Nachname:	
Vorname:	
Legi-Nr.:	
Studiengang:	Biol Pharm HST
Bitte im Hörsaal belass	3611)
Bitte III	asisprüfung Sommer 2016
Organ	ische 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)

a1) Benennen Sie den Verbindungsstamm (Hauptkette inkl. ranghöchste funktionelle Gruppe; ohne Substituenten) der links gezeigten Verbindung. Hex-5-insäureethylester, (Ethylhex-5-inoat) (Lokant vorziehen auch OK: 5-Hexin) a2) Wie lautet der Stereodeskriptor für das mit Pfeil gekennzeichnete stereogene Zentrum? → R a3) Wie lautet der Name des im Molekül enthaltenen Heterocyclus? Thiophen (evtl. Thiacyclopenta-2,4-dien)	1.5
b1) Wie lautet der Name des Ringgerüsts des links gezeigten Moleküls (von der IUPAC beibehaltener Trivialname)? Anthracen b2) Wie lautet der Präfixname des Hydrocarbyl-Substituenten am Ring? Vinyl, Ethenyl (Eth-1-en-1-yl, Eth-1-enyl, Ethen-1-yl; evtl auch mit vorgezogener "1"). b3) Wie lautet der Präfixname des anderen Substituenten (≠ ranghöchste funktionelle Gruppe)? → Formyl	1.5
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. 3-[(3-Chlorpropyl)amino]benzolcarboxamid CI NH ₂	
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. ***trans-4-(Benzylsulfanyl)cyclohexancarbaldehyd** e) Zu welchen Substanzklassen gehören folgende Verbindungen?	
O II S Sulfoxid Punkte Aufgabe 1	2

Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

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

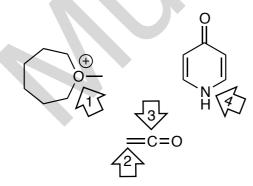
$$\bigcirc B = \bigvee \bigcirc N \oplus$$

1.5

1

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

1 sp³

2 sp²

3 sp 4 sp² trigonal pyramidal

trigonal planar

linear

Bindungsgeometrie

trigonal planar

2

Aufgabe 3 (10.5 Punkte)

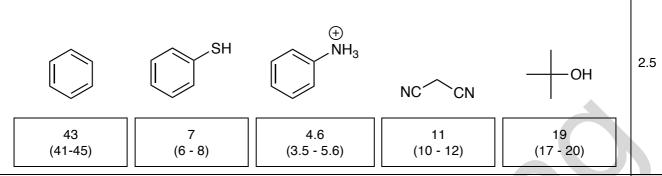
a) Liegt bei den folgenden Struktur-Paaren Isomerie vor? In welcher Beziehung stehen die beiden Strukturen jeweils zueinander (bitte ankreuzen)?			
X identisch (keine Isomere) OH	0.5		
a2) identisch (keine Isomere) konstitutionsisomer X enantiomer diastereoisomer weder isomer noch identisch	0.5		
X identisch (keine Isomere) konstitutionsisomer enantiomer diastereoisomer weder isomer noch identisch	0.5		
b) Welche Topizitätsbeziehung besteht jeweils zwischen den ausgeschriebenen bzw. eingekreisten H-Atomen folgender Moleküle? (Die linke und die mittlere Struktur entsprechen dem rechts auch als 3D-Stäbchenodell wiedergegebenen Molekül) H H H H H H H H H H H H H			

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

c) • Welche der folgenden Moleküle a-d sind chiral (bitte ankreuzen)?		
OH O	1.5	
 Welche Beziehung besteht jeweils zwischen den Molekülen folgender Paare (bitte ankreuzen)? Moleküle a und b sind □ Enantiomere □ Diastereoisomere □ Konstitutionsisomere □ Keine Isomere Welche Beziehung besteht jeweils zwischen den Molekülen folgender Paare (bitte ankreuzen)? Moleküle c und d sind □ Enantiomere X Diastereoisomere □ Konstitutionsisomere □ keine Isomere	1	
d) Die Fischer-Projektion von Glucose ist links angegeben. CHO HO H OH HOH HOH HOH HOH H		
d1) Handelt es sich dabei um einen D- oder L-Zucker (bitte ankreuzen)?	0.5	
d2) Zeichnen Sie das in der <i>Fischer</i> -Projektion vorgegebene Molekül als Keilstrich-Formel (Substituenten in Kästchen ergänzen).		
d3) Zeichnen Sie das Enantiomer des oben links abgebildeten Zuckers, indem Sie die Fischer-Projektion rechts ergänzen.		
 d4) Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration der stereogenen Zentren C(2) und C(5) des oben links abgebildeten Zuckers mit CIP-Deskriptoren (bitte ankreuzen). C(2): □ R ✓ S 	1	
d5) Wieviele Stereoisomere mit der Konstitution des obigen Zuckers sind denkbar? Antwort: 2 ⁴ = 16 . Wieviele Enantiomerenpaare gibt es darunter? Antwort: 8 .		
Punkte Aufgabe 3	10.5	

Aufgabe 4 (5.5 Punkte)

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

- 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. Solvatation (Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel).
- 8. Wasserstoffbrücken.

