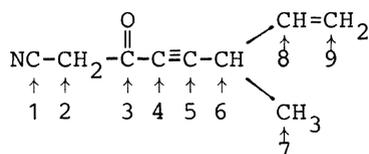


3 Organische Chemie

3.1 Chemische Bindung

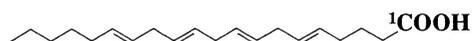
Hybridisierung

1 Welche der C-Atome in der abgebildeten Verbindung sind sp^3 -hybridisiert?



- (A) 1, 2 und 7 sind richtig
 (B) 1, 8 und 9 sind richtig
 (C) 2, 6 und 7 sind richtig
 (D) 2, 6, 7, 8 und 9 sind richtig
 (E) 3, 6, 7, 8 und 9 sind richtig

2 Welche C-Atome in der folgenden Verbindung sind sp^2 -hybridisiert?



- (A) 5, 8, 11, 14
 (B) 5, 6, 8, 9, 11, 12, 14, 15
 (C) 1, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 14, 15
 (D) 2, 3, 4, 7, 10, 13, 16, 17, 18, 19, 20
 (E) alle

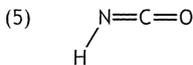
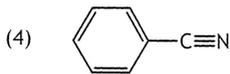
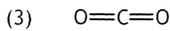
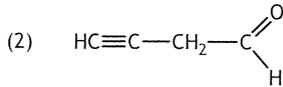
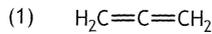
3 Bei welchen der folgenden Verbindungen sind die C-Atome ausschließlich sp^2 -hybridisiert?

- (1) Propen
 (2) Toluol
 (3) Buta-1,3-dien
 (4) Penta-1,3-dien
 (5) Natriumcyclopentadienid
 (A) nur 5 ist richtig
 (B) nur 1 und 2 sind richtig
 (C) nur 3 und 5 sind richtig
 (D) nur 1, 3 und 4 sind richtig
 (E) nur 3, 4 und 5 sind richtig

4* Welche Verbindungen enthalten u. a. sp -hybridisierten Kohlenstoff?

- (1) Benzonitril
 (2) Acetylen
 (3) Diphenylketen
 (4) Allen
 (5) Hexa-1,3,5-trien
 (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2, 3 und 4 sind richtig
 (C) nur 1, 2, 3 und 4 sind richtig
 (D) nur 2, 3, 4 und 5 sind richtig
 (E) 1–5 = alle sind richtig

5* Welche Verbindungen besitzen sp-hybridisierten Kohlenstoff?



- (A) nur 3 ist richtig
 (B) nur 1 und 3 sind richtig
 (C) nur 2 und 4 sind richtig
 (D) nur 1, 3 und 5 sind richtig
 (E) 1-5 = alle sind richtig

6* Welche der aufgeführten Verbindungen enthalten ein sp-hybridisiertes Atom?

- (1) Pyridin-N-oxid
 (2) Allen
 (3) Kohlendioxid
 (4) Benzonitril-oxid
 (5) Styren (Styrol)

- (A) nur 2 ist richtig
 (B) nur 1 und 4 sind richtig
 (C) nur 2, 3 und 4 sind richtig
 (D) nur 2, 3 und 5 sind richtig
 (E) 1-5 = alle sind richtig

Ordnen Sie bitte den Kohlenstoff-Hybridisierungen der Liste 1 die jeweils entsprechende Verbindung aus Liste 2 zu!

Liste 1

7 sp

8 sp^3

Liste 2

- (A) HCHO
 (B) Ethen
 (C) CO_2
 (D) H_2CO_3
 (E) Ethan

9 Welche der folgenden Aussagen über die Hybridisierung von Kohlenstoff trifft **nicht** zu?

- (A) Die Bindung zwischen sp-hybridisierten Kohlenstoffen ist kürzer als die Bindung zwischen sp^3 -hybridisierten.
 (B) Geminale Wasserstoffatome am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff bilden einen Winkel von 120° .
 (C) Die Elektronegativität des Kohlenstoffs nimmt in der Reihenfolge $\text{sp}^3, \text{sp}^2, \text{sp}$ zu.
 (D) Im CO_2 ist der Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert.
 (E) Sterisch anspruchsvolle Substituenten erschweren den Übergang vom sp^2 - zum sp^3 -hybridisierten C-Atom.

10 Welche Aussagen treffen zu?

- (1) Die Basizität des Stickstoffs nimmt mit zunehmendem s-Anteil bei der Hybridisierung mit p-Orbitalen in der Reihenfolge $\text{sp}^3 > \text{sp}^2 > \text{sp}$ ab.
 (2) Die Elektronegativität des Stickstoffs nimmt mit zunehmendem s-Anteil bei der Hybridisierung mit p-Orbitalen zu.
 (3) Die Acidität von Kohlenwasserstoffen nimmt mit zunehmendem s-Anteil bei der Hybridisierung mit p-Orbitalen in der Reihenfolge $\text{sp}^3 < \text{sp}^2 < \text{sp}$ zu.
 (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 3 ist richtig
 (D) nur 1 und 3 sind richtig
 (E) 1-3 = alle sind richtig

Bindungsparameter

Ordnen Sie bitte den in Liste 1 aufgeführten Verbindungen die jeweils zutreffende Bindungslänge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (Näherungswerte aus Liste 2) zu!

Liste 1

11* Ethan

12* Ethen

Liste 2

- (A) 0,109 nm
 (B) 0,120 nm
 (C) 0,133 nm
 (D) 0,154 nm
 (E) 0,182 nm

13* Welche Aussagen über die CC-Bindungslängen in konjugierten Polyenen, z.B. Hexa-1,3,5-trien, treffen zu?

- (1) Die C-C-Einfachbindungen sind kürzer als in einem Alkan.
- (2) Die C-C-Einfachbindungen sind länger als in einem Alkan.
- (3) Die C=C-Doppelbindungen sind kürzer als in einem Alken.
- (4) Die C=C-Doppelbindungen sind länger als in einem Alken.

- (A) Keine der obigen Aussagen trifft zu.
 (B) nur 1 und 3 sind richtig
 (C) nur 1 und 4 sind richtig
 (D) nur 2 und 3 sind richtig
 (E) nur 2 und 4 sind richtig

14 Welche Aussage über die angegebene Verbindungsreihe $C_2H_6 - C_2H_4 - C_2H_2$ (Ethen-Ethin) trifft **nicht** zu?

Die Verbindungen sind von links nach rechts geordnet nach:

- (A) abnehmendem CH-Abstand
- (B) steigendem CC-Abstand
- (C) steigender CH-Acidität
- (D) steigender Elektronegativität der C-Atome
- (E) steigender Bindungsenthalpie der CC-Bindung

15 Die folgenden Alkane sind nach **abnehmender** Dissoziationsenthalpie der gekennzeichneten C-H-Bindung geordnet (Homolyse).

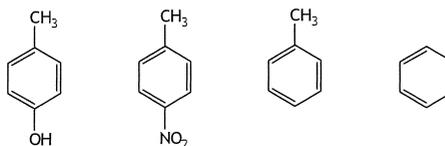
Welche Reihenfolge trifft zu?

- (A) $(CH_3)_3C-H > (CH_3)_2CH-H > CH_3CH_2-H > CH_3-H$
- (B) $CH_3CH_2-H > CH_3-H > (CH_3)_3C-H > (CH_3)_2CH-H$
- (C) $CH_3-H > (CH_3)_3C-H > (CH_3)_2CH-H > CH_3CH_2-H$
- (D) $CH_3-H > CH_3CH_2-H > (CH_3)_2CH-H > (CH_3)_3C-H$
- (E) $(CH_3)_2CH-H > (CH_3)_3C-H > CH_3CH_2-H > CH_3-H$

16 Bei welcher der folgenden Verbindungen ist das Molekül-Dipolmoment $\mu=0$?

- (A) Hexafluorbenzen
- (B) Phenol
- (C) Aceton
- (D) *cis*-1,2-Dichlorethen
- (E) Chloroform

17 Die Verbindungen (1) bis (4) sollen nach steigendem Dipolmoment geordnet werden. Welche Reihenfolge trifft zu?



(1) (2) (3) (4)

- (A) 2,3,1,4
- (B) 4,3,2,1
- (C) 4,3,1,2
- (D) 3,2,1,4
- (E) 2,4,1,3

Mehrfachbindungen

18* Welche Aussage über Mehrfachbindungen trifft **nicht** zu?

- (A) Sie treten bevorzugt bei Elementen der 2. Periode auf.
- (B) Sie sind oft in σ - und π -Bindungen differenzierbar.
- (C) Den verschiedenen Bindungstypen liegen Unterschiede in der Symmetrie der überlappenden Orbitale zugrunde.
- (D) Die Elektronendichte von π -Bindungen ist rotationssymmetrisch in Bezug auf die Bindungsachse.
- (E) Die Bindungsenergie nimmt mit der Bindungsordnung zu.

19* Welche Aussage über Bindungslängen und geometrische Eigenschaften von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen trifft **nicht** zu?

- (A) Die $C\equiv C$ -Dreifachbindung ist kürzer als die $C=C$ -Doppelbindung.
- (B) In der Ethinylgruppe ist die Drehbarkeit um die $C\equiv C$ -Bindung aufgehoben.
- (C) Die Länge einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist unabhängig vom Hybridisierungsgrad der C-Atome.
- (D) Im Ethin sind die σ -Bindungen linear angeordnet.
- (E) An $C\equiv C$ -Dreifachbindungen tritt **keine** geometrische Isomerie auf.

20 Welche Aussage über Mehrfachbindungen trifft **nicht** zu?

- (A) Die $C\equiv C$ -Dreifachbindung ist kürzer als die $C=C$ -Doppelbindung.
- (B) In der Ethinylgruppe ist die Drehbarkeit um die $C\equiv C$ -Bindung aufgehoben.
- (C) Die Länge einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist abhängig vom Hybridisierungsgrad der C-Atome.
- (D) Im Ethin sind beide π -Bindungen in einer Ebene angeordnet.
- (E) An $C\equiv C$ -Dreifachbindungen tritt **keine** geometrische Isomerie auf.

21* Welche Aussagen über Mehrfachbindungen treffen zu?

- (1) Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen führen immer zu geometrischen Isomeren.
- (2) Mehrfachbindungen treten nur bei den Elementen C, N und O auf.
- (3) Das Verhältnis der Bindungsenergien bei Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen zwischen C-Atomen beträgt 1:2:3.
- (4) In der Reihe Einfach-, Zweifach-, Dreifachbindung nehmen die Bindungslängen zwischen gleichen Atomen ab.

- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 4 ist richtig
- (C) nur 1 und 4 sind richtig
- (D) nur 2 und 3 sind richtig
- (E) nur 2, 3 und 4 sind richtig

22 Welche Aussagen zur chemischen Bindung treffen zu?

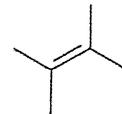
- (1) Doppelbindungen können nur von Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems ausgebildet werden.
 - (2) Der Bindungsstrich in der Valenzstrichformel symbolisiert ein Elektronenpaar.
 - (3) Dreifachbindungen bilden sich nur zwischen C- und/oder N-Atomen aus.
 - (4) Bei einer C-C-Einfachbindung sind die Bindungslängen erheblich kleiner als die Summe der C-Atomradien.
- (A) nur 2 ist richtig
 - (B) nur 1 und 2 sind richtig
 - (C) nur 1 und 3 sind richtig
 - (D) nur 2 und 4 sind richtig
 - (E) nur 2, 3 und 4 sind richtig

23 Welche Reihenfolge ordnet die isomeren Hexene nach steigender (thermodynamischer) Stabilität?

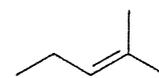


(a)

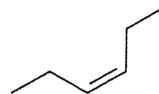
(b)



(c)



(d)



(e)

- (A) $a < b < e < c < d$
- (B) $a < e < b < c < d$
- (C) $b < a < e < d < c$
- (D) $b < e < a < d < c$
- (E) $e < a < b < d < c$

24 Welche Aussagen über die Orbitale/Orbitaleigenschaften des Buta-1,3-diens treffen zu?

- (1) Buta-1,3-dien hat vier π -Molekülorbitale (MOs).
 - (2) Die π -Elektronen besetzen zwei bindende MOs.
 - (3) Die isolierten p-Orbitale sind energiereicher als die bindenden π -MOs.
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 3 ist richtig
 (D) nur 1 und 2 sind richtig
 (E) 1–3 = alle sind richtig

25 Welche Aussage über Bindungslängen und geometrische Eigenschaften von Mehrfachbindungen trifft **nicht** zu?

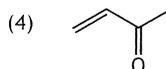
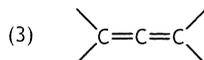
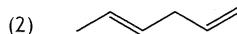
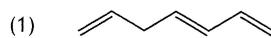
- (A) Im Ethin sind die σ -Bindungen linear angeordnet.
 In der Ethinylgruppe ist die Drehbarkeit um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung durch die beiden π -Bindungen aufgehoben.
- (B) An der Ethinylgruppe tritt **keine** geometrische Isomerie auf.
- (C) Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung ist kürzer als die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.
- (D) In der Ethinylgruppe ist die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung länger als die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

Elektronendelokalisierung

26 Welche der folgenden Bindungen sind innerhalb eines mesomeren Systems verschiebbar?

- (1) σ -Bindungen
 - (2) koordinative Bindungen
 - (3) π -Bindungen
 - (4) Wasserstoffbrücken-Bindungen
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 3 ist richtig
 (C) nur 1 und 3 sind richtig
 (D) nur 2 und 4 sind richtig
 (E) 1–4 = alle sind richtig

27* Welche der folgenden Doppelbindungssysteme sind π -konjugiert?



- (A) nur 3 ist richtig
 (B) nur 1 und 2 sind richtig
 (C) nur 1 und 4 sind richtig
 (D) nur 2, 3 und 4 sind richtig
 (E) 1–4 = alle sind richtig

28* Welches der folgenden Ionen ist am wenigsten mesomeriestabilisiert?

- (A) $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ (D)
- (B) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$
- (C) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$ (E)

29* Welche der folgenden Verbindungen ist **nicht** mesomeriestabilisiert?

- (A) Acetat-Anion
 (B) Guanidinium-Kation
 (C) Cyclopropenylum-Kation
 (D) Cyclobutadien
 (E) Naphthalen

30 Welches Molekül/Ion ist **nicht** mesomeriestabilisiert?

- (A) HNO_3
 (B) Phenol
 (C) NH_3
 (D) Benzoesäure
 (E) CO_3^{2-}

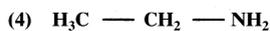
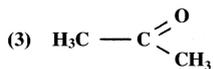
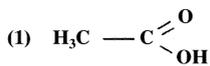
31 Welches der folgenden Ionen ist **nicht** mesomeriestabilisiert?

- (A) Tetraalkylammoniumhydroxid
- (B) 4-Amino-pyridiniumchlorid
- (C) Phenolphthalein-Dianion
- (D) Methylorange-Monokation
- (E) Cyanin-Farbstoffe

32 Welches der folgenden Anionen ist **nicht** mesomeriestabilisiert?

- (A) Carboxylat-Anionen
- (B) Enolat-Anionen
- (C) Phenolat-Anionen
- (D) Alkoholat-Anionen
- (E) Imid-Anionen

33 Bei welchen der folgenden Verbindungen ist die Bildung des Anions mesomeriebegünstigt?



- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 2 ist richtig
- (C) nur 1 und 3 sind richtig
- (D) nur 2 und 4 sind richtig
- (E) 1–4 = alle sind richtig

34 Welche der folgenden Verbindungen ist nach Deprotonierung **nicht** mesomer stabilisiert?

- (A) Acetaldehyd
- (B) Aceton
- (C) Diethylether
- (D) Phenol
- (E) Essigsäure

35 Welche der folgenden Verbindungen können nach Protonierung mesomer stabilisiert vorliegen?

- (1) Ammoniak
- (2) Anilin
- (3) Essigsäure

- (4) Methylorange
- (5) Methylrot

- (A) nur 2 ist richtig
- (B) nur 1 und 3 sind richtig
- (C) nur 4 und 5 sind richtig
- (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
- (E) nur 3, 4 und 5 sind richtig

36 Welcher der folgenden Substituenten weist einen +M-Effekt auf?

- (A) $-\text{CF}_3$
- (B) $-\text{CHO}$
- (C) $-\text{OCH}_3$
- (D) $-\text{CN}$
- (E) $-\text{NO}_2$

37 Bei welcher Verbindung kann die im Vergleich zu Benzen erhöhte Reaktivität gegenüber Elektrophilen als Hyperkonjugationseffekt gedeutet werden?

- (A) Anilin
- (B) p-Methoxyphenol
- (C) Phenolat-Anion
- (D) Toluol
- (E) Anisol

Fragen zur „Elektronendelokalisierung in Aromaten“ sowie Fragen über die „Kriterien des aromatischen Zustandes“ sind im Kap.3.6 aufgelistet – siehe Fragen Nr. 562–580. Zu induktiven und mesomeren Effekten an Aromaten siehe auch Fragen Nr. 675–693

Reaktive Zwischenstufen

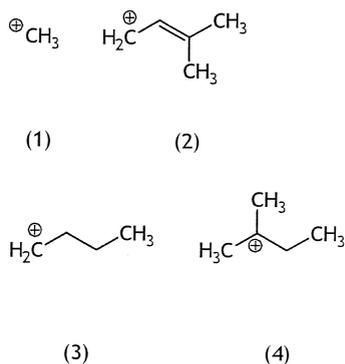
Carbenium-Ionen

38 Welche Aussagen über Carbenium-Ionen treffen zu?

- (1) Die Stabilität der Carbenium-Ionen steigt im Allgemeinen in der Reihenfolge primär < sekundär < tertiär an.
- (2) Beim n-Butyl-Kation tritt leicht eine Umlagerung zum tert-Butyl-Kation ein.
- (3) Kann die positive Ladung durch Mesomerie delokalisiert werden, so resultiert daraus in der Regel eine erhöhte Stabilität.

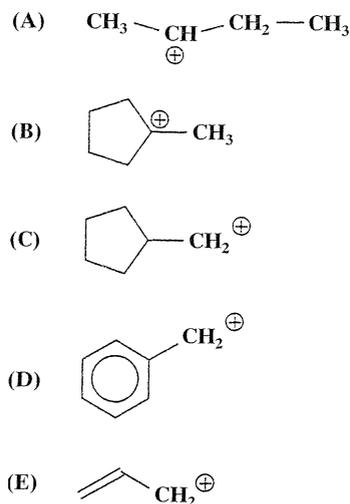
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 1 und 2 sind richtig
 (D) nur 1 und 3 sind richtig
 (E) 1–3 = alle sind richtig

39 Ordnen Sie bitte die folgenden Carbenium-Ionen nach **zunehmender** Stabilität! Welche Reihenfolge trifft zu?

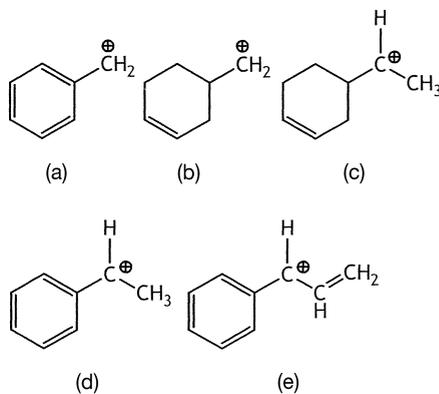


- (A) 1, 2, 3, 4
 (B) 1, 3, 4, 2
 (C) 2, 1, 4, 3
 (D) 4, 3, 1, 2
 (E) 1, 3, 2, 4

40 Welches Carbenium-Ion weist die **geringste** Stabilität auf?



41 Ordnen Sie bitte die folgenden Carbenium-Ionen nach **zunehmender** Stabilität! Welche Reihenfolge trifft zu?



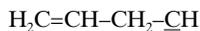
- (A) a, b, c, e, d
 (B) b, c, a, d, e
 (C) b, a, c, d, e
 (D) d, e, a, b, c
 (E) e, a, b, c, d

42* In welcher Reihenfolge nimmt die Stabilität von Carbenium-Ionen ab?

- (A) Triphenylmethyl > Benzyl > Diphenylmethyl > Allyl > Methyl
 (B) Triphenylmethyl > Allyl > Diphenylmethyl > Benzyl > Methyl
 (C) Triphenylmethyl > Diphenylmethyl > Allyl > Benzyl > Methyl
 (D) Diphenylmethyl > Triphenylmethyl > Benzyl > Allyl > Methyl
 (E) Triphenylmethyl > Diphenylmethyl > Benzyl > Allyl > Methyl

Carbene

43 Welche Bezeichnung trifft für die angegebene Verbindung zu?



- (A) Vinylanion
 (B) Carbenoid
 (C) Allylcarben
 (D) Methylenanion
 (E) Alkylcarbanion

44 Welche Aussagen über aliphatische Carbene treffen zu?

Carbene

- (1) enthalten einen 2-bindigen Kohlenstoff mit einem Elektronensextett.
 - (2) entstehen bei der thermischen Spaltung von Diazoalkanen.
 - (3) verfügen im Grundzustand immer über gepaarte Elektronenspins.
 - (4) haben stets eine lineare Struktur.
 - (5) reagieren mit Nucleophilen.
- (A) nur 1 und 4 sind richtig
 (B) nur 1 und 5 sind richtig
 (C) nur 2 und 3 sind richtig
 (D) nur 1, 2 und 5 sind richtig
 (E) nur 2, 3 und 4 sind richtig

45 Welche Aussagen über Carbene treffen zu?

- (1) Sie reagieren im Singulett-Zustand mit substituierten Olefinen stereospezifisch zu Cyclopropan-Derivaten.
 - (2) Methylen geht auch Einschleppungsreaktionen (Insertionen) ein.
 - (3) Dichlorcarben tritt bei Einwirken von Alkali auf Chloroform auf.
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 3 ist richtig
 (D) nur 2 und 3 sind richtig
 (E) 1-3 = alle sind richtig

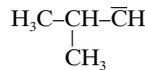
46* Welche Aussagen über elektrophile Carbene treffen zu?

- (1) Sie können als reaktive Zwischenprodukte auftreten.
 - (2) Sie sind Elektronenmangelverbindungen (Singulett-Carbene).
 - (3) Sie können mit Olefinen Additionsreaktionen zu Cyclopropan-Derivaten eingehen.
 - (4) Bei der alkalischen Hydrolyse von Chloroform entsteht Dichlorcarben als Intermediärprodukt.
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 4 ist richtig
 (C) nur 2 und 3 sind richtig
 (D) nur 1, 3 und 4 sind richtig
 (E) 1-4 = alle sind richtig

47 Welche Aussagen zu Carbenen treffen zu?

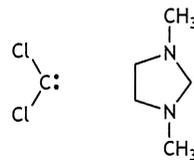
- (1) Sie können aus Diazoalkanen gebildet werden.
 - (2) Dichlorcarben ist ein Elektrophil.
 - (3) Im Singulett-Carben befinden sich zwei Elektronen mit antiparallelem Spin in einem sp^2 -Hybrid-Atomorbital, ein p-Orbital bleibt unbesetzt.
 - (4) Im Triplett-Carben besetzen zwei Elektronen je ein p-Orbital.
- (A) nur 1 und 2 sind richtig
 (B) nur 1 und 3 sind richtig
 (C) nur 2 und 4 sind richtig
 (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
 (E) 1-4 = alle sind richtig

48 Zu welchen der folgenden Verbindungen kann sich Isopropylcarben stabilisieren?

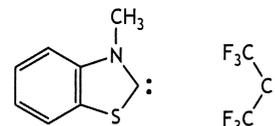


- (1) Methylbenzen
 - (2) 1,1-Dimethyl-ethylen
 - (3) Methylcyclopropan
 - (4) Cyclobutan
 - (5) Methylcyclohexan
- (A) nur 2 ist richtig
 (B) nur 4 ist richtig
 (C) nur 1 und 3 sind richtig
 (D) nur 2 und 3 sind richtig
 (E) nur 2 und 5 sind richtig

49 Welche der folgenden Verbindungen sind nucleophile Carbene?



(1) (2)



(3) (4)

- (A) nur 1 und 4 sind richtig
- (B) nur 2 und 3 sind richtig
- (C) nur 3 und 4 sind richtig
- (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
- (E) nur 2, 3 und 4 sind richtig

50 Welche Aussagen treffen zu? Dichlorcarben

- (1) ist Intermediat der alkalischen Hydrolyse von Chloroform
 - (2) ist Produkt einer α -Eliminierung
 - (3) kann sich an Olefine addieren
 - (4) kann sich in CH-Bindungen einschieben
- (A) nur 1 ist richtig
 - (B) nur 2 ist richtig
 - (C) nur 3 ist richtig
 - (D) nur 1, 3 und 4 sind richtig
 - (E) 1–4 = alle sind richtig

51 Welche der folgenden Verbindungen können als Lewis-Basen mit Dichlorcarben reagieren?

- (1) Wasser
 - (2) Phenol
 - (3) primäre Amine
 - (4) Cyclohexan
- (A) nur 1 ist richtig
 - (B) nur 1 und 2 sind richtig
 - (C) nur 3 und 4 sind richtig
 - (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
 - (E) 1–4 = alle sind richtig

Radikale

52* Welche Aussage trifft **nicht** zu? Radikale

- (A) besitzen mindestens ein ungepaartes Elektron.
- (B) besitzen diamagnetische Eigenschaften.
- (C) lassen sich u. a. durch Reaktion mit farbigen Radikalen zu weniger farbigen oder farblosen Verbindungen nachweisen.
- (D) können durch Homolyse entstehen.
- (E) können unter Verlust des Radikalcharakters reagieren.

53 Welche Aussagen über Radikale treffen zu?

- (1) Die meisten stabilen organischen Radikale sind π -Radikale.
 - (2) Freie Radikale sind paramagnetisch.
 - (3) Radikale sind stets paramagnetisch.
 - (4) Das CH_3 -Radikal ist nahezu planar.
 - (5) Radikalatom ist stets ein Kohlenstoffatom.
- (A) nur 1 und 3 sind richtig
 - (B) nur 1 und 5 sind richtig
 - (C) nur 2 und 4 sind richtig
 - (D) nur 3 und 5 sind richtig
 - (E) nur 1, 2 und 4 sind richtig

54 Welche Aussagen treffen zu? Radikale können erzeugt werden durch:

- (1) thermische Energie (Thermolyse)
 - (2) Photolyse
 - (3) Redoxprozesse
 - (4) energiereiche Strahlung (Radiolyse)
- (A) nur 2 ist richtig
 - (B) nur 1 und 4 sind richtig
 - (C) nur 2 und 4 sind richtig
 - (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
 - (E) 1–4 = alle sind richtig

55 Welche Reihenfolge gibt die unter a) bis e) aufgeführten Radikale geordnet nach **steigender** Stabilität an?

a) Triphenylmethyl-, b) Methyl-, c) Benzyl-, d) *i*-Propyl-, e) *tert*-Butyl-Radikal

- (A) a<c<d<e<b
- (B) b<d<e<c<a
- (C) b<e<c<d<a
- (D) b<c<e<a<d
- (E) c<a<d<e<b

56 Welches Radikal ist das thermodynamisch stabilste?

- (A) Cyclopentyl-Radikal
- (B) Naphthyl-Radikal
- (C) Benzyl-Radikal
- (D) Benzoyl-Radikal
- (E) Triphenylmethyl-Radikal

57 Tertiäre Alkylradikale sind im Vergleich zu primären oder sekundären Alkylradikalen besser stabilisiert.

Mit welchem Effekt kann diese Stabilisierung erklärt werden?

- (A) +M-Effekt
- (B) Hyperkonjugation
- (C) -I-Effekt
- (D) π -Konjugation
- (E) -M-Effekt

Bindungspolarität

58 Welche ist für folgende Verbindungen die richtige Reihenfolge geordnet nach **steigender** Elektronegativität des Heteroatoms?

- (A) CH_3F CH_3OH CH_3NH_2 CH_3I
- (B) CH_3OH CH_3NH_2 CH_3I CH_3F
- (C) CH_3I CH_3NH_2 CH_3OH CH_3F
- (D) CH_3OH CH_3F CH_3NH_2 CH_3I
- (E) CH_3NH_2 CH_3I CH_3F CH_3OH

Themenübergreifende Fragen

Ordnen Sie bitte den Begriffen in Liste 1 die jeweils zutreffende Struktur aus Liste 2 zu!

Liste 1

- 59** Carben
- 60** Carbanion

Liste 2

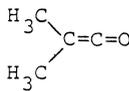
- (A) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$
- (B) $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$
- (C) $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CCl}]^+$
- (D) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CCl}$
- (E) $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}]^-$

Ordnen Sie bitte den Begriffen in Liste 1 die jeweils zutreffende Teilstruktur aus Liste 2 zu!

Liste 1

- 61** Carbanion
- 62** Carbokation

Liste 2

- (A) $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{C}]^-$
- (B) $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{C}]^+$
- (C) $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{C}^-$
- (D) 
- (E) $\text{H}_5\text{C}_6-\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{Cl}}$

Ordnen Sie bitte den Begriffen in Liste 1 die jeweils zutreffende Formel aus Liste 2 zu!

Liste 1

- 63** Carben
- 64** Keten

Liste 2

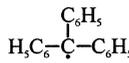
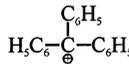
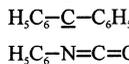
- (A) CCl_2
- (B) CaC_2
- (C) $[\text{HCO}_3]^-$
- (D) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$
- (E) $[\text{OCN}]^-$

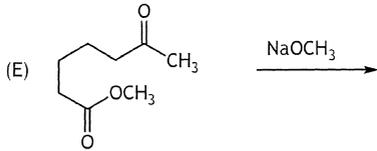
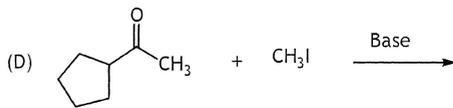
Ordnen Sie bitte den Begriffen in Liste 1 die jeweils zutreffende Formel aus Liste 2 zu!

Liste 1

- 65** C-Radikal
- 66** Isonitril

Liste 2

- (A) 
- (B) 
- (C) 
- (D) $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
- (E) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{Cl}}$



Cannizzaro-Reaktion

1056 Welche der angegebenen Aldehyde reagieren mit Alkalien überwiegend unter Cannizzaro-Disproportionierung?

- (1) Formaldehyd
- (2) Acetaldehyd
- (3) Trimethylacetaldehyd
- (4) Propionaldehyd
- (5) Benzaldehyd

- (A) nur 3 ist richtig
- (B) nur 1 und 5 sind richtig
- (C) nur 2 und 4 sind richtig
- (D) nur 1, 3 und 5 sind richtig
- (E) 1–5 = alle sind richtig

1057* Welche der folgenden Verbindungen entstehen durch Cannizzaro-Reaktion von Benzaldehyd?

- (1) Benzoin
- (2) Benzoat
- (3) Benzilsäure
- (4) Benzil
- (5) Benzylalkohol

- (A) nur 2 ist richtig
- (B) nur 1 und 2 sind richtig
- (C) nur 1 und 5 sind richtig
- (D) nur 2 und 5 sind richtig
- (E) nur 3, 4 und 5 sind richtig

1058 Welche der folgenden Verbindungen können durch Cannizzaro-Reaktion entstehen?

- (1) 2-Phenylethanol
- (2) Alkalisalz der Benzoesäure
- (3) Benzil
- (4) Furfuryl-2-alkohol

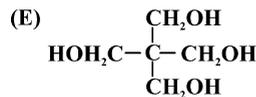
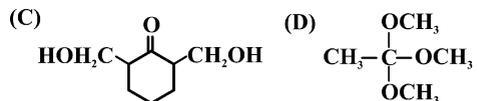
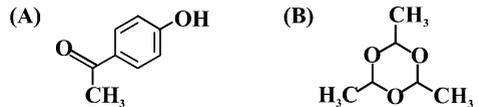
- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 1 und 2 sind richtig
- (C) nur 2 und 4 sind richtig
- (D) nur 3 und 4 sind richtig
- (E) nur 2, 3 und 4 sind richtig

1059 Welche der folgenden Verbindungen können durch Cannizzaro-Reaktion von Benzaldehyd mit Formaldehyd im Überschuss entstehen?

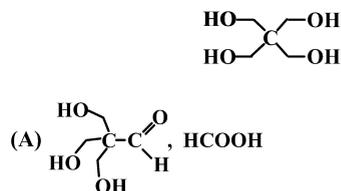
- (1) Formiat
- (2) Benzoat
- (3) Benzilsäure
- (4) Methanol
- (5) Benzylalkohol

- (A) nur 2 ist richtig
- (B) nur 1 und 2 sind richtig
- (C) nur 1 und 5 sind richtig
- (D) nur 3 und 4 sind richtig
- (E) nur 3, 4 und 5 sind richtig

1060 Welche Verbindung kann durch Aldol-Reaktion mit anschließender Cannizzaro-Reaktion entstehen?



1061 Aus welchen Edukten kann Pentaerythritol unter alkalischer Katalyse dargestellt werden?



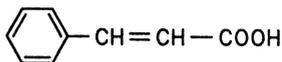
(B) H_2CO , $\text{H}_3\text{C-CHO}$ (C) CH_2OH , HCOOH , H_2CO
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (D) $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CHO}$, H_2CO (E) CH_2OH , HCOOH
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ **Benzoin-Kondensation****1062** Welche Aussage zur Benzoin-Addition trifft **nicht** zu?

- (A) Im Verlauf der Reaktion treten Gleichgewichte auf.
- (B) Sie verläuft unter Cyanid-Katalyse.
- (C) In ihrem Verlauf findet „Umpolung“ der Reaktivität am Sauerstoff statt.
- (D) In ihrem Verlauf findet „Umpolung“ der Reaktivität am Kohlenstoff statt.
- (E) Ihr Reaktionsprodukt ist ein Acyloin.

1063 Welche Aussagen über die Benzoin-Addition (Kondensation) treffen zu?

- (1) Sie kann als eine Kombination aus Cyanhydrin- und Aldol-Reaktion aufgefasst werden.
- (2) Sie liefert als Hauptprodukt 1,2-Dicarbonylverbindungen.
- (3) Sie ist reversibel.
- (4) Sie ist gleichermaßen mit aliphatischen und aromatischen Edukten durchführbar.

- (A) nur 1 und 3 sind richtig
- (B) nur 2 und 4 sind richtig
- (C) nur 1, 2 und 3 sind richtig
- (D) nur 2, 3 und 4 sind richtig
- (E) 1–4 = alle sind richtig

Perkin-Reaktion**Knoevenagel-Reaktion****1064** Welche Aussagen zu folgender Verbindung treffen zu?

Sie

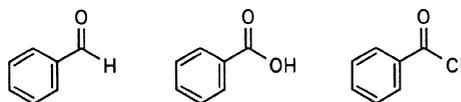
- (1) heißt Cumarinsäure
- (2) kann über eine Perkin-Synthese hergestellt werden
- (3) zeigt *E/Z*-Isomerie
- (4) kann photochemisch unter Cyclobutan-Ringbildung dimerisieren

- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 2 ist richtig
- (C) nur 2 und 3 sind richtig
- (D) nur 1, 3 und 4 sind richtig
- (E) nur 2, 3 und 4 sind richtig

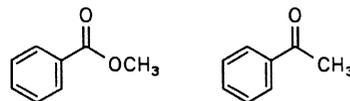
1065 Welche Aussagen treffen zu? Zimtsäure

- (1) kann nach Perkin synthetisiert werden
- (2) kann *E/Z*-Isomere bilden
- (3) ist eine ungesättigte Carbonsäure
- (4) dimerisiert photochemisch unter Cyclobutan-Ringbildung

- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 1 und 2 sind richtig
- (C) nur 3 und 4 sind richtig
- (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
- (E) 1–4 = alle sind richtig

1066 Welche der folgenden Carbonylverbindungen können grundsätzlich eine Knoevenagel-Reaktion eingehen?

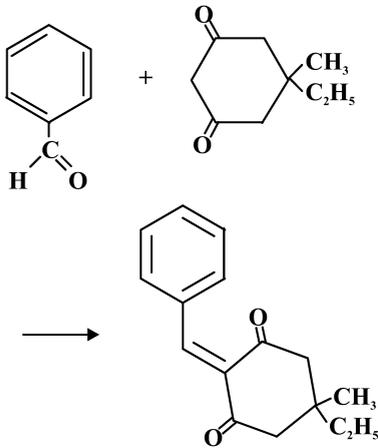
(1) (2) (3)



(4) (5)

- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 2 ist richtig
- (C) nur 1 und 5 sind richtig
- (D) nur 2 und 4 sind richtig
- (E) nur 1, 3 und 5 sind richtig

1067 Welche Aussagen über die folgende Umsetzung treffen zu?



Es handelt sich um:

- (1) eine Kondensationsreaktion
 - (2) eine basenkatalysierte Reaktion
 - (3) eine Knoevenagel-Reaktion
 - (4) ein chirales Reaktionsprodukt
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 1 und 2 sind richtig
 (C) nur 1, 2 und 3 sind richtig
 (D) nur 2, 3 und 4 sind richtig
 (E) 1–4 = alle sind richtig

1068 Welche der folgenden Reaktionsschritte können Aldol-Kondensation und Knoevenagel-Reaktion gemeinsam haben?

- (1) Dehydrierung
 - (2) Dehydratisierung
 - (3) Decarboxylierung
 - (4) nucleophile Addition
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 1 und 4 sind richtig
 (D) nur 2 und 4 sind richtig
 (E) nur 1, 3 und 4 sind richtig

Synthese von Zimtsäure nach Knoevenagel

1069* Als Edukt eignet sich:

- (A) Benzaldehyd
 (B) Benzalaceton

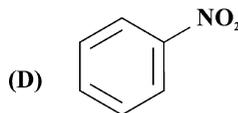
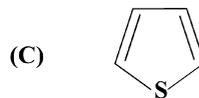
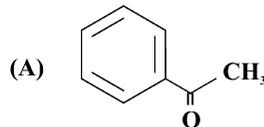
- (C) Vanillin
 (D) Benzylcyanid
 (E) Salicylaldehyd

1070* Das betreffende Edukt wird mit folgenden Reagenzien umgesetzt:

- (1) Pyridin/Piperidin
 - (2) Malonsäurediethylester
 - (3) Natriummethanolat
 - (4) Acetessigester
- (A) nur 2 ist richtig
 (B) nur 1 und 2 sind richtig
 (C) nur 1 und 4 sind richtig
 (D) nur 2 und 3 sind richtig
 (E) nur 3 und 4 sind richtig

Mannich-Reaktion

1071 Welche der folgenden Verbindungen kann **nicht** Edukt einer Mannich-Reaktion sein?



1072 Welche der folgenden Verbindungen können als Aminkomponente bei Mannich-Reaktionen eingesetzt werden?

- (1) $\text{H}_4\text{N}^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$ (4) $\text{HNMe}_3^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$
 (2) $\text{H}_3\text{NMe}^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$ (5) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{O})-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3 \text{Cl}^{\ominus}$
 (3) $\text{H}_2\text{NMe}_2^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$

- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 und 3 sind richtig
 (C) nur 4 und 5 sind richtig
 (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
 (E) nur 3, 4 und 5 sind richtig

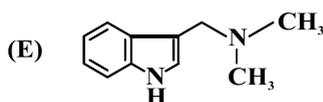
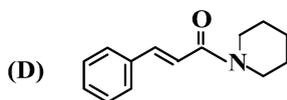
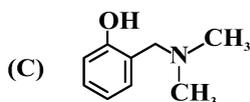
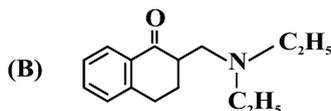
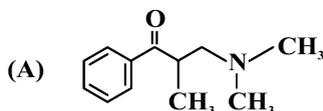
1073 Welche Aussage trifft zu?

Für eine Mannich-Reaktion mit Acetophenon und Formaldehyd eignet sich als Aminkomponente:

- (A) Trimethylamin
 (B) Triethylamin
 (C) Piperidin
 (D) Pyrrol
 (E) Pyridin

1074 Welche Aussage trifft **nicht** zu?

Folgende Verbindungen sind Mannich-Basen:



1075 Welche der folgenden Verbindungen ist direktes Produkt einer Mannich-Reaktion?

- (A) Indol
 (B) Skatol
 (C) Gramin
 (D) Tryptophan
 (E) Tryptamin

Themenübergreifende Fragen

1076 Welche Aussage trifft **nicht** zu?

Eine H-Anionotropie wird diskutiert bei der:

- (A) Mannich-Reaktion
 (B) Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion
 (C) Leuckart-Wallach-Reaktion
 (D) Sommelet-Reaktion
 (E) Cannizzaro-Reaktion

1077 Bei welcher der folgenden Reaktionen handelt es sich **nicht** um die Umsetzung einer CH-aciden Verbindung mit einer Carbonylverbindung?

- (A) Knoevenagel-Reaktion
 (B) Stobbe-Kondensation
 (C) Cyanhydrin-Synthese
 (D) Claisen-Kondensation
 (E) Cannizzaro-Reaktion

Ordnen Sie bitte den reaktiven Zwischenstufen in Liste 1 die jeweils entsprechende Namensreaktion aus Liste 2 zu!

Liste 1

1078 Dichlorcarben

1079 Methyleniminium-Ion

Liste 2

- (A) Curtius-Abbau
 (B) Schiemann-Reaktion
 (C) Isonitril-Reaktion
 (D) Mannich-Reaktion
 (E) Beckmann-Umlagerung

Ordnen Sie bitte den Reaktionen der Liste 1 das jeweils zu einem Zimtsäure-Derivat führende Edukt aus Liste 2 zu! (Ph = Phenyl)

Liste 1

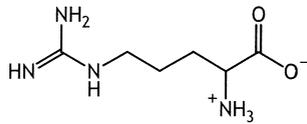
1080 Wittig-Reaktion

1081 Perkin-Reaktion

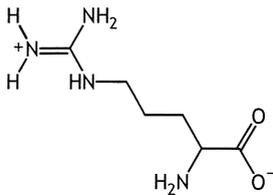
Liste 2

- (A) $\text{Ph-CHO/Ph}_3\text{P-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+ \text{Hal}^-$
 (B) $\text{Ph-CHO}/(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{P(O)-CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
 (C) $\text{Ph-CHO}/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
 (D) $\text{Ph-CHO}/\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$
 (E) $\text{Ph-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{R}/\text{H}_2$

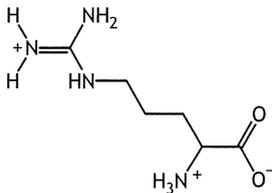
1760 Welcher Strukturformel entspricht Arginin nach der Monoprotонierung?



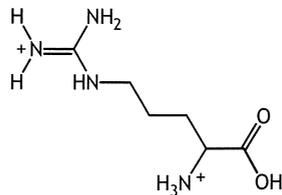
(1)



(2)



(3)



(4)

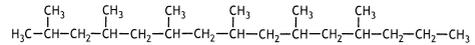
- (A) 1
 (B) 2
 (C) 3
 (D) 4
 (E) keine der gezeigten Strukturformeln

1761 Welcher Begriff beschreibt die durch *n*-Butyllithium eingeleitete Reaktion von Methylmethacrylat zu Polymethylmethacrylat?

- (A) anionische Polymerisation
 (B) kationische Polymerisation

- (C) radikalische Polymerisation
 (D) Polykondensation
 (E) Ziegler-Natta-Prozess

1762 Wie groß ist der Polymerisationsgrad des nachstehend formulierten Oligomers?



- (A) 3
 (B) 5
 (C) 6
 (D) 7
 (E) 8

Außer den Fragen Nr.1726–1762 waren noch folgende Aufgaben aus voran stehenden Abschnitten Bestandteil der **Prüfung vom Herbst 2012**: Nr. 4 – 75 – 114 – 200 – 835 – 911 – 1216 – 1311 – 1312 – 1327 – 1506 – 1512 – 1585

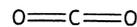
3.24 Prüfung Frühjahr 2013

1763 In welcher der folgenden Strukturen ist ein Bindungswinkel **falsch** gezeichnet?

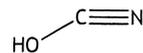
(A)



(B)



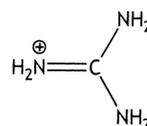
(C)



(D)



(E)



1764 Welche der folgenden Verbindungen enthalten mindestens ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom?

- (1) Acetylen
 - (2) Kohlensäure
 - (3) Buta-1, 3-dien
 - (4) Phenol
 - (5) Methanol
- (A) nur 2 ist richtig
 (B) nur 1 und 4 sind richtig
 (C) nur 2 und 3 sind richtig
 (D) nur 2, 3 und 4 sind richtig
 (E) nur 1, 3, 4 und 5 sind richtig

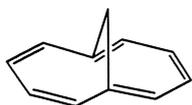
1765 Welche der nachfolgenden Reaktionen laufen nach einem radikalischen Mechanismus ab?

- (1) Kolbe-Elektrolyse
 - (2) Robinson-Anellierung
 - (3) Autoxidation von Diethylether
 - (4) Friedel-Crafts-Alkylierung
- (A) nur 1 und 2 sind richtig
 (B) nur 1 und 3 sind richtig
 (C) nur 2 und 3 sind richtig
 (D) nur 2 und 4 sind richtig
 (E) nur 3 und 4 sind richtig

1766 Welche der nachfolgenden Verbindungen sind aprotische Lösungsmittel?

- (1) Formamid
 - (2) Acetonitril
 - (3) Dimethylformamid
 - (4) Dimethylsulfoxid
 - (5) *N*-Methyl-2-pyrrolidinon
- (A) nur 1 und 4 sind richtig
 (B) nur 2 und 3 sind richtig
 (C) nur 1, 3 und 5 sind richtig
 (D) nur 2, 3, 4 und 5 sind richtig
 (E) 1–5 = alle sind richtig

1767 Welche Aussagen treffen zu? Die abgebildete Verbindung



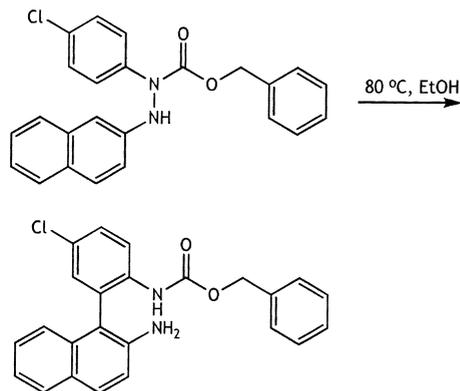
- (1) geht elektrophile Substitutionsreaktionen ein
 - (2) ist konstitutionsisomer zu 1-Methylnaphthalin
 - (3) ist ein nichtbenzoider Aromat
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 3 ist richtig
 (D) nur 1 und 3 sind richtig
 (E) 1–3 = alle sind richtig

1768 Sekundäre Alkylhalogenide oder -tosylate können in der nucleophilen Substitution je nach Struktur und Reaktionsbedingungen bevorzugt nach einem S_N1 - oder einem S_N2 -Mechanismus reagieren.

Welche der folgenden Parameter begünstigen eine Reaktion nach S_N1 ?

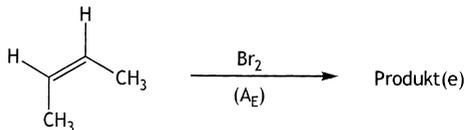
- (1) ein polar aprotisches Lösungsmittel
 - (2) eine Abgangsgruppe mit hoher Acidität der korrespondierenden Säure
 - (3) sterisch anspruchsvolle Alkyl-Substituenten in Nachbarschaft zum Reaktionszentrum des Alkylierungsmittels
 - (4) hohe Nucleophilie des alkylierten Teilchens
- (A) nur 2 ist richtig
 (B) nur 3 ist richtig
 (C) nur 1 und 2 sind richtig
 (D) nur 2 und 3 sind richtig
 (E) 1–4 = alle sind richtig

1769 Welcher der folgenden Teilschritte ist entscheidend am Mechanismus der skizzierten Reaktion beteiligt?



- (A) [4+2]-Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion)
 (B) 1,3-dipolare Cycloaddition
 (C) [3,3]-sigmatrope Umlagerung
 (D) nucleophile Substitution am Aromaten
 (E) elektrophile Substitution am Aromaten

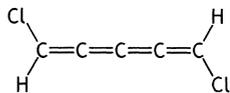
1770 (Z)-But-2-en wird unter den Bedingungen einer elektrophilen Addition bromiert.



Welche der folgenden Bezeichnungen treffen (unter der Annahme eines glatten Reaktionsverlaufs) auf das oder die gebildeten Produkte zu?

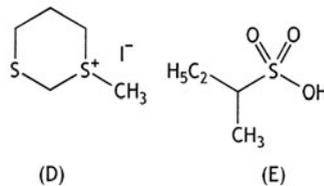
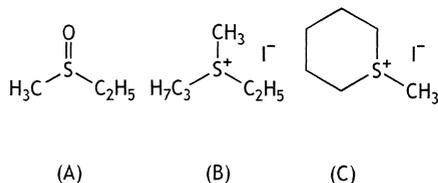
- (1) *meso*-2,3-Dibrombutan
 (2) (+)-2,3-Dibrombutan
 (3) (-)-2,3-Dibrombutan
 (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 3 ist richtig
 (D) nur 1 und 2 sind richtig
 (E) nur 2 und 3 sind richtig

1771 Welche Aussage über die abgebildete Verbindung trifft zu?

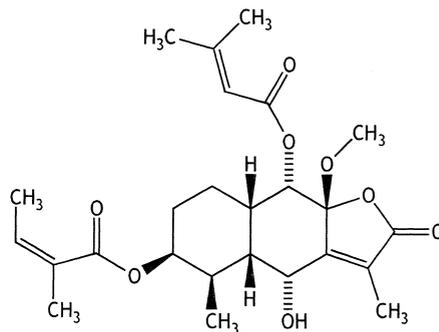


- (A) Die Verbindung enthält vier konjugierte Doppelbindungen.
 (B) Alle Kohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert.
 (C) Die Verbindung ist chiral.
 (D) Die Verbindung zeigt *E/Z*-Isomerie.
 (E) Die Verbindung zeigt Atropisomerie.

1772 Welche der folgenden Verbindungen ist **nicht** chiral?



1773 Wie viele Chiralitätszentren enthält der abgebildete Wirkstoff?



- (A) 2
 (B) 5
 (C) 6
 (D) 7
 (E) 9

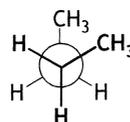
1774 Welches der folgenden Symmetrieelemente ist in (*E*)-1,2-Dichlorethen **nicht** enthalten?

- (A) 2-zählige Drehachse C_2
 (B) 3-zählige Drehachse C_3
 (C) 2-zählige Drehspiegelachse S_2
 (D) Inversionszentrum i
 (E) Spiegelebene σ

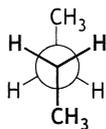
Ordnen Sie bitte den Konformationen des *n*-Butans (Newman-Projektionsformeln) der Liste 1 die jeweils zutreffende Position im Energie/Konformations-Diagramm aus Liste 2 zu!

Liste 1

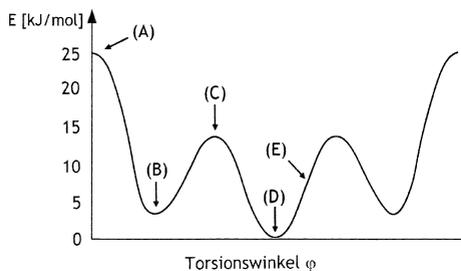
1775



1776



Liste 2



1777 Phenylacetaldehyddiethylacetal soll nach dem substitutiven Nomenklaturverfahren benannt werden.

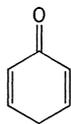
Welche der folgenden Bezeichnungen trifft zu?

- (A) 1,1-Diethoxy-2-phenylethan
- (B) 2-Phenylethan-1,1-diethylether
- (C) (1-Ethoxyphenethyl)ethylether
- (D) Benzylacetaldehyddiethylether
- (E) 1,1-Diethoxystyrol

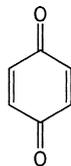
1778 Welche der folgenden Strukturen stellt ein Tautomer des Phenols dar?



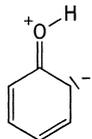
(A)



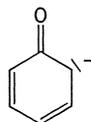
(B)



(C)

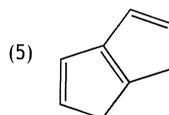
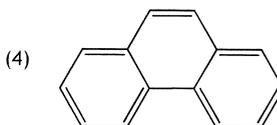
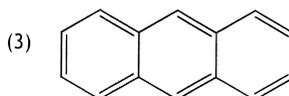
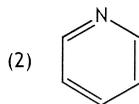
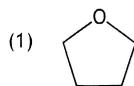


(D)



(E)

1779 Welche der nachfolgenden Verbindungen erfüllen die Hückel-Regel?

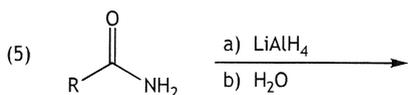
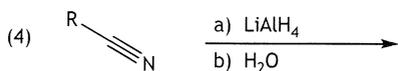
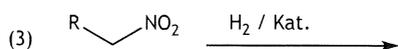
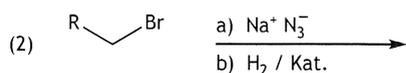
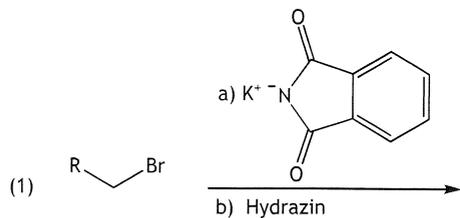


- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 1 und 5 sind richtig
- (C) nur 2, 3 und 4 sind richtig
- (D) nur 1, 2, 3 und 4 sind richtig
- (E) 1-5 = alle sind richtig

Methylmagnesiumbromid reagiere im Überschuss mit den Verbindungen aus Liste 1, anschließend findet eine saure wässrige Aufarbeitung statt.

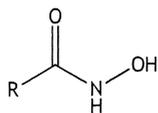
Ordnen Sie bitte den Verbindungen der Liste 1 die daraus jeweils als Hauptprodukt entstehende Stoffklasse aus Liste 2 zu!

1785 Welche der folgenden Reaktionen/Reaktionsfolgen eignen sich zur Herstellung primärer Amine?



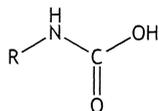
- (A) nur 1 und 3 sind richtig
 (B) nur 2 und 4 sind richtig
 (C) nur 1, 2 und 5 sind richtig
 (D) nur 2, 3 und 4 sind richtig
 (E) 1–5 = alle sind richtig

1786 Welche der folgenden Verbindungsklassen ist **nicht** korrekt bezeichnet?



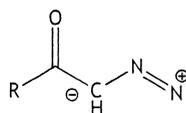
Hydroxamsäure

(A)



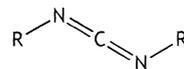
Carbaminsäure

(B)



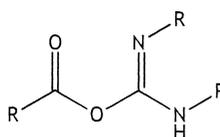
Carbonsäureazid

(C)



Carbodiimid

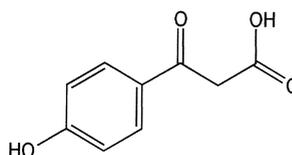
(D)



O-Acylisoharnstoff

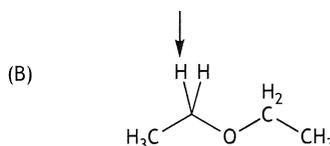
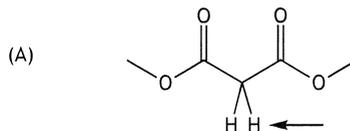
(E)

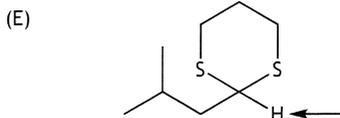
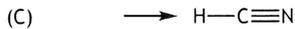
1787 Wie ist die folgende Verbindung nach den IUPAC-Regeln für die substitutive Nomenklatur zu bezeichnen? (Prioritäten beachten!)



- (A) 4-Hydroxy-1-malonylbenzen
 (B) 4-(2-Hydroxycarbonylacetyl)phenol
 (C) 3-(4-Hydroxyphenyl)-3-oxopropansäure
 (D) 2-Carboxy-1-(4-hydroxyphenyl)ethanon
 (E) Carboxymethyl(4-hydroxyphenyl)keton

1788 Welches der durch Pfeile markierten Wasserstoffatome ist am wenigsten acid?





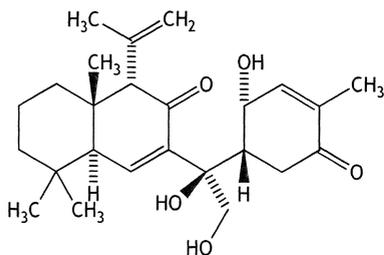
1789 Die folgenden Heterocyklen (a–d) sind nach **zunehmender** Basizität anzuordnen:



Welche Reihenfolge trifft zu?

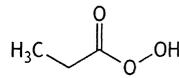
- (A) $a < b < c < d$
 (B) $a < d < c < b$
 (C) $b < a < c < d$
 (D) $c < d < a < b$
 (E) $d < a < c < b$

1790 Welches Strukturelement ist in dem abgebildeten Wirkstoff **nicht** enthalten?

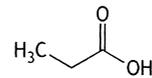


- (A) primärer Alkohol
 (B) sekundärer Alkohol
 (C) tertiärer Alkohol
 (D) Chinon
 (E) Keton

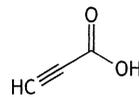
1791 Ordnen Sie bitte die folgenden Säuren (a–d) nach **zunehmender** Acidität!



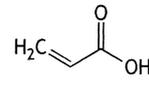
(a)



(b)



(c)

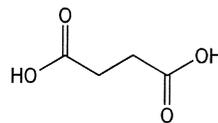


(d)

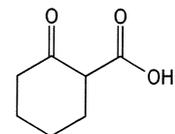
Welche Reihenfolge trifft zu?

- (A) a, b, d, c
 (B) a, c, d, b
 (C) b, a, d, c
 (D) c, b, a, d
 (E) d, c, b, a

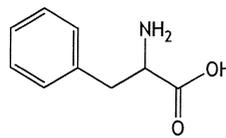
1792 Welche der folgenden Verbindungen decarboxylieren in saurer wässriger Lösung bereits bei Raumtemperatur oder beim Erwärmen?



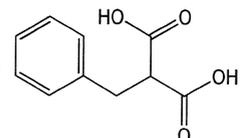
(1)



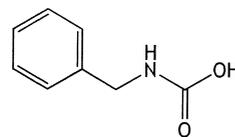
(2)



(3)



(4)



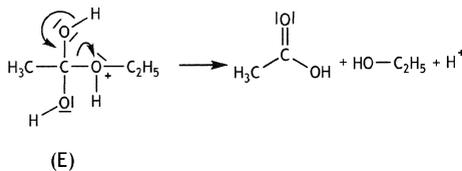
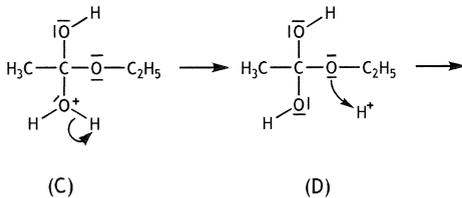
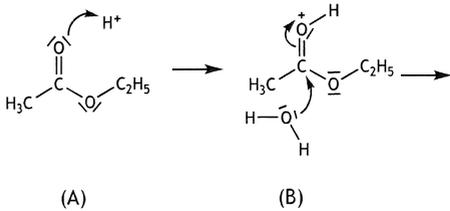
(5)

- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 und 4 sind richtig
 (C) nur 3 und 5 sind richtig
 (D) nur 2, 4 und 5 sind richtig
 (E) nur 3, 4 und 5 sind richtig

1793 Welche der folgenden Verbindungen ist **kein** fünfgliedriger Heterocyclus und enthält auch **keinen** fünfgliedrigen Heterocyclus als Teilstruktur?

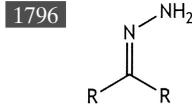
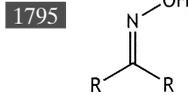
- (A) Pyrrol
 (B) Indol
 (C) Carbazol
 (D) Pyran
 (E) Dithiolan

1794 In der nachfolgenden Abbildung wird der Mechanismus einer sauren Hydrolyse von Essigsäureethylester skizziert. In welcher der Stufen (A) – (E) ist der Pfeilformalismus **nicht** korrekt dargestellt?



Ordnen Sie bitte den Verbindungen der Liste 1 (R: Alkyl) die jeweils zugehörige Bezeichnung aus Liste 2 zu!

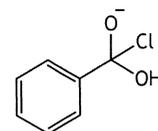
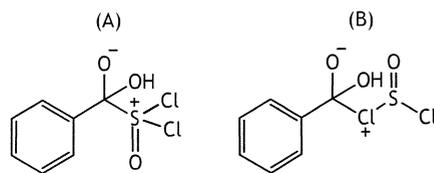
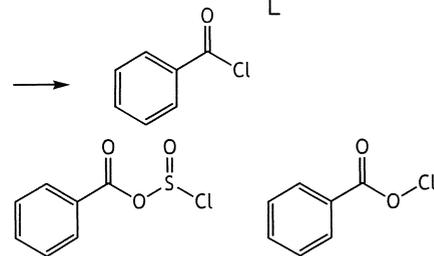
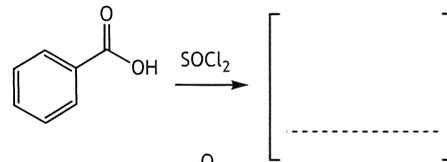
Liste 1



Liste 2

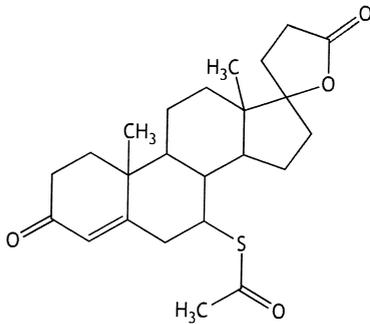
- (A) Oxim
 (B) Oxazolin
 (C) Oxin
 (D) Hydrazon
 (E) Hydroxyharnstoff

1797 Welche Aussage trifft zu?
 Bei der Umsetzung von Benzoesäure mit Thionylchlorid zu Benzoylchlorid (siehe Abbildung) wird als Zwischenprodukt durchlaufen.



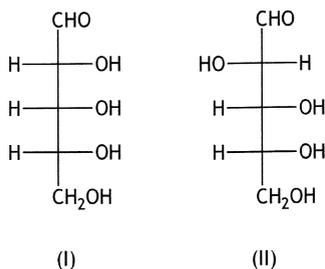
(E)

1798 Welche Bezeichnung ist für den abgebildeten Wirkstoff **nicht** zutreffend?



- (A) Spiroverbindung
 (B) Heteroaromat
 (C) Enon
 (D) Thioester
 (E) γ -Lacton

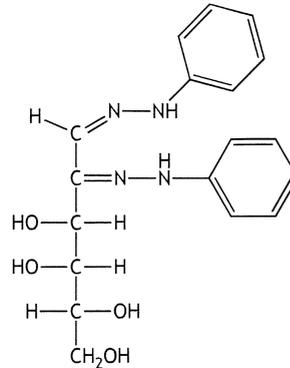
1799 Welche Begriffe treffen auf das Verhältnis von D-Ribose (I) und D-Arabinose (II) zu? (Abbildungen jeweils in der Fischer-Projektion)



D-Ribose und D-Arabinose sind:

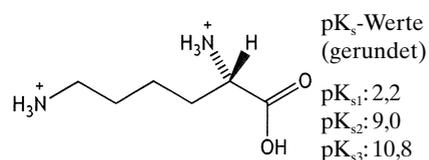
- (1) Konformere
 (2) Anomere
 (3) Epimere
 (4) Diastereomere
 (5) Enantiomere
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 5 ist richtig
 (D) nur 2 und 5 sind richtig
 (E) nur 3 und 4 sind richtig

1800 Aus welchen der folgenden Monosaccharide (1) bis (4) wird mit einem Überschuss Phenylhydrazin das in der Fischer-Projektion abgebildete Osazon gebildet?



- (1) D-Erythrose
 (2) D-Glucose
 (3) D-Fructose
 (4) D-Galactose
- (A) nur aus 1
 (B) nur aus 3
 (C) nur aus 4
 (D) nur aus 2 und 3
 (E) nur aus 2 und 4

1801 Die protonierte Form der Aminosäure Lysin besitzt die folgenden pK_s -Werte:



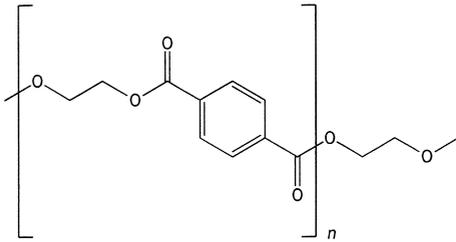
Welche der folgenden Aussagen über Lysin trifft zu?

- (A) Der pK_s -Wert von 2,2 ist der ϵ -Ammonium-Gruppe zuzuordnen.
 (B) Der isoelektrische Punkt (pI) des Lysins liegt bei ungefähr 7.
 (C) Der isoelektrische Punkt des Lysins liegt bei $(pK_{s1} + pK_{s2})/2 = 5,55$.
 (D) Der isoelektrische Punkt des Lysins entspricht $(pK_{s2} + pK_{s3})/2$ und liegt bei 9,9.
 (E) Lysin besitzt in wässriger Lösung drei verschiedene isoelektrische Punkte.

1802 Bei welchem der folgenden Paare von Aminosäuren handelt es sich um zwei Glieder derselben homologen Reihe?

- (A) Valin – Isoleucin
- (B) Glutamin – Glutaminsäure
- (C) Cystein – Methionin
- (D) Phenylalanin – Tyrosin
- (E) Lysin – Arginin

1803 Welche Bezeichnung wird für das abgebildete Polymer verwendet?



- (A) PVC
- (B) Polycarbonat
- (C) PET
- (D) Polystyrol
- (E) Perlon

Außer den Fragen Nr.1763–1803 waren noch folgende Aufgaben aus voran stehenden Abschnitten Bestandteil der **Prüfung vom Frühjahr 2013**: Nr. 118 – 148 – 162– 592 – 633 – 653 – 792 – 841 – 1577

3 Organische Chemie

Nutzerhinweis: Die Fragen werden fortlaufend kommentiert, wobei ähnliche Fragen zusammenfassend beantwortet werden. Weitere Fragen mit analogem oder identischem Inhalt, die in späteren Abschnitten aufgelistet sind, sind heller unterlegt.

3.1 Chemische Bindung

1 C

■ Von einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom in organischen Verbindungen gehen vier Einfachbindungen aus. Daher sind in der abgebildeten Verbindung die C-Atome **2, 6 und 7** sp^3 -hybridisiert.

■ Von einem sp^2 -hybridisierten C-Atom gehen zwei Einfach- und eine Doppelbindung aus. Daher sind in der abgebildeten Verbindung die C-Atome **3, 8 und 9** sp^2 -hybridisiert.

■ Von einem sp -hybridisierten Kohlenstoffatom gehen zwei Doppelbindungen *oder* eine Einfach- und eine Dreifachbindung aus. In der abgebildeten Verbindung sind die Atome **1, 4 und 5** sp -hybridisiert.

2 C

■ Von einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff gehen zwei Einfach- und eine Doppelbindung aus. In der abgebildeten, vierfach ungesättigten Fettsäure sind deshalb die C-Atome **1, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 14 und 15** sp^2 -hybridisiert. Die anderen C-Atome sind sp^3 -hybridisiert.

3 C 1764 D

■ Von einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom gehen zwei Einfach- und zwei Doppelbindungen aus. Zudem sind die C-Atome in Aromaten, Pseudo- und Heteroaromaten sp^2 -hybridisiert.

■ Im **Buta-1,3-dien** ($H_2C=CH-CH=CH_2$) und im pseudoaromatischen **Natriumcyclopentadienid** ($C_5H_5Na^+$) sind alle C-Atome sp^2 -hybridisiert.

■ Im Propen ($CH_3-CH=CH_2$), Penta-1,3-dien ($H_2C=CH-CH=CH-CH_3$) und im Toluol ($C_6H_5-CH_3$) ist jeweils das C-Atom der Methylgruppe sp^3 -hybridisiert.

4 C 5 E 6 C

■ Ein Kohlenstoffatom, von dem zwei Doppelbindungen ($=C=$) oder eine Einfach- und eine Dreifachbindung ($-C\equiv$) ausgehen, ist sp -hybridisiert.

■ Somit enthalten Diphenylketen [$(C_6H_5)_2C=C=O$], Allen ($H_2C=C=CH_2$), Kohlendioxid [$O=C=O$], Isocyanäure [$H-N=C=O$], Benzonitril [$C_6H_5-C\equiv N$], Benzonitriloxid [$C_6H_5-C\equiv N\rightarrow O$], Acetylen (Ethin) [$H-C\equiv C-H$] oder But-3-inal [$H-C\equiv C-CH_2-CH=O$] jeweils einen sp -hybridisierten Kohlenstoff.

■ Im Hexa-1,3,5-trien [$H_2C=CH-CH=CH-CH=CH_2$], Styren (Styrol, Vinylbenzol) [$C_6H_5-CH=CH_2$] und Pyridin-N-oxid [$C_5H_5N\rightarrow O$] sind alle C-Atome sp^2 -hybridisiert.

7 C

- Das C-Atom im *Kohlendioxid* ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) ist **sp**-hybridisiert.

8 E

- Die beiden C-Atome im *Ethan* ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$) sind **sp**³-hybridisiert.

9 D**10** E

- Das C-Atom im *Kohlendioxid* ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) ist **sp**-hybridisiert.
- Die *Bindungslängen* zwischen C-Atomen nehmen in der Reihe sp^3 (C-C) > sp^2 (C=C) > sp (C≡C) mit zunehmender Bindungsordnung ab. Die Bindungslängen betragen z.B. im *Ethan* [$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$] 154 pm, im *Ethen* [$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$] 133 pm und im *Ethin* [$\text{HC}\equiv\text{CH}$] 121 pm. Eine Bindung zwischen sp-hybridisierten C-Atomen ist somit kürzer als die zwischen sp^3 -hybridisierten C-Atomen.
- Die sp^2 -Hybridatomorbitale sind trigonal-planar gerichtet, sodass die geminalen [am selben C-Atom stehenden] Wasserstoffatome einer Methylengruppe (=CH₂) [sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff] einen Winkel von 120° bilden.
- Die *Elektronegativität* des C-Atoms nimmt in der Reihe $\text{sp}^3 < \text{sp}^2 < \text{sp}$ zu, sodass die *Acidität* von Kohlenwasserstoffen in der Reihe *Ethan* [$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$] < *Ethen* [$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$] < *Ethin* [$\text{HC}\equiv\text{CH}$] mit zunehmendem s-Anteil der Hybridatomorbitale [sp^3 : 25 % s-Anteil < sp^2 : 33 % < sp : 50 %] zunimmt.
- Sterisch anspruchsvolle Substituenten (Substituenten mit großer Raumerfüllung) erschweren den Übergang von einem trigonal-planaren, sp^2 -hybridisierten C-Atom (Bindungswinkel: 120°) in ein tetraedrisches, sp^3 -hybridisiertes C-Atom (Bindungswinkel: 109°).
- Die *Elektronegativität* des Stickstoffatoms nimmt in der Reihe $\text{sp}^3 < \text{sp}^2 < \text{sp}$ mit zunehmendem s-Anteil zu.
- Die *Basizität* des Stickstoffatoms nimmt in der Reihe $\text{sp}^3 > \text{sp}^2 > \text{sp}$ mit zunehmendem s-Anteil ab.

11 D

- Die *Bindungslänge* der C-C-Einfachbindung im **Ethan** ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$) beträgt 154 pm (0,154 nm).

12 C

- Die *Bindungslänge* der C=C-Doppelbindung im **Ethen** ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) beträgt 133 pm (0,133 nm).

13 C

- In einem *konjugierten Polyen* wie zum Beispiel Hexa-1,3,5-trien ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$):
 - sind die C-C-Einfachbindungen kürzer als in einem Alkan (von ca. 154 pm auf etwa 148 pm),
 - sind die C=C-Doppelbindungen länger als in einem Alken (von ca. 133 pm auf etwa 134 pm).

14 B

- In der Reihe **Ethan** (C_2H_6) – **Ethen** (C_2H_4) – **Ethin** (C_2H_2)
 - nimmt der C-H-Abstand **ab**: Ethan (110,2 pm) > Ethen (108,6 pm) > Ethin (105,9 pm)
 - nimmt der C-C-Abstand mit zunehmender Bindungsordnung **ab**: Ethan (153,4 pm) > Ethen (133,7 pm) > Ethin (120,7 pm)

- nimmt die C-H-Acidität (abnehmender pK_s -Wert) **zu**: Ethan (pK_s ca.50) < Ethen (pK_s ca.44) < Ethin (pK_s ca.26)
- nimmt die Elektronegativität der C-Atome mit zunehmendem s-Anteil der Hybridatomorbitale **zu**: Ethan (sp^3) < Ethen (sp^2) < Ethin (sp)
- nimmt die C-C-Bindungsenergie (Bindungsenthalpie) mit zunehmender Bindungsordnung **zu**: Ethan (~347 kJ/mol) < Ethen (~613 kJ/mol) < Ethin (~839 kJ/mol)

15 D

Die Dissoziationsenthalpien (Dissoziationsenergien) für die homolytische (symmetrische) Spaltung einer C-H-Bindung nimmt in der Reihe Methan (CH_4) > primäres C-H ($\text{RH}_2\text{C-H}$) > sekundäres C-H ($\text{R}_2\text{HC-H}$) > tertiäres C-H ($\text{R}_3\text{C-H}$) ab.

Demzufolge kann die Dissoziationsenthalpie der genannten Verbindungen in folgende Reihe abnehmender Energie geordnet werden: Methan $\text{CH}_3\text{-H}$ > Ethan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$ > Propan $(\text{CH}_3)_2\text{CH-H}$ > *tert*-Butan $(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$

16 A

Ein **Dipolmolekül** ist ein nach außen elektrisch neutrales Molekül mit einem asymmetrischen Aufbau, das aufgrund von polaren Atombindungen ein permanentes Dipolmoment besitzt. Es fallen der positive und negative Ladungsschwerpunkt im Molekül örtlich nicht zusammen. Polare Atombindungen resultieren, wenn zwei Atome stark unterschiedlicher Elektronegativität eine kovalente Bindung aufbauen.

Selbst wenn in einem Molekül stark polare Bindungen vorhanden sind, muss das Gesamtmolekül nicht polar sein, weil sich die einzelnen Bindungsdipolmomente durch vektorielle (richtungsabhängige) Addition aufheben können und das Gesamtdipolmoment (μ) des Moleküls Null wird. Beispielsweise besitzt **Hexafluorbenzen** [C_6F_6] sechs polare C-F-Bindungen, deren Dipolmomente aufgrund des symmetrischen Molekülbaus sich aber aufheben (Gesamtdipolmoment $\mu = 0$).

Moleküle wie Phenol [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$], Aceton [$(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$], *cis*-1,2-Dichlorethen [Cl-CH=CH-Cl] und Chloroform [CHCl_3] besitzen hingegen ein permanentes Dipolmoment.

17 C

Benzen (C_6H_6) besitzt aufgrund seines symmetrischen Molekülbaus und seiner nahezu unpolaren C-H- und C-C-Bindungen kein permanentes Dipolmoment ($\mu=0$). Durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome im Benzen durch andere Substituenten erhält man – sofern dann ein asymmetrischer Molekülbau vorliegt – polare Moleküle mit einem Dipolmoment.

Toluen [Methylbenzen] ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) ist aufgrund des Hyperkonjugationseffektes (induktiver Effekt von Alkylgruppen an Aromaten) ein polares Molekül. Die Hydroxyl-Gruppe im Phenol (Ar-OH) trägt über ihren negativen induktiven (-I) und den positiven mesomeren Effekt (+M) zur Polarität solcher Moleküle bei. Bei Nitroarenen (Ar-NO_2) sind der induktive und der mesomere Effekt (-I, -M) der Nitro-Gruppe gleichgerichtet. Somit führen Nitro-Gruppen von den genannten Substituenten zur größten Polarisierung des betreffenden Moleküls.

Daraus resultiert folgende Reihenfolge mit steigendem Dipolmoment:
Benzen < Toluen < *p*-Kresol < *p*-Nitrotoluen [(4) < (3) < (1) < (2)]

18 D**19 C****20 D****21 B**

Über **Mehrfachbindungen** (Doppel- und Dreifachbindungen) lassen sich folgende Aussagen machen:

- Mehrfachbindungen werden vor allem, aber *nicht* nur von den Elementen der 2. Periode (C, N, O) gebildet. Auch Elemente der 3. Periode des Periodensystems können Mehrfachbindungen ausbilden.

- Eine *Doppelbindung* besteht aus einer σ - und einer π -Bindung; eine *Dreifachbindung* setzt sich zusammen aus einer σ -Bindung und zwei π -Bindungen. Beide π -Bindungen einer Dreifachbindung sind senkrecht zu einander angeordnet.
- Mehrfachbindungen liegen Unterschiede der einzelnen *Bindungstypen* hinsichtlich der Symmetrie der sich überlappenden Orbitale zugrunde. σ -Bindungen ergeben sich durch rotationssymmetrische Überlappung von Atomorbitalen, während bei π -Bindungen eine Überlappung der Orbitale ober- und unterhalb der Kern-Kern-Bindungsachse erfolgt.
- Durch den Aufbau einer π -Bindung senkrecht zur σ -Bindung ist die *freie Drehbarkeit* um die σ -Bindungsachse aufgehoben, sodass bei Doppelbindungen *geometrische Isomere* (*cis-trans*-Isomerie) auftreten.
- Durch Ausbildung einer zweiten, senkrecht zur ersten angeordneten π -Bindung bei Dreifachbindungen sind diese Moleküle linear gebaut und es tritt *keine* geometrische Isomerie auf.
- Die *Länge* einer kovalenten Bindung zwischen gleichen Atomen nimmt **ab** mit zunehmender Bindungsordnung. Dies korreliert mit zunehmendem s-Anteil der an der Bindung beteiligten hybridisierten Atome. Beispielsweise sind $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen mit sp -hybridisierten C-Atomen kürzer als $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen mit sp^2 -hybridisierten Atomen. $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen sind wiederum kürzer als C-C-Einfachbindungen mit sp^3 -hybridisierten C-Atomen.
- Die *Bindungsenergie* einer kovalenten Bindung nimmt mit steigender Bindungsordnung zu [$\text{C}-\text{C}$: ~ 347 kJ/mol – $\text{C}=\text{C}$: ~ 613 kJ/mol – $\text{C}\equiv\text{C}$: ~ 838 kJ/mol].

■ Im **Ethin** [$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$] ist die freie Drehbarkeit um die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung aufgehoben. Die σ -Bindungen ($\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$) sind *linear* angeordnet. Die beiden π -Bindungen sind senkrecht zueinander angeordnet und schließen einen Winkel von 90° ein.

22 A

■ Der Bindungsstrich in einer *Valenzstrichformel* (Lewis-Formel) symbolisiert ein *Elektronenpaar*.

■ Doppelbindungen werden nicht nur von Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe gebildet. Beispielsweise liegen vom Sauerstoff – ein Element der 6. Hauptgruppe – in Carbonylverbindungen $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen vor.

■ Dreifachbindungen bilden sich nicht nur zwischen C- und/oder N-Atomen aus. Auch für Kohlenmonoxid (CO) wird eine Bindungsordnung von 3 angenommen.

■ Bei einer C-C-Einfachbindung (Bindungslänge: ~ 154 pm) entspricht die Bindungslänge in etwa der Summe der beiden C-C-Atomradien (2×77 pm).

23 D

■ Die thermodynamische Stabilität von **Alkenen** nimmt zu mit zunehmendem Substitutionsgrad. Zudem sind *trans*-Isomere thermodynamisch stabiler als die betreffenden *cis*-Isomere.

■ Daher können die genannten Hexene in folgende Reihe steigender thermodynamischer Stabilität geordnet werden:

Hex-1-en (**h**) > *cis*-Hex-3-en (**e**) < *trans*-Hex-3-en (**a**) < 2-Methylpent-2-en (**d**) < 2,3-Dimethylbut-2-en (**c**)

24 E

■ Im **Buta-1,3-dien** verfügt jedes der vier C-Atome über jeweils ein π -Molekülorbital (MO).

■ Die p-Orbitale der C-Atome im Buta-1,3-dien sind mit jeweils einem Elektron besetzt, die zur Ausbildungen von *zwei* bindenden π -MOs beitragen können. Die isolierten p-Orbitale sind energiereicher als die beiden bindenden π -MOs, aber energieärmer als die beiden antibindenden π^* -MOs.

25 E 19 C 20 D

- Im **Ethin** ($\text{H-C}\equiv\text{C-H}$) sind die σ -Bindungen [$\sigma\text{-H-C}$; $\sigma\text{-C-C}$; $\sigma\text{-C-H}$] linear angeordnet.
- In einer **Ethynyl-Gruppe** ($\text{R-C}\equiv\text{C-H}$) ist aufgrund der beiden senkrecht zueinander stehenden π -Bindungen die freie Drehbarkeit um die $\sigma\text{-C-C}$ -Bindung aufgehoben. Daher tritt an der Ethynyl-Gruppe *keine* geometrische Isomerie auf.
- Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung (~ 120 pm) ist aufgrund der höheren Bindungsordnung kürzer als die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung (~ 134 pm).
- Im Ethin ist die C-H-Bindung (~ 106 pm) kürzer als die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, da das kleinere H-Atom – im Vergleich zum größeren C-Atom – näher an ein C-Atom herantreten kann.

26 B

- Zur Elektronendelokalisierung in mesomeren Molekülsystemen tragen vor allem π -**Bindungen** bei.

27 C

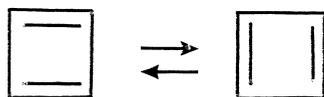
- π -konjugierte Doppelbindungen liegen dann vor, wenn sie alternierend mit Einfachbindungen auftreten.
- Im **Hepta-1,3,6-trien** (Formel 1) und im **Methylvinylketon** (Formel 4) liegen konjugierte Doppelbindungssysteme vor.
- Im **Tetramethylallen** (Formel 3) liegt ein kumuliertes Doppelbindungssystem vor, während **Hexa-1,4-dien** (Formel 2) ein isoliertes Doppelbindungssystem besitzt.

28 B

- Die Stabilität elektrisch geladener Teilchen kann durch Verteilung seiner Ladung erhöht werden.
- Dies ist der Fall, wenn sich z. B. eine positive Ladung in Konjugation zu einem freien Elektronenpaar oder zu einer Doppelbindung befindet wie bei der deprotonierten Form des Dimethylethers [$\text{H}_3\text{C-O-CH}_2^-$] (Formel C) oder im Allylkation [$\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2^+$] (Formel A).
- Beim Cyclopentadienyl-Anion (Formel D) und Cyclopropenylum-Kation (Formel E) handelt sich um durch Mesomerie stabilisierte nichtbenzoide Aromaten.
- Beim But-1-en-4-yl-Kation [$\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-CH}_2^+$] (Formel B) ist die positive Ladung durch zwei Einfachbindungen von der C=C-Doppelbindung getrennt. Das Kation kann somit nicht durch Mesomerie stabilisiert werden.

29 D

- **Cyclobutadien** ist mit 4π -Elektronen *antiaromatisch* und weniger stabil als das acyclische Buta-1,3-dien [$\text{H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2$]. Beim Cyclobutadien muss Energie aufgewendet werden, um einen Zustand mit delokalisierten Elektronen zu erreichen. Dieser Zustand entspricht einem Übergangszustand, den die miteinander im Gleichgewicht befindlichen Valenzisomere des Cyclobutadiens bei ihrer gegenseitigen Umwandlung durchlaufen müssen. *Valenzisomere sind Konstitutionsisomere, die durch intramolekulare Umordnung von Bindungen entstehen.*



Valenzisomere des Cyclobutadiens

■ Es ist also deutlich zu unterscheiden zwischen der *Valenzisomerie* des Cyclobutadiens und der *Mesomerie*, wie sie z. B. im aromatischen 10π -Elektronensystem des **Naphthalens** oder im nicht-benzoiden aromatischen **Cyclopropenylum-Kation** vorliegt. Valenzisomere lassen sich trennen, wenn die Energiebarriere zu ihrer gegenseitigen Umwandlung hoch genug ist. Die energiereichen, mesomeren Grenzstrukturen des Naphthalens oder des Cyclopropenylum-Kations sind hingegen fiktive Strukturen, die *nicht* als stoffliche Individuen isolierbar sind.

■ Die Carboxylgruppe in Carbonsäuren ($R\text{-COOH}$) lässt sich relativ leicht deprotonieren, weil die negative Ladung im entstehenden *Carboxylat-Ion* (RCOO^-) wie z. B. im **Acetat** [$\text{CH}_3\text{-COO}^-$] über drei Atome delokalisiert ist und dies zu einer gewissen Stabilisierung führt.

■ **Guanidin** [$(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$] ist eine der stärksten organischen Basen, weil das durch Protonierung gebildete **Guanidinium-Kation** [$(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}_2^+$] durch Mesomerie energetisch stabilisiert wird.

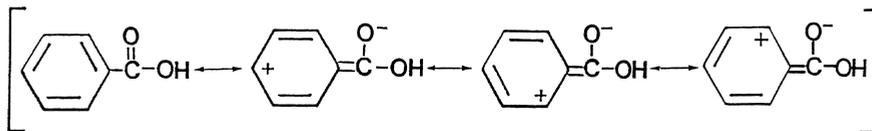
30 C

■ **Ammoniak** (NH_3) enthält drei $\sigma\text{-N-H}$ -Bindungen. Die vierte Tetraederecke im sp^3 -hybridisierten N-Atom wird durch das freie Elektronenpaar besetzt. Das Molekül ist *nicht* mesomeriestabilisiert.

■ Charakteristisch für mesomeriefähige Systeme ist die Möglichkeit, Ladungen und Elektronen – insbesondere π -Elektronen – über mehrere Atome zu delocalisieren.

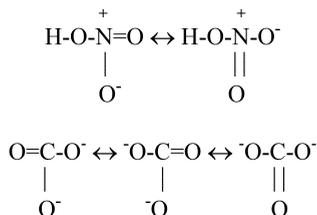
■ Als Mesomerie-Effekt (**M-Effekt**) bezeichnet man die Fähigkeit eines Substituenten mit einem benachbarten ungesättigten Bindungssystem in Resonanz (in Konjugation) zu treten.

■ Im **Phenol** [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$] besitzt die Hydroxyl-Gruppe einen +M-Effekt und in der **Benzoessäure** [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$] hat die Carboxyl-Gruppe einen –M-Effekt. Beide Moleküle sind daher durch Mesomerie stabilisiert und es können mehrere fiktive Grenzstrukturen formuliert werden, wie dies nachfolgend für die Benzoessäure gezeigt wird.



Mesomeriestabilisierung der Benzoessäure

■ Auch für **Salpetersäure** (HNO_3) und das **Carbonat-Anion** (CO_3^{2-}) können mehrere mesomere Grenzstrukturen formuliert werden.



31 A

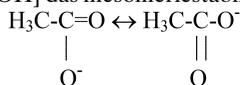
■ In **Tetraalkylammoniumhydroxiden** [$(\text{Alkyl})_4\text{N}^+\text{HO}^-$] treten im kationischen Teil nur σ -Bindungen auf, so dass solche Moleküle *nicht* durch Mesomerie stabilisiert sind.

32 D

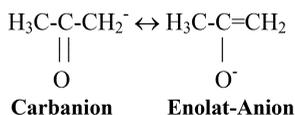
33 C

34 C

■ *Carbonsäuren* [R-COOH] bilden durch Deprotonierung mesomeriestabilisierte **Carboxylate** [R-COO⁻], deren negative Ladung über die O-C-O-Gruppierung delokalisiert ist. Beispielsweise bildet sich aus *Essigsäure* [CH₃-COOH] das mesomeriestabilisierte *Acetat-Anion* [CH₃-COO⁻]:



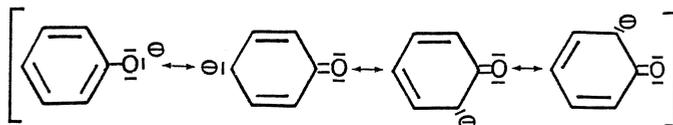
■ *Carbonylverbindungen* wie *Aceton* [H₃C-CO-CH₃] oder *Acetaldehyd* [CH₃-CH=O] mit einer α-C-H-Gruppierung lassen sich zu *Carbanionen* deprotonieren, die mit der **Enolat-Form** [=C-O⁻] in Resonanz treten:



■ In den aus Alkoholen (R-O-H) wie *Ethanol* [H₃C-CH₂-OH] durch Deprotonierung entstehenden **Alkoholaten** (R-O⁻) wie das Ethanolat-Anion [H₃C-CH₂-O⁻] sind nur σ-Bindungen enthalten, sodass Alkanolat-Anionen *nicht* durch Mesomerie stabilisiert sind. Das Gleiche gilt auch für die aus primären Alkylaminen wie *Ethylamin* [H₃C-CH₂-NH₂] durch Deprotonierung entstehenden **Imid-Anionen** [H₃C-CH₂-NH⁻].

■ *Diethylether* [H₃C-CH₂-O-CH₂-CH₃] enthält nur σ-Bindungen und kann *nicht* zu einem Anion deprotoniert werden, das mesomeriestabilisiert ist.

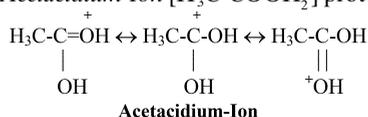
■ *Phenol* [C₆H₅-OH] ist eine schwache Säure, die mit Laugen zu einem mesomeriestabilisierten **Phenolat-Anion** [C₆H₅-O⁻] deprotoniert werden kann.



Mesomerie im Phenolat-Ion

35 E

■ *Essigsäure* [H₃C-COOH] kann in wasserfreiem Milieu durch starke Säuren wie Perchlorsäure zum mesomeriestabilisierten **Acetacidium-Ion** [H₃C-COOH₂⁺] protoniert werden:



■ Die Säure-Base-Indikatoren *Methylorange* und *Methylrot* gehören zu den basischen Azofarbstoffen [R₂N-Ar-N=N-Ar'], die am Amin-Stickstoff (R₂N-Ar') zu farbigen, mesomeriestabilisierten Kationen protoniert werden können.

■ Aus *Ammoniak* [NH₃] entsteht durch Protonierung das Ammonium-Ion [NH₄⁺], aus *Anilin* [C₆H₅-NH₂] das Anilinium-Ion [C₆H₅-NH₃⁺]. Beide Kationen sind *nicht* durch Mesomerie stabilisiert.

36 C

■ Die *Methoxy-Gruppe* ($-\text{OCH}_3$) besitzt neben ihrem -I-Effekt aufgrund des freien Elektronenpaares am O-Atom auch einen **+M-Effekt**.

■ Die *Trifluormethyl-Gruppe* ($-\text{CF}_3$) besitzt einen -I-Effekt.

■ *Formyl-Gruppe* ($-\text{CH}=\text{O}$), *Cyano-Gruppe* ($-\text{C}\equiv\text{N}$) und *Nitro-Gruppe* ($-\text{NO}_2$) besitzen neben ihrem -I-Effekt zusätzlich – aufgrund der Mehrfachbindungen – noch einen gleichgerichteten -M-Effekt.

37 D

■ Stehen Alkyl-Gruppen in Konjugation zu einem ungesättigten oder aromatischen Elektronensystem wie z. B. im **Toluol** (Toluol) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$], so bezeichnet man ihre Elektronendonator-Eigenschaften als *Hyperkonjugation*.

■ Im *Anilin* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$), *Anisol* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-OCH}_3$) oder *p-Methoxyphenol* ($p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$) besitzen die Substituenten einen -I-Effekt sowie einen +M-Effekt.

■ Im *Phenolat-Anion* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^-$) zeichnet sich das Phenolat-O-Atom durch einen +I- und einen +M-Effekt aus.

38 E

■ Die *Stabilität* von **Carbenium-Ionen** steigt aufgrund des +I-Effektes von Alkyl-Gruppen in folgender Reihe an: Methylkation (CH_3^+) < primäres (RCH_2^+) < sekundäres (R_2CH^+) < tertiäres Carbenium-Ion (R_3C^+)

■ Aufgrund der höheren Stabilität von tertiären im Vergleich zu primären Carbenium-Ionen lagert sich das *n*-Butyl-Kation [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$] leicht in ein *tert*-Butyl-Kation [$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$] um.

■ Auch die Delokalisierung der positiven Ladung von Carbenium-Ionen wie im Allyl-Kation [$\text{H}_2\text{C}=\text{CH-CH}_2^+$] führt zu einer beträchtlichen Erhöhung der Stabilität der betreffenden Ionen.

39 B **1687** A

■ Aufgrund der (in Frage 38 beschriebenen) +I-Effekte von Alkylgruppen oder der +M-Effekte von ungesättigten oder aromatischen Gruppen ergibt sich folgende Reihenfolge zunehmender Stabilität:

Methylkation [CH_3^+] < *n*-Butyl-Kation [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$] (primäres Carbenium-Ion) < 2-Methylbut-2-yl-Kation [$(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{-CH}_2\text{CH}_3$] (tertiäres Carbenium-Ion) < 2-Methylbut-2-en-4-yl-Kation [$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH-CH}_2^+$] (primäres durch Mesomerie stabilisiertes Carbenium-Ion) [1 < 3 < 4 < 2]

40 C **1687** A

■ Das **Cyclopentylmethyl-Kation** (C) weist als primäres **Carbenium-Ion** die *geringste Stabilität* auf. Das Isobutyl-Kation (A) als sekundäres und das 1-Methyl-cyclopentyl-Kation (B) als tertiäres Carbenium-Ion besitzen eine höhere Stabilität.

■ Das Benzyl-Kation (D) und das Allyl-Kation (E) werden durch den +M-Effekt der ungesättigten Gruppierung stabilisiert.

41 B

Aufgrund des stabilisierenden Effektes (+I) von Alkyl-Gruppen (-CH₃) oder des Mesomerie-Effektes (+M) des Phenylrestes (C₆H₅-) ergibt sich für die genannten Carbenium-Ionen folgende Reihenfolge *zunehmender* Stabilität:

(Cyclohexen-4-yl)-methyl-Kation (**b**) [primäres Carbenium-Ion] < 1-(Cyclohexen-4-yl)-ethyl-Kation (**c**) [sekundäres Carbenium-Ion] < Benzyl-Kation (**a**) [primäres durch +M-Effekt stabilisiertes Kation] < 1-Phenyl-ethyl-Kation (**d**) [sekundäres durch +M-Effekt stabilisiertes Kation] < Phenyl-vinyl-methyl-Kation (**e**) [durch den +M-Effekt der Vinyl- und der Phenyl-Gruppe stabilisiertes sekundäres Kation]

42 E

Aufgrund des +M-Effektes der Phenylreste (C₆H₅-) bzw. der Vinyl-Gruppe (H₂C=CH-) lassen sich die genannten Kationen in folgende Reihe *abnehmender* Stabilität ordnen:

Triphenylmethyl- [(C₆H₅)₃C⁺] > Diphenylmethyl [(C₆H₅)₂CH⁺] > Benzyl- [C₆H₅-CH₂⁺] > Allyl- [H₂C=CH-CH₂⁺] > Methyl-Kation [CH₃⁺]

43 D

Bei der abgebildeten Verbindung handelt es sich um **Allylcarben** [H₂C=CH-CH₂-CH].

44 D

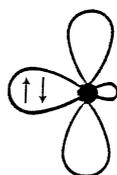
45 E

46 E

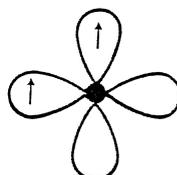
47 E

Carbene enthalten als *Singulett-Carbene* einen zweibindigen Kohlenstoff mit einem Elektronensextett. Das freie Elektronenpaar – mit zwei Elektronen antiparallelen Spins – befindet sich in einem sp²-Hybrid-Atomorbital, ein p-Orbital (Elektronenpaarlücke) bleibt unbesetzt. Aufgrund ihres Elektronensextetts sind Carbene *Elektronenmangelverbindungen*.

Triplett-Carbene enthalten einen zweibindigen Kohlenstoff mit je zwei einzelnen Elektronen parallelen Spins in je einem p-Atomorbital.



Singulett-Carben



Triplett-Carben

Carbene (**R₂C**) entstehen bei der thermischen Spaltung von *Diazoalkanen* (R₂CN₂) nach Eliminierung von molekularem Stickstoff (N₂).

Dichlorcarben (CCl₂) entsteht unter HCl-Abspaltung beim Behandeln von *Chloroform* (HCCl₃) mit Alkalihydroxiden. Es spielt als *elektrophiles* Reagenz eine Rolle bei der Isonitril-Reaktion und der Reimer-Tiemann-Synthese.

Im Allgemeinen reagieren Carbene als elektrophile, reaktive Zwischenprodukte mit zahlreichen Nucleophilen. An Alkene addieren sie sich stereospezifisch unter Bildung von *Cyclopropan-Derivaten*. Darüber hinaus ergeben Carbene wie z. B. *Methylen* (CH₂) auch Einschubreaktionen (*Insertionen*) in C-H-Bindungen. Des Weiteren lagern sich Carbene durch Wanderung eines Hydrid-Ions (H⁻) leicht in Alkene um.

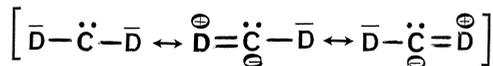
48 D

■ **Isopropylcarben** kann sich unter C-H-Insertion zu *Methylcyclopropan* stabilisieren bzw. es lagert sich unter Hydrid-Wanderung in 1,1-*Dimethylethylen* um.

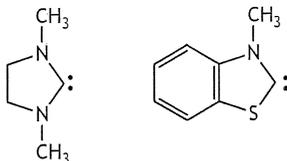


49 B

■ **Nucleophile Carbene** oder Donor-stabilisierte Carbene sind *Lewis-Basen*. Bei ihnen erfolgt die Auffüllung der Elektronenpaarlücke am Carben-Kohlenstoff durch benachbarte Elektronenpaar-Donatoren wie Stickstoff- oder Schwefelatomen mit ihrem freien Elektronenpaar. Für solche Carbene können folgende polaren Grenzstrukturen formuliert werden:



Als Beispiele für nucleophile Carbene seien die folgenden Imidazolidin- und Thiazolidin-Moleküle genannt.



Nucleophile Carbene vom Imidazolidin- und Thiazolidin-Typ

50 E

51 D

665 A

862 C

1078 C

1086 A

1703 D

■ Über **Dichlorcarben** (CCl_2) lassen sich folgende Aussagen machen:

- Es ist Produkt einer α -Eliminierung bei der alkalischen Hydrolyse von Chloroform.
- Es entsteht als Intermediat bei der Hydrolyse von Chloroform zu Ameisensäure (bzw. Formiat) in wässrigem Milieu.
- Es kann sich an Alkene im Sinne einer [1 + 2]Cycloaddition addieren.
- Es kann sich in C-H-Bindungen einschleiben (Insertion).
- Es reagiert mit Phenolen (Ar-OH) zu aromatischen Hydroxyaldehyden (HO-Ar-CH=O) [Reimer-Tiemann-Synthese].
- Es reagiert mit primären Aminen (R-NH_2) zu Isonitrilen (R-NC), die an ihrem widerlichen Geruch erkannt werden [Isonitril-Reaktion].

52 B

53 E

■ **Radikale** sind Atome, Moleküle oder Ionen, die mindestens ein ungepaartes Elektron besitzen. Freie Radikale sind daher *paramagnetisch*.

■ Die meisten stabilen organischen Radikale sind π -Radikale, die durch Mesomerie zu einem ungesättigten System stabilisiert werden können. Auch die Hyperkonjugation von Alkyl-Gruppen wirkt stabilisierend auf Radikale.

■ Radikale entstehen häufig durch homolytische (symmetrische) Spaltung kovalenter Bindungen [$\text{A-B} \rightarrow \text{A}^\bullet + \text{B}^\bullet$].

■ Radikale können unter Verlust bzw. unter Übertragung der Radikaleigenschaften reagieren. Radikale lassen sich durch Reaktionen mit farbigen Radikalen zu weniger farbigen oder farblosen Verbindungen nachweisen.

■ Außer Kohlenstoff können auch noch andere Atome die Radikaleigenschaften übernehmen. So besitzen z. B. Moleküle wie Stickstoffmonoxid (NO) oder Chlordioxid (ClO_2) mit einer ungeraden Elektronenzahl Radikalcharakter.

■ *Sauerstoff* ist ein Diradikal mit zwei ungepaarten Elektronen parallelen Spins. Dieser Triplett-Sauerstoff ($\text{O}_2\downarrow\downarrow$) ist paramagnetisch. Daneben existiert als angeregte Spezies auch Singulett-Sauerstoff ($\text{O}_2\uparrow\downarrow$) mit zwei ungepaarten Elektronen parallelen Spins. Singulett-Sauerstoff ist als Diradikal diamagnetisch.

■ Für das Methylradikal [$\text{CH}_3\cdot$] wird eine planare Struktur angenommen. Das einzelne Elektron besetzt das p-Orbital eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs.

54 E 71 B

■ **Radikale** können erzeugt werden durch:

- thermische Energie (Thermolyse)
- photochemische Energie (Photolyse)
- energiereiche Strahlung (Radiolyse) [ionisierende Wirkung radioaktiver Strahlen]
- im Verlaufe von Redoxreaktionen (Elektronenübertragungsreaktionen).

55 B 56 E

■ Die **Stabilität** von **Alkylradikalen** wächst in der Reihe Methyl- < primäres < sekundäres < tertiäres Radikal, weil das ungepaarte Elektron durch *Hyperkonjugation* delokalisiert werden kann. Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons durch mesomere Effekte ist Ursache für die leichte Bildung von Allyl- ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$) oder Benzyl-Radikalen ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\cdot$).

■ Daher lassen sich die genannten Radikale in folgende Reihe zunehmender Stabilität ordnen: Methyl- [$\text{CH}_3\cdot$] < *iso*-Propyl-[(CH_3)₂ $\text{CH}\cdot$] (sekundäres Alkylradikal) < *tert*-Butyl- [(CH_3)₃ $\text{C}\cdot$] (tertiäres Alkylradikal) < Benzyl- [$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\cdot$] < Diphenylmethyl- [(C_6H_5)₂ $\text{CH}\cdot$] < Triphenylmethyl-Radikal [(C_6H_5)₃ $\text{C}\cdot$]

57 B

■ Die **Stabilität** von **Alkylradikalen** wächst in der Reihe Methyl- < primäres < sekundäres < tertiäres Radikal, weil das ungepaarte Elektron durch *Hyperkonjugation* delokalisiert werden kann.

58 C

■ Die Elektronegativität nimmt in der Reihenfolge I < N < O < F zu, sodass die genannten Verbindungen in folgende Reihe zunehmender Bindungspolarität geordnet werden können:

Methyliodid ($\text{CH}_3\text{-I}$) < Methylamin ($\text{CH}_3\text{-NH}_2$) < Methanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$) < Fluormethan ($\text{CH}_3\text{-F}$)

59 D

■ Die Verbindung [(CH_3)₃ $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{-Cl}$] enthält einen zweibindigen Kohlenstoff und stellt somit ein *Carben* dar.

60 E

■ Das *tert*-Butyl-*Carbanion* hat die Struktur: [(CH_3)₃ $\underline{\text{C}}^-$]

61 A

Das Triphenylmethyl-*Carbanion* hat die Struktur: $[(C_6H_5)_3C^-]$

62 B

Das Triphenylmethyl-Kation $[(C_6H_5)_3C^+]$ ist ein *Carbokation*.

63 A

Dichlorcarben hat die Strukturformel: CCl_2

64 D

Keten hat die Strukturformel: $H_2C=C=O$

65 A

Das Triphenylmethyl-*Radikal* hat die Struktur: $[(C_6H_5)_3C^\bullet]$

66 E

Phenylisonitril besitzt die Struktur: $C_6H_5-N\equiv C$

3.2 Chemische Reaktionstypen

67 E

Zur *Aufklärung* von **Reaktionsmechanismen**, d.h. für die Untersuchung der Übergangszustände und Zwischenprodukte chemischer Reaktionen, sind folgende Verfahren geeignet:

- Identifizierung und quantitative Bestimmung der Produkte,
- Identifizierung, Abfangen und Nachweis von Zwischenprodukten mithilfe chemischer und/oder physikalischer Methoden,
- Isotopenmarkierungen,
- kinetische Messungen,
- Analyse der Produktstereochemie,
- röntgen-kristallographische Strukturuntersuchungen,
- Kreuzexperimente.

68 E

Für die Untersuchungen über den **Ablauf chemischer Reaktionen** kommen

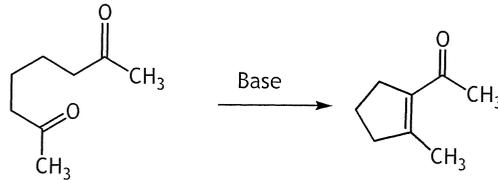
- thermodynamische Messungen (Enthalpie, Entropie, freie Enthalpie),
- kinetische Messungen (Reaktionsgeschwindigkeit, Zeitgesetz),
- spektroskopische Messungen

in Betracht.

An wichtigen spektroskopischen Verfahren für die Untersuchung von Reaktionsabläufen sind zu nennen:

- Kernresonanzspektroskopie (1H -NMR, ^{13}C -NMR),
- Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR),
- Lichtabsorption und Lichtemission im UV-VIS-IR-Spektralbereich,
- polarimetrische Untersuchungen,
- Massenspektrometrie (u. a. m.).

2,7-dion [$\text{CH}_3\text{-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-CH}_3$] (Formel **B**) zu. Daher kann die Reaktion wie folgt formuliert werden, wobei die C=O-Gruppe an C-7 mit der CH_2 -Gruppe an C-3 kondensiert:



1056 D **1076** A **1077** E **1083** C **1084** A **1089** A

■ **Cannizzaro-Reaktion:** Aldehyde (R-CH=O), die kein zur Carbonyl-Gruppe α -ständiges Wasserstoffatom besitzen wie

- Formaldehyd ($\text{H}_2\text{C=O}$)
- nicht-enolisierbare Aldehyde [Trimethylacetaldehyd ($\text{CH}_3\text{)}_3\text{C-CH=O}$]
- aromatische und heteroaromatische Aldehyde [Benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=O}$]

disproportionieren unter dem Einfluss basischer Katalysatoren zu Carbonsäuren (R-COOH) und Alkoholen ($\text{R-CH}_2\text{OH}$).

■ Bei enolisierbaren Aldehyden wie Acetaldehyd ($\text{CH}_3\text{-CH=O}$) oder Propionaldehyd ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH=O}$) mit α -ständigem H-Atom erfolgt unter den basischen Bedingungen eine Aldol-Reaktion, da deren Geschwindigkeit etwa 10fach höher ist als die der Cannizzaro-Reaktion.

1057 D

■ **Benzaldehyd** (Ph-CH=O) disproportioniert in einer *Cannizzaro-Reaktion* zu *Benzoat* (Ph-COO^-) und *Benzylalkohol* ($\text{Ph-CH}_2\text{OH}$).

■ Benzoin (Ph-CHOH-CO-Ph) wird zu Benzil (Ph-CO-CO-Ph) oxidiert, das sich in wässrig-alkalischer Lösung in Benzilsäure [$\text{Ph}_2\text{C(OH)-COOH}$] umlagert (Ph = Phenyl-Rest).

1058 C

■ **Benzaldehyd** (Ph-CH=O) disproportioniert in einer *Cannizzaro-Reaktion* zum *Alkalisalz* der *Benzoessäure* ($\text{Ph-COO}^-\text{Me}^+$) und *Benzylalkohol* ($\text{Ph-CH}_2\text{OH}$).

■ Furan-2-aldehyd disproportioniert in analoger Weise beim Behandeln mit Alkalihydroxid-Lösung in Furan-2-carbonsäure und *Furfuryl-2-alkohol*.

■ Benzil [1,2-Diphenylketon] (Ph-CO-CO-Ph) entsteht durch Oxidation von Benzoin (Ph-CHOH-CO-Ph).

■ 2-Phenylethanol ($\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$), ein primärer Alkohol, bildet sich bei der Reaktion von Formaldehyd ($\text{H}_2\text{C=O}$) mit einem Benzylmagnesiumhalogenid ($\text{Ph-CH}_2\text{-MgX}$).

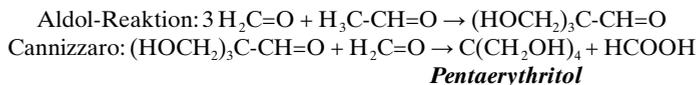
1059 C **1748** E

■ Beim Behandeln von **Benzaldehyd** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=O}$) in alkalischer Lösung mit überschüssigem Formaldehyd ($\text{H}_2\text{C=O}$) entstehen *Formiat* (HCOO^-) und *Benzylalkohol* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$) als Reaktionsprodukte (*gekreuzte Cannizzaro-Reaktion*).

1060 E **1061** B **1083** C

■ Setzt man einen enolisierbaren Aldehyd wie *Acetaldehyd* ($\text{CH}_3\text{-CH=O}$) in alkalischer Lösung mit überschüssigem *Formaldehyd* ($\text{H}_2\text{C=O}$) um, so findet zunächst eine gemischte *Aldol-Reaktion* statt, in der der Formaldehyd als Carbonylkomponente reagiert. Nach Ersatz aller α -ständigen Wasserstoffatome des Acetaldehyds reagiert das Zwischenprodukt bei einem Überschuss an

Formaldehyd in Sinne einer *gekreuzten Cannizzaro-Reaktion*, in welcher der Formaldehyd als Hydriddonator fungiert und zu Formiat (Ameisensäure) oxidiert wird. Ein Beispiel für diese Reaktionsabfolge ist die Umsetzung von Acetaldehyd mit überschüssigem Formaldehyd zu **Pentaerythritol**:



1062 C 1063 A 1088 B

■ Einige (nicht alle) *aromatische* oder *heteroaromatische Aldehyde* (Ar-CH=O) dimerisieren in wässrig-alkoholischer Lösung unter dem *katalytischen* Einfluss von *Cyanid-Ionen* zu α -Hydroxyketonen [**Acyloine**] (Ar-CHOH-CO-Ar). Im Verlaufe der Reaktion kommt es durch die Anlagerung des Cyanid-Ions zur *Umpolung* des positiv polarisierten Carbonyl-Kohlenstoffatoms zu einem negativen Carbanion. Die Reaktion ist *reversibel* (Gleichgewichtsreaktion).

1063 A 1062 C 1088 B

■ Bei der *reversibel* verlaufenden **Benzoin-Kondensation** (Acyloin-Bildung) lagern sich Cyanid-Ionen an die C=O -Doppelbindung eines aromatischen Aldehyds (Ar-CH=O) an unter Bildung eines Cyanhydrins (Ar-CHOH-CN). In diesem Cyanhydrin ist das Aldehyd-H-Atom so acid, dass die Verbindung leicht zum Carbanion deprotoniert werden kann. Im nachfolgenden Schritt lagert sich das Carbanion nucleophil an die C=O -Gruppe eines zweiten Aldehydmoleküls an und es entstehen α -Hydroxyketone [Acyloine] (Ar-CHOH-CO-Ar). Die Benzoin-Kondensation kann somit als eine Kombination aus Cyanhydrin-Synthese und Aldol-Addition aufgefasst werden.

1064 E 1065 E 510 B 1081 C

- Über **Zimtsäure** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-COOH}$) lassen sich folgende Aussagen machen:
- Als unsymmetrisch substituiertes Alken zeigt die *ungesättigte Carbonsäure E/Z-Isomerie*.
 - Die Säure kann aus *Benzaldehyd* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=O}$) und *Acetanhydrid* [$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$] mittels *Perkin-Reaktion* hergestellt werden.
 - Die Säure kann photochemisch unter Bildung eines *Cyclobutan*-Ringsystems zu *Truxinsäure* und *Truxillsäure* dimerisieren. [Zur Formel beider Säuren siehe Frage Nr. 510.]
- Als *Cumarinsäure* bezeichnet man die *ortho*-Hydroxymzimsäure. Sie kann durch Perkin-Synthese aus Salicylaldehyd (*o*-Hydroxybenzaldehyd) hergestellt werden.

1066 C 1086 A

■ Die **Knoevenagel-Reaktion** ist aus mechanistischer Sicht ein Spezialfall der Aldol-Kondensation. Als *Carbonylkomponente* verwendet man Aldehyde wie *Benzaldehyd* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=O}$) oder *Ketone* wie *Acetophenon* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$).

■ Benzoesäure ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$), Benzoylchlorid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$) oder Benzoesäuremethylester ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOCH}_3$) sind keine Substrate für die Knoevenagel-Kondensation.

1067 E 1086 A

■ Bei der *basenkatalysierten Kondensation* von *Benzaldehyd* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=O}$) als Carbonylkomponente mit *5-Ethyl-5-methyl-cyclohexan-1,3-dion* als Methylenkomponente zu einer α,β -ungesättigten Dicarbonylverbindung handelt es sich um eine **Knoevenagel-Reaktion**. Das Reaktionsprodukt ist *chiral* (C-5).

1068 D

■ Bei der *Aldol-Kondensation* und der *Knoevenagel-Reaktion* werden eine Methylenkomponente nucleophil an eine Carbonylkomponente addiert und anschließend wird durch Wasserabspaltung (Dehydratisierung) eine C=C-Doppelbindung aufgebaut.

■ Dehydrierung (Eliminierung von Wasserstoff) und Decarboxylierung (Abspaltung von Kohlendioxid) stellen *keine* Reaktionsschritte der beiden oben angeführten Reaktionen dar.

1069 A**1070** B**1065** E**1079** D**1081** C**1086** A

■ Nach *Knoevenagel* lässt sich *Benzaldehyd* ($C_6H_5-CH=O$) mit *Malonsäurediethylester* ($EtOOC-CH_2-COOEt$) zum *Benzalmalonester* [$C_6H_5-CH=C(COOEt)_2$] in Gegenwart von sekundären Aminen (Pyridin/Piperidin) kondensieren. Verseift man anschließend den Diester zur Benzalmalonsäure, so erfolgt spontan eine Decarboxylierung unter Bildung der energieärmeren *E-Form* der **Zimtsäure** ($C_6H_5-CH=CH-COOH$).

1071 D**1076** A

■ Als **Mannich-Reaktion** bezeichnet man die *aldolähnliche Kondensation* zwischen einer *C-H-aciden Verbindung*, einem *Aldehyd* (meistens Formaldehyd) und einem *primären* bzw. *sekundären* Amin zu einer **β -Aminocarbonylverbindung**, die folgendes Strukturelement enthält: **N-C-C-C=O**

■ Als **C-H-acide Verbindungen** (*Methylenkomponente*) können in der Mannich-Reaktion als Edukte eingesetzt werden:

- Aldehyde und Ketone wie *Acetophenon* ($Ph-CO-CH_3$) [Formel A]
- Methylpyridine, Chinaldin und Nitroalkane wie *Nitromethan* (CH_3-NO_2)
- [Formel E]
- Cyanwasserstoff, *Ethin* ($HC\equiv CH$) [Formel B] und monosubstituierte Alkine
- aktivierte Aromaten und Heteroaromaten wie *Thiophen* [Formel C]

■ Ein desaktivierter Aromat wie Nitrobenzen [Formel D] kann *nicht* als Methylenkomponente in Mannich-Reaktionen eingesetzt werden.

1072 D**1073** C

■ Als **Aminkomponente** in *Mannich-Reaktionen* werden primäre und sekundäre, aliphatische und cycloaliphatische Amine wie *Piperidin* bzw. deren Hydrochloride wie *Methylamin*- ($MeNH_3^+Cl^-$) oder *Dimethylamin-Hydrochlorid* ($Me_2NH_2^+Cl^-$) verwendet. Auch Ammoniak (NH_3) bzw. *Ammoniumchlorid* ($H_4N^+Cl^-$) oder Hydroxylamin- und Hydrazin-Derivate lassen sich bei Mannich-Reaktionen als Aminkomponente einsetzen.

■ Tertiäre Amine oder deren Hydrochloride ($Me_3NH^+Cl^-$), Carbonsäureamide (wie $CH_3-CO-NH_3^+Cl^-$) bzw. Heterocyclen wie Pyridin können bei Mannich-Reaktionen *nicht* als Aminkomponente verwendet werden. Pyrrol lässt sich zwar aminoalkylieren, fungiert dabei aber nicht als Aminkomponente.

1074 D

■ Durch **Mannich-Reaktion** lassen sich aus C-H-aciden Verbindungen oder einem aktivierten Aromaten, aus Aldehyden und Aminen **β -Aminocarbonylverbindungen** herstellen, die folgendes Strukturelement enthalten: **N-C-C-C=O**

■ Zu den genannten Beispielen, die mithilfe einer Mannich-Reaktion herstellbar sind, lässt sich Folgendes ausführen:

- [A] hergestellt aus Propiophenon ($C_6H_5-CO-CH_2-CH_3$), Formaldehyd (H_2CO) und Dimethylamin [$(CH_3)_2NH$]
- [B] hergestellt aus Tetralon, Formaldehyd und Diethylamin [$(CH_3CH_2)_2NH$]

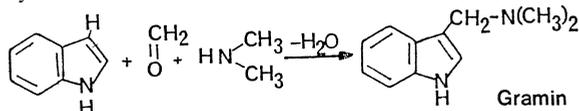
- [C] hergestellt aus Phenol (C₆H₅-OH), Formaldehyd und Dimethylamin
- [E] hergestellt aus Indol, Formaldehyd und Dimethylamin. Das Alkaloid heißt *Gramin*.

■ Bei der Verbindung [D] handelt es sich um ein α,β -ungesättigtes Carbonsäureamid, das *nicht* durch eine Mannich-Reaktion herzustellen ist.

1075 C

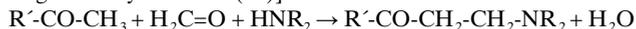
■ Anstelle von C-H-aciden-Verbindungen lassen sich bei der Mannich-Reaktion auch aktivierte Aromaten oder Heteroaromaten [Phenol, Thiophen, Pyrrol, Indol] aminoalkylieren.

■ Aus *Indol*, *Formaldehyd* und *Dimethylamin* kann das Alkaloid **Gramin** direkt mithilfe einer Mannich-Reaktion synthetisiert werden:



1076 A **1071** D **1072** D **1073** C **1074** D **1075** C **1076** A
1077 E **1084** A

■ Als **Mannich-Reaktion** bezeichnet man die *aldolähnliche Kondensation* zwischen einer C-H-aciden Verbindung, einem Aldehyd (meistens Formaldehyd) und einem primären bzw. sekundären Amin zu einer β -**Aminocarbonylverbindung**. Bei der Mannich-Reaktion findet *keine* Hydridübertragung [Wanderung eines Hydrid-Ions (H⁻)] statt.



■ Bei der *Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion* werden Carbonylverbindungen mit Magnesium- oder Aluminiumalkoholaten zu primären bzw. sekundären Alkoholen reduziert. Die Reaktion verläuft über einen cyclischen Übergangszustand unter Hydridübertragung.

■ Bei der *Leuckart-Wallach-Reaktion* wird ein Keton mit Ammoniumformiat oder einem substituierten Formamid unter Hydridübertragung in ein primäres Amin umgewandelt. Als Reduktionsmittel dient *Ameisensäure*.

■ Bei der *Sommelet-Reaktion* werden Benzylhalogenide unter Hydridübertragung mit Hexamethylenetetramin in Benzaldehyd-Derivate übergeführt.

■ Bei der *Cannizzaro-Reaktion* disproportionieren nicht-enolisierbare Aldehyde unter dem Einfluss basischer Katalysatoren in eine Carbonsäure und einen Alkohol. Durch Hydridübertragung wird ein Aldehyd-Molekül zum primären Alkohol reduziert und dabei das zweite gleichzeitig zur Carbonsäure oxidiert.

1077 E **1056** D **1076** A **1083** C **1084** A

■ Bei der **Cannizzaro-Reaktion** disproportionieren nicht-enolisierbare Aldehyde unter dem Einfluss basischer Katalysatoren in eine Carbonsäure und einen Alkohol. Eine C-H-acide Verbindung wird dabei *nicht* als Edukt eingesetzt.



■ Die *Knoevenagel-Reaktion* dient der Darstellung von α,β -ungesättigten Carbonsäuren [R'₂C=CR-COOH] durch Umsetzung stark C-H-acider Methylenkomponenten mit Carbonylverbindungen.

■ Die *Stobbe-Kondensation* ist ein Spezialfall der Ester-Kondensation bei der ein Bernsteinsäureester als C-H-acide Verbindung mit einer Carbonylverbindung zu einer β,γ -ungesättigten Carbonsäure umgesetzt wird.

■ Bei der *Cyanhydrin-Synthese* lagert sich die C-H-acide Blausäure (HCN) an Carbonylverbindungen an unter Bildung von α -Hydroxynitrilen (Cyanhydrinen) [R-CHOH-CN].

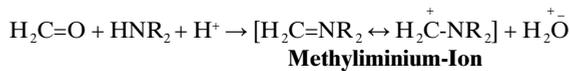
■ Bei der *Claisen-Kondensation* reagieren Carbonsäureester zugleich als Carbonylkomponente und als C-H-acide Methylenkomponente. Unter basischer Katalyse bilden sich dabei β -Ketocarbonsäureester [R-CH₂-CO-CHR-COOR].

1078 C 51 D 665 A 713 D 862 C 1086 A

■ *Dichlorcarben* (CCl₂), herstellbar aus Chloroform (HCCl₃) und Alkalihydroxid-Lösungen, ist ein Zwischenprodukt zum Nachweis primärer Amine (RNH₂) durch die **Isonitril-Reaktion**.

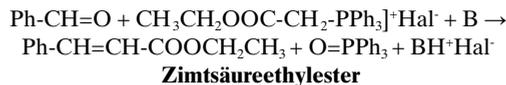
1079 D 1071 D 1072 D 1073 C 1074 D 1075 C 1076 A

■ Das mesomeriestabilisierte *Methyliminium-Ion* ist ein Zwischenprodukt der **Mannich-Reaktion** und entsteht bei der Umsetzung von Formaldehyd (H₂C=O) mit sekundären Aminen (HNR₂):



1080 A 524 D 526 A 527 B 530 A

■ Die **Wittig-Reaktion** ist eine Methode zur Darstellung von Alkenen oder Dienen durch Umsetzung von Carbonylverbindungen (Ph = Phenyl) und Phosphoniumhalogeniden in Gegenwart von starken Basen (B). Das nachfolgende Beispiel zeigt die Darstellung von *Zimtsäureethylester* mittels Wittig-Reaktion:



1081 C 1065 E

■ Mithilfe der **Perkin-Reaktion** kann Zimtsäure (Ph-CH=CH-COOH) durch Kondensation von *Benzaldehyd* (Ph-CH=O) mit *Acetanhydrid* [(CH₃CO)₂O] gewonnen werden.

1082 D 1076 A

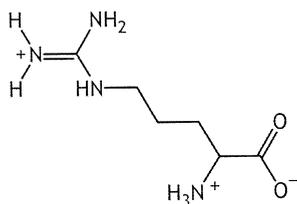
■ Bei der **Leuckart-Wallach-Reaktion** wird ein Keton mit Ammoniumformiat oder einem substituierten Formamid unter Hydridübertragung in ein primäres Amin umgewandelt. Als Reduktionsmittel dient *Ameisensäure*.

1083 C 1060 E 1061 B

■ Bei der **gekreuzten Cannizzaro-Reaktion** wird ein Aldehyd (R-CH=O) unter basischer Katalyse mit *Formaldehyd* umgesetzt. Formaldehyd (H₂C=O) fungiert in diesen Reaktionen *stets* als Hydriddonator und wird zur Ameisensäure (bzw. Formiat) oxidiert. Der Aldehyd als Hydridakzeptor wird zum Alkohol (R-CH₂OH) reduziert.

1084 A 1056 D 1076 A 1077 E

■ Bei der **Cannizzaro-Reaktion** disproportionieren nicht-enolisierbare Aldehyde unter dem Einfluss basischer Katalysatoren in eine Carbonsäure und einen Alkohol. Durch *Hydridtransfer* wird ein Aldehyd-Molekül zum primären Alkohol reduziert und dabei gleichzeitig das zweite Aldehyd-Molekül zur Carbonsäure oxidiert.

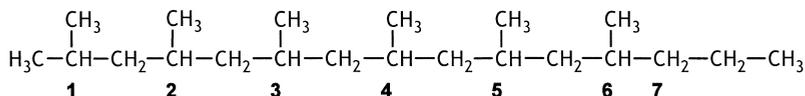


1761 A 1539 A

Die durch *n*-Butyllithium ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Li}^+$) eingeleitete Reaktion von *Methylmethacrylat* (Methylacrylsäuremethylester) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$] zu Polymethacrylat ist eine **anionische Polymerisation**.

1762 D 1574 B

Der **Polymerisationsgrad** des nachstehend formulierten Oligomers ist **7** (sieben C_3 -Einheiten).



3.24 Prüfung Frühjahr 2013

1763 C

- Im **Benzen** (A) sind alle C-Atome sp^2 -hybridisiert. Das Molekül ist eben gebaut mit einem C-C-Bindungswinkel von 120° .
- Kohlendioxid** (B) mit sp -hybridisiertem Kohlenstoff ist ein linear gebautes Molekül.
- In der **Cyansäure** (C) [$\text{HO-C}\equiv\text{N}$] sind C- und N-Atom sp -hybridisiert. Das Molekül ist *nicht* gewinkelt sondern linear gebaut mit einem C-O-Bindungswinkel von 180° .
- Im **But-2-in** (D) sind C-2 und C-3 sp -hybridisiert. Daher sind die vier Atome der C-Kette linear angeordnet.
- Das **Guanidinium-Kation** (E) ist ein eben gebautes, mesomeriestabilisiertes Molekül.

1764 D 2 C 3 C

- Kohlensäure** [$(\text{HO})_2\text{C}=\text{O}$], **Buta-1,3-dien** [$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$] und **Phenol** [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$] sind Moleküle, die mindestens ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom enthalten.
- Beide C-Atome im Acetylen [$\text{HC}\equiv\text{CH}$] sind sp -hybridisiert; das C-Atom im Methanol [CH_3OH] ist sp^3 -hybridisiert.

1765 B 172 B 273 B 502 E 503 C 504 B

- Bei der **Alkansynthese nach Kolbe** elektrolysiert man Alkalisalze von Carbonsäuren. Die Reaktion verläuft *radikalisch*, wobei zwei gleiche Alkylradikale miteinander rekombinieren, so dass geradzahlige Kohlenwasserstoffe entstehen.
- Diethylether** bildet beim Aufbewahren an der Luft (**Autoxidation**) unter Lichteinfluss schwerflüchtige Peroxide, die zu gefährlichen Explosionen führen können. Die Reaktion verläuft *radikalisch*.

■ Die *Robinson-Anellierung* dient zum Aufbau von Molekülen mit einem Sechsring, wobei Ketone mit α,β -ungesättigten Ketonen im basischen Milieu miteinander reagieren. Die Reaktion verläuft nach einem *ionischen* Mechanismus.

■ Die *Friedel-Crafts-Alkylierung* ist eine S_EAr -Reaktion zur Herstellung von Alkyларомaten. Sie verläuft nach einem *ionischen* Mechanismus.

1766 D 114 A 115 D

■ Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und *N*-Methyl-pyrrolidin-2-on zählen zu den polar aprotischen Lösungsmitteln.

■ Formamid ist ein polar protisches Lösungsmittel.

1767 E

■ Das abgebildete **1,6-Methanocyclodecapentaen** (1,6-Methano[10]annulen)

- ist ein *nichtbenzoider Aromat*, in dem alle Ring-C-Atome sp^2 -hybridisiert sind und das als 10π -Elektronensystem die Hückel-Regel erfüllt,
- geht elektrophile Substitutionsreaktionen ein,
- ist konstitutionsisomer zu 1-Methylnaphthalin ($C_{11}H_{10}$).

1768 D 88 C 98 D 1728 D

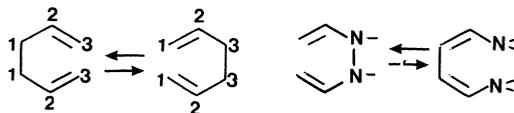
■ Reaktionen nach einem S_N1 -Mechanismus - im Vergleich zu einem S_N2 -Mechanismus - sind begünstigt durch:

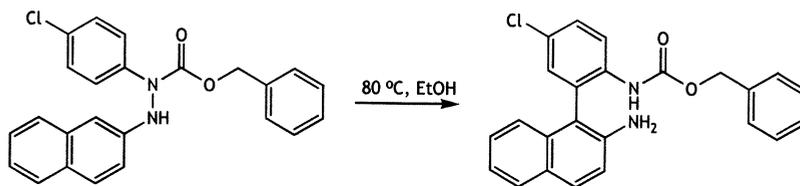
- polar protische Lösungsmittel, die sowohl Anionen als auch Kationen solvatisieren,
- sterisch anspruchsvolle Substituenten in Nachbarschaft zum Substitutionszentrum, die einen Angriff der Nucleophile von der Rückseite her (S_N2 -Verlauf) erschweren,
- Stabilisierung eines Carbenium-Ions aufgrund von +I- bzw. +M-Substituenten am Reaktionszentrum,
- eine hohe Austrittstendenz der Abgangsgruppe (leichte Bildung eines Carbenium-Ions), die umso höher ist, je stärker die Acidität der entstehenden korrespondierenden Säure (HX) ist ($R-X + HY \rightarrow R-Y + HX$).

■ Dipolar aprotische Lösungsmittel und eine hohe Nucleophilie des angreifenden Teilchens begünstigen hingegen einen S_N2 -Mechanismus.

1769 C 177 C 178 E

■ Bei dem unten abgebildeten Reaktionsbeispiel handelt es sich um eine **[3,3]-sigmatrope Umlagerung**. Eine sigmatrope Umlagerung ist gekennzeichnet durch eine einstufige, *intramolekulare* Verschiebung einer σ -Bindung, die einer oder mehrerer Doppelbindungen benachbart ist, in eine neue Position unter gleichzeitiger Reorganisation des π -Elektronensystems. Man spricht von einer sigmatropen Verschiebung der *Ordnung* [i,j], worin i die Anzahl der Atome im wandernden Fragment bedeutet und j die Anzahl der Atome im benachbarten π -System darstellt, die an der Elektronenverschiebung beteiligt sind.





1770 E 168 C 169 B 170 D

Die Bromaddition an **(Z)-But-2-en** [$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$] liefert das Racemat aus (+)-2,3-Dibrombutan und (-)-2,3-Dibrombutan [$\text{H}_3\text{C}-\text{*CHBr}-\text{*CHBr}-\text{CH}_3$].

Die Addition von Brom an **(E)-But-2-en** führt zu *meso*-2,3-Dibrombutan.

1771 C 474 A 476 B 477 D 478 C

Kumulene mit einer *geraden* Anzahl von Doppelbindungen sind *chiral*, sofern die beiden endständigen C-Atome unterschiedliche Substituenten tragen. **1,5-Dichlorpentatetraen** erfüllt diese Voraussetzung. Das Molekül enthält vier kumulierte Doppelbindungen und die Substituenten (H, Cl) an den endständigen C-Atomen sind unterschiedlich.

Kumulene mit einer *ungeraden* Anzahl von kumulierten Doppelbindungen zeigen *E,Z*-Isomerie.

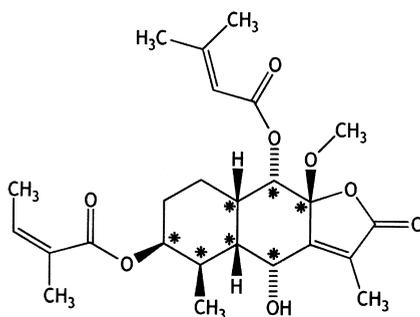
1772 C 481 D 482 B

Eine **Schwefelverbindung** ist *chiral*, wenn an das S-Atom drei unterschiedliche Substituenten gebunden sind (siehe Verbindungen A, B, D, E); die vierte Ligandenposition übernimmt das freie Elektronenpaar am S-Atom.

Das Sulfoniumiodid (C) ist *achiral*. Durch das S-Atom und C-4 der Ringgerüsts geht eine Symmetrieebene.

1773 D

Das unten abgebildete Molekül enthält **7** Chiralitätszentren (mit einem Stern * gekennzeichnet).



1774 B 359 D

(E)-1,2-Dichlorethen [$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$] besitzt *keine* 3-zählige Drehachse (C_3). Die anderen genannten Symmetrieelemente sind im Molekül vorhanden.

1775 B 413 E 414 D 415 A 1694 D 1695 A 1776 D

■ In der abgebildeten **Konformation** des ***n*-Butans** nehmen die beiden Methylgruppen (C-1 und C-4) eine *gauche-Stellung* ein (Torsionswinkel 60°), so dass diese Konformation im abgebildeten Energie-Torsionswinkel-Diagramm dem Punkt B entspricht.

1776 D 413 E 414 D 415 A 1694 D 1695 A 1775 B

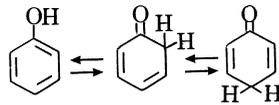
■ In der abgebildeten **Konformation** des ***n*-Butans** nehmen die beiden Methylgruppen (C-1 und C-4) eine *anti-Stellung* ein (Torsionswinkel 180°), so dass diese Konformation im abgebildeten Energie-Torsionswinkel-Diagramm dem Punkt D entspricht.

1777 A 1787 C

■ **Phenylacetaldehyddiethylacetal** [$C_6H_5-CH_2-CH(OCH_2CH_3)_2$] wird in der substitutiven Nomenklatur bezeichnet als **1,1-Diethoxy-2-phenylethan**.

1778 B 494 C 1705 D

■ **Phenol** [Hydroxybenzen] (C_6H_5-OH) ist zur *Keto-Enol-Tautomerie* befähigt, wenn auch die Enol-Form aufgrund des aromatischen π -Elektronensextetts begünstigt ist.



1779 C 562 C 566 E

■ Die **Hückel-Regel**, nach der ein Aromat über $(4n+2)\pi$ -Elektronen verfügt, alle Ringatome sp^2 -hybridisiert sind und in einer Ebene liegen, wird erfüllt von: *Pyridin* [2] (6π -Elektronen), *Anthracen* [3] und *Phenanthren* [4] (14π -Elektronen)

■ *Tetrahydrofuran* [1] ist ein Heteroaliphat (cyclischer Ether) und *Bicyclo[3.3.0]octa-1,2,7-trien* [5] besitzt zwei sp^3 -hybridisierte Ring-C-Atome. Beide Verbindungen sind *nicht* aromatisch.

1780 C 758 B 761 C

■ **Benzoesäuremethylester** [$C_6H_5-CO-OCH_3$] reagiert mit Methylmagnesiumbromid [CH_3-MgBr] nach Grignard zu **2-Phenyl-propan-2-ol** [$C_6H_5-C(CH_3)_2-OH$], einem *tertiären Alkohol*.

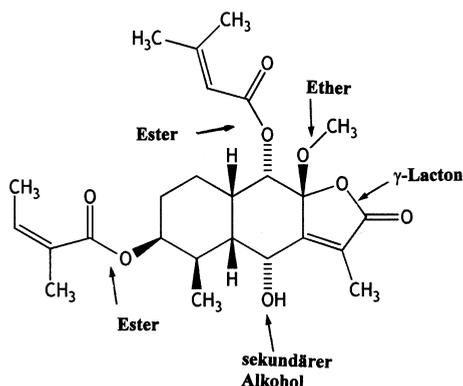
1781 A 742 A 745 C 747 E 748 D

■ **Benzoesäure** [C_6H_5-COOH], eine O-H-acide Verbindung, reagiert mit Methylmagnesiumbromid [CH_3-MgBr] nach Zerewitinow zu **Methan** [CH_4], einem *Alkan*.

1782 A

■ In dem unten abgebildeten Wirkstoff sind eine *sekundäre Alkohol*-Funktion sowie zwei *Carbonsäureester*-Gruppen als Strukturelemente enthalten.

■ Das Molekül ist *kein* Keton sondern ein Lacton und enthält auch *kein* phenolisches Hydroxyl.

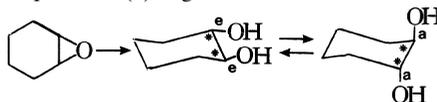


1783 D

1733 D

■ Auf **trans-Cyclohexan-1,2-diol** treffen folgende Aussagen zu:

- Das Molekül entsteht durch Hydrolyse von Cyclohexenoxid, das durch Epoxidation von Cyclohexen zugänglich ist.
- Das Molekül besitzt zwei Chiralitätszentren (mit einem Stern * gekennzeichnet) und ist chiral; es stellt *keine meso-Form* dar.
- In den Sesselkonformationen des Moleküls sind die Hydroxyl-Gruppen entweder beide *axial* (a) oder beide *äquatorial* (e) angeordnet.



■ Bei der Bis-Hydroxylierung von Cyclohexen mit Osmiumtetroxid (OsO_4) entsteht *cis*-Cyclohexan-1,2-diol als Hauptprodukt.

1784 B

1663 B

■ *Diisopropylamin* (a) ist ein stark basisches sekundäres Amin, das nur gegenüber den stärksten Basen (z. B. *n*-Butyllithium) N-H-acide Eigenschaften zeigt.

■ Carbonsäureamide wie *Benzamid* (c) reagieren sehr schwach basisch bis neutral, sind jedoch acider als sekundäre aliphatische Amine. +I-Substituenten wie im *N-Methylbenzamid* (d) mindern die N-H-Acidität, -I/-M-Substituenten wie *N-Nitrobenzamid* (b) erhöhen die N-H-Acidität.

■ Daher lassen sich die genannten Verbindungen in folgende Reihe *steigender N-H-Acidität* ordnen: **a < d < c < b**

1785 E

850 E

851 C

853 D

855 D

■ **Primäre Amine ($\text{R-CH}_2\text{-NH}_2$)** lassen sich herstellen:

- (1) mittels Gabriel-Synthese durch Umsetzung eines Alkylbromids ($\text{R-CH}_2\text{-Br}$) mit Phthalimid-Kalium und nachfolgende Hydrazinolyse ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$) des intermediär gebildeten *N*-Alkylphthalimids.
- (2) durch Umsetzung eines Alkylbromids ($\text{R-CH}_2\text{-Br}$) mit Natriumazid (NaN_3) und nachfolgende katalytische Hydrierung ($\text{H}_2/\text{Kat.}$) des intermediär gebildeten Alkylazids ($\text{R-CH}_2\text{-N}_3$).
- (3) durch katalytische Hydrierung ($\text{H}_2/\text{Kat.}$) von primären Nitroalkanen ($\text{R-CH}_2\text{-NO}_2$).

- (4) durch Reduktion von Nitrilen ($R-C\equiv N$) mit Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$).
- (5) durch Reduktion von primären Carbonsäureamiden ($R-CO-NH_2$) mit Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$).

1786 C

Ein **Carbonsäureazid** hat die allgemeine Strukturformel: $R-CO-N_3$

1787 C

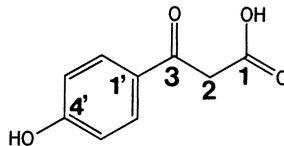
1671 D

1675 D

1676 A

In der **substitutiven Nomenklatur** werden die Namen der funktionellen Gruppen dem Stammnamen als Vorsilben (Präfixe) oder Nachsilben (Suffixe) beigegeben. Als Suffix wird die ranghöchste Gruppe gewählt; hier ist es die Carbonsäure (Propansäure).

Das abgebildete Molekül kann nach der substitutiven Nomenklatur bezeichnet werden als: **3-(4-Hydroxyphenyl)-3-oxopropansäure**



1788 B

- Malonsäuredimethylester (A) ist eine stark C-H-acide Verbindung.
- Die α -Position im Diethylether (B) besitzt nur eine extrem geringe C-H-Acidität.
- Cyanwasserstoff ($H-C\equiv N$) [$pK_s = 9,31$] (C) ist eine schwache Säure.
- Cyclopenta-1,3-dien (D) [$pK_s \sim 15$] ist eine C-H-acide Verbindung, die sich leicht zum Cyclopentadienyl-Anion deprotonieren lässt.
- Die α -Position in 1,3-Dithianen (E) ist C-H-acid und lässt sich zum Beispiel mit *n*-Butyllithium zum 1,3-Dithianyl-Anion deprotonieren.

1789 B

1622 B

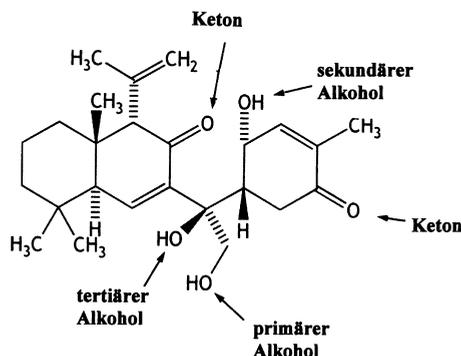
1754 A

Die genannten *Heterocyclen* können in folgende Reihe *zunehmender Basizität* (abnehmendem pK_b -Wert) geordnet werden:

Pyrrrol (a) [$pK_b = 13,60$] < **Pyrimidin** (d) [$pK_b = 12,87$] < **Pyridin** (c) [$pK_b = 8,77$] < **Imidazol** (b) [$pK_b = 7,05$] ($a < d < c < b$)

1790 D

In der unten abgebildeten Verbindung ist das Strukturelement eines Chinons *nicht* enthalten.



1791 A 1596 B 1599 D 1600 B 1601 C 1602 D 1603 B

Die genannten Säuren können in folgende Reihe zunehmender Acidität (abnehmendem pK_s -Wert) geordnet werden:

Propanoylperoxid (a) < Propansäure (b) [$pK_s = 4,88$] < Acrylsäure (d) [$pK_s = 4,26$] < Propiolsäure (c) [$pK_s = 1,85$] (a, b, d, c)

1792 D 1105 B 1106 C 1107 B 1108 E

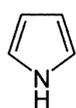
Die Tendenz zur **Decarboxylierung** (Abspaltung von CO_2) ist bei gesättigten, unverzweigten Carbonsäuren gering; α -ständige $-I$ -Substituenten, wie sie z. B. in β -Ketocarbonsäuren oder Malonsäure-Derivaten vorliegen, erleichtern die Decarboxylierung, so dass die CO_2 -Abspaltung bei solchen Substanzen schon bei gelindem Erwärmen eintritt.

Cyclohexanon-2-carbonsäure (2), eine β -Ketosäure, und Benzylmalonsäure (4) spalten leicht CO_2 in wässrig-saurem Milieu oder beim Erwärmen ab. Auch *N*-Benzylcarbaminsäure (5) ist instabil und decarboxyliert spontan zu *N*-Benzylamin ($C_6H_5-CH_2-NH_2$).

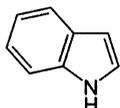
Bei starkem Erhitzen dehydratisiert Bernsteinsäure (1) zu Bernsteinsäureanhydrid und Phenylalanin (3) bildet ein Diketopiperazin.

1793 D 1313 B 1314 C

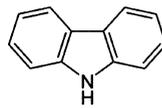
Pyrane sind sechsgliedrige, sauerstoffhaltige Heterocyclen. Sie sind *nicht* aromatisch, da nicht alle Atome des Rings sp^2 -hybridisiert sind.



Pyrrol



Indol



Carbazol



1,2-Dithiolan



1,3-Dithiolan



2H-Pyran



4H-Pyran

1794 C 1175 D 1176 D 1177 D

Beim skizzierten Pfeilmechanismus der sauren Hydrolyse von Essigsäureethylester (Ethylacetat) ist Formel (C) *nicht* korrekt. Es wird kein Hydrid-Ion (H^-) eliminiert, sondern ein Proton (H^+) abgespalten. Das Elektronenpaar verbleibt beim O-Atom.

1795 A

Oxime (Ketoxime) besitzen die allgemeine Strukturformel: $R_2C=N-OH$

1796 D 891 C

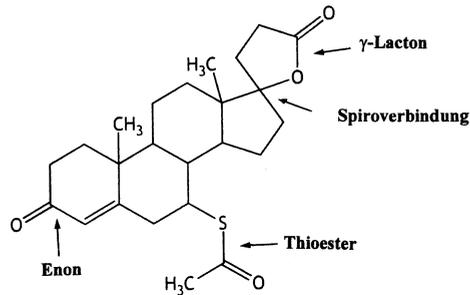
Unsubstituierte Hydrazone (Ketonhydrazone) besitzen die allgemeine Strukturformel: $R_2C=N-NH_2$

1797 A 1149 E

Bei der Umsetzung von *Benzoessäure* (C_6H_5-COOH) mit *Thionylchlorid* ($SOCl_2$) zu *Benzoylchlorid* ($C_6H_5-CO-Cl$) wird die Zwischenstufe eines **Chloracysulfits** ($C_6H_5-CO-O-SO-Cl$) durchlaufen.

1798 B

Das nachfolgend abgebildete Molekül enthält *kein heteroaromatisches* Strukturelement.



1799 E 1433 A 1425 D

Als **Epimere** bezeichnet man Verbindungen mit mehreren Chiralitätszentren, die sich nur in der Konfiguration an einem Chiralitätszentrum unterscheiden.

Die beiden Pentosen **D-Ribose** (Formel I) und **D-Arabinose** (Formel II) unterscheiden sich nur in der Stellung der Hydroxyl-Gruppe an C-2. Solche Zucker nennt man Epimere. Epimere sind Diastereomere.

1800 C 1452 C 1453 D

Abgebildet ist die Formel des **D-Galactoseosazon**. Die D-Galactose unterscheidet sich von D-Glucose und D-Fructose durch die Stellung der HO-Gruppe an C-4, sodass D-Galactose *nicht* das gleiche Osazon bildet wie die beiden anderen Hexosen.

1801 D 1515 A 1517 E 1526 A 1722 D 1760 D

Über **Lysindihydrochlorid** lassen sich folgende Aussagen machen:

- Der pK_{s1} -Wert = 2,2 entspricht der undissoziierten Carboxylfunktion ($R-COOH$).
- Der pK_{s2} -Wert = 9,0 ist der protonierten α -Amino-Gruppe zuzuordnen.
- Der pK_{s3} -Wert = 10,8 ist der protonierten ϵ -Amino-Gruppe zuzuordnen.
- Der isoelektrische Punkt (pI) von Lysin ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der 2. und 3. Dissoziationsstufe und liegt bei 9,9: $pI = \frac{1}{2}(pK_{s2} + pK_{s3}) = \frac{1}{2}(9,0 + 10,8) = 9,9$

1802 A 1486 C 1489 C 1498 D

Die Aminosäuren **Valin** [$CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$] und **Isoleucin** [$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$] sind *Homologe* und unterscheiden um eine Methylen-Gruppe ($-CH_2-$).

1803 C 1585 C

■ **PET** (*Polyethylenterephthalat*) ist ein Polykondensationsprodukt aus *Terephthalsäure* (Benzen-1,4-dicarbonsäure) und *Ethylenglycol* (Ethan-1,2-diol) $[\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}]$.

