

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

Basisprüfung Herbst 2006

Lösungen

Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Variante 1)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!

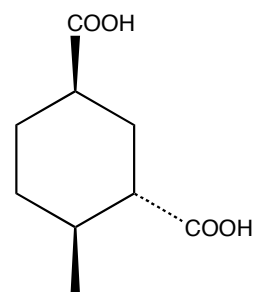
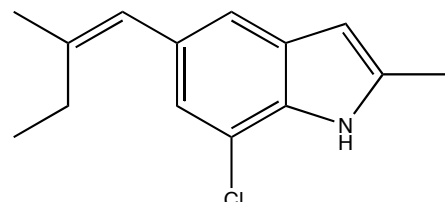
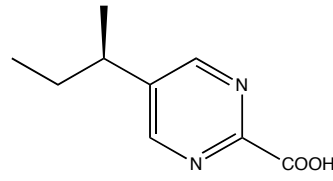
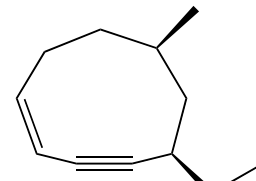
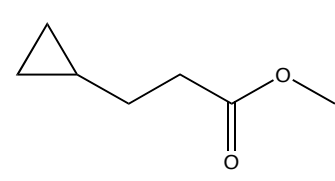

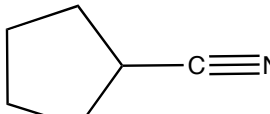
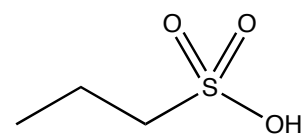
Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.

Bitte freilassen:

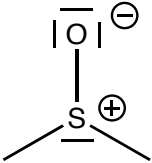
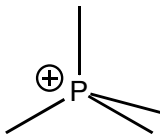
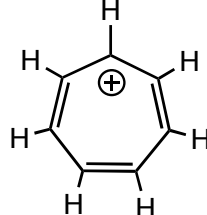
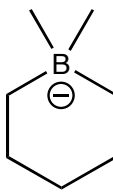
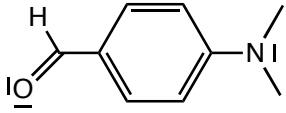
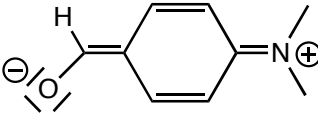
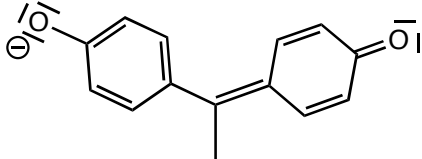
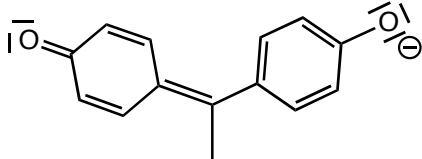
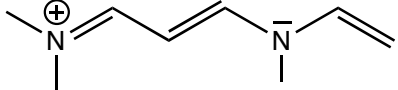
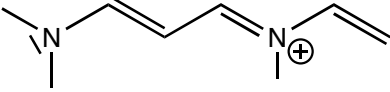
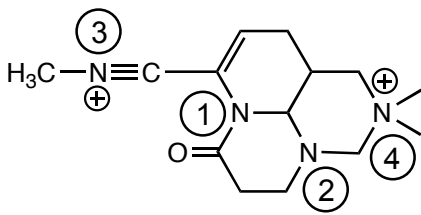
Teil OC I	Punkte (max 50)		Teil OCII	Punkte (max 50)
Aufgabe 1	10		Aufgabe 6	15
Aufgabe 2	7		Aufgabe 7	15
Aufgabe 3	13		Aufgabe 8	10
Aufgabe 4	14		Aufgabe 9	10
Aufgabe 5	6			
Total OC I	50		Total OC II	50
Note OC I	6		Note OC II	6
Note OC				6

1. Aufgabe (10 Pkt)

Zeichnen Sie die Strukturformeln (inkl. Stereochemie) von:

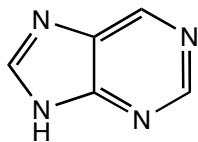
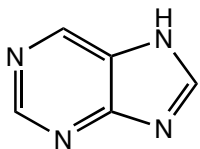
<p>a) 1 Pkt. (1<i>R</i>,3<i>S</i>,4<i>S</i>)-4-Methylcyclohexan-1,3-dicarbonsäure</p> 	
<p>b) 1.5 Pkt. (Z)-7-Chlor-2-methyl-5-(2-methyl-1-butenyl)-indol</p> 	
<p>c) 4.5 Pkt. Benennen Sie die folgenden Verbindungen nach IUPAC (wo erforderlich inkl. stereochemische Deskriptoren !)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>(<i>R</i>)-5-(1-Methylpropyl)- pyrimidin-2-carbonsäure</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(5<i>R</i>,7<i>R</i>,<i>Z</i>)-5-Ethyl-7- methylcyclonon-1-en-3-in</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>3-Cyclopropylpropansäure methylester</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>Chinone...</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Nitrile</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Sulfonsäuren</p> </div> </div>	
Punkte Aufgabe 1	

2. Aufgabe (7 Pkt)

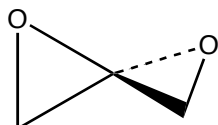
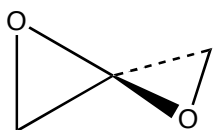
<p>a) 2 Pkt. Tragen Sie in den folgenden Lewisformeln die fehlenden Formalladungen ein:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">     </div>																	
<p>b) 3 Pkt. Zeichnen Sie mindestens je eine weitere möglichst gute Grenzstruktur der untenstehenden Verbindungen</p> <div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div>  </div> <div>  </div> <div>  </div> <div>  </div> <div>  </div> <div>  </div> </div>																	
<p>c) 2 Pkt. Geben Sie die Bindungsgeometrie und Hybridisierung an den nummerierten Zentren an.</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <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>trigonal planar</td><td>sp²</td></tr> <tr> <td>2</td><td>trigonal pyramidal</td><td>sp³</td></tr> <tr> <td>3</td><td>linear</td><td>sp</td></tr> <tr> <td>4</td><td>tetraedrisch</td><td>sp³</td></tr> </tbody> </table> </div>		Bindungsgeometrie	Hybridisierung	1	trigonal planar	sp ²	2	trigonal pyramidal	sp ³	3	linear	sp	4	tetraedrisch	sp ³		
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung															
1	trigonal planar	sp ²															
2	trigonal pyramidal	sp ³															
3	linear	sp															
4	tetraedrisch	sp ³															
Punkte Aufgabe 2		<div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; display: inline-block;"></div>															

3. Aufgabe (13 Pkt)

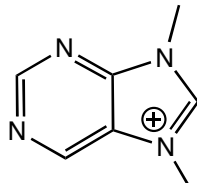
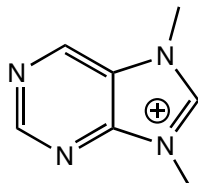
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor ?
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



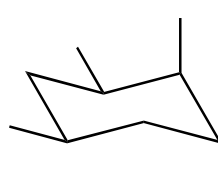
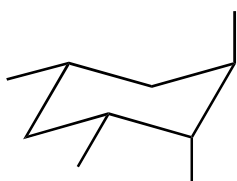
- ☐ Nicht Isomere
☒ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch



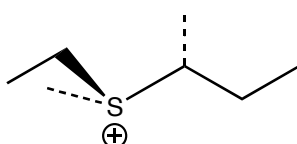
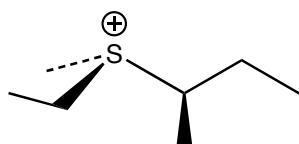
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☒ Enantiomere
☐ identisch



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



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



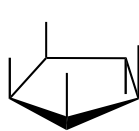
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☒ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch

Übertrag Aufgabe 3

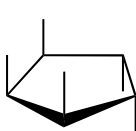
Aufgabe 3 (Fortsetzung)

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

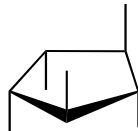
Welches ist die Beziehung zwischen a und c?



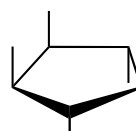
a



b



c



d

chiral

☐☐☐☐

achiral

☒☒☒☒

Moleküle a und c sind

Enantiomere

☐

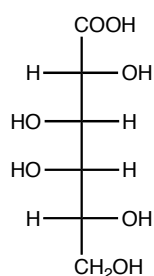
Diastereoisomere

☒

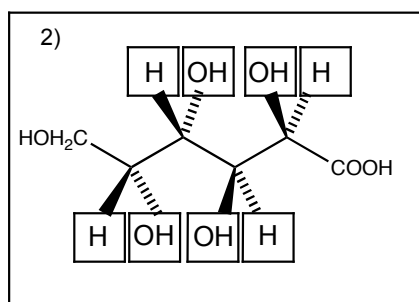
identisch

☐

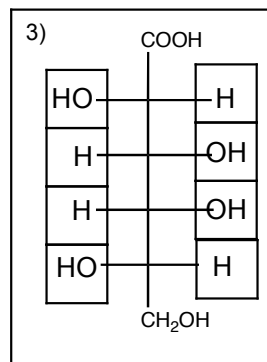
c) 5 1/2 Pkt. Die Fischerprojektion einer Galactonsäure ist unten angegeben.



Galactonsäure



Perspektivformel



Enantiomeres

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

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 Galactonsäure enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

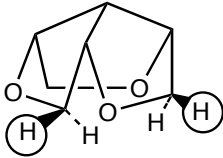
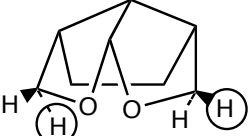
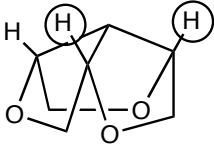
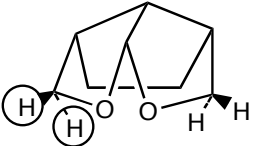
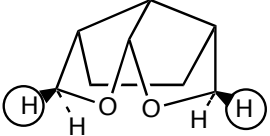
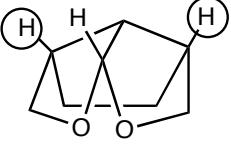
c4) 1 Pkt. Geben Sie den systematischen IUPAC Namen der oben abgebildeten Galactonsäure inkl. stereochemischer Deskriptoren nach CIP)

(2R,3S,4S,5R)-2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexansäure

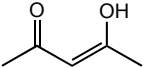

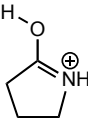
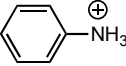

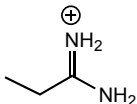

c5) 2 Pkt. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution gibt es? $2^4 = 16$

Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung).

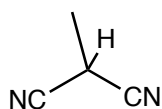
d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?				
				
.....homotop.....diastereotop.....homotop.....		
				
.....diastereotop.....enantiotop.....enantiotop.....		
Punkte Aufgabe 3				

4. Aufgabe (14 Pkt)

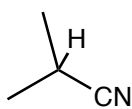
a) 3 1/2 Pkt. Geben Sie den pK_s -Wert der folgenden Säuren an. (± 1 pK Einheit)								
								
a	b	c	d	e	f	g		
9	16	0	4.7	10	12.5	15		
Übertrag Aufgabe 4								

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

b) 2 1/2 Pkt. Welche der beiden Säuren ist stärker, a oder b? (ankreuzen)



a

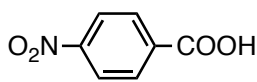


b

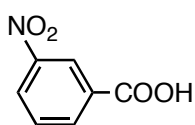
a



b



a

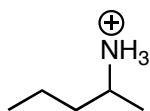


b

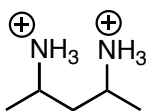
a



b



a

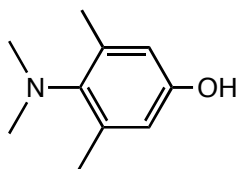


b

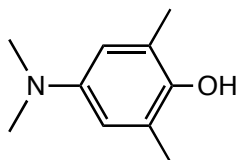
a



b



a

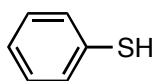


b

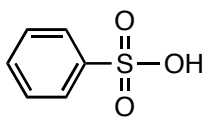
a



b



a



b

a



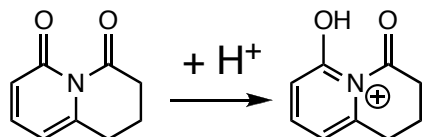
b



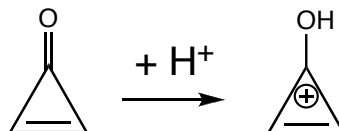
Übertrag Aufgabe 4

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

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

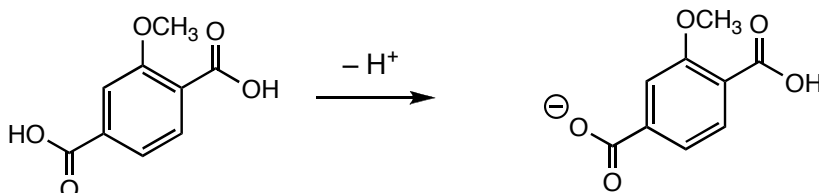
**Begründung**

Amide werden am O protoniert. Hier entsteht zusätzlich ein aromatisches System, wenn am O links protoniert wird.

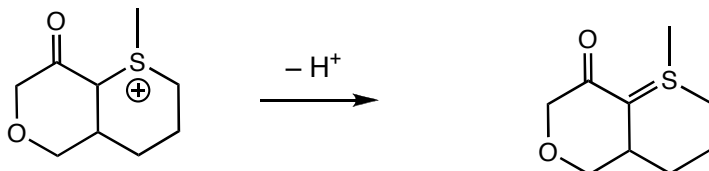
**Begründung**

Es entsteht ein Cyclopropenylkation, ein aromatisches System

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

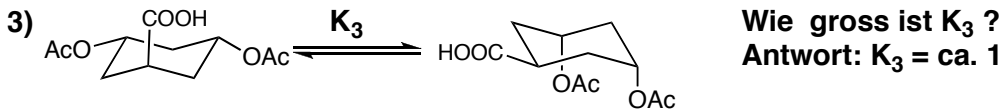
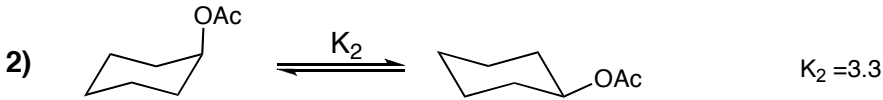
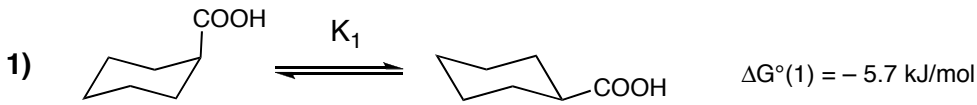
**Begründung:**

Der Methoxy-Substituent wirkt in ortho als π -Donor und erniedrigt die Azidität der benachbarten Carboxylgruppe. In meta-Stellung ist dieser Effekt abwesend, deshalb wird diese Carboxylgruppe zuerst deprotoniert.

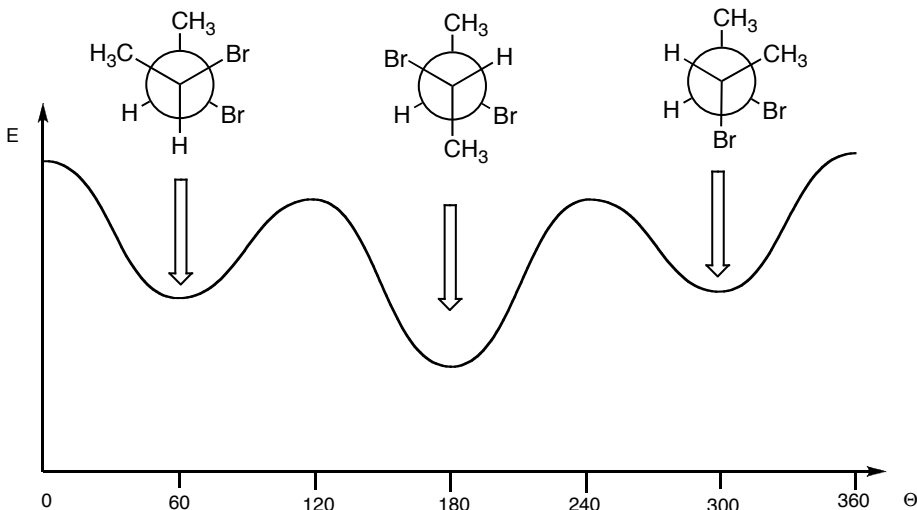
**Begründung:**

Es entsteht ein konjugiertes Sulfoniumylid

Punkte Aufgabe 4

5. Aufgabe (6 Pkt)a) 2 Pkt. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante K_3 ?

b) 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von *meso*-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).



b) 2 Pkt. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für den Übergang von einem gestaffelten Konformer in das andere (über den verdeckten Übergangszustand) beträgt bei Ethan 12.6 kJ/mol. Dies bedeutet, dass dieser Prozess im Ethanmolekül bei 298 K mit einer Geschwindigkeit von ca. 10^{11} s^{-1} stattfindet.

Die Inversion des pyramidalen Stickstoffs in Ammoniak (NH_3 ; über den trigonal planaren Übergangszustand) hat eine freie Aktivierungsenthalpie von 24 kJ/mol. Wie schnell ist der Umklapp-Prozess des Ammoniaks bei 298 K?

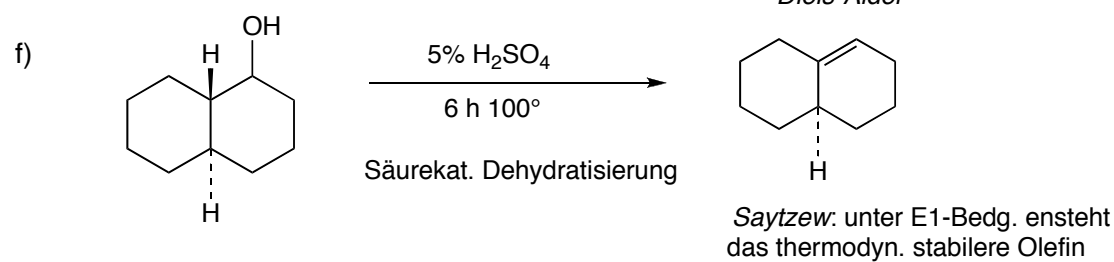
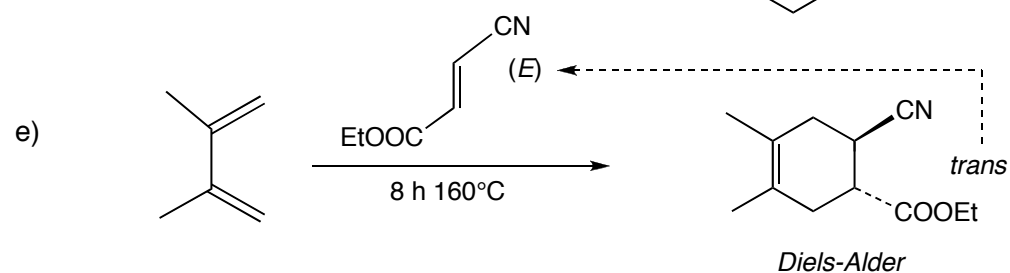
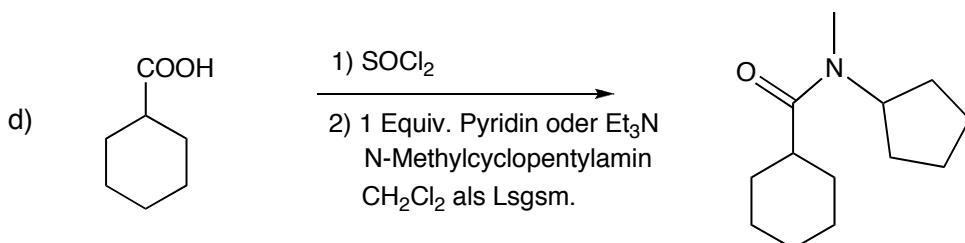
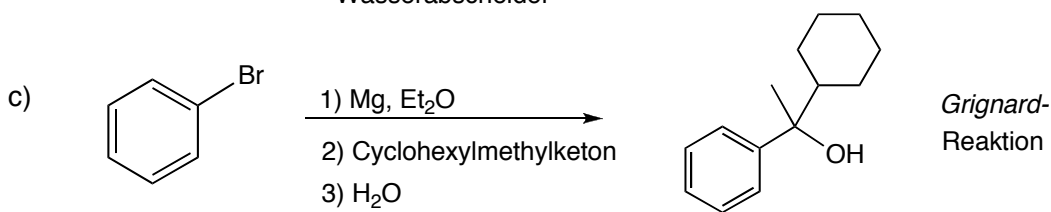
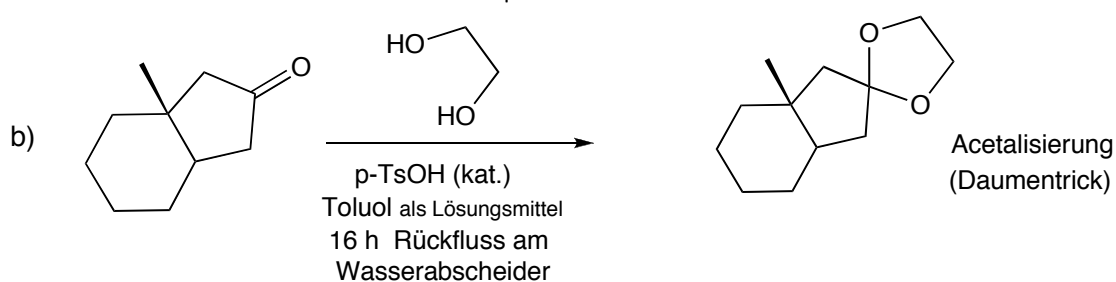
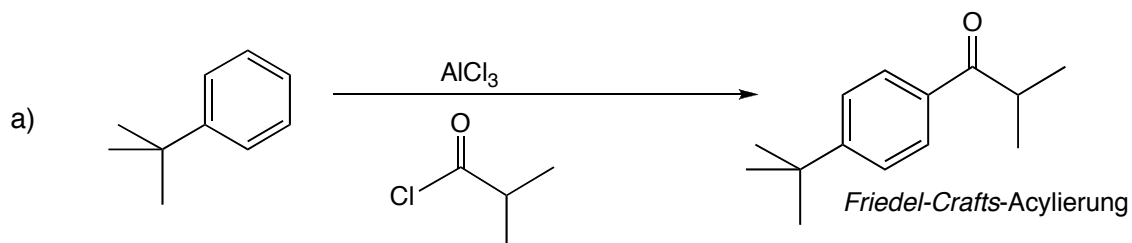
Antwort: $\Delta G^\ddagger(\text{NH}_3) - \Delta G^\ddagger(\text{Ethan}) = 11.4 \text{ kJ/mol} = 2 \cdot 5.7 \text{ kJ/mol}$.

Die Geschwindigkeit ist also um 10^2 mal langsamer: 10^9 s^{-1} .

Punkte Aufgabe 5

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

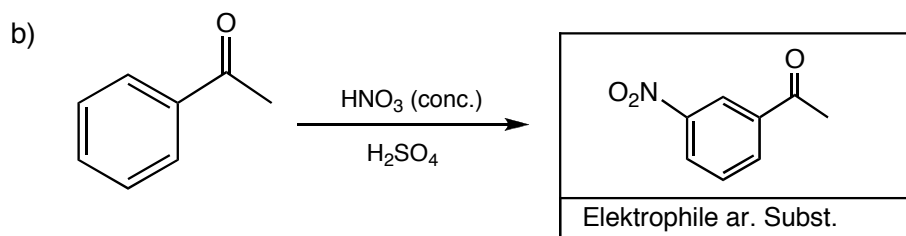
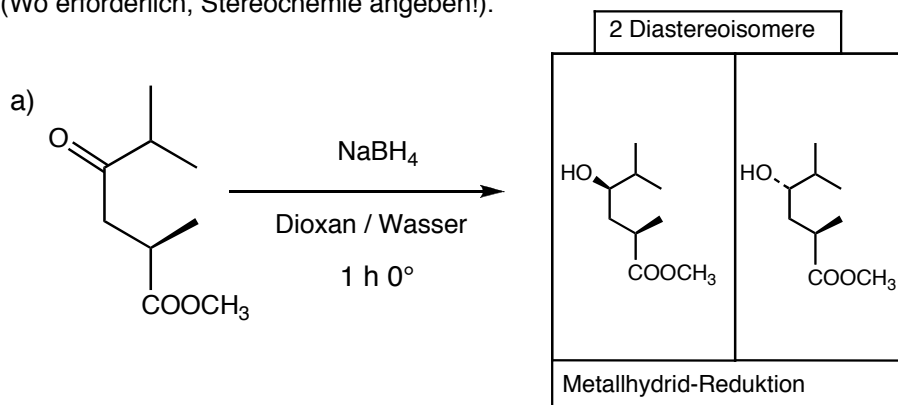
Wie würden Sie die nachstehenden Umwandlungen durchführen? Geben Sie **alle** benötigten Reagenzien, Lösungsmittel und allenfalls Katalysatoren an!



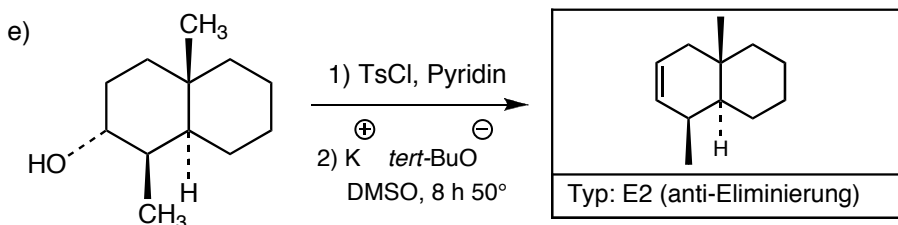
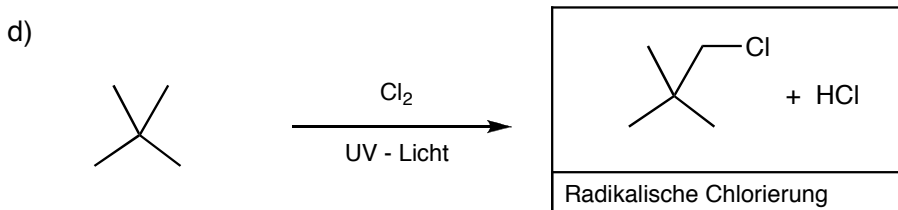
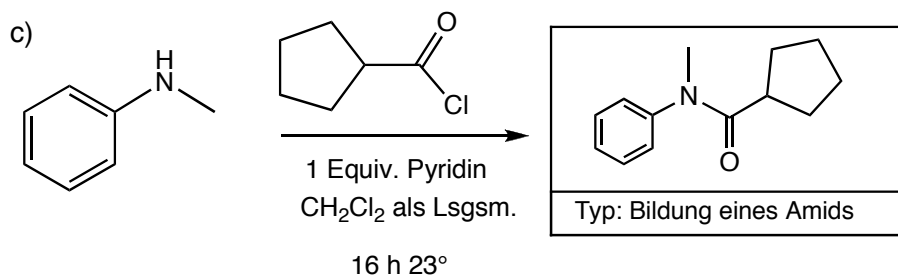
Punkte Aufgabe 6

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!).



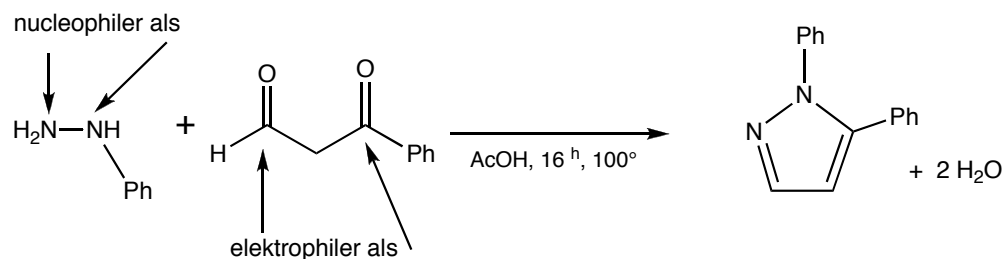
Acetyl-
Substituent:
- desaktivierend
- meta-dirigierend



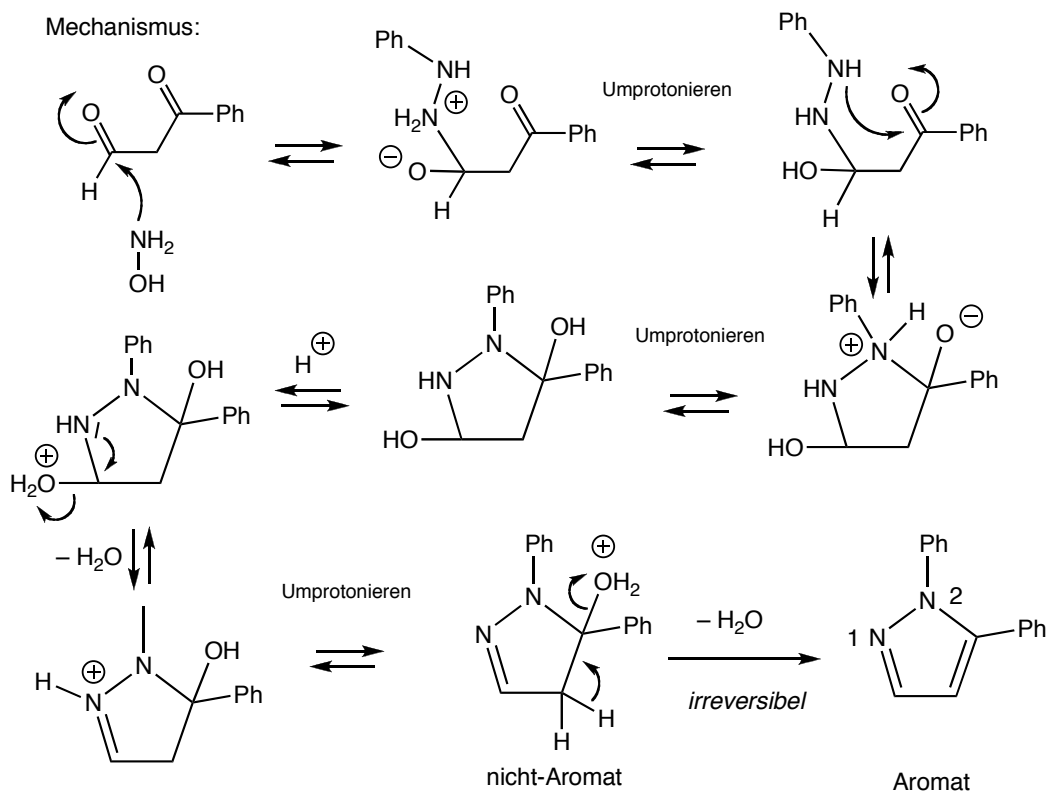
vis Tosylat

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Mechanismus:



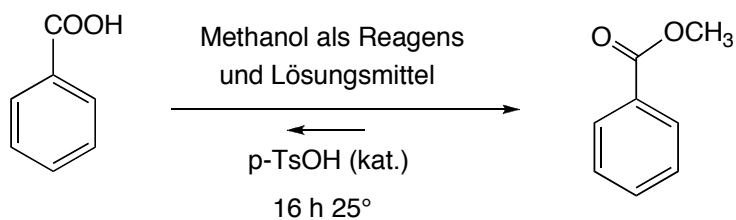
alle Schritte reversibel, bis auf den letzten

b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch? ja: ☒ nein: ☐Begründung:Falls beide N sp²-hybridisiert: Hückel-Bedingungen erfülltIm π-System befinden sich 6 p_z-Elektronen: (4n + 2) es handelt sich um Hückel-Aromat

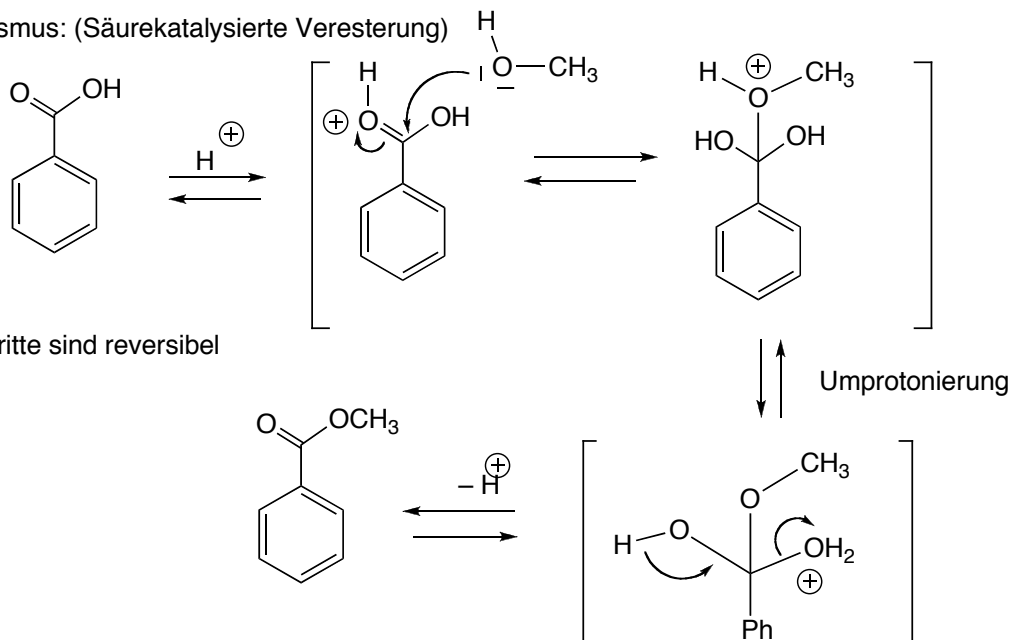
(das lone-pair am N(1) befinden sich in der zum π-System orthogonalen Substituentenebene und zählt nicht für Hückel-Regel)

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Mechanismus: (Säurekatalysierte Veresterung)



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

Anwendungsbeispiel:

