

<b>Name:</b>	
<b>Vorname:</b>	
<b>Studiengang:</b>	Biol <input type="checkbox"/> Pharm <input type="checkbox"/> BWS <input type="checkbox"/>

## Basisprüfung Sommer 2012 Lösungen

### Organische Chemie I+II

für Studiengänge

Biologie (Biologische Richtung)

Pharmazeutische Wissenschaften

Gesundheitswissenschaften und Technologie

Prüfungsdauer: 3 Stunden

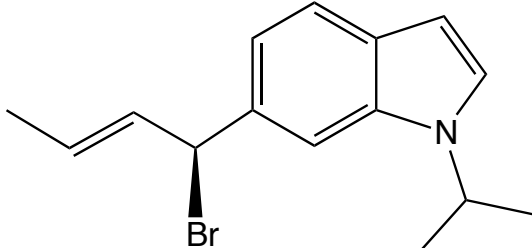
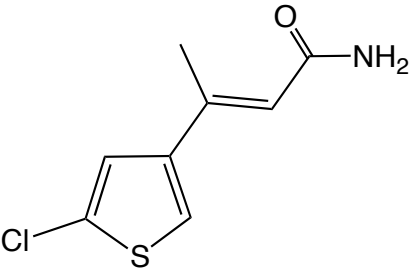
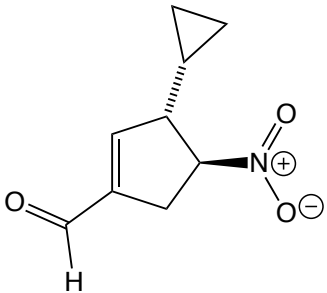
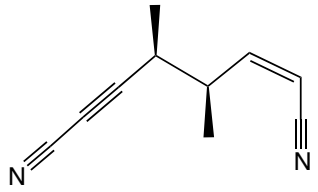
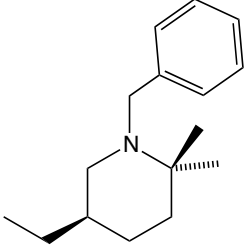
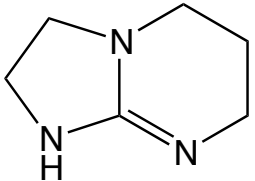
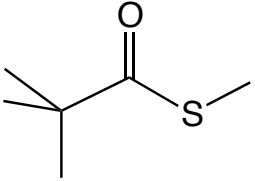
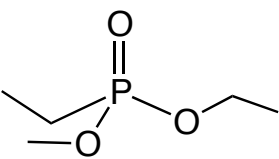
*Unleserliche Angaben werden nicht bewertet!*

*Bitte auch allfällige Zusatzblätter mit Namen anschreiben.*

#### Bitte freilassen:

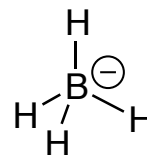
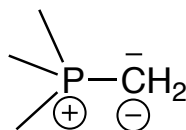
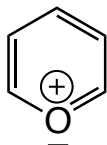
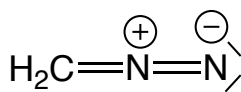
Teil OC I	Punkte (max 50)		Teil OCII	Punkte (max 50)
Aufgabe 1			Aufgabe 6	
Aufgabe 2			Aufgabe 7	
Aufgabe 3			Aufgabe 8	
Aufgabe 4			Aufgabe 9	
Aufgabe 5				
Total OC I			Total OC II	
Note OC I			Note OC II	
Note OC				

**1. Aufgabe (9.5 Pkt)**

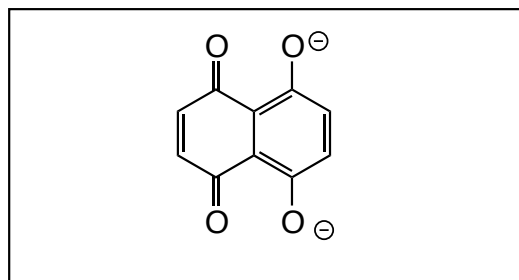
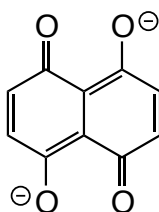
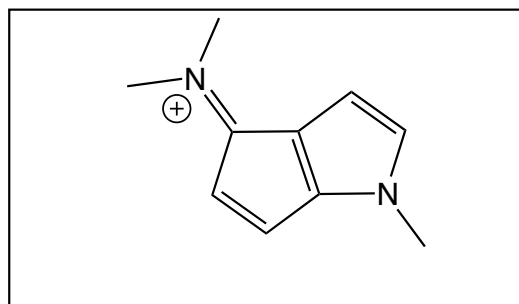
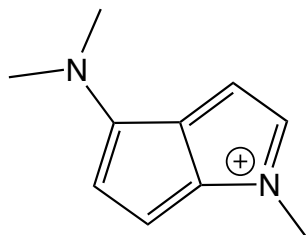
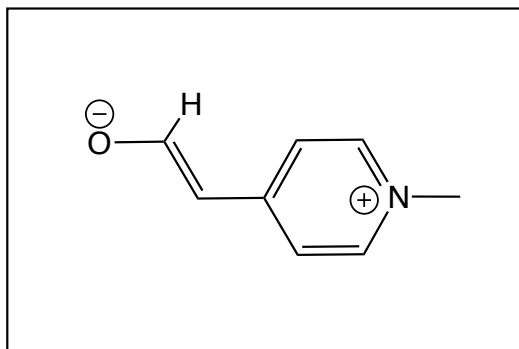
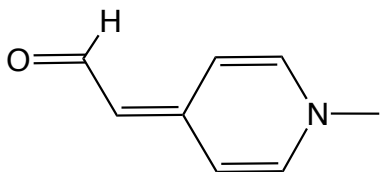
<p>a) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformel von: (S,E)-6-(1-Brombut-2-enyl)-1-isopropyl-1H-indol</p> 		
<p>b) 1 Pkt. Zeichnen Sie die Strukturformel (inkl. Stereochemie) von: (E)-3-(5-Chlorothiophen-3-yl)but-2-enamid</p> 		
<p>c) 4 1/2 Pkt. Benennen Sie die folgenden Verbindungen nach IUPAC (wo erforderlich inkl. stereochemische Deskriptoren!)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>(3S,4S)-3-Cyclopropyl-4-nitrocyclopent-1-enecarbaldehyd</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(4R,5S,Z)-4,5-Dimethyloct-2-en-6-indinitril</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(R)-1-Benzyl-5-ethyl-2,2-dimethylpiperidin</p> </div> </div>		
<p>d) 3 Pkt. Zu welcher Substanzklasse gehören die folgenden Verbindungen?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>Guanidine</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Thioester</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Phosphodiester</p> </div> </div>		
Punkte Aufgabe 1		

**2. Aufgabe (5.5 Pkt)**

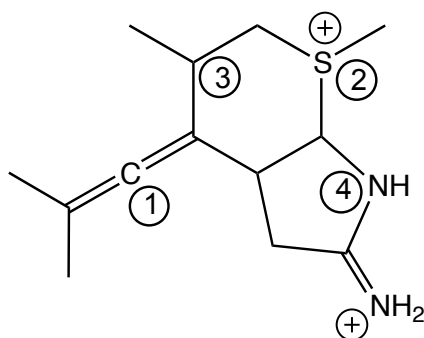
a) 2 Pkt. Tragen Sie in den folgenden Lewis-Formeln die fehlenden Formalladungen ein:



b) 1 1/2 Pkt. Zeichnen Sie je eine weitere möglichst gute Grenzstruktur der untenstehenden Verbindungen



c) 2 Pkt. Geben Sie die Bindungsgeometrie und Hybridisierung an den nummerierten Atomen an.



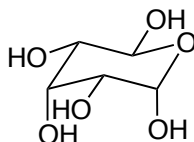
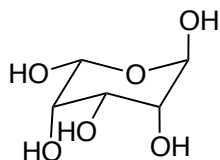
	Bindungsgeometrie	Hybridisierung
1	linear	2 sp + 2p
2	trigonal pyramidal	4 sp <sup>3</sup>
3	tetraedrisch	4 sp <sup>3</sup>
4	trigonal planar	3 sp <sup>2</sup> + p

Punkte Aufgabe 2

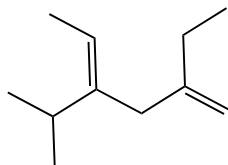
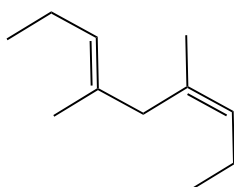


**3. Aufgabe (12.5 Pkt)**

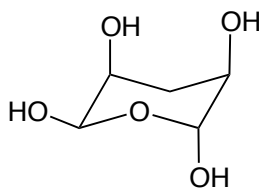
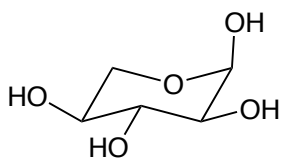
a) 2 1/2 Pkt Liegt bei den folgenden Strukturen Isomerie vor?  
Wenn ja, um welche Art von Isomerie handelt es sich?



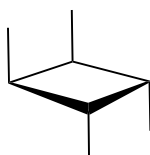
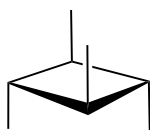
- ☐ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☒ Enantiomere  
☐ identisch



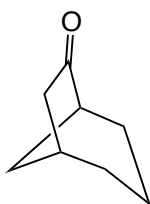
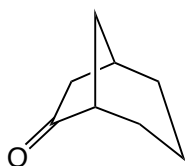
- ☒ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☐ Enantiomere  
☐ identisch



- ☐ Nicht Isomere  
☒ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☐ Enantiomere  
☐ identisch



- ☐ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☒ Diastereoisomere  
☐ Enantiomere  
☐ identisch



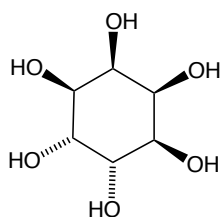
- ☐ Nicht Isomere  
☐ Konstitutionsisomere  
☐ Diastereoisomere  
☐ Enantiomere  
☒ identisch

Übertrag Aufgabe 3

## Aufgabe 3 (Fortsetzung)

b) 2 Pkt. Welche der angegebenen Moleküle sind chiral?

Welches ist die Beziehung zwischen b und d?

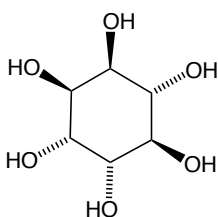


a

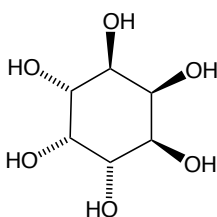
chiral

☐

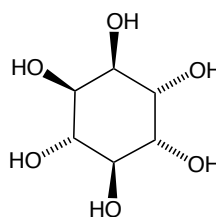
achiral

☒

b

☒☐

c

☐☒

d

☒☐

Enantiomere

☒

Diastereoisomere

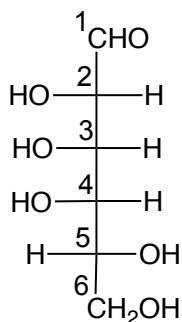
☐

identisch

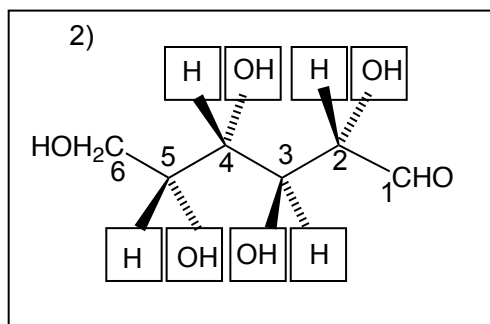
☐

Moleküle b und d sind

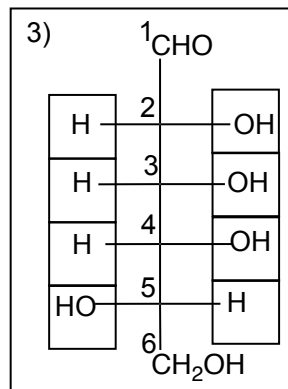
c) 5 Pkt. Die Fischerprojektion einer Talose ist unten angegeben.



Talose



Perspektivformel



Enantiomeres

c1) 1/2 Pkt. Handelt es sich um D- oder L-Talose?

D ☒ L ☐

c2) 1 1/2 Pkt. Zeichnen Sie das in der Fischerprojektion angegebene Molekül als Perspektivformel (Keilstrichformel ergänzen).

c3) 1/2 Pkt. . Zeichnen Sie die Fischerprojektion des zur dargestellten Talose enantiomeren Moleküls (Projektion ergänzen).

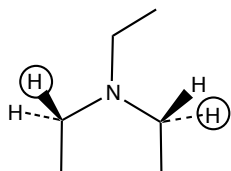
c4) 1 Pkt. Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration für die stereogenen Zentren C3 und C4 in der abgebildeten Talose mit CIP Deskriptoren.

C3: R ☐ S ☒ C4: R ☐ S ☒c5) 1 1/2 Pkt. Wieviele Stereoisomere mit dieser Konstitution gibt es?  
16 (8 Enantiomerenpaare)

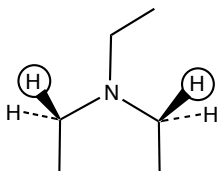
Übertrag Aufgabe 3

## Aufgabe 3 (Fortsetzung).

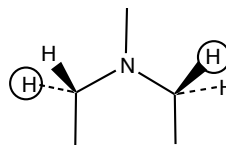
d) 3 Pkt. Welche Topizität haben die eingekreisten Atompaare?



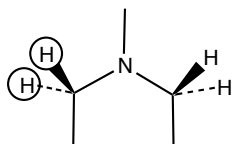
homotop



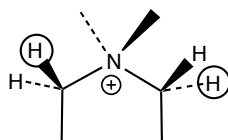
enantiotop



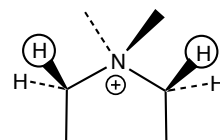
diastereotop



diastereotop



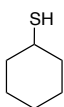
homotop



enantiotop

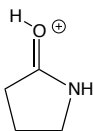
Punkte Aufgabe 3

## 4. Aufgabe (16 Pkt)

a) 3 1/2 Pkt. Geben Sie den  $pK_s$ -Wert der folgenden Säuren an.  
( $\pm 1$  pK Einheit)

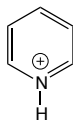
a

10.5



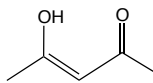
b

0



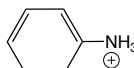
c

5.2



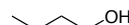
d

9



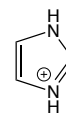
e

4.6



f

16



g

7

Übertrag Aufgabe 4

## Aufgabe 4 (Fortsetzung).

b) 5 Pkt. (je ½ für richtige Wahl und Begründung pro Paar)

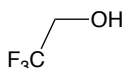
Welche der beiden Säuren ist stärker? (ankreuzen).

Welcher Effekt ist dafür hauptsächlich verantwortlich? (1-8) einsetzen.

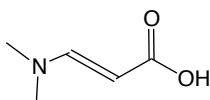
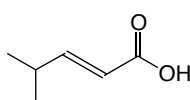
Wichtigste Effekte:

1. Elektronegativität des direkt an das Proton gebunden Atoms.
2. Atomgrösse/Polarisierbarkeit des direkt an das Proton gebunden Atoms.
3. Hybridisierung des durch Deprotonierung entstehenden lone pairs
4.  $\sigma$ -Akzeptor = -I Effekt.
5.  $\pi$ -Akzeptor Effekt (-M).
6.  $\pi$ -Donor Effekt (+M).
7. Solvation (Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel).
8. Wasserstoffbrücken.

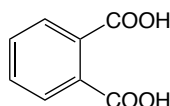
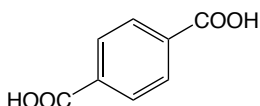
wichtigster Effekt  
(1-8)


☐

☒

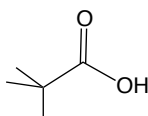
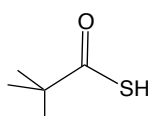
4


☐

☒

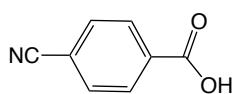
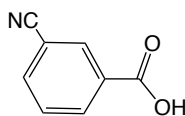
6


☒

☐

8


☐

☒

2

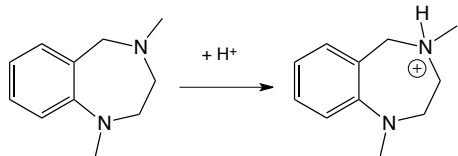

☒

☐

5

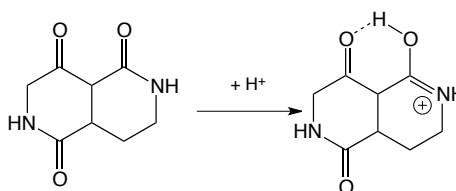
Übertrag Aufgabe 4

## Aufgabe 4 (Fortsetzung).

- c) 4 Pkt. An welcher Stelle werden die untenstehenden Moleküle **protoniert**?  
Zeichnen Sie die konjugate Säure und begründen Sie ihre Antwort.

**Begründung**

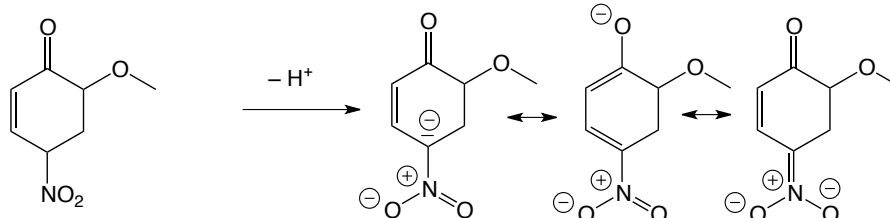
Das lone-pair des Stickstoffs "unten" ist mit dem aromatischen System konjugiert (Anilin-Typ) und deshalb viel weniger basisch als das isolierte lone pair am "oberen" Stickstoffatom

**Begründung**

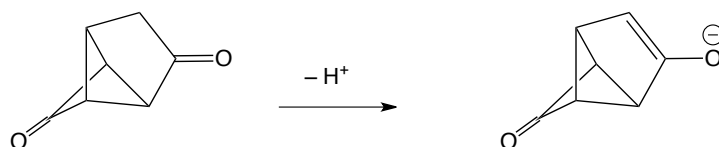
Vorhanden sind drei isolierte funktionelle Gruppen:  
Eine Ketogruppe und zwei Amid-Gruppen (6-Ring Lactame)  
Die protonierte Ketogruppe hätte pKa ca. -6  
Die Amidgruppen haben pKa ca. 0, wobei die Protonierung am O erfolgt. Bei Protonierung der Amidgruppe "oben rechts" bildet sich zudem eine günstige Wasserstoffbrücke zur benachbarten Carbonylgruppe aus, was diese etwas leichter macht als die Protonierung an der Amidgruppe "unten links"

- d) 4 Pkt. An welcher Stelle werden die untenstehenden Moleküle **deprotoniert**?

Zeichnen Sie die konjugate Base und begründen Sie ihre Antwort.

**Begründung:**

Deprotonierung neben dem Ether-Sauerstoff ( $\pi$ -Donor) ist weniger günstig als neben der Nitrogruppe ( $\pi$ -Akzeptor)

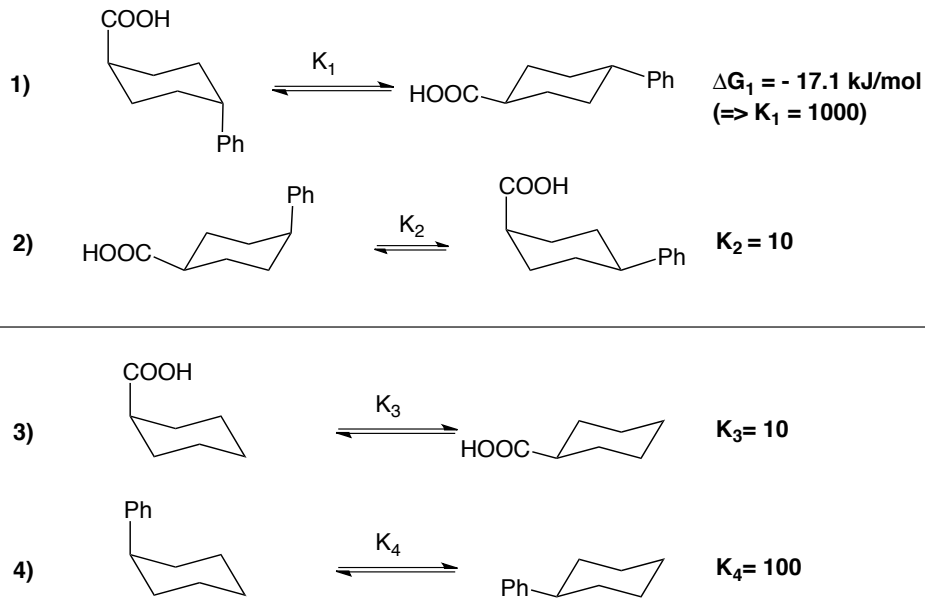
**Begründung:**

Die Protonen in  $\alpha$ -Stellung zur Ketogruppe sind nur leicht deprotonierbar wenn ein (planares) Enolat entstehen kann. Dies ist im 5-Ring möglich, im 4-Ring nicht (Bredtsche Regel).



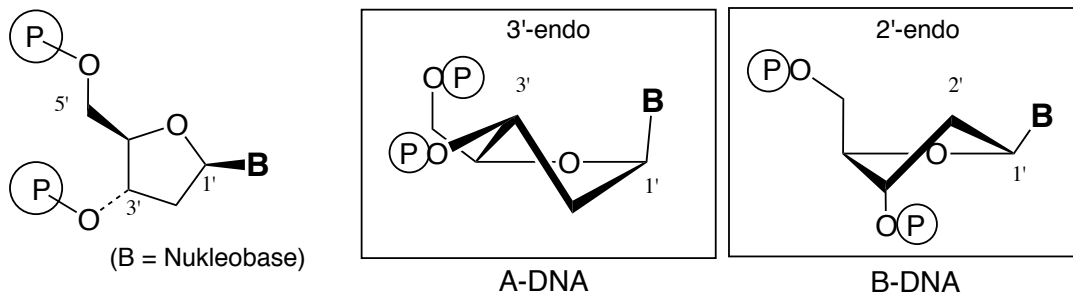
**5. Aufgabe** (6 Pkt)

a) 2 Pkt. (keine Punkte ohne Lösungsweg!)

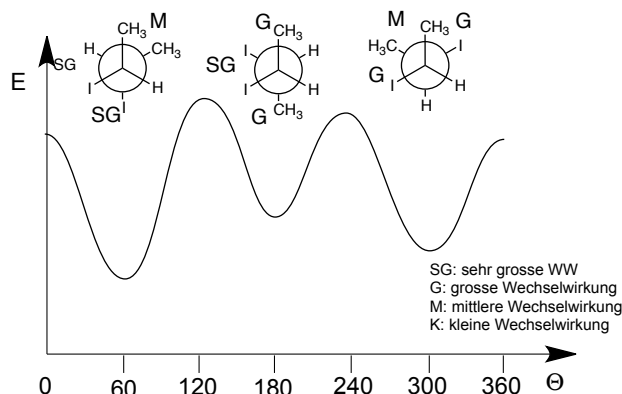
Schätzen Sie die Grösse der Gleichgewichtskonstanten  $K_3$  und  $K_4$  ab..Lösungsweg:  $K_1 = K_4 \cdot K_3$ ;  $K_2 = K_4/K_3$ ;  $K_1/K_2 = 100 = K_3^2 \Rightarrow K_3=10$ ;  $K_4 = K_1/K_3 \Rightarrow K_4=100$ .

b) 2 Pkt.

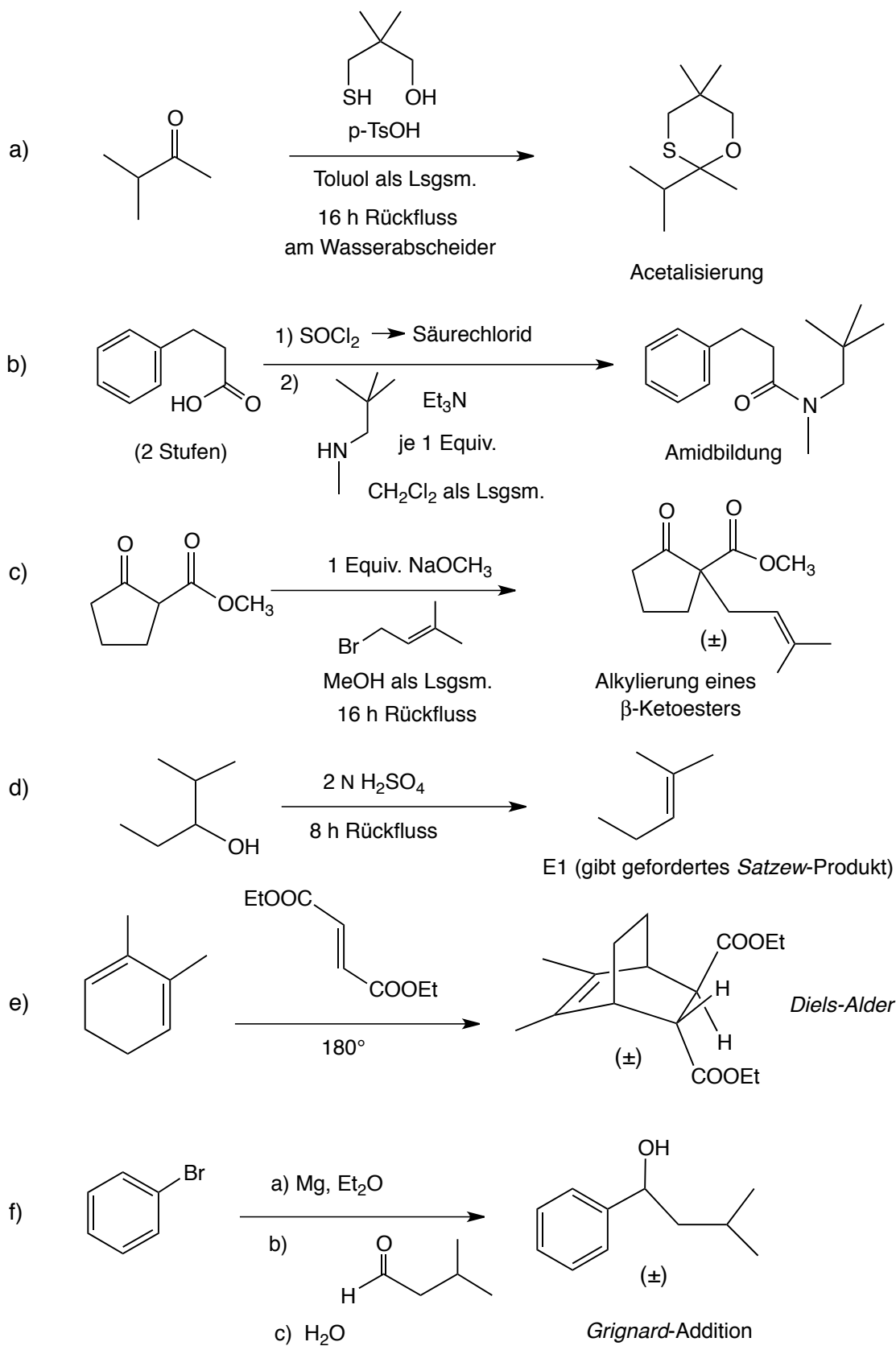
Skizzieren Sie die Konformation des 2'-Desoxyribooserings in A-DNA und B-DNA perspektivisch.



c) 2 Pkt. Zeichnen Sie die Konformere von (2R,3R)-2,3-Diodbutan in der Newman-Projektion. Zeichnen Sie qualitativ ein Energieprofil  $[E(\theta)]$  der Rotation um die C(2)-C(3) Bindung ( $\theta$  = Diederwinkel C(1)-C(2)-C(3)-C(4), d.h.  $\theta = 0^\circ$ , wenn die Bindungen C(1)-C(2) und C(3)-C(4) verdeckt stehen). Iod hat einen etwas grösseren Van der Waals Radius als eine Methylgruppe



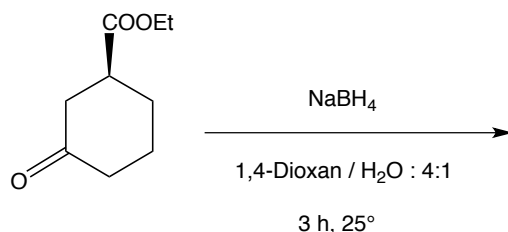
Punkte Aufgabe 5

**6. Aufgabe** (a-f= je 2.5 Pkt; total 15 Pkt)

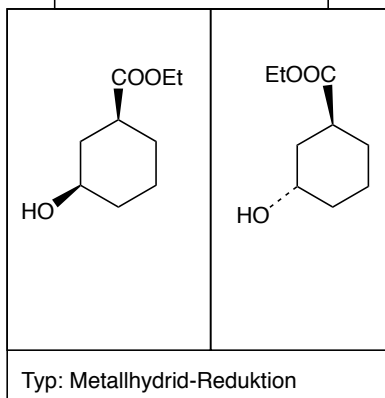
**7. Aufgabe (a-e=je 3 Pkt; Struktur: 2.5 Pkt, Typ: 0.5 Pkt; total 15 Pkt)**

Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den folgenden Umsetzungen und um welchen Reaktionstyp, bzw. um welche Namensreaktion handelt es sich dabei?  
(Wo erforderlich, Stereochemie angeben!).

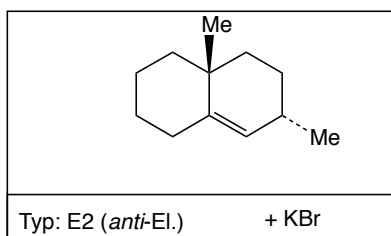
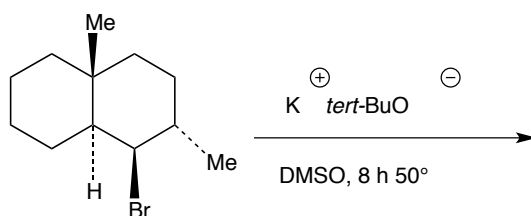
a)



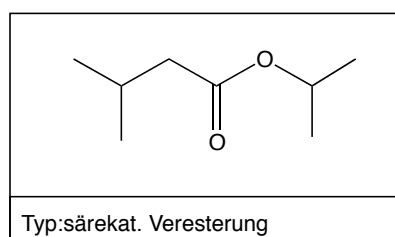
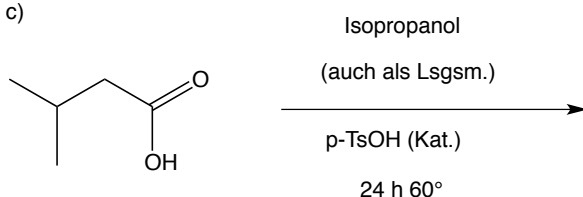
2 Stereoisomere



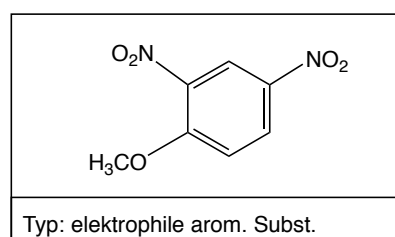
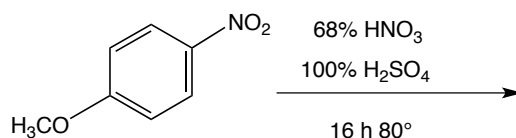
b)



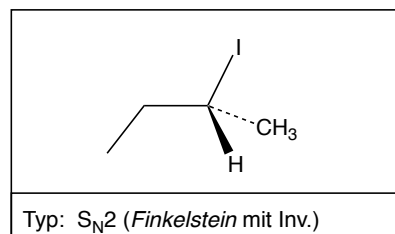
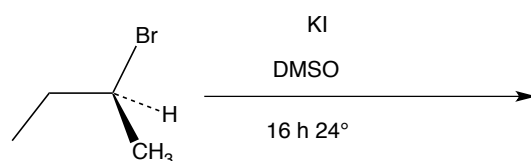
c)



d)



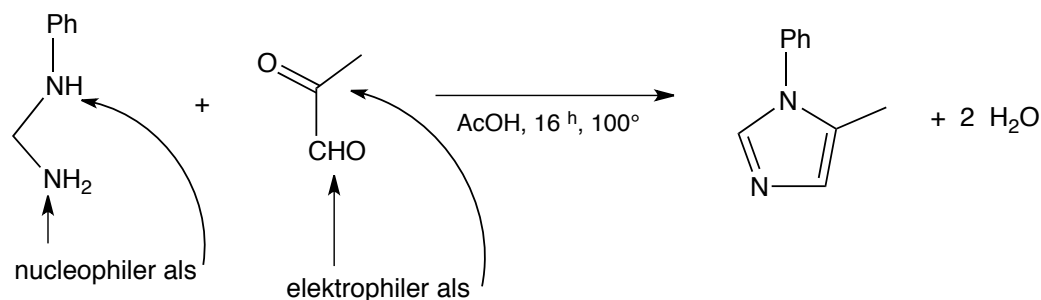
e)



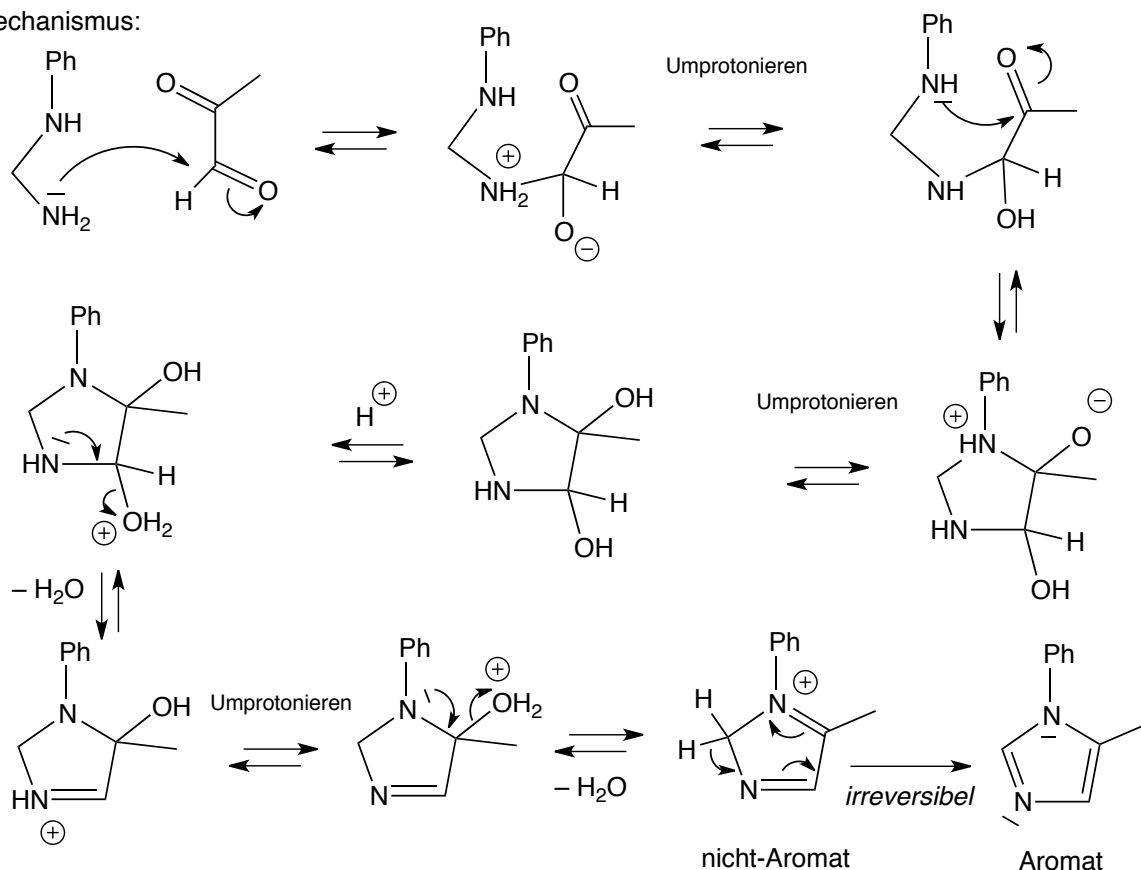
Punkte Aufgabe 7

**8. Aufgabe** ( $a=8$  Pkt,  $b=2$  Pkt; total 10 Pkt)

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!



Mechanismus:



alle Schritte reversibel, bis auf den letzten

b) Ist der neugebildete Heterocyclus aromatisch? ja: ☒ nein: ☐

Begründung:

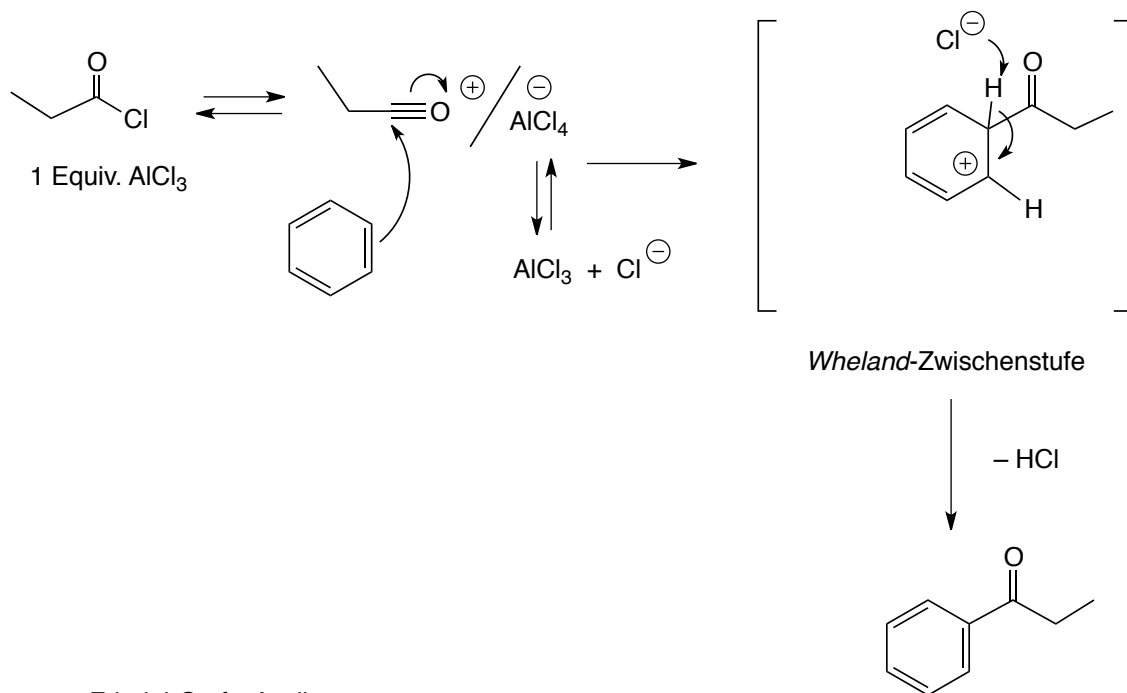
Falls beide Heteroatome  $sp^2$ -hybridisiert: Hückel-Bedingungen erfüllt

Im  $\pi$ -System befinden sich 6  $p_z$ -Elektronen:  $(4n + 2)$ , d. h. es handelt sich um *Hückel*-Aromat

( das lone-pair am "unteren" N befindet sich in der zum  $\pi$ -System orthogonalen Substituentenebene und zählen nicht für *Hückel*-Regel)

**9. Aufgabe (a=6 Pkt,b=2x2 Pkt; total 10Pkt)**

a) Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für folgende Umsetzung!

Antwort: *Friedel-Crafts-Acylierung*b) Wie lautet die moderne Fassung der Regel von *Markownikow*? Geben Sie ein Anwendungsbeispiel !

Regel: Ein Elektrophil lagert sich so an eine asymmetrische Doppelbindung an, dass das stabilere Carbenium entsteht.

Anwendungsbeispiel:

