

Nachname:	
Vorname:	
Legi-Nr.:	
Studiengang:	<div style="text-align: right;"> Biol <input type="checkbox"/></div> <div style="text-align: right;"> Pharm <input type="checkbox"/></div> <div style="text-align: right;"> HST <input type="checkbox"/></div>

Basisprüfung Sommer 2014

Organische Chemie I & II

für die Studiengänge

Biologie

Pharmazeutische Wissenschaften

Gesundheitswissenschaften und Technologie

Prüfungsdauer: 2 Stunden

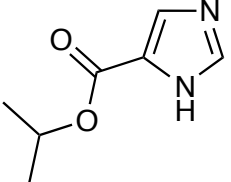
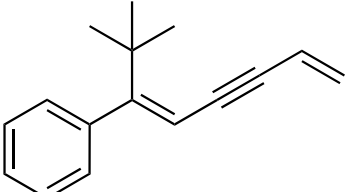
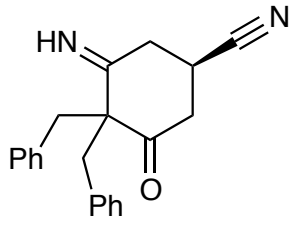
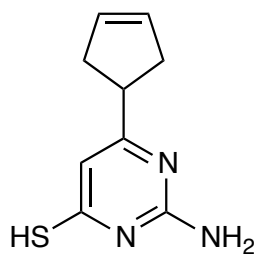
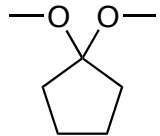
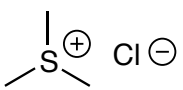
Alle Aufgaben sind zu lösen!

Unleserliche oder mehrdeutige Texte und Zeichnungen werden nicht bewertet!

Bitte allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben und an diesen Bogen anheften!

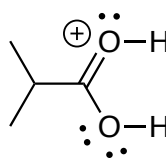
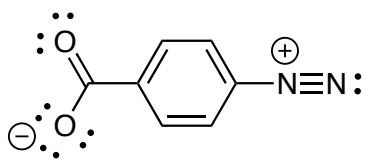
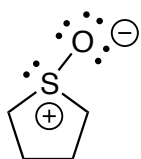
Teil OC I	Pkte (max 37)		Teil OC II	Pkte (max 37)
Aufgabe 1	7		Aufgabe 7	5
Aufgabe 2	4.5		Aufgabe 8	25.5
Aufgabe 3	11		Aufgabe 9	6.5
Aufgabe 4	6.5			
Aufgabe 5	4			
Aufgabe 6	4			
Punkte OC I	37		Punkte OC II	37
Punkte OC = Pkte OC I + Pkte OC II				74
Note OC				

Aufgabe 1 (7 Punkte)

<p>a) Benennen Sie folgende Verbindung nach IUPAC (ggf. inklusive stereochemischer Deskriptoren):</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <ul style="list-style-type: none"> - 1<i>H</i>-Imidazol-5-carbonsäureisopropylester - Isopropyl-1<i>H</i>-imidazol-5-carboxylat - Angabe des indizierten Wasserstoffs "1<i>H</i>" ist nicht erforderlich - statt "isopropyl" kann auch "1-methylethyl" oder "prop-2-yl" verwendet werden </div> </div>	1.5
<p>b) Benennen Sie folgende Verbindung nach IUPAC (ggf. inklusive stereochemischer Deskriptoren):</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <ul style="list-style-type: none"> - (5<i>E</i>)-7,7-Dimethyl-6-phenylocta-1,5-dien-3-in - [(3<i>E</i>)-2,2-Dimethyl-3,7-octadien-5-in-3-yl]benzol - [(1<i>E</i>)-1-<i>tert</i>-Butyl-1,5-hexadien-3-in-1-yl]benzol </div> </div>	1.5
<p>c) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):</p> <p>☛ (1<i>R</i>)-4,4-Dibenzyl-3-imino-5-oxocyclohexanecarbonitril</p> 	1
<p>d) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):</p> <p>☛ 2-Amino-6-(cyclopent-3-en-1-yl)pyrimidin-4-thiol</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <p>Der Lokant "1" vor "yl" kann weggelassen werden.</p> </div> </div>	1
<p>e) Zu welchen Substanzklassen gehören folgende Verbindungen?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>Acetal (Ketal OK)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Sulfoniumsalz</p> </div> </div>	2
Punkte Aufgabe 1	7

