

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

Basisprüfung Sommer 2009

Lösungen

Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Bewegungswissenschaften und Sport

Prüfungsdauer: 3 Stunden

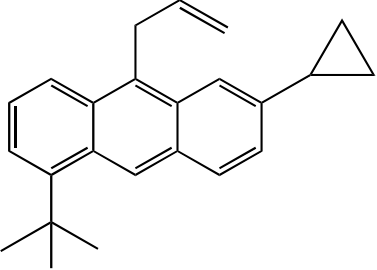
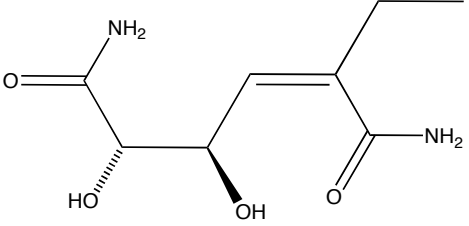
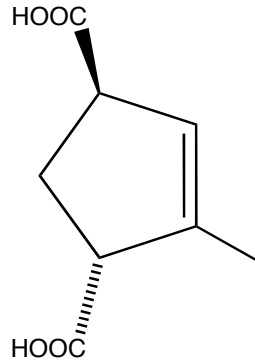
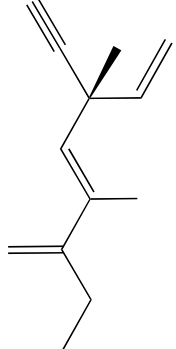
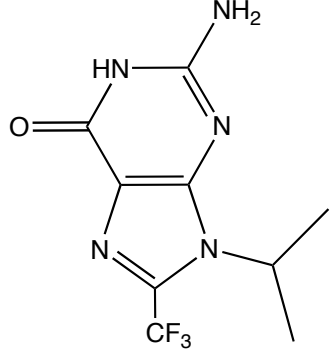
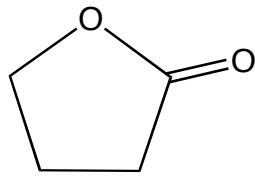
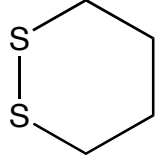
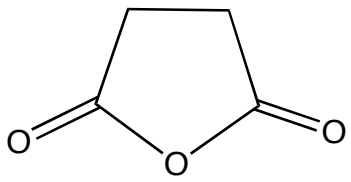
Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!

Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.

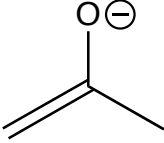
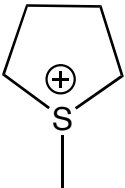
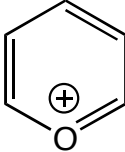
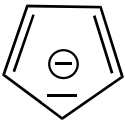
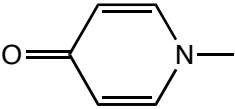
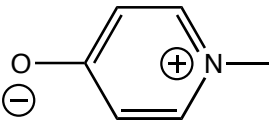
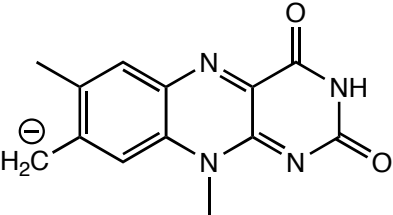
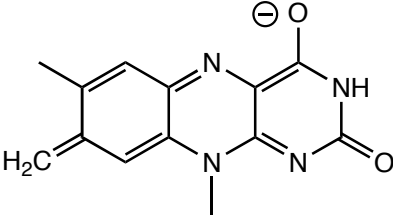
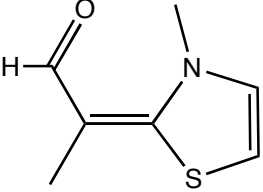
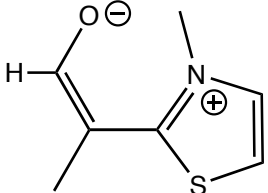
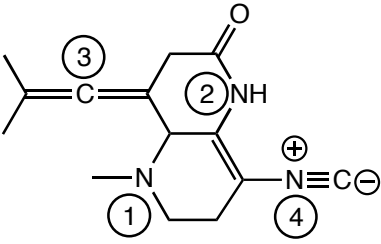
Bitte freilassen:

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)

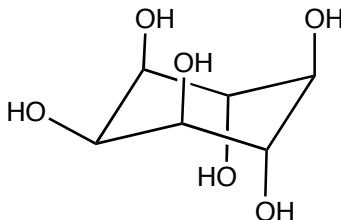
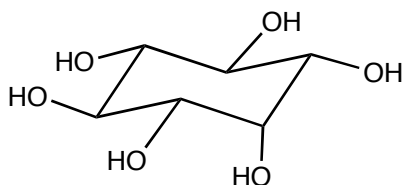
<p>a) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformel von: 10-Allyl-1-tert-butyl-6-cyclopropylantracen</p> 	
<p>b) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformeln (inkl. Stereochemie) von: (4<i>R</i>,5<i>S</i>,<i>Z</i>)-2-Ethyl-4,5-dihydroxyhex-2-endiamid</p> 	
<p>c) 4.5 Pkt. Benennen Sie die folgenden Verbindungen nach 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>(1<i>R</i>,3<i>R</i>)-4-Methylcyclopent-4-en-1,3-dicarbonsäure</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(<i>R</i>,<i>E</i>)-3-Ethynyl-6-ethyl-3,5-dimethylhepta-1,4,6-trien</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>8-Trifluoromethyl-9-isopropyl-1<i>H</i>-guanin</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>...Lactone.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>.....Disulfide.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>... Carbonsäureanhydride...</p> </div> </div>	<p style="text-align: right;">Punkte Aufgabe 1</p> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; margin-left: auto;"></div>

2. Aufgabe (5 1/2 Pkt)

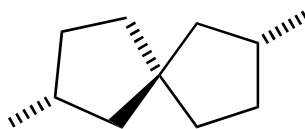
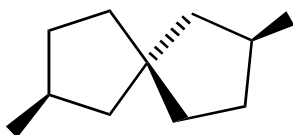
<p>a) 2 Pkt. Tragen Sie in den folgenden Lewisformeln die fehlenden Formalladungen ein:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">     </div>																	
<p>b) 1 1/2 Pkt. Zeichnen Sie mindestens je eine weitere möglichst gute Grenzstruktur der untenstehenden Verbindungen</p> <div style="display: grid; grid-template-columns: 1fr 1fr; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">  </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;">  <table style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th></th><th>Bindungsgeometrie</th><th>Hybridisierung</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>trigonal pyramidal</td><td>sp³</td></tr> <tr> <td>2</td><td>trigonal planar</td><td>sp² + p</td></tr> <tr> <td>3</td><td>linear</td><td>sp + 2 p</td></tr> <tr> <td>4</td><td>linear</td><td>sp + 2 p</td></tr> </tbody> </table> </div>		Bindungsgeometrie	Hybridisierung	1	trigonal pyramidal	sp ³	2	trigonal planar	sp ² + p	3	linear	sp + 2 p	4	linear	sp + 2 p		
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung															
1	trigonal pyramidal	sp ³															
2	trigonal planar	sp ² + p															
3	linear	sp + 2 p															
4	linear	sp + 2 p															
Punkte Aufgabe 2																	

3. Aufgabe (12.5 Pkt)

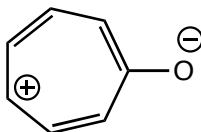
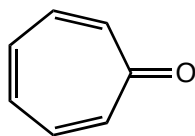
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor?
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



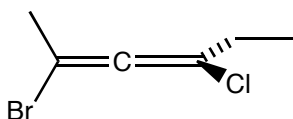
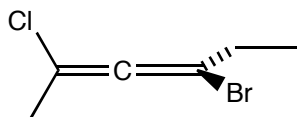
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☒ identisch



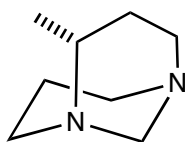
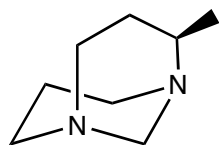
- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ Diastereoisomere
☒ Enantiomere
☐ identisch



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



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

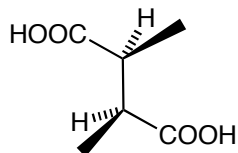


- ☐ Nicht Isomere
☐ Konstitutionsisomere
☒ Diastereoisomere
☐ Enantiomere
☐ identisch

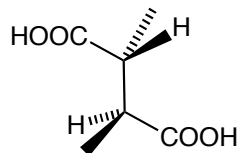
Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

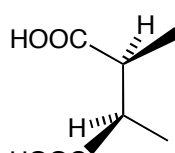
b) 2 Pkt. Welche der angegebenen Moleküle sind chiral?
Welches ist die Beziehung zwischen a und d?



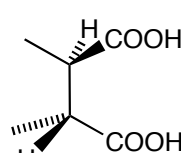
a



b



c



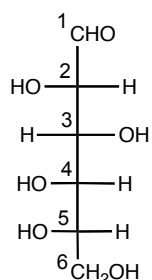
d

chiral ☒☐☐☒achiral ☐☒☒☐

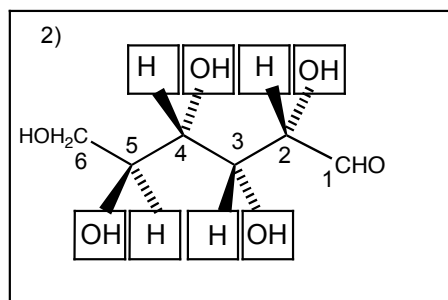
Moleküle b und c sind

Enantiomere ☐Diastereoisomere ☐identisch ☒

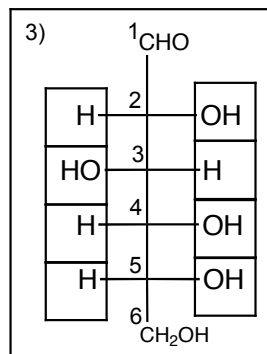
c) 5 Pkt. Die Fischerprojektion einer Glucose ist unten angegeben.



Glucose



Perspektivformel



Enantiomeres

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

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 Glucose enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

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

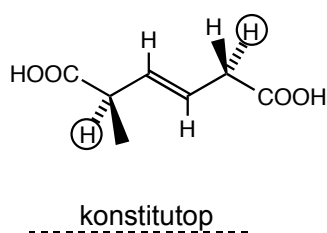
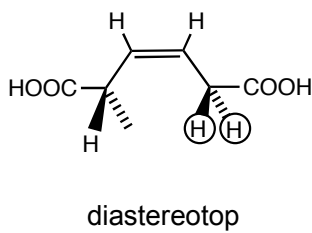
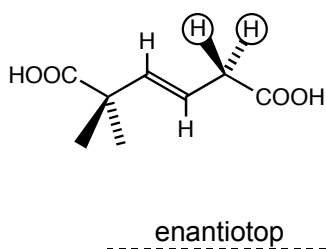
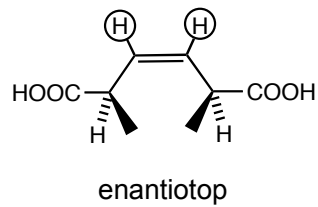
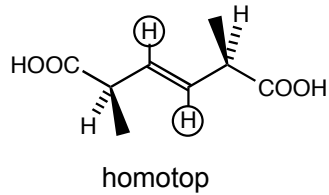
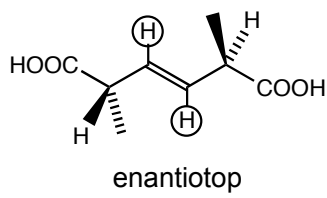
C2: R ☐ S ☒ C4: R ☐ S ☒

c5) 1 1/2 Pkt. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution gibt es?
16 (8 Enantiomerenpaare)

Übertrag Aufgabe 3

Aufgabe 3 (Fortsetzung).

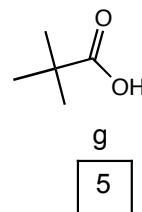
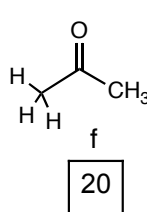
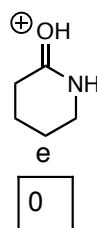
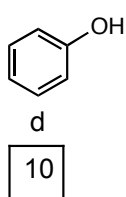
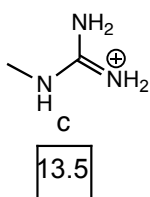
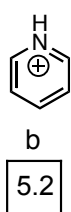
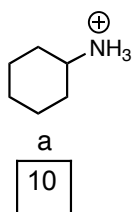
d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?



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)



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:

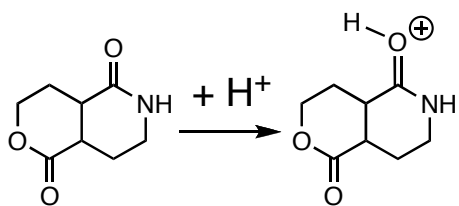
1. Elektronegativität des direkt an das Proton gebunden Atoms.
2. Atomgröße/Polarisierbarkeit des direkt an das Proton gebunden Atoms.
3. Hybridisierung des durch Deprotonierung entstehenden lone pairs
4. σ -Akzeptor = -I Effekt.
5. π -Akzeptor Effekt (-M).
6. π -Donor Effekt (+M).
7. Solvatation (Wechselwirkung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

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

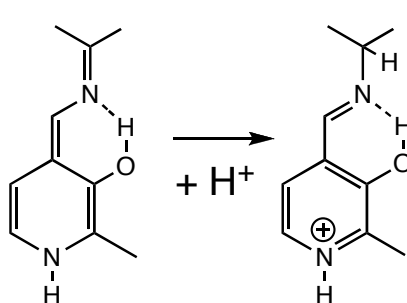
Übertrag Aufgabe 4

Aufgabe 4 (Fortsetzung).

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

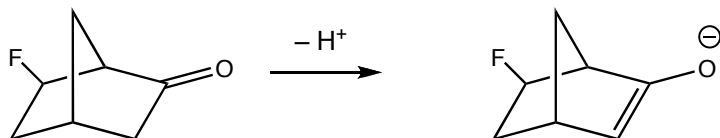
**Begründung**

Amide werden am Sauerstoff protoniert.
Der Carbonylsauerstoff von Amiden ist leichter protonierbar als derjenige von Estern

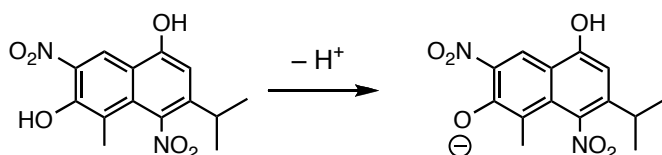
**Begründung**

Obwohl Imin-Kohlenstoffe gewöhnlich elektrophilen Charakter haben, ist hier die Protonierung dort günstig, weil ein aromatisches System entsteht, das in Konjugation zu einem Imin ist. (entspricht dem sog. Azatrienamin-Zwischenprodukt bei Pyridoxal-phosphat-abhängigen Enzym Reaktionen)

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

**Begründung:**

Trotz des Induktiven Effekts des Fluorsubstituenten kann wegen der Bredtschen Regel nicht am Brückenkopf deprotoniert werden.

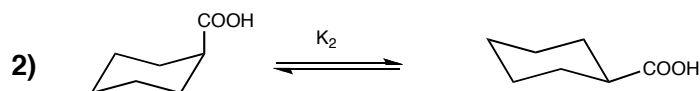
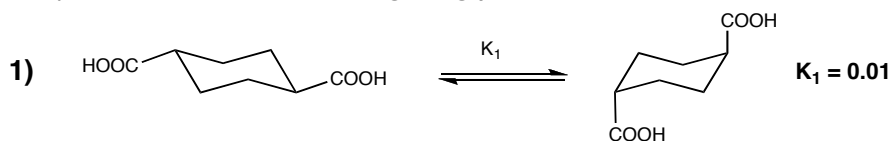
**Begründung:**

Die para-Nitrogruppe ist wegen der beiden Alkylsubstituenten in ortho-Stellung aus der Ebene herausgedreht. Der π -Akzeptoreffekt kommt deshalb nicht zum tragen. Die ortho-Nitrogruppe ist π -Akzeptor und macht diese OH-Gruppe stärker sauer.

Punkte Aufgabe 4

5. Aufgabe (6 Pkt)

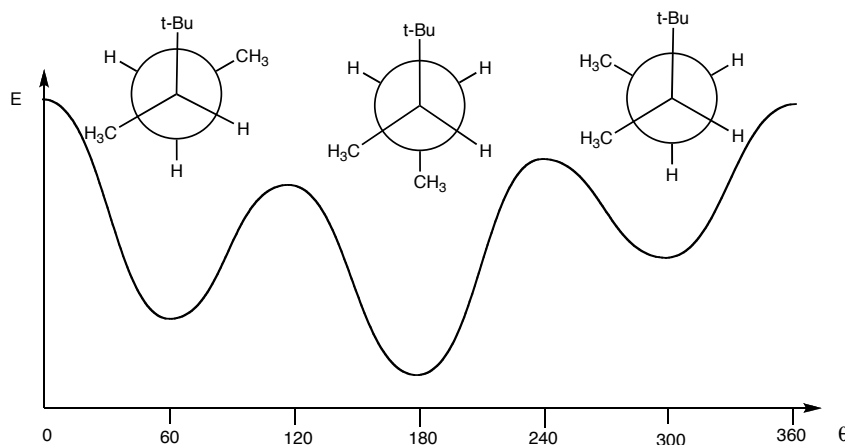
- a) 2 Pkt. Wie gross ist die freie Reaktionsenthalpie des Gleichgewichts 2)?
(keine Punkte ohne Lösungsweg!)



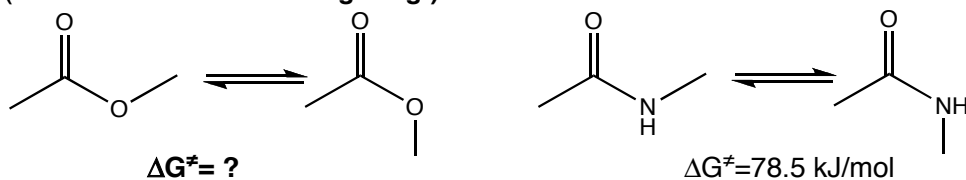
Wie gross ist $\Delta G^\circ(2)$? Antwort: -5.7 kJ/mol

$K_2 = 1/(0.01)^{1/2} = 10$, was bei 298 K - 5.7 kJ/mol entspricht

- b) 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von (S)-2,2,3-Trimethylpentan in der Newman-Projektion. Zeichnen Sie qualitativ ein Energieprofil $[E(\theta)]$ der Rotation um die C(3)-C(4) Bindung (θ = 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).



- c) 2 Pkt. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Umwandlung von *trans*-Amiden in die *cis*-Konformation beträgt ca. 78.5 kJ/mol. Ester wandeln sich bei Raumtemperatur 100'000 mal schneller von der *trans*- in die *cis*-Konformation um als Amide. Wie gross ist die freie Aktivierungsenthalpie bei Estern?
(keine Punkte ohne Lösungsweg!)



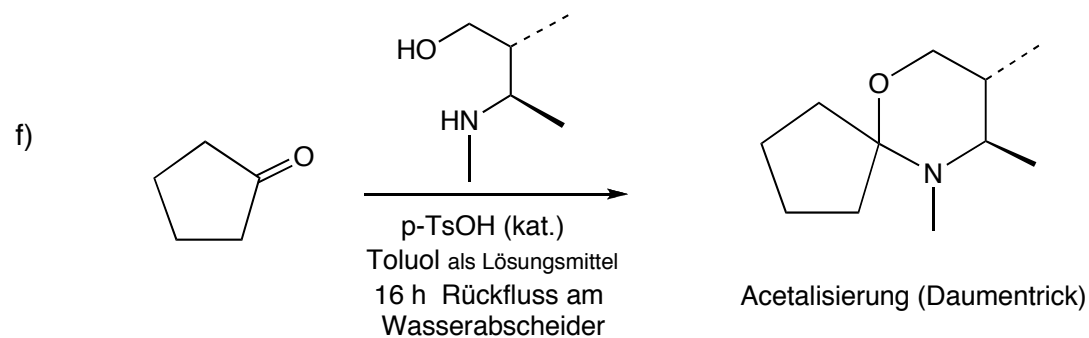
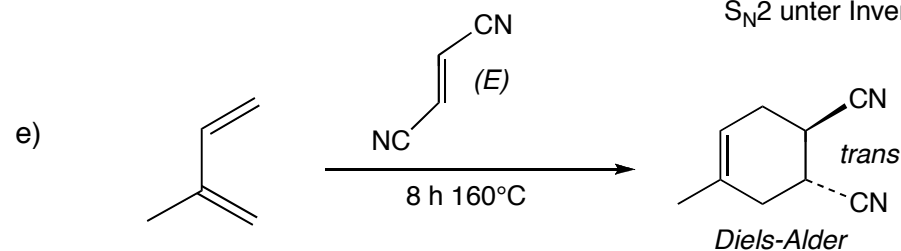
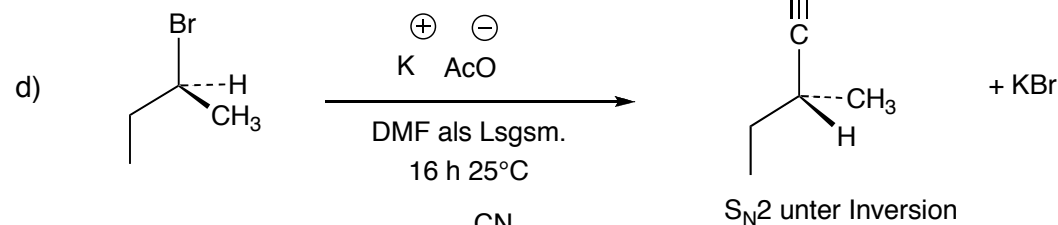
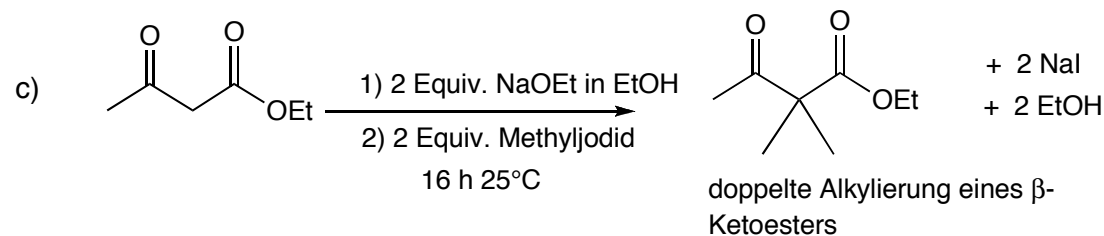
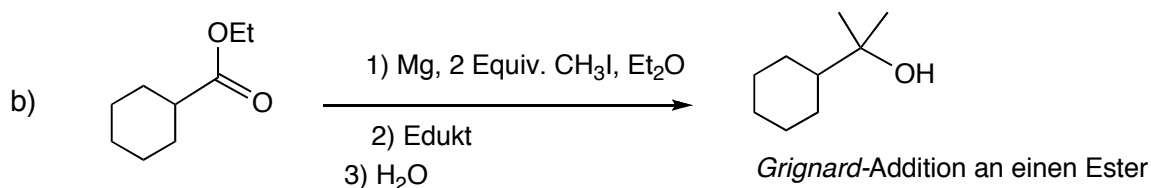
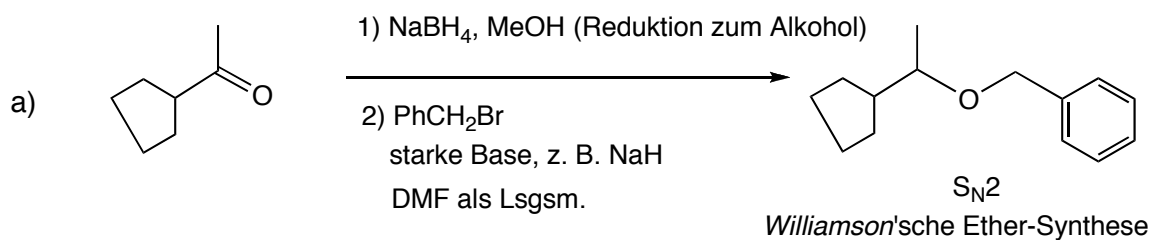
Antwort: $\Delta G^\ddagger(\text{Ester}) = \dots 50 \text{ kJ/mol}$

Eine Erhöhung der Geschwindigkeit um den Faktor 10 entspricht bei Raumtemperatur einer um 5.7 kJ/mol niedrigeren freien Aktivierungsenthalpie:
 $78.5 \text{ kJ/mol} - 5 \times 5.7 \text{ kJ/mol} = 50 \text{ kJ/mol}$.

Punkte Aufgabe 5

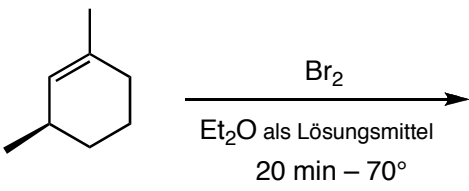
6. Aufgabe (a-f= je 2.5 Pkt; total 15 Pkt)

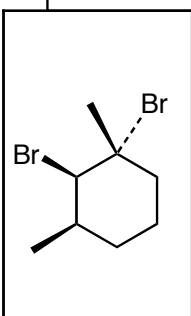
Wie würden Sie die nachstehenden Umwandlungen durchführen? Geben Sie **alle** benötigten Reagenzien, Lösungsmittel und allenfalls Katalysatoren an!

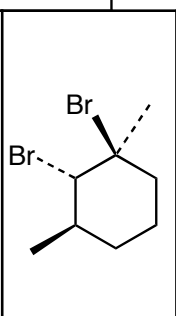


7. Aufgabe (a-e=je 3 Pkt; Struktur: 2.5 Pkt, Typ: 0.5 Pkt; total 15 Pkt)

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

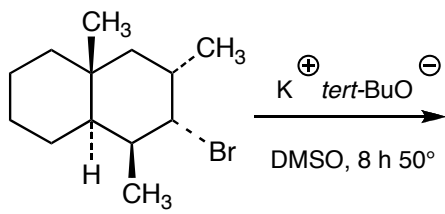
a)  2 Diastereoisomere

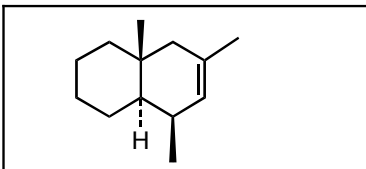


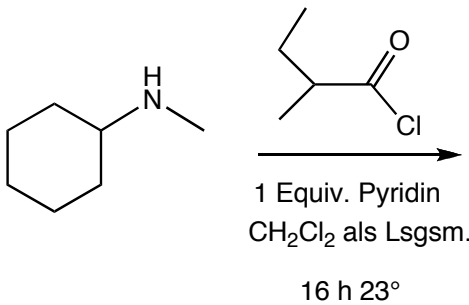


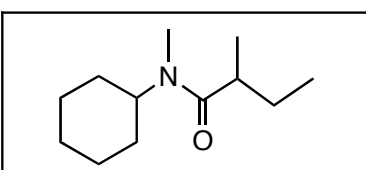
anti-Add.
via 2 diast.
Bromoniumionen

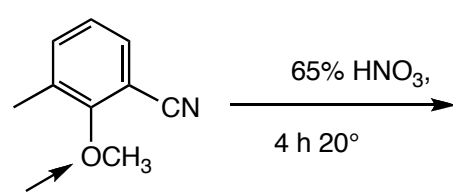
Typ: elektrophile Addition

b)  Typ: E2 (anti-Eliminierung)

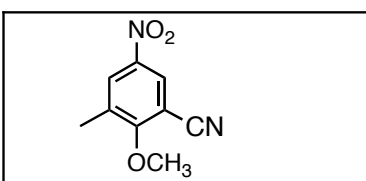


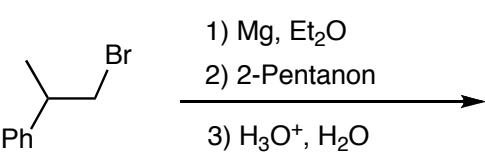
c)  Typ: Bildung eines Amids

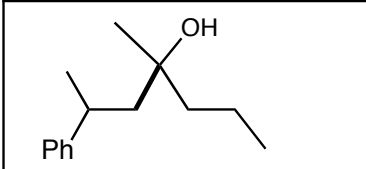


d)  Typ: Nitrierung (elektrophile arom. Subst.)

