

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

## Basisprüfung Sommer 2011 Lösungen

### Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

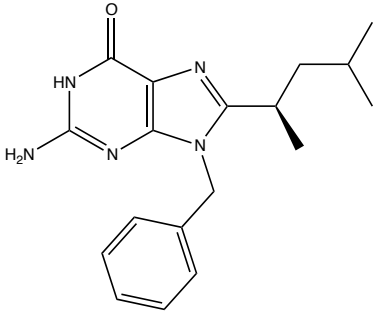
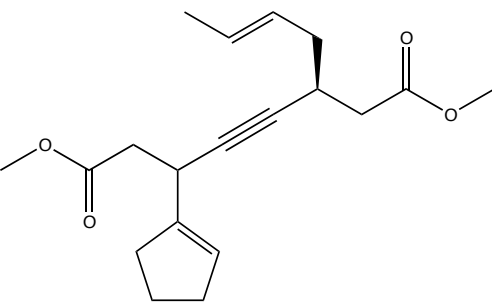
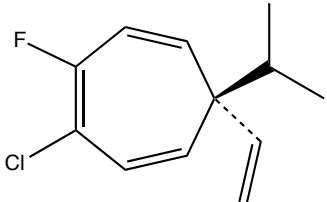
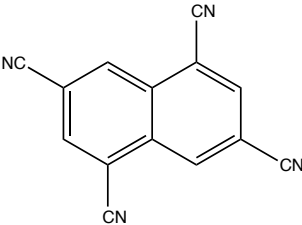
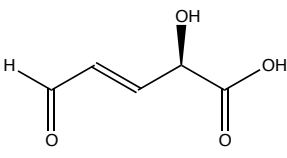
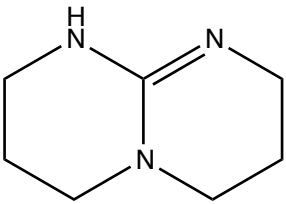
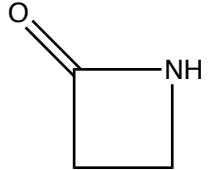
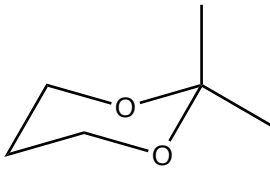
*Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!*

*Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.*

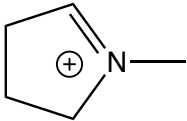
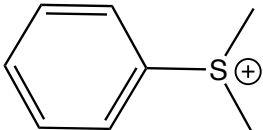
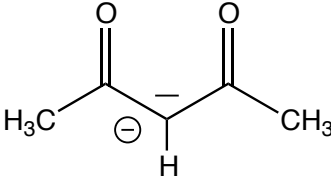
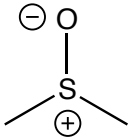
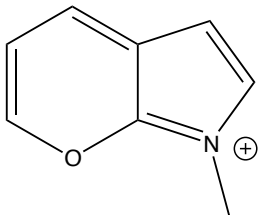
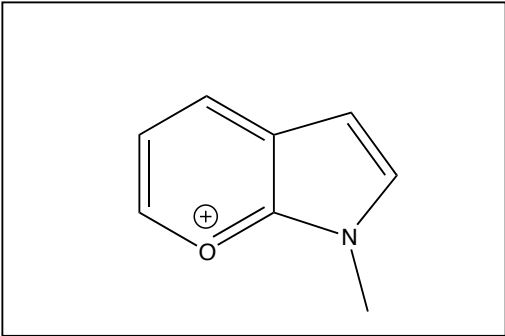
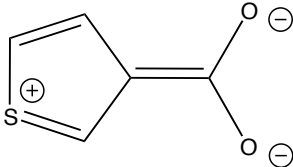
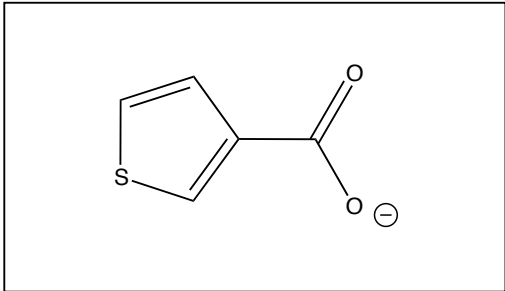
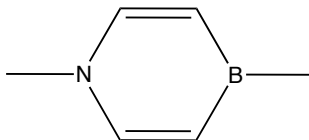
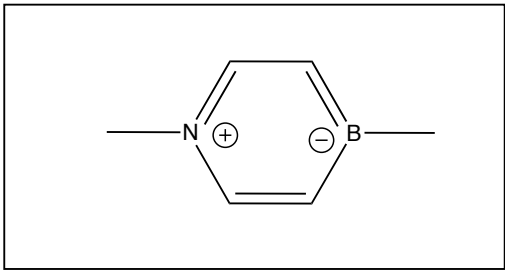
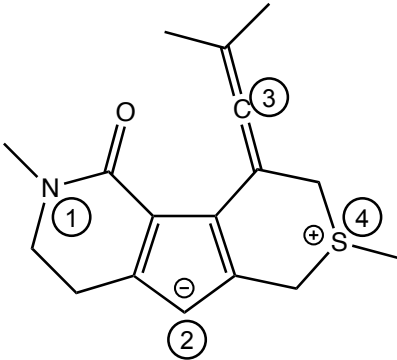
#### Bitte freilassen:

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)**

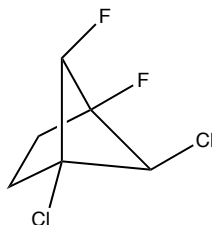
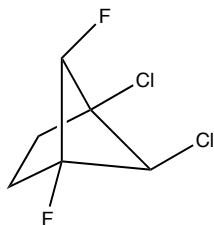
<p>a) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformel von: (R)-9-Benzyl-8-(1,3-dimethylbutyl)-guanin</p> 		
<p>b) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformel (inkl. Stereochemie) von: (3S,E)-3-(But-2-enyl)-6-(cyclopent-1-enyl)oct-4-indisäure dimethylester</p> 		
<p>c) 4.5 Pkt. Benennen Sie die folgenden Verbindungen nach IUPAC (wo erforderlich inkl. stereochemische Deskriptoren!)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>(S)-3-Chlor-4-fluor-7-isopropyl-7-vinylcyclohepta-1,3,5-trien</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Naphthalin-1,3,5,7-tetracarbonitril</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(R,E)-2-Hydroxy-5-oxopent-3-ensäure</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>Guanidin.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Lactam</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>...Ketal (Acetal)</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)**

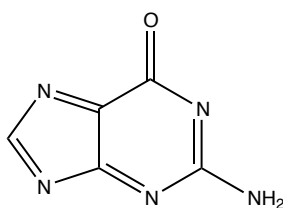
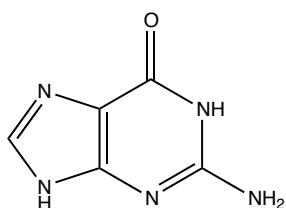
<p>a) 2 Pkt. Tragen Sie in den folgenden Formeln die fehlenden Formalladungen ein:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">     </div>																	
<p>b) 1 1/2 Pkt. Zeichnen Sie je eine weitere möglichst gute Grenzstruktur der untenstehenden Verbindungen</p> <div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div data-bbox="288 685 547 898">  </div> <div data-bbox="652 593 1160 927">  </div> <div data-bbox="266 981 560 1146">  </div> <div data-bbox="652 936 1160 1225">  </div> <div data-bbox="266 1296 576 1435">  </div> <div data-bbox="652 1243 1160 1512">  </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;">  <div style="margin-left: 20px;"> <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 sp<sup>2</sup> + p</td></tr> <tr> <td>2</td><td>trigonal planar</td><td>3 sp<sup>2</sup> + p</td></tr> <tr> <td>3</td><td>linear</td><td>2 sp + 2 p</td></tr> <tr> <td>4</td><td>trigonal pyramidal</td><td>4 sp<sup>3</sup></td></tr> </tbody> </table> </div> </div>		Bindungsgeometrie	Hybridisierung	1	trigonal planar	3 sp <sup>2</sup> + p	2	trigonal planar	3 sp <sup>2</sup> + p	3	linear	2 sp + 2 p	4	trigonal pyramidal	4 sp <sup>3</sup>		
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung															
1	trigonal planar	3 sp <sup>2</sup> + p															
2	trigonal planar	3 sp <sup>2</sup> + p															
3	linear	2 sp + 2 p															
4	trigonal pyramidal	4 sp <sup>3</sup>															
Punkte Aufgabe 2		<div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; margin: 0 auto;"></div>															

**3. Aufgabe (12.5 Pkt)**

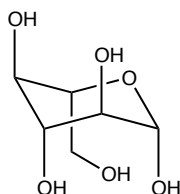
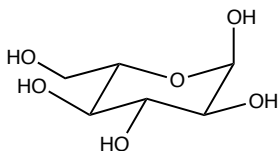
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor?  
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



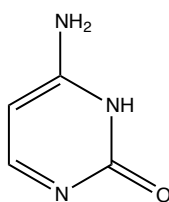
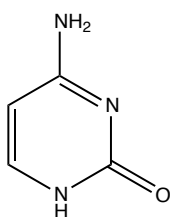
- ☐ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☒ Enantiomere  
☐ identisch



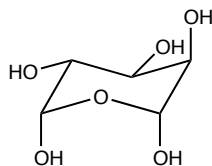
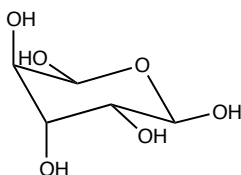
- ☒ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☐ Enantiomere  
☐ identisch



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



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

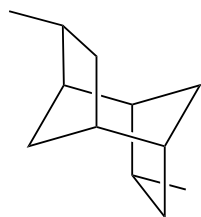


- ☐ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☐ Enantiomere  
☒ identisch

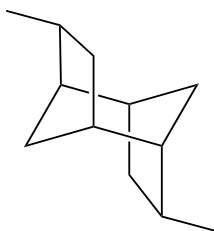
Übertrag Aufgabe 3

## Aufgabe 3 (Fortsetzung)

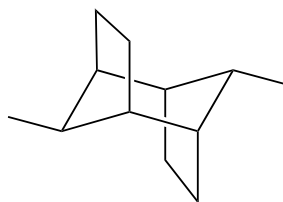
- b) 2 Pkt. Welche der angegebenen Moleküle sind chiral?  
Welches ist die Beziehung zwischen a und d?



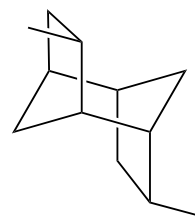
a



b



c



d

chiral



achiral



Enantiomere



Diastereoisomere

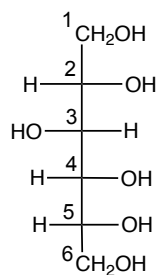


identisch

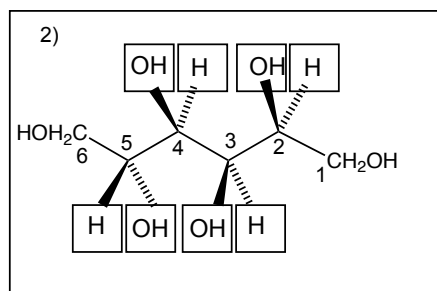


Moleküle a und d sind

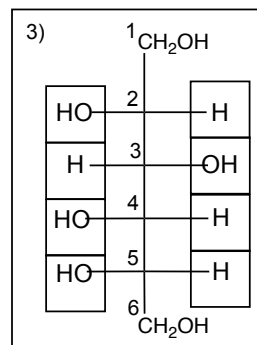
- c) 5 Pkt. Die Fischerprojektion eines Sorbits ist unten angegeben.



Sorbit



Perspektivformel



Enantiomeres

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

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 Sorbit enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

- c4) 1 Pkt. Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration für die stereogenen Zentren C3 und C4 im abgebildeten Sorbit mit CIP Deskriptoren.

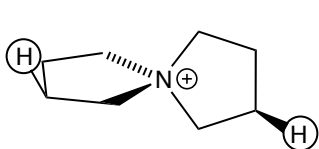
C3: R ☒ S ☐ C4: R ☒ S ☐

- c5) 1 1/2 Pkt. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution gibt es?  
10 (2 Mesoformen und 4 Enantiomerenpaare)

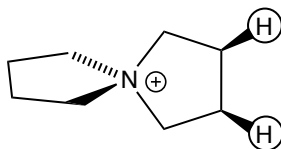
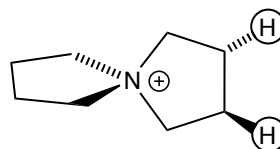
Übertrag Aufgabe 3

*Aufgabe 3 (Fortsetzung).*

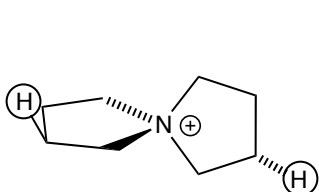
d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?



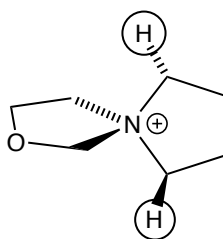
enantiotop ( $S_4$ !)

enantiotop ( $\sigma$ )

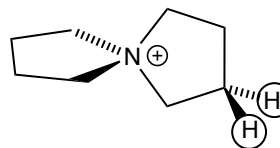
homotop (C<sub>2</sub>)



### \_homotop (C<sub>2</sub>)



diastereotop

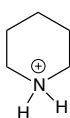


enantiotop ( $\sigma$ )

Punkte Aufgabe 3

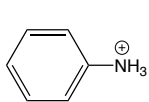
#### **4. Aufgabe** (16.5 Pkt)

a) 3 1/2 Pkt. Geben Sie den  $pK_s$ -Wert der folgenden Säuren an.  
( $\pm 1$  pK Einheit)



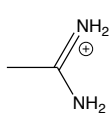
**a**

11



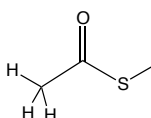
**b**

46



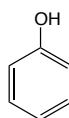
**C**

12 5



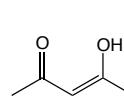
**d**

20



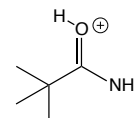
e

10



**f**

9



C

0

Übertrag Aufgabe 4

## Aufgabe 4 (Fortsetzung).

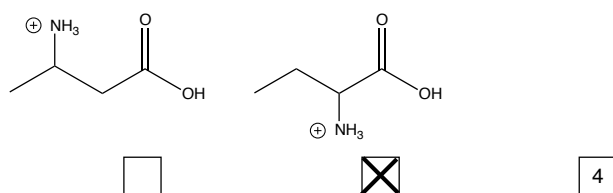
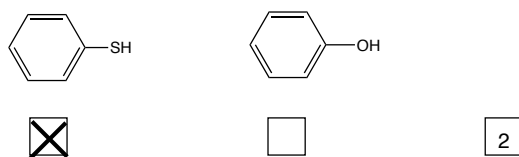
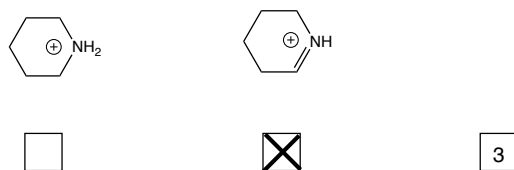
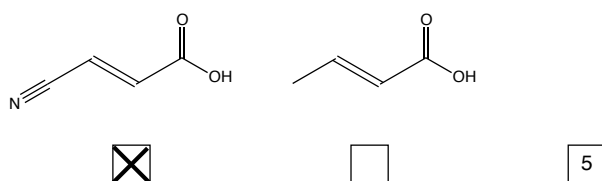
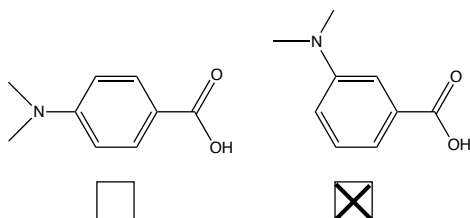
b) 5 Pkt. (je ½ für richtige Wahl und Begründung pro Paar)

Welche der beiden Säuren ist stärker? (ankreuzen).

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

Wichtigste Effekte:

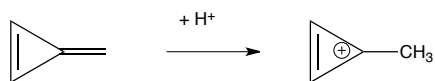
1. Elektronegativität des direkt an das Proton gebunden Atoms.
2. Atomgröße/Polarisierbarkeit des direkt an das Proton gebunden Atoms.
3. Hybridisierung des durch Deprotonierung entstehenden lone pairs
4.  $\sigma$ -Akzeptor = -I Effekt.
5.  $\pi$ -Akzeptor Effekt (-M).
6.  $\pi$ -Donor Effekt (+M).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

wichtigster Effekt  
(1-8)

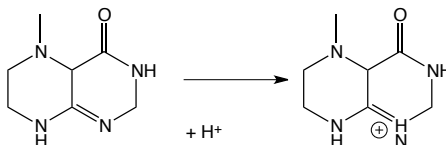
Übertrag Aufgabe 4

## 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**

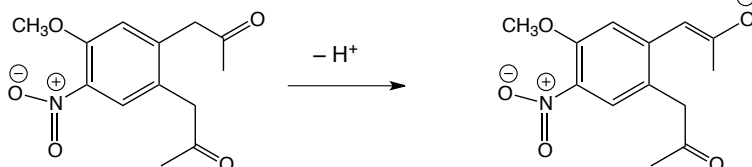
Es entsteht ein aromatisches System mit  $2\pi$ -Elektronen

**Begründung**

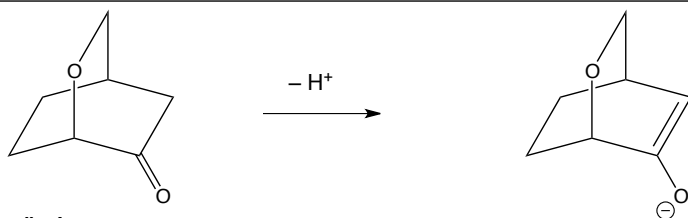
Das Molekül enthält drei isolierte funktionelle Gruppen: ein Amid, ein tertiäres Amin und ein Amidin. Das Amidinium Ion hat mit 12.5 den höchsten pKa, deshalb wird dort protoniert.

- 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  $\alpha$  zu den Ketogruppen unterscheiden sich durch die  $\pi$ -Akzeptor und  $\pi$ -Donor Substituenten in para Stellung: die Nitrogruppe als  $\pi$ -Akzeptor erhöht die Azidität in para, während die Methoxygruppe als  $\pi$ -Donor die Azidität in para erniedrigt. Der Substituent in meta hat jeweils weder  $\pi$ -Akzeptor noch  $\pi$ -Donor Wirkung

**Begründung:**

Nur das Proton in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe, welches nicht am Brückenkopf steht, lässt sich zum planaren Enolat deprotonieren (Bredtsche Regel).

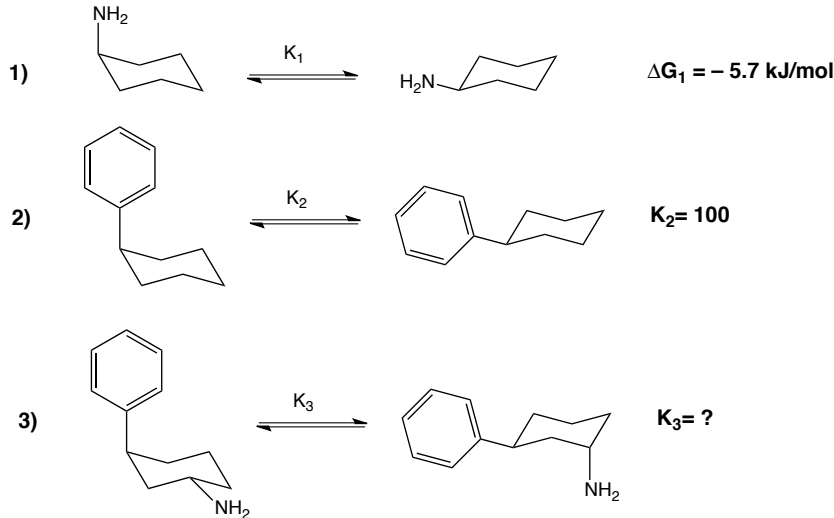
Punkte Aufgabe 4





**5. Aufgabe** (6 Pkt)

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



Schätzen Sie die Grösse der Gleichgewichtskonstante  $K_3$  ab.

**Antwort:  $K_3 = 10$ .** Lösungsweg:  $K_1 = 10$  da  $-5.7 \text{ kJ/mol}$  bei RT einem Faktor 10 entsprechen.  
[ **3**) entspricht **2**) – **1**) ] also ist  $K_3 = K_2/K_1 = 100/10 = 10$ .

b) 2 Pkt. Propanon (Aceton) in wässriger Lösung liegt nur zu 0.000001% in der Enolform vor.  
(Keine Punkte ohne Lösungsweg!)

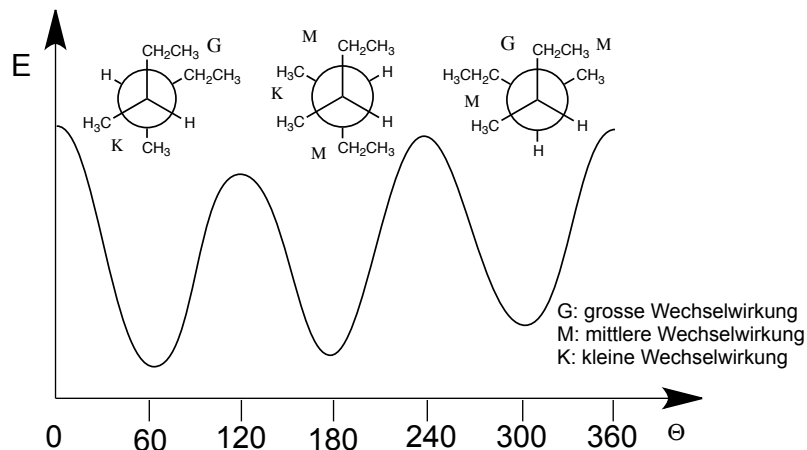


Der  $pK_a$  von Aceton ist  $pK_a = 19$ . Was ist der  $pK_a$  der Enolform (Azidität des OH Protons)?

**$pK_a$  (Enol) = 11**

- 1) Propanon +  $H_2O = \text{Enolat} + H_3O^+$   $K = 10^{-19}$   
 2) Propanon = Enol  $K = 10^{-8}$   
 3) Enol +  $H_2O = \text{Enolat} + H_3O^+$   $K = x$   
 3) = 1) – 2) :  $K_3 = K_1/K_2 = 10^{-19}/10^{-8} = 10^{-11}$ .  $pK_a(\text{Enol}) = -\log K_3 = 11$

c) 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von (3R,4R)-3,4-Dimethylhexan in der Newman-Projektion. Zeichnen Sie qualitativ ein Energieprofil  $[E(\theta)]$  der Rotation um die C(3)-C(4) Bindung ( $\theta$  = Diederwinkel C(2)-C(3)-C(4)-C(5), d.h.  $\theta = 0^\circ$ , wenn die Bindungen C(2)-C(3) und C(4)-C(5) verdeckt stehen).

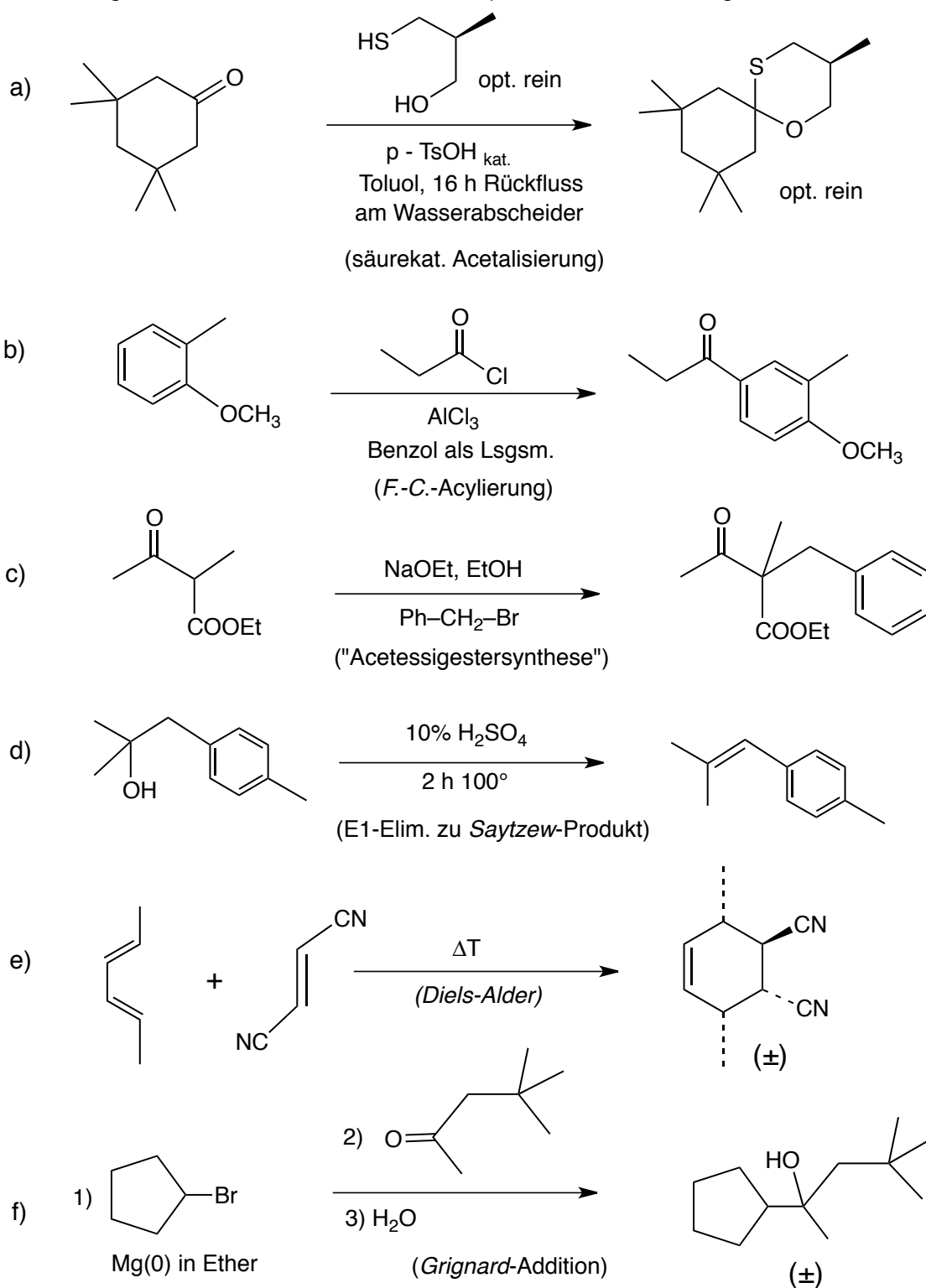


Punkte Aufgabe 5

**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!

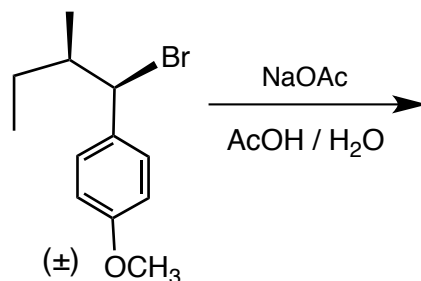
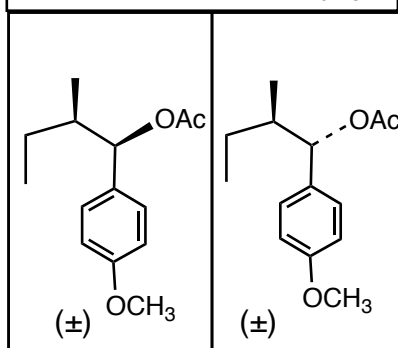
Bemerkung: eine Stufe beinhaltet auch die entsprechende Aufarbeitung!



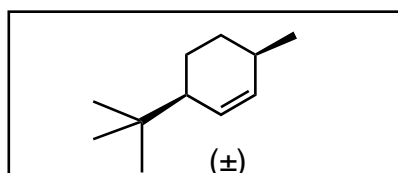
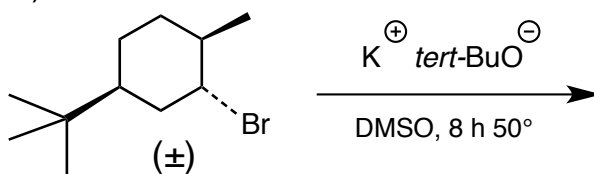
**7. Aufgabe** (a-e=je 3 Pkt; Struktur: 2.5 Pkt, Typ: 0.5 Pkt; total 15 Pkt)

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

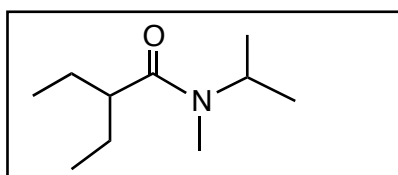
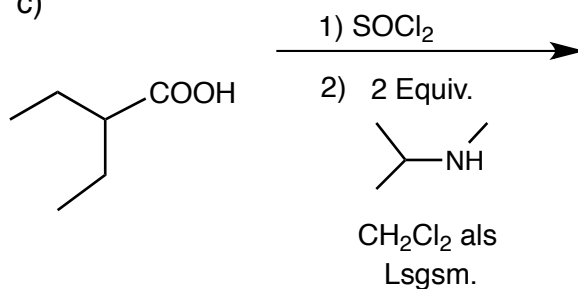
a)

2 Stereoisomere  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ Typ:  $\text{S}_{\text{N}}1$ 

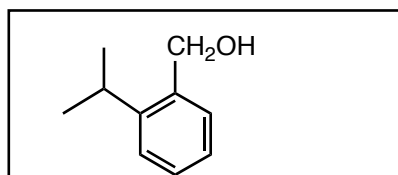
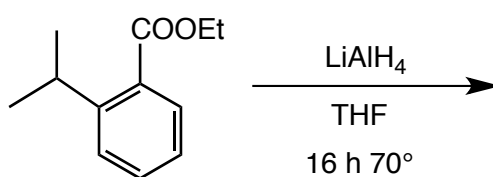
b)

Typ: E2 (*anti*-Elimin.)

c)

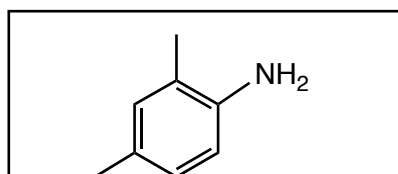
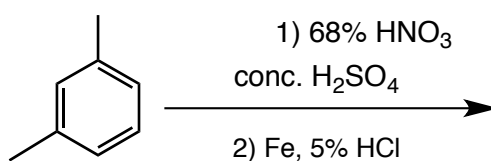
Typ: Amidbildung via  $\text{RCOCl}$ 

d)



Typ: Metallhydrid-Reduktion

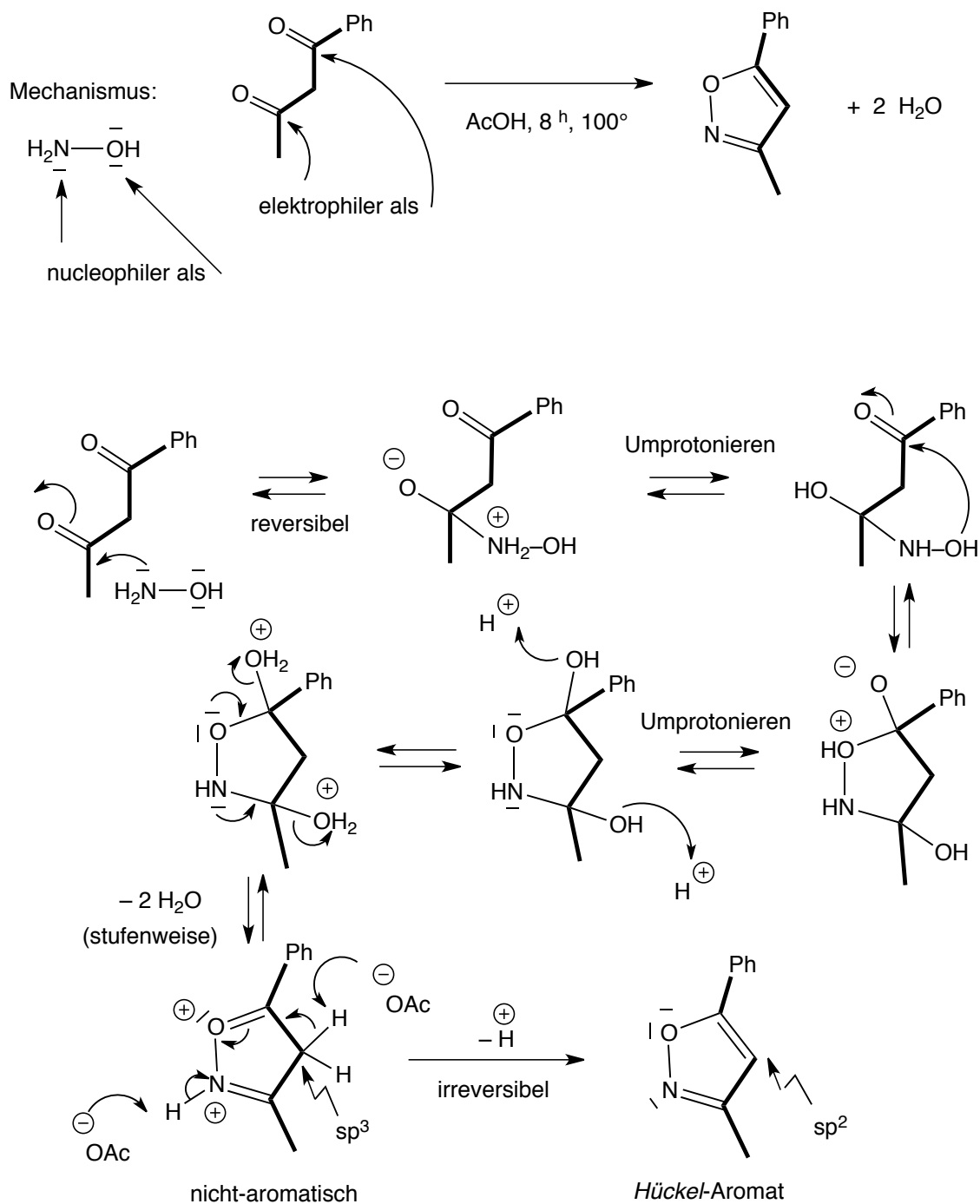
e)



Typ: elektroph. ar. Subst./ Red.

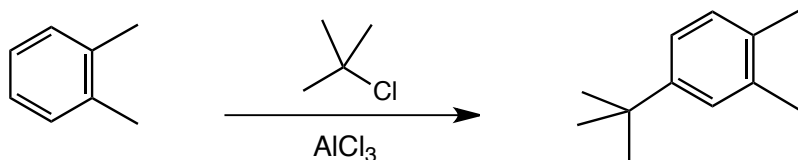
**8. Aufgabe** (a=8 Pkt, b=2 Pkt; total 10 Pkt)

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!

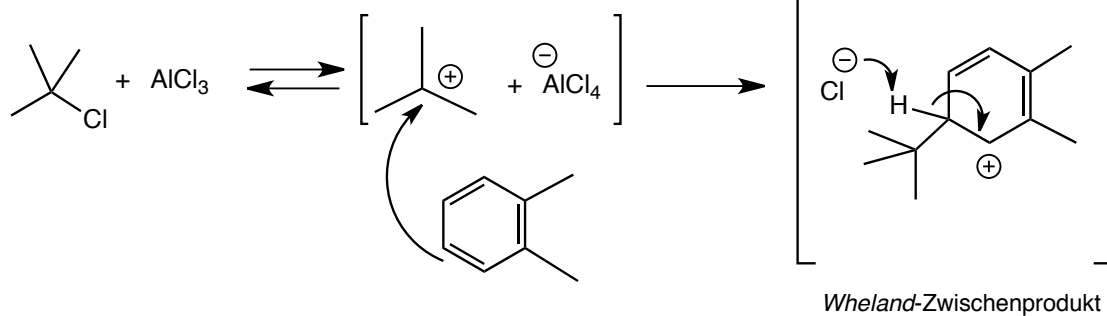
b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch? ja: ☒ nein: ☐Begründung: ununterbrochene cyclische Anordnung von (5) parallelen p<sub>z</sub>-Orbitalen, in welchen sich 4n + 2 (= 6) π-Elektronen befinden.

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Mechanismus: Bsp. einer elektrophilen arom. Substitution

Namens-Reaktion: *Friedel-Crafts-Alkylierung*b) Wie lautet die moderne Fassung der Regel von *Bredt* ? Geben Sie ein Anwendungsbeispiel !

Regel: Ein Brückenkopf-Alken ist bei 0°C isolierbar und haltbar, falls sich der *trans*-Anteil der Doppelbindung in einem mindestens 8-gliedrigen Ring befindet.

Anwendungsbeispiel:

