

Naturwissenschaftliche Fakultät für Chemie und Pharmazie
Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik

26.07.2012

ABSCHLUSSKLAUSUR

zur Vorlesung „Organische Chemie 1 - Grundvorlesung für Biologen“
SS 2012

DIE KLAUSUR UMFASST 13 AUFGABEN AUF 10 SEITEN.
BITTE ÜBERPRÜFEN SIE IHR EXEMPLAR AUF VOLLSTÄNDIGKEIT

Maximale Punktzahl in der Klausur: 65

Die Klausur gilt als bestanden wenn mindestens 50% der maximalen Punktzahl ($\hat{=}$ 32 Punkte) erreicht wurden.

Bitte füllen Sie Ihr Exemplar mit Schreibgeräten aus, die blaue bzw. schwarze, dokumentenechte Tinte enthalten. **Antworten, die mit Bleistift verfasst werden, können nicht berücksichtigt werden.**

Bitte schreiben Sie **nur auf den zur Verfügung gestellten, zu Ihren gehefteten Seiten** Ihres Klausurexemplars. Verwenden Sie keine eigenen Blätter. Sollte der Platz auf der Vorderseite nicht ausreichend sein, verwenden Sie bitte unter Angabe der entsprechenden Aufgabennummer die Rückseite des jeweiligen Blattes.

Bitte füllen Sie folgende Angaben zu Ihrer Person vollständig aus

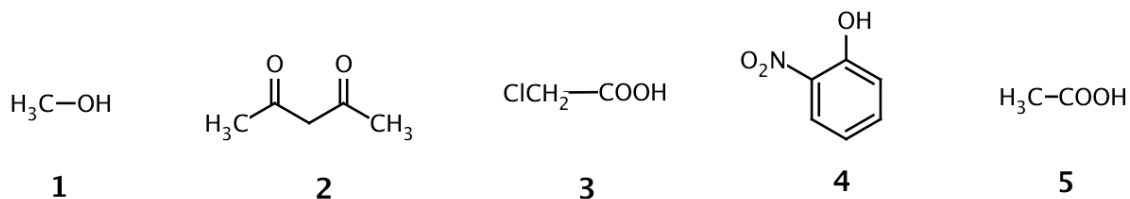
Matrikel-Nummer

Name

Vorname

Jede der Aufgaben 1) - 6) hat nur **eine richtige (beste) Antwort**.
 Kennzeichnen Sie diese Ihrer Ansicht nach richtige Alternative eindeutig.
 Jede richtige Antwort ergibt die angegebene Punktzahl.
 Keine Antwort oder mehr als eine Antwort ergibt 0 Punkte.

1) Ordnen Sie die unten abgebildeten Verbindungen nach **aufsteigender** Acidität und markieren die richtige Reihenfolge. (2 P)



- | | | |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> 1 < 4 < 2 < 5 < 3 | <input type="checkbox"/> 2 < 4 < 3 < 5 < 1 | <input type="checkbox"/> 1 < 4 < 2 < 3 < 5 |
| <input type="checkbox"/> 4 < 2 < 1 < 5 < 3 | <input type="checkbox"/> 4 < 5 < 3 < 1 < 2 | <input checked="" type="checkbox"/> 1 < 2 < 4 < 5 < 3 |

2) Eine unbekannte Verbindung zeigt folgende Eigenschaften:
 Sie löst sich nur wenig in Wasser und verursacht dabei keine merkliche Veränderung des pH-Werts. Bei der Zugabe von schwefelsaurer $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung wird die Bildung grün-blauer Cr^{3+} -Ionen beobachtet. Die Verbindung kann durch eine starke Base teilweise deprotoniert werden und reagiert dann mit sich selbst zu einer α , β -ungesättigten Carbonylverbindung.

Welcher Substanzklasse gehört die unbekannte Verbindung an ? (2 P)

- | | |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> primärer Alkohol | <input type="checkbox"/> primäres Amin |
| <input type="checkbox"/> O, O - Ketal | <input type="checkbox"/> N, O - Halbacetal |
| <input checked="" type="checkbox"/> Aldehyd | <input type="checkbox"/> Carbonsäureester |

3) Vergleichen Sie die beiden Verbindungen Pyridin und Pyrrol. Welche der nachfolgenden Aussagen zu beiden Verbindungen ist **richtig**? (2 P)

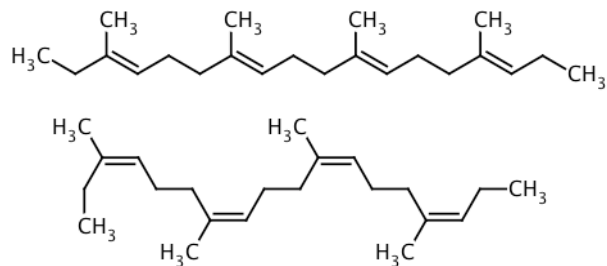
- Pyridin ist ein Aromat, Pyrrol hingegen ein Antiaromat.
- Pyridin reagiert deutlich basischer als Pyrrol.
- Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom trägt nur im Pyridin zum konjugierten Elektronensystem bei, nicht aber im Pyrrol.
- Pyridin findet sich im Gegensatz zu Pyrrol als Base in Nukleinsäuren.
- Pyridin kommt bevorzugt in der Sesselkonformation, Pyrrol hingegen in der Envelope-Konformation vor.
- Pyridin und Pyrrol sind Konfigurationsisomere.

- 4) Welche Aussage zu folgender Reaktion ist **falsch** ? (2 P)



- () Es handelt sich um eine Reaktion vom Typ bimolekulare nukleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$).
- (**x**) Die Reaktion würde deutlich schneller ablaufen, wenn anstelle des 1-Brombutans ein 1-Butanol eingesetzt wird.
- () Das Cyanid-Ion reagiert hier als Nukleophil.
- () Die Reaktion würde auch mit einem entsprechenden Bromalkan ablaufen.
- () Die Reaktion kann durch Säurekatalyse nicht beschleunigt werden.
- () Brom fungiert in dieser Reaktion als Abgangsgruppe.

- 5) Nachfolgend sind zwei organische Moleküle gezeigt:

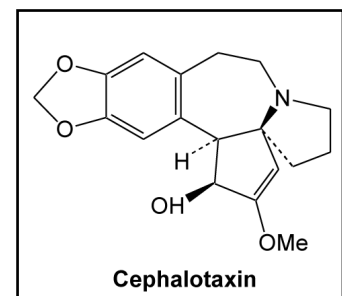


- Welche strukturelle Beziehung zwischen den gezeigten Molekülen **trifft zu**? (2 P)

- () Es handelt sich um Konstitutionsisomere.
- () Die beiden Strukturen sind enantiomer zueinander.
- () Die beiden Moleküle sind Konfigurationsisomere.
- (**x**) Bei den Strukturen handelt es sich um Konformationsisomere.
- () Die Strukturen sind Tautomere.
- () Beide Strukturen sind identisch (es wurden nur unterschiedliche Schreibweisen gewählt).

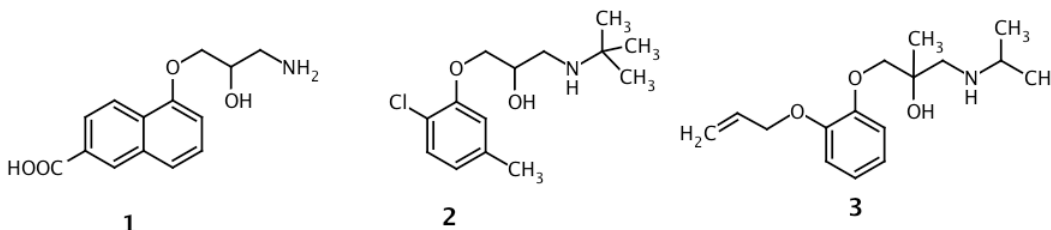
- 6) **Welche Anzahl** an asymmetrischen C-Atomen weist die nebenstehende, biomedizinisch relevante Verbindung auf? (2 P)

- () die Verbindung besitzt keine asymmetrischen C-Atome
- (**x**) 3 asymmetrische C-Atome
- () 4 asymmetrische C-Atome
- () 5 asymmetrische C-Atome
- () 6 asymmetrische C-Atome
- () 7 asymmetrische C-Atome



Bei Aufgabe 7) gibt es mehrere zutreffende Antworten.
 Kennzeichnen Sie alle Ihrer Ansicht nach zutreffenden Alternativen eindeutig.
 Jede richtige Antwort ergibt + 0,5 Punkte. Jede falsche Antwort ergibt - 0,5 Punkte.
 Keine Antwort ergibt 0 Punkte.

7) Gegeben sind die folgenden drei Verbindungen:



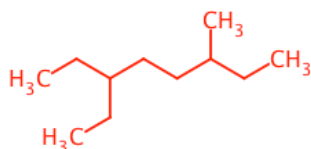
Markieren Sie jeweils, welche Eigenschaften für diese Verbindungen zutreffen.

