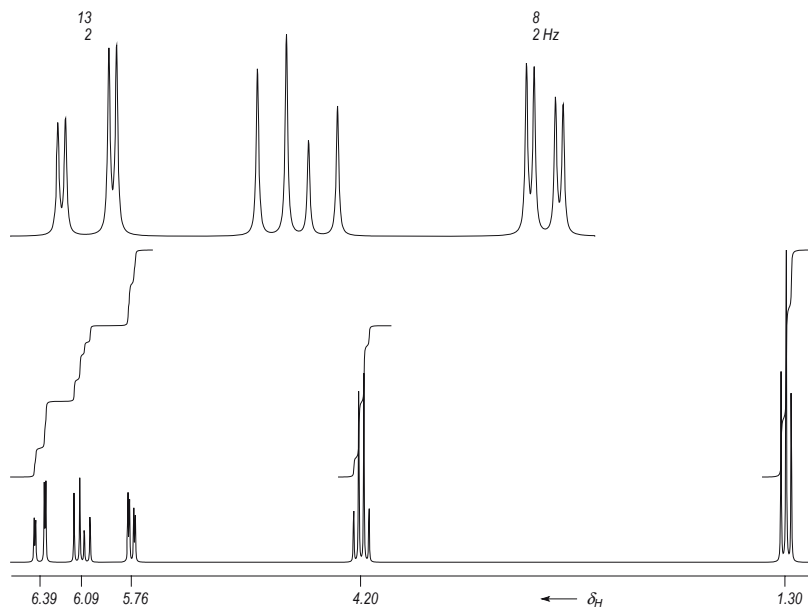
14. Die Isopropyl-Gruppe des 4-Methyl-1-pentin-3-ols zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei verschiedene Methyl-Signale bei  $\delta_{\text{H}} = 1.00$  und  $1.02$ . Wie kommt das? (28.5.6)
15. Welches Spinsystem bilden die benzoiden Protonen eines mit verschiedenen Substituenten versehenen *p*-disubstituierten Benzens? Begründen Sie Ihre Aussage. (28.5.8)
16. Mit welchem NMR-Experiment kann man die Protonen der beiden Ethyl-Gruppen des Propan säureethylesters zuordnen? Versuchen Sie, das Ergebnis des Experiments zu skizzieren. (28.5.11)
17. Analysieren Sie das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz) des reinen Acetessigsäuremethylesters qualitativ und quantitativ. (28.5.5, 19.5.3)



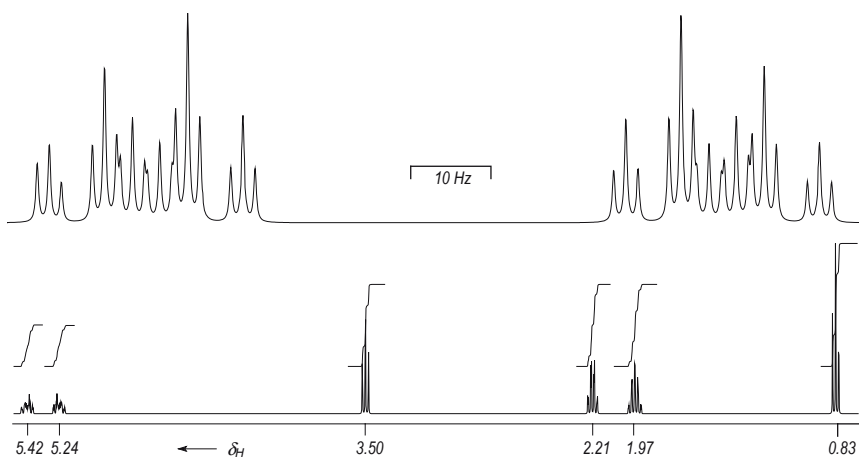
18. Die benzoiden Protonen eines Dimethoxybenzaldehyds geben mit einem 100 MHz-NMR-Spektrometer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **1**, mit einem 200 MHz-Spektrometer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **2**. (a) Wie erklären Sie das unterschiedliche „Aussehen“ dieser  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren derselben Substanz im gleichen Frequenzmaßstab? (b) Welches Spin-System bilden die benzoiden Protonen? (c) Wie ist der benzoider Ring substituiert? (d) Um welche Verbindung handelt es sich demzufolge? (28.5.9, 28.5.11)



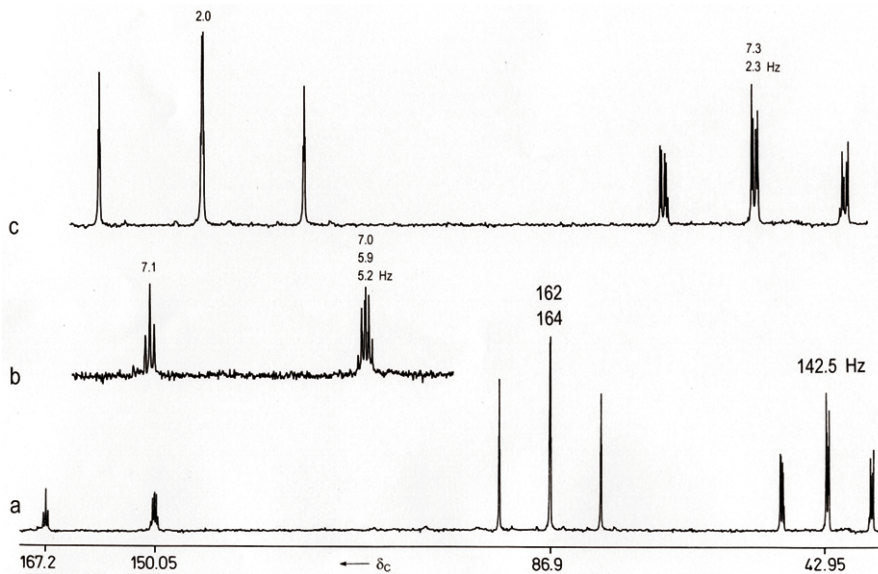
19. Identifizieren Sie die Verbindung der Elementarzusammensetzung  $C_5H_8O_2$  aufgrund ihres  $^1H$ -NMR-Spektrums (in  $CDCl_3$ , 200 MHz). Welche Spinsysteme liegen vor? (28.5.7, 28.5.8)



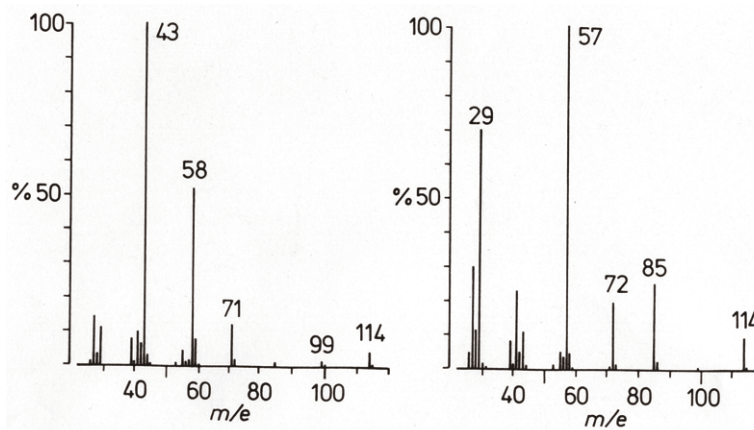
20. Beweisen Sie die *cis*-Konfiguration des „Grasalkohols“ durch Auswertung der Feinstruktur des  $^1H$ -NMR-Teilspektrums der Alken-Protonen (in  $CDCl_3$ , 400 MHz, nach Deuterium-Austausch, HH-COSY- und CH-COSY-Experiment: Abb. 28.41 und 28.43, 28.5.11, 28.6.1).



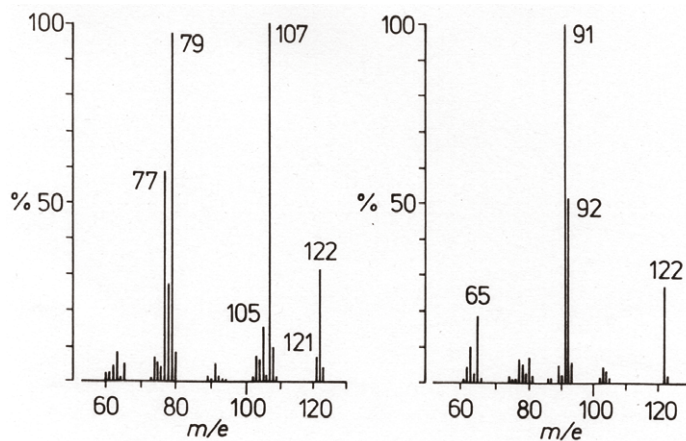
21. Was ergibt sich aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum handelsüblichen Ketens  $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$ , 20 MHz, **(a)** ohne Protonen-Entkopplung mit  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten, **(b und c)** gespreizte Teilspektren mit  $^2J_{\text{CH}}$ - und  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten? Ordnen Sie alle eingetragenen Kopplungskonstanten zu. **(28.6.2, 28.6.3, 8.6.2)**



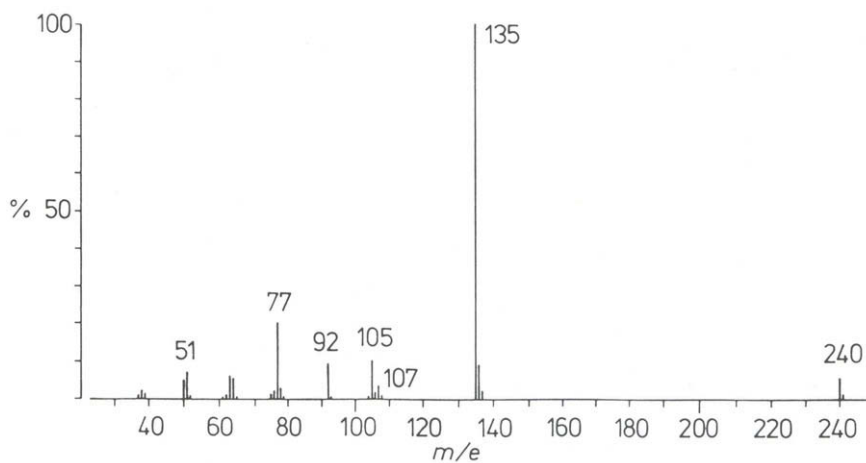
22. Wie können Sie die isomeren Kohlenwasserstoffe Bicyclo[2.2.1]heptan und Bicyclo[4.1.0]heptan (Summenformel  $\text{C}_7\text{H}_{12}$ ) anhand der CH-Kopplungskonstanten  $J_{\text{CH}}$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterscheiden? **(28.6.3)**.
23. Identifizieren Sie zwei unverzweigte Isomere  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  aufgrund ihrer EI-Massenspektren und formulieren Sie die Fragmentierungen des Molekül-Ions zu den angegebenen Massen der Ionen. **(28.7.5)**



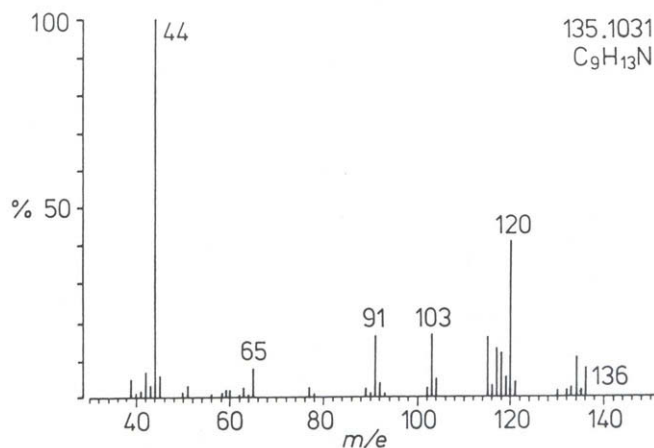
24. Identifizieren Sie zwei Isomere  $C_8H_{10}O$  aufgrund ihrer EI-Massenspektren und formulieren Sie die Fragmentierungen des Molekül-Ions zu den angegebenen Massen der Ionen. (28.7.5)



25. Ein Lösemittel zeigt im EI-Massenspektrum ein Molekülion der Masse 58, im  $^1H$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei  $\delta_H = 2.17$  und im UV-Vis-Spektrum eine Absorptionsbande mit  $\lambda_{max} = 280$  nm. Um welche Verbindung handelt es sich? (28.5.5, 28.7.5)
26. Eine Stickstoff-Verbindung zeigt im EI-Massenspektrum ein Molekülion der Masse 41 und im IR-Spektrum eine starke Absorptionsbande bei  $2253\text{ cm}^{-1}$ . Welche Verbindung liegt vor? (28.3.4, 28.3.5, 28.7.5)
27. Identifizieren Sie die Verbindung  $C_{15}H_{12}O_3$  mit Hilfe ihres EI-Massenspektrums und formulieren Sie die Fragmentierungen des Molekülions. (28.7.5, 28.7.6)



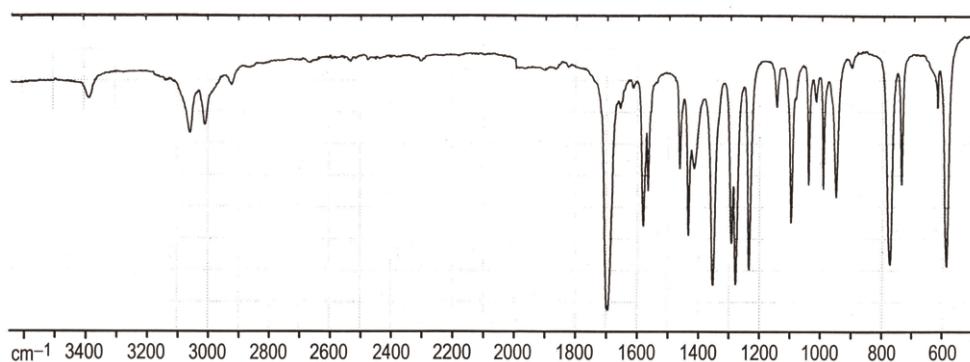
28. Die Designer-Droge, deren IR-Spektrum bereits in Problem 217 abgebildet wurde, kann auch anhand des nachfolgenden EI-Massenspektrums identifiziert werden. Die vom Molekülion massenspektrometrisch bestimmte hochaufgelöste Masse beträgt 135.1031, woraus sich die Summenformel  $C_9H_{13}N$  ergibt. Suchen Sie nach Schlüsselfragmenten und formulieren Sie die drei  $\alpha$ -Spaltungen, an denen Sie die Verbindung erkannt haben. Wie kommt es zum Ion der Nominalmasse 136? (28.7.5, 28.7.6)



29. Erläutern Sie die Vorgänge Fluoreszenz, Intersystem Crossing und Phosphoreszenz als mögliche Folgen der Elektronenanregung an einem Termschema. (29.1.2)
30. Formulieren Sie Reaktionen, die, ausgehend von Cyclohexan, eine industrielle Herstellung der Synthesefaser Perlon ermöglichen. (29.5.1)
31. Welche Verbindung entsteht bei der Photolyse des Salpetersäure-1-hexylesters nach Hydrolyse des Primärprodukts? Formulieren Sie die Reaktion. (29.5.1)
32. Entwerfen Sie eine zweistufige Synthese des racemischen 3-Amino-1-octanols aus 1-Bromooctan. (29.5.1)
33. Welche Reaktionsprodukte erwarten Sie, wenn (a) *trans*-Stilben und (b) Azobenzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels mit UV-Licht bestrahlt werden? (29.5.4)
34. Welche Reaktionsprodukte entstehen, wenn *trans*-Stilben ohne Oxidationsmittel mit UV-Licht bestrahlt wird? (29.5.6)
35. Welche Produkte (Stereoisomere eingeschlossen) erwarten Sie bei der Reaktion von Styren und 1,3-Cyclohexadien unter Bestrahlung mit UV-Licht? (29.5.6)
36. Formulieren Sie den Mechanismus der PATERNO-BÜCHI-Reaktion. Schlagen Sie eine einfache Synthese des *cis*-4,4-Dimethyloxetan-2,3-dicarbonsäurediethylesters vor. (29.5.6)
37. Warum ist Cyclopentadien eine CH-Säure? Ist Fluoren (Dibenzocyclopentadien, vgl. Tab. 12.1) schwächer oder stärker CH-acide als Cyclopentadien? Welche anderen CH-Säuren kennen Sie? (30.3.1, 33.12.6, 19.5.2, 17.10, 7.5.1)
38. Formulieren Sie zwei Wege zur Herstellung des Cycloheptatrienium-bromids? (30.4.2)
39. Erläutern Sie, weshalb das Cyclopentadienid-Anion ein  $\pi$ -Elektronenüberschuß-, das Cycloheptatrienium-Kation dagegen ein  $\pi$ -Elektronenmangel-Aromat ist. (30.3.2, 30.4.1)
40. (a) Warum ist Cyclooctatetraen kein Aromat? (b) Wie kann aus Cyclooctatetraen ein Aromat dargestellt werden? (c) Formulieren Sie die Valenztautomerie des Cyclooctatetraens. (d) Erklären Sie die Reaktion des Cyclooctatetraens mit Tetracyanoethen zu 9,9,10,10-Tetracyanotricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7-dien als Hauptprodukt. (30.5.2, 8.7.4, 8.6.4)
41. Konzipieren Sie eine Synthese des 4,8-Dimethylazulens. (30.8.1, 30.8.2)

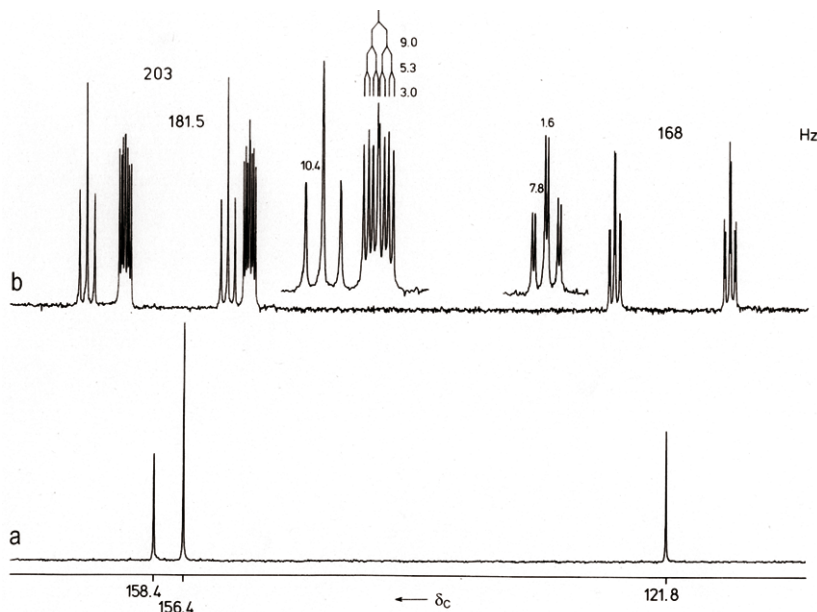
42. Welche Produkte erwarten Sie bei (a) der FRIEDEL-CRAFTS-Acetylierung, (b) der VILSMEIER-Formylierung des Azulens? Begründen Sie Ihre Vorhersagen. (30.8.3)
43. Warum ist Bis-*trans*-[10]-annulen keine stabile Verbindung, obwohl die Anzahl seiner  $\pi$ -Elektronen der HÜCKEL-Regel genügt? Formulieren Sie die Synthese eines aromatischen, überbrückten [10]-Annulens. (30.10)
44. Wie wurde [18]-Annulen dargestellt? Skizzieren Sie das zu erwartende  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung. (30.12, 28.5.6)
45. Erklären Sie den Begriff Antiaromatizität an den Ihnen bekannten Beispielen. (30.14)
46. Warum ist es schwierig, thermostabile Silene und Disilene als Analoga der Alkene herzustellen? (31.1)
47. Formulieren Sie die Darstellung des Trimethylsilyloxy-cyclopentens. (31.3.4)
48. Schlagen Sie eine Synthese des *cis*-1,2-Diaminocyclopropan aus Cyclopropandicarbonsäure unter Verwendung des Trimethylsilylazids vor. (31.4.2)
49. Wie läßt sich 2-Cyclohexenon in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonyl-Funktion hydroxylieren? (31.4.3)
50. Schlagen Sie eine Synthese des 2,6-Heptandions vor. (31.4.3)
51. Formulieren Sie eine elegante Synthese der racemischen 3-Methyl-4-pentensäure. (31.4.4)
52. Wie läßt sich 5,5-Dimethyl-6-penten-2-on herstellen. Formulieren Sie auch die Synthese des Synthesereagenzes. (31.4.5)
53. Sehen Sie eine Möglichkeit, 1,1-Di-*t*-butylethen aus Di-*t*-butylketon herzustellen? (31.4.6)
54. Formulieren Sie die Reaktionen des Phenyllithiums mit (a) Cyclopentadien, (b) 1-Pentin, (c) 2-Methylpyridin ( $\alpha$ -Picolin), (d) Methyltriphenylphosphonium-iodid. (32.4.6)
55. Versuche zur Synthese des 2,4-Dimethyl-3-*i*-propyl-3-pentanol (Tri-*i*-propylcarbinol) aus 2,4-Dimethyl-3-pentanon und 2-Propylmagnesiumbromid schlugen fehl. Die Synthese gelang mit einer reaktiveren Organometall-Verbindung. Welche könnte das gewesen sein? Formulieren Sie alle Schritte der Synthese. (32.5.8, 32.4.5)
56. Welche Produkte erwarten Sie, wenn lithiiertes 2-Methylpyridin ( $\alpha$ -Picolin) mit (a) Kohlendioxid, (b) Schwefeldioxid, (c) Schwefelkohlenstoff, (d) Oxiran reagiert? (32.5.8, 32.5.10)
57. Formulieren Sie den Mechanismus der HECK-Reaktion und wenden Sie dieses Prinzip der CC-Verknüpfung an, um zwei alternative Synthesen des *trans*-Stilben-4-carbonsäuremethylesters vorzuschlagen. (32.6.3, 4.5.10)
58. Wenden Sie eine neuere Methode an, um (10*E*,12*Z*)-10,12-Hexadecadien-1-ol darzustellen. Welchen besonderen Reiz hat diese Verbindung? (32.6.3)
59. Nutzen Sie die SUZUKI-Kupplung zur Planung einer Synthese des (*Z*)-1-(*p*-Methoxyphenyl)-1-hexens. (32.6.3)
60. Formulieren Sie den Katalysezyklus der homogenen Alkenmetathese. (32.7.3)
61. Erklären Sie den Metallchelateffekt und Metalltemplateffekt an Ihnen bekannten Beispielen. (32.8.2, 32.8.3)
62. Wie wird der Entzündungshemmer (*S*)-(-)-Naproxen enantiomerenrein hergestellt? (32.8.5)
63. Bis-(2-chlorethyl)-thioether reagiert mit Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzen). Welches Produkt erwarten Sie und wie bezeichnen Sie es? (33.3.1)
64. Schlagen Sie einstufige Synthesen von (a) *trans*-1,2-Diphenyloxiran, (b) *cis*-2-*t*-Butyl-3-methylloxaziran (c) 2,2-Dimethyl-1-phenylaziran, (d) 1,2-Diphenylaziran vor. Welche Ringschlußprinzipien werden angewendet? (33.3.2)

65. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien reagiert mit (a) Schwefeldioxid, (b) Nitrosobenzen, (c) Mesoxalsäure-diethylester  $[O=C(CO_2C_2H_5)_2]$ . Formulieren Sie die Reaktionen und bezeichnen Sie die Produkte. Welchen Ringschlußprinzipien folgen die Reaktionen? (33.3.2)
66. Zu welchem Produkt reagiert Methyloxiran (Propenoxid, racemisch) mit Benzylmagnesiumbromid? (33.5)
67. Schlagen Sie eine jeweils einstufige Synthese (a) des 2-Aminoethanols (Colamin), (b) des 2-Aminoethanthiols (Cysteamin) vor. (33.5)
68. (a) Zeichnen Sie die Valenzstrichformel des 5,6-Dihydro-4H-pyrans. Warum wäre die Bezeichnung 3,4-Dihydro-2H-pyran nicht konventionsgemäß? (b) Zu welchen Derivaten reagieren Alkohole als Nucleophile mit 5,6-Dihydro-4H-pyran? Wozu läßt sich diese Reaktion anwenden? (c) An welcher Position des cyclischen Enolethers erwarten Sie die Addition von Elektrophilen? Zu welchem Produkt wird demnach die VILSMEIER-Formylierung des 5,6-Dihydro-4H-pyrans führen? (33.7)
69. 2-, 3- und 4-substituierte Pyridine zeigen in ihren IR-Spektren ein den *o*-, *m*- und *p*-disubstituierten Benzenen weitgehend analoges Verhalten der out-of-plane-CH-Deformationsschwingungen ( $\nu_{CH}$ ). Ordnen Sie im abgebildeten IR-Spektrum die Banden bei 2930 (schwach), 1695, 1360 und insbesondere 780  $cm^{-1}$  zu und identifizieren Sie auf diese Weise das substituierte Pyridin. (34.1.1, 28.3.5)

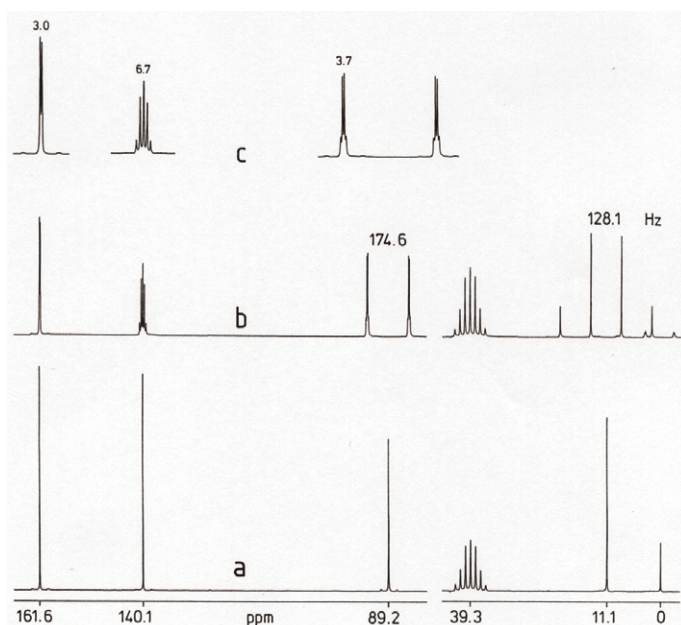


70. Zeichnen Sie Valenzstrichformeln der Heterobicyclen (a) Pyrrolo[2,3-*b*]pyridin, (b) Pyrido[2,3-*d*]pyrimidin, (c) Pyrimido[4,5-*d*]pyrimidin, (d) 3H-Imidazo[4,5-*d*]pyrimidin, (e) Tetrazolo[1,5-*a*]pyrimidin, (f) Thieno[2,3-*c*]chinolin. (34.1.3)

71. Welcher monocyclische Stickstoff-Heteroaromat gibt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (a) und (b) [ $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 20 MHz, (a) mit, (b) ohne Protonen-Breitband-Entkopplung]? Ordnen Sie alle eingetragenen  $^1J_{\text{CH}}$ -,  $^2J_{\text{CH}}$ - und  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten zu. (34.1.1, 28.6.3)



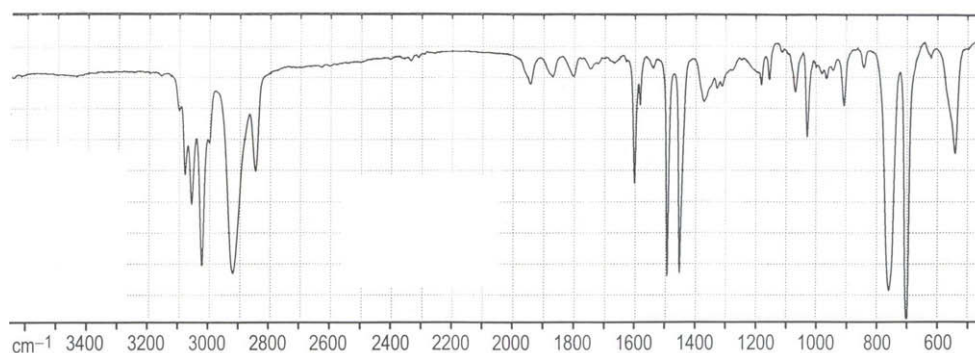
72. Welche Tautomere können (a) 2-Hydroxypyrimidin, (b) 2,4-Dihydroxypyrimidin, (c) 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, (d) Purin, (e) Pterin (2-Amino-4-hydroxypteridin) bilden? Wie liegen diese Heterocyklen überwiegend vor? (34.2, 34.14.2, 34.14.3)
73. Wie reagiert 2-Pyridon (1,2-Dihydro-2-oxopyridin) (a) mit Natriumhydroxid in Ethanol, dann mit Iodmethan, (b) in Diethylether mit Diazomethan? Formulieren Sie beide Reaktionen. (34.2.2, 22.6.5)
74. Formulieren Sie die Tautomerie des 3-Methyl-5-oxo-4,5-dihydropyrazols (3-Methyl-5-pyrazolon). Wie liegt die Verbindung in Dimethylsulfoxid aufgrund ihres in Hexadeuteriodimethylsulfoxid ( $\delta_{\text{C}} = 39.3$ ) gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums vor? Warum erscheint das  $^{13}\text{C}$ -Signal des Hexadeuteriodimethylsulfoxids als Septett? Ordnen Sie alle Signale sowie die Kopplungskonstanten zu. [Aufnahmebedingungen: 20 MHz, (a)  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt, (b) ohne Entkopplung mit eingetragenen  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten, (c) gespreizte Ausschnitte von (b) mit eingetragenen  $^2J_{\text{CH}}$ - und  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten.] (34.2.2, 28.6.2, 28.6.3)



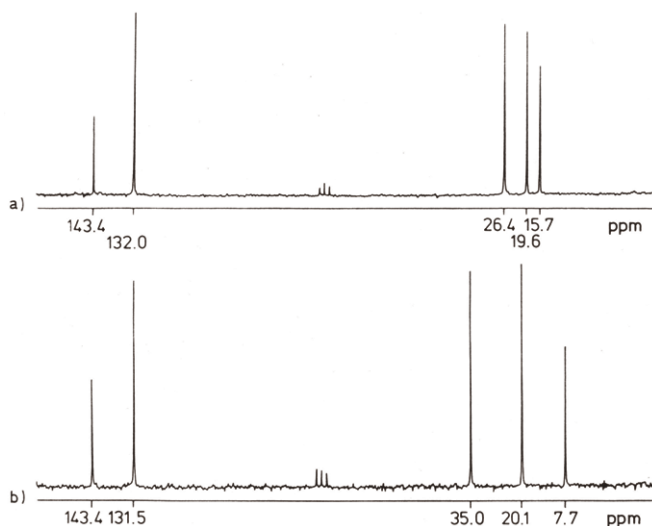
75. Erläutern Sie an den Beispielen Pyrrol und Pyridin die Begriffe  $\pi$ -Elektronenmangel- und  $\pi$ -Elektronenüberschuß-Heteroaromat. (34.3, 34.4)
76. Synthetisieren Sie 2,5-Dimethylpyrrol nach der PAAL-KNORR-Synthese und formulieren Sie den wahrscheinlichen Mechanismus. (34.5.1)
77. 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbonsäurediethylester wird nach der KNORR-Synthese hergestellt. Formulieren Sie die Reaktion und nennen Sie die Edukte. (34.5.2)
78. Nutzen Sie die 1,3-dipolare Cycloaddition zur Synthese von (a) 5-Acetyl-3,5-dimethylisoxazol, (b) 4,5-Dimethyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol, (c) 5-Methyl-1-trimethylsilyltetrazol. (34.5.1)
79. Formulieren Sie die Indol-Synthese nach FISCHER. Wenden Sie das Ringschlußprinzip zur Synthese des 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazols an. (34.6.3)
80. Wie kann das zur Knüpfung von Peptid-Bindungen benötigte 1-Hydroxybenzotriazol hergestellt werden? (34.6.6)
81. Welche Produkte erwarten Sie bei der elektrophilen Nitrierung von (a) Furan, (b) 3-Formylfuran, (c) 2-Methylthiophen und (d) 2-Acetylpyrrol? (34.7.4)
82. Formulieren Sie die Reaktion von (a) Pyrrol, (b) 2-Methylindol mit Trichlormethan und Kaliumhydroxid. Welche Produkte entstehen? (34.7.6, 34.8.4)
83. Was versteht man unter mesoionischen Oxazol-, Thiazol-, Triazol- und 1,2,3-Oxatriazol-Derivaten? Wie sind diese Verbindungen zugänglich? (34.9)
84. Welche Edukte benötigen Sie zur Herstellung des 2,6-Dimethyl-4-*i*-propylpyridin-3,5-dicarbonsäurediethylesters nach HANTZSCH? Formulieren Sie diese Synthese. (34.10.1)
85. Wie kann 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin einstufig hergestellt werden? (34.10.3)
86. Formulieren Sie die Ihnen bekannten Möglichkeiten zur Synthese von (a) 2,4-Dimethylchinolin, (b) 1-Benzylisochinolin. (34.11.1, 34.11.2)
87. 1,3-Dihydroxyacridon wird durch Cyclisierung von Anthranilsäure (2-Aminobenzoessäure) mit Phloroglucin (1,3,5-Trihydroxybenzen) in Gegenwart von *p*-Toluensulfonsäure hergestellt. Formulieren Sie den wahrscheinlichen Mechanismus. (34.11.1, 11.1.6, 11.2.1)
88. Konzipieren Sie die Synthese von (a) 6-Methoxyflavon (b) 6-Methoxyisoflavon und (d) 3-Acetyl-4-methylcumarin. (34.11.7)
89. Wie läßt sich (a) 2-Methylpyridin und (b) Pyridazin in 4-Stellung elektrophil nitrieren? (34.12.5, 34.12.1)
90. Begründen Sie, weshalb 2- und 4-Methylpyridin CH-acide sind. Wie reagiert 2-Methylpyridin mit (a) zunächst Phenyllithium, dann Kohlendioxid, (b) Pyridin-2-aldehyd in Gegenwart von Natriumethanolat? (34.12.6)
91. Formulieren Sie die Reaktion von (a) Flavylum-bromid und Natriumethanolat, (b) Isochinolin und Natriumamid, (c) Chinolin und Nitriersäure, (d) Chinolin-*N*-oxid und Nitriersäure, (e) Isochinolin-*N*-oxid und Nitriersäure. Um welche Typen von Reaktionen handelt es sich bei (a), (b) und (c-e)? (34.13.3, 34.13.4, 34.13.5)
92. Welche Produkte erwarten Sie, wenn 1,4-Dimethylisochinolin (a) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid, (b) mit Oxalsäurediethylester in Gegenwart von Natriumethanolat reagiert? Formulieren Sie beide Reaktionen. (34.13.6)
93. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Synthese der Heterobicyclen (a) 2-Phenylindolizin, (b) 2-Methyldehydrochinolininium-bromid, (c) Guanin, (d) Adenin, (e) 2,3-Dimethylpteridin. (34.14.1, 34.14.2, 34.14.3)
94. Welche Ring-Vinyloge des Pyrrols und des Pyridins sind Ihnen bekannt? Welche dieser Verbindungen sind Heteroaromaten? (34.16)

95. Formulieren Sie die Valenztautomerie des Oxepins. Wie läßt sich Oxepin aus Benzen in vier Stufen herstellen? (34.16.1)
96. *N*-Alkyloxycarbonylazepine bilden sich in mäßigen Ausbeuten durch Photolyse von Azidoameisensäureestern und Abfangen der reaktiven Zwischenstufe durch Arene. Formulieren Sie diese Azepin-Synthese. (34.16.1)
97. 7-Chlor-2,3-dihydro-1-methyl-2-oxo-5-phenyl-1*H*-benzo[*e*]1,4-diazepin, besser bekannt als das Psychopharmakon Diazepam, wird durch Methylierung des Produkts aus 5-Chlor-2-aminobenzophenon und Glycinethylester-Hydrochlorid in Pyridin als Base hergestellt. Zerlegen Sie nach dieser Vorgabe das Zielmolekül retrosynthetisch und formulieren Sie die Synthese. (34.16.1, 37.1, 20.8.4, 17.9.2)
98. Erklären Sie das Bauprinzip eines Farbstoffs am Beispiel (a) der als Methylorange bekannten 4-(Dimethylamino)-azobenzen-4'-sulfonsäure, (b) des Pinacyanols, (c) des Quercetins, (d) des Indigo. (35.2, 35.4.1, 35.4.4, 35.6.1)
99. Formulieren Sie das Prinzip der oxidativen Kupplung am Beispiel der Synthese des Azofarbstoffs 2[4-(Dimethylamino)phenylazo]-*N*-methylbenzothiazolium-chlorid. (35.3.2)
100. Skizzieren Sie Möglichkeiten der Reaktiv-Färbung mit verschiedenen „Anker“-Gruppen. (35.3.3)
101. Welcher Polymethinfarbstoff entsteht bei der Reaktion des 2,3-Dimethylgbenothiazolium-iodids mit Orthoameisensäuretriethylester in Gegenwart von Pyridin als Base? Erläutern Sie das Prinzip dieser Synthese. (35.4.2)
102. Formulieren Sie die Ihnen bekannten Synthesen des Kristallvioletts und erläutern Sie die dabei angewendeten Reaktionen. (35.5.2)
103. Bei einigen Photoreaktionen wird das als Bengalrosa bekannte 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetraiodfluorescein als Sensibilisator angewendet. Aus welchen Edukten kann dieser Farbstoff in einer Stufe hergestellt werden? (35.5.2)
104. Formulieren Sie, weshalb sich Phenolphthalein als Farbindikator wäßrig-alkalischer Lösungen eignet. (35.5.2)
105. Bei der EHRlich-Reaktion  $\alpha$ -unsubstituierter Pyrrole mit *p*-(*N,N*-Dimethylamino)benzaldehyd in Gegenwart von Säure entsteht ein (instabiler) Farbstoff mit  $\lambda_{\max} = 555$  nm. Welche Konstitution hat dieser Farbstoff? Formulieren Sie seine Bildung. (35.5.2, 34.7.4)
106. Wie wird Indigo aus Anilin hergestellt? (35.6.4)
107. Formulieren Sie für Anthrachinon und Indigo die Reaktion, auf der die Küpenfärbung mit Carbonyl-Farbstoffen beruht. (35.6.5)
108. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des unsubstituierten Porphyrins findet man für die CH-Protonen der Pyrrol-Ringe ein Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 9$ , für die NH-Protonen eines bei  $\delta_{\text{H}} = -3.5$ . Im Pyrrol betragen die Verschiebungen vergleichbarer H-Atome  $\delta_{\text{H}} = 6.22$  (CH) und  $\delta_{\text{H}} \sim 8$  (NH). Wie erklären Sie das? (35.7.2)
109. Formulieren Sie die Valenzstrichformeln dreier inzwischen bekannter, als Diaza[18]annulene vorliegender Konstitutionsisomere des Porphyrins. (35.7.1, 35.7.2)
110. Welche Methoden zur Synthese von Porphyrinen kennen Sie? Wie werden die im Chemikalienhandel gängigen Präparate (a) *meso*-Tetraphenylporphyrin und (b) Phthalocyanin aus einfachen Edukten hergestellt? (35.7.3)
111. Die Cyclisierung des Pyrrols mit *o*-Nitrobenzaldehyd in siedendem Eisessig liefert vier Produkte, wie die chromatographische Analyse zeigt. Um welche Art von Isomeren handelt es sich? (35.7.3, 17.7.2)
112. Skizzieren Sie die Mechanismen (a) der radikalischen, (b) der anionischen und kationischen, (c) der koordinativen Polymerisation. (36.2.2, 36.2.3, 36.2.4)
113. Formulieren Sie die Mechanismen der kationischen Polymerisation (a) des Propens, (b) des Styrens, (c) des 2-Methyl-1,3-butadiens. (36.2.3)

114. Wodurch unterscheiden sich Polyadditionen und Polykondensationen von Polymerisationen? Geben Sie Beispiele. (36.2, 36.3, 36.4)
115. Was versteht man unter vernetzten Polymeren und Copolymeren? Wie ändern sich die Eigenschaften bei der Vernetzung? Beschreiben Sie industriell bedeutende Beispiele. (36.2.8)
116. Formulieren Sie Methoden zur Herstellung von (a) Polyethern, (b) Polyurethanen, (c) Polyestern, (d) Polyamiden. (36.2.6, 36.3.1, 36.4.1, 36.4.2)
117. Die Ozonolyse eines synthetischen Polymers ergab nach Hydrolyse in Gegenwart eines Reduktionsmittels hauptsächlich 4-Oxopentanal (Lävulininaldehyd). Welches Polymer lag vor? Formulieren Sie die Reaktionen. (36.5.4, 4.5.8)
118. Von einem Polymer wurde das abgebildete IR-Spektrum gemessen. Um welches Polymer handelt es sich? Ordnen Sie die intensivsten Banden zu. (36.2, 28.3.3-28.3.5)



119. Wegen des abschirmenden sterischen Effekts auf die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung zeigen die  $\alpha$ -ständigen Alkyl-C-Atome in *trans*-Alkenen eine deutlich größere  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung als in den *cis*-Isomeren. Nutzen Sie diese Kenntnis, um anhand der Methyl-Verschiebungen ( $\delta_{\text{C}} = 15.7$  bzw.  $7.7$ ) zu entscheiden, welches der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (a und b, beide  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt in  $\text{CDCl}_3$  bei 22.63 MHz) von Naturkautschuk und welches von Guttapercha aufgenommen wurde. (36.5.4, 43.2.7)

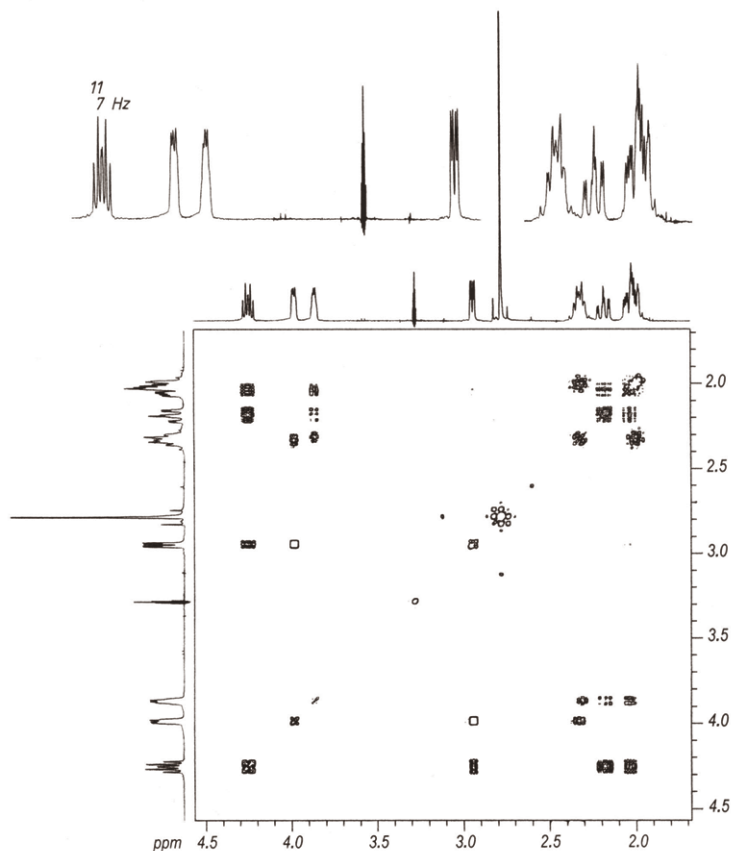


120. Bei welcher Art von Polymeren spielt die Taktizität eine Rolle? Erklären Sie diesen Begriff. (36.5.5)
121. (a) Wie führen Sie in Polystyren-Divinylbenzen-Perpolymerisate Chlormethyl-Gruppen als Anker für Festphasen-Synthesen ein? (b) Formulieren Sie die Reaktion eines Alkalicarboxylats mit diesem Chlormethyl-Polymer. Nach welchem Mechanismus wird diese Reaktion ablaufen? (36.8)

122. Formulieren Sie Herstellung und Wirkungsweise von Anionen- und Kationenaustauschern auf der Basis geeigneter Polymerer. (36.8.1)
123. Was versteht man unter dem isoelektrischen Punkt der Aminosäuren? In welchem pH-Bereich liegt dieser (a) bei Phenylalanin, (b) bei Glutaminsäure, (c) bei Lysin? Warum schmelzen Aminosäuren viel höher als vergleichbare Carbonsäuren? (37.4.1)
124. D- und L- sowie racemisches Valin zeigen in den NMR-Spektren je zwei Signale für die Methyl-Gruppen ( $\delta_{\text{H}} = 0.98, 1.05$  sowie  $\delta_{\text{C}} = 17.8, 18.6$ ). Wie kommt das? (37.3, 28.5.6)
125. Eine wäßrige Lösung des Alanins wird von pH 1 auf pH 11 gebracht. Skizzieren Sie die Titrationskurve (pH gegen Äquivalente Base). (37.4.1)
126. Zeichnen Sie die Konfigurationsisomeren des Cysteins in Keilstrich- und FISCHER-Projektionen und bezeichnen Sie diese nach den beiden Ihnen bekannten Konventionen. (37.3)
127. Formulieren Sie die Ninhydrin-Reaktion einer Alkylaminosäure. Welche Bedeutung hat diese Reaktion in der Aminosäure-Analytik? (37.5.1)
128. Synthetisieren Sie racemisches Phenylalanin (a) nach STRECKER, (b) nach ERLIENMEYER, (c) aus Acetylaminomalonsäurediethylester. (37.6.1, 37.6.3)
129. Formulieren Sie Synthesen des racemischen Tryptophans, (a) unter Nutzung der MANNICH-Reaktion, (b) durch Anwendung der FISCHER-Synthese des Indols. (37.6.6)
130. Welche Möglichkeiten zur Racemattrennung des DL-Phenylalanins über diastereomere Salze sehen Sie? Warum ist es sinnvoll, vor der Trennung entweder die Amino-Gruppe zu acylieren oder die Carboxy-Funktion zu verestern? (37.7.2)
131. Formulieren Sie die Lactam-Lactim-Tautomerie der 2,5-Dioxopiperazine. (37.6.7, 37.8.3)
132. Schlagen Sie eine Synthese des enantiomerenreinen (*R*)-Cyclopropylalanins (= 2-Amino-3-cyclopropylpropansäure) vor. (37.6.7)
133. Wie reagiert L-Valin mit (a) wasserfreiem Ethanol und Chlorwasserstoff, (b) Pyrokohlensäuredi-*t*-butylester und Natronlauge bei pH = 8, (c) Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäure, (d) Kupfer(II)-acetat in wäßriger Lösung, (e) Natriumnitrit in wäßriger Säure? (37.8)
134. Formulieren Sie die Reaktion des Valinmethylesters mit (a) 2,4-Dinitrofluorbenzen, (b) 5-*N,N*-Dimethylaminonaphthalensulfonsäurechlorid (Dansylchlorid). Benennen Sie die Produkte. (37.8.4)
135. Schlagen Sie eine Synthese des enantiomerenreinen (*R*)-2-Butylcyclohexanons unter Anwendung eines vom (*S*)-Prolin abgeleiteten chiralen Auxiliars vor. (37.8.8)
136. Warum ist die CN-Bindung in Peptiden (und Carbonsäureamiden) kürzer (132.5 pm) als in Aminen (148.7 pm)? (38.2)
137. Zeichnen Sie die Strukturformel des Pentapeptids Tyr-Arg-Trp-Met-Cys. Was passiert, wenn Sie Luft durch dessen wäßrige Lösung leiten? (37.8.6, 38.7.1)
138. Welchen Zweck erfüllt ein Aktivester bei der Peptidkupplung? Welche Aktivester kennen Sie? Formulieren Sie die Aktivierung in diesen Estern. (38.4.1)
139. Welche Schutzgruppen haben sich (a) für die Amino-, (b) für die Carboxy-, (c) für die Hydroxy- und Thiol-Funktion in Aminosäuren bewährt? (38.4.2)
140. Stellen Sie das Dipeptid Alanyl-leucin durch Aktivester-Kupplung her. Gehen Sie von den ungeschützten Aminosäuren aus und formulieren Sie alle zur Synthese notwendigen Schritte von der Einführung bis zur Abspaltung sinnvoller Schutzgruppen. (38.4.1, 38.4.2)
141. Stellen Sie die *N*-terminale Insulin-Teilsequenz H-Met-Ala-Leu-OH durch Festphasen-Synthese nach MERRIFIELD her. (38.4.3)

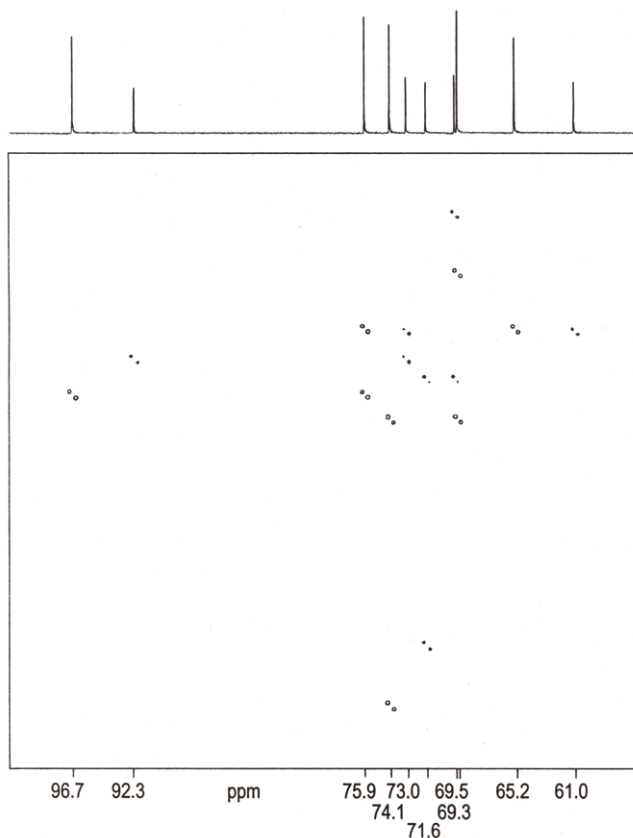
142. Wieviele und welche Dipeptide erhalten Sie in drei Schritten (Knüpfung der Aminosäuren an den Polymerträger, Kupplung zum Dipeptid am Polymer, Abspaltung der Dipeptide vom Polymerträger) aus den sechs Aminosäuren Gly, Ala, Val, Leu, Ile, Pro durch kombinatorische Festphasensynthese? (38.4.4)
143. Erläutern Sie die Methoden der Endgruppenanalyse und Sequenzierung am Tripeptid H-Ile-Ala-Ser-OH. (38.5.3)
144. Was versteht man unter Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur eines Proteins? (38.8.2)
145. Zu welchen nach heterocyclischen Grundskeletten geordneten Alkaloid-Klassen gehört (a) Nicotin, (b) Cocain, (c) Bufotenin, (d) Yohimbin, (e) Ergobasin, (f) Papaverin, (g) Berberin, (h) Boldin, (i) Chinin? (39.2)
146. Zeigen Sie, ausgehend von der korrekten Stereoformel des (*R*)-1-Benzyldecahydroisochinolins, daß Morphin zu den Isochinolin-Alkaloiden gehört. (39.2.5)
147. Schlagen Sie zwei Synthesen des Mescalins vor, (a) aus 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd und Nitromethan, (b) aus 3,4,5-Trimethoxybenzylbromid und Kaliumcyanid. (39.3.1, 20.10.8, 14.1)
148. Warum wird ein Chemikalienhändler diskret die Kriminalpolizei anrufen, wenn Sie bei ihm Phenylacetone und Methylamin oder Dimethylamin bestellen? Formulieren Sie das illegale Vorhaben! (39.3.1, 22.4.7)
149. (*S*)-(-)- $\beta$ -Aminopropiophenon ist ein als (-)-Cathinon bezeichneter Inhaltsstoff der Kath-Droge aus den Blättern des in Südarabien wachsenden Kath-Strauches *Catha edulis* (Celestraceae). Schlagen Sie eine einfache, enantiospezifische Synthese dieses nicht heterocyclischen Alkaloids aus einem passenden Aminosäure-Derivat vor. (39.3.1, 36.1)
150. Skizzieren Sie die Biogenese des Morphins aus der Aminosäure Tyrosin im Schlafmohn. (39.4.2)
151. Formulieren Sie die Ihnen bekannten Synthesen (a) des racemischen Coniins, (b) des racemischen Nicotins. (39.5.1)
152. Formulieren Sie ausführlich (a) die zum Tropan-3-on führende doppelte MANNICH-Reaktion, (b) die zum 5-Methoxy-*N,N*-dimethyltryptamin führende FISCHER-Indolsynthese. (38.5.2, 39.5.3)
153. Wie kann racemisches Laudanosin (a) nach BISCHLER-NAPIERALSKI, (b) nach PICTET-SPENGLER hergestellt werden? Sehen Sie eine Möglichkeit zur Herstellung enantiomerenreinen (*S*)-(+)-Laudanosins? (39.5.4)

154. Beweisen Sie die relative Konfiguration des Cocain-Metaboliten Ecgonin anhand des Multipletts mit der Protonen-Verschiebung  $\delta_{\text{H}} = 4.25$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (10 mg,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz) und ordnen Sie möglichst viele  $^1\text{H}$ -Signale durch Auswertung des HH-COSY-Konturplots zu. (39.2, 28.6.1)



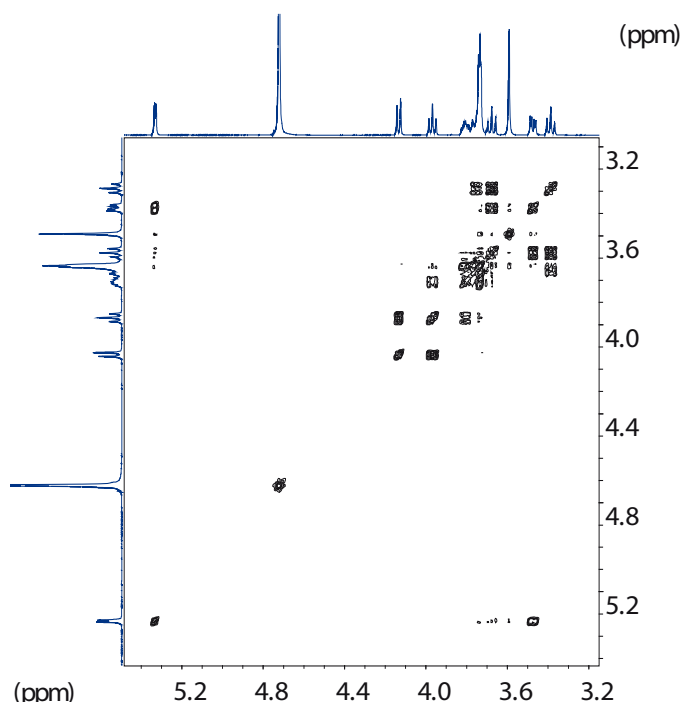
155. Wieviele stereoisomere Aldohexosen (a) und Ketohexosen (b) gibt es? Wieviele Enantiomerenpaare sind das? Wie bezeichnet man Paare wie D-Psicose/D-Fructose und D-Sorbose/D-Tagatose? (40.1.2, 40.2)
156. Formulieren Sie die Bildung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Glucopyranose aus der offenkettigen D-Glucose unter besonderer Berücksichtigung der absoluten Konfiguration an C-5. (40.3.1).
157. Warum kristallisiert  $\alpha$ -D-Glucopyranose aus wässriger Lösung, während  $\beta$ -D-Glucopyranose in wässriger Lösung dominiert? Was versteht man unter Mutarotation? (40.3.3, 40.3.4)

158. Von D-Xylose wurde das abgebildete symmetrisierte CC-INADEQUATE-Konturdiagramm sowie das zugehörige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen ( $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung, 400 MHz, protonen-breitbandentkoppelt,  $25^\circ\text{C}$ ). Wie erklären Sie das Auftreten von zehn anstelle der fünf erwarteten Signale? Wie kommt es zur Dublett-Aufspaltung der Kreuzsignale? Ordnen Sie die  $^{13}\text{C}$ -Signale aller C-Atome zu. (28.6.1, 40.3.3, 40.3.4)



159. Wie lassen sich relative Konfiguration und Konformation ( $^4\text{C}_1$ ) der  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Glucopyranose NMR-spektroskopisch nachweisen? Was wäre, wenn das  $^4\text{C}_1$ - in das  $^1\text{C}_4$ -Konformer der  $\beta$ -D-Glucopyranose invertieren würde? Zeichnen Sie hierzu die Stereoformeln. (40.3.5)
160. Welche Aldohexosen entstehen aus D-Xylose (a) durch NEF-Reaktion, (b) durch Cyanhydrin-Reaktion, jeweils nach Hydrolyse der Primärprodukte mit wässriger Säure? (40.4.1)
161. Zeichnen Sie Stereoformeln der von D-Galactose abgeleiteten Galacturonsäure, Galactonsäure und Galactarsäure. Wie entstehen diese Säuren? (40.4.3)
162. D-(–)-Salicin, Inhaltsstoff der Weidenrinde, ist das  $\beta$ -D-Glucopyranosid des *o*-Hydroxybenzylalkohols [*O*-( $\beta$ -D-Glucosyloxy)-benzylalkohol]. Stellen Sie dieses Glycosid stereospezifisch her, (a) nach KÖNIGS-KNORR, (b) nach R.R. SCHMIDT. (40.4.4)
163. Welche Produkte entstehen bei der durch Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) katalysierten Reaktion des wasserfreien Acetons mit (a)  $\alpha$ -D-Galactopyranose, (b)  $\alpha$ -D-Glucopyranose, (c)  $\alpha$ -D-Mannopyranose? Zeichnen Sie, so gut Sie können, die Stereoformeln. (40.5.1)
164. Wie läßt sich D-Glucose zu D-Allose epimerisieren? (40.5.2)
165. Formulieren Sie die Synthese des Vitamins C [L-(+)-Ascorbinsäure] aus D-Glucose. (40.6.3)
166. Zeichnen Sie, so gut Sie können, Stereoformeln der Disaccharide Cellobiose, Lactose, Maltose, Saccharose, Trehalose mit der gemeinsamen Summenformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ? Welche dieser Disaccharide mutarotieren nicht? (40.8.1)

167. Saccharose ergab das abgebildete HH-COSY-Experiment (in  $D_2O$ , 25 °C, 500 MHz, HDO-Signal bei  $\delta_H = 4.71$ ). **(a)** Versuchen Sie, möglichst viele  $^1H$ -Signale zuzuordnen. **(b)** Das Signal mit der größten  $^1H$ -Verschiebung ( $\delta_H = 5.33$ ) spaltet in ein Dublett mit 4 Hz auf. Was schließen Sie daraus? **(40.8.1, 28.5.11)**.



168. **(a)** Welche Disaccharide sind zugleich Untereinheiten der Amylose und der Cellulose? **(b)** Formulieren Sie die unterschiedliche Verknüpfung der Glucose-Einheiten in Amylose und Cellulose. **(c)** Woraus besteht Stärke? **(d)** Was versteht man unter Pektinen? **(40.9.1, 40.9.3, 40.9.7)**
169. Wie reagiert Cellulose mit **(a)** Nitriersäure, **(b)** Acetanhydrid, **(c)** Natronlauge und Schwefelkohlenstoff? **(40.9.2, 25.11)**
170. Erläutern Sie den Aufbau der DNA. Formulieren Sie einen Ausschnitt mit der Sequenz TGCA. **(41.1)**
171. Formulieren Sie die Lactam-Lactim-Tautomerie der Nucleobasen Cytosin, Thymin und Guanin. **(41.3.3)**
172. Was versteht man unter Basenpaarung und Basenstapelung? Welche Bedeutung haben diese besonderen Eigenschaften der Nucleobasen im Hinblick auf die Sekundärstruktur der DNA? **(41.3.5, 41.3.6)**
173. Erklären Sie schematisch vereinfacht das Prinzip der DNA-Replikation. **(41.4)**
174. Welche Rolle spielen DNA und RNAs verschiedener Funktion bei der Protein-Biosynthese? Wie werden die Aminosäuren bei der Biosynthese zur Peptidkupplung aktiviert? **(41.4)**
175. Wie kann 2-Deoxycytidin (Cytosin-1- $\beta$ -D-2-deoxyribofuranosid) hergestellt werden? Schützen Sie hierzu die primäre Amino-Gruppe und aktivieren Sie die Lactam-Funktion. **(41.5.2)**
176. Schlagen Sie eine Partialsynthese des zur Chemotherapie von AIDS vorübergehend eingesetzten 3'-Azido-3'-deoxythymidins ("AZT") vor. **(41.5.2)**
177. Formulieren Sie eine Synthese des 2'-Deoxythymidin-3-phosphats, ausgehend von der Nucleobase und 2-Deoxy-D-ribose. **(41.5.2, 41.5.3)**
178. Drei Fettsäuren werden durch die Kürzel  $C_{18:1(9c)}$ ,  $C_{18:1(9t)}$  und  $C_{18:2(9c,12c)}$  beschrieben. Es handelt sich um zwei  $\omega$ 9-Fettsäuren und eine  $\omega$ 6-Fettsäure. Zeichnen Sie die Valenzstrichformeln dieser Fettsäuren. Wofür steht  $\omega$ 9 bzw.  $\omega$ 6? **(42.4.1)**

179. Mit welchen chemischen und physikalischen Methoden können Sie ungesättigte von gesättigten Fettsäuren unterscheiden? (42.4.4, 28)
180. Was versteht man unter „Biodiesel“? Wie wird dieses Produkt hergestellt? (42.4.3)
181. Welche Produkte (Formeln und IUPAC-Bezeichnungen) erwarten Sie bei der reduktiven und oxidativen Ozonolyse des Palmitoleinsäuremethylesters? (42.4.4)
182. Erklären Sie die Molekülstrukturen der Phosphatide, der Sphingolipide und der Glycolipide. (42.6)
183. Skizzieren Sie das Bauprinzip und die Funktionen einer Lipid-Membran. (42.7.2)
184. Was verstehen Sie unter einer Micelle, was unter einem Vesikel? Worauf beruht die reinigende Wirkung der Seifen und anderer Tenside? (42.7)
185. Welche synthetische Ersatzstoffe für Seifen kennen Sie? Was versteht man unter anionenaktiven und kationenaktiven Tensiden? (42.8)
186. Erklären Sie den Begriff *Isoprenoide*. Formulieren Sie die Biogenese der acyclischen Hemi-, Mono-, Sesqui-, Di-, Tri- und Tetraterpene. (43.1.1, 43.1.3)
187. Betrachten Sie die Valenzstrichformel der Lysergsäure. Sehen Sie eine Strukturverwandschaft zu den Terpenen und einer bestimmten Aminosäure? Erkennen Sie danach einen plausiblen Biosyntheseweg der Lysergsäure-Alkaloide im Mutterkorn-Pilz? (43.1, 39.2.4, 37.1)
188. Zeichnen Sie die Stereo- und Keilstrich-Projektionsformeln aller Diastereomere des 3-Hydroxy-*p*-menthans. Wieviele Stereoisomere gibt es insgesamt? (43.2.1)
189. Hexahydrocannabinol wurde aus Citronellal und Olivetol (5-*n*-Pentylresorcin, die OH-Gruppen wurden bei der Synthese geschützt) hergestellt. Zerlegen Sie das Zielmolekül retrosynthetisch und erklären Sie so das Prinzip dieser Synthese. (43.2.1, 43.3.3, 11.1, 6.5.4)
190. Formulieren Sie die Biogenese der tetracyclischen Triterpene mit Gonan-Skelett aus Squalen über dessen 2,3-Epoxid. (43.2.5)
191. Was sind Saponine, was Sapogenine? Erklären Sie die Begriffe (a) am Panaxosid A, (b) am Dioscin. (43.2.5, 44.5)
192. Zu welchem (racemischen, monocyclischen) Monoterpen könnte eine Nebenreaktion bei der Herstellung des 2-Methyl-1,3-butadiens und dessen Polymerisation zu Synthesekautschuk führen? Formulieren Sie. (43.2.8, 43.2.1, 35.2.1, 6.5.4)
193. Wie werden (a) Geraniol, (b) Farnesol, (c) racemischer Campher, (d) (–)-Menthol industriell hergestellt? (43.3.1, 43.3.2)
194. Beide Enantiomere des Camphers reagieren nach Deprotonierung durch Natriumamid als Base mit Ameisensäureisoamylester zu einem weißen, kristallisierten Produkt. Formulieren Sie die Reaktion sowie die Tautomerie des Produkts. (43.2.1, 17.10.4)
195. Nutzen Sie die [4+2]-Cycloaddition von 1,3-Dienen und elektronenarmen Dienophilen zur Konzeption einer Synthese des racemischen  $\alpha$ -Terpineols (*p*-Menth-1-en-8-ol). (43.2.1, 18.9.5, 6.5.4)
196. Zerlegen Sie Retinolacetat retrosynthetisch in zwei für eine konvergente Synthese geeignete Schlüsselprodukte und leiten Sie daraus ein Verfahren zur Herstellung des Vitamins A ab. (43.3.4)
197. Vitamin A (Retinol) wurde auch durch SUZUKI-Kupplung hergestellt. Mit welchen Edukten war das möglich? (43.3.4, 32.6.3)
198. Schlagen Sie zwei Möglichkeiten zur Synthese des  $\beta$ -Carotens aus Retinol (Vitamin-A-Alkohol) vor. (43.3.4, 20.10.2, 20.11.4)
199. Skizzieren Sie die biogenetische Herkunft der Steroide. (43.2.5, 44.1, 44.2)
200. Zeichnen Sie Projektionsformeln der Steroid-Grundskellette 1,3,5(10)-Estratrien, 5 $\alpha$ -Androstan, 5 $\alpha$ -Pregnan, 5 $\beta$ -Cholan und Cholest-5-en. (44.1, 44.2, 44.3, Tab. 44.1)

201. Zeichnen Sie Keilstrich-Projektions- und, so gut Sie können, auch Stereoformeln der Wirkstoffe (a)  $3\alpha$ -Hydroxy- $5\alpha$ -androstan-17-on, (b)  $17\alpha,21$ -Dihydroxy-4-pregnen-3,11,20-trion, (c)  $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- $5\beta$ -cholansäure. (44.3, 44.4, Tab. 44.2, 42.3)
202. Formulieren Sie exemplarisch für Lithocholsäure, wie die Gallensäuren in der Gallenflüssigkeit vorliegen. (44.3, 37.8.6, 37.1)
203.  $5\alpha$ -Androst-16-en-3-on prägt den zuweilen beim Kochen und Braten von Schweinefleisch auftretenden Ebergeruch. Das moschusartig riechende Reduktionsprodukt  $5\alpha$ -Androst-16-en- $3\alpha$ -ol ist auch der die Säue anlockende Inhaltsstoff der Trüffel. Zeichnen Sie die Keilstrich-Projektions- und, so gut Sie können, die Stereoformeln beider Steroide. (44.4.3)
204. Erklären Sie die Begriffe Saponin und Sapogenin an geeigneten Inhaltsstoffen des roten Fingerhuts und der Kartoffel. (44.6, 44.7)
205. Reduzieren Sie Estron mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether-Lösung. Erhalten Sie ein einheitliches Produkt? Benennen Sie das Produkt, ggf. die Produkte. (44.4.2, 20.9.1)
206. Zerlegen Sie Estron retrosynthetisch und formulieren Sie aufgrund dieser Überlegungen eine Totalsynthese des racemischen Steroids. (44.8.1, 44.8.2)
207. Schlagen Sie einfache Partialsynthesen (a) des Ovulationshemmers  $17\alpha$ -Ethinylestradiol, (b) des Riechstoffs Androsta-4,17-dien-3-on vor. (44.4.2, 44.4.3, 20.10.6, 20.9.1, 15.6.6)
208. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Cholesterols zeigt getrennte Signale für alle Methyl-Gruppen, auch für die am Ende der Seitenkette liegenden ( $\delta_{\text{C}} = 22.5$  und  $22.8$ ). Wie erklären Sie das? (44.2, 28.5.6, 18.8.1)

