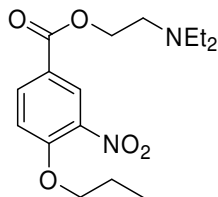


1. Übung zur Vorlesung OC III

02.05.06

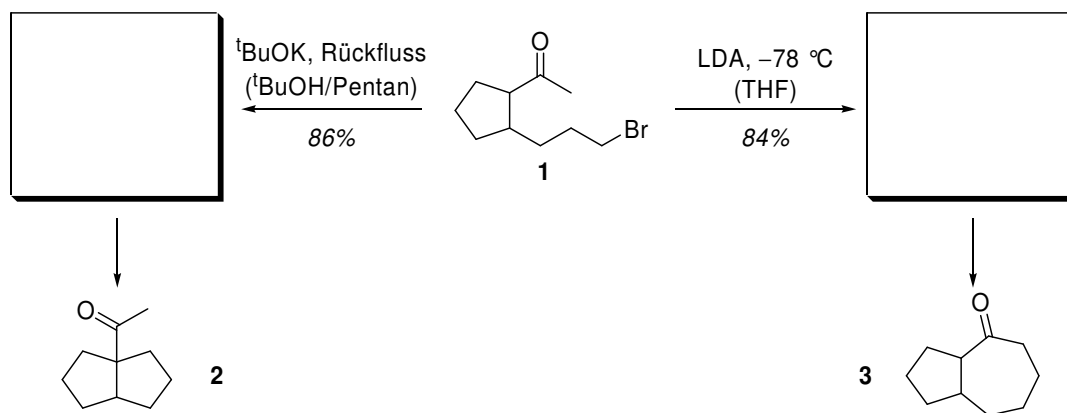
Aufgabe 1

Zerlegen Sie folgendes Molekül retrosynthetisch in sinnvolle Synthone und die entsprechenden Syntheseäquivalente.



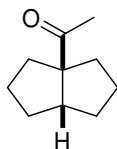
Aufgabe 2

a) Im folgendem Beispiel konnte das Bromid **1** mit Hilfe regioselektiver Deprotonierung selektiv in die Ketone **2** und **3** überführt werden.



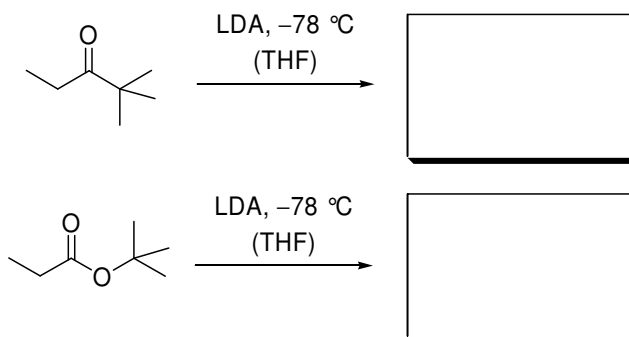
Ergänzen Sie die fehlenden Zwischenstufen und erklären Sie den Reaktionsverlauf.

b) Durch Vergleich mit bekannten Verbindungen konnte die Stereochemie des Ketons **2** bestimmt werden. Erklären Sie die erhaltene Konfiguration anhand des Reaktionsmechanismus.



Aufgabe 3

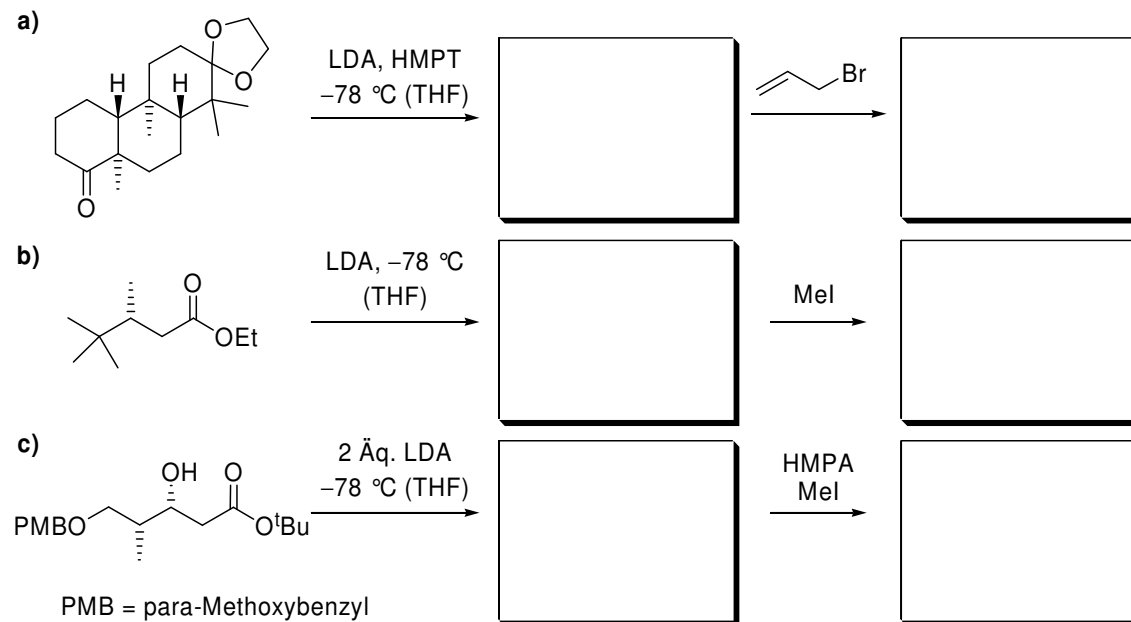
Nicht nur die Regiokontrolle, sondern auch die Stereokontrolle ist für die Herstellung von Enolaten entscheidend. Welche Faktoren sind hierfür von Bedeutung und warum? Formulieren Sie den Übergangszustand der Deprotonierung? Welche Enolate erwarten Sie daher für folgende Umsetzungen?



Aufgabe 4

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.

Zusatzfragen zur Teilaufgabe c: Warum werden zwei Äquivalente LDA benötigt? Was würde bei Verwendung nur eines Äquivalents passieren? Formulieren Sie das daraus resultierende Produkt.



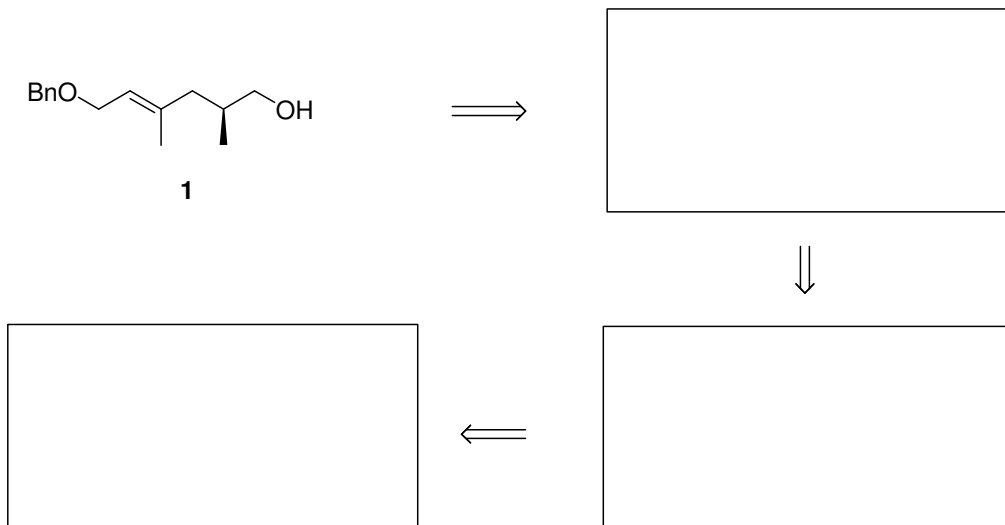
2. Übung zur Vorlesung OC III

08.05.06

1. Aufgabe

Bei der Synthese von Alkohol **1** wurde das *Evans*-Auxiliar benutzt.

a) Vervollständigen Sie das folgende Retrosynthese-Schema (zuerst ohne Berücksichtigung der Stereochemie):



b) Welche Konfiguration muss das *Evans*-Auxiliar haben, damit Alkohol **1** in der richtigen Absolutkonfiguration erhalten wird?

c) Zeichnen Sie den Übergangszustand der Alkylierung, der zum richtigen Produkt führt.

2. Aufgabe

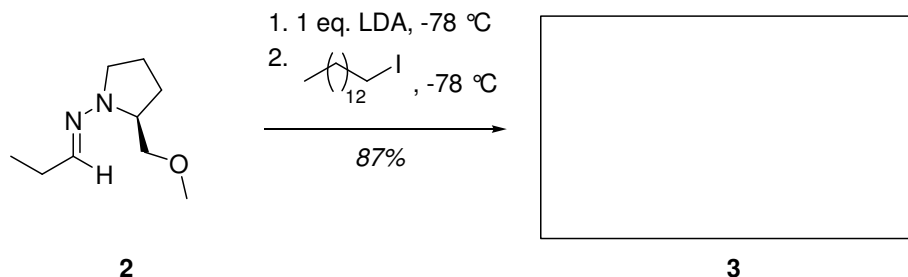
Im Gegensatz zu Ketonen oder Estern lassen sich Aldehyde nicht so einfach über Enolate alkylieren.

a) Warum?

Stattdessen kann man das so genannte RAMP/SAMP-Verfahren zur stereoselektiven Alkylierung von Aldehyden benutzen.

b) Wie wird **2** hergestellt?

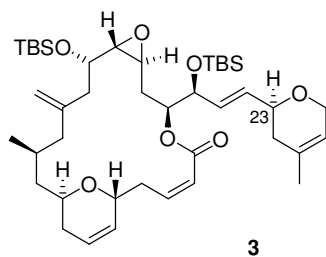
c) Welches Produkt wird bei unten gezeigter Umsetzung erhalten?



d) Wie kann aus Produkt **3** der ja eigentlich gewünschte Aldehyd freigesetzt werden?

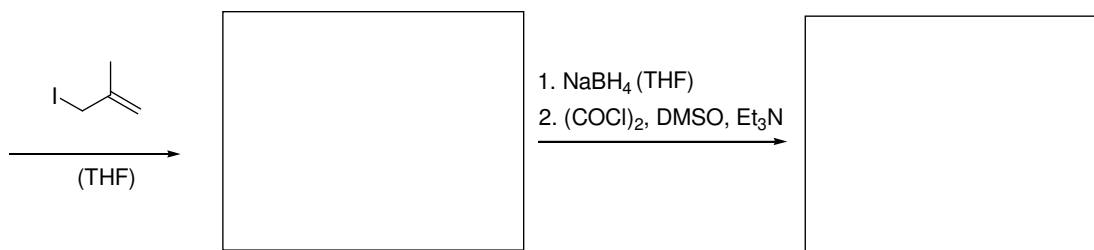
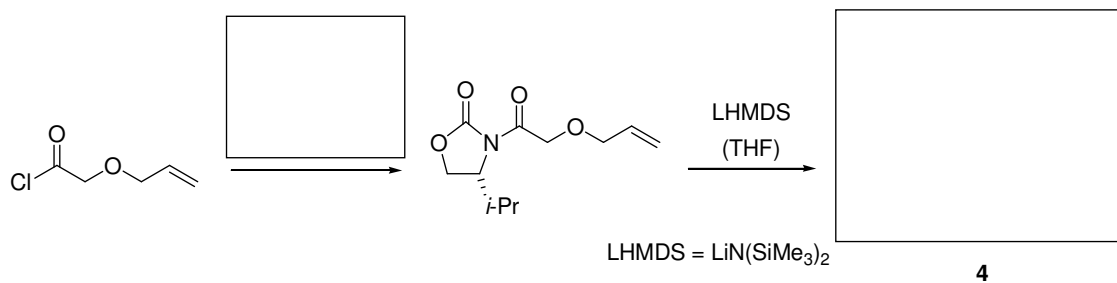
3. Aufgabe

Laulimalid (**3**) ist ein starker Inhibitor des Zellwachstums und damit ein interessantes Synthesetarget.



TBS = *t*-Butyldimethylsilyl

a) Das Stereozentrum an C-23 wird durch eine Enolat-Alkylierung nach *Evans* aufgebaut. Vervollständigen Sie das unten gezeigte Syntheschema.



b) Welches Diastereomer des Enolats **4** wird gebildet und warum? Welche Parameter sind für die Stereokontrolle der Alkylierung wichtig?

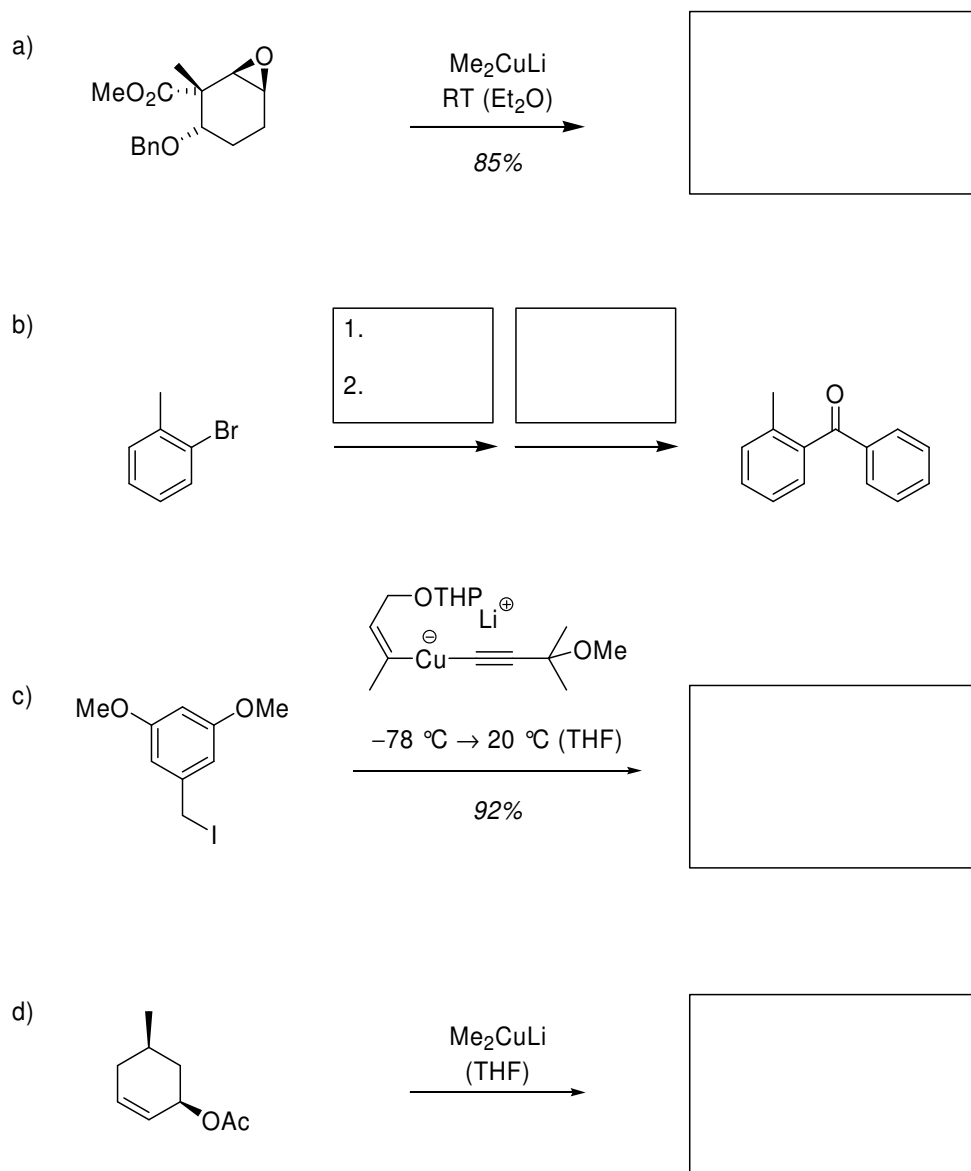
3. Übung zur Vorlesung OC III

15.05.06

Aufgabe 1

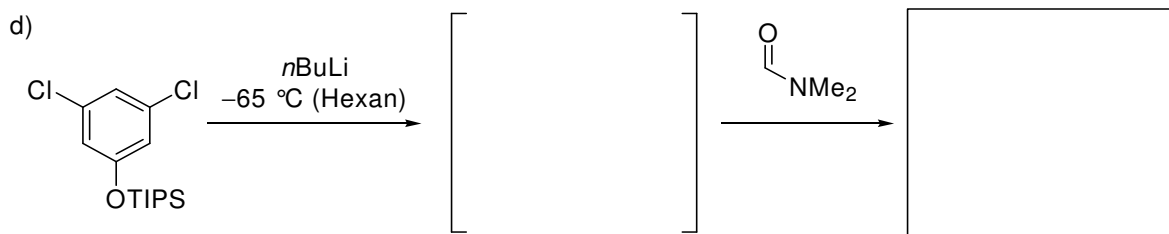
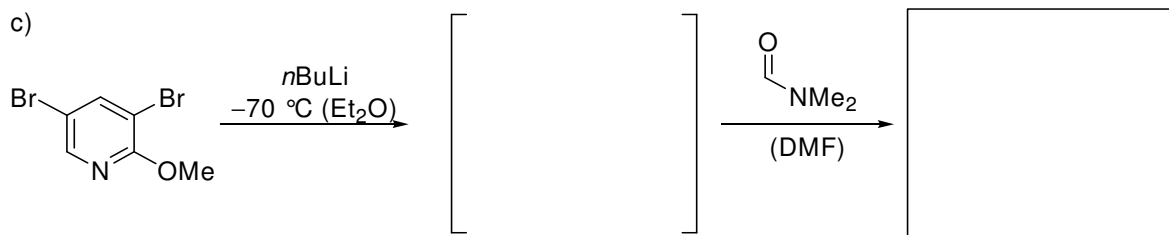
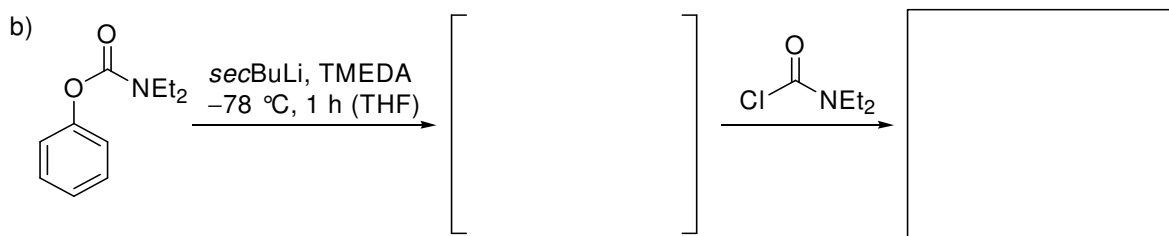
Cuprate stellen wichtige Alkyldonoren dar, die sich häufig durch hohe Chemo- und Regioselektivität auszeichnen.

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



Aufgabe 2

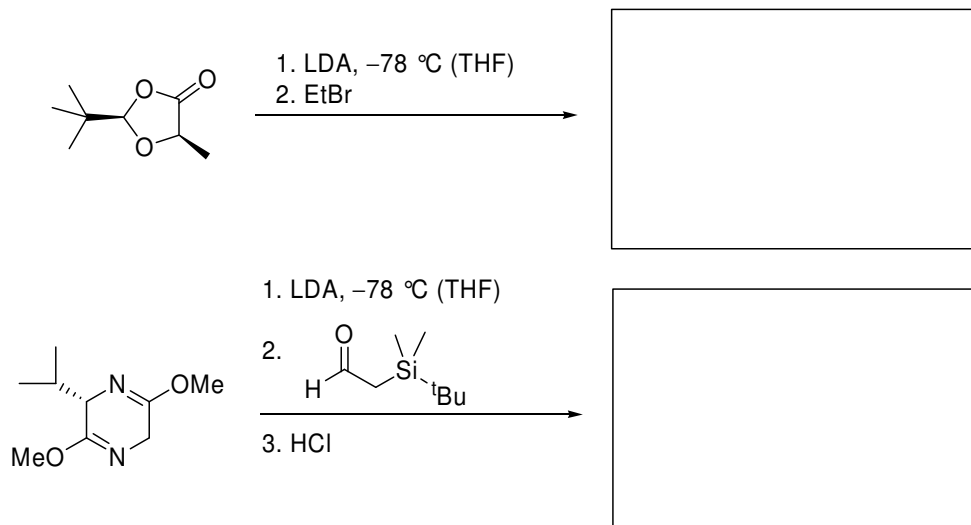
Ergänzt Sie die fehlenden Reagenzien, Zwischenstufen und Produkte und benennen Sie die Herstellungsmethode der Alkyldonoren.



TIPS = Triisopropylsilyl

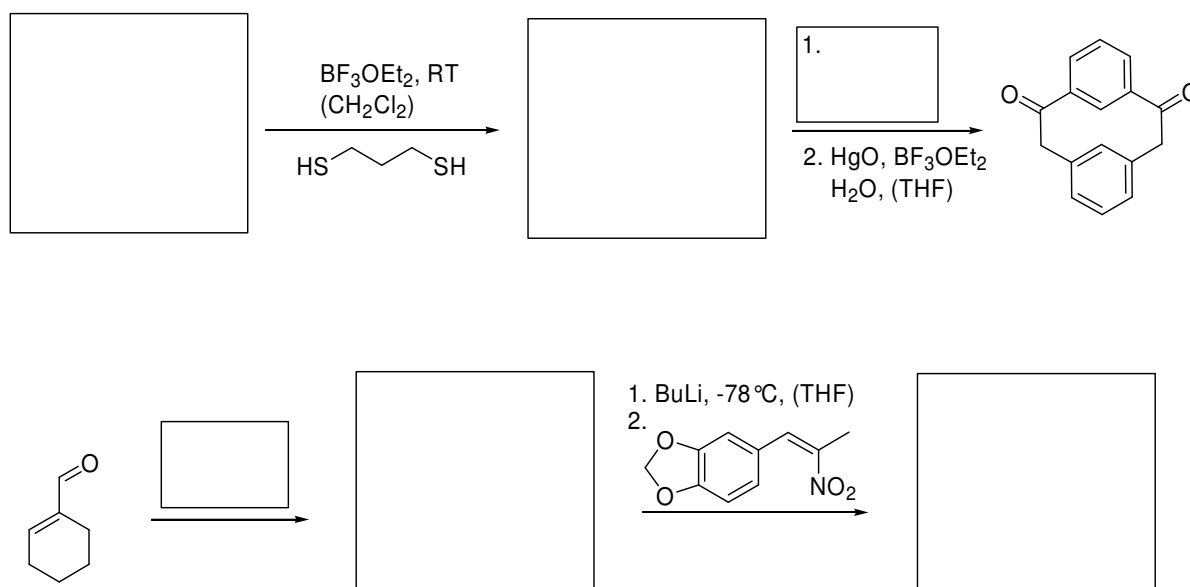
Aufgabe 3

Zwei weitere Möglichkeiten der auxiliarkontrollierten diastereoselektiven Alkylierung sind die von Seebach et al. bzw. Schöllkopf et al. entwickelten Methoden. Geben Sie die Produkte unter Berücksichtigung der Stereochemie an und zeichnen Sie die Reaktivkonformation der Enolate.



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.

4. Übung zur Vorlesung OC III

22.05.06

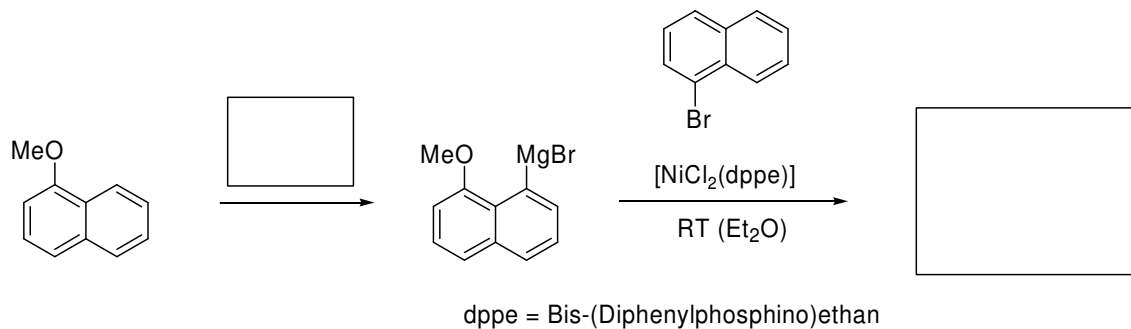
Aufgabe 1

- Formulieren Sie, welches Produkt bei der Stille-Reaktion von Ethinyl(tributyl)stannan und Phenyltriflat in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und einem Überschuß an LiCl entsteht.
- Beschreiben Sie an Hand dieser Reaktion den Katalysezyklus. Vergessen Sie nicht die drei wichtigen Schritte und die jeweiligen Oxidationszahlen von Palladium anzugeben.

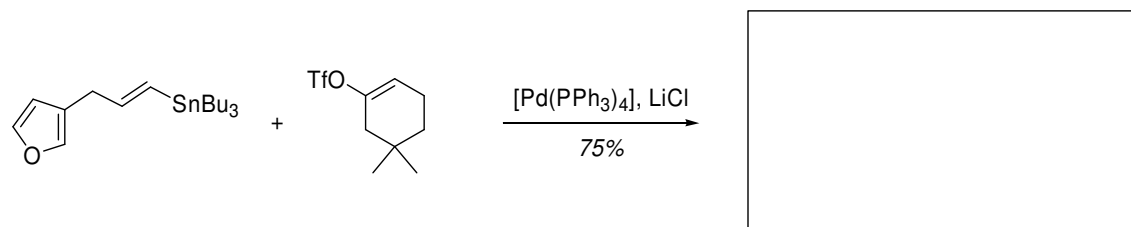
Aufgabe 2

Ergänzen Sie folgende Reaktionsschemata. Welche Namen haben diese Kreuzkupplungen?

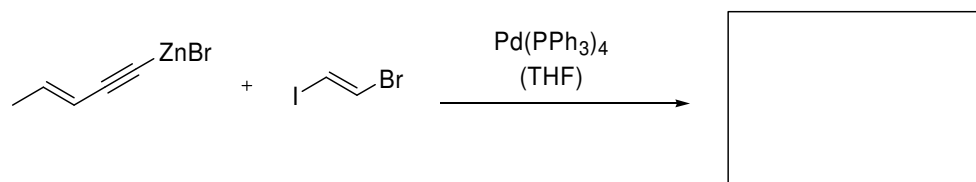
a)



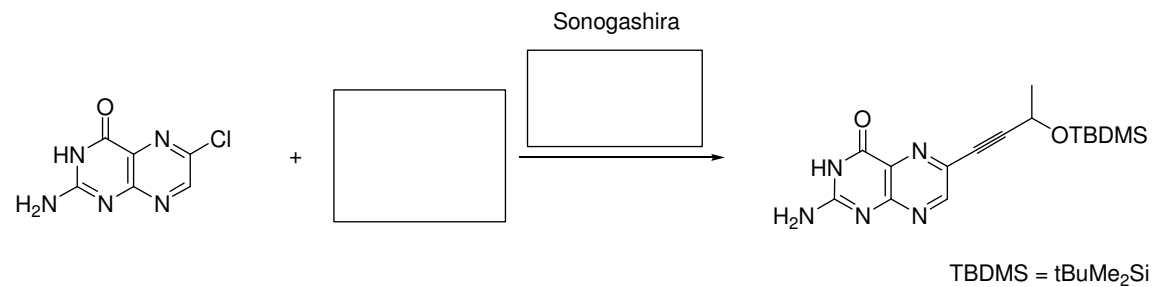
b)



c)

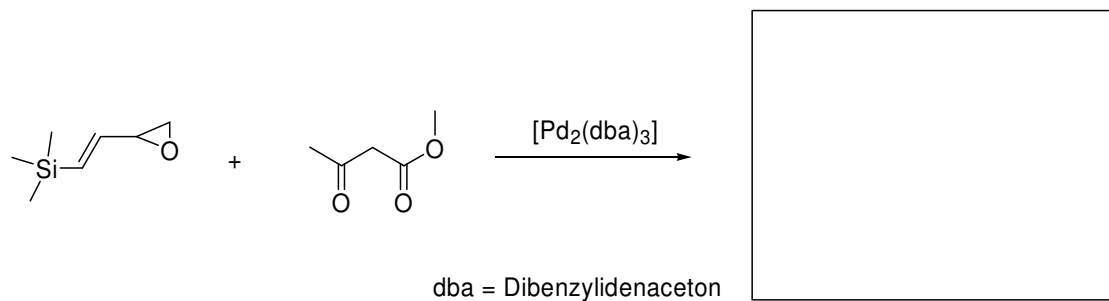


d)



Aufgabe 3

Beschreiben Sie den Mechanismus der folgenden Reaktion und geben Sie das erwartete Produkt an!

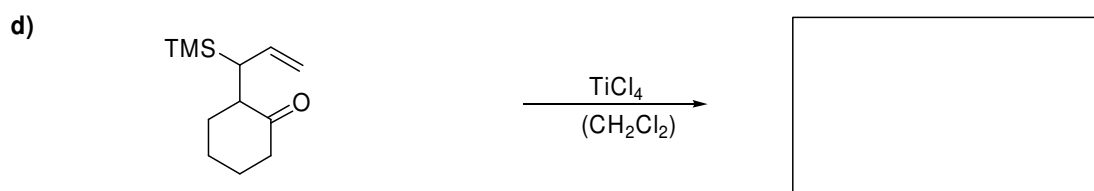
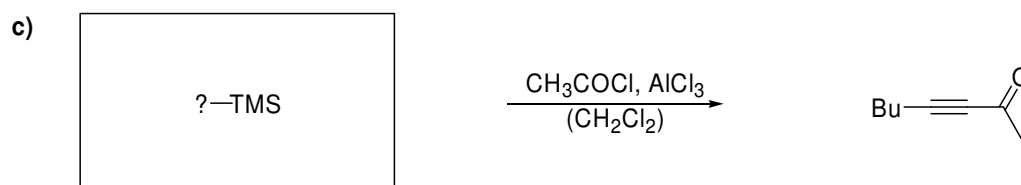
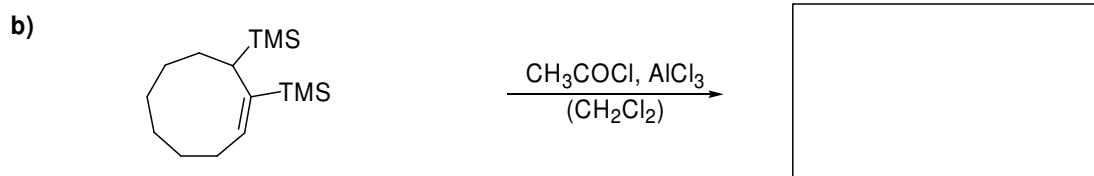
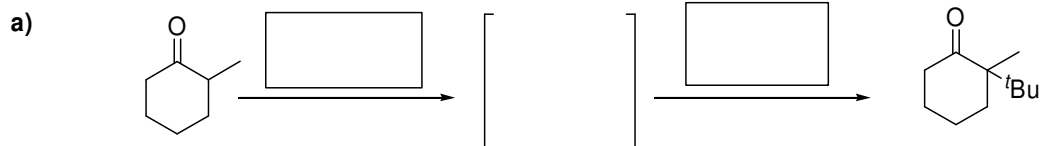


5. Übung zur Vorlesung OC III

29.05.04

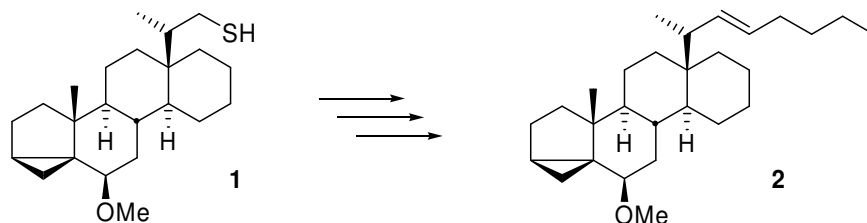
Aufgabe 1

Welche Produkte erwarten Sie für folgende Reaktionen? Benennen Sie Reagenzien, Zwischenprodukte und Produkte.



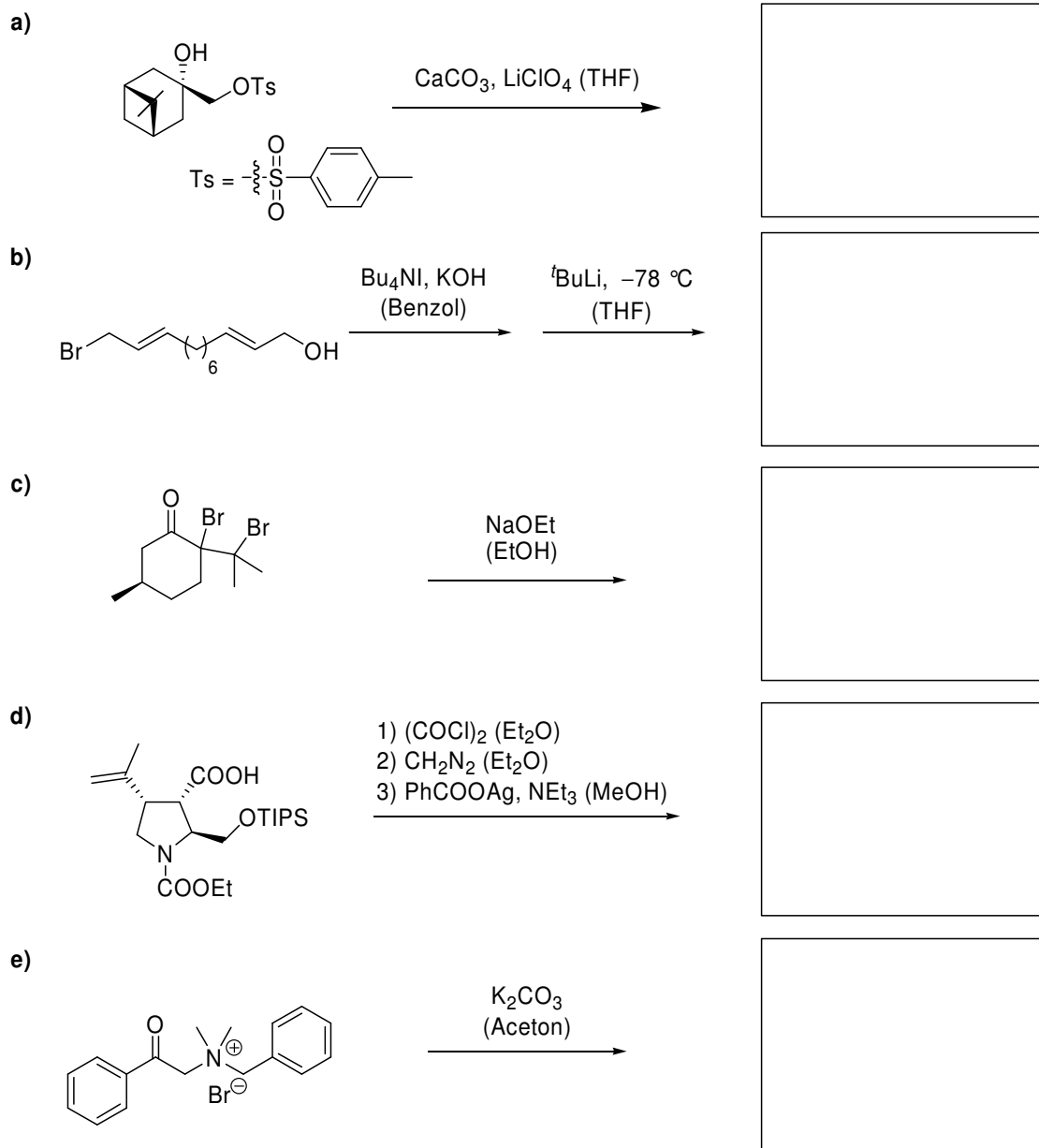
Aufgabe 2

Bei der Synthese folgendes Steroidfragments wurde die Seitenkette ausgehend von dem Thiol **1** verlängert. Überlegen Sie sich sinnvolle Syntheseschritte und dafür notwendige Reagenzien.



Aufgabe 3

Um welche Umlagerungen handelt es sich in den folgenden Beispielen? Zeichnen Sie die gesuchten Produkte.



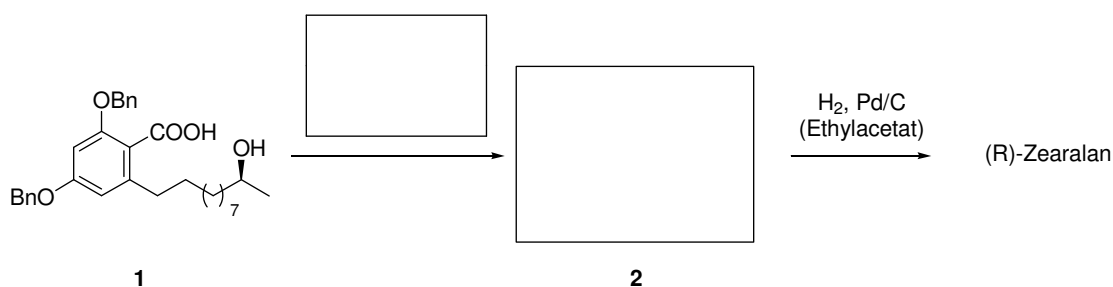
6. Übung zur Vorlesung OC III

8.06.06

1. Aufgabe

Bei der Synthese von (*R*)-Zearalan wurde als Schlüsselschritt eine Mitsunobu-Reaktion verwendet, um aus dem Alkohol **1** den Zyklus **2** aufzubauen.

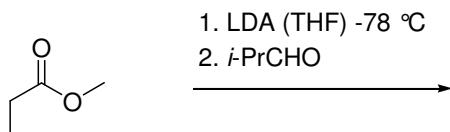
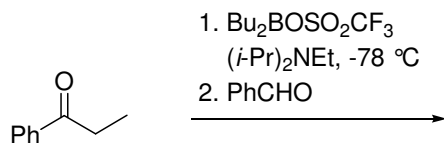
a) Ergänzen Sie die dafür notwendigen Reaktionsbedingungen und geben Sie die Verbindung **2** an.



b) Wie könnte man theoretisch das (*S*)-Zearalan erhalten und welche Reaktionsbedingungen würde man hierfür verwenden?

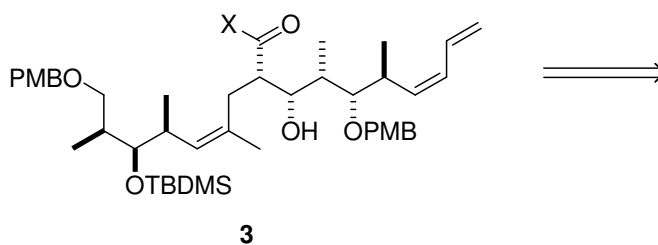
2. Aufgabe

Geben Sie bei folgenden Aldol-Reaktionen die erwarteten Produkte an. Erwarten Sie jeweils eine hohe Diastereoselektivität?



3. Aufgabe

Bei der Naturstoffsynthese von (+)-Discodermolide wurden mehrere Aldolreaktionen eingesetzt. Zerlegen Sie Verbindung **3** in die beiden Fragmente für eine diastereoselektive Aldolreaktion, die zum gewünschten Produkt führt. Geben Sie an, ob der Rest X groß oder klein sein muss und geben Sie dafür ein konkretes Beispiel. Begründen Sie Ihre Entscheidung mittels einer Zeichnung des Übergangszustandes.

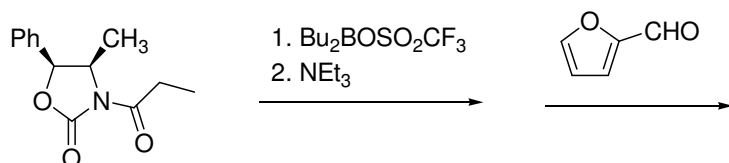


PMB = *p*-MeO-Benzyl

TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl

4. Aufgabe

Geben Sie bei folgender auxiliarkontrollierten Aldolreaktion das erwartete Produkt an. Zeichnen Sie dafür die auftretenden Zwischenprodukte und Übergangszustände. Achten Sie hierbei auch auf die Absolutkonfiguration!

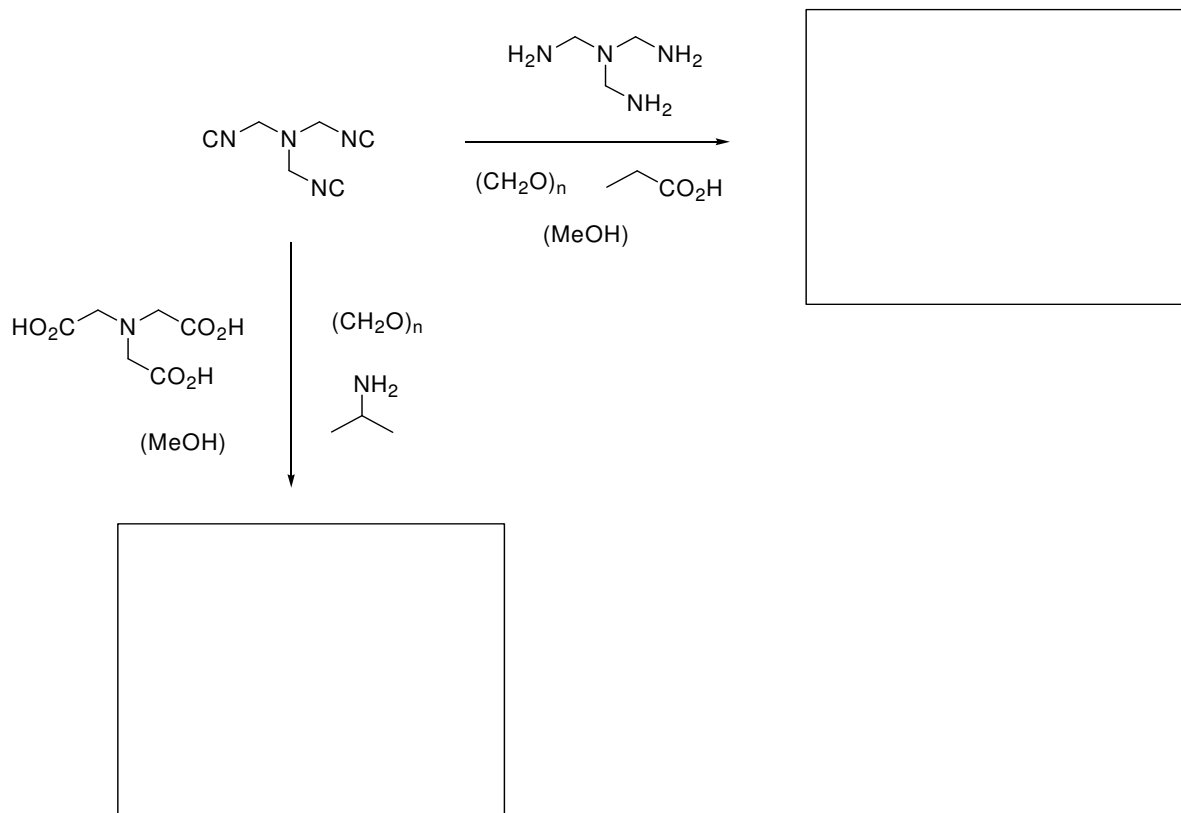


7. Übung zur Vorlesung OC III

19.06.06

1. Aufgabe

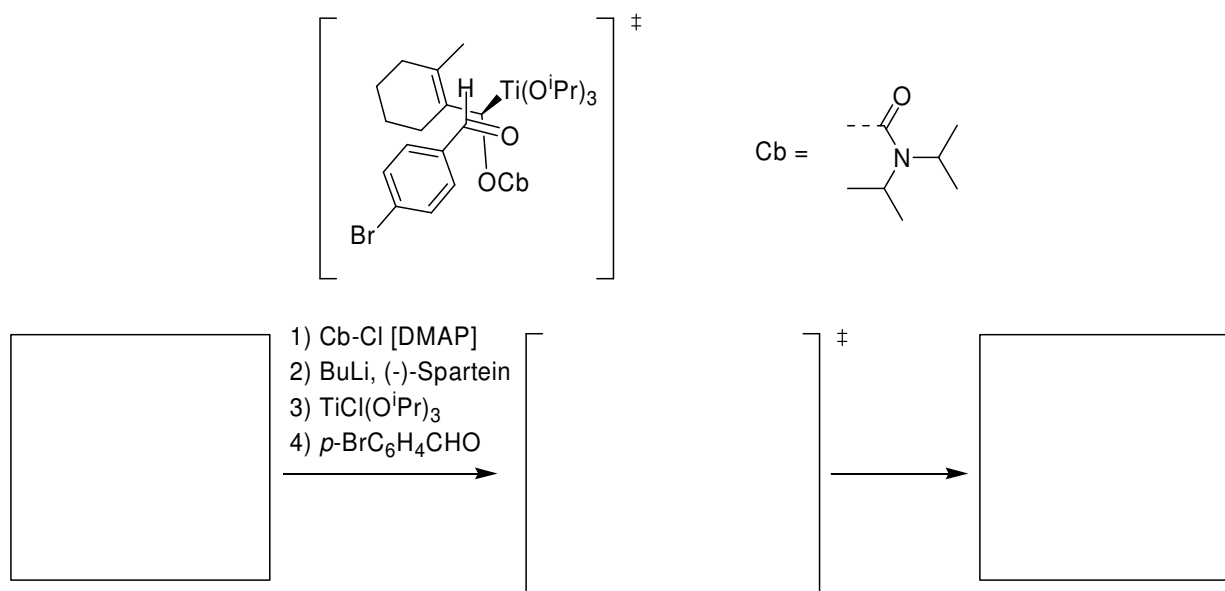
Geben Sie für die folgenden Macrocyclisierungen die erwarteten Produkte an.



2. Aufgabe

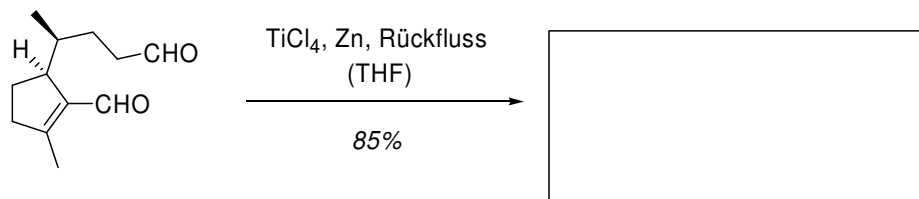
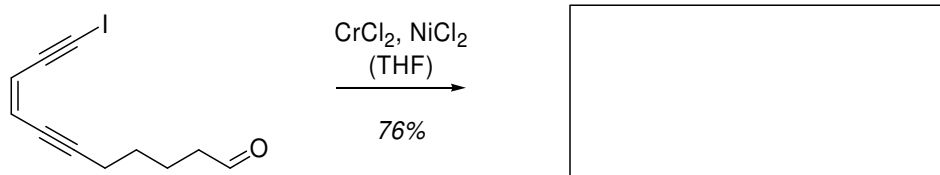
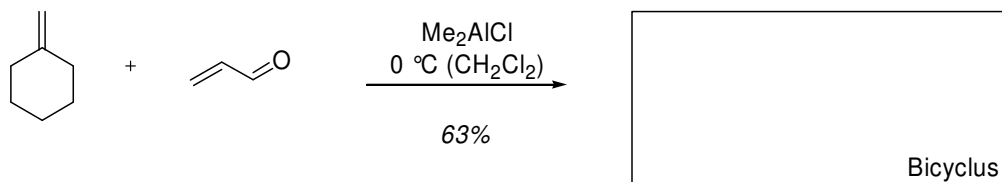
Der abgebildete Übergangszustand dieser Homoaldol-Reaktion ist falsch!

Korrigieren Sie den Übergangszustand und ergänzen Sie Edukt sowie Produkt.



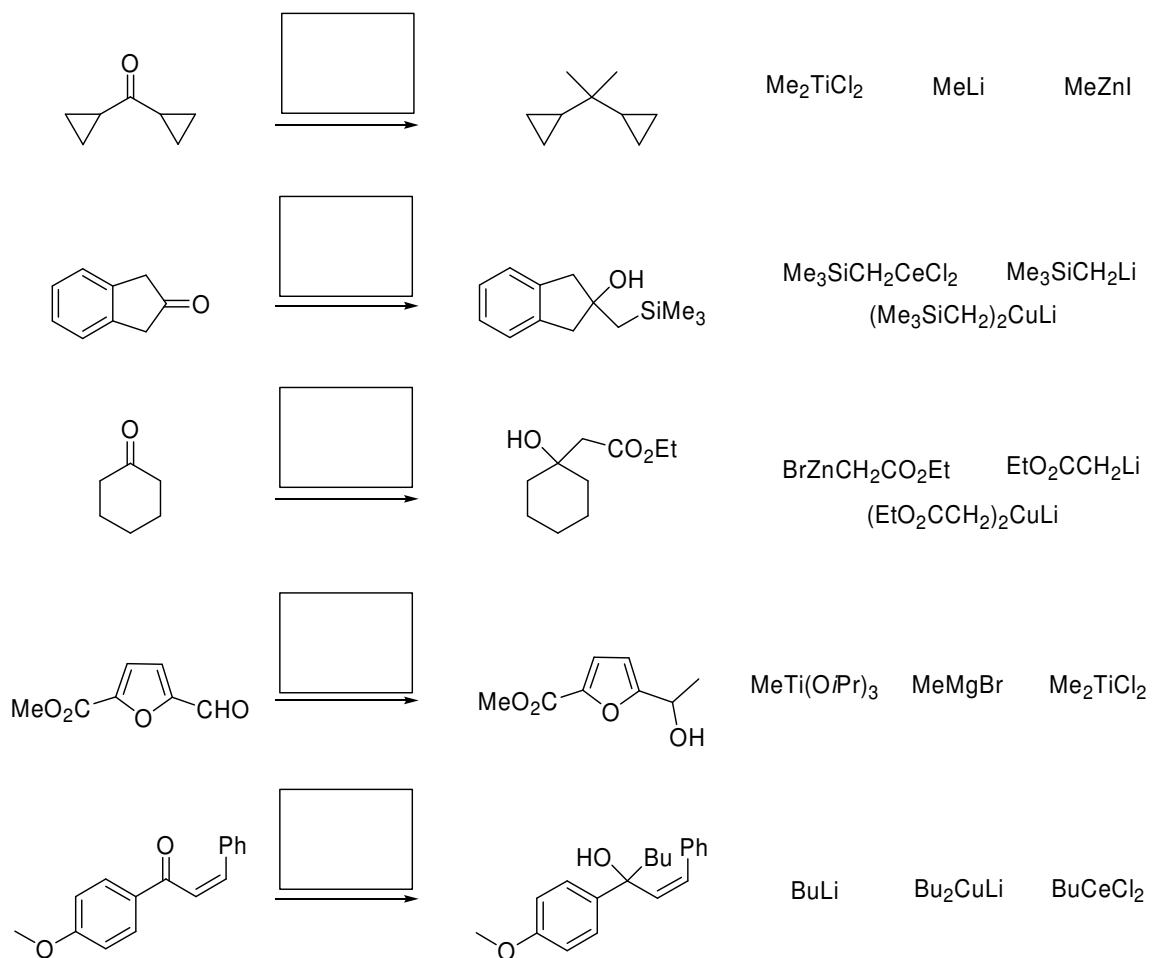
3. Aufgabe

Ergänzen Sie die fehlenden Produkte. Wie heißen dazugehörigen Namensreaktionen?



Aufgabe 4

In folgenden Reaktionen sollen Alkyldonoren mit Carbonylverbindungen umgesetzt werden. Wählen Sie das in Frage kommende Reagenz aus den gegebenen Möglichkeiten aus und begründen Sie Ihre Wahl.

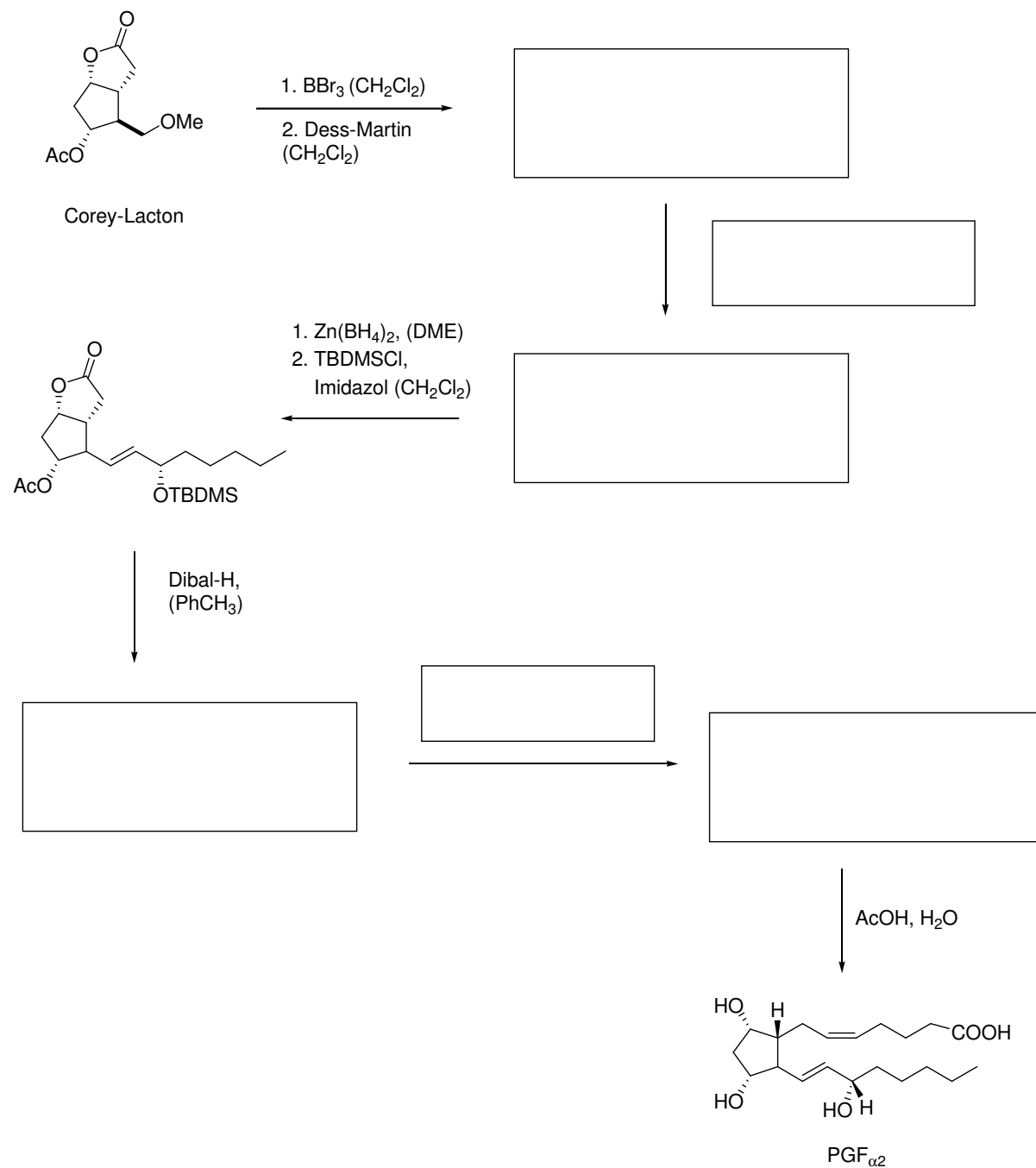


8. Übung zur Vorlesung OC III

26.06.06

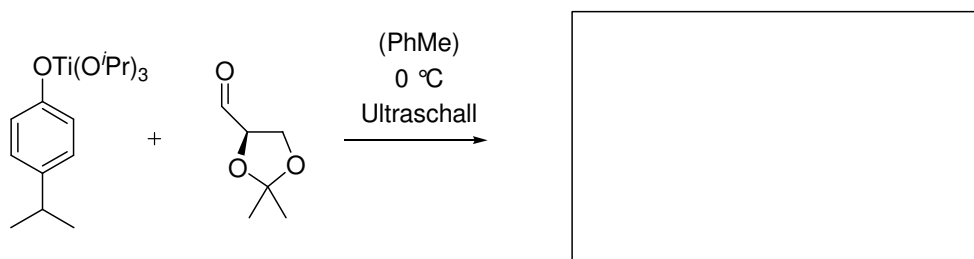
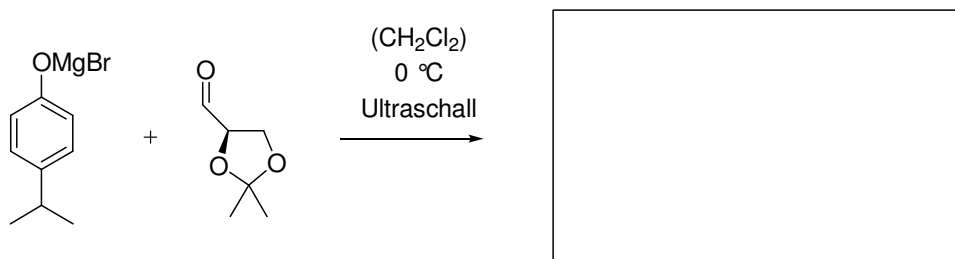
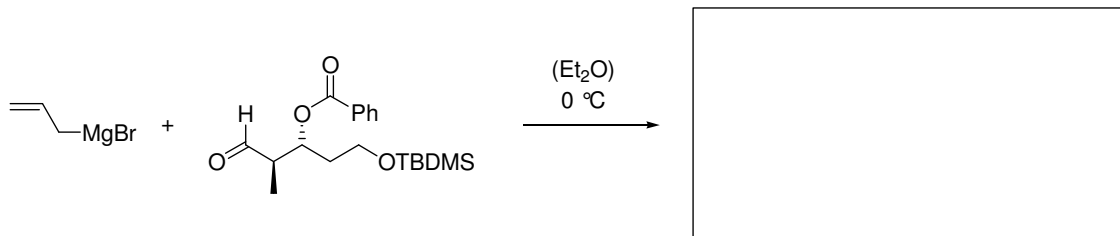
1. Aufgabe

Prostaglandin $F_{2\alpha}$ ($PGF_{2\alpha}$) wurde 1969 von Corey synthetisiert, wobei als Schlüsselschritte Carbonylolefinierungen verwendet wurden. Vervollständigen Sie die Synthese.



2. Aufgabe

Geben Sie die Produkte für folgende Reaktionen an und beschreiben Sie kurz den Reaktionsmechanismus:



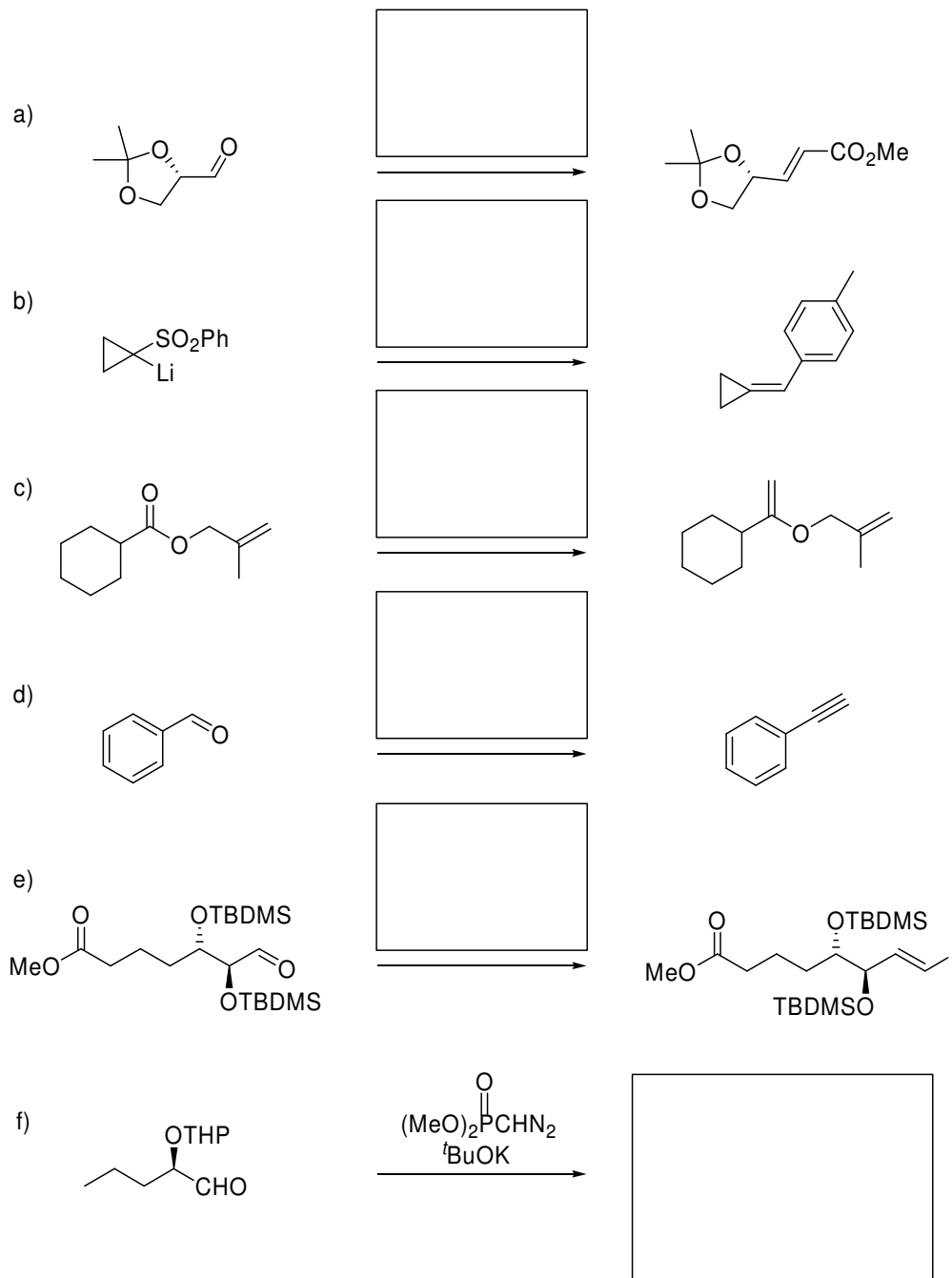
Wie stellt man die beiden Phenolat-Metallreagentien her?

9. Übung zur Vorlesung OC III

03.07.06

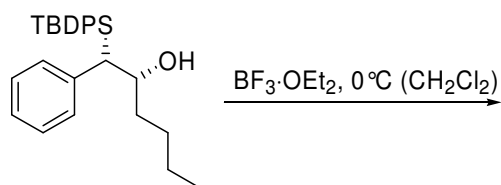
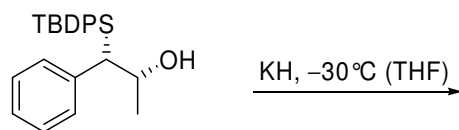
Aufgabe 1

Carbonyl-olefinierungen sind häufig wichtige synthetische Schritte in Naturstoffsynthesen. Ergänzen Sie fehlende Reaktionsbedingungen, Reagentien sowie Produkte. Geben Sie jeweils den dazugehörigen Namen der Reaktion an.



Aufgabe 2:

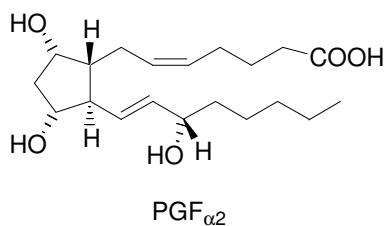
Wo liegen die mechanistischen Unterschiede für beide gezeigten Umsetzungen? Wie kann man α -Hydroxysilane herstellen?



Aufgabe 3

Prostaglandin $\text{F}_{2\alpha}$ ($\text{PGF}_{2\alpha}$) wurde 1969 von Corey synthetisiert, wobei als Schlüsselschritte Carbonylolefinierungen verwendet wurden.

Versuchen Sie, $\text{PGF}_{2\alpha}$ hinsichtlich Carbonylolefinierungsreaktionen retrosynthetisch zu zerlegen. Welche Olefinierungsreagenzien können verwendet werden? Begründen Sie die (*E*)- oder (*Z*)-Präferenz der eingesetzten Reagenzien anhand der Mechanismen und diskutieren Sie die Anwendungsprofile der verschiedenen Methoden. Denken Sie auch an geeignete Schutzgruppen für Funktionalitäten, die in den jeweiligen Reaktionen sonst zu Nebenreaktionen führen würden.

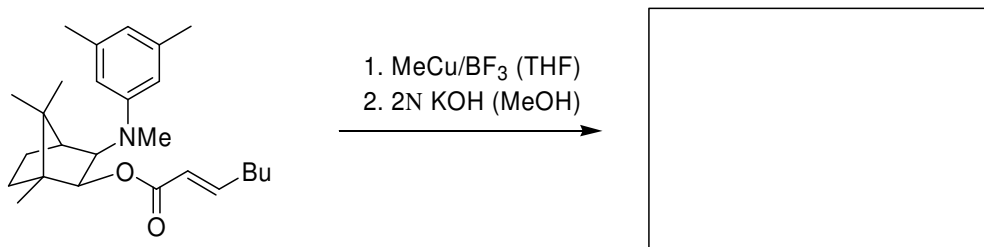


10. Übung zur Vorlesung OC III

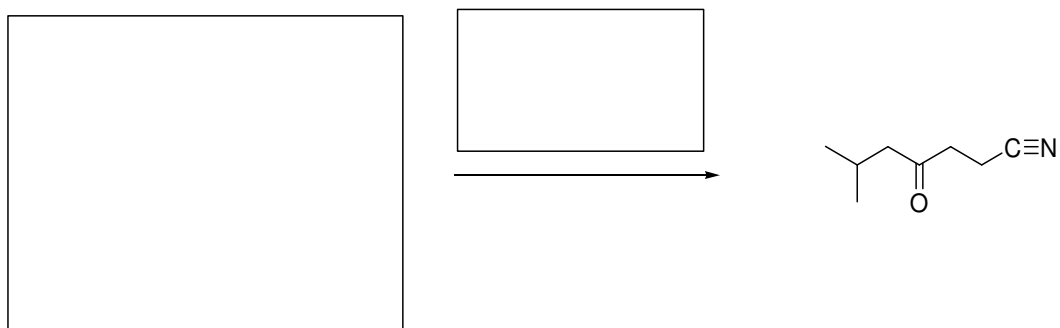
10.07.06

Ergänzen Sie Produkte, Zwischenprodukte und Reagentien bei den unten gezeigten, wild gemischten Reaktionen!

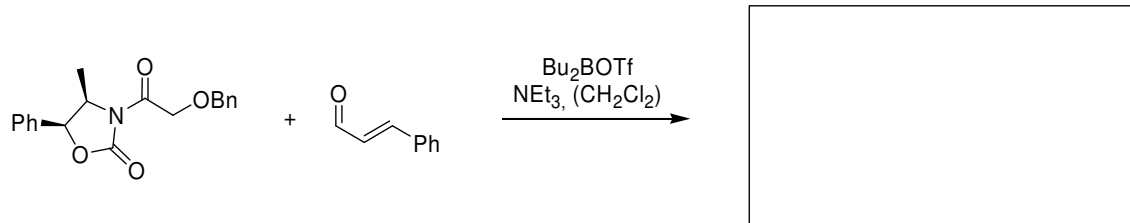
a)



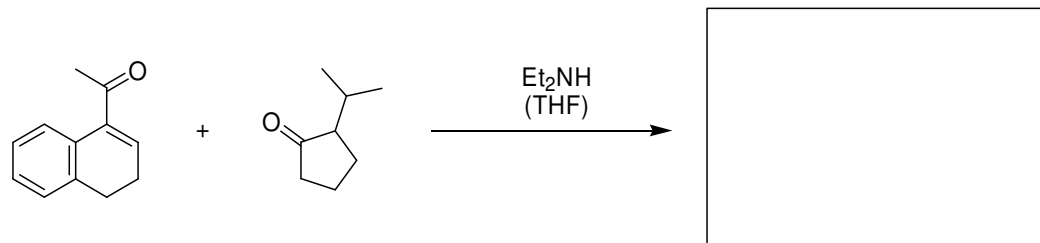
b)



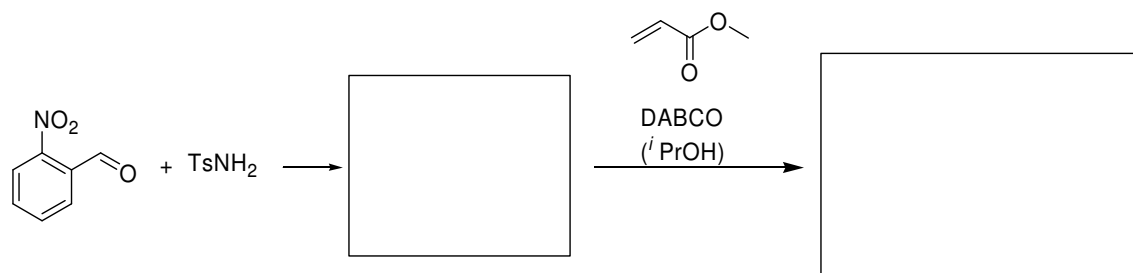
c)



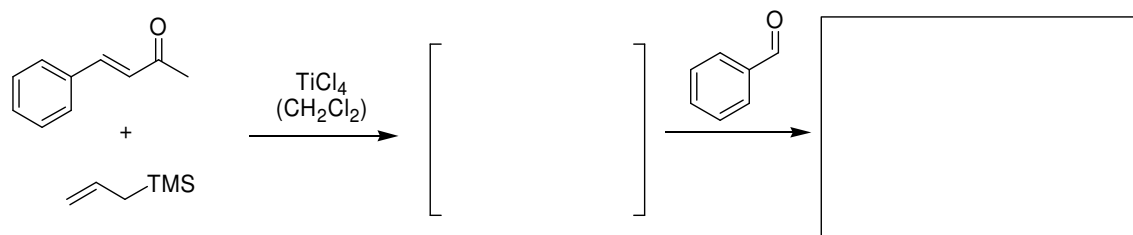
d)



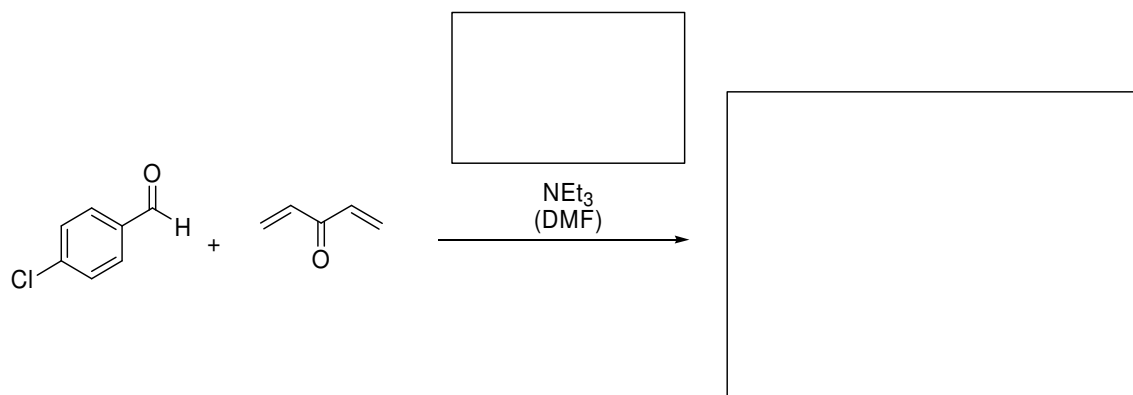
e)



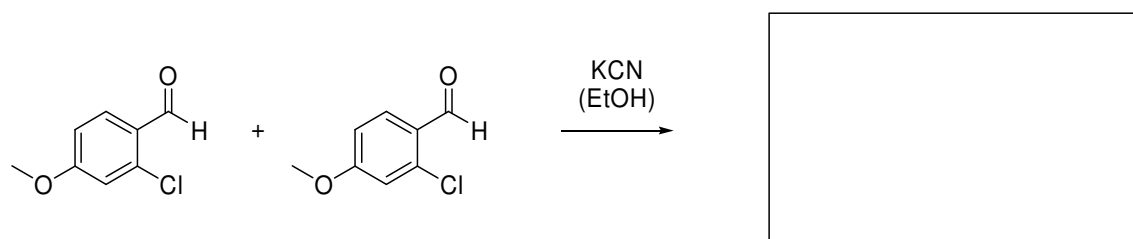
f)



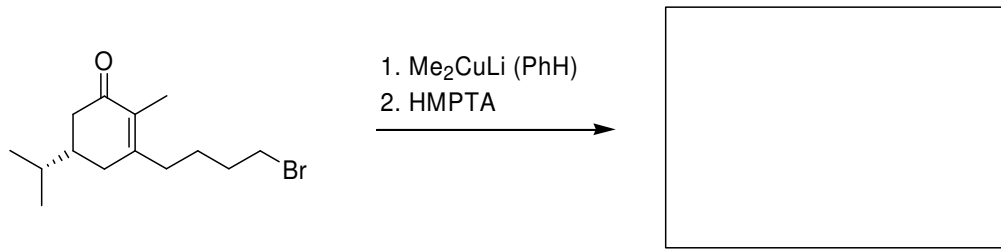
g)



h)



i)



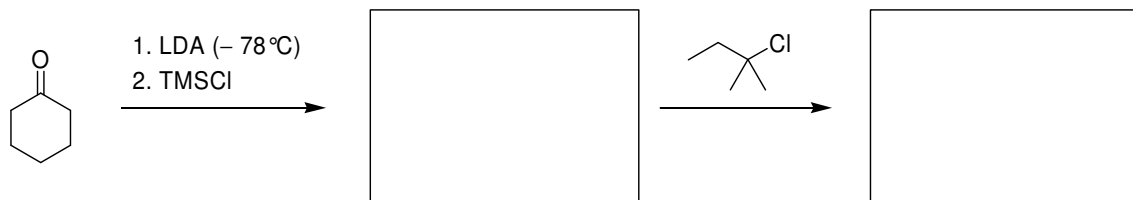
HMPTA = Hexamethylphosphortriamid (Erhöht die Nucleophilie von Organolithiumverbindungen)

j)



Überlegen Sie sich den Mechanismus schrittweise!

k)



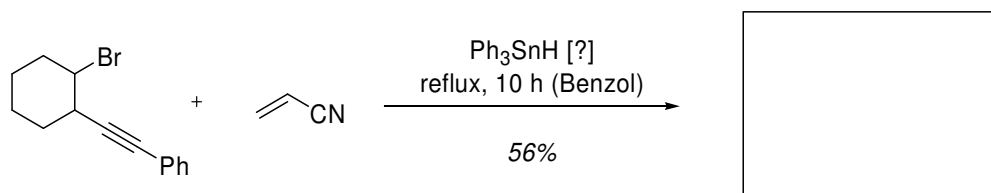
11. Übung zur Vorlesung OC III

17.07.06

Aufgabe 1

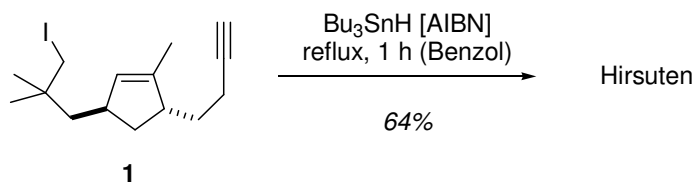
Radikalreaktionen können häufig für wichtige intra- und intermolekulare Schlüsselreaktionen genutzt werden.

- Bei folgender Umsetzung wurde vergessen ein wichtiges Reagenz anzugeben. Welche Reagenzien bzw. Reaktionsbedingungen fallen Ihnen dazu ein und welche Aufgabe haben diese Verbindungen?
- Formulieren Sie zuerst allgemein den Mechanismus einer Radikaladdition.
- Wenden Sie die getroffenen Überlegungen auf die Umsetzung von Acrylnitril an und ergänzen Sie das zugehörige Produkt.



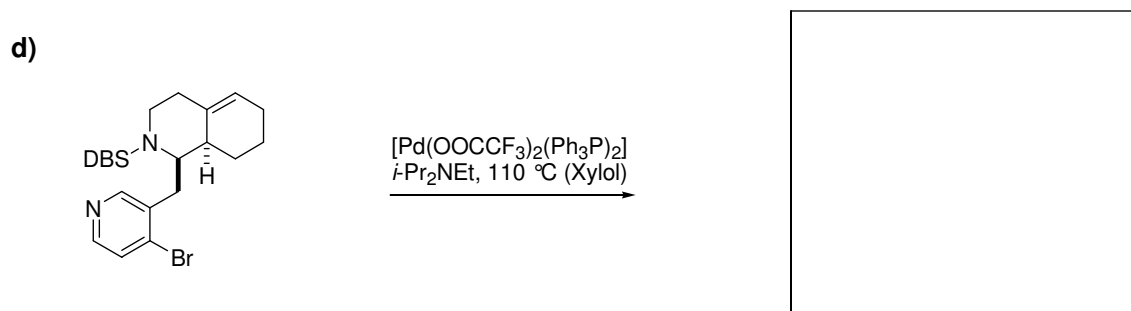
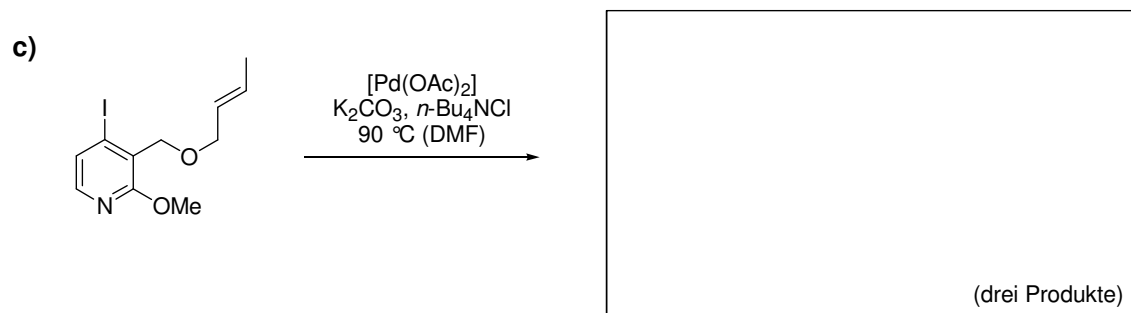
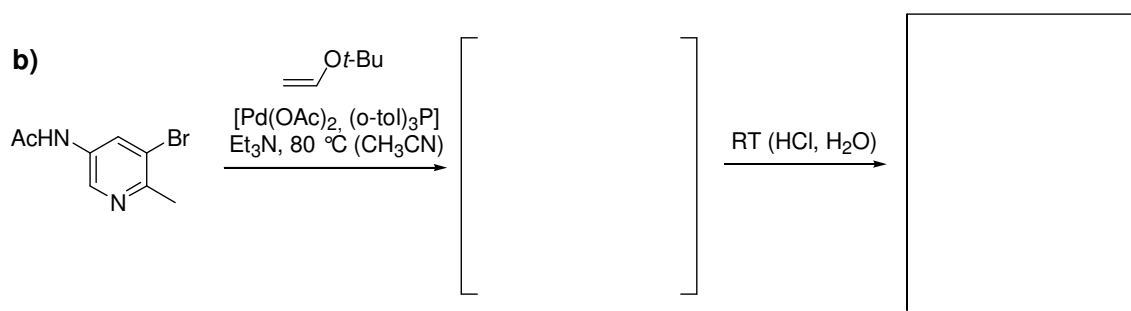
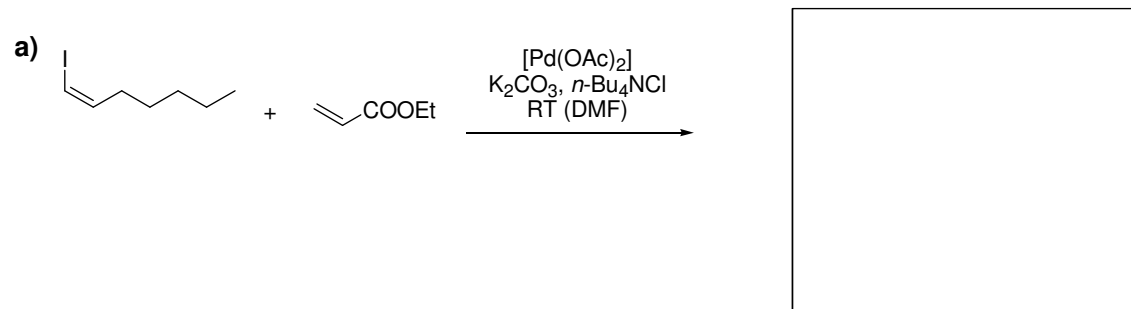
Aufgabe 2

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 Sie sich außerdem Gedanken über den stereochemischen Verlauf der Reaktion.



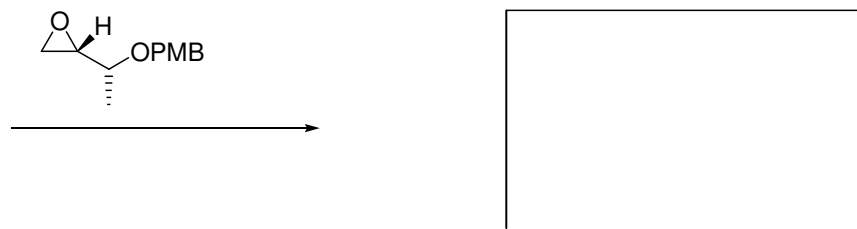
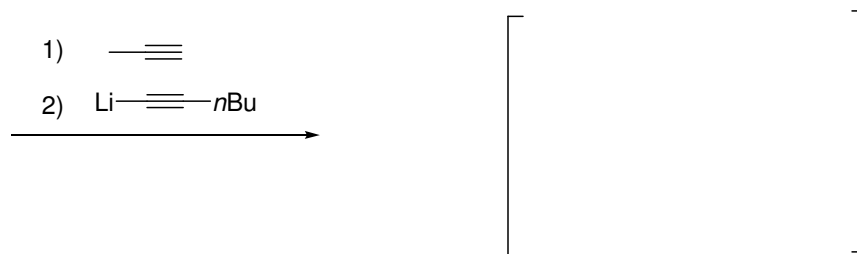
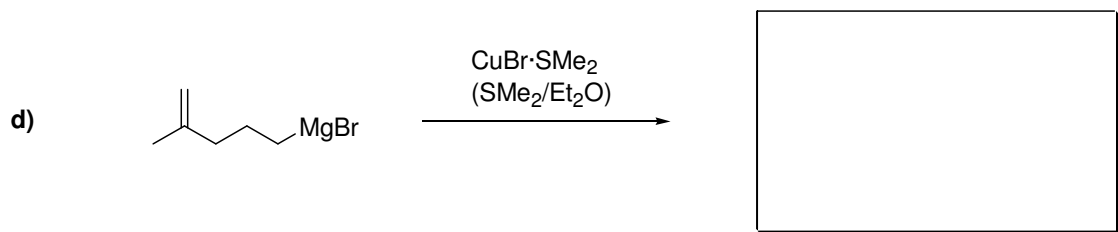
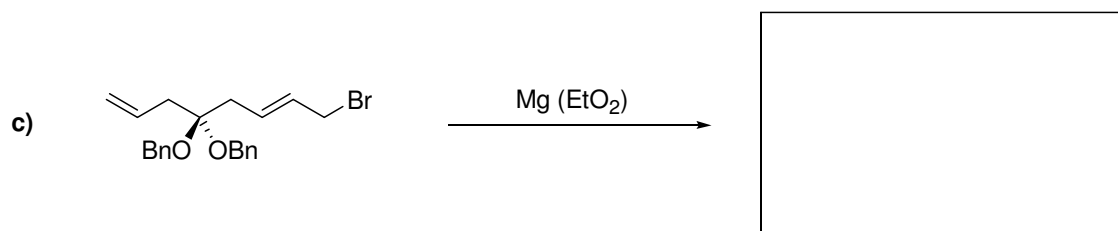
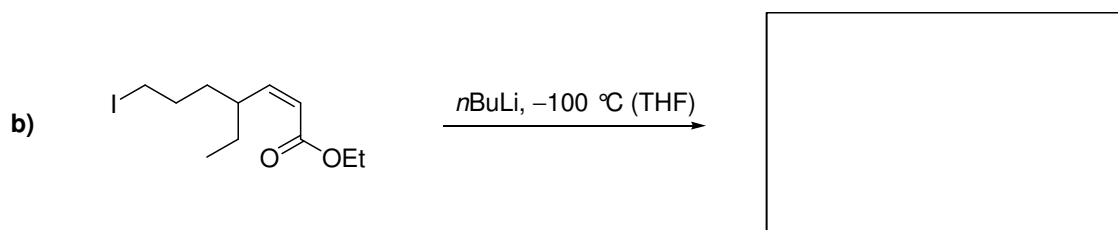
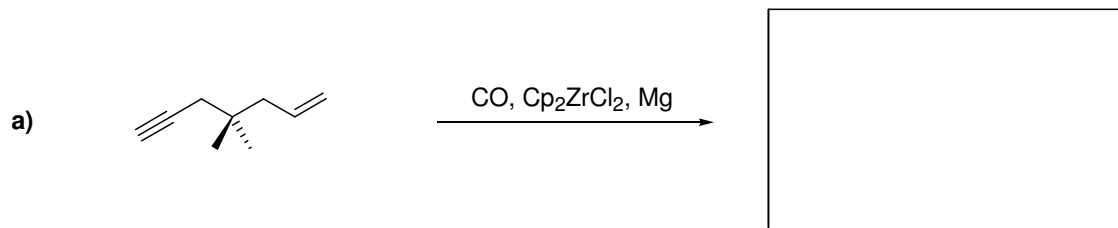
Aufgabe 3

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



Aufgabe 4

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.

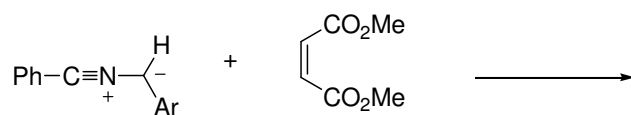
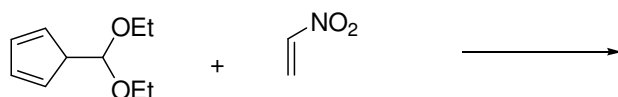
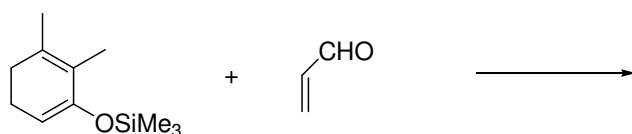
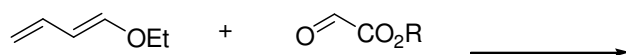


12. Übung zur Vorlesung OC III

24.07.06

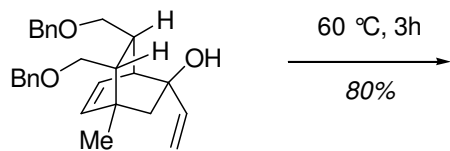
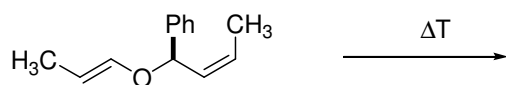
1. Aufgabe

Ergänzen Sie die folgenden Produkte der thermischen Cycloadditionen und achten Sie insbesondere auf die Regio- und Stereochemie.



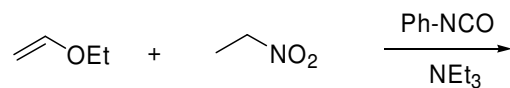
2. Aufgabe

Geben Sie die Produkte und Namen folgender Umlagerungen an:



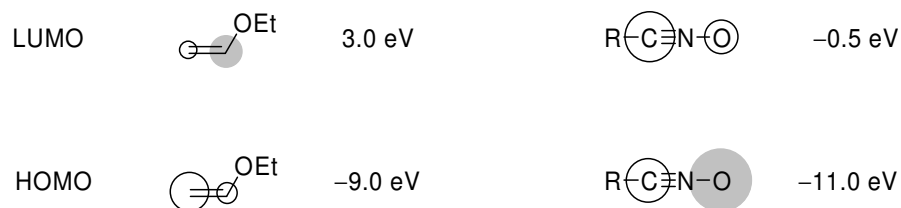
3. Aufgabe

Die Umsetzung von Ethylvinylether mit Nitroethan in Gegenwart von Phenylisocyanat und Triethylamin führt zu einem Heterocyclus.



Zeigen Sie, wie aus der Nitroverbindung ein Nitriloxid entsteht.

Die tabellierten Energien und Koeffizienten für HOMOs und LUMOs beider Komponenten sind im Folgenden aufgeführt. Entscheiden Sie durch Rechnung, welche HOMO-LUMO Wechselwirkung den entscheidenden Beitrag liefert.



Bestimmen Sie nun durch Betrachtung der Koeffizienten (des richtigen HOMO-LUMO-Paares), welches Regioisomer bei der Reaktion entsteht.