

Organische Synthese OC III – 1. Übung am 18.04.2016

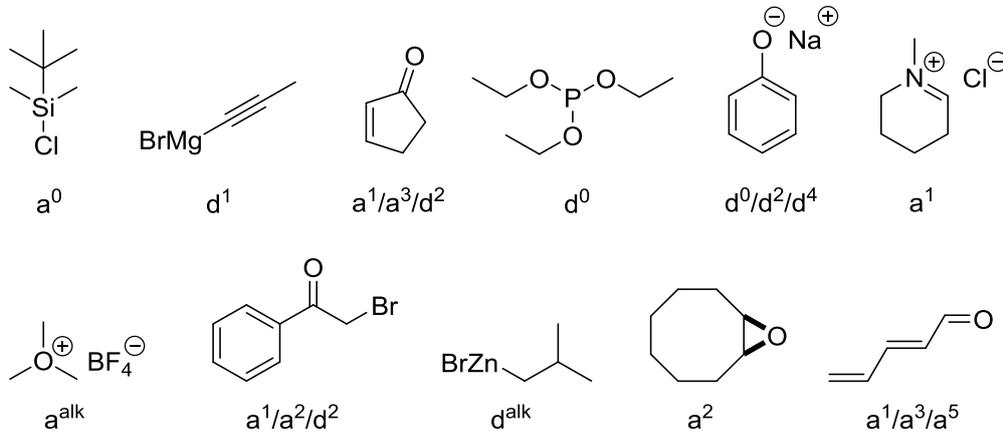
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

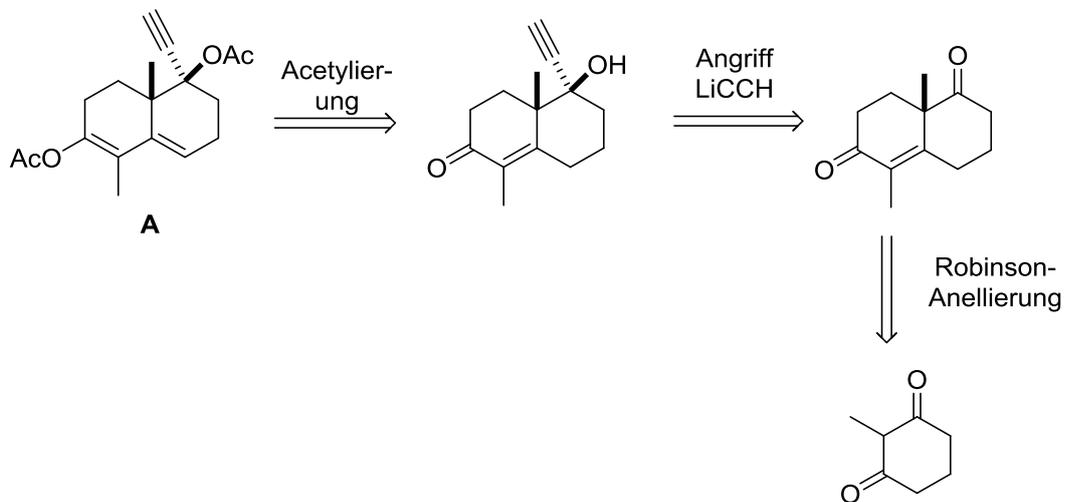
Aufgabe 1

Ordnen Sie den unten angegebenen Verbindungen ihre entsprechenden Synthone in der Syntheseplanung zu.



Aufgabe 2

Schlagen Sie eine retrosynthetische Analyse für Molekül **A** vor unter Verwendung des angegebenen 2-Methylcyclohexa-1,3-dions als Ausgangsmaterial.



Organische Synthese OC III – 2. Übung am 25.04.2016

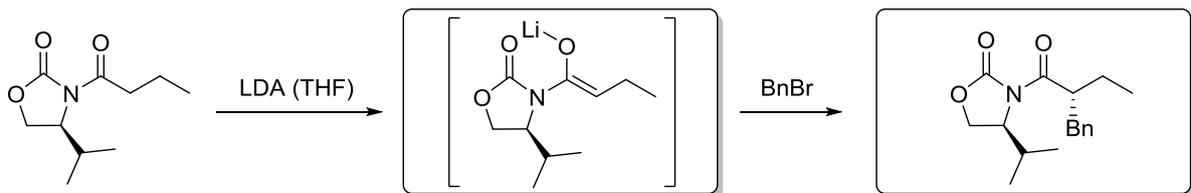
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

Ergänzen Sie das Intermediat und das Produkt der folgenden Benzylierungsreaktion. Entscheiden Sie zudem welches Diastereomer durch das Verwenden des angegebenen Auxiliars bevorzugt gebildet wird. Um welches Auxiliar handelt es sich und wie kann dieses wieder entfernt werden? Aus welcher Aminosäure kann das verwendete Auxiliar hergestellt werden?



Oxazolidinon, Evans Auxiliär

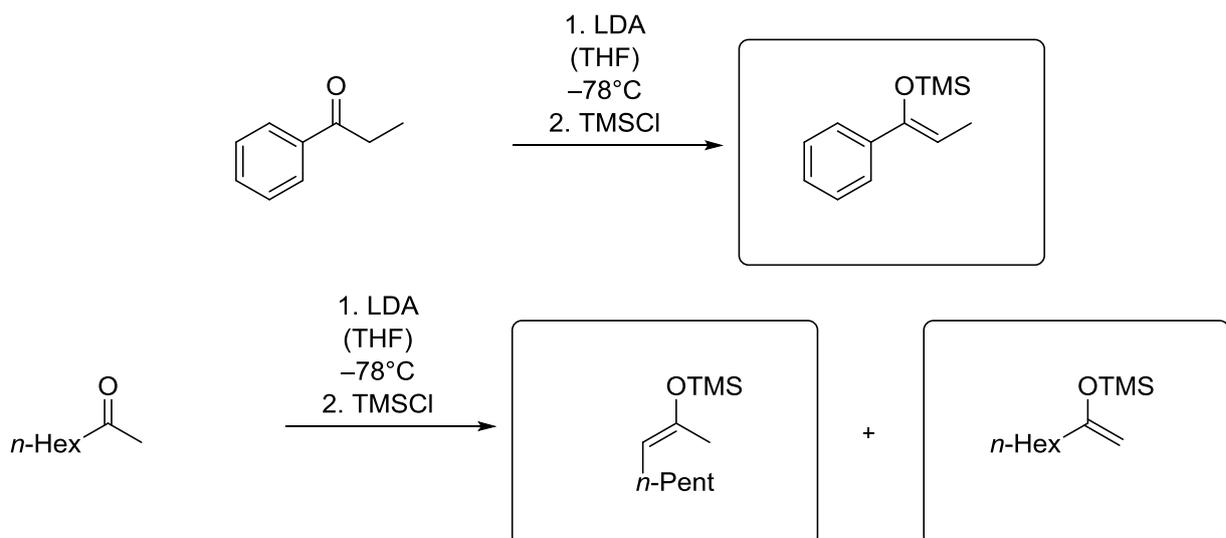
H₂O₂, LiOH (THF)

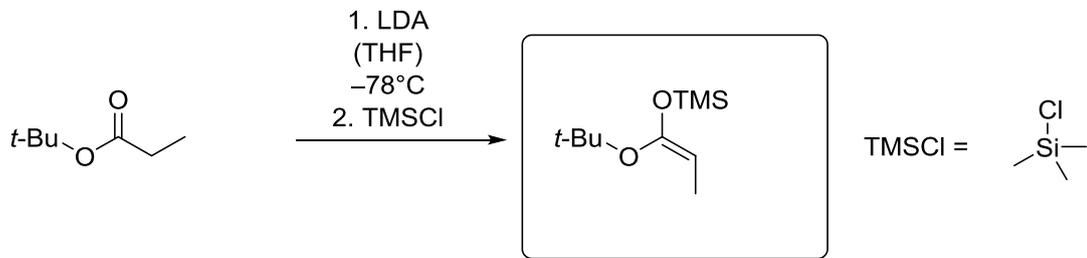
Valin

Aufgabe 2

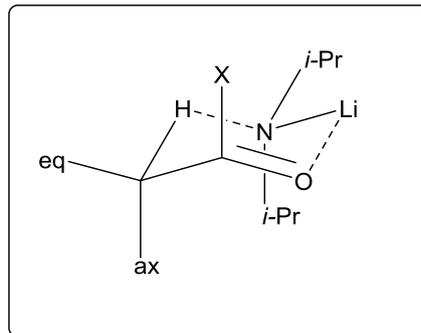
Die Synthese von Enolaten nimmt in der organischen Synthese eine wichtige Rolle ein. Dabei ist es wichtig verschiedene Faktoren zu kennen, die Einfluss auf die Reaktion nehmen können. Beispiele für diese sind die Wahl der richtigen Base für die Deprotonierung oder die allgemeinen Reaktionsbedingungen. Im Folgenden sollen diese Faktoren bezüglich der Stereokontrolle und der Regioselektivität untersucht werden.

a) Sagen sie für die drei Reaktionen das richtige Produkt voraus. (Hinweis: Enolate können mit TMSCl als entsprechender Silylenolether abgefangen werden)

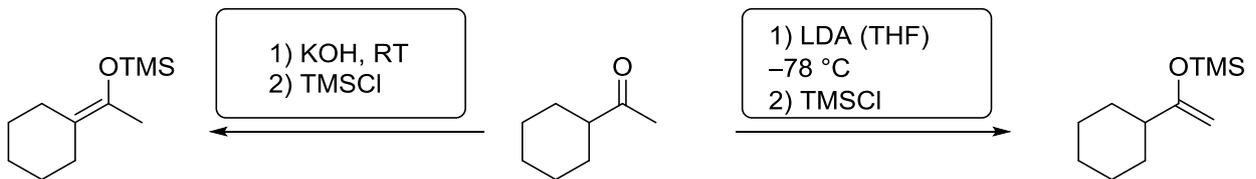




Erklären sie ebenfalls anhand dieser Beispiele die Voraussetzungen für (O)-E und (O)-Z Enolate und zeichnen sie beispielhaft die Sesselschreibweise für den Übergangszustand.

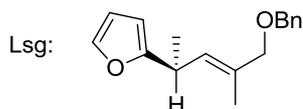
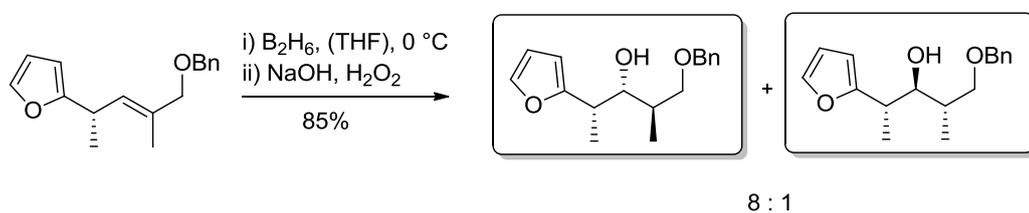


b) Schätzen sie für folgende Reaktionen die Reaktionsbedingungen ab.



Aufgabe 3

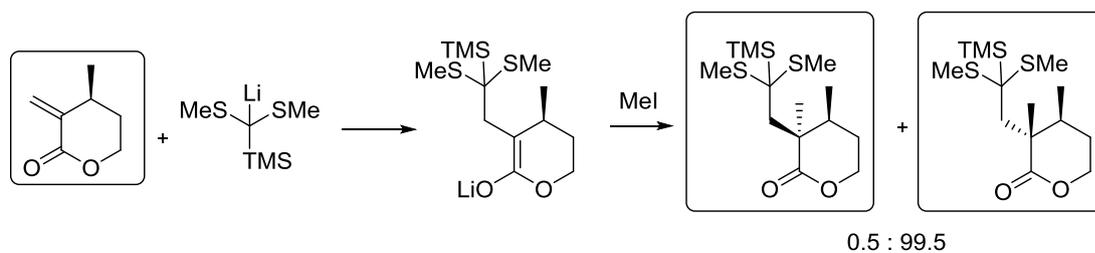
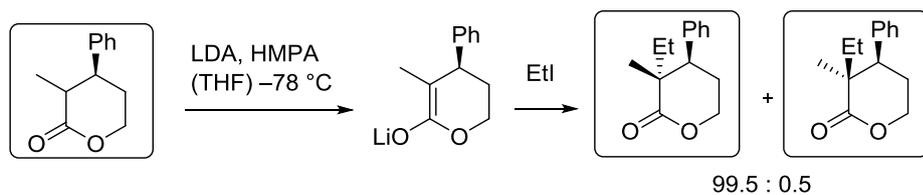
Bei der Totalsynthese von Monensin wurde eine Hydroborierung durchgeführt. Geben Sie die diastereomeren Produkte an und begründen sie anhand der Vorzugskonformation welches das Hauptdiastereomer ist. Wie sieht die Bn-Schutzgruppe aus?



JACS 1979, 101, 259-260.

Aufgabe 4

Geben Sie die die Ausgangsverbindungen und Produkte der Enolat-Alkylierungen an! Erklären Sie im zweiten Fall die vorerst unerwartete Diastereoselektivität.



JACS **1988**, *110*, 3597-3601.

Organische Synthese OC III – 3. Übung am 02.05.2016

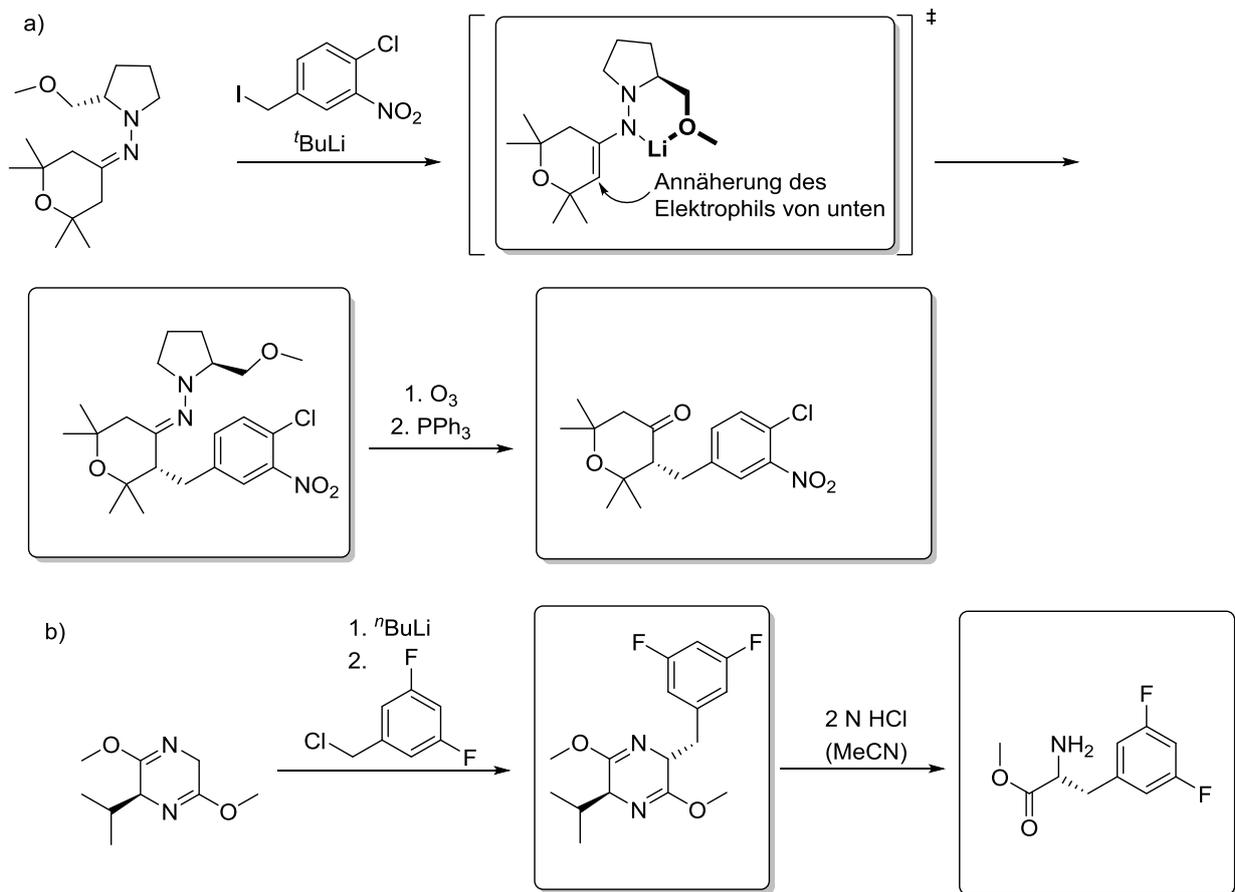
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

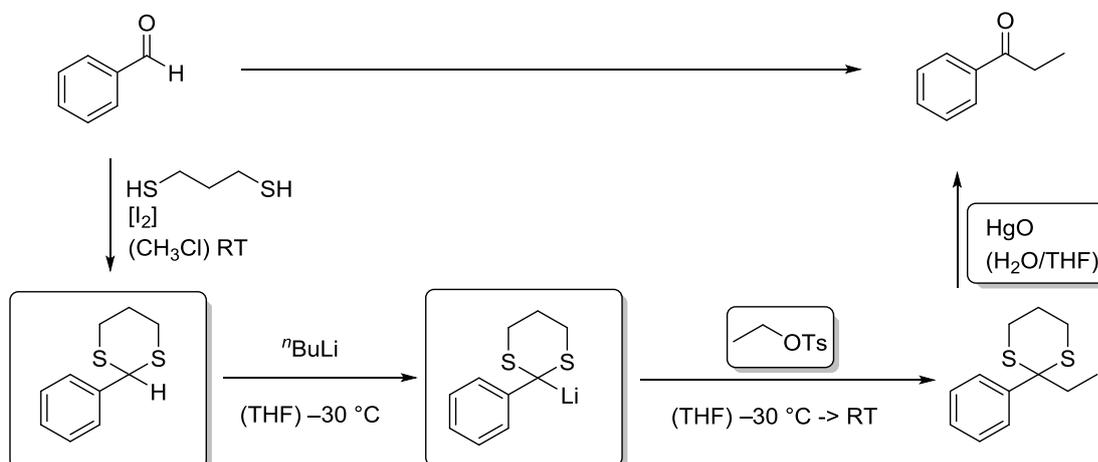
Aufgabe 1

Neben dem Evans-Auxiliar existieren noch einige weitere wichtige Auxiliare, zwei wichtige Vertreter sollen Ihnen an zwei Beispielen erklärt werden. Geben Sie dazu die entstehenden Produkte an und erklären Sie die erhaltene Stereoselektivität. Zeichnen Sie anschließend das Endprodukt, das nach der angegebenen Folgereaktion entsteht.



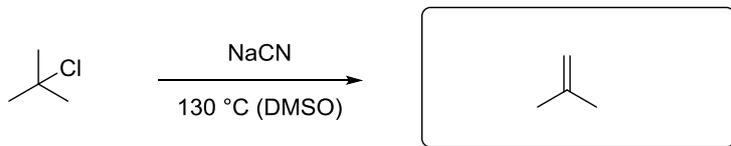
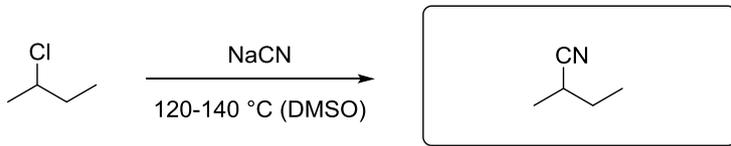
Aufgabe 2

Die Umwandlung von a¹ in d¹ Bausteine ermöglicht orthogonale Reaktivitäten. Erklären Sie folgende Reaktion schrittweise und nennen Sie ein alternatives Umpolungsreagenz (→ TMSCN).



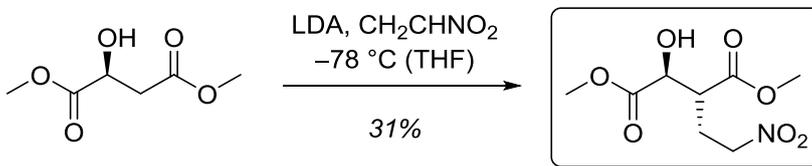
Aufgabe 3

Ergänzen Sie die zu erwartenden Produkte der Kolbe Nitrilsynthese und erklären Sie deren Bildung.



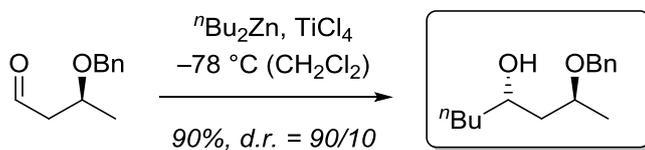
Aufgabe 4

- a) Im chiralen Pool finden sich eine Vielzahl von Naturstoffen, die durch substratkontrollierte Reaktionen einen einfachen Zugang zu hoch funktionalisierten Bausteinen bieten. Im Folgenden wird hierzu das von der L-Äpfelsäure abgeleitete (S)-Dimethylmalat genutzt. Geben Sie das Produkt und den Namen der Reaktion an.



- b) Auch in der folgenden Reaktion wird unter Substratkontrolle ein Diastereomer bevorzugt gebildet.

Tipp: Titan(IV)-chlorid ist eine gute Lewisäure.



Organische Synthese OC III – 4. Übung am 09.05.2016

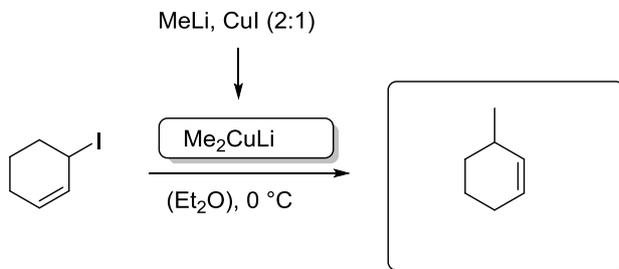
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

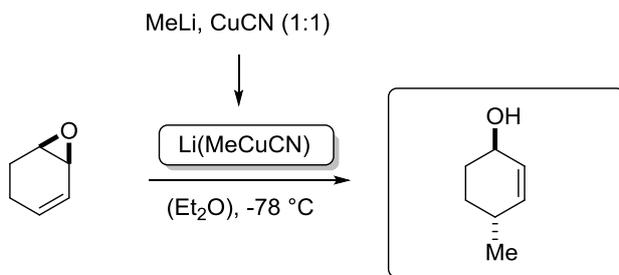
Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

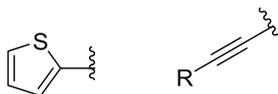
a) Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an.



b) Welches Produkt wird gebildet? Warum wird selektiv R gegenüber CN übertragen? Nennen Sie andere Gruppen mit denen solche Effekte erzielbar sind.

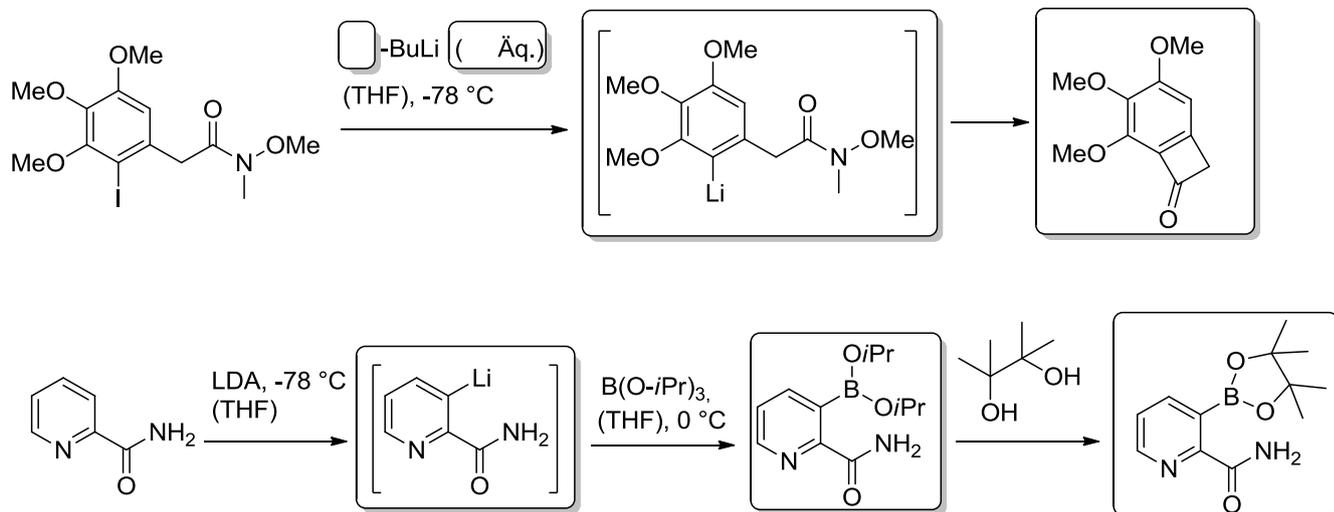


Dummyliganden sind durch ihre geringere Nucleophilie nicht übertragbar. Weitere Beispiele sind:



Aufgabe 2

Vervollständigen Sie die gezeigten Synthesen und geben Sie die dafür benötigten Äquivalente *n*- oder *t*-BuLi an.



Tetrahedron Lett. **1992**, 33, 5431.

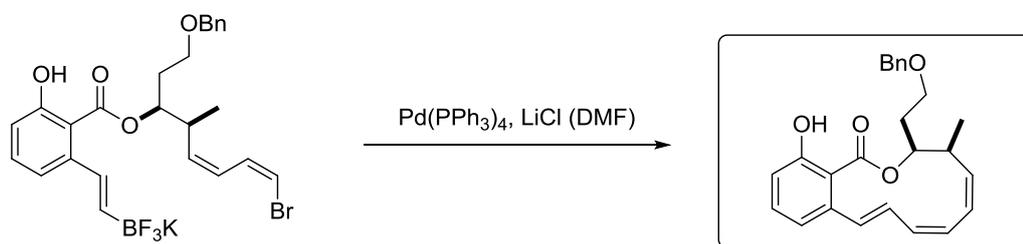
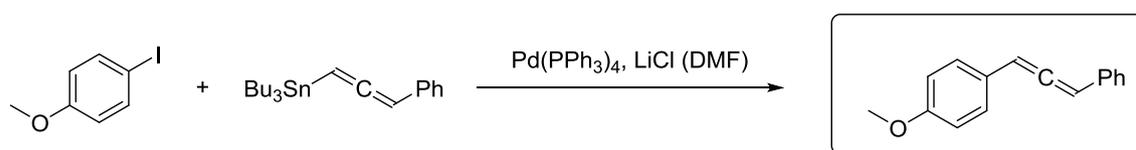
J. Org. Chem. **2007**, 72, 1588.

$n\text{-Buli}$ (1.0 Äq.)

$t\text{-Buli}$ (2.0 Äq.)

Aufgabe 3

Skizzieren Sie den katalytischen Verlauf von Kreuzkupplungen kurz. Ergänzen Sie nun die Produkte der folgenden Reaktionen. Nach welchem berühmten Chemiker sind die einzelnen Reaktionen jeweils benannt?



Organische Synthese OC III – 5. Übung am 19.05.2016

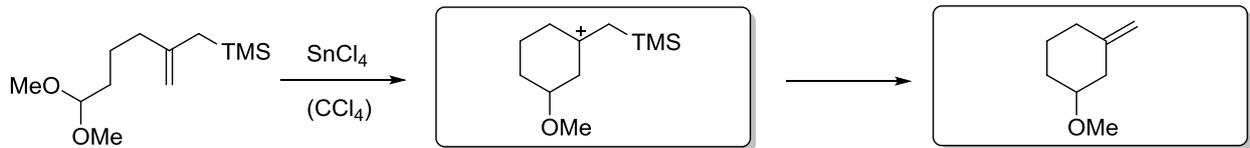
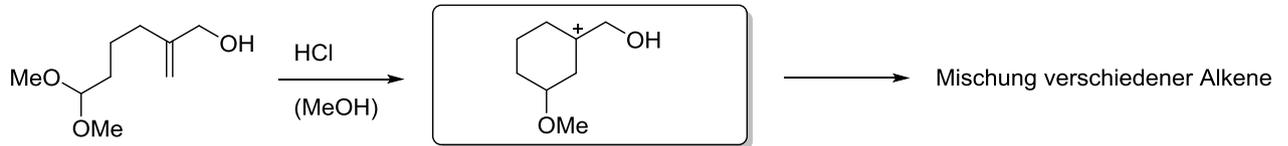
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

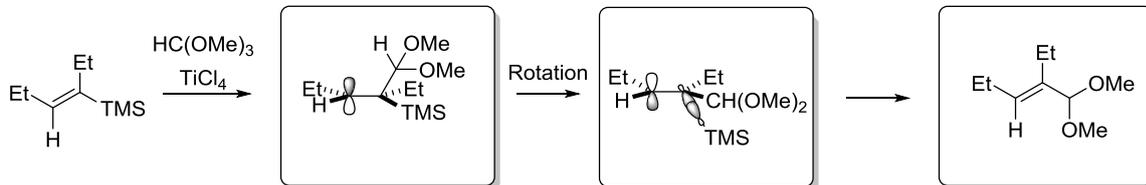
Aufgabe 1

Die nachfolgend dargestellte Zyklisierung führt zur unselektiven Bildung verschiedener Alkene. Wird anstelle des Allylkohols ein Allylsilan verwendet, kommt es zur regioselektiven Produktbildung. Ergänzen und erklären Sie das Produkt sowie entstehende Intermediate.



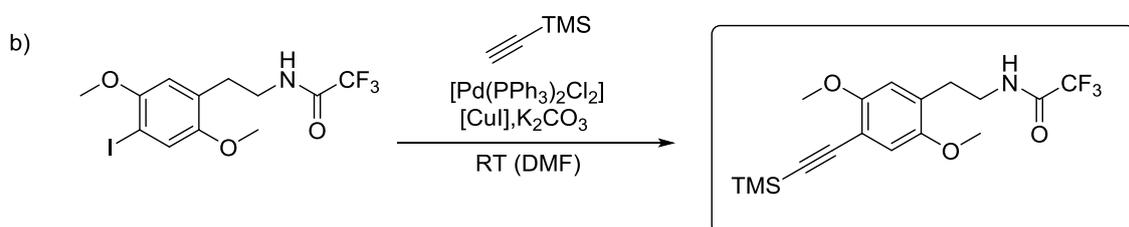
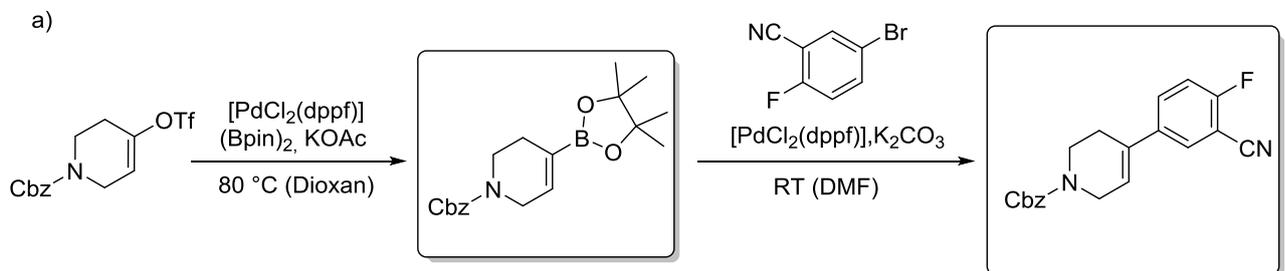
Aufgabe 2

Nicht nur Allylsilane reagieren in regioselektiven Reaktionen, auch Vinylsilane können als Startmaterialien verwendet werden. Ergänzen Sie schrittweise und erklären Sie die finale Doppelbindungsconfiguration. Wie heißt der stabilisierende Effekt?



Aufgabe 3

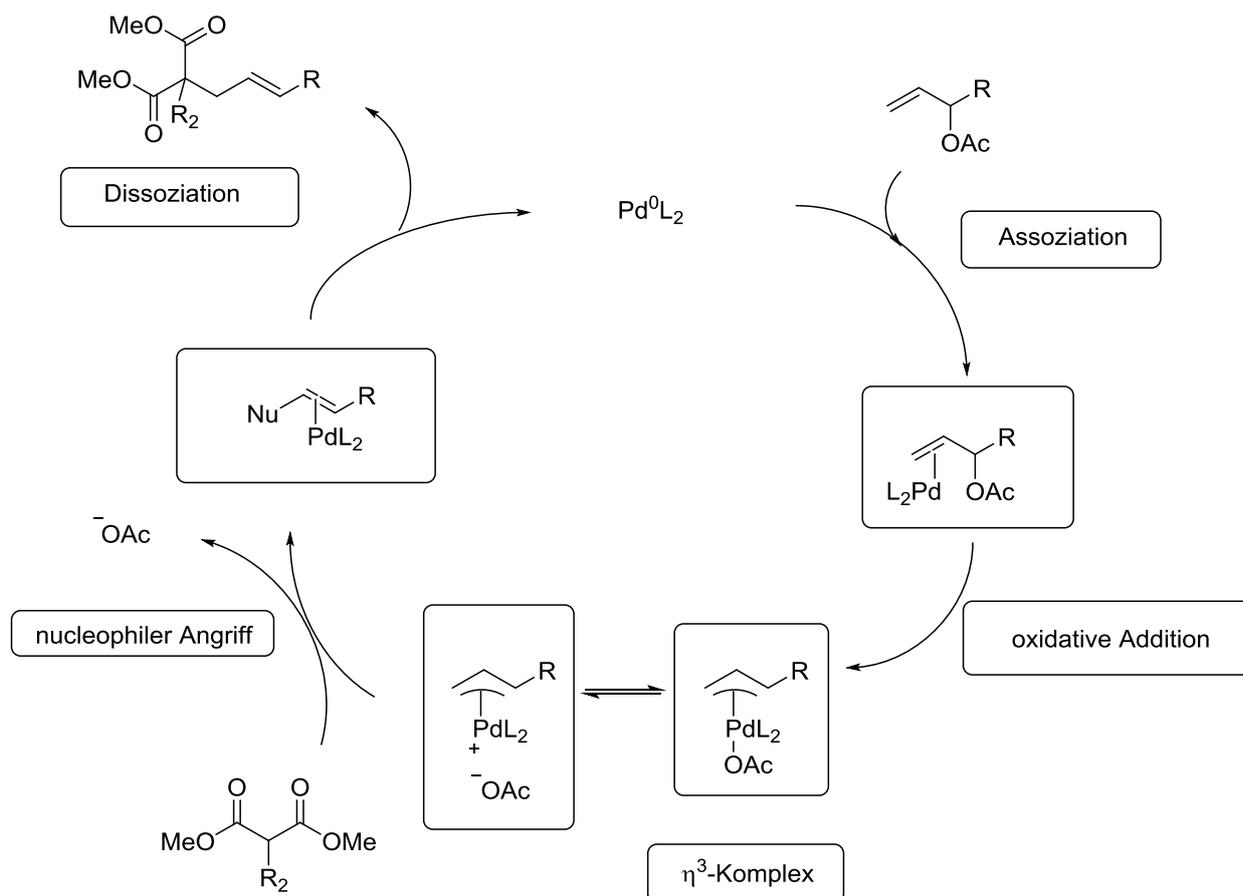
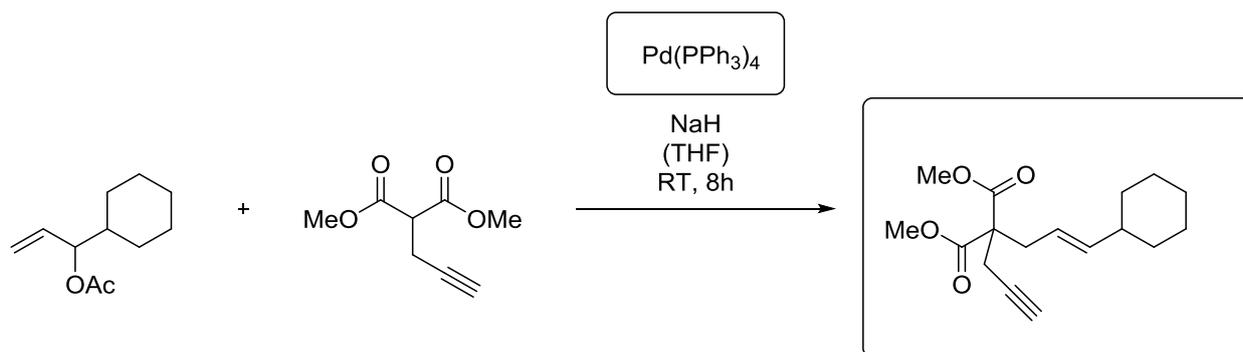
Geben Sie die jeweils gebildeten Produkte der unten angegebenen Kreuzkupplungen an und benennen Sie diese. Erklären Sie welchen Einfluss die entsprechende Base auf den Reaktionsverlauf hat.



Aufgabe 4

Palladium-katalysierte Allylierungsreaktionen finden in der Literatur in vielen Beispielen Verwendung. Dabei fallen immer wieder die Namen zweier Chemiker. Mit welchen beiden Namen verbindet man diese Art der Reaktion?

Geben Sie für folgende Reaktion das gewünschte Produkt an und schlagen sie einen geeigneten Katalysator vor. Schlagen Sie zudem einen plausiblen Mechanismus für die Reaktion vor und kennzeichnen Sie den Schlüsselschritt der Reaktion.



Organische Synthese OC III – 6. Übung am 23.05.2016

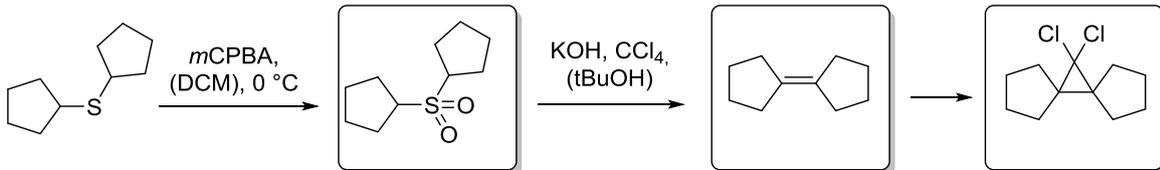
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

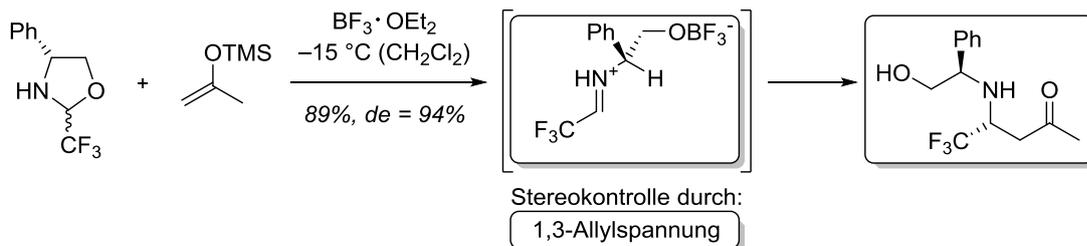
Aufgabe 1

Bei der nachfolgenden Synthese wird das Produkt einer Ihnen bekannten Umlagerung erhalten. Unter welchem Namen ist diese bekannt? Eine Folgereaktion liefert zudem das Produkt einer Cyclopropanierung. Geben Sie beide Produkte an und erklären sie deren Bildung.



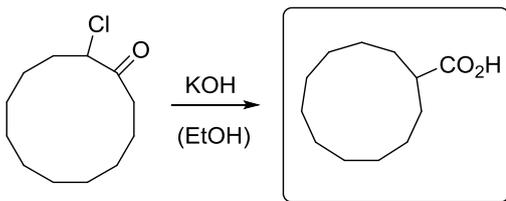
Aufgabe 2

Die folgende *Mannich*-artige Reaktion des Silylenolethers verläuft mit guter Diastereoselektivität. Welcher Effekt ist hierfür verantwortlich? Geben Sie das unter Einfluss der Lewisäure gebildete Intermediat einer Ringöffnung sowie das Produkt an.

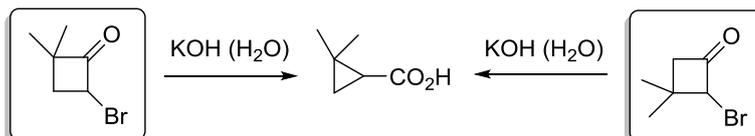


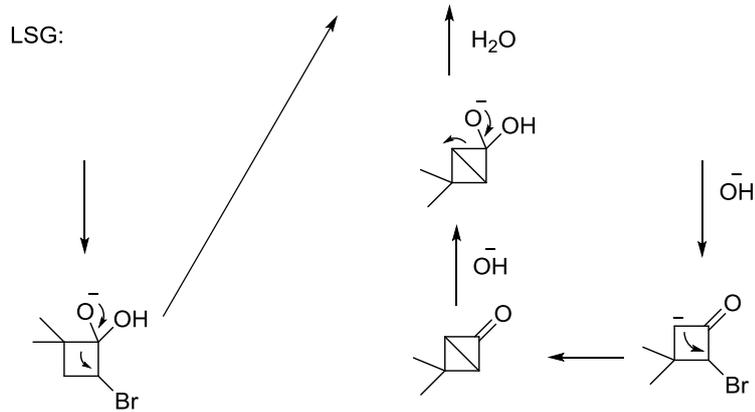
Aufgabe 3

- a) Welches Produkt wird bei der folgenden Umsetzung erhalten? Um welche Reaktion handelt es sich?



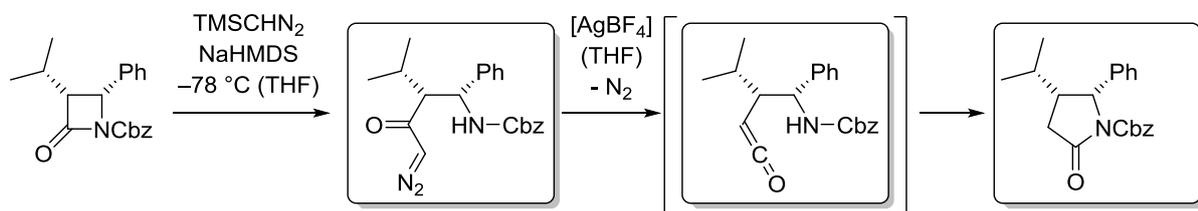
- b) Mittels derselben Reaktion kann aus den beiden gezeigten Regioisomeren das gleiche Produkt erhalten werden. Stellen Sie die jeweiligen zugrunde liegenden Mechanismen dar.





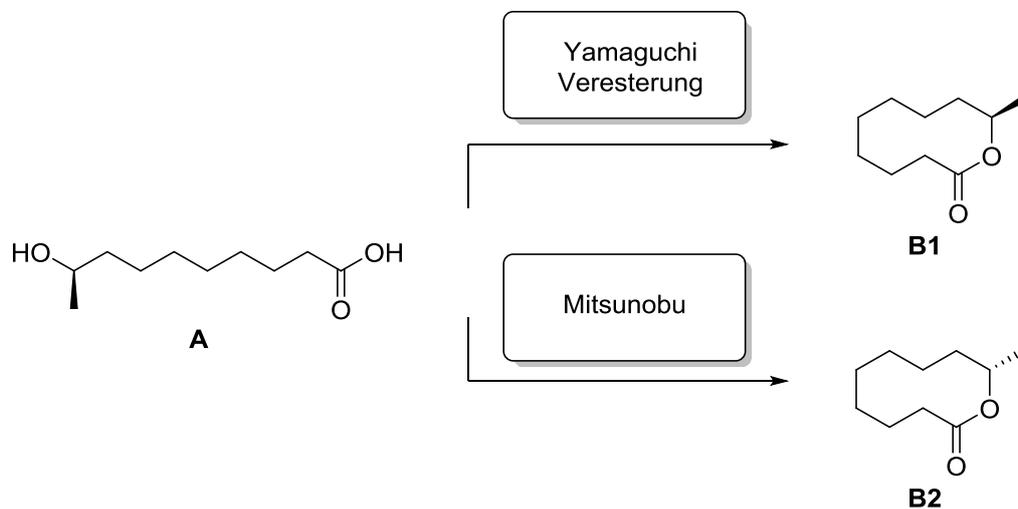
Aufgabe 4

Das folgende interessante Protokoll ermöglicht die Ringweiterung von Lactamen um jeweils eine Methylen-Einheit. Geben Sie das gesuchte Intermediat und die Produkte der zweistufigen Sequenz an.



Aufgabe 5

Sie wollen aus Verbindung **A** ein Lacton bilden, wobei im ersten Fall eine Retention und im zweiten Fall eine Inversion der Stereochemie benötigt wird. Nennen Sie geeignete Reagenzien um die Produkte **B1** und **B2** zu erhalten. Diskutieren Sie im ersten Fall den Mechanismus kurz.



Organische Synthese OC III – 7. Übung am 30.05.2016

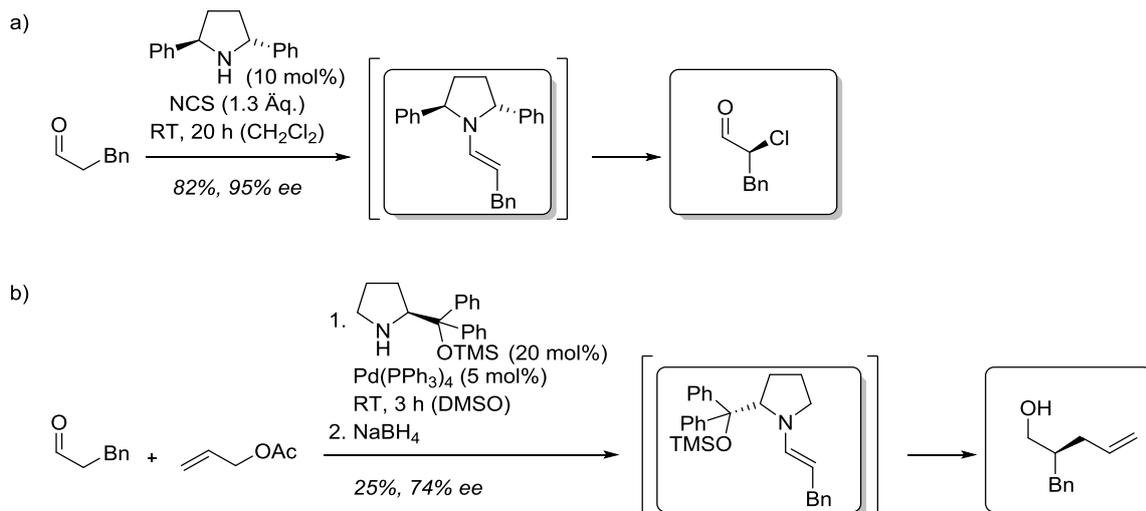
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

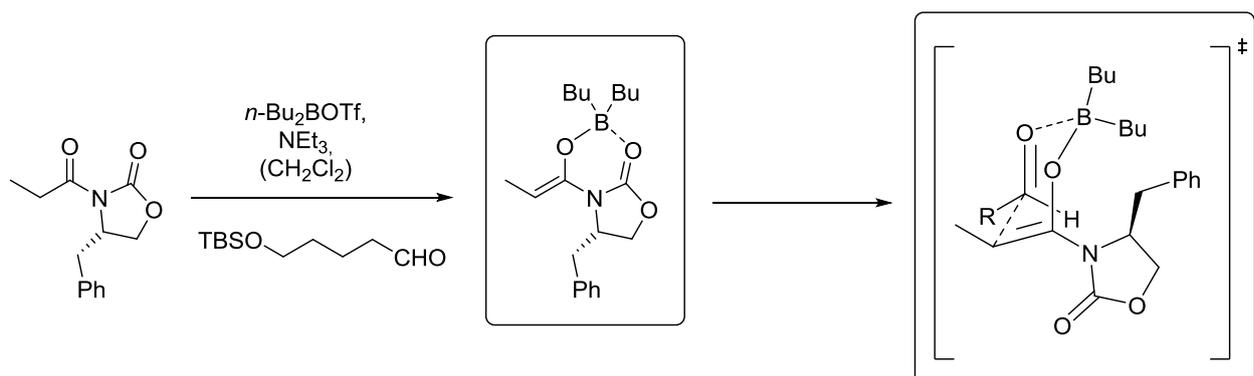
Aufgabe 1

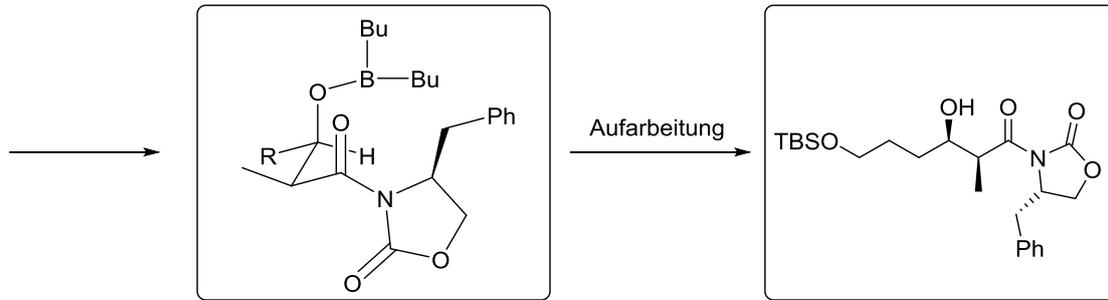
Die Enaminkatalyse ermöglicht eine Vielzahl interessanter α -Funktionalisierungen von Carbonylverbindungen, insbesondere von Aldehyden. 3-Phenylpropanal wird im Folgenden mit zwei verschiedenen Elektrophilen umgesetzt. Geben sie die Intermediate an, die sich durch Kondensation mit dem chiralen Katalysator bilden, und leiten Sie daraus die Konstitution sowie die Konfiguration der Produkte ab. *Tipp:* Alle Substituenten am Katalysator wirken lediglich als „sterische Schilde“.



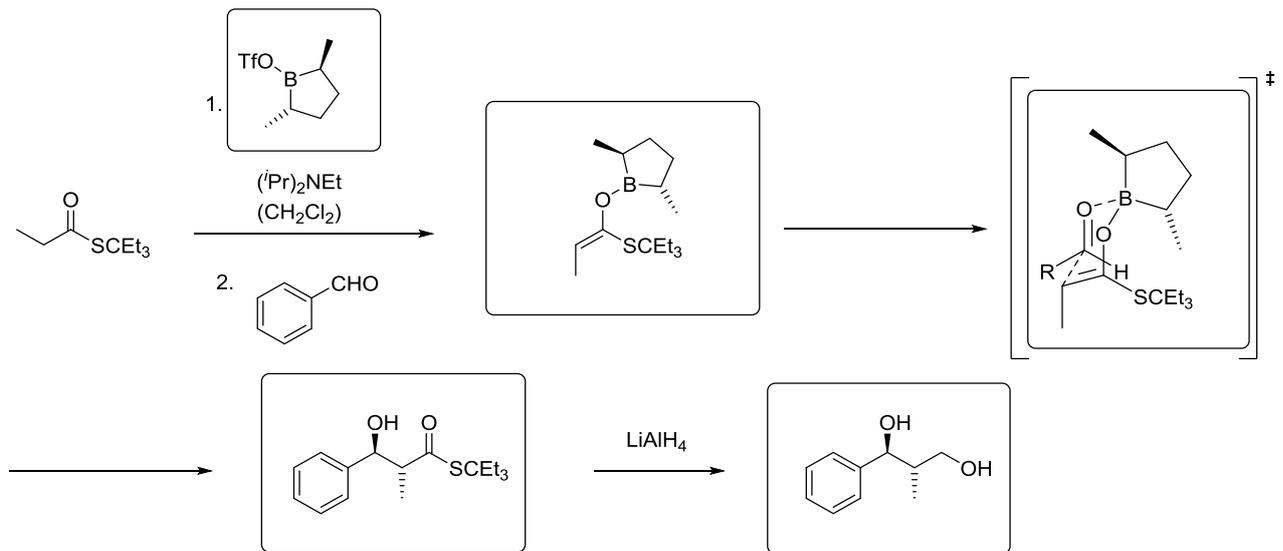
Aufgabe 2

a) Eine weit verbreitete Möglichkeit Diastereoselektivität zu induzieren ist der Einsatz des *Evans*-Auxiliars. Geben Sie das entstehende Produkt an und zeigen Sie wichtige Intermediate um zu diesem Produkt zu gelangen. Schließen Sie in ihre Überlegungen auch den entsprechenden Übergangszustand mit ein und benennen sie diesen.



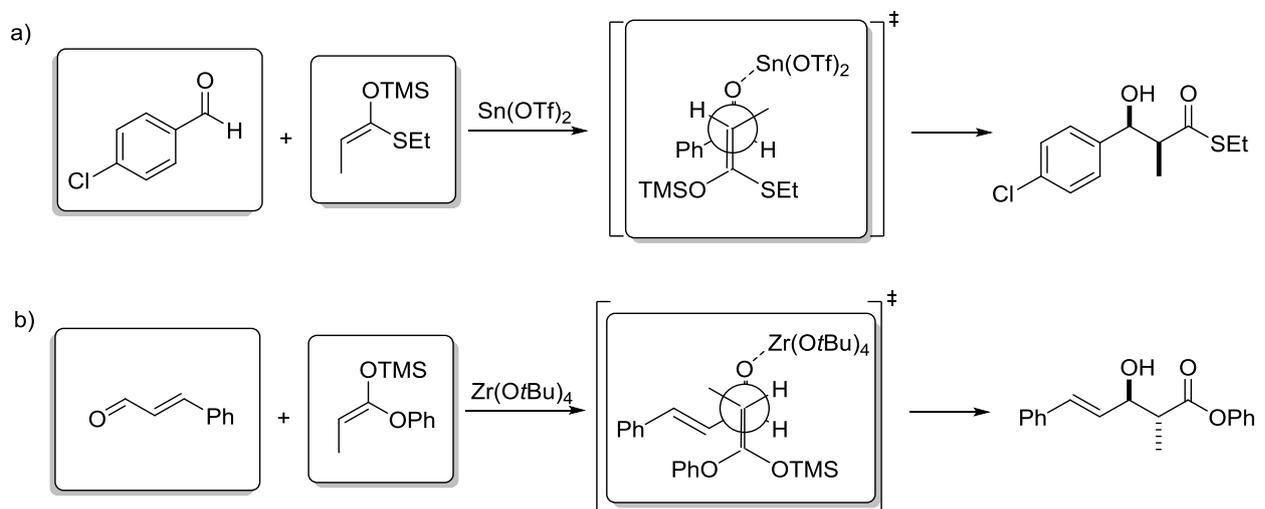


b) Ein anderes Beispiel für die Auxiliar-induzierte Diastereoselektivität ist es eine Reaktion unter Bedingungen zu führen, wie sie *Masamune* entdeckt hat. Schlagen Sie für die folgende Reaktion ein passendes Reagenz vor und zeichnen Sie das Produkt sowie alle einzelnen Schritte der Reaktion, um so die Bildung des gewünschten Produktes zu erklären. Überlegen Sie sich anschließend das Produkt der Folgereaktion mit Lithiumaluminiumhydrid.



Aufgabe 3

Die Vorhersage der Relativkonfiguration bei der *Mukaiyama*-Aldolreaktion bereitet oft Schwierigkeiten, da sowohl die eingesetzten Edukte als auch die Lewis-Säure einen Einfluss haben. Es sind im Folgenden zwei Produkte aus unterschiedlichen *Mukaiyama*-Aldolreaktionen gegeben. Geben Sie die dafür notwendigen Edukte an und überlegen Sie sich einen Übergangszustand, der jeweils die dargestellte Selektivität erklärt.



Organische Synthese OC III – 8. Übung am 06.06.2016

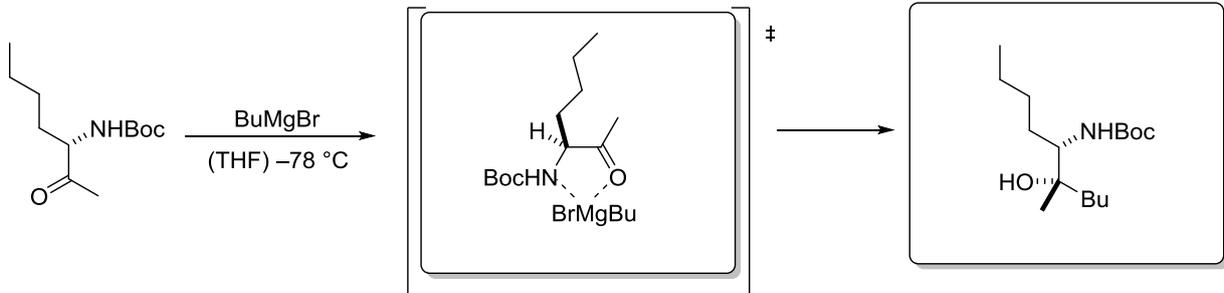
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

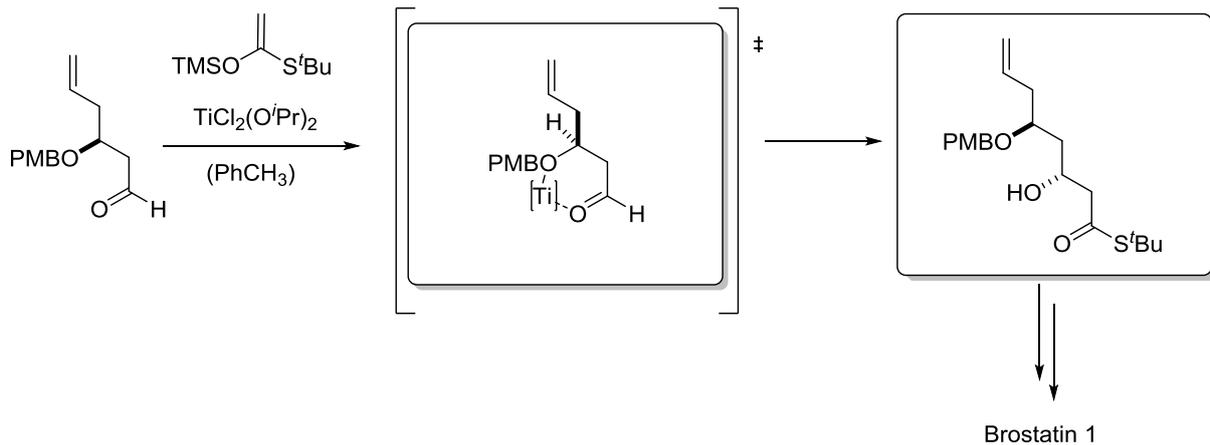
Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

- a) Eine hohe substratinduzierte Diastereoselektivität kann bei der hier gezeigten Addition an das α -Aminoketon erwartet werden. Warum? Geben Sie das zu erwartende Produkt an und erklären Sie die Diastereoselektivität.

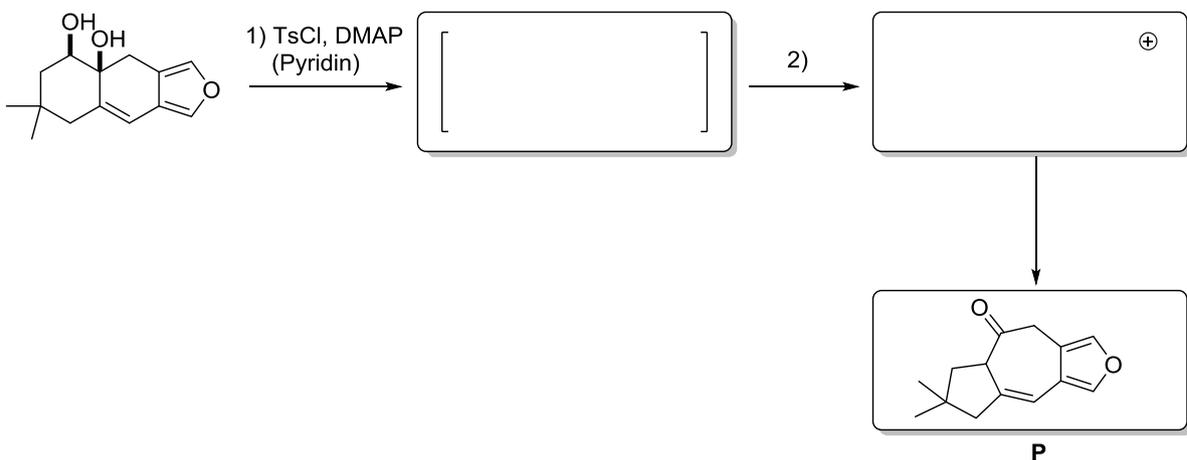


- b) Eine frühe Stufe in der Totalsynthese von Bryostatin 1 beinhaltet ein Chiralitätszentrum β -ständig zum Aldehyd. Berücksichtigen Sie dies bei der Additionsreaktion und erklären Sie die Diastereoselektivität.



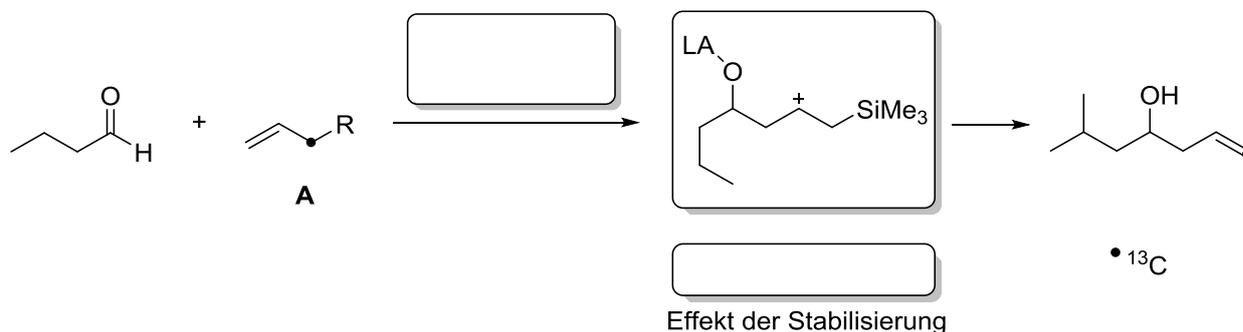
Aufgabe 2

Bei der Totalsynthese von Furoscrobiculin wurde eine Semipinakolumlagerung verwendet um einen 7-gliedrigen Ring aufzubauen. Überlegen Sie zuerst, welcher Alkohol mit TsCl geschützt wird (erster Kasten). Im zweiten Schritt wird nun zuerst das Kation gebildet (zweiter Kasten). Welcher Rest wandert und wie sieht dann das Produkt **P** aus?



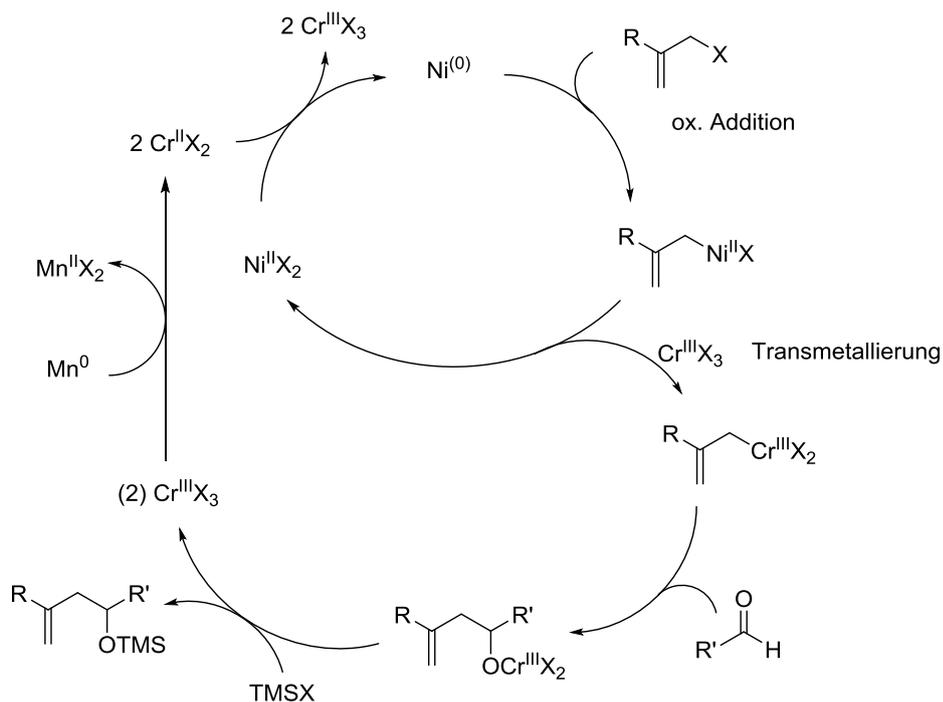
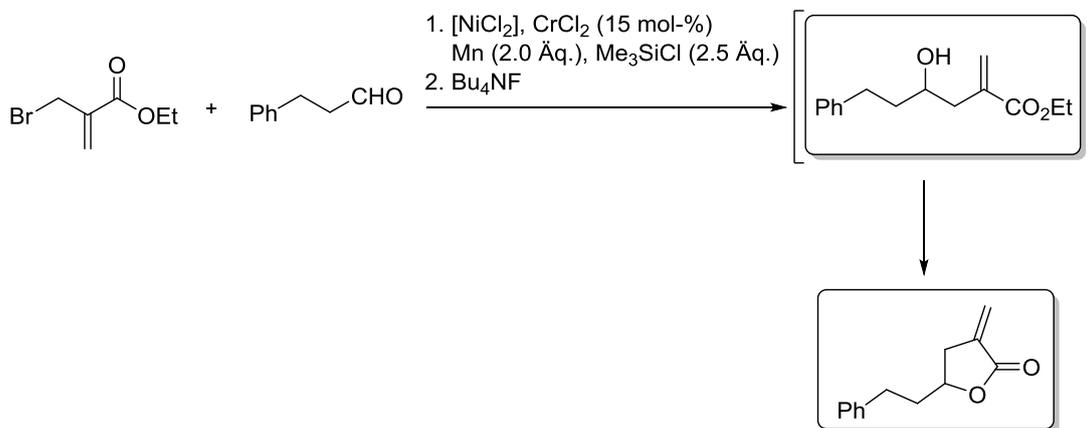
Aufgabe 3

Sagen Sie bei Verbindung **A** den Rest R voraus. Beachten Sie dabei die Position des ^{13}C markierten Atoms. Welche Art von Reaktion wurde durchgeführt und wie sind die Reaktionsbedingungen? Welcher Effekt ist für die Stabilisierung des Intermediates verantwortlich?



Aufgabe 4

Geben Sie das Produkt der folgenden Kupplungsreaktion an. Um welche handelt es sich? Diskutieren Sie den Mechanismus. *Hinweis:* Im letzten Schritt findet eine Cyclisierung statt. Wieviele Äquivalente an CrCl_2 werden verwendet wenn das Mn-Pulver nicht eingesetzt wird?



Ohne Mn: CrCl_2 (4.0 Äq.)

Organische Synthese OC III – 9. Übung am 13.06.2016

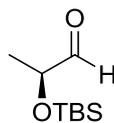
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

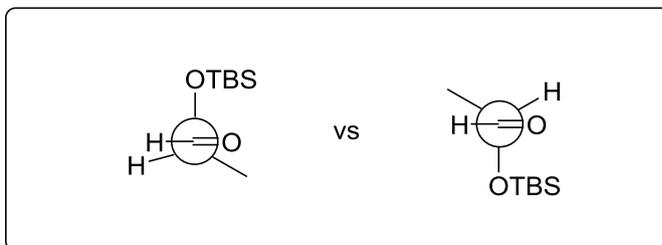
Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

a) Im Laufe der Vorlesung haben Sie mehrere verschiedene Effekte zur Stabilisierung des Übergangszustandes wie die 1,3 Allylspannung oder die Chelatkontrolle kennen gelernt. Ein Problem ist es jedoch, wenn keine klare Stabilisierung eines Intermediats erkennbar ist. Bei solchen Problemen kann man das Felkin-Anh-Modell zu Rate ziehen. Erklären Sie in kurzen Worten und mit Hilfe von Newman-Projektionen den bevorzugten Übergangszustand des gezeigten Substrats und das bevorzugte Produkt bei einem Angriff eines Nucleophils.



Lösung:

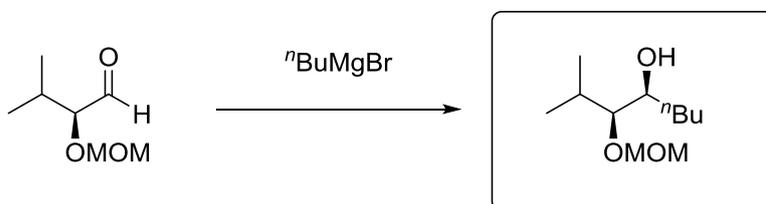
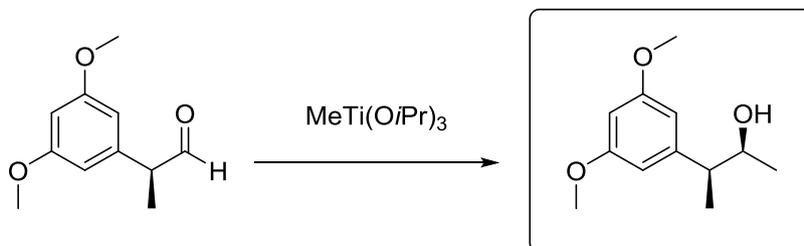
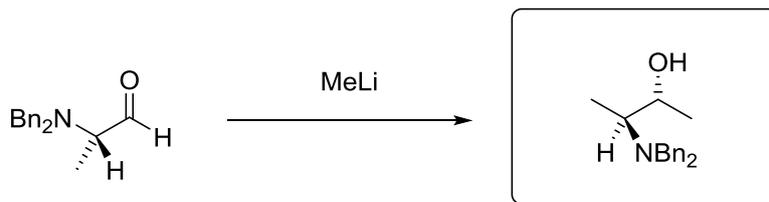


Orbitalzeichnung, Hyperkonjugation, MO

Schema von π^* und σ^* , Angriffswinkel (Bürgi-Dunitz-Trajektorie)

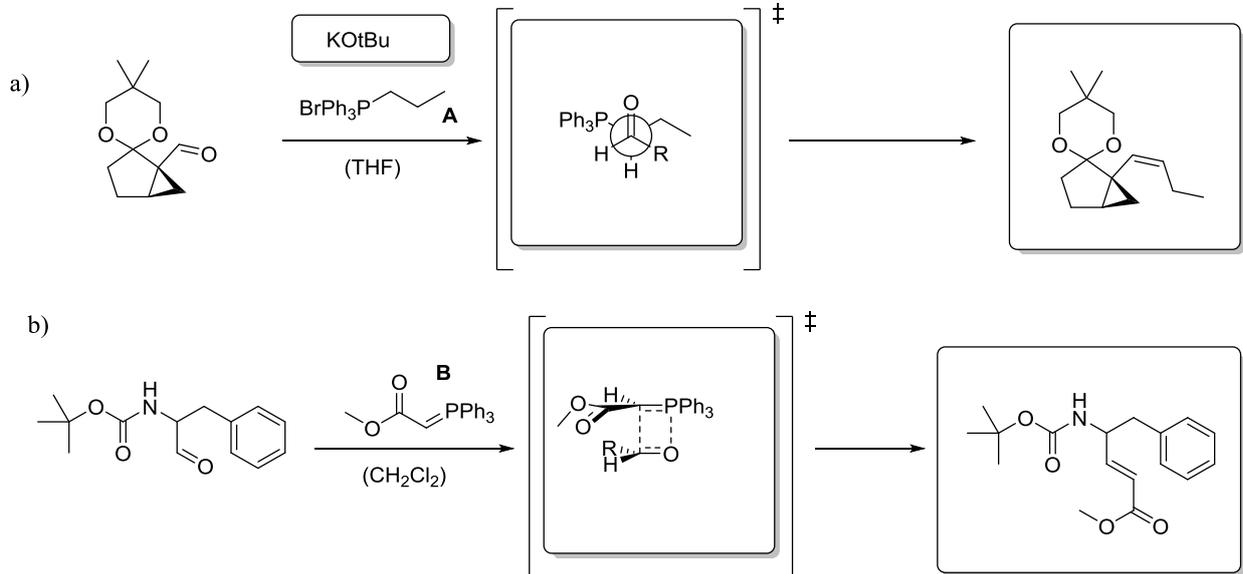
b) Sagen sie mit dem in Aufgabe a) gewonnenen Wissen die Produkte der folgenden Reaktionen voraus.

Zeichnen sie dafür die passenden Übergangszustände in der Newman-Projektion.



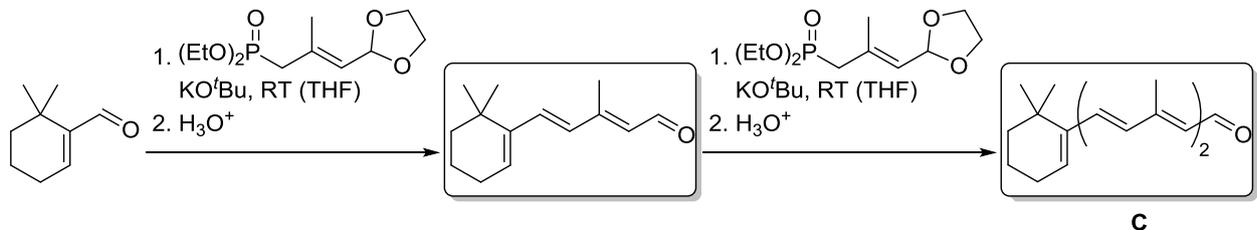
Aufgabe 2

Phosphor-Ylide werden in der Wittig-Reaktion zur Carbonylolefinierung eingesetzt. Geben Sie für das Phosphoniumsalz **A** eine passende Base an und schlagen Sie eine Synthese für das Ylid **B** vor. Geben Sie die Produkte für die jeweiligen Reaktionen an und erklären Sie die Stereoselektivität mit einem geeigneten Übergangszustand.

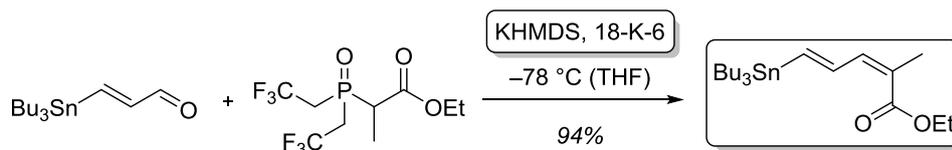


Aufgabe 3

a) Das Aldehyd **C** als Bestandteil von Vitamin A spielt eine wesentliche Rolle beim Sehvorgang, wobei eine photochemische (*E*)-(*Z*)-Isomerisierung des all-(*E*)-Polyens stattfindet. Es lässt sich in wenigen Stufen durch eine Sequenz von Carbonylolefinierungen herstellen. Geben Sie die Produkte jeweils nach der sauren wässrigen Aufarbeitung an. Nennen sie den Namen von **C**?



b) Die *Still-Gennari*-Variante der *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion ermöglicht die stereoselektive Synthese Akzeptor-substituierter (*Z*)-Alkene aus Aldehyden. Geben Sie die benötigte Base und das Additiv sowie das Reaktionsprodukt an.



Organische Synthese OC III – 10. Übung am 20.06.2016

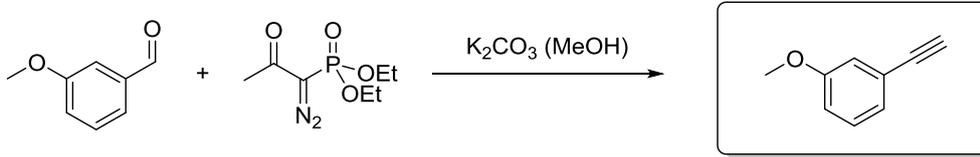
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

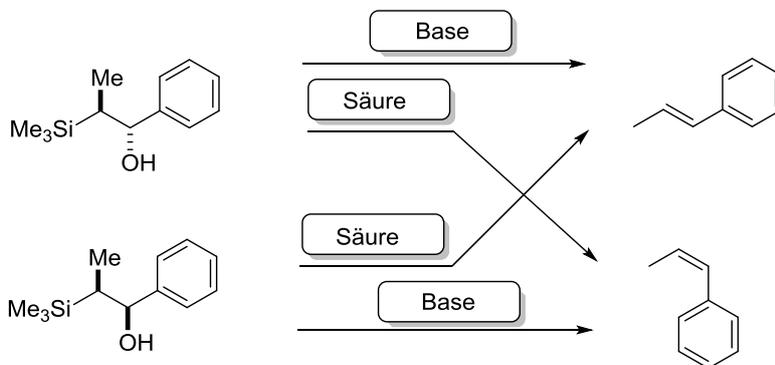
Aufgabe 1

Geben Sie das Produkt folgender Alkinylierung an.



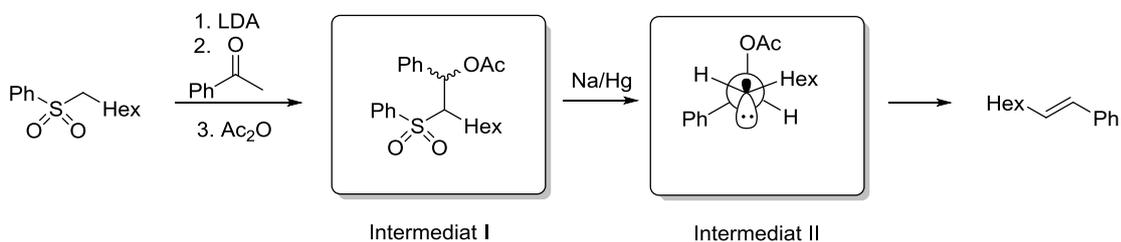
Aufgabe 2

Bei der Peterson Olefinierung kann stereospezifisch das (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomer erhalten werden. Geben Sie die benötigten Reaktionsbedingungen für die gezeigten Transformationen an. Wie erklären Sie mechanistisch die stereospezifische Bildung?



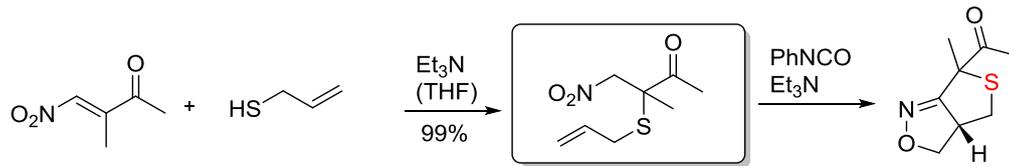
Aufgabe 3

Im Gegensatz zur oben behandelten **stereospezifischen** Peterson Olefinierung werden bei der **stereoselektiven** Julia-Lythgoe Reaktion (*E*)-Alkene gebildet. Erklären Sie die Bildung schrittweise und zeichnen Sie Intermediat II in der Newman Projektion. Was ist der Unterschied zwischen stereoselektiven und stereospezifischen Reaktionen?

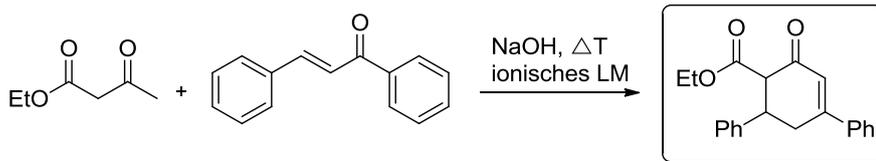


Aufgabe 4

- a) Nachfolgend ist die Synthese eines Thiophenisoaxazolins gezeigt, das aus einer Cycloaddition hervorgeht. Geben Sie das Produkt des ersten Schrittes an!

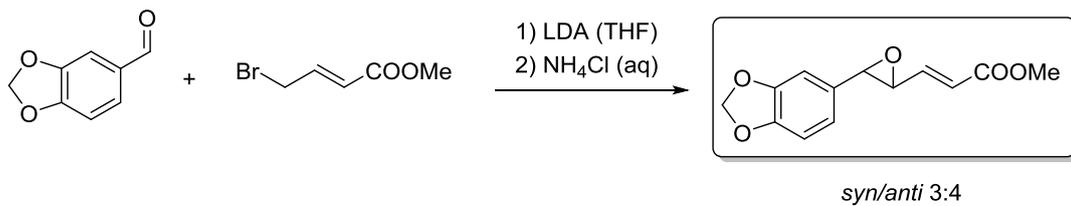


- b) Geben Sie das Produkt einer Ihnen bekannten Reaktion zur Synthese von Cyclohexenonen an!



Aufgabe 5

Bei der Totalsynthese von Epiasarinin wurde eine interessante Reaktion zwischen Piperonal und (*E*)-Methyl-4-crotonaldehyd angewendet. Geben Sie das Produkt an und erklären dessen Bildung schrittweise. Wie nennt man diese Sequenz?



Darzens Glycidesterkondensation

Organische Synthese OC III – 11. Übung am 27.06.2016

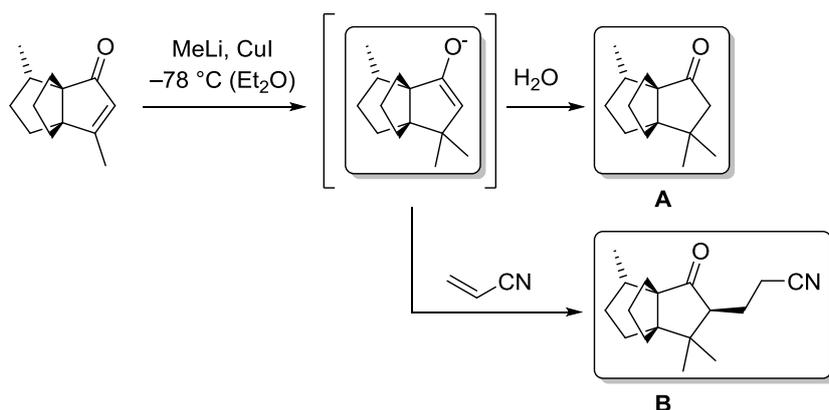
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

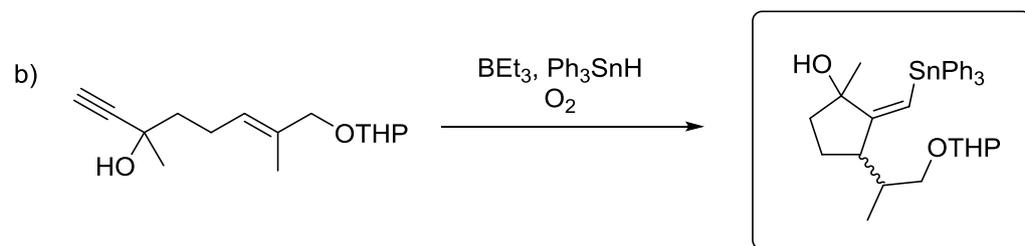
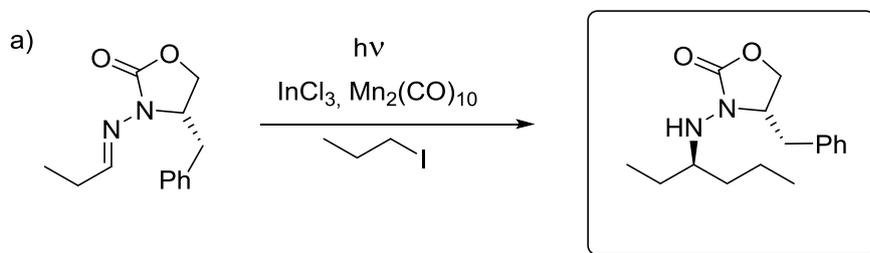
Aufgabe 1

Die Selektivität der nucleophilen Addition von Cupraten macht man sich auch in der Totalsynthese von Naturstoffen zunutze. In der Synthese von Modhephen wird das Intermediat der Addition wässrig aufgearbeitet. Jedoch wäre auch eine Folgereaktion, zum Beispiel mit Acrylnitril, unter erneuter C–C-Bindungsknüpfung denkbar, wobei bevorzugt ein Diastereomer entstehen sollte. Geben Sie das Intermediat sowie beide Produkte an.



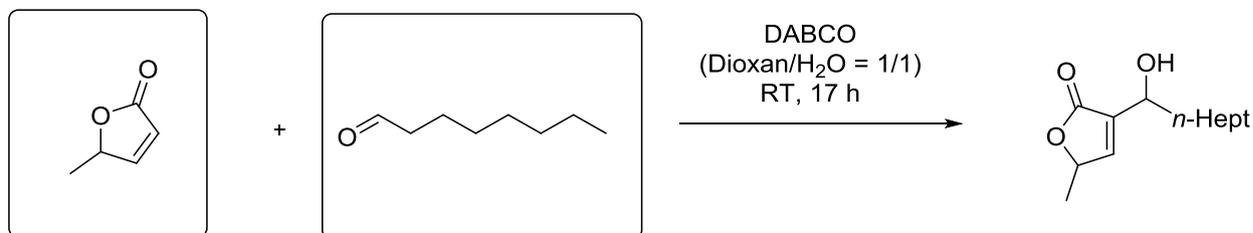
Aufgabe 2

Viele Radikalreaktionen sind auf Grund der reaktiven Intermediate oft nicht das Mittel der ersten Wahl, jedoch bieten gerade diese eine interessante Vielfalt an Möglichkeiten. Sowohl die inter- als auch die intramolekulare Radikaladdition kann in einigen Fällen erfolgreich zum Aufbau einer C–C-Bindung eingesetzt werden. Zeichnen Sie für beide Reaktionen das entsprechende Produkt und erklären Sie in Teilaufgabe a) die entstehende Stereoselektivität. Erklären Sie die Mechanismen der Reaktionen und die Rolle der eingesetzten Reagentien. (TIPP: In der Teilaufgabe b) ist der erste Schlüsselschritt die Addition eines Zinnradikals an die Dreifachbindung)



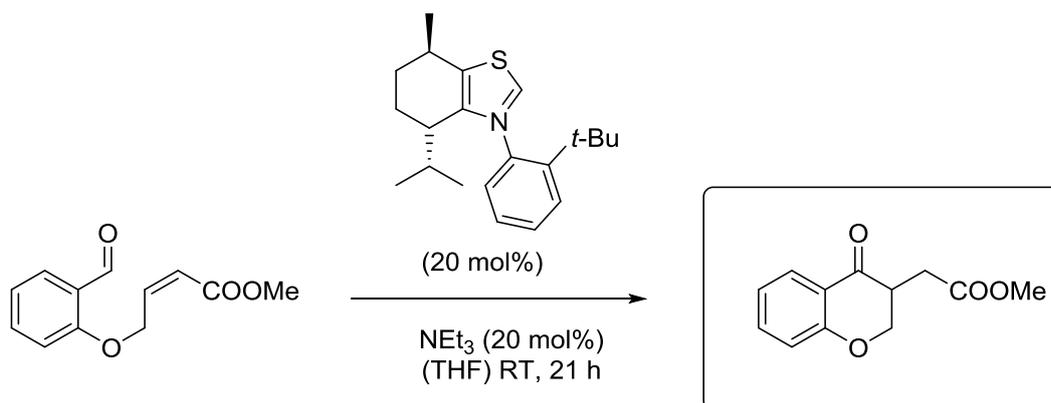
Aufgabe 3

Die Baylis-Hillmann Reaktion findet in vielen verschiedenen Naturstoffsynthesen Anwendung. Ein Beispiel dafür ist die Synthese von Acaterin, welche im Folgenden abgebildet ist. Schlagen Sie zu der Synthese des Produkts geeignete Edukte vor und zeichnen sie die Struktur der eingesetzten Base. Erklären Sie in kurzen Worten die Notwendigkeit der Base bei der Reaktion und gehen Sie dabei auch auf den Mechanismus der Reaktion ein.



Aufgabe 4

Auch die nachfolgende Reaktion wurde ihrem Entdecker zufolge benannt, der die Reaktion zu 1,4-Diketonen entdeckte und an der Technischen Universität Aachen arbeitete. Wie hieß der Chemiker nach dem diese Reaktion benannt wurde? Geben Sie das Produkt an und schlagen Sie für die Reaction einen plausiblen Mechanismus vor. Vernachlässigen Sie dabei die mögliche Bildung bevorzugter Enantiomere.



Organische Synthese OC III – 12. Übung am 04.07.2016

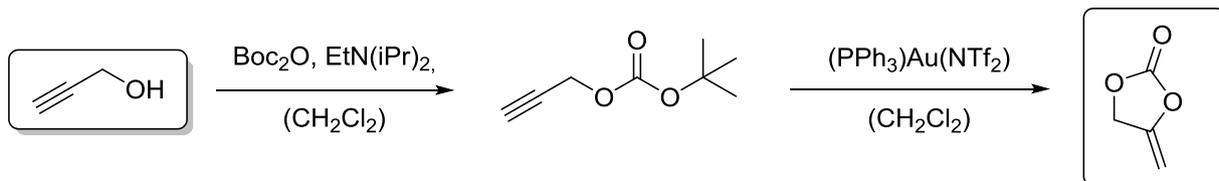
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

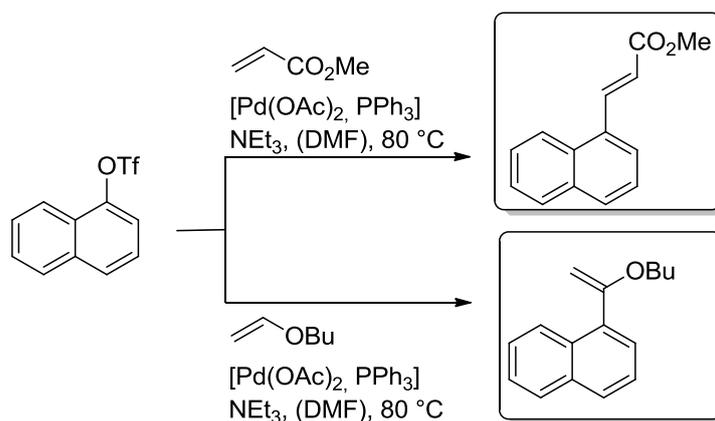
Aufgabe 1

Alkene können unter anderem durch Goldkatalysierte Aktivierung von Alkinen hergestellt werden. In dem hier gezeigten Beispiel kommt es während der Alkenbildung auch zu einer intramolekularen Zyklisierung. Geben Sie das zu erwartende Produkt an. Aus welcher Verbindung kann der Zyklisierungsvorläufer hergestellt werden?

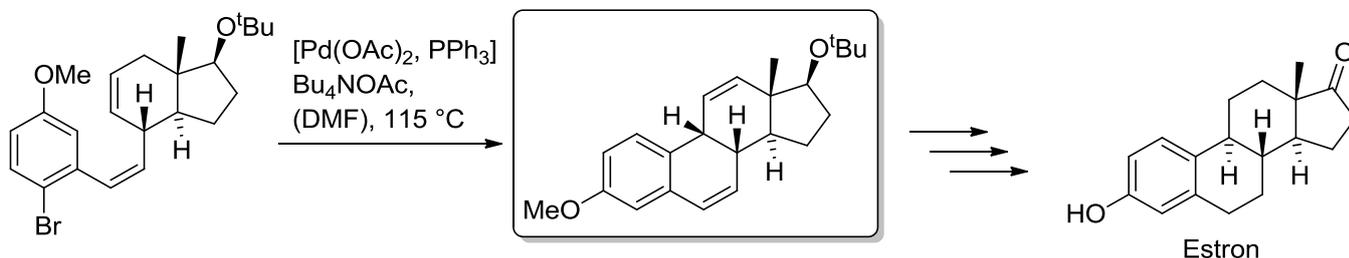


Aufgabe 2

Wie sehen die Produkte der gezeigten Umsetzungen mit den unterschiedlichen Olefinen aus? Wie lässt sich die unterschiedliche Produktbildung erklären?



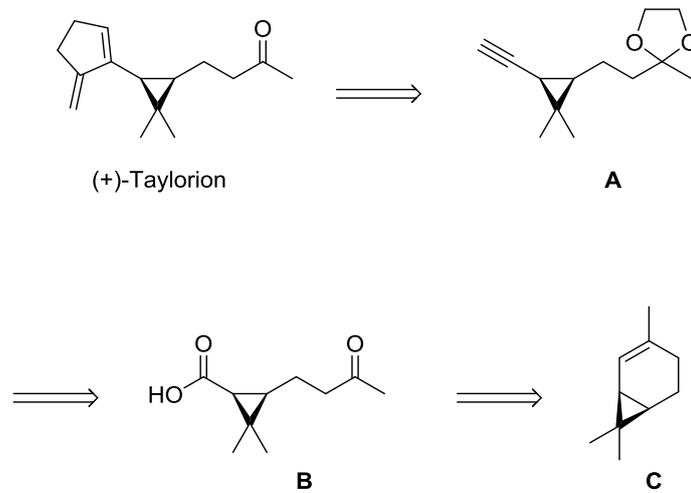
Bei der Synthese eines Estron Vorläufers wird dieselbe Reaktion intramolekular durchgeführt. Geben Sie das Produkt an!



J. Am. Chem. Soc. **1998**, *120*, 8971-8977.

Aufgabe 3

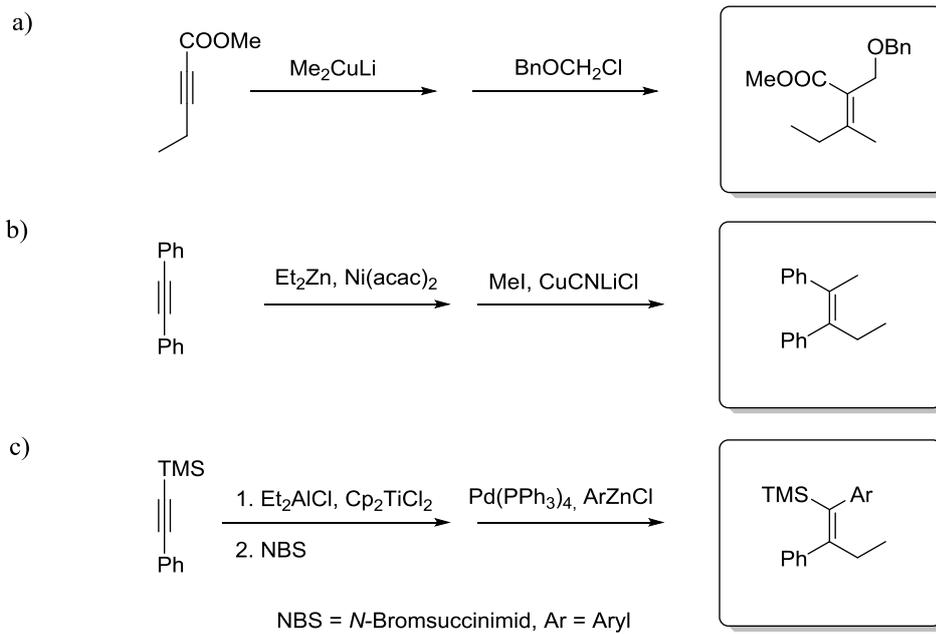
Machen Sie eine retrosynthetische Analyse des Naturstoffs (+)-Taylorion. Denken Sie dabei an Ihnen aus der Vorlesung bekannte Reaktionen und nützen die Hilfestellungen (Intermediat **A** und **B**). Der Naturstoff soll hierbei auf (+)-2-Caren (Verbindung **C**) zurückgeführt werden.



Donkervoort *et. al Tetrahedron* **1996**, 52, 7391-7420.

Aufgabe 4

Geben Sie die Produkte der folgenden Carbometallierungen an.



Organische Synthese OC III – 13. Übung am 11.07.2016

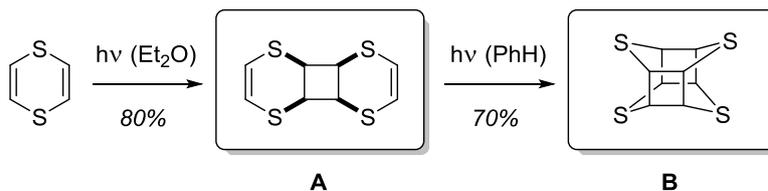
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

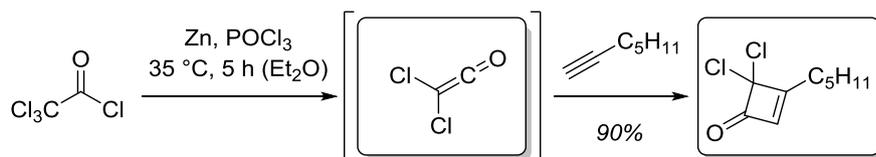
Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

a) Die Synthese eines neuen Moleküls muss nicht immer einem höheren Zweck dienen, manchmal steht auch schlicht die Ästhetik der Zielstruktur im Vordergrund. Geben Sie das aus der photochemischen Dimerisierung von 1,4-Dithiin resultierende Produkt **A** sowie das sich aus der anschließenden intramolekularen Cycloaddition ergebende interessante Zielmolekül **B** an. Welche Relativkonfiguration muss folglich das Dimer **A** haben, um den zweiten Ringschluss zu ermöglichen?

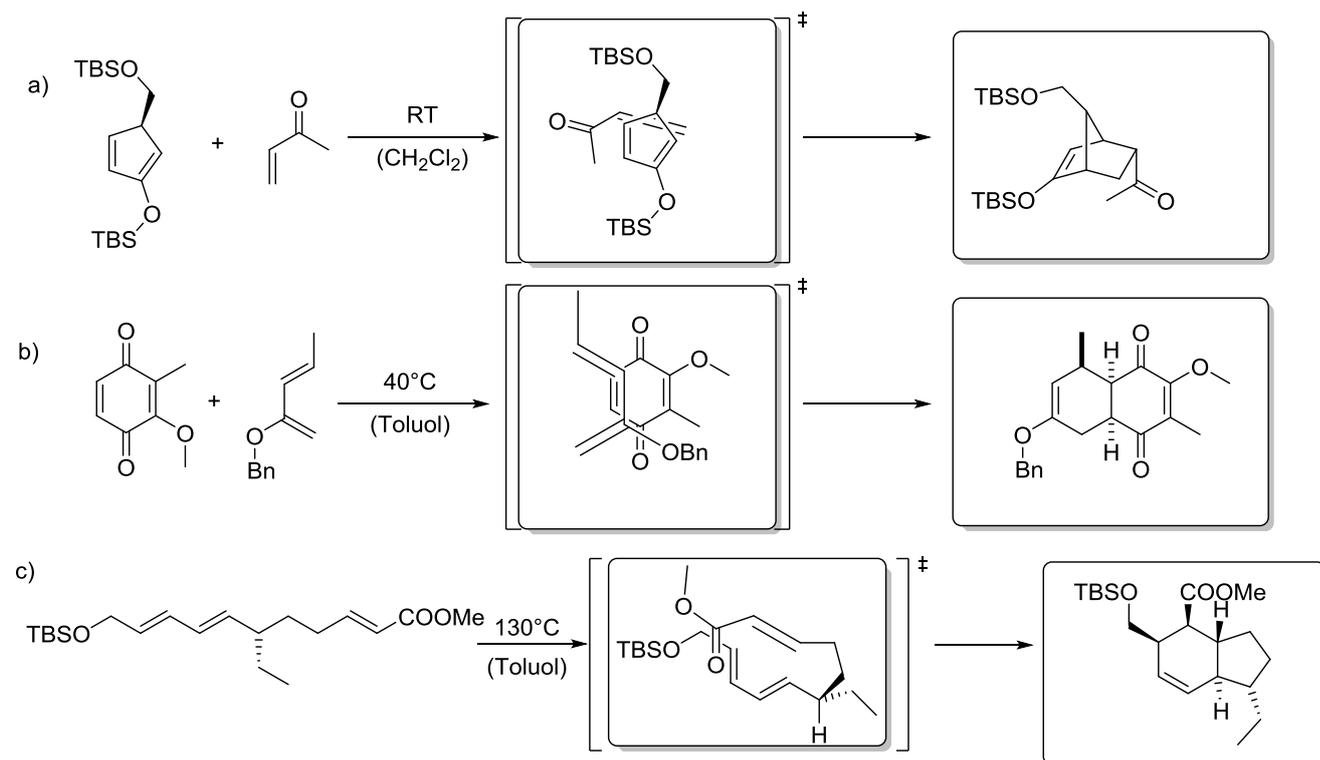


b) [2+2]-Cycloadditionen können jedoch nicht nur unter photochemischen Bedingungen stattfinden, wie die Reaktion des aus Trichloracetylchlorid generierten, sehr reaktiven Intermediats mit 1-Heptin zeigt. Geben Sie die Struktur von Intermediat und Produkt an.



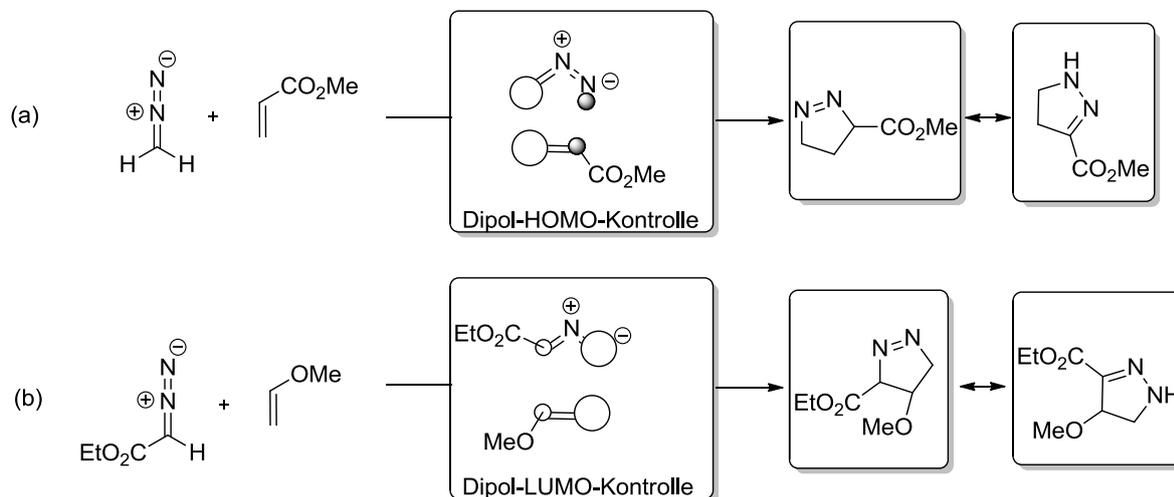
Aufgabe 2

Die Diels-Alder-Reaktion ist eine wichtige Cycloaddition zum Aufbau von Sechsringen. Geben Sie die Produkte an, die sich durch eine Diels-Alder-Reaktion aus den angegebenen Edukten bilden, und erklären Sie die Regio- und Stereoselektivität mit einem geeigneten Übergangszustand.



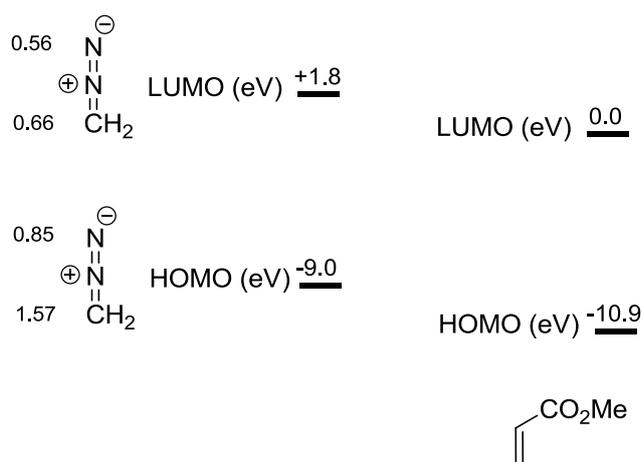
Aufgabe 3

Analysieren Sie die [3+2]-Cycloaddition von Diazomethan an Acrylsäuremethylester (Fall (a)) hinsichtlich der beteiligten Orbitale und der Regioselektivität. Entscheiden Sie anhand der unten gegebenen Daten zunächst, von welchem Reaktionspartner das jeweilige HOMO oder LUMO für die Reaktivität verantwortlich ist. Betrachten Sie dann die gegebenen Orbitalkoeffizienten, um zu entscheiden, mit welcher Regioselektivität die Reaktion verläuft. Geben Sie einen Übergangszustand (mit Molekülorbitalen) sowie das Produkt an.



In Fall (b) erfolgt die Reaktion unter entgegengesetzter Dipol-MO-Kontrolle. Treffen Sie auch ohne gegebene ‘Koeffizienten‘ und Energien der Molekülorbitale eine Entscheidung bezüglich der Regioselektivität. Können Sie auch hier einen Übergangszustand (mit Molekülorbitalen) angeben?

MO-Energien und ggf. Orbitalkoeffizienten:



Organische Synthese OC III – 14. Übung am 18.06.2016

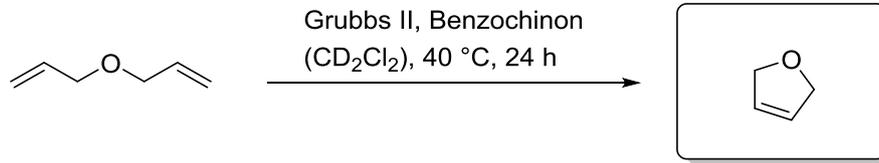
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

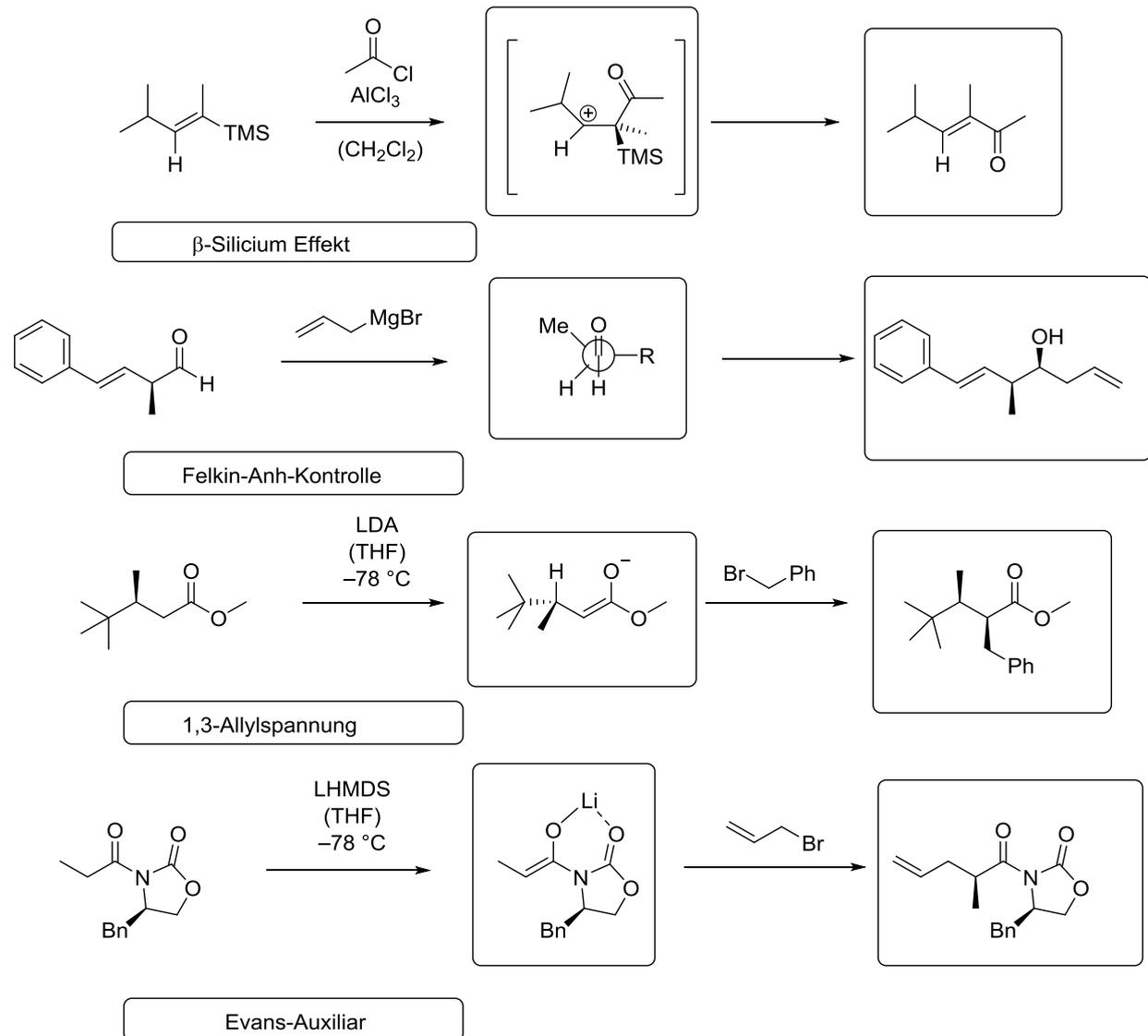
Aufgabe 1

Geben Sie das Produkt folgender Reaktion an. Um welche Art von Reaktion handelt es sich hier und was ist die chemische Struktur von Grubbs II?



Aufgabe 2

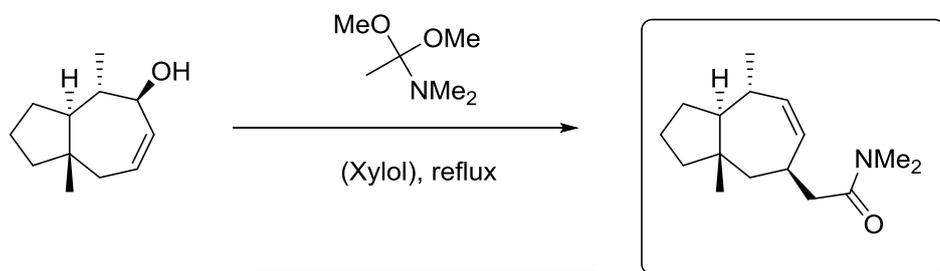
Stereokontrolle spielt in der Synthesepaltung der organischen Chemie sehr oft eine wichtige Rolle. Im Laufe der Vorlesung haben Sie mehrere verschiedene Möglichkeiten kennen gelernt, um gewünschte Produkte möglichst diastereoselektiv zu generieren. Sagen Sie bei den folgenden Aufgaben die gewünschten Produkte voraus und nennen Sie zusätzlich ein Schlagwort, welches man mit den jeweiligen Reaktionen verbindet.



Aufgabe 3

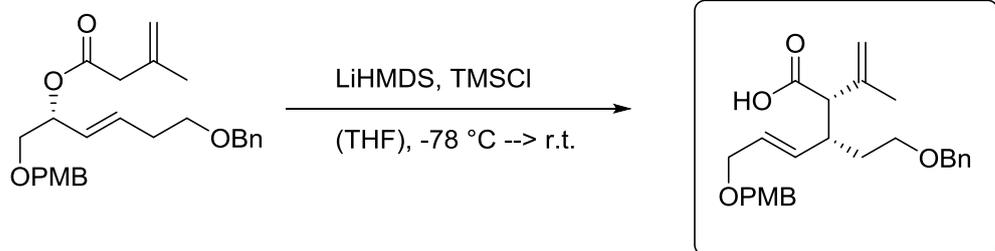
Geben Sie Produkt und Namen der [3.3] sigmatropen Umlagerungen an. Achten Sie insbesondere auf die Stereochemie und geben Sie in Teilaufgabe c) auch den entsprechenden sesselförmigen Übergangszustand an.

a)



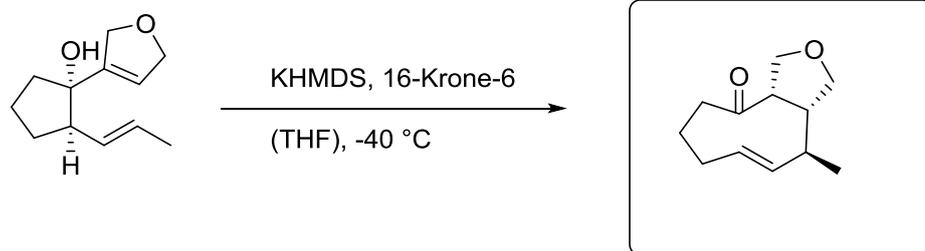
Eschenmoser-Claisen

b)



Ireland-Claisen

c)



Oxy-Cope

