

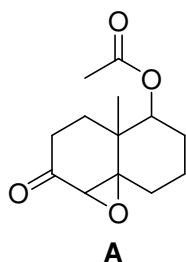
# 1. Übung zur Vorlesung OC III

23.04.07

## Aufgabe 1

Zerlegen Sie Molekül **A** retrosynthetisch! Welche Synthone brauchen Sie dafür und welche Syntheseäquivalente würden Sie einsetzen?

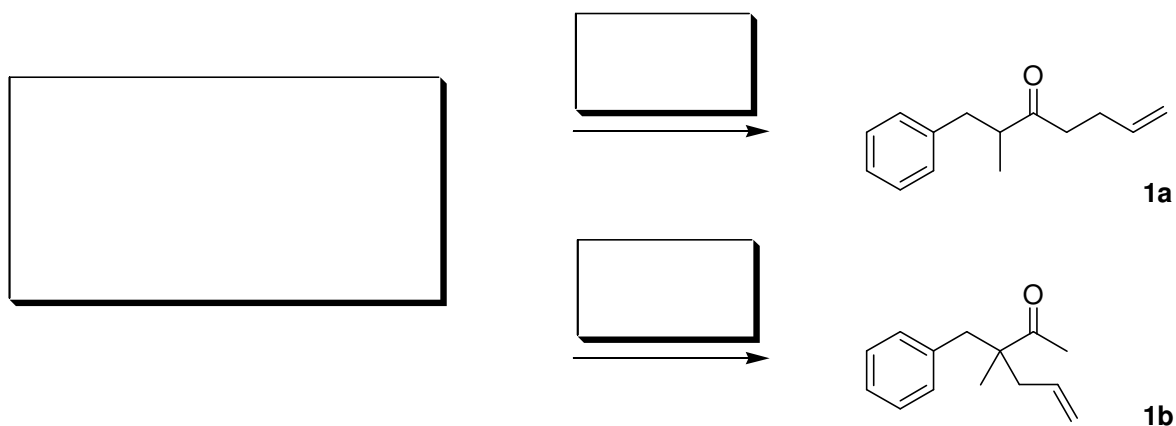
Überlegen Sie sich die Synthese in Vorwärtsrichtung ausgehend von 2-Methyl-1,3-Cyclohexadion!



Denken Sie daran, dass Epoxide meistens aus Doppelbindungen synthetisiert werden!

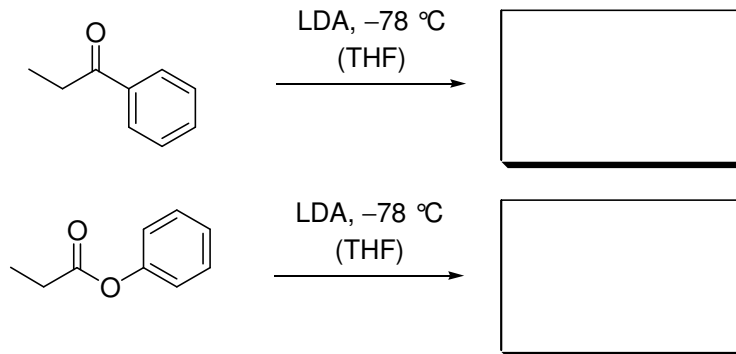
## Aufgabe 2

Die im Folgenden gezeigten Produkte **1a** und **1b** sind durch Enolalkylierung aus ein und demselben Edukt zugänglich. Ergänzen Sie die fehlende Eduktstruktur und erklären Sie den durch die gewählten Reaktionsbedingungen gegebenen Regioselektivitätsunterschied.



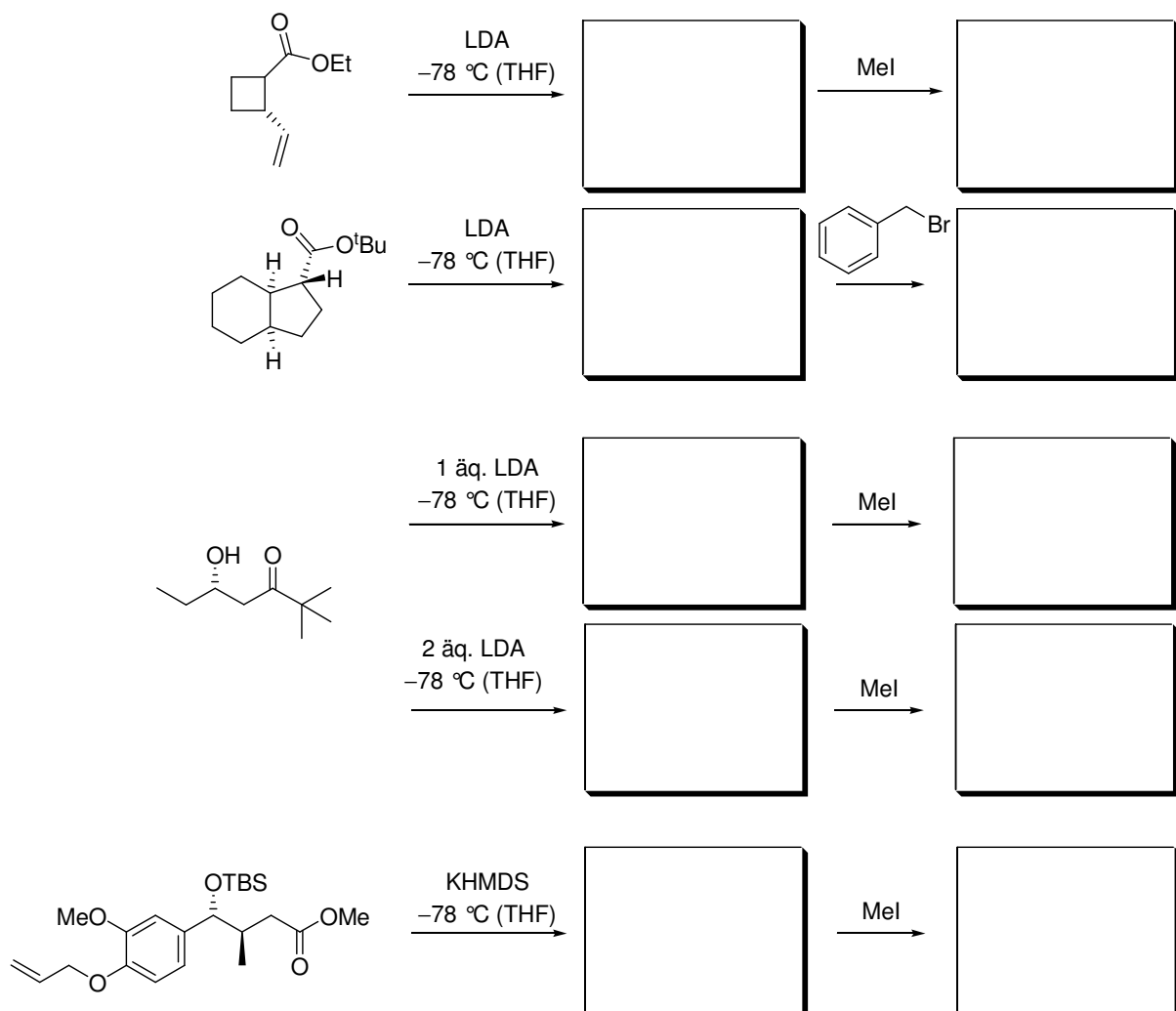
### Aufgabe 3

Nicht nur die Regiokontrolle, sondern auch die Stereokontrolle ist bei der Enolatherstellung entscheidend. Welche Enolate erwarten Sie für folgende Umsetzungen? Formulieren Sie jeweils den Übergangszustand der Deprotonierung!



### Aufgabe 4

Bei stereoselektiven Reaktionen ist häufig die substratinduzierte Diastereoselektivität von großer Bedeutung. Geben Sie die Intermediate und Produkte der folgenden Reaktionen an und achten Sie dabei besonders auf die Stereokontrolle.

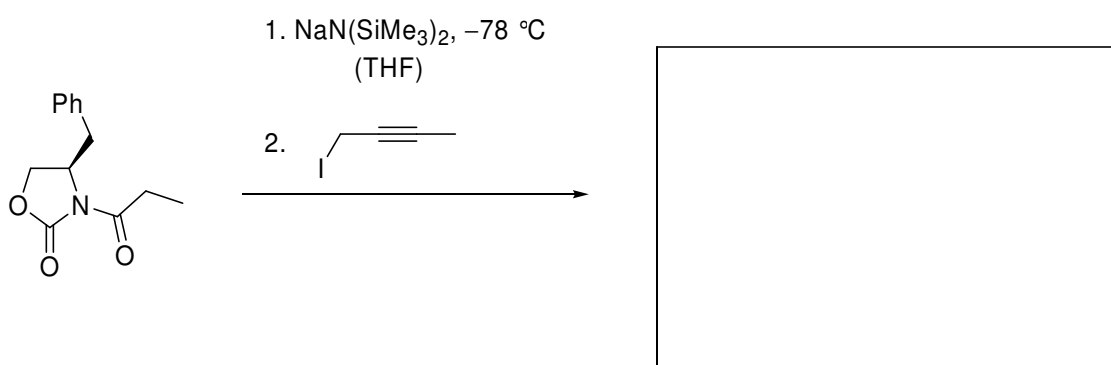


## 2. Übung zur Vorlesung OC III

30.04.07

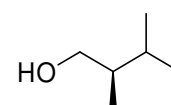
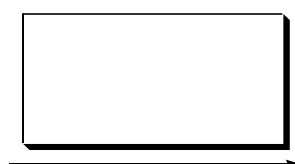
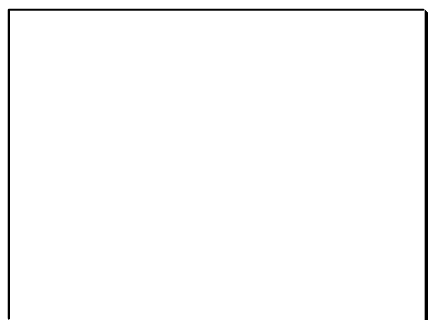
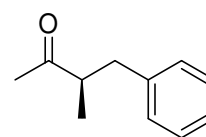
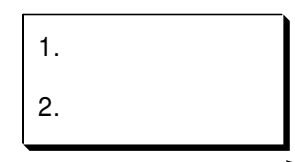
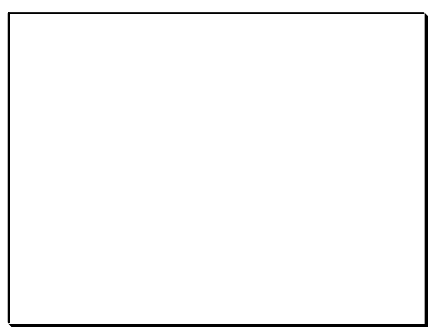
### Aufgabe 1

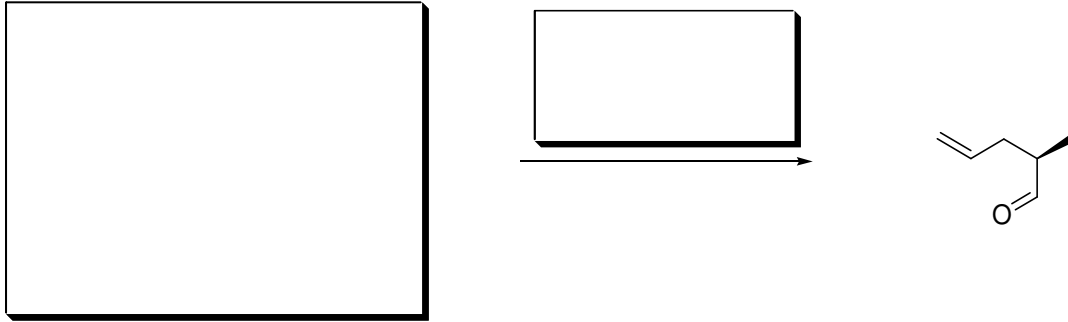
Geben Sie das Produkt an, welches bei der folgenden Reaktion entsteht. Machen Sie sich Gedanken über den Mechanismus dieser Reaktionssequenz und erklären Sie warum nur eines der beiden möglichen Diastereomere entsteht.



