

Nachname:

Vorname:

Legi-Nr.:

Studiengang:

Biol ☐

Pharm ☐

HST ☐

Basisprüfung Winter 2015

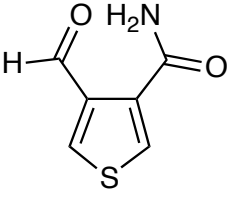
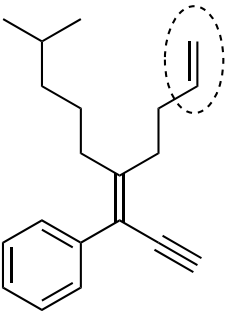
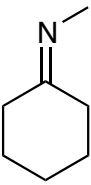
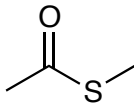
Organische Chemie I & II

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

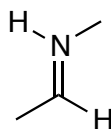
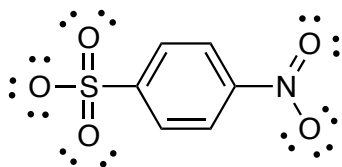
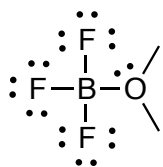
Teil OC I	Pkte (max)	Pkte	Teil OC II	Pkte (max)	Pkte
Aufgabe 1	7		Aufgabe 7	5	
Aufgabe 2	4.5		Aufgabe 8	23.5	
Aufgabe 3	11		Aufgabe 9	8.5	
Aufgabe 4	5.5				
Aufgabe 5	5				
Aufgabe 6	4				
Pkte OC I	37		Pkte OC II	37	
Punkte OC = Pkte OC I + Pkte OC II					
Note OC					

Aufgabe 1 (7 Punkte)

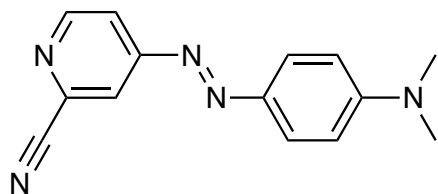
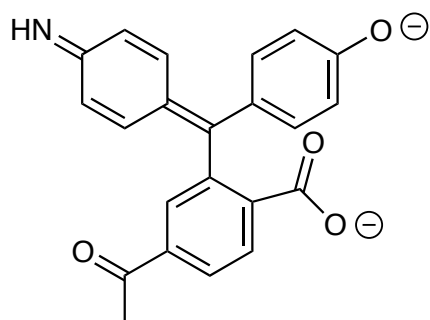
	<p>a1) Benennen Sie den Heterocyclus der links gezeigten Verbindung.</p> <p>a2) Wie lautet das <u>Suffix</u> des Gesamtnamens (→ ranghöchste funkt. Gr.)?</p> <p>a3) Wie lautet der <u>Präfixname</u> des anderen Rests (Substituent)?</p>	
	<p>a1) Wie lautet der Substituentenname der eingerahmten Teilstruktur?</p> <p>a2) Wie lautet der IUPAC-Name des kettenförmigen Stamms der Verbindung? (Keine Substituentenpräfixe hinzufügen.)</p> <p>a3) Wie lautet der IUPAC-Stereodeskriptor für die links gezeigte Verbindung?</p>	
<p>c) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):</p> <p>☛ Naphthalin-2-carbonsäure-(2-chlorethyl)ester</p>		
<p>d) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):</p> <p>☛ (R)-5-Hydroxy-3-(methylamino)cyclohex-2-enon</p>		
<p>e) Zu welchen Substanzklassen gehören folgende Verbindungen?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div data-bbox="156 1765 247 1948">  <p>.....</p> </div> <div data-bbox="762 1843 896 1948">  <p>.....</p> </div> </div>		
Punkte Aufgabe 1		

Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

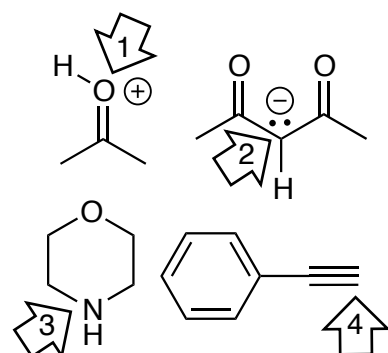
a) Tragen Sie die fehlenden Formalladungen in die folgenden *Lewis*-Formeln ein:



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



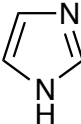
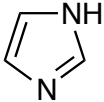
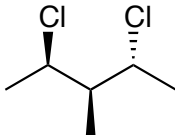
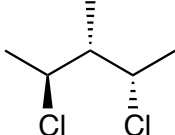
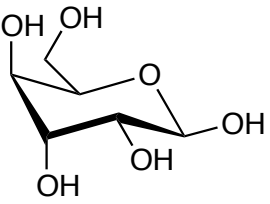
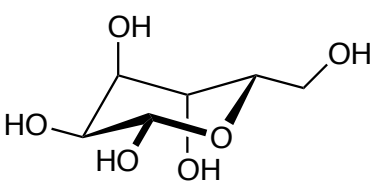
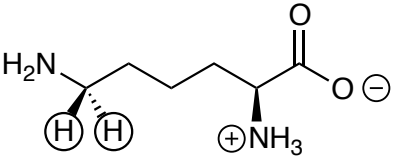
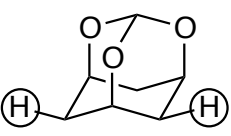
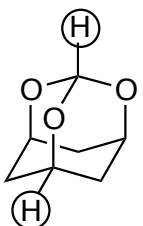
c) Geben Sie Hybridisierung und Bindungsgeometrie an den nummerierten Atomen an.
(Es reicht *ein* Ausdruck, der die Hybridisierung insgesamt beschreibt – die Anzahl der einzelnen Orbitale müssen Sie nicht angeben.)



	Hybridisierung	Bindungsgeometrie
1	_____	_____
2	_____	_____
3	_____	_____
4	_____	_____

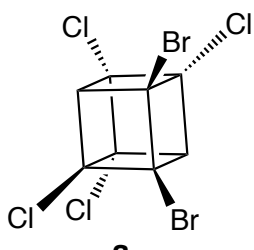
Punkte Aufgabe 2

Aufgabe 3 (11 Punkte)

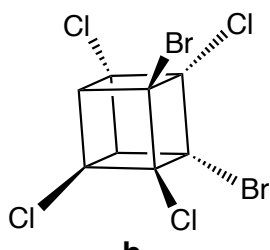
<p>a) Liegt bei den folgenden Struktur-Paaren Isomerie vor? In welcher Beziehung stehen die beiden Strukturen jeweils zueinander (bitte ankreuzen)?</p>	---
<p>a 1)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <div style="margin-top: 20px;"> <input type="checkbox"/> identisch (keine Isomere) <input type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input type="checkbox"/> enantiomer <input type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch </div>	
<p>a 2)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <div style="margin-top: 20px;"> <input type="checkbox"/> identisch (keine Isomere) <input type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input type="checkbox"/> enantiomer <input type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch </div>	
<p>a 3)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <div style="margin-top: 20px;"> <input type="checkbox"/> identisch (keine Isomere) <input type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input type="checkbox"/> enantiomer <input type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch </div>	
<p>b) Welche Topizitätsbeziehung besteht jeweils zwischen den eingekreisten Atomen folgender Moleküle?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>	

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

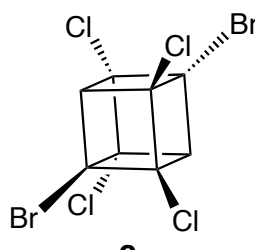
c) • Welche der folgenden Moleküle **a-d** sind chiral (bitte ankreuzen)?



