

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

25.07.2013

ABSCHLUSSKLAUSUR
zur Vorlesung „Organische Chemie 1 - Grundvorlesung für Biologen“
SS 2013

DIE KLAUSUR UMFASST 14 AUFGABEN AUF 10 SEITEN.
BITTE ÜBERPRÜFEN SIE IHR EXEMPLAR AUF VOLLSTÄNDIGKEIT

Maximale Punktzahl in der Klausur: **70**

Die Klausur gilt als bestanden, wenn mindestens 50% der maximalen Punktzahl (≈ 35 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, zusammen 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

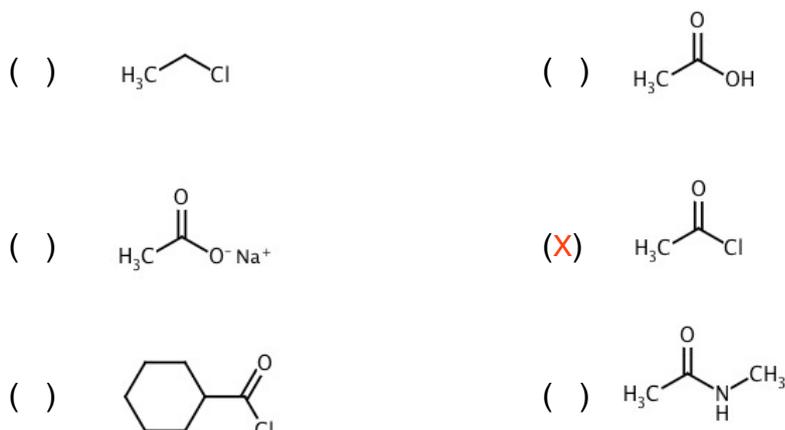
_____ Punkte

Note: _____

nicht bestanden

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) Mit welchem der folgenden Reagenzien kann man ein Amin leicht acetylieren. (2 P)



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 $K_2Cr_2O_7$ -Lösung wird keine Farbänderung beobachtet. Mit Benzoylchlorid reagiert die Verbindung leicht zu einem Benzoesäureester.
 Welcher Substanzklasse gehört die unbekannte Verbindung an? (2 P)

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> primärer Alkohol | <input type="checkbox"/> primäres Amin |
| <input checked="" type="checkbox"/> tertiärer Alkohol | <input type="checkbox"/> Phenol |
| <input type="checkbox"/> Aldehyd | <input type="checkbox"/> Carbonsäureester |

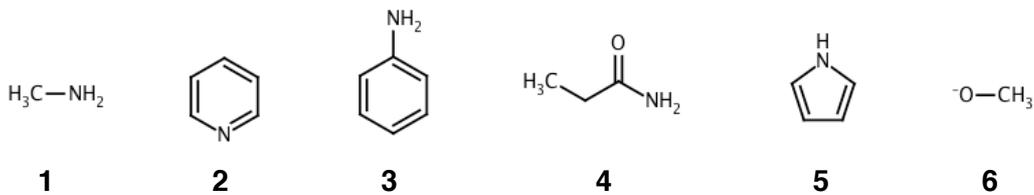
3) Welche Aussage zur folgenden Reaktion ist **falsch**? (2 P)



- Bei der Reaktion handelt es sich um eine nukleophile Substitution nach dem S_N1 -Mechanismus.
- Das Hydroxid-Ion reagiert als Nukleophil.
- Die Konfiguration am enantiomeren Stereozentrum wird bei der Reaktion invertiert.
- Die Reaktion verläuft in zwei Schritten.
- Die Reaktion könnte auch mit dem entsprechenden Iodalkan durchgeführt werden.
- Eine Beschleunigung der Reaktion durch Säurekatalyse ist nicht zu erwarten.

4) Ordnen Sie folgende Verbindungen nach abnehmender Basizität.

(2 P)



() 1 > 3 ≈ 2 > 5 ≈ 4 > 6

() 6 > 1 > 5 ≈ 4 > 3 ≈ 2

() 6 > 3 ≈ 2 > 5 ≈ 4 > 1

() 6 > 5 ≈ 4 > 3 ≈ 2 > 1

(X) 6 > 1 > 3 ≈ 2 > 5 ≈ 4

() 4 ≈ 5 > 1 > 6 > 2 ≈ 3

5) Welche Anzahl an asymmetrischen C-Atomen weist die nebenstehende organisch chemische Verbindung auf? (2 P)

() die Verbindung besitzt keine asymmetrischen C-Atome

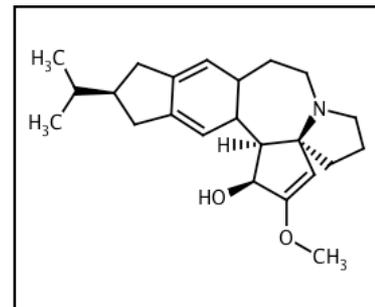
() 3 asymmetrische C-Atome

(X) 4 asymmetrische C-Atome

() 5 asymmetrische C-Atome

() 6 asymmetrische C-Atome

() 7 asymmetrische C-Atome



6) Welche der folgenden Aussagen zur Verseifung eines Esters trifft nicht zu ? (2 P)

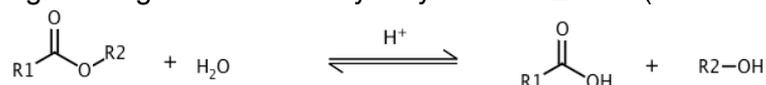
(2 P)

() Die Reaktionsgleichung für die alkalische Esterhydrolyse lautet (Reaktion 1):



() Bei Reaktion 1 werden OH^- - Ionen im stöchiometrischen Maß verbraucht.

() Die Reaktionsgleichung für die saure Hydrolyse eines Esters (Reaktion 2) lautet:



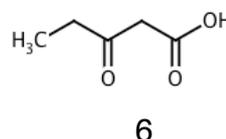
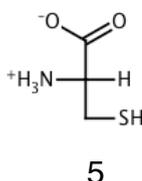
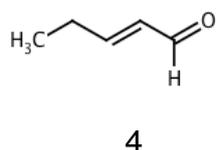
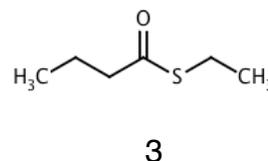
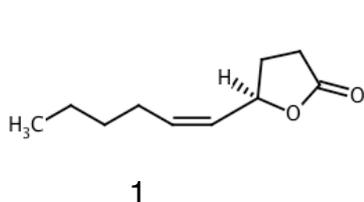
() Bei Reaktion 2 dienen die H^+ - Ionen als Katalysator.

() Im Gegensatz zu Reaktion 2 kann Reaktion 1 als auch „vollständige“ Reaktion mit einem einfachen Reaktionspfeil formuliert werden, da das entstehende Carboxylat-Ion reaktionsträge ist.

(X) Reaktion 2 kann durch die azeotrope Destillation von Wasser bis zur vollständigen Esterhydrolyse geführt werden.

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 im Folgenden die Strukturformeln von sechs Verbindungen, denen Sie die unten genannten Eigenschaften zuordnen sollen:

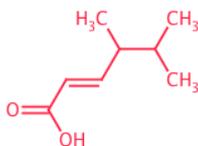


Folgende Eigenschaft trifft zu für Verbindung	1	2	3	4	5	6
Die Verbindung enthält ein oder mehrere Chiralitätszentren.	X				X	
Die Verbindung ist durch Hydrierung in einen primären Alkohol überführbar.	X			X		X
Die Verbindung kann mit einem primären Amin zu einem Imin reagieren.				X		X
Die Verbindung enthält eine Thioacetal-Funktion						
Die Verbindung kann leicht decarboxylieren.						X
Die Verbindung ist ein typisches Kohlenhydrat						
Die Verbindung addiert Brom.	X			X		

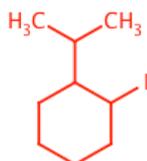
Bei den Aufgaben 8) - 14) müssen Antworten selbst formuliert werden. Jede vollständige, richtige Antwort ergibt die in Klammern angegebene Anzahl von Punkten. Bei Teilantworten sind Einzelpunkte möglich.

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

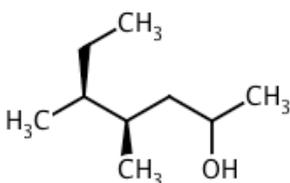
a) 4,5-Dimethyl-2-hexensäure (1P)



b) 1-Iodo-2-Isopropylcyclohexan (1P)

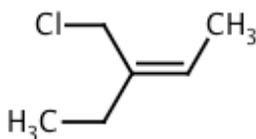


c) (2P)



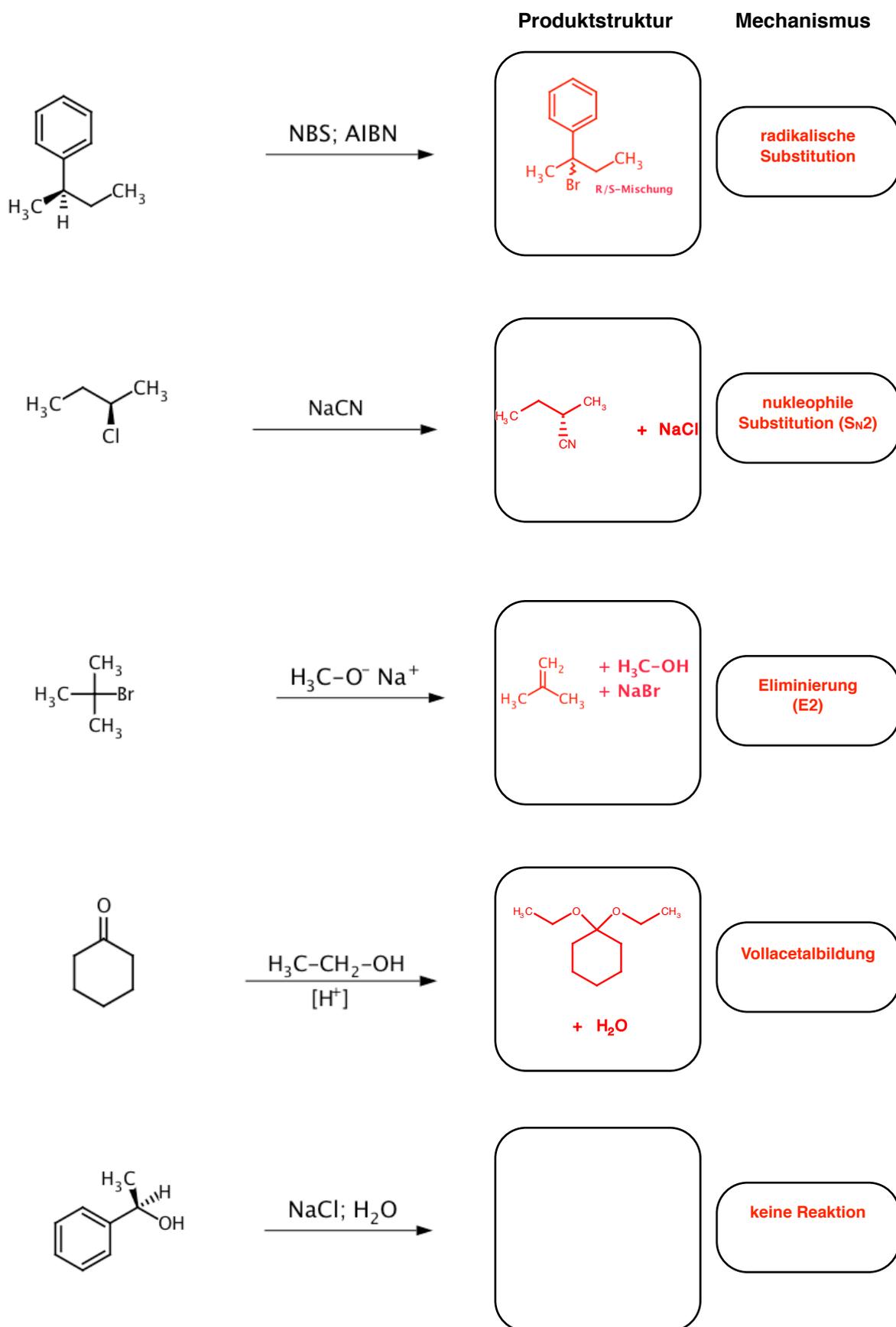
4(R), 5(S)-Dimethyl-2-heptanol

d) (2P)



3-Chloromethyl-2(Z)-penten

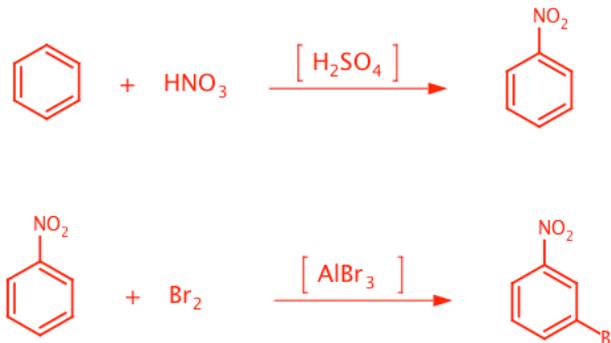
9) Geben Sie, sofern eine Reaktion abläuft, die Strukturen der Produkte der folgenden Umsetzungen an. Achten Sie dabei bitte, sofern nötig, auf die korrekte stereochemische Stellung der einzelnen Gruppen. Benennen Sie zudem den jeweiligen Reaktionsmechanismus der Hauptreaktion. (8 P)



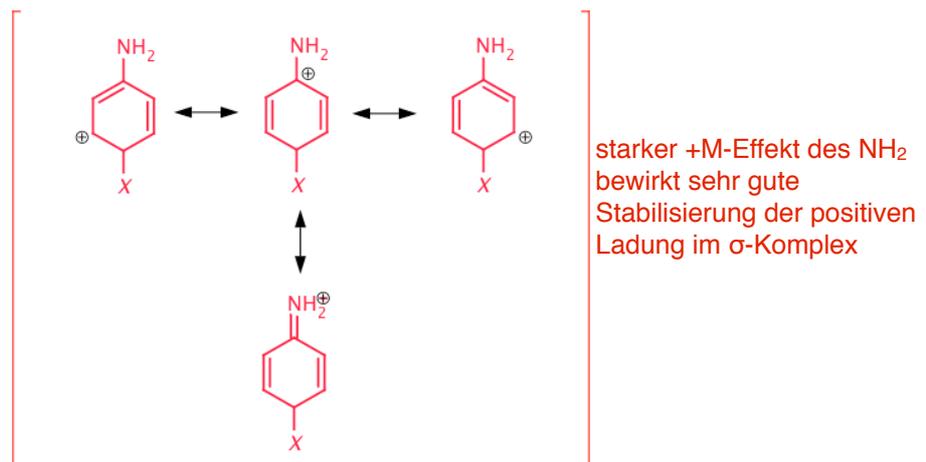
10) Aromatenchemie

- a) Schlagen Sie eine Synthese für 3-Nitrobrombenzol aus Benzol vor. Geben Sie die Zwischenprodukte und Reaktionsbedingungen an. (4 P)

Die Stellung der beiden Substituenten ist *meta*. Also muss zunächst die nach meta dirigierende NO₂-Funktion eingeführt werden, dann kann die Br-Funktion als Zweitsubstituent folgen:



- b) Die Aminogruppe verleiht dem aromatischen System des Anilins einen sehr stark aktivierenden Effekt im Bezug auf eine Zweitsubstitution. Erklären Sie dies anhand mesomerer Strukturen des σ -Komplexes, der intermediär bei einer Zweitsubstitution entstehen würde (Verwenden Sie einfach den Buchstaben X für einen beliebigen Zweitsubstituenten). (3 P)



- c) Welches Produkt erwarten Sie bei einem Versuch der direkten Sulfonierung von Anilin mit H₂SO₄? Wie könnte man dieses Problem umgehen? Schlagen Sie eine passende Strategie vor. (4 P)

Anilin besitzt eine primäre Amin-Funktion, die als Base wirken kann. H₂SO₄ wird daher zunächst zu einer Protonierung führen. Das entstehende Phenyl-Ammonium-Ion wirkt deaktivierend und dirigiert nach meta.



Als Abhilfe muss das Amin in einen Substituenten überführt werden, der aufgrund eines +M-Effekts nach ortho/para dirigiert. Hier bietet sich eine Amidfunktion an. Das Amid wird durch eine Reaktion mit Acetylchlorid erzeugt:



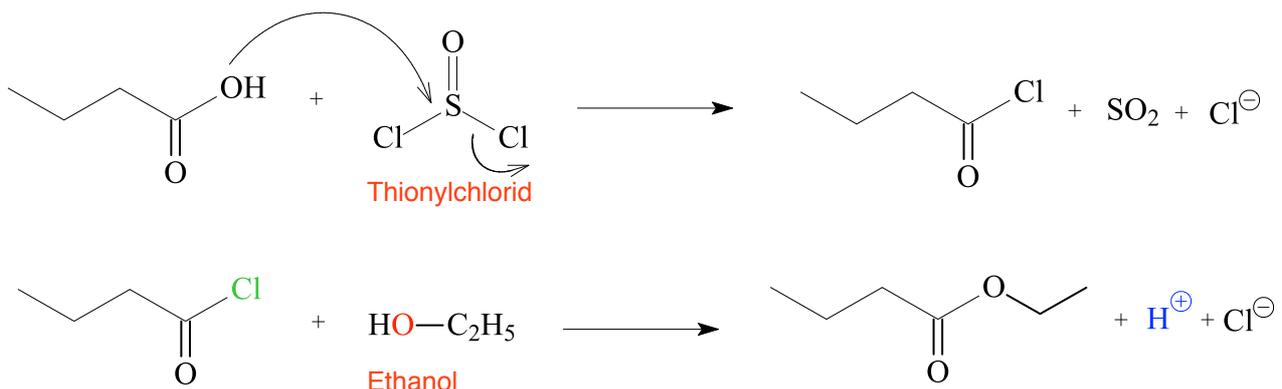
Nach der Sulfonierung des erzeugten Ar-Amids, kann die Amidgruppe durch Einsatz einer Base hydrolysiert werden, so dass die Aminfunktion wieder frei verfügbar ist.

11) Butansäure ist aufgrund ihres widerlichen Geruchs eine höchst unerfreuliche Verbindung; der Butansäureethylester dagegen soll sich durch einen angenehmen Duft nach Ananas auszeichnen. Leider handelt es sich bei der Veresterung aber um eine Gleichgewichtsreaktion, bei der neben dem gewünschten Produkt soviel nicht umgesetzte Säure verbleibt, dass diese den angenehmen Estergeruch fast „maskiert“.

- a) Eine Möglichkeit eine möglichst quantitative Umsetzung der Säure zum Ester zu erzielen, ist der Entzug von Wasser aus der Reaktionsmischung. Nennen Sie zwei Methoden einen solchen Wasserentzug zu bewerkstelligen. (2 P)

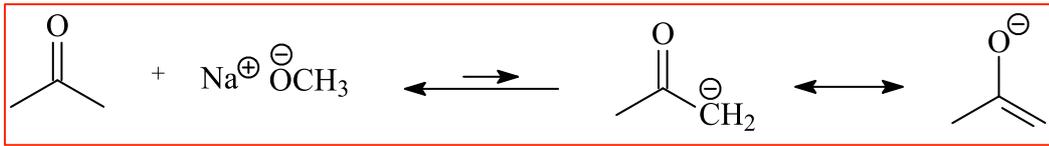
Einsatz wasserentziehenden Substanzen (Bsp. H_2SO_4 , CaCl_2 , P_2O_{10})
Azeotrope Destillation

- b) Neben dem Wasserentzug besteht auch die Möglichkeit, anstelle der Butansäure das deutlich reaktivere Butansäurechlorid einzusetzen, um eine vollständige Umsetzung der Säure zum Ester zu bewerkstelligen. Formulieren Sie die Herstellung des Säurechlorids aus der Butansäure, sowie die weitere Umsetzung des Säurechlorids zum Butansäureethylester. Benennen Sie alle, für die Reaktionen nötigen Chemikalien. (4 P)

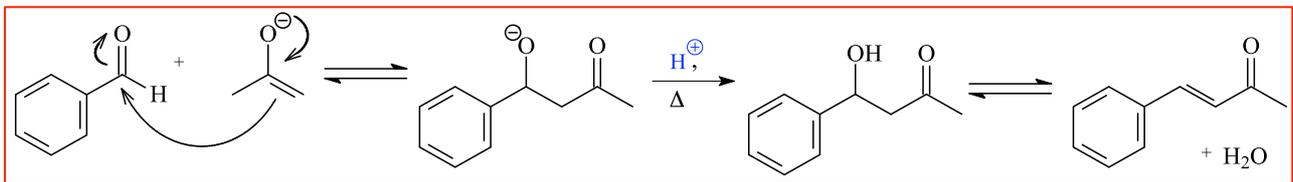


12) In Anwesenheit einer starken Base (z.B. eines Alkoholat-Ions) stehen viele Aldehyde und Ketone im Gleichgewicht mit ihrem entsprechenden Enolat-Ion. Dieses kann unter Ausbildung einer neuen C-C-Bindung mit einem weiteren Molekül eines Aldehyds oder eines Ketons reagieren:

- a) Formulieren Sie die Bildung des Enolat-Ions aus Propanon mit Natrium-Methanolat als Base und zeichnen Sie beide mesomeren Grenzstrukturen des Enolat-Ions! (2 P)



- b) Formulieren Sie die Reaktion des in Aufgabe a) gebildeten Enolat-Ions mit einer äquivalenten Menge an Benzaldehyd zum entsprechenden Additionsprodukt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend angesäuert und erwärmt. Formulieren Sie die bei diesen Umsetzungen ablaufenden Reaktionen und symbolisieren Sie alle auftretenden Elektronenbewegungen mit einem Elektronenpfeil. (4 P)

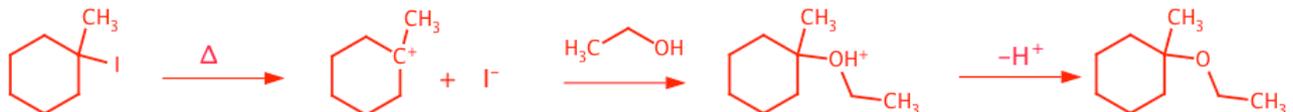


- c) Die Bildung des in Aufgabe b) beschriebene Endprodukts ist im Vergleich zu analogen Reaktionen thermodynamisch besonders begünstigt. Begründen Sie dies kurz. (1 P)

Es entsteht ein großes durchkonjugiertes π -Elektronensystem; durch die Doppelbindung gelangt das aromatische System in Konjugation mit der Carbonylgruppe.

- 13) Um eine nukleophile Substitution an der Verbindung 1-Iod-1-methylcyclohexan durchzuführen, erhitzen Sie die Verbindung in Ethanol.

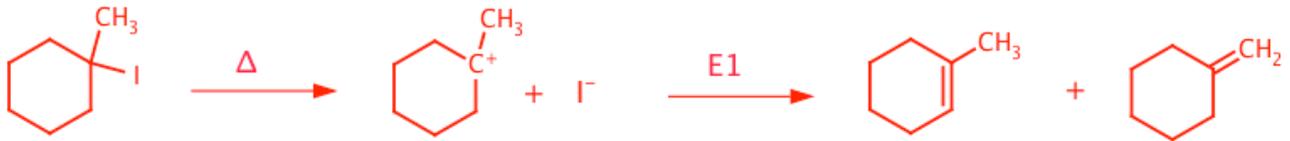
- a) Formulieren Sie die ablaufende Reaktion unter Zuhilfenahme von Elektronenpfeilen. (4 P)



- b) Eine genaue Analyse des Reaktionsgemisches am Ende der Reaktion zeigt jedoch, dass neben dem von Ihnen gewünschten Substitutionsprodukt auch noch zwei Nebenprodukte entstanden sind. Um welche Nebenprodukte handelt es sich? Formulieren Sie die Reaktionen, die zu diesen Nebenprodukten führen. (3 P)

Es handelt sich um die Produkte einer E1 Eliminierung, die aus dem tertiären Carbeniumion

entstehen können.



- c) Die in b) erwähnten Nebenprodukte entstehen in unterschiedlichen Mengen. Begründen Sie dies unter Bezugnahme auf die jeweilige Struktur des Nebenprodukts. (2 P)

Das Methyl-Cyclohexen besitzt die höher substituierte Doppelbindung und wird daher in größerer Menge auftreten, als das Methylen-Cyclohexan.

- 14) Ergänzen Sie das folgende Reaktionsschema (alle leeren Rechtecke sind auszufüllen):

(8 P)

