

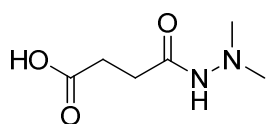
1. Übung zur Vorlesung OC III 27. 04. 09

MUSTERLÖSUNG

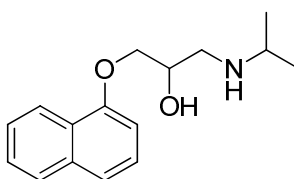
Aufgabe 1

Diaminozid als Pflanzenschutzmittel, Propanolol als Blutdrucksenker und der abgebildete Carotinoid Vorläufer sind industriell bedeutende Moleküle und werden großtechnisch hergestellt.

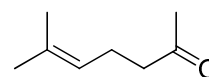
Zerlegen Sie die Moleküle retrosynthetisch in sinnvolle Synthone. Geben Sie zu verwendende Syntheseäquivalente an und erstellen Sie ein Syntheschema.



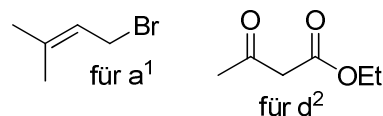
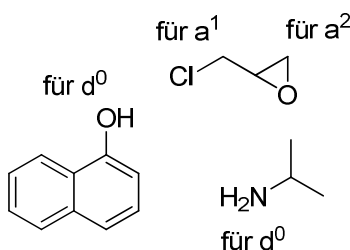
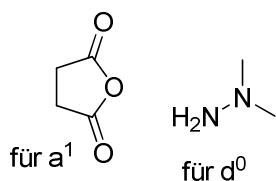
Diaminozid



Propanolol



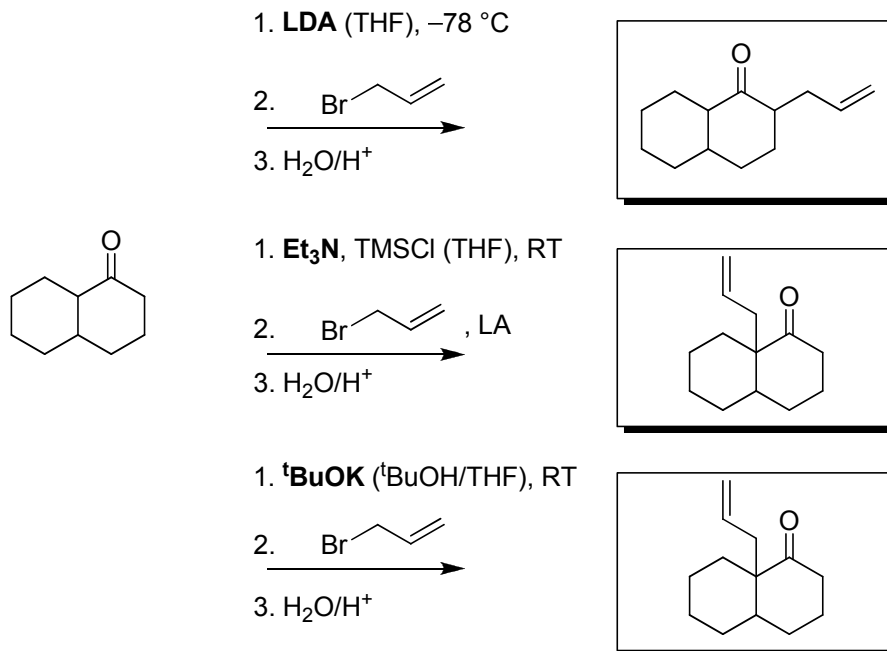
Carotinoid Vorläufer



Aufgabe 2

Die Regioselektivität der Enolatbildung hängt stark von der Wahl der verwendeten Base ab. Vergleichen Sie die drei angegebenen Basen in ihren Eigenschaften (pK_a -Wert, Größe, Nukleophilie...). Ergänzen Sie die Reaktionsschemata und begründen Sie unter Zuhilfenahme eines geeigneten Energiediagramms die entsprechende Produktbildung.

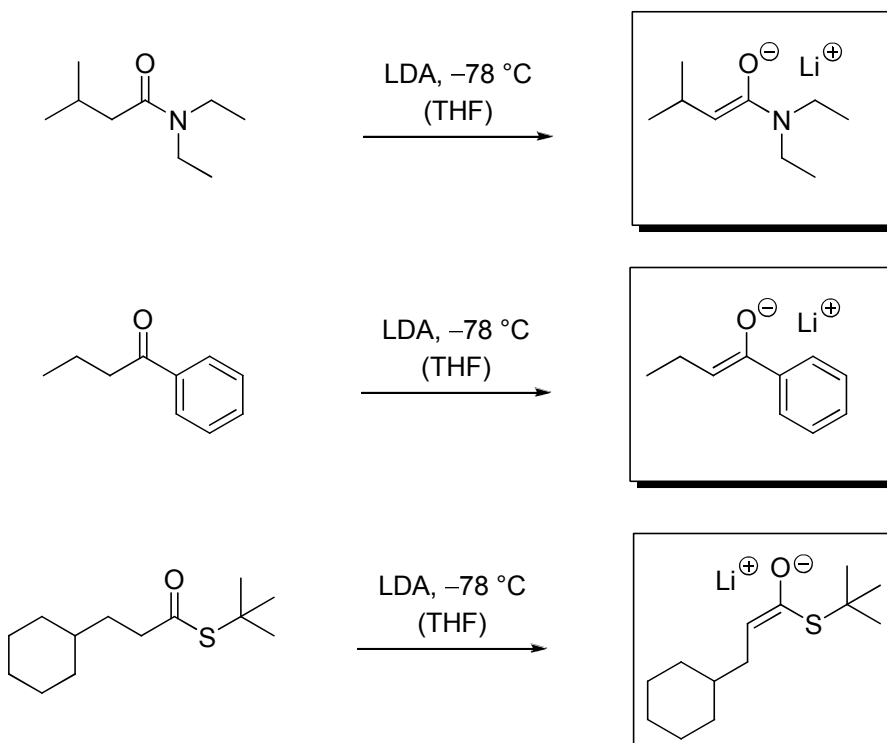
pK_a : LDA 33/36 Et_3N 10.7 $tBuOK$ 19.2



LA: Lewis Acid

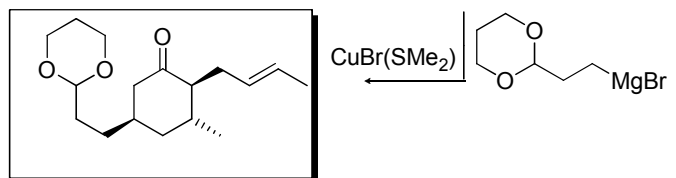
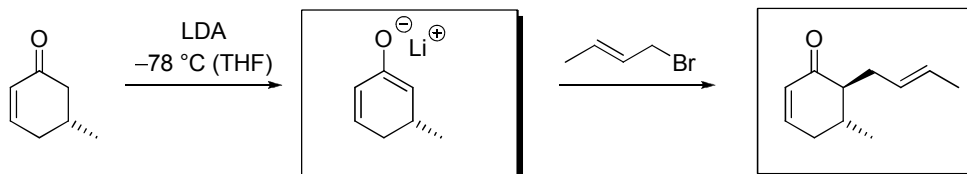
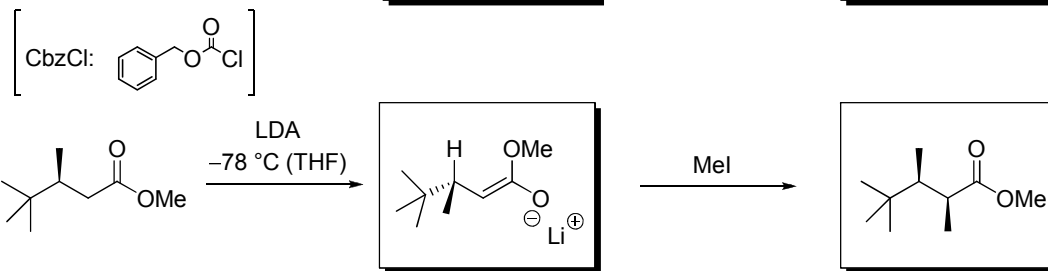
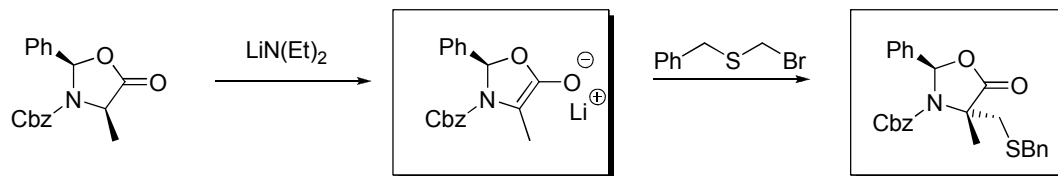
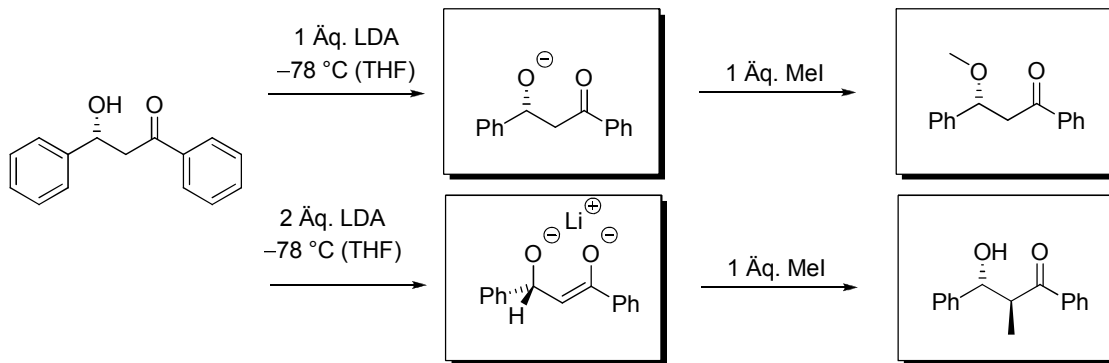
Aufgabe 3

Nicht nur die Regiokontrolle, sondern auch die Stereokontrolle ist bei der Enolatherstellung entscheidend. Welche Enolate erwarten Sie für folgende Umsetzungen? Formulieren Sie jeweils den Übergangszustand der Deprotonierung!



Aufgabe 4

Geben Sie die Intermediate und Produkte der folgenden Umsetzungen an und achten Sie dabei besonders auf die Stereokontrolle.

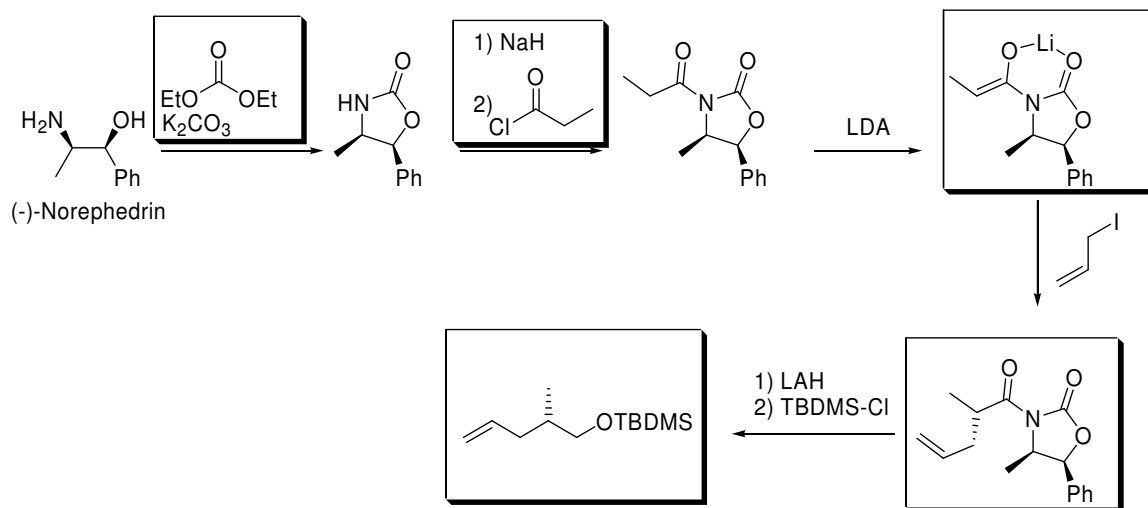


2. Übung zur Vorlesung OC III

04.05.09

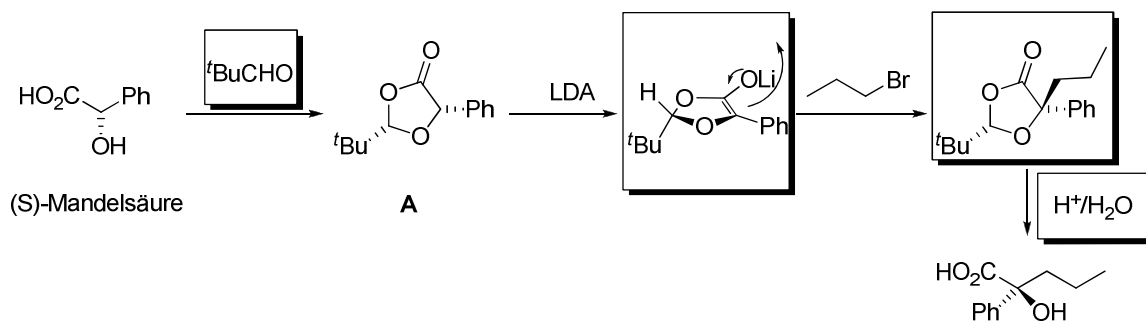
Aufgabe 1

In der Vorlesung wurde das Evans-Auxiliar für diastereoselektive Enolalkylierungen besprochen. Ausgehend von Norephedrin lässt sich ein weiteres Auxiliar darstellen. Vervollständigen Sie die unten gezeigte Syntheseroute.



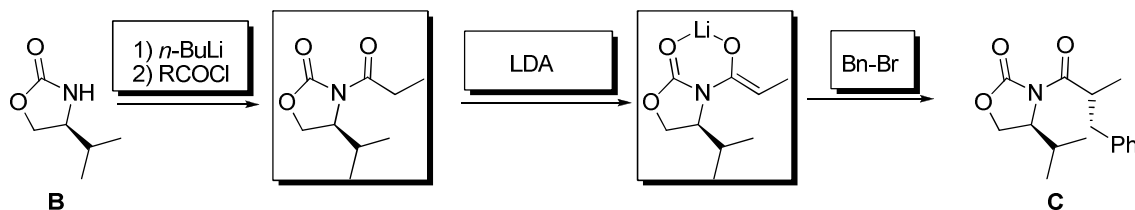
Aufgabe 2

Das 1,3-Dioxolan-4-on **A** lässt sich in einer Stufe aus (S)-Mandelsäure darstellen. **A** kann diastereoselektiv alkyliert werden. Ergänzen Sie die fehlenden Reagenzien und Zwischenprodukte und erklären Sie die Diastereoselektivität.

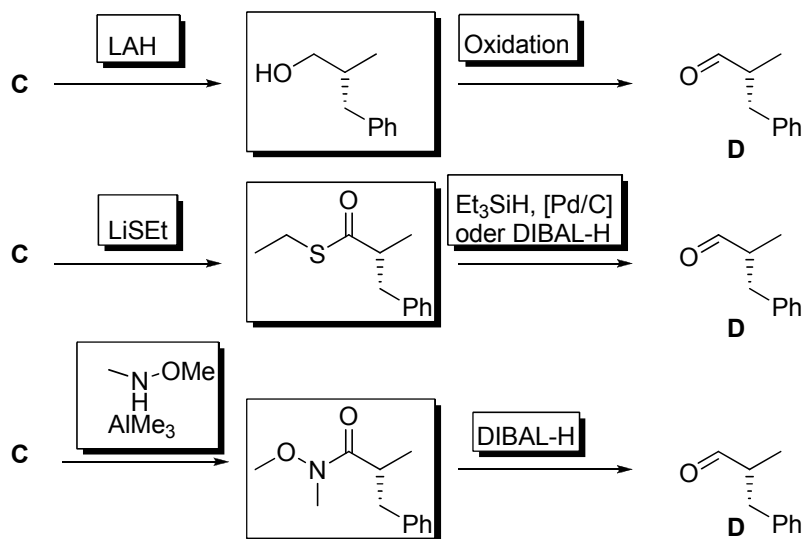


Aufgabe 3

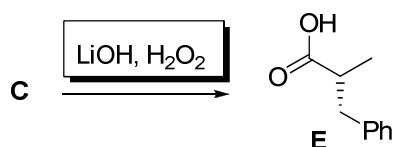
Ergänzen Sie das Syntheschema. Aus welcher Aminosäure wird Oxazolidinon **B** hergestellt?



Nennen Sie drei Möglichkeiten um das chirale Auxiliar abzuspalten. Wie kann man aus der Verbindung **C** über entsprechende Intermediate zum unten gezeigten Aldehyd **D** gelangen?

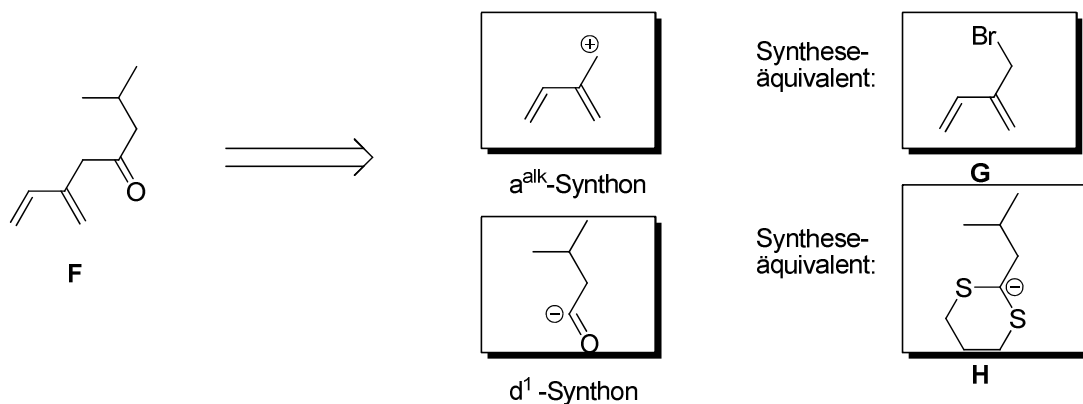


Wie kann man in einer Stufe zur entsprechenden Carbonsäure **E** gelangen?

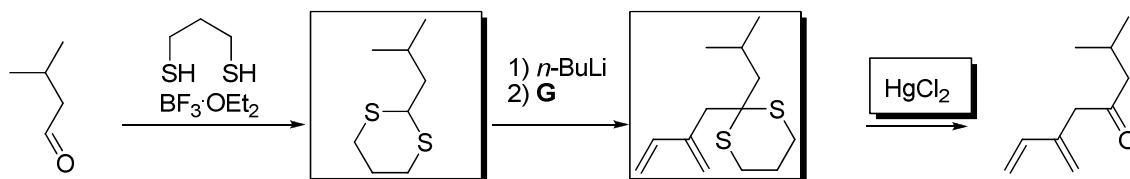


Aufgabe 4

Zerlegen Sie das unten gezeigte Keton **F** in synthetisch sinnvolle Synthone und geben Sie die zugehörigen Syntheseäquivalente an.



Vervollständigen Sie das Syntheschema.



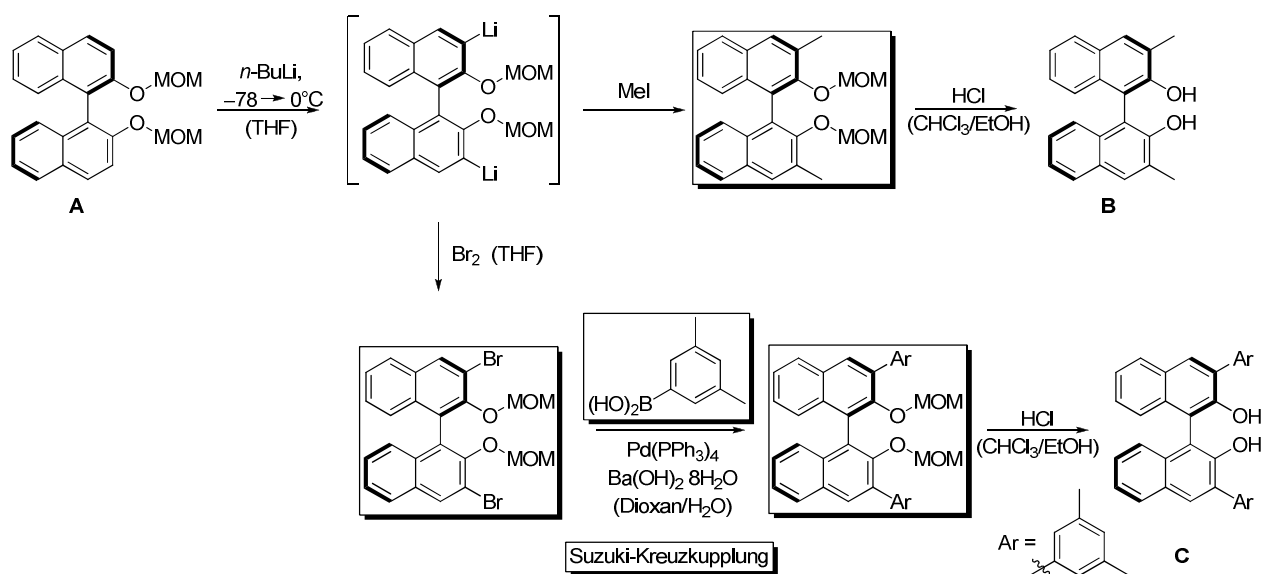
3. Übung zur Vorlesung OC III 11. 05. 09

MUSTERLÖSUNG

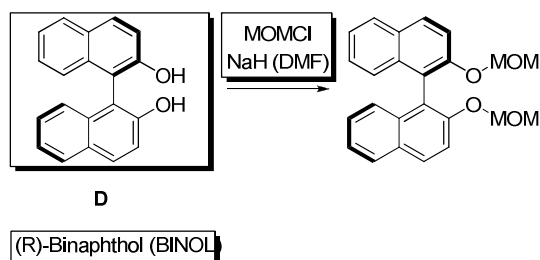
Aufgabe 1

Ausgehend von Verbindung **A** lassen sich eine Reihe verschiedener Katalysatoren herstellen, deren stereoselektive Induktion auf der Axialchiralität des Biarylgerüsts beruht. Die Katalysatoren unterscheiden sich im Wesentlichen durch die hier einzuführenden Substituenten in den *ortho*-Positionen der Hydroxygruppen.

a) Vervollständigen Sie das Syntheschema zu den Verbindung **B** und **C**. Wie heißt die Reaktion zu Verbindung **C**?

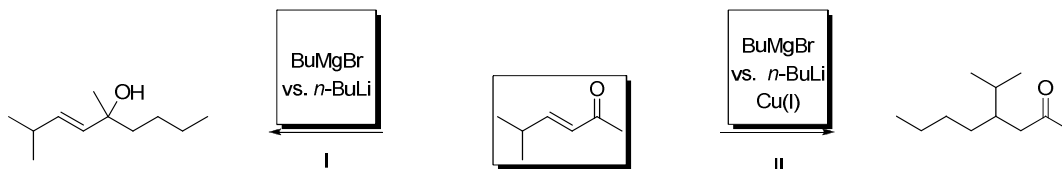


b) Wie lässt sich das Ausgangsmaterial **A** ausgehend vom entsprechenden Diol herstellen? Wie heißt das Diol **D**?



Aufgabe 2

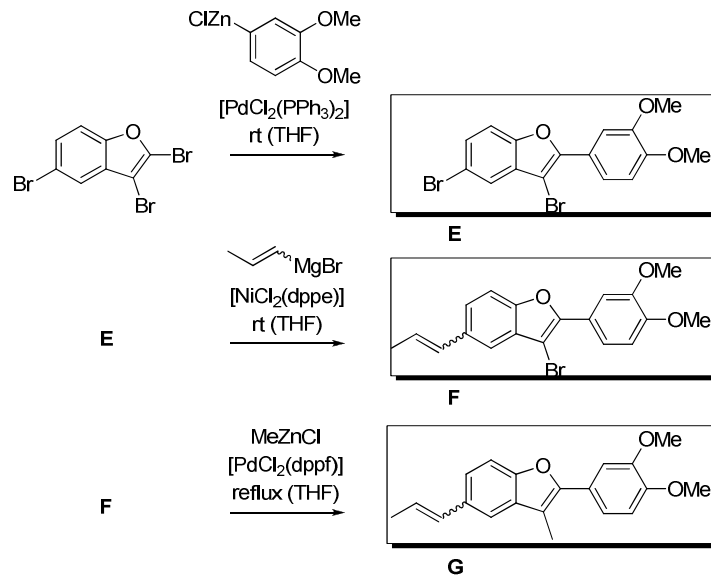
Die angegebenen Produkte können aus demselben Edukt hergestellt werden. Geben Sie die Struktur des Edukts an und nennen Sie die benötigten Organometallreagenzien.



Aufgabe 3

a) Formulieren Sie einen allgemeinen Mechanismus für eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion. (Einzelne Schritte und Oxidationsstufen des Katalysators)

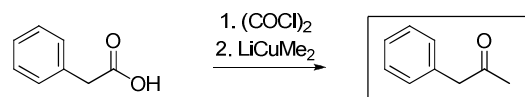
b) Geben Sie die Produkte der regioselektiven Kreuzkupplungssequenz an. Tipp: Achten Sie bei der Reaktion zu **E** auf elektronische, bei der Reaktion zu **F** auf sterische Einflüsse.



Aufgabe 4

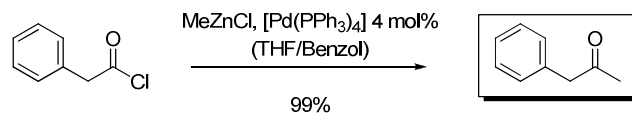
Bei der folgenden Umsetzung erhält man das erwartete Produkt in mäßiger Ausbeute.

a) Ergänzen Sie das Produkt.



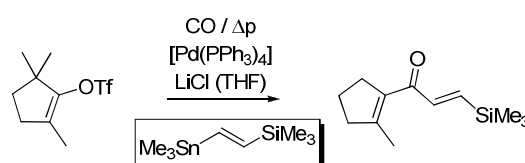
b) Wie würden Sie die eingesetzte Kupferverbindung herstellen und wie bezeichnet man ein solches Cuprat?

c) Die Synthese des gewünschten Produkts gelang unter folgenden Bedingungen in nahezu quantitativer Ausbeute. Um welche Reaktion handelt es sich? Vergleichen Sie den Reaktionsmechanismus mit dem aus Aufgabe 3a.



Aufgabe 5

a) Entscheiden Sie sich bei der unten gezeigten Synthese für eine Kreuzkupplungsmethode und geben Sie das benötigte Organometallreagenz an.



b) Begründen Sie Ihre Wahl und erklären Sie den Reaktionsverlauf anhand des Mechanismus.

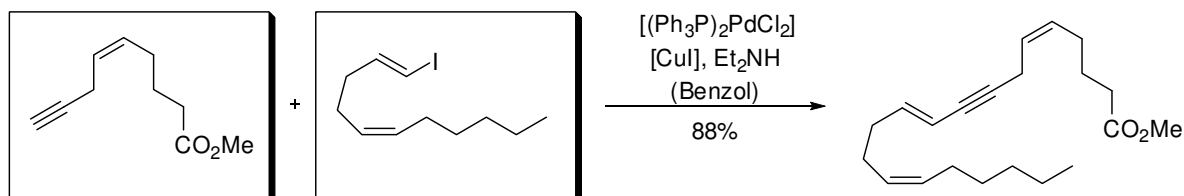
4. Übung zur Vorlesung OC III

18.05.09

MUSTERLÖSUNG

Aufgabe 1

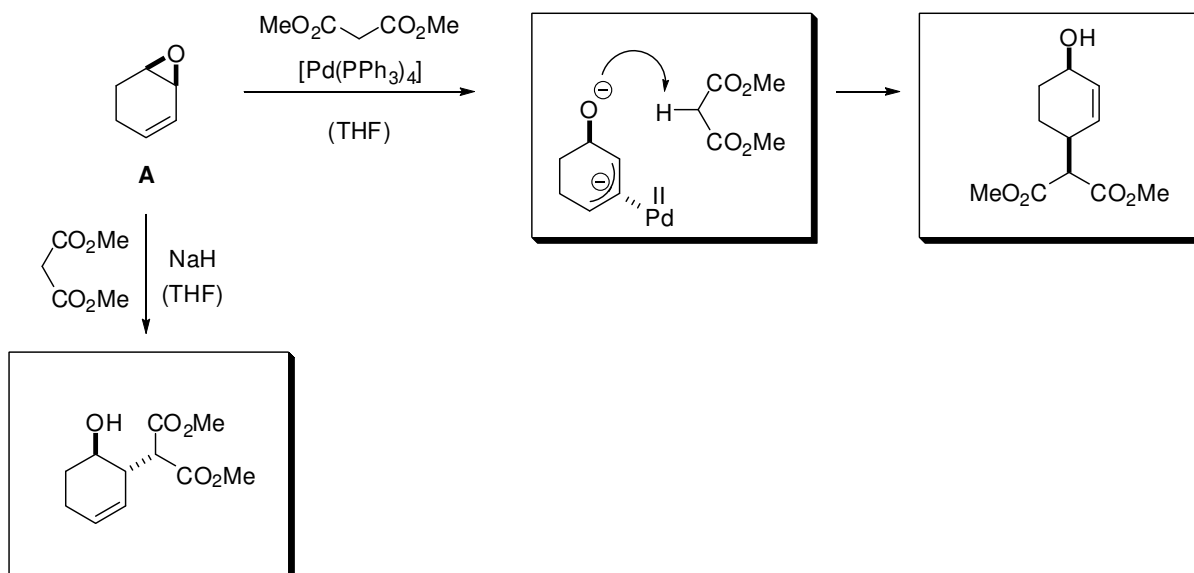
Im folgenden Beispiel wurde eine Kreuzkupplung als Schlüsselschritt einer Totalsynthese verwendet.



- Welche Edukte wurden verwendet?
- Wie lautet der Name dieser Kreuzkupplung?
- Wie wird die katalytisch aktive Pd-Spezies gebildet?
(Tipp: Das Amin fungiert nicht nur als Base...)

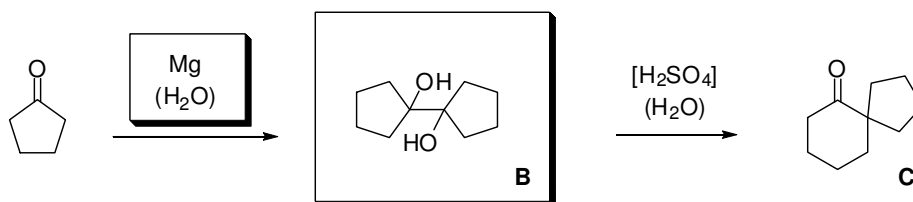
Aufgabe 2

- Erklären Sie unter Zuhilfenahme einer geeigneten Zwischenstufe, welches Produkt bei der Reaktion von Epoxid **A** mit Dimethylmalonat und katalytischen Mengen Pd(0) gebildet wird.
- Beschreiben Sie den Katalysezyklus von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.
- Welches Produkt erhält man, wenn das Epoxid zu einer Mischung aus Dimethylmalonat und NaH gegeben wird?



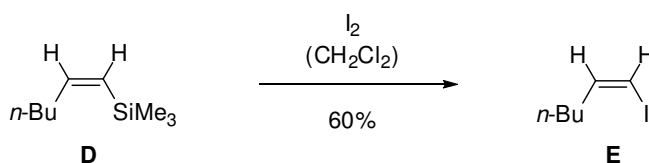
Aufgabe 3

Die spirocyclische Verbindung **C** kann durch Säurekatalyse aus **B** hergestellt werden. Wie lautet der Name dieser Umlagerung? Wie lässt sich **B** in einer Stufe aus Cyclopentanon herstellen?



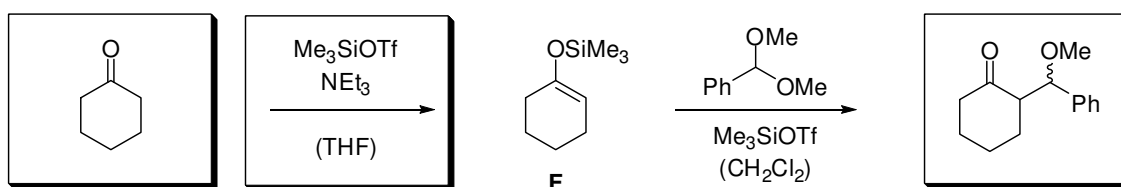
Aufgabe 4

Das (*Z*)-Vinylsilan **D** reagiert mit Iod unter Erhalt der Doppelbindungs-Konfiguration zum (*Z*)-Vinyljodid **E**. Formulieren Sie einen Mechanismus. Gehen Sie insbesondere auf die beteiligten Orbitale ein.



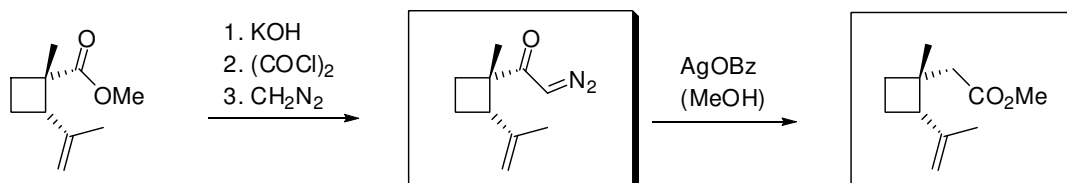
Aufgabe 5

Geben Sie ein geeignetes Edukt und Reagenzien für die Darstellung des Silylenolethers **F** an. Dieser wird mit Benzaldehyd-dimethylacetal in Gegenwart von TMS-Triflat umgesetzt. Erklären Sie den Mechanismus dieser Umsetzung.



Aufgabe 6

Vervollständigen Sie diesen Ausschnitt einer Synthese von Grandisol.



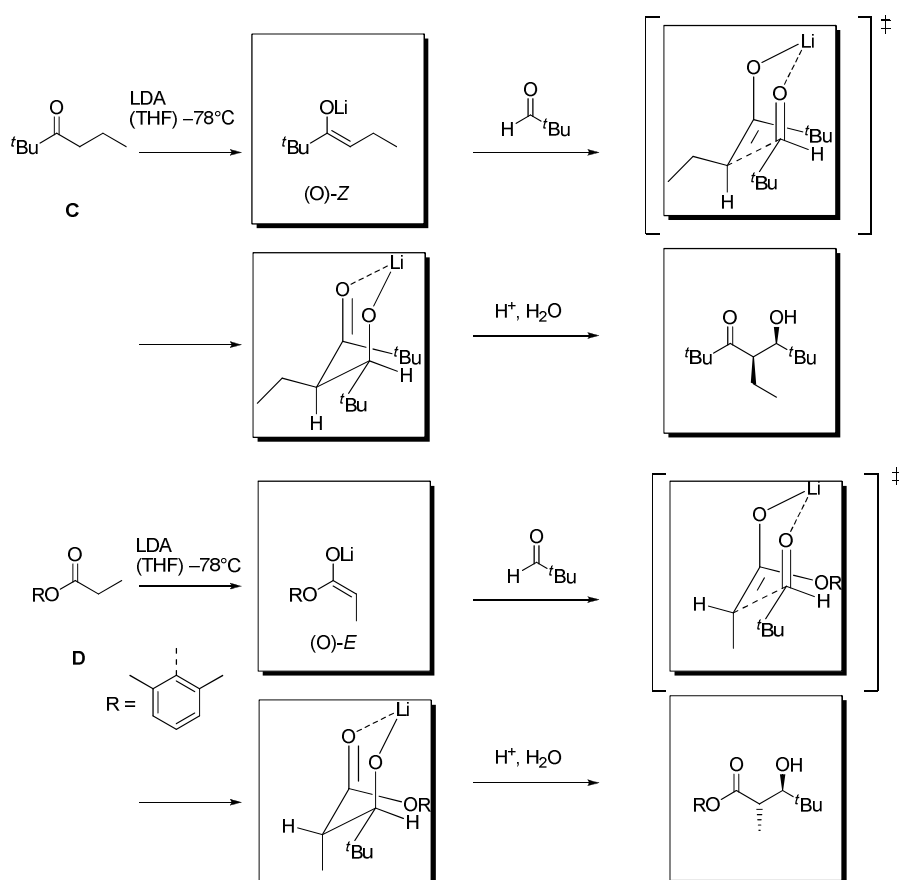
Erklären Sie den Mechanismus dieser Umlagerung. Wie lautet der Name dieser Umlagerung? Wie nennt man die hier vorgestellte Verlängerung eines Esters um eine Methylengruppe?

5. Übung zur Vorlesung OC III

25.05.09

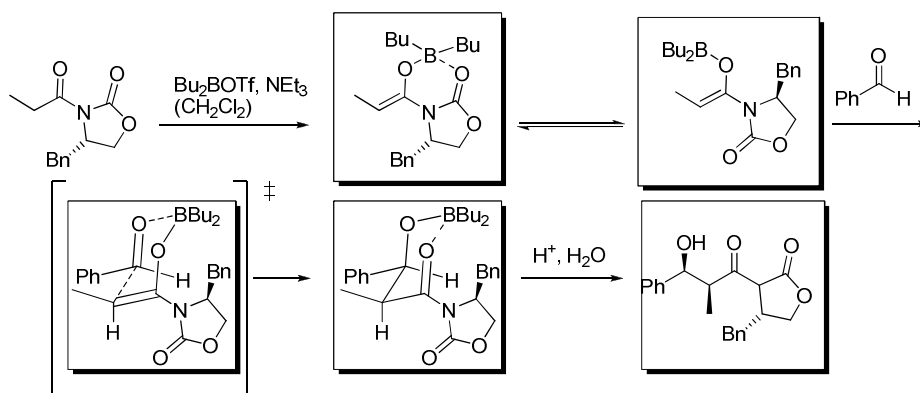
Aufgabe 1

Die Verbindungen **C** und **D** werden in Aldol-Reaktionen umgesetzt. Welche Produkte erhält man? Achten Sie besonders auf die Geometrien der gebildeten Enolate. Zeichnen Sie die Übergangszustände und erklären Sie die einfache Diastereoselektivität.



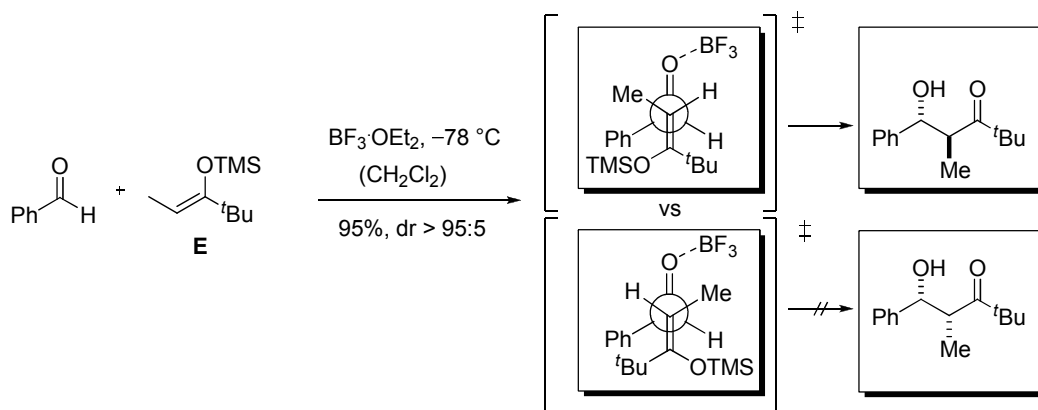
Aufgabe 2

Ergänzen Sie die unten gezeigte Aldol-Reaktion. Welche Intermediate werden durchlaufen, welche Geometrie hat der Übergangszustand?



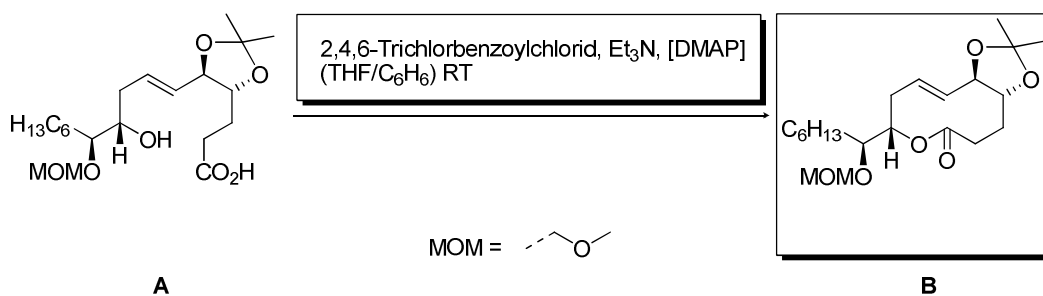
Aufgabe 3

Welche zwei Diastereomere können bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit dem Silylenolether **E** in der Gegenwart der Lewis-Säure BF_3 gebildet werden? Zeichnen Sie die entsprechenden Übergangszustände. Es wurde nur die Bildung eines Diastereomers beobachtet. Geben Sie eine Erklärung an!



Aufgabe 4

In einer Totalsynthese wurde die Carbonsäure **A** in einer *Yamaguchi*-Makrolactonisierung umgesetzt.



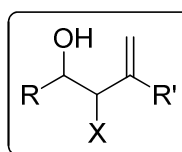
- Welche Reagenzien müssen verwendet werden? Welche Struktur hat das Produkt **B**?
- Nennen Sie weitere Methoden zur Aktivierung von Carbonsäuren.
- Wie könnte man ausgehend von **A** durch eine *Mitsunobu*-Reaktion zu **B** gelangen?
- Beschreiben Sie den Mechanismus der *Mitsunobu*-Reaktion.

6. Übung zur Vorlesung OC III Do, 04. 06. 09

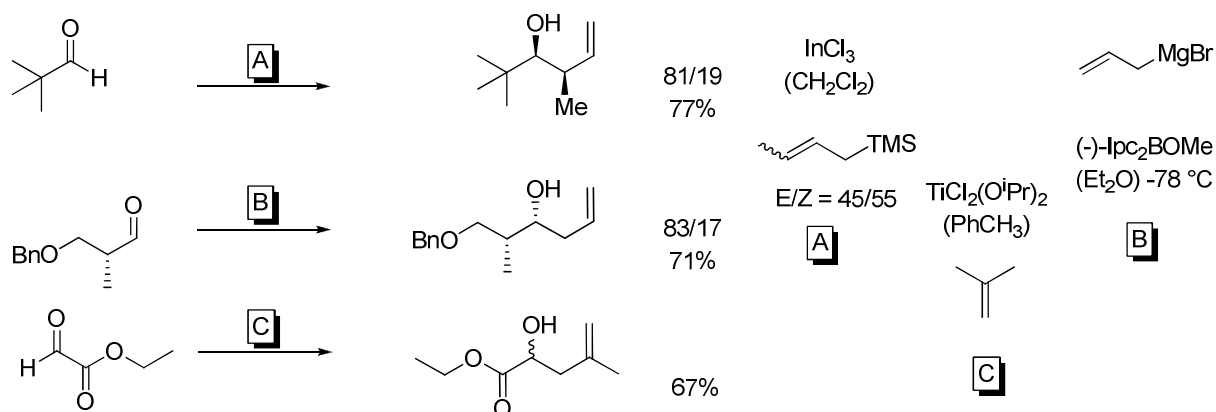
MUSTERLÖSUNG

Aufgabe 1

Die gezeigte allgemeine Struktur (Retron) ist durch unterschiedliche Allylierungsreaktionen herstellbar.



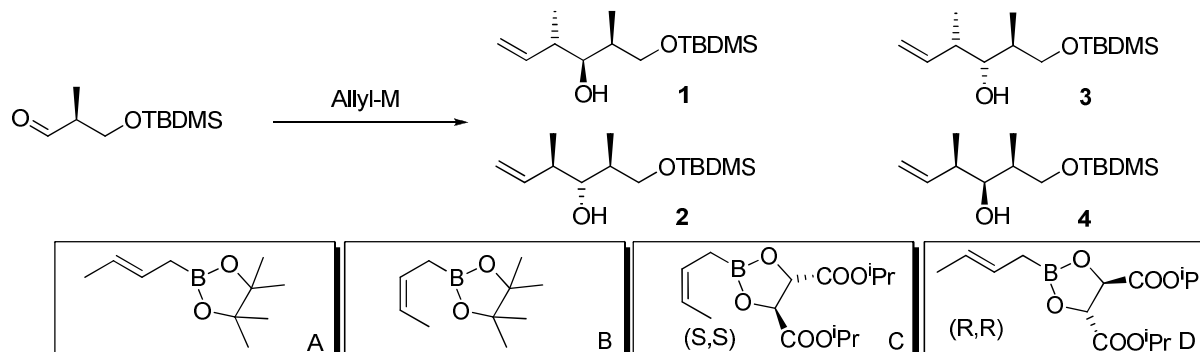
Wiederholen Sie diese Reaktionsmethoden und ordnen Sie den drei folgenden Reaktionen Reagenzien und Bedingungen zu. Wie heißen die Reaktionen?



Aufgabe 2

Der gezeigte α -chirale Aldehyd kann durch Allylierung zu den angegebenen Produkten umgesetzt werden.

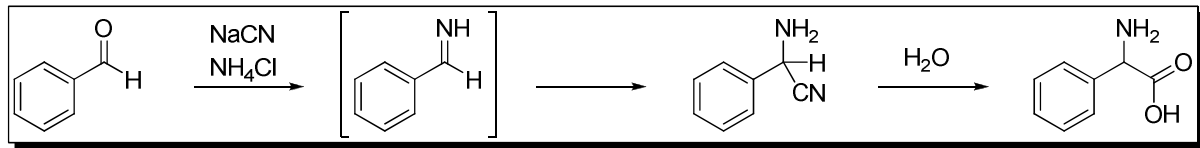
Das Ergebnis der Reaktion (Verhältnis der Produkte) kann durch geeignete Wahl des Reagenzes gesteuert werden. Schlagen Sie je ein Allylierungsmittel vor, mit dem die tabellierten Verhältnisse erreichbar wären.



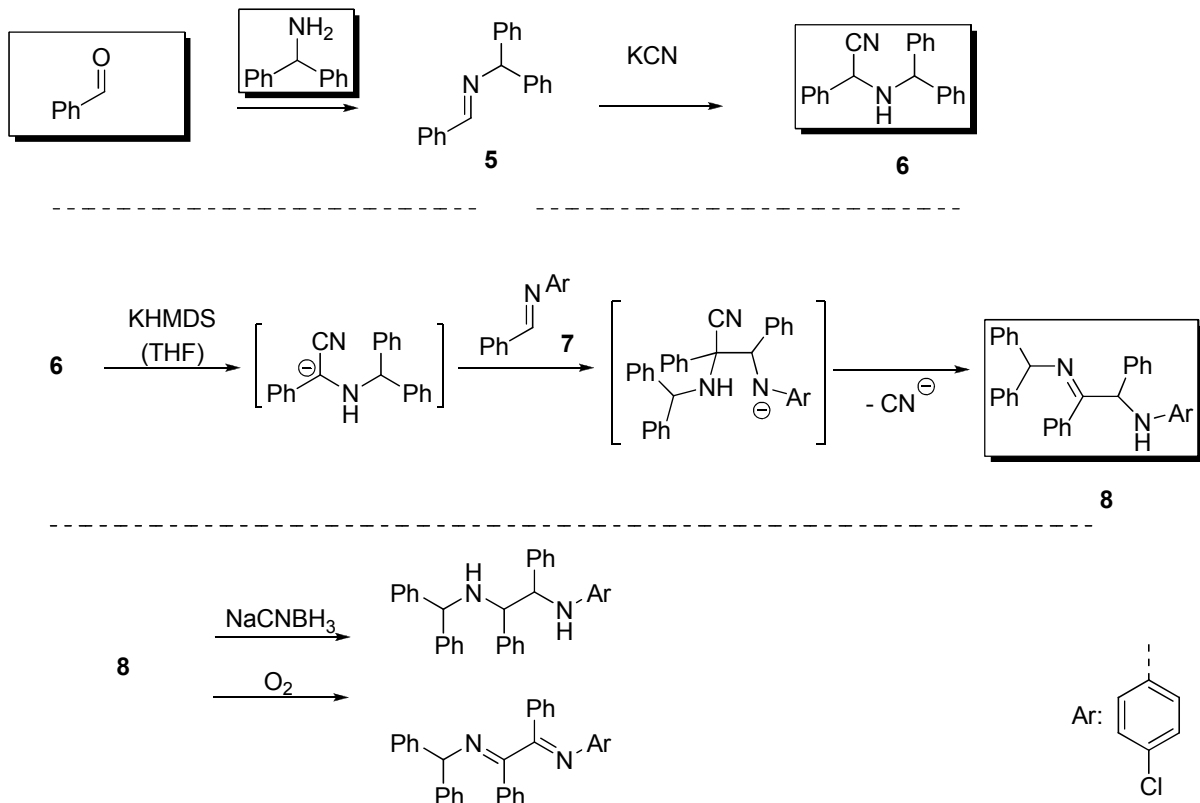
Allyl-M	1	2	3	4
A	61	39		
B	9	7	55	29
C			95	5
D	97	3		

Aufgabe 3

a) Formulieren Sie die Strecker-Reaktion mit der Phenylglycin aus Benzaldehyd hergestellt werden kann.



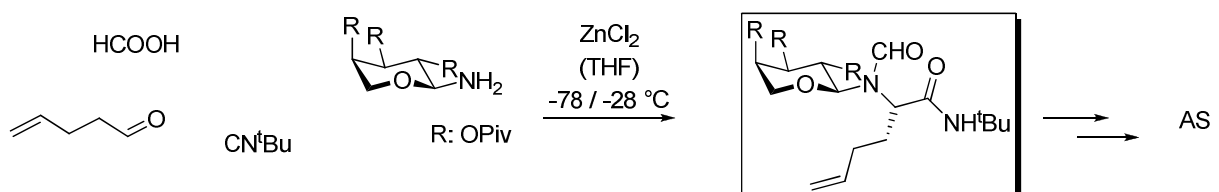
b) In Analogie zur klassischen Benzoinkondensation lassen sich auch einige Aldimine (hier Verbindung **5** und **7**) zur Reaktion bringen. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema zu Verbindung **8**. Benennen Sie die Teilschritte der Sequenz.



c) Welche Nebenreaktion wäre bei der Umsetzung von **6** mit Base zu erwarten? Wie heißt eine solche Reaktion?

Aufgabe 4

Die Ugi-4-Komponentenreaktion lässt sich zur stereoselektiven Synthese von Aminosäuren (AS) einsetzen. Formulieren Sie den Mechanismus mit den angegebenen Reagenzien. Zu welchem Produkt führt die Reaktion?



7. Übung zur Vorlesung OC III

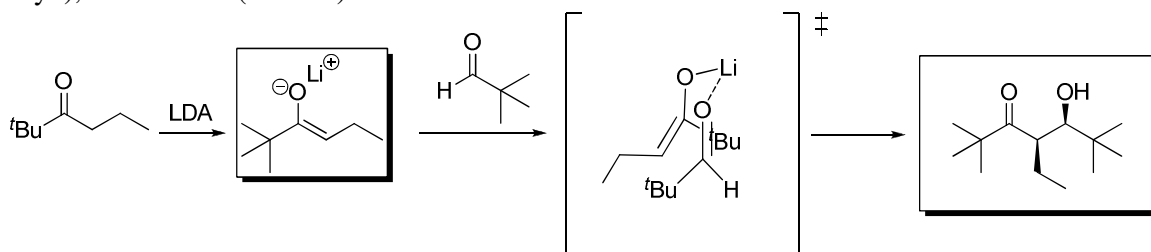
08.06.09

MUSTERLÖSUNG

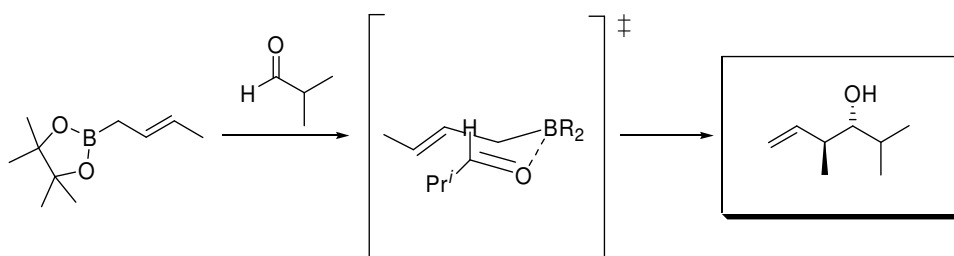
Aufgabe 1

Die Addition von C-Nucleophilen an Aldehyde ist eine wichtige Methode zur Darstellung chiraler Alkohole. Aldol-Reaktionen liefern β -Hydroxycarbonylverbindungen, wobei in analoger Weise Homoallylalkohole durch Allylübertragung herstellbar sind. Wiederholen Sie in der folgenden Aufgabe vier wichtige Reaktionen zur Synthese dieser Verbindungen und vergleichen Sie den stereochemischen Verlauf, indem Sie sich die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der jeweiligen Übergangszustände verbildlichen. Ergänzen Sie den Namen der Reaktion, die Art des Übergangszustandes und nennen Sie jeweils eine Variante, mit der enantiomerenangereicherte Produkte zugänglich gemacht werden können.

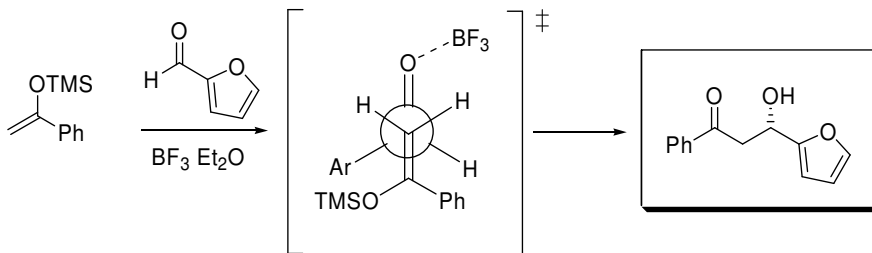
- a) **Aldol-Reaktion** (Z->syn/ E->anti) – **Zimmermann-Traxler**/cyclisch – Evans-Auxiliar (Z->syn), Masamune (E->anti)



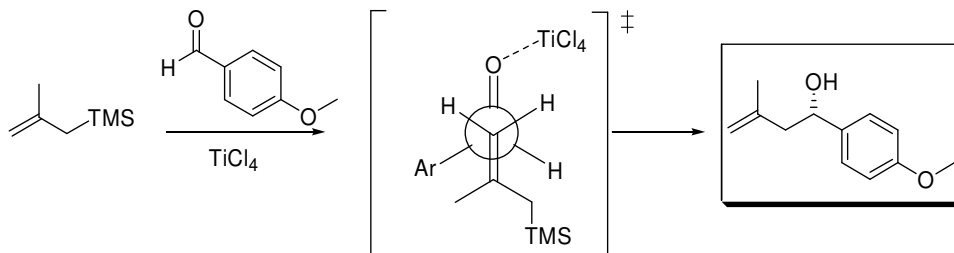
- b) **Borallylierung** (Z->syn/ E->anti) – **Zimmermann-Traxler**/cyclisch – Roush-Reagenz/IPC



- c) **Mukaiyama Aldol-Reaktion** – **offener ÜZ**/Lewis Säure – chirale LA

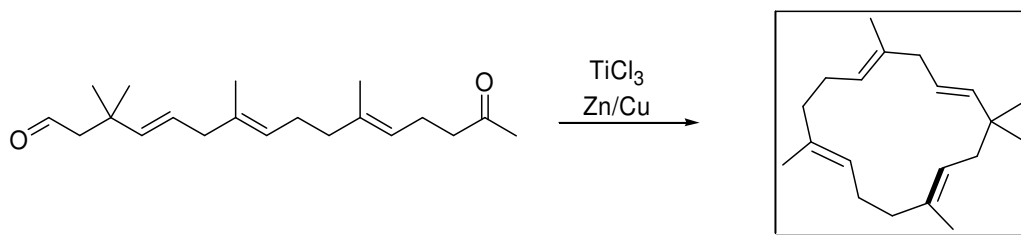


- d) **Sakurai Reaktion** – **offener ÜZ**/Lewis Säure - chirale LA



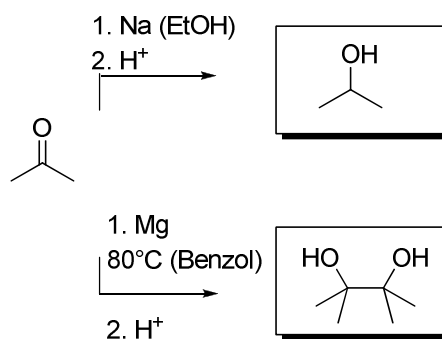
Aufgabe 2

Ergänzen Sie das fehlende Produkt. Wie heißt die Reaktion? Erklären Sie die Wahl der Reagenzien.



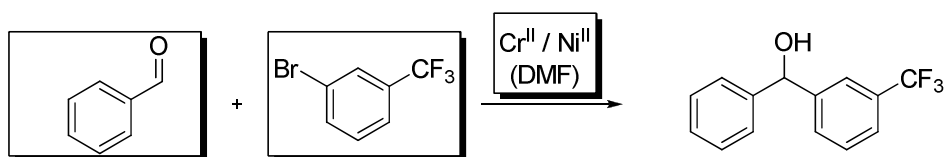
Aufgabe 3

Die Umsetzung von Aceton mit den Metallen Natrium und Magnesium unter den angegebenen Bedingungen unterscheidet sich in ihrem Verlauf. Geben Sie die entsprechenden Produkte an und erklären Sie.



Aufgabe 4

Geben Sie Reagenzien und Edukte zur Darstellung der folgenden Verbindung über eine Nozaki-Hiyama-Reaktion an.



Aufgabe 5

Beim Trocknen von Tetrahydrofuran (THF) über elementarem Natrium wird häufig Benzophenon zugegeben. Ist die Trocknung abgeschlossen und alles Wasser durch Natrium entfernt, ändert sich die Farbe der Lösung von farblos nach tief blau. Erklären Sie.

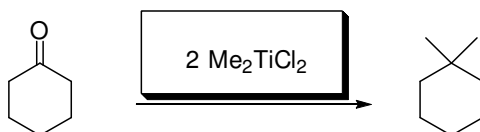
8. Übung zur Vorlesung OC III

15.06.09

MUSTERLÖSUNG

Aufgabe 1

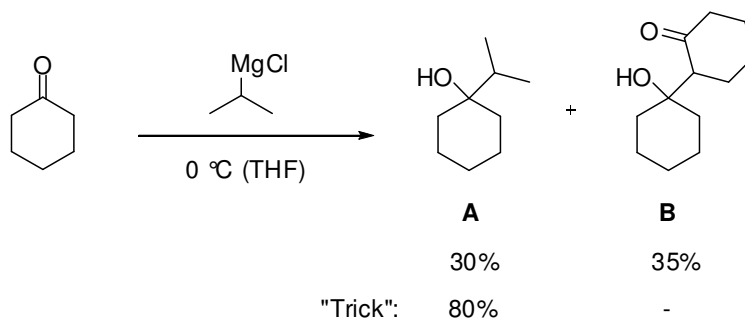
- a) Mit welchem Reagenz lässt sich Cyclohexanon in einer Stufe zum 1,1-Dimethylcyclohexan umwandeln?



- b) Erklären Sie mechanistisch, wie sich dieses Reagenz von Organolithium und Organomagnesium-Verbindungen unterscheidet.
c) Wie lässt sich das Reagenz herstellen?

Aufgabe 2

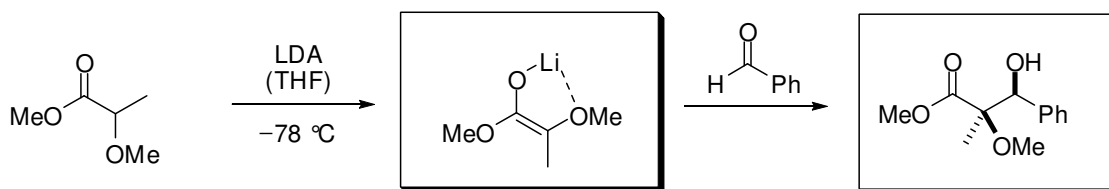
Setzt man Cyclohexanon mit Isopropylmagnesiumchlorid um, so erhält man ein Gemisch aus 1-Isopropylcyclohexanol **A** und einem weiteren Produkt **B**.



- a) Wie kommt es zur Bildung von **B**?
b) Aus denselben Edukten lässt durch Variation der Reaktionsbedingungen selektiv **A** erhalten. Welchen „Trick“ haben die Autoren verwendet?

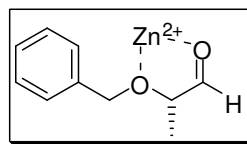
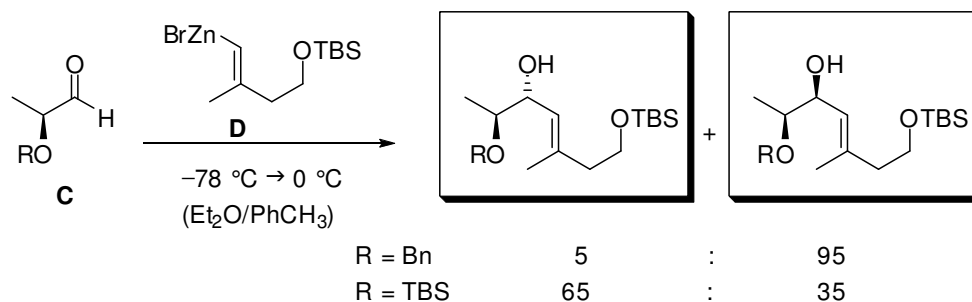
Aufgabe 3

Die Deprotonierung von α,α -disubstituierten Estern liefert meist Gemische des (O)-*E*- und des (O)-*Z*-Enolats. Im folgenden Beispiel wird das entsprechende Enolat jedoch selektiv gebildet. Vervollständigen Sie.



Aufgabe 4

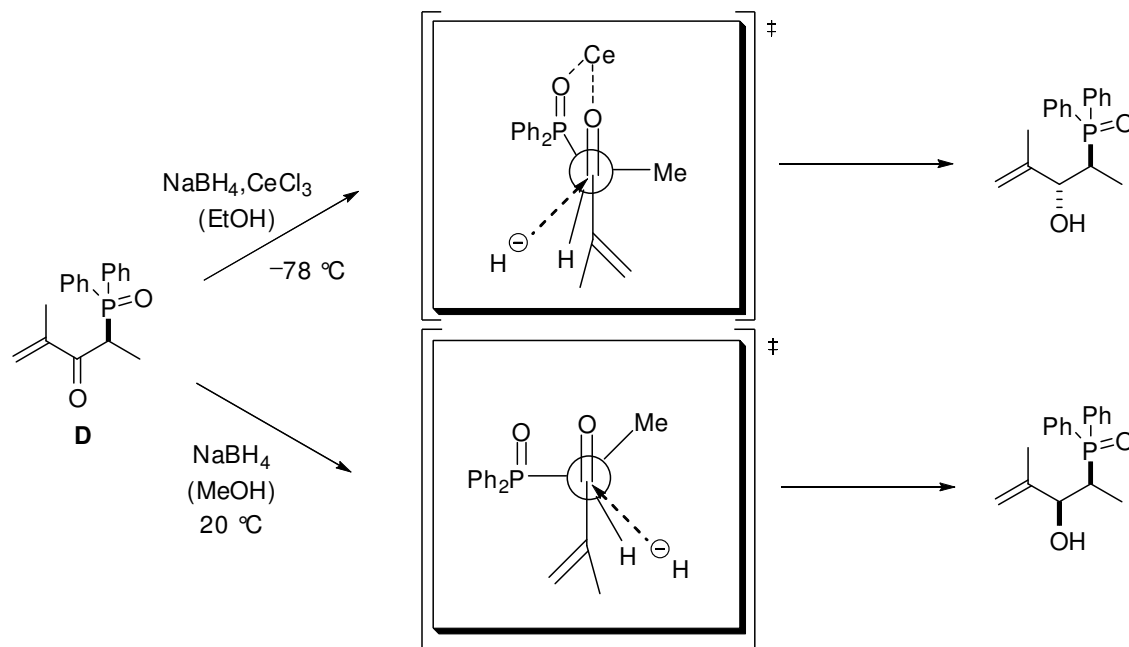
Bei der Umsetzung des α -chiralen Aldehyds **C** mit dem Vinylzinkreagenz **D** wurden abhängig vom Substituenten R unterschiedliche Diastereomerenverhältnisse beobachtet. Geben Sie die Produkte an und erklären Sie die Beobachtung.



Aufgabe 5

Cer macht den Unterschied...

Erklären Sie anhand der Übergangszustände, warum die Natriumborhydrid-Reduktion des α -chiralen Ketons **D** bei Zugabe einer stöchiometrischen Menge Certrichlorid das andere Diastereomer liefert. Welche beiden Modelle erklären die Bildung der jeweiligen Diastereomere?



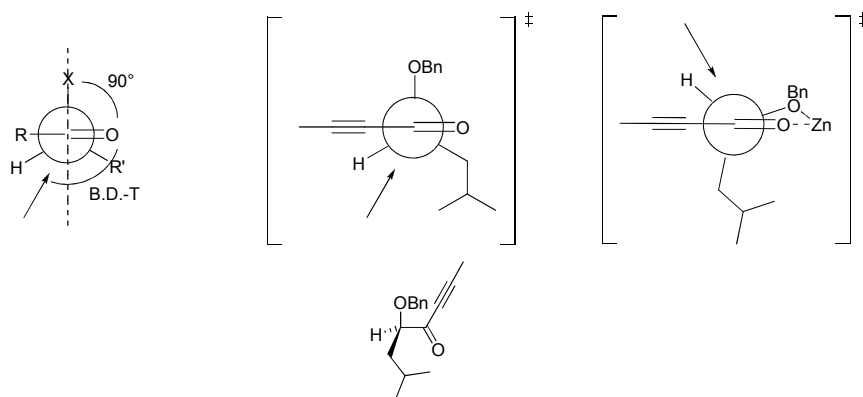
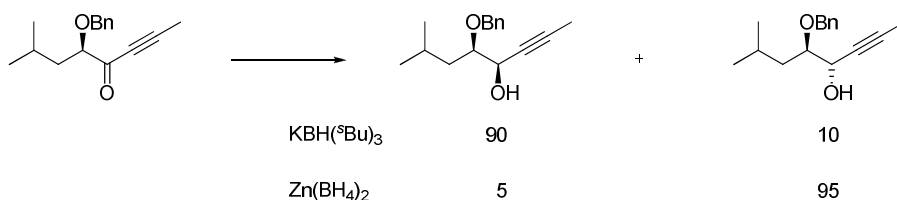
9. Übung zur Vorlesung OC III 22. 06. 09

MUSTERLÖSUNG

Aufgabe 1

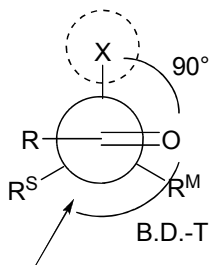
Die folgende Umsetzung liefert je nach Wahl des Hydridübertragungs-Reagenzes unterschiedliche Produkte.

Zeichnen Sie die beiden Übergangszustände, die zu den jeweiligen Produkten führen und benennen Sie die entsprechenden Modelle zur Erklärung.

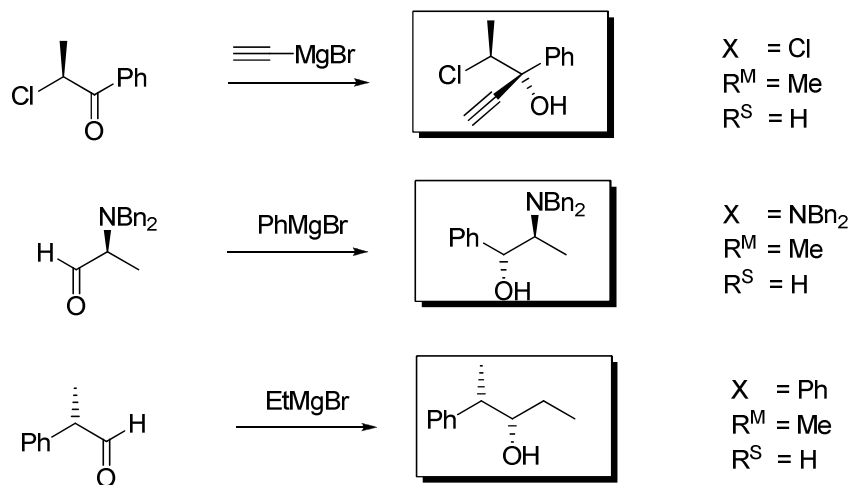


Aufgabe 2

Das Modell zur Erklärung der Relativkonformation im Produkt bei einem Angriff eines Nukleophils auf eine Carbonylgruppe ohne Chelatisierungsmöglichkeit beruht auf der Interaktion der Carbonylfunktion mit einer der α -C-Bindungen. Machen Sie sich diesen Umstand und seine Grundlagen noch einmal klar. Darauf basierend lässt sich ein Übergangszustand formulieren, der berücksichtigt, dass der elektronegativste Rest X senkrecht zur Carbonylgruppe steht.

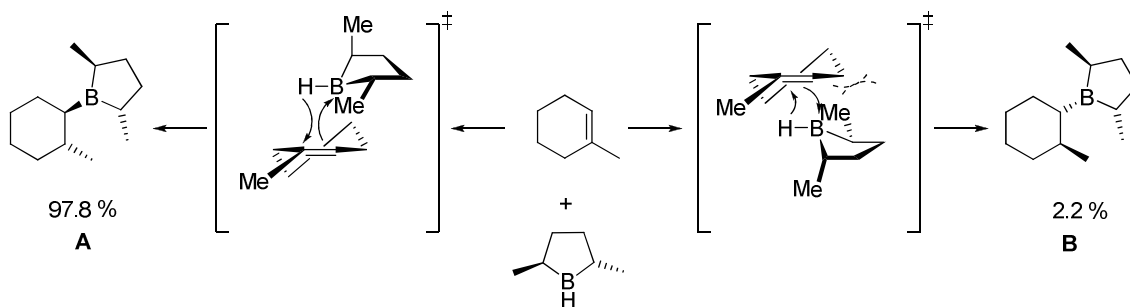


Ergänzen Sie die Produkte der folgenden Beispiele und diskutieren Sie, ob die Modellvorstellung zur Erklärung der Produktelektivität anzuwenden ist. Benennen Sie R^M , R^S bzw. X.

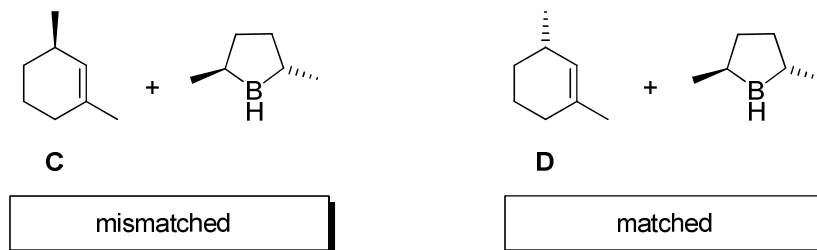


Aufgabe 3

Die Hydroborierung von 1-Methylcyclohexen mit einem chiralen Boran führt bevorzugt zum *R,R*-konfigurierten Produkt (A). Erklären Sie diesen Befund anhand geeigneter Übergangszustände.

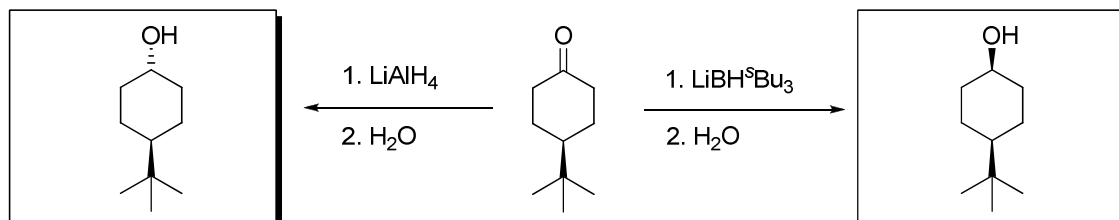


Wie werden sich Enantioselektivität und Reaktionsgeschwindigkeit verhalten, wenn anstelle des 1-Methylcyclohexens die Substrate **C** und **D** verwendet werden? Handelt es sich jeweils um ein *matched*-Paar oder ein *mismatched*-Paar?



Aufgabe 4

Welche Produkte erwarten Sie für die folgenden beiden Reduktionen?



10. Übung zur Vorlesung OC III

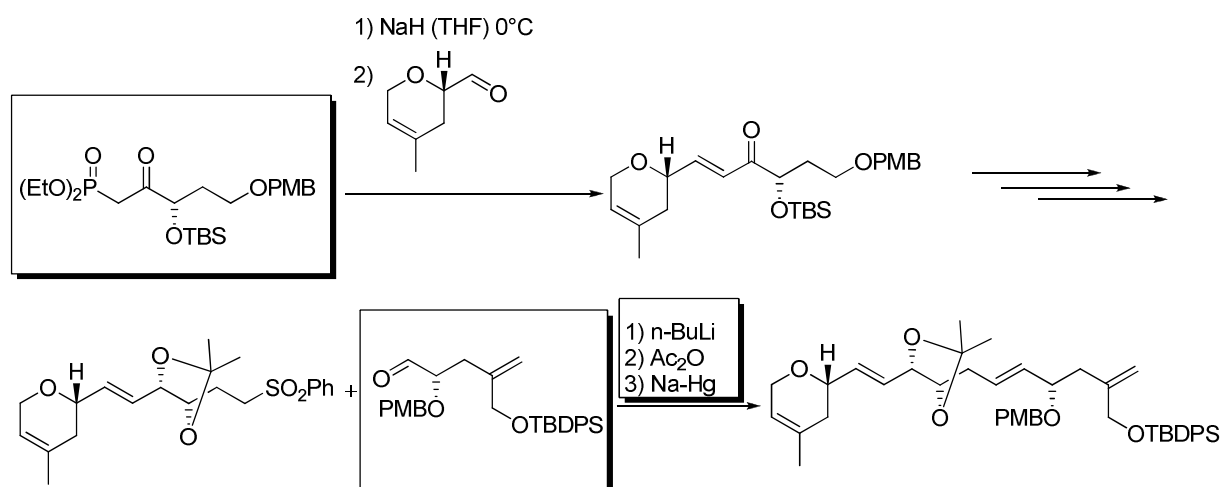
29.06.09

MUSTERLÖSUNG

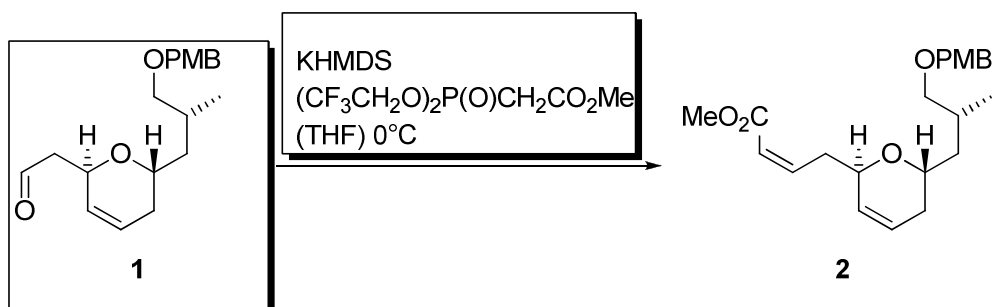
Aufgabe 1

Laulimalid ist ein effektiver Inhibitor der Zellteilung und war deshalb seit der Bestimmung seiner Absolutkonfiguration 1996 ein Target in vielen synthetischen Arbeitsgruppen (Ghosh, Mulzer, Nishiyama, Paterson) weltweit.

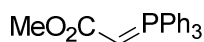
a) Unten gezeigt ist ein Ausschnitt aus der Synthese des C₁₂-C₂₇-Fragments von *Laulimalid* nach *Nishiyama*. Vervollständigen Sie das Syntheschema.



b) *Mulzer* und Mitarbeiter verwendeten die *Still-Gennari*-Variante der *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion zur Darstellung des α,β -ungesättigten Methylester **2** als Intermediat der Synthese des C₁-C₁₂-Fragments von *Laulimalid*.

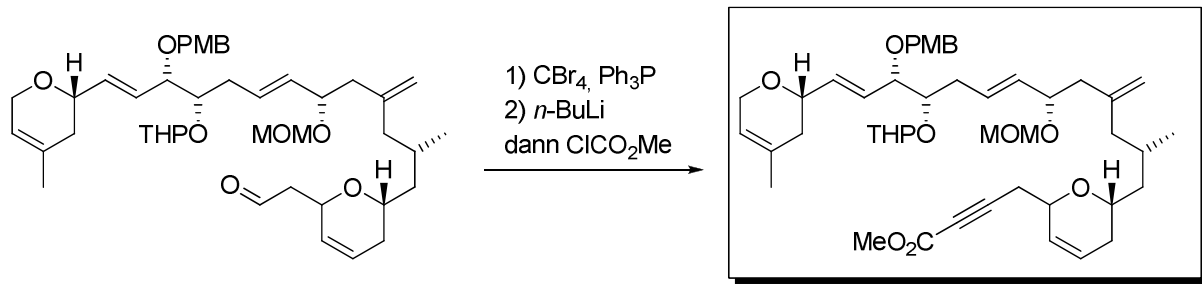


- Ergänzen Sie das Syntheschema.
- Was wäre das Produkt der Umsetzung von **1** mit dem Phosponiumylid **3**?



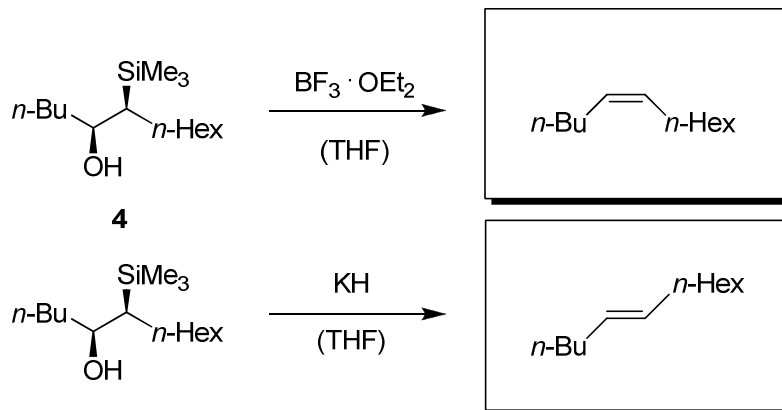
3

c) Was ist das Produkt der unten gezeigten Umsetzung? Beschreiben Sie den Mechanismus.



Aufgabe 2

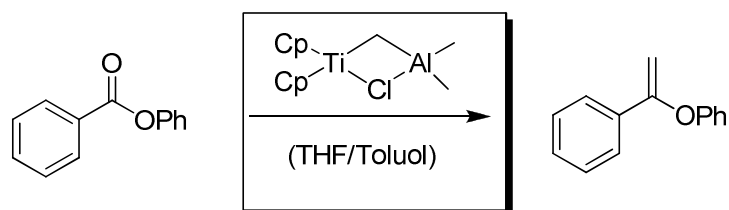
Im nachfolgenden Beispiel wird das β -Hydroxysilan **4** einmal mit BF_3 -Etherat (oben) und einmal mit Kaliumhydrid (unten) umgesetzt. Welche Produkte entstehen? Geben Sie eine Erklärung anhand des Mechanismus.



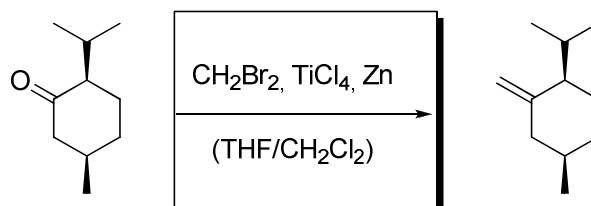
Aufgabe 3

Schlagen Sie Reagenzien für die folgenden Umsetzungen vor.

a)



b)



c) Warum kann in Aufgabe b) keine *Wittig*-Reaktion angewendet werden?

d) Wie wird das *Tebbe*-Reagenz hergestellt?

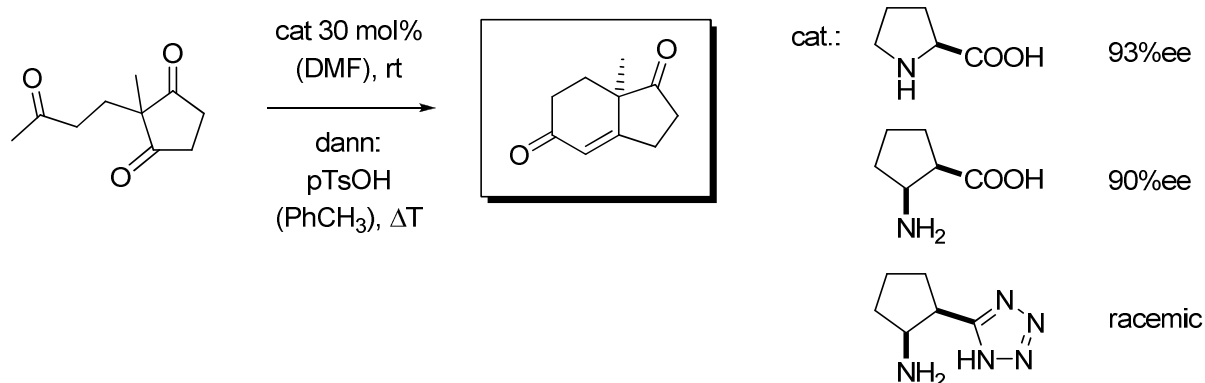
11. Übung zur Vorlesung OC III

06.07.09

MUSTERLÖSUNG

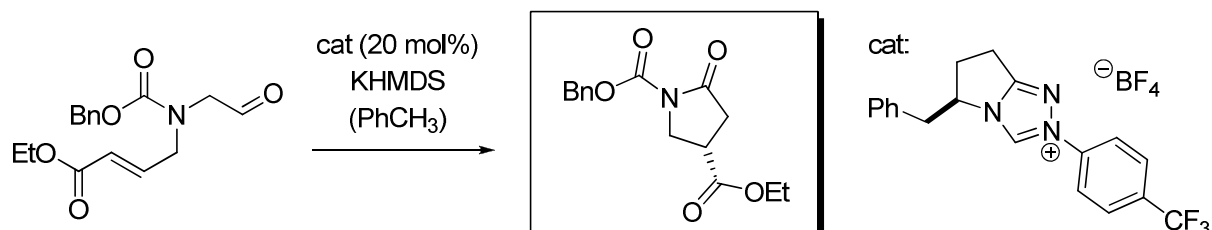
Aufgabe 1

Für die folgende Umsetzung wurden Untersuchungen zur Katalysator-Optimierung unternommen. Ergänzen Sie das Produkt und benennen Sie diese Reaktion.



Aufgabe 2

Die Stetter-Reaktion ermöglicht die Umpolung von aliphatischen Carbonylverbindungen. Das gezeigte Triazoliumsalz reagiert in analoger Weise zu den bekannten Thiazoliumsalzen. Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion und ergänzen Sie das Produkt.

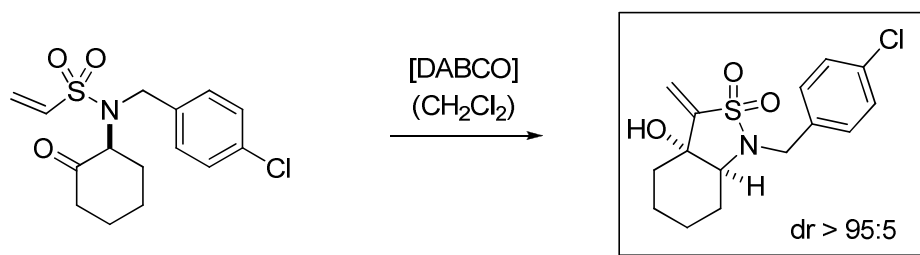


Aufgabe 3

Sulfonamide und ihre Analoga haben eine weitreichende chemische und biologische Geschichte und sie spielen eine große Rolle in der Pharmazeutika-Entwicklung.

a) Welches Produkt erwarten Sie für die folgende Umsetzung?

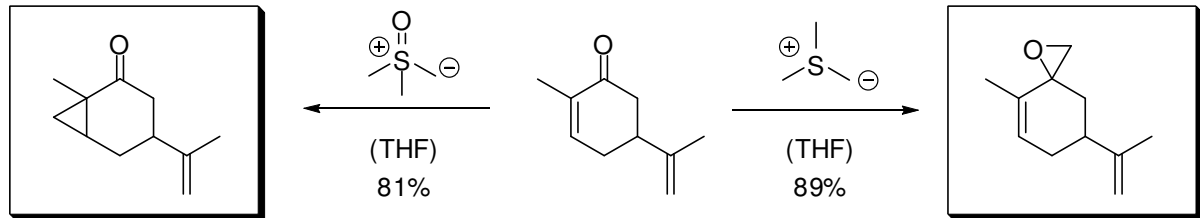
b) Erklären Sie die erhaltene Diastereoselektivität anhand einer geeigneten Zeichnung und begründen Sie die Wahl der Reagenzien.



Aufgabe 4

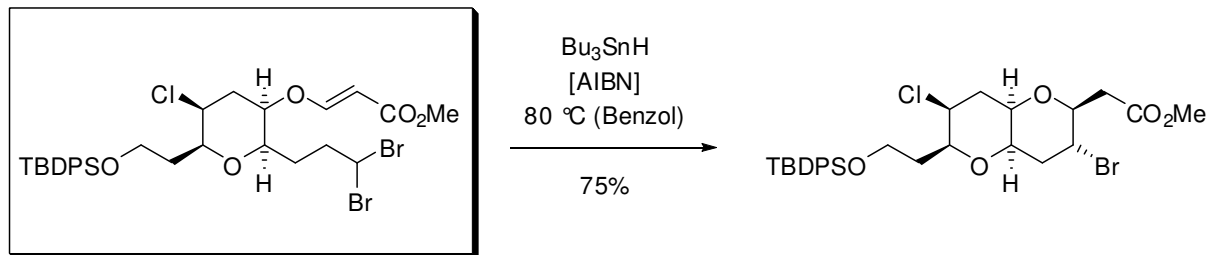
Sulfonium- und Sulfoxoniumylide unterscheiden sich in Ihrer Reaktivität gegenüber α,β -ungesättigten Estern.

- Wie können diese beiden Ylide hergestellt werden?
- Geben Sie die Produkte der Umsetzung von Carvon mit den jeweiligen Ylid an. Die Diastereoselektivität dürfen Sie (ausnahmsweise) vernachlässigen.
- Formulieren Sie die Mechanismen für diese beiden Reaktionen.

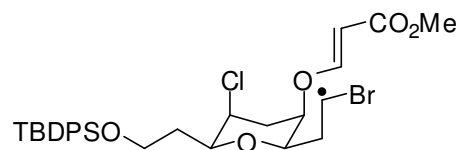


Aufgabe 5

Die folgende intramolekulare radikalische Cyclisierung wurde in einer Naturstoffsynthese eingesetzt.

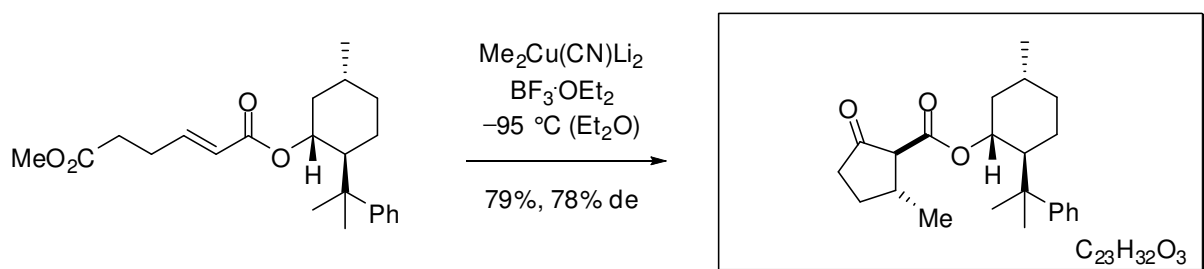


- Geben Sie die Struktur der Ausgangsverbindung an. (Hinweis: Nucleophile Radikale greifen bevorzugt an elektrophilen Positionen an, z.B. an elektronenarmen Doppelbindungen)
- Geben Sie die Reaktivkonformation des intermediär gebildeten Radikals an. (Hinweis: Welche Konformation nehmen Sechsringe bevorzugt ein!?)



Aufgabe 6

Welches Produkt wird bei der folgenden diastereoselektiven Umsetzung gebildet? Begründen Sie detailliert die auftretende Diastereoselektivität.



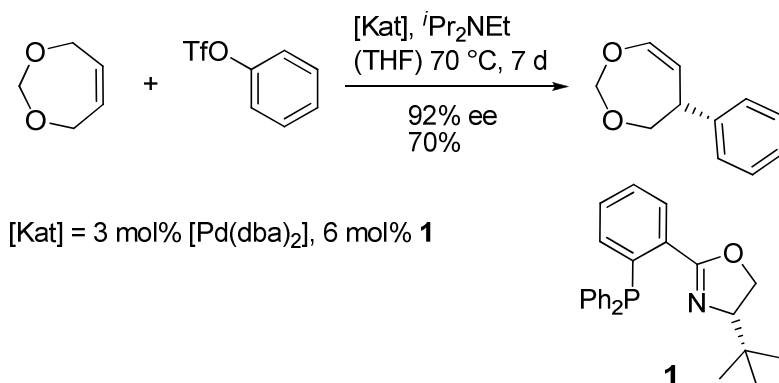
12. Übung zur Vorlesung OC III

13.07.09

MUSTERLÖSUNG

Aufgabe 1

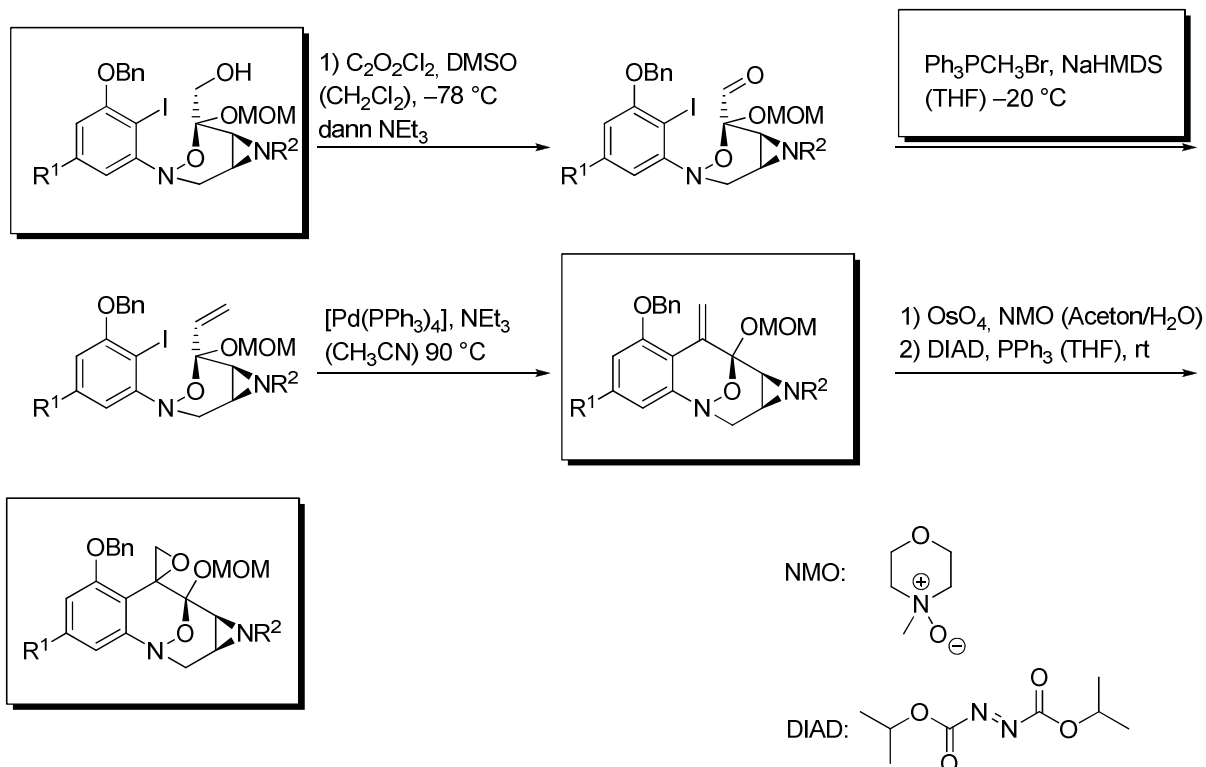
Pfaltz und Mitarbeiter beobachteten hohe Enantioselektivitäten bei der Palladium-katalysierten Heck-Kupplung von Aryltriflaten mit symmetrischen Olefinen in Gegenwart von Phosphinoxazolinen (**1**) als Liganden.



- Erklären Sie die Bildung des Produktes anhand des Mechanismus (lassen Sie dabei die chirale Induktion des Liganden außer Acht!)
- Wie wird das katalytisch aktive Palladium(0) gebildet?

Aufgabe 2

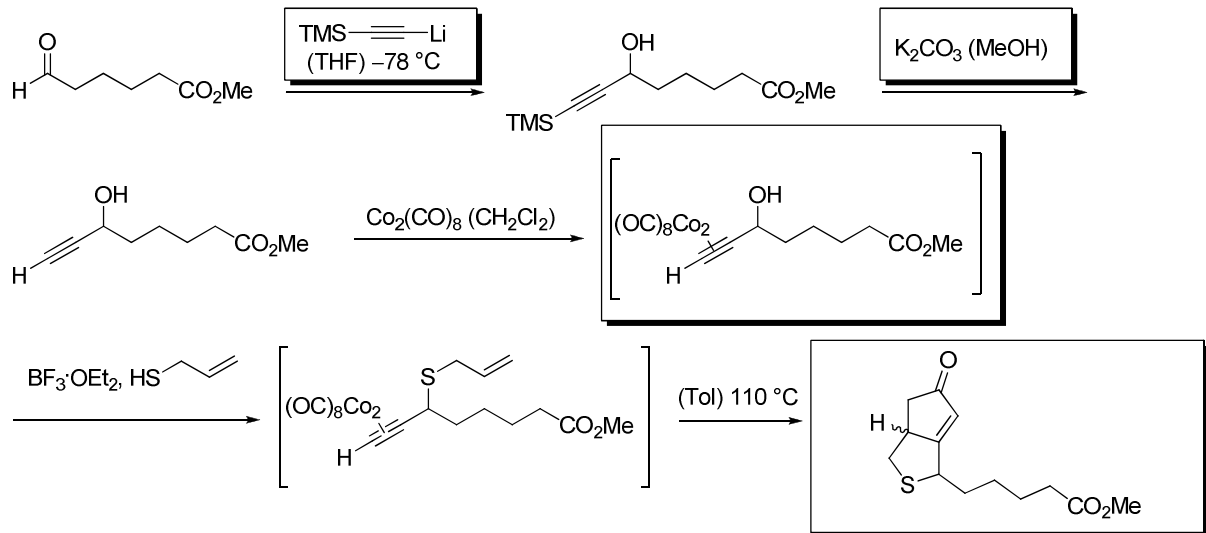
Unten gezeigt ist ein Ausschnitt aus einer Totalsynthese nach *Danishefsky*. Vervollständigen Sie das Syntheschema.



Aufgabe 3

In der Synthese eines Biotin-Analogons wurde als Schlüsselschritt eine Pauson-Khand-Reaktion verwendet.

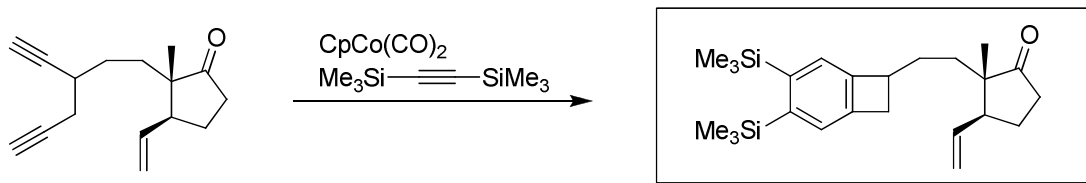
- Vervollständigen Sie das Syntheschema.
- Formulieren Sie einen allgemeinen Mechanismus der Pauson-Khand-Reaktion.



Aufgabe 4

Die unten gezeigte Umsetzung ist Teil einer Steroidsynthese.

- Welches Produkt wird gebildet?
- Erklären Sie diesen Syntheseschritt mechanistisch.

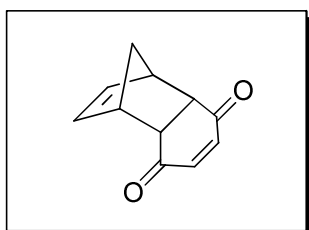


13. Übung zur Vorlesung OC III 20. 07. 09

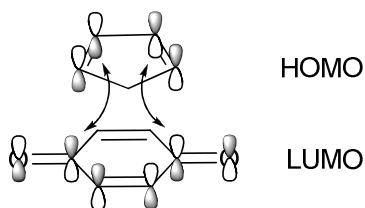
MUSTERLÖSUNG

Aufgabe 1

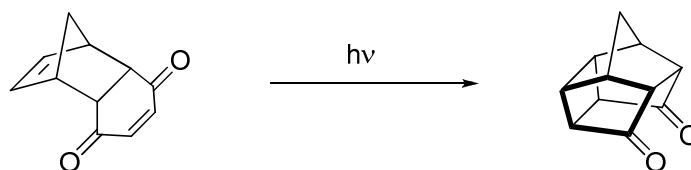
a) Welches Produkt erwarten Sie bei der Umsetzung von Cyclopentadien und *p*-Benzochinon?



b) Weshalb ist die Bildung des *endo*-Produkts gegenüber der Bildung des thermodynamisch stabileren *exo*-Produkts bevorzugt? Erläutern Sie dies anhand einer geeigneten Grenzorbitalbetrachtung.

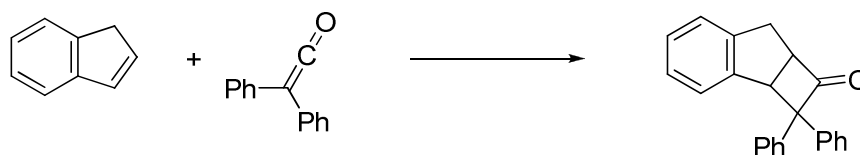


c) Die *endo*-Konfiguration des in a) gebildeten Produkts lässt sich durch eine intramolekulare Cycloaddition beweisen. Welches Produkt entsteht und unter welchen Bedingungen gelingt diese Cycloaddition? Beachten Sie bei Ihrer Erklärung die Auswahlregeln nach Woodward-Hoffmann.



Aufgabe 2

Unten gezeigt ist eine thermisch induzierte Addition eines Ketens an Inden.

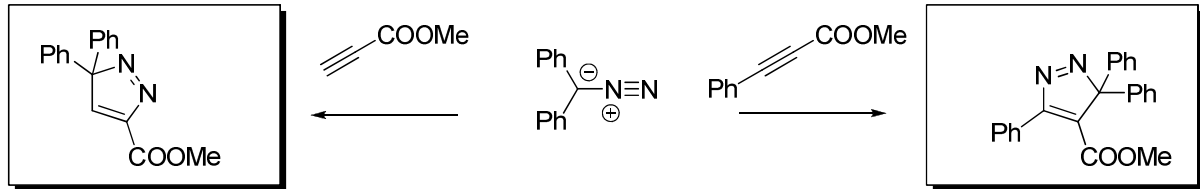


Warum gelingt diese [2+2]-Cycloaddition? Warum misslingt unter thermischen Bedingungen die [2+2]-Cycloaddition von Ethylen zu Cyclobuten?

Aufgabe 3

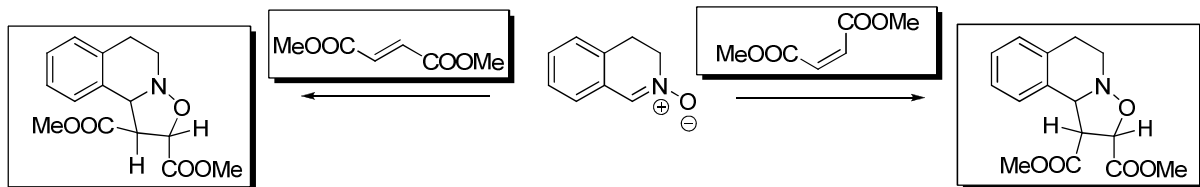
Die Umsetzungen von Diphenyldiazomethan mit den gezeigten Propiolsäureestern führen zu unterschiedlichen Produkten.

Geben Sie die Produkte unter Berücksichtigung und Bewertung der sterischen und elektronischen Einflüsse an.



Aufgabe 4

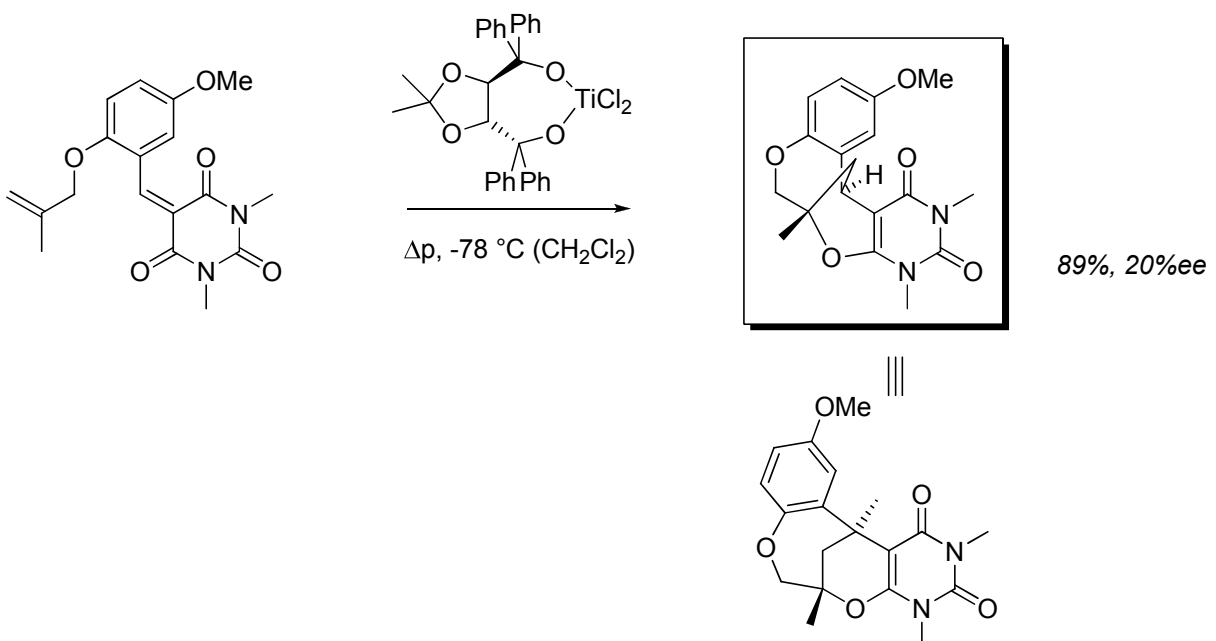
Geben Sie die Reaktionsprodukte des gezeigten Nitrons mit Fumarsäuredimethylester bzw. Maleinsäuredimethylester an. Wie lassen sich die Produkte weiter umsetzen?



Aufgabe 5

Ergänzen Sie das folgende Reaktionsschema. Die eingesetzte Lewis-Säure führt durch den chiralen Liganden (TADDOL) zu einem Enantiomerenüberschuss. Machen Sie eine Aussage zur Regio- und relativen Stereochemie.

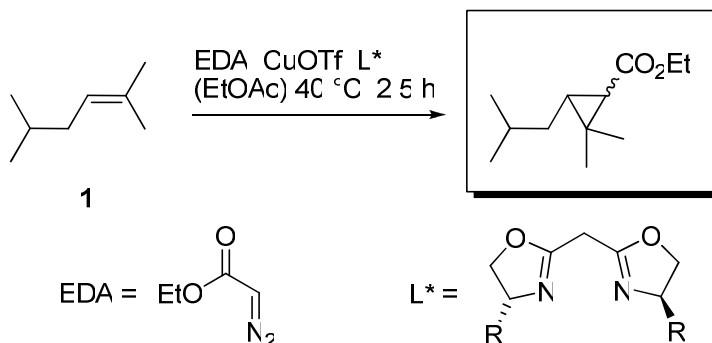
TADDOL:= $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole



14. Übung zur Vorlesung OC III 23.07.09

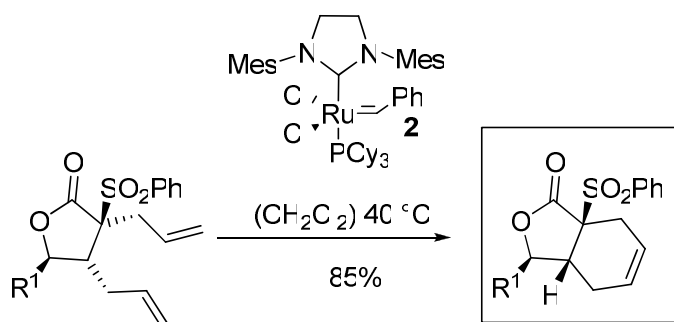
Aufgabe 1

Unten gezeigt ist die Umsetzung des Olefins **1** mit EDA unter Kupferkatalyse. Geben Sie die Struktur des Produkts an. (lassen Sie hierbei die chirale Induktion des Bisoxazolin-Liganden L* außer Acht)



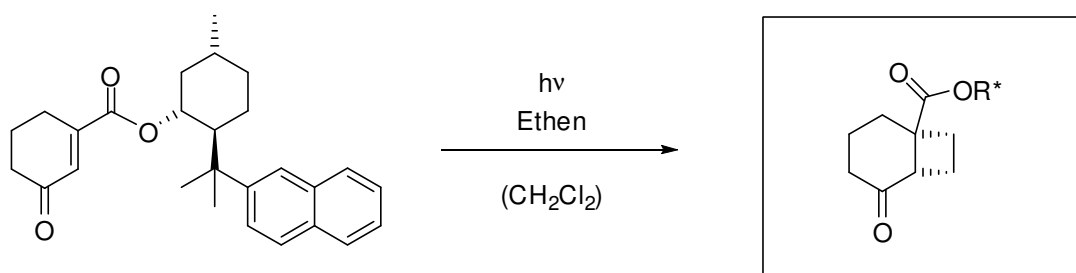
Aufgabe 2

Ergänzen Sie das Produkt der gezeigten Umsetzung. Um was für eine Reaktion handelt es sich? Was ist der Mechanismus? Benennen Sie den Katalysator **2**?



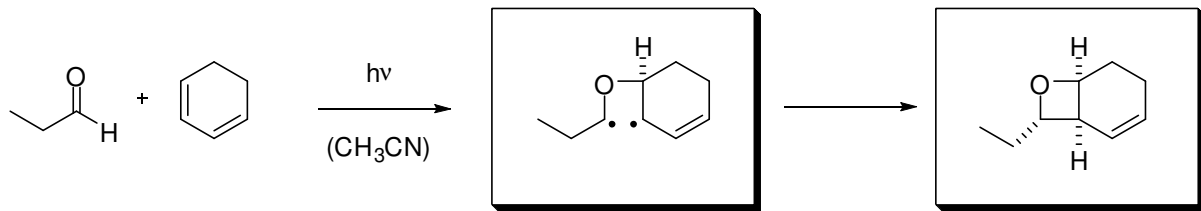
Aufgabe 3

Welches Produkt erwarten Sie bei der photochemischen [2+2]-Photocycloaddition des folgenden Enons mit Ethen? Beachten Sie die Stereoselektivität.



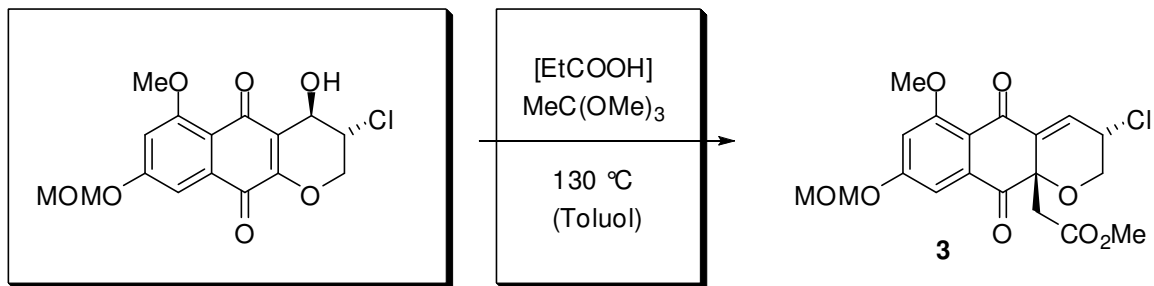
Aufgabe 4

Geben Sie das Intermediat und das Reaktionsprodukt der photochemischen Reaktion von Acetaldehyd mit Cyclohexa-1,3-dien an. Wie lautet der Name dieser Reaktion?



Aufgabe 5

Der α,β -ungesättigte Ester **3** wurde durch die Johnson-Variante der Claisen-Umlagerung dargestellt. Geben Sie das (tricyclische) Edukt und sinnvolle Reaktionsbedingungen an.



Aufgabe 6

Geben Sie den Übergangszustand und das Produkt der folgenden Umsetzung an. Welche Namensreaktion wurde hier durchgeführt?

