

Nachname:

Vorname:

Legi-Nr.:

Studiengang:

Biol ☐

Pharm ☐

HST ☐

Basisprüfung Sommer 2015

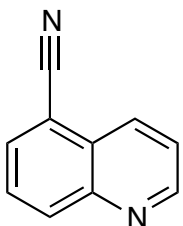
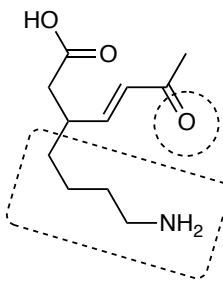
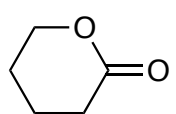
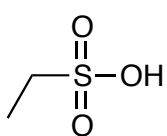
Organische Chemie I & II

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!*

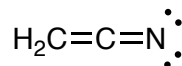
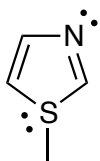
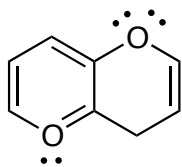
Teil OC I	Pkte (max)	Pkte	Teil OC II	Pkte (max)	Pkte
Aufgabe 1	7		Aufgabe 7	5	
Aufgabe 2	4.5		Aufgabe 8	23	
Aufgabe 3	10.5		Aufgabe 9	9	
Aufgabe 4	5.5				
Aufgabe 5	5				
Aufgabe 6	4.5				
Pkte OC I	37		Pkte OC II	37	
Punkte OC = Pkte OC I + Pkte OC II					
Note OC					

Aufgabe 1 (7 Punkte)

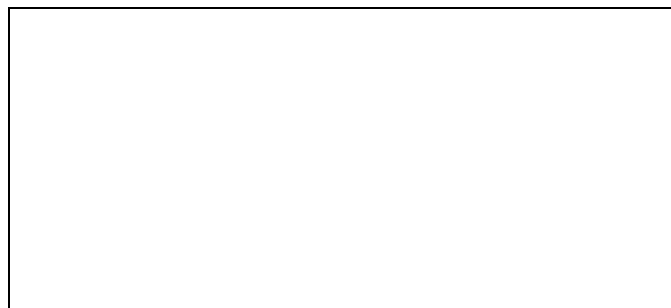
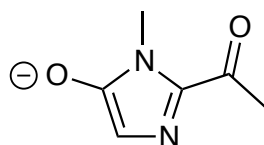
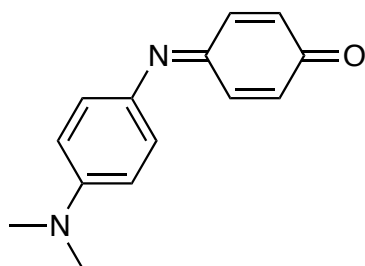
	<p>a1) Benennen Sie den Heterocyclus der links gezeigten Verbindung.</p> <p>a2) Wie lautet das <u>Suffix</u> des Gesamtnamens (→ ranghöchste funkt. Gr.)?</p> <p>a3) Wie lautet der Name des entspr. stickstofffreien <u>Ringgerüsts</u> (Ersatz von N durch CH)?</p>	
	<p>b1) Wie lautet der Name des Verbindungsstamms?</p> <p>b2) Wie lautet der Präfixname des eingekreisten 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):</p> <p>☞ (R)-1-(Cyclopent-2-en-1-yl)-2-phenylethan-1,2-dion</p>		
<p>d) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):</p> <p>☞ (Z)-3-Methoxybut-2-ensäurebenzylester</p>		
<p>e) Zu welchen Substanzklassen gehören folgende Verbindungen?</p>  <p>.....</p>	 <p>.....</p>	
<p>Punkte Aufgabe 1</p>		

Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

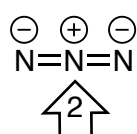
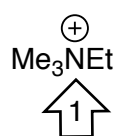
a) Tragen Sie die fehlenden Formalladungen in die folgenden *Lewis*-Formeln ein:



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.)

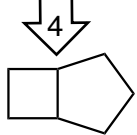
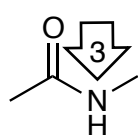


Hybridisierung

Bindungsgeometrie

1 _____

2 _____

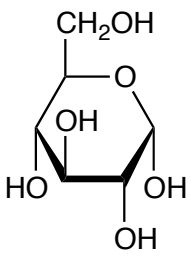
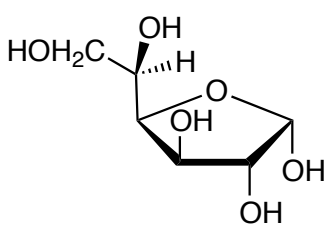
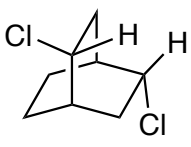
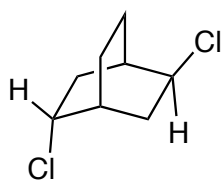

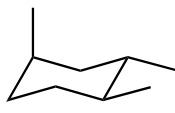
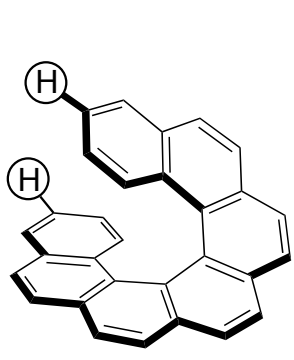
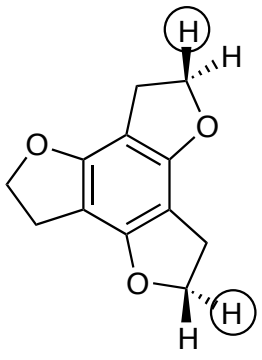
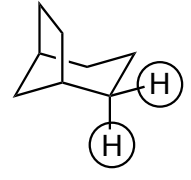


3 _____

4 _____

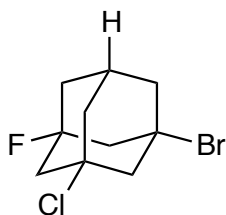
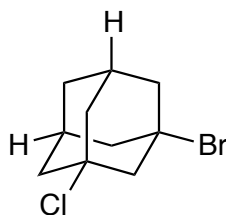
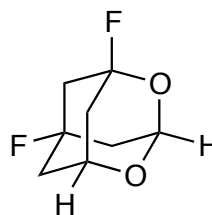
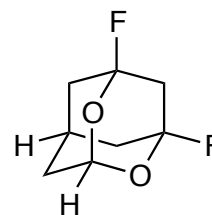
Punkte Aufgabe 2

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="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div> <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="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div> <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>a3)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div> <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 style="text-align: center;">nur die gezeigten Sesselformen betrachten</p>	
<p>b) Welche Topizitätsbeziehung besteht jeweils zwischen den eingekreisten Atomen folgender Moleküle?</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)?

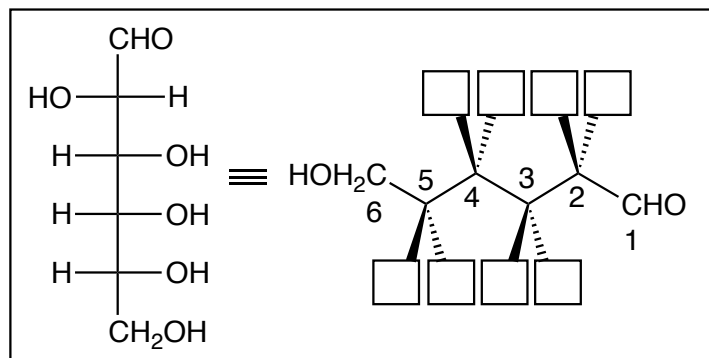
Moleküle **a** und **b** sind

- ☐ Enantiomere
☐ Diastereoisomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ keine Isomere

Moleküle **c** und **d** sind

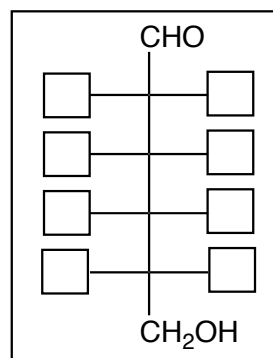
- ☐ Enantiomere
☐ Diastereoisomere
☐ Konstitutionsisomere
☐ keine Isomere

d) Die *Fischer*-Projektion einer Altrose ist links angegeben.



Altrose

Keilstrich-Formel



Enantiomer

d1) Handelt es sich dabei um D- oder L-Altrose (bitte ankreuzen)? ☐ D ☐ L

d2) Zeichnen Sie das in der *Fischer*-Projektion vorgegebene Molekül als Keilstrich-Formel (Substituenten in Kästchen ergänzen).

d3) Zeichnen Sie das Enantiomer der links abgebildeten Altrose, indem Sie die *Fischer*-Projektion rechts ergänzen.

d4) Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration der stereogenen Zentren C(2) und C(4) der oben links abgebildeten Altrose mit CIP-Deskriptoren (bitte ankreuzen).

C(2): ☐ R ☐ SC(4): ☐ R ☐ S

d5) Ersetzen Sie in einem Gedankenexperiment bei der Altrose die CHO-Gruppe durch H. Wieviele Stereoisomere mit der resultierenden Konstitution sind denkbar? Antwort: Stück.

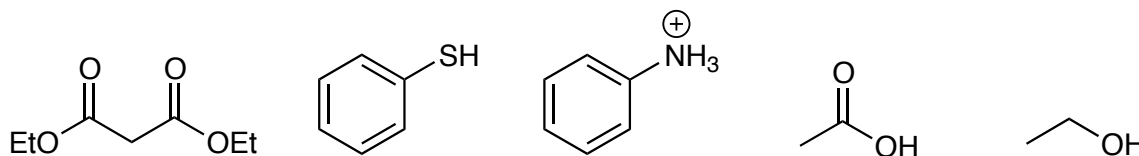
Wieviele davon sind chiral?

Antwort: Stück.

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 acide 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 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)	<chem>CCO</chem> <input style="width: 40px; height: 20px;" type="checkbox"/>	<chem>CCS</chem> <input style="width: 40px; height: 20px;" type="checkbox"/>	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="checkbox"/>
b2)	<chem>CC(C)(C)O</chem> <input style="width: 40px; height: 20px;" type="checkbox"/>	<chem>CO</chem> <input style="width: 40px; height: 20px;" type="checkbox"/>	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="checkbox"/>
b3)	<chem>ClCC(=O)O</chem> <input style="width: 40px; height: 20px;" type="checkbox"/>	<chem>CC(C)C(=O)O</chem> <input style="width: 40px; height: 20px;" type="checkbox"/>	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="checkbox"/>

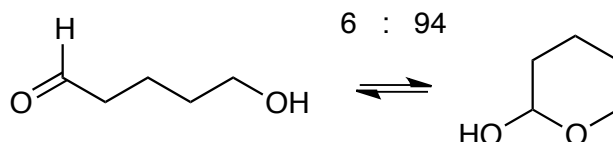
Punkte Aufgabe 4

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?

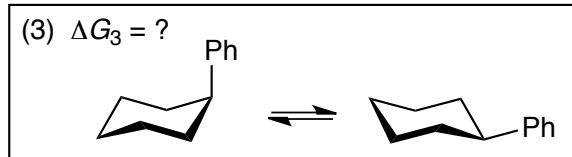
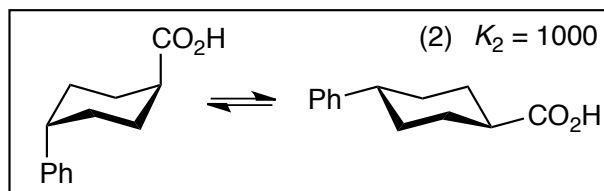
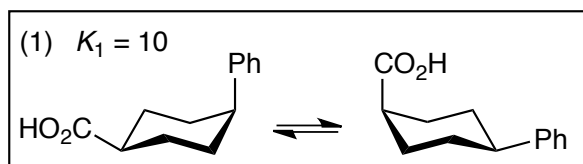
Da Sie keinen Taschenrechner benutzen dürfen, darf das Ergebnis für a) ein Ausdruck sein, der neben Zahlen auch mathematische Operatoren enthält.



