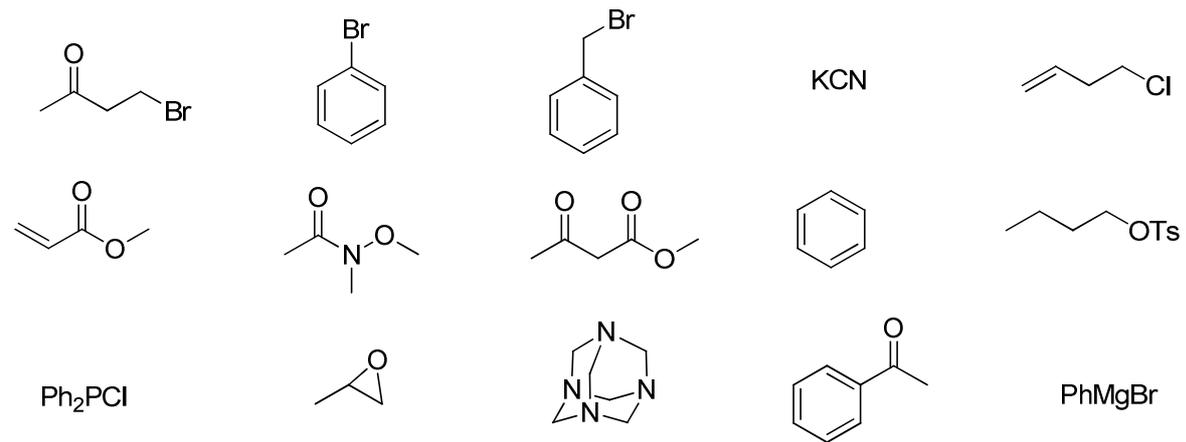
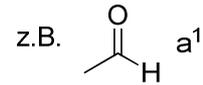


# 1. Übung zur Vorlesung OC III 22. 04. 2013

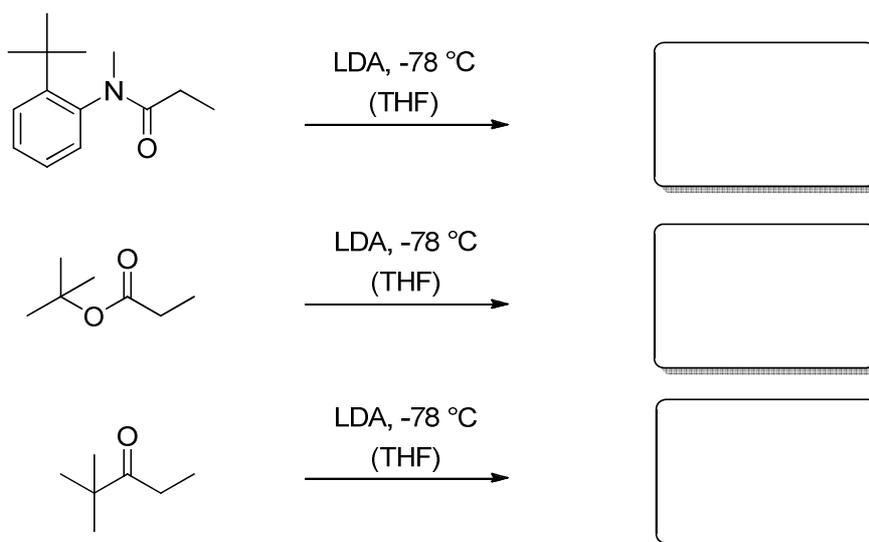
## Aufgabe 1

Klassifizieren Sie die folgenden Verbindungen bezüglich ihrer Anwendbarkeit als Syntheseäquivalente in der organischen Syntheseplanung.



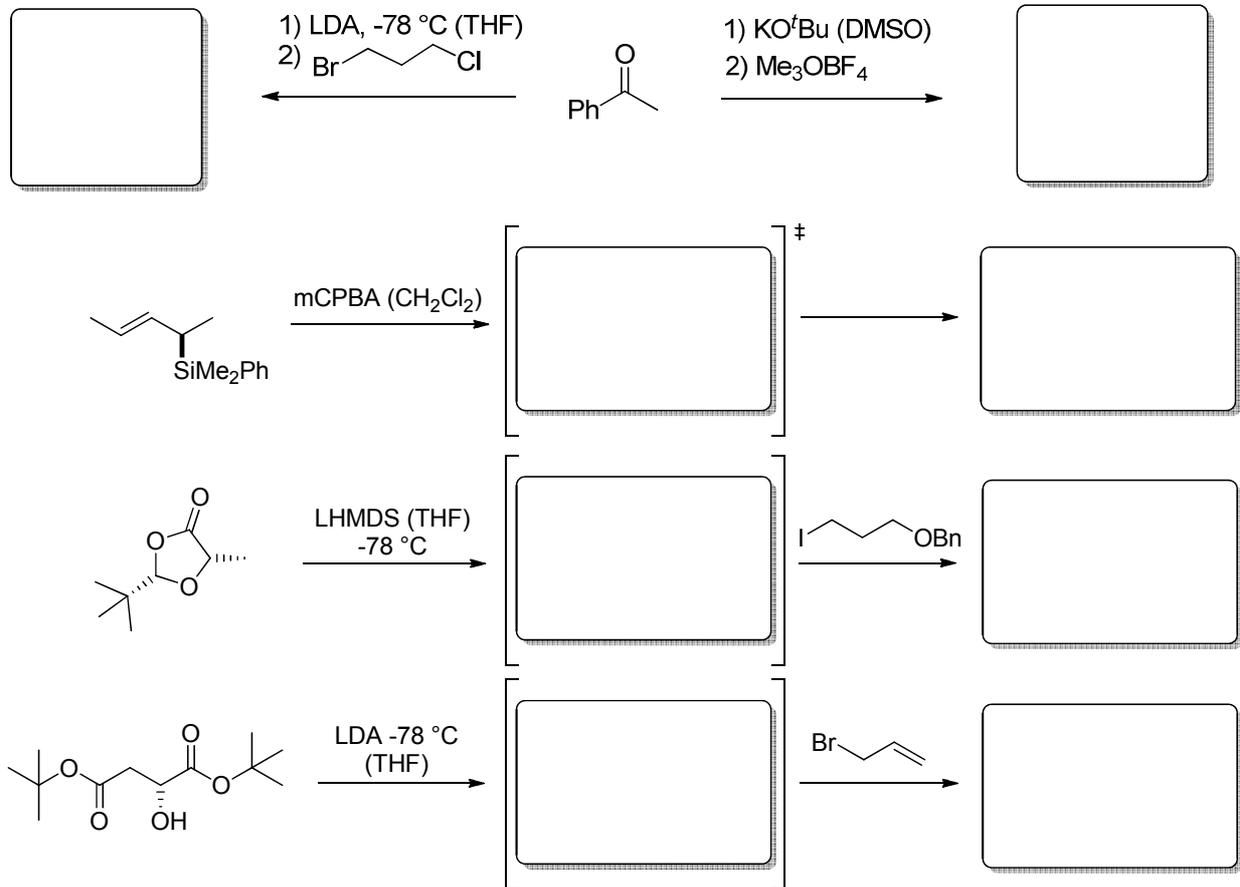
## Aufgabe 2

Geben Sie die Struktur der Enolate an, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen aus den Carbonylverbindungen hervorgehen. Zeichnen Sie jeweils den cyclischen Übergangszustand, der die Stereoselektivität der Enolatbildung erklärt.



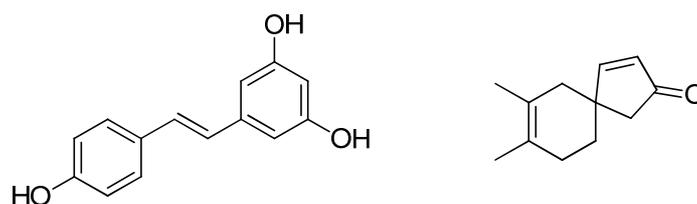
### Aufgabe 3

Geben Sie die Produkte der Reaktionsschemata an, und erklären Sie kurz die erwarteten Selektivitäten mittels eines geeigneten Modells.



### Aufgabe 4

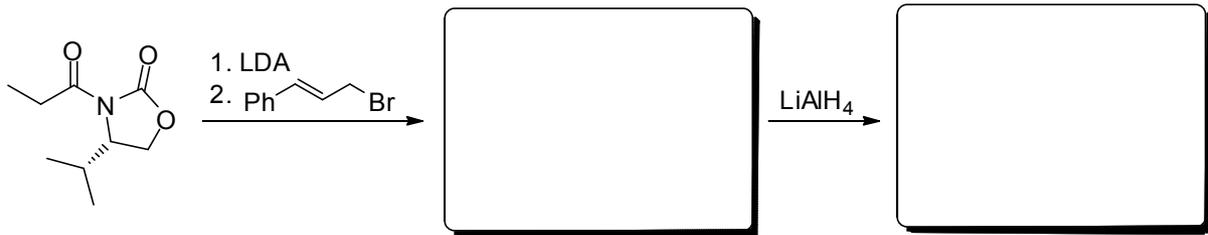
Zerlegen Sie die folgenden Zielmoleküle retrosynthetisch. Geben Sie dabei die entsprechenden Synthone und Syntheseäquivalente an und erstellen Sie ein Syntheschema! Ordnen Sie den Verbindungen Namensreaktionen zu, die als Schlüsselschritt eingesetzt werden: *Dieckmann-Kondensation* und *Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion*.



## 2. Übung zur Vorlesung OC III 29. 04. 2013

### Aufgabe 1

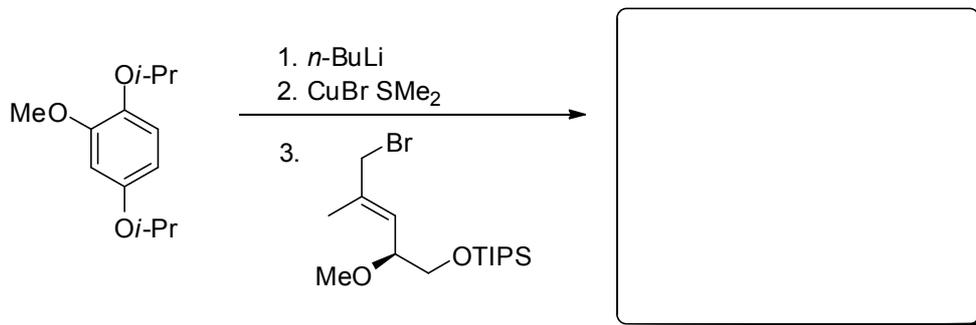
In der Totalsynthese des Polyether-Antibiotikums *Ionomycin* kommt die diastereoselektive Enolalkylierung zum Einsatz. Geben Sie die Produkte der Reaktionen an. Welche weiteren Möglichkeiten kennen Sie, um das Auxiliar wieder zu entfernen?



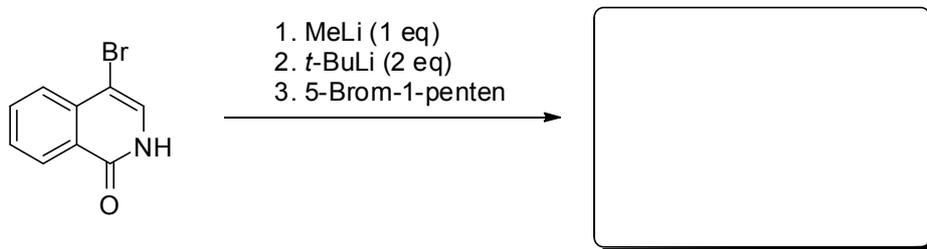
### Aufgabe 2

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen!

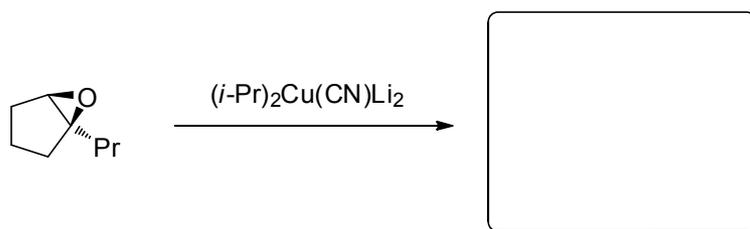
a) Hinweis: bei dem letzten Schritt handelt es sich um eine  $S_N2$ -Reaktion



b) Begründen Sie die Äquivalentzahl der eingesetzten Lithiumreagenzien!

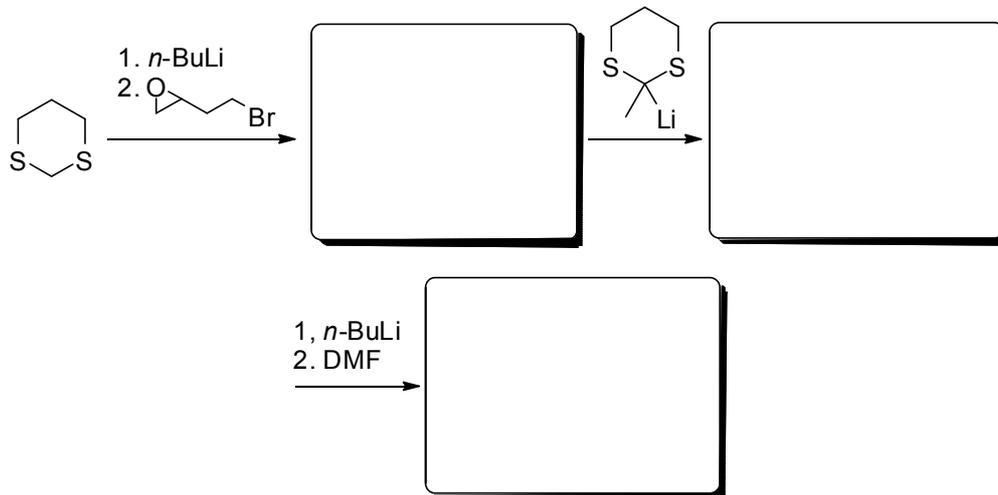


c)



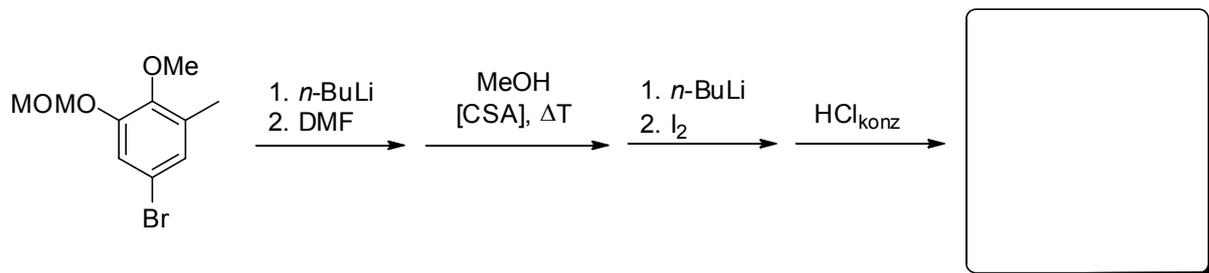
### Aufgabe 3

In der von *Seebach* veröffentlichten Totalsynthese des Makrolids *Vermiculin* wird die folgende Sequenz zur Darstellung des Vorläufers angewandt. Geben Sie die Produkte der Umsetzungen an. Nennen Sie Bedingungen zur Darstellung der Dithiane. Wie kann das Dithian entfernt werden?



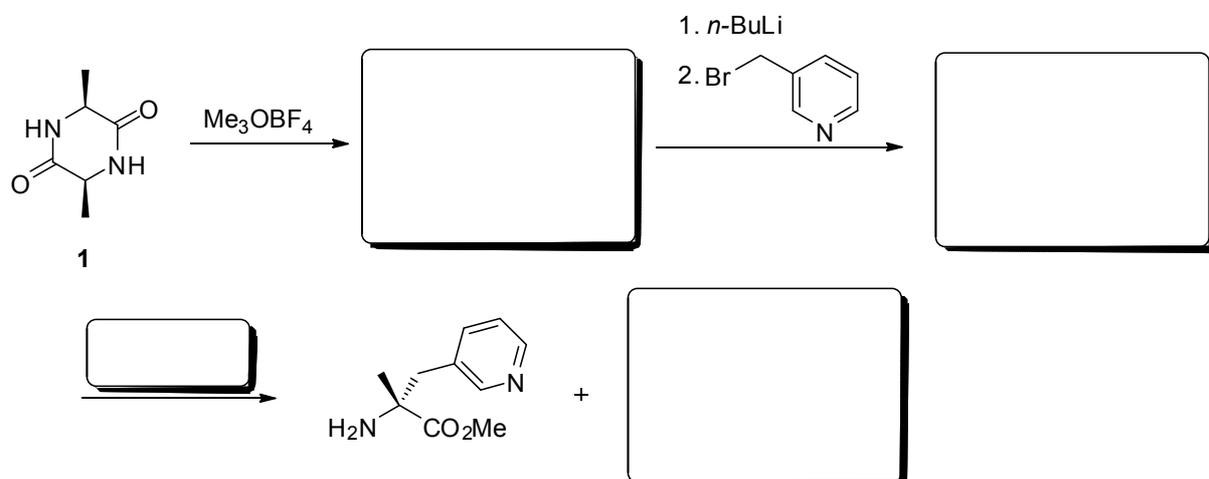
### Aufgabe 4

Geben Sie die Zwischenstufen und das Produkt der folgenden Synthesesequenz an!



### Aufgabe 5

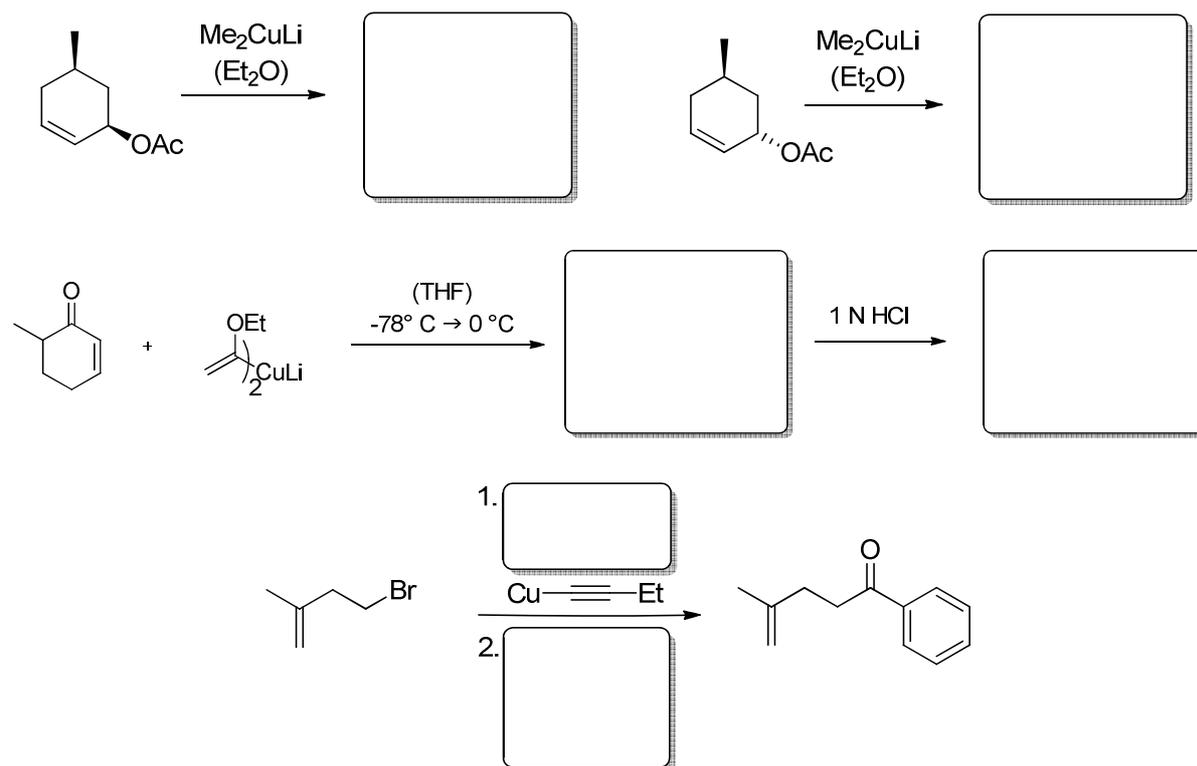
Vervollständigen Sie die von *Schöllkopf et al.* entwickelte Methode zur Synthese von chiralen Aminosäuren und benennen Sie die Ausgangsverbindung für die Synthese von **1**.



# 3. Übung zur Vorlesung OC III 6. 05. 2013

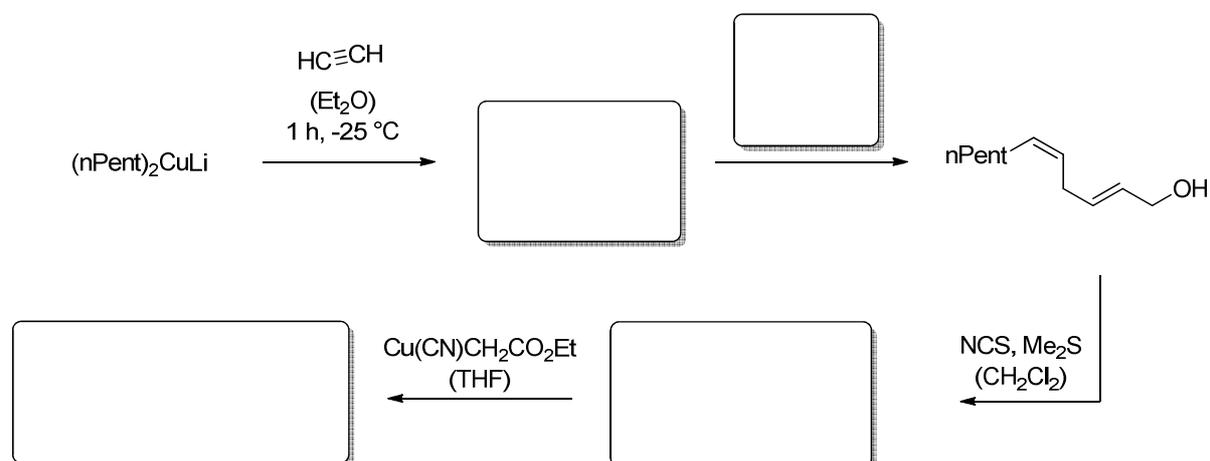
## Aufgabe 1

Geben Sie die Produkte und Reaktionsbedingungen der folgenden Synthesesequenzen an.



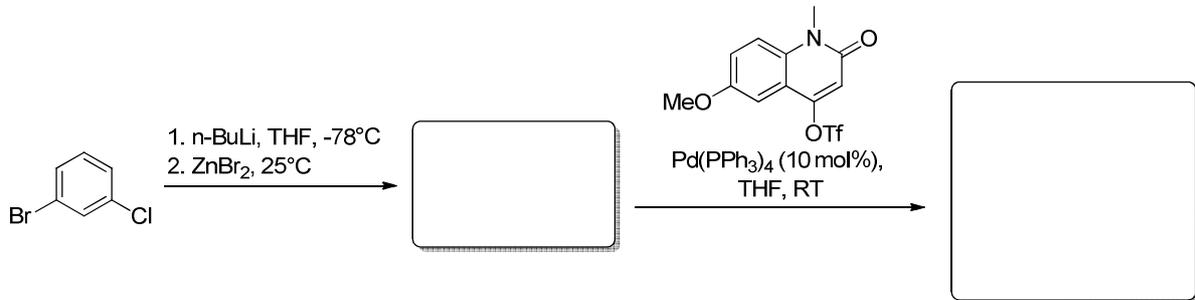
## Aufgabe 2

Im Zuge einer Pheromonsynthese konnten folgende Reaktionsschritte erfolgreich angewendet werden. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema und schlagen Sie einen alternativen Syntheseweg vor.



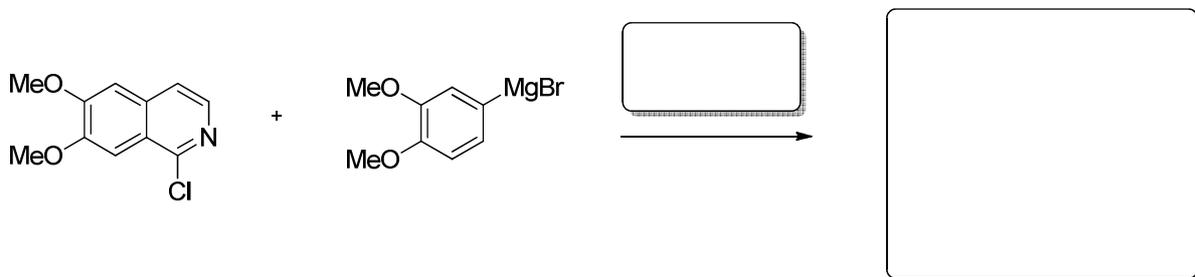
### Aufgabe 3

a) Vervollständigen Sie unten stehendes Reaktionsschema und nennen Sie die Namensreaktion. Wie kann die Reaktion auch ohne die Zugabe des Zinkbromids geführt werden, und welche Art von Katalysator käme dabei zum Einsatz? Welche Nachteile ergeben sich generell aus der Verwendung basischer Nucleophile?



b) Formulieren Sie einen allgemeinen Mechanismus für eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion (Einzelne Schritte und Oxidationsstufen des Katalysators)

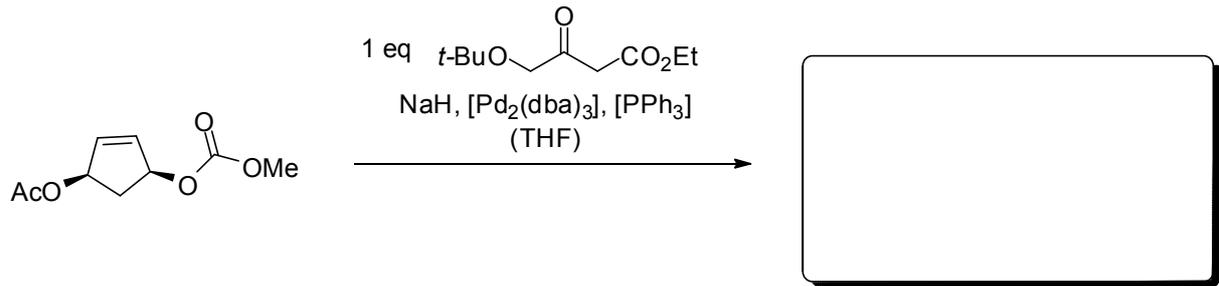
c) Geben Sie das Produkt, Reaktionsbedingungen und den Namen der folgenden Reaktion an



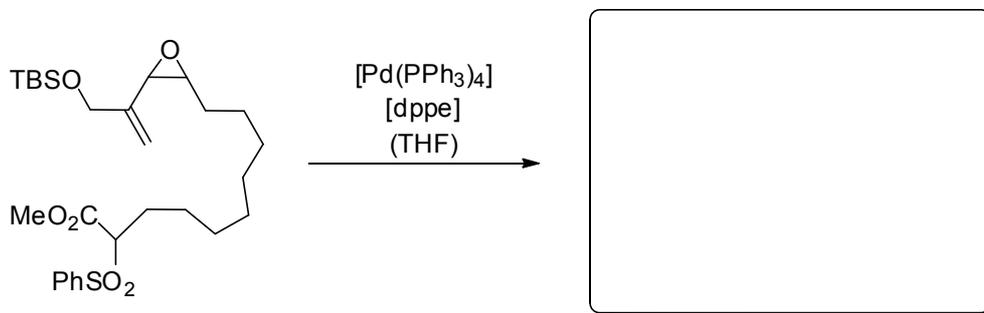
## 4. Übung zur Vorlesung OC III 13. 05. 2013

### Aufgabe 1

a) Geben Sie das Produkt der folgenden Allylierung an und erklären Sie die Regioselektivität der Reaktion und die Relativkonfiguration des Produkts am Ringsystem!

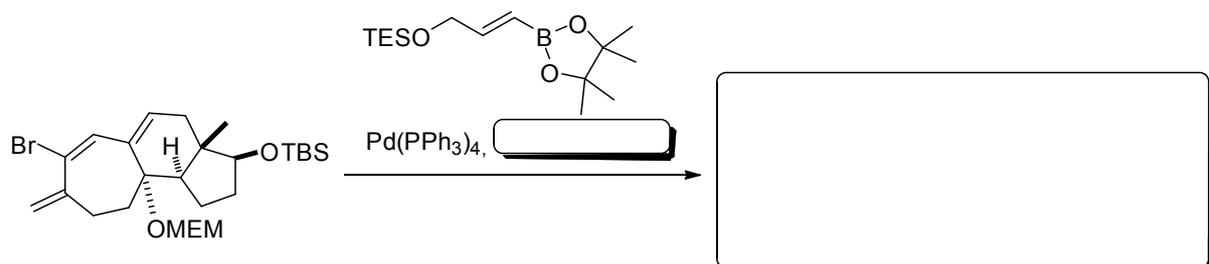


b) Geben Sie das Produkt der folgenden intramolekularen Reaktion an, wobei Sie die Stereoinformation vernachlässigen können! Warum müssen für Allylierungsreaktionen im Allgemeinen keine Basen eingesetzt werden? Geben Sie die Struktur von dppe an!



### Aufgabe 2

In einer Totalsynthese des *Cortistatin A* kommt folgende *Suzuki*-Kreuzkupplung zum Einsatz. Geben Sie das Produkt der Reaktion an. Schlagen Sie eine zweistufige Synthese zur Darstellung der Borverbindung vor (MEM = (Methoxy)ethoxymethyl, TES = Triethylsilyl, TBS = tert-Butyldimethylsilyl).

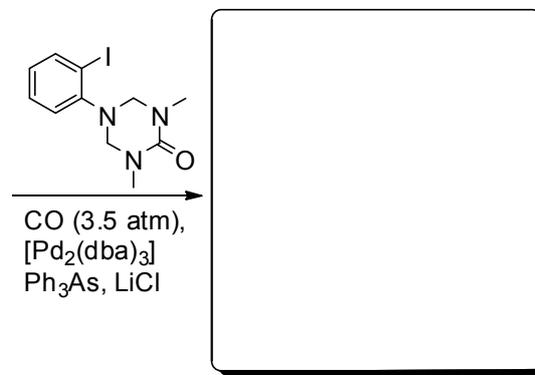
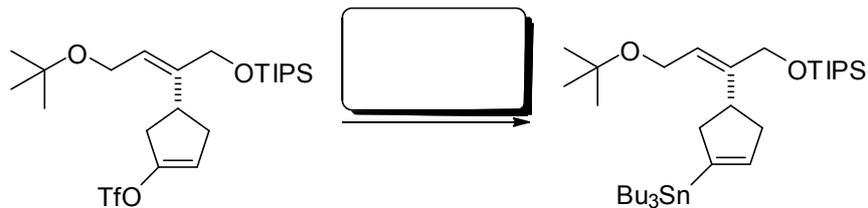


### Aufgabe 3

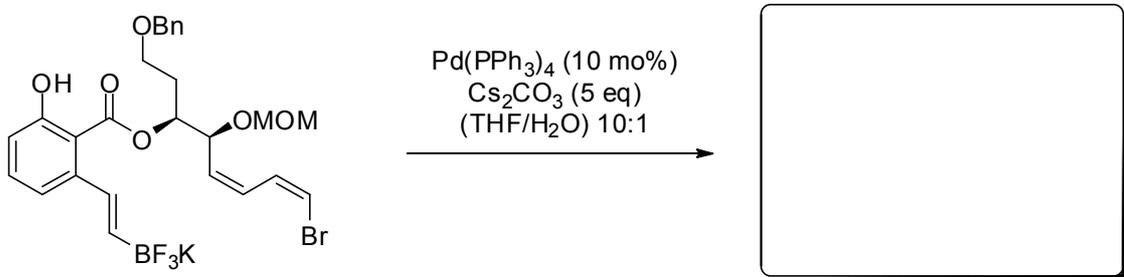
Die folgenden Kreuzkupplungsreaktionen wurden erfolgreich in Totalsynthesen von Naturstoffen angewandt. Geben Sie die Produkte an, bzw. schlagen Sie geeignete Bedingungen vor. Wofür wird in a) ein CO-Überdruck angewandt? Warum funktioniert dies?

*Hinweise:* Tf = Trifluormethansulfonat, TIPS = Triisopropylsilyl, dba = Dibenzylidenaceton

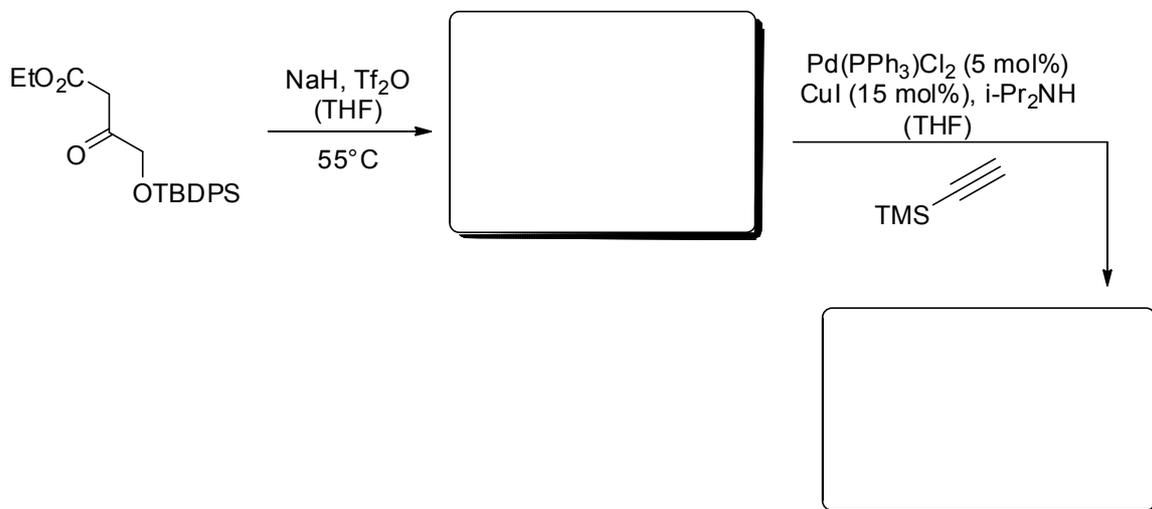
a)



b)



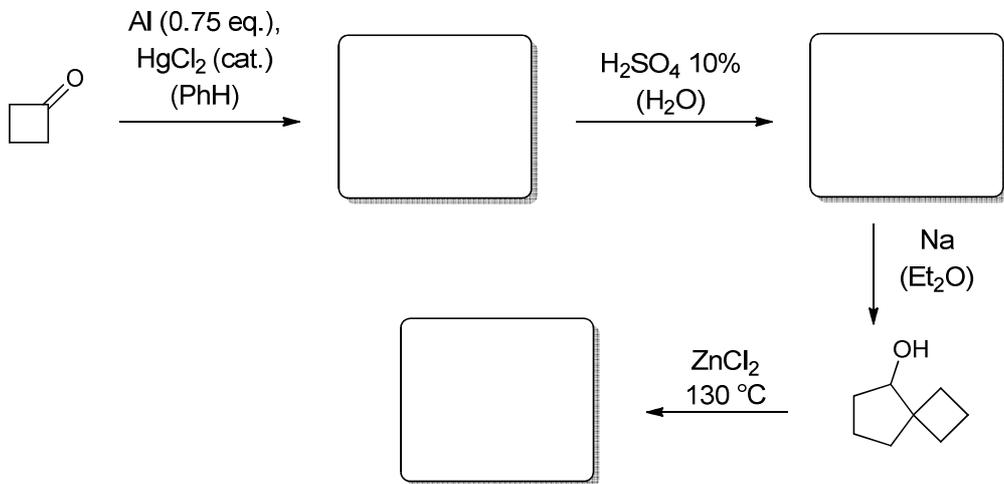
c)





## Aufgabe 2

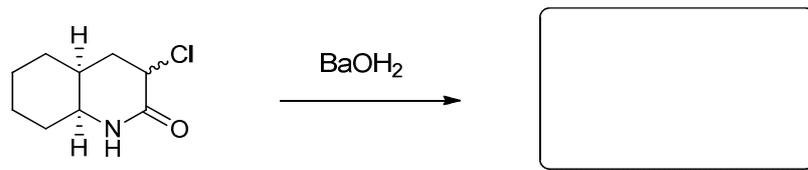
Vervollständigen Sie nachfolgendes Syntheschema in dem sich mindestens eine Umlagerung versteckt. Gehen Sie dabei auf den Mechanismus der Umlagerung(en) ein.



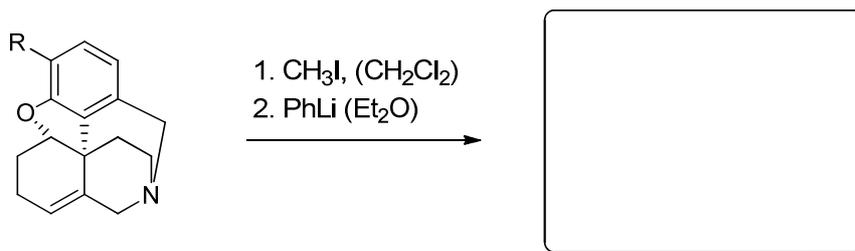
## Aufgabe 3

Geben Sie die Produkte der folgenden Synthesesequenzen an. Gehen Sie dabei auf den Mechanismus ein.

a)

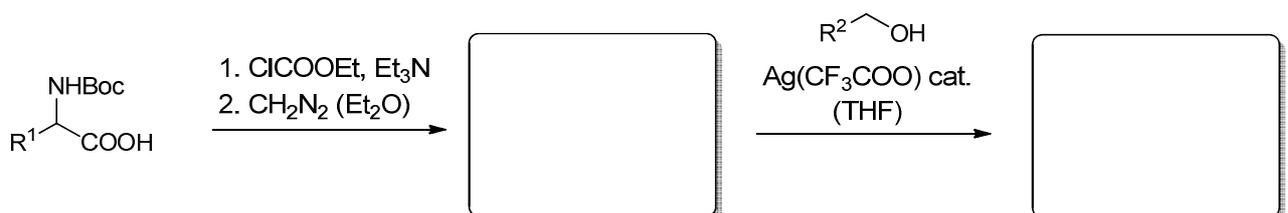


b)



## Aufgabe 4

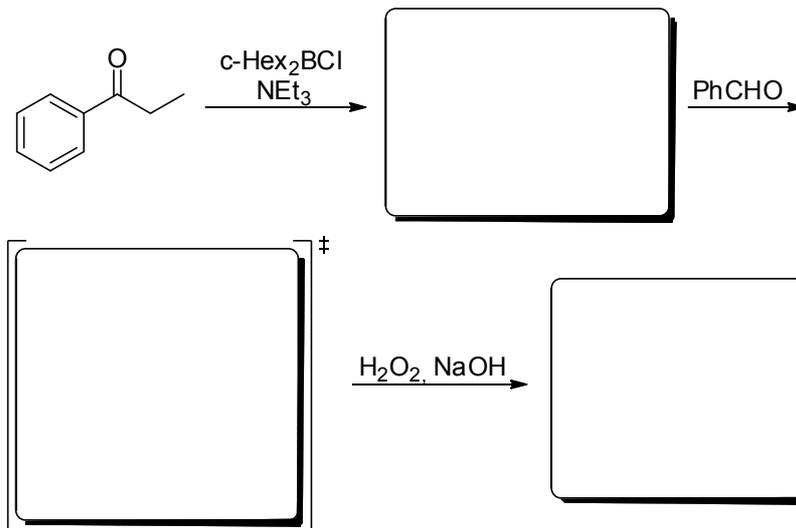
$\beta$ -Aminosäuren stellen pharmazeutisch interessante Ausgangsverbindungen dar. Sie können aus ihren natürlich vorkommenden  $\alpha$ -Aminosäuren durch folgende Sequenz synthetisiert werden. Ergänzen Sie das Reaktionsschema und gehen sie auf den Mechanismus ein.



## 6. Übung zur Vorlesung OC III 27. 05. 2013

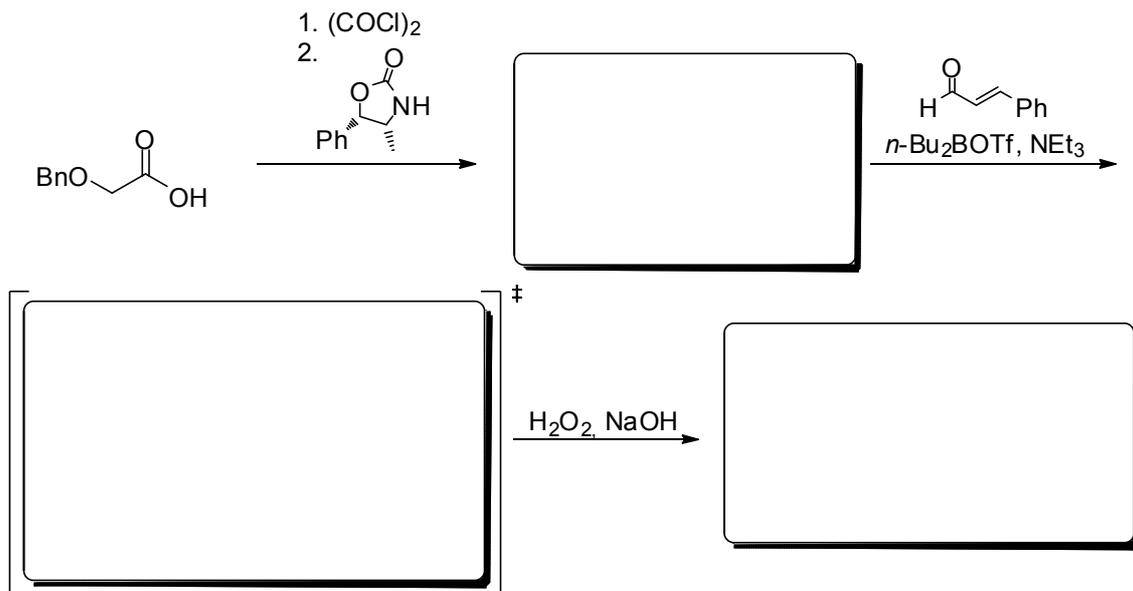
### Aufgabe 1

Geben Sie in der folgenden Sequenz die Struktur des Bor-Enolats sowie den durchlaufenen Übergangszustand und das Produkt an.



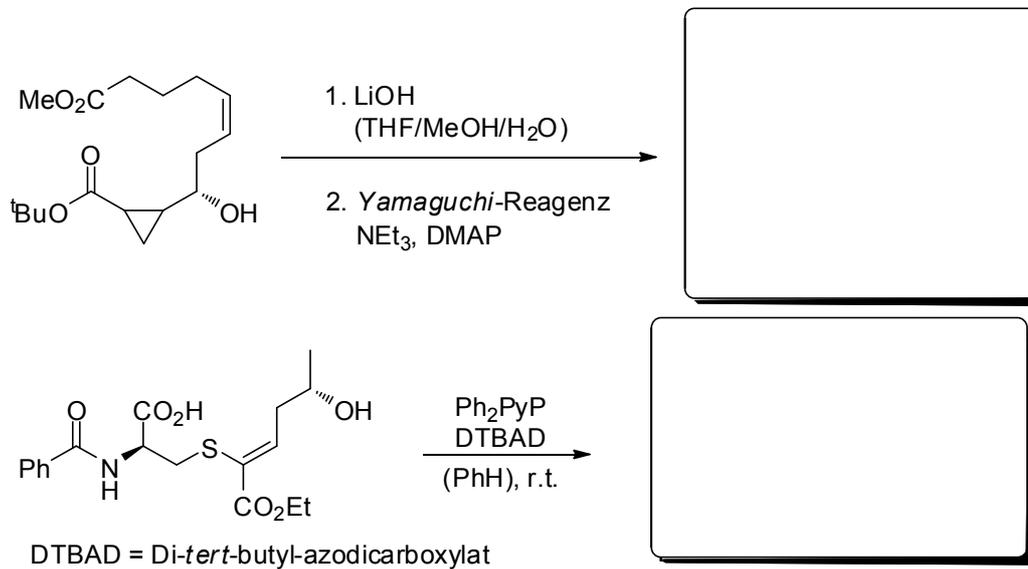
### Aufgabe 2

In der Totalsynthese der *Zaragozasäure C* kommt gleich zu Beginn folgende Aldolreaktion zum Einsatz. Geben Sie den durchlaufenen Übergangszustand sowie das Produkt der Reaktion an.



### Aufgabe 3

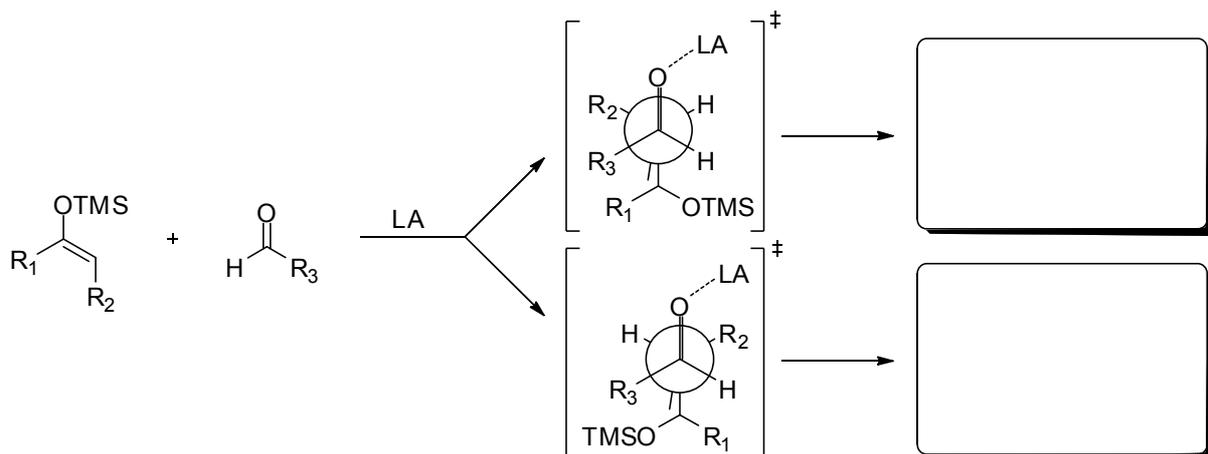
Geben Sie die Produkte der folgenden Makrocyclisierungen an! Formulieren Sie jeweils schematisch den Mechanismus!



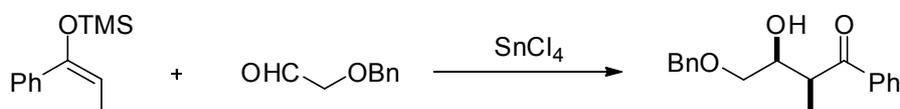
### Aufgabe 4

Bei *Mukaiyama*-Aldol-Reaktionen sind verschiedene Übergangszustände möglich, die die Konfiguration von Aldolprodukten erklären.

a) Geben Sie die Verbindungen mit korrekter Konfiguration an, die über die angegebenen Übergangszustände entstehen!



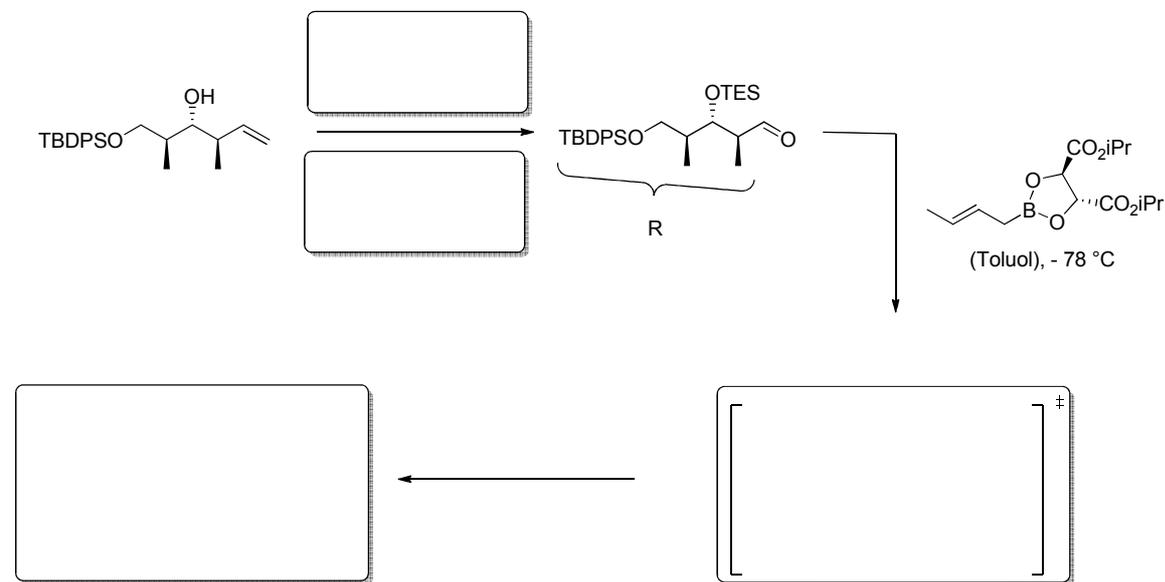
b) Schlagen Sie einen sinnvollen Übergangszustand für die folgenden Reaktionen vor!



# 7. Übung zur Vorlesung OC III 03.06. 2013

## Aufgabe 1

a) Geben Sie die Produkte und Reaktionsbedingungen der folgenden Synthesesequenzen an. Erklären Sie die einfache Diastereoselektivität der Allylübertragung an Hand eines geeigneten Übergangszustands. Vernachlässigen Sie hierbei die stereogenen Zentren im umgesetzten Aldehyd und im Allylborreagenz.



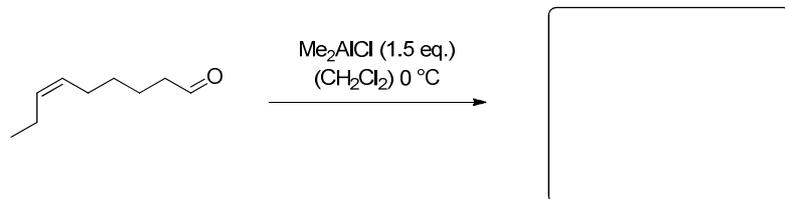
b) Beschreiben Sie die Herstellung des verwendeten Roush-Esters.

c) Zerlegen Sie das Ausgangsmaterial retrosynthetisch und schlagen Sie eine Synthese vor.

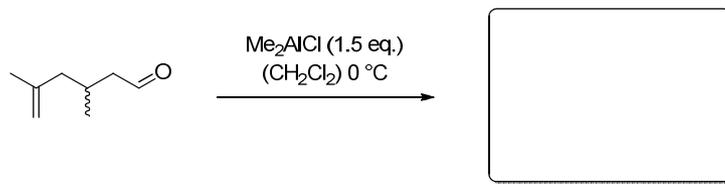
## Aufgabe 2

Geben Sie die Produkte der folgenden Carbonyl-En-Reaktionen an. Zeichnen Sie den Übergangszustand der zum gewünschten Produkt führt.

a)



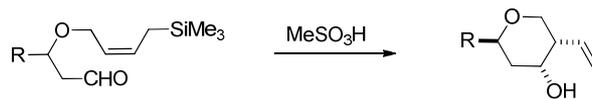
b)



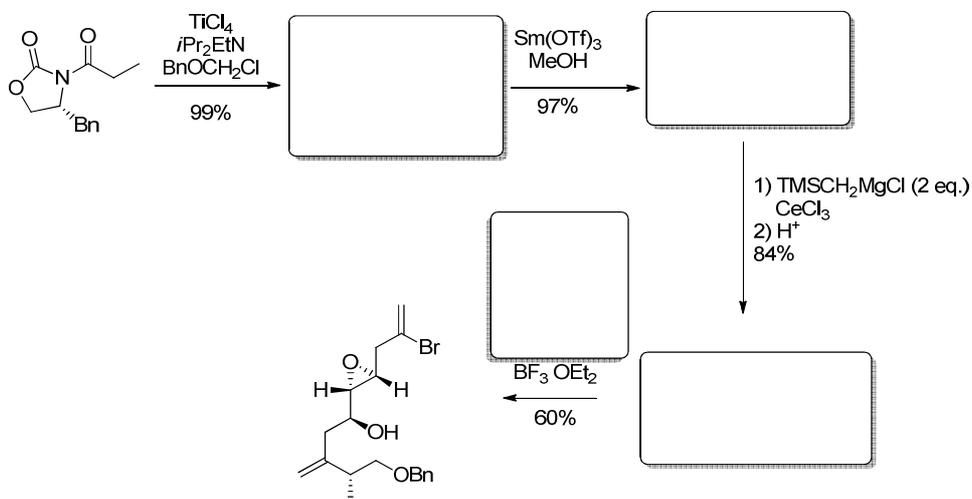
### Aufgabe 3

a) Stellen Sie Allyltrimethylsilan aus  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und einem zweiten geeigneten Reagenz her. Wie reagiert dieses mit Cyclohexenon und welcher Katalysator wird üblicherweise für diese Reaktion verwendet?

b) Erklären Sie die relative Konfiguration folgender Reaktion mittels eines sechsgliedrigen Übergangszustandes.



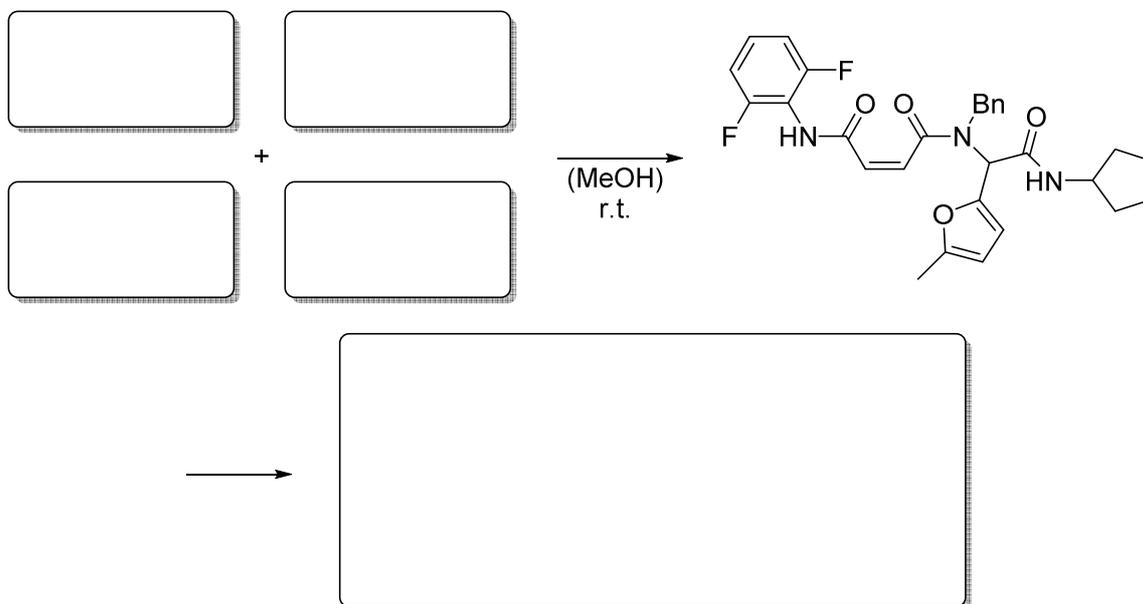
c) Vervollständigen Sie die folgende Sequenz aus der Totalsynthese von (-)-Amphidinolid P (Hinweis: Das Evans-Auxiliar lässt sich mit Lewis-Säuren in Methanol abspalten).



## 8. Übung zur Vorlesung OC III 10. 06. 2013

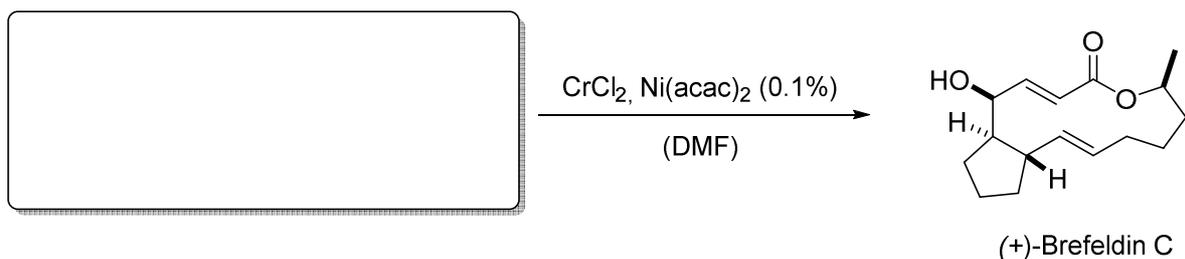
### Aufgabe 1

In der *Ugi*-Reaktion werden vier Komponenten mit orthogonaler Funktionalität zu relativ komplexen Produkten umgesetzt. In der Praxis wird diese Reaktion oft mit einer Folgereaktion zu Reaktionskaskaden erweitert. Aus welchen Edukten wird das unten abgebildete Produkt erhalten und wie heißt die hier angewendete Folgereaktion? Wie kann die Isonitril-Komponente dargestellt werden?



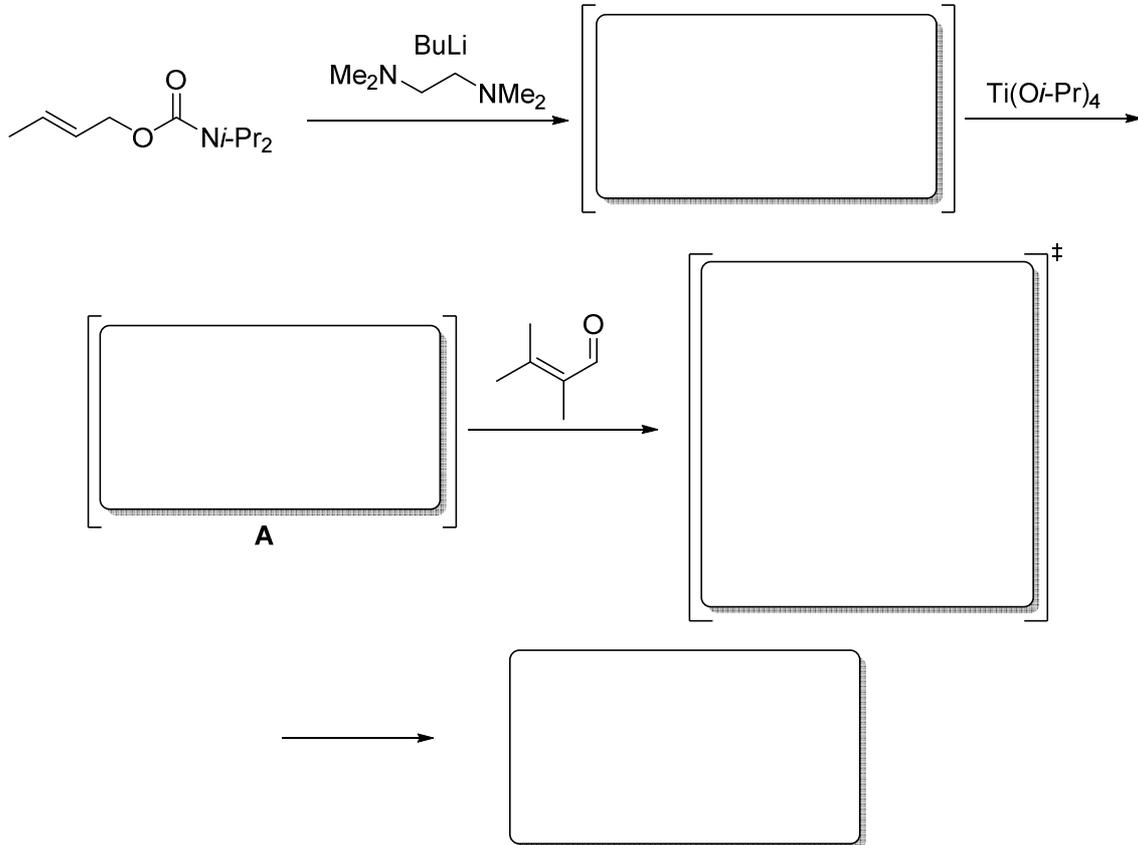
### Aufgabe 2

Ringschlussreaktionen in der Synthese von komplexen Naturstoffen werden gerne mit dem Nozaki-Hiyama Protokoll durchgeführt. Geben Sie die Ausgangsverbindung des letzten Schritts der Totalsynthese an!



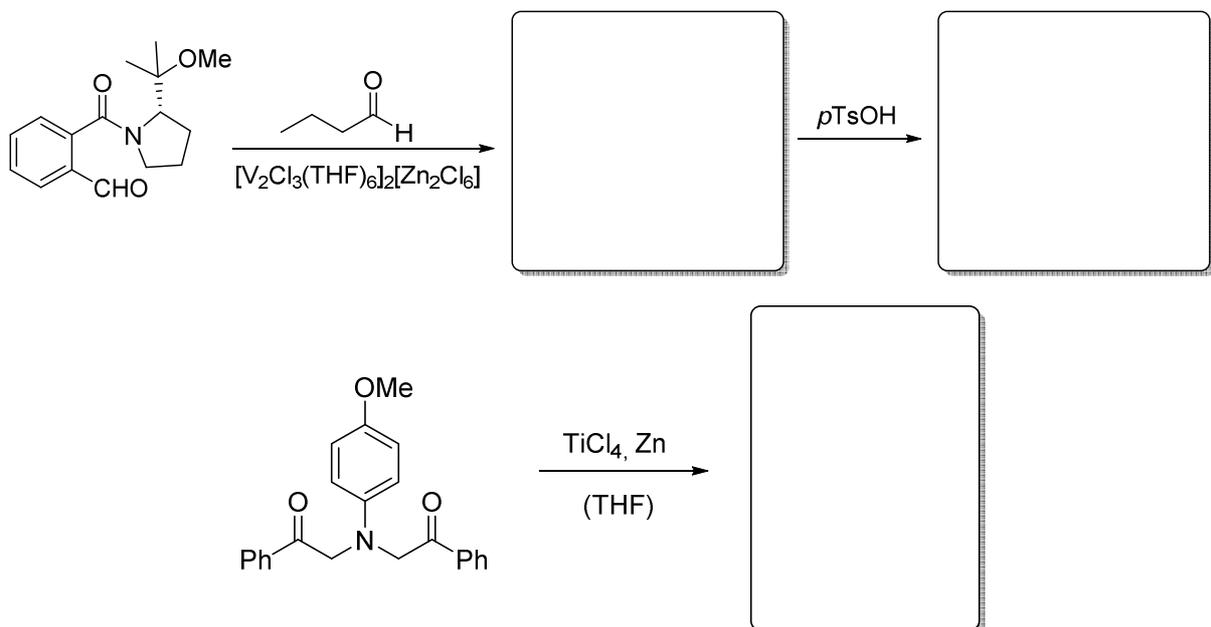
### Aufgabe 3

Vervollständigen Sie die Sequenz zur folgenden Homoaldolreaktion! An welchen Positionen kann das Titan im Intermediat A eine kovalente Bindung zu einem Kohlenstoffatom eingehen und an welchen Positionen ist die Bindung bevorzugt?



### Aufgabe 4

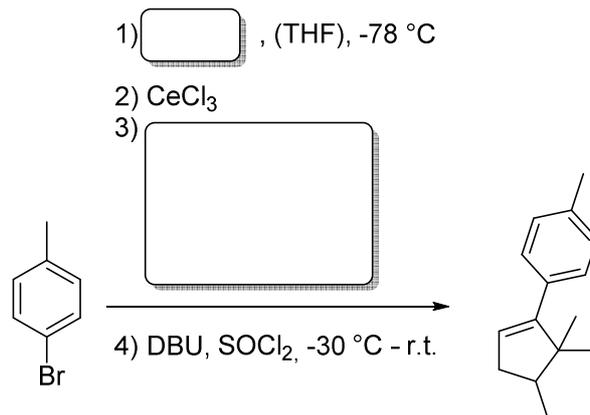
Vervollständigen und benennen Sie die folgenden Kupplungsreaktionen und erläutern Sie warum im zweiten Beispiel eine Titanspezies verwendet wurde!



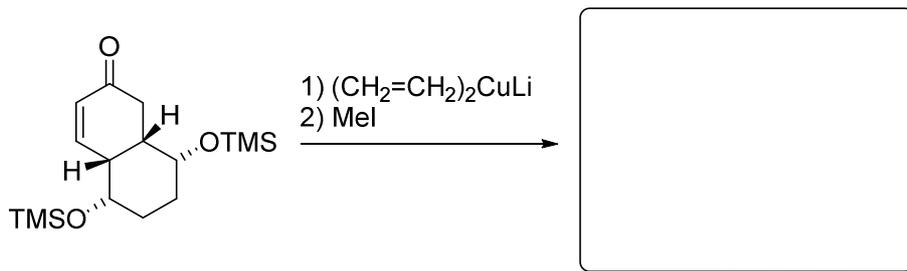
# 9. Übung zur Vorlesung OC III 17.06. 2013

## Aufgabe 1

a) Für die Synthese des Naturstoffes Laurokamurene B wurden die folgenden Reagenzien verwendet. Ergänzen Sie das Schema und erklären den Gebrauch von  $\text{CeCl}_3$ .

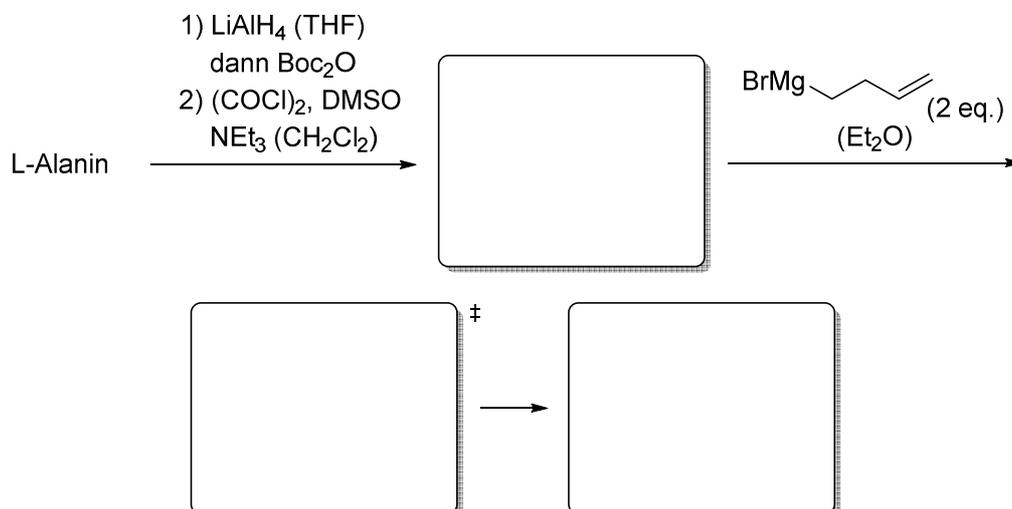


b) Wie sieht das Produkt folgender Umsetzung aus? Erklären Sie kurz die Stereoselektivität.

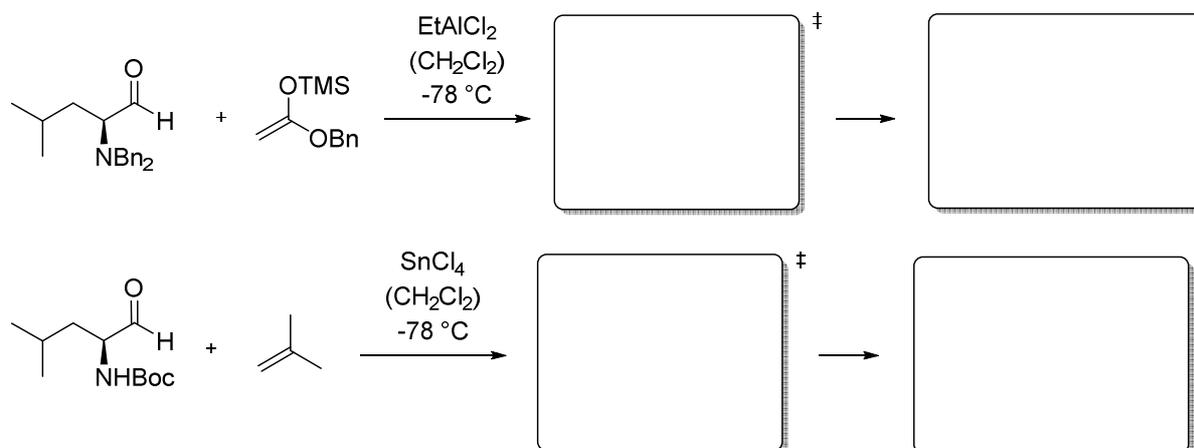


## Aufgabe 2

a) Vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema und erklären Sie die Stereoselektivität der zweiten Reaktion.

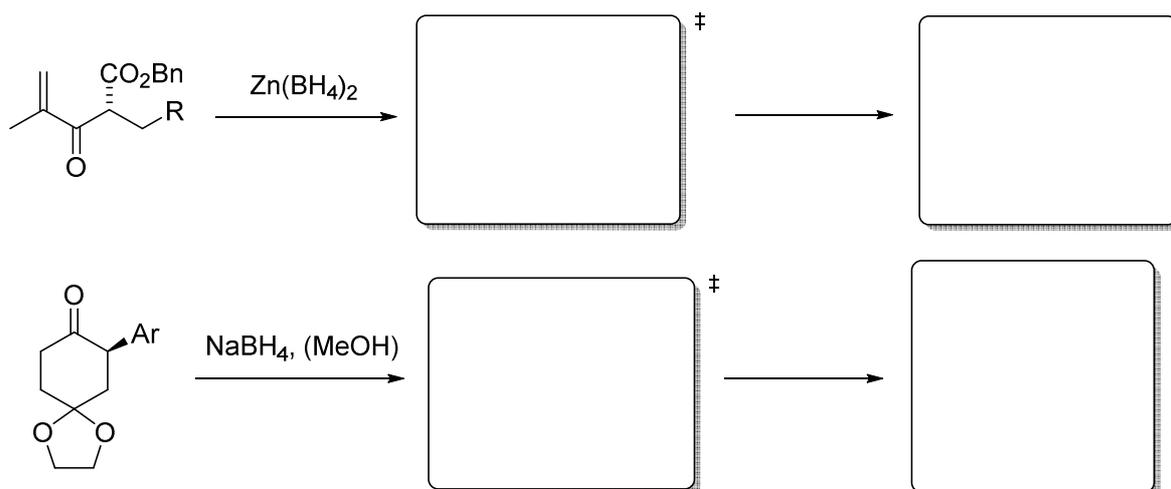


b) Geben Sie für die folgenden, diastereoselektiven Reaktionen einen geeigneten Übergangszustand und das erwartete Produkt mit der korrekten Relativkonfiguration an.



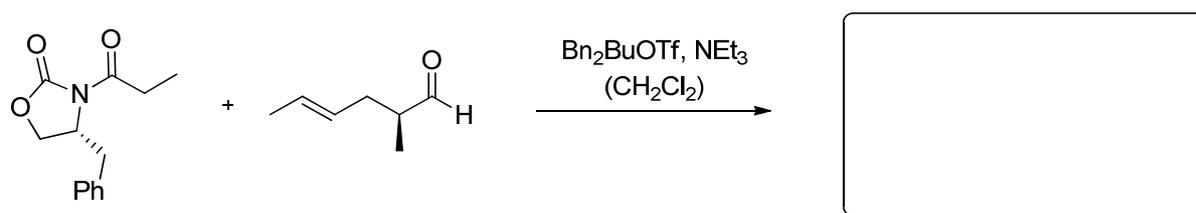
### Aufgabe 3

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsschemata und erklären Sie die Diastereoselektivität mit Hilfe geeigneter Übergangszustände.



### Aufgabe 4

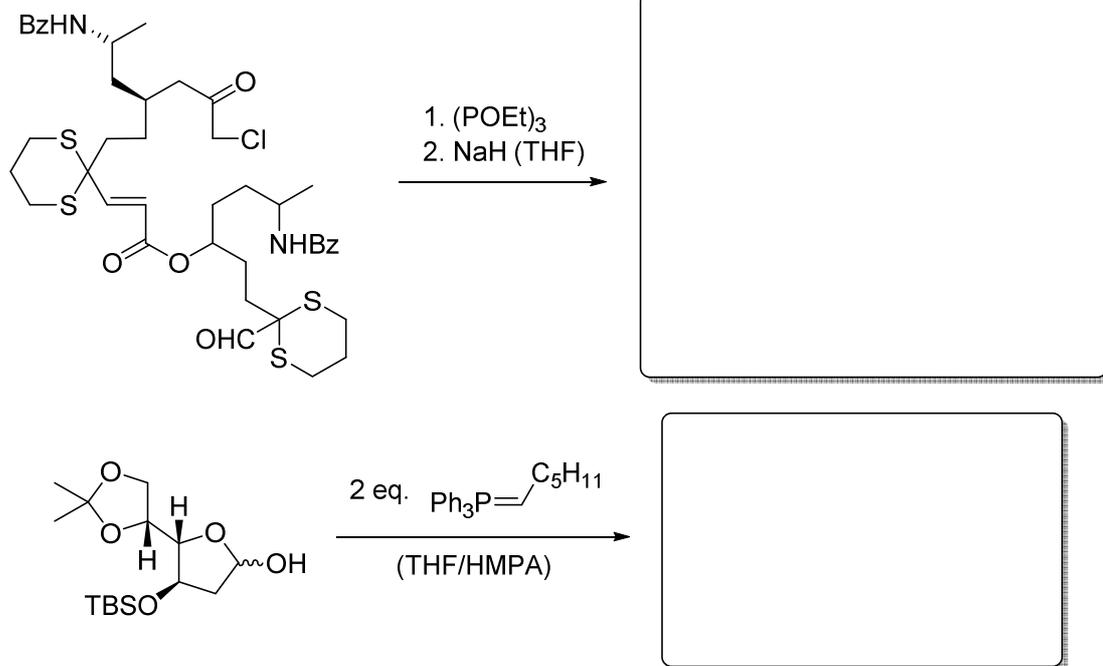
Geben Sie das erwartete Produkt mit der korrekten Relativkonfiguration an und diskutieren Sie die **doppelte Stereodifferenzierung** an Hand geeigneter Übergangszustände.



# 10. Übung zur Vorlesung OC III 24. 06. 2013

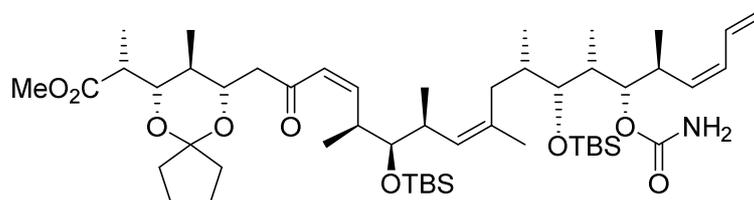
## Aufgabe 1

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionen und benennen Sie diese!



## Aufgabe 2

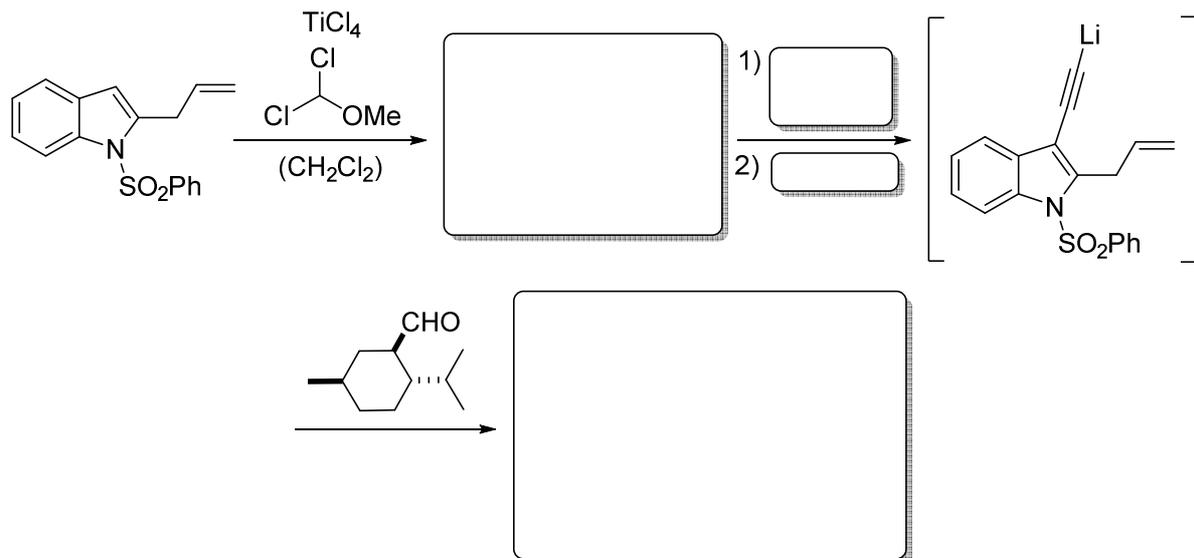
In einer Totalsynthese von (+)-Discodermolid wird das folgende Intermediat über eine *Still-Gennari-HWE*-Reaktion aufgebaut. Markieren Sie, welche Doppelbindung über diesen Schlüsselschritt aufgebaut wird und geben Sie die entsprechenden Bausteine an!



## Aufgabe 3

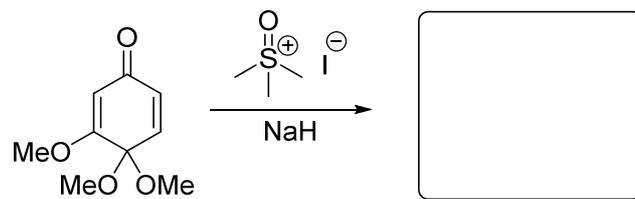
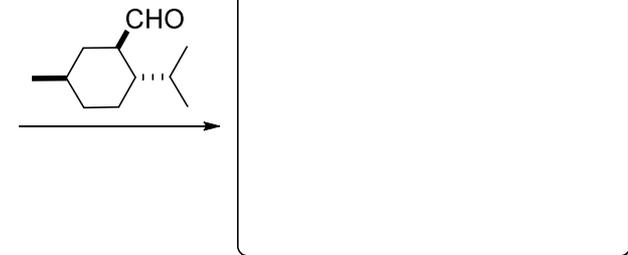
In einer Totalsynthese des *Aspidofractinins* kommt die unten stehende Synthesesequenz zum Einsatz. Geben Sie die Produkte bzw. Reagenzien der Umsetzungen an. Schlagen Sie einen Mechanismus für den ersten Reaktionsschritt vor.

*Hinweis:* Vernachlässigen Sie im letzten Schritt eine eventuelle Stereokontrolle.



#### Aufgabe 4

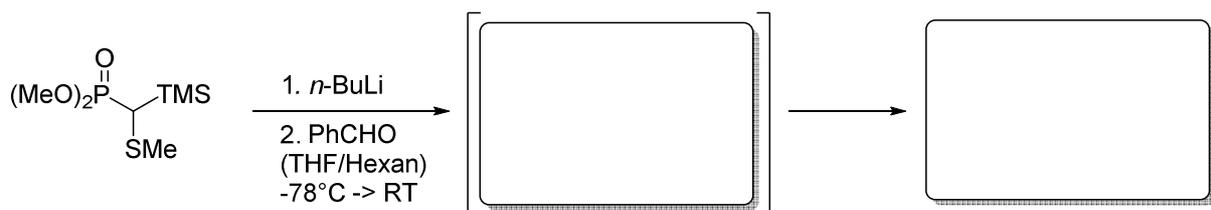
Die ersten Schritte der Colchicin-Synthese von Evans beinhalten die folgende Reaktion. Begründen Sie die Regio- und Chemoselektivität des erhaltenen Produkts.



#### Aufgabe 5

Die Umsetzung des hier gezeigten TMS-Phosphonates mit Benzaldehyd liefert ausschließlich das *Peterson*-Produkt. Geben Sie die Struktur des gebildeten Intermediats und des Olefins an und achten Sie dabei auf die Stereochemie! Wie lautet die mögliche Konkurrenzreaktion?

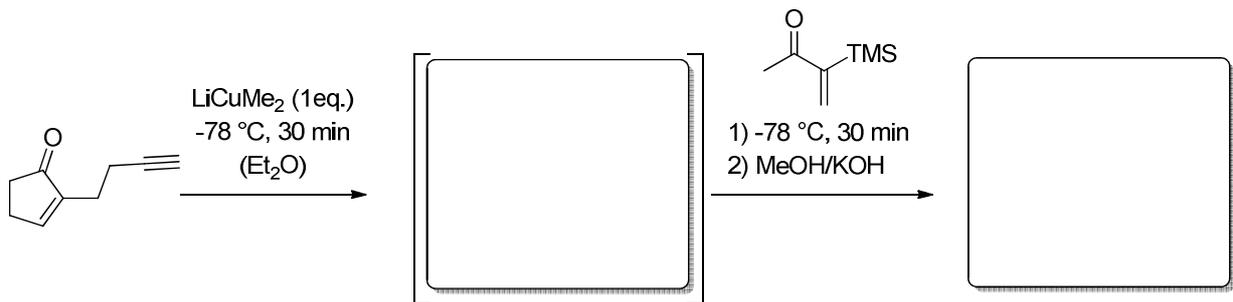
*Hinweis:* Die Stereokontrolle des Additionsschrittes verläuft über einen cyclischen Übergangszustand (siehe Aldol-Addition)



# 11. Übung zur Vorlesung OC III 01. 07. 2013

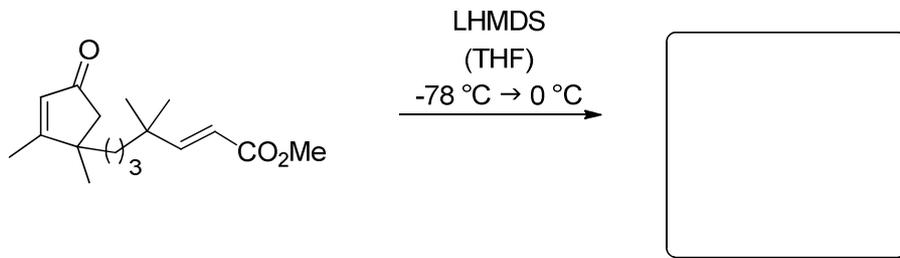
## Aufgabe 1

Für die Totalsynthese von Hispidospermidin durch *Danishefky et al.* wurde folgendes Cyclopentanon mit Lithiumdimethylcuprat umgesetzt. Das resultierende Enolat wird direkt mit einem Methylvinylketon-Äquivalent umgesetzt. Geben Sie das Enolat und das Produkt an und diskutieren Sie die Vorteile des MVK-Äquivalents.



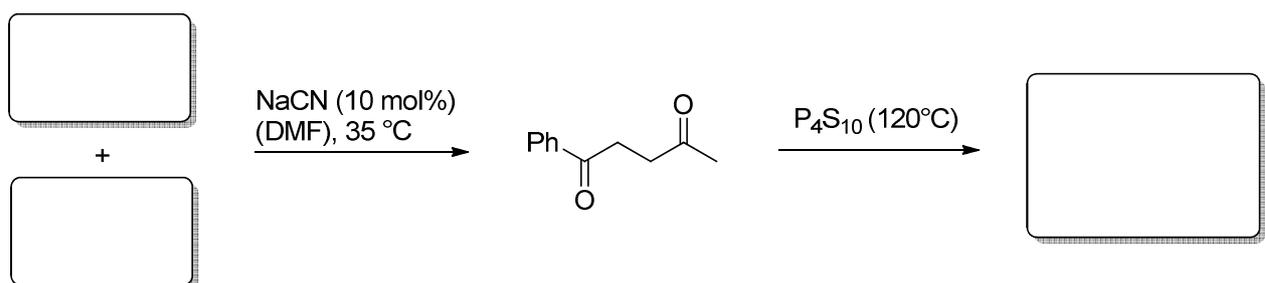
## Aufgabe 2

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion.



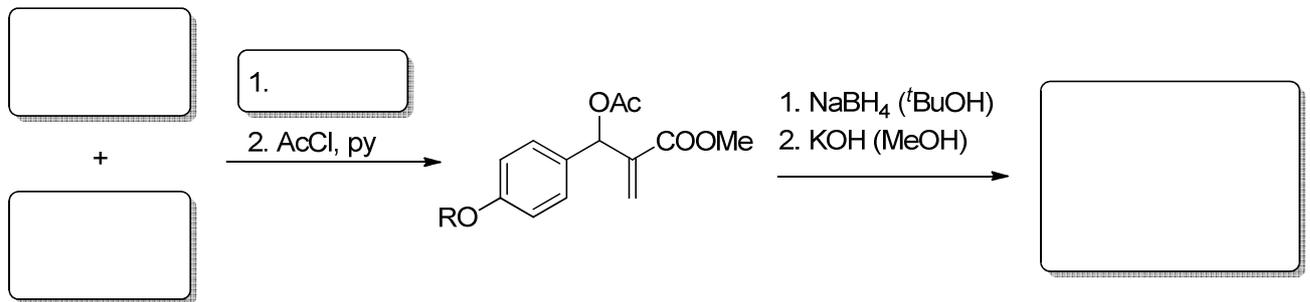
## Aufgabe 3

Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema. Überlegen Sie eine alternative Syntheseroute für das 1,4-Diketon.



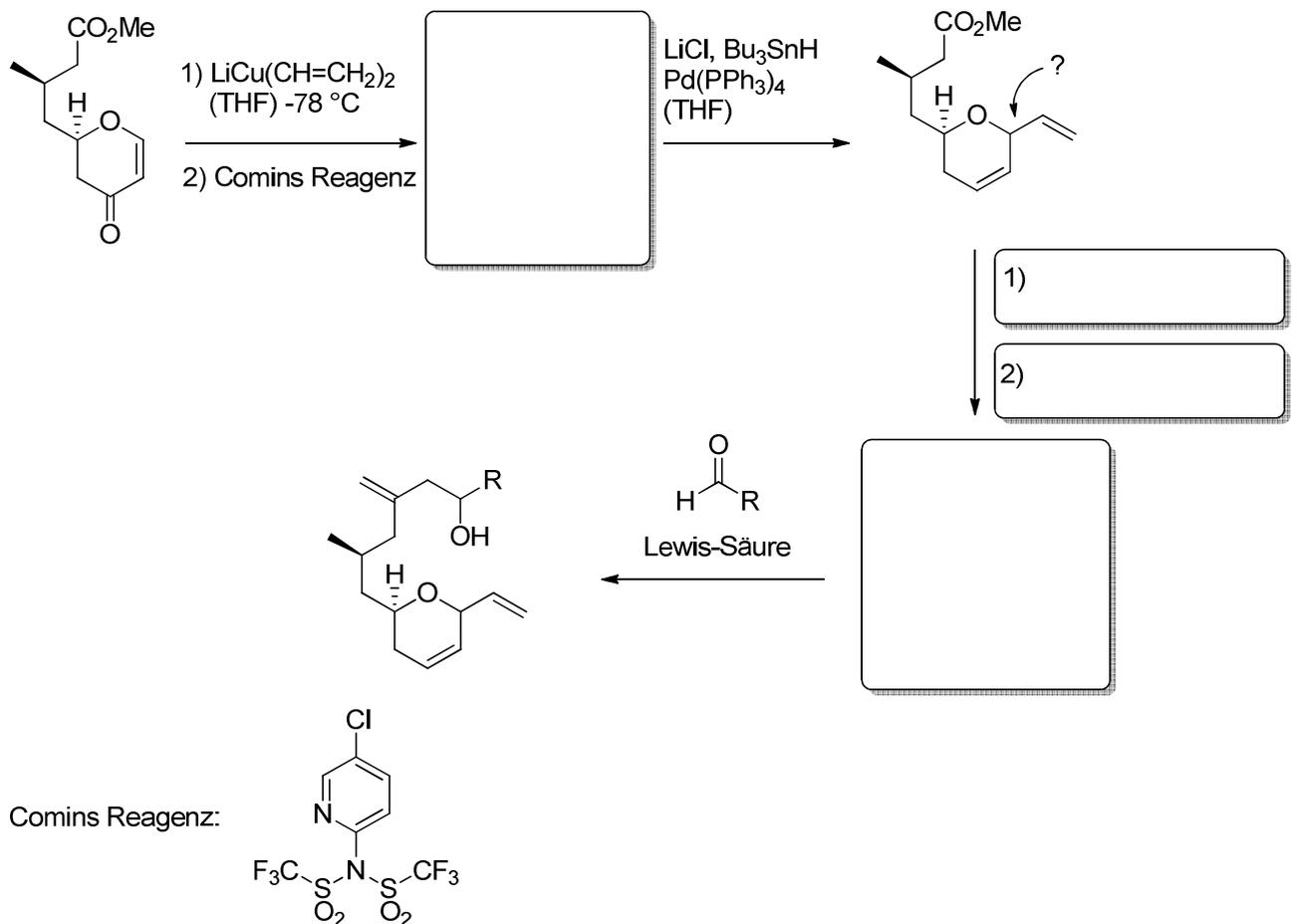
### Aufgabe 4

Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema.



### Aufgabe 5

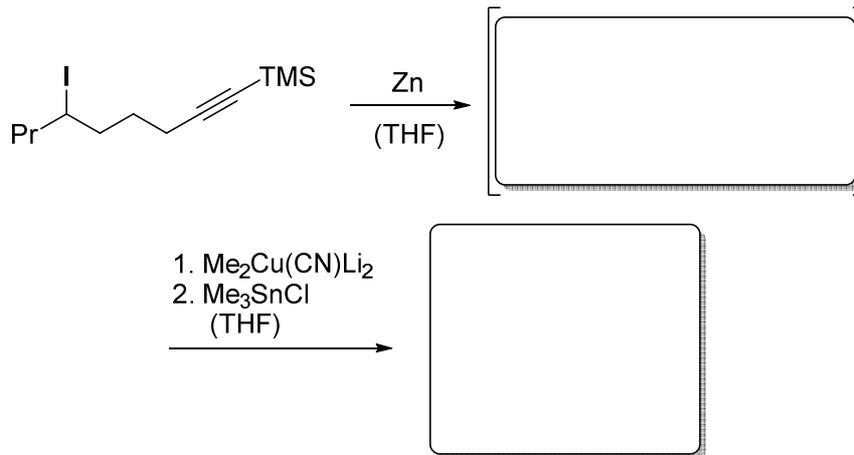
Vervollständigen Sie folgende Reaktionssequenz der Totalsynthese von (-)-Laulimalid. Welche Stereochemie besitzt das in der ersten Stufe eingeführte Stereozentrum? Welcher stabilisierende Effekt tritt in der letzten Reaktion (Sakurai-Reaktion) auf?



## 12. Übung zur Vorlesung OC III 08. 07. 2013

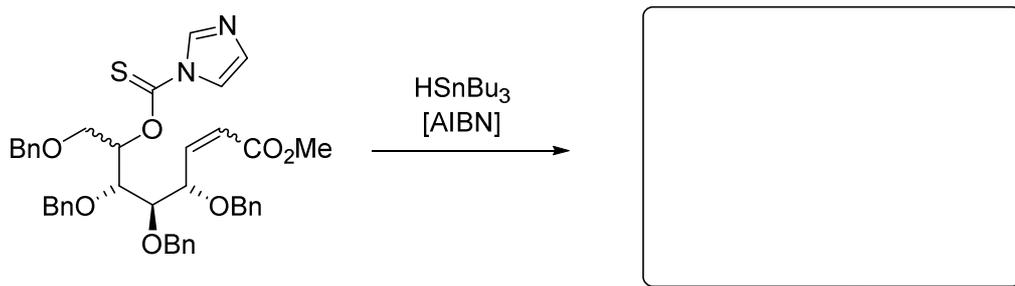
### Aufgabe 1

Vervollständigen Sie folgende Carbometallierungssequenz und geben Sie eine sinnvolle Erklärung für die auftretende Stereoselektivität! Hinweis: Es findet keine Übertragung von Methylgruppen statt!



### Aufgabe 2

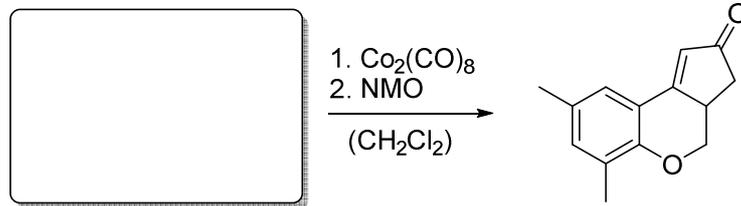
Der angegebene Vorläufer wird unter den Reaktionsbedingungen in einer intramolekularen Radikalcyclisierung umgesetzt.



- Schlagen Sie einen Mechanismus für die Radikalbildung vor und geben Sie zunächst die Konstitution des entsprechenden Cyclisierungsprodukts an!
- Bei dieser Reaktion wird fast ausschließlich ein Diastereomer erhalten. Zeichnen Sie den bevorzugten Übergangszustand der Reaktion und leiten Sie daraus die Konfiguration der neu entstehenden Stereozentren ab!

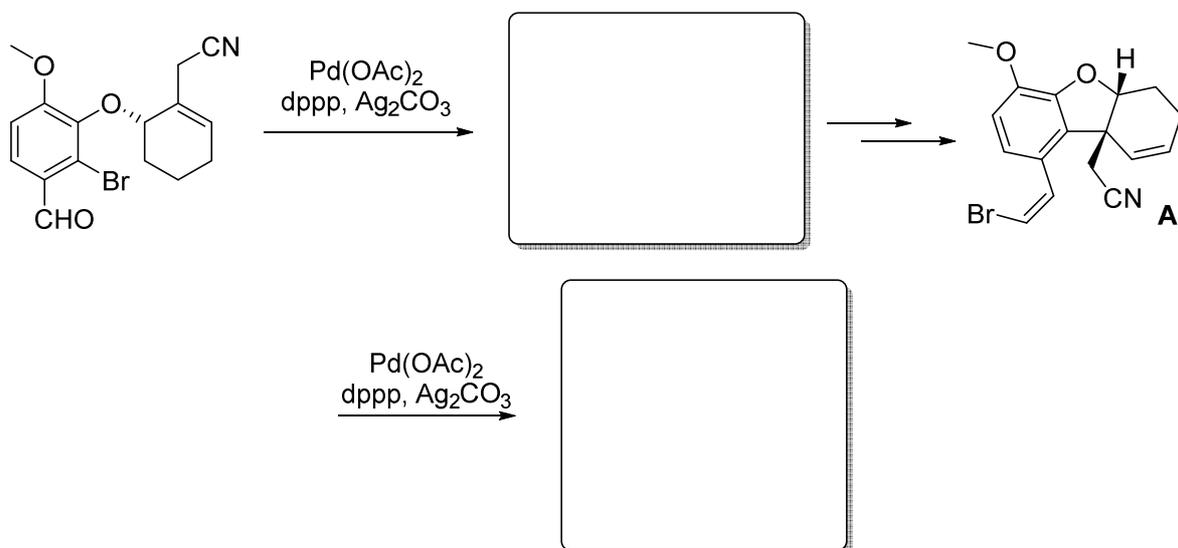
### Aufgabe 3

Die Pauson-Khand Reaktion ist eine elegante Methode zur Synthese von Cyclopentenonen. Geben Sie die Struktur des Eduktes an und formulieren Sie den dazugehörigen Mechanismus!



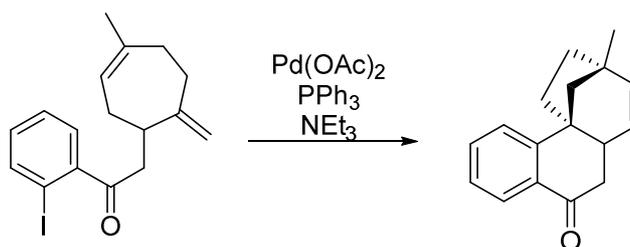
### Aufgabe 4

In einer von *B. Trost* publizierten Totalsynthese des *Morphins* werden *Heck*-Reaktionen eingesetzt. Geben Sie die Produkte der folgenden Sequenz an. Wie könnte Verbindung **A** aus dem aromatischen Aldehyd dargestellt werden (2 Stufen)?



### Aufgabe 5

Die unten stehende Transformation stammt aus einer Totalsynthese der *Scopadulcinsäure B* und wird über eine *Heck*-Reaktion realisiert. Machen Sie einen Vorschlag zum schrittweisen Verlauf der Reaktion! Begründen Sie jeweils die Regioselektivität der Addition.

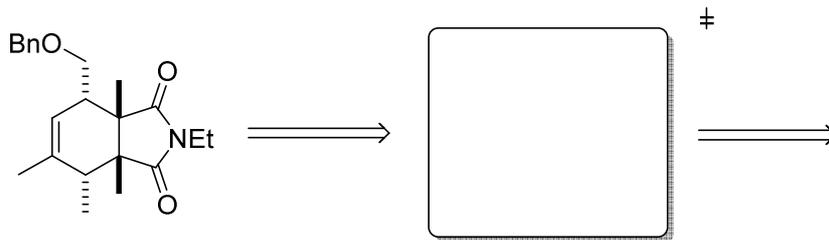


# 13. Übung zur Vorlesung OC III 15. 07. 2013

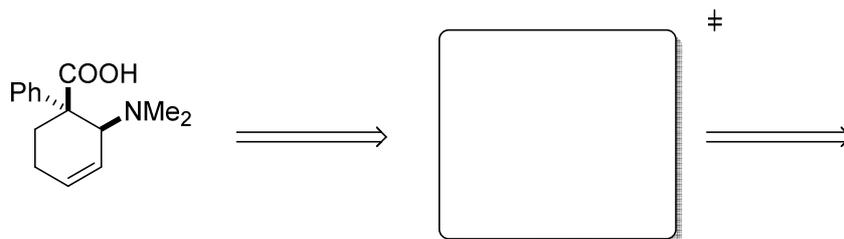
## Aufgabe 1

Zerlegen Sie folgende Produkte retrosynthetisch in ihre Edukte. Begründen Sie Ihre Entscheidung anhand des passenden Übergangszustands unter Berücksichtigung der Regio- und Stereoselektivität.

a)

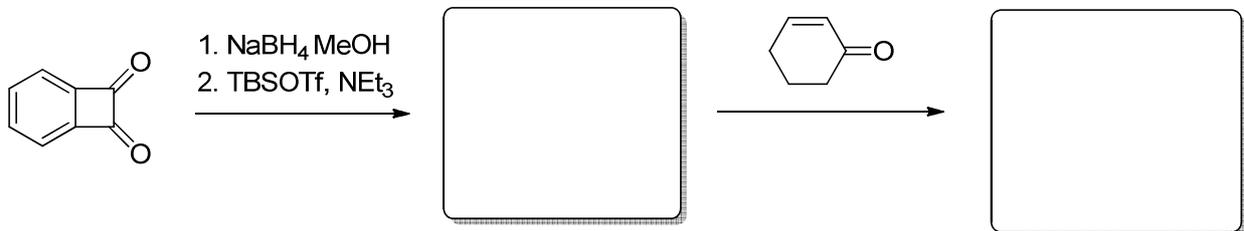


b)



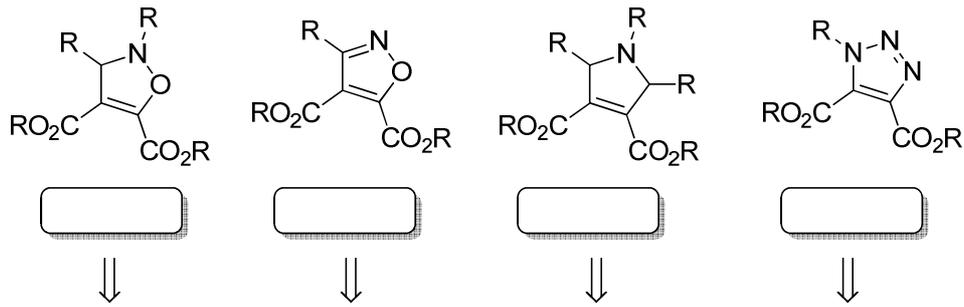
## Aufgabe 2

Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema. Gehen Sie im letzten Schritt davon aus, dass das unbekannte Edukt zunächst eine thermische Ringöffnung vollzieht, bevor die Reaktion abläuft. Vernachlässigen Sie dabei die Stereochemie!



## Aufgabe 3

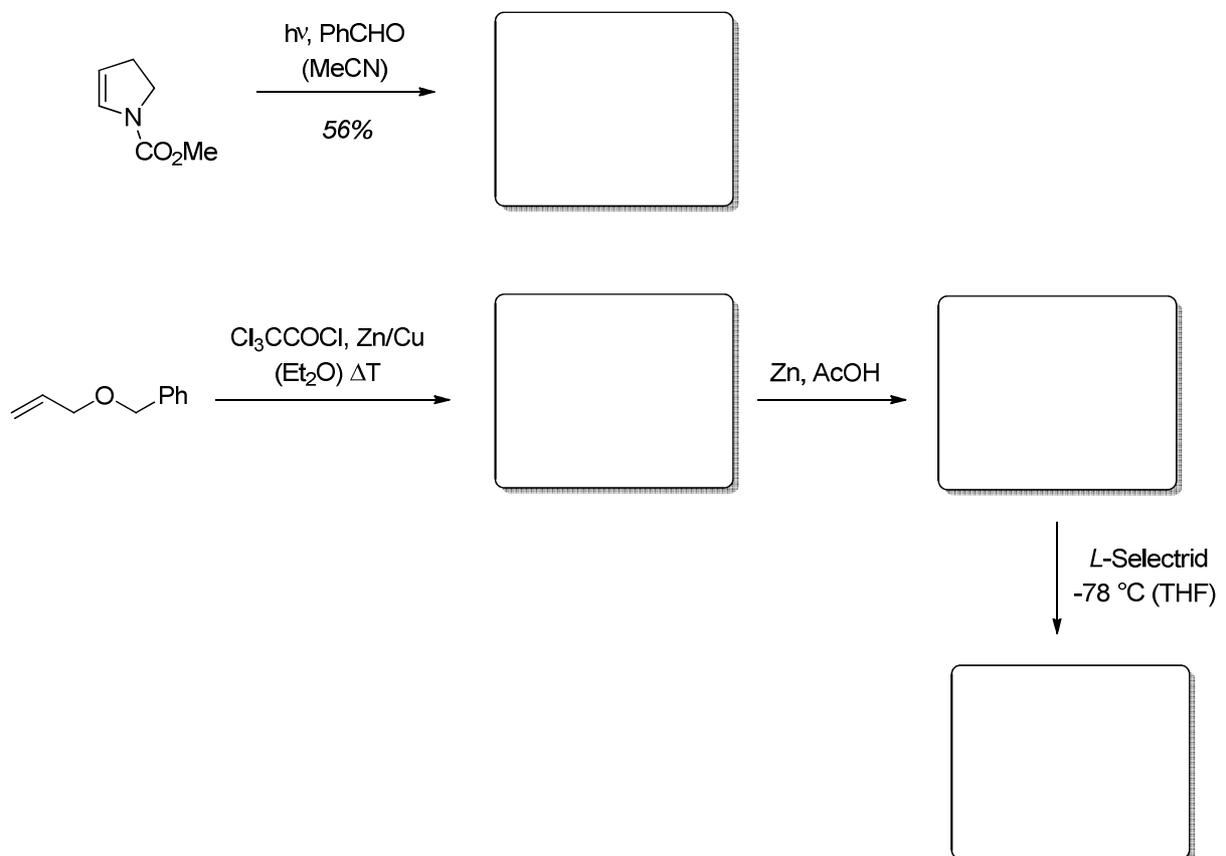
a) Benennen Sie folgende Heterocyclen und geben Sie die 1,3-Dipole an, aus denen Sie hergestellt werden.



b) Die thermische, Rh(OAc)<sub>4</sub>-katalysierte Reaktion von Diazodiallylmalonat mit Benzophenon ergibt ein Produkt durch eine intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition. Schreiben Sie die Reaktionssequenz auf. Wie heißt das ausschlaggebende Intermediat? Wie viele Stereoisomere sind möglich?

#### Aufgabe 4

Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema.



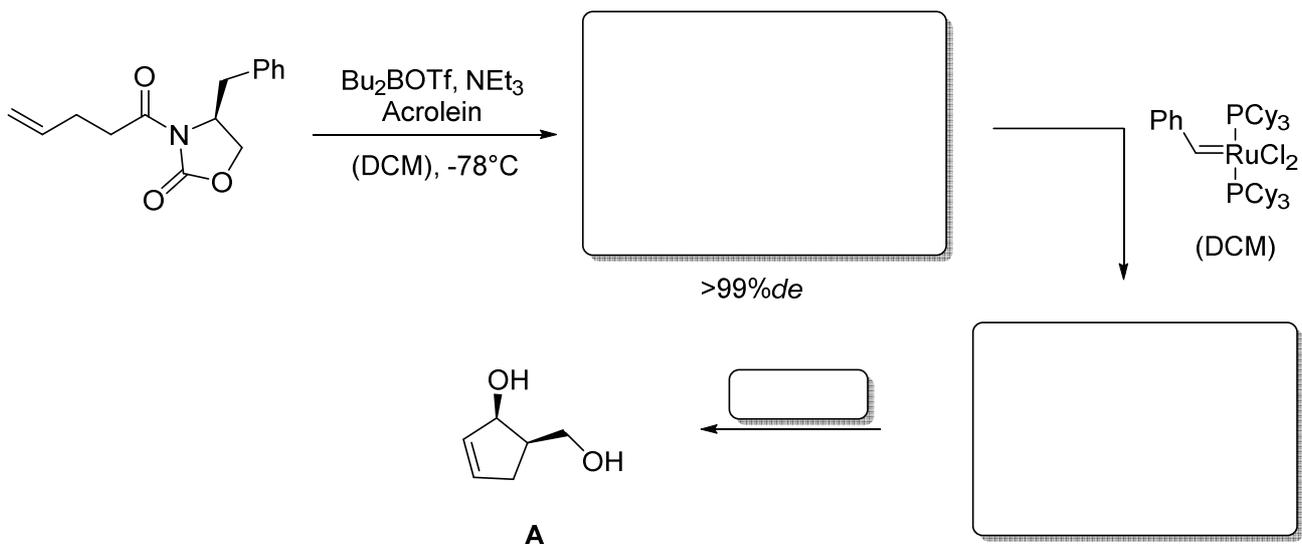
# 14. Übung zur Vorlesung OC III 22.07.2013

Beachten Sie bitte die folgenden organisatorischen Hinweise:

- Es haben sich **Hörsaaländerungen** bezüglich der Nachholklausur ergeben. Diese findet nun am **02. Oktober ab 15.00 Uhr im Rudolf-Möbbauser-Hörsaal (2501)** im Physikgebäude statt.
- Die **letzte Übung** des Semesters wird am **Montag, den 22.07.** zur üblichen Zeit in den üblichen Sälen gehalten.

## Aufgabe 1

Die Synthese des HIV-RT Inhibitors Antivir verläuft über den chiralen Baustein **A**. Vervollständigen Sie die gezeigte Sequenz und überlegen Sie wie die Diastereoselektivität im 1. Schritt zustande kommt!



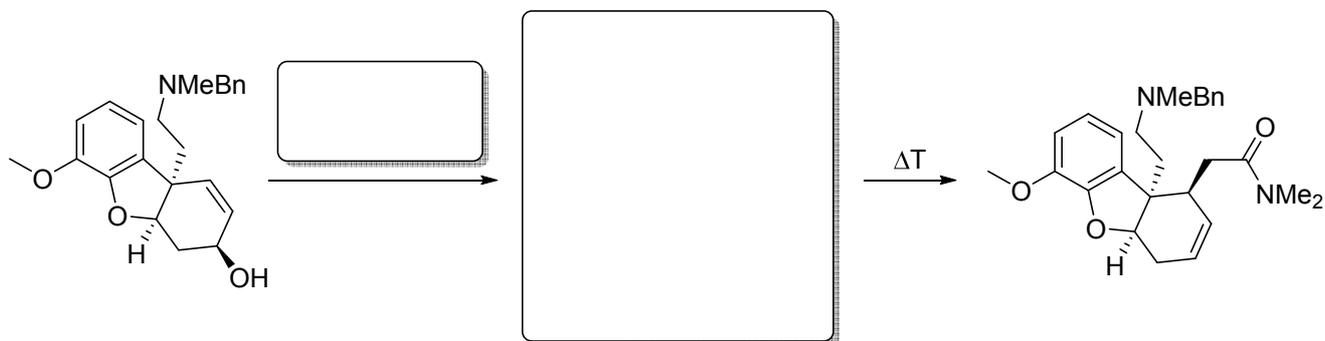
## Aufgabe 2

Geben Sie das Produkt der vorliegenden Cyclopropanierung an und zeichnen Sie einen plausiblen Übergangszustand, der die auftretende Regioselektivität erklärt! Wie heißt die Reaktion?



### Aufgabe 3

In Übung 12 hatten Sie bereits eine Syntheseroute zur Darstellung des Morphins kennengelernt. Eine alternative Strategie verwendet die unten stehende Transformation.



- Identifizieren Sie das Retron der Reaktion. Um welche Reaktion handelt es sich genau?
- Geben Sie das Reagenz sowie das Intermediat an.
- Zeichnen Sie eine Darstellung des Intermediats, aus der die Stereoselektivität der Reaktion deutlich wird.

### Zusatzaufgabe (Obacht – Schwer! ☺)

In einer Totalsynthese des Gelsemins war ursprünglich unten stehende Strategie geplant. Nach Behandlung mit Kaliumhydrid sollte zunächst ein Iminiumion-Intermediat erhalten werden, welches anschließend in einer Folgereaktion zum gewünschten Azatricyclo[4.4.0.0<sup>2,8</sup>]decanon-Gerüst führen sollte. Versuchen Sie, die geplanten Intermediate und das gewünschte Produkt anzugeben.

Tipp 1: Nach einer Kondensationsreaktion findet eine 3,3-sigmatrope Umlagerung statt.

Tipp 2: Drehen Sie das Molekül nach der Umlagerung so, dass die Vinylgruppe in einer axialen Position der Sesselkonformation des Sauerstoff-substituierten Cyclohexenrings zum Liegen kommt.

