

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

Basisprüfung Winter 2011 Lösungen

Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

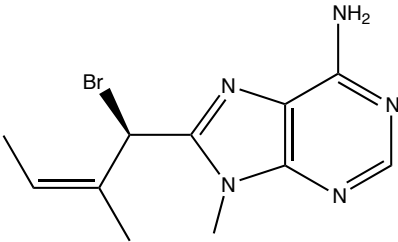
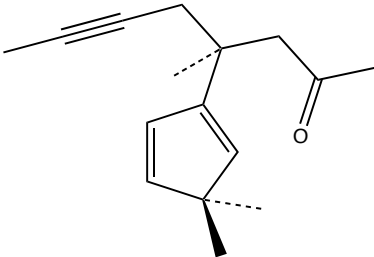
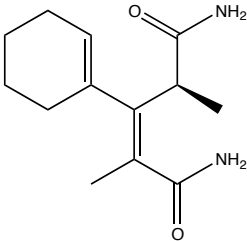
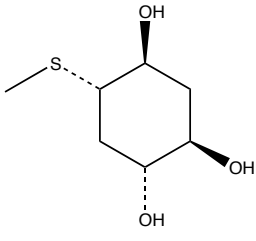
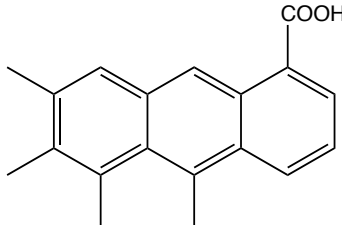
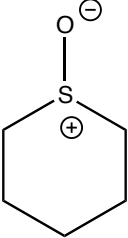
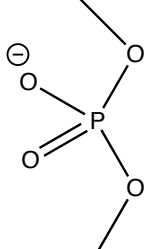
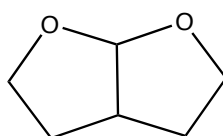
Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!

Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.

Bitte freilassen:

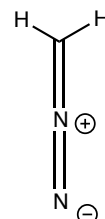
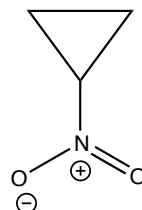
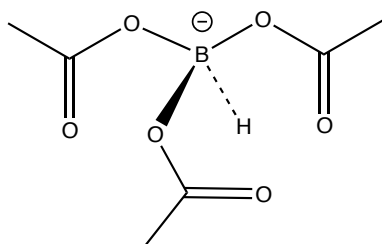
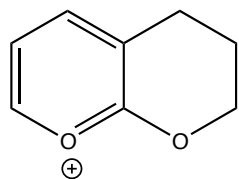
Teil OC I	Punkte (max 50)		Teil OCII	Punkte (max 50)
Aufgabe 1			Aufgabe 6	
Aufgabe 2			Aufgabe 7	
Aufgabe 3			Aufgabe 8	
Aufgabe 4			Aufgabe 9	
Aufgabe 5				
Total OC I			Total OC II	
Note OC I			Note OC II	
Note OC				

1. Aufgabe (9.5 Pkt)

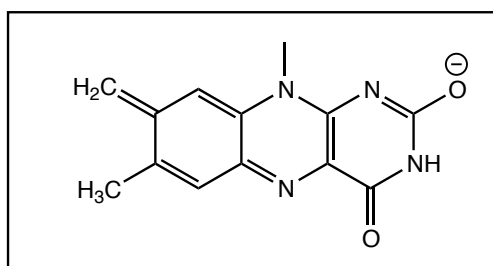
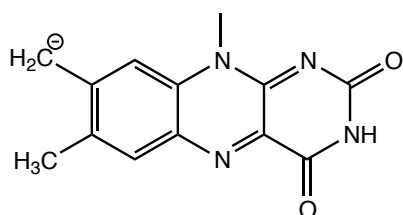
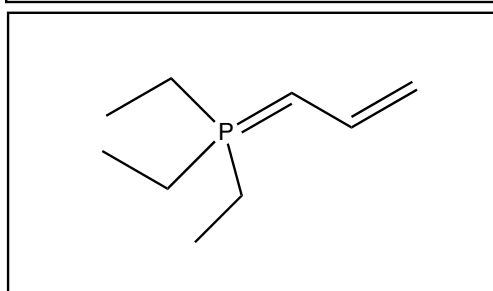
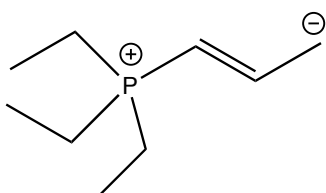
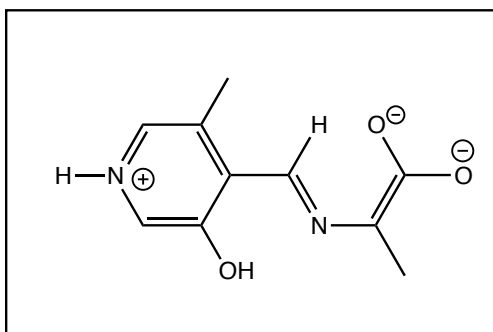
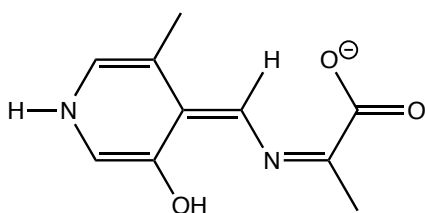
<p>a) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformel von: (R,Z)-8-(1-Brom-2-methylbut-2-enyl)-9-methyl-purin-6-amin</p> 		
<p>b) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformel (inkl. Stereochemie) von: (S)-4-(3,3-Dimethylcyclopenta-1,4-dienyl)-4-methyloct-6-in-2-on</p> 		
<p>c) 4.5 Pkt. Benennen Sie die folgenden Verbindungen 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,E)-3-(Cyclohex-1-en-1-yl)-2,4-dimethylpent-2-endiamid</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(1R,2R,4S,5S)-5-(Methylthio)cyclohexan-1,2,4-triol</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>5,6,7,10-Tetramethylantracen-1-carbonsäure</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>Sulfoxid.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Phosphodiester</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>...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)

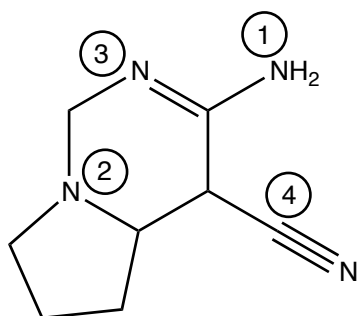
a) 2 Pkt. Tragen Sie in den folgenden Formeln die fehlenden Formalladungen ein:



b) 1 1/2 Pkt. Zeichnen Sie je eine weitere möglichst gute Grenzstruktur der untenstehenden Verbindungen



c) 2 Pkt. Geben Sie die Bindungsgeometrie und Hybridisierung an den nummerierten Atomen an.



	Bindungsgeometrie	Hybridisierung
1	trigonal planar	sp ² + p
2	trigonal pyramidal	sp ³
3	gewinkelt	sp ² + p
4	linear	sp + 2p

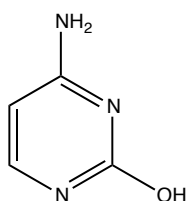
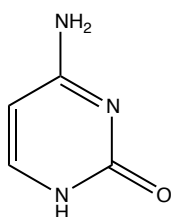
Punkte Aufgabe 2

3. Aufgabe (12.5 Pkt)

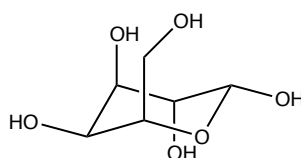
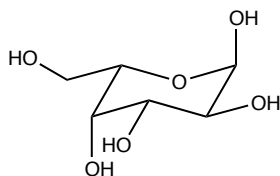
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor?
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



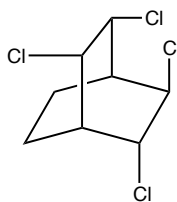
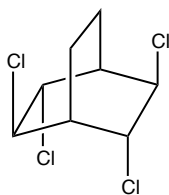
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☒ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch



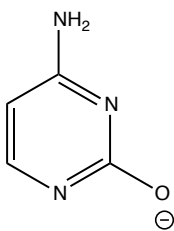
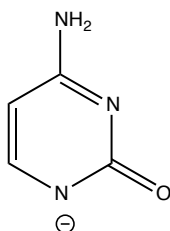
- ☐ Nicht Isomere
☒ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch



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



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

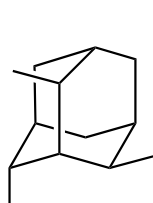


- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☒ identisch

Übertrag Aufgabe 3

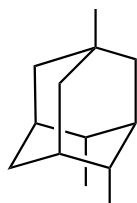
Aufgabe 3 (Fortsetzung)

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



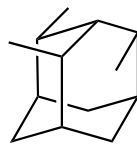
a

chiral ☒
achiral ☐



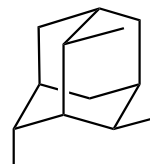
b

☐
☒



c

☒
☐



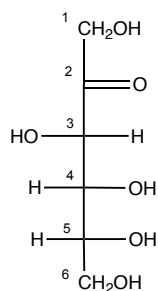
d

☒
☐

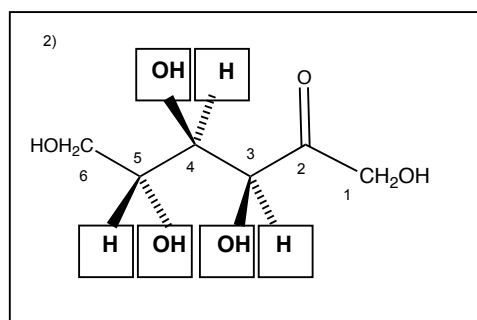
Moleküle a und d sind

Enantiomere ☐
Diastereoisomere ☒
identisch ☐

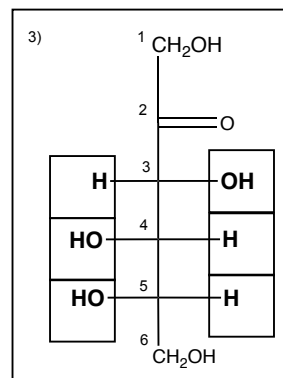
- c) 5 Pkt. Die Fischerprojektion einer Fructose ist unten angegeben.



Fructose



Perspektivformel



Enantiomeres

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

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 Fructose enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

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

C3: R ☐ S ☒ C4: R ☒ S ☐

- c5) 1 1/2 Pkt. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution gibt es?8.....

Übertrag Aufgabe 3

Übertrag Aufgabe 4

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

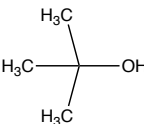
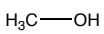
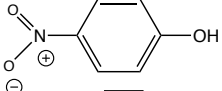
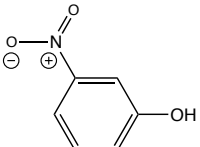
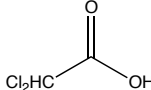
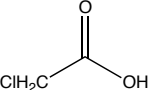
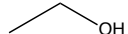
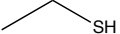
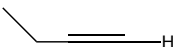
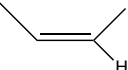
b) 5 Pkt. (je ½ für richtige Wahl und Begründung pro Paar)

Welche der beiden Säuren ist stärker? (ankreuzen).

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

Wichtigste Effekte:

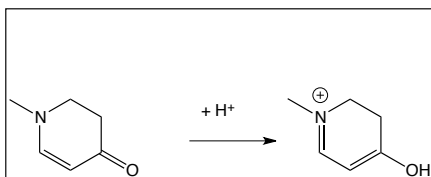
1. Elektronegativität des direkt an das Proton gebunden Atoms.
2. Atomgröße/Polarisierbarkeit des direkt an das Proton gebunden Atoms.
3. Hybridisierung des durch Deprotonierung entstehenden lone pairs
4. σ -Akzeptor = -I Effekt.
5. π -Akzeptor Effekt (-M).
6. π -Donor Effekt (+M).
7. Solvation (Wechselwirkung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

		wichtigster Effekt (1-8)
 <input type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
 <input type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>

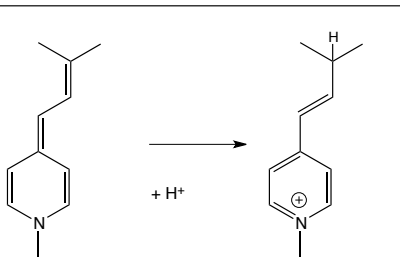
Übertrag Aufgabe 4

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

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

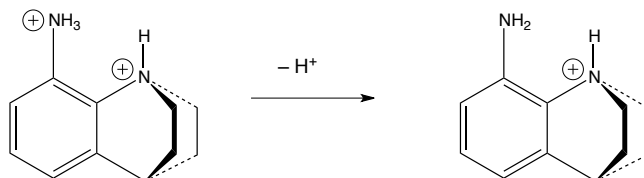
**Begründung**

Es handelt sich um ein vinyloges Amid. Wie Amide werden auch diese am Sauerstoff protoniert, damit die Resonanzstabilisierung durch Konjugation des nicht bindenden Elektronenpaars am Stickstoff mit dem π -System nicht verloren geht.

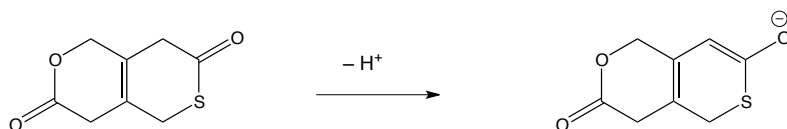
**Begründung**

Durch die Protonierung am Ende der konjugierten Doppelbindungen entsteht ein Aromat: Pyridinium. Die Konjugation des Aromaten mit einer Doppelbindung bleibt erhalten.

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

**Begründung:**

Beide Ammonium-Gruppen sind direkt an den Aromaten gebunden. Wegen der Käfigstruktur und Brückenkofiguration könnte das einsame Elektronenpaar am tertiären Amin aber nicht mit dem π -System konjugieren. Das primäre Amin dagegen kann in der konjugaten Base in Konjugation treten, was die primäre Ammonium Gruppe hier deutlich azider macht.

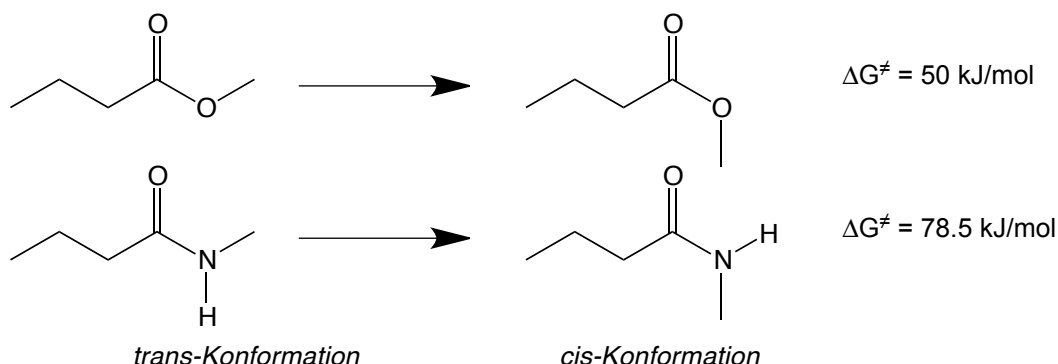
**Begründung:**

Deprotoniert wird auf jeden Fall in α -Stellung zu den Carbonylgruppen. Da Thioester in α -Stellung um 5 pKa-Einheiten saurer sind als normale Ester, wird an der angegebenen Stelle deprotoniert. Das entstehende Enolat kann zusätzlich mit der Doppelbindung zwischen den Ringen in Konjugation treten.

Punkte Aufgabe 4

5. Aufgabe (6 Pkt)

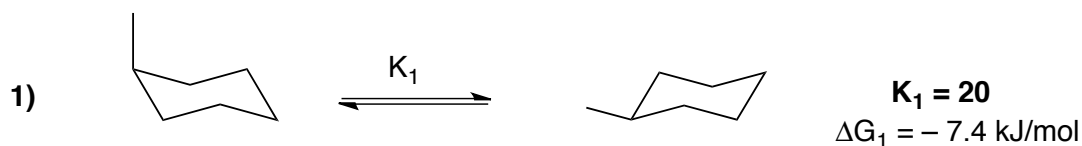
- b)** 2 Pkt. Ester wandeln sich mit einer freien Aktivierungsenenthalpie von 50 kJ/mol von der trans-Konformation in die cis-Konformation um. Bei Amiden ist die freie Aktivierungsenenthalpie für den analogen Prozess etwa 78.5 kJ/mol.



Um welchen Faktor schneller ist dieser Prozess bei Estern relativ zu Amiden bei Raumtemperatur? **(keine Punkte ohne Lösungsweg!)**

Antwort: 100'000...mal schneller. Der Unterschied in ΔG^\ddagger ist 28.5 kJ/mol. Pro 5.7 kJ/mol weniger wird der Prozess um den Faktor 10 schneller.

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

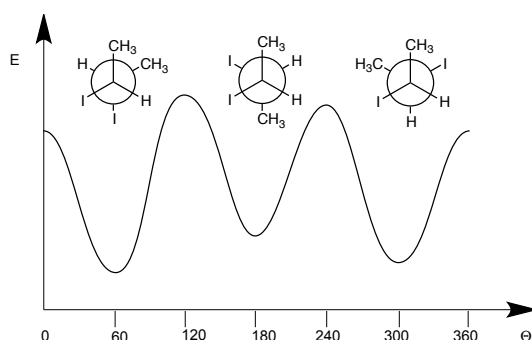


Das oben angeschriebene Gleichgewicht **1)** hat eine Gleichgewichtskonstante von 20, was einer freien Enthalpie von -7.4 kJ/mol entspricht.

Wie gross ist der Energieunterschied zwischen den beiden Sesselkonformeren im *trans*-1,4-Dimethylcyclohexan?

Antwort: ...14.8.... kJ/mol (da die Methylgruppen entweder beide axial oder beide equatorial stehen ist die ungünstige Wechselwirkungsenergie doppelt so hoch).

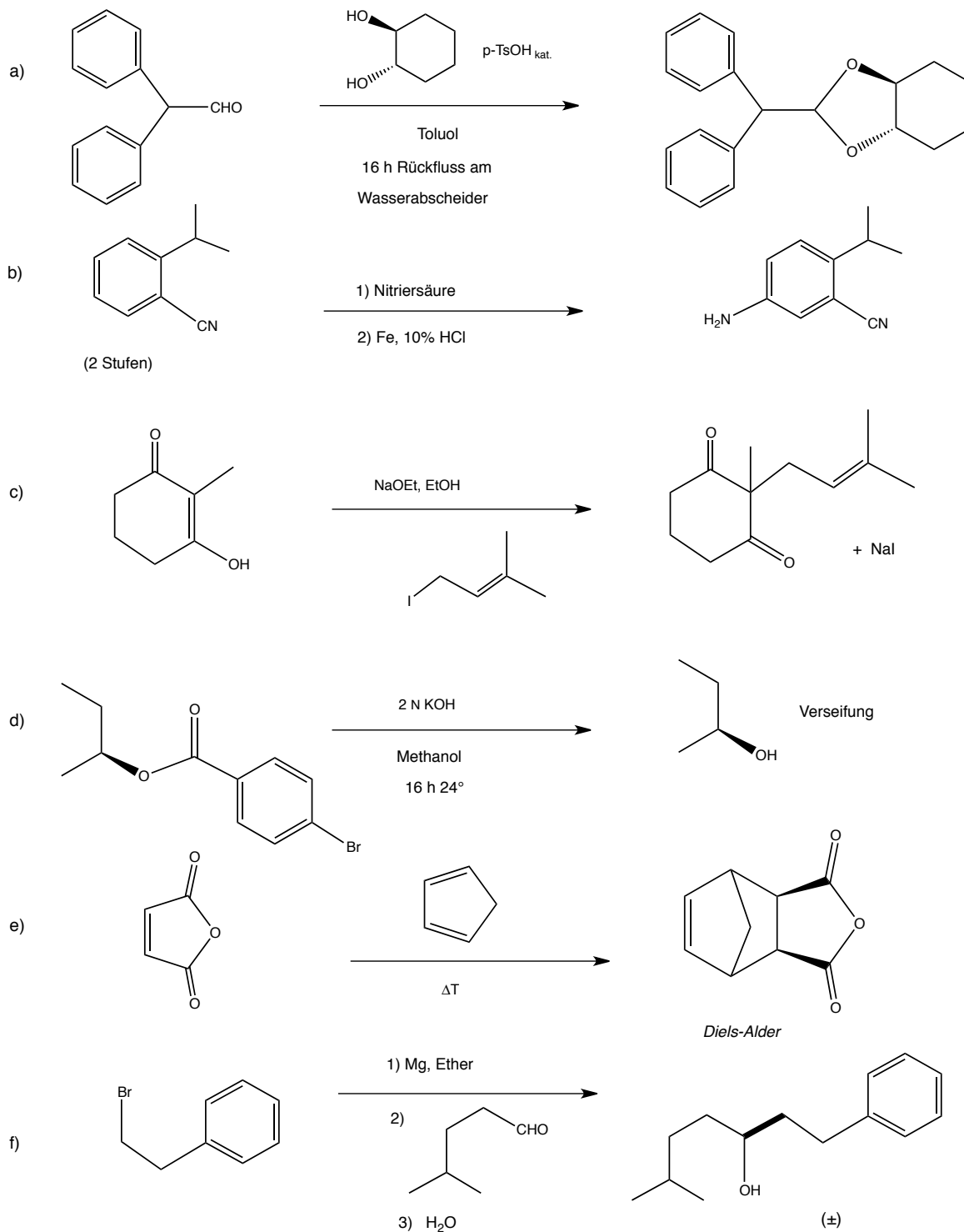
- c)** 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von (2*R*,3*R*)-2,3-Diodbutan in der Newman-Projektion. Zeichnen Sie qualitativ ein Energieprofil $[E(\theta)]$ der Rotation um die C(2)-C(3) Bindung (θ = Diederwinkel C(1)-C(2)-C(3)-C(4), d.h. $\theta = 0^\circ$, wenn die Bindungen C(1)-C(2) und C(3)-C(4) verdeckt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



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!



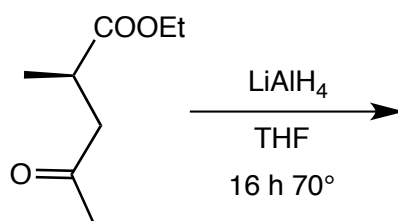
Punkte Aufgabe 6



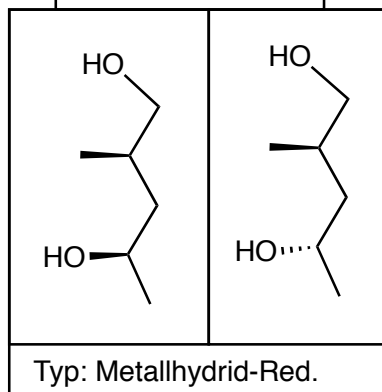
7. Aufgabe (a-e=je 3 Pkt; Struktur: 2.5 Pkt, Typ: 0.5 Pkt; total 15 Pkt)

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

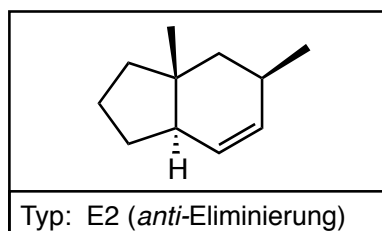
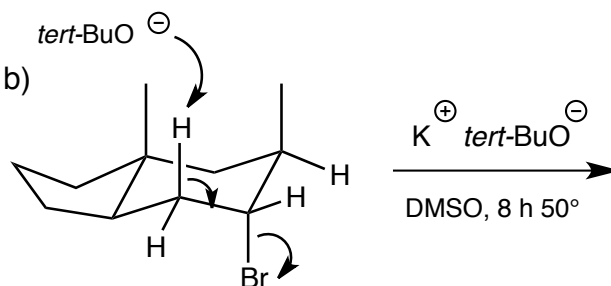
a)



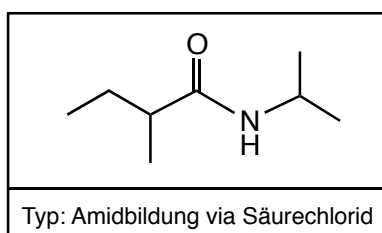
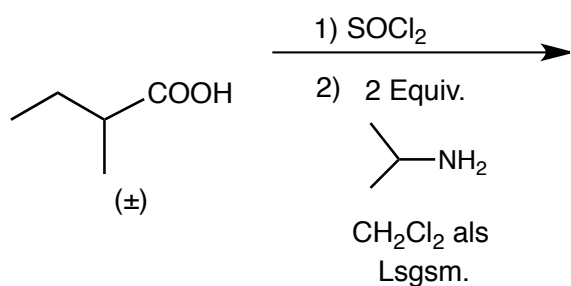
2 Stereoisomere



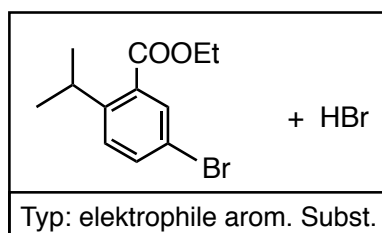
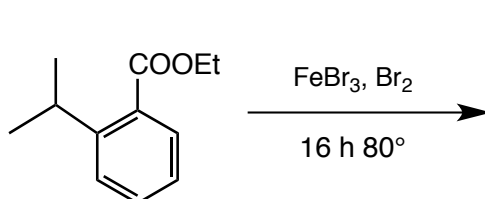
b)



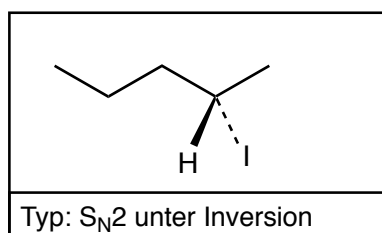
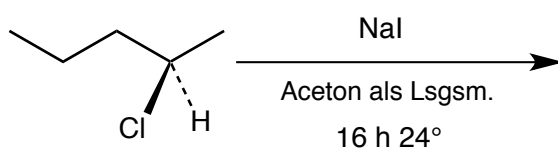
c)



d)

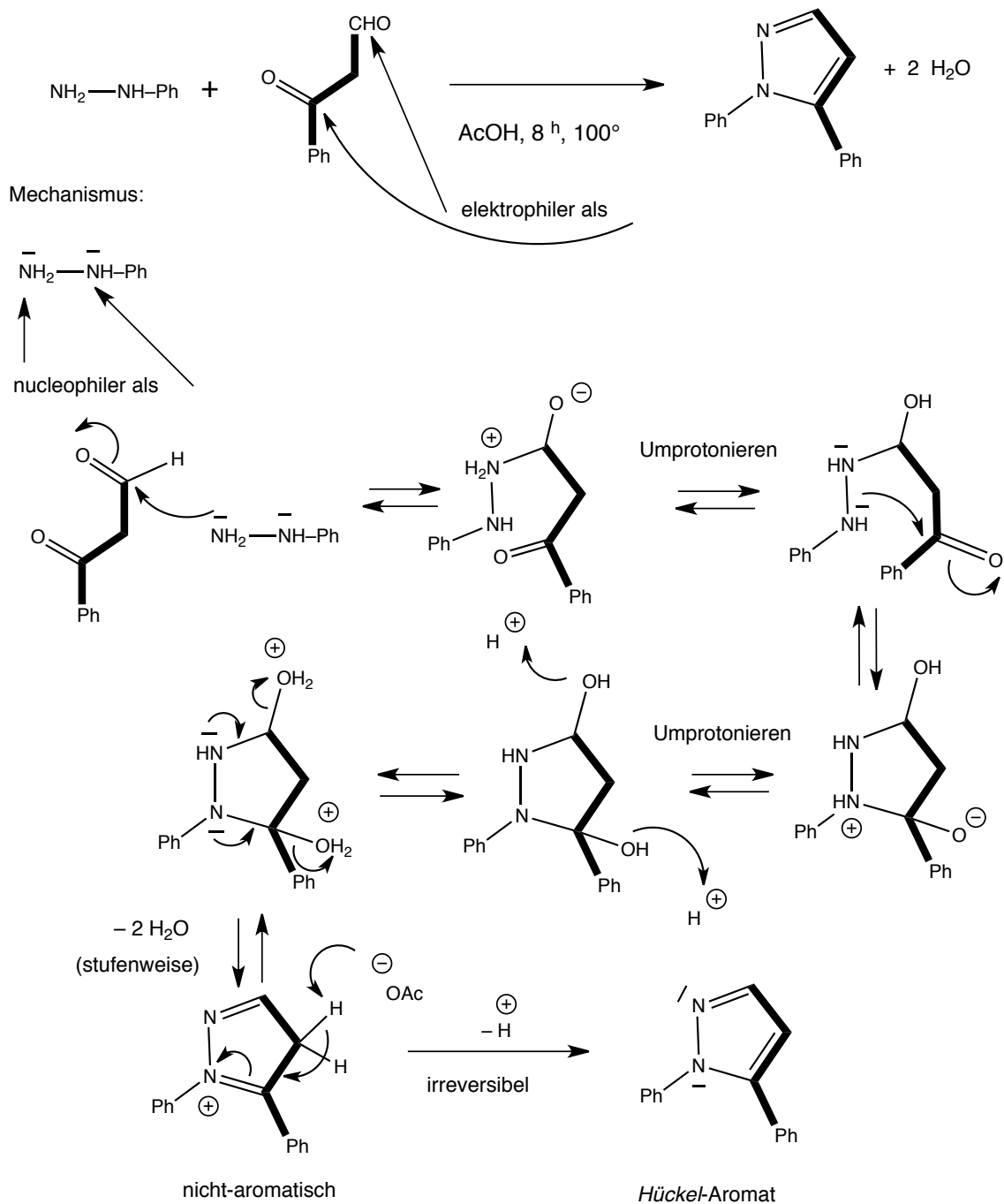


e)



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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch?

ja:

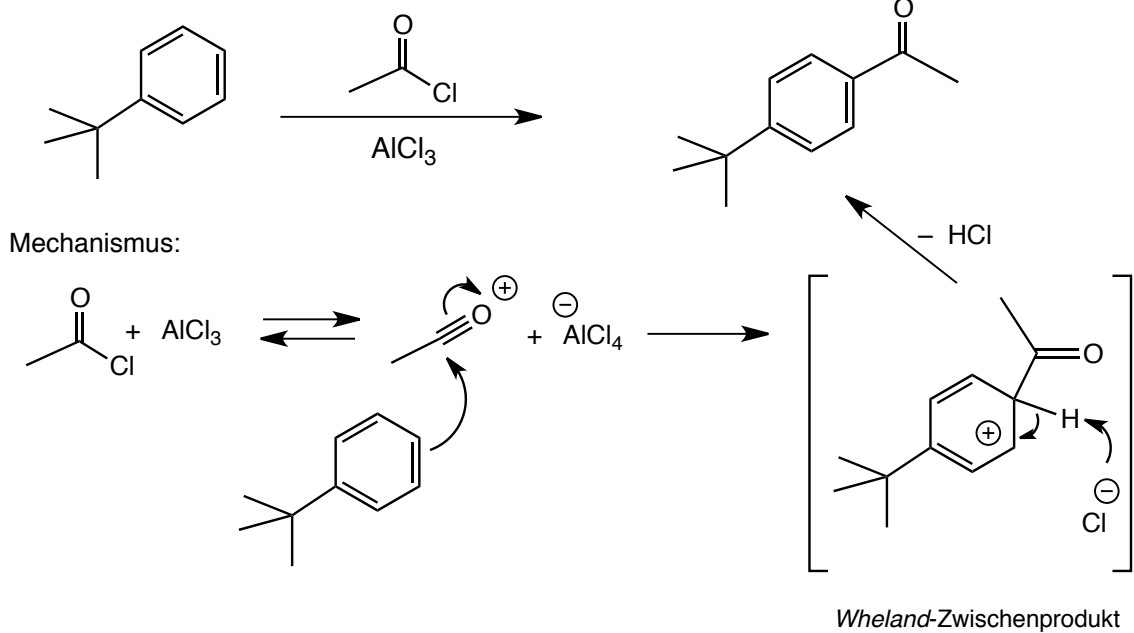
x

nein: ☐

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

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!

Namens-Reaktion: *Friedel-Crafts-Acylierung*

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

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

Anwendungsbeispiel:

