

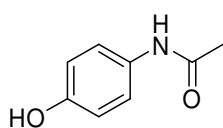
# 1. Übung zur Vorlesung OC III

21.04.08

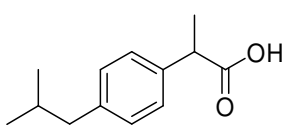
## Aufgabe 1

Nichtsteroidale/-opioide Analgetika und Antirheumatika sind (mehr oder weniger) starke Schmerz- und Entzündungshemmer. Das Geschäft mit ihnen stellt einen umsatzstarken Markt für die Pharmaindustrie dar. Unten abgebildet sehen sie drei Vertreter dieser Strukturklassen.

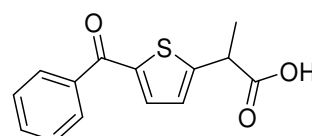
Zerlegen Sie die Moleküle retrosynthetisch in sinnvolle Synthone. Geben Sie die entsprechenden Syntheseäquivalente an und erstellen Sie ein Syntheschema.



Paracetamol



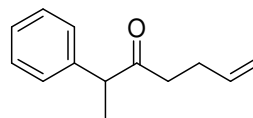
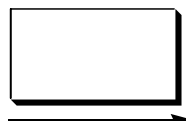
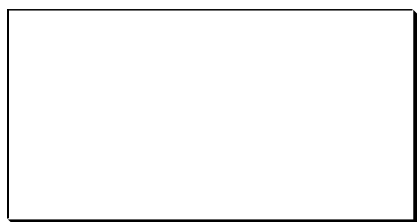
Ibuprofen



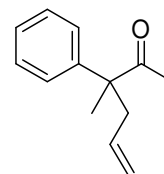
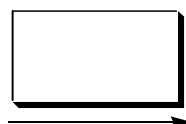
Tiaprofensäure

## Aufgabe 2

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



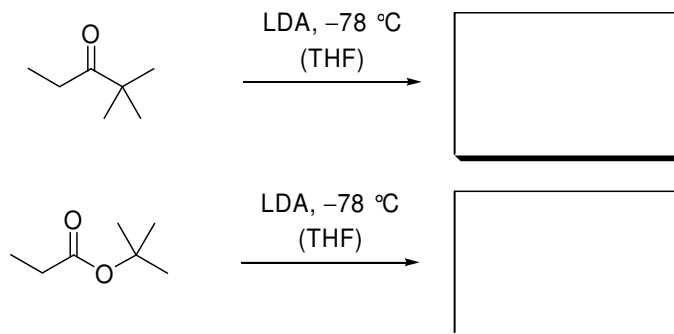
1a



1b

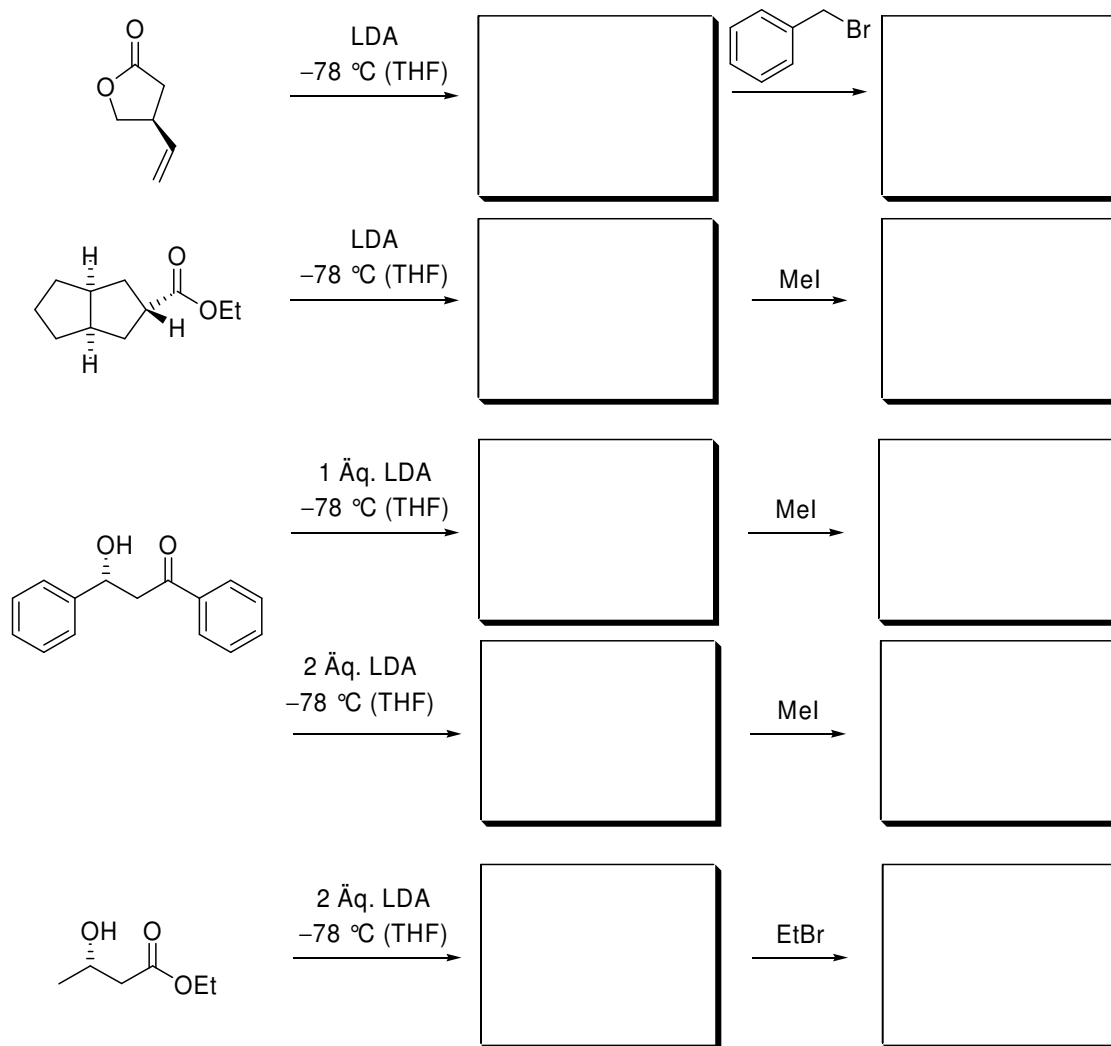
### Aufgabe 3

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.

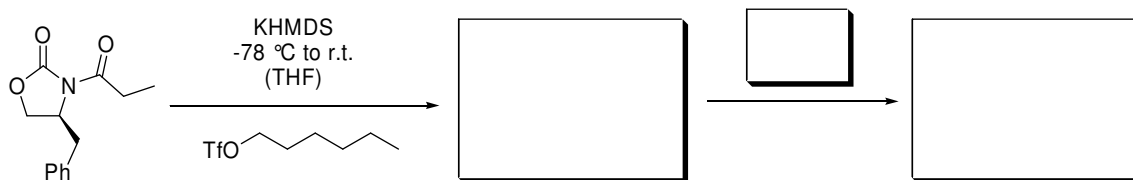


## 2. Übung zur Vorlesung OC III

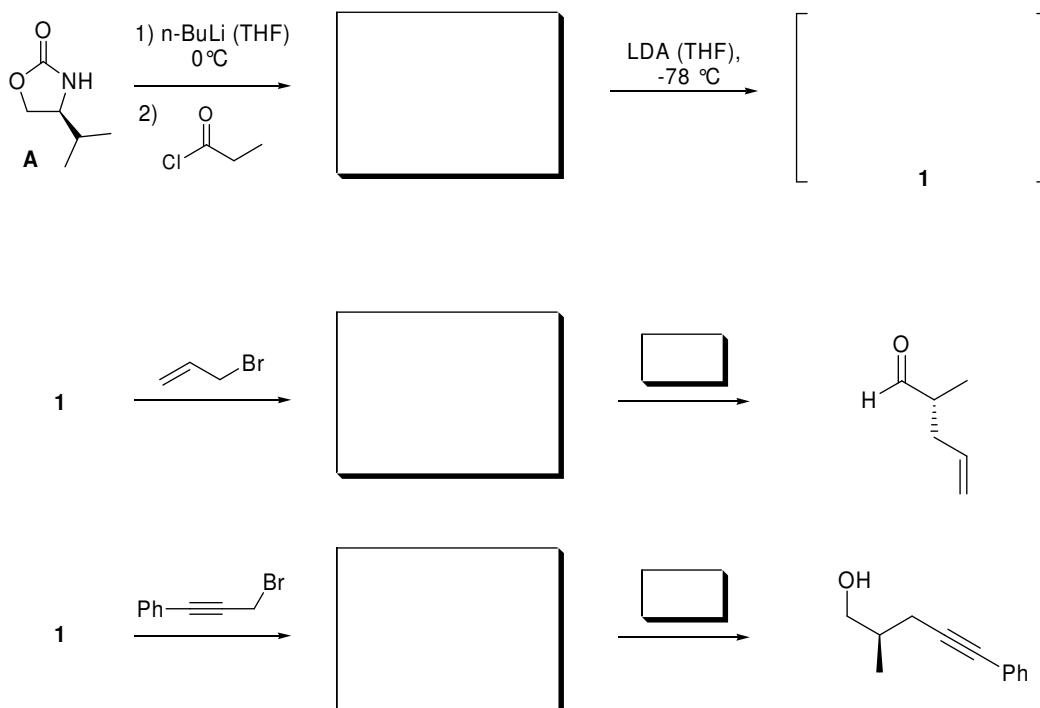
28.04.08

### Aufgabe 1

- a) Zur Herstellung chiraler Carbonsäurederivate werden häufig Auxiliare verwendet. Geben Sie für die folgende Reaktion das Produkt und die Reagenzien an, um zur chiralen Carbonsäure zu gelangen.



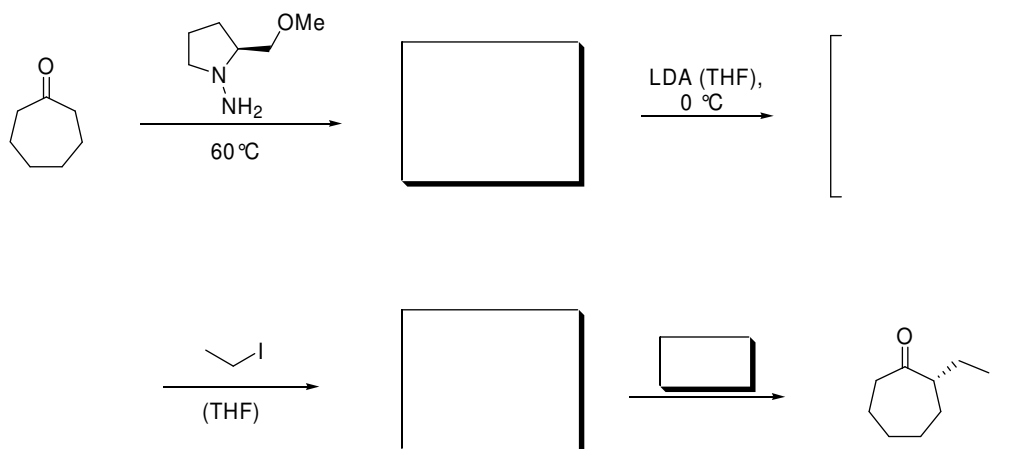
- b) Auch bei der Herstellung der folgenden zwei Produkte wurde ein *Evans*-Auxiliar verwendet. Geben Sie die Zwischenverbindungen und Reagenzien an und erklären Sie mit Hilfe von **1** warum jeweils nur ein Diastereomer gebildet wird.



- c) Wie kann das Auxiliar A hergestellt werden?

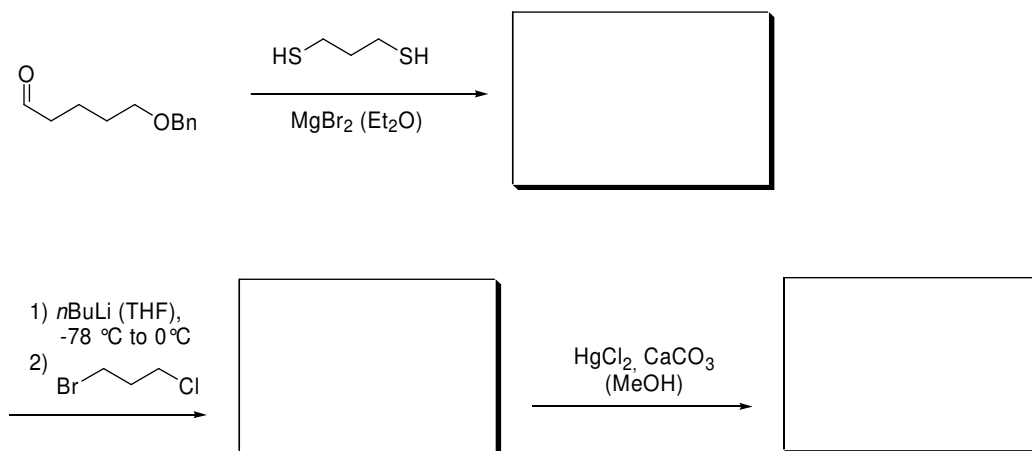
## Aufgabe 2

Alkylierungen in  $\alpha$ -Position zu Carbonylen werden häufig mit Hilfe chiraler Aminopyrrolidine durchgeführt. Vervollständigen Sie folgende Reaktionssequenz und erklären Sie warum hauptsächlich ein Stereoisomer entsteht.



