

Repetitorium zu Allgemeine Chemie B, II.Teil: Organische Chemie (bis SS 2004)

Ab SS 2005: CHE 151.1. Organische Chemie für Studierende der Biologie (Prof. J.A. Robinson); ohne Repetitorium

Auswahl von Übungsaufgaben

Die folgenden Begriffe sind für das Verständnis der organisch-chemischen Reaktivität grundlegend:

- Funktionelle Gruppen (Stoffklassen!)
- Säure/Base
- Elektrophil/Nucleophil
- σ -, resp. π -Donoren/-Akzeptoren
- induktive (I), bzw. mesomere (M) Effekte.
- Mesomerie/Tautomerie

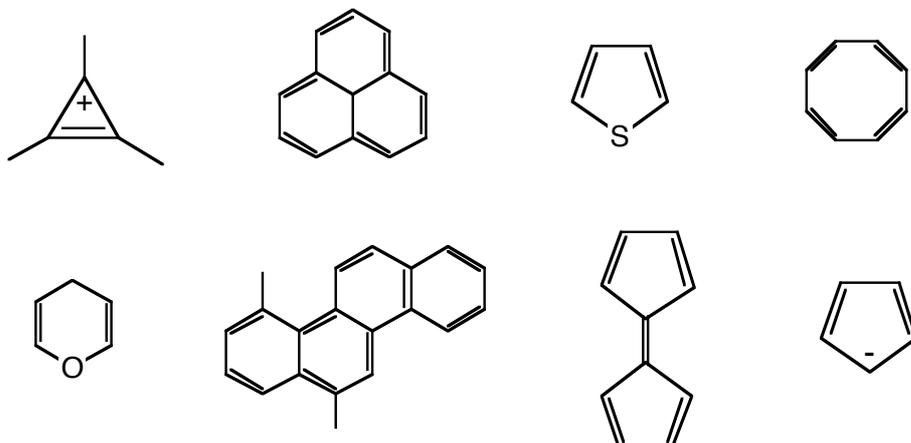
Rationalisieren Sie die Begriffspaare und geben Sie je ein Beispiel.

Geben Sie je Beispiele (Strukturformeln) von organischen Verbindungen mit sp^3 , sp^2 , sp -Hybridisierung sowie mit kumulierten Doppelbindungen a) am Kohlenstoff und b) an einem Heteroatom. Beschreiben Sie qualitativ die Bindungsverhältnisse bei Kohlenwasserstoffen (wichtigste Orbitale, Winkel, Bindungslängen), die stereochemischen Konsequenzen und die Reaktivität.

Zeichnen Sie die Strukturen von:

- 4-(1,1-Dimethylpropyl)-9-(1-methylethyl)dodecan
- (*E*)-2-Buten-1,4-diol
- *cis*-1-Cyano-3-(2-propenyl)cyclohexan
- *threo*-2,3,4-Trihydroxybutanal

Nennen Sie die wichtigsten Kriterien der Aromatizität. Welche der nachstehenden Verbindungen haben aromatischen Charakter?



Ordnen Sie die Verbindungen nach ihrer Säurestärke (pK_a): Essigsäure, Phenol, Dichloressigsäure, 2-Methoxyphenol, Chloressigsäure, Trifluoressigsäure, 3-Nitrophenol, Ameisensäure, Trichloressigsäure, 4-Nitrophenol. Begründung?

Ordnen Sie die folgenden N-haltigen Verbindungen nach ihrer Basenstärke (pK_b): Ammoniak, Acetonitril, Trimethylamin, Pyrrol, Pyridin, Methylamin, Acetamid, Anilin, Dimethylamin. Begründung?

Bezeichnen Sie in den Verbindungspaaren je die stärkere Säure:

A: Essigsäure/Ameisensäure; B: 2-Chlor-propansäure/3-Chlorpropansäure;

C: p-Methylphenol/p-Nitrophenol; D: Dibromessigsäure/Di-iod-essigsäure.

E: Benzoesäure/p-Methoxybenzoesäure;

Ordnen Sie die Paare A – E nach zunehmender Säurestärke (pK_a).

Bezeichnen Sie in den Verbindungspaaren je die stärkere Base:

A: Ammoniak/Methylamin; B: m-Nitroanilin/o-Nitroanilin; C: Cyclohexylamin/Piperidin;

D: Pyrrol/Phthalimid; E: Pyridin/Anilin.

Ordnen Sie die Paare A – E nach zunehmender Basenstärke (pK_b).

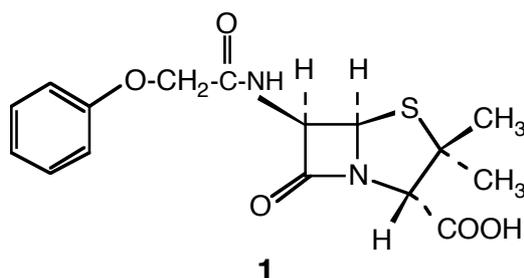
Bestimmen Sie, ob es sich bei den nachstehenden Reagenzien und Verbindungen um Elektrophile oder Nucleophile handelt:

NO_2^+ , Na-Acetylid, BF_3 , H_2O , CN^- , t-Butyliodid, K-Phenolat, Acetaldehyd, ZnBr_2 , LiAlH_4 , CO_2 , Propylmagnesiumbromid, Cl^+ , Dimethylamin, Br_2 , Acetylchlorid, Ethanthiol, Aceton, Aceton-enolat, H^+ , AlBr_3 , NaBH_4 , Essigsäureanhydrid.

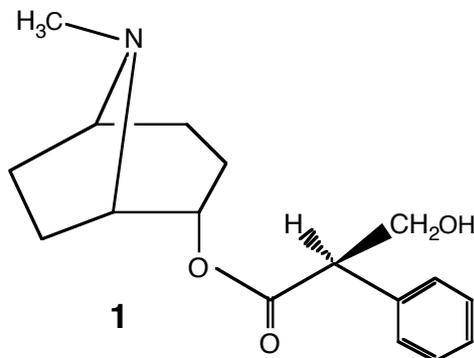
Schreiben Sie die folgenden funktionellen Gruppen:

tert. Alkohol, β -Lactam, Sulfoxid, cyclisches Anhydrid, Amid, α,β -ungesättigtes Keton, sek. Amin, Nitril, arom. Disulfid, γ -Lacton, prim. Alkylhalogenid.

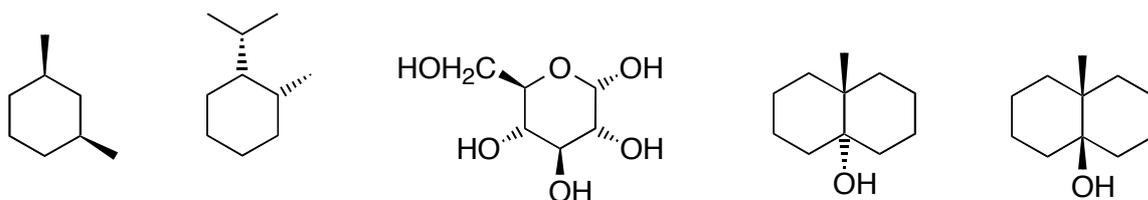
Benennen Sie alle funktionellen Gruppen von Penicillin-V (**1**) möglichst genau und markieren Sie diese. Bezeichnen Sie alle Chiralitätszentren in der (*R*)/(*S*)-Nomenklatur. Welche Produkte entstehen bei der sauren Hydrolyse von **1**?



Gegeben ist die Verbindung **1**. Beantworten Sie folgende Fragen: In welche Naturstoffklasse gehört **1**? Bezeichnen Sie 4 funktionelle Gruppen möglichst genau. Bezeichnen Sie alle Chiralitätszentren mit einem *. Welches sind die Produkte der Verseifung (NaOH/H₂O)?



Zeichnen Sie die stabilsten Konformationen der folgenden Verbindungen:



Vergleichen Sie die thermodynamische Stabilität der stereoisomeren 1,2- bzw. 1,3-Dimethylcyclohexane (Konformationsanalyse).

Zeichnen Sie alle stereoisomeren Dimethylcyclohexane. Diskutieren Sie ihre thermodynamischen Stabilitäten (Konformationsanalyse).

Welches der beiden 4-*tert.*-butylcyclohexanole wird rascher verestert?

Welche der beiden Aussagen ist korrekt:

- a) "alle chiralen Verbindungen sind asymmetrisch"
- b) "alle optisch aktiven Verbindungen sind chiral"
- c) "alle chiralen Verbindungen sind optisch aktiv"

Begründung!

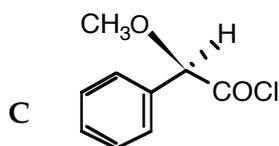
Was ist 'Mutarotation'? Geben Sie Beispiele.

Welche Symmetrie-Elemente können bei chiralen Verbindungen vorkommen? Welche bei achiralen?

Prochiralität: Diskutieren Sie die grundlegenden Begriffe am Beispiel von Glycerin. Welcher Unterschied besteht bei der Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd im Laboratorium verglichen mit der enzymatischen Oxidation?

Erklären Sie das Prinzip der Racematspaltung.

Bei der Reduktion von Methylphenylketon mit LiAlH_4 in Ether entstehen die isomeren Alkohole **A** und **B**. Nach Umsatz mit dem optisch aktiven Säurechlorid **C** erhält man die Ester **D** und **E**.



- Fragen:
- Strukturen von **A**, **B**, **D** und **E**?
 - optische Aktivität von **A** und **B** (ja/nein)?
 - bezeichnen Sie alle Chiralitätszentren nach der (*R*)/(*S*) -Nomenklatur.
 - welche stereochemische Beziehung besteht zwischen **A** und **B**, welche zwischen **D** und **E**?
 - wie könnten **A** und **B** voneinander getrennt werden?

Essigsäure-2-octylester lässt sich entweder durch Reaktion von Natriumacetat mit 2-Bromoctan oder von Acetylchlorid mit 2-Octanol herstellen.

Welche Konfiguration und optischen Drehsinn zeigt das 2-Octanol, das nach der Verseifung der beiden auf unterschiedliche Weise erhaltenen Ester entstanden ist, wenn man zur Gewinnung des Esters von (*R*)-2-Bromoctan bzw. (*R*)-2-Octanol ausgegangen ist, welche beide $[\alpha]_D < 0$ haben?

Zeichnen Sie alle möglichen tautomeren Formen von Phenol, 1-Naphthol und 1,5-Dihydroxynaphthalin. Welche sind je die am wenigsten wahrscheinlichsten? Begründung.

Sie haben (*S*)-2-Methylcyclopentanon hergestellt. Nach Stehenlassen der Verbindung in Säure bei Raumtemperatur beobachten Sie nach einiger Zeit $[\alpha]_D = 0$. Erklären Sie diesen Befund.

Formulieren Sie die wesentlichen Kriterien zur Unterscheidung einer $\text{S}_{\text{N}}1$ - von einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion anhand eines typischen Beispiels.

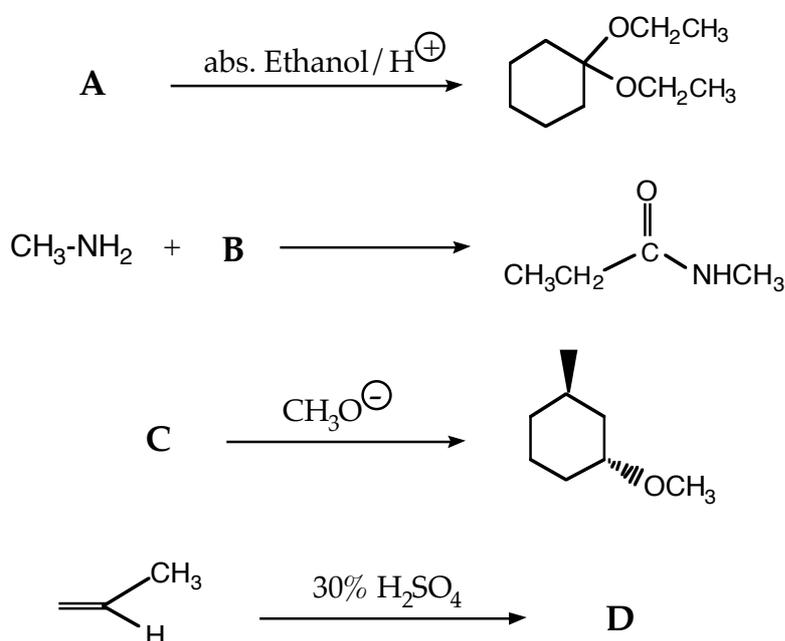
(Hilfe: Kinetik, Konzentrationen, Reaktionskoordinatendiagramme, sterischer Verlauf).

Sie sollen *n*-Butylphenylether herstellen. Dazu stehen beliebige Lösungsmittel und die folgenden Reagenzien zur Verfügung: *n*-Butanol, Phenol, Brombenzol, *n*-Butylchlorid, NaOH, Na-Metall, SOCl₂. Wählen Sie die geeignete Kombination der Reagenzien und beschreiben Sie den Reaktionsverlauf.

(*Z*)-2-Buten wird mit Br₂ in CCl₄ umgesetzt. Beschreiben Sie den Reaktionsverlauf und bezeichnen Sie das Produkt möglichst genau.

Welches Produkt bildet sich bei analogem Umsatz von (*E*)-2-Buten?

Ergänzen Sie die nachstehenden Reaktionen (keine Mechanismen verlangt) und geben Sie den jeweiligen Reaktionstyp an:



Benzol, Methoxybenzol und Nitrobenzol werden einzeln und unter gleichen Bedingungen mit HNO₃/H₂SO₄ umgesetzt. Beantworten Sie folgende Fragen:

- welche reaktive Spezies bildet sich aus dem Säuregemisch?
- Produkte der einzelnen Reaktionen? Begründung?
- um welchen Reaktionstypus handelt es sich?
- welches Edukt reagiert am langsamsten, welches am schnellsten?

Was geschieht, wenn man Phenylmagnesiumbromid mit *p*-Methoxybenzaldehyd (in Diethylether) umgesetzt? Nennen Sie das Produkt der analogen Reaktion mit *p*-Hydroxybenzaldehyd.

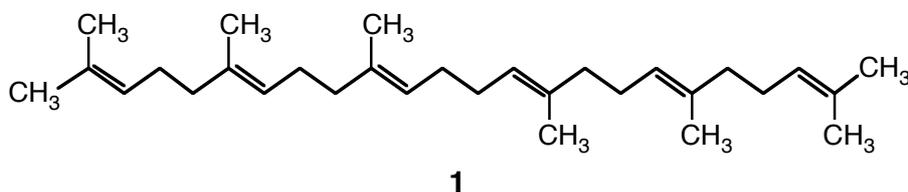
Kristallisierte D-Ribose wird bei Raumtemperatur in Wasser gelöst. Welche Formen liegen nach ca. 1 Std. vor? Beschreiben Sie die Reaktionen die zu diesen Produkten führen. Zeichnen Sie deren Stereoformeln und geben Sie die korrekte Bezeichnung für Ringgrösse und anomere Konfiguration an.

Kristallisierte D-Glucose wird in Wasser gelöst. Beschreiben Sie die auftretenden Reaktionen und geben Sie alle Produkte an. Wird Mutarotation beobachtet?

Das Disaccharid **X** ist nicht reduzierend und zeigt keine Mutarotation. Es gibt bei der Hydrolyse (verd. wässr. HCl) D-Glucose. Wieviele Strukturen können aufgrund dieses Befundes für **X** vorgeschlagen werden, wenn Sie von der Annahme ausgehen, dass nur pyranoiden Formen vorliegen? Zeichnen Sie eine der möglichen Strukturen in der Sesselkonformation.

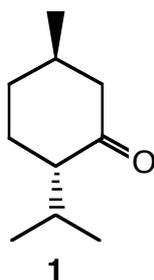
Wie können Sie mit einer einfachen chemischen Reaktion D-Mannose von D-Galaktose unterscheiden? (Hilfe: 2 prinzipielle Möglichkeiten, anschliessend Messung einer physikalischen Grösse).

Squalen (**1**) ist ein weit verbreiteter Naturstoff:

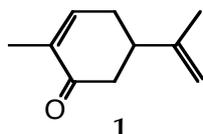


- Zu welcher Naturstoffklasse gehört **1**?
- Ist Squalen chiral?
- Ist zu erwarten, dass **1** a) farbig, oder b) farblos ist? Begründung?
- Welche Produkte sind nach der Behandlung von **1** mit O₃ und anschliessender reduktiver Aufarbeitung (Zn/HOAc) zu erwarten?

Zu welcher Naturstoffklasse gehört Menthon (**1**)? Zeichnen Sie die stabilste Konformation von **1** und bezeichnen Sie die chiralen Zentren nach der (*R*)/(*S*)-Nomenklatur. Welche Produkte entstehen bei der Reduktion von **1** und in welcher stereochemischen Beziehung stehen diese zueinander? Nennen Sie 2 geeignete Reduktionsmittel.

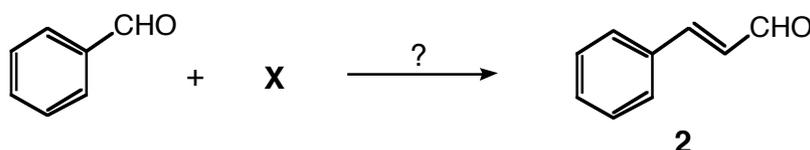


Carvon (**1**) ist ein Bestandteil des Minzenöls. Welche Produkte erwarten Sie bei der Umsetzung von **1** mit den folgenden Reagenzien?



- a) LiAlH_4 , anschliessend H_2O b) H_2 , Pd auf Kohle (Kat.)
c) abs. Methanol, H^+ (HCl-Gas) d) Phenylmagnesiumbromid, anschliessend H_2O
e) $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2^-$

Zimtaldehyd (**2**) lässt sich durch Aldolkondensation aus Benzaldehyd und **X** herstellen:



- Identifizieren Sie **X**
- Welche anderen Reagenzien sind für die Reaktion nötig?
- Schreiben Sie einen Mechanismus für diese Umwandlung.
- Welche anderen Produkte sind bei dieser Reaktion zu erwarten?

Beschreiben Sie den Reaktionsverlauf von (2*R*,3*R*)-Dichlorbutan mit $\text{K-}t\text{-BuO}^-$.

Eine Lösung von Phenylacetaldehyd in Methanol wird bei Raumtemperatur mit wenig 2N NaOH versetzt. Formulieren Sie die vorliegenden Gleichgewichte und das daraus entstehende Produkt. Was passiert, bei analogem Umsatz von Benzaldehyd?

Erklären Sie die säurekatalysierte Bildung von 4-Methylpent-3-en-2-on aus Aceton.

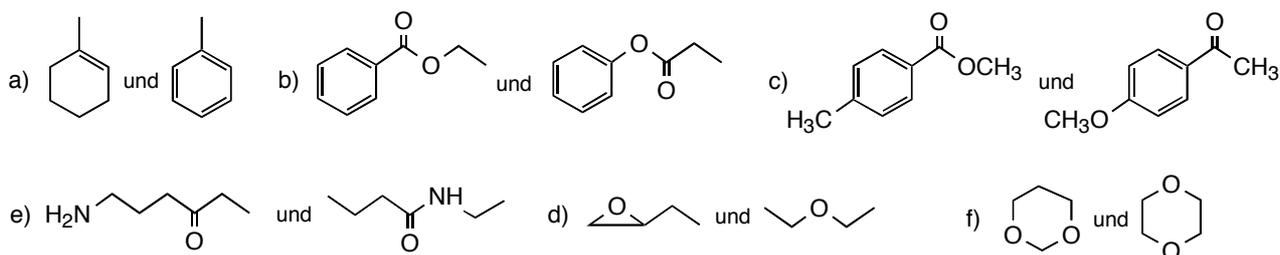
Fumar- und Maleinsäure ((*E*)- bzw. (*Z*)-But-2-en-1,4-dicarbonsäure) werden je mit wässriger KMnO_4 -Lösung umgesetzt. Geben Sie für beide Reaktionen die Produkte an.

Unterscheiden Sie durch eine chemische Reaktion die folgenden Substanzpaare:

- a) Benzol und Cyclohexen
- b) *t*-Butanol und *n*-Butanol
- c) 2,3-Epoxybutan und Dibutylether
- d) Benzaldehyd und Methylphenylketon
- e) 1,3- und 1,4-Dioxacyclohexan (1,3- bzw. 1,4-'Dioxan')

Diskutieren Sie die entsprechenden Reaktionsmechanismen

Schlagen Sie chemische Reaktionen zur Unterscheidung der Verbindungspaare a)-f) vor (funktionelle Gruppen!):



In eine Lösung von Propanal in THF wird wenig 2N NaOH gegeben und erwärmt. Das isolierte Produkt wird anschliessend mit 2N H₂SO₄ erhitzt. Formulieren Sie die vorliegenden Gleichgewichte und die entstehenden Produkte. Was ist bei analogem Umsatz von Benzaldehyd zu erwarten?

Formulieren Sie die *Claisen*-Esterkondensation von Phenylelessigsäuremethylester mit Methanolat. Setzen Sie das Produkt mit abs. Ethan-1,2-dithiol in Gegenwart katalytischer Mengen an wasserfreier Säure um.

Umsatz von Bromessigsäuremethylester mit Triphenylphosphin gibt ein Salz (**A**). Reaktion von **A** mit starker Base, gefolgt von Zugabe von Benzaldehyd und Aufarbeitung liefert das Produkt **B**. Formulieren Sie Produkte und Mechanismen der Reaktionen. Welchen Namen hat die Reaktionssequenz?

Die häufigsten natürlich vorkommenden Fettsäuren sind geradzahlig. Geben Sie eine biogenetisch begründete Erklärung für diesen Befund und formulieren Sie die wesentlichen Reaktionsmechanismen.

Beschreiben Sie die Produkte, die bei der sauren Hydrolyse der folgenden Naturstoffe entstehen:

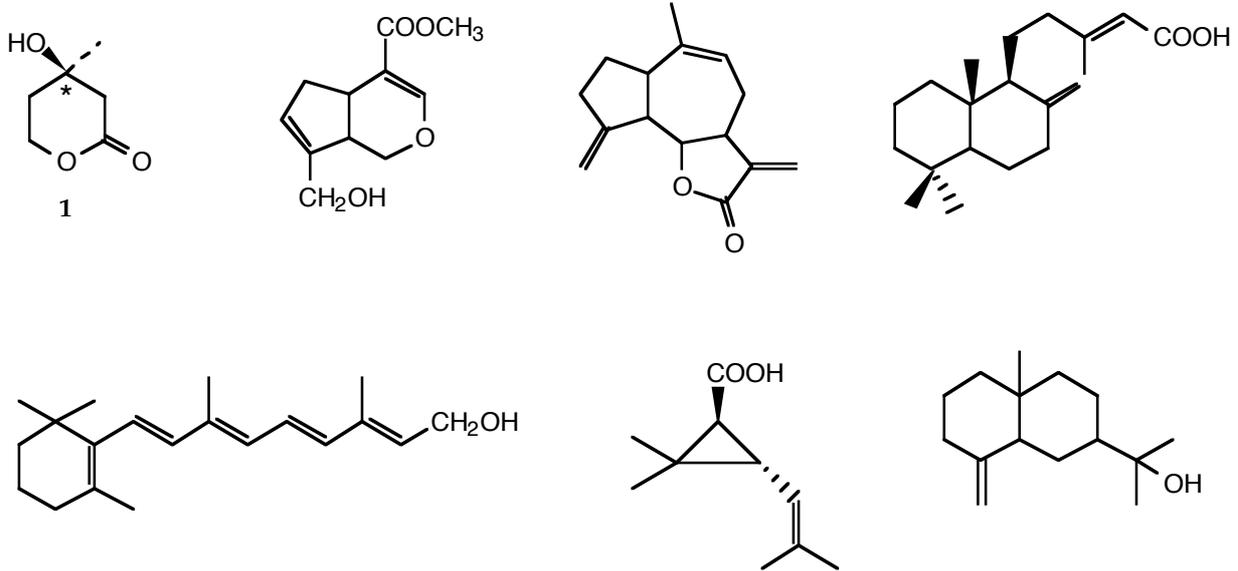
- Fette
- Stärke
- DNS
- Proteine

Erklären Sie das grundlegende Bauprinzip der Biopolymeren:

a) Peptide & Proteine, b) Cellulose & Stärke, c) DNA & RNA.

Mit welchen Reagenzien lassen sie sich in die Monomeren spalten?
Reaktionsmechanismen?

Geben Sie in den folgenden Naturstoffen die ursprünglichen 'Isopren-einheiten' an. Wo findet sich die Markierung wenn von an C(3) markiertem (*R*)-Mevalonsäurelacton (**1**) (* = ^{13}C oder ^{14}C) ausgegangen wird?



Wieviele Tripeptide können bei freier Kombination der Aminosäuren aus Lysin, Glycin und Alanin hergestellt werden? Wie gehen Sie vor, wenn Sie "Ala-Gly-Lys" synthetisieren müssen?

Sie sollen Phenylalanin nach der Gabriel-Synthese herstellen. Wählen Sie geeignete Ausgangsprodukte und Reagenzien. Welche Aussagen können Sie über den $[\alpha]_D$ -Wert des Produktes machen?

Stellen Sie aus Alanin (Ala) und Glycin (Gly) das Dipeptid Gly-Ala her. Welche prinzipiellen Schwierigkeiten sind dabei zu berücksichtigen? Beschreiben Sie Ihre Vorschläge zu deren Lösung (Reagenzien, etc.).

Erklären Sie das prinzipielle Vorgehen bei der Herstellung des Tripeptides Gly-Pro-Lys.

Formulieren Sie einen Reaktionsmechanismus, der die Alkalilabilität von RNA erklärt und bezeichnen Sie die Endprodukte dieser Reaktion. Weshalb ist DNA gegenüber Basen wesentlich stabiler? Wo würde die Base die DNA angreifen?

Weshalb sind salpetrige Säure und Methyljodid mutagene Reagenzien?