

Nachname:

Vorname:

Legi-Nr.:

Studiengang:

Biol ☐

Pharm ☐

HST ☐

Basisprüfung Sommer 2015

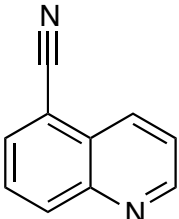
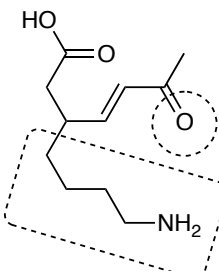

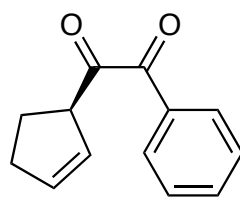

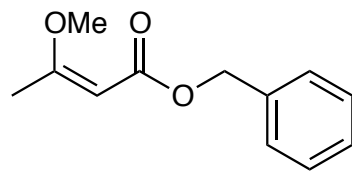
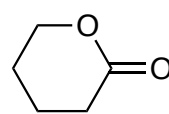
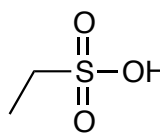
Organische Chemie I & II

für die Studiengänge

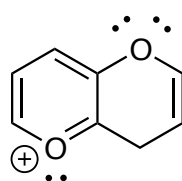
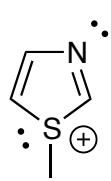
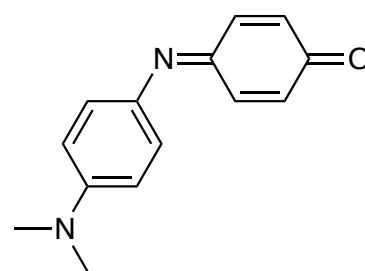
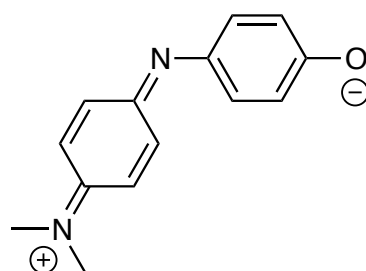
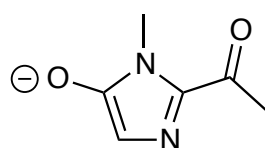
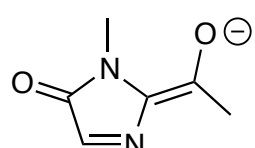
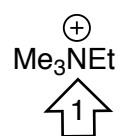
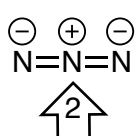
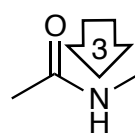
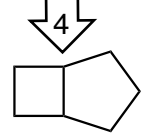
Biologie**Pharmazeutische Wissenschaften****Gesundheitswissenschaften und Technologie****Prüfungsdauer: 2 Stunden***Alle Aufgaben sind zu lösen!**Unleserliche oder mehrdeutige Texte und Zeichnungen werden nicht gewertet!**Bitte allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben und an diesen Bogen anheften!*

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	
Aufgabe 3	10.5		Aufgabe 9	9	
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 Heterocyclus der links gezeigten Verbindung. Chinolin</p> <p>a2) Wie lautet das <u>Suffix</u> des Gesamtnamens (→ ranghöchste funkt. Gr.)? -carbonitril (nicht einfach “-nitril” oder “-cyanid”)</p> <p>a3) Wie lautet der Name des entspr. stickstofffreien <u>Ringgerüsts</u> (Ersatz von N durch CH)? Naphthalin</p>	1.5
	<p>b1) Wie lautet der Name des Verbindungsstamms? Hept-4-ensäure (auch: Hept-4-en-1-säure oder 4-Heptensäure oder 4-Hepten-1-säure)</p> <p>b2) Wie lautet der Präfixname des eingekreisten Substituenten? Oxo-</p> <p>b3) Wie lautet der Präfixname des rechteckig eingerahmten Substituenten? 4-Aminobutyl- (auch: 4-Aminobut-1-yl, 4-Amino-1-butyl)</p>	1.5
<p>c) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):</p> <p> (R)-1-(Cyclopent-2-en-1-yl)-2-phenylethan-1,2-dion</p> 		1
<p>d) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):</p> <p> (Z)-3-Methoxybut-2-ensäurebenzylester</p> 		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>Lacton (0.5 Pkt für “Ester”)</p></div><div style="text-align: center;"><p>Sulfonsäure</p></div></div>		2
Punkte Aufgabe 1		7

Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

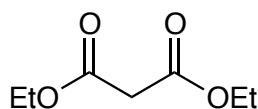
<p>a) Tragen Sie die fehlenden Formalladungen in die folgenden <i>Lewis</i>-Formeln ein:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;">   $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}:\ominus$ </div>	1.5															
<p>b) Zeichnen Sie je eine weitere, möglichst gute (aber nicht äquivalente) Grenzstruktur untenstehender Moleküle in die vorgegebenen Rahmen ein:</p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; margin-top: 20px;"> <div style="width: 50%; text-align: center;">  </div> <div style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 10px; text-align: center;">  </div> <div style="width: 50%; text-align: center; margin-top: 20px;">  </div> <div style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 10px; text-align: center; margin-top: 20px;">  </div> </div>	1															
<p>c) Geben Sie Hybridisierung und Bindungsgeometrie an den nummerierten Atomen an. (Bei der Hybridisierung reicht <i>ein</i> Ausdruck, der sie insgesamt beschreibt – die Anzahl der einzelnen Orbitale müssen Sie nicht angeben.)</p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; margin-top: 20px;"> <div style="width: 50%; text-align: center;">  </div> <div style="width: 50%; text-align: center;">  </div> <div style="width: 50%; text-align: center; margin-top: 20px;">  </div> <div style="width: 50%; text-align: center; margin-top: 20px;">  </div> </div> <table style="width: 100%; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th></th> <th>Hybridisierung</th> <th>Bindungsgeometrie</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td><u>sp³</u></td> <td><u>tetraedrisch</u></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td><u>sp</u></td> <td><u>linear</u></td> </tr> <tr> <td>3</td> <td><u>sp²</u></td> <td><u>trigonal planar</u></td> </tr> <tr> <td>4</td> <td><u>sp³</u></td> <td><u>tetraedrisch</u></td> </tr> </tbody> </table>		Hybridisierung	Bindungsgeometrie	1	<u>sp³</u>	<u>tetraedrisch</u>	2	<u>sp</u>	<u>linear</u>	3	<u>sp²</u>	<u>trigonal planar</u>	4	<u>sp³</u>	<u>tetraedrisch</u>	2
	Hybridisierung	Bindungsgeometrie														
1	<u>sp³</u>	<u>tetraedrisch</u>														
2	<u>sp</u>	<u>linear</u>														
3	<u>sp²</u>	<u>trigonal planar</u>														
4	<u>sp³</u>	<u>tetraedrisch</u>														
Punkte Aufgabe 2		4.5														

Aufgabe 3 (10.5 Punkte)

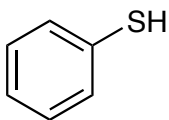
a) Liegt bei den folgenden Struktur-Paaren Isomerie vor? In welcher Beziehung stehen die beiden Strukturen jeweils zueinander (bitte ankreuzen)?			---
a 1)		<input type="checkbox"/> identisch (keine Isomere) <input checked="" type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input type="checkbox"/> enantiomer <input type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch	0.5
a 2)		<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	0.5
a 3)	 nur die gezeigten Sesselformen betrachten	<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	0.5
b) Welche Topizitätsbeziehung besteht jeweils zwischen den eingekreisten Atomen folgender Moleküle?			
			1.5
..... homotop enantiotop diastereotop			

Aufgabe 4 (5.5 Punkte)

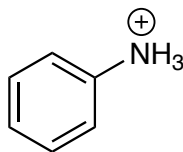
a) Geben Sie den pK_a -Wert folgender Säuren an (auf ± 1 pK -Einheit genau; Skala für wässrige Lösung). Falls eine Verbindung mehrere acide Protonentypen enthält, beziehen Sie sich auf die sauersten (pK_a^1).



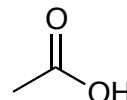
13 (12.7)



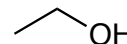
7



4.6 (4.5)



4.5 (4.75)



16

2.5

- 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 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)			entspr. Nummer eintragen ↓
	X	<input type="checkbox"/>	2
b2)			
	<input type="checkbox"/>	X	7
b3)			
	X	<input type="checkbox"/>	4

1

1

1

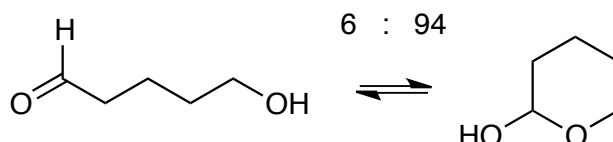
Punkte Aufgabe 4**5.5**

Aufgabe 5 (5 Punkte)

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

- a) Cyclische Halbacetalform und offenkettige Hydroxyaldehyd-Form von 5-Hydroxypentanal liegen bei Raumtemperatur (25 °C, Wasser/Ethanol-Gemisch) im Verhältnis 94 : 6 vor. Wieviel beträgt der Unterschied der freien Enthalpien der beiden Formen unter diesen Bedingungen?

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



1.5

Verwendung der Näherungsgleichung $\Delta G [\text{kcal/mol}] = -1.4 \log K$ mit $K = [\text{Halbacetal}]/[\text{Hydroxyaldehyd}]$

Eingesetzt: $|\Delta G| [\text{kcal/mol}] = |-1.4 \log(94/6)|$

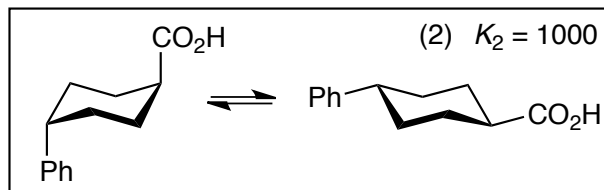
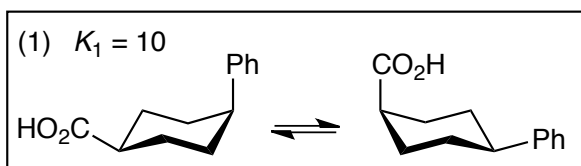
Alternativ: $|\Delta G| [\text{kJ/mol}] = |-5.7 \log(94/6)|$

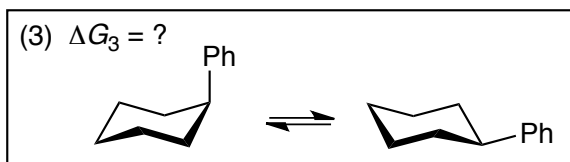
- Welchen Einfluss hat die Zugabe von Säure (H^+) auf die Gleichgewichtslage?

Antwort (bitte ankreuzen): das Gleichgewicht verschiebt sich nach links ☐ rechts ☐ gar nicht X.

0.5

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





Zu Gl. (1). Welcher Substituent hat den grösseren A-Wert (ankreuzen + qualitative Begründung)?

Antwort: Ph X CO_2H ☐ Je grösser der A-Wert, umso grösser das Bestreben eines Substituenten, die äquatoriale Stellung am Cyclohexanring einzunehmen. Gemäss Gleichgewichtslage ($K = 10$) hat Ph ein grösseres Bestreben, die äquatoriale Stellung am Cyclohexanring einzunehmen, als CO_2H .

0.5

Zu Gl. (1-3): Geben Sie ΔG_3 an (präziser Zahlenwert ohne mathemat. Operatoren, inkl. Vorzeichen und Einheit).

(1) + (2): Addition der Gleichgewichte \rightarrow Multiplikation der Gleichgewichtskonstanten, d. h.

$$2 \text{ Ph}^{\text{ax}} \rightleftharpoons 2 \text{ Ph}^{\text{eq}} \quad K = K_1 \times K_2 = 10^4$$

Die entspr. Energiewerte verhalten sich additiv, d. h.

$$2 \Delta G_3 = -1.4 \log(10^4) = -5.6 \text{ kcal/mol}$$

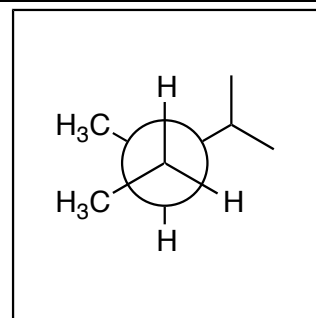
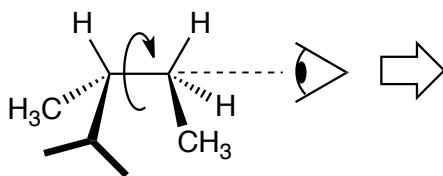
$$\Delta G_3 = \frac{1}{2} (-5.6) = -2.8 \text{ kcal/mol} \quad (\approx -11.7 \text{ kJ/mol})$$

2.5

Punkte Aufgabe 5**5**

Aufgabe 6 (4.5 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 ange deutete Blickrichtung.



Newman-Projektion der energetisch tiefstliegenden Konformation

1.5

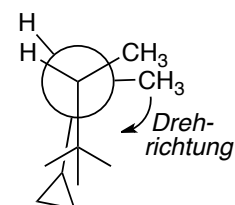
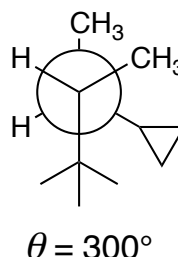
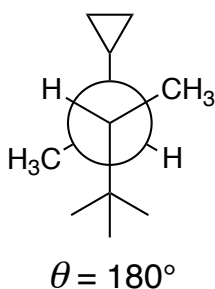
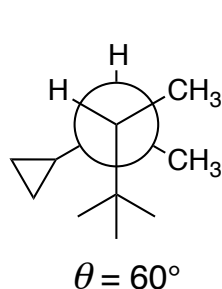
- b1) Welches der qualitativen Energieprofile **A - D** entspricht der Rotation um die zentrale Bindung des nachfolgend gezeigten Moleküls [θ = Torsionswinkel, s. Abb. rechts]?

Antwort: das korrekte Energieprofil ist **A**.

1.5

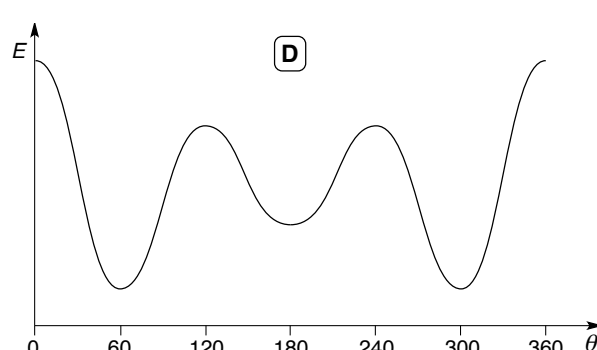
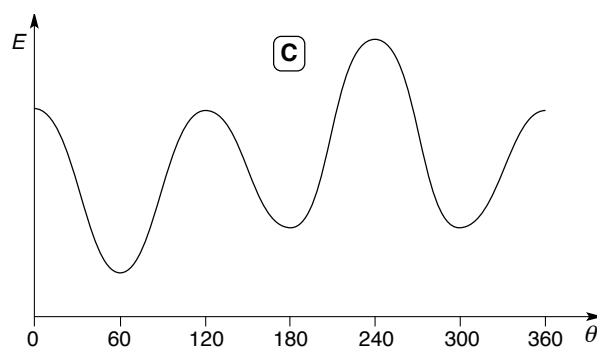
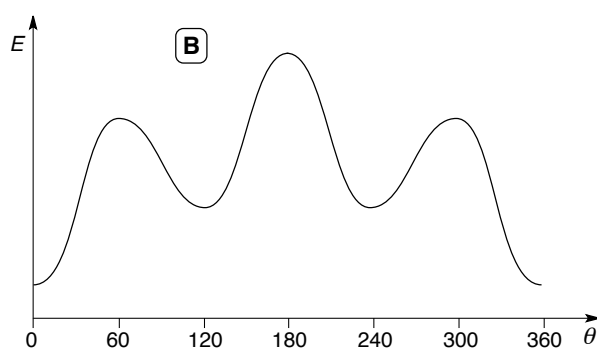
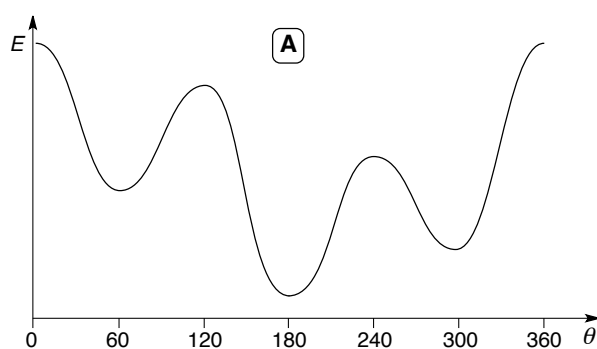
- b2) Zeichnen Sie die drei Konformere als *Newman-Projektionen* unter Angabe des jeweiligen Torsionswinkels θ .

Konformere:



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

1.5

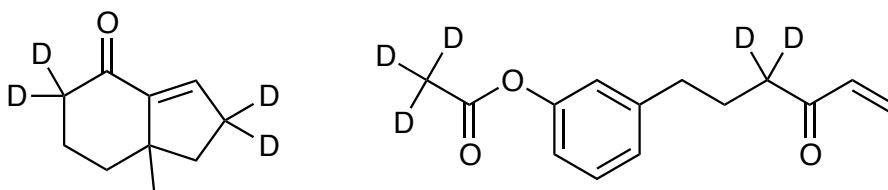


Punkte Aufgabe 6

4.5

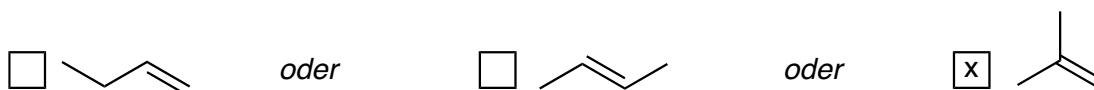
Aufgabe 7 (5 Punkte)

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

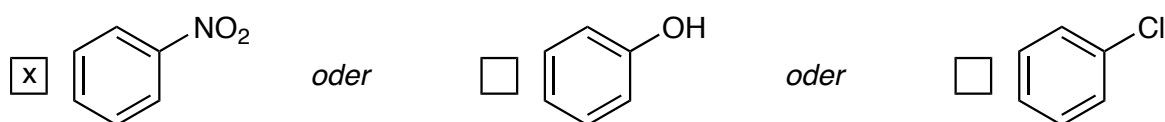
b) Betrachten Sie die säurekatalysierte Addition von H_2O an folgende Alkene. Welches reagiert unter vergleichbaren Bedingungen am schnellsten (bitte ankreuzen)? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!



1.5

Begründung: Bei der Addition an Isobuten wird das stabilste, weil tertiäre Carbeniumion durchlaufen (dessen Bildung ist geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion). Bei den anderen beiden Verbindungen ist das intermediäre Carbeniumion jeweils 2° .

c) Betrachten Sie die Nitrierung (S_EAr) folgender Substrate. Welches reagiert am langsamsten (bitte ankreuzen)? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!

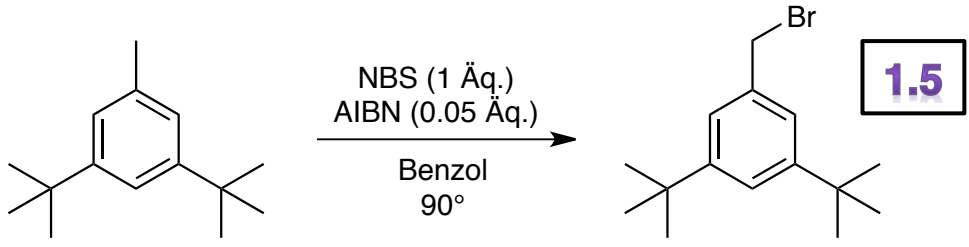
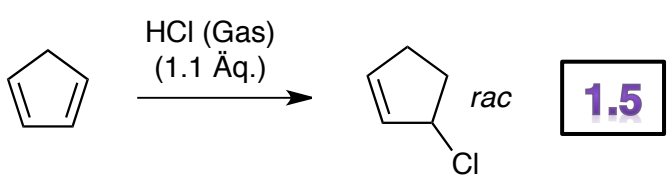
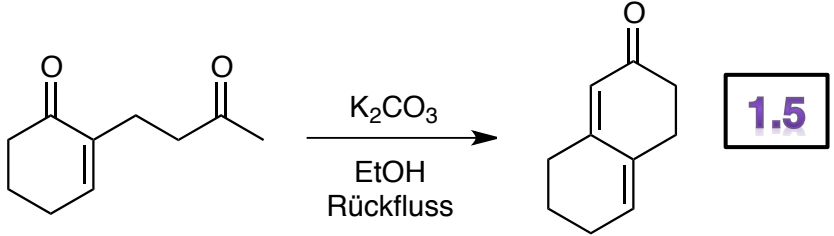
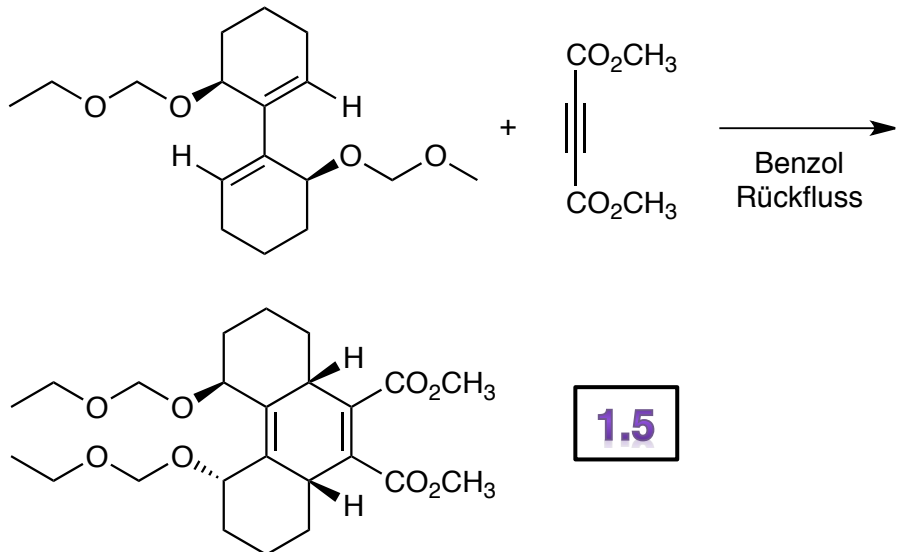


1.5

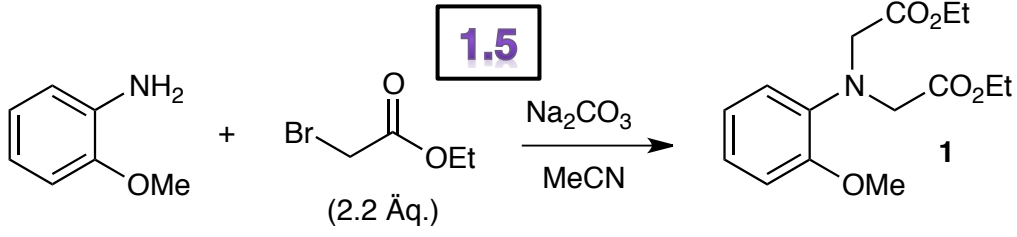
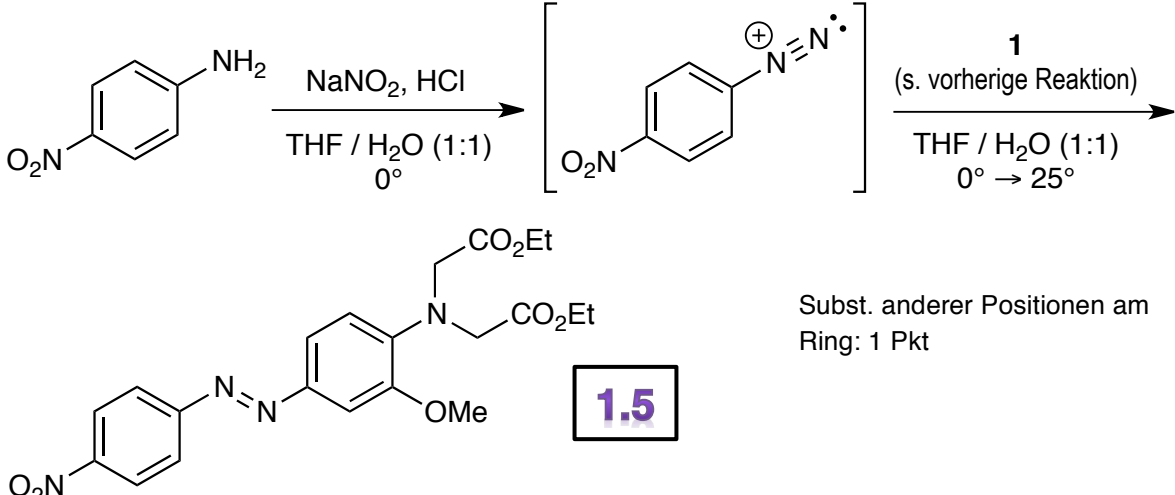
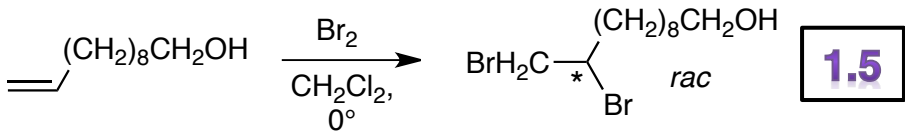
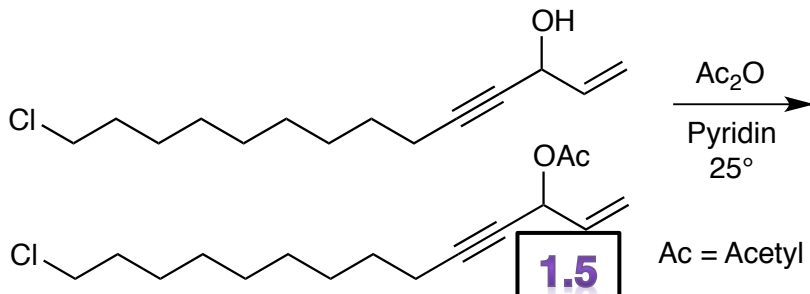
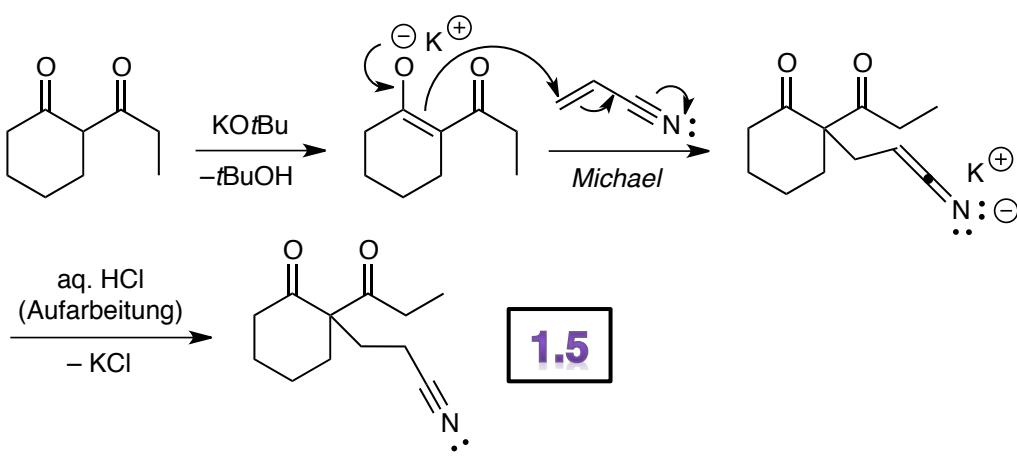
Begründung: $-NO_2$ ist der stärkste Akzeptor (σ und π) und destabilisiert demzufolge das bei der Reaktion intermediär gebildete Areniumion am stärksten, dessen Bildung geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion ist.

Punkte Aufgabe 7**5**

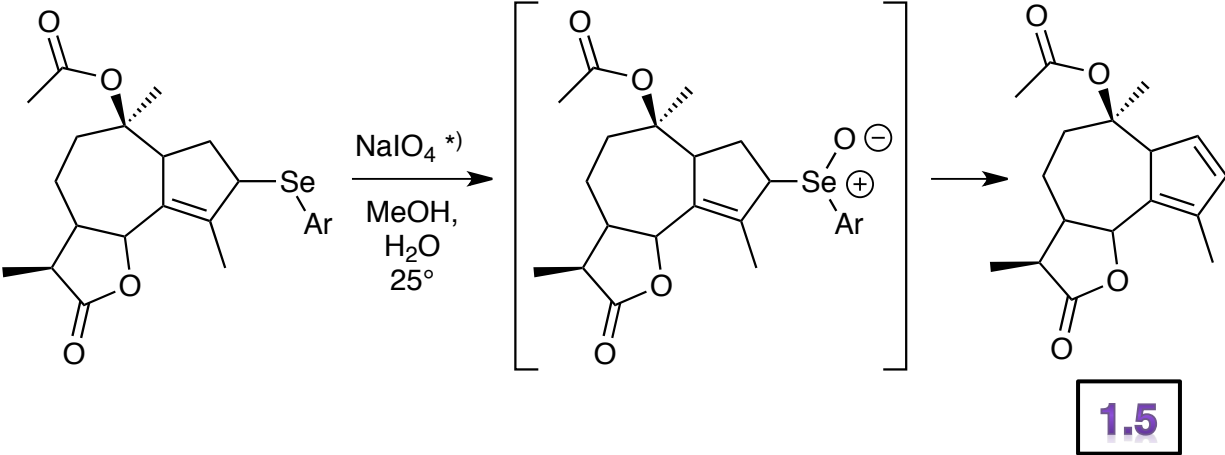
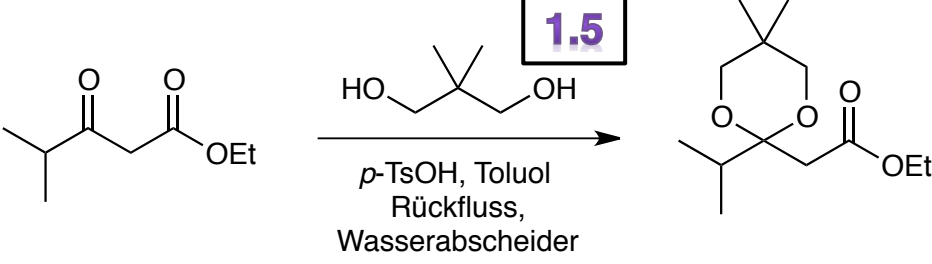
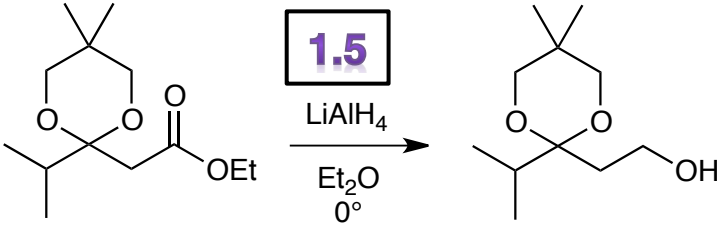
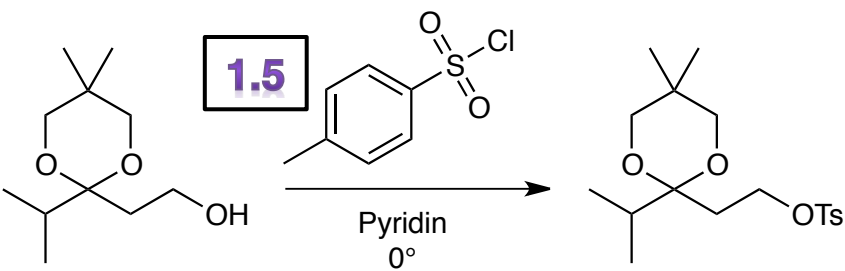
Aufgabe 8 (23 Punkte, d. h. ≈ 1.5 Punkte pro ergänzte Lücke)

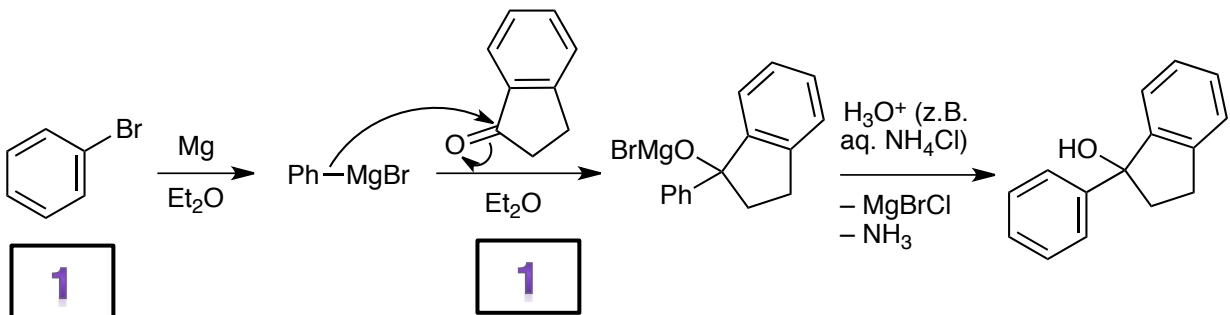
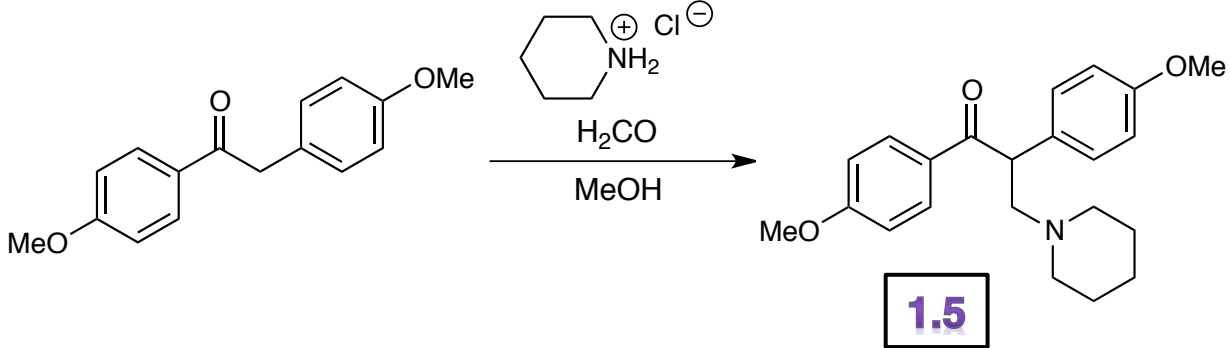
<ul style="list-style-type: none"> Ergänzen Sie folgende Syntheschemata mit den jeweils fehlenden Reaktanten, Hauptprodukten, Zwischenprodukten, Reagenzien und <u>relevanten Reaktionsbedingungen</u>. Bei Fehlen spezifischer Angaben wird jeweils die übliche Aufarbeitung vorausgesetzt. Beachten Sie ggf. auch die <u>Stereochemie</u>! Geben Sie bei stereoisomeren Produkten alle gebildeten Stereoisomere an. 	---
	i)
	ii)
 <p>ebenfalls OK: β-Hydroxyketon (Produkt der Aldoladdition); Produkt der <i>Michael</i>-Addition.</p>	iii)
	iv)

Aufgabe 8 (Fortsetzung)

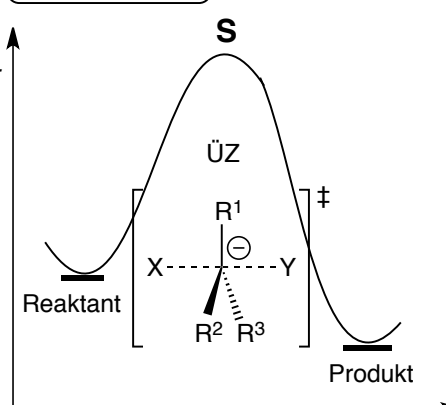
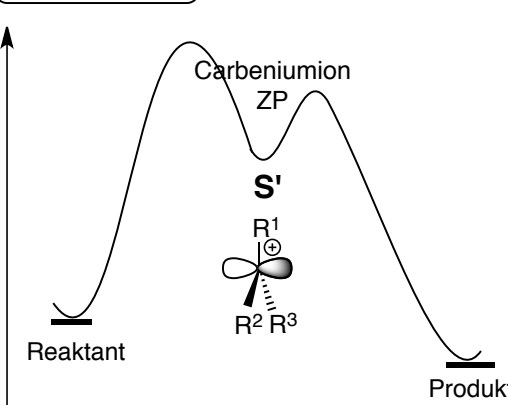
 <p>(2.2 Äq.)</p> <p>1</p>	v)
 <p>Subst. anderer Positionen am Ring: 1 Pkt</p>	vi)
 <p><i>rac</i></p>	vii)
 <p>Ac = Acetyl</p>	viii)
	ix)

Übungsaufgabe! Nur die Produktstruktur ist hier gefragt.

 <p>x)</p>	
 <p>xi)</p>	
 <p>xii)</p>	
 <p>xiii)</p>	

	xiv)
 <p>Hydrochlorid der Mannich-Base auch OK!</p>	xv)
Punkte Aufgabe 8	
23	

Aufgabe 9 (9 Punkte)

<p>NUKLEOPHILE SUBSTITUTION am gesättigten C-Atom.</p> <p>a) Nachfolgend sehen Sie zwei Reaktionsprofile (A und B), die den Verlauf nukleophiler Substitutionen beschreiben. Geben Sie an, welches Profil zu welchem Reaktionstyp (S_N1 oder S_N2) gehört:</p> <p>Profil A beschreibt eine S_N2-Reaktion; Profil B beschreibt eine S_N1-Reaktion</p>	1
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="159 1489 638 1971"> <p>Reaktionsprofil A S_N2</p>  <p>Reaktionsprofil A S_N2</p> </div> <div data-bbox="654 1489 1197 1971"> <p>Reaktionsprofil B S_N1</p>  <p>Reaktionsprofil B S_N1</p> </div> </div> <p>b) Zeichnen Sie für die nukleophile Substitution $R^1R^2R^3C-Y + X^- \rightarrow R^1R^2R^3C-X + Y^-$ die Strukturen der Spezies S und S' in die Profile A bzw. B ein (bitte auf korrekte Geometrie achten).</p>	2

c) Bitte kreuzen Sie bei folgenden Punkten die korrekte Aussage jeweils an!

S_N und Reaktionsgeschwindigkeit:

- Bei S_N1 ist das Nukleophil am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt: ☐ ja ☒ nein
- Bei S_N2 ist das Nukleophil am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt: ☒ ja ☐ nein

S_N und Lösungsmittel (LM):

- Bei S_N1 ist das ideale LM: ☒ polar & protisch ☐ polar & aprotisch ☐ apolar
- Bei S_N2 ist das ideale LM: ☐ polar & protisch ☒ polar & aprotisch ☐ apolar

S_N und stereochemischer Verlauf (bzgl. Konfiguration an einem stereogenen Reaktionszentrum):

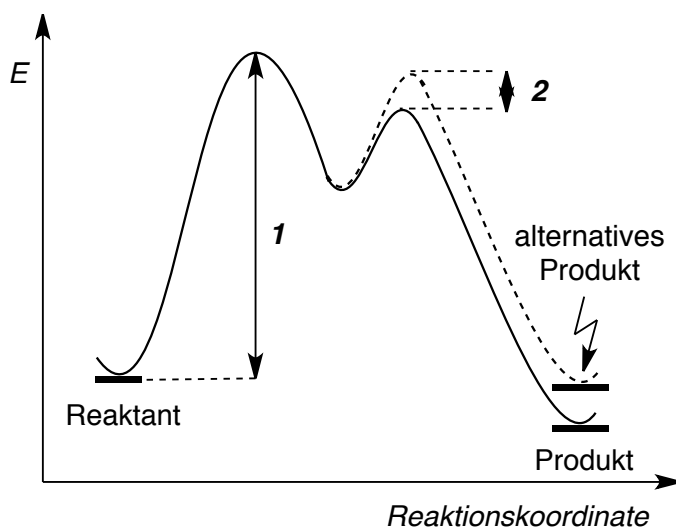
- Eine idealtypische S_N1 erfolgt unter ☐ Inversion ☐ Retention ☒ Racemisierung
- Eine idealtypische S_N2 erfolgt unter ☒ Inversion ☐ Retention ☐ Racemisierung

S_N an Brückenköpfen kleiner Bicyclen:

- S_N1 ☐ ist möglich ☒ ist praktisch nicht möglich
- S_N2 ☐ ist möglich ☒ ist praktisch nicht möglich

d) Im nachfolgenden Reaktionsprofil ist dargestellt, wie neben dem eigentlichen Reaktionsprodukt in einer Konkurrenzreaktion auch ein alternatives Produkt gebildet werden kann. Zeichnen Sie in das Profil folgende energetische Grössen ein (es handelt sich um eine kinetisch kontrollierte Reaktion):

- Die Grösse, die die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion bestimmt (mit "1" bezeichnen).
- Die Grösse, die für das Produktverhältnis massgebend ist (mit "2" bezeichnen).



Punkte Aufgabe 9

9