

che
chemie



Paula Bruice

Organische Chemie

Prüfungstraining

Prentice Hall

PEARSON
Studium

Organische Chemie

Prüfungstraining

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Die Informationen in diesem Buch werden ohne Rücksicht auf einen eventuellen Patentschutz veröffentlicht.

Warennamen werden ohne Gewährleistung der freien Verwendbarkeit benutzt.

Bei der Zusammenstellung von Texten und Abbildungen wurde mit größter Sorgfalt vorgegangen.

Trotzdem können Fehler nicht ausgeschlossen werden.

Verlag, Herausgeber und Autoren können für fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung
noch irgendeine Haftung übernehmen.

Für Verbesserungsvorschläge und Hinweise auf Fehler sind Verlag und Autoren dankbar.

Alle Rechte vorbehalten, auch die der fotomechanischen Wiedergabe und der Speicherung in elektronischen Medien.

Die gewerbliche Nutzung der in diesem Produkt gezeigten Modelle und Arbeiten ist nicht zulässig.

Fast alle Produktbezeichnungen und weitere Stichworte und sonstige Angaben, die in diesem Buch verwendet werden,
sind als eingetragene Marken geschützt. Da es nicht möglich ist, in allen Fällen zeitnah zu ermitteln, ob ein Markenschutz besteht,
wird das ®-Symbol in diesem Buch nicht verwendet.

Authorized translation from the English language edition, entitled STUDY GUIDE AND SOLUTIONS MANUAL – ORGANIC
CHEMISTRY, 7th Edition by BRUCE, PAULA YURKANIS, published by Pearson Education, Inc., publishing as Prentice Hall,
Copyright © 2007 by Pearson Education, Inc.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means,
electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system,
without permission from Pearson Education, Inc.

GERMAN language edition published by PEARSON EDUCATION DEUTSCHLAND GMBH, Copyright © 2011.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

13 12 11

ISBN 978-3-86894-071-8

© 2011 Pearson Studium

ein Imprint der Pearson Education Deutschland GmbH

Martin-Kollar-Straße 10 – 12, D-81829 München / Germany

Alle Rechte vorbehalten

www.pearson-studium.de

Übersetzung: Dr. Thomas Lazar, Paderborn; Dr. Peter Kreitmeier, Regensburg

Lektorat: Andra Riemhofer, ariemhofer@pearson.de; Alice Kachnij, akachnij@pearson.de

Fachlektorat: Dr. Peter Kreitmeier, Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Herstellung: Martha Kürzl-Harrison, mkuerzl@pearson.de

Satz: PTP-Berlin Protago-TeX-Production GmbH, Germany (www.ptp-berlin.eu)

Einbandgestaltung: Thomas Arlt, tarlt@adesso21.net

Titelfoto: © Zbynek Burival, Shutterstock, New York

Druck und Verarbeitung: Kösel, Krugzell (www.KoeselBuch.de)

Printed in Germany

Paula Y. Bruice

Organische Chemie

Prüfungstraining



Inhaltsverzeichnis

Vorwort	vii
TEIL I Übungsaufgaben	1
Kapitel 1 Elektronenstruktur und Bindung • Säuren und Basen	3
Kapitel 2 Organische Verbindungen: Nomenklatur, physikalische Eigenschaften und die Darstellung von Strukturen	7
Kapitel 3 Alkene – Struktur, Nomenklatur, Reaktivität • Thermodynamik und Kinetik	11
Kapitel 4 Die Reaktionen der Alkene	15
Kapitel 5 Stereochemie – Anordnung von Atomen im Raum und die Stereochemie von Additionsreaktionen	19
Kapitel 6 Reaktionen der Alkine • Einführung in die Mehrstufensynthese	25
Kapitel 7 Delokalisierte Elektronen und ihre Effekte auf Stabilität, Reaktivität und pK_S -Wert • Mehr zur Molekülorbitaltheorie	29
Kapitel 8 Substitutionsreaktionen der Halogenalkane	35
Kapitel 9 Eliminierungsreaktionen von Halogenalkanen • Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung	39
Kapitel 10 Reaktionen der Alkohole, Amine, Ether, Epoxide und schwefelhaltigen Verbindungen • Organometallverbindungen	43
Kapitel 11 Radikale • Reaktionen der Alkane	49
Kapitel 12 Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie und Ultraviolett-visuelle Spektroskopie	53
Kapitel 13 NMR-Spektroskopie	63
Kapitel 14 Aromatizität • Reaktionen des Benzols	81
Kapitel 15 Reaktionen substituierter Benzole	85
Kapitel 16 Carbonylverbindungen I – Die nucleophile Acylsubstitution	93
Kapitel 17 Carbonylverbindungen II – Reaktionen der Aldehyde, Ketone, Carbonsäurederivate und α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen	103
Kapitel 18 Carbonylverbindungen III – Reaktionen am α -Kohlenstoffatom	113
Kapitel 19 Weiteres zu Redoxreaktionen	121
Kapitel 20 Weiteres zu den Aminen • Heterozyklische Verbindungen	129
Kapitel 21 Kohlenhydrate	133
Kapitel 22 Aminosäuren, Peptide und Proteine	137
Kapitel 23 Katalyse	141
Kapitel 24 Reaktionsmechanismen der Coenzyme	145
Kapitel 25 Stoffwechselchemie	147
Kapitel 26 Lipide	149
Kapitel 27 Nucleoside, Nucleotide und Nucleinsäuren	153

TEIL II Lösungen

Kapitel 1	... 157
Kapitel 2	... 169
Kapitel 3	... 179
Kapitel 4	... 185
Kapitel 5	... 193
Kapitel 6	... 209
Kapitel 7	... 219
Kapitel 8	... 237
Kapitel 9	... 249
Kapitel 10	... 265
Kapitel 11	... 281
Kapitel 12	... 291
Kapitel 13	... 303
Kapitel 14	... 315
Kapitel 15	... 323
Kapitel 16	... 341
Kapitel 17	... 361
Kapitel 18	... 381
Kapitel 19	... 405
Kapitel 20	... 419
Kapitel 21	... 433
Kapitel 22	... 443
Kapitel 23	... 455
Kapitel 24	... 465
Kapitel 25	... 473
Kapitel 26	... 479
Kapitel 27	... 489

Vorwort zur deutschen Ausgabe

Warum benötige ich noch ein Arbeitsbuch zur Organischen Chemie? Der Stoff ist ohnehin umfangreich genug! Diese Frage stellen sich viele Studierende der Chemie und der verwandten Fächer wie Pharmazie und Biologie. Die Antwort darauf ist recht einfach: Organische Chemie lässt sich nicht auswendig lernen, sie muss auch verstanden werden. Mehr als 700 Übungen in diesem Arbeitsbuch helfen dabei, die vielfältigen Querbeziehungen in der Organischen Chemie zu erkennen und nicht zuletzt sind sie auch eine ideale Vorbereitung für Prüfungen

Das Lehrbuch *Organische Chemie* von Paula Bruice erklärt die grundlegenden Konzepte und Mechanismen sehr anschaulich anhand exemplarischer Reaktionen. In den Übungen wird der gelernte Stoff vertieft und auf neue Problemstellungen angewandt. Das Spektrum der Aufgaben reicht dabei von Fragen zur Nomenklatur über einfache Synthesaufgaben bis hin zu Fragestellungen, die im Lehrbuch nicht behandelt werden, jedoch mit dem erworbenen Wissen gleichwohl beantwortet werden können. Bei vielen Fragen müssen dabei verschiedene Aspekte berücksichtigt werden: Identifizierung von Reaktionsprodukten durch spektroskopische Daten zusammen mit Informationen zu ihrem Syntheseweg oder die Planung von Experimenten, die Aufschluss über den tatsächlichen Reaktionsmechanismus geben könnten. In Synthesaufgaben müssen geeignete Reaktionen für die gewünschte Umwandlung gefunden werden, ohne mögliche Nebenreaktionen oder Komplikationen aus den Augen zu verlieren. Alle diese Aufgabenstellungen begegnen einem Organischen Chemiker auch in der Forschung täglich und stellen immer wieder eine große Herausforderung dar.

Wie kann Ihnen dieses Arbeitsbuch helfen? Versuchen Sie, die Übungen zu beantworten! Zeichnen Sie Strukturformeln immer sauber und deutlich, vor allem wenn es sich um Stereoformeln handelt. Manchmal hilft auch ein Molekül-

modell weiter. Wenn Sie die Antwort nicht sofort wissen: Nur nicht aufgeben! Lesen Sie die Aufgabe nochmal in Ruhe durch und analysieren Sie die Fragestellung: Was wird verlangt, wie ist der Zusammenhang? Welche funktionellen Gruppen sind betroffen? Welche Bindungen müssen neu geknüpft oder gelöst werden? Schlagen Sie ruhig nochmal in der Zusammenfassung des Kapitels im Lehrbuch nach. Wenn Sie dann immer noch keine Idee haben: Werfen Sie einen Blick auf die Lösung und versuchen Sie es dann Schritt für Schritt nochmals selbst. Wenn Ihnen ein Schritt nicht ganz klar ist: Lesen Sie den entsprechenden Abschnitt im Lehrbuch nach. Die Nummerierung der Übungen im vorliegenden Prüfungstrainer beginnt übrigens dort, wo die Aufgaben im Lehrbuch aufhören – somit ist der Prüfungstrainer auch gut in Verbindung mit älteren Ausgaben des Lehrbuchs aus Ihrer Bibliothek nutzbar.

Sie haben eine Lösung, jedoch nicht die aus dem Arbeitsbuch? Dann haben Sie entweder einen alternativen Lösungsweg gefunden (schließlich führen viele Wege nach Rom) oder Ihr Vorschlag ist nicht ganz ideal. Gehen Sie Ihren Lösungsvorschlag nochmals durch und vergleichen Sie ihn mit der Lösung aus dem Arbeitsbuch: Welcher Weg ist plausibler und warum? Sind Ihre Reaktionsbedingungen und Reagenzien kompatibel? Haben Sie mögliche Konkurrenz- oder Nebenreaktionen übersehen?

Auch wenn Sie keine Zeit finden, alle Übungsaufgaben durchzuarbeiten, versuchen Sie möglichst viele zu bearbeiten, am besten begleitend zu Ihrer Vorlesung in Organischer Chemie. Sie werden feststellen, dass Sie mit der Zeit Ihren ganz persönlichen „roten Faden“ durch das weite Gebiet der Organischen Chemie finden werden.

Peter Kreitmeier
Universität Regensburg

Kapitel 1

Elektronenstruktur und Bindung • Säuren und Basen

67 Zeichnen Sie die Lewis-Formeln der folgenden chemischen Verbindungen:

- (a) H_2CO_3 (b) CO_3^{2-} (c) H_2CO (d) N_2H_4
(e) CH_3NH_2 (f) CH_3N_2^+ (g) CO_2 (h) H_2NO^-

68 Geben Sie den Hybridisierungszustand des Zentralatoms der folgenden Moleküle und Molekülionen; geben Sie weiterhin an, ob die geometrische Anordnung der Bindungen linear, trigonal planar oder tetraedisch ist.

- (a) NH_3 (b) BH_3 (c) CH_3^-
(d) CH_3^+ (e) NH_4^+ (f) CH_3^+
(g) HCN (h) $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ (i) H_3O^+

69 Zeichnen Sie die kondensierten Strukturen einer Verbindung, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, und die

- (a) drei sp^3 -hybridisierte C-Atome besitzt;
(b) ein sp^3 -hybridisiertes und zwei sp^2 -hybridisierte C-Atome besitzt;
(c) zwei sp^3 -hybridisierte und zwei sp^2 -hybridisierte C-Atome besitzt.

70 Sagen Sie die Bindungswinkel zwischen den bezeichneten Atomen voraus:

- (a) den C—N—H-Winkel in $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
(b) den C—N—C-Winkel in $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
(c) den C—N—C-Winkel in $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$
(d) den C—O—C-Winkel in CH_3OCH_3
(e) den C—O—H-Winkel in CH_3OH
(f) den H—C—H-Winkel in $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$
(g) den F—B—F-Winkel in BF_4^-
(h) den C—C—N-Winkel in $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$
(i) den C—C—N-Winkel in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

71 Schreiben Sie die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes der folgenden Atome und Ionen nieder:

- (a) Ca (b) Ca^{2+}
(c) Ar (d) Mg^{2+}

72 Ordnen Sie die Bindungen jeweils nach absteigender Polarität (d. h. die polarste Bindung zuerst):

- (a) C—O, C—F, C—N

- (b) C—Cl, C—I, C—Br
(c) H—O, H—N, H—C
(d) C—H, C—C, C—N

73 Welches ist jeweils die stärkere Base?

- (a) HS^- oder OH^-
(b) CH_3O^- oder CH_3NH^-
(c) CH_3OH oder CH_3O^-
(d) Cl^- oder Br^-

74 Schreiben Sie die Kekulé-Strukturen der folgenden Verbindungen:

- (a) CH_3CHO (d) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
(b) CH_3OCH_3 (e) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}$
(c) CH_3COOH (f) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

75 Zeichnen Sie die Richtung des Dipolmomentes für die bezeichneten Bindungen der folgenden Verbindungen (verwenden Sie, falls nötig, die Elektronegativitätswerte aus Tabelle 1.3):

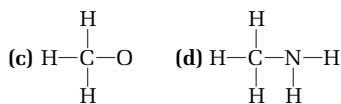
- (a) CH_3-Br (b) CH_3-Li
(c) $\text{HO}-\text{NH}_2$ (d) $\text{I}-\text{Br}$
(e) CH_3-OH (f) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{H}$

76 Wie ist der Hybridisierungszustand der bezeichneten Atome in den folgenden Molekülen?

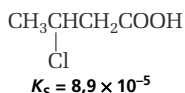
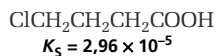
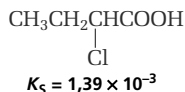
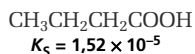
- (a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (b) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
(c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (d) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$
(e) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NCH}_3$ (f) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$

77 Zeichnen Sie die fehlenden einsamen Elektronenpaare und die fehlenden Formalladungen ein.

- (a) $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ (b) $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$
 | | |
 H H H



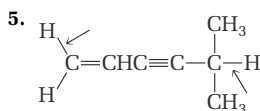
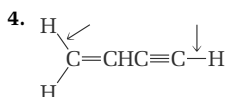
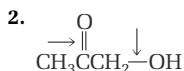
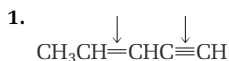
- 78** (a) Ordnen Sie die folgenden Verbindungen in der Reihenfolge abnehmender Säurestärke:



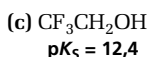
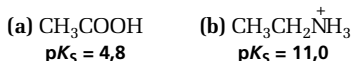
- (b) Wie beeinflusst die Anwesenheit des elektronegativen Substituenten Cl die Azidität einer Carbonsäure?
(c) Wie beeinflusst die Position des Substituenten im Molekül die Azidität einer Carbonsäure?

- 79** (a) Welche der bezeichneten Bindungen in den folgenden Molekülen ist kürzer?

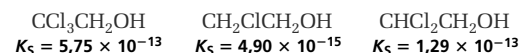
- (b) Nennen Sie die Hybridisierungszustände der C-, O- und N-Atome in jedem der Moleküle.



- 80** Zeichnen Sie für die folgenden Verbindungen diejenigen Formen, die bei pH = 3, pH = 6, pH = 10 und pH = 14 vorherrschend sind:

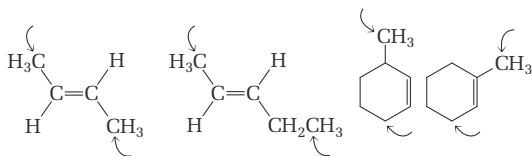


- 81** (a) Ordnen Sie die folgenden Alkohole nach absteigender Azidität:

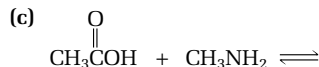
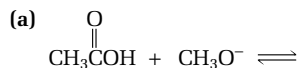


- (b) Erklären Sie die relativen Aziditäten.

- 82** Liegen die sp^2 -hybridisierten C-Atome und die durch Pfeile bezeichneten sp^3 -C-Atome in derselben Ebene?



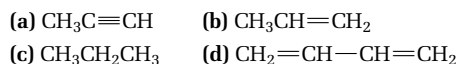
- 83** Geben Sie die Produkte der folgenden Säure-Base-Reaktionen an. Geben Sie weiter an, ob das Gleichgewicht der Reaktionen auf Seiten der Ausgangsstoffe oder der Produkte liegt. Verwenden Sie die $\text{p}K_S$ -Werte aus Abschnitt 1.18.



- 84** Welche der folgenden Moleküle enthalten Tetraederbindungswinkel? Welche Moleküle besitzen eine exakte, welche eine angenäherte Tetraederform?



- 85** Geben Sie für jedes der nachfolgenden Moleküle den Hybridisierungszustand für jedes Kohlenstoffatom an und schätzen Sie die Bindungswinkel ab:



- 86** (a) Schätzen Sie ohne Zuhilfenahme einer Rechenmaschine die $\text{p}K_S$ -Werte für die folgenden Säuren ab (z. B. 3 bis 4; 9 bis 10 usw.):

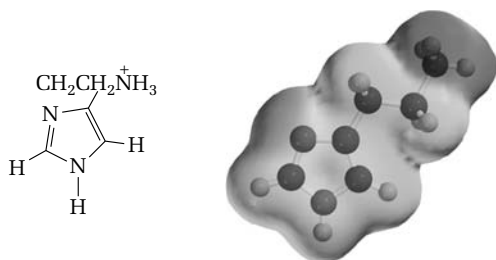
1. Salpetrige Säure (HNO_2), $K_S = 4,0 \times 10^{-4}$
2. Salpetersäure (HNO_3), $K_S = 22$
3. Hydrogencarbonat (HCO_3^-), $K_S = 6,3 \times 10^{-11}$
4. Blausäure (Cyanwasserstoff, HCN),
 $K_S = 7,9 \times 10^{-10}$
5. Ameisensäure (HCOOH), $K_S = 2,0 \times 10^{-4}$

- (b) Bestimmen Sie die $\text{p}K_S$ -Werte mit einem Taschenrechner.

- (c) Welche der Verbindungen 1.–5. ist die stärkste Säure?

- 87** (a) Finden Sie die drei Stickstoffatome in der elektrostatische Potenzialkarte von Histamin, einer Verbindung, die allergische und Erkältungssymptome

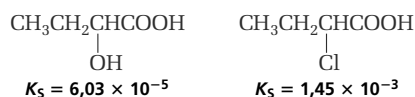
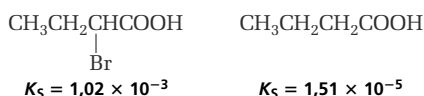
verursacht. Welches der beiden Stickstoffatome im Ring ist stärker basisch? Erklären Sie, warum.



Histamin

- (b) Wie können Sie das stärker basische Stickstoffatom ohne die Potenzialkarte bestimmen?

- 88 (a) Ordnen Sie die folgenden Carbonsäuren nach absteigender Azidität:

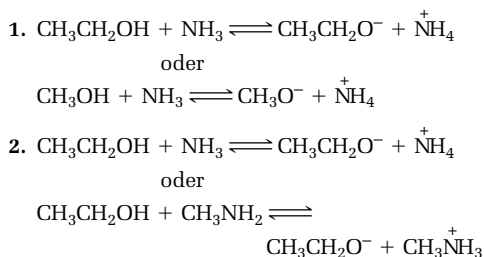


- (b) Welcher Substituent ist stärker elektronegativer, Cl oder OH?

- 89 Zeichnen Sie die Lewis-Formeln der folgenden chemischen Verbindungen:

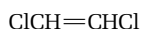
- (a) CH_3N_2^+ (b) CH_2N_2
(c) N_3^- (d) N_2O (= NNO)

- 90 (a) Geben Sie für jedes der nachfolgend aufgeführten Reaktionspaare an, welche Reaktion diejenige ist, deren Gleichgewicht mehr auf Seiten der Produkte liegt:



- (b) Welche der vier Reaktionen hat die beste Gleichgewichtskonstante?

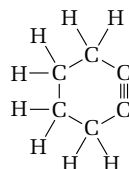
- 91 Die folgende Verbindung besitzt zwei isomere Formen:



Eines der Isomeren hat ein Dipolmoment von 0 D, das andere eines von 2,95 D. Schlagen Sie Strukturen für

die beiden Moleküle vor, die im Einklang mit diesem experimentellen Befund sind.

- 92 Erklären Sie, warum die folgende Verbindung nicht stabil ist:

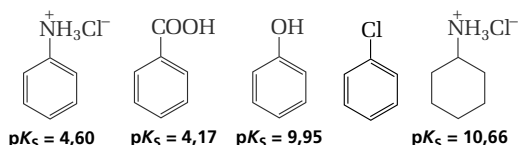


- 93 Zeigen Sie in Kenntnis der Tatsache, dass $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ gilt und die Konzentration reinen Wassers 55,5 M (55,5 mol/Liter) ist, dass der pK_S -Wert von Wasser 15,7 beträgt. Es gilt: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$.

- 94 Wasser und Diethylether sind nichtmischbare Flüssigkeiten. Geladene und ungeladene polare Verbindungen lösen sich in Wasser; unpolare ungeladene Verbindungen lösen sich in Ether. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$ besitzt einen pK_S -Wert von 4,8 und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3^+$ einen von 10,7.

- (a) Wie würden Sie den pH-Wert der wässrigen Phase einstellen, um beide Verbindungen darin aufzulösen?
(b) Wie würden Sie den pH-Wert der wässrigen Phase einstellen, damit sich die Säure in der wässrigen Phase, das Amin aber im Ether löst?
(c) Wie würden Sie den pH-Wert der wässrigen Phase einstellen, damit sich die Säure in der Etherphase und das Amin in der wässrigen Phase löst?

- 95 Wie ließe sich eine Mischung der folgenden Verbindungen trennen? Die Ihnen zur Verfügung stehenden Reagenzien sind Wasser, Ether, 1 M Salzsäure und 1 M Natrionlauge.



- 96 Erklären Sie mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie, warum die Bestrahlung von Br_2 mit Licht zur Spaltung des Moleküls in Bromatome führt, die Bestrahlung von H_2 mit Licht derselben Wellenlänge jedoch nicht den gleichen Effekt hat.

- 97 Zeigen Sie, dass folgende quantitative Beziehung gilt:

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_S \text{ Reaktantensäure}}{K_S \text{ Produktsäure}} = \frac{[\text{Produkte}]}{[\text{Reaktanten}]}$$

- 98 Kohlensäure (H_2CO_3) besitzt bei 37 °C (Körpertemperatur) einen pK_S -Wert von 6,1. Ist das Kohlensäure/Hydrogencarbonat-Puffersystem, dass den pH-Wert des

Blutes konstant bei 7,4 hält, wirkungsvoller bei der Neutralisierung einer Säure oder bei der Neutralisierung einer Base?

- 99** (a) Welcher Prozentsatz einer Säure mit einem pK_S -Wert von 5,3 liegt in einer wässrigen Lösung vom $pH = 5,7$ in der protonierten (sauren) Form vor?
- (b) Bei welchem pH-Wert liegen 80 % der Säuremoleküle protoniert vor?

100 Berechnen Sie den pH-Wert folgender Lösungen:

- (a) 1,0 M Essigsäure ($pK_S = 4,76$)
- (b) 0,1 M protoniertes Methylamin (Methylammoniumkation) ($pK_S = 10,7$)
- (c) Gemisch aus 0,3 M Ameisensäure ($HCOOH$) + 0,1 M Formiat ($HCOO^-$) ($pK_S HCOOH = 3,76$)

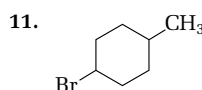
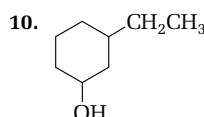
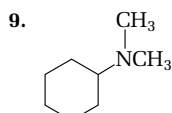
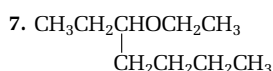
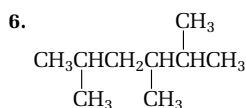
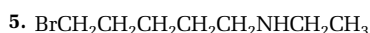
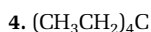
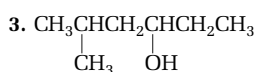
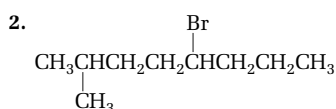
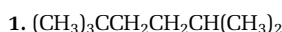
Kapitel 2

Organische Verbindungen: Nomenklatur, physikalische Eigenschaften und die Darstellung von Strukturen

45 Zeichnen Sie die Strukturformeln der folgenden Verbindungen:

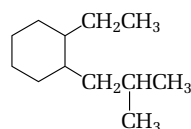
- sek-Butyl-tert-butylether
- Isoheptylalkohol
- sek-Butylamin
- Neopentylbromid
- 1,1-Dimethylcyclohexan
- 4,5-Diisopropylnonan
- Triethylamin
- Cyclopentylcyclohexan
- 4-tert-Butylheptan
- 5,5-Dibrom-2-methyloctan
- 1-Methylcyclopentanol
- 3-Ethoxy-2-methylhexan
- 5-(1,2-Dimethylpropyl)nonan
- 3,4-Dimethyloctan
- 4-(1-Methylethyl)nonan

46 (a) Geben Sie die systematischen Namen der folgenden Verbindungen an:



(b) Zeichnen Sie die Gerüstformeln dieser Verbindungen.

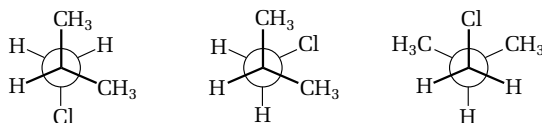
47 (a) Wie viele primäre Kohlenstoffatome enthält die folgende Molekülstruktur?



(b) Wie viele sekundäre Kohlenstoffatome enthält das Molekül?

(c) Wie viele tertiäre Kohlenstoffatome enthält es?

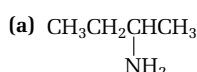
48 Welches der im folgenden gezeigten Konformere des Chlorisobutans ist das stabilste? Warum?

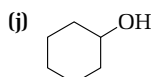
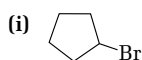
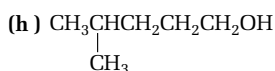
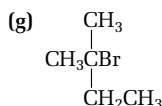
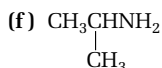
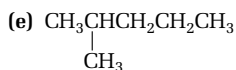
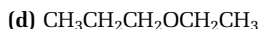
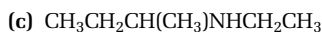
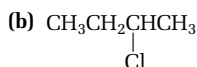


49 Zeichnen Sie die Strukturformel eines Alkans mit

- sechs Kohlenstoffatomen, die alle sekundärer Natur sind
- acht Kohlenstoffatomen und ausschließlich primären Wasserstoffatomen
- sieben Kohlenstoffatomen mit zwei Isopropylgruppen.

50 Geben Sie für jede der folgenden Verbindungen zwei Namen an:





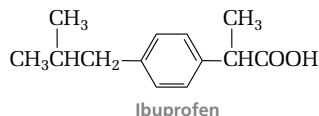
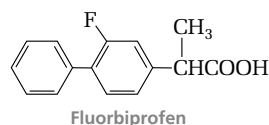
51 Welches der im Folgenden genannten Verbindungs-paare besitzt

- (a) den höheren Siedepunkt: 1-Brompentan oder 1-Bromhexan?
- (b) den höheren Siedepunkt: *n*-Chlorpentan oder Isochlorpentan?
- (c) die größere Löslichkeit in Wasser: 1-Butanol oder 1-Pentanol?
- (d) den höheren Siedepunkt: 1-Hexanol oder 1-Methoxypentan?
- (e) den höheren Schmelzpunkt: Hexan oder Isohexan?
- (f) den höheren Siedepunkt: 1-Chlorpentan oder 1-Pentanol?
- (g) den höheren Siedepunkt: 1-Brompentan oder 1-Chlorpentan?
- (h) den höheren Siedepunkt: Diethylether oder Butanol?
- (i) die größere Dichte: Heptan oder Octan?
- (j) den höheren Siedepunkt: Isopentylalkohol oder Isopentylamin?
- (k) den höheren Siedepunkt: Hexylamin oder Dipropylamin?

52 Zeichnen Sie die neun isomeren Heptane und geben Sie ihre Namen an.

53 2-(3-Fluor-4-phenyl-phenyl)propansäure (Fluorbipropfen) und 2-[4-(2-Methylpropyl)phenyl]propansäure (Ibuprofen) gehören zu einer Wirkstoffgruppe, die als

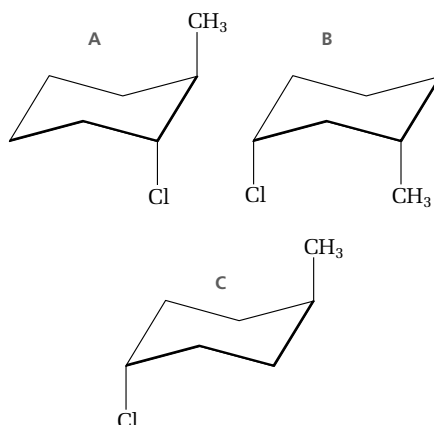
nichtsteroidale Entzündungshemmer bezeichnet werden. Beide sind nur wenig wasserlöslich – eine jedoch etwas mehr als die andere. Welche der Verbindungen besitzt Ihrer Meinung nach die bessere Wasserlöslichkeit?



54 Einer Studentengruppe wurden Strukturformeln zur korrekten Benennung nach der systematischen Nomenklatur gegeben. Wie viele wurden korrekt benannt? Korrigieren Sie die regelwidrig benannten:

- (a) 4-Brom-3-pentanol
- (b) 2,2-Dimethyl-4-ethylheptan
- (c) 5-Methylcyclohexanol
- (d) 1,1-Dimethyl-2-cyclohexanol
- (e) 5-(2,2-Dimethylethyl)nonan
- (f) Isopentylbromid
- (g) 3,3-Dichloroctan
- (h) 5-Ethyl-2-methylhexan
- (i) 1-Brom-4-pentanol
- (j) 3-Isopropyloctan
- (k) 2-Methyl-2-isopropylheptan
- (l) 2-Methyl-*N,N*-dimethyl-4-hexanamin

55 Welches der im folgenden dargestellten Konformere besitzt die höchste Energie?



56 Geben Sie die systematischen Namen aller Alkane mit der Summenformel C_7H_{16} , die keine sekundären Wasserstoffatome enthalten, an.

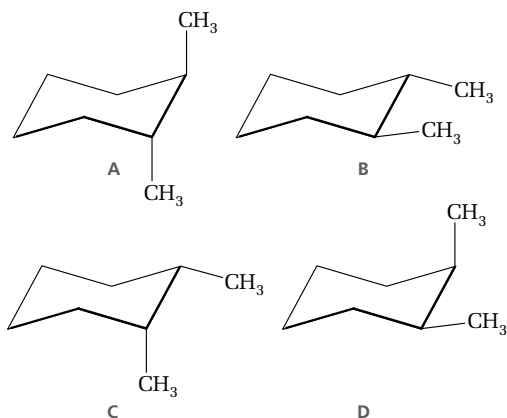
57 Zeichnen Sie die Gerüstformeln der folgenden Verbindungen:

- 5-Ethyl-2-methyloctan
- 1,3-Dimethylcyclohexan
- 2,3,3,4-Tetramethylheptan
- Propylcyclopentan
- 2-Methyl-4-(1-methylethyl)octan
- 2,6-Dimethyl-4-(2-methylpropyl)decan

58 Für die Rotation um die C-3—C-4-Bindungsachse des 2-Methylhexans,

- Zeichnen Sie die Newman-Projektion des stabilsten Konformers
- zeichnen Sie die Newman-Projektion des am wenigsten stabilen Konformers
- geben Sie an, um welche andere C—C-Bindung(en) Rotation erfolgen kann
- geben Sie an, wie viele der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Verbindung gestaffelte Konformere besitzen, die alle von gleicher Stabilität sind.

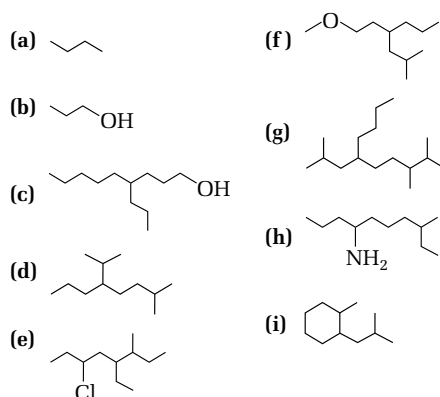
59 Welche der folgenden Strukturen stellt ein *cis*-Isomer dar?



60 Zeichnen Sie alle Isomere mit der Summenformel $C_5H_{11}Br$. Hinweis: Es gibt acht solcher Isomere.

- Geben Sie den systematischen Namen jedes der gefundenen Isomere an.
- Geben Sie für diejenigen Isomere, die Trivialnamen besitzen, diese an.
- Wie viele der gefundenen Isomere sind primäre Halogenalkane?
- Wie viele der gefundenen Isomere sind sekundäre Halogenalkane?
- Wie viele der gefundenen Isomere sind tertiäre Halogenalkane?

61 Geben Sie den systematischen Namen für jede der folgenden Verbindungen an:



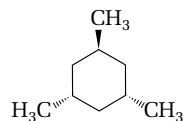
62 Zeichnen Sie die beiden Sesselkonformere der folgenden Verbindungen und geben Sie an, welches Konformer das stabilere ist:

- cis*-1-Ethyl-3-methylcyclohexan
- trans*-1-Ethyl-2-isopropylcyclohexan
- trans*-1-Ethyl-2-methylcyclohexan
- trans*-1-Ethyl-3-methylcyclohexan
- cis*-1-Ethyl-3-isopropylcyclohexan
- cis*-1-Ethyl-4-isopropylcyclohexan

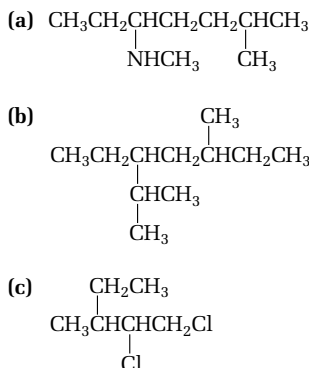
63 Warum sind Alkohole mit niedriger Molmasse in Wasser besser löslich als Alkohole mit hoher Molmasse?

64 Wie viele Ether haben die Summenformel $C_5H_{12}O$? Geben Sie den systematischen Namen und die Strukturformel für jeden gefundenen Ether der genannten Summenformel an. Wie lauten ihre Trivialnamen?

65 Zeichnen Sie das stabilste Konformer des folgenden Moleküls:



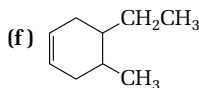
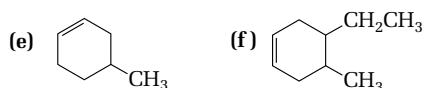
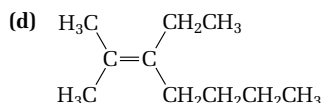
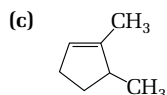
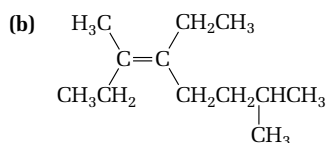
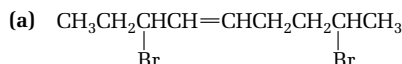
66 Geben Sie den systematischen Namen für jede der folgenden Verbindungen an:



Kapitel 3

Alkene – Struktur, Nomenklatur, Reaktivität • Thermodynamik und Kinetik

34 Geben Sie die systematischen Namen jeder der folgenden Verbindungen an:



35 Geben Sie die Struktur eines Kohlenwasserstoffs an, der 6 Kohlenstoffatome und

- drei vinyllische Wasserstoffatome und zwei allyllische Wasserstoffatome enthält;
- drei vinyllische Wasserstoffatome und ein allyllisches Wasserstoffatom enthält;
- drei vinyllische Wasserstoffatome und keine allyllischen Wasserstoffatome enthält.

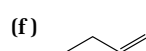
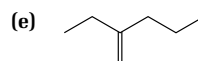
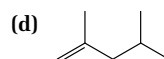
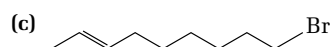
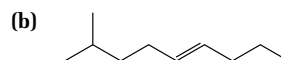
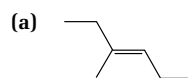
36 Zeichnen Sie die Strukturen der folgenden Verbindungen:

- (Z)-1,3,5-Tribrom-2-penten
- (Z)-3-Methyl-2-hepten
- (E)-1,2-Dibrom-3-isopropyl-2-hexen
- Vinylbromid
- 1,2-Dimethylcyclopenten
- Diallylamin

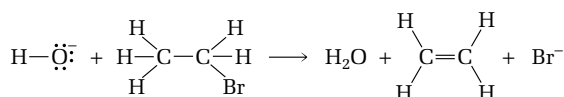
37 (a) Geben Sie die Strukturen und systematischen Namen für alle Alkene mit der Summenformel C_6H_{12} an. Ignorieren Sie dabei *cis/trans*-Isomere.
Hinweis: Es gibt 13.

(b) Welche der Verbindungen aus Übung (a) besitzen *E*- und *Z*-Isomere?

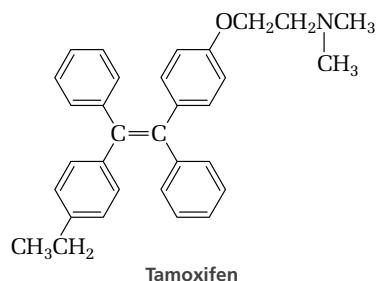
38 Benennen Sie die folgenden Verbindungen:



39 Zeichnen Sie gekrümmte Pfeile ein, um die Flussrichtung der Elektronen zu beschreiben, die für die im Folgenden dargestellte chemische Umwandlung verantwortlich sind:



40 Tamoxifen verlangsamt das Wachstum von Brustkrebs, indem es an Östrogen-Rezeptoren bindet. Handelt es sich um ein *E*- oder um ein *Z*-Isomer?

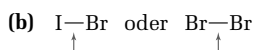
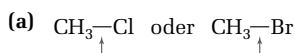


41 Wie sind bei einer Reaktion, bei der Stoff A bei 25 °C im Gleichgewicht mit Stoff B steht, die relativen Mengen von A und B im Gleichgewichtszustand, wenn ΔG° bei 25 °C (298 K)

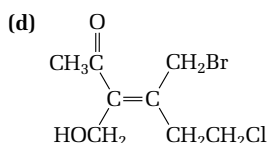
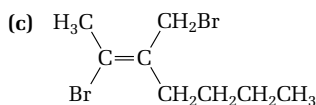
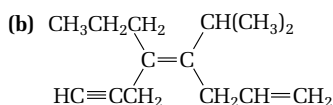
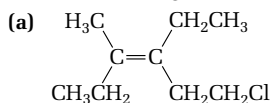
- (a) 11,4 kJ/mol
 (b) 2,73 kJ/mol
 (c) – 11,4 kJ/mol
 (d) – 2,73 kJ/mol beträgt?

42 Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass β -Carotin – eine Vorläufersubstanz des Vitamins A – eine vorbeugende Rolle gegen die Entstehung von Krebs spielen könnte. β -Carotin besitzt die Summenformel $C_{40}H_{56}$. Das Molekül enthält zwei Ringe und keine Dreifachbindungen. Wie viele Doppelbindungen enthält das β -Carotin?

43 Geben Sie für jedes Verbindungspaar an, welches stärker ist, und erklären Sie kurz, warum.



44 Geben Sie an, ob die folgenden Verbindungen die *E*- oder die *Z*-Konfiguration besitzen:



45 Squalen, ein Kohlenwasserstoff mit der Summenformel $C_{30}H_{50}$, wird aus Haifischleber gewonnen (Squalus, lat. „Hai“). Wie viele π -Bindungen besitzt das Squalen, falls es sich um eine azyklische Verbindung handelt?

46 Weisen Sie jedem der folgenden Sätze von Substituenten jeweils ihre relativen Prioritäten zu:

- (a) $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$
 (b) $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$
 (c) $-\text{COCH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$

47 Zeichnen Sie die Konfigurationsisomere für die folgenden Verbindungen und benennen Sie sie:

- (a) 3-Methyl-2,4-hexadien

- (b) 1,5-Heptadien
 (c) 1,4-Pentadien

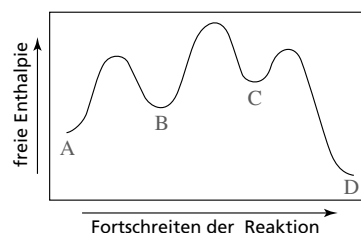
48 Molly Kühl war eine chemisch-technische Assistentin, die von ihrem Boss den Auftrag erhalten hatte, die Behälter einer Sammlung von Alkenen zu beschriften, auf deren Etiketten nur Strukturformeln abgebildet waren. Wie viele hatte Molly richtig beschriftet? Korrigieren Sie die falschen Bezeichnungen.

- (a) 3-Penten
 (b) 2-Octen
 (c) 2-Vinylpentan
 (d) 1-Ethyl-1-penten
 (e) 5-Ethylcyclohexen
 (f) 5-Chlor-3-hexen
 (g) 2-Ethyl-2-buten
 (h) (*E*)-2-Methyl-1-hexen
 (i) 2-Methylcyclopenten

49 Zeichnen Sie die Strukturen folgender Verbindungen:

- (a) (2*E*,4*E*)-1-Chlor-3-methyl-2,4-hexadien
 (b) (3*Z*,5*E*)-4-Methyl-3,5-nonadien
 (c) (3*Z*,5*Z*)-4,5-Dimethyl-3,5-nonadien
 (d) (3*E*,5*E*)-2,5-Dibrom-3,5-octadien

50 Gegeben Sie das folgende Reaktionskoordinatendiagramm für die Reaktion von A zu D.



Beantworten Sie hierzu folgende Fragen:

- (a) Wie viele Intermediate hat diese Reaktion?
 (b) Wie viele Übergangszustände hat sie?
 (c) Welches ist der schnellste Schritt der Reaktion?
 (d) Welche Verbindung ist stabiler, A oder D?
 (e) Welches ist die Ausgangsverbindung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes?
 (f) Ist der erste Teilschritt der Reaktion (A nach B) exergonisch oder endergonisch?
 (g) Ist die Gesamtreaktion exergonisch oder endergonisch?
 (h) Welches ist das stabilere Intermediat?

51 (a) Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion bei 25 °C (298 K), wenn ihr $\Delta H^\circ = 84 \text{ kJ/mol}$ und ihr $\Delta S^\circ = 105 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ betragen?

HINTERGRUND Die Berechnung kinetischer Parameter

Um die Werte von E_a , $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ einer chemischen Reaktion zu berechnen, müssen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden:

E_a kann aus der Arrhenius-Gleichung durch graphische Interpolation einer Auftragung von k gegen $1/T$ erhalten werden, da

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -E_a / R (1/T_2 - 1/T_1)$$

Bei einer gegebenen Temperatur kann $\Delta H^\ddagger$ aus E_a erhalten werden, weil gilt:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

Verwenden Sie diese Informationen, um die Übung 54 durchzuführen.

$\Delta G^\ddagger$ kann (in kJ/mol) mit Hilfe der folgenden Gleichung, die $\Delta G^\ddagger$ zur Geschwindigkeitskonstanten bei einer bestimmten Temperatur in Beziehung setzt, bestimmt werden:

$$-\Delta G^\ddagger = RT \ln (kh/Tk_B)$$

In dieser Gleichung ist h die Planck'sche Konstante $6,62608 \times 10^{-34}$ Js und k_B die Boltzmann-Konstante $1,38066 \times 10^{-23}$ J · K⁻¹.

Die Aktivierungsentropie kann aus den beiden anderen kinetischen Parametern über die Formel $\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger) / T$ bestimmt werden.

- (b) Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante derselben Reaktion bei einer Temperatur von 125 °C (398 K)?

- 52** (a) Um wie viel muss sich das ΔG° einer bei 25 °C durchgeführten Reaktion ändern, um die Gleichgewichtskonstante um einen Faktor 10 zu erhöhen?
 (b) Um wie viel muss sich ΔH° ändern, falls $\Delta S^\circ = 0$ J K⁻¹ mol⁻¹ beträgt?
 (c) Um wie viel muss sich ΔS° ändern, falls $\Delta H^\circ = 0$ J mol⁻¹ beträgt?

- 53** Die Twistboot-Konformation des Cyclohexans besitzt eine um 15,9 kJ/mol (3,8 kcal/mol) höhere freie Enthalpie als die Sesselkonformation. Berechnen Sie den prozentualen Anteil der Twistboot-Konformere in einer Cyclohexanprobe bei 25 °C. Stimmt der errechnete Wert mit dem in Abschnitt 2.12 angegebenen Zahlenwert für die relativen Molekülzahlen dieser beiden Konformationen überein?

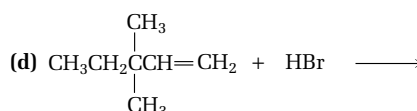
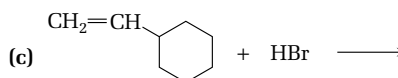
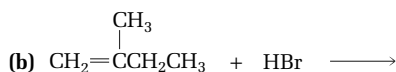
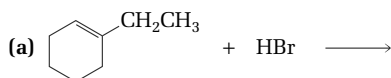
- 54** Die Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion wurden bei fünf unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Berechnen Sie anhand der nachfolgenden Daten die experimentelle Aktivierungsenergie und danach ΔS° , ΔH° und ΔG° für die Reaktion bei einer Temperatur von 30 °C.

Temperatur	Gemessene Geschwindigkeitskonstante (s ⁻¹)
31,0	$2,11 \times 10^{-5}$
40,0	$4,44 \times 10^{-5}$
51,5	$1,16 \times 10^{-4}$
59,8	$2,10 \times 10^{-4}$
69,2	$4,34 \times 10^{-4}$

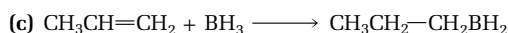
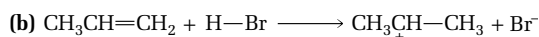
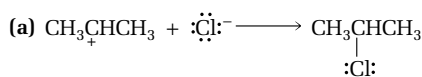
Kapitel 4

Die Reaktion der Alkene

37 Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an:



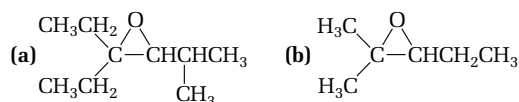
38 Nennen Sie das Elektrophil und das Nucleophil jedes der nachfolgend dargestellten Reaktionsschritte. Zeichnen Sie dann gekrümmte Pfeile, um die Bindungsbildungs- und -auflösungsprozesse zu verdeutlichen.



39 Nennen Sie das Hauptprodukt der Reaktion von 2-Methyl-2-buten mit jedem der folgenden Reagenzien:

- HBr
- eine Peroxycarbonsäure
- HI
- $\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- ICl
- H_2/Pd
- $\text{Br}_2 + \text{Überschuss NaCl}$
- $\text{Hg}(\text{OAc})_2, \text{H}_2\text{O}$, gefolgt von NaBH_4
- $\text{H}_2\text{O} + \text{Spur HCl}$
- $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$
- BH_3/THF , gefolgt von $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$, gefolgt von NaBH_4

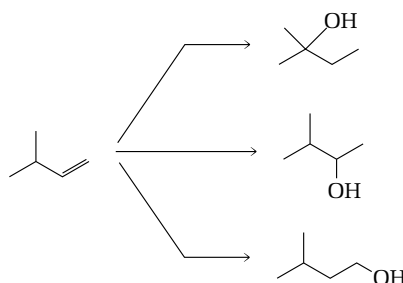
40 Geben Sie für jede der folgenden Verbindungen zwei Namen an:



41 Welche der folgenden Verbindungen ist die stabilste: 3,4-Dimethyl-2-hexen; 2,3-Dimethyl-2-hexen; 4,5-Dimethyl-2-hexen?

- Bei welcher würden Sie die höchste Hydrierwärme erwarten?
- Bei welcher die niedrigste?

42 Welche Reagenzien werden zur Synthese der folgenden Alkohole benötigt?

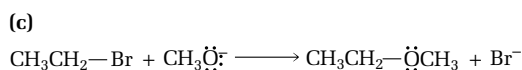
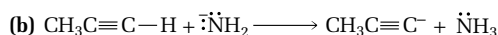
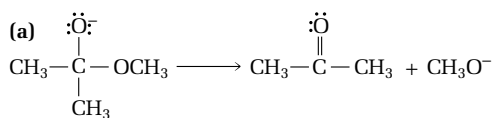


43 Wenn 3-Methyl-1-buten mit HBr reagiert, bilden sich zwei Halogenalkane: 2-Brom-3-methylbutan und 2-Brom-2-methylbutan. Schlagen Sie einen Mechanismus vor, der die Bildung dieser Produkte erklärt.

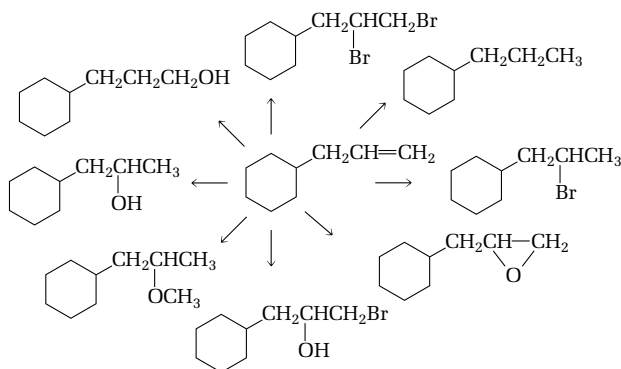
44 Übung 37 des Kapitels 3 forderte Sie auf, die Strukturen aller Alkene mit der Summenformel C_6H_{12} anzugeben. Verwenden Sie die gefundenen Strukturen zur Beantwortung folgender Fragen:

- Welche dieser Verbindungen ist die stabilste?
- Welche dieser Verbindungen ist die am wenigsten stabile?

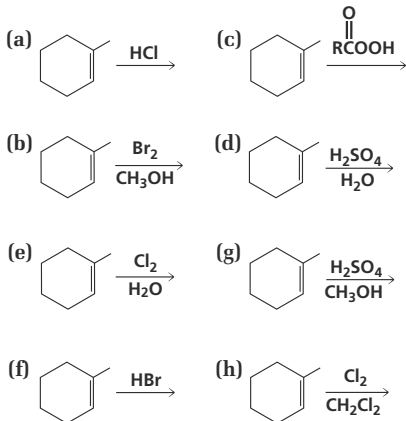
45 Zeichnen Sie gekrümmte Pfeile, um zu zeigen, wie der Fluss der Elektronen ist, der für die Umwandlung der Ausgangssubstanz in die Produkte verantwortlich ist.



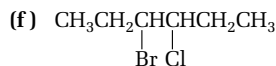
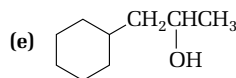
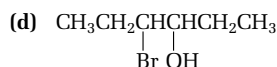
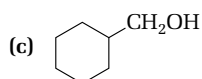
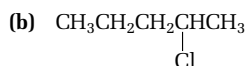
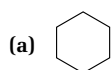
- 46 Geben Sie die notwendigen Reagenzien an, um die nachfolgend dargestellten Synthesen durchführen zu können:



- 47 Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an:

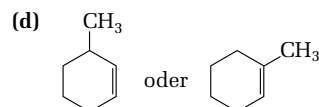
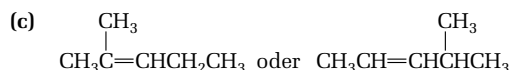
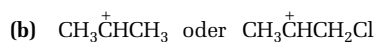
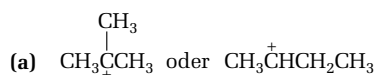


- 48 Wie würden Sie die nachfolgend dargestellten Verbindungen herstellen? Verwenden Sie ein Alken und geben auch alle anderen Reagenzien an.

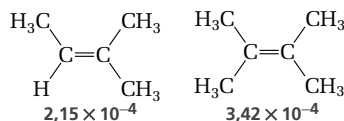
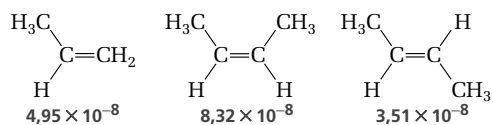


- 49 Nennen Sie die beiden Alkene, die mit HBr zu 1-Brom-1-methylcyclohexan reagieren, ohne dass es zu Carbokationumlagerung kommt.

- 50 Geben Sie für jedes der folgenden Verbindungspaare an, welches die stabilere Verbindung ist:

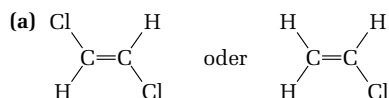


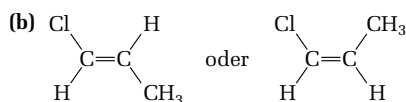
- 51 Die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (in $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) für die säurekatalysierte Hydratisierung der folgenden Verbindungen bei 25 °C (298,15 K) sind gegeben:



- (a) Berechnen Sie die relativen Hydratisierungsraten der Alkene.
(b) Warum reagiert (Z)-2-Buten schneller als (E)-2-Buten?
(c) Warum reagiert 2-Methyl-2-buten schneller als (Z)-2-Buten?
(d) Warum reagiert 2,3-Dimethyl-2-buten schneller als 2-Methyl-2-buten?

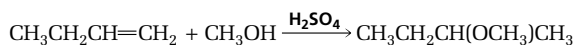
- 52 Welche Verbindung hat jeweils das größere Dipolmoment?





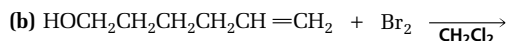
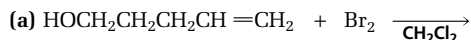
53 Der Student Markus Onikoff schickte sich eben an, die Reaktionsprodukte, die er bei der Reaktion von Iodwasserstoff (HI) mit 3,3,3-Trifluorpropen erhalten hatte, beim Praktikumsleiter abzugeben, als er feststellte, dass die Etiketten von den Kolben abgefallen waren. Er wusste nicht mehr, welches Etikett zu welchem Kolben gehörte. Ein Student aus dem Nachbarlabor sagte ihm, dass das gemäß der Markownikow-Regel gebildete Produkt 1,1,1-Trifluor-2-iodpropan sei und er deshalb dieses Etikett auf den Kolben kleben solle, der die größte Produktmenge enthielt. Außerdem solle er das Etikett mit der Aufschrift 1,1,1-Trifluor-3-iodpropan auf den Kolben mit der kleinsten Menge Produkt kleben, da dies das Anti-Markownikow-Produkt sei. Sollte unser unglücklicher Student diesem Rat folgen?

54 (a) Schlagen Sie einen Mechanismus für die folgende Reaktion vor (zeichnen Sie alle gekrümmten Pfeile ein):



- (b) Welcher Schritt ist der geschwindigkeitsbestimmende?
- (c) Welches ist das Elektrophil des ersten Schrittes?
- (d) Welches ist das Nucleophil des ersten Schrittes?
- (e) Welches ist das Elektrophil des zweiten Schrittes?
- (f) Welches ist das Nucleophil des zweiten Schrittes?

55 Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an:



56 (a) Welches Produkt erhält man aus der Reaktion von HCl mit 1-Buten? Mit 2-Buten?

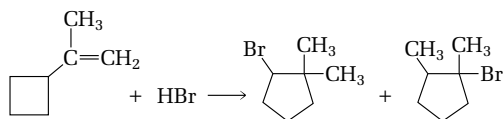
- (b) Welche der beiden Reaktionen besitzt die größere freie Aktivierungsenthalpie?
- (c) Welches der beiden Alkene reagiert schneller mit HCl?
- (d) Welche Verbindung reagiert schneller mit HCl – (Z)-2-Buten oder (E)-2-Buten?

57 (a) Wie viele verschiedene Alkene könnten Sie mit H_2/Pt umsetzen, um Methylcyclopentan zu herstellen?

(b) Welches dieser Alkene ist das stabilste?

(c) Welches dieser Alkene besitzt die geringste Hydrierwärme?

58 (a) Schlagen Sie einen Mechanismus für die folgende Reaktion vor:

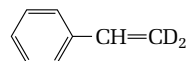


(b) Ist das initial gebildete Carbokation ein primäres, sekundäres oder tertiäres?

(c) Ist das umgelagerte Carbokation ein primäres, sekundäres oder tertiäres?

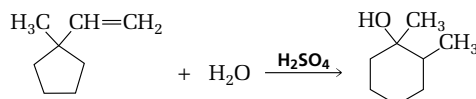
(d) Warum kommt es zur Umlagerung?

59 Wenn die folgende Verbindung in Gegenwart einer Säure hydratisiert wird, stellt man fest, dass das nichtreagierte Alken die Deuteriumatome zurückbehalten hat:

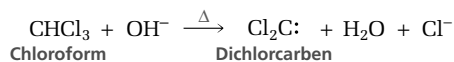


Was sagt uns die zuvor gemachte Aussage über den Mechanismus der Hydratisierung?

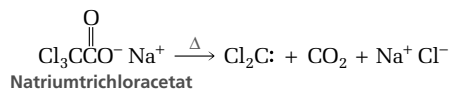
60 Schlagen Sie für jede der nachfolgend dargestellten Reaktionen einen Mechanismus vor:



61 (a) Dichlorcarben lässt sich herstellen, indem man Chloroform mit OH^- erhitzt. Schlagen Sie einen Mechanismus für die Reaktion vor.



(b) Dichlorcarben lässt sich auch durch das Erhitzen von Natriumtrichloracetat herstellen. Schlagen Sie einen Mechanismus für die Reaktion vor.



Kapitel 5

Stereochemie – Anordnung von Atomen im Raum und die Stereochemie von Additionsreaktionen

58 Geben Sie – unter Vernachlässigung der Stereoisomere – die Strukturen aller Verbindungen mit der Summenformel C_5H_{10} an. Welche können in Form von Stereoisomeren auftreten?

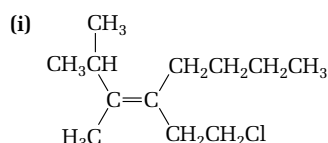
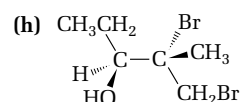
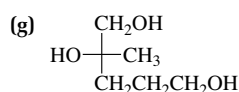
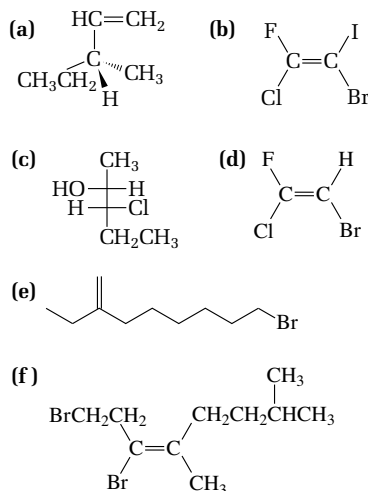
59 Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere jeder der folgenden Verbindungen. Geben Sie ausdrücklich an, falls keine Stereoisomere möglich sind.

- (a) 1-Brom-2-chlorcyclohexan
- (b) 2-Brom-4-methylpentan
- (c) 1,2-Dichlorcyclohexan
- (d) 2-Brom-4-chlorpentan
- (e) 3-Hepten
- (f) 1-Brom-4-chlorcyclohexen
- (g) 1,2-Dimethylcyclopropan
- (h) 4-Brom-2-penten
- (i) 3,3-Dimethylpentan
- (j) 3-Chlor-1-buten
- (k) 1-Brom-2-chlorcyclobutan
- (l) 1-Brom-3-chlorcyclobutan

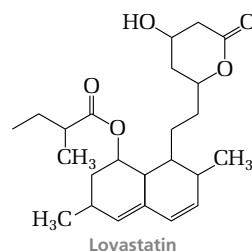
60 Welche der folgenden Verbindungen sind optisch aktiv?



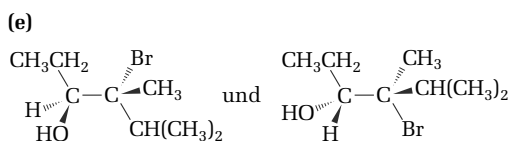
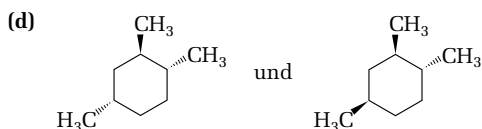
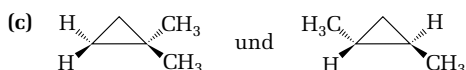
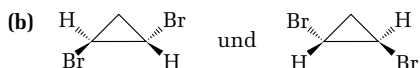
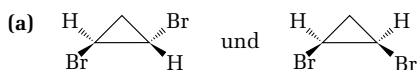
61 Benennen Sie jede der folgenden Verbindungen. Verwenden Sie das *R*, *S*-System und das *E*, *Z*-System (siehe Abschnitt 3.5), falls notwendig.

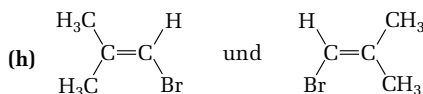
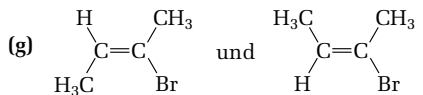
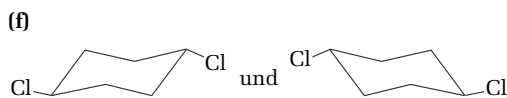


62 Das Medikament Lovastatin wird klinisch eingesetzt, um den Cholesteringehalt im Blutserum herabzusetzen. Wie viele asymmetrisch substituierte C-Atome enthält das Lovastatinmolekül?



63 Geben Sie für jedes der nachfolgenden Verbindungspaare an, ob es sich um identische, enantiomere, diastereomere oder konstitutionsisomere Moleküle handelt:



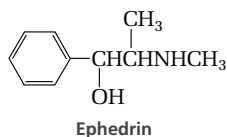


- 64 (a)** Geben Sie das Produkt / die Produkte an, die Sie aus der Reaktion von *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten mit den folgenden Reagenzien erhalten würden. Falls ein Produkt in Form von Stereoisomeren vorkommen kann, zeigen Sie, welche Stereoisomere man erhält.

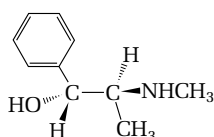
- 1) HCl
- 2) BH_3/THF , gefolgt von OH^- , H_2O_2
- 3) ein Peroxid
- 4) Br_2 in CH_2Cl_2
- 5) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{H}_2 + \text{Pt/C}$
- 7) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{OH}$

- (b) Mit welchen Reagenzien ergeben die beiden angegebenen Alkene unterschiedliche Produkte?

- 65** Über Jahrhunderte hinweg haben die Chinesen zur Behandlung des Asthmas einen Extrakt aus einem Kraut der Gattung *Ephedra* verwendet. Chemiker sind in der Lage gewesen, aus diesem Kraut eine Verbindung zu isolieren, die sie Ephedrin ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$) genannt haben und die ein sehr wirksamer Dilator der Bronchien ist (also zur Aufweitung der in die Lunge führenden Luftkanäle):



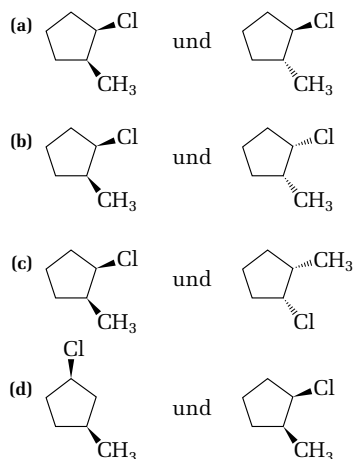
- (a) Wie viele Stereoisomere des Ephedrins sind denkbar?
- (b) Das nachfolgend abgebildete Stereoisomer ist das pharmakologisch aktive. Wie sind die Konfigurationen aller vorhandenen asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatome?



- 66** Welche der folgenden Verbindungen besitzen ein achi-ales Stereoisomer?

- (a) 2,3-Dichlorbutan; (f) 2,4-Dibrompentan;
(b) 2,3-Dichlorpentan; (g) 2,3-Dibrompentan;
(c) 2,3-Dichlor-2,3-dimethylbutan; (h) 1,4-Dimethylcyclohexan;
(d) 1,3-Dichlorcyclopentan; (i) 1,2-Dimethylcyclopentan;
(e) 1,3-Dibromcyclobutan; (j) 1,2-Dimethylcyclobutan.

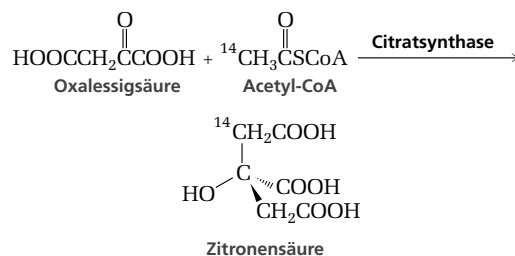
- 67** Geben Sie für jedes der nachfolgenden Verbindungspare an, ob es sich um identische, enantiomere, diastereomere oder konstitutionsisomere Moleküle handelt:



- 68** Geben Sie die Produkte und die Konfigurationen der Produkte an, die bei der Reaktion von 1-Ethylcyclohexen mit den folgenden Reagenzien entstehen:

- (a) HBr
(b) H_2 , Pt/C
(c) BH_3/THF , gefolgt von OH^- , H_2O_2 , H_2O
(d) $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

- 69** Citratsynthase, eines der Enzyme in einer Reaktionsfolge, die als Zitronensäurezyklus (oder Krebs-Zyklus oder Tricarbonsäurezyklus) bezeichnet wird, katalysiert die Synthese von Zitronensäure aus Oxallessigsäure und Acetyl-CoA (Acetyl-Coenzym A). Falls diese Synthese mit Acetyl-CoA durchgeführt wird, welches ein radioaktives Kohlenstoffatom des Isotops Kohlenstoff-14 (^{14}C) in der bezeichneten Position enthält (siehe Abschnitt 1.1), erhält man das nachfolgend dargestellte Isomer.

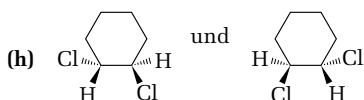
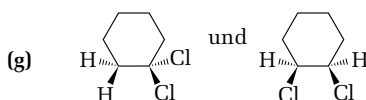
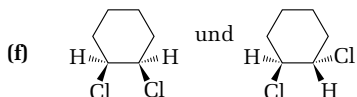
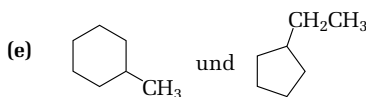
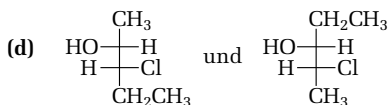
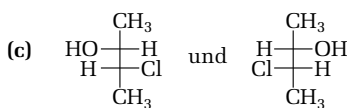
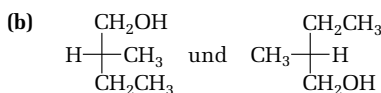
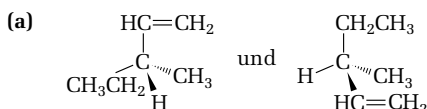


- (a) Welches Stereoisomer der Zitronensäure – *R* oder *S* – wird gebildet?
 (b) Warum wird das andere Stereoisomer nicht gebildet?
 (c) Ist das Produkt, falls das für die Synthese verwendete Acetyl-CoA kein ^{14}C enthält, chiral oder achiral?

70 Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an. Falls die Produkte als Stereoisomere vorkommen können, zeigen Sie auf, welche Stereoisomere man erhält.

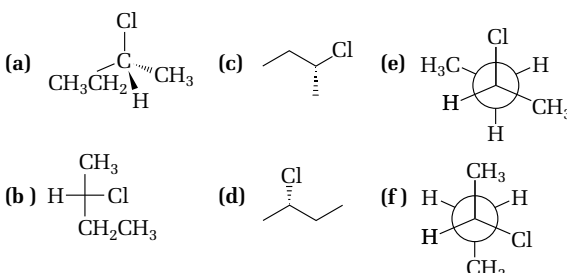
- (a) *cis*-2-Penten + HCl
 (b) *trans*-2-Penten + HCl
 (c) 1-Ethylcyclohexen + H_3O^+ , H_2O
 (d) 2,3-Dimethyl-3-hexen + H_2 , Pt/C
 (e) 1,2-Dimethylcyclohexen + HCl
 (f) 1,2-Dideuterocyclohexen + H_2 , Pt/C
 (g) 3,3-Dimethyl-1-penten + Br_2 / CH_2Cl_2
 (h) (*E*)-3,4-Dimethyl-3-hepten + H_2 , Pt/C
 (i) (*Z*)-3,4-Dimethyl-3-hepten + H_2 , Pt/C
 (j) 1-Chlor-2-ethylcyclohexen + H_2 , Pt/C

71 Geben Sie für jedes der nachfolgenden Verbindungspare an, ob es sich um identische, enantiomere, diastereomere oder konstitutionsisomere Moleküle handelt:



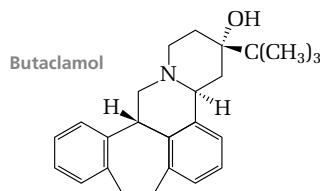
72 Die spezifische Drehung von (*R*)-(+)-Glycerinaldehyd beträgt +8,7. Falls die beobachtete spezifische Rotation eines Gemisches aus (*R*)-Glycerinaldehyd und (*S*)-Glycerinaldehyd +1,4 beträgt, welcher Prozentsatz des Glycerinaldehyds liegt dann als *R*-Enantiomer vor?

73 Geben Sie an, welche der folgenden Strukturen (*R*)-2-Chlorbutan und welche (*S*)-2-Chlorbutan darstellen. Verwenden Sie, wenn nötig, Molekülmodelle.



74 Eine Lösung einer unbekannten Verbindung (3,0 g der Verbindung in 20 ml Lösung) ergab in einem Polariometer mit einer 20 cm langen Probenkammer eine Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes um $1,8^\circ$ im Gegenuhreigersinn. Wie groß ist die spezifische Drehung der Verbindung?

75 Butaclamol ist ein wirkungsvolles Antipsychotikum, das klinisch zur Behandlung der Schizophrenie eingesetzt worden ist. Wie viele asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome enthält das Molekül von Butaclamol?



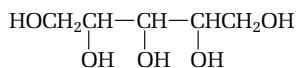
76 Erklären Sie, in welcher Beziehung *R* und *S* zu (+) und (–) stehen.

77 Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an. Falls die Produkte in Form von Stereoisomeren vorliegen können, zeigen Sie auf, welche Stereoisomere man erhält.

- (a) *cis*-2-Penten + $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
 (b) *trans*-2-Penten + $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
 (c) 1-Buten + HCl
 (d) Methylcyclohexen + HBr
 (e) *trans*-3-Hexen + $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
 (f) *cis*-3-Hexen + $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
 (g) 3,3-Dimethyl-1-penten + HBr
 (h) *cis*-2-Buten + HBr
 (i) (*Z*)-2,3-Dichlor-2-buten + H_2 , Pt/C

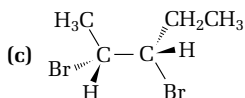
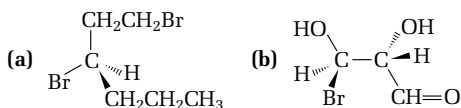
- (j) (*E*)-2,3-Dichlor-2-buten + H₂, Pt/C
 (k) (*Z*)-3,4-Dimethyl-3-hexen + H₂, Pt/C
 (l) (*E*)-3,4-Dimethyl-3-hexen + H₂, Pt/C

- 78 (a) Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere der folgenden Verbindung:



- (b) Welche der Isomere sind optisch inaktiv (drehen nicht die Ebene des polarisierten Lichtes)?

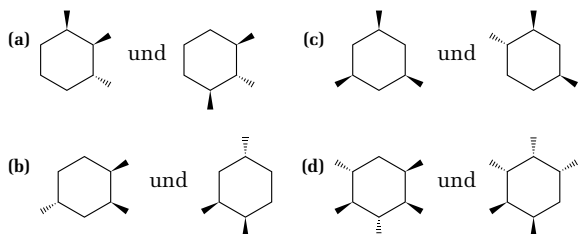
- 79 Geben Sie die Konfigurationen der asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatome in den folgenden Molekülen an:



- 80 (a) Zeichnen Sie alle Isomere der Summenformel C₆H₁₂, die einen Cyclobutanring enthalten.
Hinweis: Es gibt sieben.
 (b) Benennen Sie die Verbindungen ohne die Konfigurationen an asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatomen zu spezifizieren.
 (c) Identifizieren Sie:
 1. Konstitutionsisomere; 2. Stereoisomere;
 3. *cis/trans*-Isomere; 4. chirale Verbindungen;
 5. achirale Verbindungen; 6. Mesoformen;
 7. Enantiomere; 8. Diastereomere.

- 81 Eine Verbindung weist eine spezifische Drehung von –39,0° auf. Eine Lösung der Verbindung (0,187 g/ml) weist eine beobachtete Drehung von –6,52° in einer 10 cm langen Probenkammer eines Polarimeters auf. Wie hoch ist der Prozentsatz jedes Enantiomers in der Lösung?

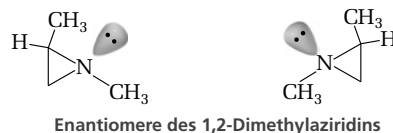
- 82 Geben Sie für jedes der nachfolgenden Verbindungspare an, ob es sich um identische, enantiomere, diastereomere oder konstitutionsisomere Moleküle handelt:



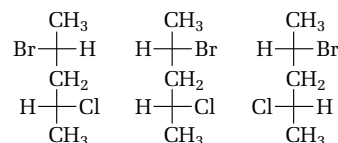
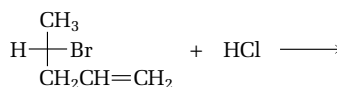
- 83 Zeichnen Sie die Strukturen der folgenden Moleküle:

- (a) (*S*)-1-Brom-1-chlorbutan
 (b) (2*R*, 3*R*)-2,3-Dichlorpentan
 (c) ein achirales Isomer von 1,2-Dimethylcyclohexan
 (d) ein chirales Isomer von 1,2-Dibromcyclobutan
 (e) zwei achirale Isomere von 3,4,5-Trimethylheptan

- 84 Die Enantiomere des 1,2-Dimethylaziridins können getrennt werden, obgleich eine der an das Stickstoffatom gebundenen „Gruppen“ ein freies Elektronenpaar ist. Erklären Sie den Befund.

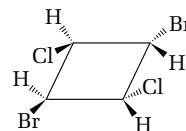


- 85 Kennzeichnen Sie unter den abgebildeten, möglichen Monobromierungsprodukten der folgenden Reaktion diejenigen, die nicht gebildet werden würden.

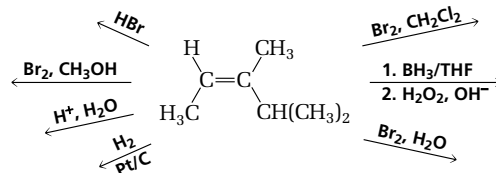


- 86 Bei einer Probe von (*S*)-(+)-Milchsäure wurde eine optische Reinheit von 72 % ermittelt. Wie viel des *R*-Isomers ist in der Probe vorhanden?

- 87 Ist die folgende Verbindung optisch aktiv?

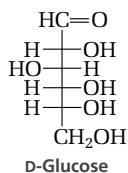


- 88 Geben Sie die Produkte und Konfigurationen der folgenden Reaktionsprodukte an:



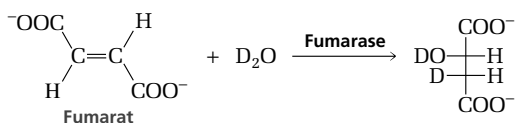
- 89 (a) Zeichnen Sie mit der Keil/Strich-Darstellungsweise die neun Stereoisomere des 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexans.
 (b) Identifizieren Sie unter diesen neun Stereoisomeren ein Enantiomerenpaar.
 (c) Zeichnen Sie die stabilste Konformation des stabilsten Stereoisomers.

- 90** Sherry O. Eismar entschied, dass die Konfiguration der asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatome in einem Zucker wie D-Glucose schnell bestimmt werden konnten, indem man einfach einem asymmetrisch substituierten C-Atom mit der OH-Gruppe auf der rechten Seite die *R*-Konfiguration und einem mit der OH-Gruppe auf der linken Seite die *S*-Konfiguration zuwies. Hatte sie recht? Wir werden in Kapitel 21 lernen, dass das „D“ in D-Glucose bedeutet, dass die OH-Gruppe an dem in der Fischer-Projektion am weitesten unten stehenden C-Atom sich auf der rechten Seite befindet.



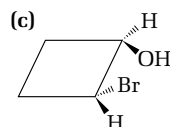
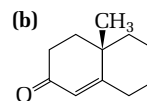
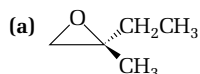
- 91** Cyclohexen kommt nur in der *cis*-Form vor, wohingegen das Cyclodecen sowohl in der *cis*- wie in der *trans*-Form vorkommt. Geben Sie eine Erklärung. *Hinweis:* Molekülmodelle sind bei dieser Übung hilfreich.

- 92** Wenn Fumarat mit D₂O in Gegenwart des Enzyms Fumarase reagiert, wird nur ein Isomer als Produkt gebildet. Seine Struktur ist nachfolgend dargestellt. Katalysiert das Enzym die *syn*- oder die *anti*-Addition von D₂O (D₂O = schweres Wasser)?



- 93** Wenn (*S*)-(+)-1-Chlor-2-methylbutan mit Chlor reagiert, ist eines der gebildeten Produkte (–)-1,4-Dichlor-2-methylbutan. Besitzt dieses Produkt die *R*- oder die *S*-Konfiguration?

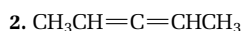
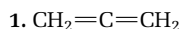
- 94** Geben Sie die Konfigurationen der asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatome in den nachfolgenden Molekülen an:



- 95** (a) Zeichnen Sie die beiden Sesselkonformere jedes der beiden Stereoisomere von *trans*-1-*tert*-Butyl-3-methylcyclohexan.

- (b) Geben Sie für jedes Paar an, welches der Konformere das stabilere ist.

- 96** (a) Enthalten die folgenden Verbindungen asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome?



- (b) Sind sie chiral? *Hinweis:* Bauen Sie Modelle!

Kapitel 6

Reaktionen der Alkine • Einführung in die Mehrstufensynthese

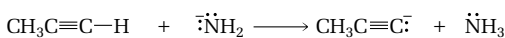
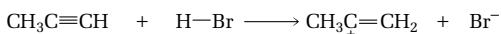
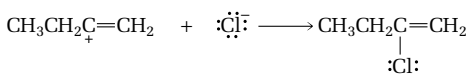
24 Geben Sie Hauptprodukte an, die man erhielte, wenn man die folgenden Verbindungen mit einem Überschuss Chlorwasserstoff (HCl) umsetzen würde:

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
- (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$
- (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

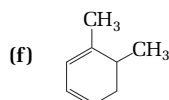
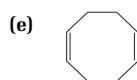
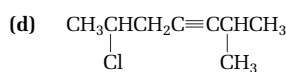
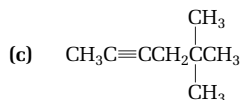
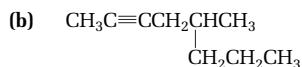
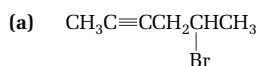
25 Zeichnen Sie die Strukturen folgender Verbindungen:

- (a) 2-Hexin;
- (b) 5-Ethyl-3-octin;
- (c) Methylacetylen;
- (d) Vinylacetylen;
- (e) Methoxyethin;
- (f) *sek*-Butyl-*tert*-butylacetylen;
- (g) 1-Brom-1-pentin;
- (h) Propargylbromid;
- (i) Diethylacetylen;
- (j) Di-*tert*-butylacetylen;
- (k) Cyclopentylacetylen;
- (l) 5,6-Dimethyl-2-heptin.

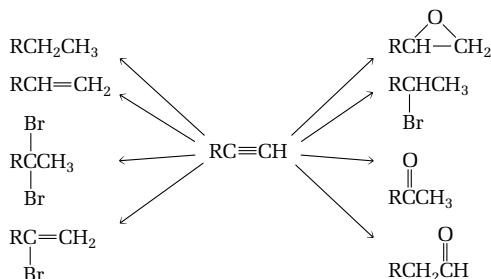
26 Nennen Sie das Elektrophil und das Nucleophil für jeden der nachfolgend dargestellten Reaktionsschritte. Zeichnen Sie danach gekrümmte Pfeile ein, um die bindungsauflösenden und die bindungsbildenden Vorgänge darzustellen.



27 Geben Sie die systematischen Namen der folgenden Verbindungen an:



28 Welche Reagenzien können eingesetzt werden, um die nachfolgend dargestellten Synthesen durchzuführen?

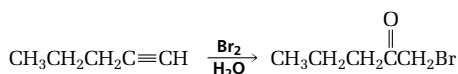


29 Alfred Kindorf – für seine Freunde „Al“ Kindorf – wurden Strukturformeln verschiedener Verbindungen vorgelegt, und er wurde aufgefordert, sie systematisch zu benennen. Wie viele hatte Alfred richtig benannt? Verbessern Sie die fehlerhaften.

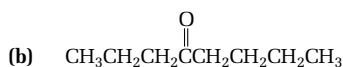
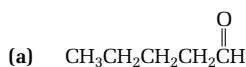
- (a) 4-Ethyl-2-pentin
- (b) 1-Brom-4-heptin
- (c) 2-Methyl-3-hexin
- (d) 3-Pentin

30 Zeichnen Sie die Strukturen und geben Sie sowohl die Trivial- als auch die systematischen Namen der Alkine mit der Summenformel C_7H_{12} an.

31 Geben Sie eine Erklärung dafür, dass die nachfolgende Reaktion zu dem aufgeführten Produkt führt:



32 Wie könnte man die folgenden Verbindungen synthetisieren, ausgehend von einem Kohlenwasserstoff, der die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome besitzt wie die Ausgangsverbindung?



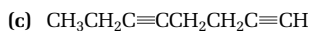
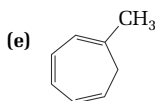
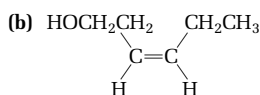
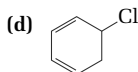
33 Welche Reagenzien würden Sie für die folgenden Synthesen einsetzen?

(a) (Z)-3-Hexen aus 3-Hexin

(b) (E)-3-Hexen aus 3-Hexin

(c) Hexan aus 3-Hexin

34 Geben Sie die systematischen Namen der folgenden Verbindungen an:



35 Wie lautet die Summenformel eines Kohlenwasserstoffs mit einer Dreifachbindung, zwei Doppelbindungen, einem Ring und zweiunddreißig Kohlenstoffatomen?

36 Nennen Sie das Hauptprodukt der Umsetzung von 1 mol Propin mit den nachfolgenden Reagenzien.

(a) HBr (1 mol)

(b) HBr (2 mol)

(c) Br_2 (1 mol) / CH_2Cl_2

(d) Br_2 (2 mol) / CH_2Cl_2

(e) wässrige H_2SO_4 , HgSO_4

(f) Disiamylboran, gefolgt von H_2O_2 / OH^-

(g) Überschuss H_2 , Pt / C

(h) H_2 / Lindlar-Katalysator

(i) Natrium in flüssigem Ammoniak

(j) Natriumamid

(k) Produkt der Reaktion (j), gefolgt von 1-Chlorpenta

37 Beantworten Sie die Fragen von Übung 36 erneut, dieses Mal mit 2-Butin als Ausgangssubstanz anstelle von Propin.

38 (a) Wie könnten Sie, ausgehend von 3-Methyl-1-butin, die folgenden Alkohole darstellen?

1) 2-Methyl-2-butanol

2) 3-Methyl-1-butanol

(b) In beiden Fällen würden Sie außerdem einen zweiten Alkohol als Produkt erhalten. Um welchen Alkohol / welche Alkohole handelt es sich?

39 Wie viele der folgenden Namen sind korrekt? Korrigieren Sie fehlerhafte Namen!

(a) 4-Heptin

(b) 2-Ethyl-3-hexin

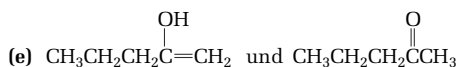
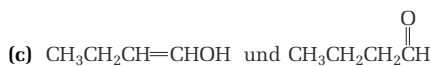
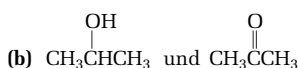
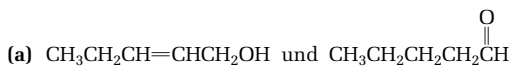
(c) 4-Chlor-2-pentin

(d) 2,3-Dimethyl-5-octin

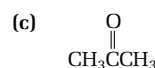
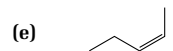
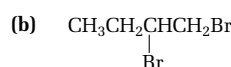
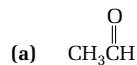
(e) 4,4-Dimethyl-2-pentin

(f) 2,5-Dimethyl-3-hexin

40 Welche der folgenden Verbindungspaare stellen Keto-Enol-Tautomere dar?



41 Wie könnten Sie, ausgehend von Ethin, die folgenden Verbindungen darstellen?



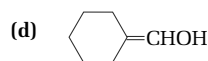
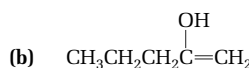
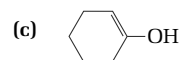
42 Geben Sie die Stereoisomere an, die Sie aus der Reaktion von 2-Butin mit den folgenden Reagenzien erhalten würden:

(a) 1. H_2 / Lindlar-Katalysator 2. Br_2 / CH_2Cl_2

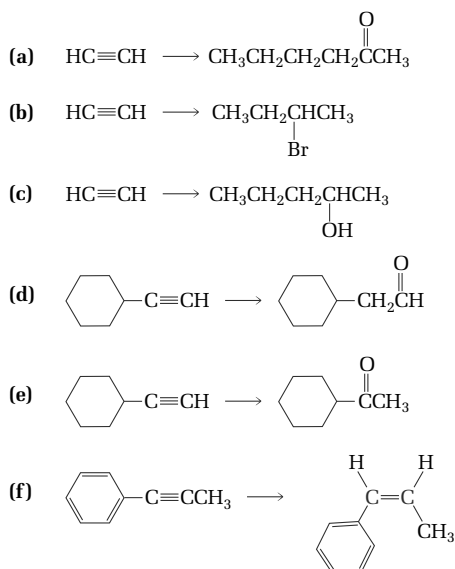
(b) 1. Na / NH_3 (fl.) 2. Br_2 / CH_2Cl_2

(c) 1. Cl_2 / CH_2Cl_2 2. Br_2 / CH_2Cl_2

43 Zeichnen Sie jeweils das Ketotautomer der folgenden Verbindungen:



44 Zeigen Sie auf, wie sich die folgenden Verbindungen aus den angegebenen Ausgangsstoffen darstellen ließen; geben Sie alle notwendigen anorganischen Reagenzien und alle organischen mit nicht mehr als vier Kohlenstoffatomen an.



- 45** Die frisch promovierte Chemikerin Dr. Polly Meer plante eine Synthese von 3-Octin durch Zusatz von 1-Brombutan zu dem Produkt, das sie aus der Reaktion von 1-Butin mit Natriumamid erhalten hatte. Dummerweise hatte sie vergessen, 1-Butin zu bestellen. Wie könnten sie 3-Octin noch herstellen?

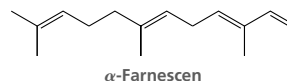
- 46** (a) Erklären Sie, warum man bei der Hydroborierung-Oxidation von 2-Butin ein einzelnes, reines Produkt erhält, während man bei der Hydroborierung-Oxidation von 2-Pentin zwei Produkte erhält.
- (b) Nennen Sie zwei weitere innere Alkine, die bei der Hydroborierung-Oxidation nur ein Produkt ergeben.

- 47** Geben Sie die Konfigurationen der Produkte an, die Sie aus den folgenden Reaktionen erhalten:



- 48** In Abschnitt 6.5 wurde behauptet, dass die Hyperkonjugation bei der Stabilisierung der Ladung eines Vinylkations weniger wirksam ist als bei einem Alkylkation. Warum, denken Sie, ist das so?

- 49** α -Farnescen ist ein Dodekatetraen aus den epikutikulären Wachsschichten des Apfels. Wie lautet der systematische Name der Verbindung. Beziehen Sie die *E*/*Z*-Nomenklatur in die Namensgebung mit ein, wo dies notwendig ist, um die Konfiguration an den Doppelbindungen eindeutig zu beschreiben.



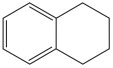
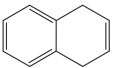
- 50** Zeigen Sie, wie man – ausgehend von Acetylen – die folgenden Verbindungen synthetisieren kann:

- (a) *cis*-2-Octen
 (b) *trans*-3-Hepten
 (c) 4-Brom-3-hexanol

Kapitel 7

Delokalisierte Elektronen und ihre Effekte auf Stabilität, Reaktivität und pKS-Wert • Mehr zur Molekülorbitaltheorie

40 Welche der folgenden Verbindungen besitzt delokalisierte Elektronen?

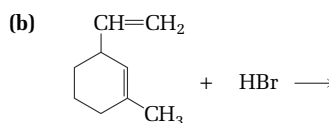
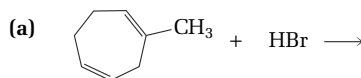
- (a) $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_3$
- (b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$
- (c) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- (d) 
- (e) 
- (f) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- (g) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- (h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$
- (i) 
- (j) 
- (k) 
- (l) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$
- (m) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}=\text{CHCH}_3$
- (n) 

41 (a) Zeichnen Sie die mesomeren Grenzstrukturen der folgenden Teilchen einschließlich aller freien Elektronenpaare:

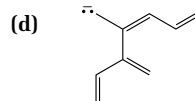
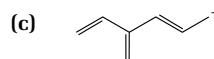
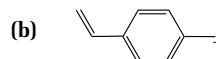
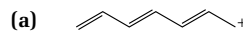
1. CH_2N_2 2. N_2O 3. NO_2^-

(b) Geben Sie für jedes Teilchen die mesomere Grenzstruktur mit der größten Stabilität an.

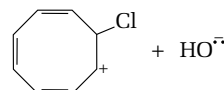
42 Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an; gehen Sie dabei davon aus, dass ein Moläquivalent jedes Eduktes vorliegt.



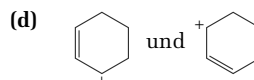
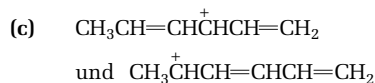
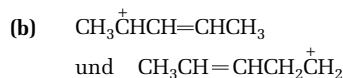
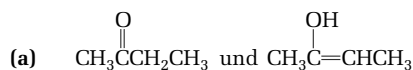
43 Zeichnen Sie die mesomeren Grenzformeln der folgenden Ionen:

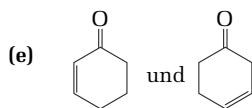


44 Geben Sie alle Produkte der nachfolgenden Reaktion an. Vernachlässigen Sie dabei Stereoisomere.



45 Sind die nachfolgend dargestellten chemischen Strukturen jeweils Paare mesomerer Grenzstrukturen oder unterschiedliche Verbindungen?



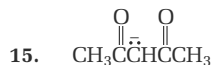
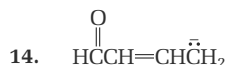
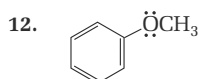
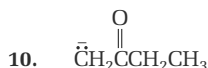
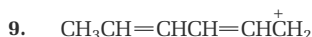
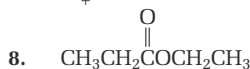
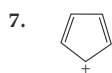
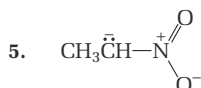
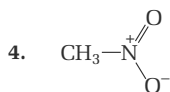
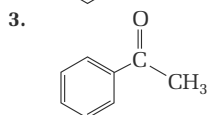
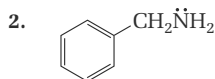


46 (a) Wie viele lineare Diene mit der Summenformel C_6H_{10} gibt es? Vernachlässigen Sie *cis/trans*-Isomere.

(b) Wie viele dieser linearen Diene sind konjugierte Diene?

(c) Wie viele sind isolierte Diene?

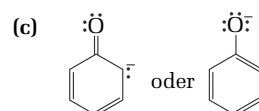
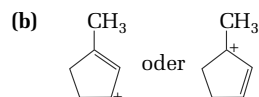
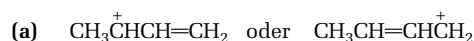
47 (a) Zeichnen Sie die mesomeren Grenzstrukturen der folgenden Teilchen. Beziehen Sie dabei keine Strukturen ein, die mutmaßlich so instabil sind, dass ihr Beitrag zum mesomeren Zustand vernachlässigbar wäre. Geben Sie an, welches die hauptsächlichen mesomeren Grenzstrukturen sind und welche von untergeordneter Bedeutung für den mesomeren Zustand sind.



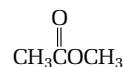
(b) Hat irgendeines der Teilchen mesomere Grenzstrukturen, die allesamt zu gleichen Teilen zum mesomeren Zustand beitragen?

48 Welche Verbindung würde Ihrer Voraussage nach den betragsmäßig höheren ΔH° -Wert bei der Hydrierung haben: 1,2-Pentadien oder 1,4-Pentadien?

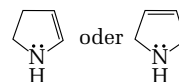
49 Welche mesomere Grenzformel steuert den größeren Beitrag zum mesomeren Zustand bei?



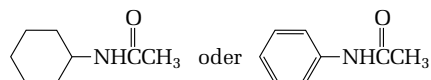
50 (a) Welches Sauerstoffatom weist die höhere Elektronendichte auf?



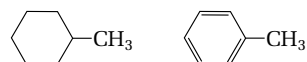
(b) Welche Verbindung besitzt die höhere Elektronendichte am Stickstoffatom?



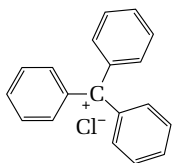
(c) Welche Verbindung besitzt die höhere Elektronendichte am Sauerstoffatom?



51 Welche Methylgruppe gibt bereitwilliger ein Proton (H^+) ab, eine die an ein Cyclohexan- oder eine, die an ein Benzolgerüst gebunden ist?

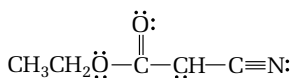


52 Das Triphenylmethylkation ist derartig stabil, dass ein Salz wie Triphenylmethylchlorid isoliert und aufbewahrt werden kann. Warum ist dieses Carbokation so stabil?

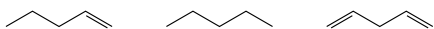


Triphenylmethylchlorid

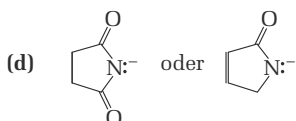
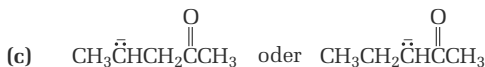
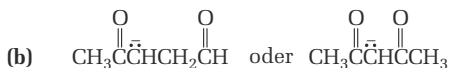
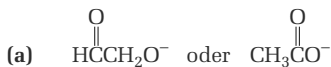
- 53 Zeichnen Sie die mesomeren Grenzstrukturen des folgenden Anions und ordnen Sie diese in der Reihenfolge abnehmender Stabilität:



- 54 Ordnen Sie die nachfolgend dargestellten Verbindungen in der Reihenfolge abnehmender Azidität:

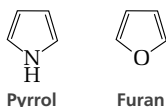


- 55 Welches Teilchen der nachfolgend dargestellten chemischen Teilchenpaare ist das jeweils stabilere?

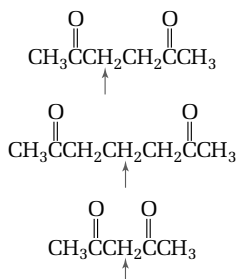


- 56 Welches Teilchen der Paare aus Übung 55 ist jeweils die stärkere Base?

- 57 Warum ist die Mesomerieenergie (Resonanzenergie) des Pyrrols (21 kcal/mol) höher als die Mesomerieenergie des Furans (16 kcal/mol)?



- 58 Ordnen Sie die folgenden Verbindungen in der Reihenfolge abnehmender Säurestärke (Azidität) der markierten H-Atome:

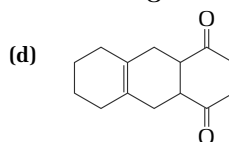
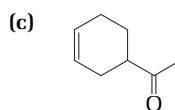
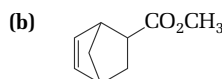
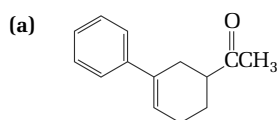


- 59 Beantworten Sie folgende Fragen für die π -Molekülorbitale des 1,3,5,7-Octatetraens:

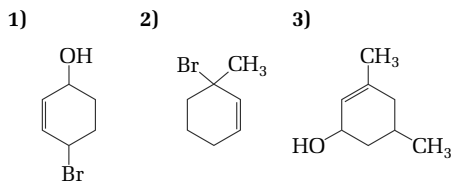
- Wie viele π -Molekülorbitale (MOs) besitzt die Verbindung?
- Welches sind die bindenden MOs, welches die antibindenden?
- Welche MOs sind symmetrisch, welche antisymmetrisch?
- Welches MO ist das HOMO und welches ist das LUMO des elektronischen Grundzustandes?
- Welches MO ist das HOMO und welches ist das LUMO des 1. angeregten Zustandes?
- Wie ist die Beziehung zwischen HOMO und LUMO und symmetrischen und antisymmetrischen Orbitalen?
- Wie viele Knotenflächen besitzt das höchstenergetische π -Molekülorbital des 1,3,5,7-Octatetraens zwischen den Atomkernen?

- 60 Die französische Gaststudentin Dienne Ophile setzte 1,3-Cyclohexadien mit Brom (Br_2) um und erhielt zwei Reaktionsprodukte (wir vernachlässigen Stereoisomere). Ihr Laborkollege setzte 1,3-Cyclohexadien mit Bromwasserstoff (HBr) um und war überrascht, nur ein Reaktionsprodukt zu bekommen (wir vernachlässigen wiederum Stereoisomere). Geben Sie eine Erklärung für die experimentellen Ergebnisse.

- 61 Wie ließen sich die folgenden Verbindungen mittels Diels-Alder-Reaktionen synthetisieren?



- 62 (a) Wie ließen sich die folgenden Verbindungen jeweils in nur einem Schritt aus einem Kohlenwasserstoff herstellen?



(b) Welche andere organische Verbindung würde bei jeder dieser Synthesen entstehen?

63 (a) Geben Sie die Produkte an, die man bei der Reaktion von 1 mol HBr mit 1 mol 1,3,5-Hexatrien erhält.

(b) Welche(s) Produkt(e) herrscht/herrschen vor, falls die Reaktion kinetisch kontrolliert abläuft?

(c) Welche(s) Produkt(e) herrscht/herrschen vor, falls die Reaktion thermodynamisch kontrolliert abläuft?

64 Wie würden die folgenden Substituenten die Geschwindigkeit einer Diels-Alder-Reaktion beeinflussen?

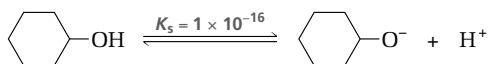
- (a) ein elektronenschiebender Substituent am Dien
- (b) ein elektronenschiebender Substituent am Dienophil
- (c) ein elektronenziehender Substituent am Dien

65 Geben Sie die Hauptprodukte an, die man bei der Reaktion von einem Moläquivalent HCl mit den nachfolgenden Verbindungen erhält. Geben Sie bei jeder Reaktion das/die kinetisch(en) und das/die thermodynamische(n) Produkt(e) an.

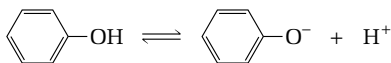
- (a) 2,3-Dimethyl-1,3-pentadien
- (b) 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien

66 Die Säuredissoziationskonstante (K_S) für die Abdissoziation eines Protons aus Cyclohexanol beträgt 1×10^{-16} .

(a) Zeichnen Sie ein Energiediagramm für die Abspaltung eines Protons aus dem Cyclohexanolmolekül.

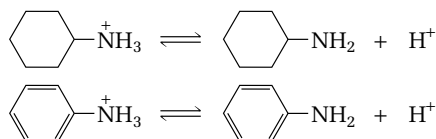


- (b) Zeichnen Sie die mesomeren Grenzzustände des Phenolmoleküls.
- (c) Zeichnen Sie die mesomeren Grenzzustände des Phenolations.
- (d) Zeichnen Sie in das Energiediagramm für die Abspaltung eines Protons aus dem Cyclohexanolmolekül den energetischen Verlauf für die Abspaltung eines Protons aus dem Phenolmolekül.

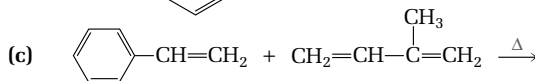
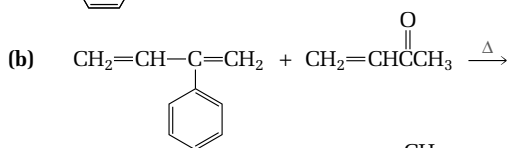
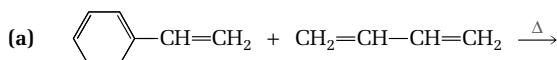


- (e) Hat Cyclohexanol oder Phenol den höheren K_S -Wert?
- (f) Welches von beiden ist die stärkere Säure?

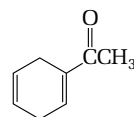
67 Protoniertes Cyclohexylamin hat einen K_S -Wert von 1×10^{-11} . Bestimmen Sie, unter Wiederholung der Abfolge von Schritten der Übung 66, welches die stärkere Base ist – Cyclohexylamin oder Anilin?



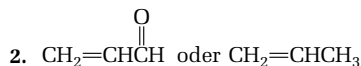
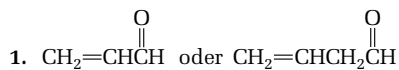
68 Geben Sie das oder die Produkte an, die man aus den nachfolgend dargestellten chemischen Reaktionen erhalten würde:



69 Welche beiden Sätze (Kombinationen) aus Dien und Dienophil könnte man einsetzen, um die folgende Verbindung herzustellen?



70 (a) Welches Dienophil in den nachfolgenden Paaren ist das jeweils reaktivere (in einer Diels-Alder-Reaktion)?

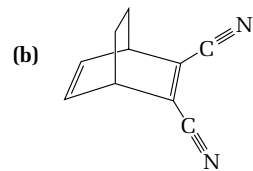
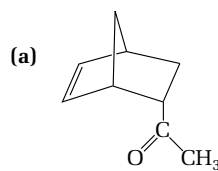


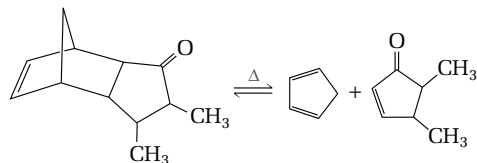
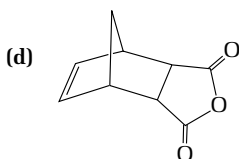
(b) Welches Dien wird sich in einer Diels-Alder-Reaktion reaktiver verhalten?



71 Cyclopentadien kann in einer Diels-Alder-Reaktion mit sich selbst reagieren. Zeichnen Sie das endo- und das exo-Produkt dieser Reaktion.

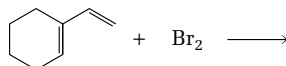
72 Welches Dien und welches Dienophil könnte jeweils eingesetzt werden, um die nachfolgenden Verbindungen herzustellen?





Welches ist die Funktion des Maleinsäureanhydrids?

- 73 (a) Geben Sie die Produkte der folgenden chemischen Reaktion an:

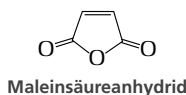


- (b) Wie viele Stereoisomere jedes Produktes könnte man erhalten?

- 74 Durch Erhitzen einer Mischung von 1,3-Butadien mit 2-Methyl-1,3-butadien lassen sich bis zu 18 verschiedene Produkte gewinnen. Benennen Sie diese Reaktionsprodukte.

- 75 Zeichnen Sie in eine einzige Abbildung das Reaktionskoordinatendiagramm der Addition von 1 Moläquivalent HBr an 2-Methyl-1,3-pentadien und von 1 Moläquivalent HBr an 2-Methyl-1,4-pentadien. Welche Reaktion wird schneller ablaufen?

- 76 Bei dem Versuch, Maleinsäureanhydrid umzukristallisieren, löste der zerstreute Prof. Dr. U. N. Vorsichtig die Substanz in frisch destilliertem Cyclopentadien statt Cyclopentan. Verliefe seine Umkristallisation erfolgreich?



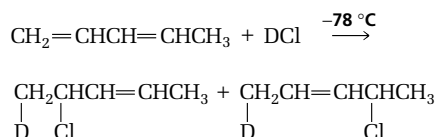
- 77 Bei hohen Temperaturen kann eine umgekehrte (Retro-) Diels-Alder-Reaktion ablaufen. Warum sind hierzu hohe Temperaturen notwendig?

- 78 Das folgende chemische Gleichgewicht wird nach rechts verschoben, falls die Reaktion in der Gegenwart von Maleinsäureanhydrid durchgeführt wird (siehe auch Übung 76).

- 79 Im Jahr 1935 postulierte der deutsche Chemiker J. Bredt, dass ein Bicycloalken keine Doppelbindung an dem Brückenkopf-Kohlenstoffatom tragen könne, wenn nicht einer der Ringe mindestens 8 C-Atome enthalte. Dieses Postulat ist als Bredt'sche Regel bekannt. Erklären Sie, warum es an dieser Stelle des Moleküls keine Doppelbindung geben kann.



- 80 Das unten dargestellte chemische Experiment, das wir auch in Abschnitt 7.11 erörtert hatten, hat gezeigt, dass die räumliche Nähe des Chloridions zum C-2 im Übergangszustand der Reaktion dazu führt, dass das 1,2-Produkt rascher gebildet wird als das 1,4-Produkt.



- (a) Warum war es für die ausführenden Wissenschaftler wichtig zu wissen, dass die Reaktion unter Bedingungen der kinetischen Kontrolle durchgeführt wurde?
- (b) Wie konnten die ausführenden Wissenschaftler ermitteln, dass die Reaktion tatsächlich kinetisch kontrolliert ablief?

Kapitel 8

Substitutionsreaktionen der Halogenalkane

33 Geben Sie die Produkte der Reaktion von Brommethan mit jedem der folgenden Nucleophile an:

- (a) OH^- (d) HS^-
 (b) NH_2^- (e) CH_3O^-
 (c) H_2S (f) CH_3NH_2

34 Geben Sie an, wie die nachfolgend aufgeführten Faktoren

- (a) eine $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion
 (b) eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion beeinflussen.
 1. die Struktur des Halogenalkans
 2. die Reaktivität des Nucleophils
 3. die Konzentration des Nucleophils
 4. das Lösungsmittel

35 Welches ist jeweils in Methanol das bessere Nucleophil?

- (a) H_2O oder OH^-
 (b) NH_3 oder H_2O
 (c) H_2O oder H_2S
 (d) OH^- oder SH^-
 (e) I^- oder Br^-
 (f) Cl^- oder Br^-

36 Geben Sie jeweils an, welches zur Auswahl gestellte Teilchen der Paare von Übung 35 die bessere Abgangsgruppe ist.

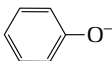
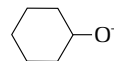
37 Welches Nucleophil könnte mit Iodbutan zur Reaktion gebracht werden, um die folgenden Verbindungen herzustellen?

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
 (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$
 (e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$
 (f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$
 (g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$
 (h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$

38 Wie könnten, von Cyclohexen ausgehend, die folgenden Verbindungen hergestellt werden?

- (a) Methoxycyclohexan
 (b) Dicyclohexylether
 (c) Cyclohexylmethylamin

39 Ordnen Sie die folgenden Verbindungen in der Reihenfolge *abnehmender* Nucleophilie:

- (a) CH_3COO^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ in Methanol
 (b)  O^- und  O^- in DMSO
 (c) H_2O und NH_3 in Methanol
 (d) Br^- , Cl^- , I^- in Methanol

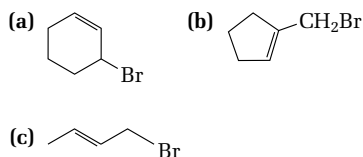
40 Der pK_{S} -Wert von Essigsäure in Wasser beträgt 4,76 (siehe Abschnitt 1.18). Welche Auswirkung hätte eine Verminderung in der Polarität des Lösungsmittels auf den pK_{S} -Wert? Warum?

41 (a) Nennen Sie die drei Produkt, die gebildet würden, wenn man 2-Brom-2-methylpropan in einer Mischung aus 80 % Ethanol + 20 % Wasser auflöste.
 (b) Erklären Sie, warum man die gleichen Produkte erhält, wenn man 2-Chlor-2-methylpropan in einer Mischung aus 80 % Ethanol + 20 % Wasser auflöst.

42 Geben Sie für die folgenden Reaktionen die Substitutionsprodukte an; zeigen Sie, falls die Produkte in Form von Stereoisomeren auftreten können, auf, welche Stereoisomere man erhalten wird:

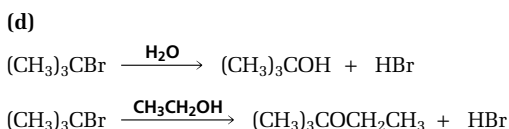
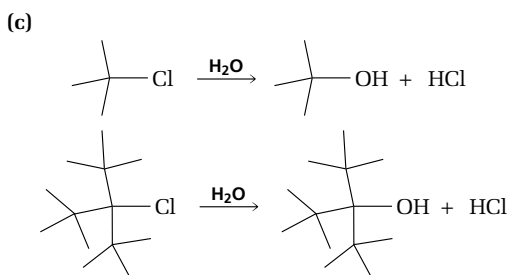
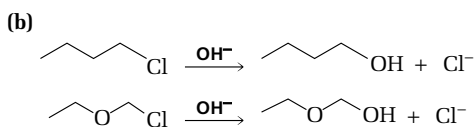
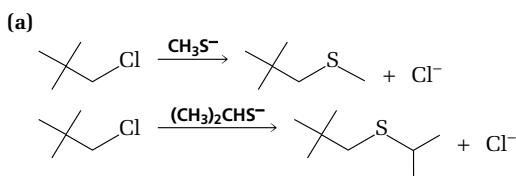
- (a) (*R*)-2-Brompentan + eine hohe Konzentration von Methanolat (CH_3O^-)
 (b) (*R*)-2-Brompentan + Methanol (CH_3OH)
 (c) *trans*-1-Chlor-2-methylcyclohexan + eine hohe Konzentration von Methanolat (CH_3O^-)
 (d) *trans*-1-Chlor-2-methylcyclohexan + CH_3OH
 (e) 3-Brom-2-methylpentan + CH_3OH
 (f) 3-Brom-3-methylpentan + CH_3OH

43 Geben Sie die Produkte an, die man bei der Solvolyse der folgenden Verbindungen in Ethanol erhält:



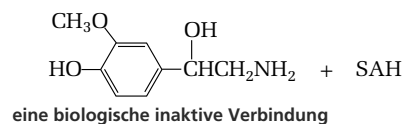
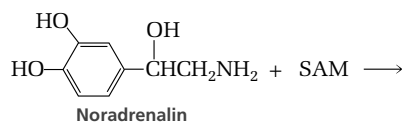
- 44 Würden Sie erwarten, dass sich das Methoxidion (Methanolation) als ein besseres Nucleophil erweisen würde, wenn man es in Methanol oder in Dimethylsulfoxid (DMSO) auflöste? Warum?

- 45 Welche Reaktion jedes der nachfolgend dargestellten Reaktionspaare würde rascher ablaufen?

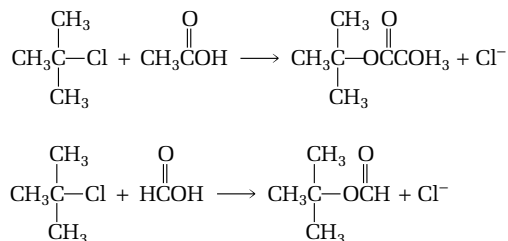


- 46 Die Reaktion eines Chloralkans mit Kaliumiodid (KI) wird im Allgemeinen in Aceton durchgeführt, um die Menge des gebildeten Iodalkans zu maximieren. Warum führt dieses Lösungsmittel zu einer Erhöhung der Ausbeute an Iodalkan? *Hinweis:* Kaliumiodid ist in Aceton löslich, Kaliumchlorid jedoch nicht.

- 47 In Abschnitt 8.12 haben wir gelernt, dass S-Adenosylmethionin (SAM) das Stickstoffatom von Noradrenalin unter Bildung von Adrenalin (das eine stärkere Hormonwirkung besitzt) methyliert. Falls das SAM stattdessen eine OH-Gruppe des Benzolkerns methylierte, würde dadurch die physiologische Wirksamkeit des Noradrenalins vollständig verloren gehen. Geben Sie einen Mechanismus für die Methylierung einer OH-Gruppe durch SAM an.



- 48 *tert*-Butylchlorid unterliegt sowohl in Essigsäure als auch in Ameisensäure einer Solvolyse.



Die Solvolyse erfolgt in einer dieser Säuren fünftausendmal schneller als in der anderen. In welchem Lösungsmittel vollzieht sich die solvolytische Reaktion rascher? Erläutern Sie Ihre Antwort. *Hinweis:* siehe Tabelle 8.3.

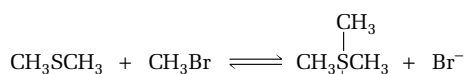
- 49 Geben Sie für die folgenden Reaktionen die Substitutionsprodukte an; zeigen Sie, falls die Produkte in Form von Stereoisomeren auftreten können, auf, welche Stereoisomere man erhalten wird:

- (a) (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentan + eine hohe Konzentration von Methanolat (CH_3O^-)
 (b) (2*S*,3*R*)-2-Chlor-3-methylpentan + eine hohe Konzentration von Methanolat (CH_3O^-)
 (c) (2*R*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentan + eine hohe Konzentration von Methanolat (CH_3O^-)
 (d) (2*R*,3*R*)-2-Chlor-3-methylpentan + eine hohe Konzentration von Methanolat (CH_3O^-)
 (e) 3-Chlor-2,2-dimethylpentan + Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
 (f) Benzylbromid + Ethanol

- 50 Geben Sie die Substitutionsprodukte an, die man erhält, wenn man die folgenden Verbindungen einer Lösung von Natriumacetat in Essigsäure zusetzt.

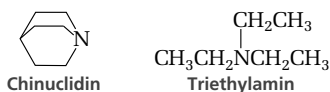
- (a) 2-Chlor-3-methyl-3-hexen
 (b) 3-Brom-1-methylcyclohexen

- 51 In welchem Lösungsmittel – Ethanol oder Diethylether – würde das Gleichgewicht der folgenden $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion weiter auf der rechten Seite liegen?

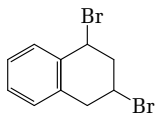


52 Die Geschwindigkeit der Umsetzung von Iodmethan mit Chinuclidin in Nitrobenzol wurde quantitativ gemessen, danach die Umsatzrate der Reaktion von Iodmethan mit Triethylamin im selben Lösungsmittel.

- (a) Welche der Reaktionen besitzt die höhere Geschwindigkeitskonstante?
 (b) Das gleiche Experiment wurde mit 2-Methyliodpropan (Isopropylidid) anstelle von Iodmethan durchgeführt. Welche Reaktion besitzt in diesem Fall die höhere Geschwindigkeitskonstante?
 (c) Welches der Halogenalkane besitzt das höhere $k_{\text{Triethylamin}}/k_{\text{Chinuclidin}}$ -Verhältnis?



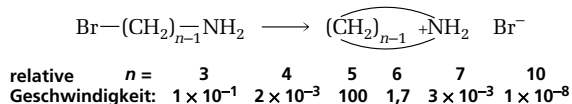
53 Man erhält nur einen Bromether (unter Vernachlässigung von Stereoisomeren), wenn man die folgende Dihalogenalkylverbindung mit Methanol umsetzt:



Geben Sie die Struktur des Ethers an.

54 Wenn gleiche Mengen Brommethan und Natriumiodid in Methanol aufgelöst werden, nimmt die Konzentration der Iodidionen rasch ab und geht dann allmählich auf ihren Anfangswert zurück. Geben Sie eine Erklärung für diese experimentelle Beobachtung.

55 Die Geschwindigkeitskonstante einer intramolekularen Reaktion hängt von der Größe (n) des sich dabei bildenden Molekülrings ab. Geben Sie eine Erklärung für die relativen Geschwindigkeiten der Bildung der nachfolgend dargestellten zyklischen sekundären Ammoniumionen:

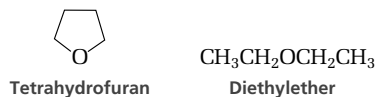


56 Geben Sie für die folgenden Reaktionen jeweils die Substitutionsprodukte an. Nehmen Sie dabei an, dass alle Reaktionen unter $\text{S}_\text{N}2$ -Bedingungen durchgeführt werden. Falls die Produkte in Form von Stereoisomeren auftreten können, zeigen Sie auf, welche Stereoisomere gebildet werden können.

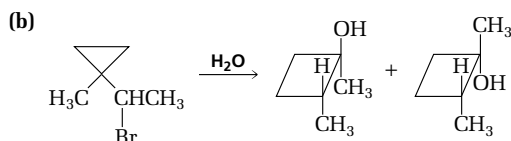
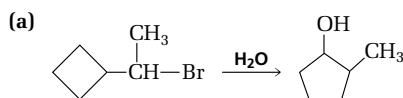
- (a) (3*S*,4*S*)-3-Brom-4-methylhexan + Methanolat (CH_3O^-)
 (b) (3*S*,4*R*)-3-Brom-4-methylhexan + Methanolat (CH_3O^-)

- (c) (3*R*,4*R*)-3-Brom-4-methylhexan + Methanolat (CH_3O^-)
 (d) (3*R*,4*S*)-3-Brom-4-methylhexan + Methanolat (CH_3O^-)

57 Erklären Sie, warum Tetrahydrofuran ein positiv geladenes Teilchen besser zu solvatisieren vermag als Diethylether es kann.

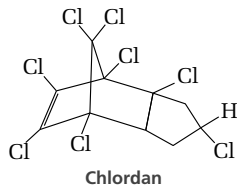


58 Schlagen Sie Reaktionsmechanismen für die folgenden chemischen Reaktionen vor:



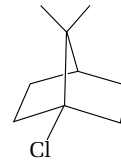
59 Welche der folgenden Verbindungen wird bei einer $\text{S}_\text{N}1$ -Reaktion schneller reagieren: *cis*-1-Brom-4-*tert*-butylcyclohexan oder *trans*-1-Brom-4-*tert*-butylcyclohexan?

60 Halogenalkane sind seit der Entdeckung des DDT im Jahr 1939 als Insektizide (Insekten tötende Mittel) eingesetzt worden. Das DDT war die erste Verbindung, von der entdeckt worden war, dass sie für Insekten ein hohes Maß an Giftigkeit besitzt, aber nur relativ niedertoxisch für Säugetiere ist. Im Jahr 1972 wurde DDT in den USA verboten, weil es eine langlebige Verbindung ist, deren verbreitete Verwendung zu einer Akkumulation beträchtlicher Konzentrationen in den Körpern von Wildtieren geführt hatte. In der Bundesrepublik Deutschland trat im Jahr 1972 ebenfalls ein Verbot für die Ausbringung von DDT in Kraft. Sieben Jahre später – 1979 – erging ein Produktionsverbot für die Substanz in der Bundesrepublik Deutschland. In der DDR wurde DDT noch bis 1988 hergestellt und unter dem Handelsnamen Hylotox 59 vertrieben; es durfte übergangsweise noch bis zum Ende Juni 1991 auch eingesetzt werden. Chlordan ist ein insektizides Halogenalkan, das eingesetzt wird, um Holzgebäude vor Termitenfraß zu schützen. Chlordan kann in einer einschrittigen Reaktion aus zwei Ausgangsverbindungen synthetisiert werden. Eines dieser Edukte ist Hexachlorcyclopentadien. Welches ist das andere Edukt? *Hinweis:* Schlagen Sie ggf. in Abschnitt 7.12 nach.

**MERKE !****DDT – Fluch oder Segen?**

<http://www.chemie-im-alltag.de/articles/0045/index.html>

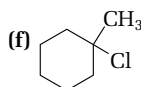
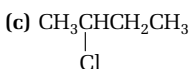
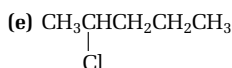
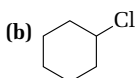
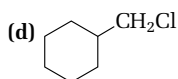
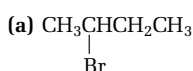
- 61** Erklären Sie, warum das folgende Halogenalkan keine Substitutionsreaktionen eingeht, ungeachtet der Bedingungen, unter denen eine solche angestrengt wird.



Kapitel 9

Eliminierungsreaktionen der Halogenalkane · Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung

31 Geben Sie die Hauptprodukte an, die man erhält, wenn man die folgenden Halogenalkane einer E2-Eliminierung unterwirft:



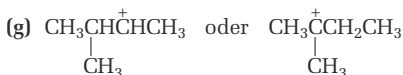
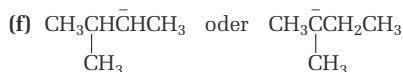
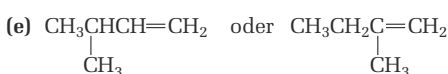
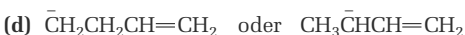
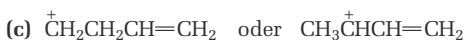
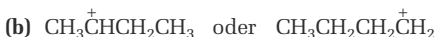
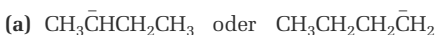
32 Geben Sie die Hauptprodukte an, die man erhält, wenn man die Halogenalkane der Übung 31 einer E1-Eliminierung unterwirft.

33 (a) Geben Sie an, wie die nachfolgend aufgeführten Faktoren eine E1-Reaktion beeinflussen:

1. die Struktur des Halogenalkans
2. die Stärke der Base
3. die Konzentration der Base
4. das Lösungsmittel

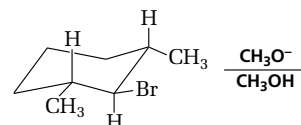
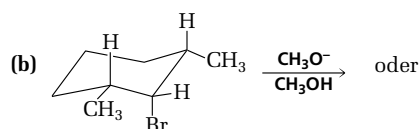
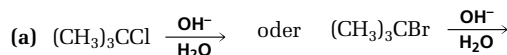
(b) Geben Sie an, wie die aufgeführten Faktoren eine E1-Reaktion beeinflussen:

34 Welches Teilchen in den nachfolgend dargestellten Paaren ist jeweils das stabilere?

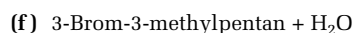
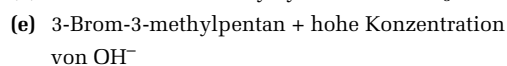
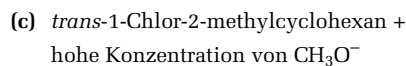
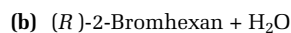
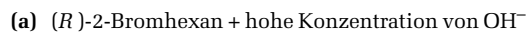


35 Der französische Gastwissenschaftler Dr. Jean-Michel Sansdouleur wollte die anästhetisch wirkende Verbindung 2-Ethoxy-2-methylpropan synthetisieren. Er benutzte Ethanolat und 2-Chlor-2-methylpropan für seinen Syntheseversuch und isolierte schließlich ein bisschen Ether. Welches war das hauptsächlichste Produkt seiner misslungenen Synthese? Welche Ausgangssubstanzen hätte er stattdessen verwenden sollen?

36 Welche Ausgangsverbindung in den nachfolgend zur Auswahl gestellten Paaren wird jeweils rascher eine Eliminierung durchlaufen? Erklären Sie Ihre Entscheidung.



37 Geben Sie für die nachfolgenden Reaktionen jeweils das Haupteliminierungsprodukt an. Falls das Produkt in Form von Stereoisomeren existieren kann, geben Sie an, welches Stereoisomer in größerer Menge gebildet wird.



38 (a) Welche Verbindung reagiert in einer E2-Reaktion schneller: 3-Bromcyclohexen oder Bromcyclohexan?

(b) Welche der Verbindungen reagiert in einer E1-Reaktion rascher?

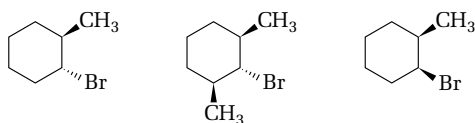
39 Wie könnte man, ausgehend von einem Halogenalkan, die folgenden Verbindungen herstellen?

- (a) 2-Methoxybutan
- (b) 1-Methoxybutan
- (c) Butylmethylamin

40 Geben Sie an, welche der Verbindungen eines jeden Verbindungspaares bei der Reaktion mit Isopropylbromid ein höheres Substitutions/Eliminierungs-Verhältnis ergeben wird:

- (a) Ethoxidionen oder *tert*-Butoxidionen
- (b) NCO^- oder NCS^-
- (c) Cl^- oder Br^-
- (d) CH_3S^- oder CH_3O^-

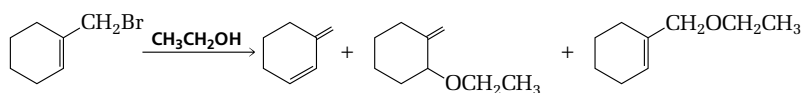
41 Ordnen Sie die folgenden Verbindungen in der Reihenfolge abnehmender Reaktivität bei E2-Reaktionen:



42 Geben Sie für jedes der nachfolgend angegebenen Halogenalkane an, welches Stereoisomer bei einer Reaktion mit einer hohen Konzentration Hydroxidionen in der höchsten Ausbeute entstehen würde:

- (a) 3-Brom-2,2,3-trimethylpentan
- (b) 4-Brom-2,2,3,3-tetramethylpentan

45 Wenn die nachfolgend abgebildete Verbindung in Ethanol eine Solvolyse erleidet, bilden sich drei Reaktionsprodukte. Schlagen Sie einen Reaktionsmechanismus vor, der für die Bildung dieser drei unterschiedlichen Produkte Rechnung trägt.



46 *cis*-1-Brom-4-*tert*-butylcyclohexan und *trans*-1-Brom-4-*tert*-butylcyclohexan reagieren beide mit Natriumethoxid in Ethanol unter Bildung von 4-*tert*-Butylcyclohexen. Erklären Sie, warum das *cis*-Isomer viel rascher reagiert als das *trans*-Isomer.

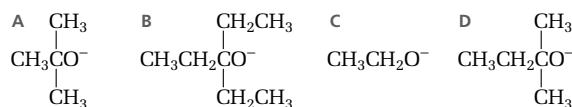
47 Geben Sie für die nachfolgenden Reaktionen die Eliminierungsprodukte an. Falls das Produkt in Form von Stereoisomeren existieren kann, geben Sie an, welche Stereoisomere gebildet werden.

- (a) (2*S*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentan + eine hohe Konzentration CH_3O^-
- (b) (2*S*,3*R*)-2-Chlor-3-methylpentan + eine hohe Konzentration CH_3O^-
- (c) (2*R*,3*S*)-2-Chlor-3-methylpentan + eine hohe Konzentration CH_3O^-

- (c) 3-Brom-2,3-dimethylpentan
- (d) 3-Brom-3,4-dimethylhexan

43 Wenn 2-Brom-2,3-dimethylbutan unter E2-Bedingungen mit einer Base reagiert, werden zwei Alkene gebildet, nämlich 2,3-Dimethyl-1-buten und 2,3-Dimethyl-2-buten.

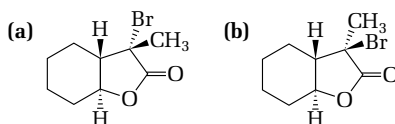
- (a) Welche der nachfolgend dargestellten Basen würden den höchsten Prozentsatz des 1-Alkens ergeben?
- (b) Welche der nachfolgend dargestellten Basen würden den höchsten Prozentsatz des 2-Alkens ergeben?



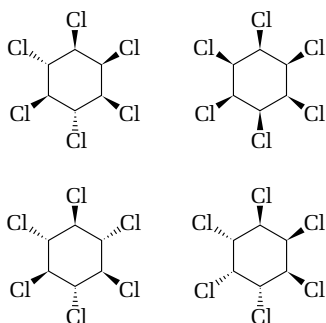
- 44** (a) Geben Sie die Strukturen der Produkte an, die man aus der Reaktion jedes der Enantiomere des *cis*-1-Chlor-2-isopropylcyclopentans mit einer hohen Konzentration von Natriummethoxid in Methanol erhielte.
- (b) Sind alle Produkte optisch aktiv?
- (c) Wie würden sich die Produkte unterscheiden, falls die Ausgangsverbindung das *trans*-Isomer wäre? Sind in diesem Fall alle Produkte optisch aktiv?
- (d) Bildet das *cis*- oder das *trans*-Enantiomer rascher Substitutionsprodukte?
- (e) Bildet das *cis*- oder das *trans*-Enantiomer rascher Eliminierungsprodukte?

- (d) (2*R*,3*R*)-2-Chlor-3-methylpentan + eine hohe Konzentration CH_3O^-
- (e) 3-Chlor-3-ethyl-2,2-dimethylpentan + eine hohe Konzentration $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$

48 Geben Sie die Haupteliminierungsprodukte der folgenden Reaktionen an:



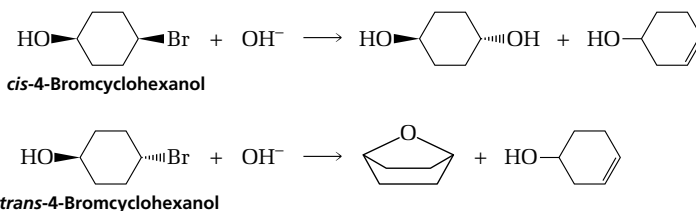
49 Welches der nachfolgend dargestellten Hexachlorcyclohexane verhält sich in einer E2-Reaktion am unreaktivsten?



50 Erklären Sie, warum die Reaktion von 1-Brom-2-buten mit Ethanol zunimmt, falls der Reaktionsmischung Silbernitrat zugesetzt wird.

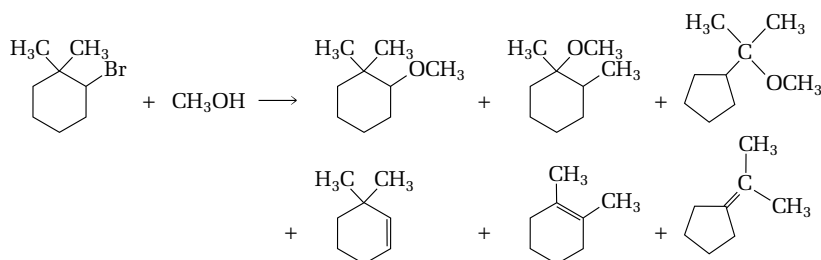
51 Geben Sie die Produkte der nachfolgend dargestellten Reaktionen an; gehen Sie von $S_N2/E2$ -Bedingungen aus. Falls die Reaktionsprodukte in Form von Stereoisomeren vorliegen können, zeigen Sie auf, welche Stereoisomere gebildet werden.

54 *cis*-4-Bromcyclohexanol und *trans*-4-Bromcyclohexanol bilden bei der Reaktion mit OH^- das gleiche Eliminierungsprodukt, aber unterschiedliche Substitutionsprodukte.



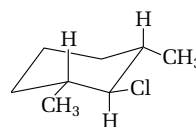
- (a) Erklären Sie durch Aufzeigen des Reaktionsmechanismus, warum man unterschiedliche Substitutionsprodukte erhält.
- (b) Wie viele Stereoisomere bilden sich in jeder der Reaktionen?

55 Aus den nachfolgenden Reaktionen erhält man drei Substitutions- und drei Eliminierungsprodukte:



Erklären Sie die Bildung dieser Produkte.

56 Wenn das nachfolgend dargestellte Stereoisomer von 2-Chlor-1,3-dimethylcyclohexan mit Methoxidionen reagiert, bildet sich in einem Lösungsmittel, das den Verlauf nach $S_N2/E2$ begünstigt, nur ein Reaktionsprodukt.



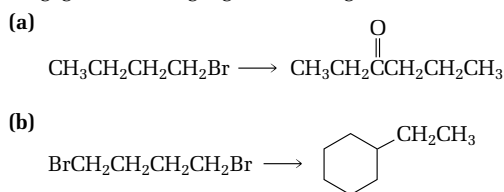
- (a) (3*S*,4*S*)-3-Brom-4-methylhexan + CH_3O^-
- (b) (3*R*,4*R*)-3-Brom-4-methylhexan + CH_3O^-
- (c) (3*S*,4*R*)-3-Brom-4-methylhexan + CH_3O^-
- (d) (3*R*,4*S*)-3-Brom-4-methylhexan + CH_3O^-

52 Aus der folgenden E2-Reaktion erhält man zwei Eliminierungsprodukte:



- (a) Welches sind diese Eliminierungsprodukte?
- (b) Welches bildet sich in höherer Ausbeute? Warum?

53 Wie könnten Sie die folgenden Verbindungen aus der vorgegebenen Ausgangsverbindung herstellen?



Wenn dieselbe Verbindung in einem Lösungsmittel, das $S_N1/E1$ begünstigt, mit Methoxidionen reagiert, bilden sich zwölf unterscheidbare Produkte. Nennen Sie jeweils die Reaktionsprodukte, die sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen bilden.

57 Geben Sie für die nachfolgenden Reaktionen das Produkt und dessen Konfiguration an, das aus einer E2-Reaktion hervorgeht:

(a) (1*S*,2*S*)-1-Brom-1,2-diphenylpropan

(b) (1*S*,2*R*)-1-Brom-1,2-diphenylpropan