

ÜBUNGSAUFGABEN

begleitend zur OC I-Vorlesung im SS 2003

'LIVING FILE'

Einige Bemerkungen zur Vorlesung:

Die Vorlesung richtet sich an Studierende recht verschiedener Fächer, darunter solcher, die Chemie im Hauptfach studieren (Diplomchemiker, Wirtschaftschemiker, Biochemiker, Chemie-Lehramt), und andere, die Chemie als „Hintergrundwissenschaft“ benötigen und in diesem Sinne ein Verständnis für Organische Chemie entwickeln sollen.

Die unterschiedlichen Interessenlagen kann die Vorlesung nicht unter einen Hut bringen. Die Hörer aller thematischen Schwerpunkte sind zu entsprechendem Selbststudium aufgerufen! Überlegen Sie, wie *Sie* und wie *Ihr* Studienfach von der Chemie betroffen ist; die Chemie hat meistens mehr mit Ihrem beruflichen Leben zu tun, als Sie zunächst denken.

Im Bewusstsein, dass Sie es mit einer großen Stofffülle zu tun bekommen, lege ich Schwerpunkte auf grundlegende Konzepte der Organischen Chemie, die für alle Hörer wichtig und nützlich sind.

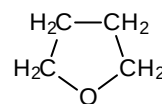
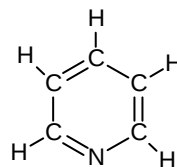
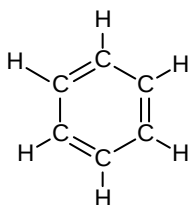
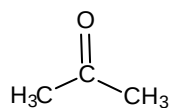
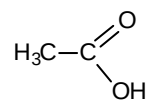
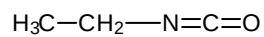
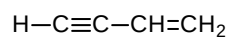
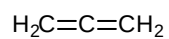
Für Chemiker ist natürlich die Chemie vor allem auch die Wissenschaft der Stoffumwandlungen und daher muss im Laufe der Zeit eine große Bandbreite von Synthesechemie erlernt werden. Darüber soll die OC I-Vorlesung nicht hinwegtäuschen, auch wenn die Synthesechemie bei all den Grundlagen, die vermittelt werden wollen, in der Vorlesung nicht immer an erster Stelle rangiert.

Eine kleine Zusammenfassung dessen, was alle HörerInnen in der Vorlesung lernen sollen:

- Bindungstypen der (Kohlenstoff-)Atome in organischen Verbindungen (Hybridisierung) und die Konsequenzen für die Chemie und Stereochemie der Moleküle.
- Nomenklatur und Zeichenweise organischer Verbindungen; Beherrschung der Konventionen und Modelle zur Beschreibung von Molekülen und Reaktionen.
- Vorstellungen über Reaktivität, grundlegende Reaktionsmechanismen, deren Beschreibung und über reaktive Zwischenstufen.
- Kenntnis der wichtigsten Stoffklassen und ihrer typischen Eigenschaften, Reaktionen und Anwendungen.
- Kenntnis des grundlegenden Aufbaus von Polymeren und Biopolymeren.
- Verständnis molekularer Wechselwirkungen auch im Hinblick auf komplexe Biosysteme.
- Überblick über die verschiedenen Aspekte der Chemie, ihre Einsatz- und Anwendungsfelder, wie Analytik, Synthese und funktionelle Systeme.
- Bereitschaft und Fähigkeit, zur Erklärung von Natur-Phänomenen und deren Beeinflussung den Blick auf die molekularen Grundlagen der betreffenden Vorgänge zu richten.

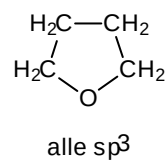
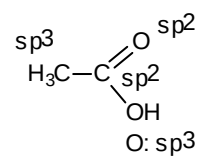
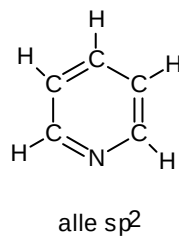
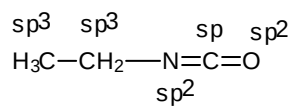
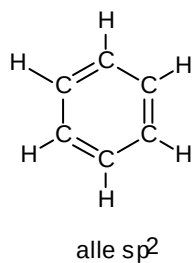
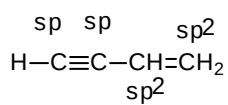
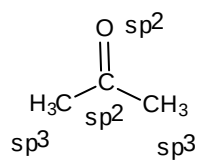
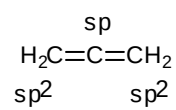
Und nun Einiges zur Übung:

Geben Sie die Hybridisierung der C-Atome in den folgenden Verbindungen an (some answers are provided, not all):

