

Nachname:

Vorname:

Legi-Nr.:

Studiengang:

Biol ☐

Pharm ☐

HST ☐

Basisprüfung Winter 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!*

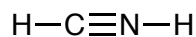
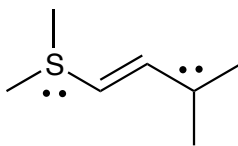
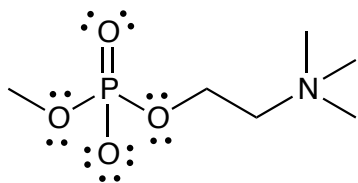
Teil OC I	Pkte (max)	Pkte	Teil OC II	Pkte (max)	Pkte
Aufgabe 1	7		Aufgabe 7	5	
Aufgabe 2	4.5		Aufgabe 8	24	
Aufgabe 3	10.5		Aufgabe 9	8	
Aufgabe 4	5.5				
Aufgabe 5	5				
Aufgabe 6	4.5				
Pkte OC I	37		Pkte OC II	37	
Punkte OC = Pkte OC I + Pkte OC II					
Note OC					

Aufgabe 1 (7 Punkte)

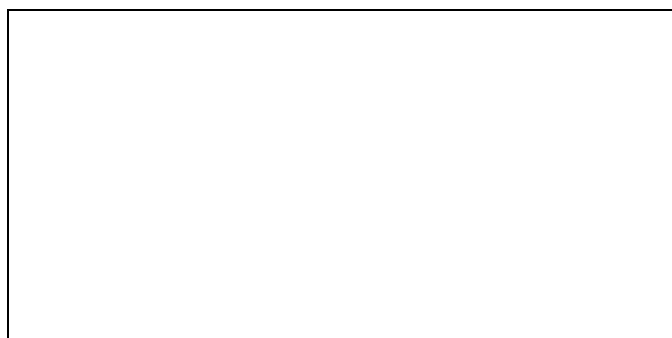
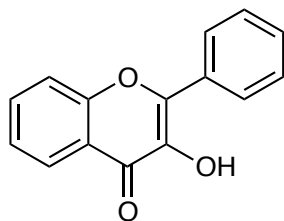
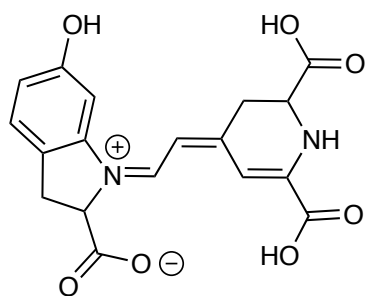
	<p>a1) Benennen Sie den Verbindungsstamm (Hauptkette inkl. ranghöchste funktionelle Gruppe; ohne Substituenten) der links gezeigten Verbindung.</p> <p>a2) Wie lautet der Stereodeskriptor für die eindeutig definierte stereogene Einheit des Moleküls?</p> <p>a3) Bei der gezeigten Verbindung handelt es sich um ein Derivat von Cystein → HSCH₂CH(NH₂)CO₂H. Wie lautet der Präfixname des in Cystein enthaltenen Substituenten –SH ?</p>	
	<p>b1) Wie lautet der Name der links gezeigten biologisch relevanten Verbindung (von der IUPAC beibehaltener Trivialname, Heterocyclentabelle Skript)?</p> <p>b2) Wie lautet der Name des zugrunde liegenden Heterocyclus C₄H₄N₂ (Sechsring mit 2 N-Atomen und 3 Doppelbindungen aber ohne Substituenten)?</p> <p>b3) Wie lautet der Präfixname des rechteckig eingerahmten Substituenten?</p>	
<p>c) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung. Wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung. Zeichnen Sie an stereogenen Zentren alle Substituenten inkl. H-Atome ein.</p> <p>☞ (S)-2-(Prop-1-in-1-yl)cyclopropan-1,1-dicarbonitril</p>		
<p>d) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung. Wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung. Zeichnen Sie an stereogenen Zentren alle Substituenten inkl. H-Atome ein.</p> <p>☞ 3-(Allyloxy)cyclohex-2-enon</p>		
<p>e) Zu welchen Substanzklassen gehören folgende Verbindungen?</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-left: 20px;">.....</div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-left: 20px;">.....</div> </div>	
Punkte Aufgabe 1		

Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

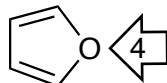
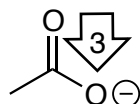
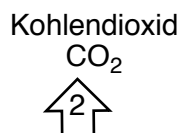
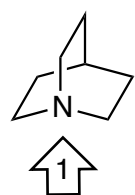
a) Tragen Sie die fehlenden Formalladungen in die folgenden *Lewis*-Formeln ein:



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 _____

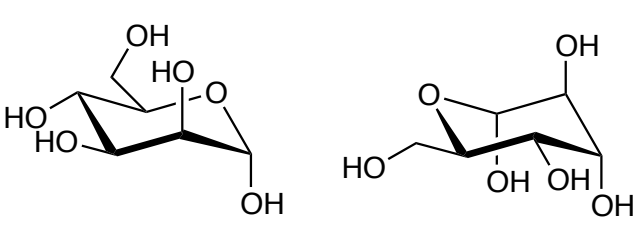
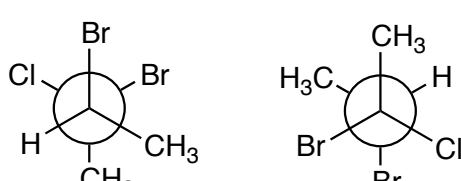
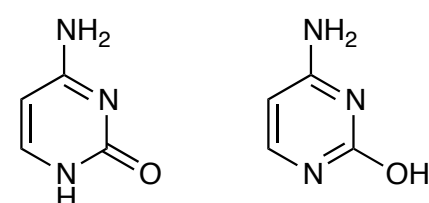
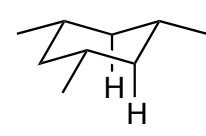
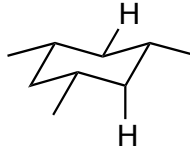
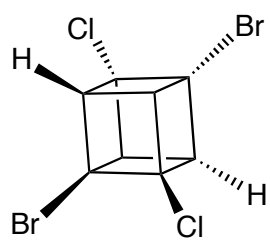
2 _____

3 _____

4 _____

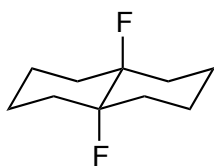
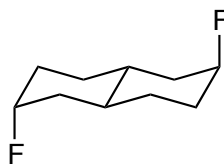
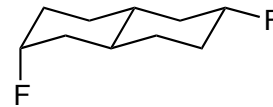
Punkte Aufgabe 2

Aufgabe 3 (10.5 Punkte)

<p>a) Liegt bei den folgenden Struktur-Paaren Isomerie vor? In welcher Beziehung stehen die beiden Strukturen jeweils zueinander (bitte ankreuzen)?</p>	---
<p>a1)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">  <div style="margin-left: 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> </div>	
<p>a2)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">  <div style="margin-left: 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> </div> <p>jeweils als "eingefrorene" Konformere betrachten</p>	
<p>a3)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;">  <div style="margin-left: 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> </div>	
<p>b) Welche Topizitätsbeziehung besteht jeweils zwischen den ausgeschriebenen H-Atomen folgender Moleküle?</p> <p style="text-align: center;">Sesselkonformere als "eingefroren" betrachten!</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>.....</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>.....</p> </div> </div>	

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

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

**a**chiral: ☐**b**☐**c**☐**d**☐

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

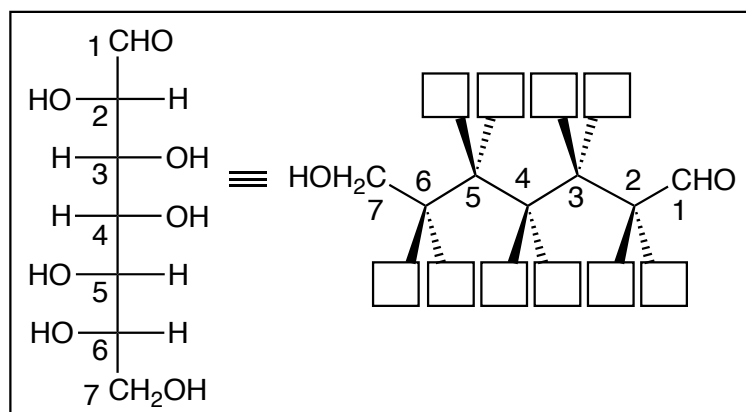
Moleküle **b** und **c** sind

- ☐ Enantiomere
☐ Diastereoisomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ keine Isomere

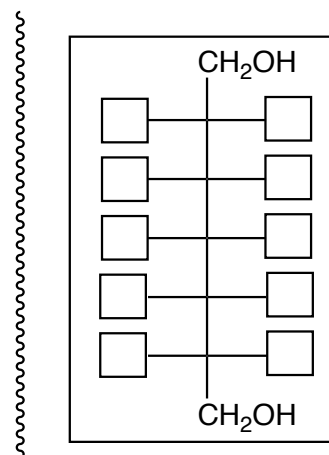
Moleküle **c** und **d** sind

- ☐ Enantiomere
☐ Diastereoisomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ keine Isomere

d) Die *Fischer*-Projektion eines C_7 -Zuckers ist links angegeben.

ein C_7 -Zucker

Keilstrich-Formel

beliebige *meso*-Form von Heptan-1,2,3,4,5,6,7-heptol

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) 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 ☐ SC(5): ☐ R ☐ S

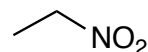
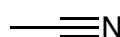
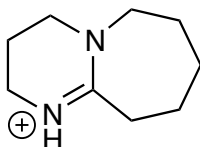
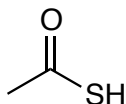
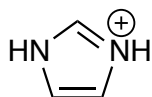
d4) Wieviele Stereoisomere mit der Konstitution des obigen Zuckers sind denkbar? Antwort:
 Wieviele davon sind chiral? Antwort:

d5) Reduziert man die Carbonylgruppe solcher C_7 -Zucker, so erhält man Heptole der Konstitution $HOCH_2(CHOH)_5CH_2OH$. Zeichnen Sie eine beliebige *meso*-Form eines Moleküls dieser Konstitution, indem Sie die *Fischer*-Projektion oben rechts ergänzen.

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)	 <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

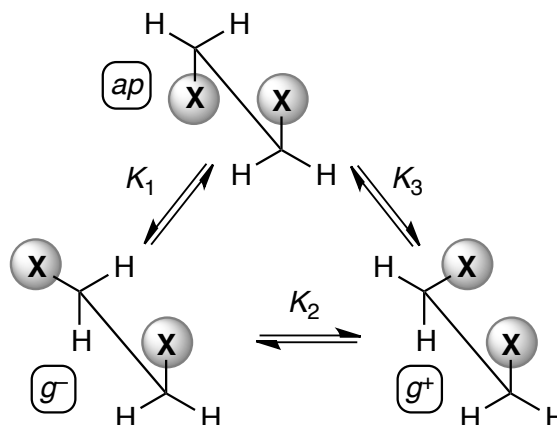
Aufgabe 5 (5 Punkte)

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

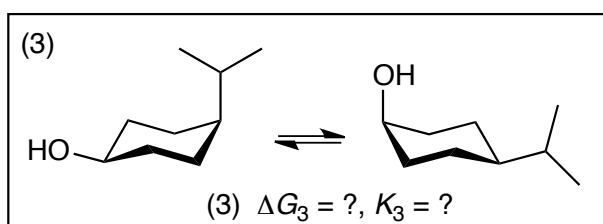
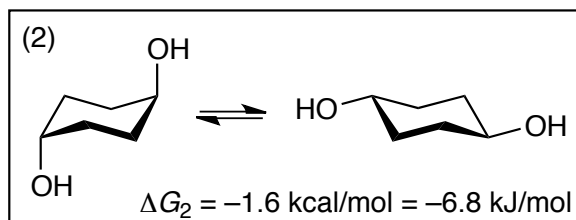
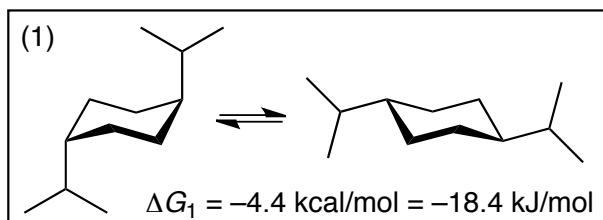
- a) In einem substituierten Ethanderivat $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (s. Abb.) stehen das *antiperiplanare* Konformer (*ap*) und die beiden enantiomeren *gauche*-Konformere (g^+ , g^-) miteinander im Gleichgewicht:

Annahme: Die Abstossungsenergie der beiden Gruppen X in *gauche*-Stellung beträgt +5.8 kJ/mol (+1.4 kcal/mol).

- Geben Sie näherungsweise die Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 und K_3 (s. Abb.) für die gekoppelten Gleichgewichte an.
- Geben Sie das Verhältnis $[ap] : [g^+] : [g^-]$ der drei Konformere im Gleichgewicht bei 25 °C an.



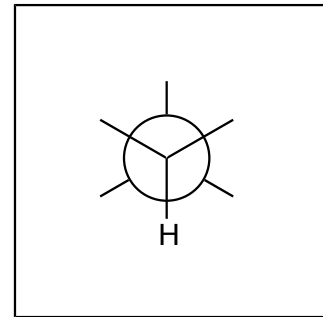
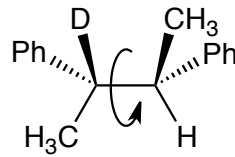
- b) Betrachten Sie die folgenden Konformerengleichgewichte (1) – (3) und beantworten Sie die untenstehende Frage unter Angabe eines (kurzen) Lösungswegs.



Zu Gl. (3): Berechnen Sie ΔG_3 und näherungsweise K_3 (konkreter Zahlenwert ohne mathemat. Operatoren; inkl. Vorzeichen und Einheit).

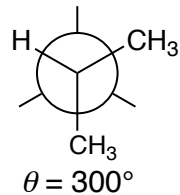
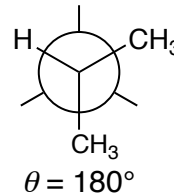
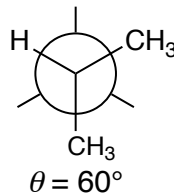
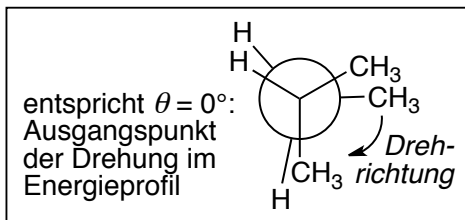
Aufgabe 6 (4.5 Punkte)

- a) Zeichnen Sie vom rechts als Keilstrich-Formel gezeigten Molekül das energetisch höchstliegende Konformer (Ergänzung der eingerahmten *Newman*-Projektion). Betrachten Sie die Wechselwirkungen von Deuterium (D) mit anderen Gruppen dabei als identisch mit denen von H.