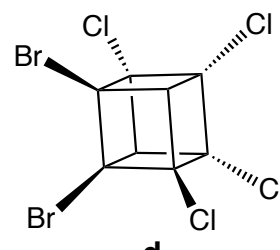
chiral: ☐



☐



☐



☐

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

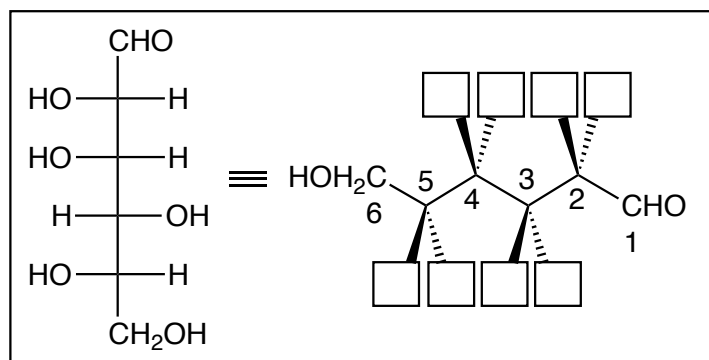
Moleküle **a** und **b** sind

- ☐ Enantiomere
☐ Diastereoisomere
☐ identisch
☐ Konstitutionsisomere

Moleküle **a** und **d** sind

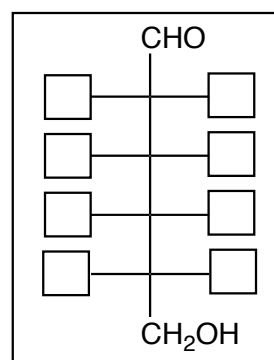
- ☐ Enantiomere
☐ Diastereoisomere
☐ identisch
☐ Konstitutionsisomere

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



Glucose

Keilstrich-Formel



Enantiomer

d1) Handelt es sich dabei um D- oder L-Glucose (bitte ankreuzen)? ☐ D ☐ L

d2) Zeichnen Sie das in der *Fischer-Projektion* vorgegebene Molekül als Keilstrich-Formel (Substituenten in Kästchen ergänzen).

d3) Zeichnen Sie das Enantiomer der links abgebildeten Glucose, indem Sie die *Fischer-Projektion* rechts ergänzen.

d4) Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration der stereogenen Zentren C(2) und C(4) der oben links abgebildeten Glucose mit CIP-Deskriptoren (bitte ankreuzen).

C(2): ☐ R ☐ S

C(4): ☐ R ☐ S

d5) Glucose kann man mit HCN zum Cyanhydrin $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ umsetzen. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution sind denkbar? Antwort: Stück.

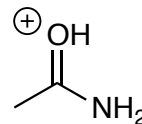
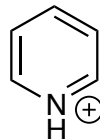
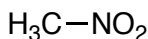
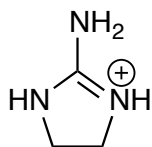
Picken Sie ein beliebiges davon heraus. Wieviele Diastereoisomere gibt es dazu?

Antwort: Stück.

Punkte Aufgabe 3

Aufgabe 4 (5.5 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).



b) • Welche der beiden unter b1)-b3) angegebenen Säuren ist jeweils stärker (*bitte ankreuzen*)?
• Welcher Effekt ist dafür primär 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 (Stärke der X-H-Bindung).
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. Solvation (Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel).
8. Wasserstoffbrücken.

	Säure 1	Säure 2	Wichtigster Effekt
b1)			entspr. Nummer eintragen ↓ <input type="text"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b2)			<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b3)			<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Punkte Aufgabe 4

Aufgabe 5 (5 Punkte)

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

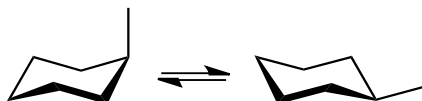
- a) Bei Raumtemperatur (25 °C) in Hexan ist die Enol-Form (rechts) von Pentan-2,4-dion rund 1.5 kcal/mol energieärmer als die Keto-Form (links). Geben Sie das Gleichgewichtsverhältnis $[\text{Enol-Form}]/[\text{Keto-Form}]$ unter den genannten Bedingungen an.

Da Sie keinen Taschenrechner benutzen dürfen, darf das Ergebnis ein Ausdruck sein, der neben Zahlen auch mathematische Operatoren enthält.

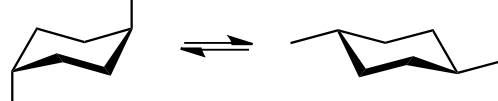


- b) Betrachten Sie die folgenden Konformerengleichgewichte (1) – (3) und beantworten Sie untenstehende Fragen unter Angabe eines (kurzen) Lösungswegs.

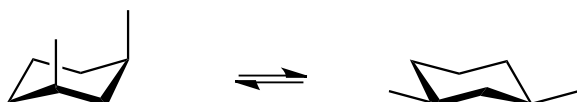
(1) $K_1 = 20$, $\Delta G_1 = -1.8$ kcal/mol



(2) $K_2 = ?$



(3) $K_3 = 8000$, $\Delta G_3 = -5.46$ kcal/mol



Das Einzeichnen der in den jeweiligen Strukturen auftretenden ungünstigen WW kann hilfreich sein

Zu Gl. (1): Beziffern Sie eine *gauche*-Butan-Wechselwirkung (Energieeinheit nicht vergessen!).

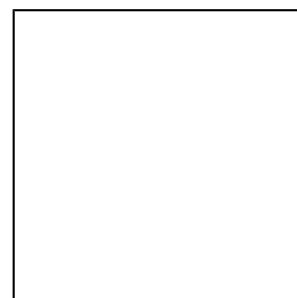
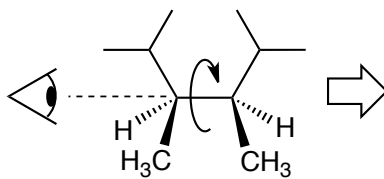
Zu Gl. (1, 2): Geben Sie den Betrag von K_2 an (präziser Zahlenwert ohne mathemat. Operatoren).

Zu Gl. (1, 2, 3): Vergleichen Sie K_3 mit K_1 bzw. K_2 . Beziffern Sie daraufhin die 1,3-diaxiale WW zwischen den beiden Methylgruppen ($\text{Me}_{\text{ax}} \cdots \text{Me}_{\text{ax}}$) in (3). (Energieeinheit nicht vergessen!)

Punkte Aufgabe 5

Aufgabe 6 (4 Punkte)

- a) Zeichnen Sie vom rechts als Keilstrich-Formel gezeigten Molekül die energetisch tiefstliegende Konformation als Newman-Projektion. Beachten Sie dabei die in der Zeichnung durch das stilisierte Auge angedeutete Blickrichtung.



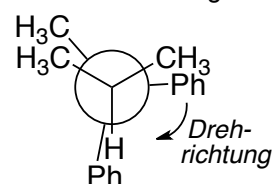
Newman-Projektion der energetisch tiefstliegenden Konformation

- b1) Welches der qualitativen Energieprofile **A - D** entspricht der Rotation um die zentrale Bindung des rechts gezeigten Moleküls [θ = Torsionswinkel, s. Abb. rechts]?

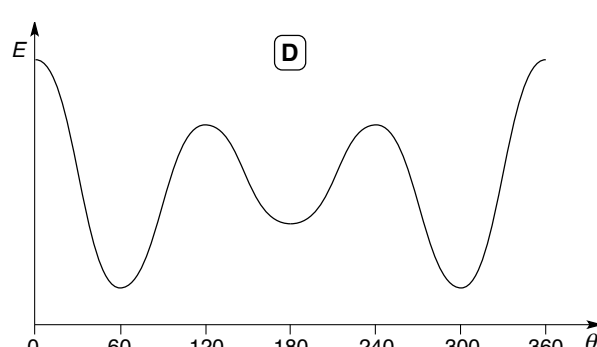
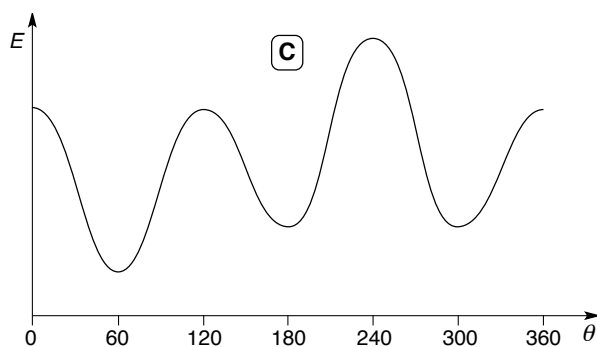
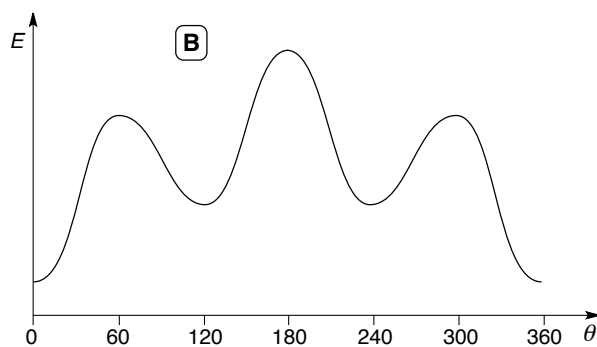
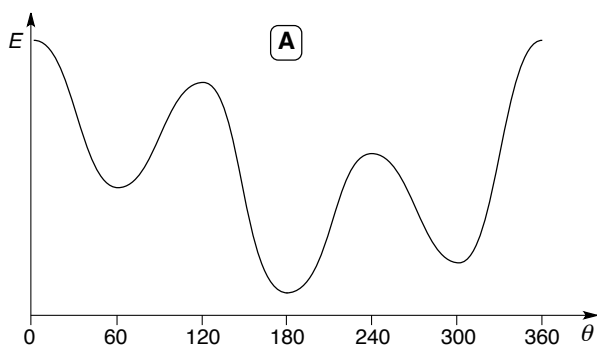
Antwort: das korrekte Energieprofil ist

- b2) Zeichnen Sie die drei Konformere als Newman-Projektionen unter Angabe des jeweiligen Torsionswinkels θ .

Konformere:



entspricht $\theta = 0^\circ$:
Ausgangspunkt der
Drehung im
Energieprofil



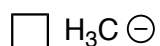
Punkte Aufgabe 6

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.



b) Welches der folgenden drei Ionen ist das stärkste Nukleophil (reagiert am schnellsten in vergleichbaren S_N -Reaktionen) (bitte ankreuzen)? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!



oder

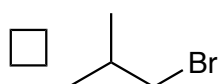


oder

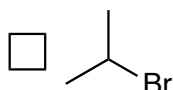


Begründung:

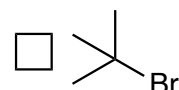
c) Konkurrenz *nukleophile Substitution* vs. *Eliminierung*: welches der folgenden Bromide liefert bei der Umsetzung mit NaOEt in EtOH bei 55 °C den höchsten Anteil an Eliminierungsprodukt?



oder



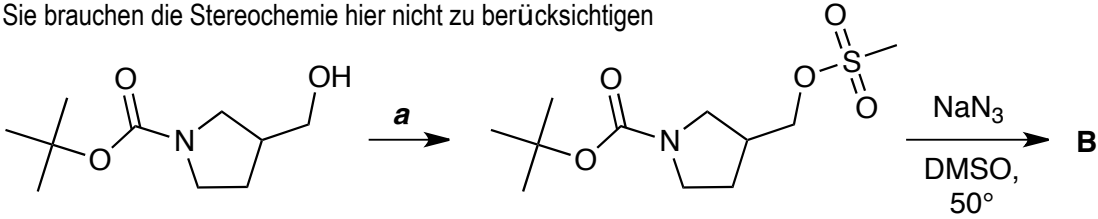
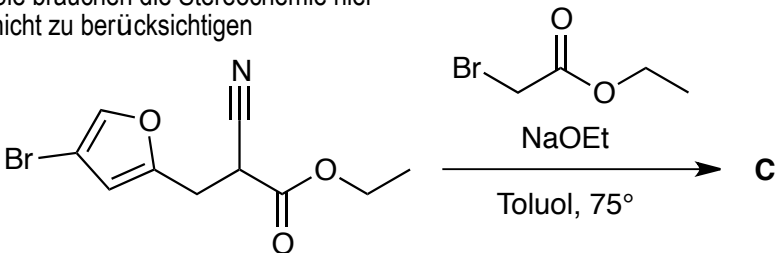
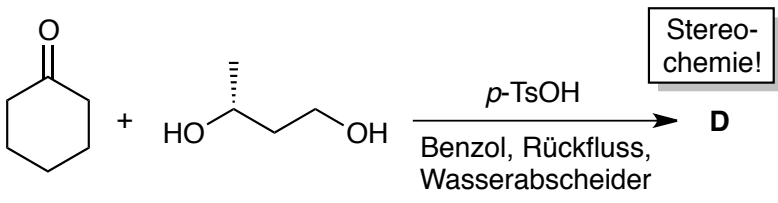
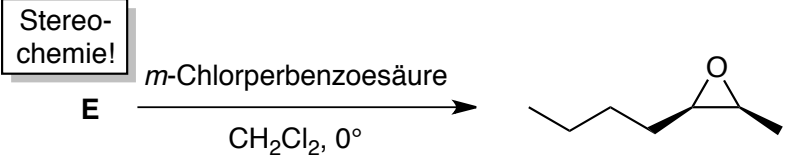
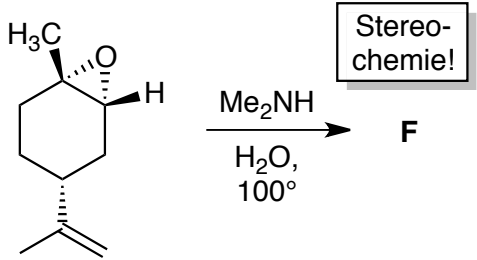
oder



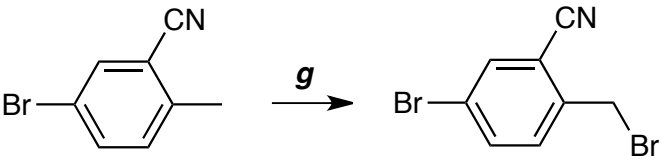
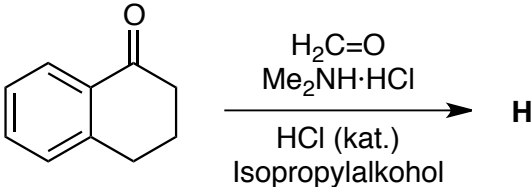
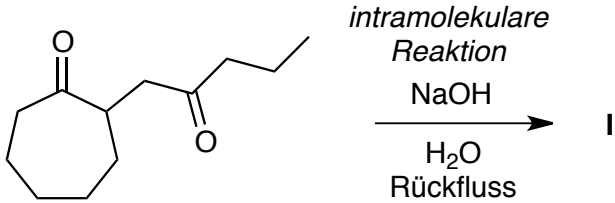
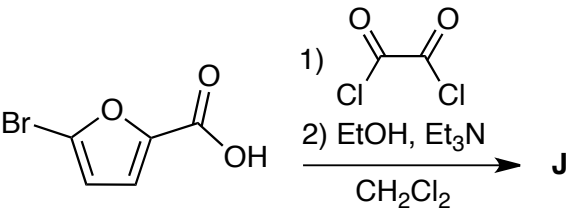
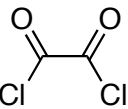
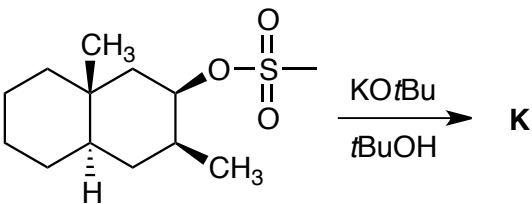
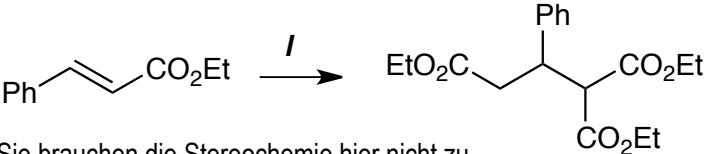
Begründung:

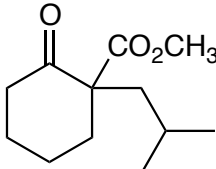
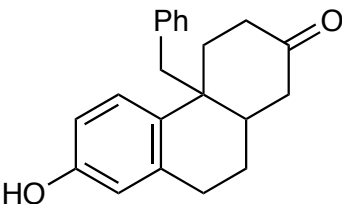
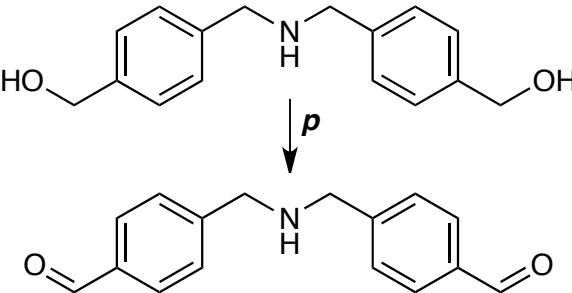
Punkte Aufgabe 7

Aufgabe 8 (23.5 Punkte, d. h. ≈ 1.5 Punkte pro ergänzte Lücke)

<ul style="list-style-type: none"> Ergänzen Sie folgende Syntheschemata mit den jeweils fehlenden Reaktanten, Hauptprodukten, Zwischenprodukten, Reagenzien und relevanten Reaktionsbedingungen. Bei Fehlen spezifischer Angaben wird jeweils die übliche Aufarbeitung vorausgesetzt. Beachten Sie ggf. auch die <u>Stereochemie</u>! <u>Zeichnen Sie bei stereoisomeren Produkten alle gebildeten Stereoisomere.</u> 	---
<p>Sie brauchen die Stereochemie hier nicht zu berücksichtigen</p> 	i)
<p>Sie brauchen die Stereochemie hier nicht zu berücksichtigen</p> 	ii)
	iii)
	iv)
	v)

Aufgabe 8 (Fortsetzung)

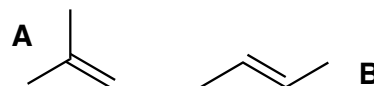
 <p style="text-align: center;">g</p>	vi)
<p>Sie brauchen die Stereochemie hier nicht zu berücksichtigen</p>  <p style="text-align: center;">H</p>	vii)
 <p style="text-align: center;"><i>intramolekulare Reaktion</i> NaOH $\xrightarrow[\text{Rückfluss}]{\text{H}_2\text{O}}$ I</p> <p>Sie brauchen die Stereochemie hier nicht zu berücksichtigen</p>	viii)
 <p style="text-align: center;">1)  2) EtOH, Et₃N $\xrightarrow{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ J</p>	ix)
 <p style="text-align: center;">KOtBu $\xrightarrow{t\text{BuOH}}$ K</p>	x)
 <p style="text-align: center;">I</p> <p>Sie brauchen die Stereochemie hier nicht zu berücksichtigen</p>	xi)

<p>M $\xrightarrow[2. \text{ 1-Iod-2-methylpropan (= Isobutyliodid)}]{1. \text{ NaOMe, MeOH}}$  $\xrightarrow[\text{Rückfluss}]{\text{aq. HCl}}$ N</p> <p>Sie brauchen die Stereochemie hier nicht zu berücksichtigen</p>	xii)
<p> $\xrightarrow[\text{MeOH}]{\text{KCN, AcOH}}$ O</p> <p>Sie brauchen die Stereochemie hier nicht zu berücksichtigen</p>	xiii)
<p></p>	xiv)
Punkte Aufgabe 8	

Fortsetzung (Aufgabe 9) auf der nächsten Seite.

Aufgabe 9 (8.5 Punkte)**ELEKTROPHILE ADDITION AN DOPPELBINDUNGEN.**

a) Betrachten Sie die **säurekatalysierte Addition von H_2O an Alkene**. Welches Substrat reagiert schneller, **A** oder **B**?

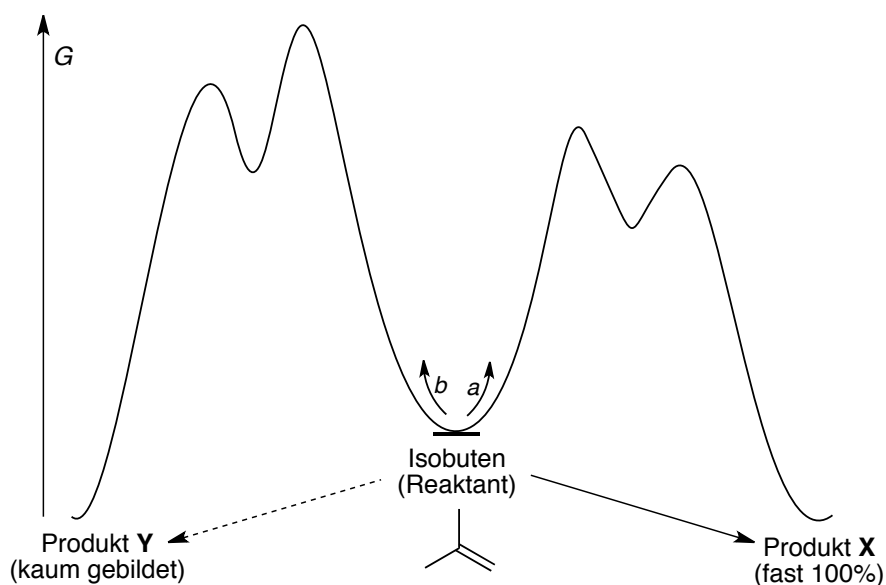


Antwort:

Kurze, präzise Begründung:

b) Betrachten Sie die säurekatalysierte Addition von H_2O an Isobuten (= **A**). Diese kann wegen der unsymmetrisch substituierten Doppelbindung im Prinzip 2 verschiedene Produkte liefern (**X** und **Y**; auf verschiedenen Reaktionswegen *a* und *b* gebildet), von denen eines (**X**) aber so stark bevorzugt ist, dass es zu praktisch 100% gebildet wird.

- Zeichnen Sie in den nachfolgend gezeigten Reaktionsprofilen ("Doppelprofil" für die alternativen Reaktionswege *a* und *b*) die Strukturen von X und Y ein.
- Zeichnen Sie im Doppelprofil die Strukturen der Zwischenprodukte auf den Wegen *a* und *b* zu **X** bzw. **Y** ein und lokalisieren Sie sie auf den Kurven.
- Zeichnen Sie im Doppelprofil den Differenzbetrag ΔG^* ein, der massgebend für das Produktverhältnis **X** : **Y** ist.



c) Betrachten Sie nun die **elektrophile Addition von Br_2 an Alkene**. Ergänzen Sie folgendes Reaktionsschema unter besonderer Berücksichtigung der Stereochemie. Verwenden Sie eine sterisch eindeutige Zeichnungsweise.



Punkte Aufgabe 9