

## Literaturhinweise für Klausuren im Modul OC II

Der Schwerpunkt im Modul OC II basiert auf dem Studium des Ablaufs grundlegender Reaktionen der Organischen Chemie. In Ergänzung zu der Vorlesung und dem Seminar im Modul OC II ist ein intensives Selbststudium unerlässlich. Die nachstehende Liste sollte als Literaturhinweis verstanden werden, der beim Erlernen und Vertiefen der Kenntnisse auf dem Gebiet der Reaktionsmechanismen helfen soll. Bei den hervorgehobenen Themen handelt es sich lediglich um Schwerpunkte aus dem jeweiligen Themengebiet. Die angegebene Literatur kann auch ggf. durch selbstgewählte Literatur ergänzt werden. Die sehr umfangreiche Stofffülle kann jedoch nur durch systematisches Lernen und Verstehen der mechanistischen Zusammenhänge bewältigt werden. Aus diesem Grund wird von der ausschließlichen Verwendung von Übersichtsbüchern (wie z. B. Namensreaktionen der Organischen Chemie) und Internetquellen dringend abgeraten!

Um den Lernprozess der Studierenden verfolgen zu können, werden im Verlauf des Semesters 4 Klausuren über jeweils ausgewählte Teilgebiete der Organischen Chemie geschrieben. Pro Klausur können dabei maximal 100 Punkte erreicht werden. Zum erfolgreichen Abschluss des Praktikums ist das Erreichen einer Gesamtpunktzahl aus allen 4 Klausuren von mindestens 200 Punkten ist erforderlich.

### 1. Klausur:

- **Radikalische Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom:**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 1

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 1

besonders:

- Erzeugung und Stabilisierung von Radikalen
- Reaktivitäts- und Selektivitätsbeziehungen von Radikalen (einschl. HAMMOND-Postulat)
- Mechanismus der Kettenreaktion
- WOHL-ZIEGLER-Verfahren
- Radikalketten-Chlorierung mit Sulfurylchlorid
- Defunktionalisierung über Radikalische Substitutionsreaktionen (BARTON-McCOMBIE-Reaktion)

- **Nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom:**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 2

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 2

besonders:

- $S_N1$ ,  $S_N2$ ,  $S_{Ni}$ -Reaktionen (einschl. Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze und Energieprofile)
- Einfluss der Reaktionsbedingungen und Substituenten auf den Reaktionsverlauf ( $S_N1 \leftrightarrow S_N2$ )

### Literaturhinweise für Klausuren im Modul OC II

- Präparativ nützliche  $S_N$ -Reaktionen (MITSUNOBU-Inversion, MUKAIYAMA-Redox-kondensation, WILLIAMSON-Ethersynthese, GABRIEL-Synthese, MICHEALIS-ARBUSOW-Reaktion, FINKELSTEIN-Reaktion, KOLBE-Nitrilsynthese)

- **Elektrophile Substitution am Aromaten:**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 5

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 5

besonders:

- Mechanismus der elektrophilen Substitution am Aromaten
- WHELAND-Komplex, Substituenteneinfluss auf die Reaktivität des Aromaten und auf den Ort der Zweitsubstitution
- Nitrierung, Sulfonierung, Halogenierung
- FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung, FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung
- VILSMEIER-Reaktion (Mechanismus wie im BRÜCKNER!)
- Hydroxymethylierung
- Dirigierte *ortho*-Metallierung
- Mechanismus der nukleophilen Substitution am Aromaten (MEISENHEIMER-Komplex)

## 2. Klausur:

- **Addition an die C=C-Doppelbindung:**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 4.1 – D. 4.3

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 3

besonders:

- Bromierung
- Regel von MARKOVNIKOV
- Oxymercurierung
- Epoxidierung (einschl. SHARPLESS-Epoxidierung von Allylalkoholen)
- Dihydroxlierung
- Ozonolyse (Primärozonid, Cycloreversion, Spaltung des Ozonids)
- Hydroborierung (Übergangszustand, Folgereaktionen)

## Literaturhinweise für Klausuren im Modul OC II

- **Thermische Cycloadditionen**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 4.4

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 15

besonders:

- DIELS-ALDER-Reaktion (Grenzorbitalkonzept, Substituenteneffekte, normaler und inverser Elektronenbedarf, Orientierungsselektivitäten, endo/exo-Selektivität)
- 1,3-dipolare Cycloaddition

- **$\beta$ -Eliminierungen:**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 3

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 4

besonders:

- E1, E2, E1cB (Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze, Energieprofil)
- Einfluss der Reaktionsbedingungen und Substituenten auf den Reaktionsverlauf (E1(cB) $\leftrightarrow$ E2)
- HOFMANN- und SAYTZEW-Produkt
- BREDT-Regel
- thermische *syn*-Eliminierungen

### 3. Klausur:

- **Nukleophile Substitution am Carboxyl-Kohlenstoff, Carbonsäure- und Kohlensäurederivate, Heterocumulene**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 7.1.4 bis D. 7.1.8

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 6 bis 8

besonders:

- Mechanismus der nukleophilen Substitution am Carboxyl-Kohlenstoff
- Methoden zur Carbonsäure(derivat)aktivierung, Reaktivität der Carbonsäurederivate
- Veresterung, Verseifung
- Peptidsynthese(Aktivierung, Schutzgruppen, Strategie)
- YAMAGUCHI-Macrolactonisierung

Literaturhinweise für Klausuren im Modul OC II

- **Carbonylverbindungen, Addition von Heteroatom-Nukleophilen an Carbonylverbindungen**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 7.1.1 bis D. 7.1.3

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 9

besonders:

- Halbacetale, Acetale
- FISCHER-Projektion (am Beispiel von D-Glucose), anomeres C-Atom
- Bildung von SCHIFF'schen Basen, Enaminen
- Hydrazone, Semicarbazone, Osazone
- Thioacetale (und ihre Anwendung)

- **Addition von Metallorganyle an Carbonylverbindungen:**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 7.2.2

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 6.5 und Kapitel 10

besonders:

- GRIGNARD-Reaktion (SET-Mechanismus, SCHLENK-Gleichgewicht, Reaktionen mit verschiedenen Substraten, Übergangskomplex der Reaktion mit Carbonylverbindungen)
- Lithiumorganische Verbindungen (siehe Organikum)
- REFORMATSKY-Reaktion
- Organocuprate (Regioselektivität des Angriffs an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen und Umsetzung mit Säurechloriden)

- **Phosphor- und Schwefel-stabilisierte C-Nukleophile**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 7.2

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 11

besonders:

- Herstellung und Stabilität von Yliden
- WITTIG-Reaktion
- HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion

#### 4. Klausur:

- **Reaktionen der Enole und Enamine**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 7.2 und 7.4.2

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 12

besonders:

- Keto/Enol-Tautomerie
- $\alpha$ -Funktionalisierung von Carbonyl- und Carboxylverbindungen über tautomere Enole
- $\alpha$ -Funktionalisierung von Carbonylverbindungen über die zugehörigen Enamine (z. B. MANNICH-Reaktion)
- $\alpha$ -Funktionalisierung von Enolethern und Silylenolethern (z. B. MUKAIYAMA-Aldolreaktion)

- **Erzeugung und Reaktionen der Alkalimetall-Enolate**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 7.2 und 7.4.1

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 13

besonders:

- Aldolreaktion (Mechanismus, Triebkraft, Stereokontrolle (ZIMMERMANN-TRAXLER-Modell))
- kinetische und thermodynamische Kontrolle der Enolatbildung
- KNOEVENAGEL-Reaktion
- Acyloinkondensation und Umpolung (Rühlmann-Variante)
- Esterkondensation
- MICHAEL-Addition (z. B. Pyridinsynthese nach HANTZSCH)

- **Sigmatrope Umlagerungen**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 9

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 14

besonders:

- CLAISEN-Umlagerung (Übergangszustand, IRELAND-Variante, JOHNSEN-Variante)
- PINACOLON-Umlagerung
- HOFMANN-Abbau
- CURTIUS-Abbau
- FISCHER-Indol-Synthese



**Literaturhinweise für Klausuren im Modul OC II**

- **Oxidation von Alkoholen und Carbonylverbindungen**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D. 6.3 bis D 6.7

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 17.1 bis 17.3

besonders:

- Mechanismus der Oxidation mit Chromverbindungen (PCC, PDC)
- TEMPO-Oxidation
- DESS-MARTIN-Oxidation
- SWERN-Oxidation
- Oxidation mit TPAP/NMO
- oxidative Spaltungen

- **Reduktion von Carbonylverbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen**

Organikum, 24. Aufl., Kapitel D 7.3

Reaktionsmechanismen, BRÜCKNER, 3. Aufl., Kapitel 10.2 und 17.4

besonders:

- Reduktion mit Aluminium- und Borhydriden (Mechanismus, Selektivitäten (LUCHE-Reduktion))
- WOLFF-KIZHNER-Reduktion
- Katalytische Hydrierung
- MC-MURRY-Reaktion