

**Aufgabe 1**

**insgesamt 16 Punkte**

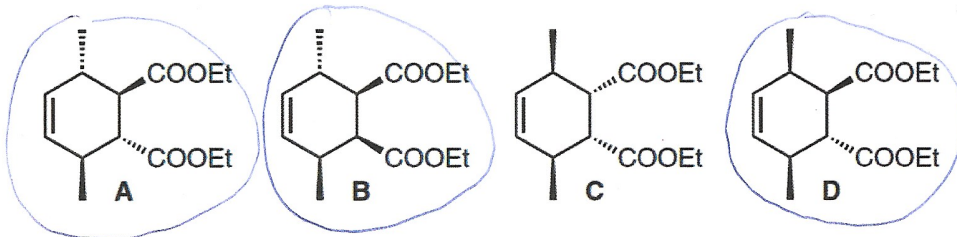
a) Das folgende Molekül A besitzt vier Stereozentren. Wie viele Stereoisomere sollte es nach einer einfachen allgemeinen Formel eigentlich haben? Geben Sie die Formel und die Zahl der Stereoisomere, die Sie danach berechnen würden, an!

0.5P.  $2^n$ , wobei n Anzahl Stereozentren  $\Rightarrow 2^4 = 16$  Stereoisomere 0.5P. **1 Punkt**

Warum gibt es tatsächlich weniger (bitte nur Stichworte)?

1P. Bei meso-Verbindungen, wie z.B. C, sind Bild u. Spiegelbild identisch **1 Punkt**

Welche der hier gezeigten Moleküle A-D sind chiral? Kreisen Sie die chiralen Moleküle bitte ein!

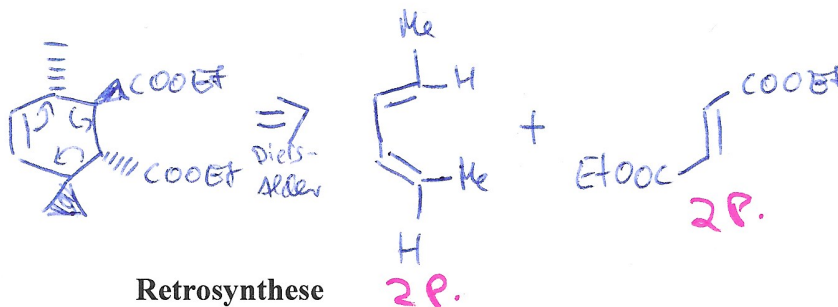


**2 Punkte**

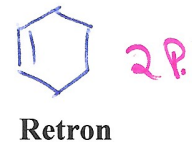
A-D je 0.5P.

b) Geben Sie eine Retrosynthese für racemisches A an! Identifizieren Sie dafür ein gutes Retron und zeichnen Sie es!

**6 Punkte**

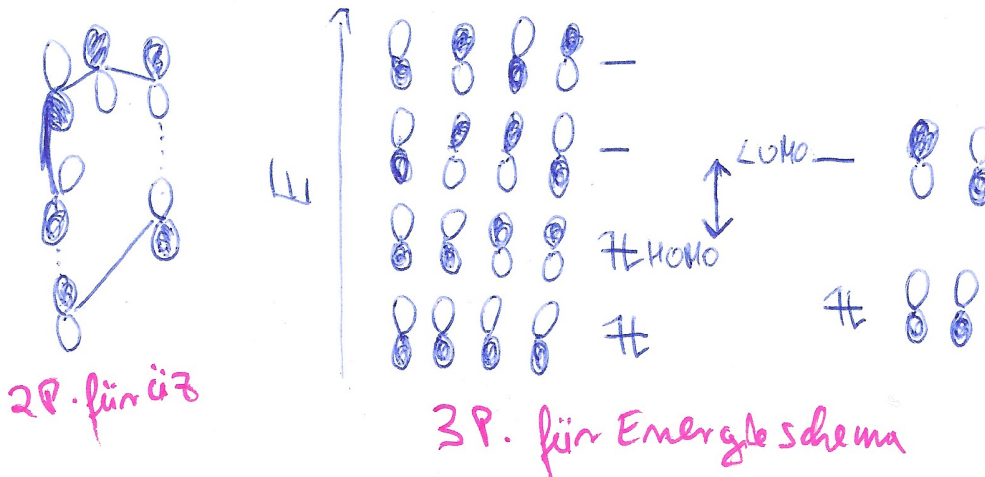


je 1P. Abzug wenn Stereochemie der DOBi nicht korrekt



c) Zeichnen Sie den Übergangszustand der Bildung von A so, dass die relative Anordnung der Reaktionspartner zueinander im Raum eindeutig zu erkennen ist! Tragen Sie geeignete Molekülorbitale ein und belegen Sie, dass die Reaktion thermisch erlaubt abläuft!

**6 Punkte**



1P. für HOMO/LUMO

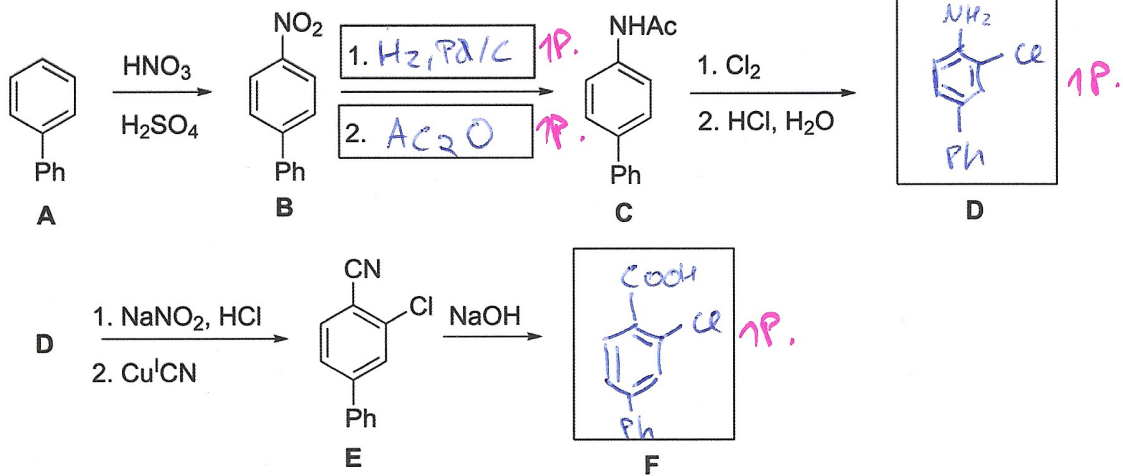
3P. für Energieschema

**Aufgabe 2**

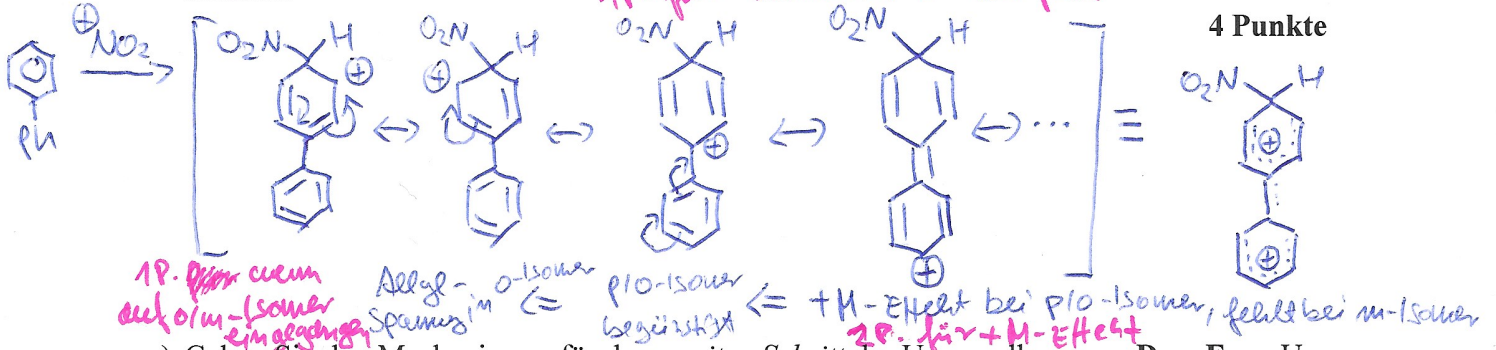
insgesamt 12 Punkte

a) Füllen Sie die vier Kästchen mit geeigneten Reaktionsbedingungen bzw. den Strukturformeln des Intermediats **D** und des Produkts **F**!

4 Punkte



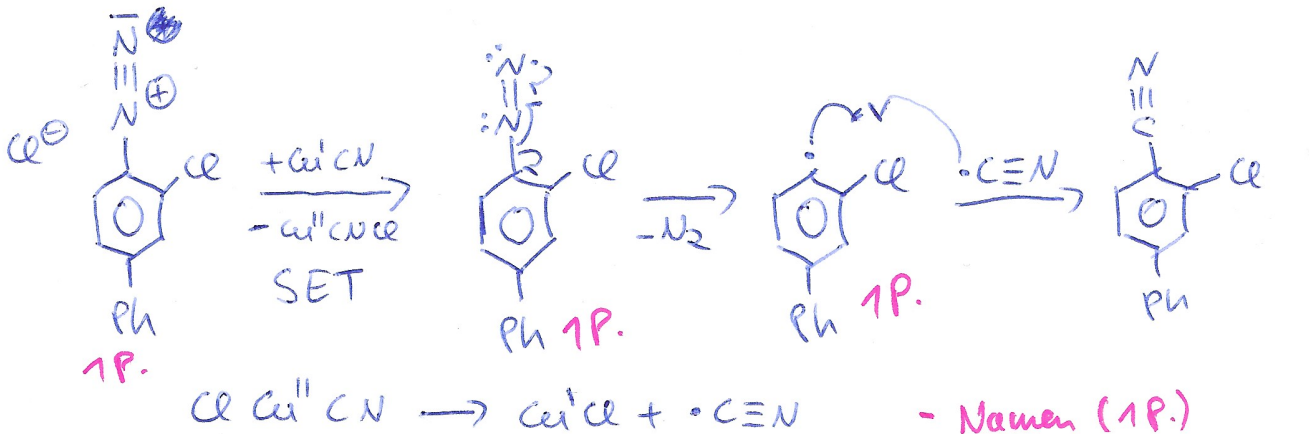
b) Begründen Sie die Regioselektivität bei der Nitrierung von **A** zu **B** mit mesomeren Grenzformeln!



4 Punkte

c) Geben Sie den Mechanismus für den zweiten Schritt der Umwandlung von **D** zu **E** an. Um welche Namensreaktion handelt es sich?

4 Punkte



- Namen (1P.)
- korrekter Mechanismus (3P.)

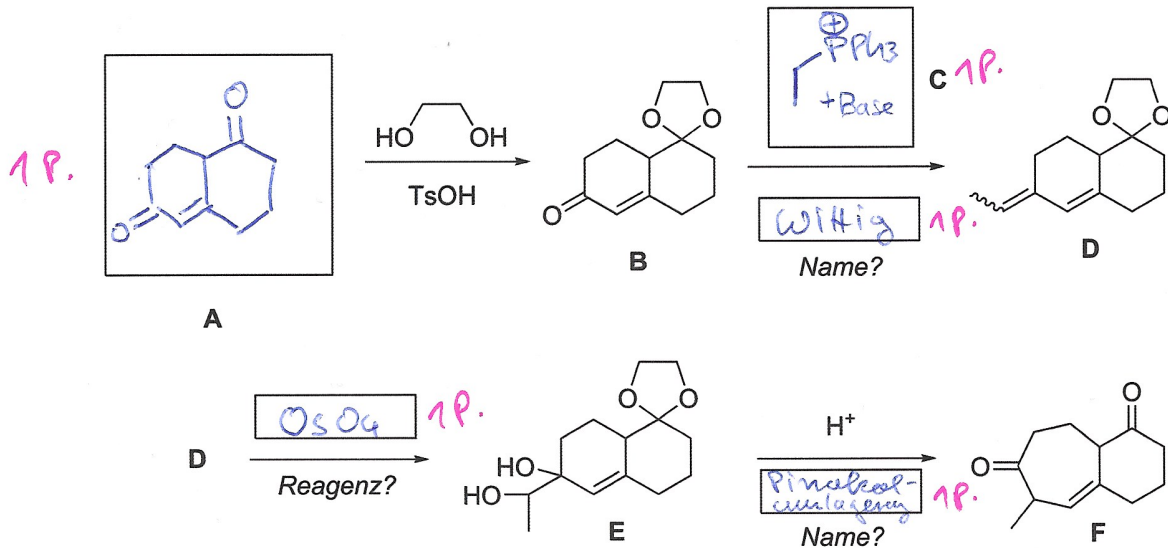
Name: Sandmeyer-Reaktion  
1P.

**Aufgabe 3**

**insgesamt 23 Punkte**

a) In Coreys Synthese von Longifolen ist das Enon **F** eine wichtige Zwischenstufe, die über eine Ringerweiterungsreaktion erhalten wird. Ergänzen Sie das Schema!

**5 Punkte**



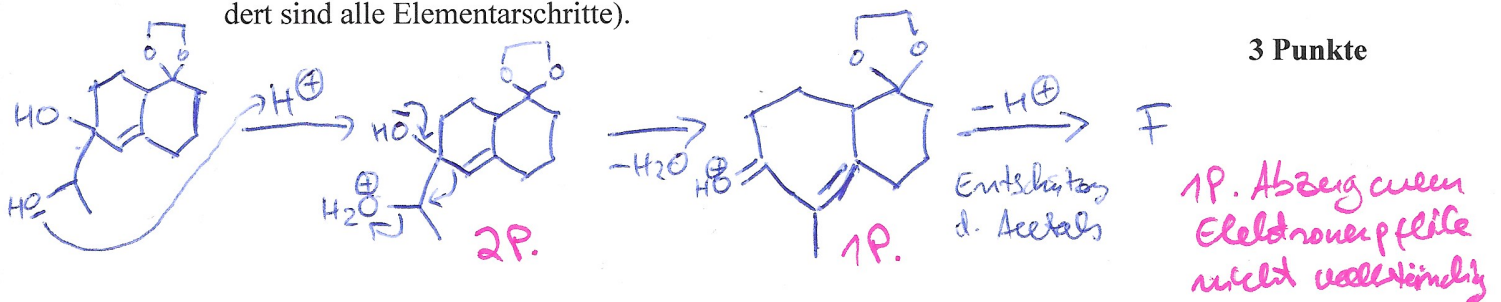
a) Warum ist die Acetalisierung im ersten Schritt erforderlich (Stichwort)? Wie lässt sich die beobachtete Regioselektivität erklären (Stichwort)?

**2 Punkte**

1 P. Schutz, da sonst Oxydierung im nächsten Schritt an falscher Stelle erfolgt.  
 1 P. Keton reaktiver als Enon, da nicht konjugiert

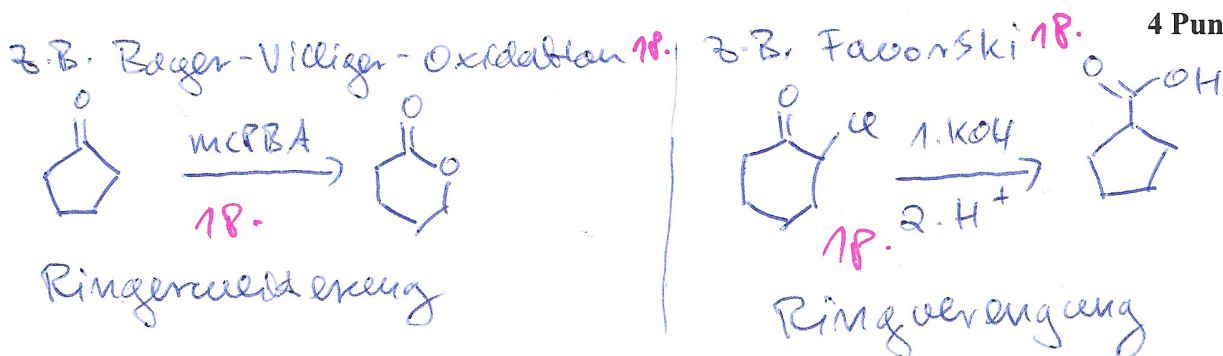
b) Geben Sie den Mechanismus für die ringerweiternde Umlagerung von **E** nach **F** an (gefordert sind alle Elementarschritte).

**3 Punkte**



c) Nennen Sie je eine weitere ringerweiternde und eine ringverengende Reaktion (jeweils als Beispiel an einem selbstgewählten Molekül)! Geben Sie Edukte, Reagenzien und Produkte an. Ein detaillierter Mechanismus ist nicht erforderlich.

**4 Punkte**



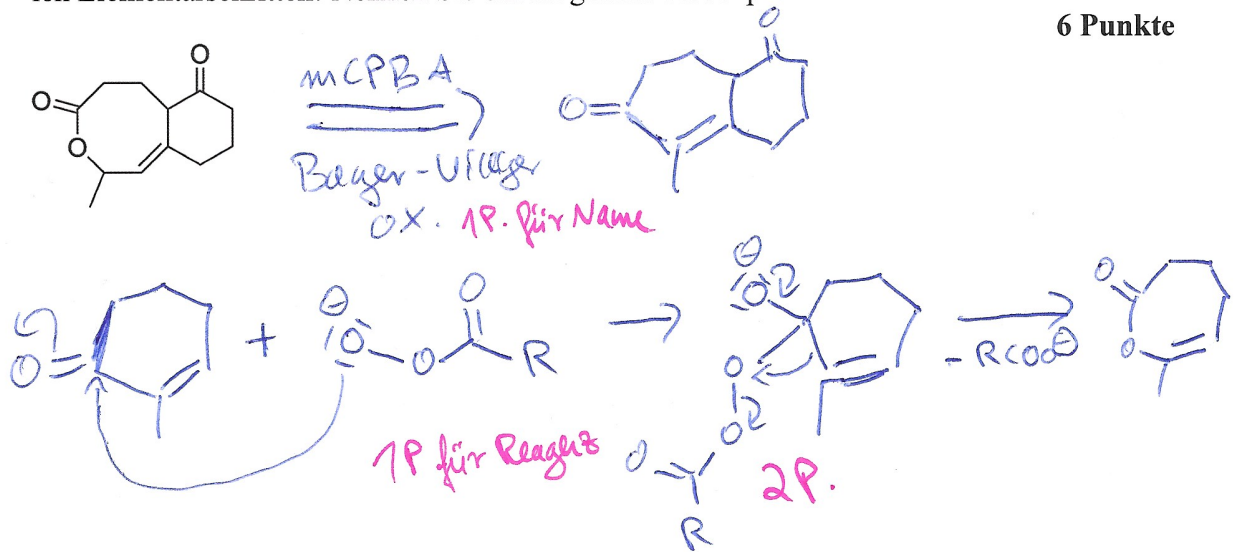
d) Nehmen Sie an, die Olefinierung des Ketons **B** zum konjugierten Dien **D** verlief uneinheitlich und ergäbe eine (*E/Z*)-Mischung der beiden möglichen Doppelbindungsisomere. Wie viele Stereoisomere des Diols **E** entstehen dann im folgenden Reaktionsschritt? Wie ändert sich das, wenn Sie von reinem (*Z*)-**D** ausgehen?

(*E/Z*)-Mischung von **D**: 1P: ..... 4 ..... Stereoisomere (threo + erythro) **3 Punkte**  
 reines (*Z*)-**D**: 1P: ..... 2 ..... Stereoisomere (erythro)

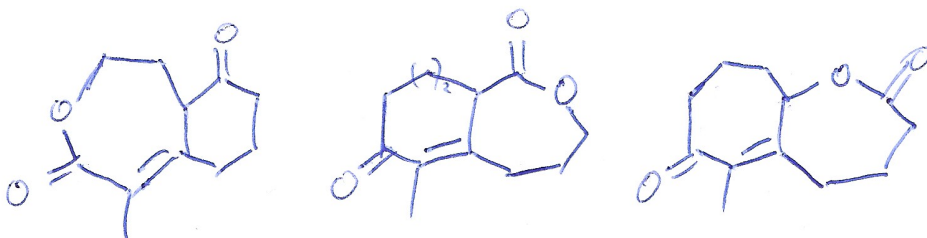
Ist dies von Bedeutung für die Entstehung eines zwar racemischen, aber ansonsten reinen Ringerweiterungsprodukts **F**?  
 Nein, 1P.

e) In einer weiteren Ringerweiterungsreaktion lässt sich das unten abgebildete Lacton erhalten. Geben Sie den Namen der Reaktion an und formulieren Sie ihren Mechanismus in allen Elementarschritten! Nennen Sie ein mögliches Nebenprodukt.

**6 Punkte**



Regioselektivität aufgrund der Migrationsfähigkeit d. Gruppe  
 Mögliche Nebenprodukte:



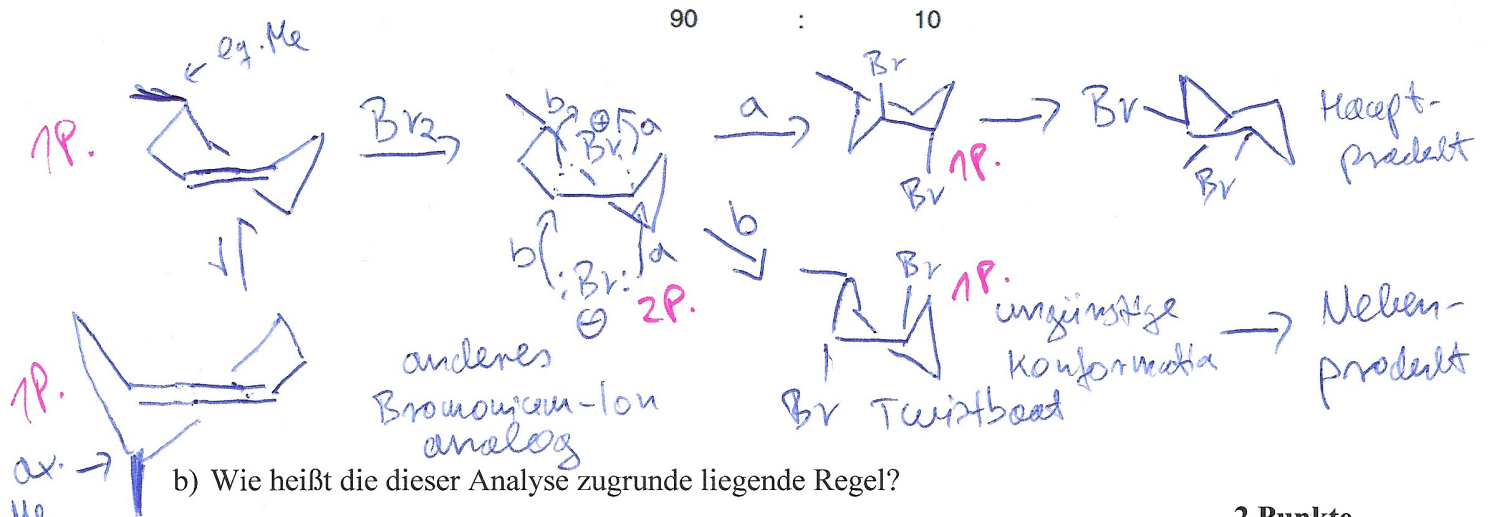
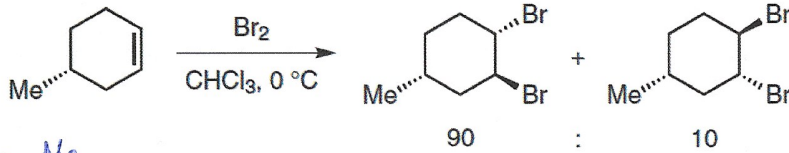
2P. für Nennung eines möglichen Nebenprodukts

**Aufgabe 4**

**insgesamt 12 Punkte**

a) Bei der gezeigten Bromaddition an die Doppelbindung von 4-Methylcyclohexen entstehen die beiden stereoisomeren *trans*-Produkte nicht in einem 1:1-, sondern in einem 9:1-Verhältnis. Erklären Sie diesen Befund, indem Sie die Konformationen von Edukt, Bromonium-Zwischenstufe und der möglichen Produkte zeichnen und auftretende Stabilitätsunterschiede mit jeweils den passenden Stichwörtern kennzeichnen.

**6 Punkte**



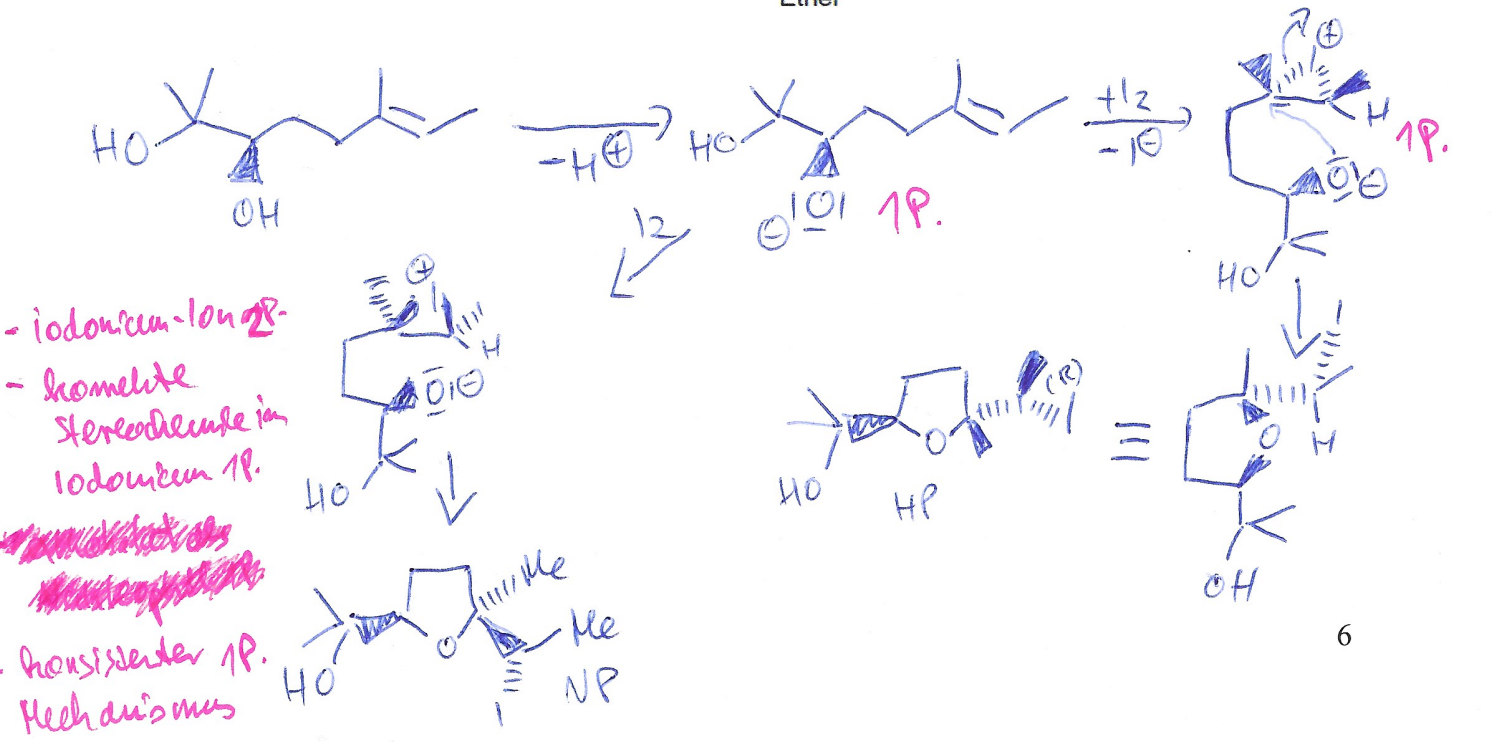
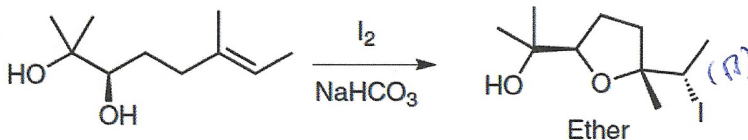
b) Wie heißt die dieser Analyse zugrunde liegende Regel?

**2 Punkte**

Finst-Plattner-Regel **2P.**

c) Formulieren Sie für die folgende Reaktion den genauen Mechanismus in allen Einzelschritten!

**4 Punkte**

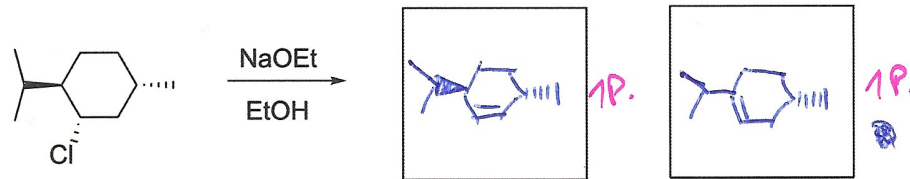
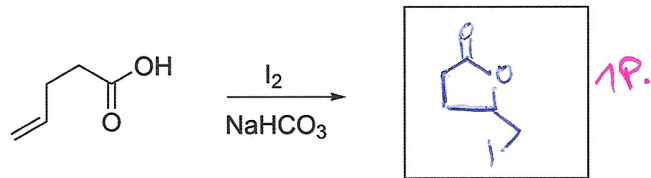
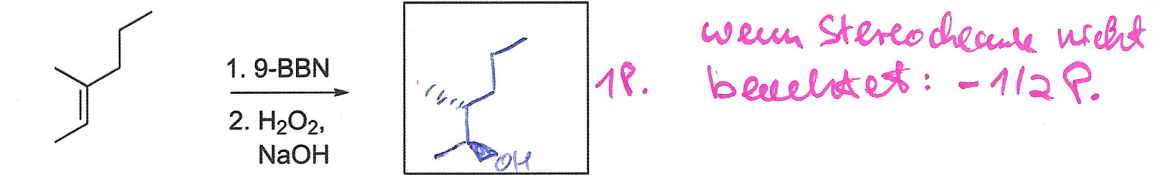


**Aufgabe 5**

insgesamt 14 Punkte

a) Geben Sie die Produkte folgender Reaktionen an!

9 Punkte



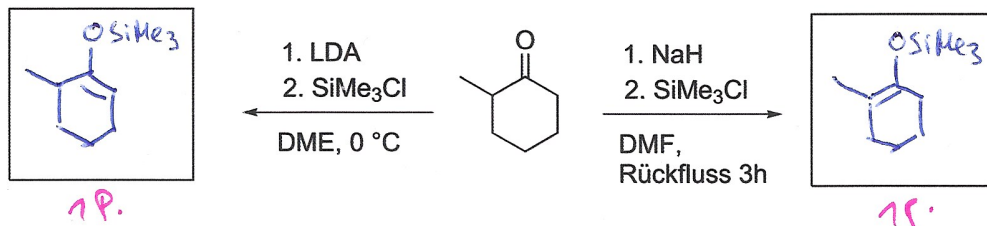
Hofmann

Zaitsev

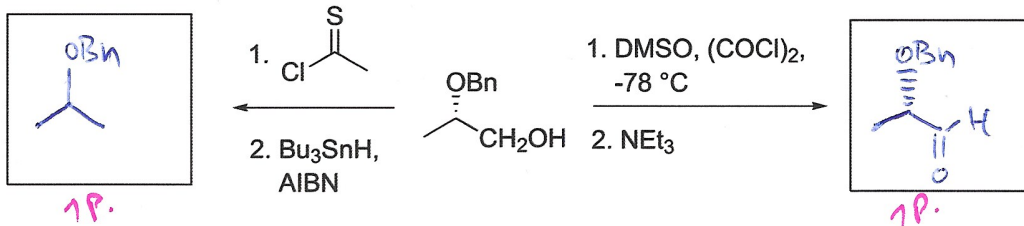
100:0

Verhältnis Hofmann/Zaitsev?

1P. Da Rückseiten Angriff bei Zaitsev nicht möglich!

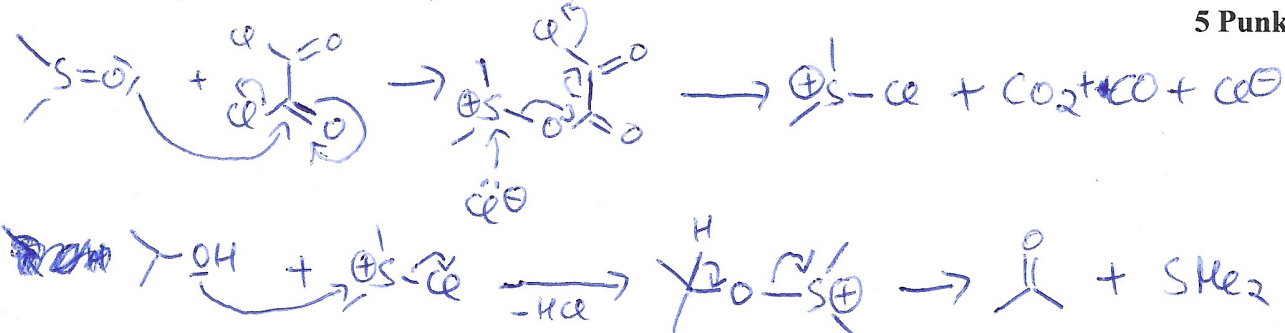


wenn nicht achiral  
-1/2 P.



b) Zeichnen Sie für die Reaktion des primären Alkohols in der letzten Zeile mit DMSO, Oxalylchlorid und Triethylamin einen detaillierten Mechanismus für alle Schritte!

5 Punkte

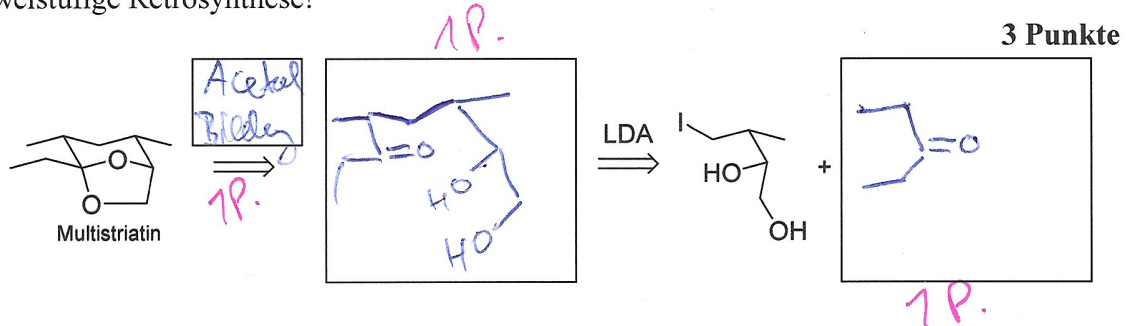


1P. Abzug für fehlende Schritte / Reagenzien  
1P. Abzug für fehlende Beiproducte

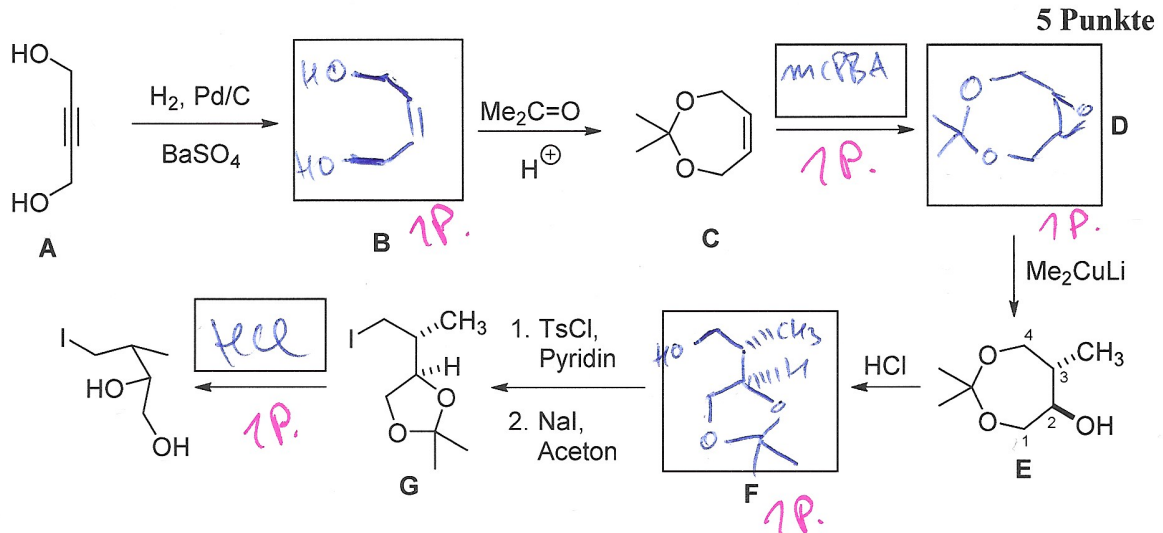
**Aufgabe 6**

**insgesamt 9 Punkte**

- a) Bei Multistriatin handelt es sich um ein Pheromon des weiblichen Borkenkäfers. Es ist daher eine Locksubstanz für Fallen für männliche Borkenkäfer, die im Verdacht stehen, das durch Schlauchpilze verursachte Ulmensterben zu verbreiten. Ergänzen Sie die folgende zweistufige Retrosynthese!



- b) Das iodierte Diol rechts kann über eine recht einfache Synthesesequenz hergestellt werden. Ergänzen das folgende Schema! Beachten Sie, dass dabei das Intermediat D sicherstellen soll, dass die anschließend einzuführende Methylgruppe und die freie Hydroxygruppe *trans*-ständig zueinander sind!



- c) Die in dieser Synthese angewandte Schutzgruppenstrategie erlaubt nicht nur den eigentlichen Schutz der Hydroxygruppen im Verlauf der Synthese, sondern insbesondere auch die Unterscheidung der beiden im 1,2-Abstand stehenden OH-Gruppen von der dritten, die schließlich in das Iodid überführt wird. Vom Intermediat E zum Intermediat F ist dabei eine Umacetalisierung erforderlich. Begründen Sie mit einem Stichwort, warum diese Umacetalisierung mit guten Ausbeuten verläuft und keine annähernde 1:1-Mischung von E und F erzeugt!

**1 Punkt**

*Ringspannung: Fünftgliediger gespannter Ring bevorzugt!*

**Bonus-Aufgabe**

**insgesamt 10 Punkte**

Die Hammett-Gleichung beschreibt lineare freie Enthalpiebeziehungen und kann verwendet werden, um thermodynamische (z.B. Säurestärken) mit kinetischen (z.B. Reaktionsgeschwindigkeiten) Faktoren zu verknüpfen.

$$\log \frac{k_X}{k_H} = \rho \log \frac{K_X}{K_H} = \rho \sigma$$

a) Welche Bedeutung haben die Konstanten  $\rho$  und  $\sigma$ ?

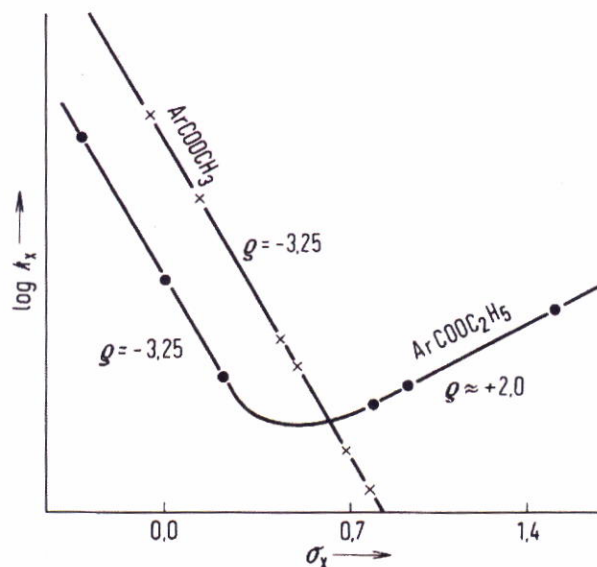
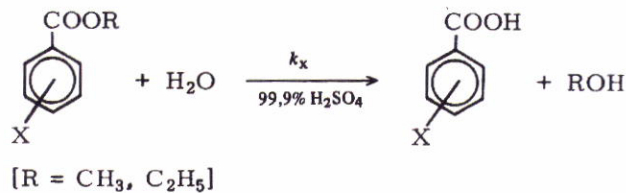
**2 Punkte**

Konstante  $\rho$ : *Reaktionskonstante*  
 (1P) = *Empfindlichkeit der Reaktion gegen subst.-Effekte*

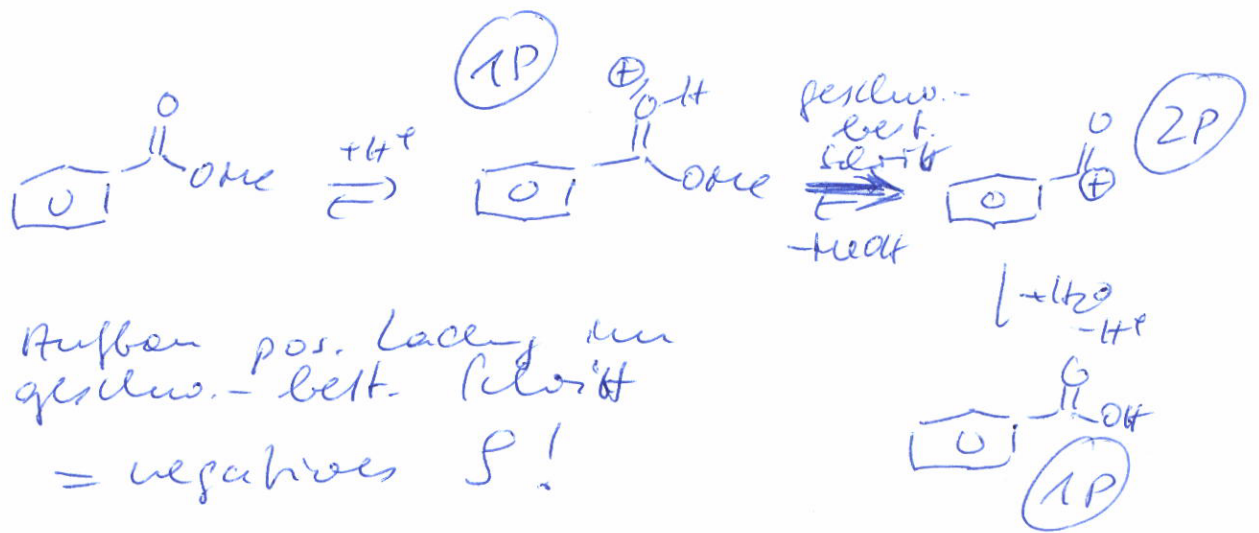
Konstante  $\sigma$ :  
 (1P) *Substituentenkonstante*  
 = *Einfluss eines subst. auf die Reaktion*

b) Die Konstante  $\rho$  der durch wässrige Säure katalysierten bimolekularen Hydrolyse von *p*- und *m*-substituierten Benzoessäureestern ist  $\rho = 0,03$ ; diese Reaktion damit nahezu unabhängig von Substituenteneffekten. In der folgenden Abbildung sehen Sie zwei Hammett-Plots für die Hydrolyse von Benzoessäuremethyl- und Benzoessäureethylestern in 99%-iger Schwefelsäure. Formulieren Sie einen Mechanismus für die Hydrolyse des Methylesters, der mit einem stark negativen  $\rho = -3,25$  in Einklang steht!

**4 Punkte**





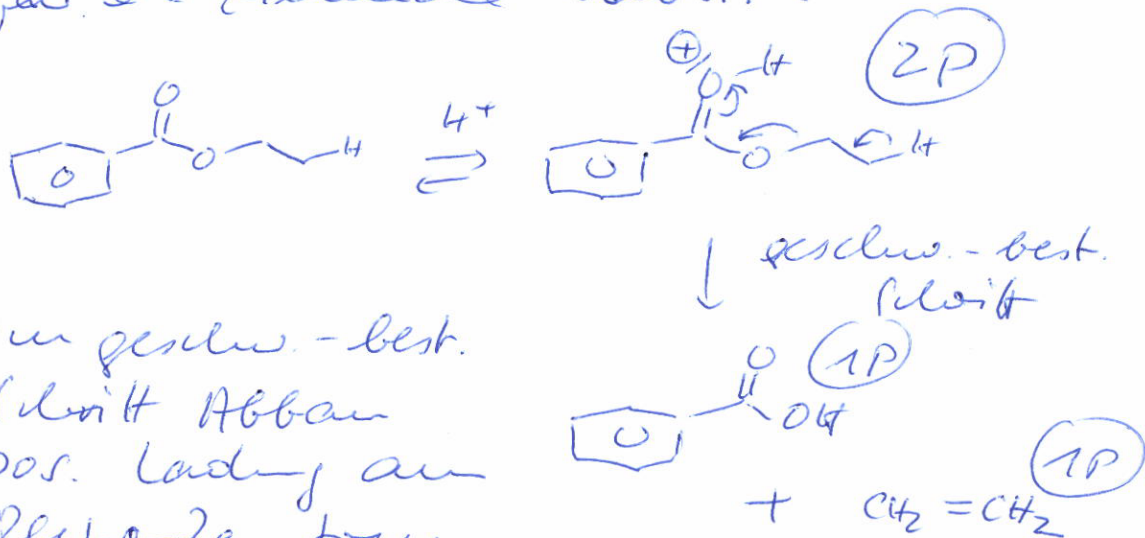


- c) In der linken Hälfte des Plots (d.h. für elektronenliefernde Substituenten wie *p*-Methoxy) stimmen die Reaktionskonstanten der Hydrolyse von Methyl- und Ethylester überein. Es ist also davon auszugehen, dass beide Esterhydrolysen über den gleichen Mechanismus verlaufen. In der rechten Hälfte (d.h. für elektronenziehende Substituenten wie *p*-Nitro) wechselt die Reaktionskonstante für die Hydrolyse des Ethylesters aber zu einem positiven Wert von  $\rho = 2,0$ . Geben Sie einen weiteren Mechanismus an, der die Krümmung des Hammett-Plots erklärt und mit einem deutlich positiven  $\rho$  in Einklang ist!

4 Punkte

für  $e^-$ -liefernde Subst. Mechanismus wie oben (gleiches  $\rho$ )

für  $e^-$ -ziehende Subst.:



$\Rightarrow$  positives  $\rho$ !

1	2	3	4	5	6	Bonus-A.	$\Sigma 1-6$	insgesamt
16	12	23	12	14	9	10	86P.	86P. + 10P. = 96P.

Zwei Bestehen wären also ~~43P.~~ 43P. erforderlich.