## Aufgabe 3

In Synthesen ist es manchmal notwendig die natürliche Reaktivität von Aldehyden umzukehren. Das folgende Syntheschema zeigt ein klassisches Beispiel zur Umpolung eines  $\alpha^1$ -Bausteins in einen  $d^1$ -Baustein. Ergänzen Sie die fehlenden Zwischenprodukte und das Endprodukt.



## Aufgabe 4

Neben den in der letzten Übung kennengelernten Möglichkeiten zur substratinduzierten Diastereoselektivität gibt es innerhalb dieses Bereiches ein weiteres Konzept zur Stereokontrolle, das im folgenden Beispiel zum Tragen kommt. Um welches handelt es sich?

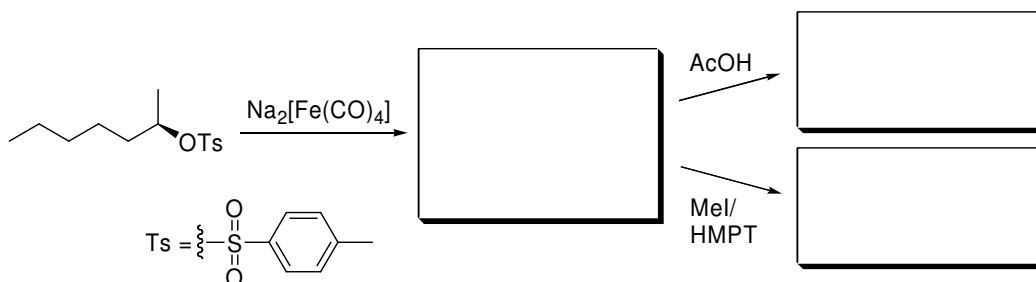


### 3. Übung zur Vorlesung OC III

05.05.08

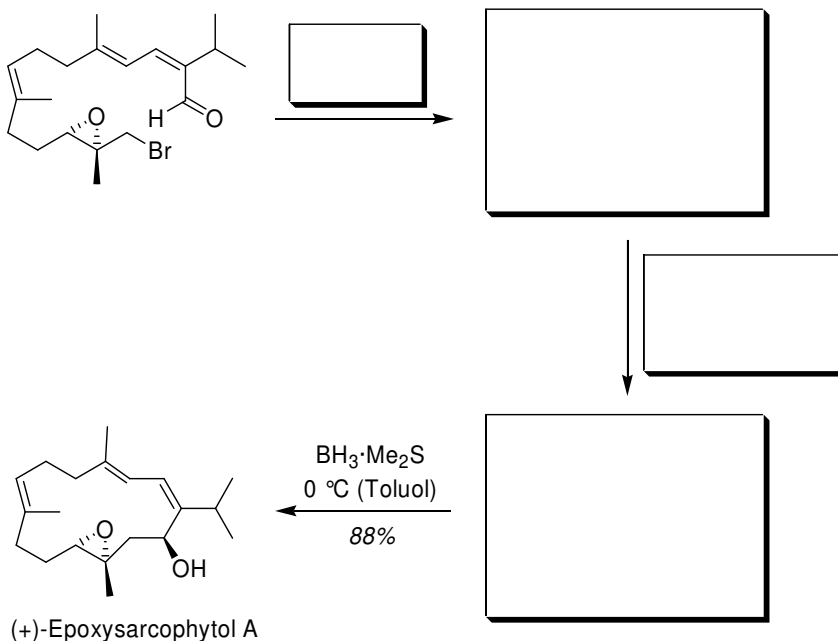
#### Aufgabe 1

Ergänzen Sie folgendes Reaktionsschema. Wieso verläuft die Umsetzung mit *Collman's* Reagenz unter 99%iger Inversion des Stereozentrums?



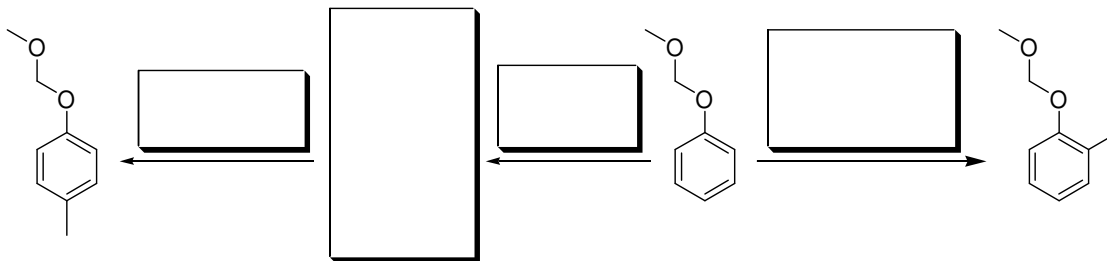
#### Aufgabe 2

Neben der bereits bekannten Umpolung mittels 1,3-Dithian kann man einen Aldehyd auch mit Trimethylsilylcyano (TMS-CN) umsetzen, im Anschluss deprotonieren und alkylieren. *Y. Li et al.* nutzten diese Strategie in der Totalsynthese von (+)-Epoxy sarcophytol A. Vervollständigen Sie die gezeigte Synthesesequenz.



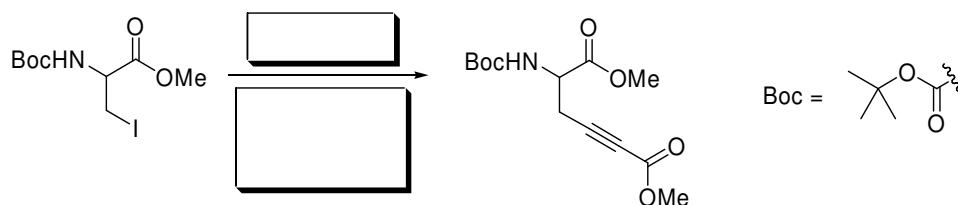
### Aufgabe 3

Geben Sie die Bedingungen an, unter denen der MOM-Ether (MOM = Methoxymethyl) in *ortho*- bzw. *para*-Position methyliert wird.

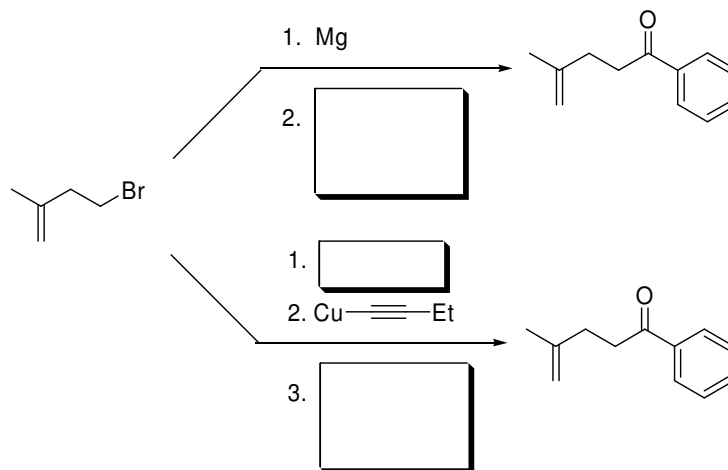


### Aufgabe 4

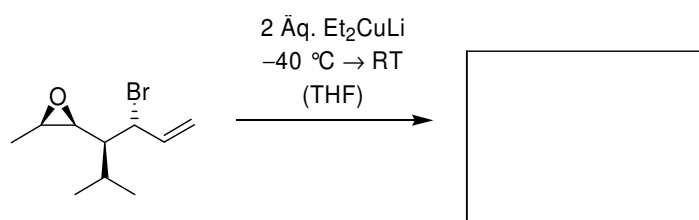
a) Bestimmte funktionelle Gruppen werden bei der Verwendung von *Grignard*-Verbindungen nicht toleriert. Was würde bei der Umsetzung von folgendem iodierten Alaninderivat mit einer magnesiumorganischen Verbindung passieren? Schlagen Sie einen alternativen Syntheseweg vor!



b) Das unten gezeigte Phenylpentanon ist sowohl über organokupfer- als auch über organomagnesium-Verbindungen herstellbar. Ergänzen Sie die fehlenden Reagenzien und skizzieren Sie die Herstellung der Verbindung, die mit dem Alkylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht wird.



c) In chemischen Synthesen gibt es oft mehrere mögliche Angriffsstellen für ein Reagenz. Welches Produkt erhält man aus dem Epoxid bei dessen Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $\text{Et}_2\text{CuLi}$ ?

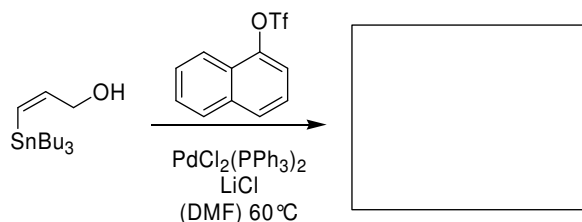


# 4. Übung zur Vorlesung OC III XX.05.08

## Aufgabe 1

Welches Produkt erwarten Sie für die folgende Umsetzung. Welchen Namen hat diese Kreuzkupplung?

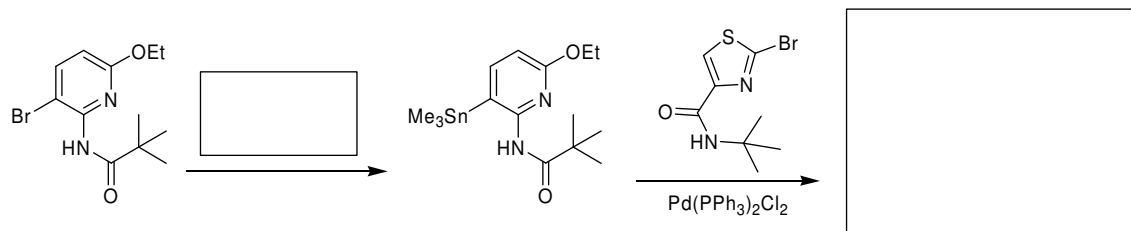
Beschreiben Sie an Hand dieser Reaktion den Katalysecyclus. Vergessen Sie nicht die drei wichtigen Schritte zu benennen und die jeweiligen Oxidationszahlen von Palladium anzugeben. Wie stellen Sie das Stannan her?



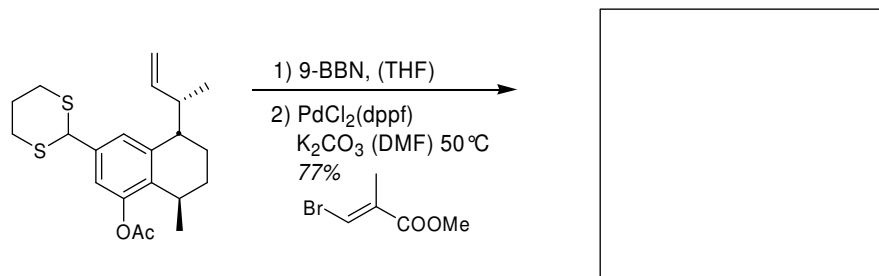
## Aufgabe 2

Folgende Reaktionen sind Beispiele für Kreuzkupplungsreaktionen. Ergänzen Sie die fehlenden Edukte, Reagenzien und Produkte und nennen Sie den Namen der Reaktion.

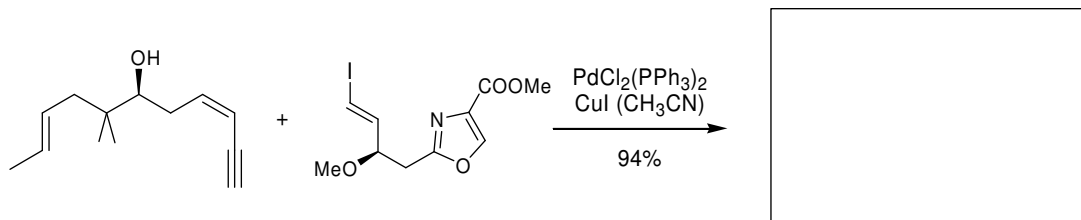
a)



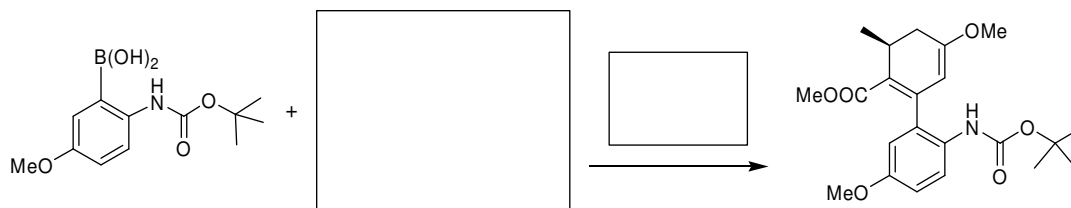
b)



c)

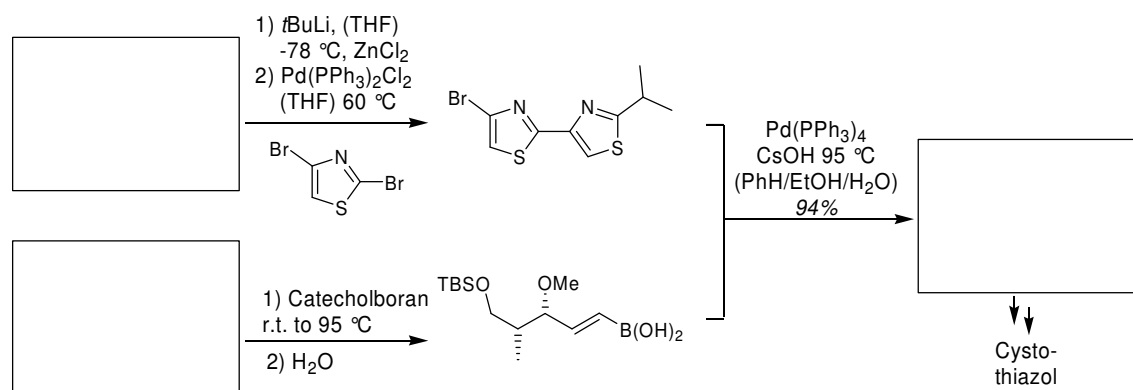


d)



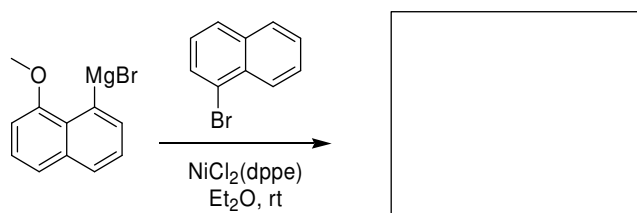
### Aufgabe 3

Vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema. Welche Namen haben diese Kreuzkupplungen?



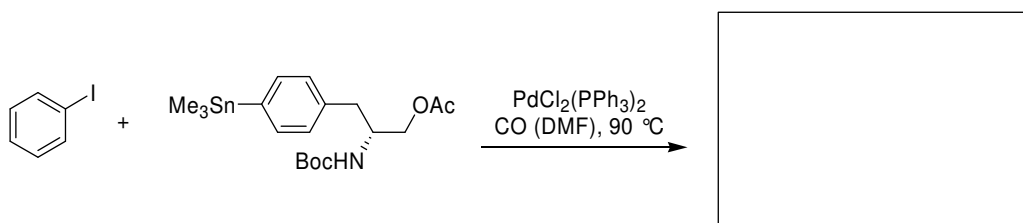
### Aufgabe 4

Formulieren Sie, welches Produkt bei der Kumada-Corriu-Reaktion entsteht.



### Aufgabe 5

Geben Sie das Produkt der folgenden Kupplungsreaktion an. Welches Produkt würden Sie ohne die Zugabe von Kohlenmonoxid erwarten?

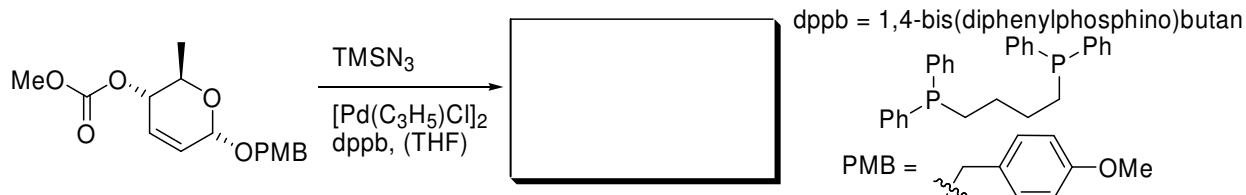




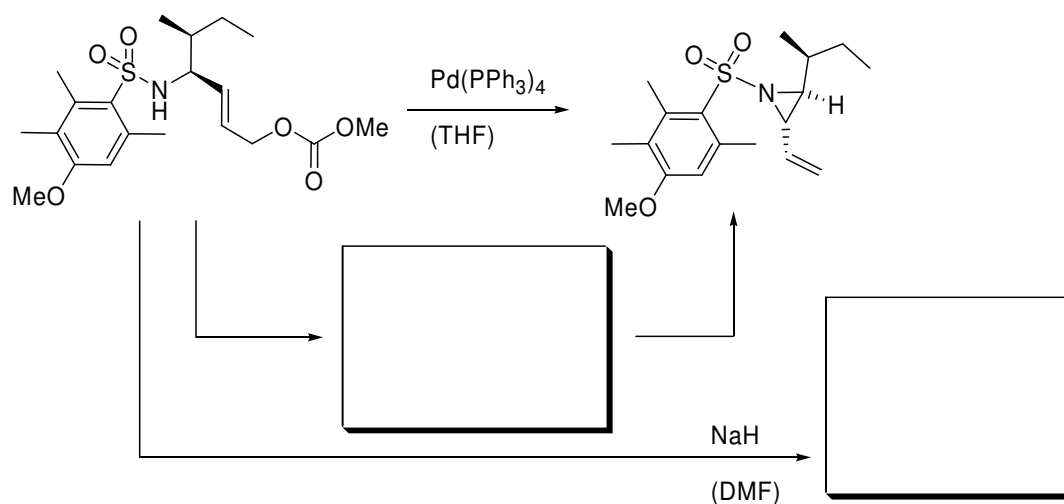
# 5. Übung zur Vorlesung OC III 21.05.2007

## Aufgabe 1

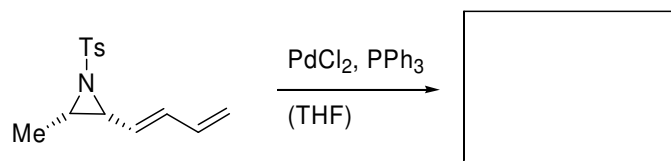
- a) Ein Azid ist in viele verschiedene funktionelle Gruppen transformierbar (z.B. Cyanid, Aldehyd, Amin usw.). Diskutieren Sie die Stereochemie des gesuchten Produktes!



- b) Der Aziridinring im folgenden Beispiel wird Palladium-vermittelt geschlossen. Zeichnen Sie den Metallkomplex, über den die Reaktion verläuft! Welches Produkt entsteht bei einem Umsatz des Carbonats mit NaH? Wie heißen die jeweiligen Reaktionsmechanismen?

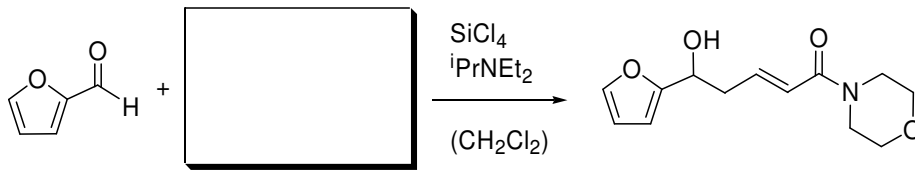


- c) Nicht nur Allylepoxyde, auch andere Allyl-Dreiringverbindungen wie z.B. das abgebildete Aziridin können palladiumkatalysiert geöffnet werden. Wie nennt man das Grundgerüst der hergestellten Verbindung?



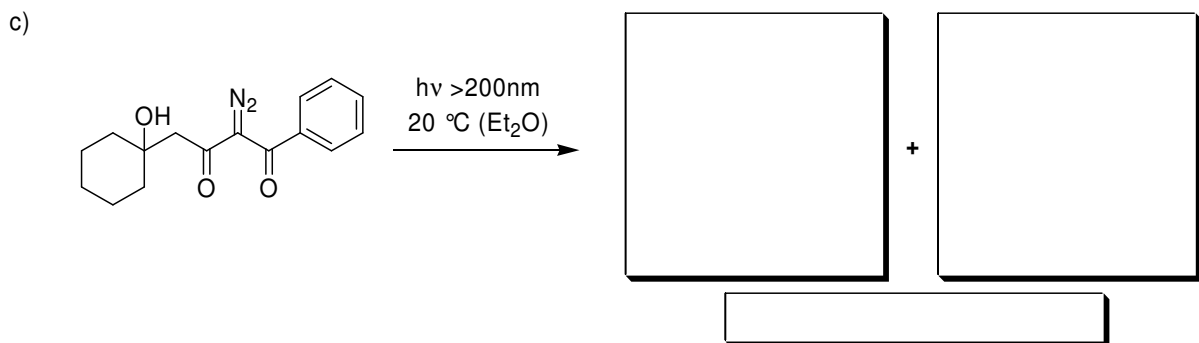
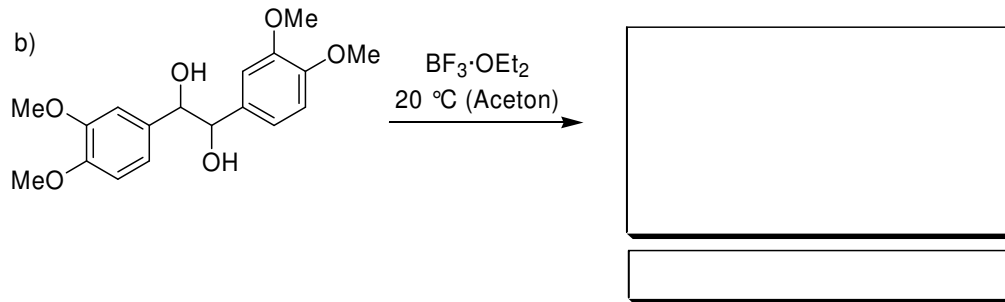
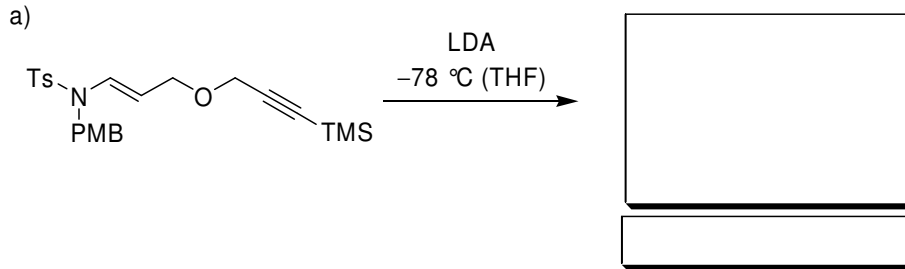
## Aufgabe 2

- In folgender *Mukaiyama*-Aldolreaktion mit dem gesuchten Silylenolether wurde bei 94% Ausbeute nur das dargestellte Produkt erhalten. Welches Nebenprodukt entsteht bei der Reaktion eines freien Enolates?



### Aufgabe 3

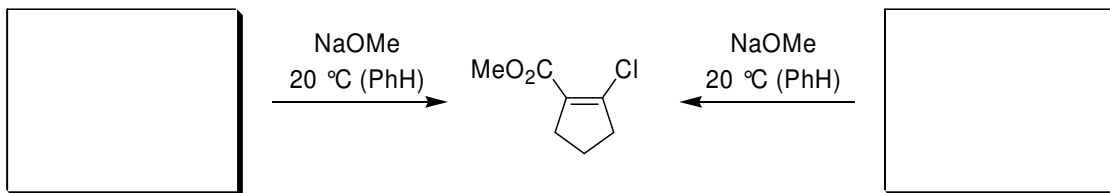
Ergänzen Sie die Produkte und geben Sie den Namen der Reaktion an.



(Aufgabe c): Die Hydroxylgruppe fungiert als intramolekulares Nucleophil

### Aufgabe 4

2-Chlorcyclopentencarbonsäuremethylester lässt sich durch eine *Favorskii*-Umlagerung aus zwei unterschiedlichen Ausgangssubstanzen herstellen. Ergänzen Sie die Edukte und geben Sie den Mechanismus an.



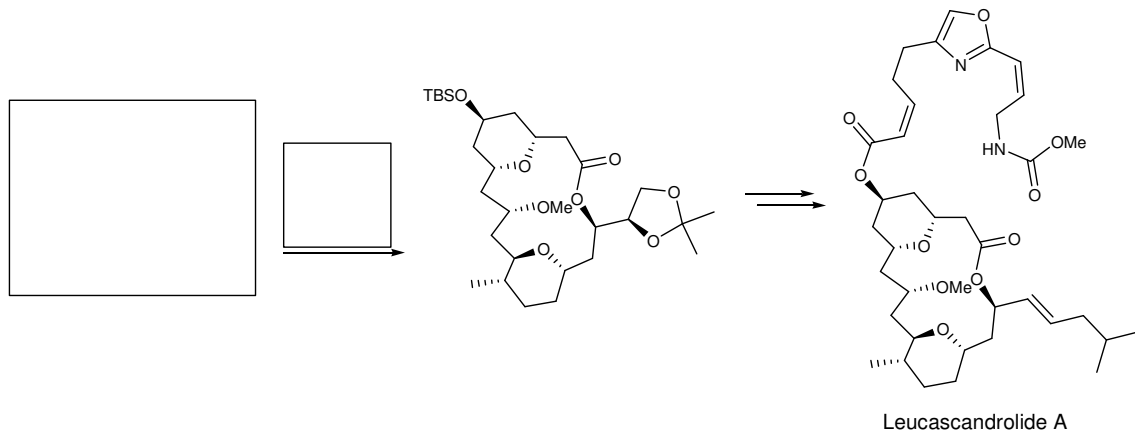
## 6. Übung zur Vorlesung OC III

26.05.08

### Aufgabe 1

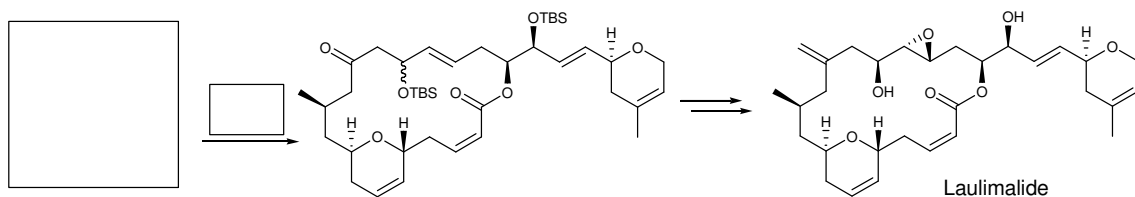
Das abgebildete Leucascandrolide A kann durch eine Yamaguchi-Macrolactonisierung cyclisiert werden.

Wie sieht das dafür notwendige Edukt aus und welche Reagenzien sind erforderlich?



### Aufgabe 2

In der Synthese des Laulimalide wird das Macrolacton über eine Mitsunobu-Reaktion geschlossen. Welche Reagenzien kommen hier zur Anwendung? Erklären Sie anhand des Mechanismus, welches Edukt man benötigt.

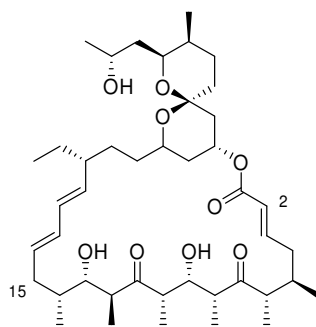


### Aufgabe 3

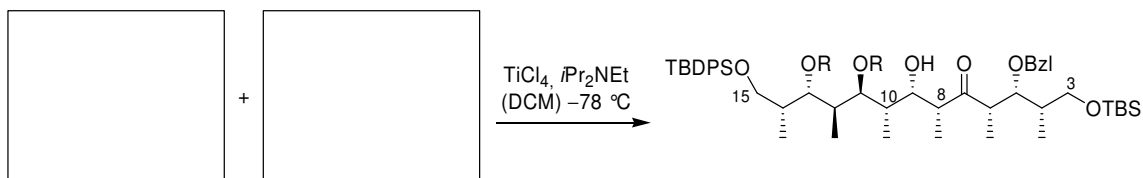
Informieren Sie sich über weitere Reagenzien zur Carbonsäureaktivierung.

#### Aufgabe 4

Bei der Synthese des C(3) bis C(15) Fragments des Naturstoffs Rutamycin B wurde eine Aldol-Reaktion verwendet. Markieren Sie das durch diese Reaktion aufgebaute Strukturfragment im Molekül und geben Sie die geeigneten Edukte an. Erklären Sie außerdem an Hand des Übergangszustandes, warum dieses Produkt gebildet wird.

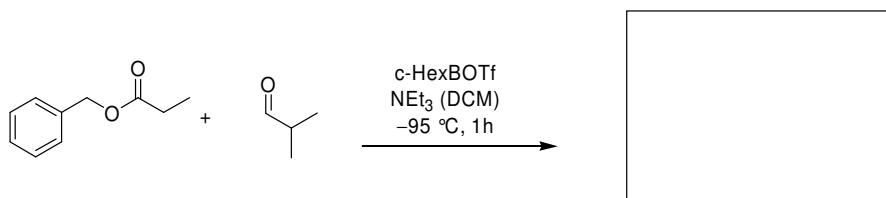
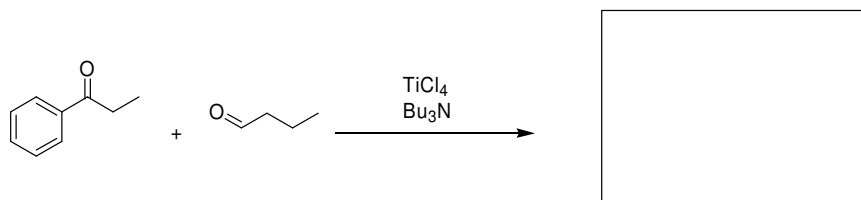
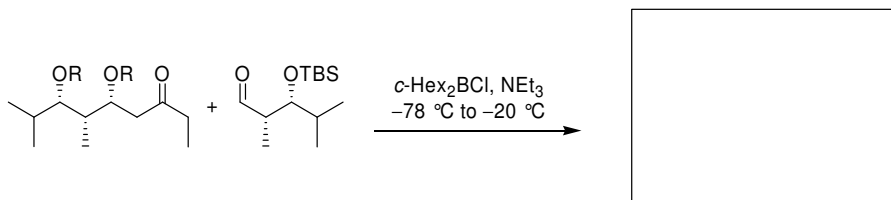


Rutamycin B



#### Aufgabe 5

Geben Sie bei folgenden Aldolreaktionen die erwarteten Produkte an. Welches Enolat wird jeweils gebildet. Machen Sie sich an Hand des Übergangszustandes klar, welches Diastereomer bevorzugt entsteht.

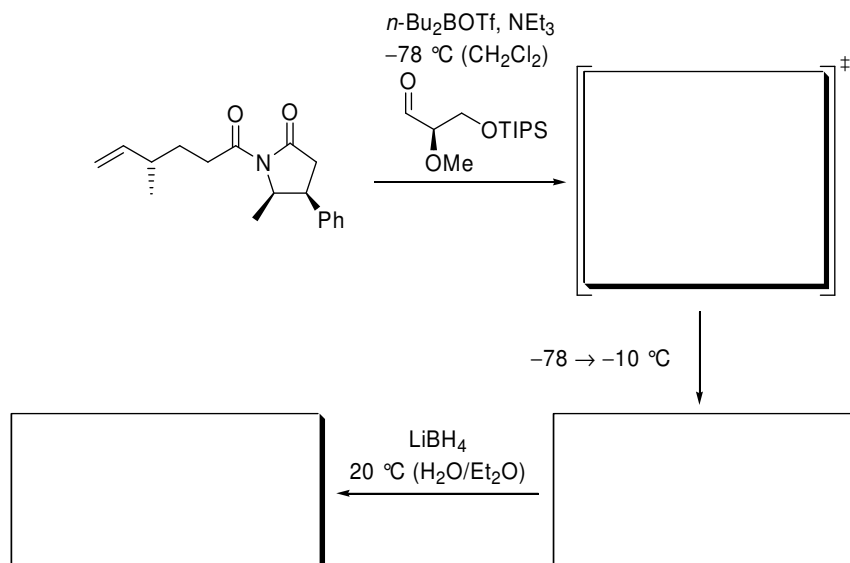


# 7. Übung zur Vorlesung OC III 02.06.2008

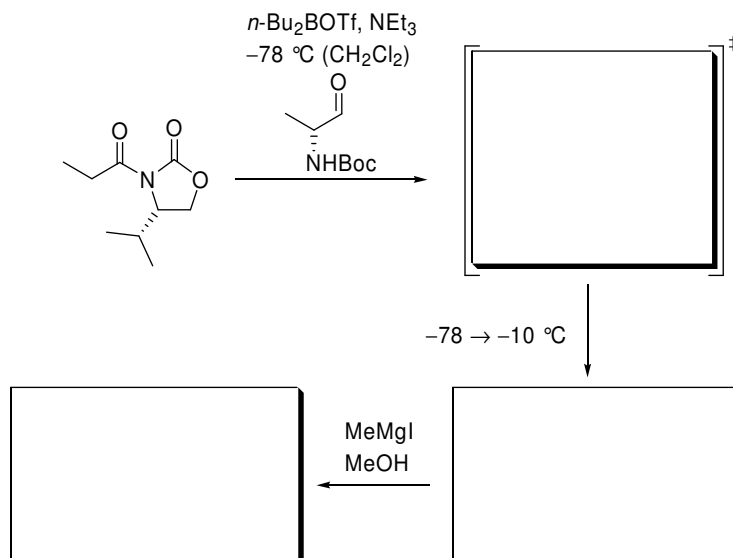
## Aufgabe 1

Chirale Borenolate spielen eine entscheidende Rolle in vielen asymmetrischen Totalsynthesen. Vervollständigen Sie die gezeigten Syntheschema inklusive der Übergangszustände.

a)



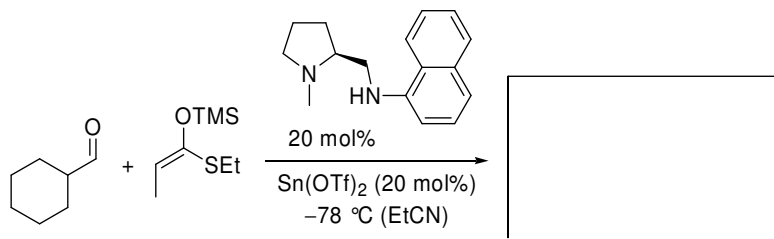
b)



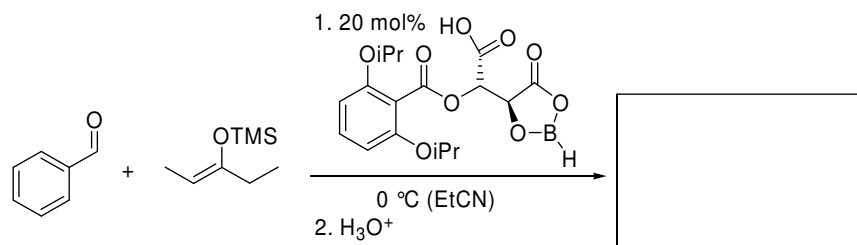
## Aufgabe 2

Geben Sie die Relativkonformationen der Produkte der folgenden *Mukaiyama*-Aldolreaktionen an. Erklären Sie die Ergebnisse anhand der jeweiligen Übergangszustände.

a)

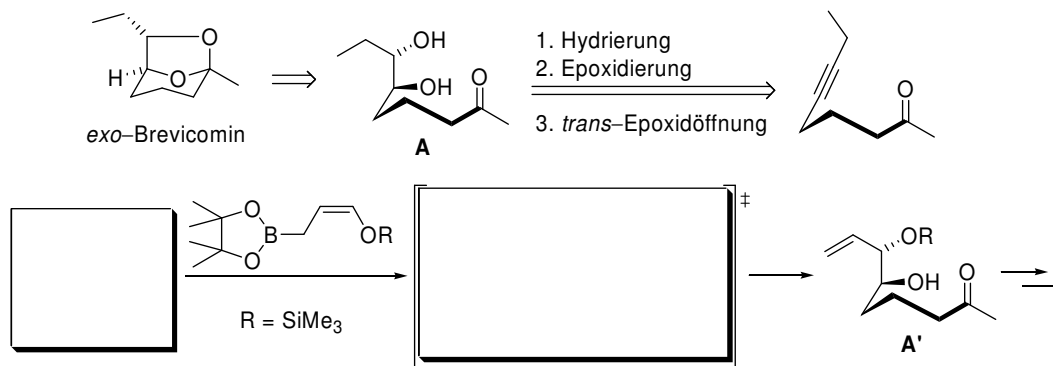


b)



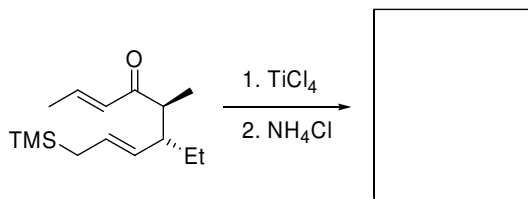
### Aufgabe 3

Die Synthese von *exo*-Brevicommin, dem Lockstoff-Pheromon eines Borkenkäfers, verläuft über ein *trans*-Diol (**A**). Bei der abgebildeten klassischen Synthese ist die Herstellung des diastereomerenreinen Diols problematisch (wieso?). Verwendet man ein Allylborreagenz, so erhält man **A'** in einer sehr guten Diastereoselektivität von 15:1. Geben Sie zur Begründung den Übergangszustand an!



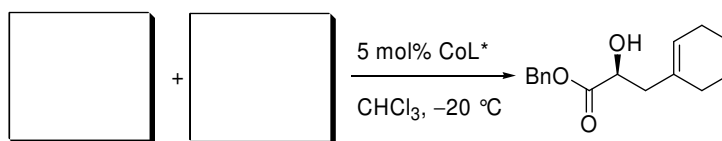
### Aufgabe 4

Die hier vorgestellte intramolekulare *Sakurai*-Reaktion wird vom Stereozentrum an der Ethylgruppe gesteuert. Wie verläuft der Mechanismus?



### Aufgabe 5

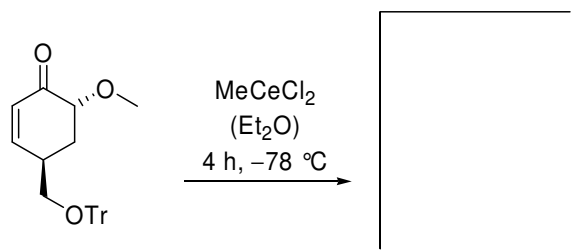
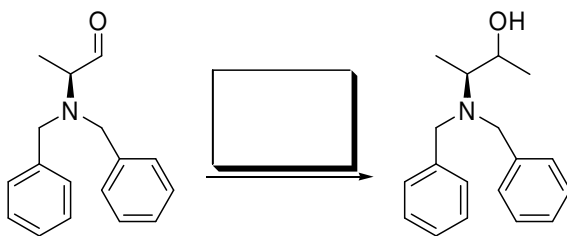
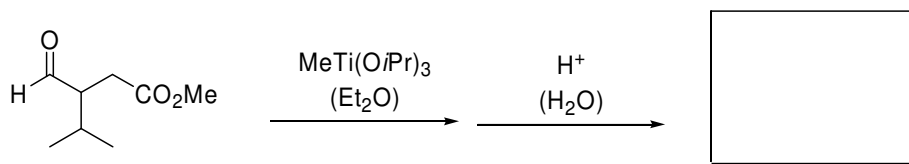
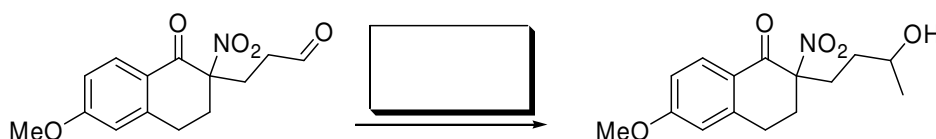
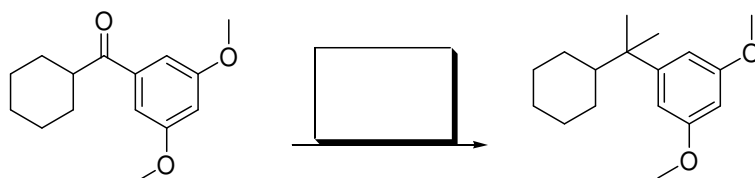
Formulieren Sie die Edukte für folgende enantioselective *Alder-En*-Reaktion!



# 8. Übung zur Vorlesung OC III 09.06.2008

## Aufgabe 1

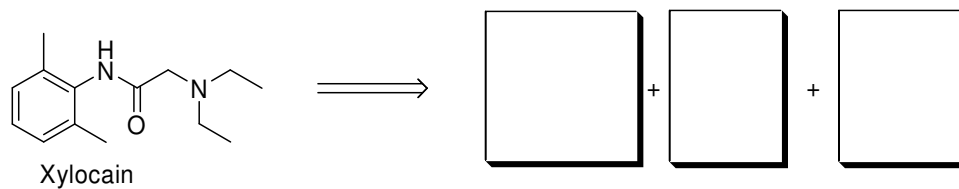
Metallorganyle eignen sich hervorragend zur Methylierung von Carbonylverbindungen. Vervollständigen Sie folgende Reaktionen. Wie werden die jeweiligen Metallorganyle hergestellt?



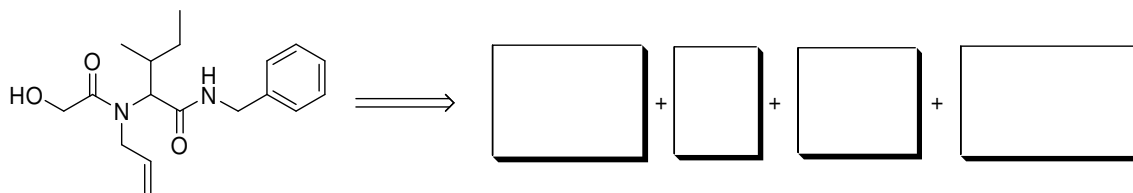
## Aufgabe 2

Multikomponentenreaktionen können vielseitig in Synthesen eingesetzt werden. Geben Sie die Edukte folgender Multikomponentenreaktionen an und beschreiben Sie den zugehörigen Reaktionsmechanismus.

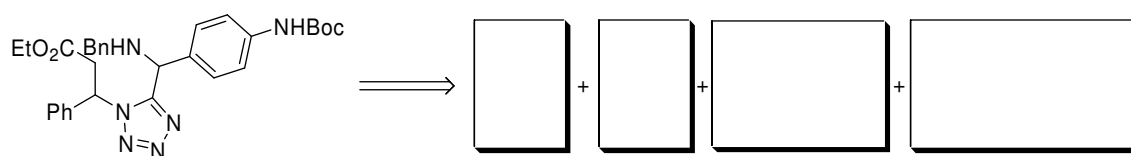
a)



b)

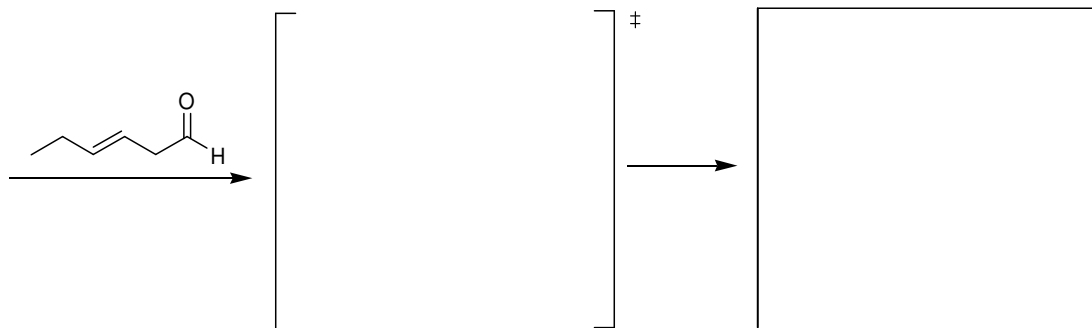
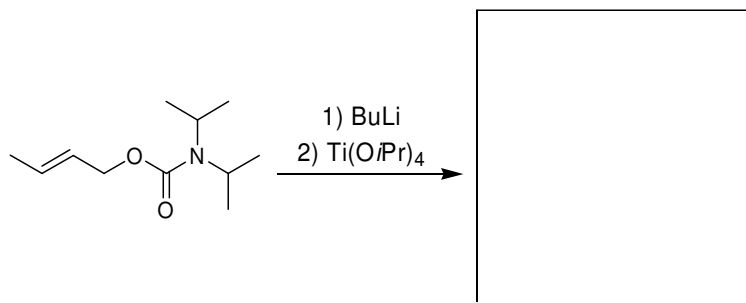


c)



## Aufgabe 3

Geben Sie für die folgende Reaktion Intermediate und Produkte an und erklären Sie die Diastereoselektivität durch den Übergangszustand.

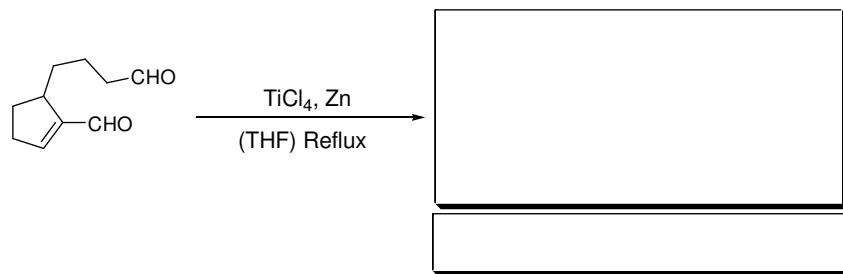




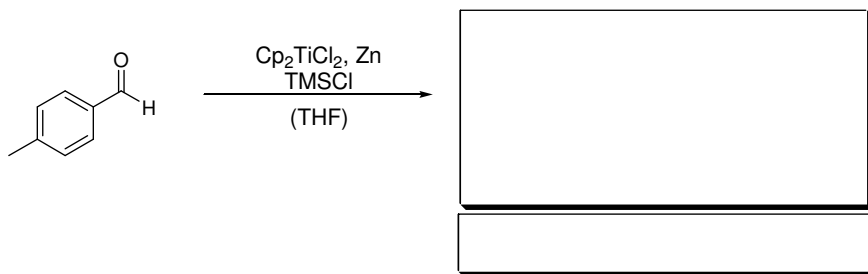
### Aufgabe 4

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

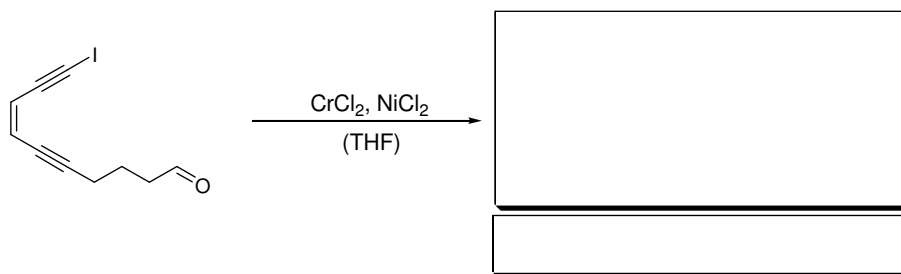
a)



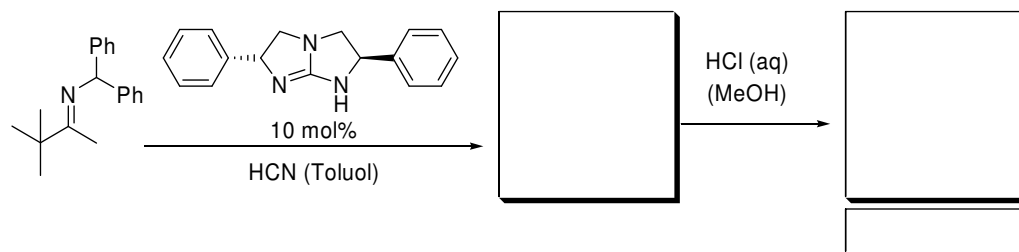
b)



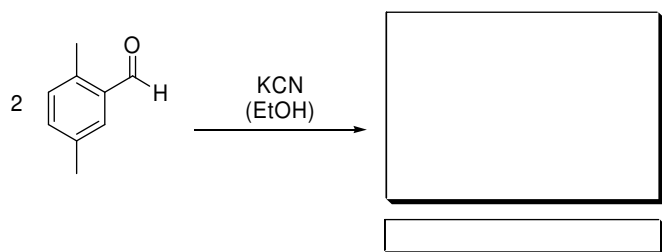
c)



d)



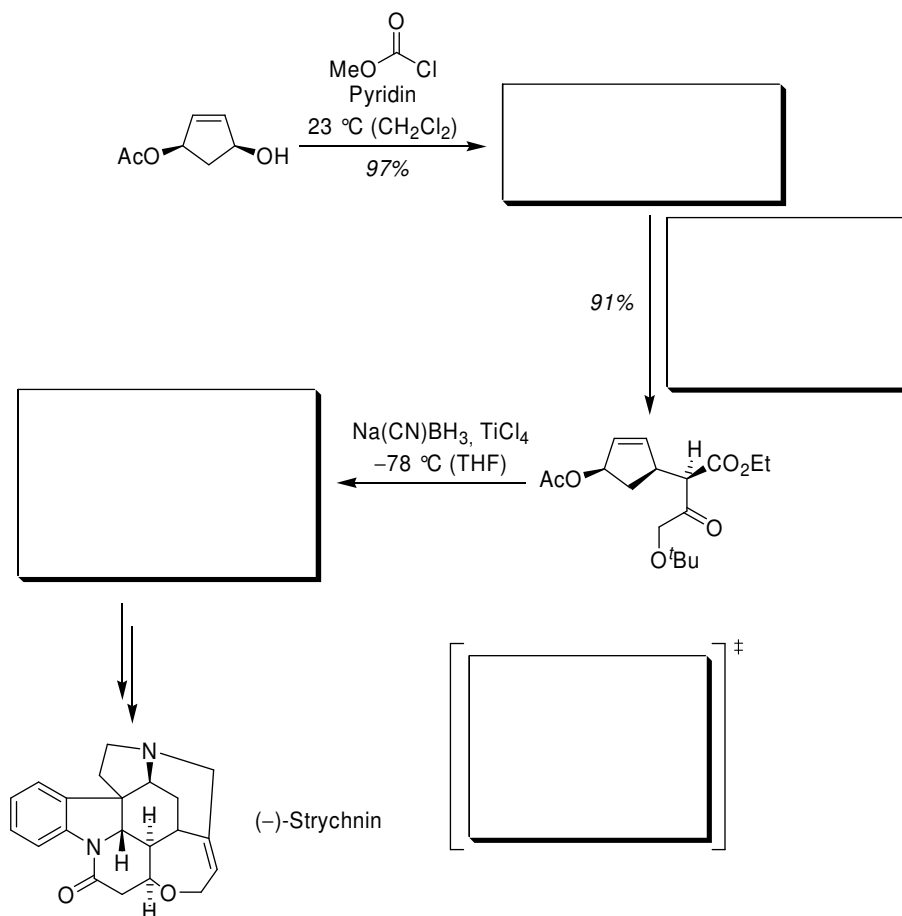
e)



# 9. Übung zur Vorlesung OC III 16.06.2008

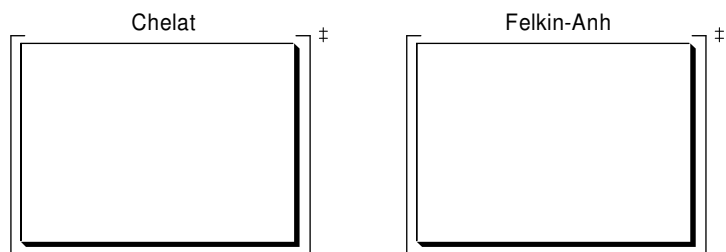
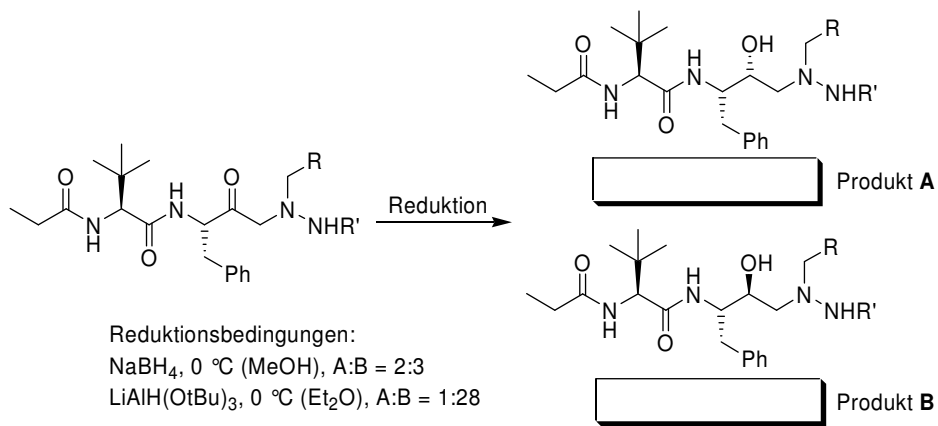
## Aufgabe 1

L. E. Overman *et al.* veröffentlichten 1993 die Totalsynthese von (-)-Strychnin. Vervollständigen Sie die ersten Stufen seiner Synthese und geben Sie für die Reduktion im letzten Schritt den Übergangszustand nach dem *Felkin-Anh*-Modell sowie die daraus resultierende Stereochemie an.



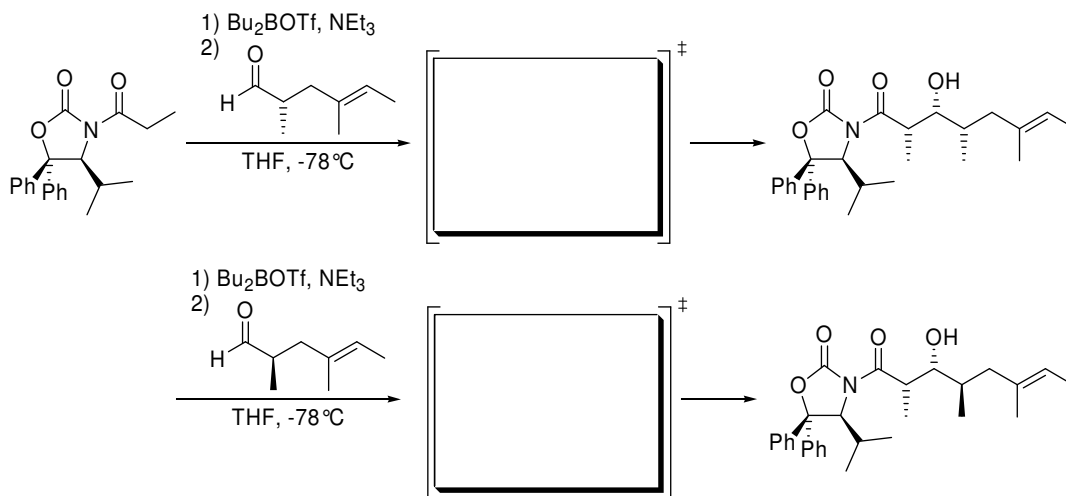
## Aufgabe 2

Bei der industriellen Synthese des HIV-1 Proteaseinhibitors Atazanavir ist der letzte Schritt die diastereoselektive Reduktion eines  $\alpha$ -chiralen Ketons. Das Verhältnis *Felkin-Anh*- zu *Chelat*-Produkt ist hierbei abhängig von der Wahl der Reaktionsbedingungen (siehe unten). Geben Sie an welche der beiden gezeichneten Strukturen das *Felkin-Anh*- bzw. *Chelat*-Produkt ist und zeichnen Sie die beiden Übergangszustände.



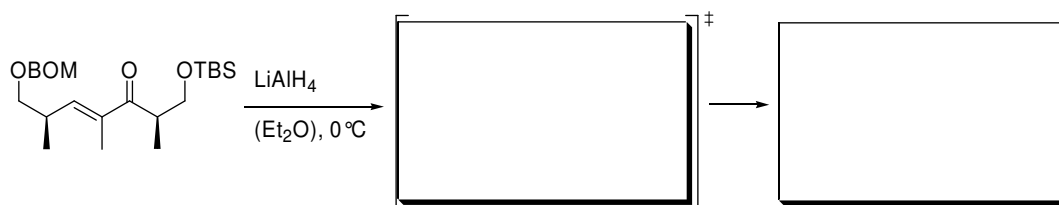
### Aufgabe 3

In der folgenden *Evans*-Aldoladdition wird ein Diastereomerenverhältnis von 87:13 erhalten. Zeichnen Sie den Übergangszustand und beurteilen Sie, ob es sich um einen *matched* oder *mismatched*-Fall handelt. Ergänzen Sie auch den Übergangszustand für den (*R*)-Aldehyd! Erwarten Sie ein besseres oder schlechteres Diastereomerenverhältnis?



### Aufgabe 4

Geben Sie den Übergangszustand für folgende Reaktion an und markieren Sie den Angriffswinkel des Nucleophils! Welches ist das Hauptprodukt dieser Permutation?

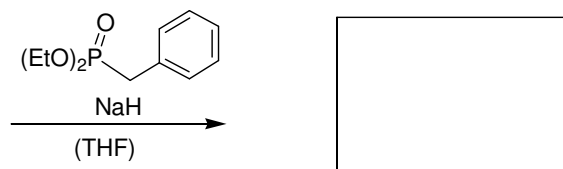
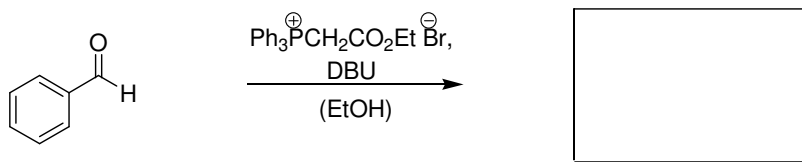
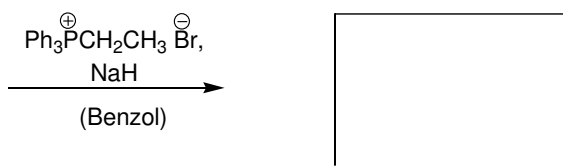


# 10. Übung zur Vorlesung OC III 23.06.2008

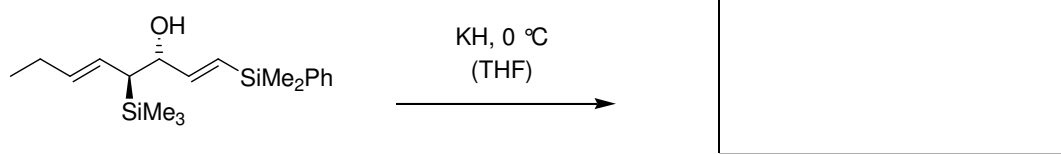
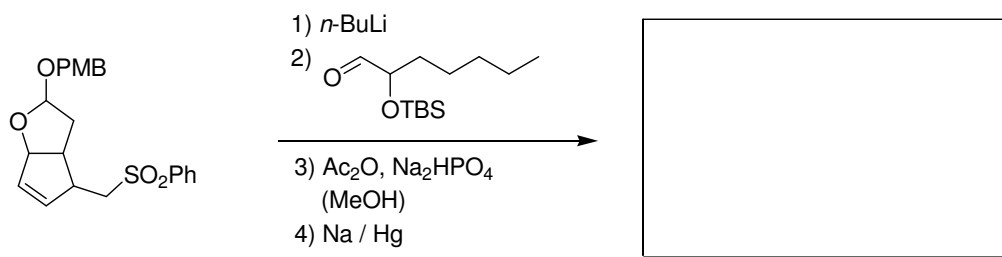
## Aufgabe 1

Carbonyl-olefinierungen stellen eine sehr nützliche Klasse von Reaktionen in der organischen Synthese dar. Ergänzen Sie die fehlenden Reaktionsprodukte und erklären Sie jeweils die Selektivität. Geben Sie auch die Namen der Reaktionen an.

a)

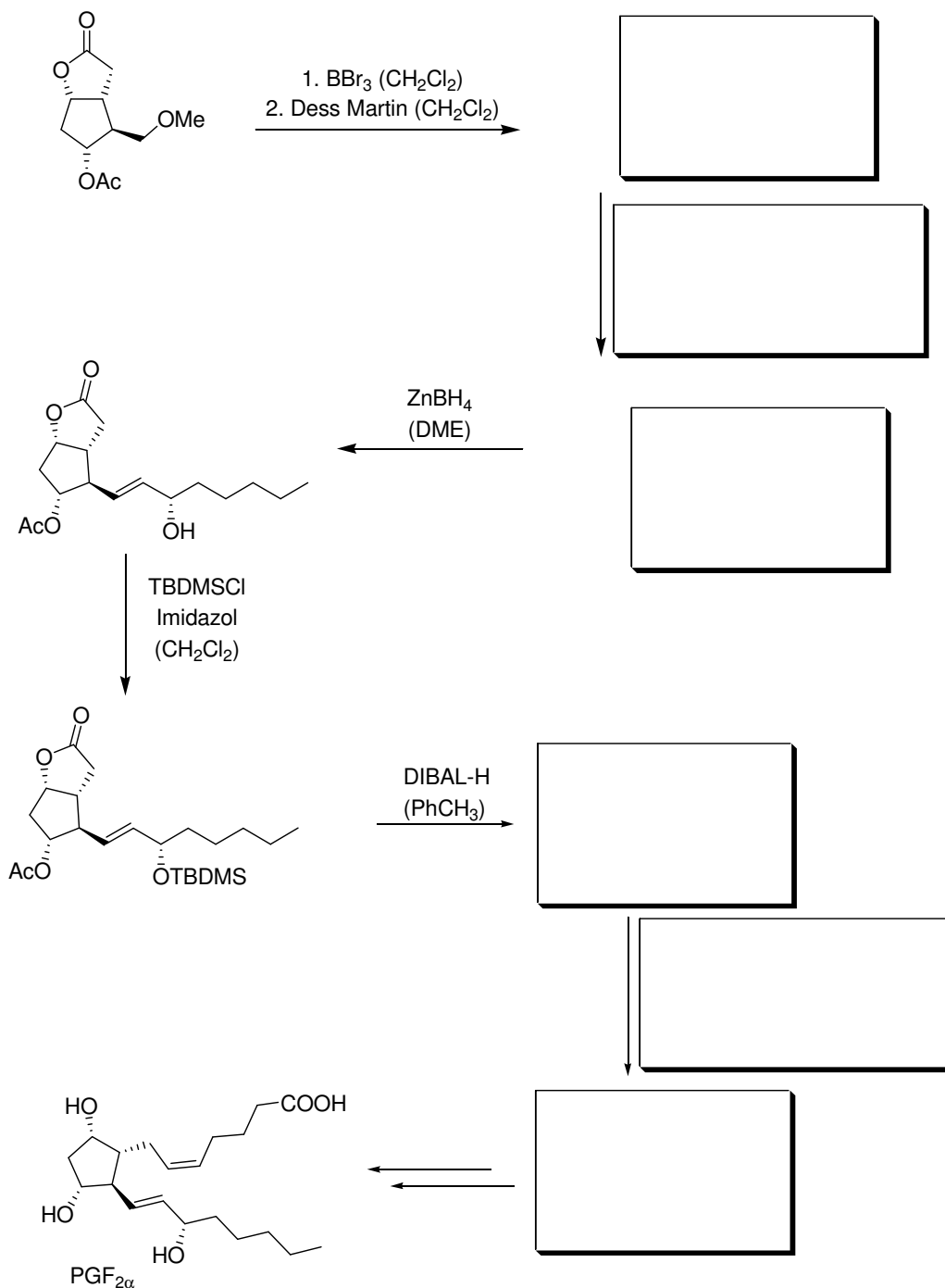


b)



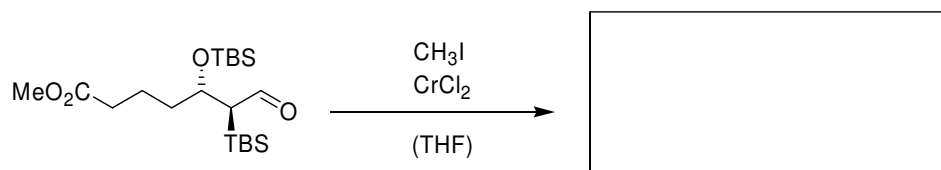
## Aufgabe 2

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



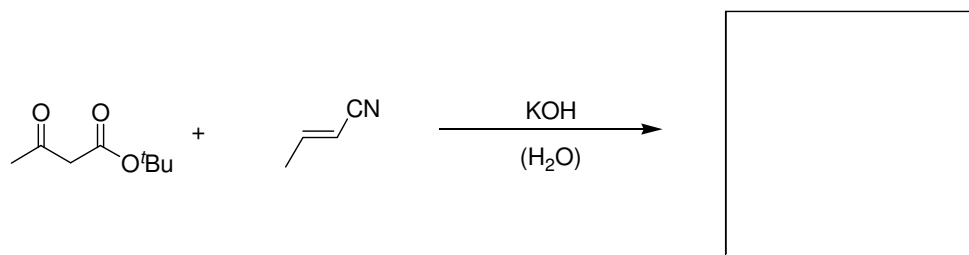
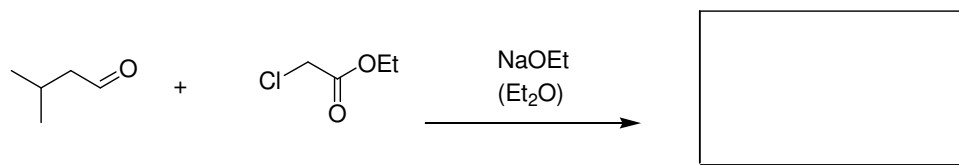
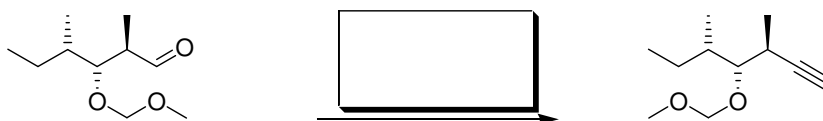
### Aufgabe 3

Ergänzen Sie folgende Methylierungsreaktionen.



### Aufgabe 4

Geben Sie für die folgenden Reaktionen die fehlenden Reagenzien, Produkte und Namen an.

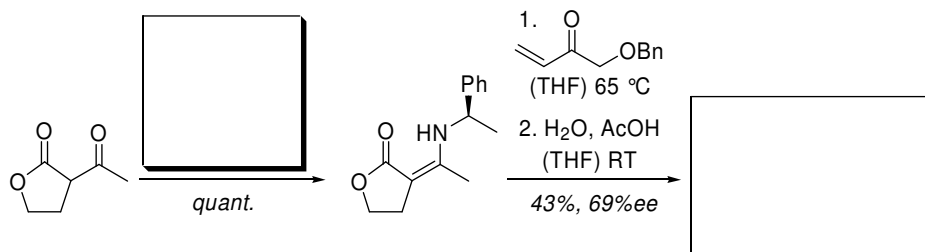


# 11. Übung zur Vorlesung OC III 30.06.2008

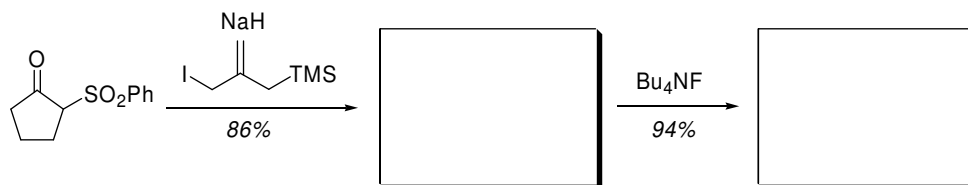
## Aufgabe 1

Ergänzen Sie folgende Reaktionssequenzen. Die absolute Stereochemie kann vernachlässigt werden.

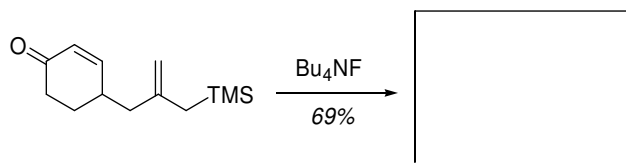
a)



b)

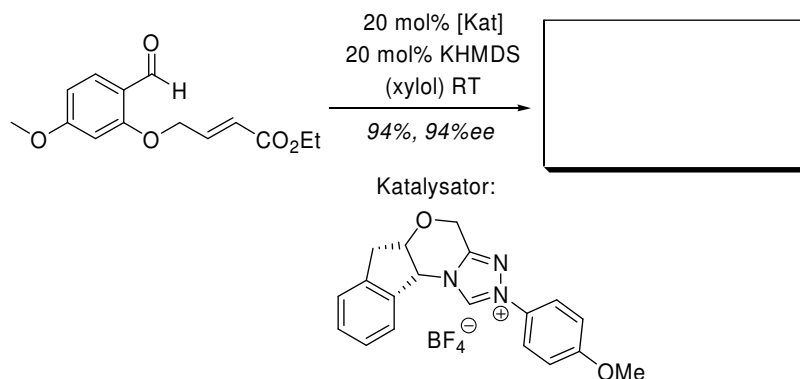


c)



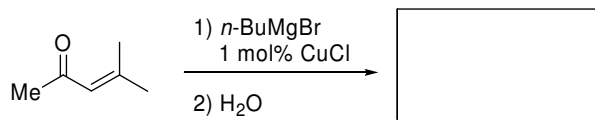
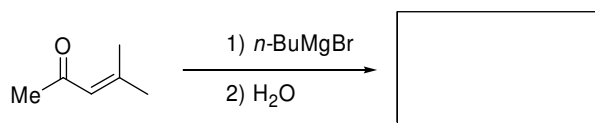
## Aufgabe 2

Ergänzen Sie in der folgenden Stetter-Reaktion das Produkt und zeichnen Sie einen allgemeinen Katalysezyklus für das angegebene Triazoliumsalz (auf die absolute Stereochemie kann wiederum verzichtet werden).



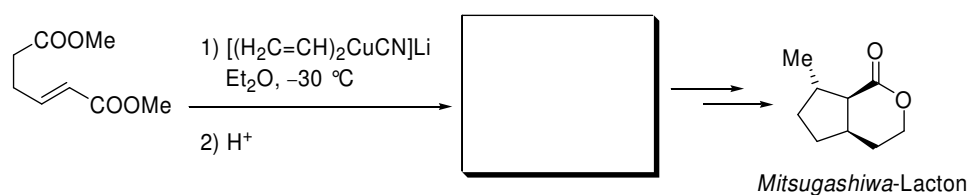
### Aufgabe 3

Warum entstehen in folgenden Umsetzungen des gleichen Enons verschiedene Produkte?



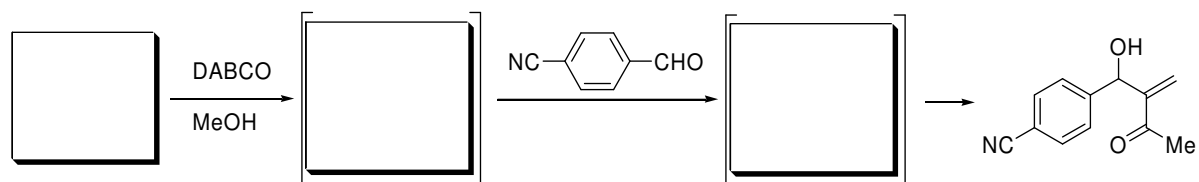
### Aufgabe 4

In der folgenden Synthese des *Mitsugashiwa*-Lactons wird eine Cuprataddition eingesetzt. Wie sieht das Reaktionsprodukt aus? Machen Sie sich Gedanken zur Stereochemie!



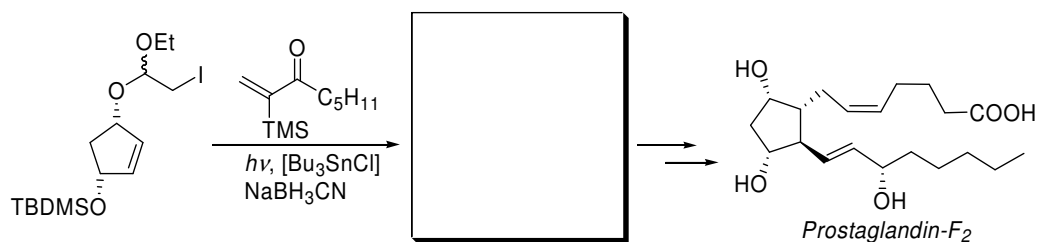
### Aufgabe 5

Vervollständigen Sie das Edukt und die Intermediate der dargestellten *Baylis-Hillmann*-Reaktion!

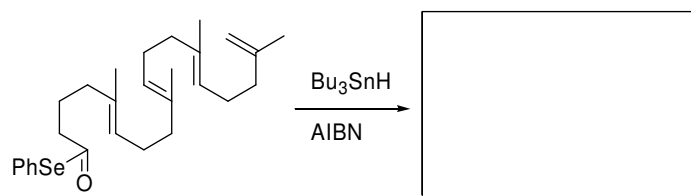


### Aufgabe 6

a) *Prostaglandine* kommen überall im menschlichen Körper vor (besonders häufig im Sperma) und werden in verschiedensten Medikamenten eingesetzt. *Prostaglandin-F<sub>2</sub>* zum Beispiel kann einen für den Geburtsvorgang elementar wichtigen Rezeptor aktivieren. Geben Sie die Synthesew Zwischenstufe an.



b) Einen schnellen synthetischen Zugang zu Steroidgerüsten bietet die Kaskaden-Radikal-Cyclisierung. Dabei können viele Stereozentren in einer Reaktion aufgebaut werden. Warum?



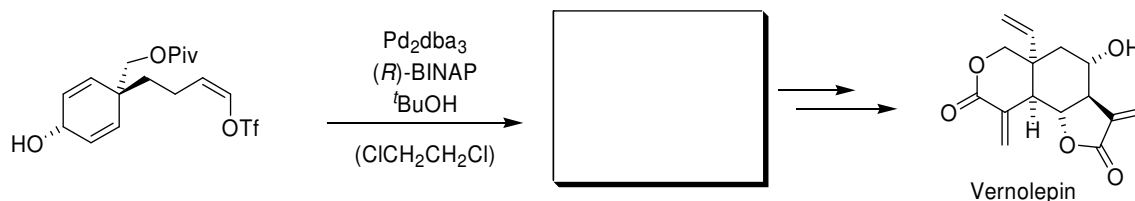


# 12. Übung zur Vorlesung OC III 07.07.2008

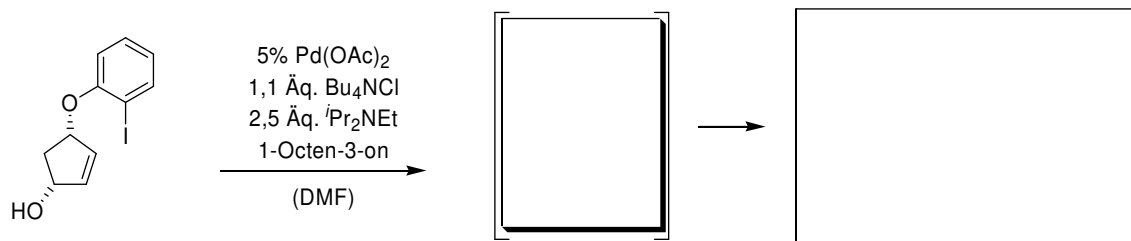
## Aufgabe 1

Die Heckreaktion ist eine häufig angewandte Reaktion in Naturstoffsynthesen. In den folgenden zwei Beispielen wurde sie zur Synthese von Vernolepin und eines Benzoprostaglandins verwendet. Ergänzen Sie die Reaktionen und erklären Sie an Hand des Mechanismus, warum das jeweilige Produkt gebildet wird.

a)

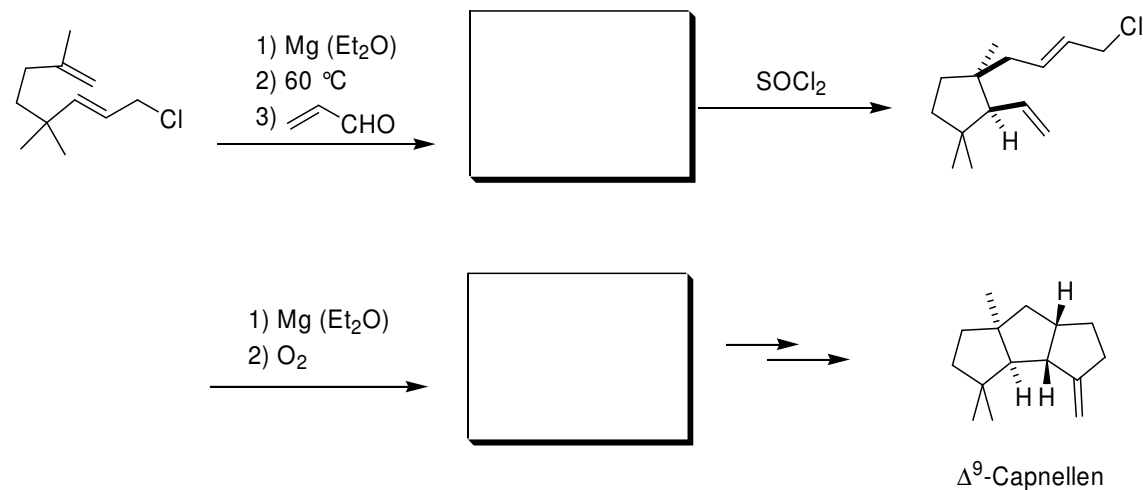


b)



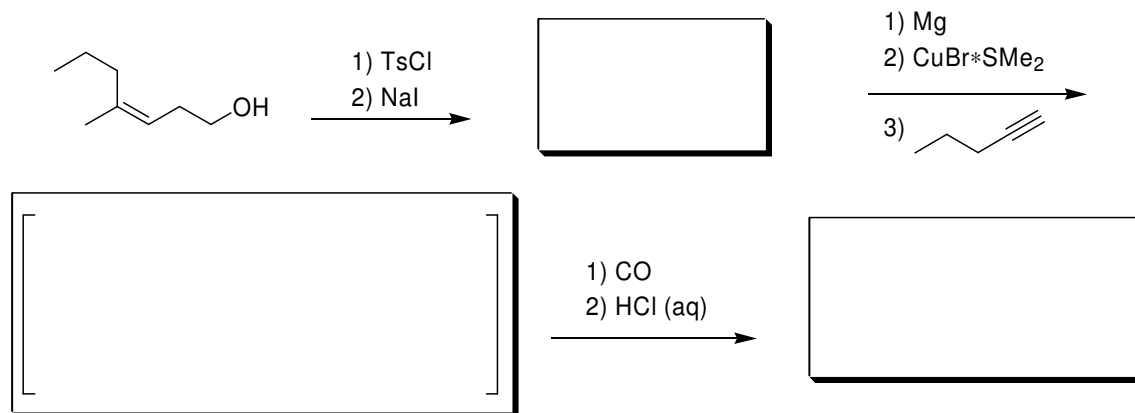
## Aufgabe 2

In der von *Oppolzer et al.* durchgeführten Synthese von  $\Delta^9$ -Capnellen spielen zwei Carbometallierungsreaktionen eine entscheidende Rolle zum Aufbau des polycyclischen Systems. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema.



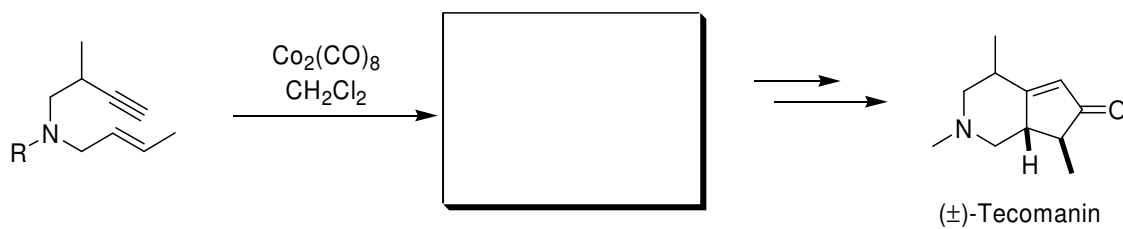
### Aufgabe 3

Bei der folgenden Reaktion handelt es sich ebenfalls um eine Carbometallierung. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate und Produkte.



### Aufgabe 4

Welches Produkt erwarten Sie bei folgender Synthese von Tecomanin. Achten Sie dabei auf die Stereochemie. Geben Sie den Reaktionsmechanismus an.

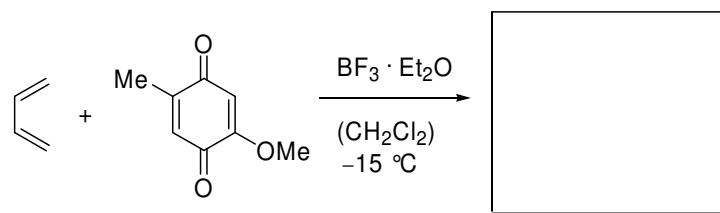


# 13. Übung zur Vorlesung OC III 14.07.2008

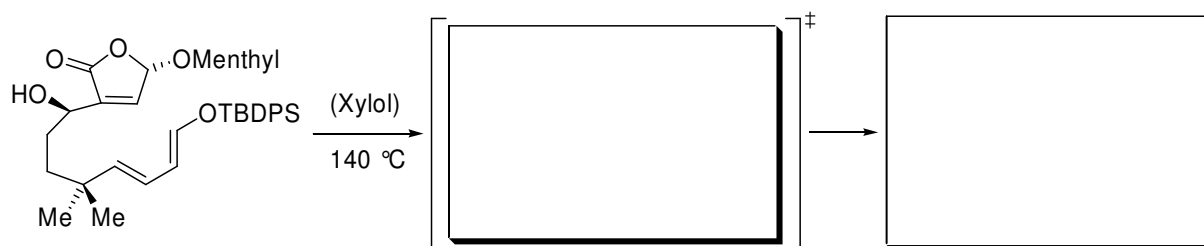
## Aufgabe 1

Ergänzen Sie die Produkte folgender *Diels-Alder*-Reaktionen. Geben Sie auch die Orbitalwechselwirkungen im Übergangszustand an!

a)



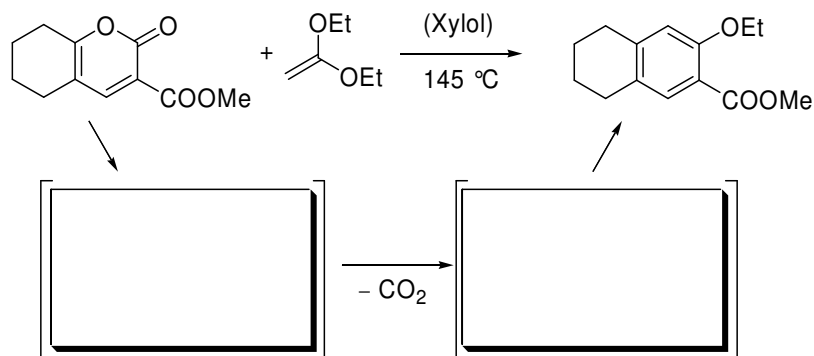
b)



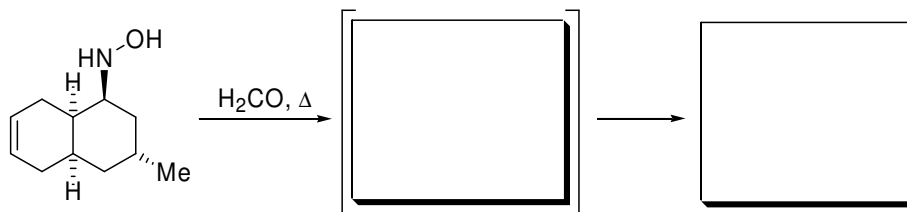
## Aufgabe 2

Wie verläuft Mechanismus der abgebildeten Umsetzungen. Was für eine Reaktion findet jeweils statt?

a)



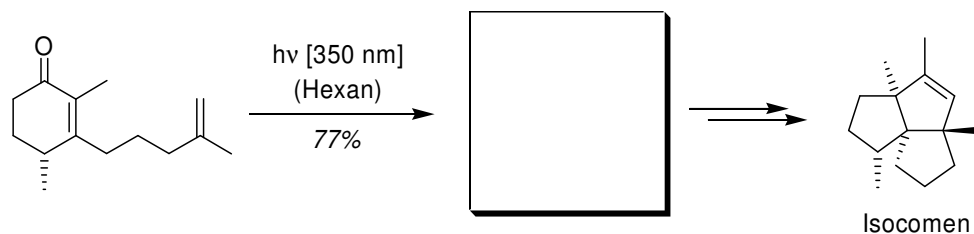
b)



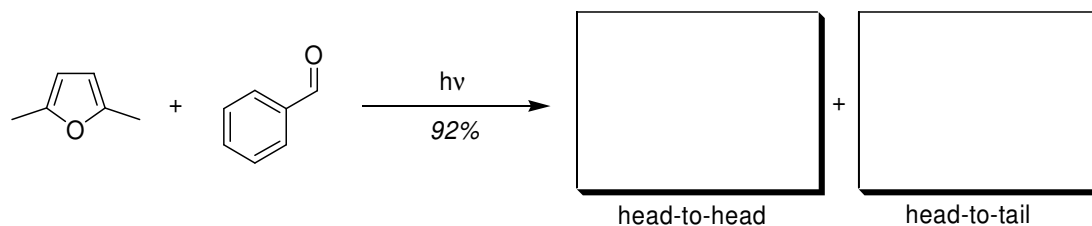
### Aufgabe 3

Ergänzen Sie die Produkte folgender [2+2]-Photocycloadditionen, achten Sie dabei besonders auf die korrekten Konfigurationen der entstehenden Stereozentren.

a)

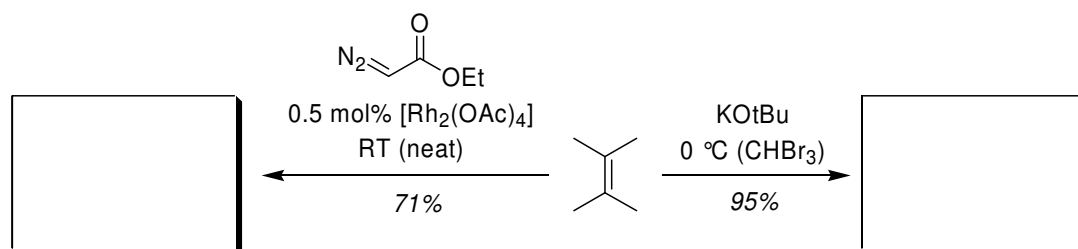


b)



### Aufgabe 4

a) Ergänzen Sie die Produkte folgender Reaktionen. Welche Spezies wird in beiden Fällen intermediär gebildet?



b) In der folgenden Simmons-Smith Cyclopropanierung wird fast ausschließlich ein Diastereomer erhalten, obwohl die C-N-Bindung zwischen dem Oxazolidinon und dem Olefin frei drehbar ist. Wie muss die Vorzugs- bzw. Reaktivkonformation aussehen um das gezeigte Produkt zu erhalten und warum ist diese energetisch günstiger?

