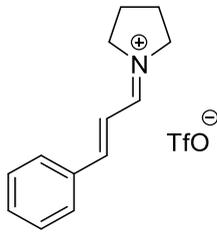
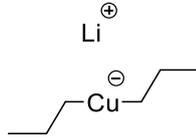


Aufgabe 1

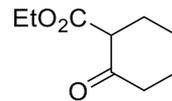
a) Ordnen Sie den folgenden Verbindungen ihre entsprechende Synthone in der Syntheseplanung zu und klassifizieren Sie diese (aⁿ/d^m).



a¹, a³



d^{alk}



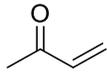
d², a¹

Robinson-Annelierung

PPh₃

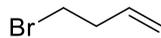
d⁰

Mitsunobu, Appel..

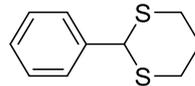


a¹, a³, d²

Robinson-Annelierung

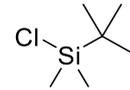


a^{alk}, a³



d¹

Corey-Seebach

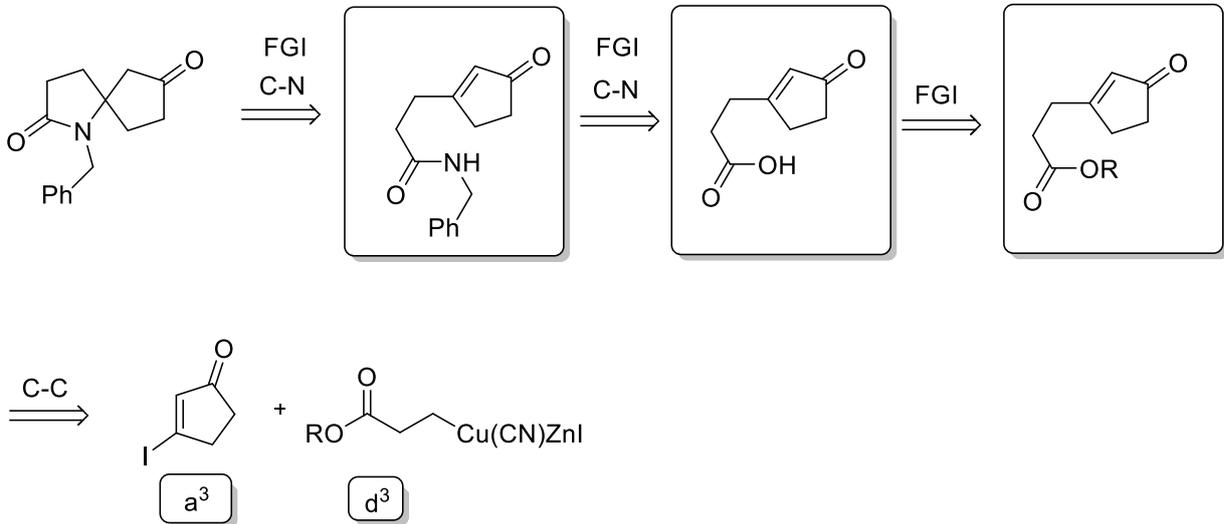


a⁰

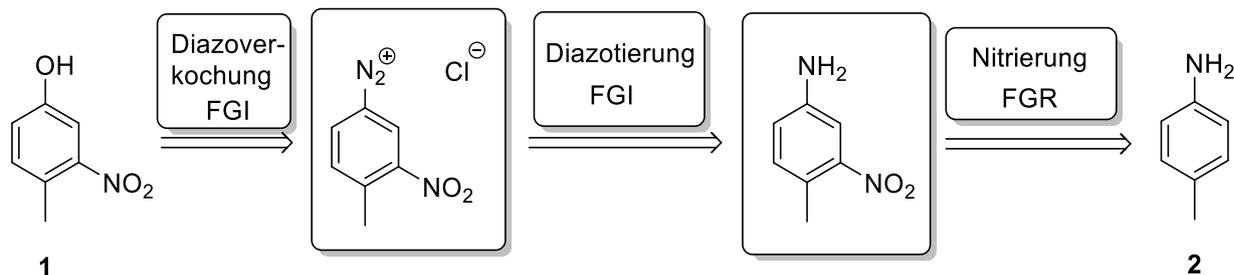
TBS-Schutzung Alkohole

Aufgabe 2

a) Zerlegen Sie die hier angegebene Spiroverbindung retrosynthetisch. Geben Sie an, um welche Bausteine es sich bei den Edukten handelt.

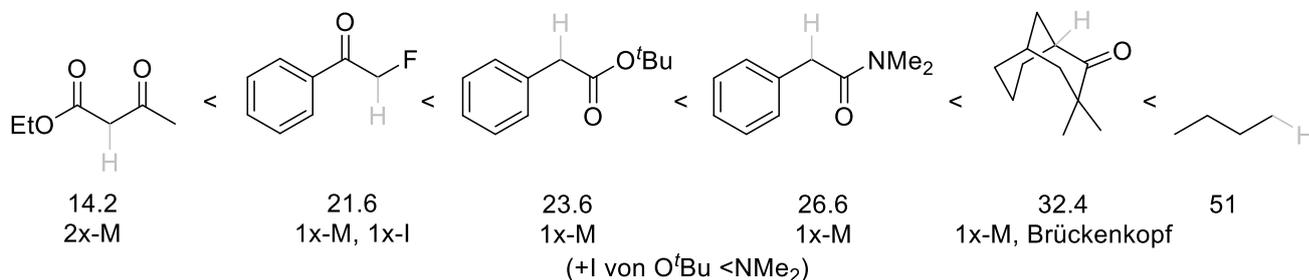


b) Das Phenol **1** wird in drei Stufen ausgehend von Anilin **2** hergestellt. Geben Sie die entsprechenden Zwischenstufen, Reaktionstypen sowie die Art der Manipulation (FGR, FGA, FGI) an.

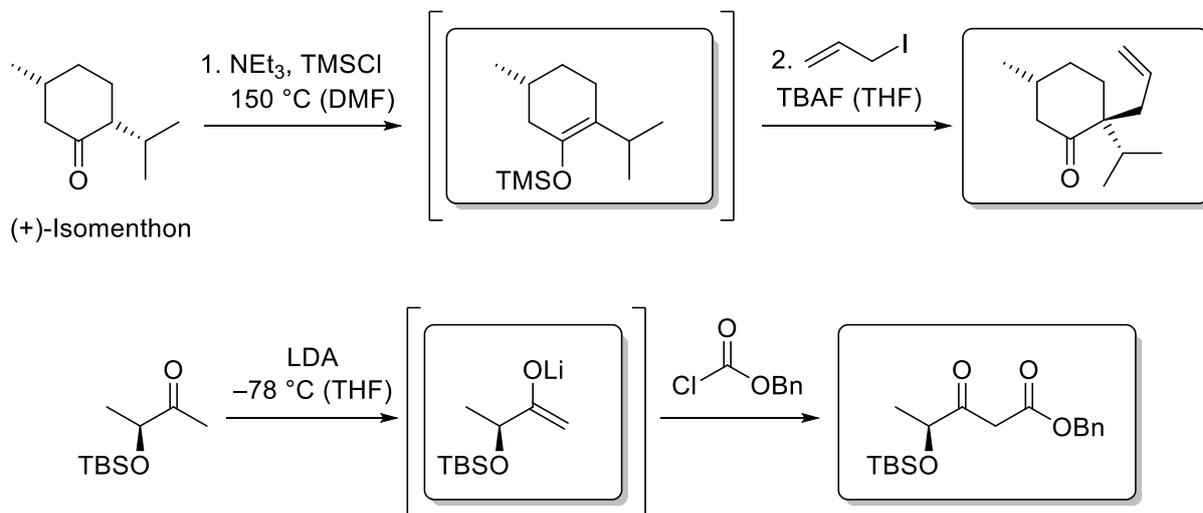


Aufgabe 3

a) Zeichnen Sie in den folgenden Verbindungen das acideste Proton ein und ordnen Sie die Verbindungen nach ihren pK_S -Werten.

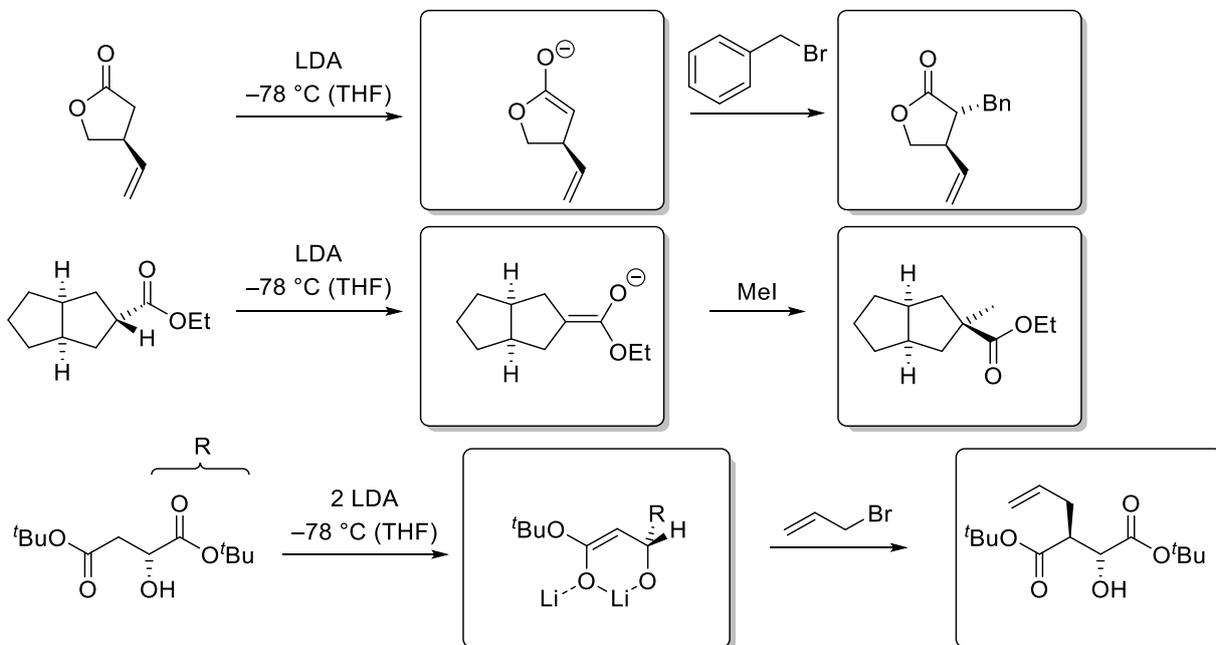


b) Geben Sie Intermediate und Produkte der folgenden Reaktionen an. Achten Sie dabei auf die Regioselektivität der Deprotonierung.



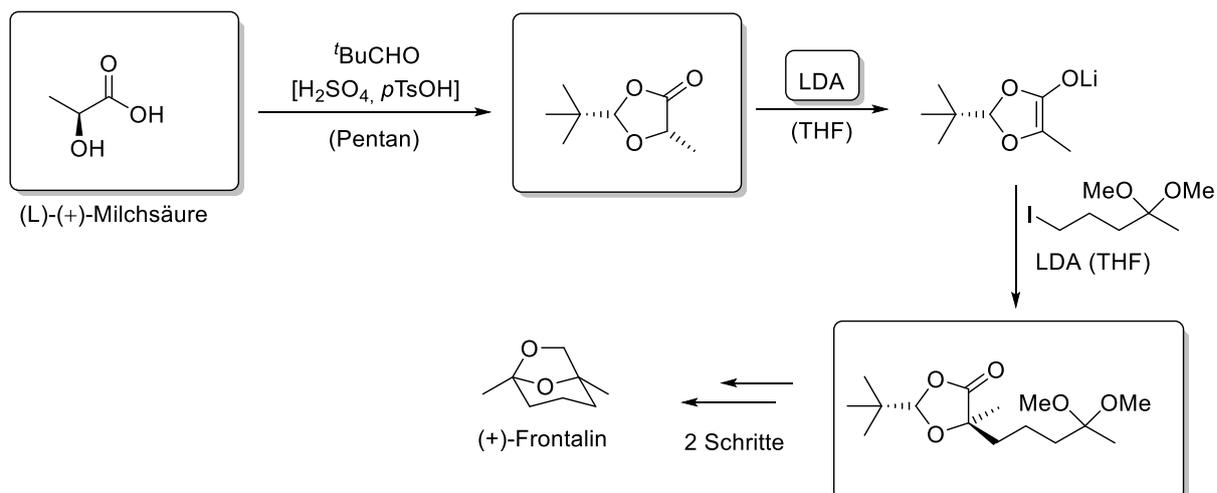
Aufgabe 1

Bei stereoselektiven Reaktionen ist häufig die substratinduzierte Diastereoselektivität von großer Bedeutung. Ergänzen Sie die fehlenden Reagenzien, Intermediate, Produkte und erklären Sie die Diastereoselektivität.



Aufgabe 2

Die Synthese von (+)-Frontalin aus Milchsäure stellt eine erste Anwendung des Prinzips der Selbstreproduktion von Chiralität und damit ein zu dieser Zeit neues Konzept zum Aufbau von Stereozentren in Naturstoffsynthesen dar. Vervollständigen Sie das untenstehende Schema. Wer entwickelte diese neue, Auxiliar-basierte Methode?



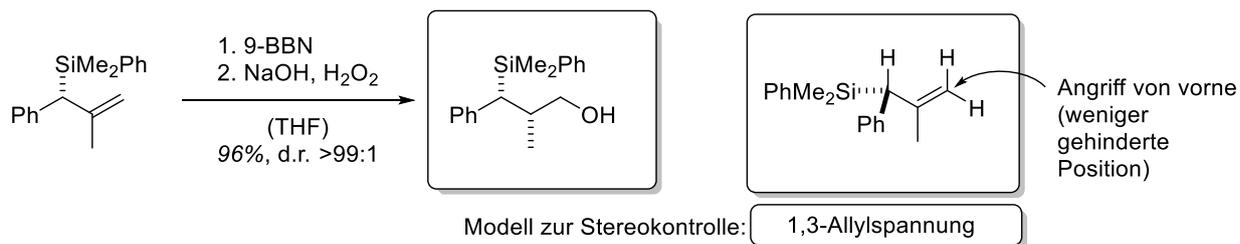
Dieter Seebach, weiterhin bekannt für die Corey-Seebach-Reaktion, ferner für Ti-TADDOL-basierte Auxiliare, Dendrimere und β -Peptide.

Liebigs Ann. Chem. **1983**, 1930-1936

Aufgabe 3

Wie Sie bereits aus vorherigen Vorlesungen wissen, erfolgt die Hydroborierung von Doppelbindungen selektiv zum anti-Markownikow-Produkt. Welches Produkt entsteht bei der

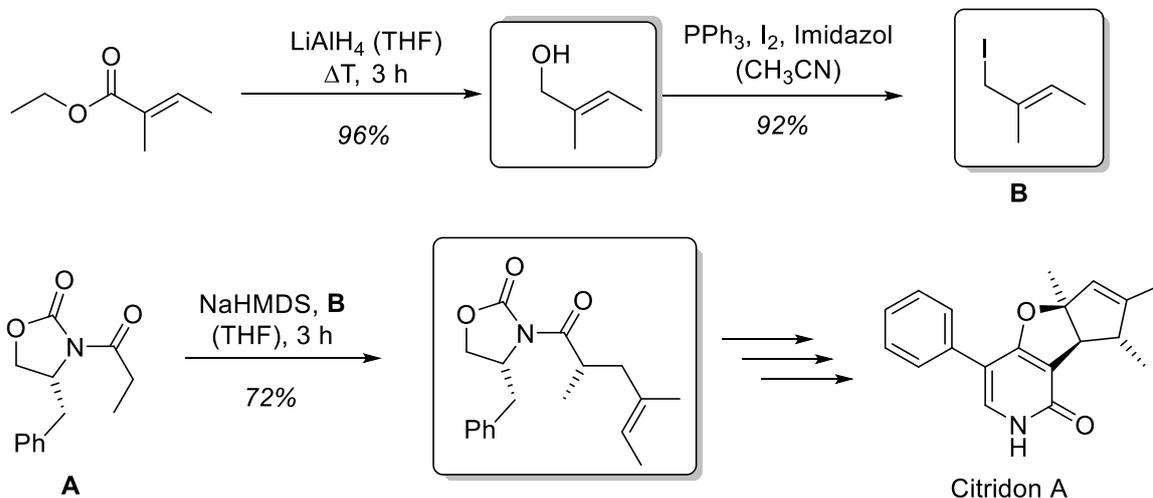
Reaktion des unten stehenden Allylsilans mit 9-BBN (9-Borabicyclo[3.3.1]nonan) und anschließender Oxidation? Welches Modell zur Stereokontrolle erklärt die beobachtete Diastereoselektivität?



Pure Appl. Chem. **1988**, 60, 71-78

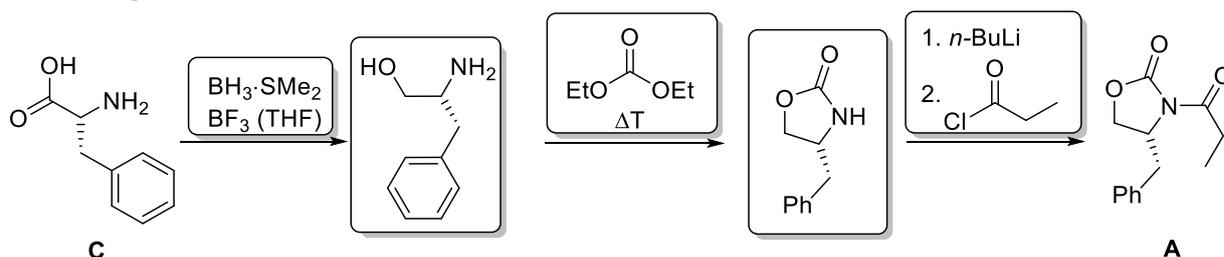
Aufgabe 4

Die ersten Schritte der Synthese des Naturstoffes Citridon A beinhalten die Verwendung eines Evans-Oxazolidinons (**A**). Vervollständigen Sie die Synthesesequenz. Welche Konfiguration des Enolats liegt nach Deprotonierung der Auxiliar-gekoppelten Carbonsäure vor? Wie kann **A** ausgehend von der Aminosäure **C** hergestellt werden und welche synthetischen Abspaltungsmethoden des Evans-Auxiliars stehen zur Verfügung? (3 Beispiele)

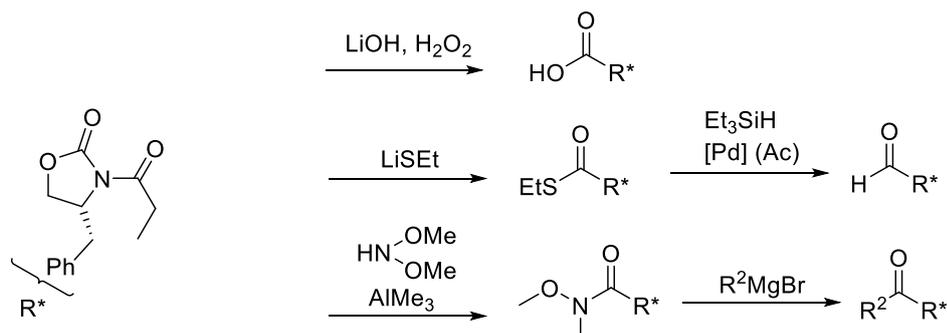


Org.Lett. **2011**, 13, 4592-4595

Herstellung von **A**:

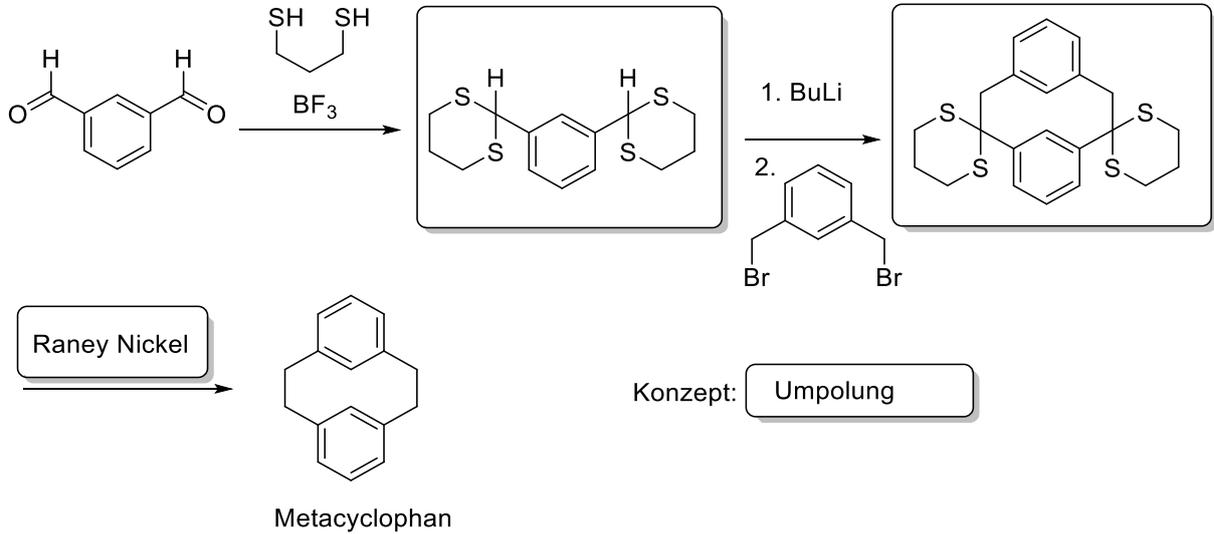


Abspaltungsmethoden des Evans-Auxiliars



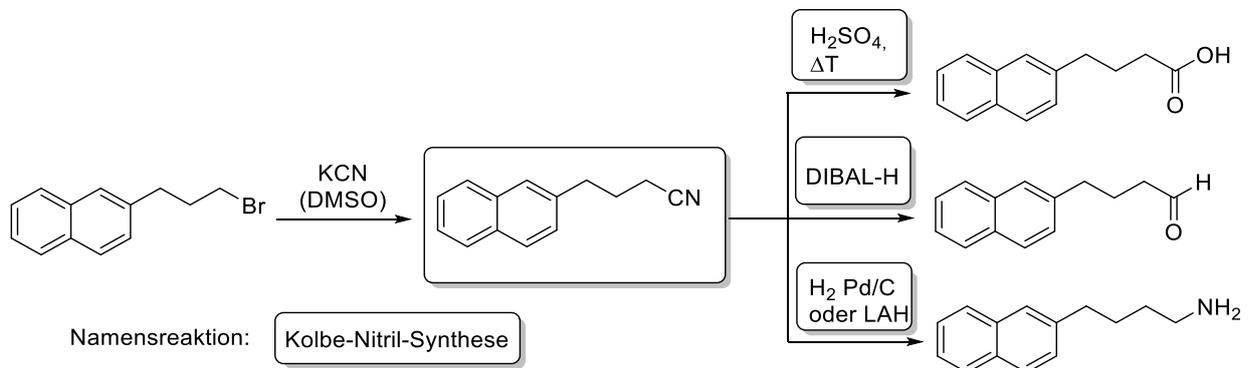
Aufgabe 1

Um die Rotationseigenschaften des gezeigten Metacyclophans zu studieren, musste es zuerst einmal hergestellt werden. Die hier gezeigte Reaktionssequenz verwendet ein interessantes Konzept. Um welches handelt es sich? Ergänzen Sie die Intermediate.



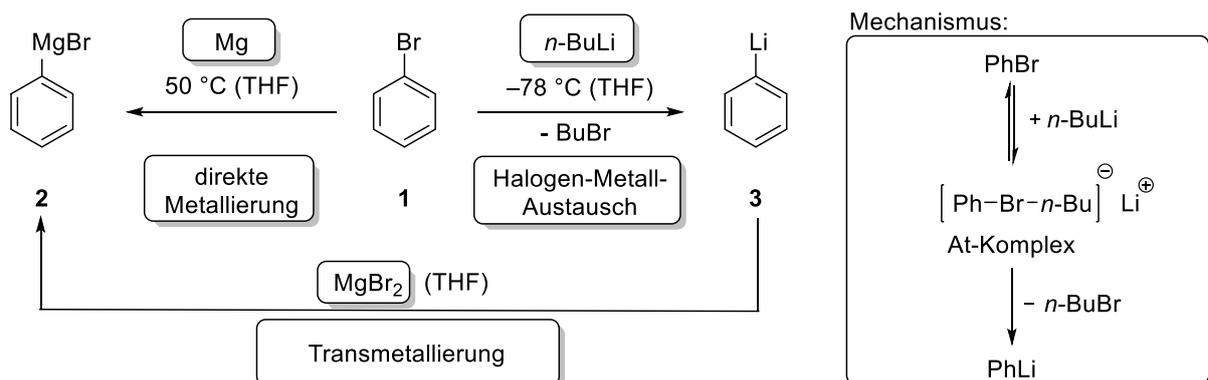
Aufgabe 2

Eine wichtige C1-Kettenverlängerung soll in dieser Aufgabe diskutiert werden. Geben Sie das Produkt der Namensreaktion an und schlagen Sie Bedingungen für die gezeigten Transformationen vor.

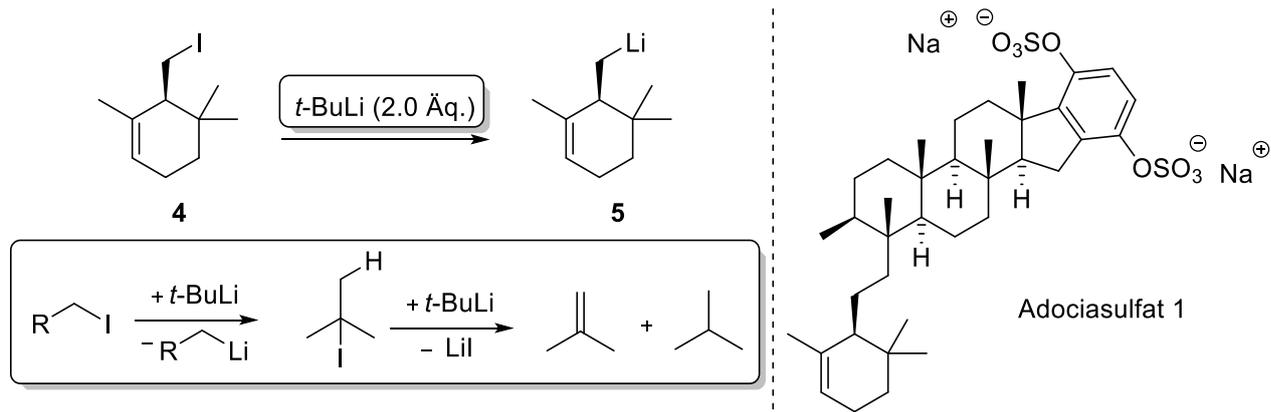


Aufgabe 3

a) Brombenzol (1) kann sowohl in die Grignard-Verbindung 2 als auch in die entsprechende Lithium-Verbindung 3 überführt werden. Geben Sie die benötigten Reagenzien, den Begriff für die Art der Herstellung und im letzteren Fall auch den zugehörigen Mechanismus an. Wie kann 3 in 2 überführt werden?



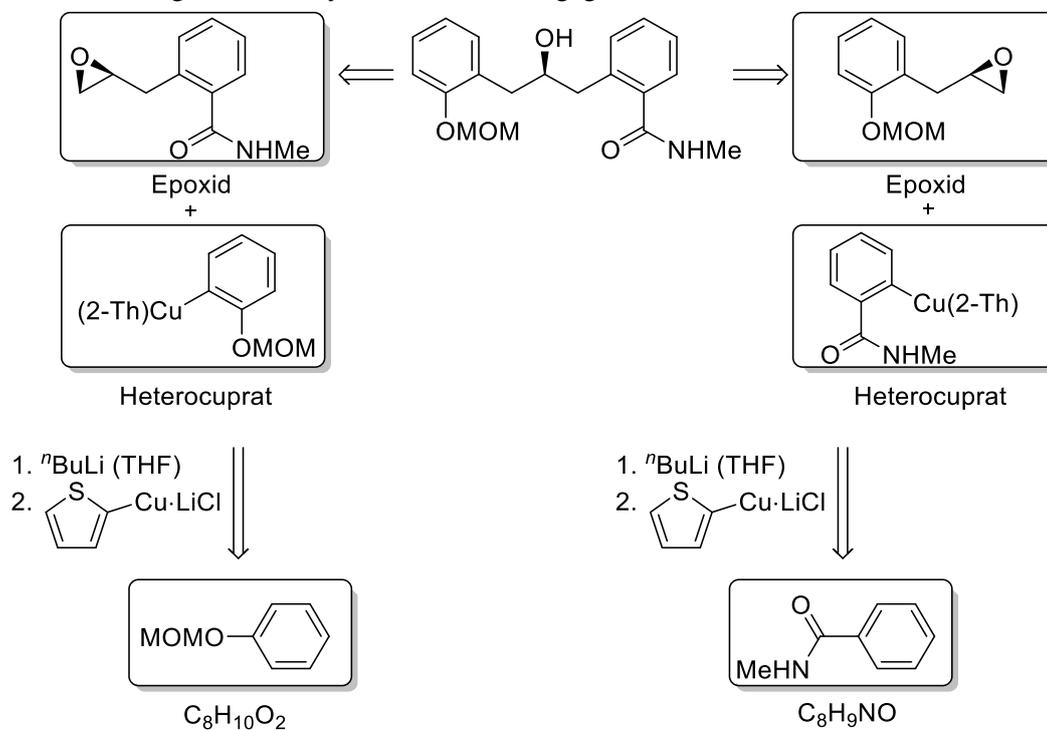
b) In der Synthese von Adociasulfat 1, welches als Inhibitor von Kinesinmotorproteinen wirkt, wurde von der Gruppe um Overman das Alkyljodid **4** zu der entsprechenden Lithiumverbindung **5** umgesetzt. Geben Sie das dafür nötige Reagenz an. Wie viele Äquivalente sind nötig und warum?



J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 12206-12207.

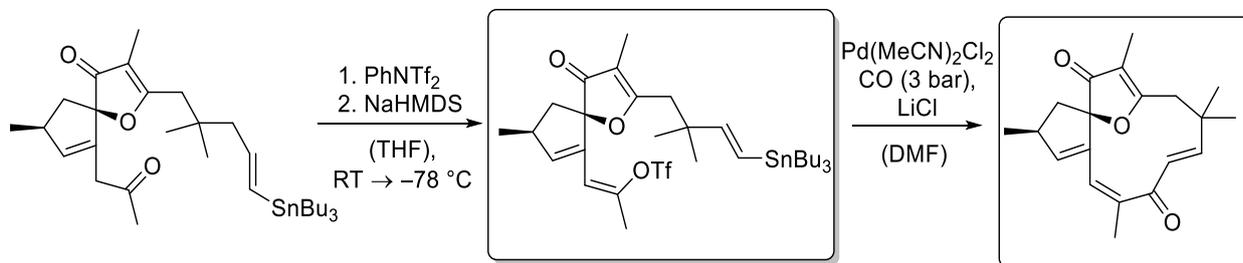
Aufgabe 4

Schlagen Sie zwei mögliche Retrosynthesen für das angegebene Produkt vor.



Aufgabe 1

a) Der Schlüsselschritt in der Totalsynthese von (\pm)-*epi*-Jatrophon ist eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zum Aufbau des Makrozyklus. Ergänzen Sie die Synthesesequenz und geben Sie an, um welche Namensreaktion es sich handelt. Welcher ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (GBS)?

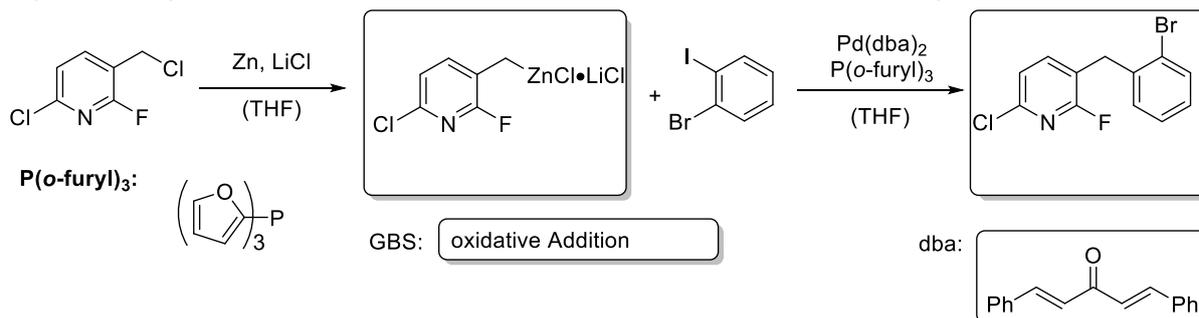


Name der Reaktion: (\pm)-*epi*-Jatrophon

GBS:

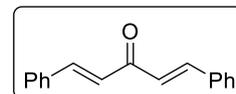
J. Am. Chem. Soc. **1990**, *112*, 8465-8472

b) Die *Negishi*-Kreuzkupplung zeichnet sich durch ihre hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus. Im unten stehenden Beispiel wird zunächst chemoselektiv die Zinkspezies generiert, die dann wiederum mit dem halogenierten Aromaten zu einem einzigen Regioisomer umgesetzt wird. Welches ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (GBS)? Geben Sie die Struktur des Liganden dba an.



GBS:

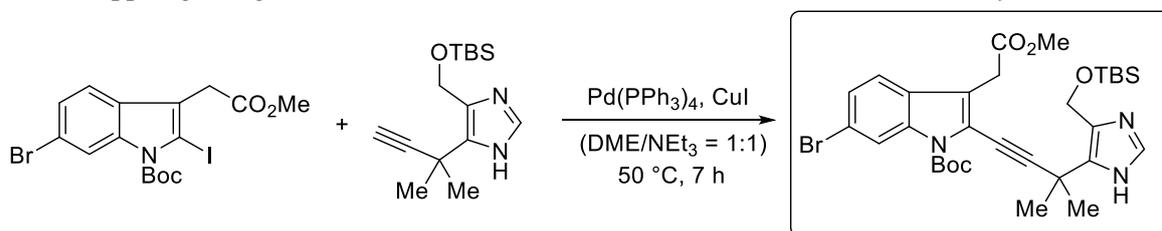
dba:



Org. Lett. **2014**, *16*, 2422-2425.

Aufgabe 2

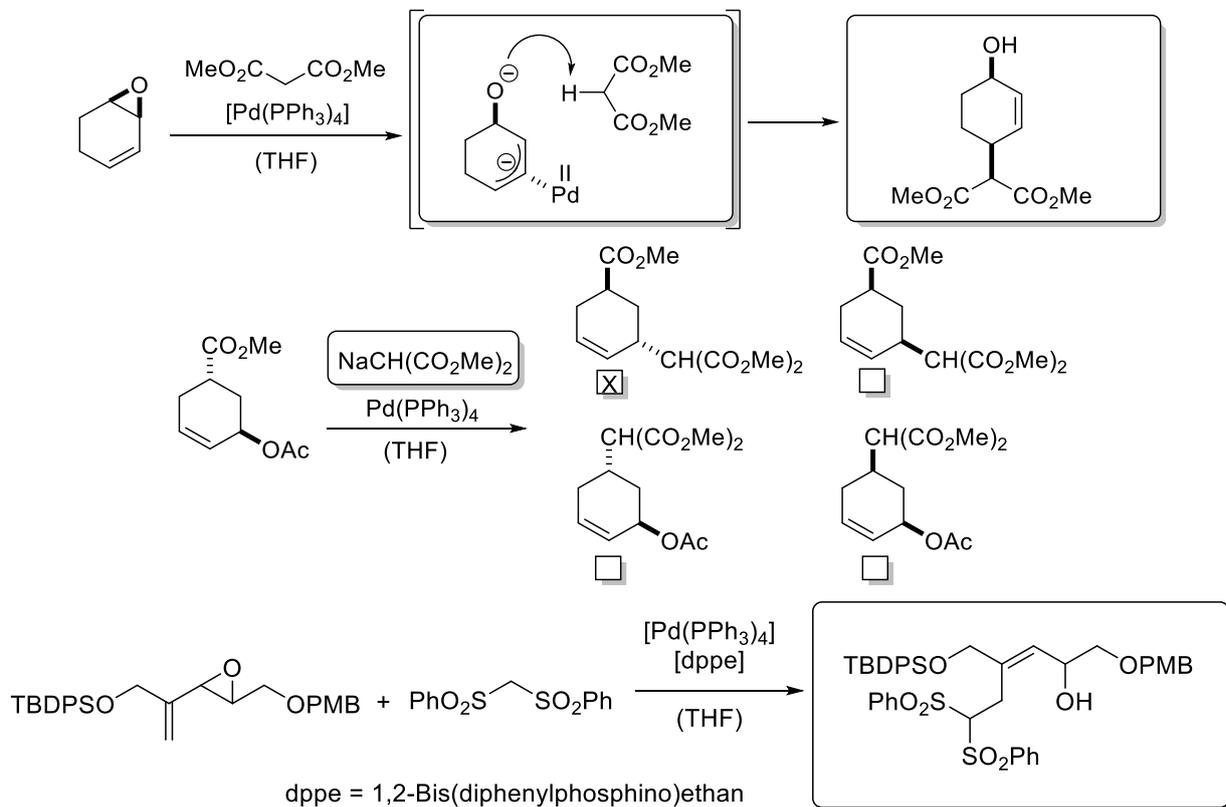
In einer Totalsynthese von (+)-Chartellin C kommt folgende Kreuzkupplung zum Einsatz. Benennen sie die Kreuzkupplung und geben Sie das Produkt der Reaktion an. (DME = 1,2-Dimethoxyethan)



Name der Reaktion:

Aufgabe 3

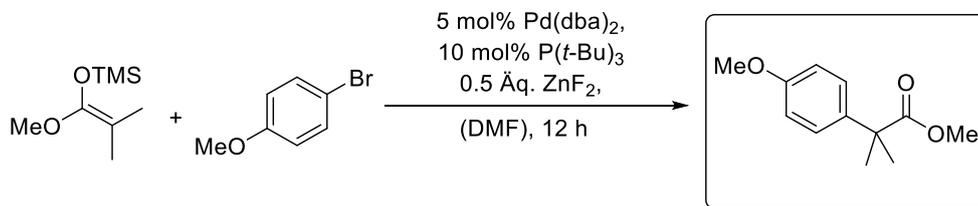
In den letzten Jahren haben Palladium-katalysierte Allylierungsreaktionen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Geben Sie in den nachfolgenden Umsetzungen die Produkte und gegebenenfalls die Intermediate an und erklären Sie, falls nötig, die Regio- bzw. Diastereoselektivität.



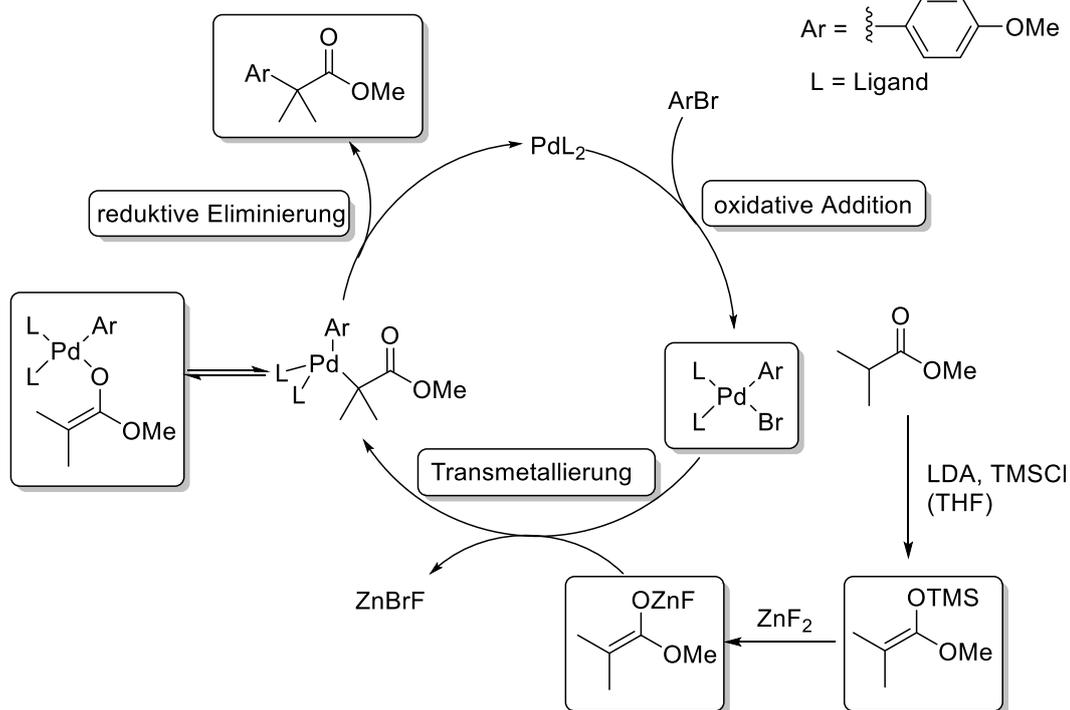
Aufgabe 4

Die Gruppe um John. F. Hartwig entwickelte in den frühen 2000er eine neue Methode zur Enolat-arylierung. Hier wird ZnF_2 als Additiv zugesetzt um aus Silylenolether Zink-Enolate zu generieren. Wie sieht das Produkt aus? Füllen sie den abgebildeten Katalysezyklus aus (mit Benennung der einzelnen Reaktionsschritte).

J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 11176-11177



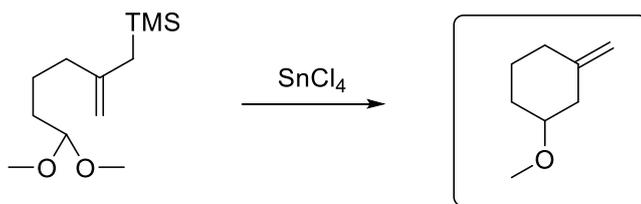
Allgemeiner Mechanismus:



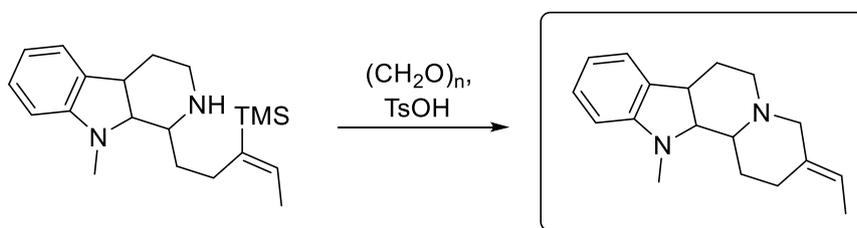
Aufgabe 1

Organosilyl-Verbindungen sind eine interessante Klasse an Verbindungen, die gerne als Nucleophile eingesetzt werden. Eine Aktivierung des Elektrophils erfolgt häufig über Lewis Säuren [vgl. (a)]. In Aufgabenteil (b) wird Formaldehyd eingesetzt, um unter sauren Bedingungen vorab ein reaktives Elektrophil zu bilden. Erklären Sie in Aufgabenteil (c) die regioselective Bildung des Carbokations anhand eines Modells (E = Elektrophil)

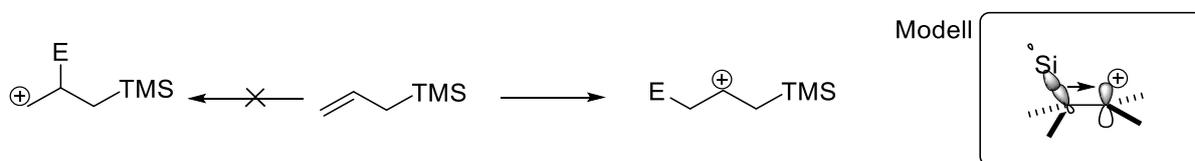
a)



b)



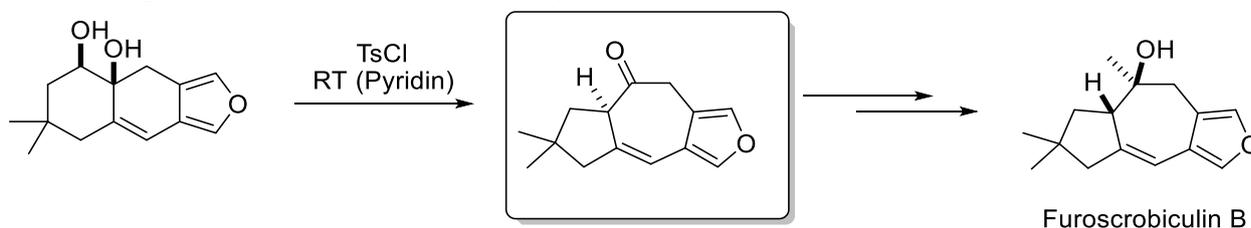
c)



Aufgabe 2

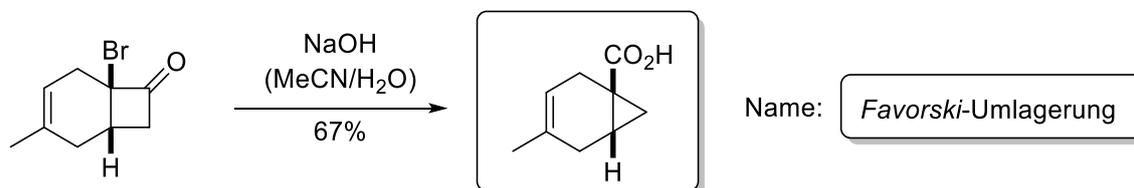
Geben Sie in folgenden Umlagerungsreaktionen die entsprechenden Produkte an. Überlegen Sie sich zusätzlich den Mechanismus und wiederholen Sie die retrosynthetische Analyse der jeweiligen Reaktionen.

a) Während der Pinakol-Umlagerung durch ihre meist geringe Selektivität nur wenig Beachtung geschenkt wird, stellt die verwandte Semipinacol-Umlagerung eine wichtige Reaktion dar und wurde beispielsweise in der racemischen Synthese des Furoscrobiculin B verwendet.

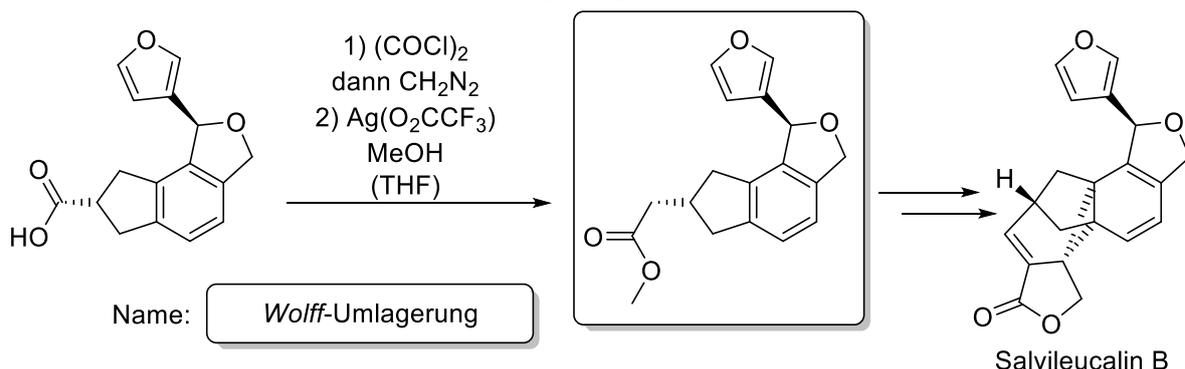


J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1997**, 1707-1714.

b)



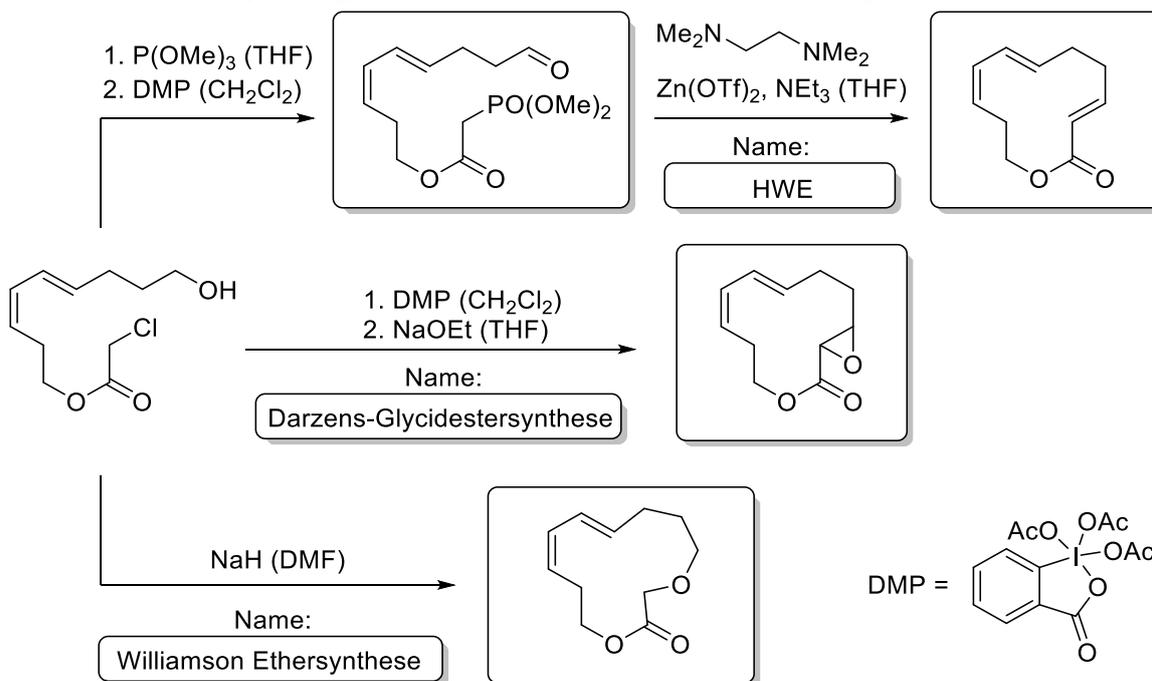
c) Eine weitere wichtige Umlagerungsreaktion wurde bei der Totalsynthese von Salvileucalin B verwendet. Geben Sie den Namen der Umlagerung an.



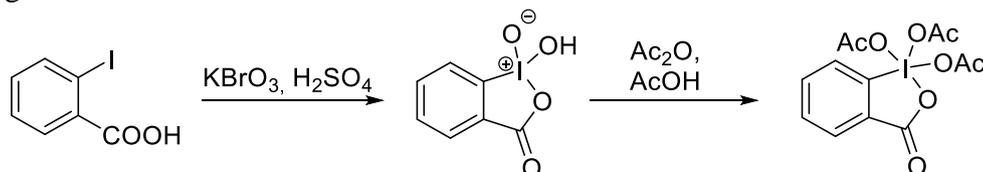
Bemerkung: Teilschritte 1) + 2) wird als Arndt-Eistert-Homologisierung bezeichnet; Teilschritt 2) als Wolff-Umlagerung

Aufgabe 3

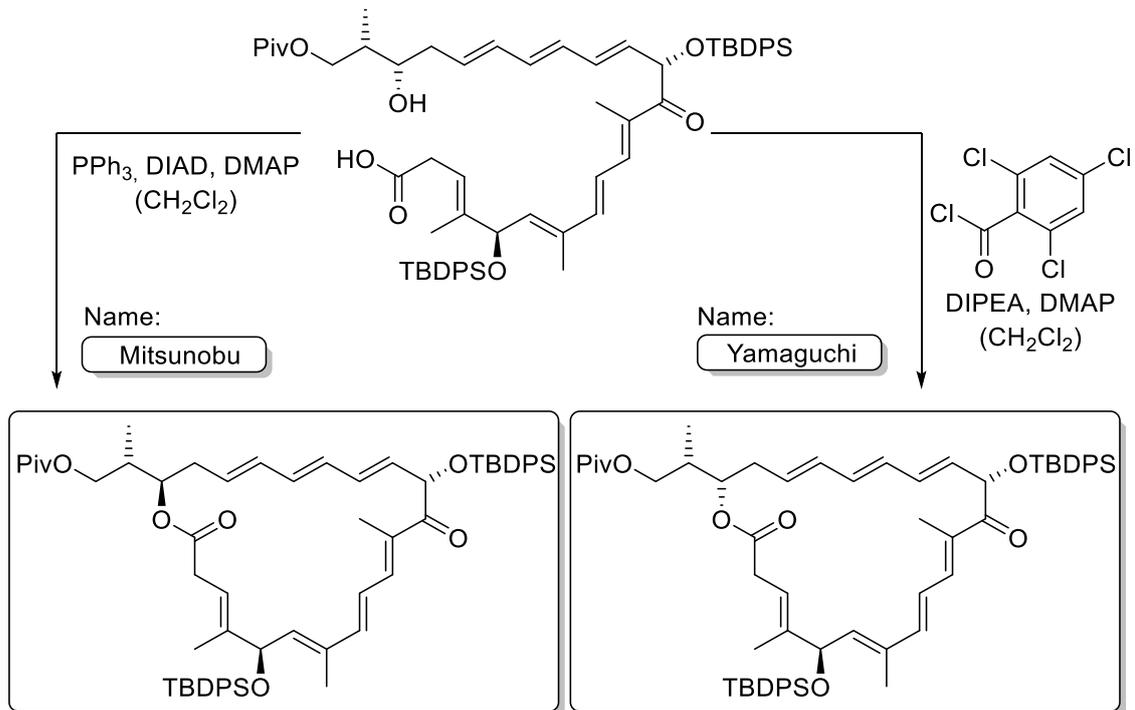
a) Makrozyklen können auf verschiedenen Wegen aufgebaut werden. Nachfolgend sind drei Reaktionen zum Aufbau von Makrozyklen dargestellt. Geben Sie die Intermediate und Produkte an. Benennen Sie den jeweiligen Schlüsselschritt. Wie kann DMP hergestellt werden?



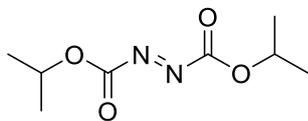
Darstellung DMP:



b) Betrachten Sie die Unterschiede der folgenden Lactonisierungsreaktionen und geben Sie das jeweilige Produkt an. Zeichnen Sie die Struktur von DIAD.



Struktur DIAD (Azodicarbonyldiisopropylester; Ähnlich zu DEAD, nur geringere thermische Stabilität):



Organische Synthese (OC III) – 6. Übung Do, 24.05.2018, 15.00 Uhr

Gruppe I: Raum 22209

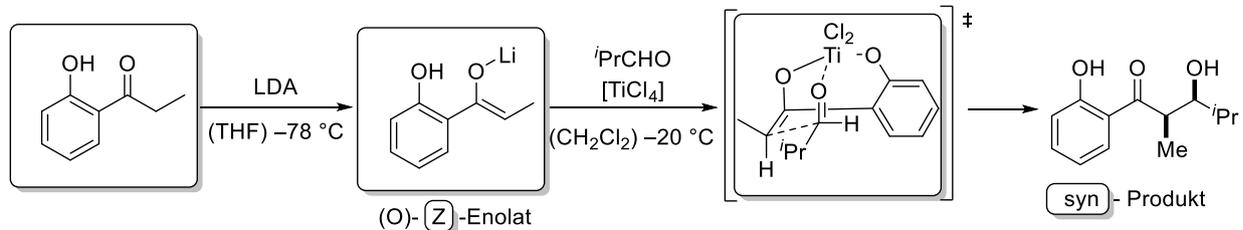
Gruppe II: Raum 27401

Gruppe III: Raum 42306

Aufgabe 1

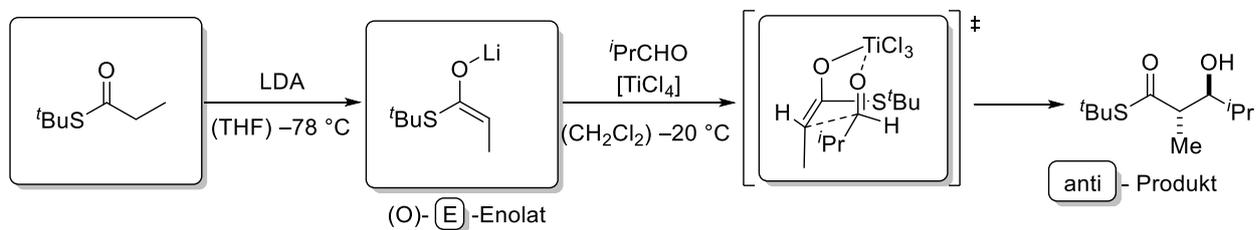
Die folgenden Produkte wurden durch die Aldolreaktion der jeweiligen Carbonylverbindung mit Isobutyraldehyd erhalten. Ergänzen Sie die Sequenz und zeigen Sie anhand eines geeigneten Übergangszustandes, wie die bevorzugte Bildung des abgebildeten Diastereomers zu erklären ist.

a)



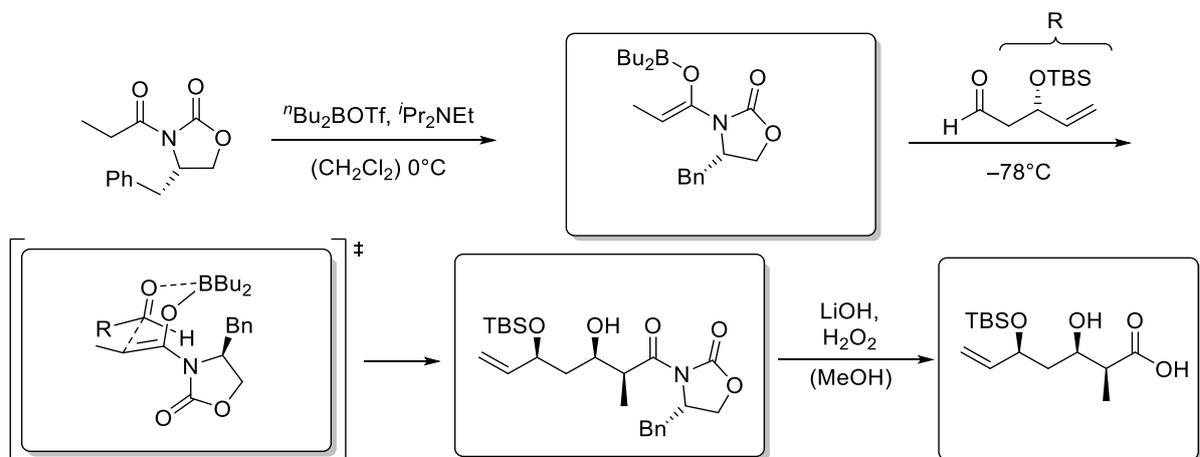
Synth. Comm. **2012**, *42*, 2676-2688

b)



Aufgabe 2

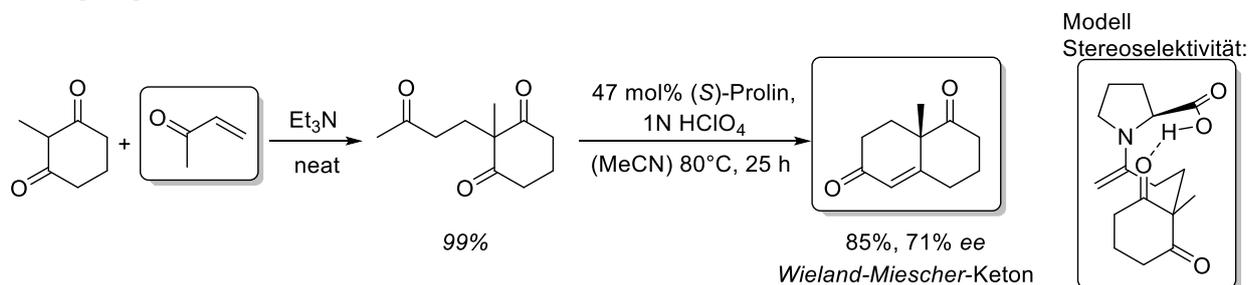
Das Evans-Auxiliar spielt eine wichtige Rolle bei diastereoselektiven Enolatalkylierungen. Der erste Schritt der dargestellten Reaktionssequenz stellt die Enolatbildung der Ausgangsverbindung dar. Geben Sie die Struktur des Enolats und des nachfolgenden Übergangszustandes an. Begründen Sie die auftretende Diastereoselektivität. Im letzten Schritt wird das Auxiliar abgespalten, welche weiteren Bedingungen können verwendet werden um das Auxiliar zu entfernen?



Lösung: LiOBn (Ester), $\text{NH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$, AlMe_3 (Weinreb Amid), LAH (Reduktion), 1. TBSCl imid 2. NaSEt (Thioester)

Aufgabe 3

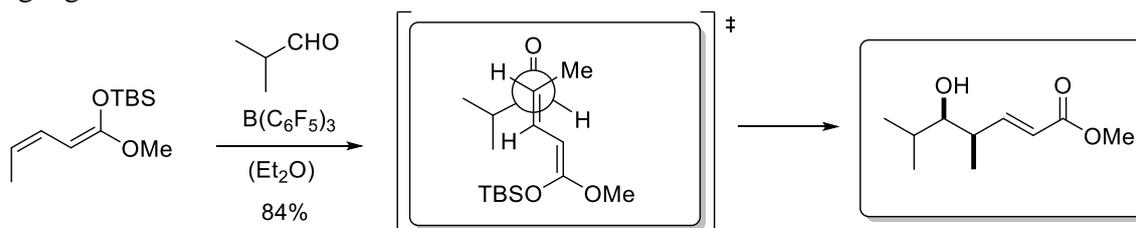
Das *Wieland-Miescher-Keton*, welches enantiomerenrein in Anwesenheit von (*S*)-Prolin als Organokatalysator gebildet wird, dient als Ausgangsverbindung in der Totalsynthese von Steroiden. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema. Erklären Sie die Enantioselektivität anhand eines geeigneten Modells.



Angew. Chem. Int. Ed. **1971**, *10*, 496-497

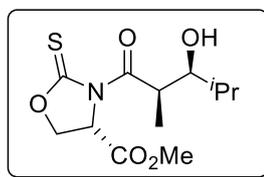
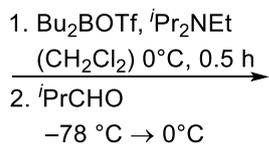
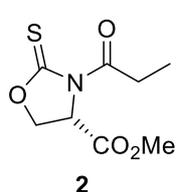
Aufgabe 4

1926 führte *L. Claisen* das Konzept der Vinylogie ein, welches besagt, dass die elektronischen Eigenschaften einer funktionellen Gruppe über mehrere miteinander konjugierte C=C-Doppelbindungen übertragen werden. Zeichnen Sie das Produkt der dargestellten vinylogenen *Mukaiyama*-Aldolreaktion und erklären Sie die Stereoselektivität anhand eines offenkettigen Übergangszustandes.



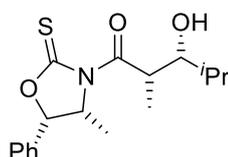
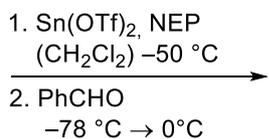
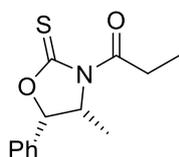
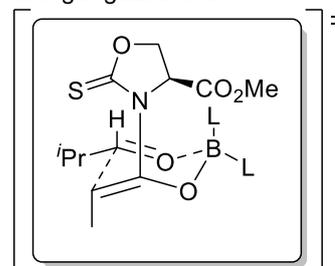
Aufgabe 5

Neben dem *Evans*-Auxiliar finden die entsprechenden Schwefelanaloga ebenfalls Anwendung in stereoselektiven Aldolreaktionen. Bei Verwendung von $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ erhält man, ein zu Aldolprodukt **1** analoges, nach möglicher Abspaltung des Auxiliars diastereomeres Produkt. Vervollständigen Sie die Synthesesequenz und erklären Sie die Produktbildung anhand geeigneter Übergangszustände. Welche Rolle spielt die Wahl der Reagenzien? Auf welche Aminosäure kann das Oxazolidinonthion **2** zurückgeführt werden? (NEP = *N*-Ethylpiperidin)



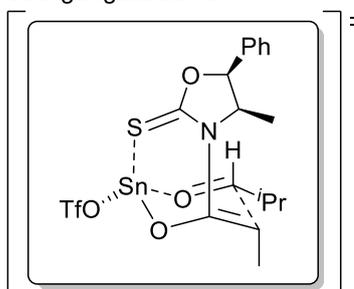
81%, 99:1 d.r.
Evans Produkt

Übergangszustand:



71%, 10:1 d.r.
 Non-*Evans* Produkt

Übergangszustand:



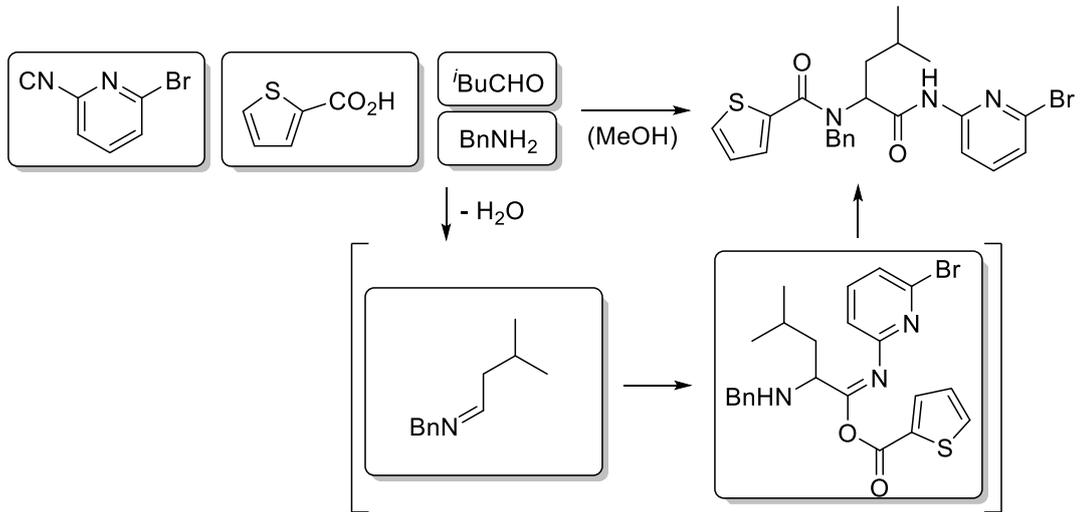
Herstellung 1,3-Oxazolidinon-2-thion **2** aus *L*-Serin

Erste Reaktion: Bor-Reagenz keine Chelatisierung sondern Minimierung der Polarisierung

Zweite Reaktion: Chelatisierende Lewis-Säure als Reagenz --> Chelatbildung

J. Org. Chem. **1987**, 52, 2201-2206

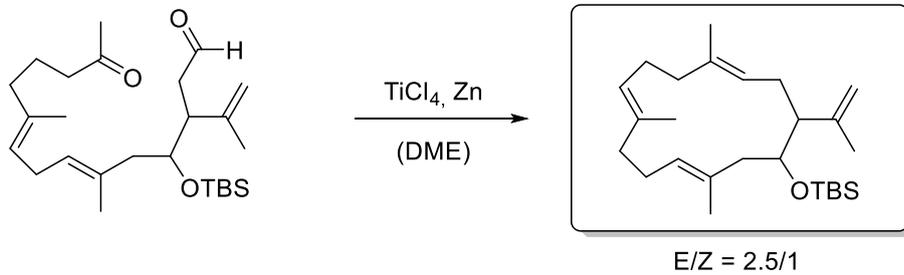
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **185**, 1418-1419



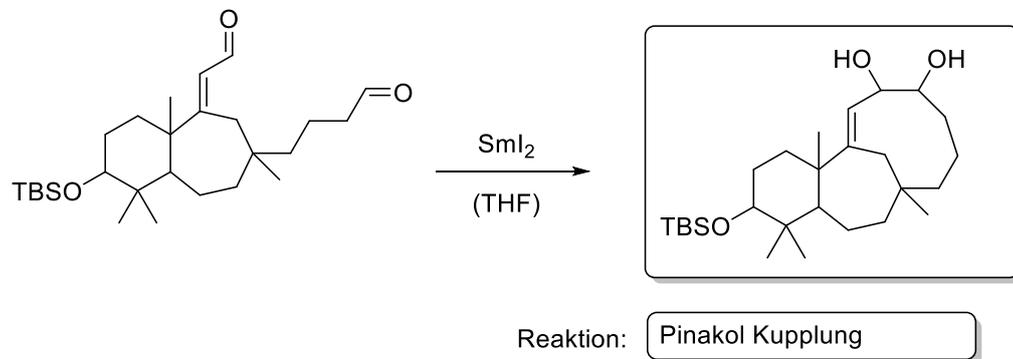
Aufgabe 4

Geben Sie das Produkt der dargestellten *McMurry*-Reaktion an. Um welche Reaktion handelt es sich in Aufgabenteil (b) und wie sieht die hier synthetisierte Naturstoff-Vorstufe aus?

a)



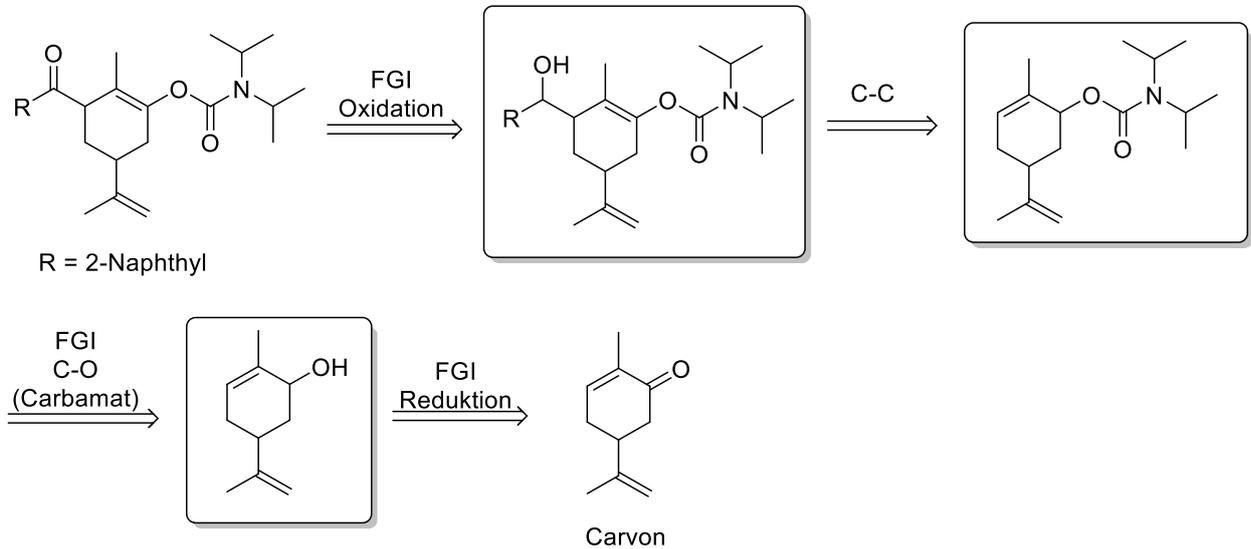
b)



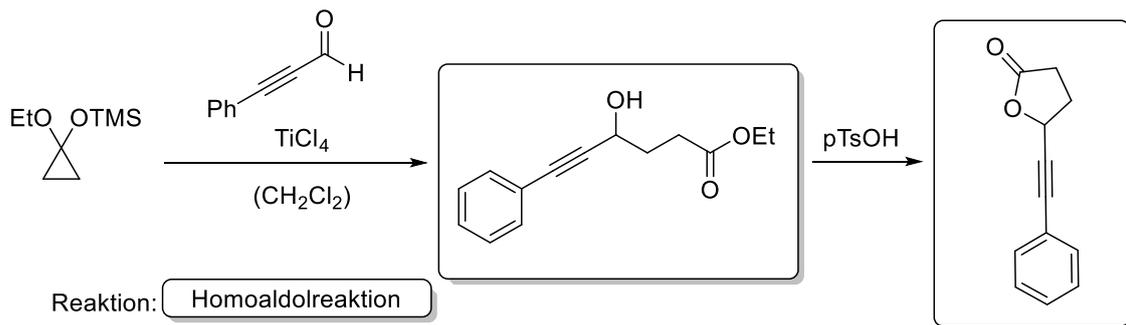
Aufgabe 5

Um die in Übung 1 thematisierte retrosynthetische Analyse noch einmal zu wiederholen, zerlegen wir den hier abgebildeten Baustein zu Carvon. Bitte beachten Sie die über den Retrosynthesepfeilen angegebenen Transformationen. Die C-C Zerlegung erweckt unser besonderes Interesse und soll in Aufgabenteil (b) in einer anderen Variante noch einmal diskutiert werden. Um welche Reaktion handelt es sich im ersten Schritt?

a)

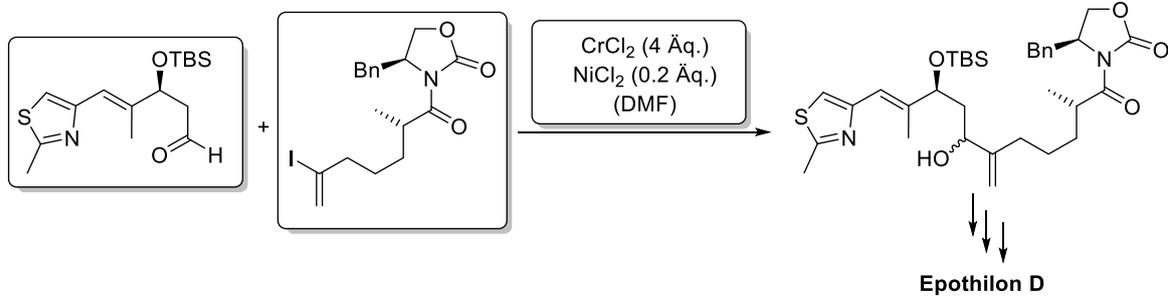


b)



Aufgabe 1

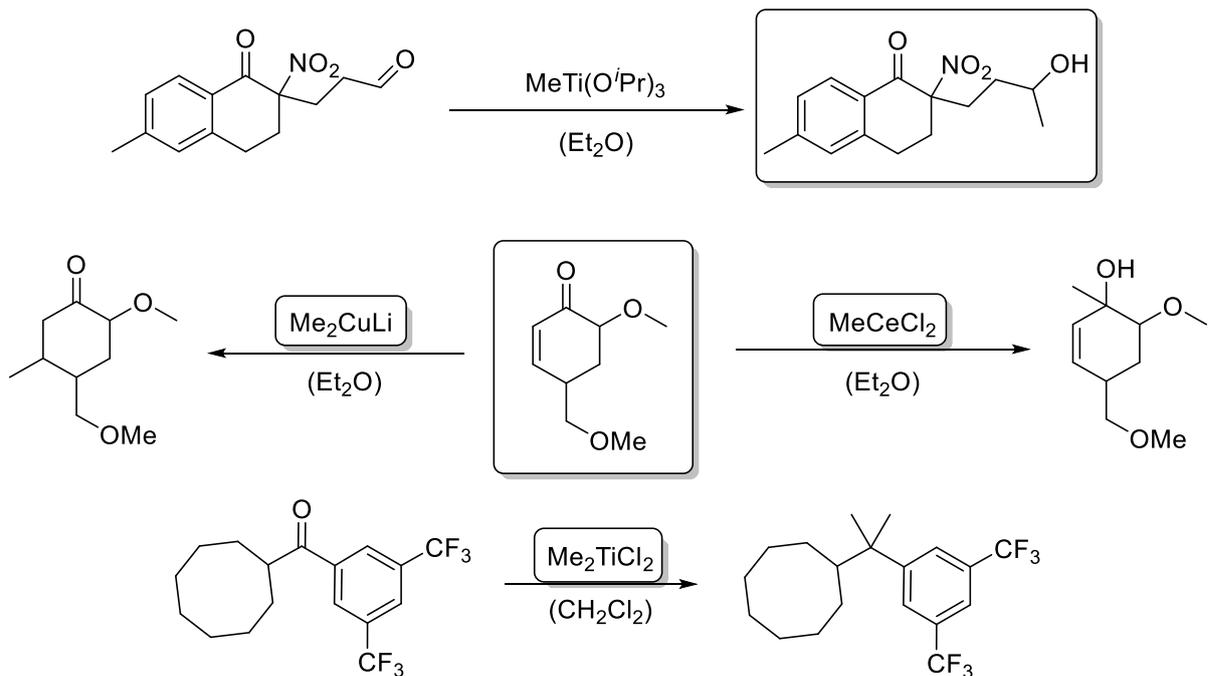
In der Totalsynthese von Epothilon D wird zum Aufbau der dargestellten Zwischenverbindung eine *Nozaki-Hiyama*-Kupplung durchgeführt. Zerlegen Sie das Molekül retrosynthetisch und geben Sie die Edukte sowie die Reaktionsbedingungen an.



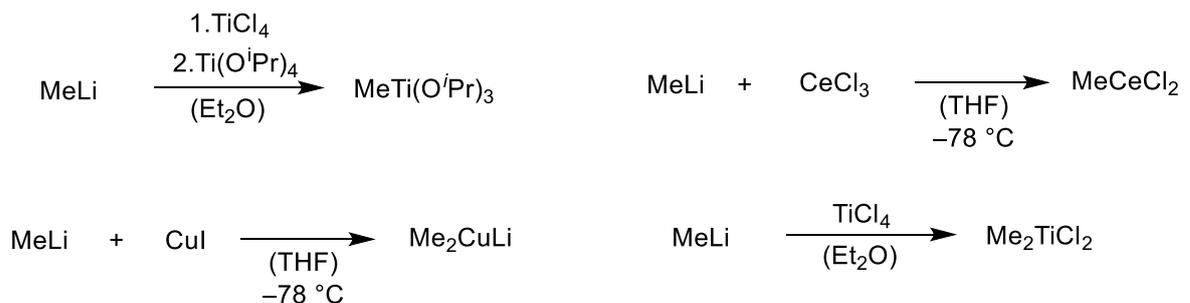
Org. Lett. **2001**, 3, 2221–2224

Aufgabe 2

Metallorganyle eignen sich hervorragend zur Methylierung von Carbonylverbindungen. Vervollständigen Sie folgende Reaktionen. Wie werden die jeweiligen Metallorganyle hergestellt?

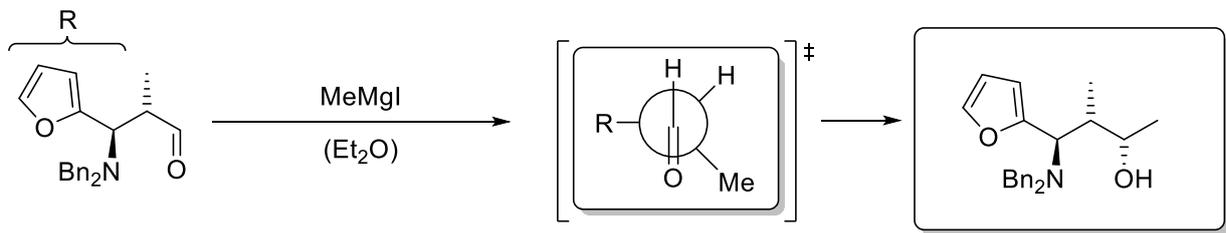


Herstellung:

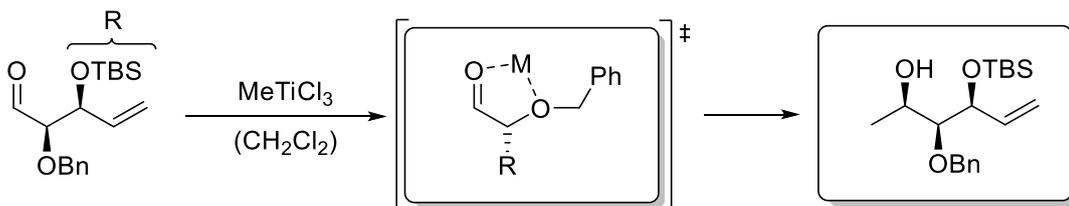


Aufgabe 3

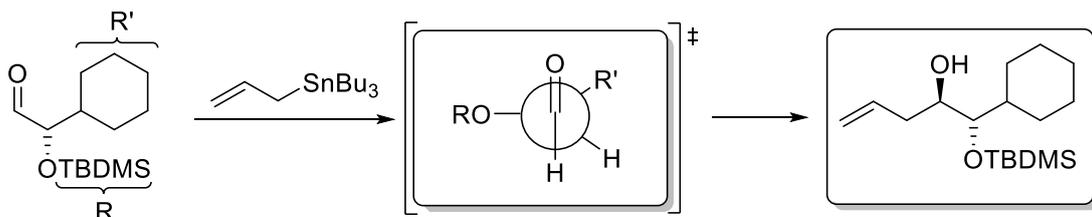
Aldehyde, die in α -Position ein Stereozentrum aufweisen, reagieren in der Regel unter Bildung eines bestimmten Diastereomers. Dabei können bestimmte Modelle zur Vorhersage der Stereoselektivität angewendet werden. Ergänzen Sie die nachfolgende Sequenz und geben Sie jeweils den Übergangszustand sowie das angewendete Modell an.



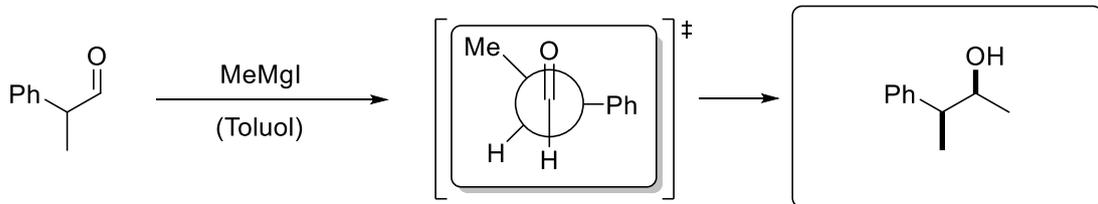
Modell: *Felkin-Anh*



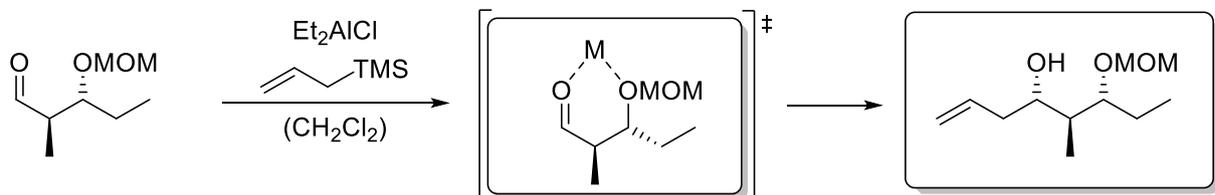
Modell: *Chelat*



Modell: *Felkin-Anh*



Modell: *Felkin-Anh*

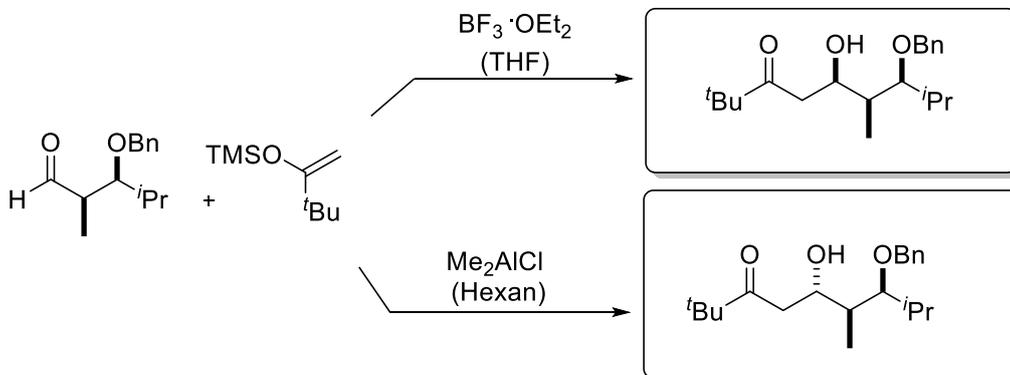


Modell: *Chelat*

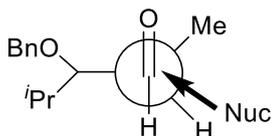
Aufgabe 4

Die Addition von Silylenolethern an α,β -chirale Aldehyde verläuft, abhängig von der Wahl der Lewisäure, unter Chelat- oder *Felkin-Anh*-Kontrolle. Lewisäuren ausgehend von MeAlCl_2 führen zum Chelat-Produkt, wohingegen die Verwendung von BF_3 als Lewis-Säure zum *Felkin-Anh*-Produkt führt.

a) Vervollständigen Sie folgende Sequenz.



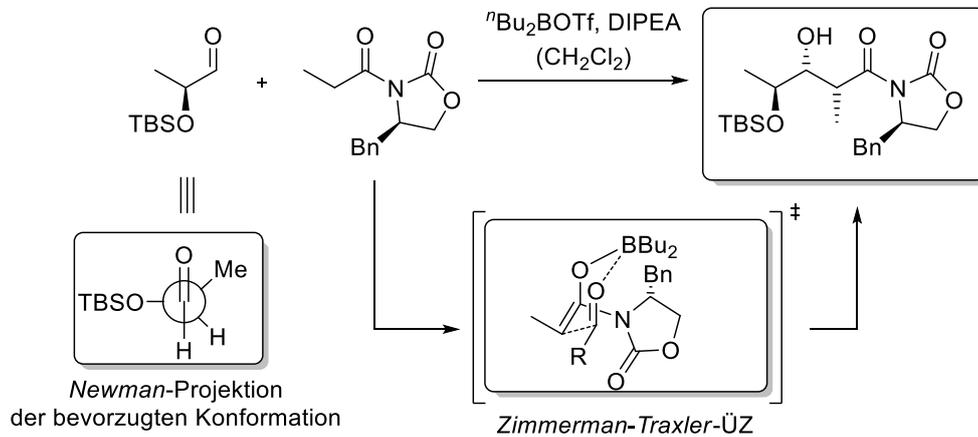
b) Zeichnen Sie den Übergangszustand (*Newman*-Projektion) für die unter *Felkin-Anh*-Kontrolle geführte Reaktion. Das Nucleophil können Sie als Nuc abkürzen. Erklären Sie anhand eines Orbitalmodells, warum gerade diese Anordnung die reaktivste für einen nukleophilen Angriff ist.



Anordnung mit Orbitalmodell siehe Skript

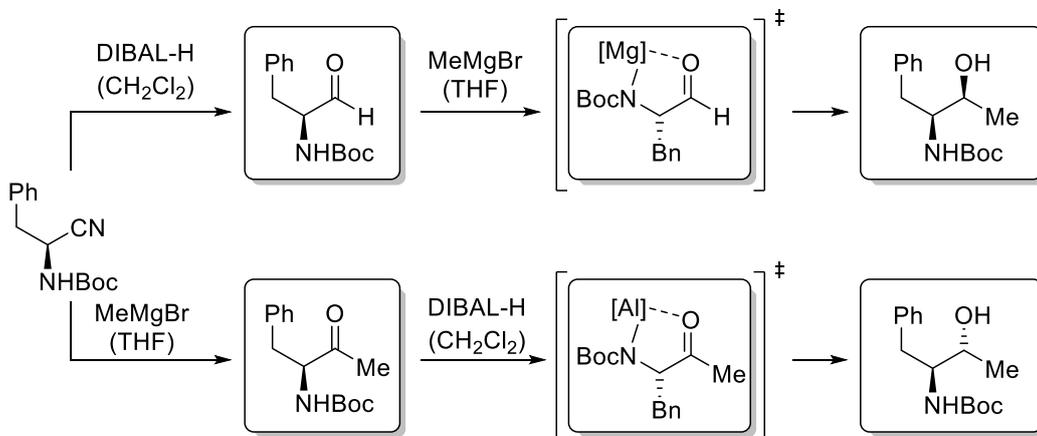
Aufgabe 1

a) In der folgenden *Evans*-Aldolreaktion sind zwei chirale Edukte involviert. Finden Sie anhand von *Felkin-Anh*- und *Zimmerman-Traxler*-Modell heraus, ob es sich um einen *matched* oder *mismatched* Fall handelt und geben Sie das Produkt an.



Matched Fall

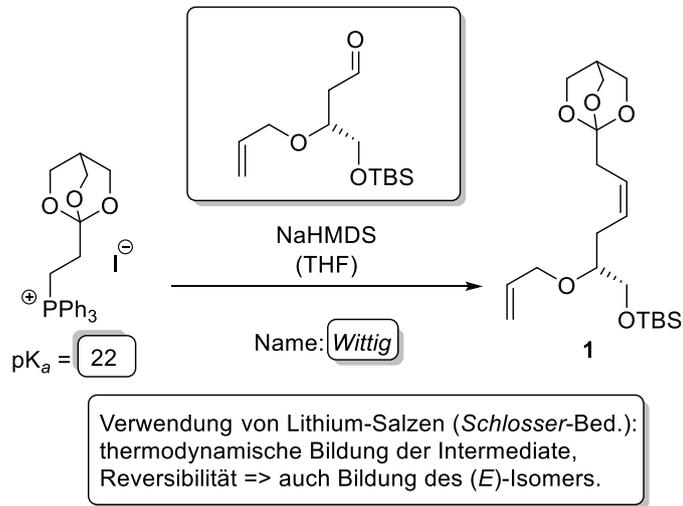
b) Die folgenden Reaktionspfade verdeutlichen die Bedeutung der Reihenfolge von Redoxtransformationen. Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen. Mittels welcher Namensreaktion kann das Edukt hergestellt werden?



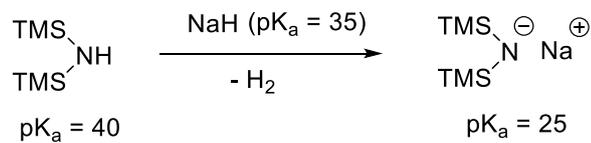
Mittels *Strecker-Nitrilsynthese* ausgehend von *Phenylacetaldehyd*

Aufgabe 2

a) In der Totalsynthese von (+)-Laurencin wurde von der Gruppe um *Hoffman* eine stereoselektive Carbonylolefinierung eingesetzt, um den Baustein **1** aufzubauen. Geben Sie den benötigten Baustein und den Namen der Reaktion an. Wie kann NaHMDS hergestellt werden. Geben Sie die pK_a -Werte von Edukt und Base an. Was würde die Verwendung einer Lithiumbase verändern?

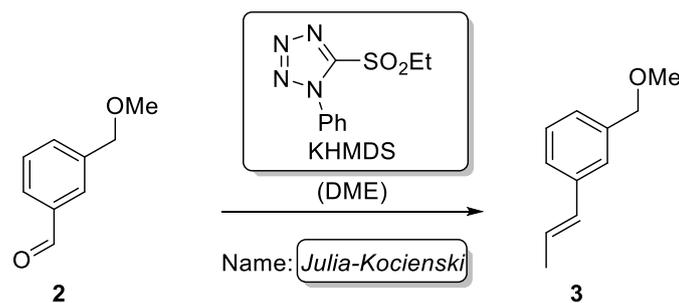


Herstellung NaHMDS:



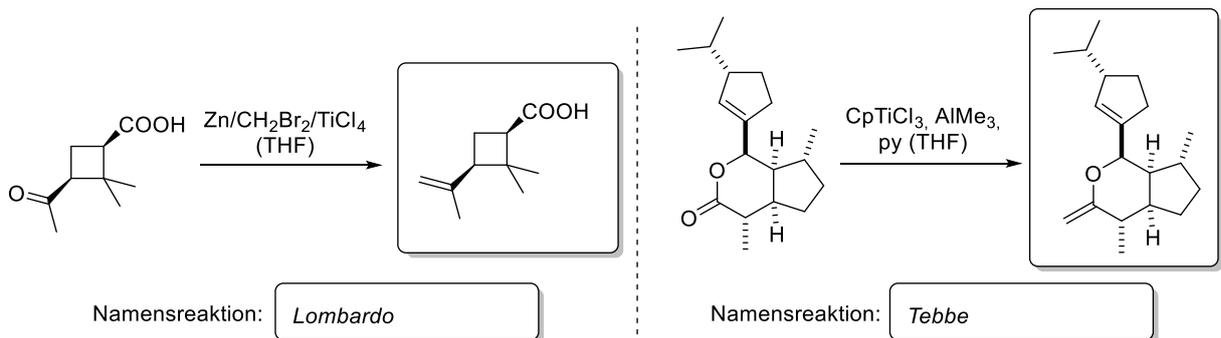
J. Am. Chem. Soc. **1997**, *119*, 7499-7504.

b) Geben Sie an, mit welchem Reagenz und welcher Base ausgehend von Aldehyd **2** das Produkt **3** hergestellt werden könnte. Wie heißt die Reaktion?



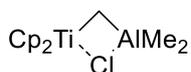
Aufgabe 3

Zwei weitere Olefinierungsstrategien sind hier angegeben. Geben Sie jeweils das Produkt sowie den Namen der Reaktion an. Wie sieht jeweils das reaktive Reagenz aus.

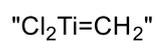


Reaktive Reagenzien:

Lombardo

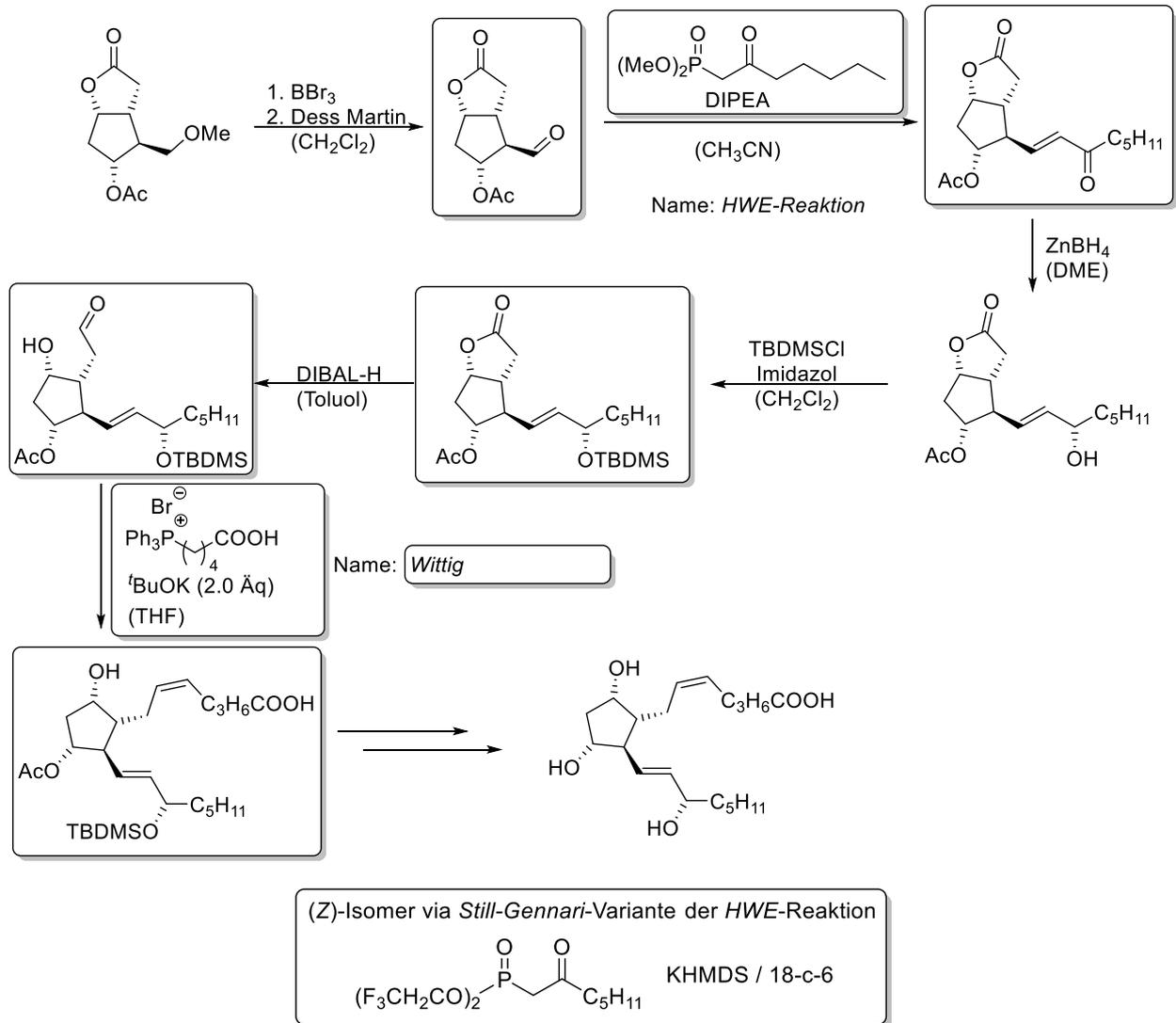


Tebbe



Aufgabe 4

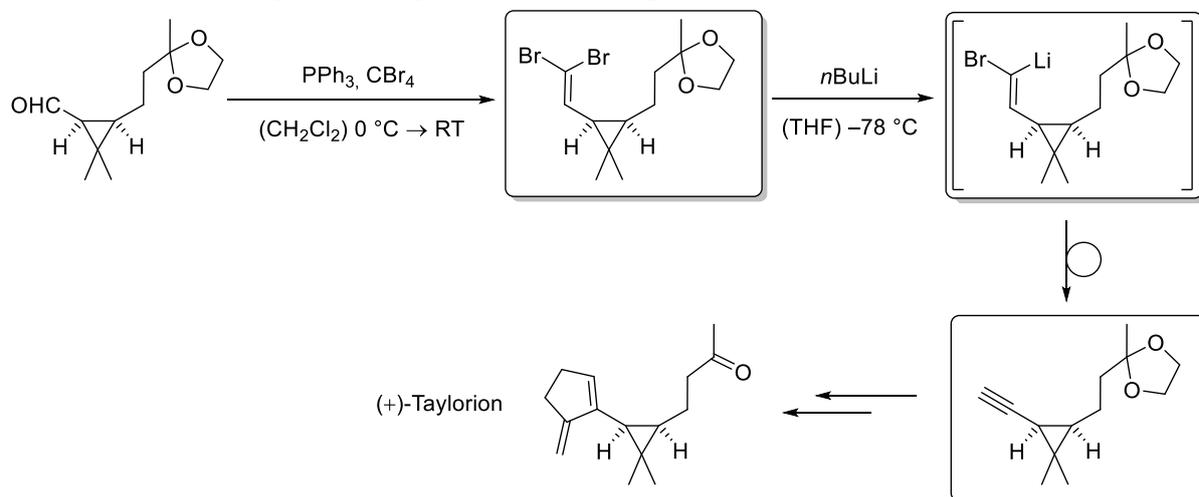
Prostaglandin $F_{2\alpha}$ wurde 1969 von *Corey* synthetisiert, wobei als Schlüsselschritte zwei Carbonyl-olefinierungen verwendet wurden. Vervollständigen Sie die Synthese und geben Sie den Namen der zweiten Olefinierungsreaktion an. Wie müssten Sie das Phosphorreagenz verändern, um in der ersten Olefinierung das Stereoisomer des Produkts zu bilden und wie heißt die Reaktion?



Aufgabe 1

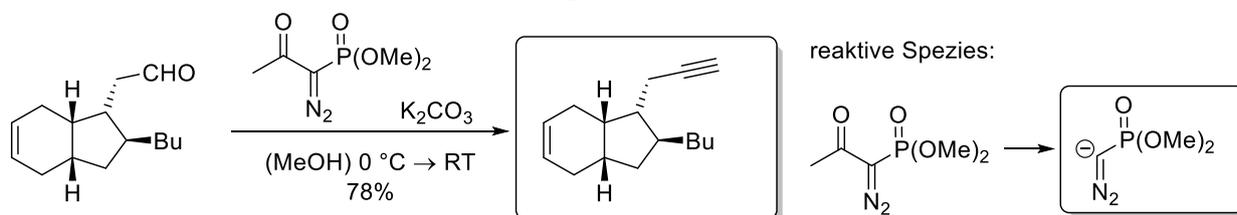
Alkinylierungsreaktionen werden dazu eingesetzt, um terminale oder interne Alkine aus den entsprechenden Carbonylverbindungen zu generieren.

a) Als Schlüsselschritt in der Totalsynthese des Sesquiterpens (+)-Taylorion wurde eine *Corey-Fuchs*-Reaktion durchgeführt. Ergänzen Sie die Sequenz.



Tetrahedron **1996**, 52, 7391

b) Eine weitere und viel genutzte Methode zur Synthese von Alkinen ist die *Seyferth-Gilbert*-Homologisierung unter Verwendung von α -Diazophosphonaten. In der *Bestmann-Ohira*-Variante dieser Reaktion können ähnliche Produkte erzeugt werden. Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen und geben Sie an, unter welchen Voraussetzungen die *Bestmann-Ohira*-Methode vorzuziehen wäre. Wie sieht die Struktur der reaktiven Spezies aus?

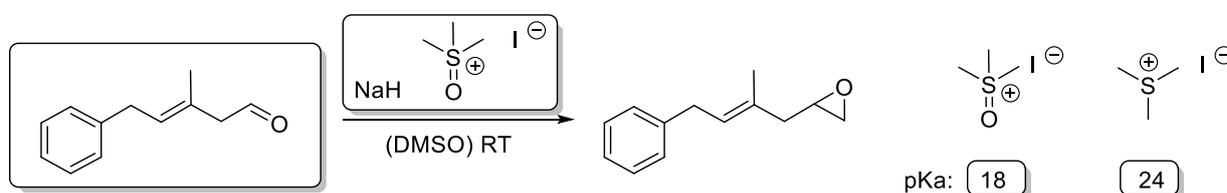


Molecules **2017**, 22, 1720.

Vorteil Bestmann-Ohira-Methode: Mildere Methode als Seyferth-Gilbert → Umsetzung von basenlabilen Substraten, wie enolisierbare Aldehyde möglich. Diese Substrate würden unter den Bedingungen der Seyferth-Gilbert-Homologisierung Aldol-Kondensation eingehen.

Aufgabe 2

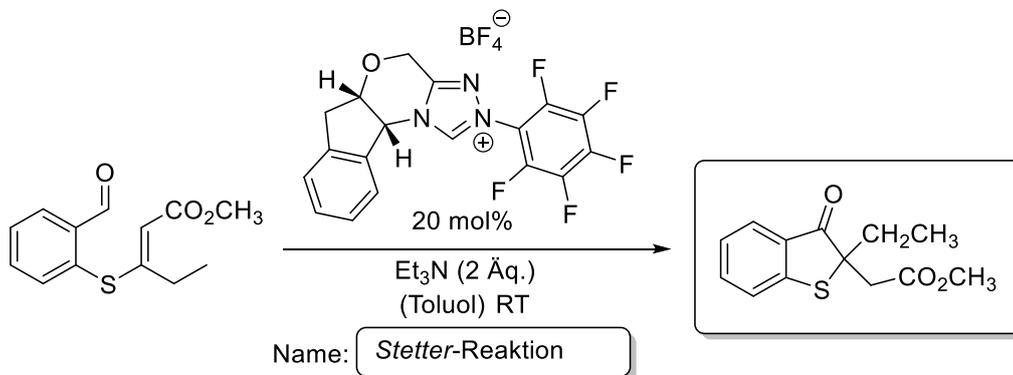
Welche Ylide können in der untenstehenden Methylenierung eingesetzt werden, um das abgebildete Epoxid zu erhalten? Wie sind die pK_a -Werte der dafür benötigten Reagenzien einzuordnen? Ergänzen Sie die Sequenz. In welcher Ihnen bekannten Reaktion werden ebenfalls Ylide eines anderen Hauptgruppenelements eingesetzt? Welche Produkte können damit hergestellt werden?



P-Ylide in Wittig-Reaktion führt ausgehend von Aldehyden zu Olefinen.

Aufgabe 3

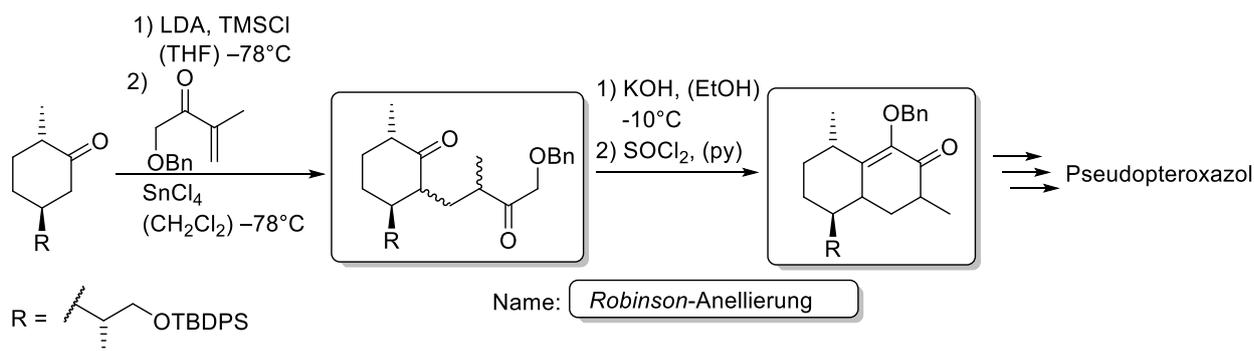
a) In einer ihnen bekannten Namensreaktion werden Aldehyde mit aktivierten Olefinen umgesetzt, wobei allgemein im ersten Schritt Aldehyde durch Reaktion mit Cyaniden umpolpolt werden. In der abgebildeten Reaktion fungiert der Katalysator als Cyanid-Äquivalent. Geben Sie den Namen der Reaktion und das Produkt an (auf die absolute Konfiguration kann verzichtet werden). Beschreiben Sie einen allgemeinen Mechanismus der Reaktion



J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 8876

Allgemeiner Mechanismus: siehe Skript

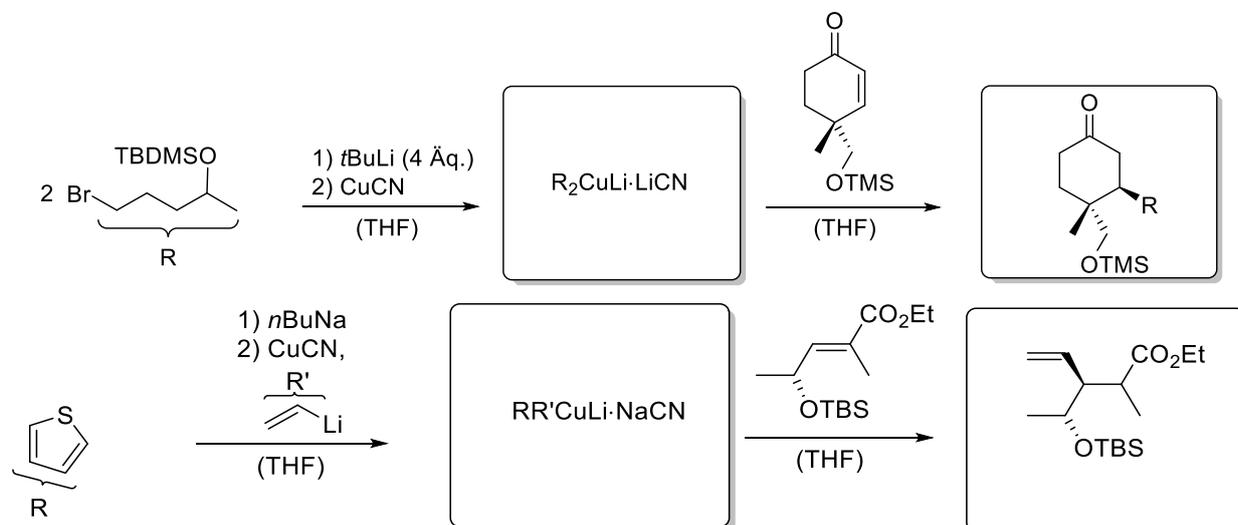
b) In der Synthese von Pseudopteroxazol erfolgt der Aufbau einer C-C-Bindung mittels einer nukleophilen Addition. Ergänzen Sie die Reaktionssequenz unter Vernachlässigung der Diastereoselektivität. Um welche Namensreaktion handelt es sich?



J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 13486-13489

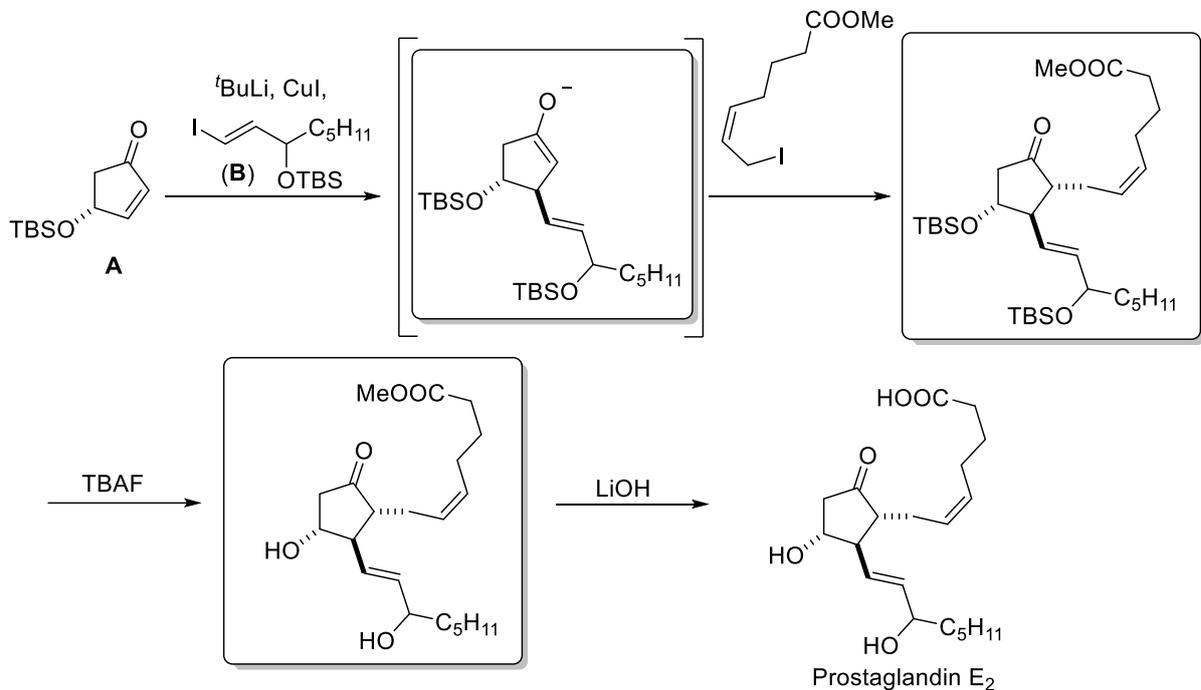
Aufgabe 4

Das Mittel der Wahl für eine konjugate Addition an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen sind Organocuprate. Welche Produkte erwarten Sie unter Beachtung der Diastereoselektivität? Wie werden die entsprechenden Kupferreagenzien hergestellt?



Aufgabe 1

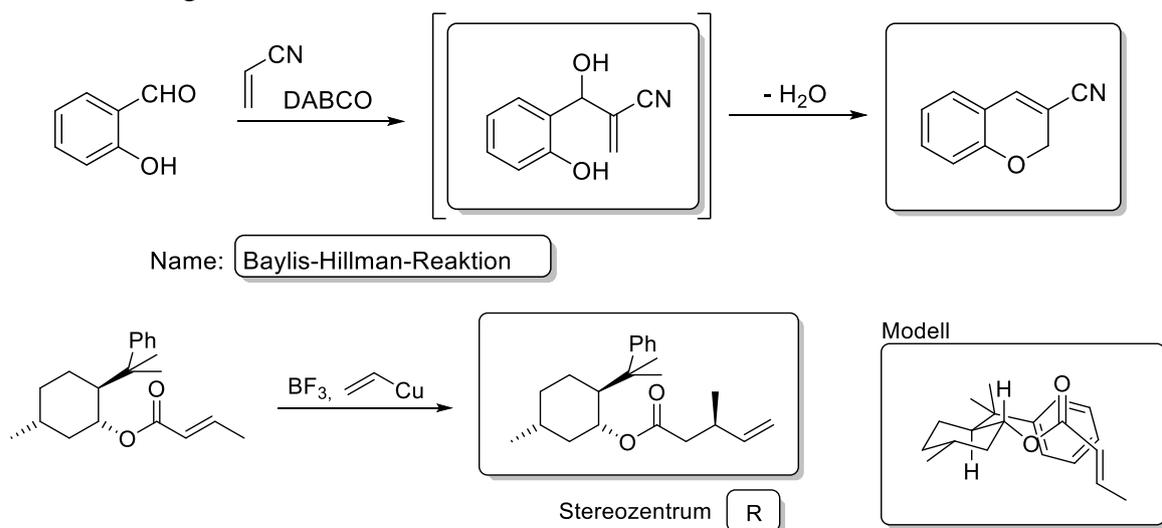
1988 wurde die hier dargestellte Totalsynthese des Hormons Prostaglandin E₂ publiziert. Ergänzen Sie die Synthese. Achten Sie dabei auf die Relativkonfiguration. Ordnen Sie den Verbindungen **A** und **B** ihre entsprechende Synthone in der Synthesepanung zu.



Verbindung **A**: a^3 (a^1 , d^2); Verbindung **B**: d^1

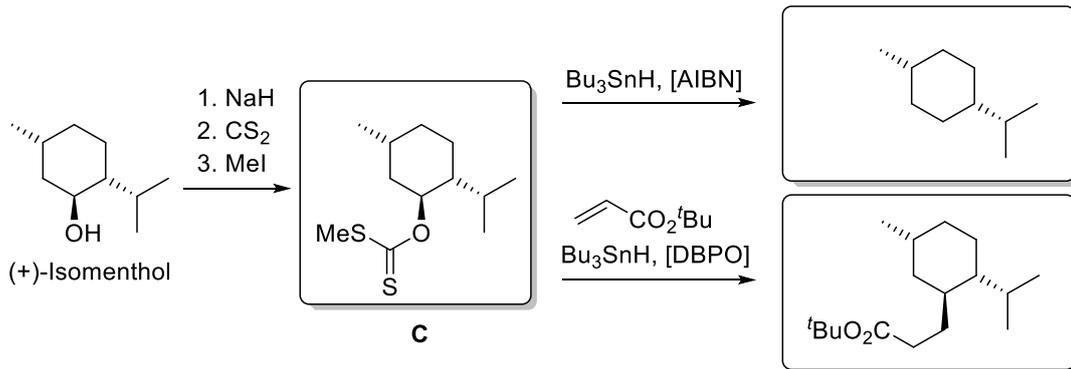
Aufgabe 2

Geben Sie die Produkte der Reaktionssequenzen an. Um welche Reaktion handelt es sich bei der ersten Sequenz? Erklären Sie in der zweiten Synthesesequenz die absolute Konfiguration und bestimmen Sie nach der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention (*RS*-System) die Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums

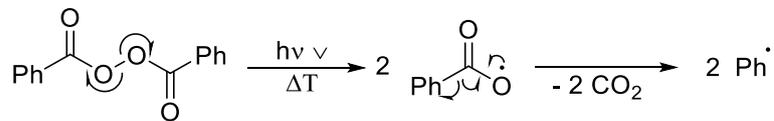


Aufgabe 3

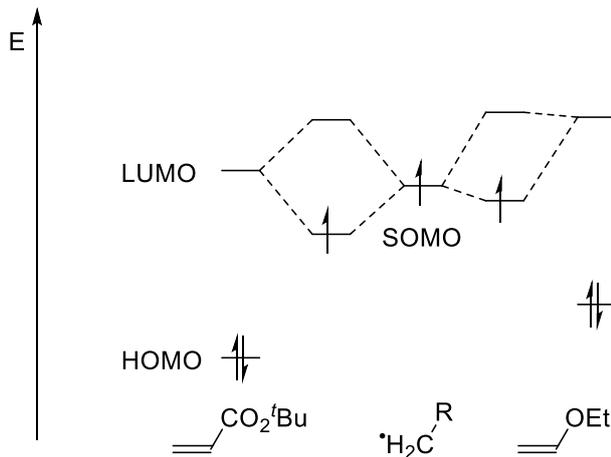
a) Geben Sie die Produkte der folgenden, von (+)-Isomenthol ausgehenden Synthesen an. Wie erfolgt die Generierung eines Startradikals bei Verwendung von DBPO (Dibenzoylperoxid) als Initiator?



Generierung Startradikal:

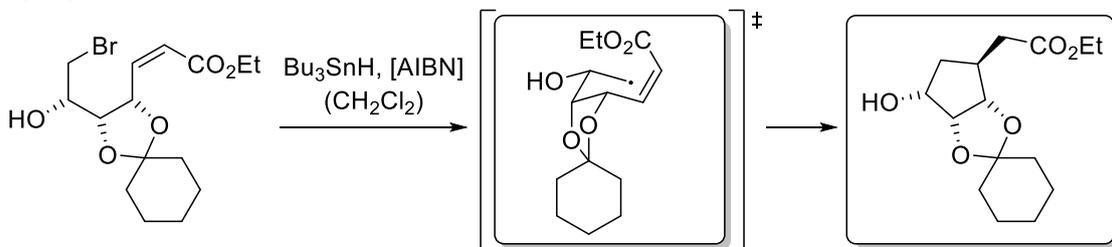


b) Würde Verbindung C radikalisch auch mit Vinylethylether statt *tert*-Butylacrylat reagieren? Verdeutlichen Sie sich den Unterschied der Reaktivität anhand eines MO-Schemas und erklären Sie in diesem Zusammenhang die Begriffe LUMO, HOMO und SOMO.



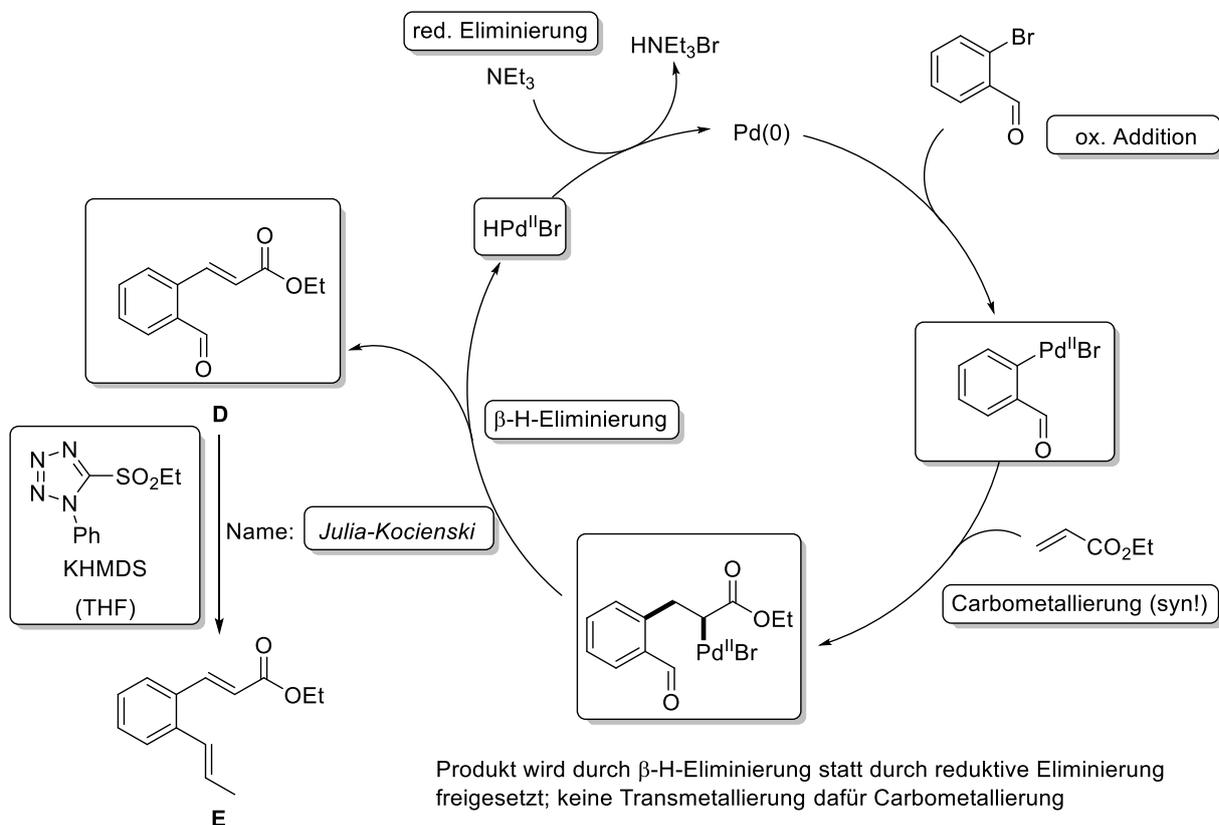
Reaktion wäre mit Vinylethylether stark verlangsamt.

c) Zeigen Sie anhand eines sesselartigen Übergangszustandes, wie die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums in der folgenden Sequenz durch die bevorzugte Konformation des Übergangszustandes bestimmt wird.



Aufgabe 4

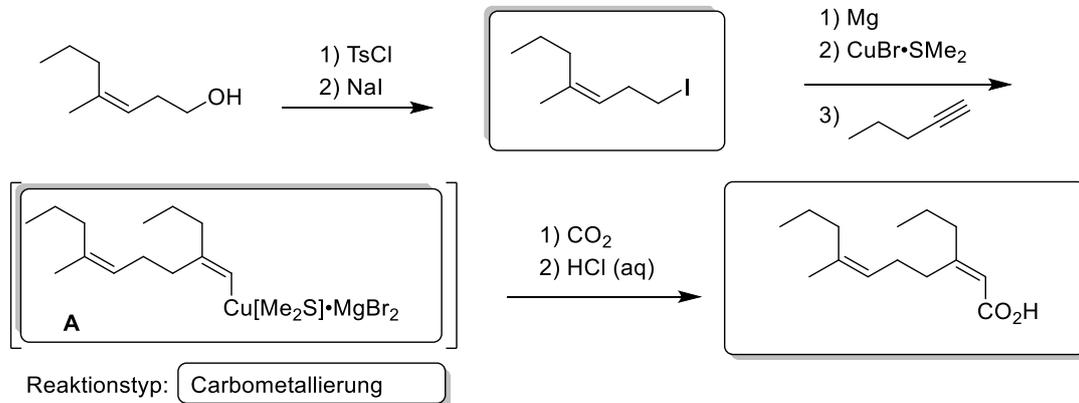
Im Jahre 2010 wurde der Nobelpreis für Chemie an *Ei-ichi Negishi*, *Akira Suzuki* und *Richard Heck* für Palladium-katalysierte Reaktionen in der organischen Synthese vergeben. Während wir uns schon mit den Reaktionen befasst haben, die nach den ersten beiden Herren benannt wurden, widmen wir uns nun der *Heck*-Reaktion. Vervollständigen Sie das folgende Schema. Wie unterscheidet sich diese Reaktion von den bisher besprochenen Kreuzkupplungen? Geben Sie zusätzlich an mit welcher Reaktion und welchen Reagenzien Sie das Produkt **D** in den Ester **E** überführen würden.



Org. Lett. **2010**, *12*, 5494-5497

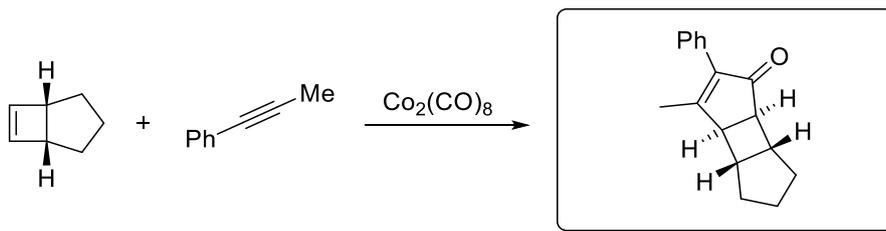
Aufgabe 1

Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate und Produkte. Wie wird der Reaktionstyp zur Bildung des Intermediats **A** bezeichnet.



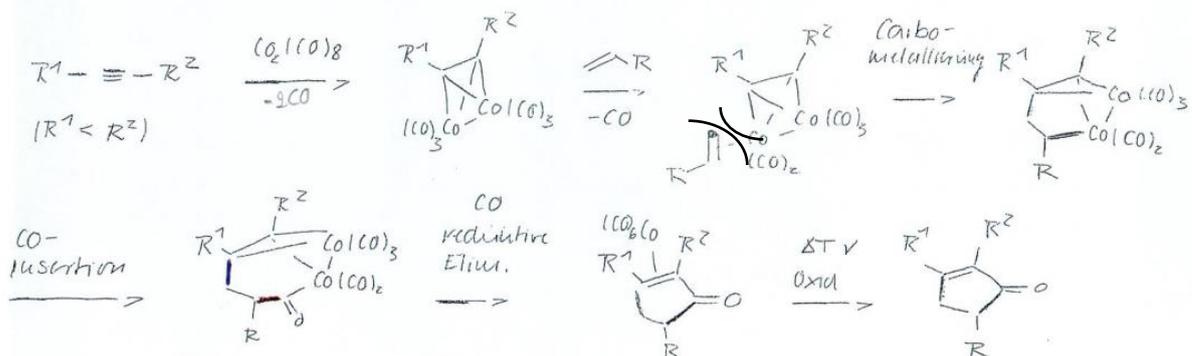
Aufgabe 2

In einer *Pauson-Khand*-Reaktion reagiert das bicyclische Alken mit einem Alkin und Dicobalt-octacarbonyl. Welches Produkt entsteht? Erklären Sie die Regio- und Stereochemie anhand des Mechanismus.



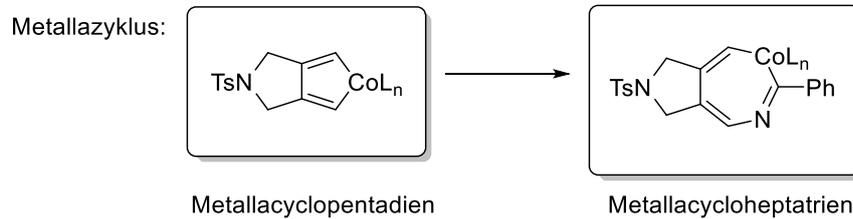
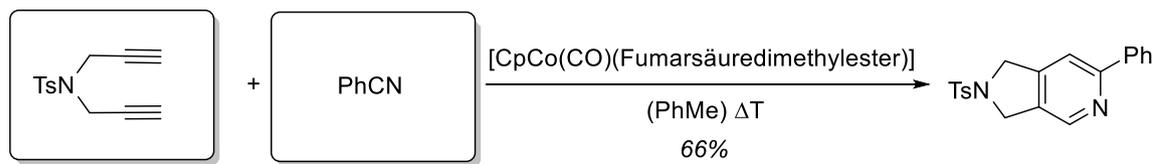
Hier entscheidet die Sterik über die Insertion, daher ist der größere Rest ortho zum Carbonyl im Produkt

Mechanismus



Aufgabe 3

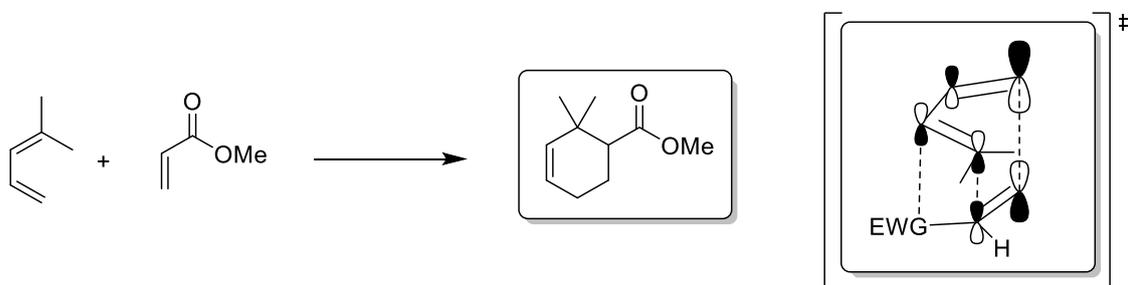
Cyclooligomerisierungsreaktionen werden oft zur Synthese von Heterocyclen eingesetzt. Dabei werden meist übergangsmetallbasierte Katalysatoren eingesetzt und die Reaktionen werden nicht selten bei Überdruck durchgeführt. Geben Sie an, aus welchen zwei Reaktionspartnern das Dihydropyrrolopyridin hergestellt wird und wie der entsprechende intermediär gebildete Metallazyklus aussieht (Die Liganden des Metalls können mit L_n abgekürzt werden).



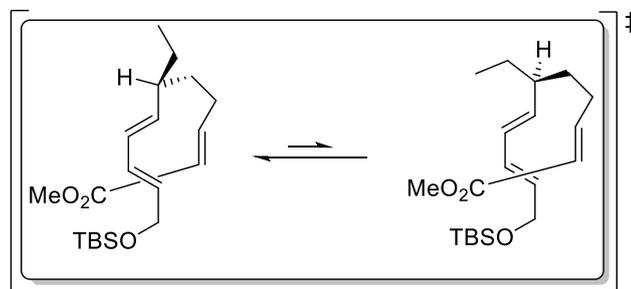
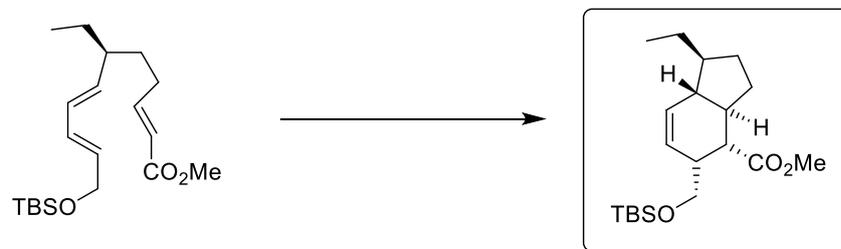
Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, *48*, 1810–1813.

Aufgabe 4

a) Zeichnen Sie die Struktur des zu erwartende Produkts folgender Reaktion. Erklären Sie die Regioselektivität der Reaktion anhand der Orbitalwechselwirkungen. Vernachlässigen Sie dabei die Stereoselektivität.



b) Für die hier gezeigte intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion sind zwei mögliche *endo*-Übergangszustände denkbar. Zeichnen Sie beide und entscheiden Sie dann, welcher Übergangszustand begünstigt ist. Welcher Effekt ist für die Stereoselektivität bestimmend? Geben Sie anschließend das Produkt unter Beachtung der Stereochemie an.

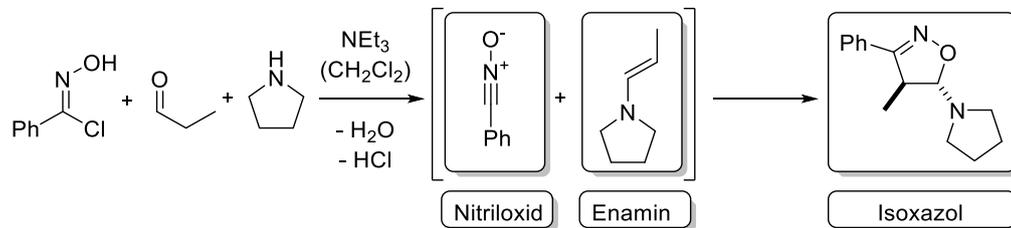


Stereokontrolle: 1,3-Allylspannung

Fragestunde zur Vorlesung: 23.07.2018, 9.15 Uhr – 10.00 Uhr, CH22210

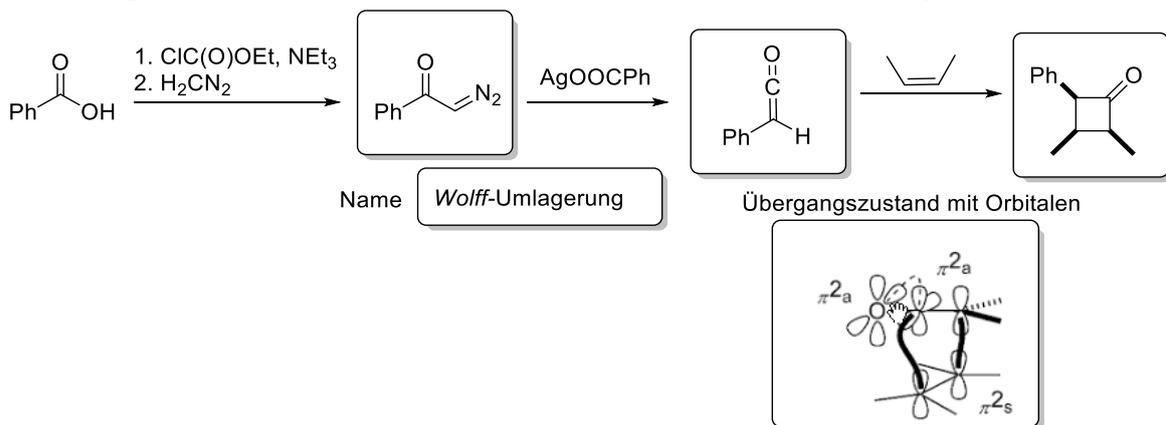
Aufgabe 1

a) Mittels Cycloaddition von 1,3-Dipolen lassen sich Heterozyklen synthetisieren. Beide Reaktionspartner werden in der folgenden Reaktion *in situ* hergestellt. Geben Sie die fehlenden Verbindungen an und benennen Sie die zugrundeliegenden Strukturen.



Aufgabe 2

Vervollständigen Sie die hier dargestellte Reaktionssequenz von Benzoesäure zu einem cyclischen Produkt. Geben Sie den Namen der silberinduzierten Reaktion an und erklären Sie die Relativkonfiguration der Substituenten im Produkt anhand einer Zeichnung.



Zur Wiederholung: Aufgabe 3

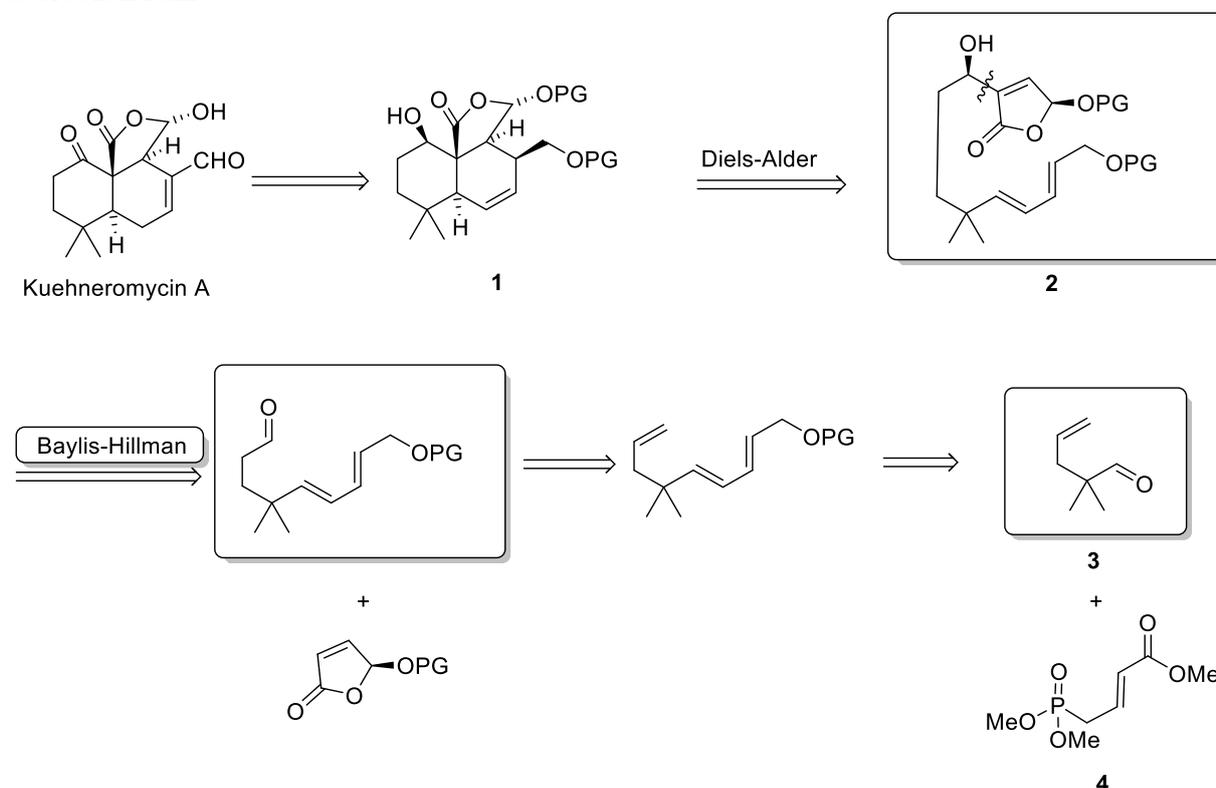
Vor knapp 20 Jahren wurde von einer Arbeitsgruppe unserer Fakultät die Totalsynthese von Kuehneromycin A veröffentlicht. Der Naturstoff wurde dabei zuerst auf den Vorläufer **1** zurückgeführt, welcher in mehreren Schritten aus Aldehyd **3** und dem Phosphonat **4** aufgebaut wurde.

a) Vervollständigen Sie die retrosynthetische Analyse. Wie heißt die Reaktion, welche im zweiten Schritt verwendet wird?

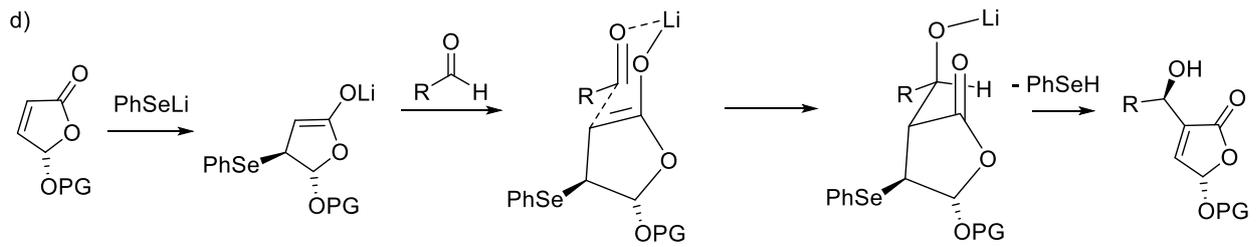
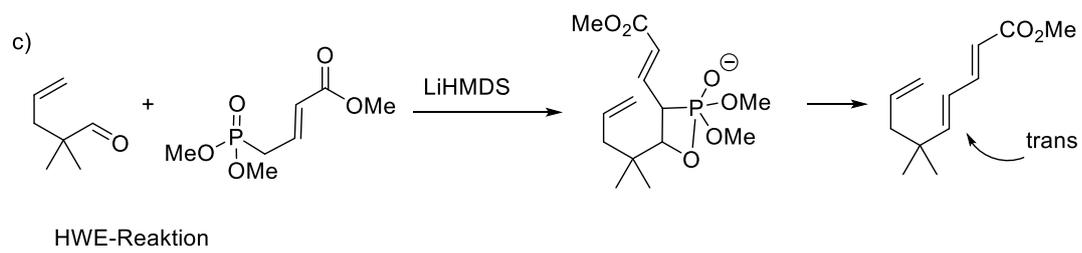
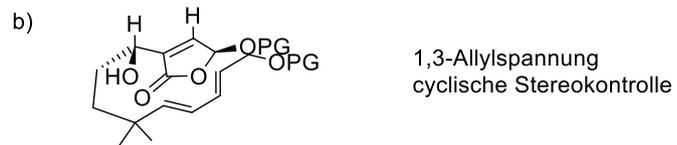
b) Betrachten Sie nun die *Diels-Alder*-Reaktion genauer. Formulieren Sie einen Übergangszustand, der die Konfiguration der neugebildeten Stereozentren erklärt. Welche stereochemischen Modelle finden hier Verwendung?

c) Formulieren Sie die Reaktion von Verbindung **3** und dem Phosphonat **4**. Welche Konfiguration weist das Produkt auf und wie heißt die Reaktion?

d) Bonus: Betrachten Sie den zweiten Schritt der retrosynthetischen Analyse zur Bildung des Zwischenprodukts **2**. In der Reaktion wird PhSeLi anstelle von DABCO verwendet, wobei PhSeLi in diesem Fall die gleiche Reaktivität wie DABCO besitzt. Skizzieren Sie den sechsgliedrigen Übergangszustand (Zimmerman-Traxler-Übergangszustand) unter Berücksichtigung der Seitenselektivität des Angriffs. Welche Konfiguration resultiert daraus für das neugebildete Stereozentrum?

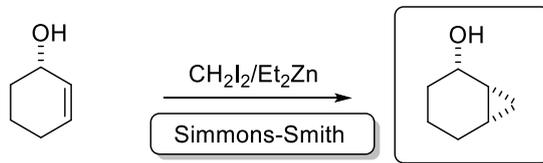


Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, 39, 2764.



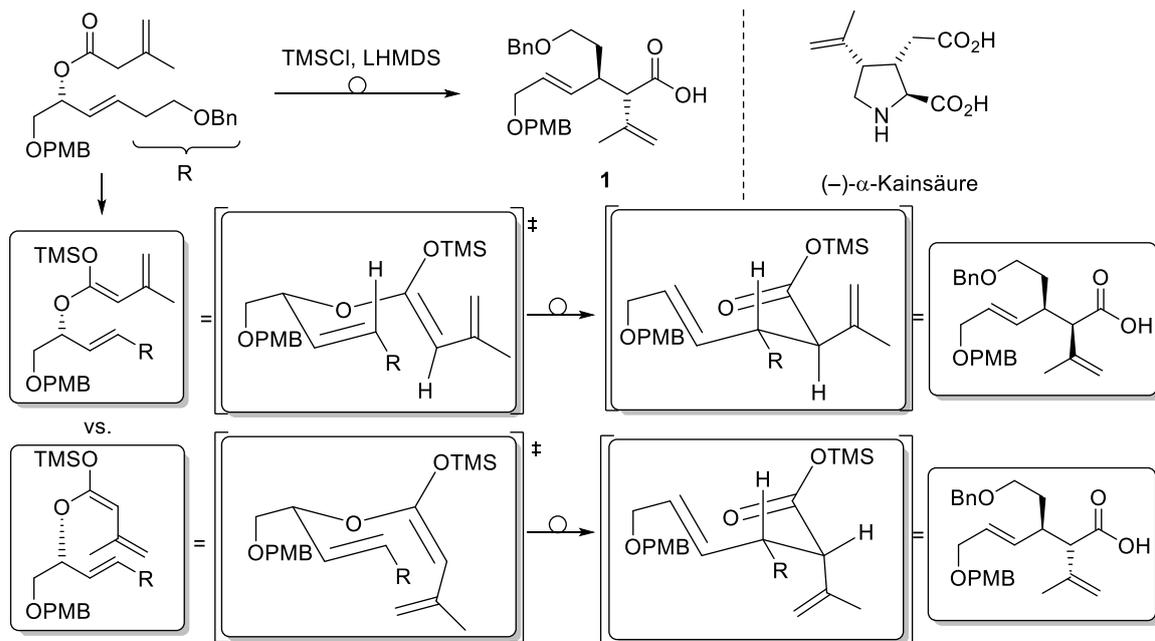
Aufgabe 1

Nicht nur der Aufbau von Vierringen sondern auch der von Dreiringen ist in der Literatur oft zu finden. Geben Sie das zu erwartende Produkte und den Namen der Reaktion an.



Aufgabe 2

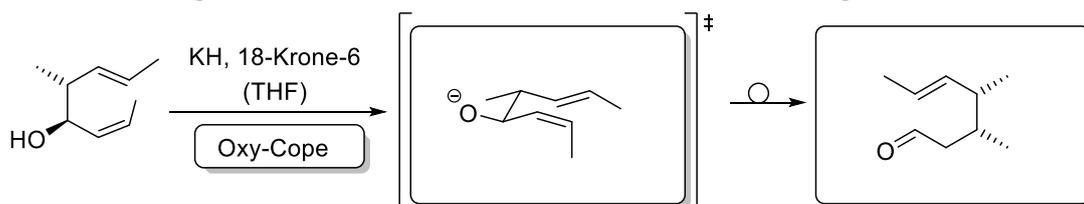
In der Totalsynthese der (-)- α -Kainsäure wurde von einer *Ireland*-Variante der Claisen-Umlagerung Gebrauch gemacht, um die Carbonsäure **1** zu erhalten. Dabei wird klassisch das entsprechende Enolat des Esters generiert und mit Silylchlorid abgefangen, wobei zwei Diastereomere des Enolats vorstellbar wären. Zeichnen Sie beide Enolate in der Sesselkonformation und überlegen Sie sich die Struktur der stereoisomeren Produkte. Welches Enolat führt zu Carbonsäure **1**?



J. Org. Chem. **2013**, *78*, 3355-3360.

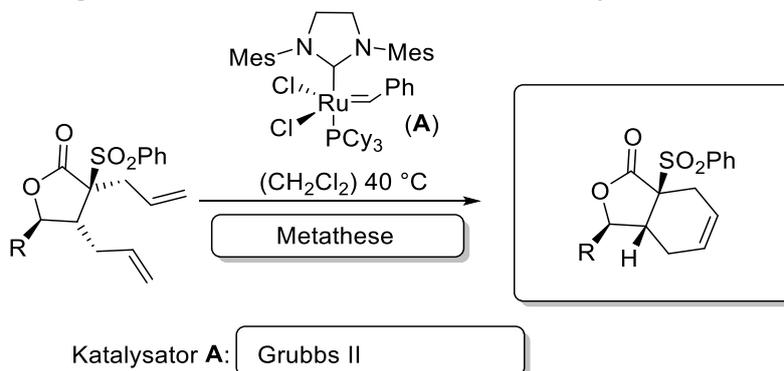
Aufgabe 3

Unter allen sigmatropen Umlagerungen finden die [3,3]-sigmatropen Umlagerungen die größte Anwendung in der organischen Synthese. Geben Sie den Übergangszustand und das Produkt der folgenden Umsetzungen an. Welche Namensreaktion wurde hier durchgeführt?



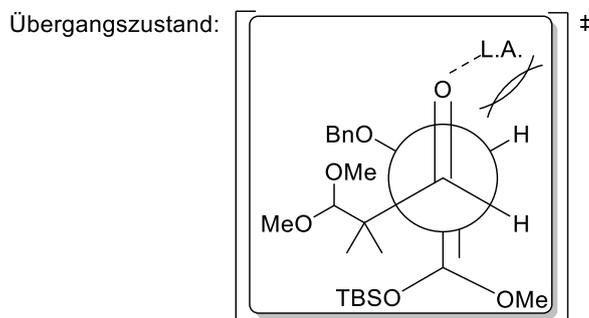
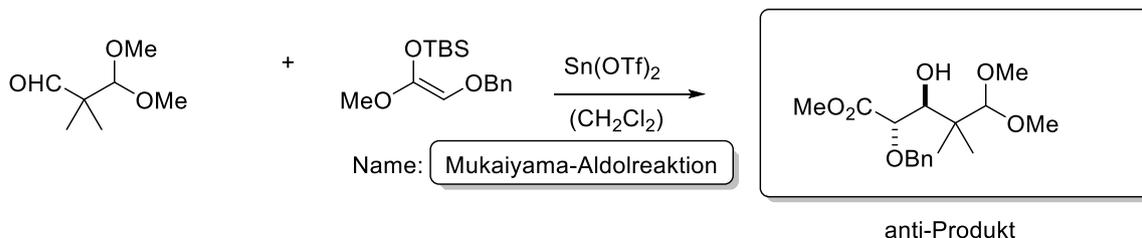
Aufgabe 4

Ergänzen Sie das Produkt der gezeigten Umsetzung. Um was für eine Reaktion handelt es sich? Wie erfolgt die Bildung des Produkts? Benennen Sie den Katalysator **A** mit einem Trivialnamen.



Aufgabe 5 – Kleine Wiederholung

Ergänzen Sie in der folgenden Aldolreaktion das Produkt und geben Sie den Übergangszustand an, durch den die Reaktion verläuft. Klassifizieren Sie die relative Konfiguration der beiden neugebildeten Stereozentren. Wie heißt die Reaktion?



Hinweis: L.A. Koordination in anti-Stellung zum größeren Rest am Aldehyd; Ausrichtung mit geringster sterischer Abstoßung (Newman-Projektion)

Chem. Eur. J. 1999, 5, 121-161.