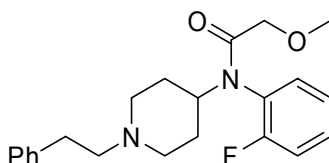


1. Übung zur Vorlesung OC III

18.04.05

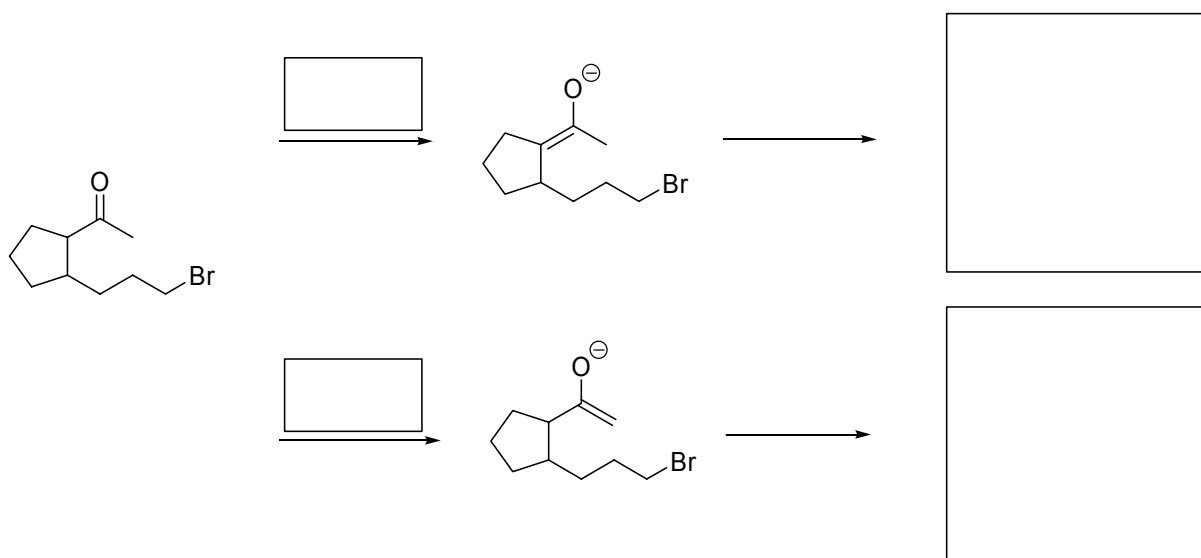
Aufgabe 1

Schlagen Sie vier verschiedene retrosynthetische Schnitte für die gezeigte Verbindung vor und beurteilen ihre Praktikabilität.

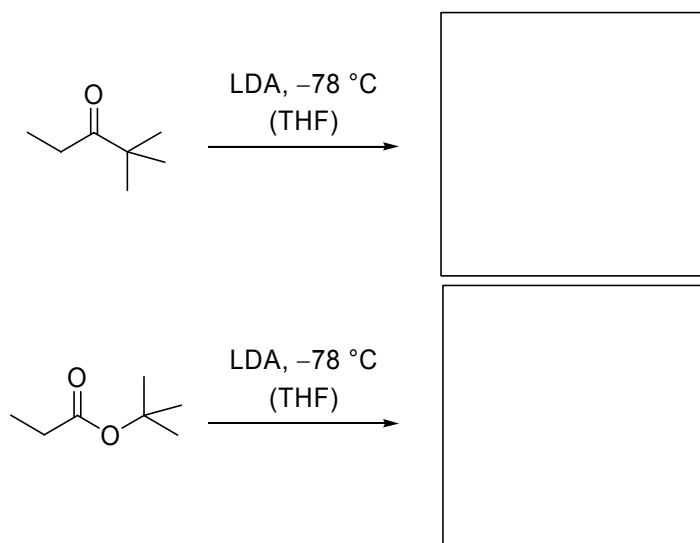


Aufgabe 2

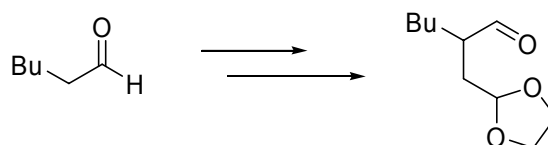
a) Die Deprotonierung von Ketonen kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen regioselektiv erfolgen. Unter welchen Reaktionsbedingungen kann man selektiv jedes der beiden Isomere herstellen und warum? Welche Produkte entstehen aus den Enolaten?



- b) Neben der Regiokontrolle ist die Stereokontrolle bei Reaktionen von Enolaten entscheidend. Welche Faktoren sind hierfür von Bedeutung und warum? Formulieren Sie den Übergangszustand der Deprotonierung? Welche Enolate erwarten Sie daher für folgende Umsetzungen?

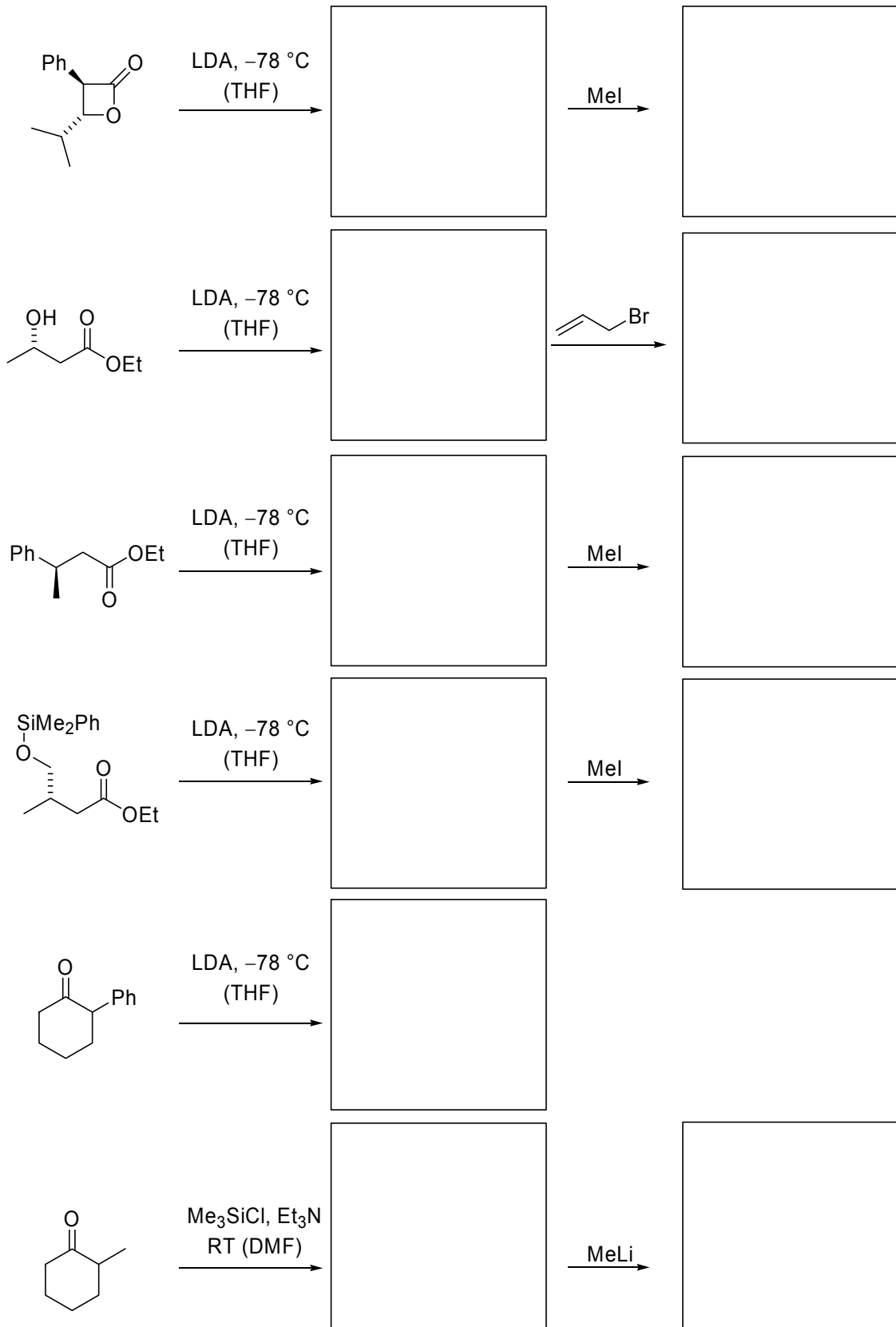


- c) Welche Problematik birgt die Alkylierung von Aldehyden? Wie kann umgeht man sie? Schlagen Sie eine entsprechende Route für die unten stehende Umsetzung vor?



Aufgabe 3

Neben der Stereokontrolle, die durch *E/Z*-Konfiguration des intermediär erzeugten Enolats bestimmt wird, spielt häufig die substratinduzierte Diastereoselektivität eine wichtige Rolle bei stereoselektiven Reaktionen. Geben Sie die Intermediate und Produkte der folgenden Reaktionen an und achten Sie dabei auch auf die Stereo- bzw. Regiokontrolle.

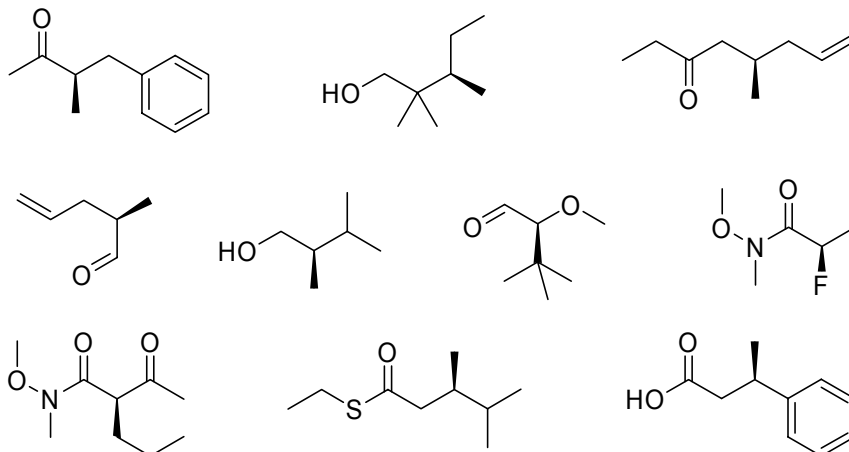


2. Übung zur Vorlesung OC III

25.04.05

Aufgabe 1

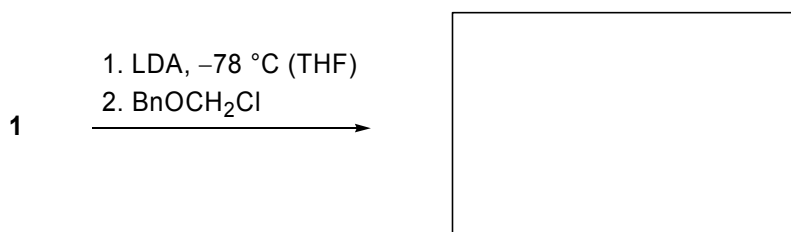
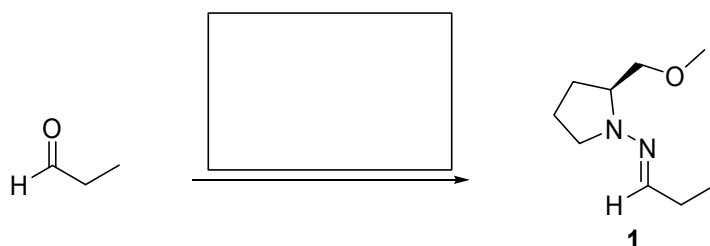
Welche der folgenden chiralen Verbindungen kann man durch maximal drei Transformationen ausgehend vom acylierten EVANS-Auxilliar herstellen?



Geben Sie die Edukte und Reaktionsbedingungen für die prinzipiell möglichen Synthesen an und achten Sie dabei auf die richtige Stereochemie des EVANS-Auxilliar.

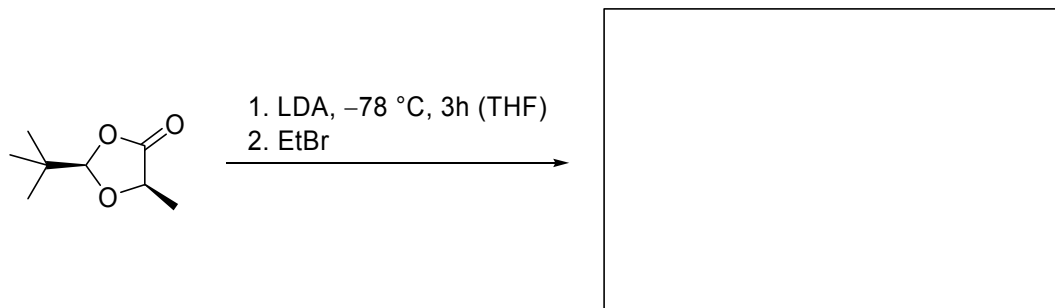
Aufgabe 2

Wie in der 1. Übung (Aufgabe 2c) bereits besprochen, ist die direkte α -Alkylierung von Aldehyden normalerweise nicht möglich, da es hierbei zu _____ kommt. Man bedient sich daher der Überführung der Aldehyde in Enamine. Die α -Alkylierung kann durch die Wahl geeigneter Hilfsreagenzien wie z.B. RAMP/SAMP auch diastereoselektiv durchgeführt werden. Vervollständigen sie das folgende Syntheschema und begründen sie die auftretende Stereoselektivität.



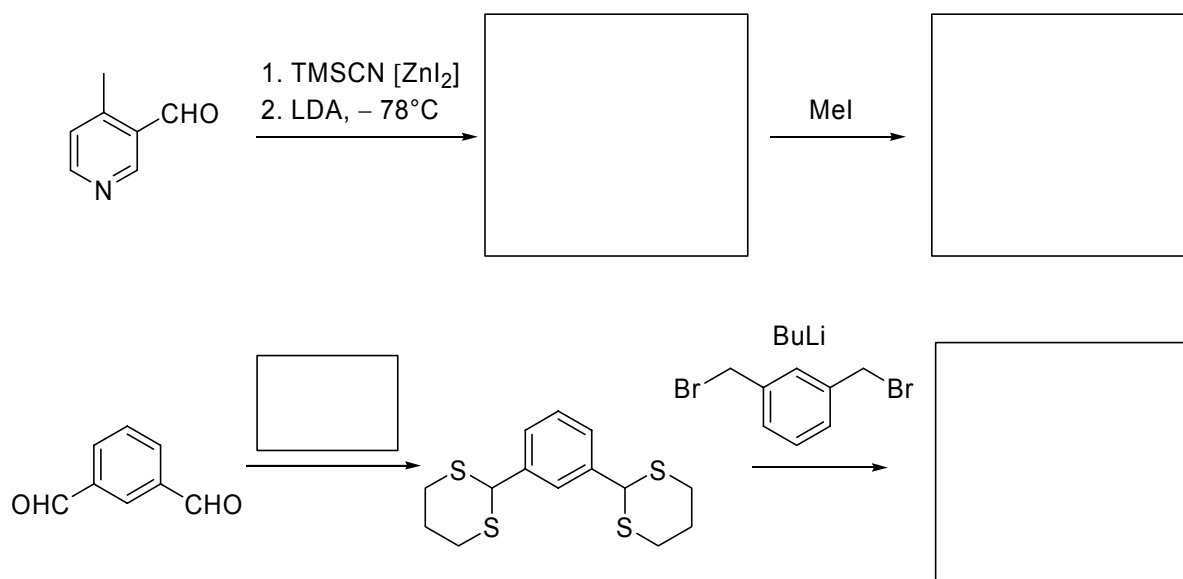
Aufgabe 3

Eine weitere Möglichkeit der auxiliarkontrollierten diastereoselektiven Alkylierung ist die von SEEBACH et al. entwickelte Methodik. Geben Sie das Produkt unter Berücksichtigung der Stereochemie an und zeichnen Sie die Reaktivkonformation des Enolats.



Aufgabe 4

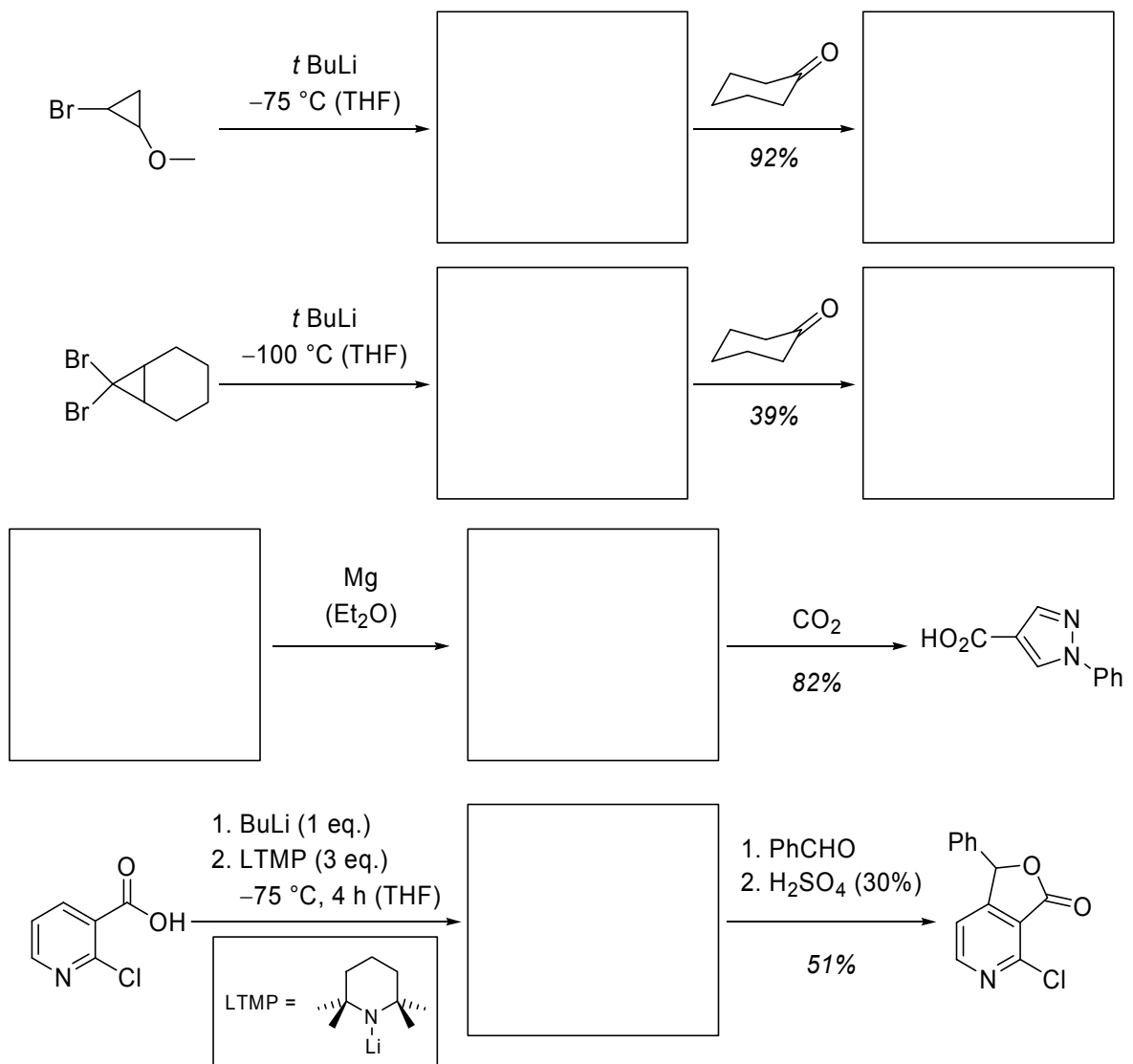
Durch die Umpolung von Aldehyden entstehen präparativ sehr nützliche _____ Synthone. Die zwei wichtigsten Verfahren hierzu sind die von SEEBACH entwickelte Dithian-Methodik sowie die Verwendung von TMSCN.



Welche Möglichkeiten bestehen, die Dithiangruppen zu entfernen oder in andere funktionelle Gruppen umzuwandeln? Geben Sie mindestens zwei Beispiele an.

Aufgabe 5

Im Folgenden wird die Darstellung von Alkyl- und Arylendonoren und deren Umsetzung mit Elektrophilen behandelt. Ergänzen Sie die Reaktionsschemata.



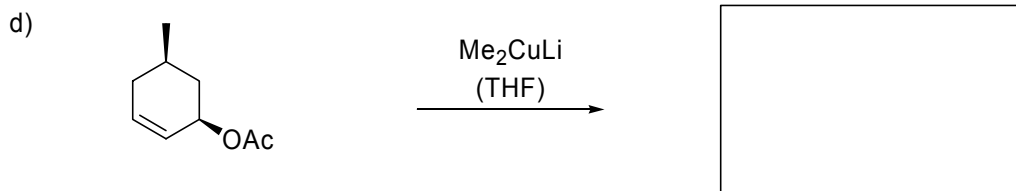
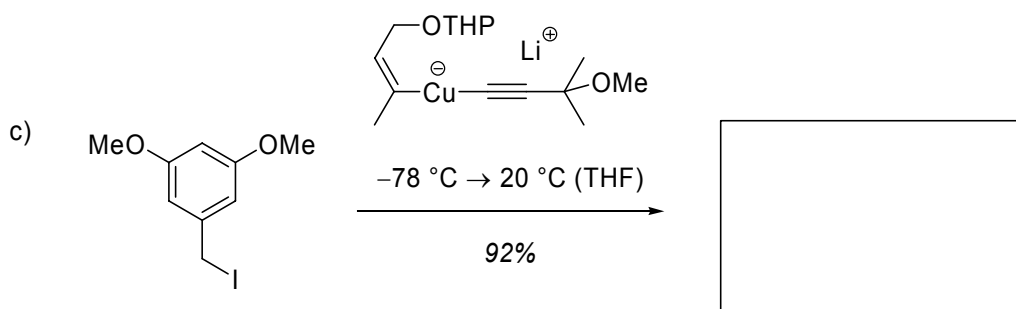
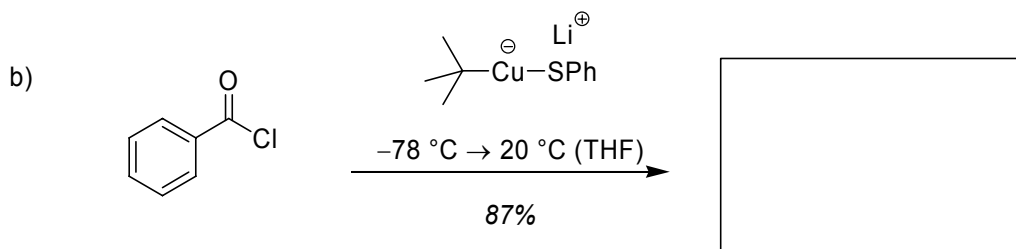
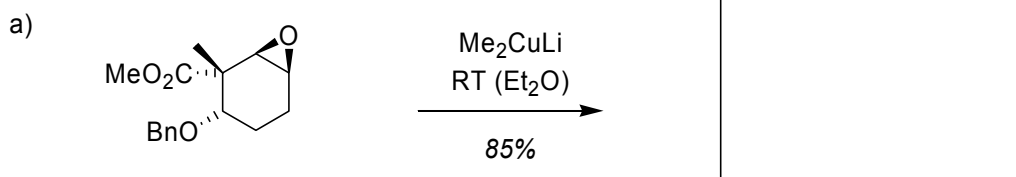
Butyllithium dient im letzten Beispiel, genauso wie Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid als Base.

3. Übung zur Vorlesung OC III

02.05.04

Aufgabe 1

Vervollständigen Sie die Umsetzungen, achten Sie dabei auf die Regioselektivität und überlegen Sie wie die dafür notwendigen Cuprate dargestellt werden.



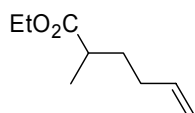
Aufgabe 2

Beschreiben Sie den allgemeinen Katalysezyklus für Palladium- und Nickel-katalysierte Reaktionen an einem konkreten Beispiel Ihrer Wahl und gehen Sie dabei im besonderen auf die drei zentralen Schritte ein und geben Sie jeweils die Oxidationszahl des Palladiums an.

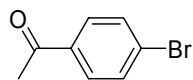
Aufgabe 3

Welche Produkte erwarten Sie für folgende Umsetzungen. Wie heißen die jeweiligen Reaktionen?

a)



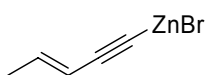
9-BBN-H



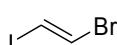
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
 K_3PO_4 (THF)



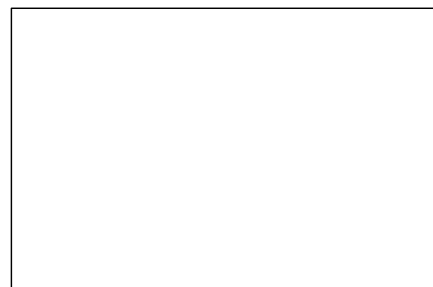
b)



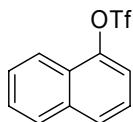
+



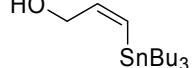
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
(THF)



c)



+



$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
 LiCl
 $60\text{ }^\circ\text{C}$ (DMF)

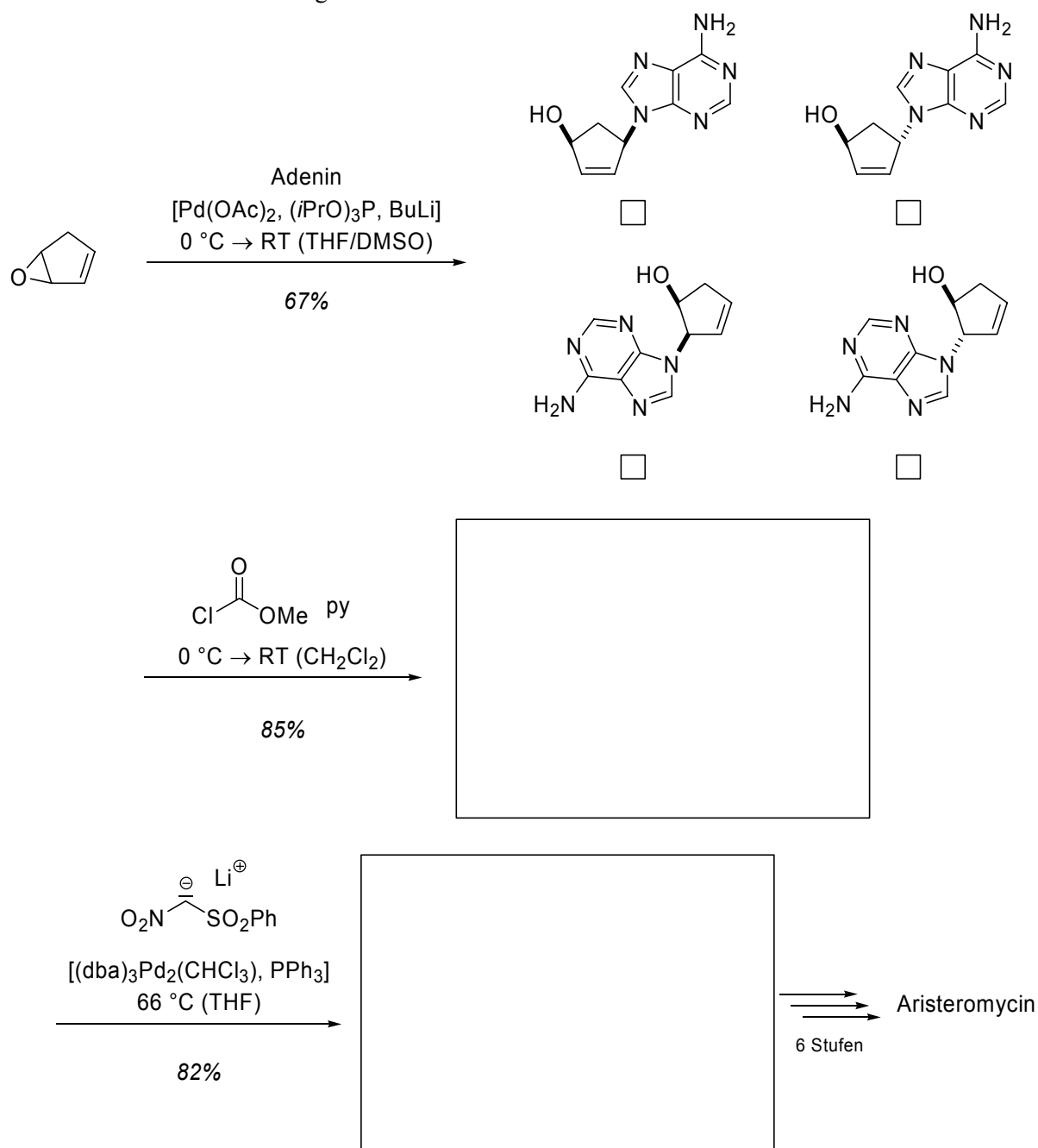


4. Übung zur Vorlesung OC III

09.05.05

Aufgabe 1

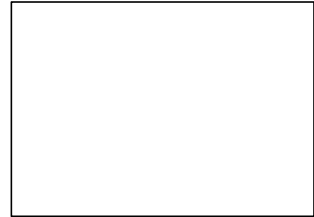
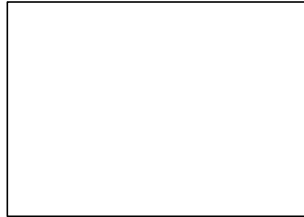
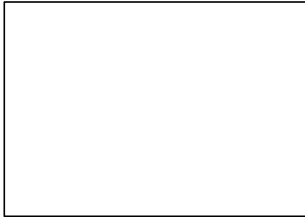
Die folgende Synthese des Zucker-Mimetikums Aristeromycin ist ein beeindruckendes Beispiel für den Einsatz der Palladium-katalysierten Allylierung. Im ersten Schritt wird eine Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung geknüpft. Geben Sie an welches Regio- und Diastereoisomer entsteht. Wozu dient die katalytische Menge an *n*-Butyllithium? Der nächste Schritt dient dazu den Alkohol in eine Abgangsgruppe zu überführen. Die so hergestellte Ausgangsverbindung für eine weitere Palladium-katalysierte Allylierung wird nun mit einem Kohlenstoffnucleophil umgesetzt. Geben Sie das Produkt an und achten Sie dabei auf Regio- und Stereoselektivität.



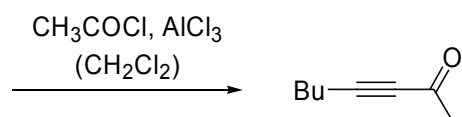
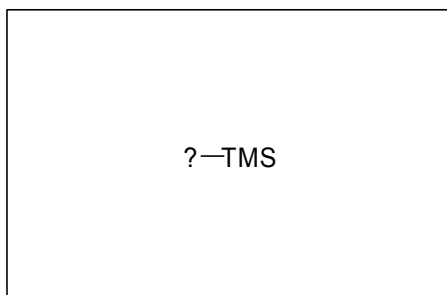
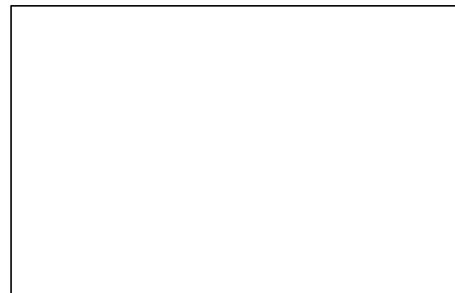
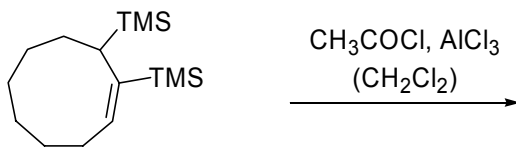
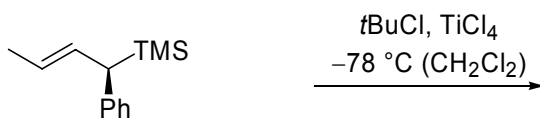
Aufgabe 2

Siliciumorganyle können als vielseitige Reagenzien in der Synthese eingesetzt werden. Dabei können sie sowohl als Elektrophile oder als Nucleophile eingesetzt werden. Erklären Sie, wie es zu dieser Vielseitigkeit kommt.

- a) Als Schutzgruppen eingesetzte Silane sind aus der modernen Synthese nicht mehr wegzudenken. Nennen sie drei ihnen bekannte Silylschutzgruppen und ordnen sie diese nach ihren Eigenschaften.



- b) Vervollständigen Sie die folgenden Syntheschemata und achten Sie dabei im besonderen auf die Stereochemie.

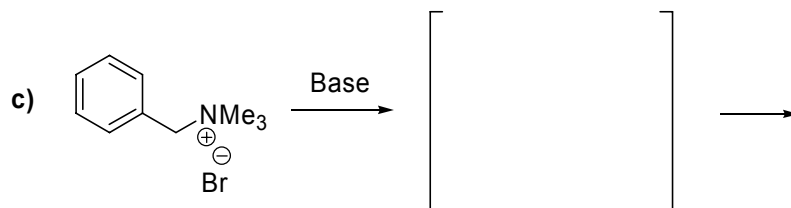
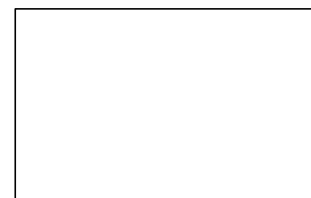
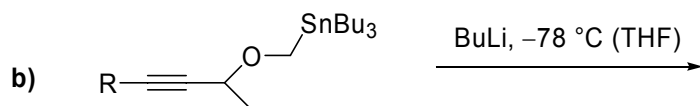
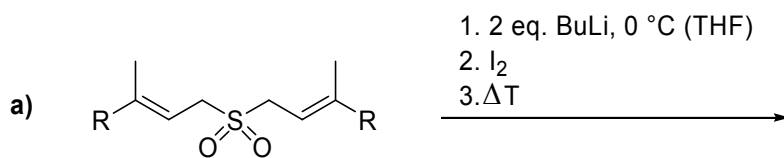


5. Übung zur Vorlesung OC III

23.05.05

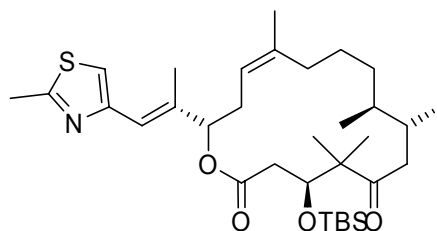
Aufgabe 1

Um welche Umlagerungen handelt es sich in den folgenden Beispielen? Welche Produkte entstehen?



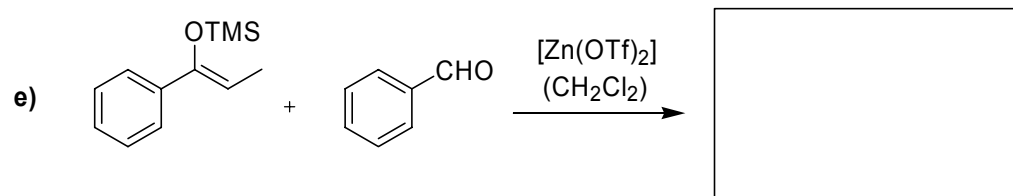
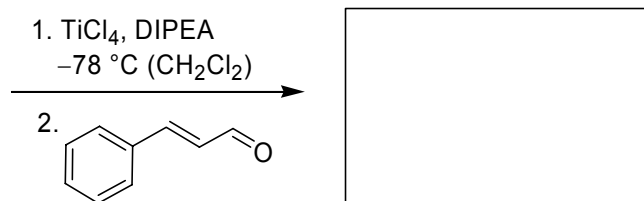
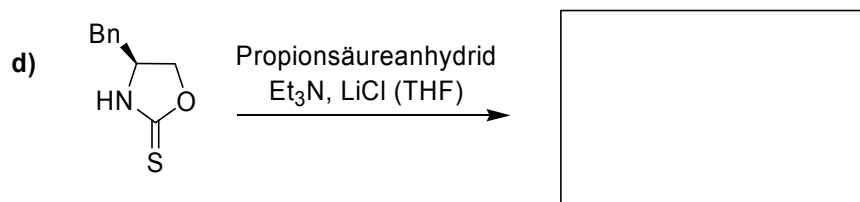
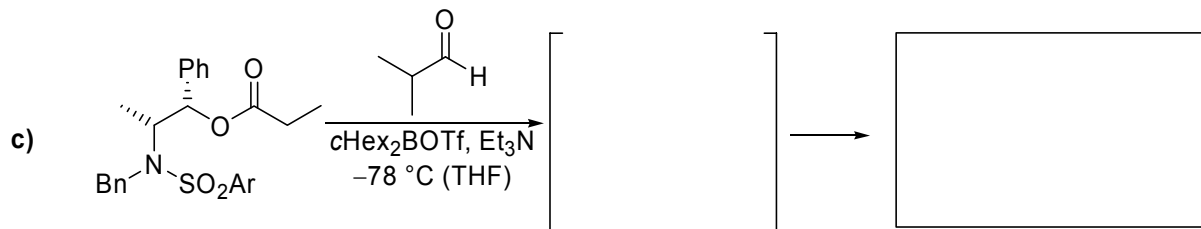
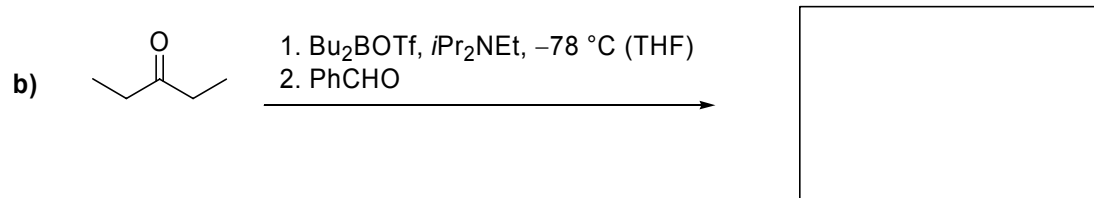
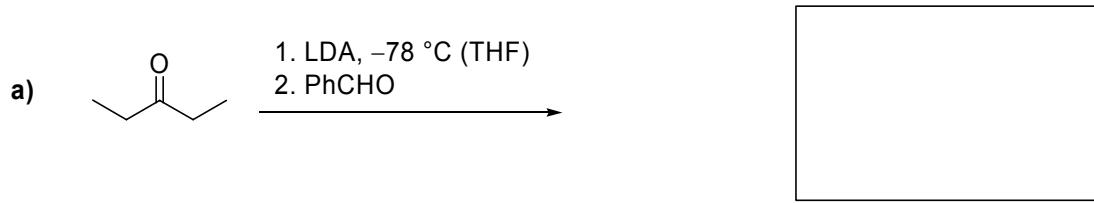
Aufgabe 2

Das abgebildete Epothilonderivat kann durch eine Yamaguchi-Macrolactonisierung cyclisiert werden. Wie sieht das dafür notwendige Edukt aus und welche Reagenzien sind erforderlich?



Aufgabe 3

Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an und begründen (Übergangszustände zeichnen)
Sie Ihre Ergebnisse.

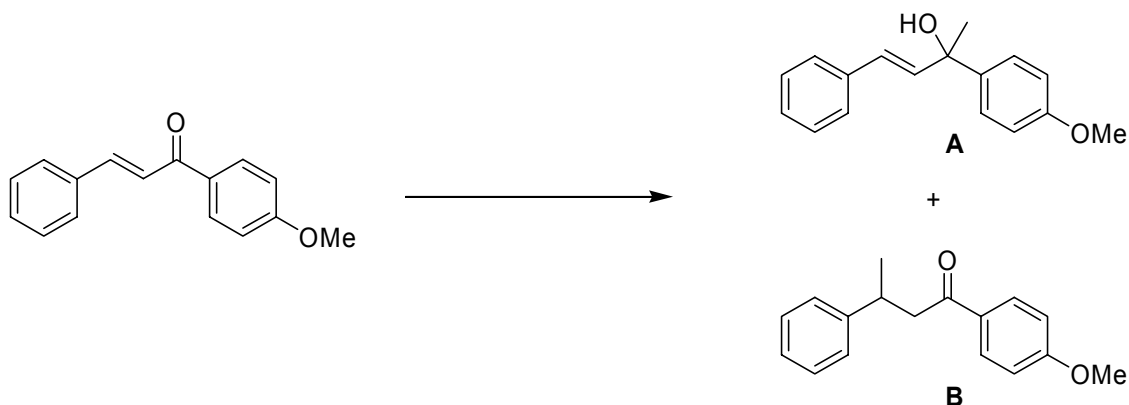


6. Übung zur Vorlesung OC III

06.06.05

Aufgabe 1

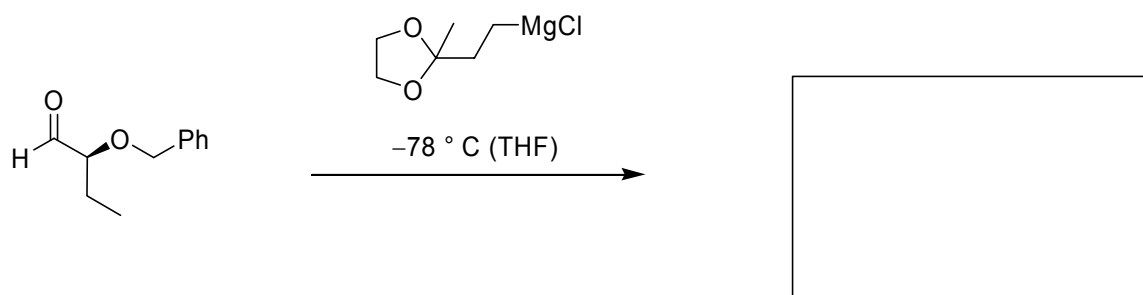
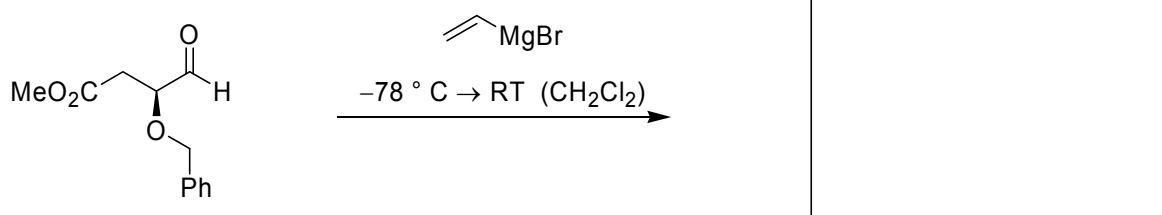
- a) Die Addition von Alkyldonoren an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen kann entweder als 1,2- oder als 1,4-Addition verlaufen. Ordnen Sie die Reagentien den entsprechenden Selektivitäten zu.



Reagentien		Selektivität A : B
MeLi		100 : 0
MeMgBr		79 : 21
MeCeCl ₂		39 : 61

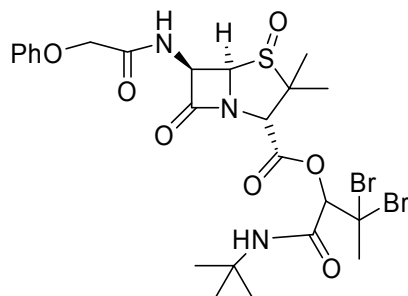
Welche Selektivität würden Sie bei der Verwendung von Cupraten erwarten?

- b) Ergänzen Sie die fehlenden Produkte und achten Sie besonders auf die Stereochemie.



Aufgabe 2

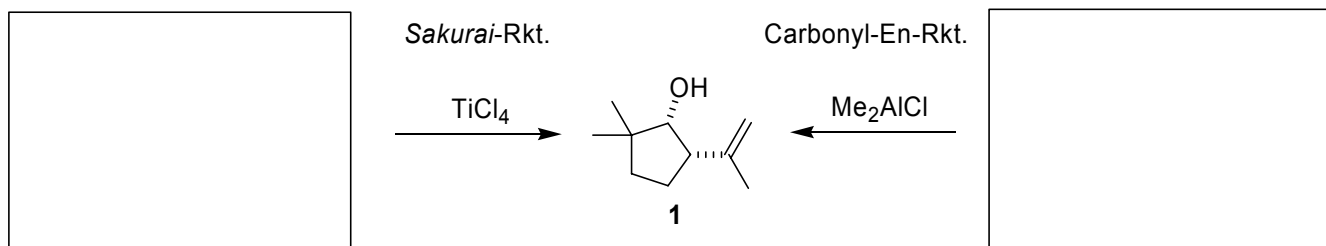
Sowohl die *Passerini*- als auch die *Ugi*-Reaktion tolerieren eine Vielzahl von funktionellen Gruppen. Geben Sie die zur Herstellung des unten angegebenen Substrates benötigten Edukte an.



Wie sähe das Produkt der analogen *Ugi*-Reaktion mit Benzylamin als vierte Komponente aus?

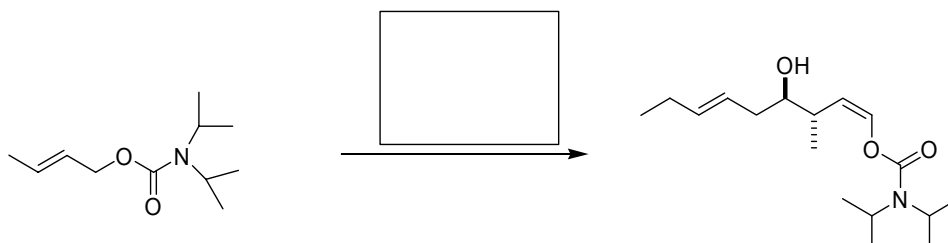
Aufgabe 3

Alkohol **1** lässt sich sowohl durch eine *Sakurai*-Reaktion als auch durch eine Carbonyl-En-Reaktion herstellen. Geben Sie die entsprechenden Edukte an, und diskutieren Sie die Rolle der TMS-Gruppe.



Aufgabe 4

Geben Sie für die folgende Reaktion geeignete Reagenzien an und erklären Sie die auftretende Relativkonformation..

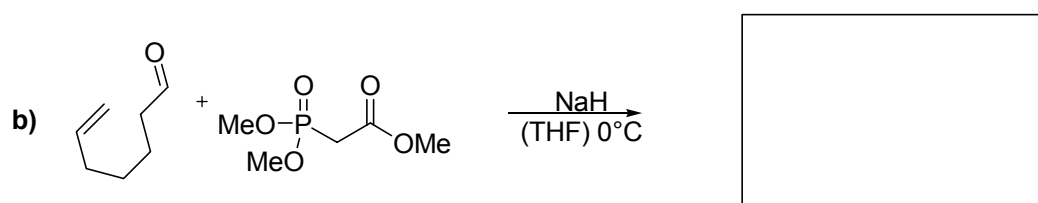


7. Übung zur Vorlesung OC III

13.06.05

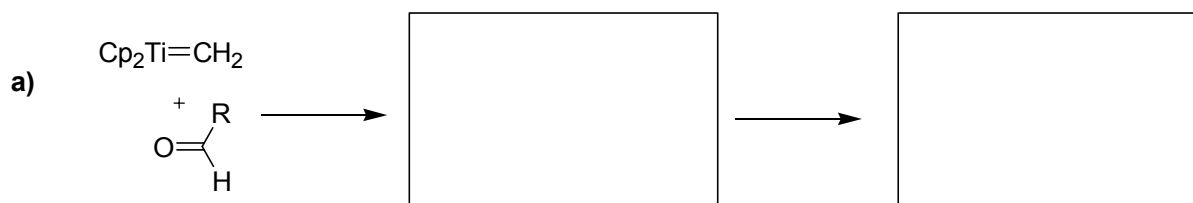
Aufgabe 1

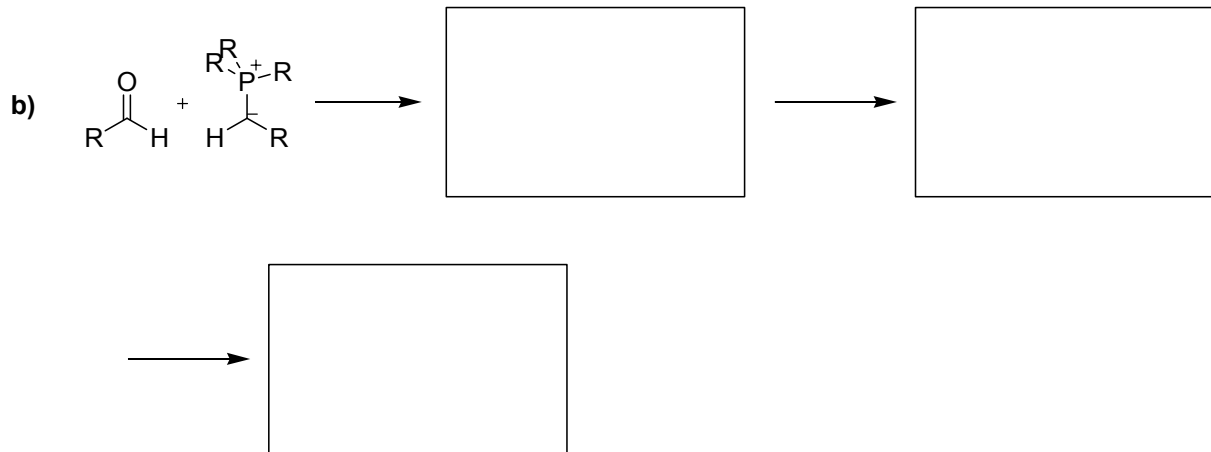
Um welche Reaktionen handelt es sich in den folgenden Beispielen? Welche Produkte entstehen?



Aufgabe 2

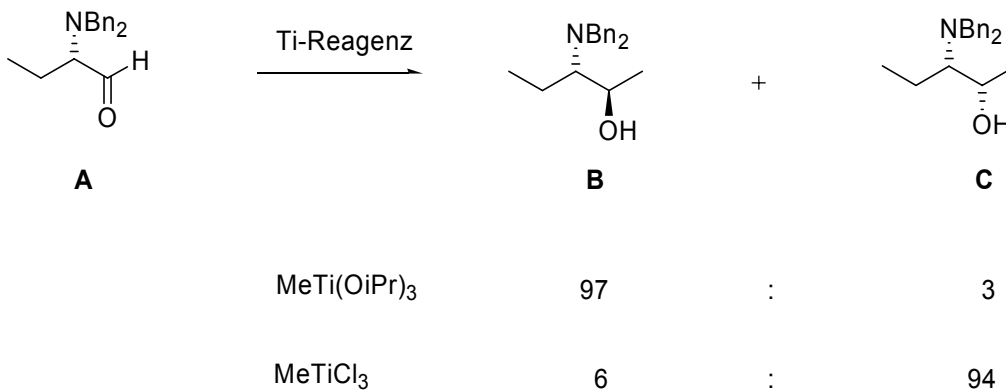
Geben Sie den Mechanismus und den Namen folgender Reaktionen an.





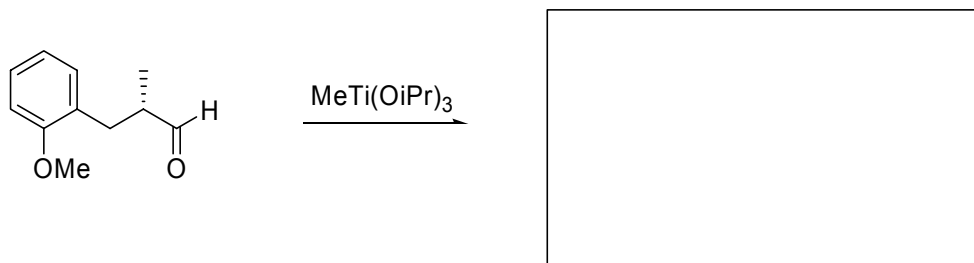
Aufgabe 3

Der chirale Aldehyd **A** reagiert mit $MeTi(OiPr)_3$ 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? Zeichnen Sie die dazugehörigen Newman-Projektionen der Übergangszustände und erklären Sie warum sich die Diastereoselektivität in Abhängigkeit vom Titanreagenz ändert.

b) Was erwarten Sie für die folgende Umsetzung und wie sieht der dazugehörige Übergangszustand aus?

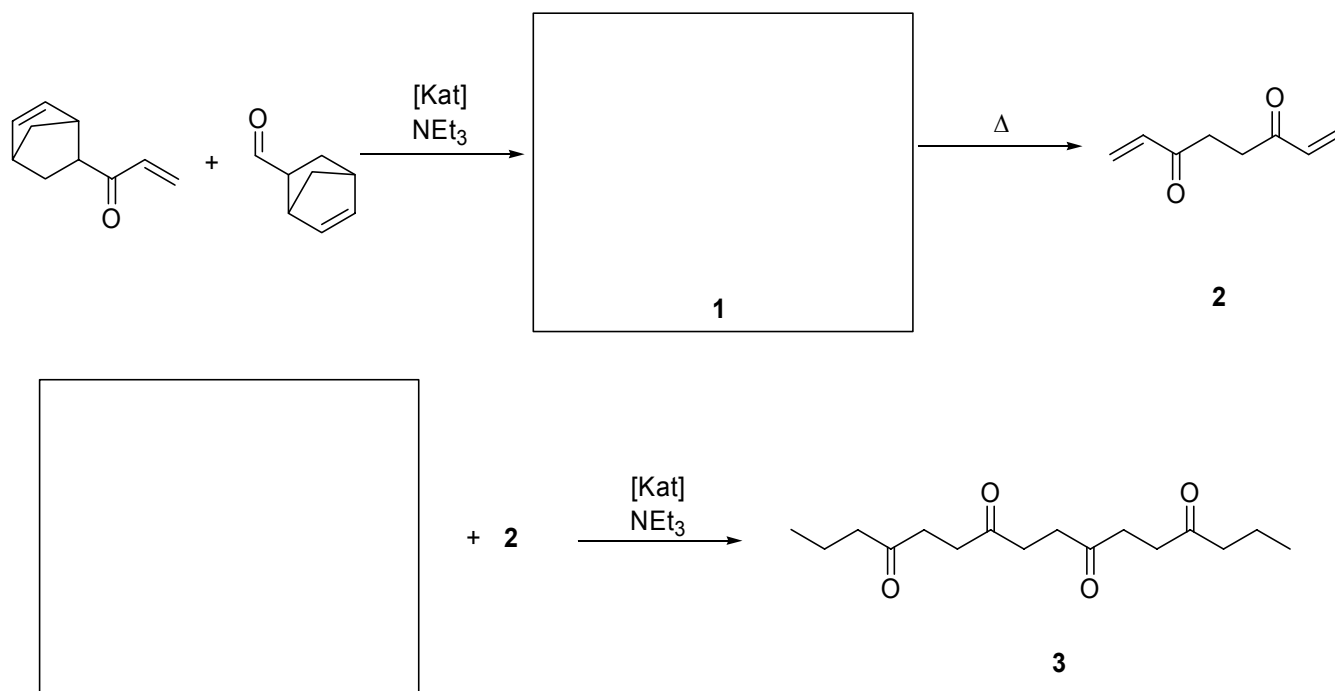


8. Übung zur Vorlesung OC III

20.06.05

Aufgabe 1

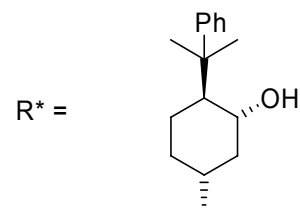
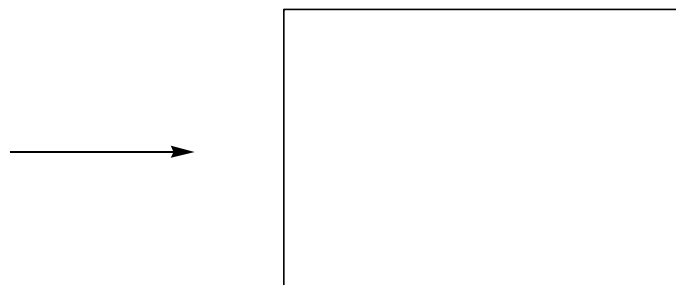
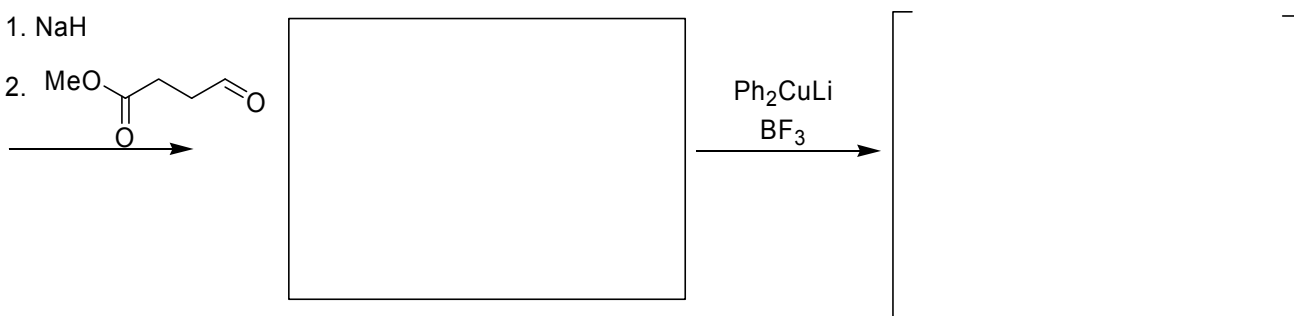
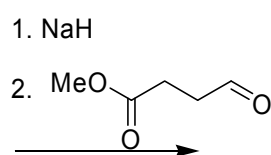
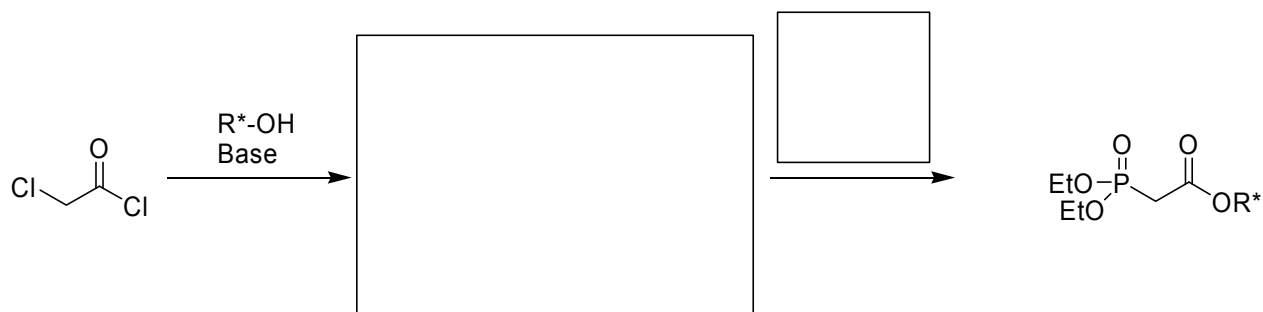
Das Tetraketon **3** konnte unter zweimaliger Anwendung eines heterocyclischen Katalysators hergestellt werden. Ergänzen Sie die fehlenden Edukte/Produkte und diskutieren Sie den Mechanismus anhand *einer* der beiden Reaktionen (Wie sieht der Katalysator aus?). Überlegen Sie um welche *Retro*-Reaktion es sich bei **1** → **2** handelt?



Welche anderen Methoden zur Umpolung sind Ihnen noch bekannt?

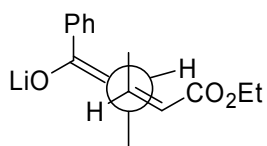
Aufgabe 2

Ergänzen Sie die fehlenden Produkte/ Edukte/ Reagentien der hier dargestellten Synthese eines 2,3-disubstituierten Cyclopentanons.



Aufgabe 3

Die abgebildete Newman-Projektion stellt den falschen Übergangszustand einer *Michael*-Addition dar. Korrigieren Sie diesen und geben Sie das entsprechende Produkt sowie die eingesetzten Edukte an.

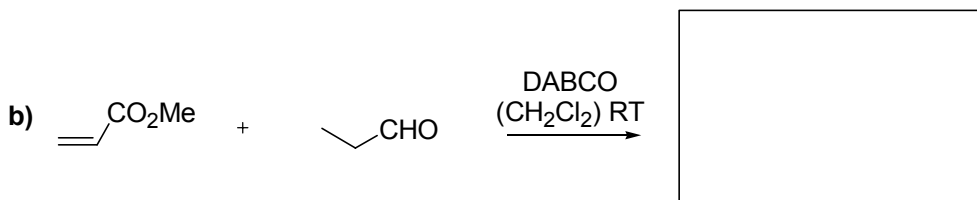
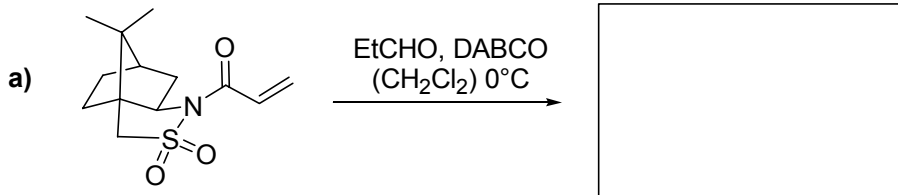


9. Übung zur Vorlesung OC III

27.06.05

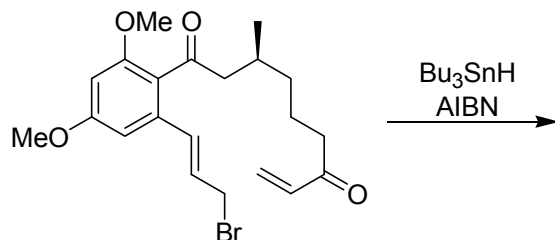
Aufgabe 1

Um welche Reaktionen handelt es sich in den folgenden Beispielen? Welche Produkte entstehen?



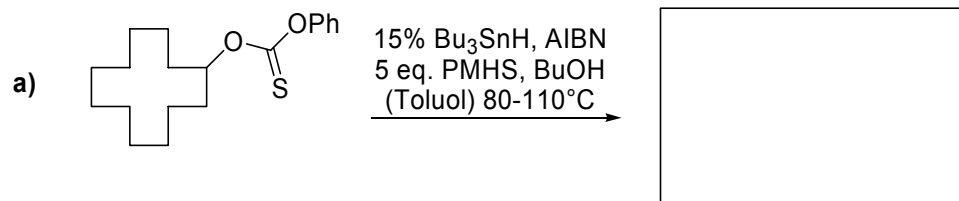
Aufgabe 2

Formulieren Sie das Produkt folgender Reaktion. Welche Probleme ergeben sich, wenn man diesen Syntheseweg für die Darstellung von pharmazeutischen Wirkstoffen anwendet?

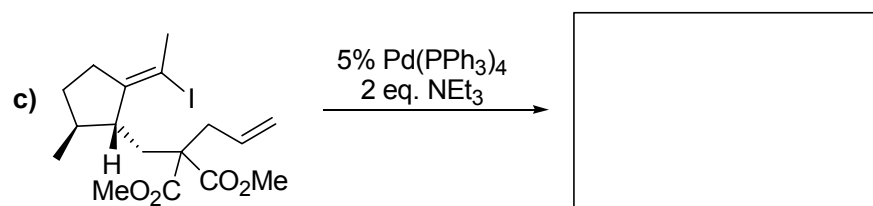
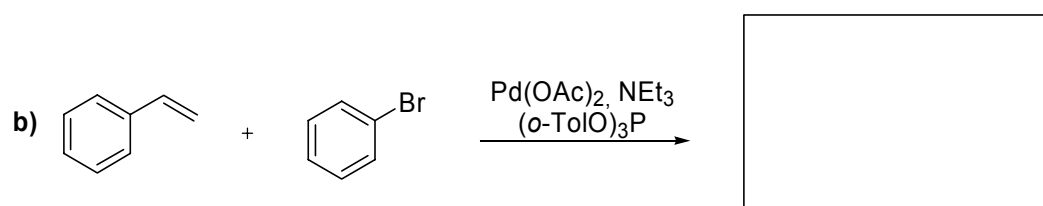


Aufgabe 3

Um welche Reaktionen handelt es sich bei folgenden Beispielen? Formulieren Sie für Aufgabe **b** den Mechanismus.



PMHS = Polymethylhydrosiloxan



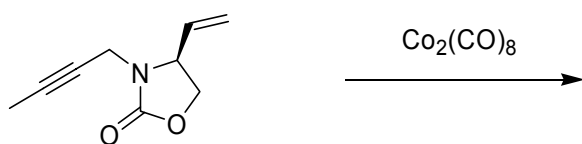
10. Übung zur Vorlesung OC III

04.07.05

Aufgabe 1

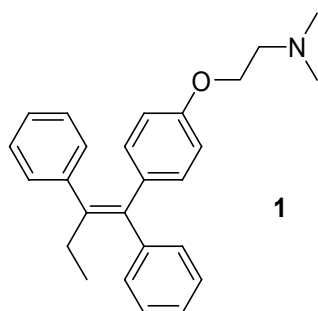
Welches Produkt erwarten Sie bei der folgenden Umsetzung?

(Erwarten Sie das thermodynamisch günstigere Produkt)

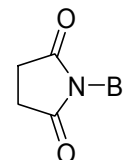


Aufgabe 2

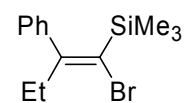
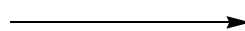
Bei der Synthese von (*Z*)-*Tamoxifen* (**1**) wurden neben bereits bekannten Reaktionen auch eine Carbometallierung eingesetzt. Ergänzen sie das folgende Schema:



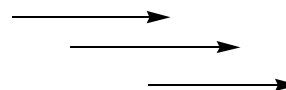
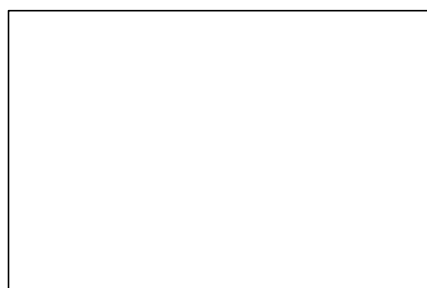
NBS= N-Brom-Succinimid
(elektrophiles Bromäquivalent)



1) $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2, \text{Et}_2\text{AlCl}$
2) NBS



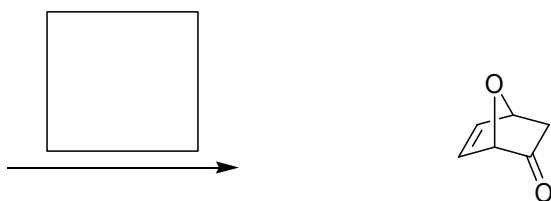
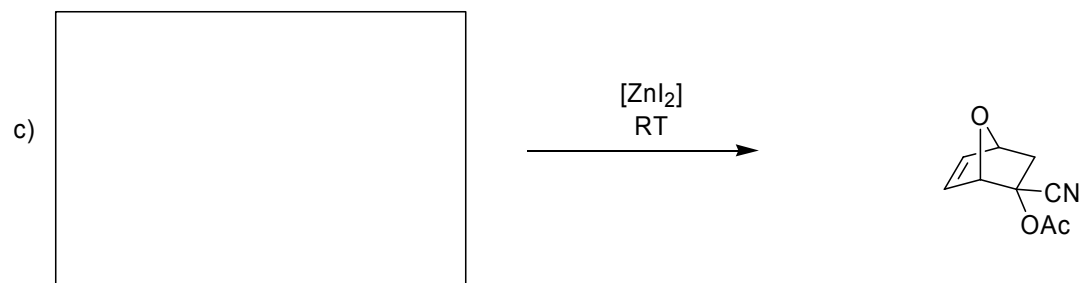
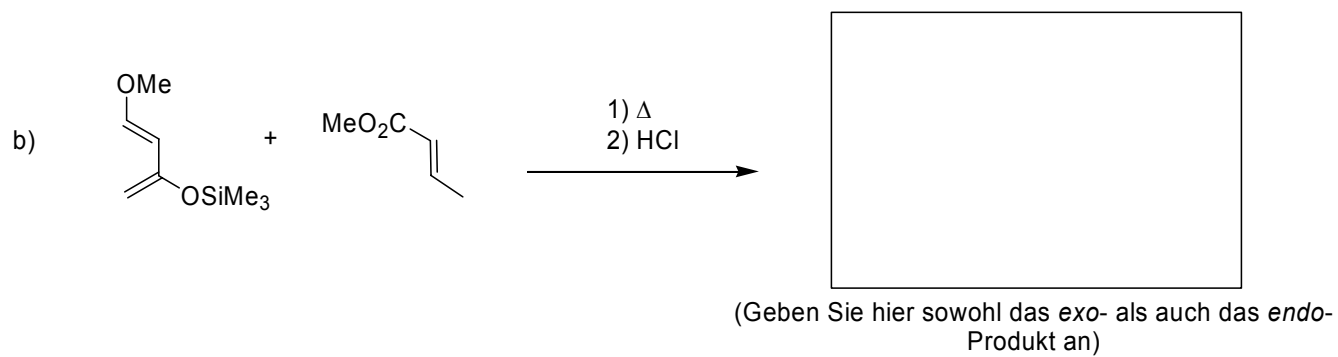
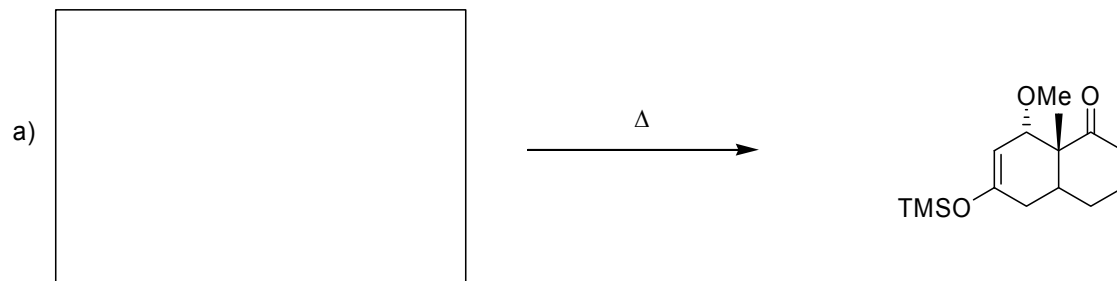
1) $[\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4]$
 PhZnCl
2) Br_2
3) $[\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4]$
 $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{ZnCl}$



1

Aufgabe 3

Viel Spaß mit den Diels-Alder-Reaktionen!

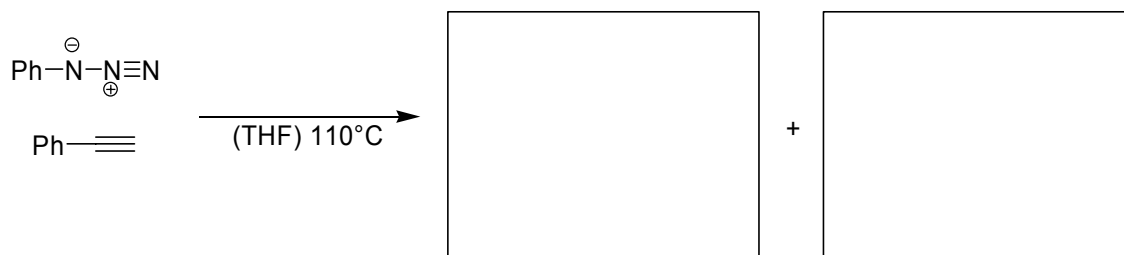


11. Übung zur Vorlesung OC III 11.07.05

Aufgabe 1

Um welche Art von Addition handelt es sich bei diesen Reaktionen? Wie sehen die beiden möglichen Produkte in **a** aus und zu welchem Ergebnis gelangen Sie bei **b**?

a)

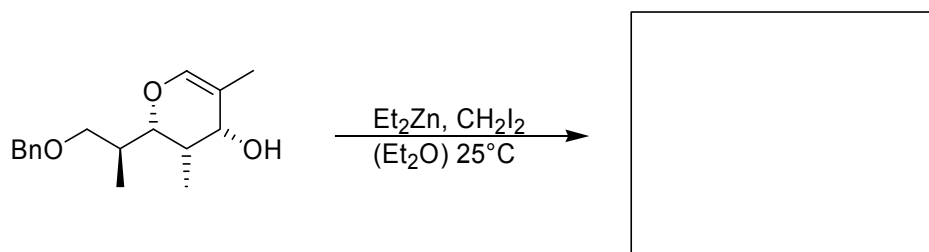


b)



Aufgabe 2

Formulieren Sie das Produkt folgender Reaktion.



Aufgabe 3

Um welche Reaktionen handelt es sich bei folgendem Beispiel? Ergänzen Sie die Intermediate und Produkte.

