Nachame:	
Vorname:	
Legi-Nr.:	
Studiengang:	Biol D Pharm D HST D

# Basisprüfung Winter 2015 Organische Chemie I & II

für die Studiengänge

**Biologie** 

Pharmazeutische Wissenschaften

Gesundheitswissenschaften und Technologie

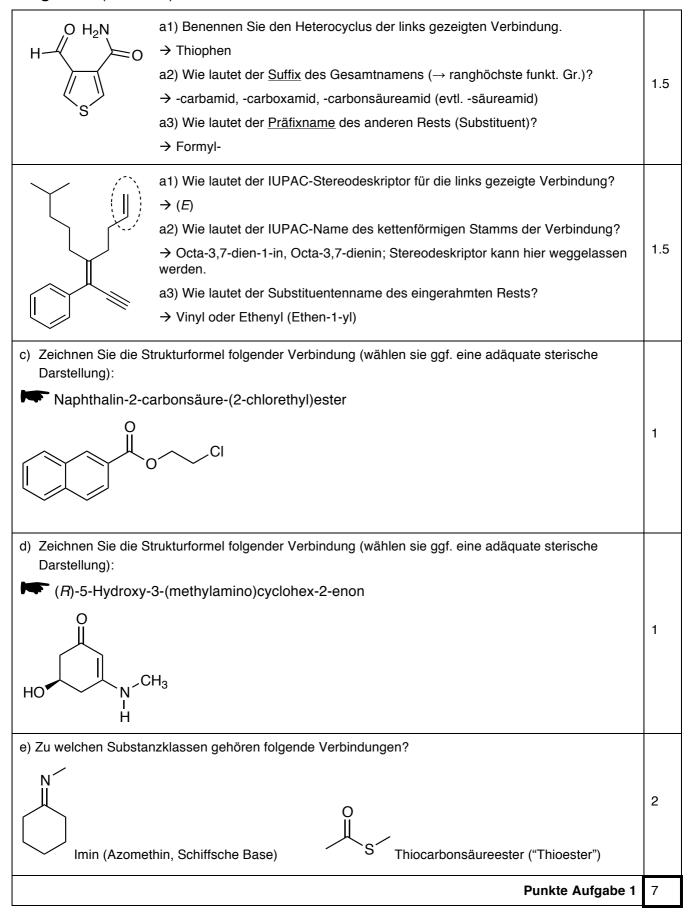
Prüfungsdauer: 2 Stunden

Alle Aufgaben sind zu lösen!

Unleserliche oder mehrdeutige Texte und Zeichnungen werden nicht 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	23.5
Aufgabe 3	11		Aufgabe 9	8.5
Aufgabe 4	5.5			
Aufgabe 5	5			
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)



1

## Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

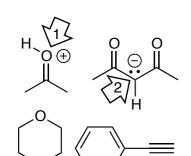
a) Tragen Sie die fehlenden Formalladungen in die folgenden *Lewis*-Formeln ein:

М

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

$$N$$
 $N$ 
 $N$ 
 $N$ 
 $N$ 
 $N$ 
 $N$ 

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.)



gewinkelt

trigonal planar

trigonal pyramidal

linear (endständig)

Punkte Aufgabe 2

4.5

2

# Aufgabe 3 (11 Punkte)

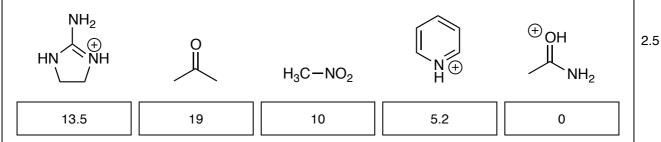
a) Liegt bei den folgenden Struktur-Paaren Isomerie vor? In welcher Beziehung stehen die beiden Strukturen jeweils zueinander (bitte ankreuzen)?				
α)	√N N H	√NH N	X identisch (keine Isomere)  ☐ konstitutionsisomer  ☐ enantiomer  ☐ diastereoisomer  ☐ weder isomer noch identisch	0.5
β)	CI CI	CI CI	☐ identisch (keine Isomere) ☐ konstitutionsisomer X enantiomer ☐ diastereoisomer ☐ weder isomer noch identisch	0.5
γ) (	OH OH OH OH OH	OH OH OH	☐ identisch (keine Isomere) ☐ konstitutionsisomer X enantiomer ☐ diastereoisomer ☐ weder isomer noch identisch	0.5
b) Welch	e Topizitätsbeziehung besteht jew	070	isten Atomen folgender Moleküle?	1.5
	diastereotop	homotop	konstitutop	

# Aufgabe 3 (Fortsetzung)

c) • Welche der folgenden Moleküle a-d sind chiral (bitte ankreuzen)?			
CI Br. Br.		.5	
<ul> <li>Welche Beziehung besteht jeweils zwischen den Molekülen folgender Paare (bitte ankret Moleküle a und b sind</li></ul>	euzen)?		
d) Die Fischer-Projektion einer Gulose ist links angegeben.			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			
i) Handelt es sich dabei um D- oder L-Gulose (bitte ankreuzen)?	1		
<ul> <li>i) Handelt es sich dabei um D- oder L-Gulose (bitte ankreuzen)?</li></ul>	I.	.5	
Zeichnen Sie das Enantiomer der links abgebildeten Gulose, indem Sie die <i>Fischer</i> -Projektion rechts ergänzen.			
iv) Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration der stereogenen Zentren C(2) und C(4) der oben links abgebildeten Gulose mit CIP-Deskriptoren (bitte ankreuzen).			
C(2): $\square R \times S$	CH(OH)CN		
v) Gulose kann man mit HCN zum Cyanhydrin HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CN umsetzen. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution sind denkbar? Antwort: 2 <sup>5</sup> = 32 Stück.			
Picken Sie ein beliebiges davon heraus. Wieviele Diastereoisomere gibt es dazu?  Antwort: 32 – 1 (selbst) – 1 (Enantiomer) = 30 Stück.			
Dund	cto Aufacho 2	4	

## Aufgabe 4 (5.5 Punkte)

a) Geben Sie den p $K_a$ -Wert folgender Säuren an (auf  $\pm 1$  pK-Einheit genau; Skala für wässrige Lösung). Falls eine Verbindung mehrere acide Protonentypen enthält, beziehen Sie sich auf die sauersten (p $K_a^{-1}$ ).



- b) Welche der beiden unter i)-iii) 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.  $\pi$ -Akzeptor-Effekt.
- 6.  $\pi$ -Donor-Effekt.
- 7. Solvatation (Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel).
- 8. Wasserstoffbrücken.

	Säure 1	Säure 2	Wichtigster Effekt
i)	, ⊕ NH <sub>2</sub>	∕ NH	entspr. Nummer eintragen
			$\bigcirc$
		X	3
ii)	O-CO <sub>2</sub> H	-CO <sub>2</sub> H	
		X	6
iii)	∕ CO₂Et	NC CO <sub>2</sub> Et	
		X	5

Punkte Aufgabe 4

5.5

1

1

1

1

1

1.5

#### 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 [Enol-Form]/[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.

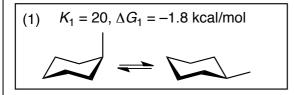


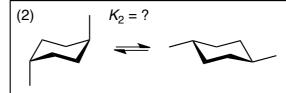
Verwendung der Näherungsgleichung  $\Delta G = -1.4 \log K \operatorname{mit} \Delta G = -1.5 \operatorname{kca/mol} \operatorname{und} K = [\operatorname{Enol}]/[\operatorname{Keton}]$ 

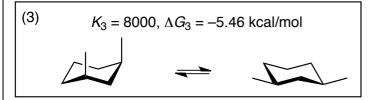
Eingesetzt:  $-1.5 = -1.4 \log([Enol]/[Keton])$ 

Aufgelöst:  $[Enol]/[Keton] = 10^{(1.5/1.4)} = 11.8$ 

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







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

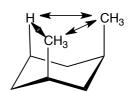
Eine axiale Methylgruppe (2x 1,3-diaxiale H<sup>...</sup>Me<sub>ax</sub>-WW) entspricht zwei *gauche*-Butan-WW. Eine gauche-Butan-WW kann demzufolge auf 1.8/2 = 0.9 kcal/mol beziffert werden (positives Vorzeichen, da ungünstige WW).

Ad (1-2): Geben Sie den Betrag von  $K_2$  an (präziser Zahlenwert ohne mathematische Operatoren).

In 1,4-Dimethylcyclohexan kann man die (weit voneinander entfernten) Methylgruppen als unabhängig voneinander betrachten  $\rightarrow$  Gleichgewicht (2) enthält also 2x das Gl. (1). Bei (positiv) gekoppelten Gleichgewichten werden die Gleichgewichtskonstanten miteinander multipliziert:  $K_2 = K_1 \times K_1 = 20^2 = 400$ .

Ad (1-3): Vergleichen Sle  $K_3$  mit  $K_1$  bzw.  $K_2$ . Beziffern Sie daraufhin die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zwischen den beiden Methylgruppen (Me<sub>ax</sub>...Me<sub>ax</sub>) in (3). (Energieeinheit nicht vergessen!)

In axialem 1,3-Dimethylcyclohexan gibt es als ungünstige WW:  $2x H^{\cdots}Me_{ax}$  und  $1x Me_{ax}^{\cdots}Me_{ax}$ . Den Wert von  $2x H^{\cdots}Me_{ax}$  kennt man aus (1): 1.8 kcal/mol. Damit ergibt sich die WW  $Me_{ax}^{\cdots}Me_{ax}$  zu 5.46 - 1.8 = 3.66 kcal/mol.



Punkte Aufgabe 5

1

1.5

## 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.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\$$

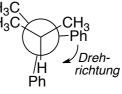
Newman-Projektion der energetisch tiefstliegenden Konformation

b) Welches der qualitativen Energieprofile **A** - **D** entspricht der Rotation um die zentrale Bindung des rechts gezeigten Moleküls [ $\theta$  = Torsionswinkel]?

CH<sub>3</sub>

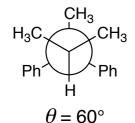
Antwort: das korrekte Energieprofil ist C.

Zeichnen Sie die *Konformere* als *Newman-*Projektionen unter <u>Angabe des jeweiligen Torsionswinkels.</u>

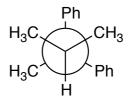


 $\theta = 0^{\circ}$ 

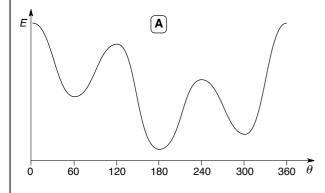
#### Konformere:

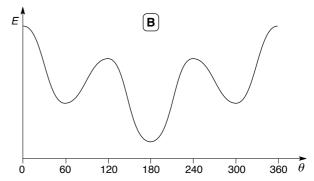


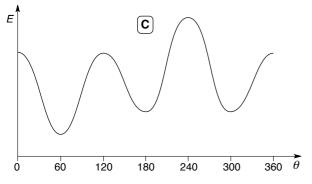
 $H_3C$ 

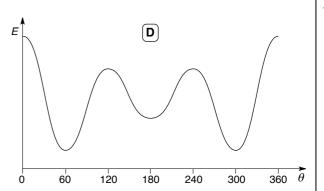


$$\theta$$
 = 300°









Punkte Aufgabe 6

# Aufgabe 7 (5 Punkte)

Punkte Aufgabe 7	5	
Das Br-tragende C-Atom (= reaktives Zentrum bei S <sub>N</sub> ) ist bei <i>tert</i> -Butylbromid sterisch am gehindertsten. Das nukleophile/basische Teilchen (EtO¯) greift deshalb tendenziell eher ein peripheres H-Atom als ebendieses Zentrum an.		
Begründung:	1.5	
Br oder Sr oder Sr Br		
c) Konkurrenz <i>nukleophile Substitution</i> vs. <i>Eliminierung</i> : welches der folgenden Bromide liefert bei der Umsetzung mit NaOEt in EtOH bei 55 °C den höhsten Anteil an Eliminierungsprodukt?		
Begründung:  Die negative Ladung wird am C (am wenigsten elektronegativ) am wenigsten gut stabilisiert (das HOMO von H <sub>3</sub> C <sup>-</sup> liegt energetisch am höchsten); innerhalb der gleichen Periode und gleichartig strukturierten Teilchen geht hier die Nukleophilie parallel mit der Basizität. Gemäss HSAB-Prinzip ist das C-Nukleophil das weicheste und reagiert somit auch in grenzorbitalkontrollierten Reaktionen am schnellsten.		
X H <sub>3</sub> C ⊕ oder	1.5	
b) Welches der folgenden drei Ionen ist das stärkste Nukleophil (reagiert am schnellsten in vergleichbaren S <sub>N</sub> -Reaktionen) (bitte ankreuzen)? Begründen Sie Ihre Wahl <u>kurz und präzise</u> . Nur begründete Antworten werden gewertet!		
	2	
a) Welche Protonen der folgenden Verbindungen werden beim Behandeln mit $D_2O/OD^-$ schnell gegen Deuteronen (= D = $^2H$ ) ausgetauscht? Zeichnen Sie <u>alle eingeführten Deuteronen</u> in die vorgegebenen Formeln ein.		

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

Ergänzen Sie folgende Syntheseschemata 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 Stereochemie! Zeichnen Sie bei stereoisomeren Produkten alle gebildeten Stereoisomere. i) OH MeSO<sub>2</sub>CI, NaN<sub>3</sub> Et<sub>3</sub>N CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO, 22° 50°  $N=N=N\bigcirc$ ii) **NaOEt** Toluol, 75° 0 0 iii) p-TsOH OH Benzol, Rückfluss, Wasserabscheider iv) 0 m-Chlorperbenzoesäure CH2Cl2, 0° v)  $H_3C$ H<sub>3</sub>C<sub>2</sub> OH Me<sub>2</sub>NH H<sub>2</sub>O, 100°

## Aufgabe 8 (Fortsetzung)

Fortsetzung (Aufgabe 9) auf der nächsten Seite.

2

2

1

#### Aufgabe 9 (8.5 Punkte)

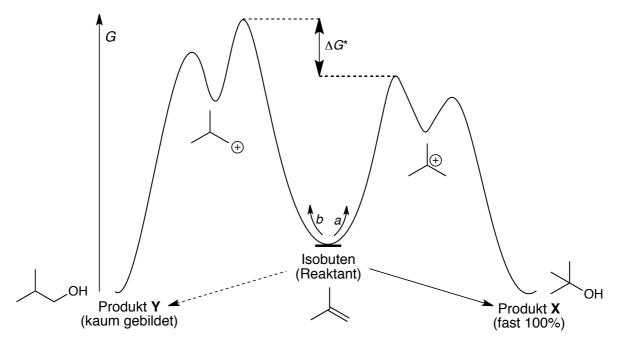
#### **ELEKTROPHILE ADDITION AN DOPPELBINDUNGEN.**

a) Betrachten Sie die **säurekatalysierte Addition von H<sub>2</sub>O an Alkene**. Welches Substrat reagiert schneller, **A** oder **B**?

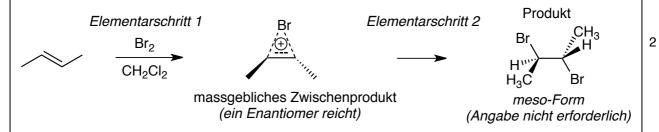
A B

Antwort: A Kurze, präzise Begründung: Bei der nach Markownikow erfolgenden Addition wird bei der Bildung von A ein stabileres Carbeniumion durchlaufen → geringere Aktivierungsbarriere → schnellere Reaktion.

- 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*) <u>die Strukturen von **X** und **Y** ein.</u>
  - Zeichnen Sie im Reaktionsprofil die <u>Strukturen der Zwischenprodukte</u> auf den Wegen a und b zu
     X bzw. Y ein und <u>lokalisieren Sie sie</u> auf den Kurven.
  - Zeichnen Sie in Reaktionsprofil den <u>Differenzbetrag</u>  $\Delta G^*$  ein, der massgebend für das Produktverhältnis **X** : **Y** ist.



c) Betrachten Sie nun die **elektrophile Addition von Br<sub>2</sub> an Alkene**. Ergänzen Sie folgendes Reaktionsschema unter besonderer Berücksichtigung der Stereochemie. Verwenden Sie eine sterisch eindeutige Zeichnungsweise.



Punkte Aufgabe 9

8.5