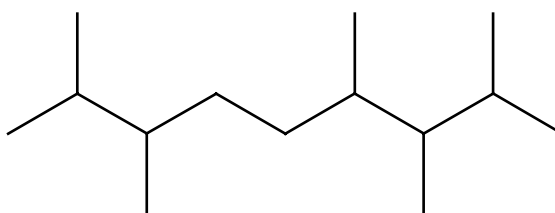
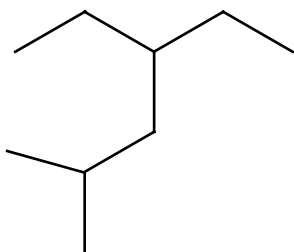
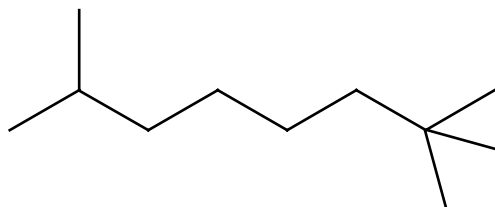
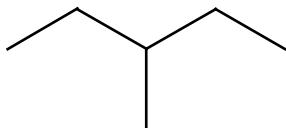
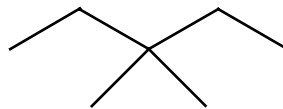
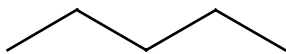


Dazu Lösungen nächste Seite!

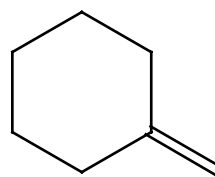
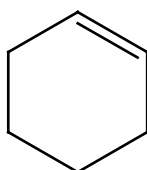
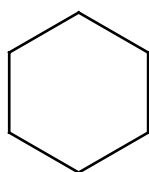
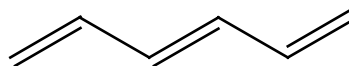
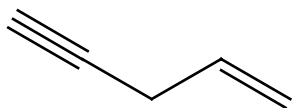
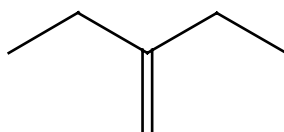
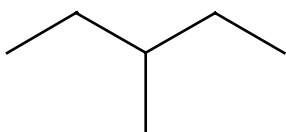
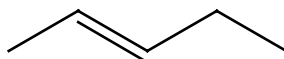
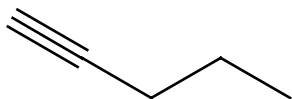
Lösungen:



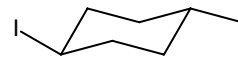
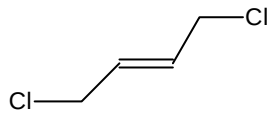
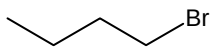
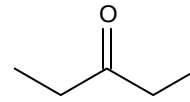
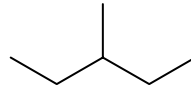
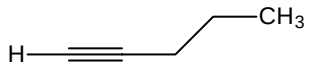
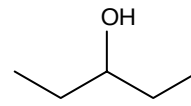
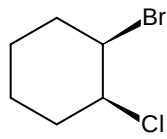
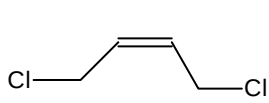
Welche C-Atome sind primär, sekundär, tertiär oder quartär?
Benennen Sie die Verbindungen nach der IUPAC-Nomenklatur!



Wie sind die C-Atome in den folgenden Verbindungen hybridisiert?

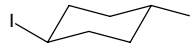
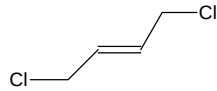
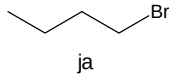
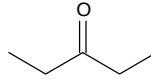
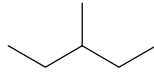
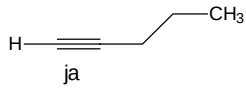
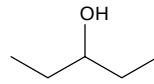
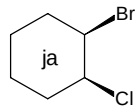
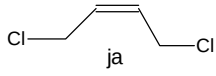


Welche der abgebildeten Verbindungen weisen ein Dipolmoment auf, welche nicht?



(Lösungen nächste Seite)

Dipolmomente im Falle von „ja“:



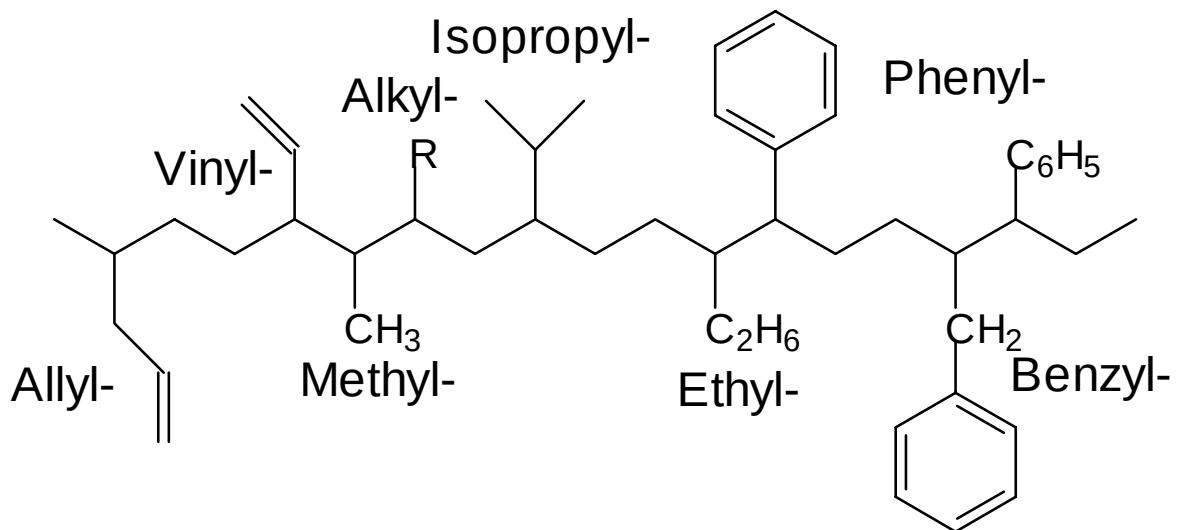
Substituenten

Alle Gruppen, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind (mit Ausnahme von Wasserstoff) bezeichnet man als **Substituenten**.

Kohlenwasserstoff-Substituenten werden als Alkylgruppen (allgemein "Rest", R) bezeichnet.

Alkylreste werden benannt, indem man an den Wortstamm die Endung "-yl" anfügt.

Für die kleineren Alkylreste sind **Trivialnamen** in Gebrauch, die man kennen muss, z.B.:



NOMENKLATUR

Benennung von Molekülen

Trivialnamen *versus* **IUPAC-Namen** **International Union of Pure and Applied Chemistry**

Der Wortstamm ist meist lateinischen oder griechischen Ursprungs und gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome der Kette an.

Zur Benennung einer Verbindung sucht man die längste lineare Kette im Molekül, die Bezeichnung für das entsprechende Stammalkan liegt dann dem Namen der Verbindung zu Grunde.

Besitzt eine Verbindung mehrere Ketten gleicher Länge, wird diejenige zu Grunde gelegt, welche die meisten Substituenten enthält.

Die Namen der einzelnen Substituenten werden sodann bestimmt (mit dem Suffix -yl versehen) und in alphabetischer Reihenfolge geordnet.

Die längste Kette wird von dem Ende her nummeriert, das einem der Substituenten am nächsten ist. Wenn zwei Substituenten vom jeweiligen Kettenende gleich weit entfernt sind, dann ist derjenige für die Nummerierung relevant, dessen Anfangsbuchstabe im Alphabet vorne steht.

Der IUPAC-Name der Verbindung ergibt sich nun, indem man zunächst die Namen der Substituenten in alphabetischer Reihenfolge mit der Nummer des C-Atoms, an das er gebunden ist, auflistet und dann den Stammnamen zufügt.

Treten Substituenten mehrfach auf, werden die Suffixe Di-, Tri-, Tetra- usw. verwendet.

Der Stammname enthält eine Endung, die auf die Stoffklasse hinweist um die es sich handelt:

-an	für Alkane	
-en	für Alkene	
-in	für Alkine	
-ol	für Alkohole	usw.

Komplizierte (verzweigte) Seitenketten: dort trägt dasjenige C-Atom, die Nummer 1, das mit der Hauptkette verbunden ist.

ÜBUNGEN ZUR IUPAC-NOMENKLATUR ORGANISCHER VERBINDUNGEN

Versuchen Sie zunächst die (Namen für die) folgenden Verbindungen selbstständig zu konstruieren. Stellen Sie sich und Ihren KommilitonInnen auch eigene Aufgaben; das kann Spaß machen!

Wie lauten die Strukturformeln für:

1-Ethyl-1-methylcyclohexan

1-Isopropyl-3-methylcyclohexan

(1-Methylethyl)cyclodecan

1,1,-Dimethylcyclopropan

Isobutylcyclobutan

1-Brom-3-methylhexan

2-Ethyl-3-methylnonan

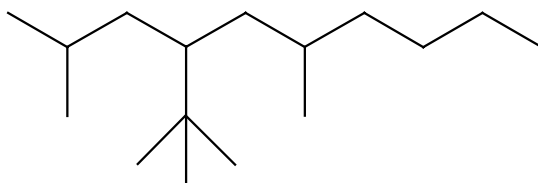
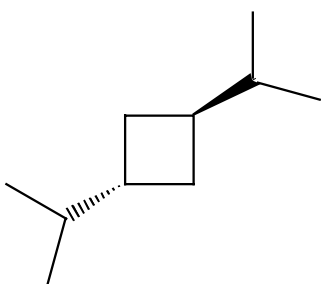
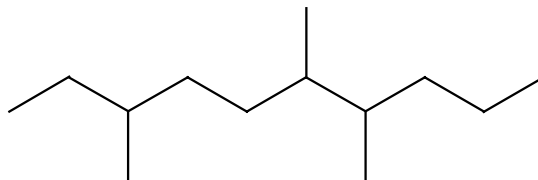
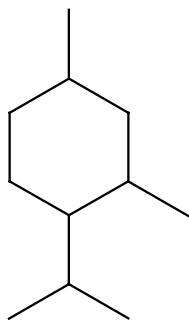
2,2-Dimethylpropan

3-Chlor-2,6-dimethylheptan

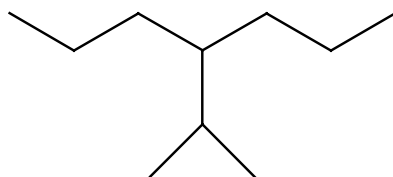
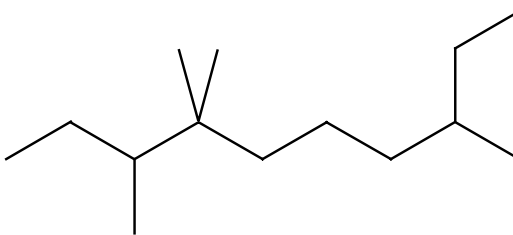
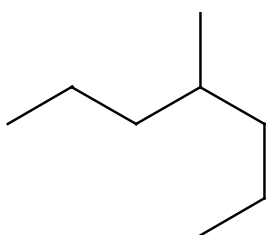
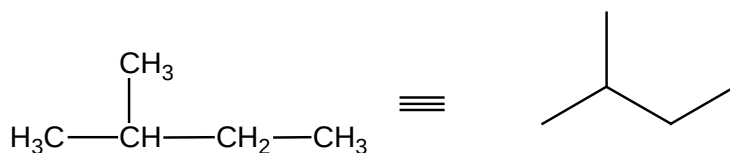
3,3,4-Trimethyloctan

cis-1,2-Dimethylcyclopentan

IUPAC-Namen der folgenden Verbindungen?

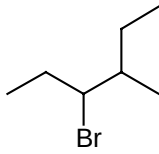


Noch mehr Nomenklaturübungen teilweise mit Lösungen:

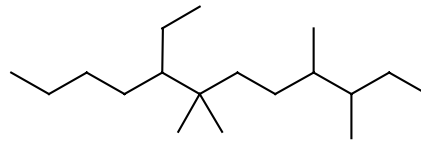


Was ist 2,3-Dimethyl-7-ethyl-undecan ?

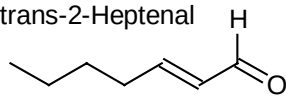
3-Brom-4-methylhexan



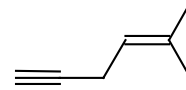
8-Ethyl-3,4,7,7-tetramethyldodecan



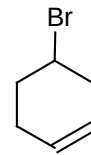
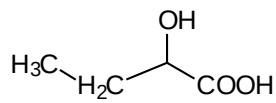
trans-2-Heptenal



cis-5-Methyl-4-hexen-1-in

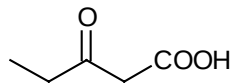


2-Hydroxybutansäure

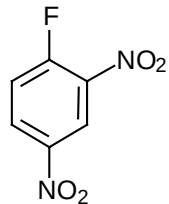
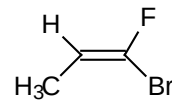


4-Bromcyclohexen

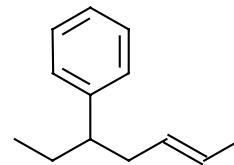
3-Oxo-pentansäure



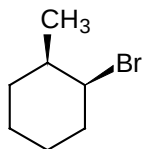
Z-1-Brom-1-fluorpropen



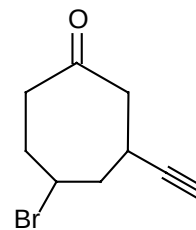
1-Fluor-2,4-dinitrobenzol



trans-5-Phenyl-2-hepten



cis-1-Brom-2-methylcyclohexan



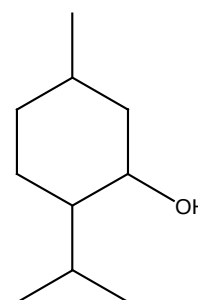
5-Brom-3-ethinyl-cycloheptanon

Zeichnen Sie die Strukturformeln aller konstitutionsisomeren Dimethylpentane!

Zeichnen Sie die Strukturformeln aller konstitutionsisomeren Dimethylcyclohexane!

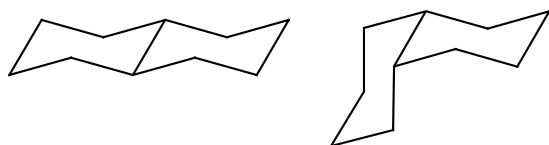
Zeichnen Sie die Konformationsisomeren von *trans*- und von *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan!

Zeichnen Sie alle möglichen Konformations- und Stereoisomeren von Menthol in der Sesselkonformation! Welche Verbindung ist die stabilste?

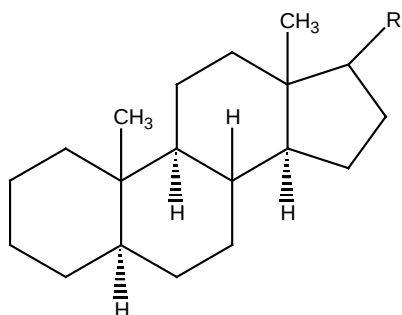


Menthol

Üben Sie sich im Zeichnen von *cis*- und *trans*-Dekalin:



... und versuchen Sie nun, Cholestan als all-*trans*-Verbindung in Sesselkonformation aufzuzeichnen!



Einige Übungsaufgaben

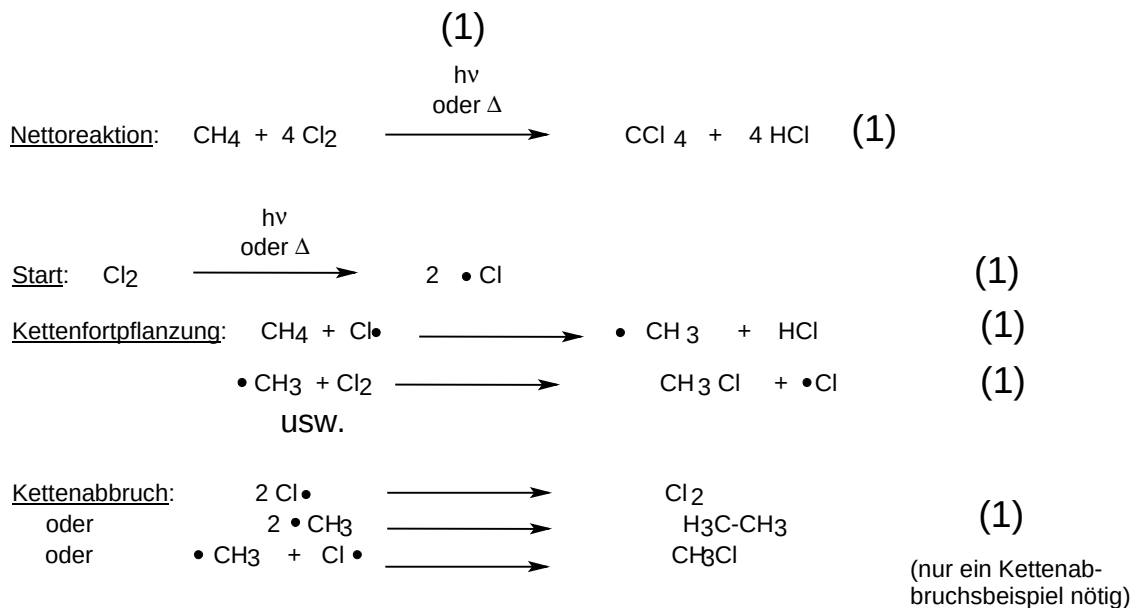
1.
 - a) Wie sind die Kohlenstoffatome in den Alkanen hybridisiert?
Zeichnen Sie bitte die entsprechenden Orbitale und deren räumliche Ausrichtung am Beispiel des Methans.
 - b) Wie ist die räumliche Anordnung der Atome im Methan, wie groß sind die Bindungswinkel?
 - c) Wie erfolgt die C-C-Bindungsknüpfung in den Alkanen (Orbitaldarstellung).
 - d) Wie erfolgt die C-C-Bindungsknüpfung in Ethen, wie im Ethin?
Erklären Sie bitte Hybridisierung, räumliche Struktur, Bindungswinkel und den Unterschied von σ -Bindungen und π -Bindungen!
2. Was bedeuten die Begriffe "Kohlenwasserstoffe", "Aliphaten", "gesättigt" und "ungesättigt", "homologe Reihe"?
3.
 - a) Welche Summenformel gilt für gesättigte geradkettige Alkane, welche für cyclische?
 - b) Welche Formelschreibweisen für Alkane sind Ihnen geläufig?
 - c) Benennen Sie bitte auswendig die ersten 20 Vertreter der homologen Reihe gesättigter Alkane
4.
 - a) Benennen Sie bitte die umseitig abgebildeten Alkane nach systematischer IUPAC-Nomenklatur.
 - b) Identifizieren Sie auch kleine Alkylsubstituenten, die gewöhnlich mit Trivialnamen bezeichnet werden.
 - c) Bezeichnen Sie bitte primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Kohlenstoffatome in den abgebildeten Verbindungen.
5. Beschreiben Sie bitte die Abhängigkeit von Schmelz- und Siedepunkten und Dichten vom Molekulargewicht und dem Verzweigungsgrad von Alkanen.
6. Wie kann man Ethan herstellen?

Weitere Übungsaufgaben:

RADIKALISCHE HALOGENIERUNG:

Wie läßt sich Tetrachlormethan aus Methan herstellen? Schreiben Sie die Nettoreaktion auf und führen Sie dann den Mechanismus der Reaktion aus!

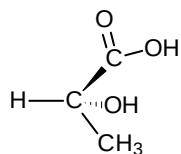
LÖSUNG:



RADIKALISCHE HALOGENIERUNG

(1)

MILCHSÄURE:



Die abgebildete Verbindung ist ein wichtiger Bestandteil von Joghurt: Geben Sie den IUPAC-Namen der Verbindung an!

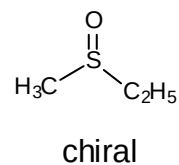
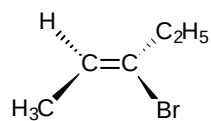
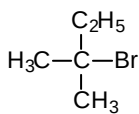
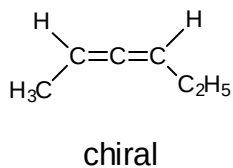
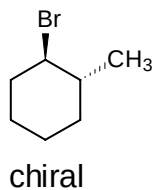
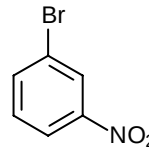
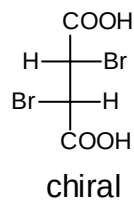
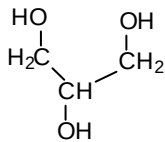
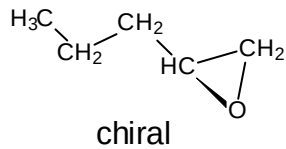
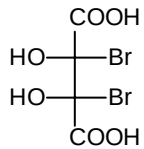
Markieren Sie das stereogene Zentrum mit einem Stern!

Ordnen Sie den Substituenten am stereogenen Zentrum Prioritäten nach den CIP-Regeln zu und benennen Sie die Konfiguration des dargestellten Stereoisomers nach der R/S-Nomenklatur!

Zeichnen Sie das Enantiomer der Verbindung!

STEREOCHEMIE

Welche der folgenden Verbindungen sind chiral?



Welche der folgenden Aussagen sind richtig (✓), welche falsch (f) ?

- Konformere lassen sich durch Drehung um Einfachbindungen in einander umwandeln.
- Zwei Enantiomere ergeben in CDCl_3 identische NMR-Spektren.
- Von einer Verbindung mit n stereogenen Zentren existieren *immer* 2^n Stereoisomere.
- Invertiert man die Konfiguration aller stereogenen Zentren in einem Stereoisomer, erhält man das Enantiomer.
- Diastereomere sind Spiegelbildisomere.
- "(-)" ist eine alternative Konfigurationsbezeichnung für "S".
- Methyl- β -D-glucopyranosid ist das Spiegelbildisomer von Methyl- α -D-glucopyranosid.
- Kohlenstoffatome sind die einzigen Chiralitätszentren, die in der Organischen Chemie vorkommen.
- Ausgehend von einem enantiomerenreinen Edukt liefert sowohl eine Reaktion, die unter Retention der Konfiguration verläuft, als auch eine Reaktion, die unter Inversion der Konfiguration verläuft, ein chirales Produkt.
- Ein Racemat ist optisch aktiv.
- Diastereomere unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften.

LÖSUNGEN:

- ✓ Konformere lassen sich durch Drehung um Einfachbindungen in einander umwandeln.
- ✓ Zwei Enantiomere ergeben in CDCl_3 identische NMR-Spektren.
- f Von einer Verbindung mit n stereogenen Zentren existieren *immer* 2^n Stereoisomere.
- ✓ Invertiert man die Konfiguration aller stereogenen Zentren in einem Stereoisomer, erhält man das Enantiomer.
- f Diastereomere sind Spiegelbildisomere.
- f "(-)" ist eine alternative Konfigurationsbezeichnung für "S".
- f Methyl- β -D-glucopyranosid ist das Spiegelbildisomer von Methyl- α -D-glucopyranosid.
- f Kohlenstoffatome sind die einzigen Chiralitätszentren, die in der Organischen Chemie vorkommen.
- ✓ Ausgehend von einem enantiomerenreinen Edukt liefert sowohl eine Reaktion, die unter Retention der Konfiguration verläuft, als auch eine Reaktion, die unter Inversion der Konfiguration verläuft, ein chirales Produkt.
- f Ein Racemat ist optisch aktiv.
- ✓ Diastereomere unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Übungen

- ◆ a) Was passiert, wenn man Chlorgas und Methan im Dunklen bei Raumtemperatur in Kontakt bringt?
b) Was passiert, wenn man das gleiche Gemisch über 300°C erwärmt oder mit ultraviolettem Licht bestrahlt?
Erklären Sie bitte alle Reaktionsschritte und stellen Sie diese auch in einem Reaktionskreis sinnvoll dar.

- ◆ Benennen Sie bitte alle Chlorierungsprodukte des Methans nach der IUPAC-Nomenklatur und nennen Sie auch die gebräuchlichen Trivialnamen dieser Verbindungen.

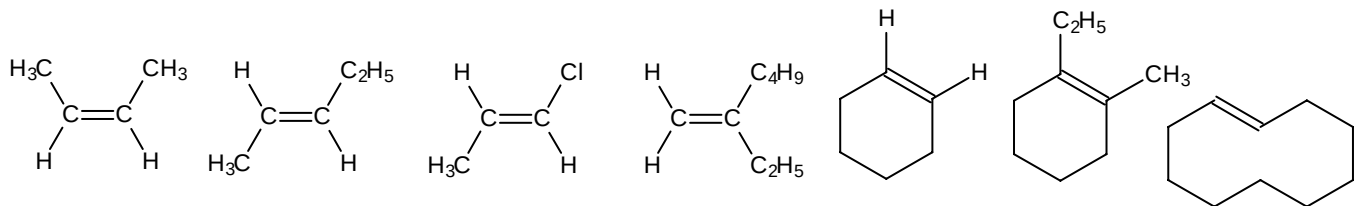
- ◆ Was bedeuten die Begriffe "Reaktionsordnung", "Elementarreaktion" und "Molekularität" einer Reaktion?

- ◆ a) Erklären Sie bitte den Ausdruck " S_N1 -Reaktion" und geben Sie ein Beispiel.
b) Erklären Sie bitte den Mechanismus der Reaktion, geben Sie ihr Geschwindigkeitsgesetz an und zeichnen Sie das zugehörige Energieniveauschema.
c) Führen Sie bitte die Aufgaben 4a) und 4b) analog für eine S_N2 -Reaktion durch.

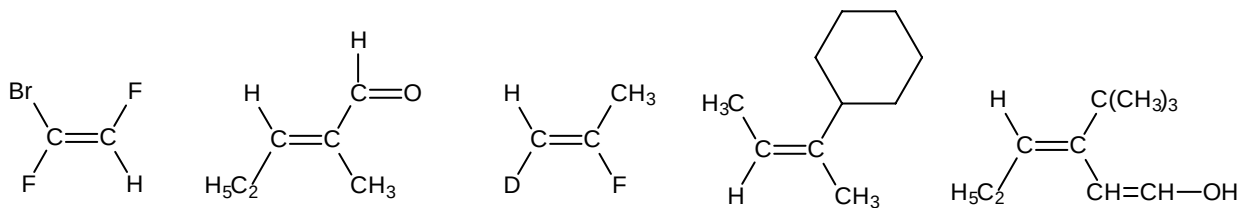
- ◆ a) Wie beeinflusst die Struktur des Substrates den Verlauf einer nucleophilen Substitutionsreaktion (S_N1 oder S_N2)? Rekapitulieren Sie auch die Stabilitätskriterien für Carbokationen.
b) Wie wirken sich Lösungsmiteleinflüsse aus?
c) Wie wirken sich Nucleophil und Abgangsgruppe aus?
Unterscheiden Sie Nucleophilie von Basizität.

Übungen

- ◆ E1- und E2-Reaktionen konkurrieren mit S_N1 - und S_N2 -Reaktionen.
- Erläutern Sie bitte den E1-Mechanismus am Beispiel der Reaktion von 2-Brom-2-methylbutan mit $C_2H_5O^-$.
 - Erläutern Sie bitte den E2-Mechanismus am Beispiel der Reaktion von 2-Brombutan mit $C_2H_5O^-$.
 - Vier Hauptfaktoren beeinflussen, ob Eliminierung die Substitution dominiert oder umgekehrt. Welche? Wie? warum?
 - Nennen Sie Beispiele für sterisch gehinderte Basen, welche nicht als Nucleophile reagieren und die Eliminierung begünstigen.
- ◆ Bei Eliminierungsreaktionen mit Alkylhalogeniden entstehen Alkene. Dabei können cis- oder trans-Alkene entstehen.
- Geben Sie bitte für die folgenden Verbindungen an, ob es sich um cis- oder trans-Alkene handelt.



- In komplizierteren Fällen reicht die cis-trans-Nomenklatur nicht aus. Erklären Sie bitte, nach welchen Regeln man "geometrische Isomere" als E- oder Z-Isomere benennt (CIP-Regeln) und geben Sie für die folgenden Beispiele an, ob es sich um E- oder Z-Isomere handelt:



- ◆ Erklären und unterscheiden Sie bitte die folgenden Begriffe bzw. setzen Sie sie zueinander in Beziehung:
- Stereoisomere, Konformere, geometrische Isomere, Enantiomere, Spiegelbildisomere, Diastereomere, Konfiguration, stereogenes Zentrum, Chiralitätszentrum, Chiralität, Drehwert, Racemat.

Nucleophile Substitution:

Welche der folgenden Aussagen sind richtig (✓), welche falsch (f) ?

Eine S_N1 -Reaktion besteht aus zwei Elementarreaktionen.

Eine S_N2 -Reaktion verläuft stereospezifisch.

Die Stärke des Nucleophils beeinflusst die Geschwindigkeit einer S_N1 -Reaktion nicht.

Eine S_N1 -Reaktion verläuft unter Retention der Konfiguration.

Eine S_N2 -Reaktion gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

Eine S_N2 -Reaktion verläuft über genau *einen* Übergangszustand.

S_N1 -Reaktionen laufen in polaren Lösungsmitteln schneller ab als in unpolaren.

Tertiäre Alkylhalogenide reagieren bevorzugt nach einem S_N2 -Mechanismus.

Bei S_N1 -Reaktionen treten Carbeniumionen als Zwischenstufen auf.

S_N2 -Reaktionen werden beim Wechsel von einem polaren protischen Lösungsmittel zu einem polaren aprotischen verlangsamt.

Das Austrittsvermögen der Abgangsgruppe spielt weder bei S_N2 - noch bei S_N1 -Reaktionen eine Rolle.

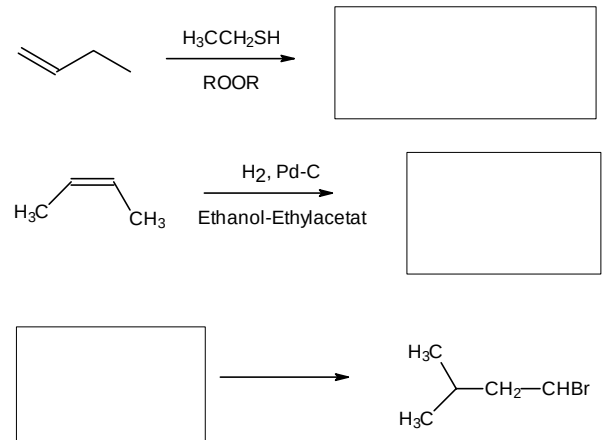
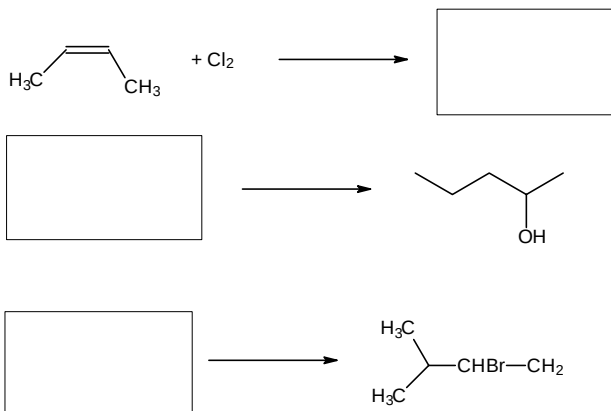
Sterisch anspruchsvolle Nucleophile begünstigen $E2$ - gegenüber S_N2 -Reaktionen.

LÖSUNGEN:

- ✓ Eine S_N1 -Reaktion besteht aus zwei Elementarreaktionen.
- ✓ Eine S_N2 -Reaktion verläuft stereospezifisch.
- ✓ Die Stärke des Nucleophils beeinflusst die Geschwindigkeit einer S_N1 -Reaktion nicht.
- f Eine S_N1 -Reaktion verläuft unter Retention der Konfiguration.
- ✓ Eine S_N2 -Reaktion gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.
- ✓ Eine S_N2 -Reaktion verläuft über genau *einen* Übergangszustand.
- ✓ S_N1 -Reaktionen laufen in polaren Lösungsmitteln schneller ab als in unpolaren.
- f Tertiäre Alkylhalogenide reagieren bevorzugt nach einem S_N2 -Mechanismus.
- ✓ Bei S_N1 -Reaktionen treten Carbeniumionen als Zwischenstufen auf.
- f S_N2 -Reaktionen werden beim Wechsel von einem polaren protischen Lösungsmittel zu einem polaren aprotischen verlangsamt.
- f Das Austrittsvermögen der Abgangsgruppe spielt weder bei S_N2 - noch bei S_N1 -Reaktionen eine Rolle.
- ✓ Sterisch anspruchsvolle Nucleophile begünstigen $E2$ - gegenüber S_N2 -Reaktionen.

Übungen

- ◆ Vergleichen Sie S_N1 - und S_N2 -Reaktion anhand der folgenden Begriffe: Stereospezifität, Inversion, Racemisierung, Retention.
- ◆ Welche und wieviele stereoisomere Produkte erhalten Sie bei der elektrophilen Addition von Brom an
 - a) *cis*-2-Buten
 - b) *trans*-2-Buten
 In welchem Fall ist das Produktgemisch optisch aktiv?
- ◆ Zeichnen Sie bitte (R)-4-Isopropylcyclohexen in seiner stabileren Halbsesselkonformation.
 Welche Produkte entstehen wenn man (R)-4-Isopropylcyclohexen bei Raumtemperatur mit Bromwasser (Bromaddition!) rührt?
 Benennen Sie bitte die Konfigurationen aller stereogener Zentren als R oder S.
- ◆ Vervollständigen Sie bitte die folgenden Reaktionsgleichungen und begründen Sie Ihre Entscheidung:



Ordnen Sie die eingerahmten H-Atome der folgenden Verbindungen nach steigender Acidität und begründen Sie ihre Entscheidung.

