

Grundlagen der Organischen Chemie I
Sommersemester 2007
Prof. Dr. Axel G. Griesbeck

Vorlesung:

VLVZ-No. 6410

4-stündig

Mittwoch 8:00-9:30 und Donnerstag 10:00-11:30

Kurt-Alder-Hörsaal

Beginn: Mi., 11. April 2007

Übungen:

VLVZ-No. 6411

1-stündig

Freitag 9:00-9:45

Kurt-Alder-Hörsaal I und Hörsäle II und III

Beginn: Fr., 20. April 2007

für:

[Studierende des Bachelorstudiengangs Chemie, B.Sc., Modul 6a]

Studierende des Diplomstudiengangs Chemie

Studierende des Bachelorstudiengangs Biologie, B.Sc., Teil des Moduls Chemie II

Studierende des Lehramts GG Chemie, Modul 4

weitere Studierende mit Nebenfach Chemie

Prüfungsrelevanz:

[Bachelor Chemie: Modulabschluss Modul 6a]

Diplom: Prüfungsstoff im Vordiplom (alle Dozenten der OC)

Lehramt: Prüfungsstoff in der Zwischenprüfung (alle Dozenten der OC)

Bachelor-Biologie: Teil der Modulabschlussprüfung

Klausurrelevanz:

Für Studierende des *Diplomstudiengangs Chemie* ist das Bestehen der Klausur
Eingangsvoraussetzung für das Organisch-Chemische Grundpraktikum

Für Studierende des *Bachelorstudiengangs Biologie* ist der Stoff der Vorlesung
Bestandteil der Modulabschlussprüfung nach dem Praktikum. An der Klausur zur
Vorlesung Organische Chemie I können diese Studierende deshalb nicht mitschreiben.

Inhalt

1. Einführung

Bedeutung der organischen Chemie in Alltag: Pharmaka ("top 20" 1995), Grundchemikalien ("top 20 1994), Kunststoffe (PE, PVC), Farbstoffe (Indigo, Buttergelb), Biomoleküle.

Sprache der Chemie: Strukturformeln, "Satzzeichen" (Reaktions- und Mesomeriepfeile, Elektronenverschiebungspfeile), Terminologie.

2. Chemische Bindung

2.1. Besondere Bedeutung der Kohlenstoffverbindungen, Kurzanalyse des Periodensystems, Oktettregel, Elektronenkonfiguration des H, Li, C, F; Pauli-Prinzip, Hund'sche Regel, Quantenzahlen, Struktur von AO; ionische Bindung am Beispiel LiF und NaCl; kovalente Bindung am Beispiel H₂O und CH₄; LCAMO-Theorie am Beispiel H₂: bindende und antibindende MO, VB-Modell, Vorhersage für das CH₄-Molekül, van't Hoff, Le Bel Modell des tetragonalen C-Atoms, Pauling's Hybridisierungsmodell (physikalische Realität). Bindungswinkel und Bindungslängen im Methan, Wasser, Ammoniak. Diskussion der nichtbindenden (freien) Elektronenpaare.

2.2 Kontinuum zwischen rein ionischer und rein kovalenter Bindung, Definition der Elektro-negativität, Dipolmoment, Inkrementmethoden zur Abschätzung von μ : Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; Ladungen und Formalladungen; Resonanzstrukturen, Begriff des Hybrids (Beispiel Acetatanion und Benzol).

3. Alkane und Cycloalkane

3.1. Definition der funktionellen Gruppe; Schreibweisen (zur Sprache): Lewis, Kekulé, kondensierte- und Skelettschreibweise; Nomenklatur der n-Alkane C₁ bis C₁₀; Summenformeln; Konstitutionsisomerie - Zunahme der Möglichkeiten mit der C-Zahl, Regeln für die Benennung verzweigter und substituierter Alkane; physikalische Eigenschaften von n- und iso-Alkanen; Konfigurationsisomerie: cis- und trans-disubstituierte Cyclohexane und Cyclobutane (fragmentarisch).

3.2 Konformationsisomerie, Projektionsmöglichkeiten: "Sägebock" und Newman-Projektion; gestaffelte und ekliptische Konformationen; Torsionsspannung - Energiediagramm für Ethan, sterische Spannung, Unterschiede am Beispiel Propan und n-Butan (Energiediagramme); gauche, syn- und antiperiplare Wechselwirkungen; Spannungseffekte in Cycloalkanen, Winkelspannung, ekliptische Spannung; Abschätzung der Spannungsenergie über Verbrennungswärmen; Vergleich von Gesamtmolekülspannung und Spannung pro CH₂-Gruppe; Strukturen von Cycloalkanen: Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan. Komplexität und Relevanz des Cyclohexans, (C-Allotrope: Diamant), Definition von axialen und äquatorialen Bindungen, Zeichenübungen, cis/trans-Isomerie an 1,2-, 1,3-, und 1,4-disubstituierten Cyclohexanen; Prozess der Ringinversion: Sessel, Boot, Sessel; Rolle der 1,3-diaxialen Wechselwirkungen in Cyclohexanen; Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für mono-substituierte und disubstituierte Cyclohexane nach Inkrementmethoden, tert.-Butylgruppe als Ankerfunktion in disubstituierten Cyclohexanen; Rolle des twist-Boots bei der Ringinversion; Tetralinstrukturen, Relevanz für das Diamantgitter; Höher anellierte Verbindungen: Steroide, zeichnerische Darstellung der all-trans-Verknüpfung, mehrfache Newman-Projektionen.

4. Alkene, Diene, Arene

4.1. Definition ungesättigter Verbindungen; Berechnung des degree of unsaturation (DoU/ Doppelbindungsäquivalente) bei gegebener Summelformel; Struktur von Alkenen: Bindungsordnung, Bindungslängen, Bindungswinkel, Bindungsdissoziationsenergien; Art der Hybridisierung; Konfigurationisomerie: cis/trans, E/Z-Terminologie; Substituentenprioritätsregeln; Benennung von Alkenen und Cycloalkenen; Thermodynamik bei cis/trans-Isomerisierungen, Newman-Projektionen für Alkene, Stabilität von Alkenen, Hydrierwärmen, Hyperkonjugationseffekte; Konjugationsbegriff am Beispiel des 1,3-Butadiens (Diskussion der Bindungslängen); Reaktivität von Alkenen: Erläuterung der Begriffe Nucleophilie und Elektrophilie, Auftreten

von Carbeniumionen bei der säurekatalysierten cis/trans-Isomerisierung, Hybridisierung von Carbeniumion-C-Atomen, Arbeiten von Olah zur Struktur von Carbeniumionen.

4.2 Struktur und besondere Rolle von Benzol in der organischen Chemie (C-Allotrope: Graphit), Kekulé'sche Benzolformel, Reaktivitäts- und Selektivitätsphänomene, Stabilität von Benzol: Vergleich der Hydrierwärmen unter Berücksichtigung von Konjugationsbeiträgen; Bindungslängenbetrachtung; VB-Modell für Benzol, Hybridstruktur; LCAMO-Modell für Benzol: Vergleich Ethylen/Benzol, MO-Schema; Aromatizität: Definitionsmöglichkeiten und Hückel-Regel; Antiaromaten und Nichtaromaten, COT, Pentalen, Cyclobutadien; geladene Aromaten und Antiaromaten: Cyclopentadienyl, Cycloheptatrienyl und Cyclopropenyl; Heteroaromaten: Furan, Thiophen, Pyrrol, Imidazol, Triazol, Tetrazol, Pentazol; Polykondensierte Verbindungen: Naphthalin, Azulen.

5. Additionen

5.1. Elektrophile Addition von HX: Acidität von Mineralsäuren; "curved arrow" Analyse; stereochemischer Verlauf der Zweitreaktion mit einem Carbeniumion; Energiediagramm; Definition von Übergangszustand und Zwischenstufe; Markovnikov-Regel, Stabilität von Carbeniumionen; Umlagerungen auf der Stufe von Carbeniumionen: 1,2-Hydrid- und 1,2-C-Verschiebungen; Addition von Wasser durch Oxymercurierung und Hydroborierung (angedeutet); Addition von Br₂ und Cl₂ an Alkene: Stereoselektivität bei Cycloalkenen: anti-Addition und Nachweis des Haloniumions durch Spektroskopie bzw. Abfangreaktionen: Synthese von Halohydrinen (Stereoselektivität); Regioselektivität bei der Halohydrin-Bildung; Stereoselektivität bei acyclischen Verbindungen: asymmetrisches C-Atom oder stereogenes Zentrum, meso- und D,L-Isomere bei Bromaddukten an 2-Buten: Diskussion anhand von Sägebock-, Newman- und Fischer-Projektionen, Definition der Fischer-Projektion, Vertauschungsregeln; Ablauf der Oxymercurierung: Regio- und Stereoselektivität.

5.2. Ablauf der Hydroborierung: Regio- und Stereoselektivität; Diboran, Boran-THF-Komplex und Trialkylbornane (Diskussion der Strukturen); katalytische Hydrierung: Rolle des Katalysators, Stereoselektivität, Anwendungen; cis-Hydroxylierung mit OsO₄, stöchiometrische und katalytische Variante; cis-Hydroxylierung und C=C-Spaltung mit KMnO₄ und HIO₄ (pH-Abhängigkeit); Ozonolyse: Primär- und Sekundärozonide (Nachweis: direkt oder über Konkurrenzreaktionen): Diskussion der elektronischen Struktur von Ozon und Carbonyloxiden; 1,3-Dipole: Diazomethan, Lachgas, Ozon, Carbonyloxid und allgemeine Darstellung; Radikalische Additionen: Regioselektivität - anti-Markovnikov; Ablauf einer Radikalkettenreaktion: Startreaktion, kettenträgende und Abbruchschritte; Berechnung der Energiebilanzen für alle Schritte und alternative Nebenreaktionen; Stabilisierung von C-Radikalen, Betrachtung der Bindungsdissoziationsenergien von C-H-Bindungen; Radikalische Polymerisation: Synthese von PE, EE, PS, PAN, PMA, Teflon und PVC, Diskussion des Kettenablaufs.

5.3 Struktur von Alkenen: Bindungsordnung, Bindungslängen, Bindungswinkel, Bindungsdissoziationsenergien; Art der Hybridisierung; Benennung von Alkinen und Cycloalkinen; Reaktivität von Alkinen: Addition von X₂; Oxymercurierung und Hydroborierung: Synthese von Aldehyden und Ketonen aus Alkinen; Hydrierung von Alkinen: Lindlar-Katalysator, trans-Hydrierung mit Li/NH₃; oxidative Spaltung von Alkinen; (C-Allotrope: Polyacetylen).

6. Substitutionen

6.1. Möglichkeiten der Substitution: prinzipieller Reaktionsablauf; Terminologie: Elektrophil, Nucleophil, Abgangsgruppe, S_N1 und S_N2-Schreibweise; Definition der Reaktionsordnung, der Molekularität und des Elementarschrittes; Einheiten von Geschwindigkeitskonstanten, Wahrscheinlichkeiten für uni-, bi- und termolekulare Elementarschritte; Analyse von Reaktionen: Spektroskopie; Stereochemischer Ablauf der S_N2-Reaktion: Walden-Umkehr; Ausführliche Diskussion von Chiralität, stereogenen Elementen und optischer Rotation; Inversion und Retention am stereogenen C-Atom; Mechanistisches Modell; Regeln zur Bestimmung der Deskriptoren R und S; Einflüsse von Alkylgerüst, Nucleophil,

Abgangsgruppe und Lösungsmittel auf die Effektivität der S_N2 -Reaktion; Exemplarisch: Ethersynthese nach Williamson mit Beispielen; Ablauf der S_N1 -Reaktion, Reaktionsordnung und Molekularität; Stereochemischer Verlauf: Erwartung und Realität (Winstein'sche Ionenpaare); Einflüsse von Alkylgerüst, Nucleophil, Abgangsgruppe und Lösungsmittel auf die Effektivität der S_N1 -Reaktion;

6.2. Elektrophile aromatische Substitution: Ablauf der Reaktion und Reaktionsbedingungen der Bromierung von Chlorierung von Benzol; Definition des σ -Komplexes; Nitrierung (mit Anilindarstellung), Sulfonierung (Erwähnung der Sulfonamide); Friedel-Crafts-Alkylierung und Acylierung - Umlagerungsphänomene; Einfluß des Erstsубstituenten: Nitrierung von Toluol bzw. Chlorbenzol; Definition des -I, +I, -M, +M - Substituententyps (Tabelle); Azofarbstoffe und Azokupplung als wichtige Anwendung; nucleophile aromatische Substitution: Addition / Eliminierung (ausführlich, Phenolverkochung); Eliminierung / Addition (gestreift, Dehydrobenzol-Struktur).

6.3. Nucleophile Addition an die C=O-Gruppe: tetragonale Zwischenstufe; Chemie der Carbonsäurederivate: Halogenide, Ester, Amide, Anhydride und Anionen; Vorkommen und Benennung von Carbonsäuren, Struktur und pKs-Werte (Resonanzstrukturen - 3. Wiederholung); Qualität der Abgangsgruppe: Reaktivitätsstaffelung der Carbonsäurederivate in der Synthese; Synthese von Carbonsäurechloriden aus Carbonsäuren; Reaktionen von Nucleophilen mit Aldehyden und Ketonen; Umsetzung von Ketonen mit $LiAlH_4$ und $NaBH_4$; Reoxidation von Alkoholen; Addition von Carbanionen, Grignard-Verbindungen; Begriff der Derivatisierung anhand von Ketimin- und Aldimin-Synthesen.

7. Eliminierungen

7.1. Definition von E1 und E2-Eliminierung; Konkurrenz zu den Substitutionsreaktionen; Regioselektivität: Saytzev (Zaitsev) -Regel; Reaktionsordnung und Molekularität der E2-Reaktion; anti-periplanare Anordnung im Übergangszustand, Gründe und Auswirkungen auf die Konfiguration der Produkte; Syntheseproblem: Bromaddition an cis-1,2-disubstituierte Alkene mit nachfolgender E2-Reaktion; Darstellung in der Sägebock- und Newman-Projektion; Cyclohexylhalogenide: Blockierung der E2-Reaktion durch Ankersubstituenten; Axiale Positionierung von Abgangsgruppen; Ablauf und Stereochemie der E1-Reaktion; Energieprofil.

7.2 Zusammenfassung der Regeln für die Konkurrenz zwischen S_N1 und E1, S_N2 und E2 Reaktionen für primäre, sekundäre und tertiäre Alkylhalogeniden; CH-Acidität: Abstecken der Grenzen: pKs-Werte für Cyclohexan und HBr, OH- und NH-acide Verbindungen; Diskussion der Substituenteneinflüsse: Halogensubstitution in Carbonsäuren (Position, Natur und Additivität); Resonanzeffekte (Phenol / Ethanol - Essigsäure / Ethanol); pKs-Werte für Aceton, Acetylaceton - Diskussion der relevanten Grenzstrukturen, weitere relevante -M-Substituenten; Einfluß des Lösungsmittels auf pKs-Werte.

8. Synthesestrategien, Synthesebeispiele

Einfachste Retrosynthesen: Synthone und Syntheseäquivalente; Beispiele aus der Synthese von acyclischen und cyclischen Ether; Grundlegende Fragen bei der Retrosynthese: a) Umwandlung, Einbau und Abbau von funktionellen Gruppen, b) Ringsynthesen (Diels-Alder-Reaktion), c) Finden und Lösen von strategischen Bindungen.

9. Naturstoffe: deskriptiv

- 9.1 Aminosäuren, Peptide, Proteine: Grundlegende Strukturmerkmale, Beispiele (en detail: Cystein)
- 9.2 Kohlenhydrate: Grundlegende Strukturmerkmale, Beispiele (en detail: Glucose)
- 9.3 DNA, RNA, Nucleinbasen, Strukturmerkmale
- 9.4 Fettsäuren, Fette: Grundlegende Strukturmerkmale, Beispiele
- 9.5 Alkaloide: Grundlegende Strukturmerkmale, Beispiele (en detail: Morphin)
- 9.6 Farbstoffe: Grundlegende Strukturmerkmale, Beispiele

1. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

1. Welche Geometrien erwarten Sie bei folgenden Verbindungen:

a) Methanol CH_3OH (Geometrie an C und O)

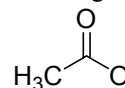
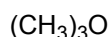
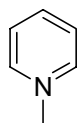
b) Triethylamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (Geometrie an N)

c) Dichlormethan (Geometrie an C)

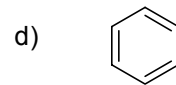
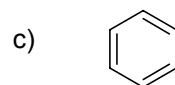
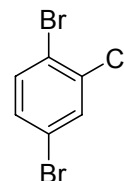
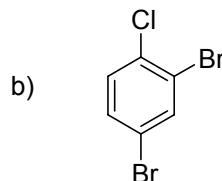
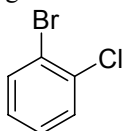
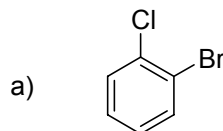
2. Geben Sie die Elektronenkonfiguration für folgende Elemente an. Wieviel Valenzelektronen haben diese Atome? Geben Sie die entsprechenden Verbindungen mit Chlor als Bindungspartner an!

a) Magnesium; b) Brom; c) Phosphor; d) Silicium

3. Berechnen Sie die Formalladungen für die Elemente C, N, O und B in folgenden Verbindungen:



4. Resonanzstrukturen oder nicht? Bitte begründen!



5. Geben Sie möglichst viele Kekulé-Strukturen an, die folgenden Summenformeln entsprechen:

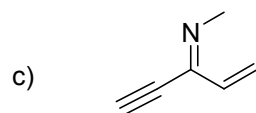
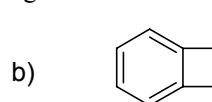
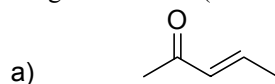
a) $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$

b) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

c) C_5H_{12}

d) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

6. Geben Sie die Hybridisierung aller Atome (außer Wasserstoff) bei folgenden Verbindungen an:



7. Zeichnen Sie Newman-Projektionen aller stabilen Konformationen von Butan auf. Zeichnen Sie dann die Übergangszustände zwischen diesen stabilen Konformationen auf. Berechnen Sie die Wechselwirkungsenergien und zeichnen Sie abschließend ein Potentialenergiendiagramm.

8. Machen Sie das gleiche Spielchen mit 2-Methylbutan.

9. Welche Richtung und welche Größenordnung hat das Dipolmoment bei folgenden Verbindungen?

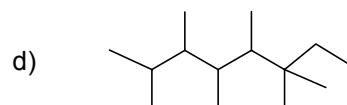
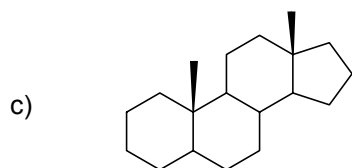
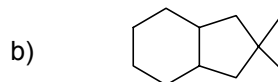
a) Trichlormethan

b) Tetrachlormethan

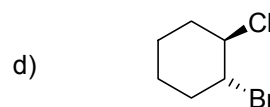
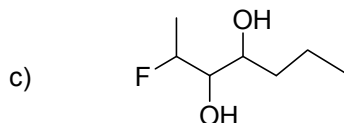
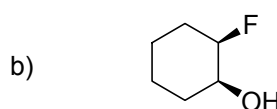
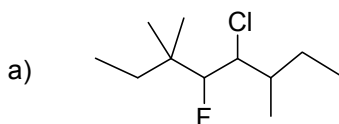
c) bis f): Aceton, Acetaldehyd, Harnstoff, Acetat (ja, diese Trivialnamen lernt man nicht früh genug).

2. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

10. Es gibt sieben Konstitutionsisomere mit der Summenformel $C_4H_{10}O$. Zeichnen Sie so viele wie möglich auf.
11. Wie viele Isomere existieren für folgende Formeln: a) Alkohole mit der Summenformel $C_4H_{10}O$ und b) Dibromalkane mit der Summenformel $C_4H_8Br_2$
12. Bezeichnen Sie die Kohlenstoffatome in den folgenden Verbindungen als prim., sek., tert., quart.:



13. Bezeichnen Sie die Wasserstoffatome in Aufgabe 12. als primär, sekundär oder tertiär.
14. Geben Sie für folgende Verbindungen die IUPAC-Namen an:



15. Zeichnen Sie Newman-Projektionen aller stabilen Konformationen von Propan auf. Zeichnen Sie dann die Übergangszustände zwischen diesen stabilen Konformationen auf. Berechnen Sie die Wechselwirkungsenergien und zeichnen Sie abschließend ein Potentialenergiendiagramm.
16. Geben Sie kurze Erklärungen folgender Begriffe (Zeichnungen, wenn möglich):
- Torsionsspannung,
 - sterische Spannung,
 - Winkel(Baeyer)spannung,
 - ekliptische Konformation,
 - gestaffelte Konformation,
 - gauche-Konformation,
 - syn-periplanare-Konformation,
 - anti-periplanare Konformation.
17. Ist die Spannungsenergie eines Moleküls meßbar ? Wenn ja, wie ? Wenn nein, was kann dann gemessen werden? Zeigen Sie dies anhand des Cyclopropan.
18. Welcher Teil der Spannungsenergie von Cyclopropan (27.6 kcal/Mol) kann auf Torsionsspannung zurückgeführt werden? Welcher Teil auf sterische Spannung, bedingt durch gauche-Wechselwirkungen ? Was bleibt dann für die Winkelspannung übrig?
19. Beschreiben Sie den Unterschied zwischen Konstitutions-, Konfigurations-, und Konformationsisomerie an einem selbst gewählten Beispiel.
20. Zeichnen Sie Cyclohexan in der Sesselkonformation, spezifizieren Sie equatoriale Gruppen und axiale Gruppen und leiten Sie daraus Merkgelungen für 1,n-Konfigurationsisomere ab.

3. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

21. Zeichnen Sie die möglichen Sesselkonformere folgender Cyclohexanderivate auf und erklären Sie (falls nötig), welches Isomere am stabilsten ist:

- | | |
|---|---|
| a. trans-1,2-Dimethylcyclohexan | b. cis-1,2-Dimethylcyclohexan |
| c. cis-1-tert.-Butyl-4-methylcyclohexan | d. trans-1-tert.-Butyl-4-methylcyclohexan |
| e. cis,cis-1,2,3-Trimethylcyclohexan | f. cis,trans-1,2,3-Trimethylcyclohexan |

22. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante (und rechnen Sie diese in % Hauptisomer um) für das Konformerengleichgewicht folgender Verbindungen:

- | | |
|---|--|
| a. Methylcyclohexan bei 20°C | b. Fluorcyclohexan bei -120°C |
| d. Cyclohexancarbonsäure bei 0°C | d. Cyclohexanol (in Aceton als Lösungsmittel bei 20°C) |
| e. Cyclohexanol (in Methanol als Lösungsmittel) | f. trans-1-tert.-Butyl-4-methylcyclohexan bei 30°C |

Verwenden Sie folgende Werte für die sterische Spannung von Substituenten:

F: 0.5 kJ/Mol; CH₃: 3.8 kJ/Mol; Cl: 1.0 kJ/Mol; COOH: 2.9 kJ/Mol; C(CH₃)₃: 11.4 kJ/Mol;

OH (in Aceton): 2.0 kJ/Mol; OH (in Methanol): 3.5 kJ/Mol; R = 1.987 cal / K Mol

23. Der Energiewert für die 1,3-diaxiale Spannung der Hydroxygruppe ist lösungsmittelabhängig (s.o.).

Könnten Sie sich einen Grund denken? Wenn ja, dann versuchen Sie, diesen zu formulieren.

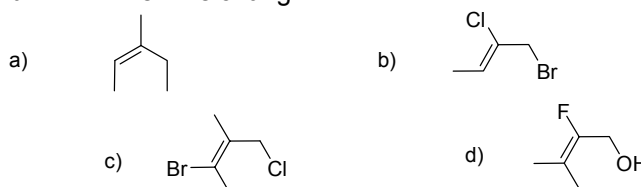
Welche anderen Substituenten werden dann wohl auch sensitiv auf das Medium reagieren?

Warum zeigt ein Cyanosubstituent einen so kleinen (0.4 kJ/Mol) Wert für die sterische Spannung?

24. Die "twist-Boot" und die Bootkonformation existiert so ohne weiteres nicht als die stabilste Konformation. Beim trans-1,3-Di-tert.-butylcyclohexan ist allerdings wirklich diese Konformation die stabilste. Warum? Durch welchen Substituententrick könnte man die Bootkonformation zum stabilsten Isomeren machen?

25. Suchen Sie sich zwei natürlich vorkommende nicht-aromatische Steroide aus Ihrem Lieblingslehrbuch und versuchen Sie, diese Verbindungen in ihrer stabilsten Konformation aufzuzeichnen. Ob Sie auch eine Newman-Projektion davon hinbekommen?

26. Benennen Sie folgende Alkene nach dem IUPAC-Regeln. Achten Sie dabei auf die korrekte Verwendung der **cis/trans** bzw. **E/Z**-Kennzeichnung.



27. Berechnen Sie den Doppelbindungsanteil (oder DoU) bei folgenden Stöchiometrien. Geben Sie jeweils eine mögliche Struktur an: a. C₈H₁₄; b. C₉H₁₆O; c. C₅H₉NO; d. C₇H₆O; e. C₅H₄.

28. "Cyclopropan ist gespannt" und "Benzol ist aromatisch". Welche physikalischen Eigenschaften der beiden Verbindungen stützen diese Aussagen? Und was ist eigentlich damit gemeint?

29. Wer hat 1994 den Nobelpreis für Chemie erhalten? Warum kommt diese Frage an dieser Stelle?

4. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

30. Beschreiben Sie die Hybridisierung eines Kohlenstoffatoms in einem Alken. Welche Geometrie resultiert aus dieser Art der Hybridorbitalbildung? Wie ist die Situation bei C-C-Dreifachbindungen?

31. Welche Carbeniumionen können bei der Reaktion von HCl mit 2-Methylpropen entstehen? Wie unterscheiden sie sich hinsichtlich ihrer Stabilität?

32. Ordnen Sie folgende Verbindungen nach zunehmender Stabilität: trans-2-Penten, 1-Penten, cis-2-Penten, 2,3-Dimethyl-2-penten und 2-Methyl-2-penten. Begründen Sie Ihre Reihung. Welche Effekte beeinflussen die Stabilität von substituierten Alkenen?

33. Berechnen Sie die Zahl der Doppelbindungen und/oder Ringe (DoU) in folgenden Verbindungen:

a) Lindan $C_6H_6Cl_6$

b) Galactose $C_6H_{12}O_6$

c) Isochinolin C_9H_7N

d) Myrcen $C_{10}H_{16}$

34. Zeichnen Sie möglichst viele Strukturformeln, die den gegebenen Summenformeln entsprechen:

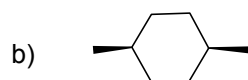
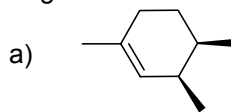
a) $C_{10}H_{16}O_2$

b) $C_7H_{10}Cl_2$

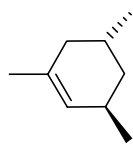
c) $C_8H_{10}ClNO$

d) $C_5H_9NO_2$

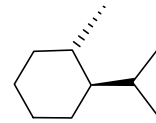
35. Benennen Sie folgende Verbindungen nach der IUPAC-Nomenklatur:



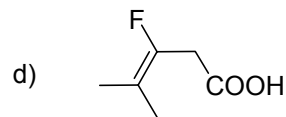
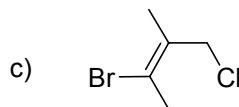
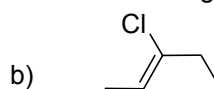
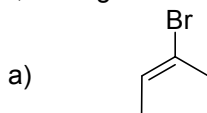
c)



d)



36. Bestimmen Sie, ob folgende Alkene cis oder trans bzw. E oder Z-konfiguriert sind:



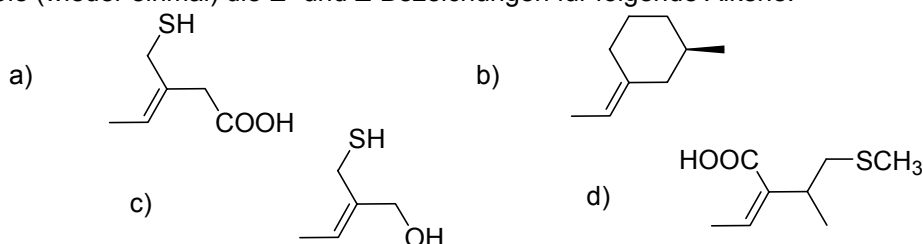
37. Eine Verbindung hat die Summenformel $C_{10}H_{14}$. Wie kann man (experimentell!) zusätzliche (genaue!) Informationen erhalten, wie viele Doppelbindungen und Ringe der DoU entsprechen?

38. Welche Produkte erwarten Sie bei der Umsetzung von HCl mit 3-Methyl-1-buten? Welche mechanistischen Hinweise können aus der Konstitution der Produkte abgeleitet werden?

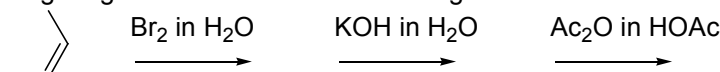
39. Wie viele Isomere des Trichlorbenzol sind nach der Kekulé-Theorie möglich? Wie viele gibt es davon wirklich?

5. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

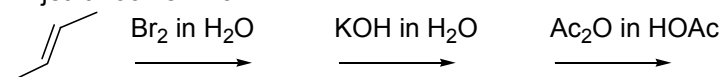
40. Welche Hybridisierung der drei Kohlenstoffatome liegt im Allen ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) vor? Welche Besonderheit resultiert aus dieser Hybridisierung für die Geometrie der Verbindung?
41. Wieviele Konfigurationsisomere (Stereoisomere) des 1,2-Dichlorethens und des 1,3-Dichlorallens gibt es? Welcher Art sind diese?
42. Welches Hauptprodukt(e) entsteht (entstehen) bei folgenden Reaktionen:
- a) 1-Propylcyclopenten und HBr; b) 2,2,4-Trimethyl-3-hexen und HI
- c) 1,6-Heptadien und 2 HCl; d) 3-Methylcyclohexen und HBr
43. Ermitteln Sie (wieder einmal) die E- und Z-Bezeichnungen für folgende Alkene:



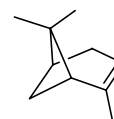
44. Entwickeln Sie einen Mechanismus für folgende Reaktion. Zeichnen Sie alle relevanten Zwischenstufen und verwenden Sie gebogene Pfeile zur Verdeutlichung des Reaktionsverlaufs.



45. Das Gleiche wie in 44. jetzt noch einmal:

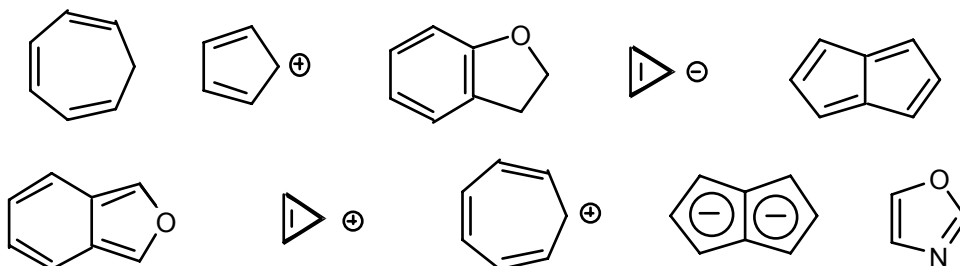


46. Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung von Cyclopenten mit Brom? Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung von 1-Methylcyclohexen mit Brom? Wie erklärt sich die Konfiguration der jeweiligen Additionsprodukte über den Mechanismus dieser Reaktion.
47. Welche(s) Produkt(e) entstehen (entsteht) bei der Addition von HBr an 1,2-Dimethylcyclohexen bzw. von Brom an 1,2-Dimethylcyclohexen? Was macht den Unterschied?
48. Auf welche Weisen kann man formal Wasser an Alkene addieren? Zeigen dies anhand der Umsetzung von 1-Methylcyclopenten zum 1-Methylcyclopentanol bzw. zum 2-Methylcyclopentanol.
49. α -Pinen ist ein natürlich vorkommender Riechstoff, ein Terpen. Diese Verbindung eignet sich für uns ganz ausgezeichnet, um die Begriffe der Regio- und Stereoselektivität zu vermitteln. Zeigen Sie den Ablauf und die gebildeten Hauptprodukte von folgenden Reaktionen mit α -Pinen:
- a) katalytische Hydrierung b) Hg-katalysierte Hydratisierung
- c) Bromierung d) Hydroborierung
- e) Ozonolyse f) cis-Hydroxylierung
- g) Addition von HBr: VORSICHT, hier etwas mehr als sonst nachdenken!



6. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

50. Ordnen Sie folgende Verbindungen ein als: aromatisch (**A**), antiaromatisch (**AA**) und nicht-aromatisch (**NA**).



51. Welches Produkt ergibt die Hydroborierung von 1-Ethylcyclopenten? Wie verläuft diese Reaktion, welche Primärprodukte entstehen und wie werden diese dann in das Produkt umgewandelt?

52. Welches Hauptprodukt(e) entsteht (entstehen) bei folgenden Reaktionen:

- a) 2-Methyl-2-hexen mit O_3 , dann Zn/HCl b) 3-tert.-Butylcyclohexen mit $KMnO_4$ / pH = 10.
 c) 1-Methylcyclobuten mit $HBr / (CH_3COO)_2 / h\nu$ d) 1-Methylcyclopenten mit $Hg(OAc)_2, NaBH_4$

53. Welche Produkte entstehen bei Umsetzung von trans-Stilben (trans-1,2-Diphenylethen) mit

- a) Br_2 in CCl_4 und b) Br_2 in H_2O

Entwickeln Sie diese Reaktion unter Verwendung von **Sägebock**-, **Newman**- und **Fischer**-Projektionen der Produkte.

54. Führen Sie diese Reaktionen (auf dem Papier) ebenfalls für cis-Stilben (cis-1,2-Diphenylethen) durch. Welche Produkte entstehen dabei. Wie bezeichnet man die relative Konfiguration der beiden Brom-Additionsprodukte. Und was bedeutet eigentlich relative Konfiguration ?

55. Die Ozonolyse von 2,3-Dimethyl-2-buten führt zu Aceton. Wie langweilig! Wie können Sie durch

- a) intermolekulare und b) intramolekulare Abfangreaktionen nachweisen, dass sich dabei zwischenzeitlich das Carbonyloxid $(CH_3)_2COO$ bildet ?

56. Welche Produkte entstehen bei a) der Hydroborierung und b) der Oxymercurierung von 1-Pentin ? Wie stellt man sich den Mechanismus dieser Reaktion vor?

57. Zur Anti-Markovnikov-HBr-Addition an 1-Buten: a) wie läuft sie ab und b) warum?

Um den letzten Punkt zu beantworten, stellen Sie bitte eine detaillierte Energiebilanz auf.

58. Wie kann man selektiv 3-Hexin in cis-3-Hexen bzw. trans-3-Hexen umwandeln? Für die erste Reaktion langt die Angabe der Reaktionsbedingungen, für die zweite Reaktion hätten wir auch gerne einen Mechanismus.

59. Wie kann man (R)-2-Hydroxypentan in (S)-2-Hydroxypentan umwandeln?

Versuchen Sie anhand der relevanten Stufe dieser (offensichtlich mehrstufigen) Reaktion die Begriffe: a) bimolekular, b) zweite Reaktionsordnung, c) Nucleophilie, d) Abgangsgruppenqualität und e) Konfigurationsinversion zu erläutern und überlegen Sie sich, wie man all diese Begriffe auch mit experimentellen Befunden untermauern kann. Was bedeutet (R) und (S) ? (Sie erinnern sich an E und Z??).

7. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

60. Zeichnen Sie ein Energieprofil für eine typische S_N2 sowie für eine S_N1 -Reaktion auf.

Benennen Sie die Umkehrpunkte mit den Begriffen Substrat, Produkt, Übergangszustand, Zwischenstufe. Welche Geschwindigkeitsgleichung ist für die S_N2 , welche für die S_N1 -Reaktion typisch?

Was bedeuten die Begriffe "Molekularität" und "Reaktionsordnung"? Was ist der Unterschied zwischen diesen Eigenschaften einer Reaktion?

61. Ordnen Sie folgende Verbindungen nach steigender Reaktivität in einer typischen S_N2 -Reaktion:

CH_3Br $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ $\text{CH}_3\text{OCOCH}_3$ CH_3OH

62. Welche Produkte erwarten Sie von der Reaktion von 1-Brombutan mit folgenden Reagentien?

- a) NaSCN (Natriumrhodanid) b) NaCN (Natriumcyanid)
- c) KOtBu in tBuOH d) (R)-2-Hydroxybutan / Na

63. Nochmals zurück zu **62.d**: Würde man statt 1-Brombutan jetzt (R)-2-Brombutan einsetzen, entsteht dann ein chirales Produkt? Wenn ja, welches?

64. Entwickeln Sie eine sinnvolle Synthese von Cyclohexylmethylether. Lassen Sie sich dabei vom Herrn Williamson inspirieren. Gibt es noch eine zweite Möglichkeit? Und wenn ja, welche der beiden ist vorzuziehen?

65. Die Umsetzung von 1-Chlor-1,2-diphenylethan führt nicht zu einem Substitutionsprodukt, sondern zu einem Alken. Warum? Zu welchem Alken? In welcher bevorzugten Konfiguration? Zeigen Sie den Reaktionsablauf mit Hilfe einer aussagekräftigen Newman-Projektion.

66. Enantiomerenreines (R)-3-Methyl-3-hexanol wird mit HBr zum 3-Brom-3-methylhexan umgesetzt. Welche stereochemischen Eigenschaften hat das Produkt?

67. Ordnen Sie folgende Anionen nach steigender Abgangsgruppenqualität:

Iodid, Amid, Bromid, Fluorid, Tosylat, Hydroxid, Chlorid, Methanolat (Begründen Sie Ihre Wahl)

68. Wie überführt man einen chiralen Alkohol in das entsprechende Tosylat oder in das entsprechende Acetat? Wie kann man diese Reaktionen auffassen, wenn man sie stufenweise charakterisiert?

69. Beschreiben Sie die Synthese folgender Carbonsäurederivate aus Propionsäure:

- a) Propionsäuremethylester
- b) Propionsäure-N,N-dimethylamid
- c) Propionsäureanhydrid
- d) Propionsäurechlorid
- e) Propionsäureanilid

Überlegen Sie sich für jede Reaktion den Mechanismus, d.h. formulieren Sie jeden Reaktionsschritt und verwenden Sie Elektronenpfeile und bezeichnen Sie alle Teilchen als nucleophil/elektrophil.

8. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

70. Geben Sie sinnvolle Synthesevorschläge zu Darstellung folgender Ether:

a) Ethylisopropylether;

b) Benzylmethylether

71. Beschreiben Sie die Synthese von Nitrobenzol aus Benzol: geben Sie die Reagenzien an und formulieren Sie den Reaktionsverlauf. Zeichnen Sie zusätzlich ein Energieprofil dieser Reaktion.

72. Welche Produkte erwarten Sie bei der Umsetzung von Anisol (Methoxybenzol) mit Nitriersäure (HNO_3 / conc. H_2SO_4)?

73. Unter Bromierungsbedingungen wird Biphenyl überwiegend an den ortho- und para-Positionen substituiert. Warum sind diese vor den meta-Positionen bevorzugt?

74. Resonanzstabilisierung spielt eine entscheidende Rolle bei allen Reaktionen, die über intermediäre Carbeniumionen ablaufen. Zeigen Sie dies anhand der Zwischenstufen, die bei folgenden Reaktionen durchlaufen werden. Geben Sie möglichst viele Grenzstrukturen an und wichten Sie diese:

a) Addition von HBr an 1-Phenylpropen

b) Chlorierung (Cl_2 , FeCl_3) von Toluol.

75. Formulieren Sie die Acetylierung von Toluol mit Essigsäurechlorid und Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts. Zeichnen Sie zusätzlich ein Energieprofil für diese Umsetzung.

76. Wie gelingt die Synthese des für **75.** benötigten Essigsäurechlorids aus Essigsäure?

77. Beschreiben Sie die Darstellung von Propionsäure-N,N-dimethylamid aus Propionsäure. Tip: Hierbei sollte man einen Umweg machen.

78. Welche Produkte (über welche Zwischenstufen) werden gebildet bei der Umsetzung von Aceton mit:

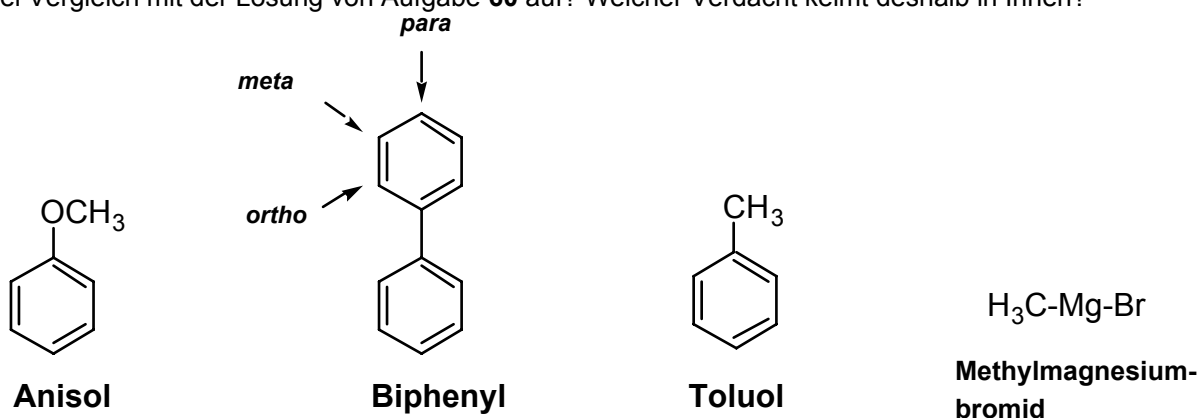
a) Methylmagnesiumbromid in Diethylether

b) n-Propylamin unter Säurekatalyse

c) Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran

d) Wasser ($\text{pH} = 7$)

79. Zeichnen Sie (analog Aufgabe **60**) jeweils ein Energieprofil für die E1 bzw. die E2-Reaktion auf. Was fällt bei Vergleich mit der Lösung von Aufgabe **60** auf? Welcher Verdacht keimt deshalb in Ihnen?



9. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

80. Beschreiben Sie die Synthese von Acetophenon (Methylphenylketon) aus Benzol unter Angabe aller Zwischenstufen und Reagentien. Wie verläuft diese Reaktion beim Einsatz von Toluol als Ausgangsverbindung ?

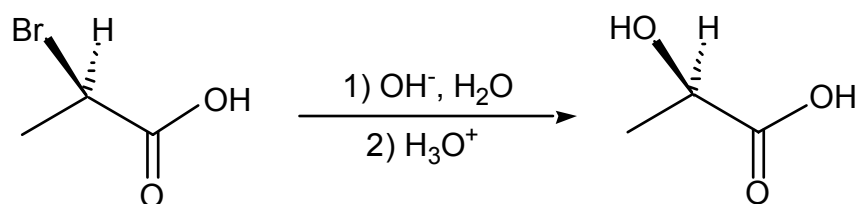
81. Essigsäure siedet bei 118°C, Essigsäureethylester bei 77°C. Welcher Grund könnte dieser beachtlichen Siedepunktsdifferenz zugrunde liegen ?

82. Welches Produkt erwarten Sie bei der Umsetzung von 4-Brom-1-butanol mit einer starken Base (z.B. NaOMe) ? Der erste Reaktionsschritt ist dabei eine Deprotonierung.

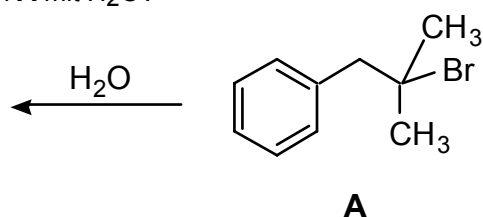
83. Welches Produkt erwarten Sie bei der Umsetzung von trans-1-Brom-2-methylcyclohexan mit KO^tBu (Kalium-tert.-butanolat) in Butanol ? Zeichnen Sie die relevante Sesselkonformation.

84. Welches stereoisomere Alken bildet sich bei der Eliminierungsreaktion des Tosylats von (2R, 3S)-3-Phenyl-2-butanol mit NaOEt ?

85. Die angegebene Reaktion ist ein Musterbeispiel einer Substitution unter perfekter Retention am stereogenen Kohlenstoffatom ! Seltsam, oder ? Wie könnte man dies erklären?



86. Welche Produkte erwarten Sie bei der Umsetzung von **A** mit H₂O?



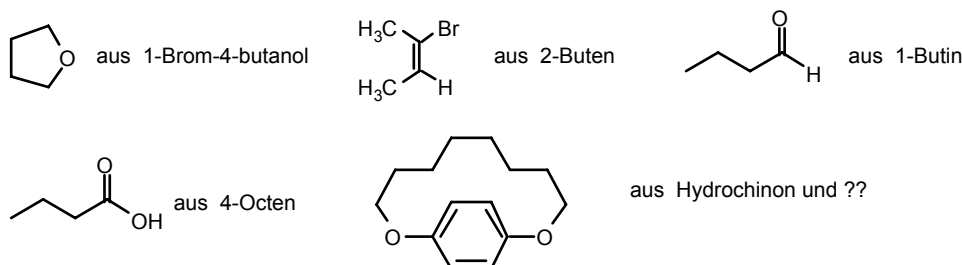
87. 1-Chlor-2-nitrobenzol reagiert schnell mit KOH, 1-Chlor-3-nitrobenzol nur sehr langsam. Geben Sie die Produkte und die Gründe für diese Effekte an.

88. Welche Faktoren begünstigen Substitutionsreaktionen vor Eliminierungsreaktionen bei der Umsetzung mit primären Alkylhalogeniden ?

89. Welches Produkt bildet sich bei der Umsetzung von Acetophenon (siehe oben) mit Ethylmagnesiumbromid (prinzipielle Struktur siehe 8. Übungen) ? Welche Stereoisomeren werden in welchen Verhältnissen gebildet?

10. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

90. Geben Sie sinnvolle Synthesevorschläge zu Darstellung folgender Verbindungen. Versuchen Sie dabei, alle gelernten Reaktionstypen und Substanzklassen zu berücksichtigen:



91. Geben Sie Strukturformeln für folgende α -Aminocarbonsäuren: Alanin, Valin, Phenylalanin, Cystein, Lysin, Asparaginsäure.

Was versteht man unter sauren und basischen Aminosäuren?

Was versteht man unter *Peptiden*, einer Peptidbindung und einem *Protein*?

92. Geben Sie Strukturformeln für die *Nucleinbasen* der *DNA*. Welche heterocyclischen Grundmuster treten dabei auf?

93. Welche chemische Gemeinsamkeit hat *Nylon* mit einem Protein und einer m-DNA?

94. Wie sind *Fette* aufgebaut? Gibt es (prinzipiell) chirale Fette, die sich aus achiralen Fettsäuren zusammensetzen?

95. Zeichnen Sie die Strukturformeln für *Morphin* aus Ihrem Lehrbuch ab. Versuchen Sie, das Spiegelbild dieses *Alkaloids* zu zeichnen. Wieviel stereogene Zentren hat Morphin? Welche einfachen Ringsysteme sind darin enthalten?

96. Zeichnen Sie folgende Kohlenhydrate acyclisch in der Fischer-Projektion: Threose, Glucose und Fructose. Zeichnen Sie Glucose auch in der Pyranoseform, d.h. in Form eines Cyclohexansessels.

97. Was versteht man unter dem genetischen Code? Informieren Sie sich über Methoden der DNA-Sequenzierung.

98. Was versteht man unter PCR? Dafür gab's vor einiger Zeit einen Nobelpreis. Und O. J. Simpson hätte deswegen fast verloren.

99. Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) ist (formal) der Monomerbaustein für viele Di-, Tri-, Tetra- und Polymere. Wie nennt man diese Verbindungen, insbesondere das natürliche Polymere? Geben Sie ein Beispiel für ein Dimeres (der Blick zurück in alte Übungen hilft!).

11. Übungen zur VORLESUNG ORGANISCHE CHEMIE I / Sommersemester 2007

(gleichzeitig Übungsklausur - 100 Minuten Zeit) zur VORLESUNG **gesamter Stoff der Vorlesung !**

100. Berechnen Sie die Zahl der Doppelbindungen und/oder Ringe (DoU) in folgenden Verbindungen.

Geben Sie zusätzlich jeweils einen sinnvollen Strukturvorschlag:

- | | |
|-----------------|-------------------|
| a) $C_6H_4Cl_6$ | b) $C_5H_{10}O_5$ |
| c) C_9H_9N | d) $C_{10}H_{14}$ |

101. Beschreiben Sie den Unterschied zwischen Konstitutions-, Konfigurations-, und Konformationsisomerie jeweils an einem selbst gewählten Beispiel.

102. Zeichnen Sie die möglichen Sesselkonformere folgender Cyclohexanderivate auf und erklären Sie (falls nötig), welches Isomere am stabilsten ist:

- | | |
|-------------------------------|---|
| a. cis-1,2-Dimethylcyclohexan | b. trans-1-Methyl-3-isopropylcyclohexan |
| c. cis-Dekalin | d. trans-1-Methyl-4-isopropylcyclohexan |

103. Beschreiben Sie die Synthese folgender Carbonsäuredervate aus Pentansäure:

a) Pentansäurepropylester, b) Pentansäureamid und c) das gemischte Anhydrid aus Pentansäure und Propionsäure.

104. Resonanzstabilisierung spielt eine entscheidende Rolle bei allen Reaktionen, die über intermediäre Carbeniumionen ablaufen. Zeigen Sie dies anhand der Zwischenstufen, die bei folgenden Reaktionen durchlaufen werden. Geben Sie möglichst viele Grenzstrukturen an und wichten Sie diese:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| a) Addition von HBr an 1-Phenylpropen | b) Chlorierung (Cl_2 , $FeCl_3$) von Toluol. |
|---------------------------------------|--|

105. Welches Produkt erwarten Sie bei der Umsetzung von cis-1-Brom-2-methylcyclohexan mit KOt^tBu (Kalium-tert.-butanolat) in Butanol? Zeichnen Sie die relevante Sesselkonformation.

106. Geben Sie Strukturformeln für folgende α -Aminocarbonsäuren: Alanin, Valin, Phenylalanin, Cystein, Asparaginsäure. Was versteht man unter sauren und basischen Aminosäuren?

Was versteht man unter *Peptiden*, einer Peptidbindung und einem *Protein*?

107. Welche Produkte entstehen bei Umsetzung von cis-Buten mit Br_2 in H_2O ? Entwickeln Sie diese Reaktion unter Verwendung von **Sägebock**-, **Newman**- und **Fischer**-Projektionen der Produkte.

108. Zeichnen Sie Newman-Projektionen aller stabilen Konformationen von 2-Methylbutan auf. Zeichnen Sie dann die Übergangszustände zwischen diesen stabilen Konformationen auf. Berechnen Sie die Wechselwirkungsenergien und zeichnen Sie abschließend ein Potentialenergiediagramm.

109. Auf welche Weisen kann man formal Wasser an Alkene nach anti-Markovnikov-Selektivität addieren? Zeigen dies anhand der Umsetzung von 1-Methylcyclohexen.