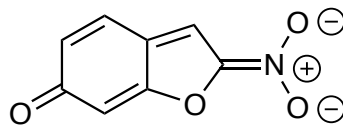
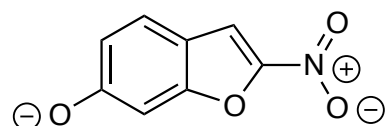
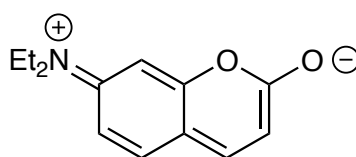
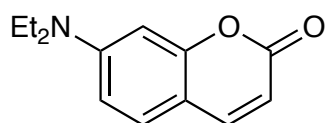
Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

a) Tragen Sie die fehlenden Formalladungen in die folgenden *Lewis*-Formeln ein:



1.5

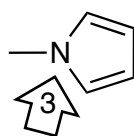
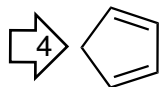
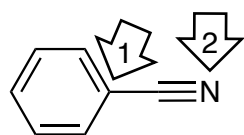
b) Zeichnen Sie je eine weitere, möglichst gute (aber nicht äquivalente) Grenzstruktur untenstehender Moleküle in die vorgegebenen Rahmen ein:



1

Auch andere GS können formal korrekt sein, geben aber i. d. R. nicht die volle Punktzahl.

c) Geben Sie Hybridisierung und Bindungsgeometrie an den nummerierten Atomen an.
(Es reicht *ein* Ausdruck, der die Hybridisierung insgesamt beschreibt – die Anzahl der einzelnen Orbitale müssen Sie nicht angeben.)

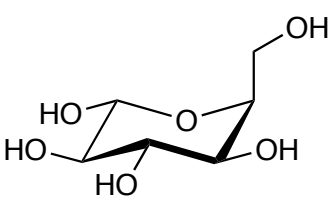
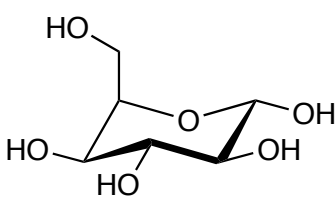
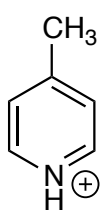
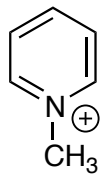
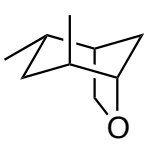
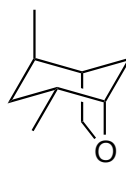
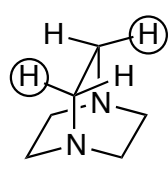
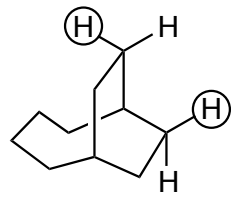
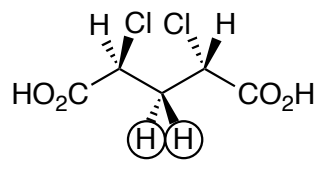


	Hybridisierung	Bindungsgeometrie
1	<u>sp²</u>	<u>trigonal planar</u>
2	<u>sp</u>	<u>linear (endständig)</u>
3	<u>sp²</u>	<u>trigonal planar</u>
4	<u>sp³</u>	<u>tetraedrisch</u>

2

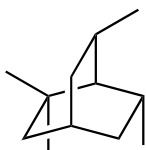
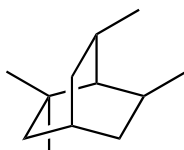
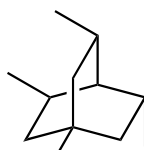
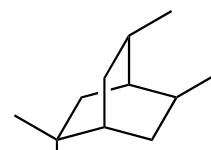
Punkte Aufgabe 2**4.5**

Aufgabe 3 (11 Punkte)

a) Liegt bei den folgenden Struktur-Paaren Isomerie vor? In welcher Beziehung stehen die beiden Strukturen jeweils zueinander (bitte ankreuzen)?		---	
<p>α)</p> <div></div>	<div><input type="checkbox"/> identisch (keine Isomere) <input type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input checked="" type="checkbox"/> enantiomer <input type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch</div>	0.5	
<p>β)</p> <div></div>	<div><input type="checkbox"/> identisch (keine Isomere) <input checked="" type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input type="checkbox"/> enantiomer <input type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch</div>	0.5	
<p>γ)</p> <div></div>	<div><input type="checkbox"/> identisch (keine Isomere) <input type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input type="checkbox"/> enantiomer <input checked="" type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch</div>	0.5	
b) Welche Topizitätsbeziehung besteht jeweils zwischen den eingekreisten Atomen folgender Moleküle?			
<div><p>.....</p><p>homotop</p></div>	<div><p>.....</p><p>diastereotop</p></div>	<div><p>.....</p><p>homotop</p></div>	1.5

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

c) • Welche der folgenden Moleküle **a-d** sind chiral (bitte ankreuzen)?

**a**chiral: ☒**b**☐**c**☒**d**☐

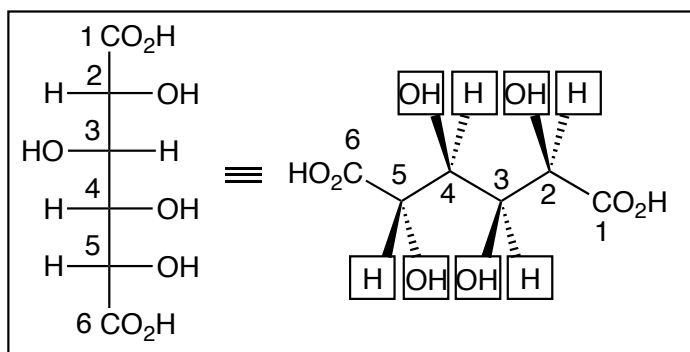
1.5

• Welche Beziehung besteht jeweils zwischen den Molekülen folgender Paare (bitte ankreuzen)?

Moleküle **a** und **b** sind☐ Enantiomere☒ Diastereoisomere☐ identisch☐ KonstitutionsisomereMoleküle **b** und **d** sind☐ Enantiomere☐ Diastereoisomere☐ identisch☒ Konstitutionsisomere

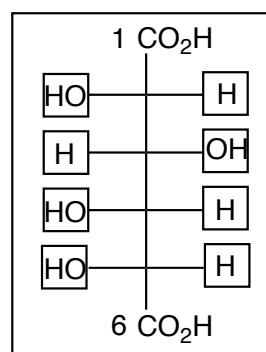
1

d) Die *Fischer-Projektion* einer Glucarsäure ist links angegeben.



D-Glucarsäure

Keilstrich-Formel



Enantiomer

α) Handelt es sich dabei um D- oder L-Glucarsäure (bitte ankreuzen)? ☒ D ☐ L

1

β) Zeichnen Sie das in der *Fischer-Projektion* vorgegebene Molekül als Keilstrichformel (Substituenten in Kästchen ergänzen, bitte Nummerierung der C-Atome beachten!).

1.5

γ) Zeichnen Sie das Enantiomer der links abgebildeten Glucarsäure, indem Sie die *Fischer-Projektion* rechts ergänzen.

1

δ) Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration der stereogenen Zentren C(2) und C(4) der oben links abgebildeten Glucarsäure mit CIP-Deskriptoren (bitte ankreuzen).

C(2): ☒ R ☐ SC(4): ☐ R ☒ S

1

ε) Mit Hilfe eines Bakteriums kann man die OH-Gruppe am C(2) der Glucarsäure zur Carbonylgruppe oxidieren. Wieviele Stereoisomere mit der Konstitution der erhaltenen Trihydroxy-oxo-dicarbonsäure sind denkbar? Antwort: $2^3 = 8$ Stück.

1

Wieviele Enantiomerenpaare gibt es darunter? Antwort: 4 Stück.

Punkte Aufgabe 3

11

Aufgabe 4 (6.5 Punkte)

a) Geben Sie den pK_a -Wert folgender Säuren an (auf ± 1 pK -Einheit genau; Skala für wässrige Lösung). Falls eine Verbindung mehrere acid Protonentypen enthält, beziehen Sie sich auf die sauersten (pK_a^1).

Et—SH	Ph—NH ₃ ⁺	Ph—OH			2.5
10-11	4.5	10	7	9	

b) • Welche der beiden unter α - δ angegebenen Säuren ist jeweils stärker (*bitte ankreuzen*)?
 • Welcher Effekt ist dafür hauptsächlich verantwortlich? (*eine der möglichen Begründungen 1-8 einsetzen*).

Wichtigste Effekte:

1. Elektronegativität des direkt an das acid Proton gebundenen Atoms.
2. Atomgrösse/Polarisierbarkeit des direkt an das acid Proton gebundenen Atoms.
3. Hybridisierung des Atoms, an dem durch Deprotonierung ein einsames Elektronenpaar entsteht.
4. σ -Akzeptor-Effekt.
5. π -Akzeptor-Effekt.
6. π -Donor Effekt.
7. Solvatation (Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel).
8. Wasserstoffbrücken.

	Säure 1	Säure 2	Wichtigster Effekt
α)			entspr. Nummer eintragen ↓
	X	<input type="checkbox"/>	3
β)			
	<input type="checkbox"/>	X	2
γ)			
	X	<input type="checkbox"/>	4
δ)			
	<input type="checkbox"/>	X	8

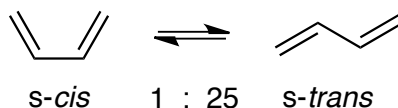
Punkte Aufgabe 4

6.5

Aufgabe 5 (4 Punkte)

Aufgaben a und b werden nur unter Angabe des Lösungswegs und der verwendeten Formeln gewertet.

- a) Im folgenden Gleichgewicht beträgt das Verhältnis s-cis-Buta-1,3-dien : s-trans-Buta-1,3-dien bei Raumtemperatur (25 °C) rund 1 : 25. Berechnen Sie ΔG für das angeschriebene Gleichgewicht näherungsweise (G = freie Enthalpie). Da Sie keinen Taschenrechner benutzen dürfen, darf das Ergebnis ein Ausdruck sein, der neben Zahlen auch mathematische Operatoren enthält.



1.5

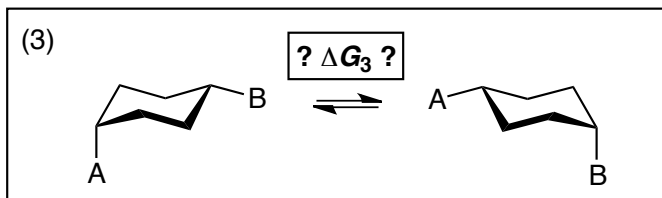
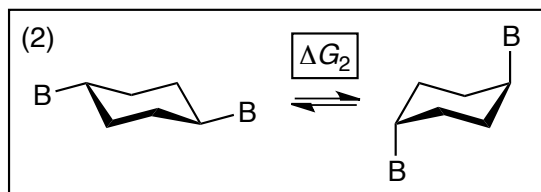
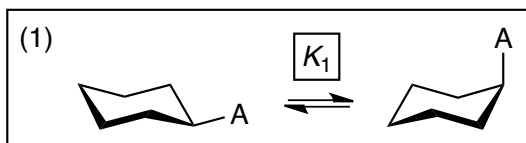
Es gilt die Näherungsgleichung: $\Delta G = -1.4 \log K$ (Angabe von G in kcal/mol)

mit $K = [\text{s-trans}]/[\text{s-cis}] = 25$

eingesetzt: $\Delta G = -1.4 \log 25 \approx 2 \text{ kcal/mol}$

alternativ: $\Delta G = -5.7 \log 25 \approx 8 \text{ kJ/mol}$

- b) Betrachten Sie die folgenden Konformerengleichgewichte (1) – (3). Angenommen, Sie kennen aus Experimenten die Grössen K_1 und ΔG_2 (s. Zeichnung). Wie können Sie anhand dieser Grössen die Änderung der freien Enthalpie für das dritte Gleichgewicht (ΔG_3) näherungsweise ausdrücken? (Es ist kein Zahlenwert, sondern ein formelartiger Ausdruck als Ergebnis verlangt).



2.5

Lösungsweg:

(1): $\Delta G_1 = -1.4 \log K_1$ [kcal/mol] bzw. $-5.7 \log K_1$ [kJ/mol]

(2): ΔG_2 experimentell erhalten; für monosubstituiertes Cyclohexan halbiert sich der Wert, der im Folgenden benötigt wird.

(3): Bei diesem Gleichgewicht wechselt der Substituent A von der axialen in die äquatoriale Position (anders als bei Gl. (1) → Vorzeichenumkehr!), und gleichzeitig wechselt B wie bei Gl. (2) von der äquatorialen in die axiale. Somit gilt:

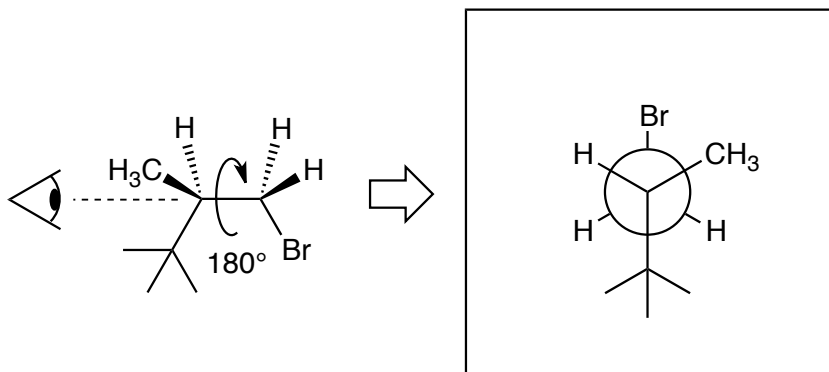
$$\Delta G_3 = -\Delta G_1 + \frac{1}{2} \Delta G_2 = 1.4 \log K_1 + \frac{1}{2} \Delta G_2$$

Punkte Aufgabe 5

4

Aufgabe 6 (4 Punkte)

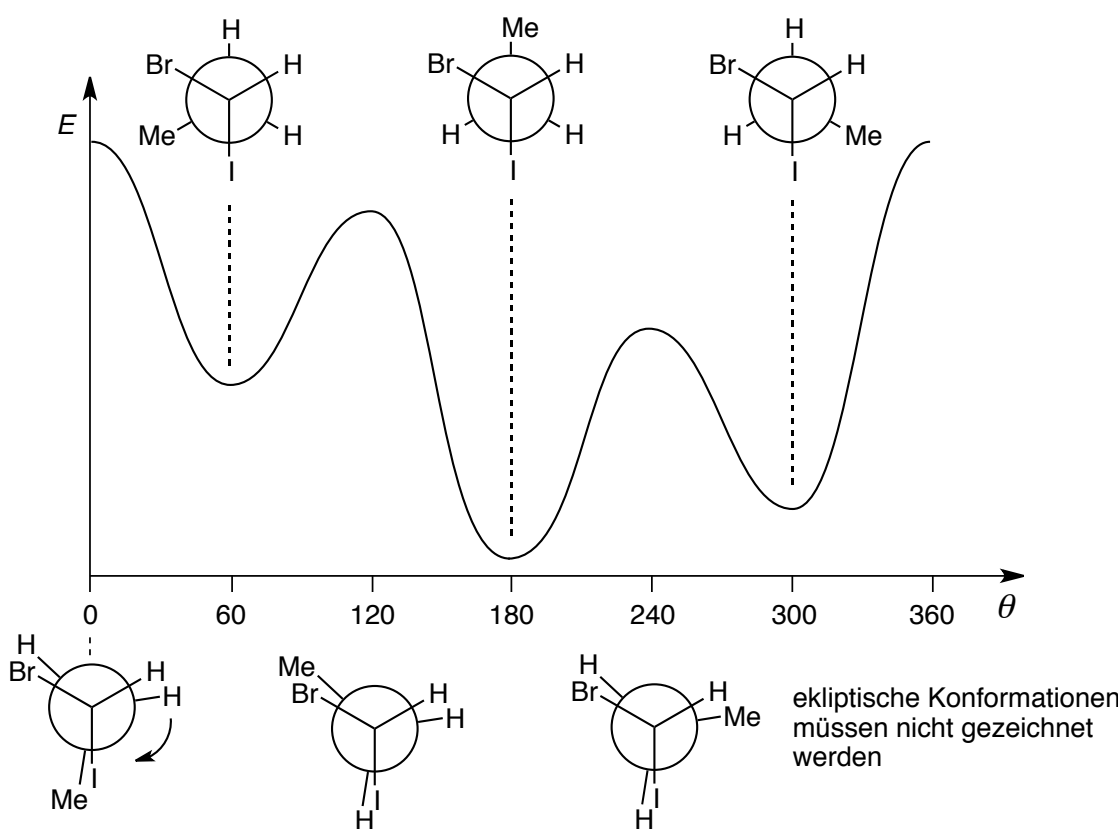
- a) Zeichnen Sie von dem unten als Keilstrich-Formel gezeigten Molekül die energetisch tiefstliegende Konformation als *Newman-Projektion*. Beachten Sie dabei die in der Zeichnung durch das stilisierte Auge ange deutete Blickrichtung.



Newman-Projektion der energetisch tiefstliegenden Konformation

1.5

- b) Erstellen Sie ein qualitatives Energieprofil $E(\theta)$ der Rotation um die zentrale Bindung des unten gezeigten Moleküls [θ = Torsionswinkel; relative energetische Lage der Konformere muss stimmen]. Zeichnen Sie die Konformere als *Newman-Projektionen* und lokalisieren Sie diese im Energieprofil.



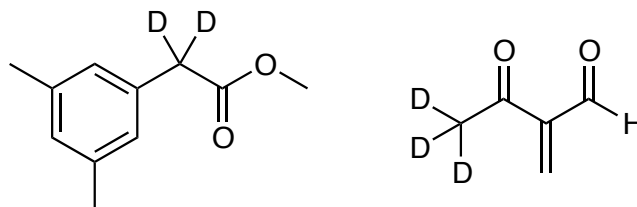
2.5

Punkte Aufgabe 6

4

Aufgabe 7 (5 Punkte)

a) Welche Protonen der folgenden Verbindungen werden beim Behandeln mit D_2O/OD^- schnell gegen Deuteronen ($= D = {}^2H$) ausgetauscht? Zeichnen Sie alle eingeführten Deuteronen in die vorgegebenen Formeln ein.