aktivierend, o/p-dirigierend

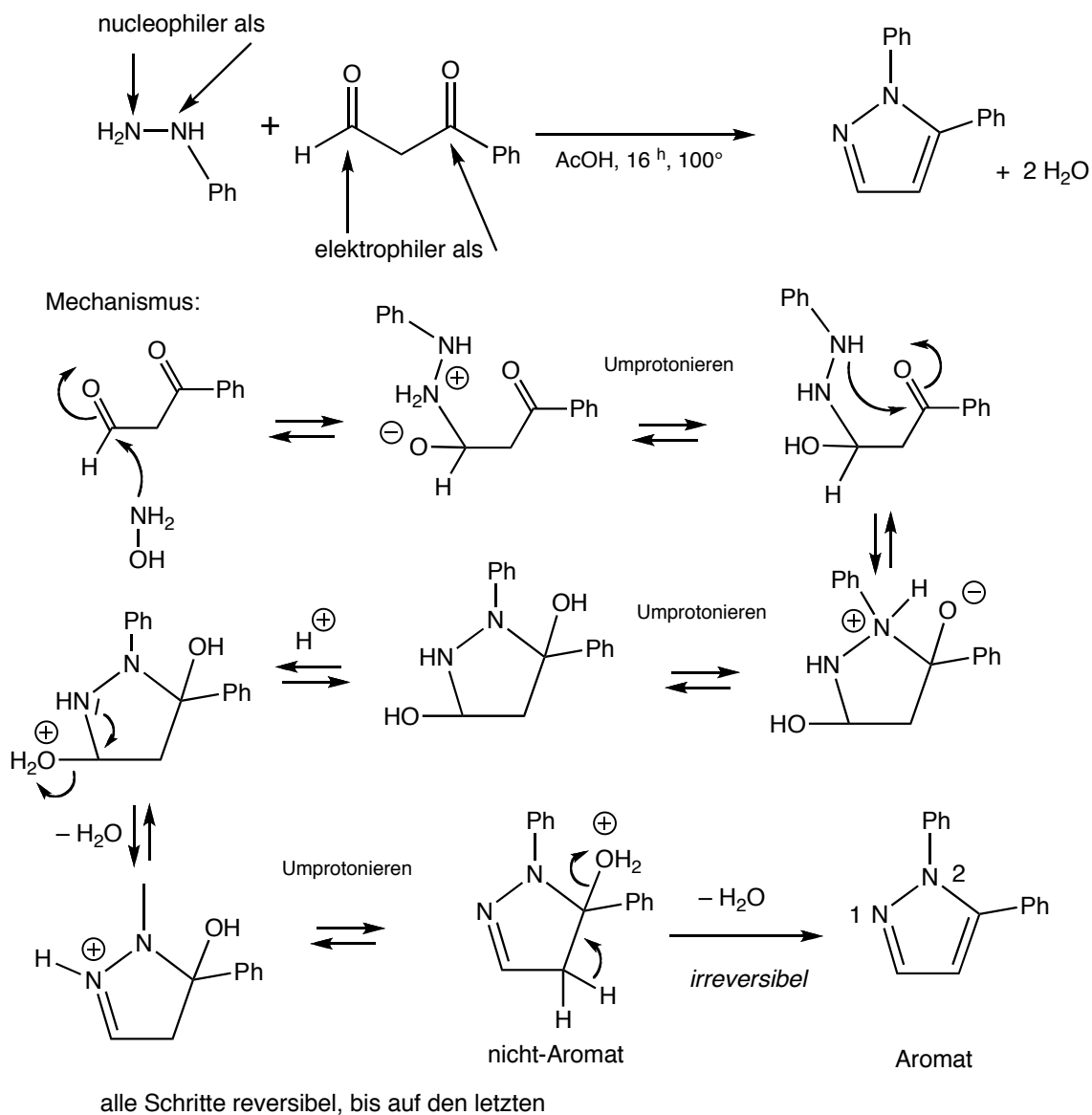


e)  Typ: Grignard-Reaktion



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

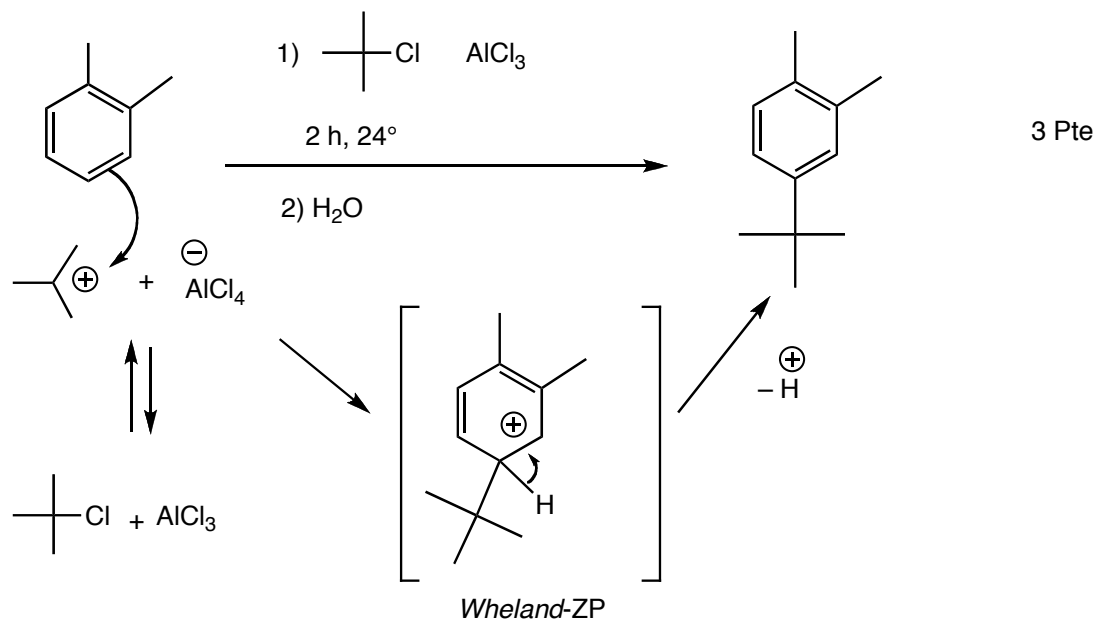
a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!

b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch? ja: ☒ nein: ☐Begründung:Falls beide N sp²-hybridisiert: Hückel-Bedingungen erfülltIm π-System befinden sich 6 p_z-Elektronen: (4n + 2) es handelt sich um Hückel-Aromat

(das lone-pair am N(1) befinden sich in der zum π-System orthogonalen Substituentenebene und zählt nicht für Hückel-Regel)

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

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Um welche Namensreaktion handelt es sich ? *Friedel-Crafts-Alkylierung* 1 Pt

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

Regel: siehe Script, S. 57 / 58

Anwendungsbeispiel:

