

## Übungsaufgaben

### zu den Inhalten der Vorlesung OCII

#### **Aufgabe 1**

Formulieren Sie den Mechanismus der Monobromierung von Methan vollständig. Achten Sie darauf, die Startreaktion, die Kettenfortpflanzungsreaktion und die Abbruchreaktion einzubeziehen.

#### **Aufgabe 2**

Gibt man zu Toluol (Methylbenzol) Chlor, so findet nach Belichtung (Photolyse) eine Reaktion statt. Dabei kann es auch zur Bildung mehrfach chlorierter Produkte kommen. Welche mehrfach chlorierten Produkte können entstehen? Geben Sie die Strukturformeln an.

#### **Aufgabe 3**

Die Reaktivität der Halogene nimmt bei radikalischen Substitutionen in der Reihenfolge  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$  ab. Dies gilt nicht nur für die Reaktion mit Methan und anderen Alkanen, sondern drüber hinaus auch für die Reaktionen mit den meisten anderen organischen Verbindungen. Warum? Diskutieren Sie.

#### **Aufgabe 4**

Gliedern Sie die folgenden Begriffe in zwei Gruppen inhaltlich zusammengehörender Begriffe, indem Sie sie unter der jeweiligen Nummer in die vorgegebene Tabelle eintragen:

1. Primäres Alkylhalogenid, tertiäres Alkylhalogenid;
2.  $S_N2$ -Reaktion,  $S_N1$ -Reaktion;
3. polar-protisches Lösungsmittel, polar-aprotisches Lösungsmittel;
4. bimolekulare Reaktion, monomolekulare Reaktion;
5. Racemisierung, Inversion

#### **Aufgabe 5**

- a) Zeichnen Sie das Reaktionsprofil einer  $S_N1$ -Reaktion. Kennzeichnen Sie die folgenden Punkte sofern vorhanden: Edukt, Produkt, Übergangszustand, Intermediat, Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes.  
Wie lautet das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion?
- b) Zeichnen Sie das Reaktionsprofil einer  $S_N2$ -Reaktion. Kennzeichnen Sie die folgenden Punkte sofern vorhanden: Edukt, Produkt, Übergangszustand, Intermediat, Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes.  
Wie lautet das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion?

### Aufgabe 6

Beschreiben Sie zwei Methoden um durch nucleophile Substitution **selektiv primäre** Amine zu bilden. Geben Sie alle Reaktionsgleichungen inklusive der benötigten Reagenzien an.

### Aufgabe 7

Ordnen Sie die Verbindungen jeder Gruppe nach ihrer Reaktivität bei  $S_N2$ -Reaktionen:

- 2-Brom-2-methylbutan, 1-Brompentan, 2-Brompentan
- 1-Brom-3-methylbutan, 2-Brom-2-methylbutan, 2-Brom-3-methylbutan

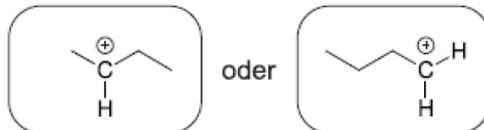
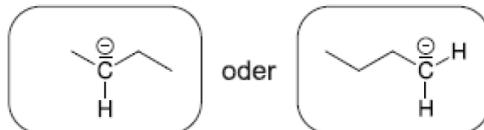
### Aufgabe 8

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

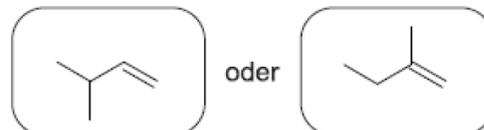
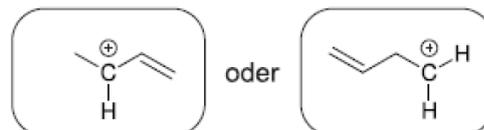
### Aufgabe 9

Welches Teilchen der dargestellten Paare ist stabiler? Begründen Sie Ihre Entscheidung

a) Butan



b) Buten

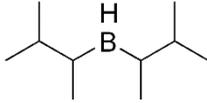


### Aufgabe 10

Es gibt zwei Methoden, um aus Cyclohexen ein Diol zu synthetisieren. Bei der ersten Methode entsteht in einem Schritt cis-1,2-Dihydroxycyclohexan. Die zweite Methode ist zweistufig und es entsteht trans-1,2-Dihydroxycyclohexan. Beschreiben Sie die beiden Methoden und geben Sie die benötigten Reagenzien an. Für die zweistufige Methode zeichnen Sie auch die Konstitutionsformel des Zwischenproduktes.

### Aufgabe 11

- Als sterisch gehindertes Boran eignet sich Disiamylboran zur einfachen Hydroborierung von Alkinen. Welches Produkt erhält man bei der Hydroborierung von Ethinylbenzen mit Disiamylboran, gefolgt von einer Aufarbeitung mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH}$ ? Beschreiben Sie den Mechanismus.
- Wie kann man Disiamylboran herstellen? Worin liegt der Vorteil von Disiamylboran gegenüber  $\text{BH}_3$ ?



### Aufgabe 12

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

### Aufgabe 13

- Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion von 3-Heptin zu *trans*-3-Hepten durch die Umsetzung mit  $\text{Na}/\text{fl. NH}_3$ .
- Wie gelingt es stattdessen *cis*-3-Hepten aus 3-Heptin zu herzustellen?

### Aufgabe 14

Beantworten Sie die nachfolgenden Fragen (ohne Mechanismus):

- Wie kann man aus Cyclopenten *trans*-2-Chlorcyclopentanol herstellen?
- Wie kann man aus Cyclopenten *trans*-1,2-Dibromcyclopentan herstellen?
- Wie kann man aus 1-Buten 2-Brombutan herstellen?
- Wie kann man aus 1-Buten 1-Butanol herstellen?
- Wie kann man aus Cyclohexen 1,6-Hexandiol herstellen?

### Aufgabe 15

Zeichnen Sie den Mechanismus der Cope-Eliminierung am Beispiel der Umsetzung von 1-Amino-1,2-diphenylpropan. Vergleichen Sie die Methode mit der Esterpyrolyse und der Tschugaev-Reaktion.

### Aufgabe 16

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

### Aufgabe 17

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

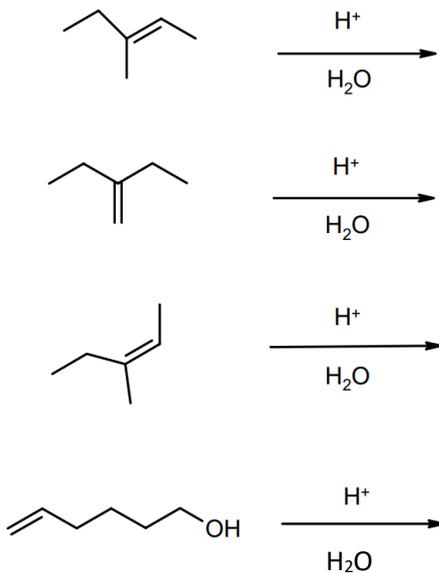
- a)  $\text{H}_2/\text{Pd}$
- b)  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$
- c) 1.  $\text{BH}_3$ , 2.  $\text{NaOH}$
- d)  $\text{Br}_2$  in Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$

### Aufgabe 18

Geben Sie den Reaktionsmechanismus für eine unter Markovnikov-Selektivität verlaufende elektrophile Addition an ein Olefin ihrer Wahl sowie das zugehörige Energiediagramm an.

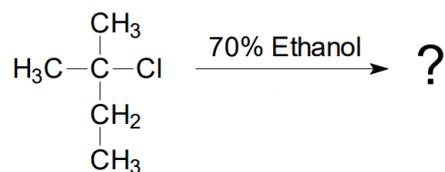
### Aufgabe 19

Formulieren Sie die Produkte der folgenden Reaktionen!



### Aufgabe 20

Bei folgender Umsetzung können vier Produkte erhalten werden. Zeichnen Sie die Strukturformeln der Produkte und benennen Sie diese nach IUPAC. Geben Sie außerdem für jedes Produkt den Mechanismus an, der zur Bildung führt.



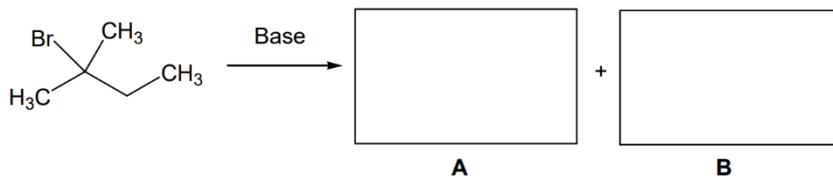
### Aufgabe 21

Welche Alkene entstehen beim Erhitzen der folgenden Alkohole mit Phosphorsäure? Geben Sie jeweils die Haupt- und Nebenprodukte an.

- 1-Methylcyclohexanol
- 3-Methylcyclohexanol
- 2-Butanol

### Aufgabe 22

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



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

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

Kurze Begründung: a)

b)

### Aufgabe 23

Bei E<sub>2</sub>-Reaktionen hat man oft das Problem der Konkurrenz durch eine S<sub>N</sub>2-Reaktion. So entsteht bei der Umsetzung von 1-Brombutan mit Hydroxid-Ionen neben dem gewünschten 1-Buten auch ein beträchtlicher Anteil des unerwünschten 1-Butanols. Nennen Sie zwei Basen, mit denen man die Eliminierung gegenüber der nucleophilen Substitution begünstigen kann!

### Aufgabe 24

- Phenol wird aus Cumol und Sauerstoff nach dem Cumolhydroperoxid-Verfahren hergestellt. Beschreiben Sie das Verfahren. Welches wichtige Lösungsmittel fällt dabei neben Phenol an?
- Phenol lässt sich mit Brom in einer Substitution ohne Hinzufügung eines weiteren Katalysators bromieren. Warum geht das so leicht?

### Aufgabe 25

2-Propinamin lässt sich aus 3-Brompropin in guten Ausbeuten synthetisieren. Dazu wird Phthalimid als Hilfsreagenz eingesetzt. Schreiben Sie die einzelnen Stufen dieser Reaktion. Formulieren Sie die dabei auftretenden Zwischenstufen und nennen Sie die eingesetzten Reagenzien und Lösungsmittel.



### Aufgabe 30

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

### Aufgabe 31

Azofarbstoffe haben eine lange Tradition. Sie werden durch die Azokupplung eines Arendiazoniumsalzes mit einem geeigneten Aromaten hergestellt. Beschreiben Sie die einzelnen Schritte der Herstellung von Buttergelb (4-Dimethylaminoazobenzol) aus Anilin.

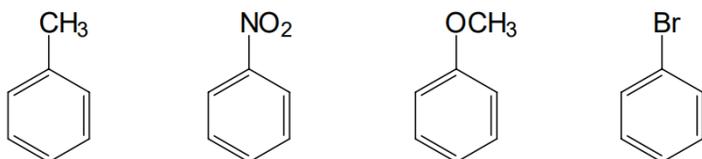
### Aufgabe 32

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

-NH <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	-CN	-OH
-COOR	-OR	-SO <sub>3</sub> H	-NR <sub>2</sub>
-CHO	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-CH <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>

### Aufgabe 33

Elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen sind bedeutende Reaktionen in der Organischen Chemie: Ordnen Sie folgende Verbindungen hinsichtlich ihrer Reaktivität im Vergleich zu Benzol und markieren sie die bevorzugte Angriffsposition:

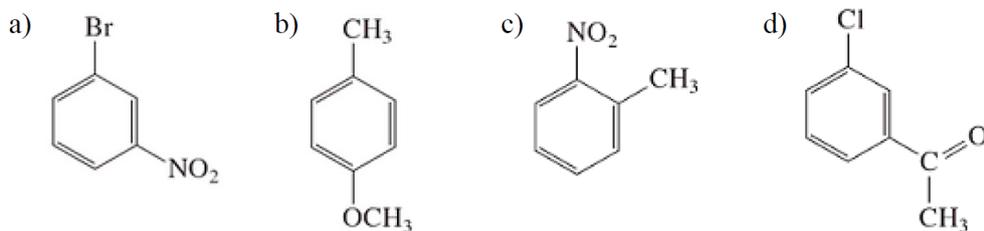


### Aufgabe 34

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

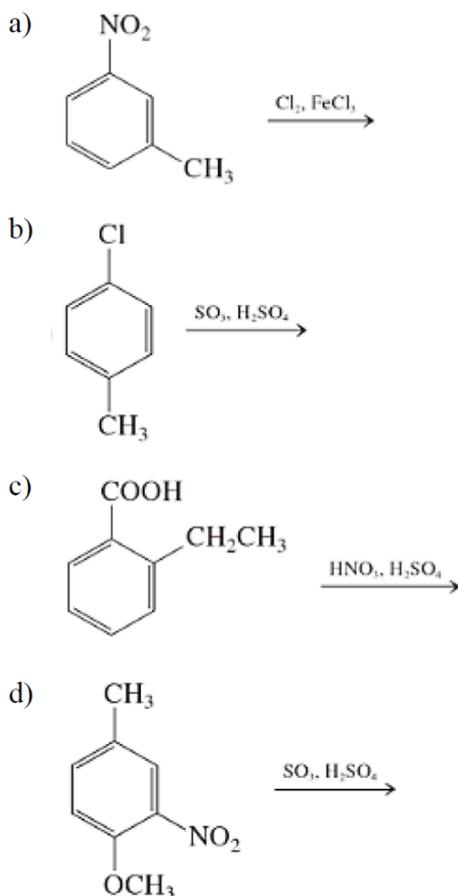
### Aufgabe 35

Schlagen Sie Kombinationen aus Reagenzien und monosubstituierten Benzenen vor, die die nachfolgenden Verbindungen ergeben.



### Aufgabe 36

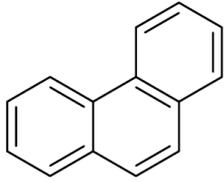
Welche Hauptprodukte erwarten Sie bei den nachfolgenden Reaktionen?



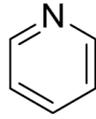
### Aufgabe 37

Welche der nachfolgenden Verbindungen sind aromatisch?

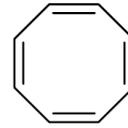
a)



b)



c)



d)



e)



f)



### Aufgabe 38

Zeichnen Sie den Mechanismus einer nucleophilen aromatischen Substitution, die nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus verläuft an einem von Ihnen gewählten Beispiel.

### Aufgabe 39

Nennen Sie Voraussetzungen für das Verlaufen einer nucleophilen aromatischen Substitution nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus.

### Aufgabe 40

Eine der folgenden Verbindungen liefert beim Behandeln mit Wasser fast quantitativ ein 1,1-Diol: Trichlorethanal, Acetaldehyd (=Ethanal), Benzophenon (= Diphenylmethanon). Auf welche Verbindung trifft dies zu? Formulieren Sie die Reaktion!

### Aufgabe 41

Alkohole und Aldehyde können unter sauren Bedingungen zu Halbacetalen reagieren. Es handelt sich um ein Gleichgewicht, das meist auf der Seite der Aldehyde liegt. Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion.

### Aufgabe 42

Nennen Sie zwei Anwendungen von Thioacetalen in der Organischen Chemie.

### Aufgabe 43

Beschreiben Sie den Mechanismus der Acyloin-Kondensation am Beispiel der Bildung von 2-Hydroxy-7-cyclododecinon.

#### Aufgabe 44

Erklären Sie in maximal 3 Sätzen, warum Carbonsäureamide weniger reaktiv sind als Carbonsäurechloride.

#### Aufgabe 45

Beschreiben Sie den Mechanismus der Beckmann-Umlagerung am Beispiel der Reaktion von Cyclohexanon-Oxim zum Caprolactam (6-Aminohexansäurelactam).

#### Aufgabe 46

Beschreiben Sie den Mechanismus der Aldolkondensation (also Aldoladdition und nachfolgende Kondensation) am Beispiel der Umsetzung von Acetaldehyd unter basischen Bedingungen.

#### Aufgabe 47

Beschreiben Sie den Mechanismus der Claisen-Kondensation am Beispiel der Umwandlung von Ethylacetat in Ethyl-3-oxobutanoat.

#### Aufgabe 48

Beschreiben Sie den Mechanismus der Benzoin-Addition am Beispiel von Benzaldehyd.

#### Aufgabe 49

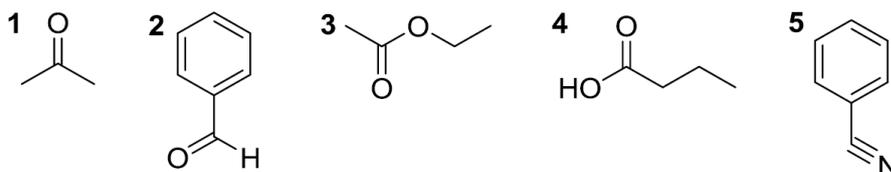
Beschreiben Sie den Mechanismus der Wittig-Reaktion am Beispiel der Reaktion von Cyclohexanon und Iodmethan.

#### Aufgabe 50

Beschreiben Sie den Mechanismus der Baeyer-Villiger-Oxidation am Beispiel der Umsetzung von Acetophenon mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### Aufgabe 51

Formulieren Sie die Produkte der Reaktion der nachfolgenden Verbindungen mit  $\text{LiAlH}_4$ .



- In welchem Verhältnis müssten Edukt und  $\text{LiAlH}_4$  theoretisch eingesetzt werden?
- Welche der oben dargestellten Edukte würden auch mit  $\text{NaBH}_4$  in Ethanol die von Ihnen bereits notierten Produkte aus der  $\text{LiAlH}_4$ -Reaktion ergeben?