

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

Basisprüfung Winter 2010

Lösungen

Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

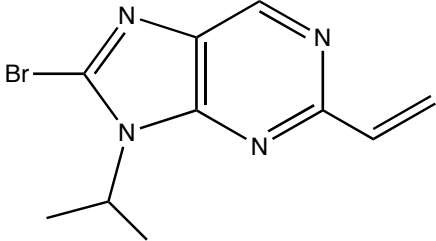
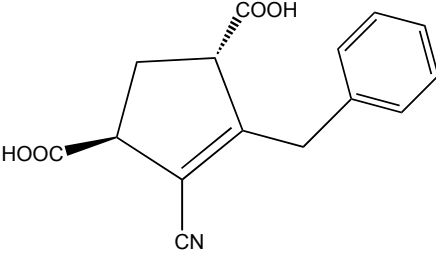
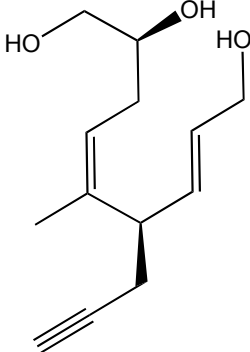
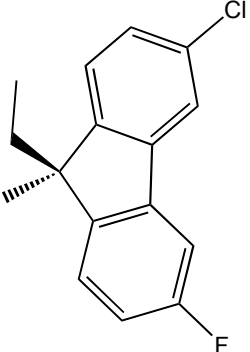
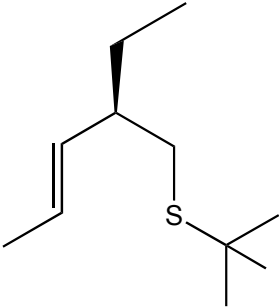
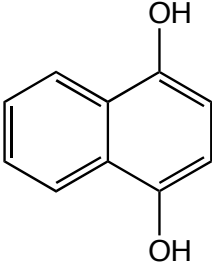
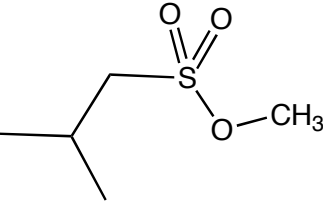
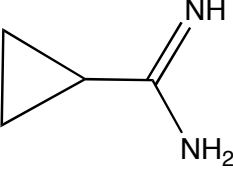
Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!

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 Strukturformel von: 8-Brom-9-isopropyl-2-vinyl-9H-purin</p> 		
<p>b) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformeln (inkl. Stereochemie) von: (1S,3S)-4-Benzyl-5-cyanocyclopent-4-en-1,3-dicarbonsäure</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>(2S,4Z,6R,7E)-5-Methyl-6-(prop-2-yn-1-yl)nona-4,7-dien-1,2,9-triol</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(R)-3-Chlor-9-ethyl-6-fluor-9-methylfluoren</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(R,E)-tert-Butyl(2-ethylpent-3-en-1-yl)sulfan</p> </div> </div>		
<p>d) 3 Pkt. Zu welcher Substanzklasse gehören die folgenden Verbindungen?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>...Hydrochinone.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>.....Sulfonsäureester.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>.....Amidine....</p> </div> </div>		
Punkte Aufgabe 1		<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div>

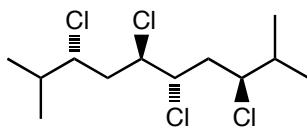
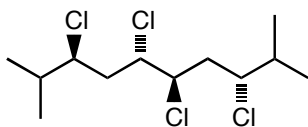
2. Aufgabe (5 1/2 Pkt)

<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; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> </div> </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; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; 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; margin-top: 10px;"> <div style="margin-right: 20px;"> </div> <table style="border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: left;">Bindungsgeometrie</th> <th style="text-align: left;">Hybridisierung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">1</td> <td>..... trigonal planar</td> <td>..... sp² + p</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">2</td> <td>..... trigonal pyramidal</td> <td>..... sp³</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">3</td> <td>..... tetraedisch</td> <td>..... sp³</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">4</td> <td>..... linear</td> <td>..... sp + 2 p</td> </tr> </tbody> </table> </div>		Bindungsgeometrie	Hybridisierung	1 trigonal planar sp ² + p	2 trigonal pyramidal sp ³	3 tetraedisch sp ³	4 linear sp + 2 p	
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung														
1 trigonal planar sp ² + p														
2 trigonal pyramidal sp ³														
3 tetraedisch sp ³														
4 linear sp + 2 p														
Punkte Aufgabe 2																

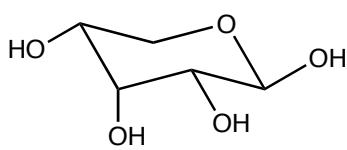
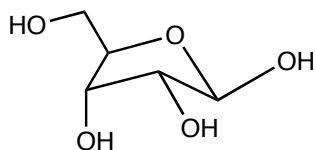


3. Aufgabe (12.5 Pkt)

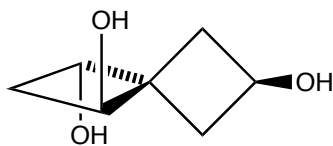
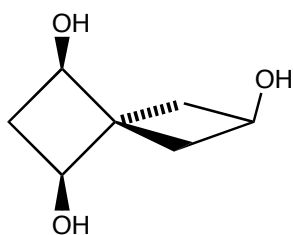
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor?
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



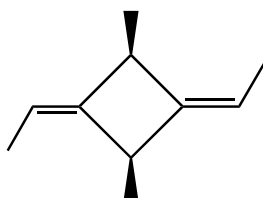
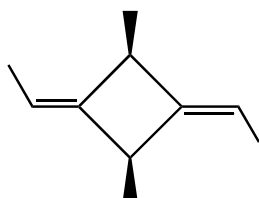
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☒ identisch



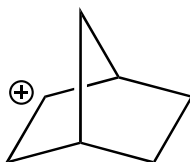
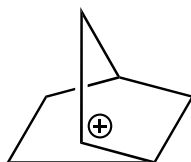
- ☐ Nicht Isomere
☒ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch



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



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



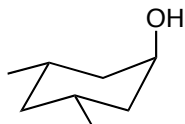
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☒ Enantiomere
☐ identisch

Übertrag Aufgabe 3

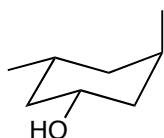
Aufgabe 3 (Fortsetzung)

b) 1.5 Pkt. Welche der angegebenen Moleküle sind chiral?

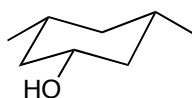
Welche Beziehung besteht zwischen a und c sowie zwischen b und d?



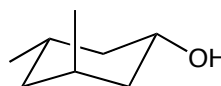
a

chiral ☐

b

☒

c

☐

d

☒

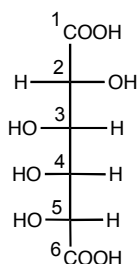
Moleküle a und c sind

Enantiomere ☐Diastereoisomere ☒identisch ☐

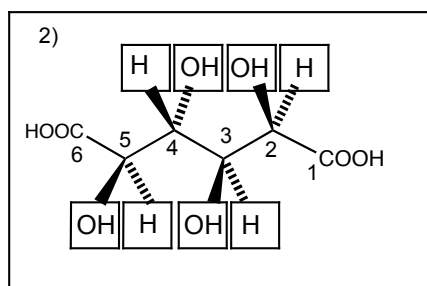
Moleküle b und d sind

Enantiomere ☒Diastereoisomere ☐identisch ☐

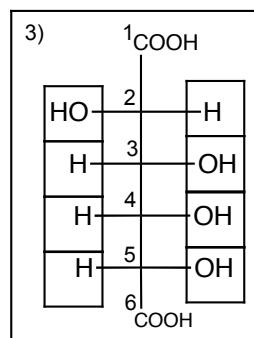
c) 5.5 Pkt. Die Fischerprojektion einer Altrarsäure ist unten angegeben.



Altrarsäure



Perspektivformel



Enantiomeres

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

D ☐ L ☒

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

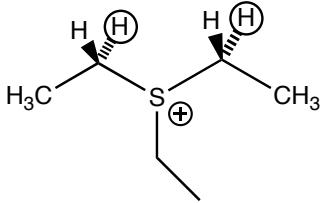
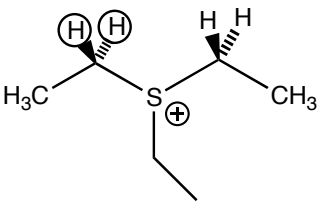
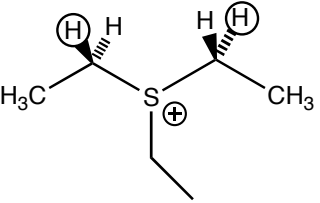
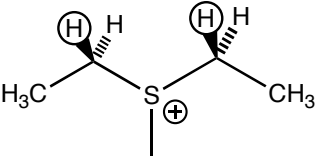
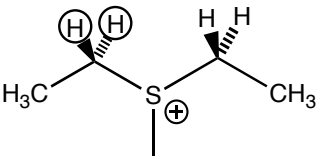
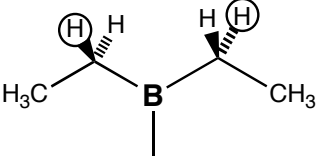
c3) 1/2 Pkt. Zeichnen Sie die Fischerprojektion des zur dargestellten Altrarsäure enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

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

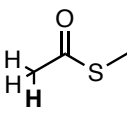
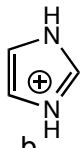
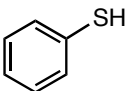
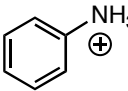
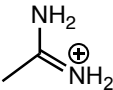
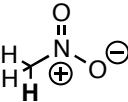

C2: R ☒ S ☐ C4: R ☒ S ☐c5) 2 Pkt. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution gibt es?
10 (2 Mesoformen und 4 Enantiomerenpaare)

Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung).

d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?				
enantiotop.....	enantiotop.....	homotop.....		
enantiotop.....	diastereotop.....	homotop.....		
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		
20	7	7	4.6	12.5	10	11		
Übertrag Aufgabe 4								

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

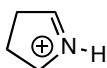
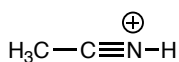
b) 5 Pkt.

Welche der beiden Säuren ist stärker? (ankreuzen).

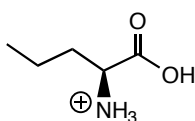
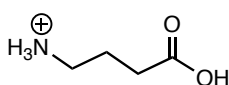
Welcher Effekt ist dafür hauptsächlich verantwortlich? (1-8) einsetzen.

Wichtigste Effekte:

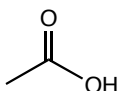
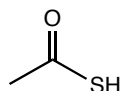
1. Elektronegativität des direkt an das Proton gebunden Atoms.
2. Atomgröße/Polarisierbarkeit des direkt an das Proton gebunden Atoms.
3. Hybridisierung des durch Deprotonierung entstehenden lone pairs
4. σ -Akzeptor = -I Effekt.
5. π -Akzeptor Effekt (-M).
6. π -Donor Effekt (+M).
7. Solvation (Wechselwirkung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

wichtigster Effekt
(1-8)

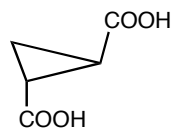
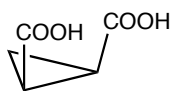
3



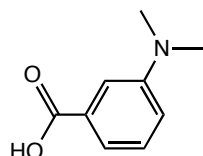
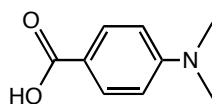
4



2



8

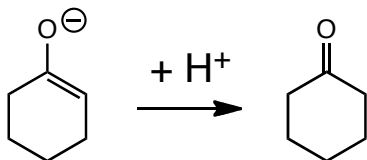


6

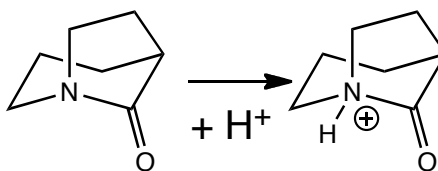
Übertrag Aufgabe 4

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

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

**Begründung**

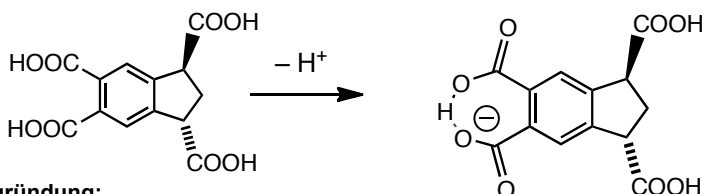
Protonierung am O des Enolats führt zum Enol, welches bei einfachen Ketonen viel weniger stabil ist als die Ketoform ($K_{\text{Keton/Enol}}$ ca. 10^8). Deshalb wird bevorzugt am C protoniert.

**Begründung**

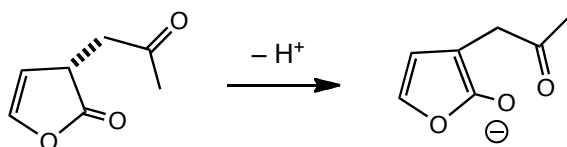
Weil das N dieses (formalen) Amids den Brückenkopf eines bicyclischen Systems bildet, sind das lone pair am N und die C=O Doppelbindung nicht konjugiert. (lone pair und π -Orbitale der Doppelbindung stehen senkrecht aufeinander). Deshalb wird hier ausnahmsweise am N protoniert.

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

Zeichnen Sie die konjugate Base und begründen Sie ihre Antwort.

**Begründung:**

Die konjugate Base der orthoständigen Carboxylgruppen bildet eine besonders stabile geladene Wasserstoffbrücke aus (siehe Script 8.13). Die *trans*-ständigen Carboxylgruppen am Fünfring können dies nicht. Zudem sind die Carboxylgruppen am Aromaten wegen der höheren Elektronegativität eines sp^2 -C ohnehin etwas saurer (-I Effekt).

**Begründung:**

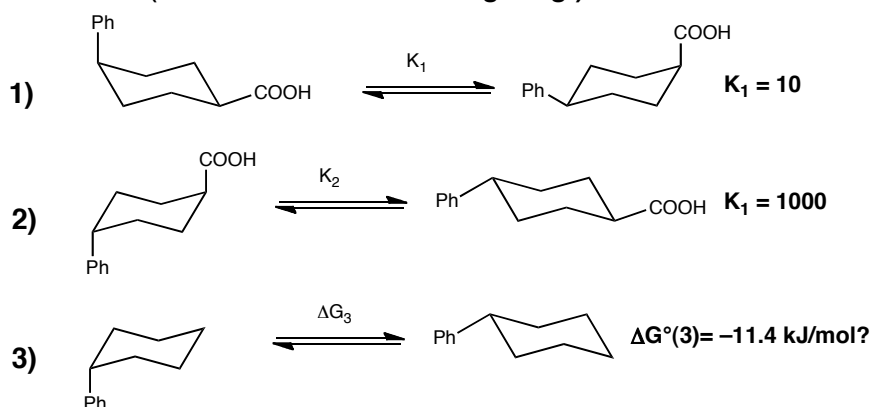
Deprotonierung in α -Stellung zur Lactongruppe ergibt ein aromatisches System (Furan).

Punkte Aufgabe 4



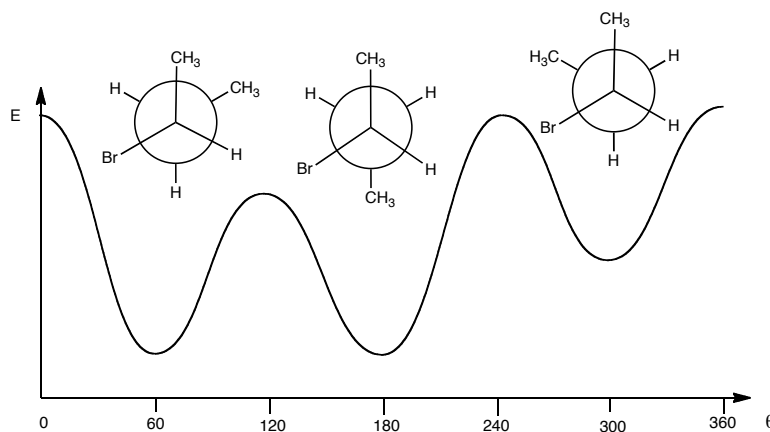
5. Aufgabe (6 Pkt)

- a) 2 Pkt. Wie gross ist die freie Reaktionsenthalpie des Gleichgewichts 3 in kJ/mol bei 25 °C ? (keine Punkte ohne Lösungsweg!)

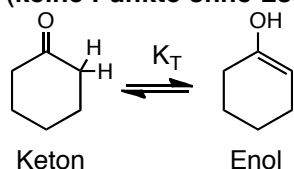


Berechnung/Lösungsweg: $\Delta G_1 = -A(\text{Ph}) + A(\text{COOH}) = -5.7 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta G_2 = -A(\text{Ph}) - A(\text{COOH}) = -17.1 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta G_3 = -A(\text{Ph}) = (\Delta G_1 + \Delta G_2)/2 = -11.4 \text{ kJ/mol}$

- b) 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von (R)-2-Brombutan 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).



- c) 2 Pkt. Das Keto-Enol Gleichgewicht von Cyclohexanon liegt bei 25° bei etwa 100000 : 1. Der pK_a der Protonen α zur Carbonylgruppe im Keton wird zu $pK_a(\text{C-H}) = 19$ geschätzt. Was ist der pK_a des OH Protons in der Enolform? (keine Punkte ohne Lösungsweg!)



$K_T = 10^{-5}$
in der reinen flüssigen Substanz
ohne Lösungsmittel

Antwort: pK_a (OH im Enol) = 14

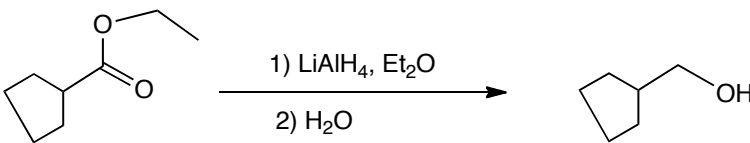
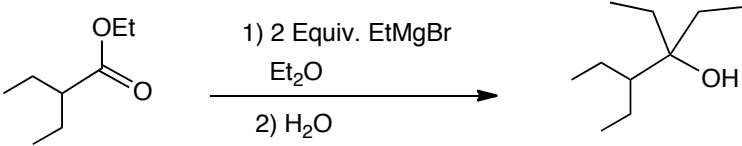
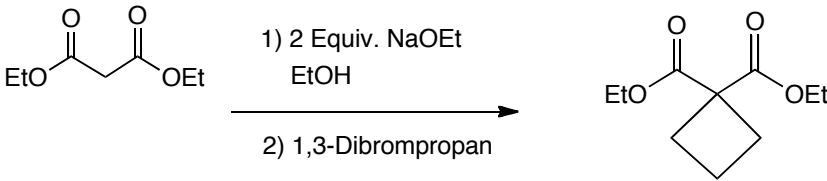
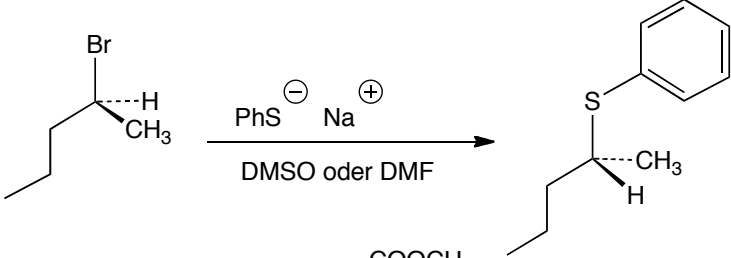
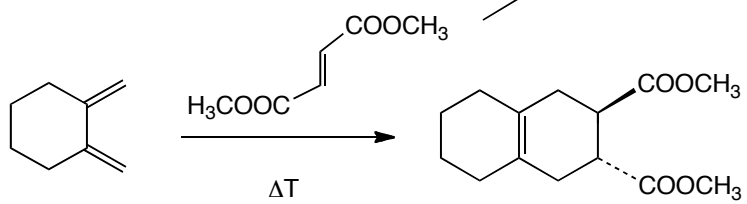
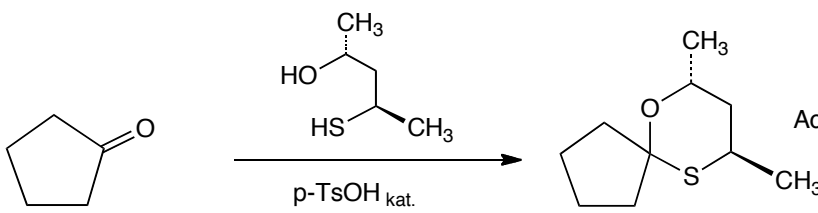
Berechnung, Lösungsweg: $pK_a(\text{Enol}) = pK_a(\text{Keton}) - pK_T = 19 - 5$.

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!

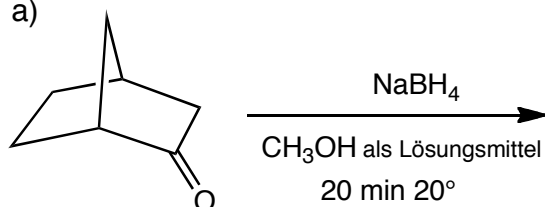
Bemerkung: eine Stufe beinhaltet auch die entsprechende Aufarbeitung!

- a) 
 2 Stufen Metallhydrid-Red.
- b) 
 Grignard
- c) 
 Diels-Alder
- d) 
 S_N2 unter Inv.
- e) 
 Diels-Alder
- f) 
 Acetalisierung
- Toluol, 16 h Rückfluss am Wasserabscheider

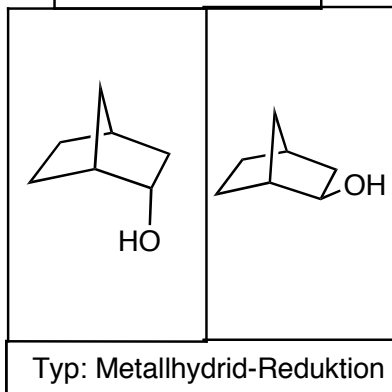
7. Aufgabe (a-e=je 3 Pkt; Struktur: 2.5 Pkt, Typ: 0.5 Pkt; total 15 Pkt)

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

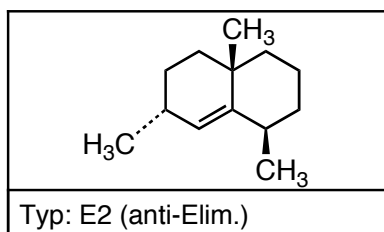
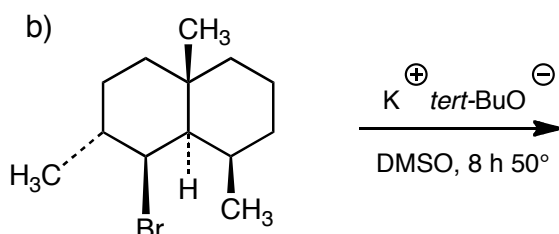
a)



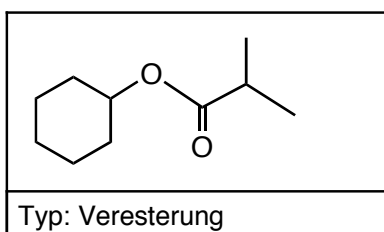
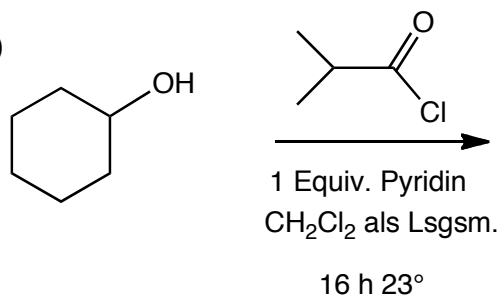
2 Stereoisomere



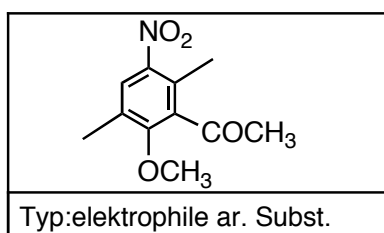
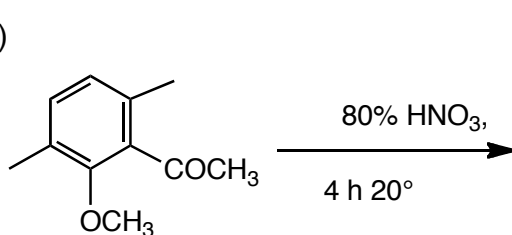
b)



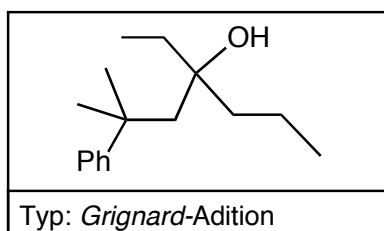
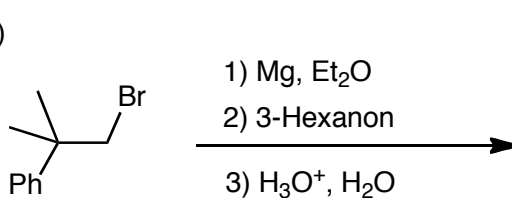
c)



d)

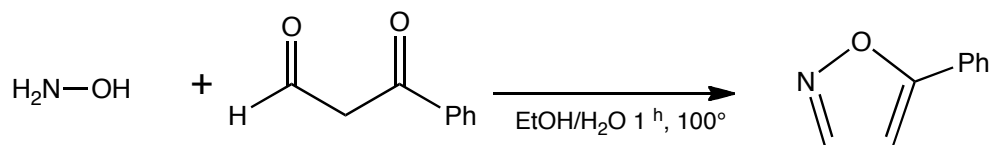


e)

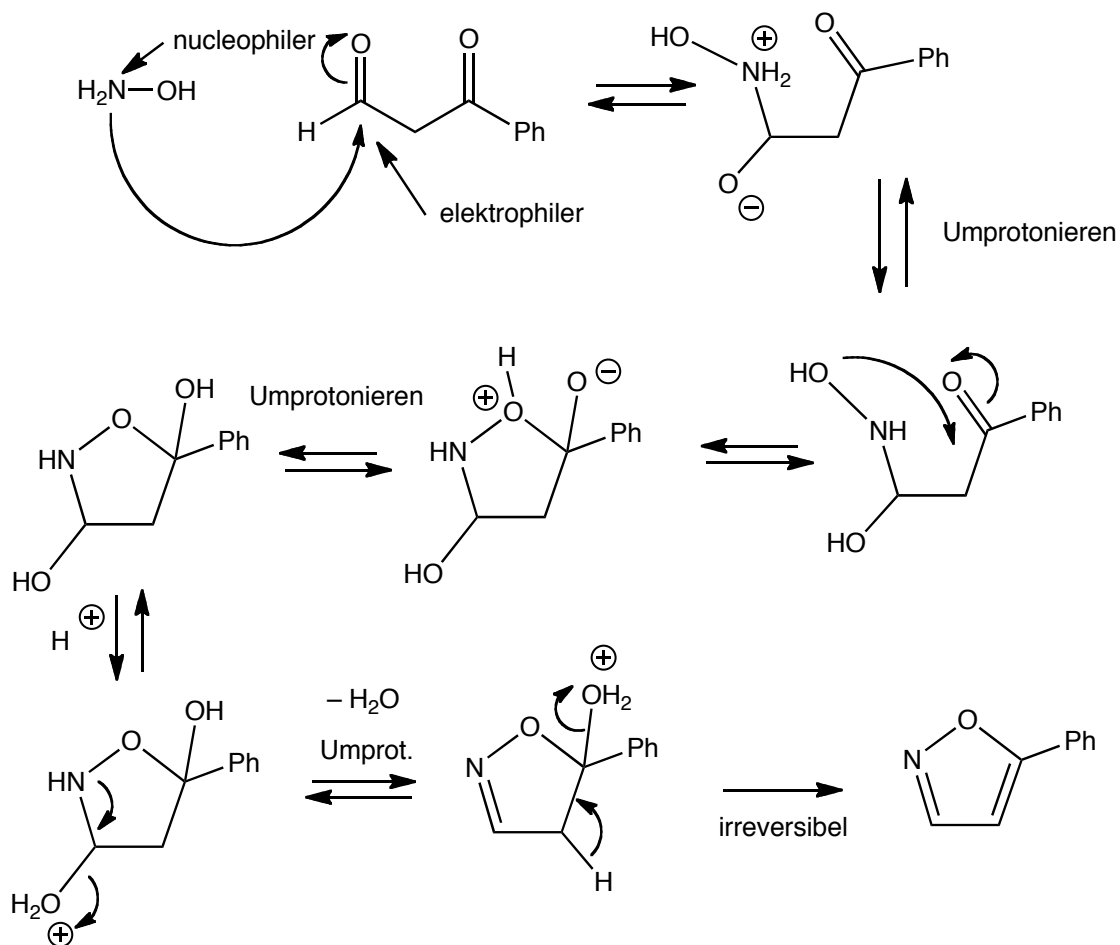


8. Aufgabe (a=8 Pkt, b=2 Pkt; total 10 Pkt)

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Mechanismus:

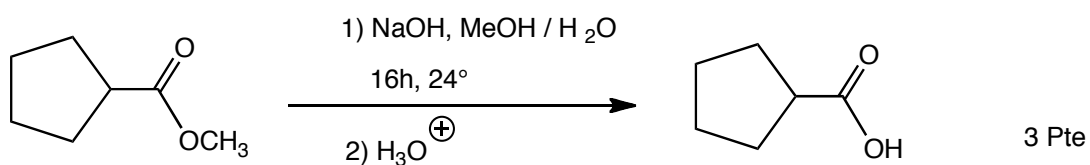


b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch?

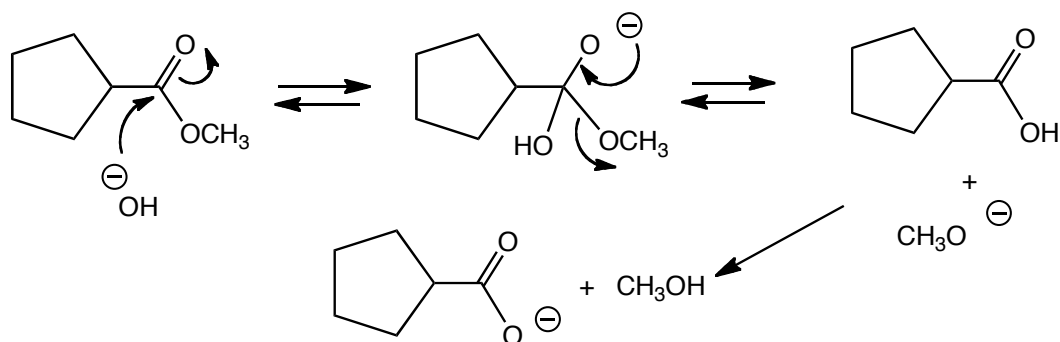
Begründung (ohne befriedigende Begründung gibt es keine Punkte): ja: ☒ nein: ☐Ununterbrochene cyclische Anordnung von 5 p_z -Orbitalen, die 6 π -Elektronen enthalten.Regel: $4n + 2$: Hückel-Aromat

9. Aufgabe ($a=4$ Pkt, $b=2 \times 3$ Pkt; total 10 Pkt)

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Mechanismus:



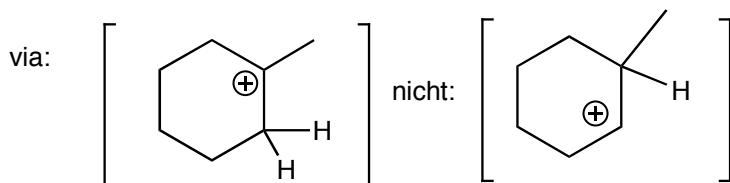
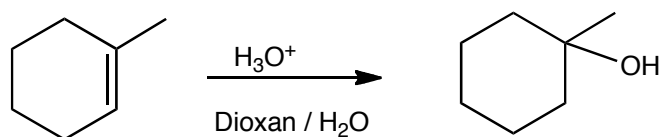
Um welche Namensreaktion handelt es sich ?

1 Pt

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

Regel: siehe Script, S. 57 / 58

Anwendungsbeispiel:



Punkte Aufgabe 9