
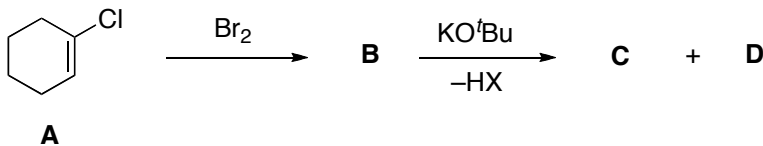


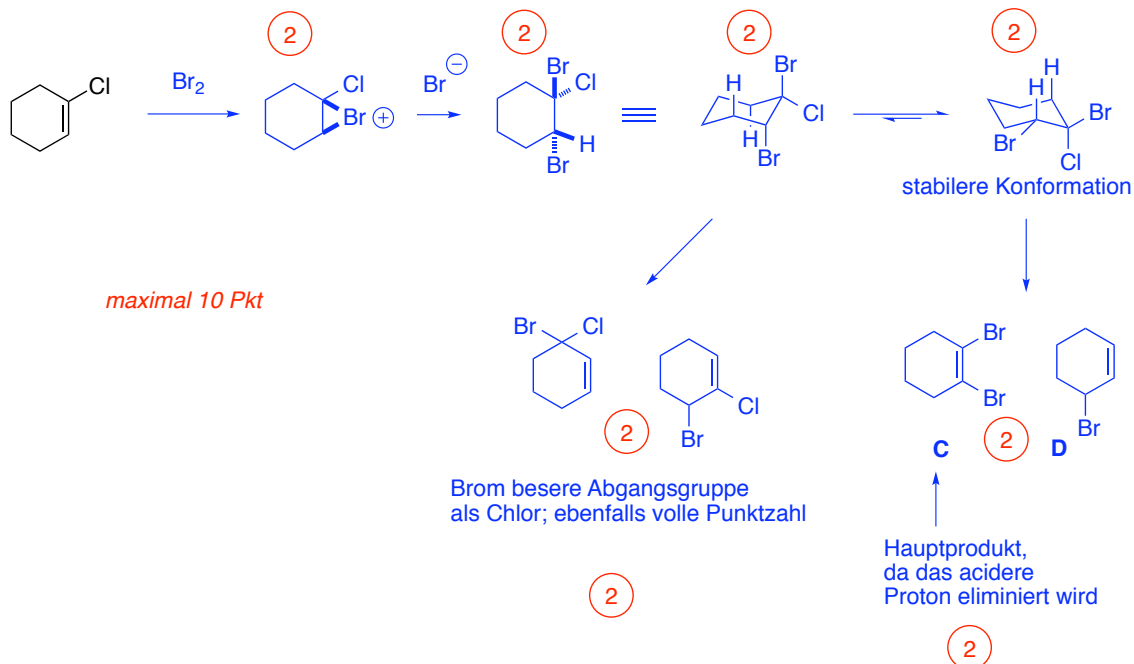
## Klausur zur Vorlesung OCII Reaktionsmechanismen WS 2008/2009

Name	Matr.Nr.	1	2	3	4	5	6 a+b	6c	6d	7	8	Σ	Note
	xxooxxxx	10	10	10	10	10 +1	13	12	5	10	10	100+1	1+

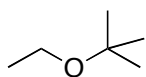
**Aufgabe 1 (10 Punkte):** Erklären Sie die Reaktionssequenz von **A** zu **C** und **D**: Geben Sie die Strukturen von **B-D** an sowie die Reaktionsmechanismen, die zu den Produkten führen (achten Sie auf Stereochemie, zeigen Sie insbesondere in einer klaren, 3-D-Zeichnung von **B**, wie **C** und **D** gebildet werden kann!). Von den zwei Endprodukten **C** und **D** entsteht eines als Hauptprodukt, welches und warum?



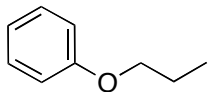
Angabe eines korrekten Sessels ausreichend



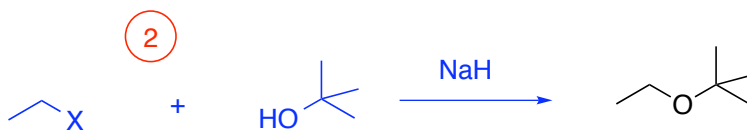
**Aufgabe 2 (10 Punkte):** Wie würden Sie durch eine Williamson Ethersynthese die folgenden Ether **A** und **B** synthetisieren. Geben Sie die benötigten Ausgangsverbindungen an und begründen Sie anhand des Reaktionsmechanismus der Reaktion ihre Wahl.



**A**



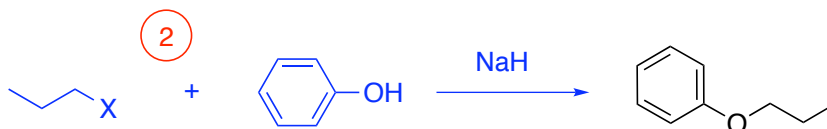
**B**



$S_N2$ -Reaktion, daher primäres Halogenalkan  
und tert. Alkohol (nicht umgekehrt)

**A**

(3)



$S_N2$ -Reaktion, am nicht aktivierten Aromaten  
mit Alkoholaten nicht möglich, daher Phenol + Halogenalkan  
und nicht Halogenbenzol + Alkohol

**B**

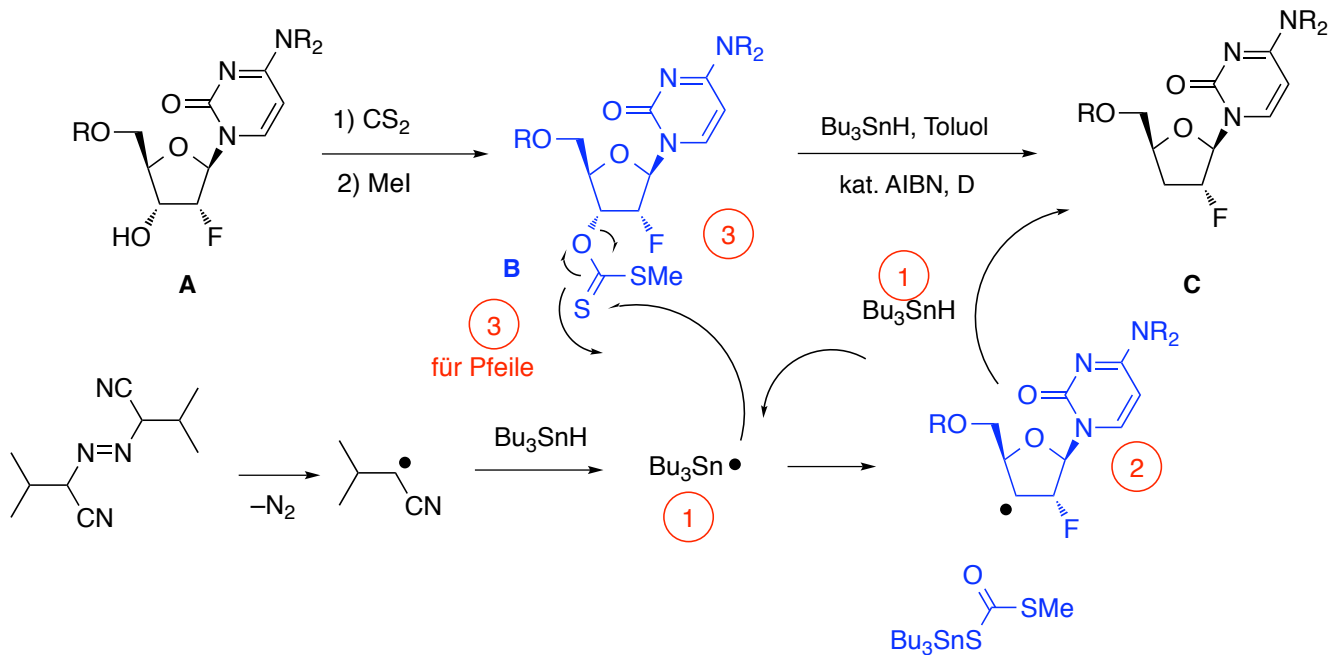
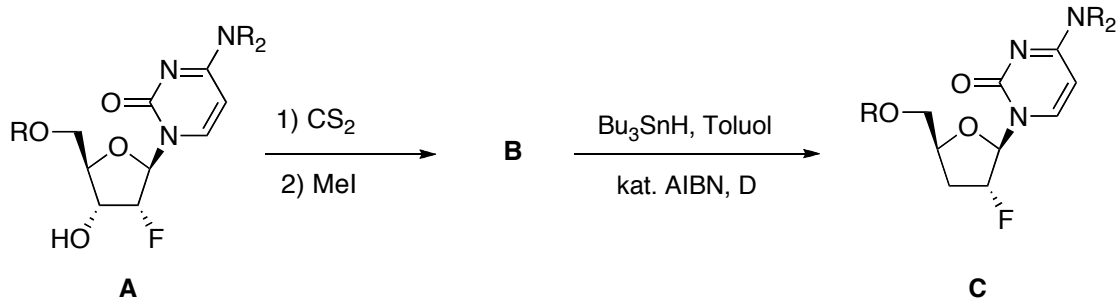
(3)

Angabe der Alkoholate (statt Alkohol + Base) auch ok

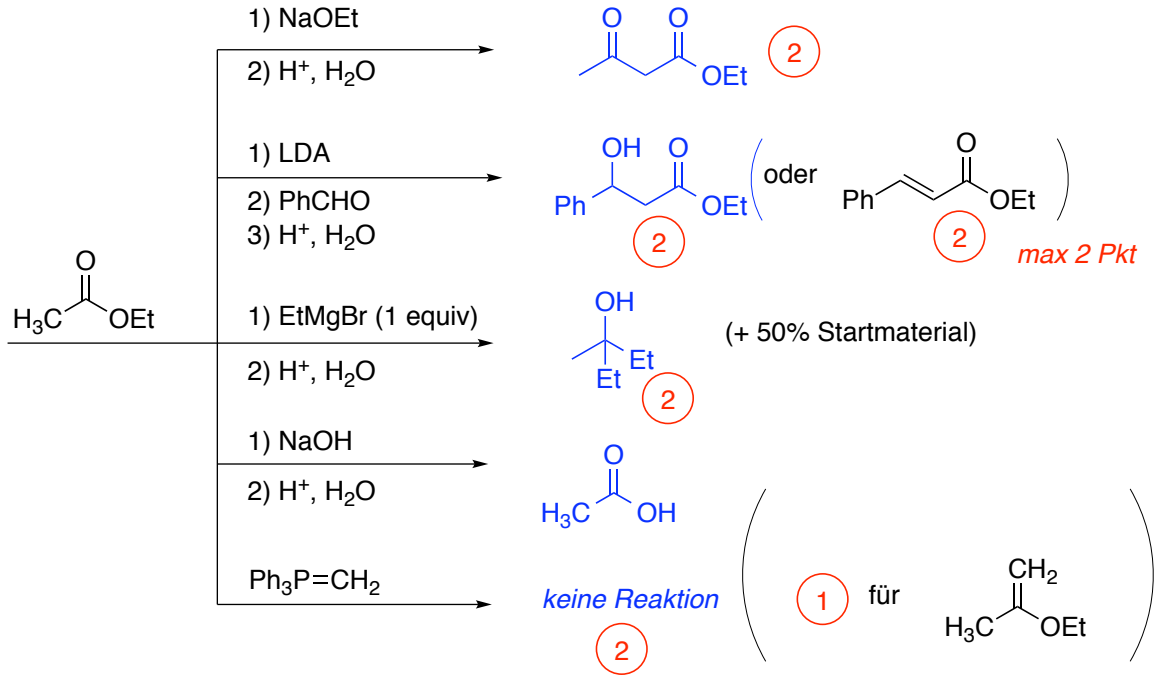
**Aufgabe 3 (10 Punkte):** 2'- $\alpha$ -Fluoridideoxycytidin (**C**) ist ein aussichtreiches Medikament für die Behandlung von AIDS. Vorstufe für die Synthese von **C** ist **A**, welches aus einem billigen Zucker als Ausgangsmaterial synthetisiert werden kann. Für die Wirkung von **A** ist die Abwesenheit der Hydroxyfunktion in 3-Stellung entscheidend.

a) Hierzu wird **A** mit  $\text{CS}_2/\text{MeI}$  in **B** überführt, geben Sie die Struktur von **B** an (kein Mechanismus notwendig).

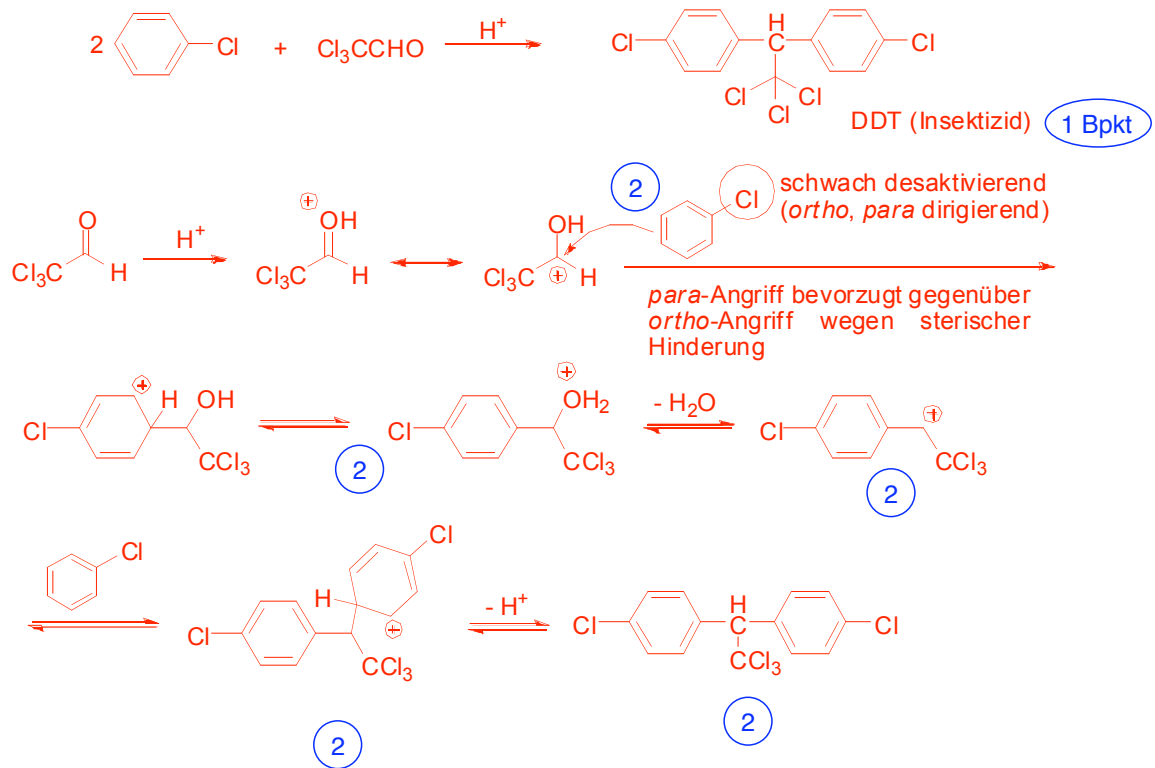
b) **B** wird dann mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}/\text{AIBN}$  desoxygeniert; formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion im Detail.



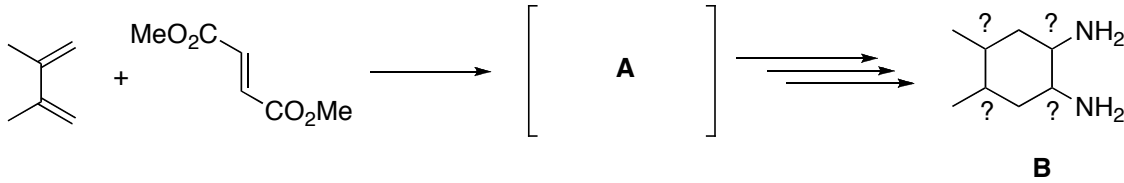
**Aufgabe 4 (10 Punkte):** Geben Sie die Produkte folgender 5 Reaktionen an (keine Angabe von Mechanismen notwendig):



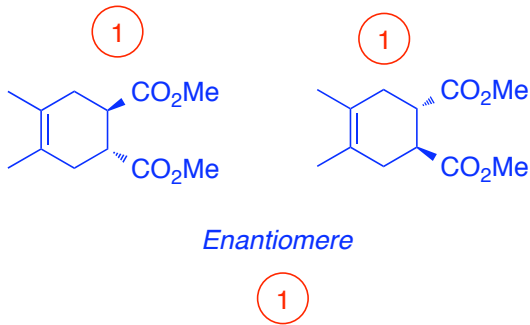
**Aufgabe 5 (10 Punkte + 1 Punkt):** Ketone und Aldehyde können als Alkylierungsreagenzien in der Friedel-Crafts-Reaktion in einigen Fällen verwendet werden. Geben Sie das Produkt A der folgenden Reaktion an und skizzieren Sie einen detaillierten Mechanismus.



**Aufgabe 6 (30 Punkte):** Die Reaktion zwischen Butadien und Fumarsäuremethylester läuft bereits bei Raumtemperatur durch bloßes Zusammenmischen der beiden Komponenten ab. Hierbei entsteht **A**.



a) Geben Sie die Struktur des Produkts **A** an. Achten Sie dabei auf Stereochemie, wenn mehrere Stereoisomere entstehen können, zeichnen Sie deren Strukturen und geben Sie die stereochemische Beziehung zwischen den Isomeren an.



b) Erklären Sie anhand eines Orbitaldiagramms, warum die Reaktion zu **A** unter thermischen Bedingungen leicht ablaufen kann.

Korrektes HOMO (4Pkt) und LUMO (4 Pkt) je eines Reaktionspartners; korrekte Einzeichnung der Wechselwirkung zwischen HOMO/LUMO (2 Pkt)

c) Schlagen Sie eine Synthesesequenz für die weitere Umwandlung von **A** zu **B** vor. Geben Sie für ALLE verwendeten Reaktionen die dazugehörigen Mechanismen an.

Umwandlung der Ester in ein Säureazid, entweder über die Carbonsäure, Aktivierung (z. B. Säurechlorid) und Umsetzung mit Natriumazid; aber auch direkte Umsetzung des Esters mit Natriumazid durch formale Substitution (Karussellmechanismus) ok (3 Pkt); Alternativ: Substrat für Hoffmann-Abbau auch ok.

Korrekt Mechanismus der Curtius (Alternativ Hoffmann Umlagerung) über Isocyanat, Wasseraddition und Decarboxylierung. 6 Pkt.

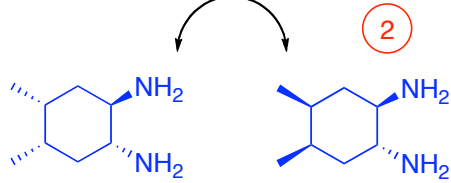
Palladium-katalysierte Hydrierung als syn-Addition (sollte im Mechanismus erkennbar sein) (3 Pkt)

**Hinweis:** Wenn Sie die Struktur von **A** nicht angeben können: Formulieren Sie die Reaktion der Umwandlung eines Carbonsäureesters zum Amin unter Verkürzung des Moleküls um eine Kohlenstoffeinheit sowie die Umwandlung von einem Alken in ein Alkan.

d) Geben Sie alle Stereoisomeren von **B** an, die bei der Reaktion von **A** zu **B** entstehen können und geben Sie deren stereochemischen Beziehung zueinander an. Hinweis: Die Reaktion von einem Carbonäureester zu einem Amin unter Verkürzung einer Kohlenstoffeinheit verläuft unter Retention.

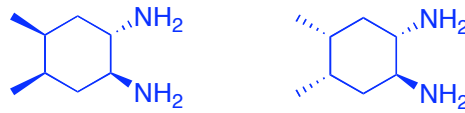
identische Verbindungen

-1 Pkt falls das als zusätzliches Stereoisomer angegeben wurde



identische Verbindungen

-1 Pkt falls das als zusätzliches Stereoisomer angegeben wurde

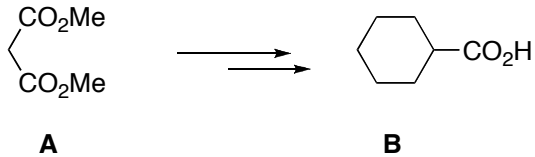


Enantiomere

1

### Aufgabe 7 (10 Punkte):

a) Schlagen Sie eine Synthese von **B** ausgehend von Malonsäuredimethylester **A** und beliebigen, weiteren Reagenzien vor. Keine Angabe von Mechanismen ist erforderlich, zeigen sie aber alle im Verlauf Ihrer Synthese entstehenden Zwischenverbindungen.



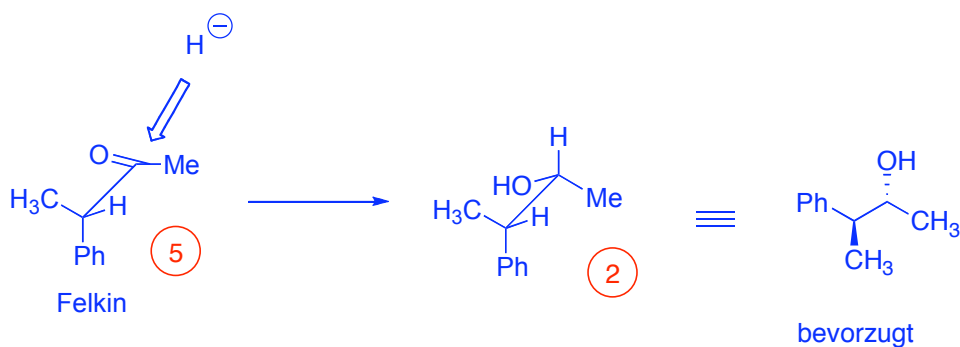
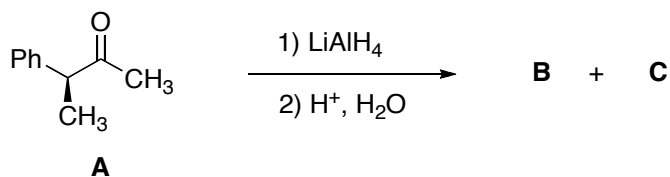
Malonsäureestersynthese mit 1,5-Dibrompentan zum substituierten Malonsäureesterderivat (6 Pkt)

Verseifung zur Malonsäure (2 Pkt)

Decarboxylierung (2 Pkt)

**Aufgabe 8 (10 Punkte):** Bei der Reduktion von **A** entstehen die beiden Produkte **B** und **C**

- a) Geben Sie die Formeln von **B** und **C** an. Was für eine Beziehung haben **B** und **C** zueinander?  
 b) Welches Produkt entsteht bevorzugt? Wenden Sie die Felkin-Anh Regel an und zeigen Sie in einer klaren Zeichnung, welches Produkt hiernach bevorzugt entstehen sollte.



*Schreibweisen der Produkte egal, Hauptsache richtig*