### Aufgabe 2

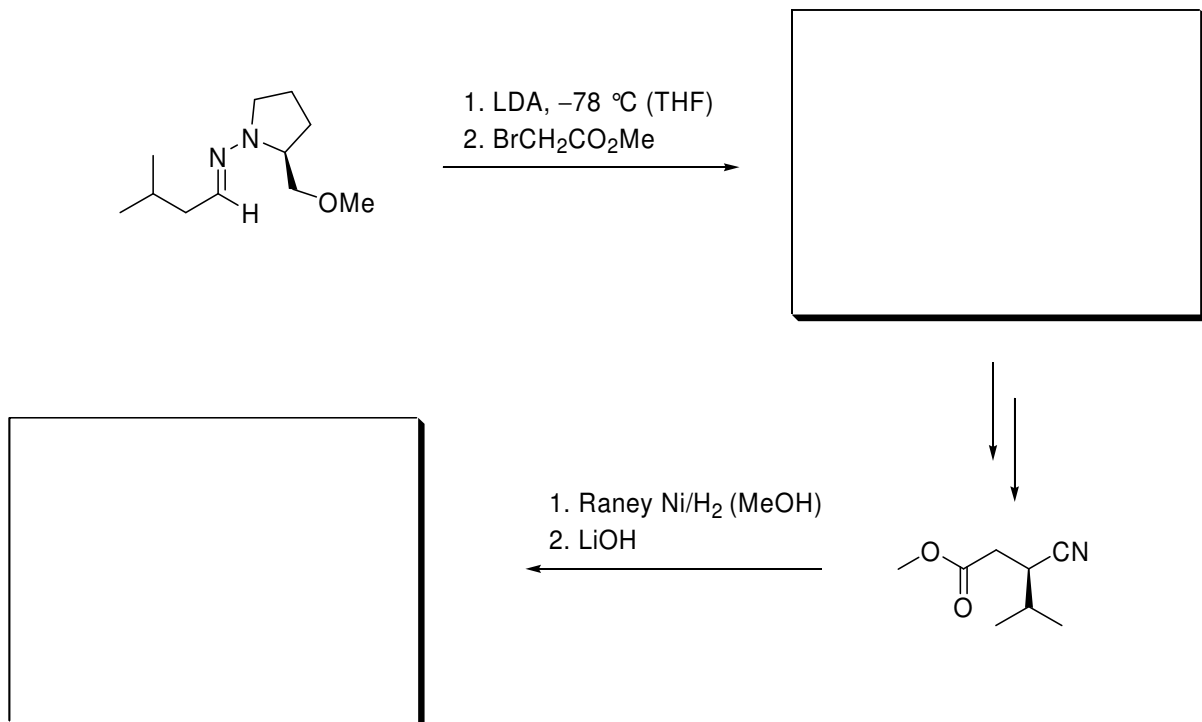
Die folgenden Verbindungen können mit Hilfe eines Evans-Auxiliars aufgebaut werden. Geben Sie jeweils das Edukt, das benötigte Alkylhalogenid und die richtigen Reagenzien für die Abspaltung des Auxiliars an.





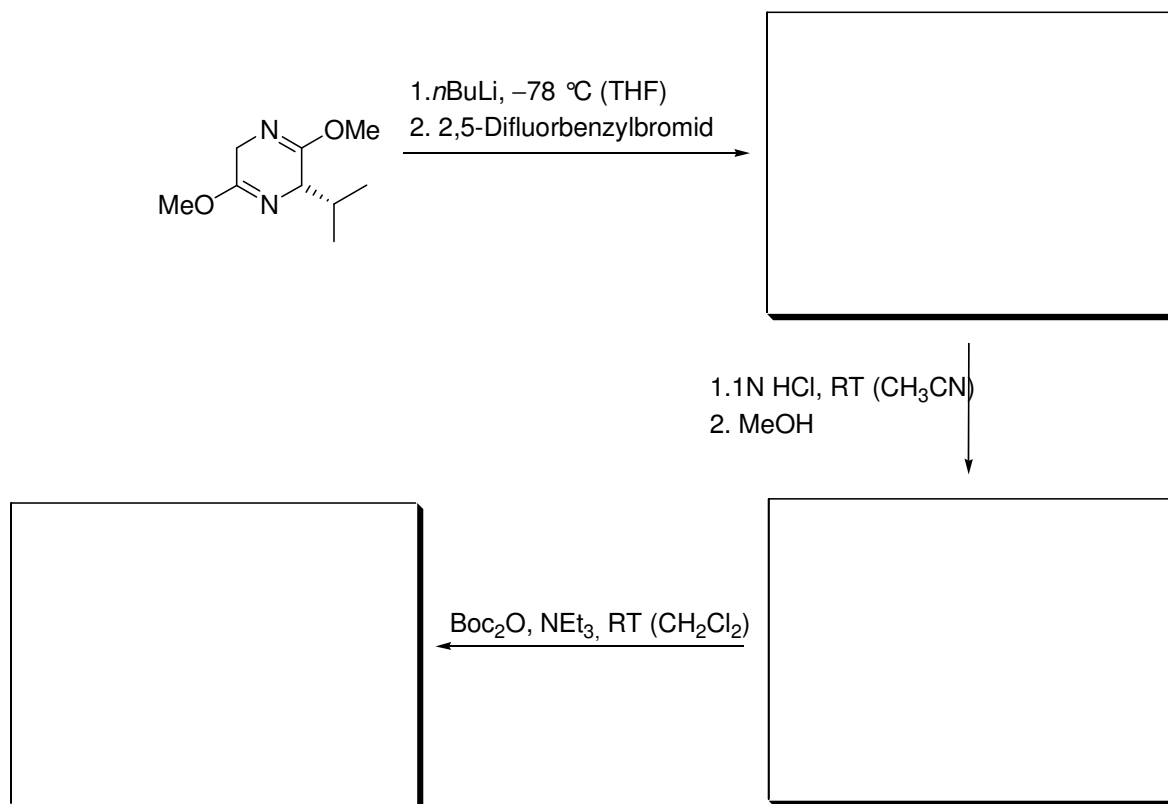
### Aufgabe 3

Die direkte  $\alpha$ -Alkylierung von Aldehyden ist normalerweise nicht möglich, da es hierbei zu \_\_\_\_\_ kommt. Man bedient sich daher der Überführung der Aldehyde in Enamine. Die  $\alpha$ -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.



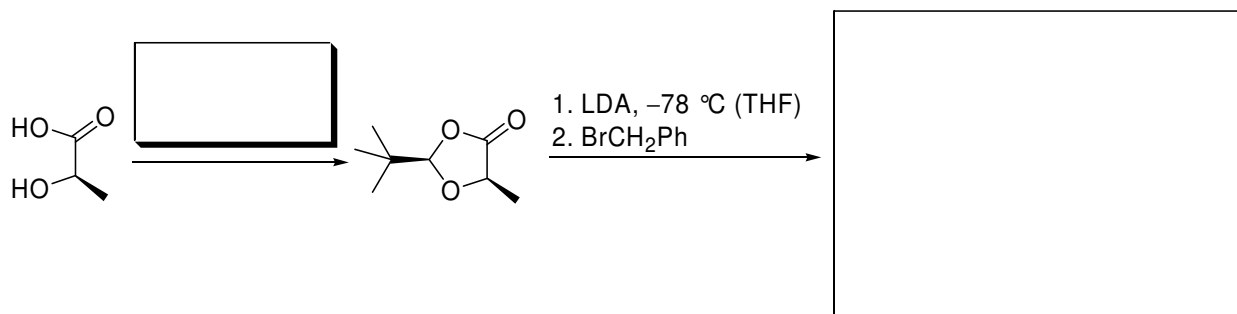
#### Aufgabe 4

Eine weitere Möglichkeiten der auxiliarkontrollierten diastereoselektiven Alkylierung ist die von SCHÖLLKOPF et al. entwickelte Methode. Vervollständigen Sie nachfolgendes Schema unter Berücksichtigung der Stereochemie.



#### Aufgabe 5

Neben den oben vorgestellten Möglichkeiten der diastereoselektiven Alkylierung besitzt auch die Methode nach SEEBACH et al. präparative Bedeutung. Geben Sie die Reagenzien zur Herstellung dieses Auxiliars sowie die Struktur nach Umsetzung mit einem Alkylhalogenid an. Berücksichtigen Sie die Stereochemie.

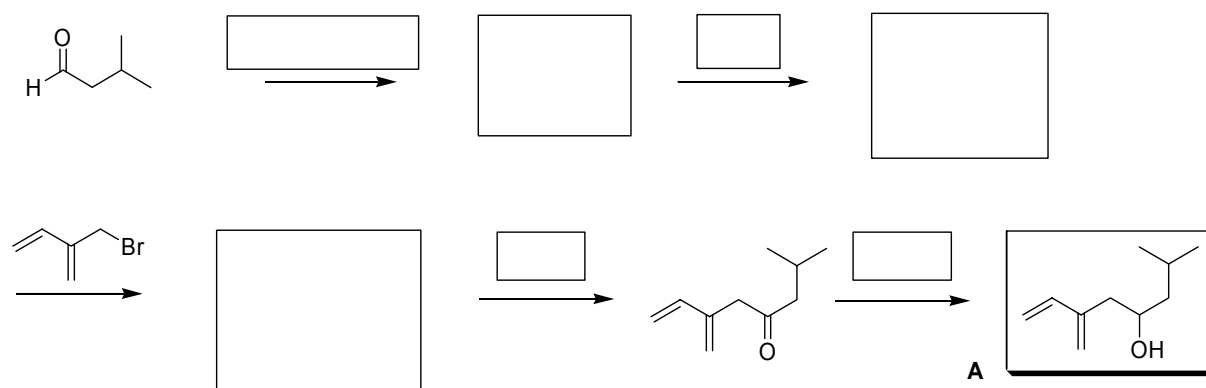


### 3. Übung zur Vorlesung OC III 07.05.2007

#### Aufgabe 1

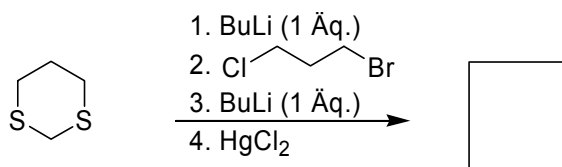
Die Struktur des Sexualhormons des Borkenkäfers *Ips confusus* ist als Verbindung A gezeigt.

Entwickeln Sie eine Synthesesequenz ausgehend vom Isovaleraldehyd (3-Methyl-Butanal).



#### Aufgabe 2

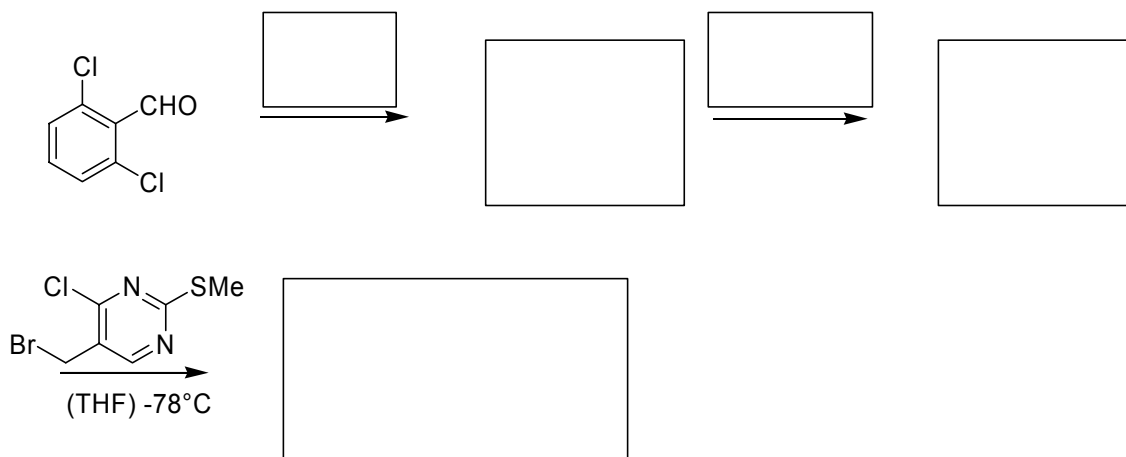
Zur Umpolung von  $\alpha^1$ -Bausteinen in  $d^1$ -Bausteine setzt man häufig die entsprechenden 1,3-Dithiane in Alkylierungsreaktionen ein. Geben Sie für die hier gezeigte Umsetzung das Produkt an. Warum verwendet man in Schritt 2 nicht das 1,3-Dibrompropan?



Wie stellt man das eingesetzte 1,3-Dithian her? Mechanismus!!

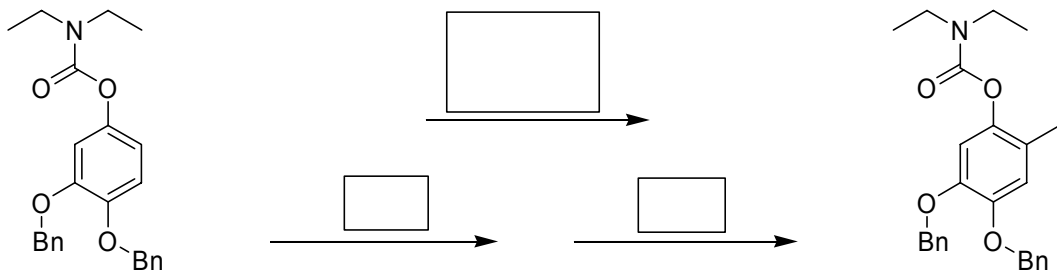
#### Aufgabe 3

Alternativ zur Umpolung mittels 1,3-Dithian kann man einen Aldehyd auch mit Trimethylsilylcyanid (TMS-CN) umsetzen. Vervollständigen Sie die im Folgenden gezeigte Synthesesequenz dementsprechend.



