

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

Basisprüfung Sommer 2010

Lösungen

Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

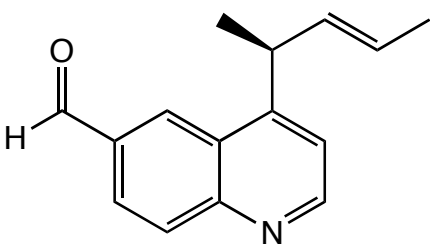
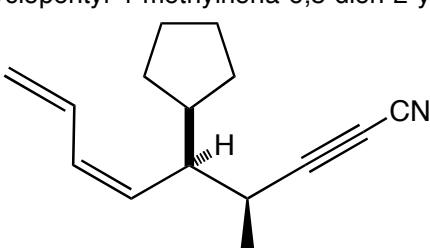
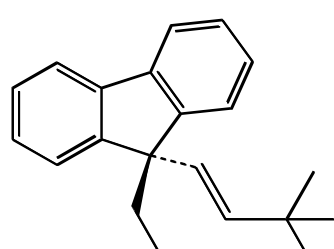
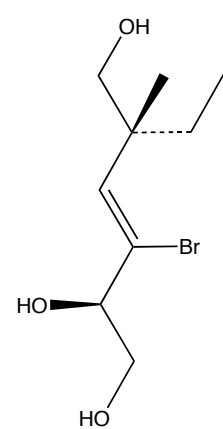
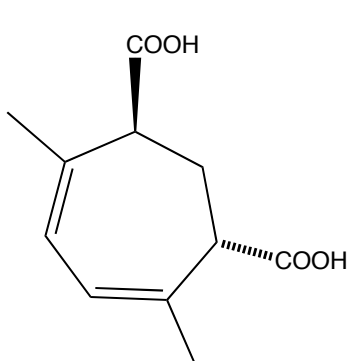
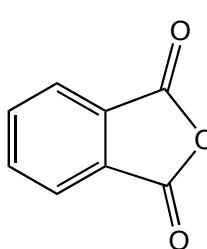
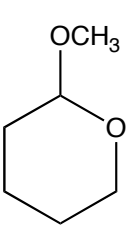
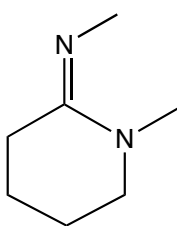
Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!

Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.

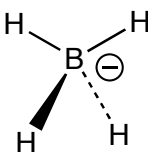
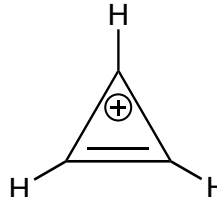
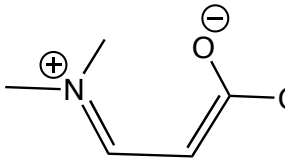
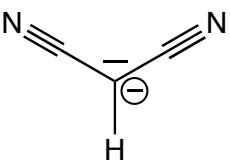
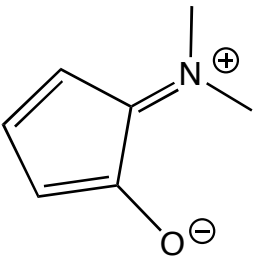
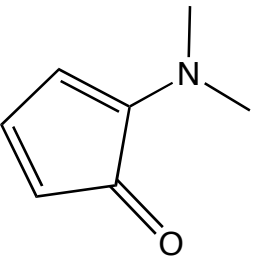
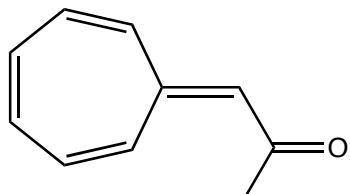
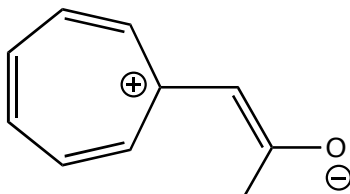
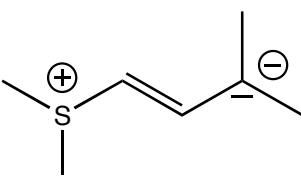
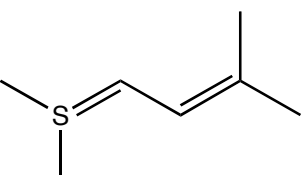
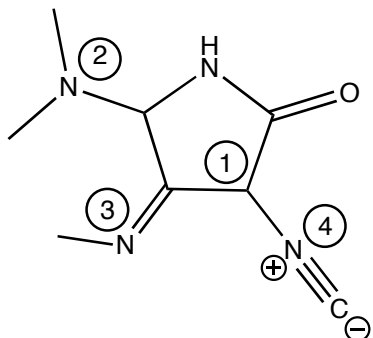
Bitte freilassen:

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: (S,E)-4-(1-Methylbut-2-enyl)chinolin-6-carbaldehyd</p> 	
<p>b) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformeln (inkl. Stereochemie) von: (4S,5R,Z)-5-Cyclopentyl-4-methylnona-6,8-dien-2-ynitril</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>(E)-9-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-9-ethylfluoren</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(2R,5R,Z)-3-Brom-5-ethyl-5-methylhex-3-en-1,2,6-triol</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(1S,3S)-4,7-Dimethylcyclohepta-4,6-dien-1,3-dicarbonsäure</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>Carbonsäureanhydride.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>.....Acetale.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>.....Amidine</p> </div> </div>	
Punkte Aufgabe 1	

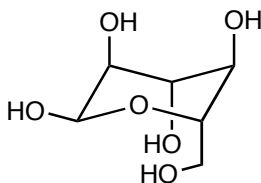
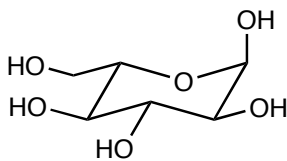
2. Aufgabe (5 1/2 Pkt)

<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>																
<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>  </div> <div>  </div> <div>  </div> <div>  </div> <div>  </div> <div>  </div> </div>																
<p>c) 2 Pkt. Geben Sie die Bindungsgeometrie und Hybridisierung an den nummerierten Atomen an.</p> <div style="display: flex; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="flex: 1;">  </div> <div style="flex: 2;"> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 5%;"></th> <th style="width: 60%;">Bindungsgeometrie</th> <th style="width: 35%;">Hybridisierung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>...tetraedisch.....</td> <td>...sp³.....</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>...trigonal pyramidal.....</td> <td>...sp³.....</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>...gewinkelt.....</td> <td>...sp² + p.....</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>...linear.....</td> <td>...sp + 2 p.....</td> </tr> </tbody> </table> </div> </div>		Bindungsgeometrie	Hybridisierung	1	...tetraedisch.....	...sp ³	2	...trigonal pyramidal.....	...sp ³	3	...gewinkelt.....	...sp ² + p.....	4	...linear.....	...sp + 2 p.....	
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung														
1	...tetraedisch.....	...sp ³														
2	...trigonal pyramidal.....	...sp ³														
3	...gewinkelt.....	...sp ² + p.....														
4	...linear.....	...sp + 2 p.....														
Punkte Aufgabe 2																

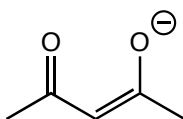
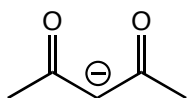


3. Aufgabe (12.5 Pkt)

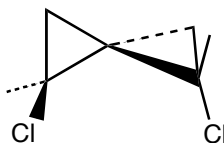
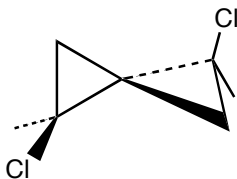
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor?
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



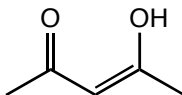
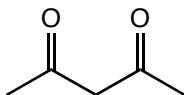
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☒ identisch



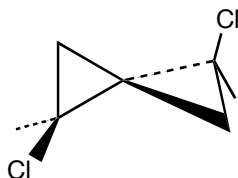
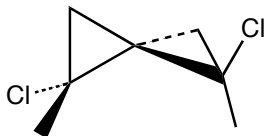
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☒ identisch



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



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

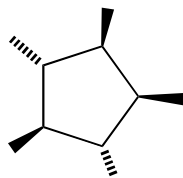


- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☒ Enantiomere
☐ identisch

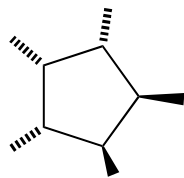
Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

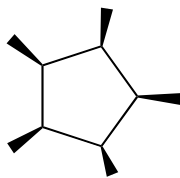
b) 2 Pkt. Welche der angegebenen Moleküle sind chiral?
Welches ist die Beziehung zwischen a und d?



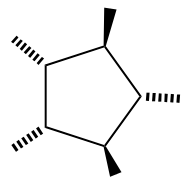
a

chiral ☐achiral ☒

b

☐☒

c

☐☒

d

☐☒

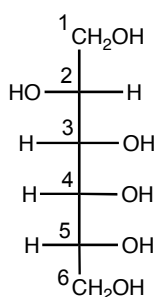
Moleküle a und d sind

Enantiomere ☐

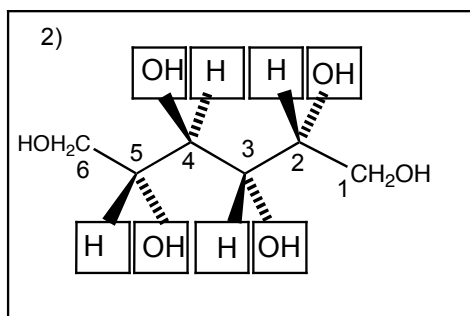
Diastereoisomere ☐

identisch ☒

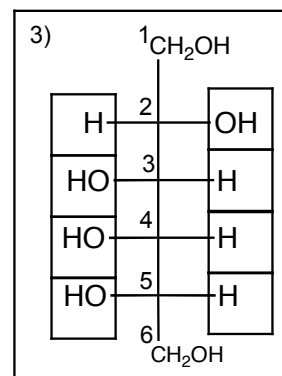
c) 5 Pkt. Die Fischerprojektion eines Altritols ist unten angegeben.



Altritol



Perspektivformel



Enantiomeres

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

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 Altritol enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

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

C2: R ☒ S ☐ C4: R ☒ S ☐

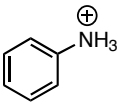
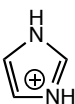
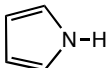
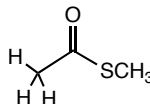

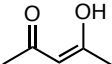
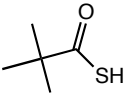
c5) 1 1/2 Pkt. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution gibt es?
10 (4 Enantiomerenpaare und 2 Mesoformen)

Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung).

d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?				
enantiotop	homotop	enantiotop		
diastereotop	diastereotop	enantiotop		
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		
4.6	7	15	20	0	9	3.3		
Übertrag Aufgabe 4								

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

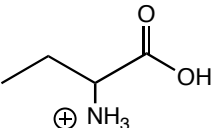
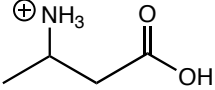
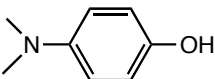
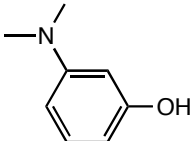
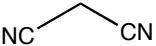
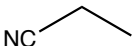
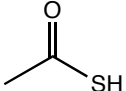
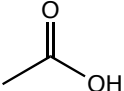
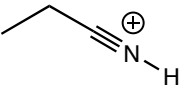
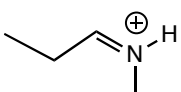
b) 5 Pkt.

Welche der beiden Säuren ist stärker? (ankreuzen).

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

Wichtigste Effekte:

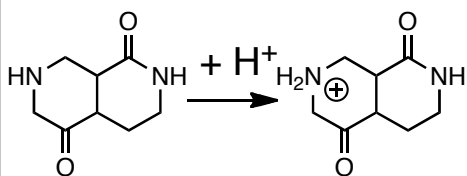
1. Elektronegativität des direkt an das Proton gebunden Atoms.
2. Atomgröße/Polarisierbarkeit des direkt an das Proton gebunden Atoms.
3. Hybridisierung des durch Deprotonierung entstehenden lone pairs
4. σ -Akzeptor = -I Effekt.
5. π -Akzeptor Effekt (-M).
6. π -Donor Effekt (+M).
7. Solvatation (Wechselwirkung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

		wichtigster Effekt (1-8)
		
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="text" value="4"/>
		
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="6"/>
		
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="text" value="5"/>
		
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="text" value="2"/>
		
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="text" value="3"/>

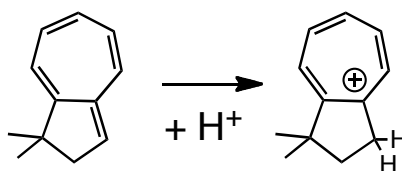
Übertrag Aufgabe 4

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

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

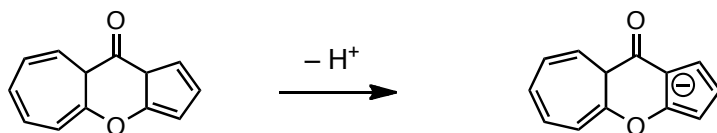
**Begründung**

Die Aminogruppe im linken Ring ist nicht konjugiert und damit am stärksten basisch.

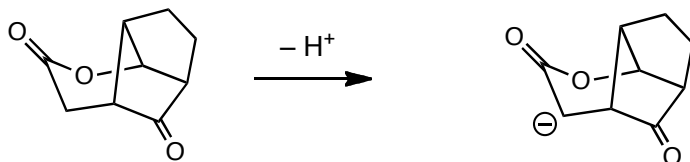
**Begründung**

Durch Protonierung der exocyclischen Doppelbindung entsteht ein aromatisches Tropylium-System (6- π -Elektronen, 7-Zentren)

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

**Begründung:**

Durch Deprotonierung am Fünfring entsteht ein aromatisches System
Durch Deprotonierung am Siebenring würde ein ungünstiges nicht-aromatisches 8- π -Elektronen System gebildet.

**Begründung:**

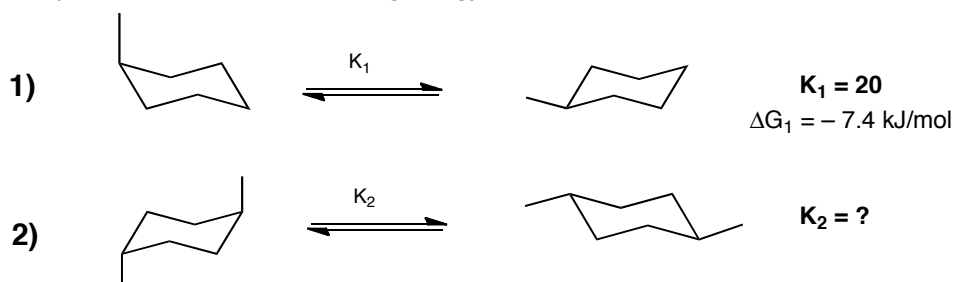
Protonen in α -Stellung zu Ketogruppen sind zwar im Allgemeinen saurer als solche in α -Stellung zu Estergruppen. Hier kann aber nicht α zur Ketogruppe deprotoniert werden, da an Brückenköpfen keine Resonanzstabilisierung (Enolat) möglich ist.

Punkte Aufgabe 4



5. Aufgabe (6 Pkt)

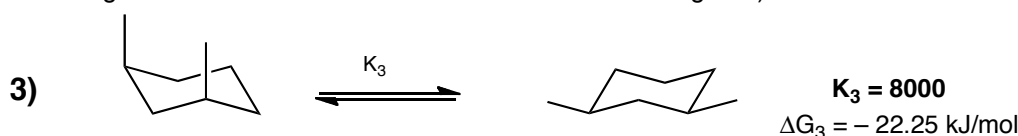
- a) 1 Pkt. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichts 2)?
(keine Punkte ohne Lösungsweg)



Wie gross ist K_2 ? Antwort: $K_2 = 400$

$$K_2 = (K_1)^2 \Rightarrow 20 \cdot 20 = 400$$

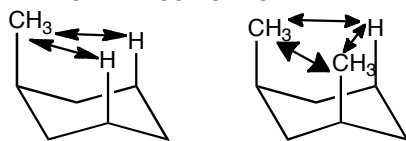
- b) 3 Pkt. Die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht K_3 ist 8000. Vergleichen Sie diesen Wert mit Ihrer Antwort auf Frage 5a) oben!



Wie gross (in kJ/mol) ist die (ungünstige) Wechselwirkungsenthalpie zwischen zwei 1,3-diaxialen Methylgruppen?

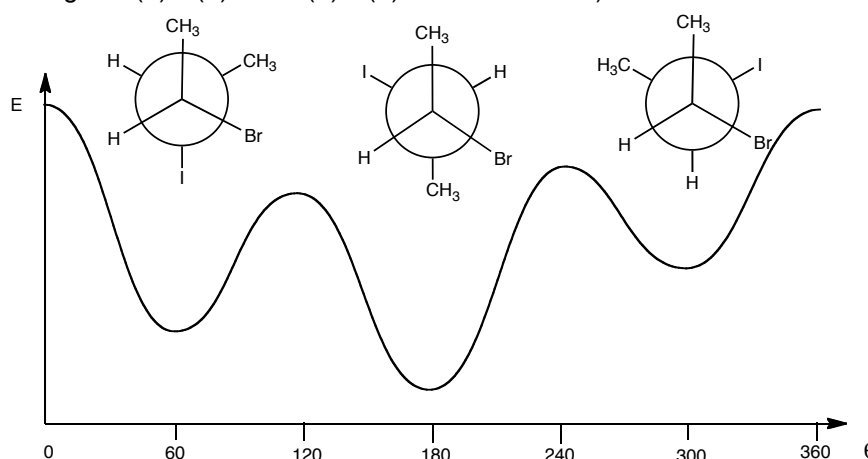
(keine Punkte ohne Lösungsweg!)

Antwort: 14.85 kJ/mol

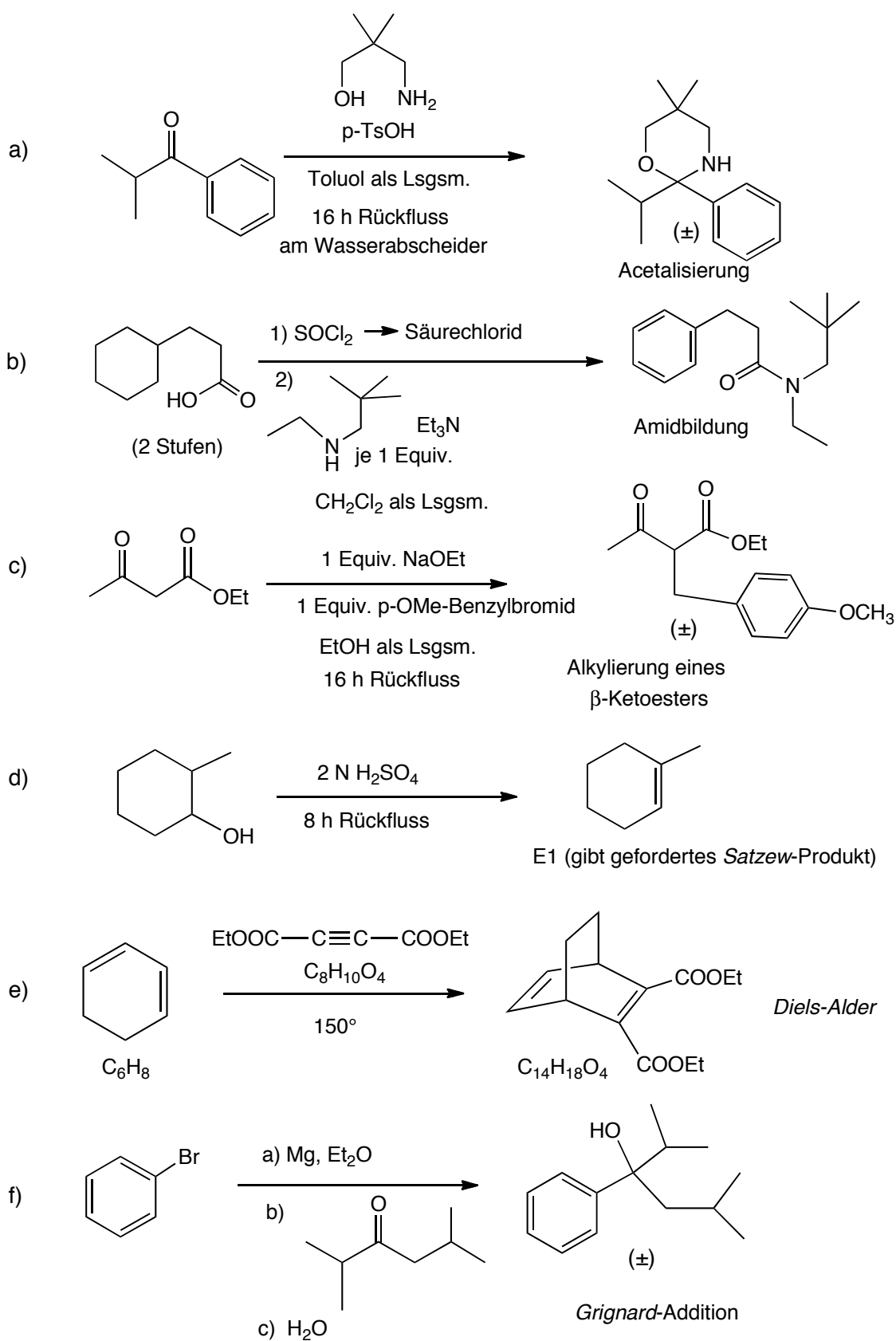


Im Gleichgewicht K_1 sind zwei 1,3-diaxiale Wechselwirkung zwischen Methylgruppe und H enthalten: pro WW: 3.7 kJ/mol. Im Gleichgewicht K_3 sind die gesuchte $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3$ WW und pro CH_3 noch je eine $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$ WW enthalten. Also: $22.25 \text{ kJ/mol} - 2 \cdot 3.7 \text{ kJ/mol} = 14.85 \text{ kJ/mol}$. Eine $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3$ 1,3-diaxiale WW ist also etwa 4 mal grösser als eine entsprechende $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$ WW.

- c) 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von (2S,3R)-2-Brom-3-iodbutan 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).



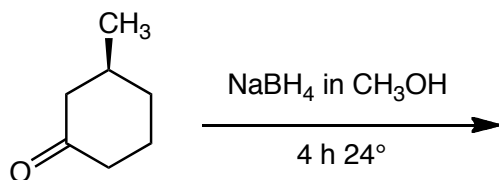
Punkte Aufgabe 5

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

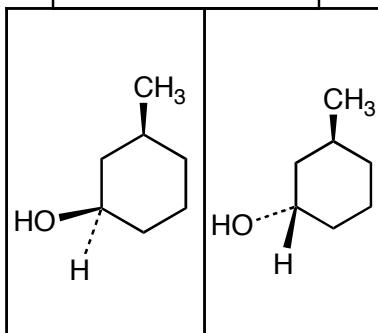
7. Aufgabe (a-e=je 3 Pkt; Struktur: 2.5 Pkt, Typ: 0.5 Pkt; total 15 Pkt)

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)

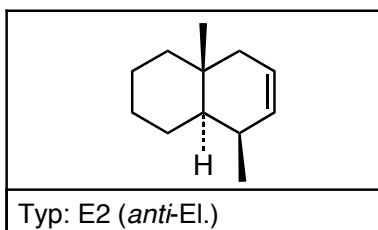
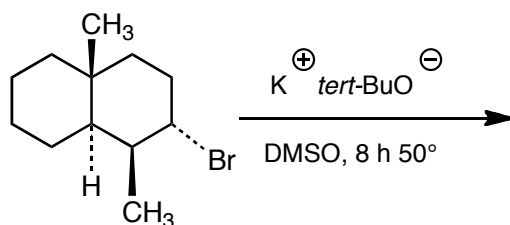


2 Stereoisomere

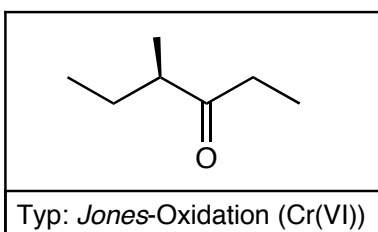
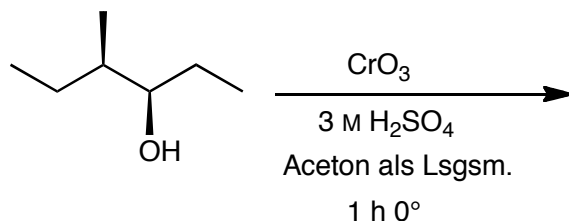


Typ: Metallhydrid-Reduktion

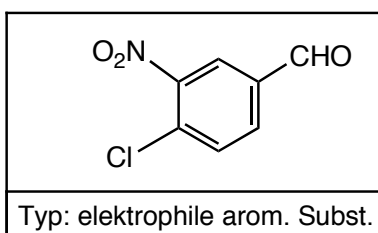
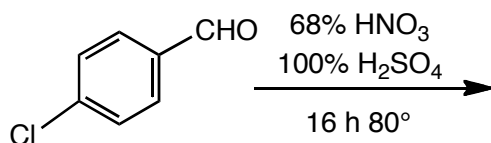
b)

Typ: E2 (*anti*-El.)

c)

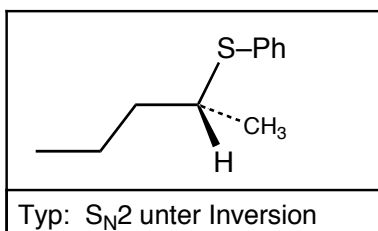
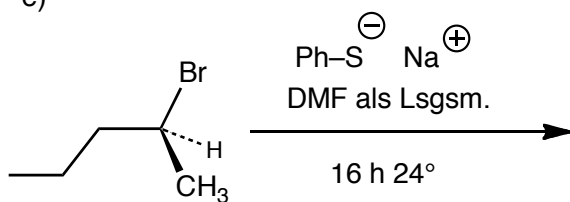
Typ: Jones-Oxidation (Cr(VI))

d)



Typ: elektrophile arom. Subst.

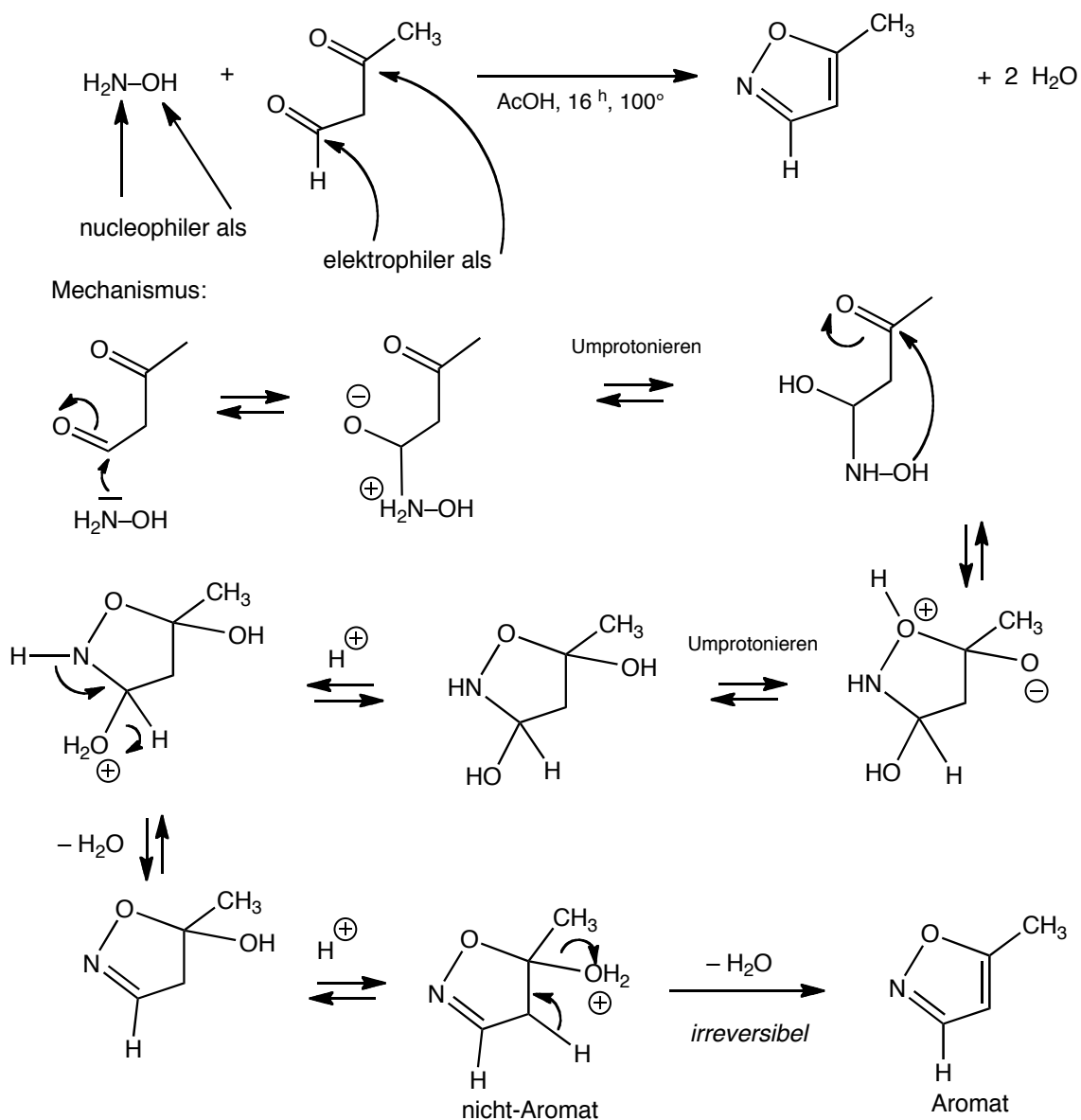
e)

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

Punkte Aufgabe 7

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



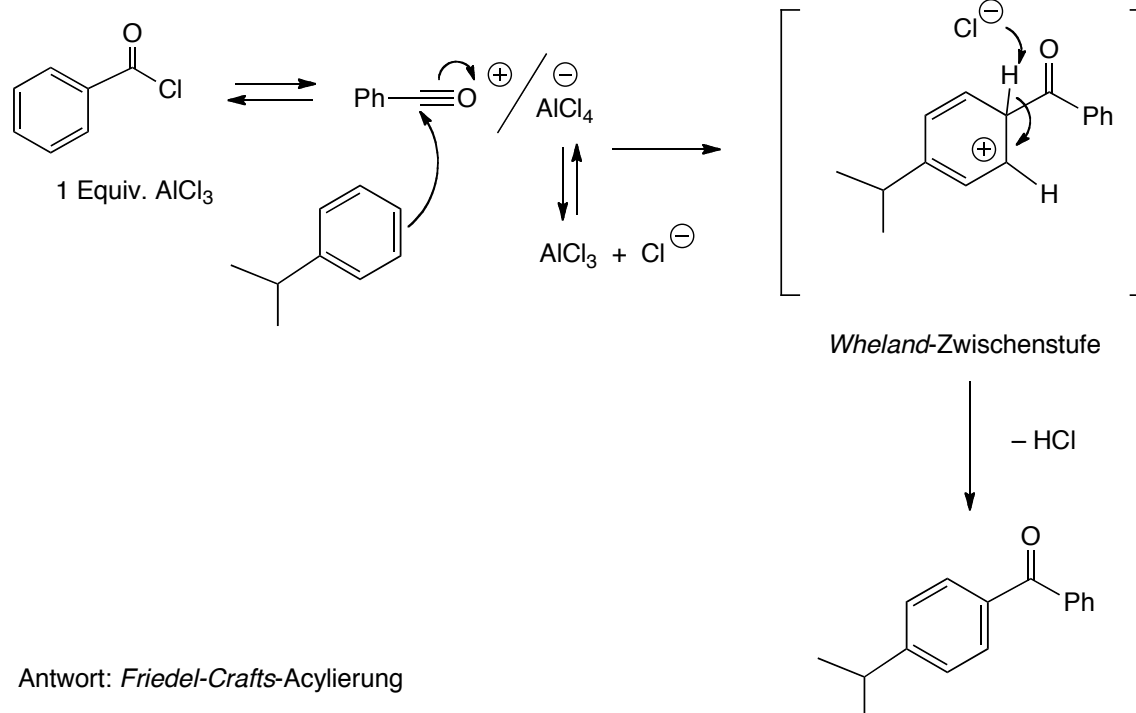
alle Schritte reversibel, bis auf den letzten

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*)

Punkte Aufgabe 8

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!

b) 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:

