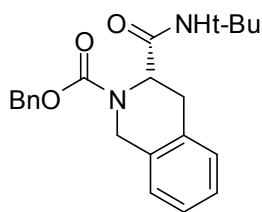


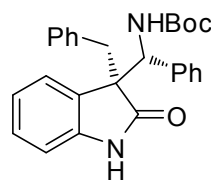
1. Übung zur Vorlesung OC III 23. 04. 2012

Aufgabe 1

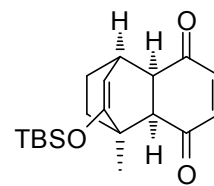
Zerlegen Sie die folgende Zielmoleküle retrosynthetisch und geben Sie dabei die entsprechenden Synthone und Syntheseäquivalente an und erstellen Sie ein Syntheschema! Ordnen Sie den Verbindungen die Namensreaktionen zu, die als Schlüsselschritt eingesetzt werden: *Diels-Alder*-, *Mannich*- und *Pictet-Spengler*-Reaktion.



Phenylalanin



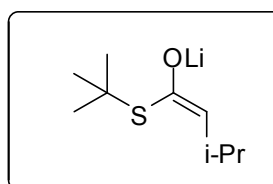
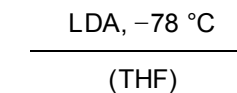
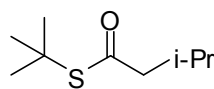
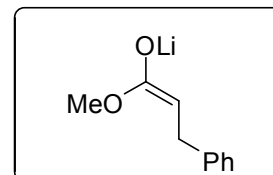
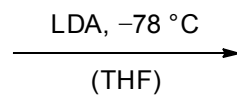
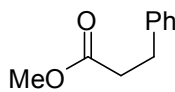
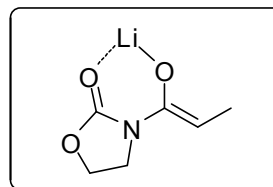
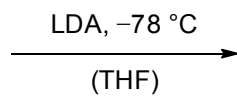
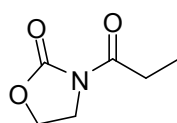
Oxindol



Benzoquinon,
Cyclohex-2-enon

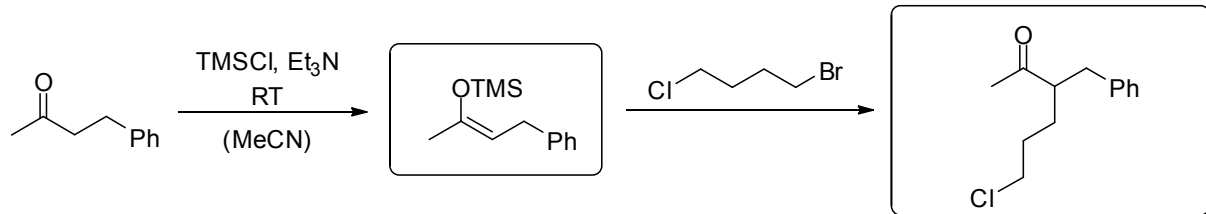
Aufgabe 2

Geben Sie die Struktur der Enolate an, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen aus den Carbonylverbindungen hervorgehen! Zeichnen Sie jeweils den cyclischen Übergangszustand, der die Stereoselektivität der Enolatbildung erklärt!



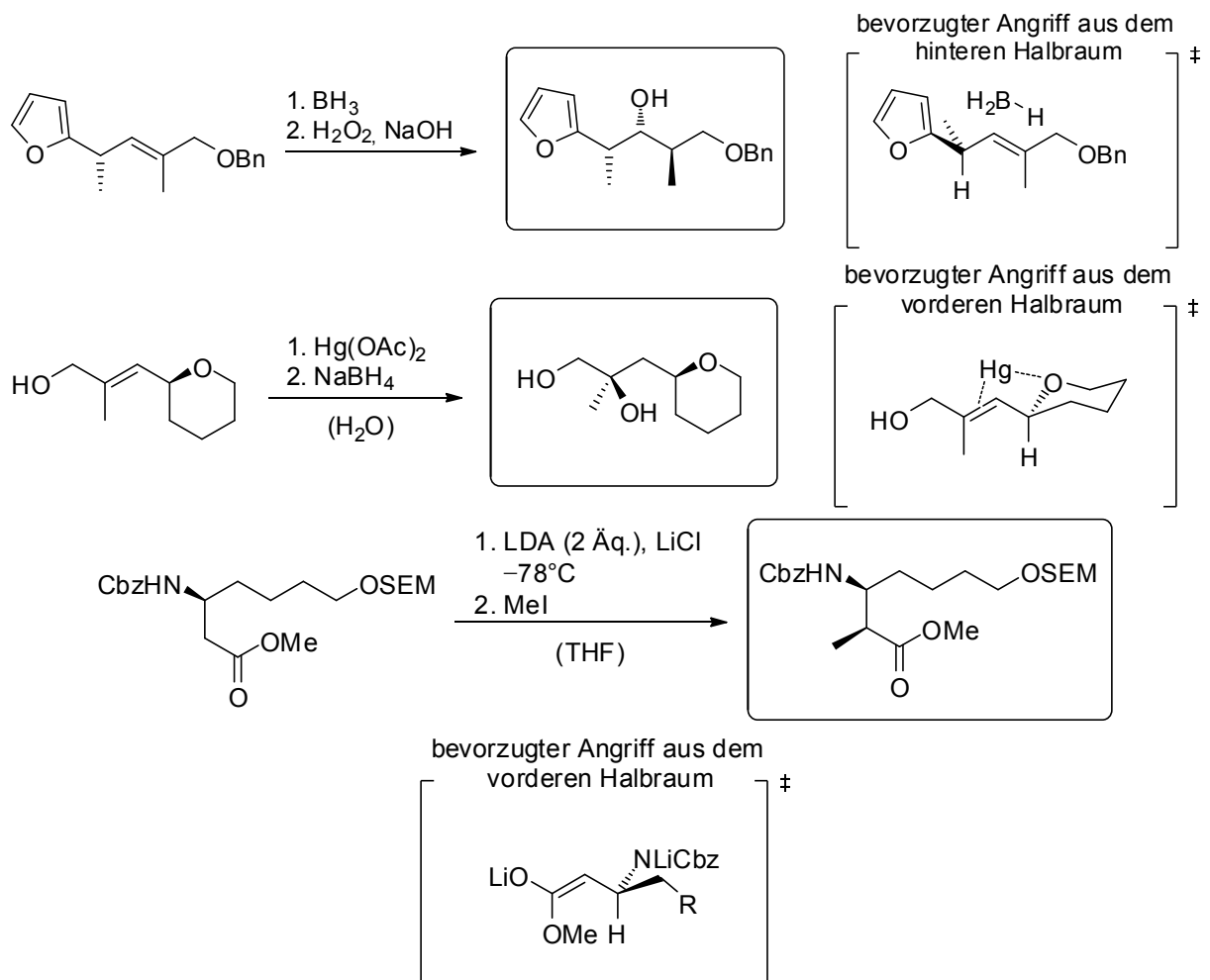
Aufgabe 3

Vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema. Erklären Sie dabei die Regioselektivität. Warum wird TMSCl benötigt damit die Reaktion abläuft?



Aufgabe 4

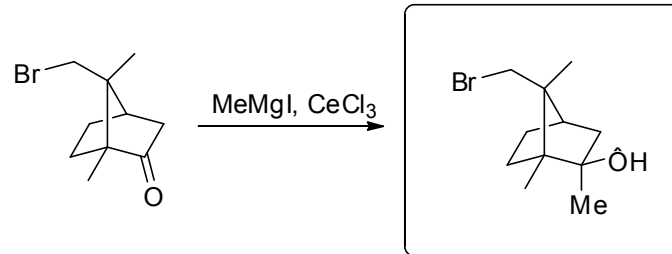
Zeichnen Sie die Produkte und die jeweiligen Übergangszustände. Achten Sie auf die korrekte Stereochemie.



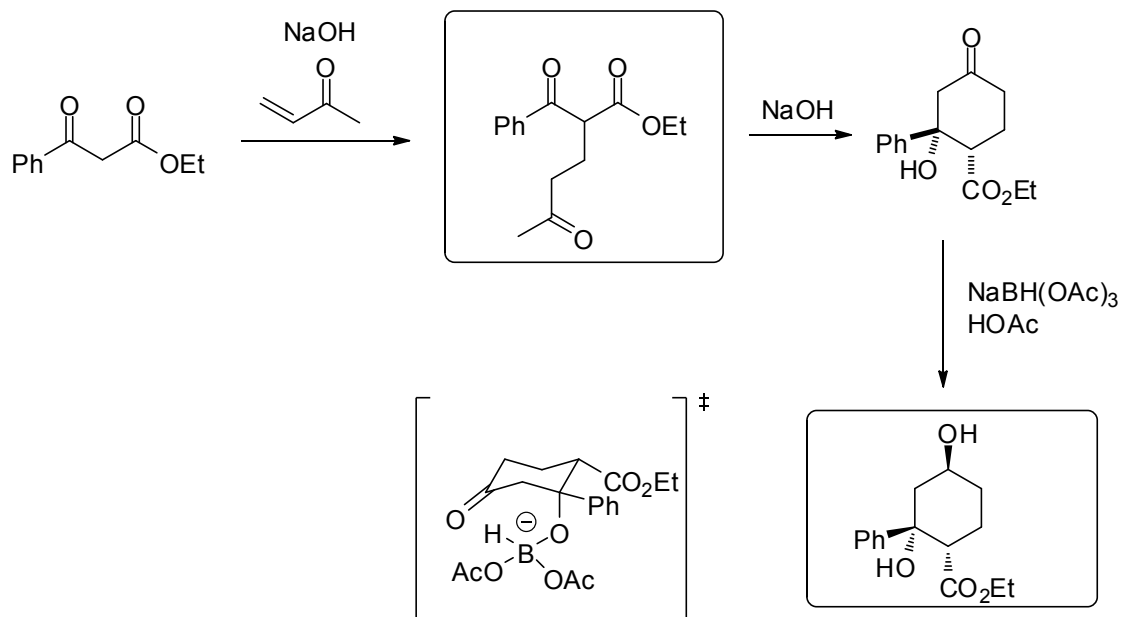
Aufgabe 5

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsschemata und erklären Sie kurz die Diastereoselektivität der Umsetzungen!

a)



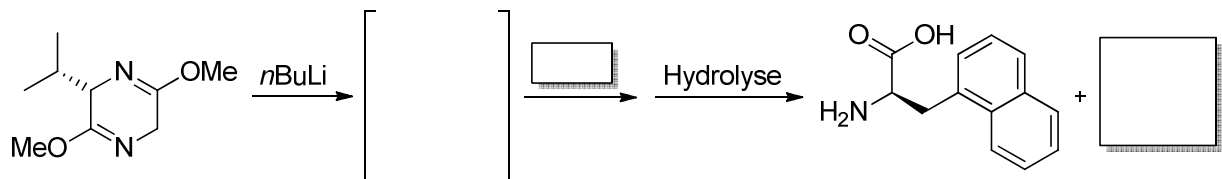
b)



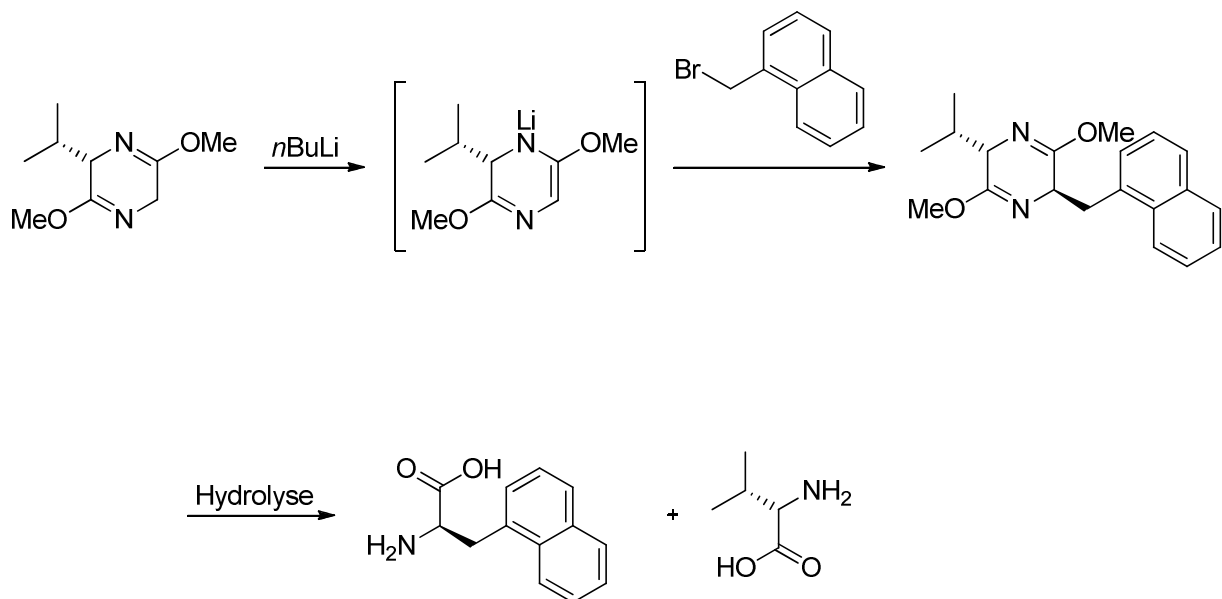
2. Übung zur Vorlesung OC III 30.05.2012

Aufgabe 1

Mit der Schöllkopf-Methode können chirale Aminosäuren synthetisiert werden. Die Diastereoselektivität wird hierbei durch das verwendete Auxiliar induziert. Ergänzen Sie das abgebildete Reaktionsschema und erklären Sie die chirale Induktion.

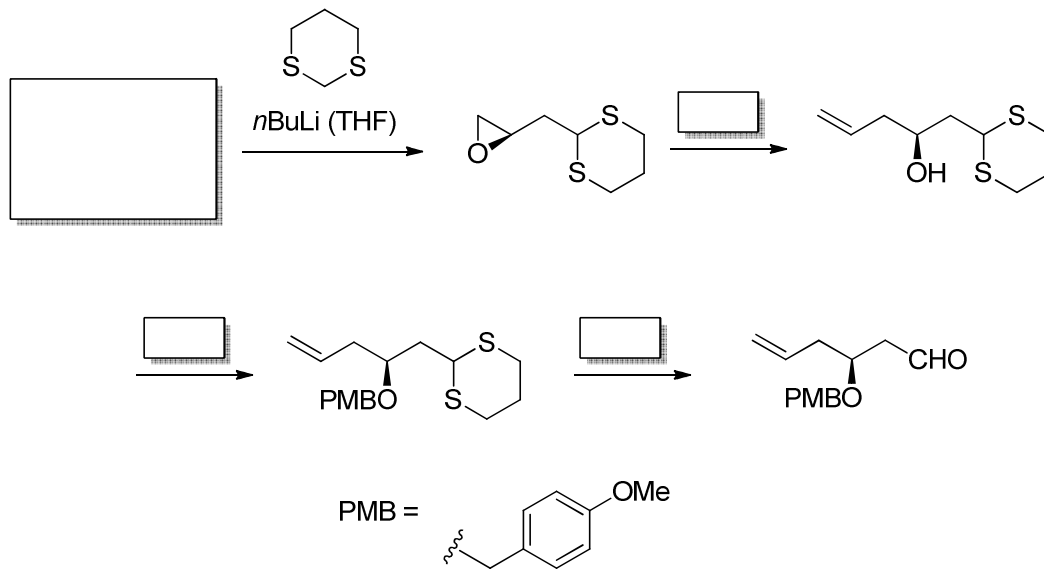


Lösung:

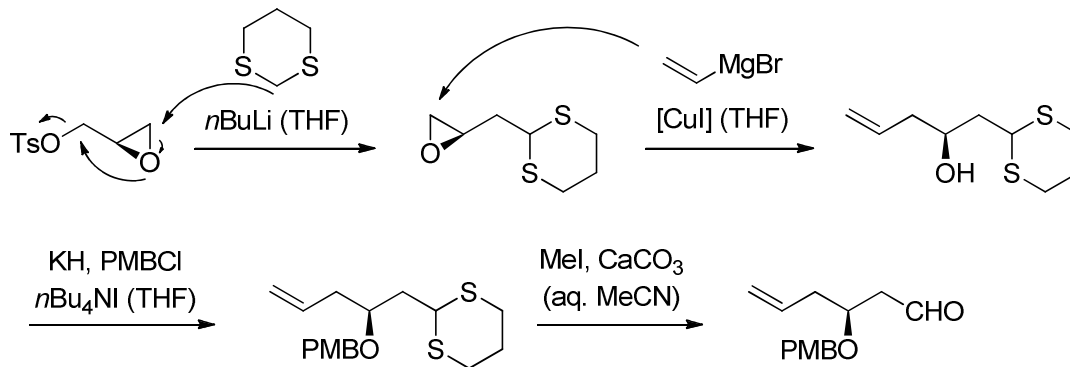


Aufgabe 2

1,3-Dithiane werden in der organischen Synthese als Acylanionäquivalente eingesetzt. Zeigen Sie durch Vervollständigung des Reaktionsschemas wie das Dithian als d^1 -Synthon fungiert und geben sie Reaktionsbedingungen für dessen Hydrolyse zum Aldehyd an.



Lösung: *Org. Lett.* **2000**, 2, 6147-6212.

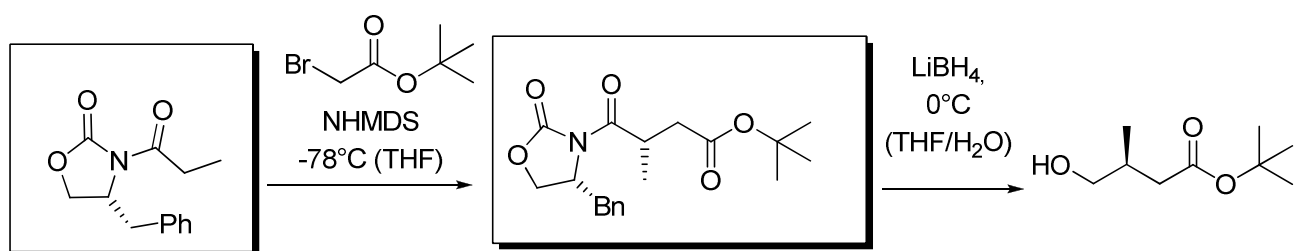


alternative Hydrolyse des Dithians: $\text{HgO}, \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

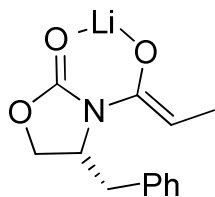
Aufgabe 3

Auxiliar-Induzierte Diastereoselektivität ist eine sehr wichtige Methode um das erste Stereozentrum in einem Molekül aufzubauen.

a.) Bitte vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema.



b.) Geben sie zusätzlich einen plausiblen Übergangszustand für die erste Reaktion an.

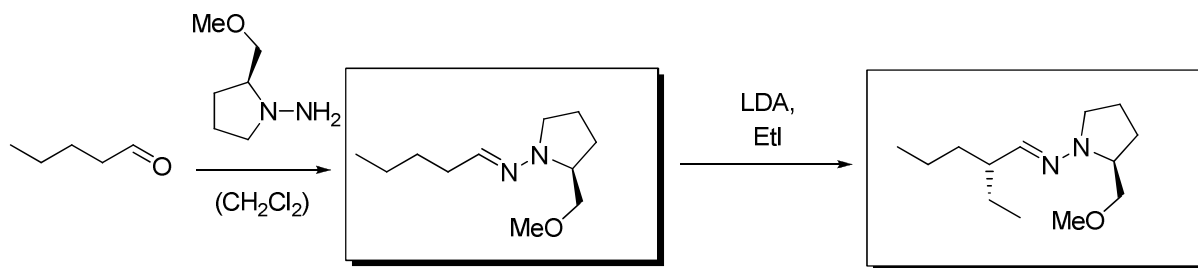


c) Wie wird das Auxiliar synthetisiert? Wie heißt die Ausgangsverbindung?

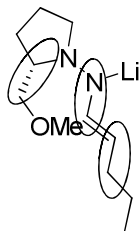
Aufgabe 3

Neben dem *Evans*-Auxiliar kann auch das *Enders*-Reagenz zum Aufbau von α -chiralen Carbonylverbindungen verwendet werden.

a) Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an.



b) Geben Sie das Azaenolat an und markieren Sie die für die Diastereoinduktion entscheidenden Bindungen.

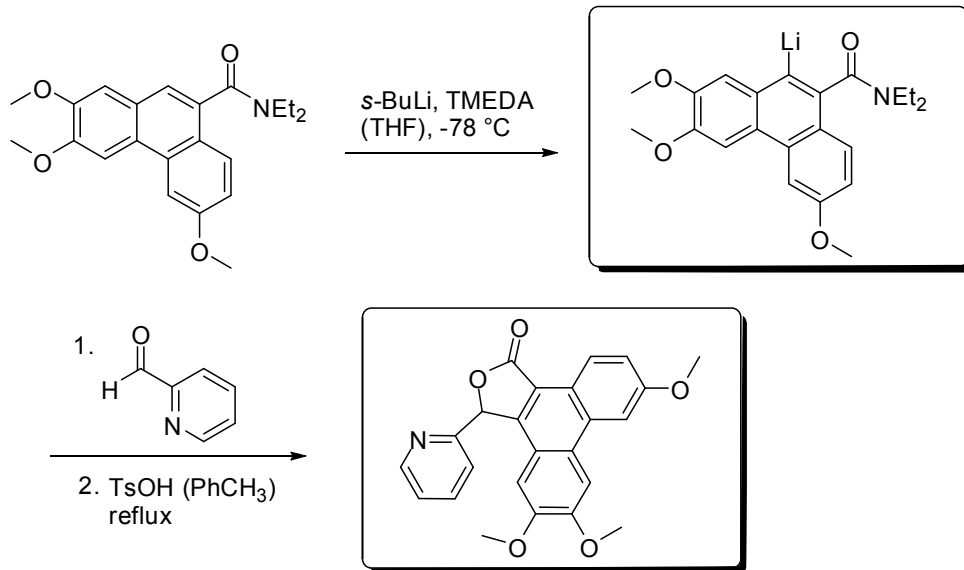


3. Übung zur Vorlesung OC III 07.05.2012

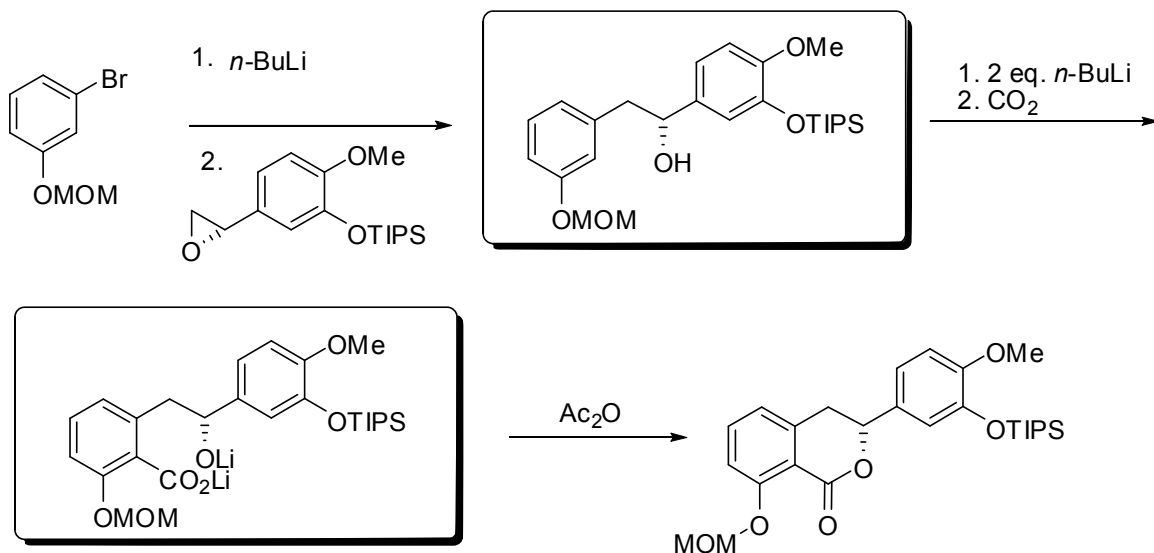
Aufgabe 1

Geben Sie die Intermediate und Produkte der folgenden Reaktionssequenzen an.

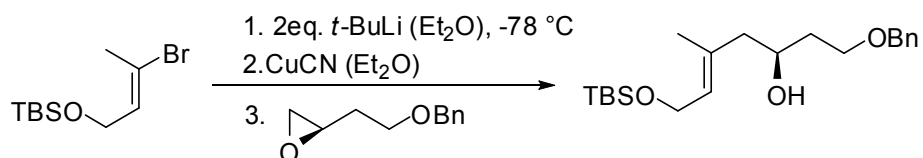
a)



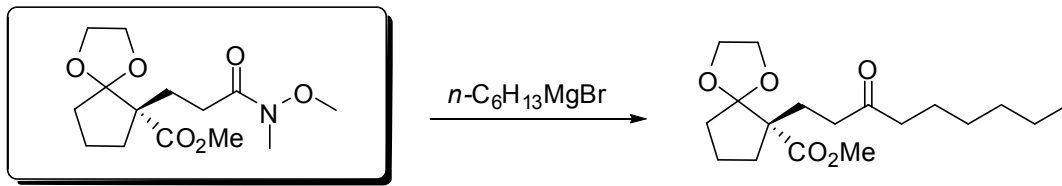
b)



c)

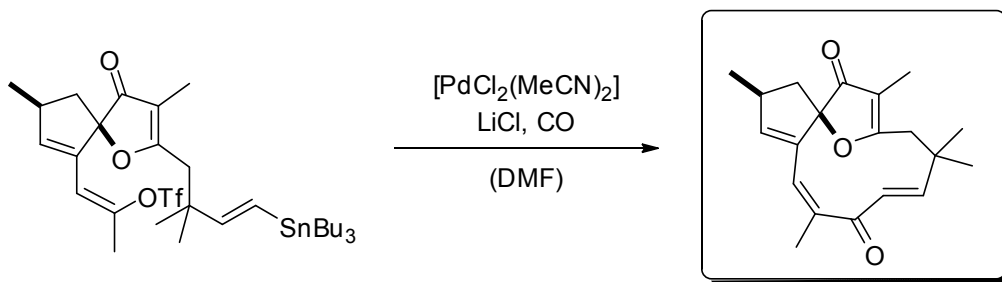


d)

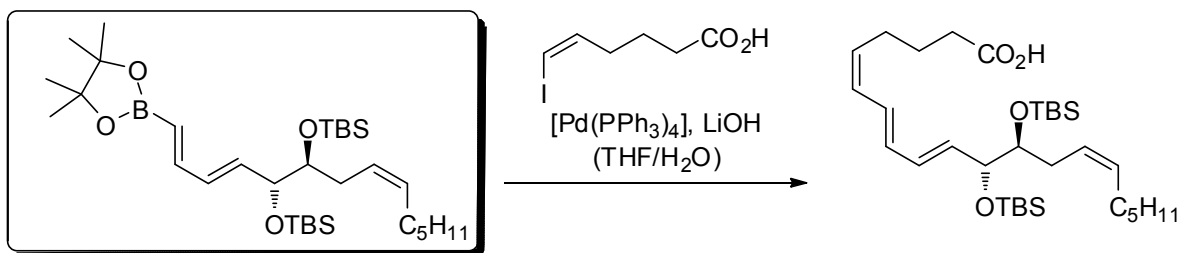


Aufgabe 2

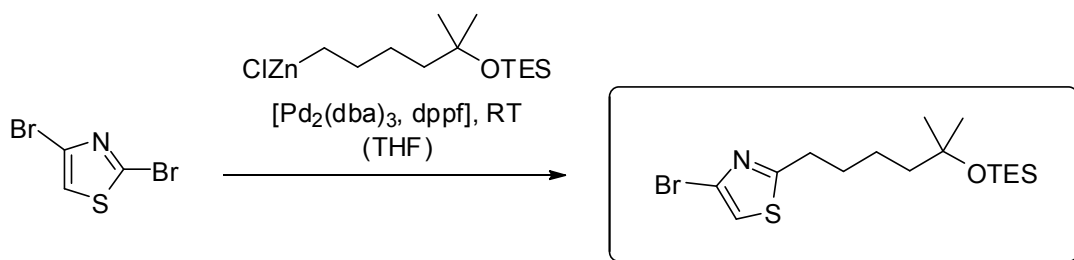
a) Geben Sie das Produkt der folgenden Kreuzkupplung an und nennen Sie den Namen! Schlagen sie vor, wie das Vinyltriflat erzeugt werden könnte!



b) Schließen Sie von den angegebenen Reaktionsbedingungen auf den Namen der Kreuzkupplung! Zeichnen Sie davon ausgehend eine mögliche Struktur für das Nucleophil! Warum ist der Zusatz von Hydroxydbasen in derartigen Kupplungen notwendig?



c) Geben Sie die Struktur des Komplexes $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und des Liganden dppf und den Namen der Kreuzkupplung an! Zeichnen Sie das Produkt der Umsetzung und erklären Sie die Regio-selektivität! Warum sind Kreuzkupplungen mit Metall-Alkyl-Reagenzien häufig problematisch?

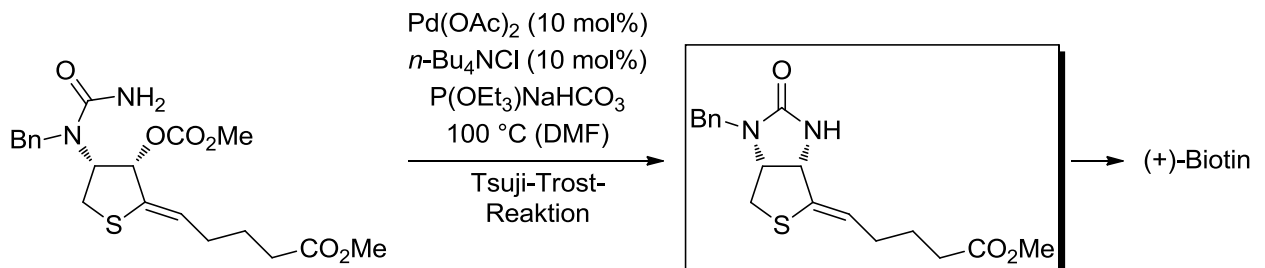


4. Übung zur Vorlesung OC III 14.05.2012

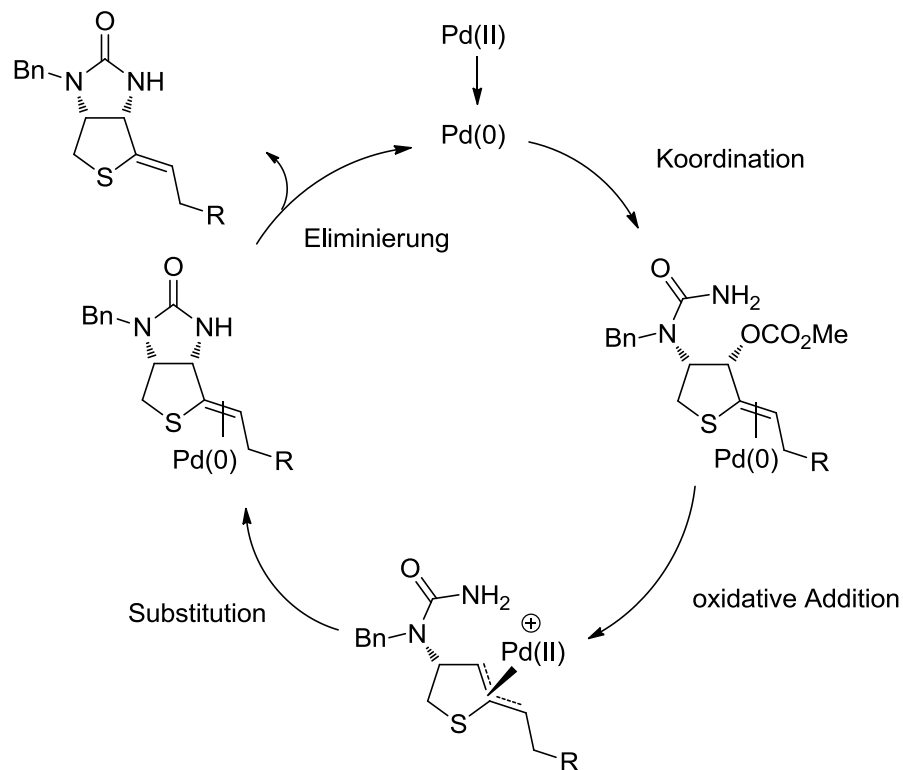
Aufgabe 1

Das Vitamin (+)-Biotin wurde ausgehend von L-Cystein in nur elf Stufen synthetisiert. Im Schlüsselschritt der Synthese fand eine Pd-katalysierte Allylierung statt.

a) Ergänzen Sie das Produkt des Schlüsselschritts. Wie heißt diese Reaktion?

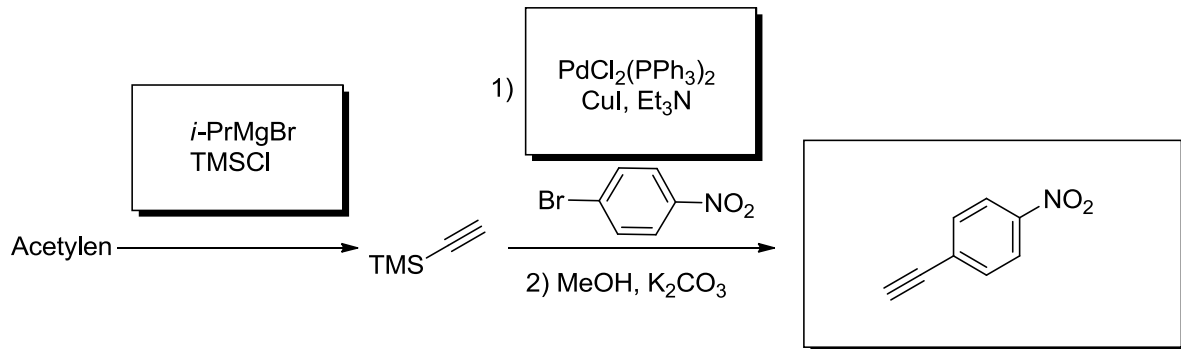


b) Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktion

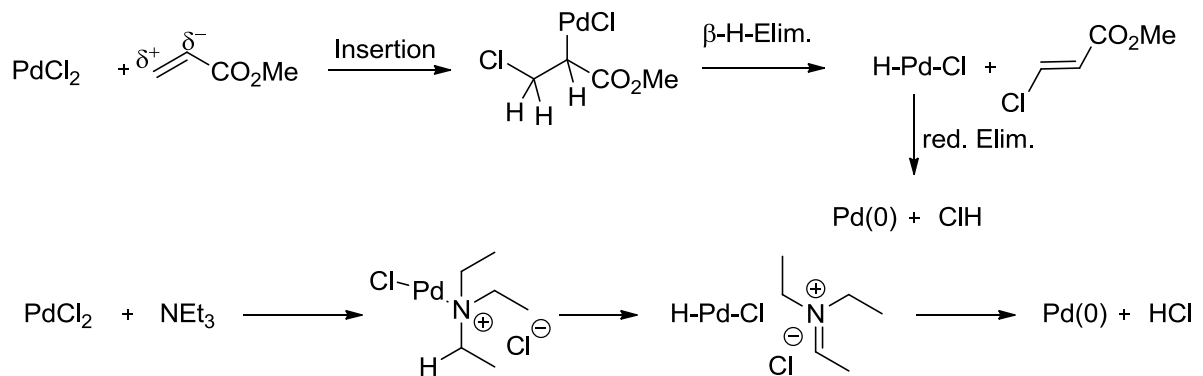


Aufgabe 2

a) Ergänzen Sie folgendes Schema

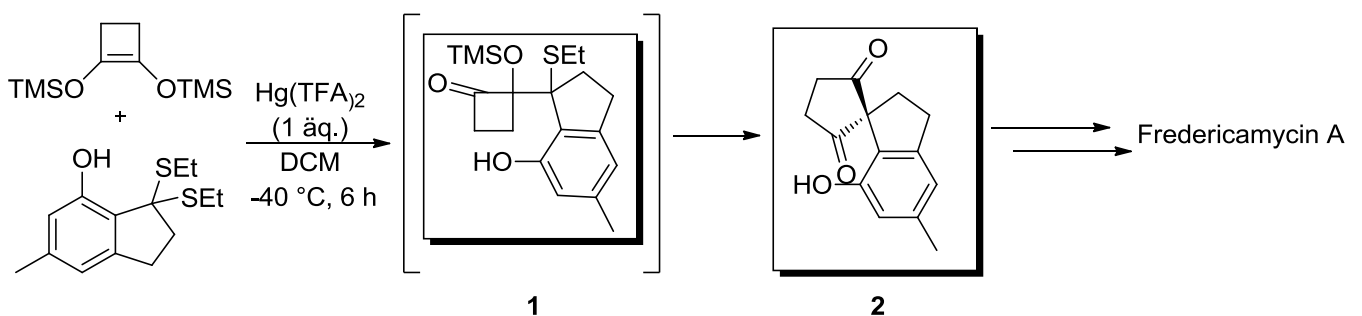


b) Wie wird Pd(II) durch ein Olefin wie Methylacrylat oder eine Base wie Triethylamin zu Pd(0) reduziert? Schlagen Sie einen Mechanismus vor.



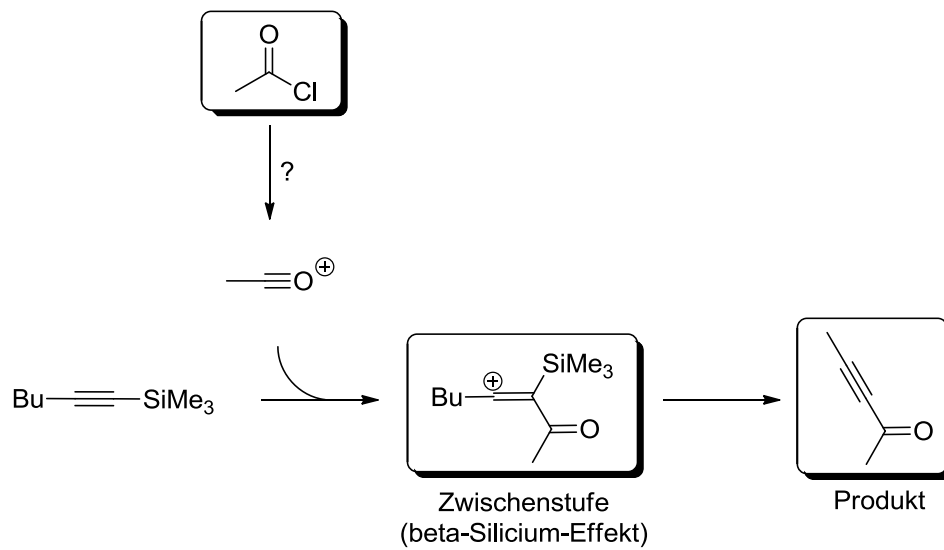
Aufgabe 3

In der Totalsynthese von Fredericamycin A wurde folgende Schlüsselreaktion eingesetzt. Die Bildung der Zwischenstufe **1** verläuft über ein Thioniumion, das vom gezeigten Silylenolether als Nucleophil angegriffen wird. Vervollständigen Sie das Schema und skizzieren Sie einen Mechanismus der Reaktion.



Aufgabe 4

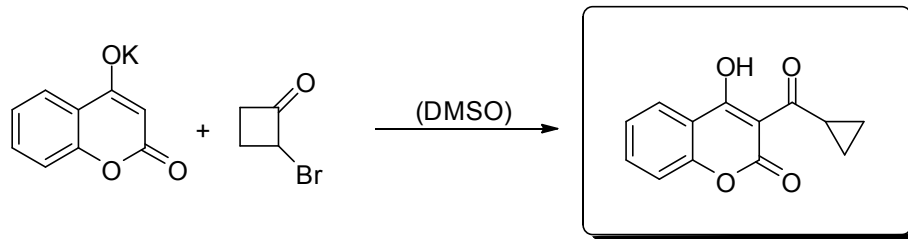
Welches Produkt ist bei der folgenden Umsetzung zu erwarten und wie lässt sich diese Beobachtung erklären?



5. Übung zur Vorlesung OC III 21. 05. 2012

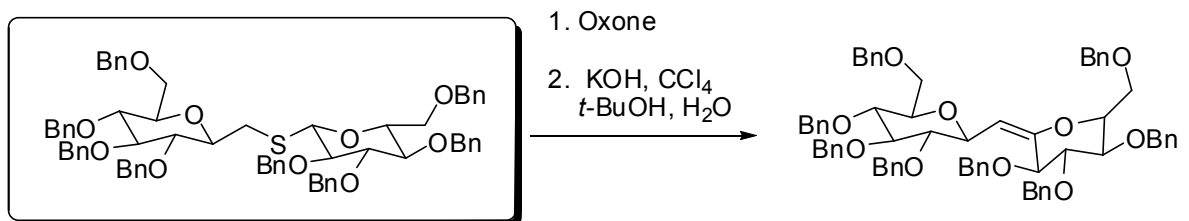
Aufgabe 1

Vervollständigen Sie die folgende Reaktionssequenz! Geben Sie Intermediate und den Reaktionsmechanismus an! Wie heißt die Umlagerung? *Hinweis*: Beachten Sie, dass das Enolat *zwei* nucleophile Positionen aufweist!



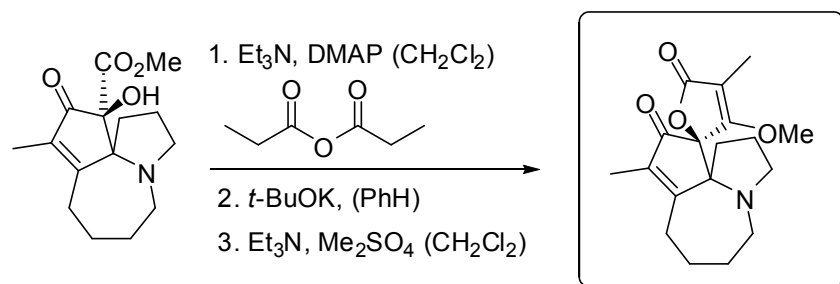
Aufgabe 2

Wie lässt sich folgendes Produkt durch eine Umlagerung erhalten? Was ist das besondere an dieser Variante der Umlagerung und wie lässt sich der Mechanismus erklären?



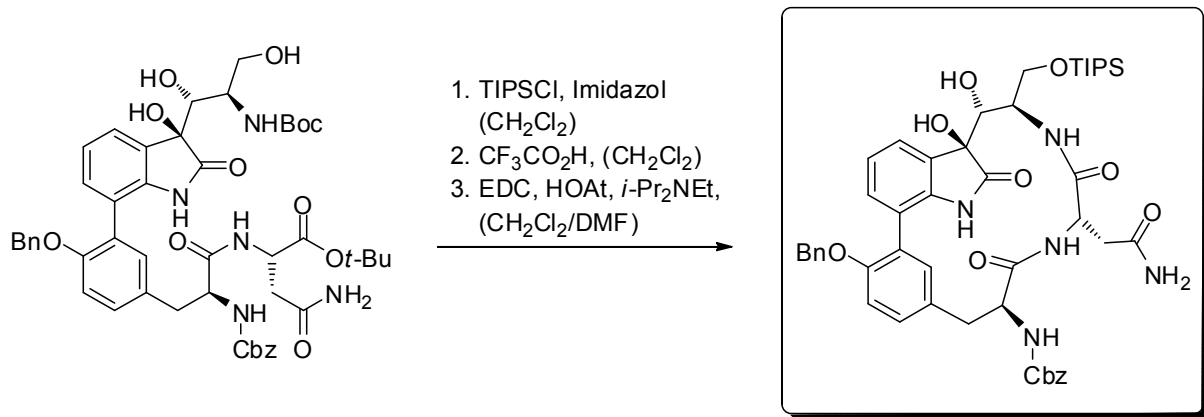
Aufgabe 3

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an!



Aufgabe 4

a) Vervollständigen Sie die folgende Reaktionssequenz! (*Hinweis*: im ersten Schritt erfolgt die selektive Schützung *einer* funktionellen Gruppe!)

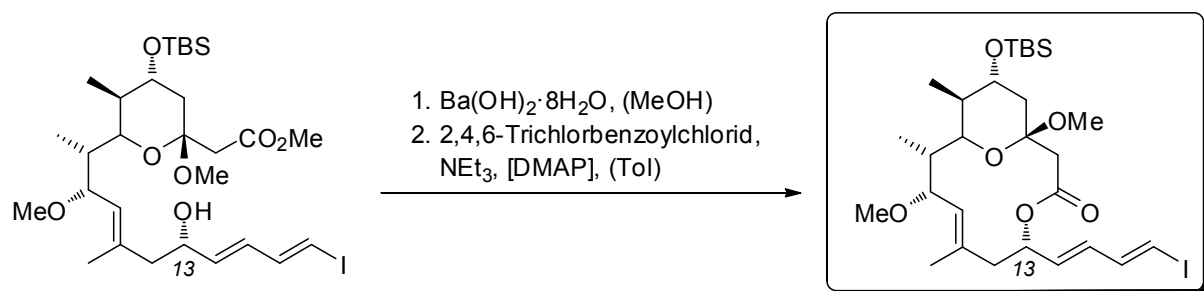


b) Geben Sie die Struktur der Reagenzien EDC und HOAt an und erklären Sie den Mechanismus der Aktivierung und Kupplung! Warum wird HOAt zugegeben?

c) Zeichnen Sie die Struktur von HATU, BOP und pyBOP und zeigen Sie, auf welche Weise diese Reagenzien Carbonsäuren aktivieren!

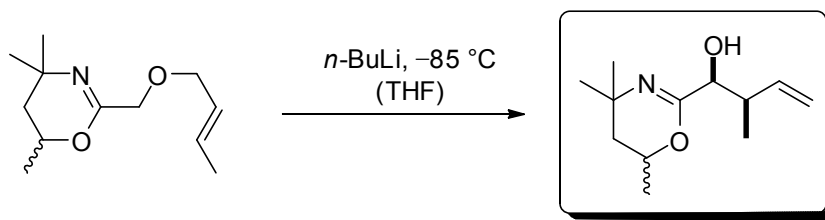
Aufgabe 5

Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an! Machen Sie einen Vorschlag, wie durch Wahl anderer Reaktionsbedingungen das an Position 13 epimere Produkt in einem Schritt erhalten werden kann!



Aufgabe 6

Geben Sie das Produkt und den Namen der folgenden Umlagerung an und erklären Sie die Diastereoselektivität der Reaktion anhand des cyclischen Übergangszustands!

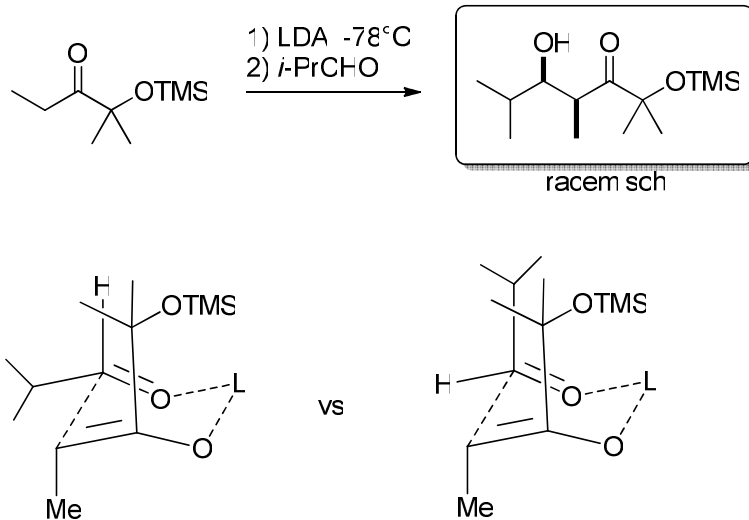


6. Übung zur Vorlesung OC III 31.05.2012

(Pfingstwoche, 8.15-9.00 Uhr, Donnerstag)

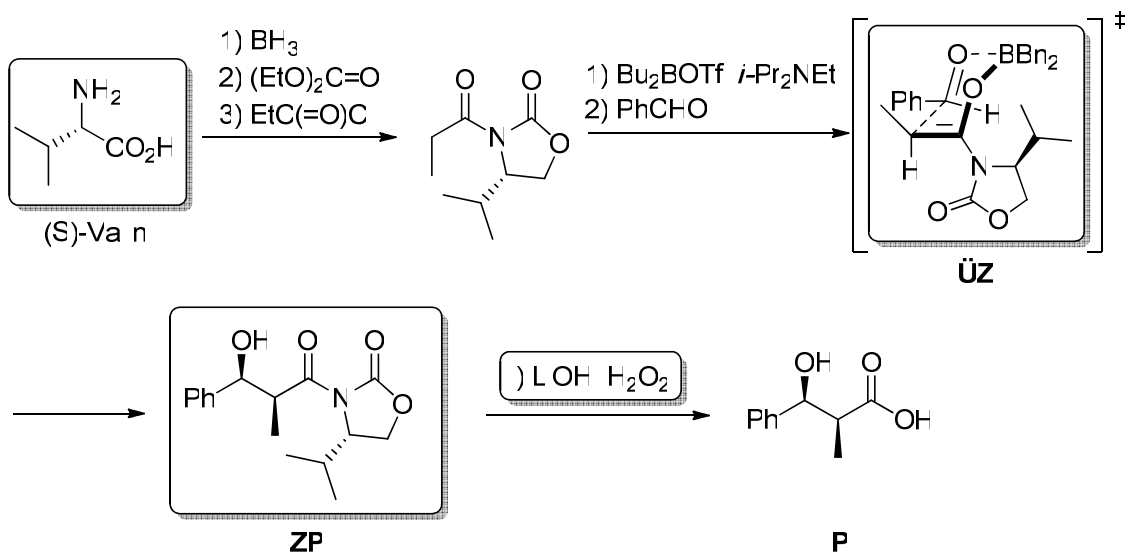
Aufgabe 1

Geben Sie das Hauptprodukt folgender Reaktion an. Diskutieren Sie anhand der zwei möglichen Übergangszustände, warum bevorzugt nur ein Diastereomer gebildet wird.



Aufgabe 2

a) Das gezeigte Produkt **P** lässt sich durch eine mehrstufige Sequenz, deren Schlüsselschritt eine Aldoladdition (Name?) umfasst, herstellen. Ergänzen Sie alle fehlenden Reagenzien, das Zwischenprodukt **ZP** und den zugehörigen Übergangszustand **ÜZ**.

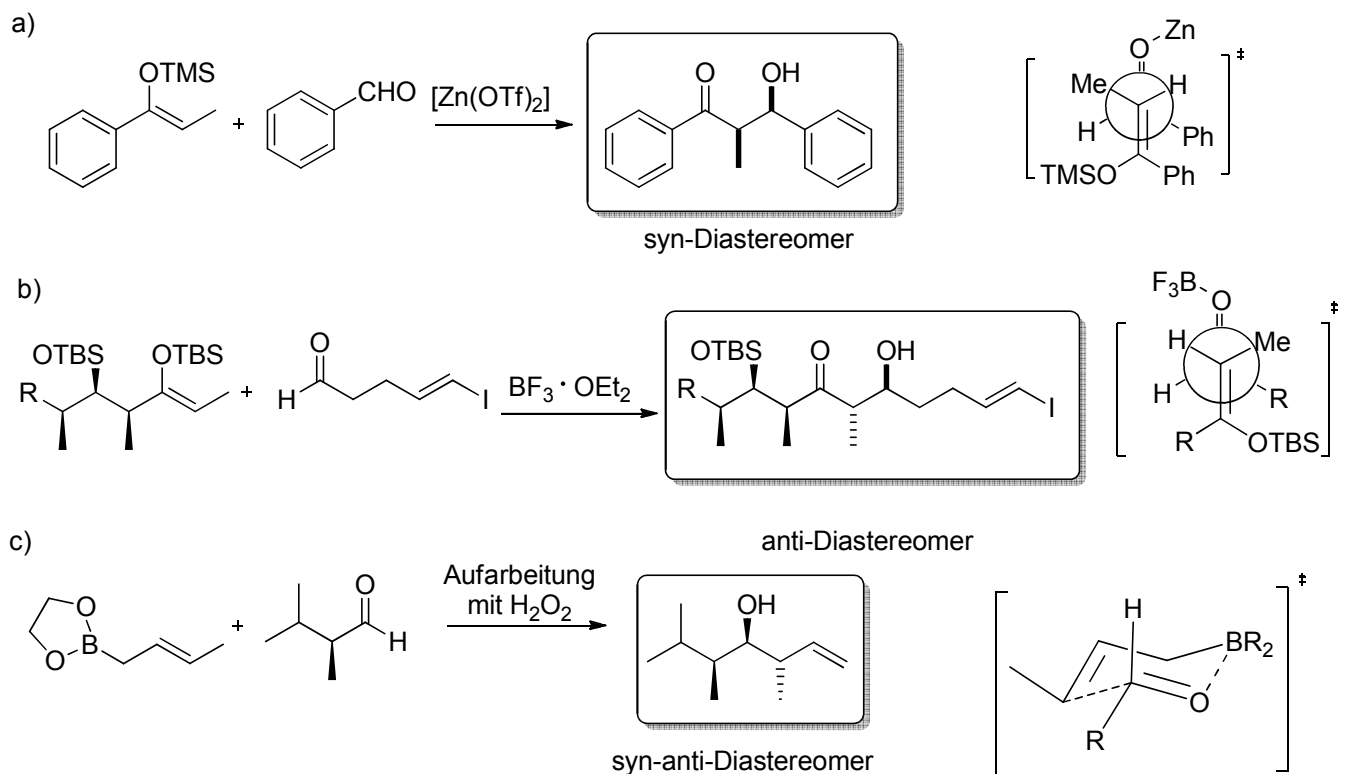


b) Begründen Sie damit die relative und absolute Konfiguration. Wie lässt sich das andere Enantiomer herstellen?

- Das *Z*-Enolat liefert das *syn*-Aldol-Produkt (Relativkonfiguration), im ÜZ wird das Dipolmoment minimiert und die Isopropylgruppe schirmt eine Seite ab, was die Bevorzugung eines der beiden Enantiomere als Produkt erklärt.
- Das andere Enantiomer ist zugänglich durch Verwendung des Norephedrin-Auxiliars an Stelle des (*S*)-Valin-Auxiliars.

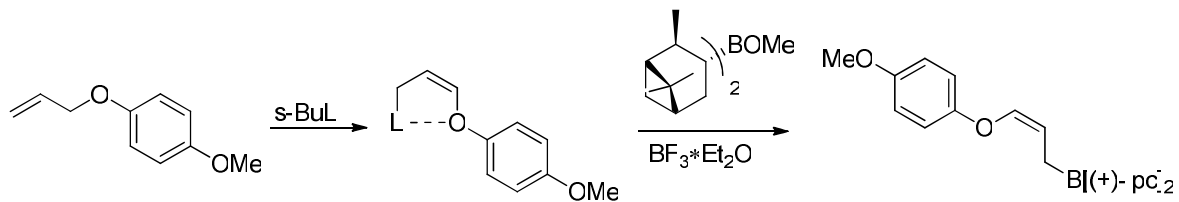
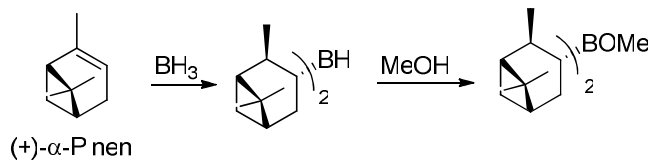
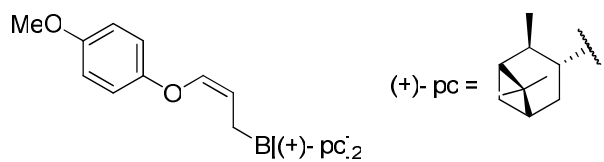
Aufgabe 3

Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an. Erklären Sie dabei das Zustandekommen der Relativkonfiguration anhand der Übergangszustände. Ignorieren Sie bei Aufgabe c) die chirale Induktion durch den Aldehyd.



Aufgabe 4

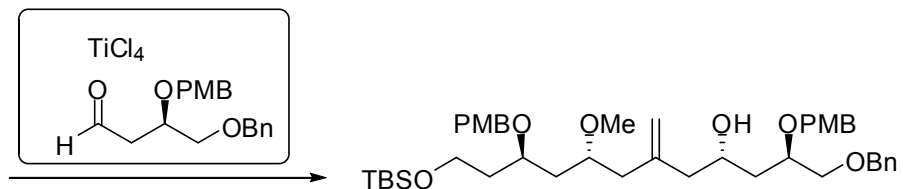
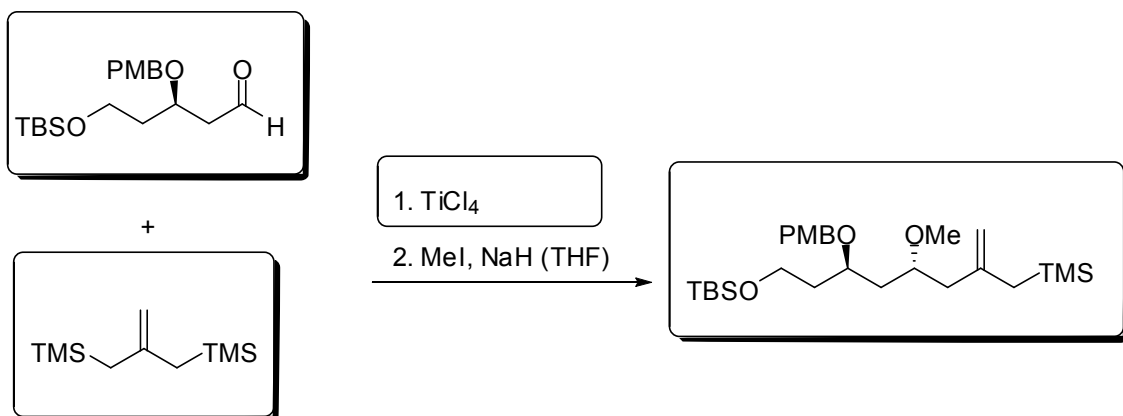
Wie würden Sie folgendes chirale Allylborreagenz ausgehend aus Allyl(4-methoxyphenyl)-ether und (+)- α -Pinen herstellen?



7. Übung zur Vorlesung OC III 04. 06. 2012

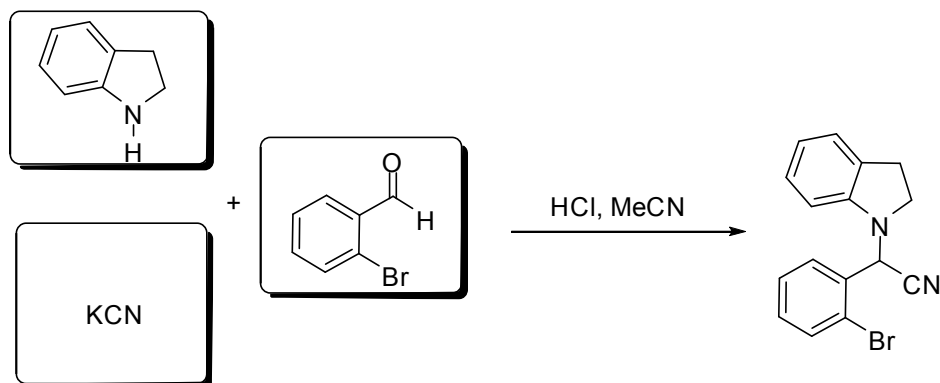
Aufgabe 1)

Wie lässt sich das unten gezeigte Molekül mit Hilfe von zwei aneinander gereihten Sakurai-Reaktionen gewinnen? Beachten Sie, dass die Lewis-Säure an den Aldehyd und den PMB-geschützten Alkohol koordiniert!



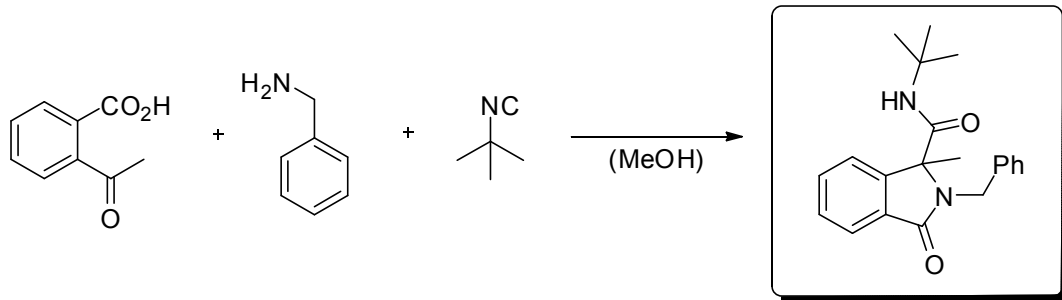
Aufgabe 2)

Durch welche Dreikomponentenreaktion kann das unten stehende Indol-Derivat synthetisiert werden? Wie kann dieses weiter funktionalisiert werden?

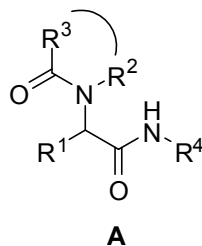


Aufgabe 3)

a) Geben Sie den Namen und das Produkt der folgenden Multikomponentenreaktion an und erklären Sie den Mechanismus!

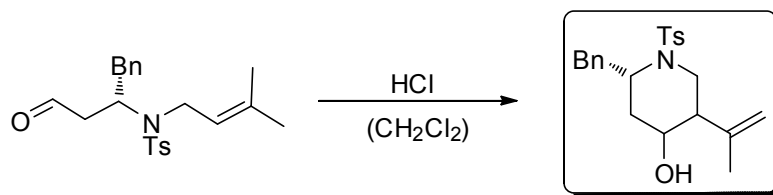


b) *N*-acylierte α -Aminoamide der allgemeinen Konstitutionsformel **A** können über eine analoge Multikomponentenreaktion dargestellt werden. Geben Sie die Ausgangsbausteine dieser Reaktion an und ordnen Sie diesen die korrekten Substituenten R^x zu!

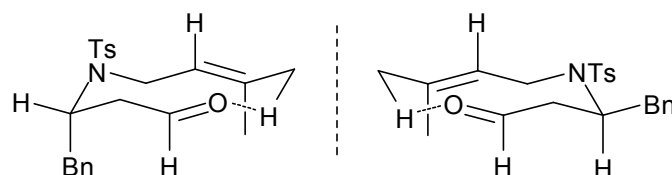


Aufgabe 4)

a) In der folgenden säureinduzierten Carbonyl-En-Reaktion wird ein Cyclohexanoldervivat mit hoher Diastereoselektivität erhalten. Geben Sie zunächst die Struktur des Produkts an, ohne die Relativkonfiguration der neugebildeten Stereozentren zu beachten!



b) Die Diastereoselektivität kann durch die Bevorzugung eines 6-gliedrigen cyclischen Übergangszustands erklärt werden. Zeichnen Sie die beiden möglichen Übergangszustände, indem Sie die unten angegebene Skizzen vervollständigen! Tragen Sie die Substituenten ein und beachten Sie dabei die vorgegebenen Konfigurationen!

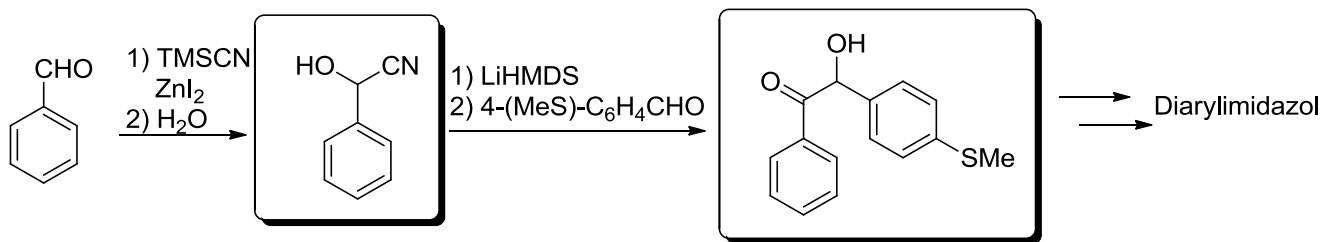


c) Erklären Sie welcher von den beiden Übergangszuständen bevorzugt ist und welches der beiden diastereomeren Produkte über diesen gebildet wird!

8. Übung zur Vorlesung OC III 11.06.2012

Aufgabe 1

a) In der Synthese von entzündungshemmenden Diarylimidazolen wird folgende Sequenz verwendet. Geben Sie die Zwischenstufe und das Produkt an. Wie heißt die Reaktion? Skizzieren Sie kurz den Reaktionsmechanismus.



b) Warum können in der Reaktion nur aromatische Aldehyde eingesetzt werden?

Cyanide würden aliphatische Aldehyde in α -Position deprotonieren anstatt zu addieren.

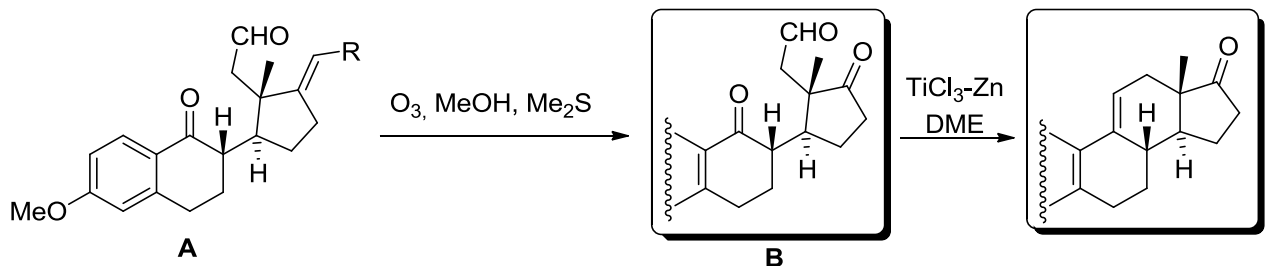
c) Welche anderen Möglichkeiten der Umpolung kennen Sie?

Dithian, Cyanhydrin

Permanente Umpolung

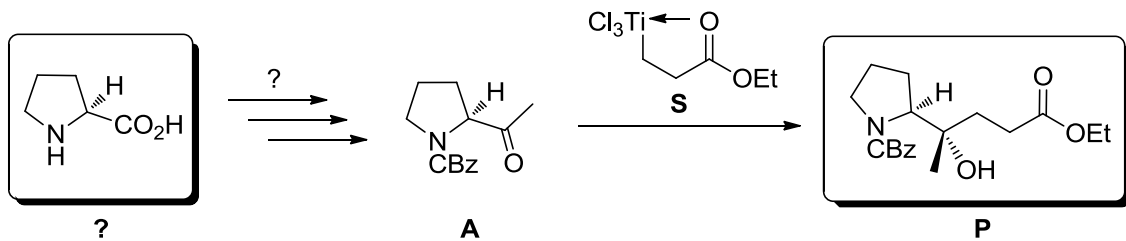
Aufgabe 2

Aus Molekül **A** wird in einem Schritt die Zwischenstufe **B** erhalten, die als Vorläufer für eine intramolekulare McMurry-Reaktion dient. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema.

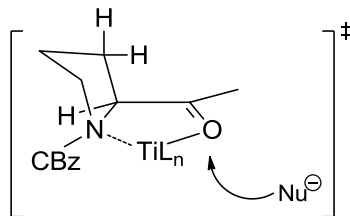


Aufgabe 3

Die folgende Reaktionssequenz ist der Teil einer Totalsynthese von Pumiliotoxin 251D. Machen Sie einen Vorschlag zu Synthese des Ausgangsmaterials **A**, sowie zur Herstellung des d^3 -Synthons **S**. Wie sieht das Produkt **P** dieser Umsetzung aus? Geben Sie eine Erklärung!



Erklärung der Produktkonfiguration:



Synthese von **A**:

(S)-Prolin \rightarrow *CBz*-Schützung \rightarrow Weinrebamid/ MeMgBr oder Reduktion zum Aldehyd/ MeMgBr /Oxidation

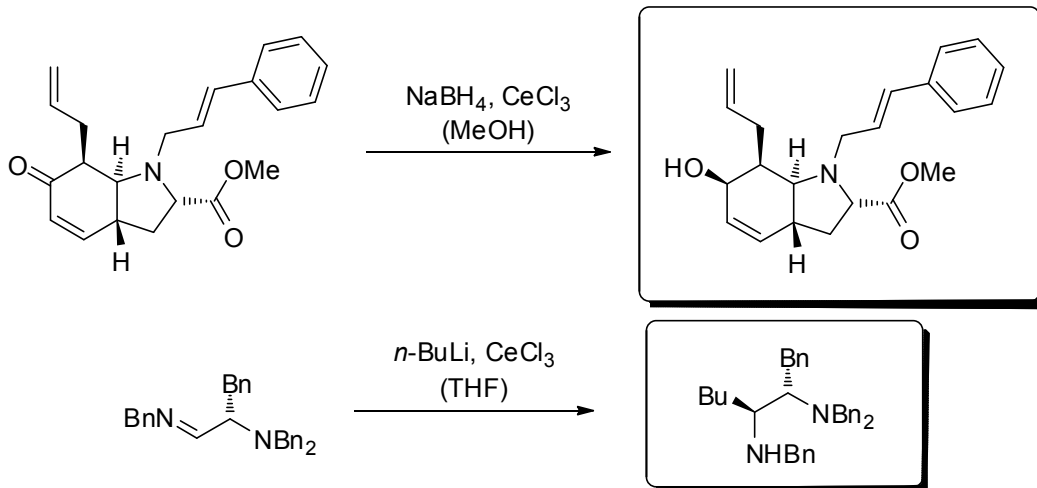
Synthese von **S**:

Ethylacetat \rightarrow Silylenolether \rightarrow Simmons-Smith \rightarrow TiCl_4

9. Übung zur Vorlesung OC III 18. 06. 2012

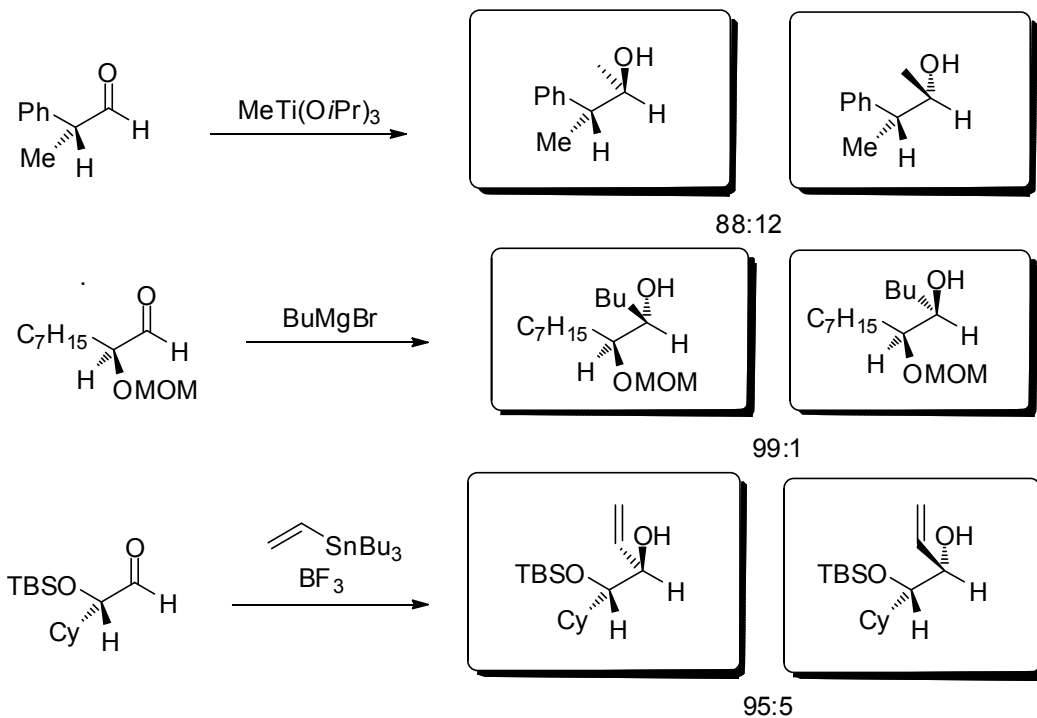
Aufgabe 1)

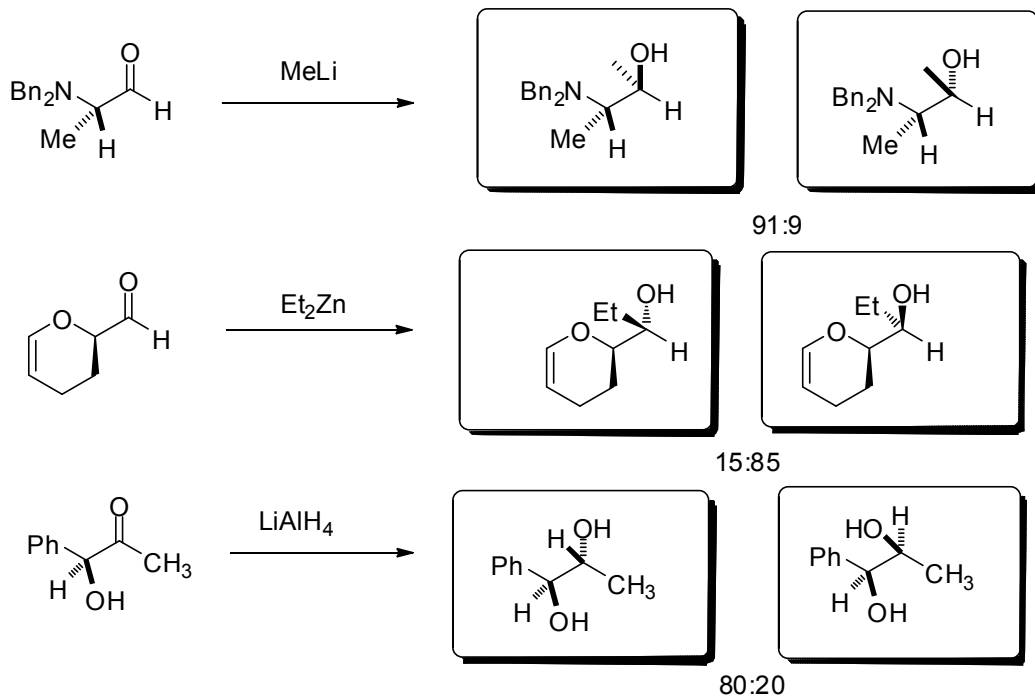
Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an und erklären Sie die Diastereoselektivität! Welche Vorteile bietet die Verwendung von Cer(III)chlorid?



Aufgabe 2)

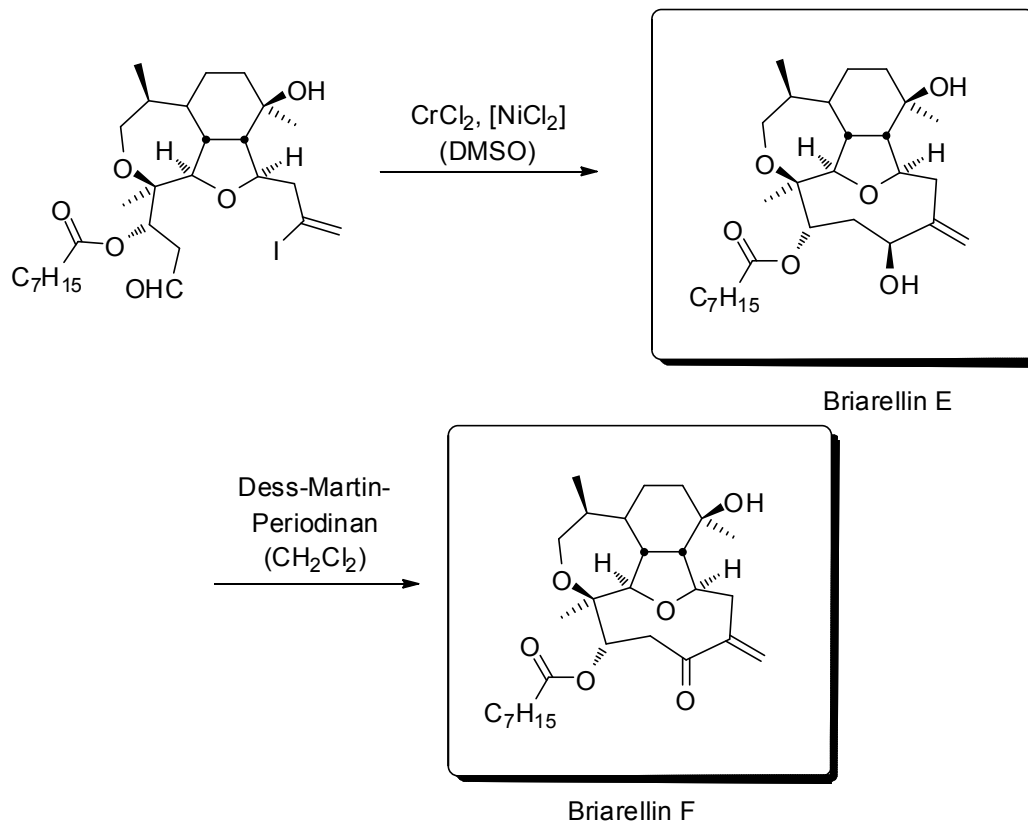
Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen! Wie lässt sich die Bildung der Produkte mit Hilfe der Newman-Projektion erklären?





Aufgabe 3)

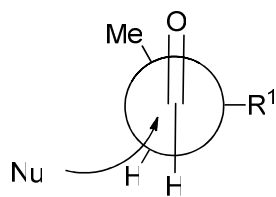
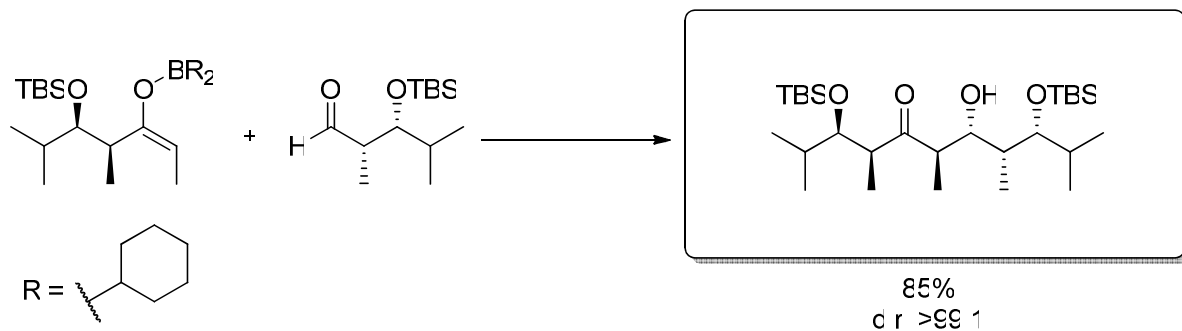
Der letzte Schritt der Totalsynthese des Diterpens Briarellin E nach *Overman* erfolgte ausgehend von dem unten gezeigten Vorläufer in einer chemoselektiven Reaktion. Geben Sie dessen Struktur in der korrekten Relativkonfiguration an! Erklären Sie die Diastereoselektivität der Reaktion mit Hilfe eines vereinfachten Strukturbildes! Nennen Sie den Namen dieser Reaktion! Geben Sie weiterhin die Struktur von Briarellin F an!



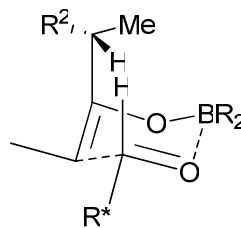
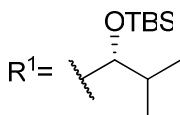
10. Übung zur Vorlesung OC III 25.06.2012

Aufgabe 1

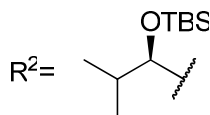
Bei folgender Aldol-Reaktion eines chiralen Aldehyds mit einem chiralen Enolat entsteht das Aldol-Produkt in exzellenter Diastereoselektivität. Zeichnen Sie das Produkt und erklären Sie die Diastereoselektivität anhand des Übergangszustands.



Angriff von S-Seite



1,3-Allylspannung



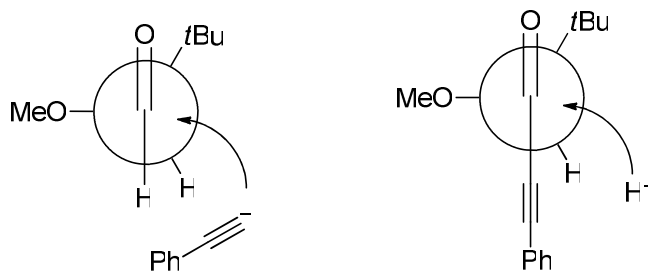
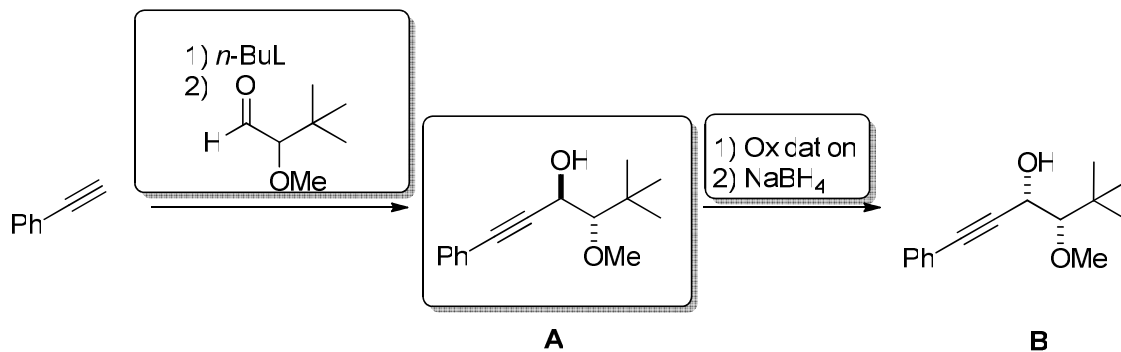
„Matched case“

Für den Fall des anderen Diastereomers des Aldehydes (daraus resultierender Re-Seiten Angriff) bzw. anderes Diastereomers des Enolats (daraus resultierende Abstoßung zwischen den Resten des Borans und der großen Alkyl-Kette) \rightarrow mismatched case und damit schlechter d.r.

Aufgabe 2

Durch Permutation lässt sich unter Felkin-Anh-Kontrolle aus einem racemischen Aldehyd folgender syn-konfigurierter Alkohol **B** herstellen. Vervollständigen Sie das Schema und

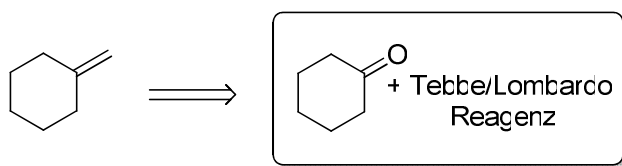
erklären Sie kurz wie die Relativkonfiguration des Zwischenproduktes **A** und des Produktes **B** zustandekommen.



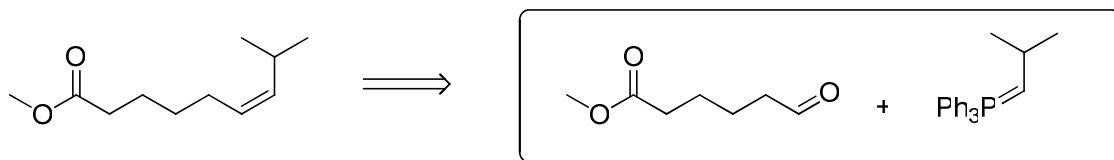
Aufgabe 3

Geben Sie einen Vorschlag zur stereoselektiven(!) Synthese der gezeigten Olefine. Wie heißen die Reaktionen? Begründen Sie knapp Ihre Entscheidung und nennen Sie eine Möglichkeit zur Synthese des erforderlichen Reagenzes.

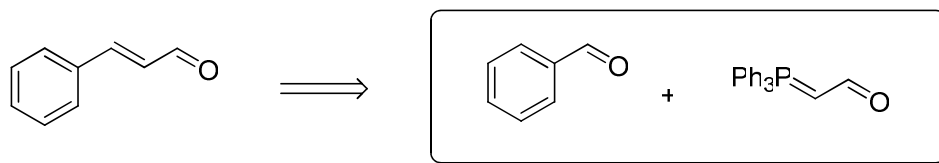
a)



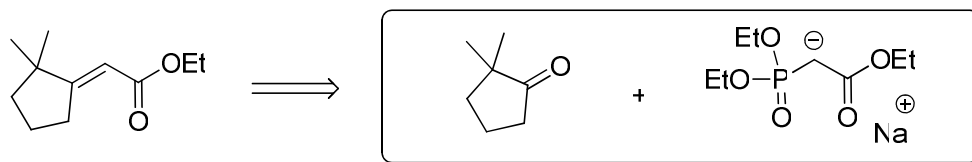
b)



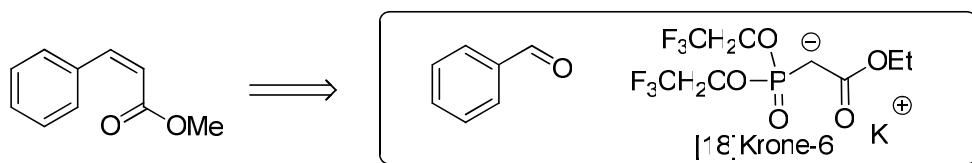
c)



d)



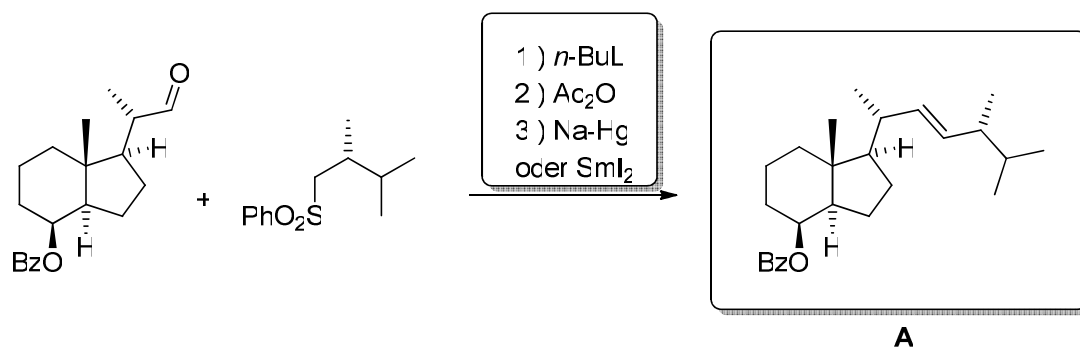
e)



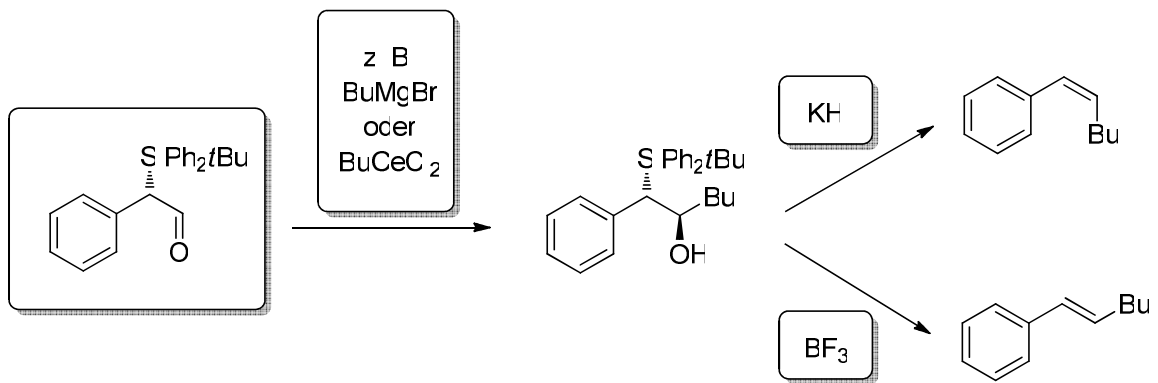
Aufgabe 4

Aufgabe 3 behandelte drei der möglichen vier Fälle von Olefinierungsreaktionen: Die stereoselektive Synthese von akzeptorfreenen *Z*-Olefinen (Fall I), akzeptorsubstituierten *E*-Olefinen (Fall II) sowie akzeptorsubstituierten *Z*-Olefinen (Fall III). Noch ausstehend sind zwei Methoden aus der Vorlesung, die (in einem Fall je nach Reaktionsführung) zu akzeptorfreenen *E*-Olefinen (Fall IV) führen.

- a) Nennen Sie Bedingungen und den Mechanismus zur Synthese des Naturstoff-Vorläufers A. Wie heißt diese Reaktion?



- b) Die zweite Reaktion erlaubt sowohl die Synthese von *E*- als auch *Z*-Olefinen. Geben Sie einen Überblick über mögliche Bedingungen anhand des gezeigten Beispiels!

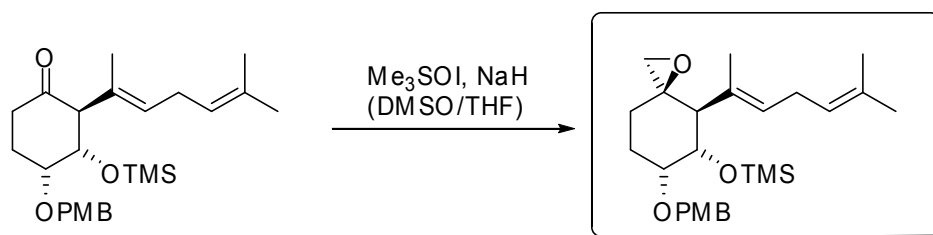


11. Übung zur Vorlesung OC III 02. 07. 2012

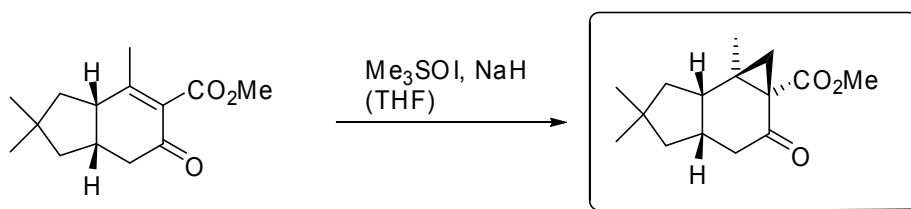
Aufgabe 1

Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an und erklären Sie die Diastereoselektivität!

a)

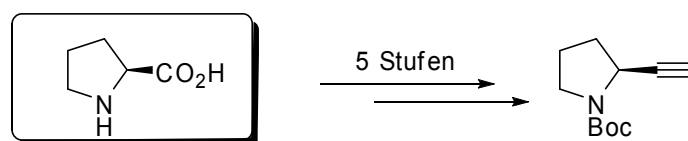


b)



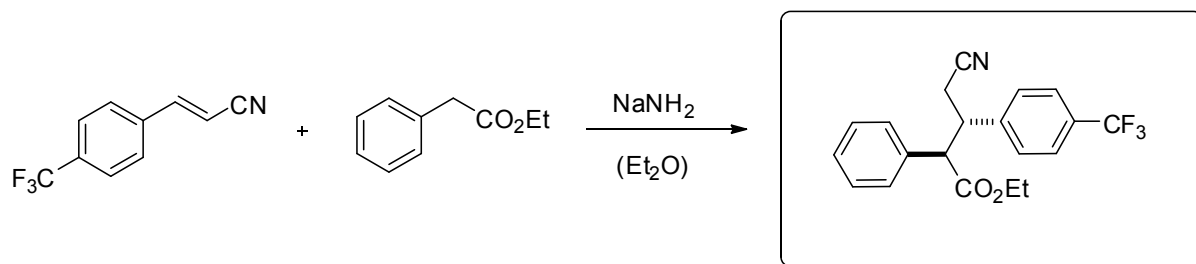
Aufgabe 2

Die unten dargestellte Verbindung lässt sich in fünf Stufen aus dem „chiral pool“ synthetisieren. Machen Sie einen Vorschlag für die Synthese!



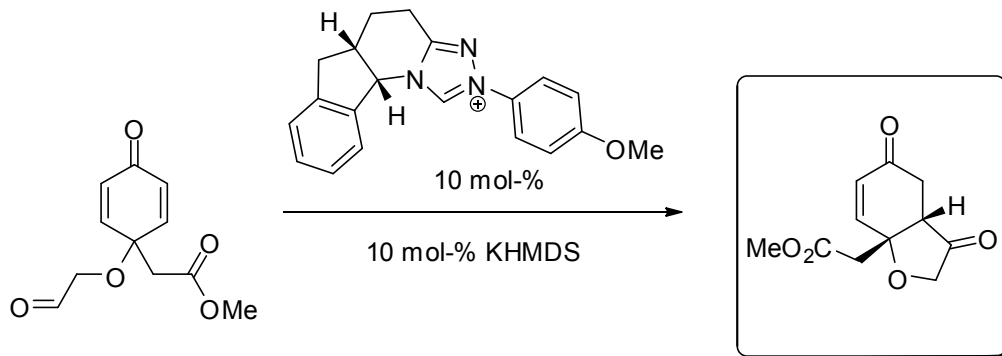
Aufgabe 3

Geben Sie das Produkt in der korrekten Relativkonfiguration an und erklären Sie die Diastereoselektivität anhand der Newman-Projektion des cyclischen Übergangszustands!



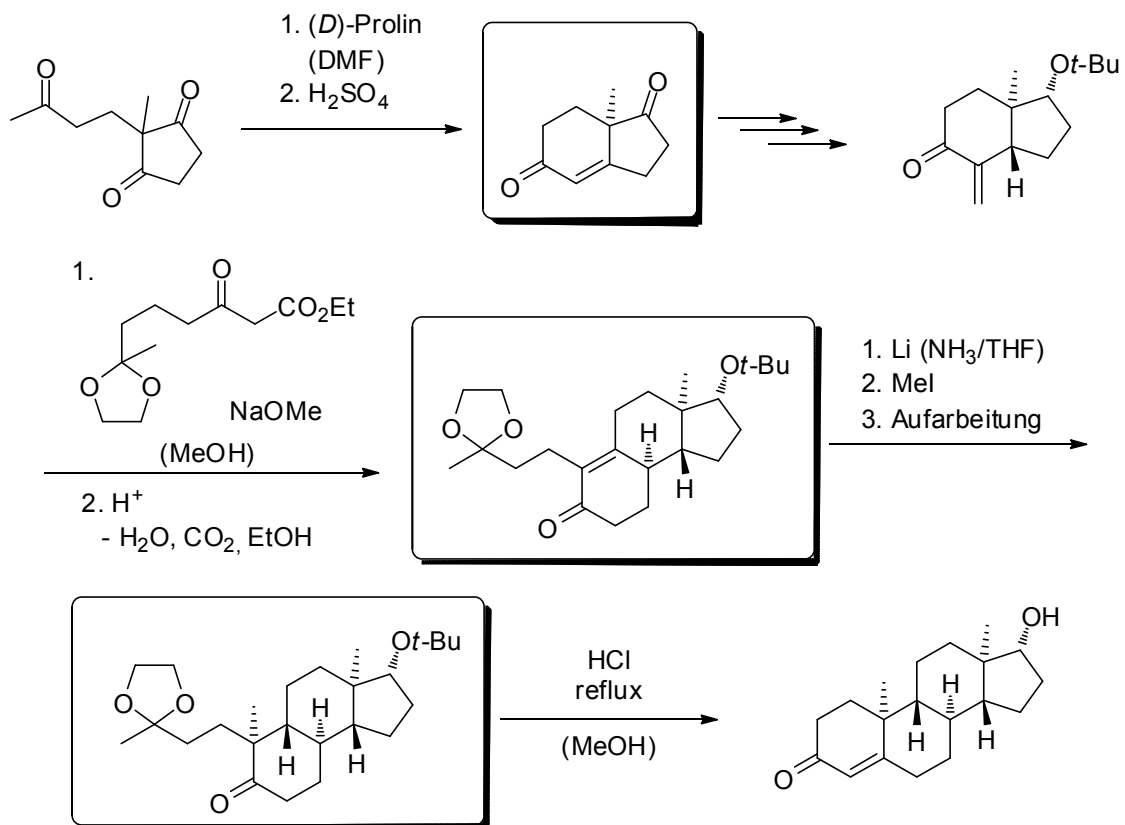
Aufgabe 4

Geben Sie den Namen und das Produkt der folgenden Reaktion an und erklären Sie den Mechanismus! Beachten Sie lediglich die Relativkonfiguration des Produkts!



Aufgabe 5

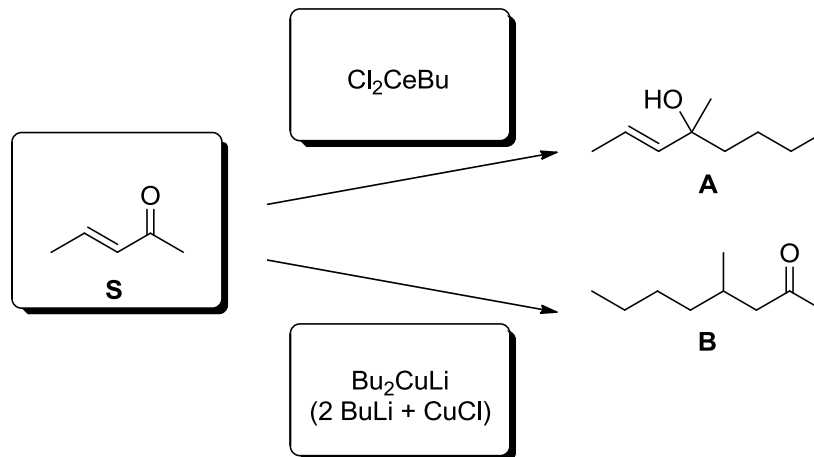
Vervollständigen Sie die folgende Reaktionssequenz zur Totalsynthese des unnatürlichen Enantiomers von Testosteron! *Hinweis:* a) Die Verwendung von Lithium in Ammoniak führt zur 1,4-Reduktion des α,β -ungesättigten Systems! b) Alle diastereomeren Intermediate weisen die thermodynamisch stabilsten Konfigurationen auf!



12. Übung zur Vorlesung OC III 09.07.2012

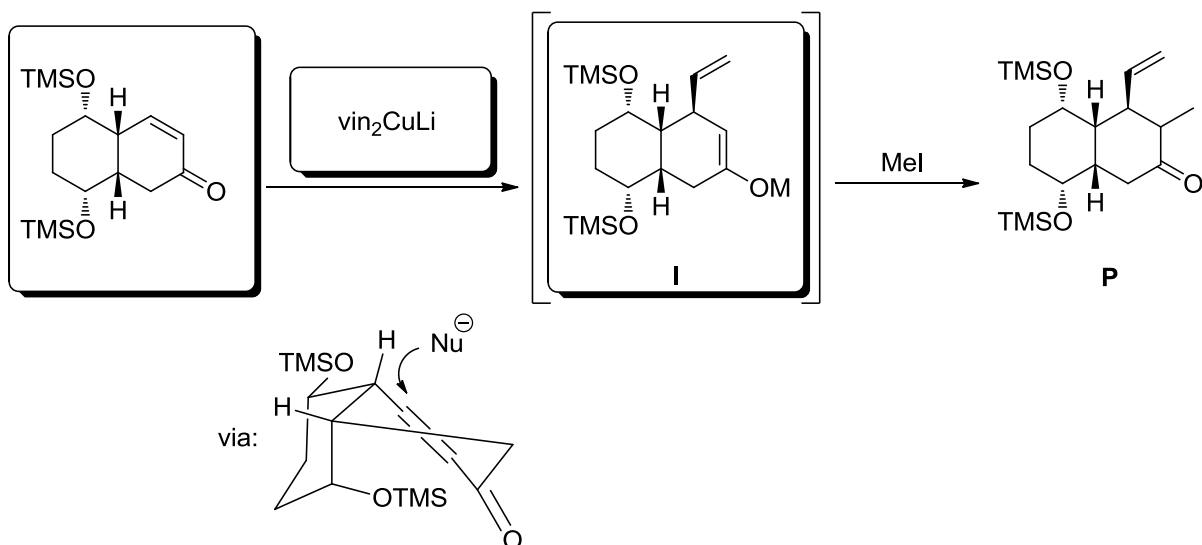
Aufgabe 1

Schlagen Sie eine Möglichkeit zur Synthese des Alkohols **A** und des Ketons **B**, ausgehend vom selben Startmaterial **S** vor!



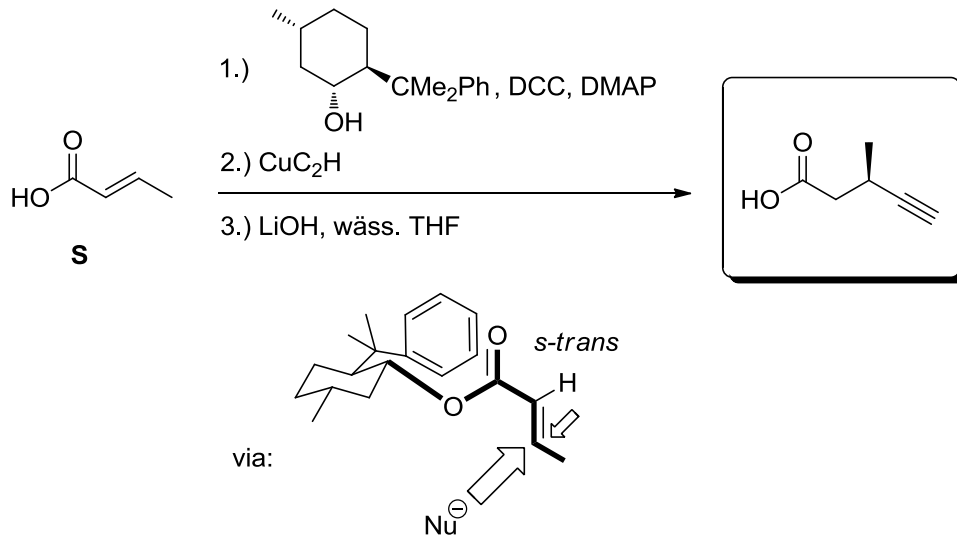
Aufgabe 2

Die gelernten Prinzipien aus Aufgabe 1 lassen sich auch auf die Synthese des Produkts **P** übertragen. Das zunächst entstehende Intermediat **I** wird hier allerdings noch weiter umgesetzt. Ergänzen Sie das Schema. Versuchen Sie die Diastereoselektivität des ersten Teilschritts zu erklären!



Aufgabe 3

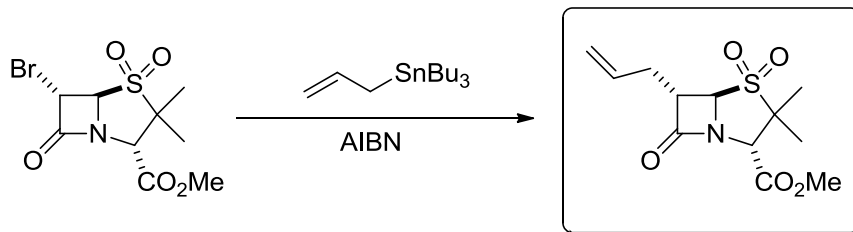
Welches Produkt erwarten Sie bei der gezeigten Umsetzung von **S**? Erklären Sie anhand einer Skizze die maßgeblichen Faktoren, die zur erwarteten Selektivität führen.



Aufgabe 4

a)

Geben Sie das Produkt folgender intermolekularer Radikalreaktion an und skizzieren Sie kurz den Mechanismus der Reaktion. Erklären Sie dabei die zu erwartende Diastereoselektivität. Zu welcher wichtigen Substanzklasse gehört das Produkt?

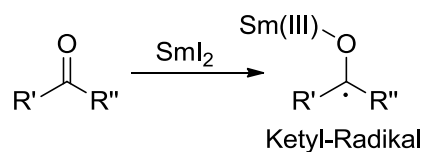


Substratkontrollierte Diastereoselektivität (cyclische Stereokontrolle)

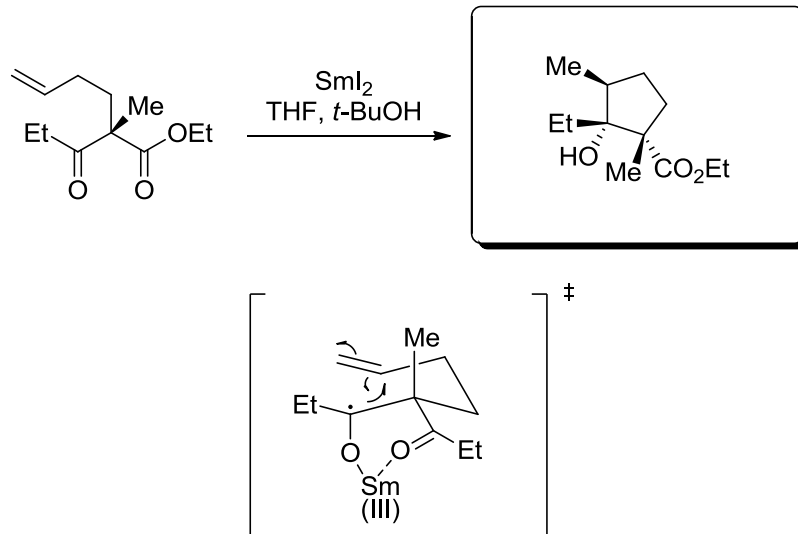
β -Lactam-Antibiotika, siehe Penicillin

b)

Samariumdiodid (SmI_2) ist in der Lage ein Elektron auf Carbonylgruppen zu übertragen und sogenannte Ketyl-Radikale zu bilden.

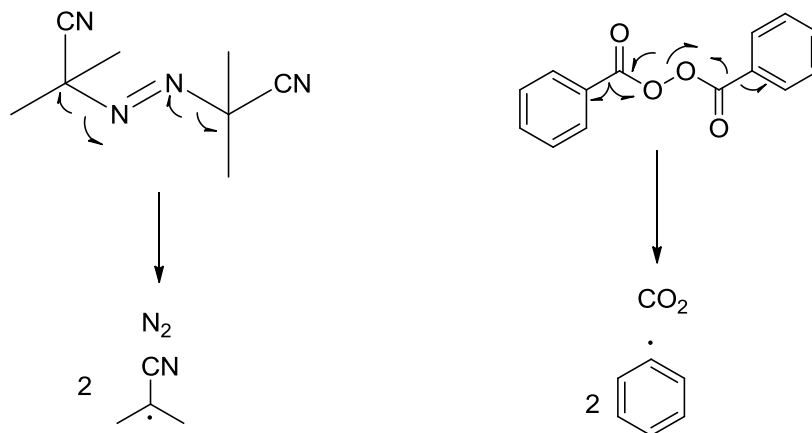


Bei der Umsetzung folgendes Keto-Esters mit SmI_2 entsteht ein cyclisches Produkt. Geben Sie das Produkt an und zeichnen Sie den dazugehörigen Übergangszustand. Beachten Sie dabei, dass Sm(III) sehr gut Chelate ausbilden kann.



c)

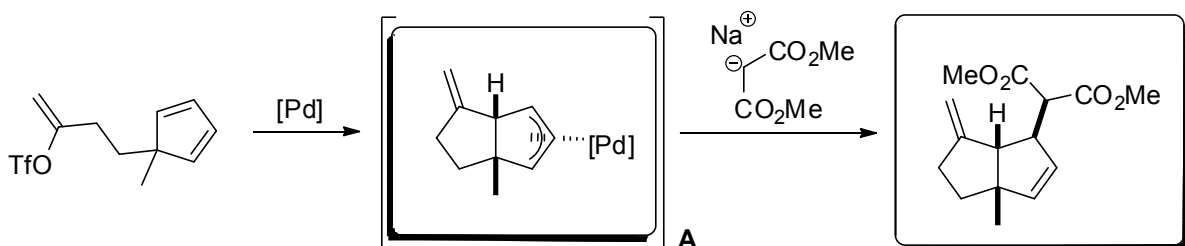
Neben AIBN (Azobisisobutyronitril) ist DBPO (Dibenzoylperoxid) ein gängiger Radikalstarter für Reaktionen. Zeichnen Sie die Strukturen beider Verbindungen und erklären Sie deren Wirkungsweise als Radikalstarter.



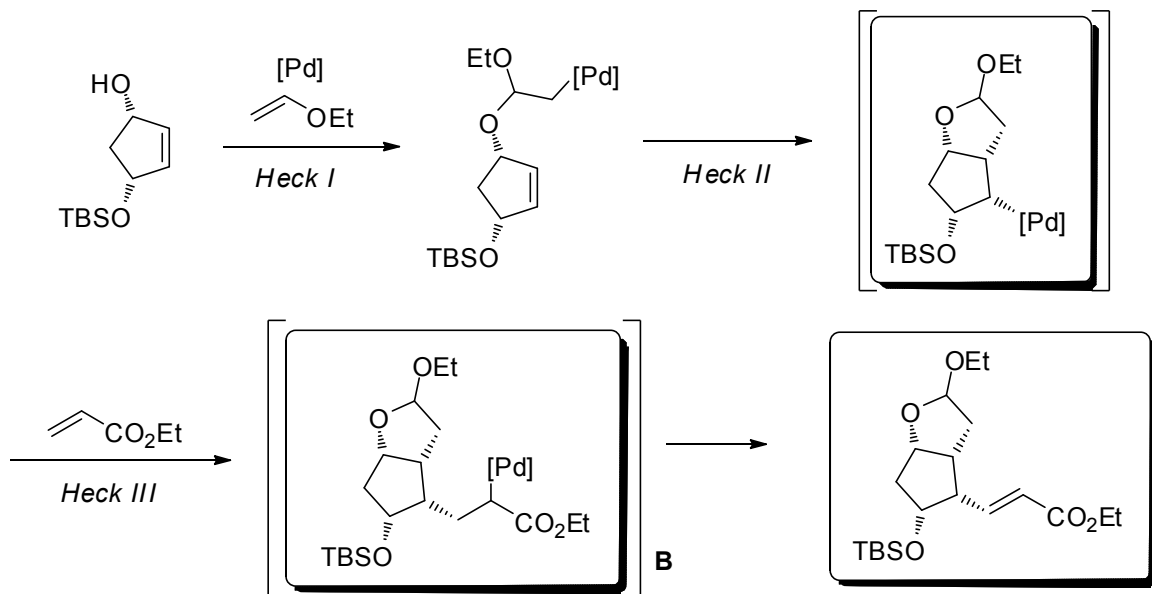
13. Übung zur Vorlesung OC III 16. 07. 2012

Aufgabe 1

a) Die folgende Reaktion stellt eine *Heck*-Kupplung dar, in der das Intermediat **A** keine β -Hydrid-Eliminierung eingehen kann und stattdessen durch Nucleophile abgefangen werden kann. Geben Sie das Intermediat und das Produkt an und erklären Sie die Regio- und Diastereoselektivität!



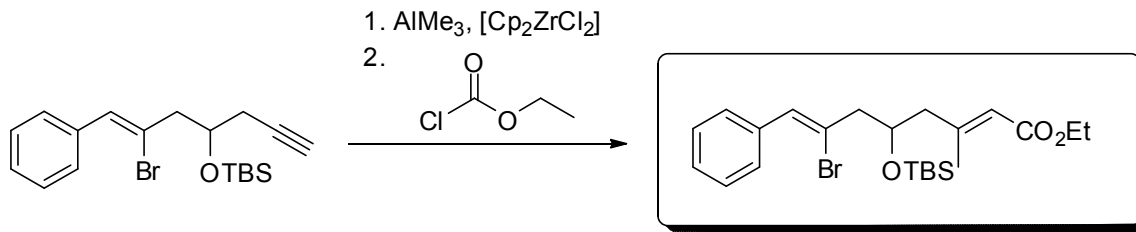
b) In der folgenden Reaktion handelt es sich um eine dreifache *Heck*-Kupplung, in der erst das Intermediat **B** eine β -Hydrid-Eliminierung eingehen kann. Vervollständigen Sie die Sequenz und beachten Sie die Diastereoselektivität der Reaktionen!



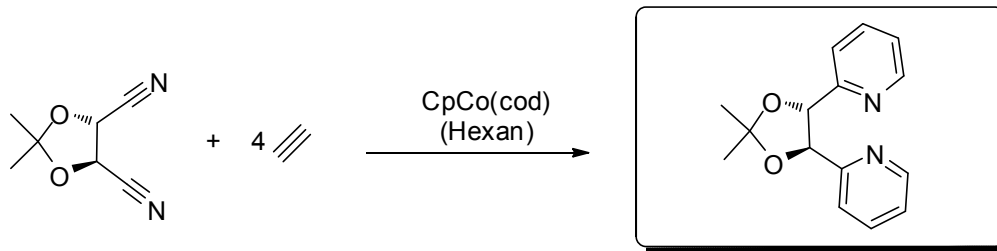
Aufgabe 2

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen!

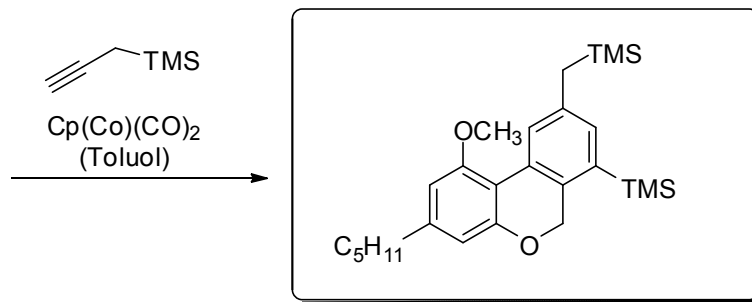
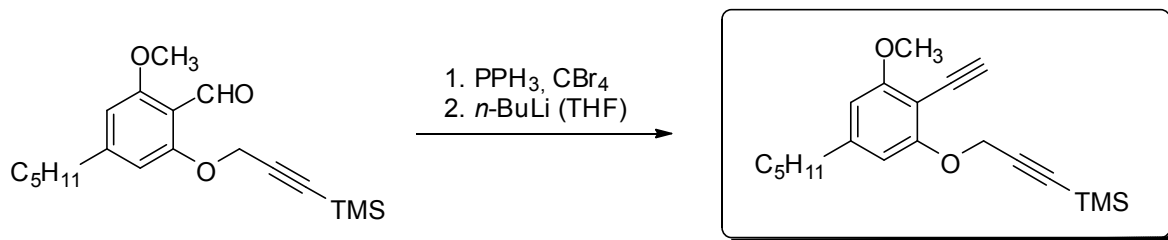
a)



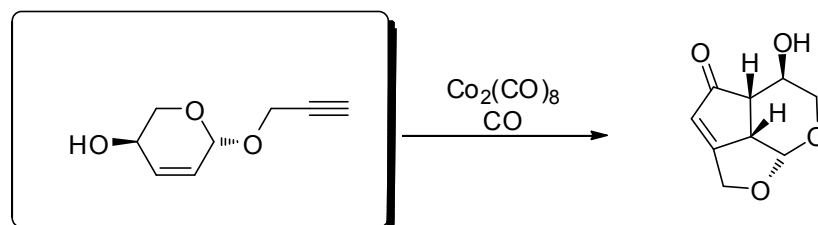
b)



c)



d)

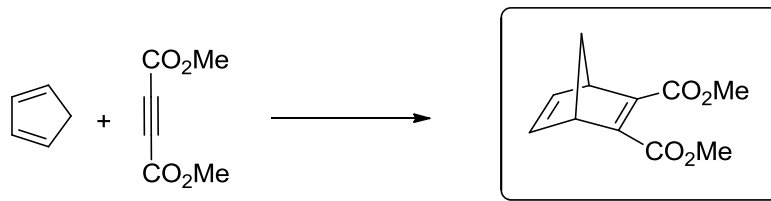


14. Übung zur Vorlesung OC III 23.07.2012

Aufgabe 1

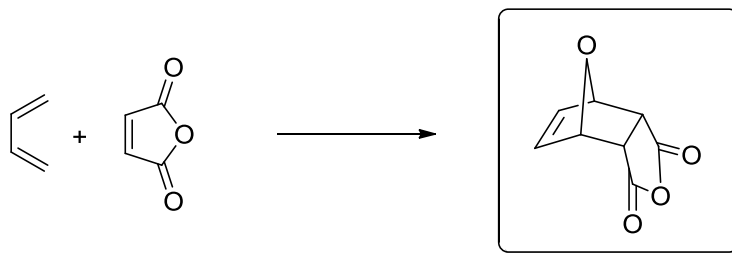
Zeichnen Sie die Struktur des zu erwartenden Produkts der folgenden Diels-Alder-Reaktionen. Erklären Sie anhand der Orbitalwechselwirkungen!

a)



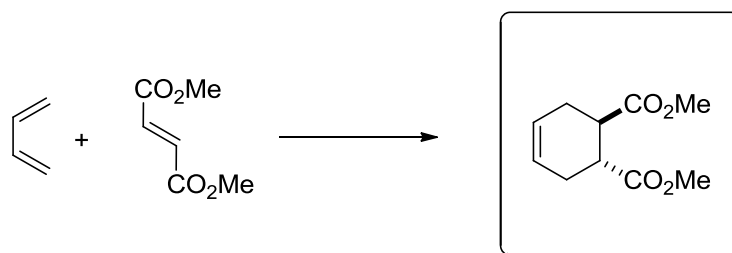
→ Alkin: HOMO, Dienophil: LUMO, nur ein Produkt möglich

b)



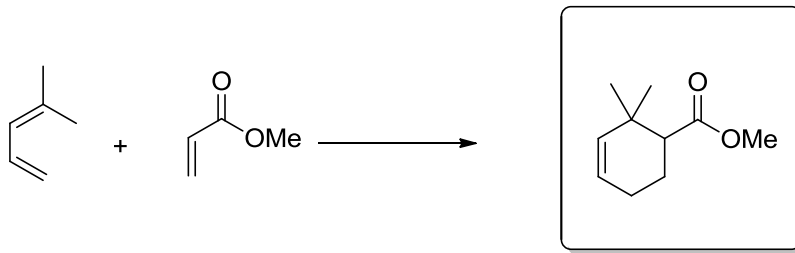
→ Dien: HOMO, Dienophil: LUMO, kinetisches endo-Produkt wegen sek. WW

c)



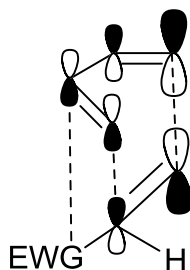
→ Dien: HOMO, Dienophil: LUMO, Stereospezifität führt zu trans-Produkt

d)



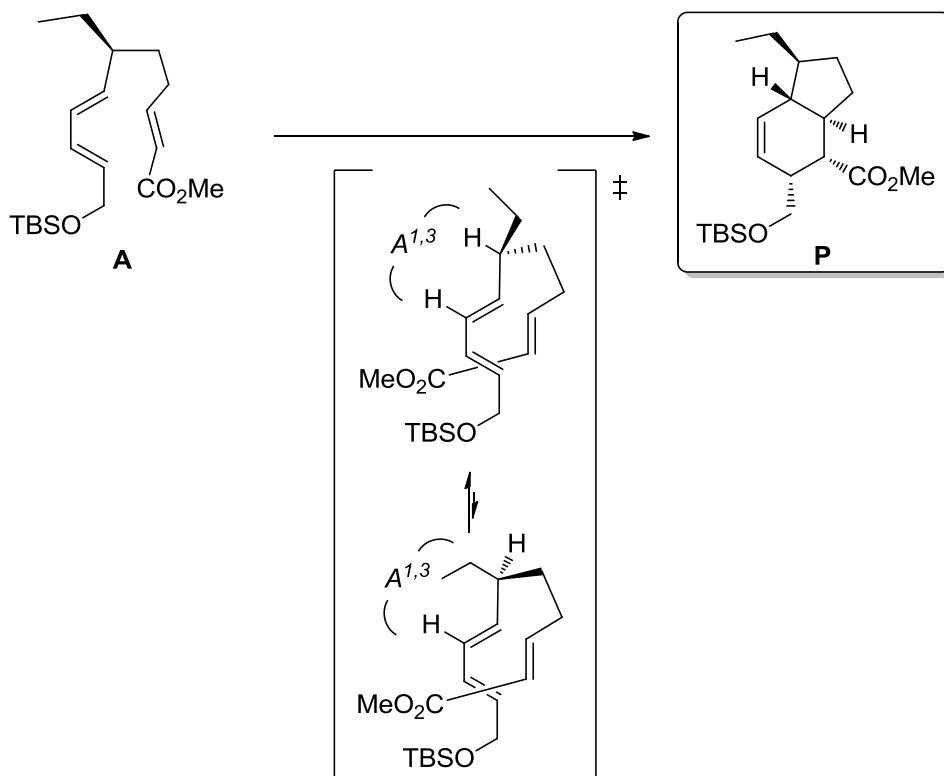
→ Dien: HOMO, Dienophil: LUMO, die größeren Orbitallappen sind jeweils endständig, d. h. deren Überlappung ist am gewinnbringendsten

→ Allgemeine Erklärung:



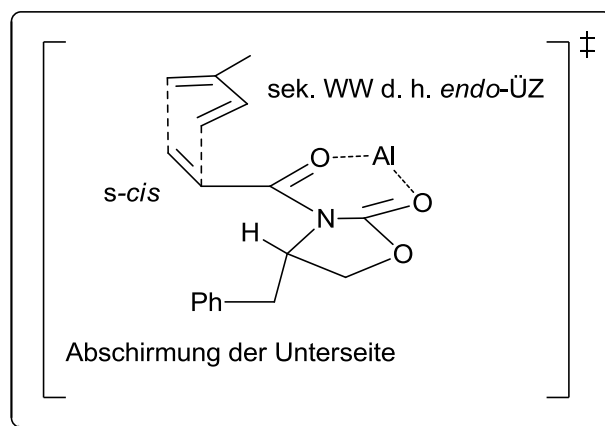
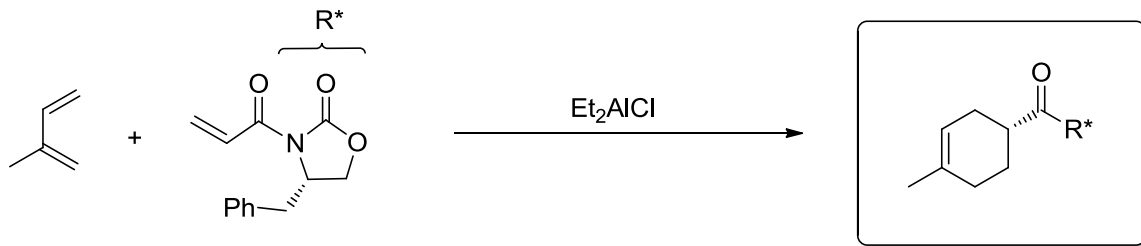
Aufgabe 2

Die endo-Selektivität bei der Diels-Alder-Reaktion von **A** dürfte Sie nicht sonderlich überraschen. Dennoch sind zwei endo-Übergangszustände denkbar, die festlegen, von welcher Seite das Dien angegriffen wird. Zeichnen Sie das Produkt **P** und die besagten Übergangszustände! Welcher führt zum Produkt?



Aufgabe 3

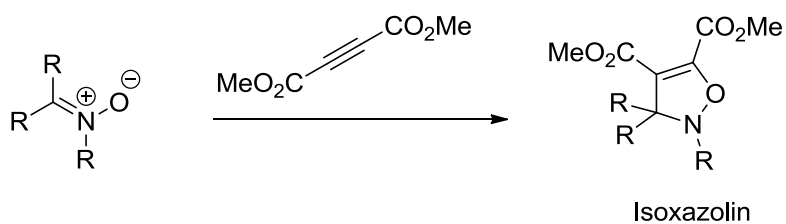
Das Evans-Auxiliar ist Ihnen bereits bei der asymmetrischen Enolat-Alkylierung und der Aldol-Addition begegnet. Auch in der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion ist es ein sehr nützliches Auxiliar. Welches Produkt erwarten Sie bei der gezeigten Umsetzung? Erklären Sie!



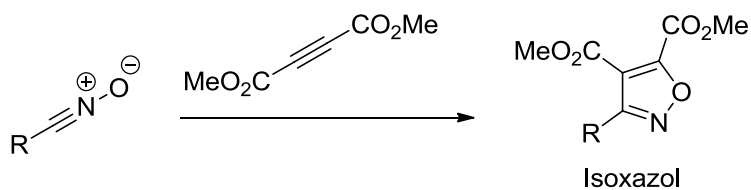
Aufgabe 4

a) Formulieren Sie die 1,3-Dipolare Cycloaddition von einem Nitron, Nitriloxid und Azomethinylid mit Dimethyl acetylendicarboxylat und benennen Sie die Produkte.

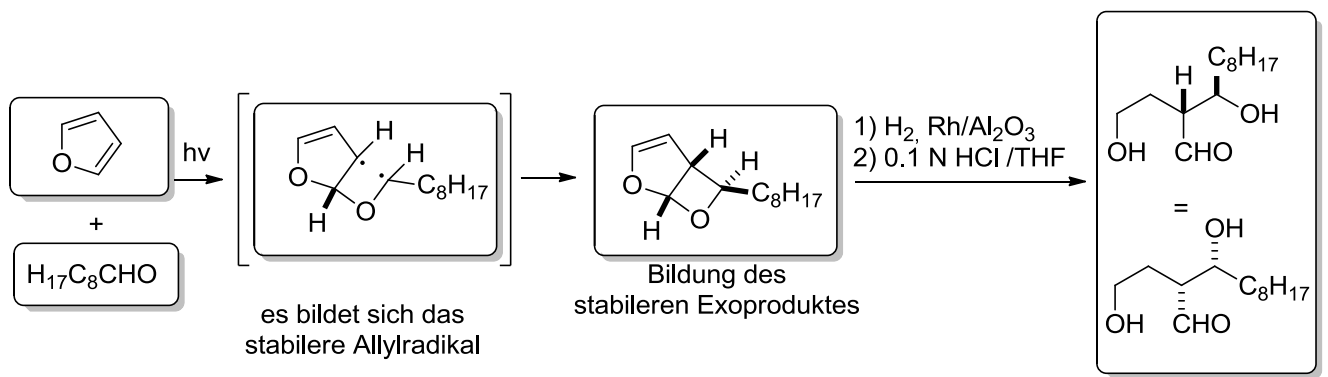
Nitron:



Nitriloxid:



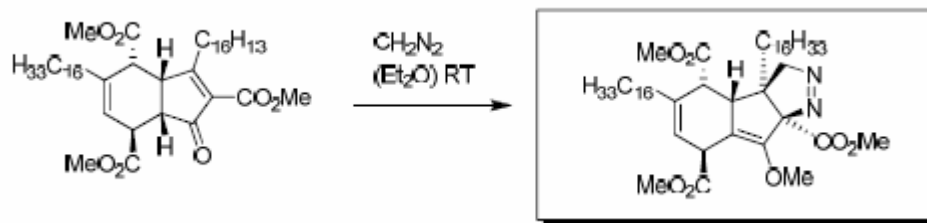
Azomethinylide:



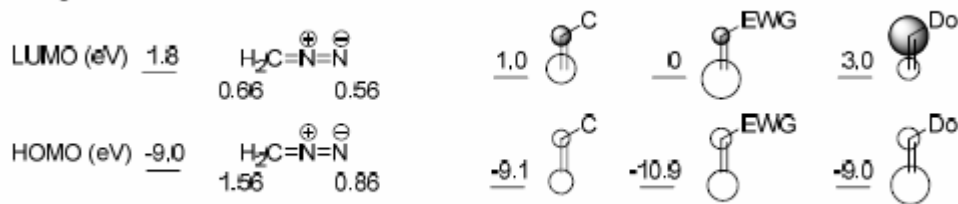
15. Übung zur Vorlesung OC III 26. 07. 2012

Aufgabe 1

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.



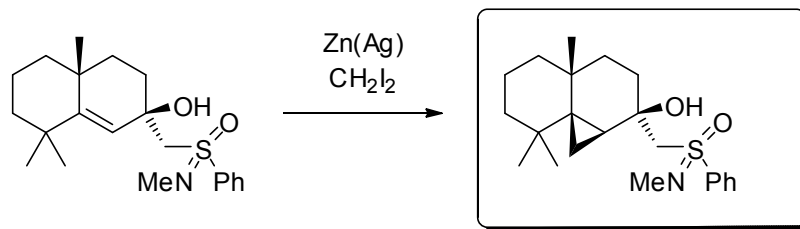
Energien und Koeffizienten von:



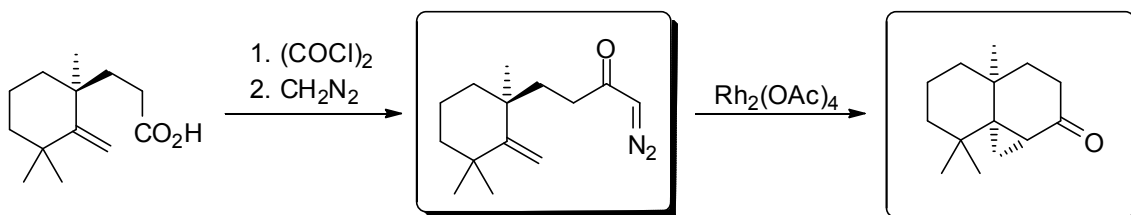
Aufgabe 2

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen!

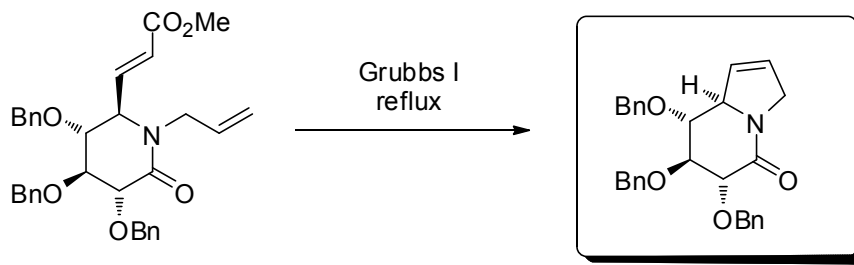
a)



b)



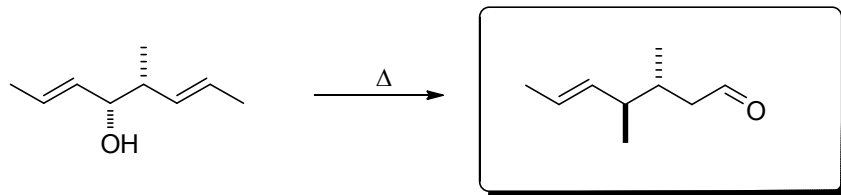
c)



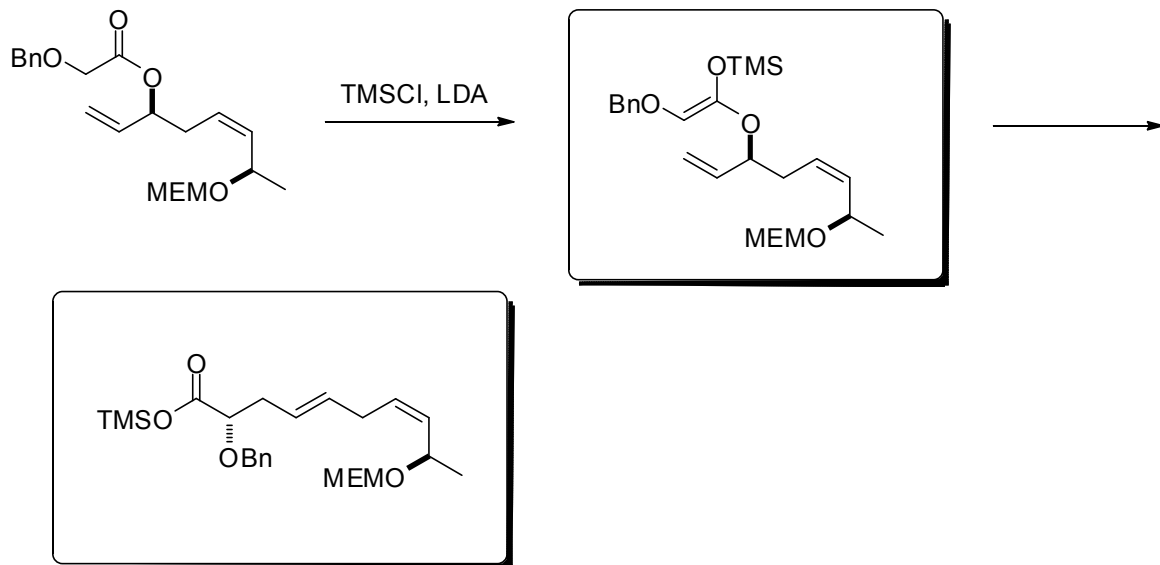
Aufgabe 3

Welche Produkte werden bei den folgenden Umlagerungen erhalten? Beachten Sie die Diastereoselektivität!

a)



b)



c)

