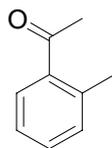


# 1. Übung zur Vorlesung OC III

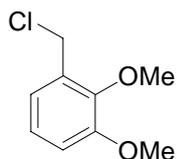
21.04.03

## Aufgabe 1

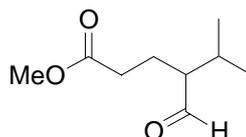
Gebt für die Retrosynthese folgender Verbindungen **A** – **D** sinnvolle Synthone an. Was wären dafür denkbare Syntheseäquivalente?



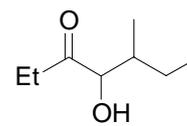
**A**



**B**



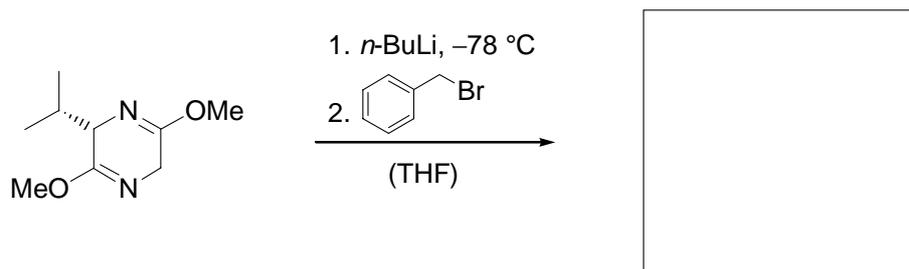
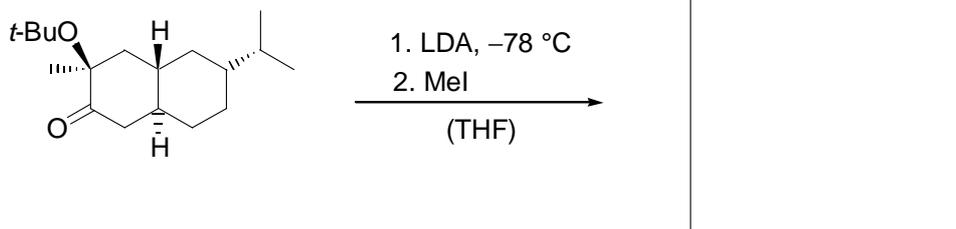
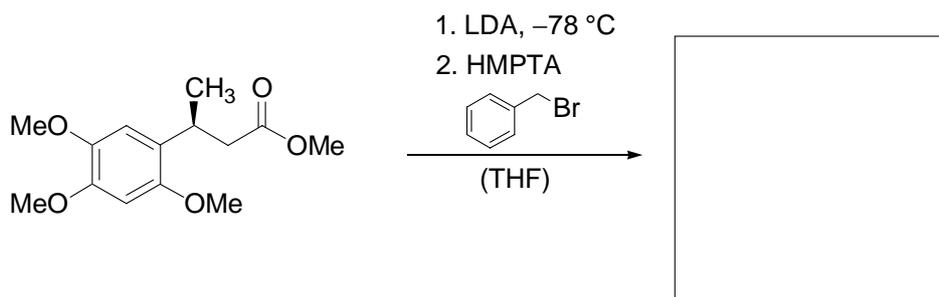
**C**



**D**

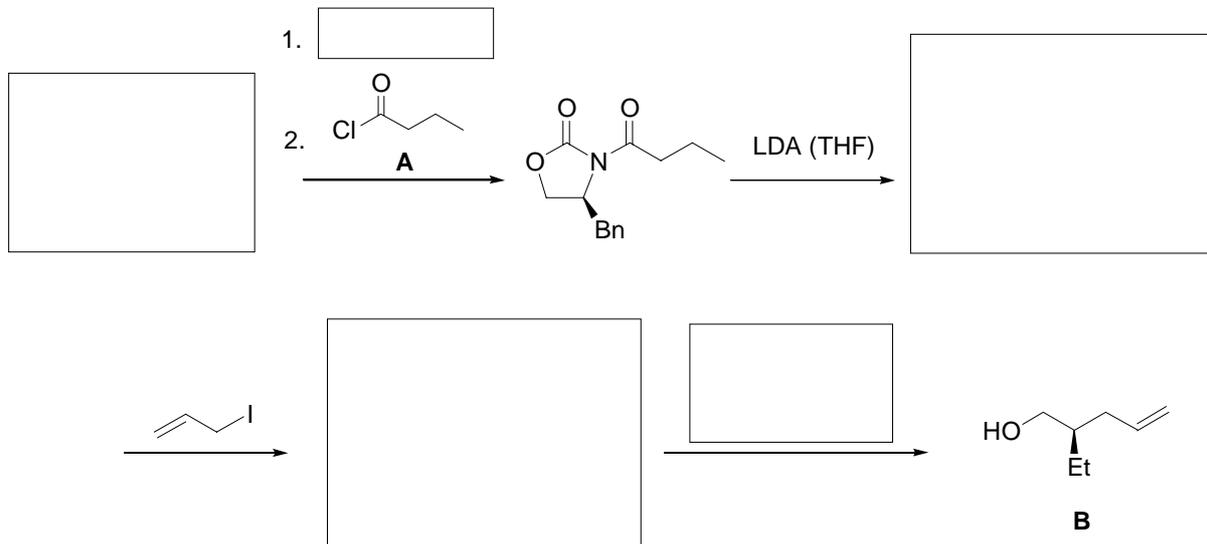
## Aufgabe 2

Welche Produkte erwartet Ihr bei den folgenden Umsetzungen? Achtet auf die Stereochemie!



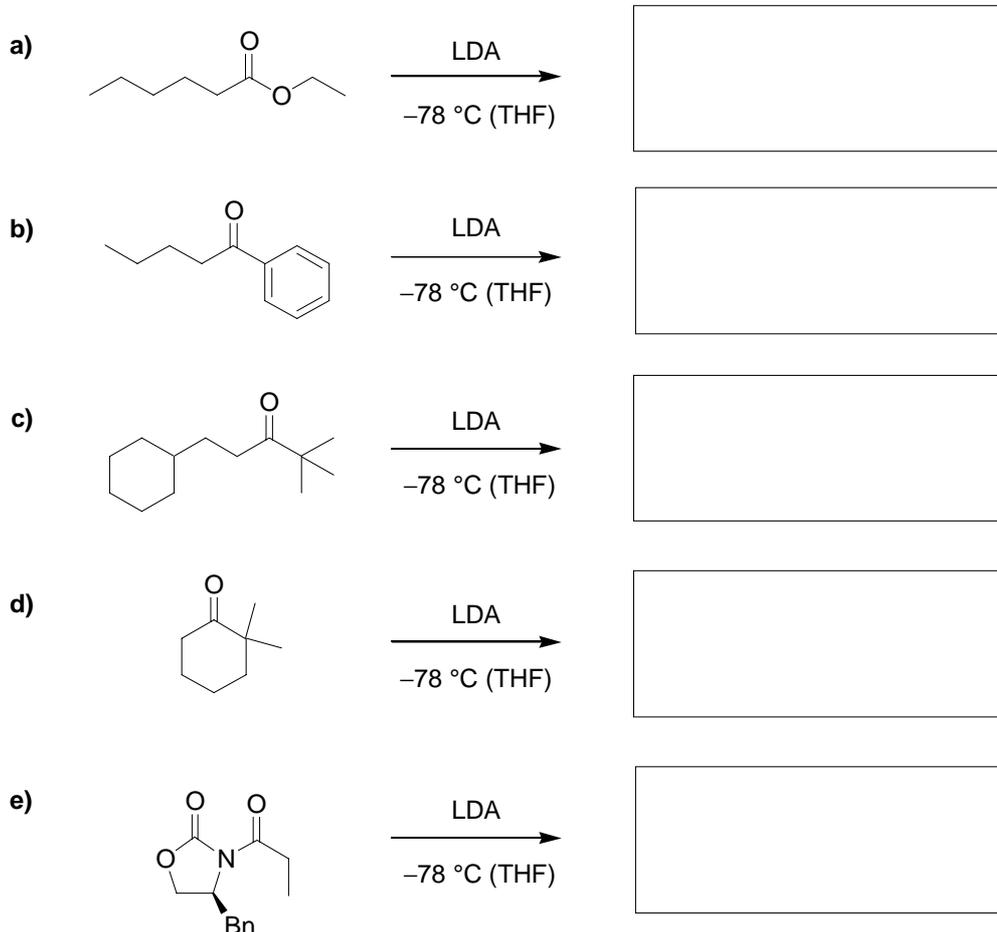
### Aufgabe 3

In der Gruppe von D. A. Evans wurde die Absolutkonfiguration der Rutamycin-Antibiotika durch die Synthese des Abbauprodukts **B** bewiesen. Das erste Stereozentrum wurde mittels des Evans-Auxiliars aufgebaut, ausgehend von Buttersäure (**A**). Vervollständigt das Reaktionsschema.



### Aufgabe 4

Gibt für jeden der folgenden Fälle an, welches Enolat (*Z/E*) sich bevorzugt bildet. Begründet eure Entscheidung bei a) und c) anhand des Übergangszustands.

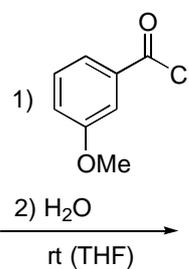
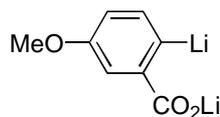
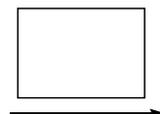
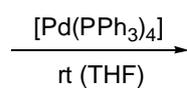
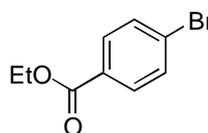
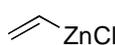
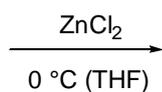
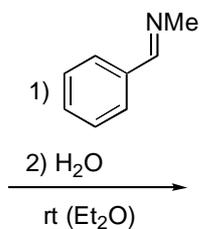
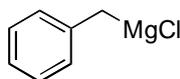
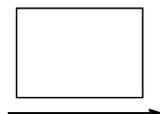
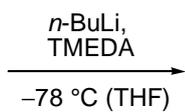
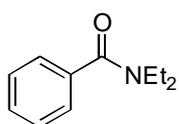


## 2. Übung zur Vorlesung OC III

28.04.03

### Aufgabe 1

Folgende Reaktionen sollen die Darstellung von Organometallverbindungen zusammenfassen. Ergänzt die fehlenden Edukte, Reagenzien und Produkte.





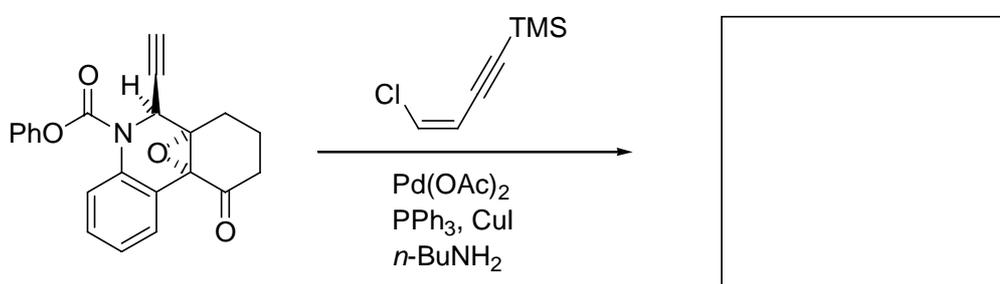
### 3. Übung zur Vorlesung OC III

5/7.05.03

#### Aufgabe 1

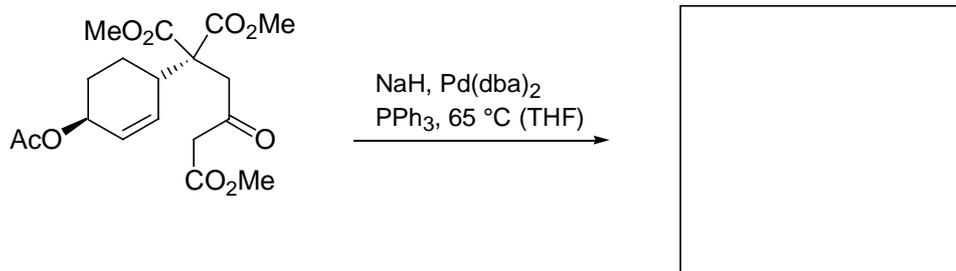
Dynemicin A beinhaltet eine Endiin-Einheit, welche als Cytostatika in der Medizin eingesetzt werden. Die Wirkungsweise beruht hierbei auf der Bergmann-Cyclisierung von Endiinen, bei denen ein bezoides Diradikal entsteht, welches die DNA spaltet.

Die folgende Reaktionsgleichung ist aus der Synthese eines Modellsystems des Dynemicin A nach Nicolaou et al. entnommen. Wie sieht das Produkt aus?



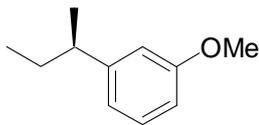
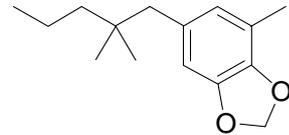
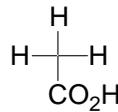
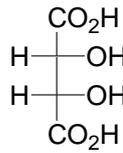
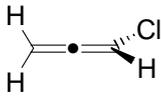
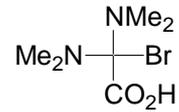
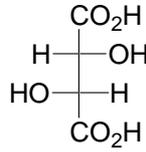
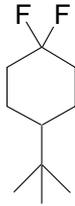
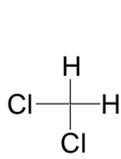
#### Aufgabe 2

Wie lautet das Produkt der folgenden Palladium-katalysierten Allylierung? Achtet hierbei auf die Regio- und Stereoselektivität!

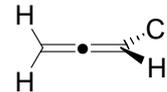
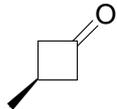
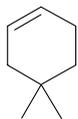
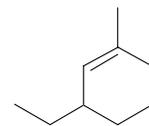
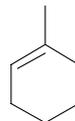
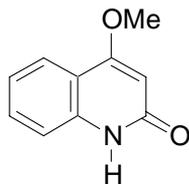


### Aufgabe 3

- (a) Überlegt Euch präzise Definitionen für homotope/enantiotope/diastereotopie Gruppen und Halbräume (= Seiten).
- (b) Markiert in den folgenden Molekülen homotope/enantiotope/diastereotopie Gruppen.



- (c) Sind die Halbräume folgender Moleküle homotop, enantiotop oder diastereotop?



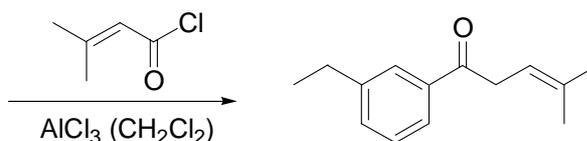
## 4. Übung zur Vorlesung OC III

12/14.05.03

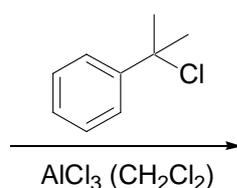
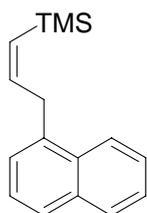
### Aufgabe 1

Aryl- und Allylsilane, sowie Silylenolether sind vielseitig einsetzbare Reagenzien. Vervollständigt die Reaktionsgleichungen und macht Euch die Vorteile der Substitutionsreaktionen unter  $S_N1$ -Bedingungen klar. Warum können die Produkte von a) und c) unter  $S_N2$ -Bedingungen nicht hergestellt werden? Begründet in b) die Regio- und Stereoselektivität anhand des Reaktionsmechanismus.

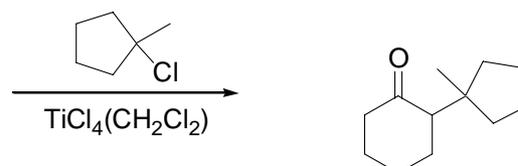
a)



b)



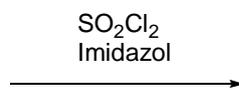
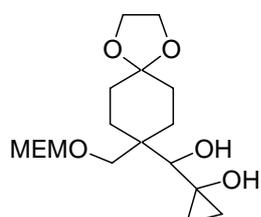
c)

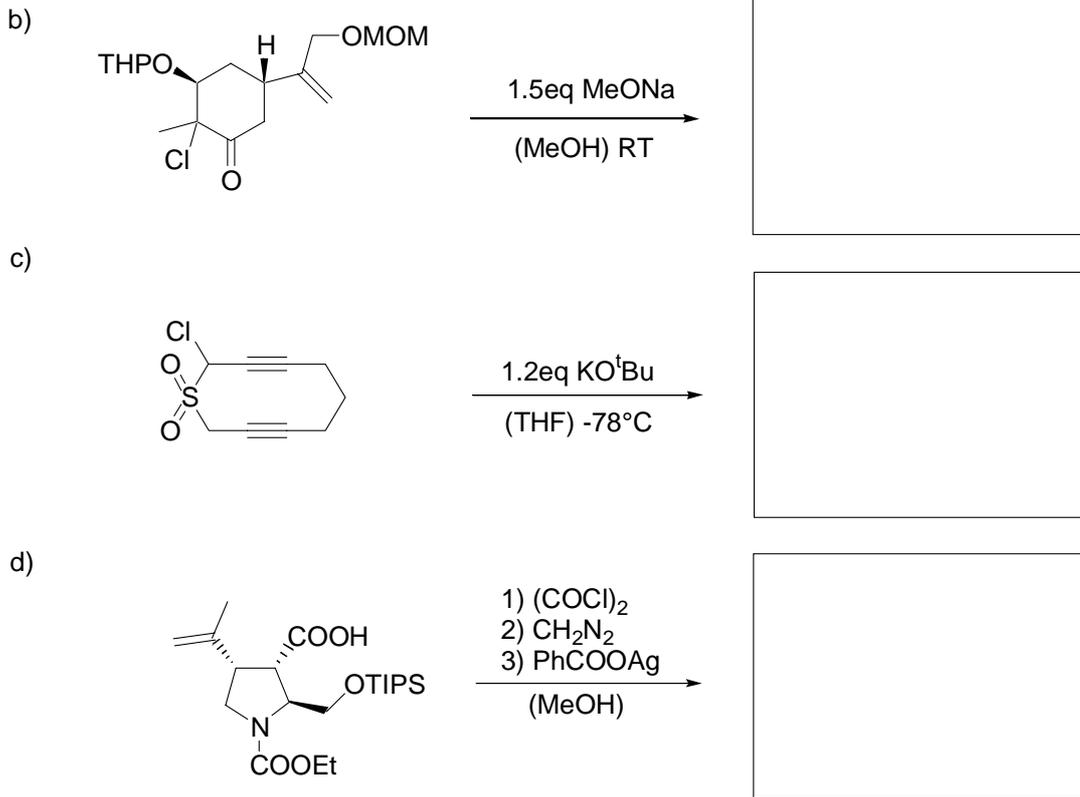


### Aufgabe 2

Die im Folgenden über Umlagerungsreaktionen dargestellten Verbindungen stellen Vorstufen zu wichtigen Wirkstoffen dar. Benennt die Reaktionen mit Namen und erklärt anhand des Mechanismus, welches Produkt entsteht.

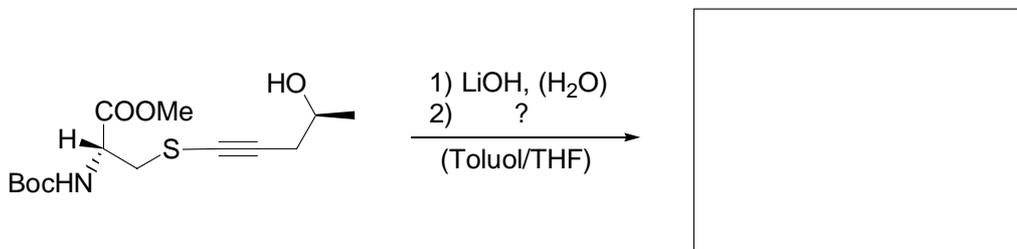
a)





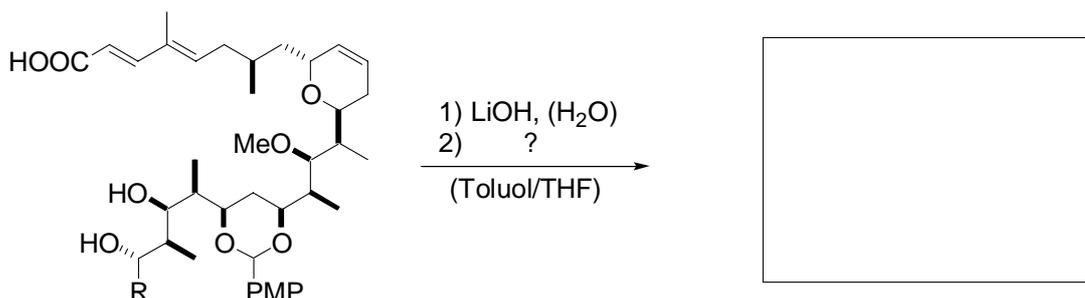
### Aufgabe 3

In der Synthese des Griseoviridin, das antibiotische Aktivität besitzt, wird das Macrolacton über eine Mitsunobu-Reaktion geschlossen. Welche Reagenzien kommen hier zur Anwendung? Erklärt anhand des Mechanismus, welches Produkt entsteht.



### Aufgabe 4

Im Unterschied zur Mitsunobu-Reaktion wird in der Synthese des Hemiswinholid A (20-Ring-Lacton) und Isohemiswinholid A (22-Ring-Lacton) nach Paterson die Säurefunktion zur Lactonisierung aktiviert. Der kleinere Ring konnte mittels des Yamaguchi-Reagenzes, der größere via DCC selektiv geschlossen werden. Wie sehen die Reagenzien aus und wie verlaufen die Lactonisierungen mechanistisch? Welche weiteren Methoden zur Säureaktivierung sind Euch bekannt?



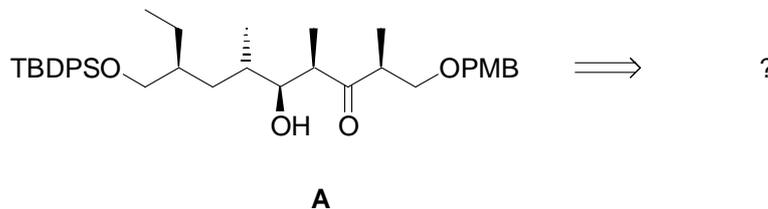
# 5. Übung zur Vorlesung OC III

19/21.05.03

## Aufgabe 1

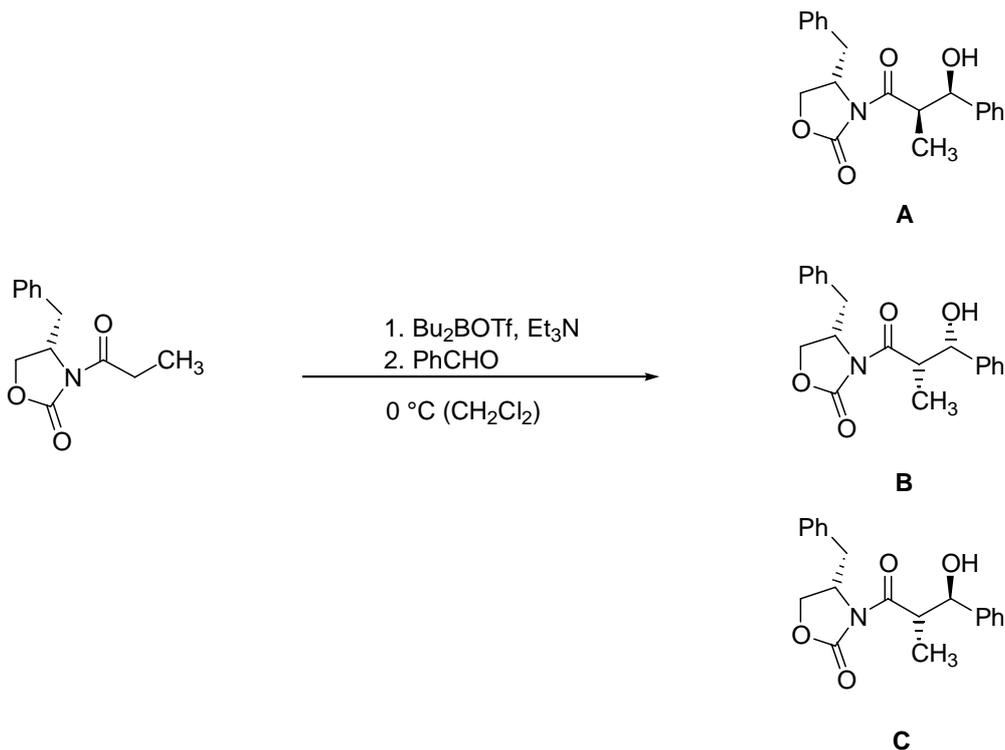
Verbindung **A** ist ein frühes Zwischenprodukt einer Polyketidsynthese. Es wurde durch eine Aldolreaktion hergestellt.

- Markiert das Aldolretron und zeichnet den retrosynthetischen Schnitt ein. Wie sehen die beiden Edukte aus?
- Um welches Diastereomer (*syn/anti*) handelt es sich? Welche Geometrie hatte das Enolat, das zu diesem Produkt geführt hat?
- Zeichnet den Zimmerman-Traxler-Übergangszustand für die entsprechenden Reaktanden. Vereinfacht die Moleküle in geeigneter Weise.



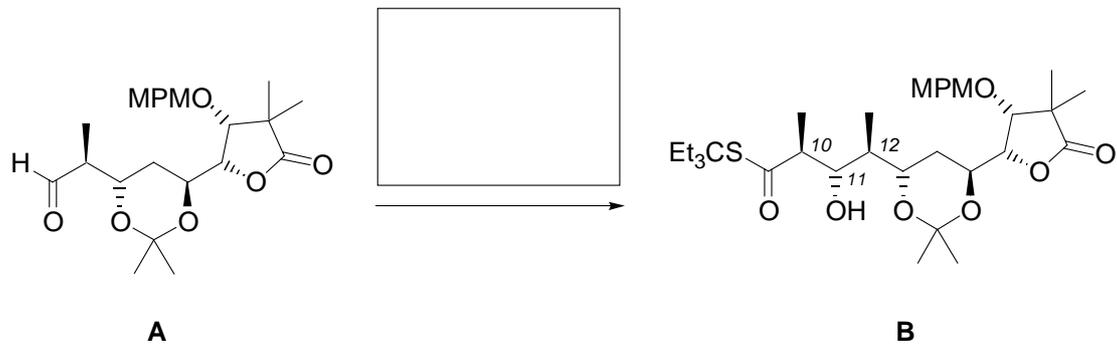
## Aufgabe 2

Bei der folgenden Aldolreaktion wird die Stereochemie durch das Evans-Auxiliar kontrolliert. Erklärt mit Hilfe des Zimmerman-Traxler-Übergangszustands, welches der angegebenen Diastereomere **A**, **B** oder **C** entsteht.



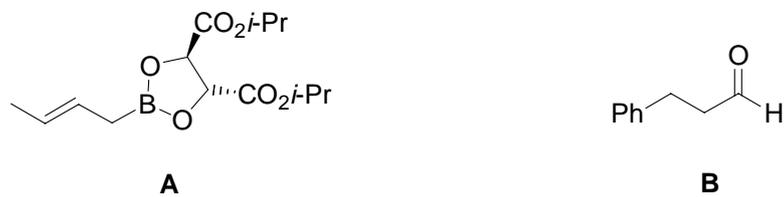
### Aufgabe 3

Masamune *et al.* wendeten das nach ihnen benannte Auxiliar in der Synthese von (-)-Calyculin A an, um Aldehyd **A** in das 10,11-*anti*-11,12-*anti*-Aldol-Produkt **B** umzuwandeln. Wie sieht das Masamune-Bor-Enolat aus und wie wird es hergestellt? Erklärt die beobachtete relative und absolute Stereoselektivität.



### Aufgabe 4

Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung der gegebenen Verbindungen **A** und **B**? Erklärt die relative Stereochemie anhand des Übergangszustands!

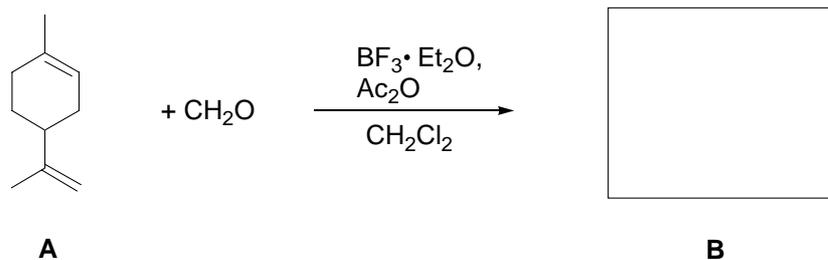


# 6. Übung zur Vorlesung OC III

26.05.03

## Aufgabe 1

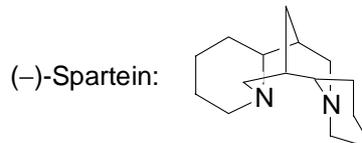
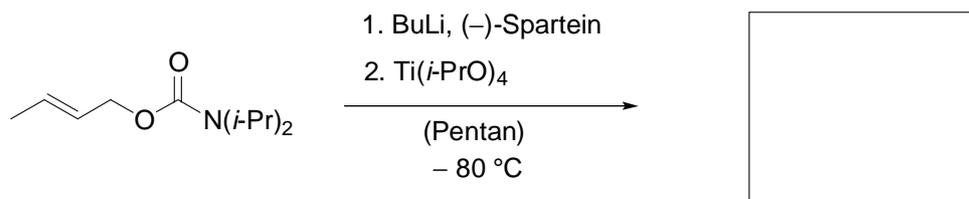
Limonen reagiert mit Formaldehyd und Essigsäureanhydrid unter Bortrifluorid-Katalyse zu Verbindung **B**.



- Welche Struktur hat **B**?
- Wie heißt die Reaktion?
- Welches Produkt erwartet ihr ohne die Zugabe von Essigsäureanhydrid?

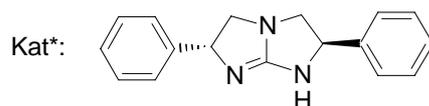
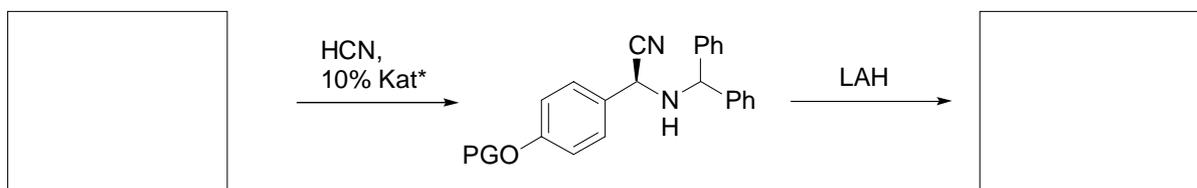
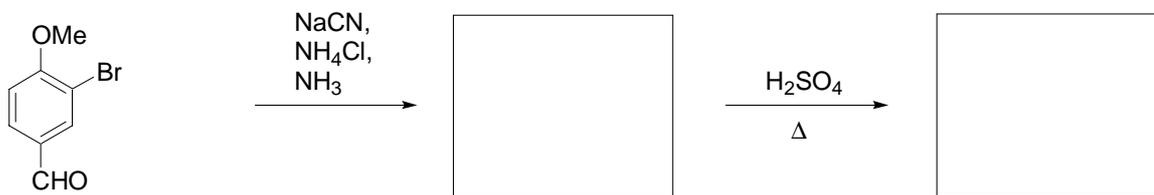
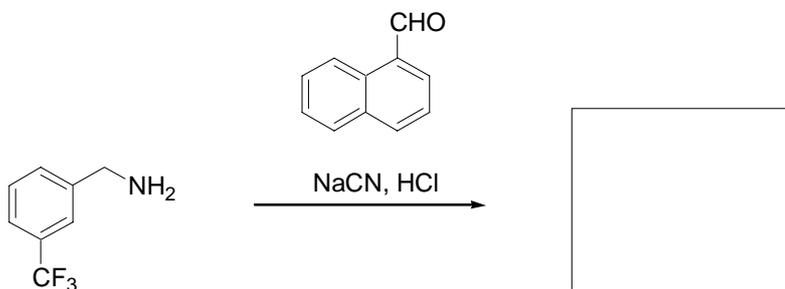
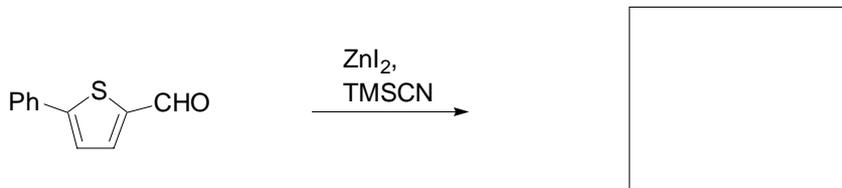
## Aufgabe 2

Vervollständigt das folgende Reaktionsschema (Hinweis: durch die Zugabe von (-)-Sparteine wird selektiv das pro (*S*)-Proton entfernt).



### Aufgabe 3

Die Strecker- bzw. Cyanhydrin-Reaktion ist ein wichtiger Bestandteil der organischen Synthese. Die folgenden Reaktionen sollen einen Einblick in deren Anwendung geben. Ergänzt die Reaktionsgleichungen und versucht zu erkennen, welche Substanzklassen durch diese Reaktion aufgebaut werden können.

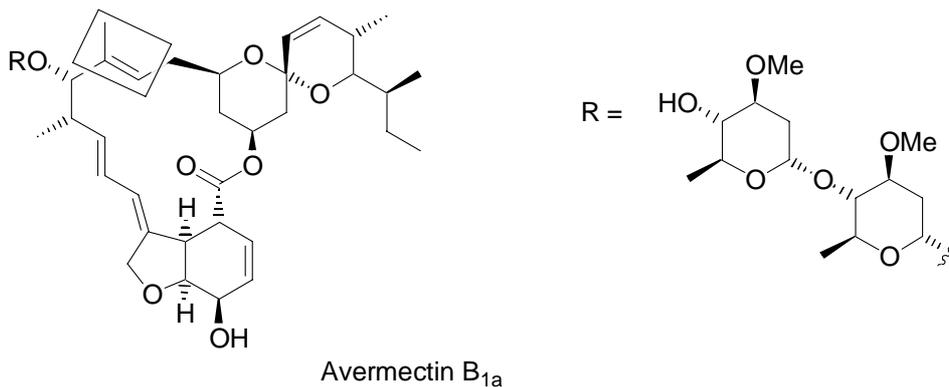


# 7. Übung zur Vorlesung OC III

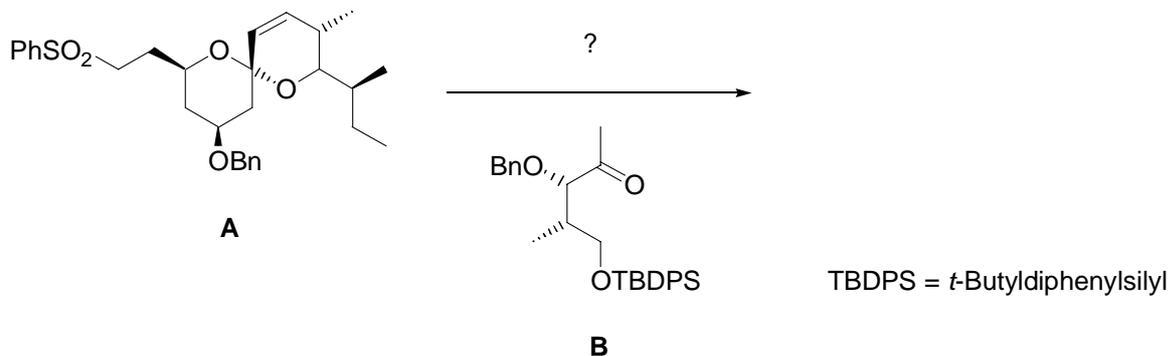
16./18.06.03

## Aufgabe 1

In der Synthese des Naturstoffs Avermectin B<sub>1a</sub> wird die markierte Doppelbindung durch eine *Julia-Lythgoe-Olefinierung* aufgebaut.



Die Bausteine **A** und **B** sollen im Sinne einer *Julia-Lythgoe-Olefinierung* miteinander verknüpft werden. Gebt Reagenzien und Reaktionsbedingungen an. Diskutiert anhand des Mechanismus, weshalb das *E*-Alken entsteht.

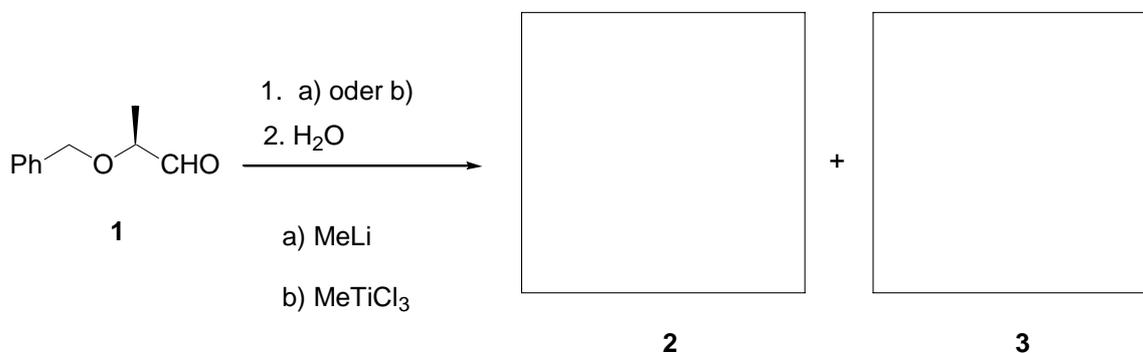


## Aufgabe 2

Additionen von metallorganischen Reagenzien an Carbonylverbindungen, die in  $\alpha$ -Position ein stereogenes Zentrum aufweisen, verlaufen oft mit hohen Diastereoselektivitäten. Ein gutes Beispiel ist die unten aufgeführte Methyladdition an den Aldehyd **1** mit den unterschiedlichen Reagenzien a und b.

- a) Gebt die beiden möglichen (diastereomeren) Produkte **2** und **3** an.
- b) Welches Diastereomer wird durch a), welches durch b) bevorzugt? Wie kann die Diastereoselektivität in beiden Fällen begründet werden? In der Begründung sollten folgende Begriffe auftauchen:

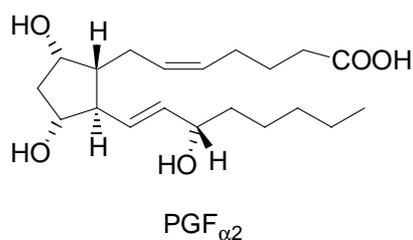
Felkin-Anh-Modell • irreversible Reaktion • Hyperkonjugation • Bürgi-Dunitz-Trajektorie • Chelatisierung • Curtin-Hammett-Prinzip • kinetische Kontrolle • Reaktivkonformation



## Aufgabe 3

Prostaglandin F<sub>2 $\alpha$</sub>  (PGF<sub>2 $\alpha$</sub> ) wurde 1969 von Corey synthetisiert, wobei als Schlüsselschritte Carbonylolefinierungen verwendet wurden.

Versucht, PGF<sub>2 $\alpha$</sub>  hinsichtlich Carbonylolefinierungsreaktionen retrosynthetisch zu zerlegen. Welche Olefinierungsreagenzien können verwendet werden? Begründet die (*E*)- oder (*Z*)-Präferenz der eingesetzten Reagentien anhand der Mechanismen und diskutiert die Anwendungsprofile der verschiedenen Methoden.

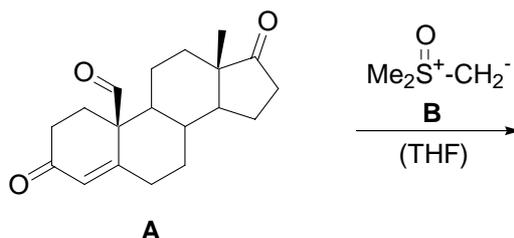


## 8. Übung zur Vorlesung OC III

23/25.06.03

### Aufgabe 1

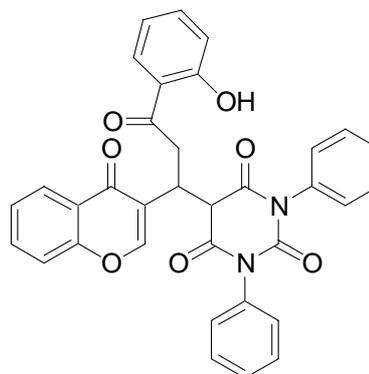
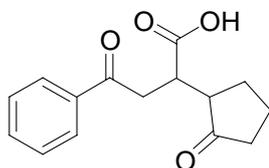
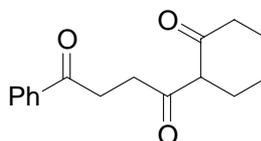
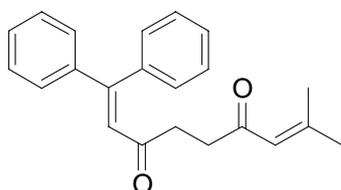
Schwefel-Ylide stellen neben den Phosphor-Yliden eine weitere wichtige Klasse von Reagenzien dar. Welches Produkt erwarten Sie bei der Umsetzung des Steroid-Vorläufers **A** mit einem Äquivalent Dimethylsulfoxonium-Ylid **B**?



### Aufgabe 2

Der Aufbau von 1,4- und 1,5-Difunktionalität kann mittels der Michael-Addition oder der verwandten Stetter-Reaktion durchgeführt werden. Dabei werden Kohlenstoffnucleophile an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen addiert.

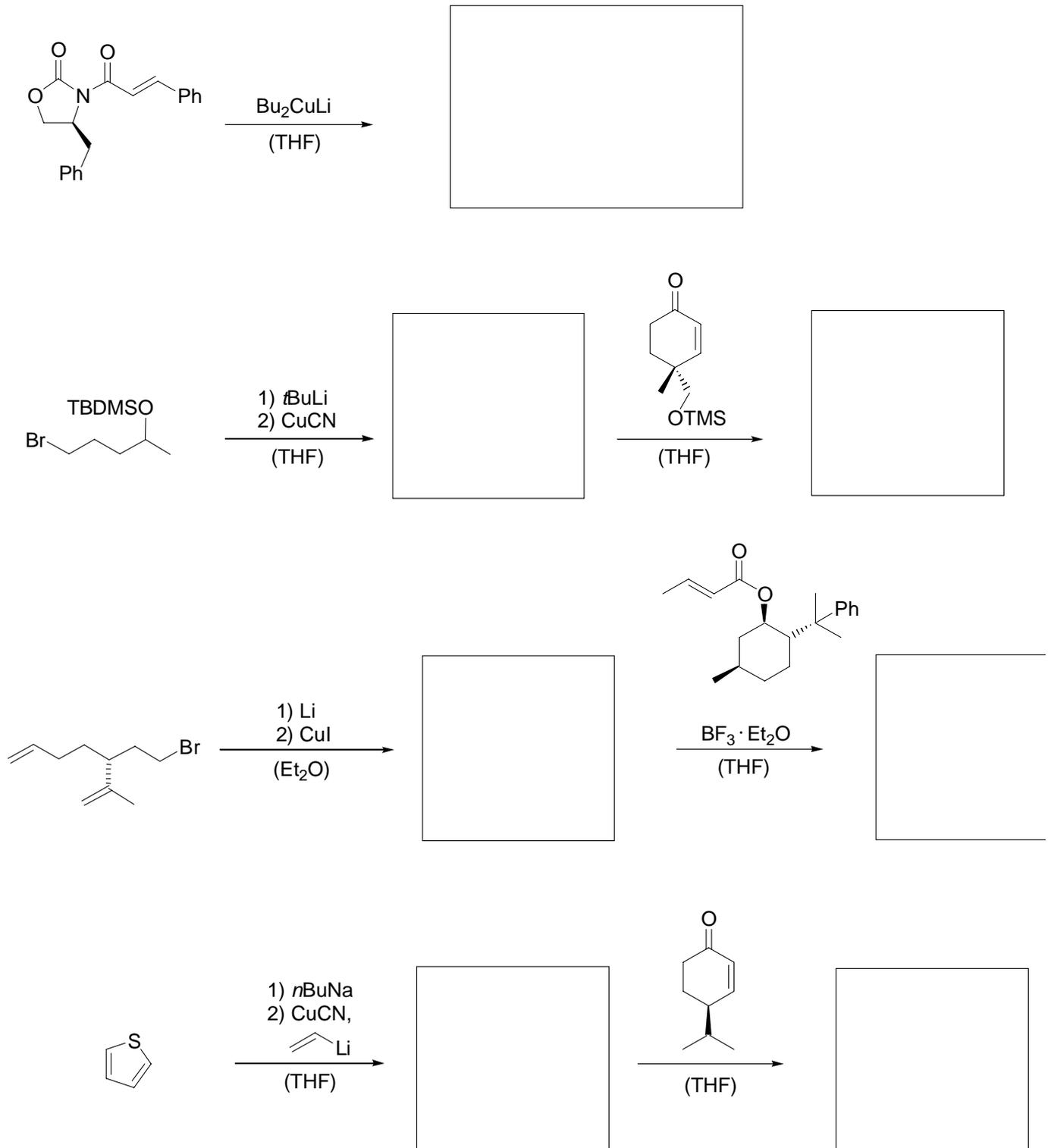
- a) Markieren Sie in den gezeigten Verbindungen die Bindungen, die prinzipiell durch eine Michael-Reaktion oder eine Stetter-Reaktion geknüpft werden können.



- b) Für die Stetter-Reaktion werden Katalysatoren benötigt. Wie sehen diese Katalysatoren aus und wie wirken sie?

### Aufgabe 3

Das Mittel der Wahl für eine konjugate Addition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen ist der Einsatz von Organocupraten. Welche Produkte erwarten Sie? Wie werden die entsprechenden



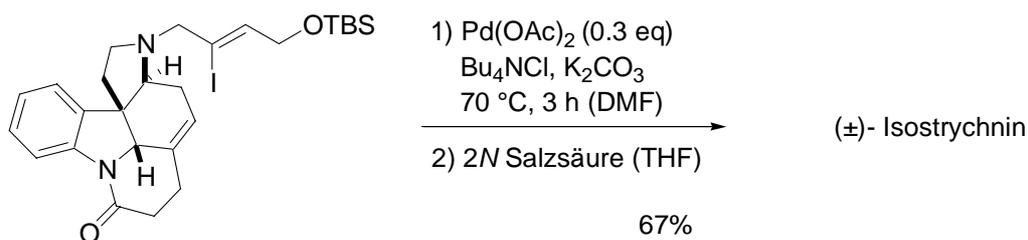
Kupferreagenzien hergestellt?

## 9. Übung zur Vorlesung OC III

30.06./02.07.03

### Aufgabe 1

Der letzte Schritt in der Synthese des Alkaloids (±)-Isostrychnin besteht aus einer ligandenfreien *Heck*-Reaktion.

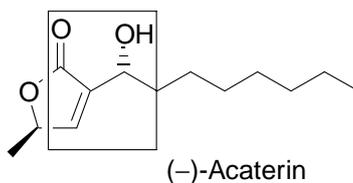


TBS = Tributylsilyl

Zwischen welchen beiden Kohlenstoffatomen findet die Verknüpfung statt? Von welcher Seite des Moleküls wird die Seitenkette auf die Doppelbindung angreifen? Diskutiert an einem vereinfachten Substrat den Mechanismus der *Heck*-Reaktion.

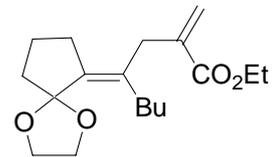
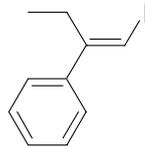
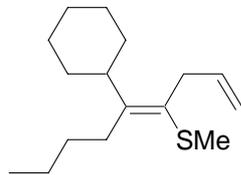
### Aufgabe 2

Der Naturstoff (-)-Acaterin wurde durch die in dieser Aufgabe gesuchte Namensreaktion aufgebaut. Welche Reaktion liefert die markierte Struktureinheit? Zerlegt das Molekül zuerst retrosynthetisch und baut es dann unter Verwendung der richtigen Reagentien wieder zusammen. Lasst die Stereochemie außer Betracht!

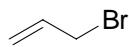


### Aufgabe 3

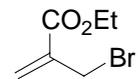
In einer neueren Arbeit wird die Carbometallierung von Alkinen mit Zink-Kupfer-Reagenzien und anschließende Reaktion der intermediären Alkenyl-Kupfer-Zink-Verbindung mit Elektrophilen als vielseitiger Zugang zu Alkenen beschrieben. Aus welchen Alkinen kann man die folgenden polyfunktionalisierten Alkene auf diesem Weg mit den angegebenen Elektrophilen herstellen?



Elektrophil:

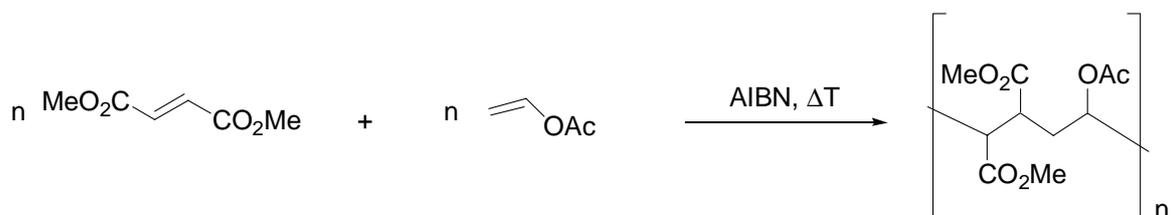


I<sub>2</sub>



### Aufgabe 4

Bei der Radikal-initiierten Polymerisation von Dimethylfumarat und Vinylacetat entsteht das Polymer, in dem die aus den beiden Monomeren gebildeten Fragmente entlang der Kohlenstoffkette alternieren. Erklärt diesen Befund anhand der MO-Schemata der entstehenden Radikale.

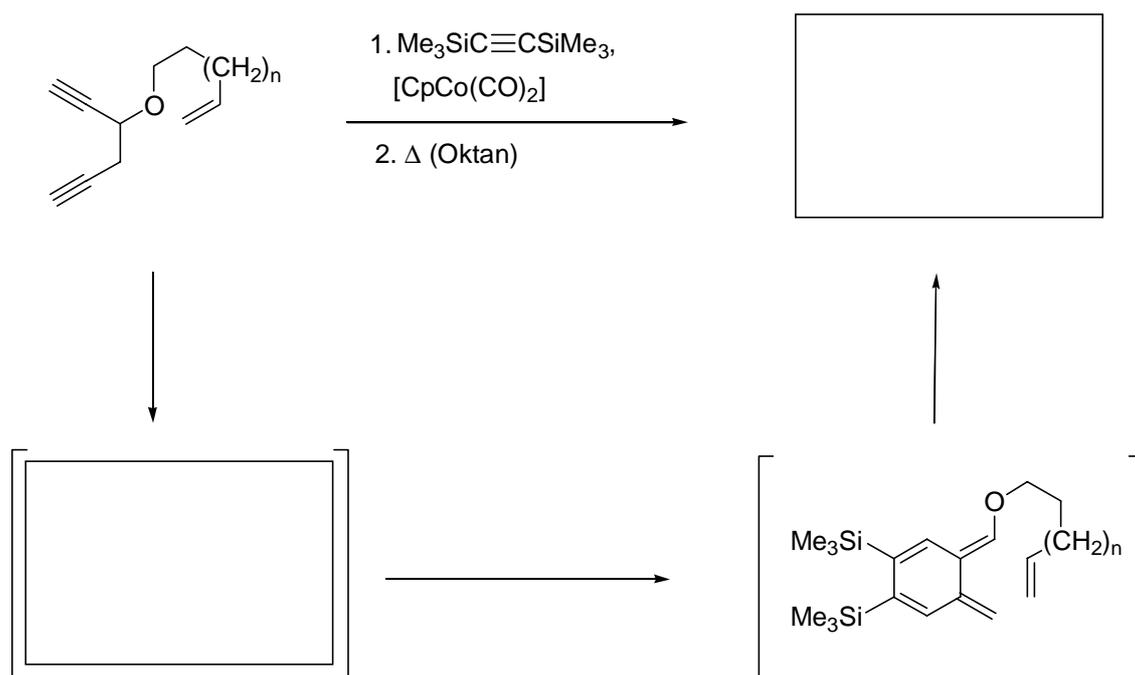


# 10. Übung zur Vorlesung OC III

7/9.07.03

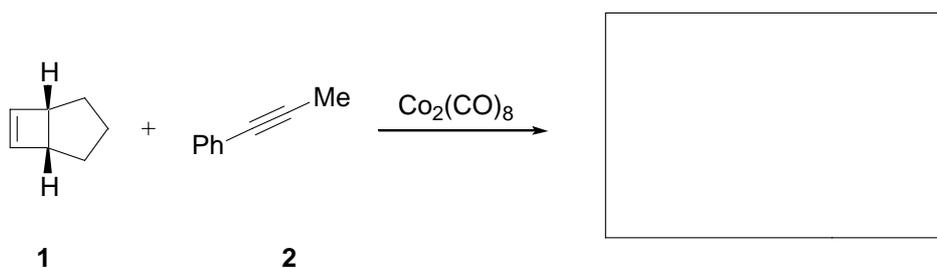
## Aufgabe 1

1980 stellte Vollhardt eine neue Synthese-Strategie vor, die es möglich machte, durch Cyclooligomerisierung tricyclische Ringsysteme herzustellen. Bitte vervollständigt die folgende Reaktion, die als Testreaktion zur Synthese von Östron durchgeführt wurde.



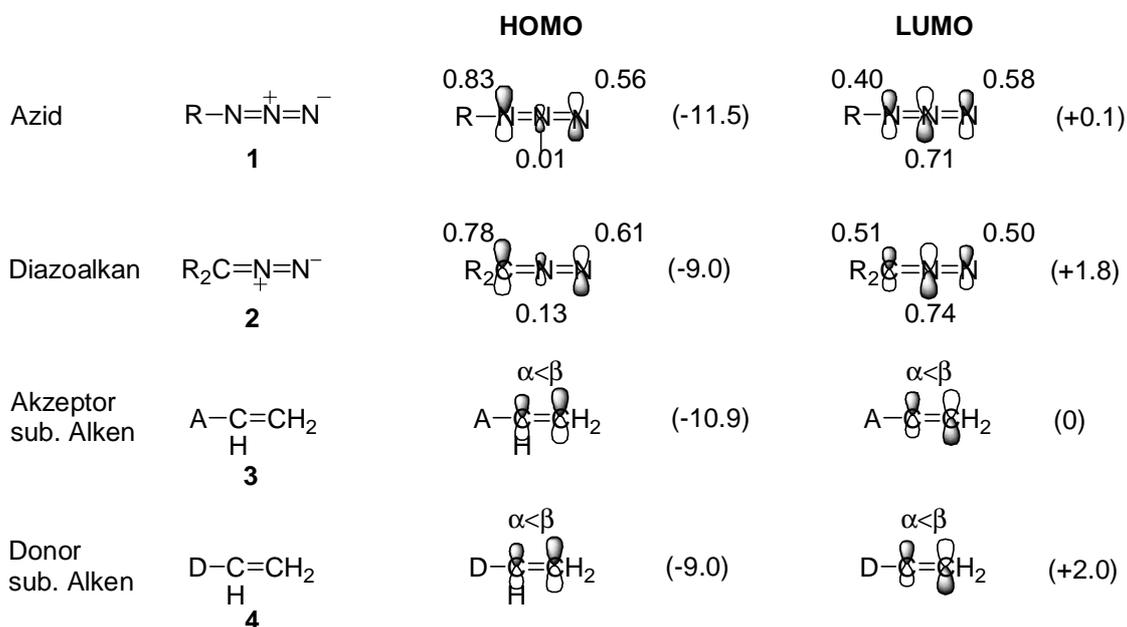
## Aufgabe 2

In einer Pauson-Khand-Reaktion reagiert das bicyclische Alken **1** mit Alkin **2** und Dicobaltoctacarbonyl. Welches Produkt entsteht? Erklärt die Regio- und Stereochemie an Hand des Mechanismus!



### Aufgabe 3

Im folgenden sind die Orbitalkoeffizienten zweier 1,3-Dipole und zweier verschieden substituierter Alkene zu sehen. Ebenso sind die geschätzten Energien der HOMOs und LUMOs angegeben.



- (a) Welches ist die reaktivste Alken/Dipol-Paarung in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition?
- (b) Welche Grenzorbitale müssen betrachtet werden, wenn **1** mit **4** und **2** mit **3** reagieren sollen? Wie sehen die Produkte aus und wie erklärt sich die Regiochemie dieser Reaktionen?

### Aufgabe 4

Vervollständigt die zwei unten angegebenen Reaktionsschemata? Erklärt anhand der Edukte die Regioselektivität. Um welches spezielle Dien handelt es sich im ersten Beispiel?

