

Radikale

1) Zeichnen Sie die Strukturen folgender Radikale (Geometrie und 1/2 besetztes Orbital): Methyl-, Phenyl-, Benzyl-, Vinyl-, Trityl-, Allyl-, Ethyl-, Ethinyl-Radikal.

2) Erklären Sie alle Ihnen bekannten Stabilisierungseffekte (relativ zum Methylradikal), die in C-Radikalen auftreten können, durch MO- Schemata (Überlappungseffekt, Energie-Skala mit Stabilisierungsenergie) und zeichnen Sie dazu Grenzstruktur-Formel.

3) Erklären Sie die Bedeutung, die Synthese, die Struktur und die Reaktivität des Trityl-Radikals.

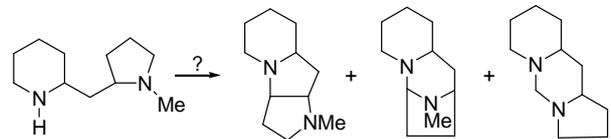
4) Warum bilden Ether relativ leicht explosive Peroxide? Wie kann diese Bildung unterdrückt werden?

5) Erklären Sie die Selektivitäten der radikalischen, aliphatischen Substitution von Propan durch Cl_2 und Br_2 .

6) Propen soll in Allylbromid überführt werden, erklären Sie die Synthese mechanistisch.

7) Wie kann aus 3,3-Dimethylcyclohexanol selektiv ein 3-(Aminomethyl)-3-methylcyclohexanol erhalten werden? Wie erklären Sie die Stereoselektivität der Synthese?

8) Erklären Sie die Cyclisierungen mechanistisch:



9) Wie kann 1-Brom-5-hexen radikalisch cyclisiert werden? Erklären Sie die Regioselektivität.

10) Ein 1:1 Gemisch von Vinylacetat und Dimethylfumarat wird mit AIBN radikalisch polymerisiert, welches Polymer entsteht?

11) Wie kann aus *Pentansäure* 1-Brombutan, wie *n*-Oktan erhalten werden?

12) Beschreiben Sie eine Synthese von Ibuprofen ausgehend von Isobutylbenzol.

13) Wie kann Butyraldehyd in Hydroxycyclobutan überführt werden? Welche Nebenprodukte könnten dabei auftreten?

14) Aus Acetaldehyd und *E*-2-Buten soll ein Oxetan synthetisiert werden, welche Stereochemie sagen Sie voraus?

Nukleophile aliphatische Substitutionen

- 1) Welche Substrate reagieren bevorzugt nach S_N1 , welche eher nach S_N2 -Mechanismen?
- 2) Welche Lösungsmittel fördern besonders S_N2 -Mechanismen? Ein hervorragendes S_N2 -Lösungsmittel ist hierbei wegen seiner enormen Toxizität unbedingt zu vermeiden, welches?
- 3) Wie kann *R*-1-Phenylethanol in *S*-1-Phenylethanol sowie in *S*-1-Phenylaminoethan überführt werden?
- 4) Aus *R*-1-Phenylethanol soll *S*-1-Phenylchloroethan, aus Benzoesäure soll Benzoylchlorid hergestellt werden, wie verlaufen die Synthesen und Mechanismen?
- 5) Benzylbromid soll in 2-Phenylethylamin sowie in Ethylbenzylketon überführt werden, erklären Sie die Synthesen. Erklären Sie anhand der retrosynthetischen Analyse der Zielmoleküle den Begriff "Synthon".
- 6) Wie können aus Alkylbromiden Alkyljodide erhalten werden? Welchen Vorteil bringt diese Transformation?
- 7) Kann die direkte Ethylierung von Ammoniak zur Synthese von Ethylamin eingesetzt werden? Welche Produkte entstehen? Erklären Sie die Anwendungen zweier unterschiedlicher Aminierungsreagenzien zur Synthese von Ethylamin und Benzylamin.
- 8) Catechol (Brenzcatechin, 1,2-Hydroxybenzol) soll in Guajacol (2-Methoxyphenol) überführt werden. Welche Reagenzien für diese Synthese sind besonders gefährlich? Weshalb? Wie gelingt die Synthese gefahrlos? Wie kann Guajacol wieder in Catechol überführt werden?
- 9) Cyclohexanon soll in *R*-2-Benzylcyclohexanon überführt werden, erklären Sie die Synthese, die Reagenzien und den Begriff "Auxiliar".
- 10) Allylchlorid soll in 1-Chlor-3-brompropan und dieses weiter in Cyclopropan überführt werden, beschreiben Sie die Synthesen und Mechanismen.
- 11) Erklären Sie mechanistisch Suzuki- und Stille-Kreuzkupplungen sowie die Heck-Kupplung an selbst gewählten Beispielen.
- 12) Wie verläuft die Pd-katalysierte allylische Substitution?

Aromatische Substitutionen

- 1) Erklären Sie mechanistisch die Reaktivitäten und Regio-Selektivitäten bei Nitrierungen von Anisol und Nitrobenzol.
- 2) Wie können Acetophenon bzw. Benzophenon aus Benzol und entsprechenden Carbonsäuren erhalten werden?
- 3) Welche Probleme können bei der F.-C.-Alkylierungen auftreten? Wie und warum können diese Probleme durch F.-C.-Acylierungen umgangen werden?
- 4) Erklären Sie an einem Beispiel mechanistisch die Fries-Umlagerung?
- 5) Beschreiben Sie zwei Formylierungsmethoden für Elektronen-arme Aromaten sowie zwei Formylierungen für Elektronen-reiche Aromaten.
- 6) Erklären Sie mechanistisch die Synthese von Acetylsalicylsäure aus Phenol.
- 7) Wie kann DDT aus Chlorbenzol hergestellt werden?
- 8) Vergleichen Sie die π -Elektronen-Strukturen und Charakteristika von Pyrrol, Pyridin und Benzol; ordnen Sie nach steigender S_EAr -Reaktivität.
- 9) Erklären Sie mechanistisch an Sanger's Reagenz die Arylierung von Aminogruppen. Wofür kann dieses Reagenz eingesetzt werden?
- 10) Wie können aus Pyridinen α -Aminopyridine und aus Arylsulfonsäuren Phenole erhalten werden?
- 11) Bei welchen Reaktionen werden 1,2-Dehydrobenzole durchlaufen? Erklären Sie ein Synthese-Beispiel.
- 12) Wie kann Anisol regioselektiv in 2-Methoxybenzaldehyd überführt werden? Erklären Sie thermodynamische und kinetische Aspekte. Wie nennt man diesen Mechanismus?

Diazo(nium) und Azo-Verbindungen

- 1) Erklären Sie strukturelle Gemeinsamkeiten und Unterschiede von Azo-Verbindungen, Diazonium-Salzen und Diazo-Verbindungen.
- 2) Welche Reaktion läuft bei der Umsetzung von Diazomethan mit Carbonsäuren ab? Worauf muss beim Umgang mit Diazomethan- Lösungen geachtet werden?
- 3) Glycin soll über einen Diazoessigester für die Synthese von *cis*-2,3-Dimethylcyclopropancarbonsäure eingesetzt werden, erklären Sie die Synthese.
- 4) Worin und weshalb unterscheiden sich aliphatische und aromatische Diazonium-Systeme?
- 5) Wie kann Anilin in Phenol, wie in Fluorbenzol und wie in Benzol überführt werden?
- 6) Erklären Sie mechanistisch die Synthese von Phenylcyanid aus Anilin. Welche (Pseudo)halogenide können analog aryliert werden?
- 7) Was sind Azo-Farbstoffe, wie werden sie hergestellt? Recherchieren Sie die Struktur und Anwendungsbereiche von "Azorubin" E122.
- 8) Wie können aus Aryldiazonium- Salzen Biaryle erhalten werden?

Additionen an CC-Mehrfachbindungen

- 1) Was sind "atomökonomische" Reaktionen? Geben Sie Beispiele und Gegen-Beispiele.
- 2) Wie kann aus *E*-Buten ein *R,R*-Glycol, wie ein *S,R*-Glycol erhalten werden? Bildet sich auch das jeweilige Enantiomer?
- 3) Weshalb kann Wasserstoff nicht direkt an Alkene addiert werden? Wie funktioniert die Addition indirekt? Beschreiben Sie ein homogenes und ein heterogenes Verfahren.
- 4) Warum können 1,3-Diene, im Gegensatz zu Wasserstoff, direkt an Alkene addieren, wie nennt man diese Addition?
- 5) Erklären Sie die "(Name?)"-Regioselektivität der säurekatalysierten Alken-Hydratisierung an einem Beispiel.
- 6) Wie können Sie diese "(Name?)"-Regioselektivität umkehren? Erklären Sie die Methode mechanistisch an der Hydratisierung von Propen zu 1-Propanol.
- 7) Beschreiben Sie eine Simmons-Smith-Cyclopropanierung mit einem Iod-Zink-Carbenoid. Was ist ein Carbenoid, worin unterscheidet es sich von einem freien Carben?
- 8) Wie können Allylalkohole *enantioselektiv-katalytisch* epoxidiert werden? Woraus setzt sich der Katalysator zusammen? Wie wird das Reagenz durch den Katalysator aktiviert?
- 9) "Chalkon" (Benzyliden-Acetophenon, wie synthetisierbar?) wird in einem Versuch mit Methyllithium, in einem anderen Versuch mit Methyllithium/CuBr umgesetzt. Erklären Sie die Produktbildungen, wie nennt man die Reaktionen?
- 10) Styrol kann radikalisch oder anionisch polymerisiert werden. Erklären Sie mechanistisch die Reaktionen unter Benennung von Reagenzien und Zwischenstufen. Wo erkennen Sie Gemeinsamkeiten, wo Unterschiede?

Eliminierungen

- 1) *1R,2R*-1-Amino-1,2-diphenylpropan soll quantitativ in ein *Z*-Alken, in einer anderen Reaktion in ein *E*-Alken überführt werden. Wie können die Synthesen gelingen?
- 2) Erklären Sie die Konformationsräume "antiperiplanar" und "synperiplanar". Warum sind sie für E2-Eliminierungen so wichtig?
- 3) Aus (-)-Menthol ist durch Acylierung (z.B. mit TsCl) und Eliminierung ein Menthen zugänglich. Erklären Sie die Reaktion und die Selektivität.
- 4) 4-*tert*-Butyl-1-cyclohexyltosylate reagieren mit Alkoholaten zu unterschiedlichen Produkten, abhängig von der *cis*- oder *trans*-Konfiguration der Cyclohexan-Substituenten. Erklären Sie dies.
- 5) Vergleichen Sie E1- und E1cb- Mechanismen anhand von Beispielen.
- 6) Erklären Sie an zwei starken Basen warum sie sich als Eliminierungsreagenzien eignen, ohne nukleophil zu wirken.
- 7) Beschreiben Sie eine relativ milde *syn*-Eliminierung, durch die *1R,2R*-1-Hydroxy-1,2-Diphenylpropan stereospezifisch in ein Alken überführt werden kann.
- 8) Wie kann Dichlorcarben hergestellt werden?

Carbonylverbindungen (I): Hetero-Nu

- 1) Erklären Sie mechanistisch die Säure- und Basen-katalysierte Bildung von Hydraten, Halb-Acetalen/Aminalen/Ketalen und Voll- Acetalen/Aminalen/Ketalen.
- 2) Beschreiben Sie zwei primäre Naturstoffklassen, die (Halb)-Acetal/Ainal- Einheiten aufweisen.
- 3) Acetophenon wird in alkalischer, wässriger Lösung mit Brom umgesetzt. Erklären Sie die Reaktion mechanistisch, welche Produkte entstehen?
- 4) Wie können Furan, wie Pyrrol durch eine säurekatalysierte Cyclisierung ohne C-C-Verknüpfung hergestellt werden? Welche Gemeinsamkeiten haben die Heterocyclen?
- 5) Acetaldehyd soll in das Aldol überführt werden. Erklären Sie die Reaktion mechanistisch.
- 6) Aus Acetaldehyd soll in das Acyloin 3-Hydroxybutanon hergestellt werden. Wie unterscheidet sich dieser Synthesepfad von der Aldol-Synthese, wo liegt das Problem? Erklären Sie wie Synthese gelingt.

Carbonylverbindungen (II): C-Nu

- 1) Ein Butylgrignard-Reagenz wird mit Ethylacetat umgesetzt, erklären Sie die Produktbildung mechanistisch. Was entsteht wenn das Grignard-Reagenz als Base statt als Nukleophil reagiert?
- 2) Wie kann ein Säurederivat direkt in ein Keton überführt werden? Erklären Sie an Beispielen. Erklären Sie mechanistisch wie aus Aceton 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen) erhalten werden kann.
- 3) Wie katalysieren sekundäre Amine Aldol-Additionen und -Kondensationen? Welches leicht zugängliche, billige und bifunktionelle sekundäre Amin kann Aldol-artige C-C-Kupplungen enantioselektiv katalysieren?
- 4) Wie kann die gekreuzte Aldol-Addition eines Aldehyds als C-Nukleophil an ein Keton als C-Elektrophil durchgeführt werden?
- 5) Erklären Sie die Synthese des Wieland-Miescher-Ketons ausgehend von Methylvinylketon. Was läuft bei einer Robinson-Anelierung, was bei einer Enolat-Michael-Addition ab?
- 6) Worin ähneln und worin unterscheiden sich Aldole und Acyloine? Durch welche *stöchiometrische* Methode kann Benzaldehyd zum Benzoin gekuppelt werden?
- 7) Durch welche *katalytische* Methode kann Benzaldehyd zum Benzoin gekuppelt werden? Erklären sie mechanistisch die Wirkung des Katalysators.
- 8) Wie können Ester in Acyloine überführt werden? In welchem Vitamin tritt die Endiol-Funktion auf, welche Eigenschaft zeigt sie dort?
- 9) Wie können Sie aus Succinaldehyd Tropinon herstellen? Welche Naturstoffe weisen das Tropan-Gerüst auf, welche physiologischen Wirkungen haben sie?
- 10) Wie verläuft die Dieckmann-Cyclisierung? Wofür eignen sich β -Keto-Ester synthetisch, was ergibt ihre saure oder alkalische Spaltung? Wie können gezielt DI (statt TRI-) α -substituierte Ketone erhalten werden?
- 11) Erklären Sie mechanistisch die Reaktionen eines Ethylgrignard-Reagenzes mit Aceton, Propylenoxid, Acetonitril und CO_2 , welche Nebenreaktionen können auftreten?
- 12) Wie können Sie aus Cyclobutanon Methylencyclobutan erhalten? Wie atomökonomisch ist diese Transformation?

Pericyclische Reaktionen

1) Erklären Sie Beispielreaktionen für die drei großen pericyclischen Reaktionsklassen. Welche Besonderheiten/Gemeinsamkeiten/Unterschiede zeigen diese Transformationen, wie grenzen sie sich von polaren oder radikalischen Reaktionen ab?

2) Erklären Sie mit a) dem Evans-Aromatizitätskonzept, b) der FMO-Theorie ob *suprafacial-suprafacial* Additionen zwischen En+En und Dien+En Symmetrie-erlaubt - oder -verboten sind. Erklären Sie alle Stereospezifitäten der [2+4]-Cycloadditionen. Was besagt die "Alder-Regel"? Wie können [2+4]-Cycloadditionen enantioselektiv durchgeführt werden?

3) Erklären Sie drei konzeptionell unterschiedliche Reaktionen, in denen [2+2]-Additionen konzertiert ablaufen:

a) Weshalb spielt eine dieser Additionen eine Rolle bei der genetischen Schädigung von Hautzellen durch Sonnenlicht?

b) Wie kann aus Essigsäure Diketen erhalten werden?

c) Wie werden durch "Ring Closing Metathesis" cyclische Olefine erhalten?

4) Geben Sie Beispiele für thermisch-erlaubte [1,2]- und [1,3]-sigmatrope Umlagerungen, erklären Sie deren Stereochemie.

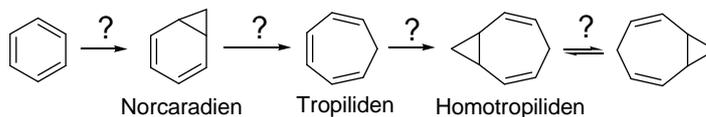
5) Vergleichen Sie thermische [1,5]- und [1,7]-sigmatrope Umlagerungen, erklären Sie an Beispielsystemen deren Stereochemie.

6) Welche Gemeinsamkeiten, welche Unterschiede zeigen Alder-En- und Diels-Alder-Additionen? Erklären Sie die Addition von Methylencyclohexan an Maleinsäureanhydrid.

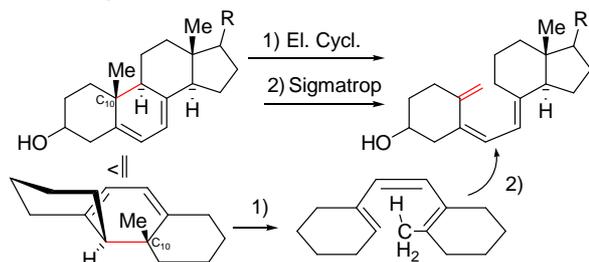
7) Was beschreibt und wie nennt man eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung? Durch welche Reaktion kann Phenol regioselektiv *ortho*-allyliert werden?

8) Cyclopropylkationen können zu Allylkationen reagieren, erklären Sie die Stereochemie und Orbitalsymmetrie dieser Transformation.

9) Erklären Sie synthetisch und mechanistisch:



10) Erklären Sie Stereochemie und Orbitalsymmetrie der Steroid-Transformationen von Provitamin D. Welche Krankheit resultiert bei Mangel des Produkts?



Umlagerungen

- 1) Erklären Sie weshalb Carbeniumionen, nicht aber C-Radikale oder Carbanionen rasche, intramolekulare 1,2-Umlagerungen eingehen. Wie nennt man diese Verschiebungen von H- oder von Alkyl-Gruppen, welcher Reaktionstyp liegt hier vor?
- 2) Erklären Sie die Umlagerung des 2-Bornyl-Kations, welches Produkt wird gebildet? Wie unterscheiden sich Carbenium- und Carbonium-Ionen?
- 3) Weshalb lagern *para*-Donor-substituierte Phenyl-Gruppen besonders schnell zu benachbarten Carbeniumionen um?
- 4) Worin gleichen, worin unterscheiden sich Pinakol- und Tiffenau-Umlagerungen? Wie können Sie Aceton in Methyltertbutylketon (Pinakolon) überführen?
- 5) Wie gelingt die Synthese von Benzilsäure (2-Hydroxy-2,2-diphenyllessigsäure) aus Benzaldehyd?
- 6) Aus Essigsäure soll Propionsäure hergestellt werden. Wie gelingt die Synthese, welche Mechanismen werden durchlaufen?
- 7) Cyclopentanon soll in Cyclohexanon überführt werden. Erklären Sie die Reaktion mechanistisch.
- 8) Erklären Sie mechanistisch vier ähnliche Namensreaktionen, die u.a. die Umwandlung von Buttersäure in Propylamin erlauben.
- 9) Wie kann aus Cyclohexanon ϵ -Caprolactam hergestellt werden? Welche Bedeutung hat diese Synthese?
- 10) Wie kann aus Cyclohexanon ϵ -Caprolacton erhalten werden?
- 11) Aus Benzol und Propen soll Phenol und Aceton synthetisiert werden. Erklären Sie die Transformationen mechanistisch. Welcher Kunststoff kann aus den Produkten hergestellt werden?
- 12) Worin unterscheiden sich [1,2]- und [2,3]-Wittig-Umlagerungen?