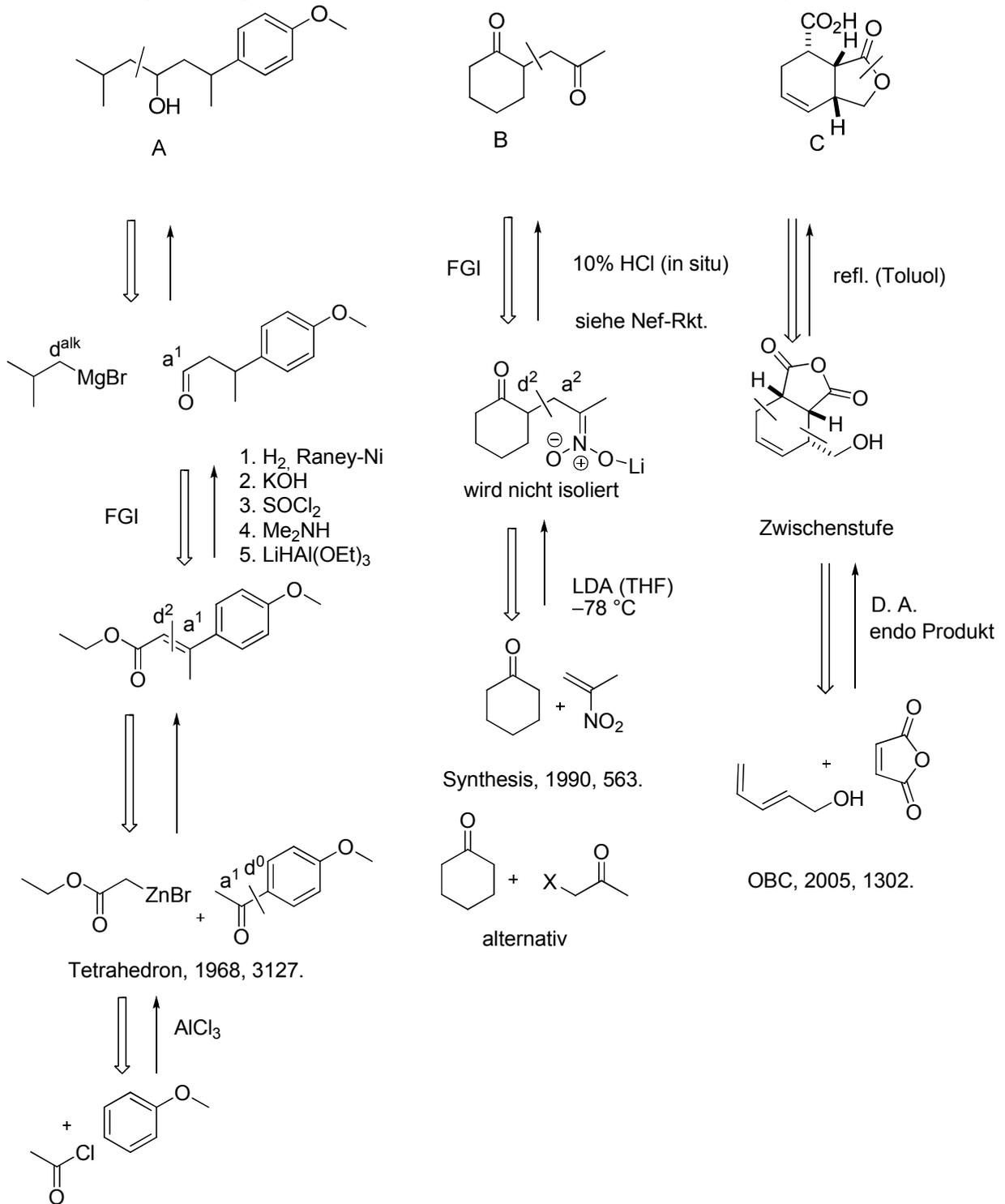


# 1. Übung zur Vorlesung OC III 09. 05. 2011

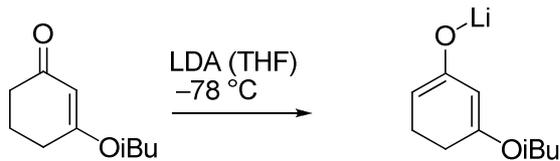
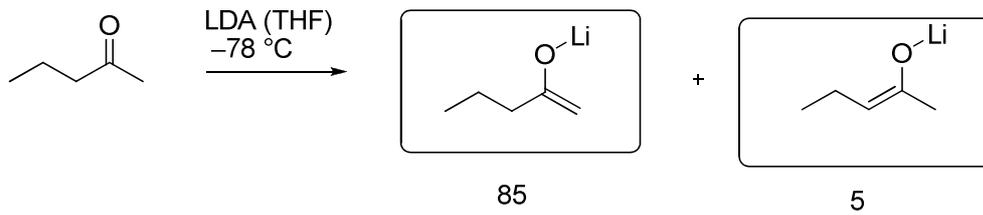
## Aufgabe 1

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



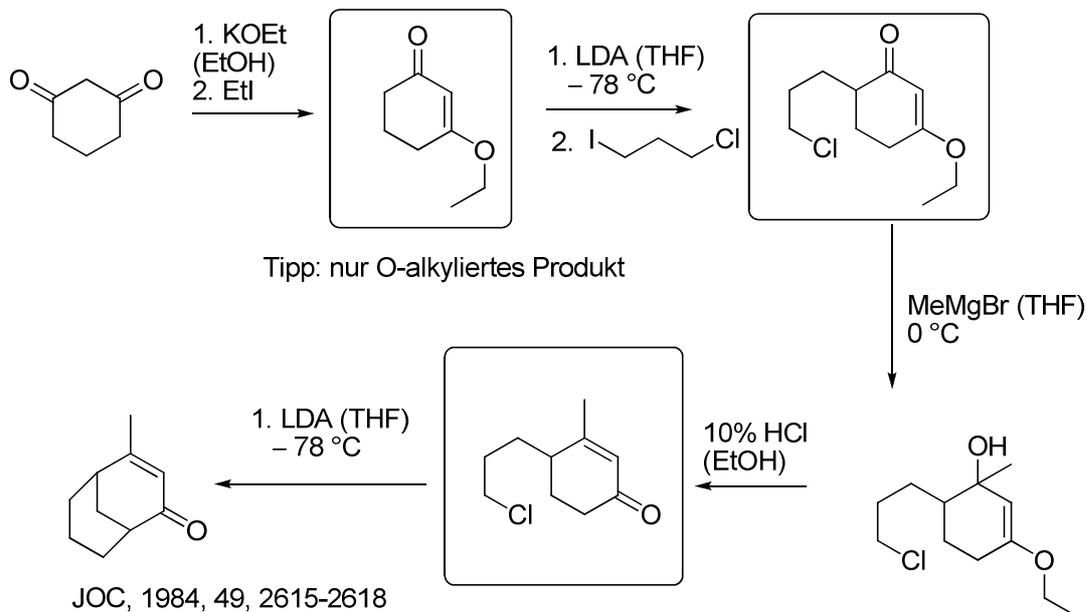
## Aufgabe 2

Entscheiden sie welches Enolat gebildet wird? (Regiokontrolle)



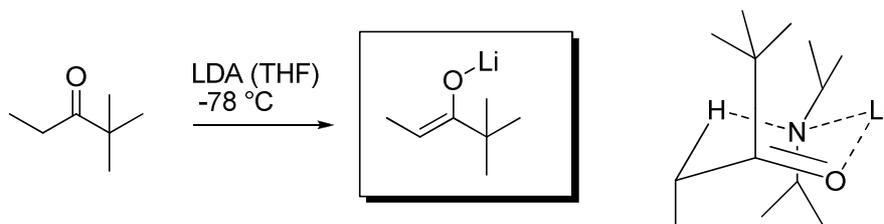
## Aufgabe 3

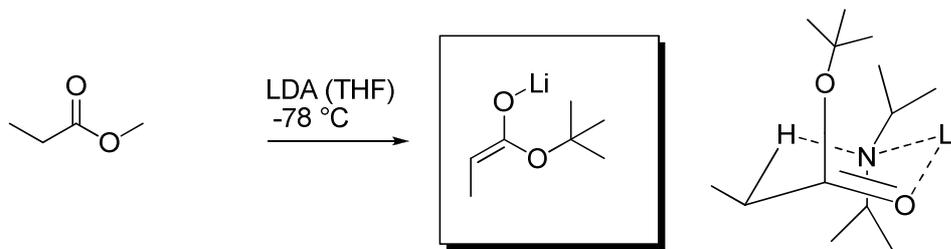
Vervollständigen Sie die folgende Sequenz



## Aufgabe 4:

Welche Enolate erwarten Sie (Stereoselektivität)? Begründen Sie Ihre Entscheidung mit einem geeigneten Übergangszustand und machen Sie sich die entscheidenden Wechselwirkungen klar.

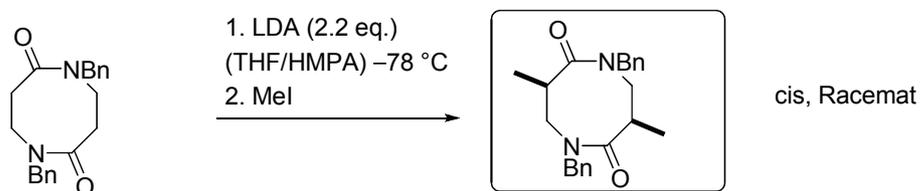
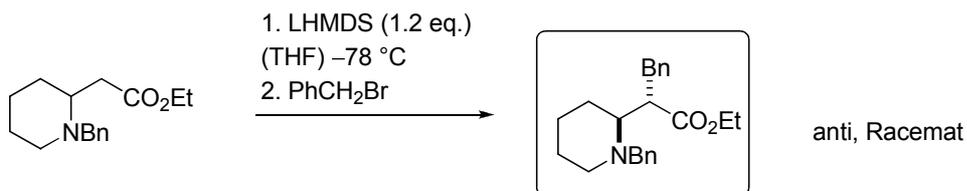
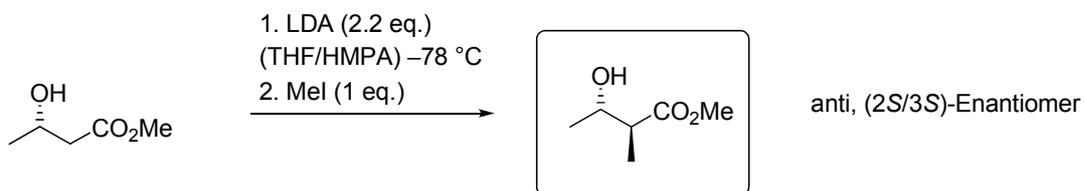




### Aufgabe 3

Die folgenden Reaktionen stellen Beispiele substratinduzierter Stereoselektivität dar. Welche Produkte werden gebildet? Welche Relativ- und Absolutkonfiguration der Produkte erwarten Sie jeweils? Zeichnen Sie die zugehörigen Übergangszustände!

Tipp: Reaktion c) verläuft über einen wannenförmigen Übergangszustand.

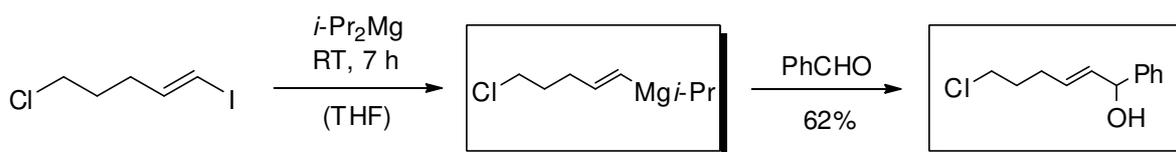


Bn = Benzyl

## 2. Übung zur Vorlesung OC III 16. 05. 2011

### Aufgabe 1

Geben Sie die Intermediate und Produkte der folgenden Reaktionssequenzen an. Geben Sie weiterhin die notwendige Äquivalenzzahl des entsprechenden Metallierungsreagenzes an, um einen vollständigen Umsatz des Halogenids sicherzustellen.

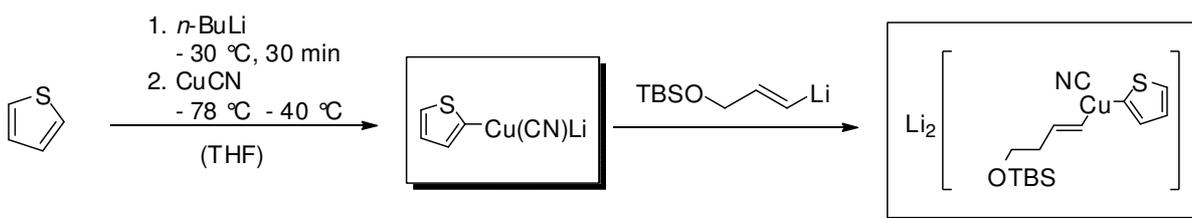
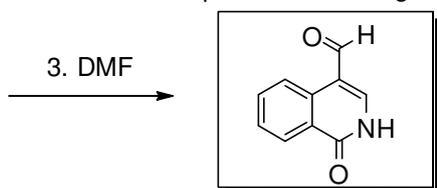


1.0 Äq. *i*-Pr<sub>2</sub>Mg notwendig



1.0 Äq. MeLi notwendig

2.0 Äq. *t*-BuLi notwendig



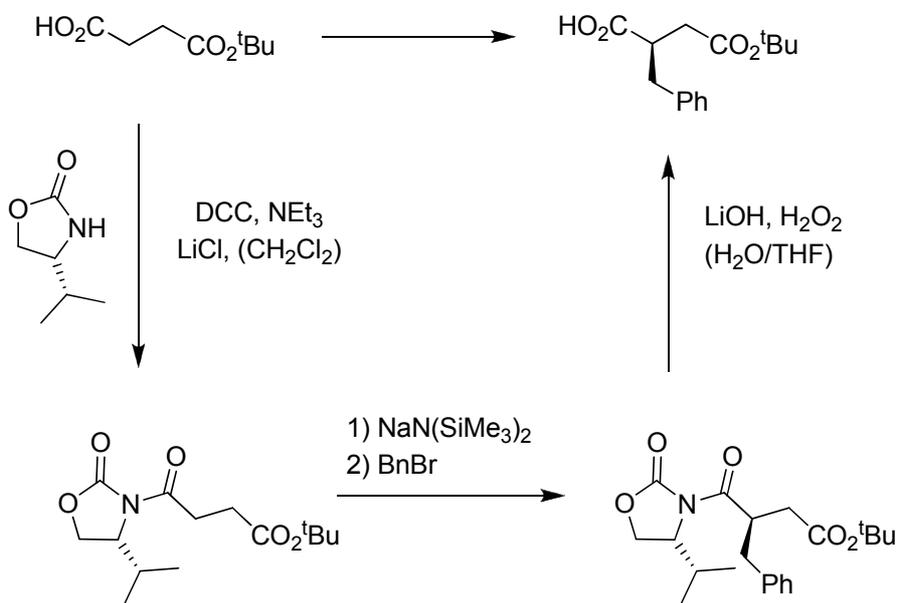
## Aufgabe 2

Für die asymmetrische  $\alpha$ -Alkylierung von Carbonsäuren werden chirale Auxiliare wie beispielsweise die von *Evans et al.* entwickelten Oxazolidinone verwendet.

a) Schlagen sie eine plausible Reaktionssequenz für die folgende Umsetzung vor. Erklären Sie in diesem Zusammenhang den stereochemischen Verlauf der Reaktion.

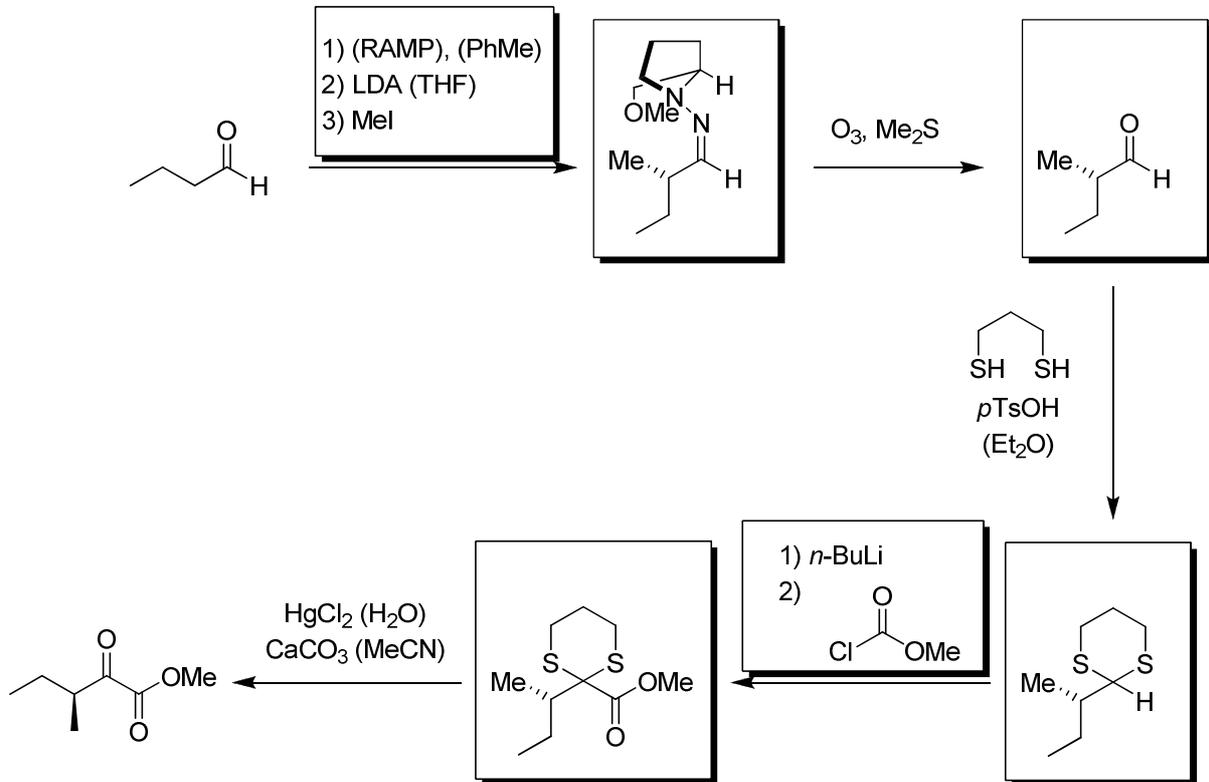


b) Welche Methoden zur Abspaltung des Auxiliars kennen Sie.



### Aufgabe 3

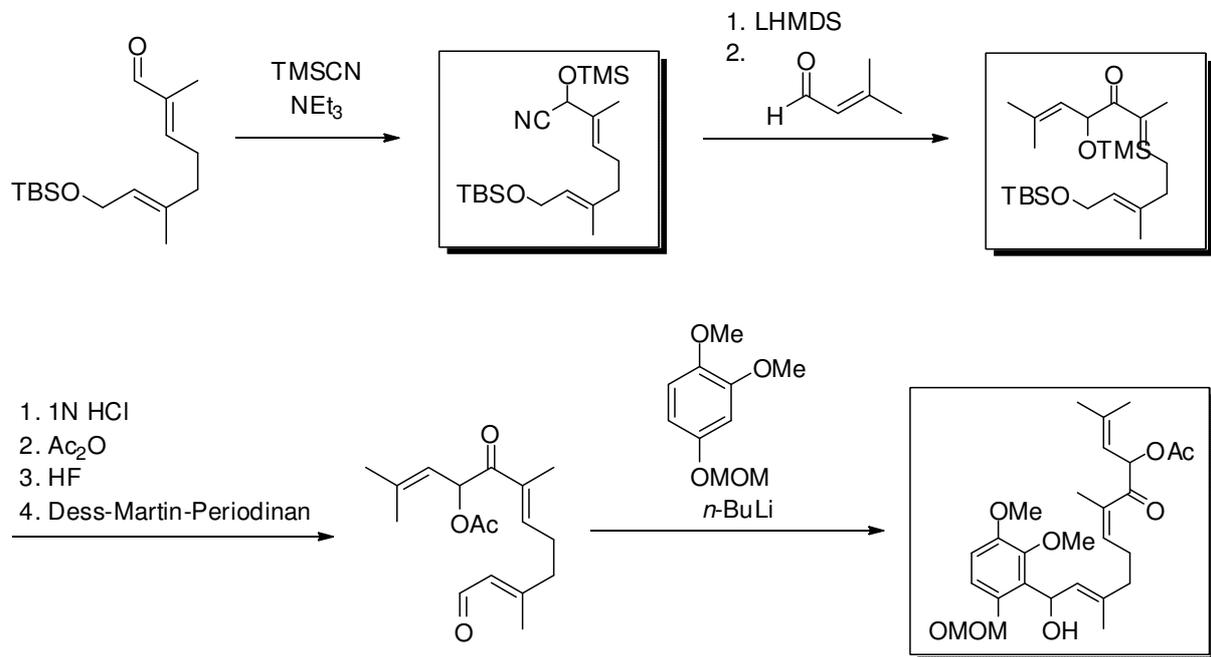
Vervollständigen Sie das nachfolgende Reaktionsschema. Veranschaulichen Sie den stereochemischen Verlauf der ersten drei Reaktionen. Mit welchem Namen ist diese asymmetrische Reaktion verbunden.



### Aufgabe 4

Vervollständigen Sie die folgende Reaktionssequenz zum Vorläufer des Naturstoffs Rossinon

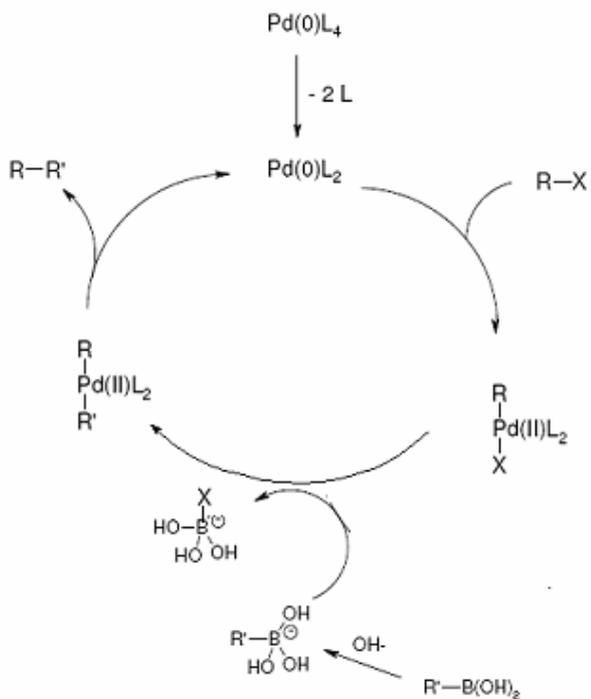
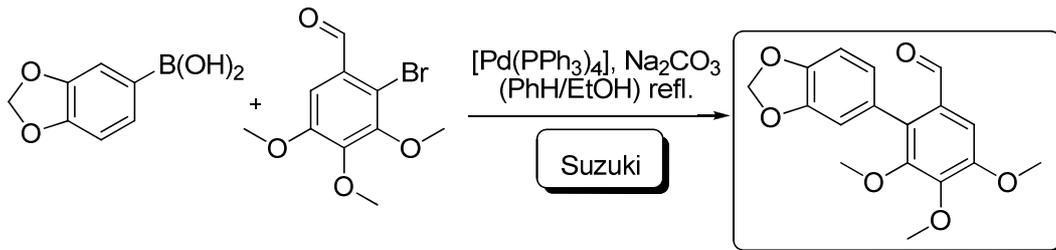
B.



### 3. Übung zur Vorlesung OC III 23. 05. 2011

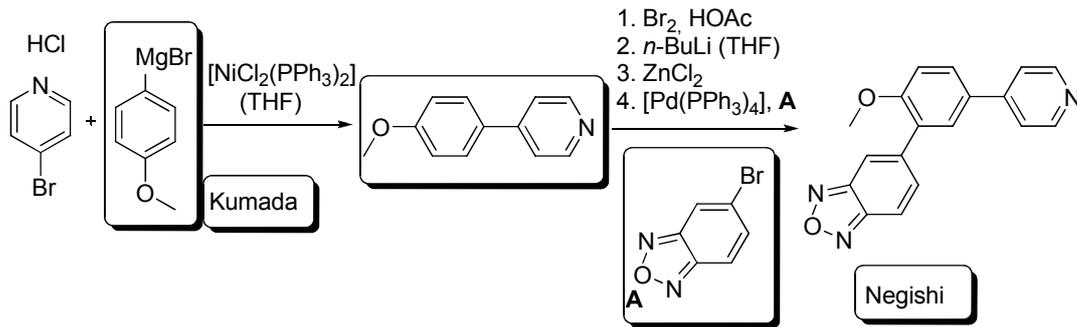
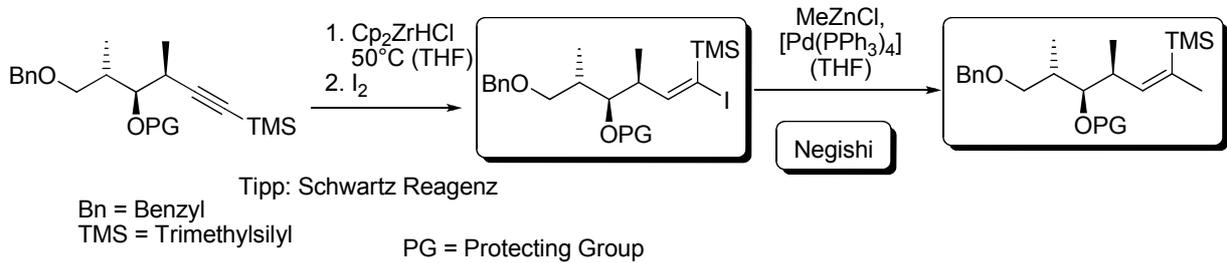
#### Aufgabe 1:

Ergänzen Sie das Produkt der Synthese, benennen Sie die Reaktion und geben Sie einen allgemeinen Mechanismus an.



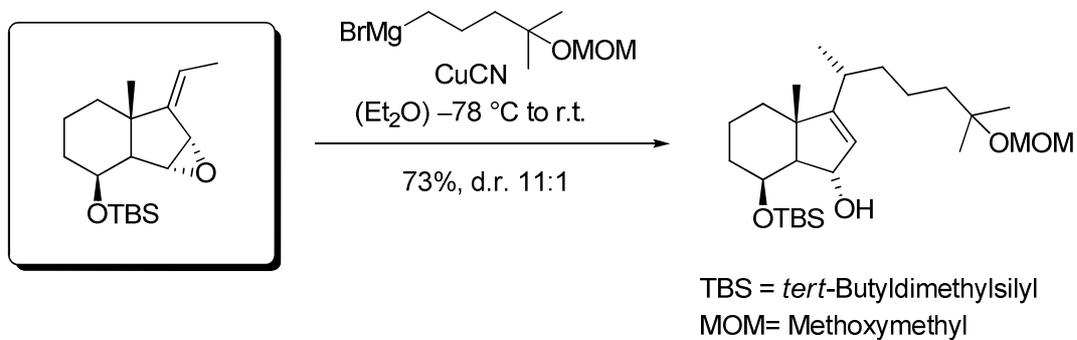
## Aufgabe 2.

Vervollständigen Sie folgende Synthesen. Welche Kreuzkupplungen kommen hier zum Einsatz?



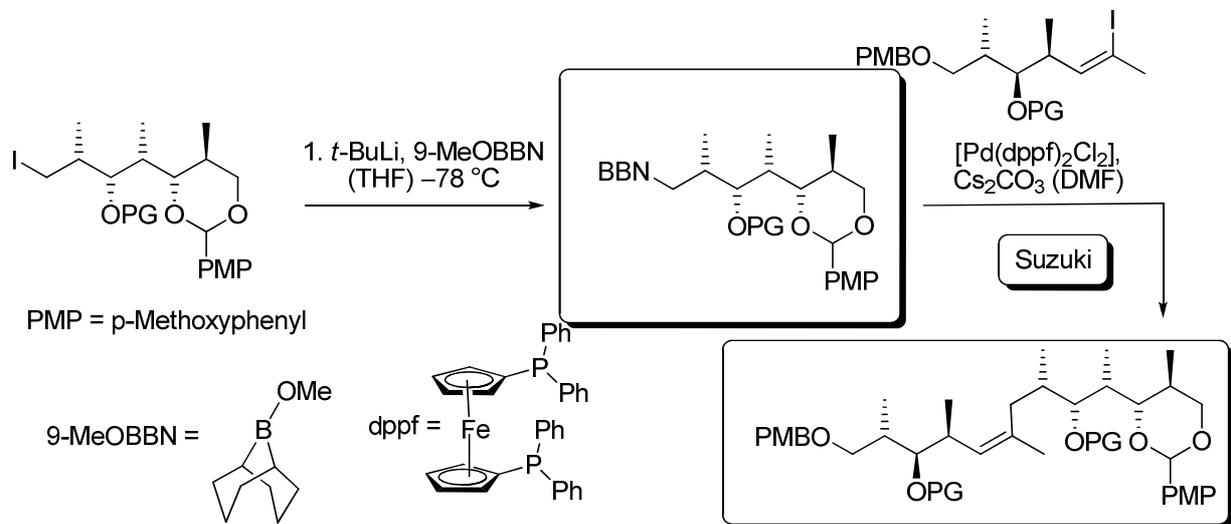
## Aufgabe 3

Geben Sie das Edukt der folgenden Umsetzung an!



## Aufgabe 4

Ein zentraler Schritt der Discodermolid Synthese der Novartis AG beinhaltet eine Kreuzkupplung. Vervollständigen Sie das Syntheschema.

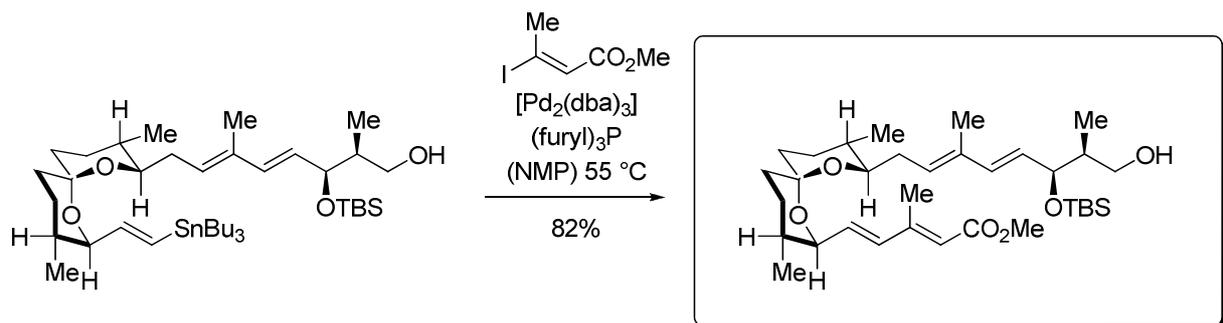


Welche Nebenreaktion wird durch eine geschickte Wahl der Reaktanden und des Katalysators unterdrückt ?

Red. Eliminierung wird beschleunigt, bevorzugt gegenüber  $\beta$ -Hydrideliminierung

## Aufgabe 5

a) Die folgende Stille-Kreuzkupplung ist Teil einer Totalsynthese des (-)-Spirofungins. Welches Produkt wird erhalten?



b) Bei der Stille Reaktion werden häufig elektronenarme Phosphinliganden eingesetzt. Auch hat sich der Zusatz von Fluoridsalzen als positiv bzgl. Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute erwiesen. Begründen Sie diese Beobachtungen! Welche möglichen Auswirkungen hat die Verwendung elektronenarmer Phosphinliganden auf andere Teilschritte des Katalysezyklus?

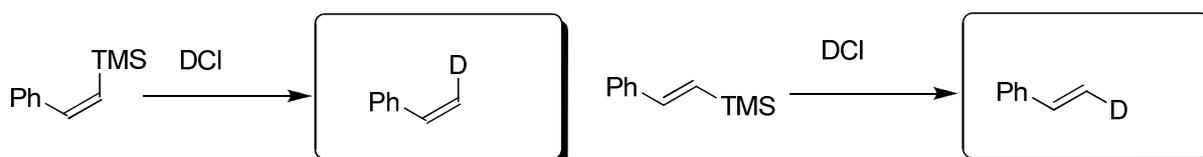
Geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei Stille-Kreuzkupplung: Transmetallierung. Diese wird durch elektronenarme Liganden und Fluoride beschleunigt.

Elektronenarme Liganden senken Nukleophilie des Palladium (0). Oxidative Addition dadurch event. verlangsamt. Fluoride koordinieren an Stannyle. Die hypervalente Spezies ist wesentlich nukleophiler und erleichtert die Transmetallierung.

# 4. Übung zur Vorlesung OC III 30. 05. 2011

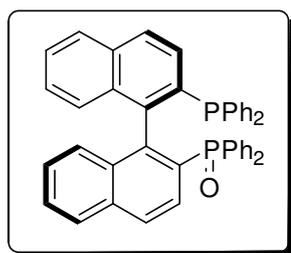
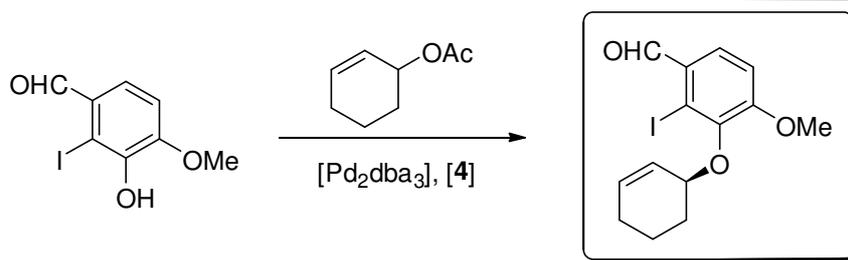
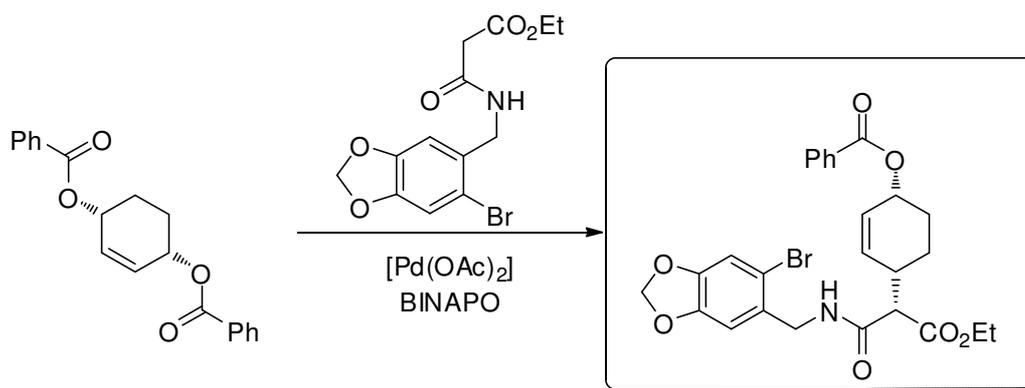
## Aufgabe 1

Vinylsilane reagieren mit Elektrophilen in einer hoch regioselektiven Reaktion. Welches Produkt entsteht jeweils bei der Reaktion der gezeigten zwei Vinylsilane mit Deuterium als Elektrophil? Erklären Sie an Hand einer anschaulichen Darstellung der beteiligten Orbitale den Mechanismus der Reaktion.

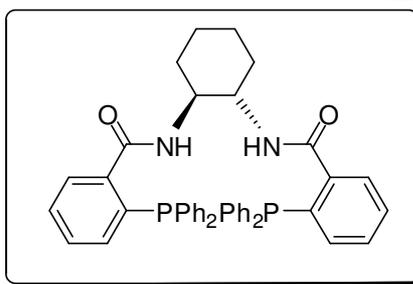


## Aufgabe 2

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen. Geben Sie lediglich die Relativkonfiguration der Produkte an!



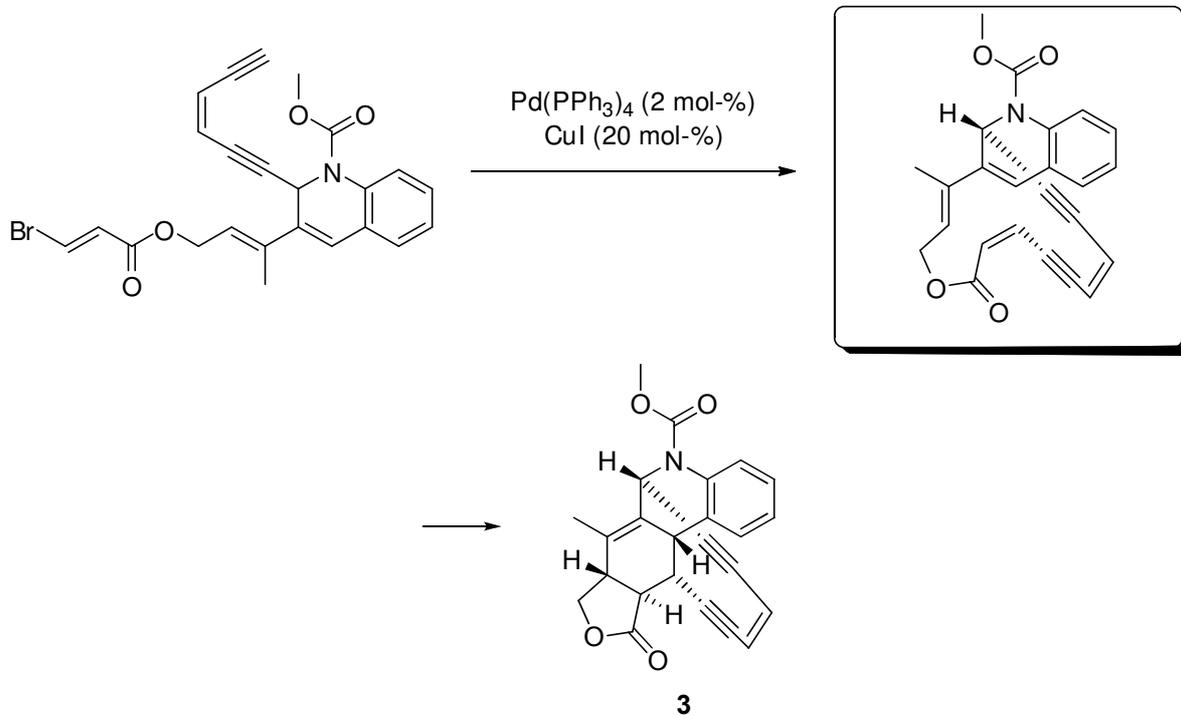
(R)-BINAPO



4

### Aufgabe 3

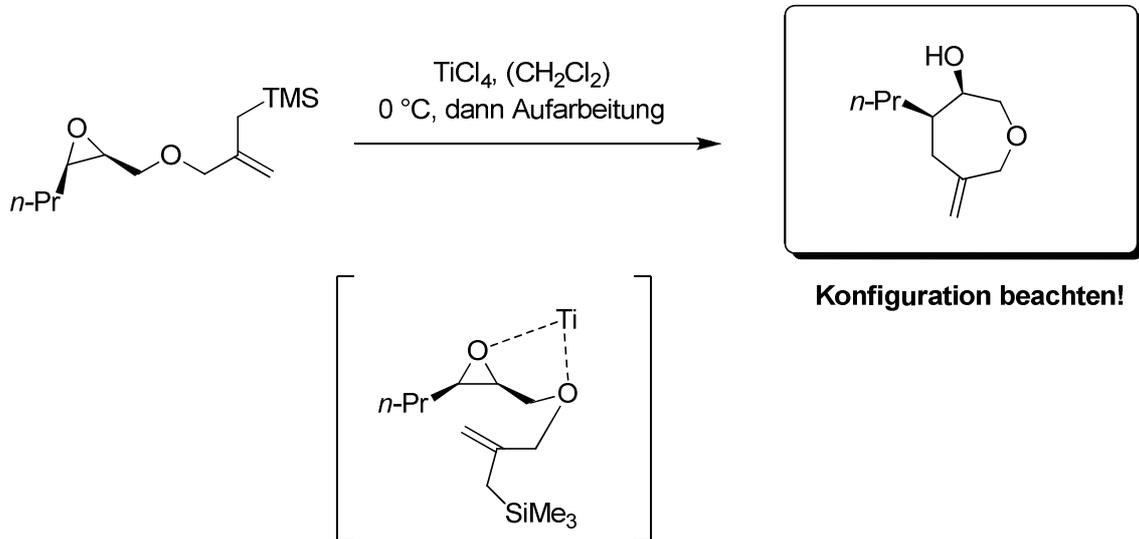
In Anwesenheit eines Palladium- und Kupferkatalysators wird Verbindung **1** zum Intermediat **2** umgesetzt, das jedoch nicht isoliert werden kann und sich unter den Reaktionsbedingungen zur Modellverbindung **3** von Dynemacin A umsetzt.



- Geben Sie die Struktur des Intermediats **2** an.
- Geben Sie die Namen der beiden Reaktionsschritte an. Erklären Sie weiterhin den Mechanismus, der von Verbindung **1** zum Intermediat **2** führt.
- Häufig angewendete Reagenzien für den ersten Reaktionsschritt stellen eine Aminbase, ein Palladium(II)salz und ein Kupfer(I)salz dar. Wie wird die aktive Palladium(0)-Spezies unter diesen Bedingungen gebildet? Welche Aufgaben erfüllt die Aminbase?

#### Aufgabe 4

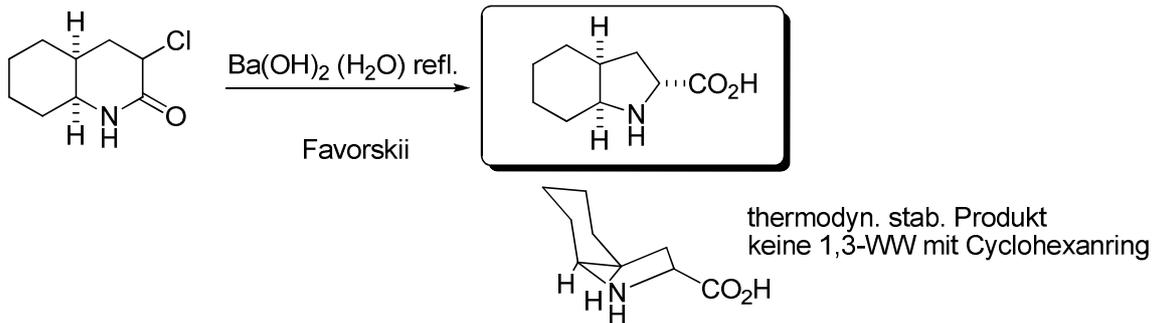
Vervollständigen Sie die gezeigte Reaktionsgleichung unter Berücksichtigung der Produktkonfiguration. Welcher Effekt des Siliziums ermöglicht diese Umsetzung?



# 5. Übung zur Vorlesung OC III 06. 06. 2011

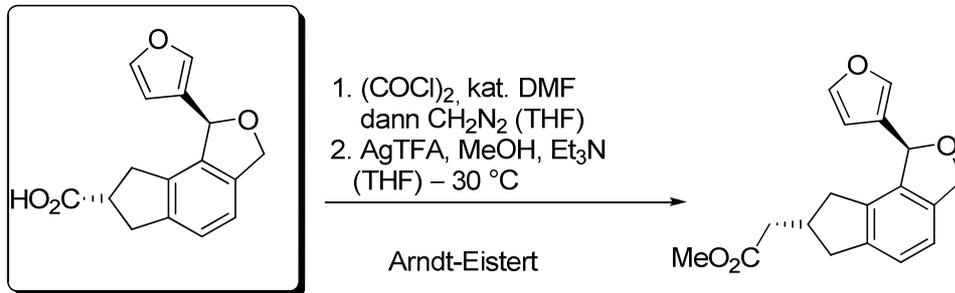
## Aufgabe 1:

Welche aus der Vorlesung Ihnen bekannte Umlagerung wird hier durchgeführt. Es wird nur das thermodynamisch stabilere Diastereomer unter diesen Bedingungen gebildet.



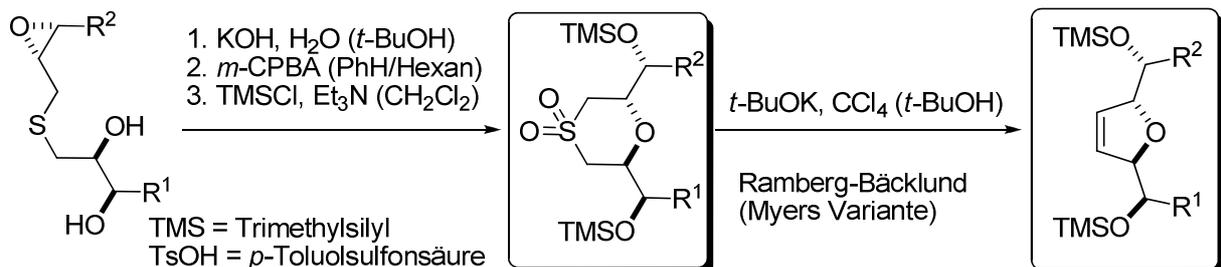
## Aufgabe 2:

Ergänzen Sie das Edukt.



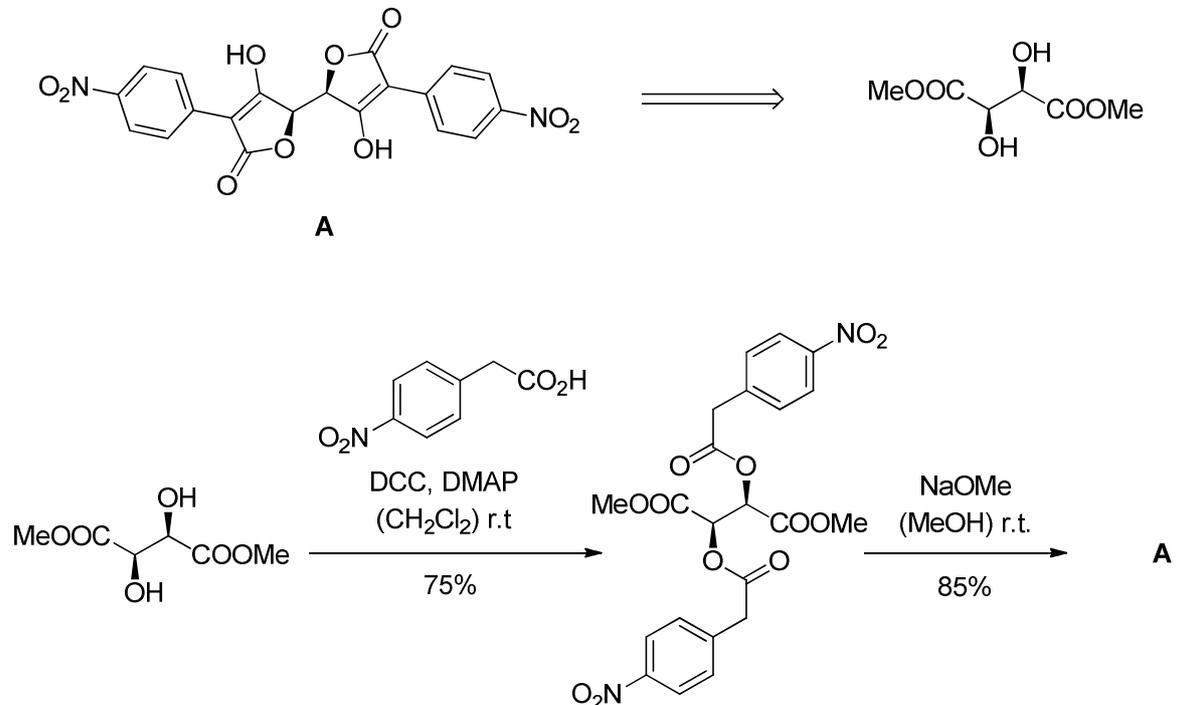
## Aufgabe 3:

In dieser Reaktionsfolge wird durch eine  $\text{SO}_2$ -Extrusion als Schlüsselschritt ein Dihydrofuran Gerüst aufgebaut. Vervollständigen Sie die Sequenz. Achten Sie auf die relative Stereokonfiguration.



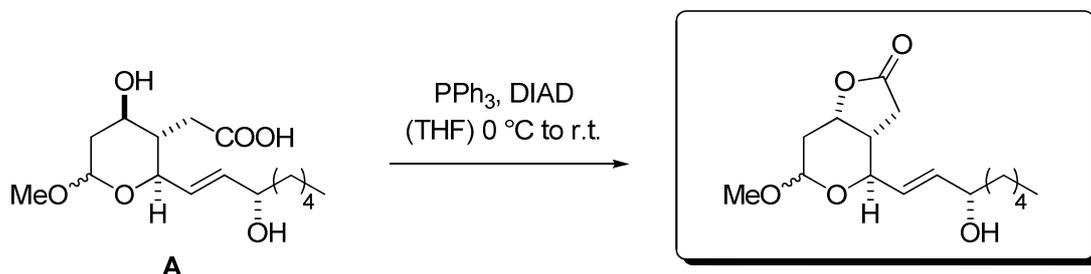
#### Aufgabe 4:

Die Lacey-Dieckmann-Zyklisierung nutzt die Dieckmann Kondensation zur Synthese von Tetronsäuren. Verbindung **A** lässt sich ausgehend von L-Weinsäuredimethylester und 4-Nitrophenylessigsäure in lediglich zwei Stufen herstellen. Geben Sie die Syntheseroute an!



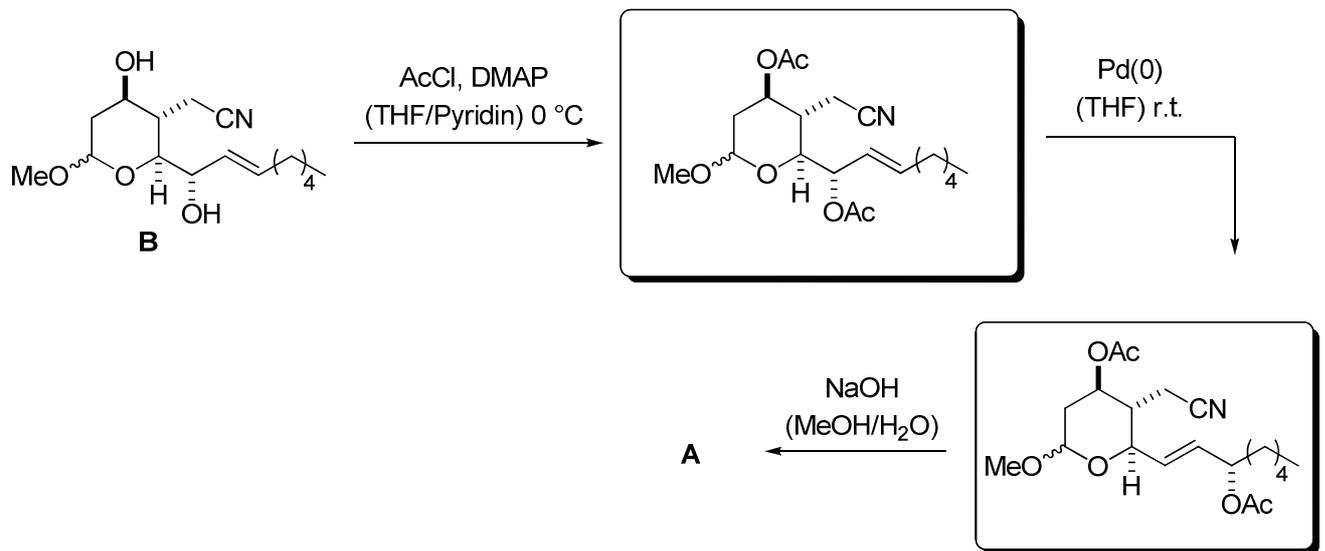
#### Aufgabe 5:

a) Welches Produkt erwarten Sie für die folgende Umsetzung? Welchen Namen besitzt diese Reaktion?



Mitsunobu-Reaktion

b) Vervollständigen Sie das Syntheschema zur Herstellung von **A** aus Verbindung **B**!

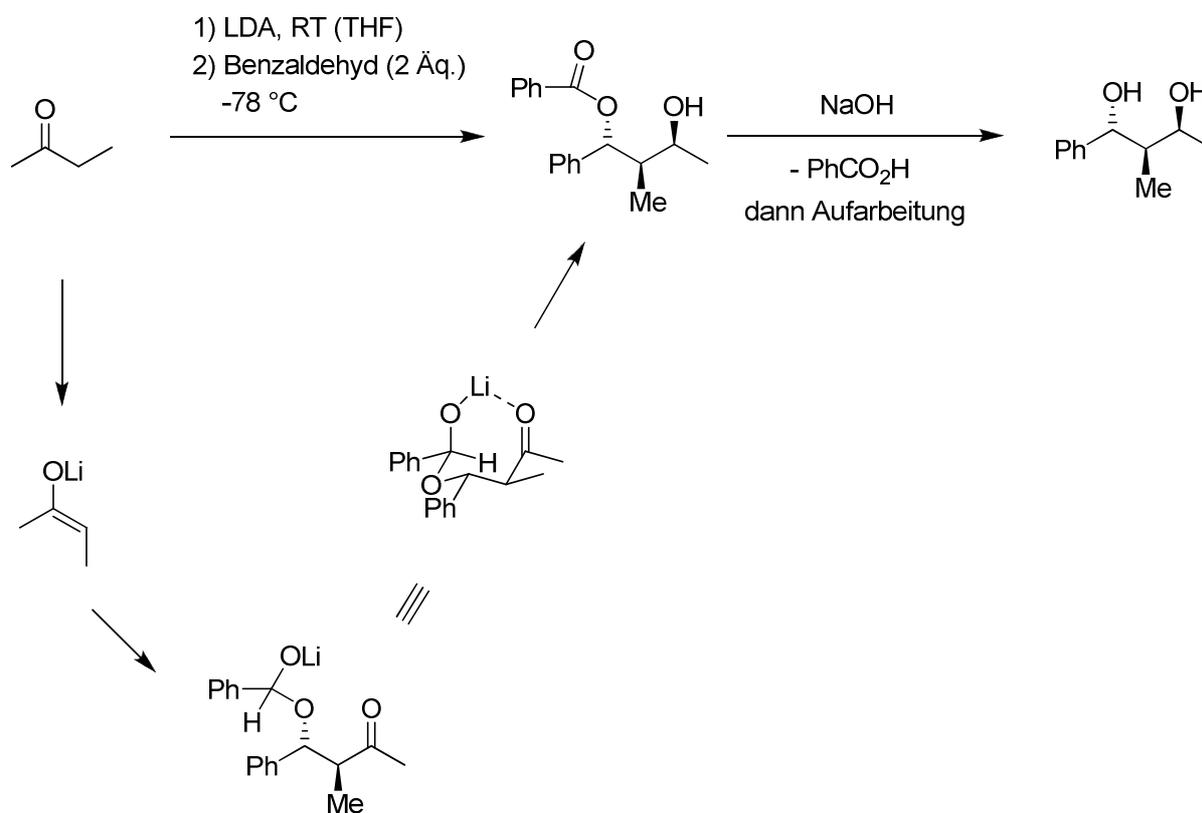


# 6. Übung zur Vorlesung OC III DO. 09. 06. 2011!!

## Aufgabe 1

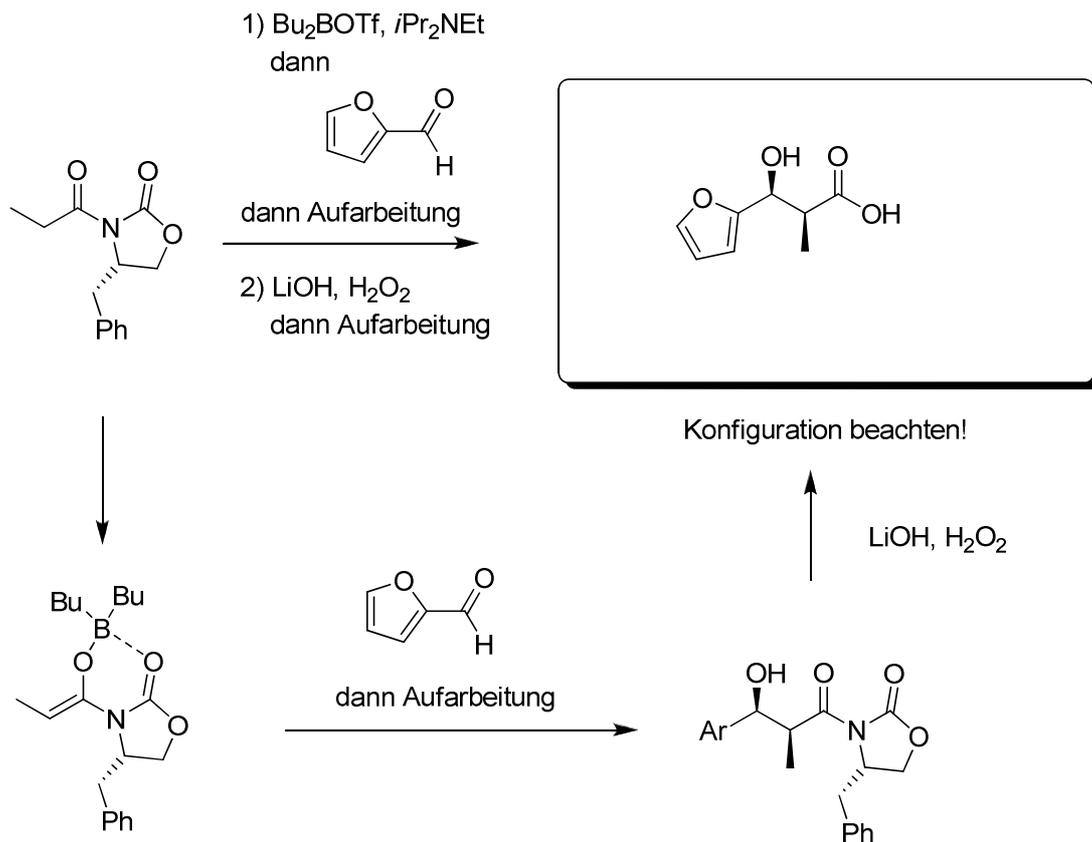
Geben Sie die Strukturformel des Esters **A** und der Verbindung **B** in stereochemisch eindeutiger Weise an und schlagen Sie einen plausiblen Mechanismus vor! Erläutern Sie die Stereoselektivität der Bildung von **A** und **B** anhand geeigneter Übergangszustands-Modelle!

Tipp: Es findet unter anderem eine intramolekulare Hydridübertragung statt!



## Aufgabe 2

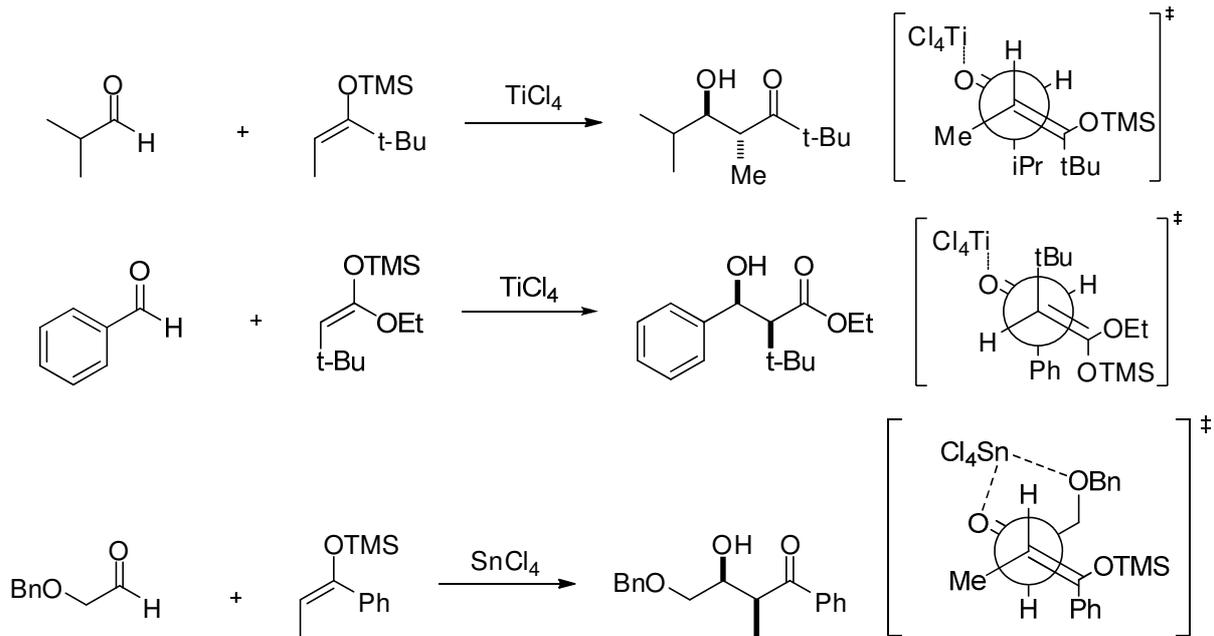
Geben sie unter Beachtung der Konfiguration das Hauptprodukt der folgenden Umsetzung an und schlagen Sie für den ersten Schritt einen plausiblen Mechanismus (mit Elektronenpfeilen und Zwischenstufen) vor! Zeichnen Sie hierzu auch den günstigen Übergangszustand der asymmetrischen Aldolreaktion nach dem Zimmermann-Traxler-Modell und begründen Sie Ihre Entscheidung.



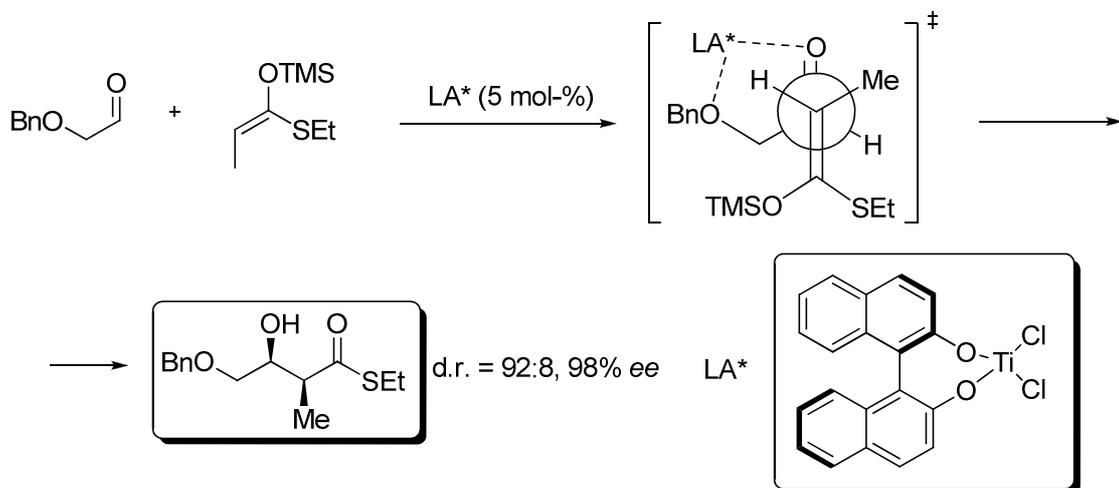
### Aufgabe 3

In *Mukaiyama*-Aldolreaktionen werden Silylenolether mit Aldehyden umgesetzt, indem letztere durch achirale oder chirale Lewisäuren aktiviert werden, wobei im Gegensatz zu *Evans*-Aldolreaktionen acyclische Übergangszustände zur Produktbildung führen.

- a) Geben Sie die Übergangszustände für die folgenden Aldolreaktionen an und erklären Sie anhand dieser die Relativkonfiguration der erhaltenen Produkte! Aus welchem Grund hängt die Relativkonfiguration des Produkts nicht von der Konfiguration des Enolats ab?

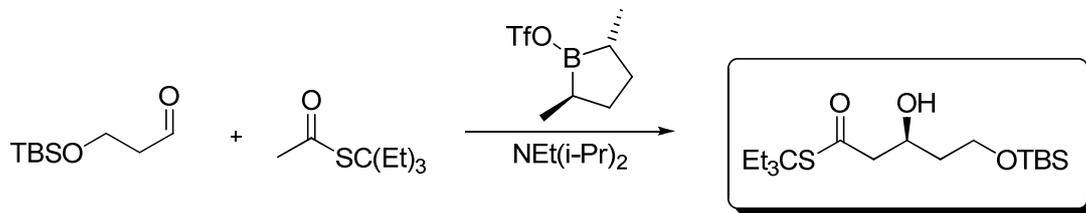


- b) Im folgenden Beispiel wird die *Mukaiyama*-Aldolreaktion durch eine chirale Lewisäure katalysiert. Leiten Sie aus dem angegebenen Übergangszustand die Relativ- und die Absolutkonfiguration des Produkts ab!



#### Aufgabe 4

Geben Sie das Produkt der Aldolreaktion nach *Masamune* mit der korrekten Stereoinformation an!

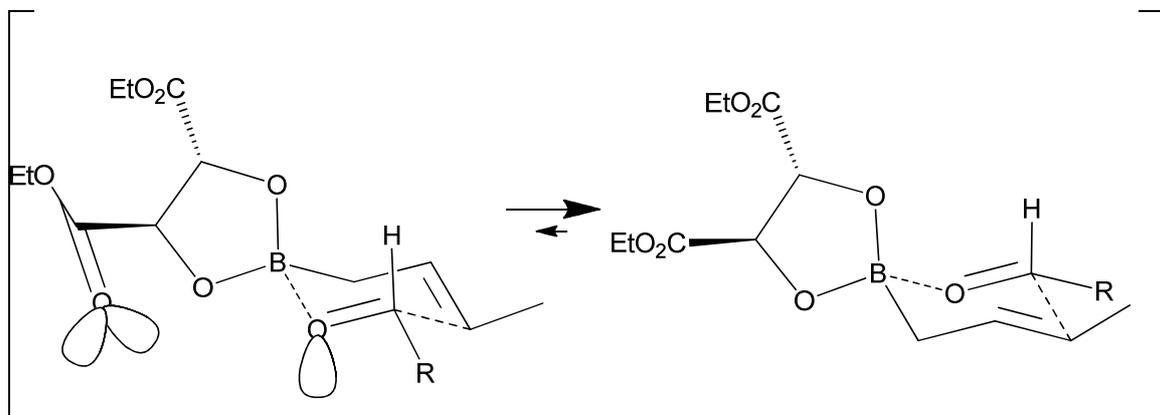
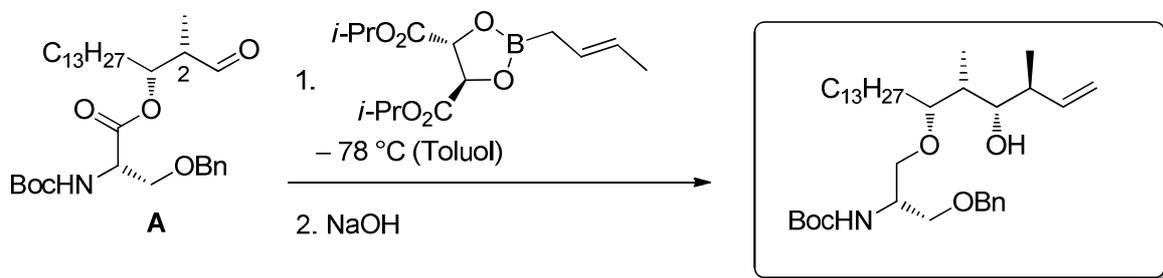


# 7. Übung zur Vorlesung OC III 20. 06. 2011

## Aufgabe 1:

a) Aldehyd **A** wird in einer Roush-Crotylierung umgesetzt. Wie sieht der Übergangszustand aus? Geben Sie das Produkt an (Absolutkonfiguration beachten!).

(Tipp: Gehen Sie von einem sesselförmigen ÜZ aus. Nehmen Sie an, dass sich das freie Elektronenpaar des Aldehydsauerstoffs und das Elektronenpaar eines der beiden Carbonylsauerstoffe des Weinsäureester im ÜZ abstoßen.)

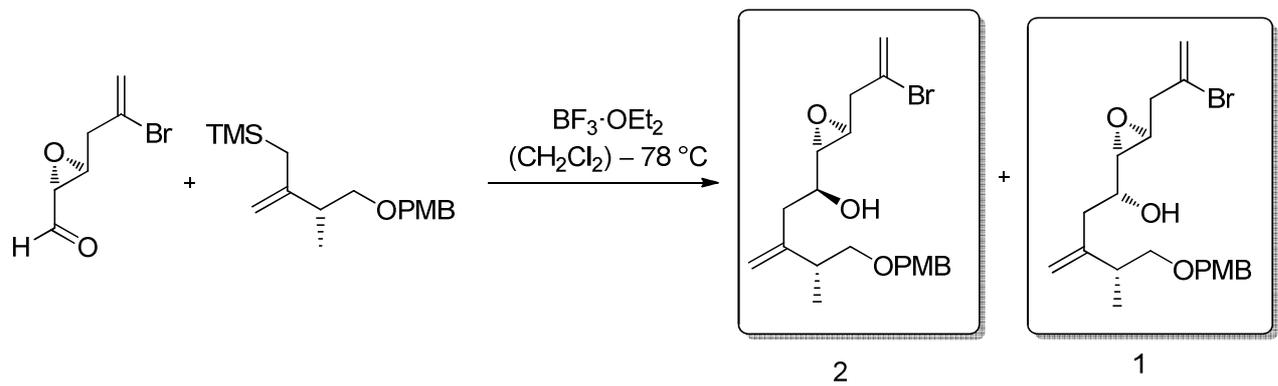


b) Aus welchen Bausteinen lässt sich **A** synthetisieren?

Evans-Aldol, L-Serin

## Aufgabe 2:

a) Bei der folgenden Umsetzung wird ein Diastereomergemisch erhalten. Geben Sie die beiden gebildeten Diastereomere an! (Hinweis: Das Hauptdiastereomer ist am neu entstandenen Stereozentrum S-konfiguriert.)

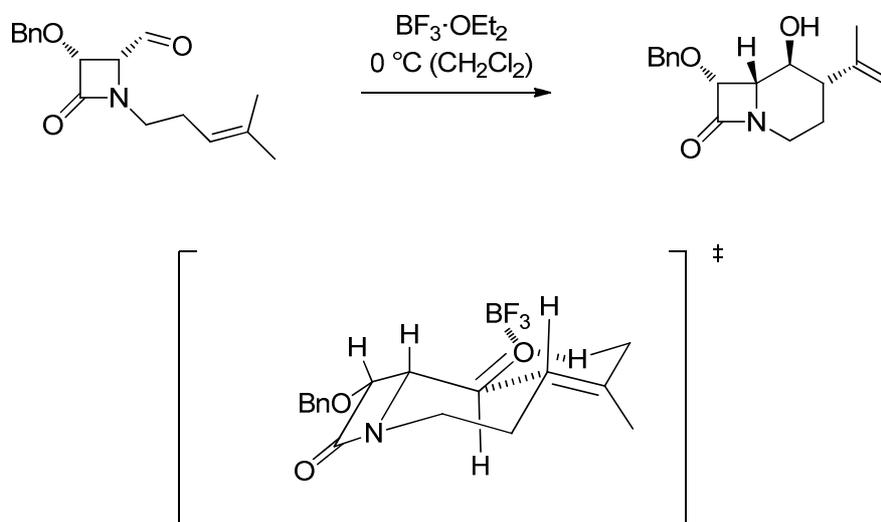


b) Welche Möglichkeit besteht, um das Nebendiastereomer nachträglich in das Hauptdiastereomer zu überführen.

Mitsunobu

### Aufgabe 3

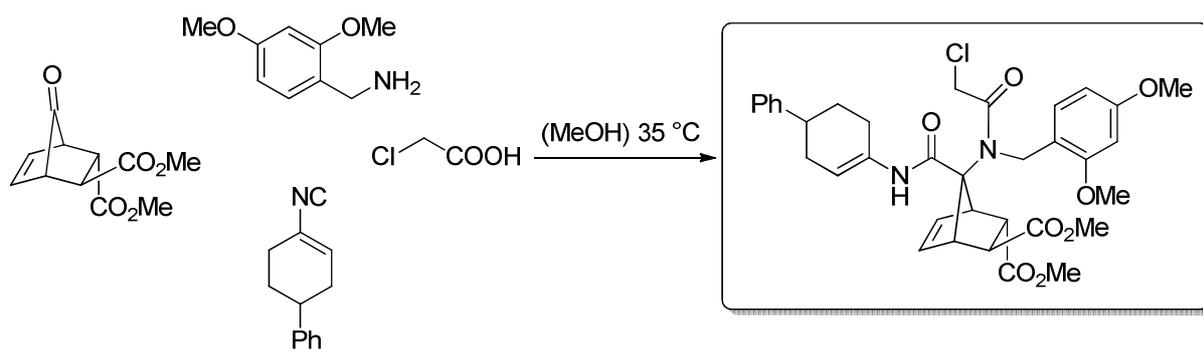
Geben Sie den Übergangszustand der folgenden Umsetzung an! Um welche Reaktion handelt es sich?



Carbonyl-en-Reaktion

### Aufgabe 4

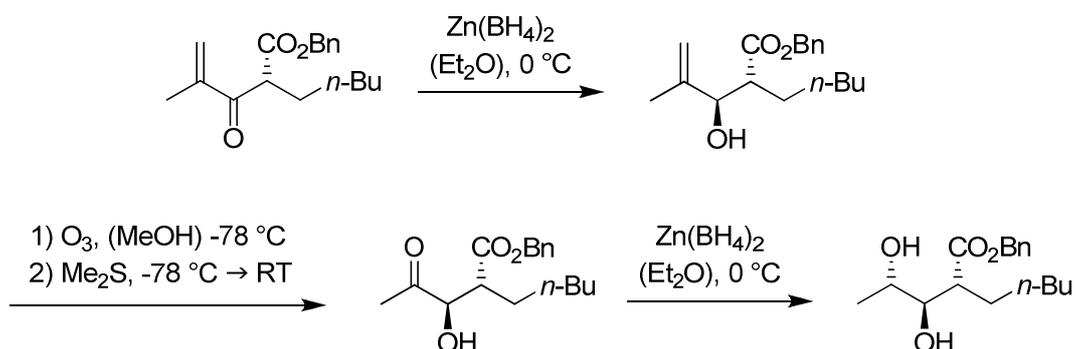
Geben Sie das Produkt und den Mechanismus dieser 4-Komponenten-Reaktion an!  
(Hinweis: Es entsteht nur ein Diastereomer!)



# 8. Übung zur Vorlesung OC III 27. 06. 2011

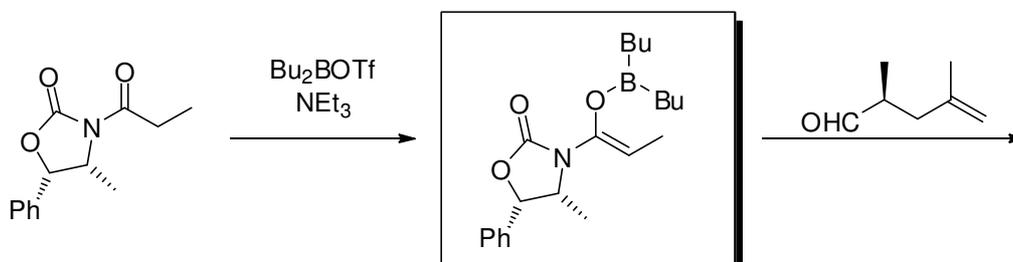
## Aufgabe 1

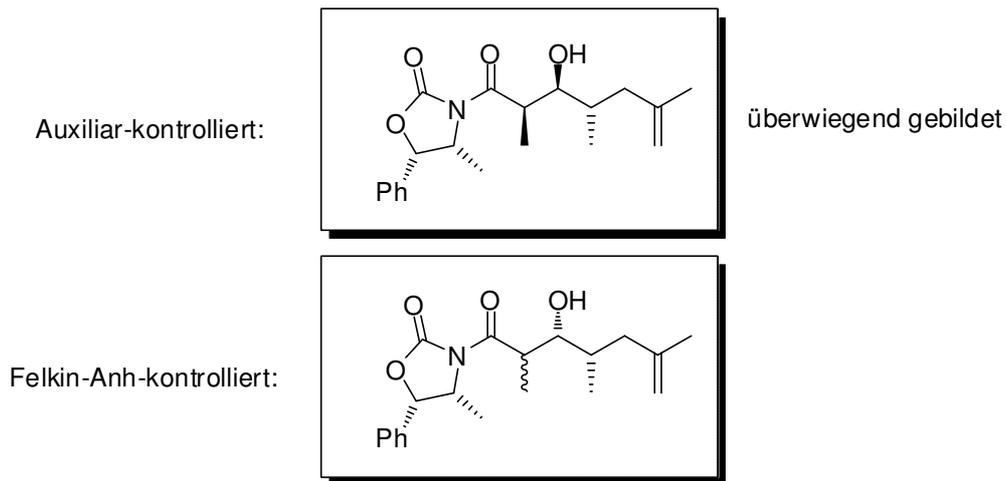
Die folgende Synthesesequenz stammt aus der formalen Totalsynthese eines Abbauproduktes des Naturstoffs Antimycin A<sub>3</sub>. Geben Sie die Strukturformel von **A** in stereochemisch eindeutiger Weise an. Erläutern Sie die Stereoselektivitäten der durchgeführten Reaktionen



## Aufgabe 2

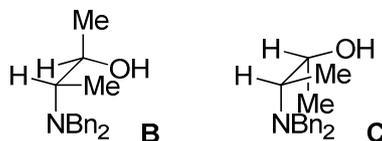
2) Bei der Umsetzung eines chiralen Auxiliar-gebundenen Enolats mit einem  $\alpha$ -chiralen Aldehyd kann bezüglich der Stereoselektivität der Aldolreaktion ein *matched*- oder ein *mismatched*-Fall eintreten. Geben Sie das Produkt der folgenden Aldolreaktion mit der korrekten Absolutkonfiguration an und erklären Sie anhand dieses Beispiels die Begriffe *matched* und *mismatched*.





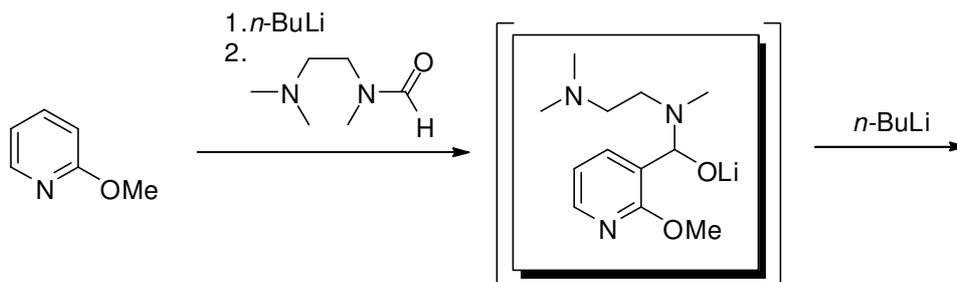
### Aufgabe 3

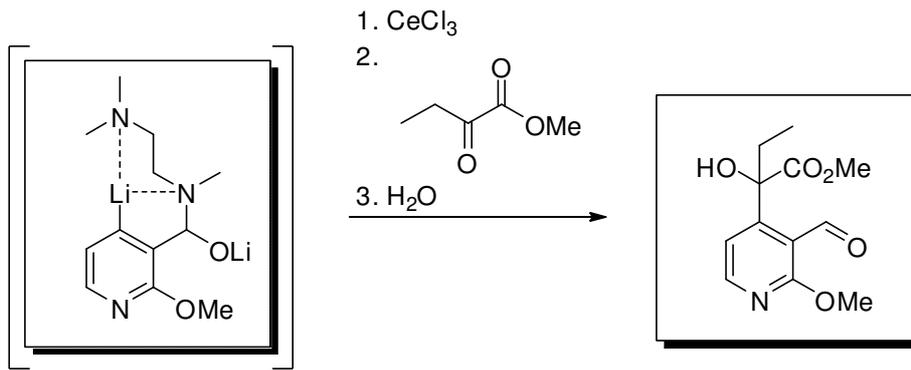
Bei der Umsetzung von (*S*)-2-(*N,N*-Dibenzylamin)-propanal (**A**) mit Methyllithium und anschließender Aufarbeitung erhält man die Produkte **B** und **C** im Verhältnis 91 zu 9. Verwendet man hingegen  $\text{MeTiCl}_3$  statt  $\text{MeLi}$ , so erhält man **B** und **C** im Verhältnis 6 zu 94. Geben Sie die Strukturformel von **B** und **C** an und erläutern Sie die hohe Stereoselektivität anhand geeigneter dreidimensionaler Darstellungen.



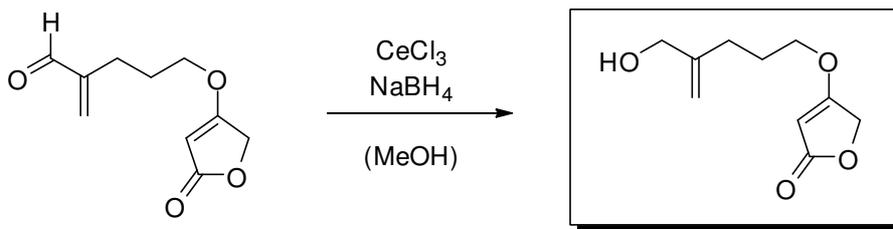
### Aufgabe 4

a) Vervollständigen Sie die folgende Reaktionssequenz. Welche Nebenreaktion wird durch die Transmetallierung der Lithiumspezies mit Cer(III)chlorid im vorletzten Schritt unterdrückt? (Hinweis: die wässrige Aufarbeitung erfolgt in dieser Sequenz erst im letzten Schritt!)





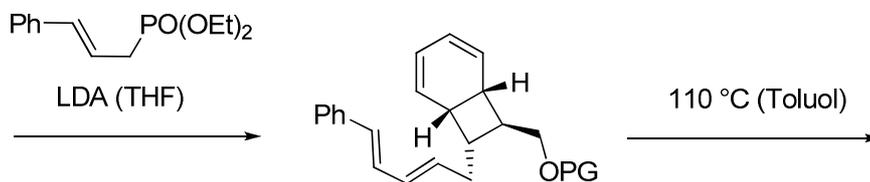
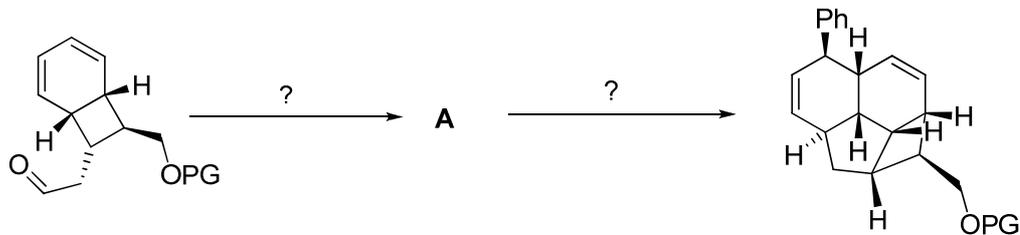
b) Geben Sie das Produkt der Umsetzung des Tetronats mit Natriumborhydrid an. Welchen Vorteil bietet in diesem Fall die Zugabe von Cer(III)chlorid? Wie lautet der Name dieser Reduktionsvariante?



# 9. Übung zur Vorlesung OC III 04. 07. 2011

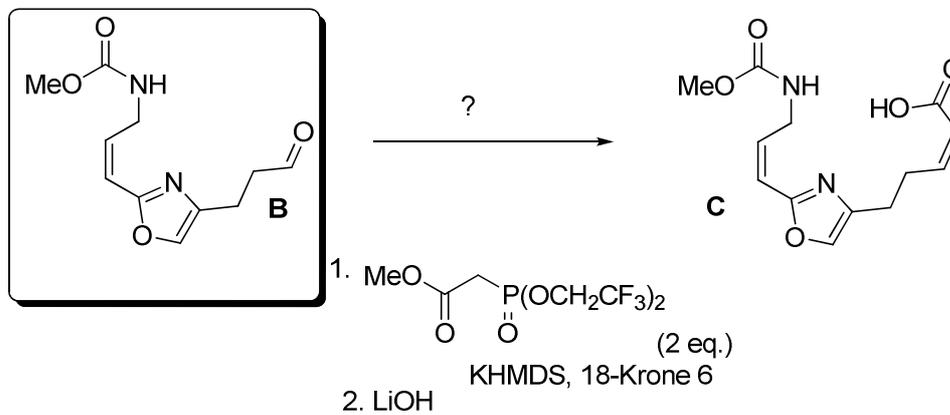
## Aufgabe 1

Geben Sie Verbindung **A** an. Ergänzen Sie auch die Reagenzien.



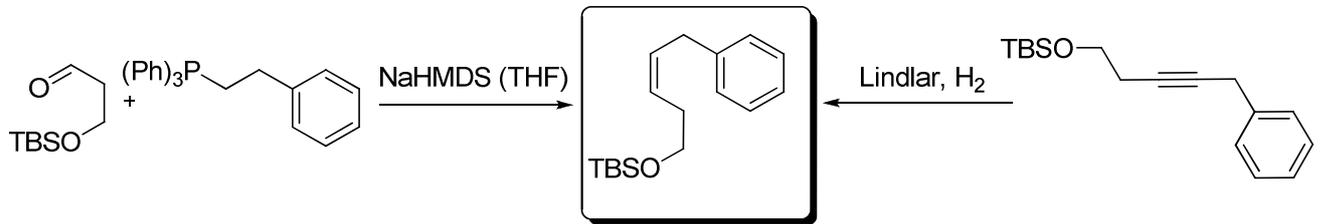
## Aufgabe 2

Wie lässt sich **C** aus **B** zweistufig darstellen. Ergänzen Sie die Reagenzien.



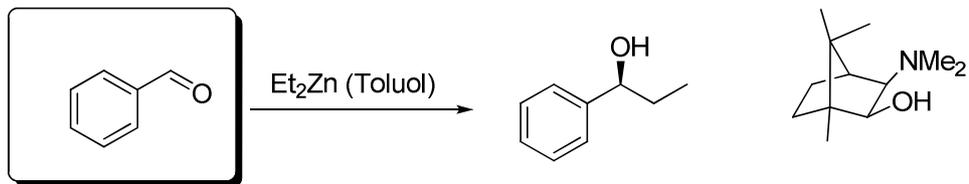
### Aufgabe 3

Geben Sie das Produkt an. Wie könnte man dieses Produkt außer durch eine Olefinierung darstellen.



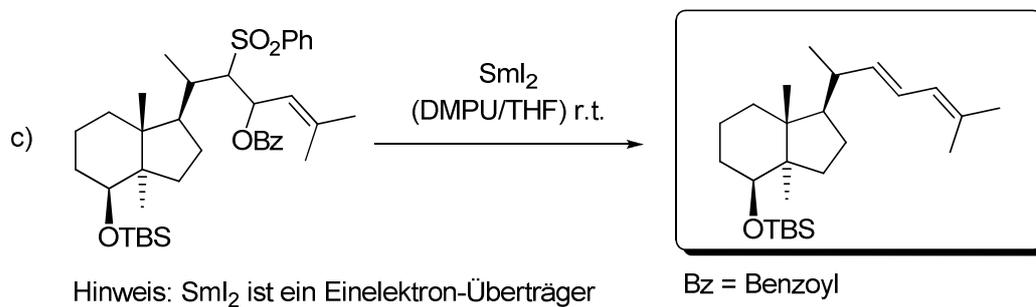
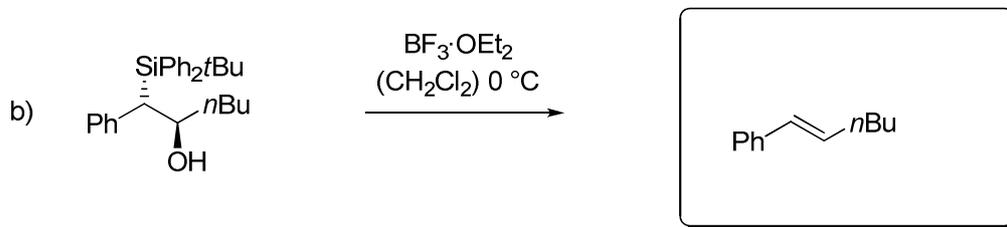
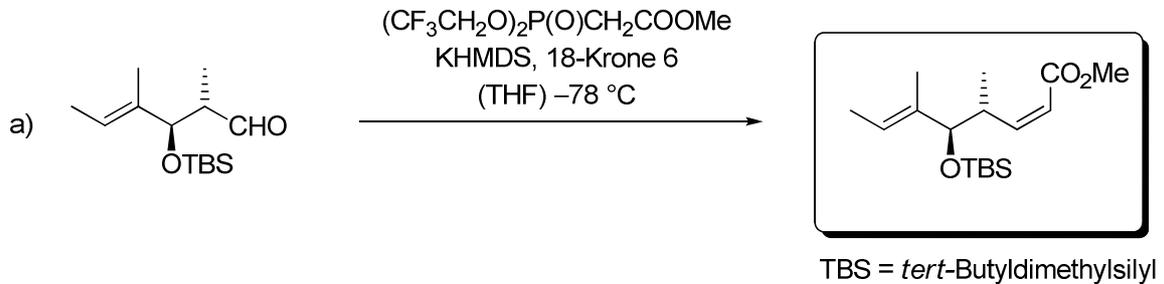
### Aufgabe 4

Geben Sie die Reagenzien und das Edukt an ? (Tipp: Es wird ein bityklischer Aminoalkohol zugesetzt)



## Aufgabe 5

Geben Sie jeweils die Produkte und Mechanismen der folgenden Umsetzungen an. Achten Sie dabei insbesondere auf die resultierenden Doppelbindungsgeometrien. Welche Namen besitzen diese Olefinierungsreaktionen?



Zu a) Still-Gennari-Variante der HWE-Olefinierung; kinetisch kontrolliertes Produkt, (Z)-selektiv

Zu b) Peterson-Olefinierung; anti-Eliminierung unter sauren Bedingungen

Zu c) Julia-Lythgoe Olefinierung; stereokonvergenter Verlauf, E-selektiv

## Aufgabe 6

Welche Methode bzw. welches Reagenz würden Sie allgemein für die folgenden Olefinierungen verwenden?

a) Methylenierung von *N,N*-Dialkylamiden

Tebbe-Reagenz, starkes Methylierungsreagenz benötigt

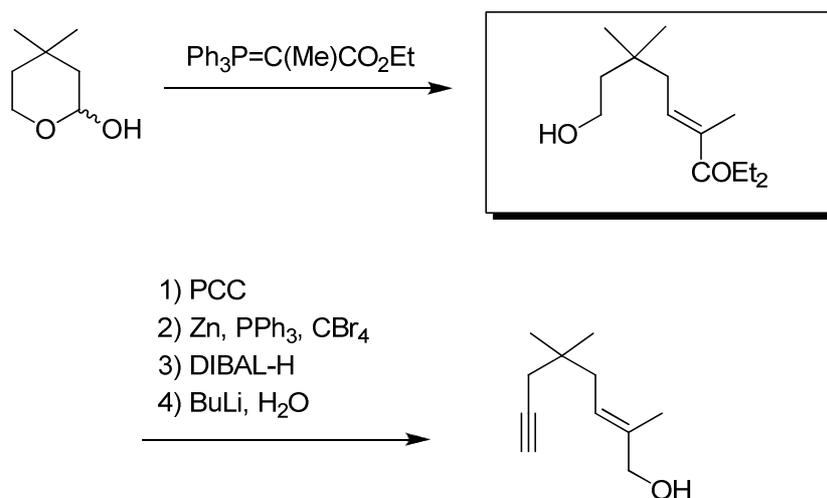
b) Methylierung von  $\alpha$ -chiralen, leicht enolisierbaren Ketonen

Lombardo-Reagenz, kaum Epimerisierung da recht milde Methode

# 10. Übung zur Vorlesung OC III 11. 07. 2011

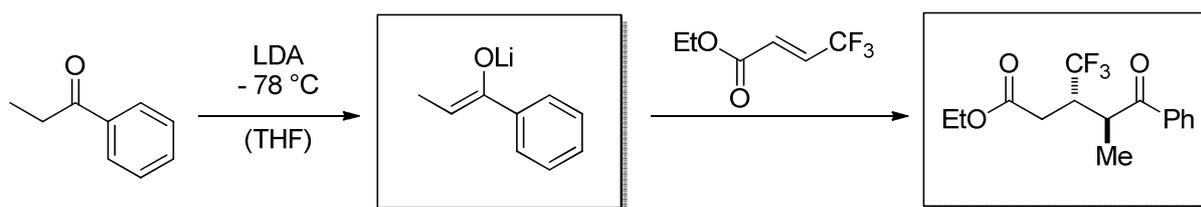
## Aufgabe 1

Die Totalsynthese eines tricyclischen terpenoiden Naturstoffs enthält folgende Reaktionssequenz. Vervollständigen Sie sinnvoll die Reaktionen und erklären Sie jeweils den Mechanismus. Um welche Namensreaktion handelt es sich im Schlüsselschritt?

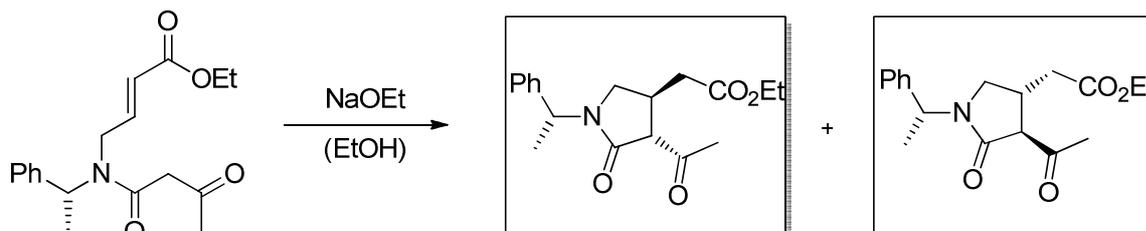


## Aufgabe 2

a) Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion in der korrekten Relativkonfiguration an und erklären Sie diese anhand des Übergangszustands!

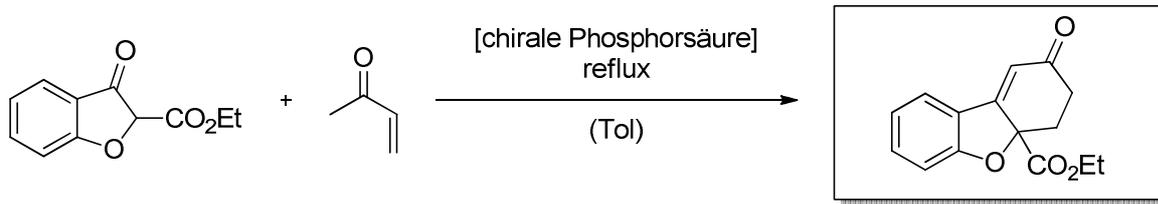


b) Geben Sie die beiden ausschließlich gebildeten diastereomeren Produkte der Reaktion an! Erklären Sie die Konfiguration der Produkte mit Hilfe eines geeigneten Übergangszustands!



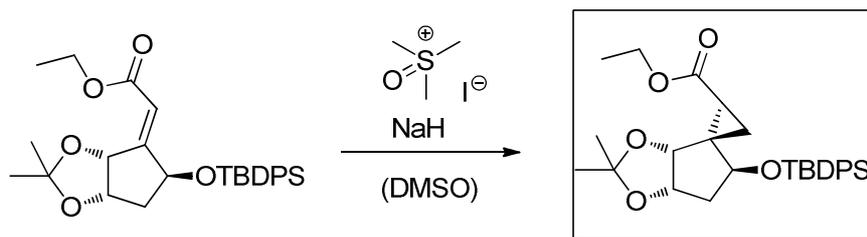
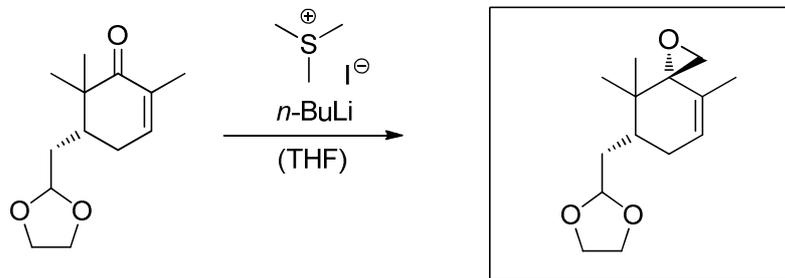
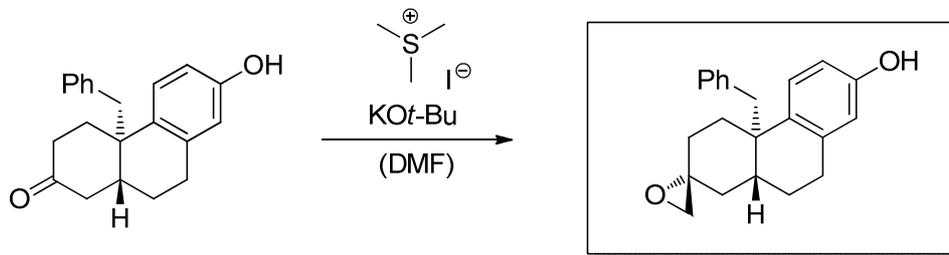
Hinweis: die entstehenden Stereozentren liegen in *anti*-Konfiguration vor

c) Geben Sie das Produkt der Reaktion an und erklären Sie deren Mechanismus! Nennen Sie den Namen dieser Reaktion!



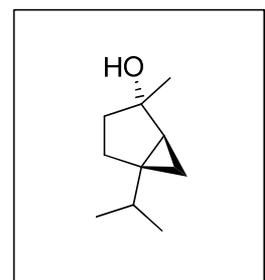
### Aufgabe 3

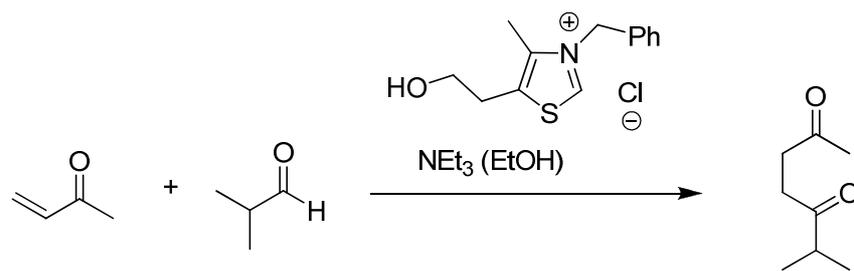
Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen und geben Sie die Produkte in der korrekten Absolutkonfiguration an! Erklären Sie die Regio- und die Diastereoselektivität der Reaktionen! (Hinweis: die Diastereoselektivität kann ausgehend von der stabilsten Konformation der Edukte erklärt werden)



### Aufgabe 4

*trans*-Sabinen-Hydrat findet häufige Anwendung in der chemischen Industrie als Minze-Duftstoff. Eine kurze Totalsynthese beginnt mit der *Stetter*-Reaktion zwischen Isobutyraldehyd und Methylvinylketon. Geben Sie das Produkt dieser Umsetzung an und erklären Sie den Mechanismus.

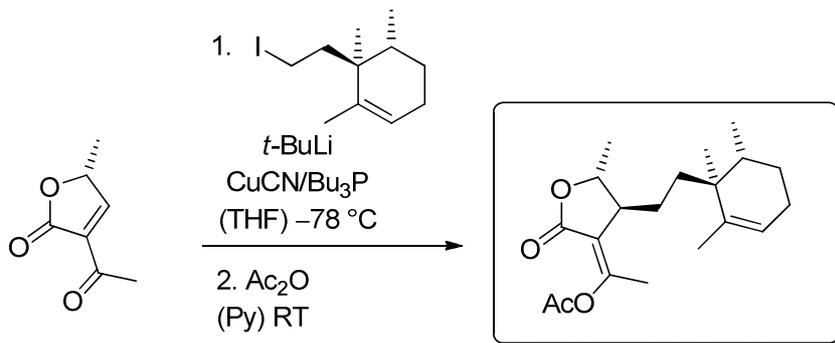




# 11. Übung zur Vorlesung OC III 18. 07. 2011

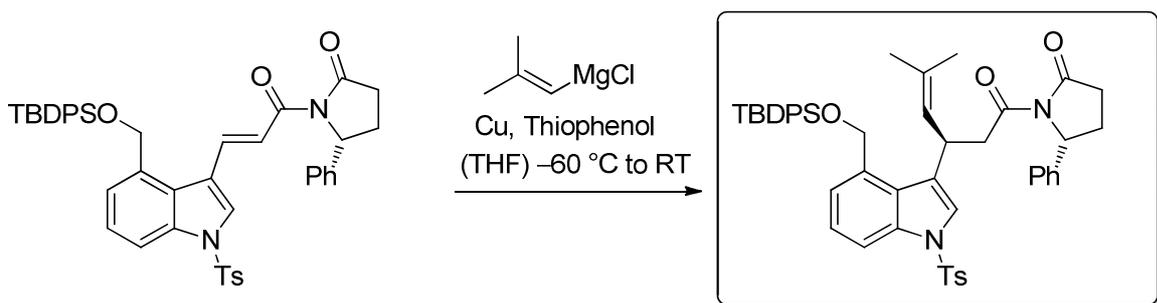
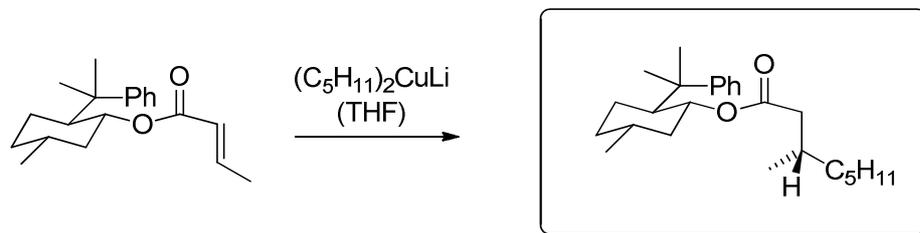
## Aufgabe 1

Welche Produkte erwarten Sie für diese Cuprataddition? Welches Stereokontrollelement liegt vor?



## Aufgabe 2

a) Gegeben sind zwei Beispiele von auxiliär-induzierter Diastereoselektivität. Geben Sie die Produkte an! (Absolutkonfiguration beachten)



Ts = Toluolsulfonyl  
 TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl

b) Welchen Vorteil besitzt die im Zentrum aktueller Forschung stehende stereoselektive Katalyse gegenüber der Verwendung von chiralen Auxiliaren?

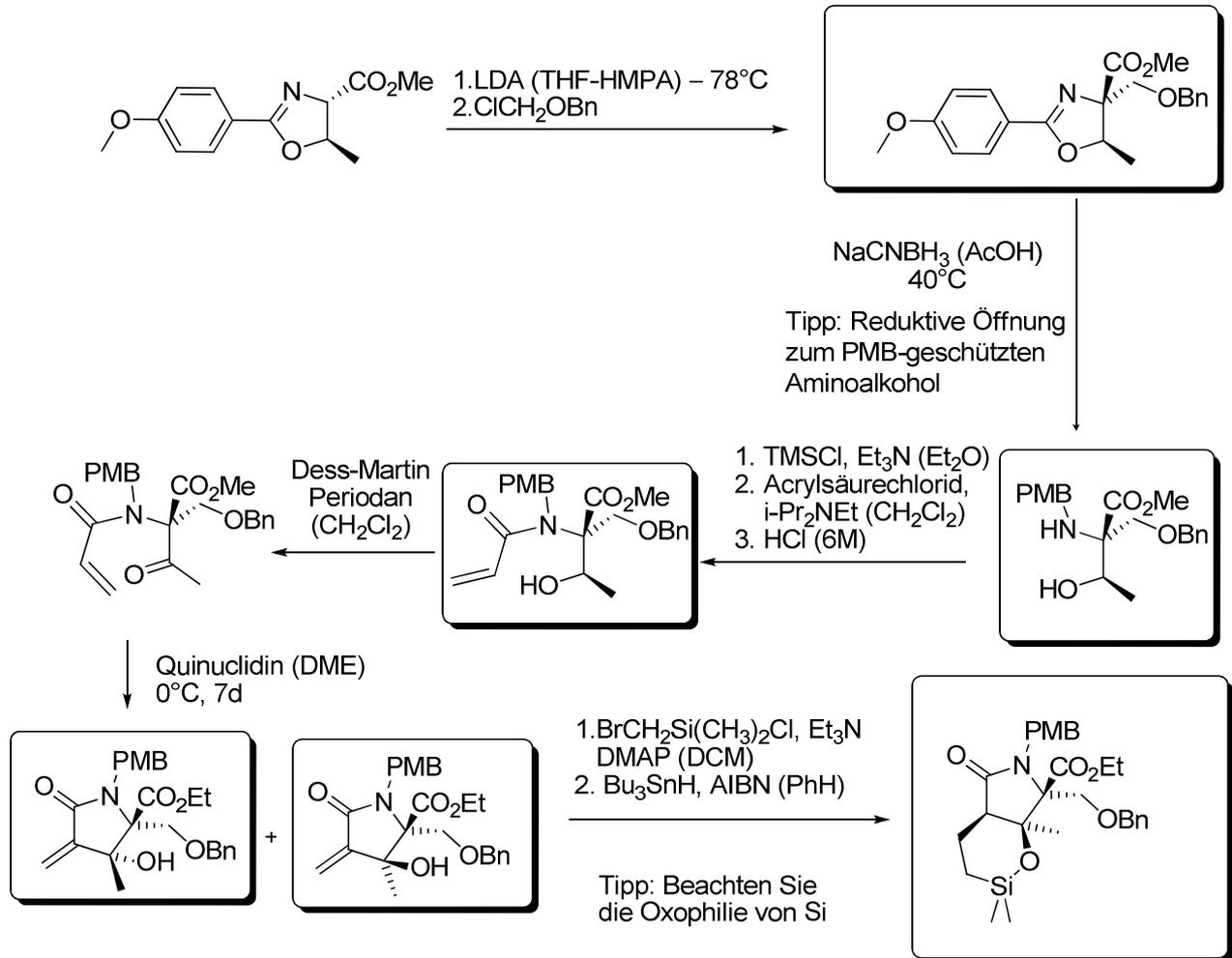
Auxiliar muss in äquimolaren Mengen eingesetzt werden. Rückgewinnung dazu häufig schwierig.

Vorteil von Auxiliaren: Einfacher Zugang aus chiral pool.

### Aufgabe 3

In dieser etwas längeren Sequenz werden einige Ihnen bekannte Umsetzungen verwendet, um stereoselektiv ein cis verknüpftes  $\gamma$ -Lactam aufzubauen. Vervollständigen Sie die Sequenz.

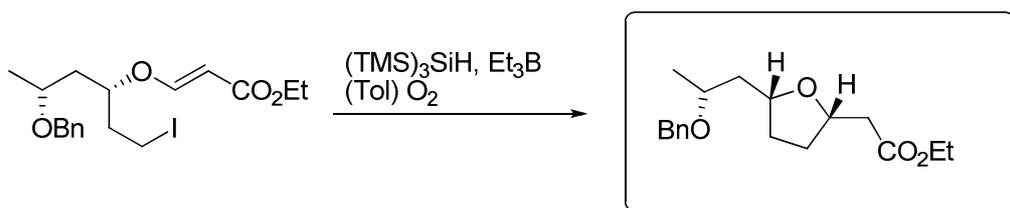
(Beachten Sie die Absolutkonfiguration und Diastereoselektivität in den einzelnen Schritten!)



Arbeiten Sie nur mit einem Diastereomer weiter.

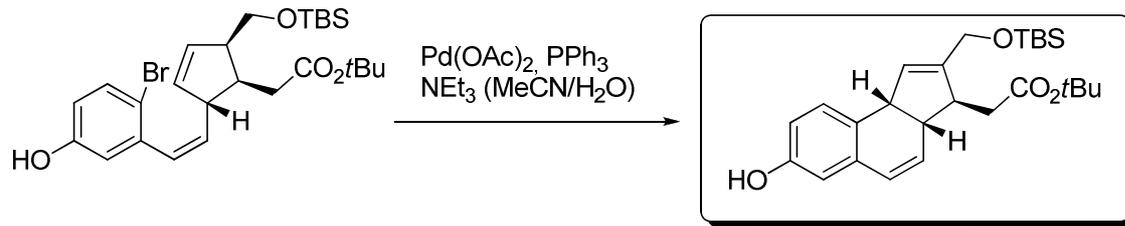
### Aufgabe 4

Ergänzen Sie das Produkt.



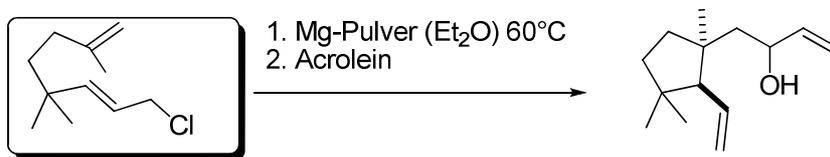
### Aufgabe 5

Ergänzen Sie das Produkt.



### Aufgabe 6

Ergänzen Sie das Edukt.

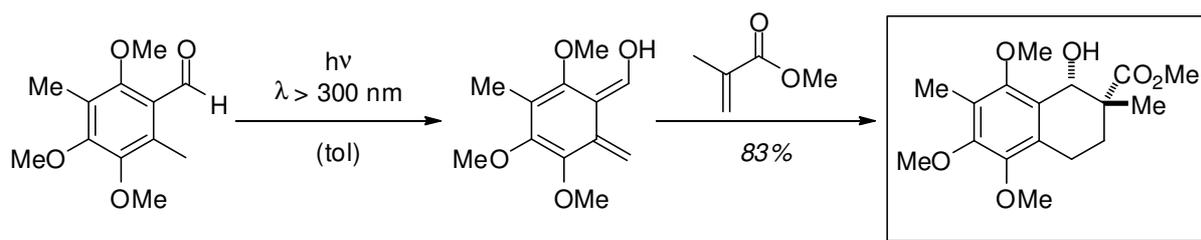


## 12. Übung zur Vorlesung OC III 25. 07. 2011

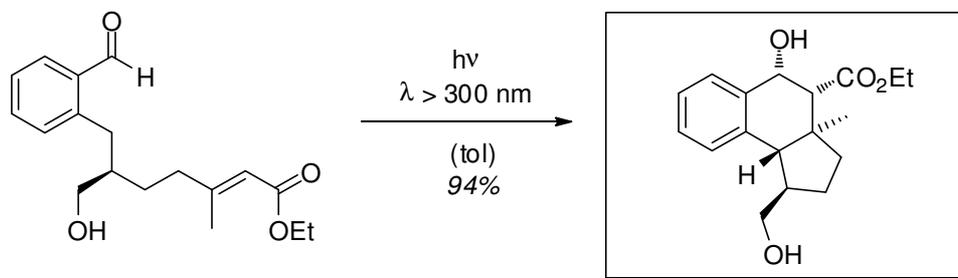
### Aufgabe 1

Von Nicolaou *et al.* wurde zur Synthese von Hemigeran A, B, C und E die Diels-Alder-Reaktion von photochemisch erzeugten Hydroxy-*ortho*-quinodimethanen untersucht. Diese werden ausgehend von *ortho*-substituierten Benzylaldehyden durch Photoenolisierung erhalten und können durch Dienophile abgefangen werden.

a) Nach der Photoenolisierung von Benzaldehyden wird beinahe ausschließlich das entsprechende *E*-konfigurierte Enol durch Dienophile abgefangen. Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und erklären Sie die Regio- und Diastereoselektivität! Erklären Sie diese anhand geeigneter Orbitalschemata!



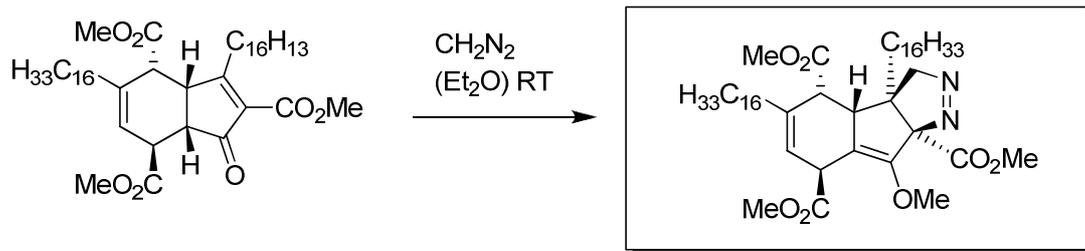
b) Geben Sie das Produkt der folgenden intramolekularen Cyclisierungsreaktion in der korrekten Absolutkonfiguration an! Erklären Sie die Regioselektivität und die Diastereoselektivität! Welcher Effekt führt zur eindeutigen Absolutkonfiguration des Produkts? Geben Sie die stabilste Konformation des reaktiven Intermediats in der Keilstrichschreibweise und die Konformation des Übergangszustands an!



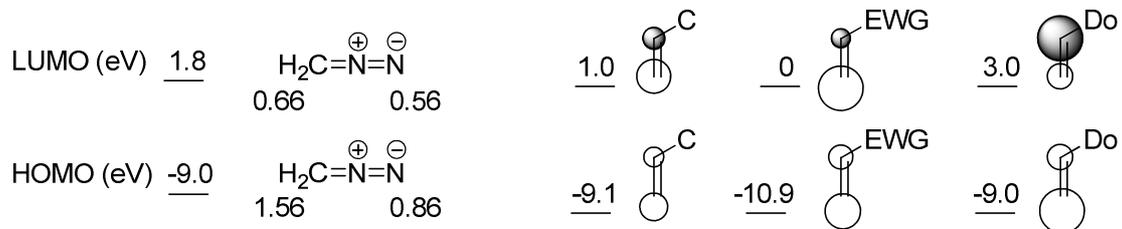
Hinweis: nach der Photoenolisierung von *ortho*-Alkylbenzaldehyden entsteht bezüglich der Alkylgruppe ausschließlich das *E*-konfigurierte Dien!

### Aufgabe 2

Geben Sie unter Berücksichtigung der Konfiguration das Hauptprodukt der folgenden Umsetzung an. Skizzieren Sie ein schematisches MO-Energiediagramm für die Grenzorbitale der beiden Edukte. Begründen Sie, welche MO-Wechselwirkungen für die Reaktion entscheidend sind. Erläutern Sie anhand von Orbitalwechselwirkungen auch die Regioselektivität der Reaktion. Zeichnen Sie dazu den Übergangszustand (ganze Moleküle) mit Orbitallappen auf.

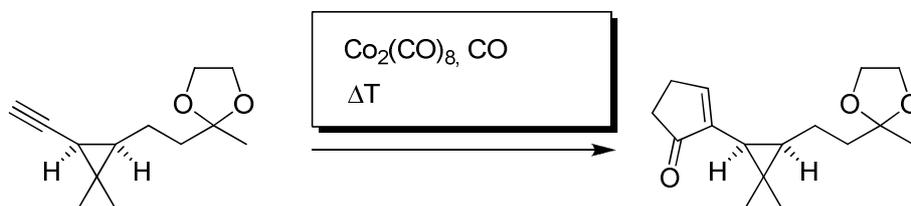


Energien und Koeffizienten von:



### Aufgabe 3

In der Totalsynthese eines sesquiterpenoiden Naturstoffs wird eine bekannte Namesreaktion als Schlüsselschritt eingesetzt. Wie heißt diese Reaktion? Ergänzen Sie sinnvoll das folgende Reaktionsschema und diskutieren Sie den Mechanismus.

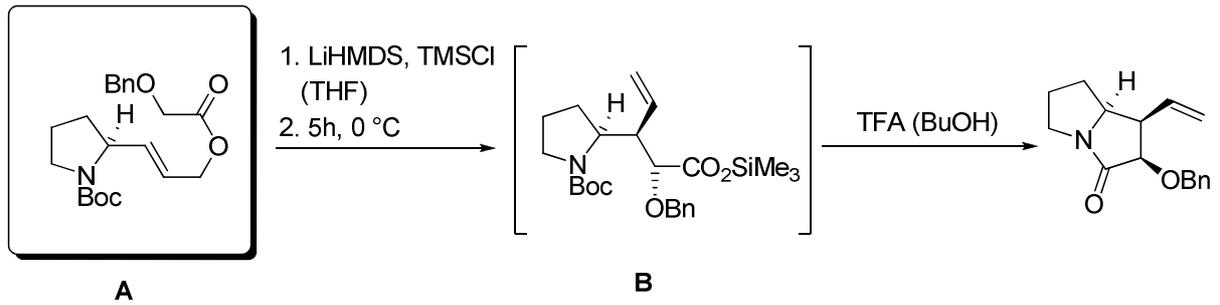


# 13. Übung zur Vorlesung OC III 01. 08. 2011

## Aufgabe 1

Wie sieht **A** aus? Überlegen Sie sich auch einen geeigneten Übergangszustand!

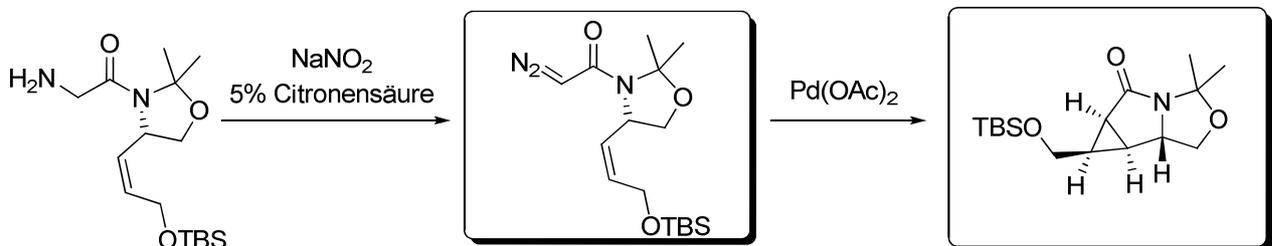
Welchen Effekt hat das Lithium Ion bei der stereoselektiven Ausbildung des Enolats?



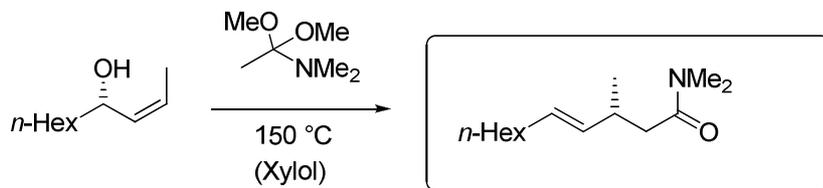
## Aufgabe 2

Ergänzen Sie die Produkte folgender Reaktionssequenz an.

a)

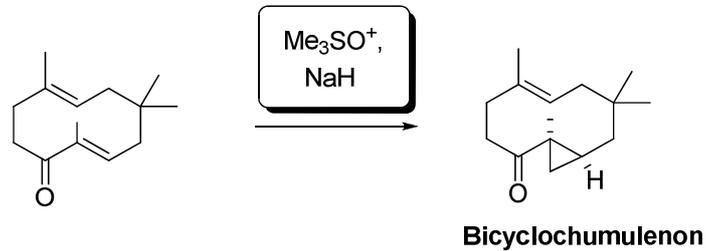


b) Geben Sie das Produkt und den Übergangszustand der Reaktion an.



### Aufgabe 3

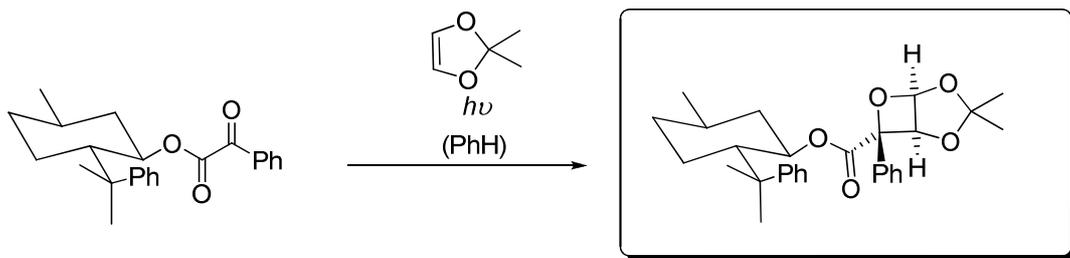
Bei der Synthese des Bicyclochumulenons wird selektiv eine der bei den Doppelbindungen cyclopropaniert, welches Reagenz würden sie für diese Umsetzung verwenden. Wie wird das Reagenz erzeugt?



### Aufgabe 4

Welches Produkt erwarten Sie bei der photochemischen [2+2]-Photocycloaddition.

Beachten Sie die Stereoselektivität.



### Aufgabe 5

Wie lässt sich das folgende Cyclobutan durch eine intramolekulare Reaktion photochemisch aufbauen?

