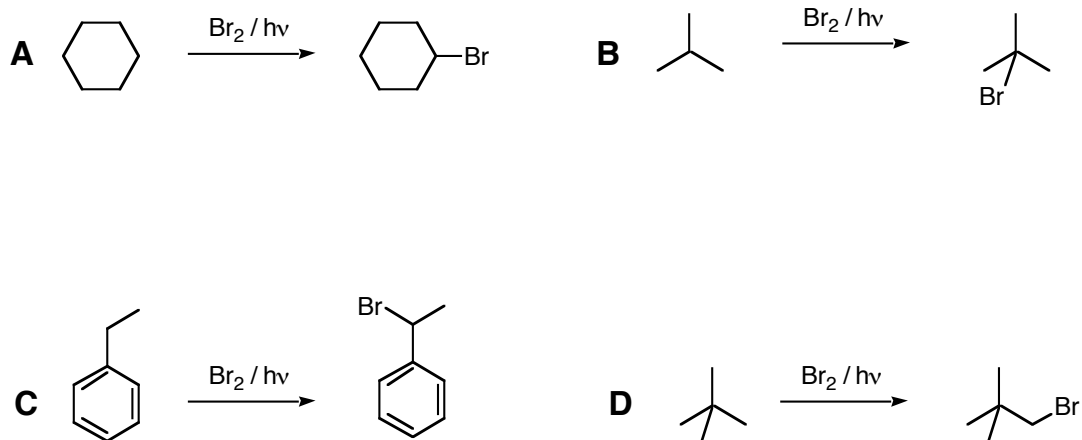
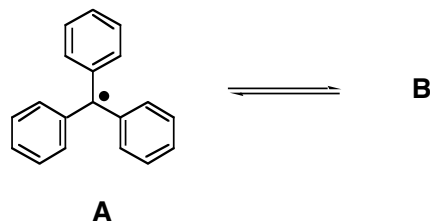


1. Übungsblatt Radikale

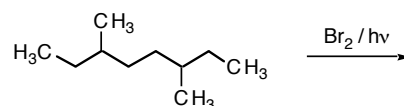
Aufgabe 1: Mittels radikalischer Chlorierung oder Bromierung können Alkylhalogenide aus Alkanen effektiv dargestellt werden. Chlor ist billiger als Brom, so daß Sie (gespart werden muß überall!) als Produktionsleiter einer chemischen Fabrik für die Darstellung von Alkylhalogeniden im Multitonnen-Maßstab nach Möglichkeit billige Reagentien verwenden wollen. Entscheiden Sie (mit Begründung), ob Sie in nachfolgenden Reaktionen Chlor für Brom ersetzen können.



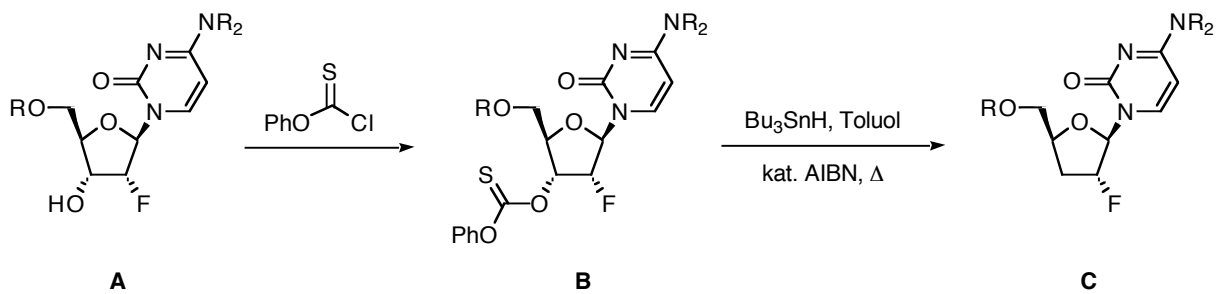
Aufgabe 2: Das *gelbe* Triphenylmethanradikal **A** ist relativ stabil (warum? Die Begründung erklärt gleichzeitig die gelbe Farbe von **A**. Diskutieren Sie auch die Geometrie von **A**). In inerten Lösungsmitteln steht es im Gleichgewicht mit der *farblosen* Verbindung **B**. Machen Sie einen Strukturvorschlag für **B** (es gibt mehrere Möglichkeiten, schätzen Sie die beste Möglichkeit ab!). Warum ist **B** farblos? In Lösung steigt die Konzentration von **A** mit steigender Temperatur und steigender Verdünnung der Lösung. Erklärung?



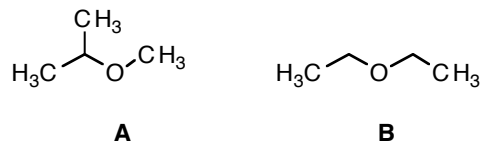
Aufgabe 3: Die Bromierungsgeschwindigkeiten von $C_{tert}\text{-H}$: $C_{sek}\text{-H}$: $C_{prim}\text{-H}$ verhalten sich wie 2000:80:1. Berechnen Sie hieraus die Zusammensetzung des Gemisches der Monobromierungsprodukte, das die folgende Reaktion ergibt!



Aufgabe 4: 2'- α -Fluorodideoxycytidin (**C**) ist eine aussichtsreiches 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. Hierzu wird **A** mit Chlorameisensäure-*O*-phenylester in **B** überführt, welches dann mit Bu_3SnH - formulieren Sie den Mechanismus im Detail - desoxygeniert wird.



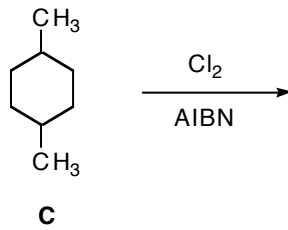
Aufgabe 5: Isopropylmethylether (**A**) hat ähnliche Eigenschaften wie Diethylether (**B**). Entscheiden Sie als Sicherheitsbeauftragter des Instituts (mit kurzer Begründung anhand geeigneter Reaktionsgleichungen; Mechanismus ist nicht gefragt), ob sich **A** als ein Ersatz für **B** eignen würde.



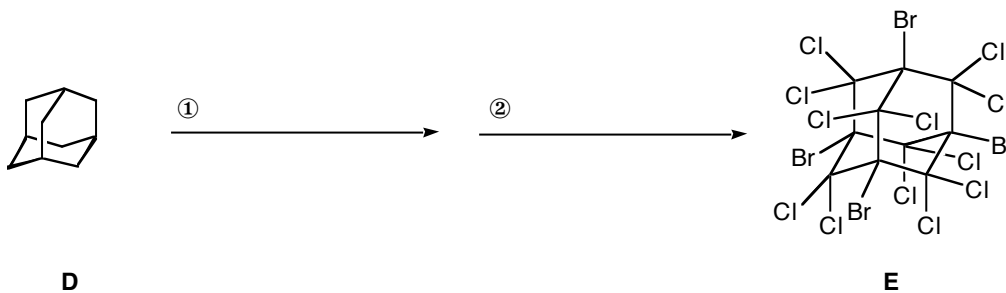
Aufgabe 6. Warum entsteht bei der Chlorierung von Methan als geringes Nebenprodukt Ethan?

Aufgabe 7: Die radikalische Chlorierung von Alkanen an C_{tert} ist ungefähr 6 mal schneller und an C_{sek} ungefähr 4 mal schneller als an C_{prim} .

- Geben Sie die Strukturformeln aller möglichen Monochlorierungsprodukte von **C** an.
- Berechnen Sie die Prozentanteile der Monochlorierungsprodukte im Produktgemisch.
- Geben Sie einen detaillierten Mechanismus für die Bildung des Hauptprodukts an.



Aufgabe 8 Wie würden Sie in zwei Reaktionsschritten **E** aus **D** synthetisieren? Geben Sie auf den Reaktionspfeilen die genauen Reaktionsbedingungen sowie die exakte Stöchiometrie aller von Ihnen verwendeten Reagenzien an.

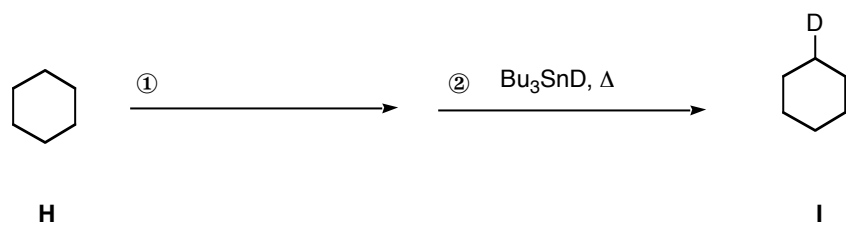


Aufgabe 9: Begründen Sie kurz aber präzise, warum radikalische Bromierungen selektiver mit Alkanen verlaufen als radikalische Chlorierungen. Geben Sie den die Selektivität bestimmenden Reaktionsschritt an.

Aufgabe 10. Es wird vorgeschlagen, anstelle von Fluorchlorkohlenwasserstoffen, z. B. von **F**, Fluorbromkohlenwasserstoffe, z.B. **G**, zur Erhaltung der Ozonschicht verwenden. Diskutieren Sie anhand von geeigneten Reaktionsgleichungen (Mechanismus zum Ozonabbau) und Reaktivitätsbetrachtungen (machen Sie gegebenenfalls Annahmen zur Reaktivität basierend auf Reaktionen, die Sie kennen), ob Sie **G** als einen geeigneten Ersatzstoff ansehen würden.



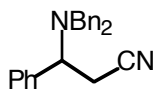
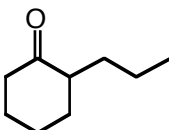
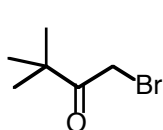
Aufgabe 11. Wie würden Sie Monodeuterocyclohexan **I** zweistufig aus Cyclohexan **H** synthetisieren? Ergänzen Sie die Reaktionsbedingungen für Schritt 1 und geben Sie den detaillierten Mechanismus für Schritt 2 an.



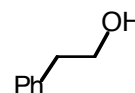
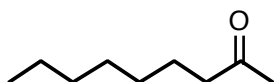
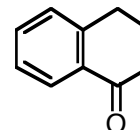
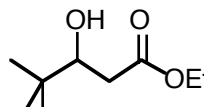
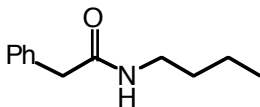
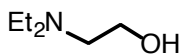
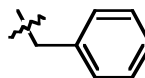
2. Übungsblatt

Schwerpunktthema: Donor / Akzeptor Konzept:

Schlagen Sie eine einstufige Synthese für folgende Verbindungen vor. Identifizieren Sie dazu die Fragmente, die Sie als Donor / Nucleophil und als Akzeptor / Elektrophil einsetzen können.



Bn = Benzyl



2 Möglichkeiten

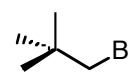
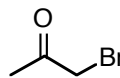
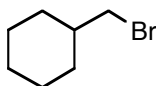
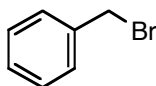
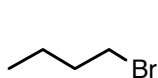
2 Möglichkeiten

2 Möglichkeiten

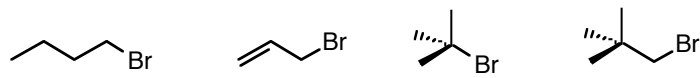
Schwerpunktthema: S_N-Reaktionen

Die folgenden 11 Aufgaben haben alle das Thema S_N-Reaktionen. Bevor Sie die Aufgaben beginnen zu lösen überlegen Sie, welche Konzepte (Arten der S_N-Reaktionen und deren Abgrenzung voneinander, Mechanismen, Übergangszustände / Zwischenstufen, Substrate, Nucleophile, Stereochemie) es bei dieser Reaktion gibt.

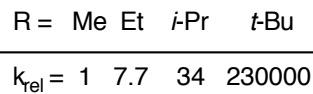
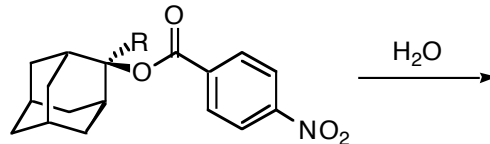
Aufgabe 1: Ordnen Sie die folgenden Verbindung bezüglich ihrer S_N2 Reaktivität (mit kurzer Begründung!)



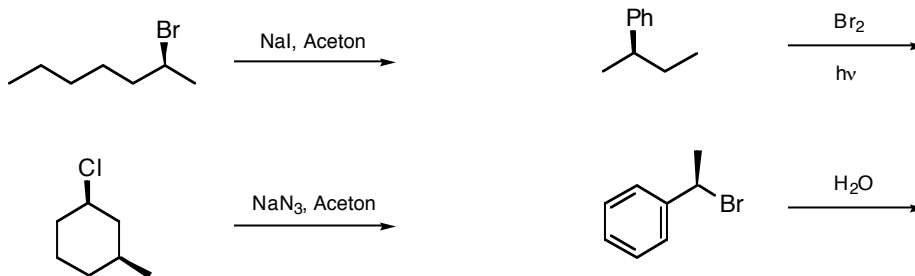
Aufgabe 2: Ordnen Sie die folgenden Verbindung bezüglich ihrer S_N1 Reaktivität (mit kurzer Begründung!)



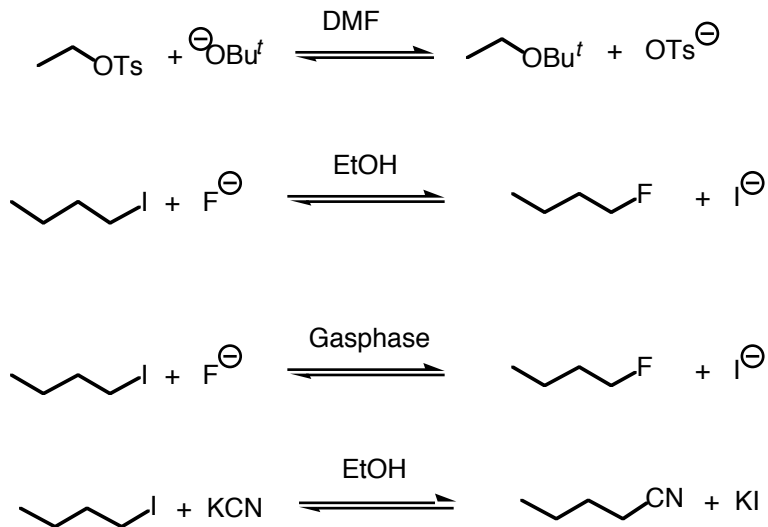
Aufgabe 3: Verläuft die Hydrolyse der *p*-Nitrobenzoate nach S_N1 oder S_N2? Wie kann man die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten erklären?



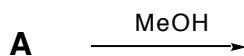
Aufgabe 4: Sagen Sie für die folgenden Reaktionen die Produkte vorher, achten Sie dabei besonders auf die Stereochemie. Bestimmen Sie die absolute Konfiguration an allen Stereozentren in Edukten und Produkten.



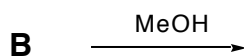
Aufgabe 5: Schätzen Sie für die folgenden Reaktionen k_{eq} (<1 oder >1) ab:



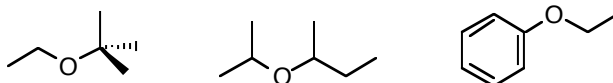
Aufgabe 6: Sekundäre Alkylhalogenide können prinzipiell entweder nach S_N1 oder nach S_N2 reagieren. Unter Annahme beider mechanistischer Möglichkeiten analysieren Sie die Methanolyse von (2*R*, 4*R*)-2-brom-4-methoxypentan (A).



Aufgabe 7: Und wie sähe die Analyse analog zu Aufgabe 6 mit (2*R*, 5*R*)-2-brom-5-methoxyhexan (B) aus?

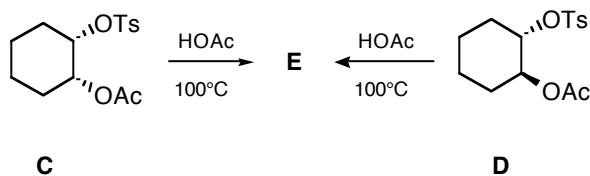


Aufgabe 8: Wie würden Sie durch eine Williamson Synthese die folgenden Ether synthetisieren:

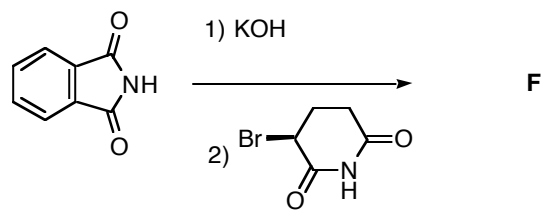


Aufgabe 9: Schlagen Sie mehrere Möglichkeiten für die Synthese von *n*-Butylamin vor.

Aufgabe 10: Warum ist die Hydrolyse des *cis*-Tosylats C wesentlich langsamer als die des entsprechenden *trans*-Tosylats D. Warum entsteht dasselbe Reaktionsprodukt?

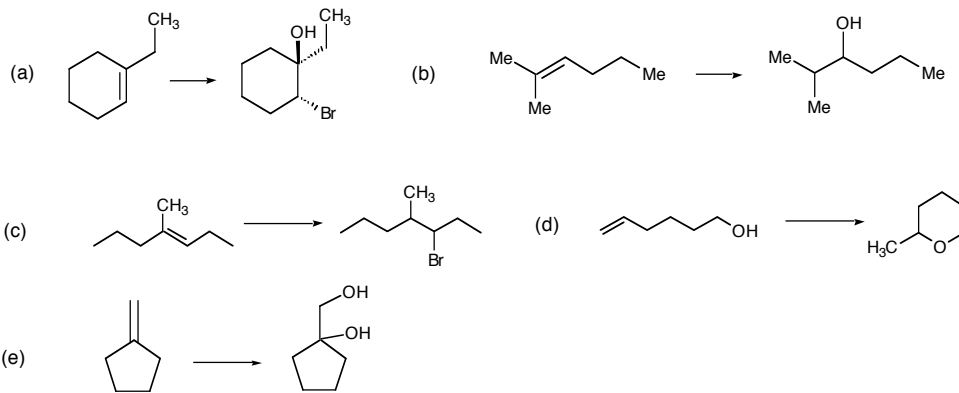


Aufgabe 11: Welche Struktur hat das Reaktionsprodukt F ?

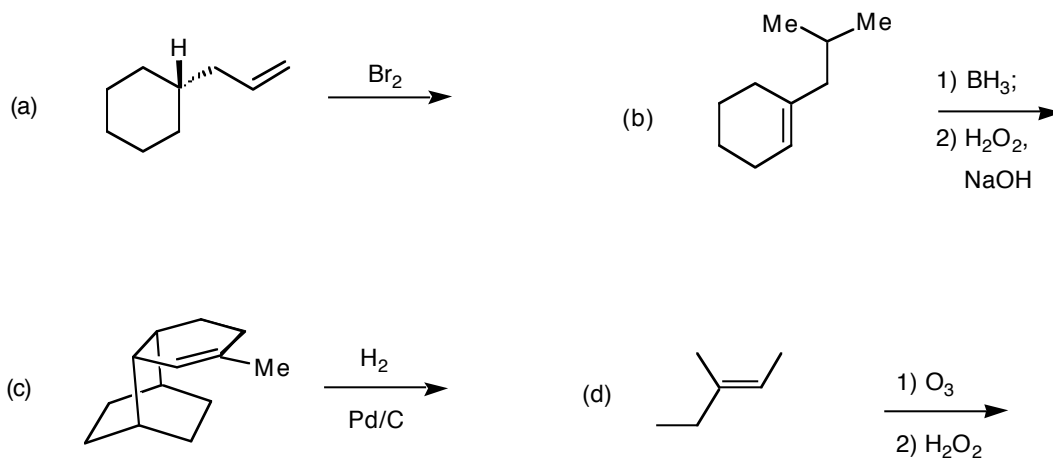


3. Übungsblatt Additionen

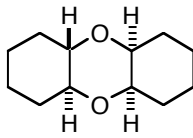
Aufgabe 1: Geben Sie die Reagenzien an, um folgende Reaktionen durchzuführen:



Aufgabe 2: Geben Sie die Reaktionsprodukte der folgenden Umsetzungen an (wo nötig unter Beachtung der Stereochemie). Geben Sie ebenfalls an, ob Racemate oder enantiomerenreine Produkte entstehen.

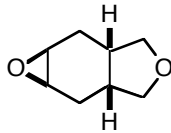


Aufgabe 4: Entwickeln Sie eine Synthese für **A** ausgehend von acyclischen Startmaterialien. Geben Sie eine 3D-Repräsentation für **A** an.

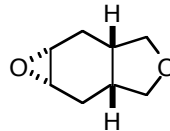


A

Aufgabe 5: Entwickeln Sie eine Synthese für **E** und **F** aus acyclischen Startmaterialien:



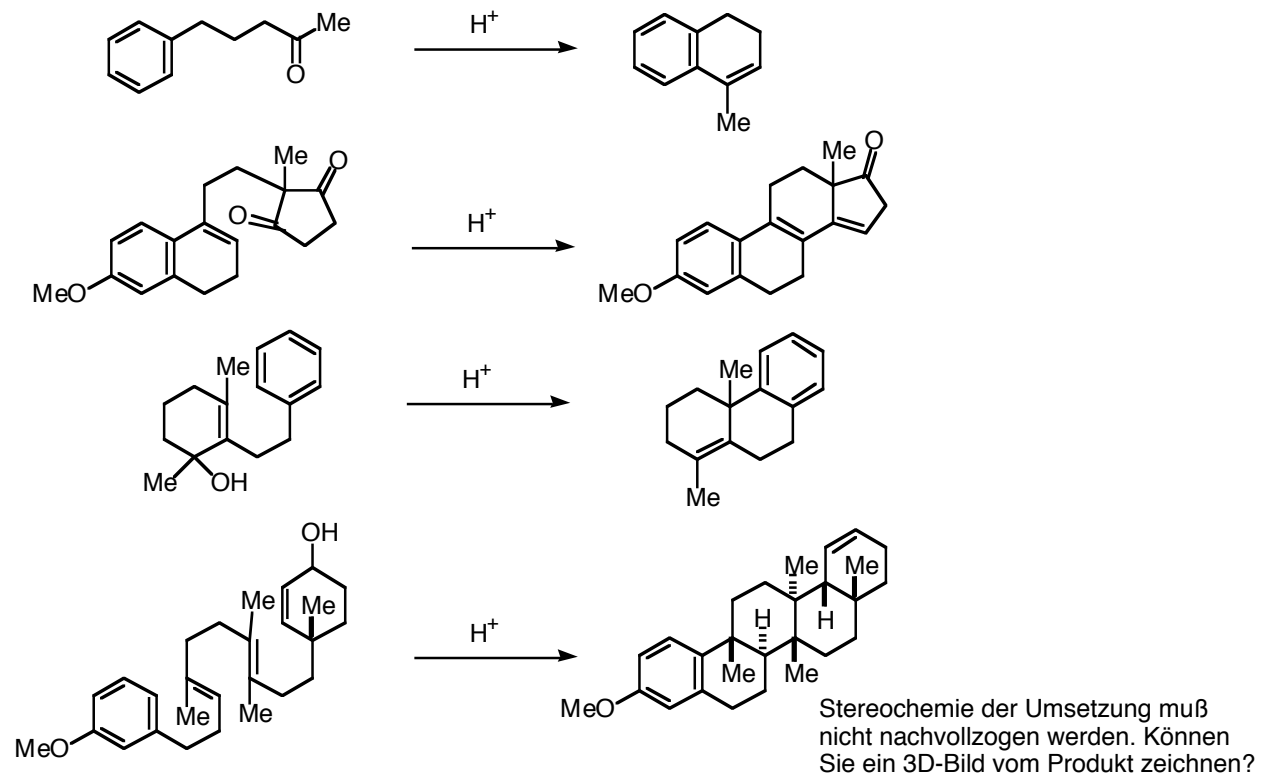
E



F

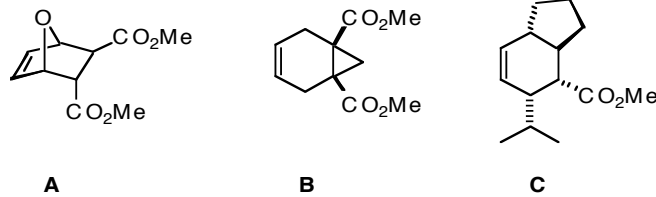
Aufgabe 6: Vergegenwärtigen Sie sich die Grundprinzipien der elektrophilen Substitution an Aromaten. Stellen Sie die Zusammenhänge zwischen dieser Reaktion und der elektrophilen Addition an Doppelbindungen dar.

Aufgabe 7: Entwickeln Sie einen Mechanismus für die folgenden Reaktionen:

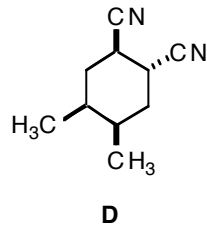


4. Übungsblatt Additionen / Diels-Alder / Eliminierung

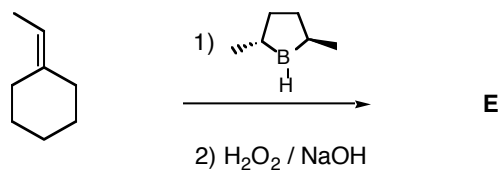
Aufgabe 1: Geben Sie die direkten Vorstufen für die Synthesen von **A-C** durch Diels-Alder Reaktionen an:



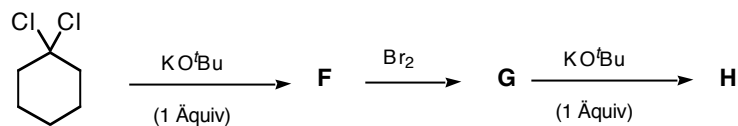
Aufgabe 2: Schlagen Sie eine Synthese für **D** aus acyclischen Ausgangsmaterialien vor!



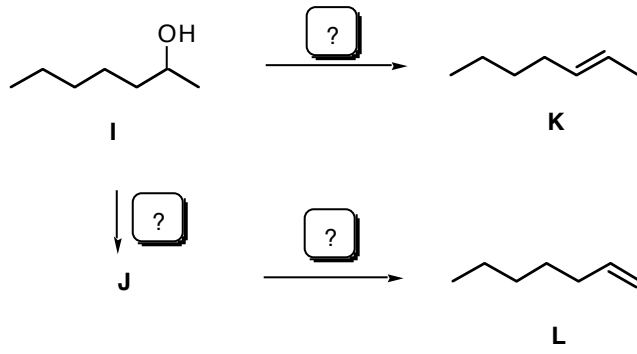
Aufgabe 3: Welche Struktur hat **E** in der gezeigten Hydroborierung?



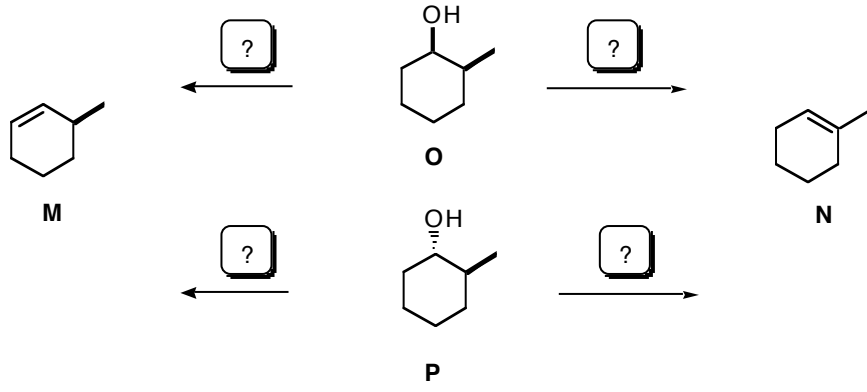
Aufgabe 4: Ergänzen Sie die fehlenden Reaktionsprodukte!



Aufgabe 5: Wie würden Sie aus dem Alkohol **I** die Olefine **K** bzw. **L** synthetisieren?

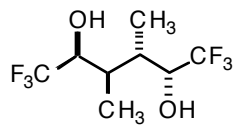
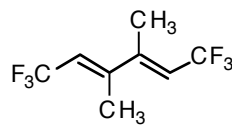
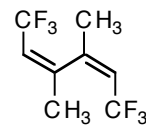


Aufgabe 6: Wie würden Sie die Olefine **M** und **N** möglichst selektiv aus den Alkoholen **O** und **P** darstellen (evtl. mehrere Stufen sind nötig).



5. Übungsblatt Eliminierung / Diels-Alder 2. Teil

Aufgabe 1: Wie würden Sie das Diol **A** in jeweils zwei Stufen (inkl. Angabe aller Reagenzien) ausschließlich entweder in das Dien **B** oder in das Dien **C** transformieren.

**A****B****C**

(a) **A** ---> Zwischenprodukt ---> **B**

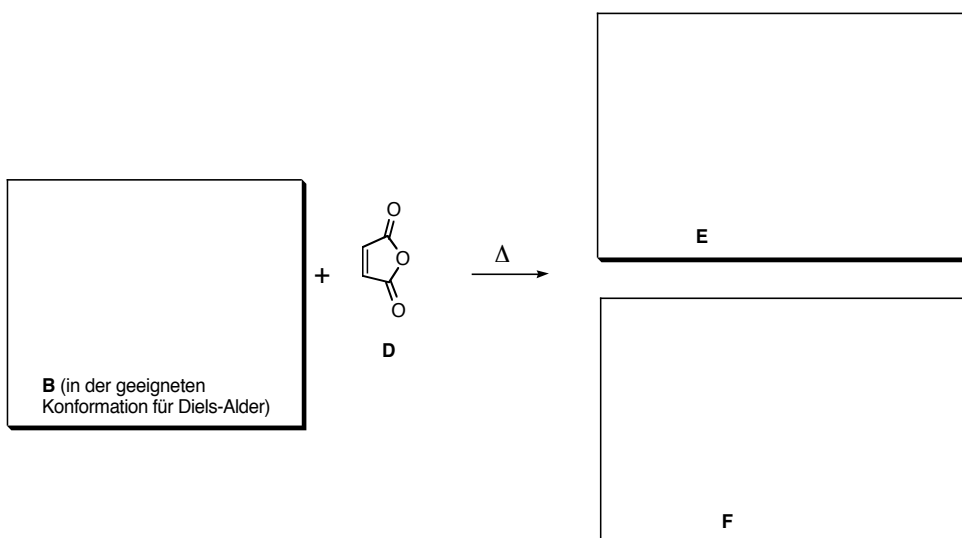
Welchen Eliminierungsmechanismus benutzen Sie hierbei?.....Liegt eine *syn* oder eine *anti*-Eliminierung vor?.....

(b) **A** ---> Zwischenprodukt ---> **C**

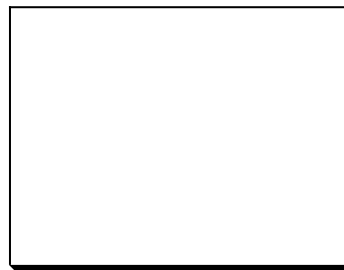
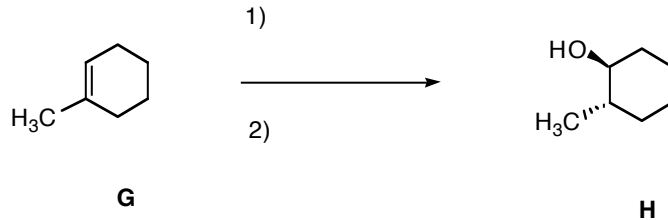
Welchen Eliminierungsmechanismus benutzen Sie hierbei?.....Liegt eine *syn* oder eine *anti*-Eliminierung vor?.....

Welche Konfigurationsbezeichnungen kommt den Doppelbindungen in **B** zu?.....

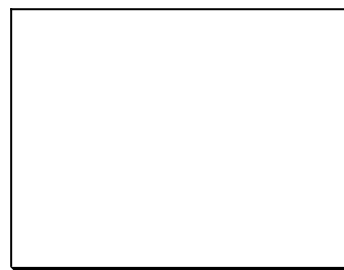
Aufgabe 2 Zwischen **B** und Maleinsäureanhydrid soll eine Diels-Alder Reaktion durchgeführt werden. Schreiben Sie die Konformation von **B** auf, aus der diese Reaktion stattfindet. Welche Reaktionsprodukte **E** und **F** können prinzipiell gebildet werden? Welches Produkt (**E** oder **F**) entsteht wohl als Hauptprodukt (*kurze Begründung*)?



Aufgabe 3 (12 Punkte): Wie würden Sie durch eine Hydroborierung enantiomerenreines **H** aus **G** synthetisieren. Geben Sie die Reagenzien an, achten Sie auf die Stereochemie! Schreiben Sie die beiden prinzipiell möglichen Boranadditionsprodukte auf. Welchen Bezug haben diese beiden Addukte zueinander (diastereomer oder enantiomer?)

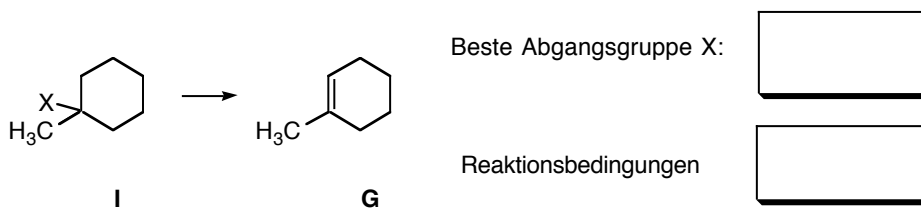


Boranaddukt (1)
bevorzugt (führt zu **H**)



Boranaddukt (2)
nicht bevorzugt
(führt zum Enantiomeren von **H**).

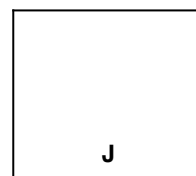
Aufgabe 4 (10 Punkte): Wie würden Sie **G** aus **I** bzw. **J** aus **I** synthetisieren?



Wie würde man das Hoffmann-Produkt **J** erhalten?

Beste Abgangsgruppe X:

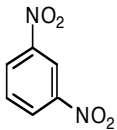
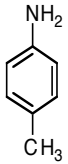
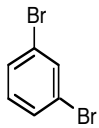
Reaktionsbedingungen:



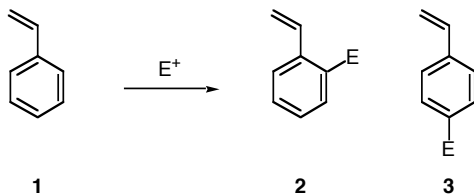
6. Übungsblatt für Chemiker / Biochemiker 4. Semester

Aromaten

Aufgabe 1: Geben Sie das oder die Hauptprodukte der Mononitrierung der folgenden Verbindungen an. Wird die jeweilige Verbindung schneller oder langsamer als Benzol nitriert?



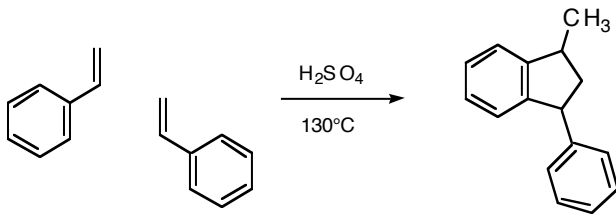
Aufgabe 2a: Zeigen Sie anhand von Resonanzstrukturen, daß Styrol **1** Elektrophile in *ortho*- und *para*-, aber nicht in *meta*-Stellung dirigiert.



Aufgabe 2b: Die bevorzugte Angriffsposition für Elektrophile in Styrol ist aber gewöhnlich die vinyliche Doppelbindung und nicht der aromatische Ring.

b1): Wie greift ein Elektrophil Styrol an und warum?

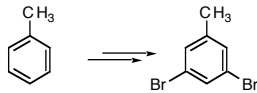
b2): Entwickeln Sie einen Mechanismus (mit Mechanismenpfeilen und allen Zwischenverbindungen) für die sauer katalysierte Dimerisierung von Styrol zu **4**.



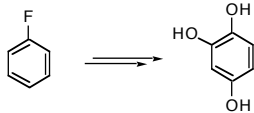
4

Aufgabe 3: Wie würden Sie folgende mehrstufige Synthesen durchführen. Geben Sie alle notwendigen Reagenzien an, Mechanismus ist **nicht** gefragt.

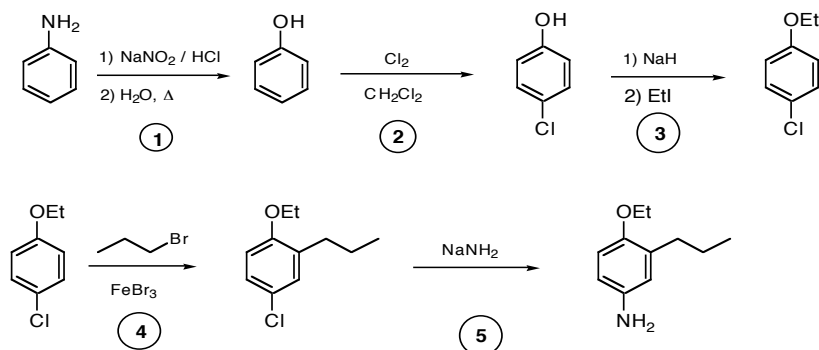
a)



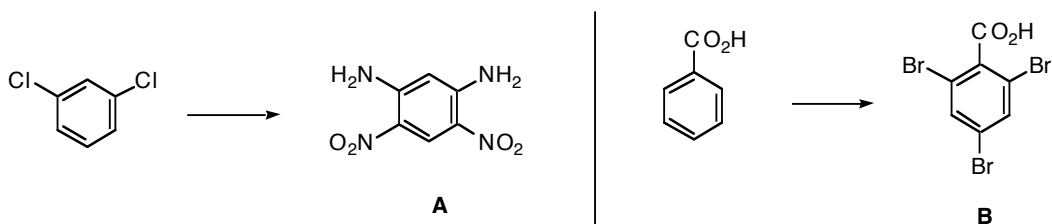
b)



Aufgabe 4: Kommentieren Sie die Reaktionsschritte in folgenden Umsetzungen. Erläutern Sie (kurz!), ob die Reaktionsschritte zum gewünschten Produkt führen, ob es Probleme gibt, oder ob die Reaktion gar nicht zum beabsichtigten Produkt führt. Machen Sie gegebenenfalls Verbesserungsvorschläge für die einzelnen Reaktionsschritte (Falls ein Reaktionsschritt jedoch gar nicht geht, braucht **keine** alternative Synthese für das Produkt entwickelt werden).

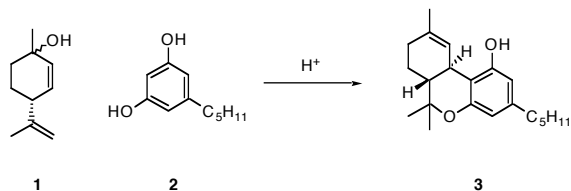


Aufgabe 5: Entwerfen Sie eine Synthese (Mechanismen sind nicht gefragt, mehr als eine Stufe nötig, geben Sie die Reagentien komplett an) für **A** und **B**. Falls in Ihrer Synthese Regioselektivitätsprobleme auftauchen, machen Sie dies kenntlich und schätzen Sie das Hauptprodukt ab.



Aufgabe 6: Die kriminalistischen Elemente unter Ihnen dürfte folgende Umsetzung interessieren: Unter saurer Katalyse entsteht aus **1** und **2** in zwei Schritten (die aber im gleichen Reaktionstopf ablaufen). Geben Sie einen Mechanismus (inklusive Mechanismenpfeilen) an, der die Bildung von **3** erklärt.

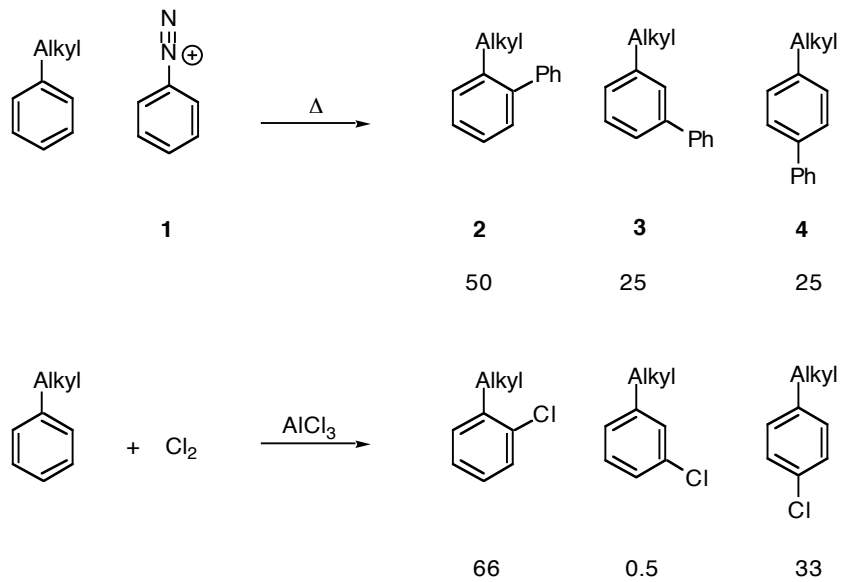
Bonusfrage (2 Punkte): was wird hier synthetisiert?



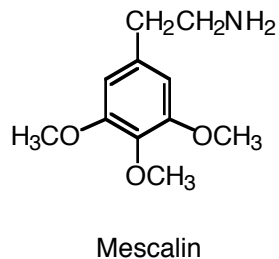
Aufgabe 7: Wenn Diazoniumsalze in Gegenwart von aktivierten Aromaten thermisch zersetzt werden, werden im Sinne einer elektrophilen Substitution Biaryle gebildet. Z. B. ergibt **1** mit n-Alkylaromaten die Produkte **2**, **3**, und **4** (Reaktion 1)

(a) Geben Sie einen Mechanismus an, der die Bildung von **2** erklärt (mit Mechanismenpfeilen, wenn Sie resonanzstabilisierte Zwischenprodukte bilden, machen Sie kenntlich, an welchen Stellungen Ladungen delokalisiert sein können).

(b) Hätten Sie das erhaltene Regioisomerenverhältnis in Reaktion 1 erwartet? Vergleichen Sie mit der Chlorierung von Toluol in Gegenwart von Aluminium(III)bromid (Reaktion 2). Geben Sie ein Reaktionsdiagramm für Reaktion 1 und 2 an. Zum Vergleich geben Sie allen positionsidentischen Sigma Komplexen in Reaktion 1 / 2 gleiche Energien. Erklären Sie das erhaltene Regioisomerenverhältnis in Reaktion 1.



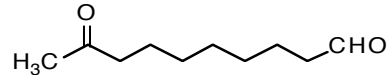
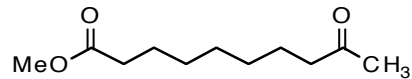
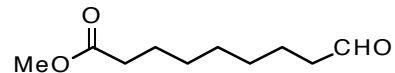
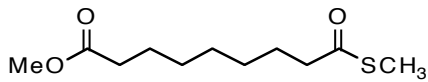
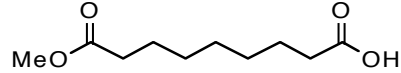
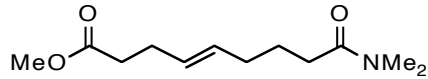
Aufgabe 8: Wie würden Sie Mescaline aus Benzol synthetisieren?



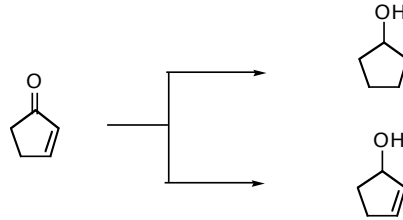
Aufgabe 9: Hydroxid katalysiert die Reaktion von Piperidin mit 2,4-Dinitroanisole, nicht aber die Reaktion von Piperidin mit 2,4-Dinitrochlorbenzol. Erklärung?

7. Übungsblatt Carbonylverbindungen

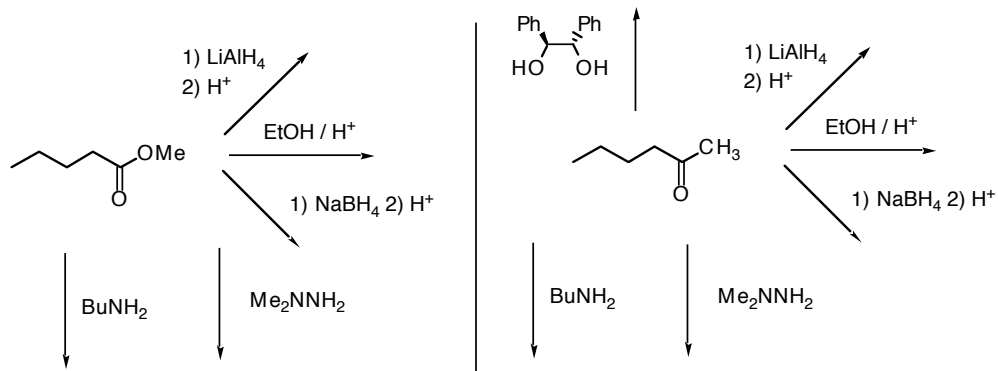
Aufgabe 1: In welchen Substraten können Sie selektiv eine Funktionalität reduzieren (mit welchen Reagenzien)?



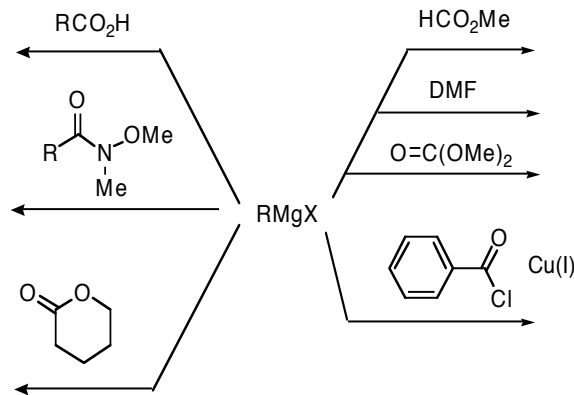
Aufgabe 2: Mit welchen Reagenzien kann man folgende Transformationen selektiv durchführen?



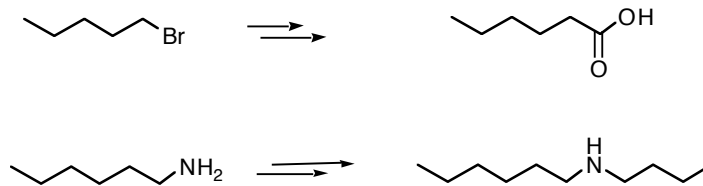
Aufgabe 3: Ergänzen Sie folgende Reaktionsprodukte:



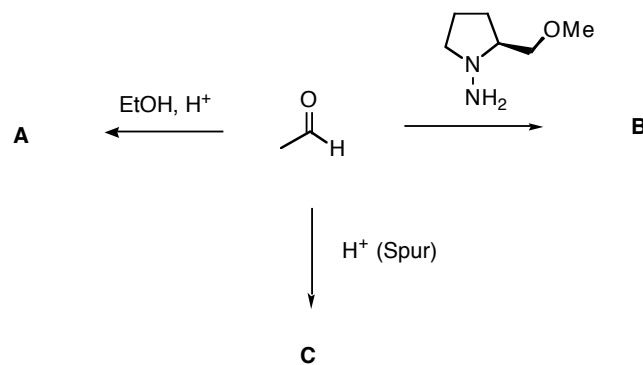
Aufgabe 4: Ergänzen Sie folgende Reaktionsprodukte. Machen Sie sich klar, warum man einige Reaktionen auf der Stufe der Acylierung anhalten kann, bei anderen jedoch unausweichlich bis zum Alkohol gelangt:



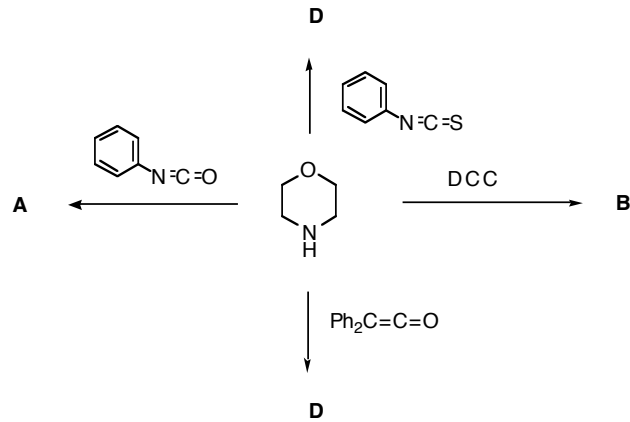
Aufgabe 5: Schlagen Sie Reaktionssequenzen vor, um folgende Transformationen durchzuführen:



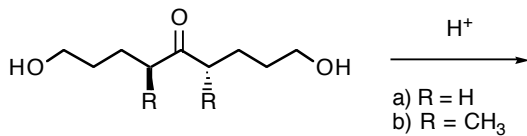
Aufgabe 6: Formulieren Sie die Mechanismen folgender Umsetzungen im Detail:



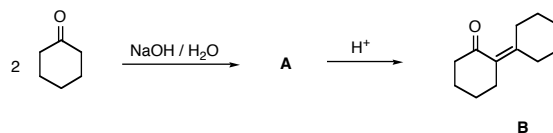
Aufgabe 7: Ergänzen Sie die folgenden Reaktionsprodukte:



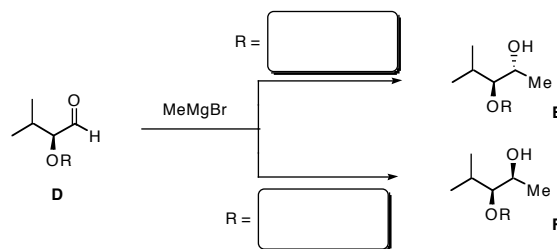
Aufgabe 8: Hier eine nicht einfache Aufgabe (Molekül b nur für Tüftler damit es am Guggi nicht zu langweilig wird): Analysieren Sie die Ketalbildung unten stehender Moleküle 1) ohne stereochemische Aspekte 2) unter Beachtung von stereochemischen und stereoelektronischen (denken Sie an den anomeren Effekt!) Aspekten. 3D-Darstellung der Moleküle ist hier gefragt.



Aufgabe 9: Zur Erholung einmal eine Aufgabe *ohne* Stereochemie. Geben Sie einen plausiblen und ausführlichen Mechanismus (mit Mechanismenpfeilen) für die Aldolkondensation von Cyclohexanon via **A** zu **B** an!



Aufgabe 10: Wie müssen Sie R in **D** wählen, um in der Umsetzung mit MeMgBr zu **E** bzw. zu **F** zu gelangen? Zeichnen Sie jeweils die Reaktivkonfigurationen von **D** und den Angriff des Nucleophils ein, die zur Bildung von **E** bzw. von **F** nötig sind.



Entsteht nach welchem Modell?

Entsteht nach welchem Modell?

