

Name:	
Vorname:	
Studiengang:	Biol <input type="checkbox"/> Pharm <input type="checkbox"/> BWS <input type="checkbox"/>

Basisprüfung Winter 2009

Lösungen

Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

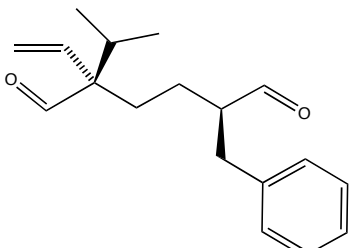
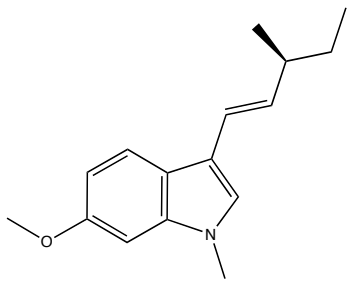
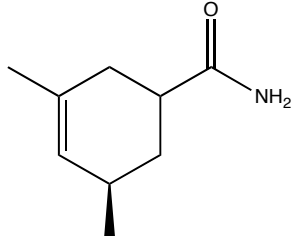
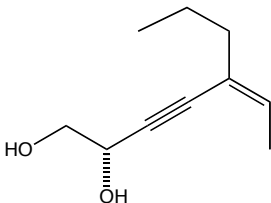
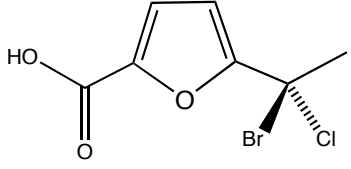
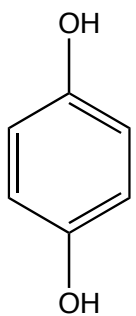
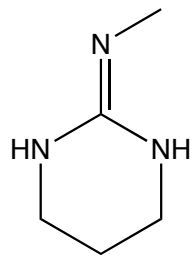
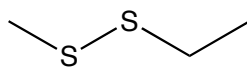
Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!

Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.

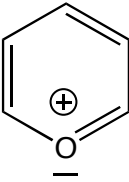
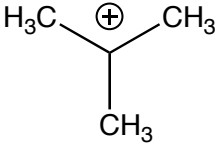
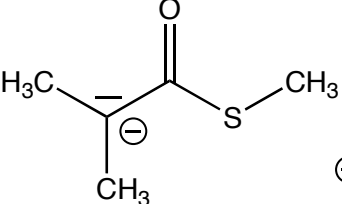
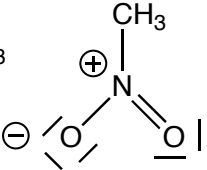
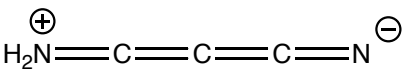
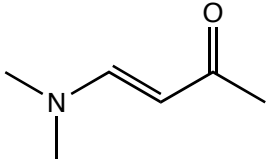
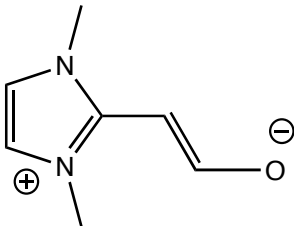
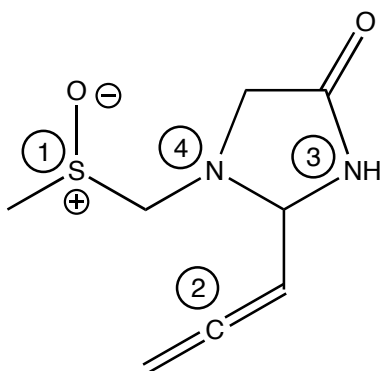
Bitte freilassen:

Teil OC I	Punkte (max 50)		Teil OCII	Punkte (max 50)
Aufgabe 1	9.5		Aufgabe 6	15
Aufgabe 2	5.5		Aufgabe 7	15
Aufgabe 3	12.5		Aufgabe 8	10
Aufgabe 4	16.5		Aufgabe 9	10
Aufgabe 5	6			
Total OC I	50		Total OC II	50
Note OC I	6		Note OC II	6
Note OC				6

