

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

Basisprüfung Sommer 2008

Lösungen

Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

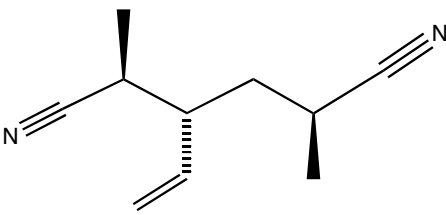
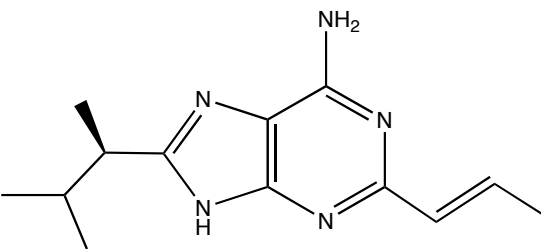
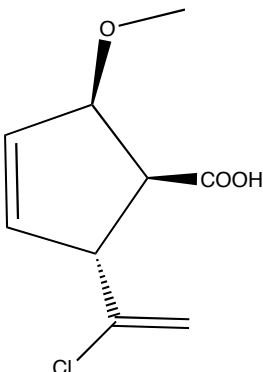
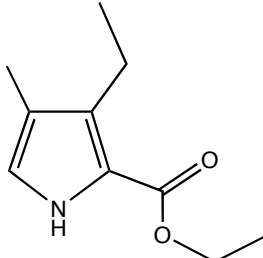
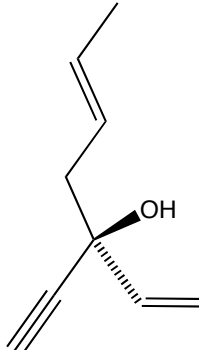
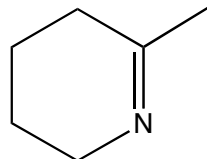
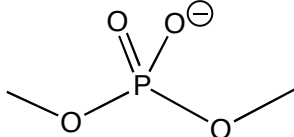
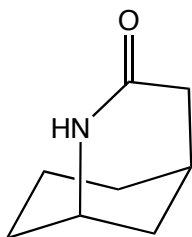
Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!

Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.

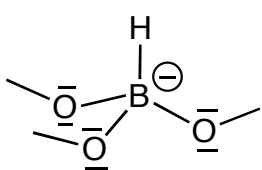
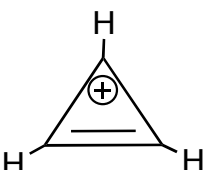
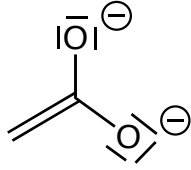
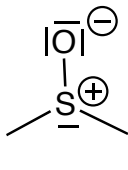
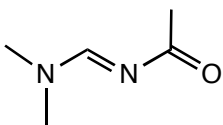
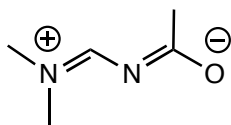
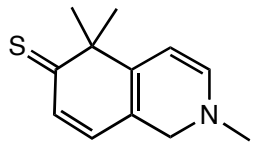
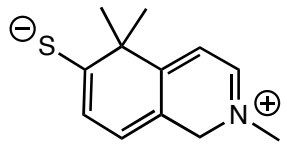
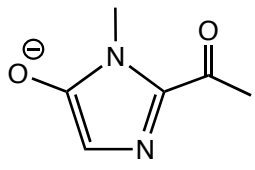
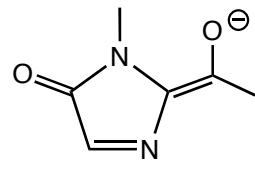
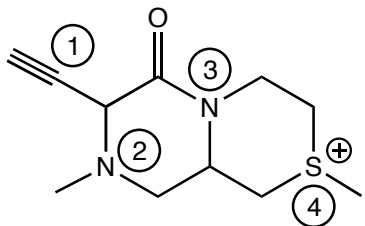
Bitte freilassen:

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	50		Total OC II	50
Note OC I	6		Note OC II	6
Note OC				6

1. Aufgabe (9.5 Pkt)

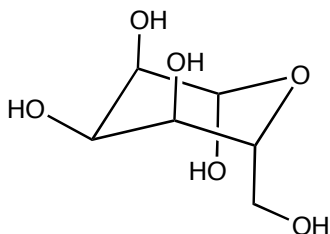
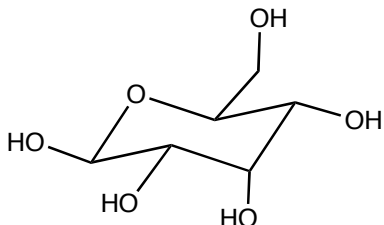
<p>a) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformeln (inkl. Stereochemie) von: (2S,3S,5S)-2,5-Dimethyl-3-vinylhexandinitril</p> 	
<p>b) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformeln (inkl. Stereochemie) von: (R,E)-8-(1,2-Dimethylpropyl)-2-(prop-1-enyl)-adenin</p> 	
<p>c) 4.5 Pkt. Benennen Sie die folgenden Verbindungen 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>(1S,2R,5R)-2- (1-Chlorethenyl)- 5-methoxycyclopent-3- encarbonsäure</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>3-Ethyl-4-methyl- pyrrol-2-carbonsäure ethylester</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(S,E)-3-Ethynylhepta-1,5- dien-3-ol</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>.....Imine (Ketimine).....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>.....Phosphodiester.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>...Lactame...</p> </div> </div>	<p style="text-align: right;">Punkte Aufgabe 1</p> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; margin-left: auto;"></div>

2. Aufgabe (5 1/2 Pkt)

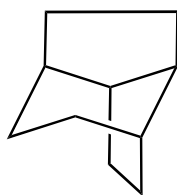
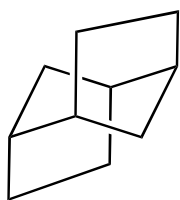
<p>a) 2 Pkt. Tragen Sie in den folgenden Lewisformeln die fehlenden Formalladungen ein:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">     </div>																	
<p>b) 1 1/2 Pkt. Zeichnen Sie mindestens je eine weitere möglichst gute Grenzstruktur der untenstehenden Verbindungen</p> <div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </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;">  <table style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th></th><th>Bindungsgeometrie</th><th>Hybridisierung</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>..... linear</td><td>..... sp + 2 p</td></tr> <tr> <td>2</td><td>..... trigonal pyramidal</td><td>..... sp³</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>		Bindungsgeometrie	Hybridisierung	1 linear sp + 2 p	2 trigonal pyramidal sp ³	3 trigonal planar sp ² + p	4 trigonal pyramidal sp ³		
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung															
1 linear sp + 2 p															
2 trigonal pyramidal sp ³															
3 trigonal planar sp ² + p															
4 trigonal pyramidal sp ³															
Punkte Aufgabe 2		<div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 0 auto;"></div>															

3. Aufgabe (12.5 Pkt)

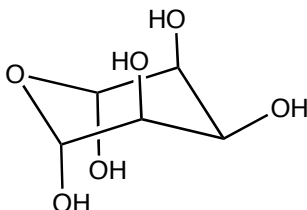
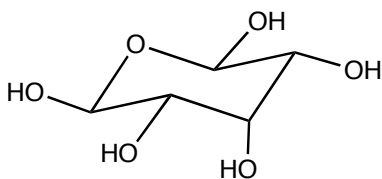
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor?
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



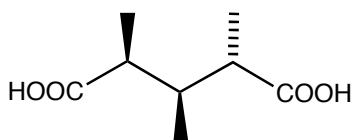
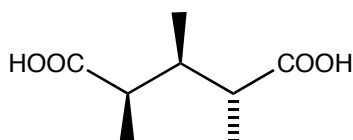
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☒ Enantiomere
☐ identisch



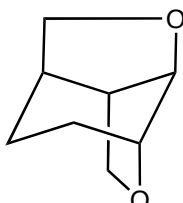
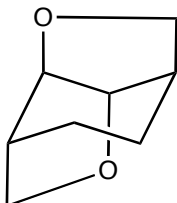
- ☐ Nicht Isomere
☒ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch



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



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

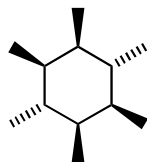


- ☐ Nicht Isomere
☒ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch

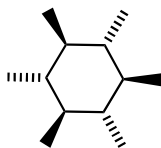
Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

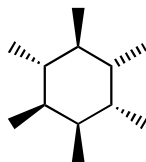
b) 2 Pkt. Welche der angegebenen Moleküle sind chiral?
Welches ist die Beziehung zwischen a und d?



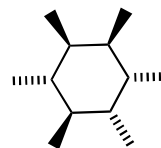
a



b



c



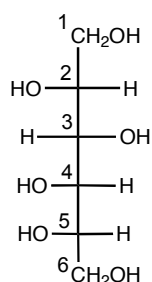
d

chiral ☐☐☒☒achiral ☒☒☐☐Enantiomere ☐

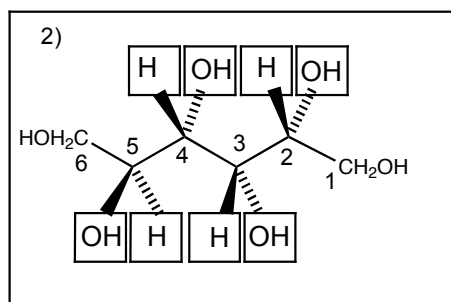
Moleküle a und d sind

Diastereoisomere ☒identisch ☐

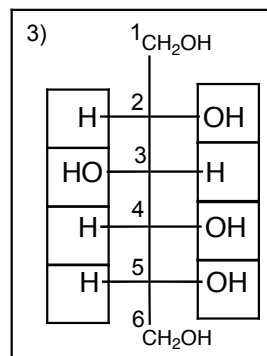
c) 5 Pkt. Die Fischerprojektion eines Glucitols ist unten angegeben.



Glucitol



Perspektivformel



Enantiomeres

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

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 Glucitol enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

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

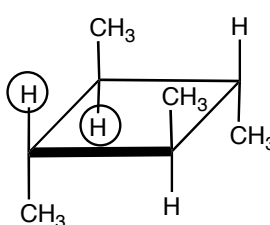
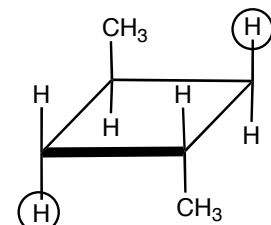
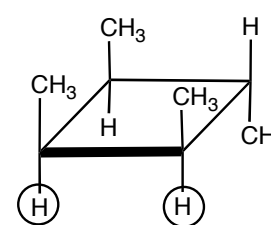
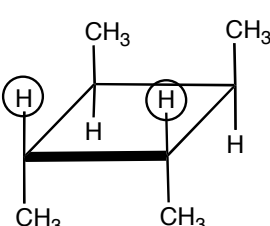
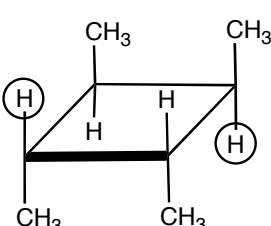
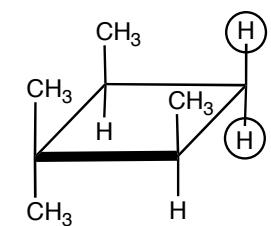
C2: R ☒ S ☐ C4: R ☐ S ☒

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

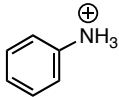
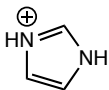
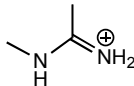
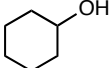

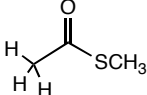
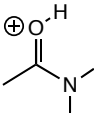
10 (2 Mesoformen und 4 Enantiomerenpaare)

Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung).

d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?				
				
homotop	enantiotop	diastereotop		
				
enantiotop	enantiotop	diastereotop		
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		
4.7	7	12	16	11	20	0		
Übertrag Aufgabe 4								

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

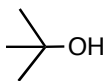
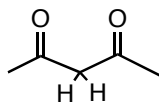
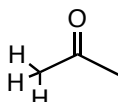
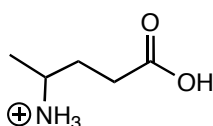
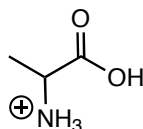
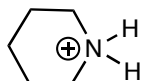
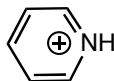
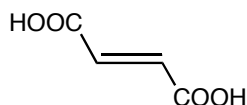
b) 5 Pkt.

Welche der beiden Säuren ist stärker? (ankreuzen).

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

Wichtigste Effekte:

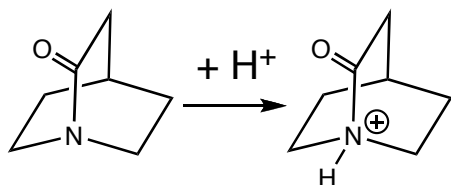
1. Elektronegativität des direkt an das Proton gebunden Atoms.
2. Atomgröße/Polarisierbarkeit des direkt an das Proton gebunden Atoms.
3. Hybridisierung des durch Deprotonierung entstehenden lone pairs
4. σ -Akzeptor = -I Effekt.
5. π -Akzeptor Effekt (-M).
6. π -Donor Effekt (+M).
7. Solvation (Wechselwirkung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

wichtigster Effekt
(1-8)☒☐☒☐☐☒☐☒☒☐

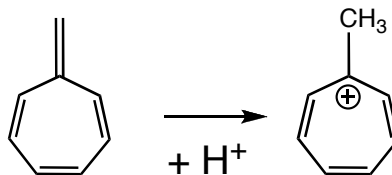
Übertrag Aufgabe 4

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

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

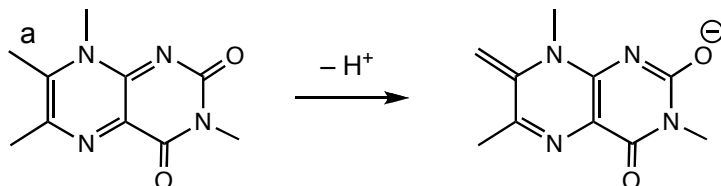
**Begründung**

In diesem Amid ist die Konjugation zwischen Stickstoff lone-pair und Carbonylgruppe wegen der orthogonalen Geometrie unmöglich. Deshalb wird dieses Amid ausnahmsweise am N protoniert.

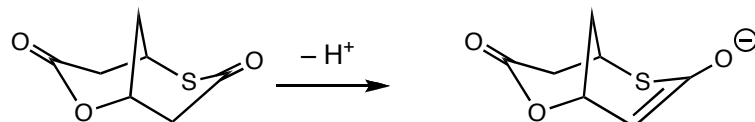
**Begründung**

Durch Protonierung am terminalen C der exocyclischen Doppelbindung entsteht ein aromatisches Tropylium Kation.

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

**Begründung:**

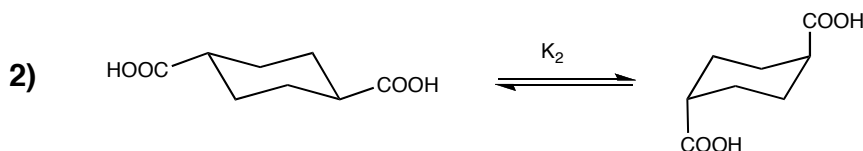
Die durch die Deprotonierung an der Methylgruppe a entstehende Ladung kann bis auf den Amidsauerstoff delokalisiert werden, bei den anderen Methylgruppen geht das nicht.

**Begründung:**

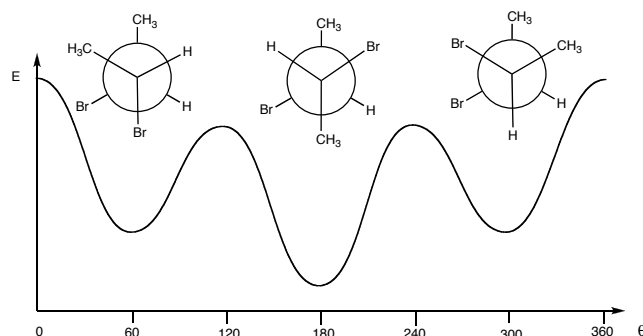
Beide Enolate könnten gebildet werden, ohne die Bredtsche Regel zu verletzen. Thiolactone (pK_a ca 20) haben einen stärkeren π -Akzeptor Effekt als Lactone (pK_a ca 25).

Punkte Aufgabe 4

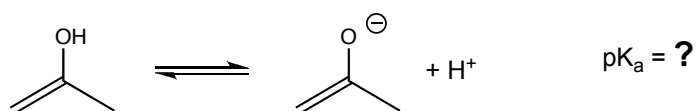
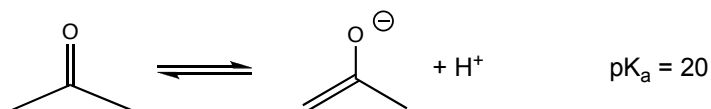


5. Aufgabe (6 Pkt)a) 2 Pkt. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante K_2 ?Wie gross ist K_2 ? Antwort: $K_2 = 0.01$

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. Aceton (2-Propanon) liegt bei Raumtemperatur in unpolaren Lösungsmitteln nur zu sehr geringem Anteil als Enol vor. Spektroskopische Messungen (im Lösungsmittel CH_3CN) ergaben ein Verhältnis Keton : Enol von 100'000'000 : 1.

Was ist der pK_a -Wert der Enolform in Acetonitril? Antwort: $\text{pK}_a(\text{Enol}) = 12$

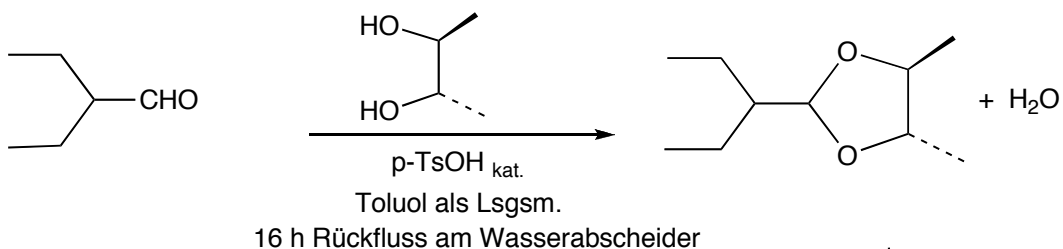
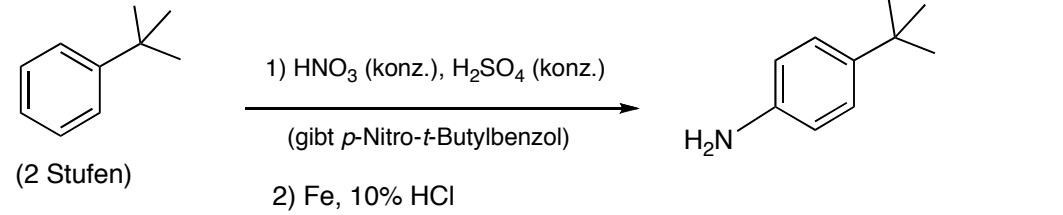
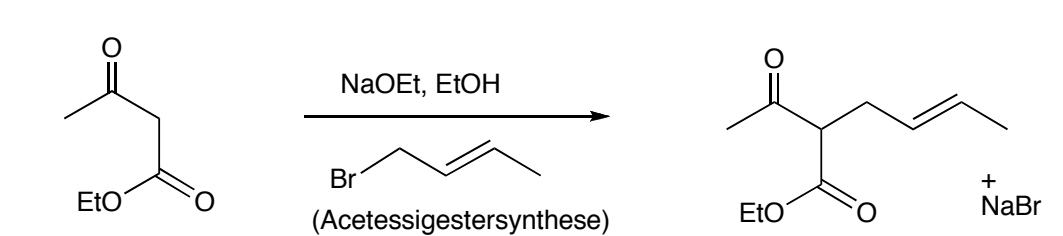
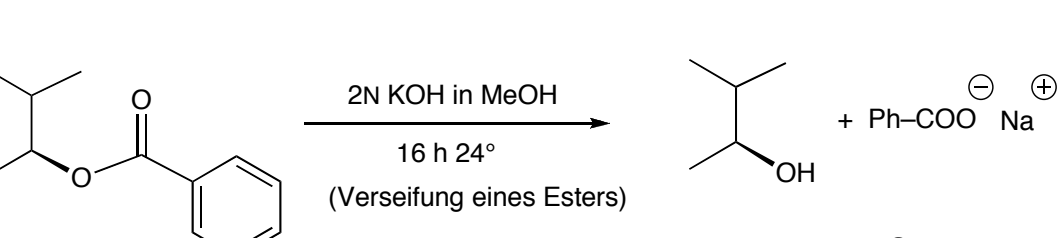
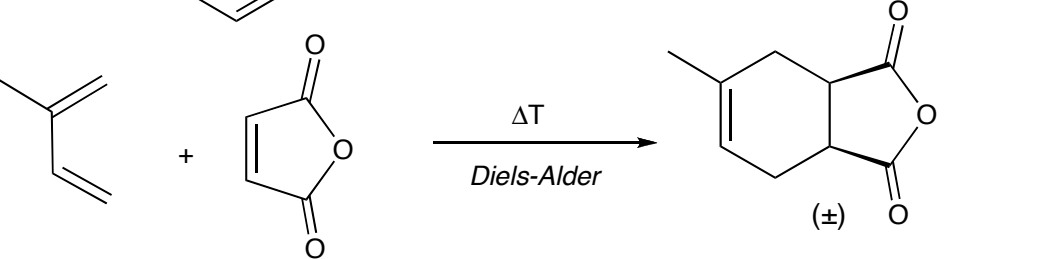
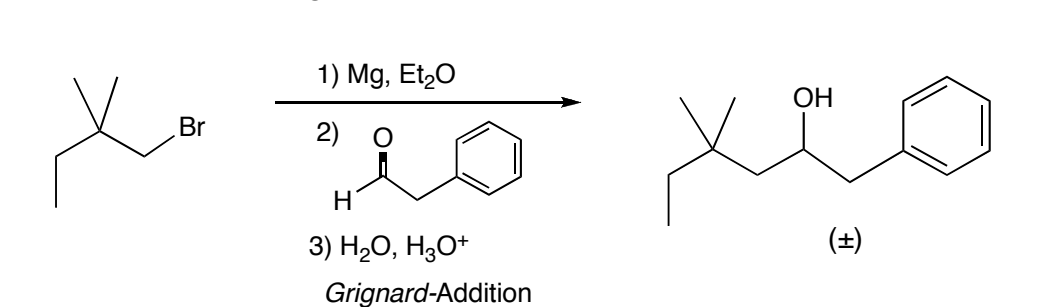
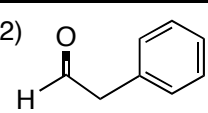
Da Keton und Enol dieselbe konjugate Base haben, muss $\text{pK}_a(\text{Enol}) = \text{pK}_a(\text{Keton}) - \text{pK}_E$ gelten. $\text{pK}_E = -\log K_E = 8$, da $K_E = [\text{Enol}]/[\text{Keton}] = 10^{-8}$

Punkte Aufgabe 5

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

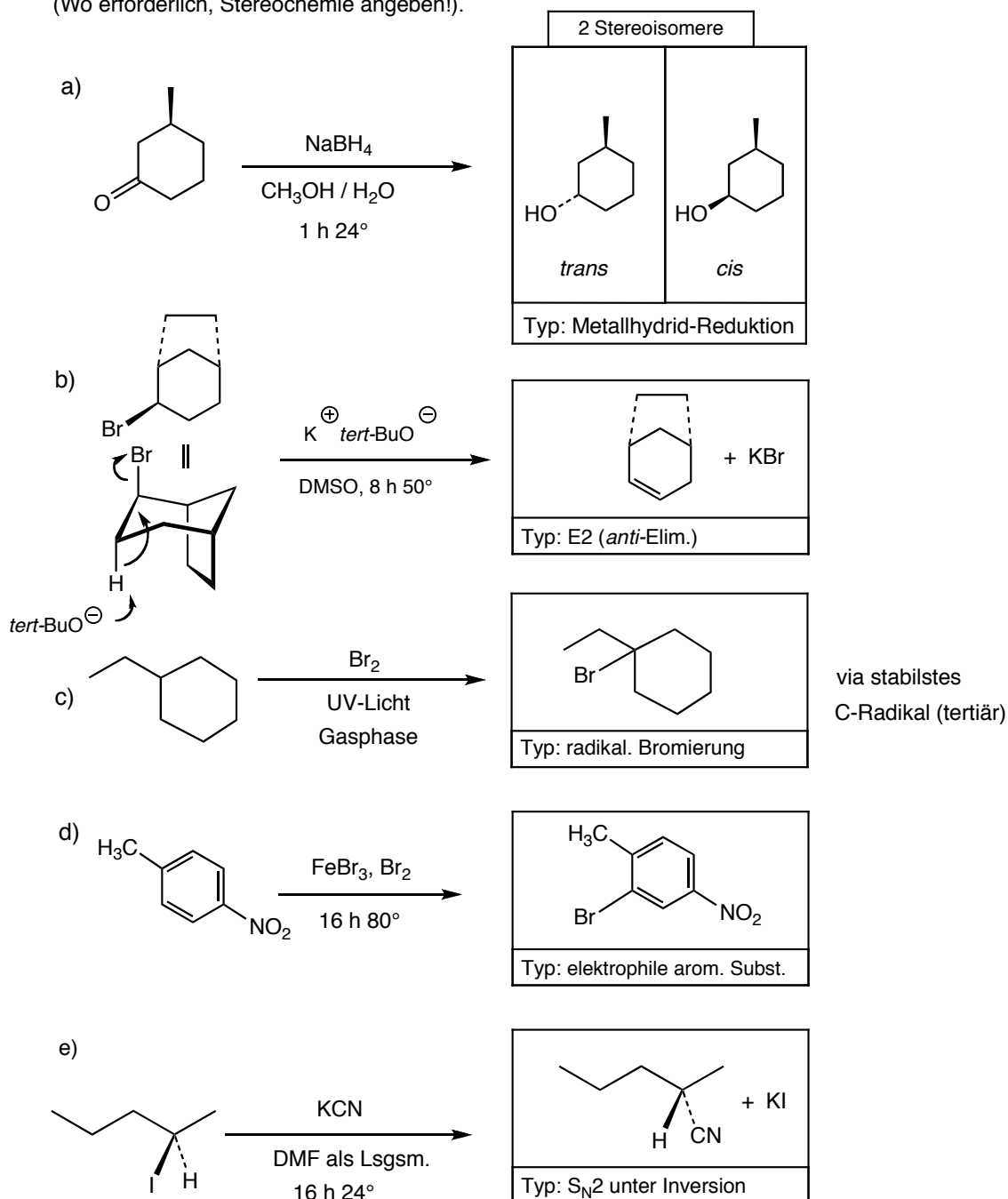
Wie würden Sie die nachstehenden Umwandlungen durchführen? Geben Sie **alle** benötigten Reagenzien, Lösungsmittel und allenfalls Katalysatoren an!

Bemerkung: eine Stufe beinhaltet auch die entsprechende Aufarbeitung!

- a) 
p-TsOH_{kat.}
Toluol als Lsgsm.
16 h Rückfluss am Wasserabscheider
- b) 
(2 Stufen)
1) HNO₃ (konz.), H₂SO₄ (konz.)
(gibt p-Nitro-*t*-Butylbenzol)
2) Fe, 10% HCl
- c) 
NaOEt, EtOH
Br-CH₂-CH=CH-CH₂-CH₃
(Acetessigestersynthese)
- d) 
2N KOH in MeOH
16 h 24°
(Verseifung eines Esters)
- e) 
 ΔT
Diels-Alder
(±)
- f) 
1) Mg, Et₂O
2) 
3) H₂O, H₃O⁺
Grignard-Addition
(±)

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

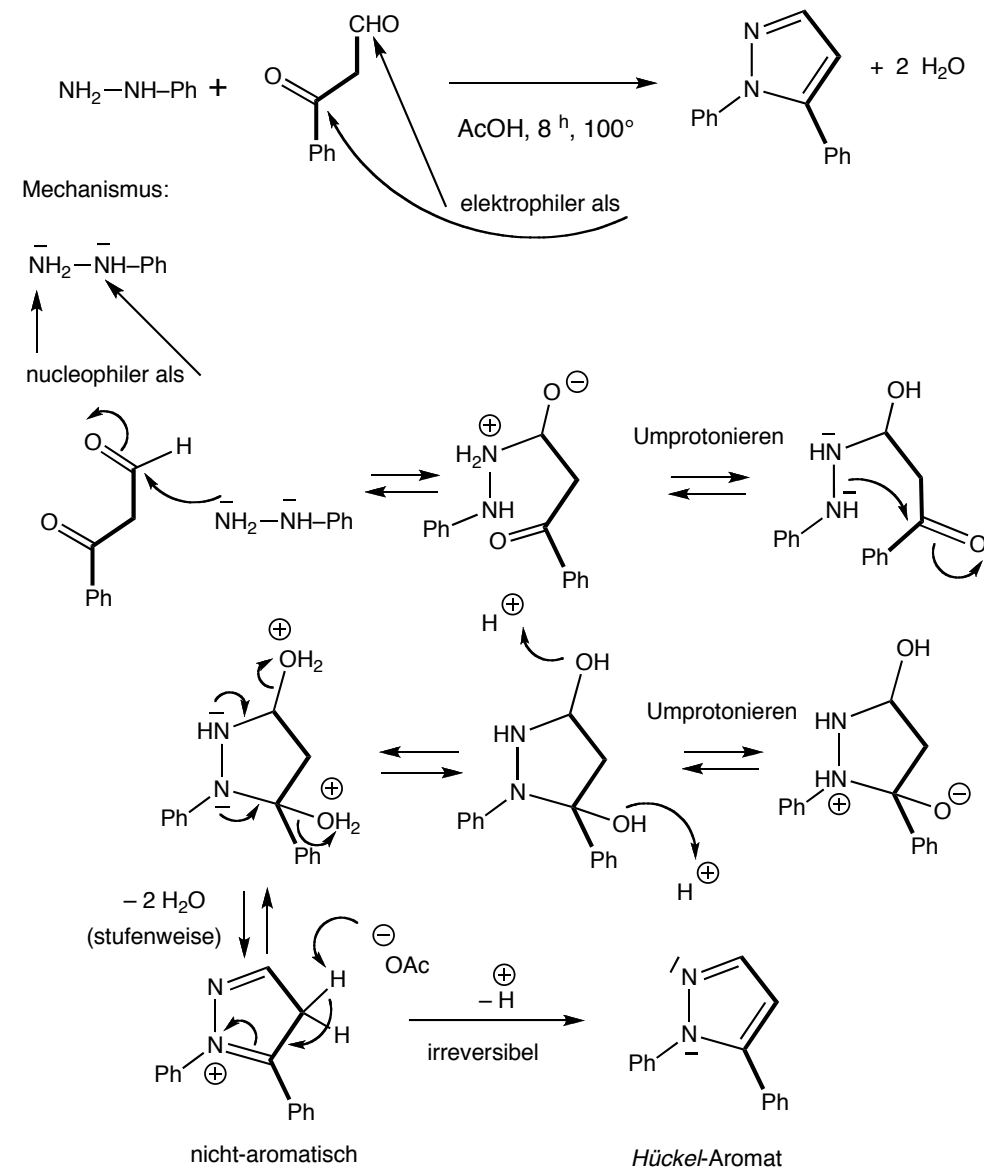
Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den folgenden Umsetzungen und um welchen Reaktionstyp, bzw. um welche Namensreaktion handelt es sich dabei? (Wo erforderlich, Stereochemie angeben!).



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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!

8 + 2 Pte.
 ↑ ↑
 a) b)

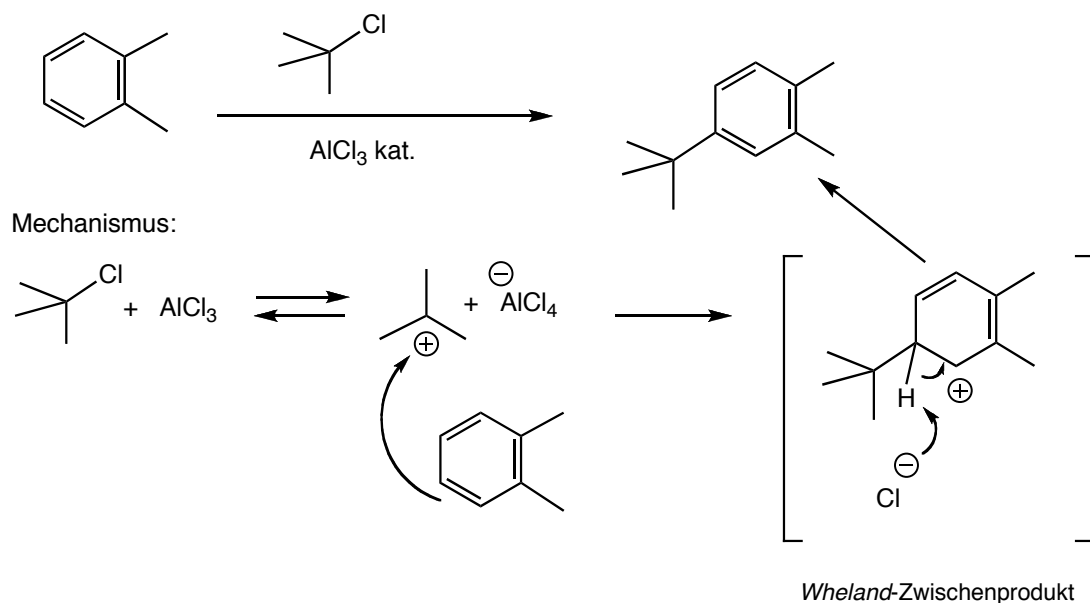
b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch? ja: ☒ nein: ☐

Begründung: ununterbrochene cyclische Anordnung von (5) parallelen p_z-Orbitalen, in welchen sich 2n + 4 = 6 π-Elektronen befinden.

Punkte Aufgabe 8

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Namens-Reaktion: *Friedel-Crafts-Alkylierung*

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

Regel: Bei einer E1-Eliminierung wird bevorzugt das thermodynamisch stabilere, höher substituierte Olefin gebildet.

Anwendungsbeispiel:

