

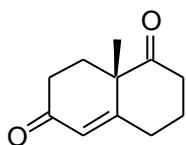
1. Übung zur Vorlesung OC III

30.04.2001

Aufgabe 1

Wo würden Sie an der Verbindung **A** retrosynthetische Schnitte vornehmen? Welche Synthons brauchen Sie dafür und welche Syntheseäquivalente würden Sie einsetzen?

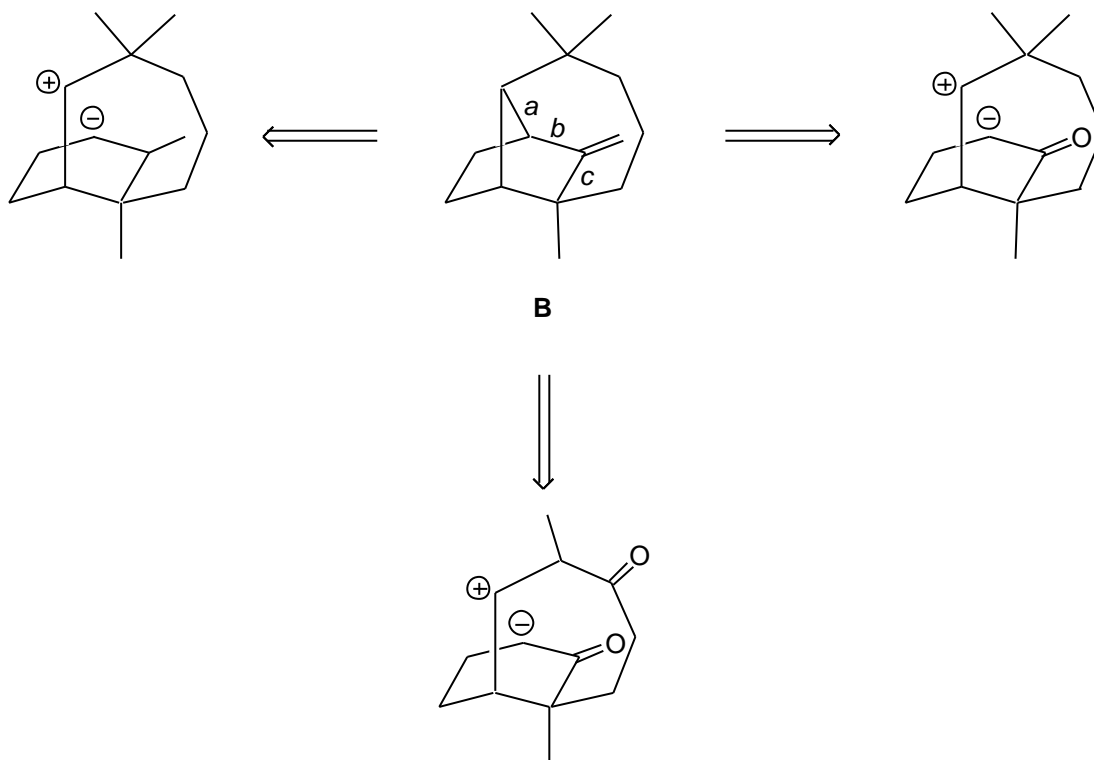
Überlegen Sie sich die Synthese in Vorwärtsrichtung ausgehend von 1,3-Cyclohexadion! Welche Namensreaktion verbirgt sich dahinter?



A

Aufgabe 2

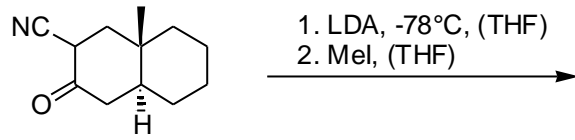
Longifolen **B** ist seit langem von synthetischem Interesse. Von den möglichen Bindungsspaltungen *a*, *b*, *c* zeichnet sich *a* dadurch aus, daß seine Spaltung das cyclische Netzwerk auf ein 6, 7-*cis*-verknüpftes bicyclisches System reduziert. Gezeigt sind drei Ansätze zur Umsetzung der retrosynthetischen Spaltung. Benennen Sie die gezeigten Synthons und überlegen Sie sich Syntheseäquivalente!



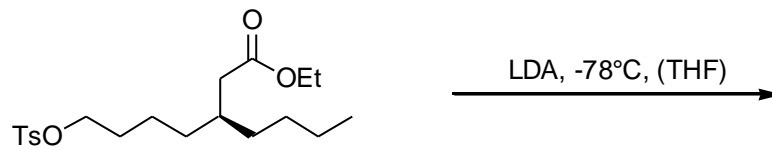
Aufgabe 3

Welche Produkte erwarten Sie? Achten Sie dabei auf die Stereochemie!

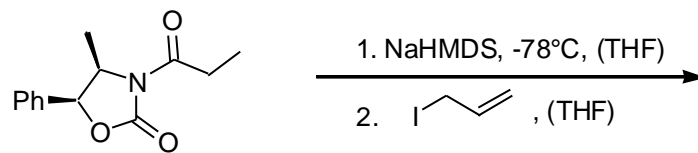
a.



b.



c.



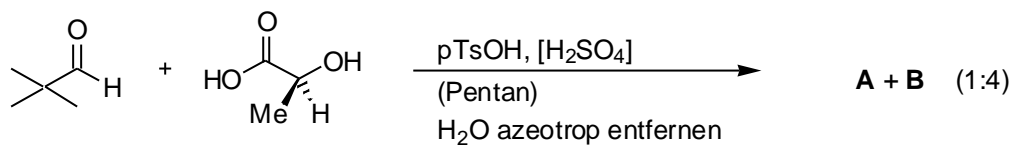
2. Übung zur Vorlesung OC III

7. 5. 2001

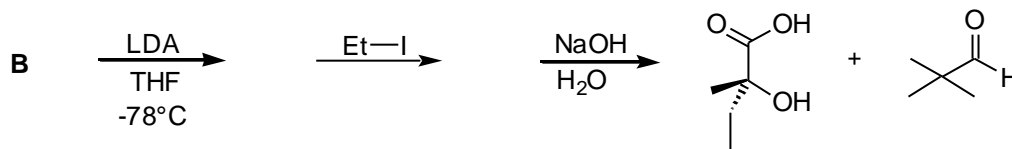
Aufgabe 1:

Zur enantioselektiven Alkylierung von α -Hydroxycarbonsäuren nutzt D. Seebach cyclische Stereokontrolle mit Hilfe von Milchsäurederivaten.

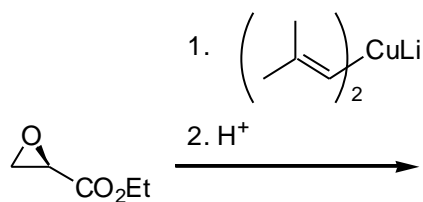
Bei der säurekatalysierten Umsetzung von Pivalaldehyd mit Milchsäure entstehen zwei diastereomere Acetale im Verhältnis 1:4. Welche Diastereomere sind dies und warum entsteht eins bevorzugt?



B wird deprotoniert und stereoselektiv alkyliert. Gebt die Intermediate an und begründet die Stereochemie.

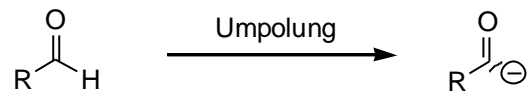


Aufgabe 2:

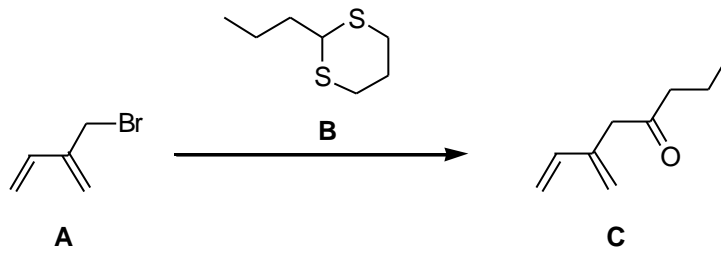


- Wie wird das Organocuprat hergestellt?
- Welches Produkt entsteht? Beachtet die Chemo- und Regioselektivität.
- Welche Cuprate würde man verwenden, wenn ein wertvoller Rest eingeführt werden sollte?

Aufgabe 3:



Dien **A** kann mit Dithian **B** als Acylanionenäquivalent zu **C** umgesetzt werden.



- Wie wird **B** dargestellt?
- Formuliert die Substitutionsreaktion.
- Wie wird das Dithian hydrolisiert?

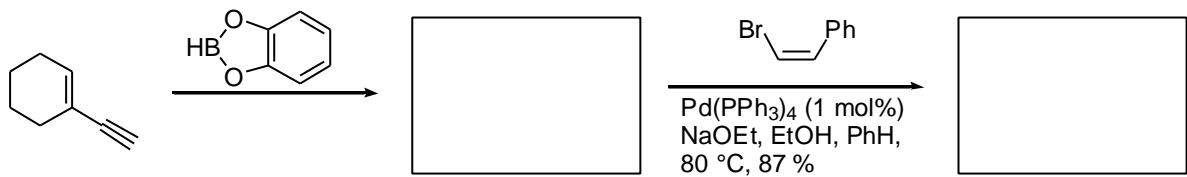
3. Übung zur Vorlesung OC III

14. 5. 2001

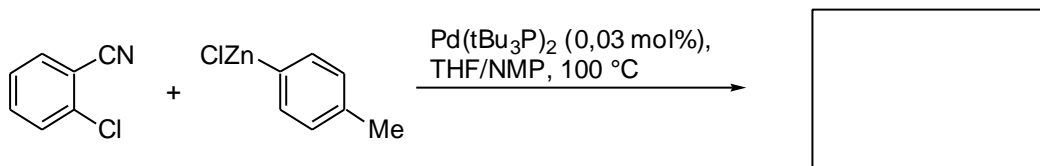
Aufgabe 1:

Gebt die zu erwartenden Kreuzkupplungsprodukte an! Wie kann man die metallorganischen Reagentien herstellen?

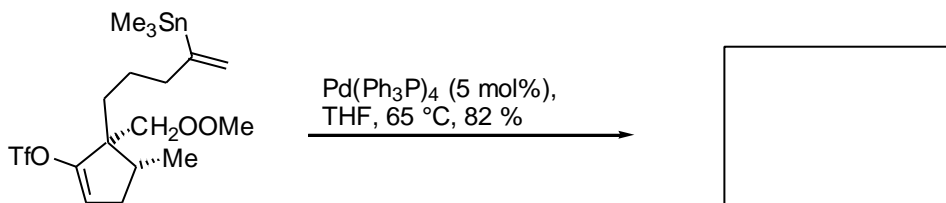
a.



b.

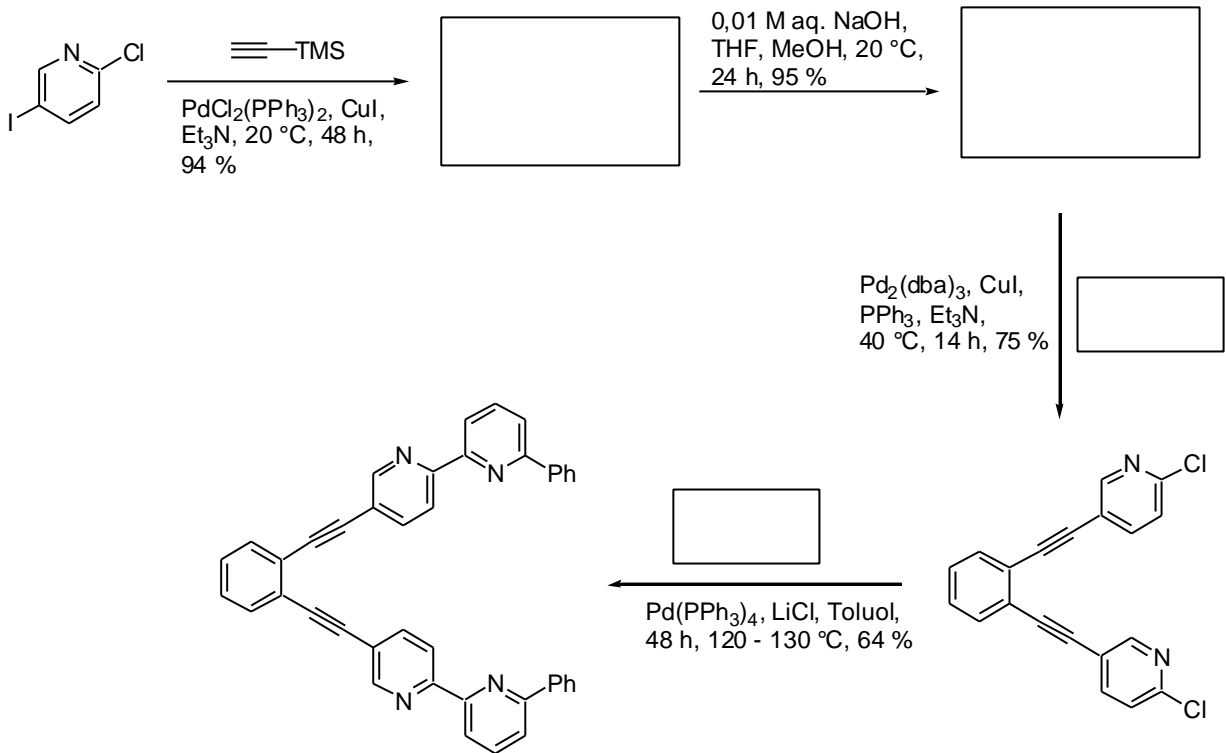


c.



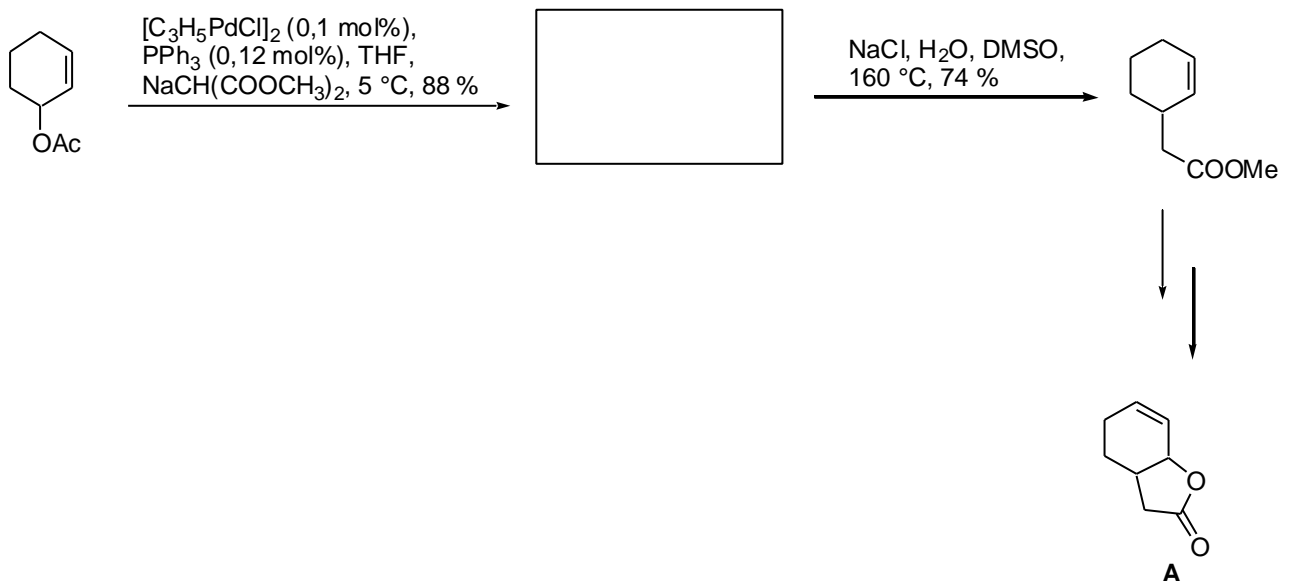
Aufgabe 2:

Die folgende Synthesesequenz basiert auf mehreren Kreuzkupplungsreaktionen. Gebt die fehlenden Zwischenprodukte und Reagentien an!



Aufgabe 3:

Bei der Synthese der Verbindung **A** benutzt G. Helmchen als Schlüsselschritt eine durch Palladium katalysierte allylische Substitution. Wie sieht das erhaltene Zwischenprodukt aus? Wie könnte man in den folgenden Schritten zur Zielverbindung kommen?

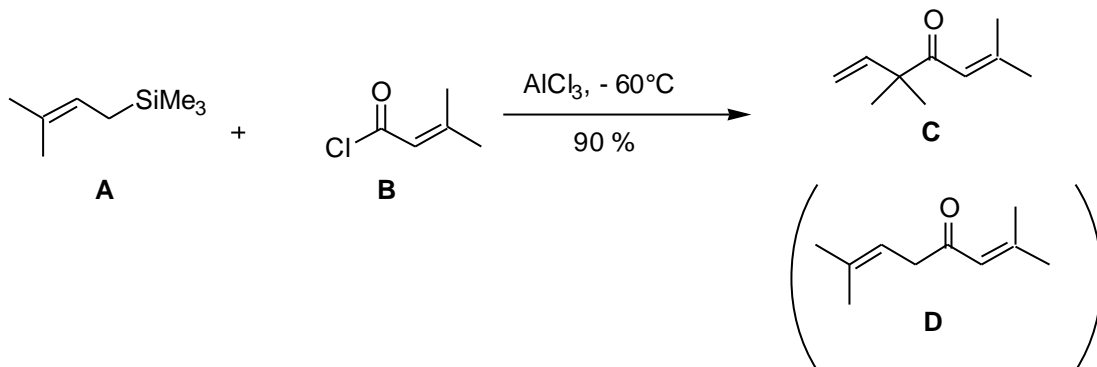


4. Übung zur Vorlesung OC III

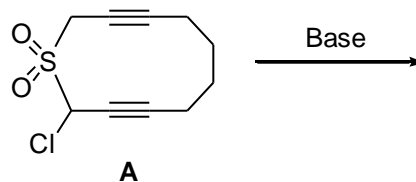
21. 5. 2001

Aufgabe 1:

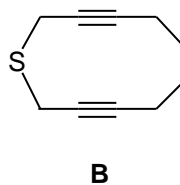
Das Allylsilan **A** reagiert mit dem Säurechlorid **B** in Gegenwart von AlCl_3 als Lewis Säure zur Verbindung **C**. Die Bildung von Produkt **D** wird dabei nicht beobachtet! Erkläre diesen Befund anhand des Mechanismus.



Aufgabe 2:

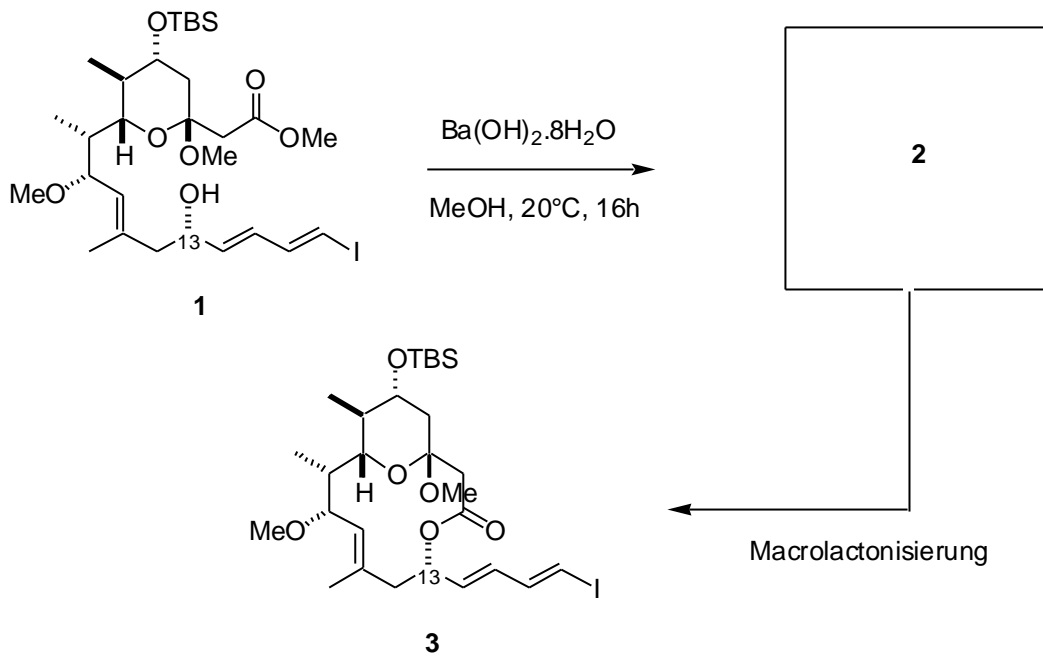


- Welches Produkt entsteht, wenn man das α -chlorierte Sulfon **A** mit einer Base behandelt?
Wie heißt die Reaktion?
- Welche Basen werden für diese Reaktion verwendet?



- Wie kann man **A** ausgehend vom Sulfid **B** herstellen?

Aufgabe 3:



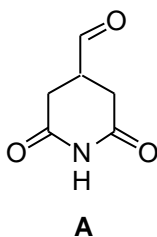
- Füge die Zwischenstufe **2** ein.
- Welche Reagenzien können für die Macrolactonisierung verwendet werden?
(gegebenenfalls Reaktionsname)
- Wie würde man vorgehen, wenn man, ausgehend von **1** Lacton **3** mit inverser Konfiguration an C₁₃ herstellen möchte?

5. Übung zur Vorlesung OC III

28. 5. 2001

Aufgabe 1:

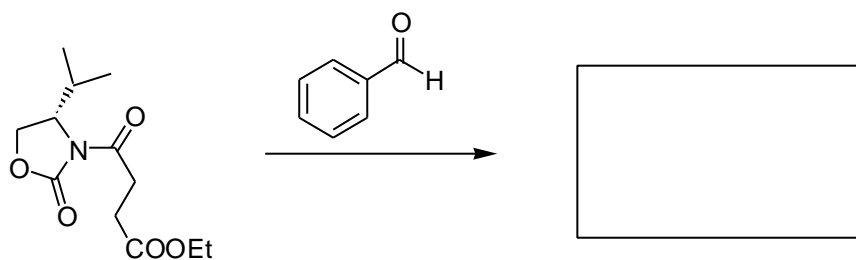
Gebt das Produkt der Umsetzung von *cis*-2,4-Dimethylcyclohexanon mit LDA und der Verbindung A an! Achtet dabei auf die Stereochemie! Wie sieht der Übergangszustand aus?



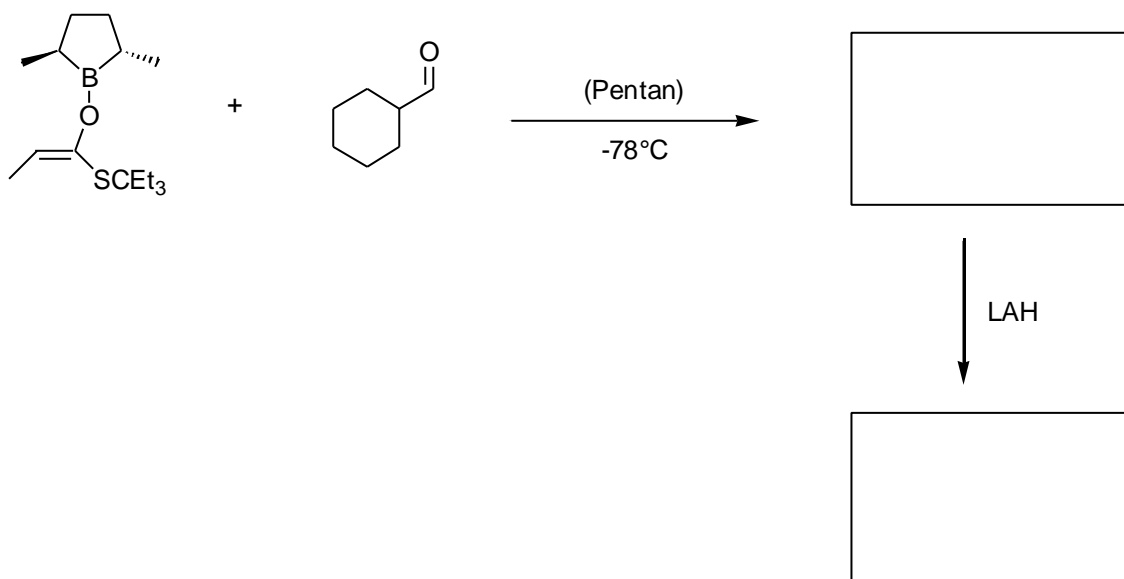
Aufgabe 2:

Die Aldolreaktion kann mit chiralen Auxiliaren auch asymmetrisch geführt werden. Unten sind zwei Beispiele von Evans und Masamune gezeigt. Gebt die Produkte der Aldolreaktion an (Stereochemie!)! Wie sehen hier die Übergangszustände aus?

a.)



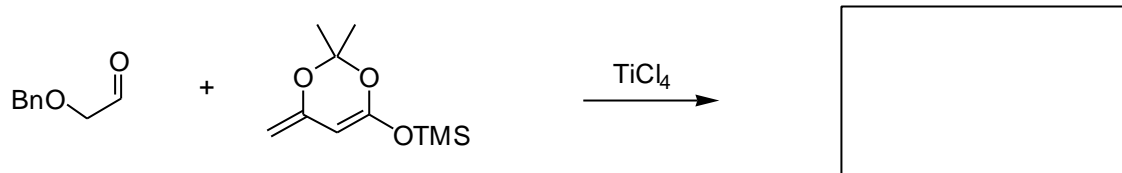
b.)



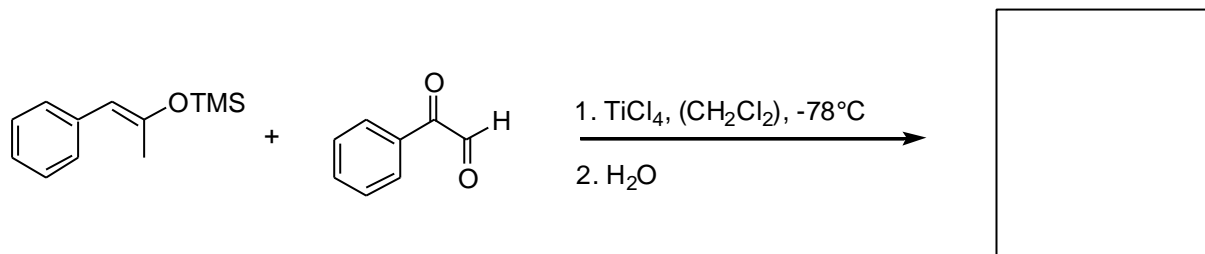
Aufgabe 3:

Noch ein Japaner! Die als Mukaiyama-Aldol-Reaktion bezeichnete Variante geht von Silylenolethern aus und wird durch Lewis-Säuren katalysiert. Gebt die Aldolprodukte an!

a.)



b.)

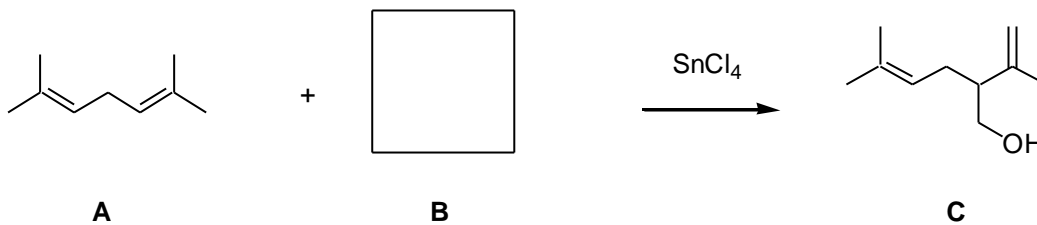


6. Übung zur Vorlesung OC III

01.06.2001

Aufgabe 1:

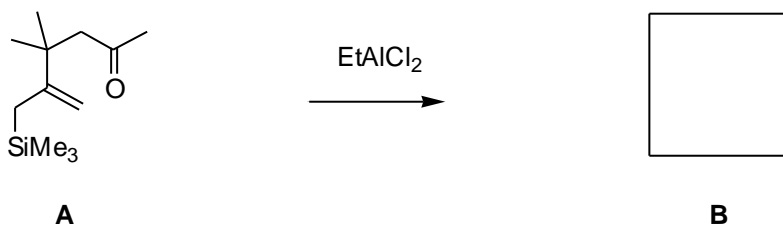
A reagiert mit B in Gegenwart einer Lewis Säure (SnCl_4) zu C.



- Wie sieht B aus?
- Wie heißt diese Reaktion?
- Zeichne den sesselförmigen ÜZ dieser Reaktion!

Aufgabe 2:

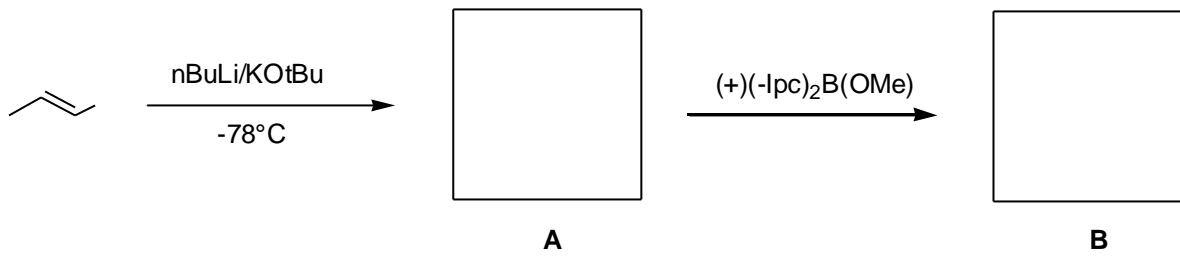
A reagiert in Gegenwart von EtAlCl_2 zur cyclischen Verbindung B.



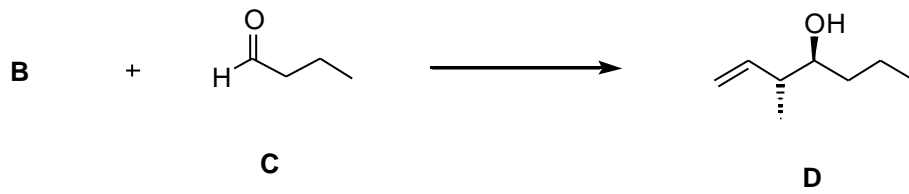
- Was für eine Struktur hat B ?
- Wie heißt diese Reaktion ?
- Durch welchen Effekt wird das dabei auftretende Zwischenprodukt stabilisiert?

Aufgabe 3: Allylübertragung

Zur Darstellung des chiralen Reagenzes B wird trans-2-Buten mit $n\text{BuLi}/\text{KotBu}$ zu A umgesetzt, das mit $(\text{Ipc})_2\text{B}(\text{OMe})$ zu B reagiert.



Mit dem Aldehyd **C** entsteht **D**. Erkläre die anti-Konfiguration anhand des Übergangszustands.

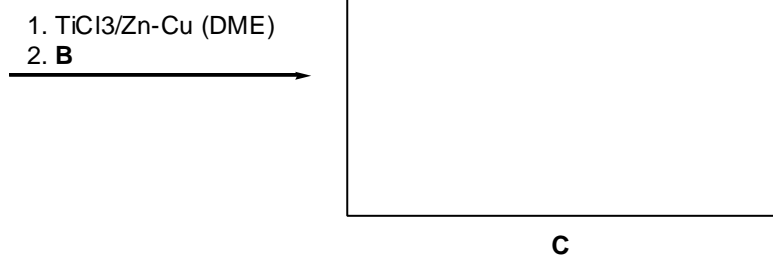
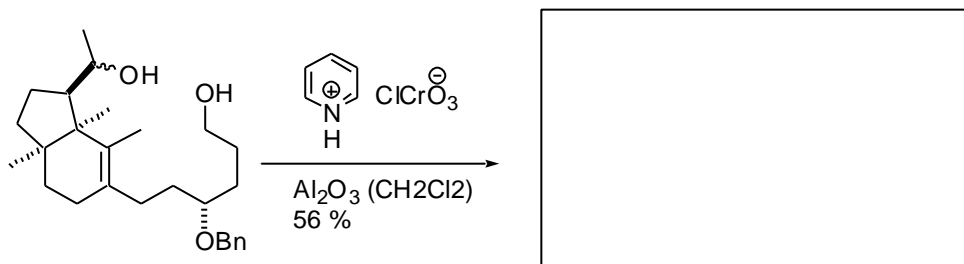
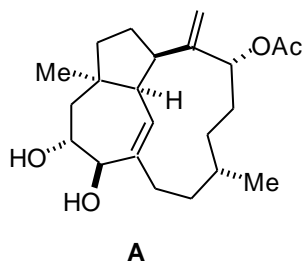


7. Übung zur Vorlesung OC III

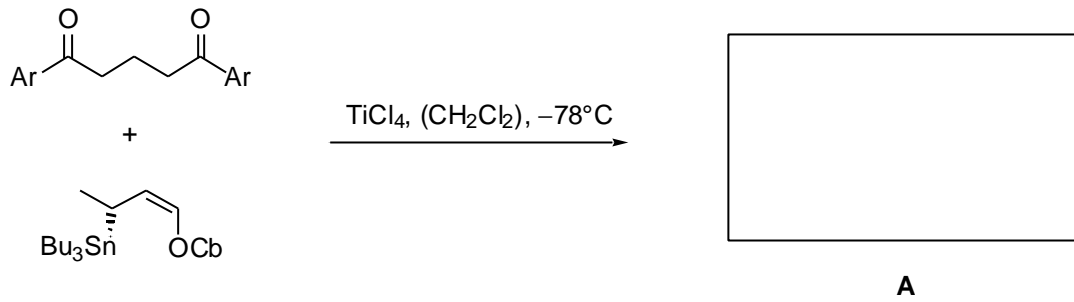
18.06.2001

Aufgabe 1:

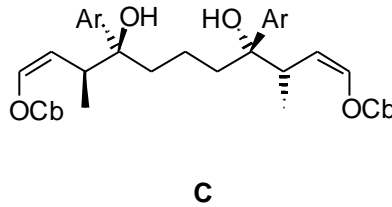
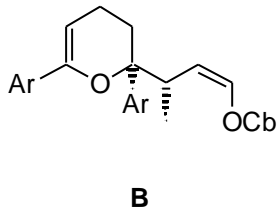
Das Trinervitan-Ringsystem tritt in vielen natürlichen Diterpenen auf. So dient das Trinervi-2 β , 3 α , 9 α -triol-9-*O*-acetat (**A**) zum Beispiel den Nasute-Termiten zur Verteidigung gegen Freßfeinde. Das unten gezeigte Beispiel zur synthetischen Darstellung des Trinervitansystems beinhaltet eine McMurry-Reaktion als Schlüsselschritt. Wie sehen die Verbindungen **B** und **C** aus? Welches Stereoisomer von **C** ist denkbar?



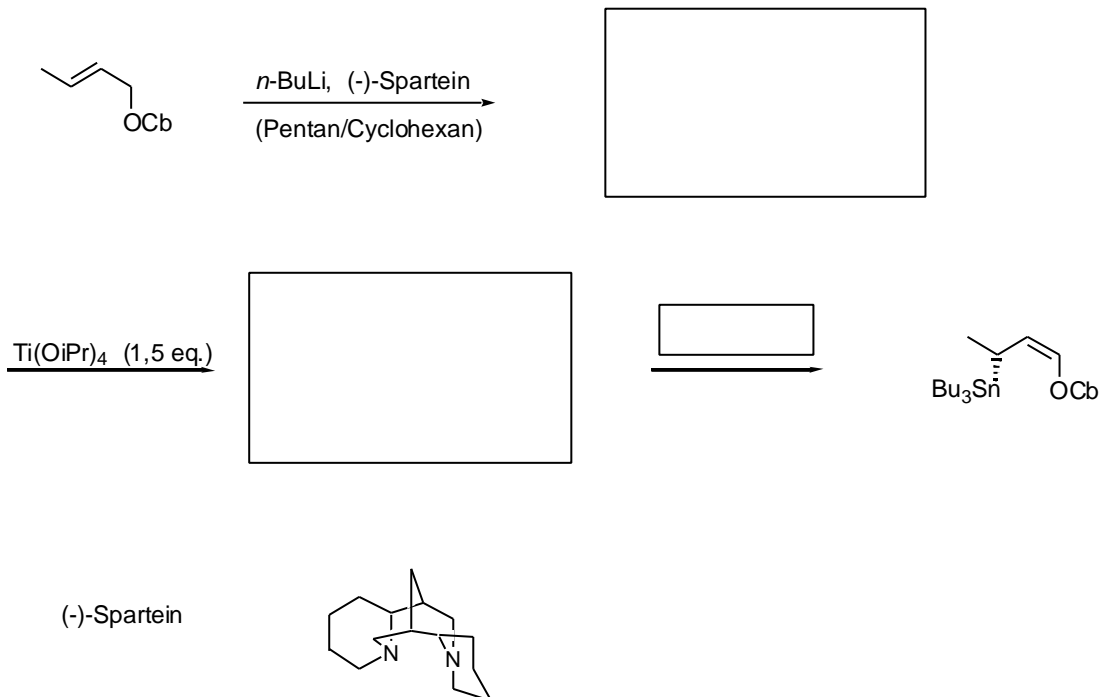
Aufgabe 2:



- Was erwarten Sie als Hauptprodukt **A** ?
- Als Nebenprodukte entstehen **B** und **C**. Warum ?

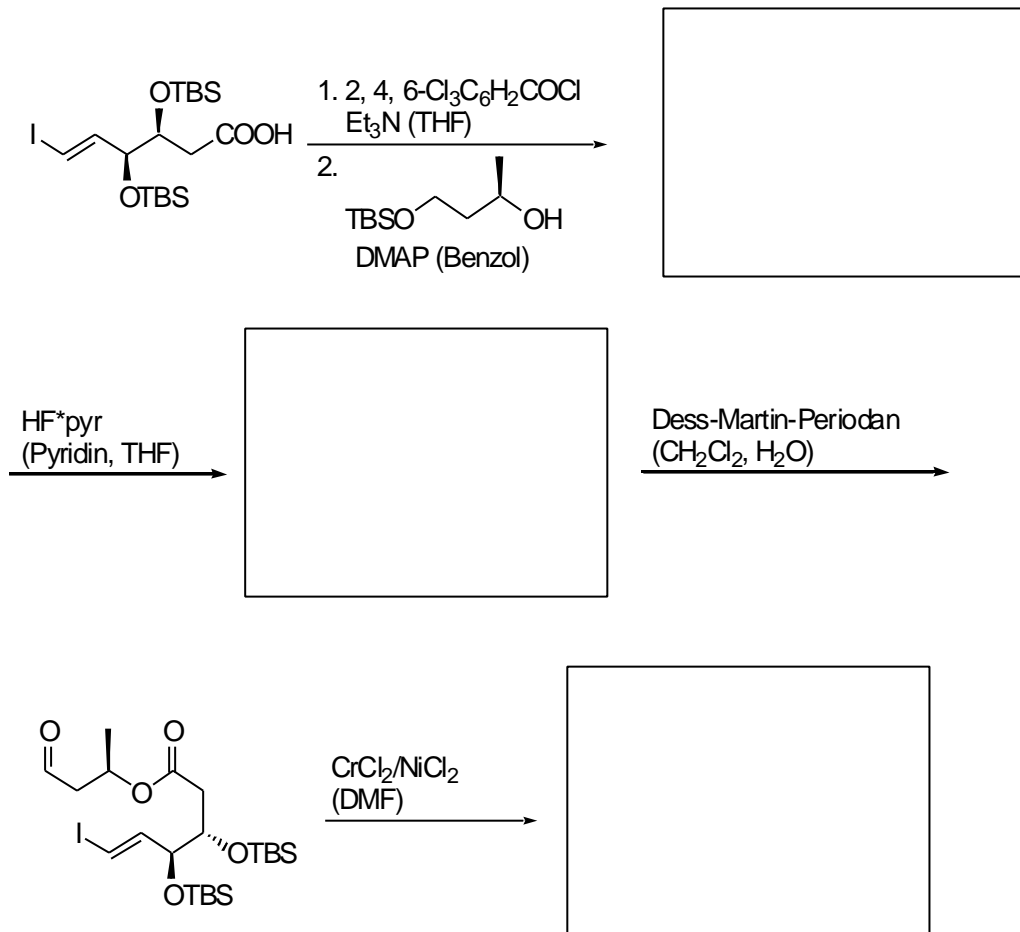


- Erklären Sie die Synthese von **D** ?



Aufgabe 3:

Trotz der Verwendung von Chrom hat die Nozaki-Hiyama-Kupplung (eigentlich: Nozaki-Takai-Hiyama-Kishi-Reaktion) in letzter Zeit im Rahmen der Naturstoffsynthese an Bedeutung gewonnen. Vervollständigt die Synthesesequenz.



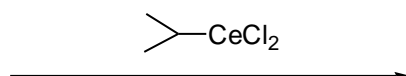
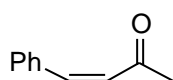
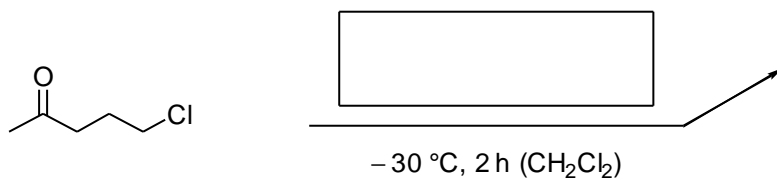
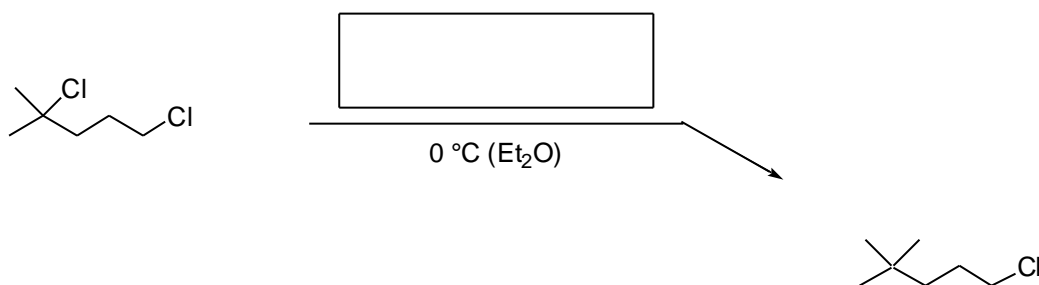
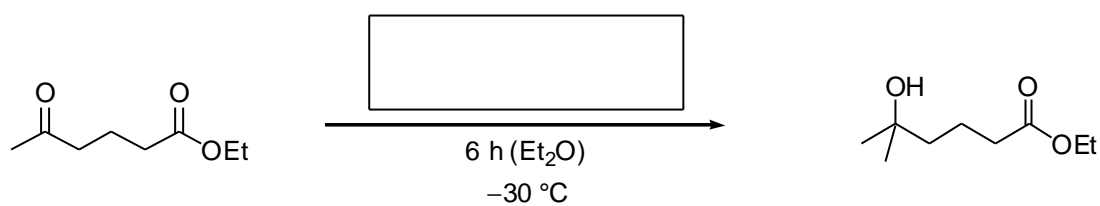
8. Übung zur Vorlesung OC III

25.06.2001

Aufgabe 1:

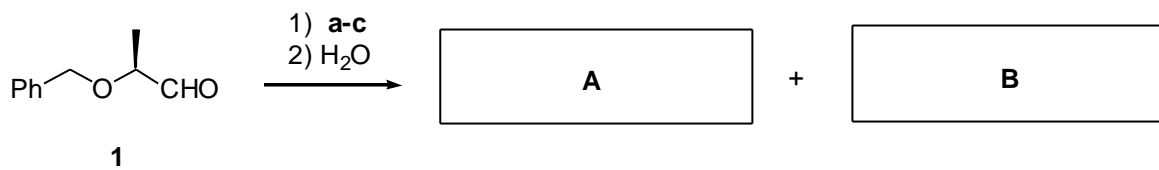
Titanreagentien dienen aufgrund ihrer schwach polarisierten Ti-C-Bindung als regio- chemo- und stereoselektive Alternativen zu „herkömmlichen“ metallorganischen Verbindungen.

Komplettiert die nachfolgenden Reaktion mit den entsprechenden Reagentien bzw. Substraten.



Aufgabe 2:

Additionen von metallorganischen Reagenzien an α -substituierte Carbonylgruppen verlaufen oft mit hohen Diastereoselektivitäten. Die Produktverteilung ist dabei häufig durch die Wahl des Reagenzes steuerbar (sog. reagenzkontrollierte Reaktionen). Ein gutes Beispiel ist die unten aufgeführte Methylierung des prochiralen Aldehyds **1** mit den unterschiedlichen Reagenzien **a-c**. Gebt bitte die beiden möglichen (diastereomeren) Produkte **A** und **B** an und schätzt anhand des Übergangszustands die Produktverteilung ab (Hinweis: nur **c** kann chelatisieren, die anderen sind nicht Lewis acide genug).



- a) MeLi
- b) MeTi(O*i*Pr)₃
- c) MeTiCl₃

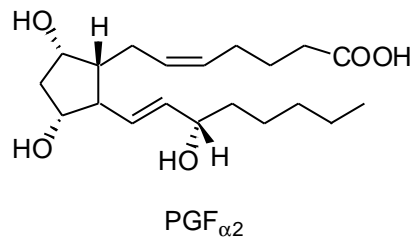
9. Übung zur Vorlesung OC III

02.07.2001

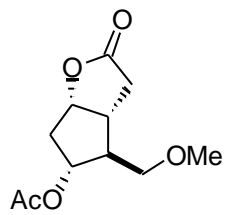
Aufgabe 1:

Prostaglandin $F_{2\alpha}$ ($PGF_{2\alpha}$) wurde 1969 von Corey synthetisiert, wobei als Schlüsselschritte Carbonyl-olefinierungen verwendet wurden.

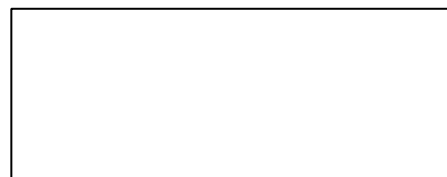
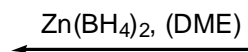
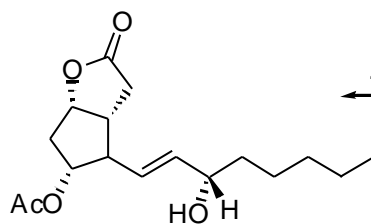
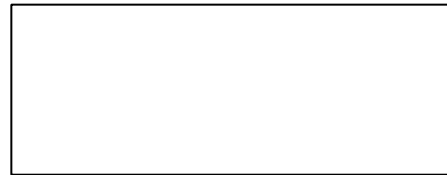
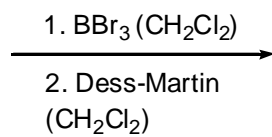
a) Versuchen Sie, $PGF_{2\alpha}$ hinsichtlich Carbonyl-olefinierungsreaktionen retrosynthetisch zu zerlegen.

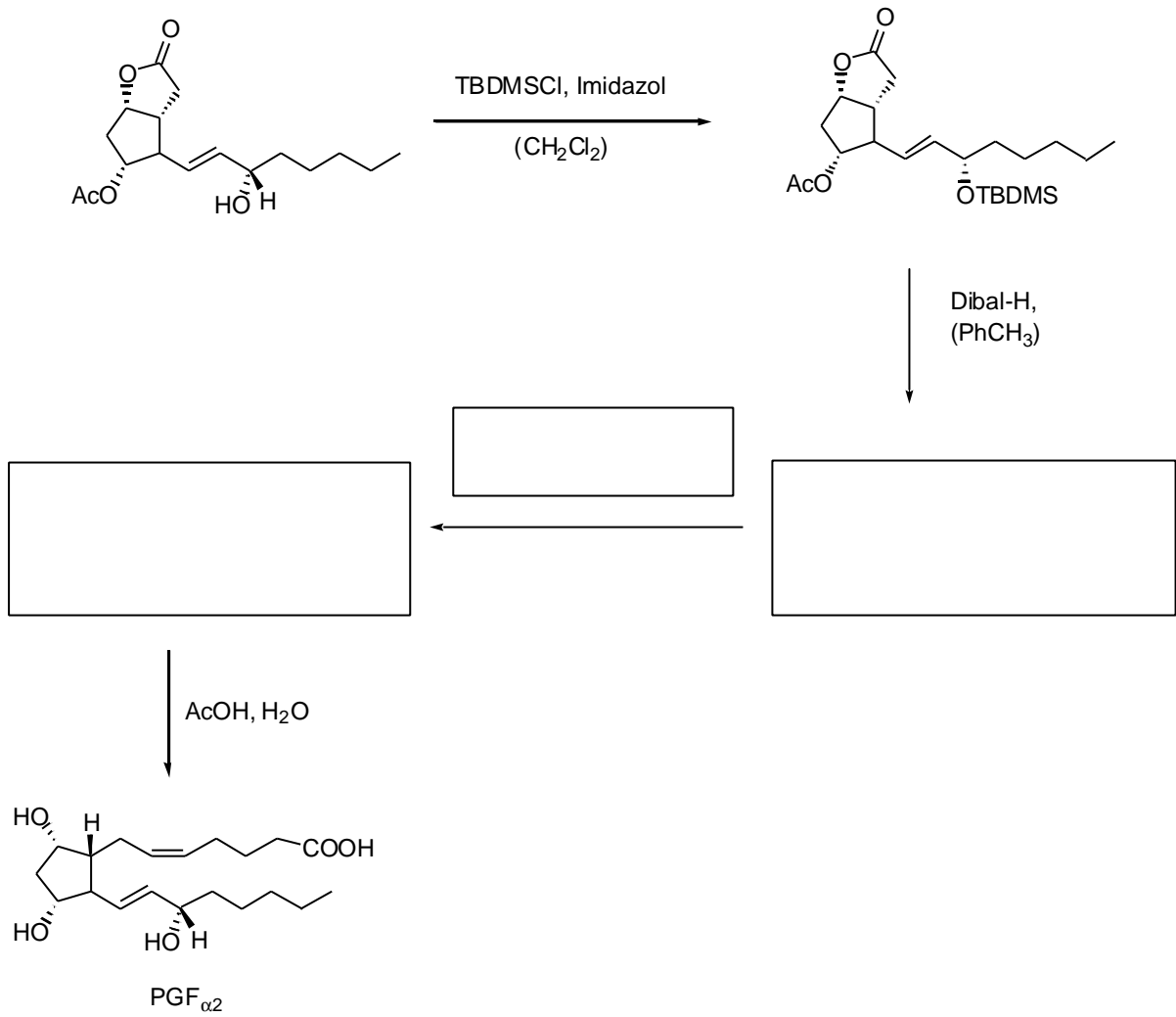


b) Vervollständigen Sie die Synthese.

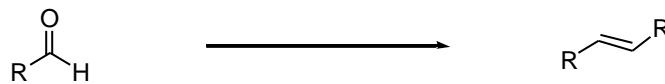
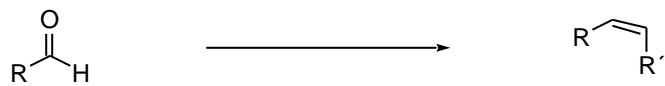


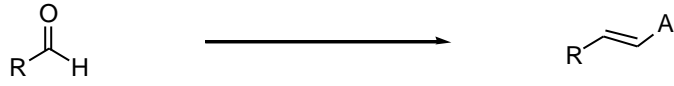
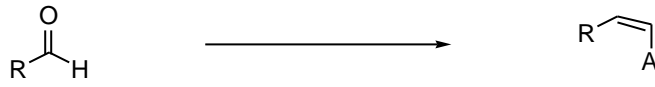
Corey-Lacton





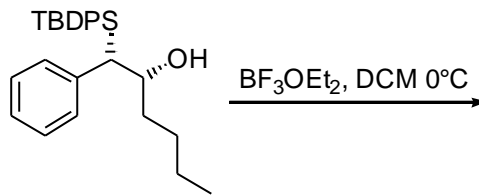
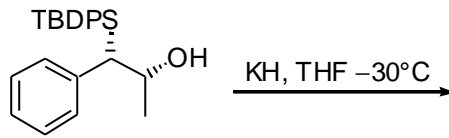
c) Nennen Sie das beste Verfahren für die jeweilige stereoselektive Umsetzung und formulieren sie den Mechanismus.





Aufgabe 2:

Wo liegen die mechanistischen Unterschiede für beide gezeigten Umsetzungen? Wie kann man α -Hydroxysilane herstellen?



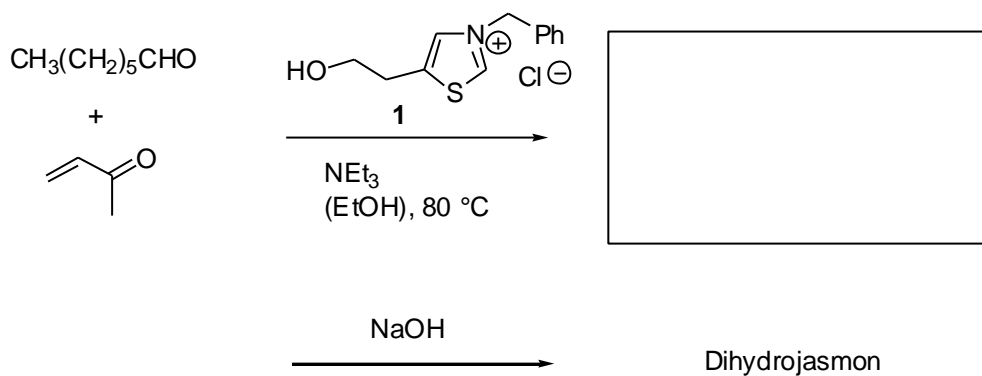
10. Übung zur Vorlesung OC III

09.07.2001

Aufgabe 1

Zur Synthese von Dihydrojasmon geht man von Heptanal und 3-Buten-2-on aus, die in Gegenwart von Thiazoliumchlorid **1** zu dem gesuchten Produkt reagieren! Wie heißt diese Reaktion und erklären Sie den Mechanismus!

Durch Zugabe von Base erfolgt eine Cyclisierung zu Dihydrojasmon! Zeichnen Sie die Struktur dieses Naturstoffes!



Aufgabe 2

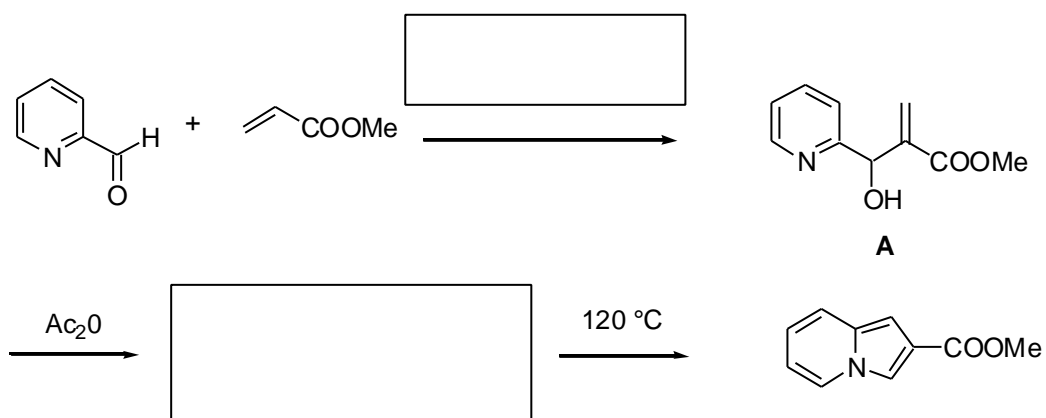
Indolizidine können ausgehend von Pyridin-2-carbaldehyd und Acrylsäuremethylester dargestellt werden!

1) Welches Reagenz muß zugesetzt werden, damit Verbindung **A** entsteht?

Wie heißt diese Reaktion?

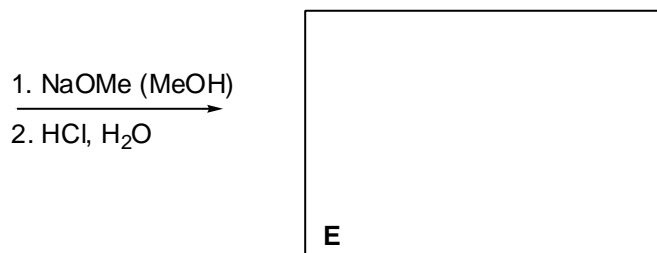
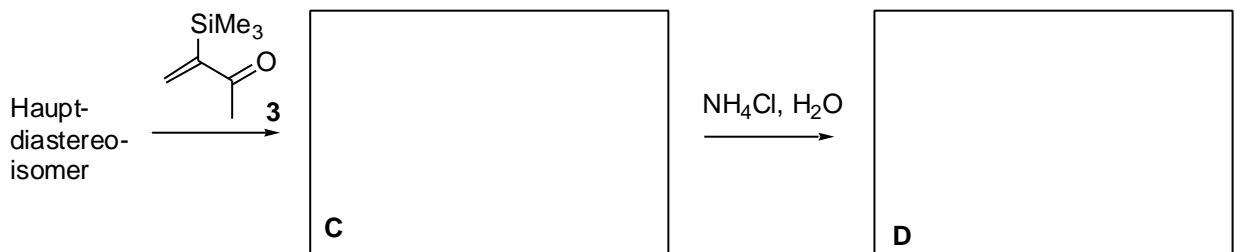
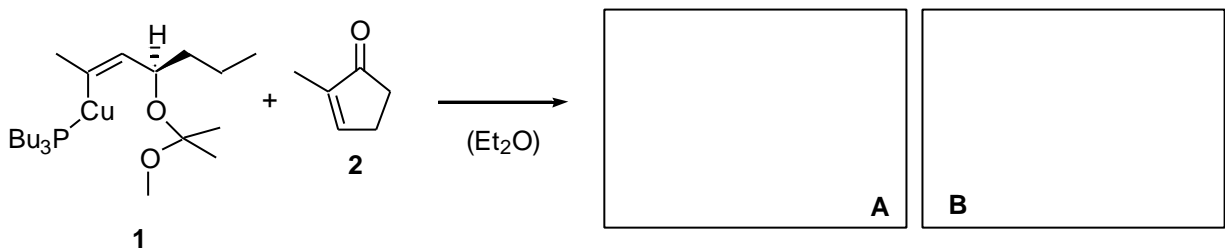
2) Welches Produkt liefert die Reaktion mit Essigsäureanhydrid?

3) Durch Erhitzen entsteht der Heterocyclus! Erklären Sie den Mechanismus!



Aufgabe 3

- Das enantiomerenreine Cuprat **1** reagiert mit dem cyclischen Keton **2** zu diastereoisomeren Enolaten **A** und **B**. Zeichnen Sie die diastereoisomeren Übergangszustände und begründen Sie welches Diastereoisomer bevorzugt entsteht!
- Das Enolat des Hauptdiastereoisomers wird ohne vorherige Aufarbeitung mit dem ungesättigten Carbonyl **3** umgesetzt! Zeichnen Sie die Struktur des Produktes **C** und begründen Sie die Konfiguration des neuen Stereozentrums!
- Was passiert bei Zugabe von Ammoniumchlorid-Lösung?
- Durch Erhitzen mit Natriummethanolat/Methanol und anschließende saure Hydrolyse entsteht unter Cyclisierung die gesuchte Verbindung **E**!

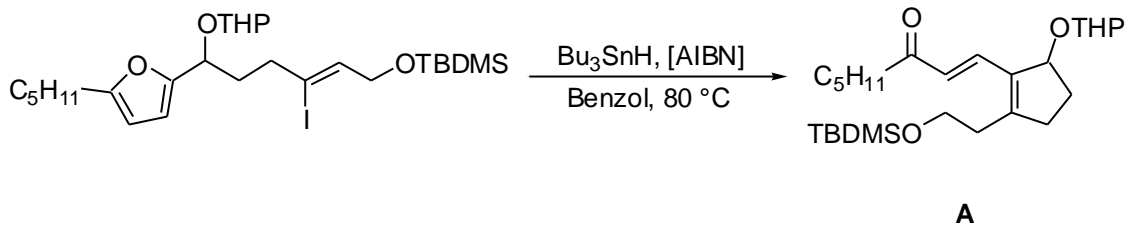


11. Übung zur Vorlesung OC III

16.07.2001

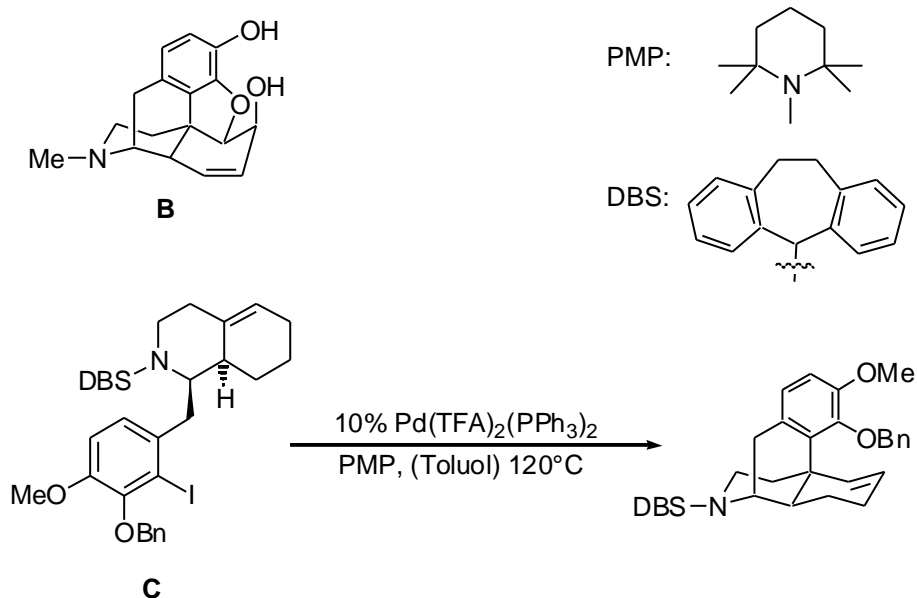
Aufgabe 1

Parsens bediente sich einer Radikalkaskade zur Bildung des Enons **A**. Wie kann man sich den mechanistischen Verlauf der Cyclisierung-Fragmentierung vorstellen?



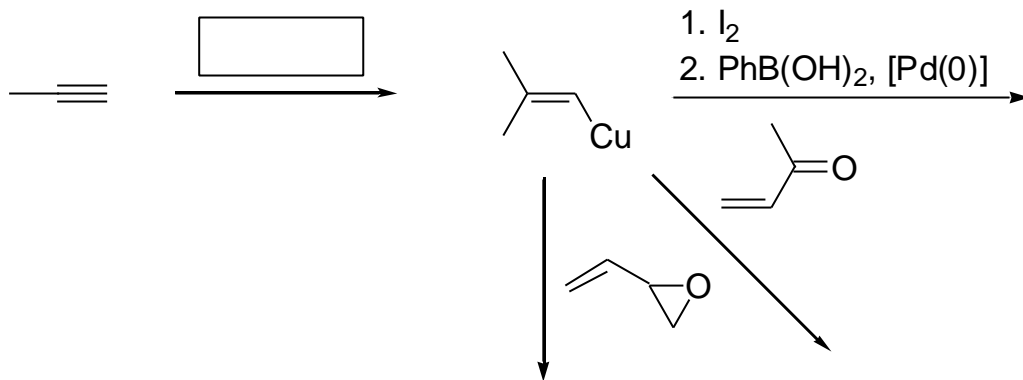
Aufgabe 2

Die Totalsynthese von (-)-Morphin (**B**) beinhaltet als Schlüsselschritt eine Heck-Reaktion. Erklärt den Mechanismus der Heck-Reaktion anhand der Cyclisierung von **C** unter den angegebenen Bedingungen.



Aufgabe 3

Die Carbometallierung von Alkinen ist eine wertvolle Methode zur Darstellung von (*Z*)-Olefinen. Sie wird nicht zuletzt wegen der umfangreichen Folgechemie der entstehenden Vinylmetallreagentien häufig in der Synthese eingesetzt. Welche Produkte sind bei den folgenden Umsetzungen zu erwarten?

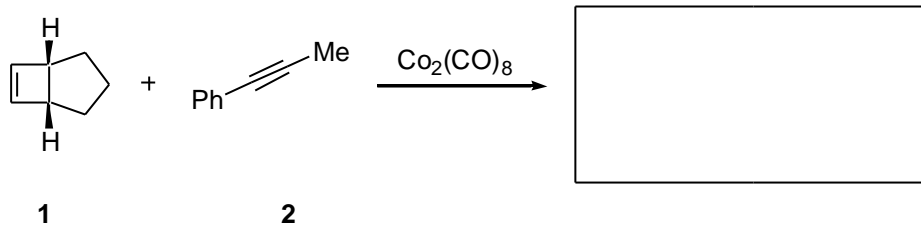


12. Übung zur Vorlesung OC III

23.07.2001

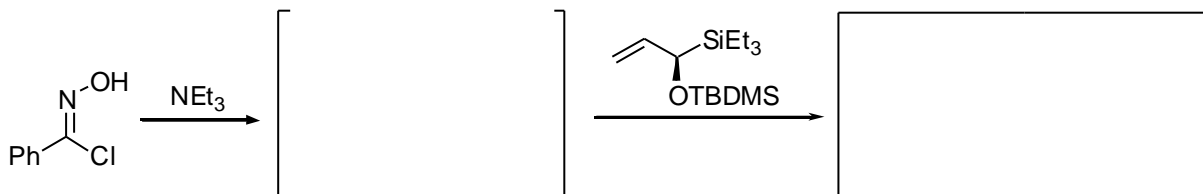
Aufgabe 1

Das bicyclische Alken **1**, reagiert mit Alkin **2** und Dicobaltoctacarbonyl im Sinne einer Pauson-Khand-Reaktion. Welches Produkt entsteht? Achtet auf Regio- und Stereoselektivität!



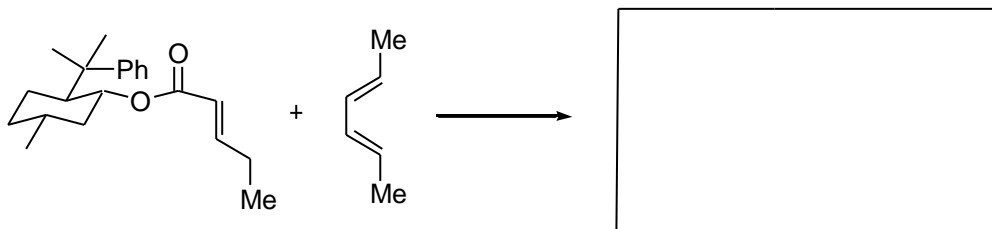
Aufgabe 2

Die in dieser Aufgabe gesuchte Reaktion ist eine öfters angewandte Methode zur Synthese von Heterocyclen. Welches Reagenz wird hier in situ erzeugt? Um welche Reaktion handelt es sich im folgenden? Wie sieht die Reaktivkonformation des Alkens aus und woher rührt sie?



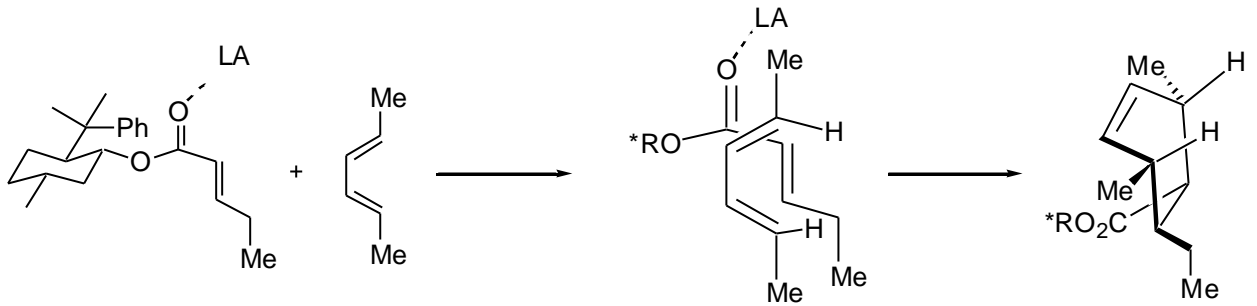
Aufgabe 3

Als Abschluß gibt es noch eine Diels-Alder-Reaktion: Macht Euch die Funktion des 8-Phenylmenthyl-Restes klar. Welches Produkt oder welche Produkte hättet Ihr zu erwarten, wenn das Dienophil lediglich einen Methylester besitzen würde?



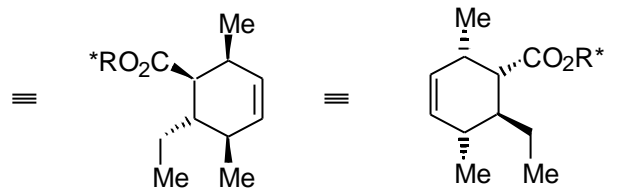
Erratum Aufgabe 3 in Übung 12

Bei der Lösung der Aufgabe ist uns ein Fehler unterlaufen: Es wird nicht das während der Übungen angegebene Produkt gebildet, sondern sein Enantiomer.

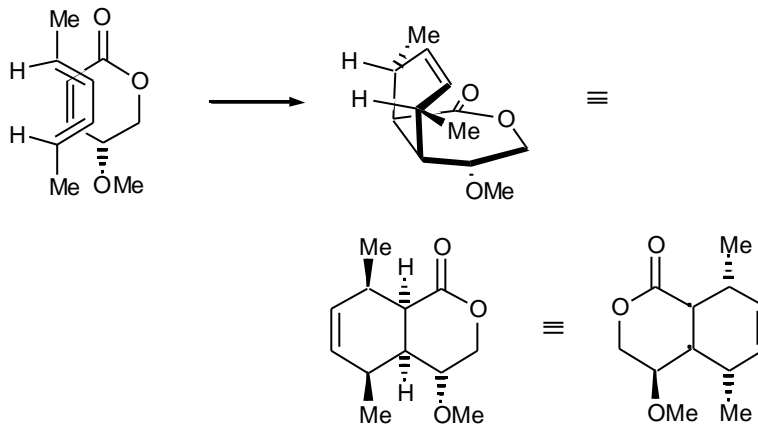


- Dienophil *s-trans* wg. LA
- Angriff von vorne wg. Auxiliar
- *endo*-Angriff bzgl. Ester

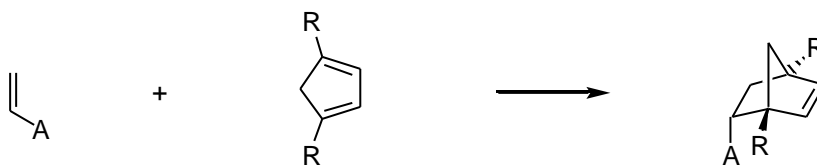
- innere Substituenten nach oben



vgl. Vorlesungsbeispiel:



Merkhilfe für: „innere Substituenten nach oben“ :



Wir bitten jegliche Verwirrung zu entschuldigen ☺