

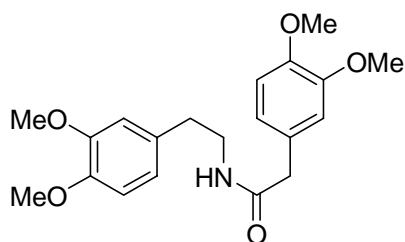
1. Übung zur Vorlesung OC III

26.04.03

Aufgabe 1

Für eine retrosynthetische Zerlegung eines Zielmoleküls bietet es sich an dieses zuerst in sinnvolle Synthone zu zerlegen und anschließend die dafür denkbaren Syntheseäquivalente zu formulieren.

Die Verbindungen **A** (wichtiges Intermediat in der Totalsynthese des Mohnalkaloids *Papaverin*) und **B** können durch bekannte Reaktionen aufgebaut werden. Überlegt Euch zuerst welche Synthone in Frage kommen, welche Syntheseäquivalenten Euch dazu einfallen und formuliert die dazu passenden Retrosynthesen.



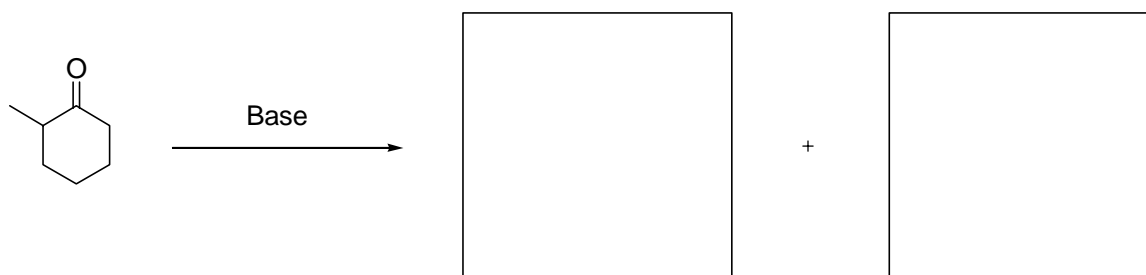
A

B

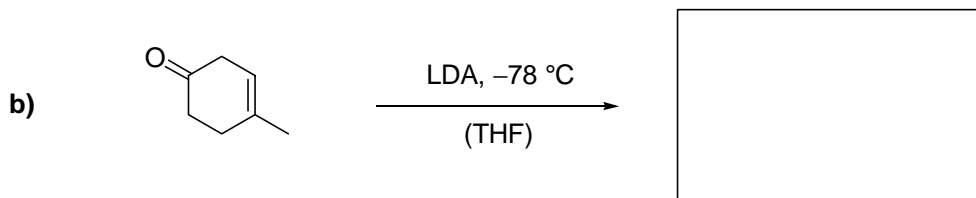
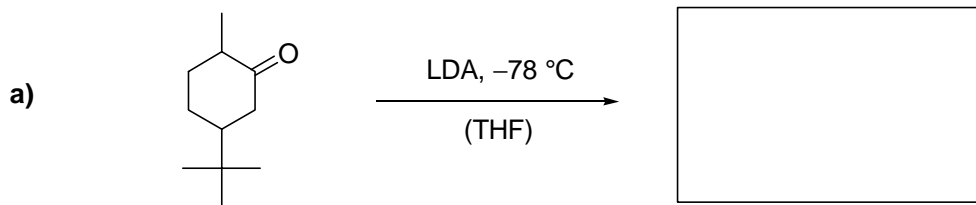
Aufgabe 2

Die (regio- und stereoselektive) Herstellung von Enolaten ist für eine Vielzahl von Reaktionen in der organischen Chemie von großer Bedeutung.

Die Deprotonierung von Ketonen kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen regioselektiv erfolgen. Gebt für folgende Umsetzung die beiden möglichen Regioisomere an. Unter welchen Reaktionsbedingungen kann man selektiv jedes der beiden Isomere herstellen und warum?



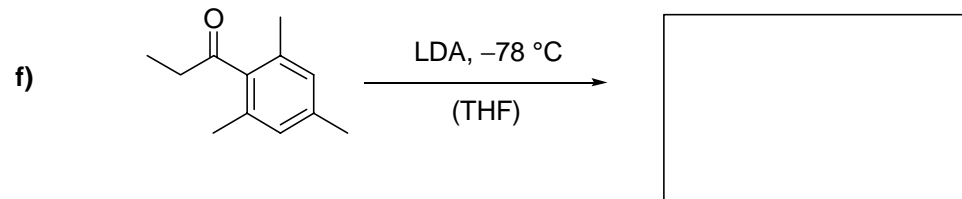
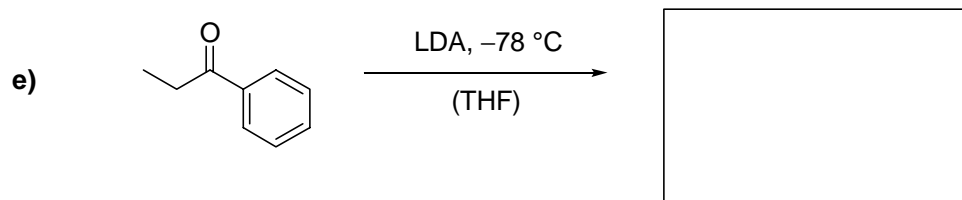
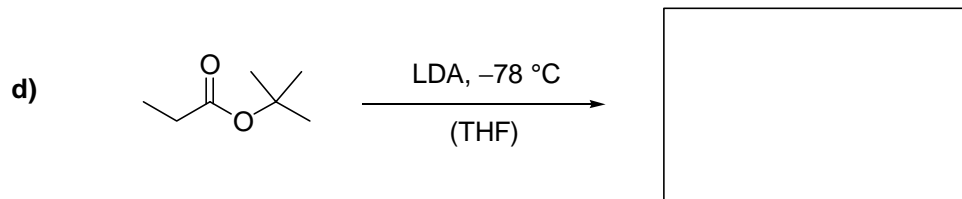
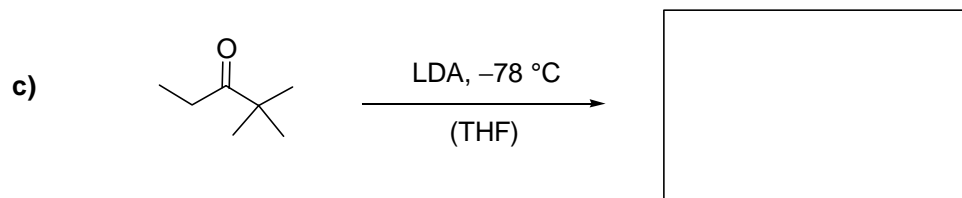
Welche Enolate erwartet Ihr für folgende Umsetzungen?



Neben der Regiokontrolle ist die Stereokontrolle bei Reaktionen von Enolaten entscheidend. Welche Faktoren sind hierfür von Bedeutung und warum? Wie schaut der Übergangszustand aus?

Welche Enolate erwartet Ihr daher für folgende Umsetzungen?

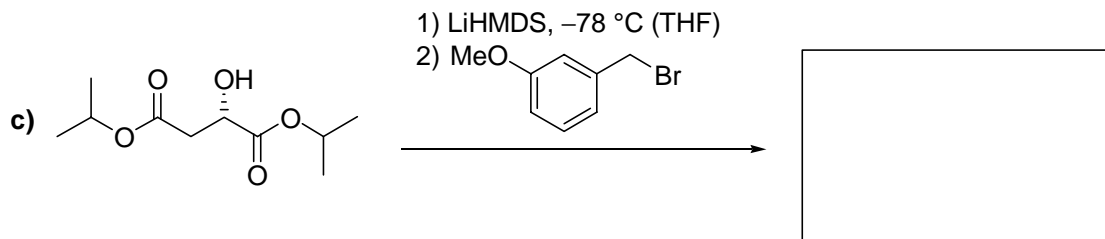
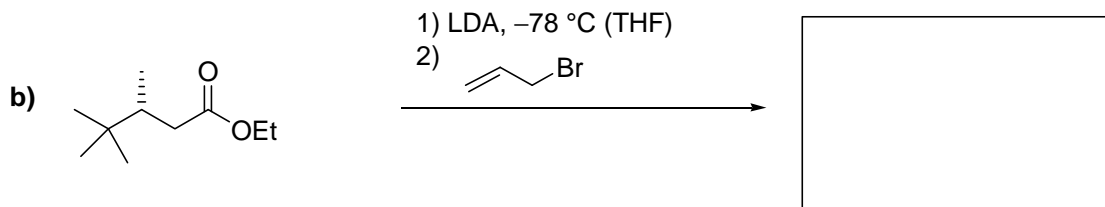
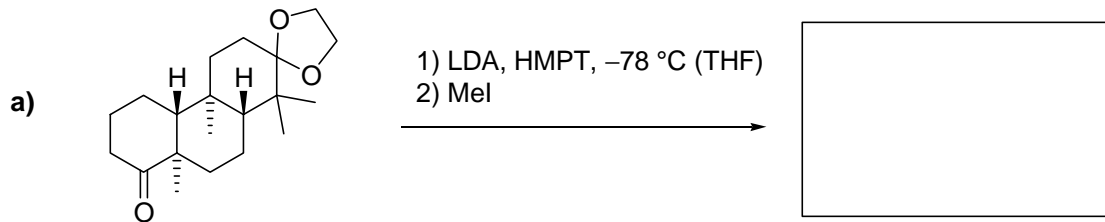
Tipp zu f: Auch wenn es einfach aussieht, denkt mal genau über den Übergangszustand nach.



Aufgabe 3

Neben einer Stereokontrolle, die durch E/Z-Konfiguration des intermediär erzeugten Enolats bestimmt wird, spielt häufig die sogenannte substratinduzierte Diastereoselektivität eine wichtige Rolle bei stereoselektiven Reaktionen. Diese Konzepte sind jedoch nicht auf Reaktionen mit Enolaten begrenzt, sondern finden ganz im Gegenteil in einer Vielzahl von stereoselektiven Reaktionen Anwendung.

Findet heraus wodurch bei folgenden Reaktionen eine Stereokontrolle erfolgt und gebt die daraus resultierenden Produkte an.

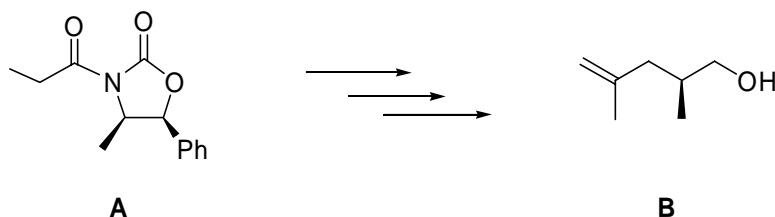


2. Übung zur Vorlesung OC III

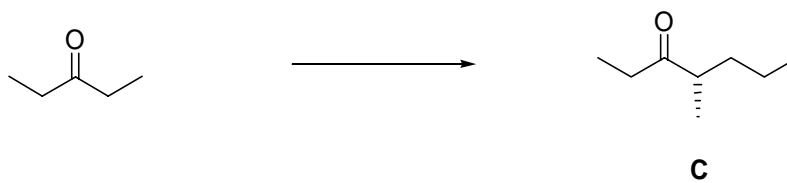
03.05.03

Aufgabe 1a

Ausgehend von Amid **A** soll der Alkohol **B** hergestellt werden. Nennt Reagenzien, Zwischenstufen und erklärt die Stereochemie des Zielmoleküls.

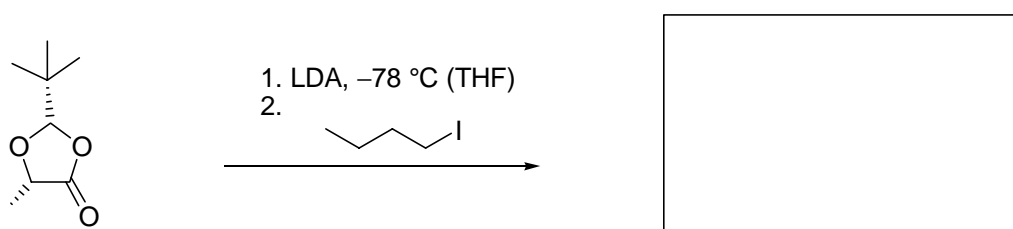
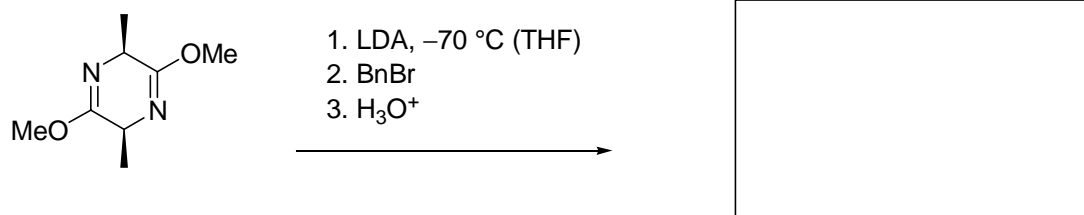


Pentan-3-on soll unter Auxilliarkontrolle enantioselectiv α -alkyliert werden. Mit Hilfe welchen Auxilliars könnte man zum Produkt **C** gelangen?



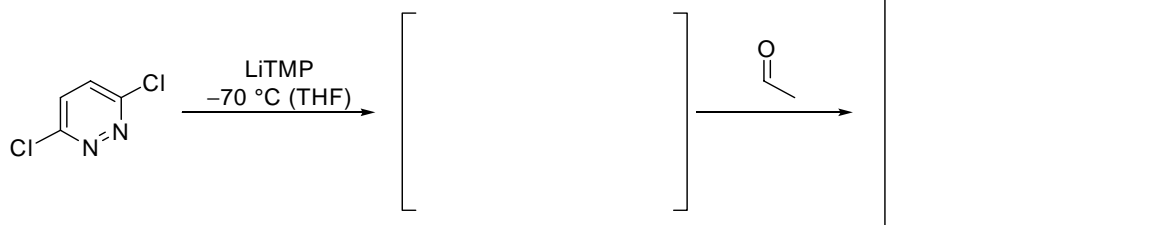
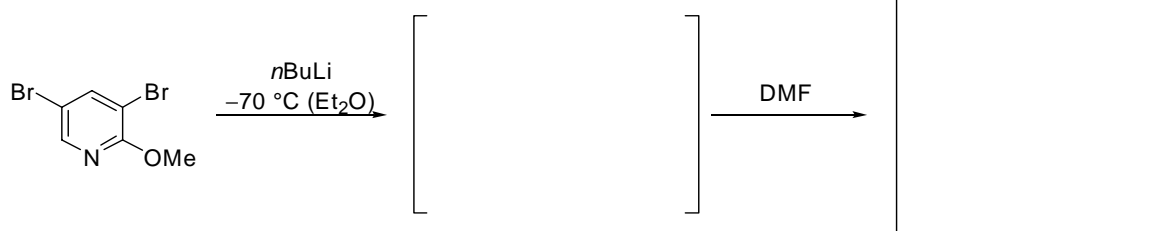
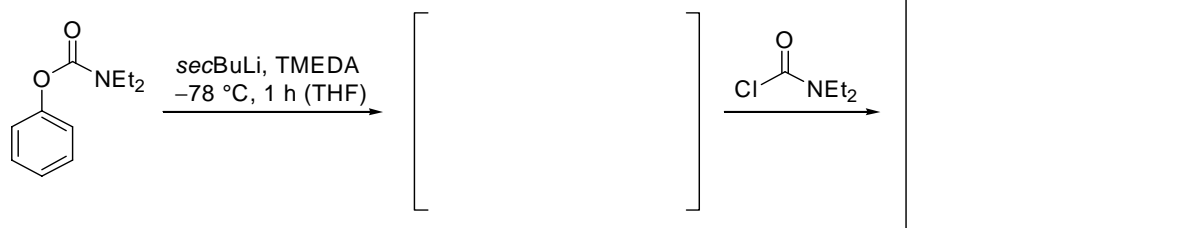
Aufgabe 1b

Welches sind die Produkte folgender Reaktionen? Begründet die auftretende Stereochemie!



Aufgabe 2

Ergänzt die fehlenden Reagenzien, Zwischenstufen und Produkte und benennt die Herstellungsmethode der Alkyldonoren.



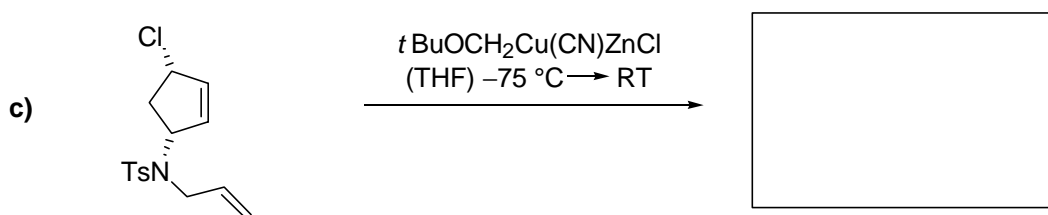
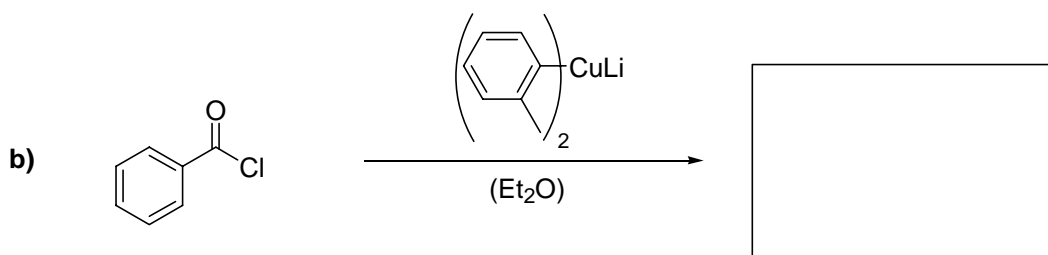
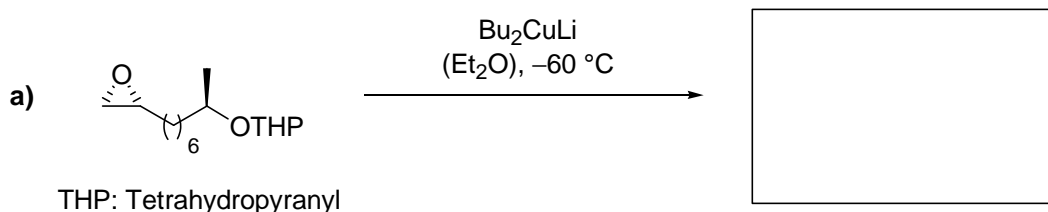
3. Übung zur Vorlesung OC III

10.05.04

Aufgabe 1

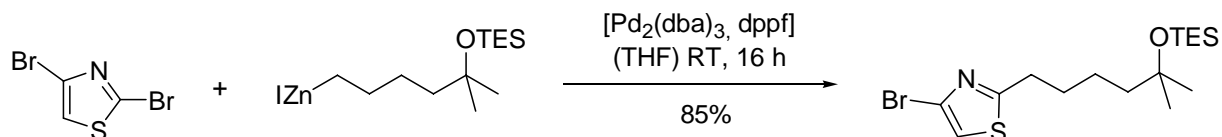
Cuprate stellen wichtige Alkyldonoren dar, die sich häufig durch hohe Chemo- und Regioselektivität auszeichnen.

Vervollständigt die Umsetzungen, achtet dabei auf die Regioselektivität und überlegt Euch wie die dafür notwendigen Cuprate dargestellt werden. Welches Cuprat könnte man verwenden, wenn man einen wertvollen Rest einführen möchte?



