

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

Basisprüfung Winter 2012 Lösungen

Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

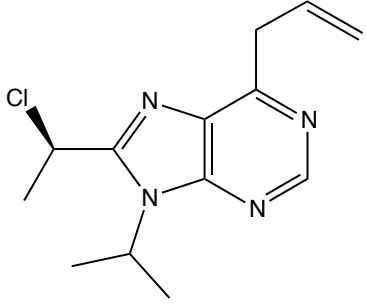
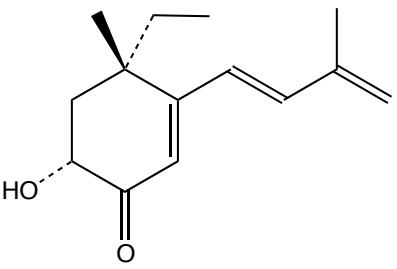
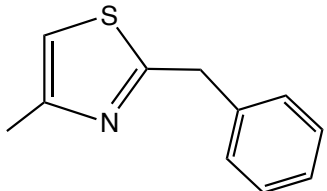
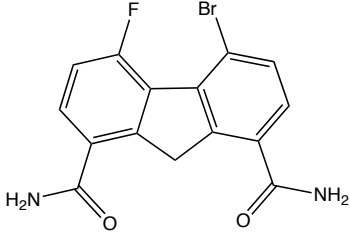
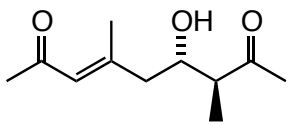
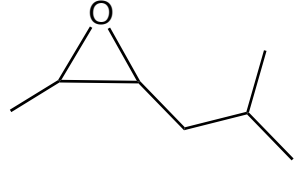
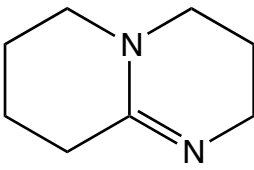
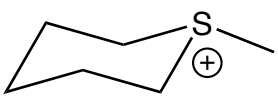
Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!

Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.

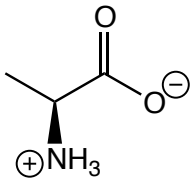
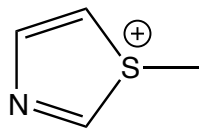
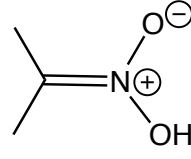
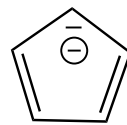
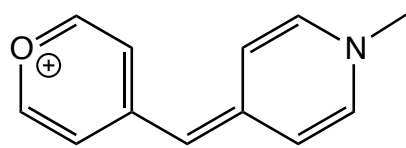
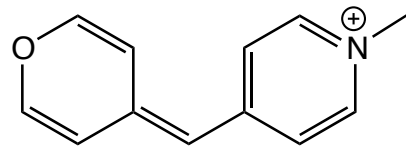
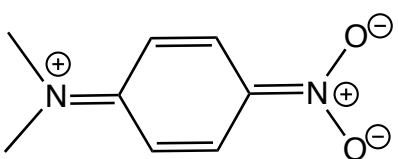
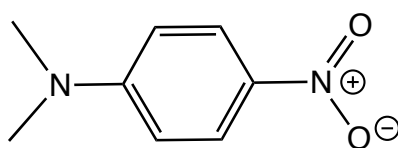
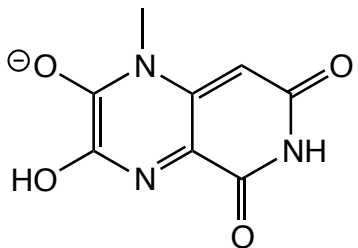
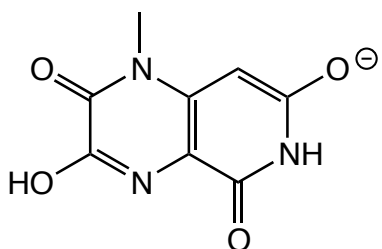
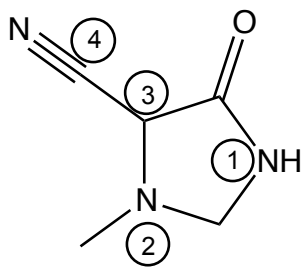
Bitte freilassen:

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

1. Aufgabe (9.5 Pkt)

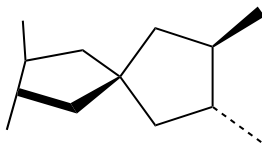
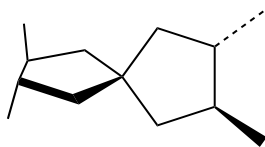
<p>a) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformel von: (R)-6-Allyl-8-(1-chlorethyl)-9-isopropyl-9H-purin</p> 		
<p>b) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformel (inkl. Stereochemie) von: (4S,6R,E)-4-Ethyl-6-hydroxy-4-methyl-3-(3-methylbuta-1,3-dienyl)cyclohex-2-enon</p> 		
<p>c) 4.5 Pkt. Benennen Sie die folgenden 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>2-Benzyl-4-methylthiazol 2-Phenylmethyl-4- methylthiazol</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>4-Brom-5-fluor-fluoren-1,8- dicarboxamid</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(6S,7S,E)-6-Hydroxy- 4,7-dimethylnon-3-en- 2,8-dion</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>Oxirane (Epoxide)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Amidine</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Sulfonium Salze</p> </div> </div>		
Punkte Aufgabe 1		<div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; margin: 0 auto;"></div>

2. Aufgabe (5.5 Pkt)

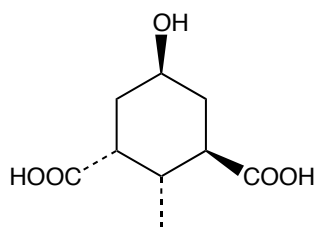
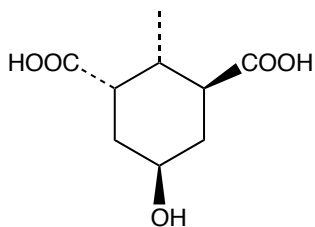
<p>a) 2 Pkt. Tragen Sie in den folgenden Formeln die fehlenden Formalladungen ein:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">     </div>																	
<p>b) 1 1/2 Pkt. Zeichnen Sie je eine weitere möglichst gute Grenzstruktur der untenstehenden Verbindungen</p> <div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; text-align: center;">  </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>trigonal planar</td><td>3 sp² + p</td></tr> <tr> <td>2</td><td>trigonal pyramidal</td><td>4 sp³</td></tr> <tr> <td>3</td><td>tetraedrisch</td><td>4 sp³</td></tr> <tr> <td>4</td><td>linear</td><td>2 sp + 2p</td></tr> </tbody> </table> </div>		Bindungsgeometrie	Hybridisierung	1	trigonal planar	3 sp ² + p	2	trigonal pyramidal	4 sp ³	3	tetraedrisch	4 sp ³	4	linear	2 sp + 2p		
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung															
1	trigonal planar	3 sp ² + p															
2	trigonal pyramidal	4 sp ³															
3	tetraedrisch	4 sp ³															
4	linear	2 sp + 2p															
Punkte Aufgabe 2		<div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; margin: 0 auto;"></div>															

3. Aufgabe (12.5 Pkt)

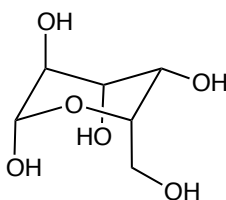
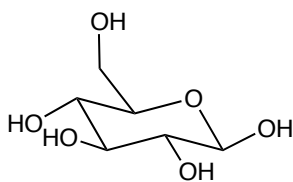
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor?
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



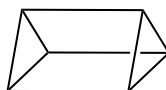
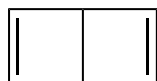
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☒ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch



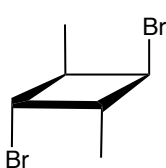
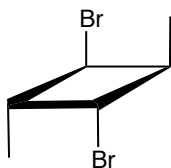
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☒ Enantiomere
☐ identisch



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



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



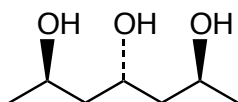
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☒ identisch

Übertrag Aufgabe 3

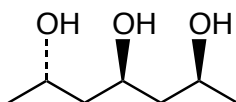
Aufgabe 3 (Fortsetzung)

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

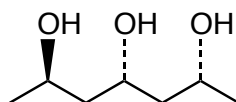
Welches ist die Beziehung zwischen a und d?



