

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 Winter 2014

Organische Chemie I & II

für die Studiengänge
Biologie (Biologische Richtung)
Pharmazeutische Wissenschaften
Gesundheitswissenschaften und -technologie
Prüfungsdauer: 2 Stunden

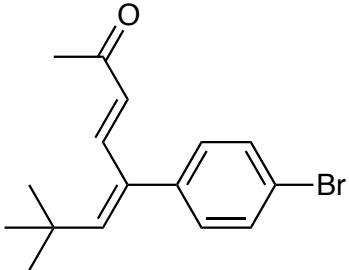
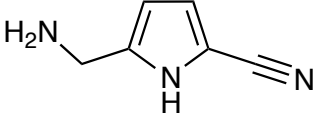
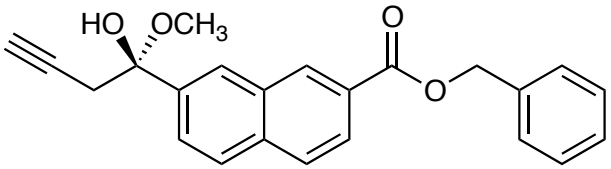
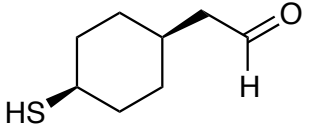
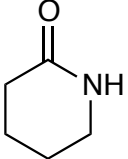
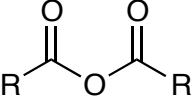
Alle Aufgaben sind zu lösen!

Unleserliche oder mehrdeutige Texte und Zeichnungen werden nicht bewertet!

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

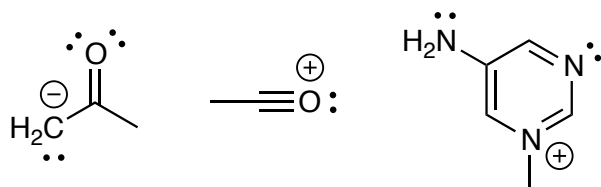
Teil OC I	Pkte (max 37)		Teil OC II	Pkte (max 37)
Aufgabe 1	7		Aufgabe 7	5
Aufgabe 2	4.5		Aufgabe 8	25.5
Aufgabe 3	11		Aufgabe 9	6.5
Aufgabe 4	6.5			
Aufgabe 5	4			
Aufgabe 6	4			
Punkte OC I	37		Punkte OC II	37
Punkte OC = Pkte OC I + Pkte OC II				
Note OC				

Aufgabe 1 (7 Punkte)

<p>a) Benennen Sie folgende Verbindung nach IUPAC (ggf. inklusive stereochemischer Deskriptoren):</p>  <p>(3E,5E)-5-(4-Bromphenyl)-7,7-dimethylocta-3,5-dien-2-on</p>	1.5
<p>b) Benennen Sie folgende Verbindung nach IUPAC (ggf. inklusive stereochemischer Deskriptoren):</p>  <p>5-(Aminomethyl)pyrrol-2-carbonitril 5-(Aminomethyl)-1H-pyrrol-2-carbonitril</p>	1.5
<p>c) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):</p> <p>☞ (S)-7-(1-Hydroxy-1-methoxybut-3-in-1-yl)naphthalin-2-carbonsäurebenzylester</p> 	1
<p>d) Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Verbindung (wählen sie ggf. eine adäquate sterische Darstellung):</p> <p>☞ 2-(cis-4-Sulfanylcyclohexyl)ethanal</p> 	1
<p>e) Zu welchen Substanzklassen gehören folgende Verbindungen?</p>  <p>Lactam (Amid = halbe Punktzahl)</p>  <p>Carbonsäureanhydrid ("Anhydrid")</p>	2
<p style="text-align: right;">Punkte Aufgabe 1</p>	

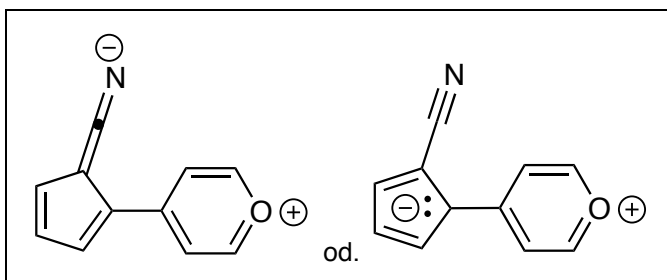
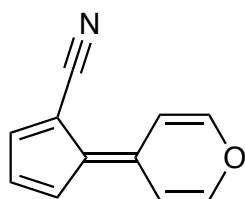
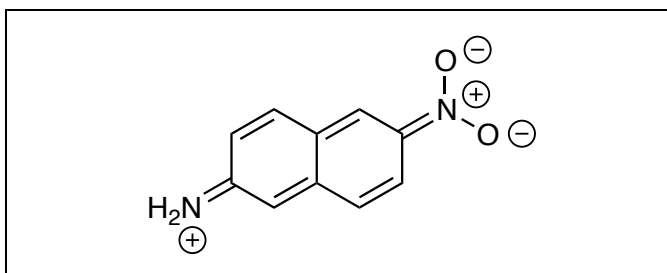
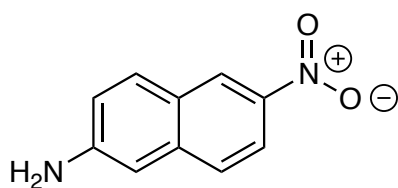
Aufgabe 2 (4.5 Punkte)

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



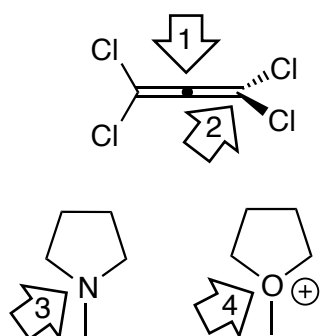
1.5

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



1

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.)