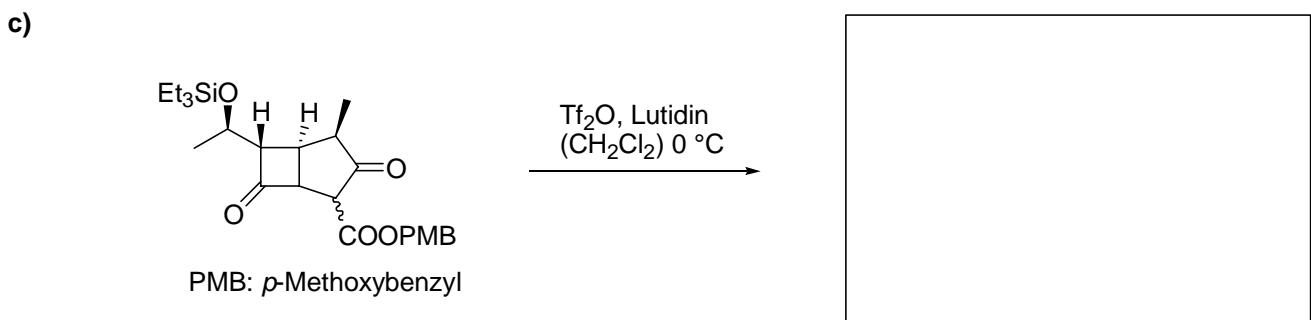
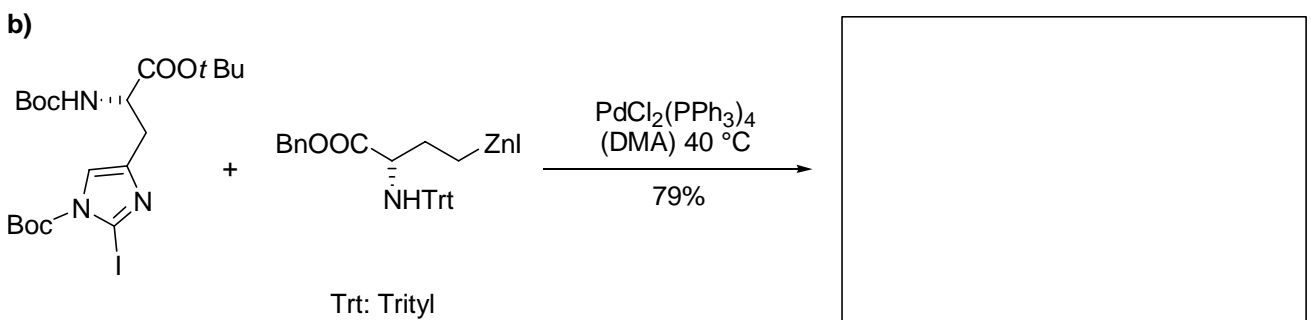
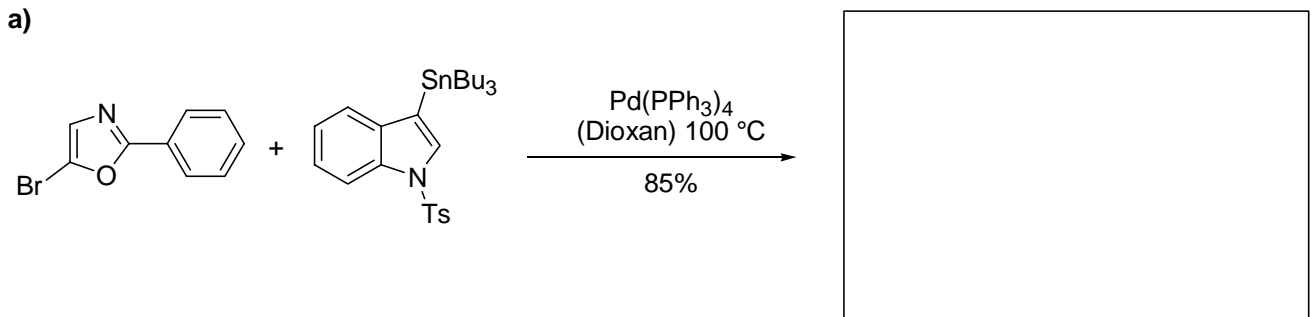
Aufgabe 2

Die folgende Kreuzkupplung an 2,4-Dibromthiazol verläuft selektiv in 2-Position. Zeichnet zunächst den Katalysezyklus für diese Reaktion und überlegt, in welchen Schritt die Selektivität bestimmt wird. Wie kann man die Selektivität erklären?



Aufgabe 3

Welche Produkte erwartet Ihr für folgende Umsetzungen. Wie kann man die jeweils eingesetzten metallorganischen Reagenzien herstellen?

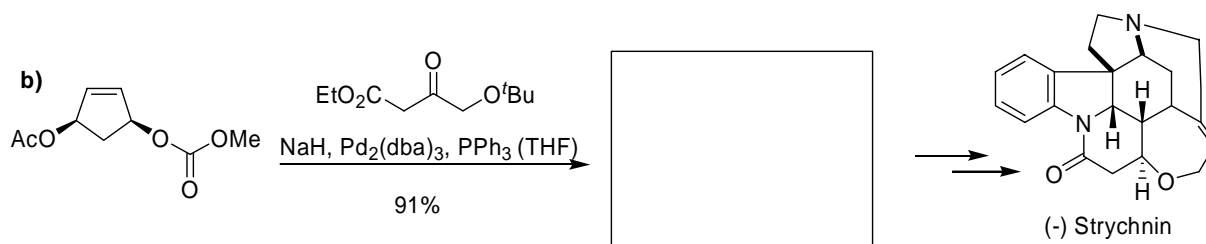
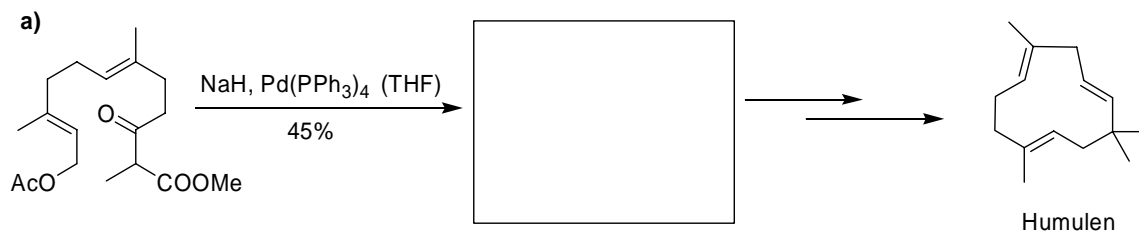


4. Übung zur Vorlesung OC III

17.05.04

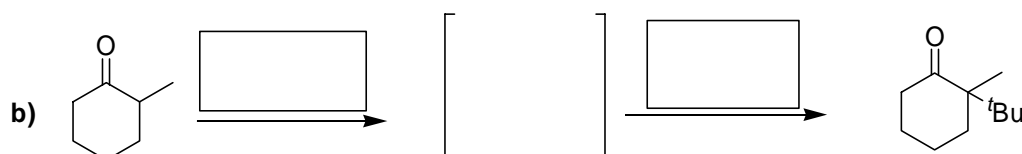
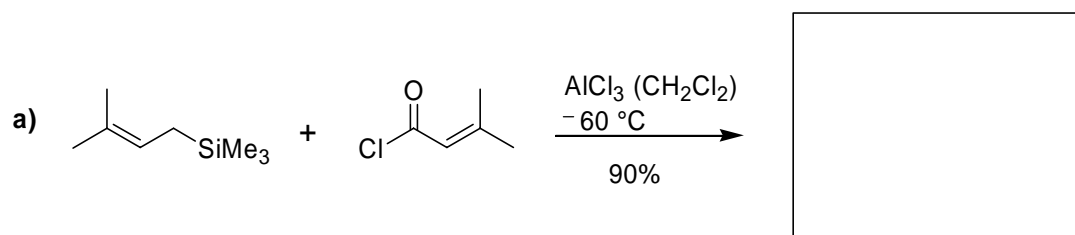
Aufgabe 1

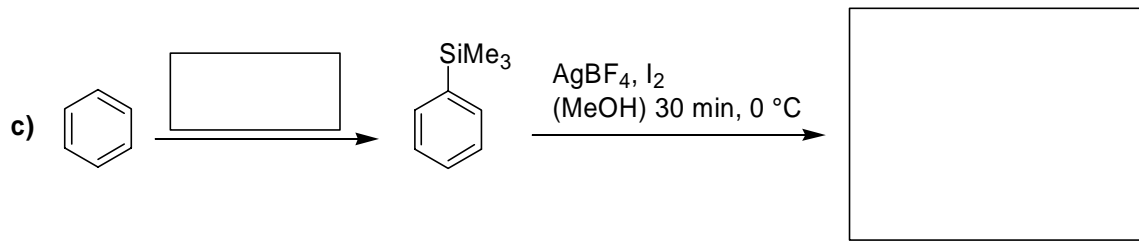
Pd-katalysierte Allylierungen sind häufig wichtige Schlüsselschritte in Naturstoffsynthesen. Vervollständigt die Umsetzungen und achtet auf die Regio- und Stereoselektivität.



Aufgabe 2

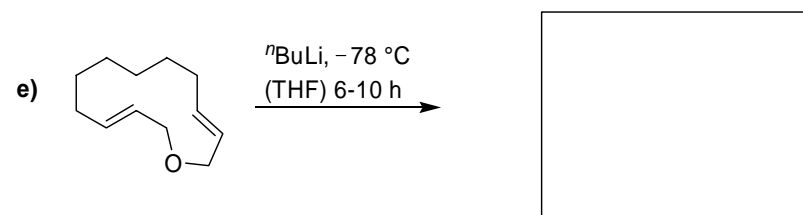
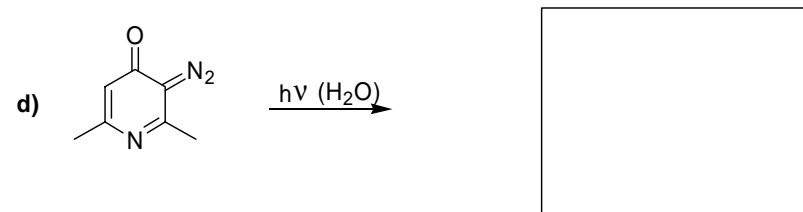
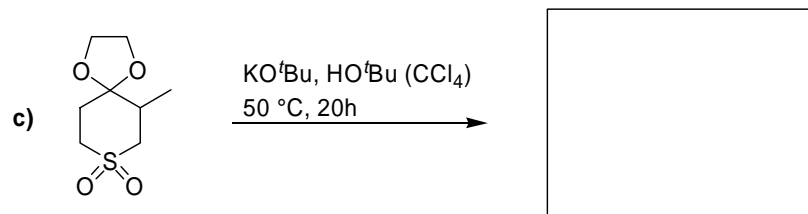
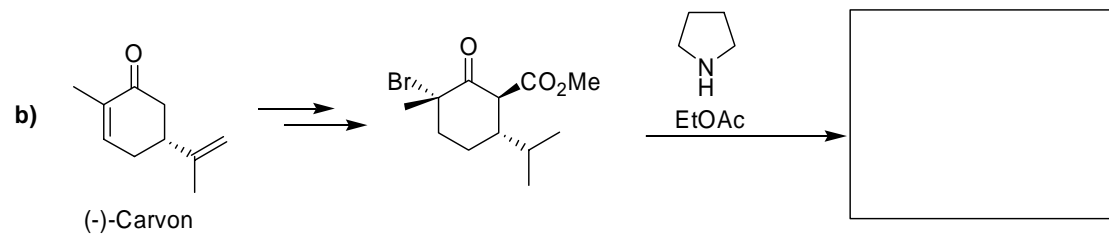
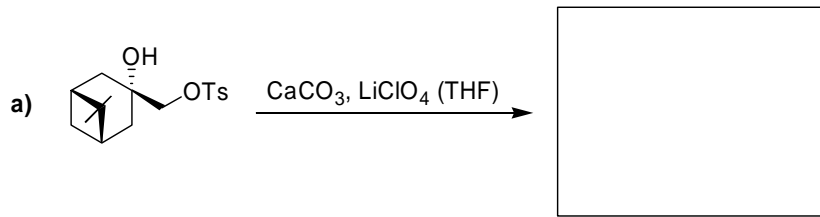
Welche Produkte erwartet Ihr für folgende Reaktionen? Benennt Reagenzien, Zwischenprodukte und Produkte.





Aufgabe 3

Welche Produkte werden bei folgenden Umlagerungen gebildet (Mechanismus)?

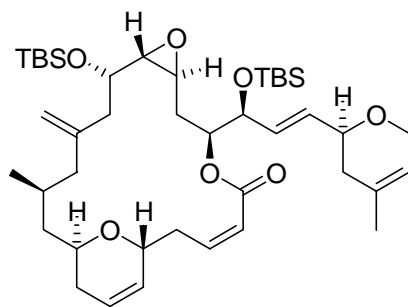


5. Übung zur Vorlesung OC III

24.05.04

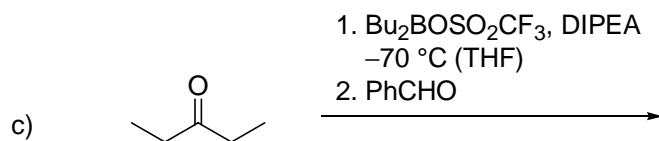
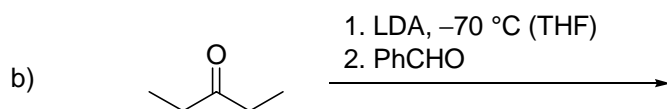
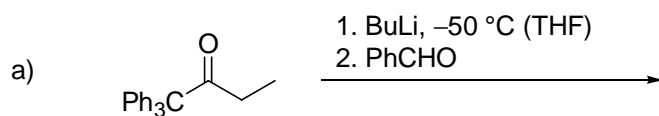
Aufgabe 1

Laulimalid, ein starker Inhibitor des Zellwachstums, kann durch eine Makrolactonisierung mit Hilfe einer Mitsunobu Reaktion aufgebaut werden. Wie sieht das dafür notwendige Edukt aus und welche Reagenzien sind erforderlich?



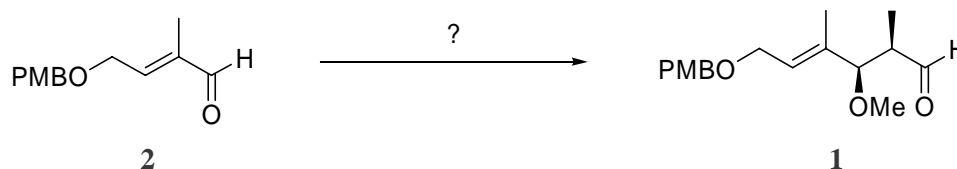
Aufgabe 2

Gibt die Produkte für folgende Umsetzungen an und begründet euer Ergebnis. Welche Reaktionen verlaufen mit hoher Selektivität und welches ist das bevorzugte Diastereomer?



Aufgabe 3

Wie kann man den Aldehyd **1** mit Hilfe einer Auxilliär-gesteuerten Aldol-Reaktion ausgehend von Verbindung **2** herstellen? Welches Auxiliars führt zum hier gezeigten Enantiomer?

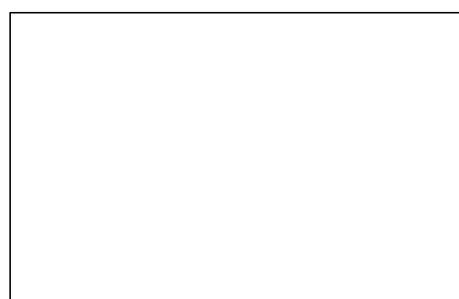
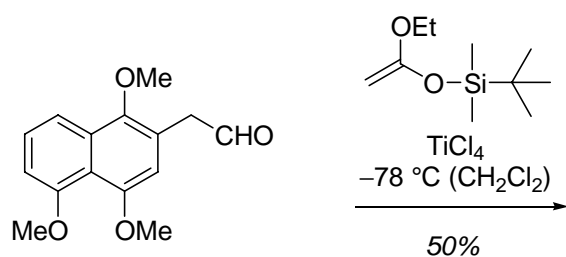
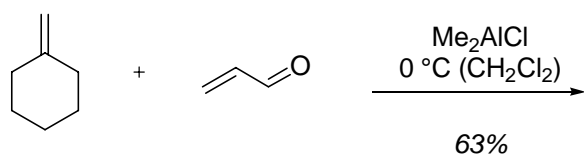
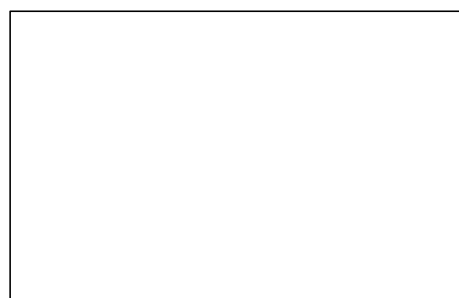
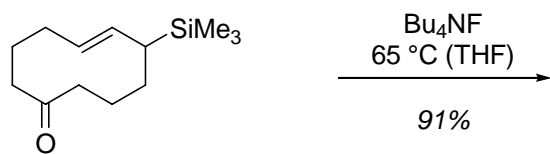
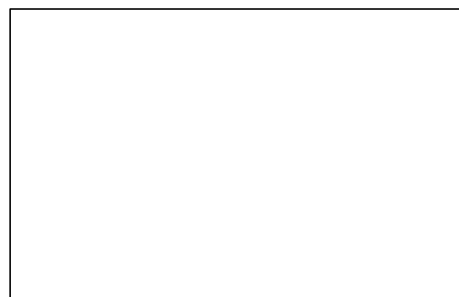
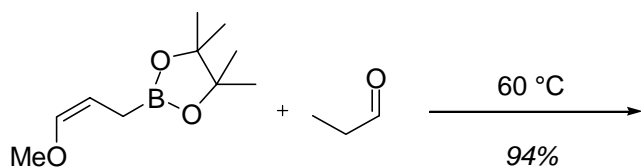


6. Übung zur Vorlesung OC III

07.06.04

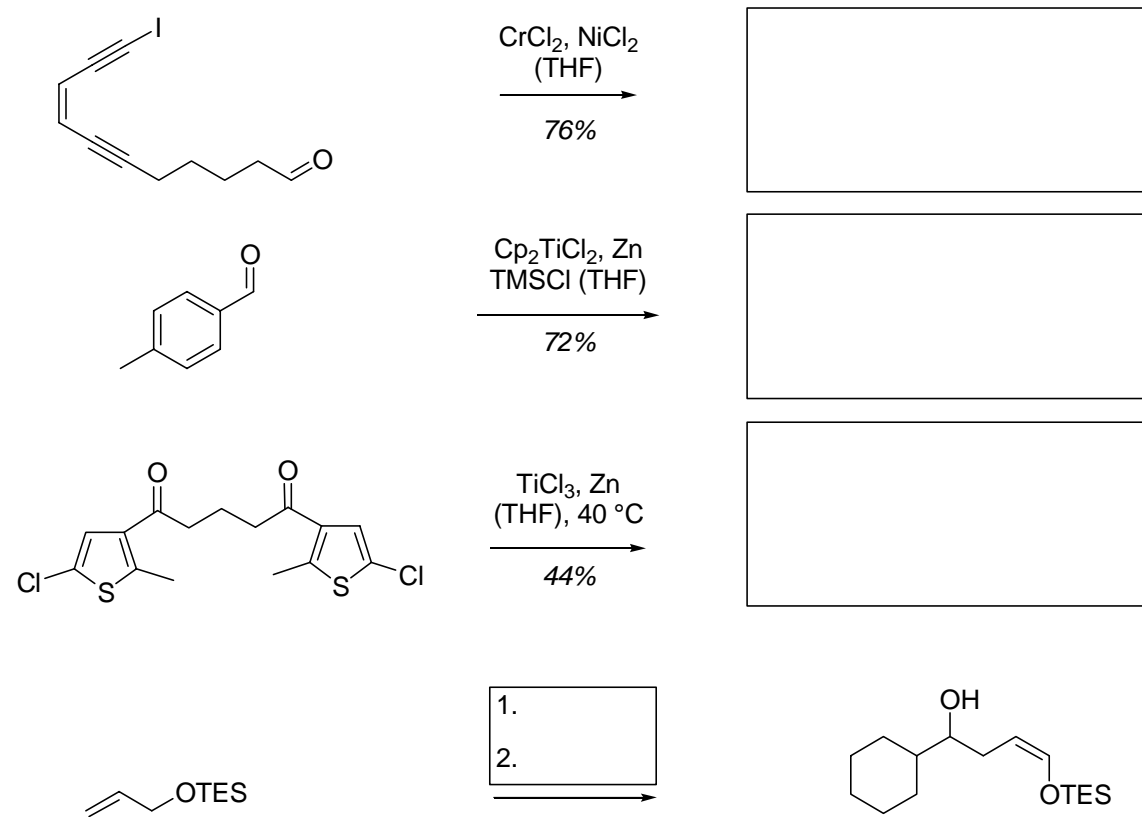
Aufgabe 1

Überlegt Euch um welche Reaktionen es sich im Folgenden handelt und was deren Produkte sind.



Aufgabe 2

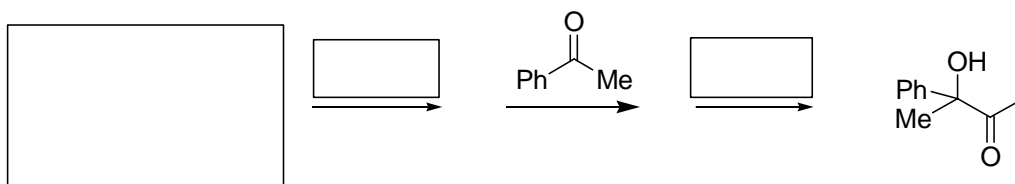
Gebt die entstehenden Produkte (achtet auf evtl. Diastereoselektivitäten) bzw. fehlenden Reagentien in folgenden Reaktionen an. Um welche Reaktionen handelt es sich.



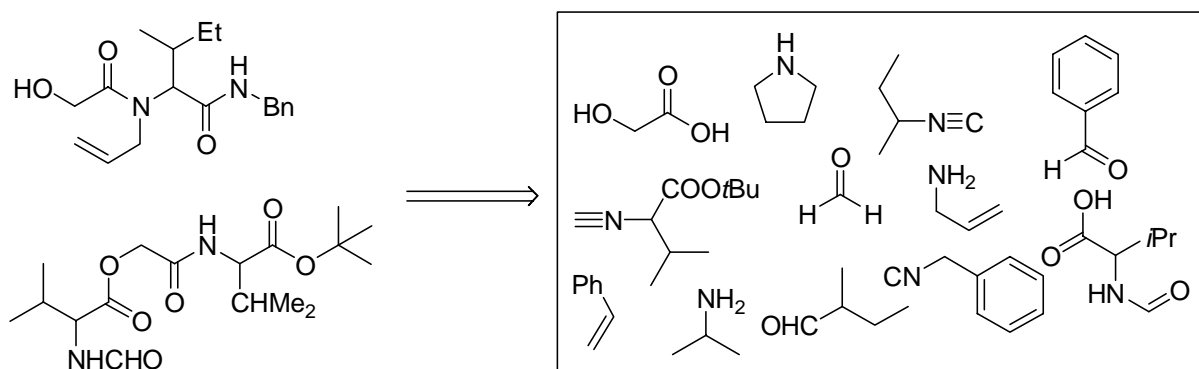
Aufgabe 3

Für folgende Umsetzungen werden umgepolte d¹-Bausteine benötigt.

a) Gebt die fehlenden Reaktanden und die Bedingungen folgender Umsetzung an.



b) Die beiden unten gezeigten Produkte wurden beide in einer Multikomponentenreaktion hergestellt. Findet die Edukte und formuliert einen Mechanismus für die jeweilige Namensreaktion.

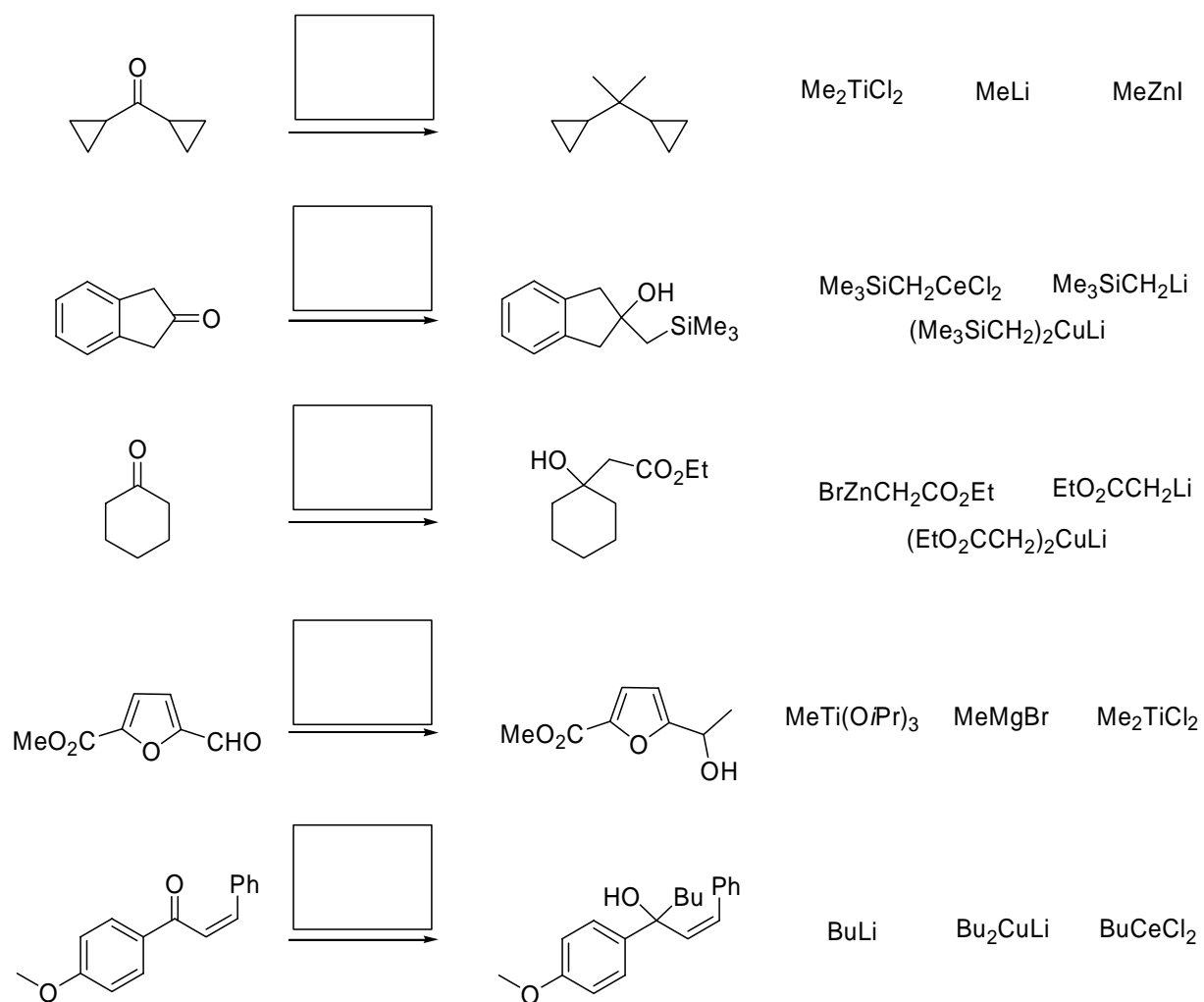


7. Übung zur Vorlesung OC III

14.06.04

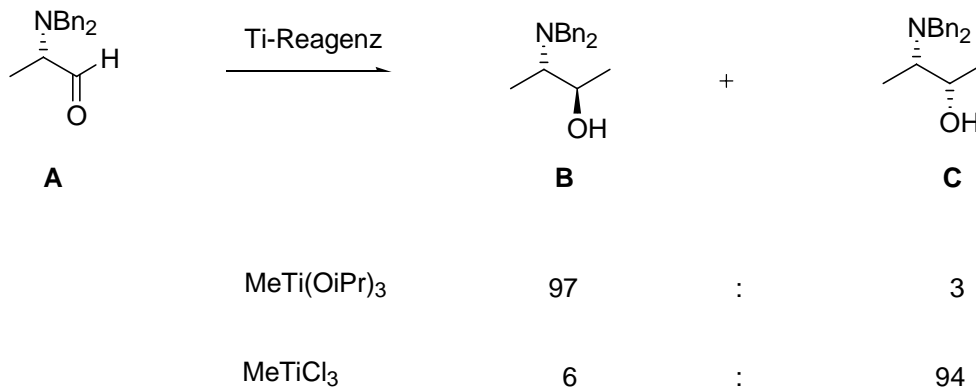
Aufgabe 1

In folgenden Reaktionen sollen Alkyldonoren mit Carbonylverbindungen umgesetzt werden. Wählt das in Frage kommende Reagenz aus den gegebenen Möglichkeiten aus und begründet Eure Wahl.



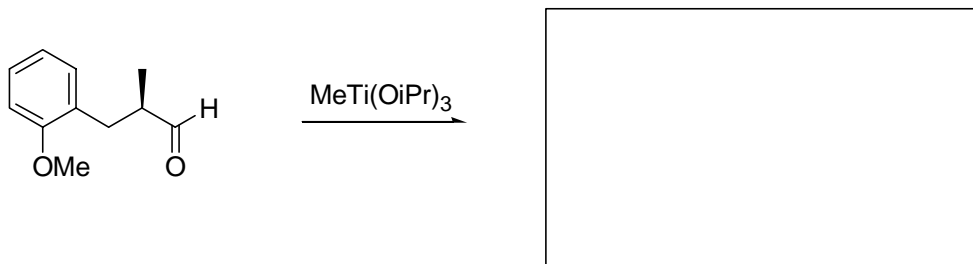
Aufgabe 2

Der chirale Aldehyd **A** reagiert mit $\text{MeTi}(\text{OiPr})_3$ mit hoher Diastereoselektivität zu dem Alkohol **B**, während bei der Umsetzung mit MeTiCl_3 vorwiegend **C** gebildet wird.



a) Mit Hilfe welches Modells kann man jeweils die Stereochemie des Hauptdiastereoisomers erklären? Zeichnet die dazugehörigen Newman-Projektionen der Übergangszustände und erklärt warum sich die Diastereoselektivität in Abhängigkeit vom Titanreagenz ändert.

b) Was erwartet man für folgende Umsetzung und wie sieht der dazugehörige Übergangszustand aus?

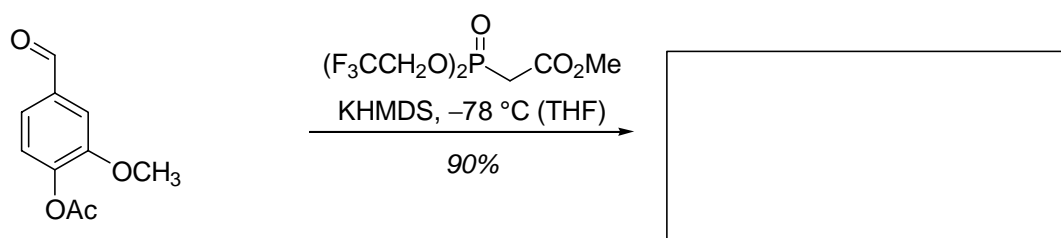
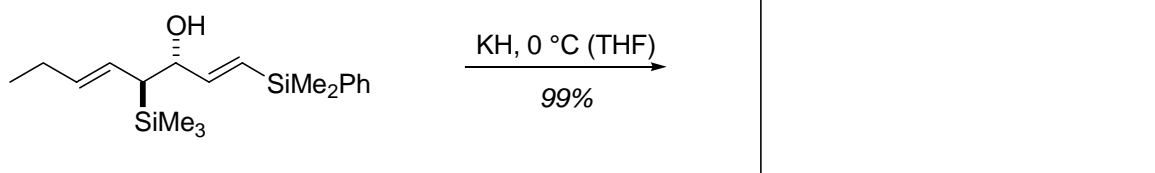


8. Übung zur Vorlesung OC III

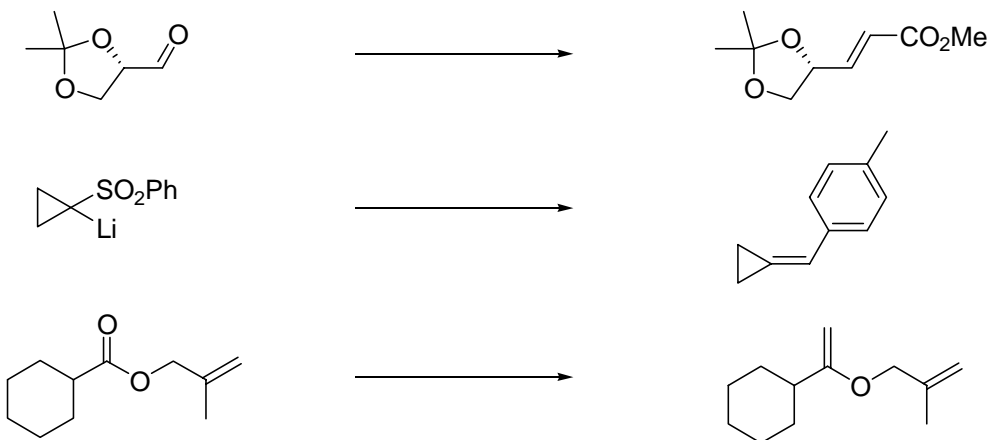
21.06.04

Aufgabe 1

Gebt die Produkte der folgenden Reaktionen an. Achtet auf die Selektivitäten! Wodurch lassen sich diese umkehren?

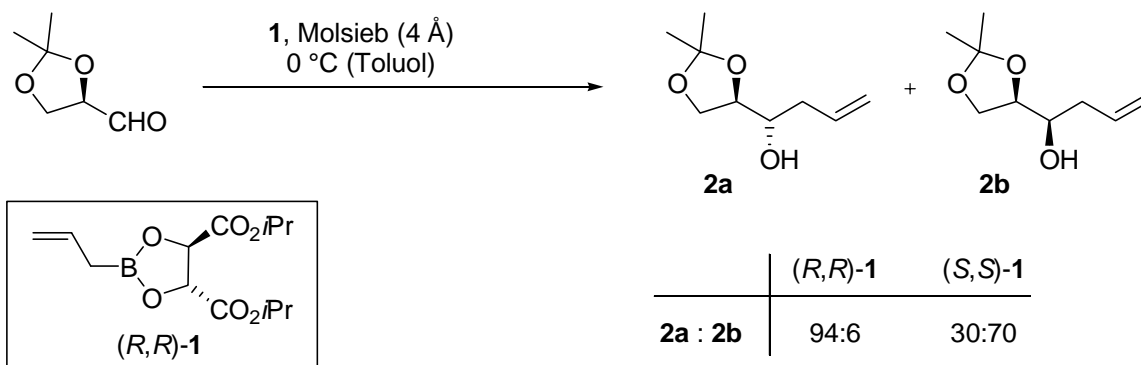


Wodurch lassen sich folgende Edukte zu den gezeigten Olefinen umsetzen?



Aufgabe 2

Findet heraus welche Effekte hier auftreten und erklärt die auftretenden Selektivitätsunterschiede.

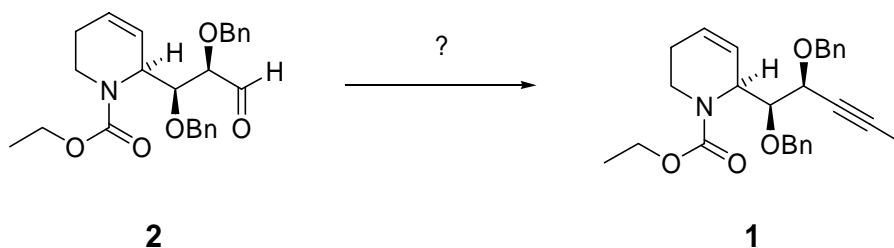


9. Übung zur Vorlesung OC III

28.06.04

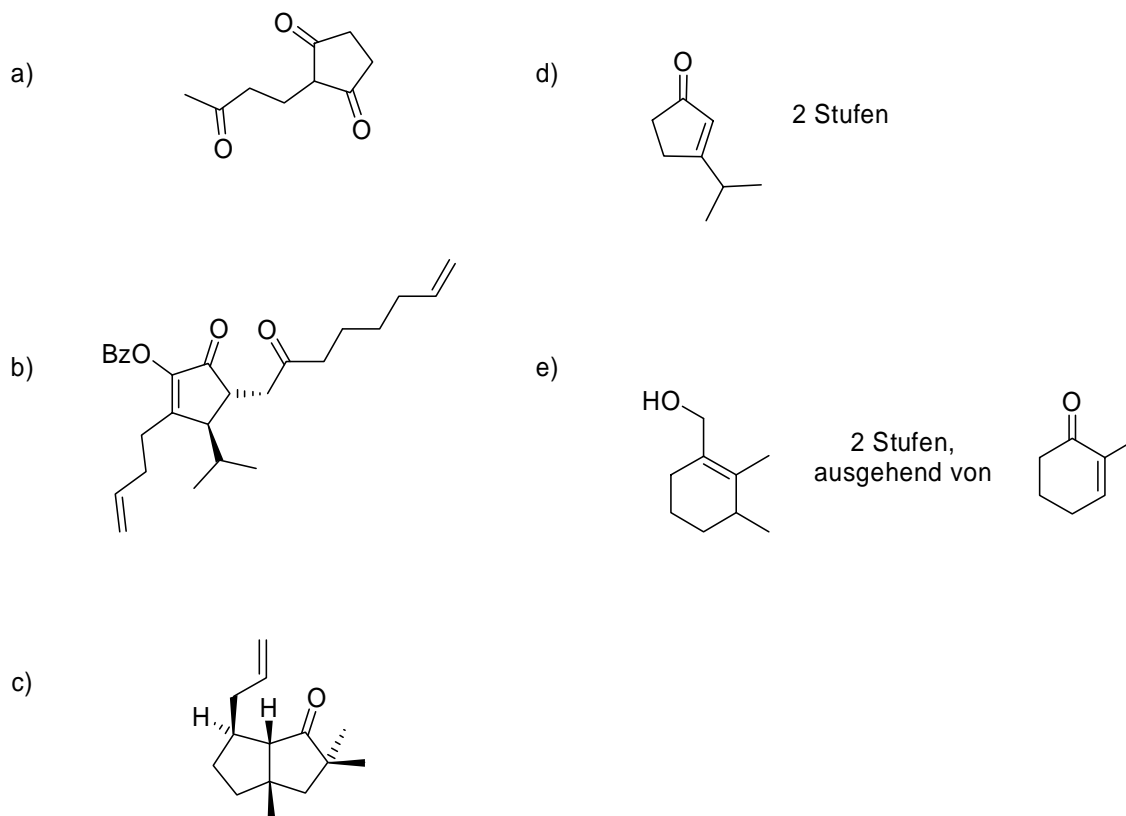
Aufgabe 1

Wie kann man Verbindung **1** ausgehend von Aldehyd **2** darstellen? Wie erfolgt die Einführung der terminalen Methylgruppe? Diskutiert den Mechanismus der Reaktionssequenz.



Aufgabe 2

Die aufgeführten Verbindungen wurden jeweils aus einer oder zwei der folgenden Reaktionen hergestellt: Michael-Addition, Stetter-Reaktion, Aldol-Kondensation, Sakurai-Reaktion, Methylenübertragung sowie Alkylierung. Was sind die Edukte bzw. Zwischenprodukte der Reaktionen und welche Reagenzien sind dafür erforderlich? Diskutiert die auftretende Diastereoselektivität.



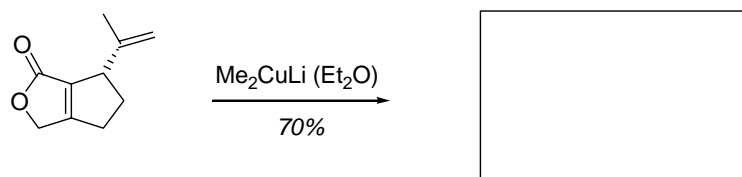
10. Übung zur Vorlesung OC III

05.07.04

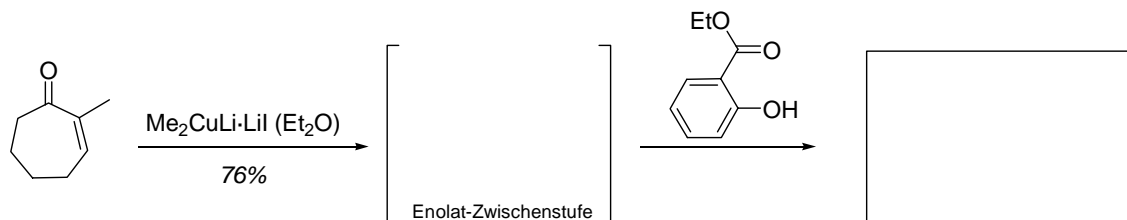
Aufgabe 1

Ergänzt bei folgenden Cupratadditionen unter Beachtung der Diastereoselektivität die jeweiligen Produkte. Wie sieht die Reaktivkonformation bei Aufgabe **b** von der Enolat-Zwischenstufe zum Produkt aus? Bei Aufgabe **d** und **e** erfolgt nach der Cuprataddition eine Enolat-Abfangreaktion.

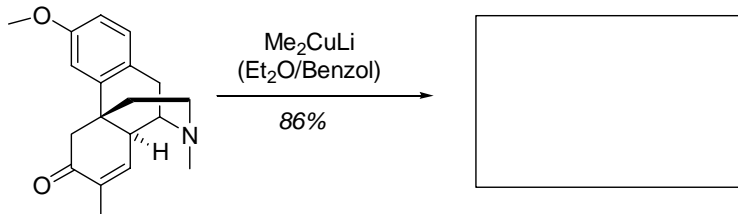
a)



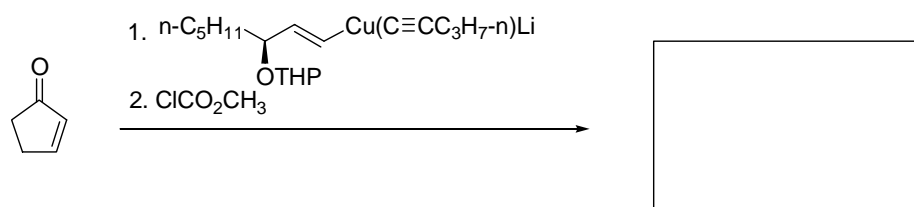
b)



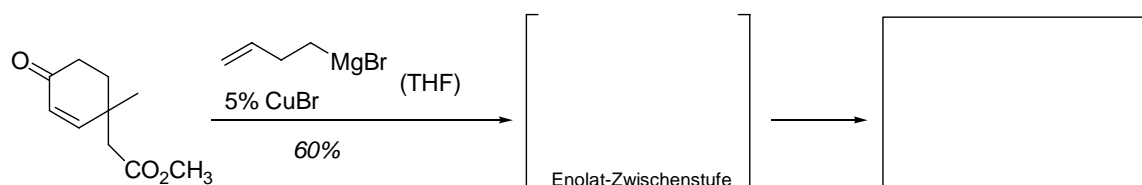
c)



d)

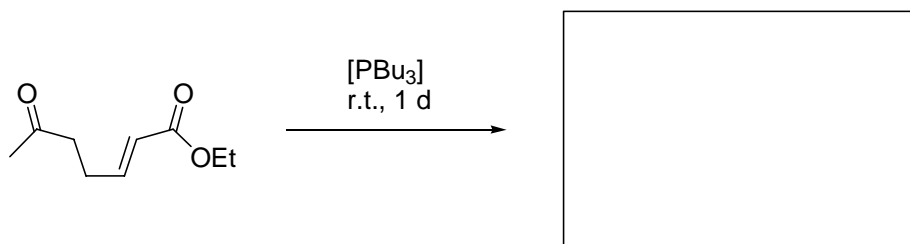
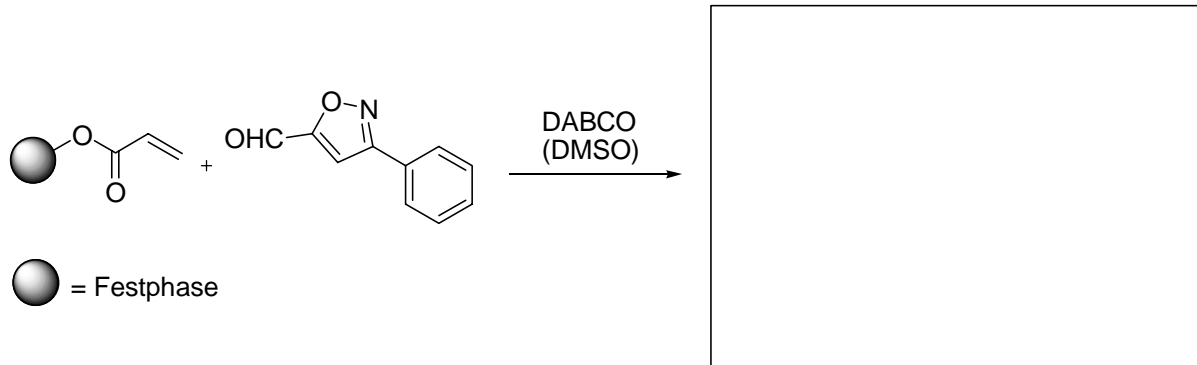


e)



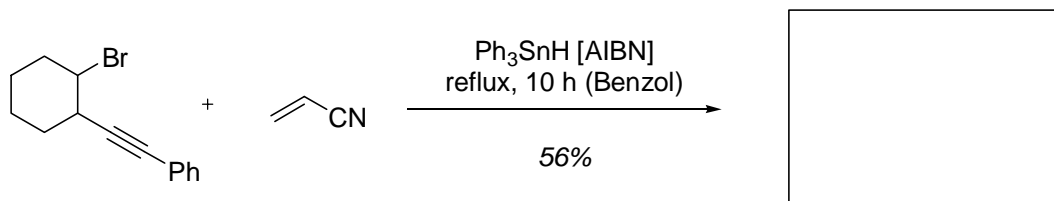
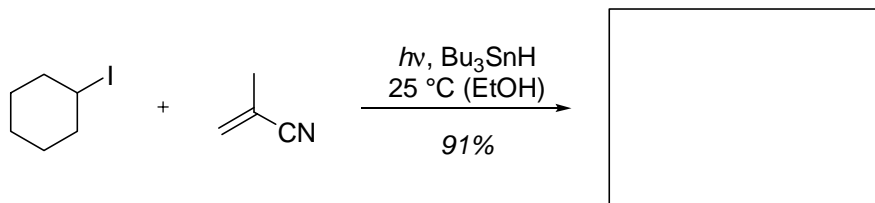
Aufgabe 2

Welche Produkte erhält man bei diesen Baylis-Hillman-Reaktionen?

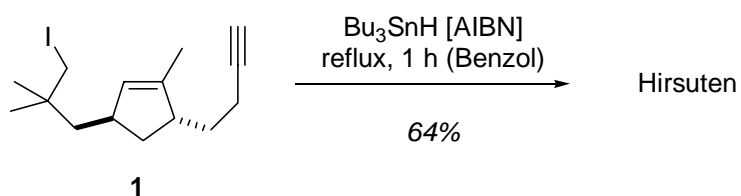


Aufgabe 3

Findet heraus was die Produkte der folgenden Radikalreaktionen sind.



Ausgehend von Substrat **1** kommt man in nur einem Schritt zum tricyclischen Naturstoff Hirsuten. Wie sieht Hirsuten aus und was sind die Zwischenstufen der Reaktion? Macht Euch außerdem Gedanken über den stereochemischen Verlauf der Reaction.

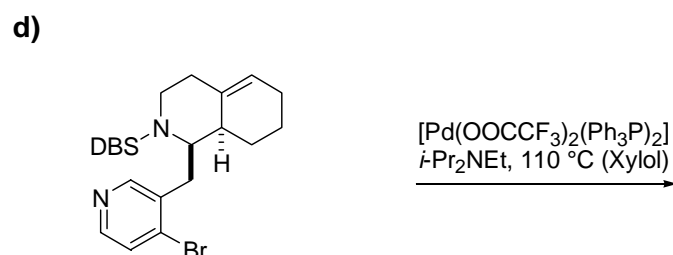
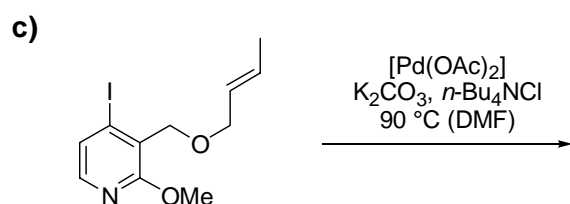
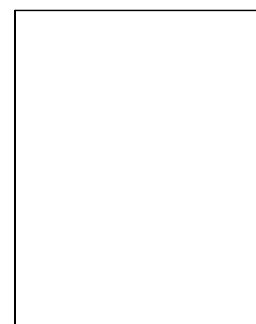
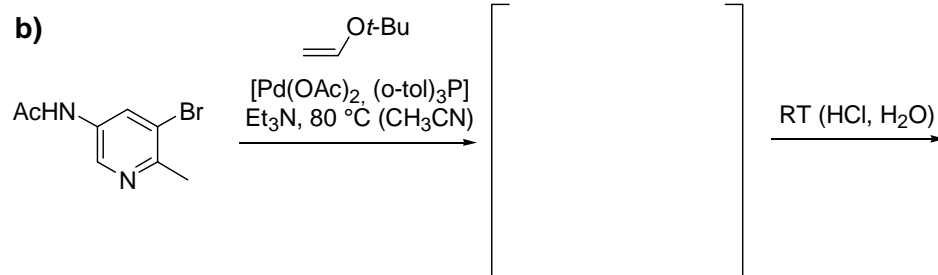
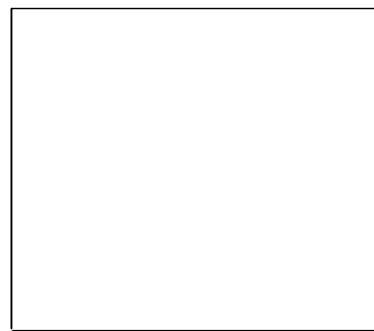
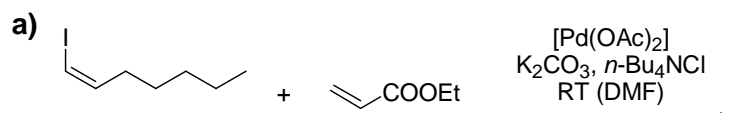


11. Übung zur Vorlesung OC III

12.07.04

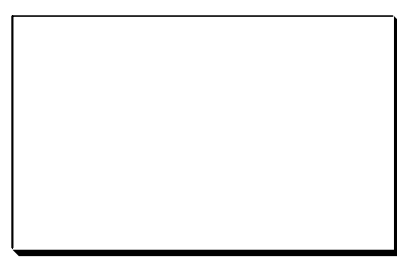
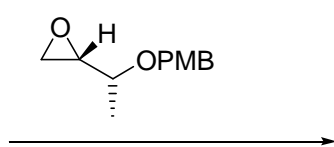
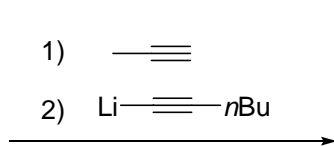
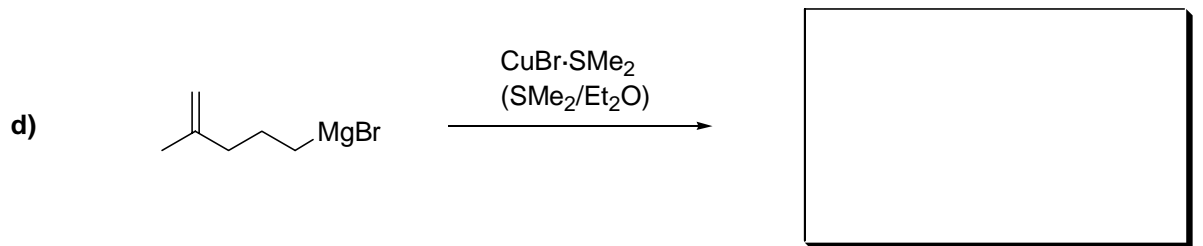
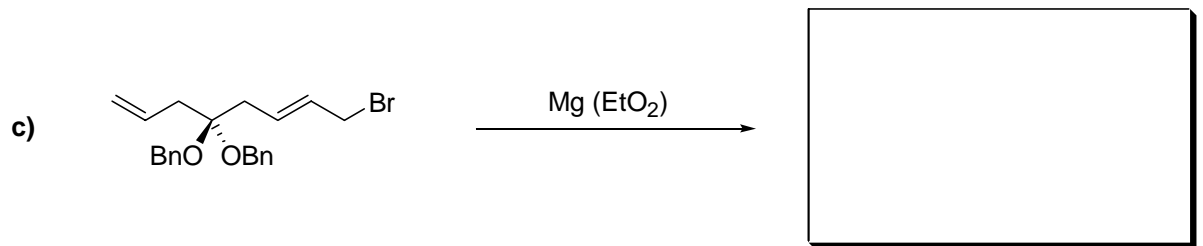
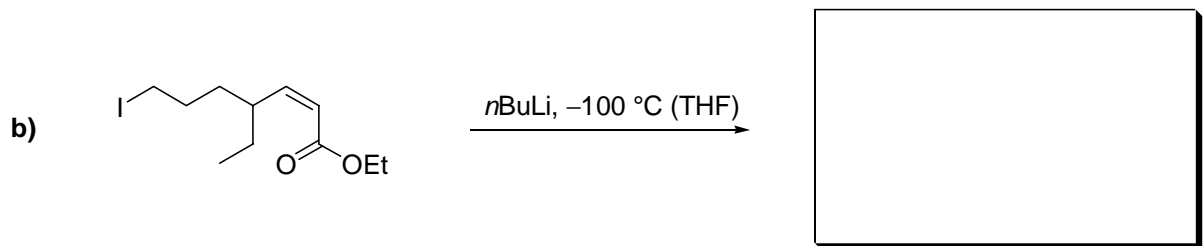
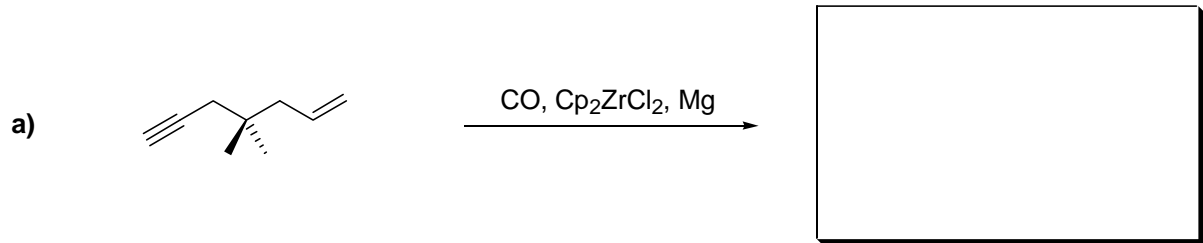
Aufgabe 1

Was sind die Produkte der folgenden Heck-Reaktionen? Diskutiert die auftretende Regio- und Stereochemie.



Aufgabe 2

Die Vorteile der Carbometallierung liegen zum einen in ihrer Stereo- und Regioselektivität und zum anderen in der vielfältigen Folgechemie der entstehenden Organometallverbindungen. Welche Verbindungen erhält man bei folgenden Umsetzungen und wie kann man die dabei auftretende Stereochemie erklären.

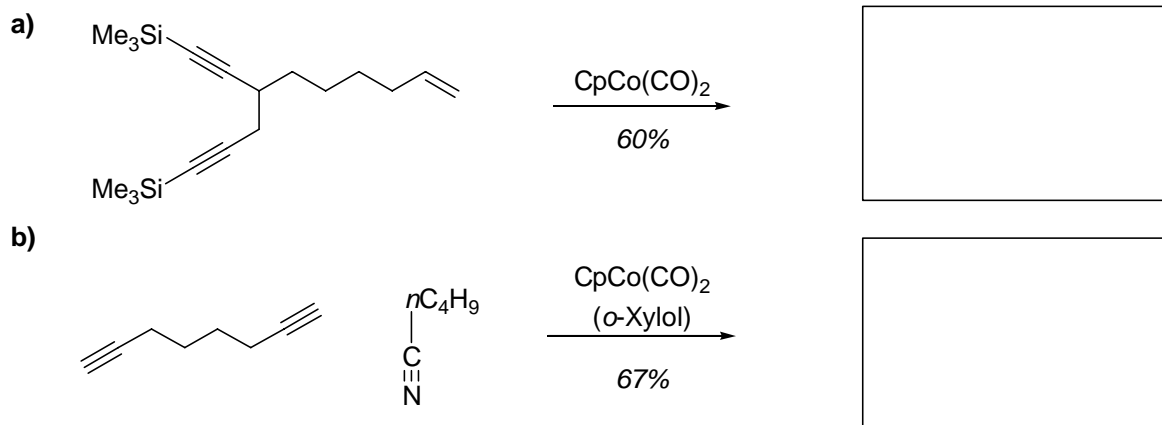


12. Übung zur Vorlesung OC III

19.07.04

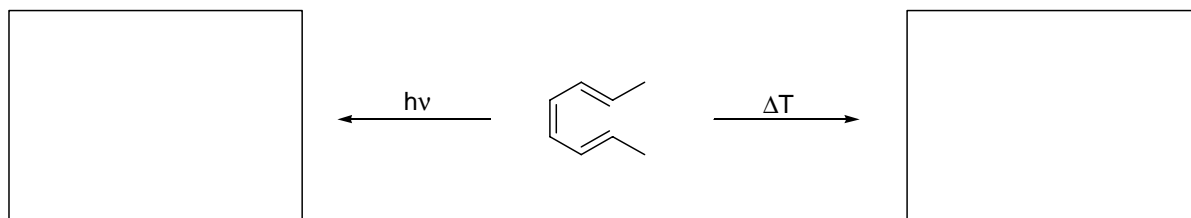
Aufgabe 1

Durch Cobalt-katalysierte Cooligomerisierungen lassen sich leicht oligo(hetero)cyclische Systeme aufbauen. Welche Produkte entstehen bei den gezeigten Beispielen? Macht Euch Gedanken zum Mechanismus des Beispiels a.

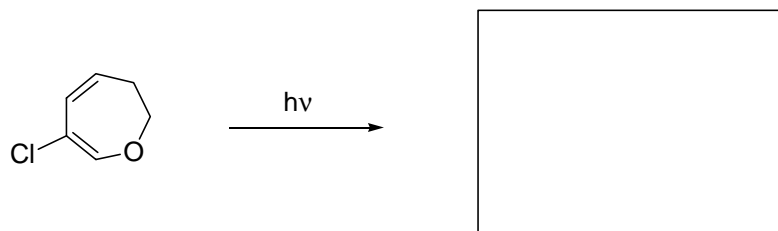


Aufgabe 2

2,4,6-Octatrien kann sowohl photochemisch als auch thermisch cyclisiert werden. Wie sehen die jeweiligen Produkte dieser Reaktionen, den Woodward-Hoffmann-Regeln nach, aus?



Ergänzt das Produkt folgender photochemischer Cyclisierung.



Aufgabe 3

Ergänzt die folgenden Reaktionen und achtet dabei auf alle auftretenden Selektivitäten.