#### Aufgabe 4

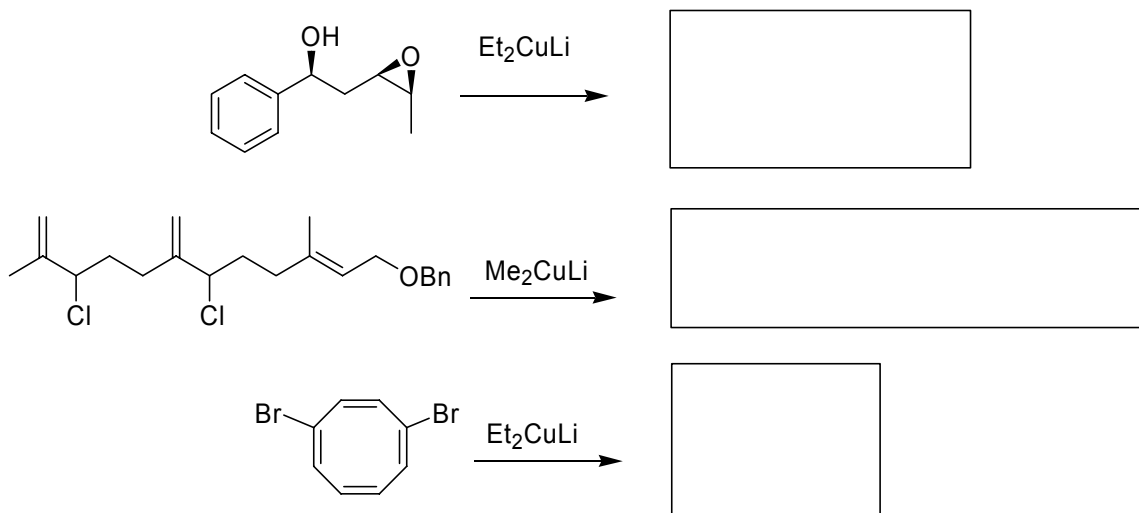
Die Methylierung am gegebenen Aromaten kann durch zwei Prozesse erfolgen. Schlagen Sie zwei mögliche Syntheserouten unter Verwendung von Organometallreagenzien vor.



Wie lässt sich die Reaktion noch planen, wenn man keine Organometallreagenzien verwenden will?

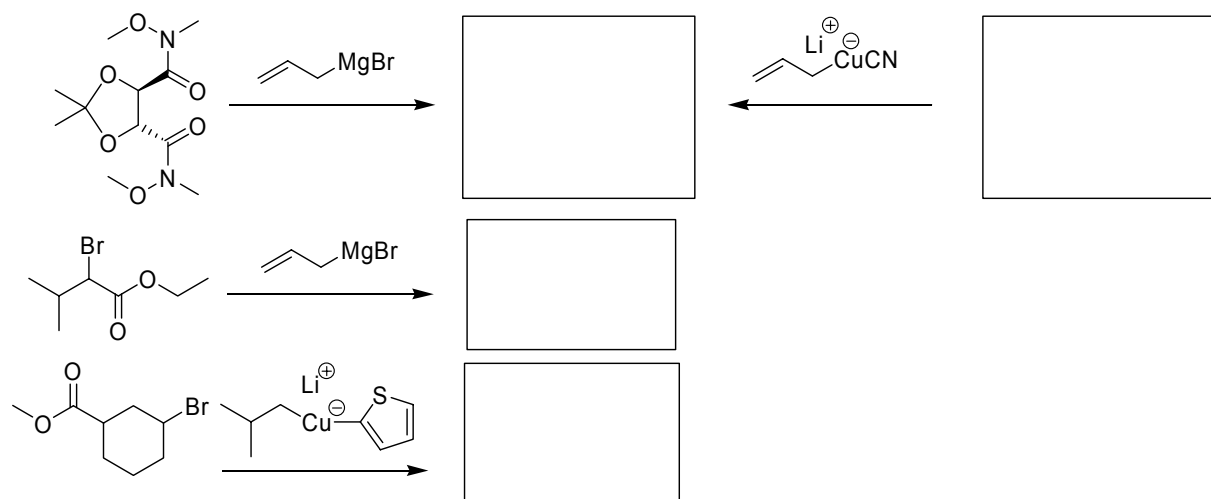
#### Aufgabe 5

Alkylierungsreagenzien mit Lithium oder Magnesium als Zentralmetall sind unter Umständen aufgrund ihrer höheren Basizität ungeeignet für ein gegebenes Problem. Hier verwendet man bevorzugt Cupratreagenzien. Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen.



#### Aufgabe 6

Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen.

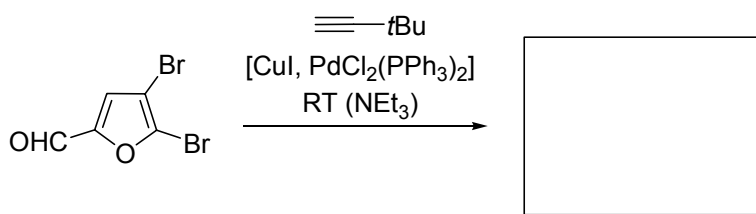


## 4. Übung zur Vorlesung OC III

14.05.07

### Aufgabe 1

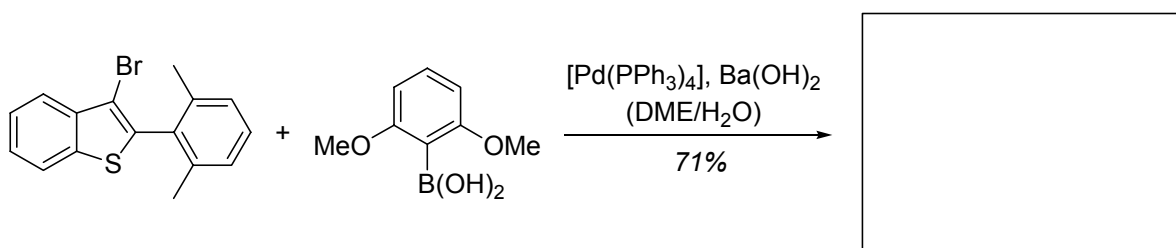
- a) Formulieren Sie den allgemeinen Mechanismus einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung. Benennen Sie dabei die wichtigen Schritte und geben sie jeweils die Oxidationsstufen des Katalysators an.
- b) Geben Sie das Produkt der folgenden regioselektiven Sonogashira-Kupplung an. Die Reaktivität der beiden möglichen Positionen verhält sich dabei wie in einer nucleophilen Substitutionsreaktion. Diskutieren Sie den Mechanismus der zur Bildung der Organo-Kupfer Spezies führt.



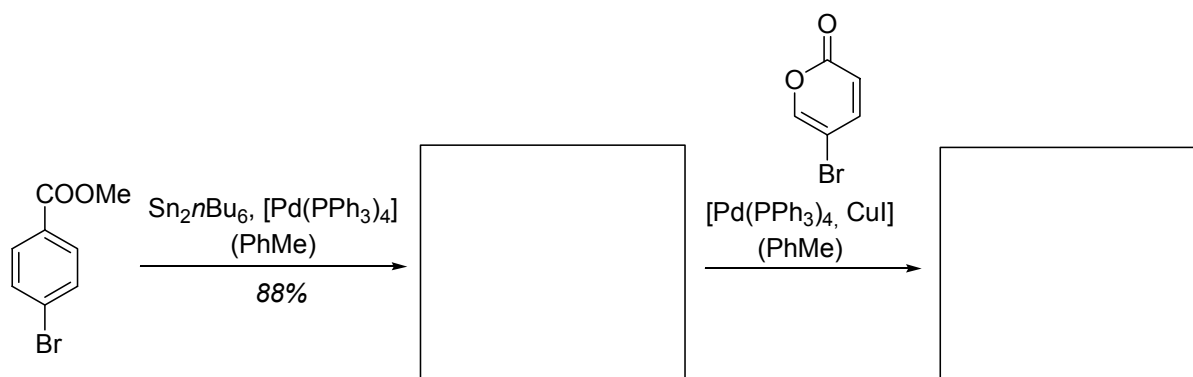
### Aufgabe 2

Ergänzen Sie folgende Reaktionsschemata. Welche Namen haben diese Kreuzkupplungen?

a)

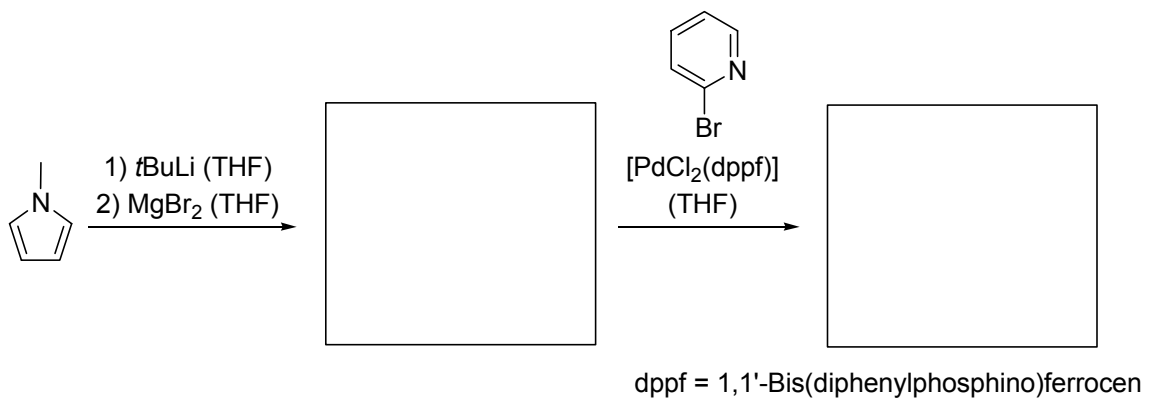


b)



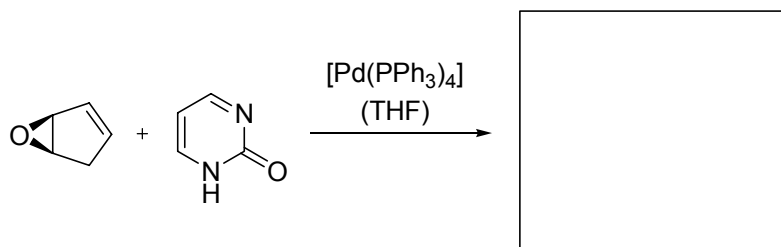


c)



### Aufgabe 3

Beschreiben Sie den Mechanismus der folgenden Reaktion und geben Sie das zu erwartende Produkt an. Beachten Sie die Stereochemie!

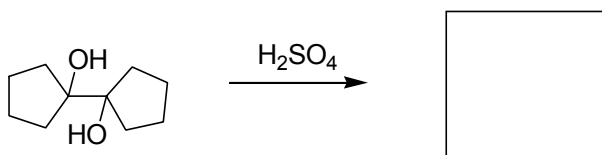


# 5. Übung zur Vorlesung OC III 21.05.2007

## Aufgabe 1

Welche Produkte erwarten Sie bei diesen Umsetzungen?

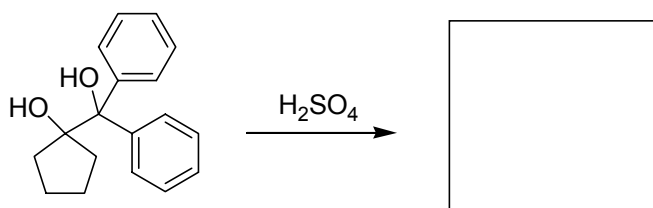
a)



b)

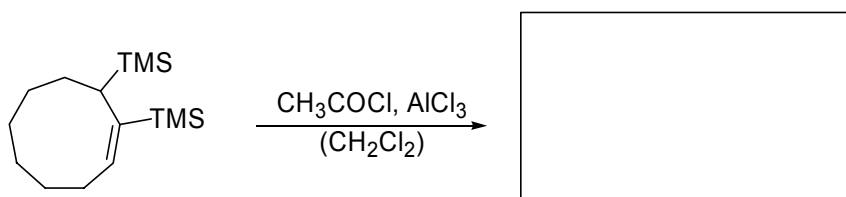


c)



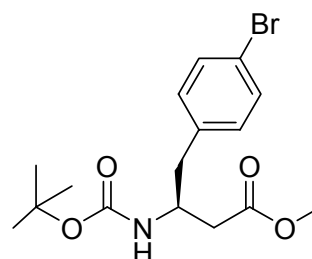
## Aufgabe 2

Ergänzen Sie das fehlende Produkt und erklären Sie die Reaktivität anhand des Reaktionsmechanismus. Begründen Sie die auftretende Chemoselektivität!



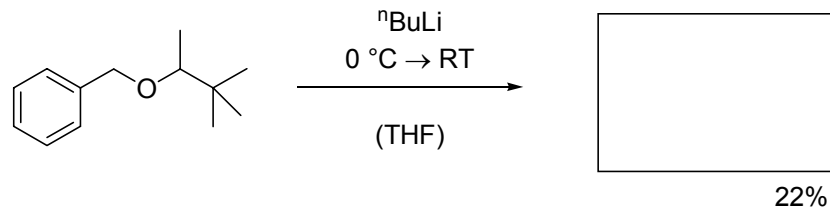
## Aufgabe 3

$\beta$ -homo-Aminosäuren spielen in der Wirkstoffforschung aufgrund ihrer besseren pharmakologischen und metabolischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle. Im Folgenden ist eine solche  $\beta$ -homo-Aminosäure als Produkt gezeigt. Schlagen Sie einen Zugang aus einem entsprechenden käuflichen Aminosäurederivat vor. Benennen Sie dazu die beiden Teilschritte und überlegen Sie sich den Mechanismus.

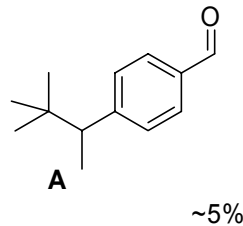


#### Aufgabe 4

Ergänzen Sie das Produkt der folgenden Umsetzung.

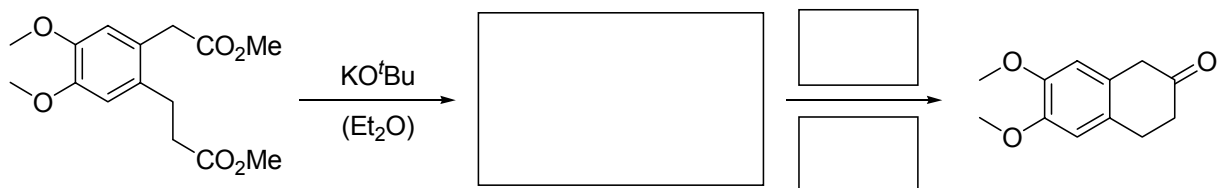


**Zusatzaufgabe:** Zusätzlich zu diesem Hauptprodukt entsteht Verbindung **A**. Wie erklären Sie sich die Bildung des Nebenproduktes?



#### Aufgabe 5

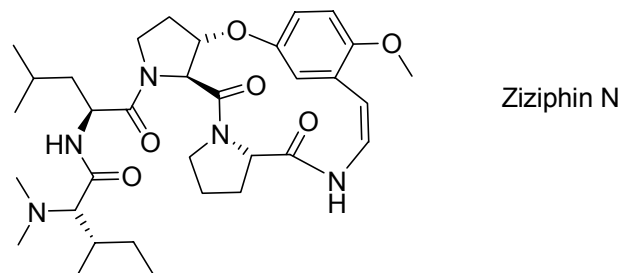
Ergänzen Sie das fehlende Produkt und schlagen Sie für die weitere Umsetzung 2(!) verschiedene Methoden vor.



#### Aufgabe 6

Der Makrocyclus des unten abgebildeten Cyclopeptid-alkaloids Ziziphin N wurde durch eine Macrolactamisierung erreicht (die zwei Leucin-/Isoleucin-Einheiten wurden erst nachträglich eingeführt). Geben Sie hierfür den entsprechenden Vorläufer an und schlagen Sie passende Reagenzien vor.

Alternativ hätte man die Makrocyclisierung auch durch eine „Pseudo“-Mitsunobu-Reaktion (siehe Hinweis) erreichen können. Geben Sie auch hierfür den nötigen Vorläufer an und begründen Sie diesen anhand des Mechanismus.



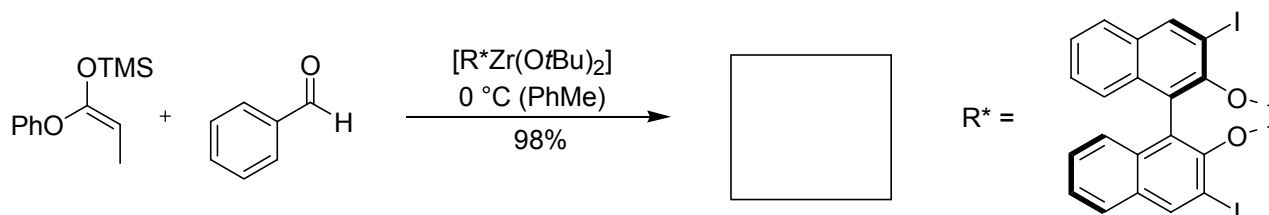
**Hinweis:** Suchen sie das Fragment im Molekül das der Reaktivität einer Carboxyl-Einheit am nächsten kommt (= niedrigster  $pK_a$ -Wert!)

# 6. Übung zur Vorlesung OC III 25.05.2007

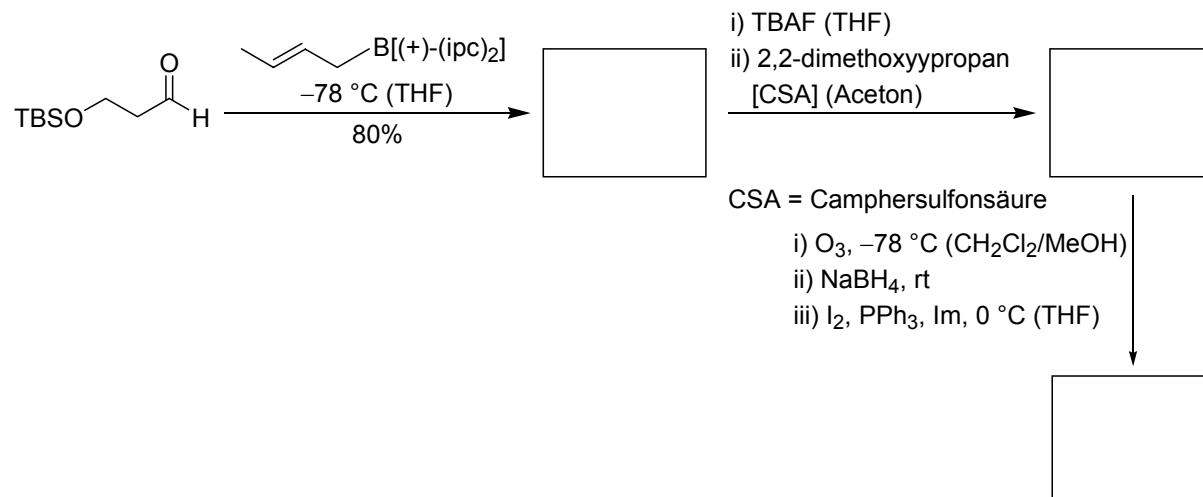
## Aufgabe 1

Geben Sie die Relativkonformationen der Produkte der folgenden Reaktionen an. Erklären Sie die Ergebnisse der Aldolreaktionen anhand der jeweiligen Übergangszustände. Geben sie für die Teilaufgaben a) und c) den Namen der Reaktion an.

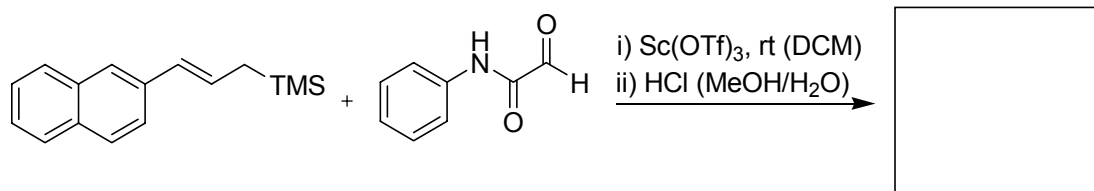
a)



b)

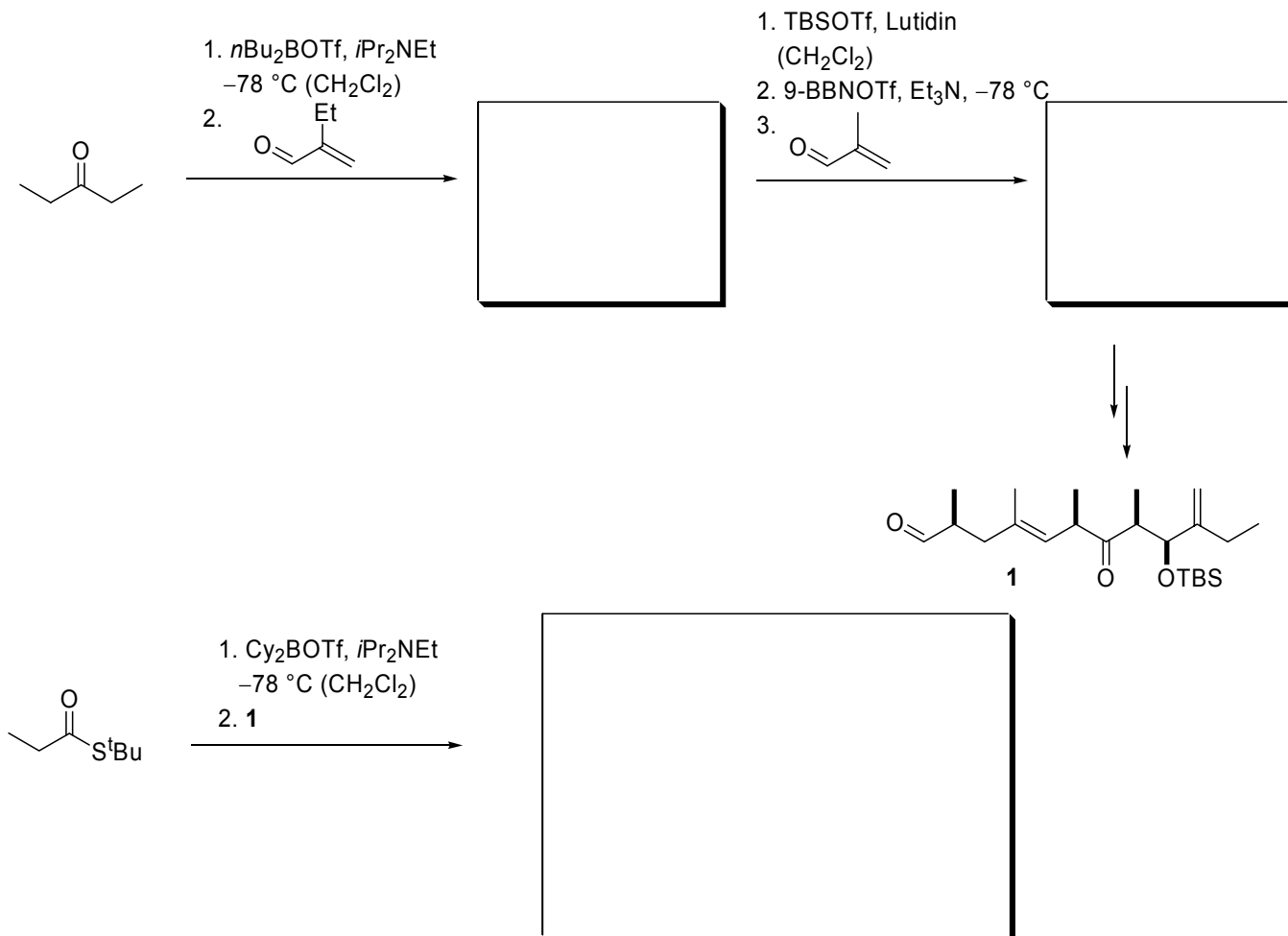


c)



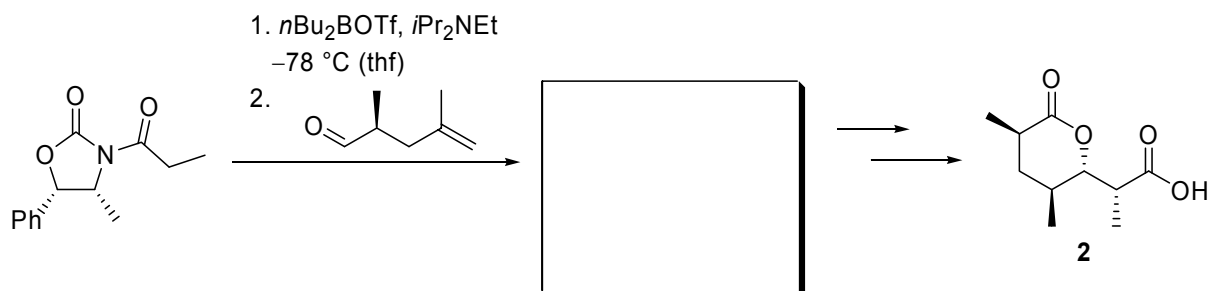
## Aufgabe 2.

Die Naturstoffe Ebelacton A und B wurden 1990 von der Paterson-Gruppe synthetisiert. Die Synthese startet mit dem unten gezeigten symmetrischen Keton. Vervollständigen Sie das gezeigte Syntheschema und machen Sie sich zudem Gedanken über die Übergangszustände dieser Aldolreaktionen.



### Aufgabe 3.

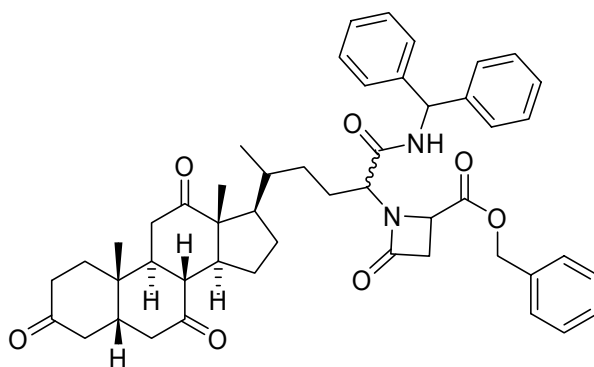
Die Totalsynthese der Prelog-Djerass-Säure **2** von Evans beginnt mit einer Auxiliar-induzierten diastereoselektiven Aldolreaktion. Vervollständigen Sie das Syntheschema und erklären Sie die Entstehung des Produktes.



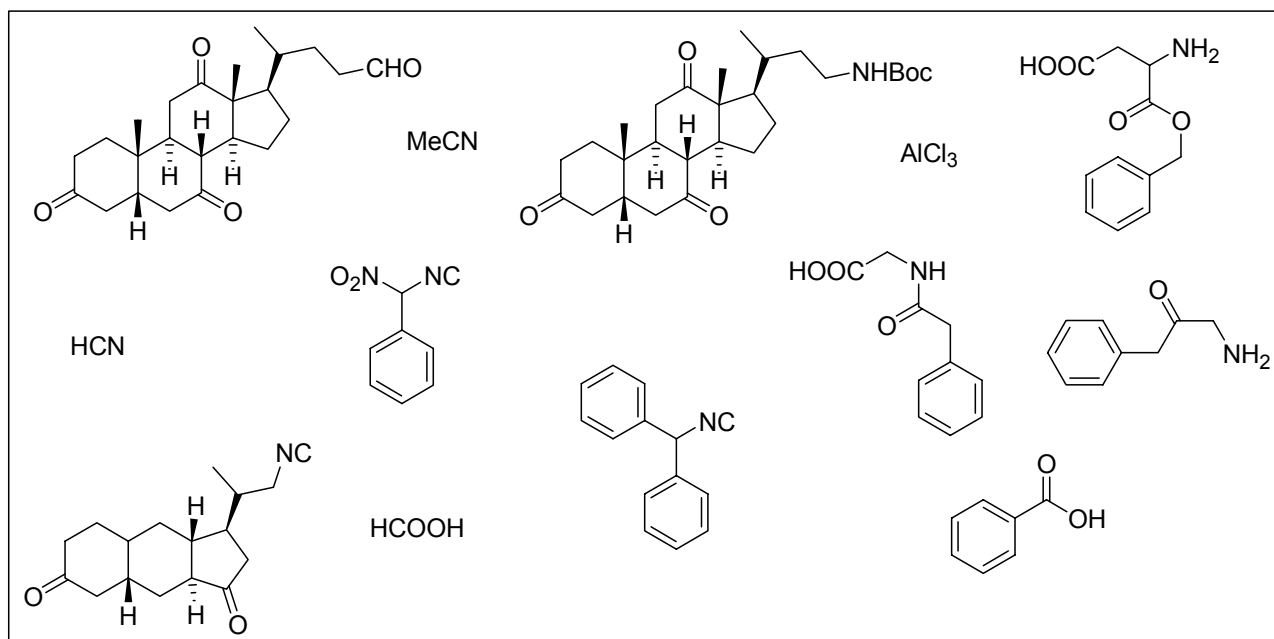
# 7. Übung zur Vorlesung OC III 11.06.2007

## Aufgabe 1

Die im Folgenden gezeigte Struktur beinhaltet ein  $\beta$ -Lactam-Steroid-Gerüst. Schlagen Sie einen Schlüsselschritt zu dessen Synthese unter Verwendung von untenstehenden Molekülfragmenten/Reagenzien vor. Wie nennt man eine solche Reaktion? Machen Sie sich auch den Mechanismus klar.



Hinweis: Es müssen nicht alle Struktureinheiten verwendet werden!

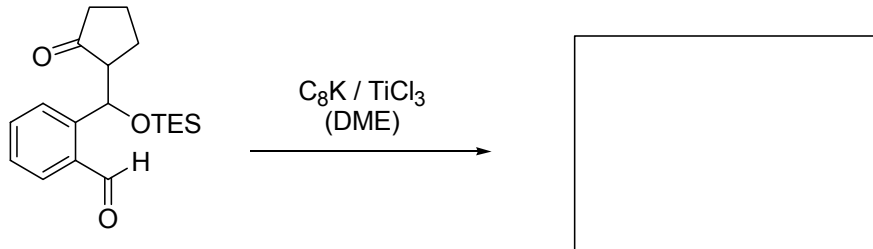


## Aufgabe 2

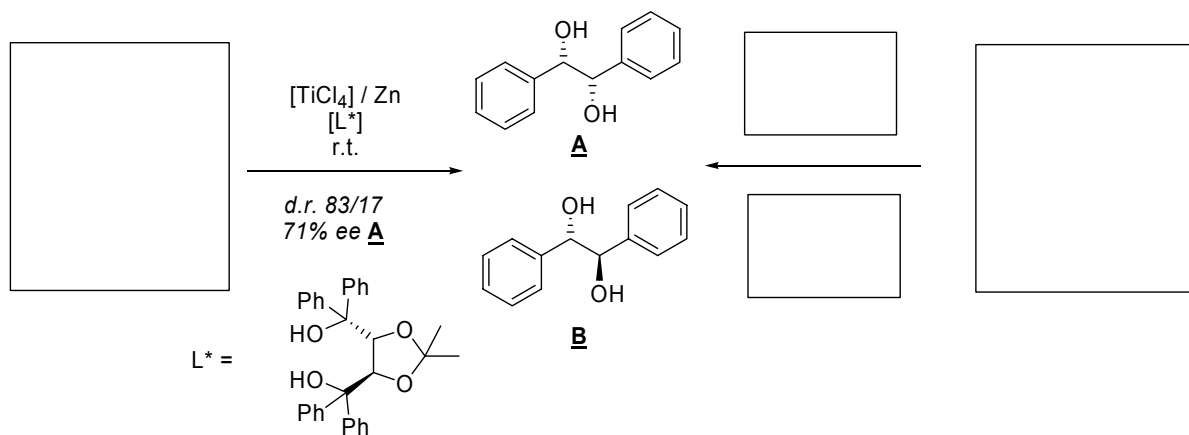
Ergänzen Sie fehlende Strukturen und Reagenzien.

Überlegen Sie sich für Teilaufgabe b) jeweils eine Alternativroute zu den Diolen **A** und **B**.

a)



b)



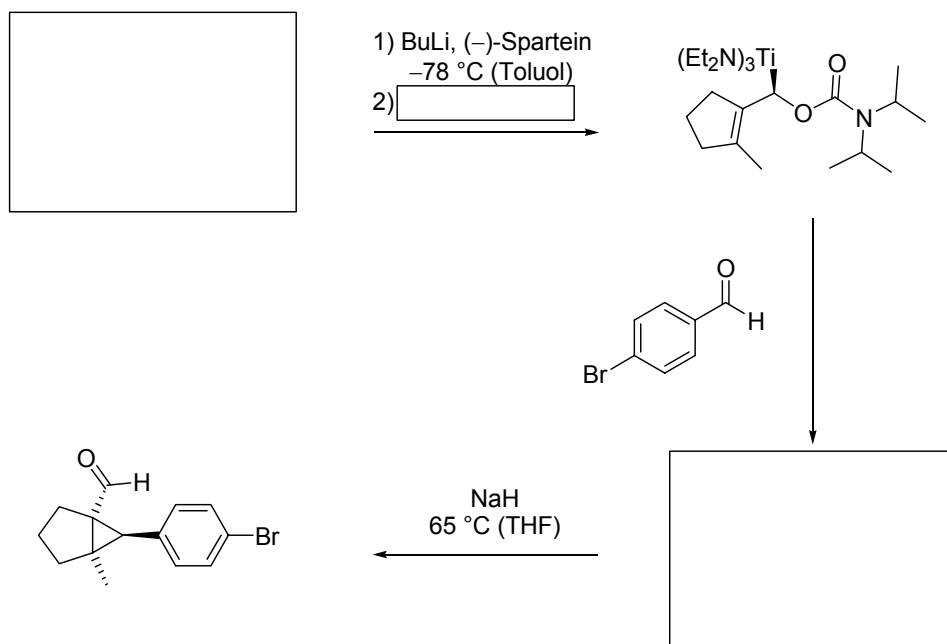
## Aufgabe 3

Ergänzen Sie die fehlenden Substrate/ Reagenzien in der unten dargestellten Synthesesequenz.

Begründen Sie die entstehende Stereochemie und warum der Metallaustausch nötig ist!

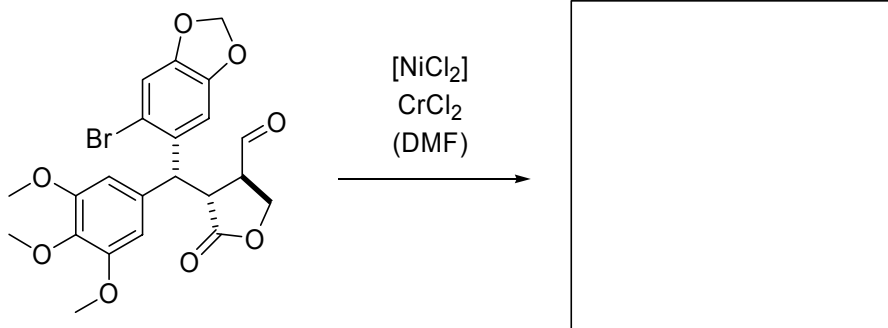
Machen Sie sich Gedanken über den Mechanismus zur Cyclopropanierung

(letzter Schritt der Sequenz, das ist natürlich nicht Klausurrelevant!)



#### Aufgabe 4

Stadler *et al.* nutzt zur Synthese des Naturstoffs Podophyllotoxin die Nozaki-Hiyama-Reaktion. Ergänzen Sie das Kupplungsprodukt und überlegen Sie sich, wie Sie das benötigte Cr (II) generieren könnten.



#### Aufgabe 5

Entwickeln Sie einen (dreistufigen) Zugang zur Aminosäure Methionin aus Thiomethanol und Acrylaldehyd. Wiederholen Sie besonders den Mechanismus der Hydrolyse zur Aminosäurefunktion.

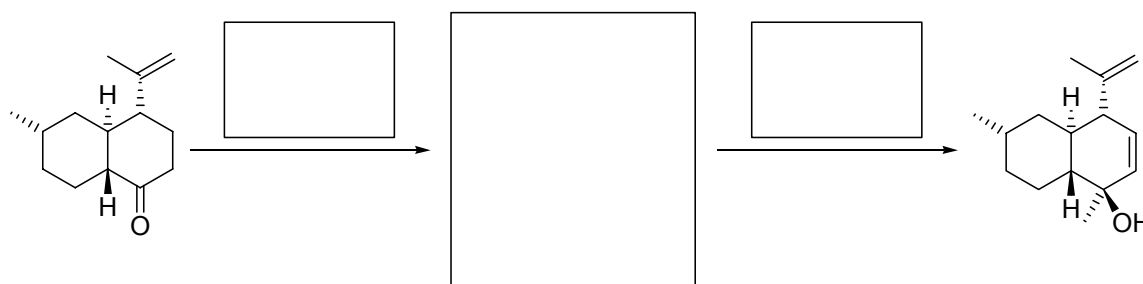


# 8. Übung zur Vorlesung OC III 22.06.2007

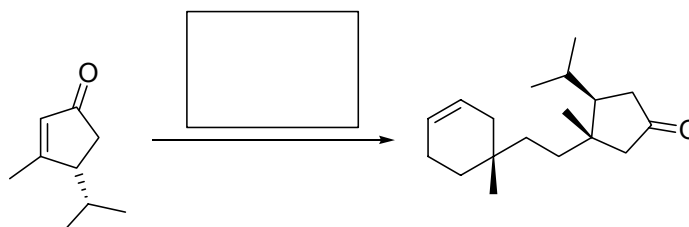
## Aufgabe 1

Ergänzen Sie fehlenden Strukturen und Reaktionsbedingungen. Welche Metallreagenzien werden in a) und b) verwendet? Geben Sie jeweils geeignete Reaktionssequenzen für deren Herstellung an.

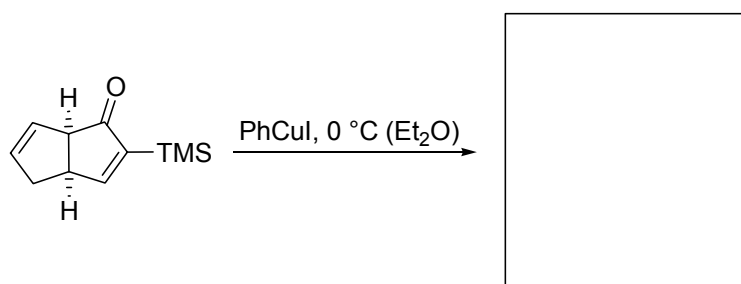
a)



b)



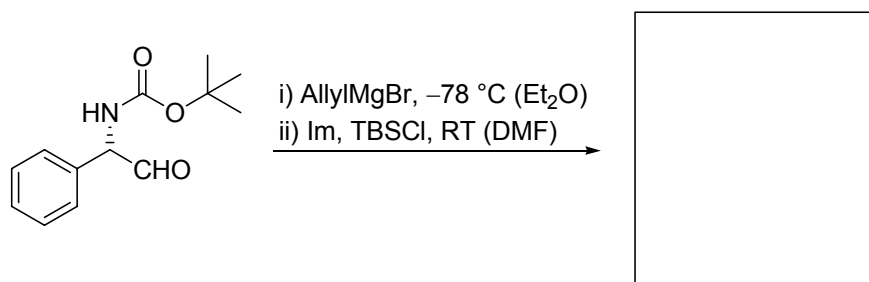
c)



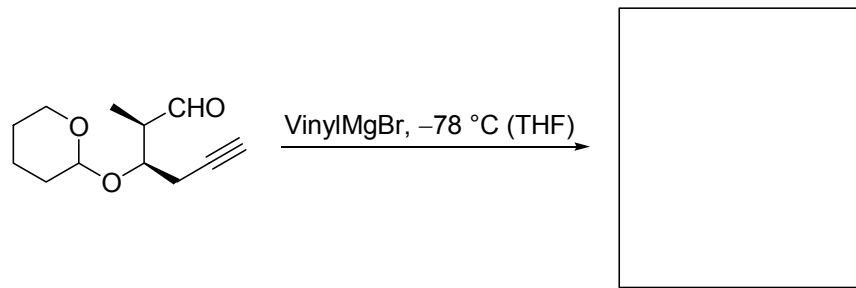
## Aufgabe 2

Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an. Begründen Sie die auftretende Stereoselektivität.

a)



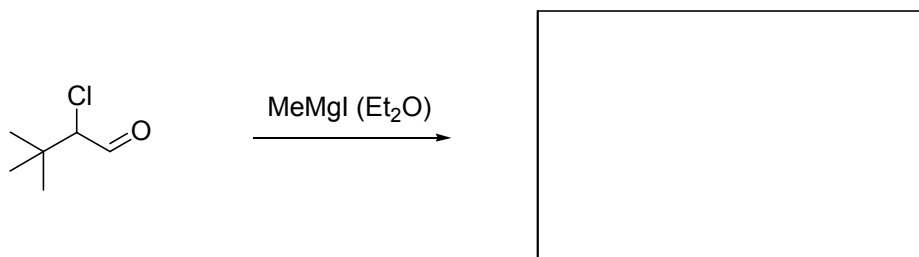
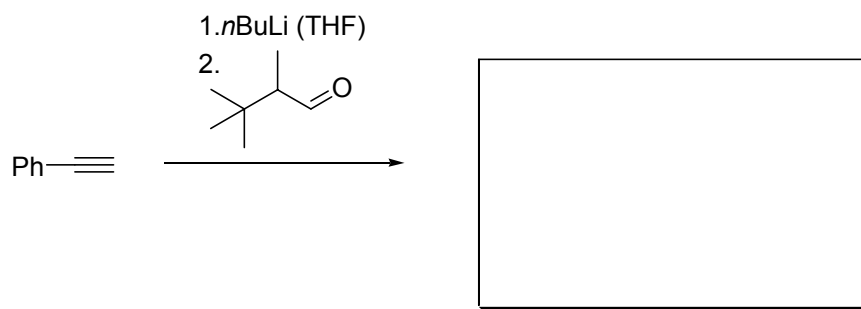
b)



### Aufgabe 3

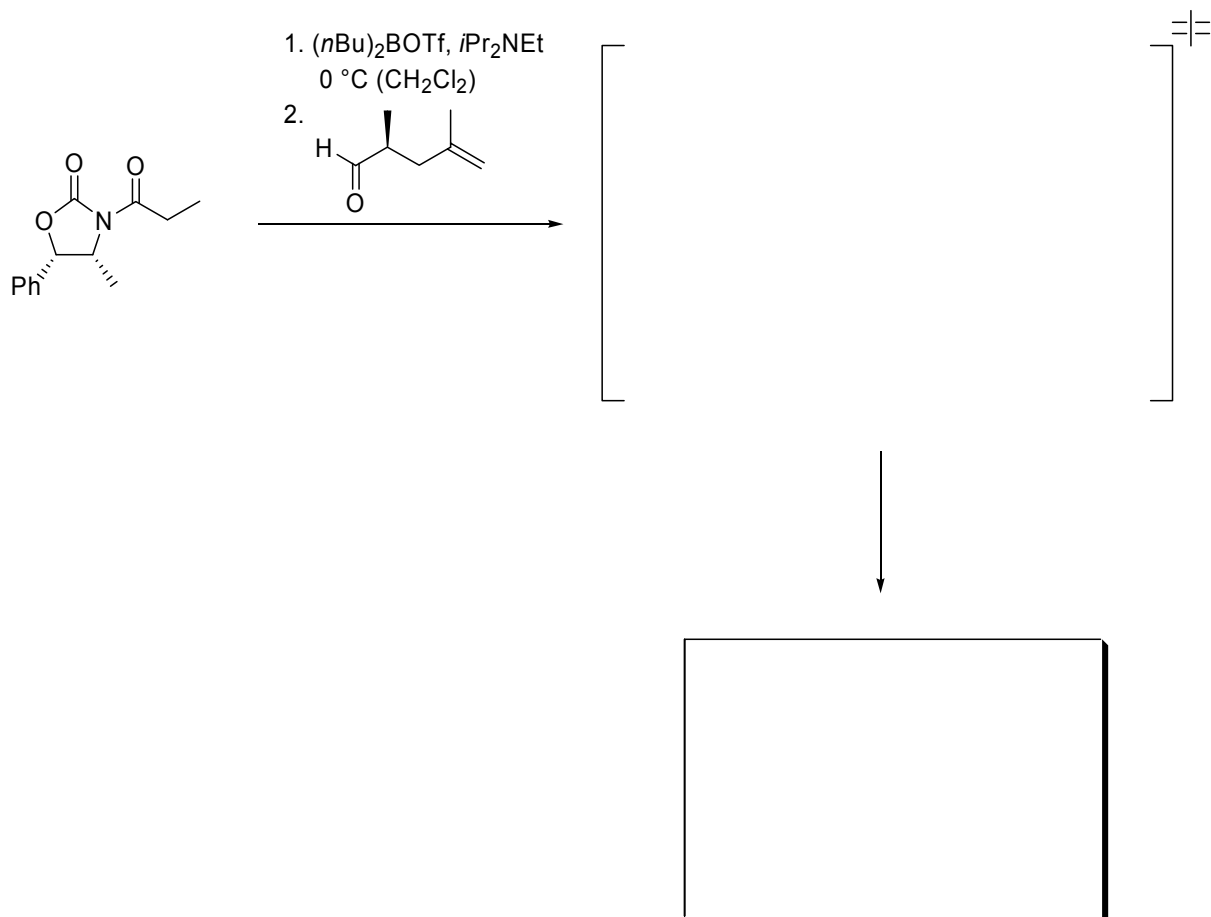
a) Vervollständigen Sie die folgenden beiden Reaktionen und machen Sie sich dabei besonders Gedanken über die Relativkonfiguration der entstehenden Produkte.

b) Ausgehend von dem Produkt, welches in der ersten Reaktion gebildet wird kann man sehr einfach in zwei Stufen zu dem anderen Diastereomer gelangen.



#### Aufgabe 4

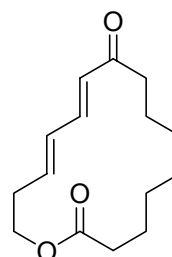
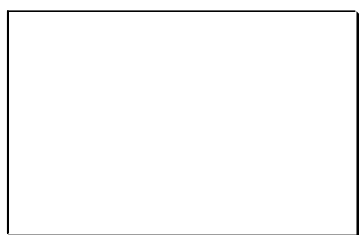
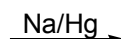
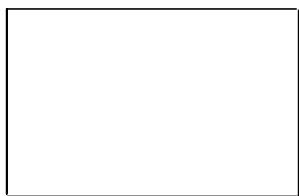
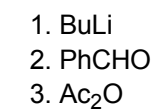
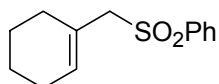
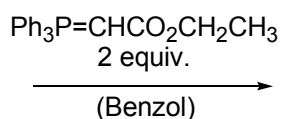
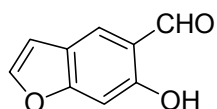
In folgender Felkin-Ahn kontrollierten Aldolreaktion wird ein Evans-Auxiliar eingesetzt. Zeichnen Sie den Übergangszustand und das entstehende Produkt und beurteilen Sie ob es sich bei dieser Reaktion um ein matched oder mismatched Beispiel handelt.



# 9. Übung zur Vorlesung OC III 25.06.2007

## Aufgabe 1

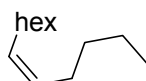
Ergänzen Sie die fehlenden Produkt/Edukte und erklären Sie die auftretenden Stereoselektivitäten.



(Natürlich ist hier nicht nach einer Makrolactonisierung gefragt!)

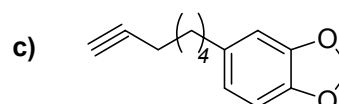
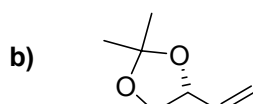
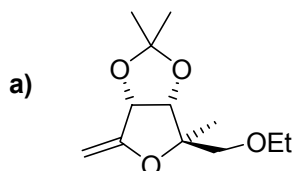
## Aufgabe 2

Sie wollen das folgende Produkt über eine Peterson-Olefinierungsreaktion herstellen. Geben Sie einen geeigneten Vorläufer an und erklären Sie warum Sie welche Eliminierungsbedingungen einsetzen.



## Aufgabe 3

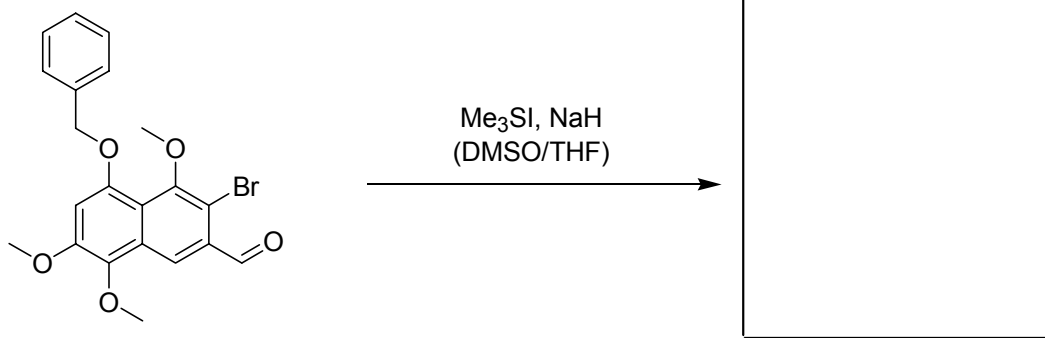
Wie würden Sie die folgenden Verbindungen aus den entsprechenden Carbonyl-Vorläufern darstellen?



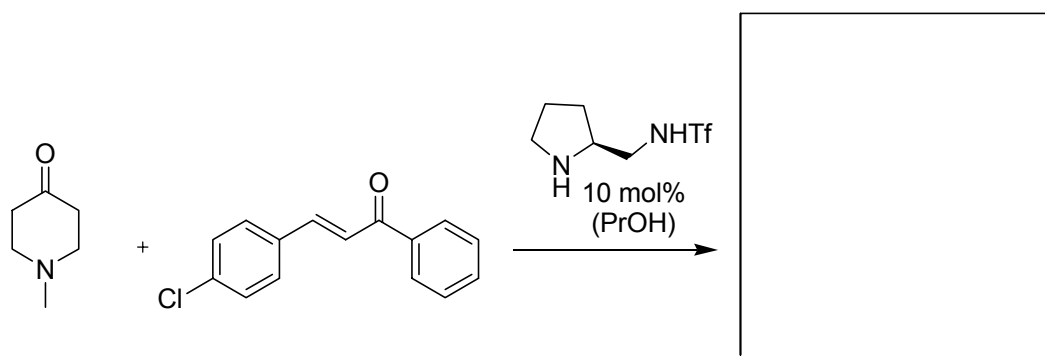
### Aufgabe 4

Ergänzen Sie die Produkte der folgenden Reaktionen. Achten Sie besonders auf die Stereochemie (Relativkonfigurationen reichen).

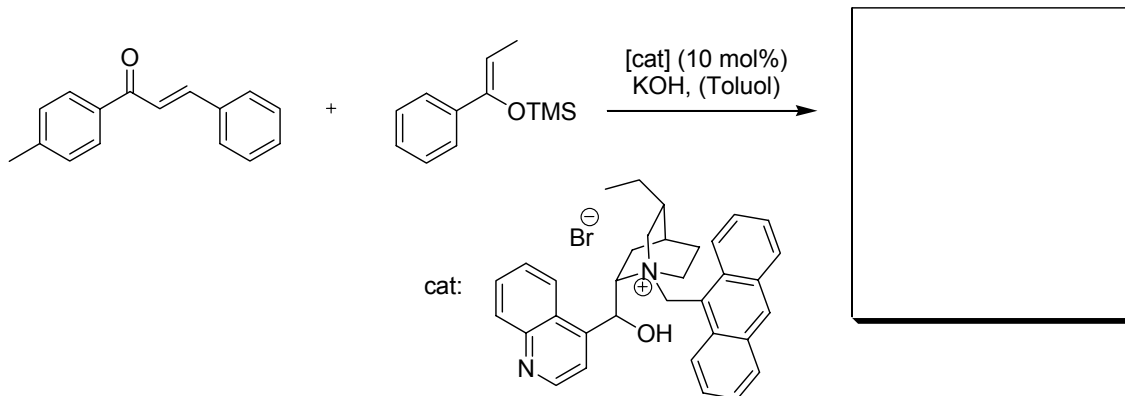
a)



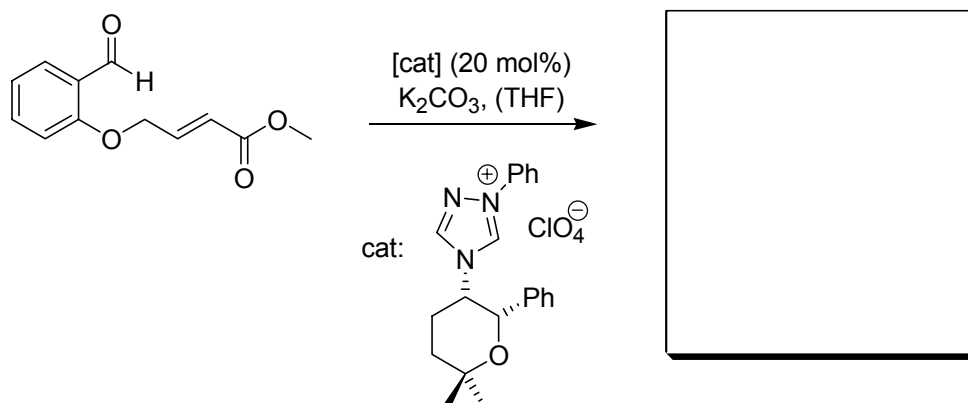
b)



c)



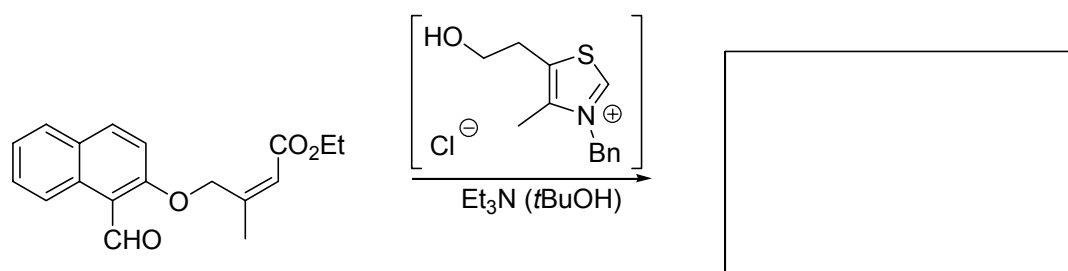
d)



# 10. Übung zur Vorlesung OC III 02.07.2007

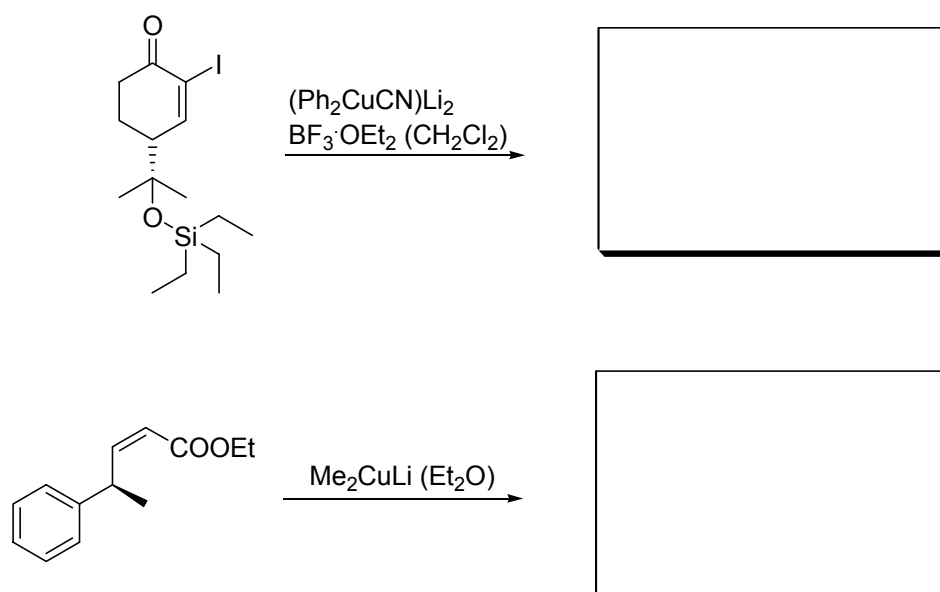
## Aufgabe 1

Welches Produkt erwarten Sie in der folgenden Reaktion? Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus!



## Aufgabe 2

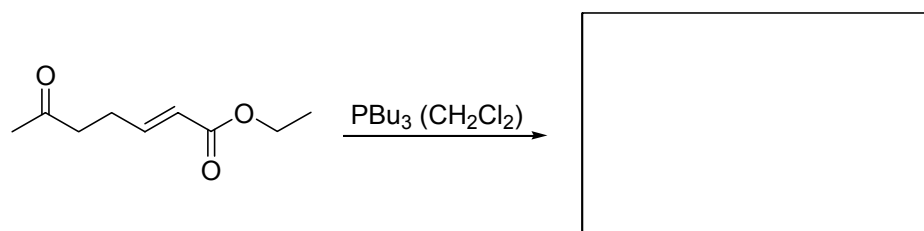
Welche Produkte erwarten Sie in den folgenden Additionsreaktionen? Begründen Sie die auftretende Diastereoselektivität!



## Aufgabe 3

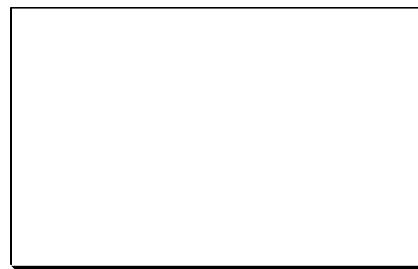
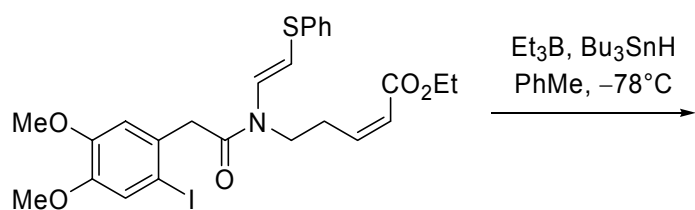
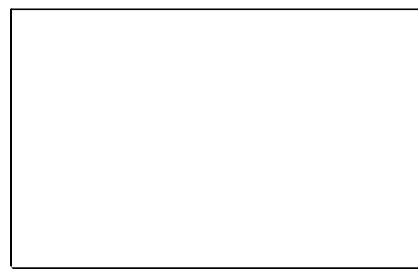
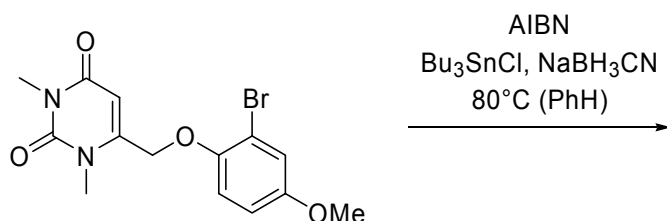
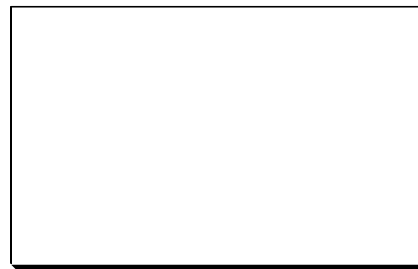
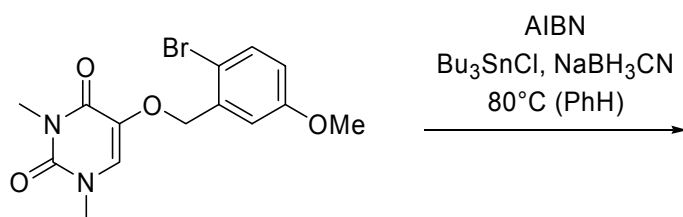
Welches Produkt erwarten Sie in der folgenden Umsetzung? Formulieren Sie den zugehörigen Mechanismus. Wie heißt diese Reaktion?

Hinweis: Phosphine können wie DABCO wirken!



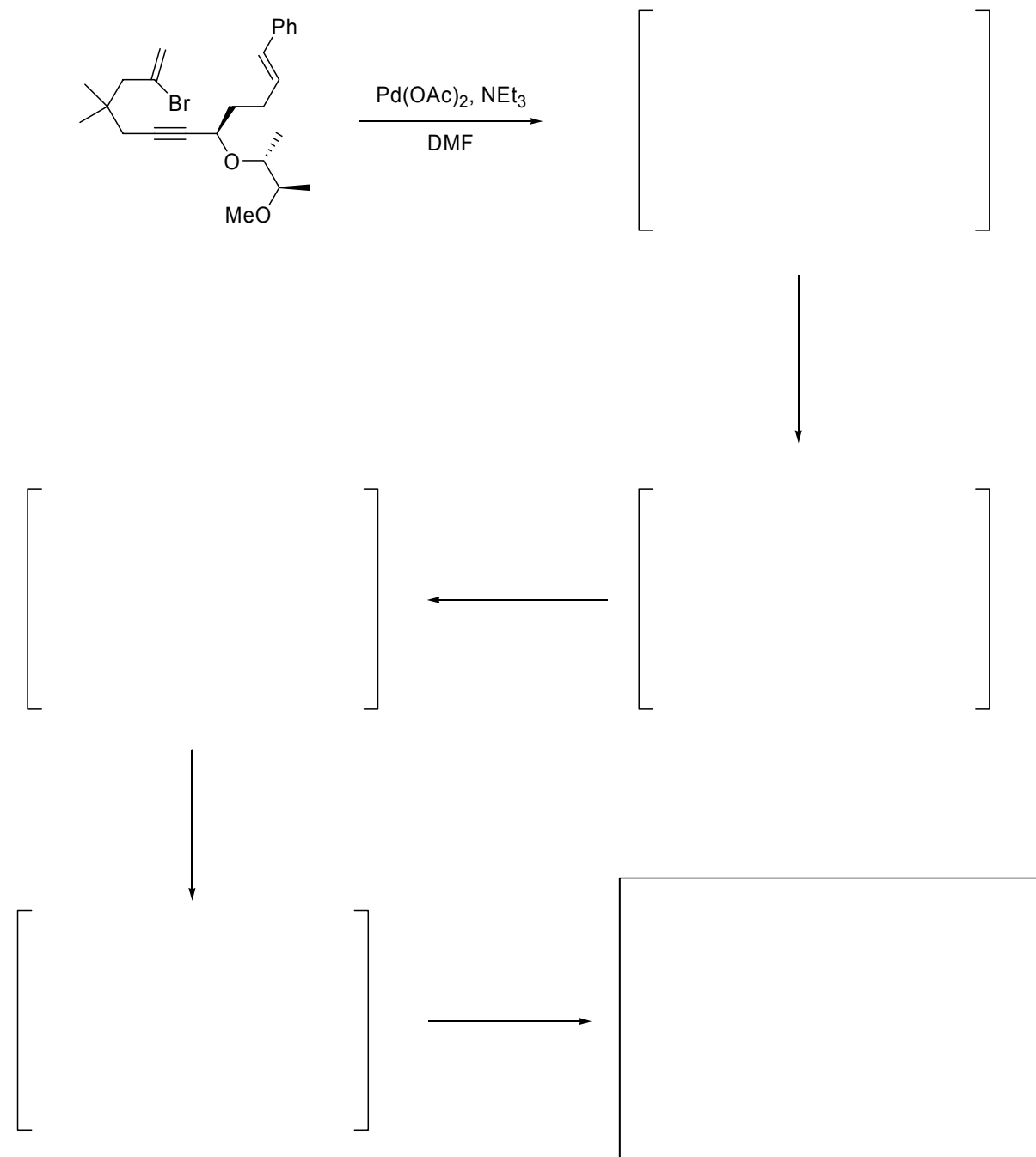
### Aufgabe 4

Zeichnen Sie für die unten gezeigten Reaktion die entstehenden Produkte.



### Aufgabe 5

Welche Reaktionssequenz erwarten Sie für die gezeigte Palladium-katalysierte Reaktion. Zeichnen Sie das entstehende Produkt und die entsprechenden Intermediate.

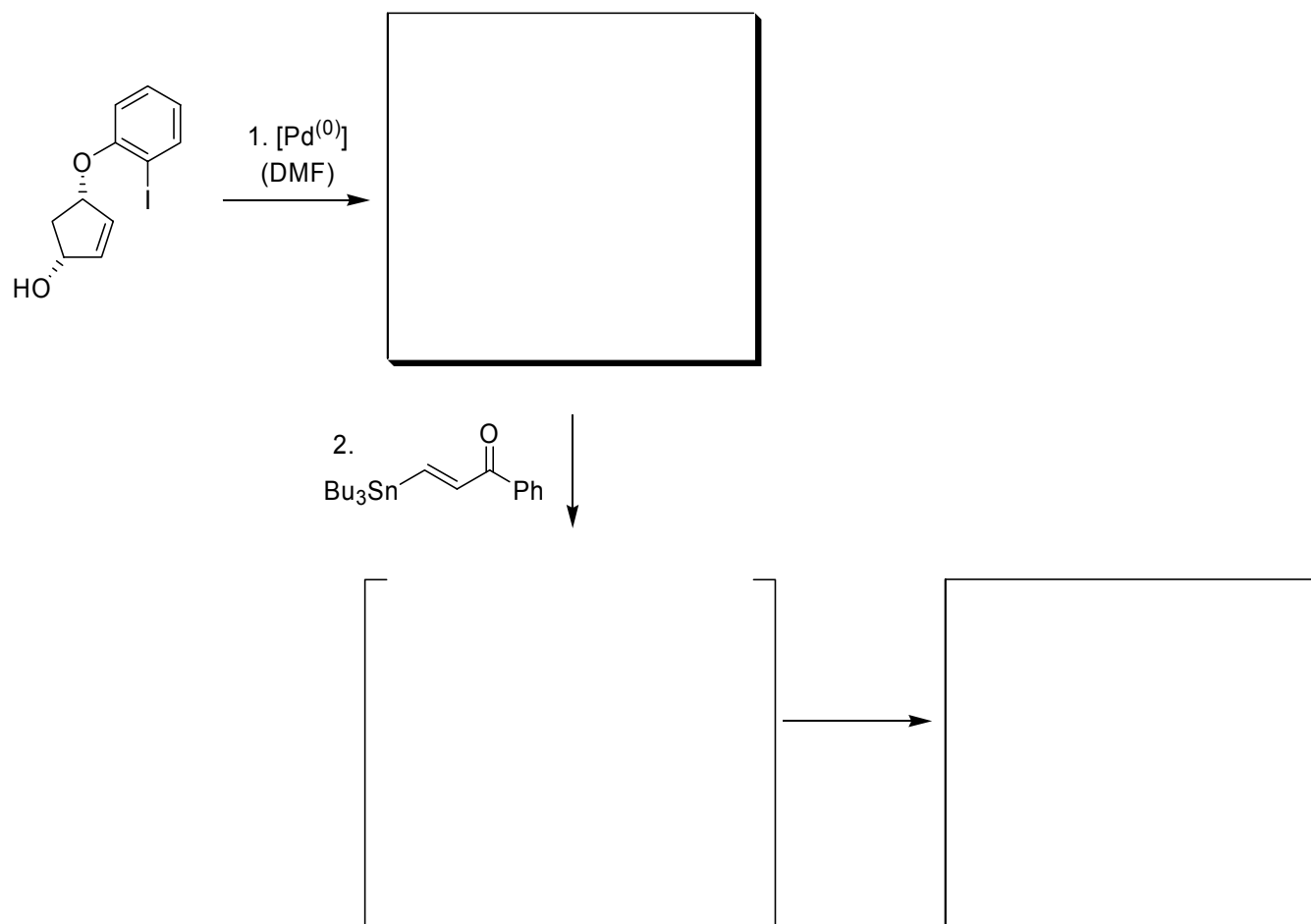




# 11. Übung zur Vorlesung OC III 09. 07. 2007

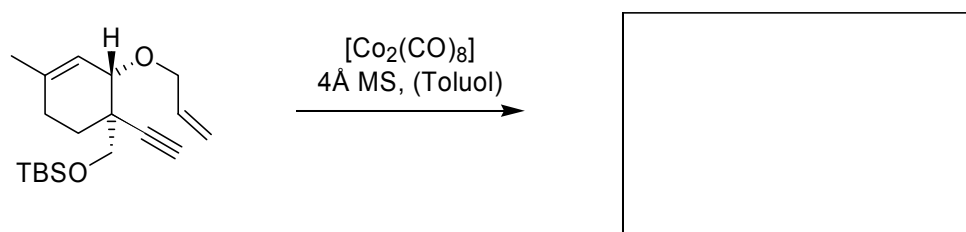
## Aufgabe 1

Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen der hier gezeigten Synthesesequenz. Erklären Sie den zweiten Schritt anhand des Mechanismus.



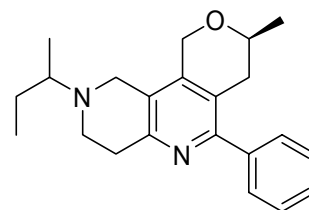
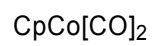
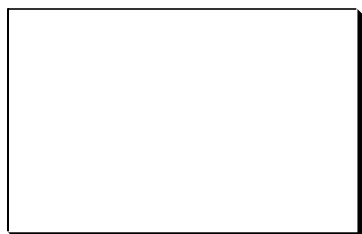
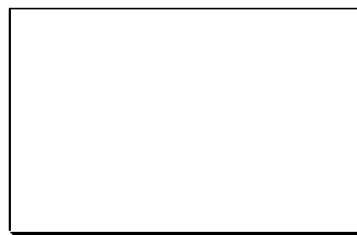
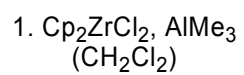
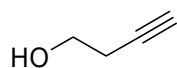
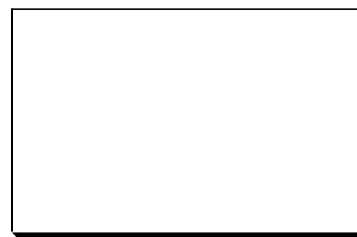
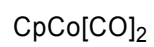
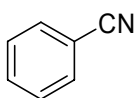
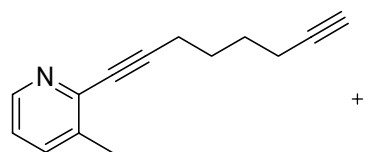
## Aufgabe 2

Zur Totalsynthese von Paecilomycin A verwendete Danishefsky *et al.* für einen Schlüsselschritt Bedingungen der Pauson Khand Reaktion. Erklären Sie unter Zuhilfenahme mechanistischer Betrachtungen welches Produkt Sie erwarten.



### Aufgabe 3

Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen und überlegen Sie sich kurz den Mechanismus.



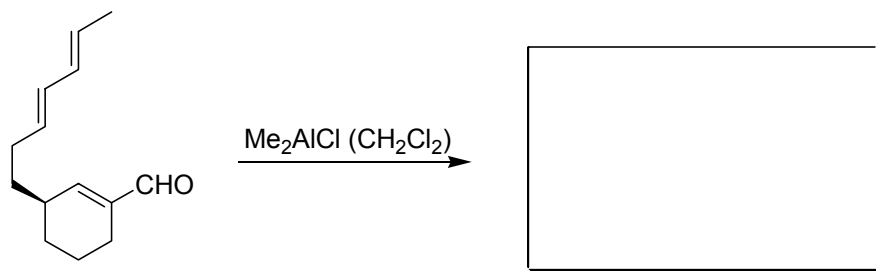
(nur ein Molekül!)

# 12. Übung zur Vorlesung OC III 16. 07. 2007

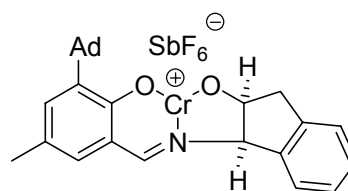
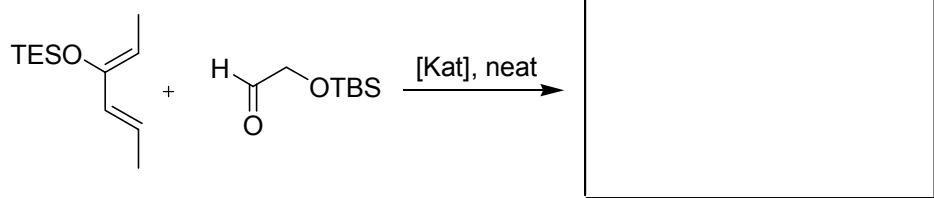
## Aufgabe 1

Geben Sie die Produkte der folgenden Cycloadditionen an. Begründen Sie die auftretende Diastereoselektivität.

A)

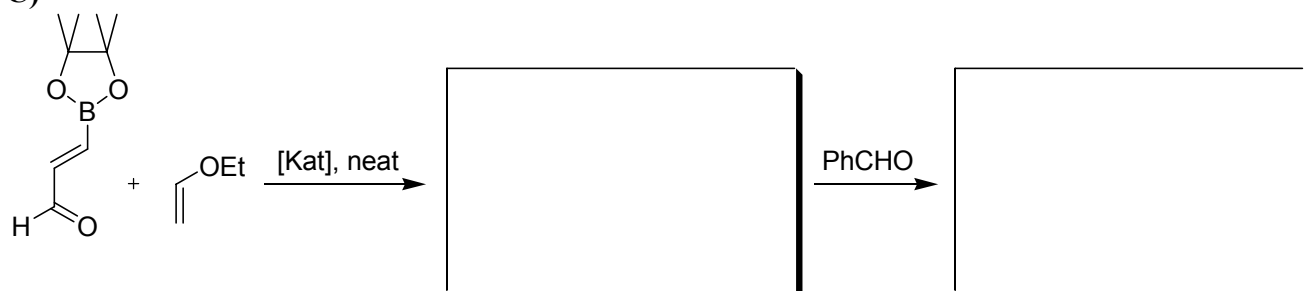


B)

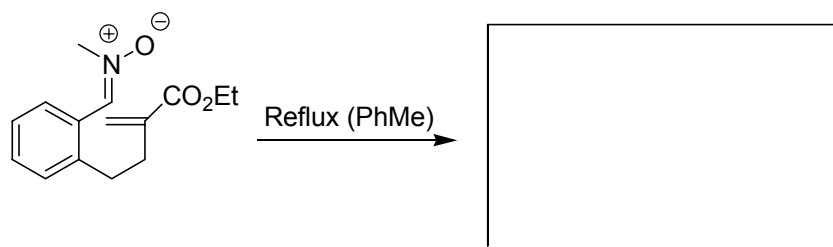


Ad = Adamantyl

C)

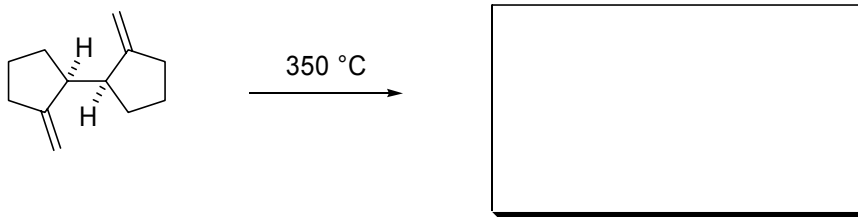
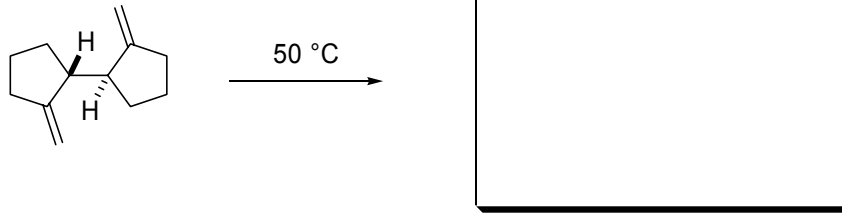


D)



## Aufgabe 2

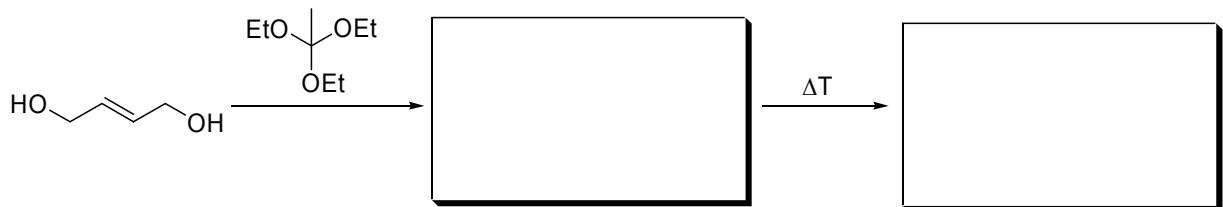
Erklären Sie die Bildung der Produkte der beiden Reaktionen und zeigen Sie warum die Aktivierungsenergien der beiden Übergangszustände sehr unterschiedlich sind.



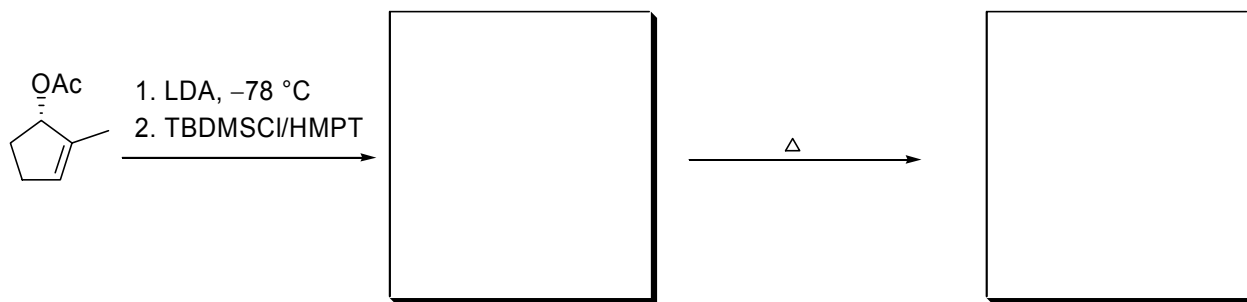
## Aufgabe 3

Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionssequenzen an.

A)



B)



C)

