

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

## Basisprüfung Winter 2008

### Lösungen

### Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

*Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!*

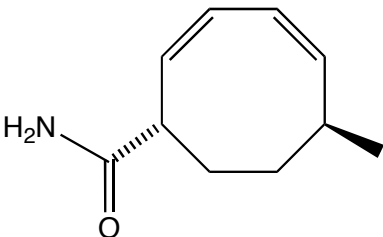
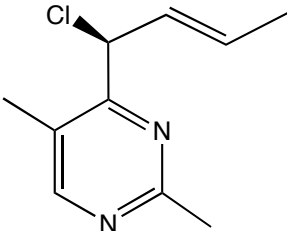
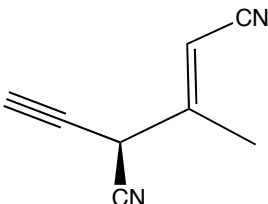
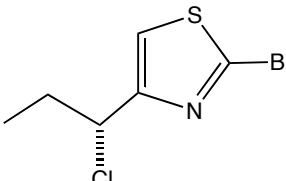
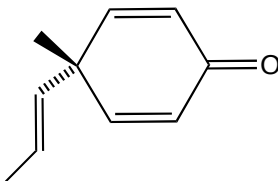
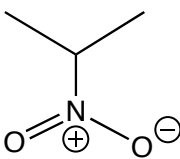
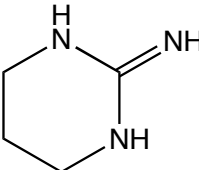
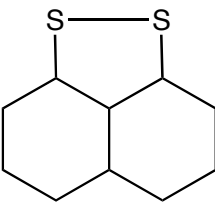
*Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.*

#### Bitte freilassen:

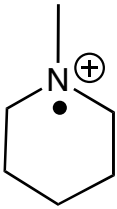
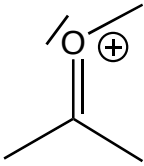
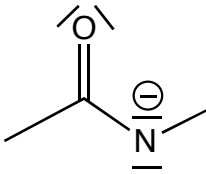
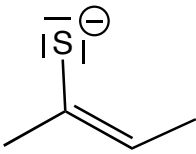
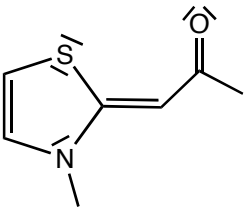
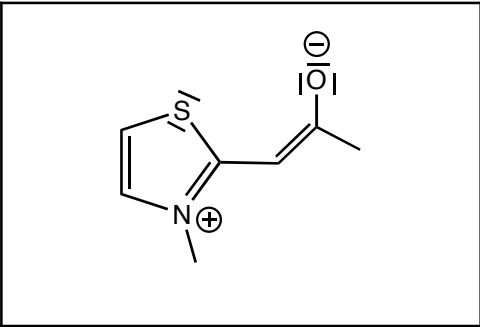
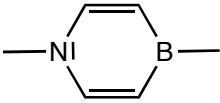
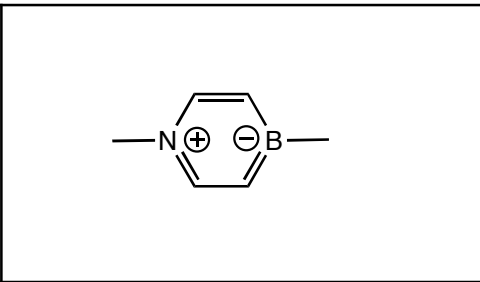
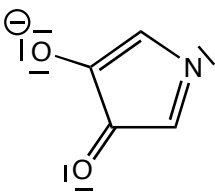
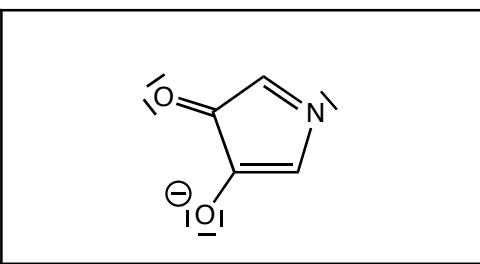
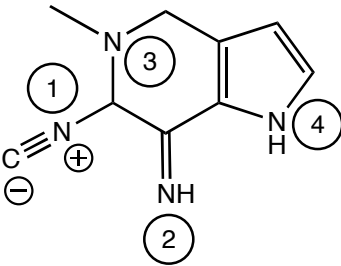
Teil OC I	Punkte (max 50)		Teil OCII	Punkte (max 50)
Aufgabe 1	9.5		Aufgabe 6	15
Aufgabe 2	5.5		Aufgabe 7	15
Aufgabe 3	12.5		Aufgabe 8	10
Aufgabe 4	16.5		Aufgabe 9	10
Aufgabe 5	6			
Total OC I	<b>50</b>		Total OC II	<b>50</b>
Note OC I	<b>6</b>		Note OC II	<b>6</b>
Note OC				<b>6</b>

**1. Aufgabe (9.5 Pkt)**

Zeichnen Sie die Strukturformeln (inkl. Stereochemie) von:

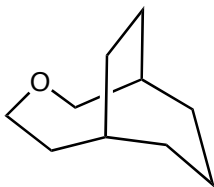
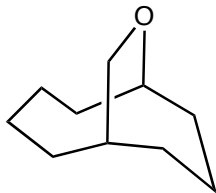
<p>a) 1 Pkt. (1S,2Z,4Z,6S)-6-Methyl-2,4-cyclooctadiencarboxamid</p> 		
<p>b) 1 Pkt. (S,E)-4-(1-Chlor-2-butenyl)-2,5-dimethylpyrimidin</p> 		
<p>c) 4.5 Pkt. Benennen Sie die folgenden Verbindungen nach IUPAC (wo erforderlich inkl. stereochemische Deskriptoren!)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>(S,E)-4-Ethynyl-3-methyl-2-pentendinitril</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(R)-2-Brom-4-(1-chlorpropyl)thiazol</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(E)-4-Methyl-4-(1-propenyl)-2,5-cyclohexadienon</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>Nitroverbindungen</p> </div> <div style="text-align: 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; display: inline-block;"></div>

**2. Aufgabe** (5 1/2 Pkt)

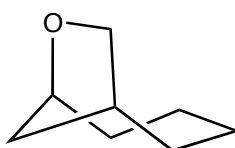
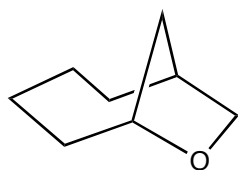
<p>a) 2 Pkt. Tragen Sie in den folgenden Lewisformeln die fehlenden Formalladungen ein:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">     </div>																	
<p>b) 1 1/2 Pkt. Zeichnen Sie mindestens je eine weitere möglichst gute Grenzstruktur der untenstehenden Verbindungen</p> <div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div data-bbox="236 674 480 880">  </div> <div data-bbox="576 618 1058 943">  </div> <div data-bbox="228 1043 448 1144">  </div> <div data-bbox="576 954 1058 1234">  </div> <div data-bbox="228 1290 443 1480">  </div> <div data-bbox="576 1245 1058 1507">  </div> </div>																	
<p>c) 2 Pkt. Geben Sie die Bindungsgeometrie und Hybridisierung an den nummerierten Atomen an.</p> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="margin-right: 20px;">  </div> <table border="0"> <thead> <tr> <th></th><th>Bindungsgeometrie</th><th>Hybridisierung</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>..... linear .....</td><td>..... sp + 2p .....</td></tr> <tr> <td>2</td><td>..... gewinkelt .....</td><td>..... sp<sup>2</sup> + p .....</td></tr> <tr> <td>3</td><td>..... trigonal pyramidal .....</td><td>..... sp<sup>3</sup> .....</td></tr> <tr> <td>4</td><td>..... trigonal planar .....</td><td>..... sp<sup>2</sup> + p .....</td></tr> </tbody> </table> </div>		Bindungsgeometrie	Hybridisierung	1	..... linear .....	..... sp + 2p .....	2	..... gewinkelt .....	..... sp <sup>2</sup> + p .....	3	..... trigonal pyramidal .....	..... sp <sup>3</sup> .....	4	..... trigonal planar .....	..... sp <sup>2</sup> + p .....		
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung															
1	..... linear .....	..... sp + 2p .....															
2	..... gewinkelt .....	..... sp <sup>2</sup> + p .....															
3	..... trigonal pyramidal .....	..... sp <sup>3</sup> .....															
4	..... trigonal planar .....	..... sp <sup>2</sup> + p .....															
Punkte Aufgabe 2		<div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; margin: 0 auto;"></div>															

**3. Aufgabe (12.5 Pkt)**

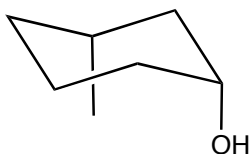
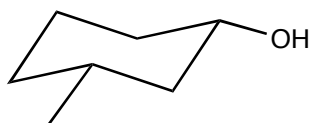
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor ?  
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



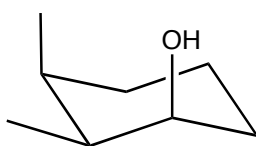
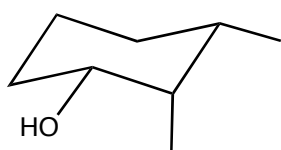
- ☐ Nicht Isomere  
☒ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☐ Enantiomere  
☐ identisch



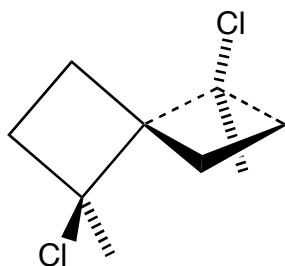
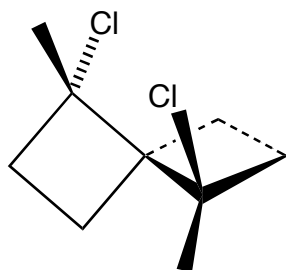
- ☐ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☒ Enantiomere  
☐ identisch



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



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



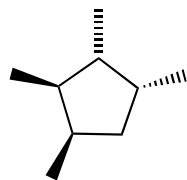
- ☐ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☒ Diastereoisomere  
☐ Enantiomere  
☐ identisch

Übertrag Aufgabe 3

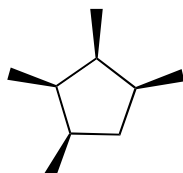
## Aufgabe 3 (Fortsetzung)

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

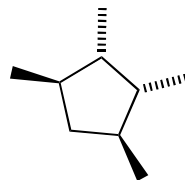
Welches ist die Beziehung zwischen a und d?



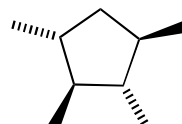
a



b



c



d

chiral

☒☐☐☒

achiral

☐☒☒☐

Enantiomere

☐

Moleküle a und d sind

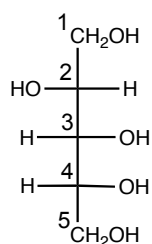
Diastereoisomere

☒

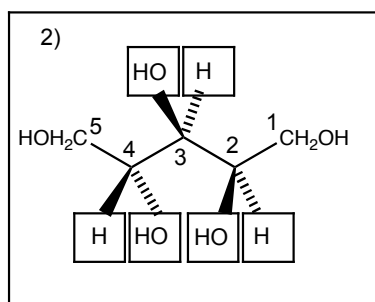
identisch

☐

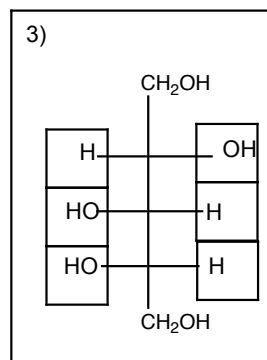
c) 4 1/2 Pkt. Die Fischerprojektion einer Sorbose ist unten angegeben.



Arabinitol



Perspektivformel



Enantiomeres

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

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 zur dargestellten Arabinitol enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

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

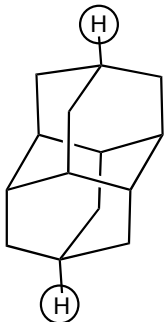
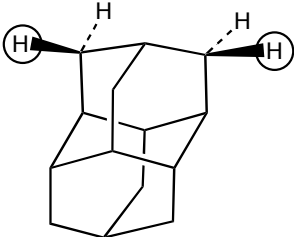
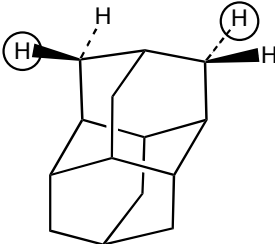
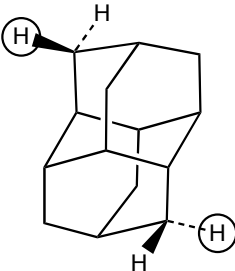
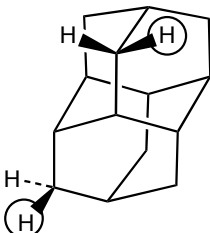
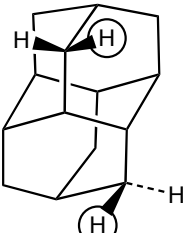
C2: R ☒ S ☐C4: R ☒ S ☐

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

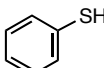
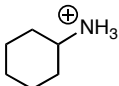
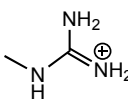
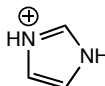
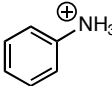
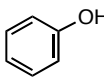
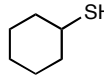
Antwort: 4 (2 Mesoformen und 1 Enantiomerenpaar)

Übertrag Aufgabe 3

## Aufgabe 3 (Fortsetzung).

d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?				
 ...homotop...	 ...enantiotop...	 ...homotop...		
 ...enantiotop...	 ...enantiotop...	 ...homotop...		
Punkte Aufgabe 3				

## 4. Aufgabe (16.5 Pkt)

a) 3 1/2 Pkt.      Geben Sie den pK <sub>s</sub> -Wert der folgenden Säuren an. (± 1 pK Einheit)								
								
a	b	c	d	e	f	g		
<div>7</div>	<div>10</div>	<div>13</div>	<div>7</div>	<div>5</div>	<div>10</div>	<div>10</div>		
Übertrag Aufgabe 4								

## Aufgabe 4 (Fortsetzung).

b) 5 Pkt.

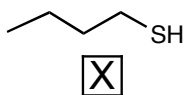
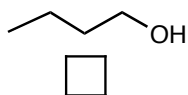
Welche der beiden Säuren ist stärker? (ankreuzen).

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

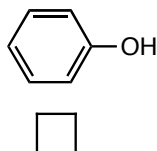
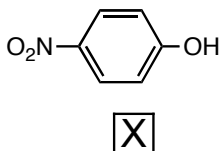
Wichtigste Effekte:

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.  $\sigma$ -Akzeptor = -I Effekt.
5.  $\pi$ -Akzeptor Effekt (-M).
6.  $\pi$ -Donor Effekt (+M).
7. Solvation (Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel).
8. Wasserstoffbrücken.

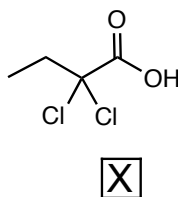
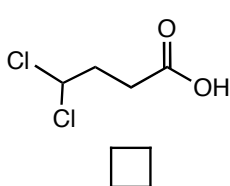
c)

wichtigster Effekt  
(1-8)

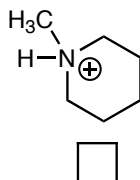
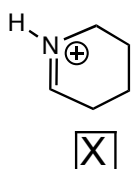
2



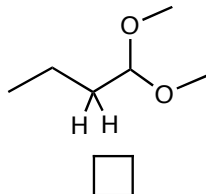
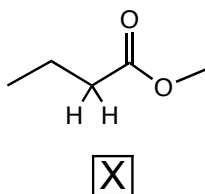
5



4



3

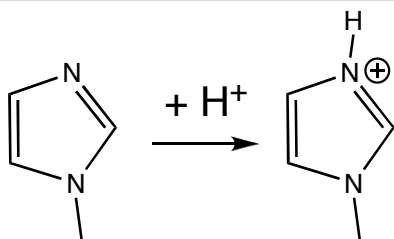


5

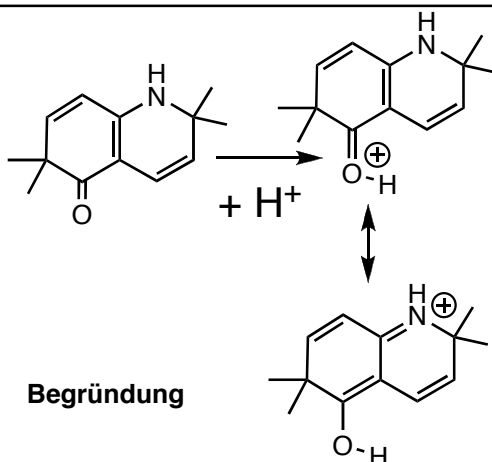
Übertrag Aufgabe 4

## 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**

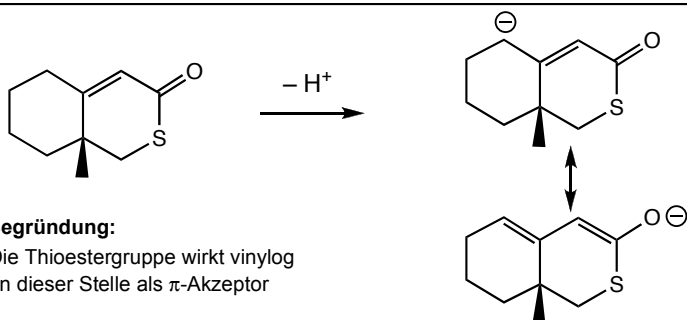
Protonierung am N mit der Methylgruppe würde die Aromatizität des Imidazolrings aufheben.

**Begründung**

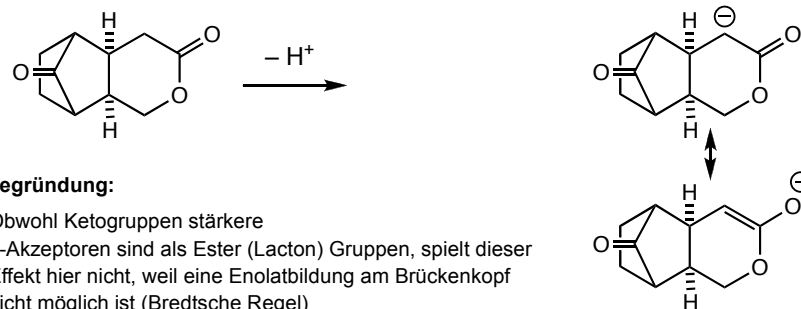
Bei Protonierung am O bleibt die Resonanzstabilisierung erhalten (vinyloges Amid).

- d) 4 Pkt. An welcher Stelle werden die untenstehenden Moleküle **deprotoniert**?

Zeichnen Sie die konjugate Base und begründen Sie ihre Antwort.

**Begründung:**

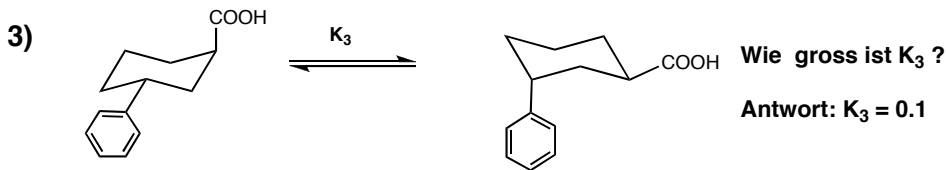
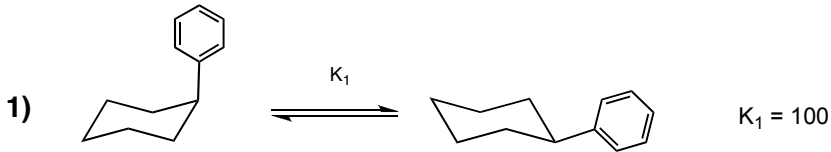
Die Thioestergruppe wirkt vinylog an dieser Stelle als  $\pi$ -Akzeptor

**Begründung:**

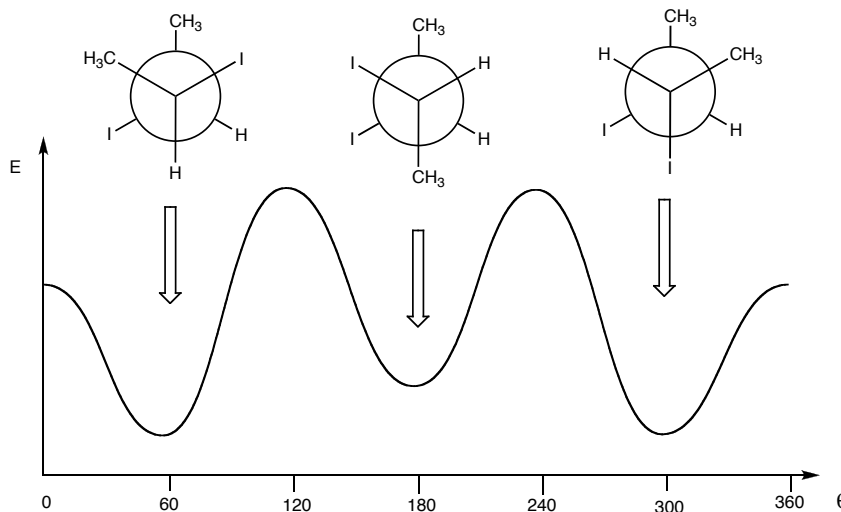
Obwohl Ketogruppen stärkere  $\pi$ -Akzeptoren sind als Ester (Lacton) Gruppen, spielt dieser Effekt hier nicht, weil eine Enolatbildung am Brückenkopf nicht möglich ist (Bredtsche Regel)

Punkte Aufgabe 4



**5. Aufgabe** (6 Pkt)a) 2 Pkt. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante  $K_2$ ?

b) 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von (2S,3S)-2,3-Diiodbutan in der Newman-Projektion. Zeichnen Sie qualitativ ein Energieprofil  $[E(\theta)]$  der Rotation um die C(2)-C(3) Bindung ( $\theta$  = 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). Iod ist etwas doppelt so gross wie Methyl.



c) 2 Pkt. Eine Gleichgewichtsreaktion hat bei 300 K eine Gleichgewichtskonstante von  $K=0.1$ .

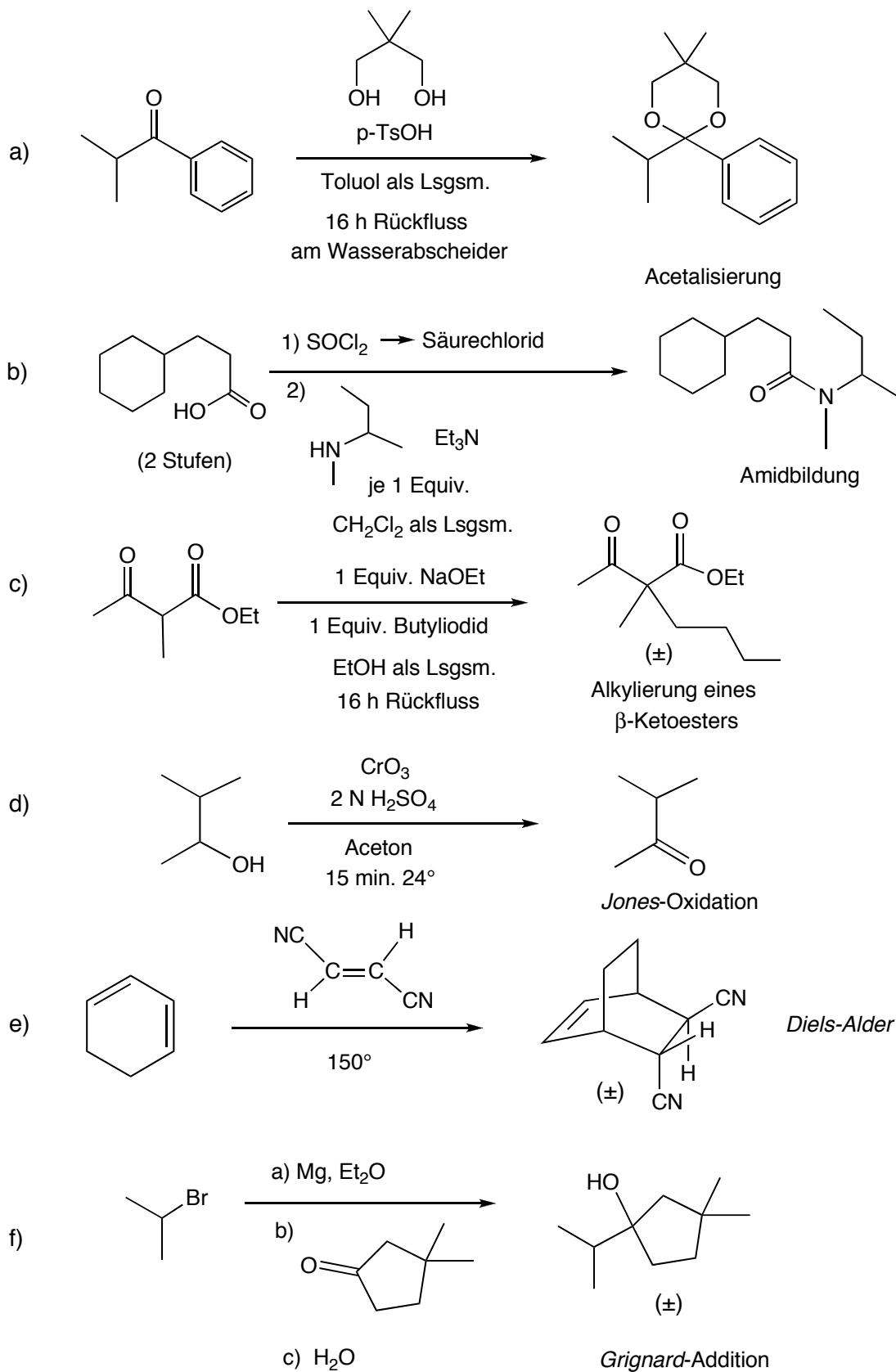
Die Reaktionsenthalpie beträgt  $\Delta H^\circ_R = -21.3 \text{ kJ/mol}$ .

c1) Wie gross ist die Reaktionsentropie  $\Delta S^\circ_R$ ? **Antwort...-90 J/(mol·K)**

c2) Müssen Sie abkühlen oder heizen, damit die Gleichgewichtskonstante etwa bei  $K=1.0$  zu liegen kommt? **Antwort: Abkühlen ☒ Heizen ☐.**

c3) Schätzen Sie in einer Übersichtsrechnung um wieviel °C man die Temperatur verändern müsste um  $K=1.0$  zu erhalten.

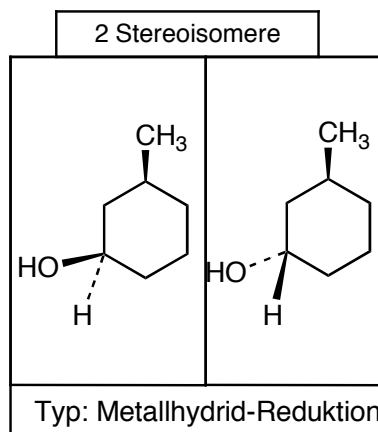
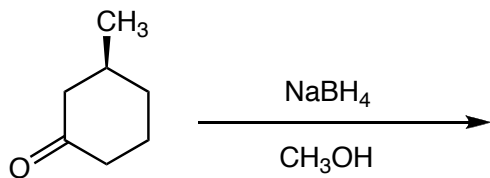
**Antwort:  $\Delta T$  ca.. - 63.°C**

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

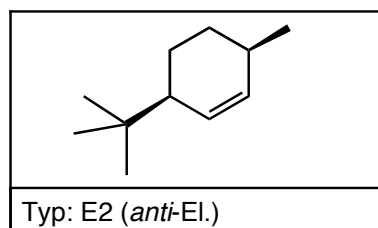
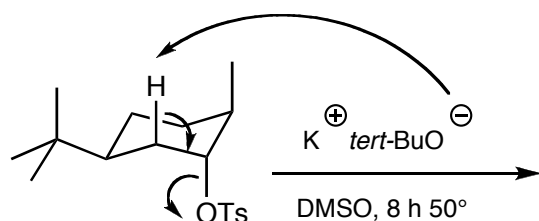
**7. Aufgabe** (a-e=je 3 Pkt; Struktur: 2.5 Pkt, Typ: 0.5 Pkt; total 15 Pkt)

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

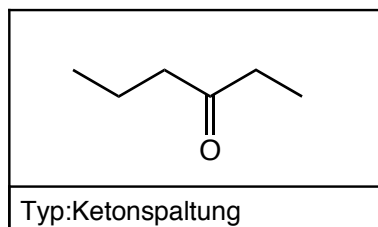
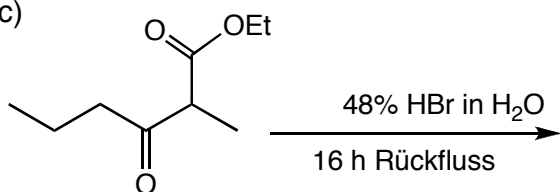
a)



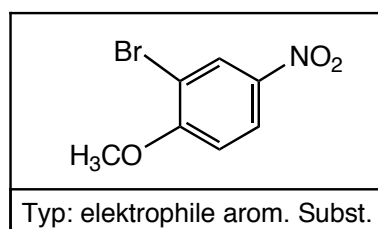
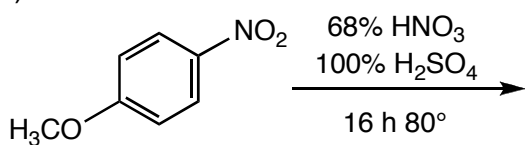
b)



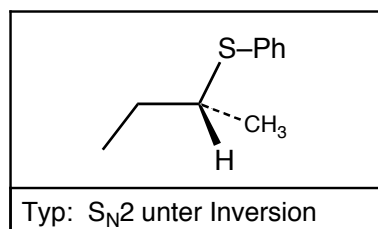
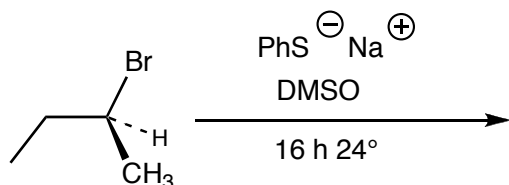
c)



d)



e)

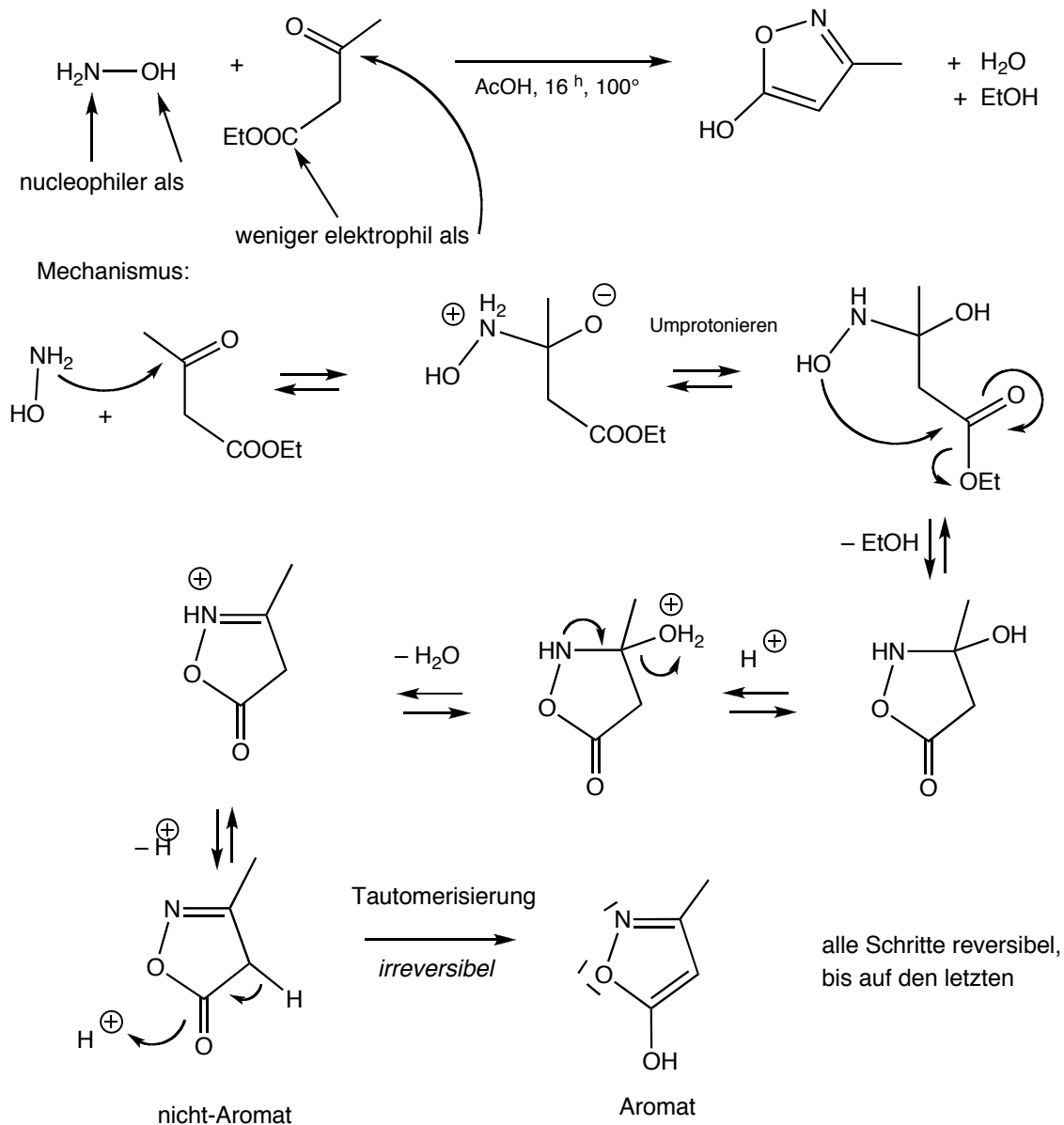


Punkte Aufgabe 7



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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



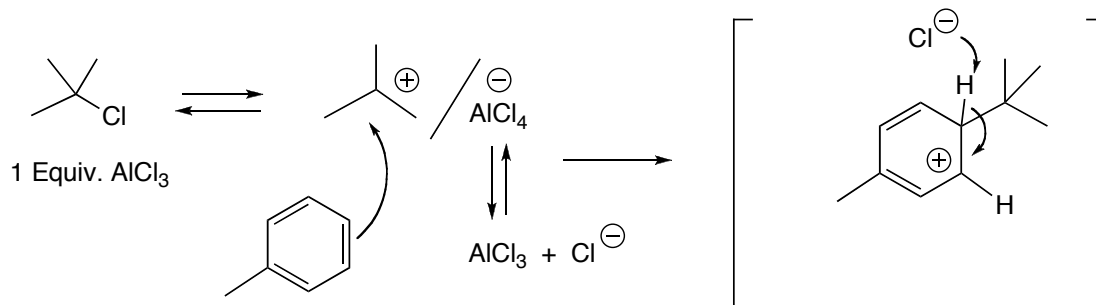
b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch?

ja: ☒nein: ☐Begründung:Falls beide Heteroatome  $sp^2$ -hybridisiert: *Hückel*-Bedingungen erfülltIm  $\pi$ -System befinden sich 6  $p_z$ -Elektronen:  $(4n + 2)$ , d. h. es handelt sich um *Hückel*-Aromat( das lone-pair am N und eines am O befinden sich in der zum  $\pi$ -System orthogonalen Substituentenebene und zählen nicht für *Hückel*-Regel)

Punkte Aufgabe 8

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Die Methylgruppe ist aktivierend und *o* / *p*-dirigierend  
aus sterischen Gründen entsteht praktisch nur das *para*-Produkt

Antwort: *Friedel-Crafts*-Alkylierung

b) Saytzev-Regel: bei einer E1-Eliminierung (z.B. säurakat. Eliminierung) entsteht bevorzugt das thermodynamisch stabilere, höher substituierte Olefin.

Anwendungsbeispiel:

