

**1000 schönste Klausuraufgaben
zur
Organisch-chemischen Grundvorlesung**

Mit Beiträgen aus den Universitäten

Bochum, Chemnitz, Greifswald, Hamburg, Hannover, Jena,
Kiel, München, Münster, Potsdam, Regensburg und
Saarbrücken

Nach Themengebieten geordnet!

Themengebiete	Aufgaben-Nr.
Nomenklatur und Fachbegriffe	1- 66
Konstitution, Konformation, Konfiguration, Stereoisomere usw.	67- 116
Nukleophile Substitution an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff	117- 144
Radikalische Reaktionen	145- 166
Addition an Doppel- und Dreifachbindungen	167- 231
Eliminierungsreaktionen	232- 252
Alkohole und Ether	253- 262
Amine und sonstige Stickstoffverbindungen	263- 286
Grignard und Metallorganik	287- 312
Oxidation	313- 322
Reduktion	323- 328
Polymere	329- 332
Spektroskopie und Strukturaufklärung	333- 390
Physikalische und Chemische Eigenschaften	391- 430
π -Systeme, Diels-Alder-reaktion Woodward-Hoffmann-Regeln	431- 467
Aromaten	468- 488
Elektrophile Substitution an Aromaten	489- 535
Nukleophile Substitution an Aromaten	536- 552

Tautomerie	553- 556
Gleichgewichte	557- 559
Reaktionen von Carbonylverbindungen	560- 679
Carbonsäuren und Derivate	680- 698
Naturstoffe: Kohlenhydrate	699- 715
Aminosäuren, Peptide und Proteine, sonstige Naturstoffe	716- 741
Heterocyclen	742- 757
Verschiedene Reaktionen (Sammelaufgaben)	758- 874
Umlagerungsreaktionen	875- 891
Synthesevorschläge	892- 955
Kombinierte Aufgaben	956- 958
Sonstiges, Apparatives, Methodisches	959-1000
Appendix: Konzeptklausur	

Nomenklatur und Fachbegriffe

Aufgabe 1:

Zeichnen Sie die Strukturformel jeweils eines Beispiels der folgenden Stoffklassen: a) Imin; b) Oxim; c) Hydrazon; d) Halbaminal; e) Semicarbazon; f) Schiffsche Base; g) Cyanhydrin.

Aufgabe 2:

Zeichnen Sie Konstitutionsformeln für je ein Beispiel eines Moleküls mit a) zentrischer, b) axialer, c) planarer und d) helicaler Chiralität.

Aufgabe 3:

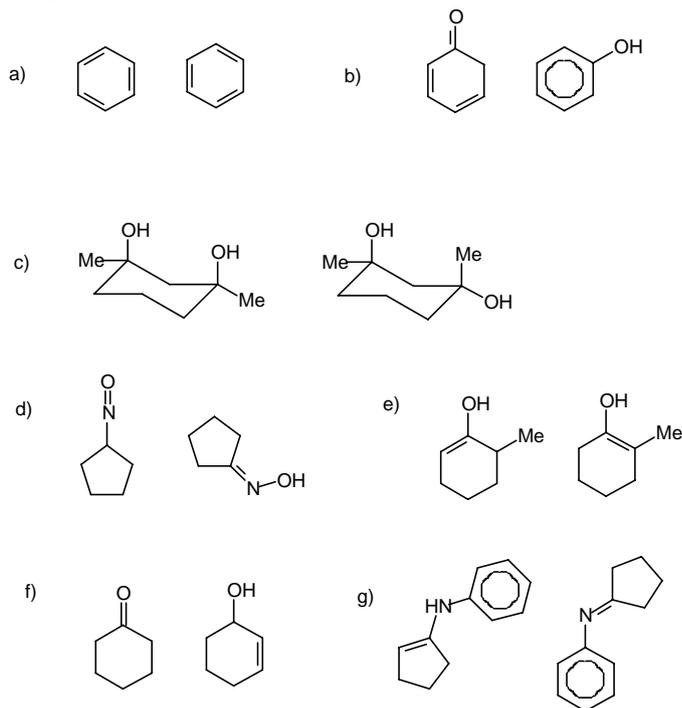
Zeichnen Sie die Strukturformel jeweils eines Vertreters Ihrer Wahl der folgenden Stoffklassen:

a) Keten, b) Lacton, c) Lactam, d) Carboxylat, e) Acylbromid, f) *N,N*-Dialkylamid, g) Carbinol, h) Carbaminsäure, i) Isocyanat, j) Nitren

Aufgabe 4:

Ordnen Sie den folgenden Formelpaaren aus der folgenden Auswahl die richtigen Begriffe zu (Mehrfachnennungen erlaubt!)

Begriffe: Isomere, Tautomere, Diastereomere, Enantiomere, mesomere Grenzformeln



Aufgabe 5:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der folgenden Verbindungen: a) Butandial; b) 3-Methylcyclohex-2-enon; c) 2-Methanoylcyclopentancarbonsäure; d) Ethanoylbenzol; e) 1-Formylcyclohepta-1,3,5-trien.

Aufgabe 6:

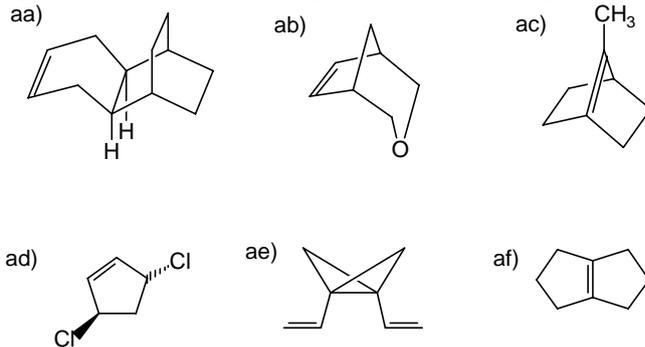
Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln aller Valenzisomeren des Benzols und geben Sie für jedes an, wieviele Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und wieviele Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zu erwarten sind.

Aufgabe 7:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der folgenden Verbindungen: a) 2,4-Diethyl-1-methylcyclohexen, b) *Z*-1-Brom-2-chlor-1-fluorpropen, c) 2-Propen-1-ol, d) 1-(4-Pentenyl)-cyclopenten, e) 3,3-Diethinyl-1,4-pentadiin f) 3-Ethenyl-*cis*-cycloocten, g) 2-Propinyl-cyclopropan, h) 1-Penten-4-in, i) *trans*-1,2-Diethinylcyclohexan in der stabilsten Sesselkonformation, j) Bis(trimethylsilyl)ethin, k) Butadiin, l) 1,3-Dichlorpropadien. m) Welche der unter 1a) - 1k) genannten Verbindungen sind chiral?

Aufgabe 8:

a) Benennen Sie die folgenden Verbindungen entsprechend den IUPAC-Regeln:



b) Welche der Verbindungen aus a) sind chiral?

c) Welche der Verbindungen aus a) sind mit der Bredtschen Regel unvereinbar?

Aufgabe 9:

Zeichnen Sie alle Stereoisomeren der 2,3,4-Trihydroxypentandisäure (Trihydroxyglutarsäure) und kennzeichnen Sie die absoluten Konfigurationen asymmetrischer Kohlenstoffatome eindeutig als *R* bzw. *S*. Kreisen Sie pseudoasymmetrische Kohlenstoffatome deutlich ein und kennzeichnen Sie sie eindeutig als *r* bzw. *s*.

Für die *meso*-Form von 2,3-Dideuterobutan ist anhand einer Newman-Projektion die energetisch günstigste Konformation darzustellen.

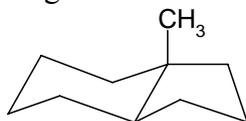
Aufgabe 10:

a) Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der absoluten Konfiguration die Konstitutionsformeln von (2*R*,3*R*)-2-Brom-3-methylpentan (**1**), (2*S*,3*S*)-2-Brom-3-methylpentan (**2**), (2*R*,3*S*)-2-Brom-3-methylpentan (**3**) und (2*S*,3*R*)-2-Brom-3-methylpentan (**4**). Kennzeichnen Sie **eindeutig**, welche Konstitutionsformel zu welchem Namen bzw. zu welcher Formelnummer gehört.

b) Zeichnen Sie für jede der Verbindungen in a) das Hauptprodukt einer davon ausgehenden E2-Reaktion (Dehydrobromierung). Kennzeichnen Sie die Konfiguration der Doppelbindung mit *E* oder *Z*.

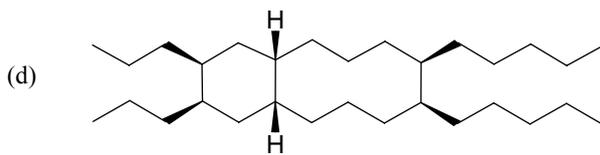
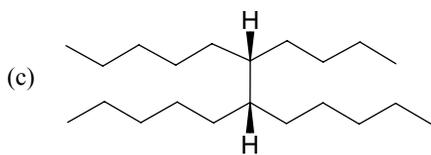
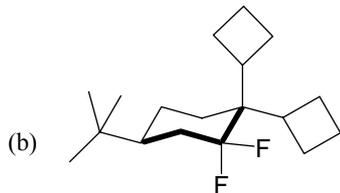
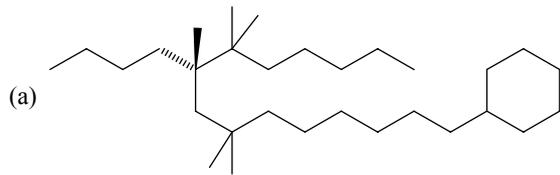
Aufgabe 11:

Bezeichnen Sie die folgende Verbindung, die als Baustein von Steroiden vorkommt! Vergessen Sie nicht, in der Bezeichnung auch die Ringverknüpfung anzugeben.



Aufgabe 12:

I) Geben Sie systematische Namen für folgende Strukturen an; welche sind chiral?

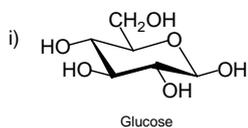
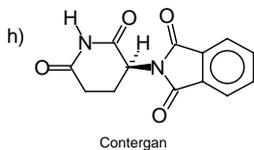
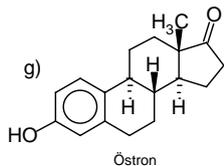
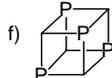
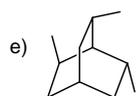
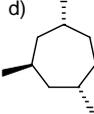
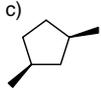
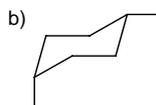
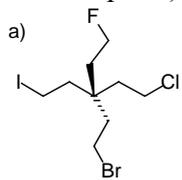


II) Zeichnen Sie die Strukturen zu folgenden Substanznamen:

- 7,7-Dimethyl-5,6-dioxabicyclo[2.2.1]hept-2-en
- 7,7-Bis(1,2-dimethylpentyl)-tridecan
- 1,6 (9,10)-Dianthracena-2,5,7,15-tetrathiacyclopentadecan
- 4*S*,5*R*-4-(1,1-Dimethylethyl)-5-methylnonan

Aufgabe 13:

Entscheiden Sie für jede der folgenden Verbindungen, ob sie chiral ist und weisen Sie jedem asymmetrischen Kohlenstoffatom die absolute Konfiguration zu (Punkte ab >50% Trefferquote):

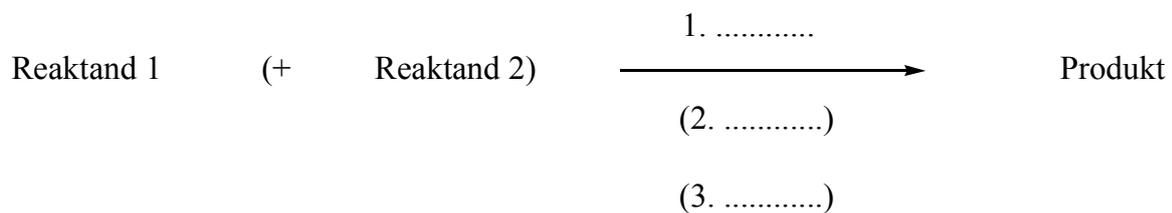


Aufgabe 14:

Definieren Sie die Begriffe „Übergangszustand“ und „reaktive Zwischenstufe“ und skizzieren Sie einen Übergangszustand und eine reaktive Zwischenstufe für eine selbst auszuwählende Reaktion.

Aufgabe 15:

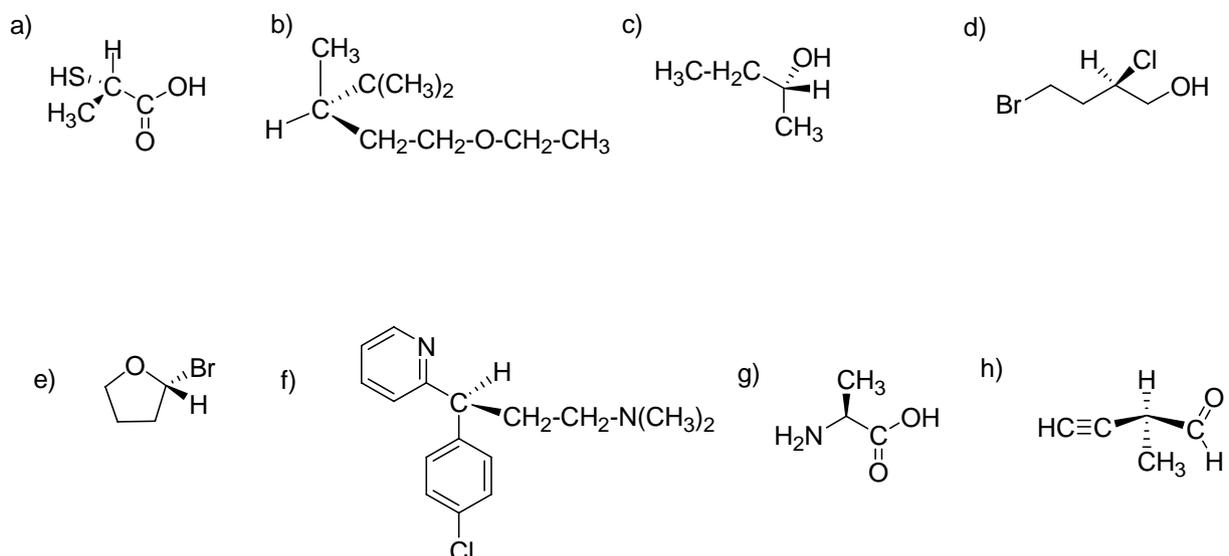
Schlagen Sie für die Herstellung der Produkte mit angegebenen Strukturmerkmalen Reaktionsschemata nach folgendem Muster vor (anzugeben sind Strukturformeln von Reaktand 1 und vom Produkt - falls benötigt von Reaktand 2 – sowie weitere Angaben zu Reaktionsschritten 1 bis 3, ebenfalls so weit benötigt):



- a) primärer Alkohol mit einer 4-Methoxyphenylgruppe als Teilstruktur
- b) sekundärer Alkohol mit einer *tert*-Butylgruppe als Teilstruktur
- c) tertiärer Alkohol mit einer 9-Phenanthrylgruppe als Teilstruktur
- d) primäres Amin mit einem Enolether als Teilstruktur
- e) sekundäres Amin mit einem aromatischen 5-Ring-Heterocyclus als Teilstruktur
- f) tertiäres Amin mit einem cyclischen Acetal als Teilstruktur

Aufgabe 16:

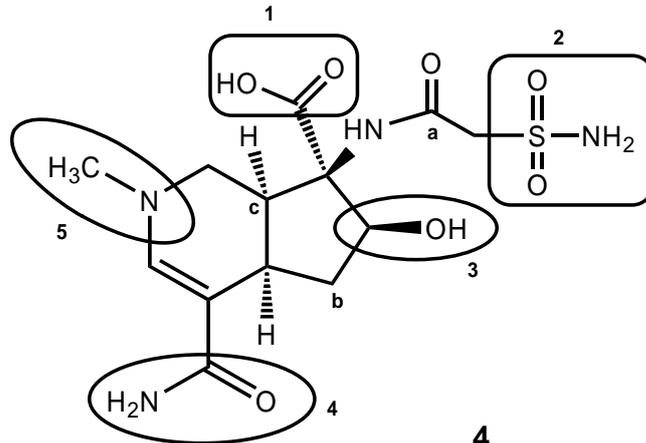
Bestimmen Sie die absolute Konfiguration (R oder S) der chiralen Kohlenstoffatome in den folgenden Verbindungen:



Aufgabe 17:

Die folgende Struktur zeigt den Naturstoff Altmicidin, der Anti-Tumor-Aktivität zeigt.

- a) Benennen Sie die mit **1** bis **5** gekennzeichneten funktionellen Gruppen bzw. Strukturelemente möglichst genau (z.B. mit dem Zusatz „primär“ bzw. „sekundär“).
b) Geben Sie den Hybridisierungszustand der mit **a** bis **c** gekennzeichneten Kohlenstoffatome an.



1. _____

4.

2. _____

5.

3. _____ a _____ b _____ c _____

Aufgabe 18:

Geben Sie die Konstitutionsformeln der folgenden Verbindungen an:

- Benzoessäure
- Essigsäureisopropylester
- Naphthalin
- 1-Octin
- Ethylbromid
- Tetrahydrofuran
- Hex-5-en-2-on

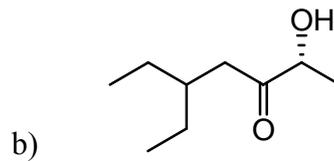
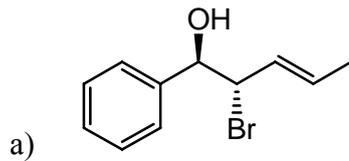
Aufgabe 19:

Geben Sie die Konstitutionsformeln der folgenden Verbindungen an:

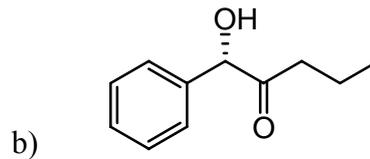
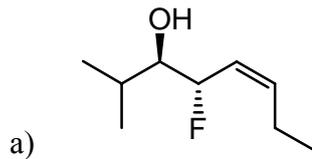
- a) Ameisensäure
- b) Nitrobenzol
- c) Anthracen
- d) 5-Hexenal
- e) Benzylchlorid
- f) Pyrrol

Aufgabe 20:

Geben Sie die IUPAC-Namen der folgenden Verbindungen an. Berücksichtigen Sie dabei jeweils die abgebildete Konfiguration.

**Aufgabe 21:**

Geben Sie die IUPAC-Namen der folgenden Verbindungen an. Berücksichtigen Sie dabei jeweils die abgebildete Konfiguration.

**Aufgabe 22:**

Zeichnen Sie die Strukturen folgender Verbindungen

- a) (3*R*,6*Z*)-3-Fluoroccta-1,6-dien
- b) (1*R*,3*S*)-3-*tert*-Butylcyclohexanol

Geben Sie im Fall b) die Struktur des energetisch günstigsten Konformers in einer geeigneten Darstellungsweise an.

Aufgabe 23:

Zeichnen Sie die Strukturen folgender Verbindungen

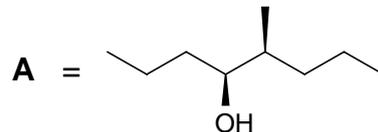
- a) (3*Z*,5*S*)-Non-3-en-1-in-5-ol
 b) (1*R*,3*S*)-1-Chlor-3-ethylcyclohexan

Geben Sie im Fall b) die Struktur des energetisch günstigsten Konformers in einer geeigneten Darstellungsweise an.

Aufgabe 24:

- a) Zeichnen Sie sämtliche Isomere des Dichlorcyclohexans als Strukturformeln und geben Sie jeweils die Anzahl der zu erwartenden Signale für das $^1\text{H-NMR}$ - und für das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum an.
 b) Gleiche Aufgabe am Beispiel Dichloranisol (Dichlormonomethoxybenzol)

Aufgabe 25: Die folgende Verbindung A ist ein Pheromon des Rüsselkäfers *Rhyncophorus vulneratus*.



- a) Wie lautet ihre Summenformel?
 b) Wie lautet ihre systematische Bezeichnung (IUPAC-Nomenklatur)? Vergessen Sie dabei nicht die Charakterisierung der Stereozentren nach der R,S-Nomenklatur!
 c) Welches Produkt entsteht daraus beim Behandeln mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?
 d) Geben Sie an, ob die folgenden Verbindungen Enantiomere, Diastereomere, Konstitutionsisomere oder kein Isomer von A sind. (4 P)

enantiomer zu A	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
diastereomer zu A	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
konstitutionsisomer zu A	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
kein Isomer von A	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Aufgabe 26:

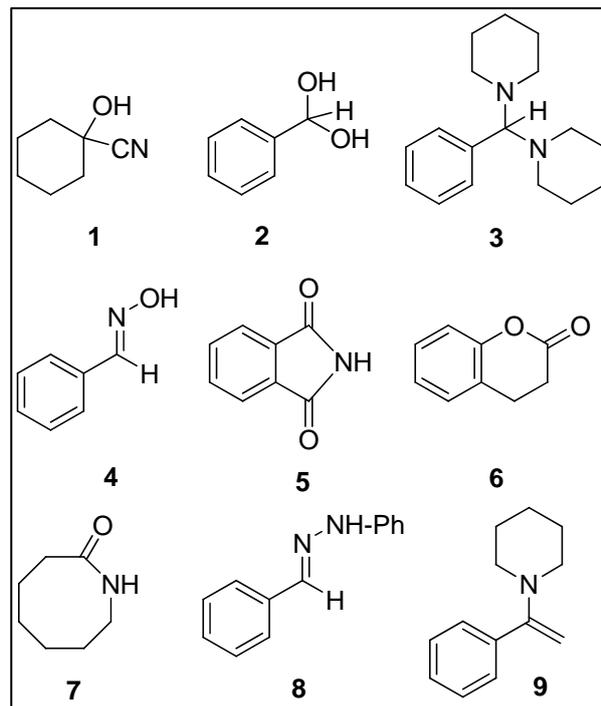
1) Welche der folgenden Verbindungen ist ein

a) Imid

b) Lacton

c) Hydrat

d) Lactam

**Aufgabe 27:**

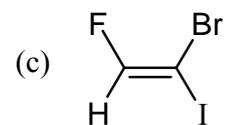
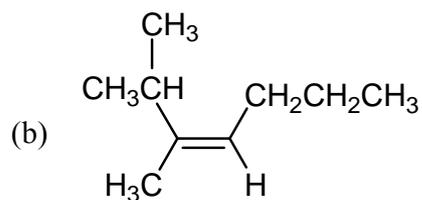
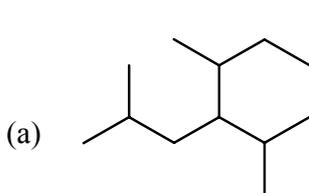
Geben Sie die Strukturformeln folgender Verbindungen an!

Aspirin (= Acetylsalicylsäure)
Phthalsäure

Oxalsäure
Zitronensäure

Anilin
Phosgen

Bennnen Sie die Strukturen (a) bis (c) und zeichnen Sie die Moleküle d) bis h).



d) Isopropylbromid
h) Mesitylen

e) *sec*-Butylchlorid

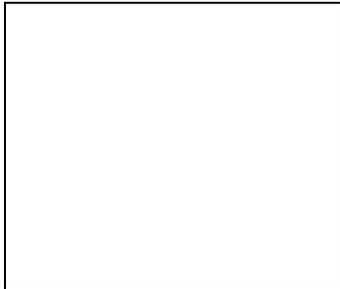
f) Isobutyljodid

g) *o*-Xylol

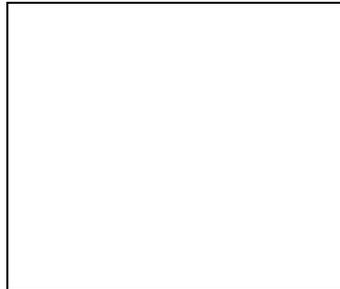
Aufgabe 28:

Geben Sie je ein Beispiel für folgende Verbindungsklassen an

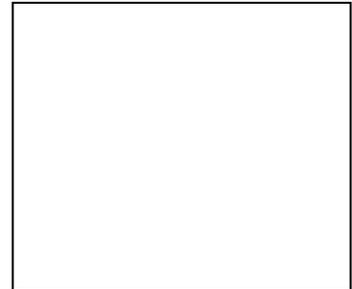
Enamin



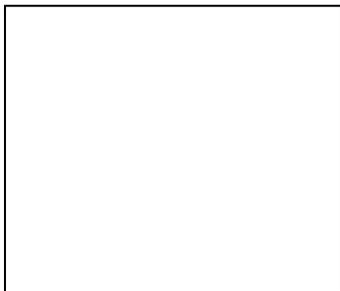
Carbonsäureamid



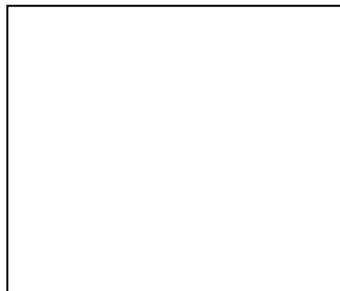
Imin



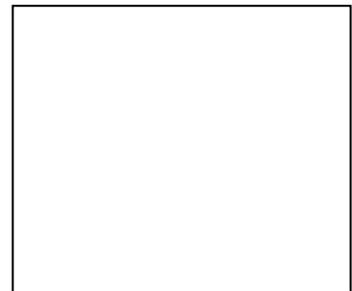
Imid



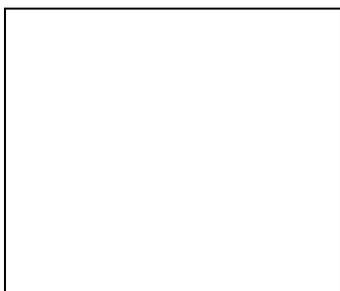
Oxim



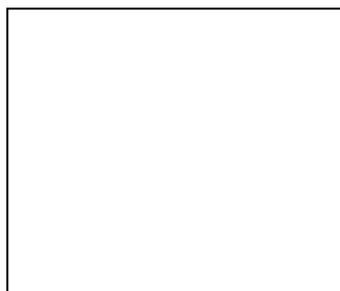
Hydrazon



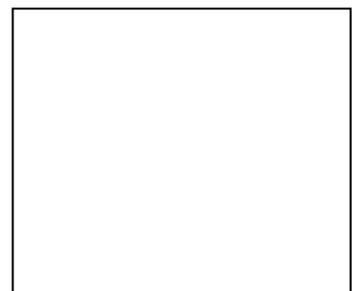
Lacton



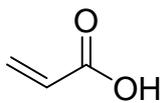
Lactam

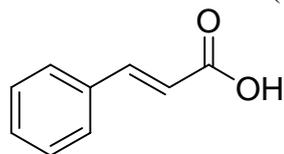


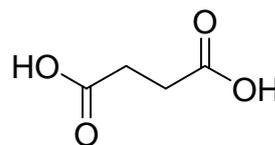
Sulfonamid

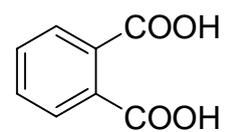
**Aufgabe 29:**

Benennen Sie die folgenden Carbonsäuren (Trivialnamen).









Aufgabe 30:

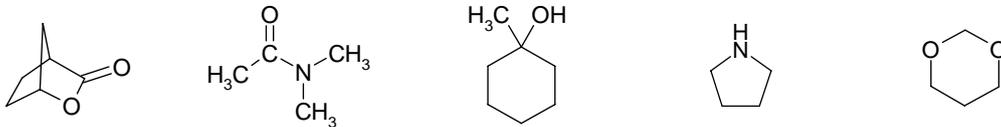
Zeichnen Sie die Strukturformeln für:

- a) Hydrochinon b) Anisol c) Glutarsäure d) Phenanthren
 e) Pyridin f) *m*-Kresol g) *N,N*-Dimethylanilin h) Salicylaldehyd

Aufgabe 31:

Charakterisieren Sie die funktionellen Gruppen, die in den folgenden Verbindungen vorliegen als:

Acetal, Alkohol, sekundäres Amin, tertiäres Amin, Carbonsäureamid, Carbonsäureanhydrid, Ester, Ether, Halbacetal, Keton, Sulfonsäure, Sulfoxid, Sulfon, Urethan. (Nur je eine Antwort möglich. Wählen Sie diejenige Antwort, die die jeweilige Verbindung am genauesten beschreibt)

**Aufgabe 32:**

Wie lauten die Bezeichnungen der nachstehenden Verbindungen nach der IUPAC-Nomenklatur? Vergessen Sie nicht evtl. notwendige stereochemische Deskriptoren!



Geben Sie die Strukturformel von Octa-6,7-dien-2-in-4-on an

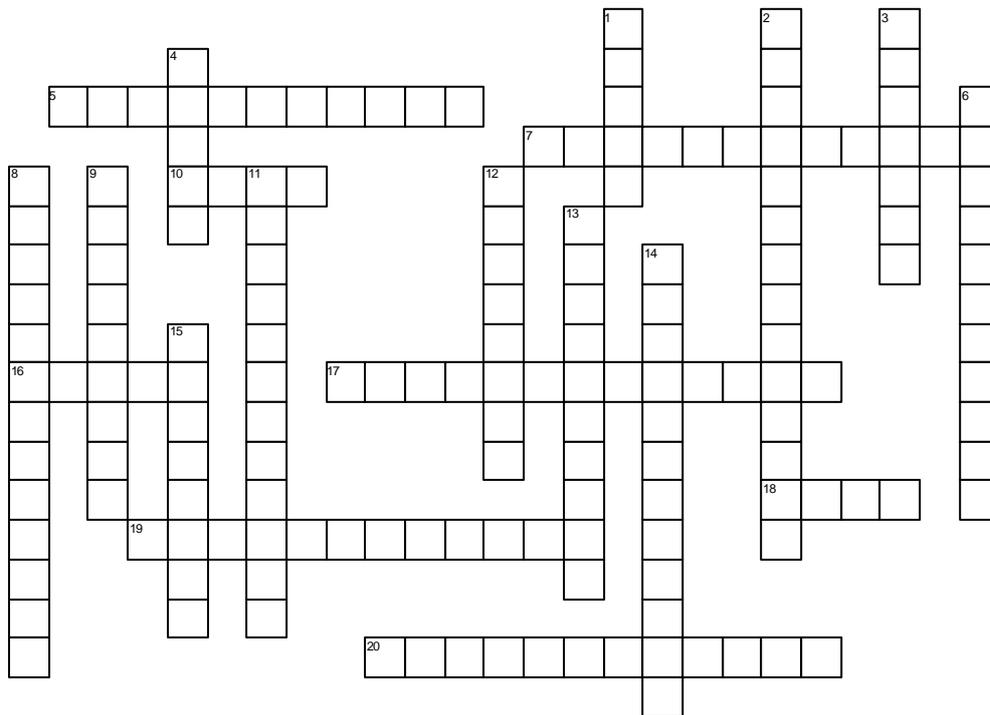
Aufgabe 33:

Benennen Sie die folgenden Verbindungen nach IUPAC (einschließlich stereochemischer Bezeichnungen). (



Zeichnen Sie die Struktur von 2-Vinyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en.

Aufgabe 34:



www.CrosswordWeaver.com

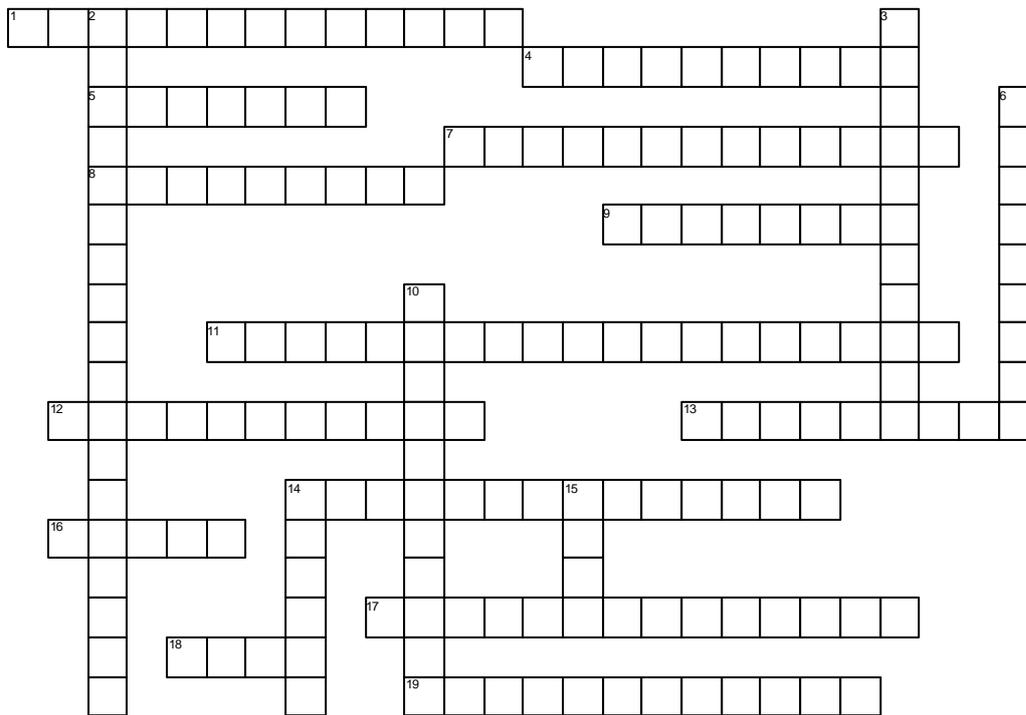
ACROSS

- 5 Deprotonierte Carbonylverbindung
- 7 Intermediat bei der Addition von Brom an Doppelbindungen
- 10 Es entsteht aus einem primären Amin und einer Carbonylverbindung
- 16 Carbonsäurederivat
- 17 Positiv geladene Schwefelverbindung
- 18 Stickstoffhaltige, basische organische Verbindung
- 19 Positiv geladenes Reaktionsintermediat
- 20 Eine Reaktion, die Alkene liefert

DOWN

- 1 Basenkatalysierte Reaktion von Carbonylverbindungen miteinander
- 2 Anordnung der Abgangsgruppen im E2 Übergangszustand
- 3 Ungeladenes Reaktionsintermediat
- 4 Organische Substanz mit einer Dreifachbindung
- 6 R- und S-2-Phenyl-ethylamin sind.....
- 8 Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten
- 9 Die Umwandlung von Carbonsäuren in Alkohole ist eine
- 11 Eine Reaktion, die nicht rückwärts ablaufen kann ist
- 12 Substanzen mit Hydroxygruppe
- 13 Addition von Wasserstoff
- 14 Intermediat der elektrophilen aromatischen Substitution
- 15 Dieses Reagenz entsteht aus Alkylhalogeniden und Magnesium

Aufgabe 35:



www.CrosswordWeaver.com

ACROSS

- 1 Die Diels-Alder Reaktion ist eine
- 4 Aromat mit 10-Pi Elektronen
- 5 Ungeladenes Reaktionsintermediat
- 7 Positiv geladenen Schwefelverbindung
- 8 Diese Reaktion spaltet Alkene in zwei Aldehyde
- 9 Cyanidionen sind Nucleophile
- 11 Carbonsäurederivat; wird aus zwei Carbonsäuren unter Wasserabspaltung gebildet
- 12 Säurekatalysiert Reaktion von Carbonsäuren mit Alkoholen
- 13 Negativ geladenes Reaktionsintermediat
- 14 Anordnung der Abgangsgruppen im E2 Übergangszustand
- 16 Organische Substanz mit einer Dreifachbindung
- 17 Reaktionsmechanismus der radikalischen Substitution
- 18 Die Zweitnitrierung von Nitrobenzen führt zur bevorzugten Substitution in Stellung
- 19 Diese Reaktion liefert Dreiringe aus zwei Kohlenstoff und einem Sauerstoff

DOWN

- 2 Reaktives Carbonsäurederivat; enthält eine Halogen
- 3 Deprotonierte Carbonylverbindung
- 6 Die Umwandlung von Carbonsäuren in Alkohole ist eine
- 10 Stereoisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten
- 14 Diese Substanz entsteht aus Aldehyden und Diolen unter Säurekatalyse
- 15 Es entsteht aus einem primären Amin und einer Carbonylverbindung

Hinweis: Umlaute in einem Buchstaben angeben, also Säure - und nicht Saeure

Aufgabe 36:

a) Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der folgenden Verbindungen und zeichnen Sie alle freien Elektronenpaare und die Ladungen ein:

a1) Methylazid, a2) Methylisocyanat, a3) Diazomethan (mehrere Grenzformeln, a4) Diphenylketen

b) Beschreiben Sie den Mechanismus der Herstellung von Diazoethan aus *N*-Ethyl-*N*-nitrosoharnstoff!

c) Beschreiben Sie den Mechanismus der Herstellung von 1-Chlor-2-butanon aus Propanoylchlorid und Diazomethan!

Aufgabe 37:

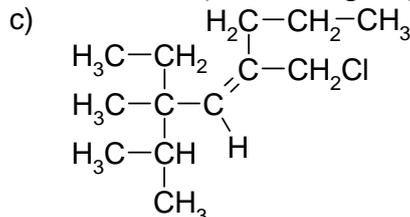
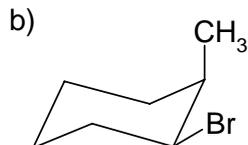
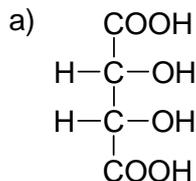
Zeichnen Sie die Strukturformeln der folgenden Verbindungen: a) Ameisensäurephenylester, b) 3-Oxopentandial, c) 2,4,6-Trinitrotoluol, d) Phenylformiat, e) Diazomethan, f) Isopropyltosylat, g) (*R*)-2-Chloroctan.

Aufgabe 38:

Zeichnen Sie (*S,R*)-1,3-Dimethylcyclohexan und (*R,R*)-1,3-Dimethylcyclohexan in den stabilsten Konformationen.

Aufgabe 39:

Benennen Sie folgende Verbindungen auch stereochemisch korrekt! (Sofern möglich)

**Aufgabe 40:**

Zeichnen Sie die Strukturen der folgenden Verbindungen:

2-Propanol

p-Aminophenol

E-1,2-Dibrompropen

AIBN

Aufgabe 41:

Zeichnen Sie die Strukturen der folgenden Verbindungen:

Acetylaceton

Furan

Styrol

Caprolactam

Aufgabe 42:

Zeichnen Sie bitte die folgenden Moleküle ohne die Verwendung von Abkürzungen!

DMSO	Oxalsäure	Furan
------	-----------	-------

Hünigbase	<i>cis</i> -3-Methyl-4-propylcyclopenten	2,4,6-Trinitrotoluol
-----------	--	----------------------

Aufgabe 43:

Zeichnen Sie bitte die folgenden Moleküle ohne die Verwendung von Abkürzungen!

DMF	Naphthalin	Adamantan
-----	------------	-----------

Malonsäure	(<i>Z</i>)-2-Brom-3-fluor-2-penten-1-ol	<i>N</i> -Ethylpyrrol
------------	---	-----------------------

Aufgabe 44:

Erläutern Sie kurz die folgenden Begriffe und verwenden Sie als Beispiel (zeichnen!) **jeweils** Weinsäure ($\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$):

a) Diastereomere

Erläuterung

Weinsäurebeispiel

b) *meso*-Verbindung

Erläuterung

Weinsäurebeispiel

c) chiral

Erläuterung

Weinsäurebeispiel

Aufgabe 45:

Was versteht man unter der

- a) Stereoselektivität einer Reaktion,
- b) Stereospezifität einer Reaktion,
- c) Konformation einer Verbindung,
- d) Konfiguration einer Verbindung?

Erläutern Sie die Begriffe anhand eines selbstgewählten Beispiels!

Aufgabe 46:

Erklären sie folgende Begriffe anhand eines Beispiels

- a) Übergangszustand
- b) Zwischenstufe
- c) Keto-Enol-Tautomerie
- d) Umpolung

Aufgabe 47:

Bitte geben Sie typische Strukturen für ein tierisches oder pflanzliches Wachs wie Bienenwachs, ein Fett und ein kationisches Tensid an, so dass hierbei allgemeine Gesetzmäßigkeiten (z. B. Kettenlänge) zum Ausdruck kommen.

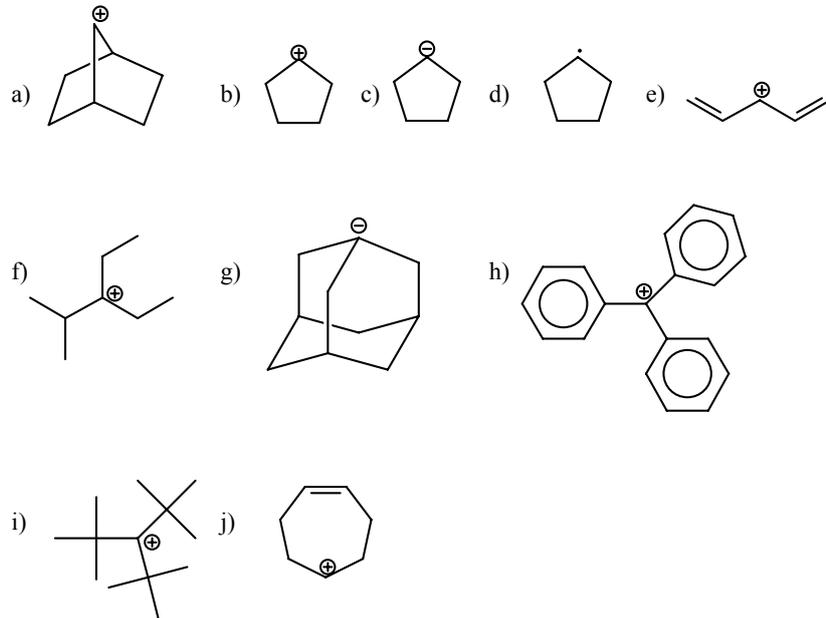
Wachs

Fett

kationisches Tensid

Aufgabe 48:

Kennzeichnen Sie eindeutig, welche der folgenden Moleküle durch Hyperkonjugation stabilisiert sind, und welche nicht.

**Aufgabe 49:**

Was versteht man unter folgenden Begriffen? Geben Sie Beispiele!

Spiegelbildisomerie

Diastereomere

Umlagerung

trans-Verbindung

Oligomere

Aufgabe 50:

Was ist der Unterschied zwischen:

Petrolether und Diethylether

Motoröl und Salatöl

Benzin und Diesel

Aufgabe 51:

Zeichnen Sie die Strukturformeln der folgenden Verbindungen!

1-Methylethylthiol

3-Hexinal

Dimethylformamid (DMF)

Milchsäure

Glycerin

Thiophen

Aufgabe 51:

Zeichnen Sie jeweils ein individuelles Beispiel (Strukturformel!) für eine Verbindung, die zu den folgenden Stoffklassen (bzw. Verbindungstypen) gehört!

Carbonsäurebromid

Lactam

Epoxid

Trialkylboran

Phosphorsäurediester

Aldol

sekundäres Amin

Disulfonsäure

Aufgabe 52:

Zeichnen Sie jeweils ein individuelles Beispiel (Strukturformel!) für eine Verbindung, die zu den folgenden Stoffklassen (bzw. Verbindungstypen) gehört!

Carbonsäureamid	Lacton
Epoxid	Chlorsilan
Sulfonsäureester	Nitril
Zweiwertiger Alkohol	Disäure

Aufgabe 53:

Was versteht man unter folgenden Begriffen? Geben Sie Beispiele!

Eliminierung
Bicyclus
E-Isomer
Konformation
Kettenreaktion

Aufgabe 54:

Zeichnen Sie!
ein Disaccharid
ein Beispiel für ein Öl wie Olivenöl

Aufgabe 55:

Was ist der chemische Unterschied zwischen Olivenöl und Motoröl? Warum kann (frisches) Motoröl nicht als Salatöl verwendet werden?

Aufgabe 56:

Zeichnen Sie!
ein Dipeptid
 α -D-Galaktose

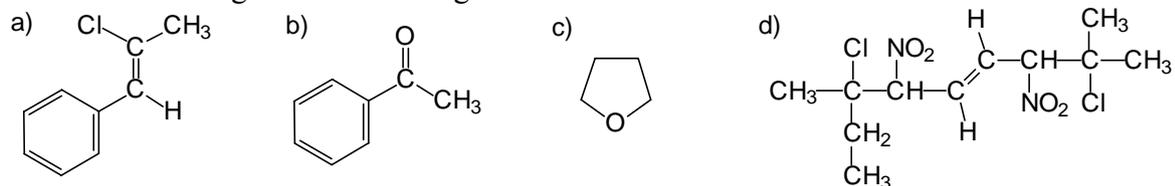
Aufgabe 57:

Zeichnen Sie die Strukturformeln der folgenden Verbindungen!

3-Isopropylethylcyclopentan	3-Pentanol
Dimethylsulfoxid (DMSO)	Weinsäure
Glycol	Pyrrrol

Aufgabe 58:

Benennen Sie folgende Verbindungen auch stereochemisch korrekt:

**Aufgabe 59:**

Zeichnen Sie die Strukturformeln von

- a) (S)-Milchsäure b) (L)-Alanin c) Glucose
d) 4,4-Dichlorcyclohexanol

Welche dieser Verbindungen sind chiral? Markieren Sie die asymmetrischen C-Atome, soweit vorhanden!

Aufgabe 60:

Zeichnen Sie beispielhaft Strukturformeln für folgende Verbindungen:

Alkylhalogenid	Nitril
Alkohol	Carbonsäure
Säurechlorid	Amid
Ester	Amin
Acetal	Imin
bicyclische Verbindung	polycyclischer Aromat

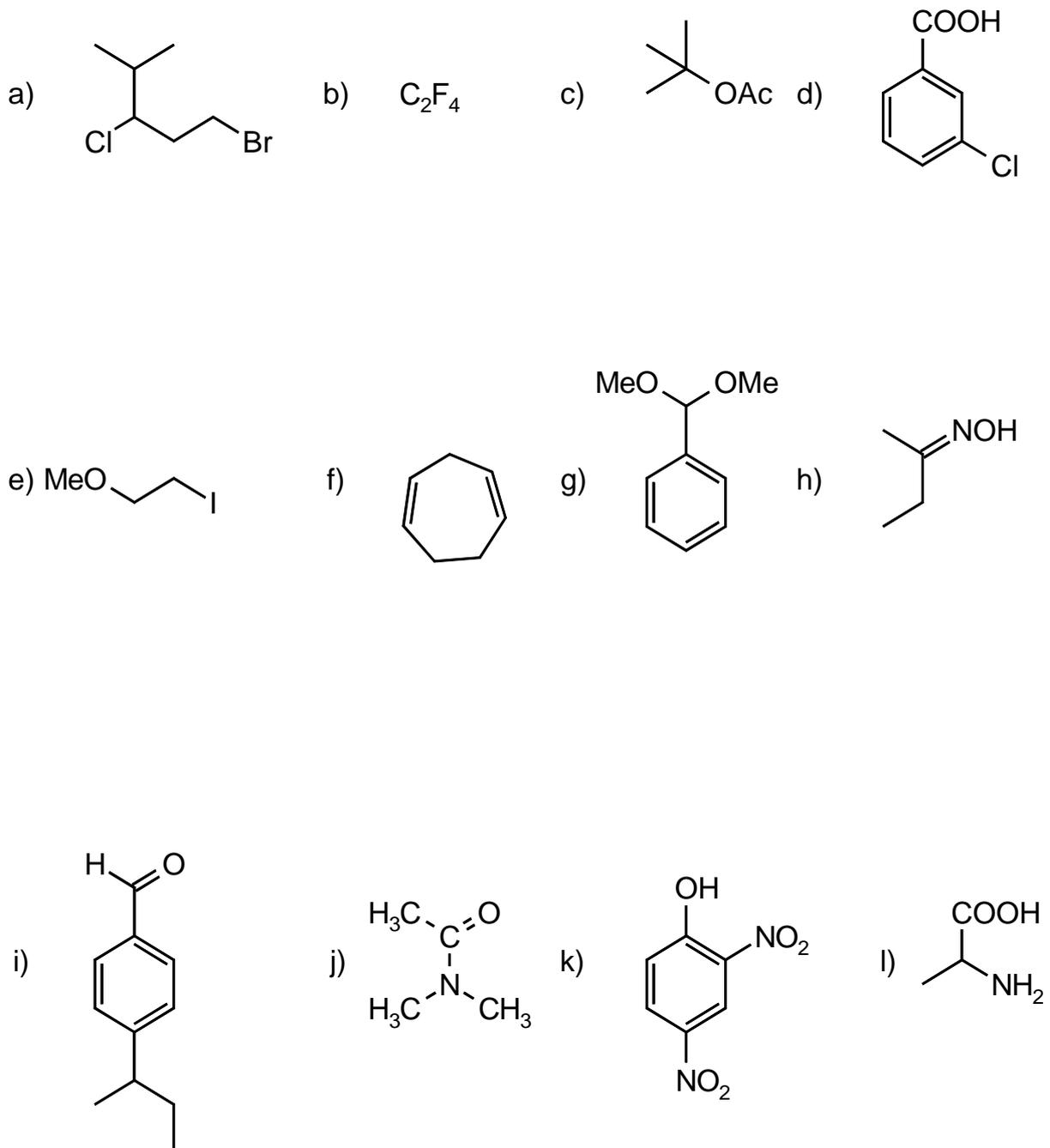
Aufgabe 61:

Zeichnen Sie 3D-Darstellungen (gestrichelte und keilförmige Bindungen) der folgenden Stereoisomere.

- (*R*)-2-Brompentan
- (*S*)-3-Brom-3-chlorhexan
- (*R*)-2-Fluor-2-Chlorbutan
- (*R*)-1-Brom-(*S*)-2-Fluorcylohexan

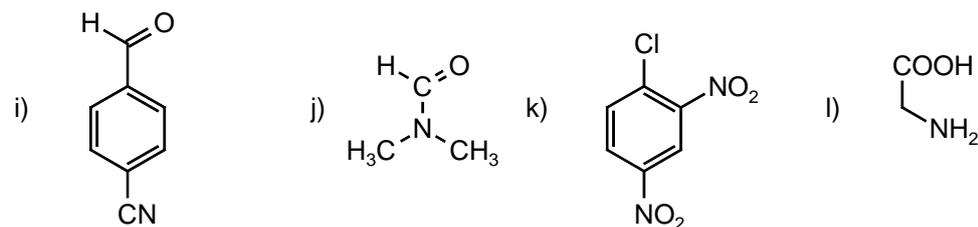
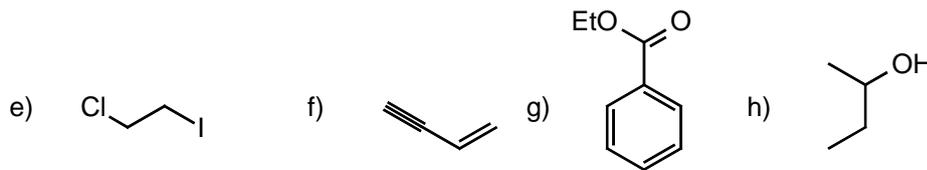
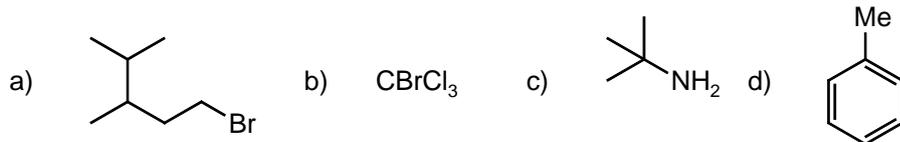
Aufgabe 62:

Benennen Sie die folgenden Verbindungen nach IUPAC oder mit einem gebräuchlichen Trivialnamen!



Aufgabe 63:

Benennen Sie die folgenden Verbindungen nach IUPAC oder mit einem gebräuchlichen Trivialnamen!

**Aufgabe 64:**

Übersetzen Sie folgende IUPAC-Namen in Strukturformeln:

- 5,5-Dibrom-2-methyloctan
- 3-Ethoxy-2-methylhexan
- 5-(1,2-Dimethylpropyl)nonan
- trans*-3-Methylcyclopentancarbonsäure
- (*S*)-2-Brompropanal

Aufgabe 65:

Übersetzen Sie folgende IUPAC-Namen in Strukturformeln:

- 4-Ethyl-2,2,7-trimethyloctan
- (*E*)-2-uten-1,4-diol
- (*Z*)-1-Brom-2-chlor-2-fluor-1-iodethen
- 2,4-Dihydroxybenzolcarbonsäure
- 2-Butylcyclohexanon

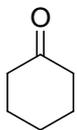
Aufgabe 66:

Übersetzen Sie folgende IUPAC-Namen in Strukturformeln:

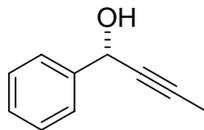
- a) 2-Chlorbutansäurechlorid
- b) 2,3-Dimethyl-3-butensäure
- c) 1-Phenyl-2-butanon
- d) 4-Methylpentanal
- e) (*S*)-2-Butanol

Konstitution, Konformation, Konfiguration, Stereoisomere usw.**Aufgabe 67:**

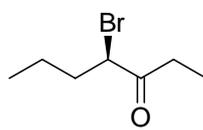
Formulieren Sie IUPAC-Namen für folgende Verbindungen. Ermitteln Sie die Konfiguration mit Hilfe der CIP-Regeln, wenn dies möglich ist.



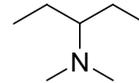
a)



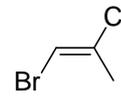
b)



c)



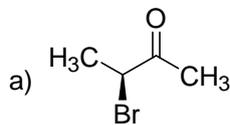
d)



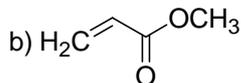
e)

Aufgabe 68:

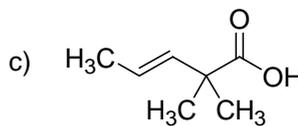
Formulieren Sie IUPAC-Namen für folgende Verbindungen. Ermitteln Sie die absolute Konfiguration mit Hilfe der CIP-Regeln, wenn dies möglich ist.



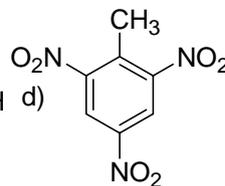
a)



b)

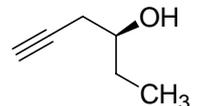


c)

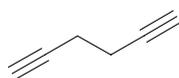


d)

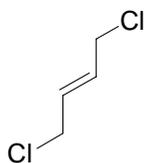
e)

**Aufgabe 69:**

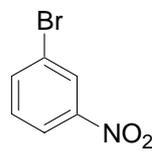
Formulieren Sie IUPAC-Namen für folgende Verbindungen. Ermitteln Sie die Konfiguration mit Hilfe der CIP-Regeln, wenn dies möglich ist.



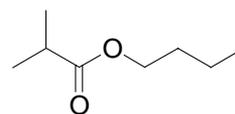
a)



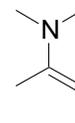
b)



c)



d)

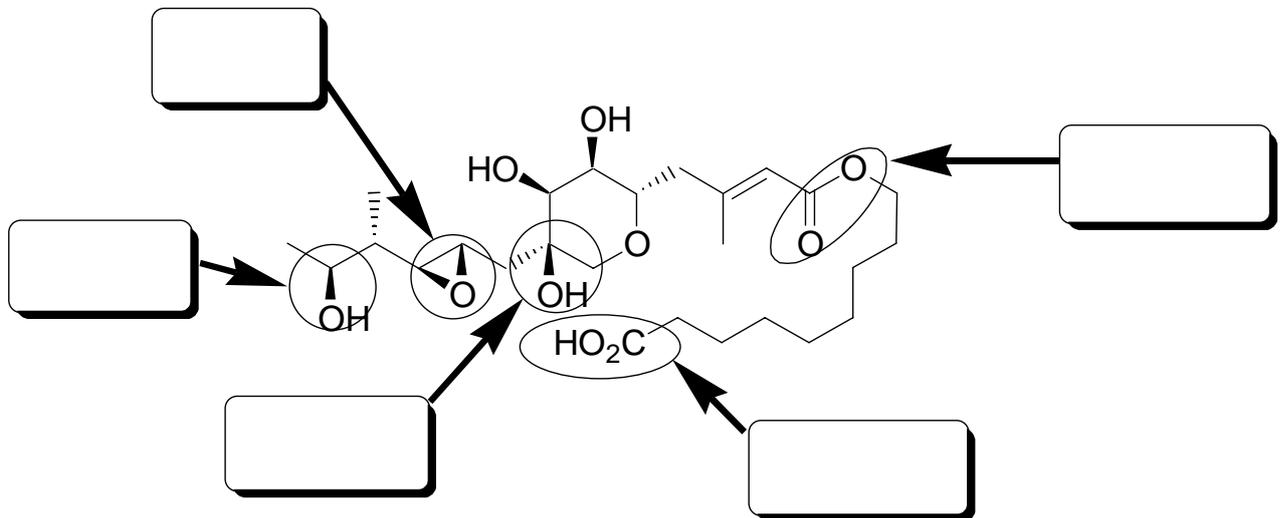


e)

Aufgabe 70:

a) Welche der folgenden Strukturelemente können Sie im Naturstoff Pseudomonasäure A erkennen? Beschriften Sie in der Formel die markierten Strukturelemente, indem Sie die entsprechende Nummer in den schattierten Kästen eintragen. (Es ist jeweils nur eine Antwort richtig, wenn Sie in ein Kästchen zwei Nummern eintragen, gibt es für diese Antwort 0 Punkte!):

- | | | |
|--------------------------|---------------------------|------------------------|
| primäres Amin (1); | sekundäres Amin (2); | tertiäres Amin (3); |
| primärer Alkohol (4); | sekundärer Alkohol (5); | tertiärer Alkohol (6); |
| Carbonsäure (7) | Carbonsäureester (8); | Carbonsäureamid (9); |
| Carbonsäurechlorid (10); | Carbonsäureanhydrid (11) | Nitril (12); |
| Alken (13) | Alkin (14); | Halogenalkan (15); |
| Epoxid (16) | Acyclischer Ether (17) | Aromat (18) |
| Nucleobase (19) | α -Aminosäure (20) | Keton (21) |
| Aldehyd (22) | Monosaccharid (23) | Konjugiertes Dien (24) |



b) Geben Sie die Konfiguration der C-C-Doppelbindung mit E oder Z an. Erklären Sie stichwortartig, wie Sie zu Ihrer Antwort gekommen sind. (Stellen Sie sicher, dass Ihre Antwort nachvollziehbar ist; für nicht nachvollziehbare Antworten gibt es 0 Punkte).

Aufgabe 71:

a) Welche der folgenden Strukturelemente können Sie im Naturstoff Jacobin erkennen? Beschriften Sie in der Formel die markierten Strukturelemente, indem Sie die entsprechende Nummer in den schattierten Kästen eintragen. (Es ist jeweils nur eine Antwort richtig, wenn Sie in ein Kästchen zwei Nummern eintragen, gibt es für diese Antwort 0 Punkte!):

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| primäres Amin (1); | sekundäres Amin (2); | tertiäres Amin (3); |
| primärer Alkohol (4); | sekundärer Alkohol (5); | tertiärer Alkohol (6); |
| Carbonsäure (7) | Carbonsäureester (8); | Carbonsäureamid (9); |
| Carbonsäurechlorid (10); | Carbonsäureanhydrid (11) | Nitril (12); |
| Alken (13) | Alkin (14); | Halogenalkan (15); |
| Epoxid (16) | Acyclischer Ether (17) | Aromat (18) |

Nucleobase (19)

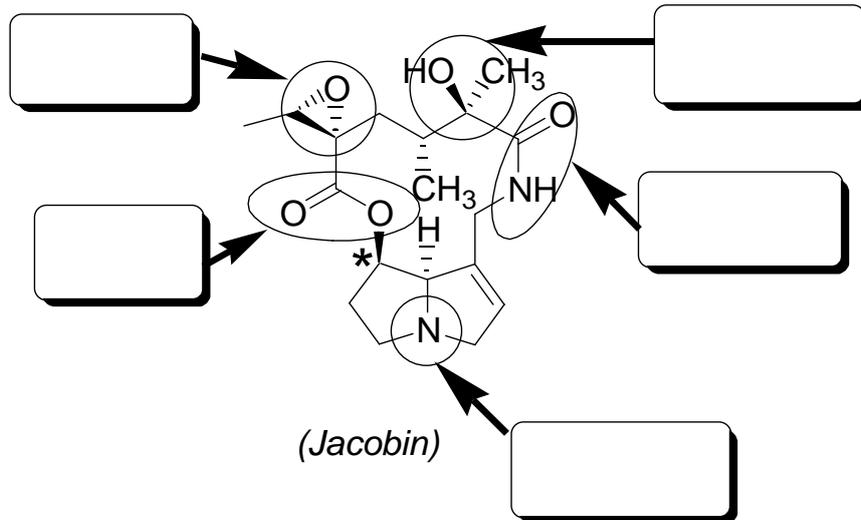
α -Aminosäure (20)

Keton (21)

Aldehyd (22)

Monosaccharid (23)

Konjugiertes Dien (24)



b) Ermitteln Sie die absolute Konfiguration nach dem System von Cahn, Ingold und Prelog an dem mit * markierten C-Atom. (Stellen Sie sicher, dass Ihre Antwort nachvollziehbar ist; für nicht nachvollziehbare Antworten gibt es 0 Punkte).

Aufgabe 72:

a) In welcher Vorzugskonformation liegt Ethan vor? Benennen Sie diese und zeichnen Sie anschließend Ethan eindeutig in seiner Vorzugskonformation, verwenden Sie dabei einmal die Sägebockschreibweise, einmal die Newman-Projektion.

Name der Vorzugskonformation	Vorzugskonformation in Sägebockschreibweise	Vorzugskonformation in Newman-Projektion

b) Zeichnen Sie das Energiediagramm für die vollständige Rotation (mindestens 360°) von Ethan um die C-C-Bindung, inklusive konkreter Energieangabe der Energiedifferenz zwischen Maximum und Minimum.

Komplettes Energiediagramm der Ethanrotation

c) Entscheiden Sie, ob die folgenden Aussagen eher „richtig“ oder „falsch“ sind und erläutern Sie Ihre Entscheidung jeweils eindeutig mit einer Zeichnung:

c1) „Die Vorzugskonformation von Ethan resultiert aus einer sterischen Abstoßung“.

"Richtig" oder "falsch"?

Erläuternde Zeichnung

c2) „Die Vorzugskonformation von Ethan resultiert aus einer Orbitalabstoßung“.

"Richtig" oder "falsch"?

Erläuternde Zeichnung

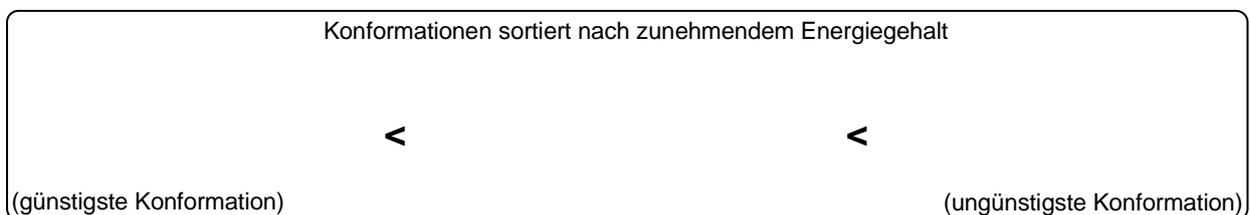
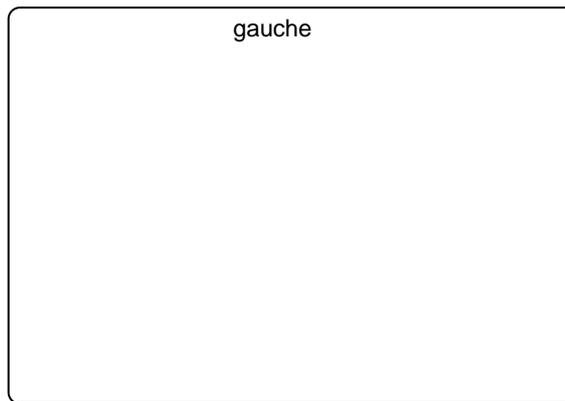
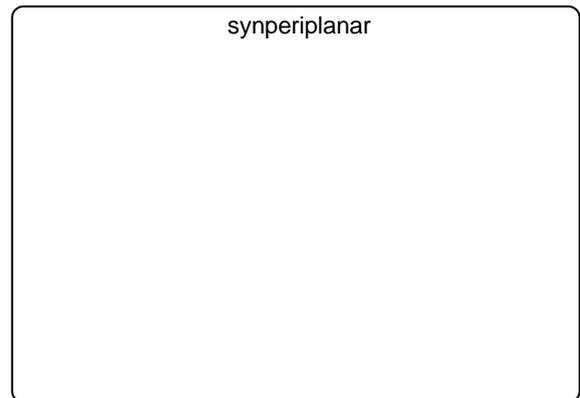
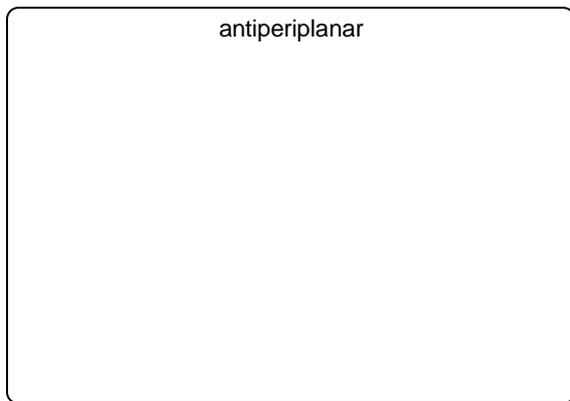
c3) „Die Vorzugskonformation von Ethan resultiert aus einer Hyperkonjugation“.

"Richtig" oder "falsch"?

Erläuternde Zeichnung

Aufgabe 73:

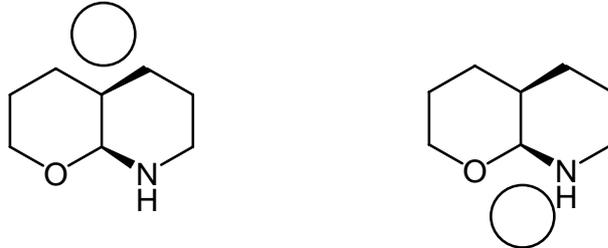
n-Butan kann unendlich viele Konformationen einnehmen. Einige markante Konformationen stellen Energieminima und –maxima dar. Bitte stellen Sie die folgenden 3 Konformationen von *n*-Butan (antiperiplanar, synperiplanar und gauche-Anordnung) in der Newman-Projektion dar und geben Sie zudem an, ob es sich bei der gauche-Anordnung um ein E-Minimum oder E-Maximum handelt. Sortieren Sie zudem diese 3 Konformationen eindeutig nach ihrem Energiegehalt und beginnen Sie mit der energetisch günstigsten (nur die richtige Lösung gibt hierbei Punkte).



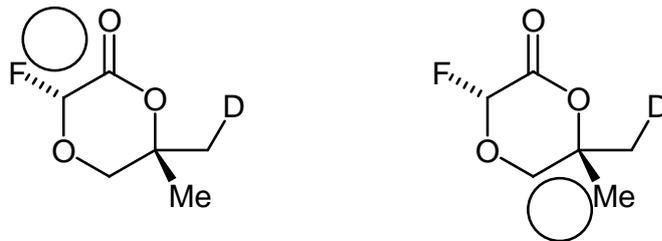
Aufgabe 74:

a) Bestimmen Sie die absolute Konfiguration aller Stereozentren der Verbindungen **1** und **2** (um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, ist jede Struktur zweimal dargestellt; schreiben Sie die absoluten Konfigurationen in die Kreise) und geben Sie dabei die Prioritäten der Reste an (die drei höchsten Prioritäten sind jeweils ausreichend: 1 = höchste Priorität, 2 = zweithöchste Priorität, 3 = dritthöchste Priorität). Auch für die richtigen Prioritäten werden Punkte vergeben!

Verbindung 1:



Verbindung 2:



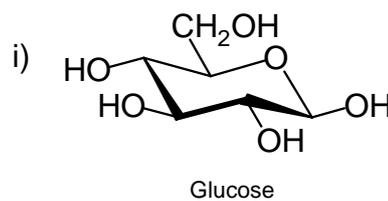
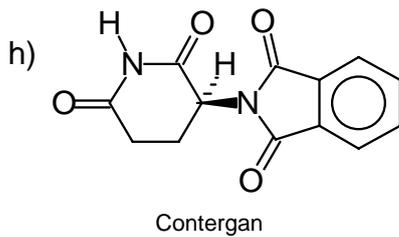
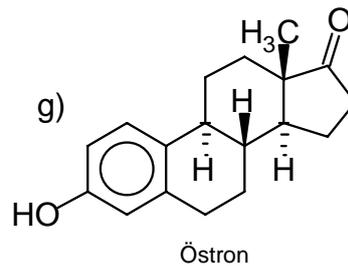
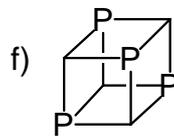
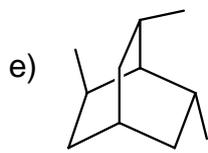
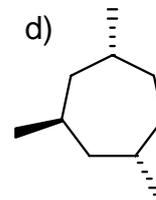
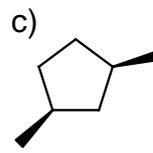
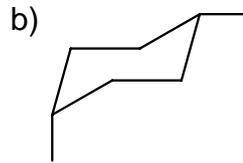
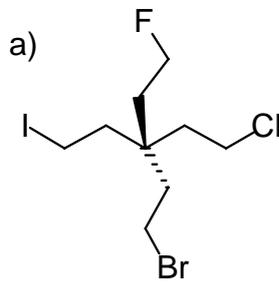
b) Zeichnen Sie eine zu Verbindung **1** enantiomere und eine zu **1** diastereomere Verbindung in die folgenden Kästen:

zu Verbindung **1** enantiomer

zu Verbindung **1** diastereomer

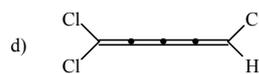
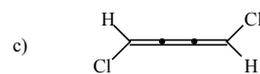
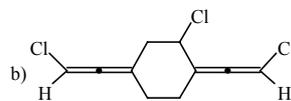
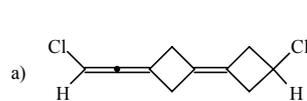
Aufgabe 75:

Entscheiden Sie für jede der folgenden Verbindungen, ob sie chiral ist und weisen Sie jedem asymmetrischen Kohlenstoffatom die absolute Konfiguration zu:



Aufgabe 76:

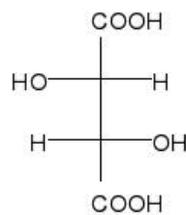
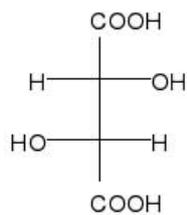
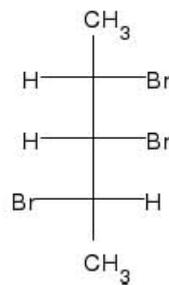
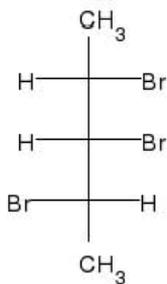
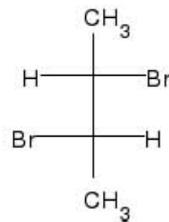
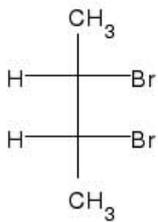
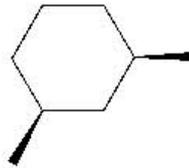
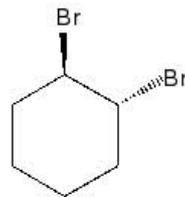
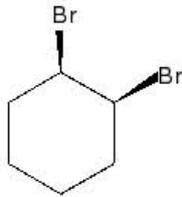
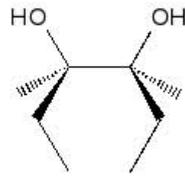
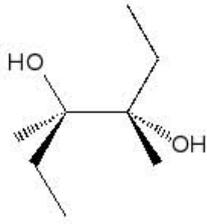
Geben Sie die Anzahl der möglichen Stereoisomeren der folgenden Verbindungen an:



Hinweis: Auch Doppelbindungsisomere (*cis-trans*-Isomere) sind Stereoisomere!

Aufgabe 77:

Stellen Sie fest, ob es sich bei den gezeigten Verbindungspaaren um Enantiomere, Diastereomere, Konstitutionsisomere oder um identische Verbindungen handelt.

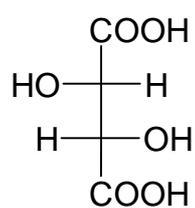
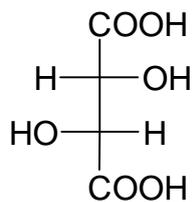
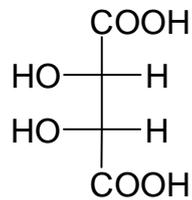
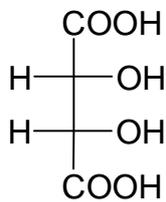
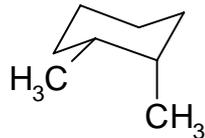
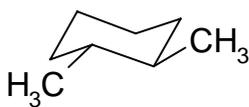
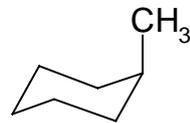
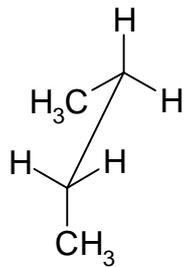
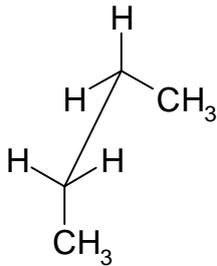
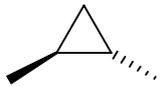


Aufgabe 78:

Wieviele Isomere haben folgende Verbindungen (alle Arten von Isomerie außer Konformationsisomeren): Butan, Pentan, But-2-en, 1-Brom-1-Chlor-ethan

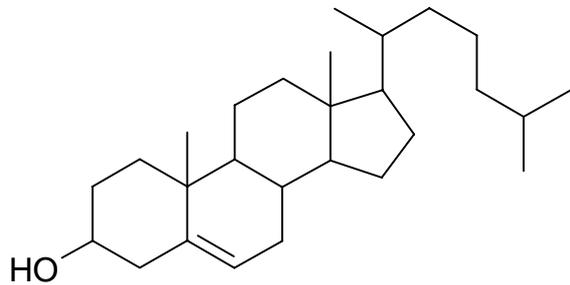
Aufgabe 79:

Geben Sie an, um welche Form der Isomerie es sich bei folgenden Paaren von Verbindungen handelt:



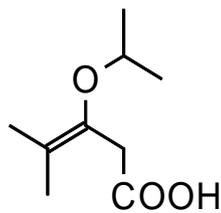
Aufgabe 80:

Markieren Sie alle Chiralitätszentren im Cholesterin. Wieviele denkbare Stereoisomere gibt es?

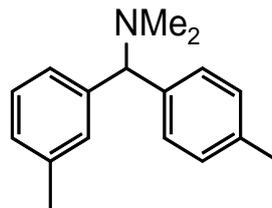
**Aufgabe 81:**

Welche der folgenden Verbindungen sind chiral? Wählen Sie zwei der chiralen Verbindungen aus und benennen Sie die Stereozentren nach Fischer oder CIP!

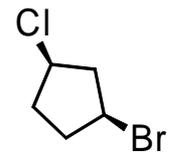
a)



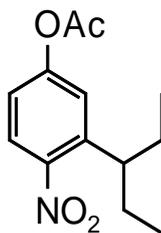
b)



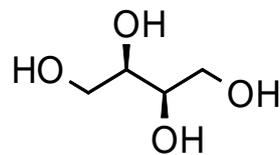
c)



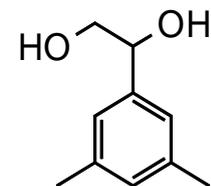
d)



e)



f)

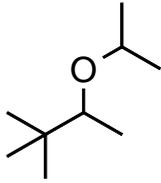
**Aufgabe 82:**

Wählen Sie zwei der chiralen Verbindungen der vorherigen Aufgabe und benennen Sie die Stereozentren nach Fischer oder CIP!

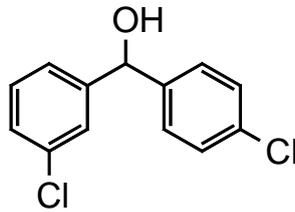
Aufgabe 83:

Welche der folgenden Verbindungen sind chiral?

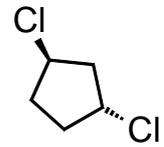
a)



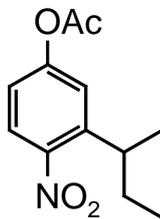
b)



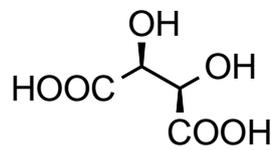
c)



d)



e)



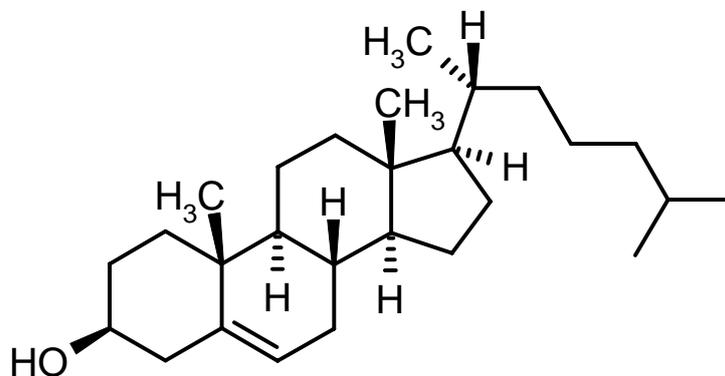
f)

**Aufgabe 84:**

Zeichnen Sie (3*S*,4*R*)-Chlormethylhexan in der Newman-Projektion!

Aufgabe 85:

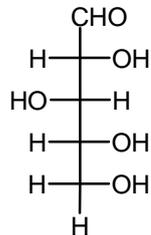
Kennzeichnen Sie alle Chiralitätszentren des Steroidgerüsts und geben Sie die absolute Konfiguration in der CIP Nomenklatur an!



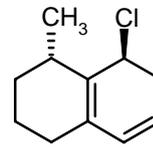
Aufgabe 86:

Stereochemische Nomenklatur. Ordnen Sie in den folgenden Verbindungen allen asymmetrischen Kohlenstoffatomen und allen C,C-Doppelbindungen die richtige absolute Konfiguration in der *R,S* bzw. *E,Z* Nomenklatur zu!

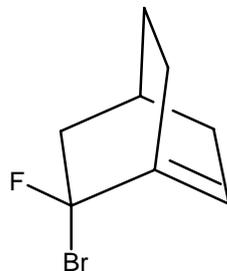
1)

**Fischer Projektion**

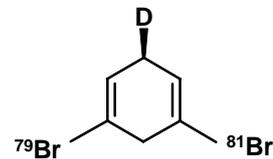
2)



3)



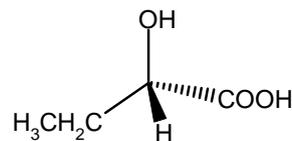
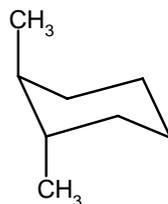
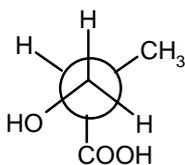
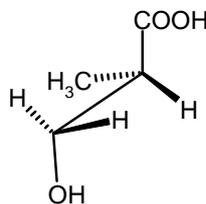
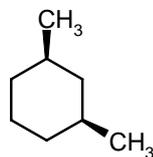
4)

**Aufgabe 87:**

Wie viele Stereoisomere der Verbindung 2,3,4-Trichlorpentan gibt es? Zeichnen Sie alle Isomere, bestimmen Sie die absoluten Konfigurationen und geben Sie die Beziehung zwischen den Isomeren an!

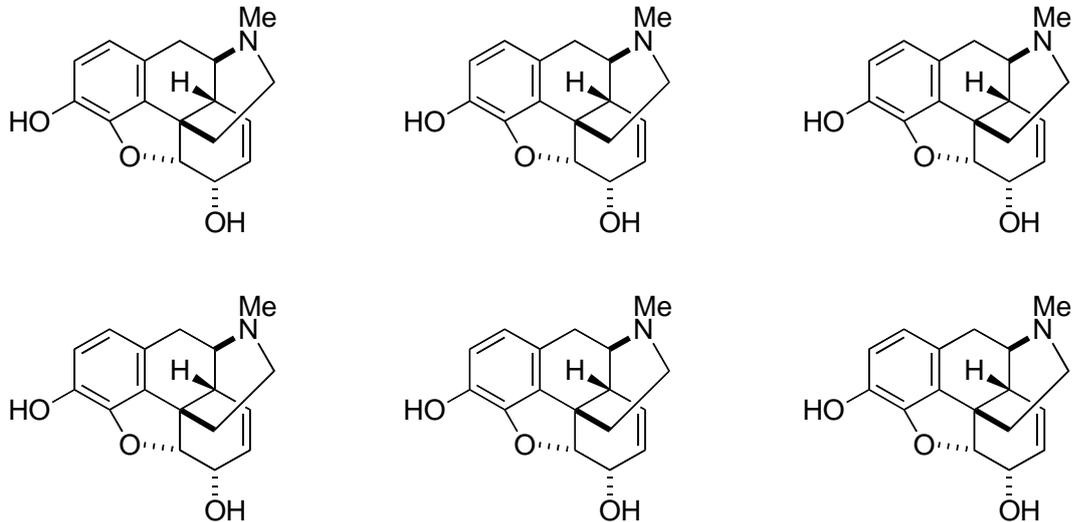
Aufgabe 88:

Geben Sie die absolute Konfiguration aller Stereozentren in der CIP Nomenklatur an!



Aufgabe 89:

(a) Identifizieren Sie alle Stereozentren und bestimmen Sie deren Konfiguration mit Hilfe der R/S-Nomenklatur, inkl. kurzer Begründung durch Angabe der Prioritäten an den asymmetrischen Zentren (Das gleiche Molekül ist sechsmal abgebildet, damit Sie mindestens eine Vorlage pro Stereozentrum verwenden können). Um welches Molekül handelt es sich?

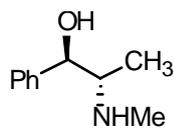


(b) Definieren Sie Chiralität, Stereoisomere, Enantiomere und Diastereomere

(c) Nennen Sie ein Beispiel (Name oder Vorkommen genügt) für zwei zueinander enantiomere Verbindungen, die unterschiedliche Wirkung auf den menschlichen Körper haben. Warum können grundsätzlich zueinander enantiomere Verbindungen unterschiedliche Eigenschaften für den Menschen aufweisen?

Aufgabe 90:

(1) Bestimmen Sie mit Hilfe der R/S-Nomenklatur die Konfiguration von **1** an den vorhandenen Stereozentren



1

(2) Geben Sie die Verbindung **1** in einer Fischer Projektion wieder

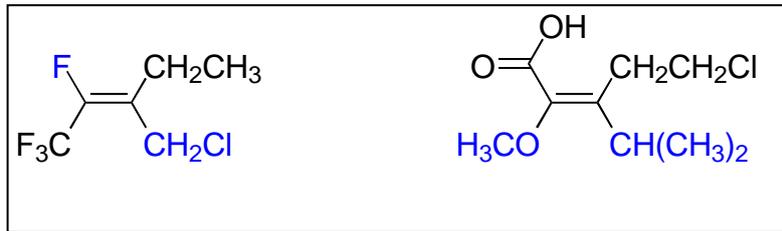
(3) Definieren Sie Chiralität, Enantiomere und Diastereomere.

(4) Wie unterscheiden sich Enantiomere und Diastereomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften?

(5) Geben Sie die Formel für ein Diastereomer und ein Enantiomer von **1** an.

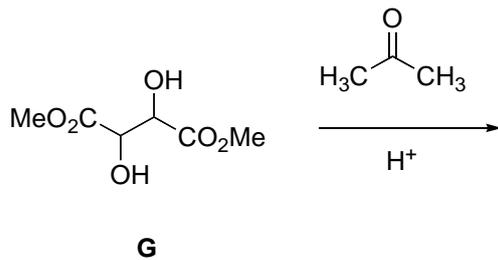
Aufgabe 91:

Aufgabe 2: Ordnen Sie die Substituenten an den Doppelbindungen jeweils nach ihrer Priorität und geben Sie die Konfiguration der Doppelbindungen (*E* oder *Z*) der nachfolgenden Verbindungen an.



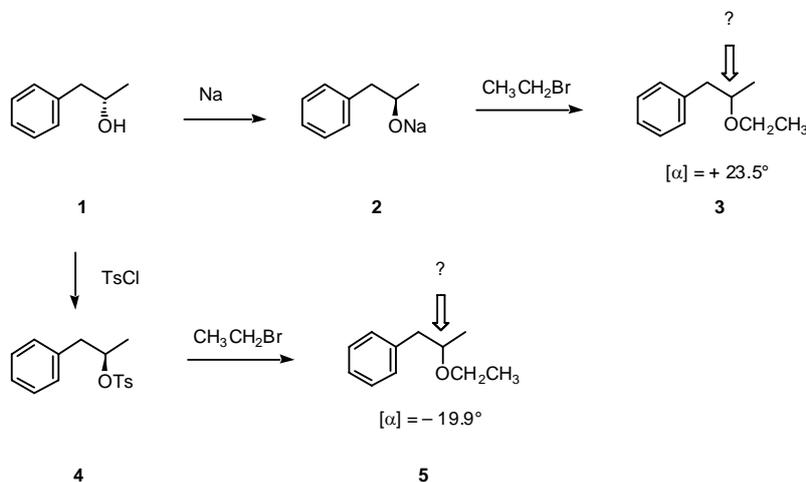
Aufgabe 92:

- Geben Sie alle stereoisomeren Weinsäureester **G** in einer Keil/Strich-Schreibweise und in der dazugehörigen Fischerprojektion wieder.
- Definieren Sie Enantiomere und Diastereomere und geben Sie die stereochemische Beziehung der Weinsäureester zueinander an.
- Beschreiben Sie anhand eines Stereoisomers der Weinsäureester dessen säurekatalysierte Reaktion mit Aceton unter Angabe eines Mechanismus und geeigneten Zwischenverbindungen.



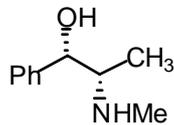
Aufgabe 93:

- Bestimmen Sie die absolute Konfiguration (*R* oder *S*) am Stereozentrum in **1**.
- Erklären Sie die Bildung von **3** aus **2** und von **5** aus **4** anhand eines oder mehrerer Mechanismen. Vervollständigen Sie die Produkte **3** und **5** mit ihrer Stereochemie. Erklären Sie das unterschiedliche Vorzeichen der Drehwerte in **3** und **5** (was für eine stereochemische Beziehung haben **3** und **5**). Erklären Sie, warum der absolute Wert des Drehwerts in **3** größer ist als in **5**.



Aufgabe 94:

- (1) Bestimmen Sie die absolute Konfiguration an den asymmetrischen Zentren von Verbindung **1** (kurze Begründung).
- (2) Geben Sie die Verbindung **1** in einer Fischer Projektion wieder.
- (3) Definieren Sie Chiralität, Enantiomere und Diastereomere.



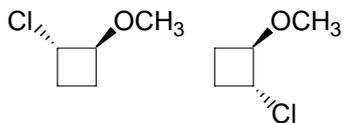
1

- (4) Wie unterscheiden sich Enantiomere und Diastereomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften?
- (5) Geben Sie die Formel für ein Diastereomer und ein Enantiomer von **1** an.
- (6) (3 Zusatzpunkte) Die Verbindung **1** war kürzlich in den Schlagzeilen. Worum handelte es sich: wie heißt und worin findet man diese Verbindung?

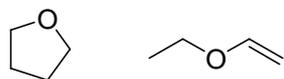
Aufgabe 95:

Kennzeichnen Sie die folgenden Formelpaare als identisch, Konstitutionsisomere, Diastereomere, Enantiomere oder Resonanzstrukturen.

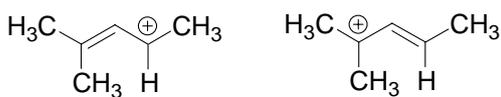
a)



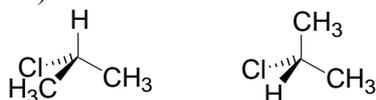
b)



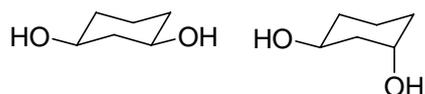
c)



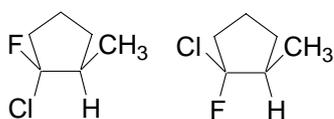
d)



e)

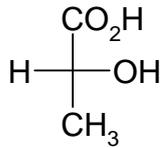


f)

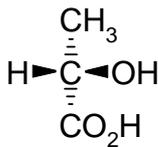


Aufgabe 96:

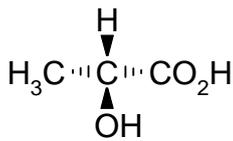
Die folgende Fischer-Projektion steht für ein Enantiomeres der Milchsäure.



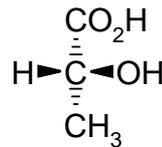
- a) Welche der folgenden Stereoformeln werden durch diese Fischer-Projektion wiedergegeben? (5 P)



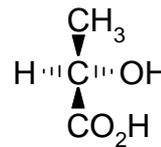
richtig/falsch



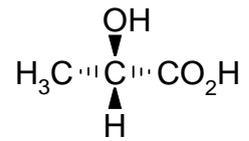
richtig/falsch



richtig/falsch



richtig/falsch



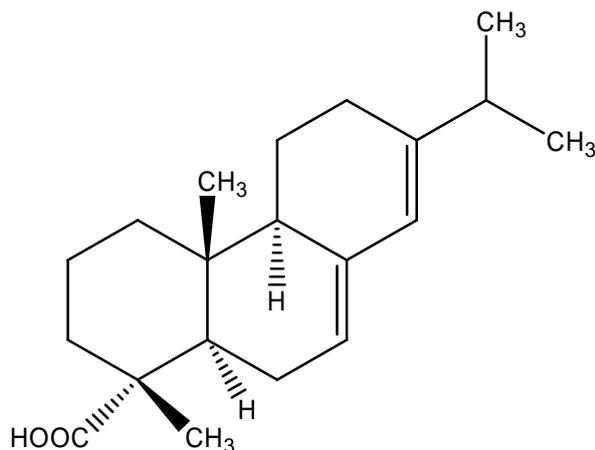
richtig/falsch

- b) Ermitteln Sie die absolute Konfiguration der ganz links stehenden Stereoformel nach der R/S-Nomenklatur. Tragen Sie in diese Formel die Prioritäten der Gruppen ein (a, b, c, d)!

Aufgabe 97:

Dargestellt ist die Abietinsäure, der Hauptbestandteil des Kolophoniums (ein tropisches Harz).

- a) Markieren Sie sämtliche stereogenen Elemente mit einem Sternchen (*), und bestimmen Sie ihre absolute Konfiguration nach der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur.
b) Abietinsäure gehört zur Stoffklasse der Terpene. Handelt es sich um ein Monoterpen, Sesquiterpen, Diterpen, oder Triterpen? (Regel erläutern!)

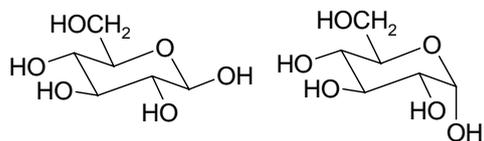
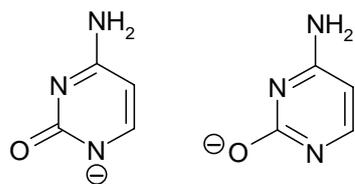
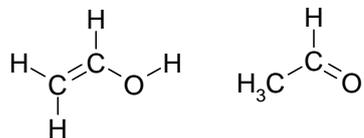
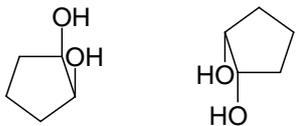
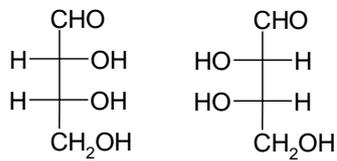
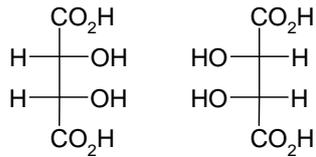


Aufgabe 98:

Geben Sie an, ob es sich bei den folgenden Formelpaaren um

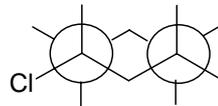
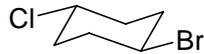
- Identität (unterschiedliche Schreibweisen desselben Moleküls)
- Konstitutionsisomere
- Diastereomere
- Enantiomere
- mesomere Grenzstrukturen derselben Spezies

handelt.



Aufgabe 99:

Übertragen Sie die Struktur des unten angegebenen 1-Brom-4-chlorcyclohexans in die daneben angegebene Newman-Projektion einschließlich der H-Atome.



Ist diese Verbindung chiral?

Aufgabe 100:

Geben Sie drei (energetisch günstigsten) Konformationen für (1*R*,2*S*)-1,2-Dichlor-1,2-diphenylethan in der Newman- und der Sägebock-Projektion mit ihren Bezeichnungen an! Welche davon ist die energieärmste? Zeichnen Sie das Molekül je einmal auch in der Keilstrich- und Fischerprojektion!

Aufgabe 101:

Schreiben Sie die Strukturformeln der zwölf Cycloalkane (ohne Berücksichtigung von *cis/trans*-Isomeren) der Summenformel C_6H_{12} geordnet nach abnehmender Ringgröße auf und benennen Sie diese! Bei welchen dieser Verbindungen erwarten Sie *cis-trans*-Isomerie?

Aufgabe 102:

Schreiben Sie die Konstitutionsformeln der folgenden Verbindungen auf und geben Sie zusätzlich drei Trivialnamen an:

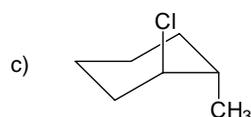
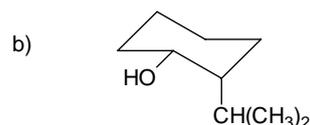
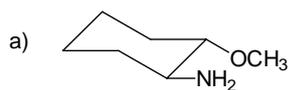
- (a) *cis*-Bicyclo[4.4.0]decan (b) Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan
 (c) Bicyclo[2.2.1]heptan (d) Tetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan

Aufgabe 103:

Geben Sie die einzelnen Schritte der Chlorhydrinbildung aus *trans*-2-Buten an (Beachten Sie dabei den Angriff des Alkens an das Halogen und den folgenden nucleophilen Angriff an jedem der beiden Kohlenstoffatome.) b) Bitte geben Sie die Stereochemie der Produkte mit Hilfe der Begriffe *threo* oder *erythro* an.

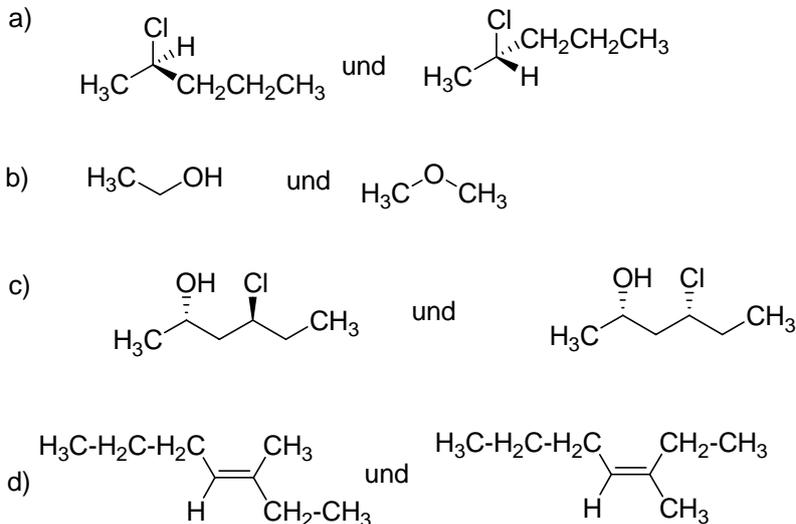
Aufgabe 104:

Geben Sie für die Cyclohexanderivate an, ob das Molekül ein *cis*- oder *trans*-Isomer ist! Ist die angegebene Konformation die stabilste? Wenn nicht, klappen Sie den Ring um und zeichnen Sie die stabilste Konformation!



Aufgabe 105:

Um welche Arten von Isomeren handelt es sich bei den folgenden Verbindungen? Geben Sie für alle chiralen Kohlenstoffatome die absolute Konfiguration an und benennen Sie alle Verbindungen mit dem vollständigen Namen (IUPAC)!



Aufgabe 106:

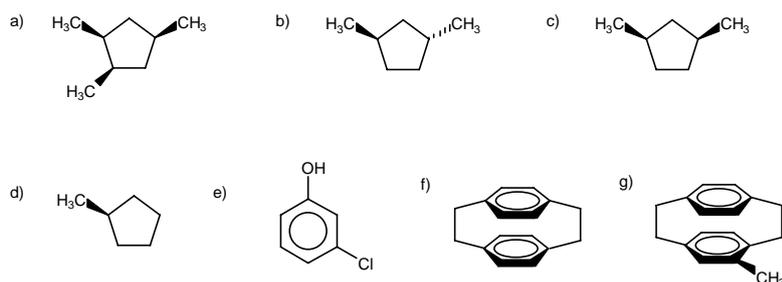
Von *tert*-Butylcyclohexan existieren zwei verschiedene Sesselkonformationen. Zeichnen Sie diese. Welche ist die bevorzugte Konformation? Begründen Sie Ihre Entscheidung und diskutieren Sie die störenden Wechselwirkungen, die im Molekül auftreten können.

Aufgabe 107:

- a) Zeichnen Sie alle speziellen Konformationen (Minima und Übergangszustände) des *n*-Butan-Moleküls als Newman-Projektionen.
- b) Zeichnen Sie ein Energieprofil (Auftragung der Energie gegen den C-C-C-C – Diederwinkel) der Rotation um die zentrale C-C Bindung im *n*-Butan. Ordnen Sie die Energieminima den Konformationen aus Teil a) zu und geben Sie ungefähre Werte für die Energiedifferenzen zwischen den Minima und den Übergangszuständen an. (Wichtig ist die richtige Größenordnung!)

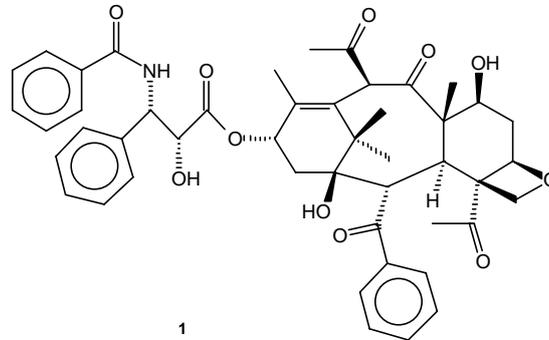
Aufgabe 108:

Entscheiden Sie für jedes der folgenden Moleküle, ob es chiral ist. Schreiben Sie die absolute Konfiguration (*R* oder *S*) asymmetrischer Kohlenstoffatome in eindeutig erkennbarer Weise in die Zeichnung an das jeweilige Atom. Kennzeichnen Sie etwaige *meso*-Verbindungen als solche.



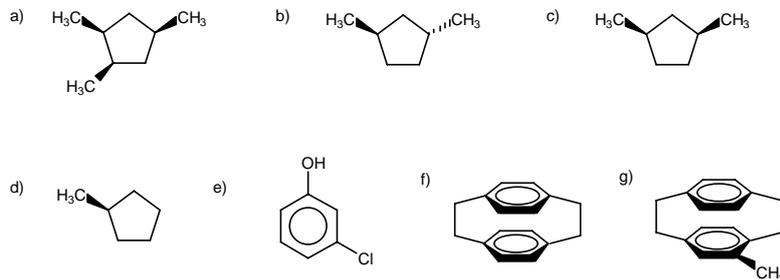
Aufgabe 109:

Weisen Sie allen asymmetrischen Kohlenstoffatomen des Taxols (**1**) die korrekte absolute Konfiguration zu und kennzeichnen Sie diese in der Formel eindeutig mit *R* bzw. *S*!



Aufgabe 110:

Entscheiden Sie für jedes der folgenden Moleküle, ob es chiral ist. Schreiben Sie die absolute Konfiguration (*R* oder *S*) asymmetrischer Kohlenstoffatome in eindeutig erkennbarer Weise in die Zeichnung an das jeweilige Atom. Kennzeichnen Sie etwaige *meso*-Verbindungen als solche.



Aufgabe 111:

Welche Diastereomeren sind für die folgenden Verbindungen möglich? (Enantiomere sollen nicht genannt werden) Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln, auch wenn es nur eines geben sollte!

- Glycerin
- 1,2-Dimethylcyclopropan
- 1,1-Dimethylcyclopropan
- 2-Brom-4-Chlorpentan
- 2,4-Dichlor-3-fluorpentan
- 2,4,5-Trimethylcyclopentan-1,3-dion
- Warum ist es schwierig, die Diastereomeren aus Aufgabe f) zu trennen?
- Kennzeichnen Sie alle Diastereomeren aus den Aufgaben a) bis f), die chiral sind, deutlich mit einem Stern!

Aufgabe 112:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der folgenden Verbindungen in der stabilsten Konformation:

- Butan
- Cyclohexan
- trans*-1-*tert*-Butyl-4-methylcyclohexan
- cis*-1-*tert*-Butyl-4-methylcyclohexan
- trans*-1-*tert*-Butyl-3-methylcyclohexan
- cis*-1-*tert*-Butyl-3-methylcyclohexan

Aufgabe 113:

- Beschreiben Sie die klassische Racematspaltung am Beispiel des 1-Phenylethylamins.
- Nennen Sie zwei andere Verfahren zur Racematspaltung.
- Zeichnen Sie die Konstitutionsformel einer axial chiralen Verbindung Ihrer Wahl.
- Ist eine *meso*-Verbindung chiral? Antworten Sie in maximal zwei Sätzen.
- 5-Hydroxypentanal bildet in Gegenwart von Säure ein chirales cyclisches Halbacetal. Zeichnen Sie dessen Konstitutionsformel und erklären Sie, warum sich der Wert der optischen Rotation enantiomerenreinen Materials bei dieser Verbindung vom ursprünglichen Drehwert langsam nach Null ändert.

Aufgabe 114:

- Beschreiben Sie in maximal sechs Sätzen, ggf. mit Formelzeichnungen, das Prinzip der klassischen Racematspaltung.
- Beschreiben Sie in maximal drei Sätzen das Prinzip einer kinetischen Racematspaltung.
- Zeichnen Sie die Konstitutionsformel einer planar chiralen Verbindung Ihrer Wahl.
- Was ist eine *meso*-Verbindung? Antworten Sie in maximal zwei Sätzen.
- Nennen Sie ein Beispiel einer konfigurativen instabilen Verbindung und begründen Sie, warum sie sich so verhält (maximal drei Sätze).

Aufgabe 115:

Geben Sie für jede der folgenden Verbindungen an, ob sie chiral ist. Wenn nein, begründen Sie dies mit einem Stichwort. Wenn ja, geben Sie an, ob es sich um zentrische, planare oder axiale Chiralität handelt.

- 1,3-Difluor-1,2-propadien
- 1,1-Dichlorpropadien
- das bei der Bromaddition an *trans*-2-Buten gebildete intermediäre Bromonium-Ion
- trans*-Cycloocten
- cis*-Cycloocten
- 1,2-Di-*tert*-Butylcyclobuten
- 1-Butin-3-ol
- das Diels-Alder-Dimere des Cyclopentadiens

Aufgabe 116:

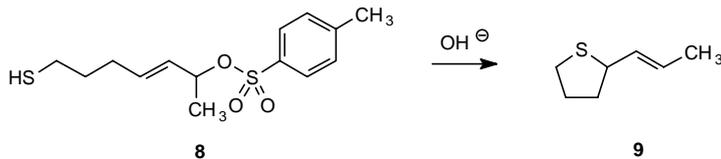
Von dem Kohlenwasserstoff Dimethylcyclobutan (ein gesättigter Vierring mit zwei Methylgruppen) gibt es insgesamt drei Konstitutionsisomere **A**, **B** und **C**. Von dem Konstitutionsisomer **A** gibt es nur eine Verbindung, vom dem Konstitutionsisomer **B** gibt es zwei Stereoisomere **B1** und **B2**, vom dem Konstitutionsisomer **C** gibt es drei Stereoisomere **C1**, **C2** und **C3**.

- a) Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** und **C3** (jeweils 1 Punkt).
- b) Welche beiden der sechs Verbindungen sind chiral (jeweils 1 Punkt).
- c) Eine der obigen Verbindungen ist das Reaktionsprodukt einer katalytischen Hydrierung (H_2 , kat. Pd) von 3,3-Dimethylcyclobuten, welches?

Nukleophile Substitution an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff

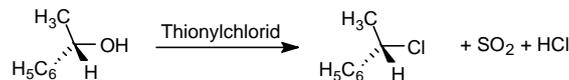
Aufgabe 117:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Bromierung von Cyclopenten in Allylposition mit *N*-Bromsuccinimid (NBS). Begründen Sie die Wahl des Lösungsmittels.
- b) Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von **8** nach **9**.



Aufgabe 118:

Die Reaktion des Alkohols **1** mit Thionylchlorid verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung und liefert das Chlorid **2**. Dabei ist keine Inversion und keine Racemisierung eingetreten, wie man es bei einer S_N2 - oder S_N1 -Reaktion erwarten würde, sondern Retention. Erklären Sie den Befund anhand des Reaktionsmechanismus. Wie kann man erklären, daß die Umsetzung in Gegenwart der Base Pyridin unter Inversion zum S_N2 -Produkt führt?



Aufgabe 119:

Die Hydrolyse von $H_3CCH_2SCH_2CH_2Cl$ mit H_2O zu $H_3CCH_2SCH_2CH_2OH$ verläuft etwa 10^4 mal schneller als die entsprechende Reaktion von $H_3CCH_2OCH_2CH_2Cl$. Erklären Sie!

Aufgabe 120:

^{18}O -markiertes (*R*)-2-Butanol wird einmal mit Methansulfonsäurechlorid (A) und zum anderen mit Acetylchlorid (B) umgesetzt. Die gebildeten Ester werden dann mit KOH in H_2O / Dioxan umgesetzt.

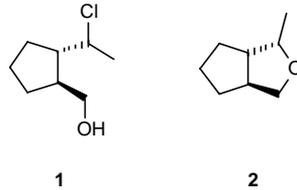
- a) Nennen Sie die beiden Reaktionsgleichungen (A) und (B) unter Berücksichtigung der absoluten Konfiguration!
- b) Kennzeichnen Sie den Verbleib der ^{18}O -Markierung!

Aufgabe 121:

Gliedern Sie die folgenden Begriffe in zwei Gruppen inhaltlich zusammengehörender Begriffe, indem Sie sie unter der jeweiligen Nummer in die vorgegebene Tabelle eintragen: 1. Primäres Alkylhalogenid, tertiäres Alkylhalogenid; 2. S_N2 -Reaktion, S_N1 -Reaktion; 3. polarprotisches Lösungsmittel, polar-aprotisches Lösungsmittel; 4. bimolekulare Reaktion, monomolekulare Reaktion; 5. Racemisierung, Inversion; 6. assoziativer Reaktionsmechanismus, dissoziativer Reaktionsmechanismus.

Aufgabe 122:

Der gespannte, bicyclische Ether **2** soll durch eine von **1** ausgehende intramolekulare Williamson-Ethersynthese hergestellt werden. a) Welche Basen halten Sie für geeignet? Nennen Sie zwei Beispiele unter Angabe der Formel! b) Wie kann man die gewünschte intramolekulare Reaktion gegenüber der ebenfalls möglichen intermolekularen Reaktion begünstigen? c) Welche Nebenreaktion ist zu befürchten, wie kann man sie zurückdrängen?



Aufgabe 123:

a) Zeichnen Sie das Reaktionsprofil einer S_N1 -Reaktion. Kennzeichnen Sie die folgenden Dinge sofern vorhanden: Edukt, Produkt, Übergangszustand, Intermediat, Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Wie lautet das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion?

b) Zeichnen Sie das Reaktionsprofil einer S_N2 -Reaktion. Kennzeichnen Sie die folgenden Dinge sofern vorhanden: Edukt, Produkt, Übergangszustand, Intermediat, Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Wie lautet das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion?

c) Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Reaktionsprodukte der folgenden nucleophilen Substitutionen so, daß die absolute Konfiguration asymmetrischer Kohlenstoffatome erkennbar ist. Nennen Sie die systematischen Namen der Produkte unter Angabe der absoluten Konfiguration asymmetrischer Kohlenstoffatome. Machen Sie bei chiralen Reaktionsprodukten deutlich, wenn ein Racemat entsteht!

c1) 1-Iod-2-methylpropan + CN^- in *N,N*-Dimethylformamid

c2) Bromcyclohexan + CH_3S^-

c3) (*R*)-2-Bromooctan + I^- in *N,N*-Dimethylformamid

c4) Produkt aus c3) + HS^- in Dimethylsulfoxid

c5) (*R*)-3-Brom-3-methylhexan + H_3CO^- in Methanol

Aufgabe 124:

a) Ergibt die radikalische Bromierung von Butan an C-2 racemisches 2-Brombutan oder wird eines der beiden Enantiomere bevorzugt gebildet?

b) Wann sind die Wasserstoffatome einer CH_2 -Gruppe enantiotop, wann sind sie diastereotop?

c) Sind die Wasserstoffatome an C-3 im (*S*)-2-Brombutan diastereotop oder enantiotop?

d) Wird eine radikalische Chlorierung an C-3 am (*S*)-2-Brombutan zu einem reinen Diastereomere führen, oder wird ein Diastereomeregemisch gebildet? Begründen Sie in 2 Sätzen!

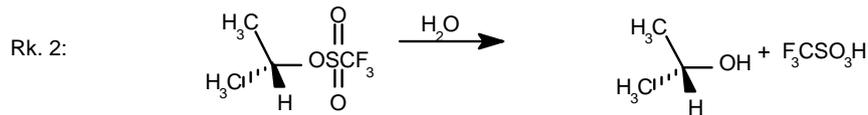
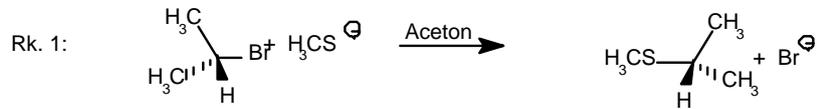
Aufgabe 125:

a) Welche der beiden folgenden Reaktionen ist eine S_N1 , welche eine S_N2 -Reaktion?

b) Zeichnen Sie anhand der in Rk. 1 bzw. Rk. 2 gegebenen Beispiele die Reaktionsprofile der S_N1 - und der S_N2 -Reaktion. Geben Sie die durchlaufenen Intermediate und Übergangs-

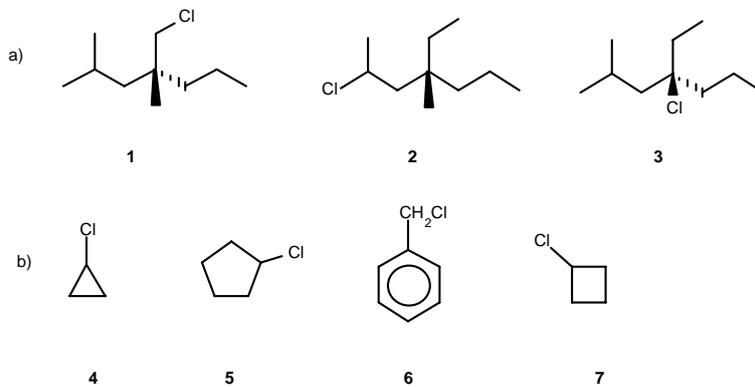
zustände an. Welcher Größe im Reaktionsprofil entspricht die Aktivierungsenergie der Reaktionen? Welche Bedeutung hat sie für die Kinetik der Reaktion?

c) Wodurch unterscheiden sich in einem Reaktionsprofil Übergangszustand und Intermediat? Inwieweit sind diese isolierbar?



Aufgabe 126:

Ordnen Sie nach zunehmender S_N1 -Reaktivität:



Aufgabe 127:

Erläutern Sie mechanistisch die Reaktion von Benzylbromid mit Phosphorigsäuretriethylester - $P(OEt)_3$ - unter Bildung von Bromethan (reaktive Zwischenstufen ebenso wie entscheidende Übergangszustände sind zu skizzieren).

Aufgabe 128:

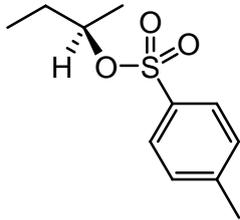
Beim Lösen von 2-Brom-2-methylpropan bei 25 °C in wässrigem Ethanol erhält man ein Gemisch aus $(CH_3)_3C-O-CH_2CH_3$ (30 %), $(CH_3)_3C-OH$ (60 %) und $(CH_3)_2C=CH_2$ (10 %). Benennen Sie die Reaktionsprodukte und formulieren Sie die Reaktionen, die zu diesem Produktgemisch führen! Erklären Sie die Produktverteilung!

Aufgabe 129:

Beschreiben Sie den Mechanismus a) einer S_N1 -Reaktion und b) einer S_N2 -Reaktion an einem geeigneten Beispiel! Zeigen Sie auch den energetischen Verlauf der Reaktionen (Energiediagramm)!

Aufgabe 130:

Die Umsetzung des unten gezeigten Sulfonsäureesters mit Natriumbromid in Aceton folgt einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.



- Skizzieren Sie das Energieprofil der Reaktion
- Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus unter Angabe des Übergangszustandes / der Übergangszustände und zeichnen Sie die exakte Struktur des erhaltenen Produktes

Aufgabe 131:

Beim Erwärmen von 1-Brompropan mit Kalium-*tert*-butanolat entsteht als Hauptprodukt Propen.

- Wie nennt man diese Reaktion:
- Geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz an, nach dem diese Reaktion verläuft!

$$-\frac{d[1\text{-Brompropan}]}{dt} =$$

- Wenn in der oben angegebenen Reaktion Kalium-*tert*-butanolat durch Natriumethanolat ersetzt wird, tritt bevorzugt eine andere Reaktion ein.

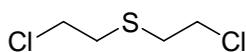
Wie heißt diese Reaktion?

- Geben Sie die Struktur des nun bevorzugt entstehenden Reaktionsprodukts an.

Aufgabe 132:

Das Sulfid **A** wird als Senfgas bezeichnet. Diese hochsiedende Flüssigkeit wurde als Aerosol im 1. Weltkrieg als Kampfstoff eingesetzt. Worauf beruht die Giftwirkung im Körper? Beschreiben Sie den Mechanismus im Detail.

Warum verläuft die Hydrolyse von 1,5-Dichlorpentan erheblich langsamer als die Hydrolyse von Sulfid **A**?



A

Aufgabe 133:

a) Cyclopentadien wird thermolytisch woraus gewonnen? Geben Sie die Strukturformel unter Berücksichtigung der bevorzugten Stereochemie an.

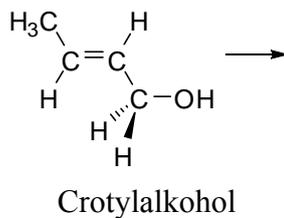
b) Unter welchen Reaktionsbedingungen kann man Cyclopentadien mit Benzylbromid umsetzen? Geben Sie Strukturformeln an und erläutern Sie stichwortartig den Mechanismus.

Aufgabe 134:

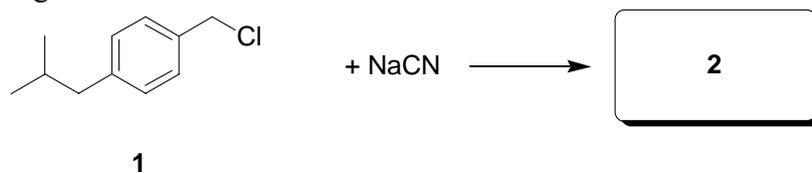
Beim Auflösen von (R)-3-Bromcyclopenten in Methanol kommt es über einen S_N1 -Mechanismus zur raschen Bildung von (R,S)-3-Methoxycyclopenten. Formulieren Sie diese Reaktion. Begründen Sie mit Hilfe der Hückel-Regel, warum 5-Bromcyclopenta-1,3-dien unter denselben Bedingungen völlig unreaktiv ist!

Aufgabe 135:

Beim Behandeln von Crotylalkohol mit wässriger Salzsäure entsteht ein Gemisch von zwei konstitutionsisomeren Verbindungen C_4H_7Cl . Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion! (3 P)

**Aufgabe 136:**

In der Synthese eines wichtigen Schmerzmittels wird **1** mit Natriumcyanid ($NaCN$) zu einer Verbindung **2** umgesetzt.

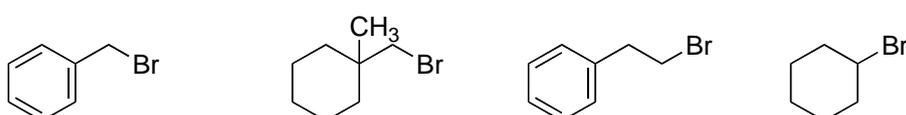


- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
- Formulieren und benennen Sie den Mechanismus.
- Zu welcher Stoffklasse gehört das Reaktionsprodukt?
- Geben Sie die Produkte der schrittweisen Hydrolyse von **2** in Gegenwart von Säure an.

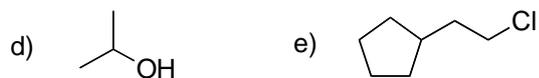
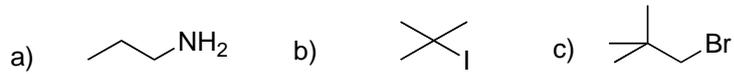
Aufgabe 137:

Ordnen Sie die folgenden vier Verbindungen (kurze Begründung erforderlich) hinsichtlich ihrer Reaktivität in

- S_N1 -Reaktionen
- S_N2 -Reaktionen



Aufgabe 138: Welche der folgenden Moleküle werden nach einem S_N2 Mechanismus mit einem Nucleophil, z. B. mit Natriumazid in Ethanol, reagieren? Welche nicht? Begründen Sie kurz Ihre Antwort.

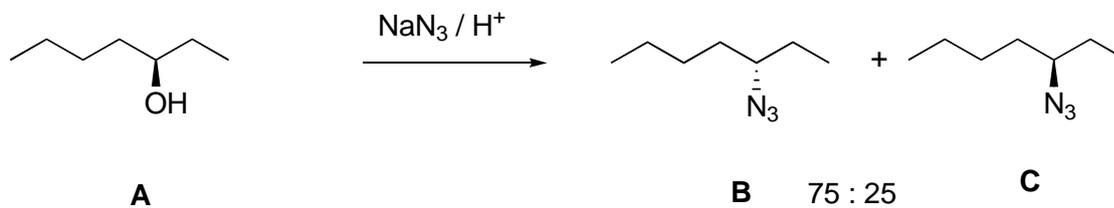


Aufgabe 139:

Sie wollen ausgehend von 2-Methylpropan 2-Brom-2-methylpropan herstellen. Wie würden Sie diese Reaktion durchführen? Erklären Sie den Mechanismus! Erwarten Sie Nebenprodukte, wenn ja welche?

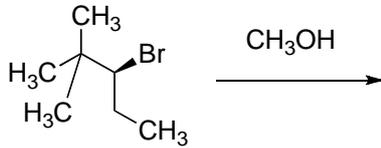
Aufgabe 140:

Bei der Umsetzung von **A** mit Natriumazid unter sauren Bedingungen erhält man ein Gemisch aus **B** und **C** im Verhältnis 3:1. Erklären Sie diesen Sachverhalt unter Angabe der Reaktionsmechanismen, die zu **B** und **C** führen.



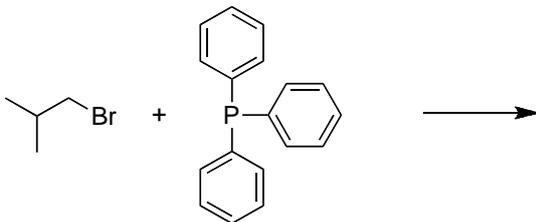
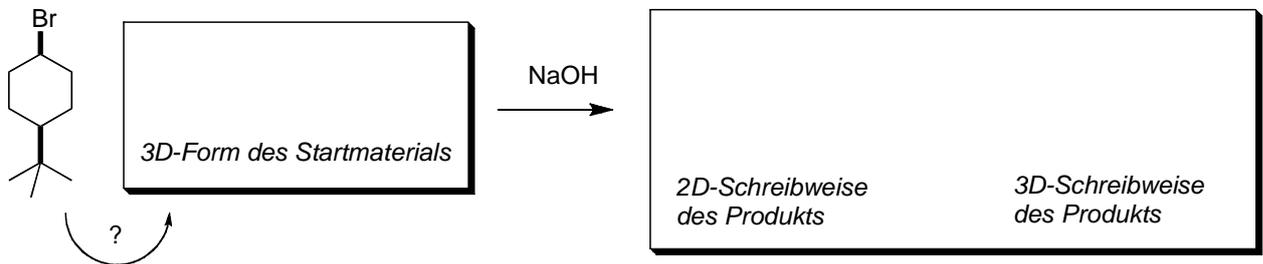
Aufgabe 141:

a) Bei der Solvolyse des dargestellten Alkylbromids in MeOH können theoretisch insgesamt 7 Produkte durch Substitution oder Eliminierung entstehen. Bitte geben Sie die beiden Zwischenstufen und die 7 Produkte an. Berücksichtigen Sie dabei auch stereochemische Aspekte.



b) Wenn Sie statt CH₃OH Natriummethanolat CH₃ONa (in einem inerten Lösungsmittel wie THF) verwendet hätten, welche der obigen 7 Produkte sollten nicht entstehen? Begründen Sie kurz Ihre Antwort.

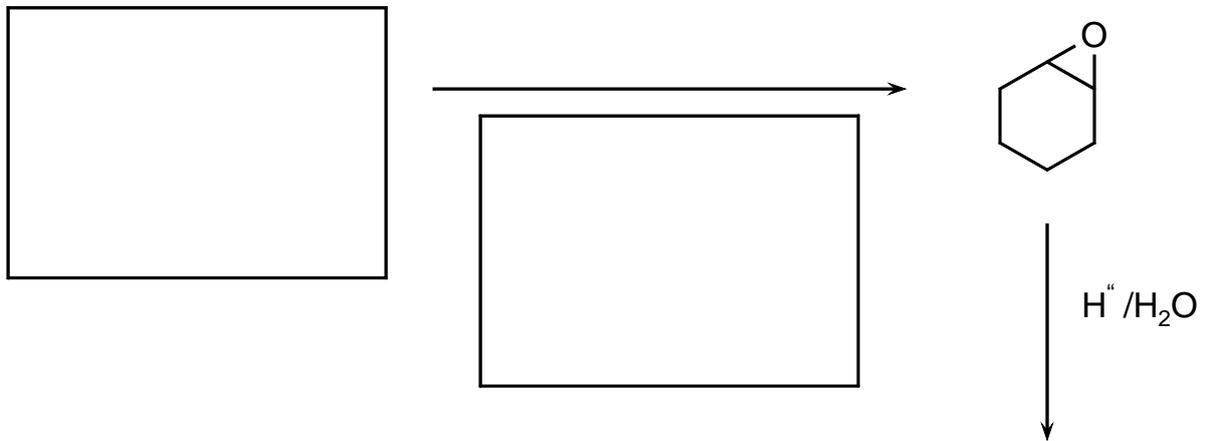
Aufgabe 142: Geben Sie für die folgenden Substitutionsreaktionen das jeweilige Produkt an. Achten Sie auf Stereochemie wo nötig.



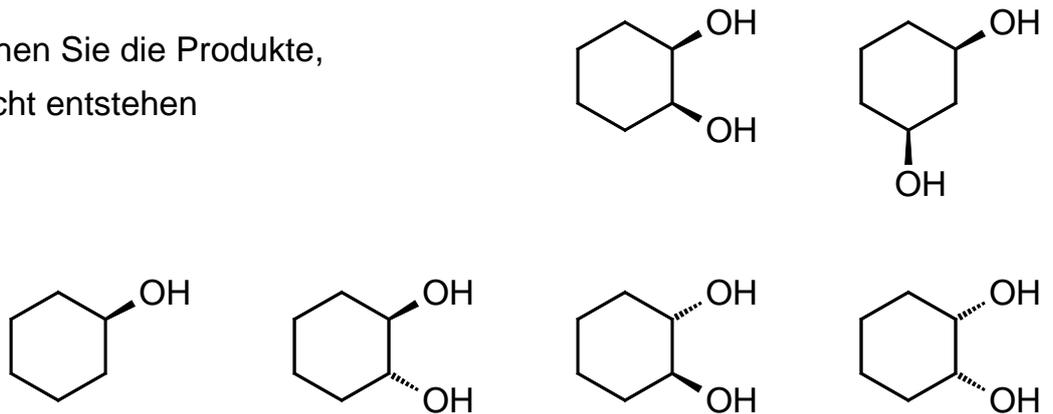
Aufgabe 143:

Erklären sie an Hand der Synthese von Pentylazid aus Pentylbromid die Begriffe Übergangszustand und Ordnung.

Vervollständigen Sie folgende Reaktionsgleichung und streichen Sie die Produkte, die nicht entstehen:



Streichen Sie die Produkte, die nicht entstehen

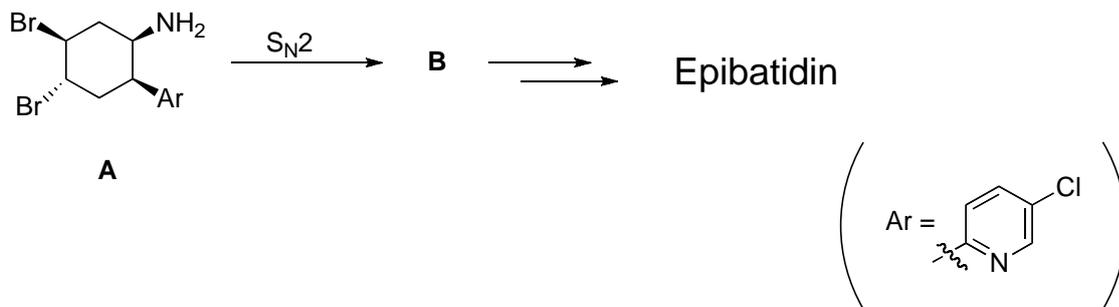


Aufgabe 144: In einer Synthese von Epibatidin (Froschgift, wirkt etwa 200 mal besser am Morphinrezeptor als Morphinium ohne abhängig zu machen!) wurde als Schlüsselschritt am Cyclohexanderivat **A** eine intramolekulare nucleophile Substitution zu **B** durchgeführt.

(a) Geben Sie **A** in der Sesselkonformation an, aus der die Reaktion stattfinden muss. Achten Sie dabei auf die korrekte Umsetzung der vorgegebenen Stereochemie (relativ und absolut!).

(b) Zeichnen Sie mit einem Elektronenschiebepfeil ein, welche Zentren miteinander reagieren, und begründen Sie, warum es hier nur eine Möglichkeit gibt.

(c) Geben Sie die Struktur von **B** an.



A) Geben Sie jeweils ein Beispiel für:

- eine S_N2 -Reaktion
- eine E_1 -Eliminierung
- eine S_N2' -Reaktion
- eine S_N1 -Reaktion

B) Zeichnen Sie für jede der Reaktionen ein Energieprofil (Auftragung der Energie gegen die Reaktionskoordinate).

C) S_N1 und E_1 sind verwandte Reaktionen. Unter welchen Bedingungen läuft die E_1 -Eliminierung bevorzugt ab, und wann findet vor allem die S_N1 -Reaktion statt?

Radikalische Reaktionen

Aufgabe 145:

Wie kann man chlorierte Kohlenwasserstoffe aus Methan herstellen. Welche Produkte können entstehen, wie geschieht dies mechanistisch?

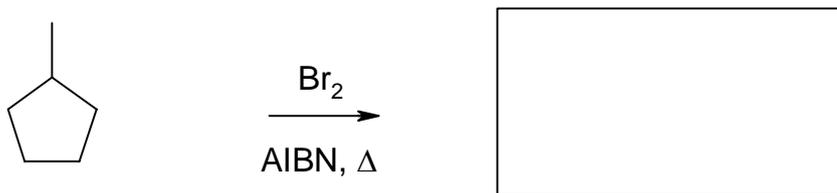
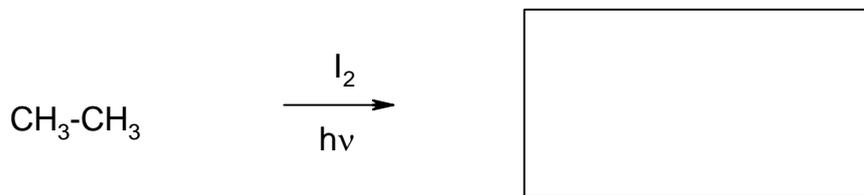
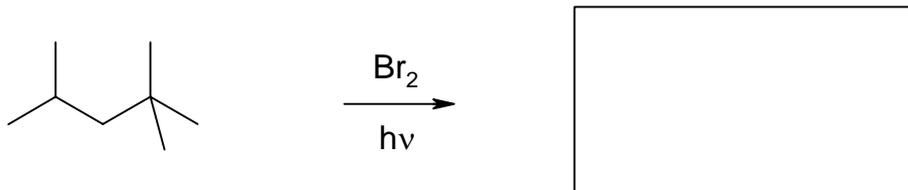
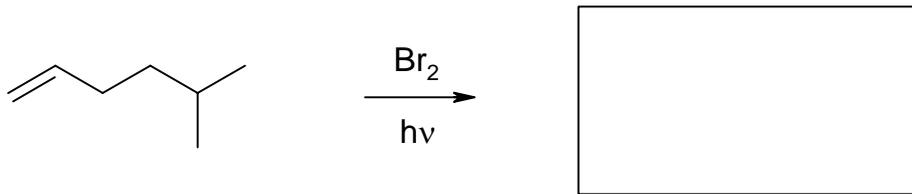
Aufgabe 146:

Gibt man zu Toluol (Methylbenzol) Chlor, so findet nach Belichtung (Photolyse) eine Reaktion statt. Dabei kann es auch zur Bildung mehrfach chlorierter Produkte kommen.

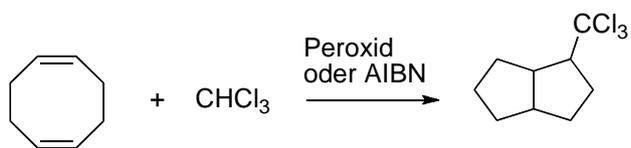
- Schreiben Sie den Mechanismus für die Einfachchlorierung in drei getrennten Schritten.
- Welche mehrfach chlorierten Produkte können entstehen?

Aufgabe 147:

Welches Hauptprodukt entsteht bei folgenden Reaktionen

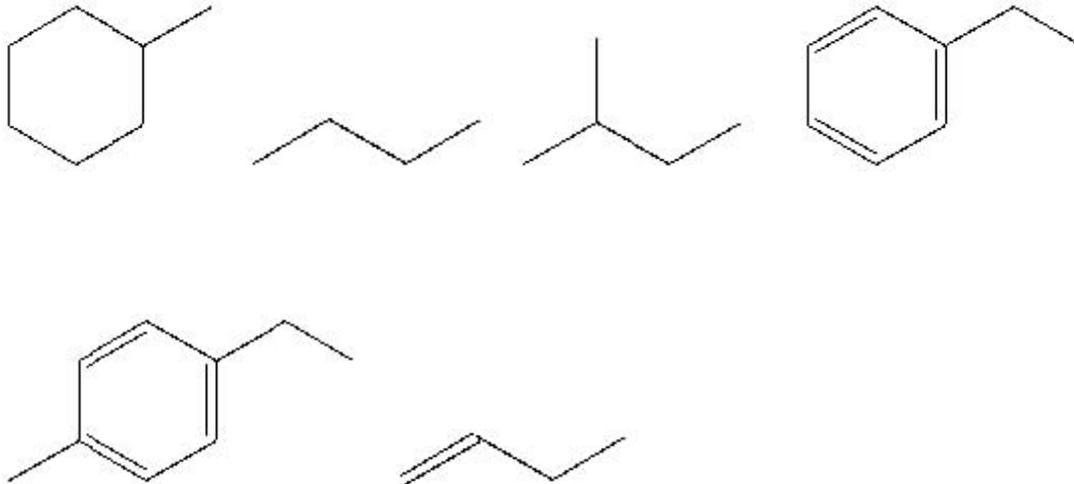
**Aufgabe 148:**

Schlagen Sie einen Mechanismus für die folgende Umsetzung an.



Aufgabe 149:

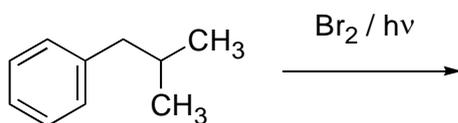
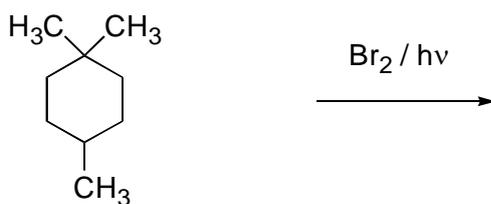
Welches Wasserstoffatom wird bei der radikalischen Bromierung der folgenden Verbindungen bevorzugt substituiert? Zeichnen Sie das Produkt / die Produkte, die Sie bei der Behandlung mit Brom und Licht erwarten. Erklären Sie anhand der Stabilität der Zwischenstufe, warum.



Nennen Sie ein Beispiel Ihrer Wahl für eine radikalische Kettenreaktion und formulieren Sie den Mechanismus !

Aufgabe 150:

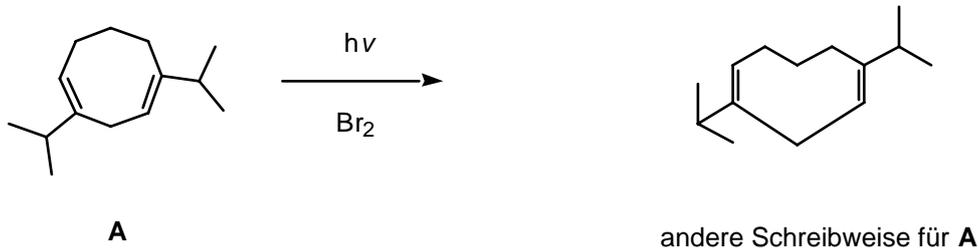
- Nennen Sie eine alltägliche Verwendung von Halogenalkanen
- Geben Sie für folgende Umsetzungen mit einem Äquivalent Brom das Hauptprodukt an.



- Formulieren Sie allgemein den Mechanismus für die Umsetzung von Alkanen mit Brom in Gegenwart von Licht (es müssen keine Abbruchreaktionen formuliert werden)

Aufgabe 151:

Welches H-Atom wird in Molekül **A** (auch als "Valentine shot Cupid" bekannt, s. alternative Schreibweise) in einer radikalischen Bromierung bevorzugt abstrahiert? Zeichnen Sie das entstehende Radikal und geben Sie eine kurze Begründung für dessen Stabilität.

**Aufgabe 152:**

Bei der radikalischen Bromierung von 1,1,3-Trimethylcyclopentan entsteht ein Isomeres als Hauptprodukt. Geben Sie dieses an, und formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion. Kettenabbruchprozesse sollen nicht angegeben werden.

**Aufgabe 153:**

Behandelt man 2-Methylbutan mit Chlor und einem Radikalstarter, können vier konstitutionsisomere Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ entstehen. Geben Sie deren Struktur an!

Zwei davon sind achiral. Welche?

Nur eines der so erhaltenen Isomeren $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ ergibt beim gelinden Erwärmen mit Methanol die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$. Formulieren Sie diese Reaktion!

Aufgabe 154:

Zu welchen Monochlorverbindungen führt die radikalische Chlorierung von 2,2-Dimethylbutan mit Chlorgas?

- Formulieren Sie Kettenstart, Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch der Reaktion!
- Geben Sie Strukturformeln, Namen und das Mengenverhältnis der Produkte an (unter der Voraussetzung, dass alle H-Atome gleich schnell ersetzt werden)!
- Welche Monochlorverbindungen werden im Reaktionsgemisch stärker vertreten sein, als unter (b) zu erwarten ist?

Aufgabe 155:

Sie wollen 3-Methylcyclohexen (**A**) radikalisch in Allylposition bromieren. Warum können Sie nicht Br_2 verwenden? Geben Sie den ausführlichen Mechanismus zur Bildung des Hauptproduktes an. Welche Nebenprodukte sind zusätzlich zum Hauptprodukt zu erwarten?



Aufgabe 156:

a) Wieviele isomere Produkte können bei der radikalischen Monobromierung von Bicyclo[2.2.1]heptan gebildet werden? Zeichnen Sie die Strukturen sämtlicher Produkte (einschließlich Stereoisomere).



Bicyclo[2.2.1]heptan

b) Welche(s) der Produkte sollte(n) entsprechend der relativen Stabilitäten der jeweils beteiligten Radikale bevorzugt entstehen?

c) Wieviele isomere Produkte können bei der radikalischen Monobromierung von 3-Methylpentan entstehen? Zeichnen Sie die Strukturen sämtlicher Produkte (einschließlich Stereoisomere).

d) Welche(s) der Produkte sollte(n) entsprechend der relativen Stabilitäten der jeweils beteiligten Radikale bevorzugt entstehen?

Aufgabe 157:

Cumol (A) wird in einem technischen Prozeß durch Autooxidation in Cumolhydroperoxid und später in Phenol und Aceton transformiert.

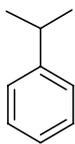
a) Beschreiben Sie detailliert den Mechanismus der Bildung des Hydroperoxids.

b) Warum ist Cumol so leicht autooxidierbar?

c) Ordnen Sie die Verbindungen Cumol, Toluol und tert-Butylbenzen nach ihrer Tendenz autooxidiert zu werden.

d) Geben Sie ein Beispiel an, für das Autooxidation unerwünscht ist. Erläutern Sie die Problematik und nennen Sie eine Alternative.

e) Geben Sie den Mechanismus zur Bildung von Phenol und Aceton aus Cumolhydroperoxid an.



A

Aufgabe 158:

Welche Produkte entstehen bei der Umsetzung von Toluol (Methylbenzol) mit Brom unter folgenden Bedingungen:

a) Br₂ und Eisenspäne (Fe) bei Raumtemperatur

b) Br₂ unter Einwirkung von Licht

Schreiben Sie für beide Reaktionen ausführliche Reaktionsmechanismen („gekrümmte“ Pfeile nicht vergessen!).

Aufgabe 159:

Welche Produkte entstehen bei der radikalischen Chlorierung von 2-Methylbutan? Erläutern Sie den Einfluss der Struktur der intermediär gebildeten C-Radikale auf die Produktverteilung. Was versteht man unter "Hyperkonjugation"?

Aufgabe 160:

Machen Sie einen Synthesevorschlag für Cyclohexylamin aus Cyclohexanol, der die Bildung von Dicyclohexylamin als Nebenprodukt strikt vermeidet (Beschreibung des Synthesewegs anhand von Benennungen der Reaktionstypen, Strukturformeln einschließlich reaktiver Zwischenstufen, zu verwendende Reagenzien sind anzugeben).

Aufgabe 161:

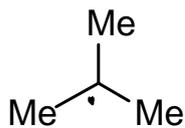
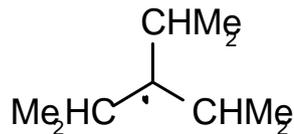
- Formulieren Sie den Mechanismus für die Reaktion von 1,3-Butadien mit 1 Äquivalent HBr unter radikalfreien Bedingungen.
- Welche beiden Produkte A und B können gebildet werden?
- Geben Sie die Bedingungen an, unter denen gezielt A oder B dargestellt werden können.

Aufgabe 162:

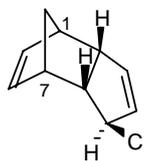
Mittels der Hunsdiecker-Reaktion kann man eine Carbonsäure über ihr Silbersalz um ein Kohlenstoffatom verkürzen und gelangt so zum um ein Kohlenstoffatom kleineren Alkylbromid. Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion.

Aufgabe 163:

- Nennen Sie zwei Radikalstarter (Initiatoren) und zeigen Sie, wie sie zu Radikalen werden.
- ordnen Sie die folgenden Radikale nach fallender Stabilität:

**1****2****3****4****5****Aufgabe 164:**

- Die radikalische Chlorierung des dimeren Cyclopentadiens mit *N*-Chlorsuccinimid ergibt weit überwiegend **5**, nicht jedoch denkbare Brückenkopfchloride an C-1 und C-7. Begründen Sie dieses in maximal 2 Sätzen!
- Man hat festgestellt, daß Verbindung **5** unerwartet leicht racemisiert. Erklären Sie in maximal 5 Sätzen, warum das der Fall ist.

**5**

- Was erhält man bei der Umsetzung von **5** mit Natriumiodid in Aceton? Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln zu erwartender Produkte und sagen Sie in jeweils einem Stichwort, wie sie zustandekommen.
- Nennen Sie in drei Sätzen 3 Punkte, die bei der Beurteilung der Stereoselektivität der Reaktion unter c) von Bedeutung sind! Die Frage nach der Stereoselektivität läßt sich nicht eindeutig beantworten, es kommt darauf an, die zu erwartenden Reaktionsmöglichkeiten und ihre stereochemischen Konsequenzen zu erkennen.

Aufgabe 165:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Hunsdiecker-Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Cyclopropancarbonsäure zu Bromcyclopropan!

Aufgabe 166:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Produkte der folgenden radikalischen Additionen:

- a) Propen + HBr, Hydroperoxid
- b) 1-Buten + H₂S, Licht
- c) 1-Hexen + CCl₄, Peroxid

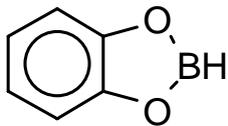
Aufgabe 166a:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der radikalischen Bromierung von Cyclohexen mit *N*-Bromsuccinimid (*N*-Brombutanimid, NBS).
- b) Worin liegen die Vorzüge von Tetrachlormethan als Lösungsmittel für diese Reaktion?

Addition an Doppel- und Dreifachbindungen

Aufgabe 167:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Hydroborierung/Oxidation am Beispiel der Reaktion von 9-Deuterio-9-borabicyclo[3.3.1]nonan mit 3-Methyl-(*E*)-3-hexen. Wie viele Diastereomere werden gebildet? Fällt das Produkt bzw. fallen die Produkte enantiomerenrein an? Begründen Sie in einem Satz.
- Welche Verbindung(en) erhält man, wenn man die Reaktion aus a) mit Br₂ aufarbeitet?
- Catecholboran (**1**) ist weniger reaktiv als HBET₂. Begründen Sie!
- Wie kann man Catecholboran (**1**) herstellen?



1

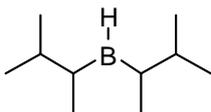
Aufgabe 168:

Es gibt zwei Methoden, um aus Cyclohexen ein Diol zu synthetisieren. Bei der ersten Methode entsteht in einem Schritt das *cis*-1,2-Dihydroxycyclohexan, welches achiral ist, weil es sich um eine *meso*-Verbindung handelt. Die zweite Methode ist zweistufig und es entsteht das chirale *trans*-1,2-Dihydroxycyclohexan als Racemat.

Ihre Aufgabe ist es, für beide Methoden alle Reagenzien und die Produkte in der richtigen Konfiguration zu zeichnen. Für die zweite, zweistufige Methode zeichnen Sie bitte auch die Konstitutionsformel des Oxidationsmittels und das Zwischenprodukt. Einen Reaktionsmechanismus brauchen Sie jedoch nicht anzugeben.

Aufgabe 169:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Hydroborierung/Oxidation (also beider Teilreaktionen) am Beispiel der Umsetzung von 1-Cyclopentylcyclohexen mit Disiamylboran (**1**).
- Wie kann man Disiamylboran (**1**) herstellen? Antworten Sie mit einer Reaktionsgleichung.
- Als sterisch gehindert Boran eignet sich Disiamylboran (**1**) zur einfachen Hydroborierung von Alkinen. Was erhält man bei der Hydroborierung von Ethinylbenzol mit Disiamylboran (**1**), gefolgt von Aufarbeitung mit H₂O₂/KOH?



1

Aufgabe 170:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Hydroborierung am Beispiel der Reaktion von *trans*-Cycloocten mit 9-Deuterio-9-borabicyclo[3.3.1]nonan gefolgt von einer Aufarbeitung mit KOH/H₂O₂ (geben Sie die Mechanismen beider Teilreaktionen an!).

- b) Wie kann man 9-Deuterio-9-borabicyclo[3.3.1]nonan herstellen?
 c) *trans*-Cycloocten ist chiral. Machen Sie in maximal 2 Sätzen einen Vorschlag für eine Racematspaltung.

Aufgabe 171:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Hydroborierung / Oxidation (also beider Teilreaktionen) am Beispiel der Reaktion von 2-Ethylcyclohepten mit BD_3 . Aufarbeitung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH}$.
 b) Welches Produkt erhält man bei der Umsetzung von Cyclooctin mit 1 Äquiv. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, gefolgt von Aufarbeitung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH}$?
 c) Wie kann man Thexylboran (**7**) herstellen? Worin liegt der Vorteil von Thexylboran gegenüber BH_3 ?

Aufgabe 172:

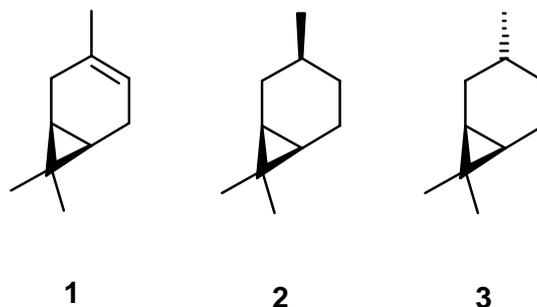
- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 2,2-Dimethyloxacyclopropan durch Umsetzung eines geeigneten Alkens mit *meta*-Chlorperbenzoesäure.
 b) 2,2-Dimethyloxacyclopropan lässt sich auf anderem Wege aus Propanon herstellen. Wie? Antworten Sie in einem Satz!

Aufgabe 173:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus einer Reaktion von Propen zum 1-Brompropen.
 b) Beschreiben Sie den Mechanismus einer Reaktion von Propen zum 2-Brompropen.

Aufgabe 174:

Die katalytische Hydrierung von Car-3-en (**1**) ergibt **2** und nicht **3**. Erklären Sie in maximal 2 Sätzen!



Aufgabe 175:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von 3-Heptin zum *trans*-3-Hepten durch Umsetzung mit $\text{Na}/\text{fl. NH}_3$ (wässrige Aufarbeitung). Was erhält man, wenn man das Produkt mit D_2/Pd umsetzt?

Aufgabe 176:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Isomerisierung von 1-Decin zu 2-Decin.
 b) Wie kann man aus 2-Decin *trans*-2-Decen erhalten?
 c) Wie kann man aus 2-Decin *cis*-2-Decen erhalten?

- d) Wie kann man aus 1-Decin Decanal erhalten?
- e) Wie kann man aus 1-Decin Nonanal erhalten (2 Schritte)?

Aufgabe 177:

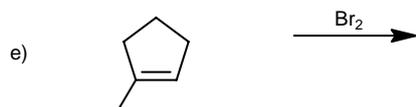
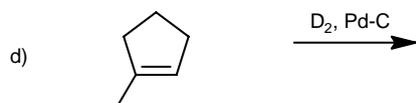
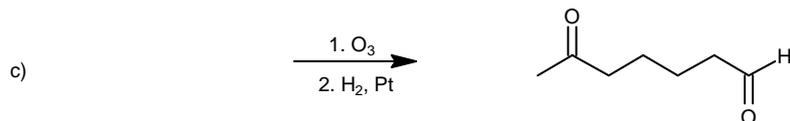
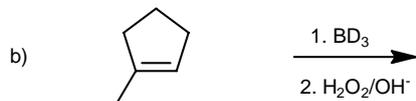
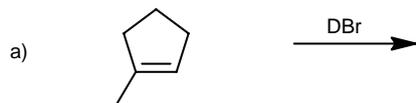
- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Ozonolyse von Cycloocten, Aufarbeitung mit Zn/Essigsäure.
- b) Welche Produkte erhält man bei der Ozonolyse von b1) 1,5-Cyclooctadien, b2) Divinylether, b3) 1,4-Dioxin (1,4-Dioxacyclohexa-2,5-dien)?

Aufgabe 178:

- a) Beschreiben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie den Mechanismus der Hydroborierung/Oxidation (beide Schritte!) am Beispiel der Umsetzung von *trans*-1-Methylcyclohexadecen mit 9-BBN.
- b) Wofür steht die Abkürzung 9-BBN? Nennen Sie den IUPAC-Namen der Verbindung!
- c) Wie wird 9-BBN hergestellt?

Aufgabe 179:

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen unter Angabe der relativen Konfiguration:



Aufgabe 180:

Aus 5-Decin kann man durch Umsetzung mit Natrium in flüssigem Ammoniak und Aufarbeitung mit NH_4OH 5-Decen herstellen. Beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus unter Berücksichtigung der Konfiguration der Doppelbindung.

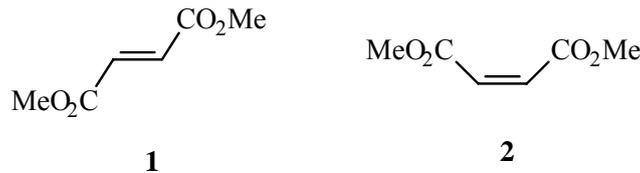
Aufgabe 181:

a) Beschreiben Sie den Mechanismus der einfachen Epoxidierung am Beispiel der Umsetzung von Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien mit MCPBA. Begründen Sie Ihre Entscheidung, welche der beiden Doppelbindungen reagiert.

b) Welches Produkt erhält man, wenn man Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien mit 1 Äq. D₂ in Gegenwart von Pd-C umsetzt? Beachten Sie die relative Konfiguration des Produktes!

Aufgabe 182:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen. Kennzeichnen Sie *meso*-Verbindungen sowie chirale Verbindungen als solche und nennen Sie die absolute Konfiguration aller asymmetrischen Kohlenstoffatome. Bei chiralen Verbindungen genügt die Angabe nur eines Enantiomeren.



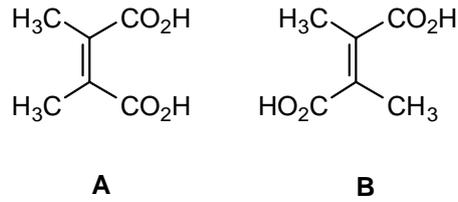
- a) **1** + Br₂
- b) **1** + D₂/Pd-C
- c) **1** + MeCOOOH
- d) **1** + Cyclopentadien
- e) **2** + Br₂
- f) **2** + D₂/Pd-C
- g) **2** + MeCOOOH
- h) **2** + Cyclopentadien

Aufgabe 183: (ohne Mechanismen)

- a) Wie kann man aus Cyclopenten *trans*-2-Chlorcyclopentanol herstellen?
- b) Wie kann man aus *trans*-1,2-Dibromcyclopentan Cyclopenten herstellen?
- c) Wie kann man aus 1-Buten 2-Brombutan herstellen?
- d) Wie kann man aus 1-Buten 1-Brombutan herstellen?
- e) Wie kann man aus Cyclohexen 1,6-Hexandiol herstellen?
- f) Wie kann man aus Cyclopenten *cis*-2-Deuteriocyclopentanol herstellen?
- g) Wie kann man aus Cyclopenten *cis*-1-Brom-2-deuteriocyclopentan herstellen?

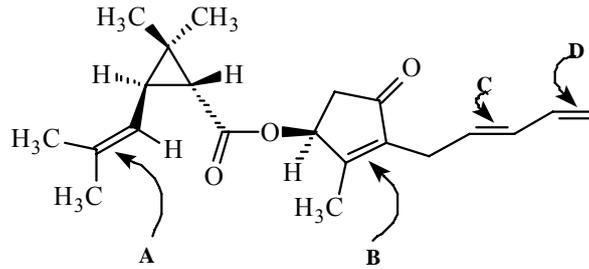
Aufgabe 184:

- a) Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Hauptproduktes der Reaktion von **A** mit H₂/Pd. Benennen Sie sämtliche asymmetrische Kohlenstoffatome mit der jeweiligen absoluten Konfiguration. Ist das Reaktionsprodukt chiral? Falls ja, zeichnen Sie beide Enantiomere.
- b) Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Hauptproduktes der Reaktion von **B** mit H₂/Pd. Benennen Sie sämtliche asymmetrische Kohlenstoffatome mit der jeweiligen absoluten Konfiguration. Ist das Reaktionsprodukt chiral? Falls ja, zeichnen Sie beide Enantiomere.
- c) Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Hauptproduktes der Reaktion von **A** mit Br₂. Benennen Sie sämtliche asymmetrische Kohlenstoffatome mit der jeweiligen absoluten Konfiguration. Ist das Reaktionsprodukt chiral? Falls ja, zeichnen Sie beide Enantiomere.
- d) Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Hauptproduktes der Reaktion von **B** mit Br₂. Benennen Sie sämtliche asymmetrische Kohlenstoffatome mit der jeweiligen absoluten Konfiguration. Ist das Reaktionsprodukt chiral? Falls ja, zeichnen Sie beide Enantiomere.



Aufgabe 185:

Permethrin I ist ein natürliches Insektizid.



Permethrin I

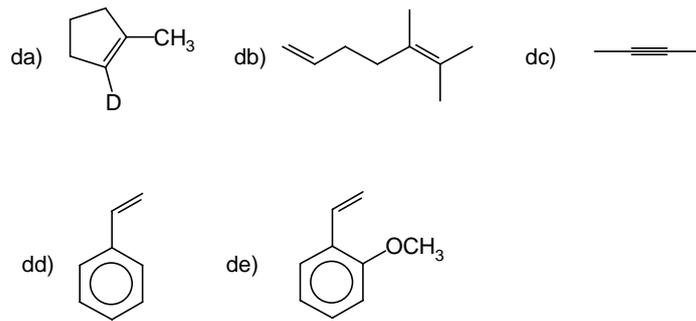
- Von den drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen der Verbindung ist das im Fünfring bei weitem am wenigsten konfigurationsstabil. Erklären Sie anhand des Mechanismus der Konfigurationsumkehr!
- Welche Produkte erhält man bei einer Ozonolyse der Verbindung (Aufarb. mit Zn, Essigsäure)?
- In welcher Reihenfolge staffelt sich die Reaktivität der vier gekennzeichneten C-C-Doppelbindungen bei einer Hydroborierung? Beginnen Sie mit der reaktivsten Doppelbindung und enden Sie mit der am wenigsten reaktiven Doppelbindung.
- Beantworten Sie Frage c) entsprechend für eine Epoxidierung mit MCPBA.

Aufgabe 186:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Hofmann-Eliminierung am Beispiel der Umsetzung von (1*R*,2*S*)-1-Amino-1,2-diphenylpropan unter Angabe der relativen Konfiguration des Produktes. Welches Produkt würde man erhalten, wenn man anstatt der Hofmann-Eliminierung eine Cope-Eliminierung durchführen würde?

Aufgabe 187:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Hydroborierung einschließlich den der oxidativen Aufarbeitung am Beispiel der Reaktion von (*E*)-2,3-Dideuterio-2-buten mit 9-BBN, gefolgt von H₂O₂/OH⁻.
- Fällt das Produkt von Aufgabe a) als Racemat, als reines Enantiomeres oder als achirale *meso*-Verbindung an? Begründen Sie in einem Satz!
- Beantworten Sie Aufgabe b) für die entsprechende Reaktion mit dem (*Z*)-Isomeren des Alkens!
- Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Produkte der *einfachen* Hydroborierung mit nachfolgender Aufarbeitung mit H₂O₂/OH⁻ der folgenden Verbindungen!



Aufgabe 188:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Epoxidierung von *trans*-2-Buten mit *meta*-Chlorperbenzoesäure. Ist das Reaktionsprodukt chiral? *Wenn ja*, bestimmen Sie für jedes asymmetrische Kohlenstoffatom eines Enantiomeren die absolute Konfiguration; *wenn nein*, begründen Sie in einem Satz.
- Was erhält man bei der Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit OH⁻? Ist das Reaktionsprodukt chiral? *Wenn ja*, bestimmen Sie für jedes asymmetrische Kohlenstoffatom eines Enantiomeren die absolute Konfiguration; *wenn nein*, begründen Sie in einem Satz.
- Was erhält man bei der Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit Methylolithium (gefolgt von wässriger Aufarbeitung)? Ist das Reaktionsprodukt chiral? *Wenn ja*, bestimmen Sie für jedes asymmetrische Kohlenstoffatom eines Enantiomeren die absolute Konfiguration; *wenn nein*, begründen Sie in einem Satz.

Aufgabe 189:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Dihydroxylierung von *cis*-2-Buten mit KMnO₄. Ist das Reaktionsprodukt chiral? *Wenn ja*, bestimmen Sie für jedes asymmetrische Kohlenstoffatom eines Enantiomeren die absolute Konfiguration; *wenn nein*, begründen Sie in einem Satz.

Aufgabe 190:

- Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der absoluten Konfiguration die Konstitutionsformeln von (2*R*,3*R*)-2-Brom-3-methylpentan (**1**), (2*S*,3*S*)-2-Brom-3-methylpentan (**2**), (2*R*,3*S*)-2-Brom-3-methylpentan (**3**) und (2*S*,3*R*)-2-Brom-3-methylpentan (**4**). Kennzeichnen Sie **eindeutig**, welche Konstitutionsformel zu welchem Namen bzw. zu welcher Formelnummer gehört.
- Zeichnen Sie für jede der Verbindungen in a) das Hauptprodukt einer davon ausgehenden E2-Reaktion (Dehydrobromierung). Kennzeichnen Sie die Konfiguration der Doppelbindung mit *E* oder *Z*.

Aufgabe 191:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Ozonolyse von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en!
- Zu welchem organischen Hauptprodukt reagiert das Ozonid mit Zn/Essigsäure?
- Zu welchem organischen Hauptprodukt reagiert das Ozonid mit NaBH₄/H₃COH?
- Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des organischen Hauptproduktes, das man erhält, wenn man das Produkt aus Aufgabe c) unter Säurekatalyse mit Aceton umsetzt und das dabei freiwerdende Wasser der Reaktionsmischung permanent entzieht!
- Als Produkt der Ozonolyse, gefolgt von Behandlung des Ozonids mit Dimethylsulfid, einer unbekanntem Verbindung erhält man als einziges Produkt Butandial. Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln von zwei unterschiedlichen Verbindungen, die zu diesem Resultat führen würden!

Aufgabe 192:

a) Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Hydroborierungen gefolgt von Aufarbeitung mit H_2O_2 , NaOH , H_2O : a1) 1,2-Dideuteriocyclohexen + BH_3 , a2) 1-Methylcyclopenten + BD_3 , a3) Propen + BH_3 , a4) (*E*)-2,3-Dideuteriobuten + BH_3 , a5) 1-Methyl-2-deuteriocyclopenten + BH_3 .

b) Zeichnen Sie die organischen Hauptprodukte, die man erhält, wenn man bei Aufgabe a1) nicht oxidativ, sondern mit ICl aufarbeitet!

Aufgabe 193:

a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Epoxidierung von *trans*-Dideuterioethen mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA)!

b) Was erhält man bei der Umsetzung von 1 Äq. 4-Vinylcyclohexen mit 1 Äq. Peressigsäure (CHCl_3 , 10°C) ohne Berücksichtigung der relativen Konfiguration?

c) Zeichnen Sie die Produkte der Umsetzungen von c1) *trans*-2-Buten und c2) *cis*-2-Buten mit jeweils MCPBA, gefolgt von H^+ , H_2O . Kennzeichnen Sie chirale und *meso*-Produkte eindeutig als solche.

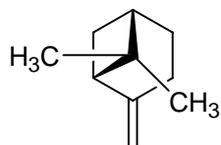
d) Wozu reagiert Cyclohexen mit Kaliumpermanganat (0°C , H_2O , $\text{pH} = 7$)? Geben Sie die relative Konfiguration des Produktes an.

e) Wozu reagiert Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-2-on mit einer stöchiometrischen Menge Osmiumtetroxid?

f) Wie kann man die Methode modifizieren, um nur katalytische Mengen OsO_4 einsetzen zu müssen?

Aufgabe 194:

Aus (-)- β -Pinen – mit der angegebenen Strukturformel – wird mittels Hydroborierung und oxidativer Aufarbeitung der Anti-Markownikov-Alkohol hergestellt. Kommentieren Sie stichwortartig den stereochemischen Verlauf der Schlüsselschritte (nur Stichworte ohne Skizzen! Also Angaben zum Namen des Schlüsselschrittes und zu dessen stereochemischen Verlauf). Gefragt ist ferner nach der Strukturformel und nach dem systematischen Namen dieses Alkohols unter Berücksichtigung der Stereochemie (Tip: verwenden Sie vereinfachend „(hydroxymethyl)...bicyclo..“ im Namen).

**Aufgabe 195:**

(-)- β -Pinen soll mit einem Äquivalent Dimethyldioxiran umgesetzt werden. Anzugeben sind die korrekte Strukturformel des Oxidationsmittels und die des Produktes, bei letzterem unter Berücksichtigung der Stereochemie. Machen Sie einen Vorschlag für eine säurekatalysierte Umlagerung dieses Oxidationsproduktes (Struktur des Endproduktes?).

Aufgabe 196:

Cycloocta-1,5-dien wird mit einem Äquivalent " BH_3 " umgesetzt, das Zwischenprodukt dann mit 1-Ethyl-2-methylcyclohex-1-en, das entstandene Trialkylboran schließlich oxidativ

(NaOH, H₂O₂) aufgearbeitet. Benennen sie beide organischen Endprodukte unter Berücksichtigung der Stereochemie (auch die Strukturformeln sind anzugeben).

Aufgabe 197:

Entwerfen sie geeignete Synthesewege für *cis*-1,2-Cyclohexandiol und für racemisches *trans*-Cyclohexandiol ausgehend von Cyclohexen. Erläutern Sie anhand der Strukturformeln reaktiver Zwischenstufen stichwortartig die Mechanismen.

Aufgabe 198:

1R,2R,5S-1-Chlor-2,5-dimethylcyclohexan wird unter geeigneten Bedingungen einer E2-Eliminierung unterzogen. Skizzieren Sie die stabilste Konformation und die für E2-Eliminierung reaktive Konformation des Eduktes. Strukturformel des Produktes ist anzugeben und dieses unter Berücksichtigung der Stereochemie zu benennen; was liegt in diesem Fall vor: Racemat, meso-Form, Diastereoisomerengemisch, ein Enantiomer?

Aufgabe 199:

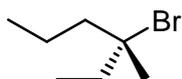
Bei der Umsetzung eines Olefins mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart katalytischer Mengen Osmiumtetroxid wird *meso*-3,4-Hexandiol erhalten. Welche Struktur hatte die Ausgangssubstanz?

Aufgabe 200:

Bei der Umsetzung eines Olefins mit Brom wird racemisches 4,5-Dibromoctan erhalten. Welche Struktur hatte die Ausgangssubstanz?

Aufgabe 201:

Die Umsetzung des unten gezeigten Alkylhalogenids mit Natriumhydroxid in wässriger Lösung folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.



- c) Skizzieren Sie das Energieprofil der Reaktion und benennen Sie markante Punkte
- d) Beschreiben Sie den stereochemischen Verlauf der Reaktion anhand des Mechanismus und zeichnen Sie die exakte Struktur des erhaltenen Endproduktes

Aufgabe 202:

Bei der Ozonolyse eines Kohlenwasserstoffs C₁₂H₂₀ und anschließender reduktiver Aufarbeitung erhält man Cyclohexanon. Zeichnen Sie die Strukturformel des Ausgangsstoffs C₁₂H₂₀!

Aufgabe 203:

Bei der Ozonolyse von 1 mol eines cyclischen Kohlenwasserstoffs C₁₀H₁₆ mit anschließender reduktiver Aufarbeitung entstehen 2 mol 2,2-Dimethylpropan-1,3-dial. Zeichnen Sie die Strukturformel von C₁₀H₁₆.

Aufgabe 204:

Die Verbindung 2,2,4-Trimethylpentan (A) wird in großen Mengen aus der Verbindung B (C_4H_8) und der Verbindung C (C_4H_{10}) synthetisiert. Die Verbindung B reagiert in Gegenwart von Säure nach der Regel von Markownikow mit sich selbst zu zwei isomeren Alkenen D und E (jeweils C_8H_{16}).

Die Ozonolyse von Verbindung D führt zu 4,4-Dimethyl-pentan-2-on und Formaldehyd.

Die Ozonolyse von Verbindung E führt zu 2,2-Dimethyl-propan-aldehyd und Aceton.

Aufgabe 205:

a) Geben Sie die Strukturformeln und die Namen der beiden Verbindungen B und C an.

b) Geben Sie die Strukturformeln und die Namen der beiden Verbindungen D und E an.

c) Um welche Art der Isomerie handelt es sich zwischen D und E?

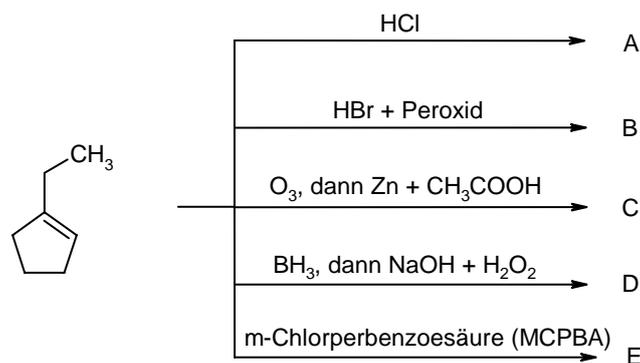
d) Formulieren Sie den Mechanismus der Ozonolyse (Umsetzung mit O_3 und abschließende Reduktion) von den Verbindungen D und E.

Aufgabe 206:

Die Anlagerung von Dichlorcarben (Darstellung?) an Cyclopenten führt nur zu einer einzigen Verbindung. Um welche handelt es sich? Bitte geben Sie auch den systematischen Namen an! Wie würden Sie die beiden 1,1-Dichlor-2,3-dimethylcyclopropan-Isomere aus Chloroform herstellen?

Aufgabe 207:

Welche Produkte A - E entstehen bei folgenden Reaktionen?



(Antwort: Vollhardt Kapitel 12, Aufgabe 14)

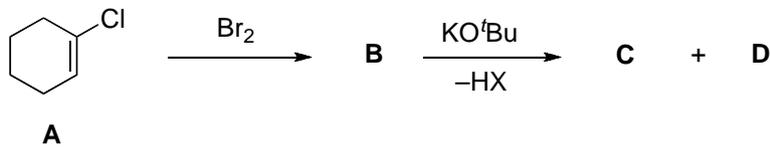
Aufgabe 208:

Mischt man cis-2-Buten mit einer geringen Menge I_2 , dann isomerisiert es unter Einwirkung von Licht oder Wärme teilweise in das trans-2-Buten. Erklären Sie diesen Befund anhand des ausführlichen Reaktionsmechanismus!

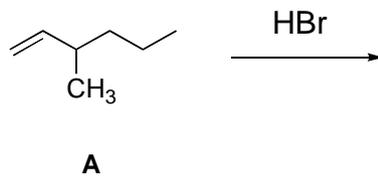
(Antwort: Vollhardt Kapitel 12, Aufgabe 26)

Aufgabe 209:

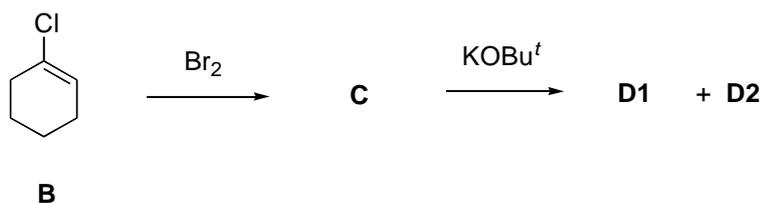
Erklären Sie die Reaktionssequenz von **A** zu **C** und **D**: Geben Sie die Strukturen von **B-D** an sowie die Reaktionsmechanismen, die zu den Produkten führen (achten Sie auf Stereochemie, zeigen Sie insbesondere in einer klaren, 3-D-Zeichnung von **B**, wie **C** und **D** gebildet werden kann!). Von den zwei Endprodukten **C** und **D** entsteht eines als Hauptprodukt, welches und warum?

**Aufgabe 210:**

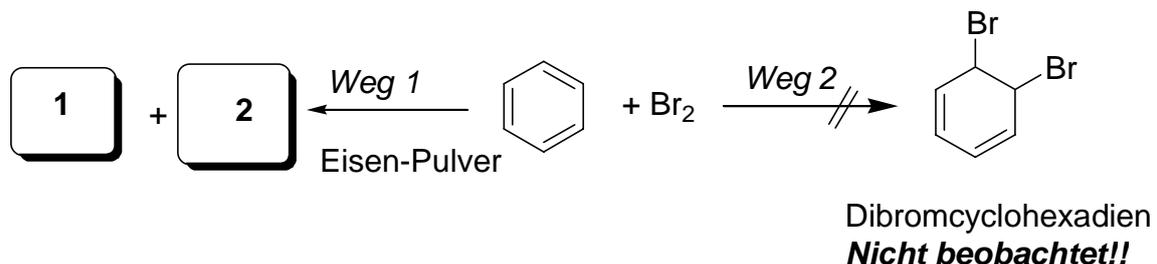
Beschreiben Sie die Addition von HBr an **A** unter Angabe eines Mechanismus und geeigneter Zwischenstufen.

**Aufgabe 211:**

Beschreiben Sie die Addition von Brom an **B** unter Angabe geeigneter Zwischenstufen. Geben Sie eine räumliche Darstellung von **C** in dessen stabilster Konformation an (kurze Begründung für Ihre Wahl erforderlich). Zeigen Sie in dieser Darstellung, welche Atome in der nachfolgenden Umsetzung mit der Base KOBU^t zu **D1** und **D2** an der Reaktion teilhaben können und geben Sie die Struktur von **D1** und **D2** an. Welches Produkt (**D1** oder **D2**) würden Sie als Hauptprodukt erwarten (kurze Begründung erforderlich).

**Aufgabe 212:**

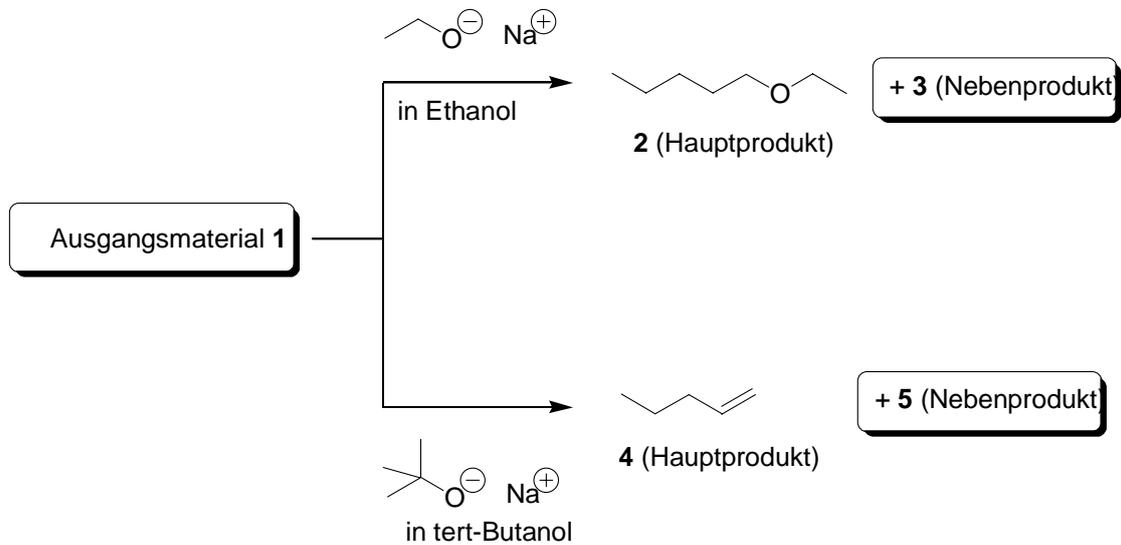
Benzol reagiert mit Brom nicht in einer Additionsreaktion zu Dibromcyclohexadien (Weg 2).



- a) Welche Produkte **1** und **2** entstehen nach Weg 1? Unter welchem Schlagwort ist der Reaktionsmechanismus bekannt? (*Es ist nicht nach einer Formulierung des Mechanismus gefragt!*)
- b) Warum ist Weg 1 gegenüber Weg 2 so signifikant bevorzugt?

Aufgabe 213:

a) Geben Sie ein geeignetes Ausgangsmaterial **1** an, das mit Natriumethanolat in Ethanol das Hauptprodukt **2**, und mit Natrium-tert-butanolat in tert-Butanol das Hauptprodukt **4** ergibt.



b) Zu welcher Stoffklasse gehört die Verbindung **2**?

c) Benennen Sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung von **2**. (*Nur Schlagwort, keine ausführliche Darstellung des Mechanismus!*)

d) Zu welcher Stoffklasse gehört die Verbindung **4**?

e) Benennen Sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung von **4**. (*Nur Schlagwort, keine ausführliche Darstellung des Mechanismus!*)

f) Geben Sie die Strukturen der jeweiligen Nebenprodukte **3** bzw. **5** an.

g) Erklären Sie, warum mit ein und demselben Ausgangsmaterial **1** zwei unterschiedliche Hauptprodukte **2** und **4** erhalten werden! Skizzieren Sie hierzu den Mechanismus der Bildung von **4**!

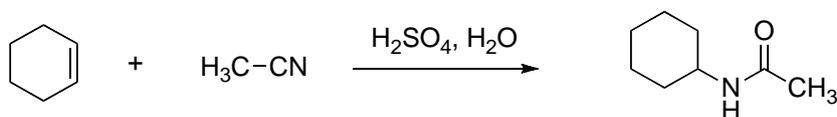
Aufgabe 214:

a) Welche Produkte **1** und **2** entstehen nach Weg 1? Unter welchem Schlagwort ist der Reaktionsmechanismus bekannt? (*Es ist nicht nach einer Formulierung des Mechanismus gefragt!*)

b) Warum ist Weg 1 gegenüber Weg 2 so signifikant bevorzugt?

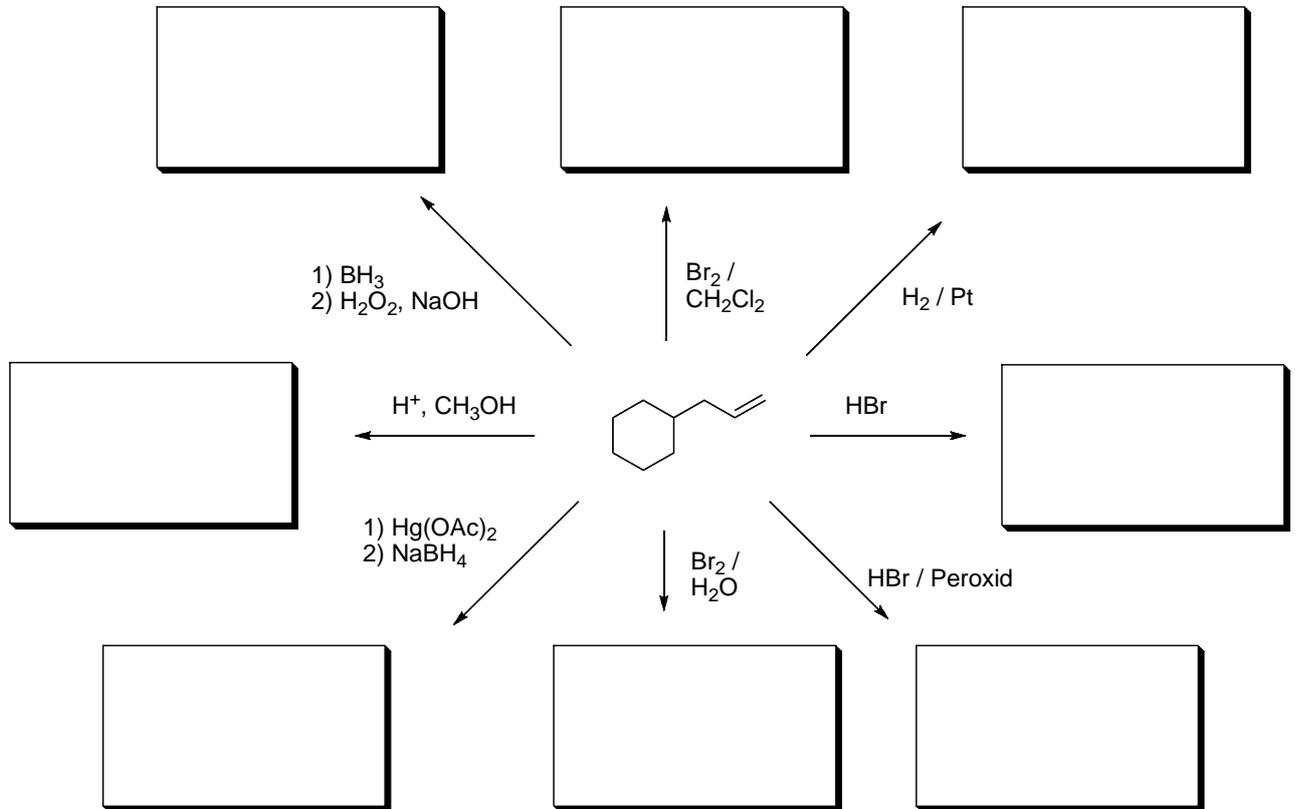
Aufgabe 215:

Unter stark sauren Bedingungen reagiert Cyclohexen mit Acetonitril zu dem gezeigten Amid. Geben Sie einen detaillierten Mechanismus unter Angabe von Zwischenstufen an, der die Bildung des Reaktionsprodukts erklärt.



Aufgabe 216:

Geben Sie die Reaktionsprodukte der folgenden Umsetzungen an (es ist keine Begründung erforderlich)

**Aufgabe 217:**

Wie viele Isomere gibt es jeweils von:

a) 1,2-Dimethylbenzol

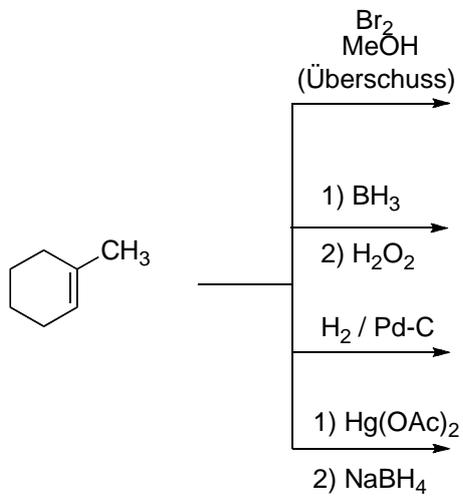
b) 1,2-Dimethylcyclooctatetraen

Schreiben Sie die Formeln und erklären Sie die Unterschiede!

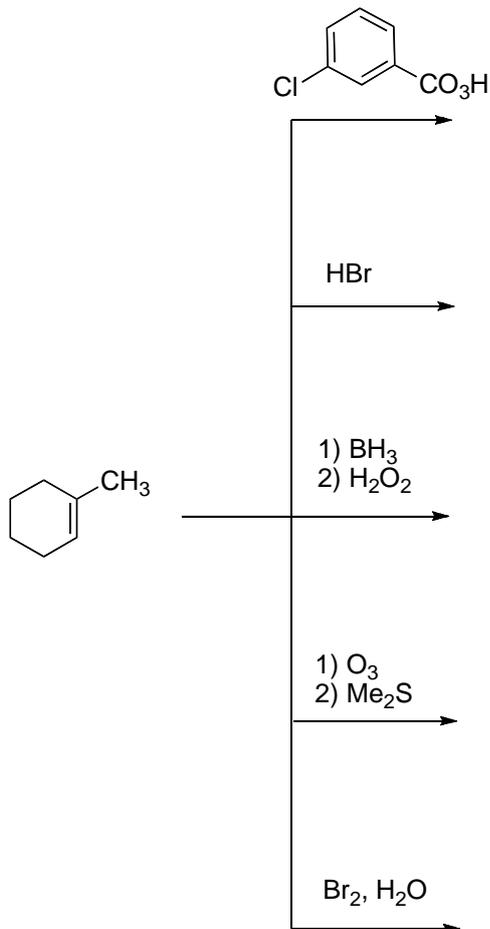
Wie reagieren die Verbindungen a) und b) wenn Sie in der Kälte und im Dunkeln jeweils eine verdünnte Lösung von Brom zutropfen?

Aufgabe 218:

Geben Sie die Reaktionsprodukte folgender Umsetzungen an. Achten Sie auf Stereochemie wo nötig. Keine Angabe von Mechanismen nötig.

**Aufgabe 219:**

Geben Sie die Produkte der nachstehend aufgeführten 5 Reaktionen an. Keine Angabe von Mechanismen ist notwendig. Achten Sie auf regio- und stereochemische Aspekte wo nötig.

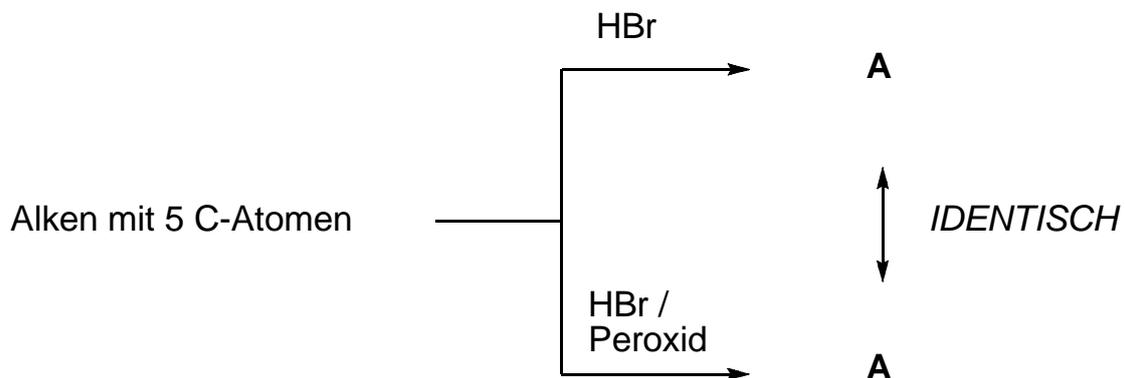


Aufgabe 220:

- Wie kann man aus 1,5-Hexadiin 2,4-Hexadiin herstellen? Antworten Sie mit einer Reaktionsgleichung, die die Formeln der Schlüsselintermediate enthält.
- Wie kann man aus Propin 2,4-Hexadiin herstellen? Antworten Sie mit einer Reaktionsgleichung.
- 2,4-Hexadiin ist ein konjugiertes Diin. Warum kann es dennoch nicht als Dien-Komponente in Diels-Alder-Reaktionen genutzt werden? Antworten Sie in maximal zwei Sätzen oder Formeln.
- Wie kann man aus 1-Butin Butanon herstellen? Antworten Sie mit einer Reaktionsgleichung
- Wie kann man aus 1-Butin Butanal herstellen? Antworten Sie mit einer Reaktionsgleichung

Aufgabe 221:

- Welches Alken mit 5 Kohlenstoffatomen reagiert sowohl mit HBr allein wie auch mit HBr in Gegenwart von Peroxiden zum gleichen Produkt?
- Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die Reaktion des Alkens mit HBr
- Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die Reaktion des Alkens mit HBr / Peroxid



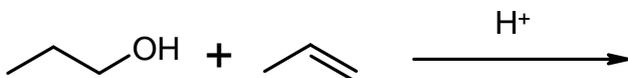
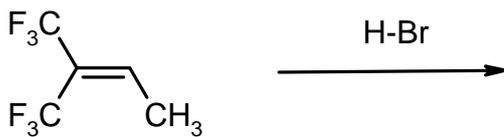
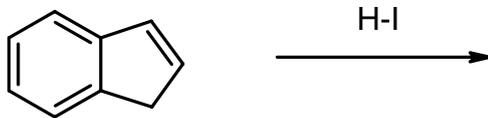
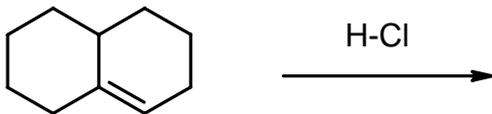
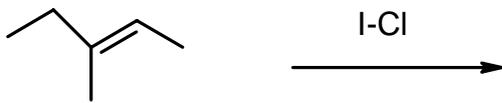
Tip: Wenn Sie das unter (a) gesuchte Alken nicht herausfinden, können Sie trotzdem Aufgabe b) und c) lösen, indem Sie die Mechanismen mit irgendeinem beliebigen Alken formulieren.

Aufgabe 222:

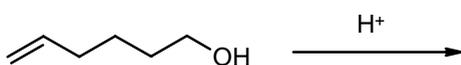
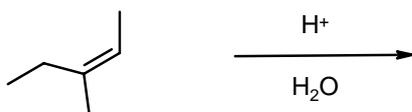
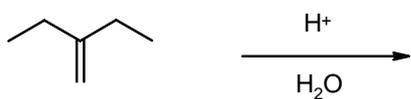
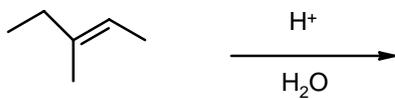
Welches Produkt erhält man bei der Ozonolyse von Cyclohexen gefolgt von einer milden Reduktion (z. B. mit Zn)? Formulieren Sie das Primärozonid, das Sekundärozonid und das Endprodukt nach Reduktion!

Aufgabe 223:

Formulieren Sie das Produkt der folgenden Reaktionen!

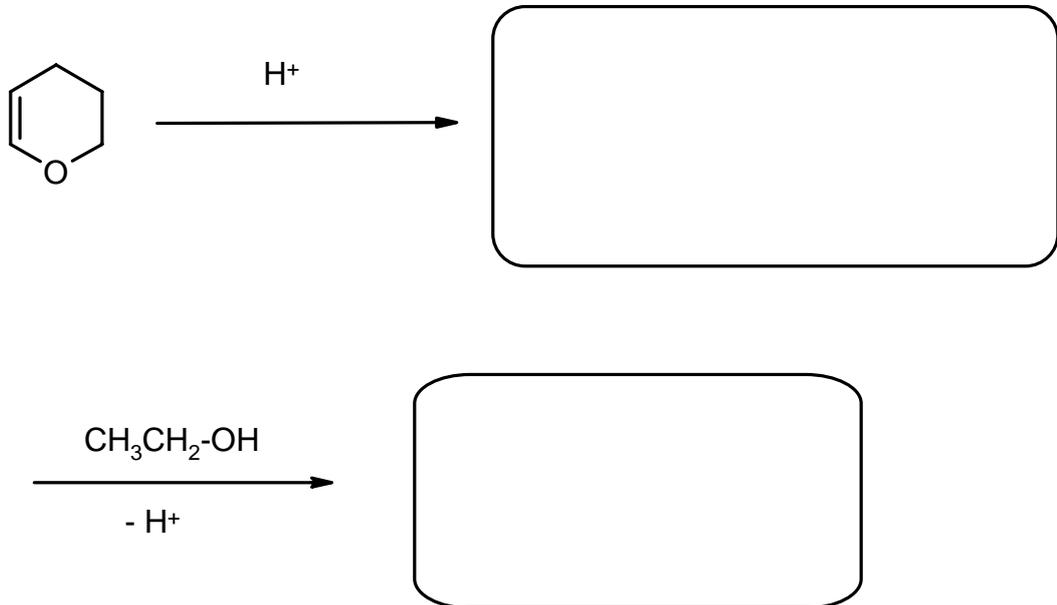
**Aufgabe 224:**

Formulieren Sie die Produkte der folgenden Reaktionen!



Aufgabe 225:

Geben Sie Intermediate (mit Resonanzstabilisierung) und Produkt der folgenden Reaktion an. Zu welcher Substanzklasse gehört das Produkt?

**Aufgabe 226:**

1,2-Diole (Glykole) sind aus Alkenen auf 2 Wegen zugänglich.

- a) Zeigen Sie am Beispiel von Cyclohexen wie man selektiv *cis*- (*syn*-) und *trans*- (*anti*-) Diole herstellen kann.

In welchem stereochemischen Verhältnis stehen die Reaktionsprodukte zueinander?

Aufgabe 227:

Welche Produkte sind in folgenden Reaktionen von 1-Methylcyclopenten zu erwarten:

- a) H_2/Pd b) KMnO_4 in H_2O c) 1) BH_3 , 2) NaOH d) Br_2 in Gegenwart von NH_4Cl

Aufgabe 228:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der elektrophilen Addition von HBr an Propen.
b) Beschreiben Sie den Mechanismus der Addition von HBr an Propen in Gegenwart von Dibenzoylperoxid!
c) Welche andere Möglichkeit gibt es, um das unter b) erzeugte Produkt aus Propen herzustellen?

Aufgabe 229:

Setzen Sie Cyclopenten mit Brom um. Beachten Sie ggf. die Stereochemie! Über welche Intermediate verläuft die Reaktion?

Aufgabe 230:

Geben Sie den Reaktionsmechanismus für eine unter Markovnikov-Selektivität verlaufende Elektrophile Addition an ein Olefin ihrer Wahl und das zugehörige Energiediagramm an. Begründen Sie zudem die beobachtete Selektivität unter Zuhilfenahme des Hammond-Postulats.

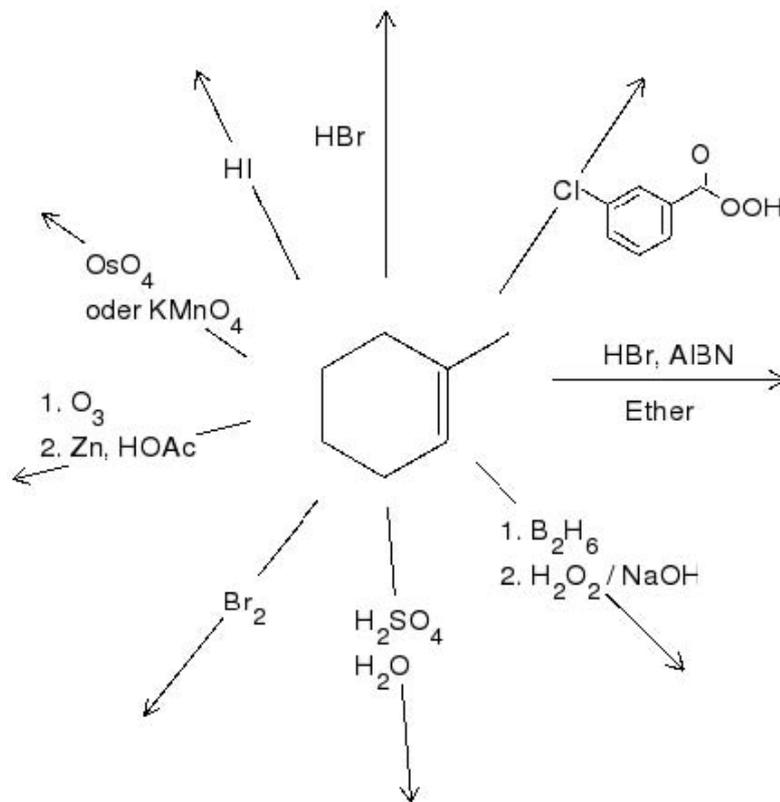
Mechanismus

zugehöriges Energiediagramm

Begründung durch Hammond-Postulat

Aufgabe 231:

Welches Produkt bzw. welche Produkte erwarten Sie bei der Reaktion von 1Methylcyclohexen mit den folgenden Reagenzien?

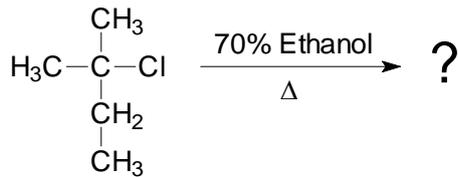


Eliminierungsreaktionen

Aufgabe 232:

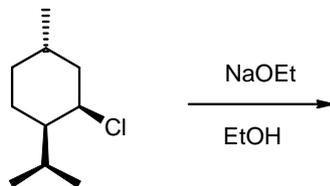
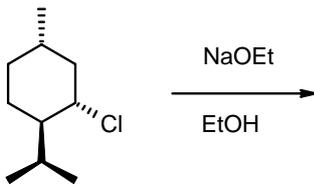
Nach welchen Mechanismen können Eliminierungsreaktionen ablaufen. Erklären sie die prinzipiellen Unterschiede!

Bei folgender Umsetzung erhält man vier Produkte. Um welche handelt es sich, und wie lässt sich ihre Bildung erklären? (Mechanismus!) Benennen Sie die gebildeten Verbindungen!



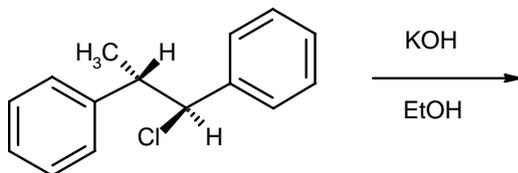
Aufgabe 233:

Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an! Warum entstehen diese? Skizzieren Sie die Übergangszustände der Reaktionen!



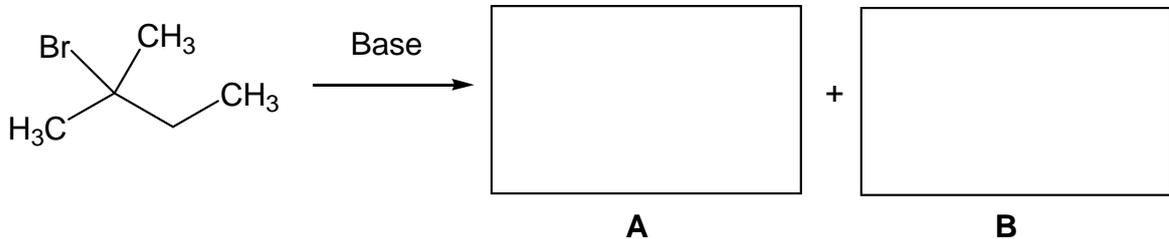
Aufgabe 234:

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an! Zeichnen Sie den Übergangszustand!



Aufgabe 235:

A) Bei der Eliminierung des dargestellten Alkylbromids können zwei Alkene **A** und **B** entstehen. Bitte geben Sie die Alkene an. Kreuzen Sie an, welches Alken unter den Reaktionsbedingungen a) und b) jeweils bevorzugt entsteht und geben Sie eine kurze Begründung (Stichworte genügen!).



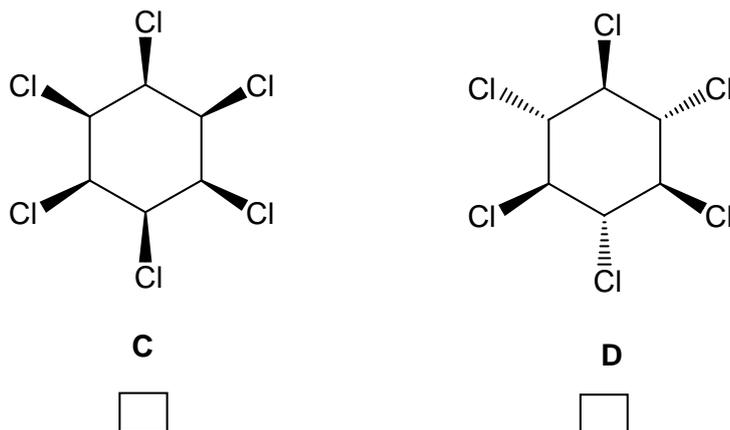
a) mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\ominus$ als Base: **A** **B**

b) mit $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{O}^\ominus$ als Base: **A** **B**

Kurze Begründung: a)

b)

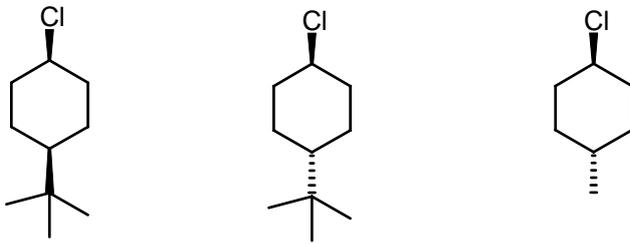
B) Kreuzen Sie an, welche der beiden dargestellten Verbindungen **C** oder **D** bezüglich einer E2-Reaktion weniger reaktiv ist. Geben Sie eine kurze Begründung (Stichworte genügen!).



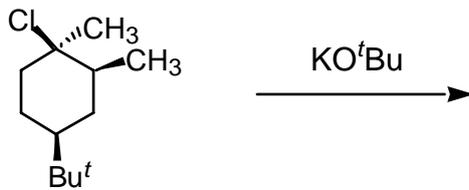
Kurze Begründung:

Aufgabe 236:

Welche der drei Verbindungen reagiert mit Kalium-tert-butoxid langsamer als die beiden anderen? Welche reagiert am schnellsten? Warum?

**Aufgabe 237:**

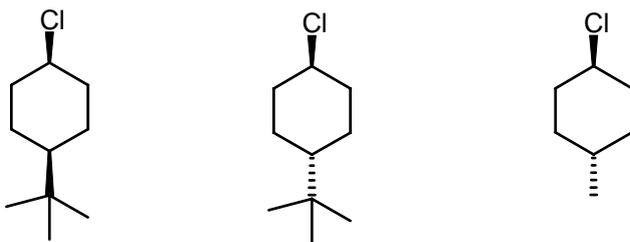
Welche(s) Produkt(e) können in der E-2-Eliminierung von **A** erhalten werden. Zeichnen Sie **A** in der stabilsten Sesselkonformation und kennzeichnen Sie die Gruppen, die eliminiert werden. Schreiben Sie die Produktformeln hin (hier genügt eine „flache Formel“ analog zur Schreibweise von **A** in der Aufgabe). Wenn mehrere Produkte erhalten werden können, machen Sie einen Vorschlag für das Hauptprodukt (inkl. ganz kurzer Begründung).



A

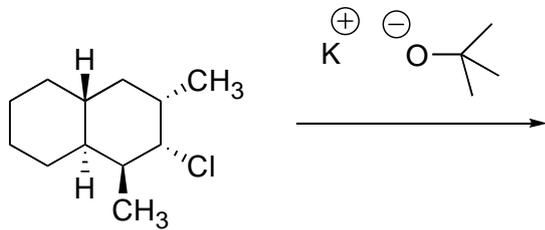
Aufgabe 238:

Welche der drei Verbindungen reagiert mit Kalium-tert-butoxid langsamer als die beiden anderen? Welche reagiert am schnellsten? Warum?



Aufgabe 239:

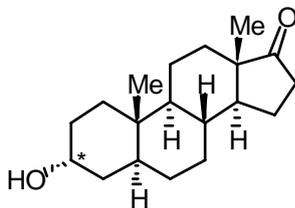
Welches Produkt wird bei der Umsetzung von **A** mit der Base $\text{KO}t\text{-Bu}$ gebildet? Zeichnen Sie **A** in einer räumlichen Darstellung, und stellen Sie in dieser Zeichnung dar (Reaktionsmechanismus), wie die Reaktion abläuft.



A

Aufgabe 240:

- (1) Geben Sie die Verbindung **2** in einer räumlichen Darstellung wieder. Zeichnen Sie dabei alle von mir in Formel vorgegeben Gruppen (1xOH, 2xMe, 4xH) deutlich in Ihre Zeichnung ein.
- (2) Sie wollen aus **2** nach einem E-2 Mechanismus Wasser eliminieren (Eliminierung von OH an C*). Zeichnen Sie die H-Atome ein, die Sie eliminieren können (kurze Begründung).
- (3) Schlagen Sie konkrete Reaktionsbedingungen (ein oder zwei Schritte) vor, um die Eliminierung durchzuführen. Reaktionsgleichungen sind aber nicht nötig.
- (4) Zu welcher allgemeinen Substanzklasse gehört die Verbindung **2**.
- (5) (2 Zusatzpunkte) Jeder hat **2**, nur die Einnahme ist nicht erlaubt: Worum handelt es sich konkret bei **2**, und wofür wird es unerlaubter Weise eingesetzt.



2

Aufgabe 241:

Die nachfolgend gezeigten Cyclohexanderivate reagieren in einer E2-Eliminierung mit stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten. Nennen Sie (mit Begründung) die notwendigen geometrischen Voraussetzungen für eine E2-Eliminierung und begründen Sie die unterschiedlichen Eliminierungsgeschwindigkeiten anhand geeigneter räumlicher Darstellungen der gezeigten Verbindungen.



Aufgabe 242:

Erwärmt man 2-Brom-2,3-dimethylbutan mit Natriumethanolat in Ethanol, entstehen nach dem **E2-Mechanismus** zwei Eliminierungsprodukte im Verhältnis 79:21, wobei das thermodynamisch stabilere Alken in größerer Menge entsteht. Geben Sie die Reaktionsprodukte an und kennzeichnen Sie, welches der beiden Alkene das Hauptprodukt ist. (3 P)



b) Wie verändert sich das Produktverhältnis, wenn die Eliminierung mit der sterisch anspruchsvolleren Base $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ statt mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ durchgeführt wird? (1 P)

c) Wie lautet das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion? (1 P)

$$- \frac{d[\text{2-Brom-2,3-dimethylbutan}]}{dt} =$$

Aufgabe 243:

Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen für die Darstellung von Propen aus:

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- (b) 2-Chlorpropan
- (c) 1,2-Dibrompropan
- (d) Propin

Aufgabe 244:

a) Bei der Umsetzung von (*S*)-2-Brombutan mit Kaliumethanolat in wasserfreiem Ethanol entstehen vier Produkte, die jeweils eine Kette von vier C-Atomen enthalten. Geben Sie die Strukturen dieser Produkte an. Nach welchen Mechanismen werden sie jeweils gebildet (Bezeichnung genügt)?

b) Setzt man als Ausgangsmaterial (*2S,3R*)-2-Brom-3-deuteriobutan anstelle von (*S*)-2-Brombutan ein, so ändert sich die Produktverteilung nicht. Aus den erhaltenen Produkten kann aber entnommen werden, daß nur einstufige Reaktionen ablaufen. Erläutern Sie dies anhand der beteiligten Übergangszustände!

Aufgabe 245:

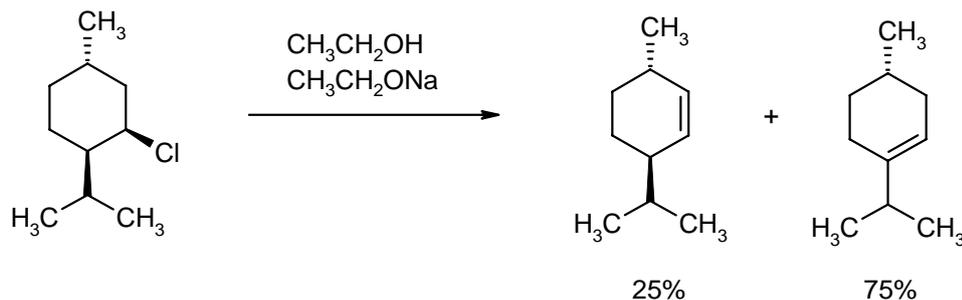
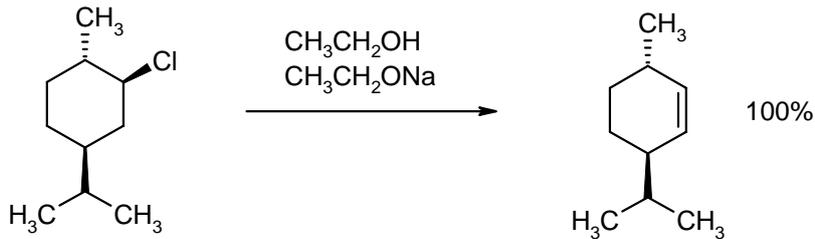
Die E2-Eliminierung von 2-Brombutan mit EtONa (Natriumethanolat) in Ethanol ergibt drei Produkte. Welche?

Zeichnen Sie Newman-Projektionen der reaktiven Konformationen, die zur Bildung dieser Produkte führen. Was können Sie daraus über die Bildung der Produkte lernen?

(Antwort: Vollhardt Kapitel 11, Aufgabe 14)

Aufgabe 246:

Erklären Sie genau die Unterschiede in den Reaktionsmechanismen für folgende Reaktionen:



Hinweis: zeichnen Sie die räumliche Struktur von Edukten und Produkten sauber mit den Cyclohexanringen in der Sesselkonformation!

(Antwort: Vollhardt Kapitel 11, Aufgabe 24)

Aufgabe 247:

(1*R*,2*R*)-2-Bromcyclopentanol reagiert mit Natriumhydroxid rasch zu einem optisch inaktiven Produkt. Das (1*S*,2*R*)-Enantiomer reagiert dagegen viel langsamer. Geben Sie die Strukturformel des Produktes an und erläutern Sie den experimentellen Befund mechanistisch.

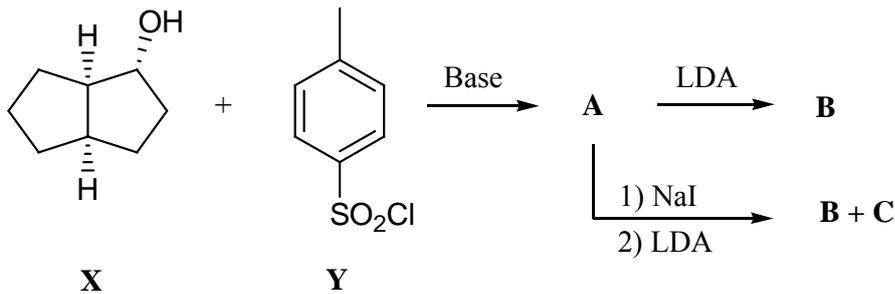
Aufgabe 248:

a) Zeichnen Sie all-*trans*-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan in den beiden möglichen Sesselkonformationen und erklären Sie in maximal zwei Sätzen, warum daran eine E2-Reaktion viele tausend mal langsamer abläuft als an jedem anderen Stereoisomer dieser Verbindung!

b) Bei E2-Reaktionen hat man oft das Problem der Konkurrenz durch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion. So entsteht bei der Umsetzung von 1-Brombutan mit OH^- neben dem gewünschten 1-Buten auch ein beträchtlicher Anteil des unerwünschten 1-Butanols. Nennen Sie zwei Basen, mit denen man die Eliminierung gegenüber der nucleophilen Substitution begünstigen kann!

Aufgabe 249:

a) Identifizieren Sie die im Folgenden mit **A**, **B** und **C** bezeichneten Verbindungen und erklären Sie die ablaufenden Reaktionen: Reaktion von exo-Bicyclo[3.3.0]octan-2-ol (**X**) mit 4-Methylbenzolsulfonylchlorid (**Y**) in Pyridin als basischem Lösungsmittel ergibt **A** ($C_{15}H_{20}SO_3$). Die Reaktion von **A** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) ergibt ein einziges Produkt **B** (C_8H_{12}), welches in seinem 1H -NMR Spektrum ein zwei Protonen entsprechendes Multipllett-artiges Signal bei $\delta = 5.6$ ppm zeigt. Wenn man **A** jedoch vor seiner Reaktion mit LDA mit NaI behandelt, bilden sich letztlich zwei Produkte, **B** und ein Isomer **C**, dessen 1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 5.2$ ppm ein Multipllett zeigt, dessen Integral nur einem Proton entspricht. a) Geben Sie die Strukturen von **A**, **B** und **C** an.



b) Skizzieren Sie Übergangszustände und/oder reaktive Zwischenstufen der Umwandlung von **A** in **B**, und skizzieren Sie hierzu ein Energie-Reaktionsverlauf-Diagramm.

Aufgabe 250:

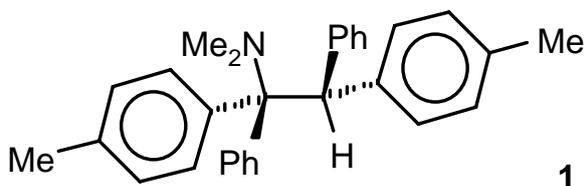
Wie kann man *trans*-1-Phenyl-3-hexen mit Hilfe eines Bor-Reagenzes in 6-Phenylhexan-1-ol umwandeln? Konkrete Reagenzien, besondere Reaktionsbedingungen und mechanistische Schlüsselschritte sind stichwortartig zu benennen.

Aufgabe 251:

- Wovon muß man ausgehen, um in einer E2-Reaktion zu (*E*)-3-Methyl-2-penten zu gelangen?
- Wie kann man aus *tert*-Butanol Isobuten herstellen?
- Wenn man 4-Methyl-2-pentanol in Gegenwart von Schwefelsäure erhitzt, erhält man als Hauptprodukt 2-Methyl-2-penten. Erklären Sie und nennen Sie die Intermediate!
- Welches ist das Hauptprodukt der Umsetzung von Methylcyclohexan mit einer katalytischen Menge H^+ ?

Aufgabe 252:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Cope-Eliminierung ausgehend von **1** unter Berücksichtigung der Stereochemie.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Hofmann-Eliminierung ausgehend von **1** unter Berücksichtigung der Stereochemie.



Alkohole und Ether

Aufgabe 253:

Die Umsetzung von Cyclohexanon mit Methyllithium, gefolgt von einem Überschuß HBr, ergibt 1-Brom-1-methylcyclohexan.

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktionsfolge unter Nennung aller Intermediate!
- Welches Produkt erhält man, wenn man den zweiten Schritt bei hoher Temperatur ausführt?

Aufgabe 254:

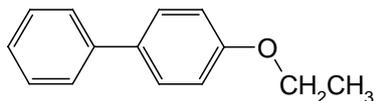
- Beschreiben Sie die Bildung von Phenol aus Anilin anhand der Reaktionsgleichungen.
- Zwischenprodukte der Reaktionen unter a) kann man zur Farbstoffherstellung benutzen. Beschreiben Sie in maximal drei Sätzen die grundlegenden Reaktionen.
- Industriell kann Phenol nach dem Cumolhydroperoxid-Verfahren hergestellt werden. Beschreiben Sie das Verfahren anhand der Reaktionsgleichungen! Welches wichtige Lösungsmittel wird neben Phenol gebildet?

Aufgabe 255:

- Wenn man das Addukt von Formylcyclohexan mit Methyllithium sauer aufarbeitet, erhält man recht leicht nicht 1-Cyclohexylethanol, sondern ein isomeres Folgeprodukt. Zeichnen sie dessen Konstitutionsformel und beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!
- Wenn man 2,3-Dimethyl-1,2-butandiol bei 100 °C über 4 h mit Säure behandelt, entsteht in 61% Ausbeute 2,3-Dimethylbutanal. Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!

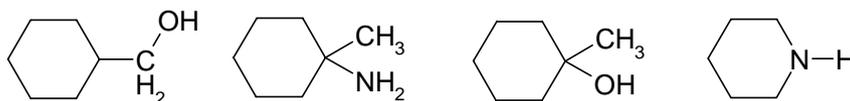
Aufgabe 256:

Geben Sie ein Verfahren an, den folgenden Ether durch Williamson'sche Ethersynthese (d. h. S_N2-Reaktion) herzustellen.



Aufgabe 257:

Kennzeichnen Sie die folgenden Verbindungen als primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole bzw. Amine!



Aufgabe 258:

- Ether sind eine wichtige organische Verbindungsklasse. Nennen Sie zwei Einsatzmöglichkeiten dieser Substanzen. Allerdings bildet Diethylether an der Luft gefährliche Verbindungen. Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion (mit Elektronenpfeilen) und benennen Sie die entstehende Verbindungsklasse. Warum handelt es sich bei den Produkten um gefährliche Verbindungen, wie kann man die Produkte einfach

nachweisen und wie muss man Diethylether aufbewahren, um die Bildung der Produkte zu unterdrücken?

b) Welcher Dialkylether wird deshalb als Ersatz für Diethylether eingesetzt und warum bildet er keine gefährlichen Verbindungen? Formulieren Sie den Mechanismus der **industriellen** Synthese dieses Dialkylethers mit allen Zwischenstufen und Elektronenpfeilen (Tip: Die Industrie vermeidet den Einsatz von Halogenalkanen)!

Aufgabe 259:

Phenole sind eine wichtige Verbindungsklasse, die sich in mancher Hinsicht von den aliphatischen Alkoholen unterscheiden. Beispielsweise lassen sich Dibutylether und Phenol leicht extraktiv trennen, während das bei Dibutylether und 1-Hexanol sehr schwierig ist.

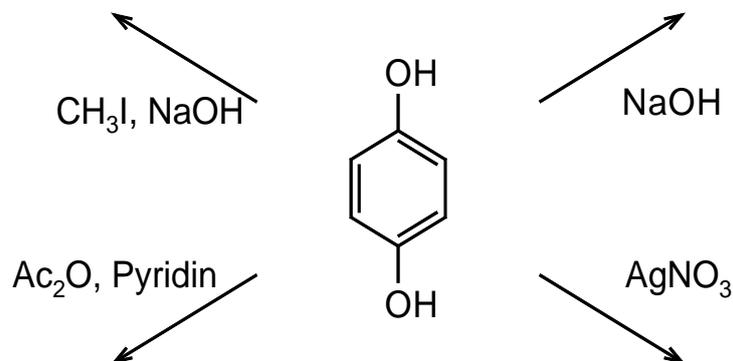
a) Warum lassen sich Phenole leicht extraktiv von anderen Stoffen abtrennen?

b) Phenol wird aus Propen, Benzol und Sauerstoff nach dem Cumolhydroperoxid-Verfahren hergestellt. Beschreiben Sie das Verfahren. Welches wichtige Lösungsmittel fällt dabei neben Phenol an? Was ist im Zusammenhang mit Hydroperoxiden **immer** zu beachten? Wo können im Laboralltag Hydroperoxide unbeabsichtigt entstehen?

c) Phenol läßt sich mit Brom in einer Substitution ohne Hinzufügung eines weiteren Katalysators bromieren. Warum geht das so leicht?

Aufgabe 260:

Kompletieren Sie:

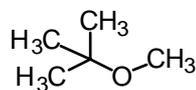


Aufgabe 261:

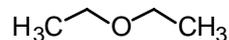
Methyl-*tert*-butylether (MTBE) (**A**) ist eine wichtige Alternative zu Diethylether (**B**).

(a) Worin liegt der Vorteil der Verwendung von **A** im Vergleich zu **B**. Keine Reaktionsgleichungen sind gefragt, eine kurze Begründung anhand geeigneter Zwischenstufen genügt.

(b) Schlagen Sie eine Synthese für **A** (Ausgangsprodukte und Reagenzien, Reaktionsgleichung, welcher Mechanismus) vor.



A



B

Aufgabe 262:

Geben Sie am Beispiel Diethylether einen plausiblen Reaktionsmechanismus an, wie ausgehend von Ethern Hydroperoxide erhalten werden können. Ordnen Sie anschließend die folgenden drei Ether eindeutig nach zunehmender Neigung, Hydroperoxide zu bilden und begründen Sie Ihre Entscheidung: iPr_2O , Et_2O , $tBuOMe$. Nennen Sie (mit rudimentärer Reaktionsgleichung) schließlich kurz zwei Methoden, mit denen Sie Peroxide nachweisen können bzw. einen Ether von Peroxiden befreien können.

Mechanismus der Hydroperoxidbildung

nach rechts zunehmende Neigung, Peroxide zu bilden

<

<

Begründung für diese Reihenfolge

Peroxidnachweis 1

Peroxidnachweis 2 bzw. Befreiung von Peroxiden

Amine und sonstige Stickstoffverbindungen

Aufgabe 263:

Welche charakteristische Struktur haben Azofarbstoffe? Schlagen Sie eine Methode zu deren Herstellung ausgehend von Anilinderivaten vor und erläutern Sie den Mechanismus der zugrunde liegenden Reaktionen

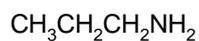
Aufgabe 264:

Erklären Sie folgendes Experiment:

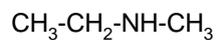
Anilin wird mit Natriumazid im Sauren unter Eiskühlung umgesetzt. Dann wird Dimethylanilin zugesetzt. Was beobachten Sie? Zeichnen Sie die Struktur des Produktes!

Aufgabe 265:

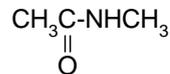
Die nachstehend angegebenen Verbindungen besitzen alle stickstoffhaltige Funktionalitäten.



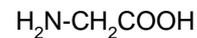
A



B



C



D

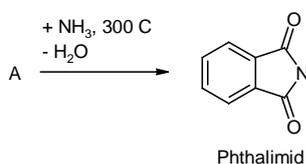
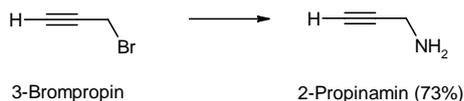
- Benennen Sie die Verbindungen **A – D** !
- Ordnen Sie die Verbindungen nach steigender Basizität!
- Verbindung **A** und Verbindung **B** sind Strukturisomere. Wie können Sie **A** und **B** auch auf chemischem Wege unterscheiden? Beschreiben Sie die Reaktion !
- Welche der Verbindungen **A – D** können Sie durch geeignete Reaktionen ineinander überführen?

Aufgabe 266:

2-Propinamin läßt sich aus 3-Brompropin in guten Ausbeuten synthetisieren. Dazu wird Phthalimid als Hilfsreagenz eingesetzt.

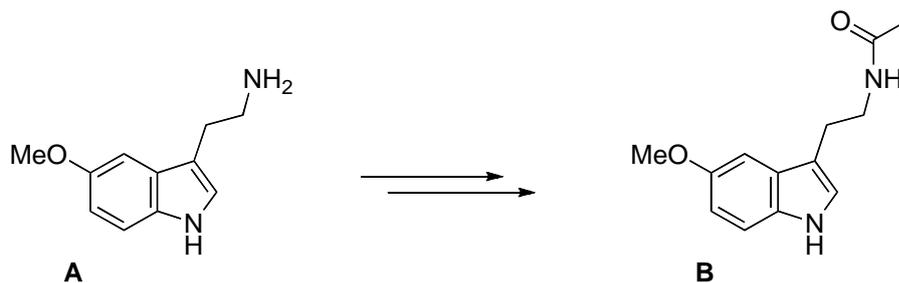
a) Schreiben Sie die einzelnen Stufen dieser Reaktion. Formulieren Sie die dabei auftretenden Zwischenstufen und nennen Sie die eingesetzten Reagenzien und Lösungsmittel. Es ist nicht notwendig, die Mechanismen zu formulieren.

b) Phthalimid wird aus Verbindung A und Ammoniak hergestellt. Um welche Verbindung A handelt es sich?



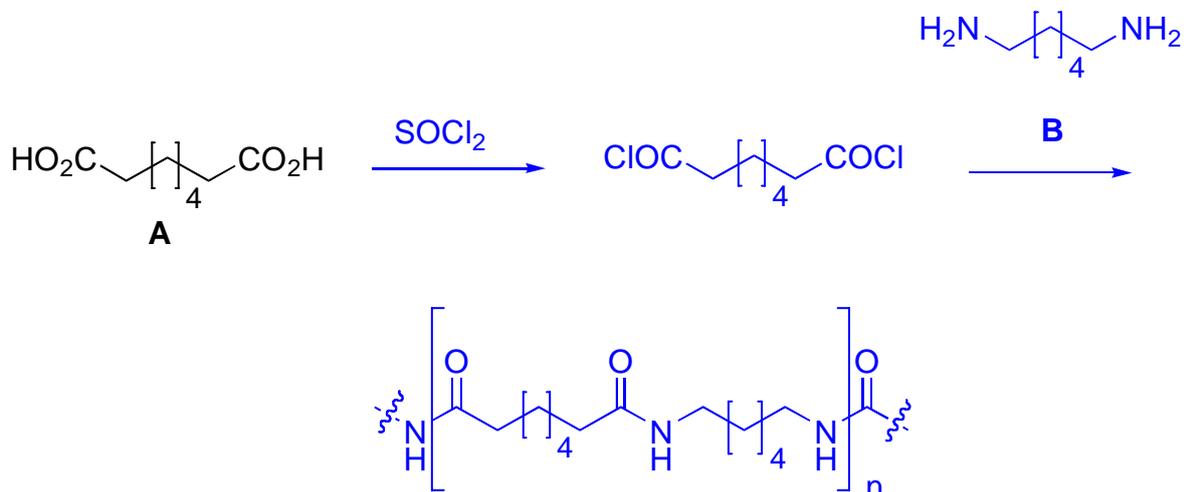
Aufgabe 267:

Nachdem Sie jetzt bei der letzten Aufgabe angekommen sind ist es Zeit, an den Urlaub auf Hawaii zu denken. Leider dauert der Flug so lange, aber wenigstens das Jet-Lag kann man mit Einnahme der Verbindung **B**, die auch natürlich während des Schlafens gebildet wird, recht gut abmildern. Leider haben Sie nur Verbindung **A** und Essigsäure sowie beliebig weitere Reagenzien für die Synthese von **B** zur Verfügung. Entwickeln Sie eine Reaktionssequenz unter Angabe der Reaktionsmechanismen für **A**. Warum führt die direkte Umsetzung von **A** mit Essigsäure nicht zu **B** (geben Sie eine Reaktionsgleichung an mit kurzer Begründung). *Einen Sonderpunkt erhalten Sie wenn Sie wissen, um welche Verbindung (Name) es sich bei **A** handelt.*



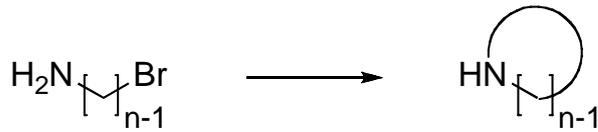
Aufgabe 268:

Wie würden Sie aus **A** und **B** das Polyamid Nylon herstellen. Skizzieren Sie unter Angabe der Reagenzien die notwendigen Reaktionsschritte (keine Angabe von Mechanismen erforderlich) unter Angabe aller Zwischenprodukte und des Endprodukts an. **Lösung in Blau!!!**



Aufgabe 269:

a) Die relative Reaktionsgeschwindigkeit k für die nachfolgend gezeigte, intramolekulare Substitution hängt von der gebildeten Ringgröße n ab. Erklären Sie den Zusammenhang.



$n =$	3	4	5	6	7	10
$k =$	0.1	0.002	100	1.7	0.003	10^{-8}

b) Erklären Sie, warum die Synthese von primären Aminen durch intermolekulare Substitution von Alkylhalogeniden mit Ammoniak problematisch ist?

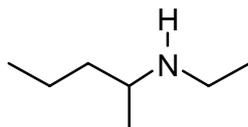
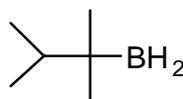
c) Geben Sie eine allgemein anwendbare Synthesemethode für die Herstellung von primären Aminen an (keine Angabe von Mechanismen nötig, aber zeigen Sie konkret alle benötigten Reagenzien und Zwischenprodukte) dar.

Aufgabe 270:

- Beschreiben Sie anhand von Reaktionsgleichungen die Gabriel-Synthese am Beispiel der Herstellung von Pentanamin.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktionsfolge vom Hexansäureamid zum Pentanamin.
- Wie kann man Pentanamin aus Pentansäureamid herstellen? Geben Sie die Reaktionsgleichung an.
- Geben Sie eine Reaktionsfolge an, die vom 1-Brombutan zum Pentanamin führt.

Aufgabe 271:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von Hexansäureamid aus Hexansäurechlorid.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 2-(Methylimino)butan aus Butanon und Methanamin in Gegenwart von Säure. Warum zeigen das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum des Produktes einen doppelten Signalsatz?
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Gabriel-Synthese am Beispiel der Bildung von Pentanamin.
- Wie kann man **6** durch reduktive Aminierung herstellen? Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen unter Nennung der Reagenzien.

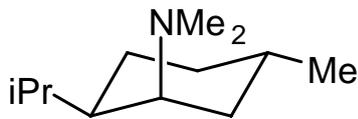
**6****7**

Aufgabe 272:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Herstellung von Diazomethan aus *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff.
- Wozu reagiert Diazomethan b1) mit Cyclohexen, *hv*; b2) *cis*-3-Hexen, *hv*; b3) Propanoylchlorid; b4) Essigsäure?

Aufgabe 273:

- Wozu reagiert *N*-Methylazacyclohexan mit H_2O_2 ?
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Cope-Eliminierung ausgehend von **1**.



1

Aufgabe 274:

- Beschreiben Sie den Mechanismus des Hofmann-Abbaus am Beispiel der Reaktion von Decanamid zum Nonanamin.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Tschitschibabin-Reaktion am Beispiel der Reaktion von 4-Methylpyridin mit Natriumamid.
- Beschreiben Sie die Bildung von 7-Azabicyclo[4.1.0]heptan aus Cyclohexen und Iodisocyanat anhand der Reaktionsgleichung unter Nennung der Intermediate.

Aufgabe 275:

- Beschreiben Sie durch Reaktionsgleichungen die Gabriel-Synthese am Beispiel der Herstellung von 1-Decanamin aus 1-Bromdecan.
- Beschreiben Sie durch Reaktionsgleichungen die reduktive Aminierung am Beispiel der Bildung von Cyclohexanamin.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Beckmann-Umlagerung am Beispiel der Reaktion von Cyclohexanonoxim zum ϵ -Caprolactam.

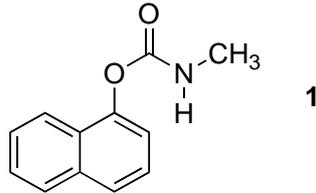
Aufgabe 276:

- Wozu reagiert Butannitril mit Lithiumdiisopropylamid gefolgt von Bromethan, wässrige Aufarbeitung?
- Wozu reagiert Ethannitril mit 1-Pentylmagnesiumbromid, wässrige Aufarbeitung?
- Wozu reagiert Cyclopropancarbonitril mit Diisobutylaluminiumhydrid, wässrige Aufarbeitung?
- Wozu reagiert Butannitril mit H_2/PtO_2 ?
- Wozu reagiert Butannitril mit $LiAlH_4$?

Aufgabe 277:

Das Insektizid Sevin (1-Naphthyl-*N*-methylcarbammat, **1**), kann durch Addition von 1-Naphthalinol an Methylisocyanat erhalten werden.

Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von Methylisocyanat aus Acetamid (Essigsäureamid) und formulieren Sie auch die erwähnte Additionsreaktion.

**Aufgabe 278:**

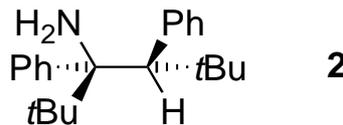
a) Beschreiben Sie mit Reaktionsgleichungen die Bildung von 1,10-Decandiamin aus Decandinitril.

b) Man kann Amine durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Ammoniak herstellen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Herstellung von *N*-Methylisopropylamin. Wo liegt das Problem? Begründen Sie in maximal zwei Sätzen.

c) Beschreiben Sie mit Reaktionsgleichungen, wie man aus Propanoylchlorid Methylpropylamin herstellen kann.

Aufgabe 279:

Beschreiben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Hofmann-Eliminierung ausgehend von **2**.

**Aufgabe 280:**

a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von Diazomethan aus *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff.

b) Wozu reagiert Diazomethan mit *trans*-2-Buten?

Aufgabe 281:

a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Diazotierung am Beispiel der Umsetzung von Anilin zum Phenyldiazonium-Ion.

b) Wie kann man mit Hilfe der Sandmeyer-Reaktion *ortho*-Methylanilin in *ortho*-Chlortoluol umwandeln? (Reaktionsgleichung)

c) Wie kann man aus Anilin Fluorbenzol herstellen? (Reaktionsgleichung)

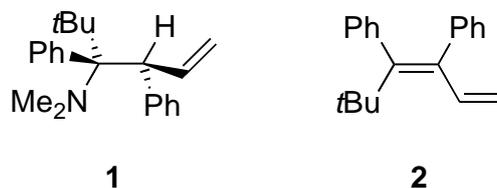
d) Wie kann man aus *para*-Methylanilin Toluol herstellen? (Reaktionsgleichung)

Aufgabe 282:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der basischen Hydrolyse von Amiden am Beispiel des Acetamids.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Hofmann-Umlagerung am Beispiel der Bildung von Cyclohexanamin.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Nitrilen am Beispiel des Benzonnitrils. Wie kann man Benzonnitril aus Benzamid herstellen?
- N,N*-Dimethylacetamid zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tiefer Temperatur mehr Signale als bei hoher Temperatur. Wie viele Signale werden jeweils beobachtet? Wie kommt es zur Veränderung der Anzahl der Signale? Wie nennt man den Vorgang? Antworten Sie in maximal drei Sätzen und einem Formelschema.
- Wie kann man aus Benzonnitril Benzaldehyd herstellen?
- Wie kann man aus Benzonnitril Acetophenon herstellen?

Aufgabe 283:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Mannich-Reaktion am Beispiel der Bildung von 2-Methyl-2-(*N*-methylaminomethyl)propanal.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Cope-Eliminierung am Beispiel der Bildung von **2** aus **1**.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von Diazomethan aus *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff.



Aufgabe 284:

Die reduktive Aminierung stellt eine wichtige Methode zur Herstellung von Aminen dar. Beantworten Sie die folgenden Fragen mit Reaktionsgleichungen unter Angabe der (üblicherweise nicht isolierten) Intermediate.

- Wie kann man durch reduktive Aminierung aus Benzaldehyd Benzyamin herstellen?
- Wie kann man durch reduktive Aminierung aus Cycloheptanon Cycloheptanamin herstellen?
- Wie kann man durch reduktive Aminierung aus Benzylcyclopentylamin Benzylcyclopentylmethylamin herstellen?
- Wie kann man aus 1,4-Cyclohexandion 4-(Benzylamino)cyclohexanon herstellen (mehrere Schritte)?

Aufgabe 285:

Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen:

- Wie kann man aus 1,8-Dibromoctan und Natriumcyanid 1,10-Decandiamin herstellen? Worin liegt der Vorteil dieser Route gegenüber der Umsetzung von 1,10-Dibromdecan mit Ammoniak?
- Wie kann man aus 1-Bromhexan und Natriumazid Hexanamin herstellen?
- Wie kann man aus 3-Bromoctan mit Natriumnitrit 3-Octanamin herstellen?
- Wie kann man aus Essigsäure Ethanamin herstellen?
- Wie kann man aus Brombenzol Anilin herstellen?

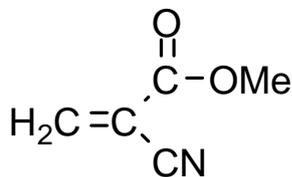
Aufgabe 286:

- Begründen Sie in ≤ 2 Sätzen und einer Zeichnung, warum es nicht gelingt, Ethylmethylpropylamin in seine Enantiomeren zu trennen. Welcher Vorgang läuft ab?
- Wenn man Kohlenwasserstoffe, Amine und Alkohole entsprechender Größe miteinander vergleicht, stellt man fest, dass die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe am niedrigsten liegen (z. B. Methan Sdp. $-161.7\text{ }^\circ\text{C}$), die der Alkohole am höchsten (z. B. Methanol Sdp. $65.0\text{ }^\circ\text{C}$), die der Amine dazwischen (z. B. Methanamin Sdp. $-6.3\text{ }^\circ\text{C}$). Was ist daraus zu schließen? Antworten Sie in ≤ 2 Sätzen.
- Wie kann man primäre, sekundäre und tertiäre Amine bequem spektroskopisch voneinander unterscheiden? Antworten Sie in ≤ 2 Sätzen.
- Warum sind die *NH*-Signale von Aminen in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren viel weniger verbreitert als die *OH*-Signale von Alkoholen?

Grignard und Metallorganik

Aufgabe 287:

- Die Reaktion von Diethylcarbonat mit 3 Äquivalenten (*para*-Dimethylamino)phenylmagnesiumbromid liefert nach stark saurer Aufarbeitung ein intensiv gefärbtes Ion. Beschreiben Sie den Reaktionsverlauf mit allen Intermediaten und erklären Sie die intensive Farbe des Endproduktes!
- Sekundenkleber funktioniert über eine anionische Polymerisation, die eintritt, wenn Base mit Methyl-2-cyanopropenoat (**1**) zusammenkommt. Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!
- Beschreiben Sie den Mechanismus der vollständigen radikalischen Chlorierung von Toluol mit einem Überschuss Chlor.
- Wodurch unterscheiden sich Singulett- und Triplett-Carbene voneinander hinsichtlich Struktur, Hybridisierung und Stereoselektivität ihrer Reaktionen? Antworten Sie in maximal drei Sätzen!



1

Aufgabe 288:

Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformeln aller Stereoisomere der Produkte der folgenden Reaktionen (wässrig-saure Aufarbeitung). Kennzeichnen Sie chirale Verbindungen als solche.

- Bicyclo[2.2.2]octan-2,6,7-trion + 3 Äquiv. Methyllithium
- Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5,7-trion + 3 Äquiv. Methyllithium
- 2-Ethyl-2-methylcyclohexan-1,4-dion + 2 Äquiv. Methyllithium
- trans*-Bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dion + 2 Äquiv. Methyllithium

Aufgabe 289:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Produkte der folgenden Umsetzungen. Wenn nichts anderes gesagt ist, erfolgt die Aufarbeitung wässrig/sauer.

- 1 Äqu. Phenylmagnesiumbromid + Phosgen
- 2 Äqu. Phenylmagnesiumbromid + Phosgen
- 3 Äqu. Phenylmagnesiumbromid + Phosgen
- 1 Äqu. Methylmagnesiumiodid + Oxalylchlorid
- 2 Äqu. Methylmagnesiumiodid + Oxalylchlorid
- 1 Äqu. Ethylmagnesiumbromid + Ethylacetat
- 1 Äqu. Methyllithium + Cyclohex-2-enon
- 1 Äqu. Lithiumdimethylcuprat + Cyclopent-2-enon
- Methyllithium + Kohlendioxid
- Butyllithium + Trimethylsilylethin, dann Aceton

Aufgabe 290:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen:

- a) Phenyllithium + Acetophenon, saure Aufarbeitung
- b) Methylmagnesiumbromid + Dioxan
- c) Acetaldehyd + Magnesium, saure Aufarbeitung
- d) 3 Äq. Methylmagnesiumbromid + 1 Äq. Tetrachlorsilan
- e) Vinylolithium + Butanon, saure Aufarbeitung
- f) Phenylmagnesiumbromid + 2-Cyclohexenon, saure Aufarbeitung
- g) Lithiumdivinylcuprat + 2-Cyclohexenon, saure Aufarbeitung
- h) Lithiumdimethylcuprat + 3-Cyclohexenon, saure Aufarbeitung
- i) Acetylchlorid + 1 Äq. Methylolithium
- j) Lithiumdivinylcuprat + 2-Cyclohexenon, dann Iodmethan
- k) Lithiumdivinylcuprat + 2-Cyclohexenon, dann Chlortrimethylsilan

Aufgabe 291:

Welches sind die organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen?

- a) Butyllithium + Phenol, gefolgt von Iodethan
- b) Methylmagnesiumbromid + Propin, gefolgt von Propanon, dann wässrige Aufarbeitung
- c) Phenylmagnesiumbromid + (*S*)-2-Methyloxacyclopropan, wässrige Aufarbeitung
- d) Methylbenzoat + 1 Äquivalent Phenyllithium, gefolgt von conc. Salzsäure
- e) Lithiumdimethylcuprat + 1-Buten-3-on, gefolgt von Iodethan
- f) Methylolithium + Kohlendioxid, gefolgt von Iodethan
- g) Propanon + Magnesium, wässrige Aufarbeitung

Aufgabe 292:

- a) Was erhält man als Produkt der Reaktion von 1-Pentinyllithium mit 3-Iodpropanal nach saurer Aufarbeitung?
- b) Wie muß man vorgehen, um anstatt des unter a) erhaltenen Produktes 4-Octinal zu erhalten?

Aufgabe 293:

Welche organischen Produkte erhält man bei der Umsetzung (jeweils nach wässriger Aufarbeitung) von Butyllithium mit a) Wasser, b) Methanol, c) Aceton, d) Ethanal, e) Kohlendioxid, f) Acetylchlorid, g) Hexan?

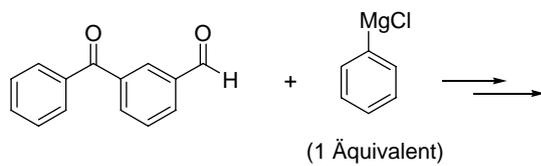
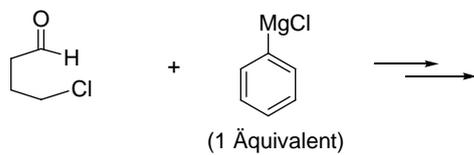
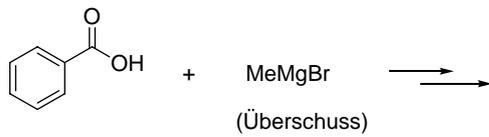
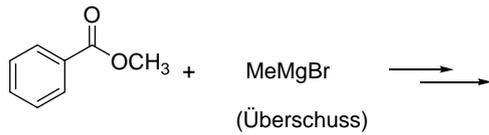
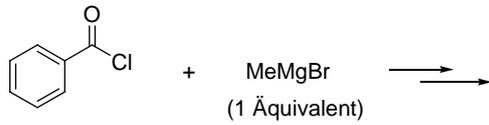
Aufgabe 294:

Wenn man Chlorbenzol mit Lithium umsetzt, erhält man Phenyllithium. Wozu reagiert Phenyllithium (jeweils gefolgt von saurer Aufarbeitung) mit

- a) Aceton?
- b) Ethylacetat?
- c) *S*-1-Chlor-1-deuteriobutan?
- d) Wasser?
- e) Formaldehyd?
- f) Kohlendioxid?

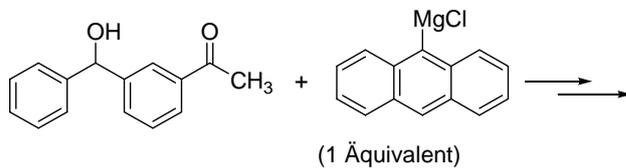
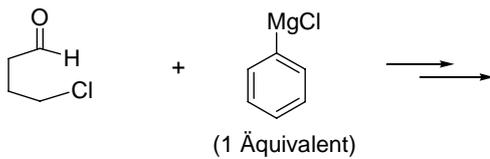
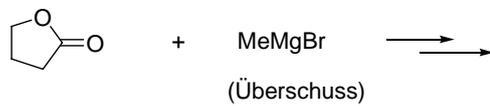
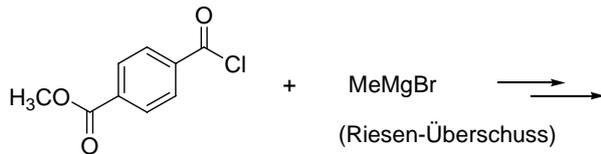
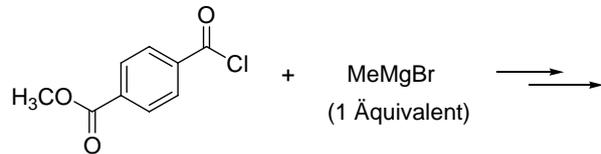
Aufgabe 295:

Grignard-Reagenzien werden in etherischer Lösung bei Raumtemperatur mit folgenden Verbindungen umgesetzt (abschließend Hydrolyse im schwach sauren Bereich). Zeichnen Sie die Strukturformeln der Endprodukte.



Aufgabe 296:

Grignard-Reagenzien werden in etherischer Lösung bei Raumtemperatur mit folgenden Verbindungen umgesetzt (abschließend Hydrolyse im schwach sauren Bereich). Zeichnen Sie jeweils die Strukturformeln der zu erwartenden Hauptprodukte.



Aufgabe 297:

Welche Produkte erwarten Sie bei folgenden Grignard-Reaktionen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

- a) Benzoessäurethylester mit 2 Äquivalenten Ethylmagnesiumbromid und anschließender wässriger Aufarbeitung

b) Benzotrinitril mit Phenylmagnesiumbromid und anschließender wässriger Aufarbeitung	
c) Cyclohexanon mit Phenylmagnesiumbromid und anschließender saurer Aufarbeitung	
d) 1-Naphthylmagnesiumbromid mit Kohlendioxid und anschließender wässriger Aufarbeitung	
Ergänzen Sie die Reagenzien bzw. die nach wässriger Aufarbeitung erhaltenen Reaktionsprodukte im folgenden Reaktionsschema!	

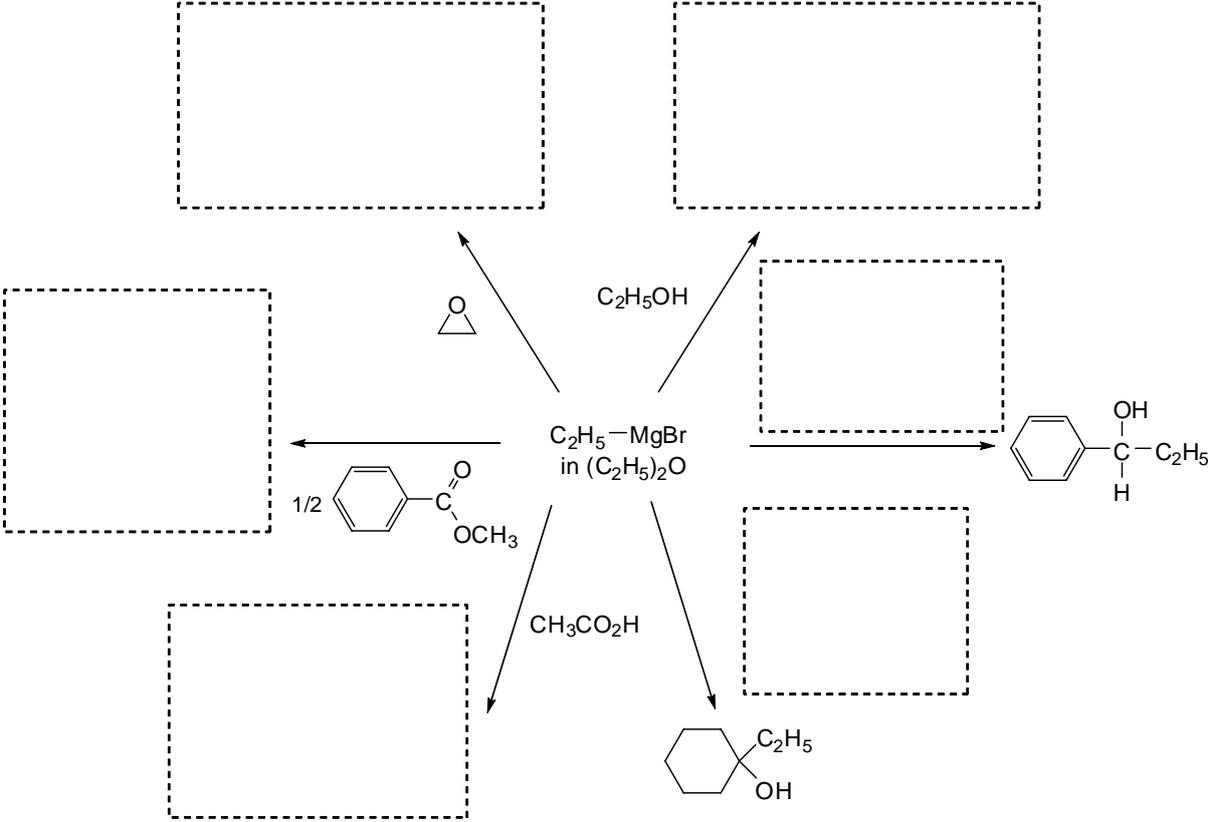
Aufgabe 298:

Sie sollen ausgehend von Malonsäurediethylester und Ethylbromid 13,2 g 2-Ethylmalonsäure synthetisieren. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen. Wie viel Gramm Ethylbromid benötigen Sie, wenn die Verseifung quantitativ abläuft und im ersten Teilschritt eine Literaturlausbeute von 80% zugrunde liegt.

Aufgabe 299:

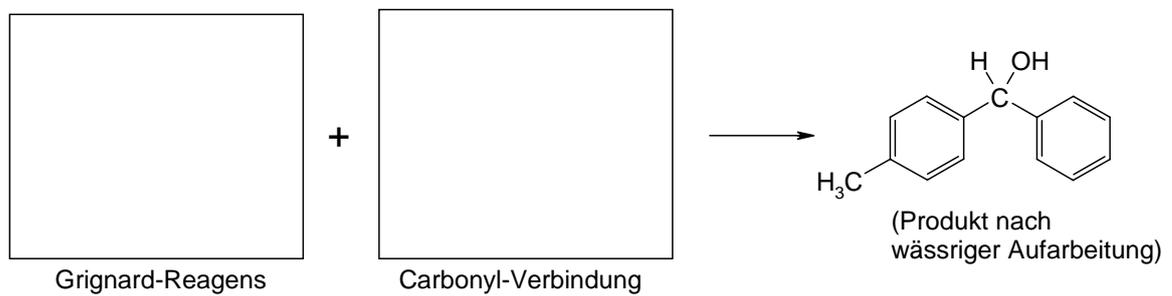
Sie sollen ausgehend von Brombenzol 10 g Benzoessäure herstellen. Schreiben Sie die vollständigen Reaktionsgleichungen. Wie viel Gramm Brombenzol benötigen Sie, wenn die erste Stufe mit einer Ausbeute von 66% und die 2. Stufe mit einer Ausbeute von 85% abläuft. Die Einführung der Carboxylgruppe erfolgt mittels trockenen Kohlendioxids. Wie viel Gramm CO₂ müssen Sie zugeben, wenn das Carboxylierungsmittel im 2,4 molaren Überschuss eingesetzt wird (Rechenwege bitte mit angeben)?

Aufgabe 300: Ergänzen Sie



Aufgabe 301:

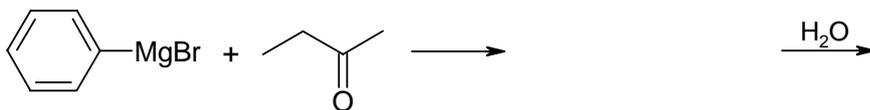
Die folgende Verbindung soll durch Umsetzung eines Grignard-Reagenzes mit einer Carbonylverbindung hergestellt werden. Ergänzen Sie folgendes Schema!



- b) Formulieren Sie die Herstellung des von Ihnen eingesetzten Grignard-Reagenzes und geben Sie das Lösungsmittel an, in dem Sie diese Reaktion durchführen.

Aufgabe 302:

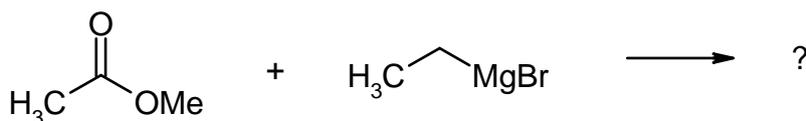
- a) Formulieren Sie die Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Butan-2-on und die nachfolgende Hydrolyse!



- b) Nennen Sie ein Lösungsmittel, das für den ersten Reaktionsschritt üblicherweise verwendet wird.
- c) Warum muss der erste Reaktionsschritt unter striktem Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden? (Begründung durch Reaktionsgleichung)

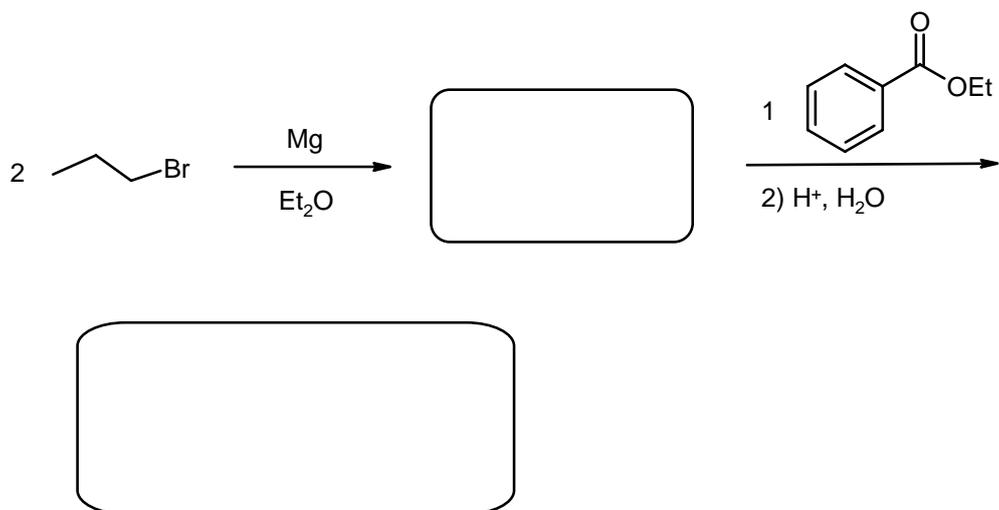
Aufgabe 303:

Welches Produkt entsteht bei folgender Umsetzung? Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion! Hinweis: Schreiben Sie zunächst Partialladungen an das Mg-Atom und an dessen benachbartes C-Atom.

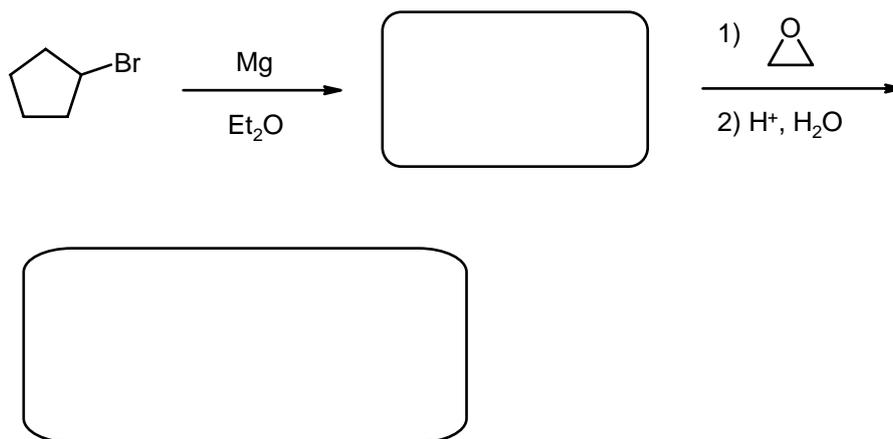


Aufgabe 304:

Ergänzen Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte!

**Aufgabe 305:**

Ergänzen Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte!

**Aufgabe 306:**

Ergänzen Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte!



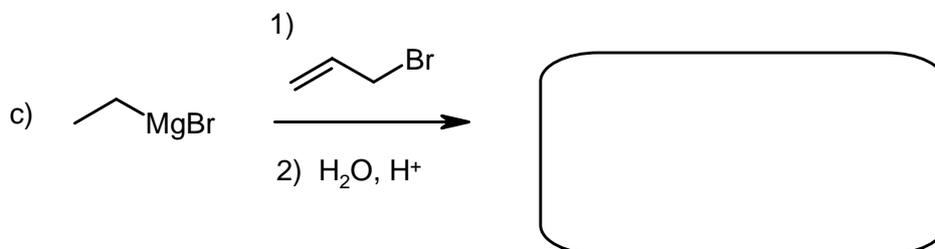
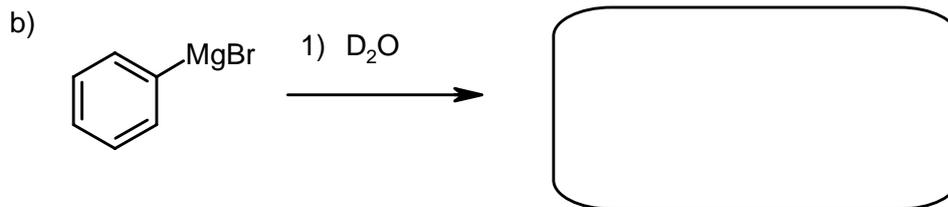
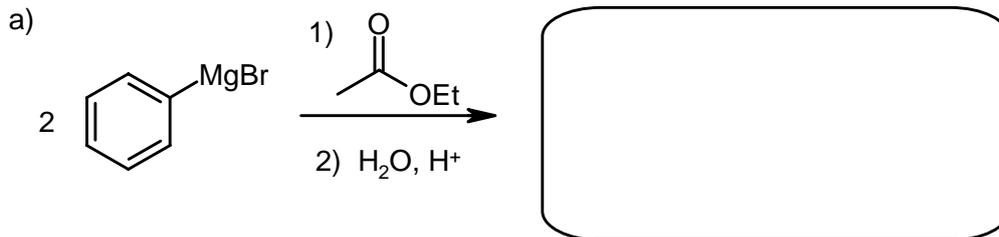
Aufgabe 307:

Was versteht man unter Grignard-Verbindungen, und wie kann man sie herstellen (Lösungsmittel, etc.). Erklären Sie ihre Bildung an einem Beispiel ausgehend von Brombenzol. Welche Produkte erhält man bei der Umsetzung des in diesem Beispiel gebildeten Grignard-Reagenzes mit:

- a) Ethanol b) Butyraldehyd (Butanal) c) Acetylchlorid d) Kohlendioxid

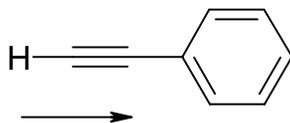
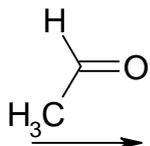
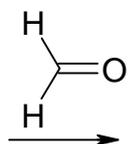
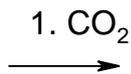
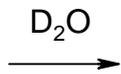
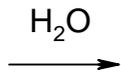
Aufgabe 308:

Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an!



Aufgabe 309:

Was entsteht bei den folgenden Reaktionen mit Ethylmagnesiumbromid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$)?

**Aufgabe 310:**

Phenylmagnesiumbromid (jeweils im Überschuß) wird mit folgenden Verbindungen umgesetzt: a) Formaldehyd, b) Benzoesäure-*n*-propylester, c) Diethylether d) Kohlendioxid, e) Toluol, f) Styroloxid (Epoxid des Styrols). Geben Sie jeweils das Produkt als Strukturformel an, das nach der Hydrolyse erhalten wird (nach dem Mechanismus wird hier nicht gefragt).

Aufgabe 311:

Beschreiben Sie die Reformatsky-Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Bromessigsäureethylester zu 3-Methylbut-2-ensäureethylester.

Aufgabe 312:

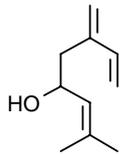
Jeweils wässrig-saure Aufarbeitung:

- Wozu reagiert Cyclopropan-carbonsäurebutylester mit 1 Äq. Phenyllithium?
- Wozu reagiert Cyclobutan-carbonsäurechlorid mit 1 Äq. Butyllithium?
- Wozu reagiert Methyllithium mit Kohlendioxid?
- Wozu reagiert *trans*-2,3-Dimethyloxacyclopropan mit Ethyllithium?
- Wozu reagiert Ethylmagnesiumbromid mit Ethin?
- Wozu reagiert Methyllithium mit 1) CuI , 2) 2-Cyclopentenon?

Oxidation

Aufgabe 313:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Ozonolyse am Beispiel des (*E*)-3,4-Dimethyl-3-hexens (Aufarbeitung mit Zn, HOAc)!
- Ipsdienol (**2**) ist ein Sexuallockpheromon des Borkenkäfers. Welche Produkte sind bei der Ozonolyse des Ipsdienols zu erwarten (Aufarbeitung mit Zn, HOAc)?



2

Aufgabe 314:

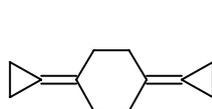
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Baeyer-Villiger-Oxidation am Beispiel der Umsetzung von **1** mit einem Überschuß Trifluorperessigsäure.
-



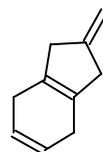
- Ist **1** chiral oder achiral? Begründen Sie in einem Satz!
- Ist das Produkt der Baeyer-Villiger-Oxidation chiral oder achiral? Begründen Sie in einem Satz!
- Zeichnen Sie die Konstitutionsformel (ohne relative Konfiguration) des Produktes der einfachen Reaktion von **2** mit Trifluorperessigsäure.
- Wie kann man **2** herstellen?
- Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Produktes der Umsetzung von **2** mit 1 Äq. 9-BBN, gefolgt von H₂O₂/OH⁻.

Aufgabe 315:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Ozonolyse am Beispiel des Cyclooctens. Geben Sie das/die Produkt/e der Aufarbeitung mit Zink/Essigsäure an.
- Welches Produkt oder welche Produkte entstehen bei der vollständigen Ozonolyse gefolgt von Aufarbeitung mit Zink / Essigsäure der folgenden Verbindungen: b1) 1,3,5-Trimethylbenzol, b2) 1,3,5,7-Cyclooctatetraen, b3) 1,4-Cyclohexadien, b4) Ethenylbenzol (Styrol), b5) **9**, b6) **10**.



9



10

Aufgabe 316:

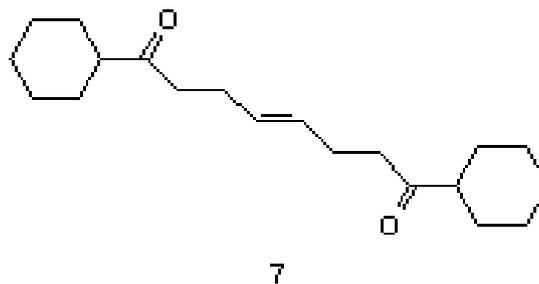
- Beschreiben Sie die Herstellung von 9,10-Anthrachinon aus *para*-Chinon (ohne Mechanismus).
- Beschreiben Sie die Herstellung von Phenanthren aus *cis*-1,2-Diphenylethen (*cis*-Stilben) (ohne Mechanismus).
- Beschreiben Sie die Herstellung von 9-Chloranthracen aus Anthracen(ohne Mechanismus).
- Beschreiben Sie die Herstellung von 9-Bromphenanthren (ohne Mechanismus).
- Wozu reagiert Anthracen mit 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butin (ohne Mechanismus)?

Aufgabe 317:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Epoxidierung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) am Beispiel des *trans*-4-Octens.
- Wozu reagiert 1 Äqu. MCPBA mit 4-Vinylcyclohexen?
- Wozu reagiert 1 Äqu. MCPBA mit Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien?
- Wozu reagiert Trifluorperessigsäure mit Anilin?
- Wozu reagiert basisches Wasserstoffperoxid (Überschuß) mit 9-BBN?
- Wozu reagiert Trifluorperessigsäure mit Bicyclo[2.2.2]octan-2-on?

Aufgabe 318:

- Beschreiben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie den Mechanismus der Epoxidierung von **7** mit einem *Überschuß* *meta*-Chlorperbenzoesäure. Bei dieser Umsetzung wird man nicht nur das einfache Oxacyclopropan erhalten, weil unter diesen Bedingungen eine weitere Reaktion eintreten kann. Geben Sie auch das zu erwartende Endprodukt an.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung des Oxacyclopropan aus **7** ohne Verwendung einer Persäure. Ansonsten können alle Reagenzien benutzt werden. Welche Nebenreaktionen sind zu erwarten?
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 2,2-Dimethyloxacyclopropan aus 2-Methylpropen.

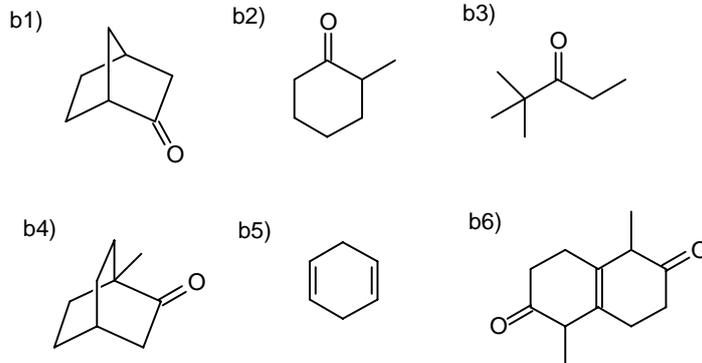


Aufgabe 319:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Epoxidierung von Cyclohepten mit *meta*-Chlorperbenzoesäure!
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Baeyer-Villiger-Oxidation von Bicyclo[2.2.2]octanon!

Aufgabe 320:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Baeyer-Villiger-Oxidation am Beispiel der Umsetzung von Aceton zu Methylacetat.
- b) Welches sind die organischen Endprodukte der Umsetzungen eines Überschusses Peroxycarbonsäure mit den folgenden Verbindungen (Die auch gebildete Carbonsäure braucht nicht genannt zu werden.):

**Aufgabe 321:**

Beschreiben Sie den Mechanismus der Baeyer-Villiger-Oxidation am Beispiel der Umsetzung von 2-Butanon mit Trifluorperessigsäure.

Aufgabe 322:

Chromtrioxid wird in der organischen Chemie gerne als Oxidationsmittel eingesetzt. Formulieren Sie die vollständige Oxidation von Ethanol mit diesem Reagenz (mit Elektronenpfeilen und allen Zwischenstufen)! Erklären Sie, warum zwei Modifikationen von Chromtrioxid zu unterschiedlichen Produkten führen und nennen sie die Namen der jeweiligen Reagenzien. Wie wird Ethanol in der organischen Chemie unter milderer Bedingungen (ohne Chrom!) oxidiert und mit welcher Verbindung biochemisch?

Reduktion

Aufgabe 323:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Birch-Reduktion von Ethoxybenzol!
- Was erhält man, wenn man das Produkt aus a) hydrolysiert?
- Unter sauren Bedingungen isomerisiert das Produkt aus b). Beschreiben Sie den Isomerisierungsmechanismus und nennen Sie das Endprodukt.

Aufgabe 324:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion am Beispiel der Umsetzung von Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on zum Bicyclo[3.2.0]heptan. b) Warum ist die Wolff-Kishner-Reduktion zur Reduktion von 6-Bromheptanal ungeeignet? Welche andere Reduktionsmethode können Sie benutzen?

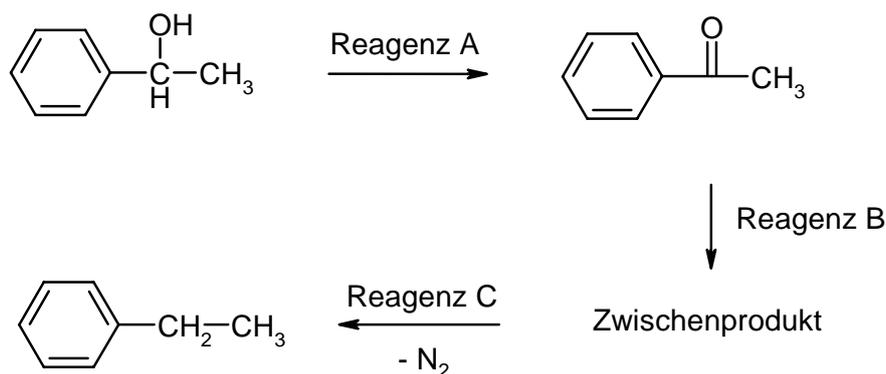
Aufgabe 325:

Es gibt nur wenige Methoden, die die Reduktion eines Ketons zum Alkan ermöglichen. Eine davon ist die Wolff-Kishner-Reduktion.

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Stickstoffabspaltung bei der Wolff-Kishner-Reduktion am Beispiel der Reduktion von Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on.
- Zu welchem Produkt führt die Reduktion von Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on mit NaBH_4 in Ethanol (beachten Sie die relative Konfiguration!)?
- Welche weiteren Methoden der Reduktion eines Ketons zum Kohlenwasserstoff kennen Sie?

Aufgabe 326:

Nennen Sie die Reagenzien und Reaktionsbedingungen, mit denen man folgende Reaktion durchführen kann:



Anmerkung: die Reduktion der Carbonylgruppe läuft über eine isolierbare Zwischenstufe. Name der zweiten Reaktion?

Aufgabe 327:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion am Beispiel der Umwandlung von Acetophenon in Ethylbenzol!

Aufgabe 328:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Birch-Reaktion zur Herstellung von 2-Cyclohexenon aus Anisol.

Polymere

Aufgabe 329:

Welche Monomere werden eingesetzt um die folgenden Polymere herzustellen:

Radikal-
→
starter

Polystyrol

Radikal-
→
starter

Polyvinylchlorid (PVC)

Radikal-
→
starter

Plexiglas (PMMA)

Radikal-
→
starter

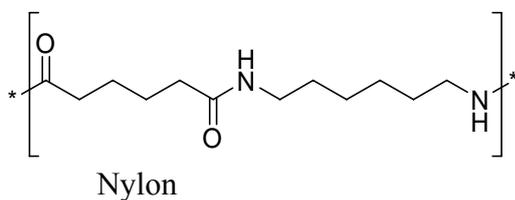
Teflon

→ Polyamid

→ Polyester

Aufgabe 330:

Ein Bergsteiger ist, trotz Verwendung eines fast unzerreißbaren Nylonseils, wegen einem Seilriss abgestürzt. Die Polizei findet im Kofferraum seines Autos, in dem das Seil lag, eine ausgelaufene Autobatterie (Batteriesäure = 20 %ige Schwefelsäure). Wie lässt sich der Absturz erklären? Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsschritte mechanistisch im Detail.



Aufgabe 331:

Phenol und Formaldehyd bilden unter basischen Reaktionsbedingungen sogenannte Phenolharze, die früher als Kunststoffe, beispielsweise für Stecker und Lichtschalter, eine große Rolle gespielt haben. Beschreiben Sie den Bildungsmechanismus solcher Harze! Die Kunststoffe erwiesen sich als recht spröde, was auf eine gewisse Vernetzung der Polymerketten schließen lässt. Wie kann man eine solche Vernetzung erklären?

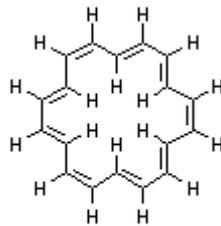
Aufgabe 332:

Zur Darstellung eines Elektrophoresegels wird Acrylsäureamid radikalisch polymerisiert. Welche Reagenzien benötigen Sie? Beschreiben Sie die einzelnen Schritte der Polymerisationsreaktion.

Spektroskopie und Strukturaufklärung

Aufgabe 333:

- Ist [18]Annulen (**3**) aromatisch? Begründen Sie in einem Satz.
- Das ^1H -NMR-Spektrum von **3** zeigt ein Signal bei $\delta = 9.28$ ppm (12H) und eines bei $\delta = -2.99$ ppm (6H). Normale Olefine zeigen Signale um $\delta = 5$ ppm. Erklären Sie die deutliche Abweichung der Signale von **3** von denen normaler Olefine in maximal 5 Sätzen und einer Zeichnung.
- Beschreiben Sie eine Synthese des Cycloheptatrienyl-Kations.



3

Der Versuch, von Cyclohexa-2,4-dienon ein ^1H -NMR-Spektrum aufzunehmen liefert ein Spektrum mit vier Signalen, davon liegen drei Signale im für Alkene ungewöhnlichen Bereich um 7 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls 4 Signale. Welche Reaktion hat stattgefunden?

Aufgabe 334:

- Beschreiben Sie in ≤ 5 Sätzen und einer Zeichnung das Prinzip der Massenspektrometrie.
- Das Massenspektrum von 1-Brompropan zeigt bei $m/z = 122$ und bei $m/z = 124$ zwei Moleküllenpeaks im Intensitätsverhältnis 1:1. Erklären Sie das in ≤ 2 Sätzen.
- Das Massenspektrum des weiblichen Sexualhormons Östron zeigt dem Moleküllenpeak bei $m/z = 270$. Bei $m/z = 271$ ist ein Peak zu beobachten, der eine Intensität von 12.9 % der des Moleküllenpeaks aufweist. Erklären Sie, warum der Peak bei $m/z = 271$ auftritt und berechnen Sie aus seiner relativen Intensität die Anzahl der Kohlenstoffatome des Östrons.
- Geben Sie ein Beispiel für eine McLafferty-Umlagerung. Welcher organisch-chemischen Reaktion ähnelt sie?

Aufgabe 335:

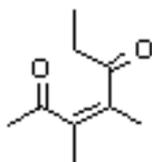
Geben Sie für jede der folgenden Verbindungen die Anzahl der Signale im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum an, indem Sie die folgende Tabelle ausfüllen:

Verbindung	Anzahl ^1H -NMR-Signale	Anzahl ^{13}C -NMR-Signale
1-Isopropyl-3,5-dimethylbenzol		
<i>trans</i> -Cycloocten		
9-Borabicyclo[3.3.1]nonan		
9-Methylantracen		
2-Methylcyclopropanon-Ethylenacetal		
(<i>R</i>)-Pent-4-en-2-ol		
Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en		
Phenanthren		
Fulleren C_{60}		
Tetra- <i>tert</i> -butyltetraedran		

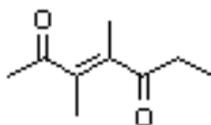
Aufgabe 336:

Deutertes Chloroform ist häufig nicht vollkommen wasserfrei und enthält meist geringe Mengen HCl. Erklären Sie vor diesem Hintergrund den folgenden Befund:

Wenn man die C,C-Doppelbindung in **11** einer normalen katalytischen Hydrierung (H_2 , Pd-C) unterzieht und das Reaktionsprodukt in CDCl_3 NMR-spektroskopisch untersucht, registriert man einen doppelten Signalsatz. Wenn man dasselbe Experiment ausgehend von **12** durchführt, erhält man in den NMR-Spektren ebenfalls einen doppelten Signalsatz. Interessanterweise sind die beiden doppelten Signalsätze hinsichtlich Lage und Intensität der Signale identisch, obgleich von unterschiedlichen Ausgangsverbindungen ausgegangen wurde.



11



12

Aufgabe 337:

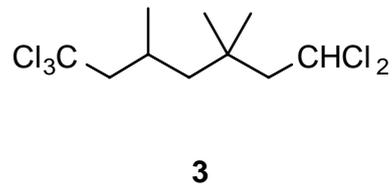
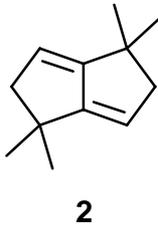
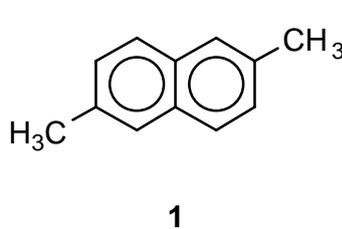
- Geben Sie für alle isomeren Dimethylcyclobutane die Anzahl der Signale im ^1H - sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum an.
- Wenn man das ^1H -NMR-Spektrum des Cyclohexans misst, erhält man bei einer Messung bei hoher Temperatur ein Signal, wogegen bei einer Messung bei tiefer Temperatur zwei Signale beobachtet werden. Erklären Sie in maximal 2 Sätzen und ggf. einer Zeichnung.
- Warum benutzt man für die Aufnahme von NMR-Spektren deuterierte Lösungsmittel? Wie kann man Hexadeuteriobenzol herstellen?

Aufgabe 338:

- Geben Sie für jede der folgenden Verbindungen die Anzahl unterschiedlicher Signale im ^1H - sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum an: a1) 2-Chlorpropan, a2) 2-Chlorbutan, a3) *trans*-1,4-Di-*tert*-butylcyclohexan, a4) 9,10-Dichloranthracen, a5) Phenanthren, a6) 1-Chlorbicyclo[2.2.1]heptan, a7) 1,4-Divinylbenzol, a8) *all-trans*-Hexachlorcyclohexan
- Warum beobachtet man in ^{13}C -NMR-Spektren üblicherweise keine C,C-Kopplungen? Antworten Sie in einem Satz!
- Welche drei Messgrößen kann man einem normalen ^1H -NMR-Spektrum entnehmen?

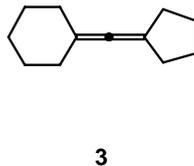
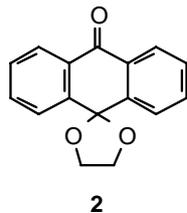
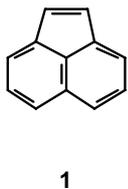
Aufgabe 339:

- Geben Sie für die Verbindungen **1-3** die Anzahl der Signale im ^1H -NMR-Spektrum an.
- Geben Sie für jedes Signal im ^1H -NMR-Spektrum seine Multiplizität an.



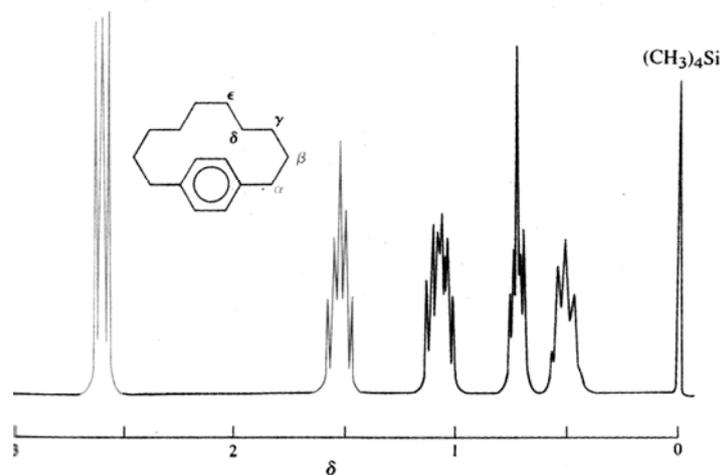
Aufgabe 340:

- Geben Sie für die Verbindungen **1-5** die Anzahl der Signale im ^1H -NMR-Spektrum an.
- Geben Sie für jedes Signal in den ^1H -NMR-Spektren seine Multiplizität an.



Aufgabe 341:

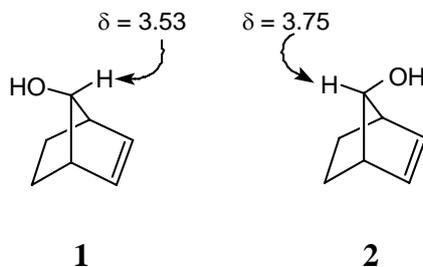
- Die Abbildung zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Alkan-Teils des [10]-Paracyclophans. Ordnen Sie die Signale den jeweiligen Protonen zu!
- Warum erscheinen einige der Alkyl-Signale bei für Alkylgruppen ungewöhnlich kleiner chemischer Verschiebung?
- In welchem Bereich der chemischen Verschiebung sind die den Protonen des aromatischen Systems zuzuordnenden Signale zu erwarten?



Quelle: K. P. C. Vollhardt, N. S. Schore, Organische Chemie, 3. Aufl., Wiley-VCH Weinheim 2000.

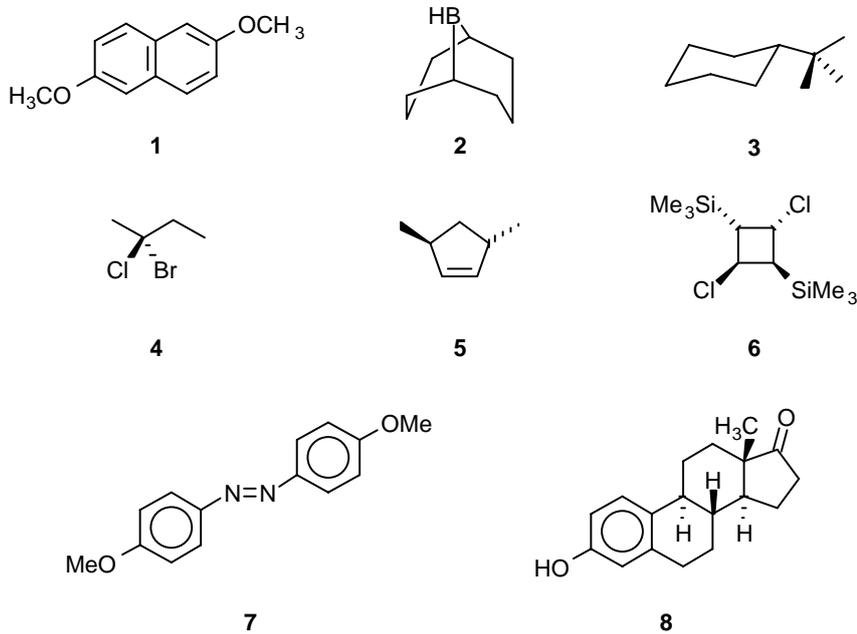
Aufgabe 342:

- Erklären Sie in maximal 2 Sätzen die Ursache für den Unterschied der Chemischen Verschiebungen der gezeigten Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **1** und **2**.
- Wie kann man *cis*-2-Penten und *trans*-2-Penten spektroskopisch voneinander unterscheiden?
- Ein typisches Alken zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die an die Doppelbindung gebundenen Protonen Signale um $\delta = 5.2$ ppm. Dagegen liegt der typische Wert für ein an die Dreifachbindung eines terminalen Alkins gebundenes Wasserstoffatom bei $\delta = 1.7$ ppm. Erklären Sie die unterschiedlichen Einflüsse der Doppel- und der Dreifachbindung auf die Entschirmung bzw. Abschirmung der daran gebundenen Protonen mittels einer Zeichnung und maximal 4 Sätzen.



Aufgabe 343:

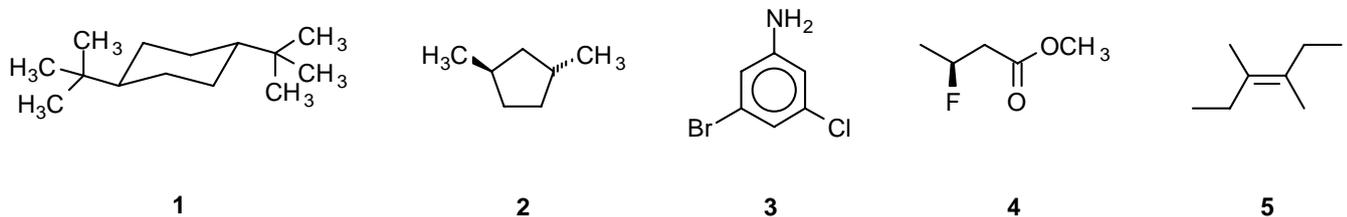
Geben Sie in der nachfolgenden Tabelle für jede der folgenden Verbindungen die Anzahl unterschiedlicher Signale im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum an. Berücksichtigen Sie dabei, daß diastereotope Protonen unterschiedliche Signale liefern!



	1	2	3	4	5	6	7	8
^1H -NMR								
^{13}C -NMR								

Aufgabe 344:

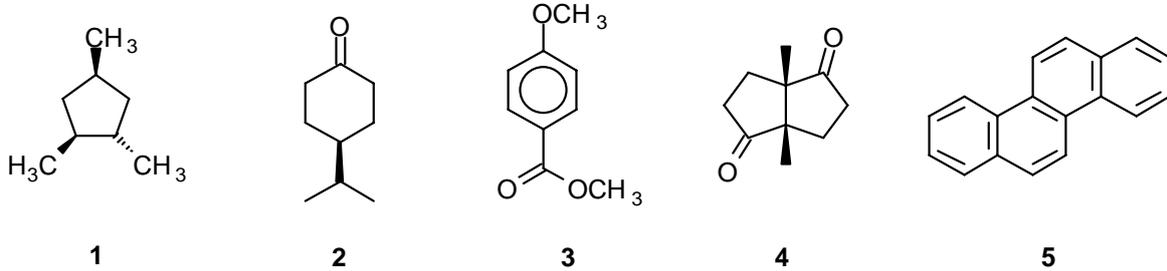
Wie viele unterschiedliche Signale zeigen die folgenden Verbindungen im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum? Geben Sie darüber hinaus für die ^1H -NMR-Signale deren Integrale an (a : b : c : d usw.). Antworten Sie durch Ausfüllen der Tabelle.



Verbindung	Anzahl ^1H -NMR-Signale	Integral der ^1H -NMR-Signale	Anzahl der ^{13}C -NMR-Signale
1			
2			
3			
4			
5			

Aufgabe 345:

Wie viele unterschiedliche Signale zeigen die folgenden Verbindungen im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum? Antworten Sie durch Ausfüllen der Tabelle.



Verbindung g	Anzahl ^1H-NMR-Signale	Anzahl der ^{13}C-NMR-Signale
1		
2		
3		
4		
5		

Aufgabe 346:

Wenn man Ethanal unter sauren Bedingungen in D_2O löst, verschwinden die IR-Absorptionen kurz unterhalb 3000 cm^{-1} , und es entstehen neue Absorptionsbanden um 2300 cm^{-1} . Nach dem Experiment mißt man ein um 3 g/mol höheres Molekulargewicht. Begründen Sie und beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!

Aufgabe 347:

- Wie kann man mittels der IR-Spektroskopie zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen unterscheiden?
- Warum zeigt Dimethylbutindioat im IR-Spektrum keine Absorptionsbande für die Valenzschwingung der C,C-Dreifachbindung?
- Warum erscheinen die Absorptionsbanden der Valenzschwingungen olefinischer C,H-Gruppen bei höherer Wellenzahl als die aliphatischer C,H-Gruppen?

Aufgabe 348:

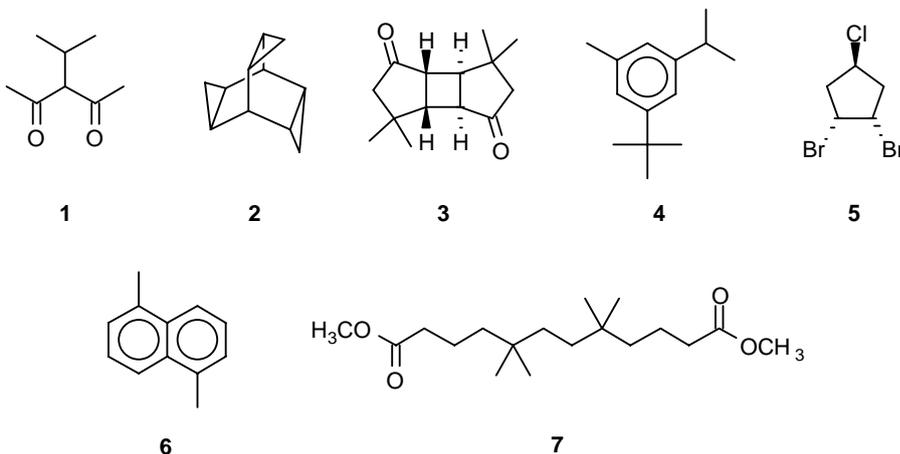
1,3-Cyclohexadien hat einen Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 10000\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$.

- Welche Extinktion wird bei einer Konzentration $c = 0.1\text{ mol/L}$ und einer Schichtdicke $d = 1\text{ cm}$ gemessen?
- Welche Extinktion wird bei einer Konzentration $c = 0.05\text{ mol/L}$ und einer Schichtdicke $d = 2\text{ cm}$ gemessen?
- Welche Konzentration c in mol/L liegt vor, wenn bei einer Schichtdicke von 1 cm eine Extinktion von 10 gemessen wird? [$1\text{ L} = (10\text{ cm})^3 = 1000\text{ cm}^3$]
- Wie groß ist bei einer UV-Messung die Extinktion, wenn der Referenzstrahl die zehnfache Intensität des Meßstrahls aufweist?

Aufgabe 349:

- Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *trans*-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen in CCl_4 zeigt bei $\delta = 0.97$ und bei $\delta = 5.30$ jeweils ein Singulett im Integralverhältnis von 18 : 2. Erklären Sie in maximal 4 Sätzen und evtl. einer Skizze, warum beide Signale als Singulett erscheinen, und warum die olefinischen Protonen eine deutlich höhere chemische Verschiebung zeigen als die aliphatischen.
- Geben Sie für die folgenden Verbindungen die Zahl der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum an. Füllen Sie dazu die folgende Tabelle aus. Geben Sie desweiteren in den Formelzeichnungen in eindeutig erkennbarer Weise die Multiplizitäten der $^1\text{H-NMR}$ -Signale an. Benutzen Sie dazu die gängigen Abkürzungen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sex = Sextett, sept = Septett.

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7
Anzahl $^1\text{H-NMR}$ -Signale							
Anzahl $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale							

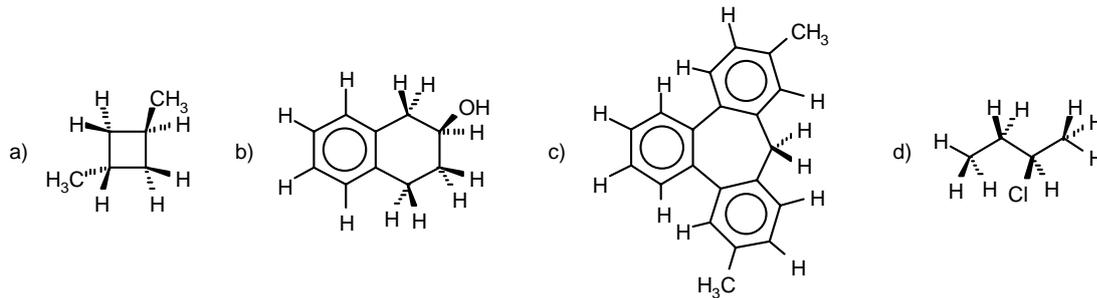


Aufgabe 350:

- Ethen, 1,3-Butadien, 1,3,5-Hexatrien und 1,3,5,7-Octatetraen haben im UV-Spektrum energieärmste Banden bei 171, 217, 268 und 330 nm. Erklären Sie den Anstieg der Wellenlängen in dieser Reihenfolge in maximal drei Sätzen.
- Wie lautet das Lambert-Beer-Bouguer'sche Gesetz (Lambert-Beersches Gesetz)? Bezeichnen Sie die darin verwendeten Größen!
- Warum muß man UV-Spektren in *verdünnten* Lösungen messen?

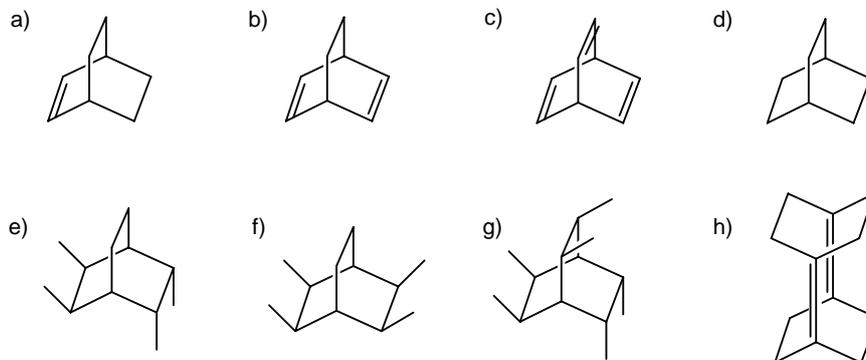
Aufgabe 351:

Kennzeichnen Sie in den folgenden Verbindungen enantiotope Wasserstoffatome mit *e* und diastereotope Wasserstoffatome mit *d*!



Aufgabe 352:

Geben Sie für jede der folgenden Verbindungen die Anzahl der unterschiedlichen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum an!

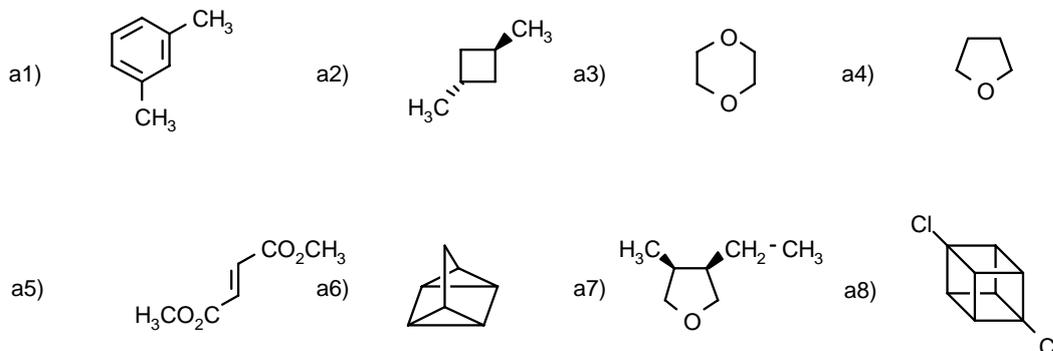


Aufgabe 353:

a) Nennen Sie für jede der folgenden Verbindungen die Anzahl der Signale, die im ^1H - und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zu erwarten sind. Umkreisen Sie in den Formeln diastereotope Protonen.

b) Geben Sie für die folgenden Verbindungen an, mit welcher Multiplizität ihre Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen wird. (Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sex = Sextett, sept = Septett). Zeichnen Sie dazu die Konstitutionsformeln und schreiben Sie die Abkürzungen an die entsprechenden Atome!

b1) Chlorethan, b2) *tert*-Butylmethylether, b3) Diisopropylether, b4) 1-Brom-2-chlorethan, b5) 1,1,2-Trichlorethan.



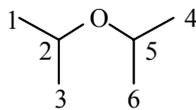
Aufgabe 354:

Wieviele unterschiedliche Signale zeigen die folgenden Verbindungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum?

- Bicyclo[2.2.1]heptan
- Bicyclo[2.2.2]octan
- Pentan
- Tetrafluorethen
- trans*-1,2-Dimethylcyclopropan
- cis*-1,2-Dimethylcyclopropan
- 1,1-Dimethylcyclopropan
- Hexamethylcyclopropan

Aufgabe 355:

a) Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Diisopropylether zeigt Signale bei $\delta = 1.14, 3.65$. Ordnen Sie diese richtig zu, indem Sie die folgende Tabelle ausfüllen, und geben Sie für die Signale ihre Multiplizität an. Benutzen Sie zur Atomnumerierung die angegebenen Nummern:



1

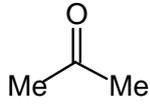
Wasserstoffatom	gebunden an	δ	Multiplizität
1-H	C-1		
2-H	C-2		
3-H	C-3		
4-H	C-4		
5-H	C-5		
6-H	C-6		

b) Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-Chlorbutan zeigt Signale mit den folgenden chemischen Verschiebungen (Multiplizität in Klammern): $\delta = 1.03$ (Triplet), 1.50 (Dublett), 1.70 (Dublett von Quartett), 3.94 (Triplet von Quartett). Ordnen Sie die Signale richtig zu, indem Sie die folgende Tabelle ausfüllen:

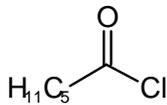
Wasserstoffatom	gebunden an	δ
1-H	C-1	
2-H	C-2	
3-H	C-3	
4-H	C-4	

Aufgabe 356:

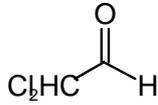
Vervollständigen Sie die folgende Tabelle durch Zuordnung der richtigen Formelnummer zur jeweiligen Wellenzahl der C=O-Valenzschwingung im IR-Spektrum! Hinweis: Beachten Sie den Zusammenhang zwischen $\nu_{\text{C=O}}$ und der Carbonylreaktivität!



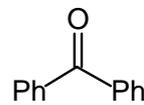
1



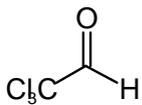
2



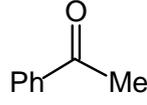
3



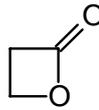
4



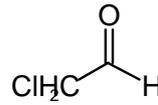
5



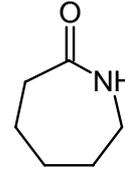
6



7



8



9

 $\nu_{\text{C=O}}$ [cm⁻¹]

1841

1790

1768

1748

1730

1719

1691

1669

1669

Verbindung

3

4

Aufgabe 357:

Welche der folgenden Verbindungen zeigen im IR-Spektrum keine Bande für die C=C-Valenzschwingung? Begründen Sie!

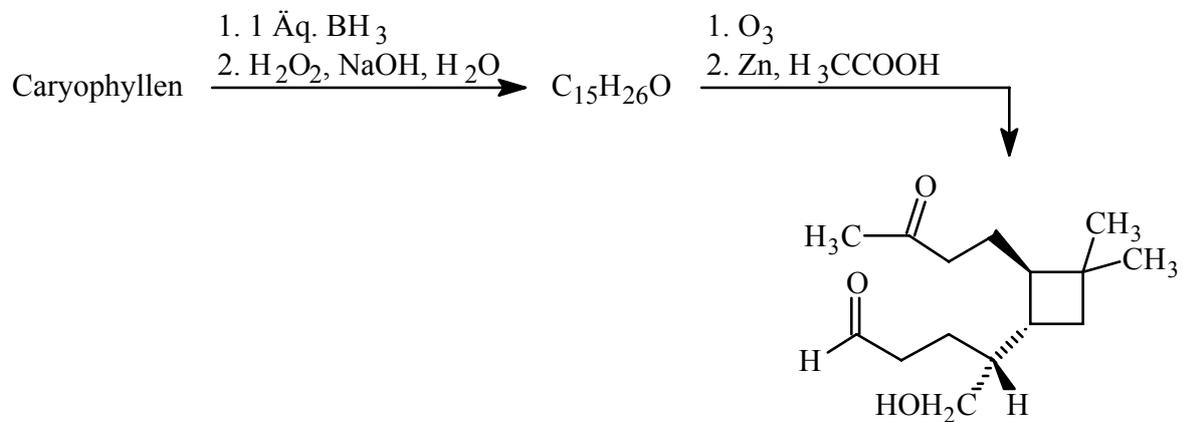
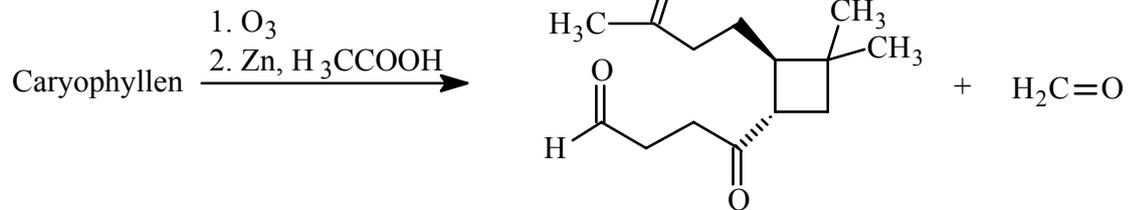
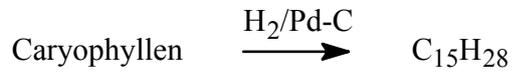
a) Propen, c) Cyclobuten, c) *cis*-3-Hexen, d) *trans*-3-Hexen, e) *cis*-4-Hexen, f) Bicyclobutyliden, g) Bicyclo[4.4.0]dec-1(6)-en, h) Benzol

g) Wie kann man aus Cyclopenten *cis*-1-Brom-2-deuteriocyclopentan herstellen?

Aufgabe 358:

Caryophyllen ist ein Sesquiterpen, welches nach Gewürznelken riecht. Ermitteln Sie seine Konstitution anhand der folgenden Befunde:

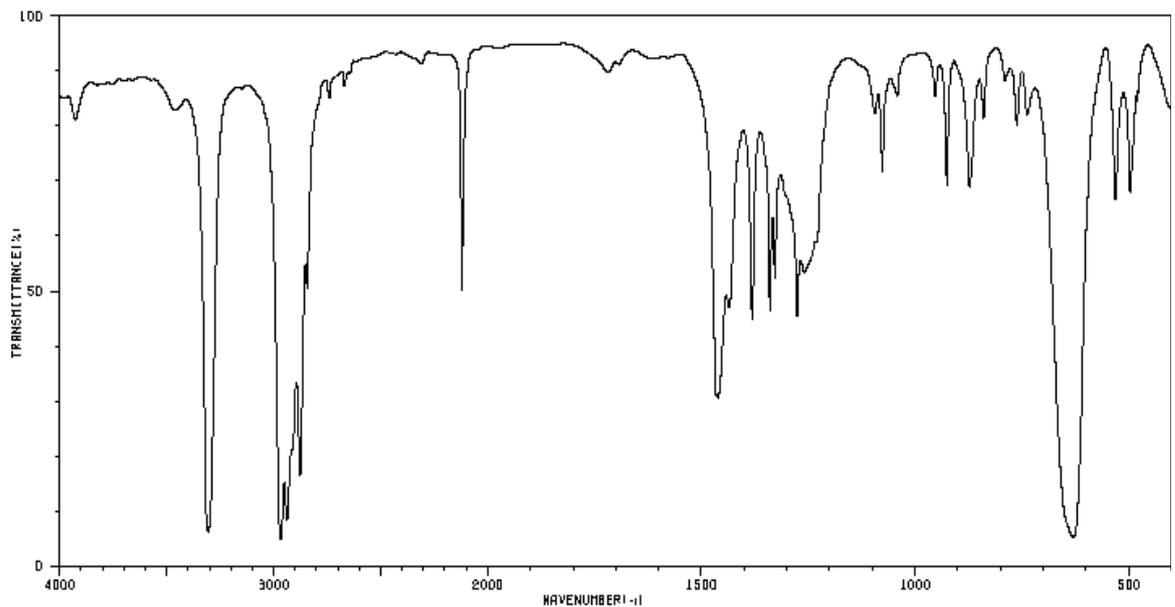
Summenformel: $C_{15}H_{24}$



Isocaryophyllen, ein Isomeres des Caryophyllens, ergibt bei der Hydrierung und den Ozonolysen dieselben Produkte, nur bei der Hydroborierung wird ein anderes Produkt gebildet, welches jedoch auch die Summenformel $C_{15}H_{26}O$ hat. Wodurch unterscheiden sich Caryophyllen und Isocaryophyllen?

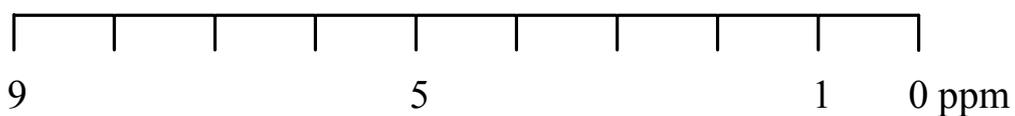
Aufgabe 359:

a) Gegeben ist ein Infrarotspektrum einer flüssigen Substanz. Auf dem Etikett können Sie nur noch die Summenformel erkennen (C_5H_8). Nach Hydrierung mit 1 Äquivalent H_2 in Gegenwart eines Lindlar-Katalysators gefolgt von Ozonolyse und Reduktion des Ozonids erhalten Sie Butanal ($CH_3(CH_2)_2CHO$) und Formaldehyd. Um welche Substanz handelt es sich? (Wichtig: Logischen Lösungsweg darstellen!).



3928	79	2741	81	1381	43	1041	81	739	79
3457	79	2670	84	1340	44	954	81	630	5
3307	6	2120	47	1328	50	926	66	532	64
2968	4	1718	86	1276	43	872	66	497	66
2938	7	1466	29	1259	52	840	79	481	81
2876	16	1460	29	1095	79	791	84		
2843	49	1436	44	1077	68	762	77		

b) Skizzieren Sie das 1H -NMR-Spektrum von 2,2,3-Trimethylbutan (Signalform ist zu benennen).



Aufgabe 360:

Eine Verbindung mit der Summenformel $C_{13}H_{24}O_4$ zeigt im IR-Spektrum eine starke Absorptionsbande bei 1740 cm^{-1} , die auf eine Esterfunktion schließen lässt. Im breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum sind lediglich 5 Signale zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum fällt ein 18H-Singulett bei 1.2 ppm auf, darüberhinaus ein 4H-Triplett bei 2.5 ppm und ein 2H-Pentett bei 1.8 ppm. Machen Sie einen begründeten Strukturvorschlag.

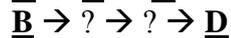
Aufgabe 361:

Für eine organische Verbindung **A** zeigt die Elementaranalyse 71,95 % Kohlenstoff und 12,08 % Wasserstoff.

- Erhitzen von **A** mit verdünnter Schwefelsäure führt zu Produkt **B**.
- Durch katalytische Hydrierung nimmt **B** 1 mol Wasserstoff auf und wird zu **C**
- **C** hat die Molmasse 84
- Ozonolyse von **B** liefert nach reduktiver Aufarbeitung einen Dialdehyd **D**
- Behandlung von **B** mit kalter neutraler KMnO_4 -Lösung führt zu einem Glycol (Diol) **E**
- Umsetzung von **B** mit Chlor in CCl_4 bei tiefer Temperatur liefert Additionsprodukt **F**

a) Um welche Verbindung **A** handelt es sich (Name und Strukturformel)?

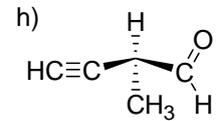
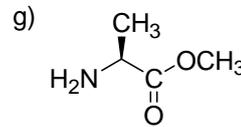
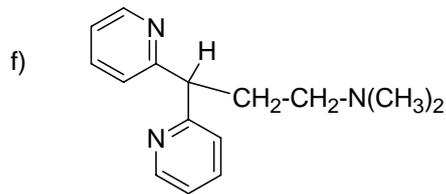
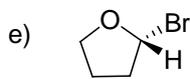
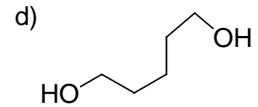
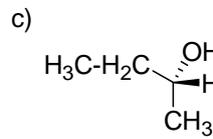
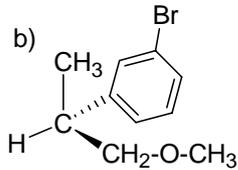
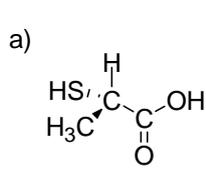
b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Umsetzungen:



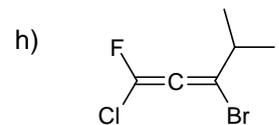
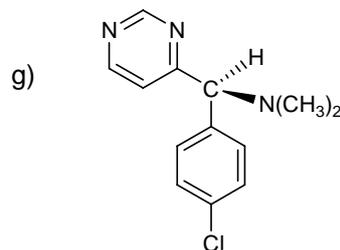
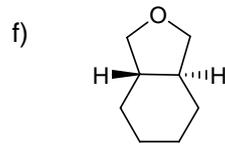
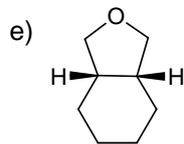
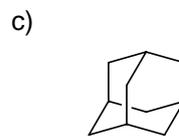
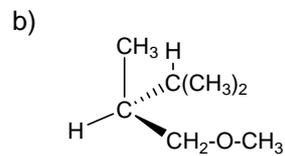
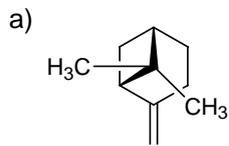
c) Produkte **F** fällt als racemisches Gemisch an. Zeigen Sie die Formeln beider Stereoisomeren und kennzeichnen Sie die chiralen Kohlenstoffatome nach der R, S-Nomenklatur!

Aufgabe 362:

Teil A: Wieviele unterschiedliche Signale erwarten Sie für folgende Verbindungen in den ^1H -NMR- und den ^{13}C -NMR-Spektren (bitte direkt unter die Strukturen schreiben).

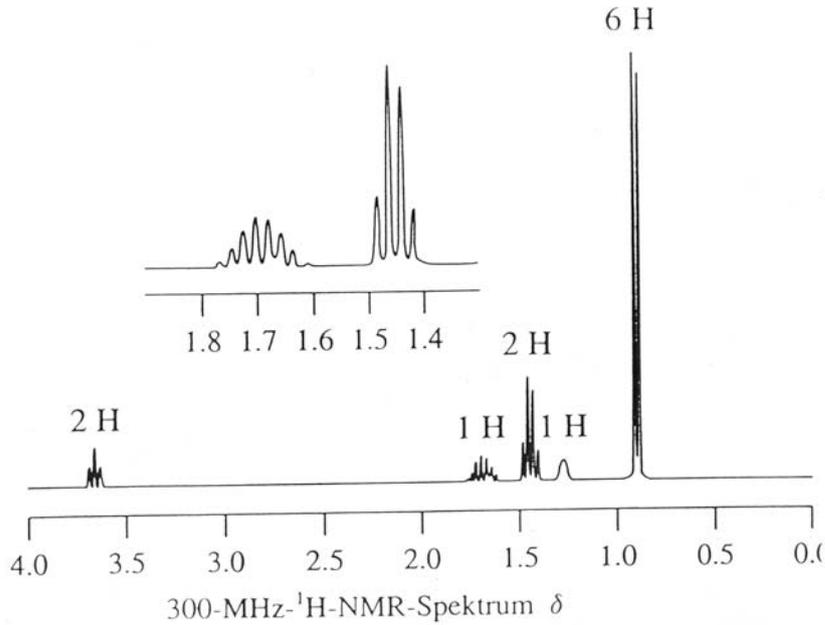


Wieviele unterschiedliche Signale erwarten Sie für folgende Verbindungen in den ^1H -NMR- und den ^{13}C -NMR-Spektren (bitte direkt unter die Strukturen schreiben).

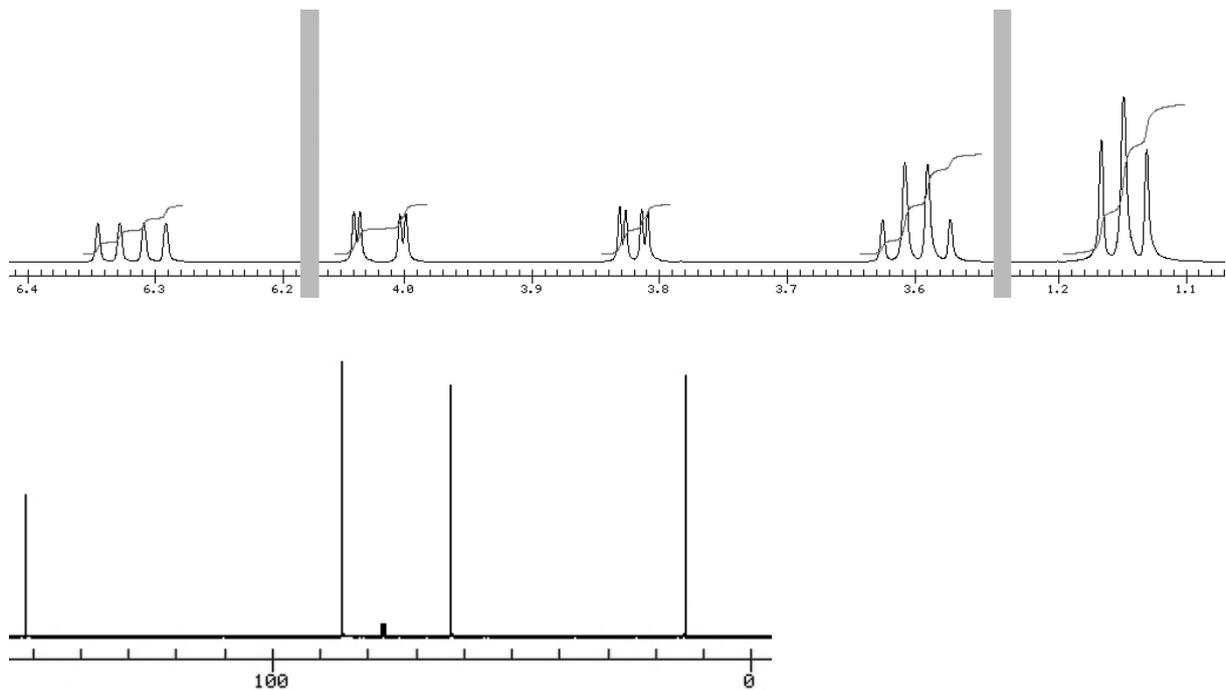


Aufgabe 363:

Für einen Alkohol mit der Summenformel $C_5H_{12}O$ findet man das unten gezeigte 1H -NMR-Spektrum (vom Multipllett bei 1.7 ppm müssen wegen geringer Intensität nicht alle Randpeaks sichtbar sein; Kopplungen zwischen OH-Gruppen und CH-Gruppen sind meist nicht sichtbar). Geben Sie die Konstitution des Alkohols an. Wieviele Signale zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum?

**Aufgabe 364:**

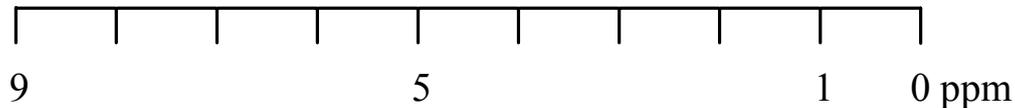
Für eine Verbindung mit der Summenformel C_4H_8O werden die folgenden 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten. Gefragt ist die Strukturformel der Verbindung.



Aufgabe 365:

a) Eine Verbindung der Summenformel $C_7H_6Cl_2$: im 1H -NMR-Spektrum werden drei Signale registriert: ein 3H Singulett bei 1.8 ppm, sowie ein 2H-Dublett und ein 1H-Triplett im Aromatenbereich jenseits von 7 ppm; beide Signale fallen durch die recht kleine Kopplungskonstante von $J < 2$ Hz auf. Im 1H -breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum werden 5 Signale gezählt. Geben Sie die Strukturformel der Verbindung an.

b) Skizzieren Sie das 1H -NMR-Spektrum von Diisopropylether (Signalform ist zu benennen).



c) Wieviele Signale sieht man im 1H -breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,5-Diphenyl-pentan-3-on und wieviele Signale im Falle von 1,5-Diphenyl-pentan-2-on?

Aufgabe 366:

a) Definieren Sie den Begriff "chemische Verschiebung" und beantworten Sie dazu folgende Fragen:

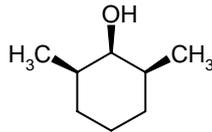
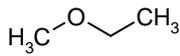
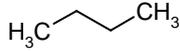
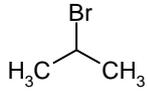
- Wie ist die Skala der chemischen Verschiebung definiert (Einheiten)?
- Wie hängt die chemische Verschiebung von der Feldstärke des NMR-Magneten ab?
- Was versteht man unter „Verschiebung nach tiefem Feld“?
- Wie groß ist die chemische Verschiebung von Tetramethylsilan im 1H - und im ^{13}C -NMR?

b) Definieren Sie den Begriff „Kopplungskonstanten“ in der NMR-Spektroskopie und beantworten Sie dazu folgende Fragen:

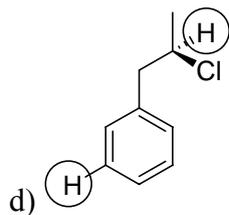
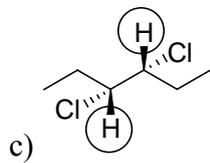
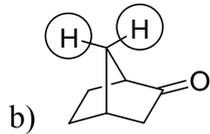
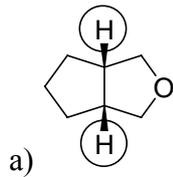
- In welchen Einheiten werden Kopplungskonstanten gemessen?
- Wie hängen die Kopplungskonstanten von der Feldstärke des NMR-Magneten ab?
- Was versteht man unter einem 1H -NMR-Spektrum 1. Ordnung?
- Was versteht man unter „Breitband-Entkopplung“ im ^{13}C -NMR-Spektrum?

Aufgabe 367:

Wie viele Signale sind für die ^1H -NMR-Spektren der folgenden Verbindungen zu erwarten? Bei welchen ungefähren chemischen Verschiebungen sind diese Signale zu erwarten? (Ignorieren Sie die Spin-Spin-Kopplungen); (Antwort: Vollhardt Kapitel 10, Aufgabe 9).

**Aufgabe 368:**

Erwarten Sie, daß Sie Kopplung zwischen den markierten Protonen in den ^1H -NMR-Spektren der folgenden Verbindungen beobachten können? Begründung!



Aufgabe 369:

Wieviele Signale erwarten Sie im ^{13}C -NMR-Spektrum der folgenden Verbindungen?

a) *n*-Hexan

b) Cyclohexan

c) Pyridin

d) Benzophenon

Aufgabe 370:

a) Welches Alken entsteht durch McLafferty-Umlagerung aus Buttersäuremethylester?

b) Welches Signal wird demzufolge im EI-Massenspektrum aller höheren Alkansäuremethylester beobachtet (*m/z*-Wert und Begründung)?

Aufgabe 371:

Das bei der Reaktionsfolge

A $\xrightarrow{\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4}$ **B** $\xrightarrow{\text{Sn, HCl, dann OH}^-}$ **C** $\xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}$ **D** erhaltene Produkt **D** liefert die folgende Elementaranalyse: C 71,09%; H 6,71%; N 10,36%; O 11,84%. Das ^1H -NMR Spektrum von **D** in CDCl_3 zeigt Signale bei 2.14 ppm (s, 3H), 7.10–7.49 ppm (m, 5H) und bei 7.79 ppm (br s, 1H). Geben Sie Namen und Strukturen von **A**, **B**, **C** und **D** sowie die Zuordnung der ^1H -NMR Signale an!

Aufgabe 372:

Von einer unbekanntem Verbindung wurde die folgende Elementaranalyse ermittelt: 35.0% C, 6,6% H und 58.4% Br. Außerdem existiert ein ^1H -NMR-Spektrum mit den folgenden Daten: $\delta = 3.33$ ppm (Dublett, 2H), 1.95 ppm (Multipllett, 1H), 1.04 ppm (Dublett, 6H). Geben Sie die Struktur der unbekanntem Verbindung an!

Aufgabe 373:

Bei einer organischen Verbindung ergibt die Analyse 75.74 % Kohlenstoff, 9.53 % Wasserstoff und 14.72 % Stickstoff. Die Molekülmasse ist kleiner als 100 u. Ermitteln Sie die Summenformel und geben Sie eine mögliche Strukturformel an. Die Angabe des Rechenweges ist essentiell.
Molmassen C: 12.01 g/mol; H: 1.008 g/mol; N: 14.007 g/mol.

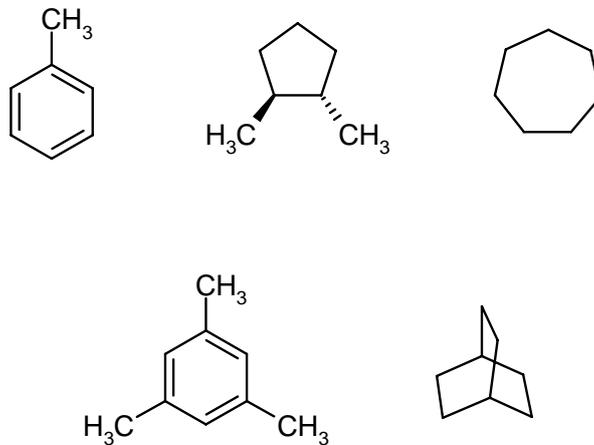
Aufgabe 374:

Bei der Elementaranalyse von 10.00 mg einer reinen organischen Verbindung wurden 27.04 mg CO₂ und 12.43 mg H₂O erhalten. Sauerstoff kann in der Verbindung ebenfalls enthalten sein, weitere Elemente wurden nicht gefunden. Die Molmasse liegt zwischen 150 und 300 g mol⁻¹. Berechnen Sie den Massenanteil der enthaltenen Elemente in der Verbindung. Errechnen Sie dann die Verhältnisformel und die Summenformel. Dokumentieren Sie Ihren Rechenweg. (5 P)

(Atommasse C: 12.01 g mol⁻¹, H: 1.01 g mol⁻¹, O: 16.00 g mol⁻¹)

Aufgabe 375:

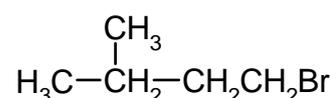
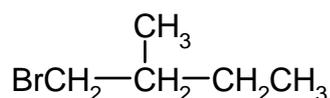
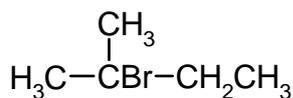
Wie viele ¹³C-NMR-Signale sind für die ¹H-Breitband-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektren der folgenden Verbindungen zu erwarten? Beachten Sie die Symmetrie!

**Aufgabe 376:**

Geben Sie für die unten aufgeführten Isomere folgende Angaben:

- Schreiben sie den systematischen Namen mit eindeutiger Numerierung der C-Atome.
- Zahl der Signale im ¹H-NMR-Spektrum (ohne Aufspaltungen durch Kopplungen) angeben.
- Ungefähre chemische Verschiebung der H-Atome (Numerierung aus a) nutzen). Geben Sie insbesondere die relative Lage der Signale an. Erklären Sie an einem der Beispiele die Begriffe „Hochfeldverschiebung“ und „Tieffeldverschiebung“.
- Relative Integrale der Signale.
- Kann man alleine mit dieser Information die Isomere unterscheiden?

(Antwort: Vollhardt Kapitel 10, Aufgabe 10a)



Aufgabe 377:

Die spektroskopische Analysemethoden (NMR, IR, ...) verwenden unterschiedliche elektromagnetische Strahlung. Bitte sortieren Sie die folgenden vier Strahlungsarten eindeutig nach Ihrem Energiegehalt: Infrarot-, Mikrowellen-, Radiowellen- und Röntgenstrahlung.

nach rechts zunehmender Energiegehalt der Strahlung

< < <

Aufgabe 379:

a) Das ^1H -NMR-Spektrum des 1-Brompropans zeigt Signale bei $\delta = 1.06, 1.81$ und 3.47 ppm. Ordnen Sie diese richtig zu, indem Sie die folgende Tabelle ausfüllen:

Wasserstoffatom	gebunden an	δ
1-H	C-1	
2-H	C-2	
3-H	C-3	

b) Ein Gemisch aus Chlormethan, Dichlormethan, Trichlormethan und Tetrachlormethan zeigt im ^1H -NMR-Spektrum drei Signale bei $\delta = 3.05, 5.30$ und 7.27 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das Gemisch vier Signale bei $\delta = 24.9, 54.0, 77.0$ und 96.5 ppm. Ordnen Sie die Signale richtig zu, indem Sie die folgende Tabelle ausfüllen:

Verbindung	δ (^1H -NMR) [ppm]	δ (^{13}C -NMR) [ppm]
CCl_4		
CHCl_3		
CH_2Cl_2		
CH_3Cl		

c) Wie viele Signale zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 3,3-Dichlor-2-methylpentan? Geben Sie die Multiplizitäten und die relativen Intensitäten aller Signale an. Für die Angabe der Multiplizitäten sind folgende Abkürzungen zu verwenden: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sex = Sextett, hept = Heptett.

Aufgabe 380:

Wieviele Doppelbindungsäquivalente (Mehrfachbindungen oder Ringe) enthalten die folgenden Verbindungen? Schreiben Sie jeweils eine nicht ringförmige und eine ringförmige Struktur und geben Sie dazu den IUPAC-Namen an.

a) C_5H_{10}

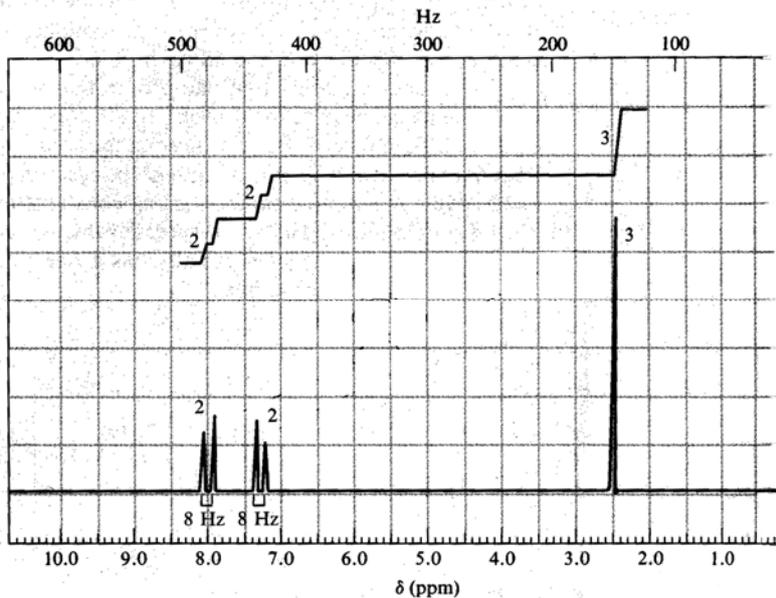
b) C_5H_8

c) C_6H_{12}

Aufgabe 381:

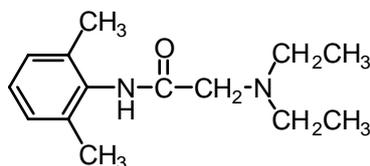
Sie möchten 2,4,6-Trinitrotoluol aus Toluol (Methylbenzol) herstellen.

- Was für Reagenzien benötigen Sie für die Nitrierung? Erklären Sie anhand eines Mechanismus, wie das für die Nitrierung benötigte Elektrophil entsteht.
- Erklären Sie anhand eines Mechanismus und geeigneten Resonanzformeln die Einführung der ersten Nitrogruppe in Toluol.
- Erklären Sie die Positionen der Einführung der 2. und 3. Nitrogruppe (Resonanzformeln und Mechanismen sind hier nicht mehr nötig).
- Nachdem Sie die Reaktion durchgeführt haben, messen Sie ein NMR-Spektrum des Produkts. Was haben Sie als Produkt erhalten? Erklären Sie das NMR Spektrum (Anzahl der Signale und deren Aufspaltung).



Aufgabe 382:

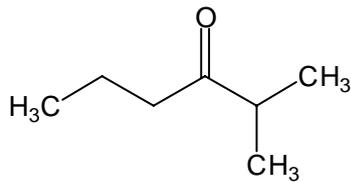
Nach den bisher gelösten Aufgaben macht sich bei Ihnen vielleicht eine kleine Zerrung im Handgelenk vom Schreiben bemerkbar. Glücklicherweise steht das Localanästhetikum Lidocain (**9**) nicht auf der Liste der verbotenen Substanzen, im Gegensatz zum strukturell recht ähnlichen Cocain. Bevor Sie sich **9** injizieren, möchte der Dopinginspektor die Verbindung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüfen. Wie viele Signale, in welcher Aufspaltung und mit welcher Intensität würden Sie für die H-Atome in **9** erwarten.



9

Aufgabe 383:

Wie viele Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum und in welcher Aufspaltung würden Sie von Molekül **A** erwarten?

**Aufgabe 384:**

Wie können Sie die folgenden Substanzen mit jeweils einer einfachen chemischen Probe (keine Spektroskopie, kein Schmelzpunkt, kein Geruch, nicht kosten!) oder Reaktion sicher, schnell und kostengünstig unterscheiden? (2 Punkte)

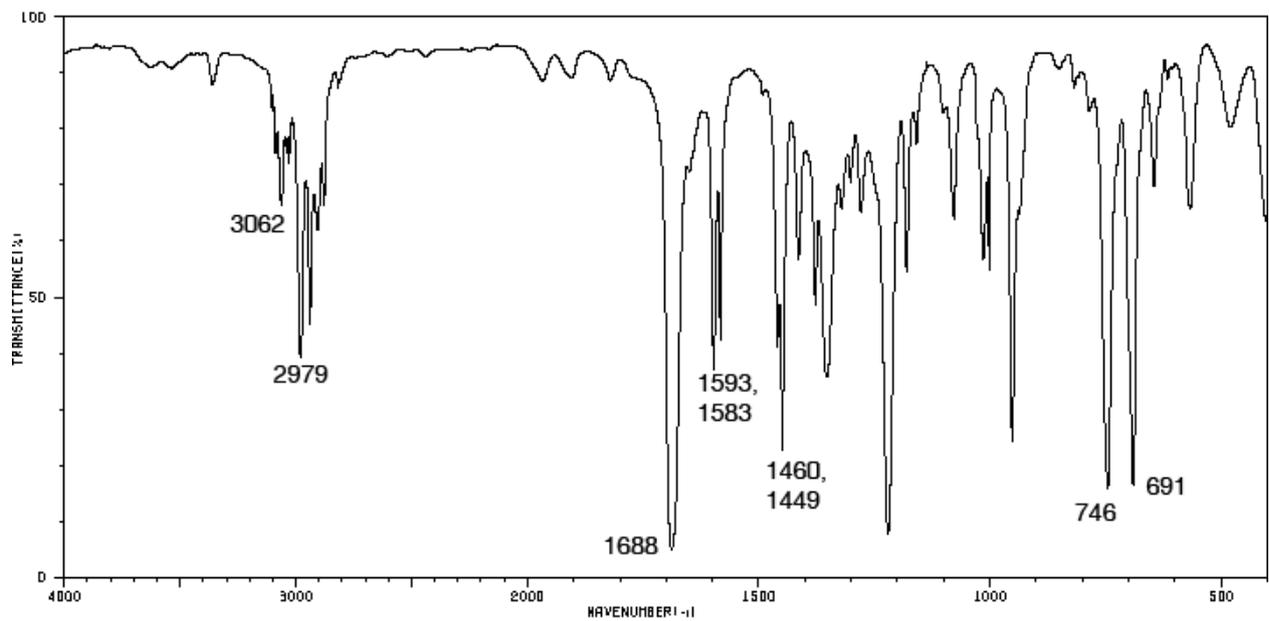
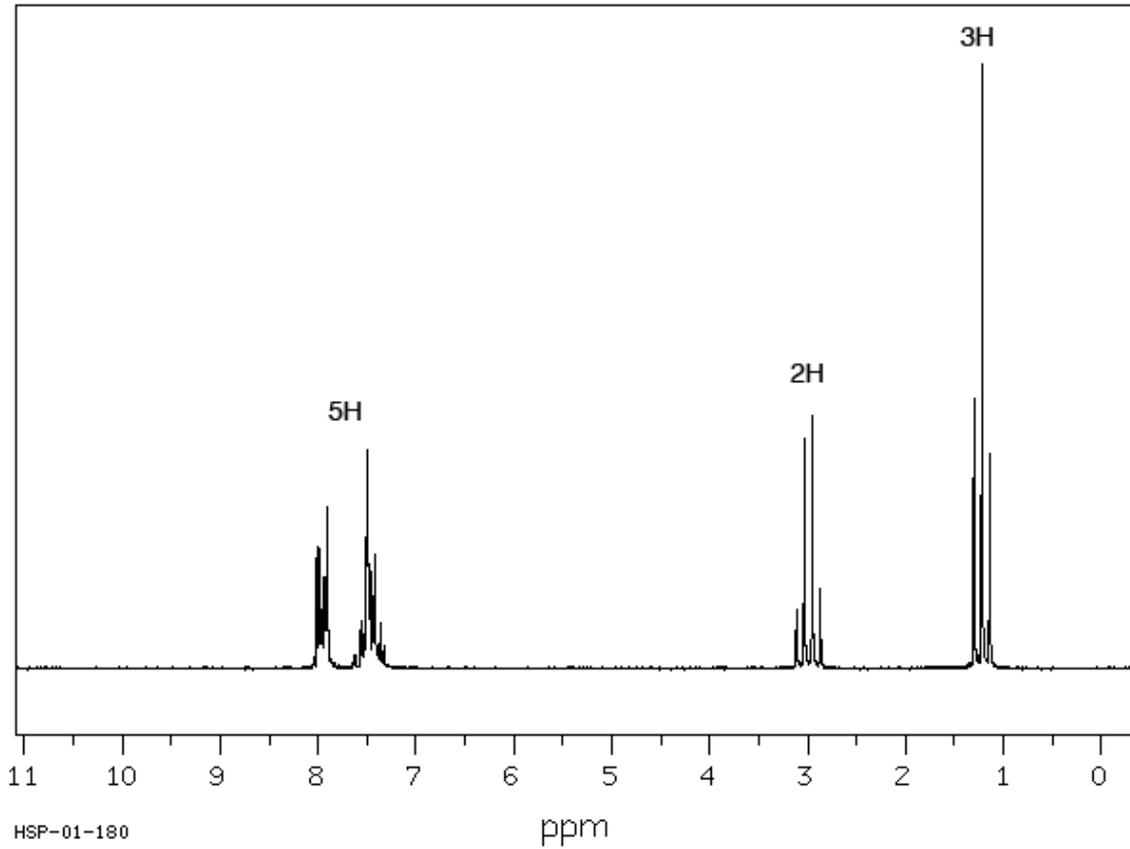
- a) Zimtsäure/Benzoesäure b) Pyridin/Pyrrrol

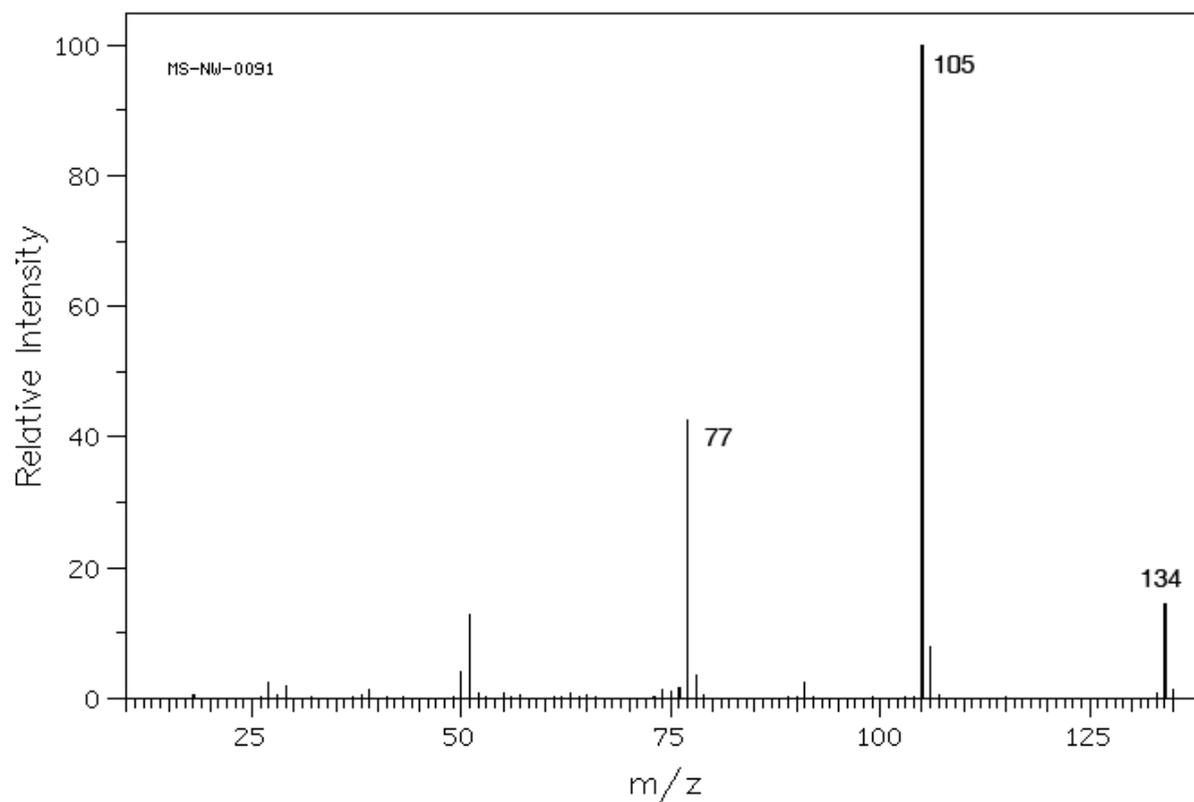
Aufgabe 385:

- a) Wie kann man Propin über mehrere Schritte ausgehend von 2-Propanol synthetisieren? Schreiben Sie für die einzelnen Schritte jeweils einen ausführlichen Reaktionsmechanismus („gekrümmte“ Pfeile nicht vergessen!). Nennen Sie auch die Reaktionsbedingungen (Reagenzien, Lösungsmittel, Temperatur etc.)
- b) Zeichnen Sie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2-Propanol und von Propin näherungsweise unter Berücksichtigung von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Beschreiben Sie insbesondere die Kopplungsmuster.
- c) Beschreiben Sie die charakteristischen IR-Frequenzen (ungefähre Lage im Spektrum mit Angabe der Wellenzahlen und qualitativer Beschreibung der Intensitäten) von 2-Propanol und Propin.

Aufgabe 386:

Eine Verbindung der Summenformel $C_9H_{10}O$ zeigt die folgenden spektroskopischen Daten. Bestimmen Sie die Struktur und ordnen Sie die angegebenen Signale im Massenspektrum zu.





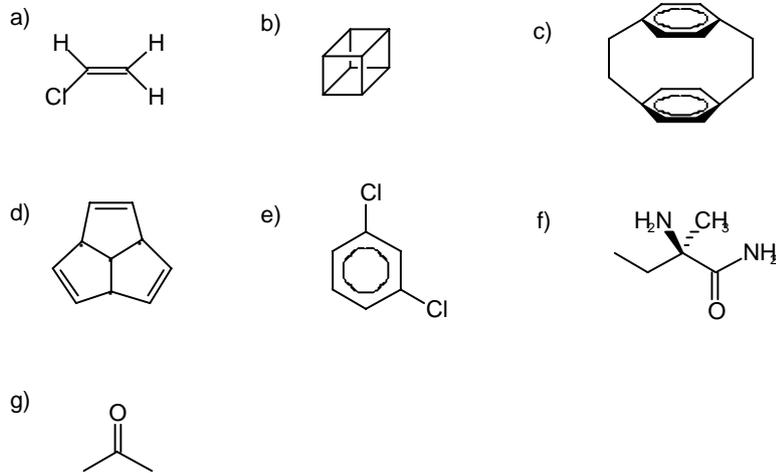
Zuordnung MS:

134	
105	
77	

Struktur

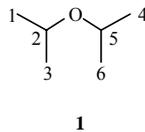
Aufgabe 387:

Geben Sie an, wieviele unterschiedliche $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die folgenden Verbindungen zu erwarten sind und vermerken Sie bei den Verbindungen mit mehreren Signalen deren relative Intensität!



Aufgabe 388:

a) Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Diisopropylether zeigt Signale bei $\delta = 1.14, 3.65$. Ordnen Sie diese richtig zu, indem Sie die folgende Tabelle ausfüllen, und geben Sie für die Signale ihre Multiplizität an. Benutzen Sie zur Atomnumerierung die angegebenen Nummern:



Wasserstoffatom	gebunden an	δ	Multiplizität
1-H	C-1		
2-H	C-2		
3-H	C-3		
4-H	C-4		
5-H	C-5		
6-H	C-6		

b) Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-Chlorbutan zeigt Signale mit den folgenden chemischen Verschiebungen (Multiplizität in Klammern): $\delta = 1.03$ (Triplett), 1.50 (Dublett), 1.70 (Dublett von Quartett), 3.94 (Triplett von Quartett). Ordnen Sie die Signale richtig zu, indem Sie die folgende Tabelle ausfüllen:

Wasserstoffatom	gebunden an	δ
1-H	C-1	
2-H	C-2	
3-H	C-3	
4-H	C-4	

Aufgabe 389:

Für eine Verbindung mit einer Molmasse von 102 g/mol ergibt die Elementaranalyse einen Gehalt von 70.6 % Kohlenstoff und 13.7 % Wasserstoff. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden zwei Signale registriert: ein Dublett bei 1.2 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 7.0 Hz und ein Septett bei 3.6 ppm, ebenfalls mit einer Kopplungskonstanten von 7.0 Hz. Das Verhältnis der Integrale dieser beiden Signale beträgt 6:1. Geben Sie die Strukturformel der Verbindung an.

Aufgabe 390:

Für eine Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ findet man im IR-Spektrum eine starke Bande bei 1730 cm^{-1} , die das Vorliegen einer Carbonylgruppe belegt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird lediglich ein Singulett bei 1.2 ppm registriert. Geben Sie die Strukturformel der Verbindung an.

Physikalische und Chemische Eigenschaften

Aufgabe 391:

Beurteilen Sie für jede der folgenden Aussagen, ob sie wahr oder unwahr ist, und begründen Sie in jeweils einem Satz, wo möglich durch ein Beispiel:

- Primäre Carbenium-Ionen sind stabiler als tertiäre.
- Carbenium-Ionen werden durch protische Lösungsmittel stabilisiert.
- Radikale enthalten ungepaarte Elektronen und sind deswegen negativ geladen.
- Carbene sind Elektronenmangelverbindungen.
- Primäre Carbenium-Ionen können stabil sein, wenn Konjugation zu einem π -System gegeben ist.
- Es gibt Singulett- und Triplett-Carbene, jedoch keine Dublett-Carbene.
- Carbanionen sind wie andere Anionen auch wasserlöslich.
- Toluol reagiert mit Chlor unter Bestrahlung nach einem ionischen Mechanismus.
- Hydroxycarbenium-Ionen sind protonierte Carbonylverbindungen.

Aufgabe 392:

- Der pK_a -Wert des Cyclopropens ist mit 61 sehr viel größer als der des Cyclopentadiens (15). Erklären Sie das in maximal zwei Sätzen!
- 2,4,6-Cycloheptatrienon ist eine außerordentlich stabile Verbindung, während 2,4-Cyclopentadienon instabil ist. Erklären Sie das in maximal zwei Sätzen!
- Wie kann man aus 1,3,5-Cycloheptatrien das Cycloheptatrienyl-Kation herstellen? Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen.
- Ist das Cyclobutadien-Dianion aromatisch? Begründen Sie in maximal drei Sätzen.

Aufgabe 393:

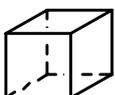
Entscheiden Sie für die angegebenen Verbindungen jeweils, welche die thermodynamisch stabilere ist und begründen Sie in Stichworten.

- Methylencyclopropan / 1-Methylcyclopropan
- Methylencyclohexan / 1-Methylcyclohexen
- 3-Methylencyclobuten / 1-Methyl-1,3-cyclobutadien
- 5-Methylen-1,3-cyclohexadien / 1-Methyl-1,3,5-cyclohexatrien
- 1,3-Cyclohexadien / 1,4-Cyclohexadien
- 2-Cyclohexenon / 3-Cyclohexenon

Aufgabe 394:

Ordnen Sie die folgenden Alkene nach ihrer thermodynamischen Stabilität so, daß links die stabilste und rechts die am wenigsten stabile Verbindung steht:

- 1-Ethylcyclopenten, 2-Methyl-1-methylencyclopentan, 1,2-Dimethylcyclopenten
- 1,6-Heptadien, *trans,trans*-2,4-Heptadien, *trans*-1,5-Heptadien, *trans,trans*-2,5-Heptadien
- cis*-Cycloocten, *trans*-Cycloocten
- Cuban (**8**), 1,3,5,7-Cyclooctatetraen, *trans*-Octa-1,3,7-trien-5-in

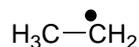
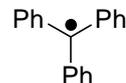


8

Wie gehen Sie vor, um die unter 1)-4) gestellten Fragen experimentell zu beantworten?

Aufgabe 395:

a) Ordnen Sie die folgenden Radikale nach abfallender Stabilität! Begründen Sie Ihre Aussage.

**A****B****C****D****E**

b) Ordnen Sie folgende funktionelle Gruppen nach Ihrer Abgangsgruppenqualität. Benennen Sie außerdem **A** und **E**.

**A****B****C****D****E**

c) Entscheiden Sie, welche der folgenden Verbindungen jeweils das bessere Nucleophil ist. Begründen Sie kurz Ihre Entscheidung!

A) Trimethylphosphan / Trimethylamin

B) Methylamin / Dimethylamin

C) Kalium-ethanolat / Kalium-thioethanolat

Aufgabe 396:

a) Erklären Sie die Aciditätsunterschiede der folgenden Verbindungen:

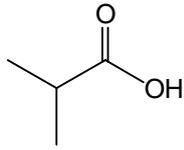
Ethanol $\text{pK}_s = 17$

Essigsäure $\text{pK}_s = 4.76$

b) Ist Phenol oder *o*-Nitrophenol stärker acide? Begründen Sie Ihre Entscheidung. (Nutzen Sie gegebenenfalls mesomere Grenzformen für Ihre Erklärungen.)

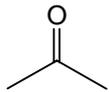
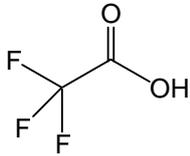
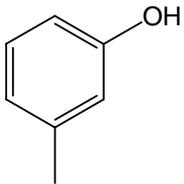
Aufgabe 397:

Ordnen Sie folgenden Verbindungen die richtige Acidität (pK_A -Wert) zu!

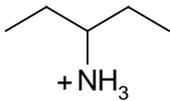


$pK_A = 0.2 \quad 4.9 \quad 10.1 \quad 15.7 \quad 19.2$

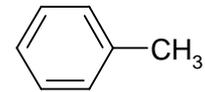
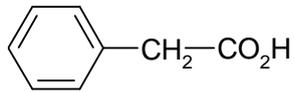
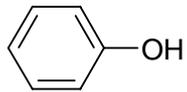
CH₃OH

**Aufgabe 398:**

Ordnen Sie den folgenden Brønsted-Säuren die richtigen pK_a -Werte (H₂O, 25°C) zu.



+NH₃



3.8

1.3

-0.8

≈ -7

10.6

4.6

4.3

≈ 0

17.4

10.2

8.2

≈ 15

19.8

16.7

14.6

≈ 27

25.4

25.2

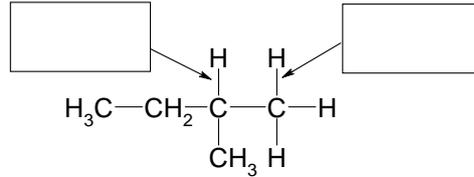
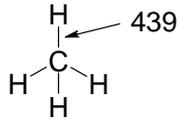
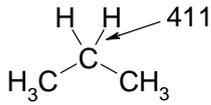
20.7

≈ 41

Aufgabe 399:

Die Bindungsdissoziationsenergie der C(2)–H-Bindung des Propan beträgt 411 kJ mol⁻¹, die des Methans 439 kJ mol⁻¹ (die im Skriptum angegebenen Werte aus dem Vollhardt unterscheiden sich etwas davon). Geben Sie die Bindungsdissoziationsenergien (in kJ mol⁻¹) von 2-Methylbutan an.

Auswahl: 401, 411, 421, 439, 441



Aufgabe 400:

Ordnen Sie Butan-1,2,3-triol, Butan-1,3-diol und Pentan-2-ol nach abnehmender Flüchtigkeit, d.h. die Verbindung mit dem niedrigsten Siedepunkt steht vorn.

Aufgabe 401:

In der Vorlesung wurde brennendes Paraffinöl gelöscht, indem aus einer bei Zimmertemperatur gelagerten Vorratsflasche weiteres Paraffinöl auf das brennende Öl gegossen wurde.

Welche der folgenden Aussagen treffen zu?

- Flammpunkt liegt oberhalb von 20 °C
- Zündpunkt liegt oberhalb von 20 °C
- Flammpunkt liegt unterhalb von 20 °C
- Zündpunkt liegt unterhalb von 20 °C

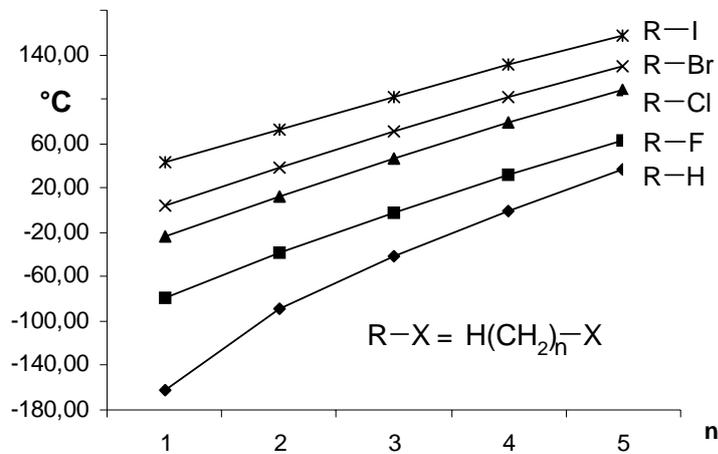
Aufgabe 402:

Es soll Nitromethan ($pK_s = 10$) mit Hilfe einer Aminbase deprotoniert werden. Zur Auswahl stehen Pyrrol, Pyridin und Piperidin (pK_s -Werte der Ammoniumionen sind -3.8, 5.2 und 11.2).

- a) Zeichnen Sie die Ammoniumionen der drei Basen.
- b) Mit welcher der Aminbasen ist es möglich, Nitromethan zu deprotonieren? Erläutern Sie ihre Wahl.
- c) Welcher der angegebenen aromatischen Heterocyclen ist ein π -elektronenarmer Heterocyclen und warum?
- d) Welcher der beiden aromatischen Heterocyclen lässt sich bei Raumtemperatur mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (Nitriersäure) umsetzen? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

Aufgabe 403:

In der Vorlesung haben Sie den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Siedepunkt kennen gelernt. Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich die folgenden Aussagen auf Zimmertemperatur und Normaldruck.



Siedepunkte von Alkanen und Halogenalkanen unter Normaldruck

Welche der folgenden Aussagen sind zutreffend?

- A Iodmethan ist das einzige flüssige Halogenmethan
- B 1-Fluorpropan ist ein Gas
- C 1-Brompropan ist flüssig
- D n-Alkane mit $n \leq 4$ sind Gase.
- E Methan lässt sich in flüssigem Stickstoff (-196 °C) kondensieren

- Aussagen sind richtig
- A – D sind richtig
- A,B,D,E sind richtig
- A,C,D,E sind richtig
- C - E sind richtig
- A,D und E sind richtig

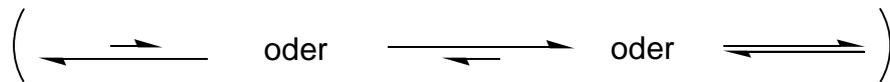
Aufgabe 404:

Bei der katalytischen Hydrierung der folgenden Kohlenwasserstoffe misst man $\Delta_r H^\circ = -125,7$ kJ mol^{-1} ; $-223,4$ kJ mol^{-1} ; $-251,2$ kJ mol^{-1} sowie $-289,6$ kJ mol^{-1} (Gasphasenwerte).

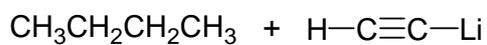
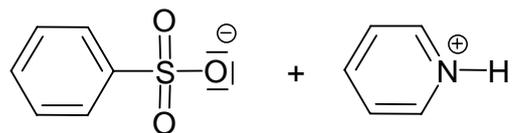
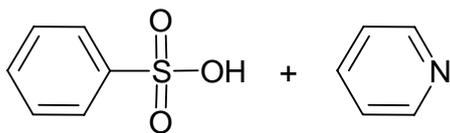
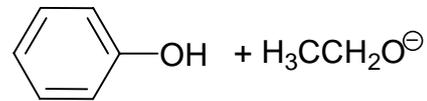
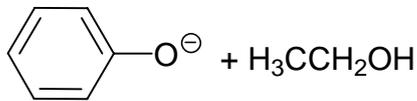
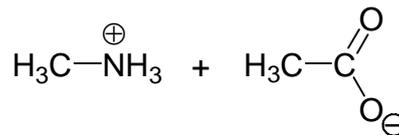
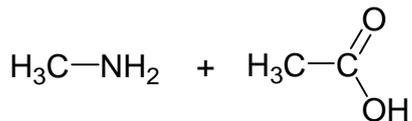
Ordnen Sie die diese Enthalpien der vollständigen Hydrierung den folgenden Verbindungen zu: Propin, 1-Buten, 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, Hexa-1,5-dien.

Aufgabe 405:

Kennzeichnen Sie durch die unterschiedliche Länge der Gleichgewichtspfeile, welche Seite in den folgenden Gleichgewichten bevorzugt ist!



Die Reaktion findet jeweils in Wasser bzw. in Diethylether (viertes Beispiel) bei 25°C und 1 bar statt. (4 P)

**Aufgabe 406:**

Ordnen Sie den folgenden fünf Verbindungen die pK_s -Werte

3.44

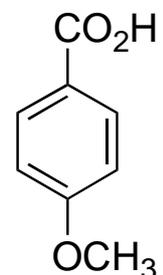
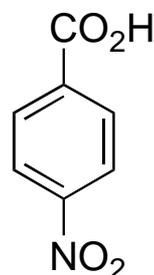
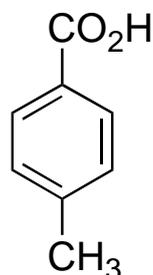
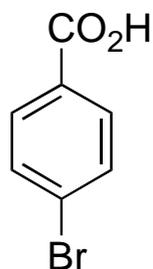
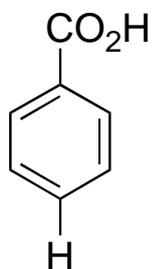
4.00

4.20

4.34

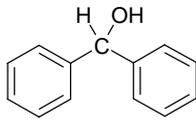
4.47

zu. Begründen Sie durch Angabe der Effekte der einzelnen Substituenten Ihre Wahl.

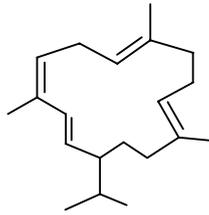


Aufgabe 407:

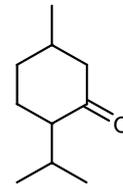
Welche der folgenden Verbindungen sind farbig?



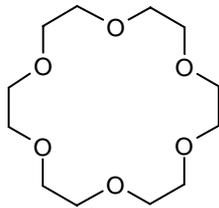
farbig/farblos



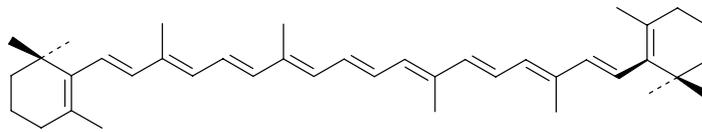
farbig/farblos



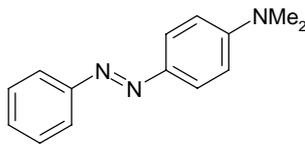
farbig/farblos



farbig/farblos



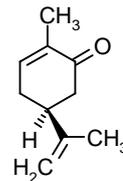
farbig/farblos



farbig/farblos



farbig/farblos



farbig/farblos

Aufgabe 408:

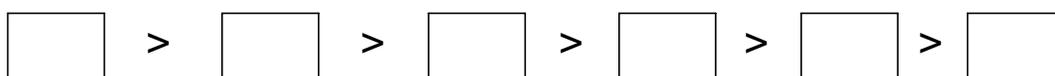
Ordnen Sie die Strukturformeln von Propan-1,2,3-triol, Heptan-2-ol, 2,3-Dimethylhexan und Butan-2-ol nach zunehmender Löslichkeit in Wasser, d.h. die Verbindung mit der niedrigsten Löslichkeit in Wasser steht vorn.

Aufgabe 409:

Die Standardbildungsenthalpie von Ethan (Gas) beträgt $-83.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, von CO_2 (Gas) $-394.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, und von Wasser (flüssig) $-286.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Geben Sie die Reaktionsgleichung an und berechnen Sie die Wärmemenge, die bei der Verbrennung von 1 mol Ethan freigesetzt wird.

Aufgabe 410:

Ordnen Sie die folgenden Anionen nach ihrer Basizität: Acetat (1), Phenolat (2), Bromid (3), tert.-Butanolat (4), Methylanion (5), Hydroxid (6)



am basischsten

am wenigsten basisch

Aufgabe 411:

Beantworten Sie folgende Fragen durch Ankreuzen der richtigen Antwort. Mehr als eine Antwort kann richtig sein. Beachten Sie bitte, daß es für jede Teilaufgabe nur 2 Punkte gibt, so daß Sie nicht zu viel Zeit hierfür verwenden sollten (maximal 1 Minute pro Teil).

a) Für welche der folgenden Verbindungen gibt es keine cis / trans Isomere?

- $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$
- 1,3-dimethylcyclohexan
- $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$

b) Welches der folgenden Reagenzien ist ein Elektrophil?

- Wasser
- Bromid Ion
- Hydroxid Ion
- Ammoniak
- Bromradikal

c) Welches der folgenden Carbokationen ist am stabilsten?

- H_3C^+
- $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{H}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}^+\text{H}_2$
- $\text{CH}_3\text{C}^+\text{H}_2$
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

d) Welche Aussage(n) ist (sind) falsch?

- Der Übergangszustand ist immer den Ausgangsmaterialien ähnlicher als den Produkten.
- Die Struktur des Übergangszustands liegt zwischen der Struktur der Ausgangsverbindungen und den Produkten.
- Der Übergangszustand ist in seiner Struktur ähnlicher zu der Spezies, der er energetisch am nächsten liegt.
- Die Aktivierungsreaktion für eine Reaktion ist gleich zu der Energiedifferenz zwischen der Energie der Reaktionspartner und der Energie des Übergangszustands.

e) Ein Molekül mit 2 Stereozentren, wobei ein Stereoisomer als meso-Verbindung vorliegt, hat insgesamt wieviele Stereoisomere?

- ein Stereoisomer: eine meso-Verbindung
- zwei Stereoisomere: eine meso-Verbindung und sein Enantiomer
- drei Stereoisomere: eine meso-Verbindung und ein Enantiomerenpaar
- vier Stereoisomere: zwei meso-Verbindungen und ein Enantiomerenpaar
- fünf Stereoisomere: eine meso-Verbindung und zwei Enantiomerenpaare

f) Welche Aussage(n) ist (sind) für Substitutionen an Alkylhalogeniden falsch?

- Die Qualität der Abgangsgruppe beeinflusst nicht die Geschwindigkeit der S_N2 -Reaktion.
- Die Konzentration des Alkylhalogenids beeinflusst nicht die Geschwindigkeit der S_N1 -Reaktion.
- Die Stärke des Nucleophils beeinflusst nicht die Geschwindigkeit der S_N1 -Reaktion.
- Die Qualität der Abgangsgruppe beeinflusst nicht die Geschwindigkeit der S_N1 -Reaktion.
- Die Konzentration des Alkylhalogenids beeinflusst nicht die Geschwindigkeit der S_N2 -Reaktion.

g) Welches der folgenden Alkylhalogenide ist in einer S_N1 -Reaktion am reaktivsten?

- tert-Butyl fluorid
- tert-Butyl bromid
- tert-Butyl chlorid
- tert-Butyl iodide
- alle Alkylhalogenide haben gleiche Reaktivität

h) Warum kann ein Alkohol in Abwesenheit einer Säure nicht durch Halogenidion nucleophil substituiert werden?

- Das Hydroxidion ist eine schwächere Base als das Halogenidion
- Das Hydroxidion verursacht eine sterische Hinderung, die einen Rückseitenangriff des Halogenidions erschwert.
- Das Hydroxidion ist ein stärkeres Nucleophil als das Halogenidion.
- Das Hydroxidion ist eine sehr schlechte Abgangsgruppe.

i) Welche der folgenden Substituenten dirigiert die Zweitsubstitution in Aromaten in ortho / para Stellung?

- OH
- SO₃H
- Br
- NO₂
- CH₃

j) Welche der folgenden Verbindungen ist am reaktivsten in elektrophilen aromatischen Substitutionen?

- C₆H₅-CH₂CH₂NHCH₃
- C₆H₅-CH₂CH₂NH₂
- C₆H₅-CH₂NHCH₃
- C₆H₅-CH₂NH₂
- C₆H₅-NHCH₂CH₃

k) Welches Produkt wird bei der Addition eines Grignard-Reagenz an einen Aldehyd, gefolgt von der Aufarbeitung mit H⁺/H₂O erhalten?

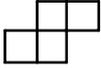
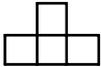
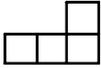
- eine Carbonsäure
- ein Keton

- ein primärer Alkohol
- ein sekundärer Alkohol
- ein tertiärer Alkohol

l) Welche Verbindung wird bei der Umsetzung von Ethanol mit Chromtrioxid in Gegenwart von Pyridin als Base in Dichlormethan als Lösungsmittel erhalten?

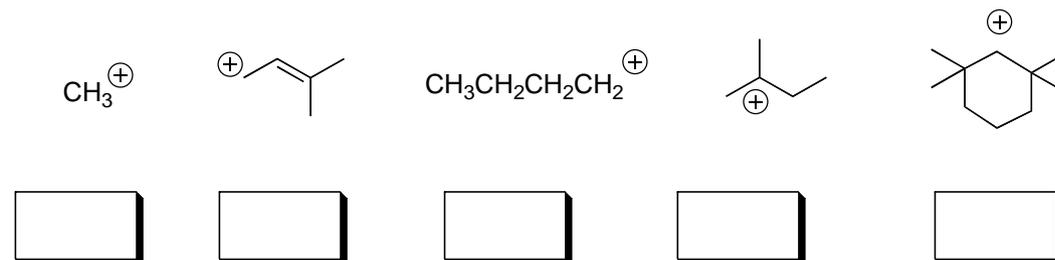
- Ethan
- Aceton
- Essigsäure
- Acetaldehyd
- Ethylchlorid

m) In der zwei-dimensionalen Welt der Papierebene, welche der folgenden Tetris-Bausteine sind chiral?

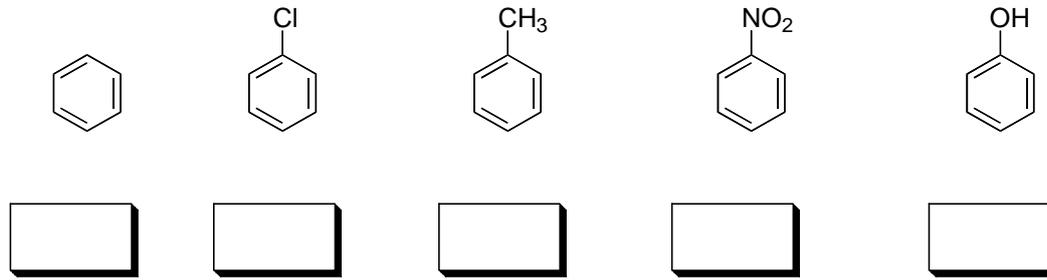
- 
- 
- 
- 

Aufgabe 412:

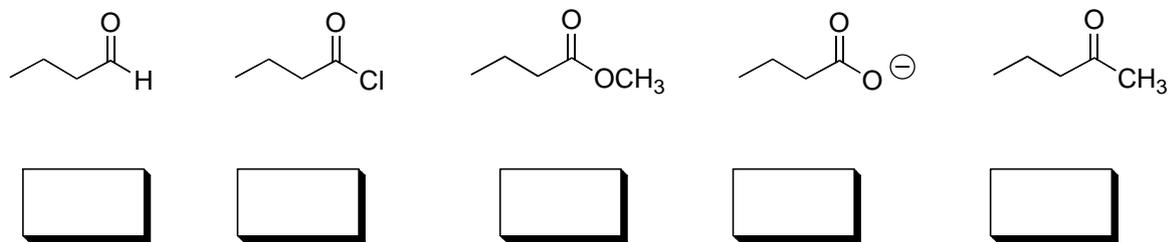
a: Ordnen Sie die nachstehenden Carbokationen nach ihrer Stabilität (5=stabilstes, 1=am wenigsten stabil, tragen Sie die Ziffern in die unter den Verbindungen stehenden Kästen ein). Geben Sie eine kurze Begründung für Ihre Wahl.



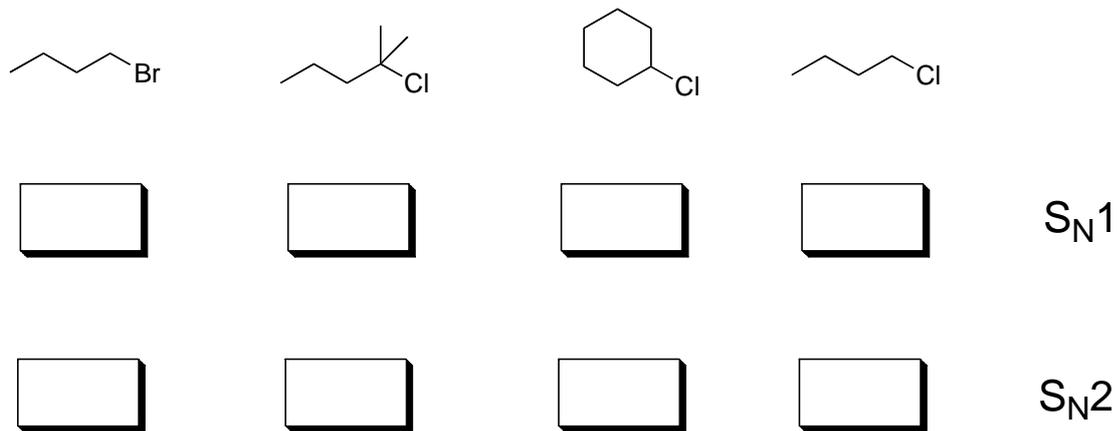
b: Ordnen Sie die nachstehenden Aromaten nach ihrer Reaktivität gegenüber Elektrophilen (5=reaktivstes, 1=am wenigsten reaktiv, tragen Sie die Ziffern in die unter den Verbindungen stehenden Kästen ein). Geben Sie eine kurze Begründung für Ihre Wahl.



c: Ordnen Sie die nachstehenden Carbonylverbindungen nach ihrer Reaktivität gegenüber Nucleophilen (5=reaktivstes, 1=am wenigsten reaktiv, tragen Sie die Ziffern in die unter den Verbindungen stehenden Kästen ein). Geben Sie eine kurze Begründung für Ihre Wahl.



d: Ordnen Sie die folgenden Halogenalkane nach Ihrer Reaktivität in S_N1 und S_N2 Reaktionen (4=reaktivstes, 1=am wenigsten reaktiv, tragen Sie die Ziffern in die unter den Verbindungen stehenden Kästen ein). Geben Sie eine kurze Begründung für Ihre Wahl.

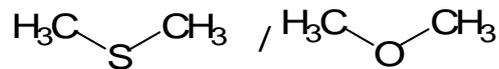
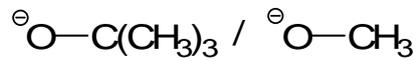


e: Ordnen Sie die folgenden Olefine nach Ihrer Stabilität. Geben Sie eine kurze Begründung für Ihre Wahl.

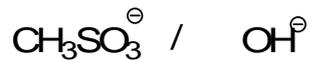


Aufgabe 413:

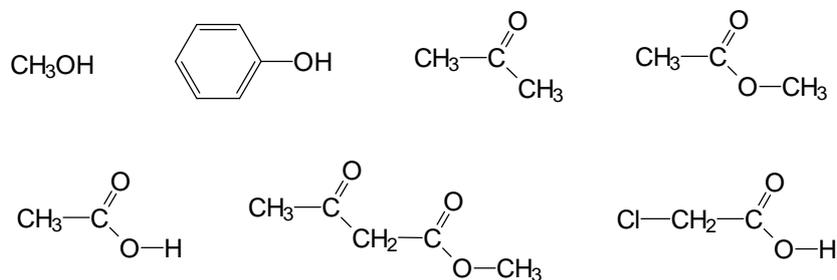
a) Welches Molekül der folgenden Paare ist das bessere Nukleophil?



b) Welches Molekül der folgenden Paare ist die bessere Austrittsgruppe?

**Aufgabe 414:**

Ordnen Sie folgende Verbindungen nach ihren pKs-Werten! Erklären Sie die Abstufung!



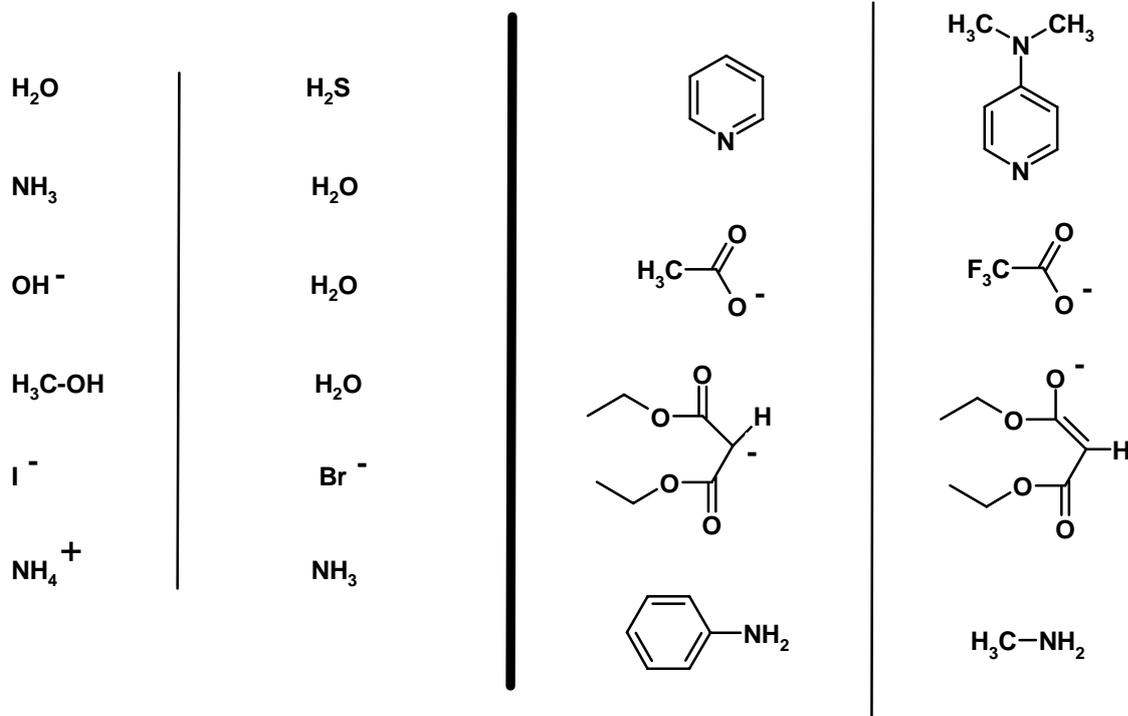
Aufgabe 415:

Nucleophilie, Basizität und Abgangsgruppen.

a. Welches Molekül oder Ion der folgenden Paare ist jeweils das bessere Nucleophil, z.B. in einer S_N Reaktion? Kennzeichnen Sie das bessere Nucleophil eindeutig!

Zu vergleichende Paare

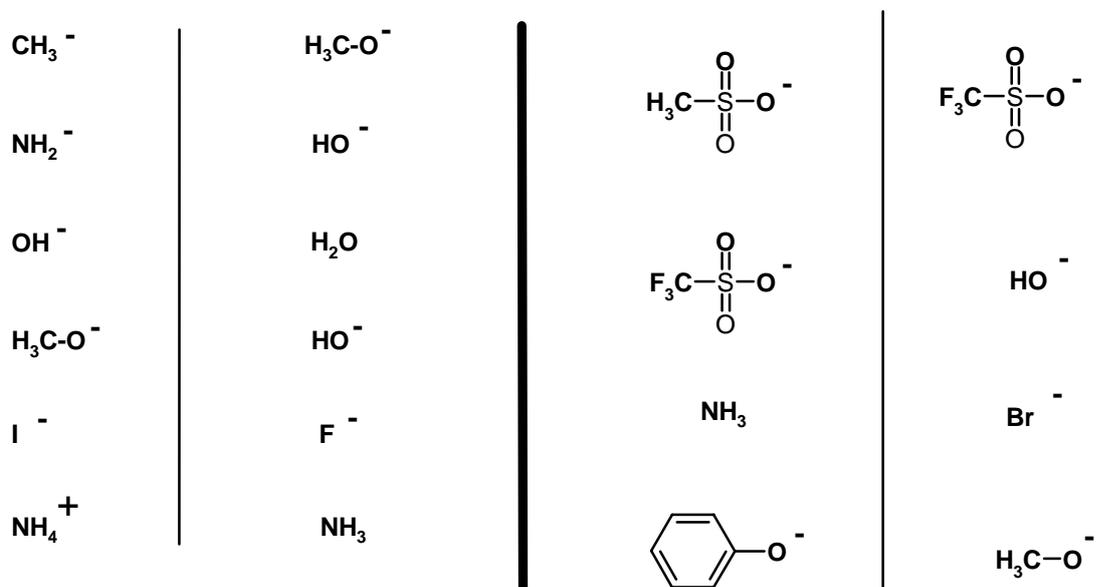
Zu vergleichende Paare



b. Welches der folgenden Moleküle oder Ionen ist die bessere Abgangsgruppe, z.B. in einer S_N Reaktion?

Zu vergleichende Paare

Zu vergleichende Paare



Aufgabe 417:

Die Kenntnis von pK_a -Werten organischer Verbindungen und deren relativer Abfolge ist essentiell für das Verständnis vieler organischer Reaktionen. Bitte sortieren Sie jeweils die folgenden vier Verbindungen nach abnehmender Acidität (also steigendem pK_a -Wert). Es gibt lediglich Punkte für die vollständig richtige Reihenfolge.

a) HCl, H₂O, NH₃, NH₄Cl:

nach rechts abnehmende Acidität

> > >

b) MeOH, PhOH, tBuOH, AcOH:

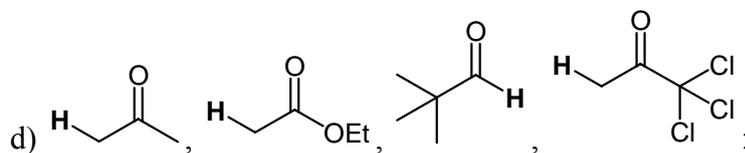
nach rechts abnehmende Acidität

> > >

c) H₃CCH₂CH₂CH₃, Ph-H, H₃CCCH (also Propin), Cp-H (also Cyclopentadien)

nach rechts abnehmende Acidität

> > >

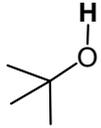
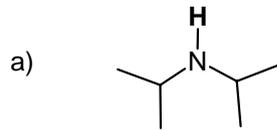


nach rechts abnehmende Acidität

> > >

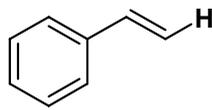
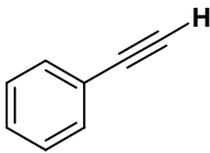
Aufgabe 418:

Kreisen Sie die acidere Verbindung der folgenden Verbindungspaare ein und erläutern Sie ihre Einschätzung (richtige Verbindungsauswahl gibt jeweils einen Punkt, die Begründung zwei).



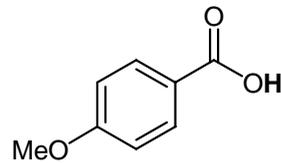
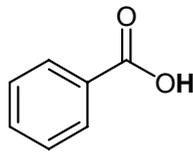
Erläuterung a)

b)



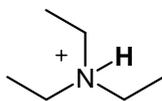
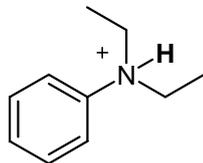
Erläuterung b)

c)



Erläuterung c)

d)



Erläuterung d)

Aufgabe 419:

Ordnen Sie die folgenden Verbindungen nach steigendem pK_a -Wert:

- a) 2-Butin, Ethinylcyclopentan, 3,3-Dimethyl-1-buten
- b) Ethen, Propin, 1-Butanol
- c) Cyclopentadien, Cycloheptatrien, Triethylammoniumchlorid
- d) Benzoesäure, Benzaldehyd, Benzylalkohol (Phenylmethanol)
- e) Ethanal, Methanal (Formaldehyd), Dimethylpropandioat (Dimethylmalonat)

Aufgabe 420:

Was ist der chemische Unterschied zwischen Kaschmirwolle und Baumwolle? Warum zerstört konzentrierte Schwefelsäure Baumwolle?

Aufgabe 421:

Welche Paare bilden zwei Phasen? Unterstreichen Sie in diesen Fällen die schwerere Phase?

Toluol / Dichlormethan

Wasser / Isopropanol

Cyclohexan / verdünnte Salzsäure

Toluol / verdünnte Natronlauge

Olivenöl / Petrolether

Wasser / Octanol

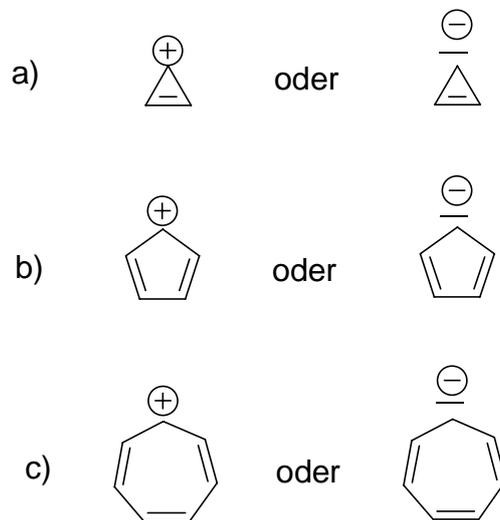
Isopropanol / verdünnte Salzsäure

Chloroform / verdünnte Natronlauge

Diethylether / Petrolether

Aufgabe 422:

In der folgenden Abbildung sehen Sie drei Paare von jeweils einem Carbeniumion und einem Carbanion.

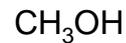
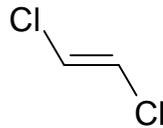
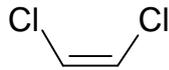


a) Markieren Sie in den Paaren a) bis c) das jeweils stabilere Ion mit einem Kreis.

b) Begründen Sie jeweils nachvollziehbar Ihre Antwort!

Aufgabe 423:

Ordnen Sie folgende Verbindungen nach ihrem Dipolmoment.

**Aufgabe 424:**

Welche Verbindungen sind brennbar?

Toluol

Dichlormethan

Methylmagnesiumchlorid

Butan

Aufgabe 425:

Welche Verbindungen sind brennbar?

Tetrachlormethan

Borsäuretrimethylester

Chloroform

Acetylen

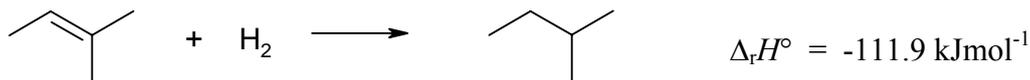
Aufgabe 426:

a) Warum ist 3-Nitrophenol weniger sauer als die anderen beiden isomeren Nitrophenole?

b) Ordnen Sie nach steigender Säurestärke: Phenol, 3,4-Dimethylphenol, 3-Hydroxybenzoesäure, *para*-(Fluormethyl)phenol

Aufgabe 427:

Die Hydrierwärme von 2-Methyl-but-2-en beträgt $-111.9 \text{ kJmol}^{-1}$



Ermitteln Sie daraus die Standardbildungsenthalpie des 2-Methyl-but-2-ens ($\Delta_f H^\circ$), wenn $\Delta_f H^\circ$ (2-Methylbutan) = $-153.7 \text{ kJmol}^{-1}$ gegeben ist, und geben Sie den Rechenweg an! Alle Angaben beziehen sich auf die Gasphase. (2 P)

Aufgabe 428:

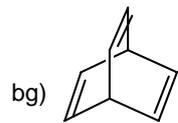
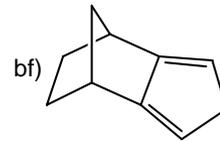
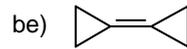
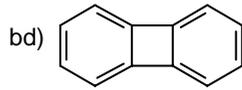
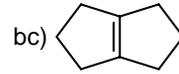
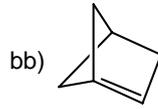
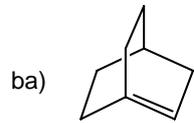
Zeigen Sie die Formel von Benzoesäure und die Ihnen bekannten Derivate (Formel und Name) und ordnen Sie diese nach steigender Carbonylaktivität!

Aufgabe 429:

1-Methylcyclohexen ist thermodynamisch stabiler als Methylencyclohexan. Methylencyclopropan ist stabiler als 1-Methylcyclopropan. Wie kann man diese Aussagen überprüfen? Worin liegt der Grund für die Abstufung der Stabilitäten? Antworten Sie in maximal 3 Sätzen!

Aufgabe 430:

- a) Was besagt die Bredt'sche Regel und wie ist sie zu erklären?
b) Welche der folgenden Verbindungen verstoßen gegen die Bredt'sche Regel?
c) Wann können "Anti-Bredt-Olefine" stabil sein?

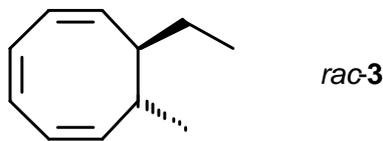


π -Systeme, Diels-Alder-Reaktion, Woodward-Hoffmann-Regeln

Aufgabe 431:

Von welchen Verbindungen kann man ausgehen, um die folgenden Produkte durch electrocyclische Reaktionen herzustellen? Es genügt eine richtige Antwort, auch dann wenn es mehrere Möglichkeiten gibt.

- trans*-5,6-Dimethyl-1,3-cyclohexadien
- cis*-5,6-Dimethyl-1,3-cyclohexadien
- cis,trans*-2,4-Hexadien
- trans,trans*-2,4-Hexadien
- rac-3*

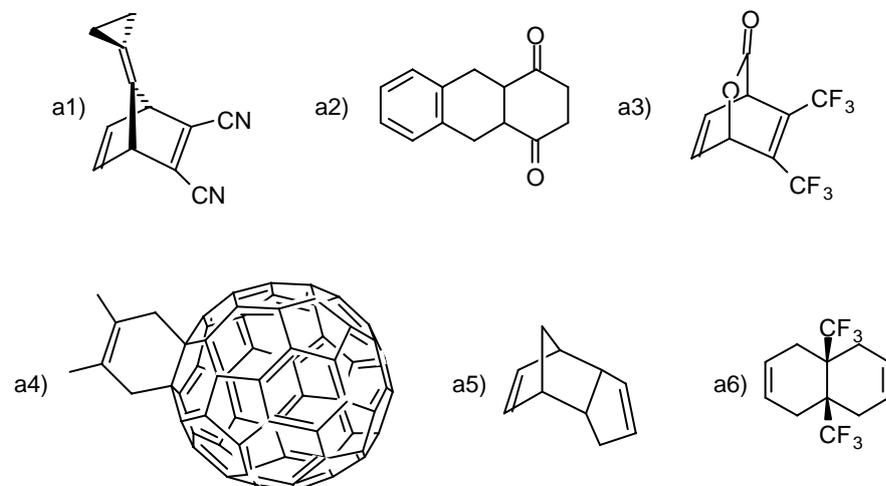


Aufgabe 432:

- Zeichnen Sie die MO-Schemata (Energieniveaudiagramme, keine Orbitalkeulen) des Benzols und des 1,3,5,7-Cyclooctatetraen-Dianions. Ist letzteres aromatisch?
- Wie kann man das 1,3,5,7-Cyclooctatetraen-Dianion aus 1,3,5,7-Cyclooctatetraen herstellen?
- Wie kann man 1,3,5,7-Cyclooctatetraen herstellen? Antworten Sie mit *einer* Reaktionsgleichung!
- Auf welche zwei Weisen kann man das Cyclopentadienyl-Anion herstellen? Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen!

Aufgabe 433:

- Von welchen Verbindungen muß man ausgehen, um durch Diels-Alder-Cycloadditionen die folgenden Produkte zu erhalten?



- Verbindung a3) ist eine Vorstufe zur Herstellung von *ortho*-Bis(trifluormethyl)benzol. Was muß man mit a3) tun, um diese Verbindung zu erhalten?

Aufgabe 434:

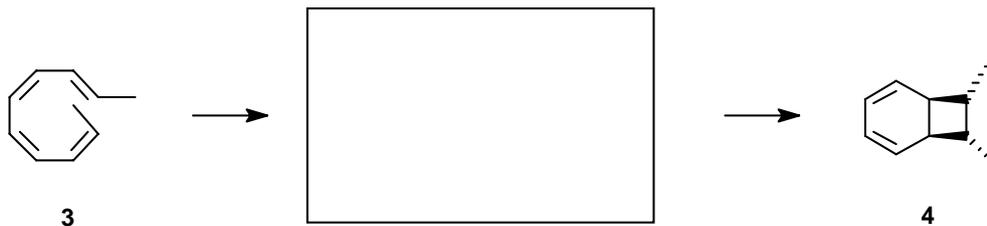
Wovon kann man ausgehen, um in electrocyclischen Reaktionen zu den folgenden Produkten zu gelangen:

- cis*-5,6-Dimethyl-1,3-cyclohexadien
- trans*-5,6-Dimethyl-1,3-cyclohexadien
- trans,trans*-2,4-Hexadien
- cis,trans*-2,4-Hexadien

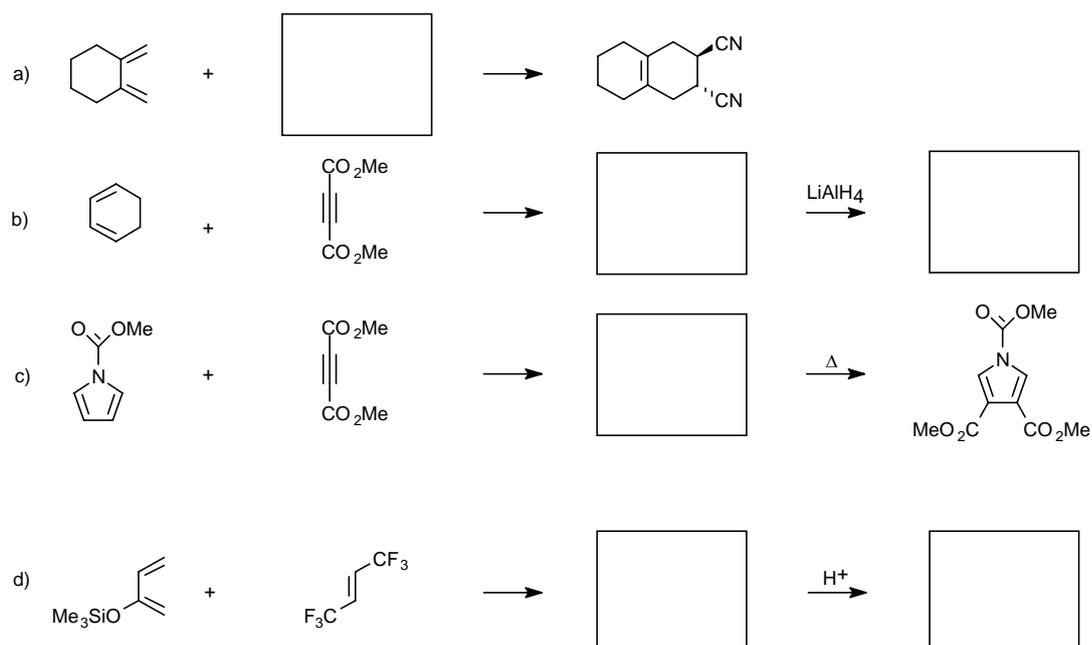
Aufgabe 435:

cis,cis,cis,trans-2,4,6,8-decatetraen (**3**) reagiert in zwei aufeinander folgenden electrocyclischen Reaktionen zum Bicyclus **4**.

- Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der relativen Konfiguration die Konstitutionsformel des Intermediates.
- Ist die erste der beiden Reaktionen thermisch oder photochemisch erlaubt?
- Handelt es sich bei der ersten der beiden Reaktionen um einen conrotatorischen oder um einen disrotatorischen Ringschluss?
- Ist die zweite der beiden Reaktionen thermisch oder photochemisch erlaubt?
- Handelt es sich bei der zweiten der beiden Reaktionen um einen conrotatorischen oder um einen disrotatorischen Ringschluss?

**Aufgabe 436:**

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen :



Aufgabe 437:

- Wozu reagiert Anthracen unter Erwärmen mit Methylpropenoat?
- Wozu reagiert *para*-Chinon in Ethanol bei 100 °C mit 2 Äquiv. Butadien?
- Man kann aus *cis*-1,2-Diphenylethen (*cis*-Stilben) durch Bestrahlung und nachfolgende Oxidation mit Iod und Luftsauerstoff Phenanthren herstellen. Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformel des Intermediates!
- Wozu reagiert 1,3-Cyclobutadien mit 1,3-Cyclopentadien?
- Wenn man 1,3,5,7-Cyclooctatetraen mit Kalium umsetzt, erhält man das Cyclooctatetraen-Dianion. Zeichnen Sie das MO-Schema dieser Verbindung (Orbitalbesetzungsschema, keine Orbitalkeulen). Ist die Verbindung aromatisch oder nicht? Begründen Sie in maximal zwei Sätzen. Wodurch unterscheidet sich die Molekülstruktur des Dianions von der der Ausgangsverbindung?

Aufgabe 438:

- Zeichnen Sie das MO-Schema des 1,3-Butadiens (Orbitalkeulen und Besetzungsschema)!
- Erklären Sie anhand des Schemas in maximal 3 Sätzen, wieso die Bindungen C1-C2 und C3-C4 länger sind als die C-C-Doppelbindung im Ethen!
- Erklären Sie anhand des Schemas in maximal 3 Sätzen, wieso die Bindung C2-C3 kürzer ist als die Einfachbindung im Ethen!

Aufgabe 439:

- Zeichnen Sie die MO-Schemata des Allyl-Kations, des Allyl-Anions und des Allyl-Radikals (Energieniveaus, Besetzung und „Orbitalkeulen“).
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bromierung von Cyclopenten in Allylstellung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS).
- Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Produktes der S_N2'-Reaktion von 3-Chlor-1-buten mit Diethylamin.
- Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Produktes der Reaktion von 1 Äq. Allylmagnesiumbromid mit Butansäurechlorid.

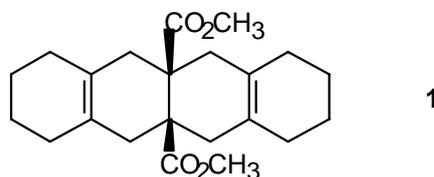
Aufgabe 440:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Produkte der folgenden electrocyclischen Reaktionen und geben Sie an, ob die Reaktion disrotatorisch oder conrotatorisch verläuft:

- Erhitzen von *cis*-3,4-Dimethylcyclobuten
- Erhitzen von *trans*-3,4-Dimethylcyclobuten
- Bestrahlen von *cis,trans*-2,4-Hexadien
- Bestrahlen von *trans,trans*-2,4-Hexadien
- Erhitzen von *trans,cis,trans*-2,4,6-Octatrien
- Erhitzen von *cis,cis,cis*-2,4,6-Octatrien
- Bestrahlen von *trans,cis,trans*-2,4,6-Octatrien

Aufgabe 441:

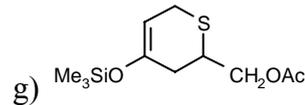
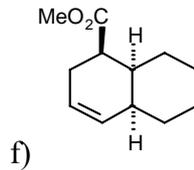
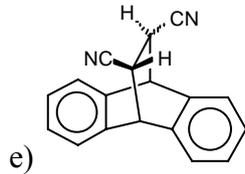
Wie kann man **1** aus einer Verbindung der Summenformel C₈H₁₂ und einer Verbindung der Summenformel C₆H₆O₄ herstellen?



Aufgabe 442:

Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformeln des Diens und des Dienophils, die in einer [4+2]-Cycloaddition zu den folgenden Produkten führen:

- Dimethyl-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarboxylat
- endo*-5-Methoxycarbonylbicyclo[2.2.1]hept-2-en
- Dimethyl-*trans*-4-cyclohexen-1,2-dicarboxylat
- Dimethyl-(*cis*-bicyclo[4.4.0]deca-3,8-dien-1,6-dicarboxylat)



Aufgabe 443:

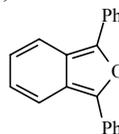
Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformeln der Reaktionsprodukte der folgenden Reaktionen:

- Furan (Oxa-2,4-cyclopentadien) + Dimethylmaleat (*cis*-Dimethylbutendioat)
- Tetraphenylcyclopentadienon + Maleinsäureanhydrid
- trans,trans*-3,5-Octadien + 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutin
- 5,6-Dibutyl-3*E*,5*Z*,7*E*-decatrien, Δ
- 5,6-Dibutyl-3*E*,5*Z*,7*E*-decatrien, *hv*
- 5,6-Dibutyl-3*E*,5*Z*,7*Z*-decatrien, Δ
- 5,6-Dibutyl-3*E*,5*Z*,7*Z*-decatrien, *hv*
- Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, *hv*
- trans*-Dimethylbutendioat (Dimethylfumarat), *hv*

Aufgabe 444:

Die Diels-Alder-Reaktion wird gelegentlich genutzt, um gespannte und damit besonders reaktive Moleküle „abzufangen“. Daneben gibt es sogenannte „Hetero-Diels-Alder-Reaktionen“, bei denen an bestimmten Positionen Heteroatome eingebaut sind, die Reaktionsweise jedoch der [4+2]-Cycloaddition entspricht. Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen:

- Cyclopentadien + Cyclopropen
- Cyclooctin + Diphenylisobenzofuran (3)

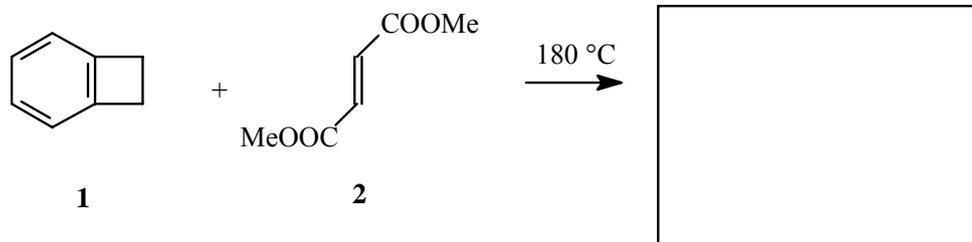


3

- Propenal + Methoxyethen (200 °C)
- Saure Hydrolyse des Produktes aus c)
- Vinyltriphenylphosphoniumbromid + 2,3-Dimethylbutadien
- Umsetzung des Produktes aus e) mit 1. Butyllithium, 2. Methanal

Aufgabe 445:

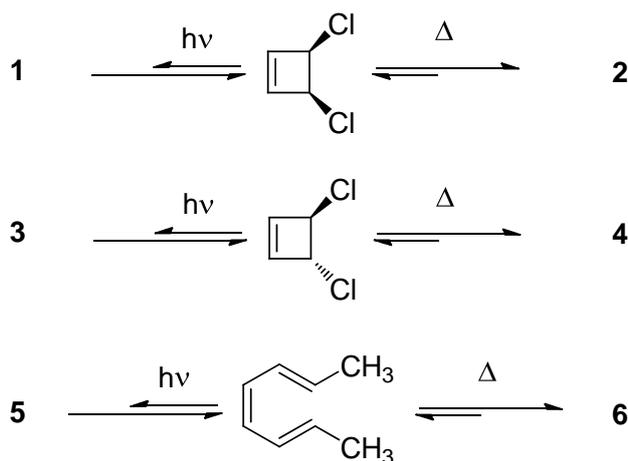
- a) Die Thermolyse von *cis*-3,4-Dimethylcyclobuten ergibt *cis,trans*-2,4-Hexadien. Handelt es sich dabei um eine conrotatorische oder um eine disrotatorische Ringöffnung?
- b) Was erhält man bei der Thermolyse von *trans*-3,4-Dimethylcyclobuten?
- c) Was erhält man bei der Umsetzung von Benzocyclobuten (**1**) mit Dimethylfumarat bei 180 °C?

**Aufgabe 446:**

- a) Zeichnen Sie die Struktur des 1,2-Propadiens (Allens) so, daß die räumliche Anordnung der Wasserstoffatome zu erkennen ist. Wie ist die Hybridisierung der Kohlenstoffatome?
- b) Zeichnen Sie die π -Molekülorbitale des Allens.
- c) Worin liegt der prinzipielle Unterschied zwischen dem π -System des Allens und dem π -System des 1,3-Butadiens?
- d) 2,3-Pentadien ist chiral. Warum?

Aufgabe 447:

Zeichnen Sie die Produkte **1-6** (die Angabe der Konfiguration ist erforderlich) und erklären Sie (mit einer Skizze und Stichworten) die Stereochemie von **5** und **6** in dem photochemischen und thermischen Ringschluss mittels einer Analyse der Grenzorbitale von *trans,cis,trans*-2,4,6-Octatrien.



Aufgabe 448:

Das meso-konfigurierte 3,4-Dimethyl-1,5-hexadien wandelt sich beim Erhitzen auf über 200 °C in ein einheitliches Produkt um.

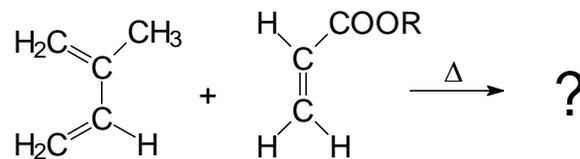
- Welches Produkt entsteht? Wie ist seine Konfiguration?
- Wie lautet der Name der Reaktion?

Aufgabe 449:

Zeichnen Sie die zwei wichtigsten mesomeren Grenzstrukturen des Methaniminium-Kations (H_2CNH_2^+). Drücken Sie die Mesomeriebeziehung durch Verwendung des passenden Pfeilsymbols aus.

Aufgabe 450:

Welche(s) Produkt(e) erwarten Sie bei folgender Umsetzung:



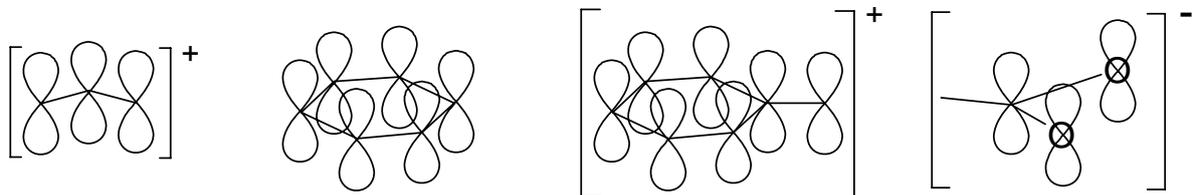
Wie heißt diese Reaktion, wie verläuft sie, und was sollte man bei ihr beachten?

Aufgabe 451:

- Wieviele unterschiedliche Signale zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Diels-Alder-Cycloadduktes von 1,3-Cyclohexadien und Maleinsäureanhydrid?
- Wie viele unterschiedliche Signale zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum des Diels-Alder-Adduktes aus 1,3-Cyclohexadien und Maleinsäureanhydrid?

Aufgabe 452:

Kennzeichnen Sie die folgenden π -Systeme mit ihrem Namen und schreiben Sie jeweils zwei mesomere Grenzstrukturen darunter.

**Aufgabe 453:**

Nutzen Sie das Konzept der Mesomerie, um folgende Befunde zu erklären:

- Bei der Addition von HBr an 1,3-Hexadien entstehen verschiedene Produkte?
- Benzylbromid ist tränenreizend.

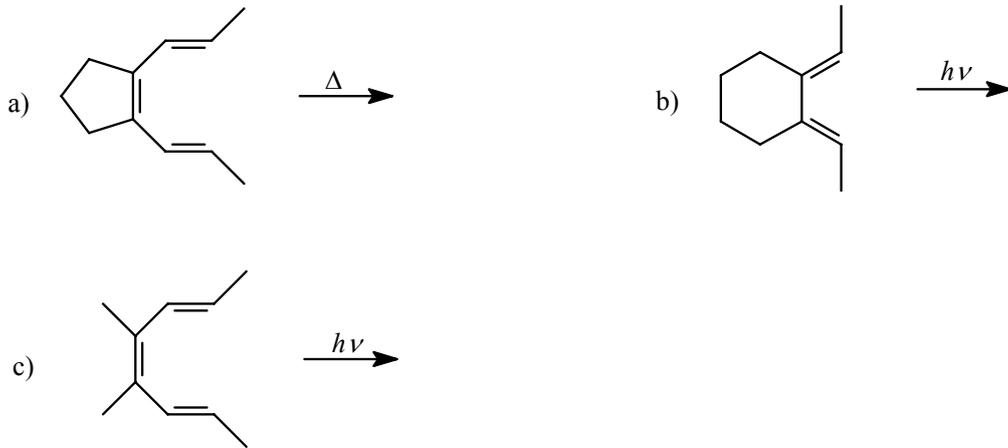
Aufgabe 454:

Nutzen Sie das Konzept der Mesomerie, um folgende Befunde zu erklären:

- Warum haben besitzen Cyclohexanol und Phenol verschiedene Acidität?
- Allylbromid hydrolysiert leichter als Propylbromid.

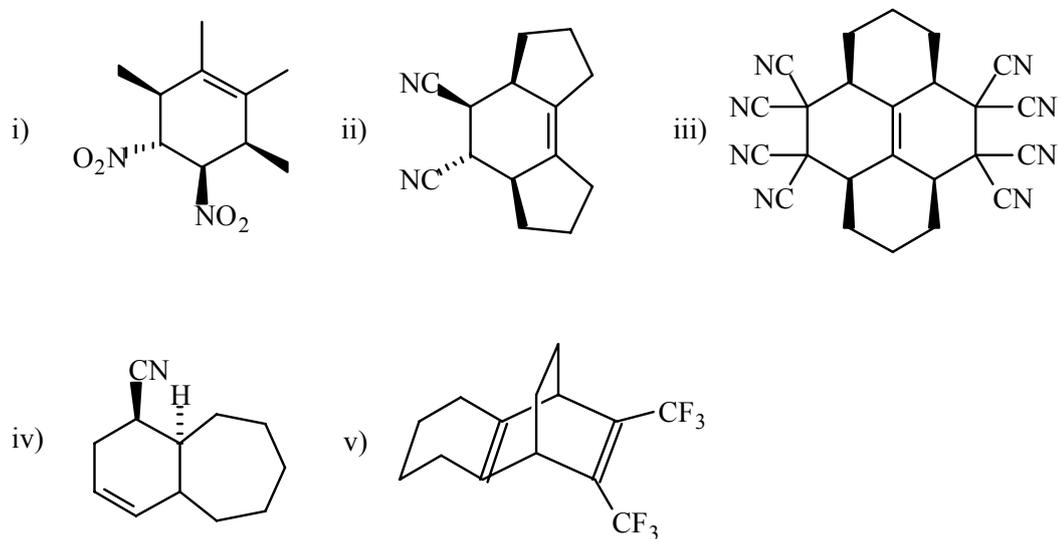
Aufgabe 455:

Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der relativen Konfiguration die Konstitutionsformeln der folgenden konzertierten Ringschlußreaktionen:

**Aufgabe 456:**

a) Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformel des Produktes der erschöpfenden Umsetzung von Methylpropinoat mit einem Überschuß Cyclopentadien!

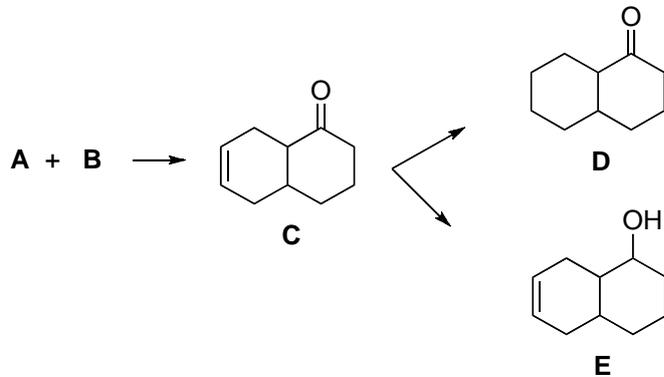
b) Von welchen Edukten muß man ausgehen, um mit Hilfe einer Diels-Alder-Reaktion zu den folgenden Produkten zu gelangen?



Aufgabe 457:

(a) Geben Sie die benötigten Ausgangsverbindungen **A** und **B** für die Synthese von **C** mittels einer Diels-Alder Reaktion an.

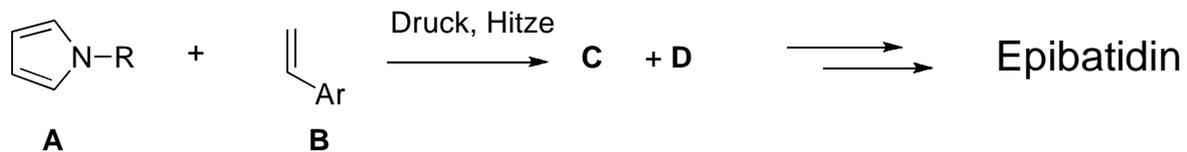
(b) Erklären Sie mittels einer HOMO/LUMO Analyse, warum die Reaktion unter thermischen Bedingungen konzertiert ablaufen kann.



(c) Geben Sie geeignete Reagenzien an, um die Transformation von **C** nach **D**, bzw. **C** nach **E** zu bewirken. Erklären Sie die unterschiedliche Reaktivität der von Ihnen gewählten Reagenzien mit der C=C bzw. C=O Doppelbindung.

Aufgabe 458:

Ein alternativer Weg zu Epibatidin (siehe ersten Syntheseweg unter Aufgaben zur nukleophilen Substitution) startet mit der Diels-Alder-Reaktion zwischen Pyrrol **A** und dem Alken **B**.



(a) Begründen Sie mit einer HOMO/LUMO Betrachtung, warum diese Reaktion grundsätzlich ablaufen kann.

(b) Bei der Reaktion können die zwei stereoisomeren Produkte **C** und **D** erhalten werden. Zeichnen Sie deren Struktur.

(c) Warum erfordert die Reaktion zwischen **A** und **B** viel drastischere Bedingungen (hohe Temperaturen und Druck) als die analoge Reaktion zwischen Cyclopentadien und **B** (läuft schon bei 0°C ab).

(d) Warum begünstigt Druck die Reaktion

Aufgabe 459:

Formulieren Sie die Diels-Alder-Reaktion bei der Umsetzung von Cyclopent-2-en-1-on mit Buta-1,3-dien. Beachten Sie die Stereochemie des Produkts!

Aufgabe 460:

Welche Verbindung entsteht bei der Umsetzung von 1,3-Cyclohexadien mit Maleinsäurediethylester bei niedriger Temperatur bevorzugt? Begründung?

Aufgabe 461:

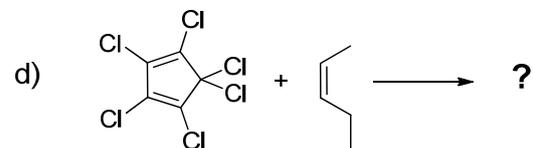
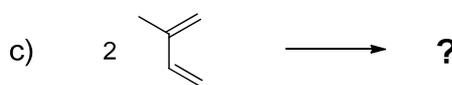
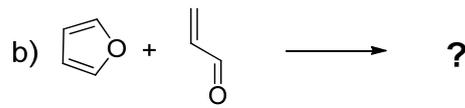
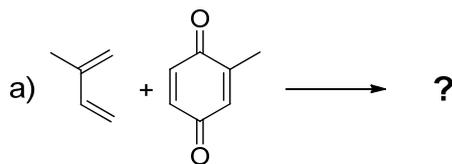
Cyclopentadien wird mit Fumarsäuredimethylester (Ester der trans-konfigurierten Ethendicarbonsäure) umgesetzt. Zeichnen Sie die Strukturformel eines Enantiomers des Produktes und benennen Sie die Verbindung.

Aufgabe 462:

Für eine beliebige Diels-Alder-Reaktion, bei der drei stereogene Zentren entstehen, ist ein Enantiomer des bevorzugten Diastereoisomers zu zeichnen. Erläutern Sie die Gründe für die Diastereoselektivität und geben Sie den systematischen Namen des gezeichneten Enantiomers unter Berücksichtigung der Stereochemie an.

Aufgabe 463:

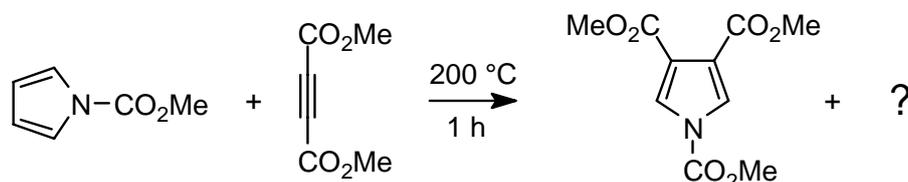
1. Zeichnen Sie die Produkt-Gemische, die bei den folgenden [4+2]-Cycloadditionen zu erwarten sind (nur eines der Enantiomere zeichnen, und bei Dienophile mit mehr als einer Doppelbindung nur die reaktivere berücksichtigen!) (12 P);
2. Eine der vier Cycloadditionen ist ein Beispiel für eine inverse Diels-Alder Reaktion: welche? Begründen Sie Ihre Antwort mit einer Skizze, die den Unterschied zwischen den Wechselwirkungen der Grenzorbitale im Übergangszustand für die inverse Diels-Alder Reaktion und eine der anderen normalen Diels-Alder Reaktionen (wählen Sie eine als Beispiel) eindeutig zeigt.

**Aufgabe 464:**

- a) Zeichnen Sie den Übergangszustand der Esterpyrolyse am Beispiel von Ethylpropanoat!
- b) Zeichnen Sie den Übergangszustand der McLafferty-Umlagerung am Beispiel des 2-Pentanons!
- c) Zeichnen Sie den Übergangszustand der Cope-Eliminierung am Beispiel des *N,N*-Dimethylethanamin-*N*-Oxids!
- d) Zeichnen Sie den Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid unter Berücksichtigung der Stereochemie der Reaktion.
- e) Was haben die Übergangszustände a) - d) gemeinsam?

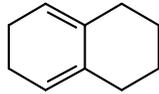
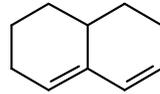
Aufgabe 465:

Erklären Sie die folgende Reaktion in zwei Sätzen und nennen Sie das weitere gebildete Produkt:

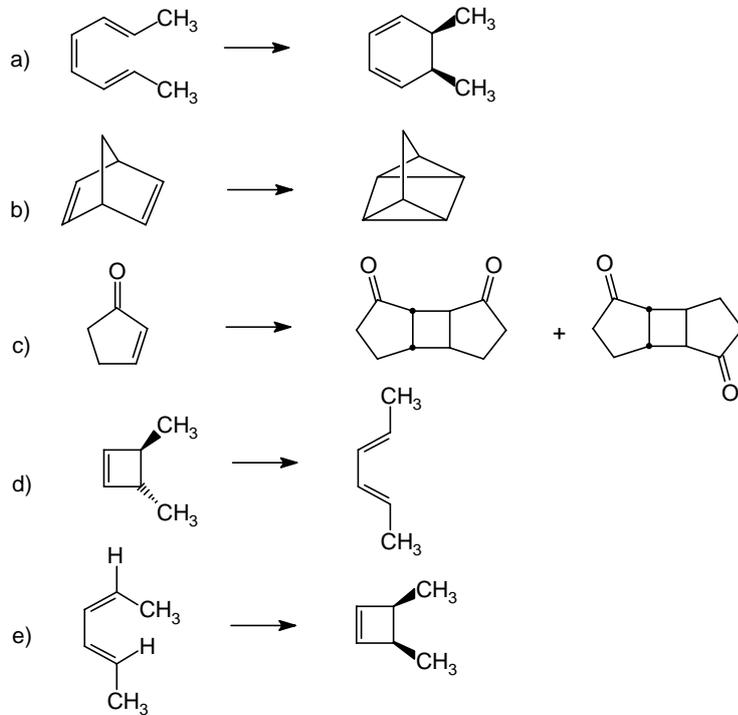


Aufgabe 466:

2 ist ein gutes Dien für Diels-Alder-Reaktionen, sein Isomeres **3** reagiert dagegen nicht in Diels-Alder-Reaktionen. Begründen Sie in einem Satz! Wozu reagiert **2** mit a) Maleinsäureanhydrid, b) Dimethylfumarat, c) Dimethylmaleat, d) Dimethylbutindioat? Welche der erhaltenen Cycloaddukte sind chiral?

**2****3****Aufgabe 467:**

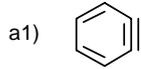
Nennen Sie für jede der folgenden Reaktionen die Anzahl der am Übergangszustand beteiligten π -Elektronen und entscheiden Sie, ob die Reaktion thermisch oder photochemisch funktioniert:



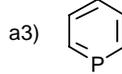
Aromaten

Aufgabe 468:

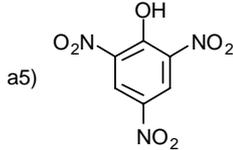
a) Entscheiden Sie für jede der folgenden Verbindungen, ob sie aromatisch ist oder nicht und begründen Sie jeweils in einem Satz:



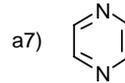
a2) Dewar-Benzol



a4) Trichlorcyclopropenyliumtetrachloroalumir



a6) Borabenzol



a8) 6,6-Dimethylfulven



a10) 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-cyclooctatetraen

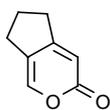
- b) Nennen Sie mindestens zwei Methoden, mittels derer man experimentell klären kann, ob eine bestimmte Verbindung aromatisch ist.
- c) Zeichnen Sie die Formeln von Pyrrol, Furan und Thiophen. Sind diese elektronenreicher oder elektronenärmer als Benzol? Wird eine nucleophile aromatische Substitution an diesen schneller oder langsamer verlaufen als mit Benzol?
- d) Die Reaktion von *N*-Acetylpyrrol mit Dimethylbutindioat ergibt ein Produkt, das bei starkem Erhitzen unter Bildung von *N*-Acetyl-3,4-di(methoxycarbonyl)pyrrol eine aus vier Atomen bestehende Verbindung abspaltet. Beschreiben Sie den Verlauf der Reaktion mit entsprechenden Reaktionsgleichungen. Hat die Anwesenheit der *N*-Acetyl-Gruppe für die Reaktion eine Bedeutung? Antworten Sie in maximal 2 Sätzen.

Aufgabe 469: Zeichnen Sie die MO-Schemata (Energieniveauschemata) der folgenden Verbindungen und begründen Sie jeweils, warum die Verbindung aromatisch oder nicht aromatisch ist.:

- Benzol
- Cyclopropenyl-Anion
- Cyclononatetraenyl-Anion
- Cyclooctatetraen-Dikation
- Cyclooctatetraen-Dianion
- Cyclobutadien

Aufgabe 470:

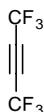
Manche Aromaten sind durch Substitutionsreaktionen kaum herstellbar. In solchen Fällen muss das aromatische System selbst aus geeigneten Bausteinen aufgebaut werden. Ihnen stehen dazu die Verbindungen 1-8 zur Verfügung.



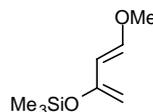
1



2



3



4



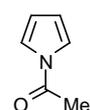
5



6



7

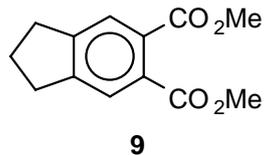


8

Aufgabe 471:

Beschreiben Sie Reaktionsfolgen, die unter Verwendung einiger (nicht notwendigerweise aller) gegebenen Verbindungen 1-8 die Herstellung der folgenden Aromaten ermöglichen:

- 1,2-Dimethyl-4,5-bis(trifluormethyl)benzol
- 3,4-Bis(trifluormethyl)phenol
- 2-Methylpyridin
- N*-Acetyl-3,4-di(methoxycarbonyl)pyrrol
- 9**

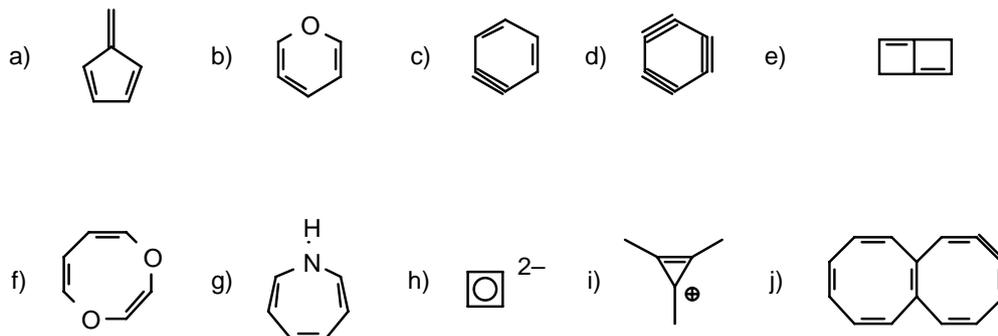


Aufgabe 472:

- Wie kann man aus Benzol Anilin herstellen? Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen.
- Die elektrophile Nitrierung von Anilin in der *ortho*- und *para*-Position ist wegen der unter den sauren Reaktionsbedingungen stattfindenden Quarternisierung des Stickstoffatoms schwierig. Wie kann man sie bewerkstelligen? Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen!
- Beschreiben Sie durch Reaktionsgleichungen die Synthese von 1,2-Dinitrobenzol aus Anilin.

Aufgabe 473:

- Entscheiden Sie für jede der folgenden Verbindungen, ob sie aromatisch ist oder nicht. Begründen Sie jeweils in einem Satz.



- Zeichnen Sie die MO-Schemata (Energieniveaudiagramme, keine Orbitalkeulen) des Cyclobutadien-Dianions und des Cyclopentadienyl-Anions.

Aufgabe 474:

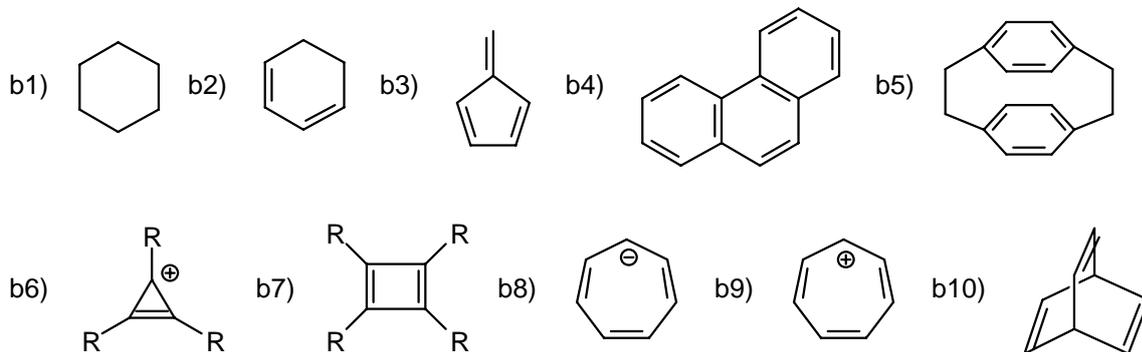
- Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit eine Verbindung aromatisch ist?
- Nennen Sie drei Möglichkeiten, um experimentell zu klären, ob eine Verbindung aromatisch ist.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von Chlorbenzol mit Natriumamid in Ammoniak zum Anilin.
- Beschreiben Sie mittels Reaktionsgleichungen eine Synthese des Anilins aus Benzol.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung des Phenyldiazonium-Ions aus Anilin und salpetriger Säure.

Aufgabe 475:

- Wie kann man aus Cyclopentadien das Cyclopentadienyl-Anion erzeugen?
- Wie kann man aus Cycloheptatrien das Cycloheptatrienyl-Kation erzeugen?
- Wie kann man aus 1,3,5,7-Cyclooctatetraen das Cyclooctatetraenyl-Dianion erzeugen?
- Zeichnen Sie für die in a)-c) erzeugten Ionen die MO-Schemata und entscheiden Sie, ob die Ionen aromatisch sind.

Aufgabe 476:

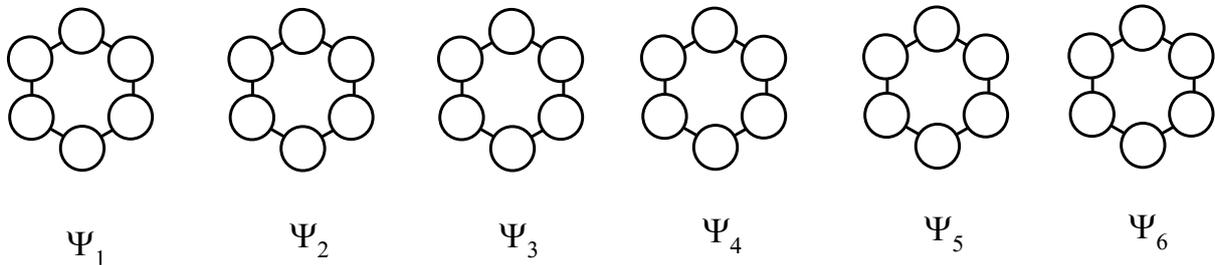
- Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit eine Verbindung als aromatisch bezeichnet wird?
- Entscheiden Sie, ob die folgenden Verbindungen aromatisch sind oder nicht (R = Alkyl).



Aufgabe 477:

a) Erklären Sie die Hückel-Regel.

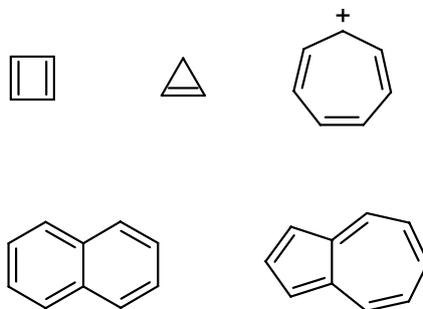
b) Zeichnen Sie alle 6 bindenden und virtuellen π -Orbitale des Benzols.



Zeichnen Sie ein Schema, aus dem die relative Energie dieser Orbitale hervorgeht. Zeigen Sie in diesem Schema, welche Orbitale im Benzol besetzt sind.

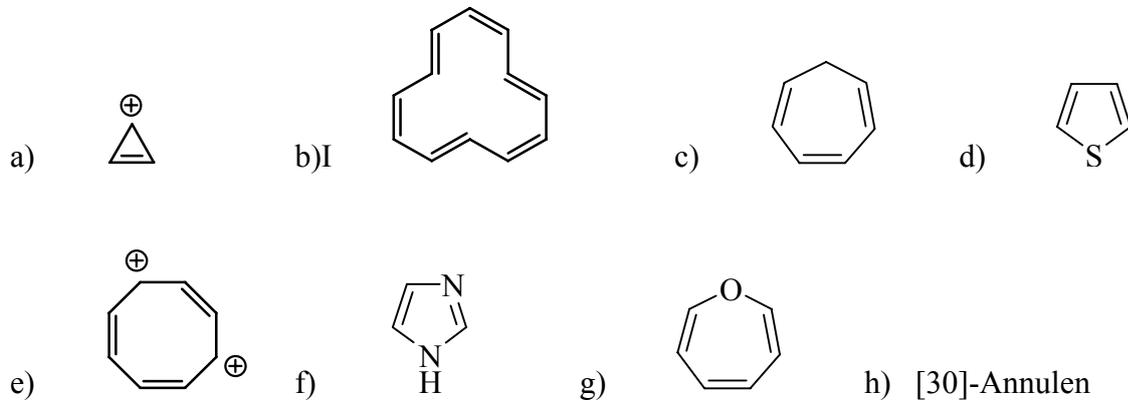


c) Welche der unten aufgeführten Verbindungen sind aromatisch, welche antiaromatisch und welche nichtaromatisch. Schreiben Sie für diese Verbindungen jeweils eine weitere Resonanzformel. Diskutieren Sie an zwei ausgewählten Beispielen die Begriffe „Mesomerie“ und „Tautomerie“



Aufgabe 478:

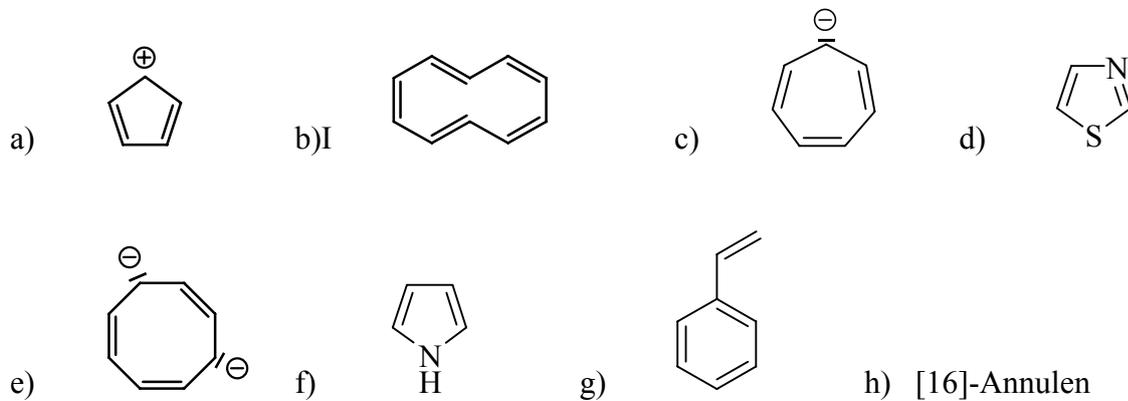
Sind die unten gezeigten bzw. genannten Verbindungen Aromaten im Hückel'schen Sinn? Schreiben Sie nur „ja“ oder „nein“ unter die Strukturen. (8 Punkte)



Achtung: Für jede falsche Antwort wird ein Punkt abgezogen.

Aufgabe 479:

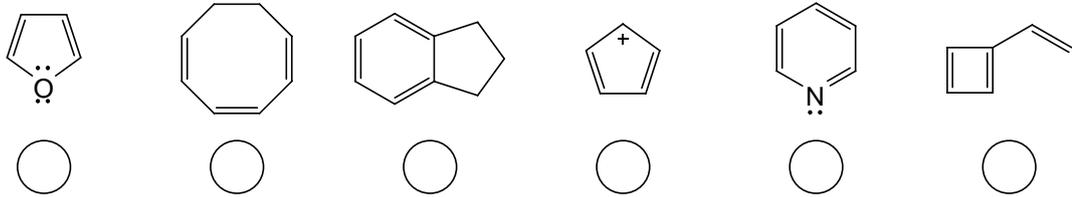
Sind die unten gezeigten bzw. genannten Verbindungen (unter der Annahme einer planaren Geometrie) Aromaten im Hückel'schen Sinn? Schreiben Sie nur „ja“ oder „nein“ unter die Strukturen.



Achtung: Für jede falsche Antwort wird ein Punkt abgezogen.

Aufgabe 482:

Welche der folgenden Verbindungen sind aromatisch? Ja mit „X“; Nein mit „-“ markieren. Bitte geben Sie bei den heterolytischen Verbindungen auch die Trivialnamen an!

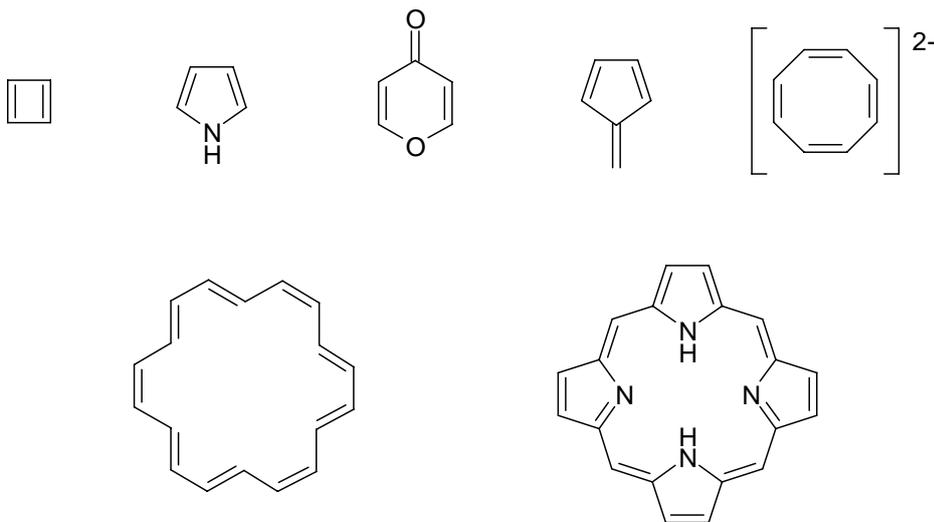


.....

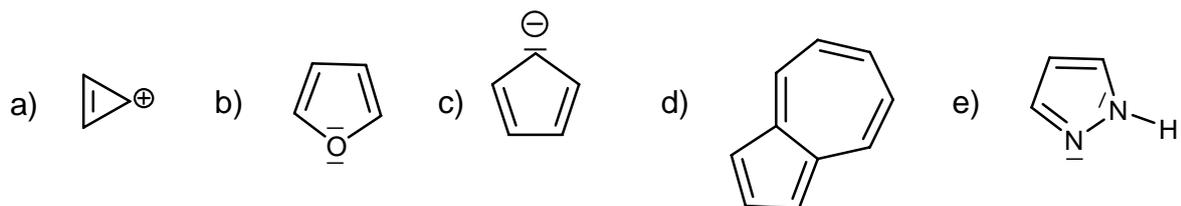
.....

Aufgabe 483:

Welche der folgenden Verbindungen sind aromatisch (bitte einrahmen)?

**Aufgabe 484:**

Welche der folgenden Verbindungen bzw. Ionen sind aromatisch und welche antiaromatisch? Begründen Sie!

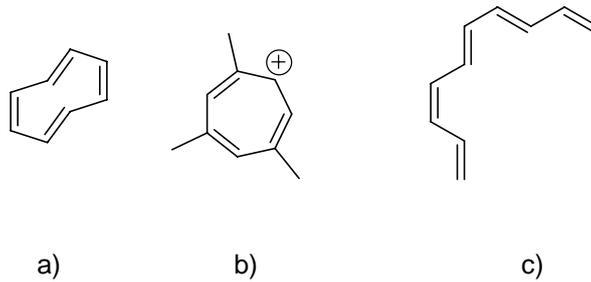


Aufgabe 485:

Nach welchen Mechanismen können aromatische Substitutionsreaktionen stattfinden?
Diskutieren Sie zwei unterschiedliche Mechanismen anhand eines selbst gewählten Beispiels!

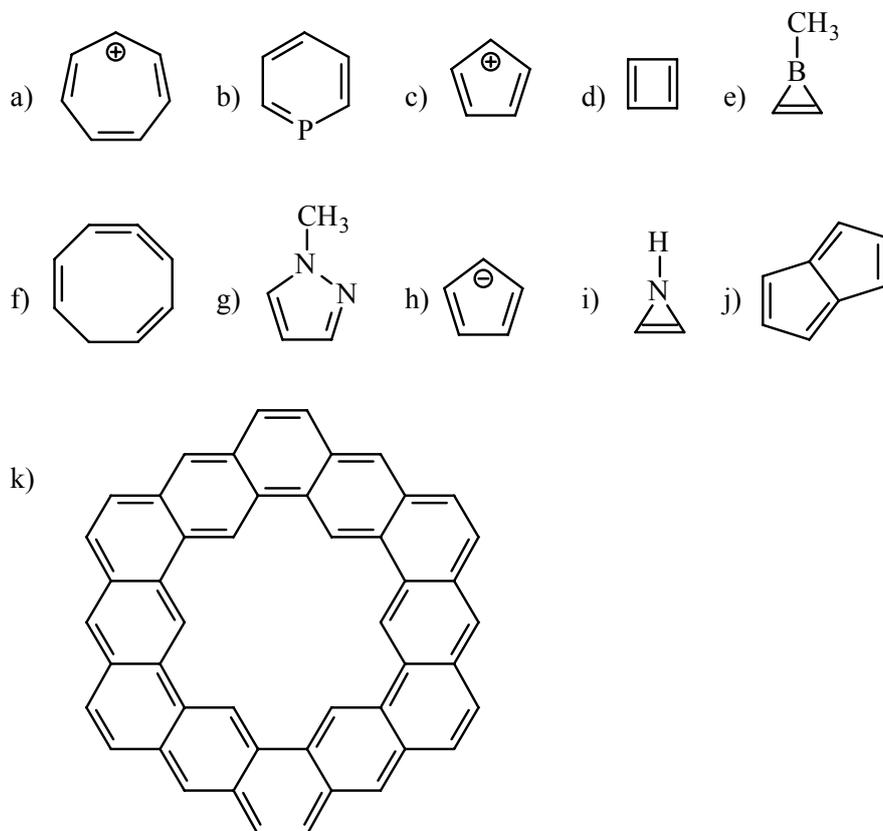
Aufgabe 486:

- Wann spricht man davon, daß eine organische Verbindung "aromatisch" ist? Nennen Sie die wesentlichen Kriterien und das Stichwort, unter dem die Regel bekannt ist.
- Entscheiden Sie, welche der folgenden Verbindungen aromatisch ist (sind). Begründen Sie Ihre Antwort jeweils.
- Schreiben Sie zwei mesomere Grenzformeln zu Struktur b) auf!



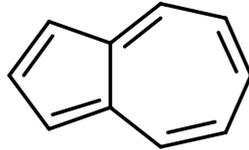
Aufgabe 487:

Kennzeichnen Sie eindeutig, ob die folgenden Verbindungen aromatisch sind, oder nicht.



Aufgabe 488:

- 1,3-Cyclopentadien weist mit einem pK_a von 16 eine ungewöhnlich starke C,H-Acidität auf. Erklären Sie in einem Satz!
- Wie kann man aus 1,3,5-Cycloheptatrien das Cycloheptatrienyl-Kation (Tropylium-Kation) herstellen?
- Wie kann man das Cyclooctatetraen-Dianion herstellen?
- Erklären Sie in maximal zwei Sätzen die besondere Stabilität des Azulens **5**!



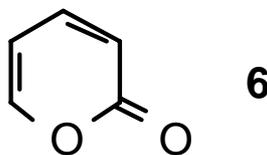
5

- Warum sind Cyclopentadienone und seine Derivate nur wenig stabil und reagieren leicht in [4+2]-Cycloadditionen? Antworten Sie in maximal zwei Sätzen!
- Warum sind Cyclohexadienone und viele ihrer Derivate nur wenig stabil? Erklären Sie in einem Satz und zeichnen Sie die Konstitutionsformel eines stabilen Cyclohexadienon-Derivates!

Elektrophile Substitution an Aromaten

Aufgabe 489:

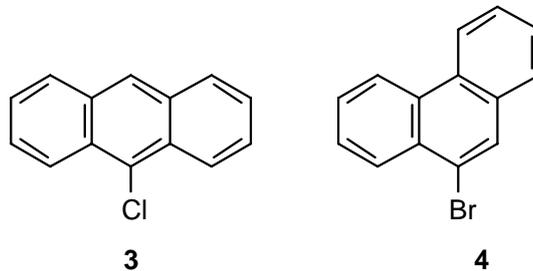
- Die elektrophile aromatische Substitution an Anilin verläuft erwartungsgemäß *ortho*-/*para*-dirigierend. Wenn man die Reaktion jedoch unter sauren Reaktionsbedingungen durchführt, tritt eine deutliche Verlangsamung der Reaktion unter nennenswerter Bildung des *meta*-Produktes ein. Erklären Sie in maximal 2 Sätzen!
- N*-Phenylethanamid (Acetanilid) wird deutlich langsamer bromiert als Anilin. Begründen Sie in maximal 2 Sätzen!
- Welches Produkt entsteht bei der Mononitrierung von 1,2-Bis(trifluormethyl)benzol?
- Wie kann man 1,2-Bis(trifluormethyl)benzol aus Pyron (**6**) herstellen?

**Aufgabe 490:**

- Beschreiben Sie die Bildung des Elektrophils bei der Reaktion von Benzol mit Cyclohexen zu Cyclohexylbenzol unter Berücksichtigung geeigneter Reaktionsbedingungen!
- Die Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit Brompropan in Gegenwart einer katalytischen Menge Aluminiumtrichlorid ergibt 1-Methylethylbenzol. Erklären Sie in maximal 2 Sätzen!

Aufgabe 491:

Wenn man Anthracen mit Chlor umsetzt und anschließend eine Dehydrochlorierung herbeiführt, erhält man 9-Chloranthracen **3**. Wenn man Phenanthren mit Brom umsetzt und anschließend eine Dehydrobromierung durchführt, erhält man 9-Bromphenanthren **4**. Geben Sie das jeweils durchlaufene Intermediat an!

**Aufgabe 492:**

Zur Durchführung einer Friedel-Crafts-Alkylierung muß man nicht unbedingt von einem Alkylhalogenid ausgehen. Man kann auch Alkohole oder Alkene in Gegenwart einer Lewisäure einsetzen.

- Was erhält man bei der entsprechenden Umsetzung von Benzol mit 2-Butanol in Gegenwart von BF_3 ?
- Was erhält man bei der Umsetzung von Benzol mit Cyclohexen / Säure?
- Worin liegt die grundsätzliche Schwierigkeit, die den präparativen Wert der Friedel-Crafts-Alkylierung begrenzt?
- Was kann man tun, damit man bei der Umsetzung von (4-Chlorbutyl)benzol zu Tetralin in Gegenwart von AlCl_3 diesem Problem aus dem Weg geht?

Aufgabe 493:

Es gibt zwei wichtige Reaktionen mittels derer Aromaten, die keine desaktivierenden Substituenten tragen, um eine Aldehyd-Gruppe erweitert werden können.

- Beschreiben Sie die Gattermann-Koch-Synthese anhand des Reaktionsmechanismus. Was ist das Elektrophil?
- Beschreiben Sie die Vilsmeier-Reaktion (Vilsmeier-Haack-Reaktion, Vilsmeier-Formylierung) anhand des Mechanismus. Was ist die elektrophile Species?

Aufgabe 494:

Eine der wenigen Reaktionen, die die gezielte Einführung von Fluor-Substituenten in ein Benzolderivat ermöglichen, ist die Schiemann-Reaktion, die über ein Benzoldiazonium-tetrafluorborat verläuft. Beschreiben Sie die einzelnen Schritte der Reaktion einschließlich der Bildung des Diazoniumsalzes am Beispiel der Umsetzung von *meta*-Aminotoluol zu *meta*-Fluortoluol. Welche Säure wird man zweckmäßigerweise bei der Diazotierung benutzen?

Aufgabe 495:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution am Beispiel der Chlorierung von Nitrobenzol. Geben Sie alle Intermediate an.
- Geben Sie die Hauptprodukte (*meta* oder *ortho/para*) der folgenden elektrophilen Substitutionen an: b1) Nitrierung von Anisol; b2) Nitrierung von Acetophenon; b3) Chlorierung von Brombenzol; b4) Sulfonierung von Nitrobenzol.

Aufgabe 496:

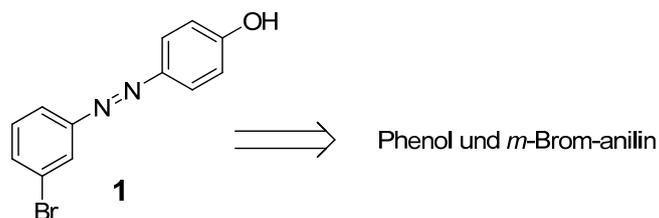
- Beschreiben Sie den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution am Beispiel der Nitrierung von Benzol. Beschreiben Sie auch die Erzeugung des Elektrophils.
- Löst man Benzol in D_2SO_4 , verschwindet seine 1H -NMR-Absorption bei $\delta = 7.27$. Eine neue Verbindung mit einem Molekulargewicht von 84 g/mol entsteht. Um welche Verbindung handelt es sich?
- Wie kann man aus 1-Chlor-4-phenylbutan Tetralin herstellen?
- Beim Versuch, Benzol mit 1-Chlorbutan in Gegenwart von $AlCl_3$ zu alkylieren, erhielt man nicht nur, wie erwartet, Butylbenzol, sondern als Hauptprodukt (1-Methylpropyl)benzol. Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung des Hauptproduktes.
- Welche organischen Hauptprodukte entstehen bei den folgenden Reaktionen:
 - Benzol + Acetanhydrid / $AlCl_3$
 - Toluol + CO + HCl / $AlCl_3$, CuCl
 - Acetophenon + H_2NNH_2 , H_2O , KOH, $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, \square
 - Benzol + SO_3

Aufgabe 497:

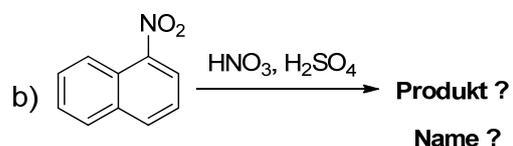
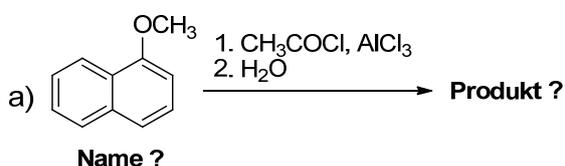
Azofarbstoffe haben eine lange Tradition. Sie werden durch die Azokupplung eines Arendiazoniumsalzes mit einem geeigneten Aromaten hergestellt. a) Beschreiben Sie die einzelnen Schritte der Herstellung von Buttergelb (4-Dimethylaminoazobenzol) aus Anilin. b) Eine Anlage zur Herstellung von *ortho*-Nitroanisol der Hoechst AG wurde am Rosenmontag 1993 von einem Unfall betroffen, der zu intensiven Diskussionen in der Öffentlichkeit geführt hat. Nennen Sie eine Synthese von *ortho*-Nitroanisol, die von *ortho*-Chlornitrobenzol ausgeht. c) Zeichnen Sie die Konstitutionsformel eines aus *ortho*-Nitroanisol erhältlichen Azofarbstoffes.

Aufgabe 498:

- Schlagen Sie eine Synthese der Verbindung **1** vor, ausgehend von Phenol und *m*-Bromanilin, und skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktionsschritte:



- Schlagen Sie eine Synthese von Fluorbenzol (*engl.* Fluorobenzene) vor, ausgehend von Anilin (der Mechanismus ist nicht verlangt) (5 P);
- Zeichnen Sie die Hauptprodukte der folgenden zwei Reaktionen und geben Sie die fehlenden Namen an (6 P):



Aufgabe 499:

Naphthalin soll sulfoniert werden. Geben Sie Reagenz, Produkte und Mechanismus mit mesomeren Grenzformen an. Welches Produkt wird bevorzugt gebildet? Begründen Sie Ihre Entscheidung ausführlich!

Aufgabe 500:

Formulieren Sie den detaillierten Mechanismus der Bromierung von Ethoxybenzol in Gegenwart einer Lewis-Säure. Begründen Sie dabei die Regioselektivität anhand der π -Komplexe.

Aufgabe 501:

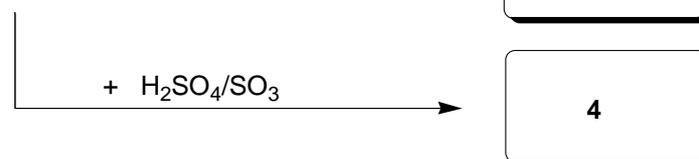
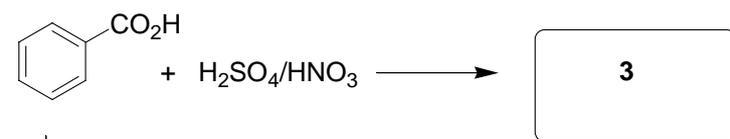
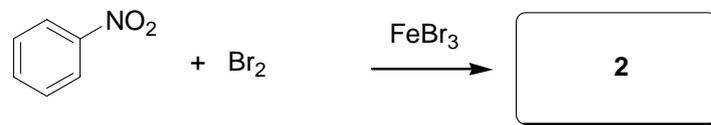
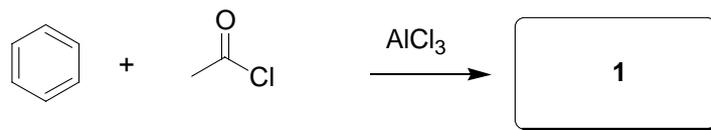
Formulieren Sie den detaillierten Mechanismus der Friedel-Crafts-Acylierung von *N,N*-Dimethylanilin mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid. Begründen Sie die Regioselektivität anhand der π -Komplexe!

Aufgabe 502:

Beschreiben Sie mechanistisch die Synthese eines Azofarbstoffs aus Anilin und Methoxybenzol (Angabe der wesentlichen reaktiven Zwischenstufen).

Aufgabe 503:

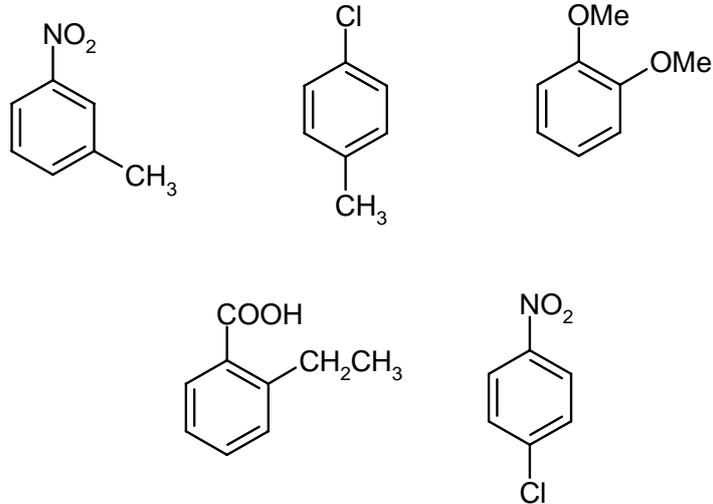
a) Geben Sie die Produkte **1** bis **4** der unten abgebildeten Reaktionen an!



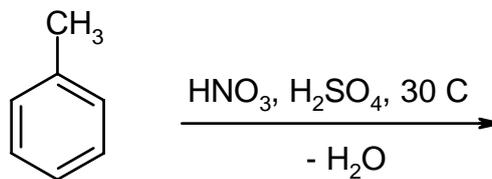
b) Formulieren Sie den Mechanismus der Bildung von Produkt **2** aus Nitrobenzol und Brom in Gegenwart von Eisenbromid.

Aufgabe 504:

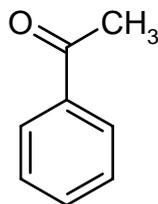
An welchen Positionen (bitte markieren) werden folgende Aromaten bei einer elektrophilen Substitution substituiert? Geben Sie jeweils eine kurze Erklärung!

**Aufgabe 505:**

Welche Produkte entstehen bei folgender Reaktion? Erklären Sie die Verteilung der Isomeren an Hand eines ausführlichen Reaktionsmechanismus.

**Aufgabe 506:**

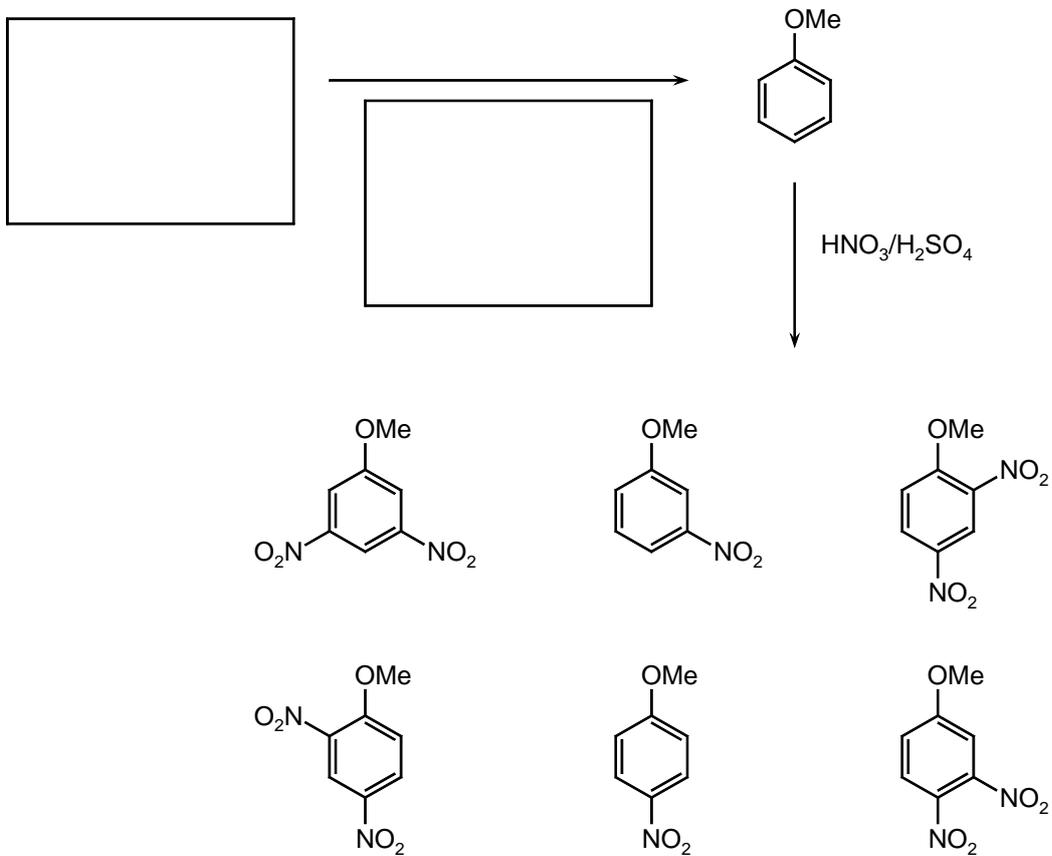
Wie kann man aus Benzol Acetophenon herstellen? Schreiben Sie einen ausführlichen Reaktionsmechanismus! Name der Reaktion?



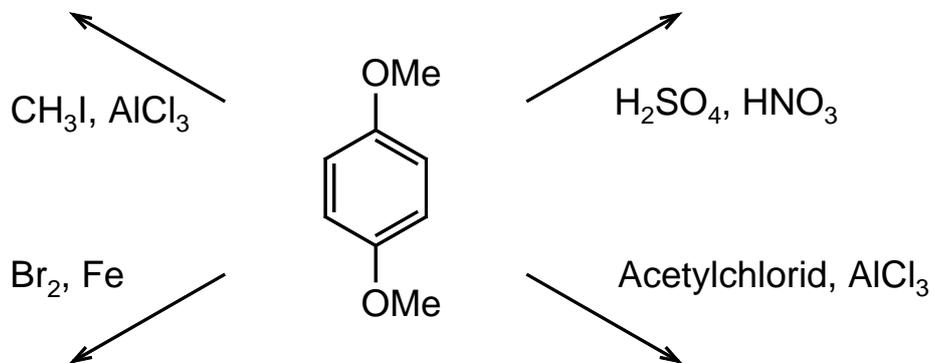
Acetophenon

Aufgabe 507:

Vervollständigen Sie folgende Reaktionsgleichung und markieren Sie die Produkte, die Sie, bei jeweils richtig gewählten Reaktionsbedingungen, in größeren Mengen isolieren können!

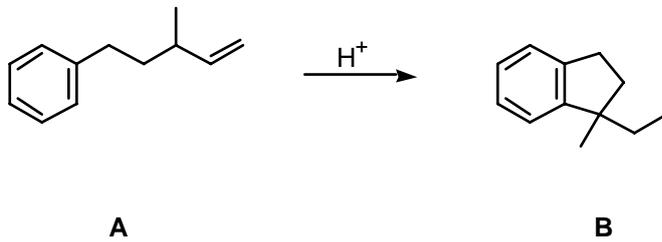
**Aufgabe 508:**

Kompletieren Sie:

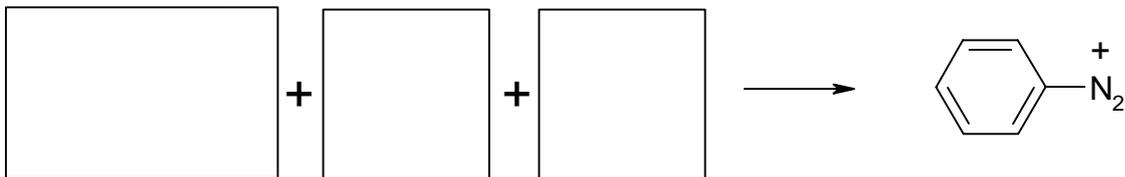


Aufgabe 509:

Geben Sie einen Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von **A** nach **B** an inkl. kurzen Begründungen für die einzelnen Reaktionsschritte:

**Aufgabe 510:**

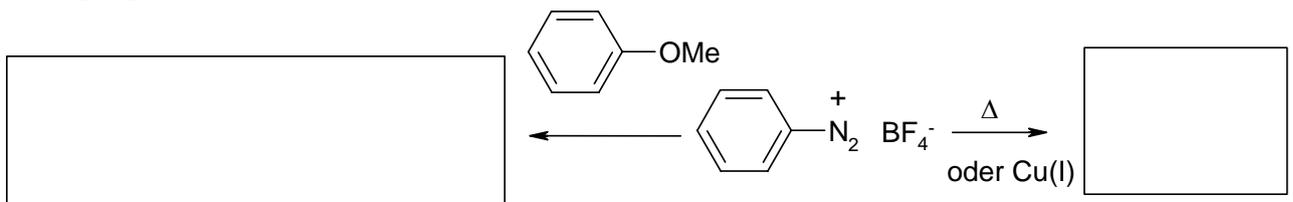
Wie stellt man Aryldiazoniumsalze her?



Schreiben Sie zwei mesomere Grenzstrukturen, die die Stabilität des Diazoniumions erklären.



Wie reagiert Phenyldiazonium-Tetrafluorborat unter den angegebenen Bedingungen?

**Aufgabe 511:**

Wie würden Sie ausgehend von Anisol folgende Verbindungen herstellen ?

- p*-Methoxybenzophenon
- p*-Nitroanisol
- p-n*-Propylanisol
- 2,4-Dinitroanisol



Aufgabe 512:

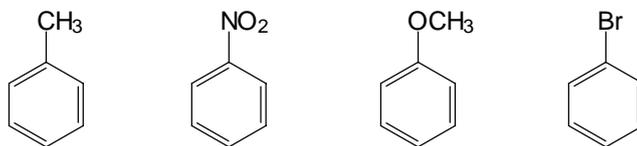
Welche der folgenden Substituenten wirken bei der elektrophilen Aromatensubstitution aktivierend und *ortho* / *para*-dirigierend und welche sind desaktivierend und *metadirigierend*?

-NH ₂	-NO ₂	-CN	-OH
-COOR	-OR	-SO ₃ H	-NR ₂
-CHO	-NR ₃ ⁺	-CH ₃	-CF ₃

Aufgabe 513:

Elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen sind bedeutende Reaktionen in der Organischen Chemie:

a) Ordnen Sie folgende Verbindungen hinsichtlich ihrer Reaktivität im Vergleich zu Benzol und markieren sie die bevorzugte Angriffsposition:



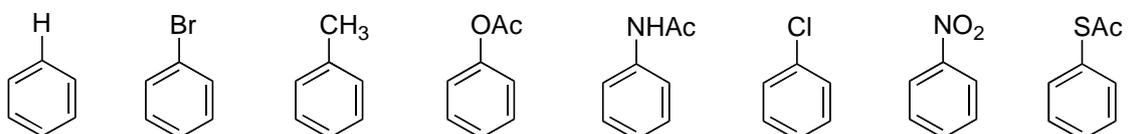
b) Wie kann man aus Benzol „selektiv“ *m*- bzw. *p*-Bromnitrobenzol herstellen?

Aufgabe 514:

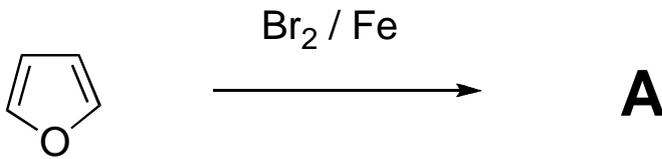
Erklären Sie den Mechanismus der

- elektrophilen und
 - nukleophilen Aromatensubstitution
- anhand eines selbstgewählten typischen Beispiels !

Aufgabe 515: Bitte ordnen Sie unter Angabe einer stichwortartigen Begründung die folgenden Aromaten nach steigender Reaktivität gegenüber einem elektrophilen Angriff.



Aufgabe 516: Formuliere Sie den Mechanismus für die Monobromierung an Furan. Geben Sie die Struktur von **A** an und begründen Sie insbesondere unter regiochemischen Aspekten dessen Bildung.



Aufgabe 517:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Friedel-Crafts-Alkylierung von Anisol (Methoxybenzol) mit 1-Chlorbutan!
- Worin liegt der Nachteil der Friedel-Crafts-Alkylierung, weswegen sie in der präparativen Organischen Chemie kaum angewandt wird?
- Um diesem Nachteil nicht ausgesetzt zu sein, verwendet man stattdessen eine Friedel-Crafts-Acylierung mit nachfolgender Reduktion. Beschreiben Sie den Mechanismus der Friedel-Crafts-Acylierung von Acetophenon mit Butanoylchlorid!

Aufgabe 518:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution am Beispiel der Herstellung von Brombenzol aus Benzol.
- Wie kann man Brombenzol aus Anilin herstellen?
- Wie kann man 1,2-Dibrombenzol aus Benzol herstellen?
- Wie kann man 1,4-Dibrombenzol aus Benzol herstellen?
- Wie kann man 1,3-Dibrombenzol aus Benzol herstellen (Hinweis: Beachten Sie Aufgabe 6b)?

Aufgabe 519:

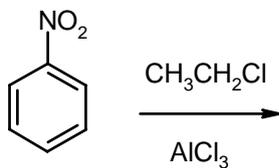
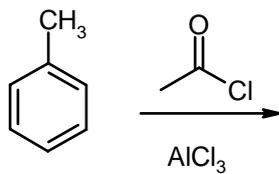
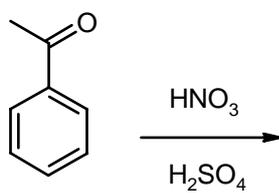
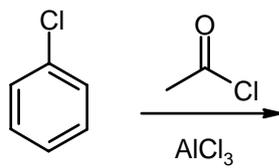
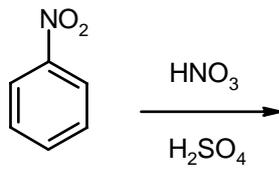
- Beschreiben Sie den Mechanismus der radikalischen Chlorierung von Toluol.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der elektrophilen Chlorierung von Toluol.
- Mit welchem Reagenz kann man eine elektrophile Iodierung durchführen?

Aufgabe 520:

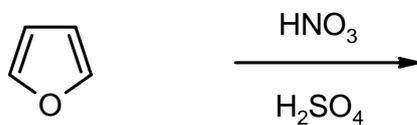
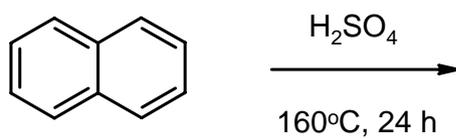
- Das Insektizid DDT (**3**) wurde wegen seiner Persistenz und die dadurch bewirkte Verdünnung der Eierschalen bestimmter Vogelarten verboten. Aufgrund des DDT-Verbotes ist die Zahl der durch die Anopheles-Mücke übertragenen Malaria-Erkrankungen in Ceylon von 17 im Jahr des Verbotes (1963) auf 2.500.000 im Jahr 1968 angestiegen, woraufhin es in Entwicklungsländern weiter produziert wird. Die Synthese von DDT geht von Chlorbenzol und Trichlorethanal (Chloral) aus und führt unter sauren Reaktionsbedingungen zu hohen Ausbeuten zu **3**. Beschreiben Sie den Mechanismus der gesamten Reaktionsfolge.
- Beschreiben Sie die Nachteile der Friedel-Crafts-Alkylierung am Beispiel der Umsetzung von Benzol mit 1-Chlorpropan unter Nennung der unerwünschten Produkte und schlagen Sie eine alternative Synthese von Propylbenzol vor.

Aufgabe 521:

Welche Produkte liefern die folgenden Reaktionen?

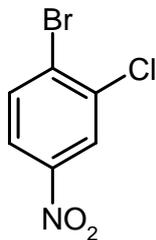
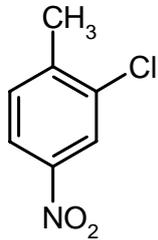
**Aufgabe 522:**

Welche Produkte liefern die folgenden Reaktionen? Geben Sie die Grenzstrukturen der intermediären σ -Komplexe an!

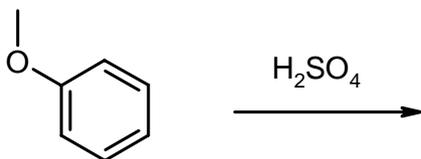


Aufgabe 523:

Geben Sie eine kurze Synthese der beiden Produkte aus Methylbenzen (oben) und Benzen (unten) an!

**Aufgabe 524:**

Welche Produkte liefert die folgende Reaktion? Geben Sie die Grenzstruktur des intermediären σ -Komplexes an!

**Aufgabe 525:**

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Friedel-Crafts Alkanylierung am Beispiel der Umsetzung von Isopropylbenzol mit Acetylchlorid!
- Welche der folgenden Substituenten lenken die Zweitsubstitution nach *ortho*, *para*, welche nach *meta*? b1) Methyl, b2) Hydroxy, b3) Nitro, b4) Amino, b5) Methoxycarbonyl, b6) Diazonium, b7) Methoxy, b8) Trimethylammonium, b9) Iod, b10) 4-Oxocyclohexyl
- Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln aller Valenzisomerer des Benzols (incl. Benzol selbst).

Aufgabe 526:

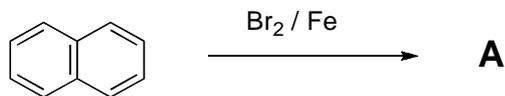
Ketone und Aldehyde können als Alkylierungsreagenzien in der Friedel-Crafts-Reaktion in einigen Fällen verwendet werden. Geben Sie das Produkt **A** der folgenden Reaktion an und skizzieren Sie einen detaillierten Mechanismus.



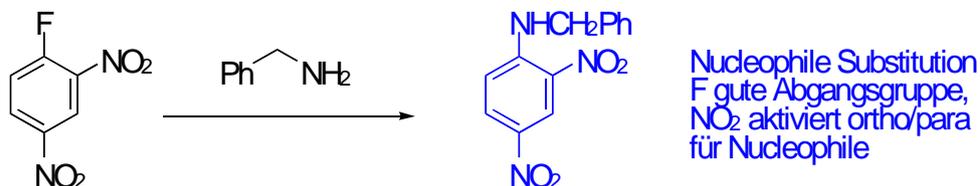
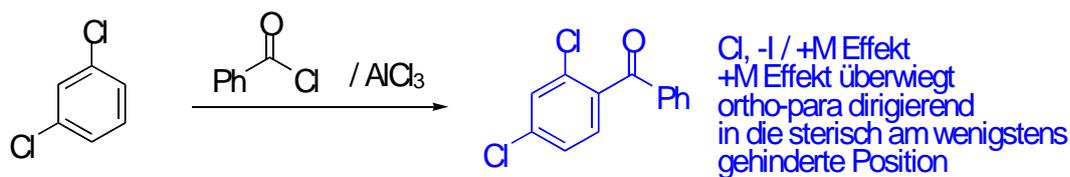
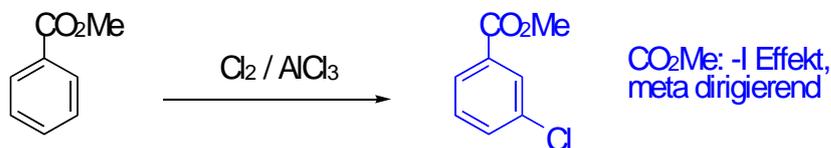
Einen Zusatzpunkt können Sie erhalten, wenn Sie wissen, worum es sich bei Verbindung **A**, um die seit mehr als 50 Jahren heftigste Diskussionen entbrannten, handelt.

Aufgabe 527:

Formuliere Sie den Mechanismus für die Monobromierung an Naphthalin. Geben Sie die Struktur von **A** an und begründen Sie insbesondere unter regiochemischen Aspekten dessen Bildung.

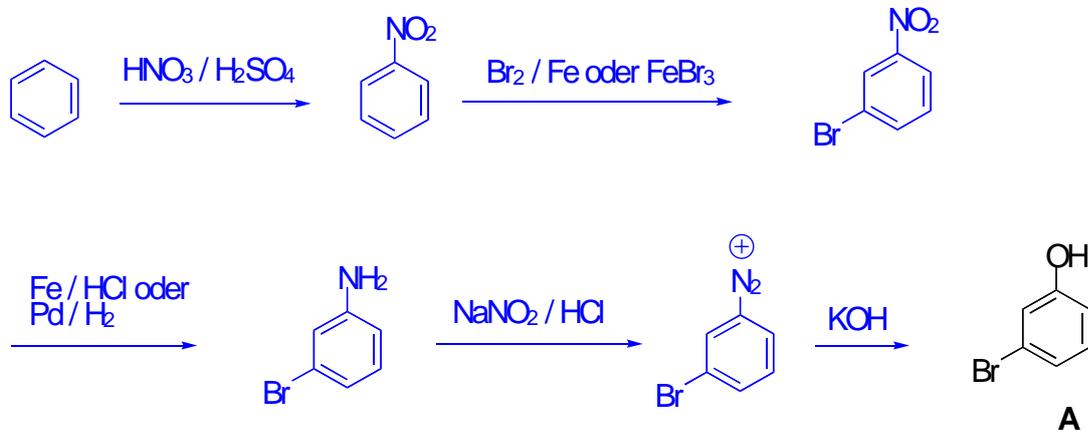
**Aufgabe 528:**

Welche Produkte erhalten Sie in folgenden Umsetzungen (keine Angabe von Mechanismen nötig, geben Sie aber eine kurze Begründung, wie die Substituenten an den Aromaten die Reaktionen dirigieren). **Lösung in Blau!!!**



Aufgabe 529:

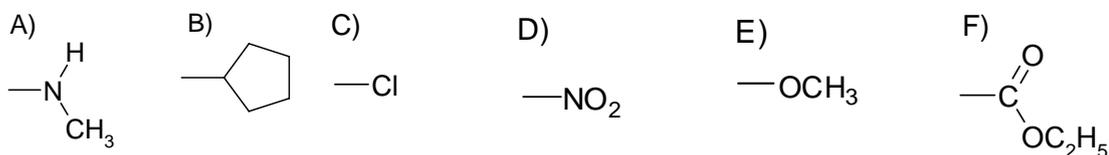
Wie würden Sie **A** aus Benzol herstellen? Geben Sie alle Reaktionsschritte unter Angabe der benötigten Reagenzien an Umsetzungen (keine Angabe von Mechanismen nötig, geben Sie aber eine kurze Begründung, wie die Substituenten an den Aromaten die Reaktionen dirigieren). **Lösung in Blau!!!**

**Aufgabe 530:**

- Geben Sie die Strukturformeln aller Isomeren C_8H_9Br an, die durch Bromierung von p-Xylol(1,4-Dimethylbenzol) entstehen können. (Ausgeschlossen werden Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts in supersauren Medien.)
- Geben Sie jeweils die genauen Reaktionsbedingungen an (keine Mechanismen), unter denen die isomeren Verbindungen C_8H_9Br von Aufgabe 530a aus p-Xylol hergestellt werden können. (Bitte geben Sie eindeutig an, welche Isomeren unter welchen Bedingungen entstehen.)
- Eines dieser Isomeren reagiert unter milden Bedingungen mit Natriummethanolat in Methanol. Formulieren Sie die zugehörige Reaktionsgleichung.

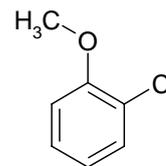
Aufgabe 531:

- Tragen Sie die Substituenten A) - F) in das folgende Schema ein, um ihre Effekte auf die Geschwindigkeit und Orientierung elektrophiler aromatischer Substitutionen zu charakterisieren.

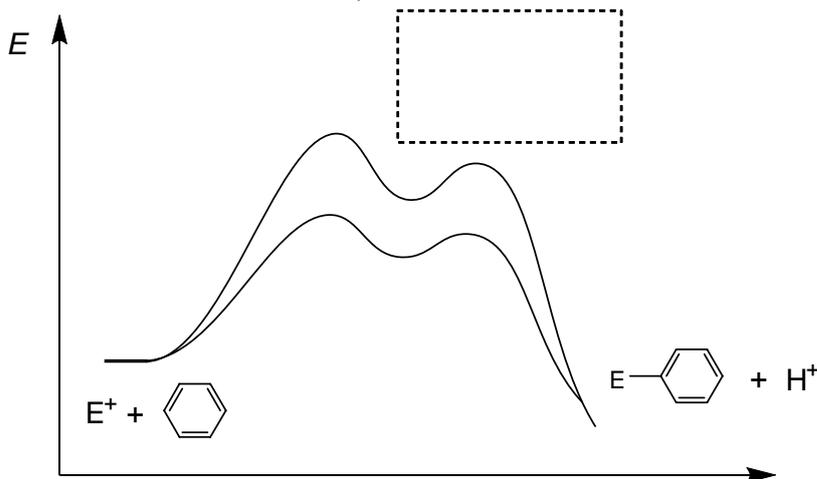


	o,p-dirigierend	m-dirigierend
Erleichtert den Angriff von Elektrophilen		
Erschwert den Angriff von Elektrophilen		

- b) Kennzeichnen Sie mit einem Pfeil die Ring-Positionen, an denen o-Chloranisol bevorzugt durch Elektrophile angegriffen wird.



- c) Die beiden nachstehenden Energieprofile beschreiben die elektrophilen Substitutionsreaktionen von Benzol und Methoxybenzol (Verbindung E) mit einem Elektrophil E^+ . Geben Sie die Struktur der Zwischenstufe an, die in der Reaktion mit Benzol durchlaufen wird, und ordnen Sie die Profile den beiden Reaktionen zu!



Aufgabe 532:

Formulieren Sie den Mechanismus der folgenden elektrophilen aromatischen Substitutionen jeweils an einem geeigneten Beispiel. Geben Sie die benötigten Reagenzien an!

(a) Sulfonierung

(b) Friedels-Crafts-Alkylierung

Aufgabe 533:

a) Die direkte Nitrierung von Ethylbenzol ist zur Herstellung von *meta*-Ethylnitrobenzol wenig wertvoll, weil sie zu einem Gemisch der *ortho*- und *para*-Isomeren Ethylnitrobenzole führt. Die Friedel-Crafts-Ethylierung von Nitrobenzol funktioniert auch nicht gut, da die Nitrogruppe den Aromaten so sehr deaktiviert, daß die Alkylierung kaum noch stattfindet. Wie kann man gezielt und viel besser *meta*-Ethylnitrobenzol, herstellen?

b) Wie kann man *ortho*-Dinitrobenzol herstellen?

Aufgabe 534:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der folgenden Verbindungen und kennzeichnen Sie durch einen Pfeil, an welchen Positionen eine elektrophile aromatische Substitution erfolgen wird.

a) Nitrobenzol

b) Iodbenzol

c) Anilin

d) *para*-Methoxynitrobenzol

e) *ortho*-Brom(dimethylamino)benzol

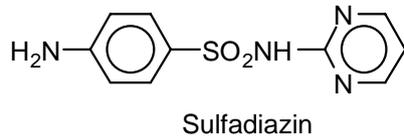
f) *para-tert*-Butylbenzolsulfonsäure

g) Naphthalin

h) 1-Nitronaphthalin

Aufgabe 535:

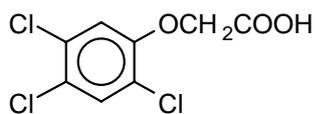
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von Benzol mit Schwefeltrioxid zu Benzolsulfonsäure.
- Wie kann man aus Benzolsulfonsäure Benzolsulfonylchlorid herstellen? Antworten Sie durch eine Reaktionsgleichung!
- Sulfadiazin ist ein wichtiges, gegen Malaria wirksames Sulfonamid. Wie kann man es aus Anilin herstellen? Antworten Sie durch Angabe der Reaktionsgleichung(en)!



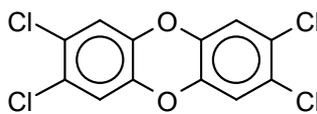
Nukleophile aromatische Substitution

Aufgabe 536:

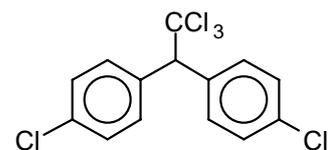
- 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T, **1**) ist ein aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol industriell hergestelltes Herbizid. Beschreiben Sie (ohne Mechanismen) den Syntheseweg und nennen Sie die ablaufenden Reaktionstypen.
- Aus einem Intermediat der Herstellung von **1** (vgl. a)) entsteht bei zu hoher Reaktionstemperatur das gefährliche 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (**2**). Beschreiben Sie die Reaktion unter Nennung des Intermediates. Welcher Reaktionstyp liegt vor?
- Wenn man *meta*-Chlortoluol in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid umsetzt entstehen alle drei isomeren Aminotoluole. Die entsprechende von *ortho*-Chlortoluol ausgehende Umsetzung liefert dagegen nur zwei. Welche? Welche Aminotoluole würde man erhalten, wenn man von *para*-Chlortoluol ausgeht? Erklären Sie Ihre Antworten anhand des Reaktionsmechanismus.



1



2



3

Aufgabe 537:

Die Umsetzung von 2-Chlortoluol mit wäßriger Natronlauge unter Erwärmen ergibt nach saurer Aufarbeitung nicht nur 2-Methylphenol, sondern auch 3-Methylphenol. Erklären Sie anhand des Mechanismus! Warum entsteht kein 4-Methylphenol?

Aufgabe 528:

Beschreiben Sie den Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution am Beispiel der Umwandlung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 2,4-Dinitrobenzolanilin. Erklären Sie in maximal zwei Sätzen, warum die entsprechende Reaktion mit 1-Chlor-3-nitrobenzol nicht funktioniert. Erklären Sie in maximal zwei Sätzen, warum die entsprechende Reaktion mit 1-Chlor-2,4-dimethoxybenzol nicht funktioniert.

Aufgabe 539:

Die Umsetzung von 1-Chlor-4-methylbenzol mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak ergibt ein 62:38-Gemisch aus 1-Amino-3-methylbenzol und 1-Amino-4-methylbenzol. Dagegen liefert die entsprechende von 1-Chlor-3-methylbenzol ausgehende Reaktion ein 22:56:22-Gemisch der drei Isomeren 1-Amino-2-methylbenzol, 1-Amino-3-methylbenzol und 1-Amino-4-methylbenzol.

- Beschreiben Sie den Mechanismus der erstgenannten Reaktion.
- Erklären Sie in maximal zwei Sätzen, wieso man bei der zweiten Reaktion mehr Produkte erhält.
- Wie kann man aus 1-Amino-2-methylbenzol 1-Chlor-2-methylbenzol herstellen? Antworten Sie mittels der Reaktionsgleichung unter Nennung des Intermediates!

Aufgabe 540:

Beschreiben Sie den Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution anhand der Umwandlung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 1-Methoxy-2,4-dinitrobenzol. Warum findet die entsprechende Reaktion mit 1-Chlor-3,5-dinitrobenzol nicht statt?

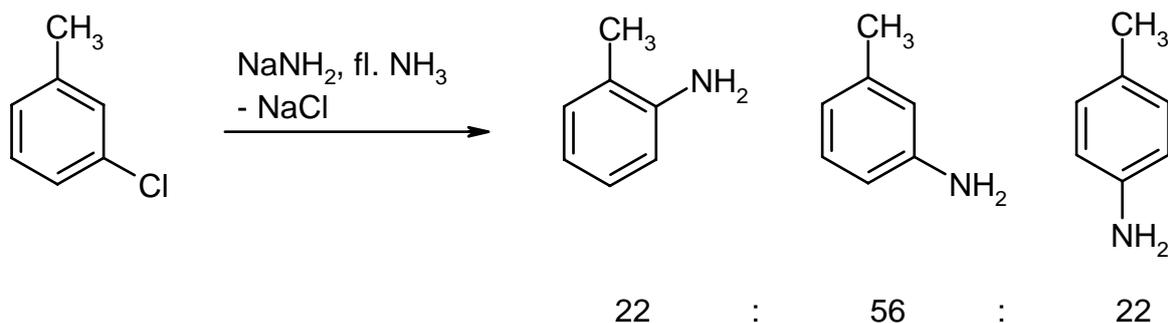
Aufgabe 541:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der nucleophilen aromatischen *ipso*-Substitution am Beispiel der Umwandlung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 1-Methoxy-2,4-dinitrobenzol. Zeichnen Sie dabei die fünf mesomeren Grenzformeln des Intermediates.
- Erklären Sie in maximal drei Sätzen, warum die nucleophile aromatische *ipso*-Substitution mit 1-Chlor-3,5-dinitrobenzol nicht funktioniert. Zeichnen Sie gegebenenfalls Ihnen wichtig erscheinende Formeln.
- Die Umsetzung von *meta*-Chlormethylbenzol mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak liefert *ortho*-, *meta*- und *para*-Aminomethylbenzol im Mengenverhältnis 22:56:22. Erklären Sie die Bildung der drei Produkte anhand des Mechanismus. Warum wird das *meta*-Isomere bevorzugt gebildet?
- Wozu reagiert 1,2-Dehydrobenzol (Benz-in) mit d1) Wasser, d2) Dimethylamin, d3) 1,2-Dehydrobenzol, d4) 1,1-Dichlorethen, d5) Anthracen?

Aufgabe 542:

Aus 1-Chlor-3-methylbenzol entstehen unter drastischen Bedingungen mit Amid (NH_2^-) als starkem Nukleophil drei isomere Methylaniline im Verhältnis 22:56:22. Dabei wird eine neutrale reaktive Zwischenstufe durchlaufen. Erklären Sie diesen Befund durch einen ausführlichen Reaktionsmechanismus.

(Antwort: Vollhardt Kapitel 22, S. 1095)



Aufgabe 543:

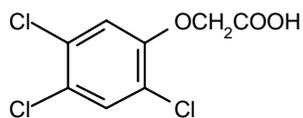
1-Chlor-2,4-dinitrobenzol lässt sich durch Umsetzung mit Natriummethanolat leicht in 1-Methoxy-2,4-dinitrobenzol umwandeln. Dagegen gelingt die entsprechende Reaktion, die von 1-Chlor-3,5-dinitrobenzol ausgeht, nicht. Erklären Sie anhand des Mechanismus!

Aufgabe 544:

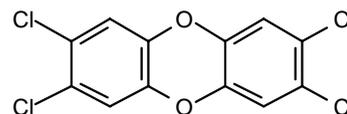
Beschreiben Sie den Mechanismus der nucleophilen aromatischen *ipso*-Substitution am Beispiel der Umsetzung von 1-Chlor-2-Nitrobenzol mit Ammoniak. Warum funktioniert die Reaktion nicht mit dem *meta*-Isomeren?

Aufgabe 545:

Chlorhaltige Aromaten sind in Verruf geraten, weil sich offenbar leichter als für viele erwartet bei chemischen Reaktionen hochgiftige Substanzen bilden können. Das ist ein Problem, da chlorhaltige Aromaten in bestimmten Bereichen wichtige Anwendungen haben. So ist 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (**1**) ein besonders wirksames Herbizid. Erklären Sie, wie man 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol über eine phenolische Zwischenstufe und unter Verwendung von Chloressigsäure herstellen kann, und wie es dabei zur Bildung von 2,3,7,8-Tetrachlorbenzodioxin (**2**) kommen kann. Geben Sie die Reaktionstypen an.



1



2

Aufgabe 546:

2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure ist ein Herbizid, welches aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol über 2,4,5-Trichlorphenol hergestellt wird. Beschreiben Sie die Reaktionen anhand der Reaktionsgleichungen! Zu welcher gefährlichen Verbindung kann 2,4,5-Trichlorphenol unter den falschen Reaktionsbedingungen reagieren?

Aufgabe 547:

Beschreiben Sie, wie man Dehydrobenzol (Benz-in) aus Anthranilsäure herstellen kann. Wie reagiert Dehydrobenzol a) mit Methanol, b) mit Dehydrobenzol? c) mit Ammoniak?

Aufgabe 548:

Erklären Sie die folgenden Befunde in jeweils maximal 3 Sätzen oder Reaktionsgleichungen:

- Aus 1,2-Dimethylbenzol (*ortho*-Xylol) entsteht unter sauren Reaktionsbedingungen 1,3-Dimethylbenzol (*meta*-Xylol).
- Aus *tert*-Butylbenzol entsteht durch längeres Rühren in D_2SO_4 Hexadeuteriobenzol.
- An C-1 ^{13}C -markiertes Chlorbenzol reagiert mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zu einem 1:1-Gemisch von an C-1 ^{13}C -markiertem Aminobenzol und an C-2 ^{13}C -markiertem Aminobenzol.
- Unter den Bedingungen der nucleophilen *ipso*-Substitution von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Methanolat findet mit 1-Chlor-3,5-dinitrobenzol keine Reaktion statt.

Aufgabe 549:

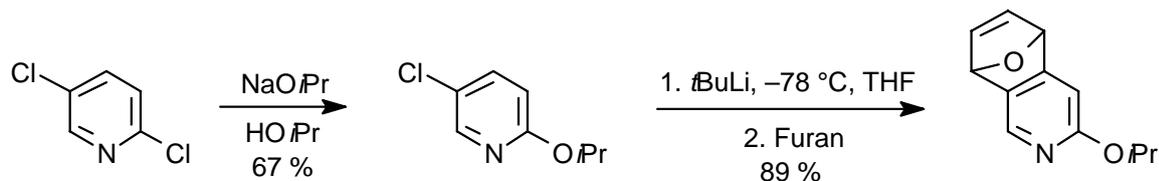
- Die Umsetzung von 4-Chlorpyridin mit Natriummethanolat in Methanol ergibt eine Mischung aus 3-Methoxypyridin und 4-Methoxypyridin. Erklären Sie dies anhand des Mechanismus der Reaktion!
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Tschitschibabin-Reaktion am Beispiel der Reaktion von Pyridin mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak zum 2-Aminopyridin!

Aufgabe 550:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution am Beispiel der Bildung von Phenyl(2,4,6-trinitrophenyl)ether aus geeigneten Ausgangsverbindungen.
- Wie kann man aus Chlorbenzol Phenol herstellen? Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!
- Wie kann man aus Anilin Phenol herstellen? Geben Sie die Reaktionsgleichung ohne Mechanismus an!

Aufgabe 551:

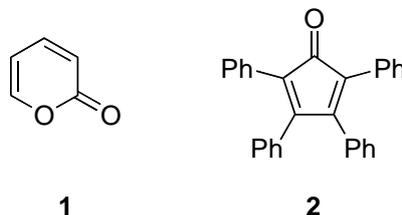
Im Jahr 2000 wurde die folgende Reaktionsfolge publiziert. Beschreiben Sie die Mechanismen beider Teilreaktionen:



Aufgabe 552:

Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen:

- Wie kann man aus dem Pyron **1** 1,2-Bis(trifluormethyl)benzol herstellen?
- Wie kann man aus 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopentadienon **2** 1,2-Di(methoxy-carbonyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzol herstellen?



Tautomerie

Aufgabe 553:

Keto-Enol-Tautomerie kann durch einen Katalysator beschleunigt werden. Geben Sie einen möglichen Katalysator an und anschließend einen plausiblen Mechanismus für die Keto-Enol-Tautomerie von **Aceton** mit Hilfe ihres Katalysators an. Bitte stellen Sie dabei mindestens eine Resonanz dar. Geben Sie schließlich an, wo das Gleichgewicht dieser Umsetzung liegt und wie dieses durch den Katalysator beeinflusst wird.

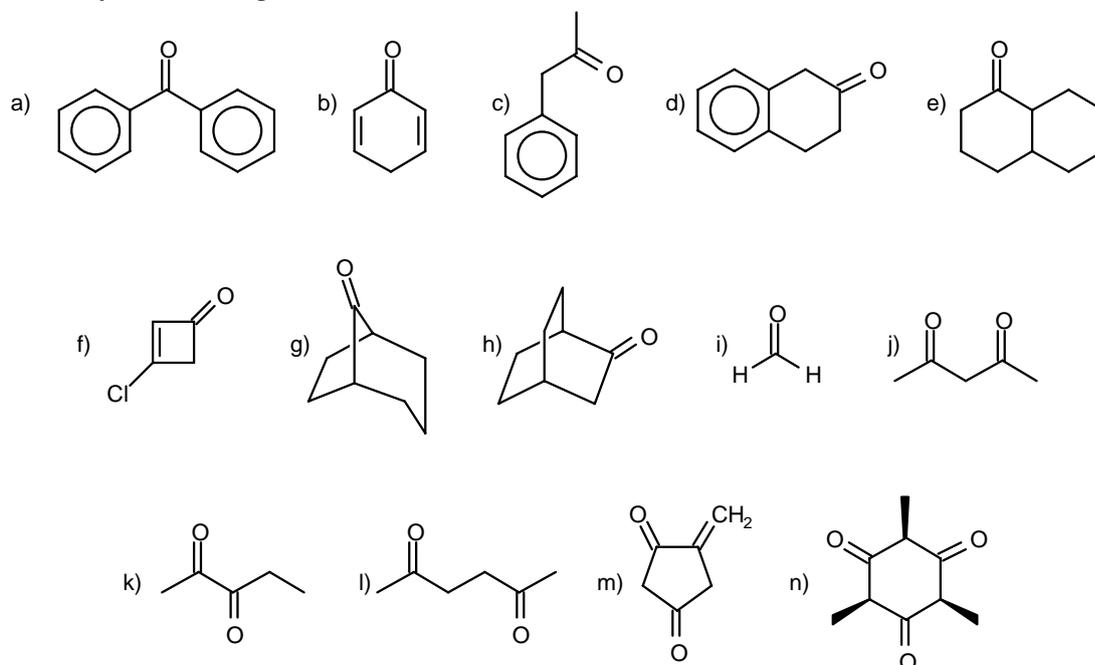
Katalysator

Mechanismus

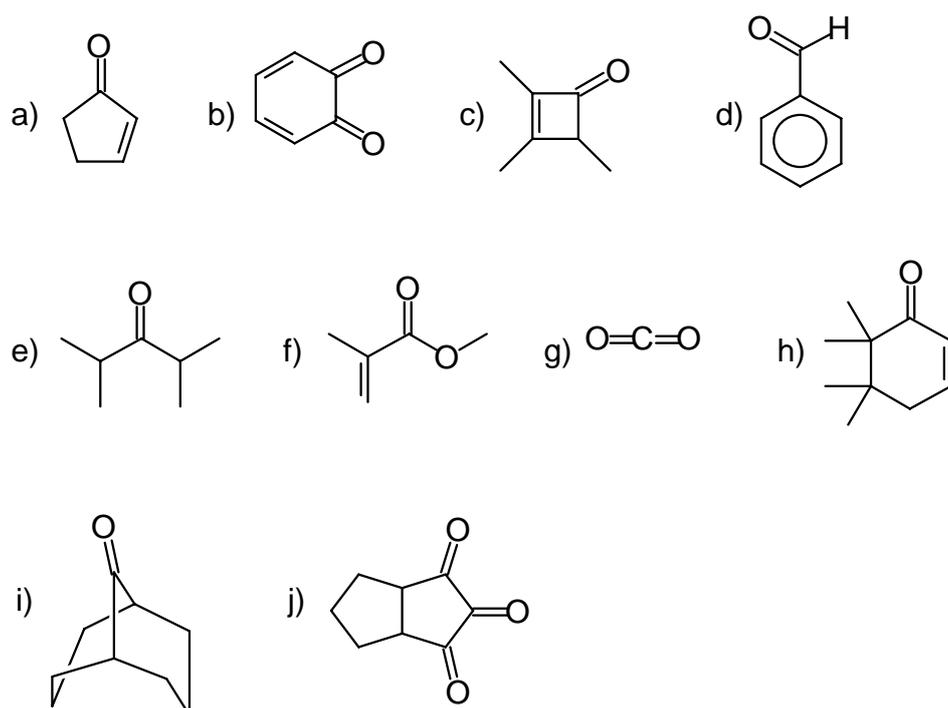
Gleichgewichtslage (für Beispiel Aceton) und Katalysatoreinfluss hierauf

Aufgabe 554:

Zeichnen Sie zu jeder der abgebildeten Carbonylverbindungen das entsprechende Enol. Wenn es mehr als ein Enol gibt, zeichnen Sie das thermodynamisch stabilere. Wenn eine der Carbonylverbindungen nicht enolisierbar ist, vermerken Sie das mit einer stichwortartigen Begründung. Vermerken Sie es ebenfalls, wenn ein Enol stabiler ist als die entsprechende Carbonylverbindung.

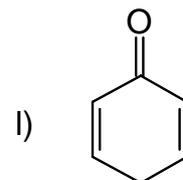
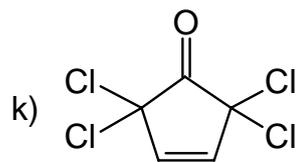
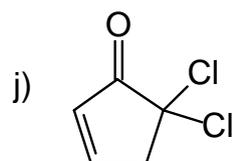
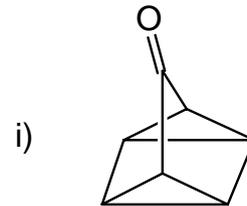
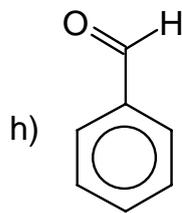
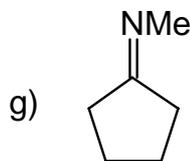
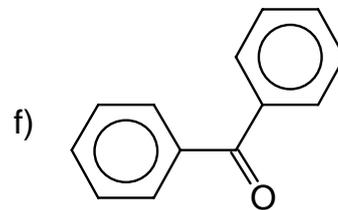
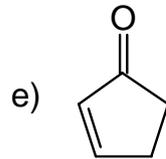
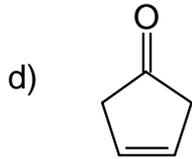
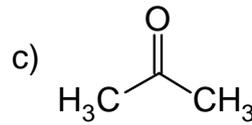
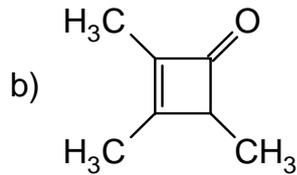
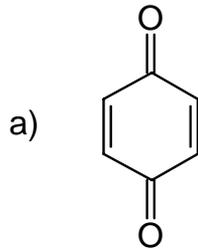
**Aufgabe 555:**

Entscheiden Sie, welche der folgenden Verbindungen nichtenolisierbare Ketone sind und welche enolisierbar sind! Begründen Sie stichwortartig!



Aufgabe 556:

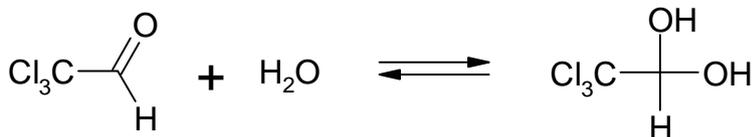
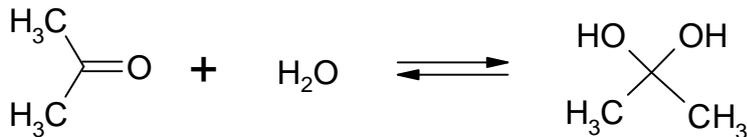
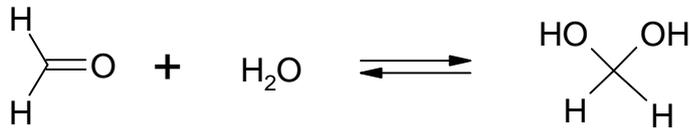
Zeigen Sie, welche der folgenden Verbindungen enolisierbare Carbonylverbindungen sind, indem Sie die Konstitutionsformel der Enolform schreiben. Begründen Sie in einem Satz, wenn eine der Verbindungen nicht enolisierbar ist. Wenden Sie das Vinylogie-Prinzip an, wo es geboten ist.



Gleichgewichte

Aufgabe 557:

Auf welcher Seite liegt das Gleichgewicht (unterstreichen) und warum? Wie nennt man die Produkte als Verbindungsklasse mit Trivialnamen („Diol“ ist nicht richtig!)



Aufgabe 558:

Kennzeichnen Sie (durch Unterstreichen), auf welcher Seite die folgenden Gleichgewichte liegen:

- a) Ameisensäure + Natriummethanolat \rightleftharpoons Natriumformiat + Ethanol
- b) Natriumphenolat + Ethen \rightleftharpoons Ethenylnatrium + Phenol
- c) Ethyllithium + Ethen \rightleftharpoons Ethenyllithium + Ethan
- d) Ethynyllithium + Ethen \rightleftharpoons Ethin + Ethenyllithium
- e) Ethynyllithium + Ethanol \rightleftharpoons Ethin + Lithiummethanolat
- f) Natriumamid + Ethin \rightleftharpoons Ethinylnatrium + Ammoniak
- g) Ethin + Ethylmagnesiumbromid \rightleftharpoons Ethinylmagnesiumbromid + Ethan
- h) Ethenyllithium + Ethan \rightleftharpoons Ethen + Ethyllithium

Aufgabe 559:

Alkohole und Aldehyde können unter sauren Bedingungen zu Halbacetalen reagieren. Es handelt sich um ein Gleichgewicht, das meist auf der Seite der Aldehyde liegt.

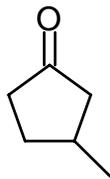
- a) Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion.
- b) Warum sind cyclische Halbacetale stabiler als acyclische?
- c) Formulieren Sie die Reaktion des cyclischen Halbacetals des 5-Hydroxypentanal mit CrO_3 . Zu welcher Stoffklasse gelangt man?

Aufgabe 564:

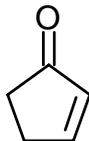
Schlagen Sie eine zweistufige Synthese von 1,2-Diphenylethen ($\text{PhCH}=\text{CHPh}$) ausgehend von Triphenylphosphan (PPh_3), Benzaldehyd (PhCHO), Benzylbromid (PhCH_2Br) und Natriumhydrid (NaH) vor. Geben Sie die beiden Reaktionsgleichungen und alle Edukte, Reagenzien, Zwischenprodukte und das Produkt in der richtigen Konstitution an. Sie brauchen keinen Reaktionsmechanismus angeben.

Aufgabe 565:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der intramolekularen Aldolkondensation am Beispiel der Bildung von 3-Methyl-2-cyclopentenon aus 2,5-Hexandion.
- Alternativ zum 3-Methyl-2-cyclopentenon wäre als Resultat der intramolekularen Aldolkondensation das α,β -ungesättigte Keton **3** denkbar. Warum wird es nicht gebildet?
- 2,5-Hexandion kann unter den Bedingungen der Aldolkondensation auch intermolekular zu polymeren Produkten reagieren. Wie kann man diese unerwünschte Reaktion weitgehend vermeiden?
- Machen Sie einen Vorschlag für einen anderen Syntheseweg zum 3-Methyl-2-cyclopentenon. Antworten Sie durch Reaktionsgleichungen. Gehen Sie von einer der folgenden Verbindungen **4-8** und weiteren Verbindungen Ihrer Wahl aus:



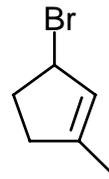
4



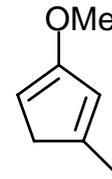
5



6



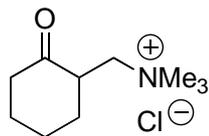
7



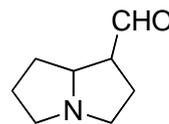
8

Aufgabe 566:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Mannich-Reaktion am Beispiel der Bildung von **3**.
- Geben Sie eine Reaktionsgleichung für die Herstellung von **4** durch eine Mannich-Reaktion an.
- Warum zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** einen doppelten Signalsatz?



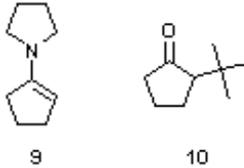
3



4

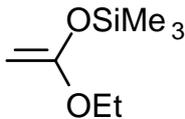
Aufgabe 567:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der säurekatalysierten Bildung des Enamins **9** aus Cyclopentanon.
- Zur Herstellung von **10** geht man besser vom Enamin **9** aus anstatt von Cyclopentanon. Warum? Antworten Sie in maximal 3 Sätzen.



Aufgabe 568:

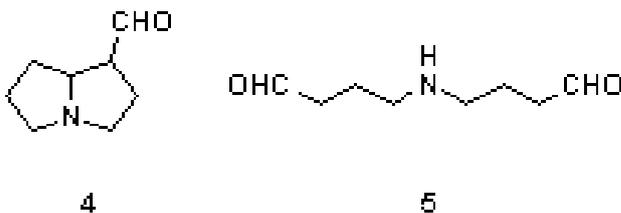
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Veresterung von Benzoesäure mit Ethanol. Wird die Reaktion durch Säure oder durch Base katalysiert?
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von Ethylbenzoat durch Umsetzung von Natriumbenzoat mit Bromethan. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?
- Wie kann man aus Ethylacetat Verbindung **3** (ein Ketenacetal) erzeugen? Antworten Sie mit einer Reaktionsgleichung! Ist **3** ein gutes oder ein schlechtes Dienophil in normalen Diels-Alder-Reaktionen?



3

Aufgabe 569:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Hofmann-Eliminierung am Beispiel der Herstellung von 1,5-Hexadien aus *N*-Methylazacycloheptan.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Mannich-Reaktion am Beispiel der Herstellung von 1-Aza-4-formylbicyclo[3.3.0]octan (**4**) aus **5**.
- Amine mit drei unterschiedlichen Substituenten am Stickstoffatom sind zwar chiral, lassen sich jedoch wegen der schnellen Inversion des Stickstoffatoms in der Regel nicht in ihre Enantiomeren trennen. Zeichnen Sie die Konstitutionsformel eines N-chiralenamins, bei dem die Inversion des Stickstoffatoms nicht stattfindet.
- Will man das Enolat des Cyclohexanons mit *tert*-Butylchlorid alkylieren, misslingt dies wegen der konkurrierenden Eliminierungsreaktion aufgrund der hohen Basizität des Enolates. Formulieren Sie einen Umweg, auf dem das gewünschte 2-*tert*-Butylcyclohexanon aus Cyclohexanon erhältlich ist.

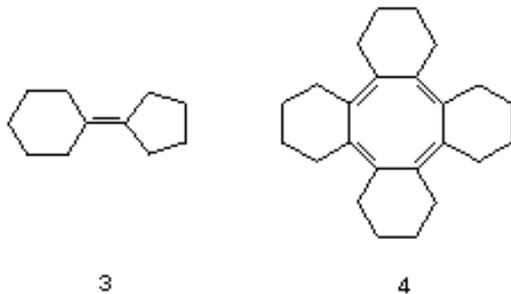


4

5

Aufgabe 570:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Wittig-Reaktion am Beispiel der Bildung von **3** aus Cyclopentanon und Bromcyclohexan.
- Wovon müsste man ausgehen, um **4** aus vier C₆-Bausteinen über Wittig-Reaktionen herzustellen? Antworten Sie mit einem Reaktionsschema. **4** ist bisher nie hergestellt worden und wird vermutlich nicht stabil sein. Warum?



Aufgabe 571:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bromierung von Propanal unter basischen Reaktionsbedingungen.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bromierung von Propanal unter sauren Reaktionsbedingungen.
- In welchem der vorstehenden Fälle kann man das Monobromierungsprodukt isolieren? Warum geht es im anderen Fall nicht? Antworten Sie in maximal 3 Sätzen.

Aufgabe 572:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von (*R*)-2-Methylbutanoylchlorid durch Umsetzung von (*R*)-2-Methylbutansäure mit Thionylchlorid.
- Wozu reagiert (*R*)-2-Methylbutanoylchlorid mit b1) Methanol, b2) Essigsäure, b3) Dimethylamin, b4) Triethylamin, b5) Wasser, b6) Ethoxybenzol/AlCl₃, b7) 1,2-Ethandiol, b8) Propyllithium, b9) Diisobutylaluminiumhydrid, b10) 2-Butanol. Antworten Sie jeweils mit einer Konstitutionsformel des Produktes.
- Bei Aufgabe b10) entstehen zwei Produkte. In welcher Relation stehen sie zueinander? Entstehen sie in gleichen oder in unterschiedlichen Mengen? Begründen Sie Ihre Antwort in maximal zwei Sätzen.

Aufgabe 573:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung des Imins aus Butanon und Methylamin. Warum wird im NMR-Spektrum ein doppelter Signalsatz beobachtet?
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung des Enamins aus 3-Pentanon und Pyrrolidin (Azacyclopentan).
- Die Alkylierung des Enolates von Cyclohexanon mit *tert*-Butylchlorid gelingt wegen der Basizität des Enolates nicht, es findet stattdessen eine Eliminierung statt. Wie kann man vorgehen, um die Zielverbindung dennoch zu erhalten? Antworten und begründen Sie in maximal 3 Sätzen und/oder einer Reaktionsgleichung!

Aufgabe 574:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Mannich-Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Cyclohexanon mit Methanal und Dimethylamin in Gegenwart von HCl zum 2-(Dimethylaminomethyl)cyclohexanon-Hydrochlorid.
- b) Unter basischen Bedingungen ist das Produkt aus a) nicht besonders stabil. Welche Folgereaktion ist zu erwarten? Hinweis: Beachten Sie Analogien zur Aldol-Reaktion.

Aufgabe 575:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Malonester-Synthese am Beispiel der Herstellung von Octansäure.
- b) Beschreiben Sie den Mechanismus der Acetessigester-Synthese am Beispiel der Herstellung von 2-Heptanon.

Aufgabe 576:

- a) Nennen Sie zwei *unterschiedliche* Beispiele für Carbonylverbindungen, die in nennenswertem Umfang oder sogar ausschließlich in der Enolform vorliegen und begründen Sie jeweils in einem Satz, warum das so ist.
- b) Nennen Sie drei *unterschiedliche* Beispiele nicht enolisierbarer Carbonylverbindungen und begründen Sie in einem Satz, warum das so ist.
- c) Um aus einer Carbonylverbindung ihr Enolat herzustellen, muß mit Base umgesetzt werden. Die meisten Basen sind jedoch auch nucleophil, so dass als Konkurrenzreaktion mit einem nucleophilen Angriff auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom zu rechnen ist. Nennen Sie zwei Beispiele sogenannter nicht nucleophiler Basen und begründen Sie, wieso diese sich besonders gut zur Enolatbildung eignen.
- d) Wie kann man aus 2,4-Pentandion 3-Methylen-2,4-pentandion herstellen? Antworten Sie mit einer Reaktionsgleichung.
- e) Wenn man das Enolat des Ethanal mit 1-Brom-2-methylpropan umsetzt, erhält man 4-Methylpentanal. Wenn man das Enolat des Ethanal jedoch mit 2-Brom-2-methylpropan umsetzt, kommt es nicht zur Bildung von 3,3-Dimethylbutanal. Welche Reaktion läuft stattdessen ab? Warum? Wie könnte man (über einen Umweg) dennoch vom Ethanal zum 3,3-Dimethylbutanal gelangen?

Aufgabe 577:

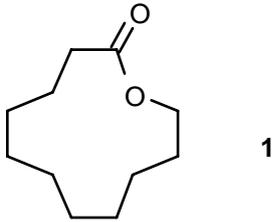
- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion am Beispiel der Reduktion von Cyclohexanon zum Cyclohexan.
- b) Beschreiben Sie den Mechanismus der Reduktion von 3-Hexin mit Natrium in flüssigem Ammoniak.
- c) Beschreiben Sie den Mechanismus der Reduktion von Butanon mit NaBH₄ in Ethanol. Welches Enantiomer des Produktes wird gebildet?

Aufgabe 578:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Acetalisierung von Cyclopentanon mit 1,2-Ethandiol unter sauren Reaktionsbedingungen.
- b) Warum benutzt man für die Acetalisierung üblicherweise 1,2-Ethandiol und nicht Methanol?
- c) Wie kann man das Gleichgewicht zur Acetalseite hin verschieben?
- d) Unter welchen Bedingungen sind Acetale stabil und unter welchen sind sie instabil?
- e) Wozu wird die Acetalgruppe in der Organischen Chemie eingesetzt?

Aufgabe 579:

Beschreiben Sie den Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung am Beispiel der Bildung von **1**. Wodurch wird die Bildung von **1** begünstigt?

**Aufgabe 580:**

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Pinnacolkupplung am Beispiel es Cyclopentanons.
- Wozu reagiert das Produkt aus a) mit Cyclopentanon unter sauren Reaktionsbedingungen unter Wasserentzug?
- Wie kann man den Wasserentzug unter b) bewerkstelligen, und warum ist er für den Erfolg der Reaktion wichtig?

Aufgabe 581:

Ketone können in der α -Position durch Umsetzung des Enolates mit einem Alkylhalogenid alkyliert werden. Nachteil dieser Reaktion ist die oft auftretende Mehrfachalkylierung. Als Alternative eignet sich die Alkylierung eines Enamins.

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung des Enamins aus 3-Pentanon und Azacyclopentan unter sauren Bedingungen.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Alkylierung des erhaltenen Enamins mit Iodmethan gefolgt von der Hydrolyse des Produktes zum 2-Methyl-3-pentanon.
- Warum ist bei dem Weg über Enamine eine Mehrfachalkylierung weniger wahrscheinlich? Antworten Sie in maximal 2 Sätzen.

Aufgabe 582:

Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen für drei verschiedene Reaktionen, die zum Keten führen!

Aufgabe 583:

- Die Behandlung von 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon mit Base liefert Aceton. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich? Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von 2,6-Hexandion zu 3-Methyl-2-cyclopentanon unter basischen Reaktionsbedingungen!

Aufgabe 584:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von Oxacyclopropanen aus Ketonen ausgehend von Dimethylsulfid!

Aufgabe 585:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bromierung von Aceton unter sauren Bedingungen.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bromierung von Aceton unter basischen Bedingungen.
- Erklären Sie die unterschiedliche Produktzusammensetzung in den Fällen a) und b).

Aufgabe 586:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Retro-Claisen-Kondensation am Beispiel der Umsetzung von Ethyl-2,2,4-trimethyl-3-oxopentanoat mit Ethanol unter basischen Bedingungen.

Aufgabe 587:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung des Ethylenacetals des Cyclopentanons aus Cyclopentanon
- Warum wird in der Praxis meist das Ethylenacetal als Schutzgruppe für Ketone und Aldehyde benutzt und nicht das Dimethylacetal?
- Wie kann man eine Acetal-Schutzgruppe entfernen?
- Nennen Sie zwei Anwendungen von Thioacetalen in der Organischen Chemie (maximal 2 Sätze).

Aufgabe 588:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der gekreuzten Aldolkondensation (also der Aldoladdition einschließlich des folgenden Kondensationsschrittes) unter sauren Reaktionsbedingungen am Beispiel der Umsetzung von Butanal mit Methanal. Wie sind die Reaktionsbedingungen zu wählen, um überwiegend ein Produkt zu erhalten? Welches Nebenprodukt könnte unerwünscht entstehen?
- Wenn man 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentanal unter basischen Reaktionsbedingungen erhitzt, erhält man ein Produkt, welches im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 3 Signale im Intensitätsverhältnis 6:1:1 zeigt. Worum handelt es sich dabei?
- Methanal reagiert unter basischen Reaktionsbedingungen zu Methanol und dem Methanoat-Anion (Ameisensäure-Anion). Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion. Um welche Namensreaktion handelt es sich?

Aufgabe 589:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von Benzoylchlorid aus Benzoesäure und Thionylchlorid!
- Erklären Sie in maximal 3 Sätzen, warum Carbonsäureamide weniger reaktiv sind als Carbonsäurechloride!
- Beschreiben Sie den Mechanismus des Hoffmann-Abbaues am Beispiel der Umsetzung von Pentansäureamid zu Butanamin.

Aufgabe 590:

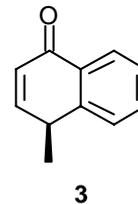
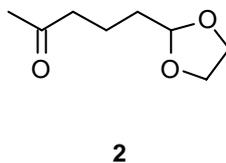
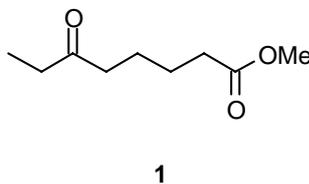
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reduktion von Cyclohexanon mit LiAlH_4 !
- Welche Produkte sind bei der Umsetzung von 3-Methylpentan-2,4-dion mit einem Überschuss LiAlH_4 zu erwarten?
- Welches Hauptprodukt entsteht bei der Reduktion von *cis*-2,6-Diisopropylcyclohexanon mit LiAlH_4 ?
- Wieviel LiAlH_4 benötigt man für die Reduktion von 28 g Propandial zu Propan-1,3-diol? (Atomgewichte $\text{H} = 1$, $\text{Li} = 7$, $\text{C} = 12$, $\text{O} = 16$, $\text{Al} = 27$)

Aufgabe 591:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Darstellung des Imins aus Butanon und Cyclohexylamin. Die NMR-Spektren des erhaltenen Produktes zeigen jeweils einen doppelten Signalsatz. Erklären Sie dies in maximal zwei Sätzen.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung des Cyanhydrins aus Propanal. Wozu reagiert das Cyanhydrin unter sauer-hydrolytischen Reaktionsbedingungen? Wozu reagiert es mit LiAlH_4 ?
- Beschreiben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie den Mechanismus der Cope-Eliminierung am Beispiel der Reaktion von (R,R) -3-(Dimethylamino)-3,4-diphenylhexa-1,5-dien zu 3,4-Diphenylhexa-1,3,5-trien.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Beckmann-Umlagerung am Beispiel der Reaktion von Cyclohexanon-Oxim zum Caprolactam (6-Aminohexansäurelactam).

Aufgabe 592:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reduktion von Butanon mit NaBH_4 .
- Wozu reagiert Methyl-6-oxooctanoat (**1**) mit NaBH_4 (wässrige Aufarbeitung)?
- Wozu reagiert **1** mit LiAlH_4 (wässrige Aufarbeitung)?
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion am Beispiel der Reaktion von **2**. Wird die Acetal-Funktion von den Reaktionsbedingungen beeinträchtigt?
- Wozu reagiert **1** mit einem Überschuss Phenylmagnesiumbromid?
- Wozu reagiert **2** mit $\text{Ph}_3\text{PCH}_3/\text{BuLi}$?



Aufgabe 593:

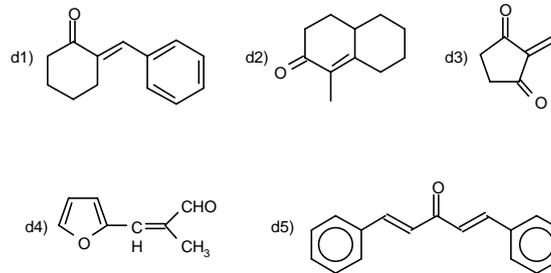
- Welche der folgenden Carbonylverbindungen sind nichtenolisierbar? a1) Kohlendioxid, a2) Methanal, a3) 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanon, a4) Benzaldehyd, a5) Cyclobutenon, a6) Keten, a7) 2,3,5,6-Tetramethylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-on, a8) Ethandial, a9) Phosgen, a10) Tropon (2,4,6-Cycloheptatrien-1-on)
- Beschreiben Sie den Mechanismus der *zweifachen* Aldolkondensation - also den des Additions- und den des Kondensationsschrittes - von Aceton mit Benzaldehyd.
- 3-Methyl-2-cycloheptanon isomerisiert leicht zu 1-Acetyl-2-methylcyclopenten. Beschreiben Sie den Verlauf detailliert unter Nennung der Intermediate.

Aufgabe 594:

- Die Umsetzung von Octanal mit Propandisäure (Malonsäure) in Pyridin unter Erwärmen ergibt Dec-2-en-säure. Welches Intermediat entsteht? Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion des Intermediates zum Endprodukt.
- Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion von Ethyl-(3-oxobutanoat) (Acetessigester) mit Ethylpropenoat unter basischen Reaktionsbedingungen zu 5-Oxohexansäure unter Nennung der Intermediate und des weiteren Produktes.

Aufgabe 595:

- Was ist das Produkt der intramolekularen Aldolkondensation von 2,7-Octandion?
- Was ist das Produkt der intramolekularen Aldolkondensation von 2,5-Hexandion?
- Wie kann man den intramolekularen Reaktionsverlauf begünstigen?
- Wovon muß man ausgehen, um die folgenden Produkte aus Aldolkondensationen zu erhalten:



Aufgabe 596:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Michael-Addition am Beispiel der Umsetzung von 2-Cyclohexanon mit Dimethylmalonat.

Aufgabe 597:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 2,2-Dimethoxypropan aus Aceton.
- Warum erweist sich 2,2-Dimethyl-1,3-dioxacyclopentan als stabiler als 2,2-Dimethoxyaceton?
- Wie kann man aus 2,2-Dimethyl-1,3-dioxacyclopentan Aceton herstellen?
- Paraldehyd ist das cyclische Trimere des Acetaldehyds. Er fällt als Gemisch zweier Isomere an. Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln beider Verbindungen und nennen Sie für jede Verbindung die Anzahl der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum!

Aufgabe 598:

Wenn man 4-*tert*-Butylcyclohexanon mit dem aus Trimethylsulfoniumiodid und Butyllithium erhältlichen Schwefel-Ylid umsetzt, erhält man stereoselektiv **1**.

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!
- Ist **1** das Produkt eines äquatorialen oder eines axialen Angriffs des Nucleophils?



- Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Produktes, das man erhält, wenn man 4-*tert*-Butylcyclohexanon einer von Iodethan und Triphenylphosphan ausgehenden Wittig-Reaktion unterzieht? Ist das Produkt chiral? begründen Sie in einem Satz.

Aufgabe 599:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Dieckmann-Kondensation am Beispiel der Umsetzung von Dimethylhexandioat mit Natriumethanolat.
- Wenn man das Reaktionsprodukt sauer verseift, tritt bei leichtem Erwärmen Decarboxylierung ein. Beschreiben Sie den Mechanismus der Decarboxylierung!
- Was erhält man, wenn man das Reaktionsprodukt aus a) unter basischen Bedingungen mit Methanal umsetzt?

Aufgabe 600:

- a) Zur Charakterisierung von Ketonen und Aldehyden wurden früher Derivate hergestellt, deren Schmelzpunkte gemessen und mit Angaben in Tabellen verglichen wurden. Wenn die Schmelzpunkte dreier unterschiedlicher Derivate auf dieselbe Carbonylverbindung hinwiesen, war die Verbindung in der Regel identifiziert. Insbesondere bei Aldehyden und Ketonen wurden durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin die 2,4-Dinitrophenylhydrazone synthetisiert, die gut kristallisieren. Wie kann man 2,4-Dinitrophenylhydrazin aus Benzol herstellen? Beschreiben Sie die Reaktionsfolge anhand der Reaktionsgleichungen!
- b) Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von Iodbenzol zu Anilin durch Umsetzung mit Natriumamid in NH_3 !

Aufgabe 601:

- a) Beschreiben Sie die einzelnen Reaktionsschritte der Robinson-Anellierung am Beispiel der Umwandlung von Cyclopentanon in Bicyclo[4.3.0]non-1(2)-en-3-on!
- b) Welches Produkt ist zu erwarten, wenn man anstatt Cyclopentanon 2-Methylcyclopentanon einsetzt und unter kinetischer Reaktionskontrolle arbeitet? (Antwort ohne Angabe der relativen Konfiguration)
- c) Welches Produkt ist zu erwarten, wenn man anstatt Cyclopentanon 2-Methylcyclopentanon einsetzt und unter thermodynamischer Reaktionskontrolle arbeitet? (Antwort ohne Angabe der relativen Konfiguration)

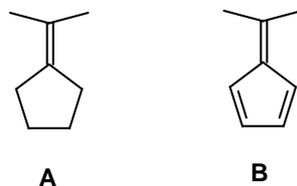
Aufgabe 602:

Was erhält man, wenn man

- a) 2-Methylcyclohexanon bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erst mit Lithiumdiisopropylamid und dann mit 1 Äq. Chlortrimethylsilan umsetzt?
- b) 2-Methylcyclohexanon bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ erst mit Lithiumdiisopropylamid und dann mit 1 Äq. Iodethan umsetzt?
- c) Bicyclo[2.2.2]octan-2-on bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ erst mit Lithiumdiisopropylamid und dann mit 1 Äq. Iodmethan umsetzt?
- d) Bicyclo[2.2.1]heptan-7-on bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ erst mit Lithiumdiisopropylamid und dann mit 1 Äq. Iodmethan umsetzt?

Aufgabe 603:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Wittig-Reaktion am Beispiel der Herstellung von **A** aus Cyclopentanon.
- b) Auf welchem einfachen Wege kann man 6,6-Dimethylfulven (**B**) herstellen (ohne Mechanismus)?



Aufgabe 604:

Während die Addition von Wasser an olefinische Doppelbindungen unter alkalischen Bedingungen in der Regel nicht funktioniert, werden die C-C-Doppelbindungen α,β -ungesättigter Ketone leicht hydratisiert. Erklären Sie den Befund mechanistisch!

Aufgabe 605:

- Ethanal reagiert in Gegenwart von wäßrigem Natriumhydroxid zu *trans*-2-Butenal. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus vollständig.
- Gekreuzte Aldolkondensationen sind in der Regel unselektiv. Wann können Sie selektiv sein, d.h. ein Produkt liefern?
- Aldehyde sind als Substrate für Aldolkondensationen besonders geeignet. Wo liegt das Problem beim Einsatz von Ketonen? Wie kann man es lösen?
- Aus welchem Grund liefert die intramolekulare Aldolkondensation von 2,5-Hexandion kein 2-Ethanoyl-1-methylcyclopropanol? Was entsteht stattdessen? Was ist das Resultat der intramolekularen Aldolkondensation von 2,7-Octandion?

Aufgabe 606:

Die Perkin-Reaktion ermöglicht bei 180 °C in Gegenwart von Acetanhydrid und Natriumacetat die Umsetzung von *ortho*-Chlorbenzaldehyd zur *ortho*-Chlorzimtsäure. Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!

Aufgabe 607:

- Geben Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von Dimethylketen aus 2-Brom-2-methylpropanoylbromid an.
- Geben Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von Dimethylketen aus 2-Methylpropanoylchlorid an.
- Wozu reagiert Dimethylketen mit c1) Wasser, c2) Essigsäure, c3) Cyclopentadien, c4) Dimethylamin, c5) Methanol?

Aufgabe 608:

α,β -ungesättigte Ketone sind elektronenarme Olefine und können als solche in Diels-Alder-Reaktionen als Dienophile wirken.

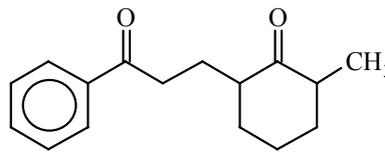
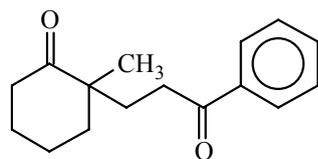
- Welches Produkt erhält man bei der Umsetzung von *para*-Chinon mit einem Überschuß von 1,3-Cyclohexadien (Ethanol, 100 °C, 5h)?
- Was erhält man bei der Umsetzung von *para*-Chinon mit einer äquivalenten Menge Butadien (Benzol, 20 °C, 48h) gefolgt von Erhitzen in Gegenwart von HCl?

Aufgabe 609:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Michael-Addition am Beispiel der Umsetzung von 2-Methylcyclohexanon mit 1-Phenylpropen-1-on unter kinetischer Reaktionskontrolle!

Aufgabe 610:

Die Michael-Addition des Enolates von 2-Methylcyclohexanon an 1-Phenyl-2-propenon kann zu **1** oder zu **2** führen. Wie kann man die Reaktion in die eine oder in die andere Richtung lenken? Welche Base eignet sich zur Erzeugung des Enolates?

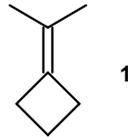


Aufgabe 611:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Wittig-Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Cyclopentanon zu Methylencyclopentan.

Aufgabe 612:

Erläutern Sie den Mechanismus der Wittig-Reaktion am Beispiel der Herstellung von **1** aus Cyclobutanon:

**Aufgabe 613:**

a) Welches organische Hauptprodukt bildet sich bei der folgenden Umsetzung: 2-Methylcyclohexanon wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF mit einem Äquivalent Lithiumdiisopropylamid umgesetzt. Das gebildete Enolat wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Iodmethan abgefangen. Es folgt wässrige Aufarbeitung.

b) Welches organische Hauptprodukt wäre zu erwarten, wenn man die Umsetzung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausführen würde?

Aufgabe 614:

a) Wenn man (*S*)-3-Phenyl-2-butanon mit Natriumethanolat in Ethanol behandelt, wird der gemessene optische Drehwert immer kleiner und ist am Ende 0° . Erklären Sie in max. zwei Sätzen, wie es dazu kommt.

b) Aceton zeigt für seine sechs äquivalenten Wasserstoffatome ein Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Wenn man Aceton in $\text{D}_2\text{O} / \text{OD}^-$ löst, verschwindet dieses Signal. Erklären Sie in max. zwei Sätzen, wie es dazu kommt.

c) Bicyclo[2.2.2]octan-2-on reagiert mit Lithiumdiisopropylamid, gefolgt von Iodmethan, zu 3-Methylbicyclo[2.2.2]octan-2-on. Mit Bicyclo[2.2.1]heptan-7-on findet dagegen unter diesen Bedingungen keine Reaktion statt. Erklären Sie das in max. zwei Sätzen.

Aufgabe 615:

a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Aldolkondensation (also Aldoladdition und nachfolgende Kondensation) am Beispiel der Umsetzung von Acetaldehyd unter basischen Bedingungen.

b) Welche zwei Produkte sind als Resultat einer intramolekularen Aldolkondensation von 2,7-Octandion denkbar? Welches der beiden wird gebildet? Warum entsteht das andere nicht?

c) Bei der Behandlung von 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone mit Base entsteht Aceton. Erklären Sie in max. zwei Sätzen!

Aufgabe 616:

a) Wie kann man aus 2,4-Pentandion 3-Methyl-2,4-pentandion herstellen?

b) Wozu reagiert Pentanal mit Diethylmalonat in Gegenwart von Diethylamin und Wärme? (Hinweis: bei der Reaktion wird Wasser abgespalten; Knoevenagel-Reaktion)

c) Wie kann man aus Diethylmalonat 2-Ethylbutansäure herstellen (Hinweis: Es handelt sich um eine typische Malonester-Synthese, bei der am Ende ein besonders stabiles Molekül, das nur ein Kohlenstoffatom enthält, abgespalten wird.)?

Aufgabe 617:

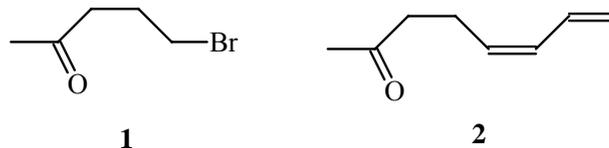
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Claisen-Kondensation am Beispiel der Umwandlung von Ethylacetat in Ethyl-3-oxobutanoat.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Retro-Claisen-Kondensation von Ethyl-2,2,4-trimethyl-3-oxopentanoat und erklären Sie in einem Satz, warum diese Reaktion an dieser Verbindung besonders leicht abläuft.
- Nennen Sie ein Beispiel für eine selektive gekreuzte Claisen-Kondensation! In welcher Weise sind die Reaktanten zusammenzubringen, damit die Selektivität gewährleistet ist?

Aufgabe 618:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von Butansäurechlorid durch Umsetzung von Butansäure mit Thionylchlorid!

Aufgabe 619:

Beschreiben Sie die einzelnen Schritte (ohne Mechanismus) der Herstellung von **2** durch eine Wittig-Reaktion. Gehen Sie von **1** aus und berücksichtigen Sie die Tatsache, daß es sich bei **1** um eine bifunktionelle Verbindung handelt.



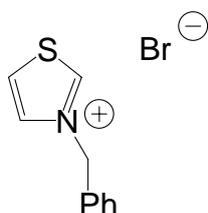
Beschreiben Sie den Mechanismus der Umesterung von Ethylacetat zu Cyclohexylacetat unter basischen Reaktionsbedingungen.

Aufgabe 620:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen am Beispiel der Reaktion von *cis*-2-Methylcyclopentancarbonsäure mit 2-Butanol.
- Welche(s) Produkt(e) erhält man in a), wenn man von racemischer *cis*-2-Methylcyclopentancarbonsäure und enantiomerenreinem (*2R*)-Butanol ausgeht?
- Welches Produkt erhält man bei der Umsetzung von racemischer *cis*-2-Methylcyclopentancarbonsäure mit enantiomerenreinem Lithium-(*2R*)-Butanolat?
- Säurekatalysierte Veresterungen sind Gleichgewichtsreaktionen. Wie kann man die Rückreaktion unterbinden und die Reaktion so lenken, daß weitestgehend der Ester gebildet wird?
- Wie sind die Verhältnisse, wenn man eine Veresterung einer Carbonsäure unter basischen Bedingungen versucht?

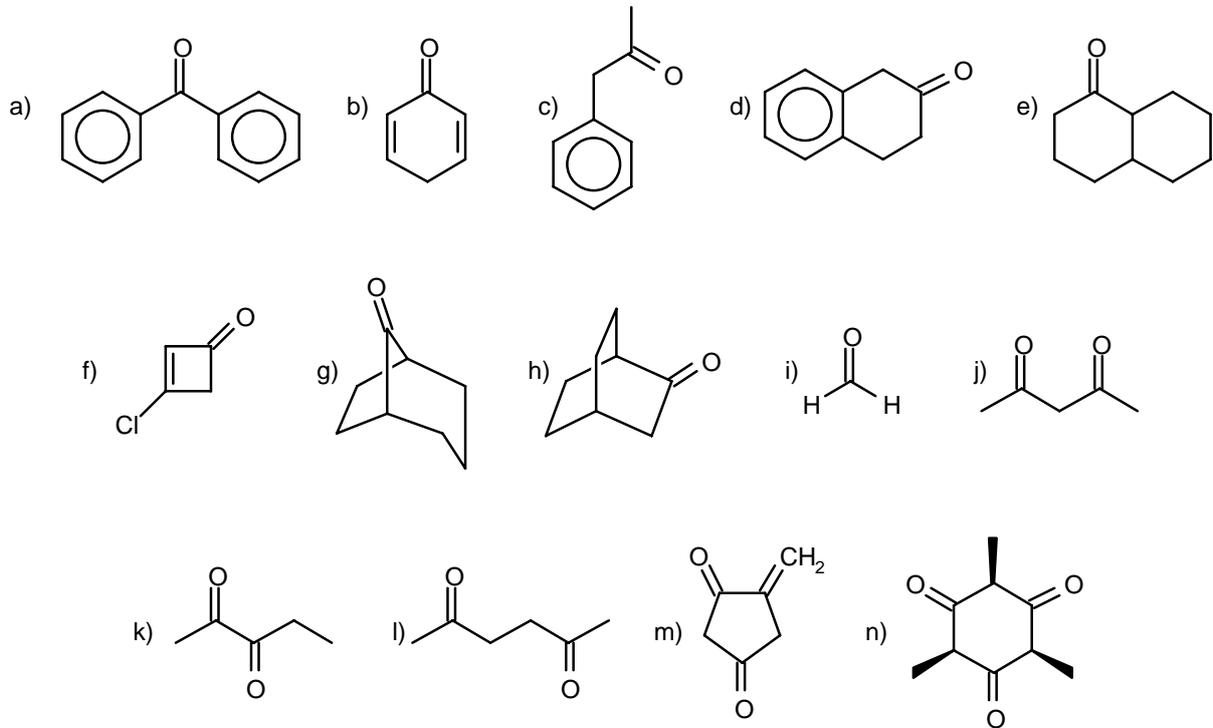
Aufgabe 621:

Benzaldehyd wird mit katalytischen Mengen des abgebildeten Thiazoliumsalzes unter basischen Bedingungen umgesetzt. Erläutern Sie die eintretende Reaktion mechanistisch.



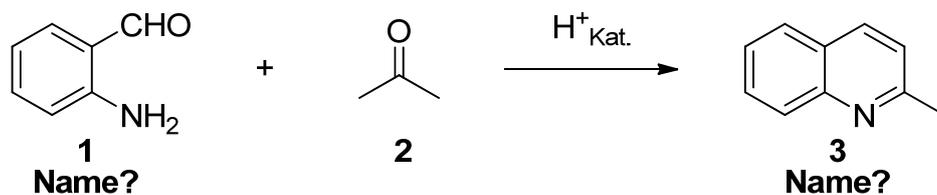
Aufgabe 622:

Zeichnen Sie zu jeder der abgebildeten Carbonylverbindungen das entsprechende Enol. Wenn es mehr als ein Enol gibt, zeichnen Sie das thermodynamisch stabilere. Wenn eine der Carbonylverbindungen nicht enolisierbar ist, vermerken Sie das mit einer stichwortartigen Begründung. Vermerken Sie es ebenfalls, wenn ein Enol stabiler ist als die entsprechende Carbonylverbindung.



Aufgabe 623:

Schlagen Sie den detaillierten Mechanismus der säurekatalysierten Reaktion von **1** mit Aceton, die zur Bildung der Verbindung **3** führt, vor. Geben Sie die Namen der Verbindungen **1** und **3** an.



Aufgabe 624:

3-Methoxybenzaldehyd wird in 60%igem Ethanol mit einer katalytischen Menge an Kaliumcyanid unter Rückfluß erhitzt. Erläutern Sie die eintretende Reaktion mechanistisch.

Aufgabe 625:

Schlagen Erläutern Sie mechanistisch ausführlich die Veresterung von Benzoesäure mit n-Butanol. Welches sind die basischsten, die nukleophilsten und die elektrophilsten Teilchen in der Reaktionsmischung?

Aufgabe 626:

Beschreiben Sie die Synthese von 1,2-Diphenyl-2-hydroxyethanon ausgehend von Benzoesäure mechanistisch; Ein-Elektronentransferschritte sollen wesentlicher Bestandteil des Syntheseweges sein.

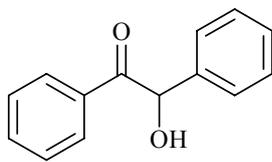
Aufgabe 626:

Beschreiben Sie mechanistisch anhand von Strukturformeln folgende Reaktionen:

- Acetalisierung von Benzaldehyd mit Ethylenglycol (1,2-Ethandiol)
- Veresterung von Cyclopentancarbonsäure mit Isopropanol

Aufgabe 627:

Die Verbindung **A** lässt sich präparativ einstufig aus einfachen Ausgangsmaterialien (mit Molmassen bis 150 g/mol) herstellen. Tragen Sie für drei unterschiedliche Verfahren das benötigte Ausgangsmaterial sowie etwaige Katalysatoren oder Reagenzien in die Tabelle unter a), b) und c) ein.



A

Ausgangsmaterial(ien)

benötigte Katalysatoren oder Reagenzien

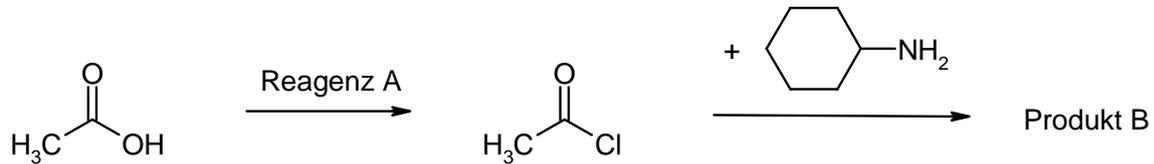
-
-
-

Aufgabe 628:

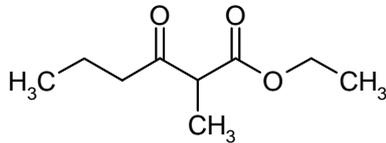
Cyclohexanon wird mit Magnesium zu einem Diol umgesetzt, dieses dann unter geeigneten Bedingungen unter Abspaltung von Wasser umgelagert; anzugeben sind Endprodukt, Mechanismus, reaktive Zwischenstufen und gegebenenfalls die Bezeichnungen der Reaktionsschritte.

Aufgabe 629:

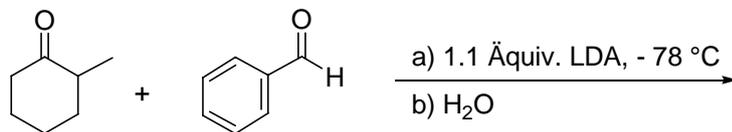
Welches Produkt B entsteht bei folgender zweistufigen Reaktion? Welches Reagenz A wird eingesetzt? Schreiben Sie die ausführlichen Reaktionsmechanismen für beide Reaktionsschritte („gekrümmte“ Pfeile nicht vergessen!).

**Aufgabe 630:**

Zeigen Sie, wie sich folgendes Molekül durch eine Claisen-Kondensation herstellen läßt. Schreiben Sie einen ausführlichen Reaktionsmechanismus für diese Reaktion („gekrümmte“ Pfeile nicht vergessen!).

**Aufgabe 631:**

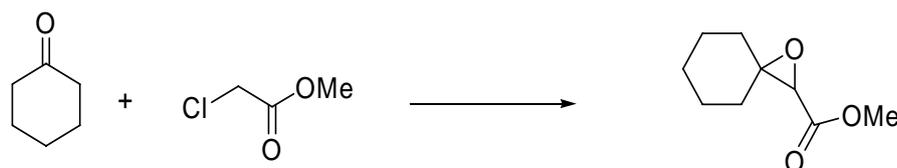
Geben Sie den detaillierten Mechanismus zur genannten Reaktion an. Warum wird selektiv nur ein Produkt gebildet?



Das gebildete Produkt wird ebenfalls mit LDA behandelt. Was passiert?

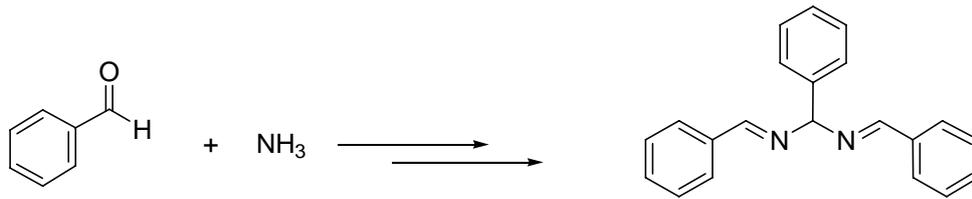
Aufgabe 632:

Setzt man Chloressigsäuremethylester mit Cyclohexanon in Gegenwart einer sperrigen Base um, bildet sich das abgebildete Epoxid. Geben Sie einen plausiblen, detaillierten Mechanismus für die Produktbildung an. Welches andere Produkt kann auch entstehen? Begründen Sie kurz, warum das abgebildete Produkt bevorzugt gebildet wird.



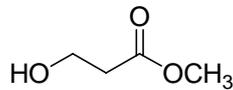
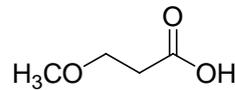
Aufgabe 633:

Geben Sie den Mechanismus für folgenden Reaktion an.

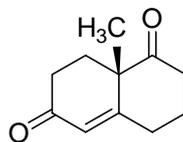
**Aufgabe 634:**

γ -Propionlacton (A) reagiert mit Methanol im Basischen zu Methyl-3-hydroxypropanoat (B). In Saurem entsteht 3-Methoxypropansäure (C).

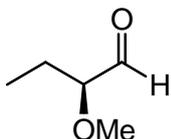
Erklären Sie die Bildung beider Produkte anhand der Mechanismen.

**A****B****C****Aufgabe 635:**

2-Methylcyclohexan-1,3-dion kann mit Methylvinylketon (But-3-en-2-on) in einer „Eintopfreaktion“ zum sogenannten Wieland-Miescher-Keton **A** umgesetzt werden. Zeigen Sie den Mechanismus im Detail. Wie kann die Umsetzung enantioselektiv durchgeführt werden?

**A****Aufgabe 636:**

Der unten gezeigte chirale Aldehyd wird mit Ethylmagnesiumbromid umgesetzt. Welches Produkt entsteht nach dem Felkin-Anh-Modell bevorzugt? Zeichnen Sie den zum Produkt führenden Übergangszustand.

**Aufgabe 637:**

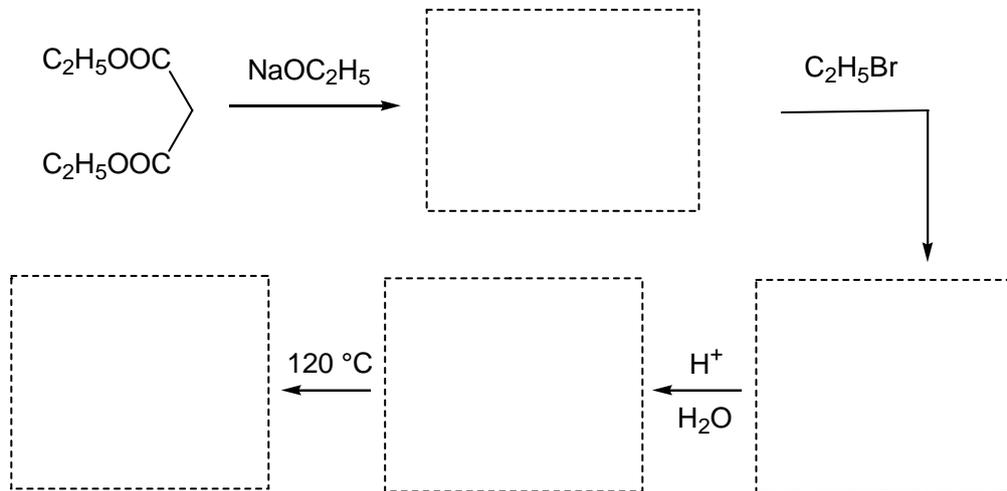
Die gekreuzte basenkatalysierte Aldol-Reaktion (Aldol-Addition) zwischen Propionaldehyd und Pentan-2-on liefert ein Produktgemisch. Zeichnen Sie die Strukturen der Produkte. Beschreiben Sie anhand einer Gleichung die Aufgabe der Base.

Aufgabe 638:

Formulieren Sie alle möglichen Produkte der basenkatalysierten gekreuzten Aldolreaktion von Benzaldehyd mit 2-Butanon.

Aufgabe 639:

Ergänzen Sie folgendes Schema einer typischen Malonestersynthese!

**Aufgabe 640:**

Bei einem Experiment wurde ein 1:1 Gemisch von Propan-1-ol und Essigsäure auf 2 Reagenzgläser verteilt. In ein Reagenzglas wurden einige Tropfen Schwefelsäure gegeben. Dann wurden beide Reagenzgläser 5 Minuten erhitzt und anschließend abgekühlt. Nun wurde in beide Reagenzgläser Wasser eingebracht. Was wurde beobachtet?

- In beiden Reagenzgläsern liegt eine homogene Mischung vor.
- In beiden Reagenzgläsern liegt ein zweiphasiges System vor.
- In dem Reagenzglas mit H_2SO_4 -Zusatz liegt ein 2-phasiges System vor, im anderen ein homogenes.
- In dem Reagenzglas mit H_2SO_4 -Zusatz liegt ein homogenes System vor, im anderen ein 2-phasiges.
- Zunächst liegt in beiden Reagenzgläsern ein homogenes System vor, doch tritt in dem Reagenzglas ohne H_2SO_4 -Zusatz innerhalb einiger Minuten eine Phasentrennung ein.

Was würden Sie erwarten, wenn derselbe Versuch mit Decan-1-ol statt mit Propan-1-ol durchgeführt würde?

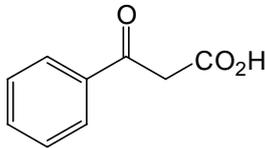
Aufgabe 641:

- a) Eine der folgenden Verbindungen liefert beim Behandeln mit Wasser fast quantitativ ein 1,1-Diol: Trichlorethanal, Acetaldehyd (=Ethanal), Benzophenon (= Diphenylmethanon). Formulieren Sie diese Reaktion!
- b) Bei welcher dieser drei Verbindungen ist die Tendenz zur Hydrat-Bildung am geringsten?

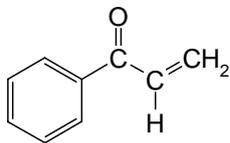
Aufgabe 642:

Die nachstehend abgebildete Verbindung spaltet beim gelinden Erwärmen CO_2 ab.

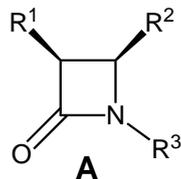
- a) Wie bezeichnet man diese Reaktion?
- b) Erklären Sie anhand des Reaktionsmechanismus, warum die Kohlendioxid-Abspaltung unter milden Bedingungen erfolgt, und formulieren Sie die Reaktionsprodukte.

**Aufgabe 643:**

Die folgende Verbindung ist das Produkt einer Aldolkondensation. Aus welchen Stoffen ist sie entstanden (Formeln!)?

**Aufgabe 644:**

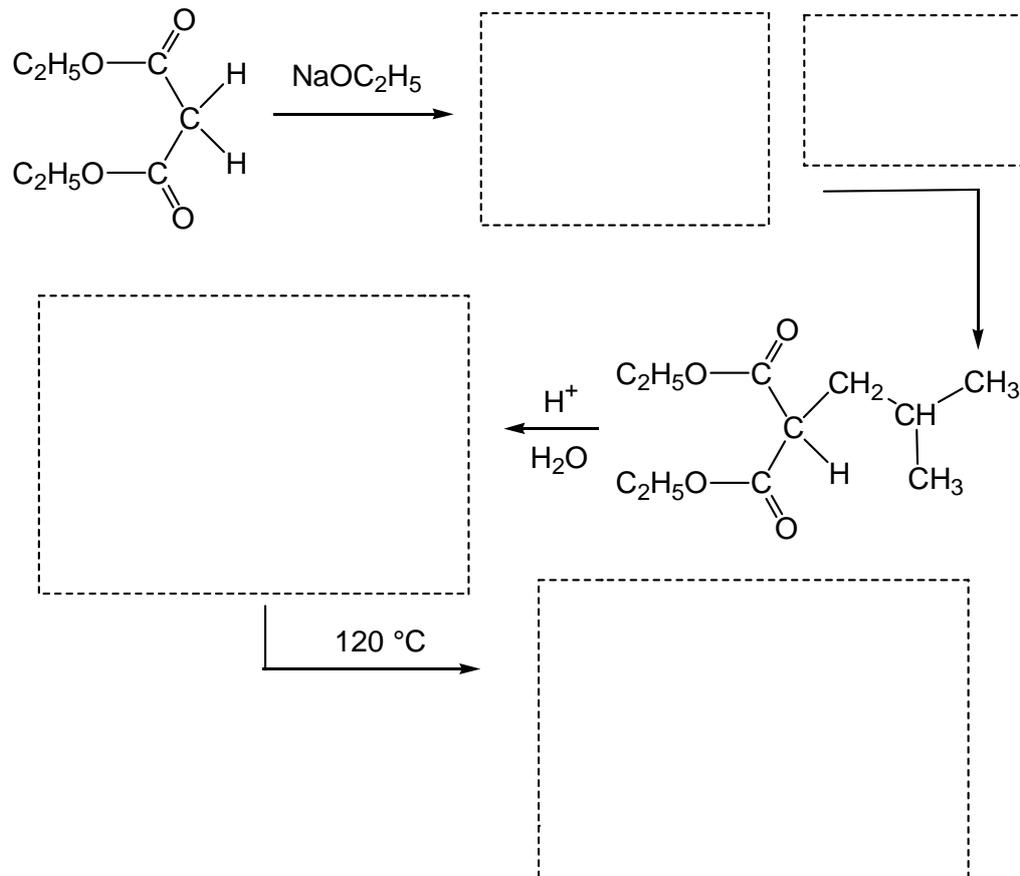
Verbindung **A** zeigt einen kleinen Ausschnitt aus einem für uns Menschen wichtigen Naturstoff. Wie heißt die Verbindung oder Verbindungsklasse und als was wird sie eingesetzt? Wie nennt man die abgebildete funktionelle Gruppe? Formulieren Sie den ausführlichen Mechanismus der Reaktion dieser funktionellen Gruppe mit Natronlauge (mit Elektronenpfeilen).



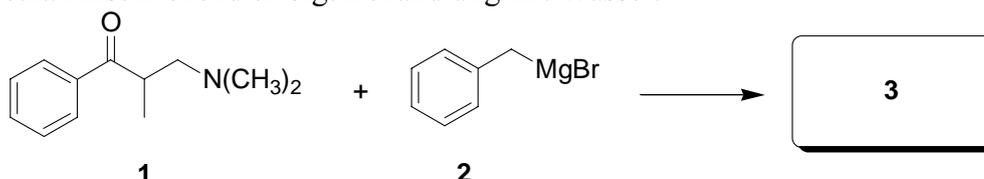
- a) Formulieren Sie die säurekatalysierte Umsetzung von Butansäure und Methanol (Struktur des Reaktionsproduktes und detaillierter Mechanismus!)
- b) Geben Sie dem Produkt der Reaktion a) einen systematischen Namen!
- c) Nennen Sie zwei Möglichkeiten, um bei dieser Reaktion eine effiziente Gleichgewichtsverschiebung zu erreichen!

Aufgabe 645:

Ergänzen Sie folgendes Schema einer typischen Malonestersynthese!

**Aufgabe 646:**

In einer Synthese des Schmerzmittels Dextropropoxyphen wird das Keton **1** mit dem Reagens **2** umgesetzt. Anschließend erfolgt Behandlung mit Wasser.



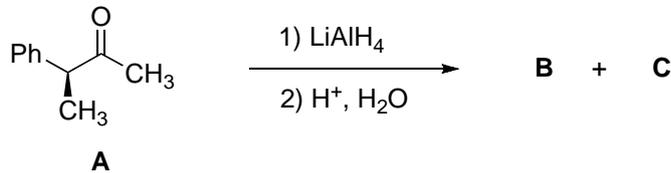
- Geben Sie die Strukturformel von **3** an. (*Es geht nur um die Konstitution, vernachlässigen Sie die Konfiguration des Produktes*)
- Wie wird das Reagens **2** synthetisiert? Geben Sie die Ausgangsmaterialien an!
- Reagenzien wie **2** sind nach ihrem Entdecker benannt. Wie heißt diese Klasse von Reagenzien?
- Wieviele Stereoisomere gibt es von Keton **1**, und wieviele Stereoisomere gibt es vom Reaktionsprodukt **3**?

Aufgabe 647:

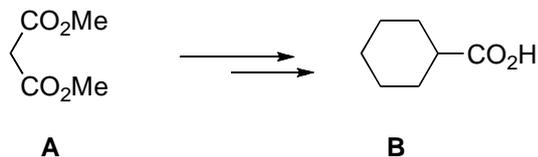
Bei der Reduktion von **A** entstehen die beiden Produkte **B** und **C**

a) Geben Sie die Formeln von **B** und **C** an. Was für eine Beziehung haben **B** und **C** zueinander?

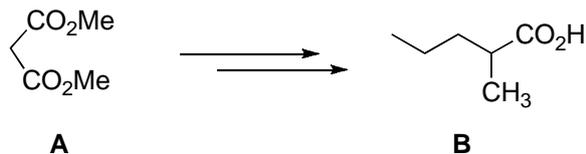
b) Welches Produkt entsteht bevorzugt? Wenden Sie die Felkin-Anh Regel an und zeigen Sie in einer klaren Zeichnung, welches Produkt hiernach bevorzugt entstehen sollte.

**Aufgabe 648:**

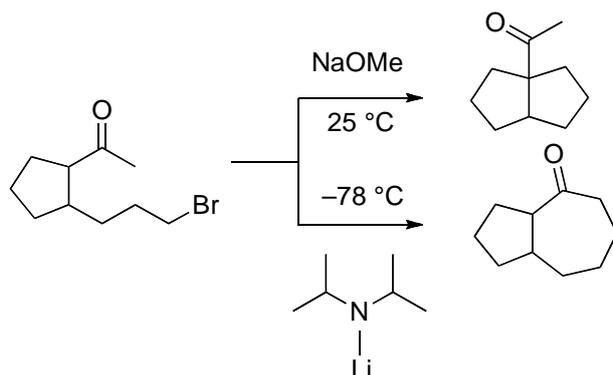
Schlagen Sie eine Synthese von **B** ausgehend von Malonsäuredimethylester **A** und beliebigen, weiteren Reagenzien vor. Keine Angabe von Mechanismen ist erforderlich, zeigen sie aber alle im Verlauf Ihrer Synthese entstehenden Zwischenverbindungen.

**Aufgabe 649:**

Schlagen Sie eine Synthese von **B** ausgehend von Malonsäureester **A** und beliebigen, weiteren Reagenzien vor. Keine Angabe von Mechanismen ist erforderlich, zeigen sie aber alle im Verlauf Ihrer Synthese entstehenden Zwischenverbindungen.

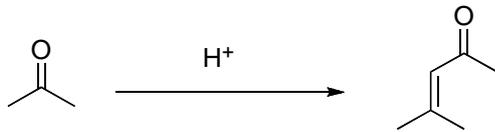
**Aufgabe 650:**

Erklären Sie die nachfolgenden Umsetzungen. Begründen Sie, warum unter den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (unterschiedliche Basen und unterschiedliche Reaktionstemperaturen) verschiedene Produkte gebildet werden.

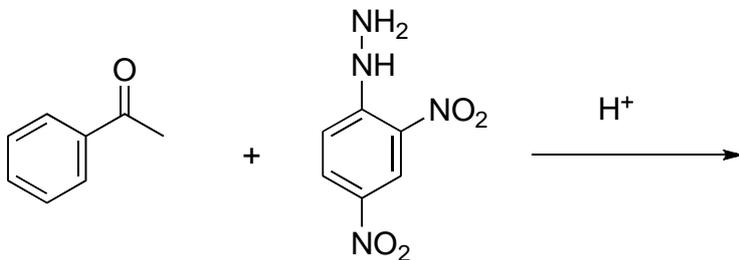


Aufgabe 651:

Geben Sie einen Reaktionsmechanismus unter Angabe von Zwischenstufen für folgende Umsetzung an.

**Aufgabe 652:**

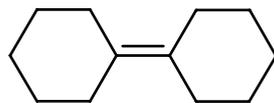
Welches Produkt erhalten Sie bei nachfolgender Umsetzung? Formulieren Sie einen konkreten Mechanismus für dessen Bildung. Wofür führt man Umsetzungen wie die unten gezeigte durch?

**Aufgabe 653:**

Propanon (Aceton) reagiert mit Magnesium in Benzol unter Bildung eines 1,2-Diols (Pinakol). Schreiben Sie den ausführlichen Mechanismus für diese Reaktion.

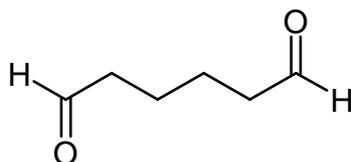
Aufgabe 654:

Wie läßt sich folgendes Alken aus Cyclohexanon herstellen? Schreiben Sie den ausführlichen Mechanismus! Name der Reaktion?

**Aufgabe 655:**

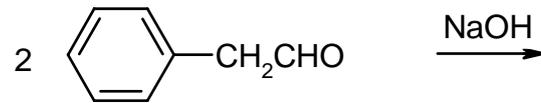
Bei Behandlung von 1,6-Hexandial mit wäßriger Base (KOH, H₂O) entsteht ein cyclisches Produkt. Schreiben Sie den ausführlichen Reaktionsmechanismus!

(Antwort: Vollhardt Kapitel 18, Seite 860)



Aufgabe 656:

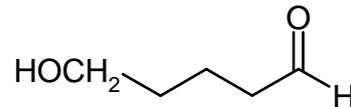
Schreiben Sie einen ausführlichen Mechanismus für folgende Aldoladdition:

**Aufgabe 657:**

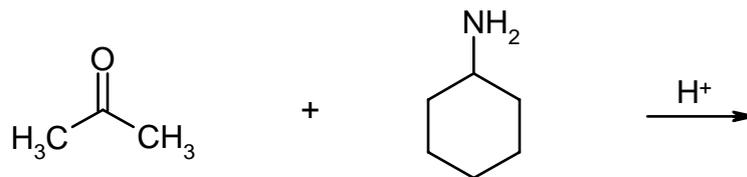
Folgende Verbindung bildet ein intramolekulares Halbacetal.

a) Schreiben Sie den systematischen Namen dieser Verbindung.

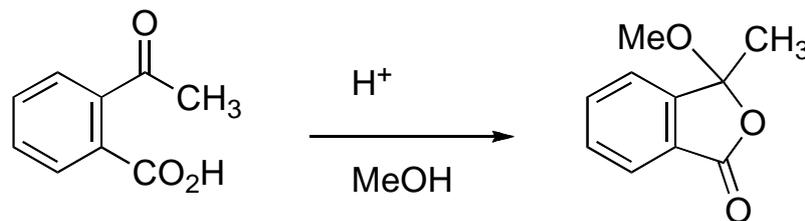
b) Schreiben Sie den Mechanismus für die Bildung des Halbacetals.

**Aufgabe 658:**

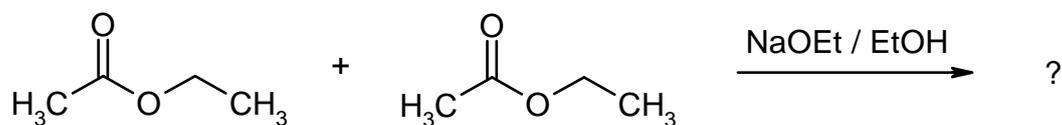
Schreiben Sie einen ausführlichen Reaktionsmechanismus für folgende Reaktion:

**Aufgabe 659:**

Geben Sie einen Reaktionsmechanismus unter Angabe von Zwischenstufen für folgende Umsetzung an

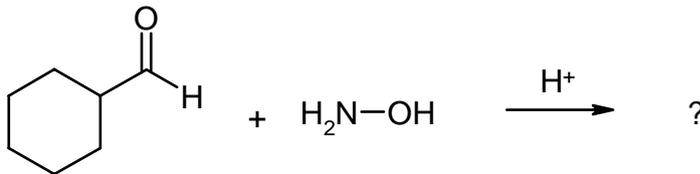
**Aufgabe 660:**

Welches Produkt entsteht bei der Claisen-Kondensation von Essigester (Ethylacetat)? Schreiben Sie einen ausführlichen Reaktionsmechanismus!

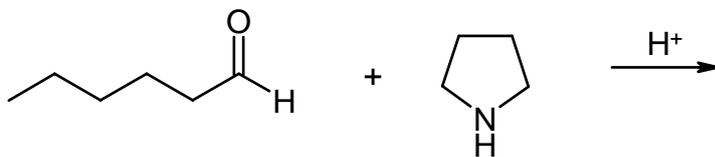


Aufgabe 661:

- a) Welches Produkt entsteht bei folgender Reaktion? Schreiben Sie den Reaktionsmechanismus!
- b) Zu welcher Substanzklasse gehört das Produkt? Name?
- c) Zeichnen Sie den Aldehyd (Edukt) so, daß man die dreidimensionale Struktur (insbesondere des Ringes) klar erkennen kann. Wie viele Signale erwarten Sie im ^{13}C -NMR-Spektrum des Aldehyds (H-entkoppelt)?

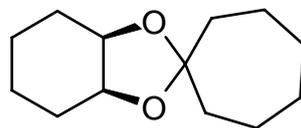
**Aufgabe 662:**

- a) Welches Produkt entsteht bei folgender Umsetzung? Schreiben Sie den Reaktionsmechanismus!
- b) Wie viele Signale erwarten Sie jeweils für die beiden Edukte im ^1H -NMR-Spektrum (ohne Kopplung).
- c) Welche charakteristischen Banden erwarten Sie für die beiden Edukte im IR-Spektrum (ungefähre Lage in Wellenzahlen angeben)?

**Aufgabe 663:**

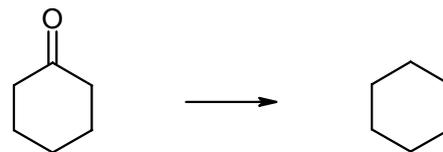
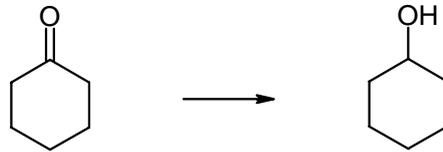
Wie kann man folgende Verbindung aus einem 1,2-Diol herstellen? Schreiben Sie den Reaktionsmechanismus!

(Antwort: Vollhardt Kapitel 17, Aufgabe 16d)



Aufgabe 664:

Welche Reagenzien kann man für folgende Umsetzungen einsetzen. Nennen Sie Reagenzien, Lösungsmittel und Temperatur (z. B. Raumtemperatur, Erhitzen am Rückfluß etc.), bei der die Reaktionen durchgeführt werden!

**Aufgabe 665:**

Schreiben Sie ausführlich die drei Schritte der basenkatalysierten Aldolreaktion von Acetaldehyd!

Schritt 1:

Schritt 2:

Schritt 3:

Wird die Reaktion bei 5°C durchgeführt, so entsteht das Produkt in Schritt 3 reversibel. Bei erhöhter Temperatur entsteht daraus irreversibel ein weiteres Produkt. Schreiben Sie den Mechanismus für diesen 4. Schritt!

Schritt 4:

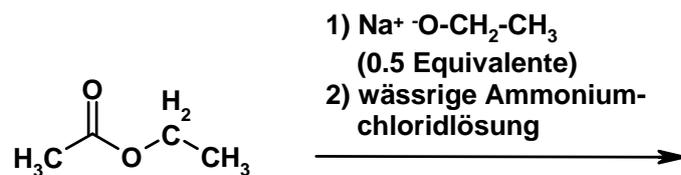
Aufgabe 666:

Bei der gekreuzten Aldoladdition von Acetaldehyd und Propanal entstehen vier Produkte. Schreiben Sie die Produkte und deren systematische Namen!

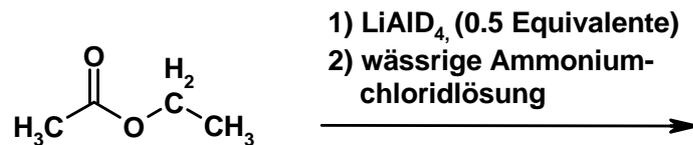
Aufgabe 667:

Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der beiden folgenden Reaktionen und geben Sie dabei Zwischenstufen und Endprodukte an!

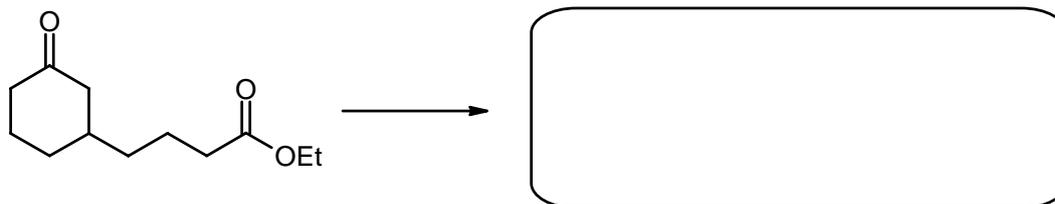
a.



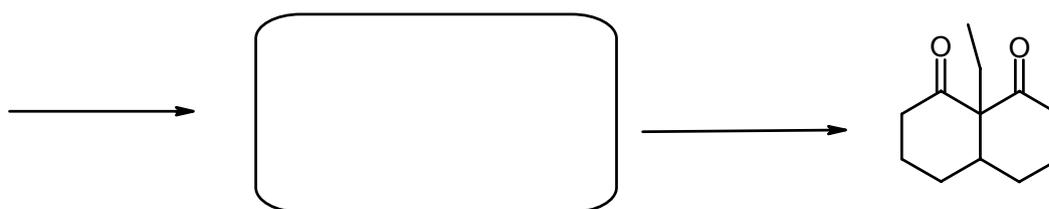
b.

**Aufgabe 668:**

Wie gelingt die folgende Synthese? Ergänzen Sie die Strukturen der Reaktionsintermediate und ALLE Reagentien!



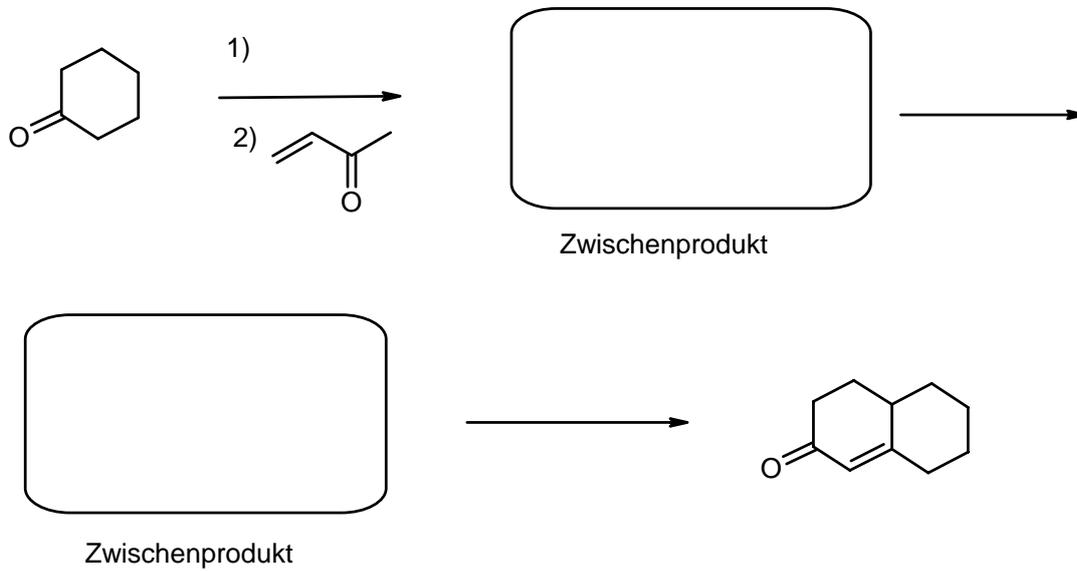
Reaktionsintermediate



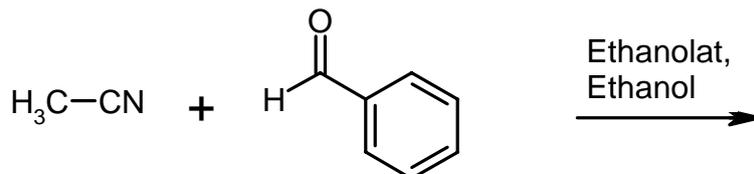
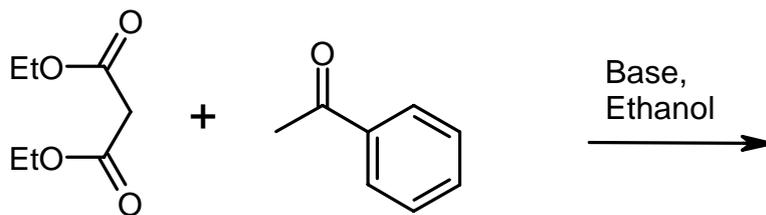
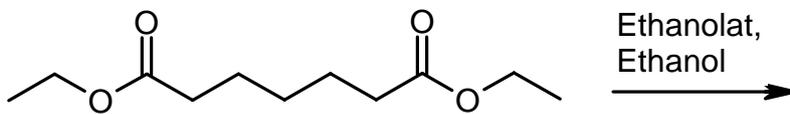
Reaktionsintermediat

Aufgabe 669:

Wie gelingt die folgende Synthese? Ergänzen Sie die Strukturen der Zwischenprodukte und ALLE Reagentien!

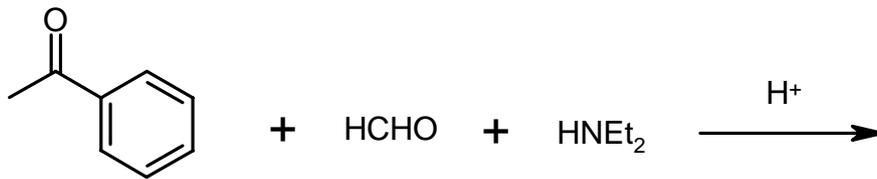
**Aufgabe 670:**

Geben Sie für die folgenden Reaktionen die Struktur des Hauptproduktes an.



Aufgabe 671:

Formulieren Sie den Mechanismus der folgenden Reaktion und geben Sie die Struktur des Produkts und der Zwischenstufen an.

**Aufgabe 672:**

Formulieren Sie den detaillierten Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Cyclopentanondioxolan (Ethylendioxycyclopentan) mit allen Zwischenstufen.

Aufgabe 673:

Formulieren Sie die Produktbildung bei folgenden Reaktionen von Propanal:

- a) säurekatalysierte Umsetzung mit Hydroxylamin
- b) säurekatalysierte Umsetzung mit Methanol

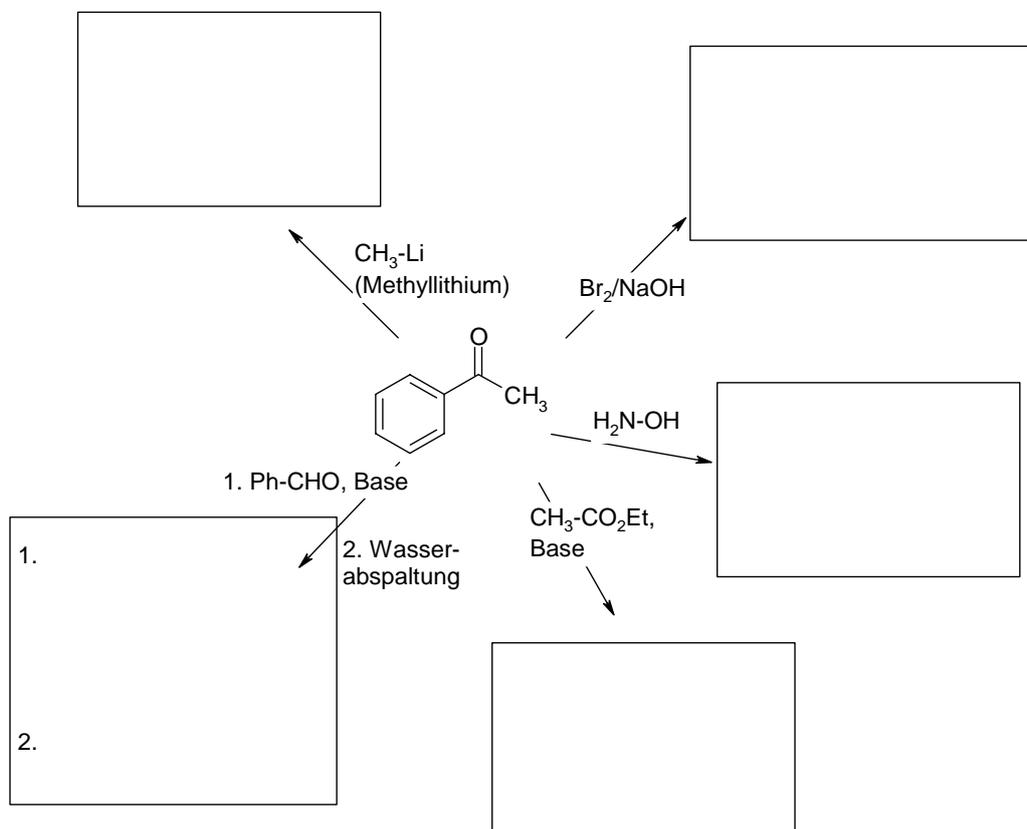
Umsetzung mit Methanolat

Aufgabe 674:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Claisen-Kondensation am Beispiel von Ethylacetat.

Aufgabe 675:

Zu welchen Produkten reagiert Acetophenon?:

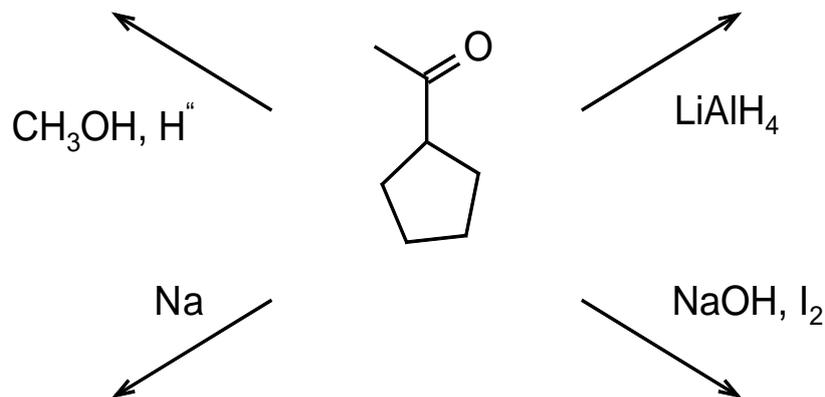


Aufgabe 676:

Nennen und benennen Sie sechs verschiedene Typen von Carbonylverbindungen und ordnen Sie sie nach ihrer Carbonylaktivität. Wie kommt diese Abstufung zustande? Erklärung!

Aufgabe 677:

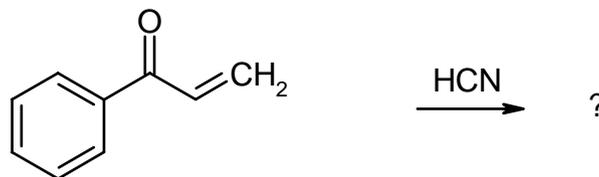
Kompletieren Sie!

**Aufgabe 678:**

Beschreiben Sie den Mechanismus der Michael-Addition am Beispiel der Umsetzung von Nitroethan mit Butenon unter basischen Bedingungen. Was erhält man, wenn man bei der Aufarbeitung anstatt H⁺ Iodmethan einsetzt?

Aufgabe 679:

- Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion von folgender α,β -ungesättigten Carbonylverbindung mit HCN.
- Schreiben Sie die systematischen Namen des Edukts und des Produkts.
- Beschreiben Sie das ¹³C-NMR-Spektrum (ohne Kopplung mit den Protonen) des Eduktes und geben Sie dabei insbesondere die Zahl der Signale und die ungefähre chemische Verschiebung an.



Carbonsäuren und Derivate

Aufgabe 680:

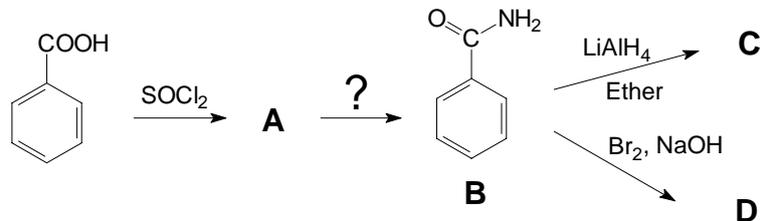
Geben Sie Reagenzien und Reaktionsbedingungen an, mit deren Hilfe sich Essigsäure in folgende Säurederivate umwandeln läßt:

- Methylester der Essigsäure
- Anhydrid der Essigsäure
- Essigsäurechlorid

Anmerkung: Mechanismen sind nicht notwendig. Schreiben Sie die Strukturen der Säurederivate, Reagenzien und Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel etc.)

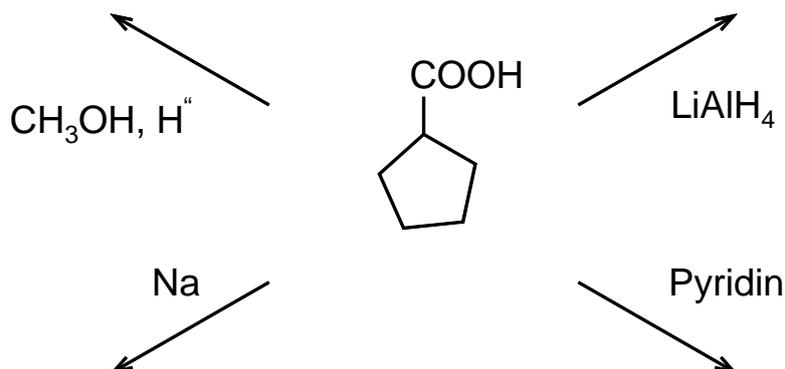
Aufgabe 681:

Welche Produkte entstehen bei den folgenden Reaktionen, bzw. womit müssen Sie **A** umsetzen um zu **B** zu gelangen. Erklären Sie die Reaktionen und benenn Sie die Produkte!



Aufgabe 682:

Kompletieren Sie!



Aufgabe 683:

Im Rahmen der Vorlesung wurde Ihnen die (Schwefel-)Säure-katalysierte Umsetzung von Essigsäure mit Ethanol zu Essigsäureethylester und Wasser vorgeführt.

a) Beschreiben Sie kurz, wie hierbei die Bildung des farblosen Esters veranschaulicht wurde.

"Nachweis" der Esterbildung

b) Geben Sie den vollständigen und ausführlichen Mechanismus (inklusive wichtiger Resonanzstrukturen) dieser Umsetzung an. Äußern Sie sich dabei bitte zur Wirkungsweise des Katalysators, welche Aufgaben(!) erfüllt der Säurekatalysator?

Ausführlicher Mechanismus

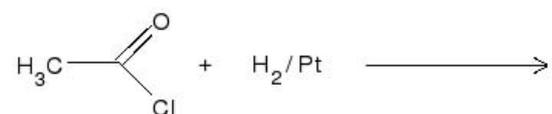
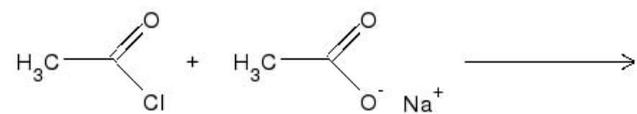
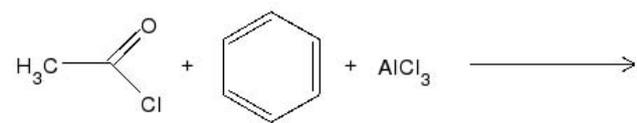
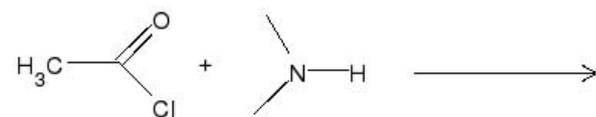
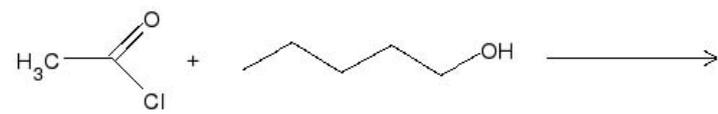
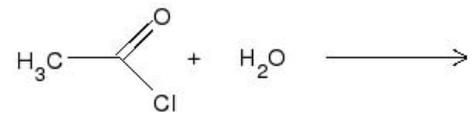
Die zwei Hauptaufgaben des Katalysators:

1.)

2.)

Aufgabe 684:

Acetylchlorid wird mit den folgenden Reagenzien umgesetzt. Welche Produkte entstehen, falls es zur Reaktion kommt?

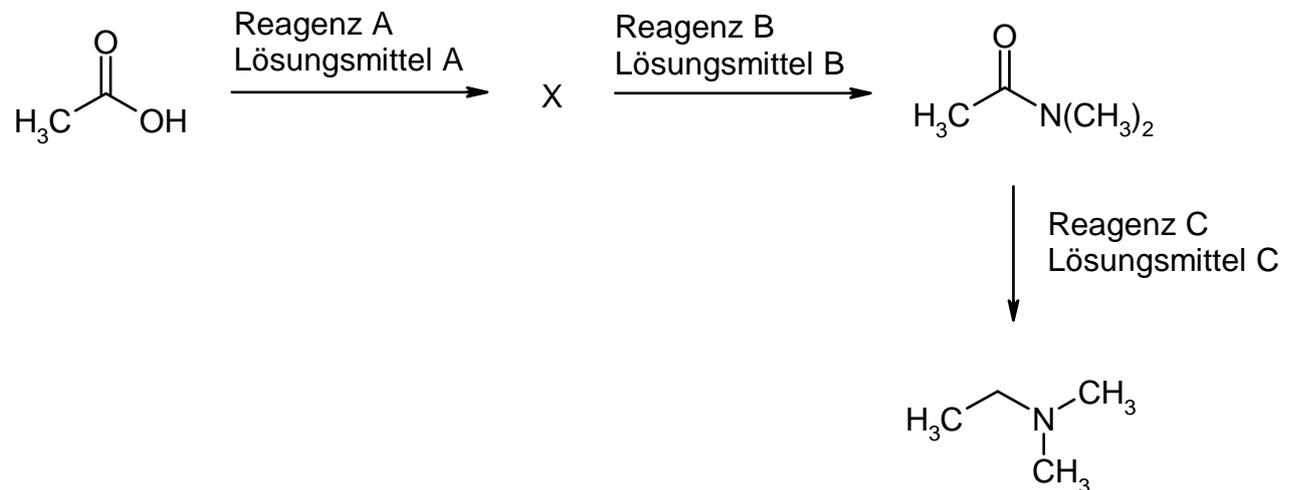


Aufgabe 685:

Wie stellt man Seife (Kernseife) her? Schreiben Sie bitte die Reaktionsgleichung (ohne Mechanismus und Alkanketten als Schlangenlinien) und geben Sie die Trivialnamen von Edukt und Produkten an. Worauf beruht der reinigungsaktive Effekt? (Skizze)

Aufgabe 686:

Nennen Sie die Reagenzien und Lösungsmittel A – C, die für folgende Synthese notwendig ist! Welche Verbindung X wird als Zwischenstufe isoliert?

**Aufgabe 687:**

Geben Sie die Produkte (Strukturformeln) der Reaktionen von Butansäuremethylester unter den angegebenen Bedingungen mit den folgenden Verbindungen an.

a) NaOH, H_2O , Erwärmen, anschließend H^+ , H_2O

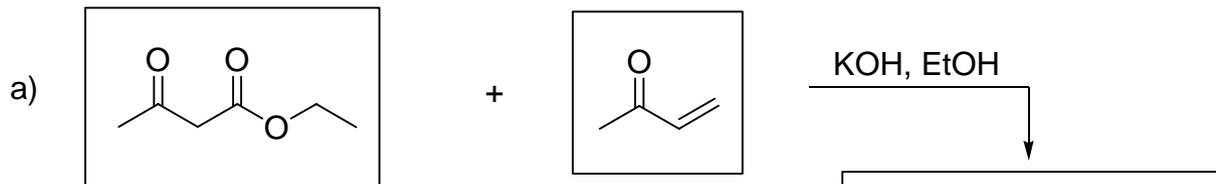
b) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, Erwärmen

c) CH_3MgI (Überschuss), Diethylether, anschließend H^+ , H_2O

d) LiAlH_4 , Diethylether, anschließend H^+ , H_2O

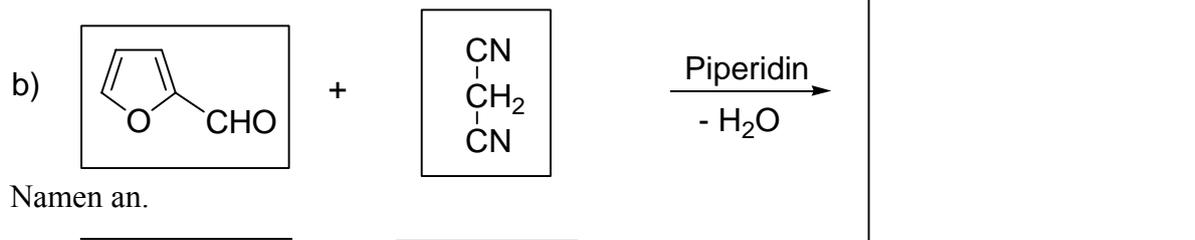
Aufgabe 688:

Welche Produkte werden bei den folgenden 1:1-Umsetzungen gebildet?

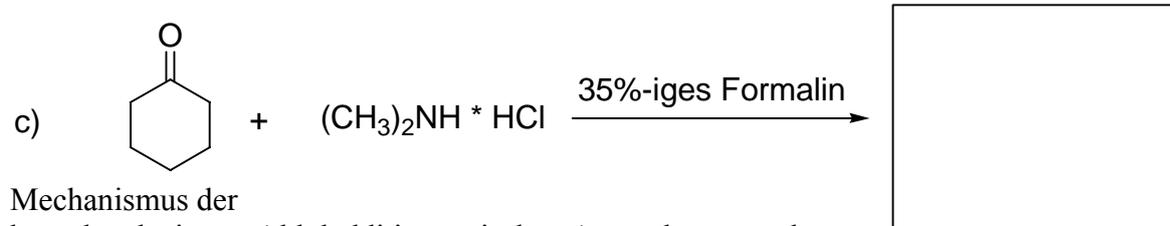


Essigsäureethylester reagiert mit wässriger Natronlauge und mit einer Lösung von Natriumethanolat in Ethanol nach zwei unterschiedlichen Mechanismen. Geben Sie die Wege an, auf denen die jeweiligen Produkte gebildet werden.

Zeichnen Sie den vollständigen Mechanismus der basenkatalysierten Aldoladdition von Acetaldehyd an ein weiteres Molekül Acetaldehyd und geben Sie die Struktur des Reaktionsproduktes sowie dessen IUPAC



Zeichnen Sie den vollständigen



Mechanismus der basenkatalysierten Aldoladdition zwischen Acetophenon und Benzaldehyd und geben Sie die Struktur des Reaktionsproduktes sowie dessen IUPAC-Namen an.

Geben Sie den Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Veresterung einer Carbonsäure mit einem primären Alkohol an. In welchem der Reaktionsprodukte findet sich in diesem Fall der Sauerstoff des Alkohols?

Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion von Propionsäuremethylester mit Natriumethanolat in wasserfreiem Methanol. Worauf beruht die Triebkraft der Reaktion?

Aufgabe 689:

- α -Hydroxyketone können durch die Acyloinkondensation aus Estern hergestellt werden. Beschreiben Sie den Mechanismus!
- Wie kann man von α -Hydroxyketonen zu 1,2-Diketonen gelangen?
- 1,2-Diketone können Benzilsäure Umlagerungen eingehen. Wozu führt die Benzilsäure-Umlagerung von 1,2-Cyclohexandion?

Aufgabe 690:

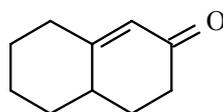
- Zu welchem organischen Hauptprodukt reagiert 2-Methyl-1-phenyl-1-propanon, wenn man es erst mit NaH (Benzol, \square) und dann mit 1-Brom-3-methyl-2-buten umsetzt?
- Wenn man *cis*-2-(Prop-2-enyl)-3-methylcyclopentanon in einer 10%igen Lösung von KOH in Ethanol rührt, und dann aufarbeitet, erhält man zu über 95% *trans*-2-(Prop-2-enyl)-3-methylcyclopentanon. Erklären Sie in maximal drei Sätzen!
- Was erhält man, wenn man Cycloheptan-1,4-dion in $D_2O/NaOD$ löst (vollständige Reaktion)?
- Erklären Sie die Bildung von 1-Bromaceton durch säurekatalysierte Bromierung von Aceton und begründen Sie, wieso sich unter den gewählten Bedingungen nur das Monobromid bildet!
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Haloform-Reaktion am Beispiel der Bildung von 2,2-Dimethylpropansäure aus 3,3-Dimethyl-2-butanon! (Der Mechanismus der Halogenaddition braucht nicht noch einmal angegeben zu werden.)
- Hexandial reagiert in Wasser in Gegenwart von KOH zu 1-Cyclopentencarbaldehyd. Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion.
- Wie kann man aus 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon Aceton herstellen? Erklären Sie in maximal drei Sätzen (ohne Mechanismus)!

Aufgabe 691:

- Eine gute Methode zur Herstellung von Carbonsäureamiden besteht in der Umsetzung der Carbonsäurechloride (Acylchloride) mit Aminen. Dazu setzt man die Carbonsäure zunächst mit Thionylchlorid zum Säurechlorid um. Beschreiben Sie den Mechanismus dieser Reaktion am Beispiel der Cyclopentancarbonsäure.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion des unter a) erhaltenen Produktes mit Piperidin.
- Man kann Carbonsäurechloride auch durch Umsetzung der Carbonsäuren mit Phosgen oder Oxalylchlorid herstellen. Formulieren Sie die beiden Reaktionsgleichungen!

Aufgabe 692:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Michael-Addition am Beispiel der Umsetzung von 2-Methylcyclohexanon mit 1-Phenylpropenon unter thermodynamischer Reaktionskontrolle.
- Was erhält man, wenn man anstatt einer protischen Aufarbeitung mit Iodmethan umsetzt?
- Die Folge aus Michael-Addition und nachfolgender intramolekularer Aldolkondensation wird auch als Robinson-Anellierung bezeichnet. Beschreiben Sie anhand der Reaktionsgleichungen die Robinson-Anellierung, die zu **2** führt.



Aufgabe 693:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 1-Oxacyclohexan-2-on aus 5-Hydroxypentansäure unter sauren Bedingungen.
- b) Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 1-Oxacyclododecan-2-on aus 12-Bromundecansäure unter basischen Bedingungen.

Aufgabe 694:

Da zur Hydrolyse von Amiden oft drastische Bedingungen erforderlich sind, hat man eine indirekte Methode entwickelt. So lassen sich primäre Amide mit Salpetriger Säure zur Carbonsäure spalten. Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!

Aufgabe 695:

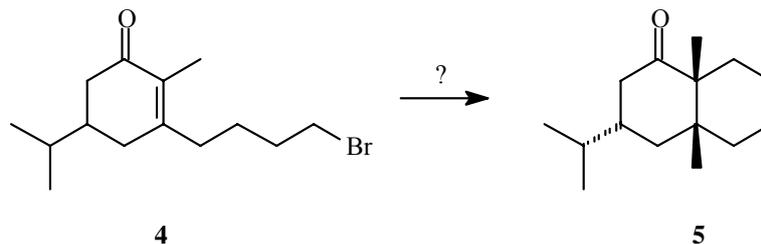
Die Iodoform-Probe ist eine wichtige Nachweisreaktion für Methylketone. Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!

Aufgabe 696:

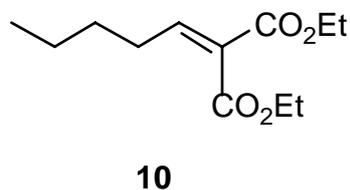
Beschreiben Sie den Mechanismus der Decarboxylierung von 3-Ketosäuren am Beispiel der 3-Oxobutansäure.

Aufgabe 697:

Womit muß man **4** umsetzen, um **5** zu erhalten? Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Intermediates!

**Aufgabe 698:**

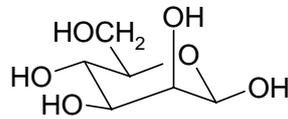
Beschreiben Sie den Mechanismus der Knoevenagel-Kondensation am Beispiel der Bildung von Ethyl-2-ethoxycarbonyl-2-heptenoat (**10**)



Naturstoffe: Kohlenhydrate

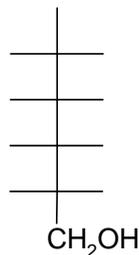
Aufgabe 699:

Gegeben ist folgende Hexapyranose.



Aufgabe 700:

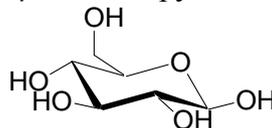
a) Ergänzen Sie folgende Vorlage zur Fischer-Projektion der entsprechenden offenkettigen Aldoehexose!



- b) In welcher Beziehung steht diese Verbindung zur D-Glucose?
c) Was entsteht daraus bei der Behandlung mit Fehlings Reagens?

Aufgabe 701:

Sie sehen hier die Strukturformel von β -D-Glucopyranose:

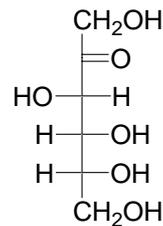


β -D-Glucopyranose

- a) Zeichnen Sie die Strukturformel von α -D-Glucopyranose.
b) Zeichnen Sie die Strukturformel von D-Glucose in der Fischer-Projektion.
c) Zeichnen Sie die Strukturformeln aller übrigen D-Aldohexosen in der Fischerprojektion (Achtung: Es ist nicht gefordert, den Strukturformeln jeweils Namen zuzuordnen!)
d) Welche dieser Aussagen ist falsch oder richtig? Bitte jeweils ankreuzen !
- | | | |
|---|----------------------------------|---------------------------------|
| „D-Glucose ist Traubenzucker“ | richtig <input type="checkbox"/> | falsch <input type="checkbox"/> |
| „D-Glucose heißt auch Lävulose“ | richtig <input type="checkbox"/> | falsch <input type="checkbox"/> |
| „D-Glucose ist dasselbe wie Rohrzucker“ | richtig <input type="checkbox"/> | falsch <input type="checkbox"/> |
| „D-Glucose ist ein reduzierender Zucker“ | richtig <input type="checkbox"/> | falsch <input type="checkbox"/> |
| „D-Glucose liegt in wäßriger Lösung überwiegend als Halbacetal vor“ | richtig <input type="checkbox"/> | falsch <input type="checkbox"/> |

Aufgabe 702:

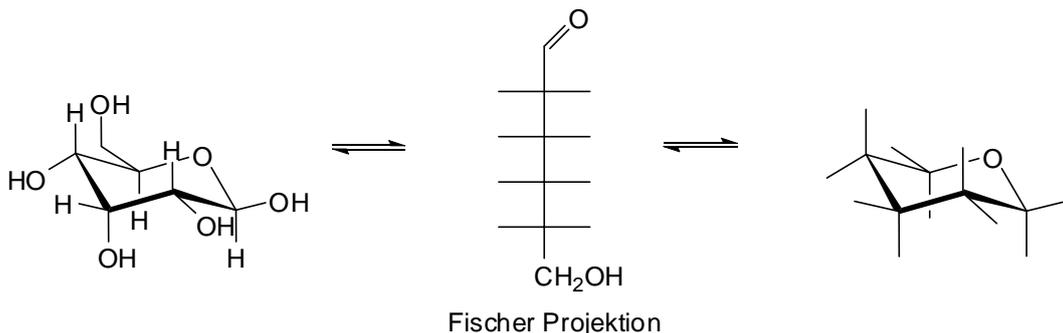
Abgebildet ist die Strukturformel von D-Fructose:



- Unter welchem Begriff ist die gewählte Projektion bekannt?
- Geben Sie in gleicher Schreibweise die Strukturformel von L-Fructose an.
- Welche dieser beiden Fructosen kommt in der Natur vor, und wozu wird sie verwendet?
- Welche Produkte entstehen bei der Umsetzung von D-Fructose mit NaBH_4 (Strukturformeln!)? In welchem stereochemischen Verhältnis stehen diese Produkte zu einander?
- Wie liegt D-Fructose in wässriger Lösung vor? Geben Sie die Strukturen von zwei relevanten Isomeren an, und benennen Sie diese eindeutig (*Haworth-Projektion reicht!*).

Aufgabe 703:

Beim Lösen nachstehender D-Hexose in Wasser stellt sich über eine offenkettige Aldehyd-Form ein Gleichgewicht mit einer isomeren Pyranoseform ein. Formulieren Sie diese Reaktionsfolge, indem Sie die angegebenen Formeln ergänzen. (3 P)



Aufgabe 704:

- β -D-Glucopyranose hat eine spezifische Rotation von $[\alpha]_{\text{D}}^{25^\circ\text{C}}$ von +112. Nach Auflösen in Wasser nimmt dieser Wert ab und bleibt dann bei +52.7 konstant. Erklären Sie die Beobachtung mit Hilfe entsprechender Reaktionsgleichungen und maximal 3 Sätzen. Wie heißt das Phänomen?
- Wenn man β -D-Glucopyranose mit Acetylchlorid und Base umsetzt, zeigt das so erhaltene Produkt keine Veränderung der spezifischen Rotation. Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Produktes und erklären Sie in einem Satz, warum sich die Verbindung in diesem Punkt anders verhält als die Ausgangsverbindung.

Aufgabe 705:

- Zeichnen Sie die Formel der β -D-Glucopyranose in der Sesselkonformation.
- Reine β -D-Glucopyranose zeigt in wässriger Lösung das Phänomen der Mutarotation. Beschreiben Sie in maximal zwei Sätzen sowie einem Formelschema, was man darunter versteht und wie es dazu kommt.
- Ist Glucose ein reduzierender Zucker? Begründen Sie in maximal zwei Sätzen und nennen Sie eine Methode des experimentellen Nachweises.
- Beschreiben Sie den Aufbau eines Zuckers durch die Kiliani-Fischer-Synthese mit Reaktionsgleichungen ausgehend von D-Glucose. Benutzen Sie dabei Fischer-Projektionen.

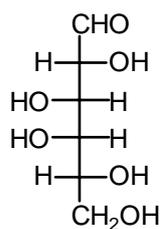
Aufgabe 706:

- Zeichnen Sie die Formel der β -D-Glucopyranose in der Sesselkonformation.
- Wenn man β -D-Glucopyranose in Wasser löst und dann ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufnimmt, beobachten man zwei Signalsätze. Begründen Sie mit Reaktionsgleichungen.
- Wenn man die optische Rotation von β -D-Glucopyranose in Wasser misst, beobachtet man eine Veränderung des sofort nach dem Lösen gemessenen Wertes. Erklären und benennen Sie das Phänomen!
- Beschreiben Sie anhand von Reaktionsgleichungen den Ruff-Abbau von Zuckern am Beispiel der D-Glucose.

Aufgabe 707:

Nachfolgend ist die Fischer Projektion der Galactose abgebildet.

- Bestimmen Sie (*R*) bzw. (*S*) an allen asymmetrischen Kohlenstoffatomen und schreiben Sie die β -Galactose als cyclische Struktur in einer Sessel oder Haworth Projektion (eine Darstellung ist ausreichend).
- Erklären Sie den Mechanismus der Cyclisierung. Anstelle des ganzen Zuckermoleküls können Sie als Modell die Reaktion eines Aldehyds mit einem Alkohol in Gegenwart von Säure benutzen.

**Aufgabe 708:**

Zu welchem Produkt reagiert Glucose mit Methanol und verdünnter Schwefelsäure? Schreiben Sie den Mechanismus mit Sesselstrukturen für die Glucose und die Zwischenstufe mit mesomeren Grenzformeln.

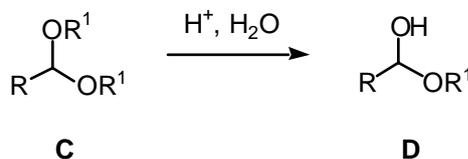
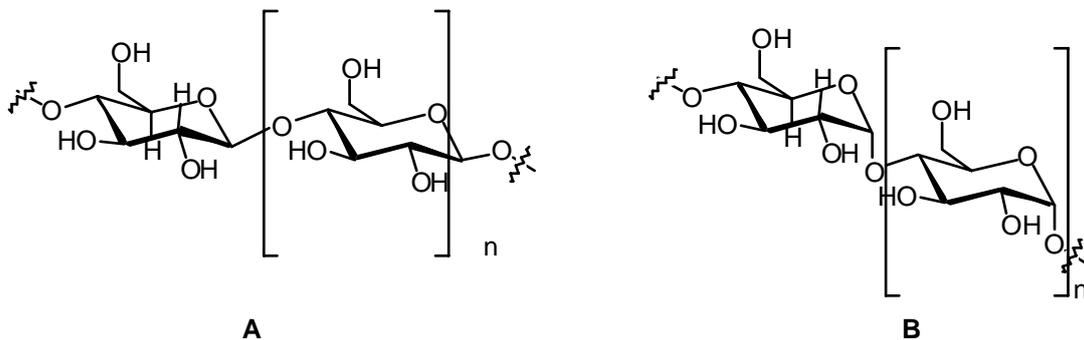
Aufgabe 709:

Für den Endspurt ist nun dringend ein Energieschub nötig.

(1) Ihnen werden die beiden Polysaccharide **A** und **B** zum Essen angeboten. Worum handelt es sich jeweils, und welches (mit kurzer Begründung) wählen Sie als Nahrung aus?

(2) Im Labor kann man die für die Energiegewinnung benötigte Spaltung der Poly- in Monosaccharide durch Säurebehandlung erreichen. Skizzieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von **C** in **D**.

(3) Warum können nachwachsende Rohstoffe wie Rohrzucker eine Quelle für Kunststoffe wie Polyethylen sein? **Lösungen in Rot und Blau!!!!**

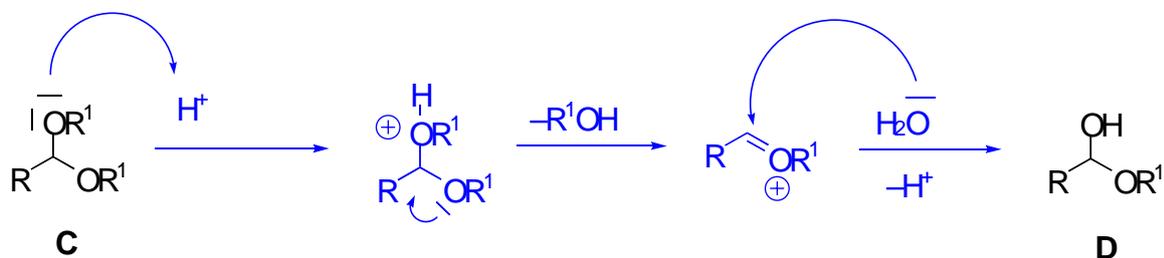


(1) **A** ist Cellulose, (1 Punkt)

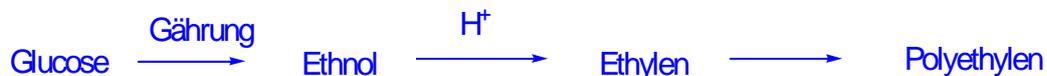
B ist Amylose (Ausschnitt aus Stärke) (1 Punkt)

Amylose kann von humanen Enzymen abgebaut werden => Nahrung (1 Punkt)

(2)



(3)



Aufgabe 710:

Warum verliert das Produkt aus D-Galactose und HNO_3 seine optische Aktivität? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

Aufgabe 711:

Was ist der Unterschied zwischen einem Süßstoff und einem Zuckeraustauschstoff? Nennen Sie jeweils ein Beispiel

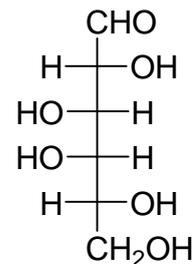
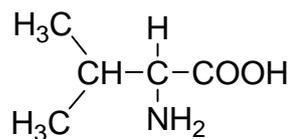
Aufgabe 712:

Fragen zur Kohlenhydrat-Chemie:

- Wie nennt man 5-Ring-Zucker und wie 6-Ring-Zucker?
- Wie nennt man Zucker mit einer Aldehydgruppe und wie Zucker mit einer Ketogruppe?
- Nennen Sie zwei Nachweisverfahren, mit denen man reduzierende und nichtreduzierende Zucker unterscheiden kann.
- Nennen Sie vier wichtige Polysaccharide.
- Welches sind die monomeren Zucker, aus denen diese Polysaccharide aufgebaut sind?
- Wie sind diese Monomeren verknüpft (linear, verzweigt, cyclisch, α - oder β -glykosidisch, 1,4- oder 1,6-verknüpft)?

Aufgabe 713:

Benennen Sie die beiden Naturstoffe (mit relativer Konfiguration) und bestimmen Sie die absolute Konfiguration der chiralen Zentren (für das Kohlenhydrat bitte exakt zuordnen).



Name _____

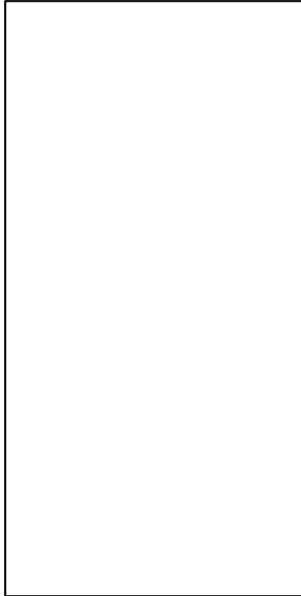
Name _____

Aufgabe 714:

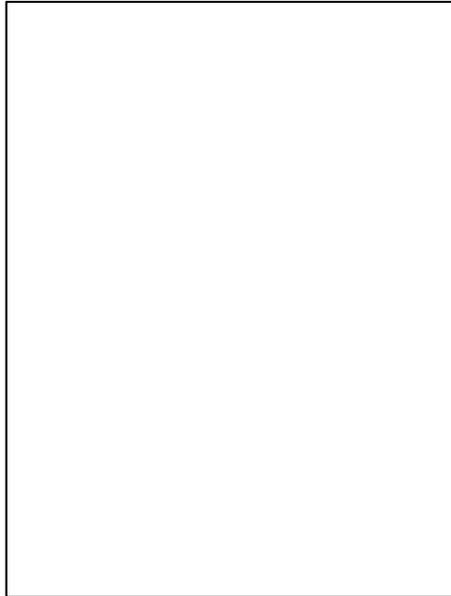
- Erklären Sie anhand eines Beispiels die Begriffe „reduzierender Zucker“ und Epimer.
- Zeichnen Sie die D-Mannose in der Fischerprojektion und bestimmen Sie an C3 die absolute Konfiguration nach den CIP-Regeln.

Aufgabe 715:

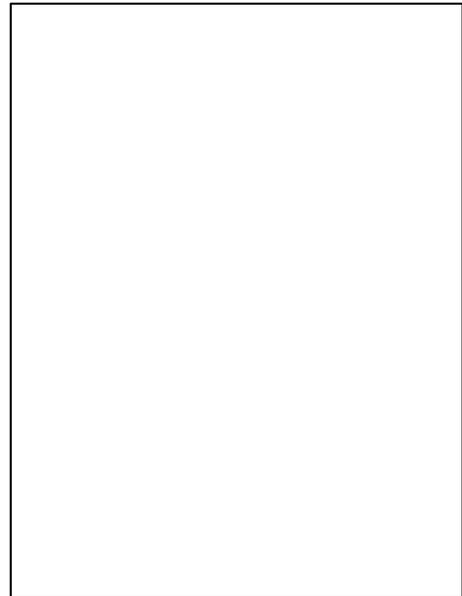
a) Geben Sie zunächst bitte die Fischer-Projektionsformel für D-Galactose an. Zeichnen Sie die zugehörige β -D-Galactopyranose (das β -konfigurierte cyclische Halbacetal) zum einen in der Haworth-Projektion und zum anderen in der Sesselkonformation. (Wenn Sie die genaue Struktur von D-Galactose nicht kennen, können Sie auch eine andere Aldohexose verwenden, um für die beiden cyclischen Strukturen Punkte zu bekommen; geben Sie in diesem Fall unbedingt den Namen der Hexose an, die Sie verwenden).



D-Galactose

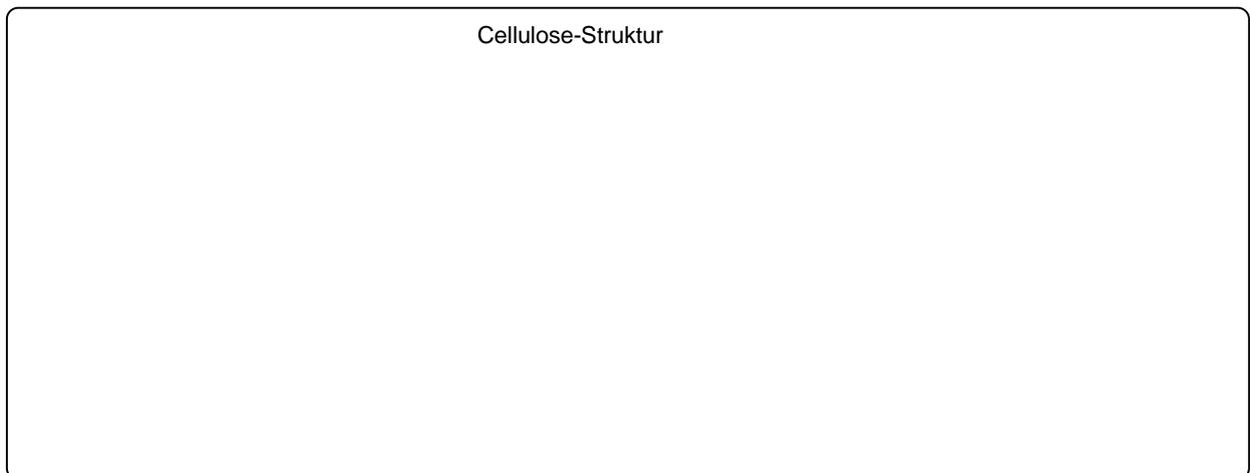


Haworth-Projektion des Halbacetals von D-Galactose (b-Form, pyranosider Ring)



Darstellung der Sesselkonformation des Halbacetals von D-Galactose (b-Form, pyranosider Ring)

b) Geben Sie die Struktur von Cellulose an und zudem, aus welchem Monomer Cellulose aufgebaut ist.



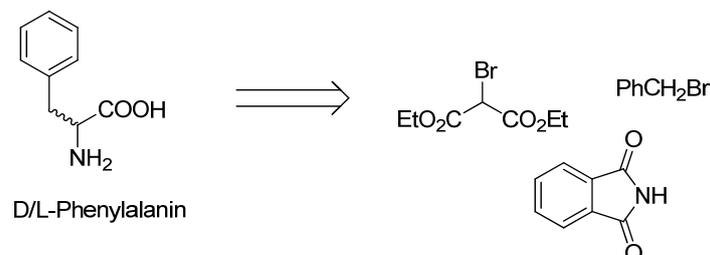
Aminosäuren, Peptide und Proteine, sonstige Naturstoffe

Aufgabe 716:

- Die natürlich vorkommenden Aminosäuren haben am α -Kohlenstoffatom (C-2) *S*-Konfiguration, nur die Aminosäure Cystein hat dort *R*-Konfiguration. Erklären Sie das in ≤ 2 Sätzen.
- Zeichnen Sie die Formel der natürlich vorkommenden Aminosäure Alanin unter Berücksichtigung der Stereochemie als Keilstrichformel und als Fischer-Projektion. Handelt es sich um eine L- oder um eine D-Aminosäure?
- Was ist der Isoelektrische Punkt?
- Beschreiben Sie die Strecker-Synthese von Alanin (ohne Mechanismus). Strecker lebte im 19. Jahrhundert. Worin liegt verglichen mit modernen Synthesemethoden ihr Nachteil?
- Was versteht man in der Peptidchemie unter einer Disulfidbrücke? Antworten Sie in ≤ 2 Sätzen.
- Was versteht man unter der Primärstruktur eines Peptides? Antworten Sie in ≤ 2 Sätzen.
- Erklären Sie in ≤ 5 Sätzen, worin der Vorteil von Festphasensynthesen wie der Merrifield-Synthese von Peptiden besteht.
- Unnatürliche Polyamide haben erhebliche wirtschaftliche Bedeutung. Geben Sie die Formel von Nylon 6,6 sowie die zwei Ausgangsverbindungen zu seiner Synthese an.

Aufgabe 717:

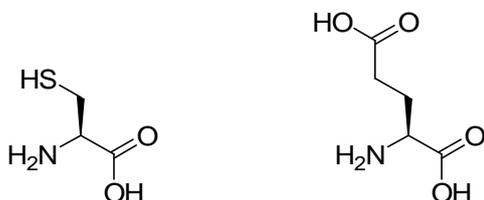
- Schlagen Sie eine Synthese von *D/L*-Phenylalanin vor, ausgehend von Diethyl-2-brommalonat, Phthalimid und Benzylbromid. Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktionsschritte und geben die weiteren Reagenzien an, die nötig für die Reaktionsschritte sind;



- Schlagen Sie eine Methode für die Racemattrennung von *D/L*-Phenylalanin vor (benutzen Sie eine Skizze) (6 P).

Aufgabe 718:

- Zeigen Sie von den folgenden zwei Aminosäuren die Struktur im basischen und im sauren Milieu.
- Verknüpfen Sie beide Aminosäuren zu einem Dipeptid und kennzeichnen Sie die Peptidbindung!
- Um welche Aminosäuren handelt es sich?

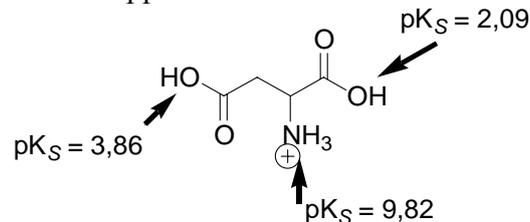


Aufgabe 719:

- Geben Sie ein Beispiel für ein Tripeptid.
- Zeigen Sie die Formel des Tripeptids im Sauren und im Basischen Milieu!
- Welche Produkte (Formeln und Namen) entstehen bei der Hydrolyse des Tripeptids?

Aufgabe 720:

In der Abbildung sehen Sie die Strukturformel von Asparaginsäure und die jeweiligen pK_S -Werte der drei protolysierbaren Gruppen:

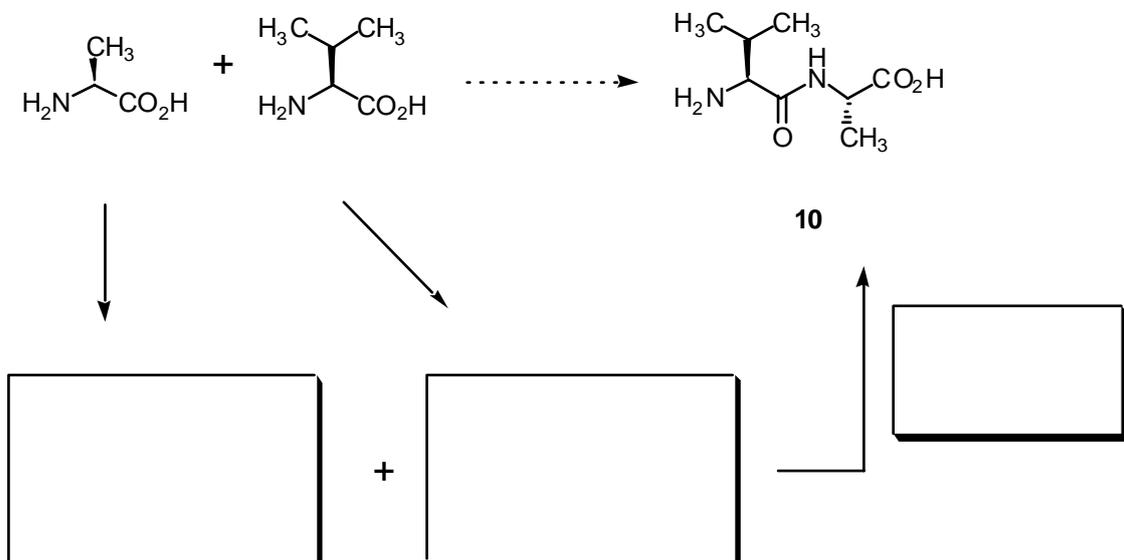


- Zeichnen Sie jeweils die dominierende Form bei folgenden pH-Werten, und geben Sie die Nettoladung an:
 - pH = 0
 - pH = 3
 - pH = 6
 - pH = 11
- Bei welchem dieser pH-Werte wandert Asparaginsäure nicht bei der Elektrophorese? Wie nennt man diesen pH-Wert, und wie kann man ihn aus den oben gegebenen pK_S -Werten berechnen?

Aufgabe 721:

Ihr Glücksgefühl über eine weitere gelöste Klausuraufgabe bewirkt aber auch, daß Sie Pentapeptide, die sogenannten Enkephaline verstärkt synthetisieren, die Sie die Schmerzen in Ihrem Handgelenk vergessen lassen.

(1) Skizzieren Sie am Beispiel des Dipeptids **10** das allgemeine Vorgehen bei der Peptidsynthese. Füllen Sie die leeren Kästen aus: Nennen Sie also konkret die Zwischenverbindungen wenn möglich, sonst machen Sie aber wenigstens deutlich, was getan werden muß. Geben Sie ebenfalls konkret die Reagenzien für die abschließende Kupplung der 2 Aminosäurederivate.

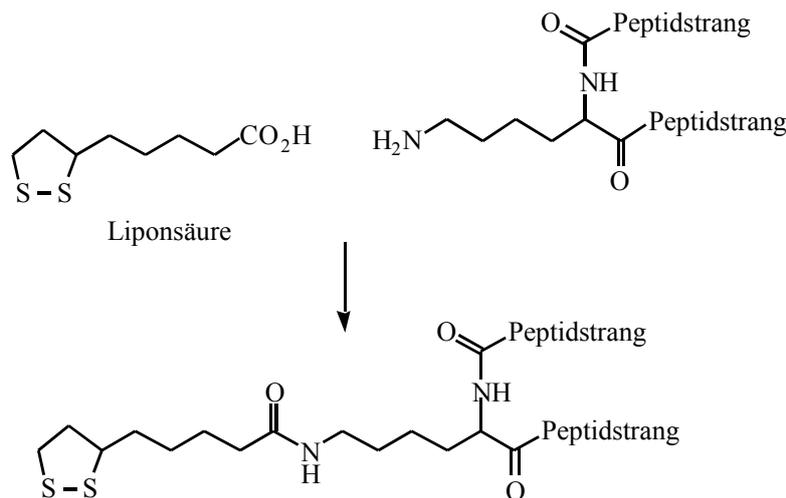


Aufgabe 722:

Warum kann man ein Amid nicht einfach dadurch synthetisieren, in dem man eine Carbonsäure und ein Amin zusammengibt. Erläutern Sie dies anhand einer Reaktionsgleichung.

Aufgabe 723:

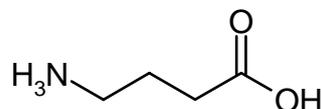
Liponsäure kommt häufig in der Nähe von den aktiven Seiten der Enzyme vor. Sie wird dabei über eine Lysinseitenkette an das Peptid gebunden.



- Geben Sie eine schonende Möglichkeit zur Darstellung von Säureamiden aus einer Carbonsäure und einem Amin unter Angabe der Reaktionsmechanismen dar.
- Liegt die Liponsäure in der oxidierten oder der reduzierten Form vor? Ergänzen Sie die Formel der anderen Form. Was könnte die Rolle der Liponsäure für sein?

Aufgabe 724:

Die unten aufgeführte Aminosäure reagiert beim Erwärmen zu einem cyclischen Produkt mit 86% Ausbeute. Formulieren Sie die einzelnen Reaktionsschritte! Beachten Sie, daß die Aminosäure nicht in der in der Formel gezeigten Form vorliegt. Name des Produktes?

**Aufgabe 725:**

Nennen Sie jeweils zwei Aminosäuren die:

- saure Gruppen
 - basische Gruppen
 - Aromaten
 - Alkylgruppen
- enthalten. Zeichnen Sie die Strukturformeln der Reste.

Aufgabe 726:

Was ist zeichnet eine α -Helix aus?

Aufgabe 727:

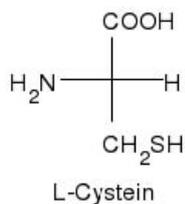
α -Aminosäuren lassen sich unter anderem aus Aldehyden, Blausäure und Ammoniak herstellen.

- Wie nennt man diese Reaktion und wie läuft sie ab?
- Welche Aminosäuren erhält man, wenn man a) Isobutyraldehyd und b) Acetaldehyd in die Reaktion einsetzt?

2

Aufgabe 728:

- Welches ist die einzige nicht-chirale Aminosäure?
- Wie ist der isoelektrische Punkt einer Aminosäure definiert?
- Welches ist die Konfiguration des α -C-Atoms von L-Cystein in der R,S-Nomenklatur?



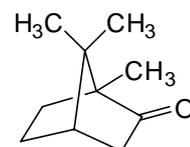
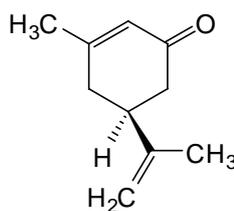
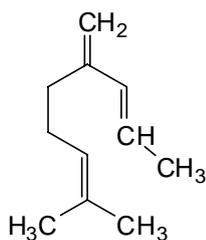
- Schreiben Sie die Strukturformel des Disulfids, welches durch Oxidation aus Cystein entsteht.
- Schreiben Sie die Strukturformel des Dipeptids aus Glycin.
- Welche Konfiguration hat die Amidbindung?
- Wieviele Schutzgruppen braucht man, um zwei verschiedene Aminosäuren zu einem einheitlichen Dipeptid zu verknüpfen? An welcher Aminosäure und an welcher funktionellen Gruppe muß die Schutzgruppe angebracht werden?

Aufgabe 729:

- Für ein einfaches und automatisiertes Verfahren zur Synthese von Peptiden wurde 1984 der Nobelpreis für Chemie vergeben. Wie nennt man das Verfahren und wer erhielt den Nobelpreis?
- Zeichnen Sie die Struktur des Dipeptides L-Cysteinyl-L-alanin und benennen Sie alle Stereozentren nach dem Cahn-Ingold-Prelog-(CIP)-System.

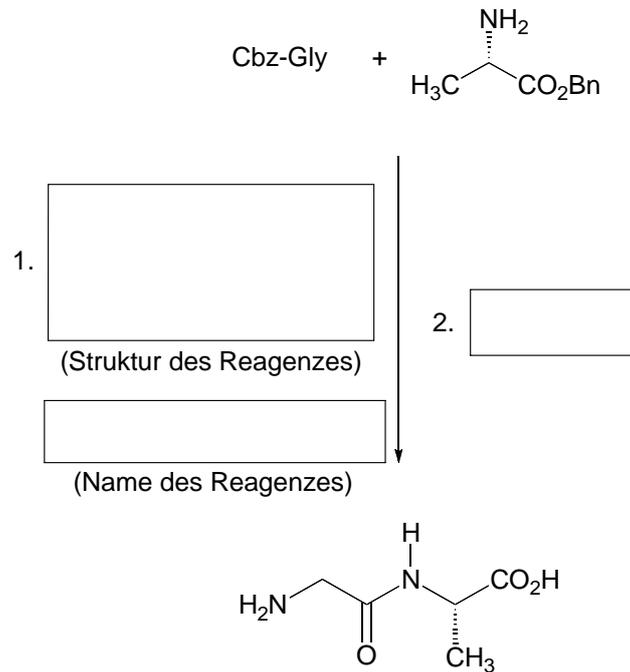
Aufgabe 730:

Welche der folgenden Verbindungen gehört zur Gruppe der Isoprenoide? Markieren Sie in der ausgewählten Verbindung die Isopren-Einheiten, aus denen sie zusammengesetzt ist!

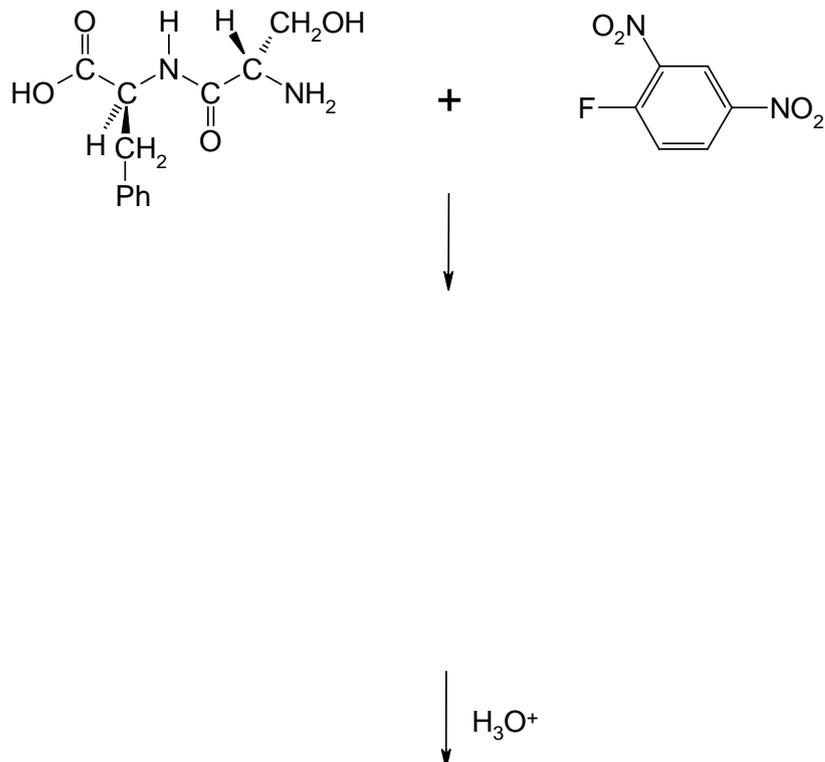


Aufgabe 731:

Ergänzen Sie die folgende Reaktionsgleichung!

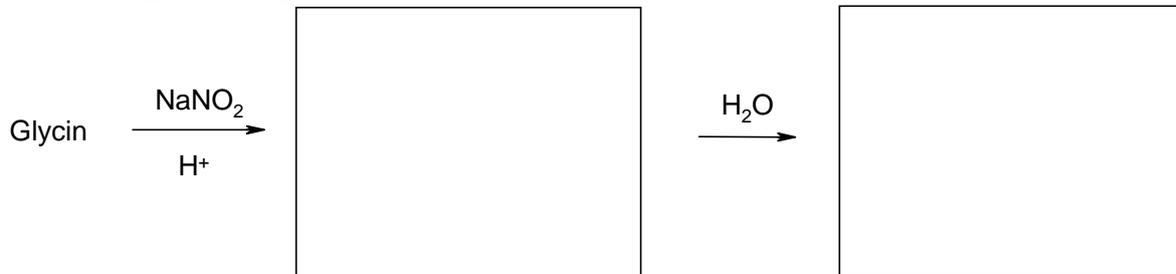
**Aufgabe 732:**

Formulieren Sie die Umsetzung des folgenden Dipeptids mit 2,4-Dinitrofluorbenzol und die nachfolgende Hydrolyse.



Aufgabe 733:

- a) Glycin (Aminoessigsäure) ist die einfachste Aminosäure. Geben Sie die Formeln der bei pH 1.5 sowie pH 6 in wässriger Lösung jeweils bevorzugt vorliegenden Form an!
- b) Ergänzen Sie folgendes Schema der Reaktion von Glycin mit Natriumnitrit in saurer wässriger Lösung!

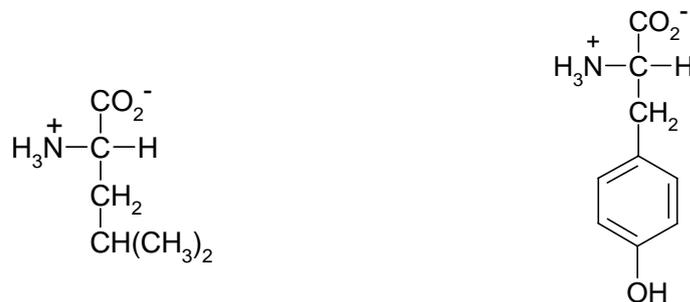
**Aufgabe 734:**

L-Valin (2-Amino-3-methylbutansäure) ist eine proteinogene Aminosäure.

- a) Geben Sie die Formeln der bei pH 1.5 und bei pH 6 in wässriger Lösung jeweils bevorzugt vorliegende Form an. Beachten Sie dabei auch die Stereochemie.
- b) Welche Reaktion (nur Endprodukt, kein Mechanismus) erfolgt beim Behandeln von L-Valin mit Natriumnitrit in saurer wässriger Lösung?
- c) Zeichnen Sie die Strukturformel einer basischen, proteinogenen Aminosäure und geben Sie deren Trivialnamen an.
- d) Geben Sie die Strukturformel eines Dipeptids an, das aus L-Valin und Glycin (Aminoethansäure) aufgebaut ist, wobei sich Glycin am C-terminalen Ende befindet. Kennzeichnen Sie, welche Atome sich in einer Ebene befinden!

Aufgabe 735:

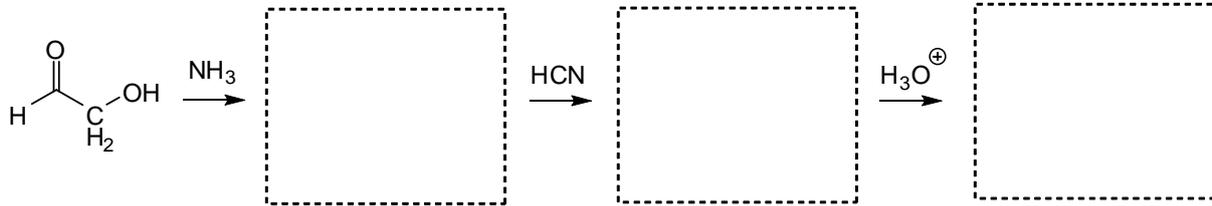
Bei der Hydrolyse eines Dipeptids erhält man Leucin und Tyrosin (s. untenstehende Formeln). Beim Sanger-Abbau (Reaktion mit 2,4-Dinitrofluorbenzol und anschließende Hydrolyse der Peptidbindung) bleibt Tyrosin an den 2,4-Dinitrophenyl-Rest gebunden.



Geben Sie die Struktur des vorliegenden Dipeptids an und formulieren Sie seine Reaktion mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (kein Mechanismus) sowie die nachfolgende Hydrolyse!

Aufgabe 736:

Ergänzen Sie folgende Reaktionsgleichungen zur Darstellung des Racemats der Aminosäure Serin nach der Strecker-Synthese!

**Aufgabe 737:**

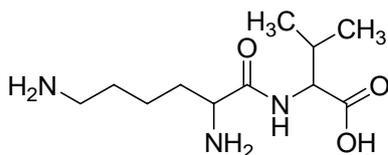
Zeichnen Sie eine natürlich vorkommende, chirale Aminosäure Ihrer Wahl in der natürlichen Konfiguration und benennen Sie sie mit Trivialnamen und mit systematischem IUPAC-Namen.

Aufgabe 738:

Zeichnen Sie das Dipeptid (Val-Val) bestehend aus zwei Einheiten L-Valin in der richtigen Konstitution und Konfiguration. Bei L-Valin handelt es sich um die (*S*)-2-Amino-3-methylbutansäure.

Aufgabe 739:

- Kennzeichnen Sie im folgenden Dipeptid die basischen und die sauren Positionen.
- Zeigen Sie die Formel des Dipeptids im Sauren und im Basischen Milieu!
- Welche Produkte (Formeln und Namen) entstehen bei der Hydrolyse des Dipeptids?

**Aufgabe 740:**

Zeigen Sie Formel und Namen

- einer biogenen Aminosäure (außer Glycin und Alanin)
- einer Purin-Nucleinbase und die Formel eines Tautomeren
- einer Pentose in der offenkettigen und cyclischen Form. Kennzeichnen Sie das anomere C-Atom und die glycosidische OH-Gruppe. Geben Sie an, um welches Anomer es sich handelt.

Aufgabe 741:

Nennen Sie 4 Klassen von Naturstoffen und jeweils einen Vertreter davon mit Strukturformel!

Heterocyclen

Aufgabe 742:

- Zeichnen Sie die Resonanzformeln des Pyrrols.
- Finden am Pyrrol bevorzugt elektrophile oder nucleophile Substitutionen statt? Begründen Sie in maximal zwei Sätzen.
- Wozu reagiert Pyrrol mit Butyllithium?
- Wozu reagiert Pyrrol mit einer starken Säure?
- Nitriersäure, also das Gemisch aus conc. Schwefelsäure und Salpetersäure, ist zur Nitrierung von Pyrrol ungeeignet. Mit welchem Reagenz ist eine Nitrierung möglich? Findet sie bevorzugt an C-2 oder C-3 statt? Begründen Sie anhand von Resonanzformeln des Intermediates.

Aufgabe 743:

- Findet die elektrophile Chlorierung von Pyrrol bevorzugt an C-2 oder an C-3 statt? Begründen Sie in maximal 3 Sätzen und ggf. Formeln. Ist die Reaktion schneller oder langsamer als die Chlorierung von Benzol?
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 2,5-Hexandion aus 2,5-Dimethylfuran.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Tschitschibabin-Reaktion am Beispiel der Herstellung von 2-Aminopyridin aus Pyridin.

Aufgabe 744:

- Zeichnen Sie die Resonanzformeln des Pyridins.
- Finden am Pyridin bevorzugt elektrophile oder nucleophile Substitutionen statt? Begründen Sie in maximal zwei Sätzen.
- Wozu reagiert Pyridin mit Butyllithium?
- Wozu reagiert Pyridin mit Iodmethan?
- Welches Produkt erhält man bei der Umsetzung von Pyridin mit Nitriersäure? Findet die Reaktion bevorzugt an C-2 oder C-3 statt? Begründen Sie anhand von Resonanzformeln des Intermediates.

Aufgabe 745:

- Beschreiben Sie die Synthese des Pyrrols mittels der Paal-Knorr-Synthese.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Öffnung des 2,5-Dimethylfurans zum Hexan-2,5-dion.
- Beschreiben Sie die Synthese von 2,6-Dimethylpyridin aus Acetessigester, Methanal und Ammoniak anhand der Hantzsch-Synthese.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Tschitschibabin-Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Chinolin mit Natriumamid.

Aufgabe 746:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution am Beispiel der Nitrierung von Pyrrol und erklären Sie in maximal zwei Sätzen, warum eines der zu erwartenden Produkte im Überschuss gebildet wird. Um welches Produkt handelt es sich dabei? Verläuft die Reaktion schneller oder langsamer als die entsprechende Nitrierung von Benzol? Begründen Sie in maximal zwei Sätzen.

- b) Beschreiben Sie den Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution am Beispiel der Bildung von 2-Phenylpyridin aus Pyridin.
 c) Beschreiben Sie anhand einer Reaktionsgleichung die Protonierung von Pyrrol.

Aufgabe 747:

- a) Zu welchem Pyridin-Derivat reagieren die folgenden Verbindungen in einer Hantzsch-Synthese: Benzaldehyd, Ammoniak, Ethyl-3-oxopentanoat?
 b) Beschreiben Sie den Mechanismus der Tschitschibabin-Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Chinolin mit Natriumamid in fl. Ammoniak.
 c) Wie kann man aus Pyridin 2-Phenylpyridin herstellen? Welches Nebenprodukt wird gebildet?

Die elektrophile aromatische Substitution von Pyridin mit Natriumnitrat in rauchender Schwefelsäure bei 300 °C führt trotz der drastischen Reaktionsbedingungen nur mit 4.5 % Ausbeute zum 3-Nitropyridin. Erklären Sie, warum die Ausbeute derart niedrig ist, und warum gerade dieses Regioisomere gebildet wird.

Aufgabe 748:

- a) Beschreiben Sie den Mechanismus der Tschitschibabin-Reaktion am Beispiel der Herstellung von Pyridin-2-amin.
 b) Geht Pyrrol (Aza-2,4-cyclopentadien) bevorzugt elektrophile oder nucleophile Substitutionen ein? Begründen Sie in maximal 2 Sätzen oder mit Formeln.

Aufgabe 749:

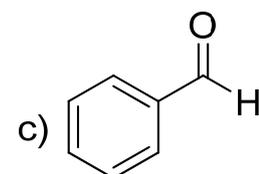
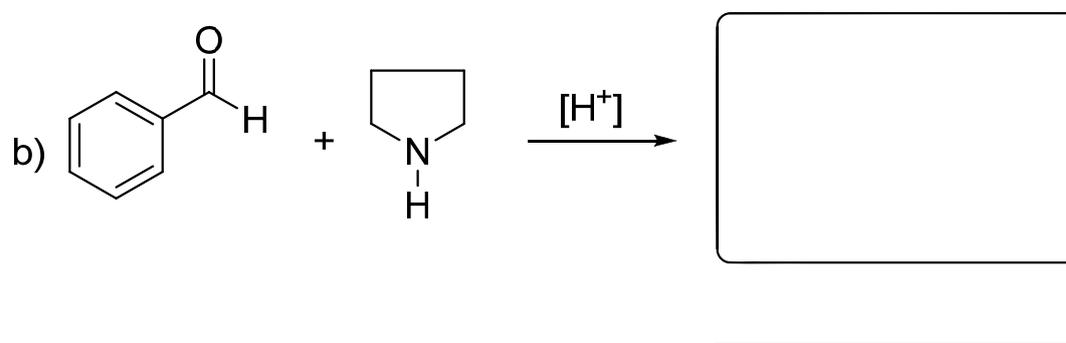
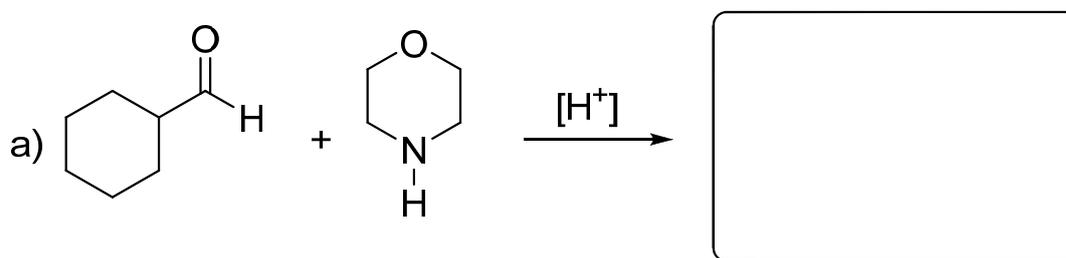
- a) Zeichnen Sie die Resonanzformeln des Pyrrols!
 b) Beschreiben Sie die Paal-Knorr-Synthese am Beispiel der Umwandlung von 2,5-Hexandion zu *N*-Isopropyl-2,5-dimethylpyrrol (nur Reaktionsgleichung!).

Aufgabe 750:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Tschitschibabin-Reaktion zur Herstellung von 2-Aminopyridin!

Aufgabe 751:

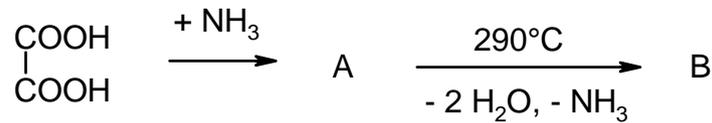
Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichungen und benennen Sie die Heterocyclen sowie die neugebildeten Funktionalitäten.



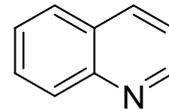
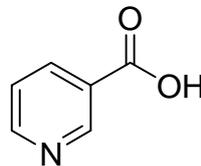
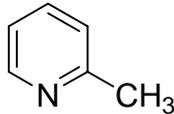
Aufgabe 752:

Welche cyclische Verbindung entsteht bei folgender Reaktion? Schreiben Sie den ausführlichen Mechanismus!

(Antwort: Vollhardt Kapitel 19, Seite 920)

**Aufgabe 753:**

Benennen Sie die folgenden Heterocyclen (Trivialnamen). (2 Punkte)



Aufgabe 754:

Pyrrrol und Pyridin sind sehr wichtige Heterocyclen. Bitte geben Sie sinnvolle Resonanzstrukturen an (falsche Strukturen geben Punktabzug) und erläutern Sie zudem kurz die typische Reaktivität von Pyrrrol und Pyridin. Ordnen Sie schließlich die drei unterschiedlichen Positionen des Pyrrrols (Stickstoff, α - und β -Kohlenstoff) in einer Reaktivitätsreihenfolge.

Aufgabe 755:

- Wie kann man aus 2,5-Hexandion *N*-(1-Methylethyl)-2,5-dimethylpyrrrol herstellen?
- Wie kann man aus 1-Phenyl-5-methylhexan-1,4-dion 2-Isopropyl-5-phenylthiophen herstellen?
- Wie kann man aus Furan 2-Chlorfuran herstellen?
- Wie kann man aus Furan 2-Chlortetrahydrofuran herstellen?
- Wozu reagiert Pyridin mit Brom in Gegenwart rauchender Schwefelsäure?

Aufgabe 756:

- Begründen Sie anhand von Resonanzformeln, warum Pyridin kaum elektrophile Substitutionsreaktionen eingeht, sondern bevorzugt in nucleophilen Substitutionen reagiert.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Tschischibabin-Reaktion am Beispiel des Chinolins.
- Verläuft die elektrophile Substitution an Pyrrol langsamer oder schneller als an Benzol? An welcher Position findet die Reaktion bevorzugt statt? Begründen Sie in maximal zwei Sätzen und anhand von Resonanzformeln.
- Azacyclopentan hat einen pK_a -Wert von 35, während der von Pyrrol 16.5 beträgt und damit im Bereich von Alkoholen liegt. Begründen Sie in maximal zwei Sätzen und einem Formelschema.
- Wie kann man *N*-Ethyl-3,4-dimethylpyrrol aus Ethanamin herstellen? (Reaktionsgleichungen)



Typische Reaktivität:

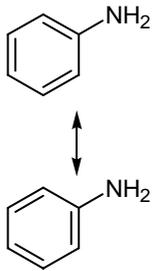


Typische Reaktivität:

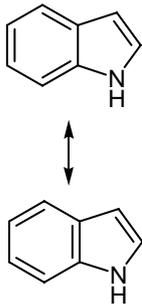
Reaktivitätsabfolge im Pyrrol:

Aufgabe 757:

Gezeigt sind zwei Resonanzstrukturen von Indol und Anilin, Strukturfragmenten unzähliger biologisch aktiver Verbindungen. Bitte geben Sie jeweils **DREI** weitere sinnvolle Resonanzstrukturen an und geben Sie zudem die typische Reaktivität von Indol und Anilin mit einem Schlagwort und der entsprechenden Positionsbezeichnung an (z. B. „nucleophil am Sauerstoff“). Geben Sie schließlich an, welche Position des Indols (Stickstoff, α - oder β -Kohlenstoff oder Benzolring) besonders reaktiv ist.



Typische Reaktivität:



Typische Reaktivität:

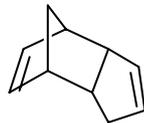
Besonders reaktive Position des Indols:

Verschiedene Reaktionen (Sammelaufgaben)

Aufgabe 758:

Zeigen Sie anhand von Reaktionsgleichungen Synthesewege von den angegebenen Ausgangsverbindungen zu den ebenfalls angegebenen reaktiven Zwischenstufen auf und geben Sie auch die Produkte der Reaktionen der reaktiven Zwischenstufen mit den angegebenen Verbindungen an.

- Tri(*para*-methoxyphenyl)methyl-Carbenium-Ion aus Diethylcarbonat; Reaktion mit 1,3,5-Cycloheptatrien.
- Methylen (CH_2) aus Diiodmethan; Reaktion mit Cyclopenten.
- Dichlorcarben aus Chloroform; Reaktion mit Dimethyl-*trans*-butendioat (Dimethylfumarat); Hinweis: Dichlorcarben ist ein Singulett-Carben.
- Cyclopentadienyl-Anion aus **1**; Reaktion mit Aceton, saure Aufarbeitung.
- Phenyl-Kation aus Anilin; Reaktion mit CuCl .



1

Aufgabe 759:

Zeichnen Sie die unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgt wässrig-saure Aufarbeitung.

- trans*-Cycloocten + $\text{D}_2/\text{Pd-C}$
- 1-Methylcyclohexen + HI
- (*Z*)-2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3-hexen, katalytische Menge H^+
- Cyclohexen + $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}, 0^\circ\text{C}$, dann $\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}$
- 2-Methylpropen + ICl
- cis*-3-Hexen + Diazomethan, $h\nu$
- Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en + OsO_4 , dann H_2S
- 1-Buten + HBr , kat. Menge Di-*tert*-butylperoxid
- 2-Methylbicyclo[2.2.2]oct-2-en + BH_3 , dann $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{NaOH}$
- Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien (Barrelen) + *meta*-Chlorperbenzoesäure (3 Äquivalente)

Aufgabe 760:

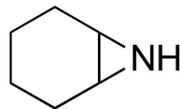
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von *trans*-2,3-Dideuteriooxacyclopropan aus *trans*-1,2-Dideuterioethen und *meta*-Chlorperbenzoesäure.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von *trans*-2,3-Dideuteriothiacyclopropan aus *trans*-2,3-Dideuteriooxacyclopropan durch Umsetzung mit Kaliumthiocyanat (KSCN).
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 2,5-Hexandion aus 2,5-Dimethylfuran.

Aufgabe 761:

- Beschreiben Sie mit Reaktionsgleichungen die Herstellung von Phenol nach dem Cumolhydroperoxid-Verfahren aus Benzol, Propen und Luftsauerstoff.
- Die Hydroxymethylierung von Phenol ist die Grundlage der über *ortho*- und *para*-Chinomethane verlaufenden Bildung von Phenolharzen. Beschreiben Sie den Mechanismus der Hydroxymethylierung von Phenol sowie die Bildung der genannten Chinomethane.

Aufgabe 762:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Tschitschibabin-Reaktion am Beispiel der Bildung von 2-Aminochinolin aus Chinolin.
- Beschreiben Sie die Reaktionsfolge der Reaktion von Cyclohexen mit Iodisocyanat zu 3.
- Beschreiben Sie die Reaktionsfolge der Hantzsch-Synthese von 2,6-Dimethylpyridin (ohne Mechanismus).



3

Aufgabe 763:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von Acetylbenzol aus Benzol und Acetylchlorid!
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von Acetylbenzol mit 1 Äquiv. Brom unter sauren Reaktionsbedingungen.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von Acetylbenzol mit Iod unter basischen Reaktionsbedingungen. Wie wird die Reaktion üblicherweise genannt?

Aufgabe 764:

Antworten Sie wo möglich mit Reaktionsgleichungen:

- Beschreiben Sie eine Synthese des Tri(4-methylphenyl)methyl-Carbenium-Ions, die von Brombenzol ausgeht.
- Beschreiben Sie eine Synthese von 4-Deuteriotoluol aus *para*-Brommethylbenzol.
- Beschreiben Sie eine Reaktionsfolge, durch die man vom Toluol zum 3-Phenyl-1-propanol gelangt.
- Wie kann man aus 4-Phenyltoluol 2-[(4-Phenyl)phenyl]ethanol herstellen?
- Wie kann man Benzophenon-Ketyl herstellen und wozu wird es im Labor verwendet?

Aufgabe 765:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on aus 2-Cyclohexenon.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 3,3-Dimethoxy-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan aus 4,4-Dimethoxycyclopenten nach einer Methode Ihrer Wahl.
- Wozu reagieren die folgenden Verbindungen mit einem maximal fünffachen Überschuss Trifluorperessigsäure? c1) Cycloocten, c2) 3-Cyclopentenon, c3) Triphenylmethanol, c4) Ethanal, c5) Natriumcyclopentadienid

Aufgabe 766:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Baeyer-Villiger-Oxidation am Beispiel der Umsetzung von Bicyclo[2.2.2]octan-2-on mit Trifluorperessigsäure.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von **1** aus Cyclohexanon und Dimethylsulfid.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Pinakol-Umlagerung am Beispiel der Umsetzung von 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol mit Säure.



1

Aufgabe 767:

Geben Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen an.

- 2-Brombutan + Kalium-*tert*-butoxid
- 2-Brombutan + Natriumethanolat
- Ethanol + conc. H₂SO₄, 170 °C
- Propen + HCl
- 1-Methylcyclohexen + HI
- Cyclohexen + Dichlorcarben
- 2-Methylpropen + Säure
- Ethen + Dibenzoylperoxid, Erwärmen
- trans*-Cycloocten, katalytische Menge H⁺

Aufgabe 768:

Wie kann man die folgenden Synthesen realisieren? Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen.

- 2-Pentin aus einem 2-Penten
- (*Z*)-2-Brom-2-buten aus *cis*-2-Buten
- 1-Pentinylcyclooctan aus Ethinylcyclooctan
- 2-Propin-1-ol aus Ethin
- trans*-3-Hepten aus 3-Heptin
- 1-Acetylcyclopentanol aus Cyclopentanon
- 3,8-Diethyldeca-4,6-diin-3,8-diol aus 3-Pentanon und Ethin
- Decanal aus 1-Decin
- Tetrahydrofuran aus But-2-in-1,4-diol
- Hexaethylbenzol aus 3-Hexin

Aufgabe 769:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der reduktiven Aminierung am Beispiel der Herstellung von 1-Azabicyclo[3.3.0]octan aus 4-Aminoheptandial.
- Beschreiben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie den Mechanismus der Hofmann-Eliminierung am Beispiel des (1*S*,2*R*)-1-Amino-1-phenyl-2-methylbutans.
- Beschreiben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie den Mechanismus der Cope-Eliminierung am Beispiel des (1*S*,2*R*)-1-Amino-1-phenyl-2-methylbutans.

Aufgabe 770:

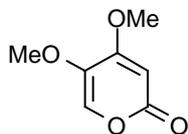
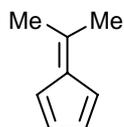
Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen:

- 1 Äquiv. *trans,trans*-1,4-Dimethoxy-1,3-butadien + *para*-Chinon (**2**), dann Base, Erhitzen. Geben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie auch die Konstitutionsformel des Intermediates an.
- wie a), jedoch 2 Äquiv. *trans,trans*-1,4-Dimethoxy-1,3-butadien.
- 5,5-Dimethoxycyclopenta-1,3-dien + *cis*-Buten-1,4-dinitril, danach Säure, Wasser. Geben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie auch die Konstitutionsformel des Intermediates an.
- 9,10-Dichloranthracen + Benz-in
- Phenanthren + 1-Methoxy-3-(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien, dann Säure, dann Base, Erhitzen. Geben Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie auch die Konstitutionsformeln der beiden Intermediate an.

Aufgabe 771:

Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen:

- Furan + Benz-in
- Anthracen + 7,7,7-Trifluor-1,1-dimethoxyhept-1-en-5-in
- 4,5-Dimethoxy-2H-pyran-2-on (**2**) + 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten, dann Erhitzen. Geben Sie auch das Zwischenprodukt der Reaktionsfolge an!
- 6,6-Dimethylpentafulven (**3**) + Maleinsäureanhydrid
- 2-(Trimethylsilyloxy)cyclohexa-1,3-dien + Dimethylmaleat (*cis*-Dimethylbutendioat), danach Säure. Geben Sie auch unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformel des Intermediates an.

**2****3**

Aufgabe 772:

Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen. Wenn nicht anders vermerkt erfolgt wässrig saure Aufarbeitung.

- Benzol + $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$, dann Magnesium, dann D_2O
- Natrium-5-brompentanoat + Magnesium, dann Oxacyclopropan, dann unter hoher Verdünnung Säure, Wasserentzug.
- Ethylacetat + Natrium in Diethylether.
- Brombenzol + Magnesium, dann 1 Äquiv. Methylcyclopropanoat
- Iodethan + Magnesium, dann 1 Äquiv. Acetylchlorid
- Cyclohexan + Cl_2 , Bestrahlung (einfache Reaktion), dann Magnesium, dann DCl .

Aufgabe 773:

Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformeln der Zwischenprodukte und der Endprodukte der folgenden Reaktionsfolgen. Wenn nicht anders vermerkt erfolgt die Aufarbeitung sauer wässrig.

- 2,2-Dimethyloxacyclopropan + Natriummethanolat, dann 1-Chlorpentan
- (*R*)-2-(Chlormethyl)oxacyclopropan + Natriummethanolat
- 2,2-Dimethyloxacyclopropan + Methylmagnesiumbromid, dann Säure, thermodynamische Reaktionskontrolle
- cis*-2-Buten + $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Base}$, dann Natriummethanolat gefolgt von 1-Brompentan. Ist das Produkt chiral?

Aufgabe 774:

Geben Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen an.

- Aceton + Butyllithium, gefolgt von Iodmethan
- Cyclohexanon + 1,2-Ethandiol, Säurekatalyse.
- 4-Oxononansäureamid + NaBH_4
- 4-Oxononansäureamid + LiAlH_4
- 2-Cyclopentenon + HCN
- Ethyl-3-methoxyhexanoat + Base, Erwärmen
- Methyl-3-oxohexanoat + Aceton, Base
- Hexandial + TiCl_4 , NaBH_4 (McMurry)
- Cyclohexanon + Cyclopenten, Bestrahlung (Paterno-Büchi)
- Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on + $\text{HCl}/\text{Zinkstaub}$

Aufgabe 775:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Baeyer-Villiger-Oxidation am Beispiel der Umsetzung von Acetophenon mit H_2O_2 .
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Pinakolkupplung am Beispiel der Bildung von 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol.
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion am Beispiel der Umwandlung von *trans*-Bicyclo[4.4.0]decan-2,7-dion in *trans*-Dekalin (*trans*-Decahydronaphthalin)

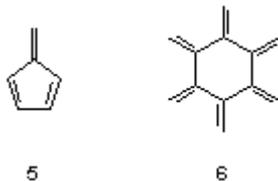
Aufgabe 776:

Formulieren Sie Reaktionsgleichungen, die die folgenden Umsetzungen korrekt beschreiben. Wenn Sie nichts anderes angeben, wird von wässriger Aufarbeitung ausgegangen.

- 1-Cyclopentylcycloheptanol aus Cycloheptanon
- 3-Vinylcyclopentanon aus 2-Cyclopentenon
- Benzoessäure aus Iodbenzol
- Triphenylmethanol aus Methylbenzoat (Benzoessäuremethylester)
- 1-Hexanol aus 1-Brombutan
- Methan aus Iodmethan
- 1-Amino-3-deuteriobenzol aus Benzol (mehrere Schritte!)

Aufgabe 777:

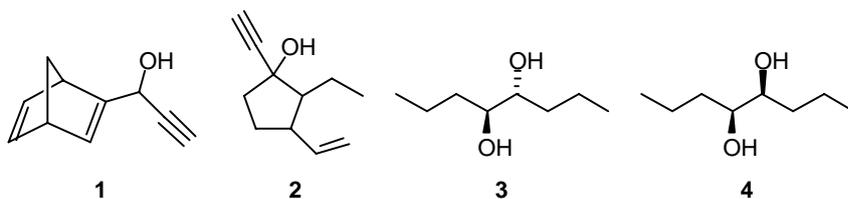
- Methylcyclohexan reagiert unter Säurekatalyse zu 1-Methylcyclohexen. Dagegen reagiert Methylcyclopropan unter Säurekatalyse nicht zu 1-Methylcyclopropen. Erklären Sie in maximal 3 Sätzen!
- Der Angriff eines geladenen Nucleophils wie z. B. Natriumamid auf Pentafulven (**5**) erfolgt immer an der terminalen Position der exocyclischen Doppelbindung. Angriffe auf die interne Position der exocyclischen Doppelbindung oder auf eine der endocyclischen Doppelbindungen werden nicht beobachtet. Erklären Sie in maximal 3 Sätzen!
- Hexaradialen (**6**) ist enorm oxidationsempfindlich. Es reagiert spontan mit Brom zu einer stabileren Verbindung. Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Reaktionsproduktes von **6** mit 3 Äquivalenten Brom. Erklären Sie die Stabilität des Produktes in einem Satz.



Aufgabe 778:

Formulieren Sie die folgenden Darstellungen anhand von Reaktionsgleichungen. Ihnen stehen sämtliche erforderliche Reagenzien und Verbindungen zur Verfügung, Sie müssen jedoch die angegebenen verwenden. (Achtung: Für c) und d) gibt es mehr als eine richtige Antwort - eine genügt!)

- 1** aus Ethin und 2-Propinal
- 2** aus 2-Cyclopentenon und Iodethan
- 3** aus 4-Octin
- 4** (racemisch) aus 4-Octin



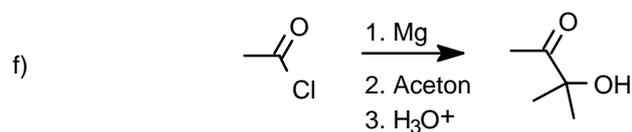
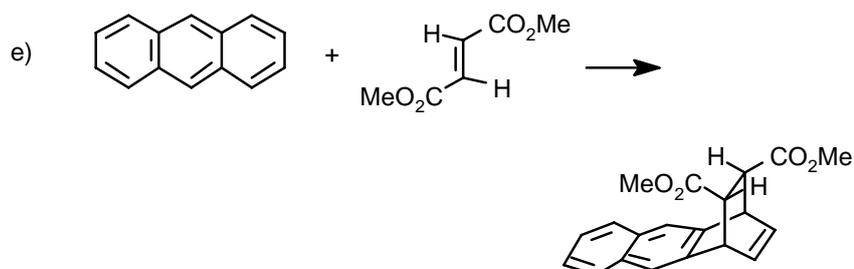
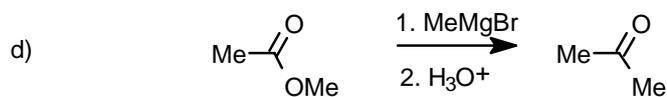
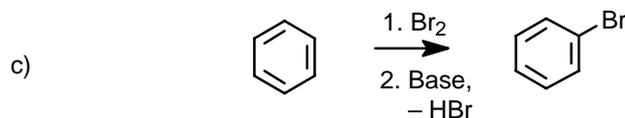
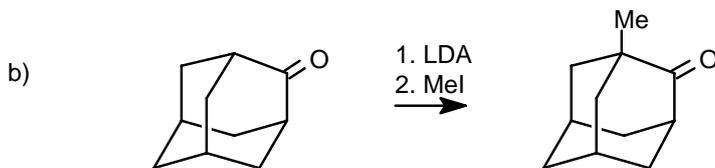
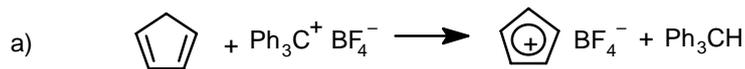
Aufgabe 779:

Geben Sie die organischen Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an. Wenn nichts anderes gesagt wird, erfolgt die Aufarbeitung wässrig.

- 2 Äquiv. 1-Bromnaphthalin + Mg, gefolgt von 1 Äquiv. Methylbenzoat
- wie unter a), Aufarbeitung jedoch mit conc. HCl
- para*-Aminotoluol + HCl, NaNO₂, 0 °C, dann CuCN, KCN, 50 °C
- Anilin + HCl, NaNO₂, *N,N*-Dimethylanilin
- 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol + Ammoniak, Erwärmen
- 1,2-Diphenylethan + 1 Äquiv. *N*-Bromsuccinimid, Bestrahlung
- Fluorbenzol + HNO₃/H₂SO₄
- Trifluormethylbenzol + SO₃, H₂SO₄, 0 °C
- Hexan-2,5-dion + P₄O₁₀
- Isochinolin + HNO₃/H₂SO₄

Aufgabe 780:

Begründen Sie für jede der folgenden Reaktionen in einem Satz, weswegen sie nicht funktionieren wird!



Aufgabe 781:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Produkte der folgenden Umsetzungen (wäßrige Aufarbeitung, wenn nicht anders vermerkt):

- Bromethan + Magnesium in Diethylether, gefolgt von 1 Äq. Ethylacetat;
- Methylolithium + Kupfer(I)iodid, gefolgt von 2-Cyclopentenon
- 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien + Maleinsäureanhydrid, saure Aufarbeitung
- 2-Methylcyclopentanon + Methylolithium - geben Sie beide Produkte an und entscheiden Sie, welches das Hauptprodukt ist.
- 2-Chlorpropanal + Cyanwasserstoff, keine wäßrige Aufarbeitung.

Aufgabe 782:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen:

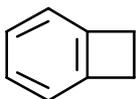
- Anisol + Na, fl. NH_3 , Ethanol
- Cyclohexen + O_3 , Reduktive Aufarbeitung
- 2-Butin + H_2 /Lindlar-Katalysator
- 3-Hexin + B_2H_6 , Aufarbeitung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$
- 1-Bromnonan + LiAlH_4 in Et_2O , dann H^+ , H_2O



Aufgabe 783:

Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Formeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Reaktionen:

- 1,3-Butadien, Bestrahlung
- cis*-1,2,3,4-Tetrapropylcyclobuten, Erhitzen
- 4,5-Dimethyl-*trans,cis,trans*-2,4,6-Octatrien, Erhitzen
- 4,5-Dimethyl-*trans,cis,trans*-2,4,6-Octatrien, Bestrahlung
- 4,5-Dimethyl-*cis,cis,trans*-2,4,6-Octatrien, Erhitzen
- 4,5-Dimethyl-*cis,cis,trans*-2,4,6-Octatrien, Bestrahlung
- Produkt aus b) + Tetracyanoethylen
- Benzocyclobuten (**6**), Erhitzen, *trans*-Dimethylbutendioat
- cis*-1,2-Diphenylethen, Bestrahlung
- Produkt aus i), Oxidation mit I_2



Aufgabe 784:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Produkte der folgenden Umsetzungen:

- Cyclohexancarbonsäureanhydrid + Isopropylamin
- 2-Cyclohexylethansäurechlorid + H₂, Pd, BaSO₄, Chinolin
- Benzol-1,2-diamin + 2,3-Butandion
- Benzolamin + Acetylchlorid / Pyridin
- Produkt aus d) + HNO₃
- 2-Methylpropen + Tetrachlormethan, Dibenzoylperoxid
- 1,2-Dimethylencyclopentan + Hexafluor-2-butin
- Anthracen + Cl₂, 0 °C
- Erwärmen des Produktes aus h) auf 20 °C; Abspaltung eines Moleküls mit M<45
- 2,2-Dimethylpropanal + Propanal, langsame Zugabe, kat. NaOH, Erwärmen

Aufgabe 785:

Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Stereochemie die Konstitutionsformeln der ggf. auftretenden Intermediate und der organischen Endprodukte der folgenden Umsetzungen:

- Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (Norbornadien), Bestrahlung
- 1,3-Cyclopentadien + Ethenylpropenoat
- 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien + 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butin, gefolgt von wässrig-saurer Aufarbeitung
- trans,trans*-2,4-Hexadien + *cis*-Dimethylbutendioat (Dimethylmaleat)
- cis*-1,3,5-Hexatrien, Wärme

Aufgabe 786:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen unter Berücksichtigung der Konfiguration. Wenn nichts anderes gesagt ist, erfolgt die Aufarbeitung wässrig-sauer.

- Butylmagnesiumbromid + Methanal
- Ethylacetat + 2 Äq. Ethylmagnesiumbromid
- 4,4-Dibutylcyclohexanon in Ethanol + Natriumtetrahydridoborat
- Cyclopentanon in Ethanol + Lithiumtetrahydridoaluminat
- cis*-Bicyclo[4.4.0]decan-2-on + 1,2-Ethandiol, H⁺, Wasserentzug
- trans,trans*-2,4-Hexadien + Tetracyanoethen
- (*Z*)-2-Brom-2-Penten + Butyllithium, -78 °C, dann Iodmethan
- Ethinylcyclohexan + Butyllithium, THF, TMEDA, dann 1-Brompropan
- Ethin + Lithiumamid, dann Oxacyclopropan
- Propin + Ethylmagnesiumbromid, dann Cyclopentanon
- 2-Cyclohexanon + Lithiumdibutylcuprat, dann Iodmethan

Aufgabe 787:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Reaktionen! Beachten Sie die Stereochemie der Reaktionen und geben Sie ggf. an, ob ein chirales Produkt oder eine *meso*-Verbindung entsteht!

- 2-Naphthalinol + KOH/Ethanol, gefolgt von Bromethan
- 4-Brom-1-butanol + OH⁻
- trans*-2-Buten + D₂/Pt
- trans*-Dimethylbutendioat (Dimethylfumarat) + 5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien
- cis*-Dimethylbutendioat (Dimethylmaleat) + 5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien
- 2-Brompropen + HBr / *t*BuOO*t*Bu
- Ethin + Essigsäure in Gegenwart von Hg²⁺

h) Cyclohexen + *N*-Bromsuccinimid, $h\nu$, CCl_4

Aufgabe 788:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen unter Berücksichtigung der Stereochemie. Kennzeichnen Sie chirale Produkte als solche.

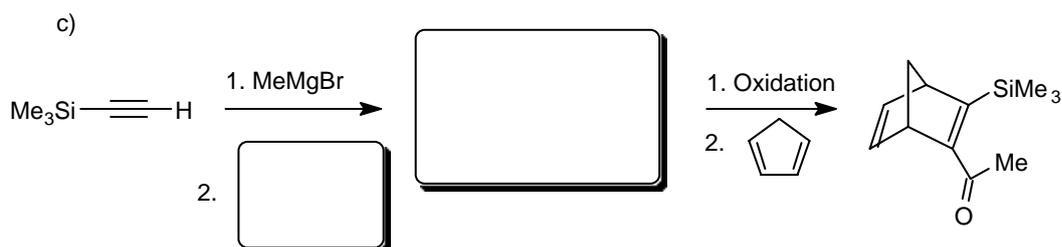
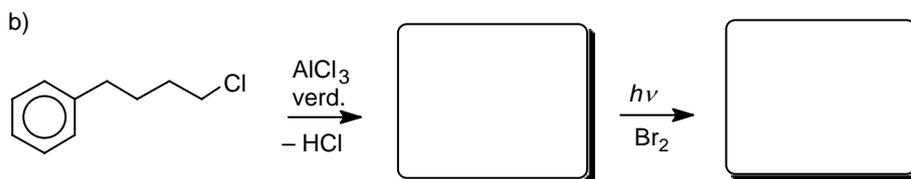
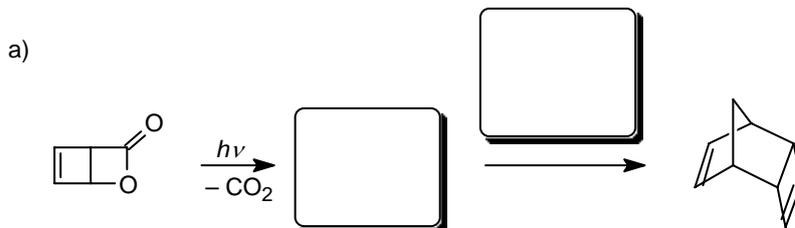
- cis*-2-Buten + 1. MCPBA, 2. H^+ , H_2O
- Cyclopenten + KMnO_4 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, H_2O , $\text{pH} = 7$
- cis*-Cycloocten + 1. O_3 , 2. H_2 , Pt
- trans*-Cycloocten + katalytische Menge OsO_4 , H_2O_2
- 1,6-Cyclododecandion + TiCl_3/Na , Verdünnung
- 2-Methylpropen + H^+
- 2-Propinylcyclopropan + 1. MeMgBr , 2. Benzaldehyd, 3. H_3O^+
- 1-Hexin, KOH , Ethanol, $175\text{ }^\circ\text{C}$
- 3,3-Dimethyl-1-buten + 1. Br_2 , CCl_4 , 2. Me_3COK , Me_3COH
- 2-Butin + 1 Äq. HBr
- Produkt aus j) + 1 Äq. HBr

Aufgabe 789:

- Beschreiben Sie eine Reaktionsfolge mit deren Hilfe Sie aus 1-Hexin und 3-Iodpropanal 4-Noninal herstellen können!
- Beschreiben Sie eine Reaktionsfolge mit deren Hilfe Sie vom 6-Brom-1,2-hexandiol zum 1,2,7-Heptantriol gelangen können!
- Beschreiben Sie eine Reaktionsfolge, mit deren Hilfe Sie vom Butanal zum 5-Oxoctan-4-ol gelangen!

Aufgabe 790:

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen:



Aufgabe 791:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Stickstoffabspaltung in der Wolff-Kishner-Reduktion am Beispiel des Hydrazons des Bicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-ons.
- Wie kann man Bicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-on herstellen?
- Was erhält man, wenn man Bicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-on mit Methylmagnesiumbromid umsetzt (wäßrig-saure Aufarbeitung)

Aufgabe 792:

Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen:

- Wie kann man aus 1-Hexen 2-Hexin herstellen?
- Wie kann man aus *cis*-2-Buten (*Z*)-2-Brom-2-buten herstellen?
- Wie kann man aus Ethin 3-Butin-1-ol herstellen?
- Wie kann man aus Propin 2-Methylpent-3-in-2-ol herstellen?
- Wie kann man aus Butadiin Decan herstellen?
- Wie kann man aus 4-Octin *cis*-4-Octen herstellen?
- Wie kann man aus Cyclohexanon 1-Ethynylcyclohexanol herstellen?
- Wie kann man aus 1-Ethynylcyclohexanol 1-Acetylcyclohexanol [1-(1-oxoethyl)cyclohexanol] herstellen?
- Wie kann man aus Ethin 2,7-Dimethylocta-3,5-diin-2,7-diol herstellen?
- Wie kann man aus 1-Hexin (*E*)-1-Deuterio-1-hexen herstellen?

Aufgabe 793:

- Nennen Sie eine Reaktion zur Herstellung von Dichlorketen.
- Wozu reagiert Dichlorketen mit b1) Wasser, b2) Methanol, b3) Essigsäure, b4) 1,3-Cyclopentadien, b5) Dimethylamin?

Aufgabe 794:

- Die Cyclotrimerisierung von drei Molekülen eines Alkins zu einem Benzolderivat ist aufgrund des hohen Energieinhaltes von Alkinen und aufgrund der Aromatizität des Benzols eine Reaktion, die thermodynamisch außerordentlich begünstigt ist. Sie ist jedoch kinetisch gehemmt, so daß sie ohne weiteres nicht stattfindet. Man kann sie jedoch durch Verwendung eines Katalysators - geeignet sind bestimmte Übergangsmetallverbindungen - ermöglichen. Welche beiden Produkte sind bei der Cyclotrimerisierung von Propin zu erwarten?
- Bei Verwendung geeigneter Katalysatoren ist es möglich, eines der drei in a) beteiligten Alkin-Moleküle durch ein Nitril zu ersetzen. Dann liegt eine Cocyclisierung aus zwei Alkin-Molekülen und einem Nitril vor. Welche vier Produkte sind bei der Cocyclisierung von Propin und Acetonitril zu erwarten?

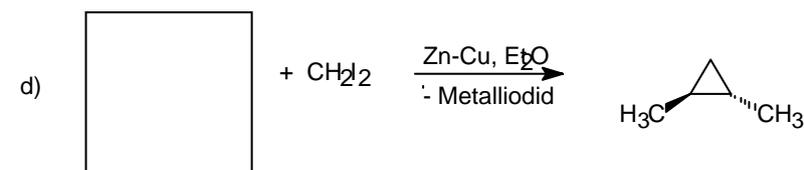
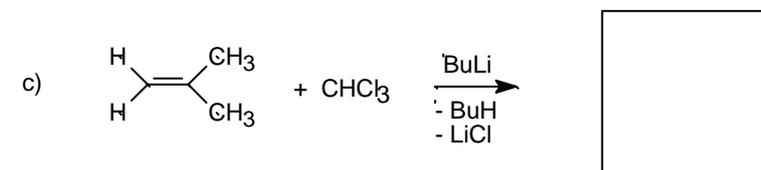
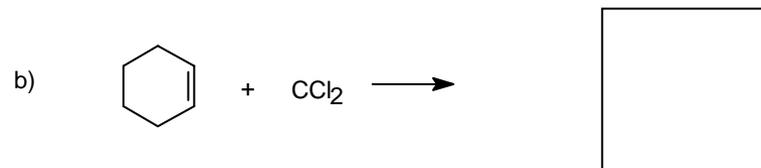
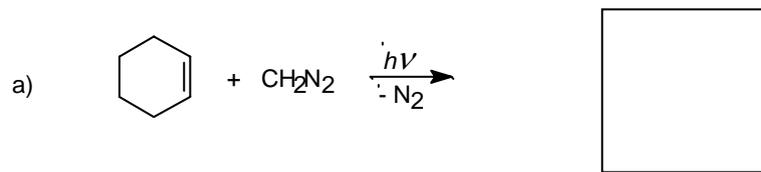
Aufgabe 795:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Reaktionsprodukte der folgenden Reaktion:

- Cyclohex-2-enon + LiAlH_4 in Diethylether, gefolgt von wäßriger Aufarbeitung
- 4-Methylpent-3-en-2-on mit Lithiumdiethenylcuprat
- trans*-Pent-3-en-2-on + Hydroxylamin
- Prop-2-enol + Mangandioxid
- Cyclohex-2-enon + Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von 5 Mol% CuI, gefolgt von wäßrig-saurer Aufarbeitung
- 3-Methylcyclohex-2-enon + $\text{H}_2/\text{Pd-C}$
- 6-Methylbicyclo[4.4.0]dec-1-en-3-on + Li / NH_3 (-33 °C), dann H_3O^+ .

Aufgabe 796:

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen durch Ausfüllen der freigelassenen Felder:

**Aufgabe 797:**

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Reaktionen unter Berücksichtigung der absoluten Konfiguration:

- (S)-2-Methyloxacyclopropan + Methanolat in Methanol
- (1R,6S)-1-Methyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan + LiAlD₄, wässrige Aufarbeitung
- (S)-2-Methyloxacyclopropan + H₂SO₄ in Methanol
- Iodmethan + Dimethylsulfid
- Produkt aus d) + Butyllithium, dann Cyclohexanon

Aufgabe 798:

Was sind die zu erwartenden Produkte der Reaktion von

- Acetylchlorid mit Cyclohexanol?
- Ethylacetat mit Wasser / H⁺?
- Acetanhydrid mit 1-Propanol?
- Methylacetat mit OH⁻?
- Butansäurenitril mit Wasser / OH⁻?
- Cyclopentancarbonsäurechlorid mit Ammoniak?
- Benzoësäureamid mit Ethanol / HCl?
- Ethylacetat mit Überschuß Natriummethanolat?
- Cyclopentancarbonsäurechlorid mit Methylmagnesiumiodid?
- Propionitril mit Methyllithium, gefolgt von wässriger Aufarbeitung?

Aufgabe 799:

Welche Hauptprodukte (jeweils einfache Reaktion) erhält man

- bei der Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol mit Propansäurechlorid?
- bei der Nitrierung von Nitrobenzol?
- bei der Sulfonierung von *o*-Nitrophenol?
- bei der Nitrierung von Anisol?
- bei der Umsetzung von Anilin mit Chlor in verdünnter Salzsäure?

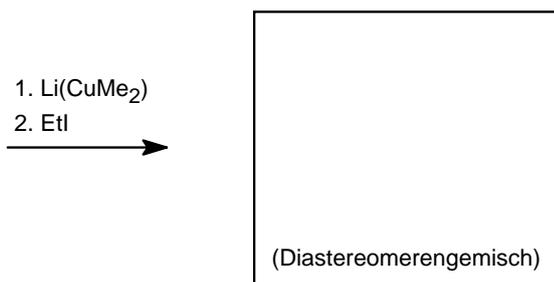
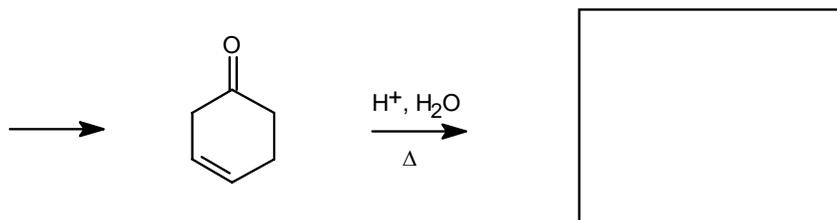
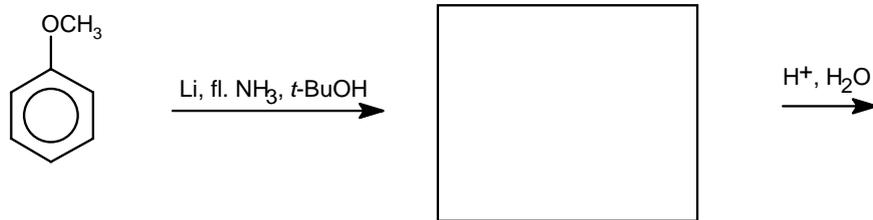
Aufgabe 800:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Reaktionen unter Angabe der absoluten Konfiguration asymmetrischer Kohlenstoffatome (wenn ein Racemat entsteht, genügt es, ein Enantiomeres zu nennen):

- Methylcyclohexan + BD_3 , gefolgt von Aufarbeitung mit ICl
- trans*-4-Octen + Br_2
- cis*-4-Octen + $\text{D}_2/\text{Pd-C}$
- 1-Methyl-2-deuteriocyclohexen + 9-BBN, gefolgt von Aufarbeitung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$
- Butanon + LiAlH_4 , saure Aufarbeitung
- para*-Chlorphenyl(phenyl)methan + $\text{Cl}_2 / h\nu$ (einfache Reaktion)
- Cyclopentanon + rac. Propan-1,2-diol, H^+ , Wasserentzug

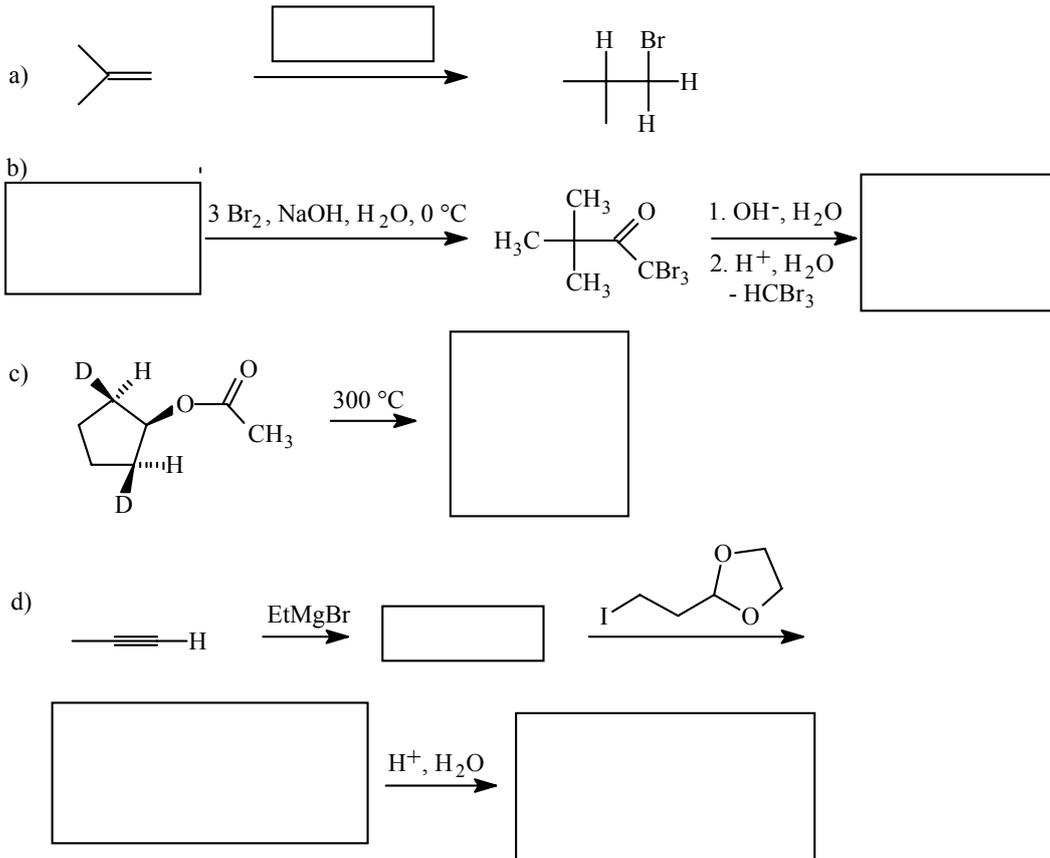
Aufgabe 801:

Beschreiben Sie den Mechanismus des Hofmann-Abbaus am Beispiel der Reaktion von Benzoesäureamid zu Anilin.



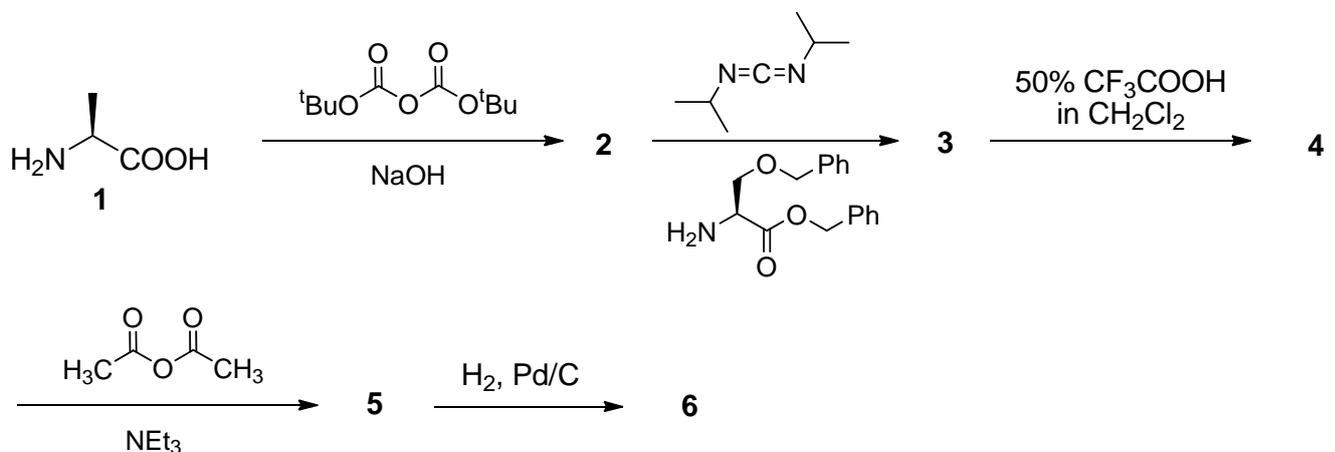
Aufgabe 802:

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen, indem Sie die offengelassenen Kästen ausfüllen:

**Aufgabe 803:**

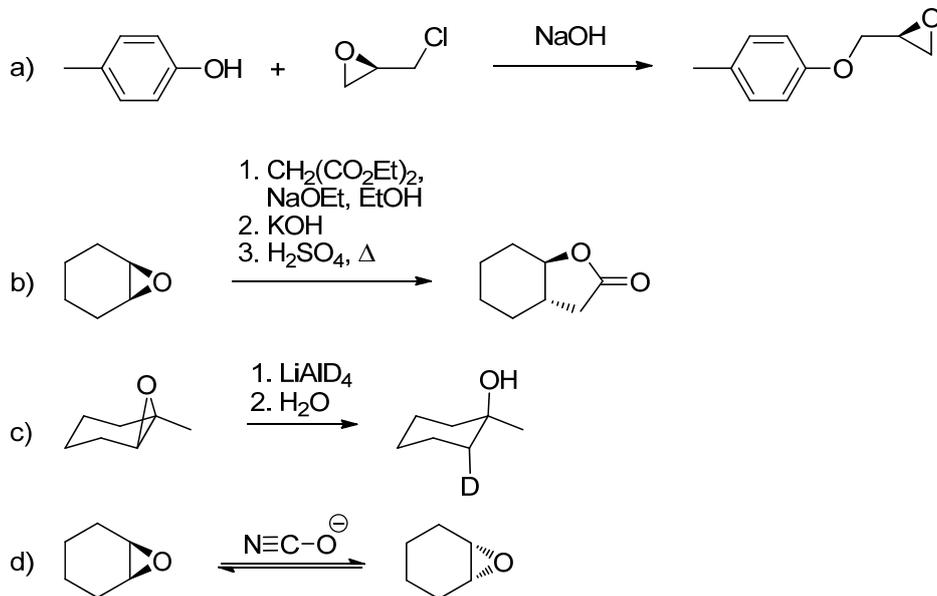
Die folgenden Syntheseschritte führen zur Verbindung **6**, einem N^α-acetylierten Dipeptid.

1. Zeichnen Sie die Strukturen **2** bis **6** (15 P);
2. Skizzieren Sie den Mechanismus der Aktivierung von **2** mit Diisopropylcarbodiimid und die nachfolgende Bildung von **3** (5 P).



Aufgabe 804:

Schlagen Sie die Reaktionsmechanismen vor, die den folgenden Umsetzungen unterliegen (auf die Stereochemie aufpassen!):

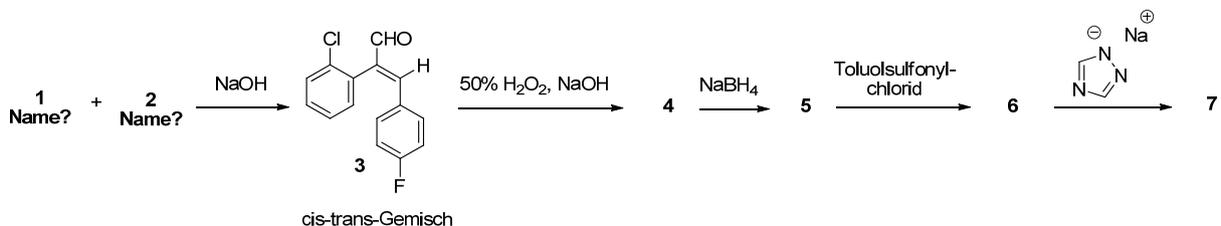


Aufgabe 805:

Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema mit den fehlenden Strukturen und den Namen von **1** und **2**;

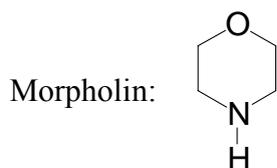
Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktion von **1** mit **2**, die zur Bildung von **3** führt;

Skizzieren Sie den Mechanismus, der zur Bildung von **4** führt.



Aufgabe 806:

Cyclohexanon wird säurekatalysiert mit Morpholin zu Zwischenprodukt **A** umgesetzt. Die Reaktion von **A** mit Benzoylchlorid (Benzoessäurechlorid) in Gegenwart einer geeigneten Base liefert Zwischenprodukt **B**, das durch Hydrolyse Endprodukt **C** ergibt. Die Reaktion von **A** mit Allylbromid und nachfolgender Hydrolyse ergibt Endprodukt **D**. Geben Sie Strukturformeln von **A** bis **D** an.



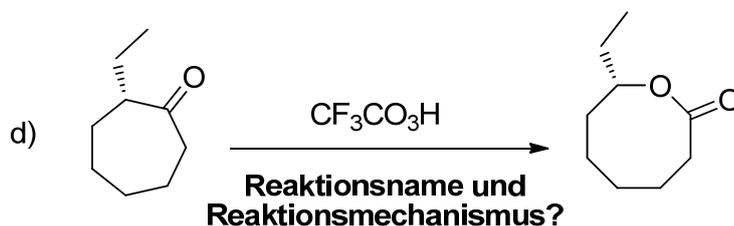
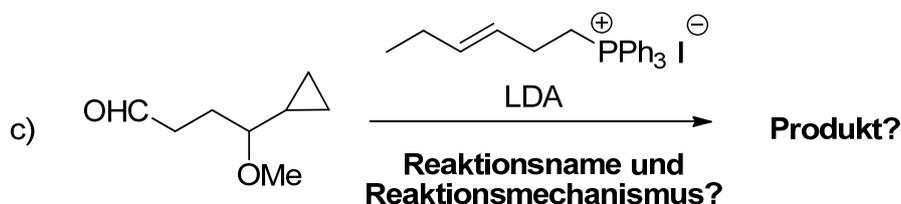
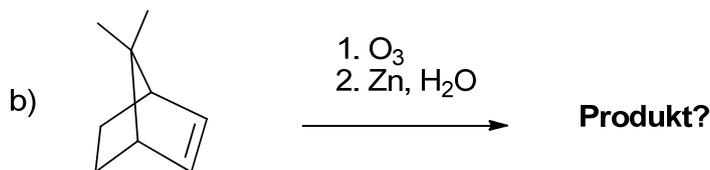
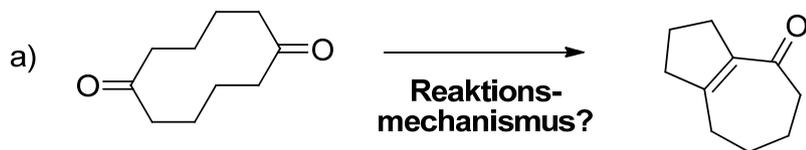
Aufgabe 807:

Richtig oder falsch? (Hier gibt es nur Punkte ab der 6. richtigen Antwort!)

- Die elektrophile Addition von Brom an Alkene verläuft über einen Vierring-Übergangszustand.
- Tertiäre Alkylhalogenide gehen keine S_N2 -Reaktionen ein.
- S_N2 -Reaktionen verlaufen besonders gut in polar-protischen Lösungsmitteln.
- Sekundäre Alkylhalogenide zeigen eine hohe Reaktivität sowohl in S_N2 - als auch in S_N1 -Reaktionen.
- Bei einer E_1 -Reaktion hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Art der Abgangsgruppe ab.
- Die radikalische Addition von Bromwasserstoff an Alkene ist kein konzertierter Prozeß.
- Acetylen ist wegen der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome besonders acid.
- Ein Molekül mit 3 Stereozentren ist dann nicht chiral, wenn eines der Stereozentren auf einer Spiegelebene zu liegen kommt.
- Die Ozonolyse von Alkenen führt zu Primärozoniden, die man bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit Natriumborhydrid reduzieren kann.
- Allylhalogenide reagieren mit Nucleophilen immer nach S_N2' .

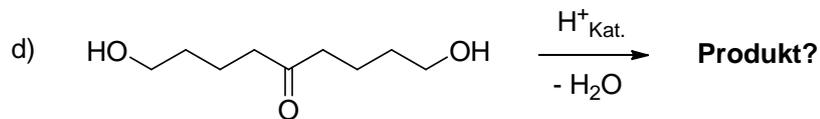
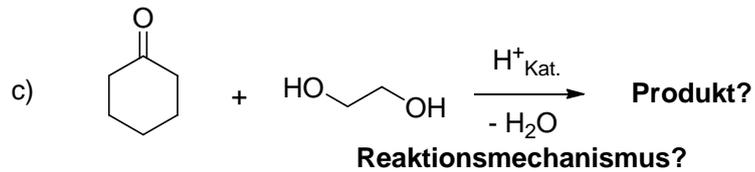
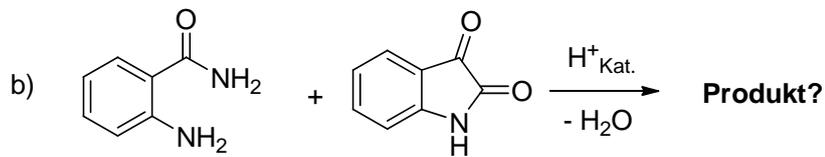
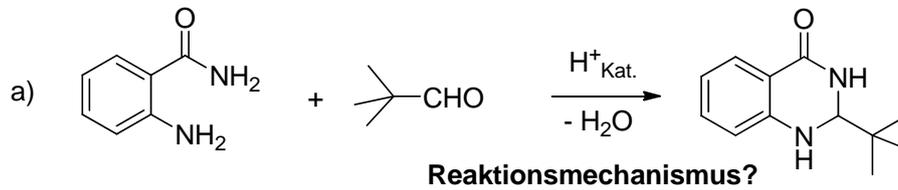
Aufgabe 808:

- Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktion (a);
- Zeichnen Sie das Produkt der Reaktion (b);
- Zeichnen Sie das Produkt und den Mechanismus der Reaktion (c), und geben Sie den Namen der Reaktion an;
- Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktion (d) und geben Sie den Namen der Reaktion an.



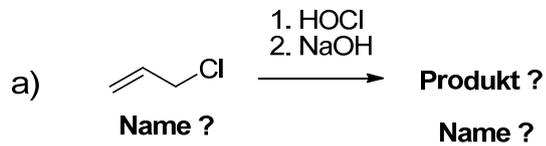
Aufgabe 809:

1. Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktion (a);
2. Zeichnen Sie das Produkt der Reaktion (b);
3. Zeichnen Sie das Produkt und den Mechanismus der Reaktion (c);
4. Zeichnen Sie das Produkt der Reaktion (d);
5. Welcher Stoffklasse gehören die Produkte der Reaktionen (c) und (d)?



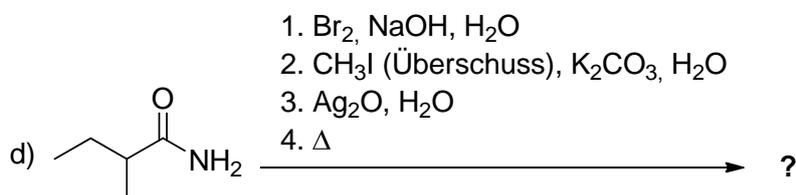
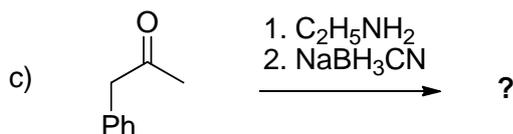
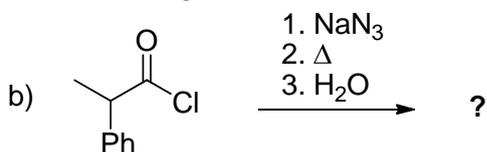
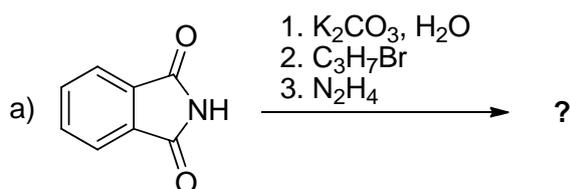
Aufgabe 810:

1. Zeichnen Sie das Produkt der Reaktion (a) und geben Sie die Namen des Edukts und Produkts an;
2. Zeichnen Sie das Produkt der Reaktion (b);
3. Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktion (c);
4. Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktion (d);



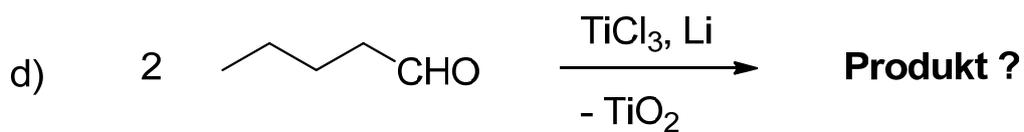
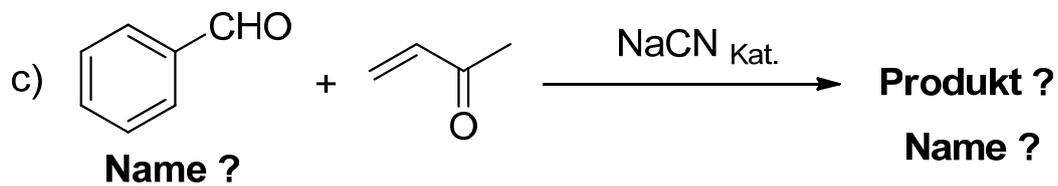
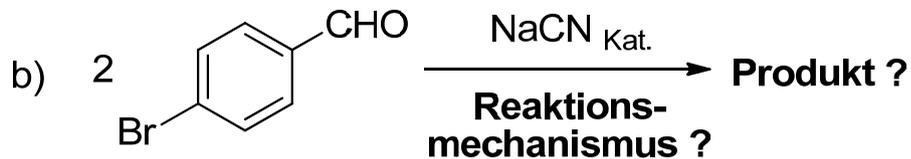
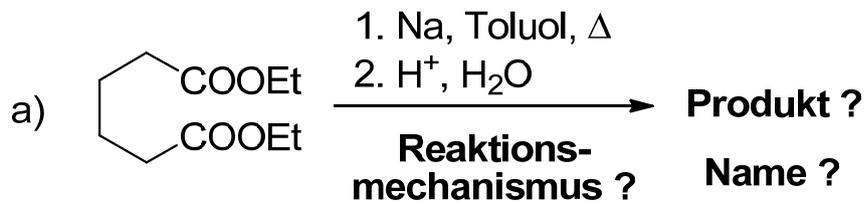
Aufgabe 811:

1. Zeichnen Sie das Produkt / die Produkte der Reaktionen (a)-(d) ;
2. Zeichnen Sie den Mechanismus der Reaktion (b) .



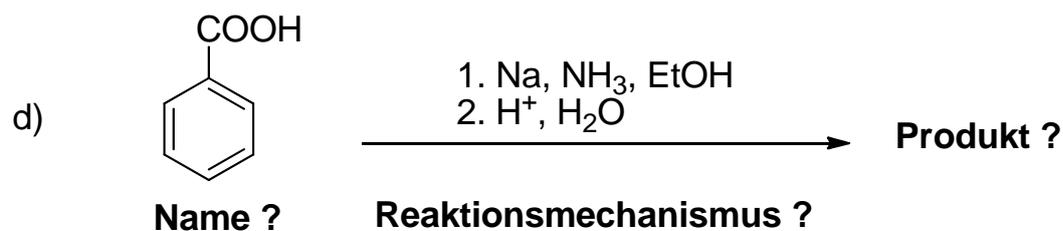
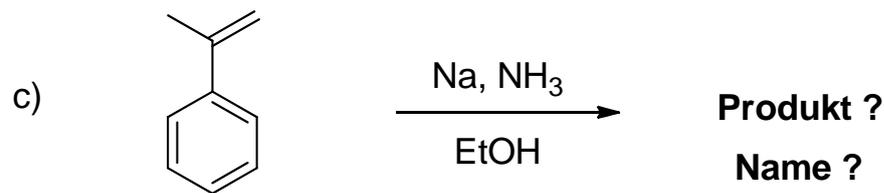
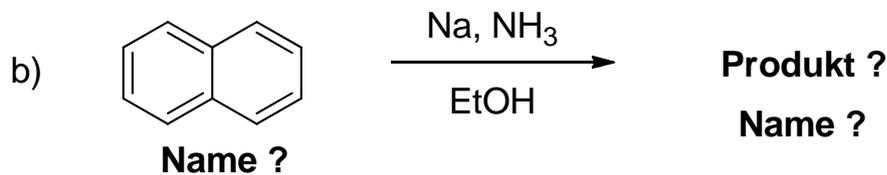
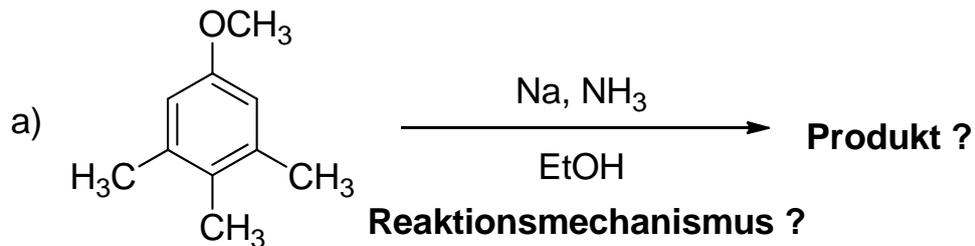
Aufgabe 812:

1. Zeichnen Sie das Produkt und den Mechanismus der Reaktion (a) und geben Sie den Namen des Produkts an;
2. Zeichnen Sie das Produkt und den Mechanismus der Reaktion (b);
3. Zeichnen Sie das Produkt der Reaktion (c) und geben Sie die Namen des Edukts und Produkts an;
4. Zeichnen Sie das Produkt der Reaktion (d).



Aufgabe 813:

1. Zeichnen Sie das bevorzugte Produkt und den Mechanismus der Reaktion (a);
2. Zeichnen Sie das bevorzugte Produkt der Reaktion (b) und geben Sie die Namen des Edukts und Produkts an;
3. Zeichnen Sie das bevorzugte Produkt der Reaktion (c) und geben Sie die Namen des Produkts an;
4. Zeichnen Sie das bevorzugte Produkt und den Mechanismus der Reaktion (d) und geben Sie den Namen des Edukts an.



Aufgabe 814:

Für folgende Umsetzungen sind die Strukturformel des Hauptproduktes wiederzugeben und der Reaktionstyp zu benennen:

- a) Ethylcyclohexan mit Chlor unter UV-Belichtung.
- b) Styrol mit einem Radikalkettenstarter unter erwärmen.
- c) 1,2-Diethylcyclohepten mit KMnO_4 unter schonenden Bedingungen.
- d) Allylbromid (3-Brom-1-propen) mit einem Äquivalent Triethylamin bei Raumtemperatur.
- e) Essigsäure mit einem Äquivalent Triethylamin bei Raumtemperatur.
- f) Cyclohexanon mit Lithiumaluminiumhydrid und nachfolgender Hydrolyse.
- g) Benzoesäureethylester mit 1N Salzsäure unter Rückfluß.

Aufgabe 815:

Für folgende Umsetzungen sind die Strukturformel des Hauptproduktes wiederzugeben und der Reaktionstyp zu benennen:

- 4-Methoxybenzaldehyd und Formaldehyd werden in Gegenwart von KOH bei Raumtemperatur miteinander umgesetzt.
- 2-Aminobenzoesäure wird diazotiert und unter Erhitzen mit Anthracen umgesetzt, wobei ein Kohlenwasserstoff erhalten wird.
- 1-Methylcyclopenten mit einem beliebigen Aryl-substituierten Nitriloxid (beachten Sie die Regioselektivität).
- Cyclohexanon mit einem Äquivalent eines Phenylcuprats bei Raumtemperatur.
- Octa-1,7-dien photochemisch bei Raumtemperatur in verdünnter Lösung.

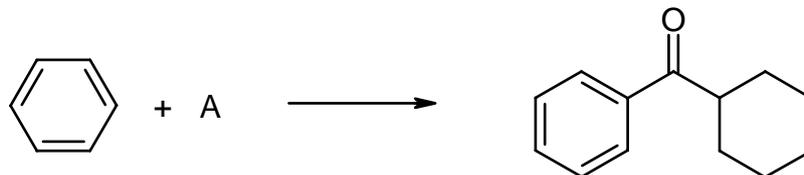
Aufgabe 816:

Zeigen Sie je ein Beispiel für a) eine Hydridverschiebung, b) eine Pinakolumlagerung, c) eine Hofmann-Eliminierung, d) eine Saytzeveliminierung, e) eine anti-Addition (Ausgangsstoffe, Reaktionsbedingungen, Produkte)!

Aufgabe 817:

Wie kann man folgende Synthese durchführen? Welche Reagenzien werden eingesetzt? Schreiben Sie einen ausführlichen Reaktionsmechanismus („gekrümmte“ Pfeile nicht vergessen!).

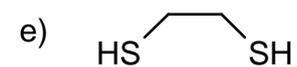
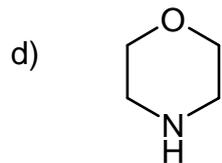
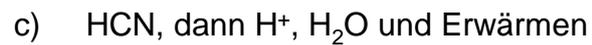
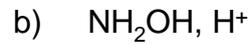
(Antwort: Vollhardt Kapitel 17, Aufgabe 4)



Aufgabe 818:

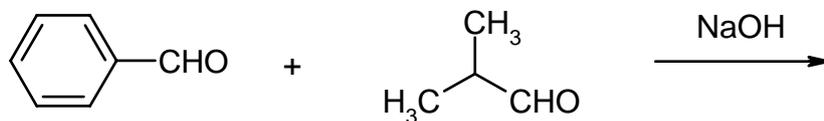
Welche Produkte entstehen bei der Umsetzung von Cyclohexanon mit folgenden Reagenzien?

(Antwort: Vollhardt Kapitel 17, Aufgabe 19)

**Aufgabe 819:**

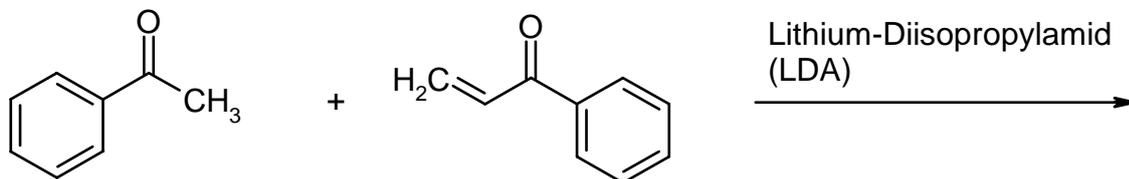
Schreiben Sie für folgende Reaktion einen ausführlichen Reaktionsmechanismus. Welche weiteren Produkte können unter den Reaktionsbedingungen entstehen? Name der Reaktion?

(Antwort: Vollhardt Kapitel 18, Aufgabe 9)

**Aufgabe 820:**

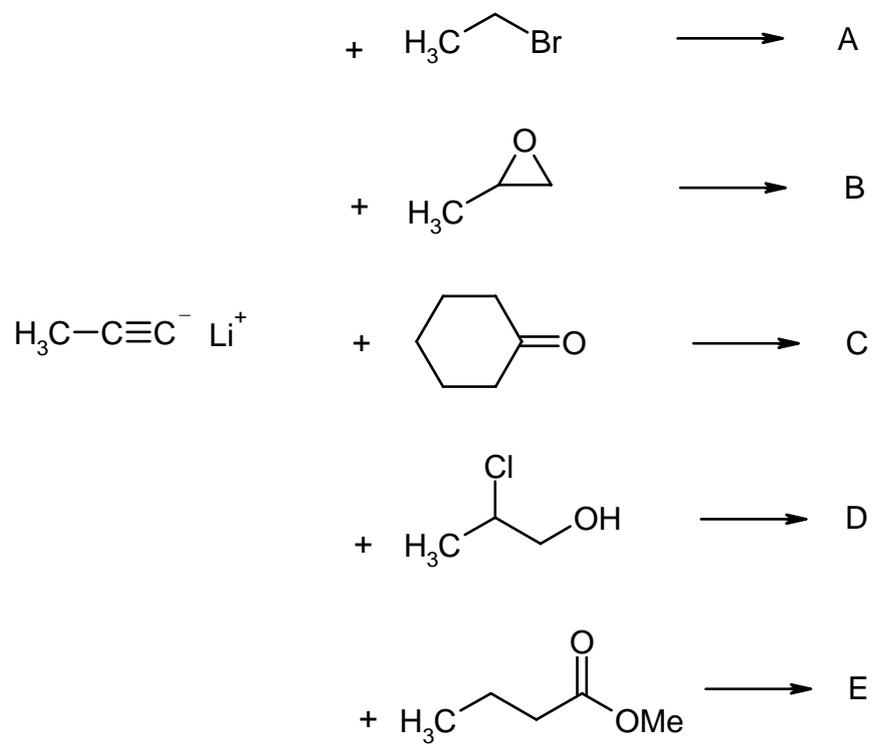
Schreiben Sie für folgende Reaktion einen ausführlichen Reaktionsmechanismus.

(Antwort: Vollhardt Kapitel 18, Aufgabe 16)



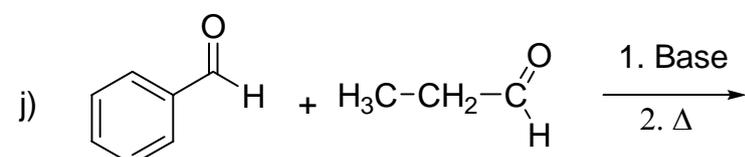
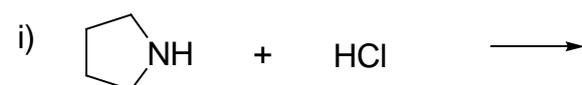
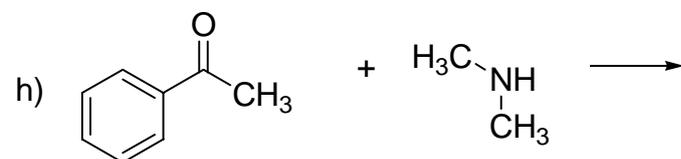
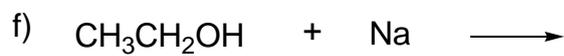
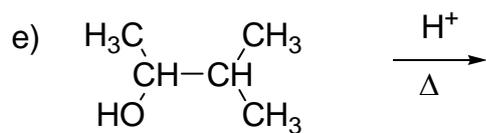
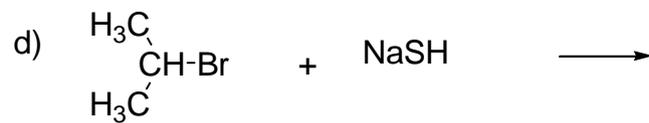
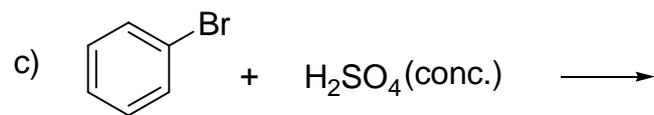
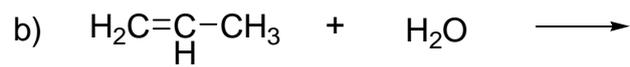
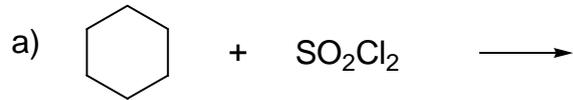
Aufgabe 821:

Welche Produkte entstehen bei folgenden Umsetzungen:

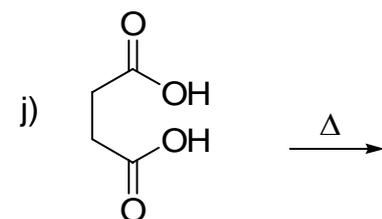
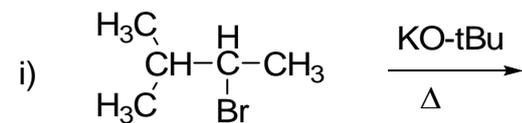
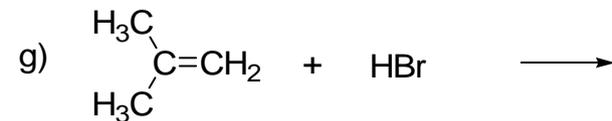
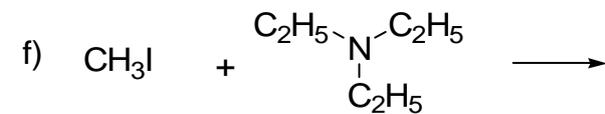
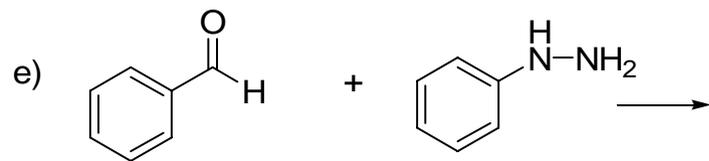
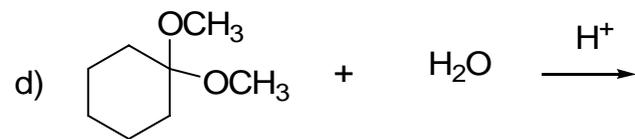
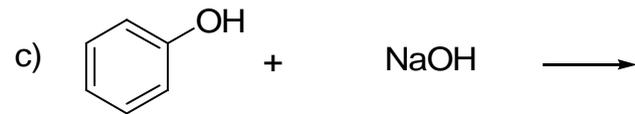
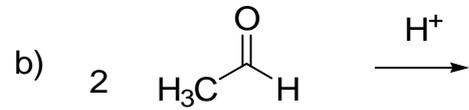
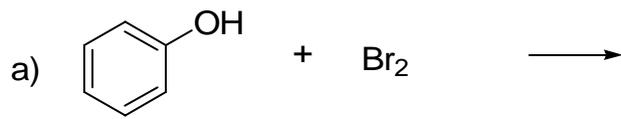


Aufgabe 822:

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen!

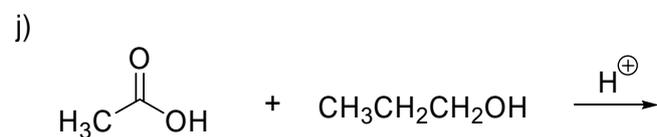
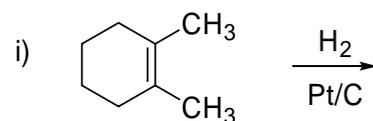
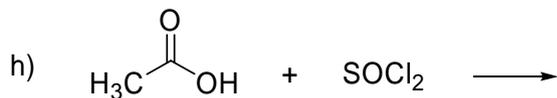
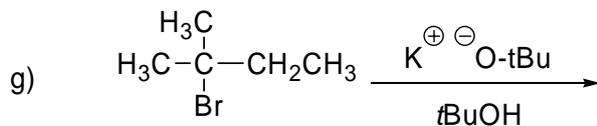
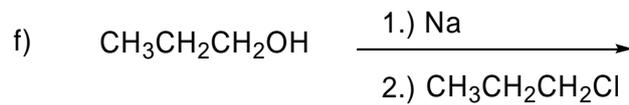
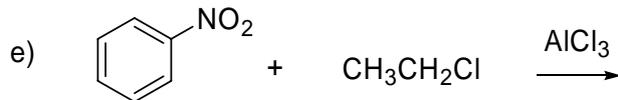
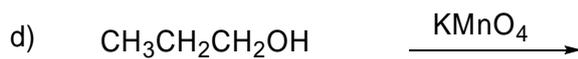
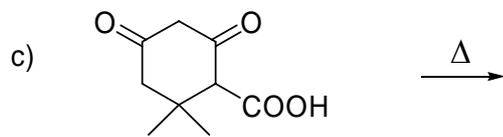
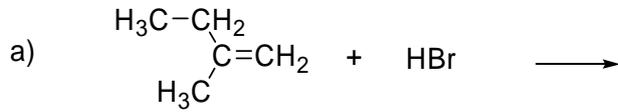
**Aufgabe 823:**

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen!



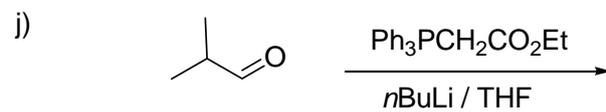
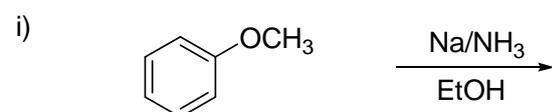
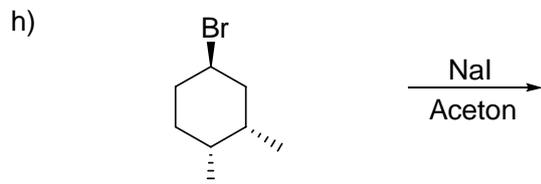
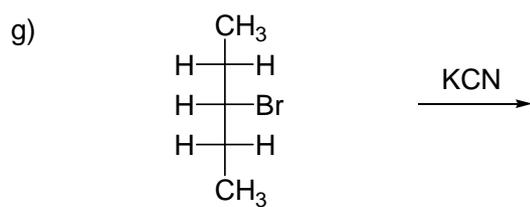
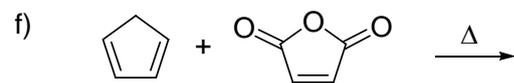
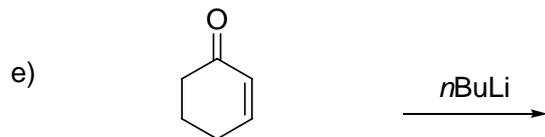
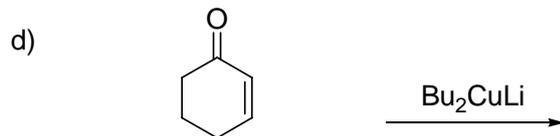
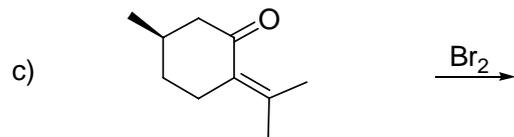
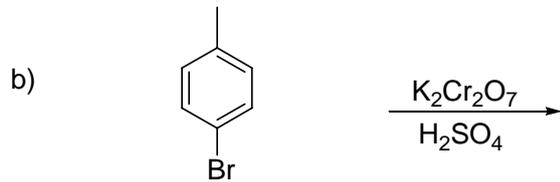
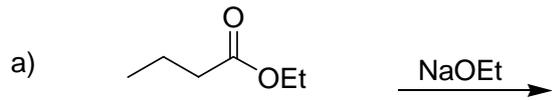
Aufgabe 824:

Geben Sie die Hauptprodukte folgender Reaktionsgleichungen an. Achten Sie bei Aufgabe i) auf eindeutige Schreibweise (Keil-Strich-Formel).



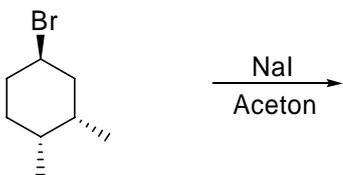
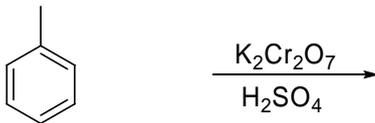
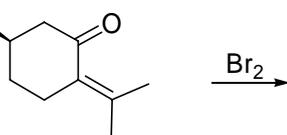
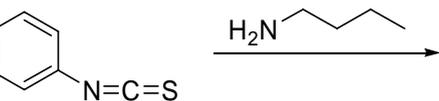
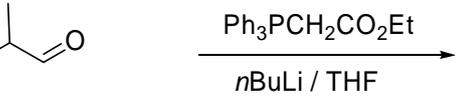
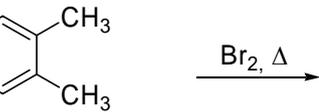
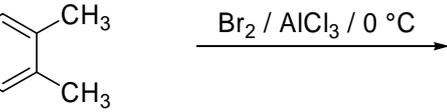
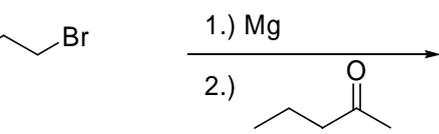
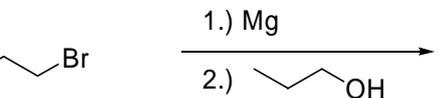
Aufgabe 825:

Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an!



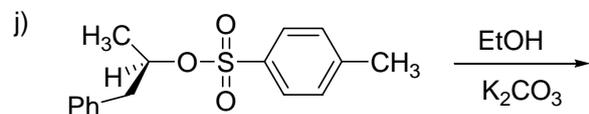
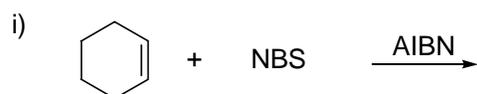
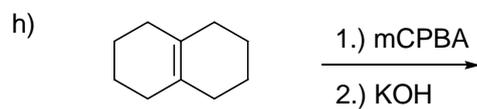
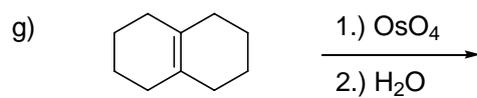
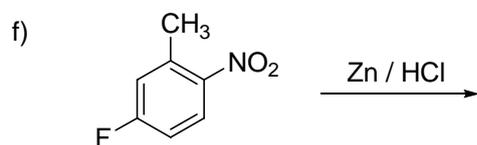
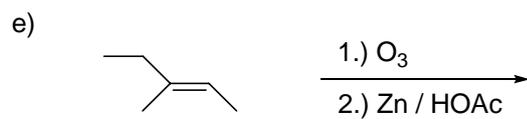
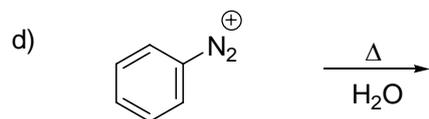
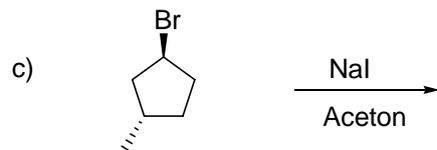
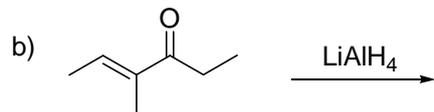
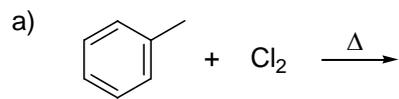
Aufgabe 826:

Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an!

- a)  C[C@H]1CCCC[C@@H]1Br >> [NaI][Acetone]
- b)  Cc1ccccc1 >> [K2Cr2O7][H2SO4]
- c)  CC(C)=C1C(=O)CCCC1[C@H](C) >> [Br2]
- d)  c1ccccc1N=C=S + CCCN >> [H2N-CH2-CH2-CH2-]
- e)  CC(C)C=O >> [Ph3PCH2CO2Et][nBuLi][THF]
- f)  Cc1ccccc1C >> [Br2][\Delta]
- g)  Cc1ccccc1C >> [Br2][AlCl3][0\text{ }^\circ\text{C}]
- h)  Cc1ccccc1 >> [Na][NH3][EtOH]
- i)  CCCB >> [1.) Mg][2.) CC(=O)CC]
- j)  CCCB >> [1.) Mg][2.) CCCO]

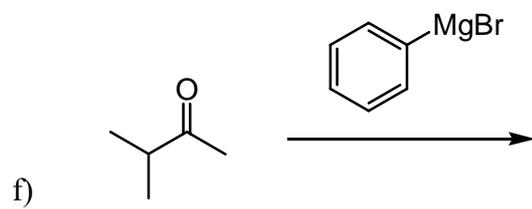
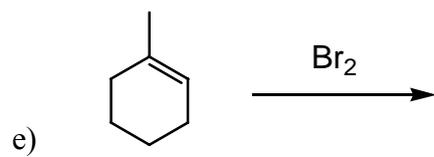
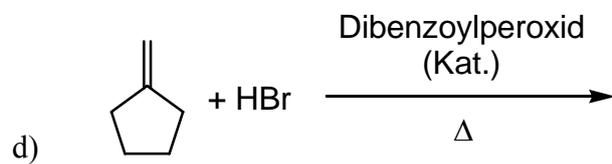
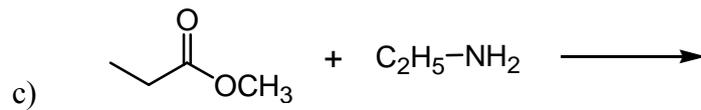
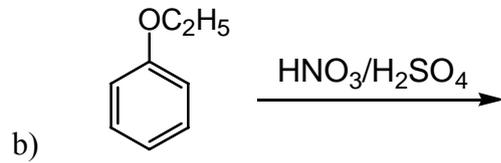
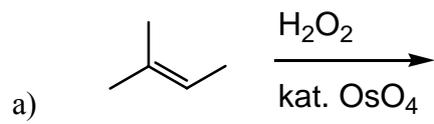
Aufgabe 827:

Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an!



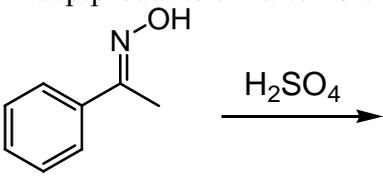
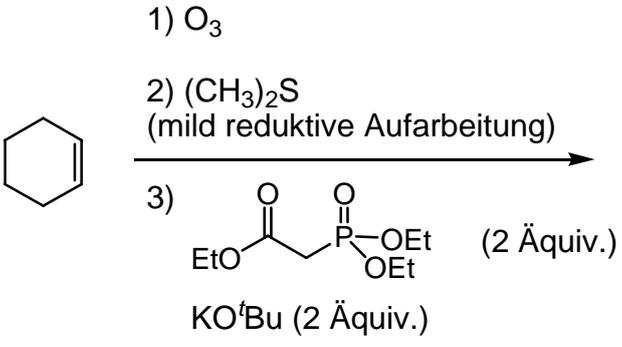
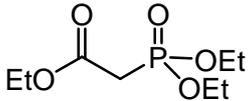
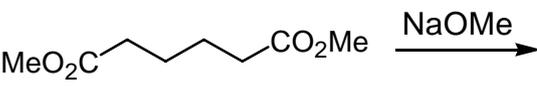
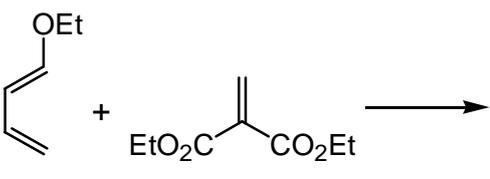
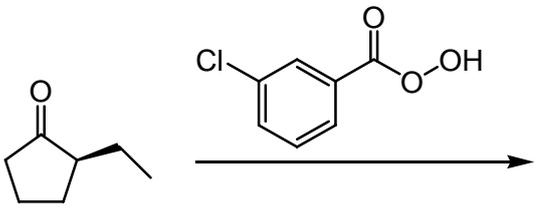
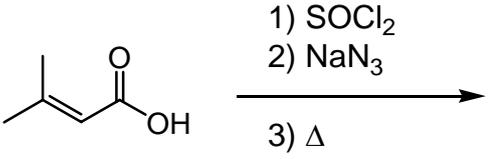
Aufgabe 828:

Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den folgenden Umsetzungen?



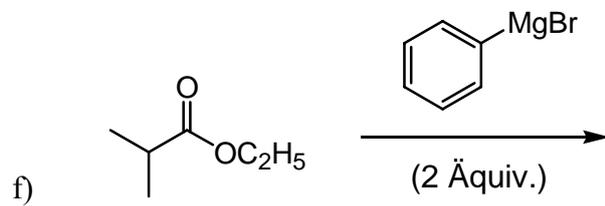
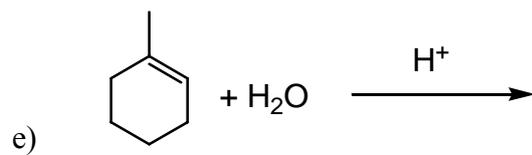
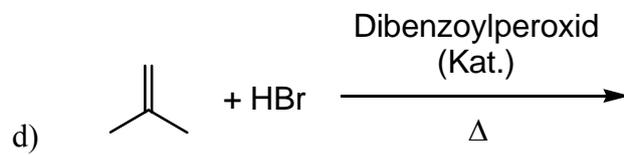
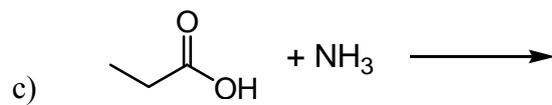
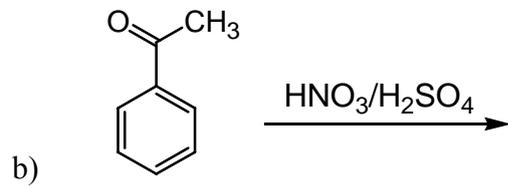
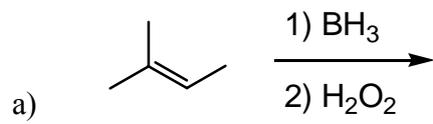
Aufgabe 829:

Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den folgenden Umsetzungen?

- a)  CC(=O)N(O)c1ccccc1 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$
- b) 
1) O_3
2) $(\text{CH}_3)_2\text{S}$
(mild reduktive Aufarbeitung)
3)  (2 Äquiv.)
 KO^tBu (2 Äquiv.)
- c)  COC(=O)CCCCC(=O)OC $\xrightarrow{\text{NaOMe}}$
- d) 
CCOC=CC=C + CCOC(=C)C(=O)OCC \longrightarrow
- e) 
CCC1CCCC1=O $\xrightarrow{\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-OOH}}$
- f) 
1) SOCl_2
2) NaN_3
3) Δ

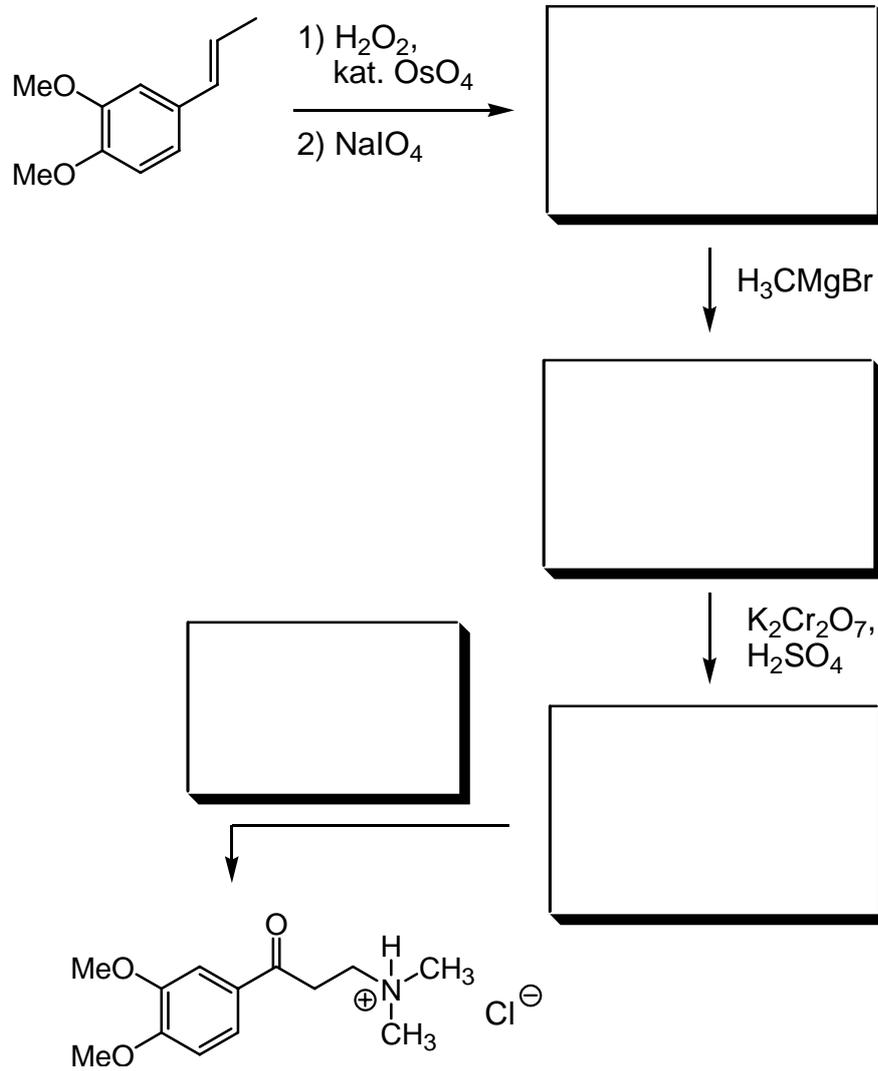
Aufgabe 830:

Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den folgenden Umsetzungen?



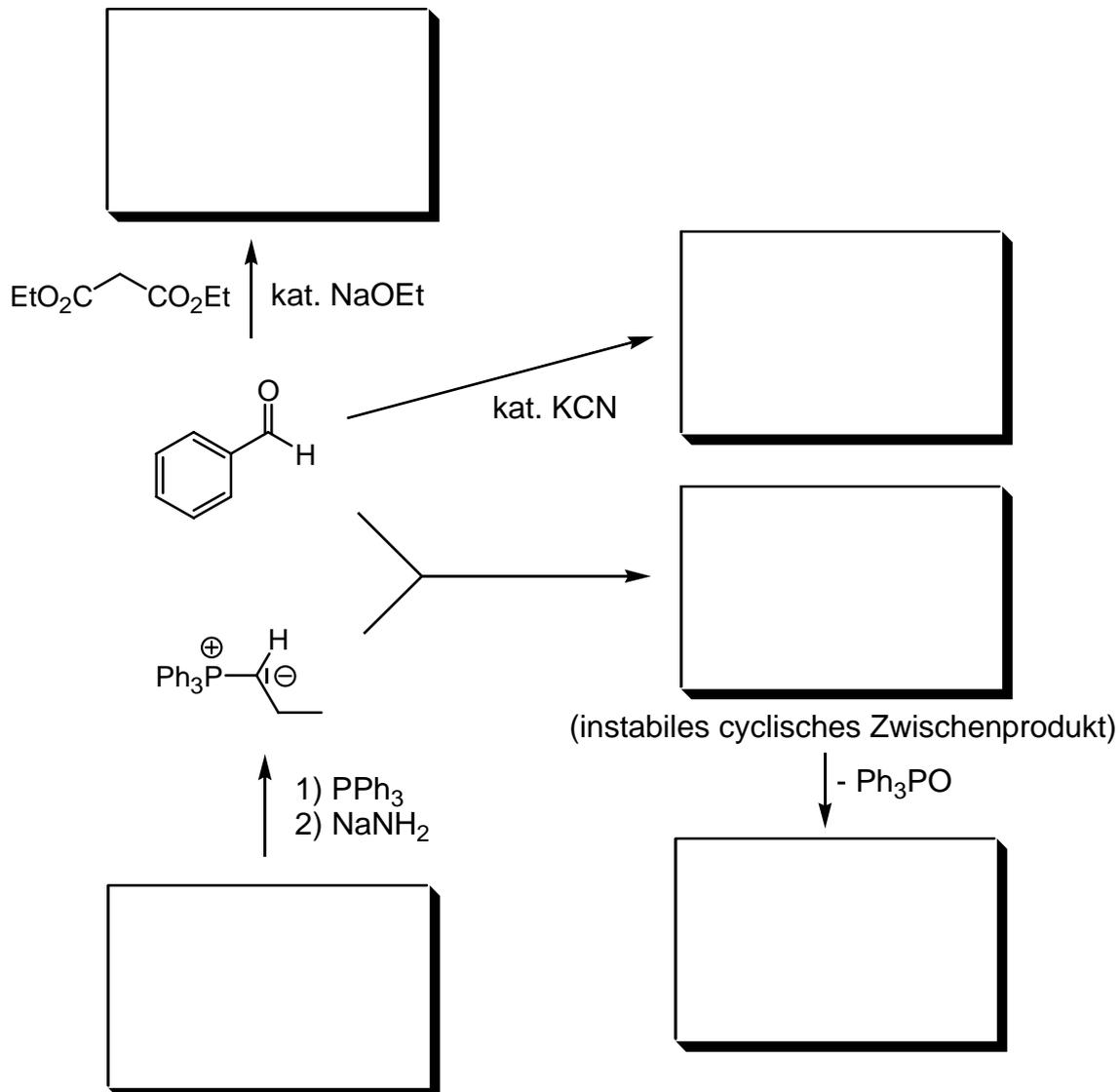
Aufgabe 831:

Vervollständigen Sie das unten gezeigte Schema

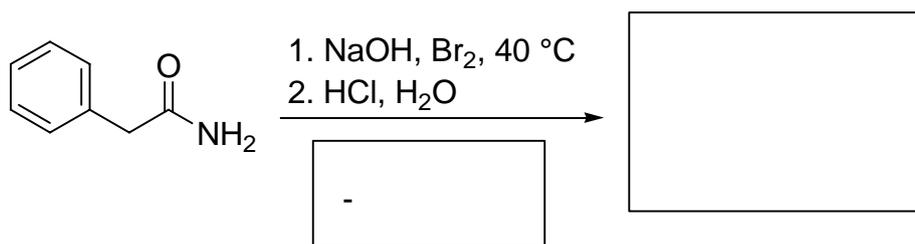


Aufgabe 832:

Vervollständigen Sie das unten gezeigte Schema.
Achten Sie dabei auch auf die Konfiguration der Produkte

**Aufgabe 833:**

Vervollständigen Sie die nachfolgende Reaktionsgleichung und benennen Sie die Endverbindung sowie den Reaktionstyp! (4 Punkte)

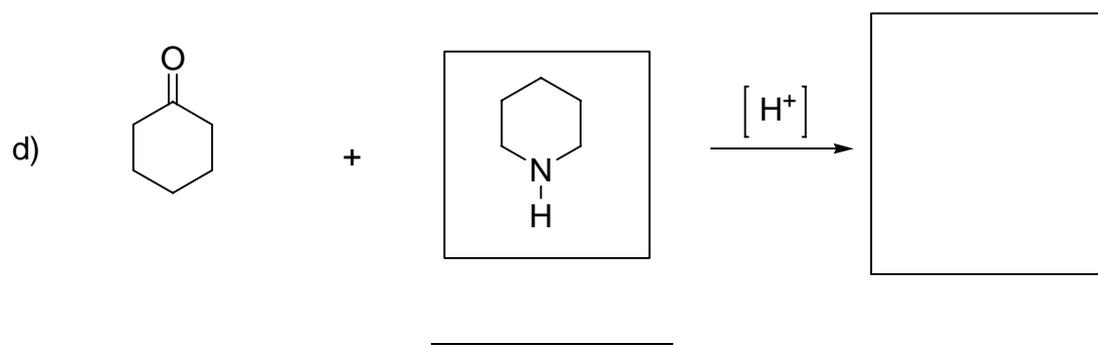
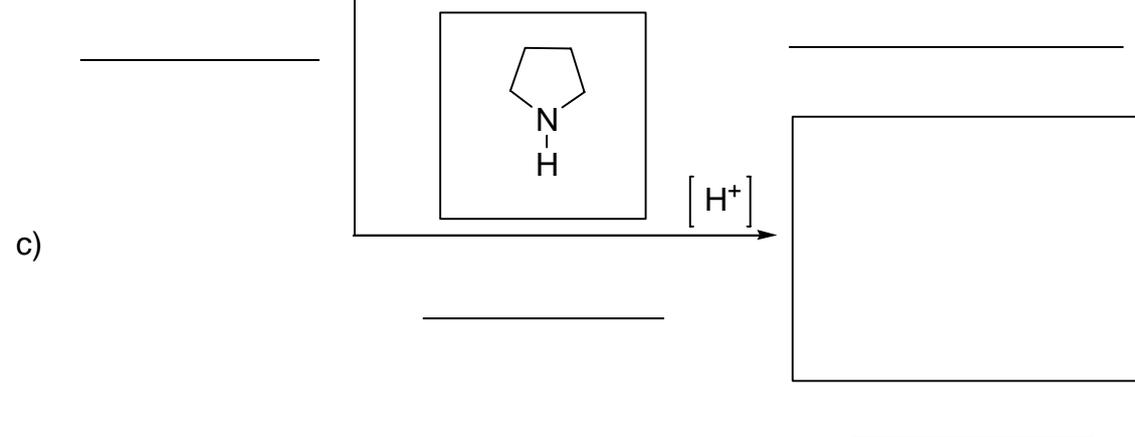
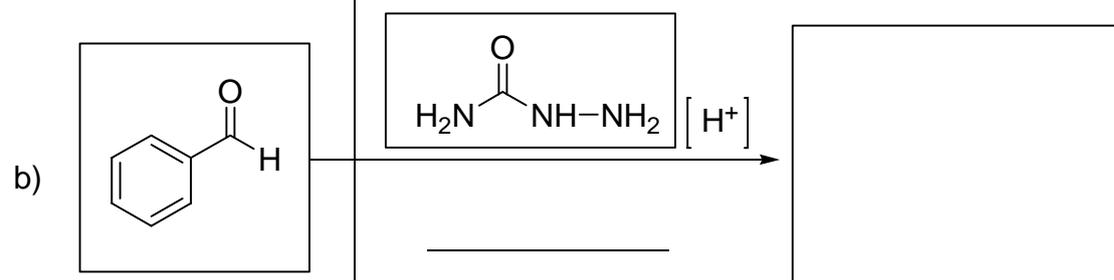
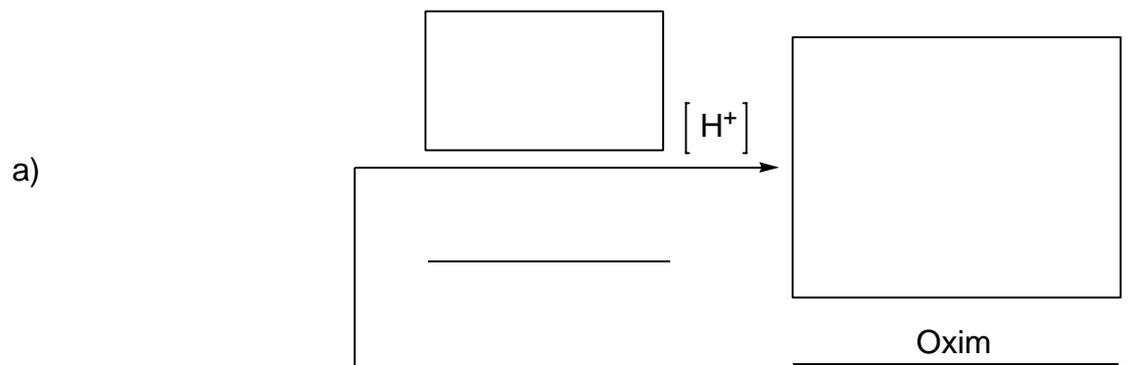


Phenylacetamid

Reaktionstyp _____

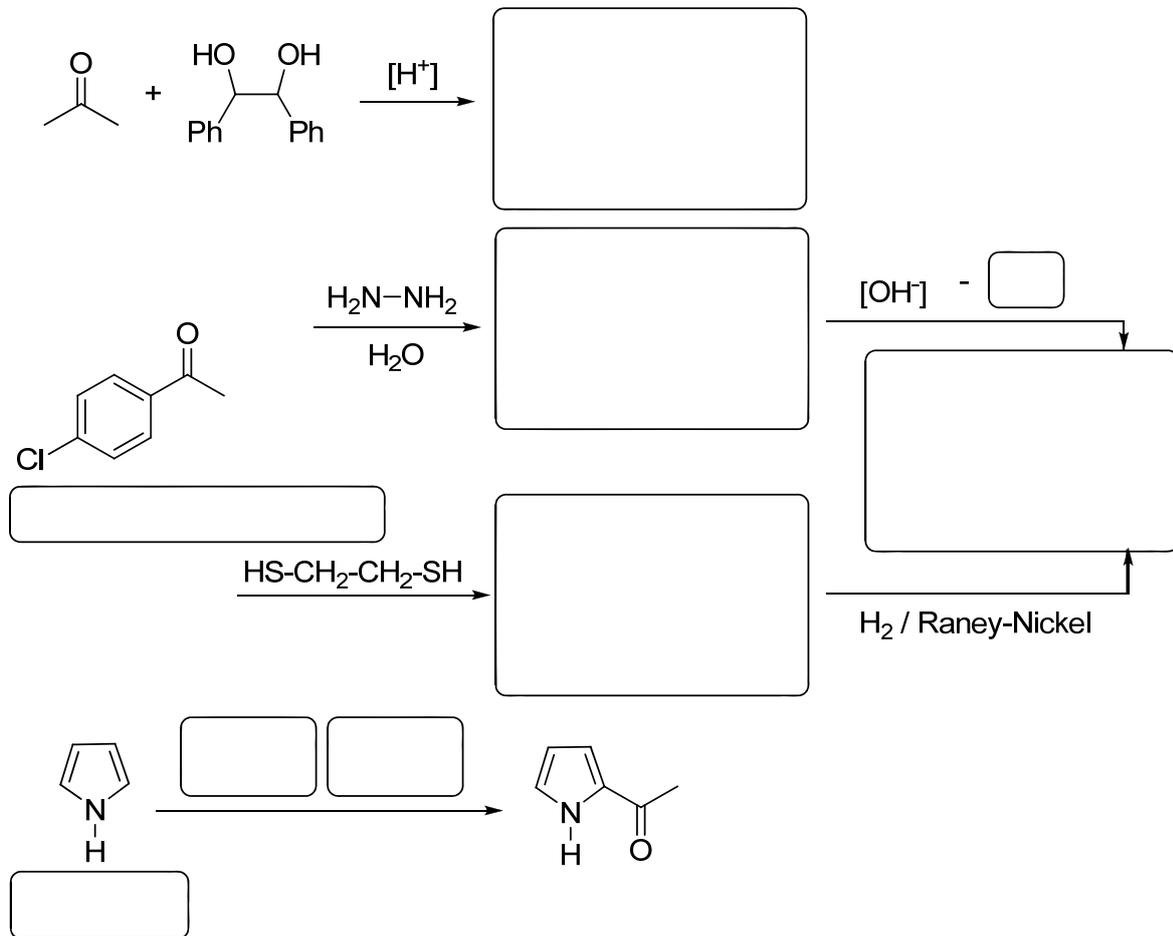
Aufgabe 834:

Vervollständigen Sie die nachfolgenden Reaktionssequenzen (Benennen Sie bei den Produkten nur die neugebildete Funktionalität)!



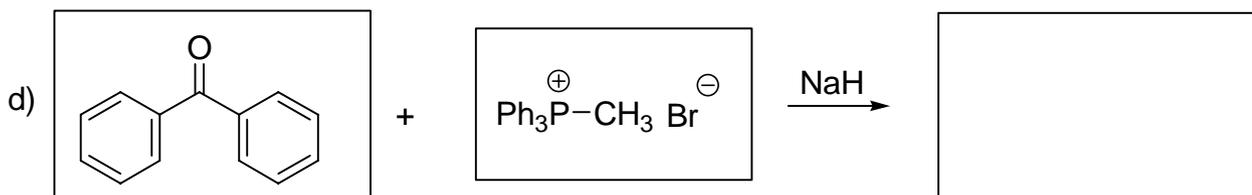
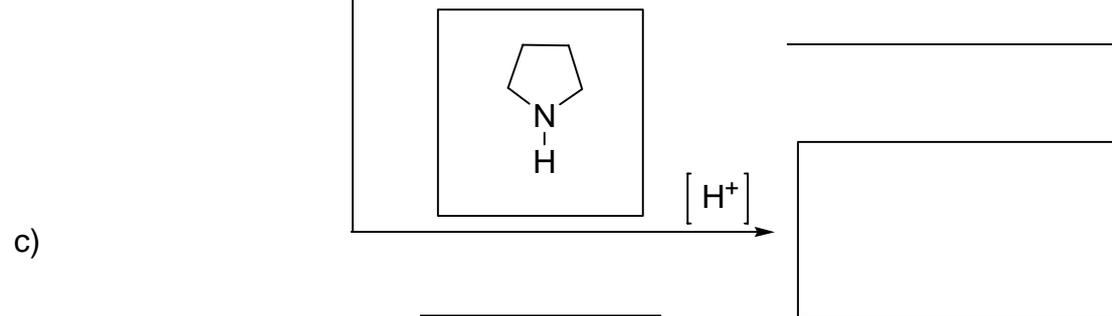
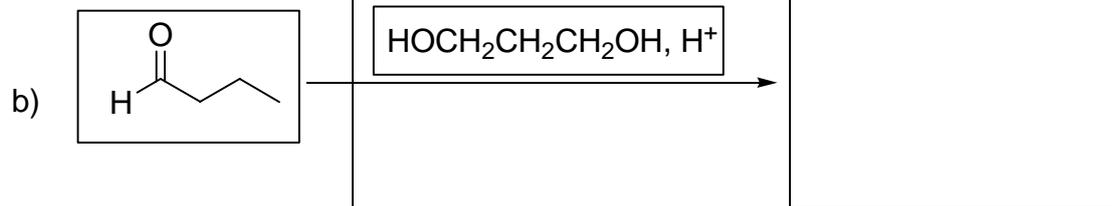
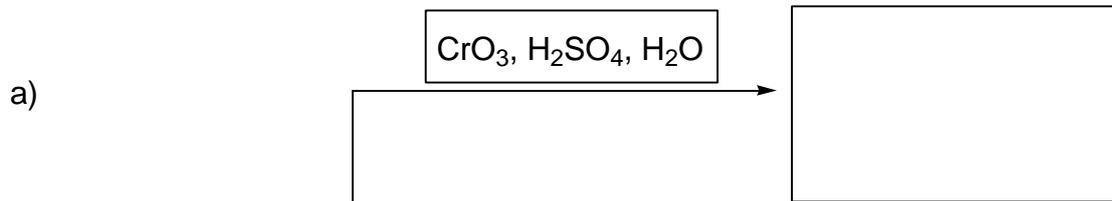
Aufgabe 835:

Vervollständigen Sie das Formelschema.



Aufgabe 836:

Vervollständigen Sie die nachfolgenden Reaktionssequenzen (Benennen Sie bei den Produkten nur die neugebildete Funktionalität)!



Wie lautet dieser Reaktionstyp? _____

Aufgabe 837:

Welche Produkte (Strukturformel) erhält man bei der Umsetzung von 1-Phenylethanon mit

- a) Hydrazinhydratlösung, KOH, Triglycol, anschließend H^+ , H_2O
- b) $LiAlH_4$, Diethylether, anschließend H^+ , H_2O
- c) $NaCN$, H_2O , H^+ .
- d) Wie lautet der Trivialname von 1-Phenylethanon?

Aufgabe 838:

Geben Sie die Produkte (Strukturformeln) der Reaktionen von Buttersäure unter den angegebenen Bedingungen mit den folgenden Verbindungen an. a) $SOCl_2$ b) $(CH_3CH_2)_2NH$, Erwärmen c) Acetylchlorid d) Cyclohexanol unter H^+ -Katalyse

Aufgabe 839:

Skizzieren Sie die Skraup-Synthese (4 Reaktionsstufen) für Chinolin? Verwenden Sie als Ausgangsstoffe Anilin und Glycerin!

Aufgabe 840:

Geben Sie die Ausgangsstoffe und Produkte sowie Reaktionsbedingungen der folgenden Reaktionen an!

- (a) 1,3-Diphenyl-1,3-propanon (ähnlich zur Claisen-Kondensation)
- (b) 2-Methyl-3-hydroxy-3-phenylpropansäureethylester (nach Reformatsky-Synthese)
- (c) Zimtsäure (nach Knoevenagel-Reaktion)

Aufgabe 841:

Stellen Sie folgende Verbindungen dar, und schreiben Sie alle Reaktionsschritte auf!

- (a) 2-Benzylcyclohexanon (mit Hilfe einer Synthese über Enamine)
- (b) Trichloressigsäure (Hell-Volhard-Zelinsky-Reaktion)
- (c) γ -Phenylpropionsäure aus Essigsäure (nach der Oxazolin-Methode)

Aufgabe 842:

Zeichnen und benennen Sie die Diels-Alder-Reaktionsprodukte von Maleinsäureanhydrid und Isopren!

Aufgabe 843:

Was verstehen Sie unter Kiliani-Fischer-Synthese? Verwenden Sie als Ausgangsstoff Aldopentose! Verwenden Sie zur Strukturdarstellung die Fischer-Projektion!

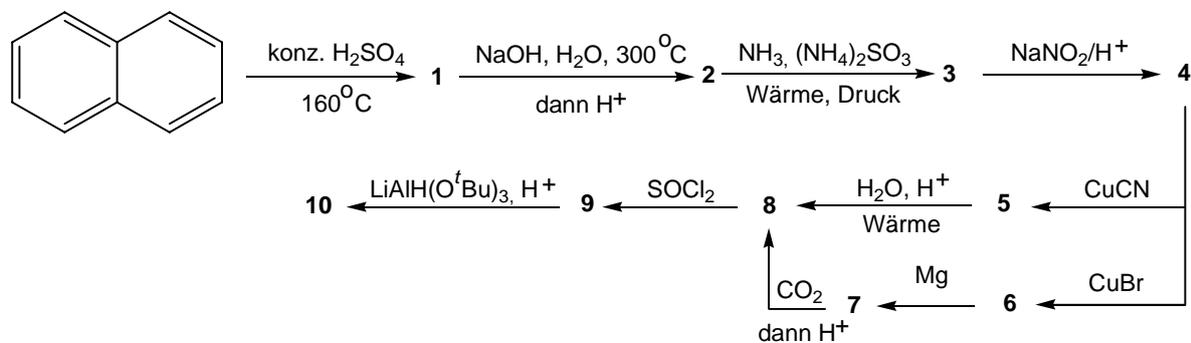
Aufgabe 844:

Stellen Sie den Reaktionsmechanismus der Reimer-Tiemann-Reaktion zur Synthese von 2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd und den Reaktionsmechanismus der

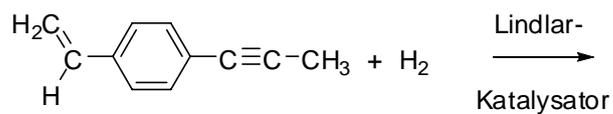
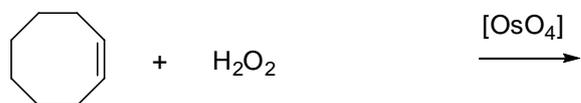
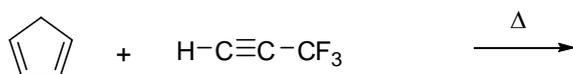
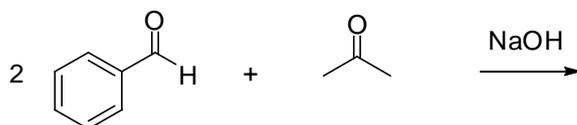
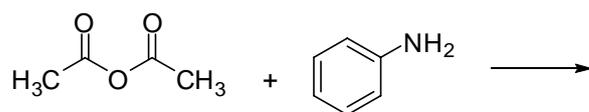
Kolbe-Reaktion zur Synthese von 2-Hydroxy-3-methylbenzoesäure dar!

Aufgabe 845:

Geben Sie die Strukturen und Namen der Verbindungen **1** bis **10** an.

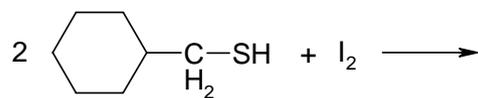
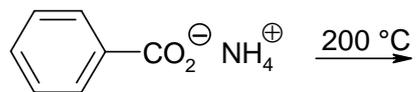
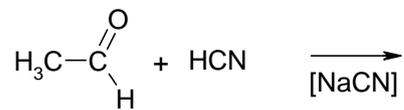
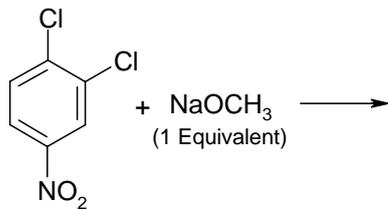
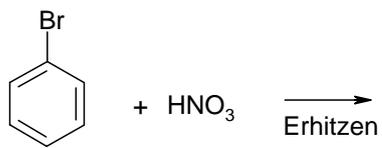
**Aufgabe 846:**

Ergänzen Sie folgende Reaktionsgleichungen (ggf. Berücksichtigung der Stereochemie)!



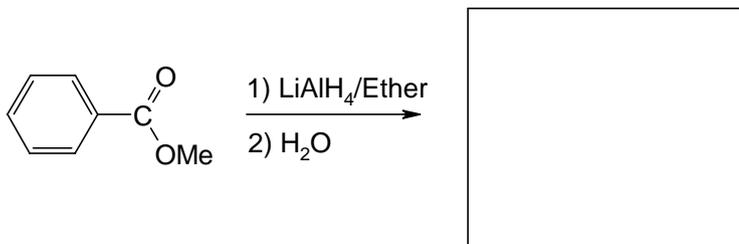
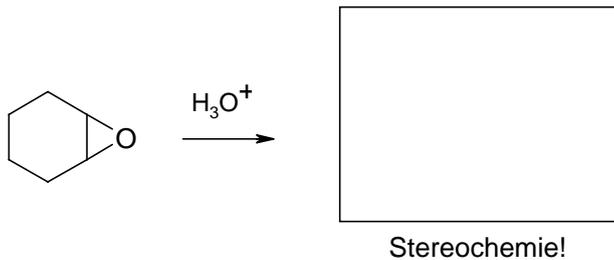
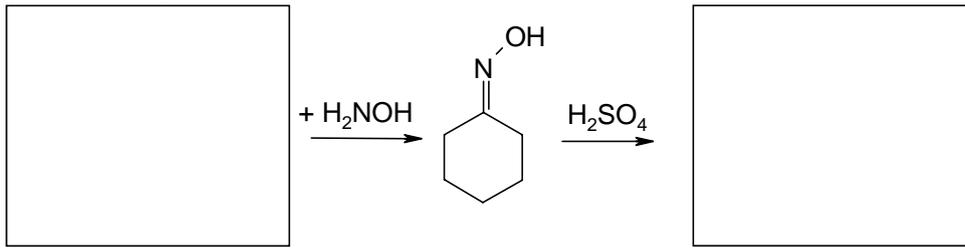
Aufgabe 847:

Geben Sie das Produkt bzw. die Hauptprodukte folgender Reaktionen an.



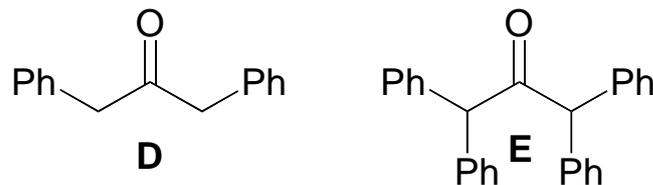
Aufgabe 848:

Ergänzen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen.

**Aufgabe 849:**

Die Photochemie ist ein aktuelles Arbeitsgebiet der organischen Chemie.

- Geben Sie in einer Gleichung die Korrelation der Energie des Lichtes mit seiner Frequenz und seiner Wellenlänge an!
- Ordnen Sie die folgenden organischen Verbindungen nach ihrer Reaktivität in der Norrish-TypI-Reaktion: **A**) Aceton; **B**) Formaldehyd; **C**) 3-Pentanon



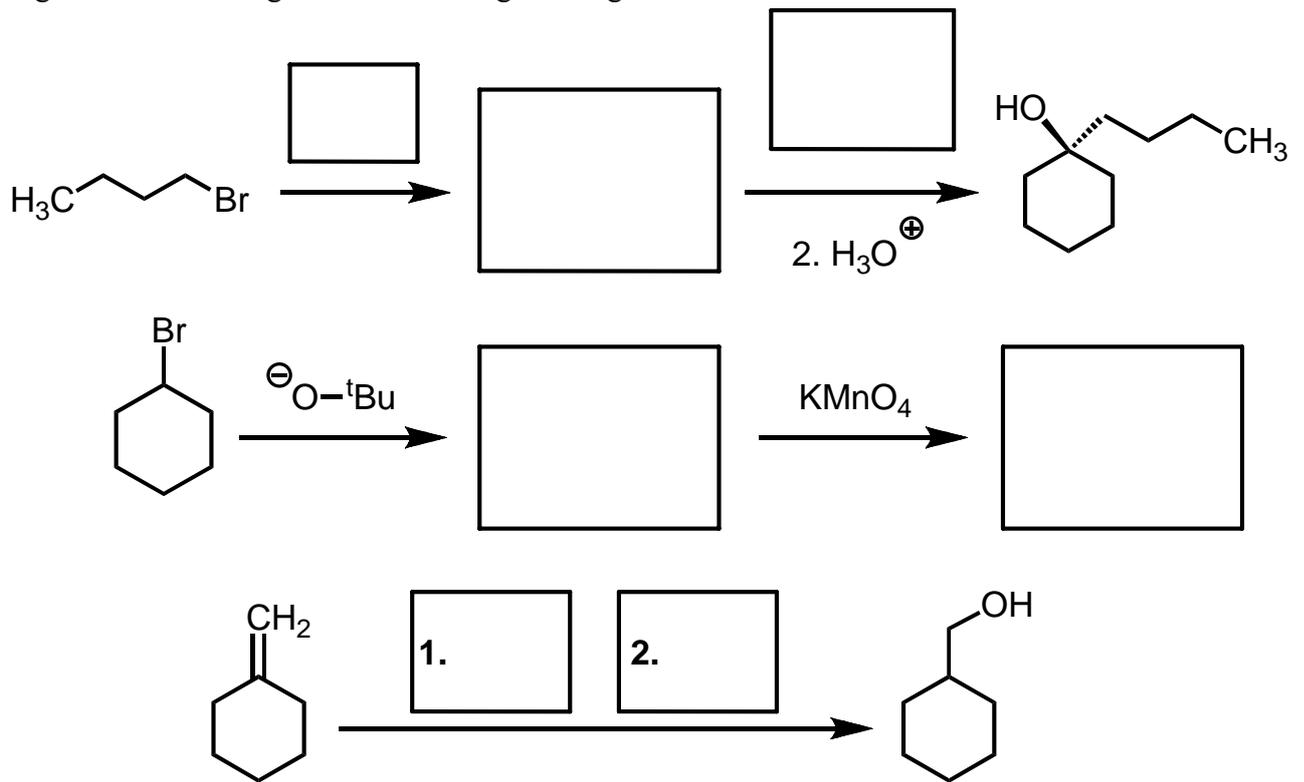
am reaktivsten

am wenigsten reaktiv

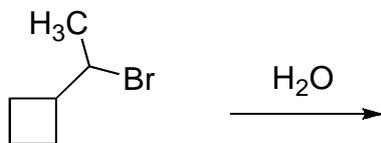
- Formulieren Sie den Mechanismus (mit Elektronenpfeilen und allen Zwischenstufen) der Reaktion von Aceton mit Acrylnitril unter photochemischen Bedingungen! Wie ist der Name der Reaktion und wie nennt man die entstehende Verbindungsklasse?

Aufgabe 850:

Ergänzen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen!

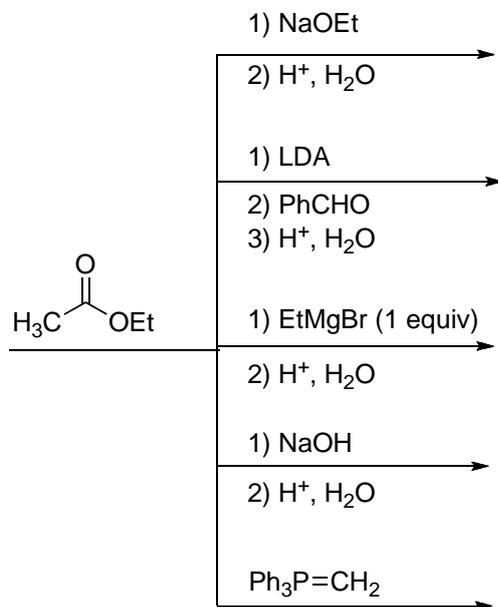
**Aufgabe 851:**

Bei der Solvolyse des dargestellten Alkylbromids in Wasser können theoretisch insgesamt 7 Produkte durch Substitution oder Eliminierung entstehen. Bitte geben Sie die beiden Zwischenstufen und die 7 Produkte an. Berücksichtigen Sie dabei auch stereochemische Aspekte.



Aufgabe 852:

Geben Sie die Produkte folgender 5 Reaktionen an (keine Angabe von Mechanismen notwendig):

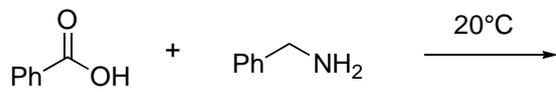
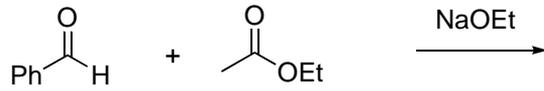
**Aufgabe 853:**

Eine unbekannte Verbindung **X** mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ geht keine Reaktion mit Brom unter Lichtausschluß oder mit Kaliumpermanganat ein. Durch Reaktion mit Kalium-*tert*-butanolat $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ entsteht eine neue Verbindung **Y** mit der Summenformel C_6H_{10} . **Y** reagiert mit Brom unter Lichtausschluß zu **Z1** und mit Ozon nach reduktiver Aufarbeitung mit Dimethylsulfid zu **Z2**.

- Um welche Verbindungen **X**, **Y**, **Z1** und **Z2** handelt es sich. Achten Sie auf Stereochemie wo nötig.
- Geben Sie für **X** und **Z1** eine dreidimensionale Repräsentation in der jeweils stabilsten Form an.
- Erklären Sie durch einen Mechanismus und unter Verwendung von dreidimensionalen Repräsentationen der Verbindungen die Umsetzung von **X** zu **Y**.
- Erklären Sie durch einen Mechanismus und unter Verwendung von dreidimensionalen Repräsentationen der Verbindungen die Umsetzung von **X** zu **Z2**.

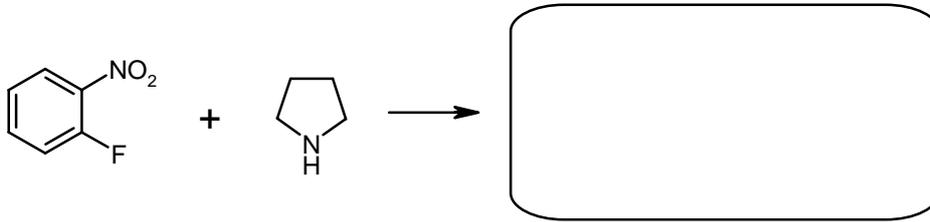
Aufgabe 854:

Geben Sie die Produkte folgender Umsetzungen an (kein Reaktionsmechanismus erforderlich)

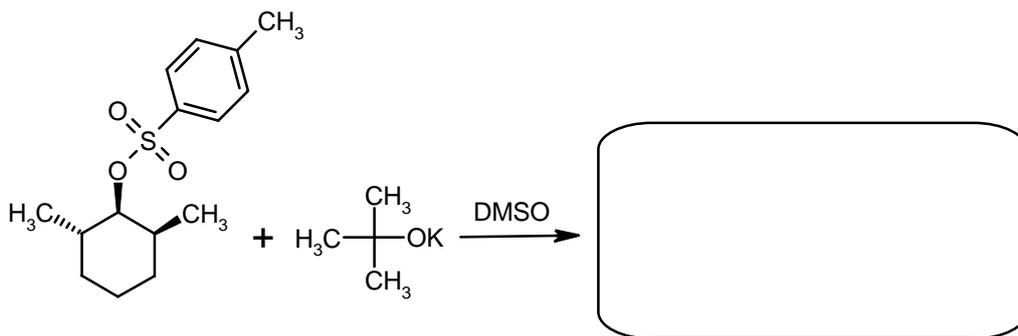


Aufgabe 855:

Ergänzen Sie das Produkt der folgenden Reaktionen und ordnen Sie den richtigen Reaktionsmechanismus zu!

2a

- a) E1-Eliminierung
- b) Elektrophile aromatische Substitution
- c) Nucleophile aromatische Substitution
- d) Elektrophile Addition
- e) Säure – Base Reaktion
- f) Radikalreaktion

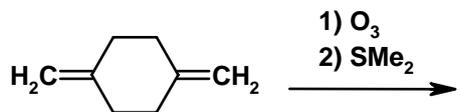
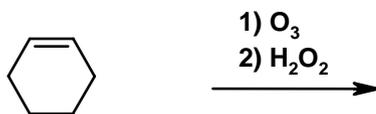
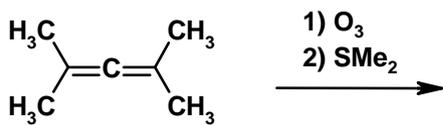
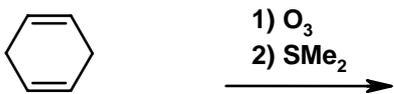
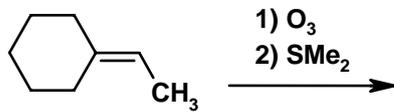
2b

DMSO = Dimethylsulfoxid; Lösungsmittel

- a) E2-Eliminierung
- b) Elektrophile aromatische Substitution
- c) Nucleophile aromatische Substitution
- d) E1-Eliminierung
- e) Elektrophile Addition
- f) Radikalreaktion

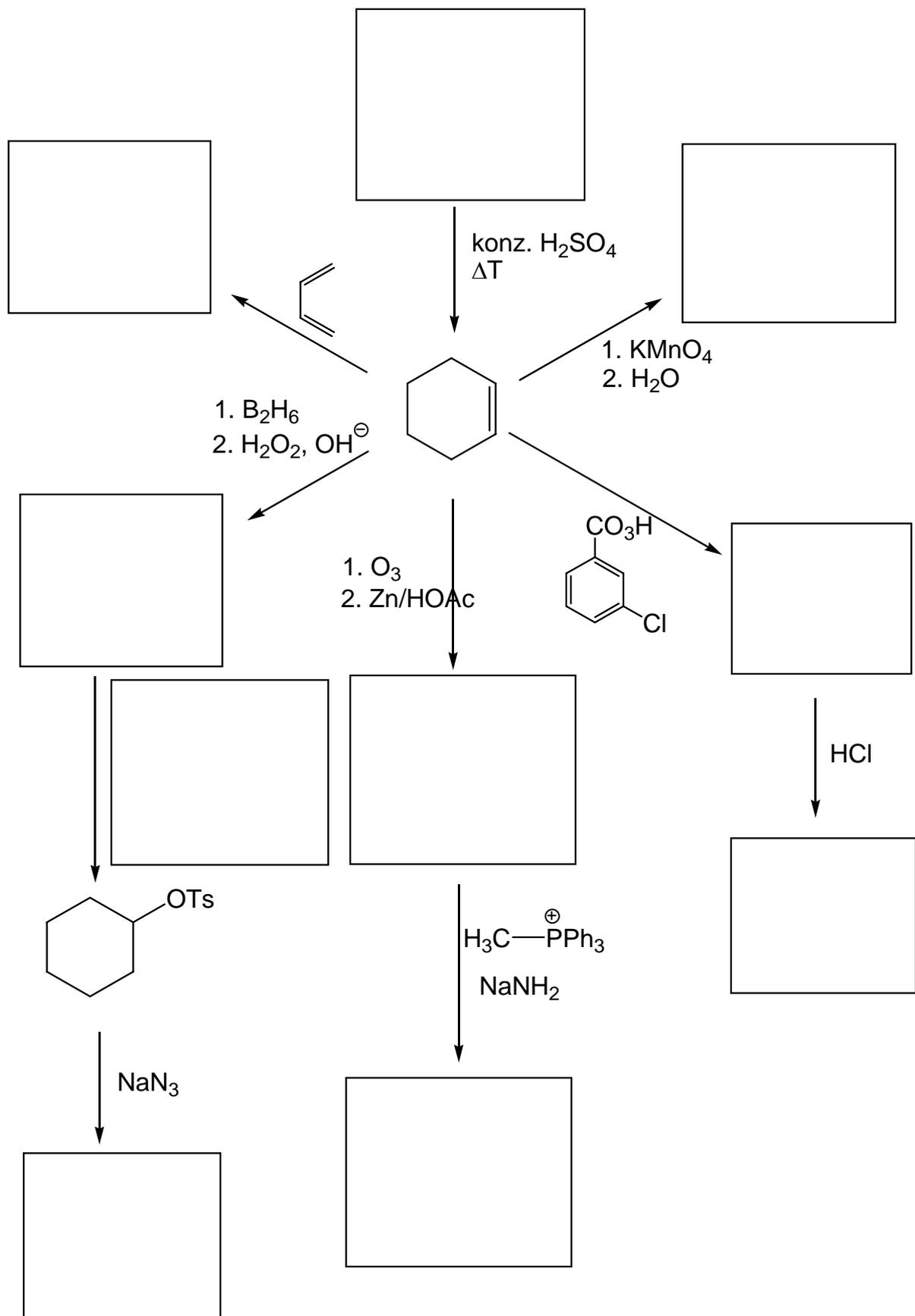
Aufgabe 856:

Geben Sie die Produkte der Ozonolyse der folgenden Ausgangsmaterialien bei Aufarbeitung mit Dimethylsulfid (SMe₂) an!



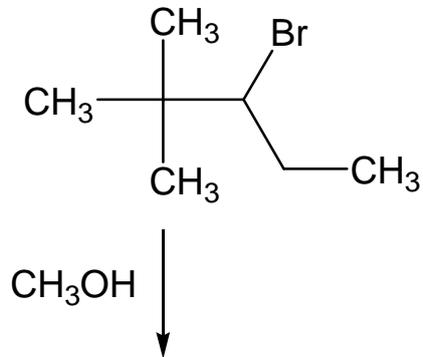
Aufgabe 857:

Geben Sie die fehlenden Produkte und Reagentien an.

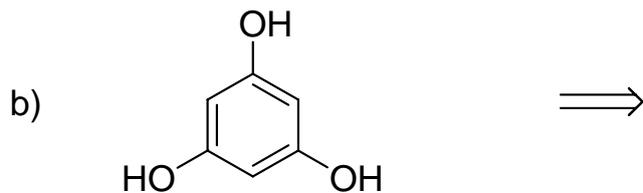


Aufgabe 858:

Bei der Solvolyse des dargestellten Alkylbromids in MeOH können insgesamt 9 Substitutions- und Eliminierungsprodukte entstehen. Bitte geben Sie die entsprechenden Zwischenstufen und die Produkte an. Berücksichtigen Sie dabei auch stereochemische Aspekte.

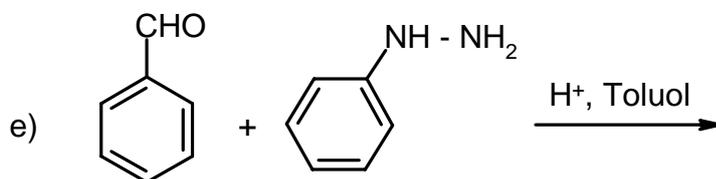
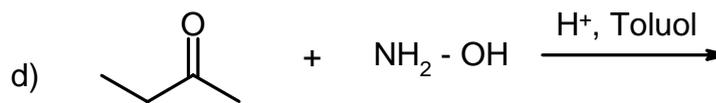
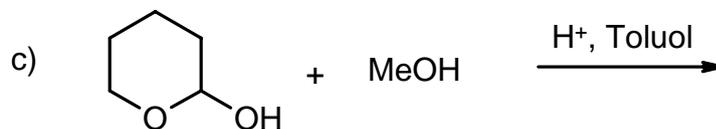
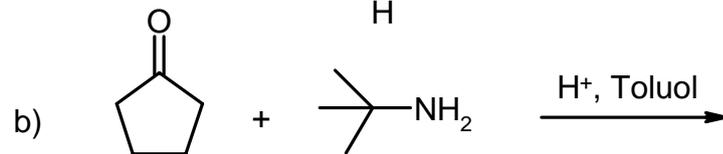
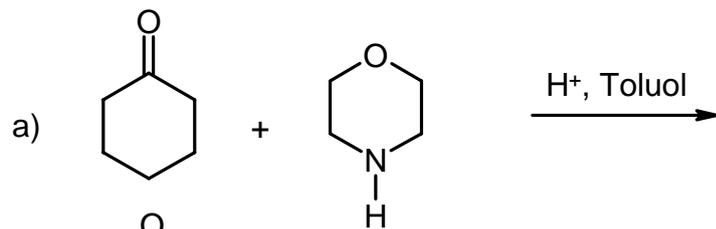
**Aufgabe 859:**

Die folgenden Produkte wurden durch Ozonolyse mit üblicher reduktiver Aufarbeitung (Zn, HOAc oder Me_2S) erhalten. Machen Sie Vorschläge für mögliche Ausgangsmaterialien:



Aufgabe 860:

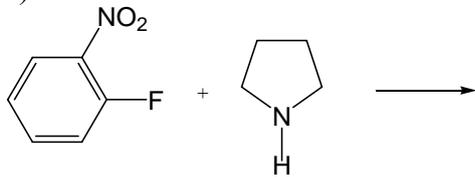
Welche Produkte entstehen bei den folgenden Reaktionen und zu welchen Verbindungsklassen gehören sie?



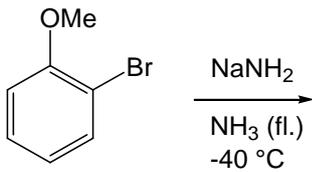
Aufgabe 861:

Formulieren Sie die Produkte und die Mechanismen der folgenden Reaktionen mit allen wichtigen Zwischenstufen und sinnvollen mesomeren Grenzformulierungen.

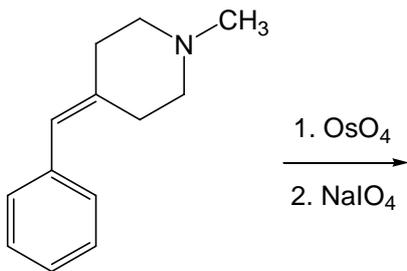
a)



b)

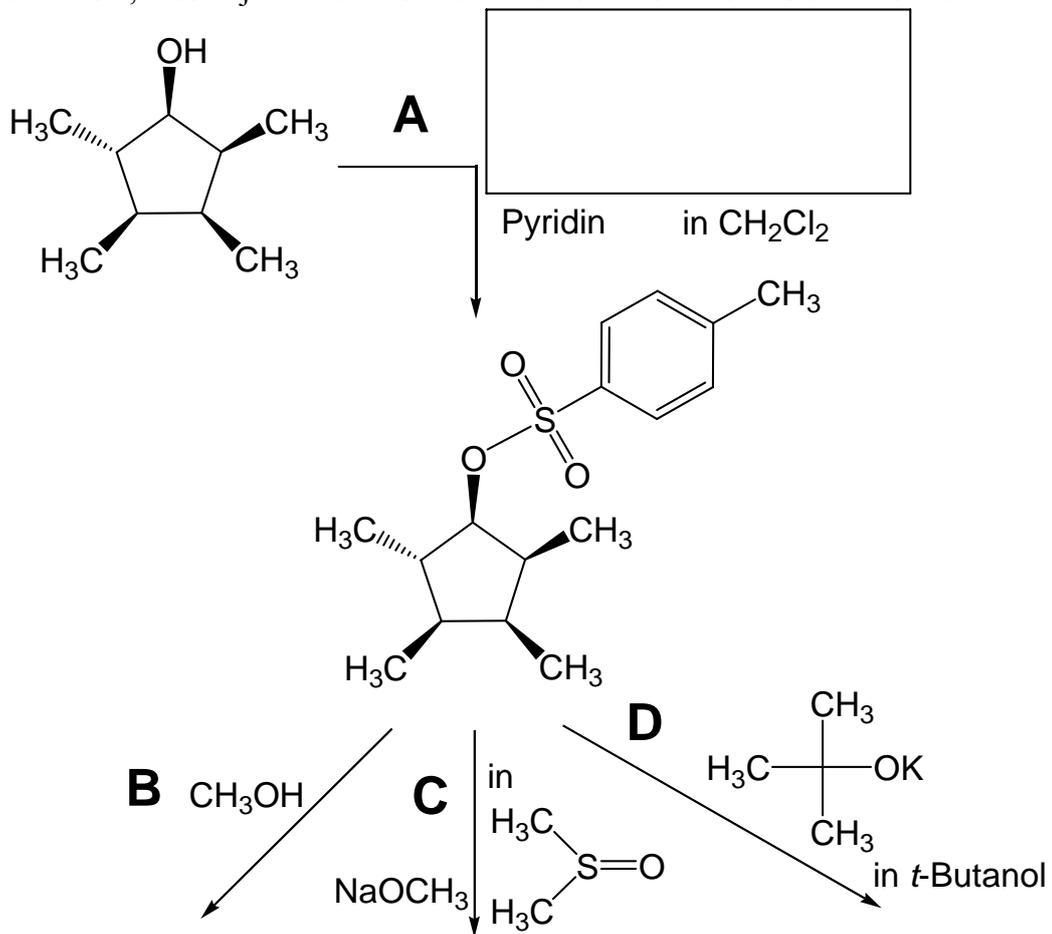


c)



Aufgabe 862:

a) Geben Sie das Reagenz für die Reaktion A und die Produkte und die Bezeichnungen der Mechanismen der Reaktionen B, C, und D an. Beachten Sie bei B, C und D die Stereochemie und bedenken Sie, dass in jeder Reaktion auch mehrere Produkte entstehen können.



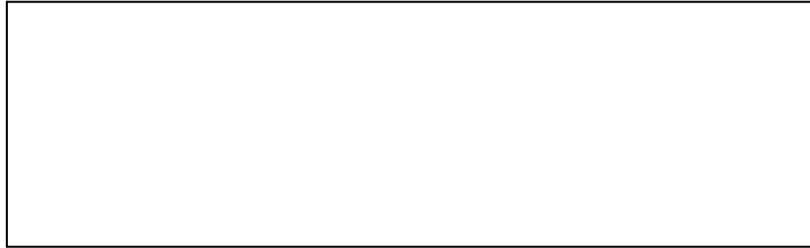
--	--	--

Mechanismus

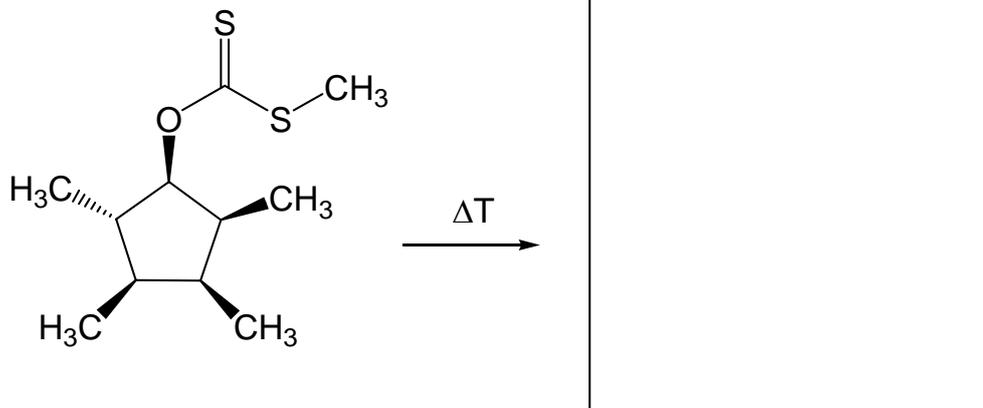
Mechanismus

Mechanismus

b) Welche Rolle spielt das Pyridin in der Reaktion A. Formulieren Sie die Struktur einer Zwischenstufe, die zeigt, dass die Reaktion A mit Pyridin besonders schnell abläuft.



c) Welches Produkt entsteht bei der folgenden Reaktion und warum?



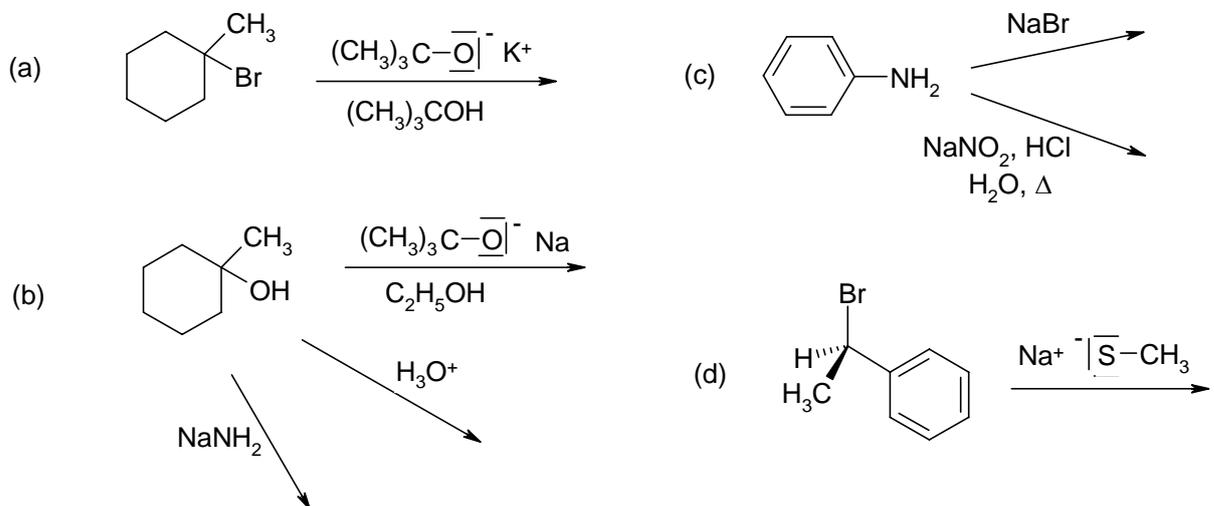
Kurze Begründung:

Aufgabe 863:

Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der organischen Hauptprodukte der folgenden Reaktionen und kennzeichnen Sie die absolute Konfiguration asymmetrischer Kohlenstoffatome eindeutig (das Lösungsmittel ist in Klammern angegeben):

- Chlorethan + Natriummethanolat (Methanol)
- (*R*)-2-Brombutan + Natriumiodid (Aceton)
- (*R*)-2-Chlorbutan + Natriumthiomethanolat (Aceton)
- 2-Propanol + Bromwasserstoff
- Iodmethan + Natriumamid
- 1-Brom-2-methylpropan + Triphenylphosphan
- Produkt aus f) + BuLi, dann Aceton

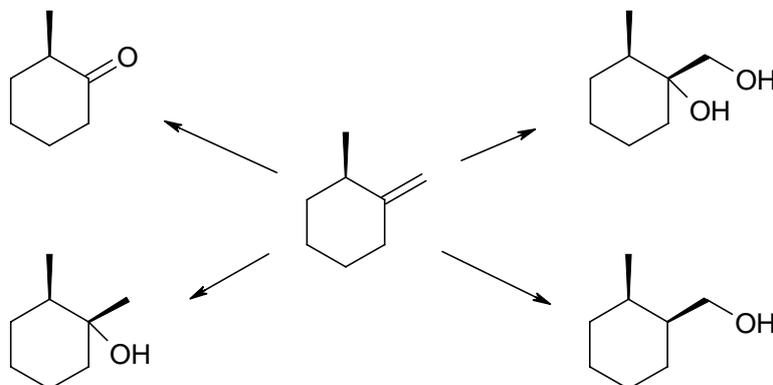
Geben Sie bei folgenden Reaktionen an, ob sie stattfinden, welche Produkte hauptsächlich gebildet werden, und um welchen Mechanismus es sich handelt.



Aufgabe 864:

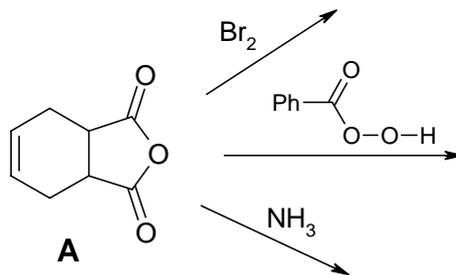
Wie würden Sie folgende Umwandlungen durchführen?

Erläutern Sie **kurz** den Mechanismus der Reaktionen!



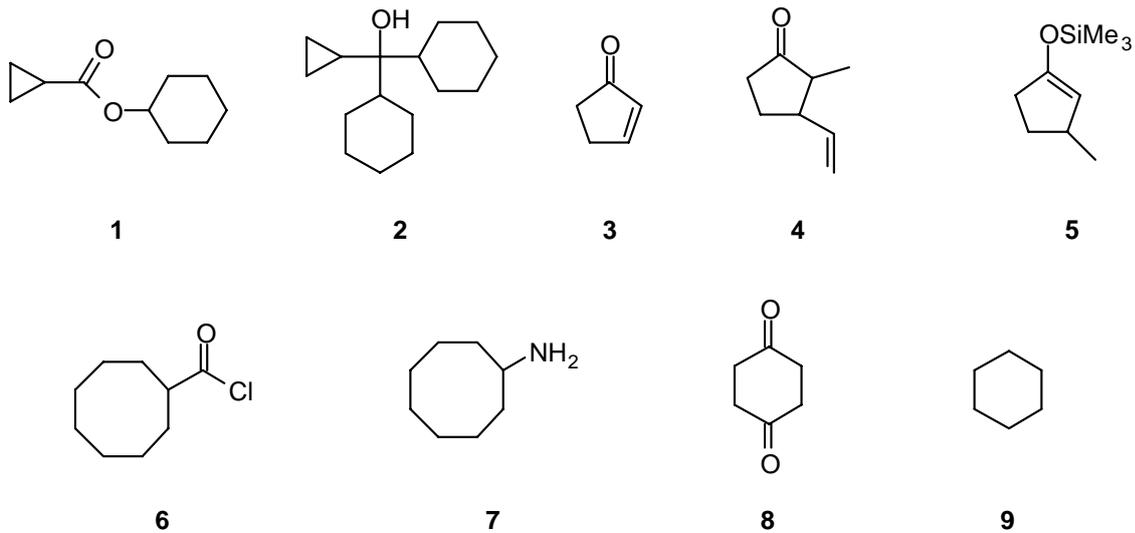
Aufgabe 865:

Welche Produkte erwarten Sie bei folgenden Umsetzungen von **A** ?
Wie können Sie **A** einfach herstellen ? (Mechanismus!)

**Aufgabe 866:**

Beschreiben Sie anhand der Reaktionsgleichungen die folgenden Synthesen:

- Herstellung von **2** aus **1**
- Herstellung von **4** aus **3**
- Herstellung von **5** aus **3**
- Herstellung von **7** aus **6**
- Herstellung von **9** aus **8**

**Aufgabe 867:**

- Wozu reagiert (2*R*,3*R*)-3-Chlor-2-butanol mit KOH in Ethanol?
- Beschreiben Sie den Mechanismus der Epoxidierung von 1-Methylcyclohexen mit MCPBA!
- Wozu reagiert das Produkt aus b) mit dem Natriumsalz des 1-Butins?
- Wozu reagiert das Produkt aus b) mit Methanol unter sauren Bedingungen?

Aufgabe 868:

Zeichnen Sie die Strukturformeln der Hauptkomponente(n), die Sie bei folgenden Umsetzungen (nach geeigneter Aufarbeitung) isolieren können!

Aceton + Natriumborhydrid →

Buttersäure + Dimethylamin →

Propionaldehyd (Zugabe von Säure, dann Erwärmen) →

2,4-Dibromfuran + Wasser →

Butadien + ausreichend Brom →

n-Butyllithium + Ethanol →

Propionsäurebromid + Anilin →

p-Toluolsulfonsäurechlorid + Triethylamin →

Aufgabe 869:

Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen, die in den folgenden Reaktionen gebildet werden!

Acetaldehyd (Zugabe von Säure, dann Erwärmen) →

Chlorbenzol + Wasser →

Aceton + Hydroxylamin (pH 4) →

Weinsäure + Ammoniak →

Propionsäurebromid + Benzylamin →

Styrol + Peressigsäure →

n-Propylmagnesiumbromid + Wasser →

p-Toluolsulfonsäurechlorid + Dimethylamin →

Aufgabe 870:

Erklären Sie mechanistisch folgendes Experiment:

Chlortrimethylsilan wird in Wasser gegeben, und Universalindikator wird zugesetzt. Was beobachtet man und warum?

Aufgabe 871:

Erklären Sie mechanistisch folgendes Experiment:

Acetylchlorid wird in Wasser gegeben, und Universalindikator wird zugesetzt. Was beobachtet man und warum?

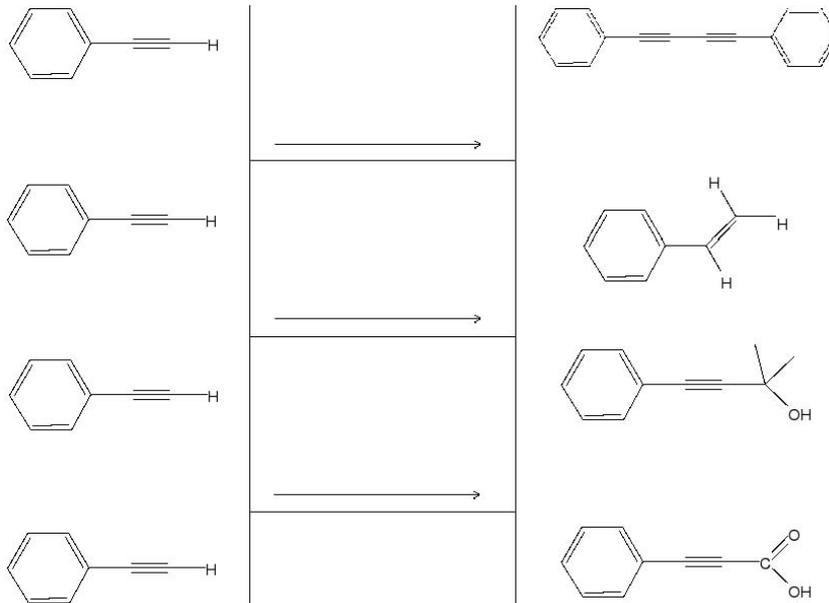
Aufgabe 872:

Erklären Sie folgendes Experiment:

In zwei Reaktionsgefäßen werden a) Benzylchlorid b) *p*-Chlortoluol mit ethanolischer Silbernitratlösung versetzt. In einem der Gefäße kommt es zu einer Reaktion. In welchem? Was beobachten Sie und warum?

Aufgabe 873:

Welche Reagenzien braucht man für die folgenden Umsetzungen?

**Aufgabe 874:**

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Birch-Reduktion von Methoxybenzol.
- Was erhält man, wenn man das Produkt aus a) unter kinetischer Reaktionskontrolle sauer hydrolysiert?
- Was erhält man, wenn man das Produkt aus a) unter thermodynamischer Reaktionskontrolle sauer hydrolysiert?
- Wozu reagiert das Produkt aus c) mit Cyclohexyllithium (saure Aufarbeitung)?
- Wozu reagiert das Produkt aus c) mit Lithiumdiphenylcuprat (saure Aufarbeitung)?
- Wozu reagiert das Produkt aus c) mit 1,3-Cyclohexadien?

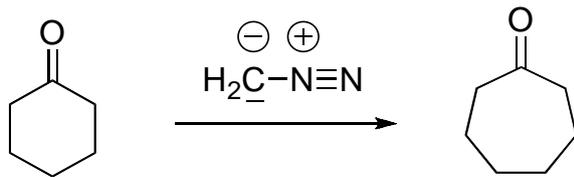
Umlagerungsreaktionen

Aufgabe 875:

Die Behandlung von 1-Hexin mit KOH in Ethanol bei 175 °C ergibt 2-Hexin. Beschreiben Sie den Mechanismus der Isomerisierung.

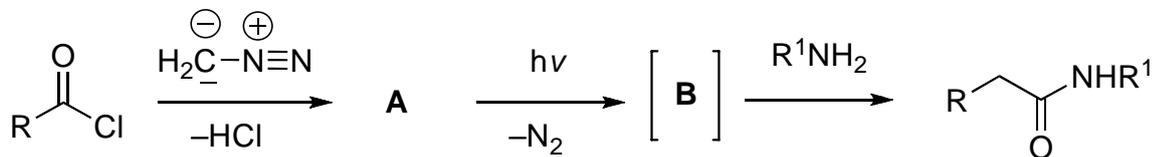
Aufgabe 876:

Ein cyclisches Keton kann durch Reaktion mit Diazomethan um eine Methylen­einheit vergrößert werden. Geben Sie einen Mechanismus für diese Transformation an.



Aufgabe 877:

Ein Carbonsäure um ein C-Atom zu verlängern unter gleichzeitiger Bildung eines Carbonsäureamids, kann man mit folgender Umsetzung erreichen. Man setzt ein Carbonsäurechlorid mit Diazomethan zu **A** um, das durch Bestrahlung mit Licht Stickstoff eliminiert und über die nicht isolierbare Zwischenstufe **B** mit einem Amin zur verlängerten Carbonsäureamid reagiert. Skizzieren Sie ein detaillierten Mechanismus für die hier gezeigte Sequenz unter Angabe der Verbindungen **A** und **B**.



Aufgabe 878:

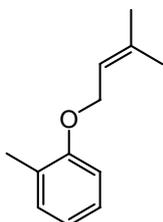
Das Kondensationsprodukt aus Aceton und Phenylhydrazin reagiert beim Erwärmen mit Polyphosphorsäure oder konzentrierter Schwefelsäure zu einer neuen Verbindung.

- Um welche Verbindung handelt es sich?
- Wie lautet der Name der Reaktion?
- Geben Sie den Mechanismus an!

Aufgabe 879:

Der unten gezeigte Allylphenylether lagert sich beim Erhitzen auf über 200 °C zu einem einheitlichen und ebenfalls aromatischen Produkt um.

- Welches Produkt entsteht?
- Geben Sie den Reaktionsmechanismus an.

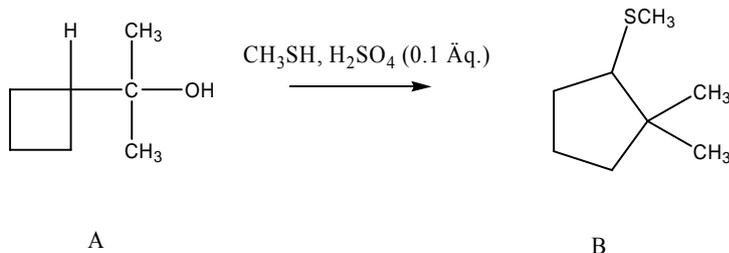


Aufgabe 880:

Machen Sie einen Synthesevorschlag für 3,3-Dimethylbutan-2-on aus einfachen Ausgangsmaterialien (Beschreibung des Synthesewegs anhand von Benennungen, Strukturformeln einschließlich reaktiver Zwischenstufen).

Aufgabe 881:

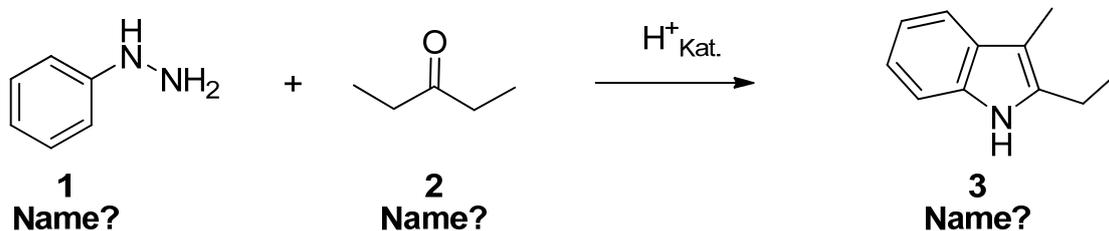
a) Setzt man den Alkohol A in Gegenwart von Säure mit Methanthiol um, so erhält man das Sulfid B. Erklären Sie dieses Ergebnis anhand des Mechanismus! Was ist die Triebkraft der Reaktion?



b) Was erhält man, wenn man B in Acetonitril als Lösungsmittel mit einem Äquivalent Iodmethan (CH_3I) umsetzt? Wie sieht der Übergangszustand dieser Reaktion aus?

Aufgabe 882:

Schlagen Sie einen detaillierten Mechanismus der säurekatalysierten Reaktion von **1** mit **2**, die zur Bildung der Verbindung **3** führt, vor. Geben Sie die Namen der Verbindungen **1-3** an.

**Aufgabe 883:**

a) *tert*-Butylbenzol zersetzt sich unter sauren Bedingungen unter Bildung von Benzol und 2-Methylpropen (Isobuten)? Erklären Sie anhand des Mechanismus!

b) Wie kann man erklären, daß sich *ortho*-Dimethylbenzol unter sauren Bedingungen in *meta*-Dimethylbenzol umwandelt?

Aufgabe 884:

1-Hexin isomerisiert bei 175 °C in Gegenwart von KOH in Ethanol zu 2-Hexin. Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion!

Aufgabe 885:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Benzilsäure-Umlagerung am Beispiel der Umwandlung von Cyclohexan-1,2-dion in Cyclopentan-1-ol-1-carbonsäure!

Aufgabe 886:

Welches sind die organischen Hauptprodukte der folgenden Umsetzungen? Kennzeichnen Sie chirale Produkte als solche und geben Sie an, ob sich ein Racemat oder eine *meso*-Verbindung bildet, wo dies der Fall ist. Geben Sie die absolute Konfiguration asymmetrischer Kohlenstoffatome an - bei Racematen genügt die Angabe eines Enantiomeren.

- Cycloocten + Br₂ in THF/H₂O (50:50) als Lösungsmittel, gefolgt von NaOH
- Dimethylsulfid + Iodmethan
- Produkt aus b) + BuLi, gefolgt von Cyclohexanon
- cis*-2-Buten + MCPBA, gefolgt von OH⁻
- trans*-2-Buten + KMnO₄, H₂O, 0 °C
- Isobuten + MCPBA, gefolgt von Methylmagnesiumbromid, saure Aufarbeitung
- 3,8-Dimethylenbicyclo[4.4.0]dec-1(6)en + 1 Äq. MCPBA
- Dimethylcarbonat + 3 Äq. Phenylmagnesiumbromid, saure Aufarbeitung
- Wenn die saure Aufarbeitung in h) unter zu drastischen Bedingungen erfolgt, tritt eine intensive Gelbfärbung der Reaktionsmischung ein. Erklären Sie mit einer Reaktionsgleichung!

Aufgabe 887:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Beckmann-Umlagerung am Beispiel der Bildung von Caprolactam aus Cyclohexanon. Wozu wird Caprolactam benötigt?

Aufgabe 888:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von Diazomethan aus *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff.
- Formulieren Sie zwei Reaktionsgleichungen, anhand derer zwei sinnvolle Anwendungen von Diazomethan deutlich werden.

Aufgabe 889:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Hofmann-Umlagerung am Beispiel der Umwandlung von Hexansäureamid in Pentanamin.

Aufgabe 890:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Pinacol-Umlagerung am Beispiel der Reaktion von 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol zu 3,3-Dimethyl-2-butanon!

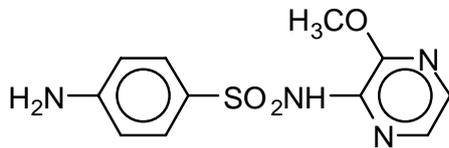
Aufgabe 891:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Hofmann-Umlagerung am Beispiel der Umsetzung von Cyclohexancarboxamid (Cyclohexancarbonsäureamid) mit Brom zu Cyclohexanamin.
- Wenn man bei der Reaktion unter a) Methanol als Lösungsmittel benutzt, entsteht als Produkt ein isolierbarer Carbamidsäureester (Urethan). Wenn man Di(isocyanate) mit Diolen umsetzt, erhält man entsprechend Polyurethane. Was erhält man, dementsprechend, wenn man 3 Moleküle 1,3-Propandiol mit 3 Molekülen 1,6-Hexandiisocyanat umsetzt? Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Produktes!

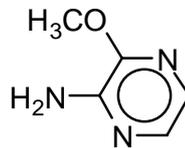
Synthesevorschläge

Aufgabe 892:

Sulfalen (**4**) wirkt gegen Lepra. Machen Sie einen Vorschlag zu seiner Synthese aus Anilin sowie dem Amin **5**.



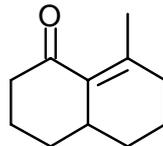
4



5

Aufgabe 893:

- Durch welche Reaktionsfolge kann man aus 2-Cyclohexenon *trans*-2-*tert*-Butyl-3-ethenylcyclohexanon herstellen? Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen.
- Warum wird in a) weitestgehend das *trans*-Isomer gebildet?
- Ausgehend von 2-Cyclohexenon und 5-Brom-2-pentanon kann man **1** herstellen. Formulieren Sie eine geeignete Reaktionsfolge und achten Sie dabei auf die Kompatibilität der vorhandenen funktionellen Gruppen.

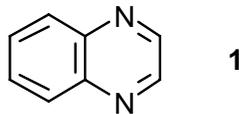


1

Aufgabe 894:

Antworten Sie mit Reaktionsgleichungen:

- Beschreiben Sie eine Reaktionsfolge zur Herstellung von 1,2-Diaminobenzol aus Benzol.
- Wie kann man aus 1,2-Diaminobenzol 1,4-Diazanaphthalin (**1**) herstellen?



1

Aufgabe 895:

Beschreiben Sie die Reaktionsfolge zur Herstellung von 7-Azabicyclo[4.1.0]heptan aus Cyclohexen und Iodisocyanat.

Aufgabe 896:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion am Beispiel der Umwandlung von Cyclohexanon in Cyclohexan. Wie muss man vorgehen, um 1,1-Dideuteriocyclohexan zu erhalten?

Aufgabe 897:

Antworten Sie wo möglich mit Reaktionsgleichungen:

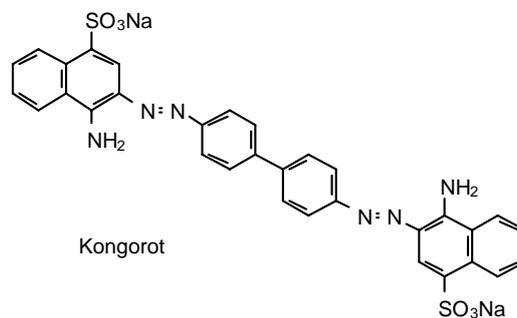
- Beschreiben Sie eine Synthese des Tri(4-methylphenyl)methyl-Carbenium-Ions, die von Brombenzol ausgeht.
- Beschreiben Sie eine Synthese von 4-Deuteriotoluol aus *para*-Brommethylbenzol.
- Beschreiben Sie eine Reaktionsfolge, durch die man vom Toluol zum 3-Phenyl-1-propanol gelangt.
- Wie kann man aus 4-Phenyltoluol 2-[(4-Phenyl)phenyl]ethanol herstellen?
- Wie kann man Benzophenon-Ketyl herstellen und wozu wird es im Labor verwendet?

Aufgabe 898:

Beschreiben Sie den Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion am Beispiel der Umwandlung von Cyclohexanon in Cyclohexan. Wie muss man vorgehen, um 1,1-Dideuteriocyclohexan zu erhalten?

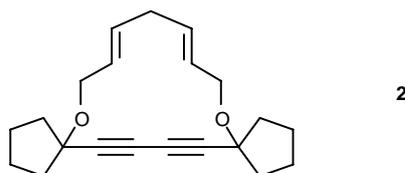
Aufgabe 899:

Beschreiben Sie die Darstellung von Kongorot aus 4,4'-Diaminobiphenyl. Formulieren Sie dazu die Mechanismen beider Teilreaktionen.



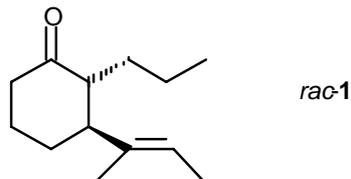
Aufgabe 900:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Herstellung von 3-Methylcyclohexanon aus 6-Tosyl-1-heptin!
- Machen Sie einen sinnvollen Vorschlag für die Synthese von **2** aus Cyclopentanon. **2** kann dabei als Diastereomergemisch anfallen.



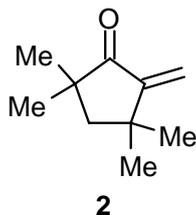
Aufgabe 901:

- Welches Diastereomere oder welche Diastereomeren erhält man bei der Addition von Br_2 an *cis*-2-Buten?
- Welches Diastereomere oder welche Diastereomeren erhält man bei der Addition von Br_2 an *trans*-2-Buten?
- Welches Diastereomere oder welche Diastereomeren erhält man bei Eliminierung von HBr aus dem Produkt aus a)?
- Welches Diastereomere oder welche Diastereomeren erhält man bei Eliminierung von HBr aus dem Produkt aus b)?
- Schlagen Sie unter Ausnutzung der vorstehenden Reaktionen einen Syntheseweg für Verbindung *rac*-1 vor.



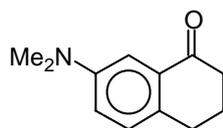
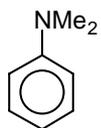
Aufgabe 902:

- Schlagen Sie anhand von Reaktionsgleichungen eine Synthese der Verbindung **2** aus 3,5,5-Trimethyl-2-cyclopentenon vor.
- Wozu reagiert **2** mit Methylmagnesiumbromid, gefolgt von wässrig saurer Aufarbeitung?
- Was erhält man, wenn man das Produkt aus b) mit Toluolsulfonylchlorid/Pyridin behandelt und anschließend in Gegenwart einer starken Base erhitzt?
- Wenn man das Produkt aus c) mit Dimethylbutindioat umsetzt, erhält man einen Bicyclus. Zeichnen Sie die Konstitutionsformel.



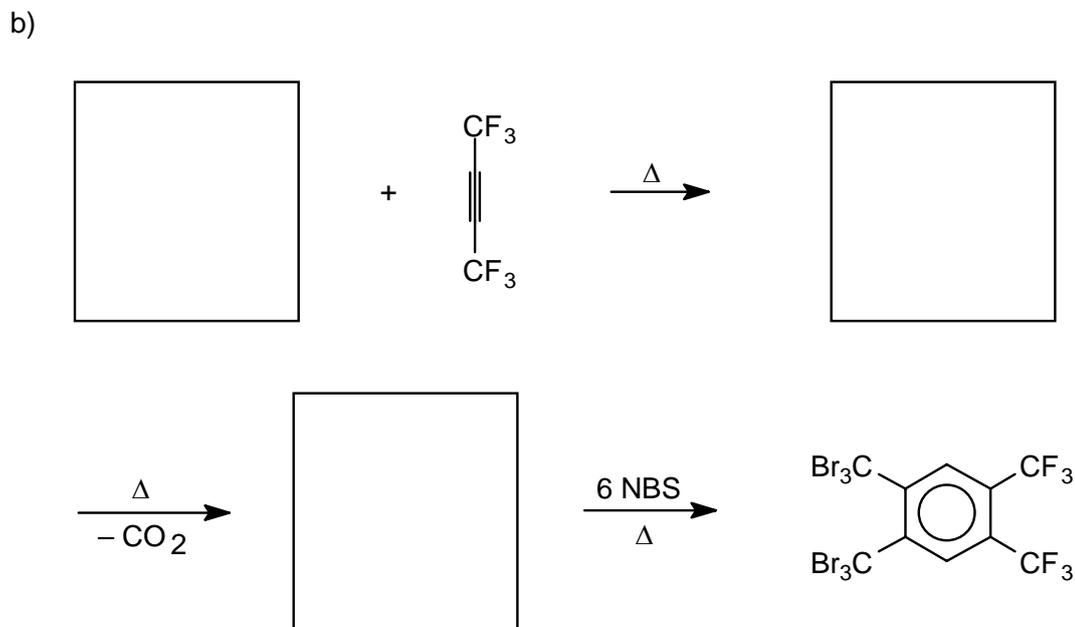
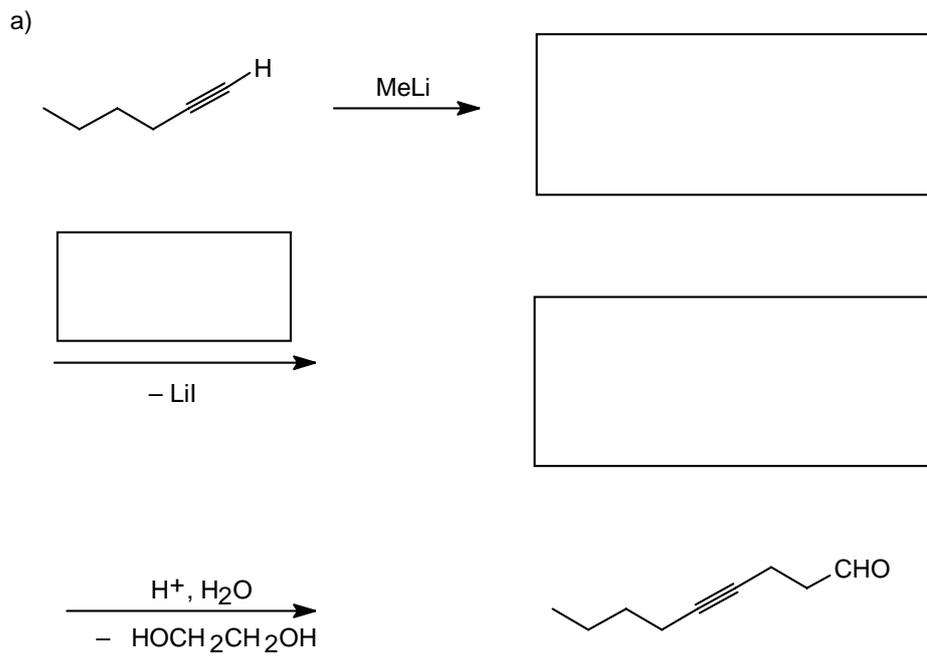
Aufgabe 903:

Wie kann man aus (Dimethylamino)benzol **1** das Tetralon-Derivat **2** herstellen?



Aufgabe 904:

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsschemata, indem Sie die Kästen ausfüllen:

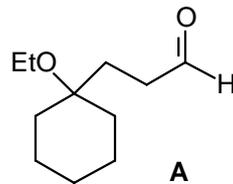


Aufgabe 905:

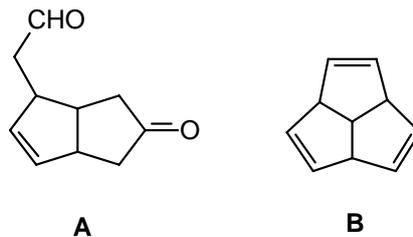
- Wie kann man 1-(1-Hydroxycyclohexyl)ethanon aus Cyclohexanon herstellen?
- Wie kann man Ethanal aus Ethin herstellen?
- Wie kann man 1,3-Cyclohexadecadiin aus 1,15-Hexadecadiin herstellen?

Aufgabe 906:

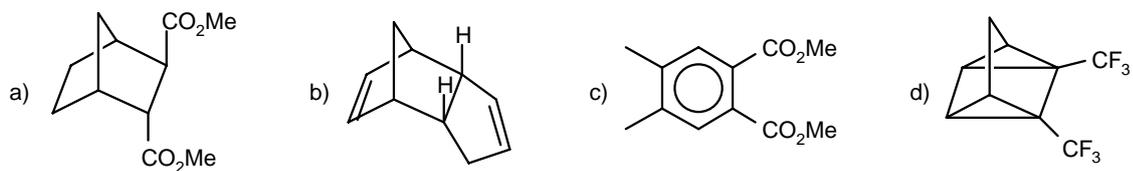
Beschreiben Sie eine Reaktionsfolge, mittels derer Sie aus 3-Brompropanal, Iodethan und Cyclohexanon Verbindung **A** herstellen können. Zusätzliche Reagenzien sind zulässig.

**Aufgabe 907:**

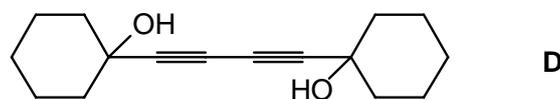
Entwickeln Sie eine Reaktionsfolge, mittels derer Sie von **A** zum Triquinacen (**B**) gelangen können! Nennen Sie die Reaktionstypen, die zum Zuge kommen!

**Aufgabe 908:**

Die folgenden Verbindungen wurden durch Diels-Alder-Reaktionen und in einigen Fällen durch eine weitere Reaktion hergestellt. Nennen Sie das Dienophil und das Dien für die Diels-Alder-Reaktion und machen Sie da, wo es erforderlich ist, einen realistischen Vorschlag für eine weitere Reaktion, die zur angegebenen Verbindung führt.

**Aufgabe 909:**

Beschreiben Sie eine von Cyclohexanon und Ethin ausgehende Reaktionsfolge, die zu **D** führt! Nennen Sie die Reaktionsgleichungen und -bedingungen der Einzelschritte!



Aufgabe 910:

Wie können Sie 1,2-Dinitrobenzol herstellen, ohne in der Synthese Isomere voneinander abtrennen zu müssen?

Aufgabe 911:

Wie kann man die folgenden Verbindungen herstellen (ohne Mechanismen):

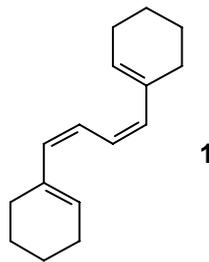
- meso*-2,3-Butandiol aus *cis*-2-Buten
- 2,4-Diphenyl-1,3-cyclobutandicarbonsäure aus Zimtsäure
- 2-Cyclohexanon aus Anisol
- 1-Brom-2-methyl-2-propanol aus Isobuten

Aufgabe 912: (ohne Mechanismus)

- Wie kann man aus Propin 2-Butin herstellen?
- Wie kann man aus Ethin 3-Butin-1-ol herstellen?
- Wie kann man aus Cyclohexanon 2-Methylcyclohexanon herstellen?
- Wie kann man aus Aceton 2,3-Dimethyl-2-buten herstellen?

Aufgabe 913:

Das Tetraen **1** kann ausgehend von Cyclohexanon und Ethin dargestellt werden. Entwerfen Sie eine Reaktionsfolge, die zu **1** führt. Bauen Sie dazu zunächst das Kohlenstoffgerüst auf.

**Aufgabe 914:**

Schlagen Sie eine Synthese für die folgenden Verbindungen vor:

- 4-Propylbenzolsulfonsäure (*engl. 4-Propylbenzenesulfonic acid*) ausgehend von Benzol (*engl. Benzene*);
- 4-Chlorbenzoesäure (*engl. 4-Chlorobenzoic acid*) ausgehend von Toluol;
- 3-Brombenzolsulfonsäure (*engl. 3-Bromobenzenesulfonic acid*) ausgehend von Benzol (*engl. Benzene*);
- 1-Chlor-4-ethylbenzol (*engl. 1-Chloro-4-ethylbenzene*) ausgehend von 4-Ethyl-anilin.

Aufgabe 915:

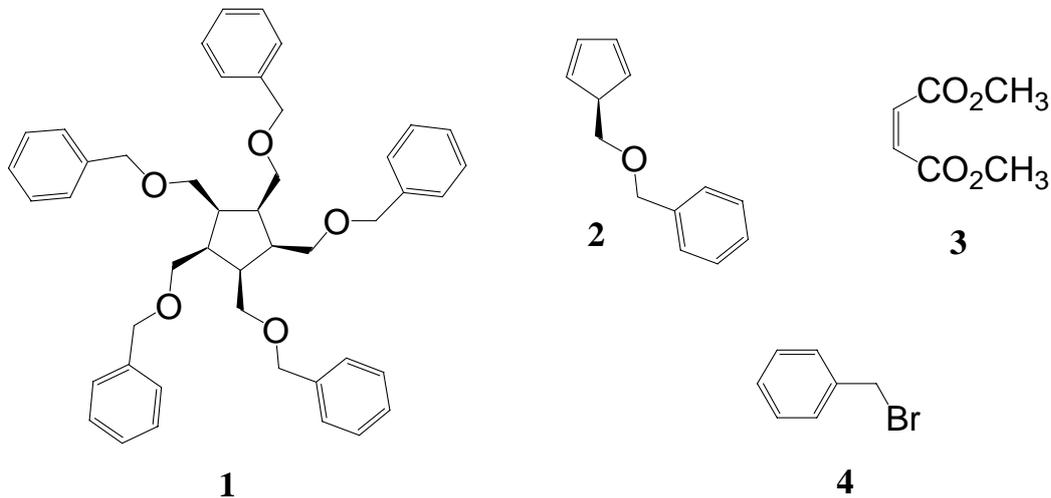
Beschreiben Sie anhand wesentlicher reaktiver Zwischenstufen und Stichworten mechanistisch die Synthese eines carbocyclischen Fünfrings ausgehend von Adipinsäure (C₆-Dicarbonsäure).

Aufgabe 916:

Beschreiben Sie anhand wesentlicher reaktiver Zwischenstufen und Stichworten mechanistisch die Synthese eines carbocyclischen Sechsrings ausgehend von Adipinsäure.

Aufgabe 917:

Machen Sie einen Vorschlag zur Synthese von Verbindung **1** aus den Synthesebausteinen **2**, **3** und **4** unter Berücksichtigung folgender Reaktionstypen: nukleophile Substitution, Ozonolyse, $[4\pi+2\pi]$ -Cycloadditionsreaktion, vollständige Reduktion von Aldehyden und Estern mit Lithiumaluminiumhydrid bis zur Oxidationsstufe des Alkohols. Anzugeben sind die Strukturformeln der Zwischenprodukte in nachvollziehbarer Reihenfolge und mit definierter Stereochemie.

**Aufgabe 918:**

Beschreiben Sie anhand wesentlicher reaktiver Zwischenstufen und Stichworten mechanistisch die Synthese eines carbocyclischen Fünfrings ausgehend von Adipinsäure (C_6 -Dicarbonsäure).

Aufgabe 919:

Beschreiben Sie anhand wesentlicher reaktiver Zwischenstufen und Stichworten mechanistisch die Synthese eines carbocyclischen Sechsrings ausgehend von Adipinsäure.

Aufgabe 920:

Machen Sie einen Synthesevorschlag für racemisches 2-Cyclopentyl-1,1,1-trideutero-pentan-2-ol. Als Ausgangsmaterial verfügen Sie über CD_3Br und beliebige Verbindungen mit weniger als 6 Kohlenstoffen.

Aufgabe 921: Beschreiben Sie anhand wesentlicher reaktiver Zwischenstufen und Stichworten mechanistisch zwei unabhängige Synthesewege für Triarylmethylverbindungen ausgehend von Diphenylketon und einem monosubstituierten Benzolderivat.

Aufgabe 922:

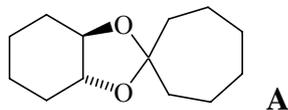
Machen Sie einen Synthesevorschlag für 1-Chlor-2,4,6-tribrombenzol aus Nitrobenzol mit beliebigen Reagenzien (Reagenzien und alle isolierbaren Zwischenstufen sind anzugeben, nach Mechanismen ist nicht gefragt).

Aufgabe 923: Aus 2-Naphthol (2-Hydroxynaphthalin) und Anilin (Aminobenzol) soll unter Einsatz beliebiger Reagenzien ein Farbstoff synthetisiert werden (Syntheseweg, Reagenzien und Mechanismen sind anzugeben.)

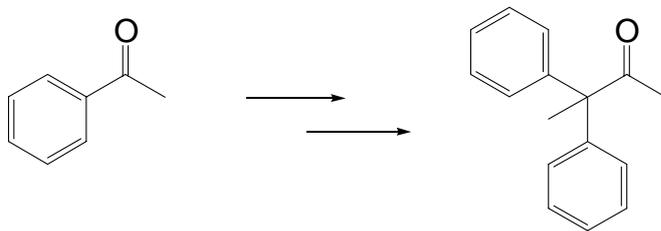
Aufgabe 924: Machen Sie je einen Synthesevorschlag für 1-Phenylcyclohexan-1-ol und 2-Phenylcyclohexan-1-ol aus einfachen Ausgangsmaterialien (Beschreibung des Synthesewegs anhand von Benennungen der Reaktionstypen, Strukturformeln einschließlich reaktiver Zwischenstufen).

Aufgabe 925:

Beschreiben Sie einen geeigneten Syntheseweg von Verbindung A ausgehend von Cyclohexen und Cycloheptanon.

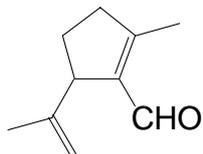


Aufgabe 926: Beschreiben Sie folgende Synthese mechanistisch unter Angabe der reaktiven Zwischenstufen und der verwendeten Reagenzien:



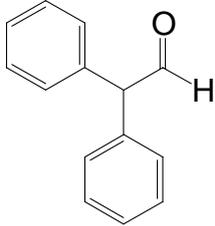
Aufgabe 927: a) Beschreiben Sie die Synthese von 1,3,5-Tribrombenzol ausgehend von Benzol (nur die Strukturformeln der Zwischenprodukte sind anzugeben).

b) Beschreiben Sie die Synthese von A ausgehend von 2-Methylbutadien (nur die Strukturformeln der Zwischenprodukte sind anzugeben).



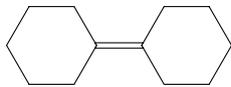
Aufgabe 928:

Beschreiben Sie zwei unabhängige Synthesewege für Verbindung **A** ausgehend von 1,1-Diphenylethen unter Angabe der wesentlichen reaktiven Zwischenstufen und der verwendeten Reagenzien.

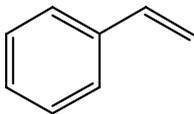
**A**

Aufgabe 929: Beschreiben Sie ausgehend von Ethylbenzol die Synthese eines Polymers. Geben Sie dazu auch die Mechanismen an.

Aufgabe 930: Entwerfen sie zwei unabhängige Synthesewege für Verbindung **A** ausgehend von Cyclohexan. Erläutern Sie anhand der Strukturformeln reaktiver Zwischenstufen stichwortartig die Mechanismen.

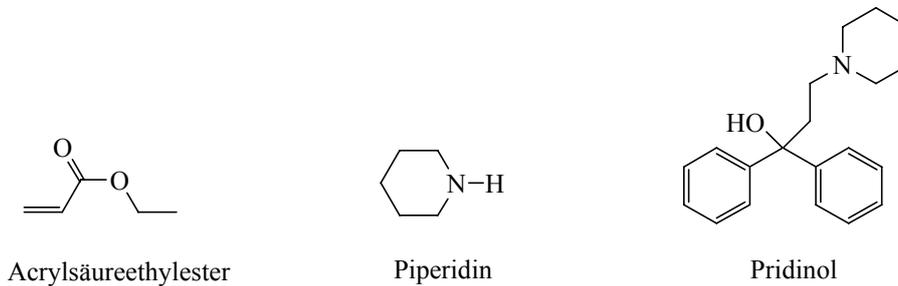
**A****Aufgabe 931:**

Dreiringsynthesen ausgehend von Styrol: zu Beschreiben ist die Synthese eines carbocyclischen Dreirings und eines heterocyclischen Dreirings; anzugeben sind dabei die benötigten Reagenzien sowie entscheidende reaktive Zwischenstufen bzw. Übergangszustände.

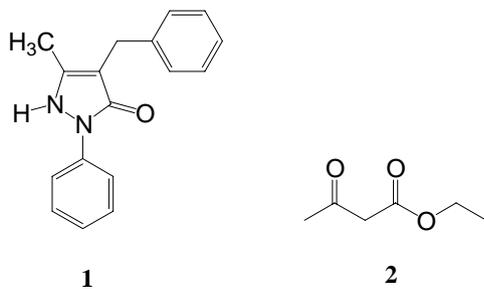


Styrol

Aufgabe 932: Pridinol ist ein Anti-Parkinson-Mittel. Machen Sie einen Vorschlag zu dessen Herstellung ausgehend von Piperidin, Acrylsäureethylester und beliebigen weiteren Reagenzien (Mechanismen einschließlich wesentlicher reaktiver Zwischenstufen sind anzugeben).

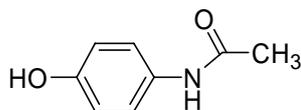


Aufgabe 933: Dreiringsynthesen ausgehend von Styrol: zu Beschreiben ist die Synthese eines Entwurfen sie einen Synthesewege für Verbindung **1** ausgehend von Acetessigsäureethylester **2** und Benzylbromid, sowie beliebigen weiteren Ausgangsmaterialien und Reagenzien. Erläutern Sie anhand der Strukturformeln reaktiver Zwischenstufen stichwortartig die Mechanismen.



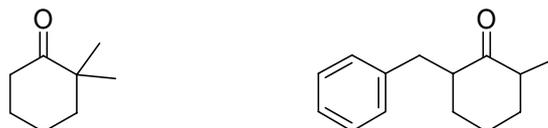
Aufgabe 934:

Wie würden Sie Paracetamol (s.u.) ausgehend von Phenol synthetisieren? Ein möglicher Syntheseweg führt über eine elektrophile Substitution am Aromaten mit anschließender Reduktion und einer abschließenden Amidsynthese zum Ziel.



Aufgabe 935:

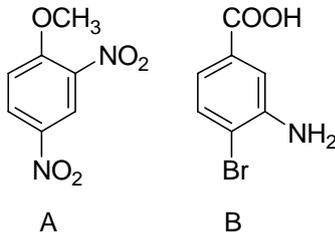
Aus 2-Methylcyclohexanon können folgende Reaktionsprodukte gebildet werden:



a) Erklären Sie die Bildung dieser Produkte! Geben Sie alle notwendigen Reagenzien (Edukte) und Reaktionsbedingungen an!

b) Diskutieren Sie mit Hilfe von Übergangszuständen für die Enolatbildung warum bei dem Einsatz von LDA selektiv nur ein Enolat aus 2-Methylcyclohexanon gebildet wird!

Aufgabe 936: Wie würden Sie die Verbindungen A und B ausgehend von Benzen synthetisieren? Geben Sie für alle Reaktionsschritte jeweils die Reagenzien und die Zwischenprodukte (das jeweilige Hauptprodukt) an. Detaillierte Reaktionsmechanismen brauchen nicht formuliert zu werden.



Aufgabe 937: Formulieren Sie die Reaktionsschritte einer präparativen Synthese für jede der folgenden Verbindungen:

- (a) $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2$ aus Palmitinsäure ($n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$)
- (b) (2-Phenylethyl)amin aus Toluol

Aufgabe 938:

Formulieren Sie die Synthesen für folgende Verbindungen aus Acetessigester oder Malonester:

- (a) 3-Ethylpentan-2-on
- (b) Dibenzylelessigsäure

Aufgabe 939:

Wie würden Sie Phthalsäureanhydrid, Tetralin und Dekalin aus Naphthalin darstellen?

Aufgabe 940:

Schlagen Sie eine Herstellungsweise von (*Z*)-Pent-2-en vor. Als Ausgangsmaterialien stehen Ihnen Propin, Bromethan und beliebige anorganische Chemikalien zur Verfügung.

Formulieren Sie den Mechanismus der Addition von Brom an (*Z*)-Pent-2-en in Chloroform als inertem Lösungsmittel und zeichnen Sie alle Stereoisomere, die bei dieser Reaktion entstehen.

Aufgabe 941:

Bicyclobutan soll durch Wurtz-Reaktion synthetisiert werden. Wovon muss man ausgehen? Formulieren Sie die Reaktion!

Aufgabe 942:

Schildern Sie die Schritte der folgenden Synthesen; setzen Sie die notwendigen aliphatischen und anorganischen Substanzen ein.

- (a) 2,6-Dibrom-4-nitroanisol aus Anisol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$)
- (b) Styren aus Benzen
- (c) *racemisches threo*-3-Chlor-2-butanol aus 2-Butin
- (d) Propin aus Propen (3 Stufen)
- (e) 2-Methylpentan aus *n*-Propylbromid (Dialkyllithiumcuprate)

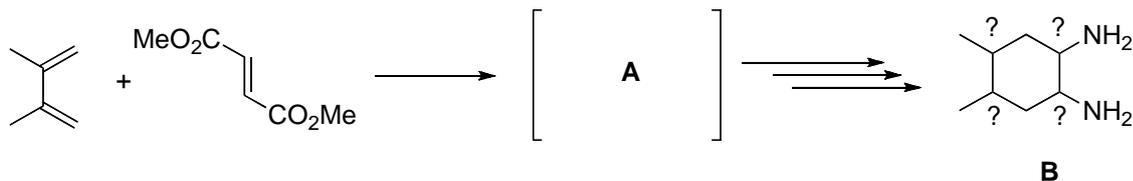
Aufgabe 943:

Schlagen Sie Darstellungsmethoden für die folgenden Verbindungen vor:

- (a) 2-Phenyl-2-propanol (über die Reaktion eines Grignard-Reagens)
- (b) Cyclohexylmethylether (Die Williamson-Synthese)
- (c) 2-Brom-4-nitrobenzoesäure (aus Toluol)
- (d) $\text{ClOC}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$ (aus Tetrahydrofuran)

Aufgabe 944:

Die Reaktion zwischen Butadien und Fumarsäuremethylester läuft bereits bei Raumtemperatur durch bloßes Zusammenmischen der beiden Komponenten ab. Hierbei entsteht **A**.



a) Geben Sie die Struktur des Produkts **A** an. Achten Sie dabei auf Stereochemie, wenn mehrere Stereoisomere entstehen können, zeichnen Sie deren Strukturen und geben Sie die stereochemische Beziehung zwischen den Isomeren an.

b) Erklären Sie anhand eines Orbitaldiagramms, warum die Reaktion zu **A** unter thermischen Bedingungen leicht ablaufen kann.

c) Schlagen Sie eine Synthesesequenz für die weitere Umwandlung von **A** zu **B** vor. Geben Sie für ALLE verwendeten Reaktionen die dazugehörigen Mechanismen an.

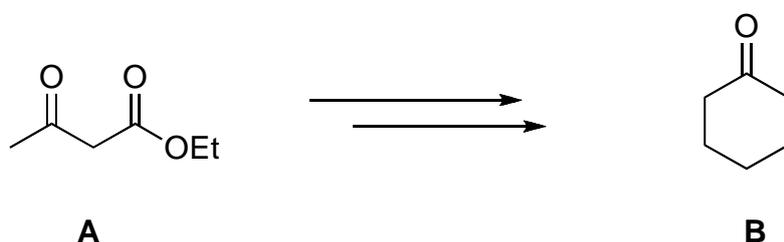
Hinweis: Wenn Sie die Struktur von **A** nicht angeben können: Formulieren Sie die Reaktion der Umwandlung eines Carbonsäureesters zum Amin unter Verkürzung des Moleküls um eine Kohlenstoffeinheit sowie die Umwandlung von einem Alken in ein Alkan.

d) Geben Sie alle Stereoisomeren von **B** an, die bei der Reaktion von **A** zu **B** entstehen können und geben Sie deren stereochemischen Beziehung zueinander an. Hinweis: Die Reaktion von einem Carbonsäureester zu einem Amin unter Verkürzung einer Kohlenstoffeinheit verläuft unter Retention.

Aufgabe 945:

a) Wie stellt man Acetessigester **A** aus Essigsäureethylester her? Skizzieren Sie unter Angabe der weiteren benötigten Reagenzien den Mechanismus dieser Reaktion.

b) Schlagen Sie eine Synthese von **B** ausgehend von Acetessigester **A** und beliebigen, weiteren Reagenzien vor. Keine Angabe von Mechanismen ist erforderlich, zeigen sie aber alle im Verlauf Ihrer Synthese entstehenden Zwischenverbindungen.

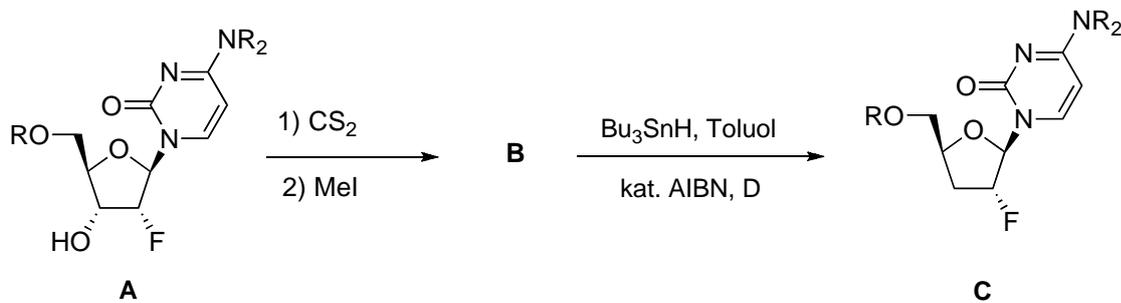


Aufgabe 946:

2'- α -Fluorodideoxycytidin (**C**) ist ein aussichtreiches Medikament für die Behandlung von AIDS. Vorstufe für die Synthese von **C** ist **A**, welches aus einem billigen Zucker als Ausgangsmaterial synthetisiert werden kann. Für die Wirkung von **A** ist die Abwesenheit der Hydroxyfunktion in 3-Stellung entscheidend.

a) Hierzu wird **A** mit CS_2/MeI in **B** überführt, geben Sie die Struktur von **B** an (kein Mechanismus notwendig).

b) **B** wird dann mit $\text{Bu}_3\text{SnH}/\text{AIBN}$ desoxygeniert; formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion im Detail.



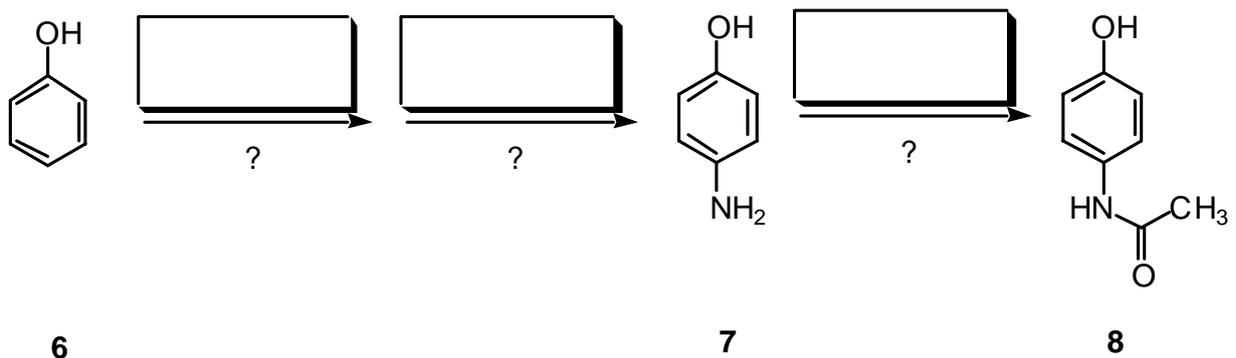
Aufgabe 947:

Sie möchten Verbindung **8** haben aber nur Phenol (**6**), Reagenzien und ein gut eingerichtetes Labor zur Hand.

(1) Schlagen Sie ausgehend von **6** zunächst eine zweistufige Synthese von **7** unter Angabe aller benötigten Reagenzien vor. Geben Sie für den ersten Schritt einen detaillierten Mechanismus ausgehend von den gewählten Reagenzien an und machen Sie mit Hilfe von Resonanzformeln deutlich, warum die Bildung der para-Verbindung (neben ortho, darauf braucht nicht eingegangen zu werden) günstig ist.

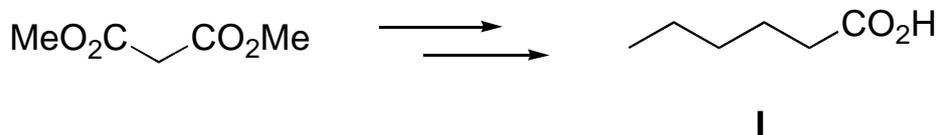
(2) Geben Sie die Reagenzien für die Umwandlung von **7** in **8** an und beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion.

(3) Um welche Verbindung handelt es sich, und wogegen wird sie eingenommen?

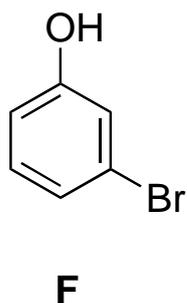


Aufgabe 948:

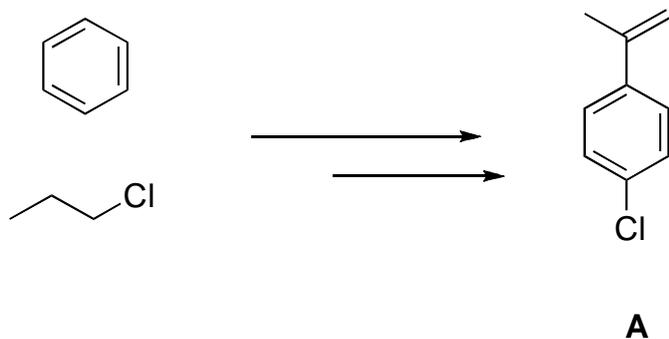
Schlagen Sie eine Synthese von Hexansäure **I** ausgehend von Malonsäuredimethylester und weiteren von Ihnen frei wählbaren Reagenzien vor. Geben Sie entstehende Zwischenprodukte an, Angabe von Mechanismen ist jedoch nicht erforderlich.

**Aufgabe 949:**

Schlagen Sie unter Angabe von Reagenzien und Zwischenprodukten und kurzen Begründungen für den Verlauf einer Reaktion eine Synthese von 3-Bromphenol **F** ausgehend von Benzol vor. Für die erste Reaktion, die Sie zur Einführung eines Substituenten am Benzol durchführen, geben Sie einen detaillierten Mechanismus unter Angabe von Zwischenstufen an.

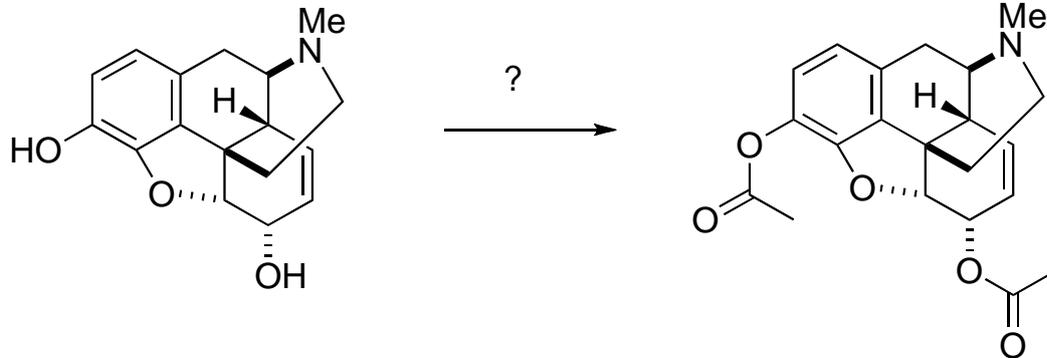
**Aufgabe 950:**

Entwickeln Sie eine Synthese zu **A** unter Verwendung von Benzol und 1-Chlorpropan unter genauer Angabe weiterer, benötigter Reagenzien. Geben Sie Reaktionsmechanismen für die einzelnen Reaktionsschritte für die Bildung des jeweiligen Hauptproduktes an aus denen hervorgeht, warum Sie die angegebenen Zwischen- und Endprodukte erhalten (evtl. kurze Begründung). Wenn Sie in einem Reaktionsschritt mehrere Produkte erhalten können, geben Sie dies ebenfalls an.



Aufgabe 951:

Wie würden Sie nachfolgende Umsetzung bewirken? Nennen Sie konkrete Reagenzien und formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus (kürzen Sie dafür das Gesamtmolekül als R-OH ab.). Um welches Molekül handelt es sich bei Ihrem Endprodukt?

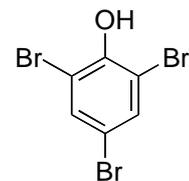
**Aufgabe 952:**

(a) Entwerfen Sie unter Angabe konkreter Reagenzien und Zwischenprodukten (keine Angabe von Mechanismen erforderlich) eine Synthese von 2,4,6-Tribromphenol ausgehend von Benzol.

(b) Warum ist Benzol sehr viel stärker Krebs-erregend als Phenol?



Start



Ziel

Aufgabe 953:

Zeichnen Sie die Ausgangsstoffe, aus denen folgende Stoffe hergestellt werden!

Plexiglas

Nylon 6

Phenolphthalein

Aufgabe 954:

Zeichnen Sie die Ausgangsstoffe, aus denen folgende Stoffe hergestellt werden!

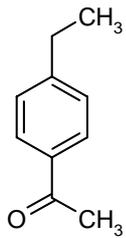
Bakelit

Styropor

tert-Butylmethylether

Aufgabe 955:

Entwerfen Sie eine vernünftige Synthese für folgendes mehrfach substituierte Aren aus Benzol!



Kombinierte Aufgaben

Aufgabe 956:

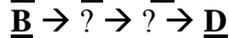
- a) Wie kann man Propin über mehrere Schritte ausgehend von 2-Propanol synthetisieren? Schreiben Sie für die einzelnen Schritte jeweils einen ausführlichen Reaktionsmechanismus („gekrümmte“ Pfeile nicht vergessen!). Nennen Sie auch die Reaktionsbedingungen (Reagenzien, Lösungsmittel, Temperatur etc.)
- b) Zeichnen Sie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2-Propanol und von Propin näherungsweise unter Berücksichtigung von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Beschreiben Sie insbesondere die Kopplungsmuster.
- c) Beschreiben Sie die charakteristischen IR-Frequenzen (ungefähre Lage im Spektrum mit Angabe der Wellenzahlen und qualitativer Beschreibung der Intensitäten) von 2-Propanol und Propin.

Aufgabe 957:

Für eine organische Verbindung **A** zeigt die Elementaranalyse 71,95 % Kohlenstoff und 12,08 % Wasserstoff.

- Erhitzen von **A** mit verdünnter Schwefelsäure führt zu Produkt **B**.
- Durch katalytische Hydrierung nimmt **B** 1 mol Wasserstoff auf und wird zu **C**
- **C** hat die Molmasse 84
- Ozonolyse von **B** liefert nach reduktiver Aufarbeitung einen Dialdehyd **D**
- Behandlung von **B** mit kalter neutraler KMnO_4 -Lösung führt zu einem Glycol (Diol) **E**
- Umsetzung von **B** mit Chlor in CCl_4 bei tiefer Temperatur liefert Additionsprodukt **F**

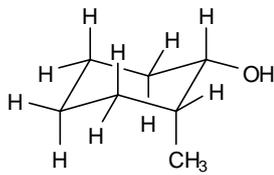
- a) Um welche Verbindung **A** handelt es sich (Name und Strukturformel)?
- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Umsetzungen:



- c) Produkte **F** fällt als racemisches Gemisch an. Zeigen Sie die Formeln beider Stereoisomeren und kennzeichnen Sie die chiralen Kohlenstoffatome nach der R, S-Nomenklatur!

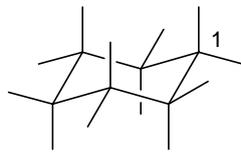
Aufgabe 958:

Bezeichnen Sie die folgende Verbindung nach der IUPAC-Nomenklatur, inclusive der stereochemischen Deskriptoren.

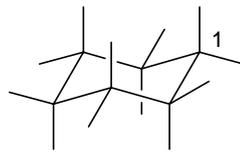


Bezeichnung:

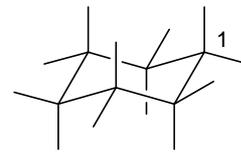
- b) Geben Sie zu dieser Verbindung ein Enantiomeres, Diastereomeres und Konstitutionsisomeres an, wobei die OH-Gruppe stets an C-1 sitzen muss! Richtige Lösungen, bei denen sich die OH-Gruppe an anderen Positionen befindet, werden nicht gewertet. Zeichnen Sie auch alle Wasserstoffatome ein!



Enantiomeres



Diastereomeres



Konstitutionsisomeres

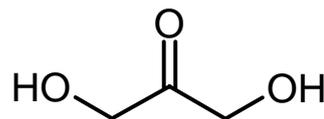
- c) Formulieren Sie die Reaktion der obigen Verbindung mit elementarem Natrium.
- d) Welches Reaktionsprodukt entsteht, wenn Sie obige Verbindung mit $K_2Cr_2O_7/H_3O^+$ behandeln?

Sonstiges, Apparatives, Methodisches

Aufgabe 959:

Die folgende Substanz wird genutzt als

- Medikament
- Farbstoff
- Selbstbräuner
- Geschmacksverstärker
- Schmiermittel
- Süßstoff
- Insektizid



Markieren Sie die richtige Antwort!

Aufgabe 960:

Bitte geben Sie eine kurze Funktionszeichnung eines Kugelrohrs und nennen Sie zwei Vorteile und einen Nachteil.

Kugelrohr

2 Vorteile:

1 Nachteil:

Aufgabe 961:

Erklären Sie kurz das Prinzip chromatographischer Trennung und nennen Sie jeweils zwei Parameter, mit denen bei Dünnschichtchromatographie und bei Gaschromatographie die Laufeigenschaften gesteuert/verändert werden können.

Chromatographisches Prinzip

2 Steuerfaktoren bei Dünnschichtchromatographie (nur nennen!)

2 Steuerfaktoren bei Gaschromatographie (nur nennen!)

Aufgabe 962:

- a) Eine Mischung aus *cis*-Decahydronaphthalin (Sdp. 196 °C), Valeriansäure (Pentansäure, Sdp. 206 °C) und *N,N*-Dimethylanilin (Sdp. 195°C) soll getrennt werden. Begründen Sie kurz, warum eine Trennung durch einfache Destillation nicht erfolgreich sein kann. Geben Sie eine geeignete Methode zur Trennung der drei Substanzen an und beschreiben Sie kurz die Vorgehensweise.
- b) Ordnen Sie die folgenden Gefahrensymbole den entsprechenden R-Sätzen zu:



F



C



Xn



T

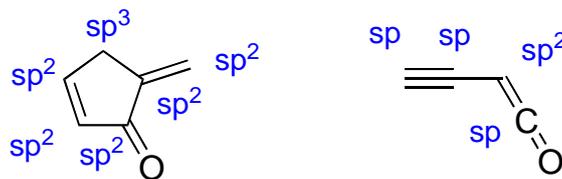
R-Satz	Gefahrensymbol
R 11: Leichtentzündlich	
R 20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen	
R 24: Giftig bei Berührung mit der Haut	
R 34: Verursacht Verätzungen	

Aufgabe 963:

Wer erhielt wofür im Jahre 20xx den Nobelpreis für Chemie?

Aufgabe 964:

Geben Sie die Hybridisierung für jedes Kohlenstoffatom an den folgenden Verbindungen an:



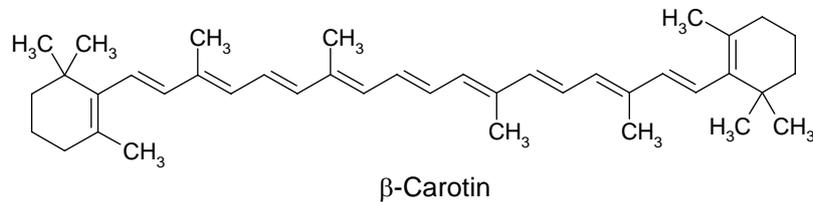
pro richtiges C-Arom 0.5 Pkt

Aufgabe 965:

Erklären Sie anhand von Reaktionsgleichungen, wie man sich den Abbau von Ozon durch FCKW's vorstellt. Was für Ersatzstoffe verwendet man heute anstelle der FCKW's? Warum ist Australien vom Ozonloch stärker betroffen als die USA oder Europa?

Aufgabe 966:

Als Mitte der 90iger Jahre die Fanta Limonade plötzlich eine deutlich orangere Farbe bekam lag dies nicht an einer größeren Verwendung von Orangen. Vielmehr erhielt der Coca Cola Konzern die Erlaubnis, Fanta den Stoff β -Carotin zuzusetzen.

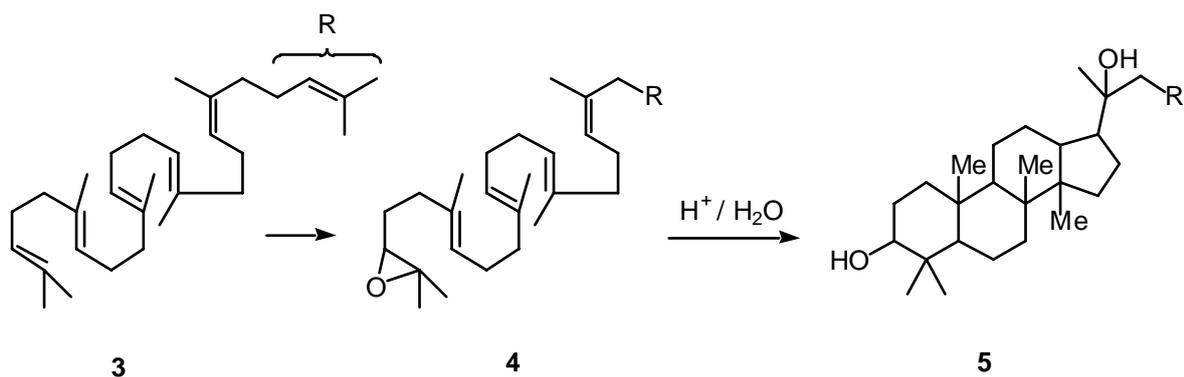


- (a) In welcher natürlichen Quelle kommt β -Carotin vor?
- (b) β -Carotin ist aus Isopreneinheiten zusammengesetzt. Schreiben Sie die Formel von Isopren auf. Identifizieren Sie dann durch Einkreisen die Isopreneinheiten in β -Carotin und geben Sie an, wie die Einheiten verknüpft sind (Kopf / Schwanz).
- (c) β -Carotin soll eine Krebs-vorbeugende Wirkung haben. Worauf ist diese Wirkung zurückzuführen? Verdeutlichen Sie die Wirkung anhand einer geeigneten Reaktionsgleichung!

Aufgabe 967:

Auch die Natur kennt die Regeln aus der Grundvorlesung: Im Körper bauen wir Moleküle wie **2** aus Squalen **3** auf, das zunächst zu Squalen-2,3-epoxid **4** umgesetzt wird. Nun erfolgt eine Säure-katalysierte Epoxidöffnung mit anschließender Cyclisierung, die zu **5** führen könnte (in Wirklichkeit finden weitere Umlagerungen statt, die jetzt aber nicht betrachtet werden sollen).

(1) Formulieren Sie einen plausiblen Mechanismus von **4** zu **5**. Begründen Sie warum die Cyclisierung in der gezeigten Weise abläuft unter regiochemischen Aspekten (warum laufen die Additionen an die Doppelbindungen bzw. an das Epoxid wie gezeigt ab).



(2) Aus welchem Grundbaustein ist **3** aufgebaut (Formel, Trivialname und systematischer Name)

Aufgabe 968:

Nennen Sie ein konkretes Beispiel (inklusive Formel, Trivial- oder systematischer Name und Verwendungszweck bzw. Bedeutung im Alltag) für

a) ein Alkan

Polymer

Aldehyd

b) ein Alken

d) ein Aromat

f) ein Keton

c) ein

e) ein

g) ein Alkylhalogenid h) eine Aminosäure

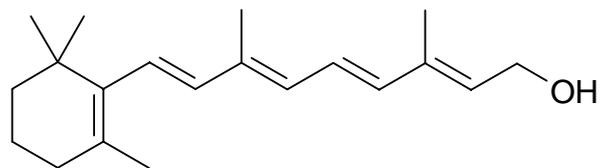
Aufgabe 969:

Geben Sie die Summenformel einer **chiralen** organischen Verbindung an, die nur die Elemente **C**, **H**, **Br** und **Cl** enthält und die **niedrigstmögliche** Molmasse hat! Zeichnen Sie die Strukturen aller möglichen Isomere dieser Verbindung in der Keilstrichformel und benennen Sie die Substanzen.

Aufgabe 970:

In der Diskussion um klimaschädigende Treibhausgase sind Wiederkäuer ins Visier geraten. Welches klimaschädigende Gas produzieren sie bei der Verdauung?

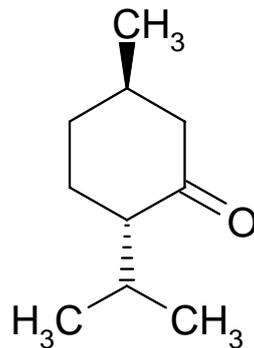
6a) Zu welcher Gruppe von Terpenen gehört Vitamin A?



b) Heben Sie die Isopren-Einheiten in dieser Formel hervor!

Aufgabe 971:

Die folgende Verbindung kommt in der Natur im Pfefferminzöl vor.



- Wie heißt die Naturstoffklasse, zu der diese Verbindung gehört?
- Was ist ihre Summenformel?
- Wie lautet ihr systematischer Name nach der IUPAC-Nomenklatur? Geben Sie auch die Konfiguration (R,S-Nomenklatur) der Stereozentren an sowie die zugehörigen Prioritäten nach CIP!
- Wieviele Stereoisomere dieser Verbindung gibt es?
- Geben Sie die Formel eines Diastereomeren dieser Verbindung an!
- Zeichnen Sie die Strukturformel des Produktes, das beim Behandeln mit Hydroxylamin (H_2NOH) im schwach sauren Milieu aus diesem Diastereomer entsteht.

Aufgabe 972:

Ordnen Sie den in der Makromolekularen Chemie verwendeten Begriffen Verzweigung und Taktizität die entsprechenden Begriffe aus der Organischen Chemie zu. Wählen Sie aus der Reihe „Molmasse, Konstitution, Konfiguration, Konformation“.

Verzweigung $\hat{=}$

Taktizität $\hat{=}$

Aufgabe 973:

Welche der folgenden Aussagen über Thermoplaste trifft nicht zu? (Nur eine der Aussagen ist als „falsch“ anzukreuzen, 1 P).

- Hohe Vernetzungsdichte der Ketten
- Gehen beim Erhitzen in einen leicht verformbaren plastischen Zustand über
- Kriechen bei langzeitigen Belastungen
- Polyethylen gehört zur Gruppe der Thermoplaste

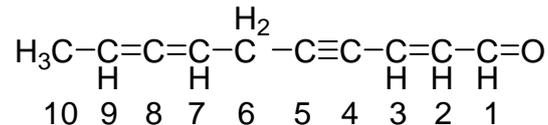
Aufgabe 974:

a) Geben Sie die Strukturformel eines natürlich vorkommenden Fettes an, dessen Verseifung vor allem Stearin- und Palmitinsäure ergibt.

b) Welches Verfahren kennen Sie, um aus einem der Hydrolyseprodukte das *n*-Alkan $C_{30}H_{62}$ herzustellen? Formulieren Sie die Reaktion!

Aufgabe 975:

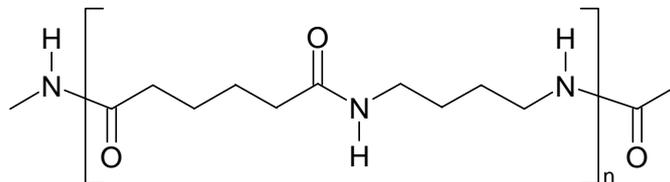
Tragen Sie die Hybridisierung von C-Atomen und zugehöriger Bindungswinkel in die untenstehende Tabelle ein.



	Hybridisierung (2 P)	Ungefähre Bindungswinkel (2 P)
C(1)	H-C(1)-C(2)°
C(5)	C(4)-C(5)-C(6)°
C(6)	C(5)-C(6)-C(7)°
C(8)	C(7)-C(8)-C(9)°

Aufgabe 976:

Eine Faser ist aus den folgenden Makromolekülen aufgebaut.

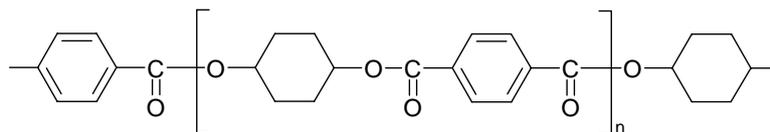


a) Wie heißt diese Substanzklasse?

b) Aus welchen Monomereinheiten wurde diese Verbindung hergestellt? Formeln!

Aufgabe 977:

Eine Faser ist aus den folgenden Makromolekülen aufgebaut.

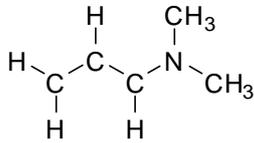


a) Wie heißt diese Substanzklasse?

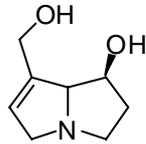
b) Aus welchen Monomereinheiten wurde diese Verbindung hergestellt? Formeln!

Aufgabe 978:

Ergänzen Sie in der nachstehend unvollständig abgebildeten Struktur des Ions $C_5H_{10}N^+$ Doppelbindungen und Formalladungen. Geben Sie alle wichtigen Resonanzformeln an, die zur Beschreibung der Elektronenstruktur dieses Kations beitragen. Achten Sie dabei auf die richtige Schreibweise des Resonanz-Pfeils!

**Aufgabe 979:**

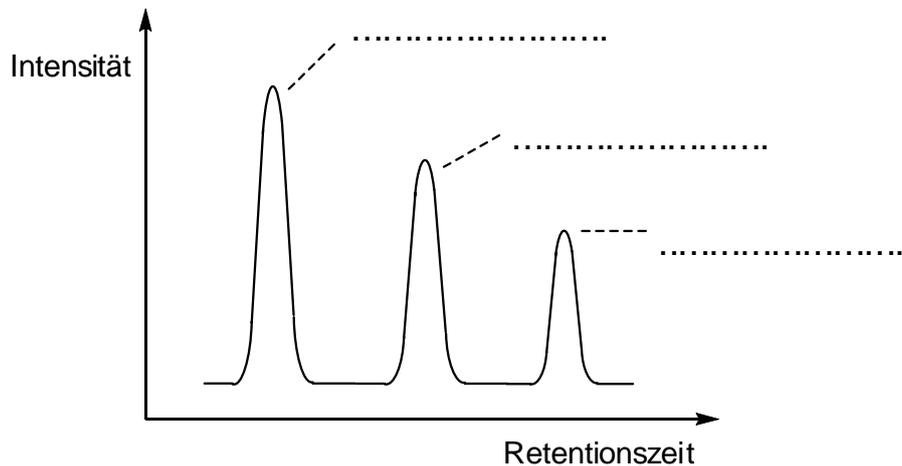
Heliotridin ist ein in Leguminosae vorkommendes Alkaloid. Geben Sie seine Summenformel an!

**Aufgabe 980:**

Die Bundesregierung plant, den Kohlendioxid-Ausstoß zur Grundlage der Kfz-Besteuerung zu machen. Es liegt ein Vorschlag vor, Fahrzeuge bis zu einem Ausstoß von 120 g CO₂ pro km 5 Jahre lang von der Steuer zu befreien. Formulieren Sie die Verbrennung von Isooctan (C₈H₁₈) und berechnen Sie, welchem Kraftstoff-Verbrauch (Gramm und Liter) pro km diese Richtlinie entspricht. Dichte (Isooctan) = 0.692 g/cm³.
Relative Atommassen: C: 12.01; H: 1.01; O: 16.00. (4 P)

Aufgabe 981:

Die gaschromatographische Trennung eines Gemisches von Alkanen führte zu dem folgenden Chromatogramm. Ordnen Sie die einzelnen Peaks den n-Alkanen Octan, Decan und Dodecan zu, wobei Sie davon ausgehen können, dass die relativen Retentionszeiten in erster Linie durch die Siedepunkte dieser Verbindungen bedingt sind.

**Aufgabe 982:**

„PVC“ steht für und lässt sich durch radikalische Polymerisation von Chlorethen herstellen. Formulieren Sie diese Reaktion unter Verwendung von Dibenzoylperoxid als Radikal-Starter.

- a) Zerfall des Dibenzoylperoxides
- b) Initiierung
- c) Kettenwachstum
- d) *Ein* möglicher Kettenabbruchschritt
- e) Bei der radikalischen Polymerisation entsteht ataktisches PVC. Geben Sie die Struktur von syndiotaktischem PVC an!
- f) PVC gehört zur Gruppe der Duomere
 Thermoplaste
 Elastomere

Aufgabe 983:

Wöhler erhielt beim Erhitzen von Ammoniumcyanat Harnstoff. Dieser Versuch wurde erstmals durchgeführt:

- | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <input type="radio"/> |
| 1682 | 1742 | 1828 | 1892 | 1920 |

Aufgabe 984:

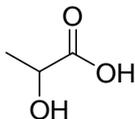
- a) Ein Mittelklasse-Kfz verbraucht auf 100 km 7 l Benzin. Wie viele Liter CO₂ werden dabei produziert? Gehen Sie bei der Rechnung davon aus, dass Isooctan (C₈H₁₈; Dichte = 0.69 kg/L) vorliegt, und nehmen Sie für das Molvolumen den Wert für ein ideales Gas unter Standard-Bedingungen an (22.4 L/mol).
Molmassen C: 12.01 g/mol; H: 1.008 g/mol.
Reaktionsgleichung
- b) Berechnen Sie den Prozentgehalt an Kohlenstoff (Gewichtsprozent) in Isooctan.
- c) Formulieren Sie den Schritt der photochemischen Initiierung sowie die beiden Kettenschritte der radikalischen Bromierung von Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan), die zur Bildung des Hauptprodukts führen.

Aufgabe 985:

Sie sollen ausgehend von Benzol 10 g Anilin herstellen. Schreiben Sie die vollständigen Reaktionsgleichungen. Wie viel Benzol benötigen Sie, wenn die erste Stufe mit einer Ausbeute von 75% und die 2. Stufe mit einer Ausbeute von 90% abläuft. Die Nitrierung erfolgt mit einer Lösung aus Kaliumnitrat in Schwefelsäure. Wie viel Kaliumnitrat müssen Sie zugeben, wenn das Nitrierungsmittel im 1,3 molaren Überschuss eingesetzt wird (Rechenwege bitte mit angeben)?

Aufgabe 986:

- a) Zeigen Sie die Formel je eines Derivats (gleiche Anzahl von C-Atomen) der folgenden Verbindung, das einen höheren bzw. einen niedrigeren Oxidationszustand besitzt!
- b) Bestimmen Sie die Oxidationszahlen aller C-Atome in der gezeigten Verbindung!
- c) Geben Sie den Hybridisierungszustand jedes Atoms (außer H) in der oben genannten Verbindung an und skizzieren Sie die räumliche Struktur!

**Aufgabe 987:**

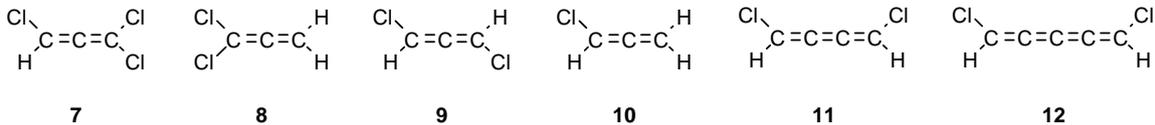
- a) Wieviel Gramm Cyclohexan-1,4-dion kann man mit 38 g LiAlH₄ zum Diol reduzieren?
- b) Wieviel Gramm 1,3,5-Cycloheptatrien kann man mit 122 g 9-BBN hydroborieren?
- c) Wieviel Gramm 1,3,5-Cycloheptatrien kann man mit 14 g Boran hydroborieren?
- d) Wieviel Gramm Methyllithium kann man mit 19 g H₃O⁺ protonieren?
- (Atomgewichte: H=1, C=12, Al=27, B=11, Li=7, Na=23, O=16)

Aufgabe 988:

Beschreiben Sie in maximal 5 Sätzen das Wirkungsprinzip der Seifen!

Aufgabe 989:

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Bildung von 2-Hexin aus 1-Hexin unter basischen Reaktionsbedingungen.
- Geben Sie eine Reaktionsfolge zur Herstellung von 3-Ethylpenta-1,2-dien an.
- Welche der Verbindungen **7-12** sind chiral?

**Aufgabe 990:**

- Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln aller Valenzisomeren des Benzols!
- Geben Sie für jedes der Valenzisomeren die Anzahl der Signale im $^1\text{H-NMR}$ - und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum an!
- Geben Sie für jedes der Valenzisomeren an welche unterschiedlichen Dibrom-Substitutionsprodukte $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ denkbar sind. Enantiomere zählen als ein Produkt.

Aufgabe 991:

Schlagen Sie eine Synthese von 1-Methoxy-1,2-diphenylethan [$\text{PhCH}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{Ph}$] ausgehend von Magnesium (Mg), Benzaldehyd (PhCHO), Iodmethan (MeI), Benzylbromid (PhCH_2Br) und Natriumhydrid (NaH) vor. Geben Sie die beiden Reaktionsgleichungen und alle Edukte, Reagenzien, Zwischenprodukte und das Produkt in der richtigen Konstitution an. Sie brauchen keinen Reaktionsmechanismus angeben.

Aufgabe 992:

Schlagen Sie eine zweistufige Synthese von 1,2-Diphenylethin ($\text{PhC}\equiv\text{CPh}$) ausgehend von 1,2-Diphenylethen ($\text{PhCH}=\text{CHPh}$) vor. Geben Sie die beiden Reaktionsgleichungen und alle Edukte, Reagenzien, Zwischenprodukte und das Produkt in der richtigen Konstitution an. Sie brauchen keinen Reaktionsmechanismus angeben.

Aufgabe 993:

In einer zweistufigen Sequenz wird das Natriumsulfonat **C** (ein anionisches Tensid) aus 1-Dodecen, einer starken Brönstedt-Säure als Katalysator, Benzol, Schwefelsäure und Natronlauge gewonnen. Geben Sie die Zwischenprodukte **A** und **B** sowie Produkt **C** an (je zwei Punkte). Bei der säurekatalysierten Friedel-Crafts-Alkylierung beachten Sie bitte die Markownikoff-Regel (zwei Punkte).

Aufgabe 994:

Schlagen Sie bitte eine dreistufige Reaktionssequenz vor, um aus Styrol und Benzaldehyd 1,3-Diphenyl-2-propin-1-ol herzustellen. Als Reagenzien dürfen Sie Brom, festes Kaliumhydroxid und Natriumhydrid verwenden. Geben Sie alle Edukte, Reagenzien, Zwischenprodukte und das Produkt in der richtigen Konstitution an. Zeichnen Sie jedoch keinen Mechanismus.

Aufgabe 995:

Formulieren Sie eine dreistufige Synthesesequenz zur Herstellung von 4-(Brommethyl)anilin (= 4-Aminobenzylbromid) aus Toluol. Als Reagenzien und Katalysatoren verwenden Sie bitte (Reihenfolge hat keine Bedeutung): Schwefelsäure, Palladium, Azobisisobutyronitril, Wasserstoff, Brom, Salpetersäure. Geben Sie die Konstitutionen des Eduktes, aller Zwischenprodukte, des Reagenzes Azobisisobutyronitril sowie die des Produktes an. Mechanismen brauchen nicht gezeichnet zu werden.

Aufgabe 996:

Formulieren Sie eine dreistufige Synthesesequenz zur Herstellung von 4-Methoxybenzylamin aus 4-Methoxytoluol. Als Reagenzien verwenden Sie bitte (Reihenfolge hat keine Bedeutung): Kaliumhydroxid, Azobisisobutyronitril, Brom, Hydrazin, Phthalsäureimid. Geben Sie die Konstitutionen des Eduktes, aller Zwischenprodukte, der Reagenzien Azobisisobutyronitril und Phthalsäureimid sowie die des Produktes an. Mechanismen brauchen nicht gezeichnet zu werden.

Aufgabe 997:

In einer zweistufigen Sequenz wird Acrolein (= Propenal) zu racemischem Methionin (2-Amino-4-methylthiobutansäure) umgesetzt. Als Reagenzien verwenden Sie bitte MeSH (Methanthiol), HCN (Blausäure), NH_3 (Ammoniak) und H_2O (Wasser) sowie eine Brönstedt-Säure als Katalysator für die zweite Stufe (Strecker-Reaktion). Die Thia-Michael-Reaktion (erste Stufe) verläuft ohne Katalysator. Zeichnen Sie das Edukt, Reaktionsgleichungen mit Reagenzien, das Zwischenprodukt (3-Methylthiopropenal) sowie das Endprodukt (Methionin). Mechanismen brauchen nicht gezeichnet zu werden.

Aufgabe 998:

Cyclohexen (C_6H_{10}) wird in einer zweistufigen Reaktionssequenz mit Hexandial ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) als Zwischenprodukt zu einem cyclischen, α,β -ungesättigten Aldehyd ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$) umgesetzt. Bei der zweiten Stufe handelt es sich um eine intramolekulare Aldolkondensation. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit allen erforderlichen Reagenzien. Einen Mechanismus brauchen Sie nicht zu formulieren.

Aufgabe 999:

Erläutern sie einen Phasentransfer-katalysierten Prozess zur Erzeugung von Dichlorcarben und geben Sie ein selbstgewähltes Beispiel für eine Anwendung in der Synthese an.

Aufgabe 1000:

Erläutern sie an selbstgewählten Beispielen die Begriffe α -Eliminierung, β -H-Eliminierung und ipso-Substitution.

Appendix: Konzeptklausur!

Regensburger Olympiaklausur nach Prof. Oliver Reiser

Nachholklausur OC-Grundvorlesung 2.10.2000

Name: _____ Vorname: _____ Matrikelnummer: _____ Semesterzahl: _____
Studienfach: _____ Punkte (max 100): _____ Note: _____

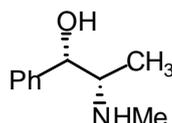
Aufgabe	1	2	3	4	5	6	7	8	Summe
Punkte max.	18+2	12+2	10	15	12	8	15	10	100 + 5
Erreichte Punkte									

Bitte schreiben Sie mit Füller oder Kugelschreiber, aber nicht in rot! Lesen Sie bitte die Aufgabenstellung gründlich und beantworten Sie NUR das, was auch wirklich gefragt ist, unter Beachtung der Vorgaben! Es sind insgesamt 100 Punkte zu erreichen, 50 sind zum Bestehen mit der Note 4.0 nötig. Bronzemedaille (=3.0) mit 65 Punkten, Silber (= 2.0) mit 80 Punkten und Gold (=1.0) ab 95 Punkten. Doping (=Abschreiben vom Nachbarn oder von anderen Hilfsquellen) führt zur Disqualifikation.

Let the games begin!



- Aufgabe 1 (18 + 3 Punkte)** : (1) Bestimmen Sie die absolute Konfigurationen an den asymmetrischen Zentren von Verbindung **1** (kurze Begründung).
(2) Geben Sie die Verbindung **1** in einer Fischer Projektion wieder
(3) Definieren Sie Chiralität, Enantiomere und Diastereomere.



1

- (4) Wie unterscheiden sich Enantiomere und Diastereomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften?
(5) Geben Sie die Formel für ein Diastereomer und ein Enantiomer von **1** an.
(6) (3 Zusatzpunkte) Die Verbindung **1** war in der letzten Woche in den Schlagzeilen. Worum handelte es sich: wie heißt und worin findet man diese Verbindung?

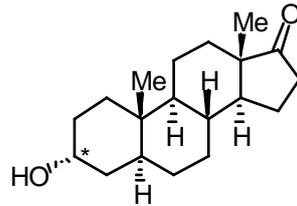
Aufgabe 2 (12 + 2 Punkte): (1) Geben Sie die Verbindung **2** in einer räumlichen Darstellung wieder. Zeichnen Sie dabei alle von mir in Formel vorgegeben Gruppen (1xOH, 2xMe, 4xH) deutlich in Ihre Zeichnung ein.

(2) Sie wollen aus **2** nach einem E-2 Mechanismus Wasser eliminieren (Eliminierung von OH an C*). Zeichnen Sie die H-Atome ein, die Sie eliminieren können (kurze Begründung).

(3) Schlagen Sie konkrete Reaktionsbedingungen (ein oder zwei Schritte) vor, um die Eliminierung durchzuführen. Reaktionsgleichungen sind aber nicht nötig.

(4) Zu welcher allgemeinen Substanzklasse gehört die Verbindung **2**.

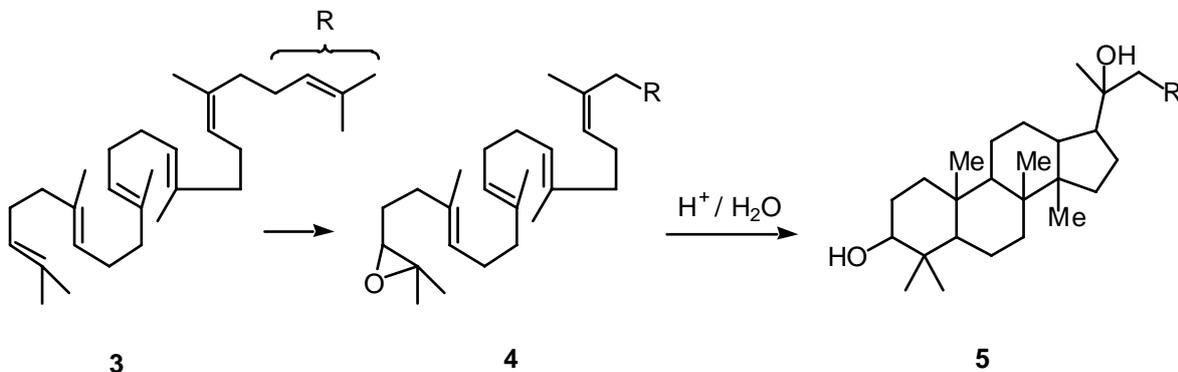
(5) (2 Zusatzpunkte) Jeder hat **2**, nur die Einnahme ist nicht erlaubt: Worum handelt es sich konkret bei **2**, und wofür wird es unerlaubter Weise eingesetzt.



2

Aufgabe 3 (10 Punkte): Auch die Natur kennt die Regeln aus der Grundvorlesung: Im Körper bauen wir Moleküle wie **2** aus Squalen **3** auf, das zunächst zu Squalen-2,3-epoxid **4** umgesetzt wird. Nun erfolgt eine Säure-katalysierte Epoxidöffnung mit anschließender Cyclisierung, die zu **5** führen könnte (in Wirklichkeit finden weitere Umlagerungen statt, die jetzt aber nicht betrachtet werden sollen).

(1) Formulieren Sie einen plausiblen Mechanismus von **4** zu **5**. Begründen Sie warum die Cyclisierung in der gezeigten Weise abläuft unter regiochemischen Aspekten (warum laufen die Additionen an die Doppelbindungen bzw. an das Epoxid wie gezeigt ab).



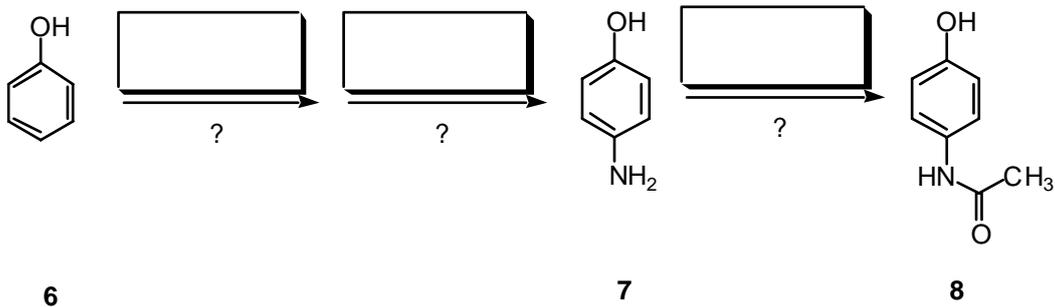
(2) Aus welchem Grundbaustein ist **3** aufgebaut (Formel, Trivialname und systematischer Name)

Aufgabe 4 (15 Punkte): Nicht verboten ist jedoch die Einnahme von **8** in jeglicher Menge. Leider haben Sie nur gerade Phenol (**6**) und ein gut eingerichtetes Labor zur Hand.

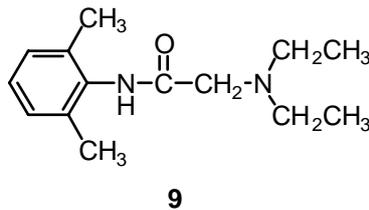
(1) Schlagen Sie ausgehend von **6** zunächst eine zweistufige Synthese von **7** unter Angabe aller benötigten Reagenzien vor. Geben Sie für den ersten Schritt einen detaillierten Mechanismus ausgehend von den gewählten Reagenzien an und machen Sie mit Hilfe von Resonanzformeln deutlich, warum die Bildung der para-Verbindung (neben ortho, darauf braucht nicht eingegangen zu werden) günstig ist.

(2) Geben Sie die Reagenzien für die Umwandlung von **7** in **8** an und beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion.

(3) Um welche Verbindung handelt es sich, und wogegen wird sie eingenommen?

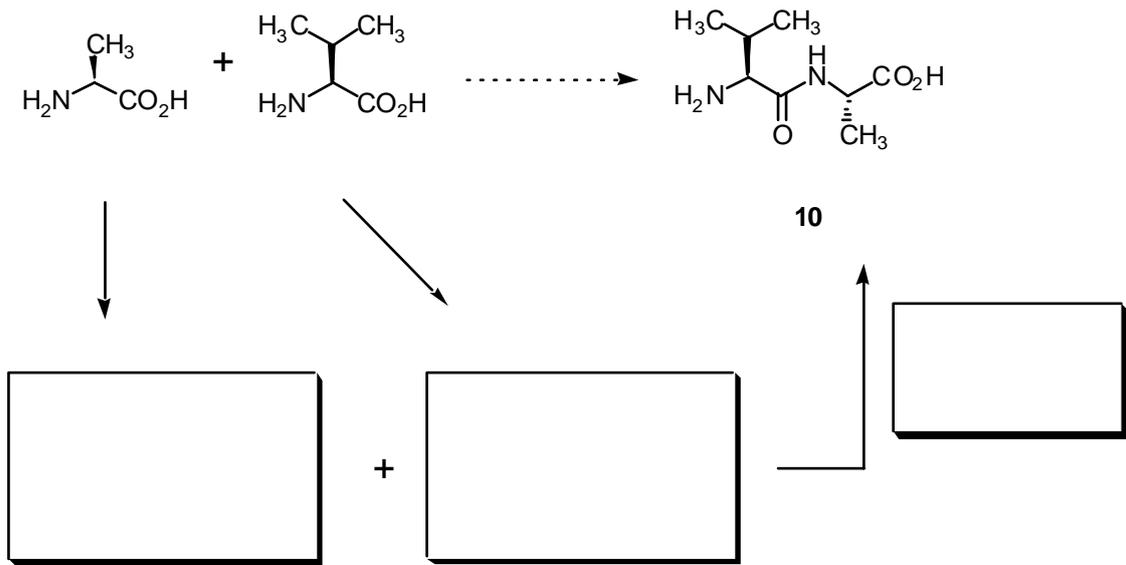


Aufgabe 5 (12 Punkte): Nach 4 gelösten Aufgaben macht sich bei Ihnen vielleicht eine kleine Zerrung im Handgelenk vom Schreiben bemerkbar. Glücklicherweise steht das Localanästhetikum Lidocain (**9**) nicht auf der Liste der verbotenen Substanzen, im Gegensatz zum strukturell recht ähnlichen Cocain. Bevor Sie sich **9** injizieren, möchte der Dopinginspektor die Verbindung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüfen. Wie viele Signale, in welcher Aufspaltung und mit welcher Intensität würden Sie für die H-Atome in **9** erwarten.



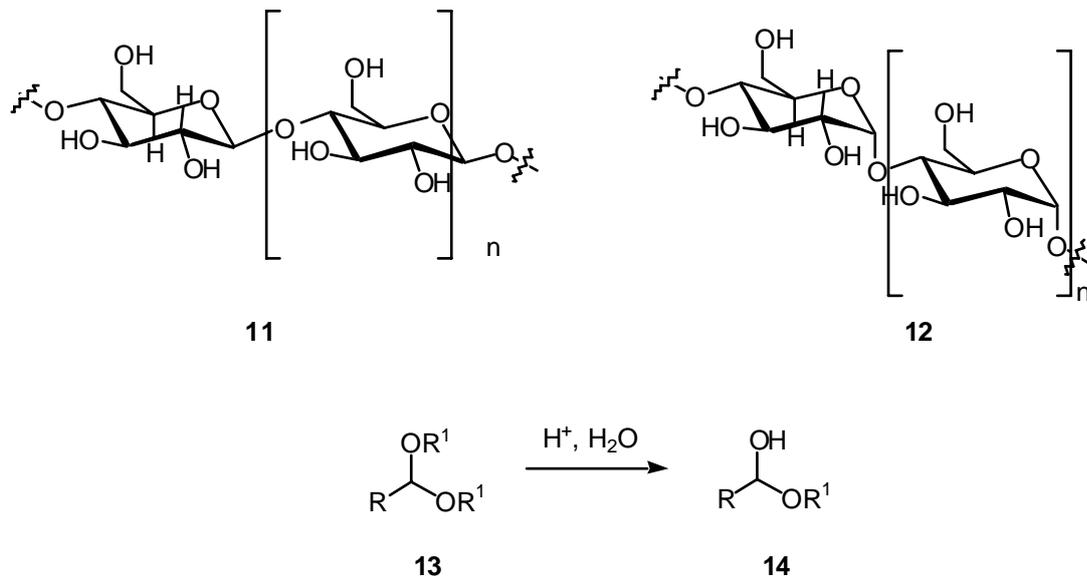
Aufgabe 6 (8 Punkte): Ihr Glücksgefühl über eine weitere gelöste Klausuraufgabe bewirkt aber auch, daß Sie Pentapeptide, die sogenannten Enkephaline verstärkt synthetisieren, die Sie die Schmerzen in Ihrem Handgelenk vergessen lassen.

(1) Skizzieren Sie am Beispiel des Dipeptidis **10** das allgemeine Vorgehen bei der Peptidsynthese. Füllen Sie die leeren Kästen aus: Nennen Sie also konkret die Zwischenverbindungen wenn möglich, sonst machen Sie aber wenigstens deutlich, was getan werden muß. Geben Sie ebenfalls konkret die Reagenzien für die abschließende Kupplung der 2 Aminosäurederivate.



(2) Warum kann man ein Amid nicht einfach dadurch synthetisieren, in dem man eine Carbonsäure und ein Amin zusammengibt. Erläutern Sie dies anhand einer Reaktionsgleichung.

Aufgabe 7 (15 Punkte): Für den Endspurt ist nun dringend ein Energieschub nötig.



(1) Ihnen werden die beiden Polysaccharide **11** und **12** zum Essen angeboten. Worum handelt es sich jeweils, und welches (mit kurzer Begründung) wählen Sie als Nahrung aus?

(2) Im Labor kann man die für die Energiegewinnung benötigte Spaltung der Poly- in Monosaccharide durch Säurebehandlung erreichen. Skizzieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von **13** in **14**.

(3) Warum können nachwachsende Rohstoffe wie Rohrzucker eine Quelle für Kunststoffe wie Polyethylen sein?

Aufgabe 8 (10 Punkte): Nun heißt es Abschied nehmen vom sonnigen Australien. Vielleicht auch ganz gut so, denn bekanntlich ist ein Umweltproblem „down under“ besonders ausgeprägt. Erklären Sie anhand von Reaktionsgleichungen, wie man sich den Abbau von Ozon durch FCKW's vorstellt. Was für Ersatzstoffe verwendet man heute anstelle der FCKW's? Warum ist Australien vom Ozonloch stärker betroffen als die USA oder Europa?



Auf Wiedersehen zum Vordiplom Herbst 2001