

Nachname:

Vorname:

Legi-Nr.:

Studiengang:

Biol ☐

Pharm ☐

HST ☐

Basisprüfung Sommer 2016

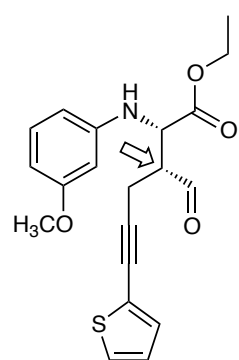
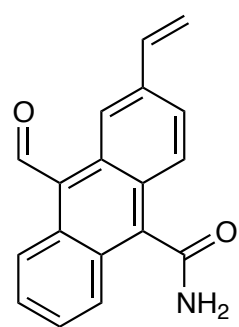


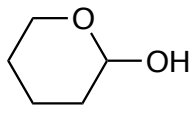
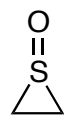
Organische Chemie I & II

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!*

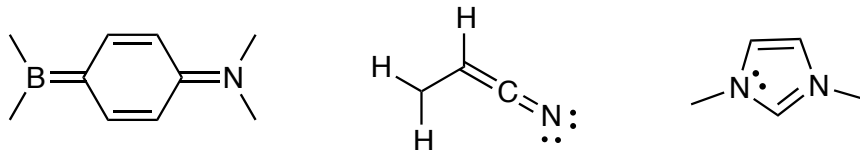
Teil OC I	Pkte (max)	Pkte	Teil OC II	Pkte (max)	Pkte
Aufgabe 1	7		Aufgabe 7	5	
Aufgabe 2	4.5		Aufgabe 8	24	
Aufgabe 3	10.5		Aufgabe 9	8	
Aufgabe 4	5.5				
Aufgabe 5	5				
Aufgabe 6	4.5				
Pkte OC I	37		Pkte OC II	37	
Punkte OC = Pkte OC I + Pkte OC II					
Note OC					

Aufgabe 1 (7 Punkte)

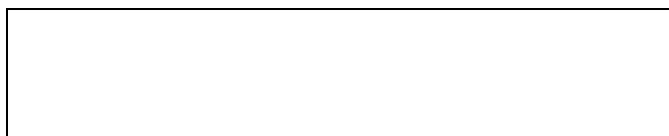
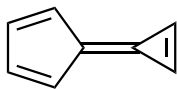
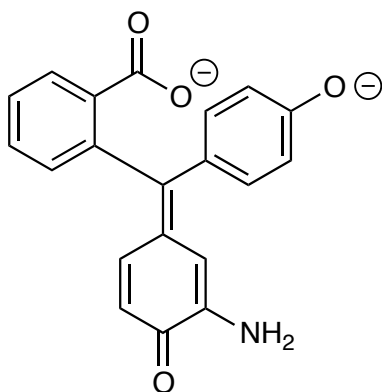
	<p>a1) Benennen Sie den Verbindungsstamm (Hauptkette inkl. ranghöchste funktionelle Gruppe; ohne Substituenten) der links gezeigten Verbindung.</p> <p>a2) Wie lautet der Stereodeskriptor für das mit Pfeil gekennzeichnete stereogene Zentrum?</p> <p>a3) Wie lautet der Name des im Molekül enthaltenen Heterocyclus?</p>	
	<p>b1) Wie lautet der Name des Ringgerüsts des links gezeigten Moleküls (von der IUPAC beibehaltener Trivialname)?</p> <p>b2) Wie lautet der Präfixname des Hydrocarbyl-Substituenten am Ring?</p> <p>b3) Wie lautet der Präfixname des anderen Substituenten (≠ ranghöchste funktionelle Gruppe)?</p>	
<p>c) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung. Wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung. Zeichnen Sie an <u>stereogenen Zentren alle Substituenten inkl. H-Atome</u>.</p> <p> 3-[(3-Chlorpropyl)amino]benzolcarboxamid</p>		
<p>d) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung. Wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung. Zeichnen Sie an <u>stereogenen Zentren alle Substituenten inkl. H-Atome</u>.</p> <p> <i>trans</i>-4-(Benzylsulfanyl)cyclohexancarbaldehyd</p>		
<p>e) Zu welchen Substanzklassen gehören folgende Verbindungen?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>.....</p> </div> </div>		
Punkte Aufgabe 1		

Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

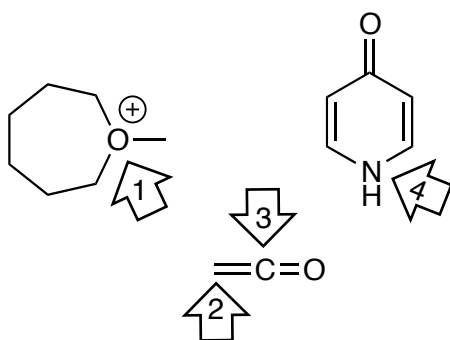
a) Tragen Sie die fehlenden Formalladungen in die folgenden *Lewis*-Formeln ein:



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



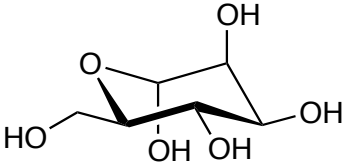
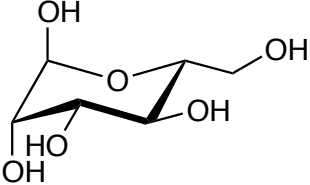
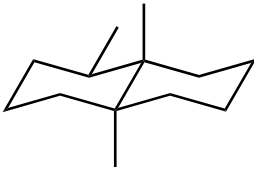
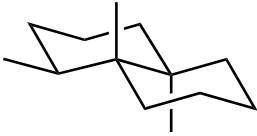
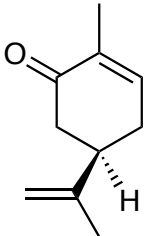
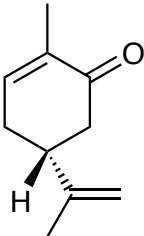
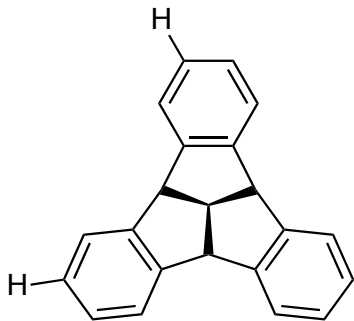
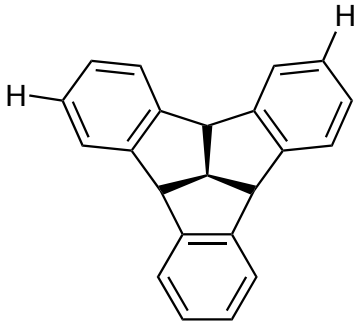
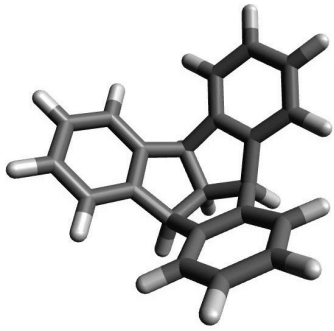
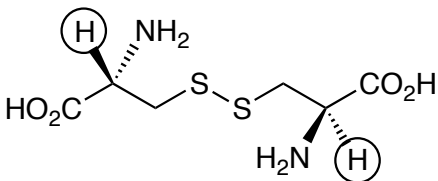
c) Geben Sie Hybridisierung und Bindungsgeometrie an den nummerierten Atomen an.
(Bei der Hybridisierung reicht *ein* Ausdruck, der sie insgesamt beschreibt – die Anzahl der einzelnen Orbitale müssen Sie nicht angeben.)



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

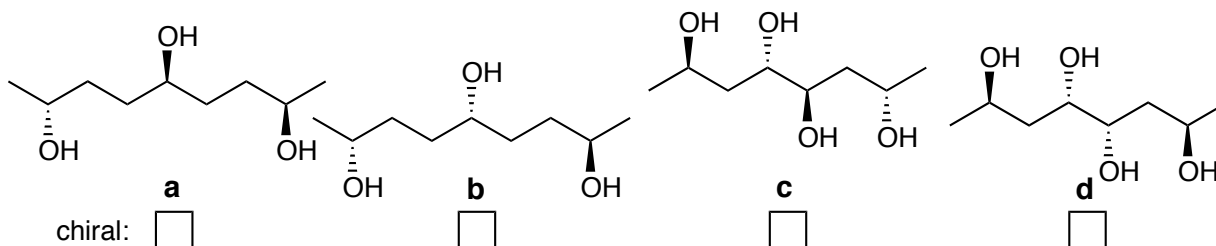
Punkte Aufgabe 2

Aufgabe 3 (10.5 Punkte)

a) Liegt bei den folgenden Struktur-Paaren Isomerie vor? In welcher Beziehung stehen die beiden Strukturen jeweils zueinander (bitte ankreuzen)?	---
<p>a1)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">   </div> <div style="margin-left: 600px;"> <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>a2)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">   </div> <div style="margin-left: 600px;"> <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>a3)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">   </div> <div style="margin-left: 600px;"> <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 ausgeschriebenen bzw. eingekreisten H-Atomen folgender Moleküle? (Die linke und die mittlere Struktur entsprechen dem rechts oben als 3D-Stäbchenmodell wiedergegebenen Molekül)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">     </div>	

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

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



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

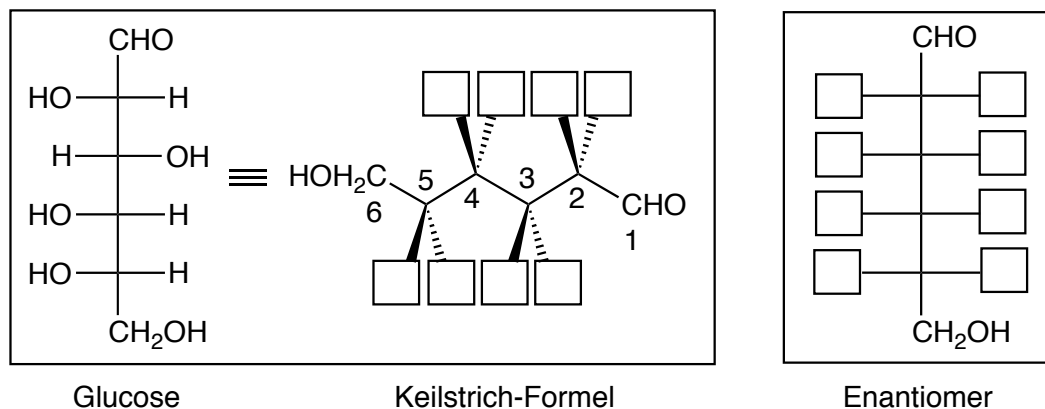
Moleküle **a** und **b** sind

- ☐ Enantiomere
☐ Diastereoisomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ keine Isomere

Moleküle **c** und **d** sind

- ☐ Enantiomere
☐ Diastereoisomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ keine Isomere

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



d1) Handelt es sich dabei um einen D- oder L-Zucker (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 des oben links abgebildeten Zuckers, indem Sie die *Fischer*-Projektion rechts ergänzen.

d4) Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration der stereogenen Zentren C(2) und C(5) des oben links abgebildeten Zuckers mit CIP-Deskriptoren (bitte ankreuzen).

C(2): ☐ R ☐ S

C(5): ☐ R ☐ S

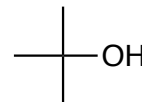
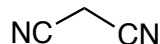
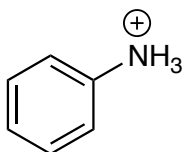
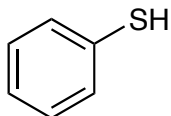
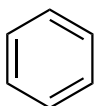
d5) Wieviele Stereoisomere mit der Konstitution des obigen Zuckers sind denkbar? Antwort:

Wieviele Enantiomerenpaare gibt es darunter? Antwort:

Punkte Aufgabe 3

Aufgabe 4 (5.5 Punkte)

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



- b) • Welche der 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 acide Proton gebundenen Atoms.
2. Atomgrösse/Polarisierbarkeit des direkt an das acide 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)	 <input type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b2)	 <input type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b3)	 <input type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

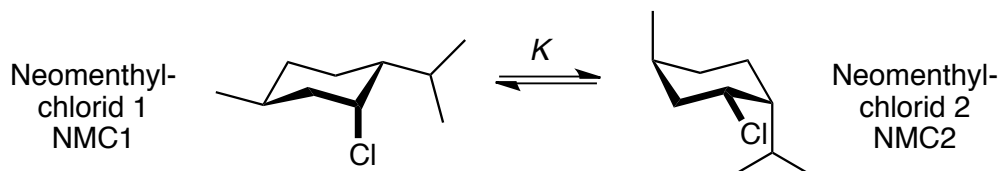
Punkte Aufgabe 4

Aufgabe 5 (5 Punkte)

Aufgaben a und b werden nur unter Angabe des Lösungswegs und der verwendeten Formeln gewertet. Vergessen Sie bei physikalischen Grössen die Einheiten nicht!

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

- a) Betrachten Sie das angeschriebene Sesselkonformerengleichgewicht für Neomenthylchlorid. Die A-Werte [kcal/mol] der verschiedenen Substituenten betragen: i-Pr: 2.2 Me: 1.7 Cl: 0.6



- Wieviel beträgt der Gibbs-Energieunterschied $\Delta G = G^2 - G^1$ zwischen den beiden Sesselkonformeren NMC1 und NMC2 (bitte Einheit angeben und auf Vorzeichen achten!)?
- Geben Sie näherungsweise die Gleichgewichtskonstante K für das formulierte Gleichgewicht an.

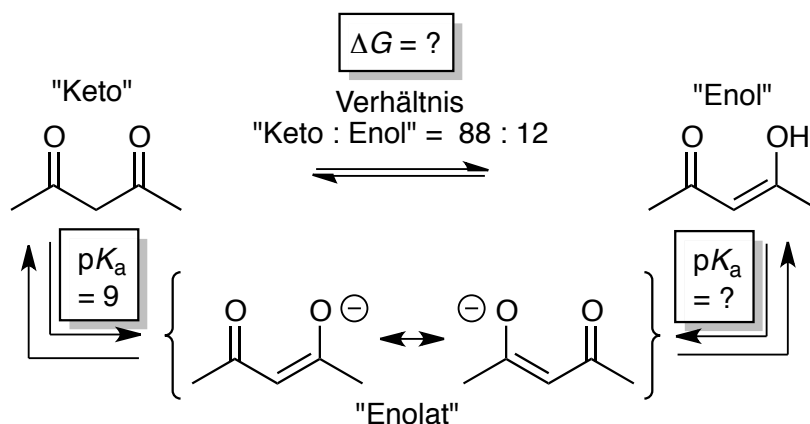
- b) In wässriger Lösung stellen sich für Pentan-2,4-dion die nachfolgend gezeigten Gleichgewichte ein.

Berechnen Sie anhand der Angaben im Schema

- (1) Verhältnis {Ketoform : Enolform} = 88 : 12

- (2) $pK_a^{\text{Keto/Enolat}} = 9$

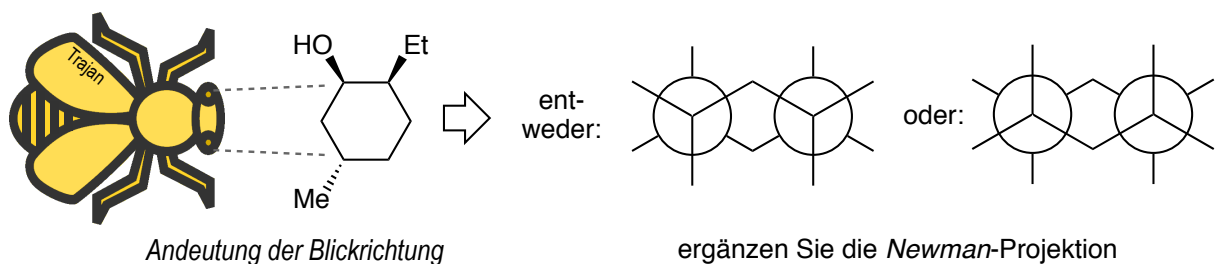
folgende Grössen:



- Näherungswert für $\Delta G^{\text{Keto/Enol}}$
- Näherungswert für $pK_a^{\text{Enol/Enolat}}$

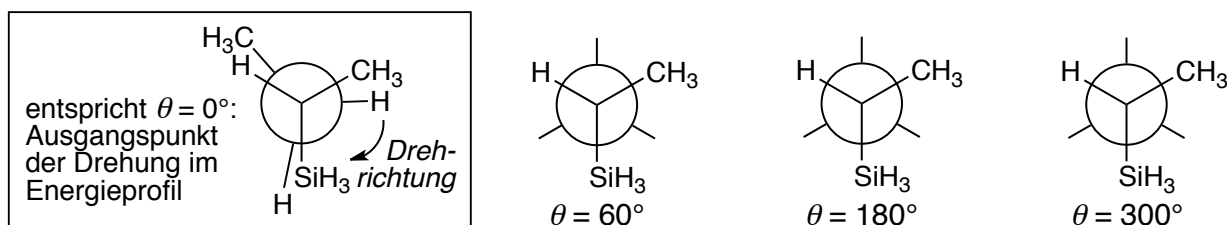
Aufgabe 6 (4.5 Punkte)

- a) Zeichnen Sie vom links als Keilstrich-Formel gezeigten Molekül das energieärmste Sesselkonformer (Ergänzung *einer* der beiden *Newman-Projektionen*: nur *eine* davon liefert das richtige Ergebnis).



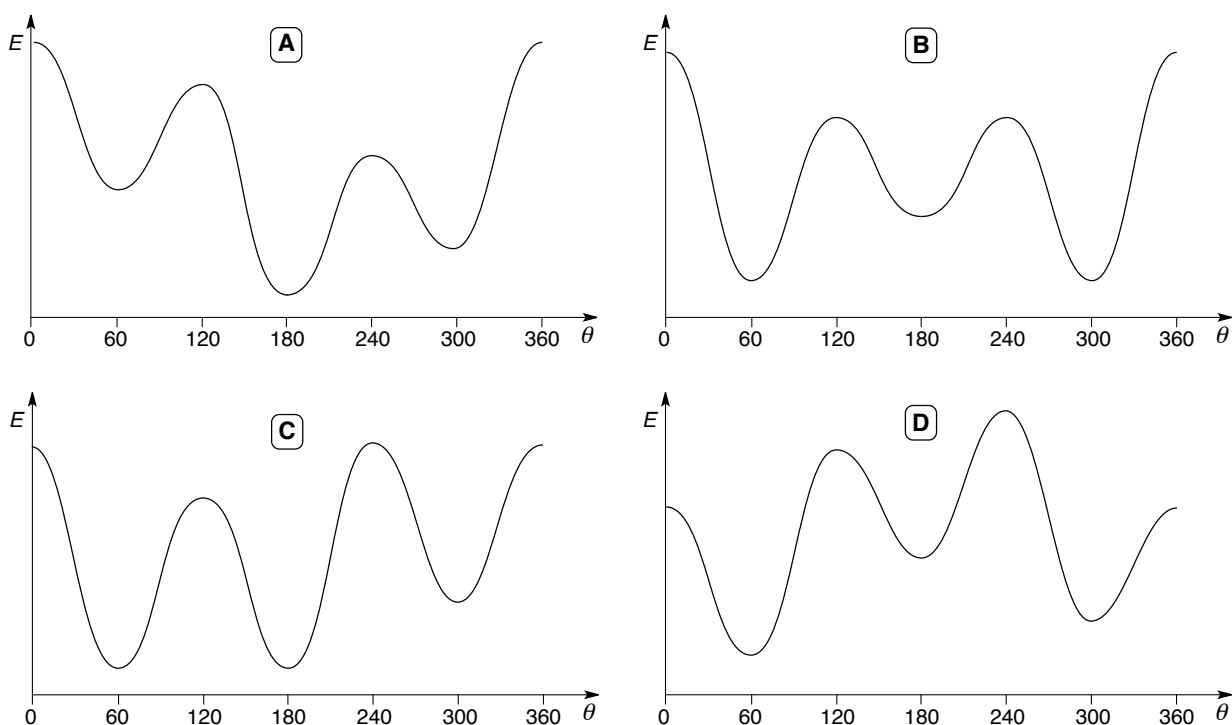
ergänzen Sie die *Newman-Projektion* des **energieärmsten** Konformers
(am 6-Ring sitzende H-Atome brauchen Sie nicht einzutragen)

- b1) Betrachten Sie die Rotation um die zentrale Bindung der unten gezeigten Verbindung. Zeichnen Sie die drei Konformere durch Ergänzen der vorgegebenen *Newman-Projektionen* (θ = Torsionswinkel). N.b. Das Element Si steht im Periodensystem direkt unterhalb von C.



- b2) Welches der qualitativen Energieprofile **A - D** entspricht der Rotation um die zentrale Bindung des gezeigten Moleküls [θ = Torsionswinkel]?

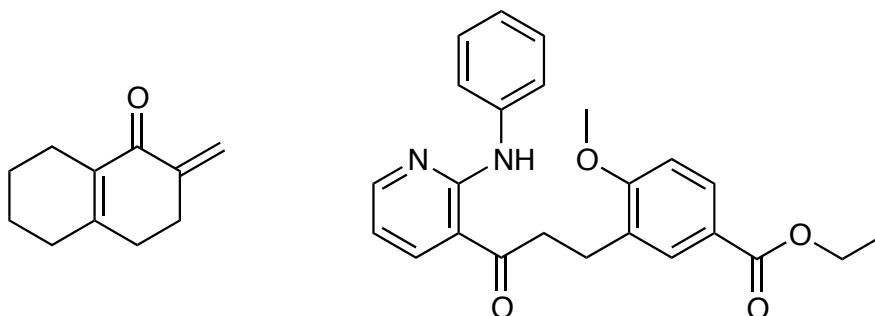
Antwort: das korrekte Energieprofil ist



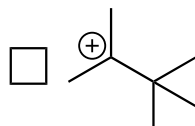
Punkte Aufgabe 6

Aufgabe 7 (5 Punkte)

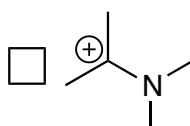
a) Welche Protonen der folgenden Verbindungen werden beim Behandeln mit D_2O/OD^- schnell gegen Deuteronen ($= D = {}^2H$) ausgetauscht? Zeichnen Sie alle eingeführten Deuteronen in die vorgegebenen Formeln ein.