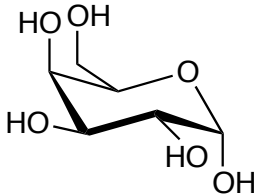
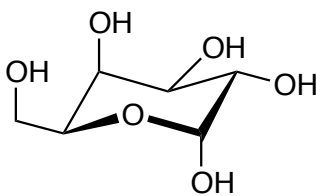
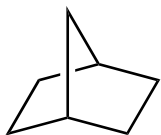
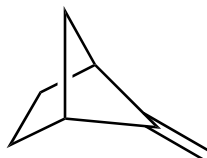
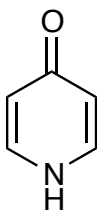
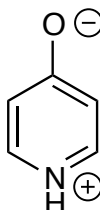
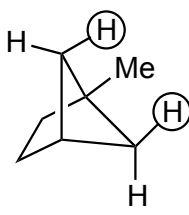
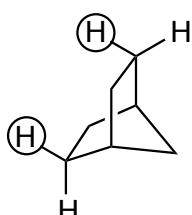
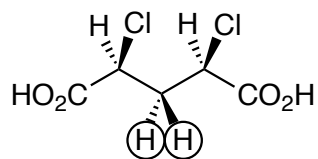


	Hybridisierung	Bindungsgeometrie
1	<u>sp</u>	<u>linear</u>
2	<u>sp²</u>	<u>trigonal planar</u>
3	<u>sp³</u>	<u>trigonal pyramidal</u>
4	<u>sp³</u>	<u>trigonal pyramidal</u>
	<u> </u>	<u> </u>

2

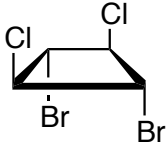
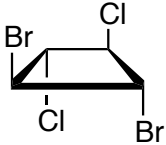
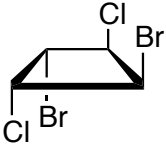
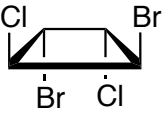
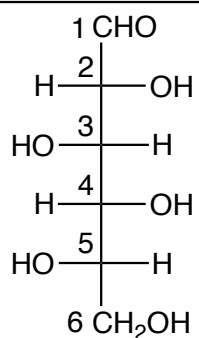
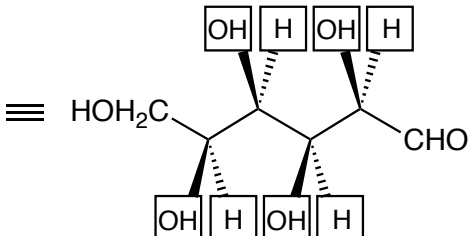
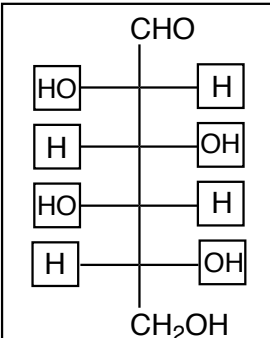
Punkte Aufgabe 2**4.5**

Aufgabe 3 (11 Punkte)

a) Liegt bei den folgenden Struktur-Paaren Isomerie vor? In welcher Beziehung stehen die beiden Strukturen jeweils zueinander (bitte ankreuzen)?			---
<p>α)</p> <div></div> <div></div>	<div><input type="checkbox"/> identisch</div> <div><input type="checkbox"/> konstitutionsisomer</div> <div><input checked="" type="checkbox"/> enantiomer</div> <div><input type="checkbox"/> diastereoisomer</div> <div><input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch</div>	0.5	
<p>β)</p> <div></div> <div></div>	<div><input type="checkbox"/> identisch</div> <div><input type="checkbox"/> konstitutionsisomer</div> <div><input type="checkbox"/> enantiomer</div> <div><input type="checkbox"/> diastereoisomer</div> <div><input checked="" type="checkbox"/> weder isomer noch identisch</div>	0.5	
<p>γ)</p> <div></div> <div></div>	<div><input checked="" type="checkbox"/> identisch</div> <div><input type="checkbox"/> konstitutionsisomer</div> <div><input type="checkbox"/> enantiomer</div> <div><input type="checkbox"/> diastereoisomer</div> <div><input type="checkbox"/> weder isomer noch identisch</div>	0.5	
b) Welche Topizitätsbeziehung besteht jeweils zwischen den eingekreisten Atomen folgender Moleküle?			
<div></div> <p>.....</p> <p>enantiotop</p>	<div></div> <p>.....</p> <p>homotop</p>	<div></div> <p>.....</p> <p>diastereotop</p>	1.5

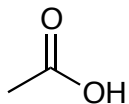
Auf der nächsten Seite fortgesetzt

Aufgabe 3 (Fortsetzung)

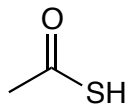
<p>c) • Welche der folgenden Moleküle a-d sind chiral (bitte ankreuzen)?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>a</p> <p>chiral: <input type="checkbox"/></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>b</p> <p><input checked="" type="checkbox"/></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>c</p> <p><input type="checkbox"/></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>d</p> <p><input type="checkbox"/></p> </div> </div>			1.5
<p>• Welche Beziehung besteht jeweils zwischen den Molekülen folgender Paare (bitte ankreuzen)?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>Moleküle a und b sind</p> <p><input type="checkbox"/> Enantiomere</p> <p><input type="checkbox"/> Diastereoisomere</p> <p><input type="checkbox"/> identisch</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Konstitutionsisomere</p> </div> <div style="width: 10%; text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 100px; height: 100px; margin: 0 auto;"></div> </div> <div style="width: 45%;"> <p>Moleküle c und d sind</p> <p><input type="checkbox"/> Enantiomere</p> <p><input type="checkbox"/> Diastereoisomere</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> identisch</p> <p><input type="checkbox"/> Konstitutionsisomere</p> </div> </div>			1
<p>d) Die <i>Fischer</i>-Projektion einer Idose ist unten angegeben.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>Idose</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Keilstrich-Formel</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Enantiomer</p> </div> </div>			
<p>α) Handelt es sich dabei um D- oder L-Idose (bitte ankreuzen)? <input type="checkbox"/> D <input checked="" type="checkbox"/> L</p>			1
<p>β) Zeichnen Sie das in der <i>Fischer</i>-Projektion vorgegebene Molekül als Keilstrichformel (Substituenten in Kästchen ergänzen).</p>			1.5
<p>γ) Zeichnen Sie das Enantiomer der links abgebildeten Idose, indem Sie die <i>Fischer</i>-Projektion rechts ergänzen.</p>			1
<p>δ) Bezeichnen Sie die absolute Konfiguration der stereogenen Zentren C(2) und C(4) der oben links abgebildeten Idose mit CIP-Deskriptoren (bitte ankreuzen).</p> <p>C(2): <input checked="" type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S C(4): <input checked="" type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S</p>			1
<p>ε) Wieviele Stereoisomere mit der Konstitution der Idose gibt es? Antwort:2^4 = 16..... Stück</p> <p>Wieviele davon sind Mesoformen?0..... Stück</p>			1
Punkte Aufgabe 3			11

Aufgabe 4 (6.5 Punkte)

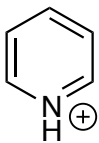
a) Geben Sie den pK_a -Wert folgender Säuren an (auf ± 1 pK -Einheit genau; Skala für wässrige Lösung). Falls eine Verbindung mehrere acide Protonentypen enthält, beziehen Sie sich auf die sauersten (pK_a^1).



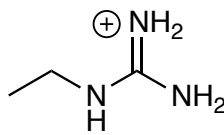
4.5



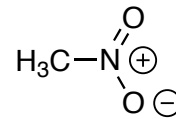
3.3



5.2



13.5



10

2.5

- b) • Welche der beiden unter α - δ angegebenen Säuren ist jeweils stärker (bitte ankreuzen)?
 • Welcher Effekt ist dafür hauptsächlich 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.
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)	 <input type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	entspr. Nummer eintragen 3
β)	 <input type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	7
γ)	 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	5
δ)	 <input type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	1

1

1

1

1

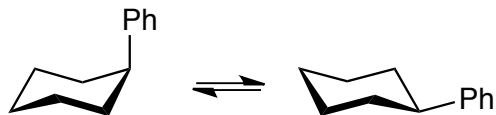
Punkte Aufgabe 4

6.5

Aufgabe 5 (4 Punkte)

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

- a) Im folgenden Gleichgewicht beträgt der Anteil des stabileren Konformers 99%. Berechnen Sie ΔG näherungsweise (G = freie Enthalpie).



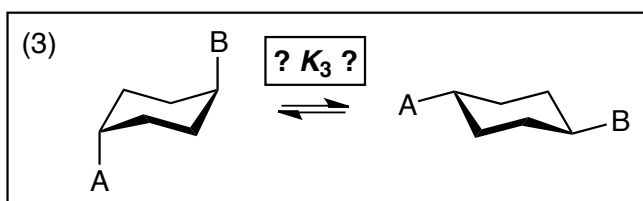
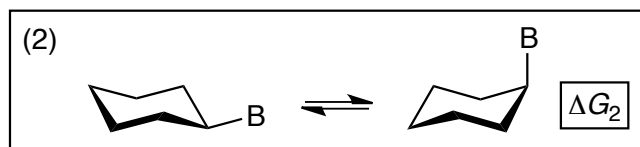
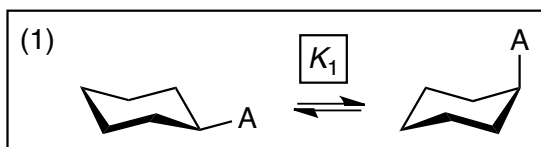
$$K = [\text{äq}]/[\text{ax}] = 99/1 = 99$$

$$\Delta G = -RT \ln K \approx -1.4 \log K = -1.4 \log 99 \approx -1.4 \log 100 = -1.4 \cdot 2 = -2.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{bzw. } \Delta G = -RT \ln K \approx -5.7 \log K = -5.7 \log 99 \approx -5.7 \log 100 = -5.7 \cdot 2 = -11.4 \text{ kJ/mol}$$

1.5

- 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 Gleichgewichtskonstante K_3 des dritten Gleichgewichts näherungsweise ausdrücken? (Es ist kein Zahlenwert, sondern ein formelartiger Ausdruck als Ergebnis verlangt).



Lösungsweg zur Berechnung von K_3 anhand von K_1 und ΔG_2 :

Aus (1) erhält man: $\Delta G_1 = -1.4 \log K_1$

Während sowohl bei (1) als auch bei (2) die Substituenten auf der linken Seite äquatorial und auf der rechten Seite axial stehen, ist es bei (3) für beide Substituenten umgekehrt.

Deshalb gilt für (3): $\Delta G_3 = -\Delta G_1 - \Delta G_2$ oder, nach Einsetzen der bekannten experimentellen Grössen:
 $\Delta G_3 = 1.4 \log K_1 - \Delta G_2$

Setzt man diesen Ausdruck in die Näherungsgleichung " $\Delta G_3 = -1.4 \log K_3$ " ein, so erhält man:

$$-1.4 \log K_3 = 1.4 \log K_1 - \Delta G_2$$

Umformen dieser Gleichung ergibt den gesuchten Ausdruck für K_3 :

$$K_3 = 10^{\frac{\Delta G_2 - 1.4 \log K_1}{1.4}} \quad (\Delta G \text{ in kcal/mol})$$

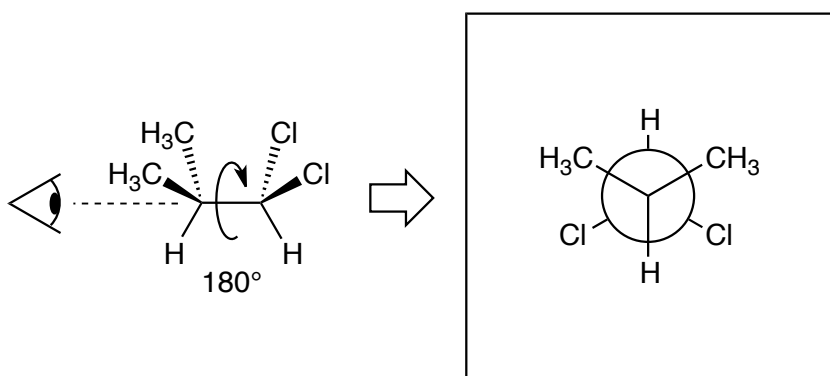
$$\text{bzw. } K_3 = 10^{\frac{\Delta G_2 - 5.7 \log K_1}{5.7}} \quad (\Delta G \text{ in kJ/mol})$$

2.5

Punkte Aufgabe 5**4**

Aufgabe 6 (4 Punkte)

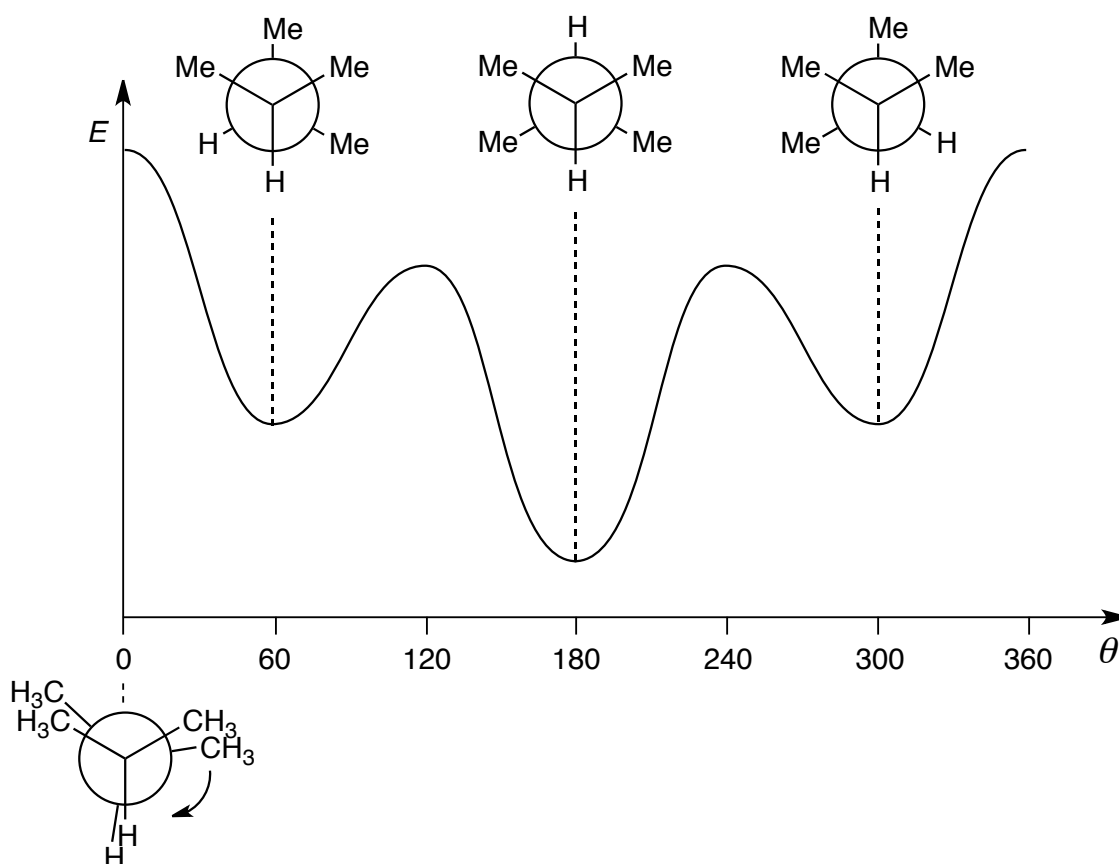
- a) Zeichnen Sie von dem unten als Keilstrich-Formel gezeigten Molekül die energetisch tiefstliegende Konformation als *Newman-Projektion*. Beachten Sie dabei die in der Zeichnung durch das stilisierte Auge ange deutete Blickrichtung.



Newman-Projektion der energetisch tiefstliegenden Konformation

1.5

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



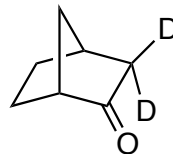
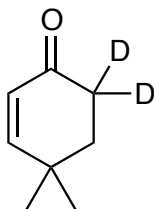
2.5

Punkte Aufgabe 6

4

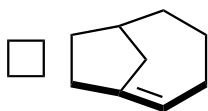
Aufgabe 7 (5 Punkte)

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.

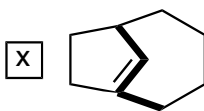


2

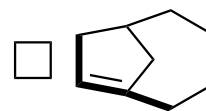
b) Welches der folgenden drei Alkene ist am wenigsten stabil (bitte ankreuzen)? Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!



oder



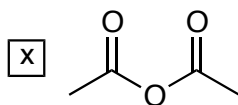
oder



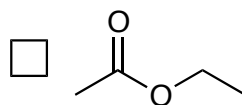
1.5

Begründung: Beim zweiten Alken befindet sich der *trans*-Anteil der Doppelbindung in einem 7-gliedrigen Ring, während es beim ersten und dritten ein 8-gliedriger ist. S. Bredtsche Regel!

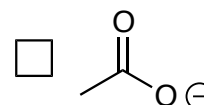
c) Geben Sie für die folgende Gruppe von Carbonsäurederivaten an, welche Verbindung am schnellsten mit einem primären Amin ein Amid bildet (bitte ankreuzen). Begründen Sie Ihre Wahl kurz und präzise. Nur begründete Antworten werden gewertet!



oder



oder



1.5

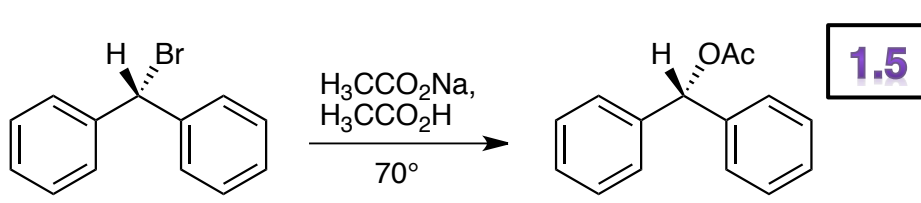
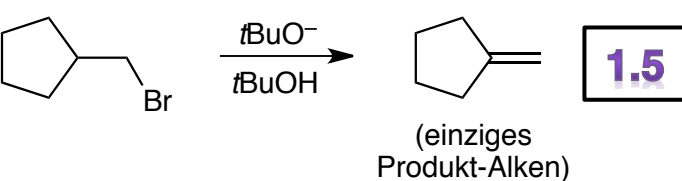
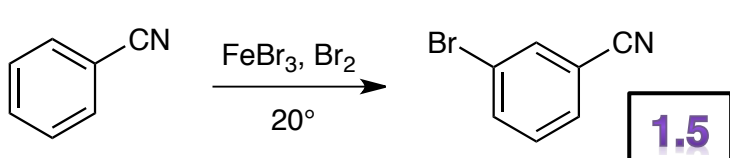
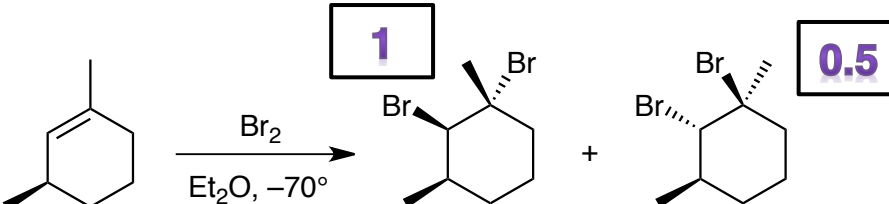
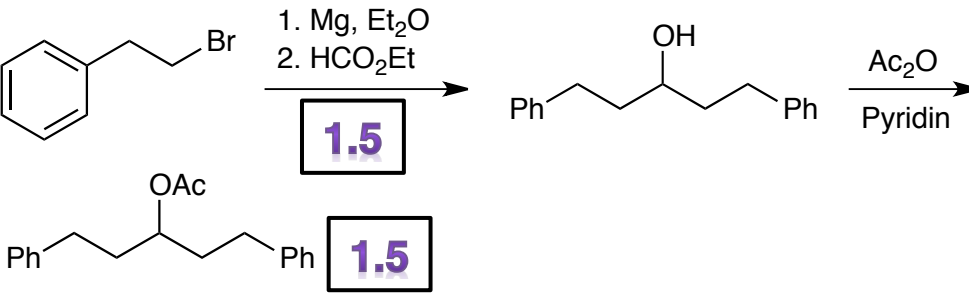
AcO^- ist die beste (am schwächsten basische) Abgangsgruppe; Carbonsäureanhydride haben von den gezeigten Verbindungen das höchste Gruppenübertragungspotential: die Anhydrid-Funktion ist aufgrund des starken e^- -Zugs der 2. Acylgruppe besonders elektrophil.

Das Carboxylat hingegen ist kaum noch elektrophil, und die entspr. Abgangsgruppe O^{2-} wäre extrem basisch (schlecht) \rightarrow das Carboxylat bildet kein Amid.

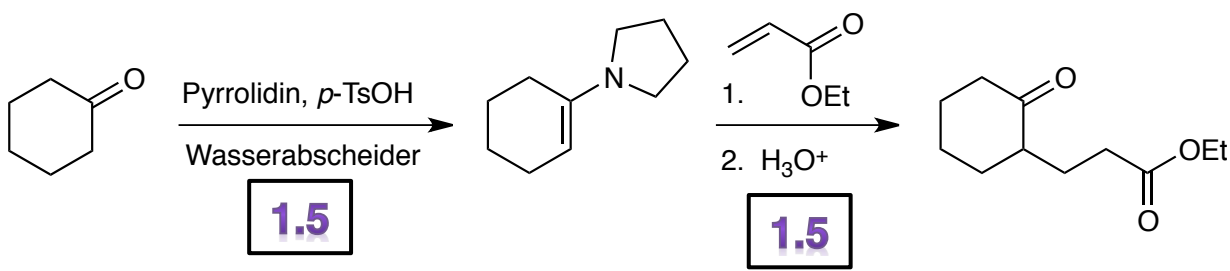
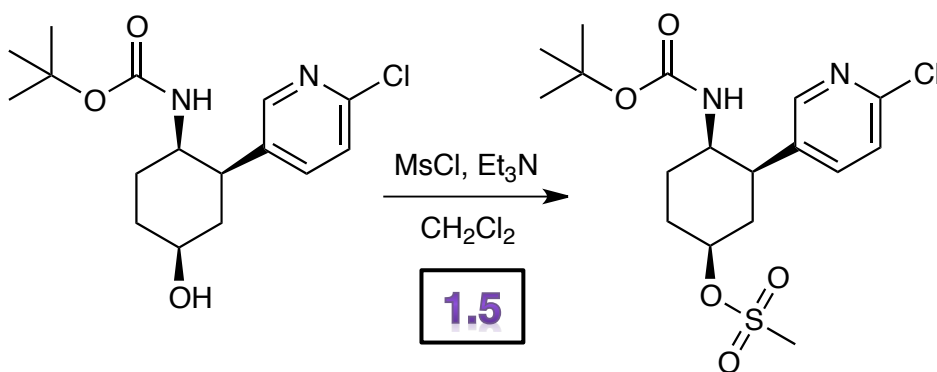
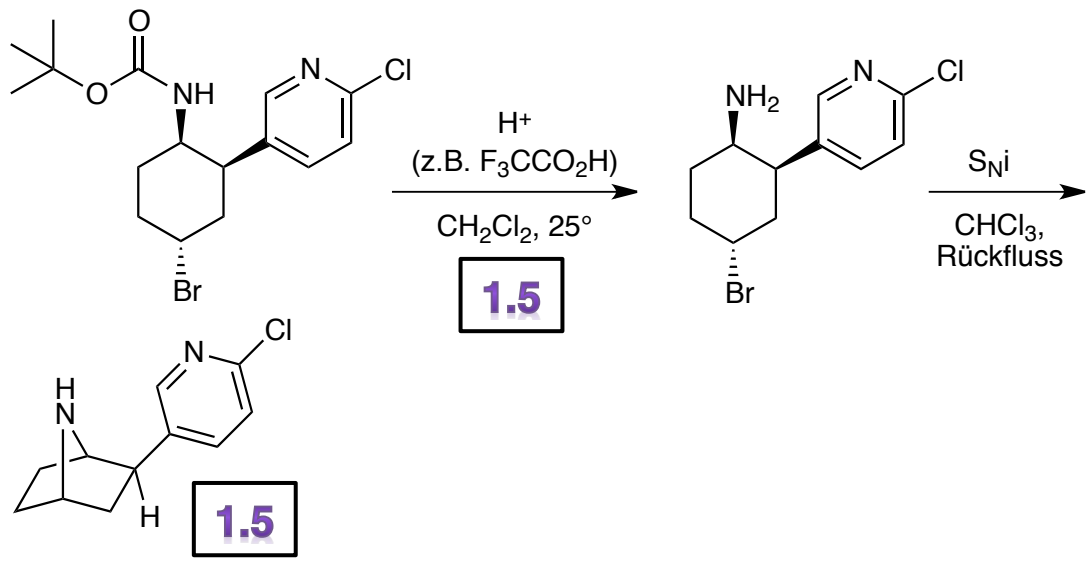
Der Ester liegt mit seiner Abgangsgruppe (EtO^-) und in seiner Elektrophilie dazwischen.

Punkte Aufgabe 6**5**

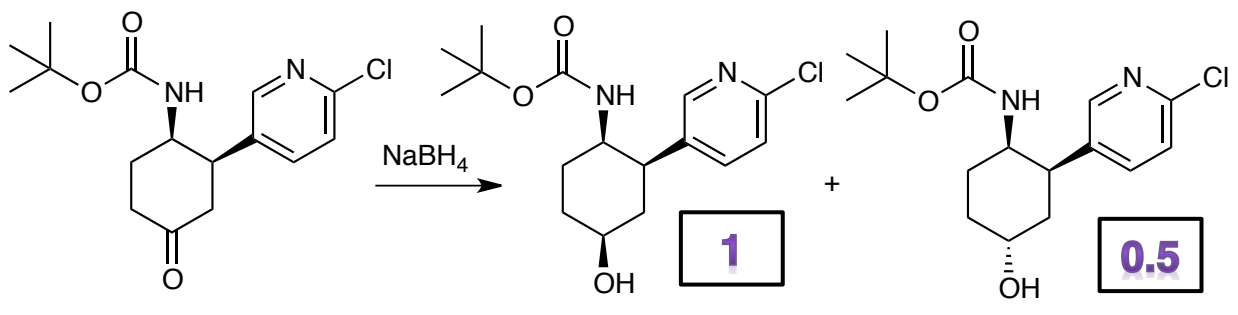
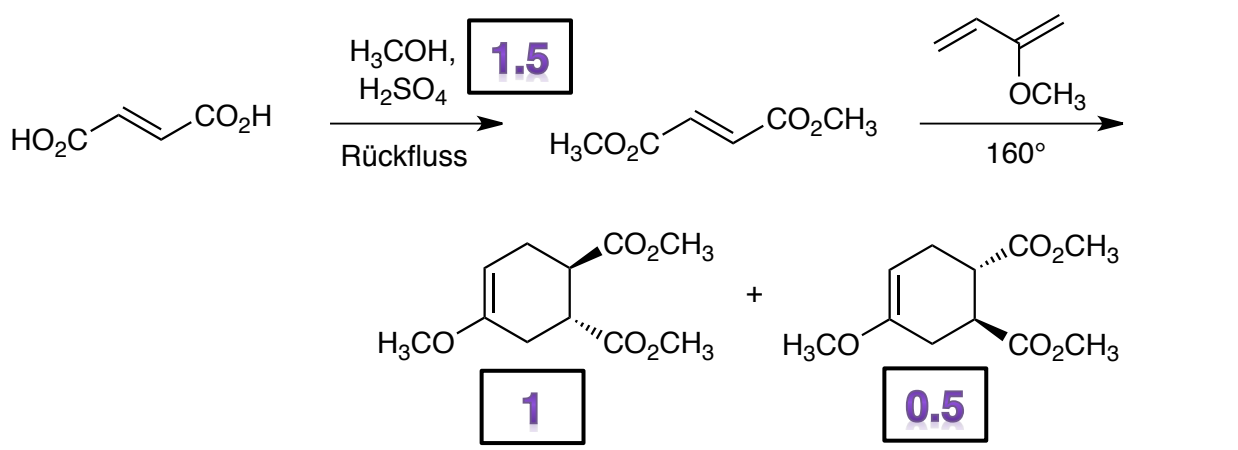
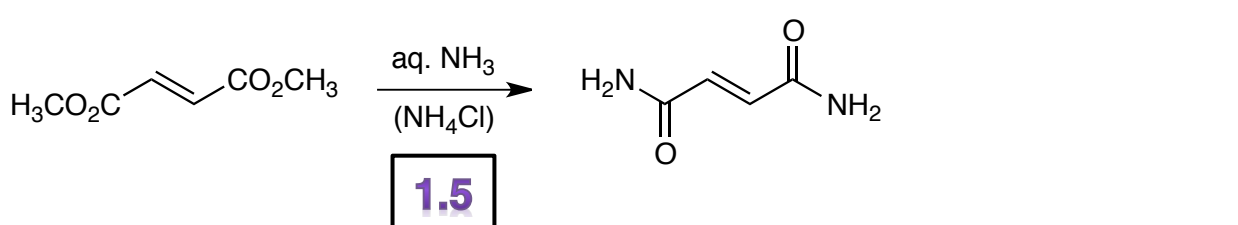
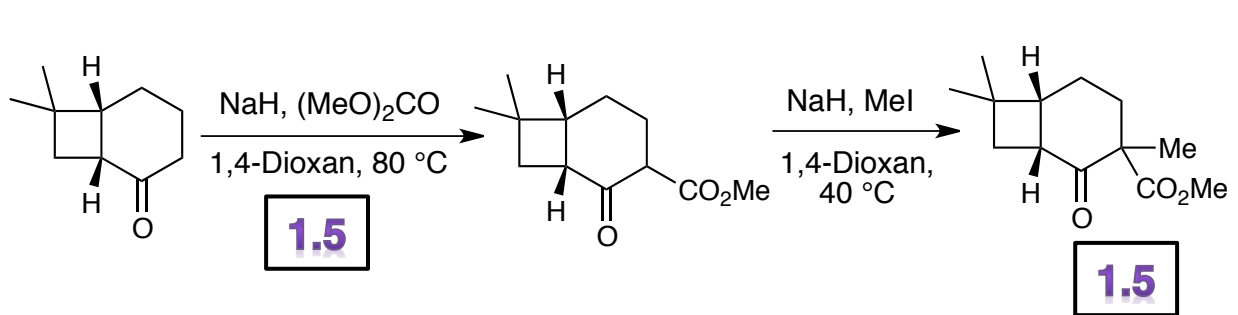
Aufgabe 8 (28.5 Punkte)

<ul style="list-style-type: none"> Ergänzen Sie folgende Syntheschemata mit den jeweils fehlenden Reaktanten, Hauptprodukten, Zwischenprodukten, eingesetzten Reagenzien und relevanten Reaktionsbedingungen. Es wird immer die übliche Aufarbeitung vorausgesetzt. Beachten Sie ggf. auch die <u>Stereochemie</u>! Zeichnen Sie bei stereoisomeren Produkten alle gebildeten Stereoisomere. 	---
	i)
 <p>(einziges Produkt-Alken)</p>	ii)
	iii)
 <p>1 Isomer → 1 Pkt; 2 Isomere → 1.5 Pkte</p>	iv)
	v)

Aufgabe 8 (Fortsetzung)

 <p>Alkylierung des Enamins mit 3-Brompropansäureethylester o. Ä. auch o.k.</p>	vi)
	vii)
	viii)

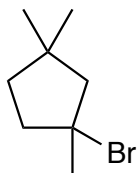
Aufgabe 8 (Fortsetzung)

 <p>1 Isomer → 1 Pkt; 2 Isomere → 1.5 Pkte</p>	ix)
 <p>1 Isomer → 1 Pkt; 2 Isomere → 1.5 Pkte</p>	x)
 <p>1.5</p>	xi)
 <p>[Bei dieser Aufgabe können Sie die Stereochemie ausnahmsweise ausser Acht lassen]</p>	xii)
<p>Punkte Aufgabe 8</p>	25.5

Aufgabe 9 (6.5 Punkte)

Bei der radikalischen Mono-Bromierung von 1,1,3-Trimethylcyclopentan entsteht ein bestimmtes Konstitutionsisomer als Hauptprodukt. Geben Sie dessen Struktur an, und begründen Sie kurz und präzise, warum dieses bevorzugt gebildet wird. Dreht das erhaltene Produkt die Polarisationssebene linear polarisierten Lichts? Formulieren Sie die verschiedenen Schritte der Reaktion (Kettenabbruchprozesse sollen dabei nicht angegeben werden).

Konstitution des Hauptprodukts:

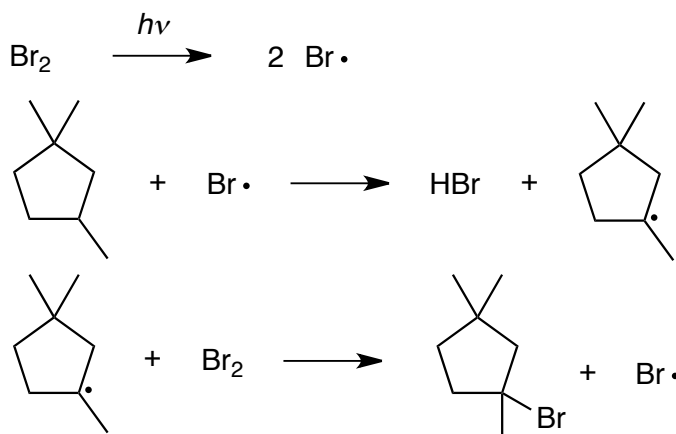


Kurze und präzise Begründung für dessen bevorzugte Bildung:

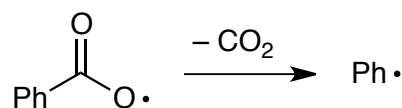
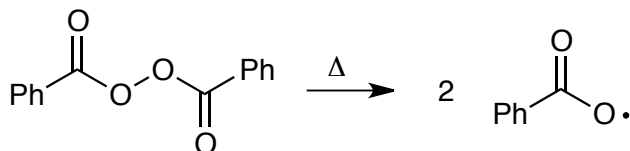
Das bei der Radikalkettenreaktion intermediär gebildete tertiäre Radikal ist am stabilsten, und der zu diesem Intermediat führende Übergangszustand liegt entsprechend am tiefsten. Deshalb wird es am schnellsten gebildet, und folglich entsteht das tertiäre Bromid als Hauptprodukt.

Das gebildete Hauptprodukt dreht die Polarisationssebene linear polarisierten Lichts: ☐ Ja ☒ Nein
Das Produkt entsteht als racemisches Gemisch!

Formulierung der verschiedenen Schritte der Reaktion (ohne Kettenabbruch-Reaktionen):



Formulierung des Kettenstarts über Radikalstarter ist natürlich auch o.k.; Verwendung von NBS statt Brom ebenfalls (s. Skript S. 2.7).



Punkte Aufgabe 9

6.5