	Säure 1	Säure 2	Wichtigster Effekt
b1)	N _⊕		
		✓	4
b2)	H ₃ C NH ₂	NC NH ₂	
		✓	5
b3)	SeH	ОН	
	✓		2

Punkte Aufgabe 4

5.5

1

1

1

1

1

1.5

1.5

5

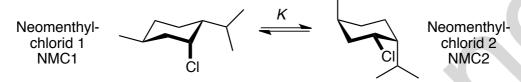
Aufgabe 5 (5 Punkte)

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

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

a) Betrachten Sie das angeschriebene Sesselkonformerengleichgewicht für Neomenthylchlorid. Die A-Werte [kcal/mol] der verschiedenen Substituenten betragen:

i-Pr: 2.2 Me: 1.7 Cl: 0.6



• Wieviel beträgt der Gibbs-Energieunterschied $\Delta G = G^2 - G^1$ zwischen den beiden Sessel-konformeren Neomenthylchlorid-1 und -2 (bitte Einheit angeben und auf Vorzeichen achten!)?

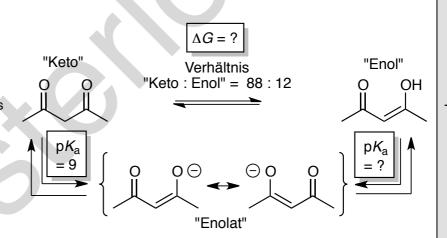
$$\Delta G = G^2 - G^1 = 2.2 + 1.7 - 0.6 = 3.3 \text{ kcal/mol}$$

• Geben Sie näherungsweise die Gleichgewichtskonstante *K* für das formulierte Gleichgewicht an.

$$\Delta G = -1.4 \log K$$
, d. h. $\log K = -\Delta G/1.4 = -3.3/1.4$, oder $K = 10^{-3.3/1.4} = 4.4 \times 10^{-3}$

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

Berechnen Sie anhand der Angaben im Schema (Verhältnis "Ketoform : Enolform" = $88:12; pK_a^{Keto/Enolat} = 9)$ folgende Grössen:



Näherungswert für \(\Delta G^{\text{Keto/Enol}} \)

$$K = 12/88$$
. $\Delta G^{\text{Keto/Enol}} = -1.4 \log K = -1.4 \log(12/88) \text{ kcal/mol} \text{ bzw. } -5.7 \log(12/88) \text{ kJ/mol}$
[= 1.21 kcal/mol bzw. 5.06 kJ/mol]

Näherungswert für pK_a^{Enol/Enolat}

$$K^{\text{Keto/Enol}} \times K^{\text{Enol/Enolat}} = K^{\text{Keto/Enolat}} \iff 12/88 \times K^{\text{Enol/Enolat}} = 10^{-9} \iff K^{\text{Enol/Enolat}} = (88/12) \times 10^{-9}.$$

mit pK =
$$-\log K$$
 folgt daraus: $pK^{\text{Enol/Enolat}} = -\log [(88/12) \times 10^{-9}] = 8.1$

Punkte Aufgabe 5

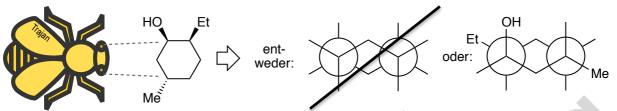
1.5

1.5

1.5

Aufgabe 6 (4.5 Punkte)

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



Andeutung der Blickrichtung

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

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

$$\begin{array}{c|c} & H_3C \\ & H \\ & CH_3 \\ & \text{entspricht } \theta = 0^\circ \text{:} \\ & \text{Ausgangspunkt} \\ & \text{der Drehung im} \\ & \text{Energieprofil} \\ & H \\ \end{array}$$

H
$$CH_3$$
 CH_3 H SiH_3 $\theta = 60^{\circ}$

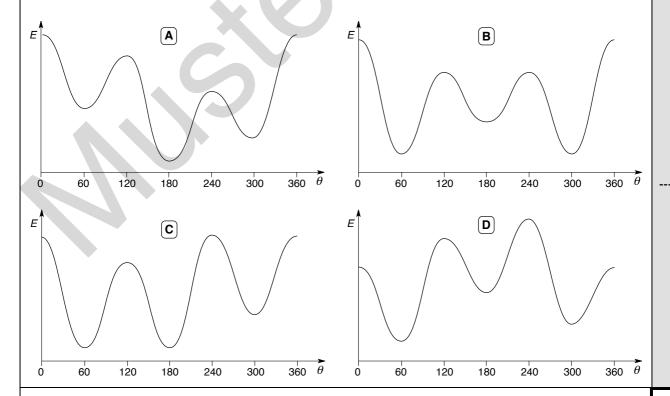
H CH₃

$$SiH_3$$
 $\theta = 180^{\circ}$

$$H_3C$$
 H_3C
 H_3
 H_3C
 H_3
 H

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

Antwort: das korrekte Energieprofil ist ... D...



Punkte Aufgabe 6

4.5

Aufgabe 7 (5 Punkte) a) Welche Protonen der folgenden Verbindungen werden beim Behandeln mit D₂O/OD⁻ schnell gegen Deuteronen (= $D = {}^{2}H$) ausgetauscht? Zeichnen Sie <u>alle eingeführten Deuteronen</u> in die vorgegebenen Formeln ein. 2 b) Welches der folgenden Ionen ist aufgrund seiner Struktur elektronisch am besten stabilisiert? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet! oder 1.5 Begründung: Bei dem N-haltigen Ion handelt es sich um ein Iminiumion. Dieses ist durch den π -Donoreffekt des N-Atoms besonders gut stabilisiert. Der π -Donoreffekt von N ist aufgrund der geringeren Elektronegativität stärker als der von O. c) Welcher der folgenden Aromaten reagiert am schnellsten in einer S_EAr mit Br₂/Fe? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet! oder oder

Begründung:

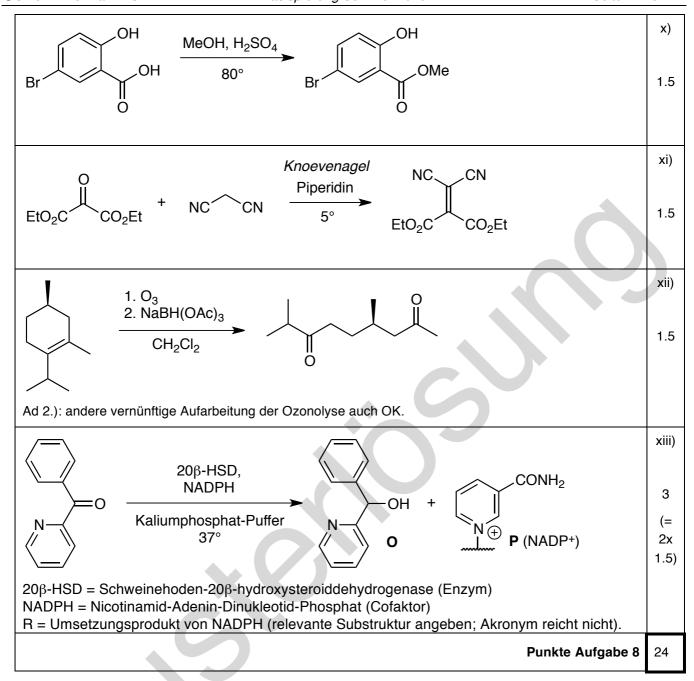
Bei Pyrrol handelt es sich um einen aktivierten π -e $^-$ -reichen Aromaten, was durch die negativen Partialladungen an den Ring-C-Atomen verdeutlicht wird (s. Resonanzstrukturen). Der π -Donoreffekt des Pyrrol-N stabilisiert insbesondere die positive Ladung des Areniumions bei der S_EAr. Daraus folgt eine Herabsetzung der Aktivierungsbarriere im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und somit eine Beschleunigung der Reaktion. Pyridin = π -e $^-$ -armer Aromat \rightarrow umgekehrter Effekt. Benzol = Referenzverbindung.

Punkte Aufgabe 7

1.5

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

 Ergänzen Sie folgende Syntheseschemata mit den jeweils fehlenden Reaktanten, Hauptprodukten, Zwischenprodukten, Reagenzien, Katalysatoren und relevanten Reaktionsbedingungen. Bei Fehlen spezifischer Angaben wird jeweils die übliche Aufarbeitung vorausgesetzt. Beachten Sie ggf. auch die <u>Stereochemie!</u> <u>Geben Sie bei stereoisomeren Produkten alle gebildeten Stereoisomere an.</u> 	
0	i)
$H + Br$ $CI K_2CO_3$	1.5
HS AcoEt, CI S Acetonitril	
Acetonitril 90°	
Episulfoniumion OK. S _N 2 mit Chlorid statt Bromid: 1 Pkt.	
Episulioniumion OK. 3N2 mit Oniona statt Bromia. 1 Fkt.	
	ii)
OH CIOC-COCI + HCI + CO + CO ₂	1.5
CH ₂ Cl ₂	
Es reicht die Angabe des Carbonsäurechlorids.	
0	iii)
CI , AICI ₃	1.5
CH ₂ Cl ₂ ,	
50°	
1 Pkt für Propionylchlorid oder Propionsäureanhydrid; ½ Pkt für AlCl ₃ .	
ÇI CI	iv)
OH OH	1.5
Ĉı ∭ Ĉı ∭	
HO— CI ₂ HO— /	
racemische Gemisch	
Es reicht auch das Zeichnen <i>eines</i> Stereoisomers mit der zusätzlichen Angabe "rac" oder "(+/–)"	



Aufgabe 9 (8 Punkte)

AROMATEN UND ELEKTROPHILE SUBSTITUTION AM AROMATEN (SEAr). a) Bei welchen der folgenden beiden Verbindungen handelt es sich um Aromaten, bei welchen nicht (nichtaromatische oder antiaromatische Verb.)? Bitte kreuzen Sie die richtige Antwort jeweils an. 1.5 Aromat 🖵 Aromat X kein Aromat b) Welches der Heteroatome 1-3 folgender Verbindungen steuert ein in der gezeigten Grenzstruktur einsames e⁻-Paar zum aromatischen π -System bei? (Zutreffende Aussagen bitte ankreuzen) 1.5 N-Atom 1 steuert ein "einsames" e⁻-Paar bei O-Atom 2 steuert ein "einsames" e⁻-Paar bei ✓ O-Atom 3 steuert ein "einsames" e-Paar bei c) Handelt es sich bei den folgenden Verbindungen um π -e--Überschuss (π -e--reiche) oder π -e--Unterschuss (π -e $^-$ -arme) Aromaten? π -e⁻-reich 1 d) Kreuzen Sie bei den folgenden Aussagen Zutreffendes jeweils an. Situation: Benzoesäure wird einer S_FAr mit Br₂/Fe unterworfen. 0.5 d1) Im Vergleich zu Benzol als Ausgangsverbindung wird das Arenium-Intermediat bei der Reaktion mit Benzoesäure stabilisiert □ / destabilisiert ✔ 0.5 d2) Im Vergleich zu Benzol reagiert Benzoesäure langsamer ✓ / schneller □. d3) Zeichnen Sie unten bitte das Benzoesäure-Molekül inkl. Moleküldipolmoment (chem. Konvention) d4) Bei der Bromierung von Nitrobenzol (SEAr mit Elektrophil = "Br+") wird der Zweitsubstituent 0.5 ortho und para ☐ / meta ✓ relativ zum Erstsubstituenten eingeführt. d5) Der Reaktionsweg für das bei der Bromierung von Benzoesäure NICHT bzw. nur sehr langsam gebildete Regioisomer verläuft über ein besonders energiereiches Areniumion, das anhand einer bestimmten Grenzstruktur leicht als solches erkennbar ist. Zeichnen Sie diese Grenzstruktur mit den relevanten Merkmalen unten rechts. 0.5 OH (d3)oder Rr 1 zwei direkt benachbarte (+)-Ladungen (d5)(besonders grosse positive Ladungsdichte) Areniumion-Grenzstruktur (d5) Benzoesäure inkl. Moleküldipolmoment (d3) e) Ethen reagiert mit Br₂ unter Addition (A_F) zu 1,2-Dibromethan. Warum reagiert Benzol dagegen bei der Umsetzung mit Br₂ bevorzugt unter Substitution (SEAr)? (Kurze Begründung mit 1 Hauptargument) Bei Benzol geht bei einer Additionsreaktion die Resonanzenergie [grosser Betrag!] verloren, bei einer S_FAr bleibt sie erhalten. (Beim acyclischen π-Syst. von Ethen kommt keine Resonanzenergie ins Spiel.) Punkte Aufgabe 9