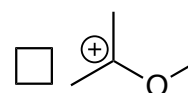
b) Welches der folgenden Ionen ist aufgrund seiner Struktur elektronisch am besten stabilisiert? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!



oder

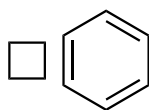


oder

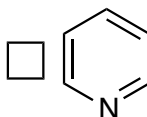


Begründung:

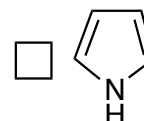
c) Welcher der folgenden Aromaten reagiert am schnellsten in einer S_EAr mit Br_2/Fe ? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!



oder



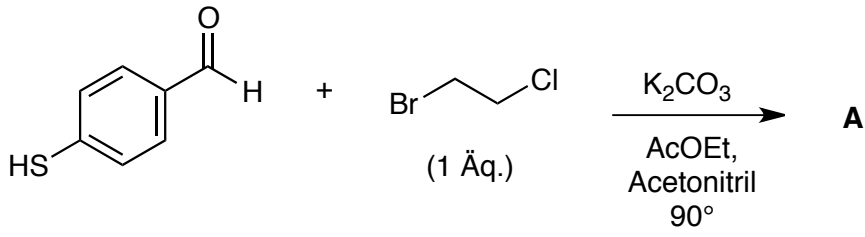
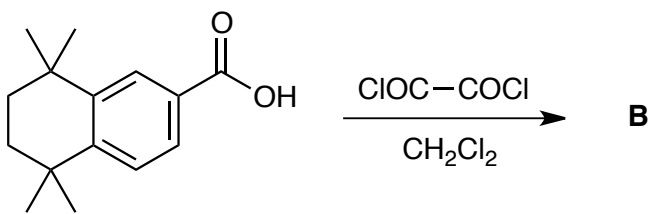
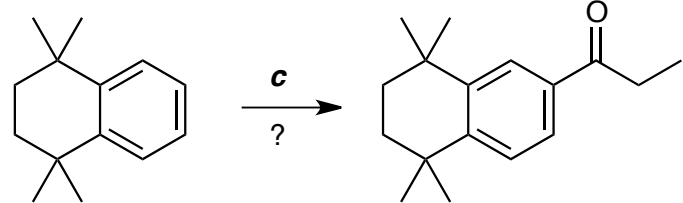
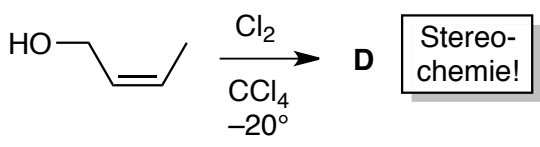
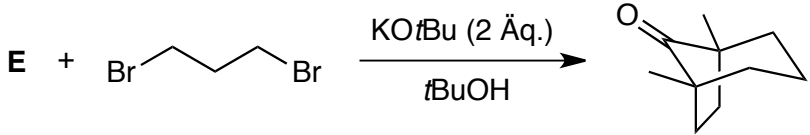
oder

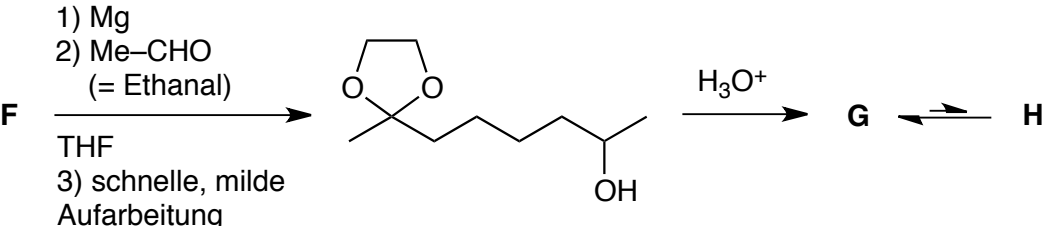
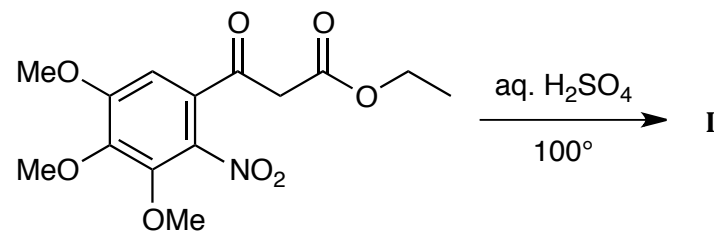
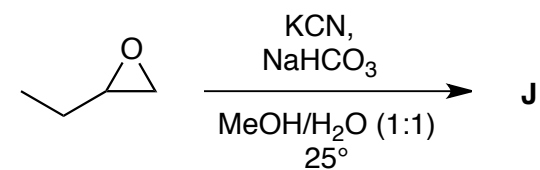
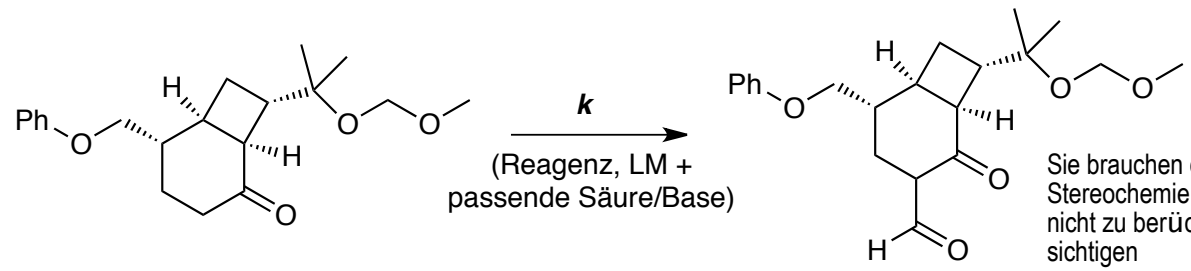
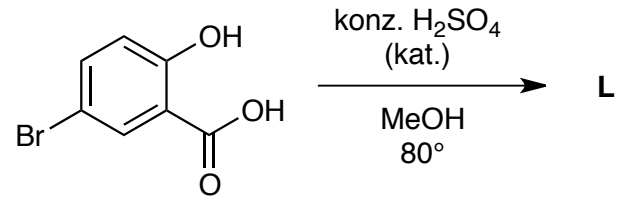


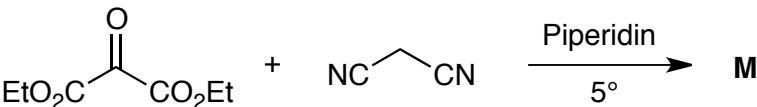
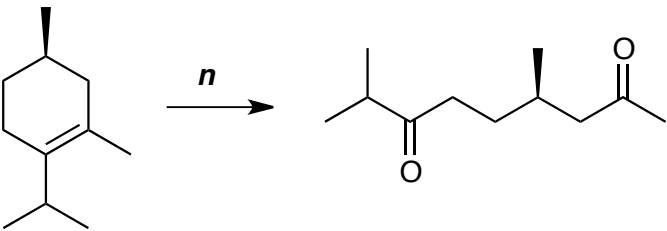
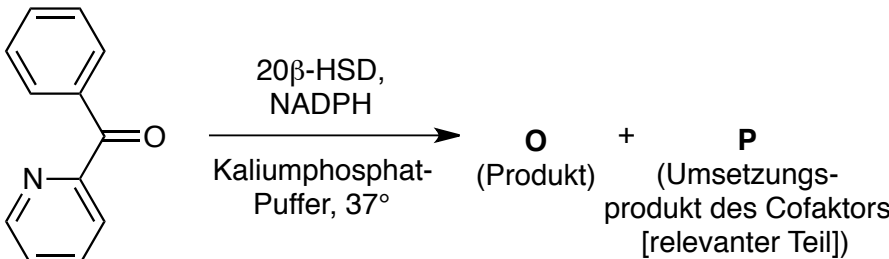
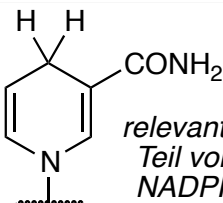
Begründung:

Punkte Aufgabe 7

Aufgabe 8 (24 Punkte, d. h. ≈ 1.5 Punkte pro ergänzte Lücke)

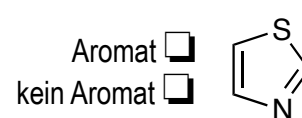
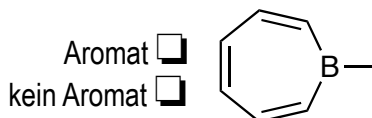
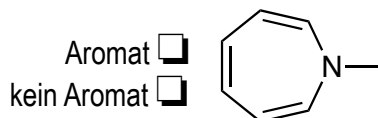
<ul style="list-style-type: none"> Ergänzen Sie folgende Syntheseschemata mit den jeweils fehlenden Reaktanten, Hauptprodukten, Zwischenprodukten, Reagenzien, Katalysatoren und relevanten Reaktionsbedingungen. Bei Fehlen spezifischer Angaben wird jeweils die übliche Aufarbeitung vorausgesetzt. Beachten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

<p>1) Mg 2) Me-CHO (= Ethanal) THF 3) schnelle, milde Aufarbeitung</p> <p>F </p>	vi)
<p></p>	vii)
<p></p> <p>Sie brauchen die Stereochemie hier nicht zu berücksichtigen</p>	viii)
<p></p> <p>Sie brauchen die Stereochemie hier nicht zu berücksichtigen</p>	ix)
<p></p>	x)

 <chem>CCOC(=O)CC(=O)OCC + N#CCC#N >> [Piperidin, 5^\circ] M</chem>	xi)
	xii)
 <p>20β-HSD = Schweinehoden-20β-hydroxysteroiddehydrogenase (Enzym) NADPH = Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (Cofaktor)</p> <div data-bbox="159 1052 470 1288" style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">  <p>relevanter Teil von NADPH</p> </div>	xiii)
<div style="text-align: right;">Punkte Aufgabe 8</div>	

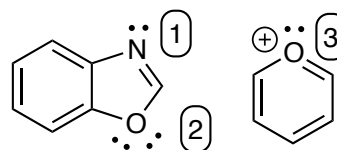
Aufgabe 9 (8 Punkte)**AROMATEN UND ELEKTROPHILE SUBSTITUTION AM AROMATEN (S_EAr).**

a) Bei welchen der folgenden beiden Verbindungen handelt es sich um Aromaten, bei welchen nicht (nichtaromatische oder antiaromatische Verb.)? Bitte kreuzen Sie die richtige Antwort jeweils an.

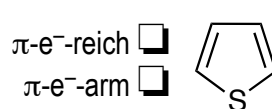
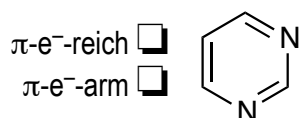


b) Welches der Heteroatome 1-3 folgender Verbindungen steuert ein in der gezeigten Grenzstruktur einsames e⁻-Paar zum aromatischen π-System bei? (Zutreffende Aussagen ankreuzen)

- N-Atom 1 steuert ein "einsames" e⁻-Paar bei ☐
- O-Atom 2 steuert ein "einsames" e⁻-Paar bei ☐
- O-Atom 3 steuert ein "einsames" e⁻-Paar bei ☐



c) Handelt es sich bei den folgenden Verbindungen um π-e⁻-Überschuss (π-e⁻-reiche) oder π-e⁻-Unterschuss (π-e⁻-arme) Aromaten?



d) Kreuzen Sie bei den folgenden Aussagen Zutreffendes bitte an.

Situation: Benzoessäure (PhCOOH) wird einer S_EAr mit Br₂/Fe unterworfen.

- d1) Im Vergleich zu Benzol als Ausgangsverbindung wird das Arenium-Intermediat bei der Reaktion mit Benzoessäure stabilisiert ☐ / destabilisiert ☐
- d2) Im Vergleich zu Benzol reagiert Benzoessäure langsamer ☐ / schneller ☐.
- d3) Zeichnen Sie unten bitte das Benzoessäure-Molekül inkl. Moleküldipolmoment (chem. Konvention)
- d4) Bei der Bromierung von Nitrobenzol (S_EAr mit Elektrophil = "Br⁺") wird der Zweitsubstituent *ortho* und *para* ☐ / *meta* ☐ relativ zum Erstsubstituenten eingeführt.
- d5) Der Reaktionsweg für das bei der Bromierung von Benzoessäure NICHT bzw. nur sehr langsam gebildete Regioisomer verläuft über ein besonders energiereiches Areniumion, das anhand einer bestimmten Grenzstruktur leicht als solches erkennbar ist. Zeichnen Sie diese Grenzstruktur mit den relevanten Merkmalen unten rechts.

ad d3): Benzoessäure inkl. Moleküldipolmoment

ad d5): bestimmte Areniumion-Grenzstruktur

e) Ethen reagiert mit Br₂ unter Addition (A_E) zu 1,2-Dibromethan. Warum reagiert Benzol dagegen mit Br₂ bevorzugt unter Substitution (S_EAr) zu Brombenzol? (Kurze Begründung mit 1 Hauptargument)

Punkte Aufgabe 9

Leerseite.

Auf dem nächsten Blatt befindet sich das Übersichtsschema mit den Reaktionen.