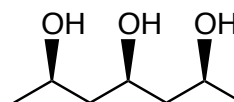
a



b



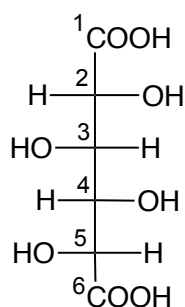
c



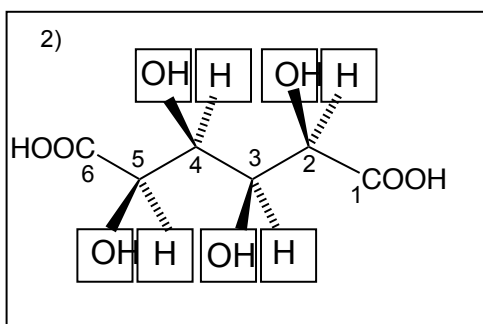
d

chiral ☐achiral ☒Enantiomere ☐Moleküle a und d sind Diastereoisomere ☒identisch ☐

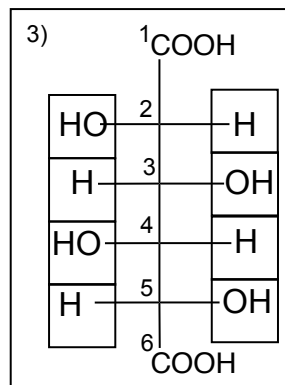
c) 5 Pkt. Die Fischerprojektion eines Sorbits ist unten angegeben.



Idarsäure



Perspektivformel



Enantiomeres

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

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 Idarsäure enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

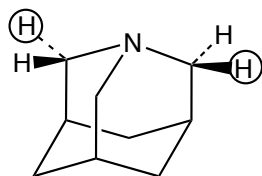
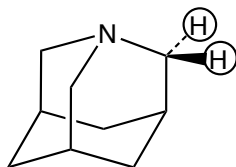
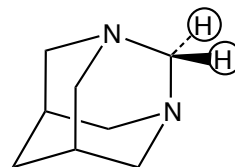
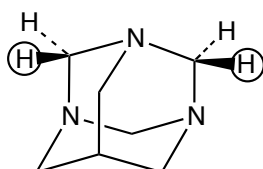
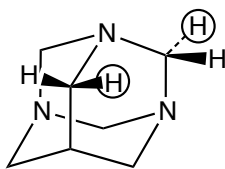
c4) 1 Pkt. Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration für die stereogenen Zentren C3 und C4 in der abgebildeten Idarsäure mit CIP Deskriptoren.

C3: R ☐ S ☒ C4: R ☐ S ☒c5) 1 1/2 Pkt. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution gibt es?
10 (2 Mesoformen und 4 Enantiomerenpaare)

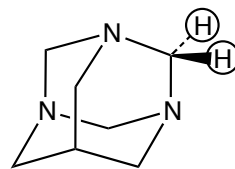
Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung).

d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?

homotop (C_3)enantiotop (σ)homotop (C_2)homotop (C_3)

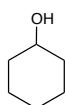
konstitutitop



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)

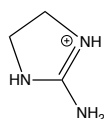
a

16



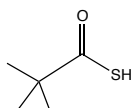
b

0



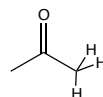
c

13.5



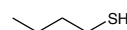
d

3



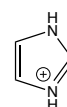
e

19



f

10



g

7

Übertrag Aufgabe 4

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

b) 5 Pkt. (je ½ für richtige Wahl und Begründung pro Paar)

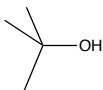


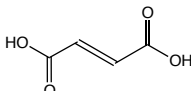
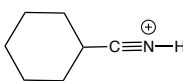

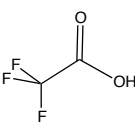
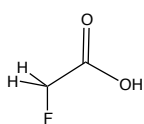
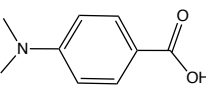
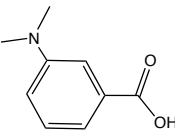
Welche der beiden Säuren ist stärker? (ankreuzen).

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.

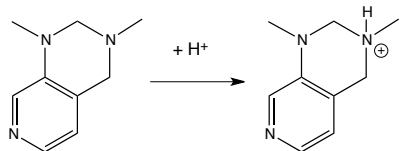
wichtigster Effekt
(1-8)

		
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="7"/>
		
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="text" value="8"/>
		
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="text" value="3"/>
		
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="text" value="4"/>
		
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="6"/>

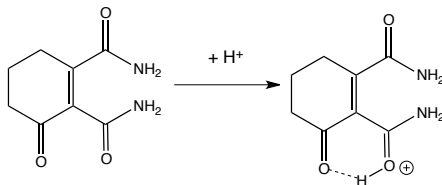
Übertrag Aufgabe 4

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**

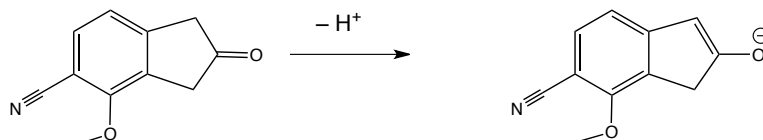
Die sekundäre Aminogruppe ist basischer als Pyridin und Anilin

**Begründung**

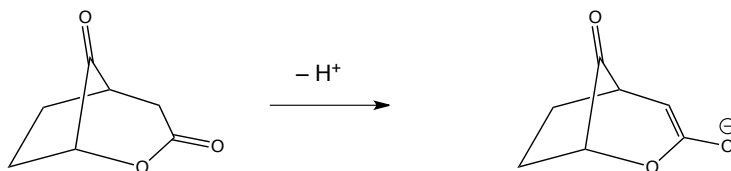
Die Amidgruppen werden vor der Ketogruppe protoniert ($pK_a = 0$ vs $pK_a = 6$). Von den beiden Amidgruppen ist die untere leichter protonierbar, weil die Säureform eine Wasserstoffbrücke ausbilden kann und weil die obere Amidgruppe durch den π -Akzeptoreffekt der linear konjugierten Ketogruppe weniger basisch ist.

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

Zeichnen Sie die konjugate Base und begründen Sie ihre Antwort.

**Begründung:**

Die beiden Stellungen α zur Ketogruppe unterscheiden sich durch die π -Akzeptor und π -Donor Substituenten in para und ortho Stellung: die Cyanogruppe als π -Akzeptor erhöht die Azidität in para, während die Methoxygruppe als π -Donor die Azidität in ortho erniedrigt. Der CH_3-O - Substituent in meta-Stellung hat keine π -Donor Wirkung.

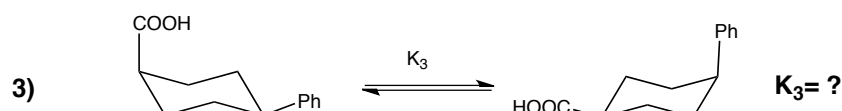
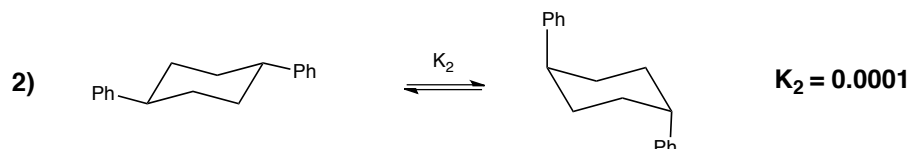
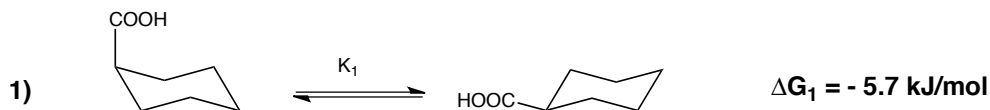
**Begründung:**

Die Protonen in α -Stellung zu Estergruppen ($pK_a = 25$) sind zwar weniger sauer als solche in α zu Ketogruppen ($pK_a = 19$). Hier kann aber aus der Ketogruppe kein Enolat gebildet werden, weil beide α -Protonen an Brückenköpfen liegen (Bredtsche Regel).

Punkte Aufgabe 4

5. Aufgabe (6 Pkt)

- a) 2 Pkt. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante K_3 des Gleichgewichts **3**) ?
(keine Punkte ohne Lösungsweg!)



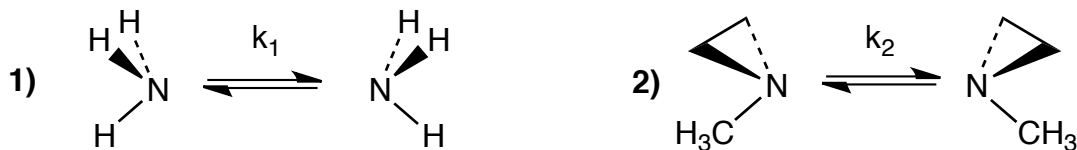
Schätzen Sie die Grösse der Gleichgewichtskonstante K_3 ab.

Antwort: $K_3 = 0.1$. Lösungsweg: $K_1 = 10$ da -5.7 kJ/mol bei RT einem Faktor 10 entsprechen. Gleichgewicht **2**) enthält zwei Phenylsubstituenten, also für einen $\sqrt{K_2} = 0.01$. $K_3 = K_1 \cdot \sqrt{K_2} = 0.1$

- b) 2 Pkt. (Keine Punkte ohne Lösungsweg!)

Die freie Aktivierungsenthalpie für die Umklappung von Ammoniak (1) ist 24 kJ/mol .

N-Methylaziridin (2) klappt bei Raumtemperatur (298 K) 10^8 mal langsamer um als NH_3 .

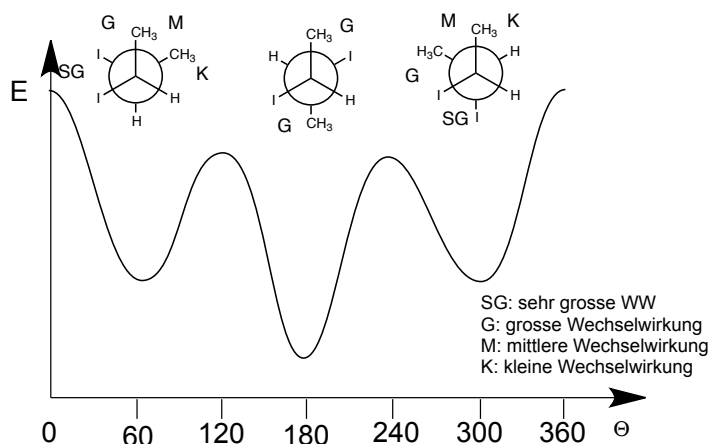


Wie gross ist die freie Aktivierungsenthalpie für das Umklappen von *N*-Methylaziridin?

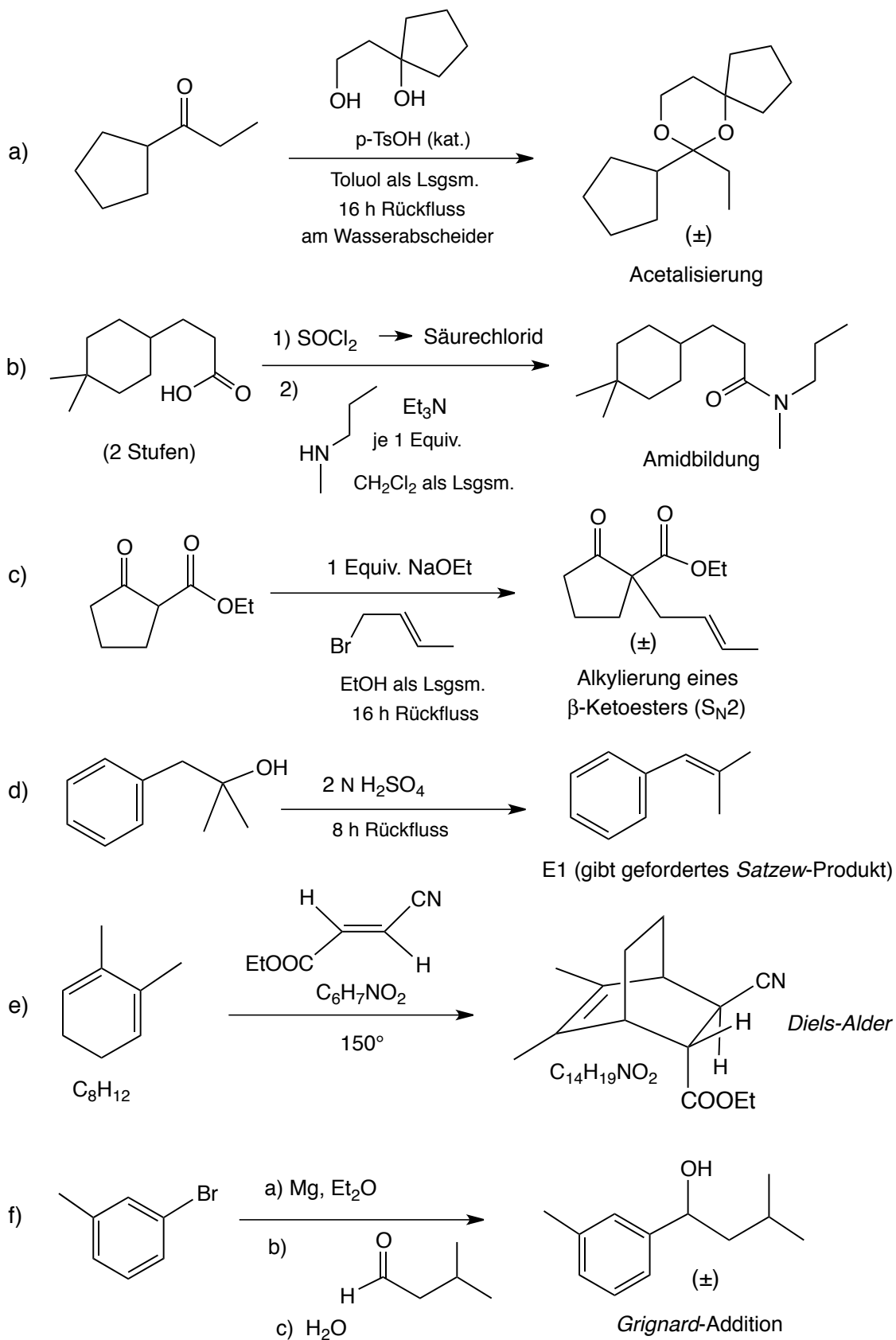
Antwort: $\Delta G^\ddagger(2) = 70 \text{ kJ/mol}$.

Erhöhung der freien Aktivierungsenthalpie um 5.7 kJ/mol verlangsamt die Reaktion bei 298 K um einen Faktor 10. Also $24 \text{ kJ/mol} + 8 \cdot 5.7 \text{ kJ/mol} = \text{ca. } 70 \text{ kJ/mol}$

- c) 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von (2*R*,3*S*)-2,3-Diodbutan in der Newman-Projektion. Zeichnen Sie qualitativ ein Energieprofil $[E(\theta)]$ der Rotation um die C(2)-C(3) Bindung (θ = Diederwinkel C(1)-C(2)-C(3)-C(4), d.h. $\theta = 0^\circ$, wenn die Bindungen C(1)-C(2) und C(3)-C(4) verdeckt stehen).



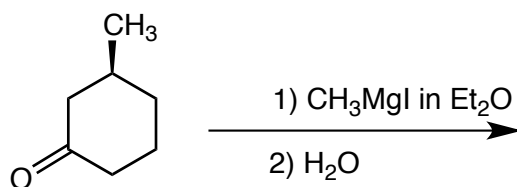
Punkte Aufgabe 5

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

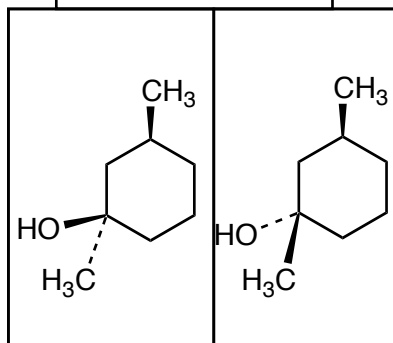
7. Aufgabe (a-e=je 3 Pkt; Struktur: 2.5 Pkt, Typ: 0.5 Pkt; total 15 Pkt)

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)

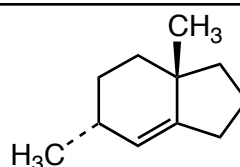
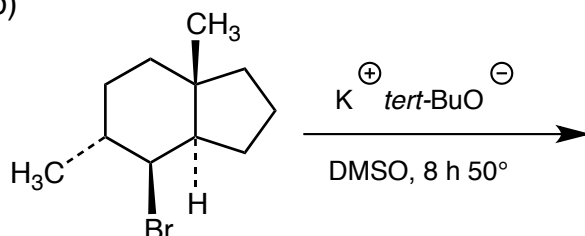


2 Stereoisomere

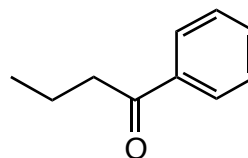
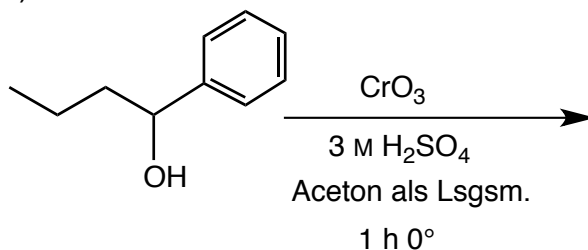


Typ: Grignard-Addition

b)

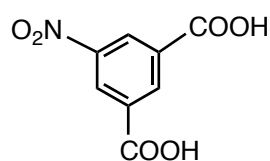
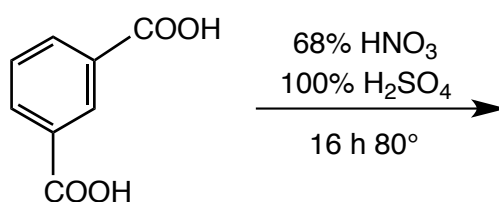
Typ: E2 (*anti*-El.)

c)



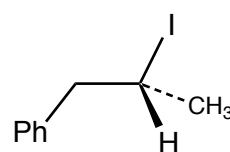
Typ: Jones-Oxidation (Cr(VI))

d)



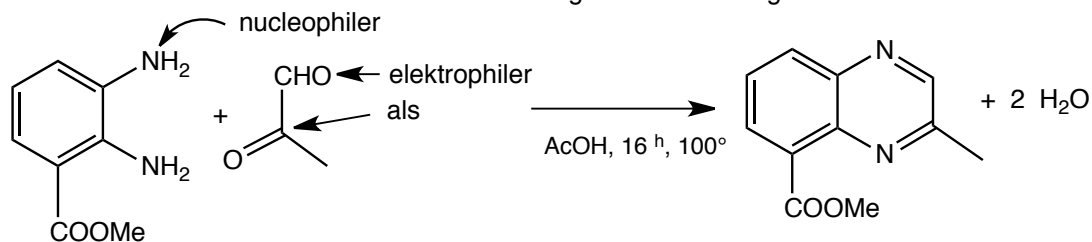
Typ: elektrophile arom. Subst.

e)

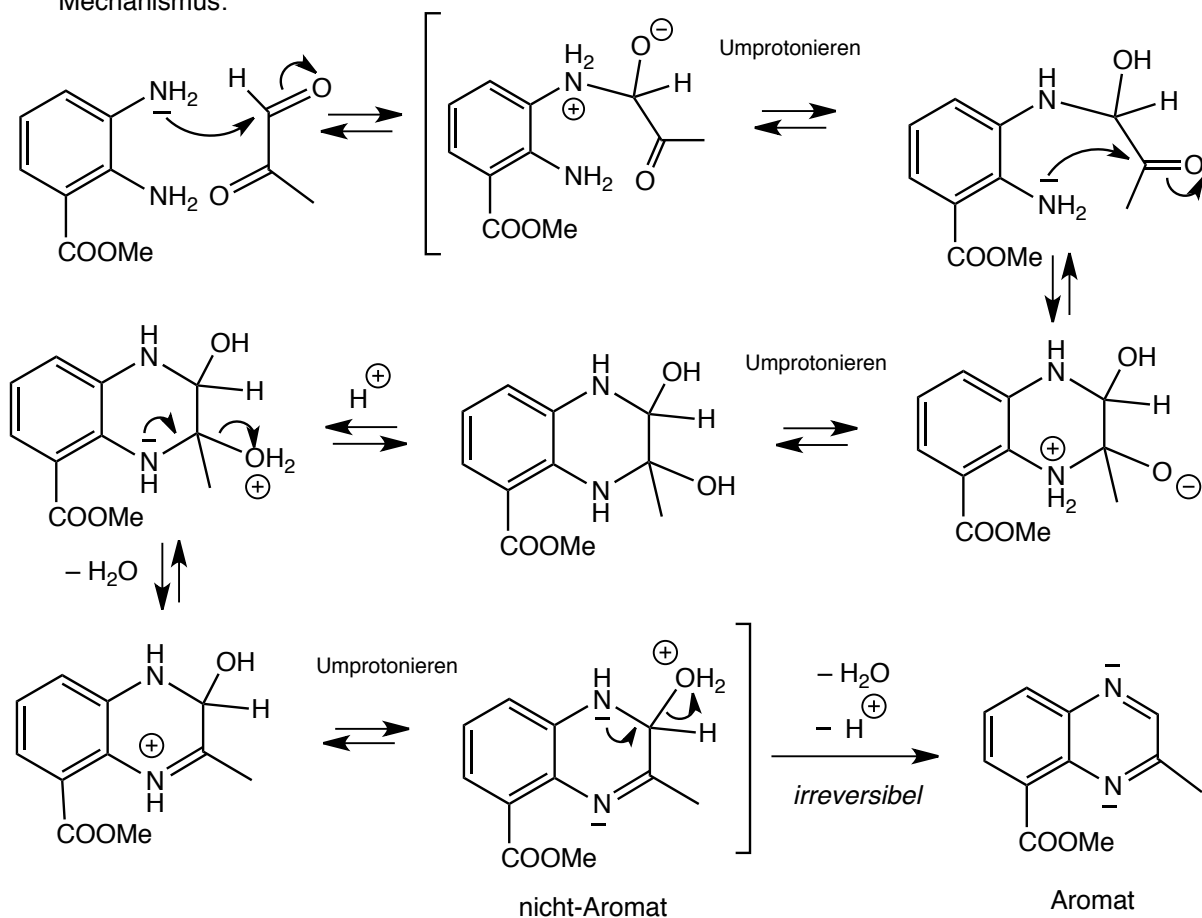
Typ: $\text{S}_\text{N}2$ unter Inversion

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Mechanismus:



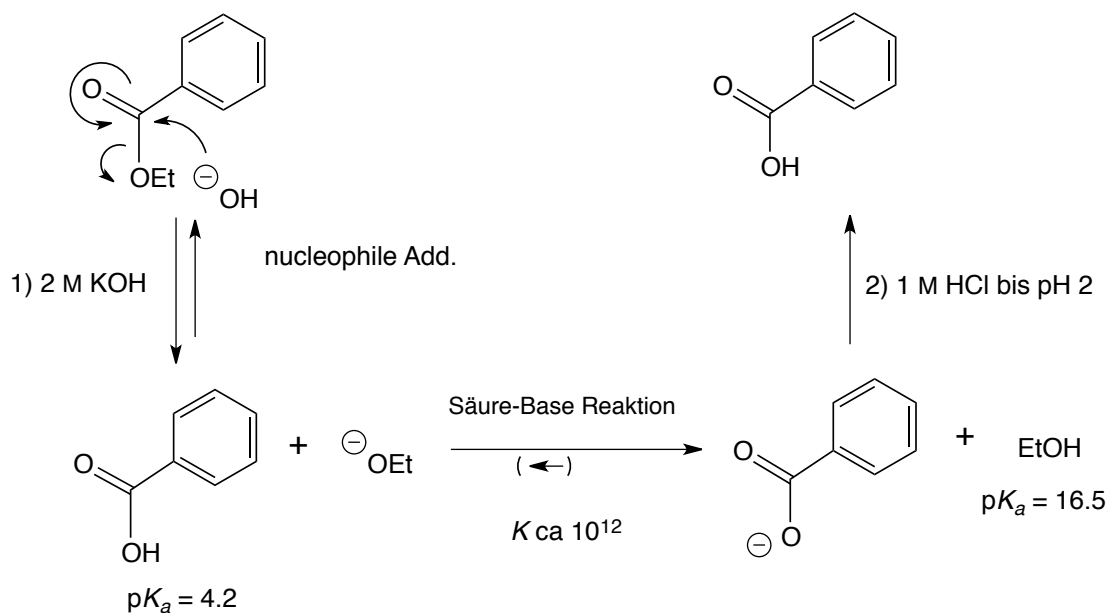
alle Schritte reversibel, bis auf den letzten

b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch? ja: ☒ nein: ☐Begründung:Falls beide Heteroatome sp²-hybridisiert: Hückel-Bedingungen erfülltIm π -System befinden sich 6 p_z-Elektronen: (4n + 2), d. h. es handelt sich um *Hückel-Aromat*(die lone-pairs an den N's befinden sich in der zum π -System orthogonalen Substituentenebene und zählen nicht für *Hückel-Regel*)

9. Aufgabe (a=6 Pkt,b=2x2 Pkt; total 10Pkt)

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!

Mechanismus:

Antwort: Basenvermittelte Verseifung *oder*: Esterhydrolyseb) Wie lautet die moderne Fassung der Regel von *Markownikow*? Geben Sie ein Anwendungsbeispiel !

Regel: Ein Elektrophil lagert sich so an eine asymmetrische Doppelbindung an, dass das stabilere Carbenium entsteht.

Anwendungsbeispiel:

