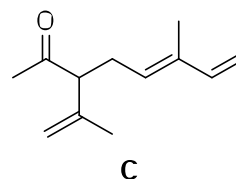
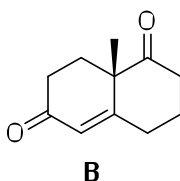
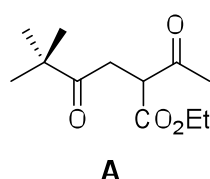


1. Übung zur Vorlesung OC III 26. 04. 2010

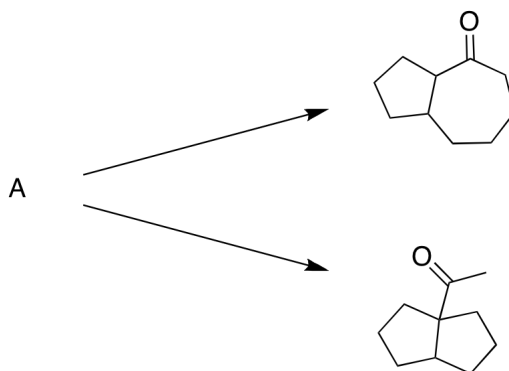
Aufgabe 1

Zerlegen Sie die Moleküle **A**, **B** und **C** retrosynthetisch! Welche Synthone brauchen Sie dafür und welche Syntheseäquivalente würden Sie einsetzen? Erstellen Sie ein Syntheschema.



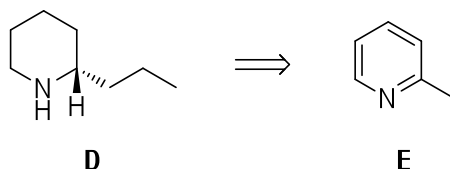
Aufgabe 2

Aus welcher gemeinsamen Ausgangsverbindung **A** können die beiden annelierten Ringsysteme aufgebaut werden? Geben Sie die jeweils benötigten Reaktionsbedingungen an und begründen Sie die unterschiedlichen Reaktionsverläufe unter Zuhilfenahme eines geeigneten Energiediagramms.



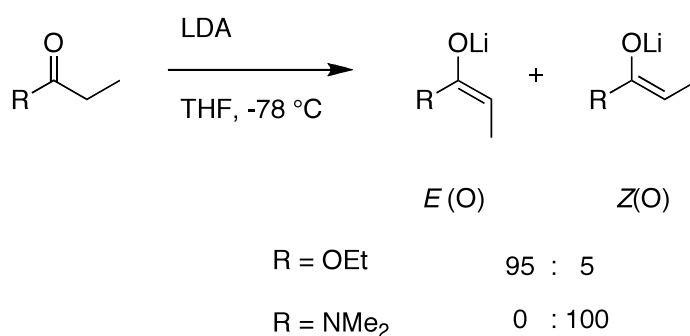
Aufgabe 3

Die Alkaloide bilden die wichtigste Gruppe von natürlich vorkommenden Giftstoffen. So ist beispielsweise im Schierling das Alkaloid *Coniin* (**D**) enthalten. Dieses Molekül kann in nur wenigen Schritten aus α -Picolin (**E**) hergestellt werden. Beschreiben Sie die dafür nötigen Synthone und eine mögliche Umsetzung.



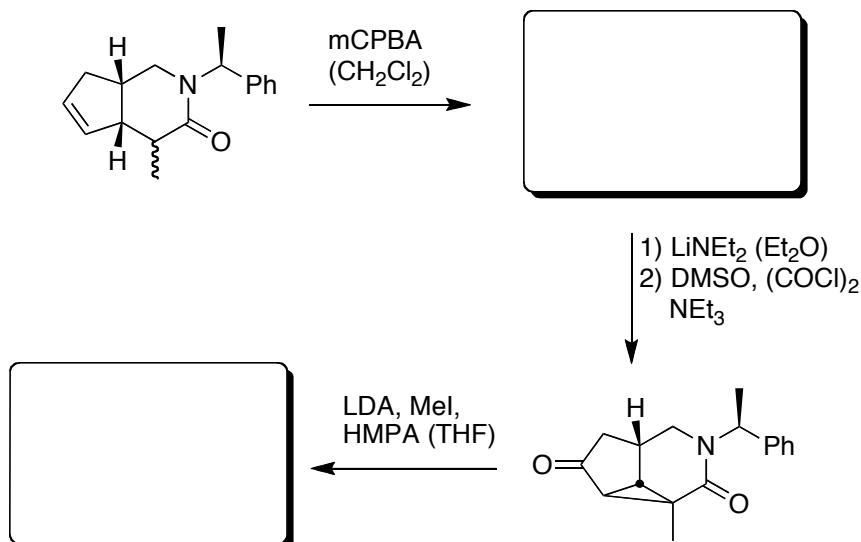
Aufgabe 4

Erklären Sie die nachfolgend gezeigte stereoselektive Enolatbildung mit einem entsprechenden Formelschema und geben Sie eine kurze Begründung.



Aufgabe 5

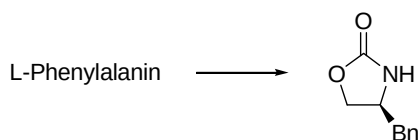
In der Synthese eines Alkaloids wird die nebenstehende Sequenz durchlaufen, in der sich nach Oxidation ein Enolat bildet, mit dessen Hilfe das tricyclische Grundgerüst aufgebaut wird. Ergänzen Sie unter Berücksichtigung der Stereokontrolle das Reaktionsschema.



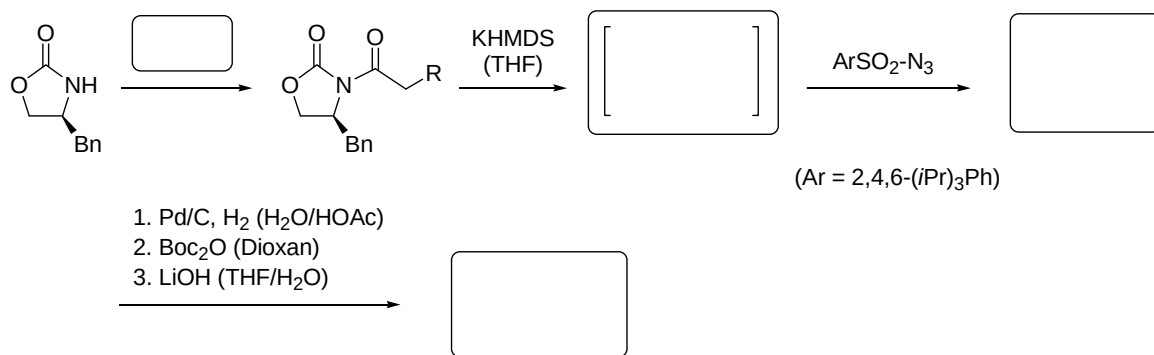
2. Übung zur Vorlesung OC III 03. 05. 2010

Aufgabe 1

Bei der stereoselektiven α -Alkylierung von Carbonsäurederivaten werden chirale Auxiliare wie z.B. *N*-Acyl-oxazolidinone verwendet. a) Wie kann dieses chirale Auxiliar synthetisiert werden?

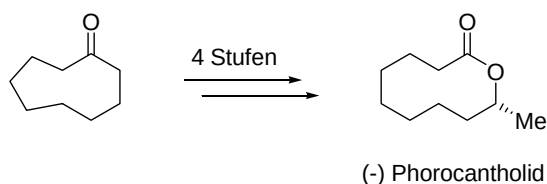


b) Ergänzen Sie die fehlenden Reagenzien und Zwischenstufen in der folgenden Synthese.



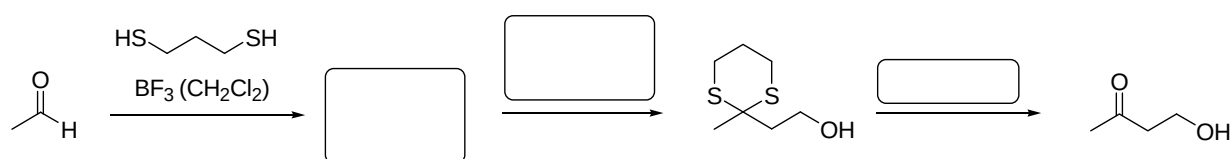
Aufgabe 2

Der Naturstoff (-) Phorocantholid kann ausgehend von Cyclononanon in 4 Stufen synthetisiert werden. Schlagen Sie eine mögliche Synthesestrategie vor. Tipp: Im 1. Schritt findet eine α -Alkylierung des Ketons (Enders: RAMP/ SAMP) statt. Letzte Stufe: Baeyer-Villiger.



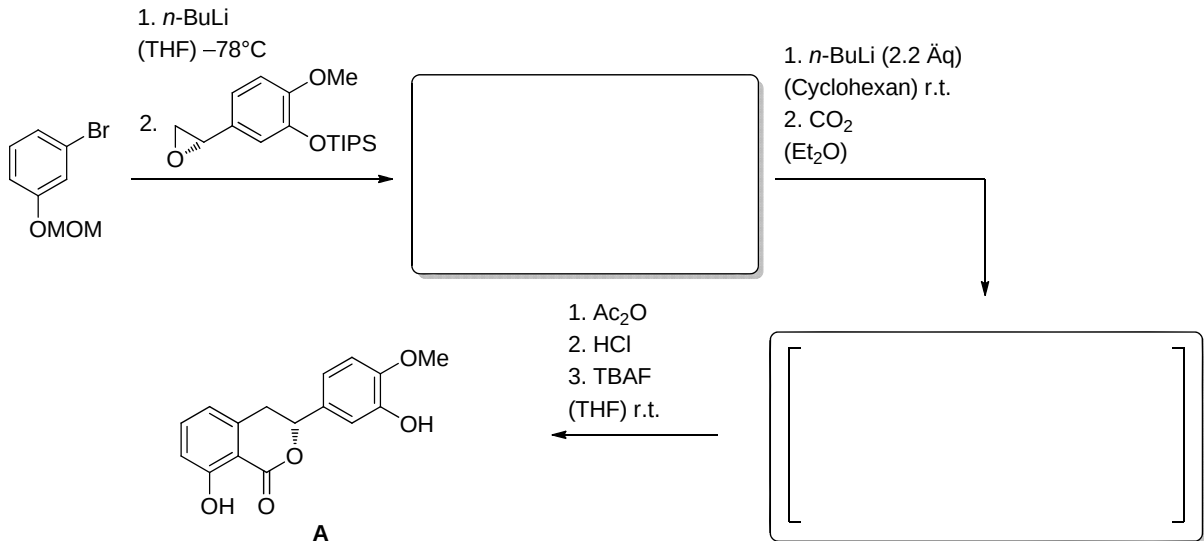
Aufgabe 3

In der Corey-Seebach-Reaktion dienen lithiierte 1,3-Dithiane als nucleophile Acylierungsreagenzien. Das folgende Schema zeigt ein Beispiel in dem ein solches Aldehyd-Äquivalent eingesetzt wird. Ergänzen Sie das Syntheschema.



Aufgabe 4

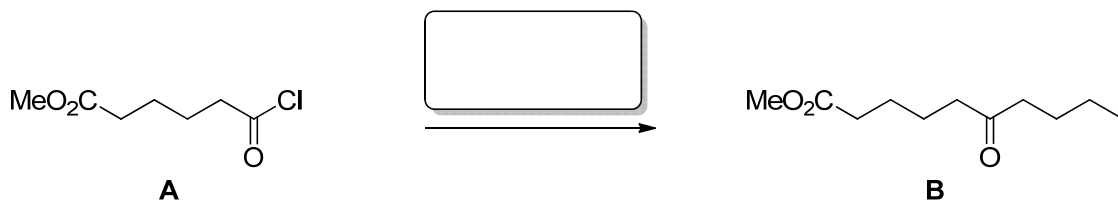
Das in der Gartenhortensie vorkommende *Phyllodulcin* (**A**) ist wegen seines sehr süßen Geschmacks als Zuckerersatzstoff von Bedeutung. Eine Totalsynthese zum Aufbau dieses Dihydro-Isocumarinderivats basiert auf einer Sequenz aus Halogen-Metall-Austausch und Orthometallierung als Schlüsselschritte. Vervollständigen Sie das Syntheschema!



MOM = Methoxymethyl
 TIPS = Triisopropylsilyl
 TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid

Aufgabe 5

a) Nennen Sie ein Organometallreagenz mit dem sich das Säurechlorid (**A**) in einer Stufe zum Keton (**B**) umsetzen lässt.



Welche weiteren Möglichkeiten der selektiven Darstellung von Ketonen aus Säurechloriden kennen Sie?

b) Vervollständigen Sie das Syntheschema!



3. Übung zur Vorlesung OC III 10. 05. 2010

Aufgabe 1

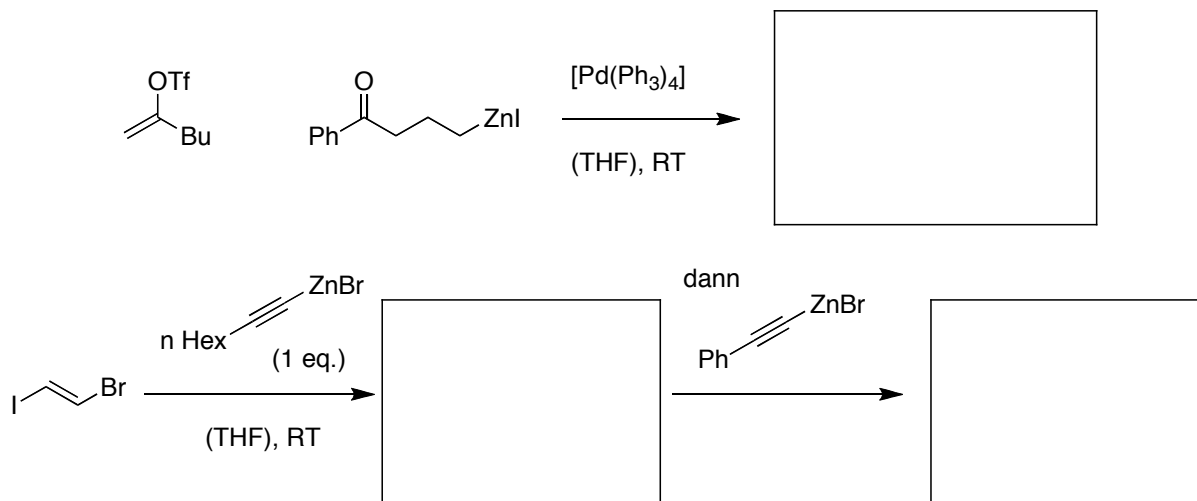
Vervollständigen Sie den folgenden Text mit Hilfe der unten angegebenen Begriffe.

„Von allen Übergangsmetallen findet die meiste Anwendung in der organischen Chemie. Der große Vorteil dieser Katalysatoren ist die Toleranz vieler verschiedener und die hohe Chemo- und . Die Herstellung σ -gebundener Organopalladium(II)-Spezies erfolgt mittels von Pd(0) in ungesättigte Halogen- oder Triflatverbindungen. Dabei ist es wichtig, ungesättigte Halogene oder zu verwenden, da im Falle von -Palladium-Species leicht eine auftreten kann. Auf diese Art werden Organostannane () , Organoborane () oder Organozinkreagenzien () erhalten.“

β -Hydrid-Eliminierung	Diene	Magnesium	Heck	Palladium	Sonogashira
funktioneller Gruppen	Stereoselektivität	oxidative Addition		Diels-Alder	
reduktive Eliminierung	Halogene	Aryl	Suzuki	Eisen	Stille
Enolate	Cobalt	Negishi	Aldehyde	Alkyl	Triflate
Mechanismus	Grignard	Kupfer	Alkohole	Regioselektivität	Edelgase

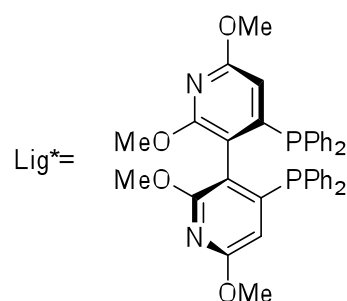
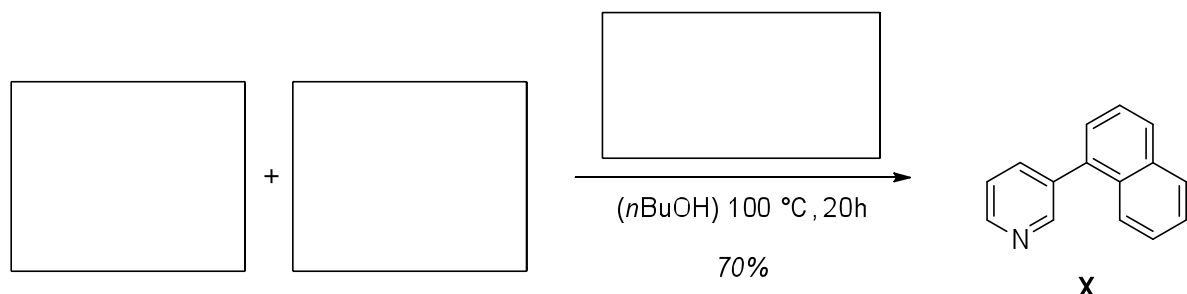
Aufgabe 2

Welchen Namen tragen die gezeigten Reaktionen und welche Produkte erwarten Sie jeweils?



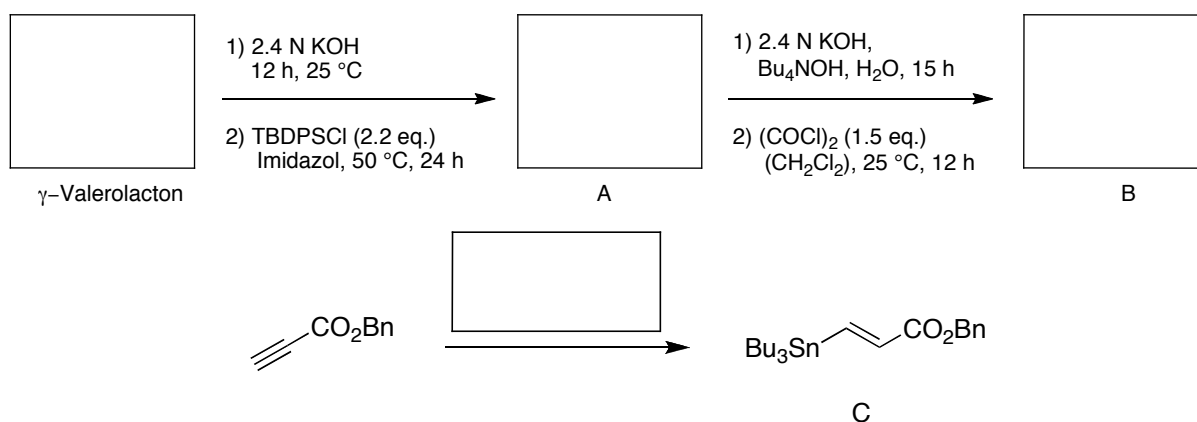
Aufgabe 3

Die Verbindung **X** wurde durch Kreuzkupplung mit einem Organoborreagenz hergestellt. Wie heißt die Reaktion und wie sehen die Ausgangsmaterialien und Reagenzien aus? Beschreiben Sie detailliert den Ablauf der Reaktion (Katalysezyklus).



Aufgabe 4

Das natürlich vorkommende Antibiotikum Pyrenophorin ist aus zwei identischen Hälften aufgebaut. Bei der Synthese dieser Hälften kommt eine palladium-katalysierte Reaktion zum Einsatz. Ergänzen sie das Reaktionsschema. Tipp: Beachten Sie, dass im zweiten Schritt 2.2 Äquivalente *tert*-Butylchlorodiphenylsilan verwendet wurden. Verbindung **B** enthält einen TBDPS-geschützten Alkohol.



Wie sieht das Produkt der palladium-katalysierten Reaktion zwischen **B** und **C** aus?

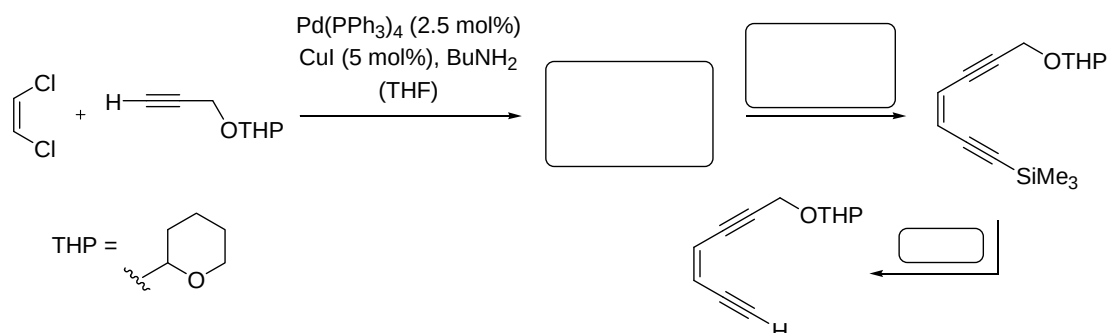
Reaktionsbedingungen:

[Benzylchlorobis(triphenylphosphin)palladium(II)], CHCl_3 , CO (1 atm), 65 °C, 30 h

4. Übung zur Vorlesung OC III 17. 05. 2010

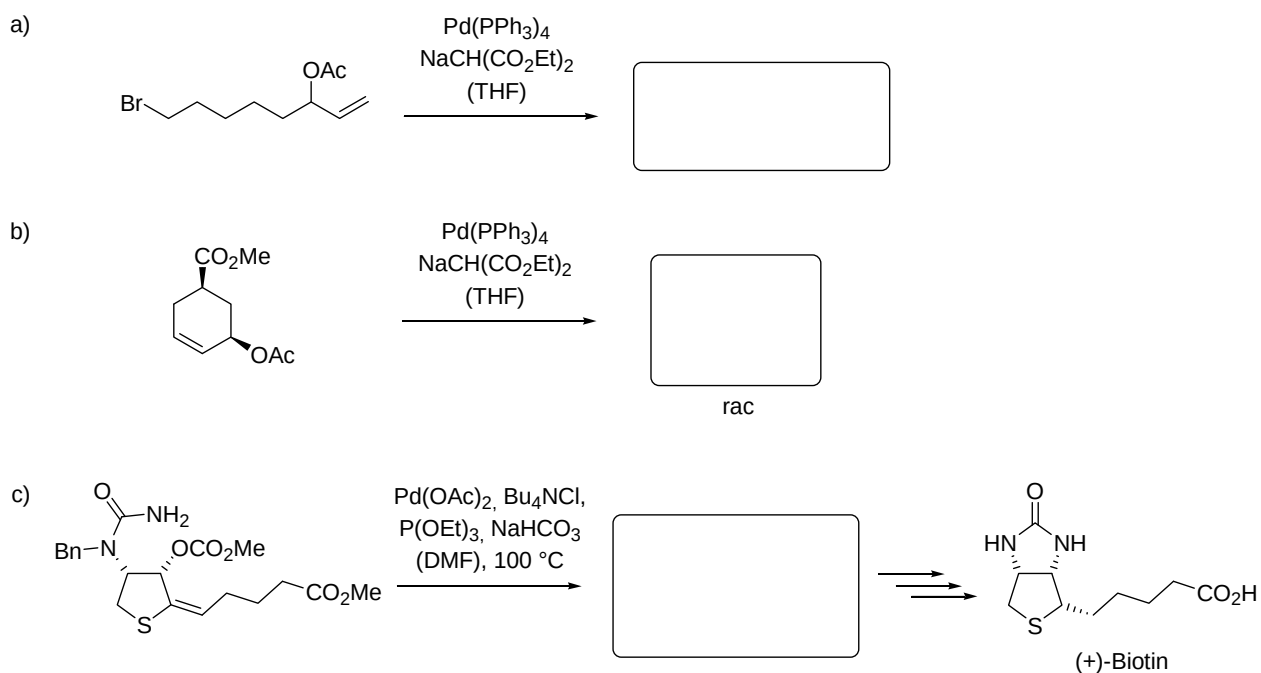
Aufgabe 1

Die Antibiotika Neocarzinostatin und Calicheamicin zeichnen sich durch ihre Endiinstruktureinheit aus. Diese kann durch Kreuzkupplung von terminalen Alkinen mit Alkylhalogeniden aufgebaut werden. Ergänzen Sie das folgende Schema. Anmerkung: 1,2-Dichloroethen wird im Überschuss eingesetzt.



Aufgabe 2

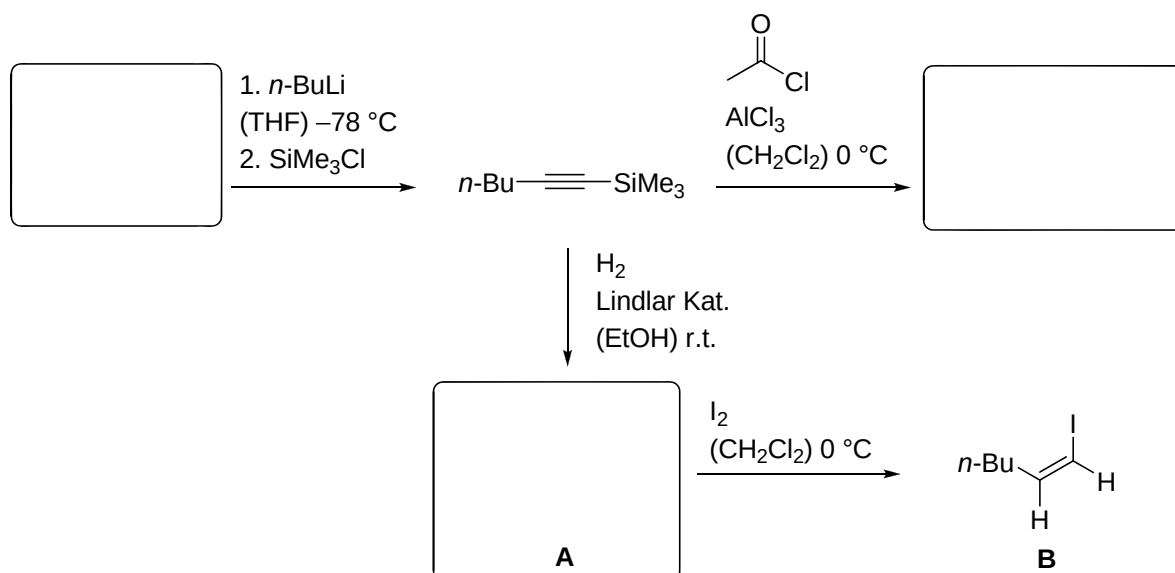
Eine wichtige Methode zur Knüpfung von C-C -Bindungen ist die von Tsuji entdeckte und von Trost weiterentwickelte Pd-katalysierte Allylierung. Inzwischen wurde die Methodik auch auf N-, S- und O-Nucleophile ausgeweitet. Ergänzen Sie die die abgebildeten Reaktionen. Anmerkungen: in Aufgabe 2b) entsteht aus enantiomerenreinem Startmaterial ein racemisches Produkt. Welche ist die katalytisch aktive Spezies in Aufgabe 2c)?



Aufgabe 3

Silylgruppen sind in der Lage, Kationen in β -Position sehr effektiv zu stabilisieren. Der stereochemische Verlauf einer Reaktion mit Kationen als Intermediaten kann somit aufgrund des β -Siliciumeffekts häufig komplett kontrolliert werden kann.

a) Vervollständigen sie das Reaktionsschema!



b) Die Umsetzung von **A** zu **B** verläuft stereospezifisch. Erklären Sie dies anhand eines Energiediagramms unter Berücksichtigung der Orbitalgeometrien!

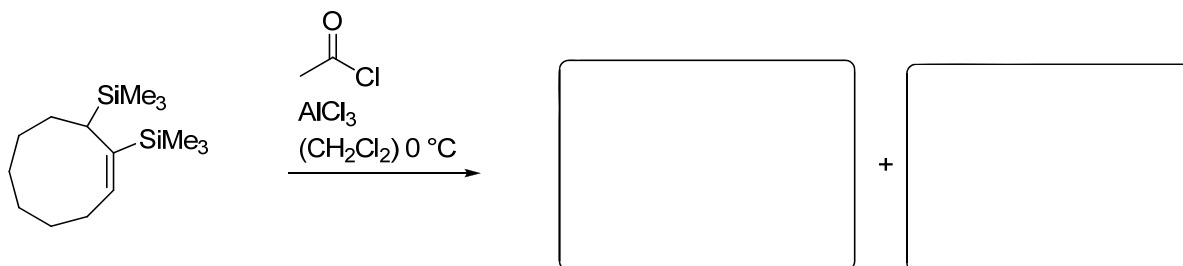
Aufgabe 4

Vinylsilane sind thermodynamisch stabiler und somit weniger reaktive Nukleophile als Allylsilane.

a) Begründen Sie diesen Befund!

b) Welche Produkte erwarten Sie dementsprechend für die folgende Umsetzung?

Hinweis: Es werden zwei Stereoisomere aber nur ein Konstitutionsisomer gebildet.



5. Übung zur Vorlesung OC III 27. 05. 2010

Die Übung findet am Donnerstag statt.

Aufgabe 1

Ordnen Sie den folgenden Abkürzungen die entsprechenden Formeln zu. Wofür stehen die Abkürzungen? Wofür werden die Reagenzien verwendet?

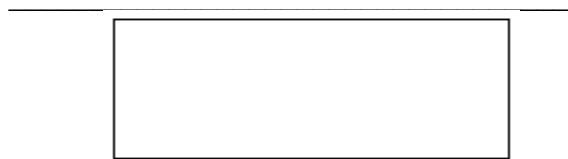
HATU:



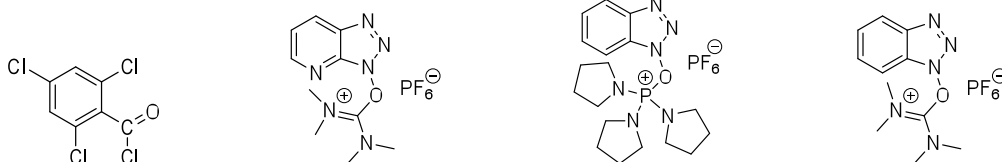
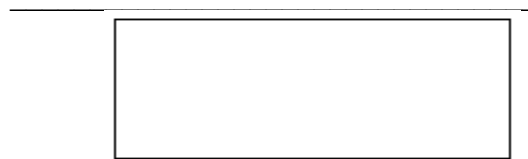
HBTU:



PyBOP:

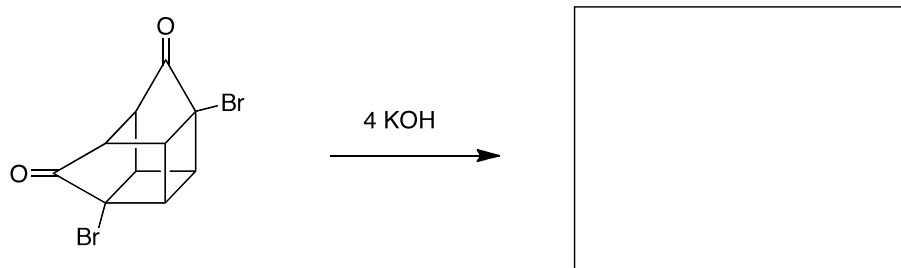


Yamaguchi-Reagenz:



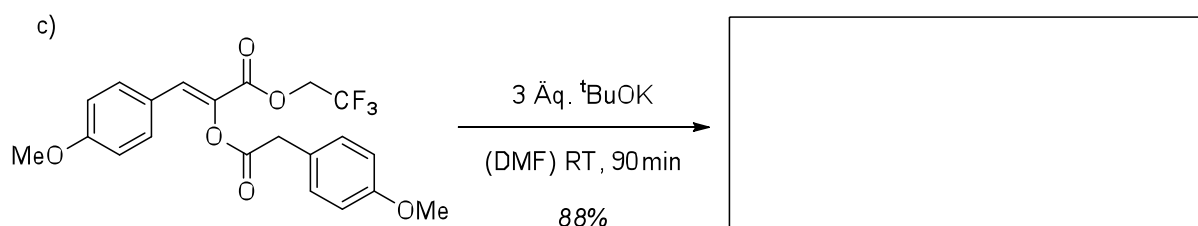
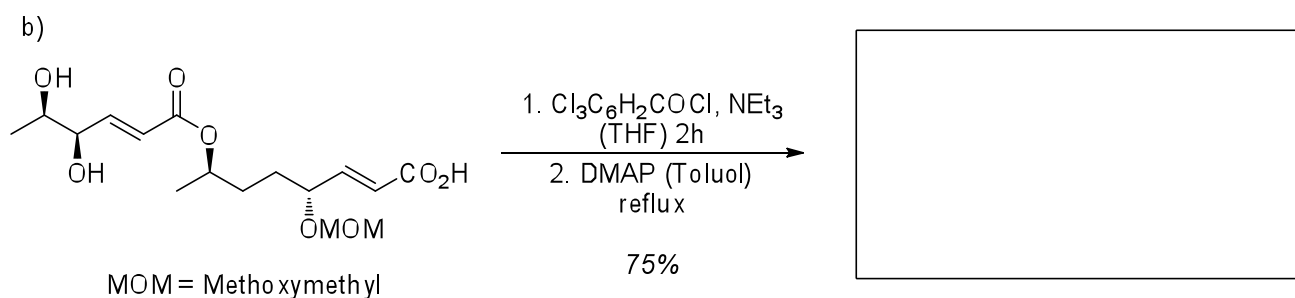
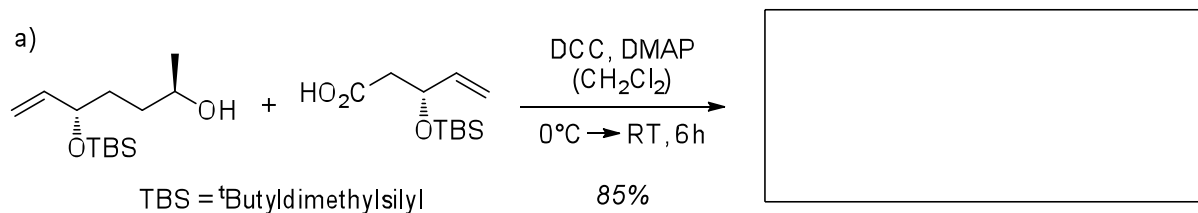
Aufgabe 2

Zwei Beispiele mit unterschiedlichem Mechanismus! Geben Sie den Namen und das Hauptprodukt der ersten Reaktion sowie die Zwischenstufe und das Hauptprodukt der zweiten Reaktion an.



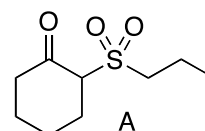
Aufgabe 3

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionssequenzen. Achten Sie dabei auf die Stereoselektivität.



Aufgabe 4

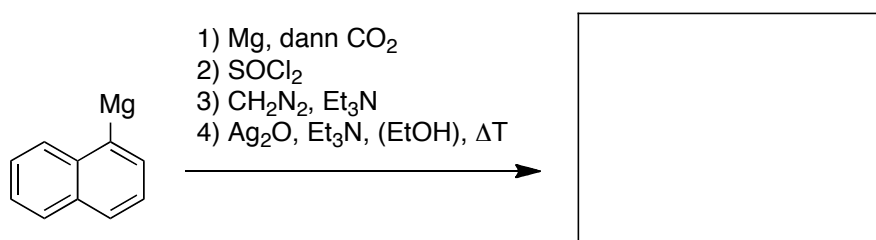
Zeigen Sie, wie man Non-6-en-1-ol, ein Pheromon der Mittelmeer-Fruchtfliege, aus Verbindung A mit Hilfe einer bekannten Umlagerung herstellen kann. Geben Sie alle erforderlichen Reagenzien, isolierbare Zwischenstufen sowie den Mechanismus dieser Umlagerung an.



Im ersten Schritt kommt Br₂ und NaOH zum Einsatz, wobei NaOH die Ringöffnung induziert.

Aufgabe 5

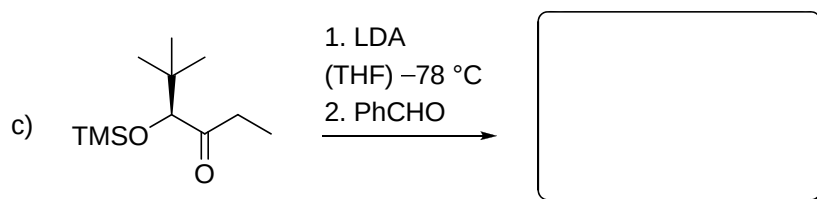
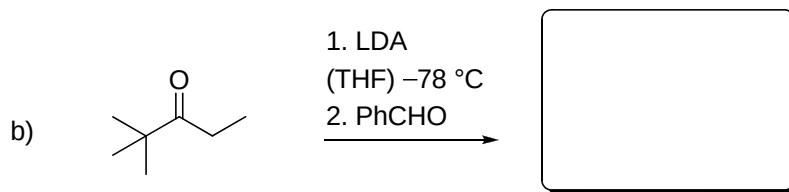
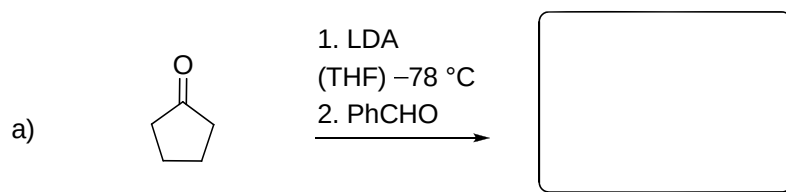
Geben Sie das Hauptprodukt und isolierbare Zwischenstufen der folgenden Umsetzung an und schlagen Sie für den Umlagerungsschritt einen plausiblen Mechanismus vor.



6. Übung zur Vorlesung OC III 31. 05. 2010

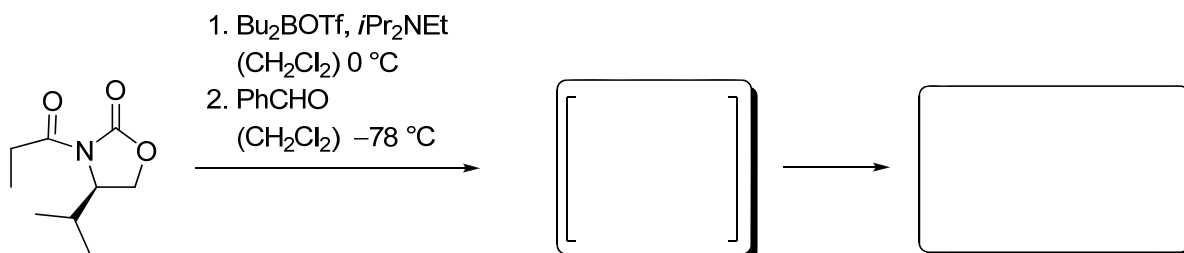
Aufgabe 1

Die Aldolreaktion stellt eine sehr wichtige Möglichkeit zur diastereoselektiven Synthese von β -Hydroxycarbonylverbindungen dar. Welche Produkte werden aus den folgenden Umsetzungen erhalten (Relativkonfiguration beachten!)? Zeichnen Sie den Übergangszustand zu den jeweiligen Reaktionen! Welche Absolutkonfiguration des Produktes erwarten Sie zusätzlich in Aufgabe 2c)?



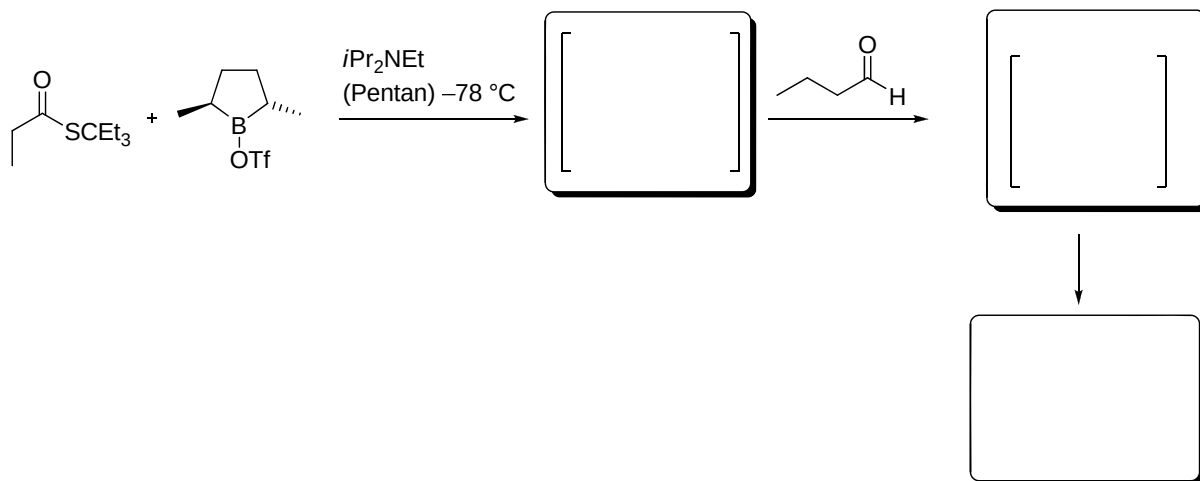
Aufgabe 2

Bei der Evans-Aldolreaktion wird sowohl die einfache Diastereoselektivität als auch die Absolutkonfiguration des Produkts durch das Auxiliar induziert. Zeichnen Sie den Übergangszustand über den die folgende Reaktion verläuft. Welches Produkt wird daraus gebildet? Nennen Sie zwei allgemeine Vorteile von Borenolaten!



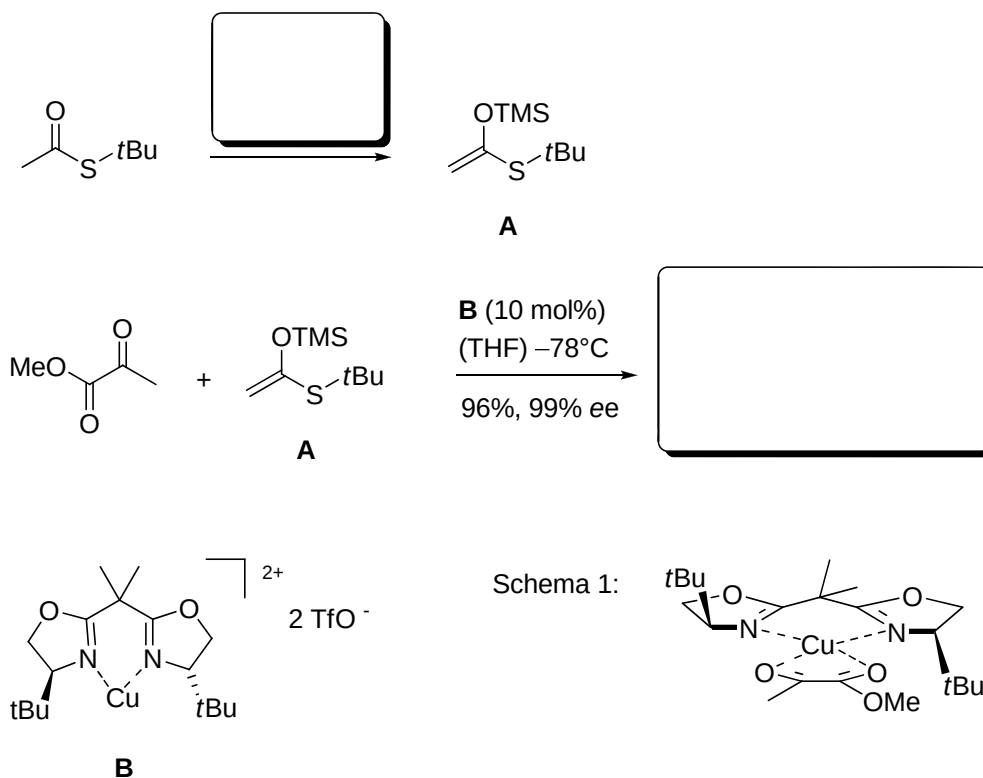
Aufgabe 3

Masamune *et al.* nutzten ein C_2 -symmetrisches Bor-Reagenz für enantioselective Aldolreaktionen. Ergänzen Sie das folgende Schema unter Angabe des gebildeten Bor-Enolats und des Übergangszustands der zum Aldolprodukt führt.



Aufgabe 4

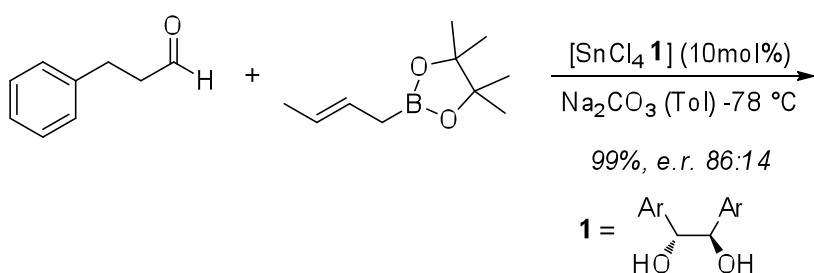
Die unten gezeigte Aldoladdition des Silylketenacetals **A** an Methylpyruvat erfolgt hoch enantioselectiv unter Verwendung katalytischer Mengen des chiralen Kupfer(II)-Komplexes **B**. Voraussetzung für den stereoselektiven Verlauf der Reaktion ist die Bildung eines Chelats zwischen dem als Lewis-Säure wirkenden chiralen Kupfer(II)-Komplex **B** und Methylpyruvat (Schema 1). Welche absolute Konfiguration erwarten Sie für das gebildete Aldolprodukt? Wie wird **A** hergestellt?



7. Übung zur Vorlesung OC III 07. 06. 2010

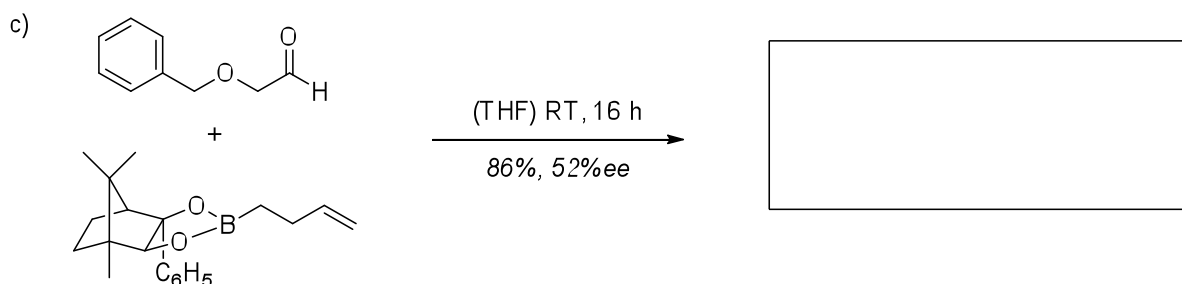
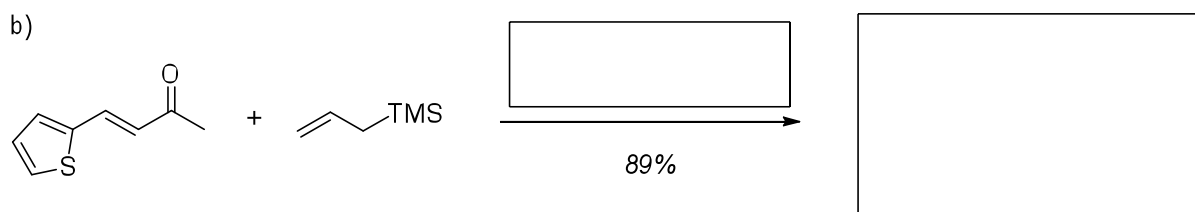
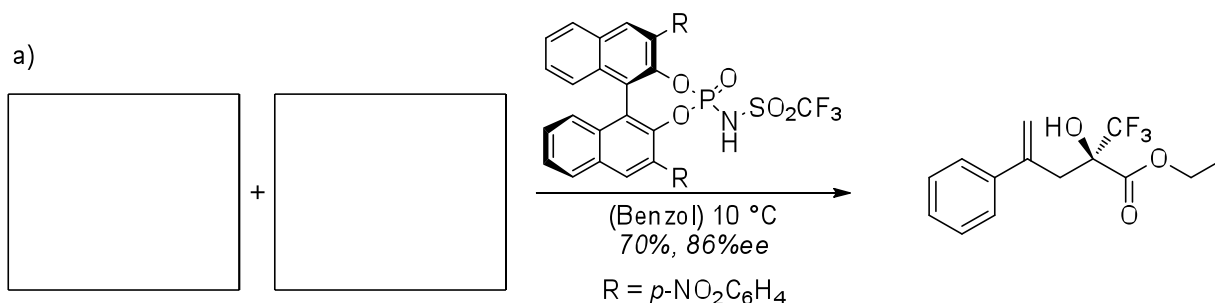
Aufgabe 1

Bei der folgenden Allylübertragung auf einen Aldehyd wird als Katalysator eine chirale Brønsted-Säure verwendet. Der Einsatz des Zinnchlorid-Diol-Komplexes (Yamamoto) führt dabei zu diastereofacialer Kontrolle bei der Addition an α -chirale Aldehyde. Wie sieht das Produkt aus? Wie würden sie das Borreagenz herstellen? Nennen Sie weitere Borreagenzien.



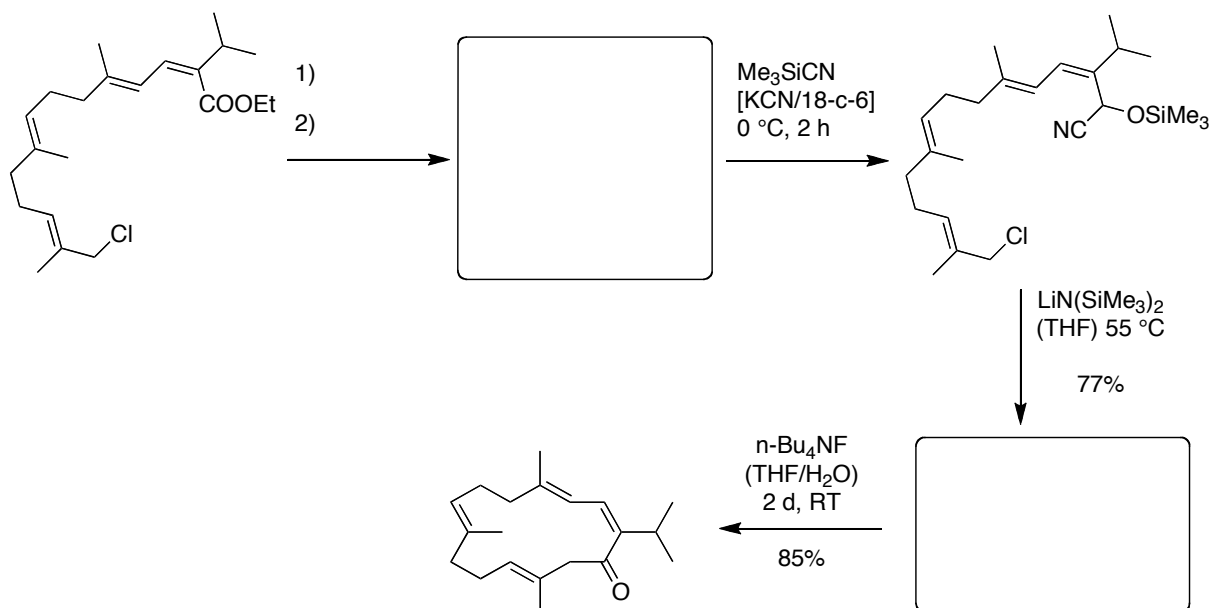
Aufgabe 2

Vervollständigen und benennen Sie die folgenden Reaktionssequenzen. Achten Sie dabei gegebenenfalls auf die Stereoselektivität.



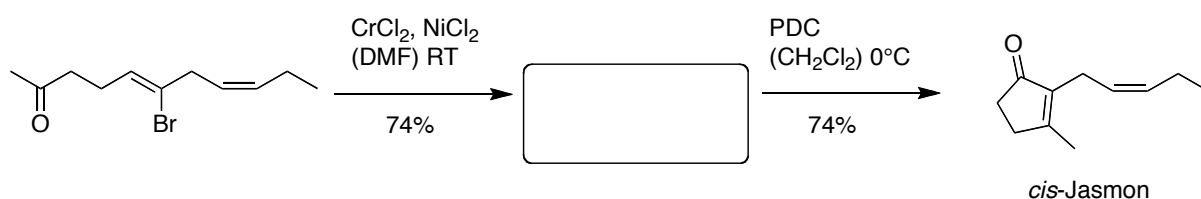
Aufgabe 3

Vervollständigen Sie die Synthese des Vorläufers eines aus Korallen isolierten Naturstoffs, der inhibierend gegenüber der spontanen Krebszellentwicklung wirkt.



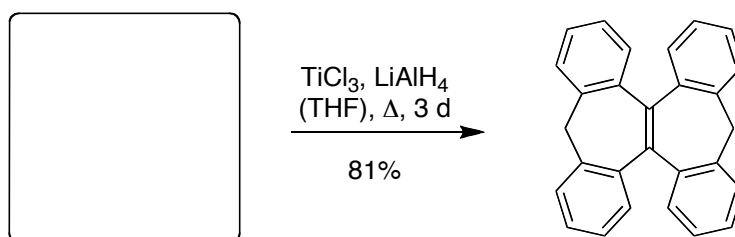
Aufgabe 4

Bei der Synthese von *cis*-Jasmon wurde eine bekannte Namensreaktion verwendet. Wie sieht das Produkt dieser Reaktion aus und um welche Reaktion handelt es sich? Machen Sie sich Gedanken über den Mechanismus, sowie über die Folgereaktion mit PDC (Pyridiniumdichromat) zum gewünschten Cyclopentenon. Tipp: Es handelt sich um eine Umlagerung.



Aufgabe 5

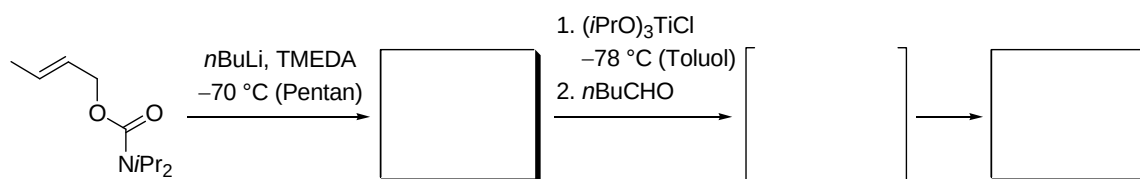
Welches mögliche Edukt führt mit den angegebenen Reaktionsbedingungen zum gewünschten Produkt? Wie heißt diese Reaktion und wie verläuft sie mechanistisch?



8. Übung zur Vorlesung OC III 14. 06. 2010

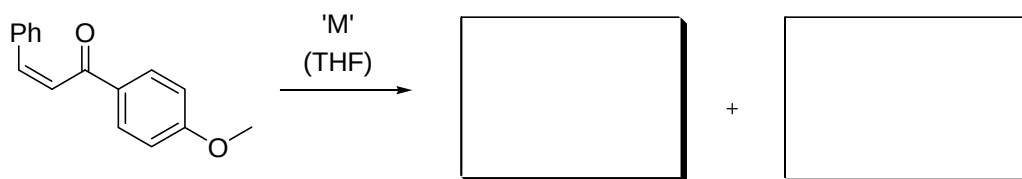
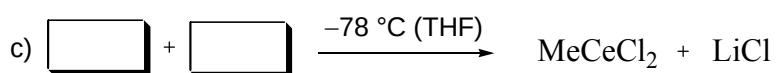
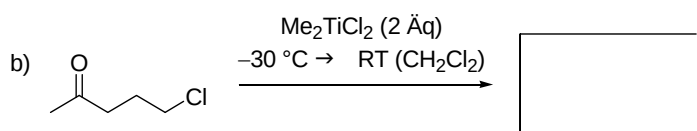
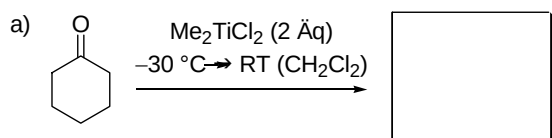
Aufgabe 1

Homoaldolreaktionen bieten einen stereoselektiven Zugang zu γ -Hydroxycarbonylverbindungen unter Knüpfung der C(β) – C(γ)-Bindung. Ergänzen Sie die Produkte und den Übergangszustand im abgebildeten Schema.



Aufgabe 2

Ergänzen Sie die fehlenden Reagenzien und Produkte. Zu Aufgabe a): Geben Sie einen plausiblen Mechanismus zur Produktbildung an.



'M' = MeCeCl₂
MeMgBr

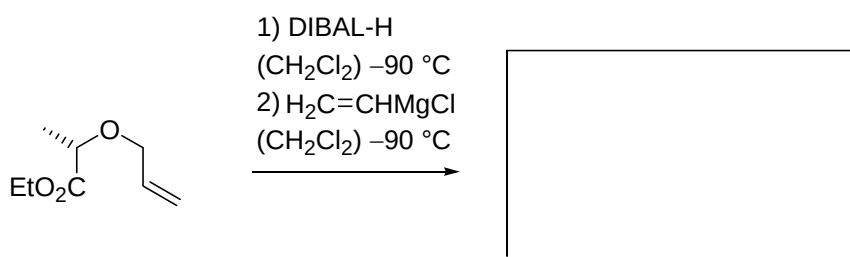
98	:	2
39	:	61

Aufgabe 3

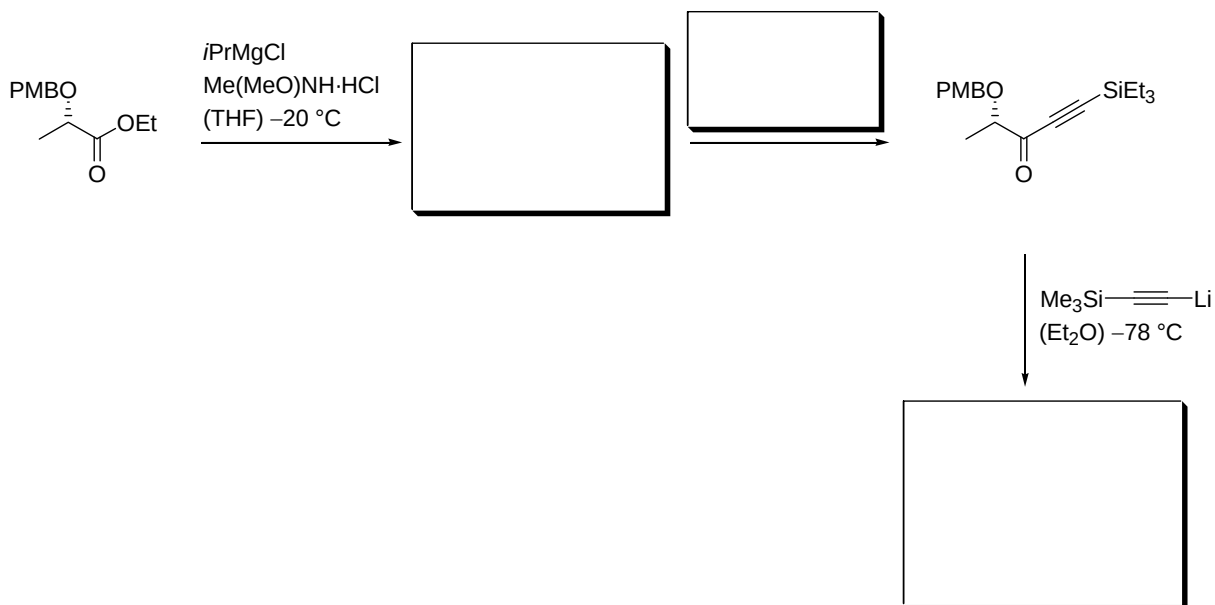
Acyclische Systeme können meist aus verschiedenen, sich sehr schnell ändernden Konformationen heraus reagieren. Eine Vorhersage über die Konfiguration der Endprodukte ist somit schwierig. Unterscheiden sich jedoch die Energien der mit den unterschiedlichen Konformationen verbundenen Übergangszustände, so lässt sich der stereochemische Verlauf der Reaktion häufig vorhersagen.

a) Erläutern Sie diese Aussage anhand der chelatkontrollierten Addition von Nukleophilen an α -chirale Aldehyde!

b) Welches Produkt erwarten Sie für die folgende Umsetzung? Über welchen Übergangszustand verläuft die Reaktion?



c) Vervollständigen Sie das Syntheschema!



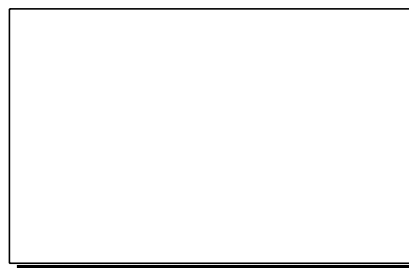
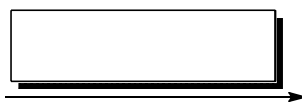
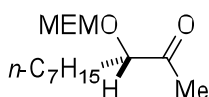
PMB = *p*-Methoxybenzyl

9. Übung zur Vorlesung OC III 21. 06. 2010

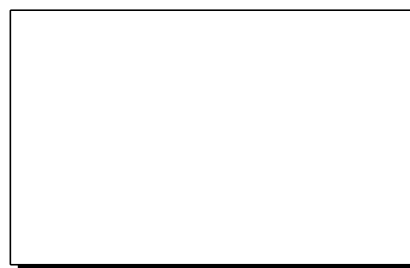
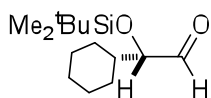
Aufgabe 1

Ordnen Sie den folgenden Edukten die entsprechenden Reagenzien und Produkte zu. Liegt Chelat- oder Felkin-Anh-Kontrolle vor? Zeichnen Sie die Übergangszustände

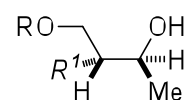
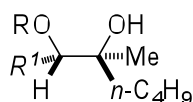
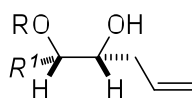
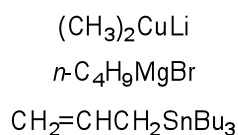
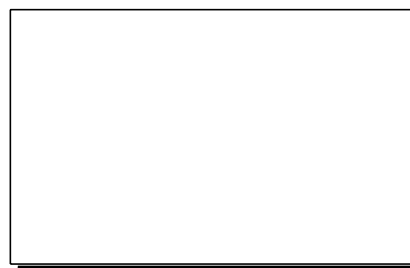
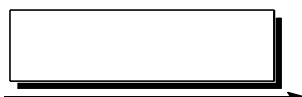
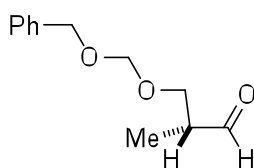
a)



b)

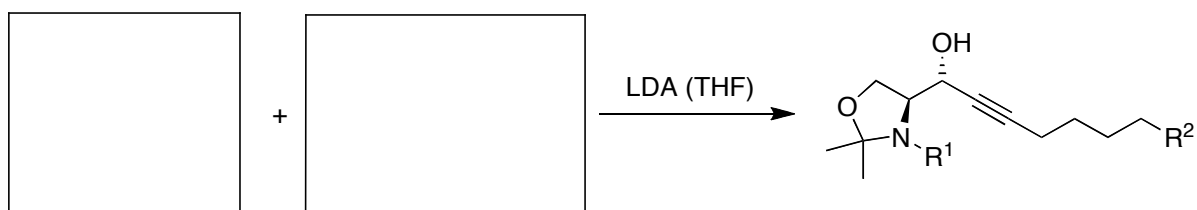


c)



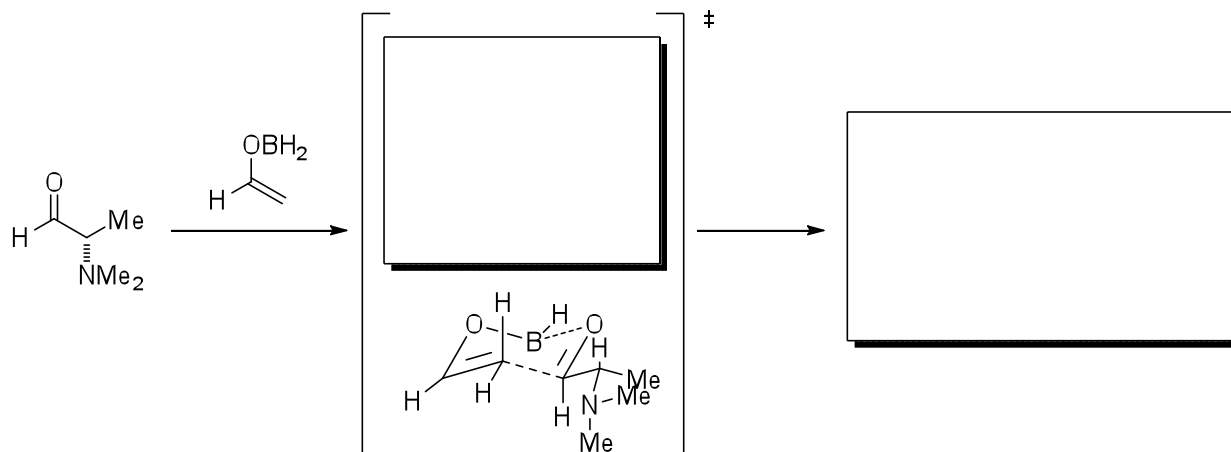
Aufgabe 2

Das Produkt der untenstehenden Umsetzung ist ein Intermediat in der Synthese eines aus einem japanischen Schwamm isolierten Naturstoffs. Vervollständigen Sie die gezeigte Reaktionssequenz sinnvoll und erklären Sie die Diastereoselektivität dieser Reaktion.



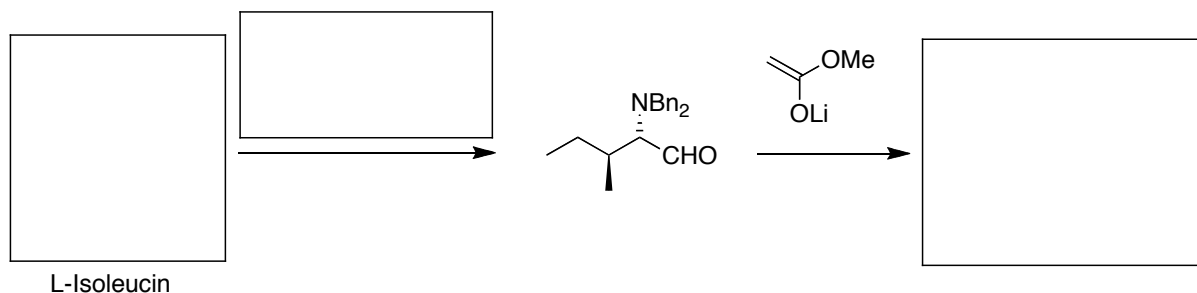
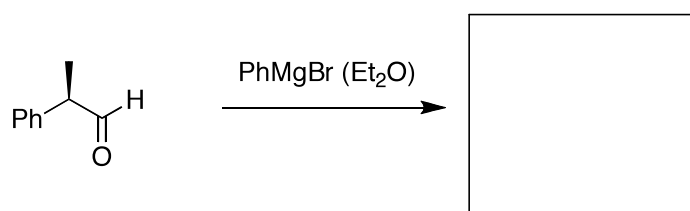
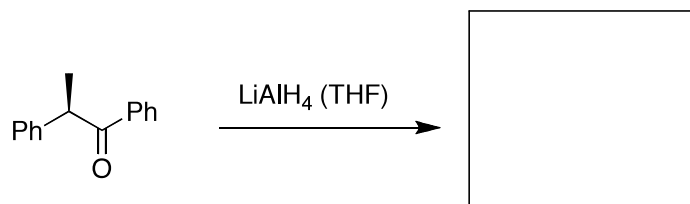
Aufgabe 3

Im folgenden Beispiel wird ein in α -Position substituierter Aldehyd mit einem Enolboran-Nukleophil umgesetzt. Geben Sie den Felkin-Anh-Übergangszustand und das Produkt dieser Reaktion an.



Aufgabe 4

Welche Produkte entstehen bei den gezeigten Reaktionen. Erklären Sie anhand einer geeigneten Zeichnung den stereochemischen Verlauf dieser Reaktionen.

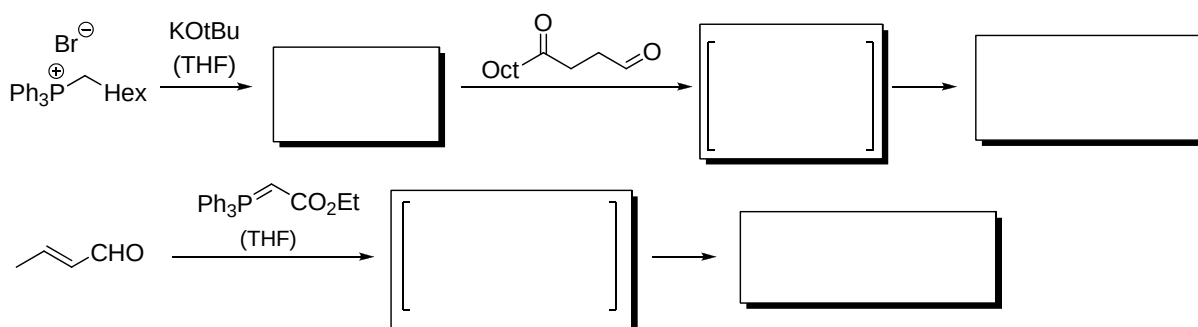


10. Übung zur Vorlesung OC III 28. 06. 2010

Aufgabe 1

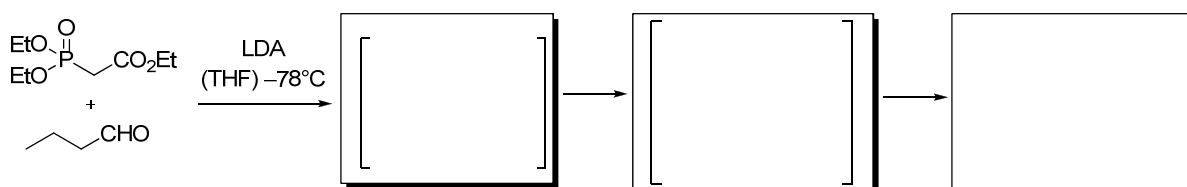
Die Reaktion eines Aldehyds oder Ketons mit einem Phosphonium-Ylid unter Bildung eines Olefins ist als Wittig-Reaktion bekannt. Die Stereoselektivität in solchen Reaktionen wird dabei maßgeblich durch das eingesetzte Ylid bestimmt.

- a) Welche Arten von Phosphonium-Yliden unterscheidet man und mit welcher Konfiguration entstehen die jeweils gebildeten Olefine bevorzugt?
- b) Ergänzen Sie die Reaktionsschemata und erklären Sie warum jeweils ein Stereoisomer bevorzugt gebildet wird!



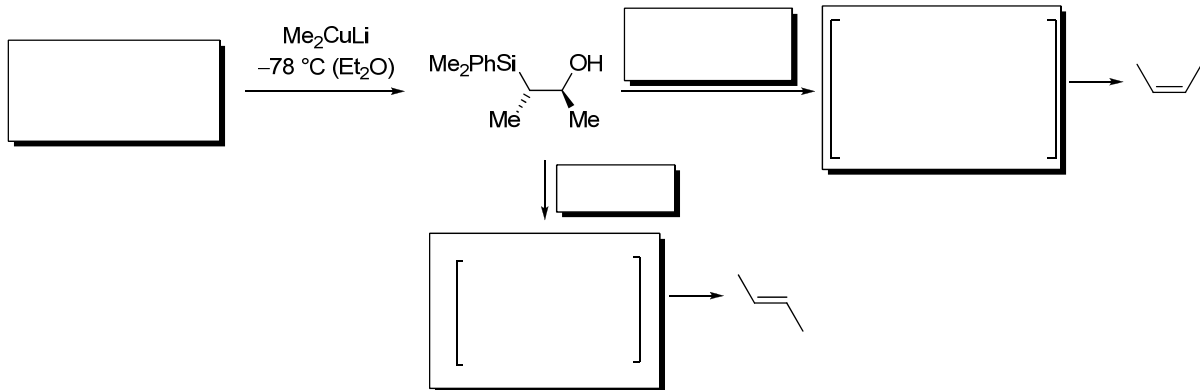
Aufgabe 2

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Olefinen ist die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion. Welches Produkt bildet sich bei der folgenden Umsetzung? (Stereochemie!) Wie wird der Phosphonat-Ester hergestellt? (Name der Reaktion ?)



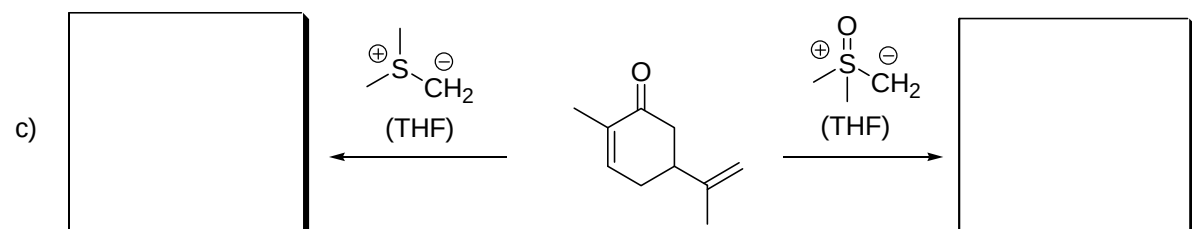
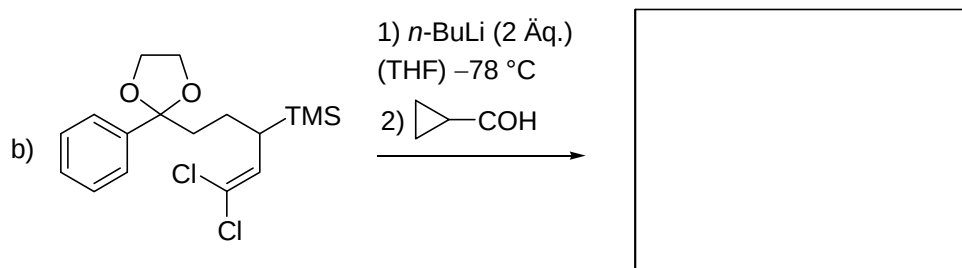
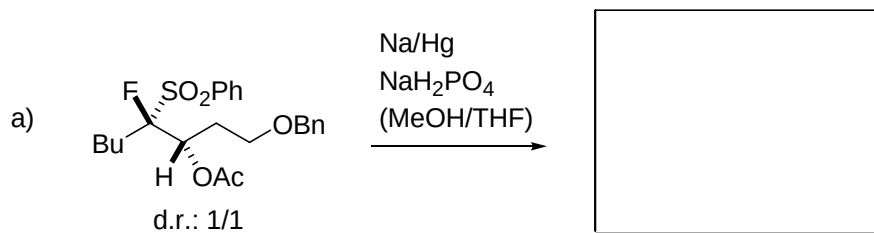
Aufgabe 3

Bei der Peterson-Olefinierung kann die Stereoselektivität durch die Wahl der Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Welche Reaktionsbedingungen führen zum Z-Olefin, welche zum E-Olefin? Erklären Sie dies mechanistisch!



Aufgabe 4

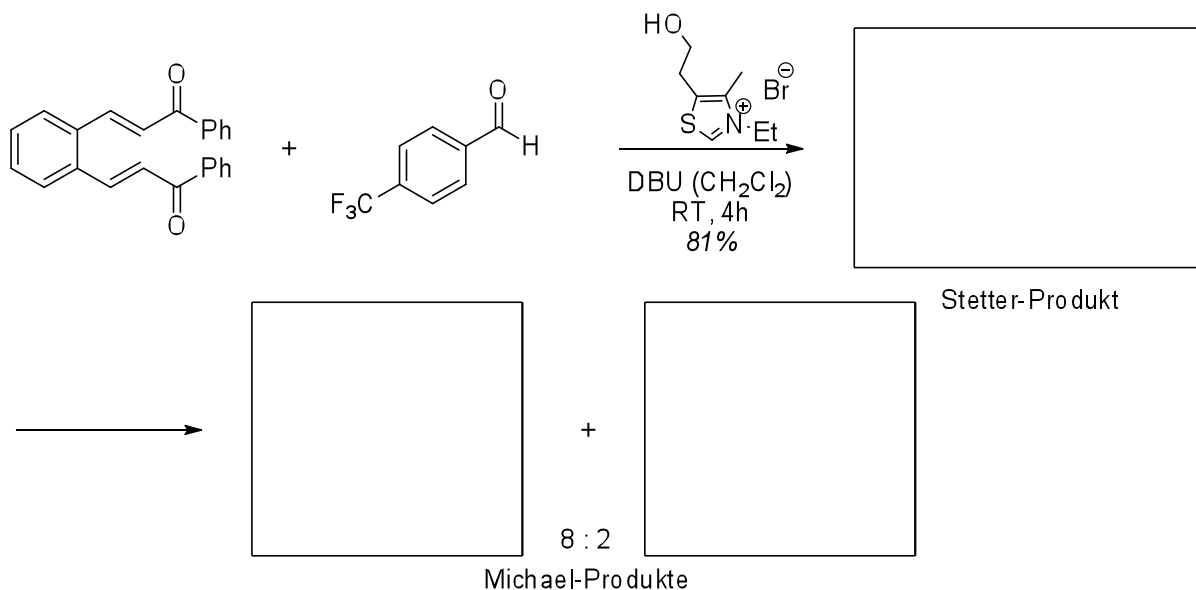
Ergänzen Sie die Reaktionsschemata! Welches Stereoisomer wird in Aufgabe a) im Überschuss gebildet?



11. Übung zur Vorlesung OC III 05. 07. 2010

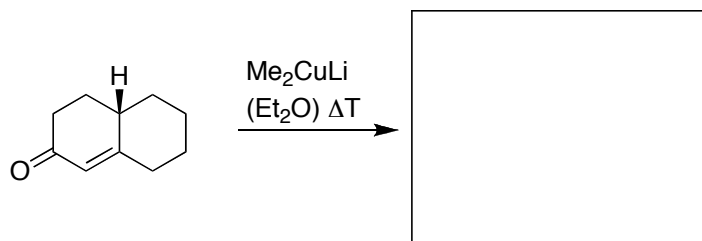
Aufgabe 1

Für die Darstellung von Indanen entwickelten Gravel et al. eine durch *N*-heterocyclische Carbene katalysierte Domino-Stetter-Michael-Reaktion. Geben Sie Zwischen- und Endprodukt an und formulieren Sie einen Katalysezyklus.



Aufgabe 2

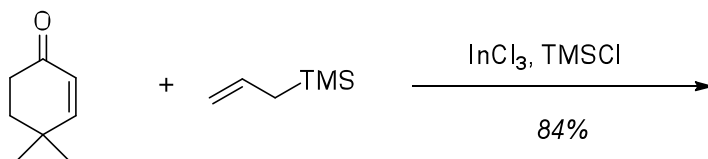
Welches Produkt entsteht bei der folgenden Umsetzung? Erklären Sie die erhaltene Diastereoselektivität des Produkts an Hand einer geeigneten Zeichnung.



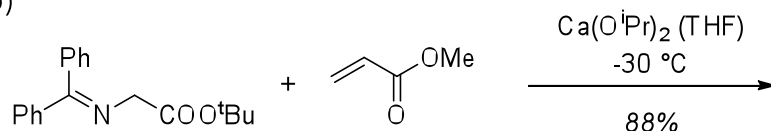
Aufgabe 3

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsschemata.

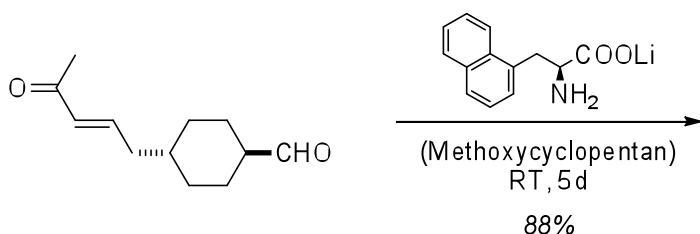
a)



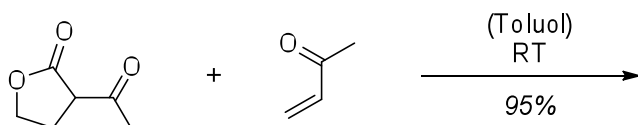
b)



c)

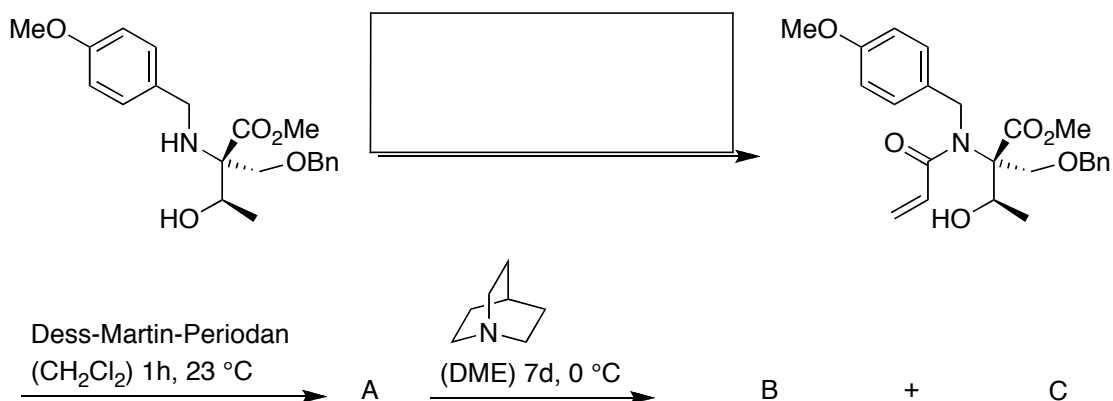


d)



Aufgabe 4

In der ersten enantioselektiven Totalsynthese eines biologisch aktiven Naturstoffs aus marinen Mikroorganismen kommt eine bekannte Namensreaktionen zum Einsatz. Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichungen und geben sie den Namen der verwendeten Reaktion an.



Welche beiden Produkte **B** und **C** entstehen bei dieser Reaktion aus **A** ?

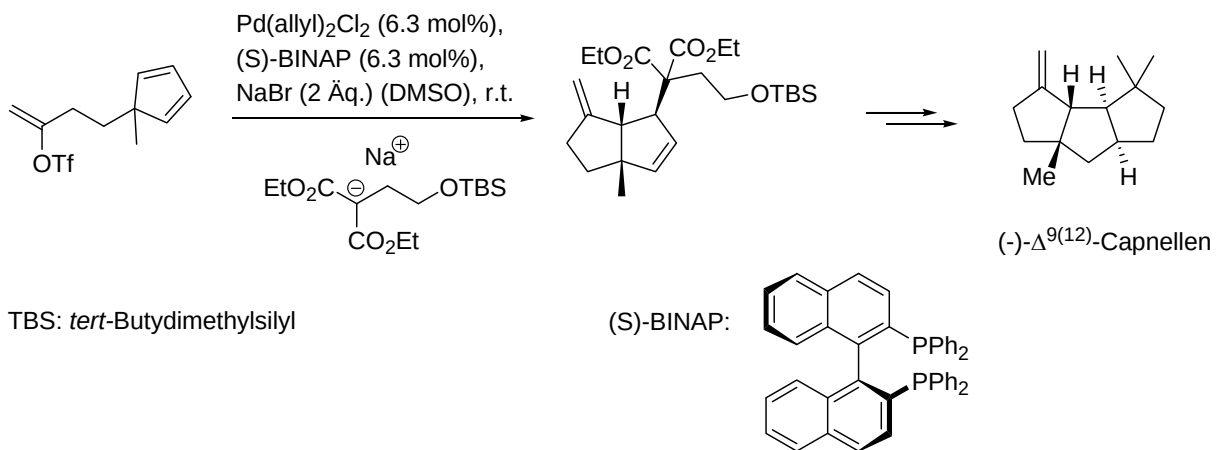
12. Übung zur Vorlesung OC III 12. 07. 2010

Aufgabe 1

Bisher wurden etwa 20 Totalsynthesen des Naturstoffs (-)- $\Delta^{9(12)}$ -Capnellens veröffentlicht. Shibasaki *et al.* etablierten in ihrer Synthesestrategie alle Stereozentren über asymmetrische Katalyse. Der Bicyclus wurde über eine Heck-Reaktion aufgebaut.

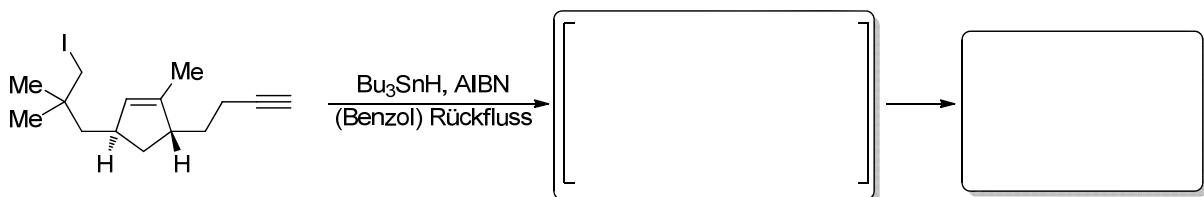
a) Formulieren Sie den allgemeinen Katalyse-Zyklus für eine Heck-Reaktion.

b) Erklären Sie die angegebene Bildung des Bicyclus mechanistisch.



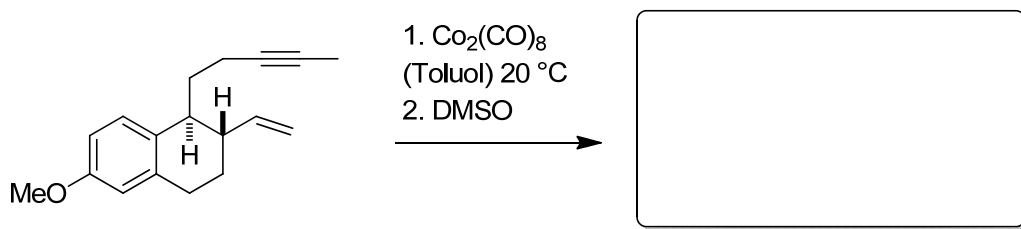
Aufgabe 2

Radikale können in Gegenwart von Mehrfachbindungen Additionsreaktionen eingehen. Ergänzen Sie das folgende Reaktionsschemata.



Aufgabe 3

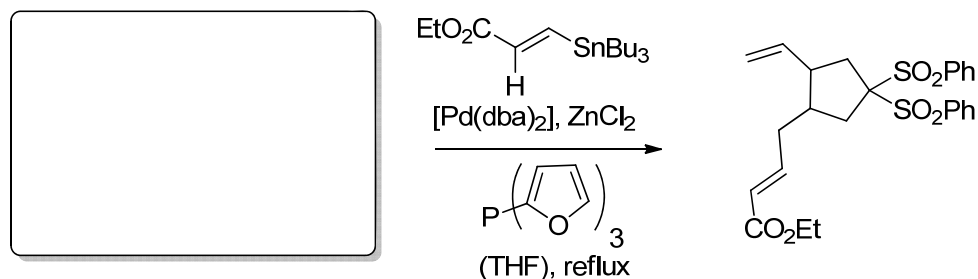
Welches Produkt wird bei der folgenden Umsetzung gebildet? Geben Sie den dazugehörigen Mechanismus an!



Aufgabe 4

Das unten gezeigte Molekül ist das Produkt einer „one-pot“-durchgeführten Palladium-katalysierten Metallo-En-Reaktion mit anschließender Stille-Kreuzkupplung.

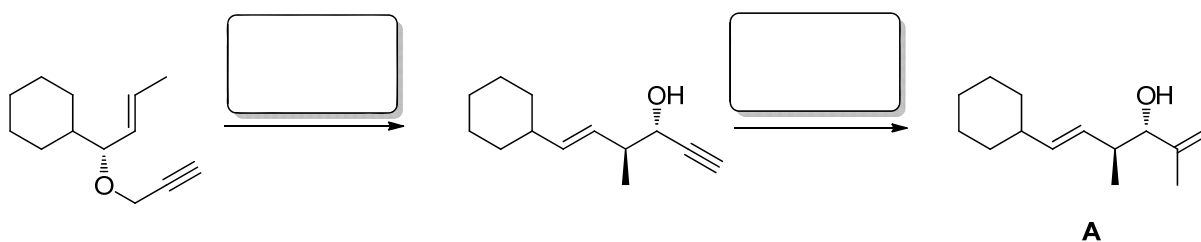
- Geben Sie die Edukte dieser Reaktion an! (Anm.: Im ersten Schritt insertiert Pd(0) in eine C-OAc-Bindung)
- Welche Nebenprodukte sind zu erwarten bzw. welche Voraussetzungen mechanistischer Art müssen gegeben sein, so dass die jeweiligen Nebenreaktionen nicht eintreten?



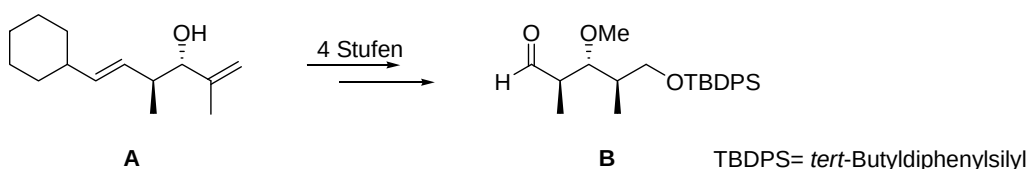
Aufgabe 5

Die folgenden Synthesestufen sind Teil der Synthese eines Fragments des Makrolids Scytophycin C.

- Vervollständigen Sie zunächst das zweistufige Syntheschema zum Allylalkohol **A**. Um welche Reaktionen handelt es sich im Einzelnen?



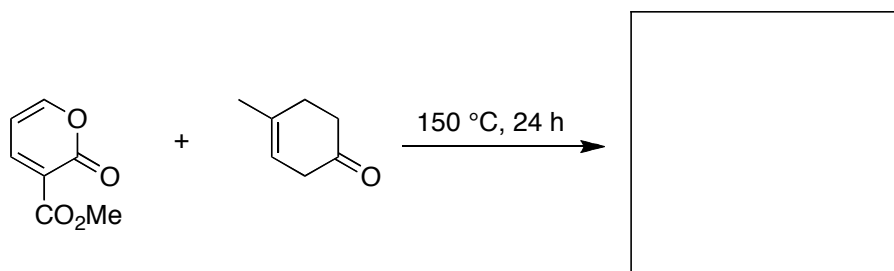
- Ausgehend von **A** lässt sich das angestrebte Fragment **B** in 4 Stufen herstellen. Schlagen Sie eine Syntheseroute vor!



13. Übung zur Vorlesung OC III 19. 07. 2010

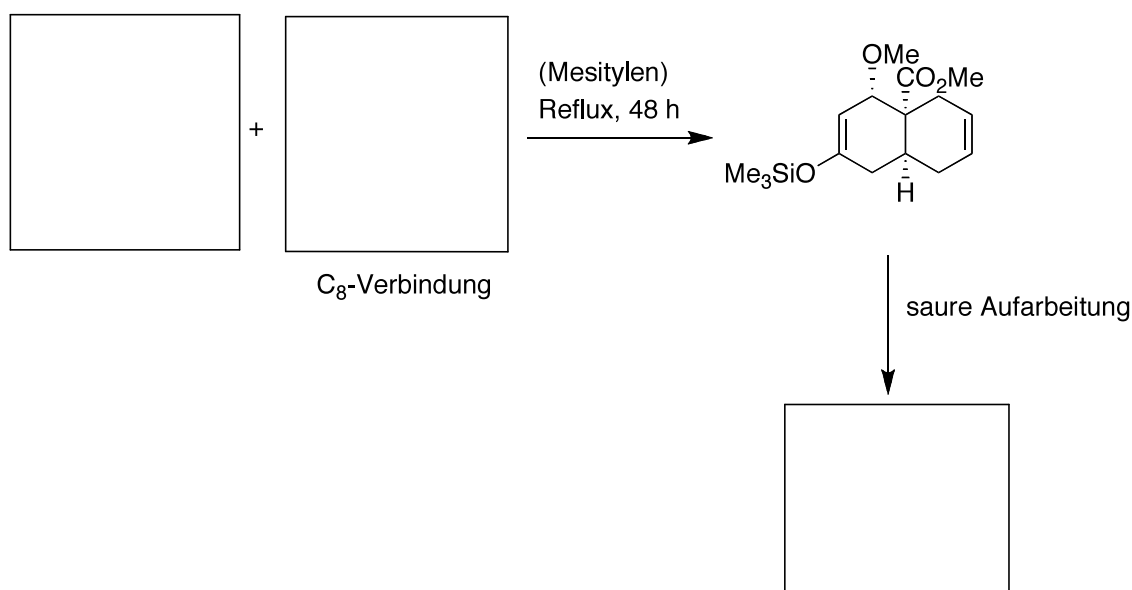
Aufgabe 1

Der Schlüsselschritt einer Totalsynthese eines Sesquiterpens beinhaltet folgende Reaktion. Welches Produkt entsteht bei dieser Umsetzung unter Berücksichtigung des stereochemischen Verlaufs dieser Reaktion?



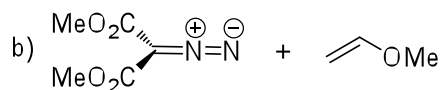
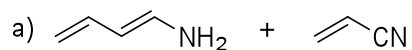
Aufgabe 2

Welche Produkte entstehen bei folgenden Umsetzungen. Achten Sie auf die richtige Regio- und Stereochemie.



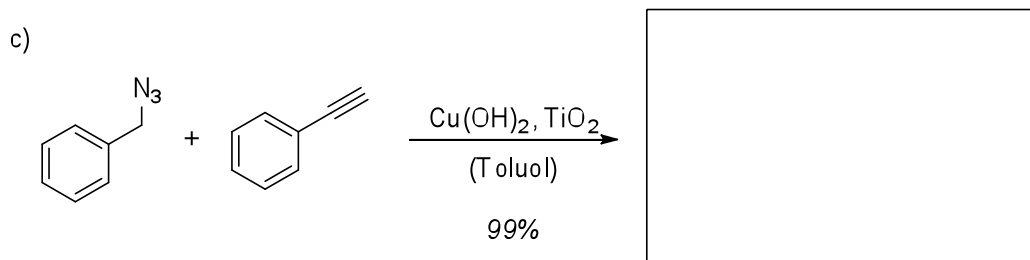
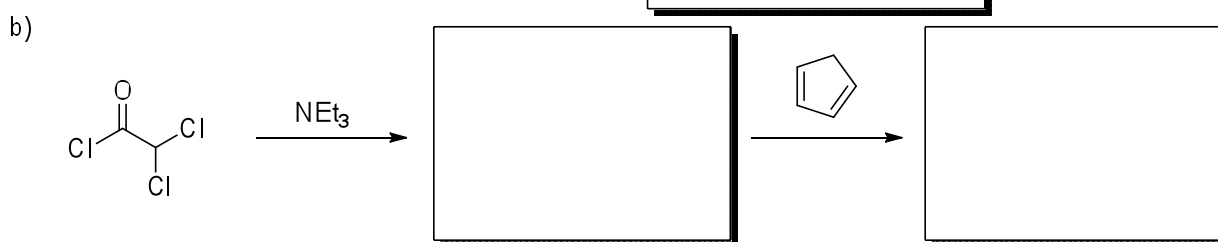
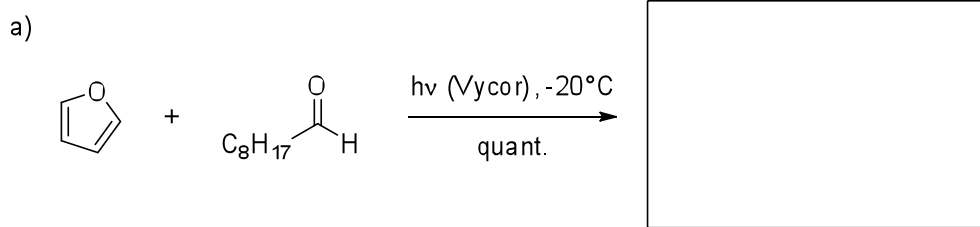
Aufgabe 3

Geben Sie für die folgenden Reaktionen die Grenzorbitale der jeweiligen Edukte und die Energiediagramme an. Erklären Sie, welches HOMO mit welchem LUMO reagiert.



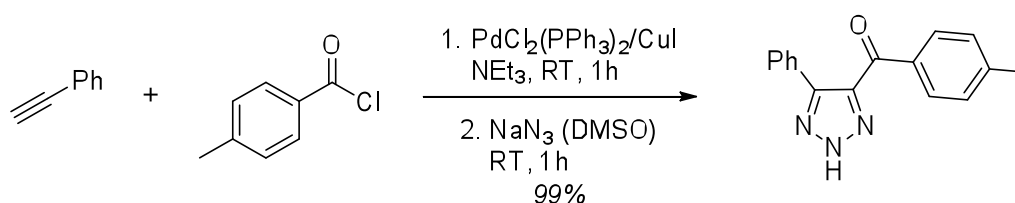
Aufgabe 4

Vervollständigen Sie die folgenden Cycloadditionen.



Aufgabe 5

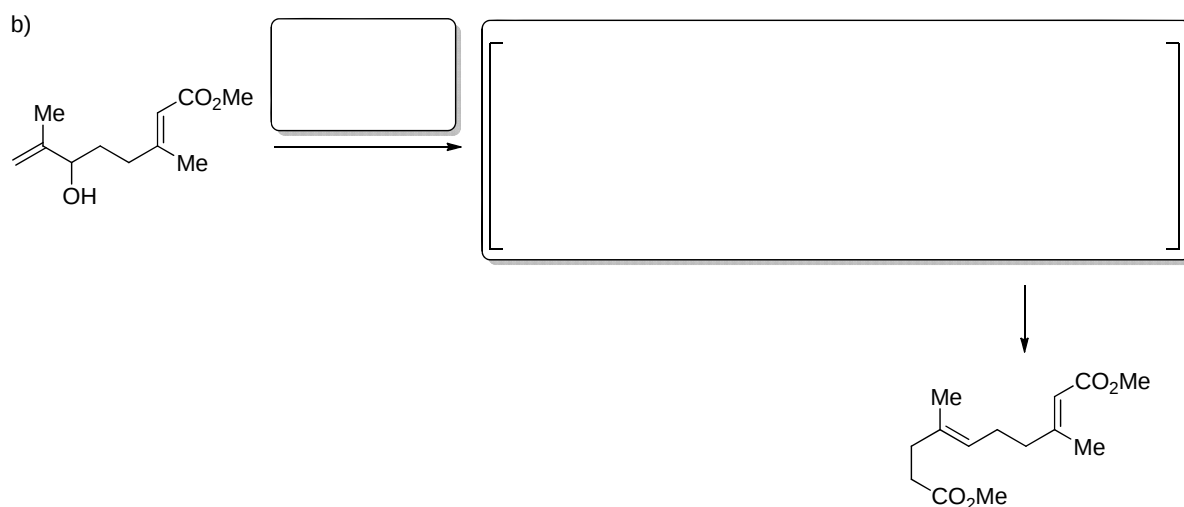
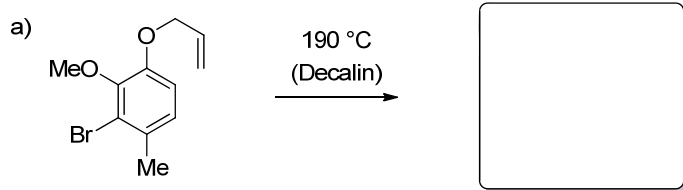
Chen et al. verwenden zur Darstellung 4,5-disubstituierter 1,2,3-(NH)-Triazole eine Kaskade aus zwei Ihnen bekannten Reaktionen. Nennen Sie die beiden Reaktionstypen und erklären Sie den Mechanismus der Produktbildung.



14. Übung zur Vorlesung OC III 22. 07. 2010

Aufgabe 1

Unter allen sigmatropen Umlagerungen finden die [3,3]-sigmatropen Umlagerungen die größte Anwendung in der organischen Synthese. Ergänzen Sie die abgebildeten Schemata und geben Sie in Teilaufgabe c) zusätzlich den Übergangszustand an, über den die Reaktion verläuft. Benennen Sie die Reaktionen!



Aufgabe 2

Welche Produkte erwarten Sie jeweils für die folgenden Umsetzungen? Erklären Sie den stereoselektiven Verlauf der Reaktionen in den Teilaufgaben a) und c)!