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

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

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



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

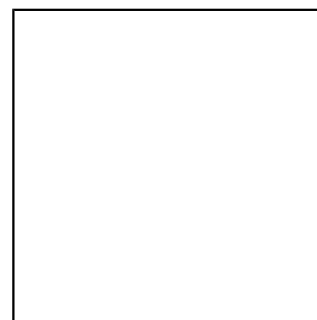
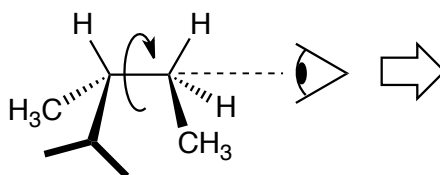
Antwort: Ph ☐ CO_2H ☐

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

Punkte Aufgabe 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 angedeutete Blickrichtung.



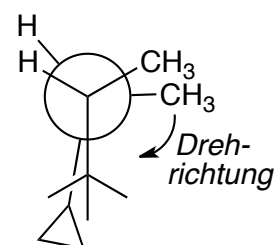
Newman-Projektion der energetisch tiefstliegenden Konformation

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

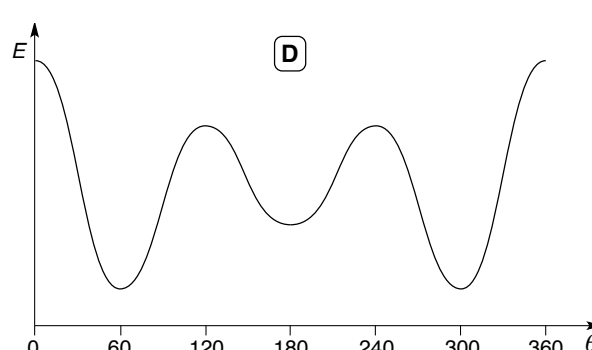
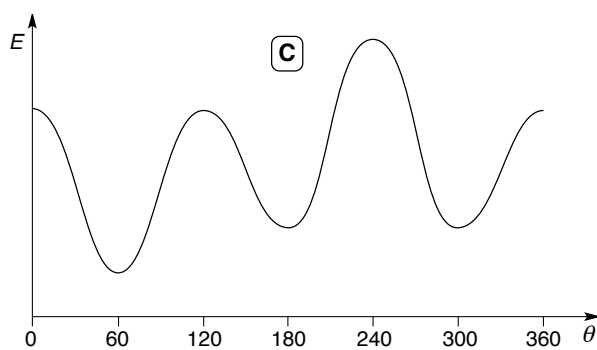
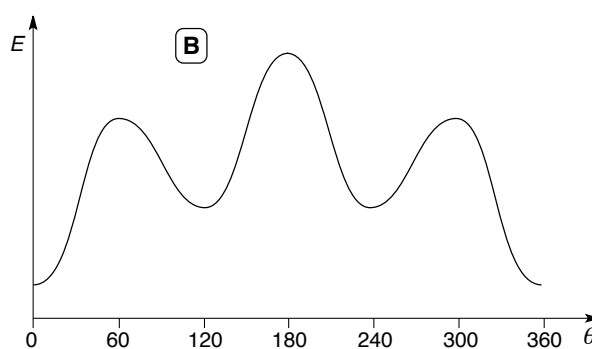
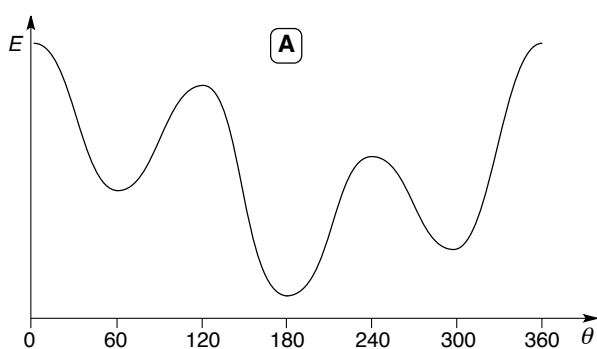
Antwort: das korrekte Energieprofil ist

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

Konformere:



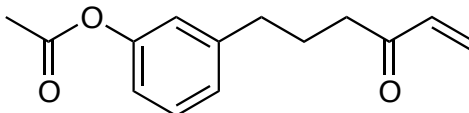
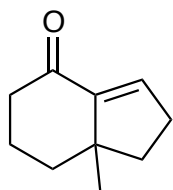
entspricht $\theta = 0^\circ$:
Ausgangspunkt der
Drehung im
Energieprofil



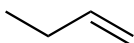
Punkte Aufgabe 6

Aufgabe 7 (5 Punkte)

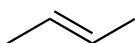
a) Welche Protonen der folgenden Verbindungen werden beim Behandeln mit D_2O/OD^- schnell gegen Deuteronen ($= D = {}^2H$) ausgetauscht? Zeichnen Sie alle eingeführten Deuteronen in die vorgegebenen Formeln ein.



b) 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!

☐

oder

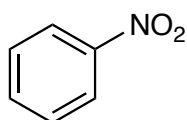
☐

oder

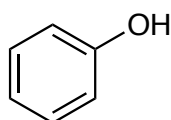
☐

Begründung:

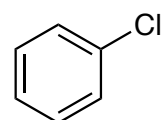
c) Betrachten Sie die Nitrierung (S_EAr) folgender Substrate. Welches reagiert am langsamsten (bitte ankreuzen)? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!

☐

oder

☐

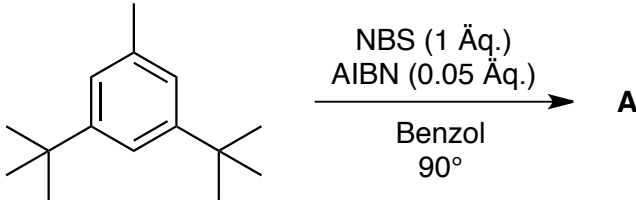
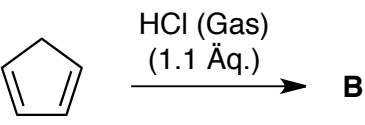
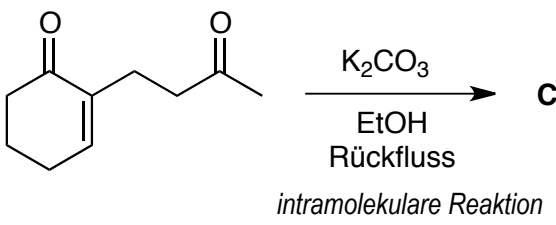
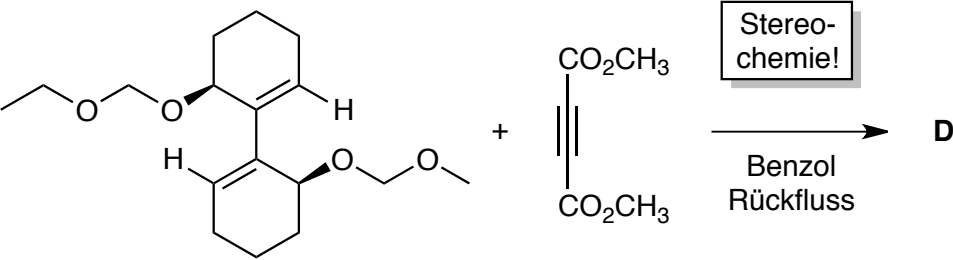
oder

☐

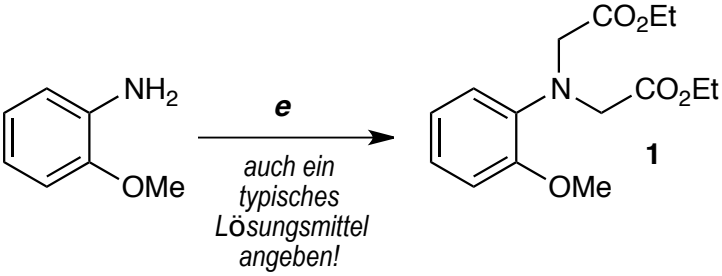
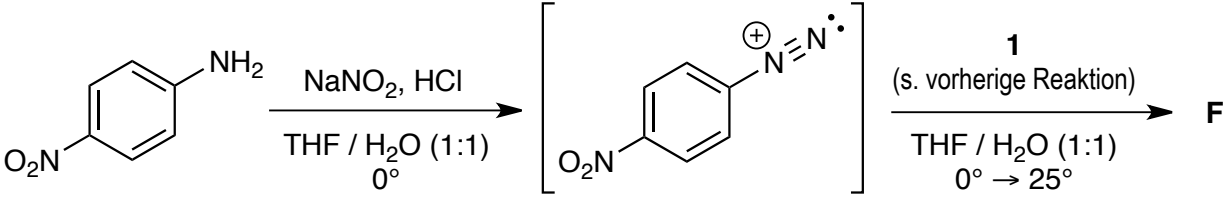
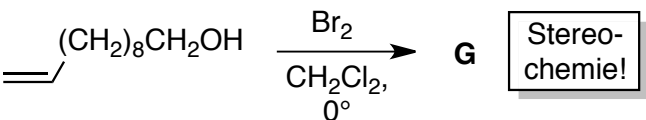
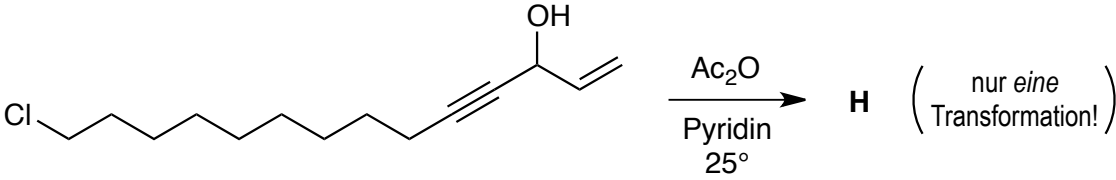
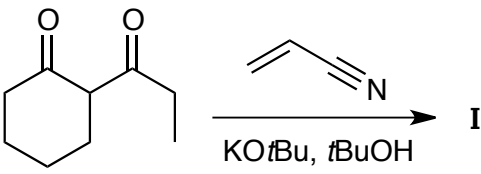
Begründung:

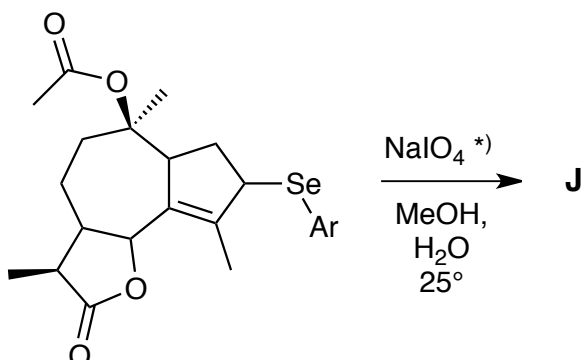
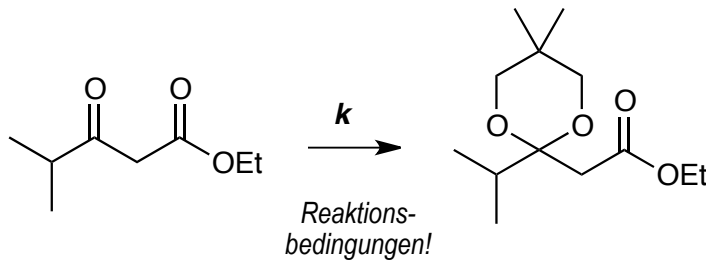
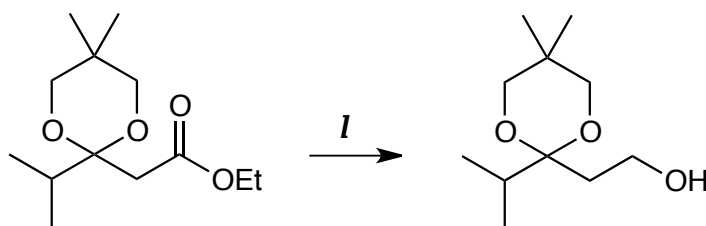
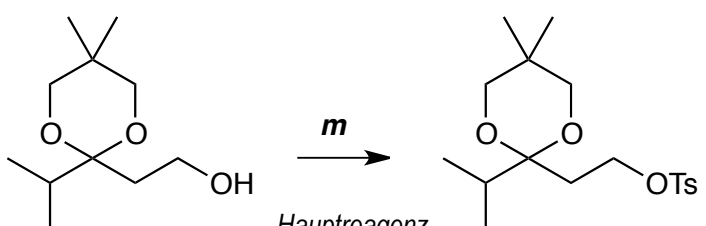
Punkte Aufgabe 7

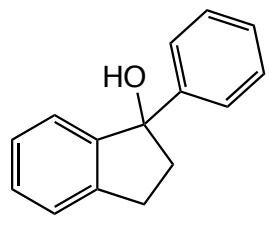
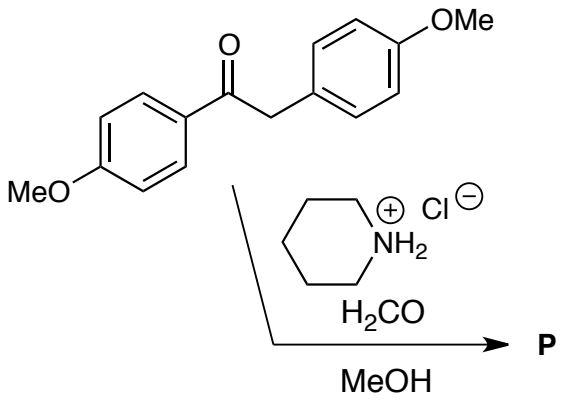
Aufgabe 8 (23 Punkte, d. h. ≈ 1.5 Punkte pro ergänzte Lücke)

<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. 	---
<div style="text-align: center;">  <p>NBS (1 Äq.) AIBN (0.05 Äq.) Benzol 90°</p> <p>A</p> </div> <p>NBS = <i>N</i>-Bromsuccinimid; AIBN = Azobis(isobutyronitril) (N.b. Umsetzung erfolgt nur an der reaktivsten Position)</p>	i)
<div style="text-align: center;">  <p>HCl (Gas) (1.1 Äq.)</p> <p>B</p> </div>	ii)
<div style="text-align: center;">  <p>K_2CO_3 EtOH Rückfluss <i>intramolekulare Reaktion</i></p> <p>C</p> </div>	iii)
<div style="text-align: center;">  <p>Stereo- chemie!</p> <p>CO_2CH_3 \equiv CO_2CH_3 Benzol Rückfluss</p> <p>D</p> </div>	iv)

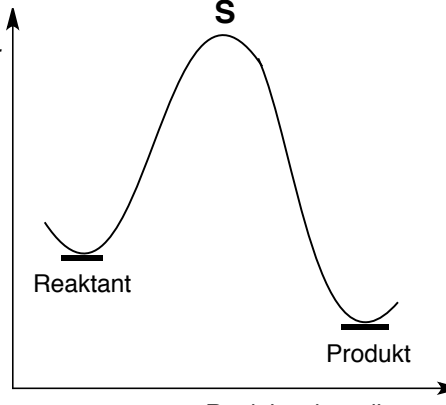
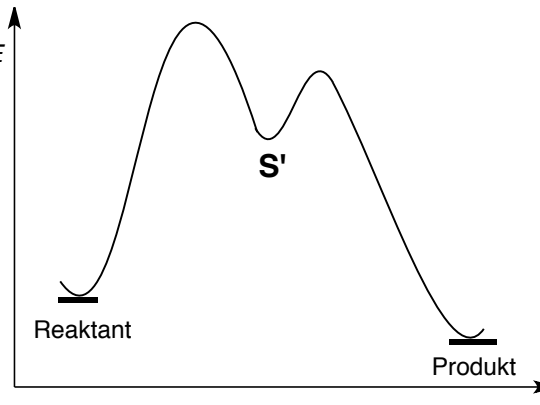
Aufgabe 8 (Fortsetzung)

 <p>Reaction of 2-methoxyaniline with ethyl carbamate (CO_2Et) to form compound 1. The reaction is catalyzed by e. The solvent is also a typical one, which should be specified.</p>	v)
 <p>Reaction of 4-nitroaniline with NaNO_2 and HCl in $\text{THF} / \text{H}_2\text{O}$ (1:1) at 0° to form a diazonium salt intermediate. This intermediate then reacts with compound 1 (from the previous reaction) in $\text{THF} / \text{H}_2\text{O}$ (1:1) from 0° to 25° to form compound F.</p>	vi)
 <p>Reaction of 1-octen-8-ol with Br_2 in CH_2Cl_2 at 0° to form compound G. Stereochemistry is important!</p>	vii)
 <p>Reaction of 1-chloro-8-((2-hydroxyprop-1-en-1-yl)ethynyl)octane with Ac_2O and Pyridine at 25° to form compound H. Only one transformation is allowed.</p>	viii)
 <p>Reaction of 2-ethylcyclohexanone with 3-butenitrile ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$) in the presence of KO^tBu and $^t\text{BuOH}$ to form compound I.</p>	ix)

 <p>*) - Das Oxidationsmittel NaIO_4 wirkt hier analog zu H_2O_2 (vgl. entspr. Vorlesungsbeispiel). - Ar = Aryl = aromatischer Rest. - Es wird ein Zwischenprodukt durchlaufen, aber es reicht, wenn Sie das Endprodukt angeben. - Sie brauchen die Stereochemie hier nicht zu berücksichtigen.</p>	x)
 <p>Reaktionsbedingungen!</p>	xi)
	xii)
 <p>Hauptreagenz im Detail zeichnen (nicht abkürzen)!</p>	xiii)

<p>N $\xrightarrow[\text{Et}_2\text{O}]{\text{Mg}}$ Grignard-Reagenz (muss nicht gezeichnet werden) $\xrightarrow[\text{Et}_2\text{O}]{\text{O}}$</p> 	xiv)
	xv)
Punkte Aufgabe 8	

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-Reaktion; Profil B beschreibt eine-Reaktion</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="159 1456 638 1948"> <p>Reaktionsprofil A</p>  </div> <div data-bbox="750 1456 1324 1948"> <p>Reaktionsprofil B</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 [sterische Darstell.] achten).</p>	
---	--

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):

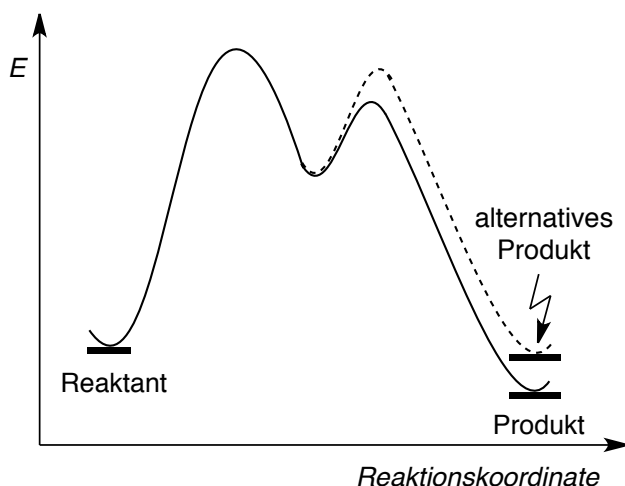
- Eine idealtypische S_N1 erfolgt unter ☐ Inversion ☐ Retention ☐ Racemisierung
- Eine idealtypische S_N2 erfolgt unter ☐ Inversion ☐ Retention ☐ Racemisierung

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