

Sammlung Staatsexamensaufgaben Lehramt Chemie (Bayern)

Organische Chemie, thematisch geordnet

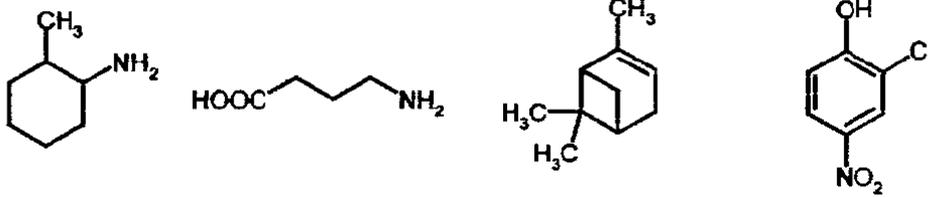
2000 – 2009

Inhaltsverzeichnis

1.	Nomenklatur	2
2.	Stereochemie	3
3.	Spektroskopie	19
4.	Acidität	24
5.	Reaktionsmechanismen allgemein	26
6.	Radikal-Reaktionen	28
7.	Nucleophile Substitution	32
8.	Eliminierung	39
9.	Alkene/Alkine/Additionsreaktionen	43
10.	Oxidation/Reduktion	54
11.	Aromaten	57
12.	Carbonylverbindungen	78
12.1.	Aldehyde und Ketone	78
12.2.	Carbonsäuren und Derivate	83
12.3.	C-H-Acidität	86
13.	Metallorganik	99
14.	Umlagerungen	103
15.	Polymere	105
16.	Farbstoffe	114
17.	Erdöl/Energieträger/technische Grundstoffe	119
18.	Naturstoffe und Biochemie	122
18.1.	Kohlenhydrate	122
18.2.	Aminosäuren und Peptide	132
18.3.	Fettsäuren und Fette	142
18.4.	Terpene	144
18.5.	Nucleinsäuren	150
18.6.	Diverse Naturstoffe	153
18.7.	Biochemie	156

In jedem Themenbereich sind die Aufgaben chronologisch geordnet (Herbst 2009 absteigend bis Frühjahr 2000). Jahr, Thema (T) und Aufgabennummer (A) sind jeweils in rot angegeben. Die Zuordnung der einzelnen Aufgaben zu den verschiedenen Themenbereichen ist nicht immer eindeutig. Wenn einzelne Aufgaben mehrere Themenbereiche behandeln, sind sie diesen jeweils auch zugeordnet und sind daher insgesamt mehrfach aufgelistet.

1. Nomenklatur

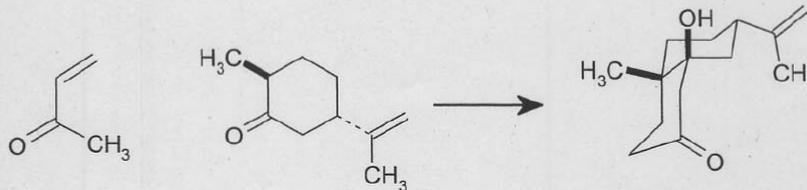
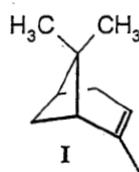
3. Benennen Sie die folgenden Stoffe: 2005 Fr, T3, A32004 He, T2, A2

2. Stereoselektive Synthese und Charakterisierung eines cis-Dekalons

(15 Punkte)

Die Ausgangsverbindungen der mehrstufigen cis-Dekalonsynthese sind unten angegeben.

- Benennen Sie die Edukte nach IUPAC-Regeln (einschliesslich der Stereochemie)!
- Welcher Naturstoffklasse ist das als Edukt eingesetzte Cyclohexanonderivat zuzuordnen?
- Beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus mit Zwischenstufen und notwendigen Reagentien!
- Bei welchen Wellenzahlen absorbieren im Infrarot-Spektrum die funktionellen Gruppen ($>C=O$; $-OH$; $>C=CH_2$) der Endverbindung?
- Identifizieren Sie die funktionellen Gruppen auch auf chemischem Wege!

2000 Fr, T2, A21. (+)- α -Pinen (I) ist ein im Harz der Coniferen weit verbreitetes, charakteristisches Terpen.

Geben Sie die systematische Nomenklatur für I einschließlich der Konfiguration an C 1 an!

I eignet sich gut zur Verifizierung von Additionen an die Doppelbindung in Bezug auf die Regio- und Stereochemie.

Geben Sie die relevanten Formeln der Additionsprodukte an der folgenden Umsetzungen von I mit: (a) HBr, (b) D_2 /Raney-Ni, (c) 1. $Hg(OAc)_2$, 2. $NaBH_4$, (d) 1. B_2H_6/THF , 2. $NaOH, H_2O_2$, (e) kat. OsO_4 , N-Methylmorpholin-N-oxid oder tButylhydroperoxid, (f) O_3 , oxidative Aufarbeitung!

2. Stereochemie

4. Erklären Sie die Begriffe **2009 He, T1, A4**

- „stereospezifisch“ anhand der Diels-Alder-Reaktion von Butadien mit Fumarsäure und Maleinsäure,
- „thermodynamische und kinetische Kontrolle“ anhand der Reaktion von Maleinsäureanhydrid und Cyclopenta-1,3-dien bei Raumtemperatur und bei 200 °C!

2009 He, T1, A6

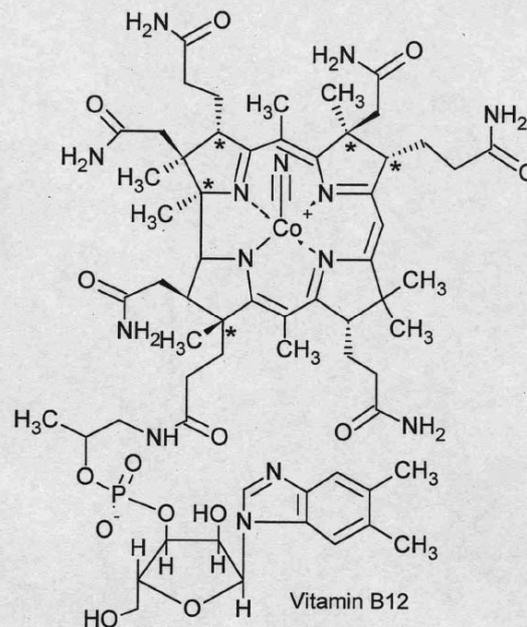
6. Zeichnen und kommentieren Sie das Energieprofil, das sich bei einer vollen Rotation um die C¹-C²-Bindung des **Propans** ergibt! Die den jeweiligen Maxima bzw. Minima zugehörigen Konformeren sind in der Newman-Projektion darzustellen.

7. Isomerie **2009 He, T1, A7**

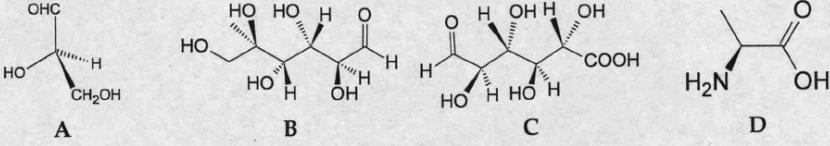
- Nennen Sie vier Arten der Isomerie!
- Zeichnen Sie **alle** Isomere der Summenformel C₃H₄Br₂ und benennen Sie sie nach der IUPAC-Nomenklatur!
- Beschreiben Sie, um welche Art der Isomerie es sich bei den in b) aufgeführten Strukturformeln handelt!
- Welche Art der Isomerie tritt nicht auf bei C₃H₄Br₂ ?

1. Aufgabe: Stereochemie **2009 He, T2, A1**

- Ermitteln Sie in folgender Verbindung die absolute Konfiguration der fünf mit einem Stern gekennzeichneten stereogenen Zentren nach der CIP-Regel!



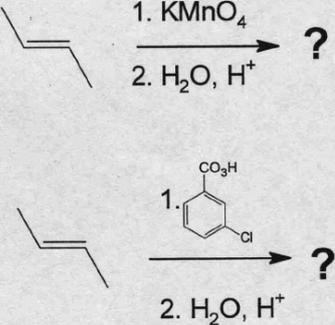
- Die Fischer-Projektion organischer Moleküle ist eine klassische Darstellungsmethode für insbesondere eine Stoffklasse.
 - Für welche Stoffklasse hat Emil Fischer diese Darstellungsform entwickelt?
 - Erstellen Sie für folgende Verbindungen die Fischer-Projektion! Bestimmen Sie jeweils, um welche Form (*D* oder *L*) es sich handelt!



c) Welche der folgenden Objekte und Verbindungen sind chiral und welche nicht? Geben Sie für die Moleküle jeweils die Strukturformeln an und begründen Sie **kurz!**

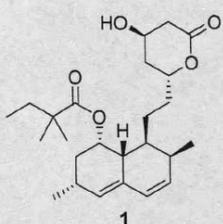
A) ein Fußball	E) 1-Brom-1-chlorethan
B) 3-Chlorpentan	F) 1-Brom-2-methylcyclobutan
C) ein Handschuh	G) <i>trans</i> -1,2-Dichlorcyclopropan
D) eine Autovordertür	H) <i>cis</i> -1,2-Dichlorcyclopropan

d) Beide folgenden Reaktionen führen zu Produkten der gleichen Summenformel. Welche Produkte entstehen jeweils? Falls es mehrere sind, in welchem Verhältnis stehen Sie zueinander?

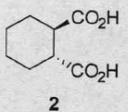


1. Konzepte der organischen Chemie: Chiralität, Stereochemie, Isomerie 2009 Fr, T1, A1

a) Der als Lipidsenker verwendete Arzneiwirkstoff „Simvastatin“ **1** gehört zu den wichtigsten verschreibungspflichtigen Medikamenten weltweit. Bestimmen Sie die absolute Konfiguration aller Chiralitätszentren dieser Verbindung **1** nach den CIP-Regeln (*R*- bzw. *S*-Konfiguration)!



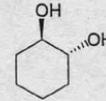
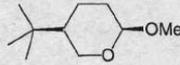
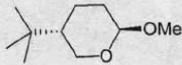
b) Zeichnen Sie eine diastereomere Form der Verbindung **2** und geben Sie eine Definition für „Diastereomere“ an!



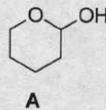
c) Erklären Sie anhand eines Beispiels, wie die Zusammensetzung eines Enantiomerenmisches experimentell bestimmt werden kann und geben Sie die Definition für den „Enantiomerenüberschuss“ (ee-Wert; enantiomeric excess) an!

7. Stereochemie 2009 Fr, T2, A7

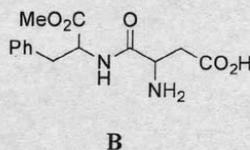
Bestimmen Sie die absolute Konfiguration der nachfolgend dargestellten Verbindungen nach der *R/S*-Nomenklatur, geben Sie jeweils Stereoformeln für alle Konformationen an und bestimmen Sie in jedem Fall die stabilste Konformation!

3. Stereochemie 2009 Fr, T3, A3

- a) Definieren Sie die folgenden Begriffe und geben Sie je ein Beispiel:
- geometrische Isomere
 - Epimere
 - Diastereomere
 - Enantiomere
- b) Wie unterscheiden sich Diastereomere und Enantiomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften?
- c) Molekül **A** liegt als ein Gemisch zweier Konformere vor. Geben Sie in einer räumlichen Darstellung die beiden Konformere wieder! Diskutieren Sie konkret, welche Faktoren die eine oder andere Konformation vorteilhaft bzw. nachteilig machen!

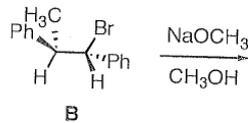


- d) Warum kann ein Racemat einen anderen Schmelzpunkt haben als die dazugehörigen Enantiomere?
- e) Stellen Sie alle Stereoisomere der Verbindung **B** dar und geben Sie deren stereochemische Beziehung zueinander wieder! Ein Stereoisomer von **B**, das aus zwei in der Natur vorkommenden Komponenten zusammengesetzt ist, hat einen stark süßlichen Geschmack. Um welches Stereoisomer (geben Sie die Formel an) und um welchen Süßstoff handelt es sich? Warum ist dieser Süßstoff zum Kuchenbacken ungeeignet?

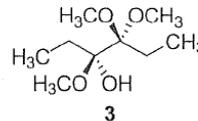
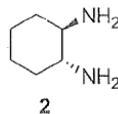
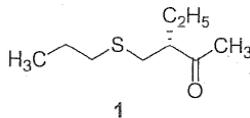


Aufgabe 2 2008 He, T1, A2

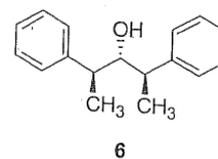
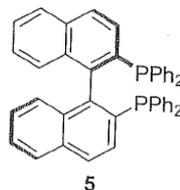
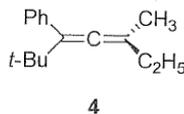
- 2.1 Geben Sie die absolute Konfiguration der Stereozentren in Verbindung **B** (siehe unten) an!
- 2.2 Welche Enantiomere und welche Diastereomere existieren von **B**? Zeichnen Sie für alle denkbaren Stereoisomere eine Strukturformel und geben Sie die absolute Konfiguration der Stereozentren an!
- 2.3 Welches Produkt entsteht bei Umsetzung von **B** mit Natriummethanolat in Methanol als Lösungsmittel? Geben Sie für das Produkt eine Strukturformel an, die auch stereochemische Gegebenheiten klar erkennen lässt!
- 2.4 Welches Produkt würde bei Einsatz einer zu **B** diastereomeren Verbindung entstehen?

1 Konzepte der organischen Chemie: Chiralität, Stereochemie, Isomerie 2008 He, T2, A1

- 1.1 Bestimmen Sie die absolute Konfiguration aller Chiralitätszentren der unten stehenden Verbindungen **1** bis **3** nach den CIP-Regeln (*R* bzw. *S*-Konfiguration)!



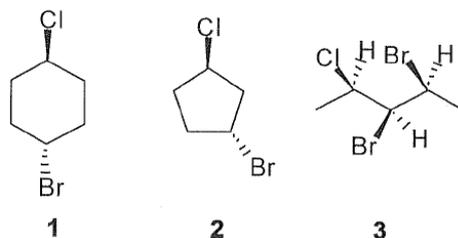
- 1.2 Benennen Sie alle Stereoisomere der Verbindung **2** und beschreiben Sie die stereochemische Beziehung der Isomere (einschließlich der Verbindung **2**) zueinander!
- 1.3 Erklären Sie, welche der folgenden Verbindungen **4** bis **6** chiral und welche achiral sind! Begründen Sie Ihre Entscheidung!



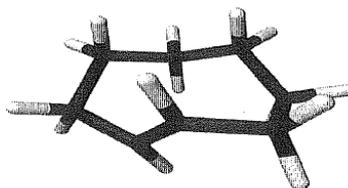
Aufgabe 1

2008 He, T3, A1

- 1.1 Entscheiden Sie, ob die vollständige, d. h. für **1** und **2** zweifach bzw. für **3** dreifach ablaufende S_N2 -Reaktion mit CN^- zu einem chiralen oder einem achiralen Endprodukt führt! Begründen Sie kurz!



- 1.2 *E*-Cycloocten (siehe Abbildung) ist eine chirale Verbindung. Wie lässt sich seine Chiralität klassifizieren? Wie würden Sie das Racemat von *E*-Cycloocten praktisch in die reinen Enantiomere spalten?



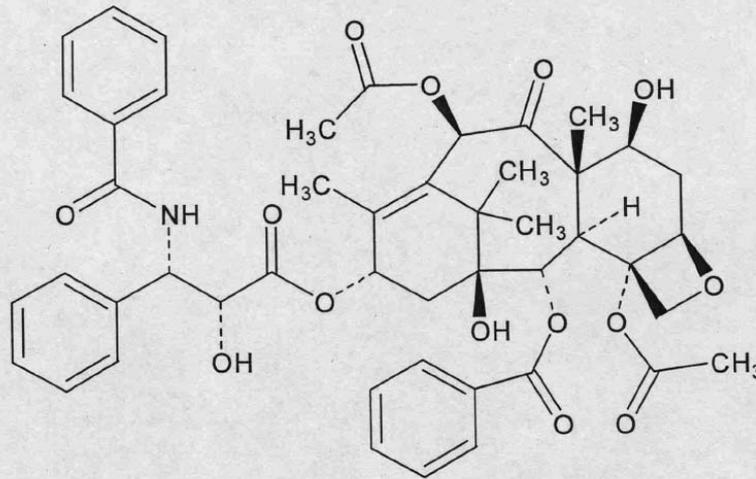
- 1.3 Welche Produkte entstehen jeweils bei der Addition von Br_2 an racemisches und an enantiomerenreines *E*-Cycloocten? Sind diese Produkte ihrerseits chiral?
- 1.4 Wovon muss man ausgehen, um in einer $E2$ -Reaktion zu (*E*)-3-Methylpent-2-en zu gelangen?

Aufgabe 3: Stereochemie 2008 Fr, T1, A3

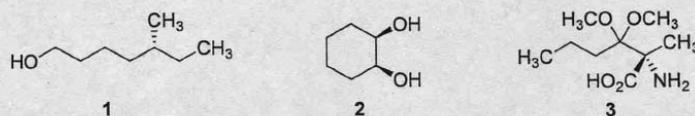
- a) Geben Sie - ausgehend von Cyclohexen - Reagenzien und Reaktionsbedingungen für je eine Synthese des *cis*- bzw. *trans*-1,2-Dihydroxycyclohexans an!
- b) 1,2-Dihydroxycyclohexan reagiert leicht mit Aceton unter Säurekatalyse zu einer Verbindung der Summenformel $C_9H_{16}O_2$. Formulieren Sie den Mechanismus der ablaufenden Umsetzung! Zu welcher grundlegenden Verbindungsklasse gehört dieses Produkt?
- c) Wie viele Stereoisomere (Enantiomere, Diastereomere) sind für 1,2-Dichlorcyclopentan denkbar? Formulieren Sie hierzu Konstitutionsformeln, die den stereochemischen Aufbau erkennen lassen! In welchem stereochemischen Verhältnis (enantiomer, diastereomer) stehen all diese Strukturen jeweils zueinander?
- d) Beschreiben Sie an einem von Ihnen gewählten Beispiel einer chiralen Carbonsäure eine Methode, wie ein Racemat in die einzelnen Enantiomeren getrennt werden kann!

Aufgabe 4: Naturstoffe 2008 Fr, T1, A4

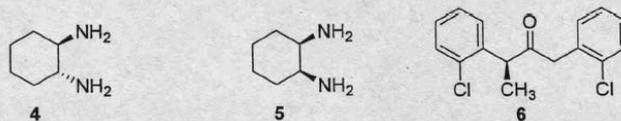
- a) Formulieren Sie mit Hilfe von Reaktionsgleichungen das Prinzip der Biosynthese gesättigter Carbonsäuren aus Acetyl-CoA am Beispiel der Buttersäure (C₄-Körper)!
- b) Geben Sie Konstitutionsformel und Name für je ein selbst gewähltes Beispiel folgender Naturstoffe an: Alkaloid, reduzierendes Disaccharid, biogenes Amin, Terpen, ungesättigte Fettsäure!
- c) Benennen Sie im folgenden Naturstoff fünf der vorkommenden stereogenen Zentren nach den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln!

**1. Konzepte der organischen Chemie: Chiralität, Stereochemie, Isomerie** 2008 Fr, T2, A1

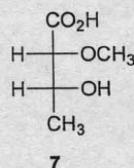
- a) Erklären Sie anhand von zwei selbst gewählten Beispielen die Begriffe *Tautomerie* und *Mesomerie*!
- b) Erklären Sie anhand von selbst gewählten Beispielen die Begriffe *Enantiomere*, *Diastereomere*, *cis-trans-Isomere* und *Konformere*!
- c) Bestimmen Sie die absolute Konfiguration aller Chiralitätszentren der untenstehenden Verbindungen **1** bis **3** nach den CIP-Regeln (*R*- bzw. *S*-Konfiguration)!



- d) Erklären Sie, welche der folgenden Verbindungen **4** bis **6** chiral und welche achiral sind! Begründen Sie Ihre Entscheidung!



- e) Überführen Sie folgende Verbindung **7** in die Newman-Projektion!



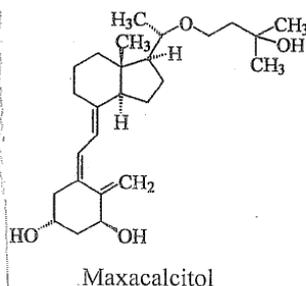
Aufgabe 3: Stereochemie 2008 Fr, T3, A3

- Definieren Sie die nachfolgend genannten Begriffe und geben Sie je ein Beispiel:
 - Diastereomere
 - Enantiomere
- Methylcyclohexan liegt in einem Gemisch aus zwei Konformeren vor. Stellen Sie diese Konformere in einer räumlichen Zeichnung dar! Erklären Sie konkret, welche Konformation (und warum) bevorzugt ist!
- Wie unterscheiden sich Diastereomere und Enantiomere jeweils in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften?
- Warum kann ein Racemat einen anderen Schmelzpunkt haben als die dazugehörigen Enantiomere?
- Jeder moderne Autoschlüssel ist chiral, dennoch kann man den Schlüssel „nicht verkehrt herum“ in das Autoschloss stecken, d. h. Drehung um 180° ist möglich. Erklären Sie, welche Symmetrieelemente in chiralen Verbindungen vorhanden sein können und welche nicht! Geben Sie ein konkretes Beispiel für eine chirale, chemische Verbindung, die analog zu einem Autoschlüssel ist!

- Cyclohexan und Chlor reagieren beim Erhitzen miteinander. 2007 He, T1, A1
 - Formulieren Sie den vollständigen Reaktionsmechanismus für die Monosubstitution!
 - Schreiben Sie geeignete Formeln für alle konstitutionsisomeren und konfigurationsisomeren Disubstitutionsprodukte und benennen Sie diese korrekt nach der IUPAC-Nomenklatur!
 - Wählen Sie aus Aufgabe 1b je ein Paar von Enantiomeren und Diastereomeren, schreiben Sie jeweils beide Konformationsformeln (Sesselkonformation) für diese Paare und schätzen Sie daraufhin die relative Stabilität für alle acht Strukturen aufgrund der sterischen Wechselwirkungen ab!

Aufgabe 1 2007 He, T2, A1

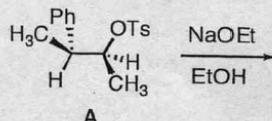
Dargestellt ist das Vitamin-D-Derivat Maxacalcitol.



- Bestimmen Sie Zahl und Art der stereogenen Zentren, die in diesem Molekül enthalten sind!
- Bestimmen Sie die Konfiguration aller Chiralitätszentren in dieser Verbindung nach der R/S-Nomenklatur!
- Bestimmen Sie die Konfiguration der Doppelbindungen nach der E/Z-Nomenklatur!
- Wie kann die dargestellte Konformation des konjugierten Doppelbindungssystems zwischen den beiden Cyclen stereochemisch bezeichnet werden?

2007 Fr, T1, A2

2. a) Geben Sie die absolute Konfiguration der Stereozentren in Verbindung A (siehe unten) an!
- b) Welche Enantiomere und welche Diastereomere existieren von A? Zeichnen Sie für jedes denkbare Stereoisomer eine Strukturformel und geben Sie die absolute Konfiguration der Stereozentren an!
- c) Welches Produkt entsteht bei Eliminierung von A mit Natriumethanolat in Ethanol als Lösungsmittel? Geben Sie für das Produkt eine Strukturformel an und beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus im Detail!
- d) Welches Produkt würde bei Einsatz einer zu A diastereomeren Verbindung entstehen?

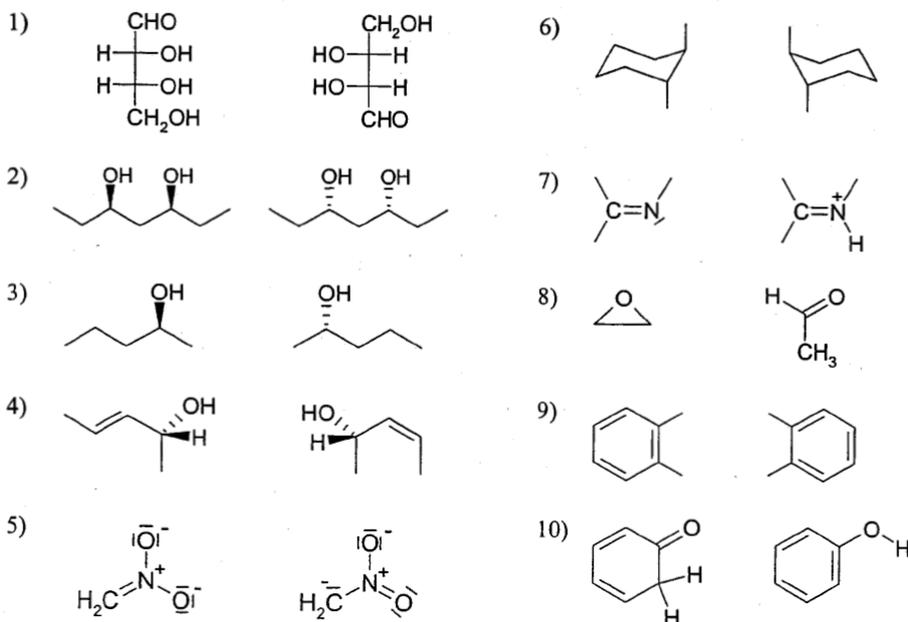


2007 Fr, T1, A7

7. Welche Produkte können bei der elektrophilen Addition von Brom an 1-Methylcyclohexen entstehen? Geben Sie für alle denkbaren Produkte eine aussagekräftige Strukturformel an! Diskutieren Sie auch die relative Stabilität der für die Produkte denkbaren Sesselkonformationen!

3. Isomerie 2006 He, T1, A3

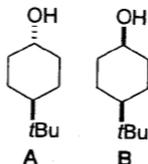
Kennzeichnen Sie die folgenden Formelpaare als identisch, als Konstitutionsisomere, als Diastereomere, als Enantiomere, Resonanzformeln (= mesomere Grenzstrukturen) oder mit „keiner dieser Begriffe trifft zu“.



2. Stereochemie

2006 He, T3, A2

- a) Erklären Sie die Auswirkung der Konformation auf die Reaktivität der konformativ fixierten Cyclohexanole **A** und **B** anhand der Acetylierung des Alkohols! Zeichnen Sie ein geeignetes Enthalpiediagramm und begründen Sie, ob die cis- oder die trans-Verbindung schneller acetyliert wird (Veresterung mit Essigsäure!)! Zeichnen Sie die Cyclohexanole **A** und **B** in ihrer räumlichen Struktur!



- b) Erklären Sie die Begriffe *Diastereomere*, *Atropisomere* und *Optische Aktivität* anhand von geeigneten Beispielen!
- c) Geben Sie zwei Möglichkeiten an, wie der Enantiomerenüberschuss einer asymmetrischen Reaktion bestimmt werden kann!
- d) Welche Konfigurationsisomere gibt es für Dekalin (Dekahydronaphthalin)? Welche dieser Verbindungen kann Ringinversion eingehen (mit Begründung)?

Aufgabe 2

2005 He, T1, A2

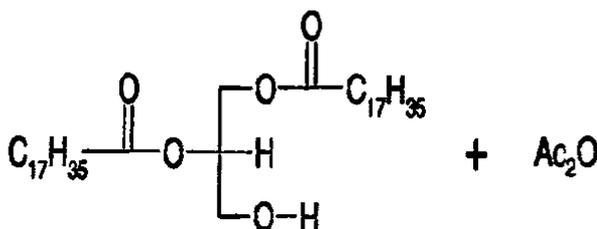
- a) Gegeben seien Chlor, Oxiran, Magnesium, Cyclopentan und Salzsäure. Formulieren Sie eine Synthese von 2-Hydroxyethylcyclopentan ausgehend von diesen Edukten! Geben Sie die Mechanismen zweier Einzelschritte an!
- b) Zeichnen Sie alle verschiedenen Stereoisomere (und nur die!) von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentan unter Berücksichtigung von Enantio- und Diastereomeren!
- c) Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den Umsetzungen von
 α) *m*-Nitrotoluol mit $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$,
 β) 1,2-Dimethoxybenzol mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (Mononitrierung)?

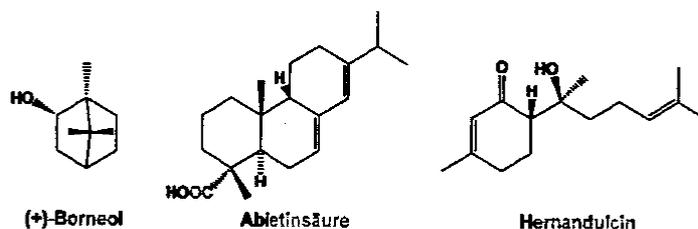
2. Stereochemie

2005 Fr, T1, A2

Ergänzen Sie die Produkte unter Angabe der Stereochemie! In welcher stereochemischen Beziehung stehen die Produkte jeweils zueinander und in welchem Mengenverhältnis (1:1 oder nicht 1:1) werden sie gebildet?

- a) Benzaldehyd + NH_3 + HCN
 b) Cyclohexen + Brom
 c) D-Glycerinaldehyd + HCN
 d)



6. Zum Thema **Naturstoffe und Stereochemie:** 2005 Fr, T2, A6

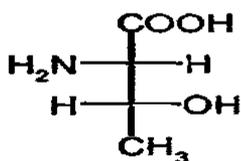
- Zeichnen Sie in den drei obenstehenden Verbindungen die Isoprenbausteine ein, aus denen diese Moleküle aufgebaut sind und klassifizieren Sie die Verbindungen nach der Terpenomenklatur!
- Markieren Sie alle chiralen Zentren in (+)-Borneol und benennen Sie diese nach der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur (R, S)!
- Wieviele Stereoisomere kann (+)-Borneol maximal haben?
- Erläutern Sie anhand eines Beispiels, was eine meso-Form ist!

2005 Fr, T3, A1

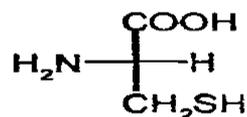
- Zeichnen und kommentieren Sie das Energieprofil, das sich bei einer vollen Rotation um die 2,3-Bindung des n-Butans ergibt! Die den jeweiligen Maxima bzw. Minima zugehörigen Konformeren sind in der Newman-Projektion darzustellen!

2005 Fr, T3, A2

- Leiten Sie die Präfixe der absoluten Konfiguration für die chiralen Zentren der natürlichen Aminosäuren Threonin und Cystein her! Geben Sie für jedes Chiralitätszentrum die Folge fallender Substituenten-Priorität an!



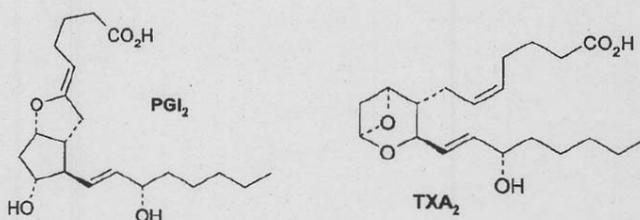
Threonin



Cystein

2004 He, T1, A4

- Die beiden Gewebshormone PGI₂ und TXA₂ haben im Körper nur eine kurze Lebensdauer.



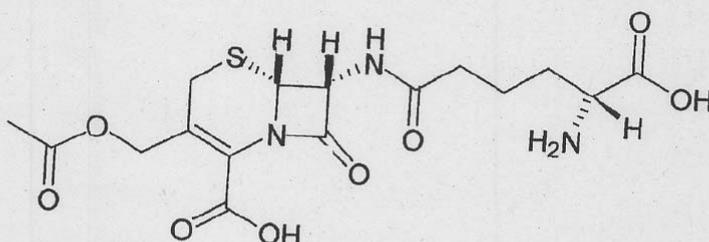
- Formulieren Sie jeweils den Mechanismus für die Säure-katalysierte Hydrolyse von PGI₂ und TXA₂!
- Zu welcher Naturstoffklasse gehören die beiden Hormone? Aus welcher gemeinsamen acyclischen Vorstufe werden sie aufgebaut?
- Bestimmen Sie die absolute Konfiguration aller stereogenen Zentren von PGI₂ und TXA₂ mit der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur!

2004 He, T1, A5

5. Ein Äquivalent Brom werde unter Lichtausschluss an 4-Methyl-cyclohex-1-en addiert.
- Zeichnen Sie Stereoformeln **aller** isomeren Produkte, die dabei entstehen können!
 - Benennen Sie die Isomeriebeziehungen der Produkte von 5a!
 - Mit welchen zusätzlichen Produkten müssen Sie rechnen, wenn Sie die gleichen Reaktionspartner unter Belichtung umsetzen? Geben Sie ein Beispiel für ein neues, nicht in 5a genanntes Stereoisomer an und je ein Beispiel für alle konstitutionsisomeren Produkte, die nur ein Bromatom enthalten!

2004 He, T3, A2

2. a) Die Abbildung zeigt das zur Klasse der β -Lactam-Antibiotika gehörende Cephalosporin C. Geben Sie an, ob die folgenden Aussagen über diese Verbindung richtig oder falsch sind:



- Die Verbindung enthält einen Carbonsäureester
 - Die Verbindung enthält ein primäres Amin
 - Die Verbindung enthält einen primären Alkohol
 - Die Verbindung enthält ein cyclisches Amid
 - Die Verbindung ist aromatisch
 - Die Verbindung reagiert sauer
 - Die Verbindung enthält ein Ketal
 - Die Verbindung enthält eine α, β -ungesättigte Carbonsäure
 - Die Verbindung enthält einen maskierten Aldehyd
 - Die Verbindung absorbiert im UV-Spektrum bei 450 nm (rot)
- Kennzeichnen Sie die absolute Konfiguration der drei Stereozentren des Cephalosporin C nach der *R/S*-Nomenklatur gemäß Cahn-Ingold-Prelog. Tragen Sie die Zuordnung in eine Zeichnung des Moleküls ein!
 - Ein technisch bedeutsames Lactam mit mittlerem Ring ist ϵ -Caprolactam. Beschreiben Sie seine Synthese aus Cyclohexanon und seine Polymerisation zu Perlon!

2004 Fr, T3, A9

9. Formulieren Sie jeweils Reaktionen von Z-But-2-en und E-But-2-en mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff!
- Geben Sie Reaktionsgleichungen und Reaktionsmechanismus an!
 - Zeichnen Sie die Konfiguration aller entstehenden Verbindungen in der Fischer-Projektion!
 - Geben Sie die absolute Konfiguration aller Stereozentren an!
 - Welche Reaktionsprodukte sind bei den oben genannten Reaktionen in Ethanol als Lösungsmittel zu erwarten (nur Konstitutionen der Produkte angeben)?

3. Wir betrachten den Zucker D-Mannose: 2003 He, T1, A4
- Zeichnen Sie den Zucker in seiner offenkettigen Form!
 - Bestimmen Sie die Stereodeskriptoren der chiralen Zentren in D-Mannit!
 - Wieviele Stereoisomere kann dieses Molekül theoretisch besitzen?
 - Erläutern Sie die Reaktion von D-Mannose mit Ammoniak und Blausäure im Sinne einer Strecker-Reaktion! Gibt es bei dieser Reaktion mehrere Produkte - und wenn ja, in welcher Beziehung stehen diese zueinander? Werden die Produkte in unterschiedlichen Mengen gebildet - wenn ja, begründen Sie Ihre Entscheidung!
 - Geben Sie zwei Arten von Chiralität mit je einem Beispielmolekül an, die nicht auf zentraler Chiralität beruhen!

(15 Punkte)

2003 He, T2, A5

- Nennen Sie die genaue Struktur von zwei der folgenden Verbindungen: Myrcen, Geraniol, Campher und Menthol! Zu welcher Naturstoffklasse gehören diese Verbindungen?
 - Geben Sie die genaue Struktur von zwei der folgenden vier Naturstoffe an: Salicylsäure, Glycerinaldehyd, Apfelsäure, Glycin!
 - Wie viele Stereoisomere gibt es für die Citronensäure ($\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-(\text{HO})\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) und für die Weinsäure ($\text{HO}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$)? Zeichnen Sie alle Stereoisomere! Benennen Sie alle Stereoisomere mit Stereodeskriptoren und kennzeichnen Sie die unterschiedlichen Arten von Stereoisomerie! Welche dieser Isomere sind chiral?

Teilaufgabe 1: Stereochemie2003 He, T3, A1

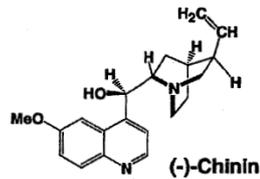
- Zeichnen Sie alle Dimethylcyclohexane (Konstitution, Konfiguration) in Sesselschreibweise. Welche Verbindungen sind Diastereomere, welche Enantiomere?
 - Welche Konfigurationsisomere gibt es für Dekalin (Dekahydronaphthalin)? Welche dieser Verbindungen kann noch Ringinversion eingehen? Kurze Begründung!

2003 Fr, T1, A1

- Beim Versetzen einer Lösung von Maleinsäuredimethylester (*cis*-2-Butendisäuredimethylester) in Tetrachlormethan mit Brom unter Lichtausschluss erhält man ein Produkt, das sich chromatographisch in gleiche Mengen zweier Substanzen trennen lässt.
 - Erklären Sie diese Befunde anhand des Reaktionsmechanismus und geben Sie Sägebock- und Fischer-Projektionen der isolierten Substanzen an!
 - Welche Eigenschaften muss die zur Trennung verwendete Chromatographiesäule haben?
 - Was entsteht bei der analog durchgeführten Bromierung des *trans*-Isomeren (Fumarsäuredimethylester)? Geben Sie wiederum Sägebock- und Fischer-Projektionen an!
 - In welcher stereochemischen Beziehung stehen die in a) und c) formulierten Produkte zueinander, d. h. welche der Produkte sind zueinander enantiomer, welche diastereomer?
 - Führt man die Bromierung des Fumarsäureesters in Methanol durch, entstehen neben dem oben beschriebenen Produkt zusätzlich zwei Verbindungen mit der Summenformel $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Br}$. Geben Sie deren Strukturformeln an und charakterisieren Sie die stereochemische Beziehung zwischen diesen Reaktionsprodukten!

2003 Fr, T2, A4

4. Das abgebildete Molekül heißt (-)-Chinin und kommt in der Rinde subtropischer Bäume der Gattungen Cinchona und Remija vor.



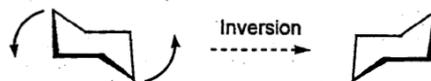
- Wieviele Stereozentren hat das Molekül?
 - Geben Sie die Stereodeskriptoren der asymmetrischen C-Atome an!
 - Wieviele Stereoisomere sind theoretisch möglich?
 - Zeichnen Sie ein Diastereomeres von (-)-Chinin!
 - Wieviele Enantiomere hat (-)-Chinin?
5. Betrachtet wird 1,2-Dichlorethan. 2003 Fr, T2, A5
- Zeichnen Sie das Energieprofil des Moleküls bei Rotation um die C-C-Bindung um 360° und benennen Sie die Extremkonformationen! Gehen Sie davon aus, dass n-Butan und 1,2-Dichlorethan strukturell ähnliche Moleküle sind. Hier werden auf der Energieskala keine genauen Werte verlangt!
 - Das Molekül hat bei Raumtemperatur ein von Null verschiedenes Dipolmoment! Was lässt sich aus dieser Feststellung über die Vorzugskonformationen schließen?

2002 He, T1, A2

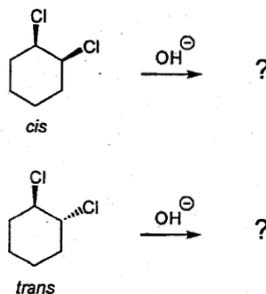
2. Geben Sie die Synthese für eine natürliche Aminosäure mit mindestens drei C-Atomen an! Welches ist das natürliche Enantiomer? Zeichnen Sie dessen Raumformel und geben Sie seine absolute Konfiguration an! Machen Sie einen konkreten Vorschlag, wie das natürliche Enantiomer aus dem Racemat abgetrennt werden kann! (12 Punkte)

2002 He, T2, A1

1. a) Skizzieren Sie qualitativ den Verlauf der potentiellen Energie für die vollständige Inversion (Sessel \rightarrow Sessel) von Cyclohexan. Zeichnen Sie aussagekräftige Strukturformeln wichtiger dabei durchlaufener Intermediat-Konformere und markieren Sie deren Lage auf der Energiekurve. Welche Faktoren destabilisieren die Wannen (Boot-) gegenüber der Sesselkonformation?



- b) Reagiert das *cis*- oder das *trans*-Isomer von 1,2-Dichlorcyclohexan bereitwilliger (schneller) mit starken Basen wie OH^- unter Eliminierung von Chlorwasserstoff? Geben Sie eine mechanistische Begründung für Ihre Antwort! Welche Produkte entstehen jeweils in beiden Fällen?



- c) Wieviele Stereoisomere von 1,2-Dichlorcyclohexan gibt es insgesamt?

2002 He, T2, A4

4. a) Diskutieren Sie die Struktur von Cellulose und vergleichen Sie diese mit der Struktur von Stärke! Wie unterscheiden sich diese beiden Biopolymere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften?
- b) Zeichnen Sie eine Formel von β -D-Glucopyranose, die die dreidimensionale Struktur eindeutig wiedergibt! Erklären Sie daran die Begriffe „Pyranose“ und „cyclisches Halbacetal“!
- c) Markieren Sie alle stereogenen Kohlenstoffatome in β -D-Glucopyranose und spezifizieren Sie diejenigen, welche für die β -D-Konfiguration verantwortlich sind. Wieviele stereoisomere Aldohexosen gibt es insgesamt?

2002 He, T3, A7

7. a) Beschreiben Sie eine enantioselektive Synthese anhand eines Formelschemas!
- b) Wie kann man die Zusammensetzung des Enantiomergemisches experimentell bestimmen? Wie ist der Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess) definiert?

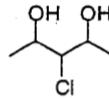
Teilaufgabe 2: 2002 Fr, T1, A2

- a) Welche Stereoisomere erwarten Sie bei der Umsetzung von Maleinsäure ("Z") bzw. Fumarsäure ("E") mit Brom zu den entsprechenden 2,3-Dibrombernsteinsäuren (Fischer-Projektionen!)? Begründen Sie Ihre Antwort mit Hilfe der Reaktionsmechanismen!
- b) Nennen Sie je ein Verfahren zur Synthese von *cis*- bzw. *trans*-Glykolen aus Cycloalkenen! Formulieren Sie die Mechanismen!
- c) Formulieren Sie die Regel von Markownikow für die Addition von Wasser an Alkene! Warum erhält man bei Hydroborierungen anti-Markownikow-Produkte (Strukturformeln!)?
- d) Bei der photochemischen Dimerisierung eines (*E/Z*)-Gemischs von Zimtsäure (3-Phenyl-2-propensäure) entstehen u. a. die Truxinsäuren, bei denen im Cyclobutanring die Carboxyl- und Phenylgruppen an jeweils benachbarten Ecken stehen. Analysieren Sie jedes Stereoisomer der Truxinsäuren hinsichtlich des Vorliegens von Chiralität!

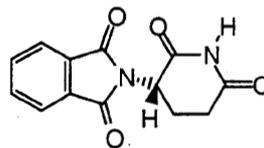
1. Stereochemie 2001 He, T1, A1

- a) Definieren Sie die folgenden Begriffe und geben Sie je ein Beispielpaar:
- Konstitutionsisomere
 - Diastereomere
 - Enantiomere
- b) Methylcyclohexan liegt in einem Gemisch aus 2 Konformeren vor. Stellen Sie diese Konformere in einer räumlichen Zeichnung dar! Erklären Sie konkret, welche Konformation (und warum) bevorzugt ist!
- c) Wie unterscheiden sich Enantiomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften?
- d) Warum kann ein Racemat einen anderen Schmelzpunkt haben, als die dazugehörigen Enantiomere?

- e) Stellen Sie alle Stereoisomere der Verbindung **A** dar und geben Sie deren stereochemische Beziehung zueinander wieder!

**A**

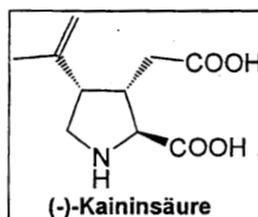
- f) Jeder Autoschlüssel ist chiral, dennoch kann man den Schlüssel nicht verkehrt herum in das Auto Schloss stecken, d.h. Drehung um 180° ist möglich. Erklären Sie, was für Symmetrieelemente in chiralen Verbindungen vorhanden sein können und welche nicht! Geben Sie ein Beispiel für eine chirale, chemische Verbindung, die analog zu einem Autoschlüssel ist!
- g) Verbindung **B** (Thalidomid, Contergan-Wirkstoff) racemisiert außerordentlich leicht in wässrigen, neutralen ($\text{pH} = 7$) Bedingungen. Bezeichnen Sie das Stereozentrum in **B** mit der *R/S*-Nomenklatur (kurze Begründung)! Geben Sie einen Mechanismus an, der die Racemisierung erklärt und begründen Sie, warum dies bei **B** so leicht geschieht!

**B**

2001 He, T2, A3

3. a) Zeichnen Sie alle Wannenformen, die Methylcyclohexan einnehmen kann!
- b) Welche Wannenform ist die stabilste?

6. Die abgebildete Verbindung heißt (-)-Kaininsäure. 2001 He, T2, A5



- a) Zeichnen Sie ein Enantiomer von (-)-Kaininsäure!
- b) Gibt es noch andere Enantiomere?
- c) Zeichnen Sie ein Diastereomer der (-)-Kaininsäure!
- d) Gibt es noch andere Diastereomere der (-)-Kaininsäure?
- g) Gibt es optisch inaktive Diastereomere der (-)-Kaininsäure?

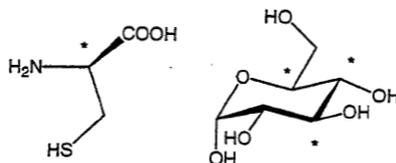
Begründen Sie jeweils Ihre Antwort!

2001 Fr, T3, A4

4. Bestimmen Sie für die folgenden Verbindungen die absolute Konfiguration (R,S-System) der mit * markierten Zentren!

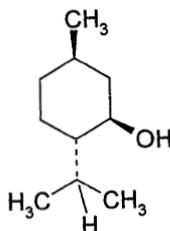
Formulieren Sie Fischer-Projektionen dieser Verbindungen!

Handelt es sich bei den beiden Verbindungen um Vertreter der D- oder der L-Reihe?



2000 He, T3, A7

7. (-)-Menthol ist ein wichtiges pharmazeutisches Produkt mit folgender Strukturformel:



- Benennen Sie alle Chiralitätszentren von (-)-Menthol mit der R,S-Nomenklatur in der obigen Strukturformel!
 - Zeichnen Sie die stabilste Konformation von (-)-Menthol in der Sesselform!
 - Zeichnen Sie ein Konformer, ein Enantiomer, ein Diastereomer und ein Strukturisomer von (-)-Menthol (wenn möglich, stabilste Sesselform!) und bezeichnen Sie diese als solche! Begründen Sie kurz Ihre Zuordnung!
 - Was verbirgt sich hinter dem Minuszeichen (-)?
3. 1,2-Dibrom-4-*tert*-butylcyclohexan 2000 Fr, T3, A3

- Wie viele und welche Isomere (Formeln!) beschreibt dieser Name?
- Zwei Enantiomerenpaare aus der Kollektion unter a) bilden sich im Verhältnis 94:6 bei der Addition von Brom an 4-*tert*-Butylcyclohex-1-en bei 0 °C in Chloroform unter Ausschluss von Licht.
Welches Enantiomerenpaar ist das Hauptprodukt, welches das Nebenprodukt?
Finden Sie die Antwort durch Formulieren des Reaktionsmechanismus!
- Jedes Isomer unter a) liegt als praktisch einheitliches Konformer vor.
Wählen Sie ein Isomer aus, fertigen Sie eine möglichst eindeutige Zeichnung von dessen stabilstem Konformer an und begründen Sie, warum seine anderen Konformere (Formeln!) deutlich weniger stabil sind!

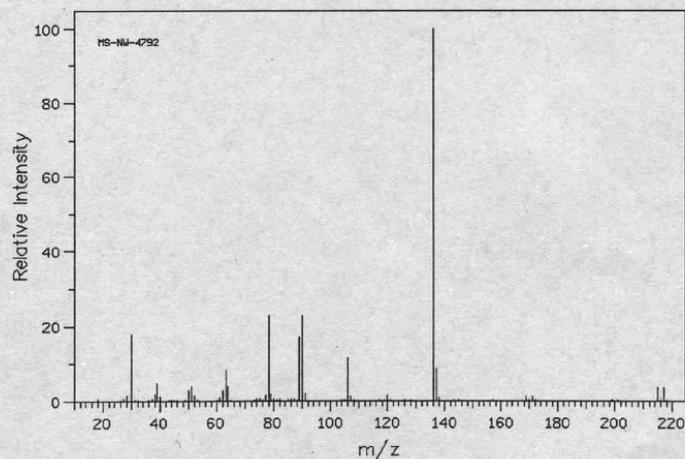
3. Spektroskopie

5. Aufgabe: Analytische Methoden 2009 He, T2, A5

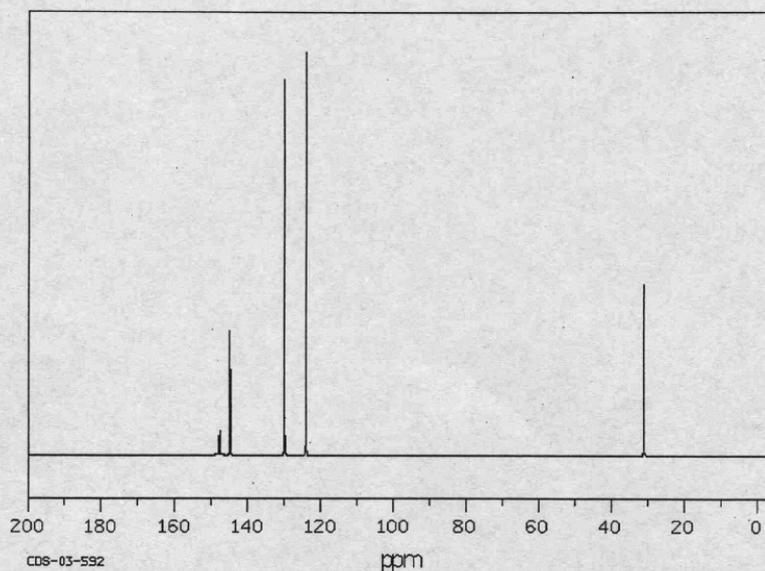
Es sind Ihnen die im Folgenden gegebenen spektroskopischen Daten einer Verbindung bekannt. Machen Sie einen Strukturvorschlag und begründen Sie diesen! Geben Sie dazu auch die aus den analytischen Daten ermittelten Strukturelemente und Teilstrukturen an, so dass Ihr Vorschlag nachvollziehbar ist!

Hinweise: Die Verbindung enthält genau ein Stickstoffatom.
Das UV-Spektrum (in Ethanol) weist ein deutliches Absorptionsmaximum bei ca. 270 nm auf.
Die Elementaranalyse ergab 38,92% C, 2,80% H, 6,48% N.

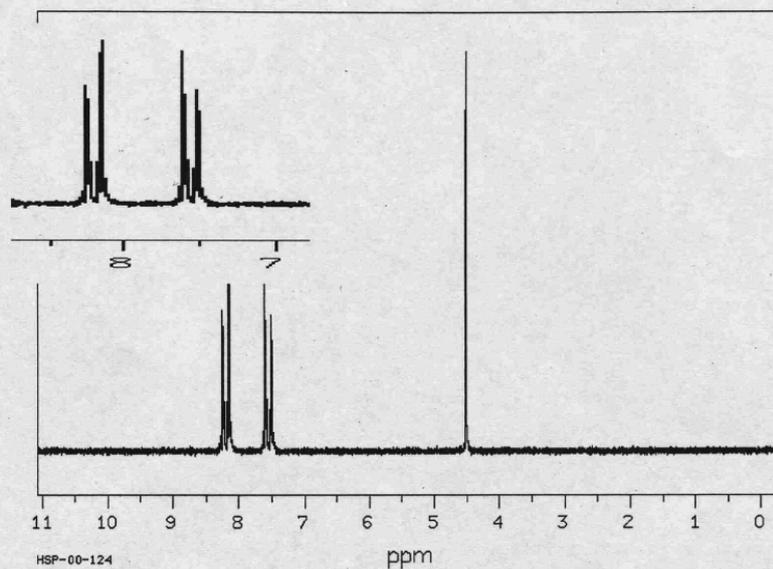
Massenspektrum (EI)



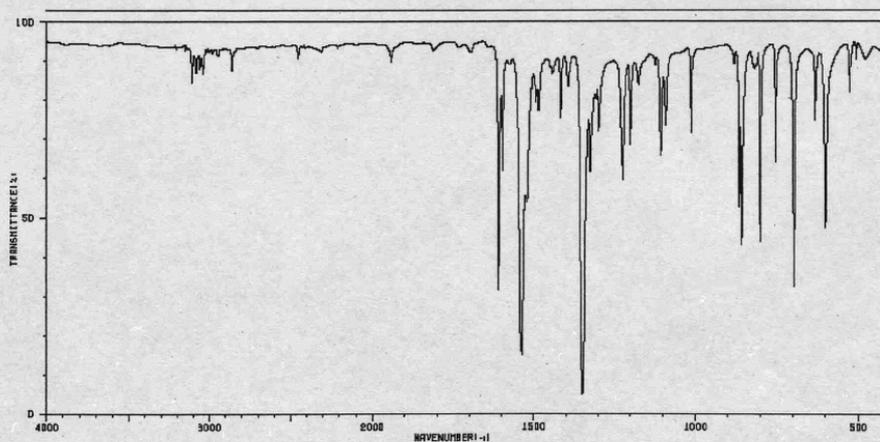
m/z	rel. Intensität	m/z	rel. Intensität
30,0	17,7	90,0	22,7
39,0	4,6	106,0	11,5
51,0	3,7	136,0	100,0
63,0	8,1	137,0	8,4
64,0	3,7	215,0	3,5
78,0	22,7	217,0	3,6
89,0	16,8		

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 25,16 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 90 MHz)
Beachten Sie auch die Dehnung der Signale bei 7.5-8.5 ppm!



IR-Spektrum (KBr-Pressling)



In jeder Spalte bedeuten die Werte: Wellenzahl [cm^{-1}] gefolgt von der Transmission [%]

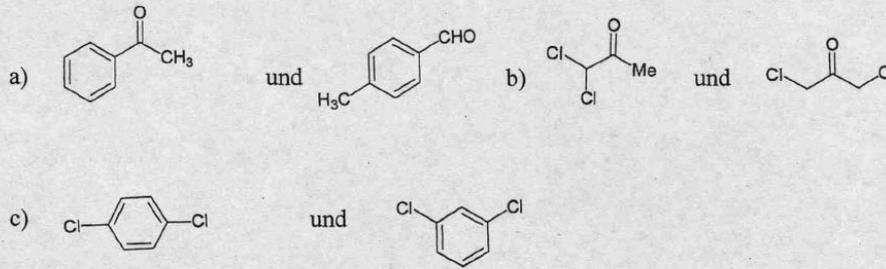
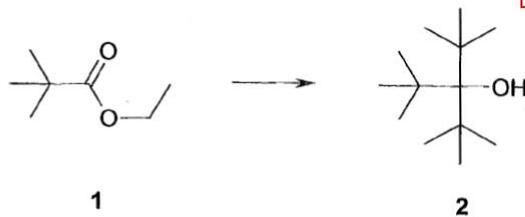
3108	81	1538	14	1350	4	1105	62	812	86
3081	84	1520	52	1325	58	1092	70	801	42
3060	84	1494	77	1306	77	1013	68	754	52
3038	84	1486	74	1300	68	881	86	697	31
2852	84	1445	84	1226	57	867	50	632	72
1811	30	1418	72	1202	86	859	41	601	46
1598	58	1396	78	1177	81	819	84	527	79

Quelle der spektroskopischen Daten:

SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 15.01.2009)

4. Spektroskopie 2009 Fr, T2, A4

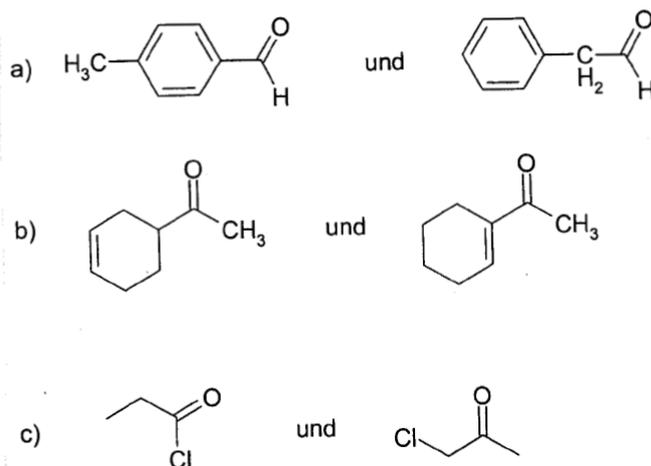
Geben Sie $^1\text{H-NMR}$ -Kriterien (chemische Verschiebung, Multiplizität und/oder Integration) an, die es erlauben, die folgenden Verbindungspaare eindeutig zu unterscheiden:

1. a) Wie kann man die folgende Umsetzung erzielen? 2006 Fr, T1, A1

- b) Geben Sie die Reagenzien an, um aus **2** das Tosylat (*p*-Methylbenzolsulfonsäureester) herzustellen!
- c) Das Tosylat des *tert*-Butylalkohols und des Alkohols **2** reagieren unterschiedlich schnell in Ethanol/Wasser-Gemischen. Geben Sie hierfür eine Erklärung!
- d) Wie viele Signale erwarten Sie jeweils im $^1\text{H-NMR}$ und im entkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2**? (18 Punkte)

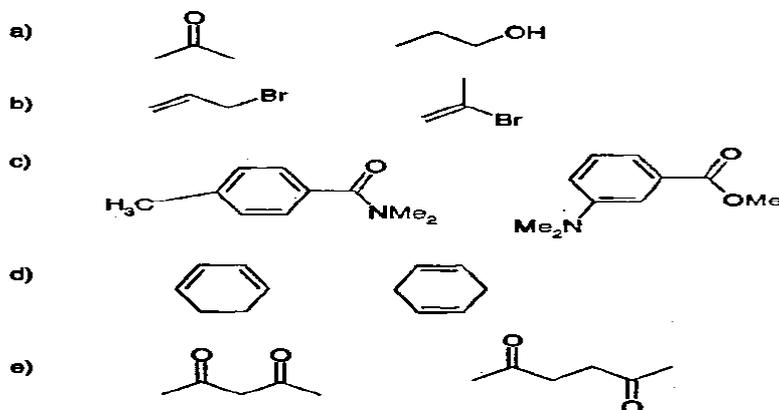
5. Spektroskopie 2005 He, T2, A5

Geben Sie jeweils drei spektroskopische Kriterien an, die eine Unterscheidung der folgenden Paare von Verbindungen erlauben!



4. Analytik, Spektroskopie 2005 Fr, T1, A4

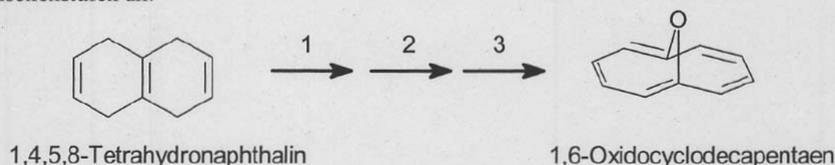
Folgende Paare von Verbindungen sollen durch einfache chemische Reaktionen (falls möglich) und durch spektroskopische Befunde voneinander unterschieden werden (jeweils 3 Merkmale zur Unterscheidung).

1. Synthese eines aromatischen 10 π Systems 2004 He, T2, A1

(15 Punkte)

In einem dreistufigen Syntheseweg wird 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin in 1,6-Oxidocyclodecapentaen überführt.

- a) In Reaktionsschritt 1 wird Peroxybenzoesäure ($C_6H_5CO_3H$) eingesetzt, beim zweiten Reaktionsschritt handelt es sich um eine Bromierung. In Reaktionsschritt 3 ist eine Eliminierungsreaktion beteiligt.
- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Teilreaktionen 1-3 und geben Sie die jeweiligen Zwischenstufen an!



- c) Wie viele Signale zeigt 1,6-Oxidocyclodecapentaen im 1H -Breitband entkoppelten ^{13}C -NMR Spektrum?

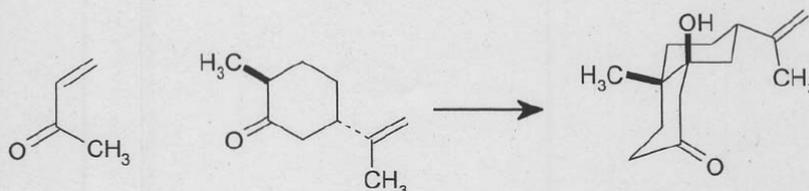
2004 He, T2, A2

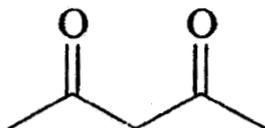
2. Stereoselektive Synthese und Charakterisierung eines cis-Dekalons

(15 Punkte)

Die Ausgangsverbindungen der mehrstufigen cis-Dekalonsynthese sind unten angegeben.

- a) Benennen Sie die Edukte nach IUPAC-Regeln (einschliesslich der Stereochemie)!
- b) Welcher Naturstoffklasse ist das als Edukt eingesetzte Cyclohexanonderivat zuzuordnen?
- c) Beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus mit Zwischenstufen und notwendigen Reagentien!
- d) Bei welchen Wellenzahlen absorbieren im Infrarot-Spektrum die funktionellen Gruppen ($>C=O$; $-OH$; $>C=CH_2$) der Endverbindung?
- e) Identifizieren Sie die funktionellen Gruppen auch auf chemischem Wege!



3. Acetylaceton = Pentan-2,4-dion 2004 Fr, T2, A3

- a) Geben Sie ein Syntheseverfahren an, bei dem Acetylaceton aus Verbindungen, die nicht mehr als drei Kohlenstoffatome enthalten, in einem Schritt entsteht, und formulieren Sie den Reaktionsmechanismus!
- b) Gesetzt den Fall, Sie hätten die Synthese nach a) selbst ausgeführt und analysierten jetzt das Produkt. Obwohl Sie die Synthesevorschrift sehr sorgfältig eingehalten haben würden, stellten Sie jetzt fest, dass Ihr Produkt ein Gemisch ist und der Hauptkomponente obige Formel *nicht* zukommt. Geben Sie die Strukturformel der Hauptkomponente an, benennen Sie diese und schlagen Sie einen spektroskopischen Wert (IR- oder NMR-Spektroskopie) vor, mit dem sich die Struktur der Hauptkomponente von der des Pentan-2,4-dions (obige Formel) unterscheiden lässt!
- c) Acetylaceton reagiert glatt mit Hydrazin. Formulieren Sie Reaktionsablauf und Produkt!
- d) Aus Acetylaceton und FeCl_3 entsteht in gepufferter wässriger Lösung ein recht stabiler neutraler Komplex. Geben Sie die Struktur dieses Komplexes an! Worauf beruht die Stabilität dieses Komplexes?

2002 Fr, T2, A3

3. Die Synthese von 2-Nitrotoluol (**2**) erfolgt durch Nitrierung von Toluol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$).
 - a) Welches Gesamtergebnis hat die Nitrierung von Toluol?
 - b) Formulieren Sie den Mechanismus, wobei von den üblichen Reagenzien auszugehen ist, und diskutieren Sie ihn im Hinblick auf das Gesamtergebnis!
 - c) Welches Problem ist zu überwinden, wenn reines **2** zur Synthese von **7** und letztlich **1** zur Verfügung stehen muss? Wie würden Sie dieses Problem lösen?
 - d) Wie kann man die beiden Komponenten im Rohprodukt der Toluolnitrierung mit Hilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums unterscheiden?

2000 Fr, T2, A4

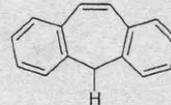
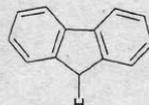
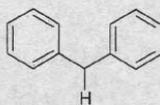
4. Drei isomere Verbindungen der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ haben folgende spektroskopische Eigenschaften:
 - a) NMR (ppm): 2.90 (s, 3H), 3 ppm (breites s, 1H), 4.03 (q, 1H), 1.20 (d, 3H); IR: u.a. breite Bande bei 3500 cm^{-1} , schwache Bande bei 2200 cm^{-1} ;
 - b) NMR: 6.18-6.88 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.08 (d, 3H); IR: u.a. schwache Bande bei 3020 cm^{-1} , starke Bande bei 1680 cm^{-1} ;
 - c) NMR: 2.02-2.06 (m, 8H), IR: keine Absorption oberhalb 3000 cm^{-1} , starke Bande bei 1740 cm^{-1} ;

Welche Strukturen haben a, b und c? Argumentieren Sie dabei mit den angegebenen Daten!

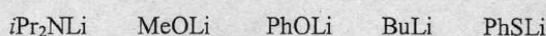
4. Acidität

8. Acidität 2009 Fr, T2, A8

- a) Ordnen Sie Anilin, 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 4-Methoxyanilin nach ihrer Basizität!
- b) Ordnen Sie folgende Kohlenwasserstoffe nach ihrer Acidität und begründen Sie Ihre Wahl anhand der Stabilität der Anionen!



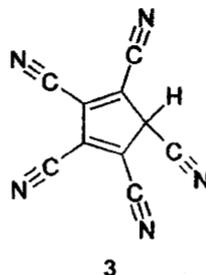
- c) Ordnen Sie die folgenden Lithium-Verbindungen nach ihrer Basizität!



3. Ordnen Sie folgende Verbindungen nach zunehmender Acidität:
Methan, Aceton, Trifluoressigsäure, Diphenylmethan, Pentan-2,4-dion!

2007 Fr, T1, A32006 Fr, T1, A2

2. a) Durch Einwirkung von **3** lässt sich im Gegensatz zu anderen Olefinen oder Nitrilen metallisches Eisen unter Wasserstoff-Entwicklung auflösen. Geben Sie hierfür eine Erklärung!



- b) Milchsäure spielt eine Schlüssel-Funktion beim Zahnzerfall. Ordnen Sie deren Acidität in einer Reihe mit Buttersäure und Essigsäure ein und begründen Sie Ihre Reihung anhand der Strukturformeln!
- c) Geben Sie die Struktur von Ascorbinsäure (Vitamin C) an! Welches Proton ist am acidesten und welches am zweitacidesten? Begründen Sie ihre Zuordnung anhand von Formeln!

(18 Punkte)

1. Acidität 2005 Fr, T1, A1

- a) Ordnen Sie die Verbindungen Aceton, 4-Nitro-phenol, Anilin, Cyclopentadien, 3-Nitrophenol und Propionsäure nach steigender Acidität!
- b) Begründen Sie den Unterschied in der Acidität zwischen 3- und 4-Nitrophenol (Formeln auf der Stufe des Anions)!

2004 Fr, T1, A6

6. Ordnen Sie folgende Verbindungen nach absteigender Acidität: Ethanol, Ethan, Phenylacetylen, Cyclopentadien, Trifluoressigsäure, Phenol, Pentan-2,4-dion, Essigsäure!

2003 He, T2, A3

(15 Punkte)

3. a) Geben Sie den pKa-Wert von Essigsäure an! Vergleichen Sie die Acidität von Essigsäure mit Trichloressigsäure und Buttersäure! Erklären Sie diese Unterschiede!
- b) Welche Produkte erhalten Sie aus der Reaktion von t-Butylchlorid mit Toluol in Gegenwart von AlCl_3 (kinetisches Produkt)?
- c) Nennen Sie eine Synthese von t-Butylbenzol ausgehend von Benzol und 2-Methylpropen!
- d) Geben Sie den Mechanismus dieser Reaktion wieder!
- e) Welches Produkt erhalten Sie aus der Reaktion von Fluorbenzol und t-Butylchlorid in Gegenwart von AlCl_3 in Nitrobenzol?

2002 He, T1, A8

8. Cyclopentadien ist nicht aufbewahrungsbeständig. Welches Reaktionsprodukt erwarten Sie? Cyclopentadien ist so stark acide, dass Sie es bereits mit Natriummethanolat deprotonieren können, während Cyclopentan auch gegenüber erheblich stärkeren Basen völlig inert ist. Geben Sie hierfür eine Erklärung anhand von Formeln! (7 Punkte)

5. Reaktionsmechanismen allgemein

4. Erklären Sie die Begriffe 2009 He, T1, A4

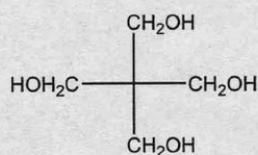
- a) „stereospezifisch“ anhand der Diels-Alder-Reaktion von Butadien mit Fumarsäure und Maleinsäure,
- b) „thermodynamische und kinetische Kontrolle“ anhand der Reaktion von Maleinsäureanhydrid und Cyclopenta-1,3-dien bei Raumtemperatur und bei 200 °C!

2. Aufgabe: Reaktionsmechanismen 2009 He, T2, A2

- a) Stellen Sie den Mechanismus der Reaktion von 1-Brombutan mit *m*-Nitrophenol unter Zugabe von Kaliumcarbonat dar!
Zu welchem Reaktionstyp gehört diese Reaktion? Um welche Namensreaktion handelt es sich? Stellen Sie außerdem das Energiediagramm (Energie gg. Reaktionskoordinate) der Reaktion grafisch dar und kennzeichnen Sie alle prominenten Punkte mit entsprechenden Strukturformeln!
Erläutern Sie den stereochemischen Verlauf der Reaktion!
- b) Erklären Sie anhand der Definitionen (gern auch grafisch) den Unterschied zwischen einem Übergangszustand und einer Zwischenstufe im Reaktionsablauf!
- c) Machen Sie anhand der einzelnen Reaktionsschritte deutlich, wie die Herstellung von Pentaerythrit (Struktur unten angegeben) aus Acetaldehyd und Formaldehyd unter Einwirkung einer Base funktioniert!

Hinweis: Die beteiligten Reaktionen sind die Aldolreaktion und die Cannizzaro-Reaktion!

Pentaerythrit:



2007 He, T3, A9

9. Für die mechanistische Beschreibung der elektrophilen aromatischen Substitution geht man davon aus, dass ein bereits vorhandener Substituent die Zweitsubstitution dirigieren kann.
 - a) Geben Sie für das Beispiel der Reaktion von *tert*-Butylbenzol mit einem Äquivalent Brom sowie weiteren nötigen Reagenzien den Reaktionsmechanismus an, der zum Hauptprodukt führt, und begründen Sie die Bildung des Hauptproduktes!
 - b) Erklären Sie in Zusammenhang mit der Zweitsubstitution das Konzept des Hammond-Postulates!
 - c) Skizzieren das Reaktionsprofil der Reaktion, die zum Hauptprodukt führt (y-Achse: freie Enthalpie, x-Achse: Reaktionskoordinate)! Achten Sie darauf, dass das Reaktionsprofil Ihrer Argumentation zu Frage b) entspricht! Bezeichnen Sie in dem Reaktionsprofil folgende Größen: freie Aktivierungsenthalpie, freie Reaktionsenthalpie, alle entstehenden Zwischenstufen mit der entsprechenden Bezeichnung!
3. Wir betrachten die Reaktion von 2-Methylpropan-2-ol mit Bromwasserstoffsäure: 2006 He, T2, A3
 - a) Erläutern Sie detailliert den Reaktionsablauf anhand von Reaktionsschemata!
 - b) Zeichnen Sie den Ablauf der Reaktion in ein Energiediagramm und beschreiben Sie die Extrempunkte anhand der Reaktionsschemata!
 - c) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei dieser Umsetzung?
 - d) Welche Möglichkeit zur Weiterreaktion hat das reaktive Teilchen in dieser Reaktion noch?

2004 Fr, T3, A6

6. Die Sulfonierung von Naphthalin liefert bei 80° C überwiegend das 1-Isomere und bei 160° C überwiegend das 2-Isomere.
Schreiben Sie Reaktionsgleichungen und Reaktionsverläufe beider Reaktionen auf!
Erklären Sie die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten !
Zeichnen Sie das Energieprofil der Reaktionen auf!

6. Radikal-Reaktionen

Aufgabe 5 2007 He, T2, A5

Tetrahydrofuran wird in Gegenwart von Sauerstoff und Licht autoxydiert.

- Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion!
- Begründen Sie die Regiospezifität dieser Reaktion mit der mesomeren Resonanzstabilisierung des entscheidenden Intermediats!
- Welche Sicherheitsmaßnahmen können getroffen werden, um die Bildung der explosiven Autoxydationsprodukte beim Umgang mit Tetrahydrofuran und anderen Ethern als Lösungsmittel in der organischen Synthese zu verhindern?

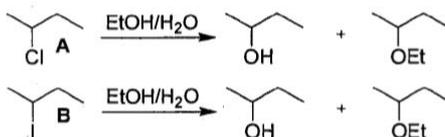
2007 Fr, T1, A6

6. Die Reaktion von 2-Methylhexan mit Brom liefert unter photochemischen Reaktionsbedingungen ein Produkt der Summenformel $C_7H_{15}Br$ in 90 % Ausbeute. Beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus im Detail und erklären Sie, warum es zur selektiven Bildung dieses Produktes kommt!

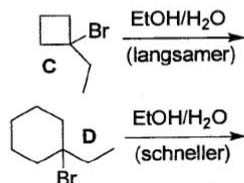
- Wir betrachten das Methylkation, das Methylradikal und das Methylanion: 2006 He, T2, A2
 - Zeichnen Sie diese Teilchen räumlich!
 - Welche Hybridisierung besitzt das Kohlenstoffatom in diesen Teilchen?
 - Geben Sie je eine Beispielreaktion an, bei der ein Carbeniumion, ein organisches Radikal und ein Carbanion auftritt!
 - Ähneln das Methylradikal in seiner Reaktivität eher dem Methylkation oder eher dem Methylanion? Begründen Sie Ihre Entscheidung kurz!

3. Substitutionen 2006 He, T3, A3

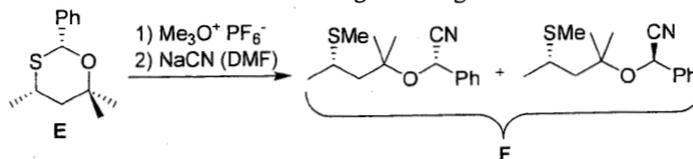
- 2-Chlorbutan (A) solvolysiert in einem Ethanol/Wasser-Gemisch wesentlich langsamer als das entsprechende 2-Iodbutan (B). Die Produktzusammensetzung (Alkohol:Ether) ist allerdings bei beiden Reaktionen dieselbe. Setzt man bei obiger Solvolyse optisch aktives (R)-Iodbutan ein, so stellt man bei der polarimetrischen Bestimmung des Drehwertes des Produktes fest, dass dieser gleich Null ist. Geben Sie für beide Beobachtungen schlüssige Begründungen ab (Zeichnen des Energieprofils!)



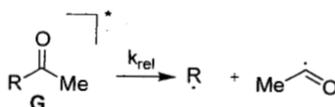
- Erklären Sie, warum Cyclobutanderivat C in einem Ethanol/Wasser-Gemisch langsamer solvolysiert als das analoge Cyclohexanderivat!



- c) Das gemischte O/S-Acetal **E** wird zunächst mit "Meerwein-Salz", dann mit Natriumcyanid in DMF behandelt, wobei das acyclische **F** als Diastereomergemisch entsteht. Formulieren Sie die Reaktion und kommentieren Sie die zugrunde liegenden Mechanismen!



- d) Bei der Norrish-Typ I-Spaltung photoangeregter Methylketone **G** in Alkyl- und Acetylradikale findet man abhängig vom jeweiligen Alkylrest **R** beträchtliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit.



R =	Me	Et	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	Bn (-CH ₂ Ph)
<i>k</i> _{rel.} [s ⁻¹]	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁸	2 x 10 ⁹	10 ¹⁰

Liefen Sie für diese Beobachtungen eine Begründung und veranschaulichen Sie diese mit einem geeigneten Enthalpiediagramm!

Aufgabe 3 2006 Fr, T2, A3

Reines Pentan wird mit Brom bei höherer Temperatur und Licht umgesetzt. Es entsteht ein Gemisch verschiedener Verbindungen der Summenformel C₅H₁₁Br. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich hierbei? Formulieren Sie allgemein den entsprechenden Reaktionsmechanismus! Wie viele verschiedene Isomere können aus dem Pentan dabei entstehen? Geben Sie die jeweiligen Strukturformeln und Namen an! Schätzen Sie (qualitativ) das Verhältnis ab, in dem die unterschiedlichen Produkte gebildet werden und geben Sie eine kurze Begründung für Ihre Wahl!

1. Substitution 2005 He, T2, A1

- Nach welchen Mechanismen kann die nucleophile aliphatische Substitution ablaufen? Geben Sie jeweils ein selbst gewähltes, typisches Beispiel an!
- Erläutern Sie anhand von Formelgleichungen wie jeweils die Geschwindigkeit dieser Reaktion beeinflusst wird durch:
Verzweigung des Alkylrestes, Qualität des Nucleophils, Qualität der Abgangsgruppe, Lösungsmittel!
- 1-(3-Iodpropyl)-cyclopenten wird mit Tributyl-zinnhydrid und Azo-isobutyronitril umgesetzt. Geben Sie an, welches Produkt entsteht und legen Sie den Mechanismus dar!

5. Radikalische Polymerisation eines Gemisches aus Vinylacetat (H₂C=CH-O-CO-CH₃) und Dimethylfumarat [(*E*)-H₃CO₂C-CH=CH-CO₂CH₃] 2004 Fr, T2, A5

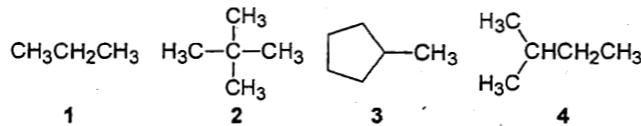
- Beschreiben Sie anhand von Formeln, wie eine radikalische Polymerisation eingeleitet wird!
- Die oben genannte radikalische Polymerisation führt hauptsächlich zu einem alternierenden Copolymer. Formulieren Sie den Mechanismus und begründen Sie, warum nur wenig Polyvinylacetat, Polydimethylfumarat und Blockcopolymere aus beiden entstehen!
- Formulieren Sie die beiden wichtigsten Typen von Kettenabbruch-Reaktionen bei radikalischen Polymerisationen an Hand des obigen Beispiels!

2. Wir betrachten das Methylkation, das Methylradikal und das Methylanion: 2003 He, T1, A2
- Zeichnen Sie diese Teilchen räumlich!
 - Welche Hybridisierung besitzt das Kohlenstoffatom in diesen Teilchen?
 - Geben Sie je eine Beispielreaktion an, bei der ein Carbeniumion, ein organisches Radikal und ein Carbanion auftritt!
 - Ähneln das Methylradikal eher dem Methylkation oder eher dem Methylanion? Begründen Sie Ihre Entscheidung kurz!
8. 1-Methyl-4-Vinylbenzol soll radikalisch polymerisiert werden. 2003 Fr, T2, A8
- Was wird benötigt, um die Reaktion zu starten? Geben Sie beispielhaft eine Chemikalie und ihre Wirkungsweise in dieser Reaktion an!
 - Benennen Sie die Einzelschritte der Polymerisation und erläutern Sie diese anhand von Reaktionsgleichungen!
 - Geben Sie drei mögliche Taktizitäten von Polymeren an! Welchen Typ erwarten Sie bei diesem Beispiel?
 - Gelegentlich wird 1,4-Divinylbenzol zu dieser Reaktion gegeben. Welche Auswirkungen hat diese Chemikalie auf das entstehende Polymer?

Teilaufgabe 1: 2002 Fr, T1, A1

- Ordnen Sie die folgenden Substanzen nach der Leichtigkeit, mit der eine Homolyse eintritt, und erklären Sie Ihre Reihenfolge! Geben Sie jeweils die Strukturformeln der Substanzen und der bei der Homolyse entstehenden Endprodukte an! Dibenzoylperoxid, Ethan, Azobisisobutyronitril, Di-*tert*-butylperoxid.
- Formulieren Sie den genauen Verlauf der Darstellung von Benzylchlorid aus Toluol mit Sulfurylchlorid und Dibenzoylperoxid als Radikalstarter! Warum erfolgt die Chlorierung bevorzugt an der Methylgruppe?
- Diskutieren Sie das Verhalten von Fluor, Chlor, Brom und Iod bei der radikalischen Halogenierung von Methan! Schätzen Sie jeweils die Beträge und Vorzeichen der Reaktionsenthalpien der Start- und Kettenreaktionen sowie der Gesamtreaktionen ab! Warum reagieren bei verzweigten Alkanen primäre, sekundäre und tertiäre Positionen verschieden schnell?
- In welchem Verhältnis erwarten Sie welche Produkte der radikalischen Monochlorierung von 2-Methylbutan, wenn sich die Chlorierungsgeschwindigkeiten der primären, sekundären bzw. tertiären Positionen wie 1:4:5 verhalten?
- Formulieren Sie die Einzelschritte und die möglichen Produkte der Reaktion von 1-Buten mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlormethan in Gegenwart von Azobisisobutyronitril als Initiator!
- Geben Sie ein Beispiel sowie den Mechanismus für eine Sandmeyer-Reaktion an!

1. a) Geben Sie die Struktur des Methylradikals an! 2001 He, T2, A1
- b) Kennzeichnen Sie in den folgenden Verbindungen die primären, sekundären und tertiären Wasserstoffatome!



- c) Kennzeichnen Sie das Kohlenstoffatom, an dem nach Entfernung eines Wasserstoffatoms das stabilste Radikal gebildet wird und begründen Sie Ihre Entscheidung!
- d) Formulieren Sie den Mechanismus für die radikalische Bromierung von 2-Methylpropan!
- 2000 He, T1, A2
2. a) Der Diethylether bildet in undichten oder in nicht vollständig gefüllten Flaschen am Licht ein explosives Hydroperoxid. Formulieren Sie diese Reaktion und ihren Mechanismus!
- b) Beschreiben Sie einen einfachen Nachweis dieses Hydroperoxids! Begründen Sie, ob dieser Nachweis zuverlässig ist!
- c) Was muss man bei der Reinigung von Diethylether zur Entfernung des Hydroperoxids beachten, um eine Explosion zu vermeiden?

- 2000 Fr, T1, A3
3. Tetrahydrofuran (THF) ist ein gängiges Lösungsmittel. Beim Stehen an der Luft kommt es jedoch leicht zur Bildung gefährlicher Peroxide.
Schreiben Sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung der Peroxide auf!
Wie kann die Bildung dieser Verbindungen nachgewiesen und vermieden werden?
Wie können gebildete Peroxide und wie kann Wasser aus THF sachgerecht und vollständig entfernt werden?

- 2000 Fr, T1, A7
7. Der Fluorchlorkohlenwasserstoff (FCKW) R 12 hat eine molare Masse von 120.91 g/mol.
Um welche Verbindung handelt es sich?
Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus, nach dem R 12 zum Ozonabbau in der Stratosphäre beiträgt!
Atommassen: C 12.011 u; H 1.009 u; F 18.998 u; Cl 35.453 u.

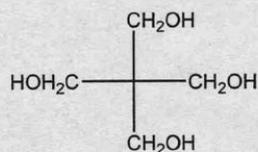
7. Nucleophile Substitution

2. Aufgabe: Reaktionsmechanismen 2009 He, T2, A2

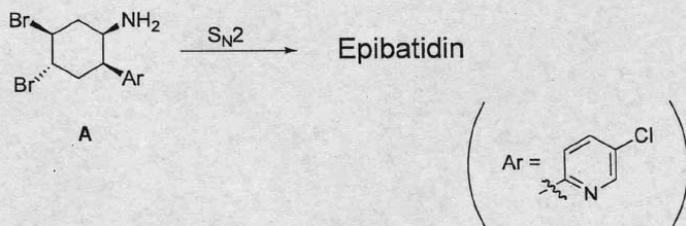
- a) Stellen Sie den Mechanismus der Reaktion von 1-Brombutan mit *m*-Nitrophenol unter Zugabe von Kaliumcarbonat dar!
Zu welchem Reaktionstyp gehört diese Reaktion? Um welche Namensreaktion handelt es sich? Stellen Sie außerdem das Energiediagramm (Energie gg. Reaktionskoordinate) der Reaktion grafisch dar und kennzeichnen Sie alle prominenten Punkte mit entsprechenden Strukturformeln!
Erläutern Sie den stereochemischen Verlauf der Reaktion!
- b) Erklären Sie anhand der Definitionen (gern auch grafisch) den Unterschied zwischen einem Übergangszustand und einer Zwischenstufe im Reaktionsablauf!
- c) Machen Sie anhand der einzelnen Reaktionsschritte deutlich, wie die Herstellung von Pentaerythrit (Struktur unten angegeben) aus Acetaldehyd und Formaldehyd unter Einwirkung einer Base funktioniert!

Hinweis: Die beteiligten Reaktionen sind die Aldolreaktion und die Cannizzaro-Reaktion!

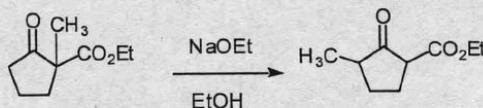
Pentaerythrit:

Aufgabe 2: Reaktionsmechanismen 2008 Fr, T3, A2

- a) In einer Synthese von Epibatidin (Froschgift, wirkt etwa 200 mal besser am Morphinrezeptor als Morphin, ohne abhängig zu machen!) wurde als abschließender Schritt am Cyclohexanderivat **A** eine intramolekulare nucleophile Substitution (S_N2) durchgeführt.
- Geben Sie **A** in der Sesselkonformation an, aus der die Reaktion stattfinden muss! Achten Sie dabei auf die korrekte Umsetzung der vorgegebenen Stereochemie (relativ und absolut)! Zeichnen Sie mit Elektronenschiebepfeilen ein, welche Zentren miteinander reagieren, und begründen Sie, warum es hier nur eine Möglichkeit gibt!
 - Geben Sie die Struktur von Epibatidin an!



- b) Erklären Sie anhand eines Mechanismus folgende Umsetzung! Geben Sie eine Begründung, warum die Reaktion in die gezeigte Richtung abläuft! (Tipp: Die Methylgruppe ist sowohl im Startmaterial als auch im Produkt mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden.)

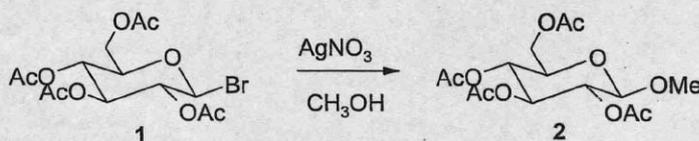


2007 He, T1, A5

5. a) (*R*)-2-Methyl-1-phenylbutan-1-on isomerisiert beim Behandeln mit NaOH in H₂O. Formulieren Sie den Mechanismus und zeichnen Sie ein Energieprofil für diese Reaktion!
- b) Geben Sie die Produkte der Reaktion von (*R*)-2-Methyl-1-phenylbutan-1-on mit NaOD in D₂O an!
- c) Welche Produkte erwarten Sie bei der Reaktion von (*S*)-2-Methyl-1-phenylbutan-1-on mit NaOH und einem Äquivalent Brom?
- d) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von (*S*)-2-Methyl-1-phenylbutan-1-on mit einem Äquivalent Brom in wässriger Säure!
- e) Die Reaktion von Butanal mit NaOH in H₂O verläuft in zwei Schritten zu einer Endstufe C₈H₁₄O. Welche isolierbaren Zwischen- und Endprodukte (Stereochemie!) erwarten Sie? Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus ohne Berücksichtigung der Stereochemie!

2007 Fr, T3, A1

1. a) Zeichnen Sie (*S*)-1-Phenylpropan-2-ol in einer sterischen Schreibweise! Wie kann daraus das (*R*)-Enantiomer hergestellt werden?
- b) Tetraacetyl- β -brom-D-glucose **1** reagiert mit Silbernitrat in Methanol ausschließlich zum β -Methylglycosid **2**. Erklären Sie die Stereoselektivität dieser Reaktion!



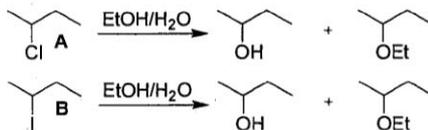
- c) Die Chlorverbindung **3** reagiert mit Wasser erheblich rascher als 1-Chlorpentan. Erklärung!



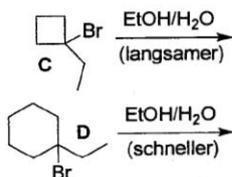
3. Substitutionen

2006 He, T3, A3

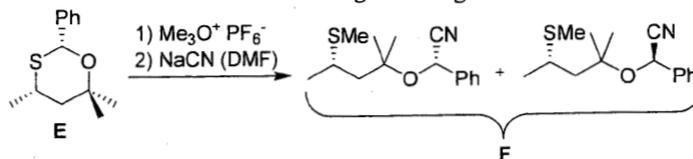
- a) 2-Chlorbutan (**A**) solvolysiert in einem Ethanol/Wasser-Gemisch wesentlich langsamer als das entsprechende 2-Iodbutan (**B**). Die Produktzusammensetzung (Alkohol:Ether) ist allerdings bei beiden Reaktionen dieselbe. Setzt man bei obiger Solvolyse optisch aktives (*R*)-Iodbutan ein, so stellt man bei der polarimetrischen Bestimmung des Drehwertes des Produktes fest, dass dieser gleich Null ist. Geben Sie für beide Beobachtungen schlüssige Begründungen ab (Zeichnen des Energieprofils!)



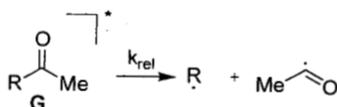
- b) Erklären Sie, warum Cyclobutanderivat **C** in einem Ethanol/Wasser-Gemisch langsamer solvolysiert als das analoge Cyclohexanderivat!



- c) Das gemischte O/S-Acetal **E** wird zunächst mit "Meerwein-Salz", dann mit Natriumcyanid in DMF behandelt, wobei das acyclische **F** als Diastereomergemisch entsteht. Formulieren Sie die Reaktion und kommentieren Sie die zugrunde liegenden Mechanismen!



- d) Bei der Norrish-Typ I-Spaltung photoangeregter Methylketone **G** in Alkyl- und Acetylradikale findet man abhängig vom jeweiligen Alkylrest **R** beträchtliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit.

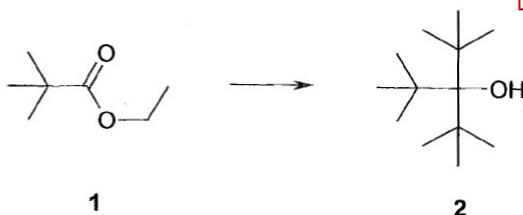


R =	Me	Et	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	Bn (-CH ₂ Ph)
$k_{\text{rel.}} [\text{s}^{-1}]$	10^4	10^6	10^8	2×10^9	10^{10}

Liefen Sie für diese Beobachtungen eine Begründung und veranschaulichen Sie diese mit einem geeigneten Enthalpiediagramm!

1. a) Wie kann man die folgende Umsetzung erzielen?

2006 Fr, T1, A1



- b) Geben Sie die Reagenzien an, um aus **2** das Tosylat (*p*-Methylbenzolsulfonsäureester) herzustellen!
 c) Das Tosylat des *tert*-Butylalkohols und des Alkohols **2** reagieren unterschiedlich schnell in Ethanol/Wasser-Gemischen. Geben Sie hierfür eine Erklärung!
 d) Wie viele Signale erwarten Sie jeweils im ¹H-NMR und im entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von **2**? (18 Punkte)

1. Substitution 2005 He, T2, A1

- a) Nach welchen Mechanismen kann die nucleophile aliphatische Substitution ablaufen? Geben Sie jeweils ein selbst gewähltes, typisches Beispiel an!
 b) Erläutern Sie anhand von Formelgleichungen wie jeweils die Geschwindigkeit dieser Reaktion beeinflusst wird durch:
 Verzweigung des Alkylrestes, Qualität des Nucleophils, Qualität der Abgangsgruppe, Lösungsmittel!
 c) 1-(3-Iodpropyl)-cyclopenten wird mit Tributyl-zinnhydrid und Azo-isobutyronitril umgesetzt. Geben Sie an, welches Produkt entsteht und legen Sie den Mechanismus dar!

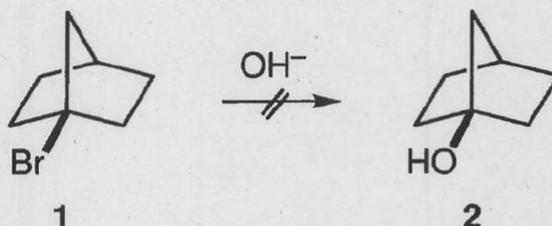
2004 He, T1, A3

3. Schreiben Sie Formelgleichungen für je eine typische $\text{S}_{\text{N}}1$ - oder $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion und geben Sie jeweils die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe von Differentialgleichungen an! Zeigen und begründen Sie anhand dieser oder anderer geeigneter Beispiele, wie sich folgende Aspekte unterschiedlich oder gleichartig auf Geschwindigkeit und/oder Stereochemie der $\text{S}_{\text{N}}1$ - und $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen auswirken:

- Struktur des Substrats
- Lösemittel
- Reaktivität des Nucleophils
- Qualität der Abgangsgruppe
- Säure- oder Basen-Katalyse

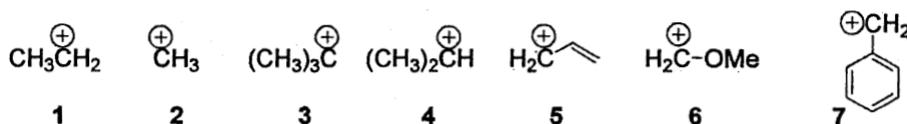
2004 He, T3, A4

4. a) Welche Aussagen zur nucleophilen Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom sind nicht immer richtig und warum nicht?
- Bei S_N2 -Reaktionen an asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatomen ändert sich die Konfiguration von *R* nach *S*, bzw. von *S* nach *R*.
 - S_N2 -Reaktionen verlaufen nach einer Kinetik zweiter Ordnung
 - S_N1 -Reaktionen an asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatomen verlaufen unter vollständiger Racemisierung
 - S_N1 -Reaktionen verlaufen nach einer Kinetik erster Ordnung
- b) Begründen Sie, warum das tertiäre Bromid **1** weder unter S_N1 - noch unter S_N2 -Bedingungen zum Alkohol **2** versifft werden kann! Warum tritt unter stark alkalischen Bedingungen nicht einmal Eliminierung unter Alken-Bildung ein?



- c) Immoniumionen spielen in der Vilsmeier-Formylierung von Aromaten und in der Mannich-Reaktion eine zentrale Rolle. Welche (Elektronen-)Struktur und welche Eigenschaften haben diese Ionen und wie kann man sie herstellen?

3. Wir betrachten die folgende Serie von Carbeniumionen: 2003 He, T1, A3



- Geben Sie für die Verbindungen 1–4 die Reihenfolge der Stabilität an, beginnend mit dem am wenigsten stabilen Teilchen!
- Welcher Effekt stabilisiert das Carbeniumion 3?
- Welcher Effekt stabilisiert das Carbeniumion 5?
- Welcher Effekt stabilisiert das Carbeniumion 6?
- Geben Sie drei typische Reaktionen von Carbeniumionen an!
- Geben Sie jeweils ein Beispiel für ein positiv geladenes organisches Teilchen an, bei dem die Formalladung an einem Sauerstoff, an einem Stickstoff- und einem Schwefelatom sitzt!

2003 He, T2, A1

(15 Punkte)

1. a) Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion von Butylchlorid mit Natriumphenylthiolat (PhSNa) in Ethanol! Was ist das Produkt der Reaktion?
- b) Wie ändert sich die Geschwindigkeit der Reaktion, wenn man die Konzentration des Butylchlorids halbiert oder die Konzentration des PhSNa auf ein Fünftel reduziert?
- c) Geben Sie zwei Reaktionsbedingungs-Parameter an, die Sie ändern können, um die Geschwindigkeit zu erhöhen!
- d) Welches Produkt erwarten Sie bei der Reaktion von PhSNa mit (S)-[1-D]-1-Chlorbutan? Zeichnen Sie den Übergangszustand der Reaktion!
- e) Wie können Sie Butyliodid aus Butylchlorid herstellen? Geben Sie die Reaktionsbedingungen an!

2003 He, T2, A2

(15 Punkte)

2. a) Die Reaktion von Butyliodid mit Magnesiumspänen in Ether liefert eine neue Verbindung. Welche? Beschreiben Sie kurz deren Reaktivität gegen Wasser und Luft und formulieren Sie das Produkt der Reaktion mit Benzaldehyd!
- b) Butyliodid soll in Butylamin umgewandelt werden. Wie machen Sie diese Transformation?
- c) Essigsäure wird mit Hilfe von Isobutylen in Gegenwart einer katalytischen Menge Schwefelsäure in t-Butylacetat umgewandelt. Geben Sie den Mechanismus dieser Reaktion an!
- d) Wie würden Sie n-Butylacetat aus Butyliodid und Essigsäure herstellen?

2003 Fr, T2, A2

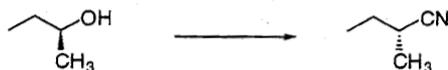
2. Triphenylmethanol reagiert mit Bromwasserstoffsäure extrem schnell zu Triphenylmethylbromid.
 - a) Begründen Sie dieses Verhalten!
 - b) Geben Sie einen pH-Indikator-Farbstoff mit Strukturformel an, der sich von Triphenylmethan ableitet! Erläutern Sie anhand der Struktur die Wirkungsweise dieses Indikators!
 - c) Die Reaktion von zwei Teilen *N,N*-Dimethylanilin und einem Teil Benzaldehyd liefert unter sauren Bedingungen eine farblose Verbindung, die nach Zugabe von Blei(IV)oxid einen tiefgrünen Farbstoff ergibt. Erläutern Sie diese Reaktionen anhand von Reaktionsgleichungen!
 - d) Geben Sie ein Beispiel für die Anwendung der Triphenylmethylgruppe als Schutzgruppe an!

2003 Fr, T3, A1

1. a) Formulieren Sie die Methylierung von Phenol mit Diazomethan und Dimethylsulfat!
- b) p-Methoxybenzaldehyd wird aus Methoxybenzol durch Vilsmeier-Haack-Formylierung dargestellt. Geben Sie den Reaktionsverlauf an!
- c) Wie würden Sie m-Nitrobenzol herstellen?

4. Alkohole 2001 He, T1, A4

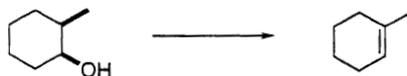
- a) Beschreiben Sie die technische Darstellung (2 Möglichkeiten) und die Verwendung von Ethanol!
- b) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?



- c) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?



- d) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?



- e) Wie funktioniert chemisch der Alkoholnachweis durch Pusten in Teströhrchen bei Verkehrskontrollen?

2001 He, T2, A10

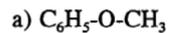
10. a) Geben Sie alle Teilschritte der Reaktion von 2-Methyl-2-propanol mit Bromwasserstoffsäure an und zeichnen Sie das Energieprofil dieser Reaktion!
- b) Welche Nebenreaktion kann hier auftreten?
- c) Wie kann man ausgehend von 2-Methyl-2-propanol 2-Methyl-1-propanol herstellen? Geben Sie alle Zwischenprodukte dieser Umwandlung an!

2001 Fr, T2, A4

4. (S)-1-Phenyl-2-propanol (**S-1**) wird mit 4-Toluolsulfonsäure-chlorid in Pyridin zu **2** umgesetzt. **2** reagiert mit Natriumacetat zum Ester **3**. Die Hydrolyse von **3** mit Natronlauge ergibt wieder 1-Phenyl-2-propanol (**1**).
- a) Schreiben Sie die genauen Stereoformeln für diese Reaktionsfolge und geben Sie die absolute Konfiguration von **2**, **3** und dem Produkt **1** nach der R,S-Nomenklatur an!
- b) Welches Produkt (Stereochemie!) entsteht, wenn man **S-1** zunächst mit Acetanhydrid behandelt und das Zwischenprodukt anschließend mit Natronlauge hydrolysiert?
- c) Das Ergebnis dieser beiden Versuchsreihen belegt zwei grundsätzliche Mechanismen der nucleophilen aliphatischen Substitution und der Substitution an Carbonsäure-Derivaten. Beschreiben Sie die Charakteristika dieser beiden Mechanismen!
- d) (S)-1-Phenyl-1-propanol (**S-4**) reagiert mit 4-Toluolsulfonsäure-chlorid in Pyridin zu **5**. **5** wird in Eisessig solvolysiert. Formulieren Sie den Mechanismus dieser Solvolyse und erklären Sie die Unterschiede im Verhalten der beiden Tosylate **2** und **5** unter Berücksichtigung der Stereochemie!

2000 He, T1, A1

1. Welcher der beiden folgenden Ether kann schon mit verdünnter Salzsäure gespalten werden?



Formulieren und benennen Sie diesen Reaktionsmechanismus, und erläutern Sie, weshalb der andere Ether unter diesen Bedingungen nicht reagiert!

Geben Sie für die Spaltung des anderen Ethers geeignete Reagenzien, den Reaktionsmechanismus (mit Namen) und die Produkte an!

2000 Fr, T1, A2

2. Die Reaktion von 1-Hexin mit n-Butyllithium führt nach der Zugabe von 2-Brompropan zu einem Gemisch von zwei Produkten im Verhältnis 14:1. Das Hauptprodukt hat die Summenformel C_6H_{10} und das Nebenprodukt die Summenformel C_9H_{16} .

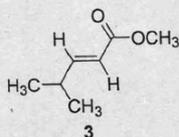
Um welche Produkte handelt es sich?

Welche Reaktionsmechanismen werden bei der Bildung dieser beiden Produkte durchlaufen (Reaktionsschema)?

8. Eliminierung

2. Organische Stoffklassen I: Alkene, Ketone und Carbonsäurederivate 2009 Fr, T1, A2

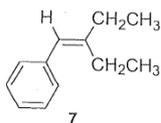
- a) Beschreiben Sie unter Angabe eines ausführlichen Reaktionsmechanismus die Synthese der Verbindung **3** durch eine Wittig-Reaktion! Gehen Sie von Isobutyraldehyd und einer geeigneten phosphororganischen Verbindung aus und formulieren Sie zudem die Bildung der gewählten phosphororganischen Komponente!



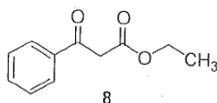
- b) Welches Produkt entsteht bei der Hofmann-Eliminierung von Heptyl-3-amin? Gehen Sie dabei ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein!
- c) Beschreiben Sie ein Verfahren zur Herstellung von Phenylelessigsäurechlorid ausgehend von Phenylelessigsäure!
- d) Beschreiben Sie die Umsetzung von Malonsäurediethylester mit Cyclohexanon unter Basenkatalyse und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Wie nennt man diese (Namens-)Reaktion?
- e) Beschreiben Sie die Umsetzung von Acetophenon mit Natriumborhydrid und nachfolgender Hydrolyse! Geben Sie hierzu einen ausführlichen Reaktionsmechanismus an! Zu welcher Verbindungsklasse gehört das entstehende Produkt?

2 Organische Stoffklassen 1: Alkene und Carbonsäurederivate 2008 H2, T2, A2

- 2.1 Beschreiben Sie unter Angabe eines ausführlichen Reaktionsmechanismus die Synthese der Verbindung **7** durch eine Wittig-Reaktion! Gehen Sie von Benzaldehyd und einer geeigneten phosphororganischen Verbindung aus und formulieren Sie zudem die Bildung der gewählten phosphororganischen Komponente!

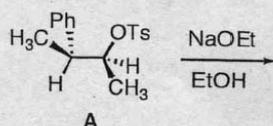


- 2.2 Beschreiben Sie die Ozonolyse der Verbindung **7** mit nachfolgender wässriger Aufarbeitung und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein!
- 2.3 Skizzieren Sie das Grundprinzip der Alkenbildung durch Eliminierungsreaktionen nach einem E2-Mechanismus!
- 2.4 Erklären Sie anhand von zwei selbst gewählten Beispielen den Unterschied zwischen der Ausbildung von Hofmann- und Saytzeff-Produkten bei Eliminierungsreaktionen!
- 2.5 Formulieren Sie die Synthese der Verbindung **8** auf dem Wege einer Claisen-Esterkondensation! Gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Benennen Sie darüber hinaus ein mögliches Nebenprodukt, das bei dieser Reaktion gebildet werden kann!



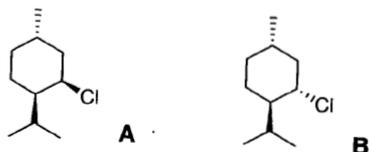
2007 Fr, T1, A2

2. a) Geben Sie die absolute Konfiguration der Stereozentren in Verbindung **A** (siehe unten) an!
- b) Welche Enantiomere und welche Diastereomere existieren von **A**? Zeichnen Sie für jedes denkbare Stereoisomer eine Strukturformel und geben Sie die absolute Konfiguration der Stereozentren an!
- c) Welches Produkt entsteht bei Eliminierung von **A** mit Natriumethanolat in Ethanol als Lösungsmittel? Geben Sie für das Produkt eine Strukturformel an und beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus im Detail!
- d) Welches Produkt würde bei Einsatz einer zu **A** diastereomeren Verbindung entstehen?

**Aufgabe 4**

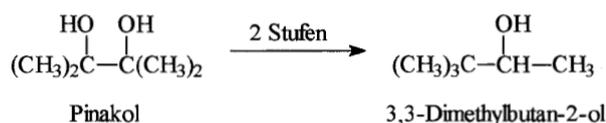
2006 Fr, T2, A4

Verbindung **A** (Neomenthylchlorid) liefert beim Erhitzen mit einer genügend starken Base ein Gemisch zweier isomerer Alkene im Verhältnis 3:1. Verbindung **B** (Menthylchlorid) hingegen liefert in einer wesentlich langsameren Reaktion ausschließlich das weniger stabile der beiden Alkene. Erklären Sie diesen Sachverhalt mit Hilfe des Mechanismus der ablaufenden Reaktion! Geben Sie eine kurze Begründung für die unterschiedliche Stabilität der beiden isomeren Alkene! Ist die Reaktion, die zur Bildung der Alkene führt, unter diesen Bedingungen reversibel? Begründung!

**4. Pinakol und 3,3-Dimethylbutan-2-ol**

2005 He, T3, A4

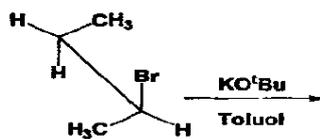
- a) Pinakol wird durch Reaktion von Aceton und Magnesium (Metall!) und anschließende Behandlung des Gemisches mit Wasser hergestellt. Formulieren Sie den Mechanismus!



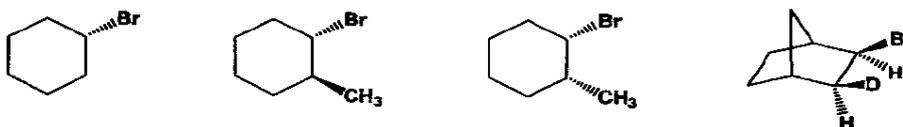
- b) In zwei Stufen kann Pinakol in 3,3-Dimethylbutan-2-ol umgewandelt werden. Geben Sie die Reagenzien an und formulieren Sie den Mechanismus der ersten Stufe!
- c) Die Behandlung von 3,3-Dimethylbutan-2-ol mit einer Mineralsäure liefert drei isomere Alkene, die in sehr unterschiedlichen Mengen entstehen. Geben Sie die Strukturformeln dieser Verbindungen und die Reaktionsmechanismen an!

5. Zum Thema Eliminierung: 2005 Fr, T2, A5

- a) Erläutern Sie detailliert den Ablauf einer E₂-Reaktion anhand der untenstehenden Beispielreaktion!



- b) Welche Produkte werden aus den folgenden Molekülen erhalten, wenn diese unter den Bedingungen einer E₂-Reaktion umgesetzt werden (Isotopeneffekte nicht berücksichtigen)?



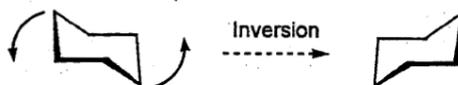
- c) Geben Sie eine Beispielreaktion an, bei der die Eliminierung einem E₁-Mechanismus folgt und erläutern Sie kurz die wesentlichen Unterschiede zur E₂-Reaktion!

Teilaufgabe 5: 2003 He, T3, A5

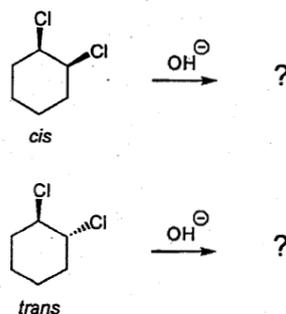
- 5.1 Wie können meso-2,3-Dibrombutan und racemisches 2,3-Dibrombutan dargestellt werden?
5.2 Welche Produkte erhält man bei der Umsetzung der beiden o.g. Verbindungen mit Base?

2002 He, T2, A1

1. a) Skizzieren Sie qualitativ den Verlauf der potentiellen Energie für die vollständige Inversion (Sessel → Sessel) von Cyclohexan. Zeichnen Sie aussagekräftige Strukturformeln wichtiger dabei durchlaufener Intermediat-Konformere und markieren Sie deren Lage auf der Energiekurve. Welche Faktoren destabilisieren die Wannen (Boot-) gegenüber der Sesselkonformation?



- b) Reagiert das cis- oder das trans-Isomer von 1,2-Dichlorcyclohexan bereitwilliger (schneller) mit starken Basen wie OH⁻ unter Eliminierung von Chlorwasserstoff? Geben Sie eine mechanistische Begründung für Ihre Antwort! Welche Produkte entstehen jeweils in beiden Fällen?

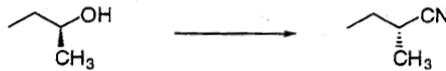


- c) Wieviele Stereoisomere von 1,2-Dichlorcyclohexan gibt es insgesamt?

4. Alkohole 2001 He, T1, A4

a) Beschreiben Sie die technische Darstellung (2 Möglichkeiten) und die Verwendung von Ethanol!

b) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?



c) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?



d) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?



e) Wie funktioniert chemisch der Alkoholnachweis durch Pusten in Teströhrchen bei Verkehrskontrollen?

9. Alkene/Alkine/Additionsreaktionen

3. Stereoselektive Reaktionen 2009 Fr, T2, A3

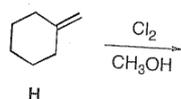
Ergänzen Sie die Produkte, soweit möglich unter Angabe der Stereochemie:

- a) (E, E)-Hexa-2,4-dien + Maleinsäuredimethylester \rightarrow ?
- b) Cyclopentadien + Methylvinylketon \rightarrow ?
- c) Cyclohexanon + $\text{CH}_2=\text{PPh}_3 \rightarrow$?

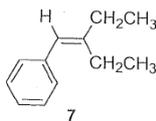
Aufgabe 4 2008 He, T1, A4

Geben Sie bei beiden folgenden Teilaufgaben den Reaktionsmechanismus an!

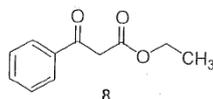
- 4.1 Bei der Reaktion von HCl mit 3,3-Dimethylbut-1-en entstehen zwei Produkte **F** und **G** der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ im Verhältnis 17 : 83. Welche Produkte sind dies und wie werden sie gebildet?
- 4.2 Bei der Reaktion von Alken **H** mit Chlor in Methanol entsteht nur ein einziges Produkt der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}$. Welches Produkt ist dies und wie wird es gebildet?

2 Organische Stoffklassen 1: Alkene und Carbonsäurederivate 2008 H2, T2, A2

- 2.1 Beschreiben Sie unter Angabe eines ausführlichen Reaktionsmechanismus die Synthese der Verbindung **7** durch eine Wittig-Reaktion! Gehen Sie von Benzaldehyd und einer geeigneten phosphororganischen Verbindung aus und formulieren Sie zudem die Bildung der gewählten phosphororganischen Komponente!



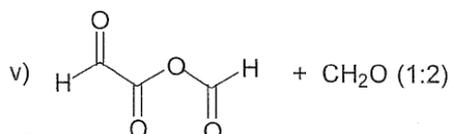
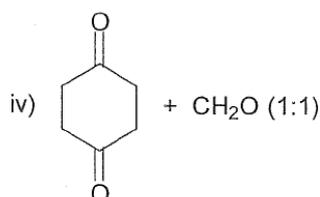
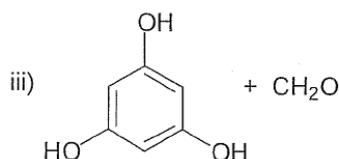
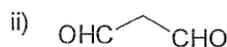
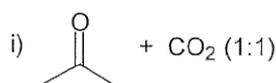
- 2.2 Beschreiben Sie die Ozonolyse der Verbindung **7** mit nachfolgender wässriger Aufarbeitung und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein!
- 2.3 Skizzieren Sie das Grundprinzip der Alkenbildung durch Eliminierungsreaktionen nach einem E2-Mechanismus!
- 2.4 Erklären Sie anhand von zwei selbst gewählten Beispielen den Unterschied zwischen der Ausbildung von Hofmann- und Saytzeff-Produkten bei Eliminierungsreaktionen!
- 2.5 Formulieren Sie die Synthese der Verbindung **8** auf dem Wege einer Claisen-Esterkondensation! Gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Benennen Sie darüber hinaus ein mögliches Nebenprodukt, das bei dieser Reaktion gebildet werden kann!



Aufgabe 2

2008 He, T3, A2

- 2.1 Formulieren Sie einen Mechanismus für die Retro-Claisen-Kondensation („Esterspaltung“) von 2,2,4-Trimethyl-3-oxopentansäureethylester mit Ethanol unter basischen Bedingungen! Welche Produkte entstehen?
- 2.2 Die folgenden Produkte wurden durch Ozonolyse mit üblicher Aufarbeitung (Zn, HOAc) erhalten. Machen Sie jeweils zwei Vorschläge für mögliche Ausgangsmaterialien!

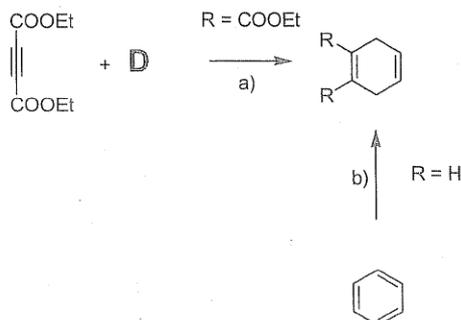


Aufgabe 3: Stereochemie 2008 Fr, T1, A3

- a) Geben Sie - ausgehend von Cyclohexen - Reagenzien und Reaktionsbedingungen für je eine Synthese des *cis*- bzw. *trans*-1,2-Dihydroxycyclohexans an!
- b) 1,2-Dihydroxycyclohexan reagiert leicht mit Aceton unter Säurekatalyse zu einer Verbindung der Summenformel C₈H₁₆O₂. Formulieren Sie den Mechanismus der ablaufenden Umsetzung! Zu welcher grundlegenden Verbindungsklasse gehört dieses Produkt?
- c) Wie viele Stereoisomere (Enantiomere, Diastereomere) sind für 1,2-Dichlorcyclopentan denkbar? Formulieren Sie hierzu Konstitutionsformeln, die den stereochemischen Aufbau erkennen lassen! In welchem stereochemischen Verhältnis (enantiomer, diastereomer) stehen all diese Strukturen jeweils zueinander?
- d) Beschreiben Sie an einem von Ihnen gewählten Beispiel einer chiralen Carbonsäure eine Methode, wie ein Racemat in die einzelnen Enantiomeren getrennt werden kann!

2007 He, T3, A6

6. 1,4-Dihydrobenzole können z. B. auf nachfolgend skizzierte Weise hergestellt werden. Geben Sie für den Reaktionsweg a) die Komponente **D** an und beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus genau! Für den Reaktionsweg b) geben Sie bitte nur alle nötigen Reagenzien an (kein Reaktionsmechanismus)!

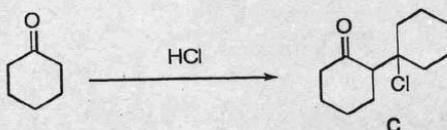


2007 He, T3, A7

7. Aus Oct-1-en sollen Octan-1-ol, Octan-2-ol und Octan-1,2-diol synthetisiert werden. Geben Sie alle benötigten Reagenzien und Reaktionsbedingungen an sowie alle isolierbaren Zwischenstufen (keine Reaktionsmechanismen)!

5. Geben Sie bei allen Teilaufgaben den Reaktionsmechanismus genau an! 2007 Fr, T1, A5

- a) Welches Produkt entsteht bei der Reaktion von (Z)-Non-2-en mit H_2 und Pd/C?
- b) Welches Produkt der Summenformel $C_{16}H_{30}O$ entsteht bei der Umsetzung von Octanal mit NaOEt?
- c) Wie verläuft die Bildung des Produktes C aus Cyclohexanon?



- d) Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung von $CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr$ mit Benzoesäureethylester nach wässriger Aufarbeitung?

2007 Fr, T1, A7

7. Welche Produkte können bei der elektrophilen Addition von Brom an 1-Methylcyclohexen entstehen? Geben Sie für alle denkbaren Produkte eine aussagekräftige Strukturformel an! Diskutieren Sie auch die relative Stabilität der für die Produkte denkbaren Sesselkonformationen!

2. Reaktionsmechanismen 2006 He, T1, A2

- 2.1 Crotonsäureethylester ((E)-But-2-ensäureethylester) wird mit Brom in CCl_4 behandelt, wobei zwei Enantiomere entstehen. Geben Sie deren Strukturformeln an und bezeichnen Sie die absolute Konfiguration der Stereozentren nach der R, S-Nomenklatur!
- 2.2 Beim Erwärmen dieses Gemisches mit K_2CO_3 in Aceton entsteht eine stereochemisch einheitliche Verbindung mit der Summenformel $C_6H_9BrO_2$. Geben Sie die Struktur dieser Verbindung und deren Bezeichnung nach der systematischen Nomenklatur an! Erläutern Sie anhand des Übergangszustands, warum selektiv eine Verbindung gebildet wird!

2006 He, T2, A5

5. Wir betrachten die Umsetzung von cis-Hex-3-en mit verschiedenen Reagenzien. Zeichnen Sie für alle Reaktionen die Reaktionsmechanismen!
- Reaktion von cis-Hex-3-en mit kalter, neutraler Kaliumpermanganatlösung
 - Reaktion von cis-Hex-3-en mit meta-Chlorperbenzoesäure und nachfolgender Umsetzung mit einer konzentrierten wässrigen Natronlauge in Tetrahydrofuran als Lösungsvermittler
 - Reaktion von cis-Hex-3-en mit Ozon und nachfolgender Aufarbeitung mit Zink
 - Reaktion von cis-Hex-3-en mit Diazomethan unter Erwärmung

2006 Fr, T1, A4

4. Wenn Sie durch einen Gummischlauch ein Ozon-Sauerstoff-Gemisch leiten, wird er porös, damit gasdurchlässig und schließlich brüchig. Erklären Sie dies anhand der Strukturformel von Naturkautschuk und dessen Reaktionsprodukten mit Ozon! (6 Punkte)

2006 Fr, T3, A1

1. a) Ethylen ist ein Reifungshormon der Pflanzen, das aus S-Adenosylmethionin über die 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure gebildet wird. Schreiben Sie die Formeln von S-Adenosylmethionin (die 5-CH₂-Gruppe der Ribose von Adenosin ist mit dem Methionin-Schwefelatom verbunden) und 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure auf!
- b) Wie werden aus Ethylen Ethanol, Vinylchlorid und Polyethylen dargestellt?

Aufgabe 1 2005 He, T1, A1

- a) Ist es möglich, allein über eine Ozonolyse zwischen den drei möglichen Isomeren von Xylol (Dimethylbenzol) zu unterscheiden? Geben Sie die entsprechenden Reaktionen an!
- b) Formulieren Sie den Mechanismus der Ozonolyse von (Z)-Cycloocten!

3. Synthesen 2005 He, T2, A3

Geben Sie für die folgenden Produkte je eine Synthese an (Reagenzien, Zwischenprodukte, keine Mechanismen)!

- a) Phenylalanin (aus Malonester)
 b) Methyl-(4-nitrophenyl)-ether (aus Benzol)
 c) Cis- und trans-Cyclohexan-1,2-diol (aus Brom-cyclohexan)

4. Stereoselektive Reaktionen 2005 He, T2, A4

Ergänzen Sie die Produkte unter Angabe der Stereochemie

- a) Benzaldehyd + NH₃ + HCN
 b) Cyclopentadien + Acrylsäure-methylester (AlCl₃, 0 °C)
 c) 1,3-Diphenyl-propanon + CH₃I/Base
 d) Maleinsäure-dimethylester + NEt₃
 e) D-Glycerinaldehyd + HCN

2004 He, T1, A5

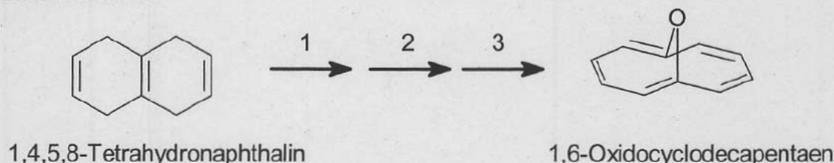
5. Ein Äquivalent Brom werde unter Lichtausschluss an 4-Methyl-cyclohex-1-en addiert.
- a) Zeichnen Sie Stereoformeln **aller** isomeren Produkte, die dabei entstehen können!
- b) Benennen Sie die Isomeriebeziehungen der Produkte von 5a!
- c) Mit welchen zusätzlichen Produkten müssen Sie rechnen, wenn Sie die gleichen Reaktionspartner unter Belichtung umsetzen? Geben Sie ein Beispiel für ein neues, nicht in 5a genanntes Stereoisomer an und je ein Beispiel für alle konstitutionsisomeren Produkte, die nur ein Bromatom enthalten!

1. Synthese eines aromatischen 10π Systems 2004 He, T2, A1

(15 Punkte)

In einem dreistufigen Syntheseweg wird 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin in 1,6-Oxidocyclodecapentaen überführt.

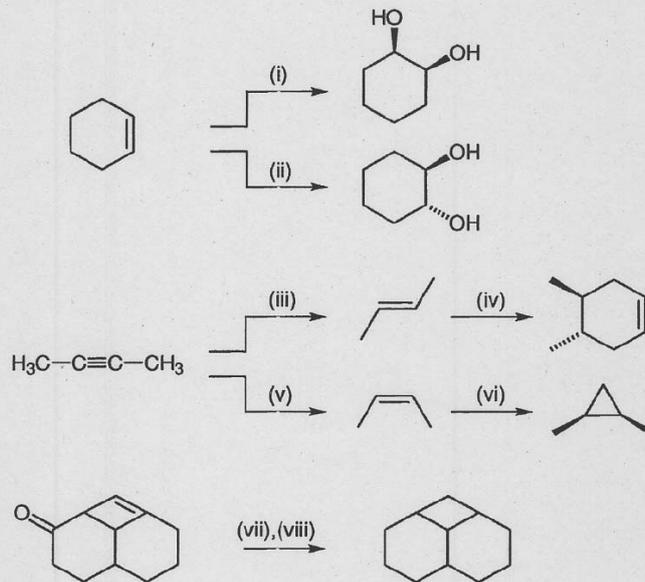
- a) In Reaktionsschritt 1 wird Peroxybenzoesäure (C₆H₅CO₃H) eingesetzt, beim zweiten Reaktionsschritt handelt es sich um eine Bromierung. In Reaktionsschritt 3 ist eine Eliminierungsreaktion beteiligt.
- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Teilreaktionen 1-3 und geben Sie die jeweiligen Zwischenstufen an!



- c) Wie viele Signale zeigt 1,6-Oxidocyclodecapentaen im ¹H-Breitband entkoppelten ¹³C-NMR Spektrum?

2004 He, T3, A3

3. a) Geben Sie genaue Reaktionsbedingungen und Reagentien (i)-(viii), aber keine Mechanismen, für folgende Umsetzungen an:



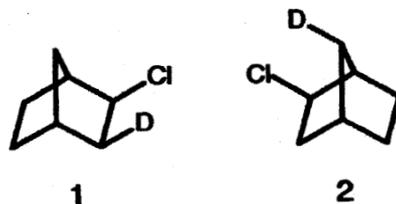
- b) Die Ozonolyse einer unverzweigten, ungesättigten Verbindung C_6H_{10} liefert nach reduktiver Aufarbeitung (womit?) einen Dialdehyd, der in einer weiteren Reaktion mit wässriger Kalilauge zum Endprodukt umgesetzt wird. Schreiben Sie die Reaktionssequenz auf, wobei die zweite zum Endprodukt führende Reaktion schrittweise mechanistisch zu erläutern ist!

2004 Fr, T1, A3

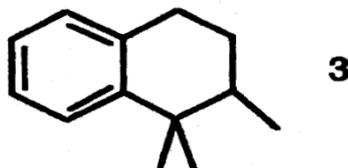
3. a) Welche Produkte können prinzipiell bei der Reaktion des Epoxids von 1-Methylcyclopenten mit $LiAlD_4$ und nachfolgender wässriger Aufarbeitung entstehen? Welche Produkte werden bevorzugt gebildet und warum? Machen Sie genaue Angaben zum Reaktionsmechanismus!
- b) Schlagen Sie ausgehend von Acetylen eine Synthese für 7,8-Dideuterododecan vor und geben Sie alle hierbei vorkommenden Zwischenstufen an!

2004 Fr, T1, A5

5. a) Die Reaktion von Norbornen mit DCl ergibt nicht nur das erwartete Monoadditionsprodukt **1**, sondern auch erhebliche Mengen des Produktes **2**. Erläutern Sie diesen Befund!

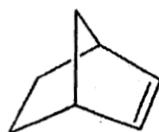


- b) Die Reaktion von Cyclopentadien mit Methylacrylat führt zu vier stereochemisch unterschiedlichen Norbornen-Derivaten. Geben Sie für alle Produkte eine Strukturformel an! Beschreiben Sie den Reaktionsverlauf! Welche Beziehung haben die Produkte zueinander? Welche Produkte werden bevorzugt gebildet?
- c) Bei Behandlung von 2,3-Dimethyl-5-phenylpentan-3-ol mit Schwefelsäure entsteht das nachfolgend dargestellte Produkt **3** in 58% Ausbeute. Erläutern Sie den Reaktionsmechanismus!

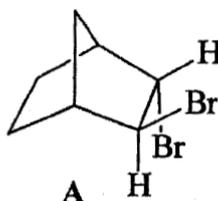


2. Norbornen = Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (C₇H₁₀) 2004 Fr, T2, A2

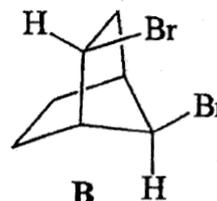
- a) Norbornen wird durch eine Diels-Alder-Reaktion hergestellt. Geben Sie Formeln und Namen der Ausgangsmaterialien dieser Synthese an!



Norbornen



A

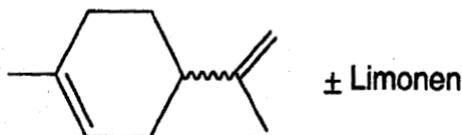


B

- b) Beim Erhitzen reagiert Norbornen mit Hexachlorcyclopenta-1,3-dien. Formulieren Sie Reaktionsablauf und Produkt!
- c) Die Reaktion von Norbornen mit elementarem Brom in der Kälte und unter Ausschluss von Licht führt unter anderem zu den Dibromnorbornanen A und B (jeweils in Form des Racemats). Formulieren Sie den Mechanismus der Bildung von A und B!
- d) Welches Produkt erwarten Sie, wenn Norbornen der Ozonolyse und das entstehende Produkt der üblichen reduktiven Aufarbeitung (H₂/Pd) unterworfen wird? Formulieren Sie die Struktur zweier Zwischenprodukte vor der Reduktion und geben Sie die des Endprodukts in stereochemisch eindeutiger Weise an!

2004 Fr, T3, A1

1. \pm Limonen kann racemisch leicht aus Isopren gewonnen werden. Formulieren Sie die Reaktion! Was entsteht bei der Ozonolyse des Limonens (Mechanismus)? Zeichnen Sie R- und S-Limonen!

 \pm Limonen
2004 Fr, T3, A9

9. Formulieren Sie jeweils Reaktionen von Z-But-2-en und E-But-2-en mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff!
- a) Geben Sie Reaktionsgleichungen und Reaktionsmechanismus an!
- b) Zeichnen Sie die Konfiguration aller entstehenden Verbindungen in der Fischer-Projektion!
- c) Geben Sie die absolute Konfiguration aller Stereozentren an!
- d) Welche Reaktionsprodukte sind bei den oben genannten Reaktionen in Ethanol als Lösungsmittel zu erwarten (nur Konstitutionen der Produkte angeben)?

2003 He, T1, A4

4. Wir betrachten die Umsetzung von cis-3-Hexen mit verschiedenen Reagenzien. Zeichnen Sie für alle Reaktionen die Reaktionsmechanismen!
- a) Reaktion von cis-3-Hexen mit kalter, neutraler Kaliumpermanganatlösung!
- b) Reaktion von cis-3-Hexen mit *meta*-Chlorperbenzoesäure und nachfolgender basischer Aufarbeitung!
- c) Reaktion von cis-3-Hexen mit Ozon und nachfolgender Aufarbeitung mit Zink!
- d) Reaktion von cis-3-Hexen mit alkalischer Bromlösung und nachfolgender Behandlung mit konzentrierter Lauge!
- e) Reaktion von cis-3-Hexen mit Diazomethan unter Erwärmung!

Teilaufgabe 3: Reaktionen 2003 He, T3, A3

2-Cyclohexenon wird mit den folgenden Reagentien umgesetzt:

- a) NaBH₄,
- b) H₂/Pd,
- c) Br₂,
- d) CH₃MgI,
- d) (CH₃)₂CuLi,
- e) 1. (CH₃)₂CuLi,
2. CH₃I

Ergänzen Sie die Produkte!

Teilaufgabe 5: 2003 He, T3, A5

5.1 Wie können meso-2,3-Dibrombutan und racemisches 2,3-Dibrombutan dargestellt werden?

5.2 Welche Produkte erhält man bei der Umsetzung der beiden o.g. Verbindungen mit Base?

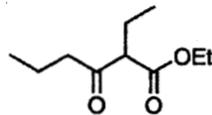
2003 Fr, T1, A1

1. Beim Versetzen einer Lösung von Maleinsäuredimethylester (*cis*-2-Butendisäuredimethylester) in Tetrachlormethan mit Brom unter Lichtausschluss erhält man ein Produkt, das sich chromatographisch in gleiche Mengen zweier Substanzen trennen lässt.
- a) Erklären Sie diese Befunde anhand des Reaktionsmechanismus und geben Sie Sägebock- und Fischer-Projektionen der isolierten Substanzen an!
 - b) Welche Eigenschaften muss die zur Trennung verwendete Chromatographiesäule haben ?
 - c) Was entsteht bei der analog durchgeführten Bromierung des *trans*-Isomeren (Fumarsäuredimethylester)? Geben Sie wiederum Sägebock- und Fischer-Projektionen an!
 - d) In welcher stereochemischen Beziehung stehen die in a) und c) formulierten Produkte zueinander, d. h. welche der Produkte sind zueinander enantiomer, welche diastereomer?
 - e) Führt man die Bromierung des Fumarsäureesters in Methanol durch, entstehen neben dem oben beschriebenen Produkt zusätzlich zwei Verbindungen mit der Summenformel C₇H₁₁O₅Br. Geben Sie deren Strukturformeln an und charakterisieren Sie die stereochemische Beziehung zwischen diesen Reaktionsprodukten!

2003 Fr, T1, A3

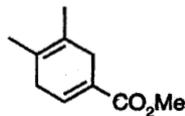
3. Geben Sie die Ausgangsstoffe an, aus denen die nachfolgenden Verbindungen hervorgegangen sind

a)



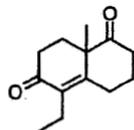
durch Esterkondensation

b)



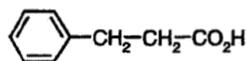
durch Diels-Alder-Reaktion

c)



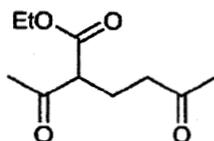
durch intramolekulare Aldolkondensation

d)



durch Malonester-Synthese

e)



durch Michael-Addition

2003 Fr, T3, A2

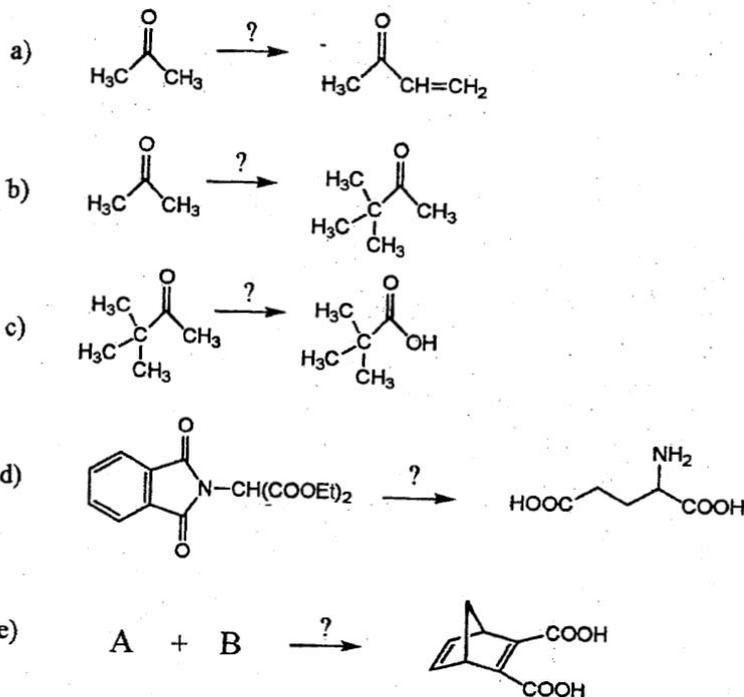
2. a) An α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen werden Amine addiert. Welches Produkt entsteht bei der Reaktion von Aminobenzol mit Propenal in Gegenwart von Schwefelsäure und Nitrobenzol? Nach der Additionsreaktion kommt es zur Cyclisierung.
- b) Wie reagiert Acetessigester mit Methylvinylketon unter Basenkatalyse? Wie heißt diese Reaktion?
- c) Beschreiben Sie die Umsetzung von Malonsäurediethylester mit n-Butanal in Gegenwart von Eisessig und Piperidin! Kennen Sie den Namen für diese Reaktion?

2002 He, T1, A8

8. Cyclopentadien ist nicht aufbewahrungsbeständig. Welches Reaktionsprodukt erwarten Sie? Cyclopentadien ist so stark acide, dass Sie es bereits mit Natriummethanolat deprotonieren können, während Cyclopentan auch gegenüber erheblich stärkeren Basen völlig inert ist. Geben Sie hierfür eine Erklärung anhand von Formeln! (7 Punkte)

2002 He, T3, A1

1. Wie kann man folgende Verbindungen aus den angegebenen Ausgangsmaterialien (teilweise über mehrere Stufen) herstellen? (keine Mechanismen!)



2002 He, T3, A6

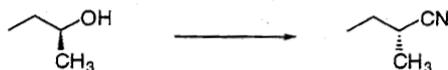
6. a) D-Threose ergibt bei der Oxidation mit HNO_3 eine optisch aktive Verbindung $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (A). Schreiben Sie die Fischer-Projektion von A an und benennen Sie die Verbindung unter Verwendung der (R-,S)-Konfigurationssymbole!
- b) Die Thermolyse von A in Gegenwart von Kaliumhydrogensulfat ergibt unter Dehydratisierung und Decarboxylierung ein einheitliches Produkt. Formulieren Sie die Reaktion mit allen Zwischenstufen!
- c) Wie kann man das Racemat von A aus Maleinsäure ((Z)-2-Butendisäure) synthetisieren?

Teilaufgabe 2: 2002 Fr, T1, A2

- a) Welche Stereoisomere erwarten Sie bei der Umsetzung von Maleinsäure ("Z") bzw. Fumarsäure ("E") mit Brom zu den entsprechenden 2,3-Dibrombernsteinsäuren (Fischer-Projektionen!)? Begründen Sie Ihre Antwort mit Hilfe der Reaktionsmechanismen!
- b) Nennen Sie je ein Verfahren zur Synthese von *cis*- bzw. *trans*-Glykolen aus Cycloalkenen! Formulieren Sie die Mechanismen!
- c) Formulieren Sie die Regel von Markownikow für die Addition von Wasser an Alkene! Warum erhält man bei Hydroborierungen anti-Markownikow-Produkte (Strukturformeln!)?
- d) Bei der photochemischen Dimerisierung eines (E/Z)-Gemischs von Zimtsäure (3-Phenyl-2-propensäure) entstehen u. a. die Truxinsäuren, bei denen im Cyclobutanring die Carboxyl- und Phenylgruppen an jeweils benachbarten Ecken stehen. Analysieren Sie jedes Stereoisomer der Truxinsäuren hinsichtlich des Vorliegens von Chiralität!

4. Alkohole 2001 He, T1, A4

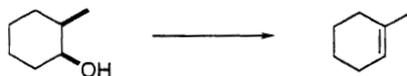
- a) Beschreiben Sie die technische Darstellung (2 Möglichkeiten) und die Verwendung von Ethanol!
- b) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?



- c) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?



- d) Wie würden Sie konkret, unter Angabe der Reagenzien und Reaktionsmechanismen, folgende Reaktion durchführen?



- e) Wie funktioniert chemisch der Alkoholnachweis durch Pusten in Teströhrchen bei Verkehrskontrollen?

2001 He, T2, A4

4. a) Welches Produkt (Molare Masse: 90 g/mol) wird bei der Reaktion von *cis*-2-Buten mit kalter, neutraler Kaliumpermanganatlösung gebildet?
- b) Ist die entstandene Verbindung chiral?
- c) Mit welcher Reaktion kann *cis*-2-Buten in Diastereomere der unter a) erhaltenen Verbindung überführt werden?

2001 He, T3, A1

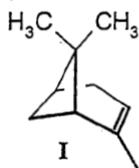
1. Die elektrophile Bromierung von Olefinen ist eine mechanistisch interessante Reaktion.
- a) Formulieren Sie am Beispiel von *E*-3-Hexen und *Z*-3-Hexen den Mechanismus einer Bromierung! Benennen Sie die Produkte exakt nach IUPAC unter Berücksichtigung der CIP-Nomenklatur (CIP = Cahn-Ingold-Prelog)! Wie ist der stereochemische Verlauf in beiden Fällen?
- b) Bei der Reaktion von 1-Methylcyclohexen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff entstehen zwei Isomere. Formulieren Sie die Reaktion mit allen relevanten Zwischenstufen! In welcher stereochemischen Beziehung stehen diese Isomere zueinander?
- c) Was bildet sich, wenn man die Bromierung von 1-Methylcyclohexen in Methanol durchführt und dabei Methanol als Nucleophil reagiert (Reaktionsgleichung mit allen relevanten Zwischenstufen)? Welche relative Stereochemie besitzen nun die Methylgruppe und der Bromsubstituent zueinander, *cis* oder *trans*? Weshalb bildet sich nur ein Regioisomer?

2000 He, T2, A3

3. a) Beschreiben Sie die Epoxidierung von Cyclohexen mit Perbenzoesäure!
- b) Wie würden Sie 1-Pentanol aus Epoxyethan (Oxiran) und einem Grignard-Reagenz herstellen?
- c) Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit Ethin?

2000 Fr, T2, A2

2. (+)- α -Pinen (I) ist ein im Harz der Coniferen weit verbreitetes, charakteristisches Terpen.



Geben Sie die systematische Nomenklatur für I einschließlich der Konfiguration an C 1 an!

I eignet sich gut zur Verifizierung von Additionen an die Doppelbindung in Bezug auf die Regio- und Stereochemie.

Geben Sie die relevanten Formeln der Additionsprodukte an der folgenden Umsetzung von I mit: (a) HBr, (b) D_2 /Raney-Ni, (c) 1. $Hg(OAc)_2$, 2. $NaBH_4$, (d) 1. B_2H_6/THF , 2. $NaOH, H_2O_2$, (e) kat. OsO_4 , N-Methylmorpholin-N-oxid oder *t*Butylhydroperoxid, (f) O_3 , oxidative Aufarbeitung!

3. 1,2-Dibrom-4-*tert*-butylcyclohexan 2000 Fr, T3, A3

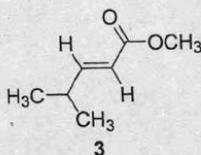
- a) Wie viele und welche Isomere (Formeln!) beschreibt dieser Name?
- b) Zwei Enantiomerenpaare aus der Kollektion unter a) bilden sich im Verhältnis 94:6 bei der Addition von Brom an 4-*tert*-Butylcyclohex-1-en bei 0 °C in Chloroform unter Ausschluss von Licht.
Welches Enantiomerenpaar ist das Hauptprodukt, welches das Nebenprodukt?
Finden Sie die Antwort durch Formulieren des Reaktionsmechanismus!
- c) Jedes Isomer unter a) liegt als praktisch einheitliches Konformer vor.
Wählen Sie ein Isomer aus, fertigen Sie eine möglichst eindeutige Zeichnung von dessen stabilstem Konformer an und begründen Sie, warum seine anderen Konformere (Formeln!) deutlich weniger stabil sind!

10. Oxidation/Reduktion

2. Organische Stoffklassen I: Alkene, Ketone und Carbonsäurederivate

2009 Fr, T1, A2

- a) Beschreiben Sie unter Angabe eines ausführlichen Reaktionsmechanismus die Synthese der Verbindung **3** durch eine Wittig-Reaktion! Gehen Sie von Isobutyraldehyd und einer geeigneten phosphororganischen Verbindung aus und formulieren Sie zudem die Bildung der gewählten phosphororganischen Komponente!



- b) Welches Produkt entsteht bei der Hofmann-Eliminierung von Heptyl-3-amin? Gehen Sie dabei ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein!
- c) Beschreiben Sie ein Verfahren zur Herstellung von Phenyllessigsäurechlorid ausgehend von Phenyllessigsäure!
- d) Beschreiben Sie die Umsetzung von Malonsäurediethylester mit Cyclohexenon unter Basenkatalyse und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Wie nennt man diese (Namens-)Reaktion?
- e) Beschreiben Sie die Umsetzung von Acetophenon mit Natriumborhydrid und nachfolgender Hydrolyse! Geben Sie hierzu einen ausführlichen Reaktionsmechanismus an! Zu welcher Verbindungsklasse gehört das entstehende Produkt?

2. Synthesen 2009 Fr, T2, A2

Geben Sie für die folgenden Produkte je eine Synthese an (Reagenzien, Zwischenprodukte; kein Mechanismus)!

- a) Benzoesäuremethylester aus Brombenzol
- b) *cis*-Cyclopentan-1,2-diol aus Bromcyclopentan
- c) Dibenzylether aus Benzaldehyd

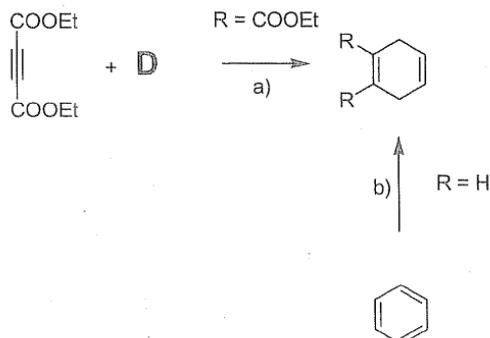
Aufgabe 5 2008 He, T1, A5

Geben Sie bei allen Teilaufgaben zu Oxidationsreaktionen Edukte, Produkte und Reagenzien an!

- 5.1 Wie verläuft die Autoxidation von Benzaldehyd mit Luftsauerstoff und welche Produkte entstehen dabei?
- 5.2 Wie verläuft die Oxidation von 1-Phenylpropanol mit Chrom(VI)-oxid in Schwefelsäure und welches Produkt entsteht dabei?
- 5.3 Welche Zwischenprodukte werden bei der Ozonolyse von 1-Methylcyclohepten durchlaufen und welches Endprodukt entsteht nach reduktiver Aufarbeitung?

2007 He, T3, A6

6. 1,4-Dihydrobenzole können z. B. auf nachfolgend skizzierte Weise hergestellt werden. Geben Sie für den Reaktionsweg a) die Komponente **D** an und beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus genau! Für den Reaktionsweg b) geben Sie bitte nur alle nötigen Reagenzien an (kein Reaktionsmechanismus)!

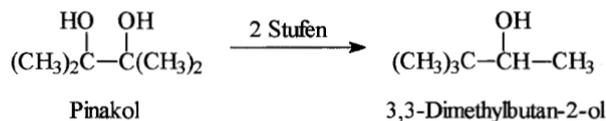


2006 Fr, T3, A2

2. a) Beschreiben Sie die Synthese von Cyclopentanon ausgehend von Adipinsäurediethylester ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$)!
 b) Wie können Sie aus Cyclopentanon in 2 Schritten Cyclopenten herstellen?
 c) Die Reaktion von Cyclopenten mit KMnO_4 oder H-CO-OOH (Perameisensäure) ergibt cis- oder trans-1,2-Cyclopentandiol. Mit welchem Reagenz entsteht die cis- und mit welchem die trans-Form? Welche der beiden Formen ist in Enantiomere spaltbar?

4. Pinakol und 3,3-Dimethylbutan-2-ol 2005 He, T3, A4

- a) Pinakol wird durch Reaktion von Aceton und Magnesium (Metall!) und anschließende Behandlung des Gemisches mit Wasser hergestellt. Formulieren Sie den Mechanismus!



- b) In zwei Stufen kann Pinakol in 3,3-Dimethylbutan-2-ol umgewandelt werden. Geben Sie die Reagenzien an und formulieren Sie den Mechanismus der ersten Stufe!
 c) Die Behandlung von 3,3-Dimethylbutan-2-ol mit einer Mineralsäure liefert drei isomere Alkene, die in sehr unterschiedlichen Mengen entstehen. Geben Sie die Strukturformeln dieser Verbindungen und die Reaktionsmechanismen an!

2005 Fr, T3, A6

6. Oxalsäure dient als „Urtiter“-Substanz in der Manganometrie. Entwickeln Sie die Stöchiometrie für die Oxidation der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat in verdünnter Schwefelsäure! Berechnen Sie, wieviel mg KMnO_4 bei der Oxidation von 90 mg Oxalsäure verbraucht werden! Atommassen: H 1, C 12, O 16, K 39, Mn 55.

2004 Fr, T1, A3

3. a) Welche Produkte können prinzipiell bei der Reaktion des Epoxids von 1-Methylcyclopenten mit LiAlD_4 und nachfolgender wässriger Aufarbeitung entstehen? Welche Produkte werden bevorzugt gebildet und warum? Machen Sie genaue Angaben zum Reaktionsmechanismus!
 b) Schlagen Sie ausgehend von Acetylen eine Synthese für 7,8-Dideuterododecan vor und geben Sie alle hierbei vorkommenden Zwischenstufen an!

2004 Fr, T3, A3

3. Lithiumaluminiumhydrid ist ein wichtiges Reduktionsmittel. Was entsteht jeweils bei der Reduktion von Aceton, Acrylamid und Bernsteinsäureanhydrid? Welche Mechanismen werden durchlaufen?

2002 He, T1, A6

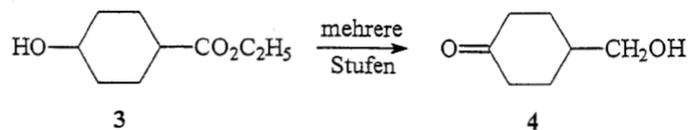
6. Stellen Sie aus Toluol über Benzylbromid das Benzylcyanid her! Welche Reaktion erwarten Sie, wenn Sie das Benzylcyanid mit Lithiumaluminiumhydrid umsetzen? (9 Punkte)

2002 He, T3, A4

4. Formulieren Sie für jede der folgenden Reaktionen den Mechanismus mit Zwischenstufen!
- Autoxidation von Benzaldehyd
 - p-Kresol (= 4-Methylphenol) aus p-Isopropyl-toluol
 - 4-Phenyl-2-butanon aus Acetessigsäureethylester

2000 Fr, T3, A5

5. Aus 4-Hydroxycyclohexancarbonsäure-ethylester (3) kann in mehreren Stufen 4-Oxocyclohexanmethanol (4) hergestellt werden.



- Geben Sie die Reagenzien für die Umwandlung von 3 in 4 sowie die Formeln der Zwischenprodukte an (keine Mechanismen)!
- Wenn 4 mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin behandelt und die resultierende Verbindung mit Natriumhydrid in Dioxan erhitzt wird, bildet sich ein Produkt mit der Summenformel $C_7H_{10}O$. Bei der Strukturaufklärung zeigt sich, dass diese Verbindung nicht mit Ozon reagiert. Formulieren Sie die Mechanismen dieser Reaktionsfolge und die Struktur des Produkts!

11. Aromaten

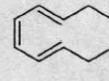
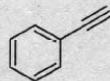
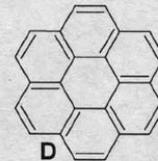
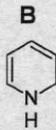
2009 He, T1, A3

3. Phenacetin (p-Acetamino-ethoxybenzol) ist ein Medikament gegen Schmerzen und Fieber. Schlagen Sie je eine **vieltufige** Synthese vor (Reaktionsschemata und Reagenzien, aber ohne Mechanismen)
- unter Verwendung von Phenol und Essigsäureanhydrid (neben anderen Reagenzien),
 - unter Verwendung von Chlorbenzol und Natriummethanolat (neben anderen Reagenzien)!

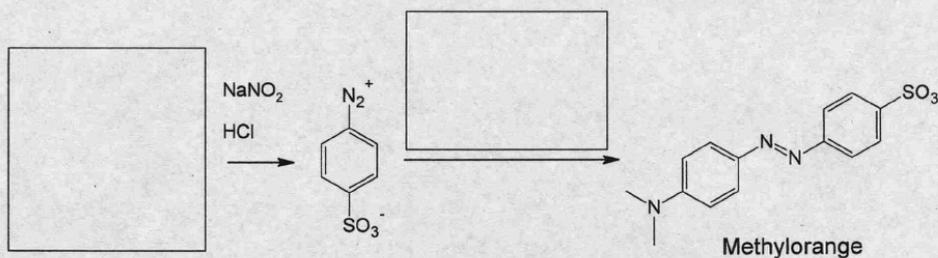
4. Aufgabe: Aromaten und Farbstoffe 2009 He, T2, A4

- Geben Sie die Kriterien an, die die Aromatizität einer Verbindung bestimmen!
- Welche der folgenden Verbindungen sind aromatisch, antiaromatisch oder keines von beidem?

A Cyclooctatetraen
(Geben Sie die korrekte
Strukturformel an)



- Ergänzen Sie das folgende Reaktionsschema! Welche Verwendung findet das Produkt Methylorange?

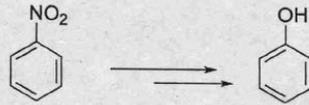


4. Organische Stoffklassen III: Substituierte Aromaten 2009 Fr, T1, A4

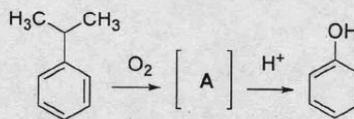
- Formulieren Sie die Synthese von Chlorbenzol ausgehend von Benzol durch eine geeignete elektrophile aromatische Substitution und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein (z. B. Darstellung der σ/π -Komplexe)!
- Formulieren Sie die technische Herstellung von Phenol ausgehend von Cumol (Isopropylbenzol) auf dem Wege des sog. „Cumolverfahrens“ und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Welches technisch ebenfalls bedeutende „Kuppelprodukt“ entsteht bei diesem Produktionsverfahren?

4. Aromaten 2009 Fr, T3, A4

- a) Geben Sie einen Reaktionsweg (Angabe aller Reagenzien und Zwischenverbindungen; keine Angabe von Mechanismen erforderlich) für die Synthese von Phenol aus Nitrobenzol an!



- b) Eine technische Möglichkeit für die Synthese von Phenol besteht in der Oxidation von Cumol zu **A** und nachfolgender säurekatalysierter Spaltung. Dabei entsteht als weiteres nützliches Nebenprodukt Aceton. Geben Sie einen detaillierten Mechanismus für diese Umsetzungen an!

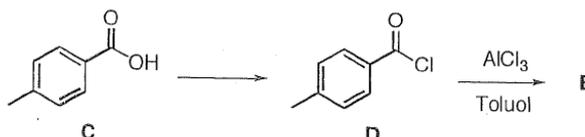


- c) Stellen Sie unter Angabe von Reagenzien und Zwischenprodukten (keine Angabe von Mechanismen erforderlich) aus Phenol Aspirin her!
- d) Stellen Sie aus Phenol und Anilin einen Farbstoff her (Angabe von weiteren benötigten Reagenzien, Zwischenverbindungen und detaillierten Mechanismen für alle Reaktionsschritte)!
- e) Aus Phenol und Formaldehyd kann unter sauren Bedingungen ein Polymer hergestellt werden. Skizzieren Sie diese Reaktion unter Angabe von Zwischenverbindungen (keine Angabe von Mechanismen erforderlich)! Um welches Polymer (Name?) handelt es sich hier?

Aufgabe 3 2008 H2, T1, A3

Die Verbindung **C** lässt sich in einem Reaktionsschritt in das Derivat **D** überführen, das durch Behandlung mit AlCl_3 und Toluol zu einer neuen Verbindung der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ umgesetzt werden kann.

- 3.1 Geben Sie für die Herstellung von **D** aus **C** die benötigten Reagenzien und einen detaillierten Reaktionsmechanismus an!
- 3.2 Geben Sie für die Verbindung **E** eine Strukturformel sowie einen detaillierten Bildungsmechanismus an!



4 Reaktionstypen und Mechanismen: Substitution am Aromaten

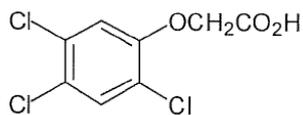
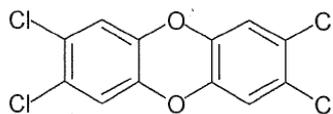
2008 He, T2, A4

- 4.1 Formulieren Sie die Synthese von Nitrobenzol ausgehend von Benzol durch eine geeignete elektrophile aromatische Substitution und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein (z. B. Darstellung der σ/π -Komplexe)!
- 4.2 Beschreiben Sie die Umwandlung von Nitrobenzol zu 1,3-Dichlorbenzol und benennen Sie die einzelnen Teilschritte! Begründen Sie Ihre Synthesestrategie im Hinblick auf die Regioselektivität!
- 4.3 Formulieren Sie die Umwandlung von Chlorbenzol in Anilin (Aminobenzol) und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Wie nennt man diesen Reaktionstyp?
- 4.4 Formulieren Sie die Synthese von *n*-Butylbenzol ausgehend von Benzol unter Vermeidung der Bildung von mehrfach alkylierten Nebenprodukten! Begründen Sie Ihre Synthesestrategie und gehen Sie ausführlich auf die Reaktionsmechanismen ein!

Aufgabe 3

2008 He, T3, A3

- 3.1 Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von Benzol mit Schwefeltrioxid zu Benzolsulfonsäure!
- 3.2 Wie kann man aus Benzolsulfonsäure Benzolsulfonylchlorid herstellen? Antworten Sie durch eine Reaktionsgleichung!
- 3.3 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Valenzisomeren von Benzol! Warum ist Dewar-Benzol im Dunkeln einigermäÙen stabil (Halbwertszeit ca. 3 Tage), obwohl seine Isomerisierung zu Benzol ein stark exothermer ProzeÙ ist?
- 3.4 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (**6**) ist ein aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol industriell hergestelltes Herbizid. Beschreiben Sie (ohne Mechanismen) den Syntheseweg und nennen Sie die ablaufenden Reaktionstypen!
- 3.5 Aus einem Intermediat der Herstellung von **6** (vgl. 3.4) entsteht bei zu hoher Reaktionstemperatur das gefährliche 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (**7**). Beschreiben Sie die Reaktion unter Nennung des Intermediates! Welcher Reaktionstyp liegt vor?

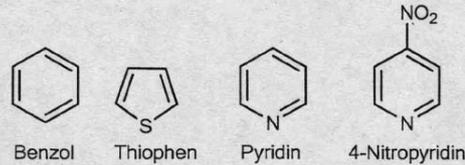
**6****7**

Aufgabe 2: Aromaten 2008 Fr, T1, A2

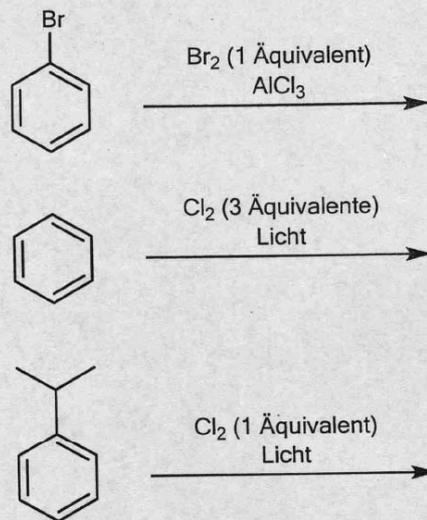
- a) Entscheiden Sie, welche der folgenden Verbindungen aromatisch sind! Geben Sie zusätzlich alle Kriterien für Aromatizität an!



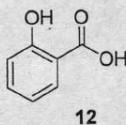
- b) Ordnen Sie folgende (hetero-)aromatischen Verbindungen bezüglich ihrer Reaktivität bei der elektrophilen aromatischen Substitution! Begründen Sie Ihre Reihung!



- c) Aufgrund des vergleichbaren Siedepunktes sind Benzol und Thiophen nur schwer destillativ zu trennen. Historisch erfolgte die Trennung durch Reaktion eines Thiophen/Benzol-Gemisches mit konzentrierter Schwefelsäure und wässriger Extraktion, wodurch Thiophen-2-sulfonsäure von Benzol getrennt werden konnte. Formulieren Sie den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution am Beispiel des Thiophens! Begründen Sie unter Zuhilfenahme zentraler mesomerer Grenzformeln, warum im Thiophen die Substitution bevorzugt in der 2- und weniger in der 3-Position erfolgt! Begründen Sie stichwortartig, warum Thiophen bei der S_EAr schneller reagiert als Benzol und so die historische Trennung erst möglich machte!
- d) Geben Sie die Hauptprodukte folgender Umsetzungen an:

**4. Reaktionstypen und Mechanismen: Substitution am Aromaten** 2008 Fr, T2, A4

- a) Formulieren Sie die Synthese von Acetophenon (Methylphenylketon) ausgehend von Benzol durch eine elektrophile aromatische Substitution und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein (z. B. Darstellung der σ/π -Komplexe)! Wie nennt man diese Namensreaktion?
- b) Formulieren Sie die Nitrierung von Toluol und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Welches Produkt bzw. welche Produkte entstehen bevorzugt und warum?
- c) Formulieren Sie die Synthese von Salicylsäure **12** ausgehend von Phenol und gehen Sie ausführlich auf den Reaktionsmechanismus ein! Wie nennt man diese Namensreaktion?



Aufgabe 4: Aromaten 2008 Fr, T3, A4

Welche Aussagen sind richtig, welche sind falsch? Begründen Sie jeweils Ihre Entscheidung! Geben Sie bei jeder Teilaufgabe ein konkretes Beispiel für eine Reaktion (ggf. auch mehrere Reaktionen) inkl. Angabe von Reagenzien an, mit denen Sie experimentell (Gehen Sie davon aus, dass Sie die Reaktionsgeschwindigkeit einer beliebigen Reaktion sowie die Reaktionsprodukte bestimmen können) die Aussage belegen bzw. widerlegen könnten! Geeignete Beispiele können auch für mehr als eine der Teilaufgaben benutzt werden und brauchen daher nicht explizit wiederholt werden (Machen Sie aber kenntlich, wenn Sie ein Beispiel für mehr als eine Teilaufgabe anführen wollen und begründen Sie entsprechend).

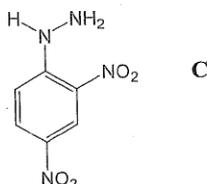
- Aromaten mit einem Elektronendonator reagieren mit Elektrophilen schneller als Benzol, Aromaten mit einem Elektronenakzeptor reagieren mit Elektrophilen langsamer als Benzol.
- Aromaten mit einem Elektronendonator reagieren mit Elektrophilen in ortho/para-Position, Aromaten mit einem Elektronenakzeptor reagieren mit Elektrophilen in meta-Position.
- Ein Elektronendonator aktiviert einen Aromaten für eine elektrophile Substitution in ortho/para-Position, aber nicht in meta-Position.
- Ein Elektronenakzeptor aktiviert einen Aromaten für eine elektrophile Substitution in meta-Position.

2007 He, T1, A2

- Schlagen Sie Synthesewege für folgende aromatische Verbindungen vor und begründen Sie die Reihenfolge der Einzelschritte:
 - 1-Brom-3-nitrobenzol aus Benzol,
 - 1-Brom-4-nitrobenzol aus Benzol,
 - 2,4-Dinitrophenylmethylether aus Chlorbenzol!

Aufgabe 4 2007 He, T2, A4

- Entwerfen Sie eine Synthese der Verbindung C ausgehend von Benzol!



Fortsetzung nächste Seite!

- Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion von Verbindung C mit Cyclohexanon! Wie nennt man das entstandene Derivat?
- Geben Sie die Produkte der Reaktion der nachfolgenden Edukte mit Phenylmagnesiumbromid nach wässriger Aufarbeitung an:
 - Cyclohexanon
 - Hexanal
 - Hexanoylchlorid
 - Kohlenstoffdioxid!

Aufgabe 6 2007 He, T2, A6

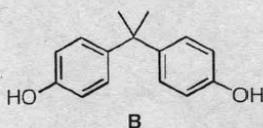
- Die Reaktion von 4-Amino-benzolsulfonsäure mit Natriumnitrit und HCl führt zu einem reaktiven Salz, das mit *N,N*-Dimethylanilin umgesetzt werden kann. Formulieren Sie das Produkt und den Mechanismus der beiden Reaktionen! Zu welcher Reaktionsklasse gehört die zweite Teilreaktion? Zu welcher Farbstoffklasse gehört das Produkt?
- Die Umsetzung von *N*-Methylanilin und *N,N*-Dimethylanilin mit Natriumnitrit und HCl führt zu anderen Produkten als die entsprechende Reaktion ausgehend von Anilin. Formulieren Sie die jeweiligen Produkte und erklären Sie die unterschiedlichen Reaktivitäten!
- Das Produkt der Reaktion von Anilin mit Natriumnitrit und Säure kann als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen eingesetzt werden. Formulieren Sie die entsprechenden Produkte bei der Umsetzung mit
 - verd. Schwefelsäure (unter Erhitzen),
 - Iodid,
 - Thiocyanat,
 - Kupfer(I)-chlorid!

2007 He, T3, A9

9. Für die mechanistische Beschreibung der elektrophilen aromatischen Substitution geht man davon aus, dass ein bereits vorhandener Substituent die Zweitsubstitution dirigieren kann.
- Geben Sie für das Beispiel der Reaktion von tert-Butylbenzol mit einem Äquivalent Brom sowie weiteren nötigen Reagenzien den Reaktionsmechanismus an, der zum Hauptprodukt führt, und begründen Sie die Bildung des Hauptproduktes!
 - Erklären Sie in Zusammenhang mit der Zweitsubstitution das Konzept des Hammond-Postulates!
 - Skizzieren das Reaktionsprofil der Reaktion, die zum Hauptprodukt führt (y-Achse: freie Enthalpie, x-Achse: Reaktionskoordinate)! Achten Sie darauf, dass das Reaktionsprofil Ihrer Argumentation zu Frage b) entspricht! Bezeichnen Sie in dem Reaktionsprofil folgende Größen: freie Aktivierungsenthalpie, freie Reaktionsenthalpie, alle entstehenden Zwischenstufen mit der entsprechenden Bezeichnung!

2007 Fr, T1, A4

4. Bisphenol A (**B**) ist ein wichtiges Diol für die Herstellung von Polycarbonaten.
- Erläutern Sie den Mechanismus der Herstellung von Bisphenol A aus zwei Äquivalenten Phenol und einem Äquivalent Aceton unter sauren Bedingungen!
 - Geben Sie für die Polykondensation von Phosgen mit Bisphenol A unter basischen Bedingungen den Reaktionsmechanismus sowie die Wiederholungseinheit des entsprechenden Polycarbonats im Detail an!

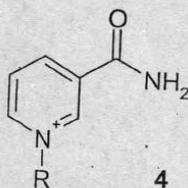


2007 Fr, T2, A1

- Die Umsetzung von Phthalsäureanhydrid (Phthalsäure = Benzol-1,2-dicarbonsäure) mit Phenol (Friedel-Crafts-Acylierung) ergibt Phenolphthalein. Formulieren Sie diese Reaktion!
 - Wie würden Sie aus Anthrachinon 2-Hydroxyanthrachinon herstellen? Erläutern Sie den Reaktionsmechanismus!

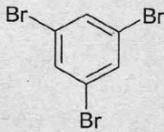
2007 Fr, T3, A2

2. Pyrrol und Pyridin sind aromatische Heterocyclen.
- Welche Kriterien müssen Aromaten erfüllen?
 - Vergleichen Sie Pyrrol und Pyridin hinsichtlich ihrer Basizität!
 - Wie kann 2,5-Dimethyl-pyrrol hergestellt werden?
 - Das Pyridin-Derivat **4** kommt in NAD^+ vor. Was macht NAD^+ bei biochemischen Prozessen und was entsteht daraus?

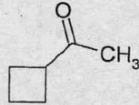


4. Synthesen 2007 Fr, T3, A4

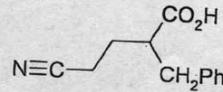
Wie können die folgenden Verbindungen aus den jeweils angegebenen Edukten hergestellt werden (keine Mechanismen; nur Edukte, Reagenzien, Zwischenprodukte)?



aus Benzol



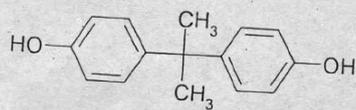
aus Acetessigsäureethylester



aus Malonsäurediethylester

2007 Fr, T3, A6

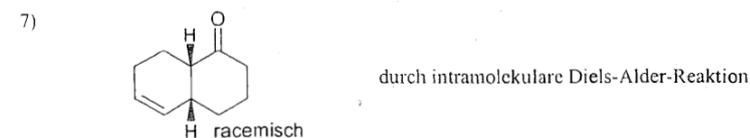
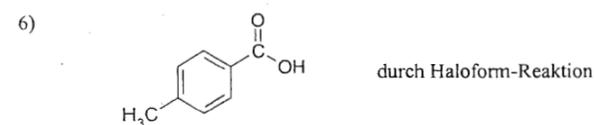
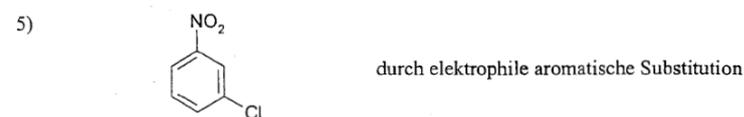
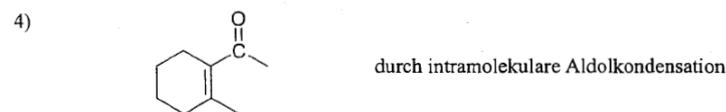
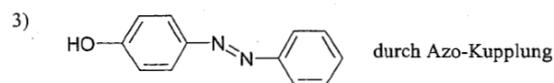
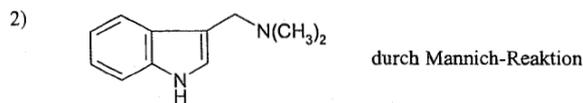
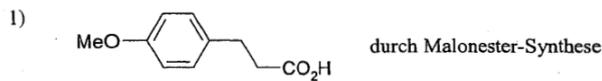
6. a) Polystyrol und Nylon-[6,6] besitzen eine sehr unterschiedliche Reißfestigkeit. Begründung!
 b) Beschreiben Sie eine Synthese von Polystyrol aus Benzol!
 c) Wie kann „Bisphenol-A“ hergestellt werden und wie erhält man daraus ein Polycarbonat?



Bisphenol-A

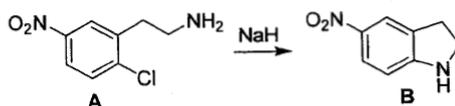
6. Synthesen 2006 He, T1, A6

Die nachstehenden Verbindungen wurden durch die angegebenen Reaktionstypen hergestellt. Geben Sie die entsprechenden Ausgangsstoffe und Reaktionsbedingungen an! Sie dürfen beliebige Ausgangsmaterialien einsetzen, solange die angegebene Synthesemethode angewendet wird.

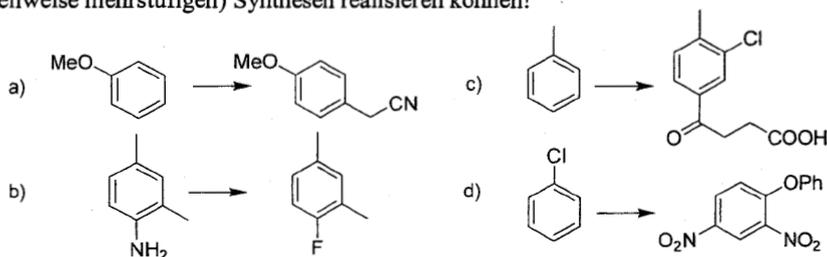


1. Aromatische Substitutionen 2006 He, T3, A1

- a) Verbindung A reagiert mit Natriumhydrid zum Bicyclus B. Schlagen Sie einen Mechanismus vor!



- b) Wie unterscheidet sich die Sulfonierung von Nitrobenzol von der von Benzol? Ist sie langsamer oder schneller? Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion im Detail! Geben Sie dabei die elektrophile Spezies, alle Grenzformulierungen der Zwischenstufe(n) und das/die Produkt(e) an! Begründen Sie die unterschiedliche Reaktivität und das Substitutionsmuster!
- c) Geben Sie Reagenzien und isolierbare Zwischenprodukte an, mit denen Sie die folgenden (teilweise mehrstufigen) Synthesen realisieren können!

2006 Fr, T1, A3

(18 Punkte)

3. a) Stellen Sie aus Anilin in mehreren Schritten 1,2,4-Trinitrobenzol her!

- b) Was erwarten Sie bei der Einwirkung von Lauge auf 1,2,4-Trinitrobenzol?

(9 Punkte)

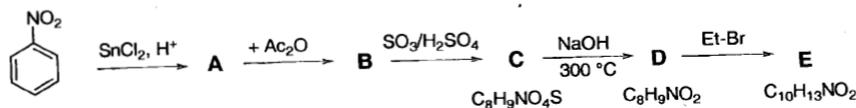
Aufgabe 2

2006 Fr, T2, A2

Eines der ersten synthetisch hergestellten Schmerzmittel war das Phenacetin (**E**), dessen Synthese nachfolgend gezeigt ist. Geben Sie die Struktur von Phenacetin und aller auftretenden Zwischenstufen **A - D** an.

[Hinweise: Wässrige Lösungen der Verbindung **D** reagieren schwach sauer und verfärben sich bei Zugabe von Fe(II)-Salzen intensiv. Das NMR-Spektrum von **E** enthält im Bereich von $\delta = 6 - 8$ u. a. zwei Dubletts von Dubletts mit einer Intensität von jeweils 2 H].

Wie würden Sie das Edukt ausgehend von Benzol darstellen? Geben Sie die Reaktionsbedingungen und den Mechanismus dieser Reaktion an!

Aufgabe 2 2005 He, T1, A2

- a) Gegeben seien Chlor, Oxiran, Magnesium, Cyclopentan und Salzsäure. Formulieren Sie eine Synthese von 2-Hydroxyethylcyclopentan ausgehend von diesen Edukten! Geben Sie die Mechanismen zweier Einzelschritte an!
- b) Zeichnen Sie alle verschiedenen Stereoisomere (und nur die!) von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentan unter Berücksichtigung von Enantio- und Diastereomeren!
- c) Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den Umsetzungen von
 α) *m*-Nitrotoluol mit $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$,
 β) 1,2-Dimethoxybenzol mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (Mononitrierung)?

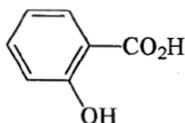
Aufgabe 3 2005 He, T1, A3

- Bei der Paal-Knorr-Synthese von Pyrrol wird ein primäres Amin mit einer 1,4-Dicarbonylverbindung kondensiert. Formulieren Sie den Mechanismus für die Reaktion unter H^+ -Katalyse!
- Formulieren Sie den Mechanismus der Diazotierung von p-Bromanilin und der nachfolgenden Umsetzung mit Imidazol!
- Warum ist es viel schwieriger, elektrophile aromatische Substitutionen an Pyridin als an Pyrrol durchzuführen?
- Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion von Pyridin mit Natriumamid!

3. Synthesen 2005 He, T2, A3

Geben Sie für die folgenden Produkte je eine Synthese an (Reagenzien, Zwischenprodukte, keine Mechanismen)!

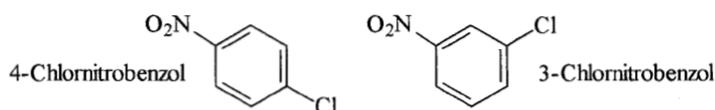
- Phenylalanin (aus Malonester)
- Methyl-(4-nitrophenyl)-ether (aus Benzol)
- Cis- und trans-Cyclohexan-1,2-diol (aus Brom-cyclohexan)

3. Salicylsäure 2005 He, T3, A3

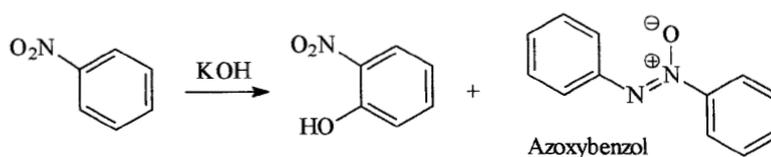
- Salicylsäure wird aus Phenol hergestellt. Geben Sie Reagenzien und Bedingungen an und formulieren Sie den Mechanismus!
- Durch Reaktion von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Wirkstoff, der 1899 patentiert und kürzlich als Jahrhundertmedikament gefeiert wurde. Unter welchem Namen ist dieses Medikament bekannt? Geben Sie die Strukturformel an und nennen Sie die Leiden, gegen die das Medikament wirkt!
- Welches Produkt entsteht, wenn Salicylsäure mit zwei Äquivalenten Br_2 reagiert? Formulieren Sie den Mechanismus für die Bildung des Zwischenprodukts, das nach der Reaktion des ersten Äquivalents Br_2 vorliegt!

5. Nitrobenzole 2005 He, T3, A5

- Welches Produkt bildet sich bei der Reaktion von 4-Chlornitrobenzol mit $NaOCH_3$ in Methanol? Formulieren Sie den Mechanismus!

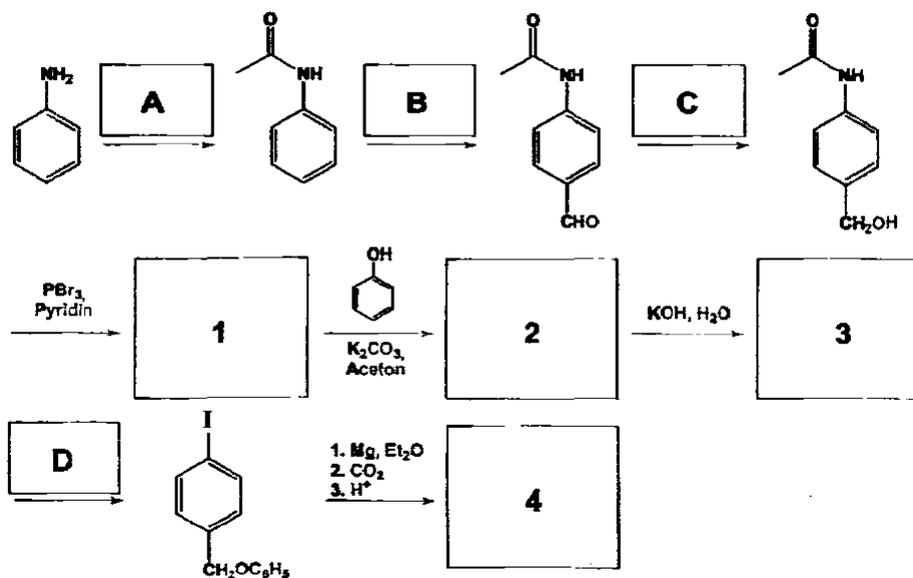


- Unterwirft man 3-Chlornitrobenzol den gleichen Bedingungen ($NaOCH_3$ in Methanol), so dauert seine Reaktion 125000mal so lang wie die von 4-Chlornitrobenzol. Erklären Sie den Unterschied anhand des Reaktionsmechanismus!
- Unter der Einwirkung von KOH geht gemäß folgender Gleichung Nitrobenzol in ein 3:1-Gemisch aus 2-Nitrophenol und Azoxybenzol über. Erklären Sie dieses Ergebnis anhand des Reaktionsablaufs und der Struktur von Zwischenstufen!



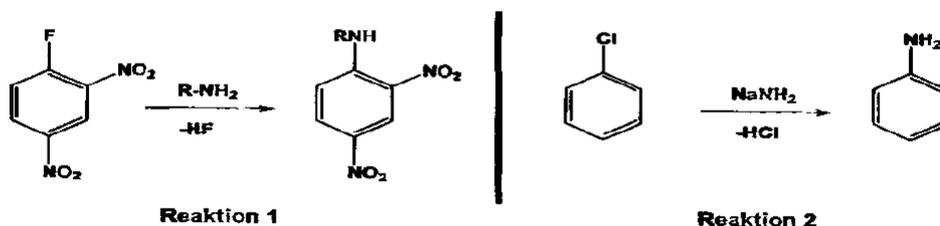
3. Zum Thema Organische Synthese: 2005 Fr, T2, A3

a) Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema!



4. Zum Thema Aromatenchemie 2005 Fr, T2, A4

a) Erläutern Sie anhand der beiden untenstehenden Beispielreaktionen die möglichen Reaktionsmechanismen der nukleophilen aromatischen Substitution!



b) Welche Produkte entstehen bei der Ozonolyse von 1,2,4-Trimethylbenzol (kein Mechanismus!)?

2004 He, T1, A1

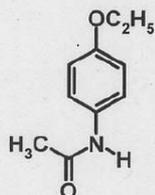
- Zeichnen und benennen Sie je zwei Heteroaromaten mit fünf bzw. sechs Ringgliedern!
- Vergleichen Sie die Reaktivität dieser Heteroaromaten in der elektrophilen und nucleophilen aromatischen Substitution jeweils mit Benzol!
- Führen Sie bei jedem Ihrer Heterocyclen jeweils einen unterschiedlichen Substituenten aus folgender Auswahl ein:
Brom, Nitro-, Acetyl-, Aldehyd-, Sulfonsäure- oder Aminogruppe!
Geben Sie Reagenzien, Reaktionsbedingungen und das jeweilige Produkt an!
- Formulieren Sie den Mechanismus für die Umsetzung von N, N-Dimethylanilin mit Benzoldiazoniumchlorid!
- Formulieren Sie den Mechanismus für die Umsetzung von 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol mit Natriummethanolat!

7. Benzolchemie 2004 He, T2, A7

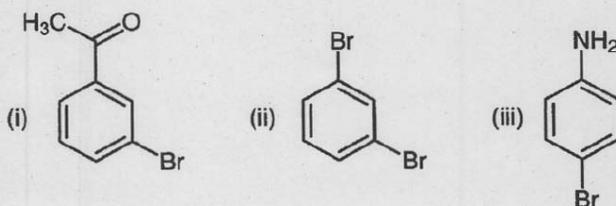
(12 Punkte)

Synthetisieren Sie, jeweils ausgehend von **Benzol**, folgende Verbindungen:

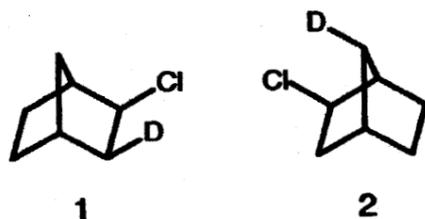
- a) 3,5-Dichlorphenol;
- b) 4-Ethoxyacetanilid (Phenacetin, siehe Formel);
- c) 2,4-Dinitrophenylhydrazin!

2004 He, T3, A5

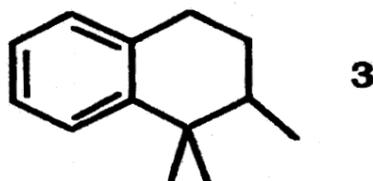
- a) Erklären Sie, warum Pyrrol, C_4H_5N , viel schneller und unter milderen Bedingungen nitriert wird als Benzol, und warum ausschließlich in 2-Stellung?
- b) Nennen Sie die notwendigen Bedingungen dafür, dass eine Verbindung aromatisch sein *kann*! Wie lässt sich Aromatizität quantifizieren?
- c) Wieso ist Cyclobutadien nicht quadratisch?
- d) Geben Sie, jeweils ausgehend von Benzol, Synthesen an für folgende Brombenzole (mehr als ein Schritt kann evtl. erforderlich sein)

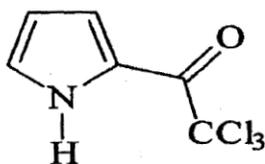
2004 Fr, T1, A5

- a) Die Reaktion von Norbornen mit DCl ergibt nicht nur das erwartete Monoadditionsprodukt **1**, sondern auch erhebliche Mengen des Produktes **2**. Erläutern Sie diesen Befund!



- b) Die Reaktion von Cyclopentadien mit Methylacrylat führt zu vier stereochemisch unterschiedlichen Norbornen-Derivaten. Geben Sie für alle Produkte eine Strukturformel an! Beschreiben Sie den Reaktionsverlauf! Welche Beziehung haben die Produkte zueinander? Welche Produkte werden bevorzugt gebildet?
- c) Bei Behandlung von 2,3-Dimethyl-5-phenylpentan-3-ol mit Schwefelsäure entsteht das nachfolgend dargestellte Produkt **3** in 58% Ausbeute. Erläutern Sie den Reaktionsmechanismus!

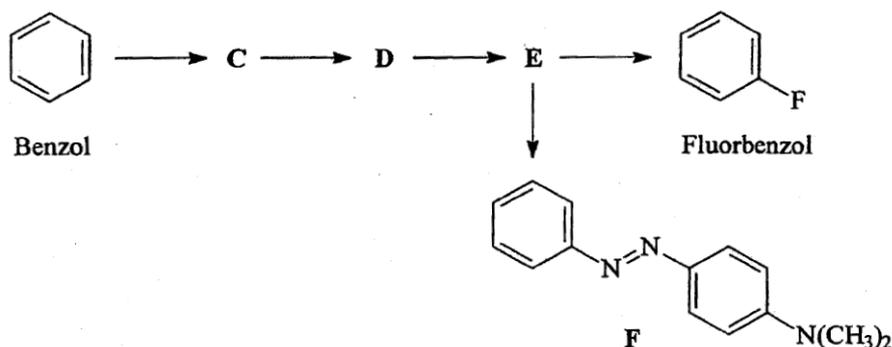


4. 2-(Trichloracetyl)pyrrol 2004 Fr, T2, A4

- Diese Verbindung kann in einem Schritt aus Pyrrol erhalten werden. Geben Sie das Reagenz an und formulieren Sie den Mechanismus!
- Warum wird nach a) das zweite mögliche Isomer (Struktur?) allenfalls in kleiner Menge gebildet? Finden Sie den Grund dafür im Reaktionsmechanismus!
- Welches Resultat erwarten Sie, wenn 2-(Trichloracetyl)pyrrol mit konzentrierter Natronlauge behandelt wird? Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus!

6. Fluorbenzol aus Benzol 2004 Fr, T2, A6

Fluorbenzol wird industriell in vier Schritten aus Benzol über die Zwischenprodukte C, D und E hergestellt. Aus dem Zwischenprodukt E kann man in einem Schritt den Farbstoff F erhalten.



- Geben Sie die Strukturen der Zwischenprodukte C, D und E an sowie Reagenzien und Reaktionsbedingungen für alle Schritte!
- Formulieren Sie den Mechanismus des Schritts von E zur Fluorbenzol!
- Formulieren Sie den Mechanismus für den Übergang von E nach F!

2004 Fr, T3, A6

- Die Sulfonierung von Naphthalin liefert bei 80° C überwiegend das 1-Isomere und bei 160° C überwiegend das 2-Isomere. Schreiben Sie Reaktionsgleichungen und Reaktionsverläufe beider Reaktionen auf! Erklären Sie die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten! Zeichnen Sie das Energieprofil der Reaktionen auf!

2004 Fr, T3, A7

- Der Ethylester der p-Aminobenzoesäure ist als Lokalanästhetikum im Einsatz (Benzocain). Schlagen Sie einen Syntheseweg ausgehend von Toluol vor. Welche Reagenzien werden benötigt?

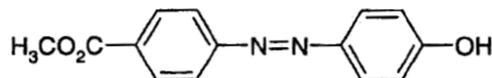
2003 He, T2, A3

(15 Punkte)

- Geben Sie den pKa-Wert von Essigsäure an! Vergleichen Sie die Acidität von Essigsäure mit Trichloressigsäure und Buttersäure! Erklären Sie diese Unterschiede!
- Welche Produkte erhalten Sie aus der Reaktion von t-Butylchlorid mit Toluol in Gegenwart von AlCl_3 (kinetisches Produkt)?
- Nennen Sie eine Synthese von t-Butylbenzol ausgehend von Benzol und 2-Methylpropen!
- Geben Sie den Mechanismus dieser Reaktion wieder!
- Welches Produkt erhalten Sie aus der Reaktion von Fluorbenzol und t-Butylchlorid in Gegenwart von AlCl_3 in Nitrobenzol?

Teilaufgabe 2: Farbstoffe, Synthesen 2003 He, T3, A2

- 2.1 Entwickeln Sie eine Synthese für den angegebenen Azofarbstoff. Als organische Edukte stehen Benzol und Toluol zur Verfügung.



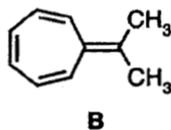
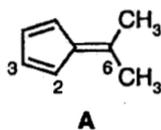
- 2.2 Beschreiben Sie eine Möglichkeit zur Darstellung von Triphenylmethanol aus Benzen!
- 2.3 Was entsteht beim Lösen von Triphenylmethanol in konz. Schwefelsäure? Welche räumliche Struktur hat dieses Produkt?
- 2.4 Wann ist eine Verbindung farbig? Geben Sie drei verschiedene Typen von Farbstoffen an (je ein Beispiel mit Formel).
- 2.5 Geben Sie die Strukturen für zwei weitere unterschiedliche Klassen von Farbstoffen an!

2003 Fr, T1, A4

4. Carbonsäurechloride gehören zu den reaktivsten Carbonsäurederivaten und finden in der Organischen Chemie vielseitige Anwendung.
- Beschreiben Sie ein Verfahren, um Acetylchlorid aus Essigsäure herzustellen!
 - Formulieren Sie die Umsetzung von Acetylchlorid (Reaktionsprodukte, keine Mechanismen) mit Natriumbenzoat, Benzylalkohol und 2-Phenylethylamin und geben Sie an, zu welchen Verbindungsklassen die isolierten Reaktionsprodukte gehören!
 - Können Sie das mit Benzylalkohol erhaltene Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit Natriumchlorid in das Säurechlorid zurückverwandeln? Formulieren Sie die Reaktion bzw. begründen Sie, falls keine Umsetzung eintritt!
 - Benzol ist weniger nucleophil als die unter b) angegebenen Reaktionspartner. Unter welchen Bedingungen können Sie dennoch eine Umsetzung mit Acetylchlorid erreichen? Geben Sie die genauen Reaktionsbedingungen, Aufarbeitungsbedingungen, Haupt- und Nebenprodukte der jeweiligen Reaktionsschritte an!

2003 Fr, T1, A5

5. a) Nennen Sie zwei ionische Hückel-Aromaten, die isoelektronisch zum Benzol sind!
- b) Bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit Carbonylverbindungen in Gegenwart von Base entstehen Fulvene. Formulieren Sie den Mechanismus der Bildung des Dimethylfulvens A!



- c) Lässt sich das Heptafulven **B** analog aus Cycloheptatrien und einer Carbonylverbindung herstellen? Begründung!
- d) Fulvene reagieren mit Elektrophilen (z. B. H^+) und Nucleophilen (z. B. $BuLi^+$) an unterschiedlichen Positionen. Leiten Sie die Position des Angriffs an der Verbindung **A** aus der Resonanzstabilisierung der beim elektrophilen bzw. nucleophilen Angriff auf C-2, C-3 und C-6 entstehenden Zwischenstufen ab! Geben Sie stichpunktartig neben jeder Zwischenstufe an, durch welche Effekte sie stabilisiert bzw. destabilisiert werden!

7. Toluol wird den nachfolgenden Reaktionsbedingungen ausgesetzt: **2003 Fr, T2, A7**
1. Acetanhydrid und Aluminiumtrichlorid, anschließend wässrige Aufarbeitung;
 2. rauchende Schwefelsäure bei Raumtemperatur;
 3. Isobuten, katalytische Mengen konzentrierte Schwefelsäure;
 4. N,N-Dimethylformamid, Phosphoroxchlorid, anschließend wässrige saure Aufarbeitung.
- a) Geben Sie die Produkte dieser Reaktionen an!
 - b) Geben Sie den detaillierten Reaktionsmechanismus der ersten Reaktion an! Wieviele Äquivalente Aluminiumtrichlorid sind für diese Reaktion notwendig und warum?
 - c) Bei welcher der angegebenen Reaktionen kann es zu Mehrfachsubstitution kommen? Begründen Sie Ihre Entscheidung!

2003 Fr, T3, A1

1. a) Formulieren Sie die Methylierung von Phenol mit Diazomethan und Dimethylsulfat!
- b) p-Methoxybenzaldehyd wird aus Methoxybenzol durch Vilsmeier-Haack-Formylierung dargestellt. Geben Sie den Reaktionsverlauf an!
- c) Wie würden Sie m-Nitrobenzol herstellen?

2003 Fr, T3, A7

7. a) Phenacetin wirkt fiebersenkend und schmerzstillend. Es kann aus p-Phenetidin (p-Ethoxyanilin) durch Acetylierung erhalten werden. Wie würden Sie ausgehend von Phenol zu Phenacetin gelangen?
- b) Phenol wird in der Technik aus Cumol (Isopropylbenzol) über Cumolhydroperoxid dargestellt. Neben Phenol entsteht auch Aceton. Beschreiben Sie dieses Verfahren!

2002 He, T1, A4

4. Stellen Sie ausgehend von Benzol in zwei Schritten Anilin her! Wie kann man hieraus Farbstoffe synthetisieren (Anilinfarben)? (12 Punkte)

2002 He, T1, A6

6. Stellen Sie aus Toluol über Benzylbromid das Benzylcyanid her! Welche Reaktion erwarten Sie, wenn Sie das Benzylcyanid mit Lithiumaluminiumhydrid umsetzen? (9 Punkte)

2002 He, T1, A7

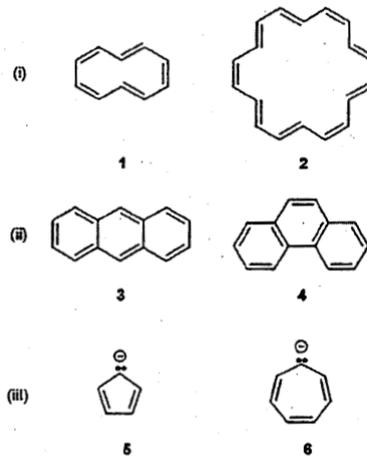
7. Setzen Sie a) Chlorbenzol, b) Toluol, c) Benzoesäure, d) Anisol (Methoxybenzol), e) Acetanilid (C_8H_9NO) und f) tert-Butylbenzol mit Salpetersäure/Schwefelsäure um und geben Sie die Monosubstitutionsprodukte (Hauptprodukte) der Reaktionen an! (12 Punkte)

2002 He, T2, A3

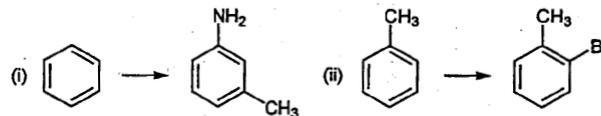
3. a) Geben Sie eine allgemeine Definition von „Aromatizität“! Welche physikalischen oder chemischen Messgrößen kann man heranziehen, um Aromatizität zu quantifizieren und ihr Ausmaß in verschiedenen Verbindungen vergleichbar zu machen?

b) Welche Verbindung in folgenden Paaren ist jeweils „aromatischer“:

- i) [10]-Annulen **1** oder [18]-Annulen **2**;
- ii) Anthracen **3** oder Phenanthren **4**;
- iii) Cyclopentadienid **5** oder Cycloheptatrienid **6**

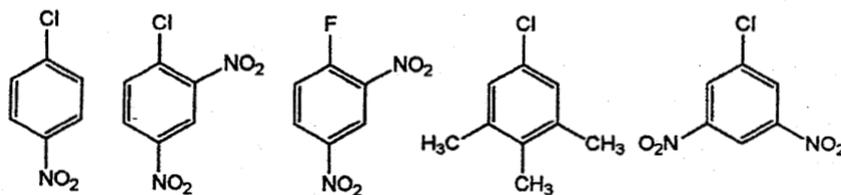


c) Schlagen Sie Reaktionen vor, die die folgenden Transformationen ermöglichen. Dabei sollen ausschließlich die gezeigten Isomere entstehen. Mehr als ein Reaktionsschritt kann eventuell erforderlich sein!



2002 He, T3, A3

3. a) Formulieren Sie am Beispiel von 2,4-Dinitrochlorbenzol eine nucleophile Substitution mit einem Stickstoff - Nucleophil!
- b) Ordnen Sie die nachstehenden Verbindungen nach steigender Reaktivität bei nucleophilen Substitutionen!



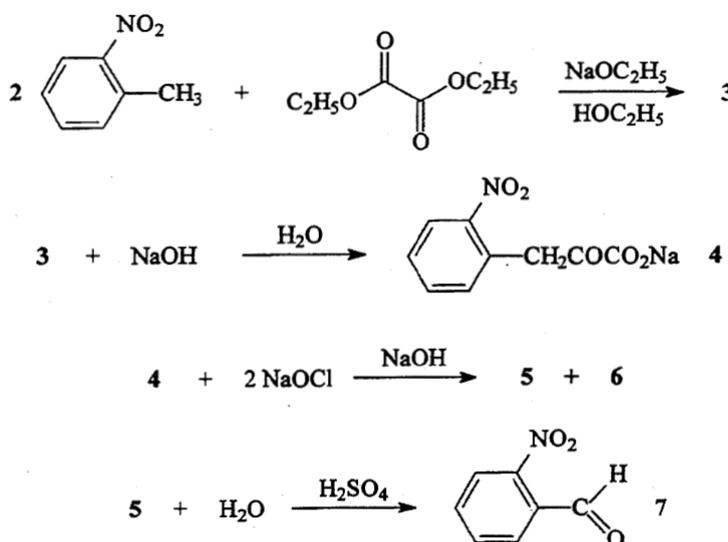
c) Geben Sie eine Synthesemethode für 1,2-Dehydrobenzol (Benz-in) an! Wie kann man Dehydrobenzol abfangen?

Teilaufgabe 4: 2002 Fr, T1, A4

- Nennen Sie vier Kriterien für das Vorliegen von Aromatizität! Ist Cyclooctatetraen ein Antiaromat?
- Welches Produkt bildet sich aus welchem Grund bevorzugt bei der Monosulfonierung von Methoxybenzol? Geben Sie den genauen Reaktionsmechanismus an und formulieren Sie die möglichen mesomeren Formen der σ -Komplexe!
- Synthetisieren Sie ausgehend von 2,4-Dinitroanilin und Anisol (Methoxybenzol) einen Azofarbstoff! Erläutern Sie den genauen Mechanismus!
- Bei der Behandlung von Ethylpikrat (2,4,6-Trinitrophenyl-ethylether) mit Natriummethanolat erhält man ein gelbes Salz, welches beim Ansäuern nur etwa die halbe Menge Ethylpikrat zurückbildet. Warum? Geben Sie einen Mechanismus an!

2002 Fr, T2, A2

- 2-Nitrobenzaldehyd (7) gewinnt man industriell in vier Stufen aus 2-Nitrotoluol (2), wobei die Zwischenprodukte 3 – 5 auftreten.



Geben Sie die Strukturen von 3, 5 und 6 an!

2002 Fr, T2, A3

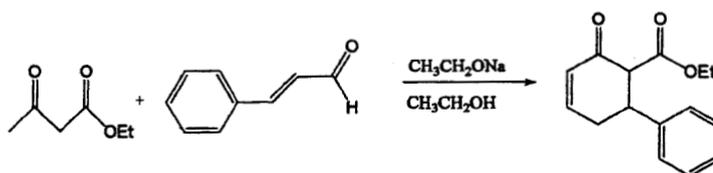
- Die Synthese von 2-Nitrotoluol (2) erfolgt durch Nitrierung von Toluol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$).
 - Welches Gesamtergebnis hat die Nitrierung von Toluol?
 - Formulieren Sie den Mechanismus, wobei von den üblichen Reagenzien auszugehen ist, und diskutieren Sie ihn im Hinblick auf das Gesamtergebnis!
 - Welches Problem ist zu überwinden, wenn reines 2 zur Synthese von 7 und letztlich 1 zur Verfügung stehen muss? Wie würden Sie dieses Problem lösen?
 - Wie kann man die beiden Komponenten im Rohprodukt der Toluolnitrierung mit Hilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums unterscheiden?

2002 Fr, T2, A4

4. Benzol und Chlorbenzol werden wie Toluol in Frage 3 nitriert.
- Schätzen Sie die Reaktionsgeschwindigkeiten von Toluol und Chlorbenzol relativ zur Reaktionsgeschwindigkeit von Benzol!
 - Vergleichen Sie das Ergebnis (Rohprodukt und Reaktionsgeschwindigkeit) bei Chlorbenzol mit dem von Toluol! Welche Gemeinsamkeiten und welche Unterschiede bestehen? Diskutieren Sie die Ursachen!

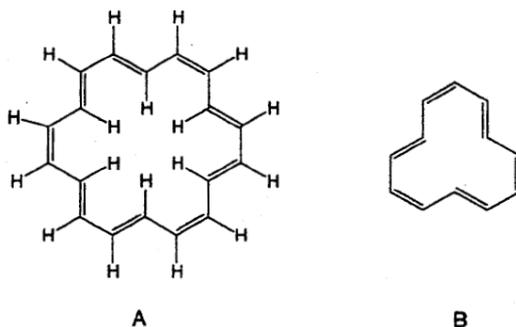
Frage 3 Carbonylverbindungen 2002 Fr, T3, A3

- Formulieren Sie zwei Methoden zur Umwandlung von Carbonsäuren in Aldehyde!
- Formulieren Sie die Synthese von 4-Methoxy-acetophenon (4-Methoxyphenylmethylketon) durch Friedel-Crafts-Acylierung!
- Formulieren Sie den Mechanismus der folgenden, mehrstufigen Reaktion und benennen Sie die Teilreaktionen!

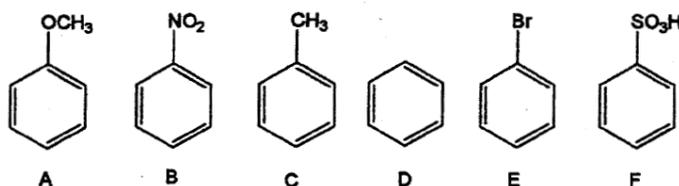


Frage 4 Aromatenchemie 2002 Fr, T3, A4

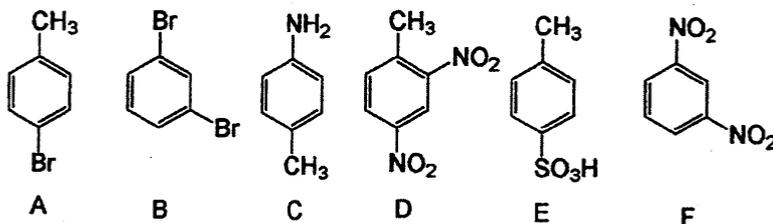
- Wird Benzol im NMR-Röhrchen mit der Supersäure HSbF_6 versetzt, verschwindet im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Singulett bei $\delta = 7,27$ ppm und neue Signale erscheinen:
 $\delta = 5,69$ (2H), $8,22$ (2H), $9,42$ (1H) und $9,58$ ppm (2H).
 Geben Sie die Struktur der in Lösung beständigen Zwischenstufe an, und ordnen Sie die Signale zu!
- Das bei -60°C gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung A zeigt zwei Signale bei $\delta = 9,3$ und $-3,0$ ppm im integralen Intensitätsverhältnis von 12:6. Ordnen Sie die Signale zu, und erklären Sie, wodurch die außergewöhnlich große Differenz der Signallagen bedingt ist. Erwarten Sie, dass das Spektrum der Verbindung B ebenfalls so unterschiedliche Signallagen aufweist? (Begründung!)



- Ordnen Sie die Verbindungen A - F nach steigender Reaktivität bei der Nitrierung!



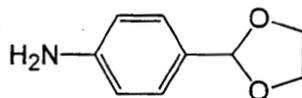
- d) Geben Sie für die folgenden Verbindungen das oder die Hauptprodukte an, die bei der Einführung einer Nitrogruppe durch Nitrierung gebildet werden!



- e) Formulieren Sie ausgehend von Benzol eine Synthese für Sulfanilamid (4-Aminobenzolsulfonamid)!

2001 He, T2, A7

7. Machen Sie einen Synthesevorschlag für die folgende Verbindung, ausgehend von Toluol!



2. Aromaten (20 Punkte) 2001 Fr, T1, A2

Azulen und Naphthalin sind Konstitutionsisomere.

- a) Welche Farbe haben die beiden Verbindungen?
Erklären Sie die Unterschiede unter Verwendung einfacher Betrachtungen zur Elektronenstruktur!
- b) Welche Verbindung hat im Grundzustand das höhere Dipolmoment?
Begründen Sie Ihre Aussage unter Verwendung von Resonanzformeln!
Geben Sie die Richtung des Dipolmoments an!
- c) Welche Verbindung lässt sich leichter oxidieren?
Geben Sie eine Begründung!
- d) Welche der beiden Verbindungen reagiert schneller in einer elektrophilen aromatischen Substitution?
- e) Welches Substitutionsprodukt entsteht bei der Umsetzung von
 - i) Naphthalin mit AlCl_3 /Acetylchlorid/in CS_2 ;
 - ii) Azulen mit AlCl_3 /Acetylchlorid?

Begründen Sie Ihre Aussagen über die Regiochemie durch die Angabe der σ -Komplexe!

2001 Fr, T2, A1

1. Schlagen Sie Synthesewege für folgende aromatische Verbindungen vor und begründen Sie die Reihenfolge der Einzelschritte!
 - a) 1-Chlor-3-nitro-benzol aus Benzol
 - b) 1-Chlor-4-nitro-benzol aus Benzol
 - c) 2,4-Dinitrophenol aus Chlorbenzol
 - d) 2,4,6-Tribrombenzoesäure aus 3-Nitrobenzoesäure

2001 Fr, T3, A6

6. Kevlar ist ein Polyamid, das aus Terephthalsäure und Paraphenyldiamin gewonnen wird. Formulieren Sie die Synthese der beiden Grundstoffe aus Benzol!

2001 Fr, T3, A10

10. a) Bei der Acetylierung von Alkoholen mit Acetanhydrid-Pyridin kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von p-Dimethylaminopyridin (DMAP) um mehrere Größenordnungen gesteigert werden.
Warum ist dies bereits mit katalytischen Mengen an DMAP möglich?
- b) 2-Chlorpyridin reagiert mit Natriummethanolat zu einer halogenfreien Verbindung. Nach welchem Mechanismus läuft die Reaktion ab?

2000 He, T1, A3

3. a) Bei der Mehrfach-Methylierung von Toluol unter Friedel-Crafts-Bedingungen findet man nach beendeter Umsetzung das Hauptprodukt Mesitylen (= „symmetrisches“ Trimethylbenzol). Schreiben Sie den Reaktionsmechanismus auf! Stellen Sie den Reaktionsverlauf in vereinfachten Energieprofilen dar (keine „ π -Komplexe“)!
Benennen und begründen Sie die verschiedenen Reaktionsabschlüsse!
- b) Auf einem ganz anderen Bildungsweg entsteht das Mesitylen durch die dehydratisierende „Trimerisation“ von Aceton mit konzentrierter Schwefelsäure.
Entwerfen Sie hierzu einen plausiblen Reaktionsmechanismus (ohne Energieprofil)!

2000 He, T1, A5

5. a) Welches der beiden Stickstoffatome im 4-Amino-pyridin ist das basischste?
Schreiben Sie die zur genauen Begründung wichtigen Strukturformeln auf!
- b) Veranschaulichen Sie mit jeweils mindestens einer Strukturformel und einem geeigneten Reaktionsbeispiel, was man unter einem sogenannten Elektronenüberschuss-Aromaten und einem Elektronenmangel-Aromaten versteht!

2000 He, T2, A1

1. a) Indol-3-essigsäure ist ein Phytohormon, das in kleinen Dosen das Zellstreckungswachstum, die Zellteilung und die Wurzelbildung von Pflanzen fördert.
Geben Sie ein Verfahren zur Herstellung von Indol-3-essigsäure ausgehend von Indol an!
- b) Wie würden Sie 3-(Diethylaminomethyl)indol herstellen?
Kennen Sie den Namen für diese Aminomethylierungsreaktion?
- c) Geben Sie ein Verfahren zur Herstellung des sekundärenamins Diethylamin an!

2000 He, T2, A2

2. a) Die technische Herstellung des heute nicht mehr eingesetzten Insektizides Di-(p-chlorphenyl)- β -trichlorethan (DDT) wurde ausgehend von Chlorbenzol und Trichloracetaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure realisiert.
Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion!
Weshalb wird DDT nicht mehr verwendet?
- b) p-Methylbenzylchlorid kann durch Umsetzung von Toluol, Paraformaldehyd und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Zinkchlorid hergestellt werden.
Beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus!
- c) Wie reagiert Dimethylaminobenzol mit Salpetriger Säure?

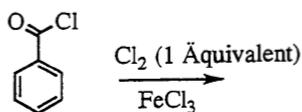
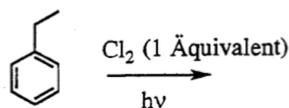
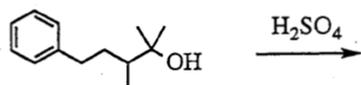
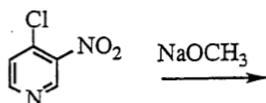
2000 He, T3, A3

3. 2,4-Dinitrophenylhydrazin ist ein Reagenz, um flüssige Aldehyde und Ketone in kristalline Derivate überzuführen.

- a) Beschreiben Sie diese Reaktion am Beispiel des Acetons!
- b) Schlagen Sie eine rationelle Synthese des 2,4-Dinitrophenylhydrazins vor, ausgehend von Chlorbenzol!
Um welche Substitutionstypen handelt es sich jeweils?

2000 Fr, T1, A8

8. Welche Produkte werden bei folgenden Umsetzungen erhalten?
Schreiben Sie für alle Fälle die genauen Reaktionsmechanismen auf und erklären Sie die in manchen Fällen zu beobachtende Selektivität!



2000 Fr, T2, A3

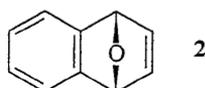
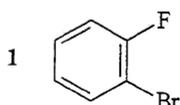
3.1 Bearbeiten Sie die mehrstufigen Aufbaureaktionen von Benzolderivaten (Reagentien, Solventien, ggf. Katalysatoren):

- 1,3,5-Tribrombenzol aus Anilin
- m-Dichlorbenzol aus m-Chlornitrobenzol
- N,N-Dimethyl-2,4-dinitroanilin aus Chlorbenzol
- 4,4'-Dihydroxybiphenyl aus 4-Iodanisol
- 2,6-Dinitrotoluol aus p-Toluolsulfonsäure

3.2. Beschreiben Sie eine Methode zur Erzeugung von *Dehydrobenzol* (Benz-in) und eine Methode zum Abfangen dieser reaktiven Zwischenstufe zu einer stabilen Verbindung!

2000 Fr, T3, A2

- Schlagen Sie einen Weg für die Umwandlung von *o*-Bromanilin in *o*-Bromfluorbenzol (**1**) vor und geben Sie die Reaktionsmechanismen an!
 - Die Behandlung von **1** mit Butyllithium bei -70°C , der Zusatz von Kohlenstoffdioxid zum resultierenden Gemisch bei -70°C und die Aufarbeitung mit einer Säure führen zu einem Produkt der Summenformel $\text{C}_7\text{H}_5\text{FO}_2$. Formulieren Sie diese Reaktionsfolge und das Produkt!

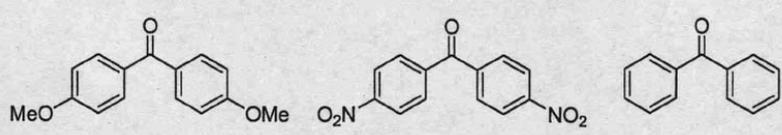


- c) Behandelt man **1** wie unter b) mit Butyllithium bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, setzt dann bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ Furan zu und lässt das Gemisch auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kommen, dann kann man den Tricyclus **2** isolieren. Formulieren Sie die Bildung von **2** und nennen Sie den Namen der Reaktionsart des letzten Schrittes!
- 2000 Fr. T3. A6
6. a) N,N-Dimethylanilin wird bei $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Durch zweckmäßige Aufarbeitung isoliert man N,N-Dimethyl-3-nitroanilin und N,N-Dimethyl-4-nitroanilin in Verhältnis 3:1. Erklären Sie dieses Resultat anhand von Formeln zum detaillierten Reaktionsverlauf!
- b) Welches Ergebnis erwarten Sie, wenn Anilin, gelöst in reiner Essigsäure, bei $5\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit drei Äquivalenten Brom umgesetzt wird? Begründen Sie Ihre Antwort mit Bezug auf die Bearbeitung von a)!

12. Carbonylverbindungen

12.1. Aldehyde und Ketone

3) a) 2009 He, T3, A3 Welches der folgenden Ketone besitzt die größte Gleichgewichtskonstante für die Addition von Wasser? Geben Sie eine kurze Begründung!



b) Für die Gleichgewichtskonstanten der Enolbildung von Acetaldehyd und Aceton findet man $K = 6,3 \times 10^{-7}$ und $K = 5,0 \times 10^{-9}$. Schreiben Sie die Gleichgewichte explizit auf, ordnen Sie die Werte den entsprechenden Gleichgewichten zu und begründen Sie Ihre Entscheidung! Bedenken Sie, dass gesättigte und ungesättigte Gruppen durch Hyperkonjugation miteinander wechselwirken können.

Aufgabe 3: Stereochemie 2008 Fr, T1, A3

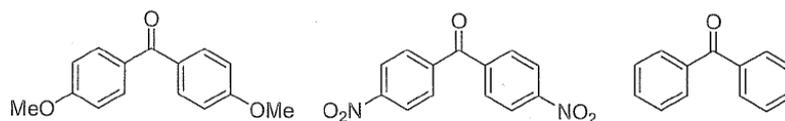
a) Geben Sie - ausgehend von Cyclohexen - Reagenzien und Reaktionsbedingungen für je eine Synthese des *cis*- bzw. *trans*-1,2-Dihydroxycyclohexans an!

b) 1,2-Dihydroxycyclohexan reagiert leicht mit Aceton unter Säurekatalyse zu einer Verbindung der Summenformel $C_9H_{16}O_2$. Formulieren Sie den Mechanismus der ablaufenden Umsetzung! Zu welcher grundlegenden Verbindungsklasse gehört dieses Produkt?

c) Wie viele Stereoisomere (Enantiomere, Diastereomere) sind für 1,2-Dichlorcyclopentan denkbar? Formulieren Sie hierzu Konstitutionsformeln, die den stereochemischen Aufbau erkennen lassen! In welchem stereochemischen Verhältnis (enantiomer, diastereomer) stehen all diese Strukturen jeweils zueinander?

d) Beschreiben Sie an einem von Ihnen gewählten Beispiel einer chiralen Carbonsäure eine Methode, wie ein Racemat in die einzelnen Enantiomeren getrennt werden kann!

- 4) a) 2007 He, T3, A4 Welches der folgenden Ketone besitzt die größte Gleichgewichtskonstante für die Addition von Wasser? Geben Sie eine kurze Begründung!



- b) Für die Gleichgewichtskonstanten der Enolbildung von Acetaldehyd und Aceton findet man $K = 6,3 \cdot 10^{-7}$ und $K = 5,0 \cdot 10^{-9}$. Schreiben Sie die Gleichgewichte explizit auf, ordnen Sie die Werte den entsprechenden Gleichgewichten zu und begründen Sie Ihre Entscheidung! Bedenken Sie, dass gesättigte und ungesättigte Gruppen durch Hyperkonjugation miteinander wechselwirken können.

2007 Fr, T2, A5

5. a) Formulieren Sie die Michael-Addition von Methylvinylketon ($\text{CH}_3\text{-CO-CH=CH}_2$) an 2-Methylcyclohexan-1,3-dion und die anschließende Aldolkondensation!
- b) Formulieren Sie den Mechanismus für die Umsetzung von Cyclohexanon mit 1,2-Ethandiol unter Säurekatalyse!

3. Keto-Enol-Tautomerie 2007 Fr, T3, A3

- a) Erklären Sie den Begriff Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel von Aceton und Pentan-2,4-dion! Auf welcher Seite liegt jeweils das Gleichgewicht? Erklärung!
- b) Beschreiben Sie eine Synthese (Mechanismus) für Acetessigsäureethylester! Welche Menge an Base wird bei dieser Reaktion benötigt?
- c) Wie ändert sich die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts bei Acetessigester im Wasser und in Benzol als Lösungsmittel? Erklärung!
- d) Wie kann die Enolform von Acetessigester chemisch und spektroskopisch nachgewiesen werden?

Aufgabe 4 2005 He, T1, A4

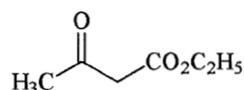
- a) Was entsteht bei der Umsetzung von Pyrrolidin mit Cyclohexanon unter Wasserabspaltung?
- b) β -Ketosäuren decarboxylieren leicht, β -Ketoester jedoch nicht. Warum? Formulieren Sie den Mechanismus!

4. Stereoselektive Reaktionen 2005 He, T2, A4

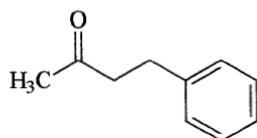
Ergänzen Sie die Produkte unter Angabe der Stereochemie

- a) Benzaldehyd + NH_3 + HCN
- b) Cyclopentadien + Acrylsäure-methylester (AlCl_3 , 0°C)
- c) 1,3-Diphenyl-propanon + $\text{CH}_3\text{I}/\text{Base}$
- d) Maleinsäure-dimethylester + NEt_3
- e) D-Glycerinaldehyd + HCN

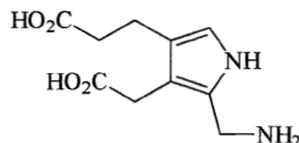
6. Acetessigsäure-ethylester 2005 He, T3, A6



- a) Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion von Acetessigsäure-ethylester mit einem Äquivalent Br_2 !
- b) Welches Produkt bildet sich bei der Reaktion von Acetessigsäure-ethylester mit Hydrazin? Formulieren Sie auch eine prominente Zwischenstufe des mehrstufigen Prozesses!
- c) Formulieren Sie Reagenzien und Zwischenprodukte der Umwandlung von Acetessigsäure-ethylester in 4-Phenylbutan-2-on!



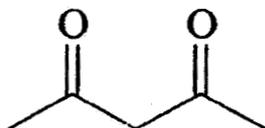
4-Phenylbutan-2-on

8. Porphobilinogen 2005 He, T3, A8

Bei der Biosynthese der Porphyrine ist diese Verbindung ein Zwischenprodukt.

a) Vorstufe von Porphobilinogen ist eine Verbindung, aus der durch Kondensation von zwei Molekülen das Produkt Porphobilinogen entsteht. Formulieren Sie diese Vorstufe und den Mechanismus dieser Kondensation!

b) Durch Reaktion von vier Molekülen Porphobilinogen miteinander entsteht das Ringsystem des Porphyrinogens, aus dem durch Dehydrierung das Porphyringerüst hervorgeht. Formulieren Sie den Mechanismus für die Aneinanderknüpfung der Porphobilinogen-Einheiten zum Porphyrinogen! Dieser mehrstufige Prozess läuft auch außerhalb lebender Zellen ab, besonders leicht beim Erwärmen von Porphobilinogen im sauren Medium.

3. Acetylaceton = Pentan-2,4-dion 2004 Fr, T2, A3

- a) Geben Sie ein Syntheseverfahren an, bei dem Acetylaceton aus Verbindungen, die nicht mehr als drei Kohlenstoffatome enthalten, in einem Schritt entsteht, und formulieren Sie den Reaktionsmechanismus!
- b) Gesetzt den Fall, Sie hätten die Synthese nach a) selbst ausgeführt und analysierten jetzt das Produkt. Obwohl Sie die Synthesevorschrift sehr sorgfältig eingehalten haben würden, stellten Sie jetzt fest, dass Ihr Produkt ein Gemisch ist und der Hauptkomponente obige Formel *nicht* zukommt. Geben Sie die Strukturformel der Hauptkomponente an, benennen Sie diese und schlagen Sie einen spektroskopischen Wert (IR- oder NMR-Spektroskopie) vor, mit dem sich die Struktur der Hauptkomponente von der des Pentan-2,4-dions (obige Formel) unterscheiden lässt!
- c) Acetylaceton reagiert glatt mit Hydrazin. Formulieren Sie Reaktionsablauf und Produkt!
- d) Aus Acetylaceton und FeCl_3 entsteht in gepufferter wässriger Lösung ein recht stabiler neutraler Komplex. Geben Sie die Struktur dieses Komplexes an! Worauf beruht die Stabilität dieses Komplexes?

Teilaufgabe 3: Reaktionen 2003 He, T3, A3

2-Cyclohexenon wird mit den folgenden Reagentien umgesetzt:

- NaBH_4 ,
- H_2/Pd ,
- Br_2 ,
- CH_3MgI ,
1. $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$,
2. CH_3I

Ergänzen Sie die Produkte!

Teilaufgabe 5: 2002 Fr, T1, A5

- Erhitzen von 4-Methyl-3-penten-2-on mit äquimolaren Mengen Malonsäurediethylester in Anwesenheit von Natriumethanolat liefert 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadion ("Dimedon"). Formulieren Sie den Reaktionsverlauf!
- Formulieren Sie die Reaktion der Aminosäure Glycin ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$) mit Ninhydrin (2,2-Dihydroxyindan-1,3-dion) zu einem blauviolettten Farbstoff!