

# Organische Synthese OC III – 1. Übung am 08.05.2017

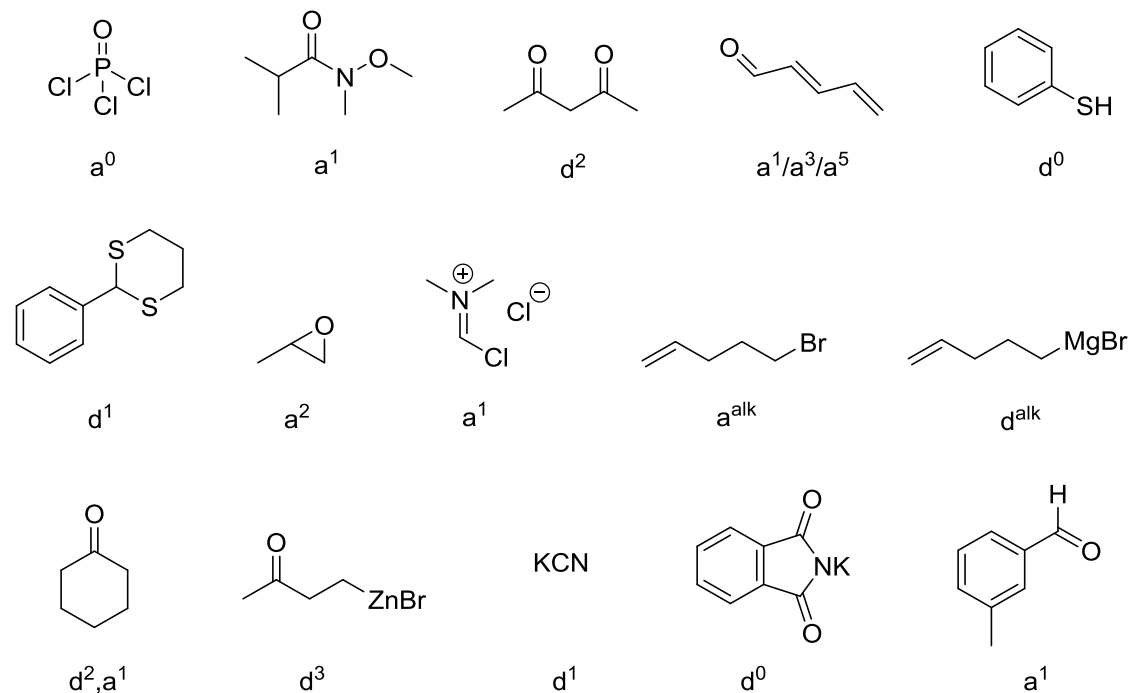
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

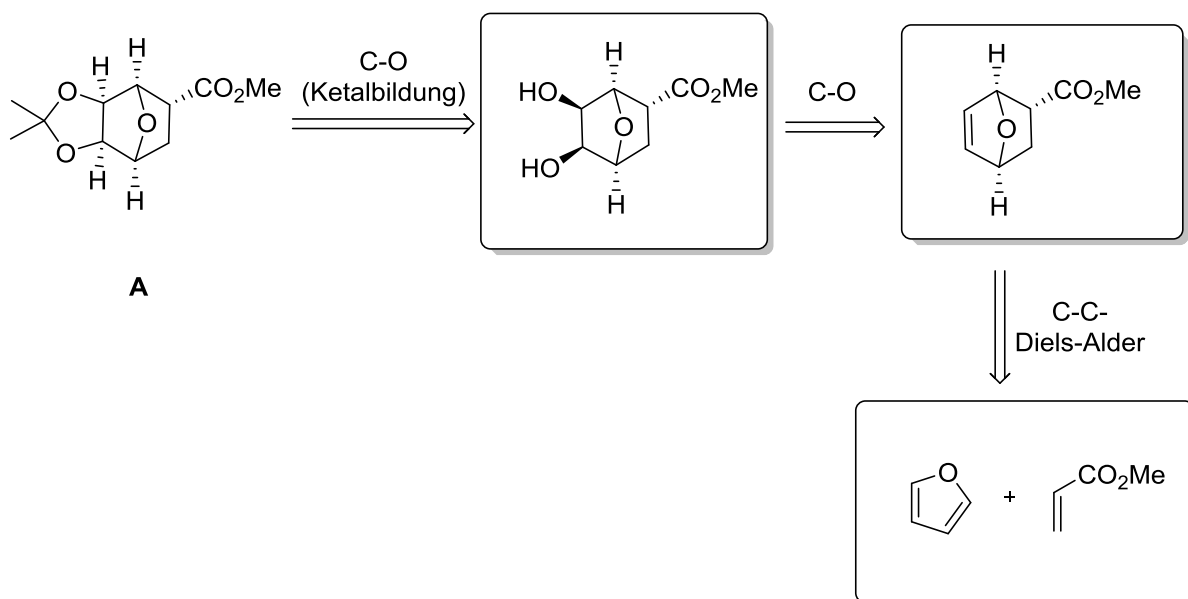
## Aufgabe 1

Ordnen Sie den unten angegebenen Verbindungen ihre entsprechenden Synthone in der Syntheseplanung zu und klassifizieren sie diese ( $a^n$  oder  $d^n$ ).



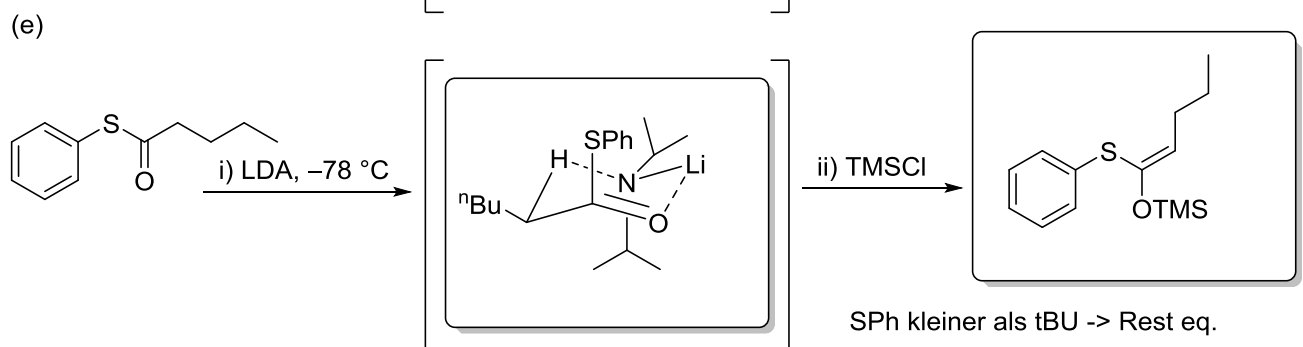
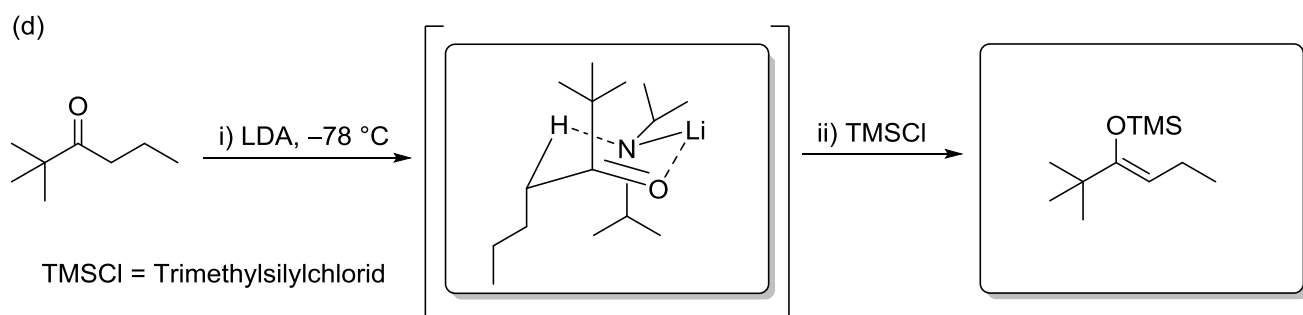
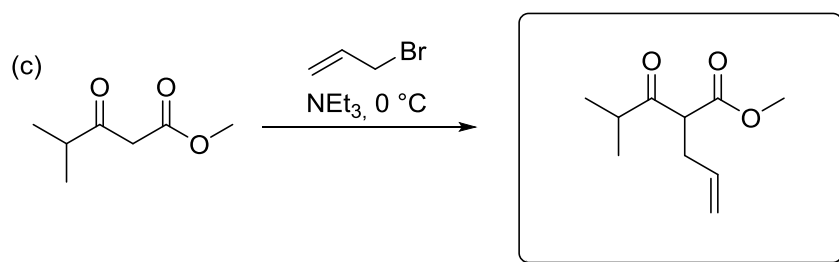
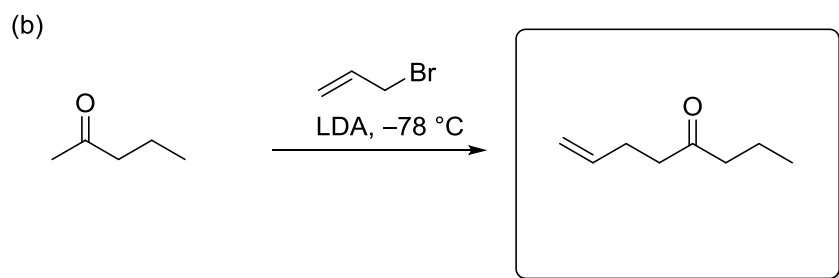
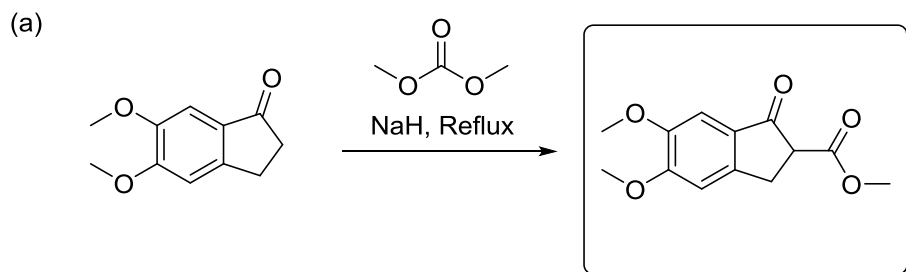
## Aufgabe 2

Schlagen Sie eine retrosynthetische Analyse für das Molekül **A** vor. Beachten Sie dabei, dass die Edukte aus zwei C-4 Körpern bestehen sollen.



### Aufgabe 3

Geben Sie die zu erwartenden Produkte der Enolalkylierungen an. Formulieren Sie für die Deprotonierung mit LDA unter 3 d) einen Übergangszustand unter kinetischen Bedingungen. Das Enolat kann mit Trimethylsilylchlorid abgefangen werden, welcher Silylenolether entsteht hier? Diskutieren Sie in gleicher Weise den Ausgang der Reaktion 3 e).



# Organische Synthese OC III – 2. Übung am 15.05.2017

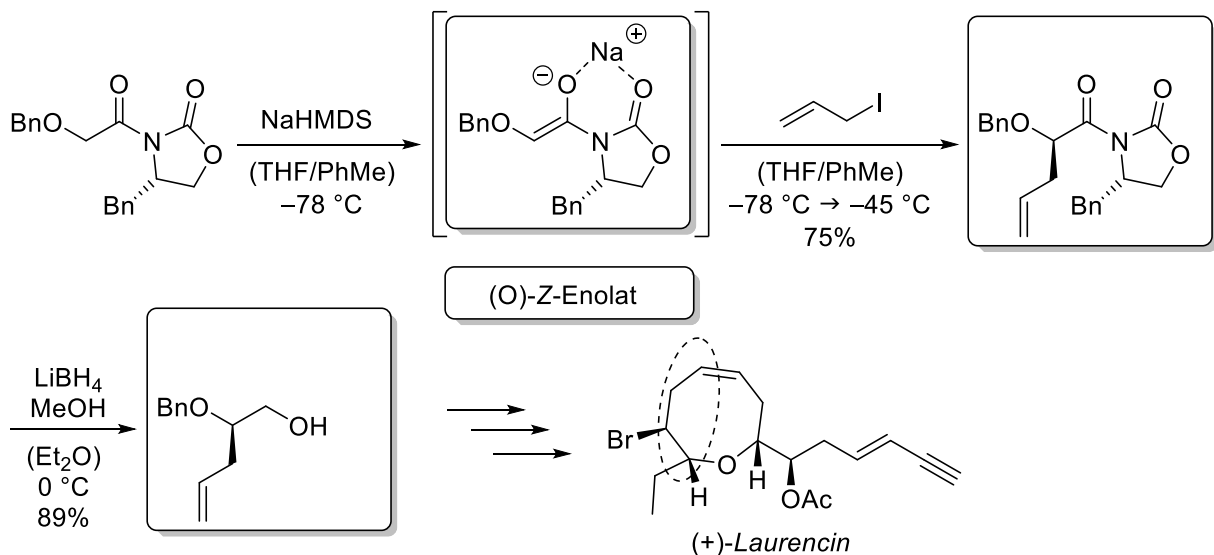
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

## Aufgabe 1

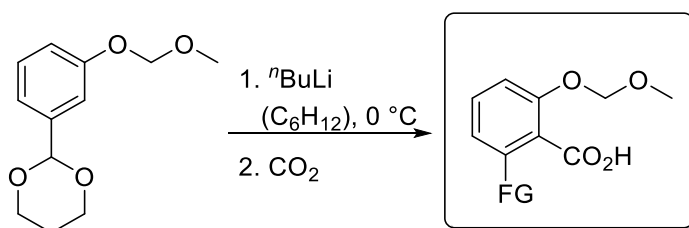
Die Ausgangsverbindung, ein Evans-Oxazolidinon, wird zuerst mit einer starken Base deprotoniert (Konfiguration des Enolats?) und danach mit einem Elektrophil umgesetzt. Das Auxiliar wird entfernt und aus dem Produkt in mehreren Schritten der Naturstoff (+)-Laurencin erhalten. In der gestrichelten Ellipse finden sich die Kohlenstoffatome der Edukte wieder.



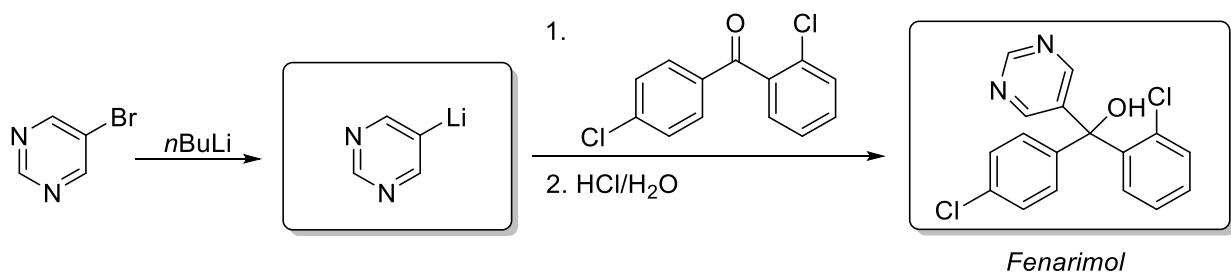
*J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1961-1963.

## Aufgabe 2

- a) Organolithiumverbindungen wie *n*BuLi sind starke Basen. Ergänzen Sie das Produkt der Deprotonierung und der anschließenden Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid. Erklären Sie die Regioselektivität.

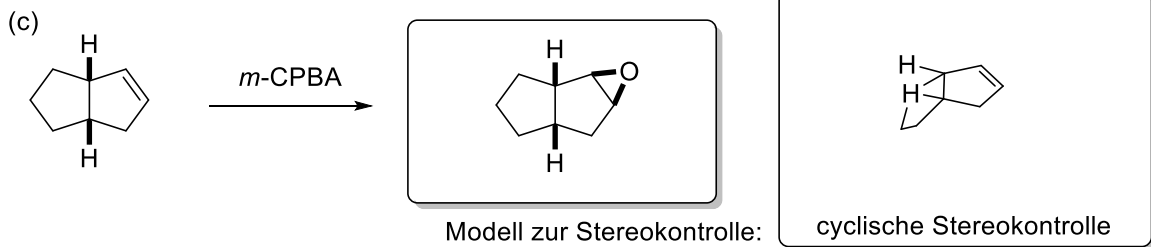
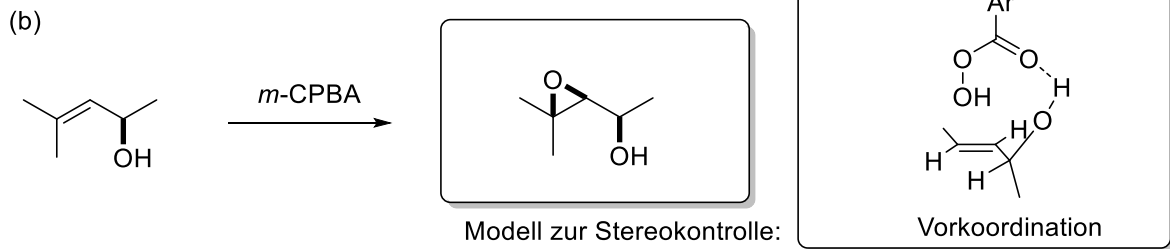
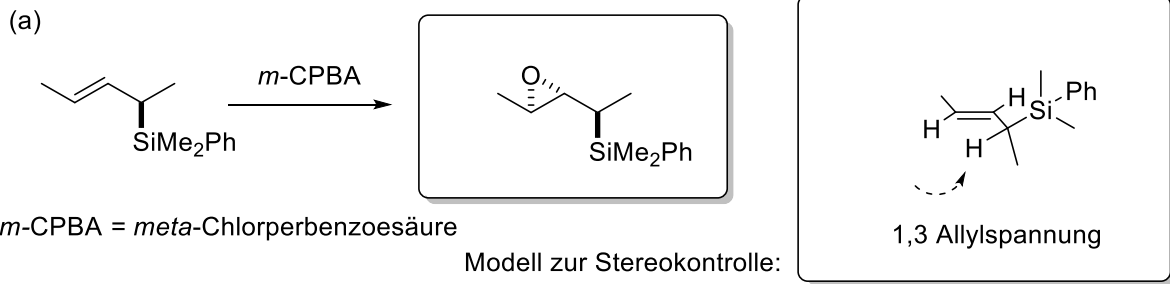


- b) *Fenarimol* ist ein Fungizid, welches durch die Reaktion eines Diarylketones mit einer Halogen-Lithium-Spezies hergestellt wird. Geben Sie das Zwischen- und das Endprodukt an. Formulieren Sie den Mechanismus der ersten Reaktion.



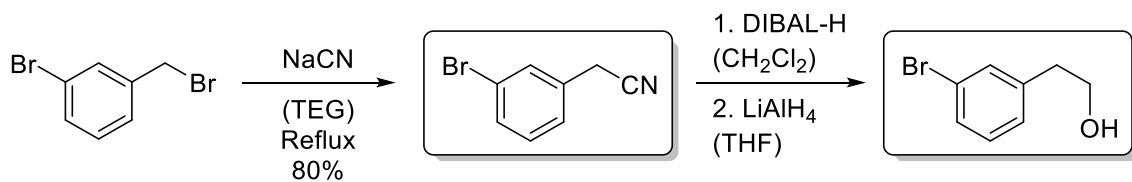
### Aufgabe 3

Zeichnen Sie jeweils das Hauptprodukt der Epoxidierung und erklären sie anhand einer geeigneten die Stereoselektivität.

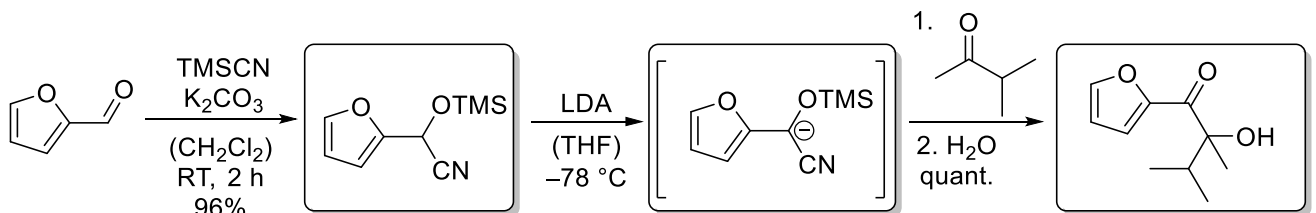


### Aufgabe 4

a) Geben Sie die zu erwartenden Produkte der untenstehenden Edukte an und erklären Sie deren Bildung. (TEG = Triethylenglykol)



b) Um Furfural mit Isopropylmethylketon zum gewünschten  $\alpha$ -Hydroxyketon umzusetzen, ist zunächst eine Umkehrung der Polarität des Carbonylkohlenstoffatoms nötig. Ergänzen Sie die entsprechenden Intermediate sowie das Produkt der untenstehenden Synthese.



# Organische Synthese OC III – 3. Übung am 22.05.2017

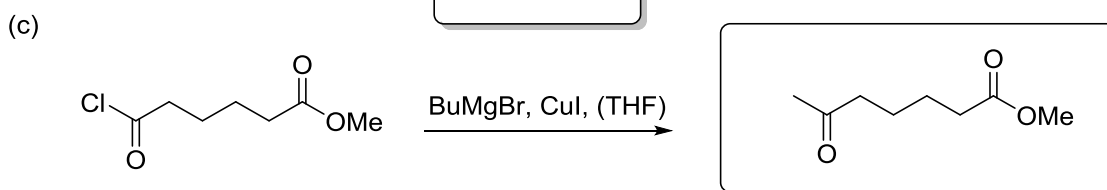
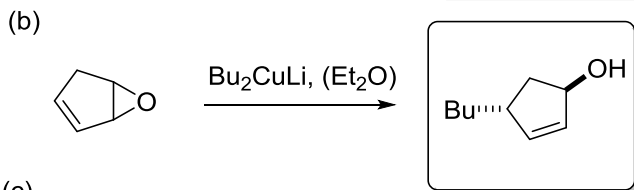
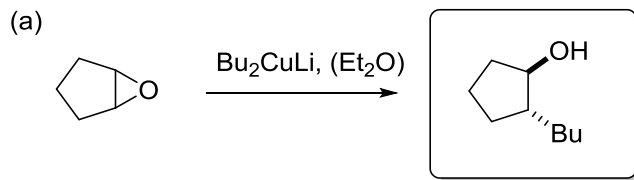
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

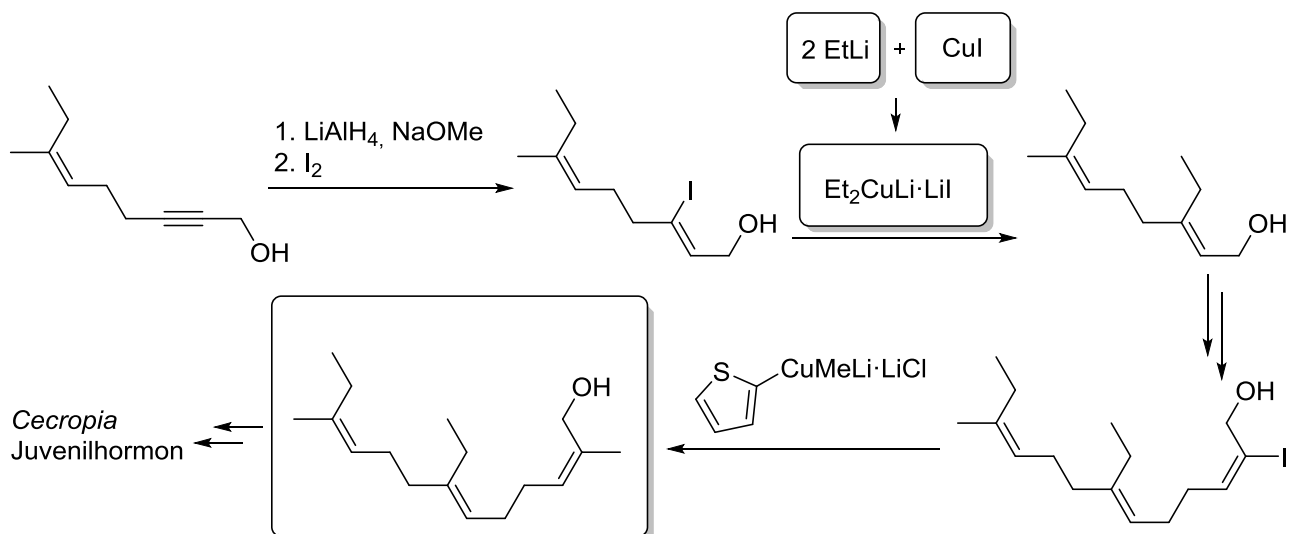
## Aufgabe 1

Cuprate sind beliebte  $d^{alk}$  Syntheseäquivalente. Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an.



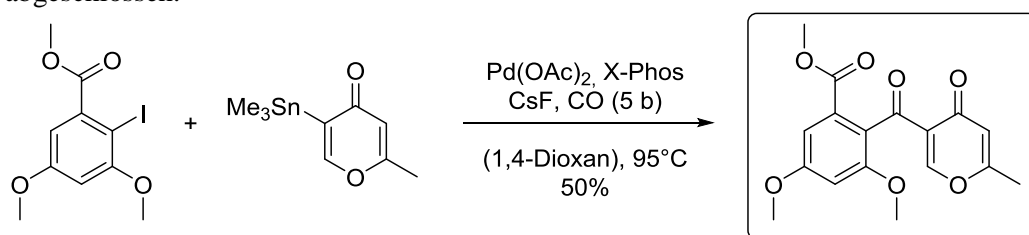
## Aufgabe 2

In der Totalsynthese des Juvenilhormons von Insekten, wurden die hier dargestellten Transformationen durchgeführt. Bitte geben Sie für die zweite Reaktion das gesuchte Reagenz sowie dessen Herstellung an, und überlegen Sie sich das gesuchte Zwischenprodukt der letzten Reaktion.



## Aufgabe 3

Die Totalsynthese des Naturstoffes *Rapicon* wird durch eine Ihnen bekannte Pd-katalysierte Reaktion abgeschlossen.



Name:

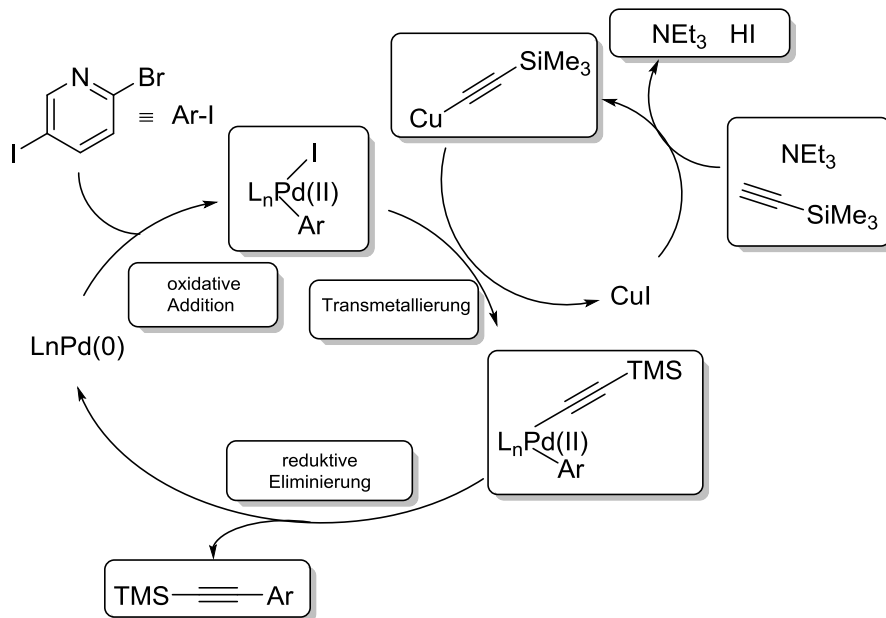
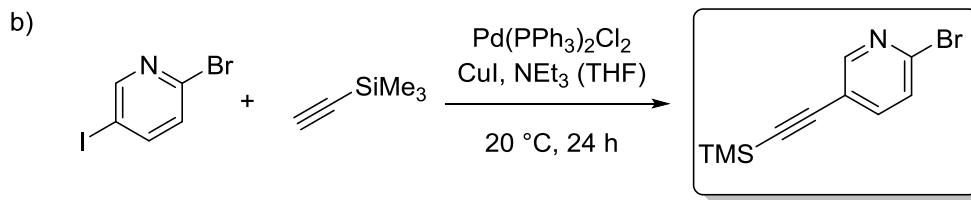
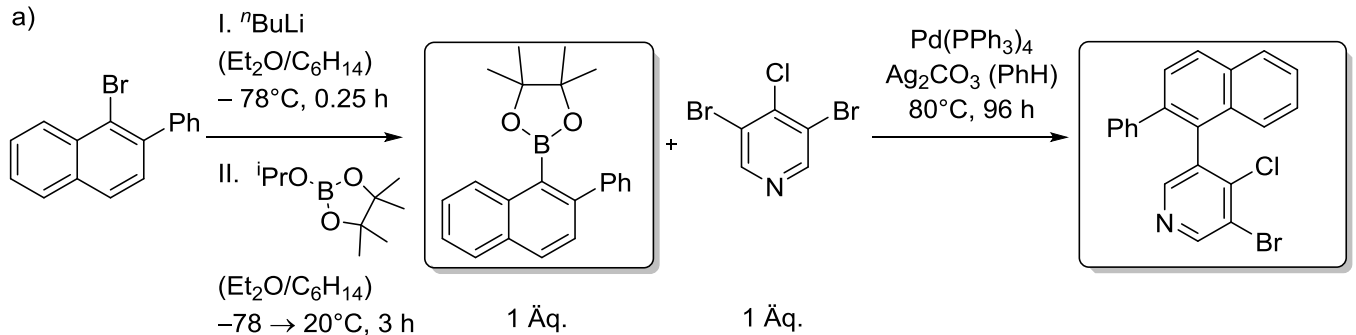
X-Phos: 2-Dicyclohexylphosphin-2',4',6'-triisopropylbiphenyl

Rapicon

*Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 77-83

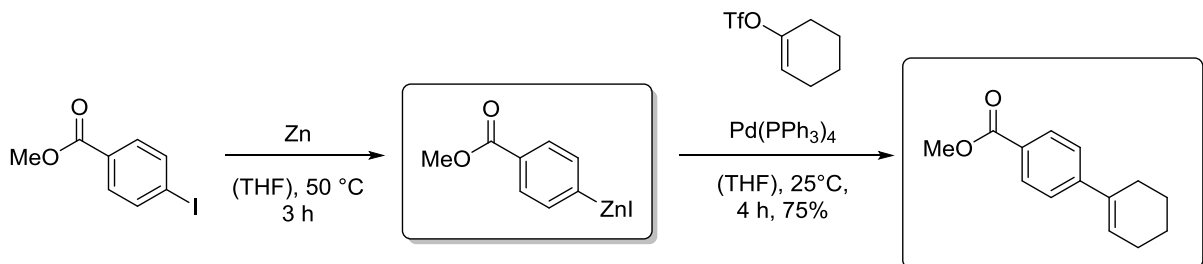
### Aufgabe 4

Geben Sie die jeweils gebildeten Produkte der unten angegebenen Kreuzkupplungen an und benennen Sie diese. Erklären Sie, welchen Einfluss die Base auf den Reaktionsverlauf hat. Ergänzen Sie unter Teilaufgabe b) den Katalysezyklus und benennen Sie die einzelnen Teilschritte.



### Aufgabe 5

Vervollständigen Sie die folgende Synthesesequenz, und benennen Sie die Reaktion. Warum muss das Metallorganyl durch eine direkte Zinkierung hergestellt werden und ist nicht durch eine Transmetallierung der entsprechenden Lithium- oder Magnesiumorganyle zugänglich?



*J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7380-7382

# Organische Synthese OC III – 4. Übung am 29.05.2017

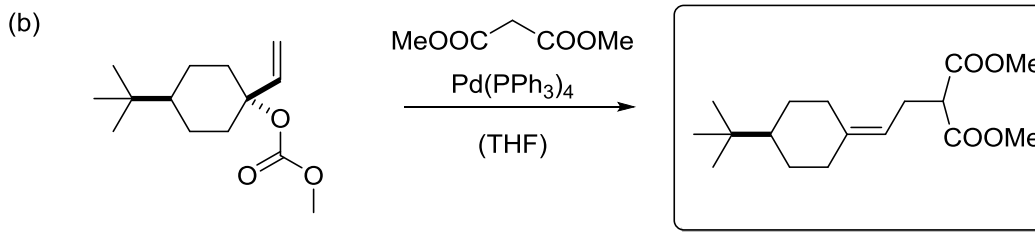
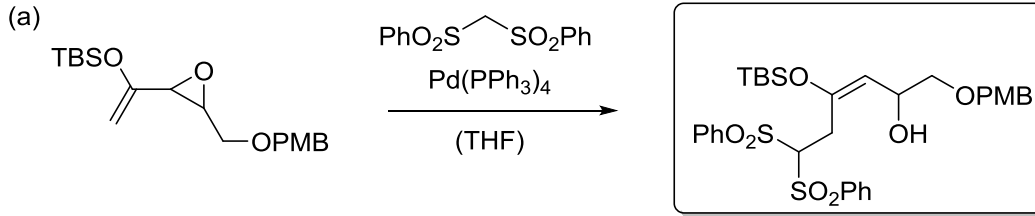
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

## Aufgabe 1

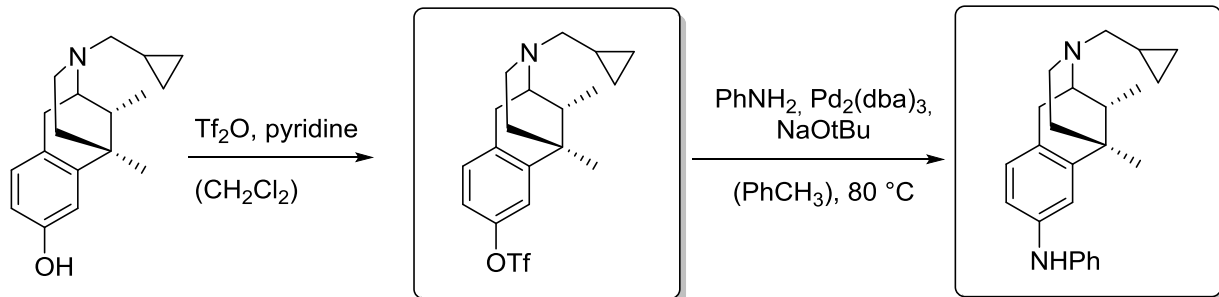
Bitte geben Sie die Produkte der folgenden Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen an.



leichter zugängliche Position

## Aufgabe 2

Das Opioid *Cyclazocin* war in den 70er Jahren zur Behandlung von Rückfällen bei Heroin Abhängigen gedacht, wird aber aufgrund der hohen Polarität schnell vom Körper ausgeschieden. Daher mussten Analoga hergestellt werden, von denen eines in der folgenden Reaktionssequenz hergestellt wird. Geben Sie die zu erwartenden Produkte an und benennen Sie die Namensreaktion.

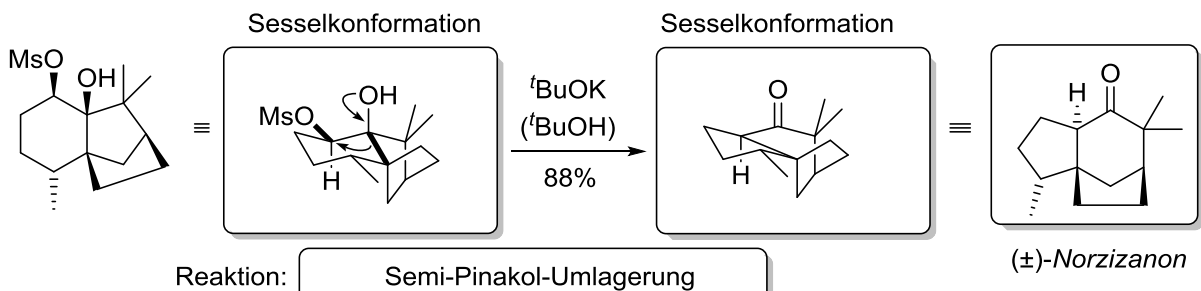


*Cyclazocin*

Namensreaktion: Buchwald-Hartwig

## Aufgabe 3

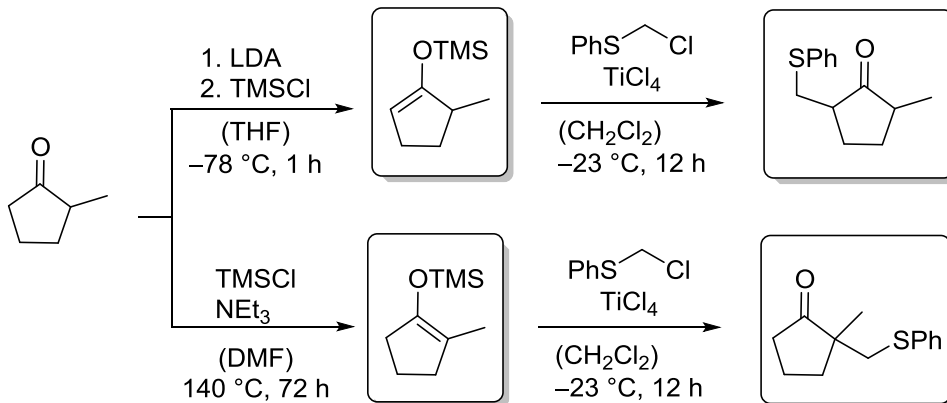
Im Jahr 2000 wurde eine Totalsynthese von ( $\pm$ )-*Norzizanon* veröffentlicht. In dieser Synthese wurde die unten gezeigte Umlagerungsreaktion verwendet. Verwenden Sie die Sesselkonformation, um die korrekte Stereokonfiguration im Produkt wiedergeben zu können. Um welche Umlagerung handelt es sich?



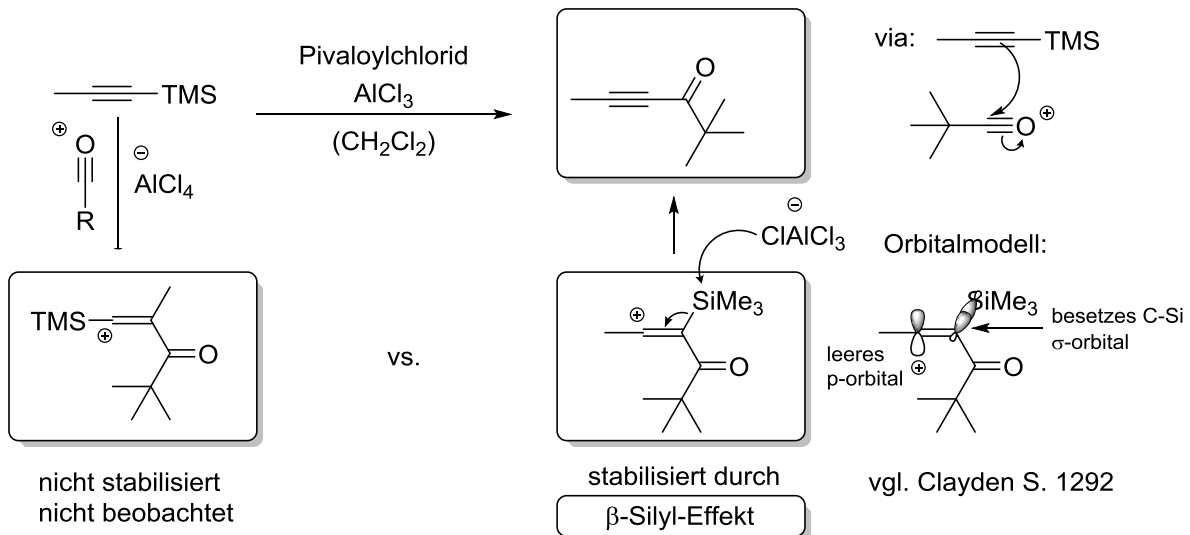
*Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 10353-10356.

### Aufgabe 4

- a) 2-Methylcyclopentenon wird unter verschiedenen Bedingungen mit TMSCl umgesetzt. Die so gebildeten Intermediate werden anschließend mit Chlorphenylmethylsulfid umgesetzt. (DMF = *N,N*-Dimethylformamid).

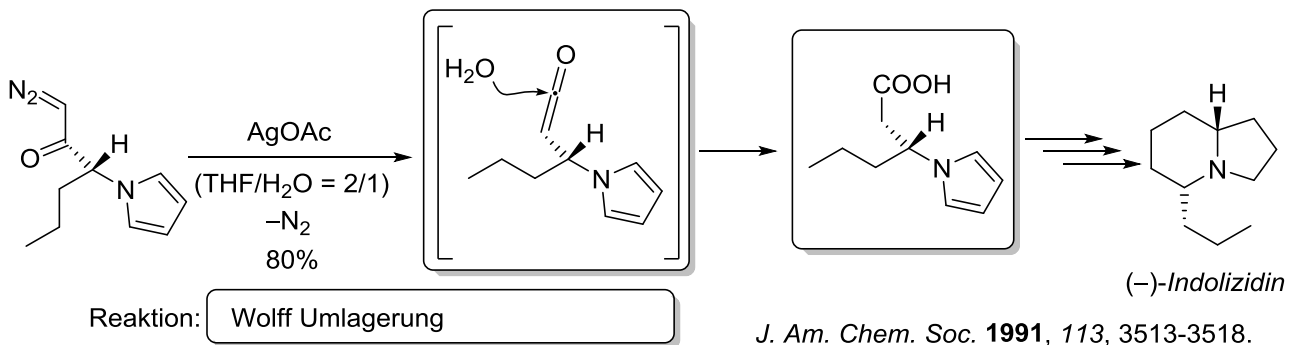


- b) Alkynylsilane reagieren mit Säurechloriden analog zu Vinylsilanen. Bei der Reaktion von Trimethyl-1-propynylsilane mit Pivaloylchlorid wird hochselektiv nur ein Produkt gebildet. Erklären Sie die Regioselektivität durch die Stabilisierung des Intermediates.



### Aufgabe 5

Die Synthese von (-)-Indolizidin wurde von Jefford *et al.* mit Hilfe einer Umlagerungsreaktion vollzogen. Vervollständigen Sie die unten stehende Reaktionssequenz und nennen Sie den Namen der Umlagerung.





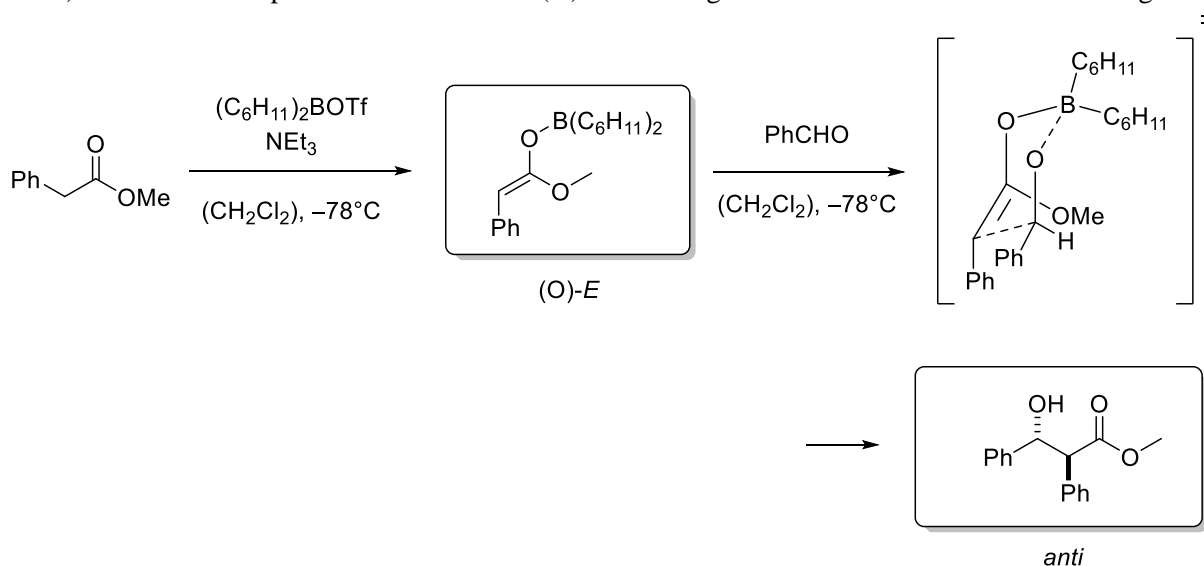
# Organische Synthese OC III – 5. Übung am 07/08.06.2017

Gruppe I: Raum 46306 (07.06)    Gruppe II: Raum 22209 (08.06)    Gruppe III: Raum 27401 (08.06)

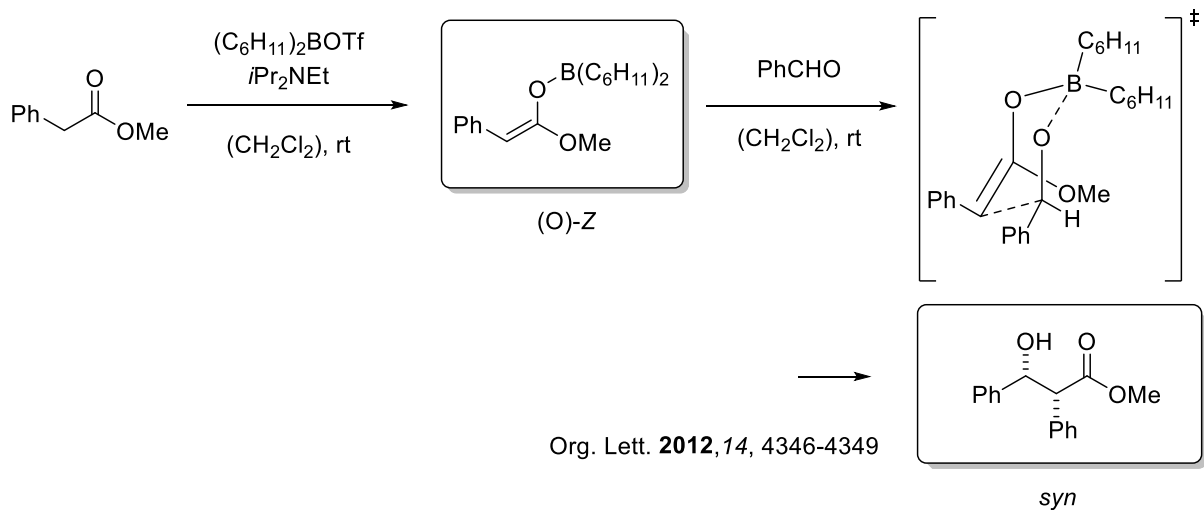
## Aufgabe 1

Die Aldolreaktion ist eine der wichtigsten Reaktionen zur Bildung von C-C-Bindungen. In den folgenden Reaktionen soll die einfache Diastereoselektivität diskutiert werden. Zeichnen Sie dazu den entsprechenden Übergangszustand und erklären Sie daran die Bildung des bevorzugten Produkts.

- a) Im ersten Beispiel wird zunächst das (*O*)-*E*-Enolat gebildet und anschließend weiter umgesetzt.



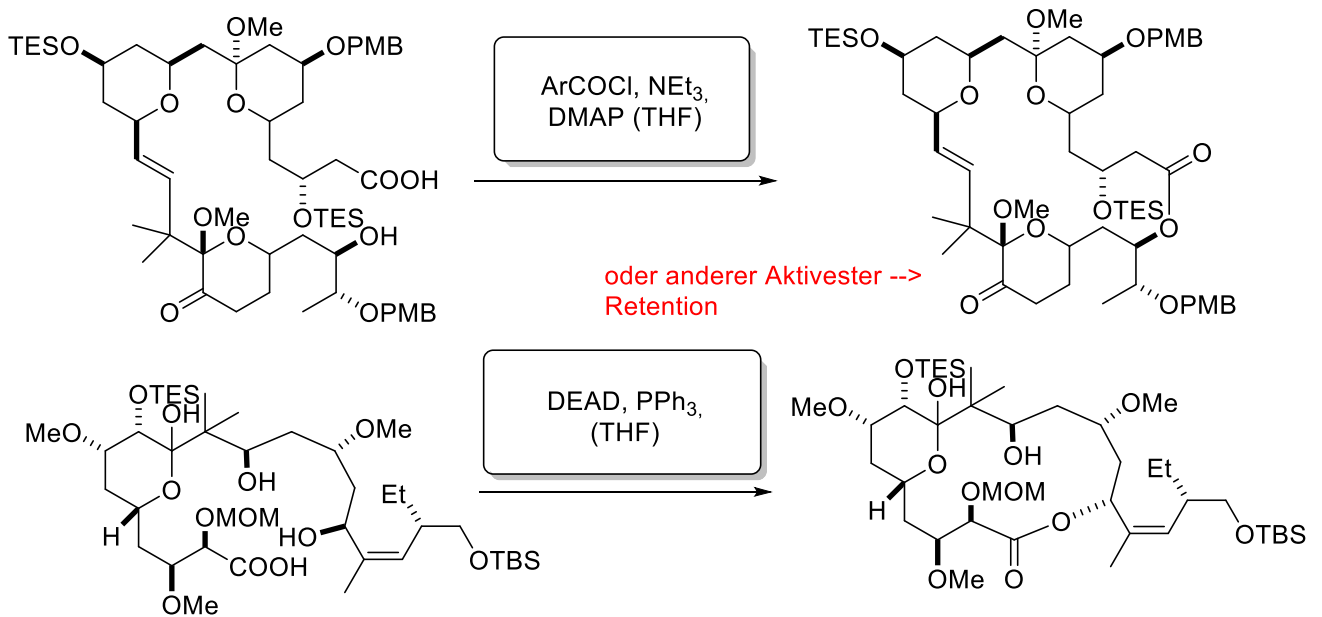
- a) Durch höhere Reaktionstemperaturen wird durch Isomerisierung das (*O*)-*Z*-Enolat gebildet. Welches Produkt entsteht hier?



Org. Lett. 2012, 14, 4346-4349

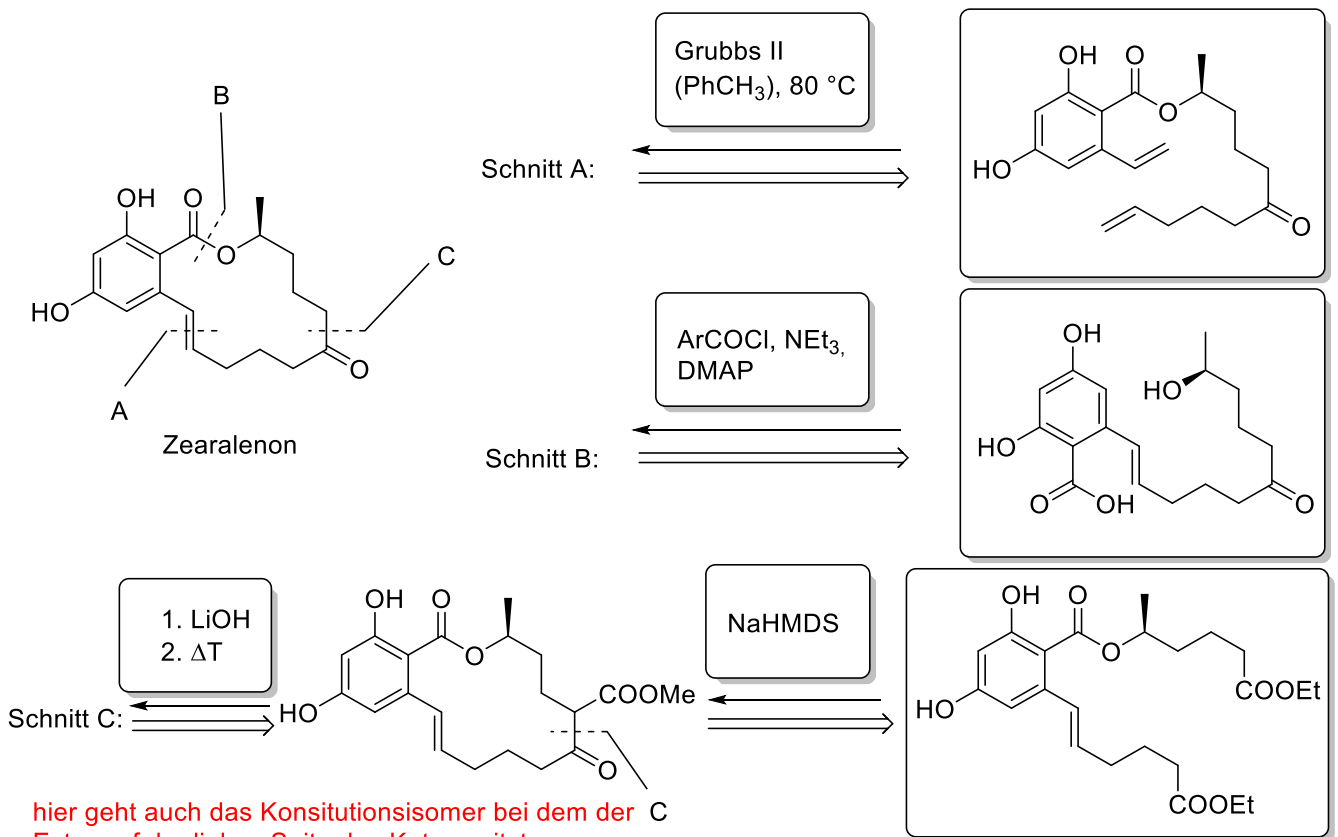
## Aufgabe 2

Die beiden hier dargestellten Makrolactonisierungen sind Schlüsselschritte in der Totalsynthese von Bryostatin bzw. Peloruside A. Machen Sie einen Vorschlag für die gesuchten Reagenzien.



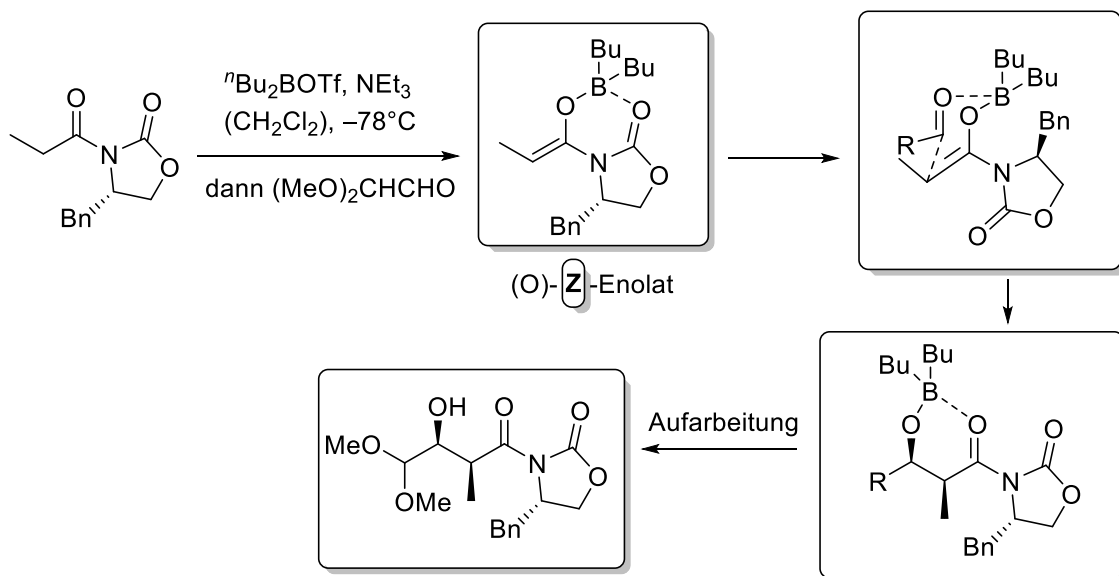
## Aufgabe 3

Über Jahrzehnte haben verschiedene Gruppen versucht Zearalenon mittels Totalsynthese herzustellen. Dabei wurden verschiedenste Ansätze zum Aufbau des Macrolactons gewählt von denen drei hier dargestellt sind. Schlagen Sie für die Schnitte A, B und C jeweils das acyclische Startmaterial und Reagenzien zur Synthese vor.



#### Aufgabe 4

Durch den Einsatz des so genannten *Evans*-Auxiliars ist es möglich die faciale Diastereoselektivität in einer Reaktion zu steuern. Geben Sie das entstehende Produkt an und zeigen Sie wichtige Intermediate und Übergangszustände, um zu dem gewünschten Produkt zu gelangen. Geben Sie außerdem an welches Enolat bei der Deprotonierung entsteht.



# Organische Synthese OC III – 6. Übung am 12.06.2017

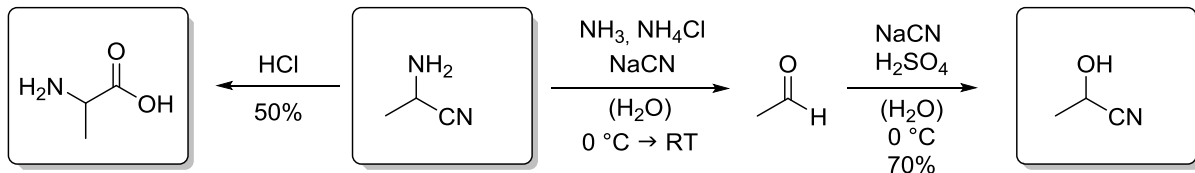
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

## Aufgabe 1

Acetaldehyd wird unter verschiedenen Bedingungen mit Natriumcyanid umgesetzt. Geben Sie die Produkte an und erklären Sie deren Bildung mechanistisch. Um welche Namensreaktion handelt es sich?

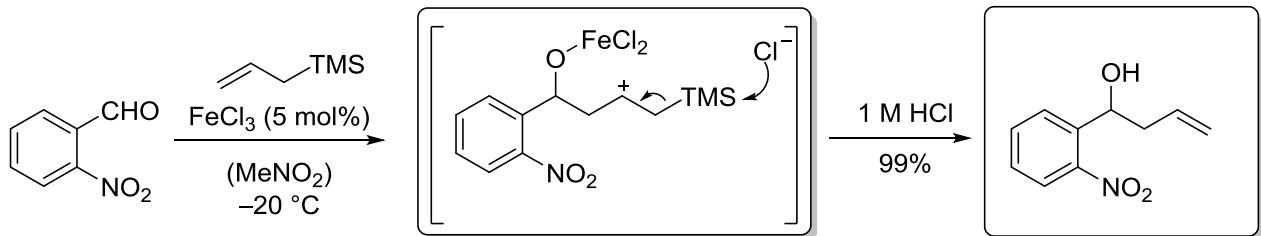


Name:

DL-Alanin

## Aufgabe 2

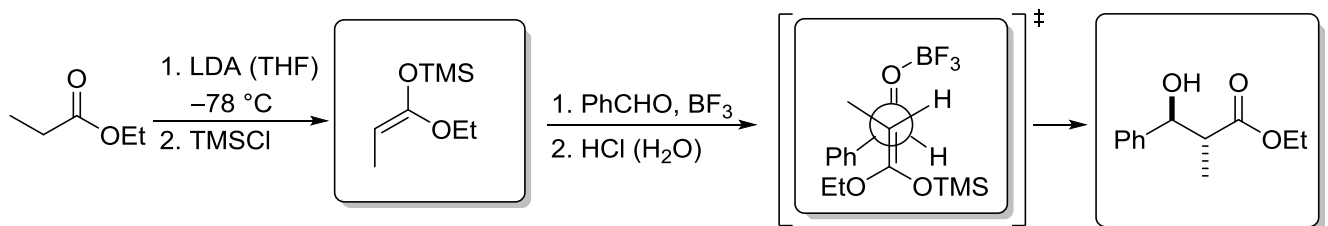
Geben Sie das Produkt der Reaktion von *ortho*-Nitrobenzaldehyd mit Allyltrimethylsilan an. Um welche Namensreaktion handelt es sich dabei?



Name der Reaktion: Sakurai-Reaktion

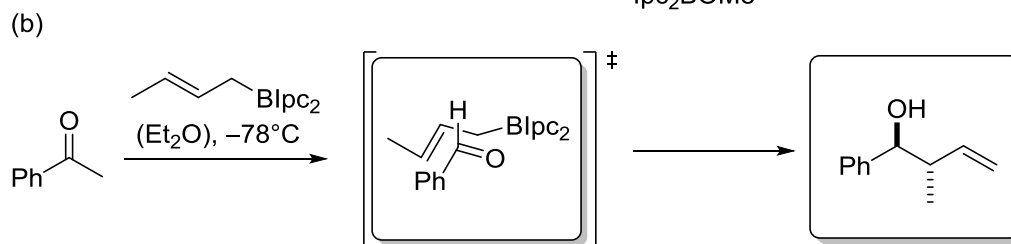
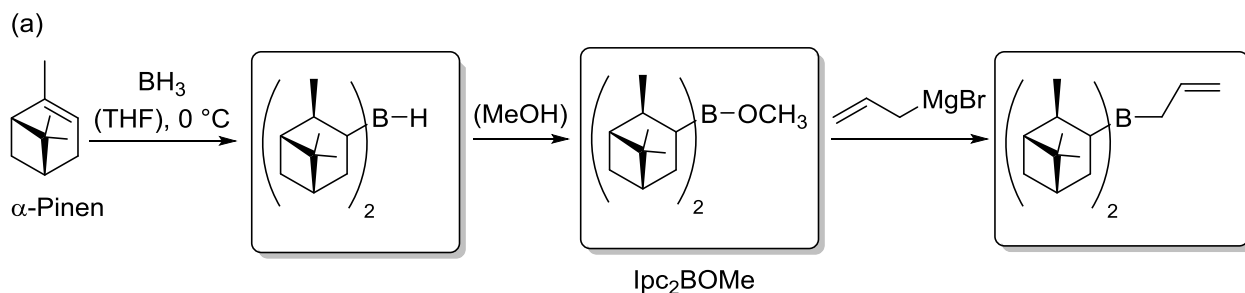
## Aufgabe 3

Bitte geben Sie für die unten dargestellte Reaktionssequenz die zu erwartenden Zwischenprodukte sowie Übergangszustände an. Um welche Namensreaktion handelt es sich hier?



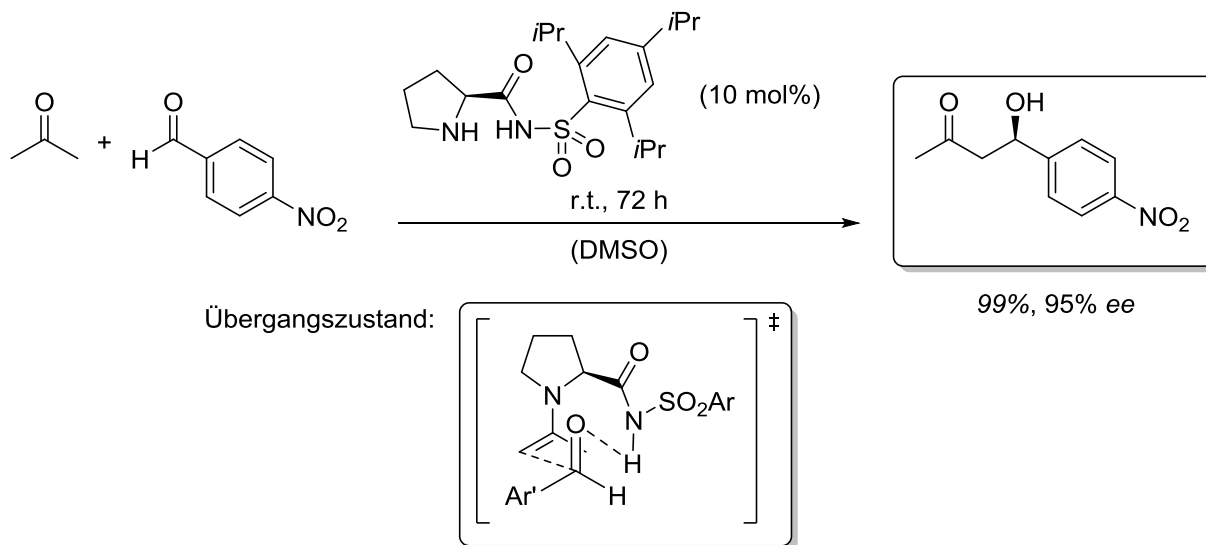
### Aufgabe 4

Vervollständigen Sie die unten dargestellte Synthese eines Allylborreagenzes und geben Sie in Aufgabenteil (b) das zu erwartende Produkt an. Erklären Sie die **Relativkonformation** anhand eines sechsgliedrigen Übergangszustandes.



### Aufgabe 5

Im Jahr 2004 hat die Gruppe von Berkessel ein Prolin-Derivat veröffentlicht, welches in Aldol-Reaktionen hohe Enantiomerenüberschüsse (*ee*) generieren kann. Im unteren Beispiel erzielt das kommerziell erhältliche L-Prolin eine Ausbeute von 43% mit 76% *ee*. Zeichnen Sie das zu erwartende Produkt in der korrekten Absolutkonfiguration, die mit Hilfe des Übergangszustands erklärbar wird.



*Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1141-1146.

# Organische Synthese OC III – 7. Übung am 19.06.2017

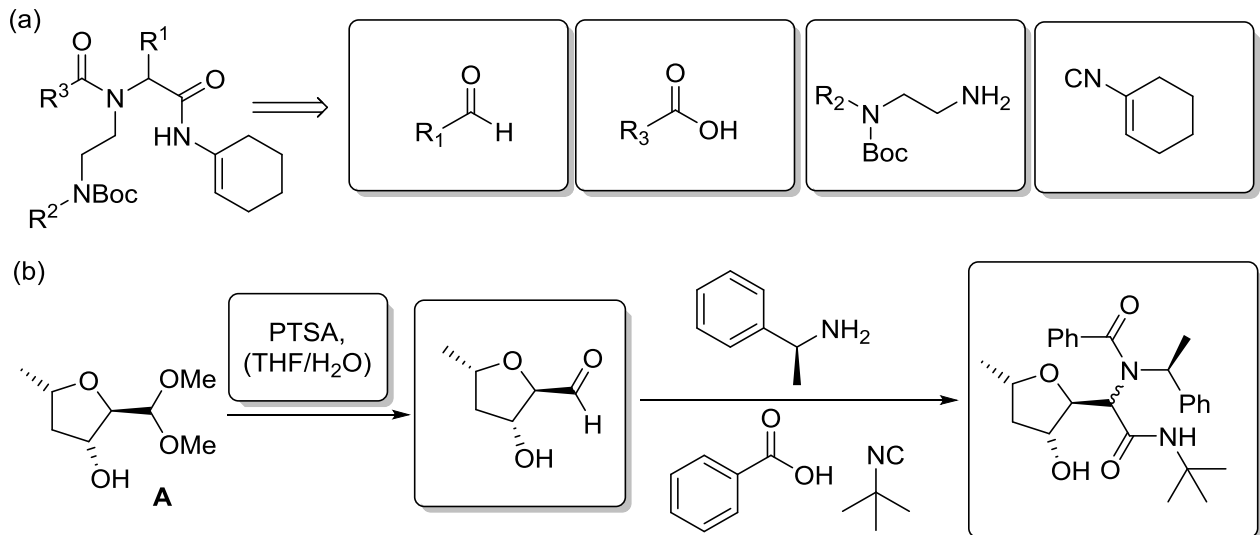
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

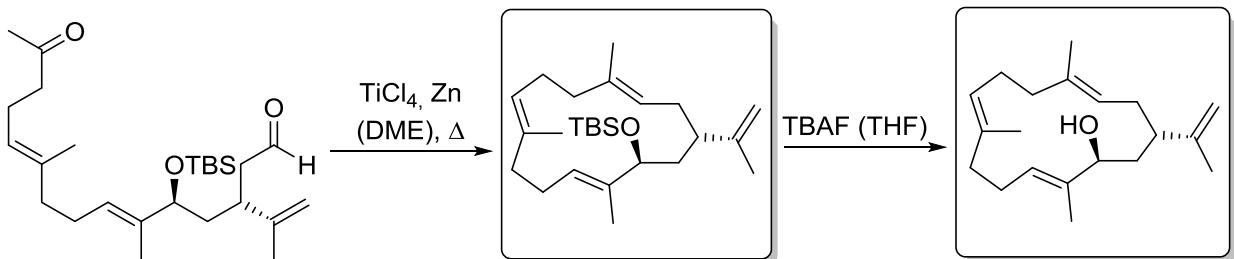
## Aufgabe 1

Bei der Ugi-Reaktion, nach dessen Entdecker, Ivar Ugi, der grüne Hörsaal benannt wurde, handelt es sich um eine 4-Komponenten-Reaktion. Geben Sie in Aufgaben Teil (a) die Startmaterialien und in (b) die Bedingungen und das zu erwartende Produkt an. Welche Transformation muss mit Verbindung **A** durchgeführt werden, um sie in der Ugi-Reaktion einsetzen zu können.



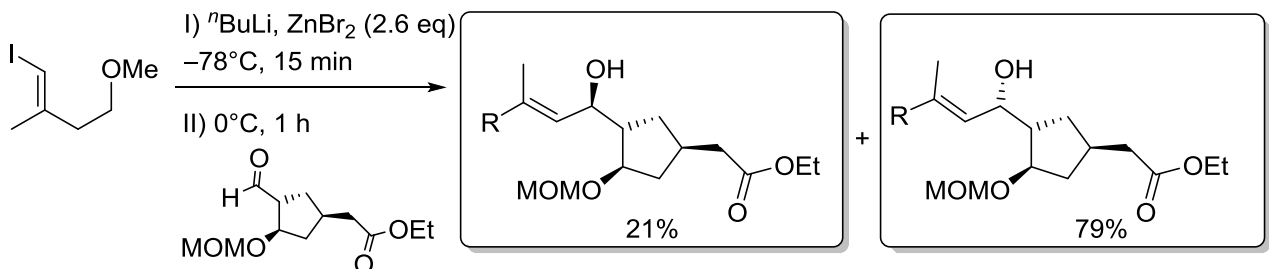
## Aufgabe 2

In der ersten enantioselektiven Totalsynthese von (-)-13-Hydroxyneocembre wurde die gesuchte Namensreaktion in einer intramolekularen Variante verwendet. Um welche Namensreaktion handelt es sich? Wie sehen die Produkte aus? Was geschieht in der Folgereaktion mit TBAF?



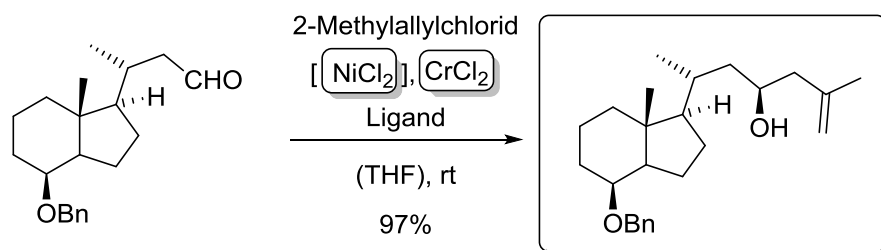
## Aufgabe 3

Sagen Sie unter den gegebenen Bedingungen und der daraus resultierenden Chelatkontrolle voraus, welches Diastereomer bevorzugt gebildet wird.

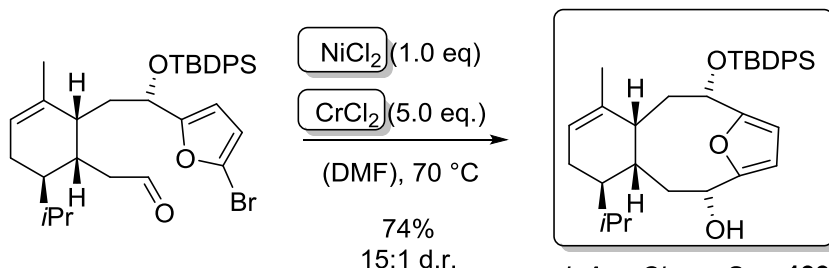


## Aufgabe 4

In den folgenden Reaktionen der Totalsynthesen von *Calcitriollakton* und *Eleutherobin* sind metallkatalysierte Reaktionen von Allyl- oder Vinylhalogeniden mit Aldehyden gezeigt. Geben Sie die Produkte und die beteiligten Metalle an. Wie heißt die Reaktion? (Die Diastereoselektivität muss nicht beachtet werden.)



*J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 48,4785-4786

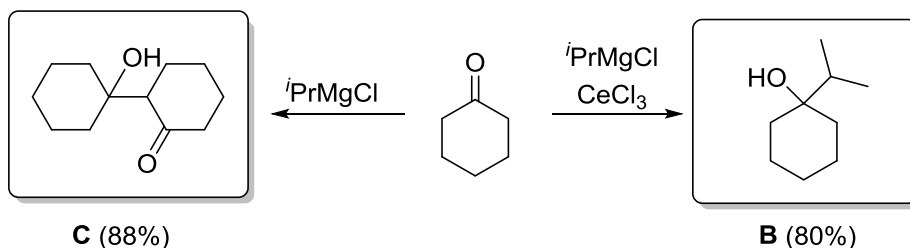


*J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6563-6579

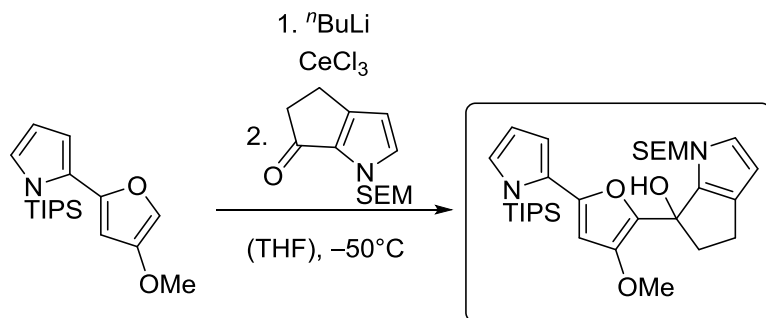
## Aufgabe 5

Organocerreagentien zeichnen sich nicht nur durch eine selektive 1,2-Addition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Enone aus. Durch eine Transmetallierung auf Cer(III) können auch weitere Nebenreaktionen vermieden werden.

- a) Geben Sie das gewünschte Produkt **B** an. Welche Nebenreaktion könnte in Gegenwart des Grignard-Reagenzes ablaufen und zu Nebenprodukt **C** führen?



- b) Manchmal ermöglichen Cerorganyle Reaktionen an Elektrophilen, die mit den entsprechenden Li-Verbindungen nicht möglich sind. An welcher Stelle werden Furane üblicherweise lithiiert? Zeichnen Sie das Produkt.



"geht als Li-Organyl gar nicht. Ce scheint Elektrophilie des acylierten Pyrrols zu beeinflussen" *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2817-2825  
*Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8461-8464

# Organische Synthese OC III – 8. Übung am 26.06.2017

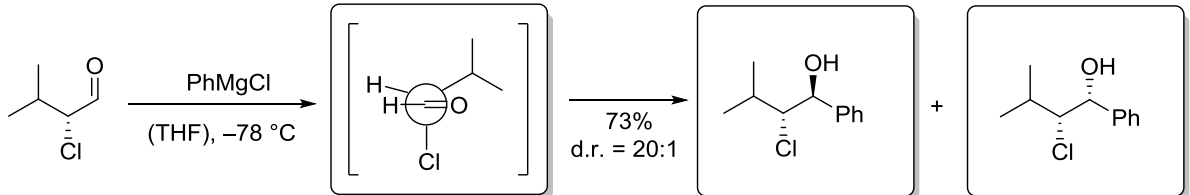
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

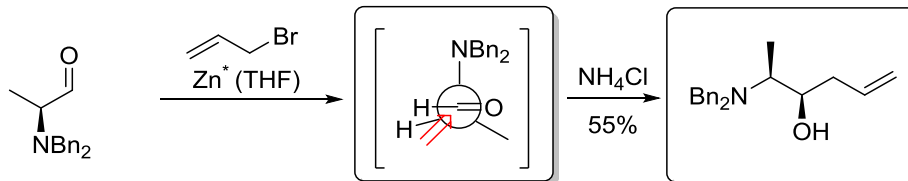
## Aufgabe 1

- a) Die Grignard-Addition von Phenylmagnesiumchlorid an  $\alpha$ -Chlorisovaleraldehyd erfolgt mit hoher Diastereoselektivität. Erklären Sie diese Beobachtung anhand eines geeigneten Modells zur Stereokontrolle. Wie heißt dieses Modell? Welche beiden Diastereomere bilden sich und welches ist das Haupt-Diastereomer?



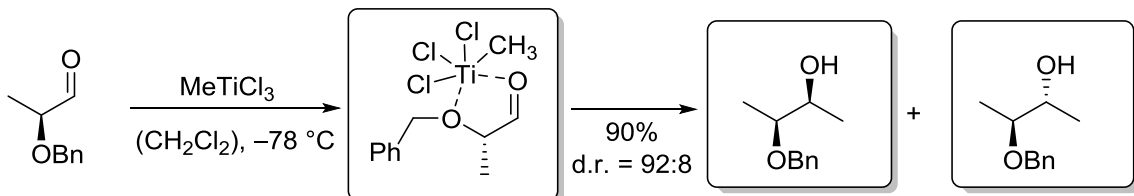
Modell zur Erklärung der Stereoselektivität: Felkin-Anh

- b) Bei der Alkylierung des unten stehenden  $\alpha$ -Aminoaldehyds wird selektiv nur ein Produkt gebildet. Geben Sie dieses an und erklären Sie auch hier die Stereoselektivität. ( $Zn^*$  = aktiviertes Zink)



Modell zur Erklärung der Stereoselektivität: Felkin-Anh

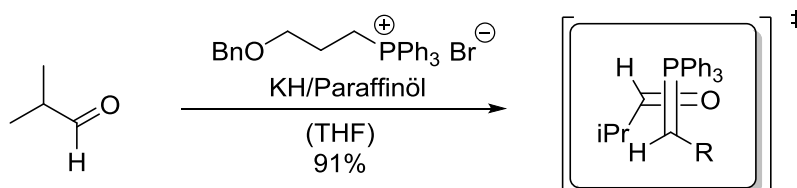
- c) Ersetzt man die Aminogruppe aus Teilaufgabe b) durch einen entsprechend geschützten Alkohol, kann die Reaktion mit Methyltitantrichlorid ebenfalls mit hoher Diastereoselektivität durchgeführt werden. Wie heißt hier das Modell zur Kontrolle der Stereoselektivität und wie sehen die beiden gebildeten Diastereomere aus?



Modell zur Erklärung der Stereoselektivität: Chelat-Kontrolle

## Aufgabe 2

Die Arbeitsgruppe von *Taber* hat 2006 in einer Publikation Kaliumhydrid als Base für eine Olefinierungsreaktion eingesetzt. Um welche Namensreaktion handelt es sich? Diskutieren Sie die Selektivität anhand der Übergangszustände.

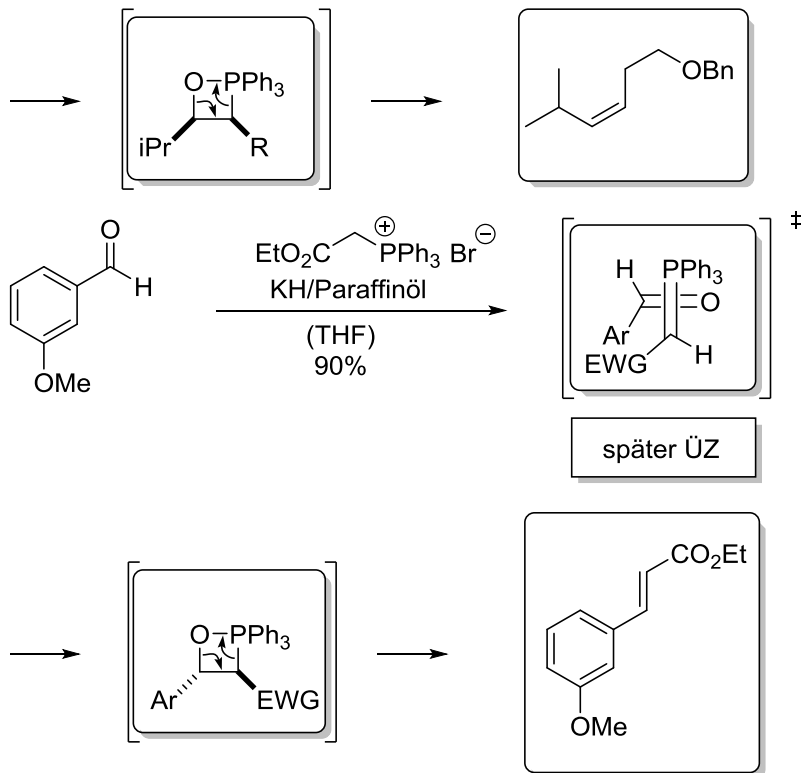


Name: Wittig-Reaktion

früher ÜZ

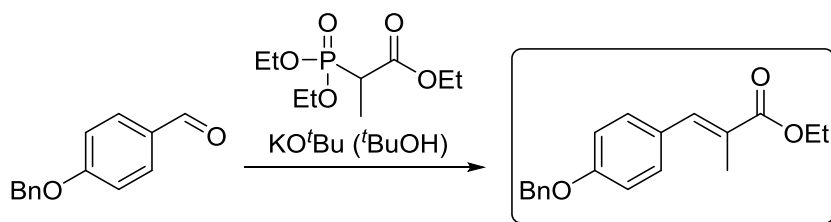


## Fortsetzung Aufgabe 2



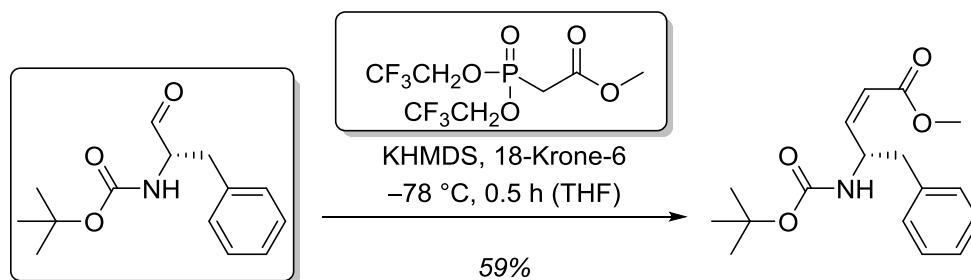
## Aufgabe 3

Eine weitere Carbonylolefinierung zum Aufbau von (*E*)-konfigurierten Alkenen soll im Folgenden besprochen werden. Geben Sie das Produkt der gezeigten Reaktion an. Wie heißt die Reaktion?



## Aufgabe 4

Das angegebene, von (*L*)-Phenylalanin abgeleitete (*Z*)-Alken, soll mittels *Still-Gennari*-Olefinierung hergestellt werden. Geben Sie das Edukt und das fehlende Reagenz an.



# Organische Synthese OC III – 9. Übung am 03.07.2017

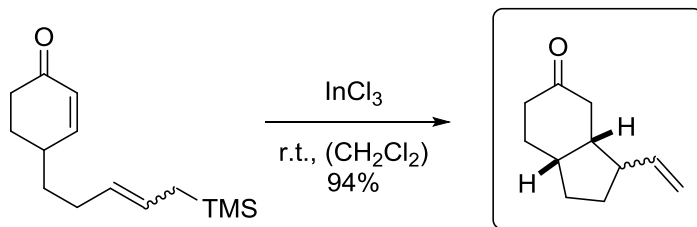
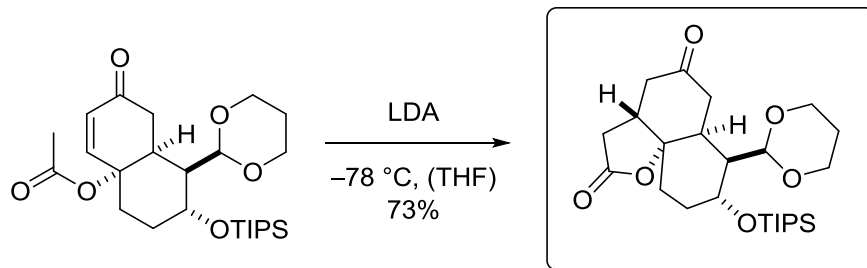
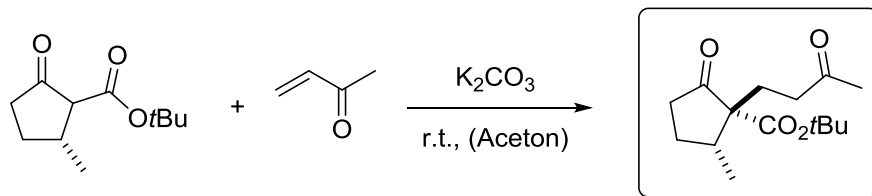
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

## Aufgabe 1

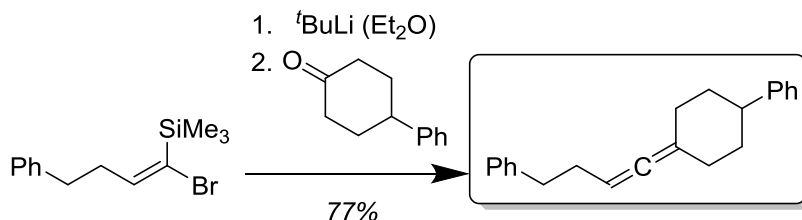
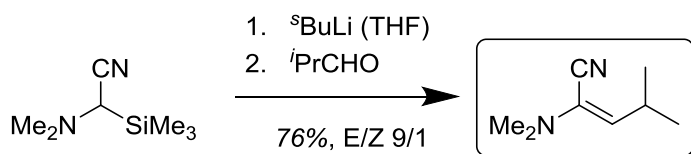
Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an.



*Hinweis:* Die Konfiguration an der Vinylgruppe im letzten Produkt kann vernachlässigt werden.

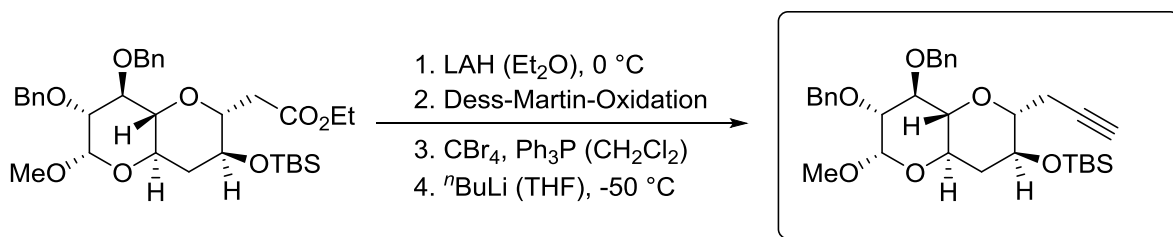
## Aufgabe 2

Die *Peterson-Olefinierung* kann neben der Synthese einfacher Alkene auch für komplexere ungesättigte Moleküle wie Enamine oder Allene genutzt werden. Während im ersten Fall das Nucleophil durch Deprotonierung gebildet wird, findet im zweiten Fall stattdessen ein Halogen-Metall-Austausch (Kap. 1.3 d) statt. Geben Sie die Strukturen der Produkte an.



### Aufgabe 3

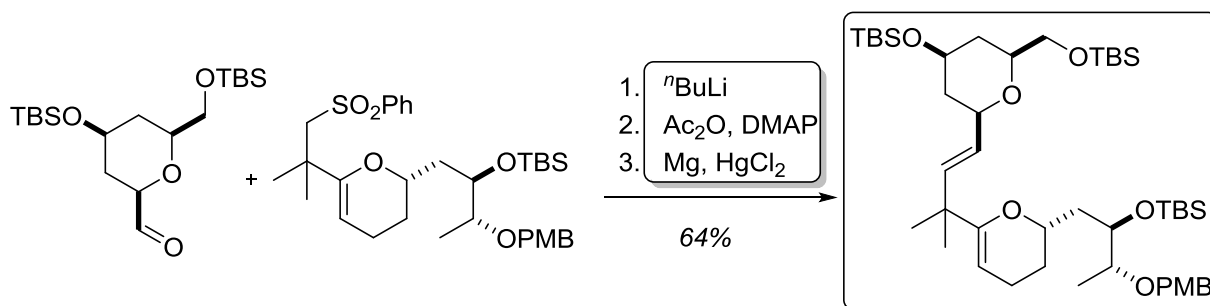
Sagen Sie das Produkt der folgenden Synthesesequenz voraus. Welche Ihnen bekannte Namensreaktion wird verwendet?



Name: Corey Fuchs Reaktion

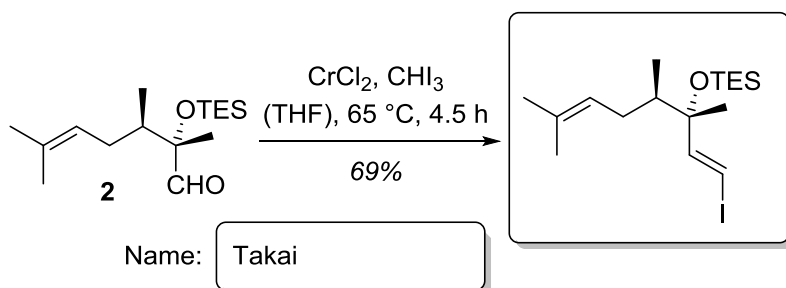
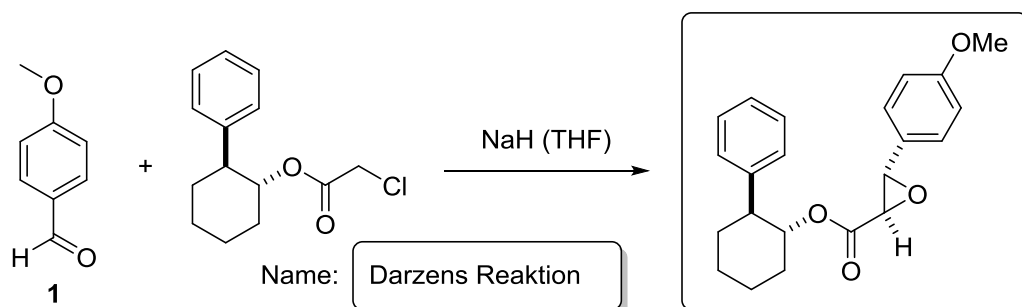
### Aufgabe 4

Auch wenn die *Julia-Lythgoe*-Reaktion mittlerweile immer mehr in den Schatten der *Julia-Kocienski*-Olefinierung gerückt ist, so lässt sich doch an der folgenden Sequenz aus der Totalsynthese von *Bryostatin 2* eindrücklich zeigen, zu welcher komplexen Umsetzungen die Reaktion in der Lage ist. Geben Sie die fehlenden Reagenzien sowie das Produkt an.



### Aufgabe 5

Die Aldehyde **1** und **2** werden unter den gezeigten Bedingungen umgesetzt. Welche Produkte entstehen? Um welche Namensreaktion handelt es sich hierbei?



# Organische Synthese OC III – 10. Übung am 10.07.2017

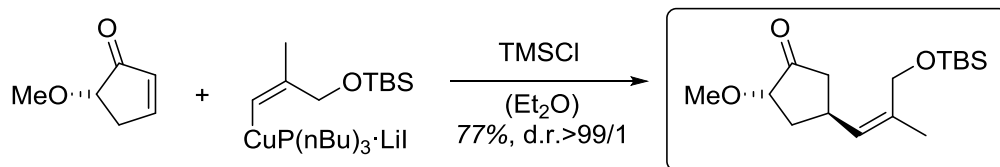
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

## Aufgabe 1

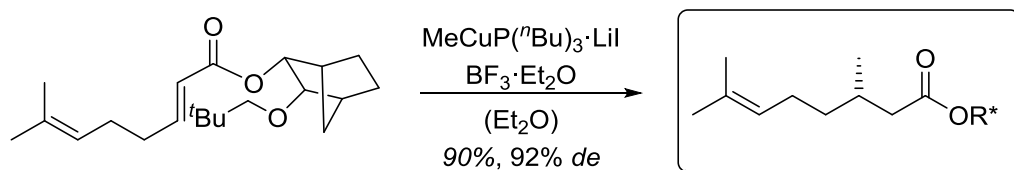
Bei ihrer Totalsynthese des cytotoxischen Makrocyclus (+)-*Hitachimycin* hat die Gruppe von *Smith* eine konjugate Addition eines Cuprats an eine chirale Verbindung durchgeführt. Bitte geben Sie das Produkt mit korrekter Absolutkonfiguration an. Welche Art von Stereokontrolle ist hier ausschlaggebend?



*J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8008–8022.

## Aufgabe 2

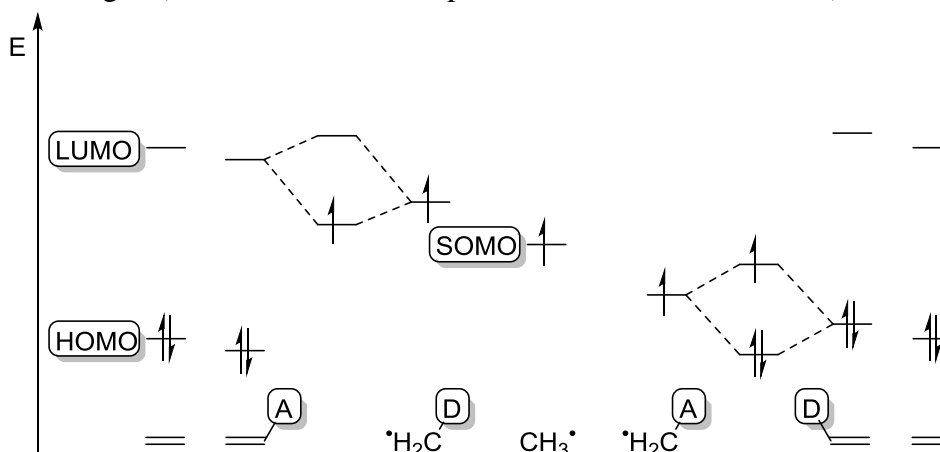
Mit Einsatz eines Campher-Derivats als Auxiliar gelang der Gruppe von *Oppolzer* eine stereoselektive Synthese von (*S*)-(-)-*Citronellsäure*. Die Umsetzung der Zielverbindung gelang mit hoher Ausbeute und hoher Diastereoselektivität. Bitte geben Sie das Produkt in linearer Schreibweise mit korrekter Absolutkonfiguration an.



*Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4971–4974.

## Aufgabe 3

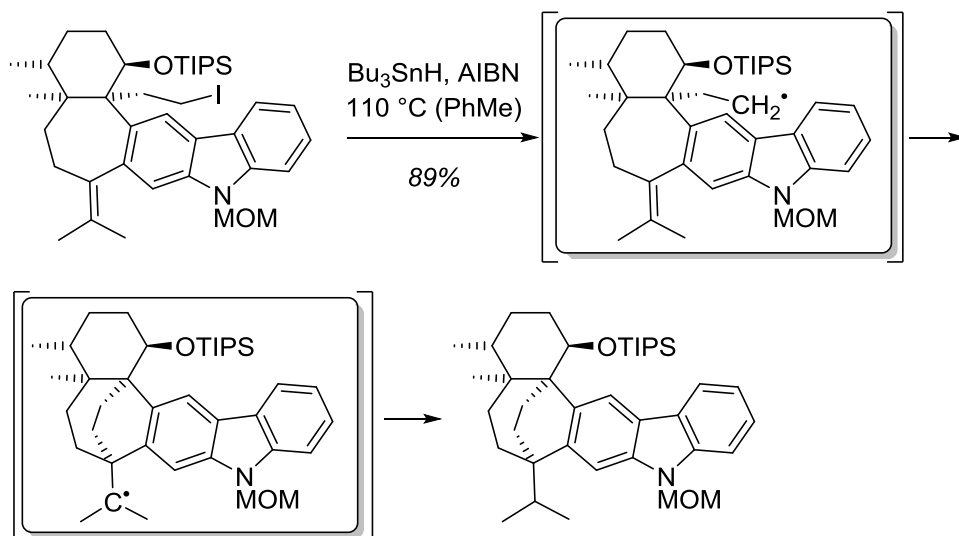
- a) Das folgende MO-Schema stellt die Interaktion von Donor-/Akzeptor-substituierten Radikalen mit Donor-/Akzeptor-substituierten Alkenen dar. Ergänzen Sie die fehlenden Bezeichnungen (D = Donor, A = Akzeptor, HOMO, LUMO, SOMO).



Ergänzen Sie die folgenden Aussagen (nucleophil, elektrophil, elektronenreich/-arm):

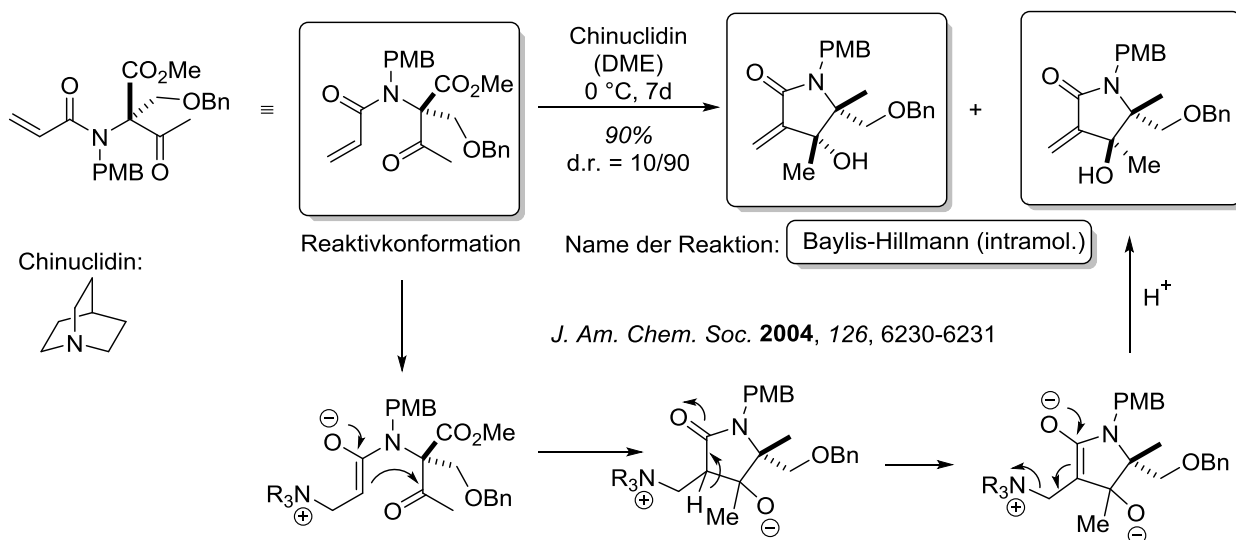
D-substituierte Radikale sind \_\_\_\_\_ und reagieren gut mit \_\_\_\_\_en Alkenen.  
 A-substituierte Radikale sind \_\_\_\_\_ und reagieren gut mit \_\_\_\_\_en Alkenen.

b) In der folgenden Reaktion aus der Totalsynthese von (-)-*Tubingsin B* wird eine intramolekulare Radikaladdition genutzt, um das hexacyclische Gerüst des Naturstoffs aufzubauen. Geben Sie die beiden radikalischen Intermediate und erklären Sie die Konfiguration des neu entstandenen Stereozentrums.



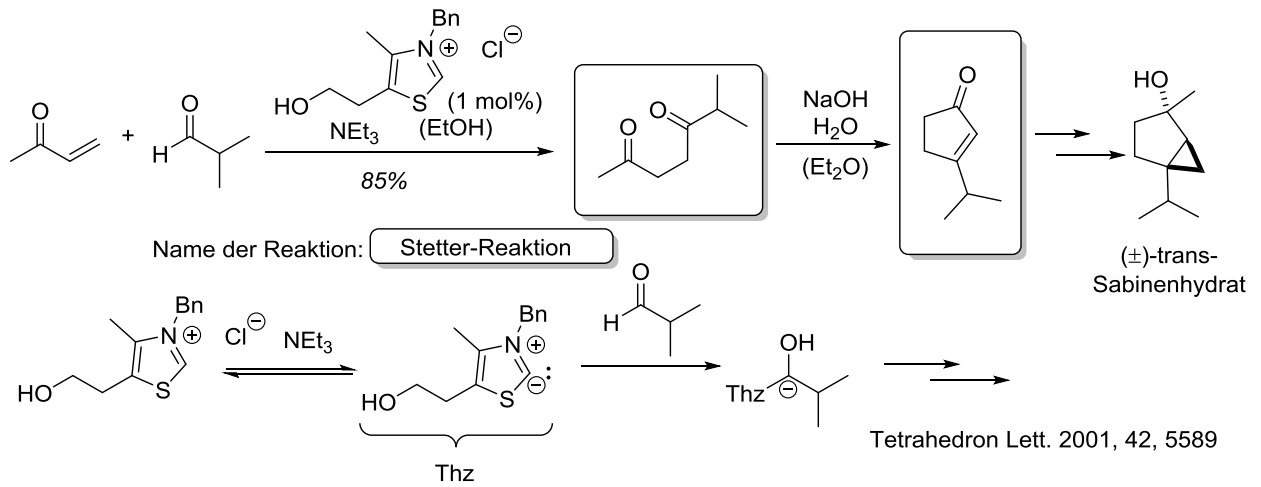
#### Aufgabe 4

Im Jahr 2004 veröffentlichten *Reddy et al.* die stereoselektive Totalsynthese des Protease-Inhibitors *Salinosporamid A*. In einem Teilschritt der Synthese wurde das untenstehende Ketoamid in einer intramolekularen Reaktion zum entsprechenden  $\gamma$ -Lactam umgesetzt. Formulieren Sie den Mechanismus zur Bildung der beiden Diastereomere. Wie heißt diese Reaktion? (Die Diastereoselektivität muss nicht erklärt werden.)



## Aufgabe 5

In der Synthese des Aromastoffes ( $\pm$ )-*trans*-Sabinenhydrat wurde Methylvinylketon mit Isovaleraldehyd nach einer bekannten Namensreaktion zum entsprechenden 1,4-Diketon umgesetzt. Geben Sie den Namen der Reaktion und erklären Sie den Mechanismus.



# Organische Synthese OC III – 11. Übung am 17.07.2017

Gruppe I: Raum 22210

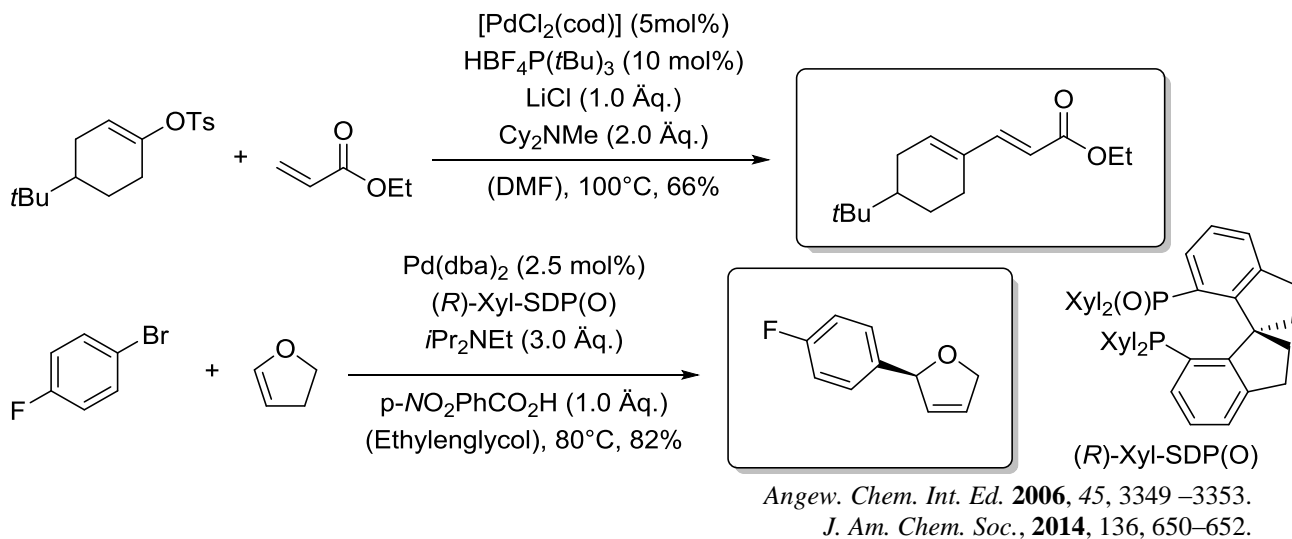
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

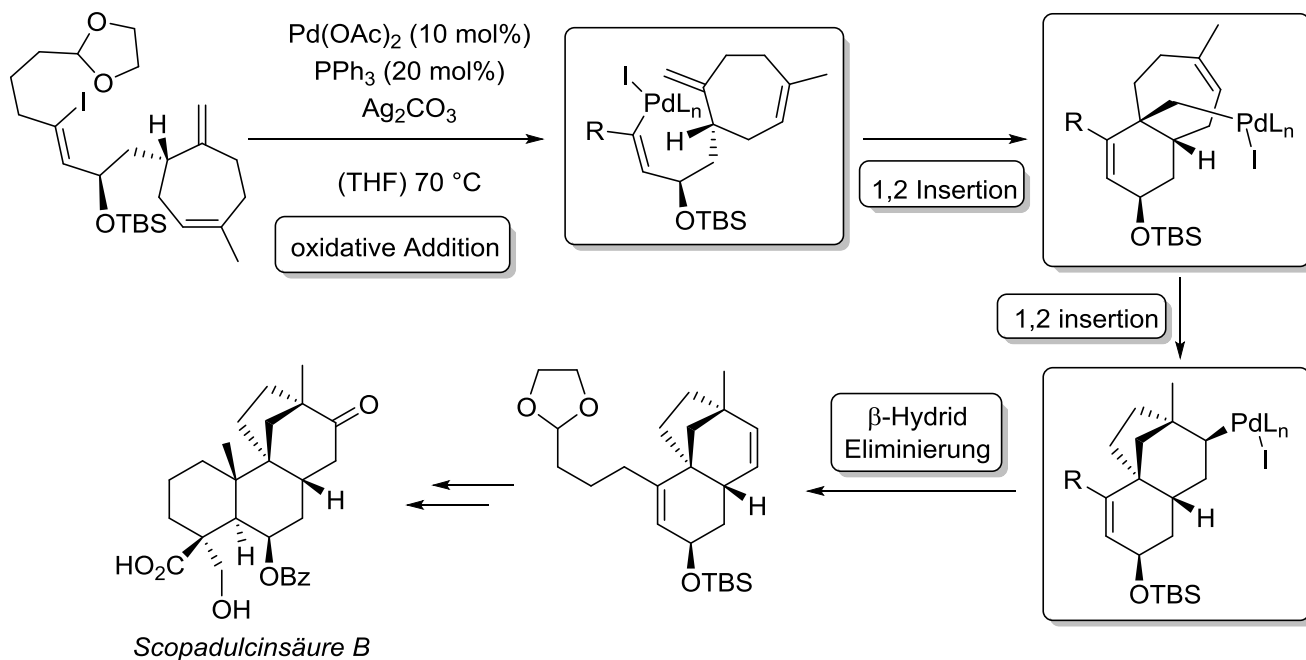
## Aufgabe 1

1972 berichtete Richard F. Heck zum ersten Mal von einer „*Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reaction with Aryl, Benzyl and Styryl Halides*“. Aufgrund seiner bahnbrechenden Entdeckung wurde ihm 2010 der Chemie-Nobelpreis verliehen. Die von ihm entdeckte Reaktion zählt mittlerweile zu den wichtigsten C-C-bindungsbildenden Reaktionen und wurde in vielen Synthesen angewendet.

- a) Geben Sie die Produkte der folgenden *Heck*-Reaktionen an. Erklären Sie die Regioselektivität mit Hilfe eines geeigneten Intermediats des Katalysezyklus.

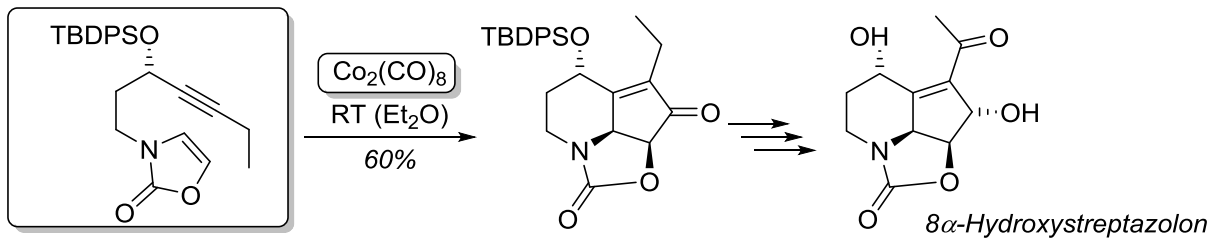


- b) Die Reaktion wurde in einer Vielzahl von Totalsynthesen angewendet, um in einem Schritt komplexe Kohlenstoffgerüste aufbauen zu können. Dabei ist die *Heck*-Reaktion schwer im Produkt zu erkennen. Im Folgenden ist der Schlüsselschritt einer Totalsynthese von *Scopadulcinsäure B* gezeigt. Vollziehen Sie die Tandem-Reaktion und tragen Sie die Intermediate der einzelnen Schritte ein. Tipp: Denken Sie an den allgemeinen Reaktionsmechanismus der *Heck*-Reaktion.



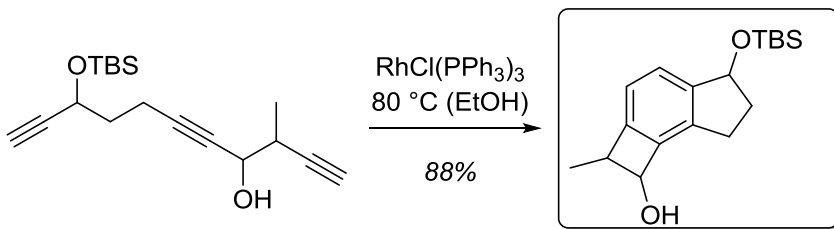
## Aufgabe 2

In der Totalsynthese von *8α-Hydroxystreptazon* wurde die *Pauson-Khand-Reaktion* im Schlüsselschritt für den Aufbau des tricyclischen Gerüsts genutzt. Finden Sie das entsprechende Retron im Produkt und geben Sie die Struktur des Edukts sowie das fehlende Reagenz an.

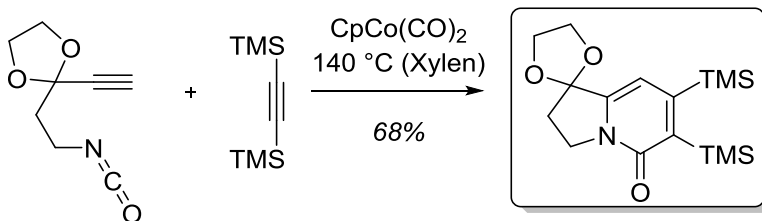


## Aufgabe 3

a) In der Synthese von *Viridin* wird eine Rhodium-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition zum Aufbau einer tricyclischen Struktur verwendet. Geben Sie das Produkt der Reaktion an.

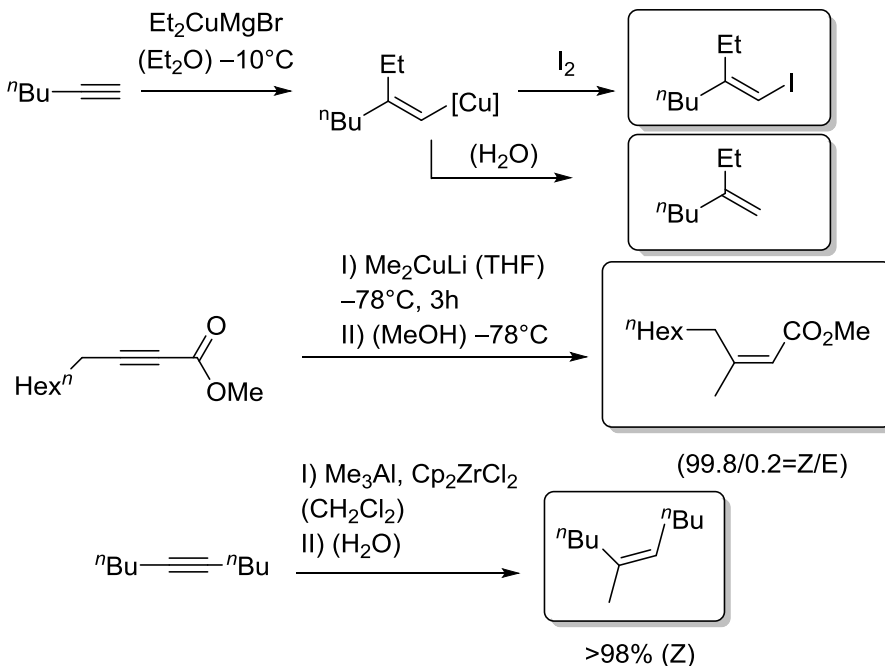


b) In Studien von *K. P. C. Vollhardt* zur Synthese von *Camptothecin* nutzt er eine intermolekulare [2+2+2]-Cycloaddition zum Aufbau eines Pyridons. Geben Sie dessen Struktur an.



## Aufgabe 4

Mit Hilfe der Carbometallierung lassen sich Alkine selektiv in Alkene überführen. Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an.





# Organische Synthese OC III – 12. Übung am 24.07.2017

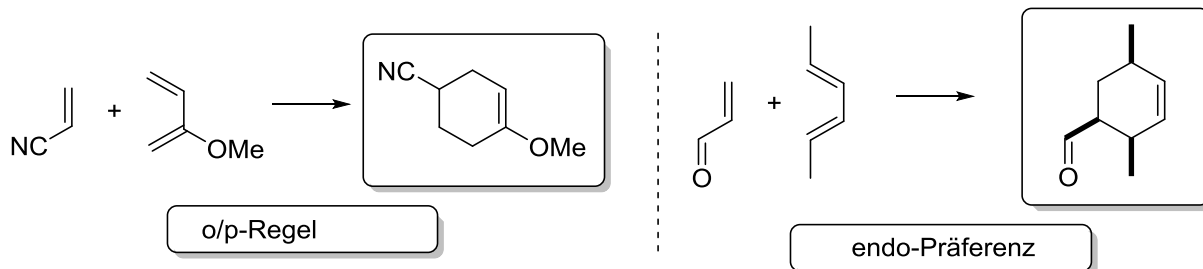
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

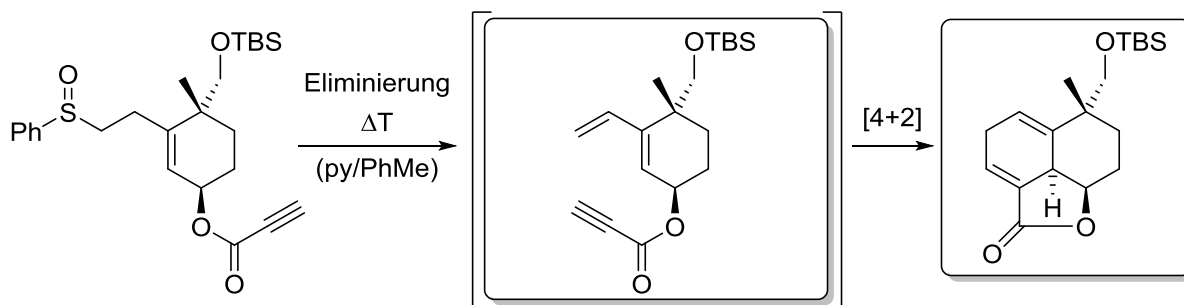
## Aufgabe 1

Als Aufwärmübung sollen zwei wichtige Faktoren im Zusammenhang mit der *Diels-Alder*-Reaktion wiederholt werden. Diese bestimmen wesentlich die Regio- und Stereoselektivität. Benennen Sie die Faktoren und geben Sie die Produkte mit korrekter Relativkonfiguration an.



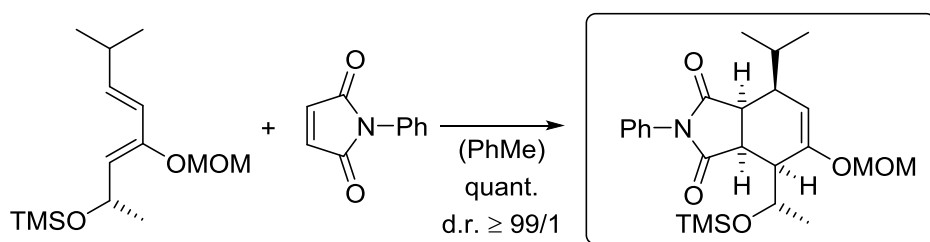
## Aufgabe 2

Mit einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion konnte die Gruppe um *Yamada* 2001 und 2003 den Weg zu den Naturstoffen (–)-*Dysidiolid*, (–)-*Cladocoran A* und *B* ebnen. Das Edukt geht nach starkem Erhitzen eine *Diels-Alder*-Reaktion ein. Geben Sie das tricyclische Produkt an.



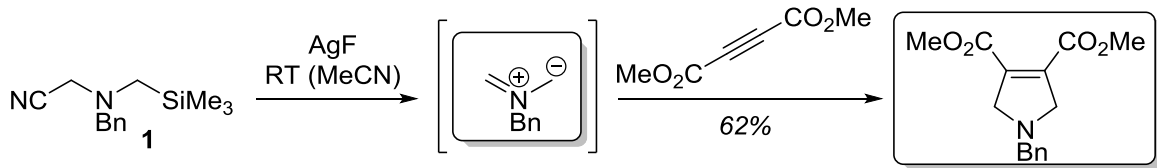
## Aufgabe 3

Mit chiralen Dienen hat die Gruppe von *McDougal* intermolekulare *Diels-Alder*-Reaktionen durchgeführt. Welche Stereokontrolle greift bei diesen Substraten und wie sieht demnach das Produkt aus?

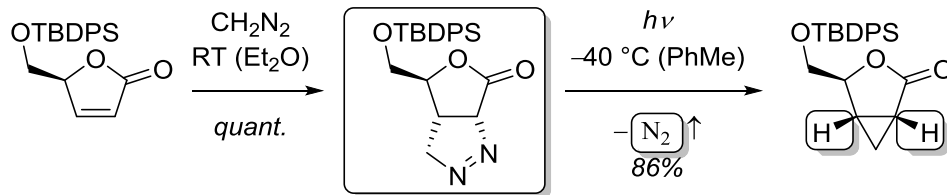


### Aufgabe 4

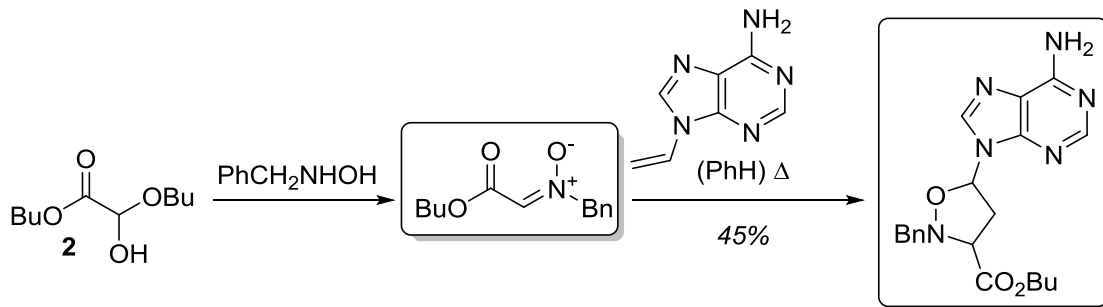
- a) Wird das Cyanoaminosilan **1** in Gegenwart eines Alkyls mit Silberfluorid versetzt, so sind ein Niederschlag von Silbercyanid sowie die Bildung eines cyclischen Produktes zu beobachten. Geben Sie das reaktive Intermediat sowie das Produkt an.



- b) Die stereoselektive Cyclopropanierung eines ungesättigten Lactons wird über eine zweistufige Sequenz erreicht. Geben Sie das Produkt der ersten Reaktion mit korrekter Regio- und Diastereoselektivität an. Welches Nebenprodukt wird im zweiten Reaktionsschritt frei und wie ist das Endprodukt konfiguriert?

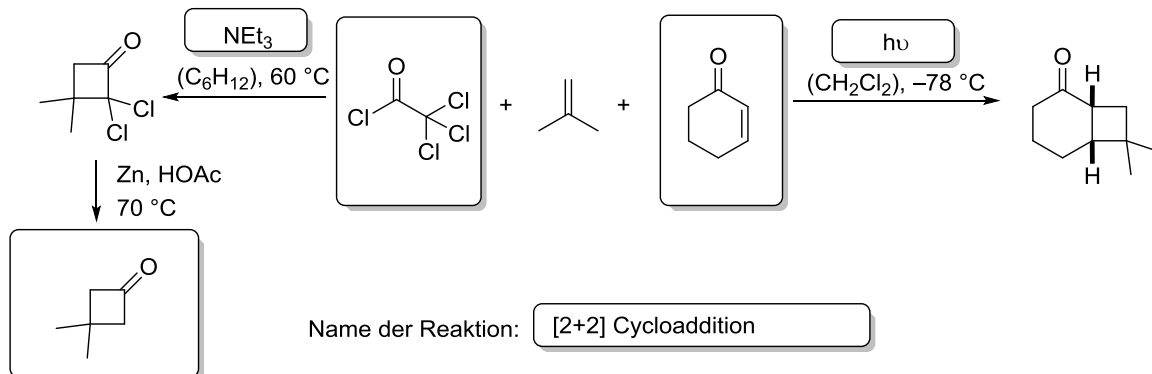


- c) Isoxazolidinylnucleoside stellen eine mögliche Klasse von allosterischen Reverse-Transkriptase-Inhibitoren für die HIV-Therapie dar. Geben Sie das aus dem Halbacetal **2** gebildete reaktive Intermediat sowie das Produkt an.



### Aufgabe 5

Isobuten reagiert mit zwei verschiedenen Ketonen zu zwei unterschiedlichen Cyclobutanen. Um welche Reaktion handelt es sich hier? Welche Bedingungen sind jeweils nötig, um zum gewünschten Produkt zu gelangen?



# Organische Synthese OC III – 13. Übung am 31.07.2017

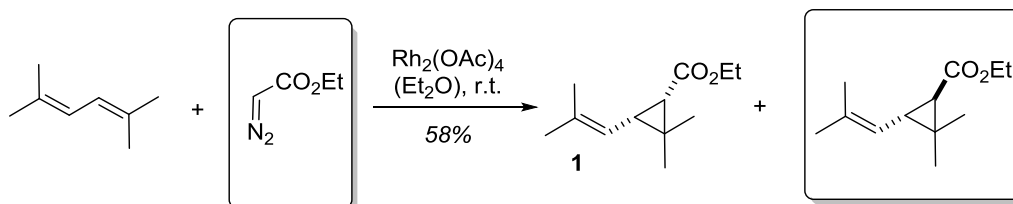
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

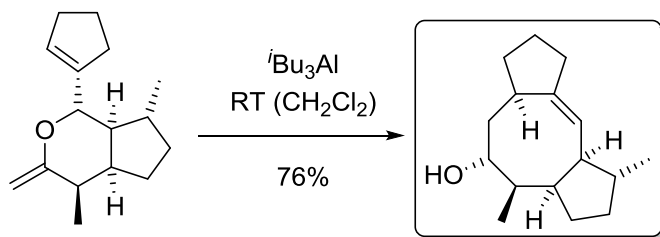
## Aufgabe 1

Chrysanthemumsäure ist Bestandteil des Insektizids *Pyrethrin I*, welches aus den Blütenköpfen mancher Korbblütler gewonnen wird. Sie kann durch die Hydrolyse des entsprechenden Esters hergestellt werden. Chrysanthemylester **1** wird durch die Rhodium-katalysierte Cyclopropanierung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien gewonnen. Welches Reagenz wird dafür verwendet und welches Isomer entsteht zusätzlich zu dem bereits abgebildeten?

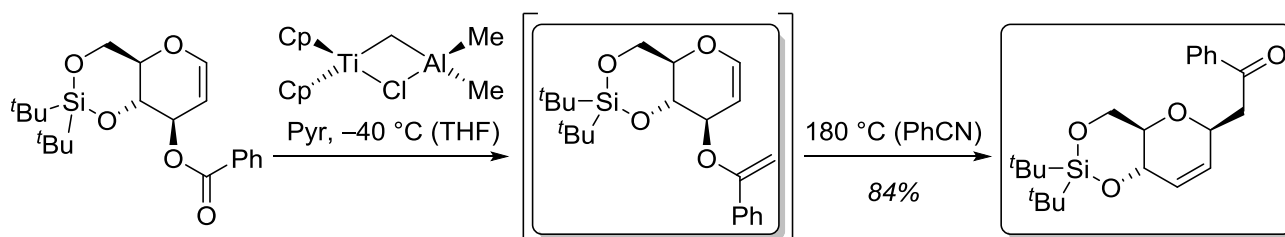


## Aufgabe 2

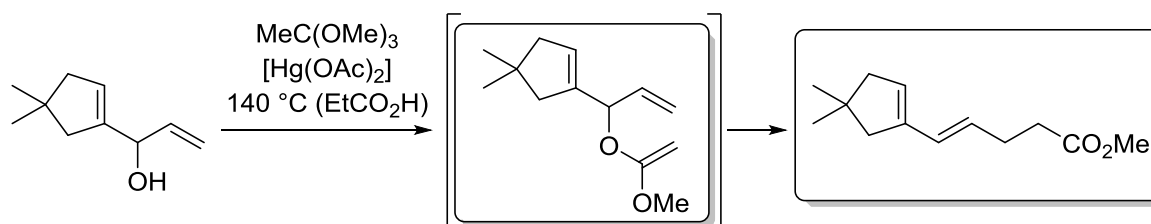
- a) Die *Claisen-Umlagerung* ermöglicht den Aufbau komplexer Kohlenstoffgerüste durch auf anderem Wege kaum zu bewerkstelligende C-C-Verknüpfungen. Geben Sie das Produkt der nachfolgenden Reaktion an. (*Hinweis*:  $t\text{Bu}_3\text{Al}$  reduziert das entstehende Keton während der Reaktion. Die Konfiguration des entstandenen Alkohols können Sie vernachlässigen.)



- b) Eine interessante Möglichkeit zum Aufbau der reaktiven Spezies für eine Claisen-Umlagerung bietet die *Tebbe-Olefinierung*. Informieren Sie sich über die Reaktivität des Reagenzes und geben Sie Intermediat und Produkt an.

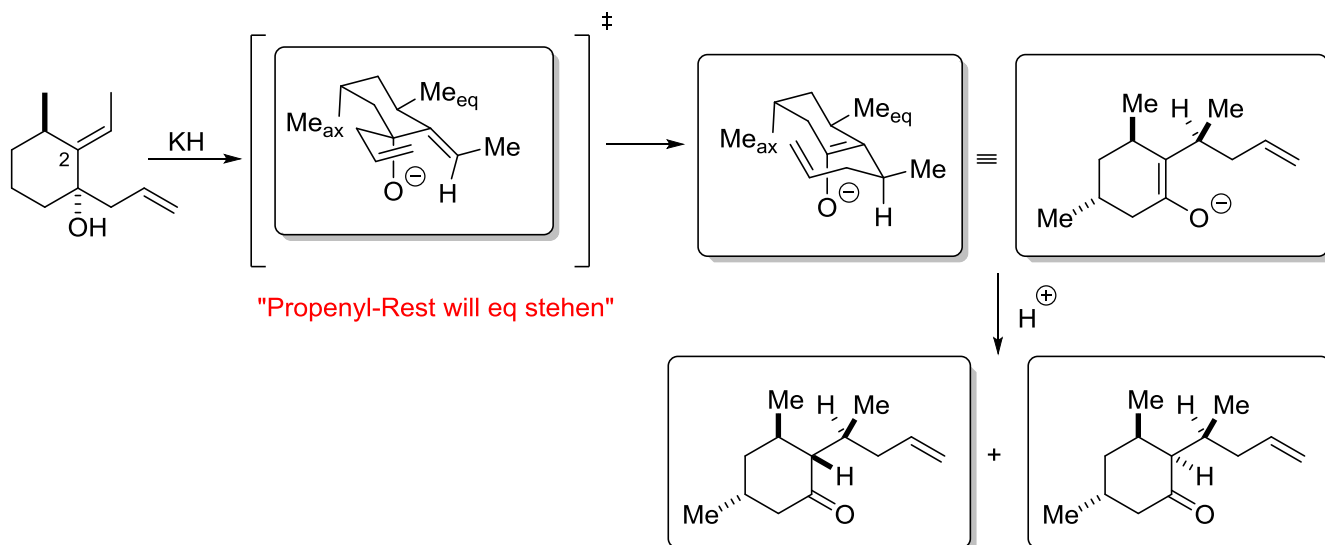


- c) Vervollständigen Sie folgende Sequenz aus der Synthese von Hirsuten.



### Aufgabe 3

Vervollständigen Sie das nachfolgende Schema einer Oxy-Cope-Umlagerung. Zeichnen Sie dazu den Übergangszustand in einer geeigneten Sesselkonformation und formulieren Sie das Produkt in einer Sesselkonformation und in einer planaren Ansicht. Das Stereozentrum an C-2 ist nicht stabil und es werden zwei Diastereoisomere gebildet. Geben Sie beide Isomere und einen Grund für die Isomerisierung an.



### Aufgabe 4

Die Metall-katalysierte Metathese-Reaktion wurde im Jahre 2005 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet. In der nachfolgenden Aufgabe sollen Sie sich mit einer der Metathese-Reaktionen auseinandersetzen. Ergänzen Sie die Produkte, sowie die Strukturen der Katalysatoren mit deren Hilfe die Reaktionen ablaufen können! Welche Varianten der Metathese kennen sie bereits?