Newman-Projektion des energetisch höchstliegenden Konformers

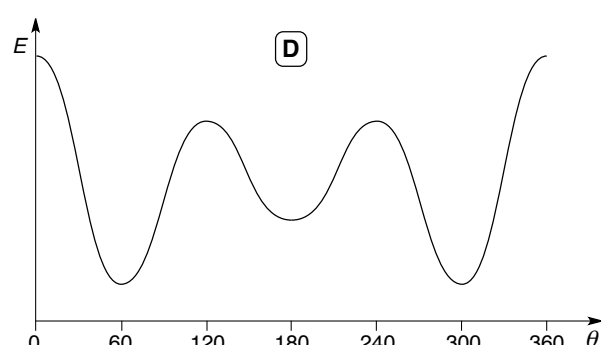
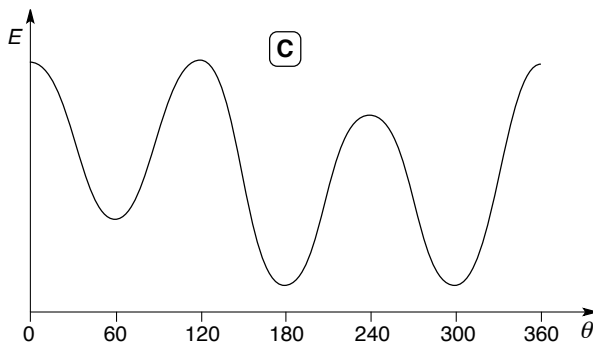
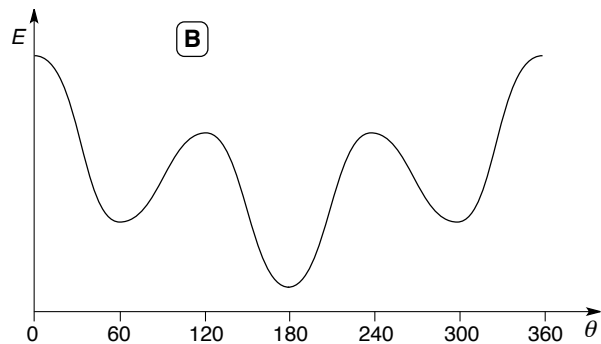
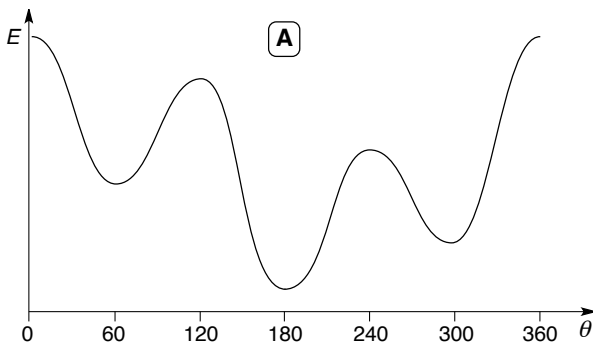
- b1) Betrachten Sie die Rotation um die zentrale Bindung von 2-Methylbutan. Zeichnen Sie die drei Konformere durch Ergänzen der vorgegebenen *Newman*-Projektionen (θ = Torsionswinkel).



- b2) Welches der qualitativen Energieprofile **A - D** entspricht der Rotation um die zentrale Bindung von 2-Methylbutan [θ = Torsionswinkel]?

Hinweis bzgl. ekliptischer Wechselwirkungsenergien: $1 \times \text{Me/Me} = 17 \text{ kJ/mol}$; $1 \times \text{H/Me} = 6 \text{ kJ/mol}$.

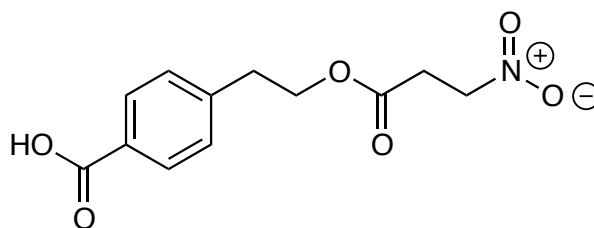
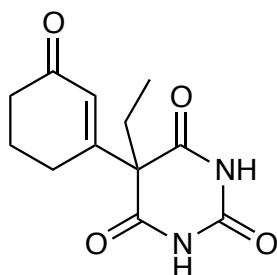
Antwort: das korrekte Energieprofil ist



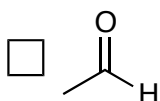
Punkte Aufgabe 6

Aufgabe 7 (5 Punkte)

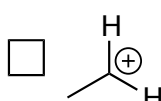
a) Welche Protonen der folgenden Verbindungen werden beim Behandeln mit D_2O/OD^- schnell gegen Deuteronen ($= D = {}^2H$) ausgetauscht? Zeichnen Sie alle eingeführten Deuteronen in die vorgegebenen Formeln ein.



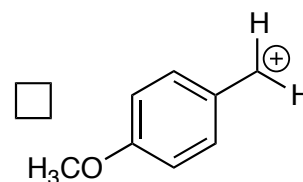
b) Welches der folgenden Elektrophile ist das stärkste? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!



oder

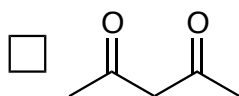


oder

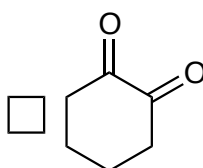


Begründung:

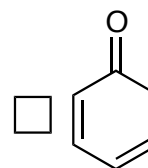
c) Welche der folgenden Verbindungen liegt am stärksten enolisiert vor (Reinsubstanz)? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!



oder



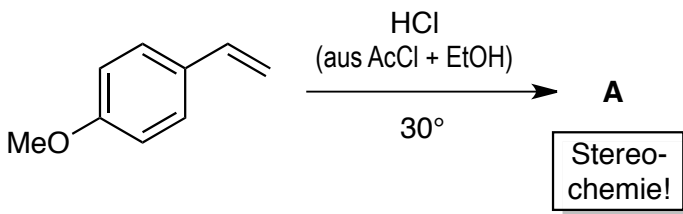
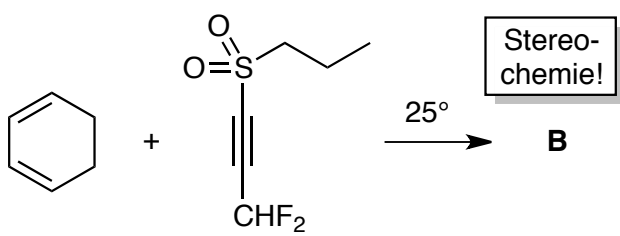
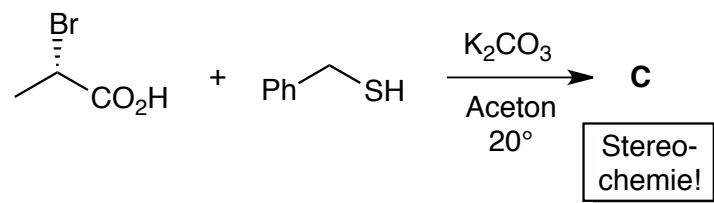
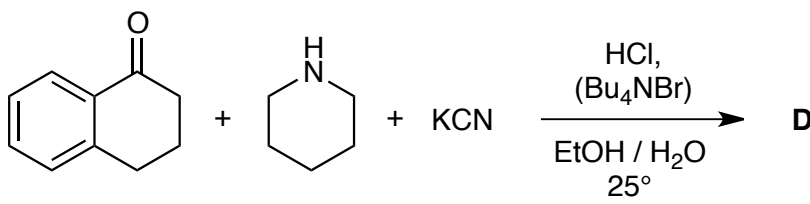
oder



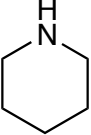
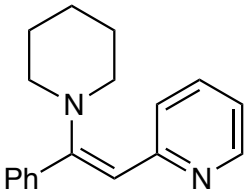
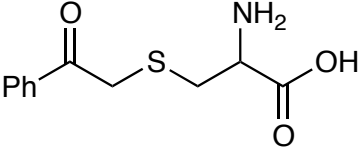
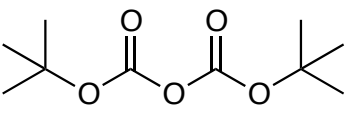


Begründung:

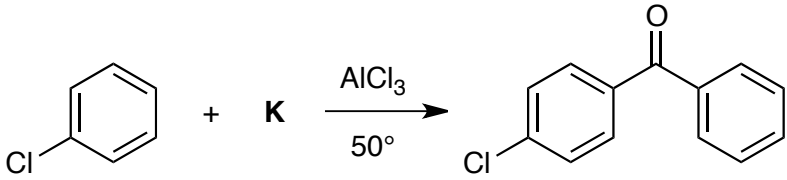
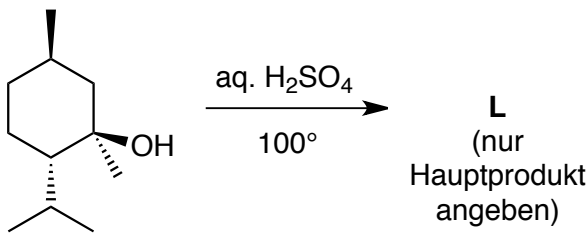
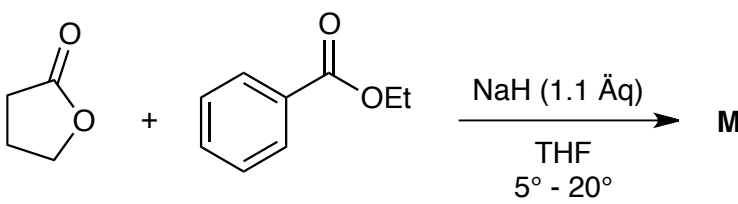
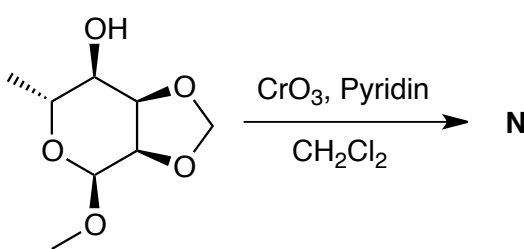
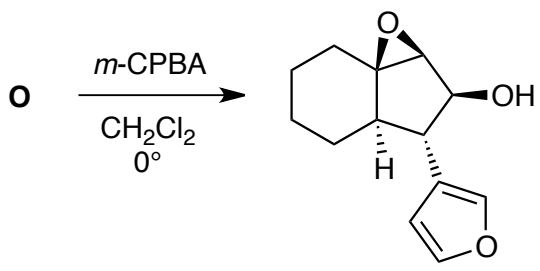
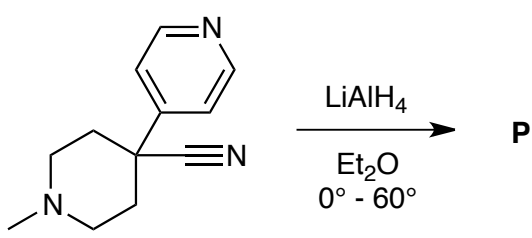
Punkte Aufgabe 7

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 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. 	---
 <p style="text-align: right;">i)</p>	
 <p style="text-align: right;">ii)</p>	
 <p style="text-align: right;">iii)</p>	
 <p>Den Hilfsstoff Bu_4NBr brauchen Sie nicht zu beachten</p> <p style="text-align: right;">iv)</p>	

Fortsetzung Aufgabe 8 ↓

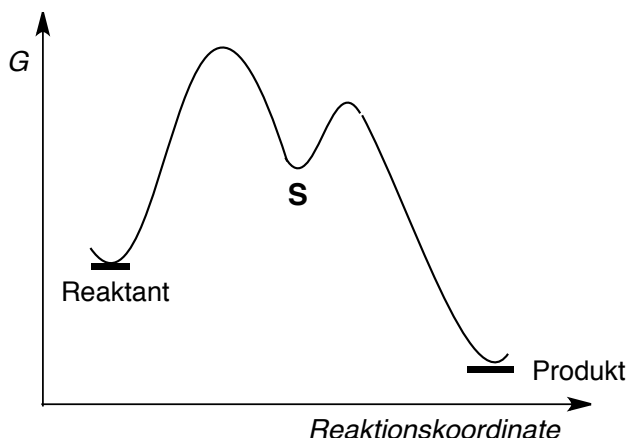
<p> $\text{E} +$  $\xrightarrow[\text{Toluol, Rückfluss, Wasserabscheider}]{p\text{-TsOH (cat.)}}$  $\xrightarrow[\text{EtOH Rückfluss}]{\text{NaBH}_4}$ F </p>	v)
<p>  $+$  $\xrightarrow[\text{1,4-Dioxan / H}_2\text{O}]{\text{NaHCO}_3, \text{NaOH}}$ G </p> <p> [1,4-Dioxan = Lösungsmittel = ] </p>	vi)
<p> $\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{Reagenz + LM}]{h, ?} \text{HC}\equiv\text{C}^\ominus \oplus \text{Li} \xrightarrow[\text{PhH / THF, 35}^\circ]{\text{2,2,6,6-tetramethylcyclohexan-1-one}}$ I </p>	vii)
<p> <i>Claisen-Schmidt</i> </p> <p> $2 \text{ Ph-CHO} +$  $\xrightarrow[\text{EtOH, 20}^\circ]{\text{NaOH}}$ J </p>	viii)

 <p>(= Reagenz und LM)</p>	ix)
 <p>L (nur Hauptprodukt angeben)</p>	x)
 <p>M</p>	xi)
 <p>N</p>	xii)
 <p>O</p> <p><i>m</i>-CPBA = <i>meta</i>-Chlorperbenzoesäure</p>	xiii)
 <p>P</p>	xiv)
Punkte Aufgabe 8	

Aufgabe 9 (8 Punkte)**ALKENE UND ELIMINIERUNG.**

a) Nachfolgend sehen Sie das qualitative Reaktionsprofil einer β -Eliminierung. Handelt es sich dabei um eine E1- oder eine E2-Reaktion?

Das Profil beschreibt eine-Reaktion.



Zeichnen Sie für die nach diesem Schema verlaufende Eliminierung $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{Cl} + \text{Base} \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Base}\cdot\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ folgende Ergänzungen in das Reaktionsprofil ein:

- Die Struktur von **S** (korrekte räumliche Darstellung! Ggf. relevante Bindungsgeometrie angeben!).
- Die Energiegrösse, die die Triebkraft der Reaktion darstellt (mit "1" bezeichnen).
- Die Energiegrösse, die für die Lebensdauer von **S** ausschlaggebend ist (mit "2" bezeichnen).

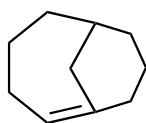
b) Eine CC-Doppelbindung besteht aus einem σ - und einem π -Anteil. Welcher davon ist in einem typischen ungespannten Alken wie Ethen stärker (bitte ankreuzen)?

- σ -Bindung ist stärker ☐ π -Bindung ist stärker ☐ beide sind gleich stark ☐

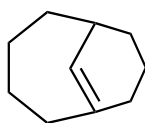
c) Wie wirkt sich im Allgemeinen eine Erhöhung der Reaktionstemperatur T auf das Verhältnis E1 : $\text{S}_{\text{N}}1$ (Konkurrenz *Eliminierung* vs. *nukleophile Substitution* erster Ordnung) aus?

- ☐ $T \uparrow \Rightarrow$ Anteil E1 nimmt zu ☐ $T \uparrow \Rightarrow$ Anteil E1 nimmt ab ☐ $T \uparrow \Rightarrow$ Anteil E1 bleibt gleich

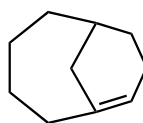
d) Geben Sie an, ob die folgenden isomeren Alkene stabil genug sind, um bei 25 °C isoliert werden zu können (bitte ankreuzen).



isolierbar ☐
nicht isolierbar ☐

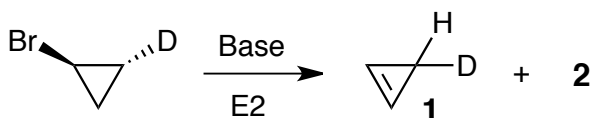


isolierbar ☐
nicht isolierbar ☐



isolierbar ☐
nicht isolierbar ☐

e) Betrachten Sie eine E2-Eliminierung aus *trans*-1-Brom-2-deuteriocyclopropan:



Als Hauptprodukte der E2 entstehen 3-Deuteriocyclopropen (1) und ein weiteres Cyclopropenderivat (2). Enthält Verbindung 2 Deuterium (bitte ankreuzen)?

Verbindung 2 enthält ☐ kein D ☐ zu 50% D ☐ zu 100% D

Punkte Aufgabe 9