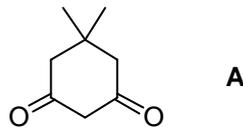


1. Übung zur Vorlesung OC III

22.04.02

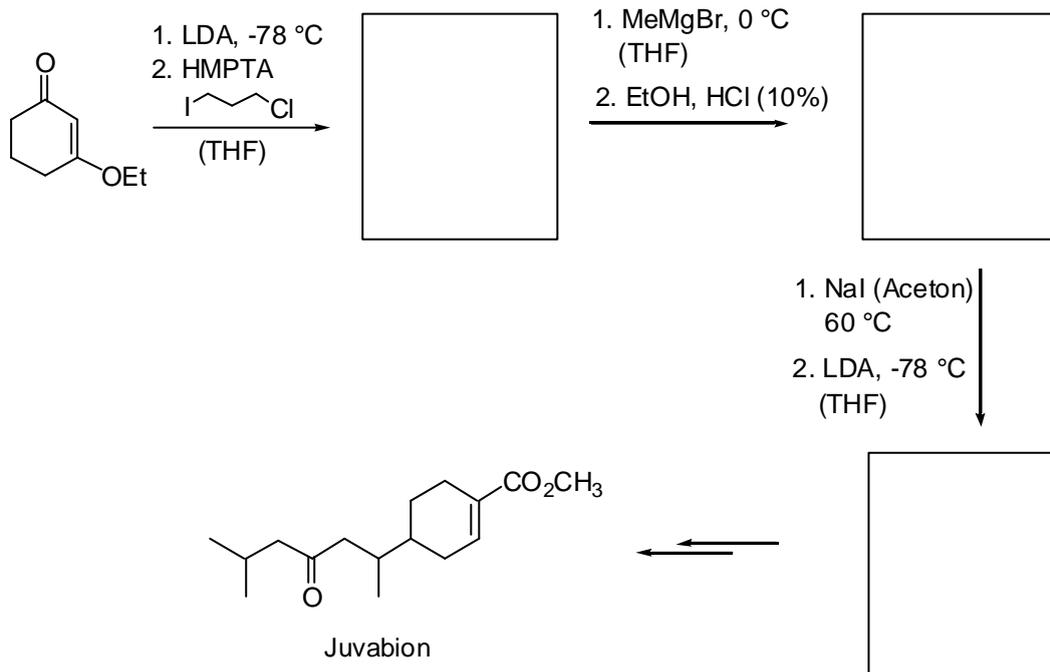
Aufgabe 1

Wo würden Sie beim Dimedon **A** retrosynthetische Schnitte vornehmen? Geben Sie die Synthone und entsprechende Syntheseäquivalente dazu an. Schlagen Sie eine Synthese in Vorwärtsrichtung ausgehend von Aceton vor.



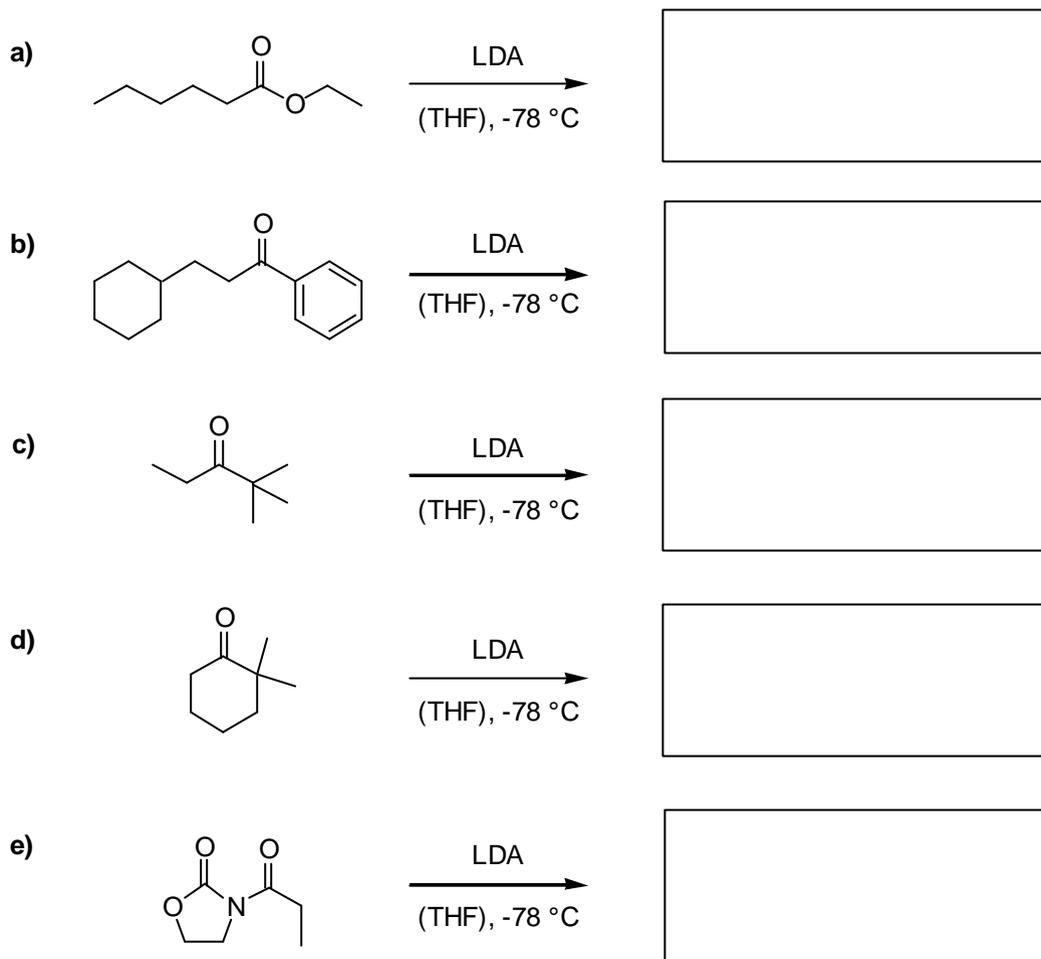
Aufgabe 2

Welche Produkte erwarten Sie bei den folgenden Umsetzungen?



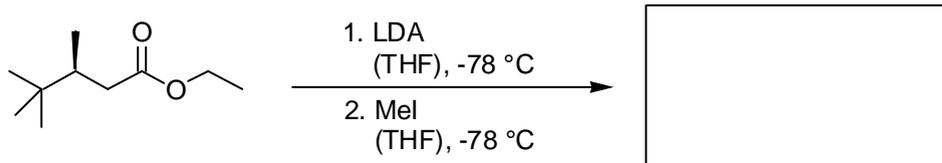
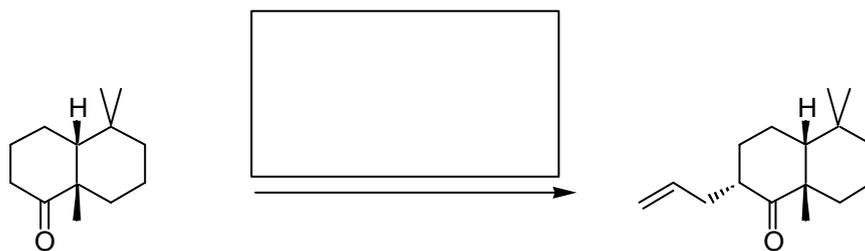
Aufgabe 3

Geben Sie für jeden der folgenden Fälle an, welches Enolat (Z/E) sich bevorzugt bildet. Begründen Sie Ihre Entscheidung bei **c)** und **d)** anhand des Übergangszustandes.



Aufgabe 4

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionen. Erklären Sie die auftretenden Selektivitäten.

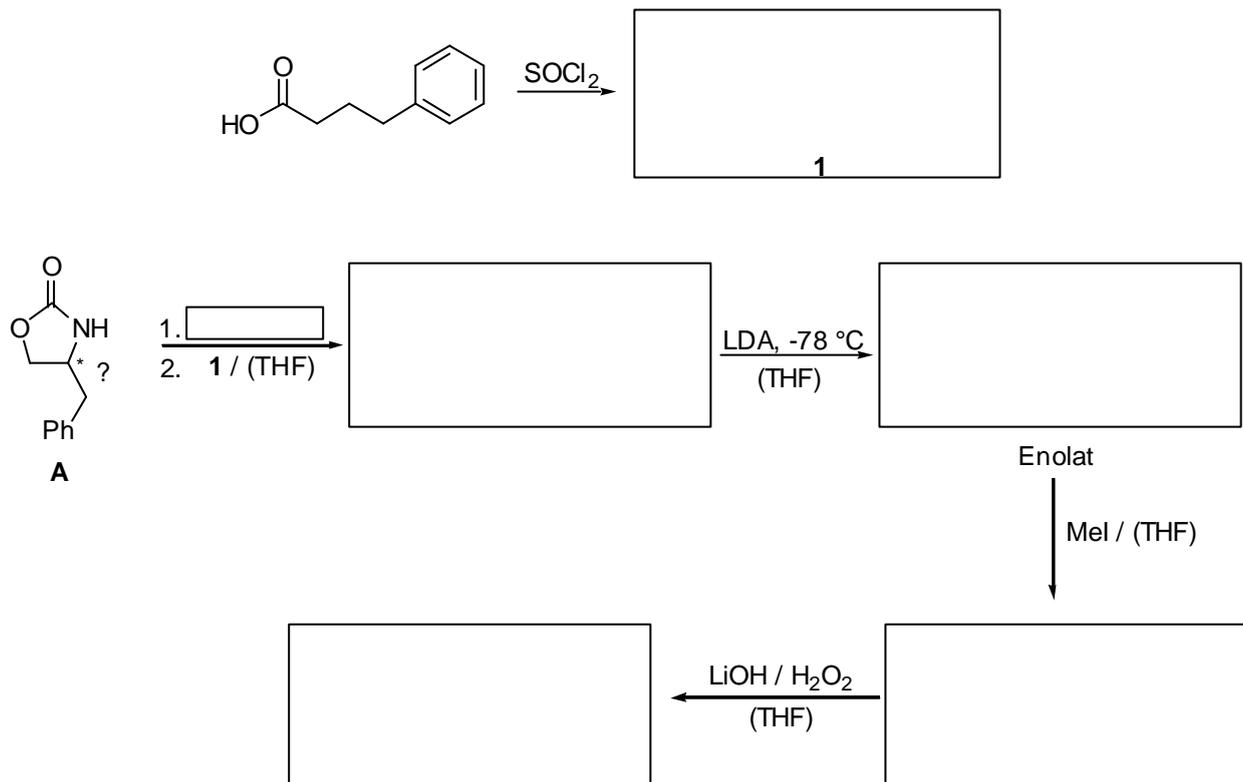


2. Übung zur Vorlesung OC III

29.04.02

Aufgabe 1

A) Welche Konfiguration des Evans-Auxiliars **A** benötigen Sie, um 4-Phenylbuttersäure in (*S*)-*a*-Methyl-4-phenylbuttersäure zu überführen? Ergänzen Sie das folgende Schema.

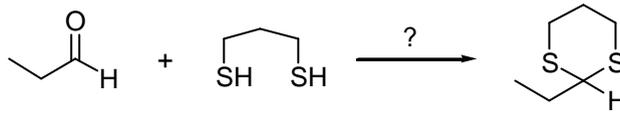


B) Was müssen Sie ändern, wenn Sie anstatt der Säure a) den entsprechenden Alkohol und b) den entsprechenden Aldehyd erhalten wollen?

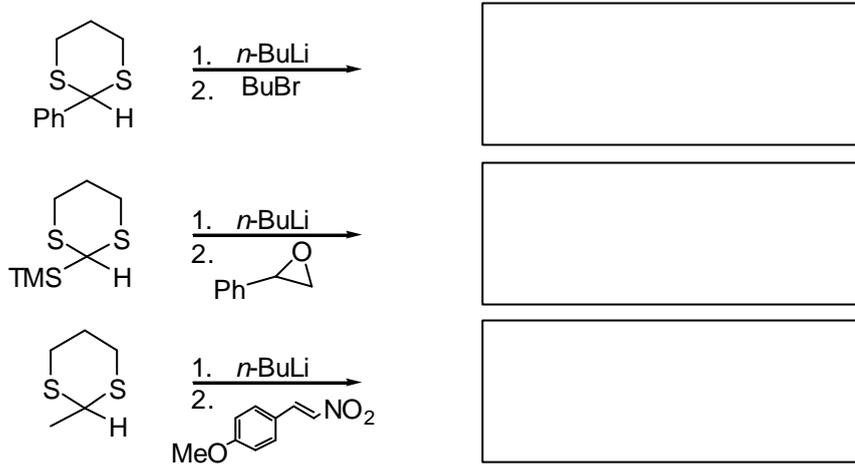
C) Warum kommt Sie die Synthese von (*R*)-*a*-Methyl-4-phenylbuttersäure „teurer zu stehen“ als die der (*S*)-Verbindung?

Aufgabe 2

A) Eine wichtige Methode, Aldehyde in ihrer Reaktivität „umzupolen“, ist die von D. Seebach entwickelte „Dithian-Methode“. Dabei werden Aldehyde mit 1,3-Propanedithiol umgesetzt. Zeigen Sie am Beispiel von Propanal die Bildung des entsprechenden 1,3-Dithians (Mechanismus!).



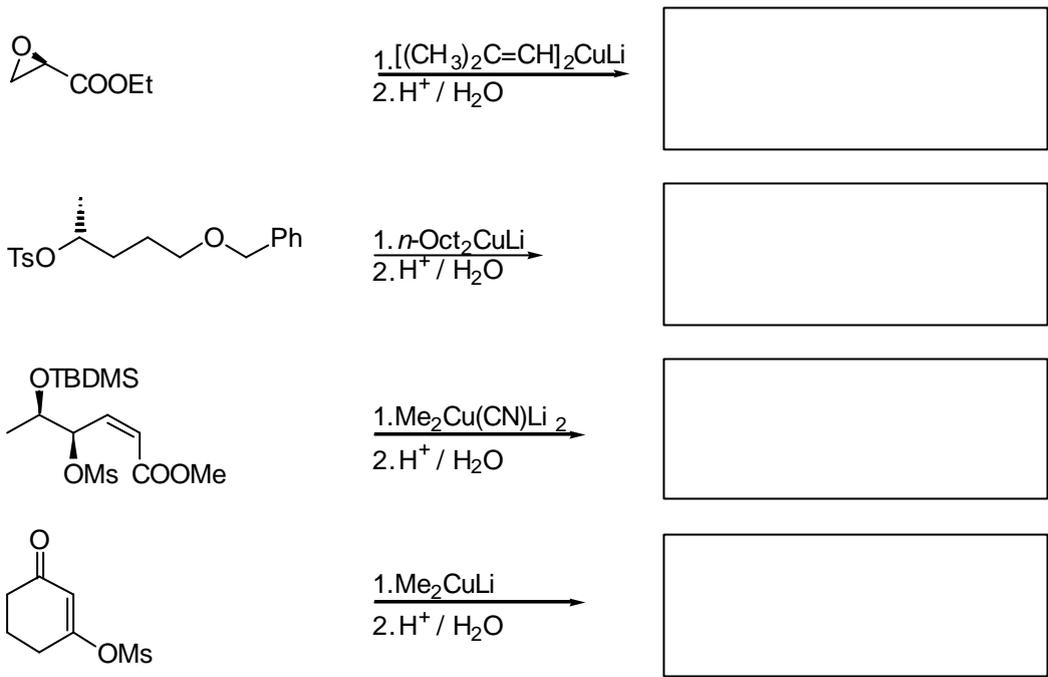
B) Dithiane können an der 2-Position deprotoniert und mit unterschiedlichen Elektrophilen umgesetzt werden. Diese Reaktionen werden üblicherweise in THF als Lösungsmittel und bei -30 bis $+25$ °C durchgeführt. Welche Produkte erwarten Sie?



C) Wie können die erhaltenen Dithiane a) in die entsprechende Carbonylverbindung überführt und b) zur Methylengruppe reduziert werden?

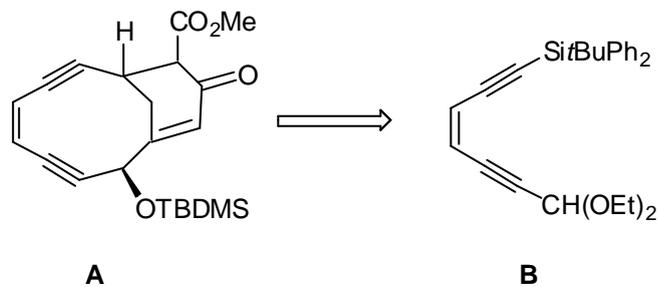
Aufgabe 3

Organocuprate sind aufgrund ihrer Chemoselektivität sehr beliebte Alkyldonoren. Die folgenden Beispiele illustrieren die breite Anwendbarkeit. Je nach Reaktivität der Cuprate variieren die Reaktionstemperaturen zwischen -78 und 0 °C. Als Standardlösungsmittel finden THF oder Diethylether Anwendung. Vervollständigen Sie die Reaktionsbedingungen.



Aufgabe 3 (Folge)

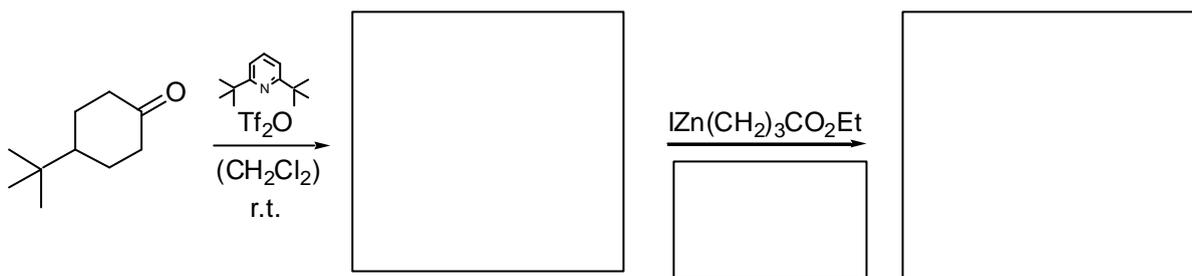
Verbindung **A** ist ein Modell für das reaktive Zentrum der Endiin-Antibiotika Esperamicin und Calicheamicin. **A** kann in wenigen Stufen aus **B** gewonnen werden. Aus welchen Bausteinen würden Sie **B** darstellen? Schlagen Sie eine Synthese ausgehend von (Z)-1,2-Dichlorethen vor.



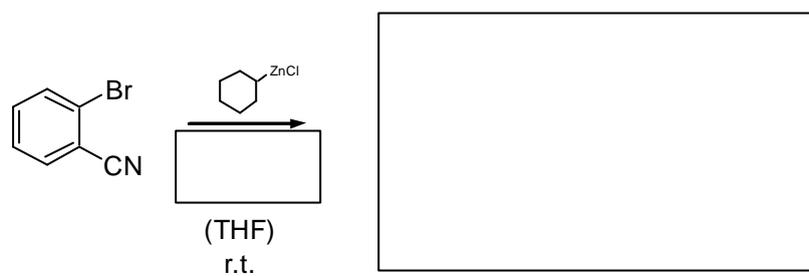
Aufgabe 4

Ergänzen Sie die fehlenden Edukte, Reagenzien und Produkte. Wie würden Sie die jeweiligen Zinkreagenzien herstellen? Welche Katalysatoren sind für die einzelnen Umsetzungen am besten geeignet?

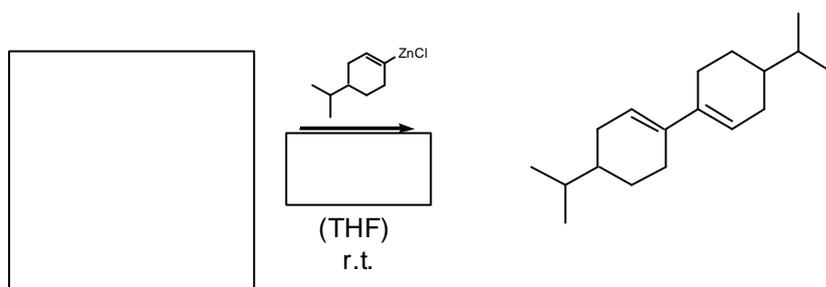
a)



b)



c)

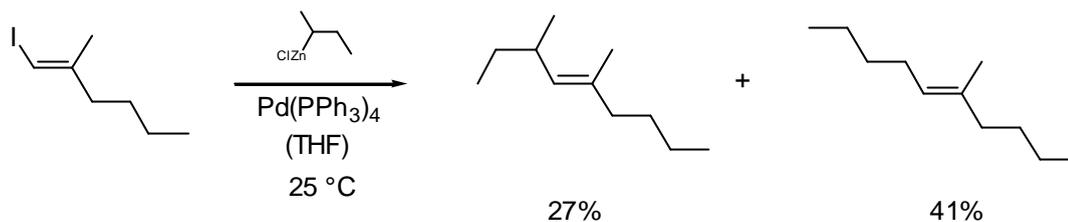


3. Übung zur Vorlesung OC III

06.05.02

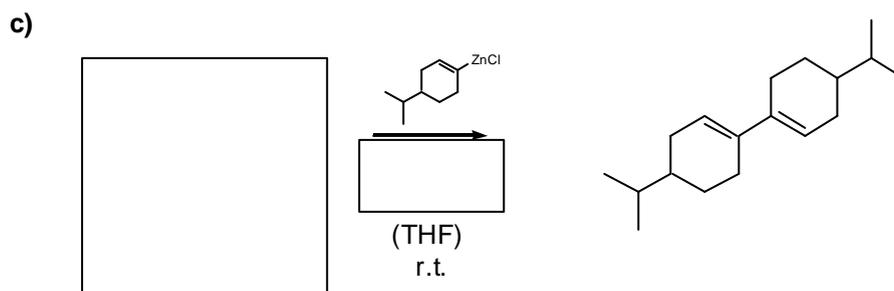
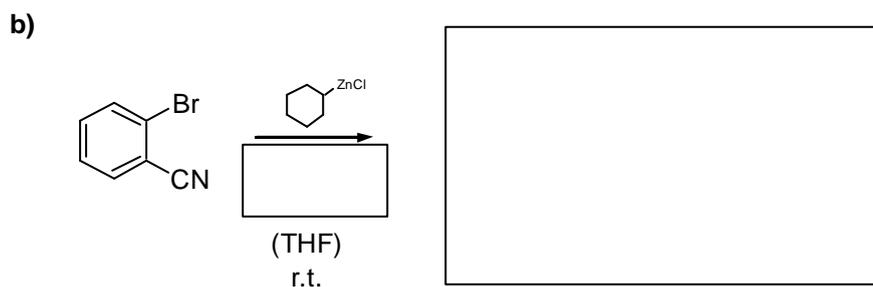
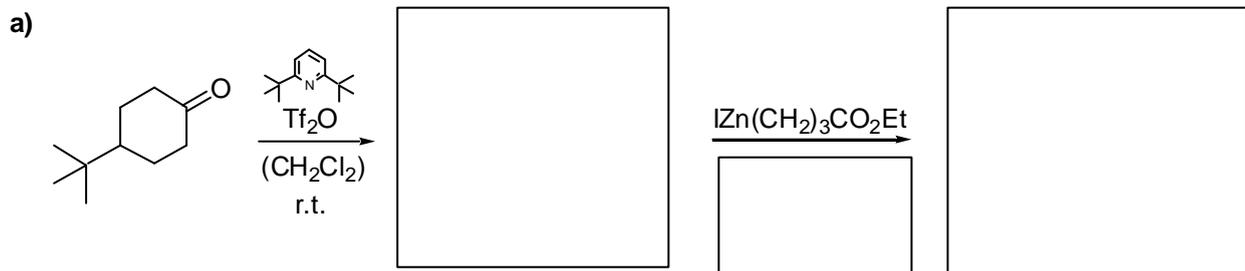
Aufgabe 1

Beschreiben Sie den Katalysezyklus der folgenden Kupplungsreaktion. Erklären Sie die Bildung der abgebildeten Hauptprodukte und der Nebenprodukte *trans*-2-Buten und 2-Methyl-1-hexen anhand des Katalysezyklus! Welches Produkt erwarten Sie bei der Verwendung von dppf als Liganden und warum?



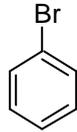
Aufgabe 2

Ergänzen Sie die fehlenden Edukte, Reagenzien und Produkte. Wie würden Sie die jeweiligen Zinkreagenzien herstellen? Welche Katalysatoren sind für die einzelnen Umsetzungen am besten geeignet?

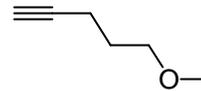


Aufgabe 3

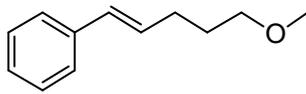
Wie würden Sie aus Brombenzol (**A**) und Alkin **B** das Alken **C** darstellen? Geben Sie auch ein geeignetes Reagenz an, mit dem Sie in einem Schritt die Substanz **D** aus Brombenzol herstellen könnten.



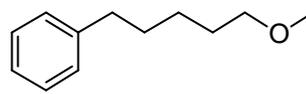
A



B



C



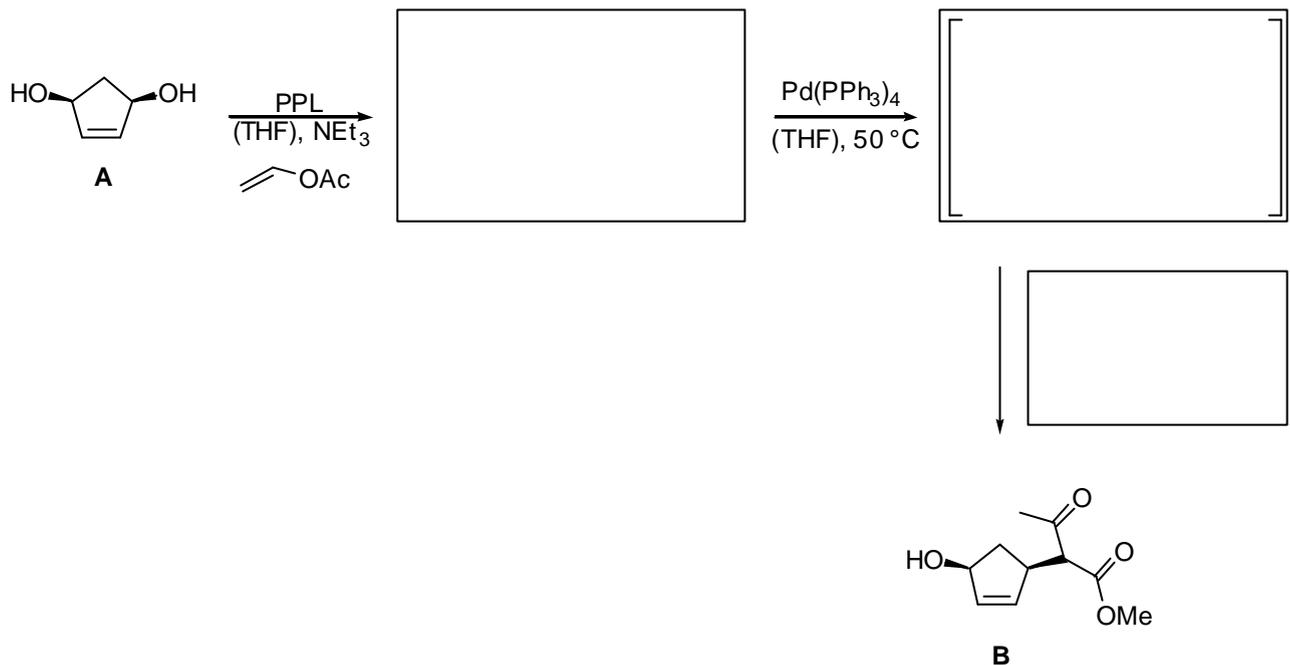
D

4. Übung zur Vorlesung OC III

13.05.02

Aufgabe 1

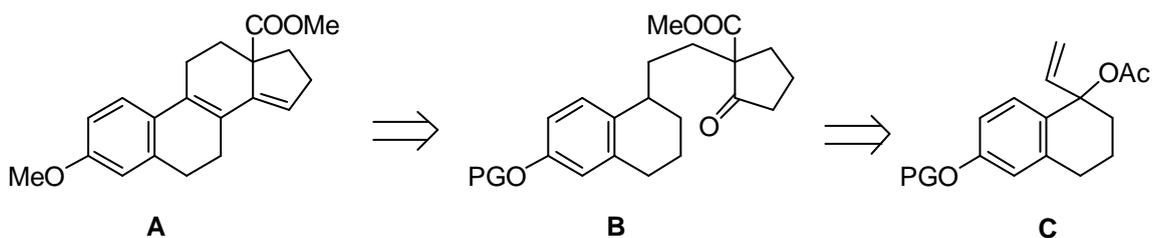
A) Enantiotope Gruppen lassen sich mit Hilfe von Enzymen differenzieren. Ein solches Enzym ist PPL (Porcine Pancreatic Lipase – Schweinepankreas Lipase). Vervollständigen Sie die folgende Synthesesequenz und erklären Sie die Konfiguration des Produkts.



B) Wie lässt sich A aus Cyclopentadien herstellen?

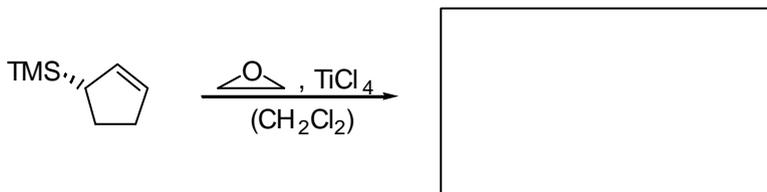
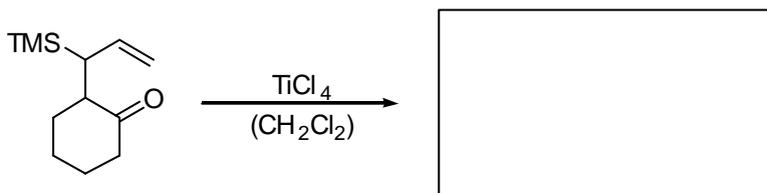
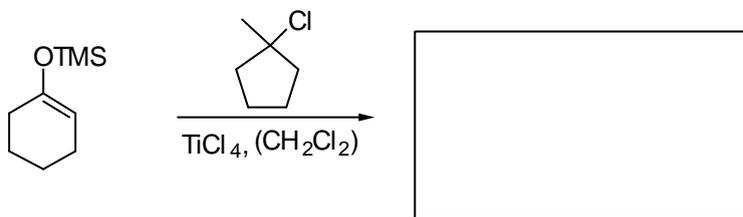
Aufgabe 2

Das Steroid A lässt sich retrosynthetisch auf Verbindung C zurückführen. Welche Reaktionsbedingungen und Reagenzien müssen Sie anwenden, um von C zu dem Steroidvorläufer B zu gelangen?



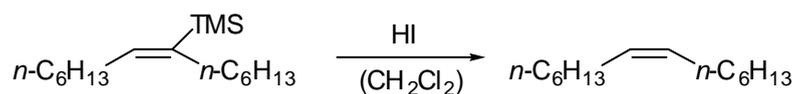
Aufgabe 3

Allylsilane und Silylenolether sind vielseitig einsetzbare Reagenzien. Sie können mit den unterschiedlichsten Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden. Ergänzen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen.



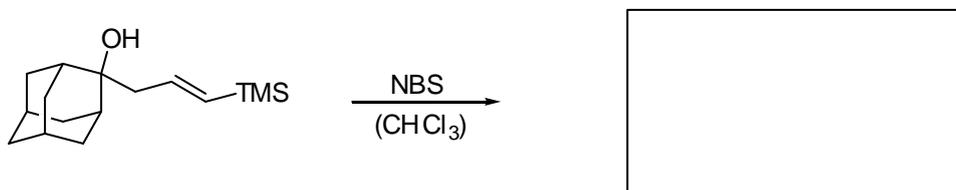
Aufgabe 4

A) Nun noch etwas Theorie. Erklären Sie den folgenden experimentellen Befund anhand des Reaktionsmechanismus. Welches Phänomen müssen Sie berücksichtigen?



Z : E = 94 : 6

B) Welches Produkt erwarten Sie unter Berücksichtigung des oben angesprochenen Effekts?

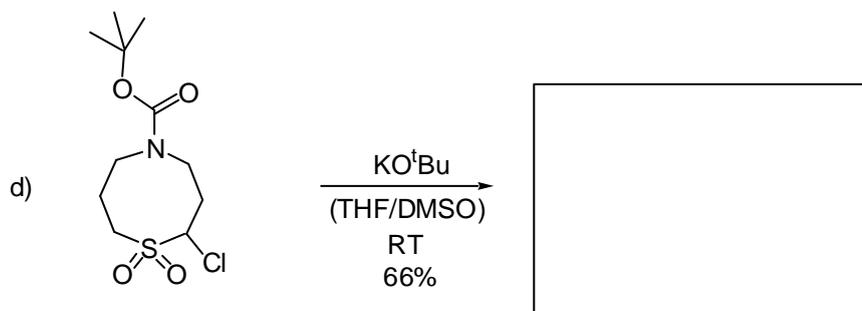
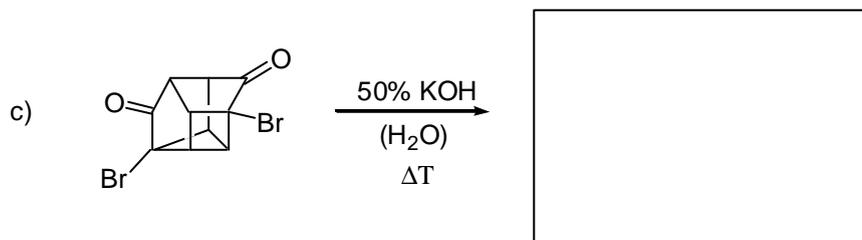
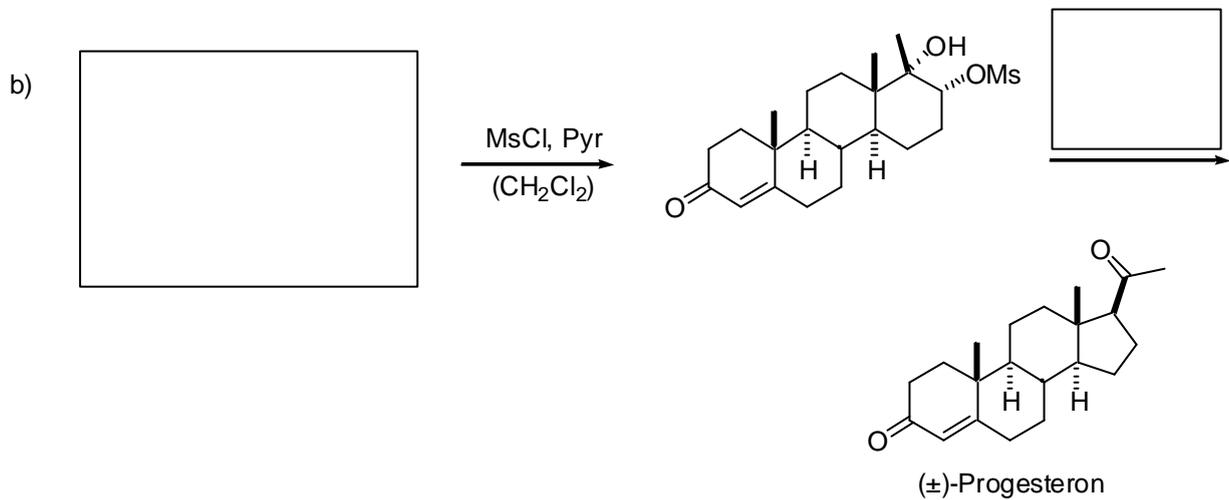
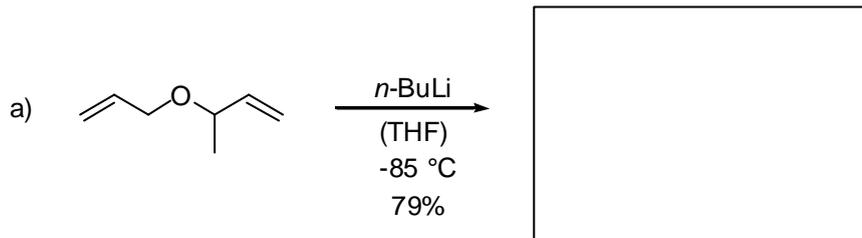


5. Übung zur Vorlesung OC III

27.05.02

Aufgabe 1

Ergänzen Sie die fehlenden Reagenzien, Ausgangsmaterialien und Produkte bei den folgenden Umlagerungen. Achten Sie dabei auf die Stereochemie! Wie heißen die Umlagerungen?



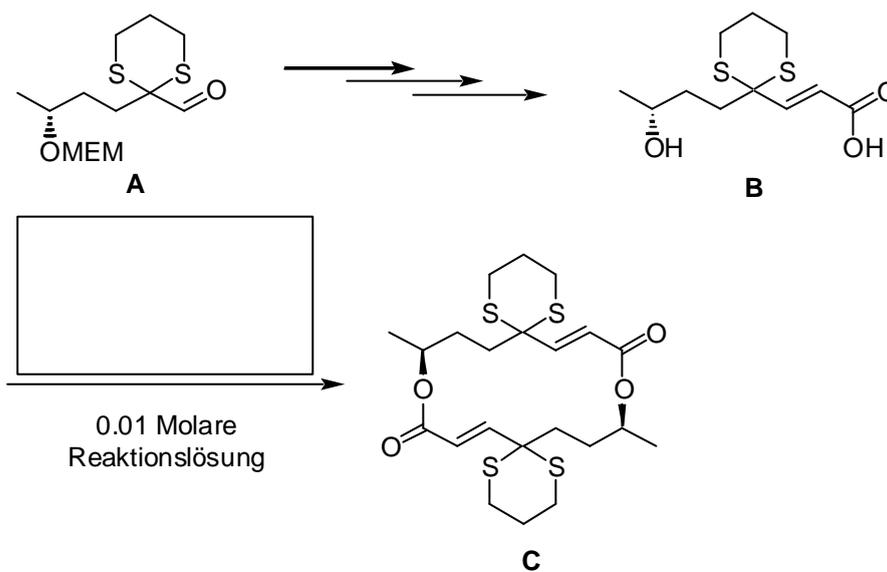
Aufgabe 2

Die intramolekulare Alkylierung ist eine günstige Methode, um bi- und tricyclische Verbindungen herzustellen. Skizzieren Sie, wie dieser Weg ausgehend von geeigneten Vorstufen für den Aufbau der folgenden Moleküle angewandt werden kann!



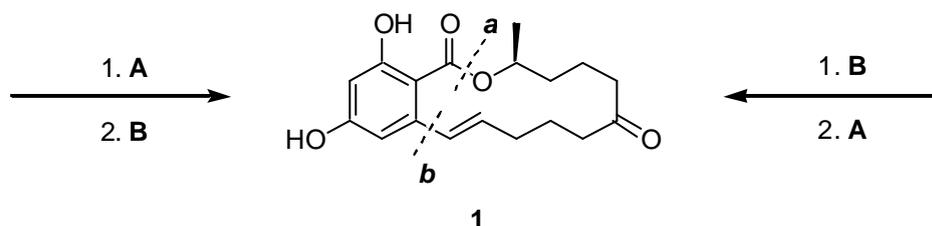
Aufgabe 3

Welche Reagenzien benötigen Sie, um **C** aus **B** herzustellen? Die Konzentration spielt hier eine große Rolle. Warum? Wie würden Sie **A** herstellen?



Aufgabe 4

1 könnte über verschiedene Cyclisierungsmethoden aufgebaut werden. Geben Sie zwei sinnvolle Reaktionssequenzen mit den nötigen Edukten und Reagenzien an, durch die Sie **1** synthetisieren könnten.

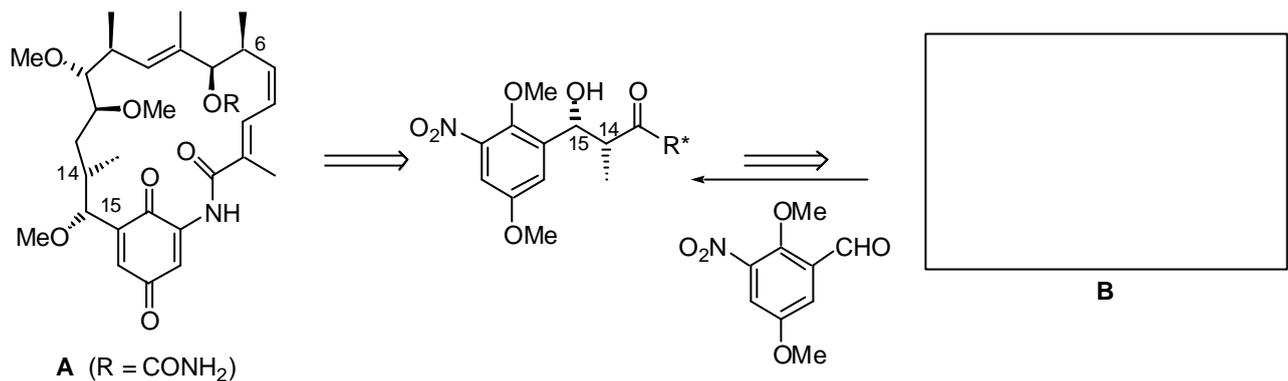


6. Übung zur Vorlesung OC III

03.06.02

Aufgabe 1

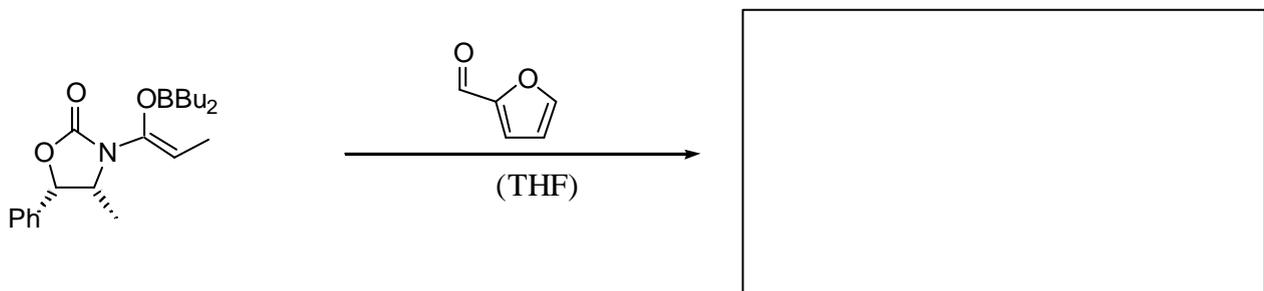
Gezeigt ist die teilweise retrosynthetische Analyse von Macbecin I (A).

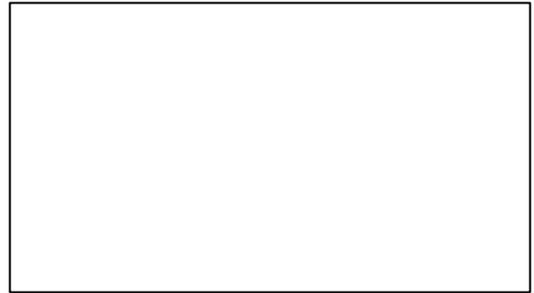
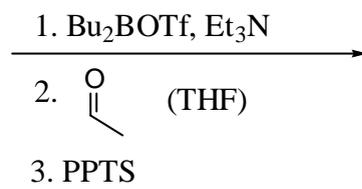
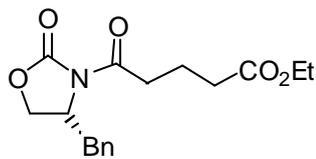
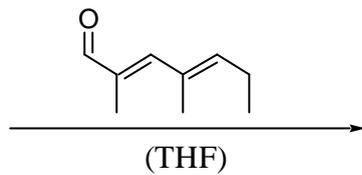
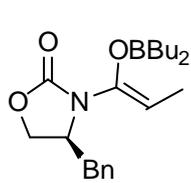


- Welche Konfiguration hat das Bor-Enolat **B** und welches Auxiliar (R*) würden Sie verwenden?
- Erklären Sie die Stereochemie anhand von Übergangszuständen.
- Was müssten Sie ändern, wenn Sie das ANTI-Aldolprodukt erhalten möchten. Erklären Sie diesen Befund ebenfalls anhand von Übergangszuständen.

Aufgabe 2

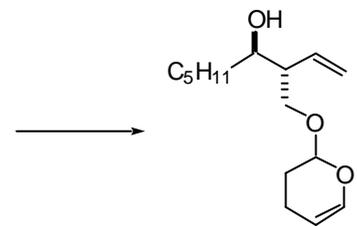
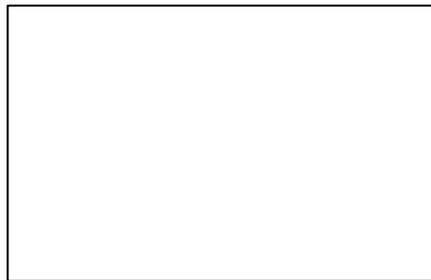
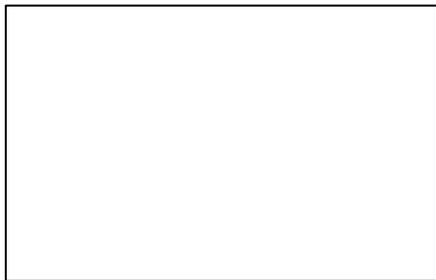
Welche Produkte erwarten Sie demnach bei folgenden Umsetzungen.



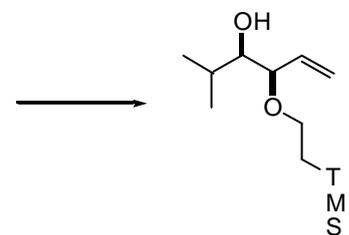
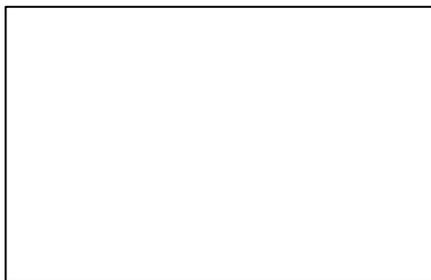
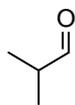


Aufgabe 3

- A) Wie würden Sie selektiv (E)- oder (Z)-Allylborane herstellen?
 B) Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsschemata.



ANTI/SYN: 93/7



ANTI/SYN: 11/89

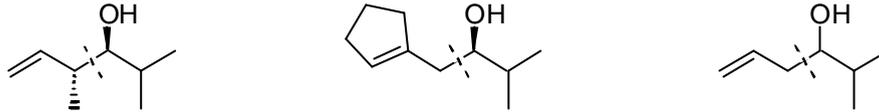
- C) Erklären Sie die Stereochemie anhand von Übergangszuständen.

7. Übung zur Vorlesung OC III

10.06.02

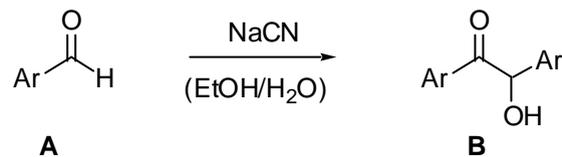
Aufgabe 1

Welche Reagenzien würden Sie für die angedeuteten C-C-Verknüpfungen wählen, wenn als Edukte die entsprechenden Aldehyde dienen sollen?



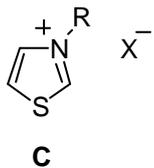
Aufgabe 2

Bei der Benzoinkondensation wird ein aromatischer Aldehyd **A** in Gegenwart von katalytischen Mengen Cyanid-Ionen zu einem Benzoin **B** umgesetzt.



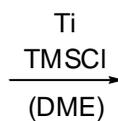
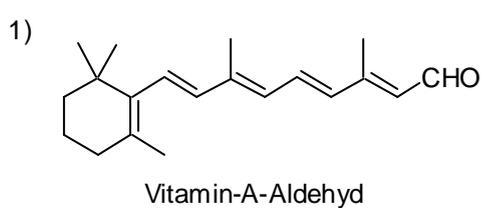
Die Katalyse durch Cyanid-Ionen ist nur bei aromatischen Aldehyden möglich. Warum?

Aliphatische Aldehyde gehen jedoch dieselbe Kupplungsreaktion in Gegenwart katalytischer Mengen von Thiazoliumsalzen **C** ein. Das C-Atom zwischen den beiden Heteroatomen im deprotonierten Molekül ist nucleophil und verhält sich ebenso wie ein Cyanid-Ion. Formulieren Sie den Mechanismus der durch Thiazolium-Ionen katalysierten Kupplung von Isobutyraldehyd!

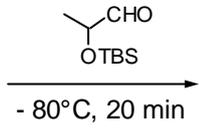
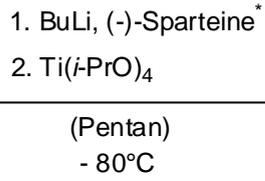
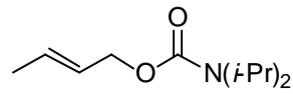


Aufgabe 3

Ergänzen Sie die folgenden Reaktionen. Wie heißen diese?

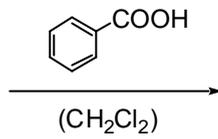
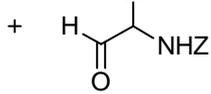
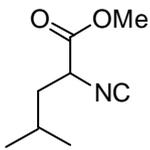


2)

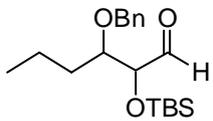


*Hinweis: Durch die Zugabe von (-)-Sparteine wird selektiv das pro-(S)-Proton entfernt.

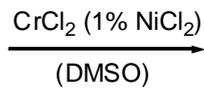
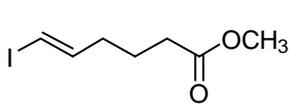
3)



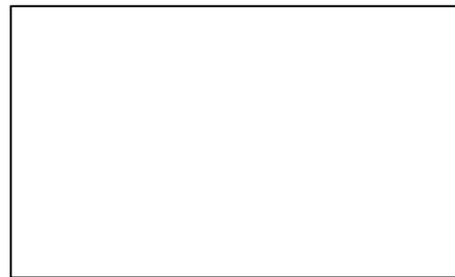
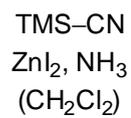
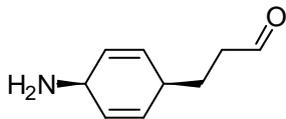
4)



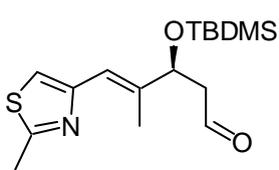
+



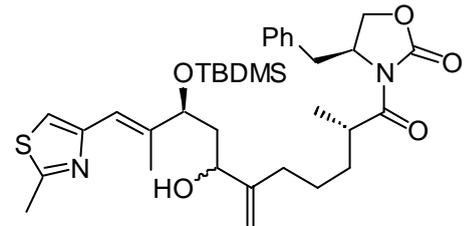
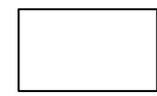
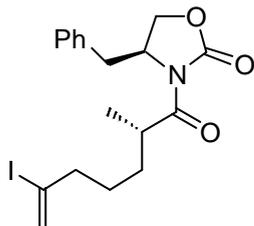
5)



6)



+



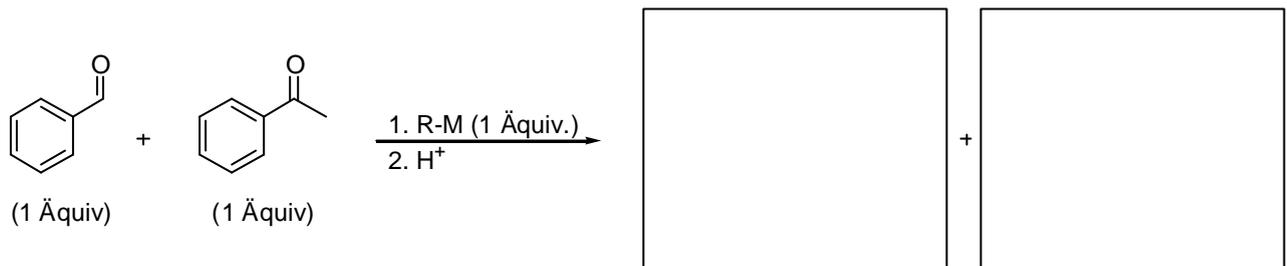
8. Übung zur Vorlesung OC III

17.06.02

Aufgabe 1

Welche Reagenzien benötigen Sie, um die folgenden Reaktionen chemoselektiv durchzuführen?

A)



R-M = MeLi

50

:

50

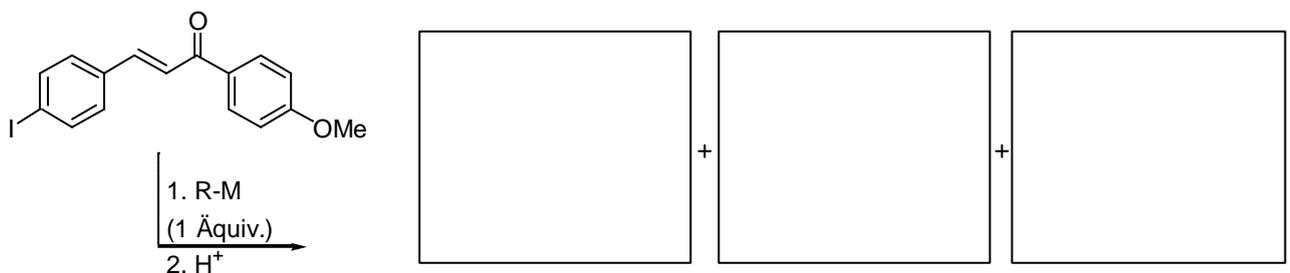
R-M =

>99

:

<1

B)



R-M = MeLi

70

:

20

:

10

R-M =

>98

:

<1

:

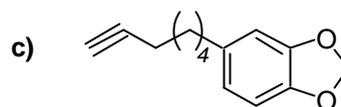
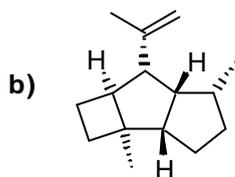
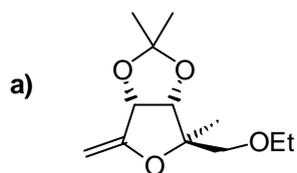
<1

9. Übung zur Vorlesung OC III

24.06.02

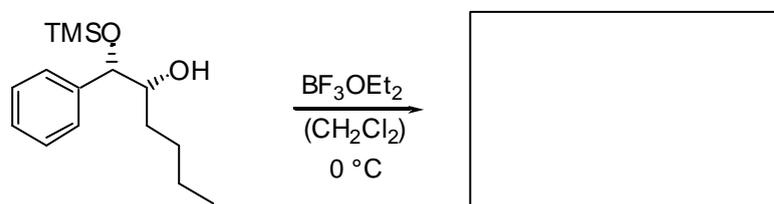
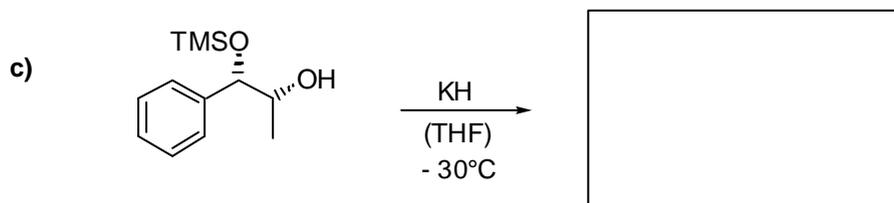
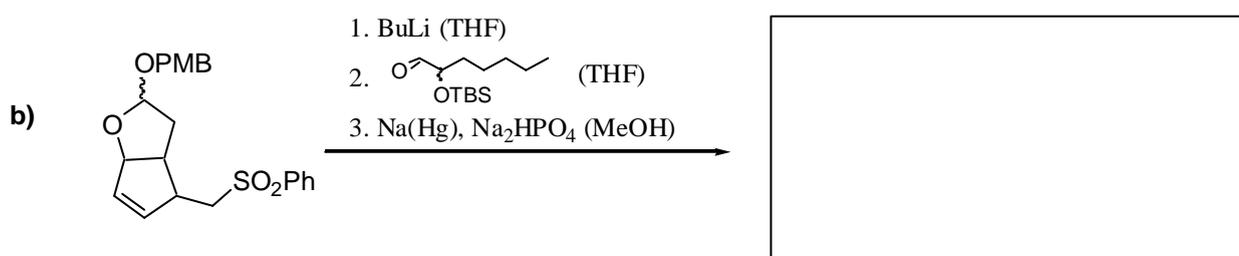
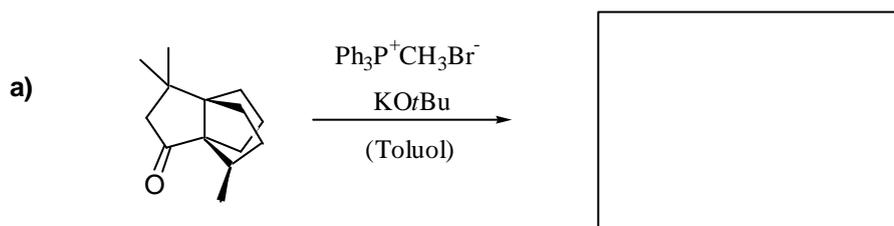
Aufgabe 1

Wie würden Sie die folgenden Verbindungen aus den entsprechenden Carbonyl-Vorläufern darstellen?

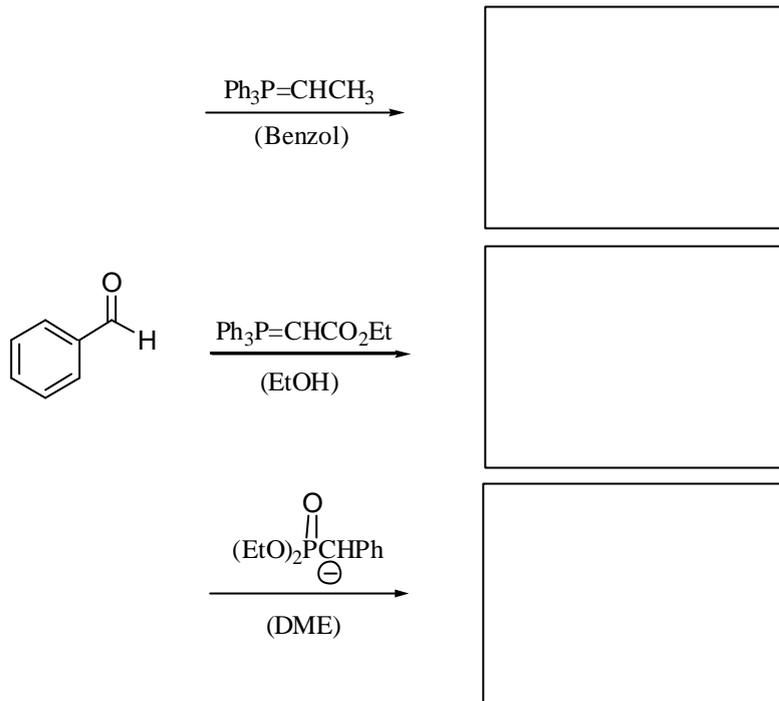


Aufgabe 2

Geben Sie an, welche Produkte bei den folgenden Olefinierungsreaktionen bevorzugt entstehen. Achten Sie dabei auf die Geometrie der gebildeten Doppelbindungen! Begründen Sie Ihre Wahl anhand der Reaktionsmechanismen.

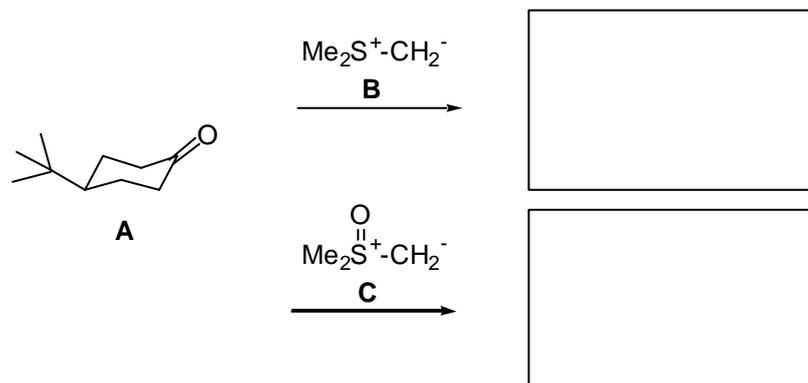


d)



Aufgabe 3

Schwefel-Ylide stellen neben den Phosphor-Yliden eine weitere wichtige Klasse von Reagenzien dar. Welche Produkte erwarten Sie bei der Umsetzung von *tert*-Butylcyclohexanon **A** mit Dimethylsulfonium-Ylid **B** und Dimethylsulfoxonium-Ylid **C**? Welches der beiden Ylide ist reaktiver?

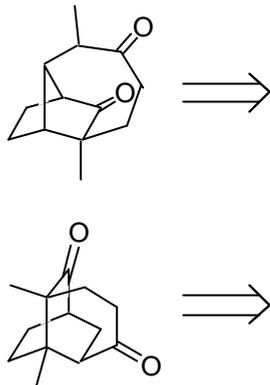


10. Übung zur Vorlesung OC III

01.07.02

Aufgabe 1

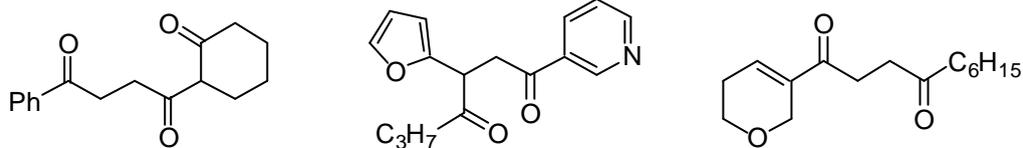
Welche Bindungen in den unten gezeigten Verbindungen können prinzipiell durch eine Michael-Addition aufgebaut werden? Wie würden die Ausgangsverbindungen aussehen?



Aufgabe 2

Eine wichtige Reaktion zum Aufbau von 1,4-Difunktionalität ist die Stetter-Reaktion. Dabei werden Aldehyde durch einen Katalysator umpolpolt und an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen addiert.

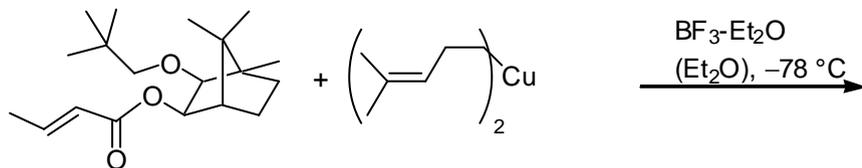
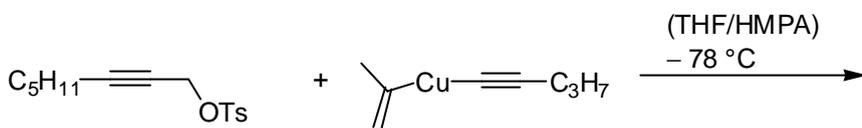
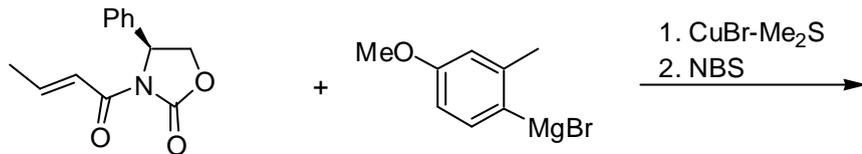
A. Markieren Sie in den gezeigten Verbindungen die Bindungen die prinzipiell durch eine Stetter-Reaktion geknüpft werden können.



B. Wie sehen die Katalysatoren aus und wie wirken sie?

Aufgabe 3

Das Mittel der Wahl für eine konjugate Addition an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen ist der Einsatz von Organocupraten. Welche Produkte erwarten Sie?

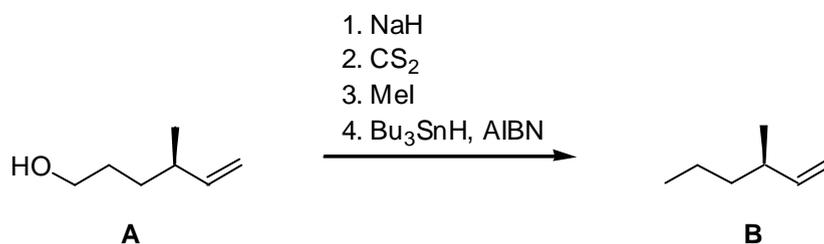


11. Übung zur Vorlesung OC III

08.07.02

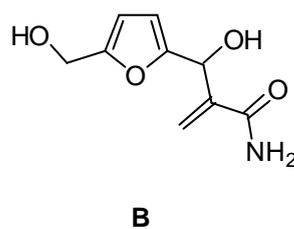
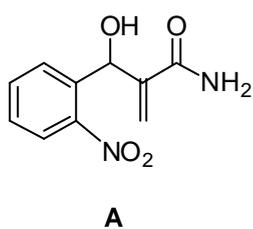
Aufgabe 1

Ihr Assistent, der schon seit längerer Zeit kein Labor von innen gesehen hat, will, dass Sie die Verbindung **B** aus dem Alkohol **A** über eine Barton-McCombie Reaktion herstellen. Sie haben berechtigte Zweifel, ob das durchzuführen ist, machen die Reaktion aber trotzdem. Welches Produkt liefern Sie ihm anstatt **B**? Erklären Sie die auftretenden Selektivitäten. Erklären Sie anhand des Reaktionsmechanismus, warum Sie **B** so nicht herstellen können.



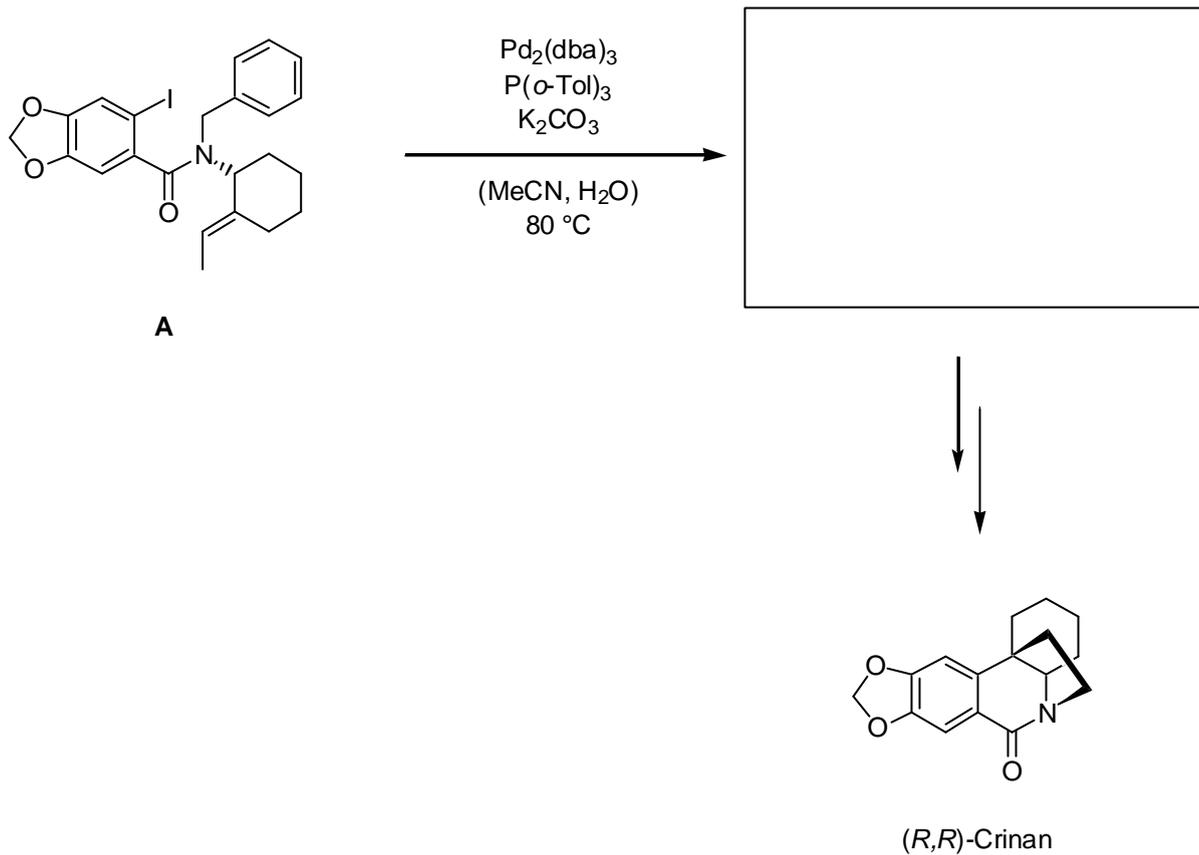
Aufgabe 2

Überlegen Sie sich eine sinnvolle Synthese der Verbindungen **A** und **B** ausgehend von Acrylamid. Welche Reagenzien benötigen Sie?

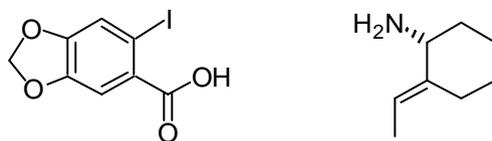


Aufgabe 3

In den letzten 2 Jahrzehnten hat sich die Heck-Reaktion zu einem beliebten Handwerkzeug des präparativen, organischen Chemikers entwickelt. Besonders die intramolekulare Variante hat häufig in Naturstoffsynthesen Anwendung gefunden. Im Folgenden ist die Synthese von (*R,R*)-Crinan ausschnittsweise gezeigt. Sie bedient sich in einem Schlüsselschritt einer intramolekularen Heck-Reaktion. Erklären Sie anhand des Mechanismus die auftretenden Selektivitäten.



Wie würden Sie **A** aus den folgenden Substanzen darstellen?

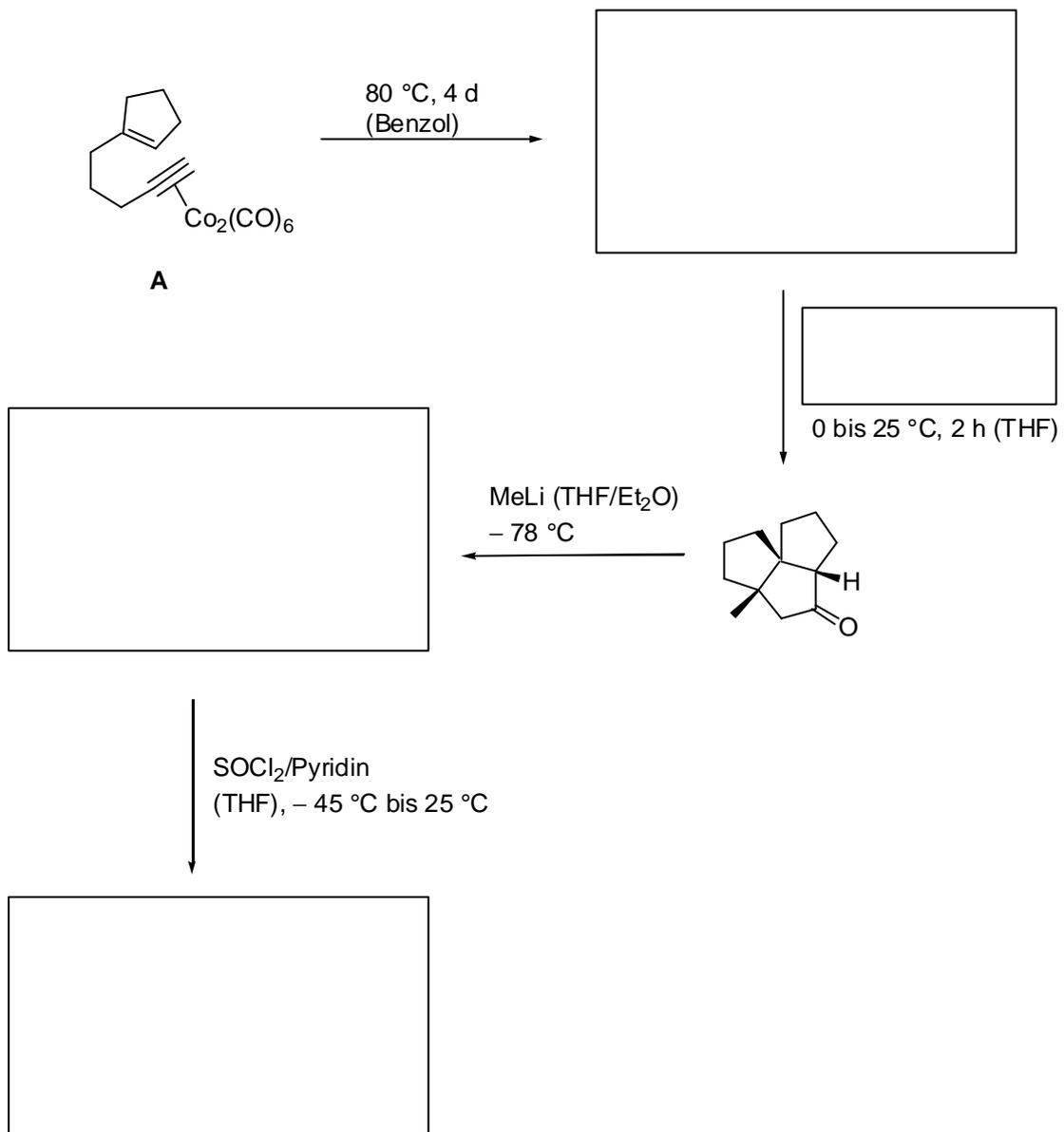


12. Übung zur Vorlesung OC III

15.07.02

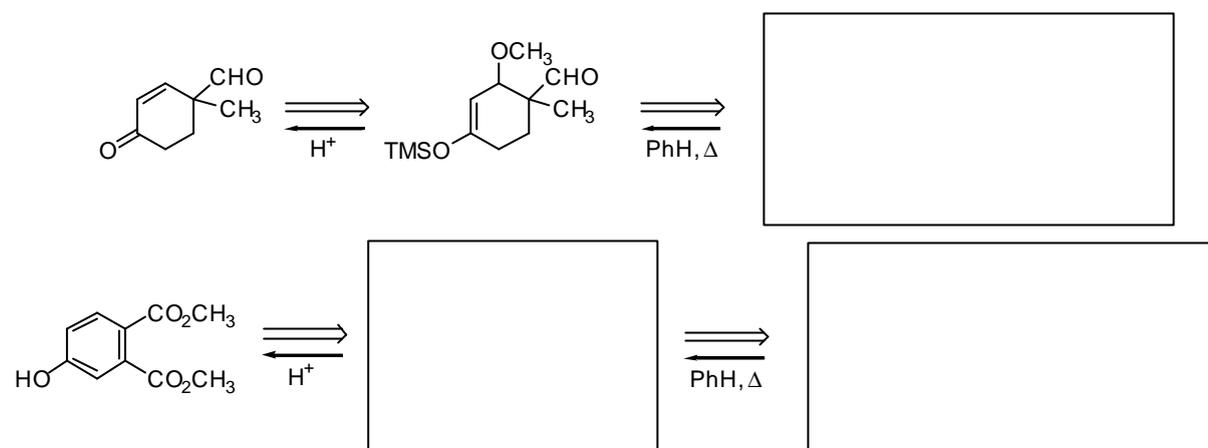
Aufgabe 1

Der Cobaltkomplex **A** dient als Ausgangspunkt für die Synthese eines Triquinans, einer Struktureinheit, die in vielen Naturstoffen enthalten ist. Vervollständigen Sie die Synthesesequenz.



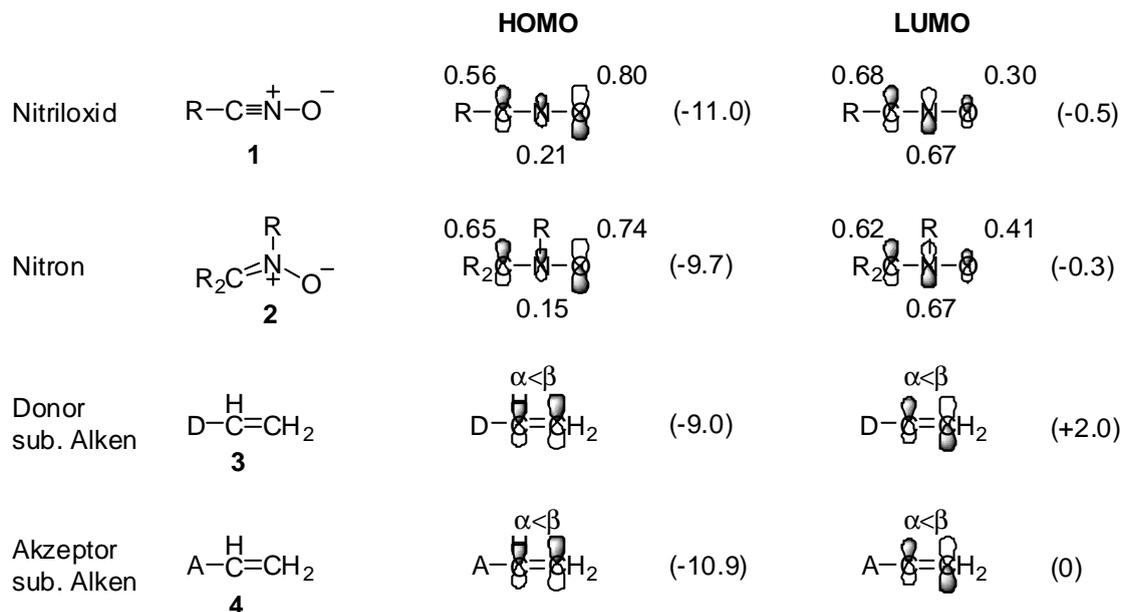
Aufgabe 2

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionen und erklären sie Regioselektivität. Einer der Reaktionspartner ist in beiden Fällen das sogenannte-Dien.



Aufgabe 3

Im folgenden sehen Sie die Orbitalkoeffizienten zweier 1,3-Dipole und zweier verschieden substituierter Alkene. Ebenso sind die geschätzten Energien der HOMO's und LUMO's angegeben.

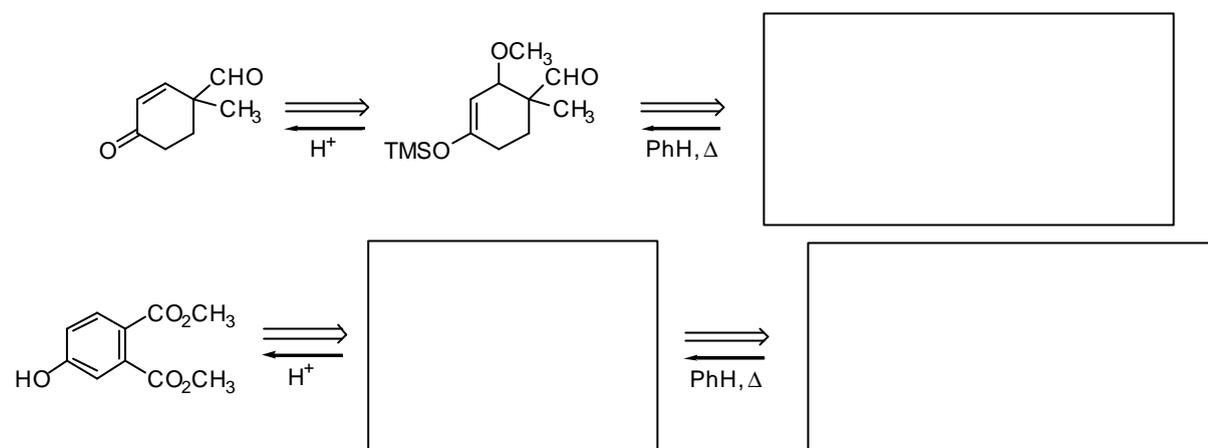


A) Welches ist die reaktivste Paarung in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition (kleinste Energiediff.)?

B) Welche Grenzorbitale müssen Sie betrachten, wenn Sie **1** mit **3** und **2** mit **4** reagieren lassen wollen? Wie sehen die Produkte aus und wie erklären Sie die Regiochemie dieser Reaktionen?

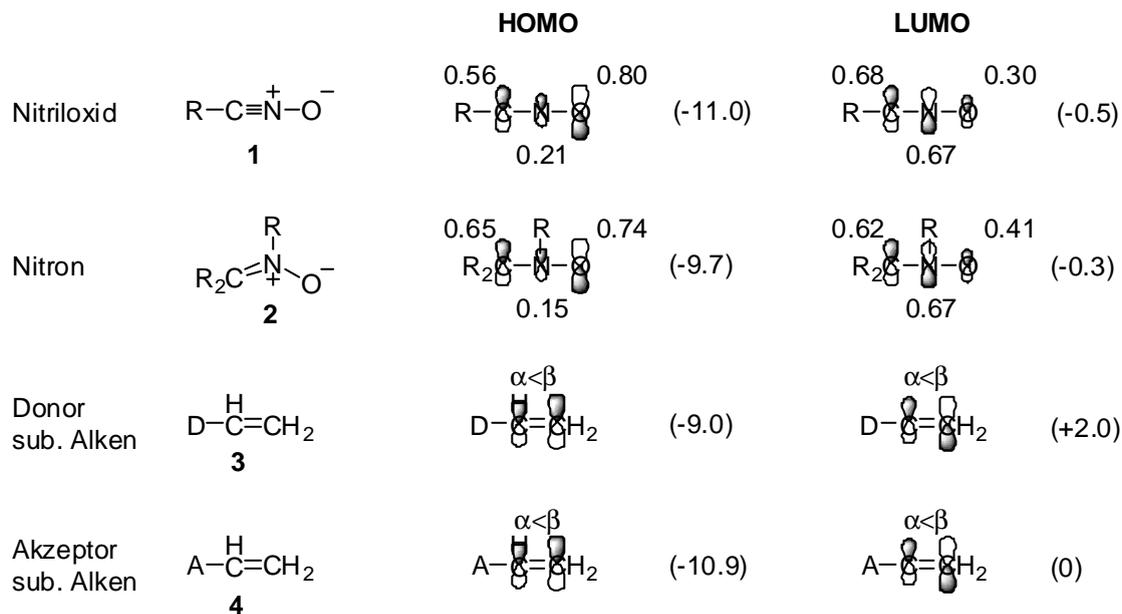
Aufgabe 2

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionen und erklären sie Regioselektivität. Einer der Reaktionspartner ist in beiden Fällen das sogenannte-Dien.



Aufgabe 3

Im folgenden sehen Sie die Orbitalkoeffizienten zweier 1,3-Dipole und zweier verschieden substituierter Alkene. Ebenso sind die geschätzten Energien der HOMO's und LUMO's angegeben.



- A) Welches ist die reaktivste Paarung in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition (kleinste Energiediff.)?
 B) Welche Grenzorbitale müssen Sie betrachten, wenn Sie **1** mit **3** und **2** mit **4** reagieren lassen wollen? Wie sehen die Produkte aus und wie erklären Sie die Regiochemie dieser Reaktionen?