Folgende Eigenschaft trifft zu für Verbindung	1	2	3
besitzt eine tertiäre Butylgruppe		X	
ist ein aromatischer Ether	X	X	X
ist ein tertiärer Alkohol			X
besitzt in wässriger Lösung saure Eigenschaften	X		
addiert leicht Brom			X
reagiert mit Aldehyden zum entsprechenden Imin	X		
reagiert mit einer Schwefel-sauren Cr ₂ O ₇ ²⁻ - Lösung zu einem Keton	X	X	

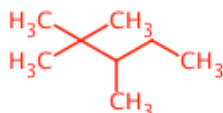
Bei den Aufgaben 8) - 13) müssen Antworten selbst formuliert werden. Jede vollständige, richtige Antwort ergibt die in Klammern angegebene Anzahl von Punkten. Bei Teilantworten sind Einzelpunkte möglich.

8) Geben Sie die Molekülstruktur (Aufgabenteile a und b) bzw. den IUPAC Namen mit der korrekten Zuordnung der Stereo-Konfiguration (Aufgabenteile c und d) an.

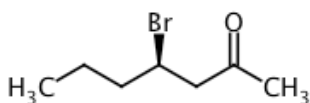
a) 3-Ethyl-6-methyloctan (1P)



b) 2,2,3-Trimethylpentan (1P)

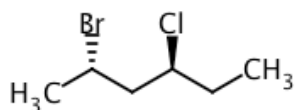


c) (2P)



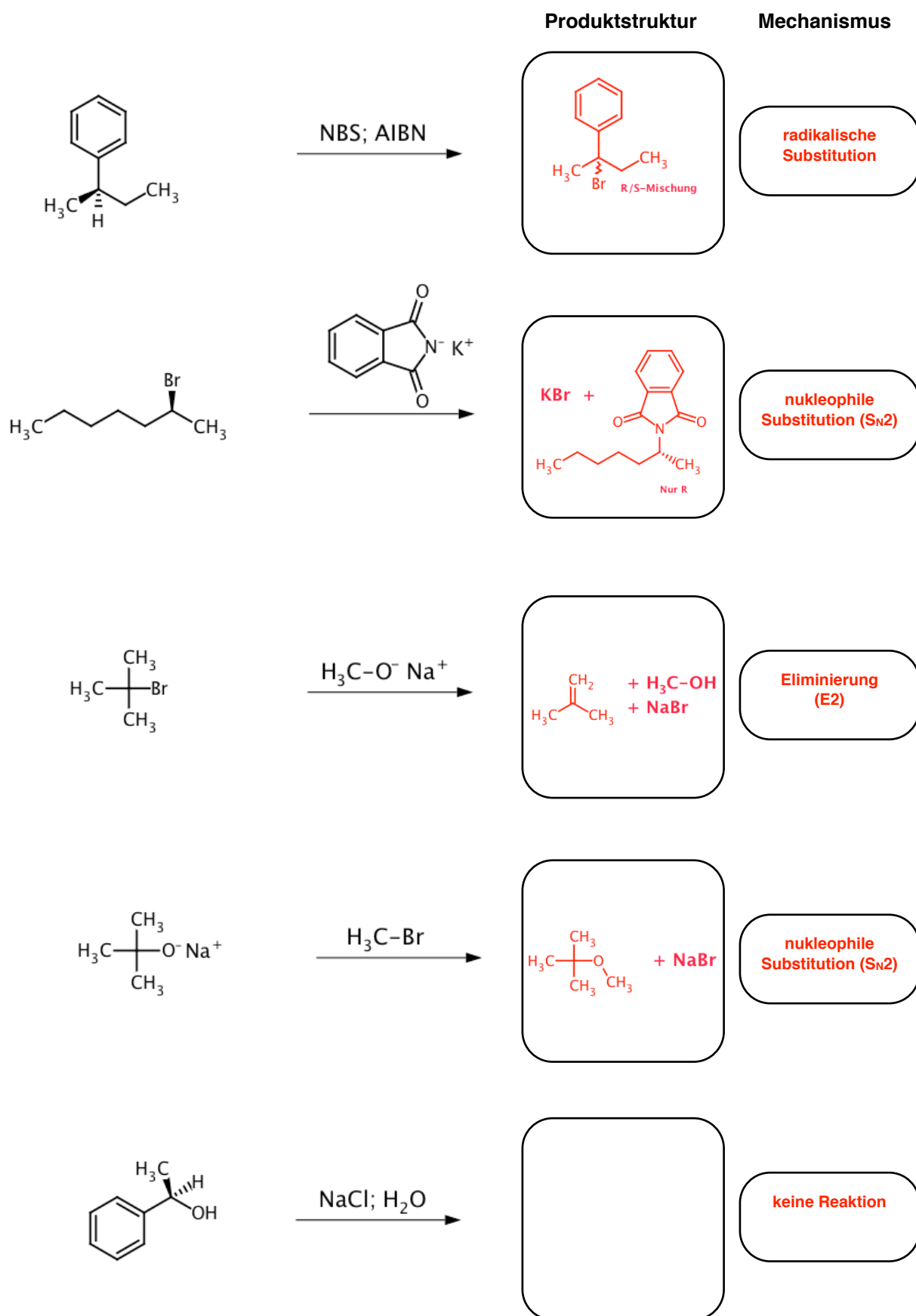
(R)-4-Brom-heptan-2-on

d) (2P)

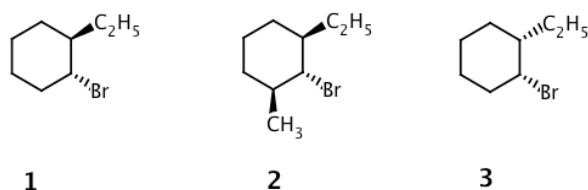


(S)-2-Brom-(S)-4-chlorhexan

9) Geben Sie, sofern eine Reaktion abläuft, die Strukturen der Produkte der folgenden Umsetzungen an. Achten Sie dabei bitte, sofern nötig, auf die korrekte stereochemische Stellung der einzelnen Gruppen. Benennen Sie zudem den jeweiligen Reaktionsmechanismus der Hauptreaktion. (8 P)



10) In der folgenden Abbildung sind drei Cyclohexanderivate gezeigt, die einer bimolekularen Eliminierung (E2) mit Natriummethanolat unterworfen werden.

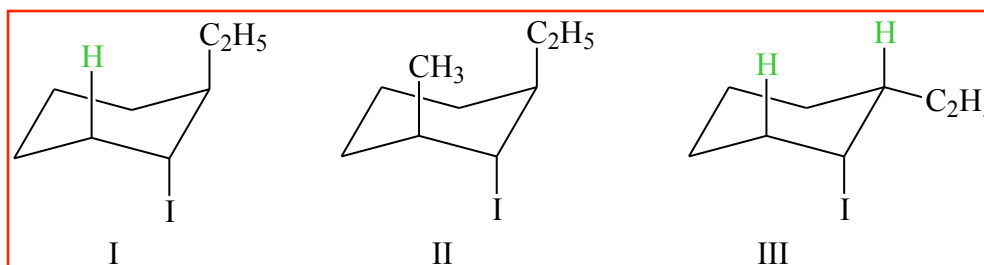


Experimentell kann dabei festgestellt werden, dass die Eliminierung bei Verbindung **3 sehr schnell**, bei Verbindung **1 deutlich langsamer** und bei Verbindung **2 gar nicht** abläuft. Begründen Sie diesen Befund im Bezug auf den Reaktionsmechanismus unter Zuhilfenahme geeigneter räumlicher Strukturen der drei Cyclohexanderivate. (8 P)

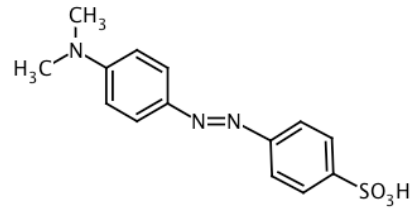
Zur Beantwortung der Frage müssen die räumlich korrekten Sesselformen der gegebenen Verbindungen betrachtet werden. Außerdem muss man vergegenwärtigen, dass eine bimolekulare Eliminierung nach dem E2-Mechanismus durch einen Übergangszustand gekennzeichnet ist, in dem die Abgangsgruppe (hier I⁻) und das abzuspaltende H-Atom antiperiplanar zueinander orientiert sind, d.h. beide Gruppen müssen sich axial und in trans-Stellung zueinander befinden.

Man erkennt, dass **Verbindung 2 kein axiales H-Atom** benachbart zum I-Atom aufweist, somit also keine trans-Eliminierung über einen antiperiplanaren Übergangszustand möglich ist.

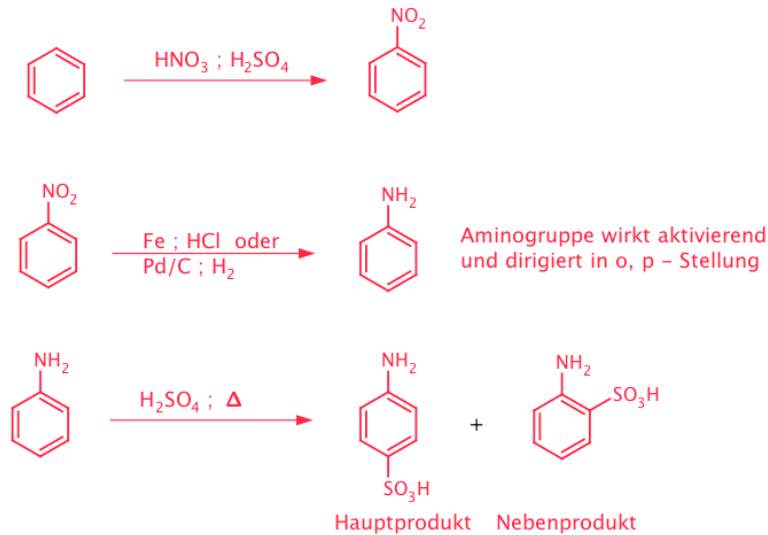
Im Gegensatz dazu findet man in **Verbindung 1 ein antiständiges, axiales H-Atom**, in **Verbindung 3 dagegen zwei**. **Bei Verbindung 3 kann zudem ein dreifach substituiertes (stabileres) Alken gebildet werden**. Daher verläuft die E2-Eliminierung mit **Verbindung 3 am schnellsten**, gefolgt von **Verbindung 1**, während **Verbindung 2 praktisch keine Reaktion zeigt**.



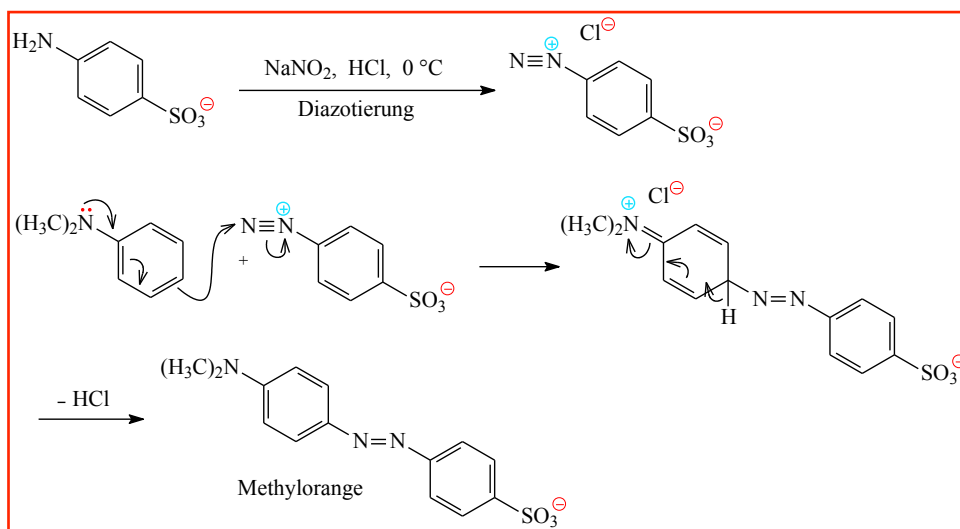
12) Die nebenstehende Verbindung wird im chemischen Labor unter dem Namen Methylorange als pH-Indikator eingesetzt. Sie kann sehr leicht ausgehend von 4-Aminobenzolsulfonsäure und N,N-Dimethylaminobenzol im Rahmen einer Azokupplung hergestellt werden.



a) Formulieren Sie die Herstellung der 4-Aminobenzolsulfonsäure aus Benzol, in dem Sie eine geschickte Reihenfolge aus Nitrierung, Sulfonierung und Reduktion der Nitrogruppe wählen. Geben Sie für jeden Reaktionsschritt die benötigten Chemikalien an. (6 P)



b) Beschreiben Sie, unter Angabe der benötigten Reagenzien, den Ablauf der oben erwähnten Azokupplungsreaktion zwischen 4-Aminobenzolsulfonsäure und N,N-Dimethylaminobenzol. Der Mechanismus der einzelnen Reaktionsschritte muss **nicht** mit angegeben werden. (4 P)



13) Im Rahmen eines breit angelegten Wirkstoff Screenings wurde eine vielversprechende Substanz (eine Monocarbonsäure der Formel $C_8H_{14}O_3$) identifiziert, die Sie im organisch chemischen Labor synthetisieren sollen. Als Ausgangssubstanz soll Ihnen das leicht verfügbare Cycloheptanon dienen.

Vervollständigen Sie die folgende Synthese und geben Sie die Struktur der Intermediate **A** bis **C** sowie der Wirksubstanz an. (8 P)

