

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

## Basisprüfung Frühling 2007

### Lösungen

### Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Variante 1)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

*Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!*

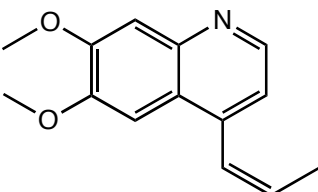
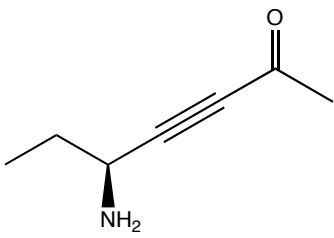
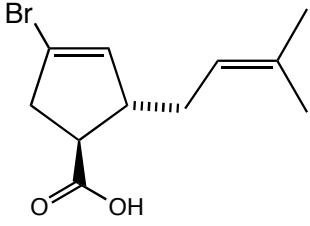
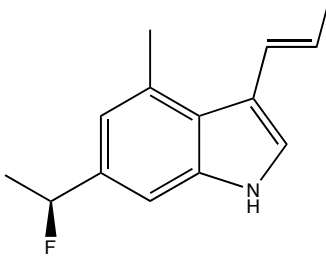
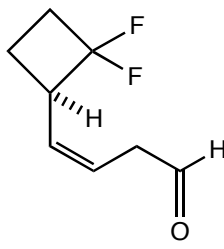
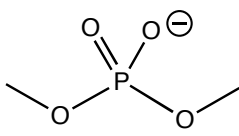
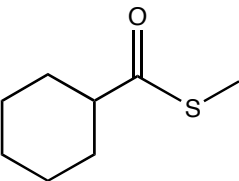
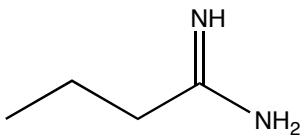
*Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.*

#### Bitte freilassen:

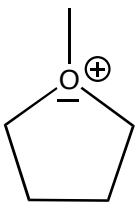
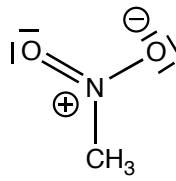
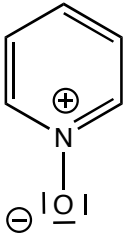
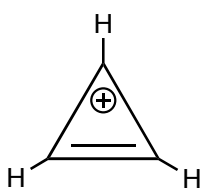
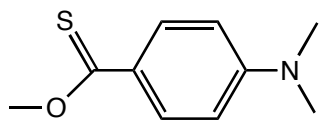
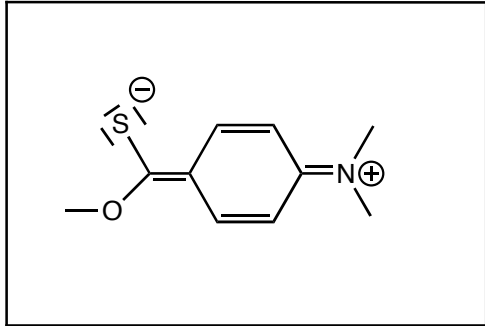
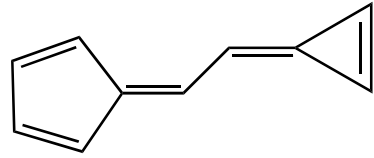
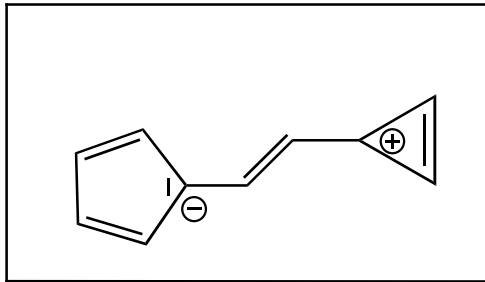
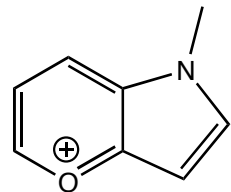
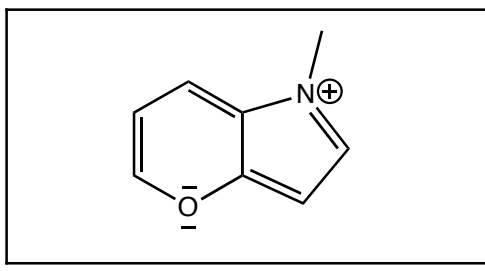
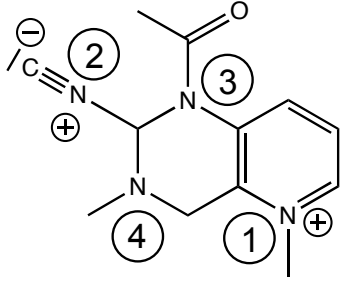
Teil OC I	Punkte (max 50)		Teil OCII	Punkte (max 50)
Aufgabe 1	10		Aufgabe 6	15
Aufgabe 2	7		Aufgabe 7	15
Aufgabe 3	13		Aufgabe 8	10
Aufgabe 4	14		Aufgabe 9	10
Aufgabe 5	6			
Total OC I	<b>50</b>		Total OC II	<b>50</b>
Note OC I	<b>6</b>		Note OC II	<b>6</b>
<b>Note OC</b>				<b>6</b>

**1. Aufgabe (10 Pkt)**

Zeichnen Sie die Strukturformeln (inkl. Stereochemie) von:

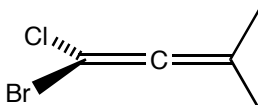
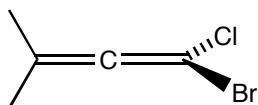
<p>a) 1.5 Pkt. (Z)-6,7-Dimethoxy-1-(1-propenyl)chinolin</p> 	
<p>b) 1 Pkt. (S)-5-Amino-3-heptin-2-on</p> 	
<p>c) 4.5 Pkt. Benennen Sie die folgenden Verbindungen nach IUPAC (wo erforderlich inkl. stereochemische Deskriptoren !)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>(1S,2R)-4-Brom-2-(3-methyl-2-butenyl)-3-cyclopentencarbonsäure</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(S,E)-6-(1-Fluorethyl)-4-methyl-3-(1-propenyl)-indol</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(R,Z)-4-(2,2-Difluorcyclobutyl)-3-butenal</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-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>Phosphodiester...</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Thioester</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Amidine</p> </div> </div>	
<b>Punkte Aufgabe 1</b>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div>

**2. Aufgabe** (7 Pkt)

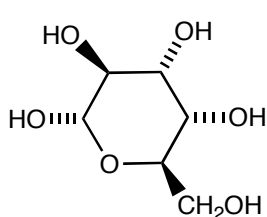
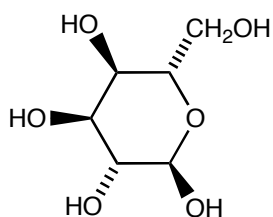
<p>a) 2 Pkt. Tragen Sie in den folgenden Lewisformeln die fehlenden Formalladungen ein:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">     </div>																	
<p>b) 3 Pkt. Zeichnen Sie mindestens je eine weitere möglichst gute Grenzstruktur der untenstehenden Verbindungen</p> <div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div data-bbox="167 817 486 940">  </div> <div data-bbox="630 728 1117 1052">  </div> <div data-bbox="175 1142 550 1299">  </div> <div data-bbox="630 1064 1117 1344">  </div> <div data-bbox="231 1366 462 1556">  </div> <div data-bbox="630 1355 1117 1624">  </div> </div>																	
<p>c) 2 Pkt. Geben Sie die Bindungsgeometrie und Hybridisierung an den nummerierten Stickstoffatomen an.</p> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="flex: 1;">  </div> <div style="flex: 2;"> <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>sp<sup>2</sup></td></tr> <tr> <td>2</td><td>linear</td><td>sp</td></tr> <tr> <td>3</td><td>trigonal planar</td><td>sp<sup>2</sup></td></tr> <tr> <td>4</td><td>trigonal pyramidal</td><td>sp<sup>3</sup></td></tr> </tbody> </table> </div> </div>		Bindungsgeometrie	Hybridisierung	1	trigonal planar	sp <sup>2</sup>	2	linear	sp	3	trigonal planar	sp <sup>2</sup>	4	trigonal pyramidal	sp <sup>3</sup>		
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung															
1	trigonal planar	sp <sup>2</sup>															
2	linear	sp															
3	trigonal planar	sp <sup>2</sup>															
4	trigonal pyramidal	sp <sup>3</sup>															
Punkte Aufgabe 2		<div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; margin: 0 auto;"></div>															

**3. Aufgabe (13 Pkt)**

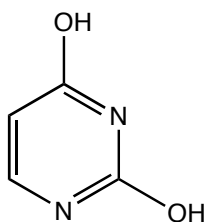
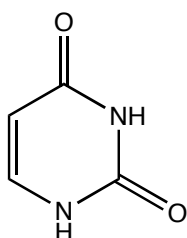
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor ?  
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



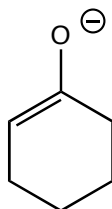
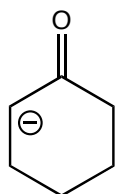
- ☐ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☐ Enantiomere  
☒ identisch



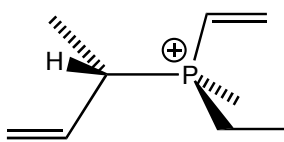
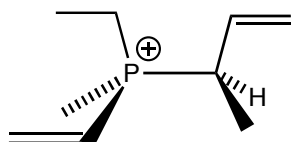
- ☐ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☒ Enantiomere  
☐ identisch



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



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



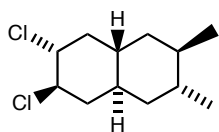
- ☐ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☒ Diastereoisomere  
☐ Enantiomere  
☐ identisch

Übertrag Aufgabe 3

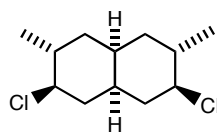
## Aufgabe 3 (Fortsetzung)

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

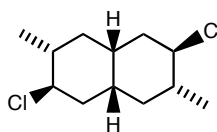
Welches ist die Beziehung zwischen a und d?



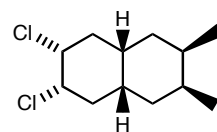
a



b



c



d

chiral

☒☐☒☐

achiral

☐☒☐☒

Enantiomere

☐

Moleküle a und d sind

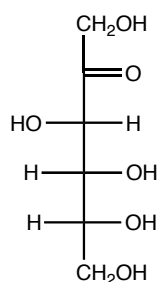
Diastereoisomere

☒

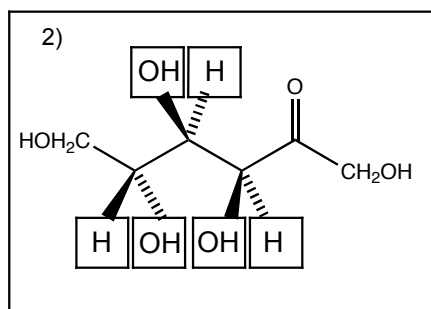
identisch

☐

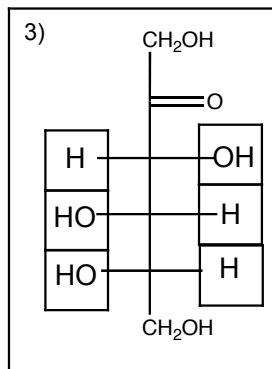
c) 5 1/2 Pkt. Die Fischerprojektion einer Fructose ist unten angegeben.



Galactonsäure



Perspektivformel



Enantiomeres

c1) 1/2 Pkt. Handelt es sich um die 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).

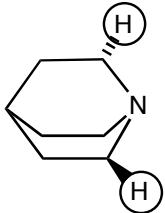
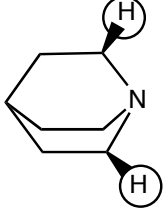
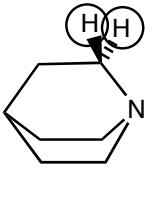
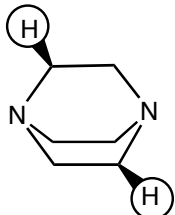
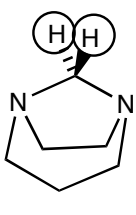
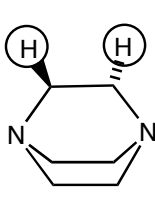
c4) 1 Pkt. Geben Sie den systematischen IUPAC Namen der oben abgebildeten Fructose inkl. stereochemischer Deskriptoren nach CIP)

(3S,4R,5R)-1,3,4,5,6-Pentahydroxy-2-hexanon

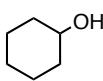
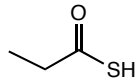
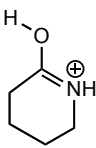
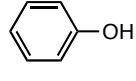
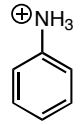
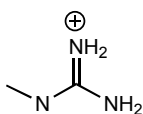
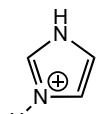
c5) 2 Pkt. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution gibt es?  $2^3 = 8$ 

Übertrag Aufgabe 3

## Aufgabe 3 (Fortsetzung).

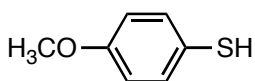
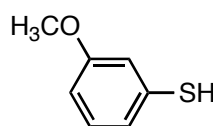
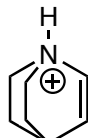
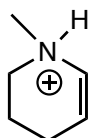
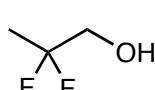
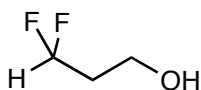
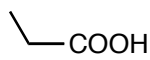
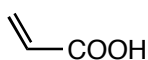
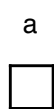
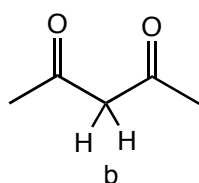
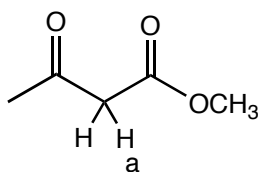
d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?				
				
homotop	enantiotop	enantiotop		
				
homotop	diastereotop	homotop		
Punkte Aufgabe 3				

## 4. Aufgabe (14 Pkt)

a) 3 1/2 Pkt. Geben Sie den $pK_s$ -Wert der folgenden Säuren an. ( $\pm 1$ pK Einheit)								
								
a	b	c	d	e	f	g		
16	3	0	10	5	13	7		
Übertrag Aufgabe 4								

## Aufgabe 4 (Fortsetzung).

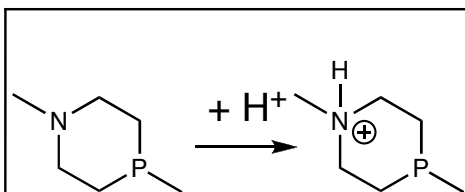
b) 2 1/2 Pkt. Welche der beiden Säuren ist stärker, a oder b? (ankreuzen)



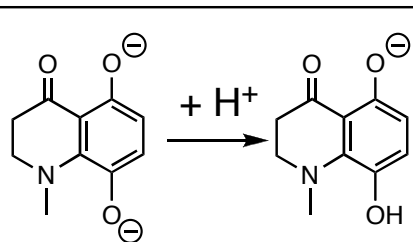
Übertrag Aufgabe 4

## Aufgabe 4 (Fortsetzung).

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

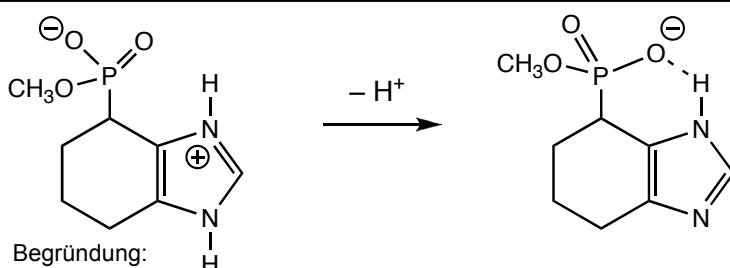
**Begründung**

Phosphor liegt im Periodensystem unterhalb von Stickstoff. Wegen der Atomgrösse und Polarisierbarkeit ist das lone pair am P weniger basisch als dasjenige am N.

**Begründung**

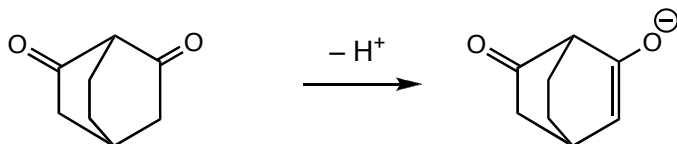
Die Ketogruppe in ortho ist ein  $\pi$ -Akzeptor der das Phenolat stabilisiert. Die Aminogruppe in ortho ist ein  $\pi$ -Donor, welcher die Ladung im Phenolat destabilisiert.

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



Begründung:

Die Phosphonatgruppe kann mit der einen N-H Gruppe eine gute Wasserstoffbrücke bilden. Diese stabilisiert die Säureform und deshalb wird am anderen N-H deprotoniert.



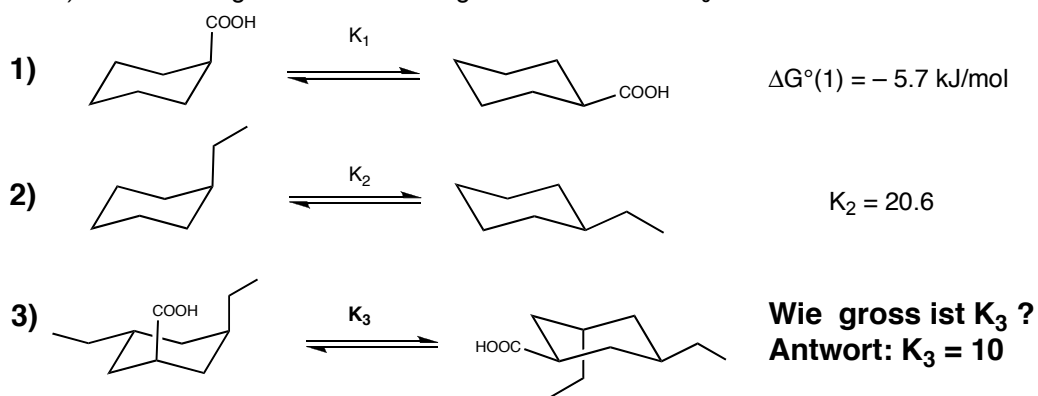
Begründung:

Obwohl das H am Brückenkopf zwei benachbarte Ketogruppen hat, könnte das lone pair in der entsprechenden konjugaten Base nicht mit den Ketogruppen konjugieren (keine Enolatbildung; Bredtsche Regel). Deshalb wird das Enolat auf die andere Seite gebildet.

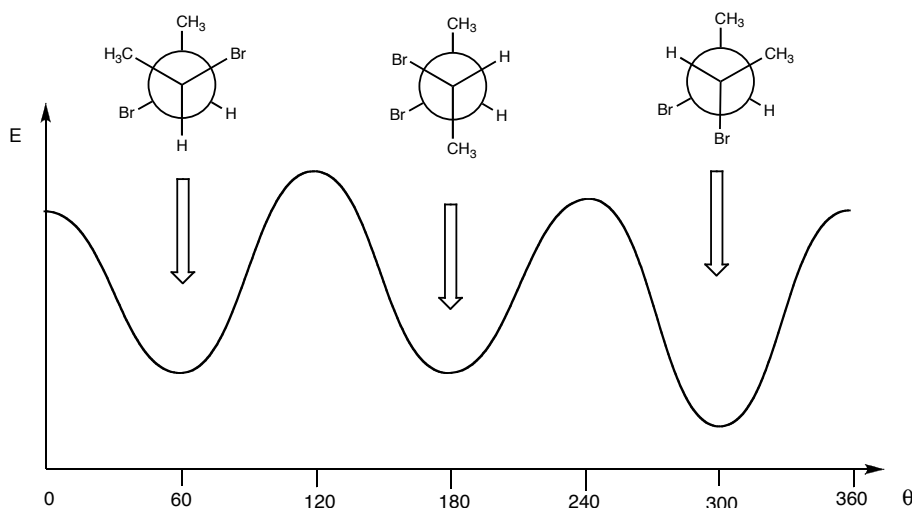
Punkte Aufgabe 4



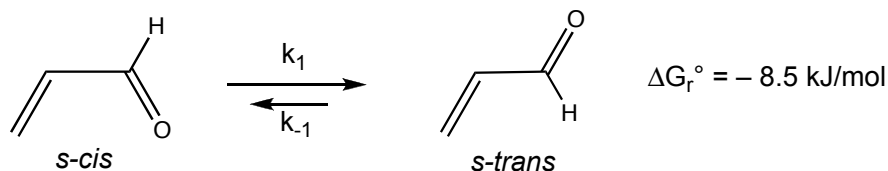


**5. Aufgabe** (6 Pkt)a) 2 Pkt. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante  $K_3$ ?

b) 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von (2S,3S)-2,3-Dibrombutan in der Newman-Projektion. Zeichnen Sie qualitativ ein Energieprofil  $[E(\theta)]$  der Rotation um die C(2)-C(3) Bindung ( $\theta$  = Diederwinkel C(4)-C(3)-C(2)-C(1), d.h.  $\theta=0^\circ$ , wenn die Bindungen C(4)-C(3) und C(2)-C(1) verdeckt stehen). Brom und Methyl sind etwa gleich gross.



c) 2 Pkt.



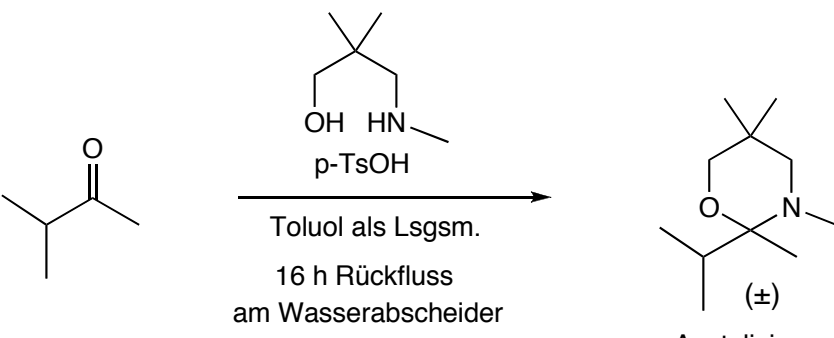
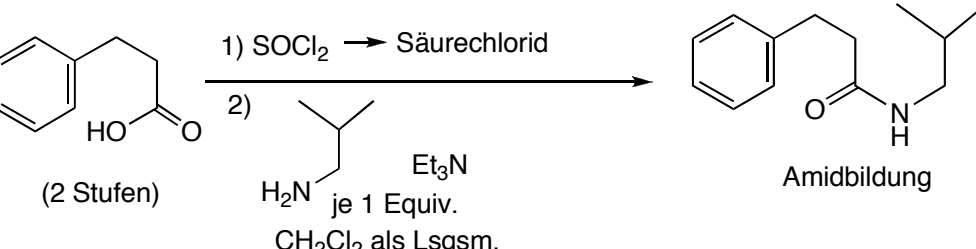
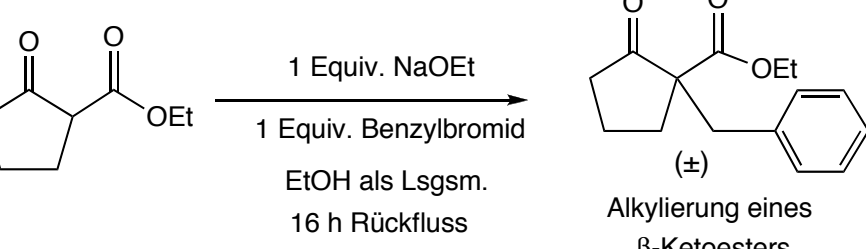
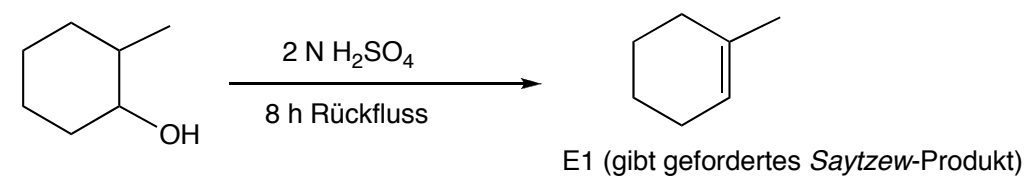
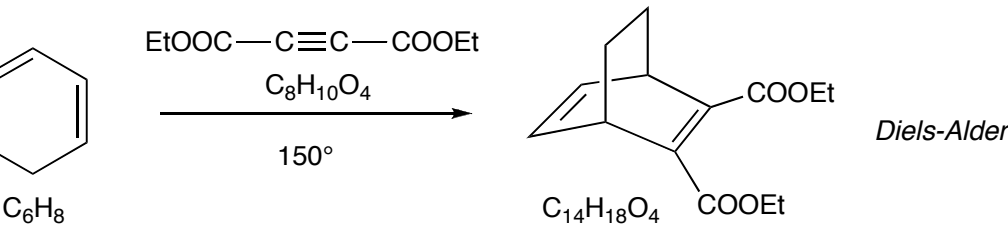
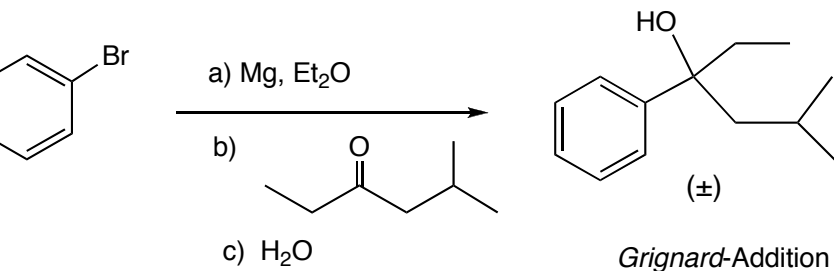
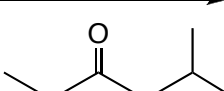
Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger(k_1)$  für den Übergang von *s-cis* 2-Propenal in *s-trans* 2-Propenal beträgt 25 kJ/mol. Die freie Reaktionsenthalpie des Gleichgewichts beträgt  $\Delta G_r^\circ = -8.5 \text{ kJ/mol}$ . Wie gross ist die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger(k_{-1})$  für die Rückreaktion *s-trans* 2-Propenal  $\rightarrow$  *s-cis* 2-Propenal ?

**Antwort:  $\Delta G^\ddagger(k_{-1}) = 33.5 \text{ kJ/mol}$**

Punkte Aufgabe 5



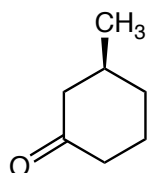
**6. Aufgabe** (a-f= je 2.5 Pkt; total 15 Pkt)

- a)   
Toluol als Lsgsm.  
16 h Rückfluss  
am Wasserabscheider  
(±)  
Acetalisierung
- b)   
(2 Stufen)  
1)  $\text{SOCl}_2 \rightarrow$  Säurechlorid  
2)  $\text{H}_2\text{N}$  je 1 Equiv.  
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lsgsm.  
Et<sub>3</sub>N  
Amidbildung
- c)   
1 Equiv. NaOEt  
1 Equiv. Benzylbromid  
EtOH als Lsgsm.  
16 h Rückfluss  
(±)  
Alkylierung eines  
β-Ketoesters
- d)   
 $2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$   
8 h Rückfluss  
E1 (gibt gefordertes Saytzev-Produkt)
- e)   
 $\text{C}_6\text{H}_8$   
 $\text{EtOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOEt}$   
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$   
 $150^\circ$   
 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$   
Diels-Alder
- f)   
a) Mg, Et<sub>2</sub>O  
b)   
c) H<sub>2</sub>O  
(±)  
Grignard-Addition

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

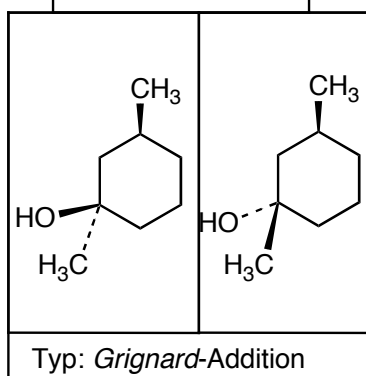
Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den folgenden Umsetzungen und um welchen Reaktionstyp, bzw. um welche Namensreaktion handelt es sich dabei? (Wo erforderlich, Stereochemie angeben!).

a)

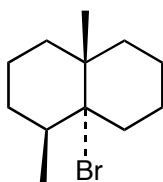


1)  $\text{CH}_3\text{MgI}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$   
2)  $\text{H}_2\text{O}$

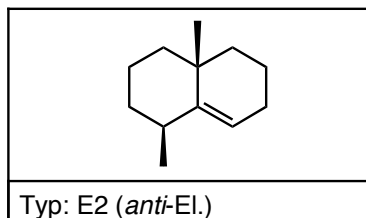
2 Stereoisomere



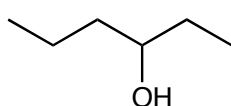
b)



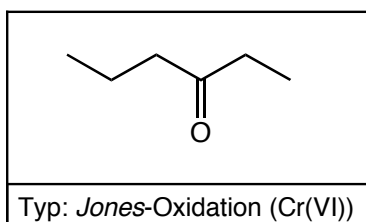
$\text{K}^+ \text{tert-BuO}^-$   
DMSO, 8 h  $50^\circ$



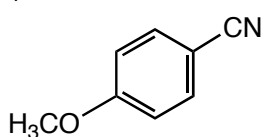
c)



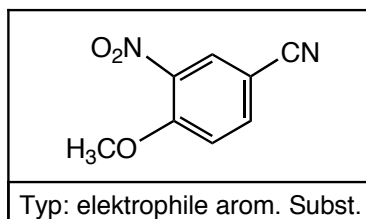
$\text{CrO}_3$   
3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
Aceton als Lsgsm.  
1 h  $0^\circ$



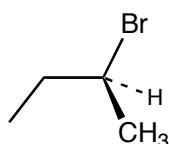
d)



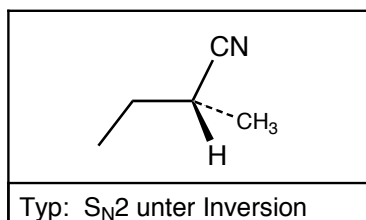
68%  $\text{HNO}_3$   
100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
16 h  $80^\circ$



e)



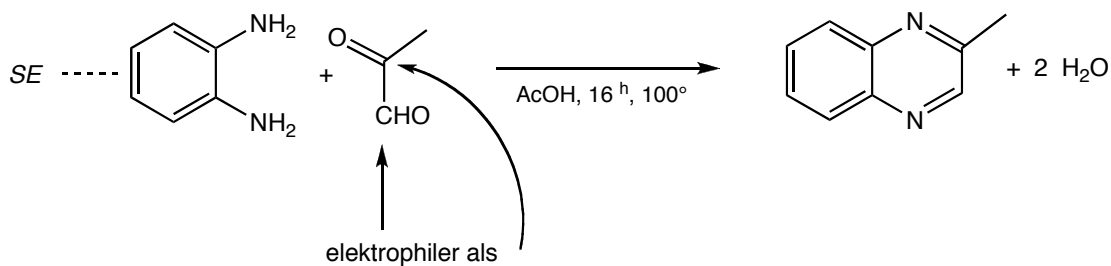
KCN  
DMSO  
16 h  $24^\circ$



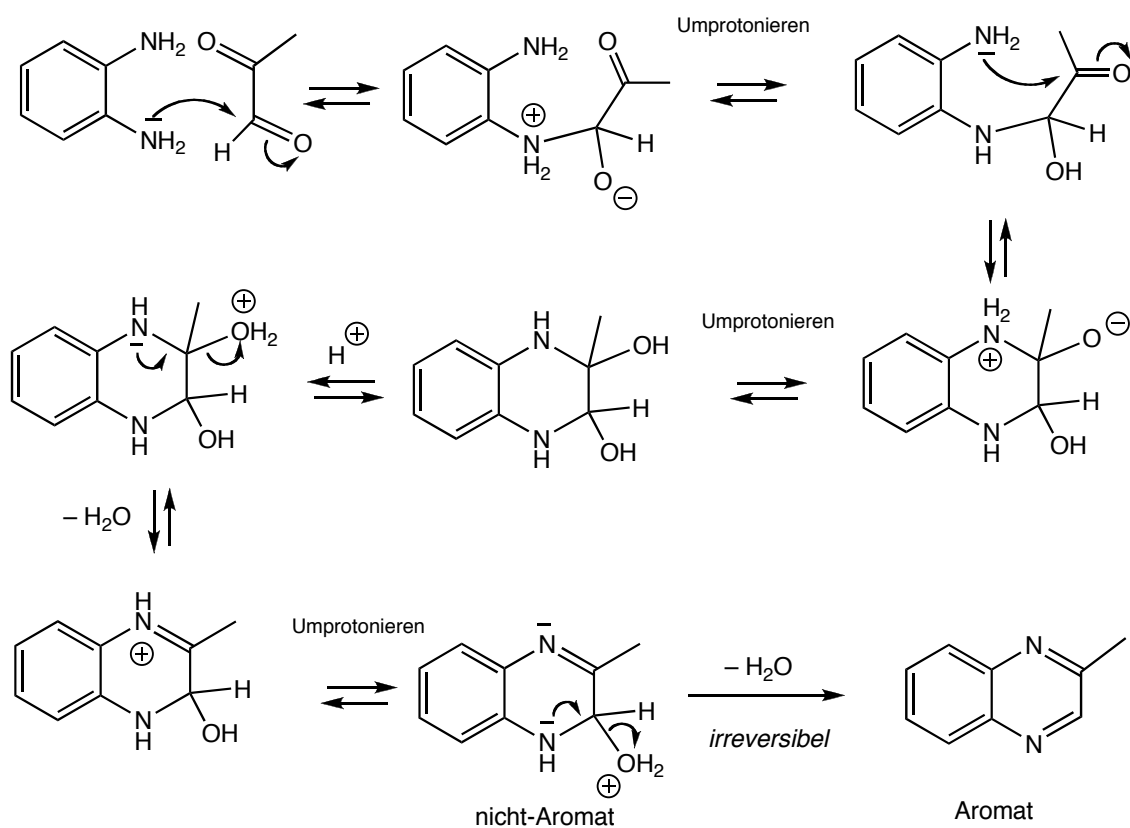
Punkte Aufgabe 7

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Mechanismus:



alle Schritte reversibel, bis auf den letzten

b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch? ja: ☒ nein: ☐

Begründung:

Falls beide Heteroatome  $sp^2$ -hybridisiert: Hückel-Bedingungen erfüllt

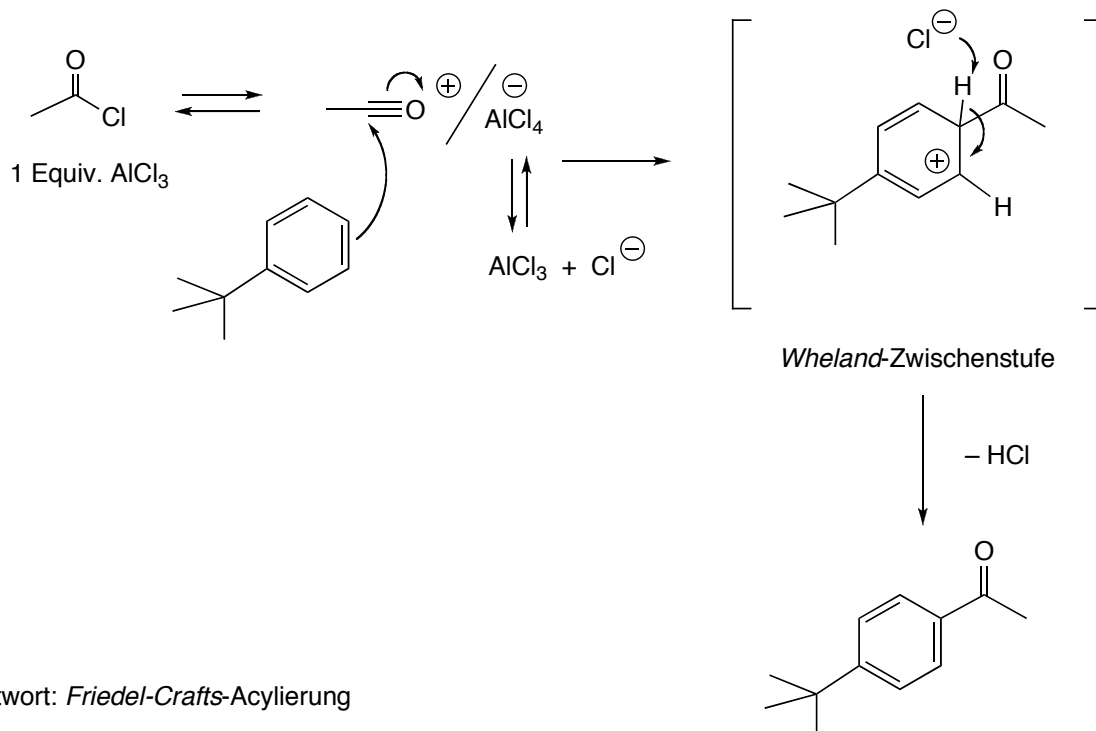
Im  $\pi$ -System befinden sich 6  $p_z$ -Elektronen:  $(4n + 2)$ , d. h. es handelt sich um *Hückel-Aromat*

( die lone-pairs an den N's befinden sich in der zum  $\pi$ -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:

