

Nachname:	
Vorname:	
Legi-Nr.:	
Studiengang:	<div style="text-align: right;"> Biol <input type="checkbox"/></div> <div style="text-align: right;"> Pharm <input type="checkbox"/></div> <div style="text-align: right;"> HST <input type="checkbox"/></div>

Basisprüfung Sommer 2014

Organische Chemie I & II

für die Studiengänge

Biologie

Pharmazeutische Wissenschaften

Gesundheitswissenschaften und Technologie

Prüfungsdauer: 2 Stunden

Alle Aufgaben sind zu lösen!

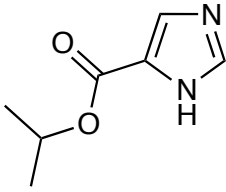
Unleserliche oder mehrdeutige Texte und Zeichnungen werden nicht bewertet!

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

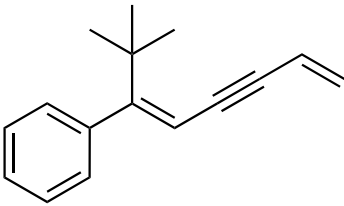
Teil OC I	Pkte (max 37)		Teil OC II	Pkte (max 37)
Aufgabe 1			Aufgabe 7	
Aufgabe 2			Aufgabe 8	
Aufgabe 3			Aufgabe 9	
Aufgabe 4				
Aufgabe 5				
Aufgabe 6				
Punkte OC I			Punkte OC II	
Punkte OC = Pkte OC I + Pkte OC II				
Note OC				

Aufgabe 1 (7 Punkte)

a) Benennen Sie folgende Verbindung nach IUPAC (ggf. inklusive stereochemischer Deskriptoren):



b) Benennen Sie folgende Verbindung nach IUPAC (ggf. inklusive stereochemischer Deskriptoren):



c) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):

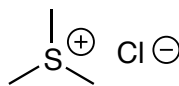
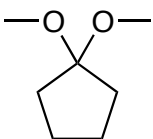
(1*R*)-4,4-Dibenzyl-3-oxo-5-iminocyclohexanecarbonitril

d) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):



2-Amino-6-(cyclopent-3-en-1-yl)pyrimidin-4-thiol

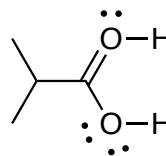
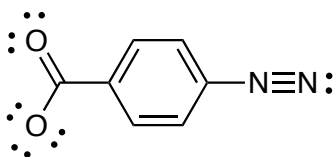
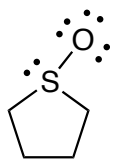
e) Zu welchen Substanzklassen gehören folgende Verbindungen?



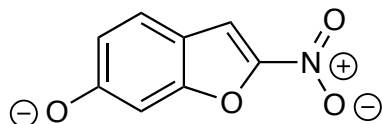
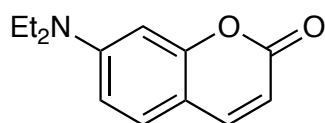
Punkte Aufgabe 1

Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

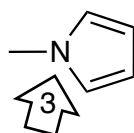
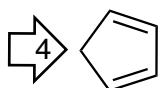
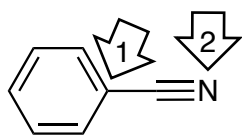
a) Tragen Sie die fehlenden Formalladungen in die folgenden *Lewis*-Formeln ein:



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



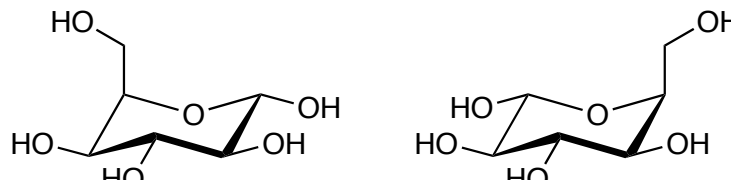
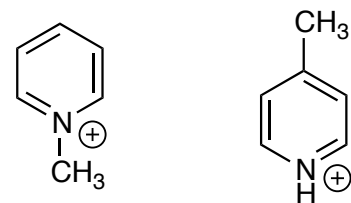
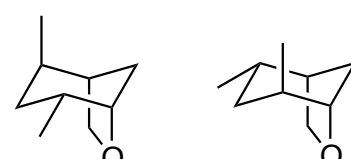
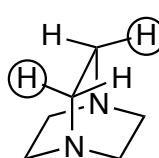
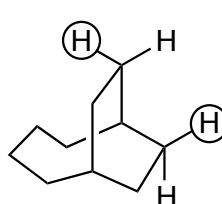
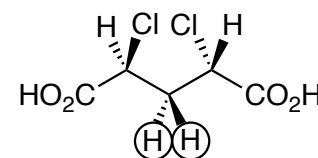
c) Geben Sie Hybridisierung und Bindungsgeometrie an den nummerierten Atomen an.
(Es reicht *ein* Ausdruck, der die Hybridisierung insgesamt beschreibt – die Anzahl der einzelnen Orbitale müssen Sie nicht angeben.)



	Hybridisierung	Bindungsgeometrie
1	_____	_____
2	_____	_____
3	_____	_____
4	_____	_____

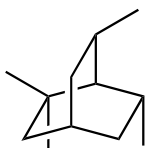
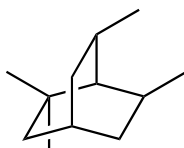
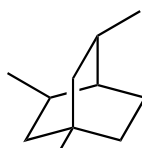
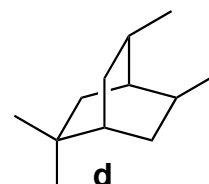
Punkte Aufgabe 2

Aufgabe 3 (11 Punkte)

<p>a) Liegt bei den folgenden Struktur-Paaren Isomerie vor? In welcher Beziehung stehen die beiden Strukturen jeweils zueinander (bitte ankreuzen)?</p>	---
<p>α)</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>β)</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>γ)</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 Topozitätsbeziehung 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)?

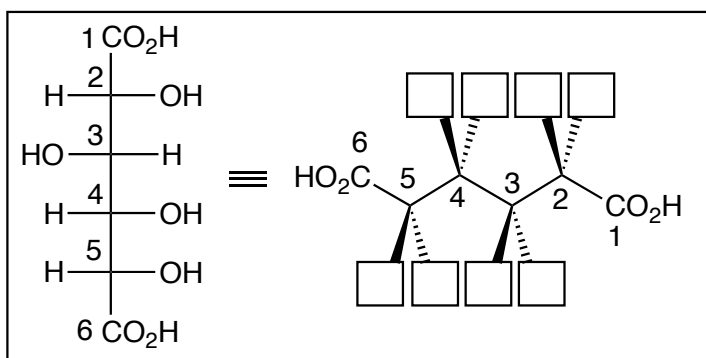
Moleküle **a** und **b** sind

- ☐ Enantiomere
☐ Diastereoisomere
☐ identisch
☐ Konstitutionsisomere

Moleküle **b** und **d** sind

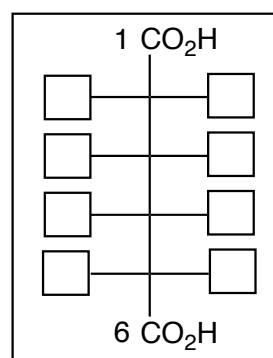
- ☐ Enantiomere
☐ Diastereoisomere
☐ identisch
☐ Konstitutionsisomere

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



Glucarsäure

Keilstrich-Formel



Enantiomer

α) Handelt es sich dabei um D- oder L-Glucarsäure (bitte ankreuzen)? ☐ D ☐ L

β) Zeichnen Sie das in der *Fischer-Projektion* vorgegebene Molekül als Keilstrich-Formel (Substituenten in Kästchen ergänzen, bitte Nummerierung der C-Atome beachten!).

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

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

C(2): ☐ R ☐ SC(4): ☐ R ☐ S

ε) Mit Hilfe eines Bakteriums kann man die OH-Gruppe am C(2) der Glucarsäure zur Carbonylgruppe oxidieren. Wieviele Stereoisomere mit der Konstitution der erhaltenen Trihydroxy-oxo-dicarbonsäure sind denkbar? Antwort: Stück.

Wie viele Enantiomerenpaare gibt es darunter? Antwort: Stück.

Punkte Aufgabe 3

Aufgabe 4 (6.5 Punkte)

a) Geben Sie den pK_a -Wert folgender Säuren an (auf ± 1 pK -Einheit genau; Skala für wässrige Lösung). Falls eine Verbindung mehrere acide Protonentypen enthält, beziehen Sie sich auf die sauersten (pK_a^1).

Et—SH	Ph—NH ₃ ⁺	Ph—OH		
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

- b) • Welche der beiden unter α - δ 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.

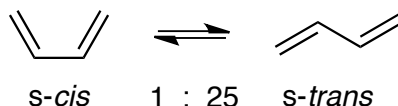
	Säure 1	Säure 2	Wichtigster Effekt
α)			entspr. Nummer eintragen
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
β)			
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
γ)			
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
δ)			
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Punkte Aufgabe 4

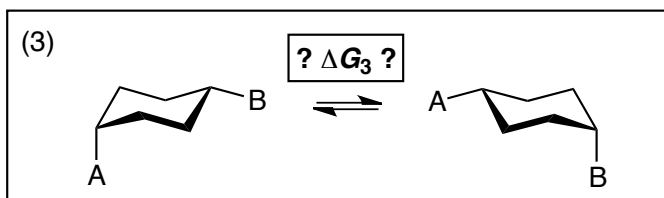
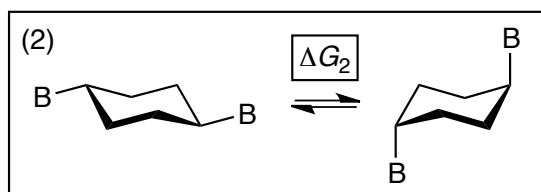
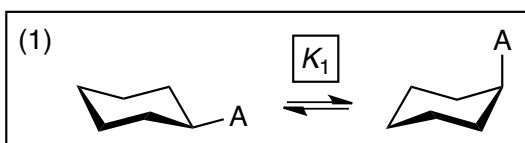
Aufgabe 5 (4 Punkte)

Aufgaben a und b werden nur unter Angabe des Lösungswegs und der verwendeten Formeln gewertet.

- a) Im folgenden Gleichgewicht beträgt das Verhältnis s-cis-Buta-1,3-dien : s-trans-Buta-1,3-dien bei Raumtemperatur (25 °C) rund 1 : 25. Berechnen Sie ΔG für das angeschriebene Gleichgewicht näherungsweise (G = freie Enthalpie). Da Sie keinen Taschenrechner benutzen dürfen, darf das Ergebnis ein Ausdruck sein, der neben Zahlen auch mathematische Operatoren enthält. Vergessen Sie nicht, eine Einheit anzugeben!



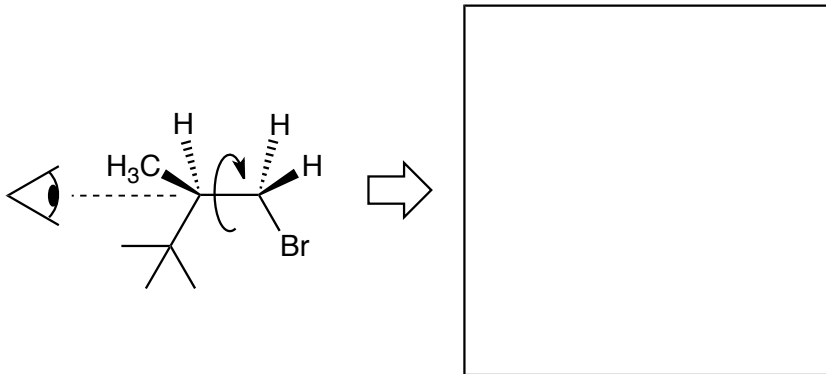
- b) Betrachten Sie die folgenden Konformerengleichgewichte (1) – (3). Angenommen, Sie kennen aus Experimenten die Grössen K_1 und ΔG_2 (s. Zeichnung). Wie können Sie anhand dieser Grössen die Änderung der freien Enthalpie für das dritte Gleichgewicht (ΔG_3) näherungsweise ausdrücken? (Es ist kein Zahlenwert, sondern ein formelartiger Ausdruck als Ergebnis verlangt).



Lösungsweg:

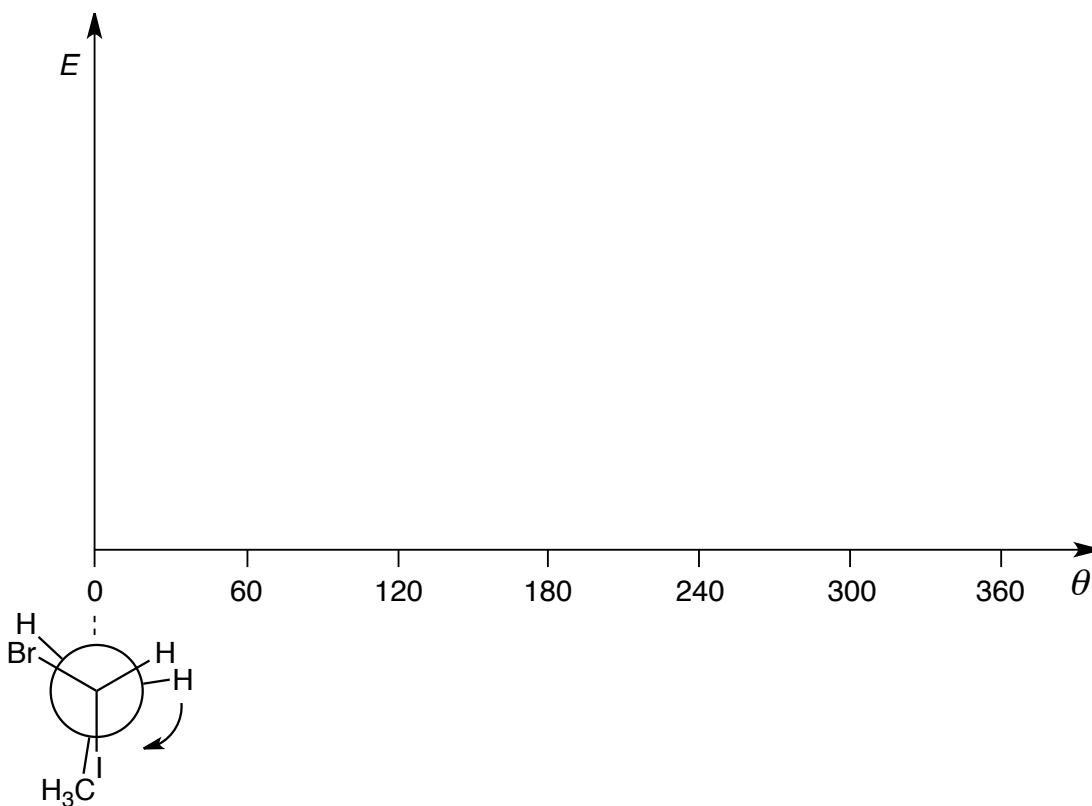
Aufgabe 6 (4 Punkte)

- a) Zeichnen Sie von dem unten 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

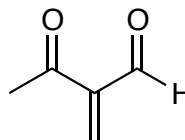
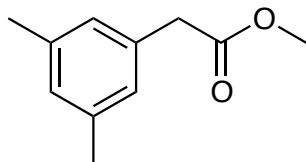
- b) Erstellen Sie ein qualitatives Energieprofil $E(\theta)$ der Rotation um die zentrale Bindung des unten gezeigten Moleküls [θ = Torsionswinkel; relative energetische Lage der Konformere muss stimmen]. Zeichnen Sie die Konformere als *Newman-Projektionen* und lokalisieren Sie diese im Energieprofil.



Punkte Aufgabe 6

Aufgabe 7 (5 Punkte)

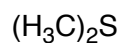
a) Welche Protonen der folgenden Verbindungen werden beim Behandeln mit D_2O/OD^- schnell gegen Deuteronen ($= D = {}^2H$) ausgetauscht? Zeichnen Sie alle eingeführten Deuteronen in die vorgegebenen Formeln ein.



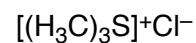
b) Welche der folgenden drei Schwefelverbindungen reagiert am schnellsten mit H_3CBr nach S_N2 (bitte ankreuzen)? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!

☐

oder

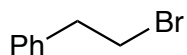
☐

oder

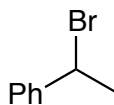
☐

Begründung:

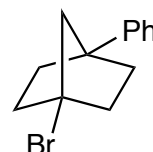
c) Welches der folgenden Bromide eliminiert am schnellsten HBr nach $E1$? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!

☐

oder

☐

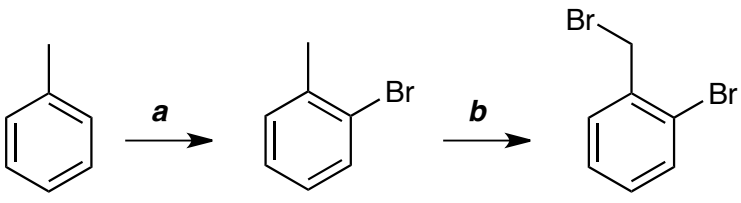
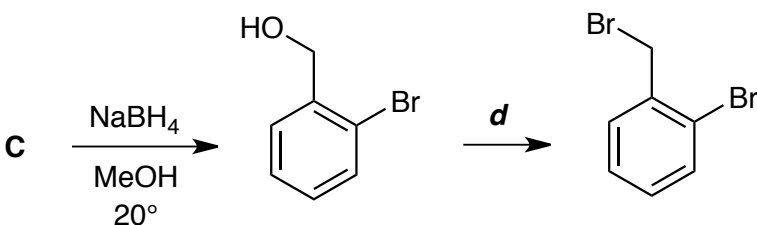
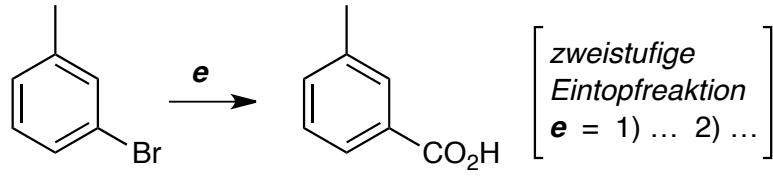
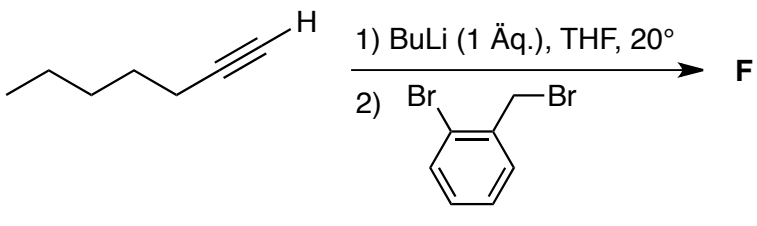
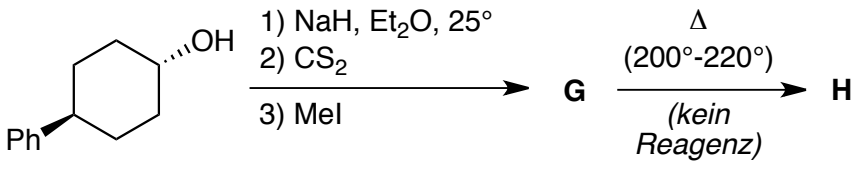
oder

☐

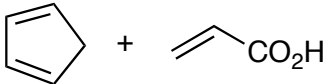
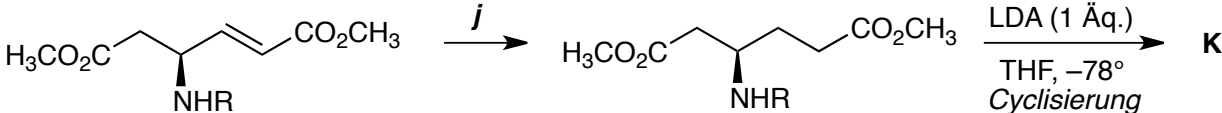
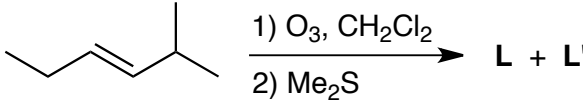
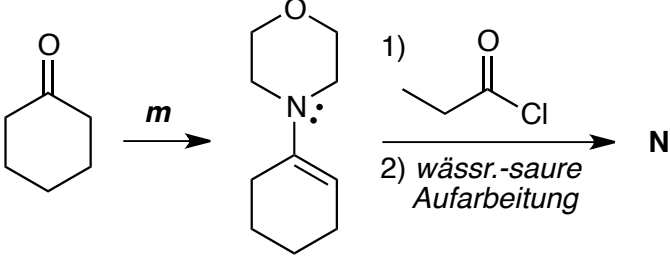
Begründung:

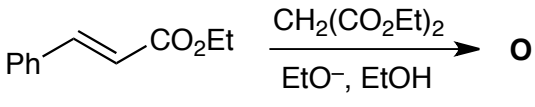
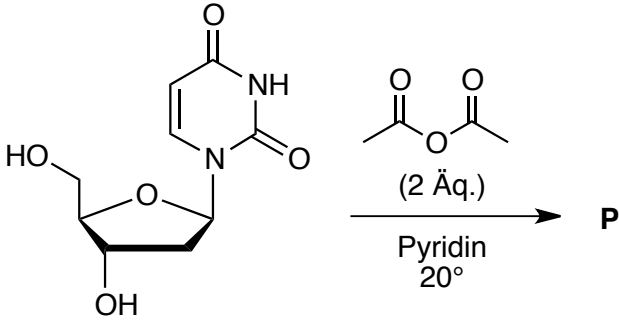
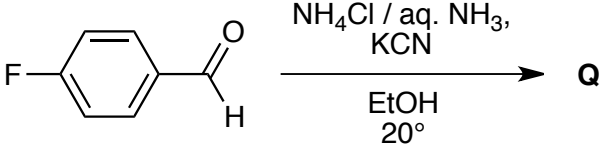
Punkte Aufgabe 7

Aufgabe 8 (25.5 Punkte)

<ul style="list-style-type: none"> Ergänzen Sie folgende Syntheschemata mit den jeweils fehlenden Reaktanten, Hauptprodukten, Zwischenprodukten, Reagenzien und relevanten Reaktionsbedingungen. Bei Fehlen spezifischer Angaben wird jeweils die übliche Aufarbeitung vorausgesetzt. Beachten Sie ggf. auch die <u>Stereochemie</u>! Zeichnen Sie bei stereoisomeren Produkten alle gebildeten Stereoisomere. 	---
	i)
	ii)
	iii)
	iv)
 <p>Formulieren Sie die Umwandlung G → H mechanistisch (Elektronenverschiebungspfeile)!</p>	v)

Aufgabe 8 (Fortsetzung)

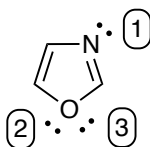
 <p>Geben Sie alle möglichen Produkt-Isomere an!</p>	vi)
 <p>Bei dieser Aufgabe brauchen Sie die Stereochemie NICHT zu berücksichtigen; LDA = LiN^iPr_2; R = Schutzgruppe \rightarrow keine Reaktion am N!</p>	vii)
	viii)
	ix)

 <p>Reaction scheme for x): Ethyl cinnamate ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$) reacts with diethyl malonate ($\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$) in the presence of EtO^- and EtOH to form product O.</p>	x)
 <p>Reaction scheme for xi): A ribose derivative (a furanose ring with a $\text{HO}-\text{CH}_2$ group at C4 and a OH group at C2) reacts with two equivalents of acetic anhydride ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) in pyridine at 20° to form product P.</p>	xi)
 <p>Reaction scheme for xii): 4-fluorobenzaldehyde ($\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$) reacts with NH_4Cl / aq. NH_3, KCN in EtOH at 20° to form product Q.</p>	xii)
Punkte Aufgabe 8	

Fortsetzung (Aufgabe 9) auf der nächsten Seite.

Aufgabe 9 (6.5 Punkte)**Aromatizität und elektrophile Substitution am Aromaten.**

a) Geben Sie an, ob es sich bei folgendem Molekül um einen Aromaten handelt oder nicht. In welchem Typ von Orbital befinden sich jeweils die drei eingezeichneten einsamen Elektronenpaare (EEP). (Bitte ankreuzen bzw. Text ergänzen).



Bei der obigen Struktur handelt es sich um einen Aromaten: Ja ☐ ☐ Nein

EEP 1 befindet sich in einem-Orbital. Es ist Bestandteil des konjugierten π -Systems: Ja ☐ ☐ Nein

EEP 2 befindet sich in einem-Orbital. Es ist Bestandteil des konjugierten π -Systems: Ja ☐ ☐ Nein

EEP 3 befindet sich in einem-Orbital. Es ist Bestandteil des konjugierten π -Systems: Ja ☐ ☐ Nein

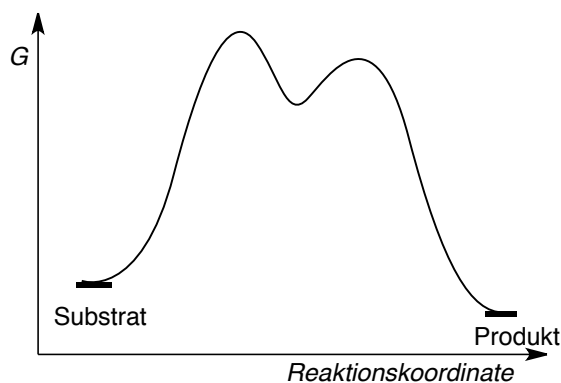
b) **Zweitsubstitution am Aromaten.** Betrachten Sie die Bromierung von Methoxybenzol (PhOMe) mit Br_2/Fe . Geben Sie das Hauptprodukt der Reaktion an (Strukturformel):

c) Ergänzen Sie das nebenstehende Reaktionsprofil für diese Umsetzung, indem Sie ...

1. Maxima und dazwischenliegendes Minimum benennen (im Diagramm markieren & beschriften);
 2. diejenige Grösse einzeichnen und benennen (Terminus & Symbol), die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.
- Welcher Schritt ist massgebend für die Bildung des Hauptprodukt-Regioisomers?

Antwort (bitte ankreuzen): produktbestimmend ist

Schritt 1 ☐ Schritt 2 ☐



d) Verdeutlichen Sie die bevorzugte Bildung des von Ihnen oben vorgeschlagenen Hauptprodukt-Regioisomers anhand einer ausschlaggebenden Grenzstruktur, die sich für das lokale Minimum im gezeigten Reaktionsprofil formulieren lässt. Fügen Sie *einen* Satz der Erläuterung hinzu.

Punkte Aufgabe 9