

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 2013

Organische Chemie I & II

für die Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Gesundheitswissenschaften und -technologie

Prüfungsdauer: 2 Stunden

Alle Aufgaben sind zu lösen!

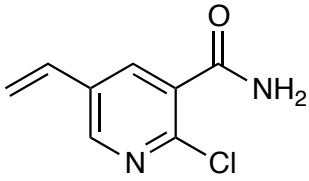
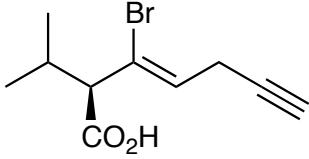

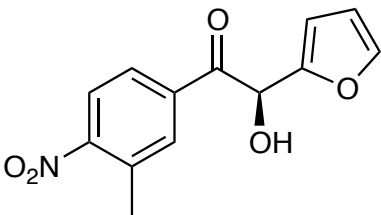

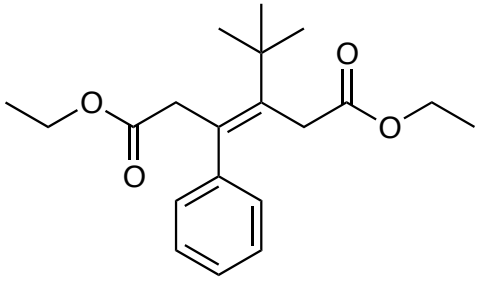
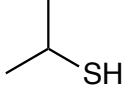
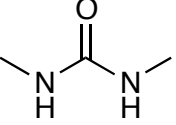
Unleserliche oder mehrdeutige Texte und Zeichnungen werden nicht bewertet!

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

Bitte frei lassen:

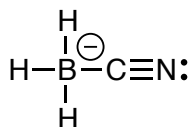
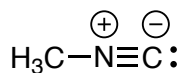
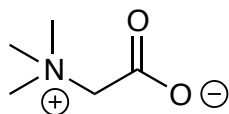
Teil OC I	Pkte (max 35)		Teil OC II	Pkte (max 35)
Aufgabe 1			Aufgabe 6	
Aufgabe 2			Aufgabe 7	
Aufgabe 3			Aufgabe 8	
Aufgabe 4			Aufgabe 9	
Aufgabe 5				
Punkte OC I			Punkte OC II	
Punkte OC = Pkte OC I + Pkte OC II				
Note OC				

Aufgabe 1 (7 Punkte)

<p>a) Benennen Sie folgende Verbindung nach IUPAC (ggf. inklusive stereochemischer Deskriptoren):</p>  <p>2-Chlor-5-ethenylpyridin-3-carboxamid; 2-Chlor-5-vinylpyridin-3-carboxamid</p>	1.5
<p>b) Benennen Sie folgende Verbindung nach IUPAC (ggf. inklusive stereochemischer Deskriptoren):</p>  <p>(2R,3Z)-3-Brom-2-isopropylhept-3-en-6-insäure (2R,3Z)-3-Brom-2-(1-methylethyl)hept-3-en-6-insäure (2R,3Z)-3-Brom-2-(propan-2-yl)hept-3-en-6-insäure</p>	1.5
<p>c) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):  (2R)-2-(Furan-2-yl)-2-hydroxy-1-(3-methyl-4-nitrophenyl)ethanon</p> 	1
<p>d) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):  (3E)-3-tert-Butyl-4-phenylhex-3-enedisäurediethylester</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>Thiol (Mercaptan auch o.k.)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Harnstoff</p> </div> </div>	2
Punkte Aufgabe 1	

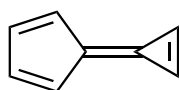
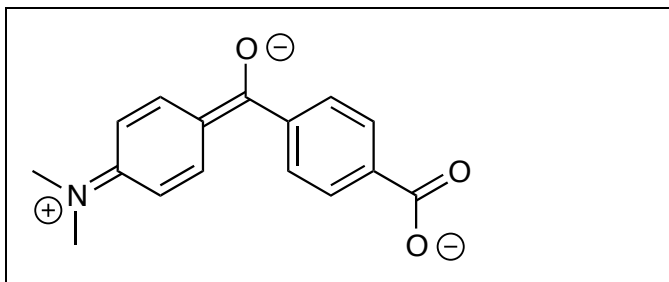
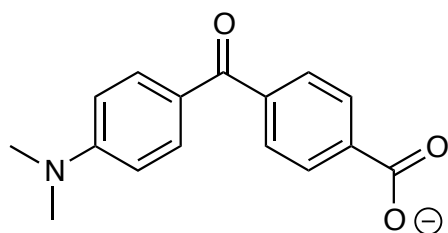
Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

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



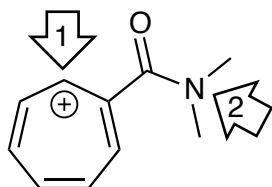
1.5

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

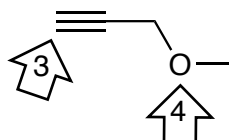


1

c) Geben Sie Hybridisierung und Bindungsgeometrie an den nummerierten Atomen an. (Es reicht 1 Ausdruck, der die Hybridisierung insgesamt beschreibt – die Anzahl der einzelnen Orbitale müssen Sie nicht angeben.)



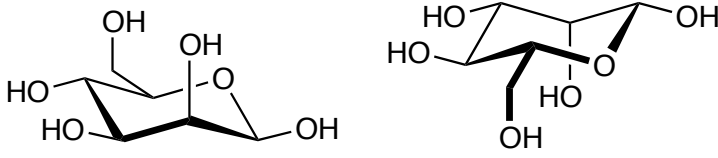
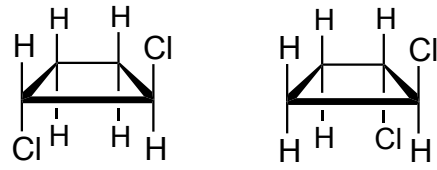
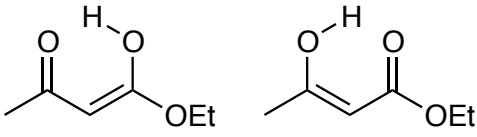
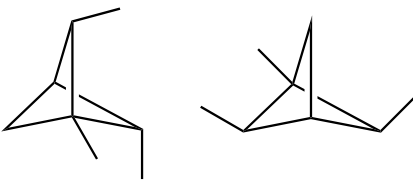
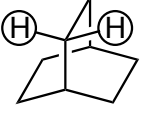
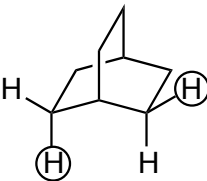
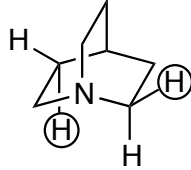
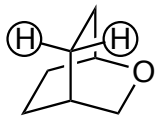
	Hybridisierung	Bindungsgeometrie
1	<u>sp²</u>	<u>trigonal planar</u>
2	<u>sp²</u>	<u>trigonal planar</u>
3	<u>sp</u>	<u>linear</u>
4	<u>sp³</u>	<u>gewinkelt</u>



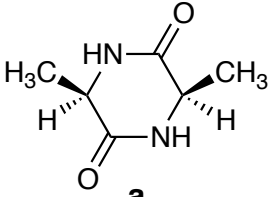
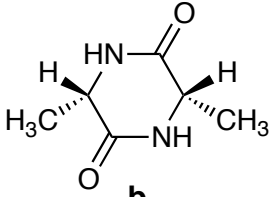
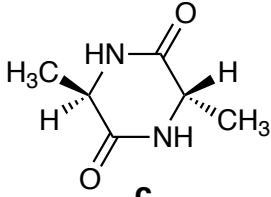
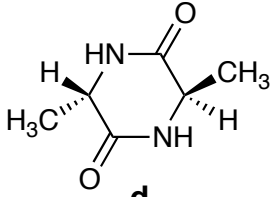
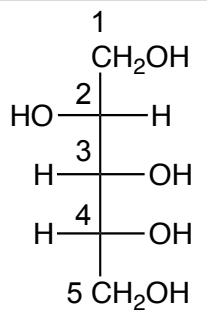
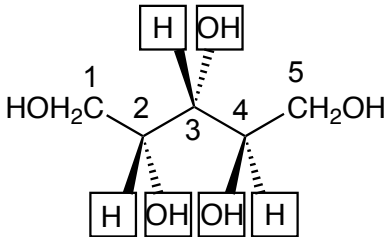
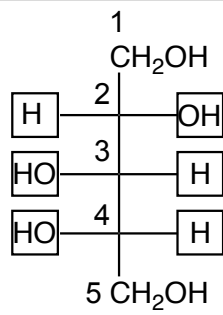
2

Punkte Aufgabe 2**4.5**

Aufgabe 3 (12 Punkte)

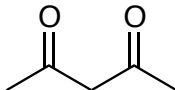
a) Liegt bei den folgenden Struktur-Paaren Isomerie vor? In welcher Beziehung stehen die beiden Strukturen jeweils zueinander (bitte ankreuzen)?	X
<p>α)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">  <div style="margin-left: 20px;"> <input checked="" type="checkbox"/> identisch <input type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input type="checkbox"/> enantiomer <input type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch </div> </div>	0.5
<p>β)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">  <div style="margin-left: 20px;"> <input type="checkbox"/> identisch <input type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input checked="" type="checkbox"/> enantiomer <input type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch </div> </div>	0.5
<p>γ)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">  <div style="margin-left: 20px;"> <input type="checkbox"/> identisch <input checked="" type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input type="checkbox"/> enantiomer <input type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch </div> </div>	0.5
<p>δ)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">  <div style="margin-left: 20px;"> <input type="checkbox"/> identisch <input type="checkbox"/> konstitutionsisomer <input type="checkbox"/> enantiomer <input checked="" type="checkbox"/> diastereoisomer <input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch </div> </div>	0.5
<p>b) Welche Topizitätsbeziehung besteht jeweils zwischen den eingekreisten Atomen folgender Moleküle? <u>Hinweis:</u> beachten Sie, dass das Grundgerüst manchmal Heteroatome enthält.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  enantiotop </div> <div style="text-align: center;">  homotop </div> <div style="text-align: center;">  konstitutop </div> <div style="text-align: center;">  diastereotop </div> </div>	2
<i>Übertrag Aufgabe 3</i>	4

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

<p>c) • Welche der folgenden Moleküle a-d sind chiral (bitte ankreuzen)?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>a</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>b</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>c</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>d</p> </div> </div> <p>chiral: <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/></p>	1.5
<p>• Welche Beziehung besteht jeweils zwischen den Molekülen folgender Paare (bitte ankreuzen)?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>Moleküle a und b sind</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Enantiomere</p> <p><input type="checkbox"/> Diastereoisomere</p> <p><input type="checkbox"/> identisch</p> </div> <div style="width: 10%; text-align: center; border: 1px solid black; height: 100px;"></div> <div style="width: 45%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>Moleküle c und d sind</p> <p><input type="checkbox"/> Enantiomere</p> <p><input type="checkbox"/> Diastereoisomere</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> identisch</p> </div> </div>	1
<p>d) Die Fischer-Projektion eines Arabitols ist unten angegeben.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p style="margin-top: 10px;">Arabitols</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p style="margin-top: 10px;">Keilstrich-Formel</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p style="margin-top: 10px;">Enantiomer</p> </div> </div>	1
<p>α) Handelt es sich dabei um D- oder L-Arabitols (bitte ankreuzen)? <input checked="" type="checkbox"/> D <input type="checkbox"/> L</p>	1
<p>β) Zeichnen Sie das in der Fischer-Projektion vorgegebene Molekül als Keilstrichformel (Substituenten in Kästchen ergänzen; bitte beachten Sie dabei die Nummerierung des C-Gerüsts).</p>	1.5
<p>γ) Zeichnen Sie das Enantiomer des links abgebildeten Arabitols, indem Sie die Fischer-Projektion rechts ergänzen.</p>	1
<p>δ) Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration der stereogenen Zentren C(2) und C(4) des oben links abgebildeten Arabitols mit CIP-Deskriptoren (bitte ankreuzen).</p> <p>C(2): <input checked="" type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S C(4): <input checked="" type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S</p>	1
<p>ε) Wieviele Stereoisomere mit der Konstitution des Arabitols gibt es?4..... Stück</p> <p>Wieviele davon sind Mesoformen?2..... Stück</p>	1
<p>Punkte Aufgabe 3</p>	

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 acide Protonentypen enthält, beziehen Sie sich auf die sauersten (pK_a^1).

Et_3NH^+	PhNH_3^+		PhSH	PhOH
11	4.5	9	7	10

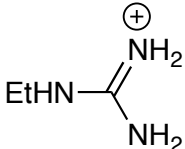

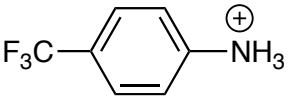
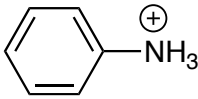


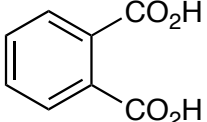
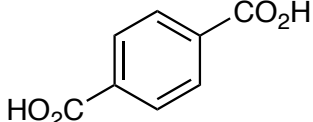
2.5

- 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 acide Proton gebundenen Atoms.
2. Atomgrösse/Polarisierbarkeit des direkt an das acide Proton gebundenen Atoms.
3. Hybridisierung des durch Deprotonierung entstehenden einsamen Elektronenpaares.
4. σ -Akzeptor-Effekt.
5. π -Akzeptor-Effekt.
6. π -Donor Effekt.
7. Solvatation (Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel).
8. Wasserstoffbrücken.

X

	Säure 1	Säure 2	Wichtigster Effekt
α)	Et_3NH^+ <input checked="" type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	entspr. Nummer eintragen  6
β)	 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	4
γ)	 <input type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	3
δ)	 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	8

1

1

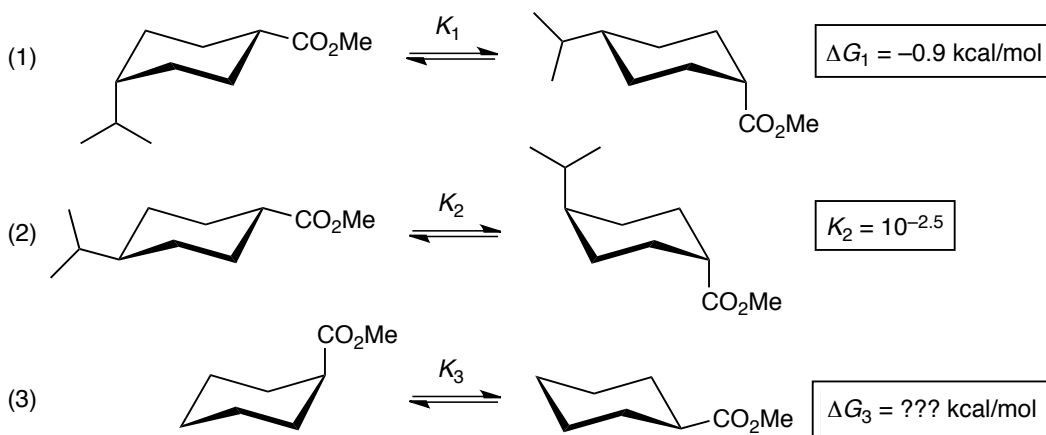
1

Punkte Aufgabe 4**6.5**

Aufgabe 5 (5 Punkte)

a) Berechnen Sie (näherungsweise) ΔG_3 für das Gleichgewicht (3).

(Die Aufgabe wird nur unter Aufzeigen des Lösungswegs gewertet. Zusatzinformation, die aber zum Lösen der Aufgabe nicht unbedingt erforderlich ist: 1 cal = 4.18 J).



Antwort: $\Delta G_3 = -1.3 \text{ kcal/mol}$

Lösungsweg:

(a) $\Delta G_1 = A^{\text{CO}_2\text{Me}} - A^{\text{iPr}}$

(b) $\Delta G_2 = A^{\text{iPr}} + A^{\text{CO}_2\text{Me}}$

(c) $\Delta G_3 = -A^{\text{CO}_2\text{Me}}$

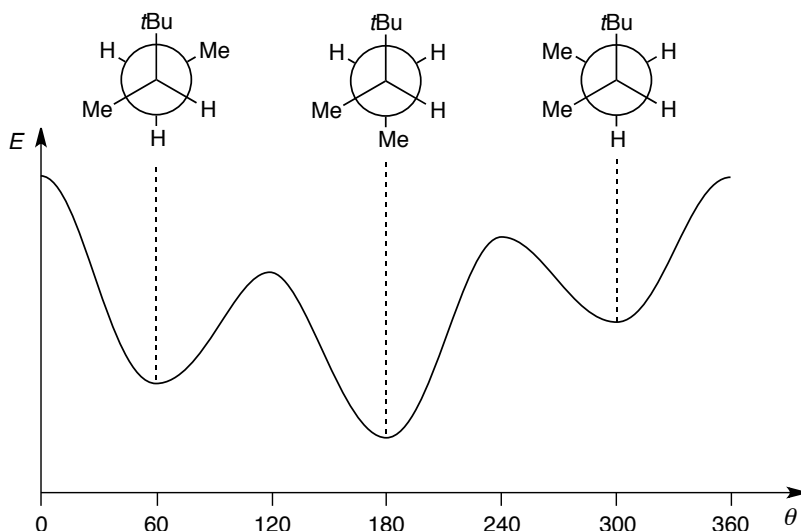
(d) = (a) + (b): $\Delta G_1 + \Delta G_2 = 2 A^{\text{CO}_2\text{Me}} = -2 \cdot \Delta G_3$

Für Gleichgewicht (2) gilt: $\Delta G_2 = -1.4 \log K_2 = -1.4 \log 10^{-2.5} = 1.4 \times 2.5 = 3.5 \text{ kcal/mol} = 14.7 \text{ kJ/mol}$

in (d): $2 A^{\text{CO}_2\text{Me}} = -0.9 + 3.5 = 2.6 \Leftrightarrow A^{\text{CO}_2\text{Me}} = 1.3 \text{ kcal/mol} = 5.4 \text{ kJ/mol}$

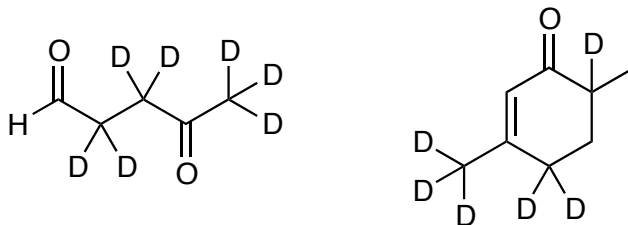
in (c): $\Delta G_3 = -A^{\text{CO}_2\text{Me}} = -1.3 \text{ kcal/mol} = -5.4 \text{ kJ/mol}$

b) Zeichnen Sie die Konformere von (S)-2,2,3-Trimethylpentan in der *Newman*-Projektion. Zeichnen Sie ein qualitatives Energieprofil $[E(\theta)]$ der Rotation um die C(3)–C(4)-Bindung (θ ist der Diederwinkel C(2)–C(3)–C(4)–C(5), d. h. $\theta = 0^\circ$, wenn die Bindungen C(2)–C(3) und C(4)–C(5) verdeckt stehen). Lokalisieren Sie die oben genannten Konformere im Energieprofil.



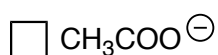
Aufgabe 6 (4 Punkte)

a) Welche Protonen der folgenden Verbindungen werden beim Behandeln mit D_2O/OD^- schnell gegen Deuteronen ausgetauscht? Zeichnen Sie alle eingeführten Deuteronen in die vorgegebenen Formeln ein.



1

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



oder



oder

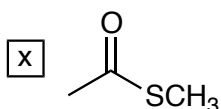


Begründung:

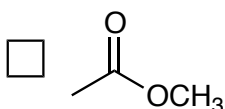
HS^- ist aufgrund der leichten Polarisierbarkeit des Schwefelatoms und der negativen Ladung das stärkste Nukleophil

1.5

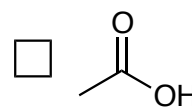
c) Geben Sie für die folgende Gruppe von Carbonsäure(-derivate)n an, welche Verbindung am schnellsten mit einem primären Amin ein Amid bildet (bitte ankreuzen). Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!



oder



oder



Begründung:

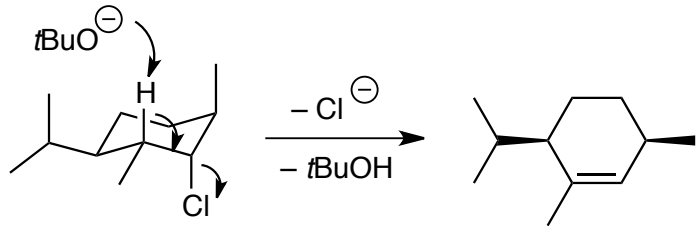
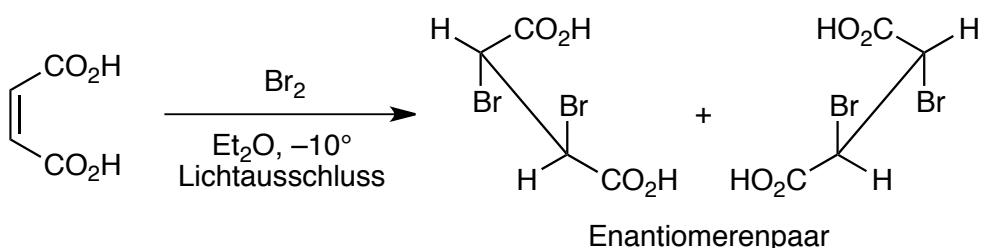
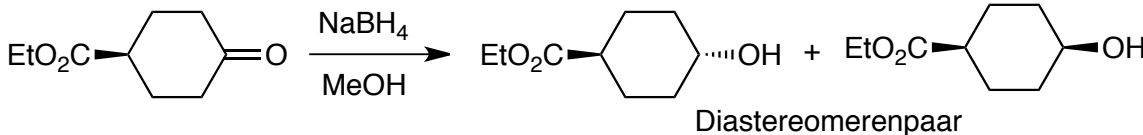
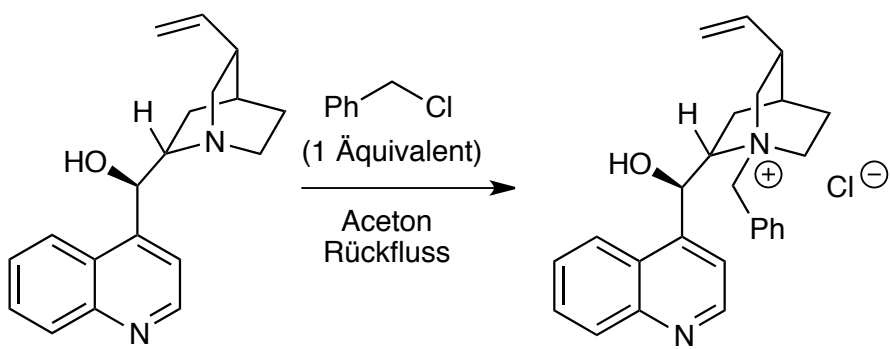
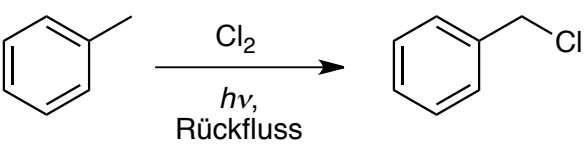
CH_3S^- ist die beste (am schwächsten basische) Abgangsgruppe; Thioester haben von den gezeigten Verbindungen das höchste Gruppenübertragungspotential. Die Carbonsäure überträgt bevorzugt ihr saures Proton auf das Amin und bildet mit diesem ein Amoniumsalz (kein Amid).

1.5

Punkte Aufgabe 6

4

Aufgabe 7 (7.5 Punkte)

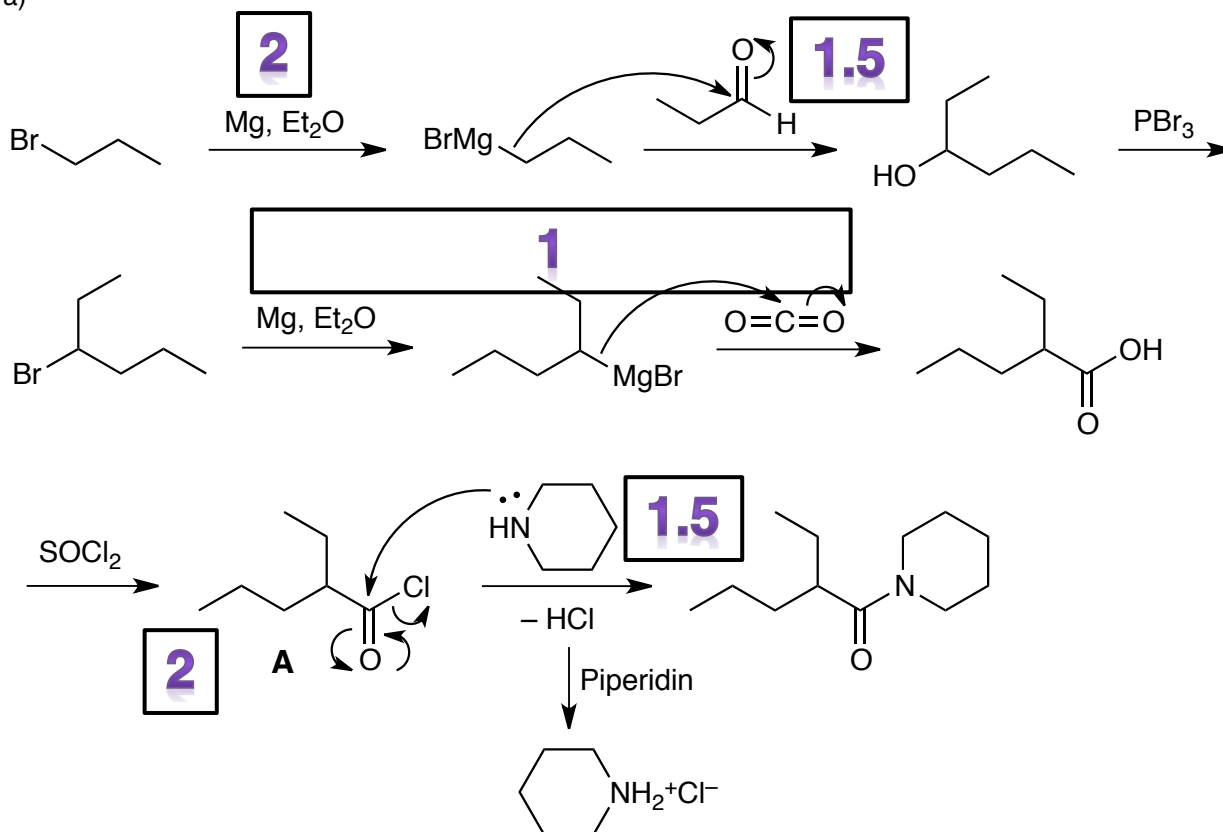
<ul style="list-style-type: none"> Ergänzen Sie folgende Syntheschemata mit den fehlenden Reaktanten, Hauptprodukten, Zwischenprodukten, eingesetzten Reagenzien und relevanten Reaktionsbedingungen. Es wird jeweils die übliche Aufarbeitung vorausgesetzt. Beachten Sie ggf. auch die <u>Stereochemie</u>! Zeichnen Sie bei stereoisomeren Produkten alle entstehenden Stereoisomere. 	---
<p>a)</p> 	2
<p>b)</p>  <p>Enantiomerenpaar</p>	2
<p>c)</p>  <p>Diastereomerenpaar</p>	2
<p>d)</p>  <p>Wie würden Sie das oben eingesetzte Benzylchlorid ausgehend von Toluol herstellen?</p> 	0.5
	1
<p style="text-align: right;">Punkte Aufgabe 7</p>	

7.5

Aufgabe 8 (17 Punkte)

- Ergänzen Sie folgende Syntheschemata mit den fehlenden Reaktanten, Produkten, Zwischenprodukten, eingesetzten Reagenzien und relevanten Reaktionsbedingungen. Es wird jeweils die übliche Aufarbeitung vorausgesetzt.
- Beachten Sie ggf. auch die Stereochemie! Zeichnen Sie bei stereoisomeren Produkten alle Stereoisomere und geben Sie an, ob es sich um Enantiomere oder Diastereoisomere handelt.

a)



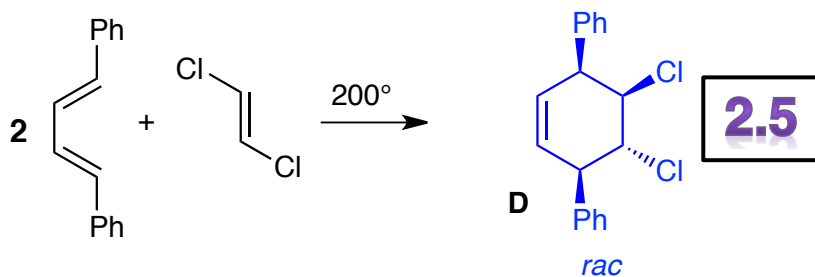
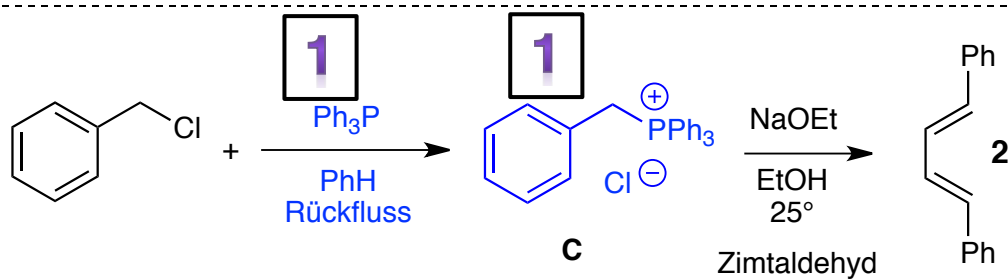
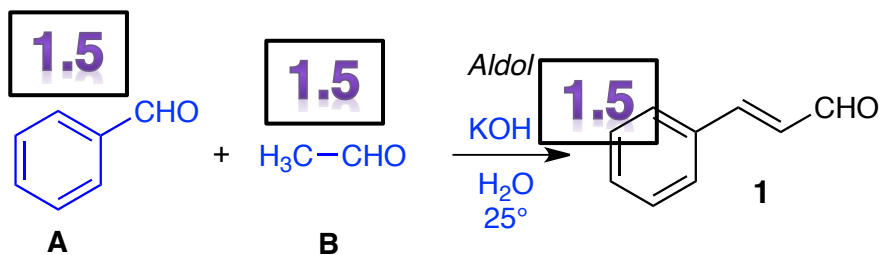
8

Übertrag Aufgabe 8

8

Aufgabe 8 (Fortsetzung)

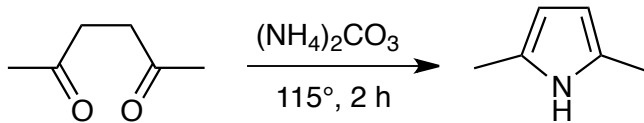
b)



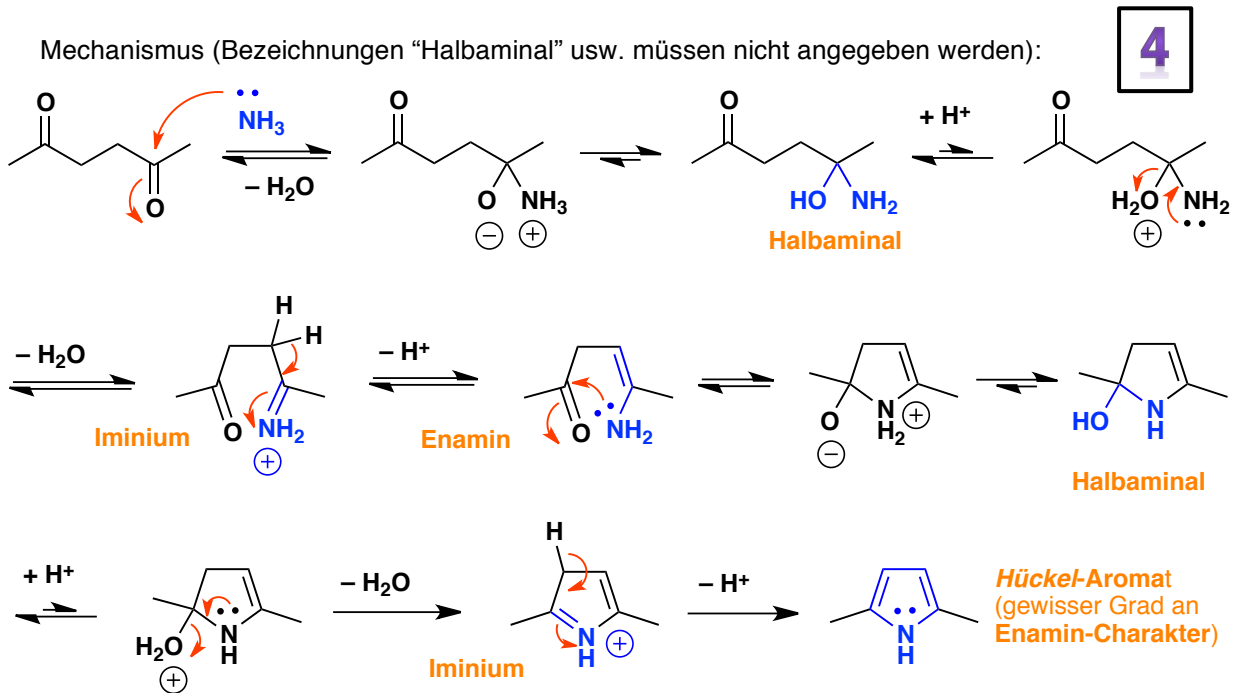
9

Aufgabe 9 (6.5 Punkte)

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Mechanismus (Bezeichnungen "Halbaminale" usw. müssen nicht angegeben werden):



4

b) Ist der gebildete Heterocyclus aromatisch? ☒ Ja ☐ Nein

Kurze, präzise Begründung (Keine Bewertung ohne befriedigende Begründung):

Es handelt sich um einen völlig durchkonjugierten, planaren Monocyclus (parallele, p_z -Orbitale!) mit $6\pi\text{-e}^- = [(4n + 2)\pi\text{-e}^-]$, also einen Hückel-Aromaten.

2.5

2.5

Punkte Aufgabe 9

6.5