2

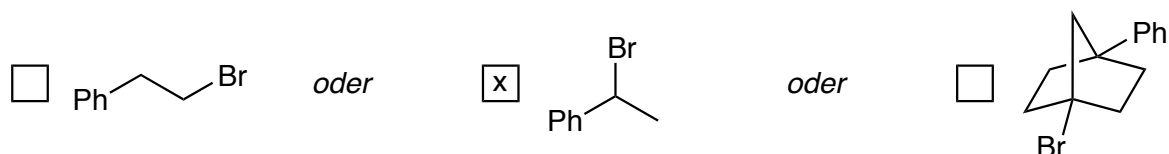
b) Welche der folgenden drei Schwefelverbindungen reagiert am schnellsten mit H_3CBr nach S_N2 (bitte ankreuzen)? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!

☒ $[H_3CS]^-Na^+$ oder ☐ $(H_3C)_2S$ oder ☐ $[(H_3C)_3S]^+Cl^-$

Begründung: In allen drei Fällen ist das nukleophile Zentrum ein S-Atom gleicher Hybridisierung. H_3CS^- weist aufgrund der negativen Ladung die höchste Elektronendichte auf, ist somit am nukleophilsten und reagiert dementsprechend in einer S_N2 -Reaktion am schnellsten.

1.5

c) Welches der folgenden Bromide eliminiert am schnellsten HBr nach $E1$? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!



1.5

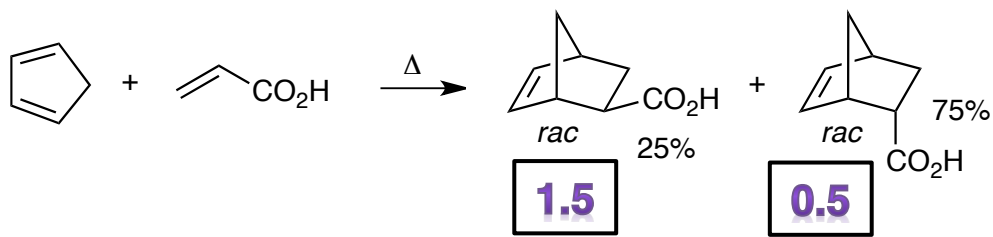
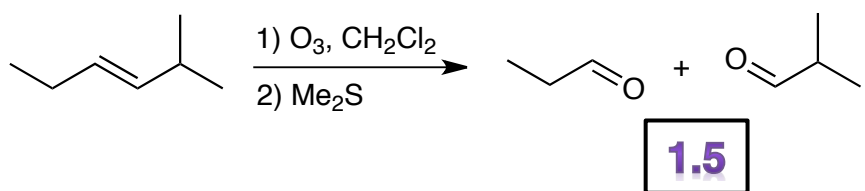
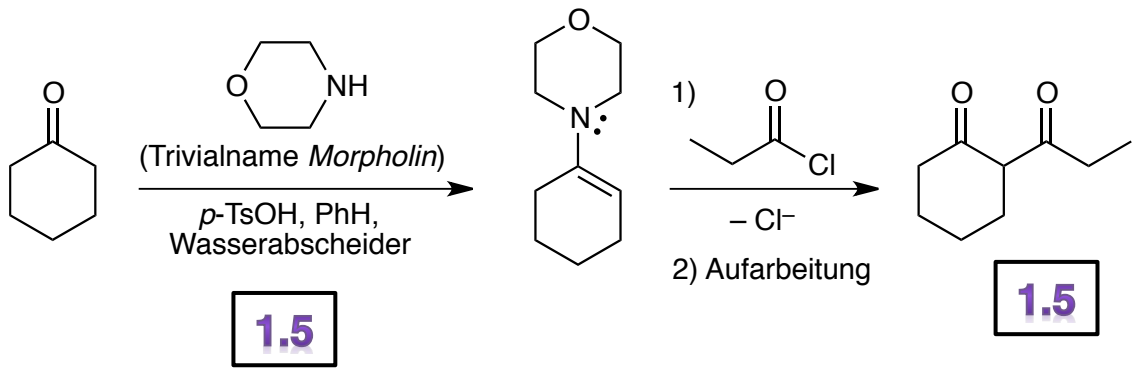
Begründung: Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei $E1$ ist die Bildung eines Carbeniumions. Gemäss Hammond reagiert die Verbindung am schnellsten, bei der das stabilste Carbeniumion durchlaufen wird. Verb. 2: Carbeniumion ist 2° und benzylich (Resonanzstabilisierung!). Verb. 1: Carbeniumion ist 1° --> reagiert normalerweise gar nicht nach $E1$; Verb. 3 --> bildet kein Carbeniumion, da das Carbeniumzentrum an der Brückenkopfposition keine trig. planare Geometrie einnehmen kann.

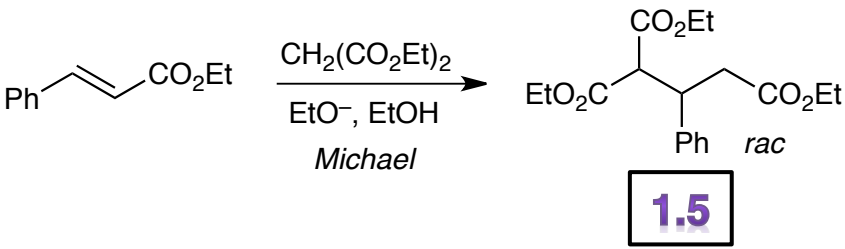
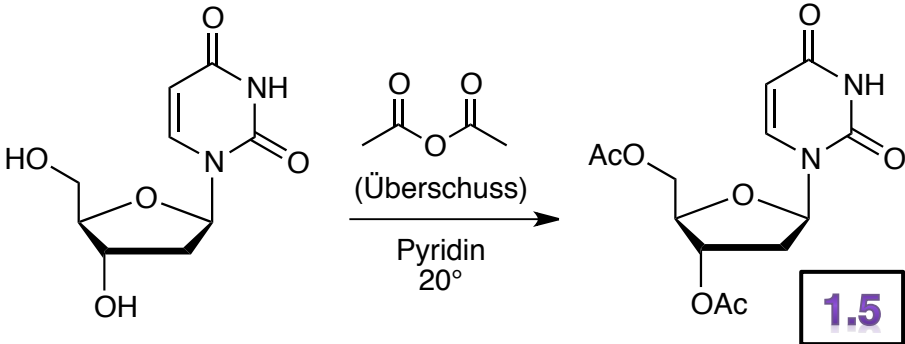
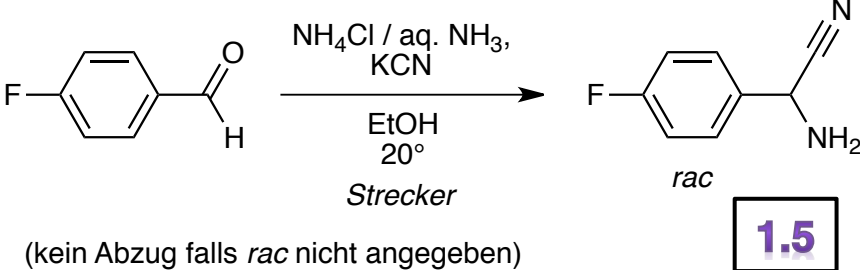
Punkte Aufgabe 7**5**

Aufgabe 8 (25.5 Punkte)

<ul style="list-style-type: none"> Ergänzen Sie folgende Syntheschemata mit den jeweils fehlenden Reaktanten, Hauptprodukten, Zwischenprodukten, eingesetzten Reagenzien und relevanten Reaktionsbedingungen. Es wird immer die übliche Aufarbeitung vorausgesetzt. Beachten Sie ggf. auch die <u>Stereochemie</u>! Zeichnen Sie bei stereoisomeren Produkten alle gebildeten Stereoisomere. 	---
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>(+ <i>para</i>-Verb.)</p> </div> <div style="text-align: right;"> <p>ad a): Verwendung von Br₂/Fe OK !</p> </div> </div>	i)
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: right;"> <p>ad d): HBr auch OK</p> </div> </div>	ii)
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: right;"> <p>ad e): Verwendung von Li oder BuLi statt Mg auch OK</p> </div> </div>	iii)
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> </div> </div>	iv)
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> </div> </div> <p>1.5 Punkte für Struktur des Xanthogenats</p> <p>1.5 Punkte für Elektronenverschiebungspfeile + Struktur des Produkts (Angabe von <i>rac</i> nicht nötig)</p>	v)

Aufgabe 8 (Fortsetzung)

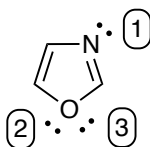
 <p>1.5 Punkte gibt es für ein erstes der beiden Isomere; 0.5 Punkte für das zweite. Das Fehlen von <i>rac</i> (1x oder 2x) führt zu einem Abzug von 0.5 Punkt insgesamt.</p>	vi)
<p>Hauptregioisomer bei R = Pf = 9-Phenyl-fluoren-9-yl</p> <p>Nebenisomer (gibt ebenfalls volle Punktzahl)</p> <p>Es muss nur 1 Isomer angegeben werden</p> <p>LiTMP reagiert hier wie LDA, gibt aber eine höhere Regioselektivität.</p>	vii)
 <p>1.5 Punkte für beide Verbindungen. 1 Punkt, falls nur eine Verbindung korrekt angegeben wurde.</p>	viii)
 <p>1.5</p> <p>1.5</p>	ix)

 <p>Michael</p> <p>kein Abzug falls <i>rac</i> hier nicht angegeben</p> <p>1.5</p>	x)
 <p>(Überschuss)</p> <p>Pyridin 20°</p> <p>1.5</p>	xi)
 <p>$\text{NH}_4\text{Cl} / \text{aq. NH}_3, \text{KCN}$</p> <p>EtOH 20°</p> <p>Strecker</p> <p>(kein Abzug falls <i>rac</i> nicht angegeben)</p> <p>rac</p> <p>1.5</p>	xii)
<p>Punkte Aufgabe 8</p>	25.5

Fortsetzung (Aufgabe 9) auf der nächsten Seite.

Aufgabe 9 (6.5 Punkte)**Aromatizität und elektrophile Substitution am Aromaten.**

a) Geben Sie an, ob es sich bei folgendm Molekül um einen Aromaten handelt oder nicht. In welchem Orbitaltyp befinden sich die drei eingezeichneten einsamen Elektronenpaare (EEPs). (Bitte ankreuzen bzw. Text ergänzen)



Bei der obigen Struktur handelt es sich um einen Aromaten: Ja ☒ Nein ☐

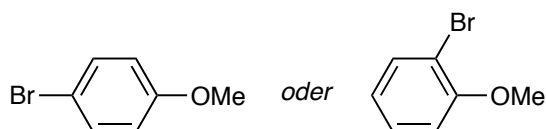
EEP 1 befindet sich in einem sp^2 -Orbital. Es ist Bestandteil des konjugierten π -Systems: Ja ☐ Nein ☒

EEP 2 befindet sich in einem p-Orbital. Es ist Bestandteil des konjugierten π -Systems: Ja ☒ Nein ☐

EEP 3 befindet sich in einem sp^2 -Orbital. Es ist Bestandteil des konjugierten π -Systems: Ja ☐ Nein ☒

Die Antworten bzgl. EEP 2 und EEP 3 können natürlich vertauscht werden.

b) **Zweitsubstitution am Aromaten.** Betrachten Sie die Bromierung von Methoxybenzol (PhOMe) mit Br_2/Fe . Geben Sie das/ein Hauptprodukt der Reaktion an (Strukturformel):



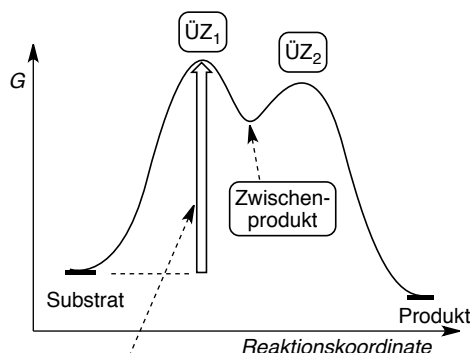
1 Antwort reicht

c) Ergänzen Sie das nebenstehende Reaktionsprofil dieser Reaktion, indem Sie

1. Maxima und dazwischenliegendes Minimum benennen (im Diagramm markieren & beschriften);
2. diejenige Grösse einzeichnen und benennen (Terminus & Symbol), die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

- Welcher Schritt ist massgebend für die Bildung des Hauptprodukt-Regioisomers?

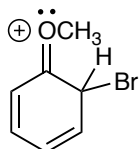
Antwort (bitte ankreuzen): produktbestimmend ist Schritt 1 ☒ Schritt 2 ☐



ΔG^\ddagger
freie Aktivierungsenthalpie
(E_a , "Aktivierungsenergie" auch OK)

- ÜZ = Übergangszustand
- statt "Zwischenprodukt" kann auch "Areniumion" oder dessen Struktur angegeben werden.

d) Verdeutlichen Sie die bevorzugte Bildung des von Ihnen oben vorgeschlagenen Hauptprodukt-Regioisomers anhand einer ausschlaggebenden Grenzstruktur, die sich für das lokale Minimum im gezeigten Reaktionsprofil formulieren lässt. Fügen Sie 1 Satz der Erläuterung hinzu.



Nur bei Zweitsubstitution in *ortho*- oder *para*-Stellung gibt es beim Areniumion eine zusätzliche, besonders günstige GS vom Oxonium-Typ.

Punkte Aufgabe 9

6.5