1. Aufgabe (9.5 Pkt)

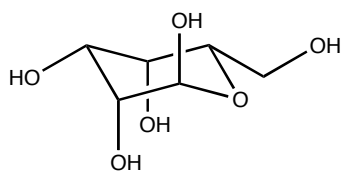
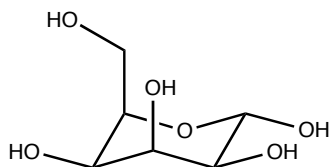
<p>a) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformeln (inkl. Stereochemie) von: (2<i>R</i>,5<i>R</i>)-5-Benzyl-2-isopropyl-2-vinylhexandial</p> 		
<p>b) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformeln (inkl. Stereochemie) von: (<i>S</i>,<i>E</i>)-6-Methoxy-1-methyl-3-(3-methylpent-1-enyl)-indol</p> 		
<p>c) 4.5 Pkt. Benennen Sie die folgenden Verbindungen nach IUPAC (wo erforderlich inkl. stereochemische Deskriptoren!)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>(5<i>R</i>)-3,5-Dimethylcyclohex-3-enecarboxamid</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(<i>S</i>,<i>Z</i>)-5-Propyl-hept-5-en-3-in-1,2,diol</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(<i>R</i>)-5-(1-Brom-1-chlorethyl)furan-2-carbonsäure</p> </div> </div>		
<p>d) 3 Pkt Zu welcher Substanzklasse gehören die folgenden Verbindungen?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>.....Hydrochinone.....</p> </div> <div style="text-label: center;">  <p>.....Guanidine.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>.....Disulfide...</p> </div> </div>		
Punkte Aufgabe 1		<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; margin: 0 auto;"></div>

2. Aufgabe (5 1/2 Pkt)

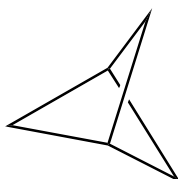
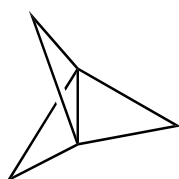
<p>a) 2 Pkt. Tragen Sie in den folgenden Lewisformeln die fehlenden Formalladungen ein:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">     </div>																	
<p>b) 1 1/2 Pkt. Zeichnen Sie mindestens je eine weitere möglichst gute Grenzstruktur der untenstehenden Verbindungen</p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap;"> <div style="width: 50%;">  </div> <div style="width: 50%; border: 1px solid black; height: 100px; margin: 5px;"></div> <div style="width: 50%;">  </div> <div style="width: 50%; border: 1px solid black; height: 100px; margin: 5px;"></div> <div style="width: 50%;">  </div> <div style="width: 50%; border: 1px solid black; height: 100px; margin: 5px;"></div> </div>																	
<p>c) 2 Pkt. Geben Sie die Bindungsgeometrie und Hybridisierung an den nummerierten Atomen an.</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <table border="0"> <thead> <tr> <th></th><th>Bindungsgeometrie</th><th>Hybridisierung</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>trigonal pyramidal</td><td>sp³</td></tr> <tr> <td>2</td><td>linear</td><td>sp + 2 p</td></tr> <tr> <td>3</td><td>trigonal planar</td><td>sp² + p</td></tr> <tr> <td>4</td><td>trigonal pyramidal</td><td>sp³</td></tr> </tbody> </table> </div> </div>		Bindungsgeometrie	Hybridisierung	1	trigonal pyramidal	sp ³	2	linear	sp + 2 p	3	trigonal planar	sp ² + p	4	trigonal pyramidal	sp ³		
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung															
1	trigonal pyramidal	sp ³															
2	linear	sp + 2 p															
3	trigonal planar	sp ² + p															
4	trigonal pyramidal	sp ³															
Punkte Aufgabe 2		<div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; margin: 0 auto;"></div>															

3. Aufgabe (12.5 Pkt)

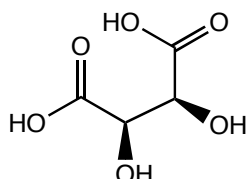
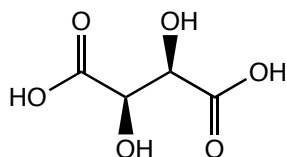
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor?
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



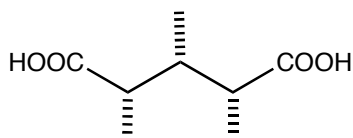
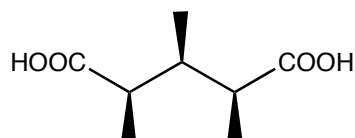
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☒ Enantiomere
☐ identisch



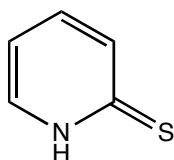
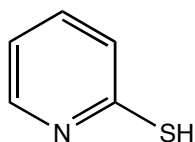
- ☒ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch



- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☒ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch



- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☒ identisch



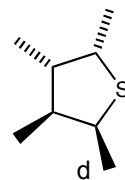
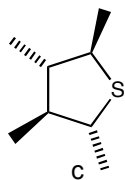
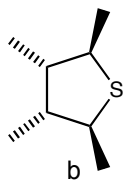
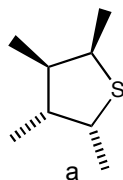
- ☐ Nicht Isomere
☒ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch

Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

b) 2 Pkt. Welche der angegebenen Moleküle sind chiral?

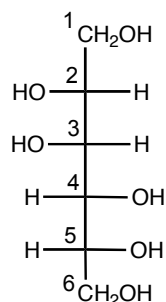
Welches ist die Beziehung zwischen a und d?

chiral ☒☐☒☒achiral ☐☒☐☐Enantiomere ☒

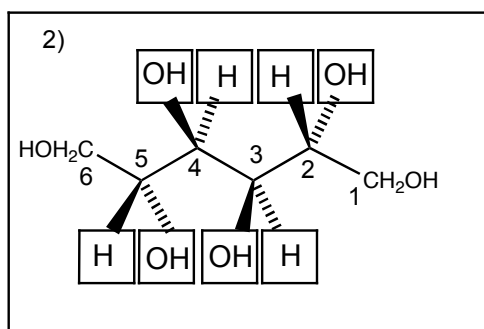
Moleküle a und d sind

Diastereoisomere ☐identisch ☐

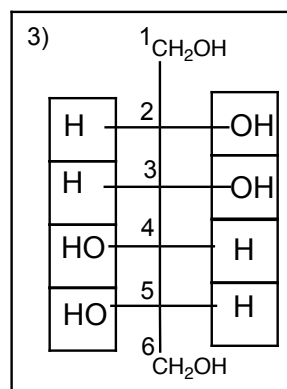
c) 5 Pkt. Die Fischerprojektion eines Mannitols ist unten angegeben.



Mannitol



Perspektivformel



Enantiomeres

c1) 1/2 Pkt. Handelt es sich um D- oder L- Mannitol?

D ☐ L ☒

c2) 1 1/2 Pkt. Zeichnen Sie das in der Fischerprojektion angegebene Molekül als Perspektivformel (Keilstrichformel ergänzen).

c3) 1/2 Pkt. Zeichnen Sie die Fischerprojektion des zum dargestellten Mannitol enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

c4) 1 Pkt. Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration für die stereogenen Zentren C2 und C4 im abgebildeten Mannitol mit CIP Deskriptoren.

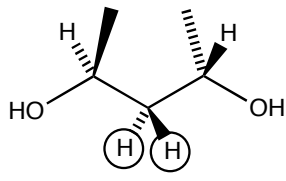
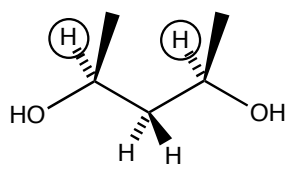
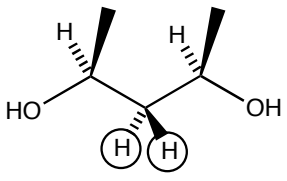
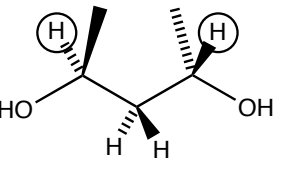
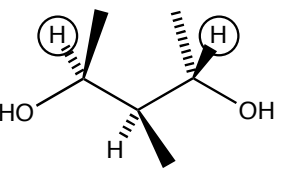
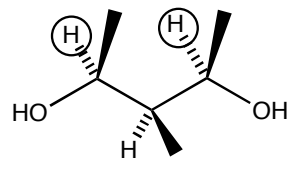
C2: R ☒ S ☐ C4: R ☒ S ☐

c5) 1 1/2 Pkt. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution gibt es?

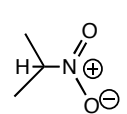
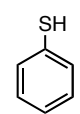
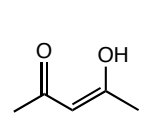

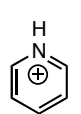
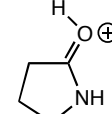
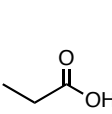
10 (2 Mesoformen und 4 Enantiomerenpaare)

Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung).

d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?				
 <p>..... homotop</p>	 <p>..... enantiotop</p>	 <p>..... diastereotop</p>		
 <p>..... homotop</p>	 <p>..... diastereotop</p>	 <p>..... enantiotop</p>		
Punkte Aufgabe 3				

4. Aufgabe (16.5 Pkt)

a) 3 1/2 Pkt. Geben Sie den pK _s -Wert der folgenden Säuren an. (± 1 pK Einheit)								
								
a	b	c	d	e	f	g		
10	7	9	11	5	0	5		
Übertrag Aufgabe 4								

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

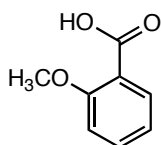
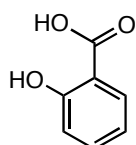
b) 5 Pkt.

Welche der beiden Säuren ist stärker? (ankreuzen).

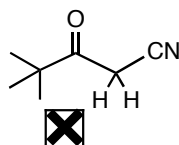
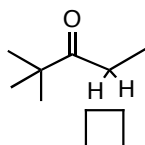
Welcher Effekt ist dafür hauptsächlich verantwortlich? (1-8) einsetzen.

Wichtigste Effekte:

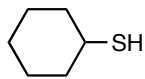
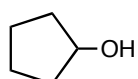
1. Elektronegativität des direkt an das Proton gebunden Atoms.
2. Atomgröße/Polarisierbarkeit des direkt an das Proton gebunden Atoms.
3. Hybridisierung des durch Deprotonierung entstehenden lone pairs
4. σ -Akzeptor = -I Effekt.
5. π -Akzeptor Effekt (-M).
6. π -Donor Effekt (+M).
7. Solvation (Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel).
8. Wasserstoffbrücken.

wichtigster Effekt
(1-8)

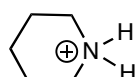
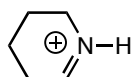
8



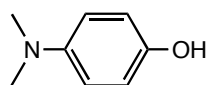
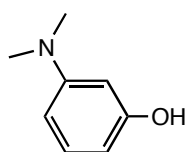
5



2



3

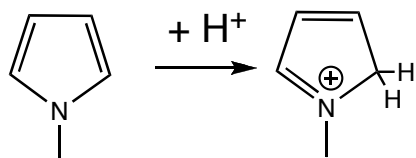


6

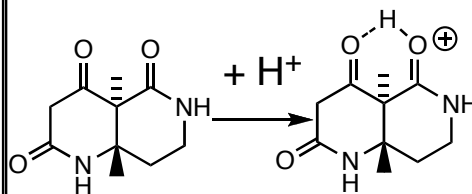
Übertrag Aufgabe 4

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

- c) 4 Pkt. An welcher Stelle werden die untenstehenden Moleküle **protoniert**?
Zeichnen Sie die konjugate Säure und begründen Sie ihre Antwort.

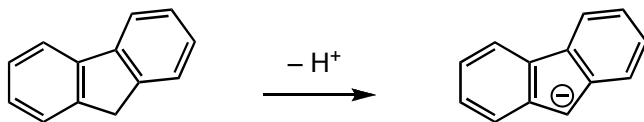
**Begründung**

Protonierung von Pyrrol hebt die Aromatizität in jedem Fall auf. Durch Protonierung α zum Stickstoff entsteht das stabilste linear konjugierte System mit N am Ende.

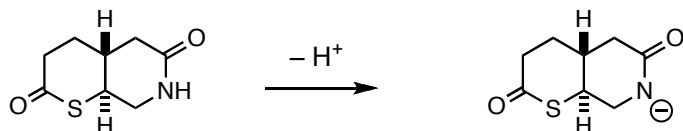
**Begründung**

Wie Amide werden auch Lactame (Ausnahme 4-Ring) am O protoniert. Protonierung des Lactams im rechten Ring erlaubt die Ausbildung einer stabilisierenden Wasserstoffbrücke zum Carbonyl im linken Ring.

- d) 4 Pkt. An welcher Stelle werden die untenstehenden Moleküle **deprotoniert**?
Zeichnen Sie die konjugate Base und begründen Sie ihre Antwort.

**Begründung:**

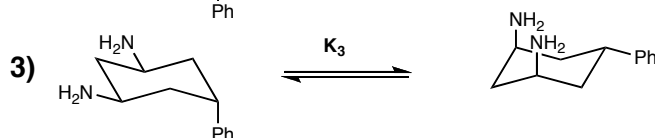
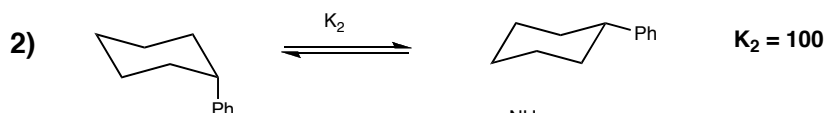
Es entsteht ein aromatisches Cyclopentadienyl-System

**Begründung:**

Amide sind am N leichter zu deprotonieren (pK_a ca 17) als CH in α -Stellung zu einer Thioester-Gruppe (pK_a ca 20)

Punkte Aufgabe 4

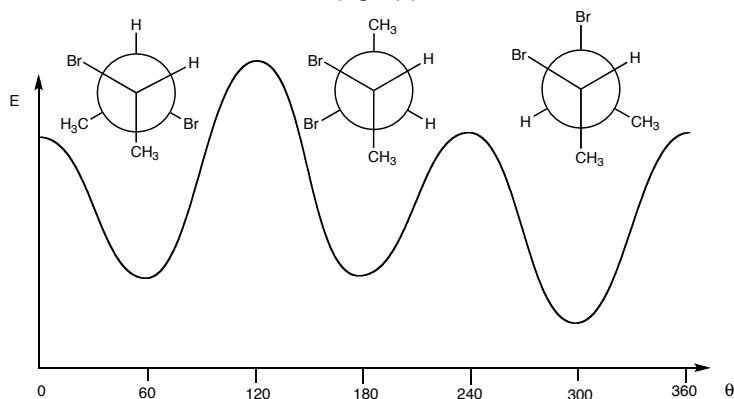


5. Aufgabe (6 Pkt)a) 2 Pkt. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante K_2 ?**Wie gross ist K_3 ?** Antwort: $K_3 = 1$

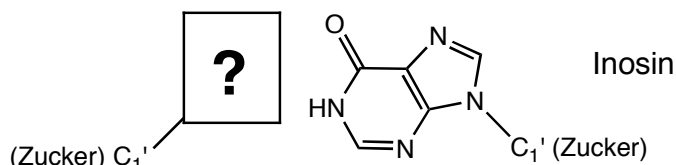
(Keine Punkte ohne schriftliche Herleitung des Resultats)

 $\Delta G^\circ(1) = -5.7 \text{ kJ/mol}$ entspricht $K_1 = 10$. $K_3 = K_2 / K_1^2 = 100 / (10 \cdot 10) = 1$

b) 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von (2S,3R)-2,3-Dibrombutan in der Newman-Projektion. Zeichnen Sie qualitativ ein Energieprofil $[E(\theta)]$ der Rotation um die C(2)-C(3) Bindung (θ = Diederwinkel C(4)-C(3)-C(2)-C(1), d.h. $\theta = 0^\circ$, wenn die Bindungen C(4)-C(3) und C(2)-C(1) verdeckt stehen). Brom hat etwa den gleichen Van der Waals Radius wie eine Methylgruppe.



c) 2 Pkt. 2 Pkt.



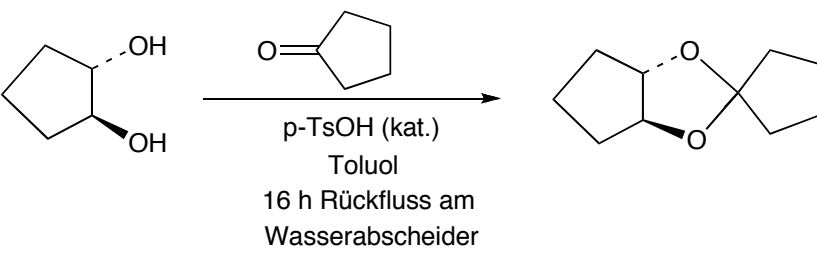
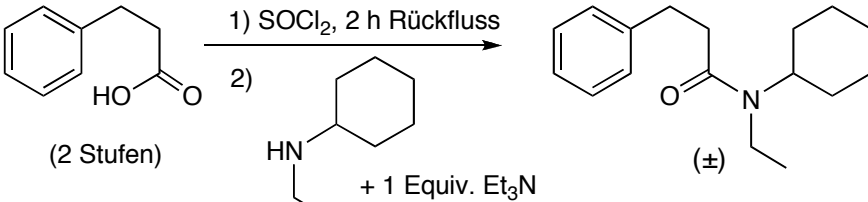
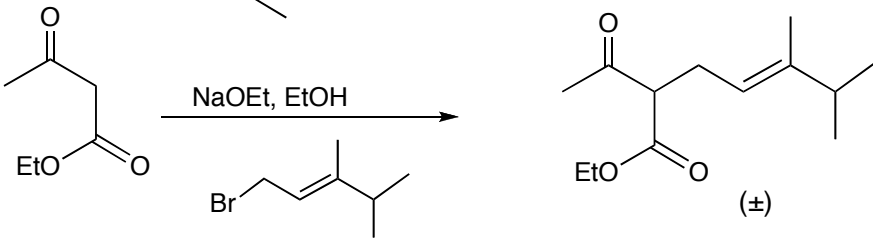
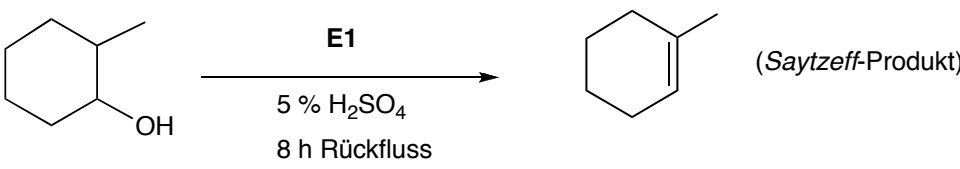
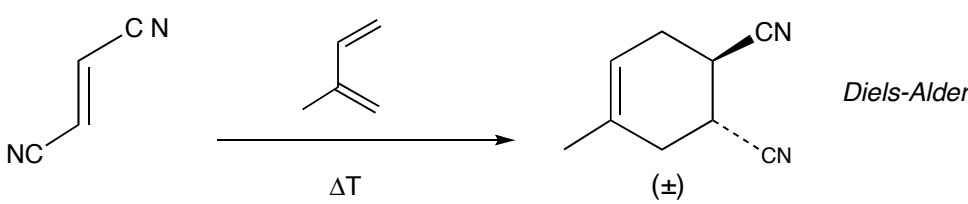
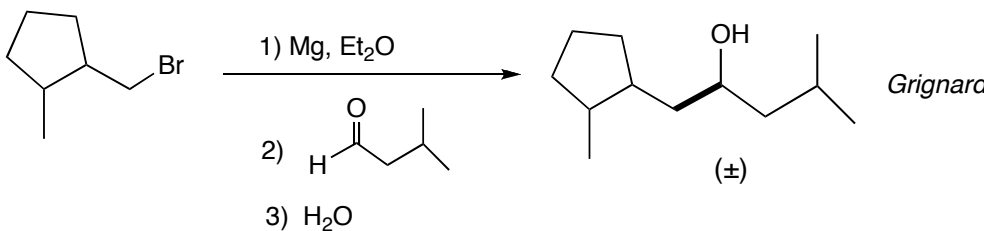
Inosin ist eine Nucleobase, die nicht zu den 4 kanonischen Basen der DNA gehört. Mit welchen kanonischen DNA-Nucleobasen kann Inosin ein Watson-Crick Basenpaar bilden? **Antwort: T oder A**

Punkte Aufgabe 5

6. Aufgabe (a-f= je 2.5 Pkt; total 15 Pkt)

Wie würden Sie die nachstehenden Umwandlungen durchführen? Geben Sie **alle** benötigten Reagenzien, Lösungsmittel und allenfalls Katalysatoren an!

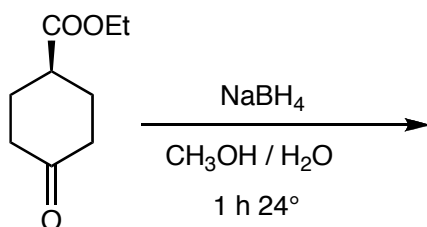
Bemerkung: eine Stufe beinhaltet auch die entsprechende Aufarbeitung!

- a) 
p-TsOH (kat.)
Toluol
16 h Rückfluss am Wasserabscheider
- b) 
(2 Stufen)
1) SOCl₂, 2 h Rückfluss
2) HN(CH₂CH₃)C₆H₁₁ + 1 Equiv. Et₃N
- c) 
NaOEt, EtOH
- d) 
E1
5 % H₂SO₄
8 h Rückfluss
(Saytzeff-Produkt)
- e) 
ΔT
Diels-Alder
- f) 
1) Mg, Et₂O
2) H₃CCH₂CH(CH₃)CHO
3) H₂O
Grignard

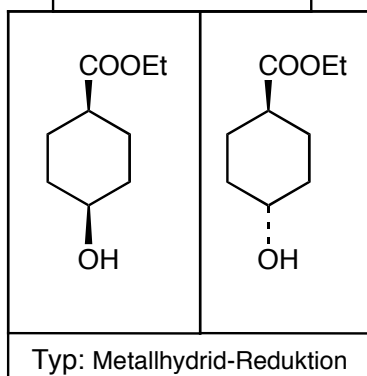
7. Aufgabe (a-e=je 3 Pkt; Struktur: 2.5 Pkt, Typ: 0.5 Pkt; total 15 Pkt)

Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den folgenden Umsetzungen und um welchen Reaktionstyp, bzw. um welche Namensreaktion handelt es sich dabei? (Wo erforderlich, Stereochemie angeben!).

a)

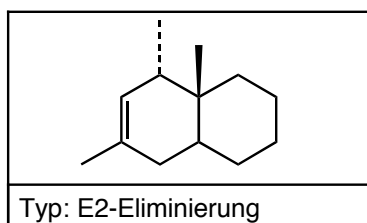
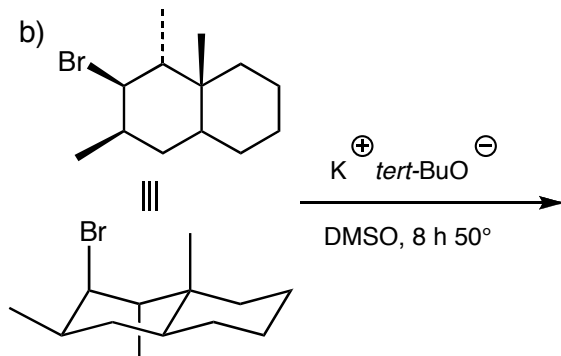


2 Stereoisomere



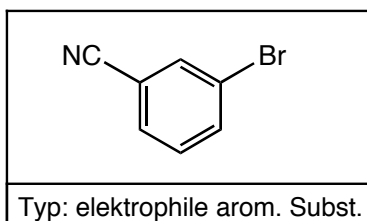
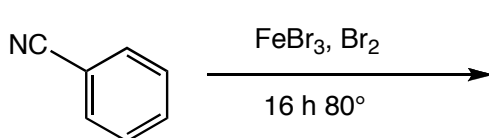
Typ: Metallhydrid-Reduktion

b)



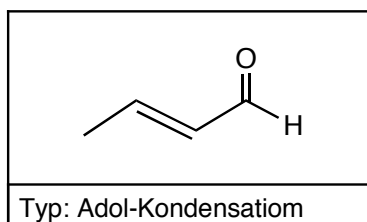
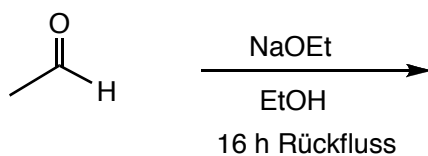
Typ: E2-Eliminierung

c)



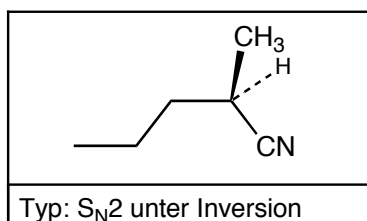
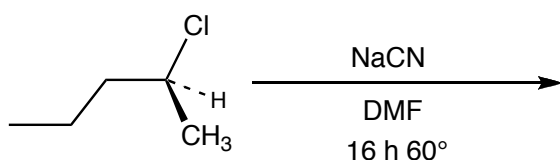
Typ: elektrophile arom. Subst.

d)



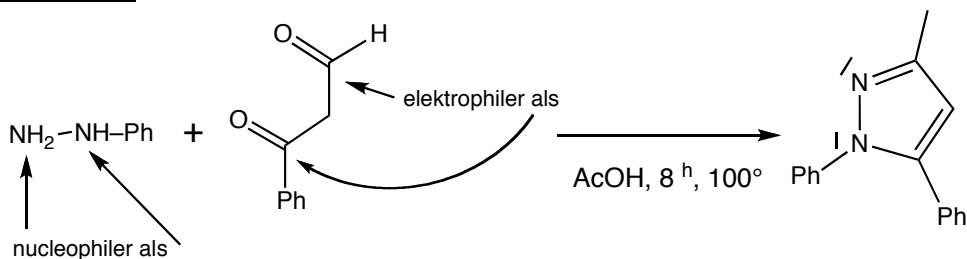
Typ: Adol-Kondensatim

e)

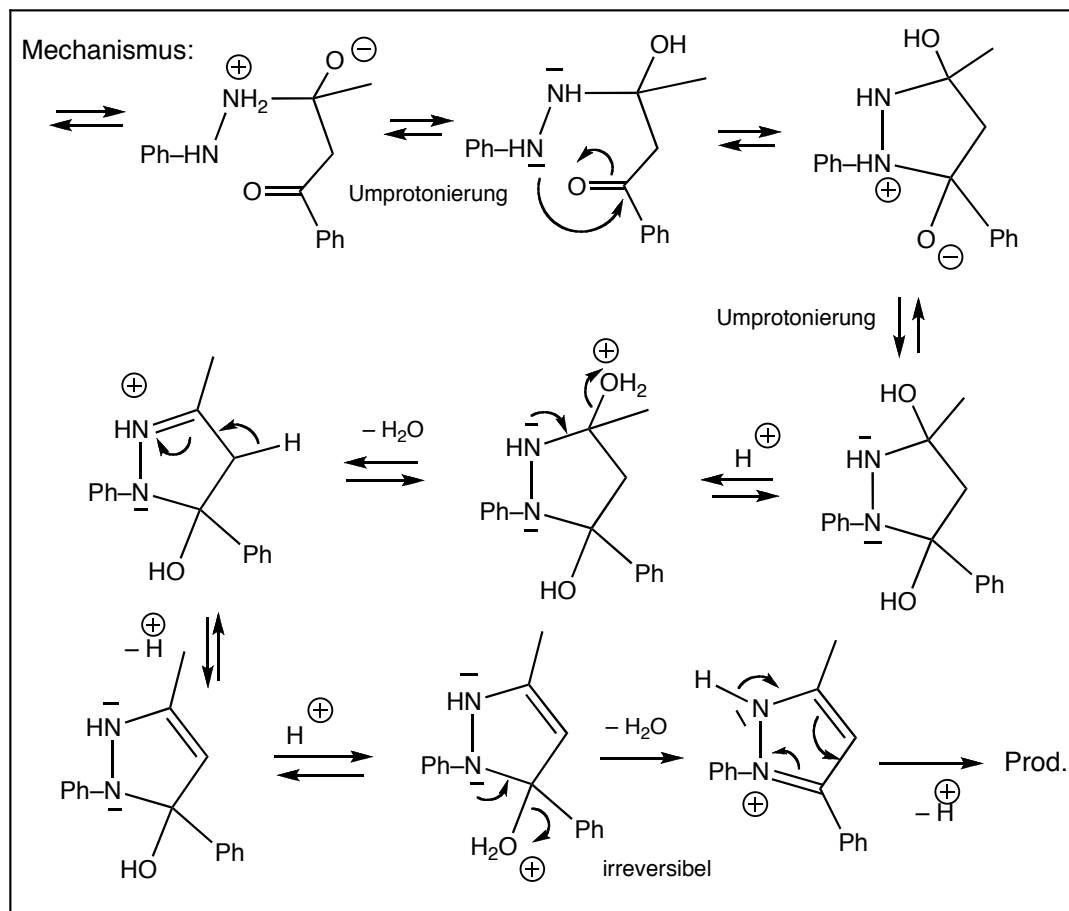
Typ: $\text{S}_{\text{N}}2$ unter Inversion

+ NaCl

Punkte Aufgabe 7

8. Aufgabe (a=8 Pkt, b=2 Pkt; total 10 Pkt)**8. Aufgabe**

Mechanismus:



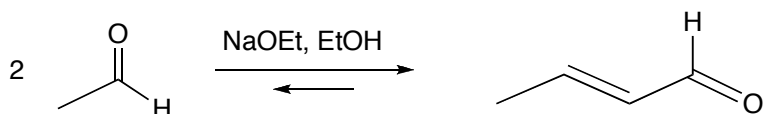
b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch?

ja: ☒nein: ☐

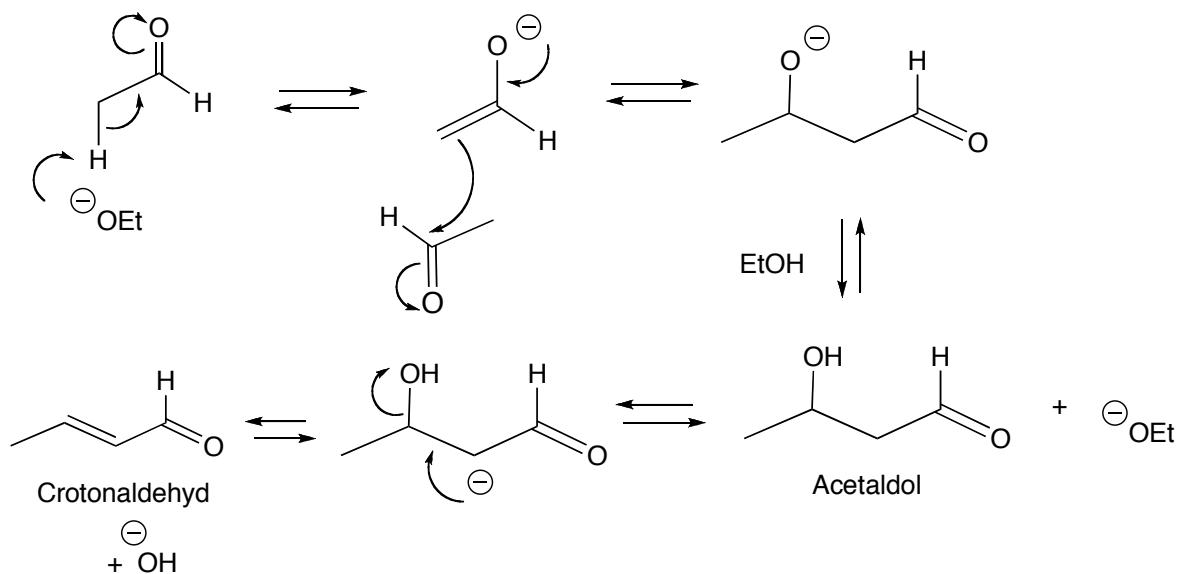
Begründung: Hückel-Regel ($4n + 2$) π -Elektronen in parallel zueinander stehenden p_z -Orbitalen ist erfüllt (dazu müssen beide N's sp^2 hybridisiert sein).

9. Aufgabe (a=4 Pkt, b=2x3 Pkt; total 10Pkt)

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Mechanismus: Aldolisierung mit anschließender Crotonisierung



b) Wie lautet die Regel von Saytzev? Geben Sie ein Anwendungsbeispiel !

Regel: Bei der E1-Eliminierung bildet sich bevorzugt das höher mit Alkylresten substituierte Olefin.

Anwendungsbeispiel:

