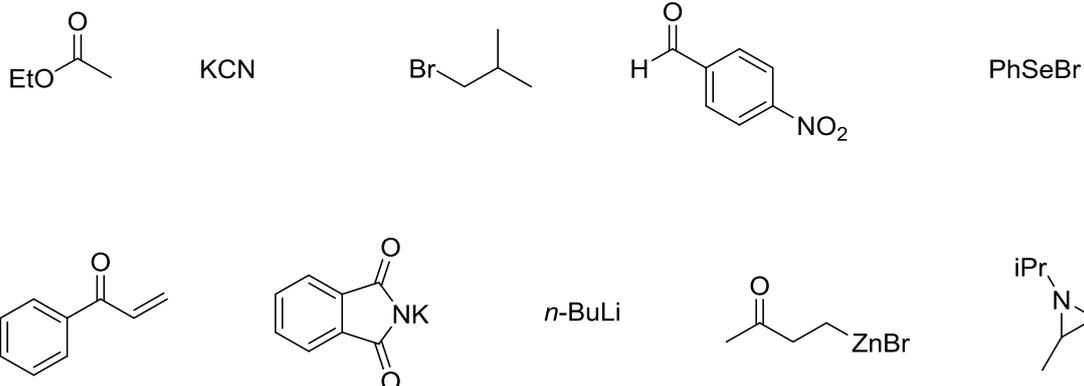


1. Übung zur Vorlesung OC III 14.04.2014

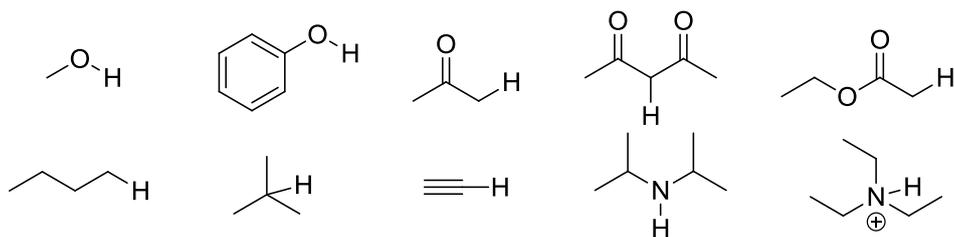
Aufgabe 1

Klassifizieren Sie die unten angegebenen Verbindungen entsprechend ihrer Anwendung als Synthone in der Syntheseplanung.



Aufgabe 2

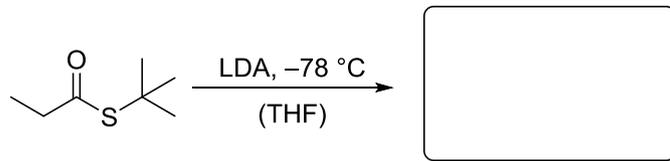
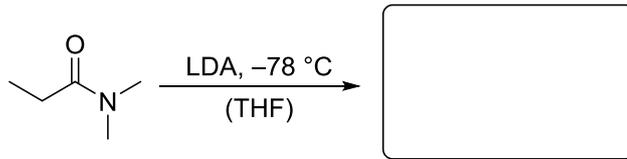
- a) Geben Sie die pK_a -Werte bzw. den Bereich der eingezeichneten Wasserstoffatome folgender Verbindungen an und schlagen Sie geeignete Basen für deren Deprotonierung vor.



- b) Die im Folgenden gezeigten Produkte **1** und **2** sind durch Enolalkylierung aus dem selben Edukt zugänglich. Ergänzen Sie die fehlende Struktur und geben Sie die jeweiligen Reaktionsbedingungen an, durch die der Selektivitätsunterschied zustande kommt.

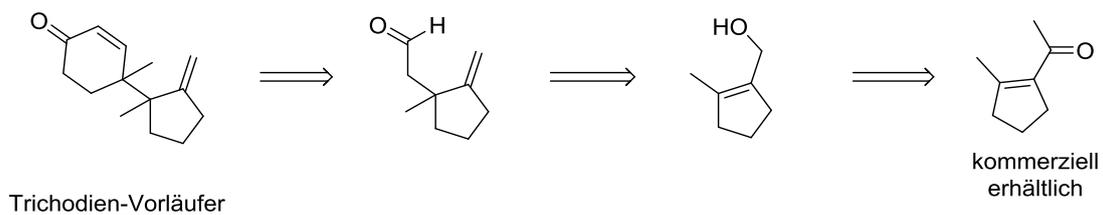


c) Geben Sie für die beiden folgenden Fälle die Struktur der Enolate an und erklären Sie kurz anhand des Übergangszustands der Protonierung die Stereoselektivität.



Aufgabe 3

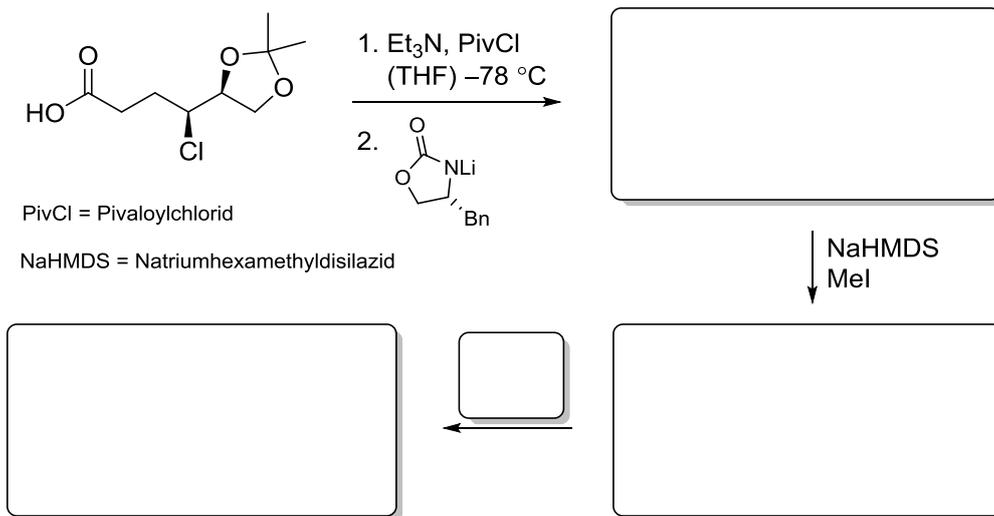
Der Naturstoff Trichodien konnte auf relativ kurzen Routen mit einfachen Syntheseschritten dargestellt werden. Schlagen Sie eine retrosynthetische Analyse zum Trichodien-Vorläufer unter Berücksichtigung der angegebenen Zwischenstufen vor und Ihnen bekannter Retrone vor.



2. Übung zur Vorlesung OC III 28. 04. 2014

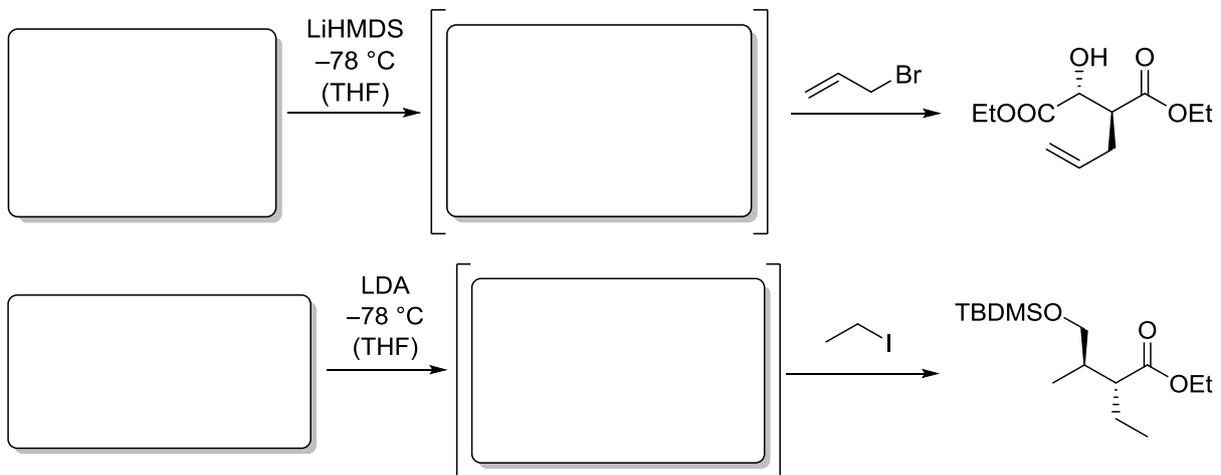
Aufgabe 1

Bei der Synthese von *Lytophilippin A* wird von einer *Evans*-Alkylierung Gebrauch gemacht. Das Auxiliar wird anschließend reaktiv zum Alkohol abgespalten. Ergänzen Sie das Schema und erklären Sie die Stereoselektivität. Welche weiteren Methoden gibt es zur Abspaltung des Auxiliars?



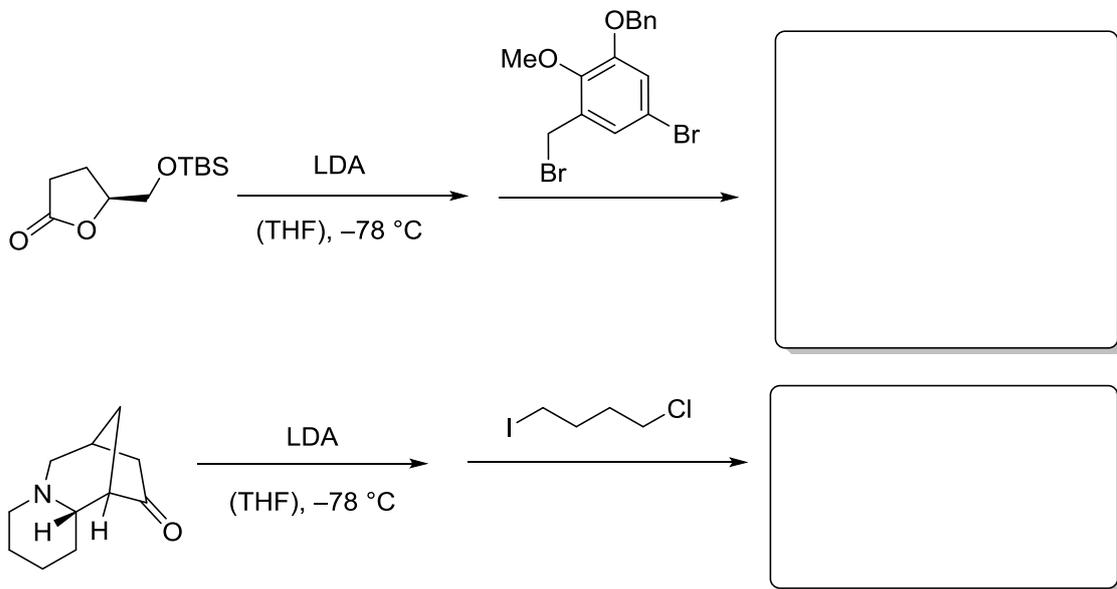
Aufgabe 2

Mit welcher Alkylierungsmethode lassen sich folgende Produkte synthetisieren? Geben Sie die Ausgangsmaterialien an und erläutern Sie anhand der bevorzugten Enolat-Konformation die beobachtete Diastereoselektivität.



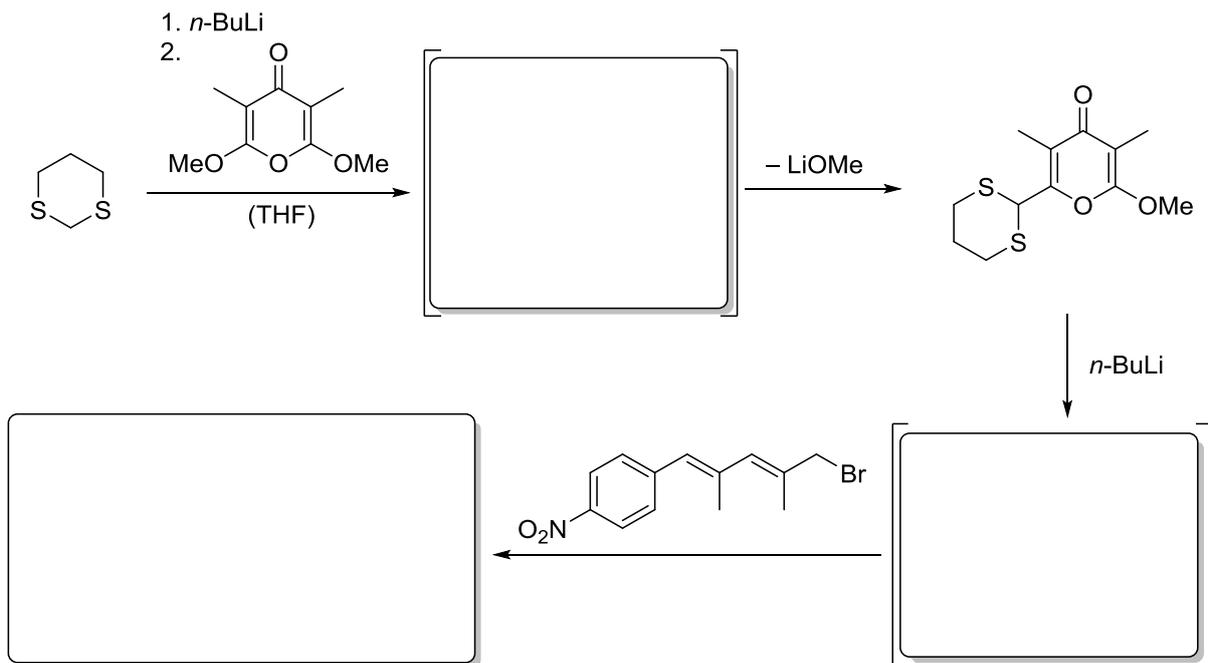
Aufgabe 3

Geben Sie die Produkte der Reaktionen an. Wie lässt sich die Diastereoselektivität erklären?



Aufgabe 4

Aufgrund der relativen Acidität von Dithianen können diese zur Umpolung von Carbonylverbindungen eingesetzt werden. Vervollständigen Sie die folgende Synthesesequenz! Schlagen Sie Reagenzien zur Umwandlung eines Dithians in das entsprechende Keton vor!

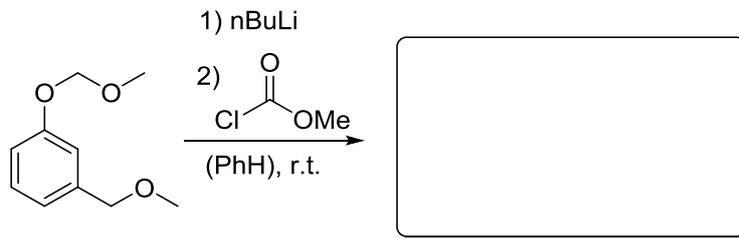


3. Übung zur Vorlesung OC III 05.05.2014

Aufgabe 1

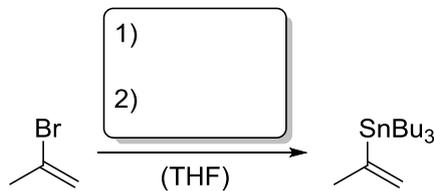
Organometallspezies können auf vielfältige Weise als d^{alk} - und d^1 -Syntheseäquivalente eingesetzt werden. In den folgenden Beispielen sind verschiedene Möglichkeiten zu deren Darstellung angegeben. Geben Sie die entsprechenden Reaktionsprodukte oder -bedingungen der dargestellten Transformationen an.

a)

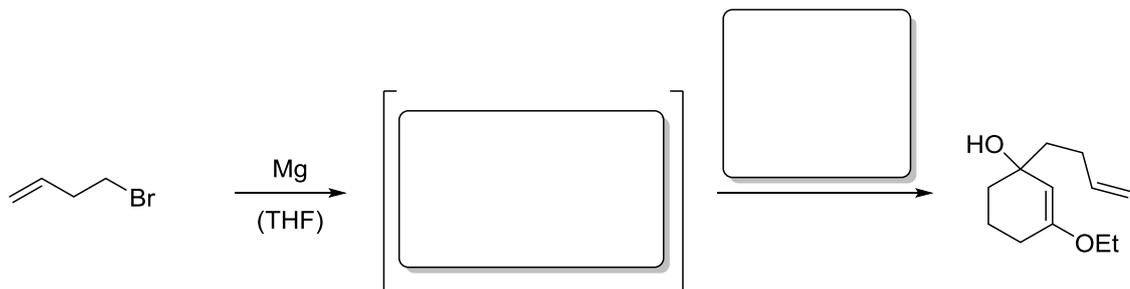


Wird die Reaktion in Anwesenheit von N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin (TMEDA) durchgeführt, verringert sich die beobachtete Selektivität deutlich. Erklären Sie diesen Befund.

b)



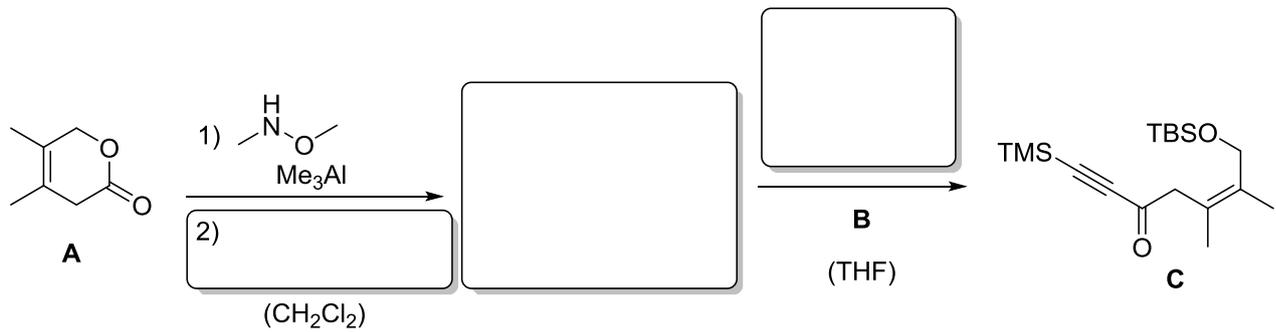
c)



Aufgabe 2

Folgende Reaktionssequenz wurde von Corey in der Synthese des Naturstoffes *Nicandrenon* verwendet. Vervollständigen Sie die fehlenden Reagenzien und Zwischenstufen. Aus welchen Ausgangsstoffen kann **B** hergestellt werden und warum kann **B** nicht direkt in einem Schritt mit dem Lacton **A** zu einem Keton umgesetzt werden?

Hinweis: Aluminiumamide besitzen eine deutlich höhere Nucleophilie als die entsprechenden freien Amine.



Aufgabe 3

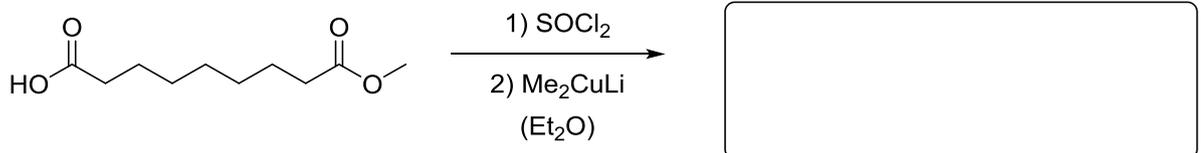
Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionssequenzen an.

Hinweis zu c): Es findet keine Additions- sondern eine Substitutionsreaktion statt.

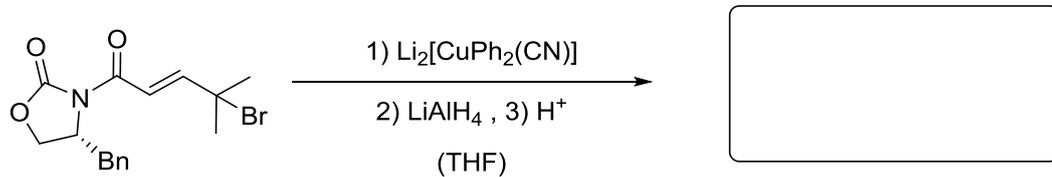
a)



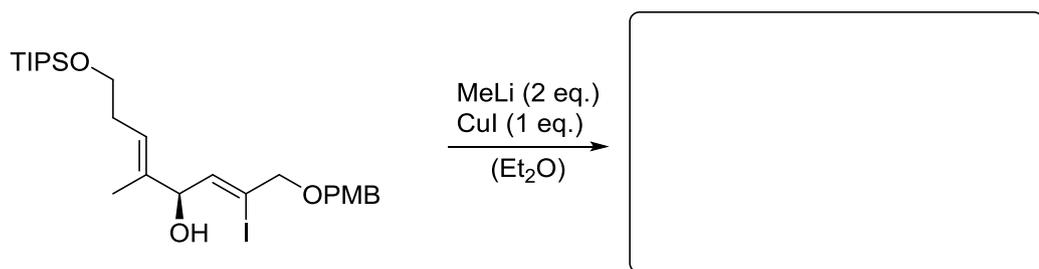
b)



c)



d)

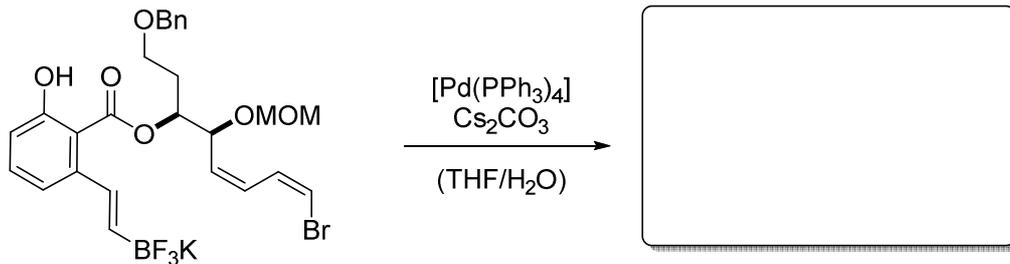


TIPS = Triisopropylsilyl
PMB = para-Methoxybenzyl

4. Übung zur Vorlesung OC III 12. 05. 2014

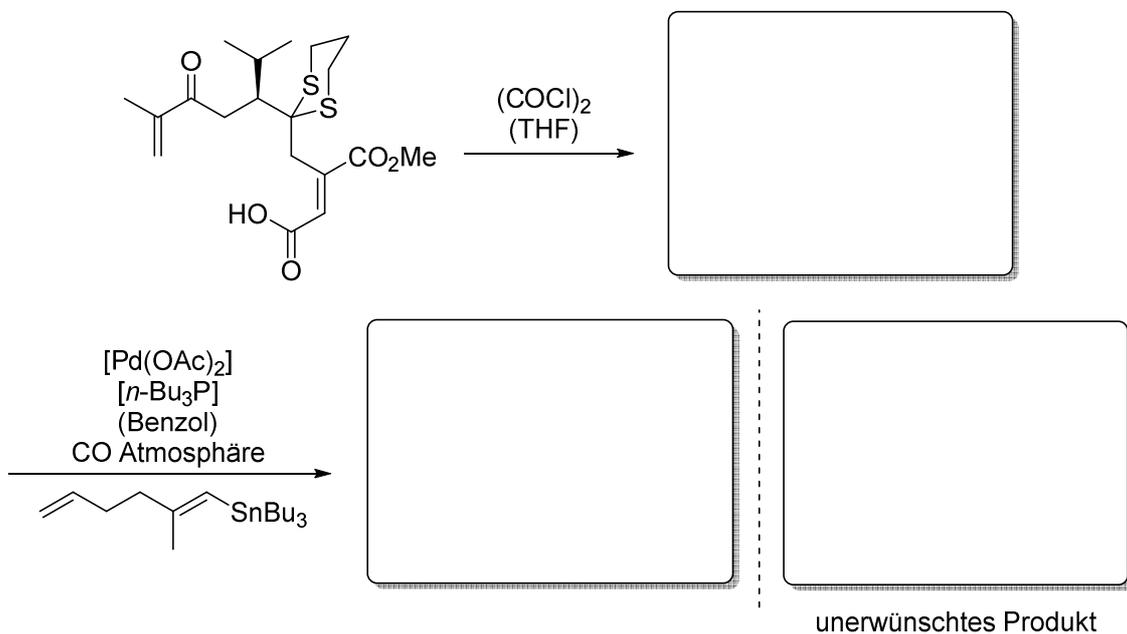
Aufgabe 1

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an! Um welche Art von Kreuzkupplung handelt es sich.



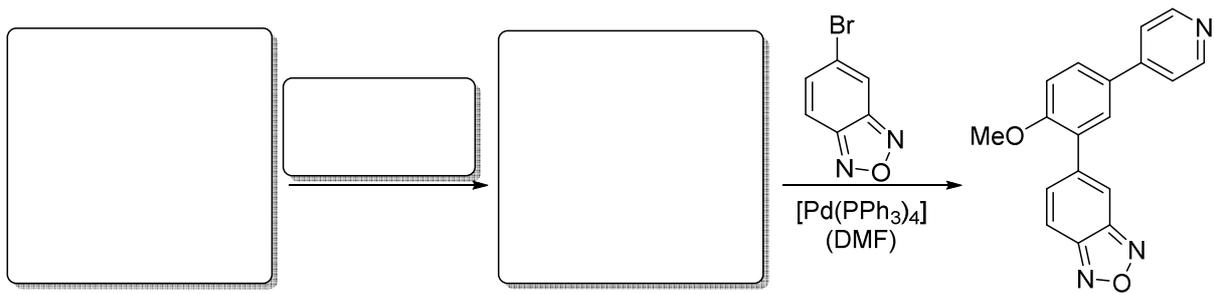
Aufgabe 2

Bei der Synthese eines marinen Naturstoffs wurde folgende Synthesesequenz angewandt. Der Kreuzkupplungsschritt verlief nur in CO-Atmosphäre zum gewünschten Produkt. Welches Produkt würden Sie erwarten, wenn die Reaktion in Ar-Atmosphäre durchgeführt wird.



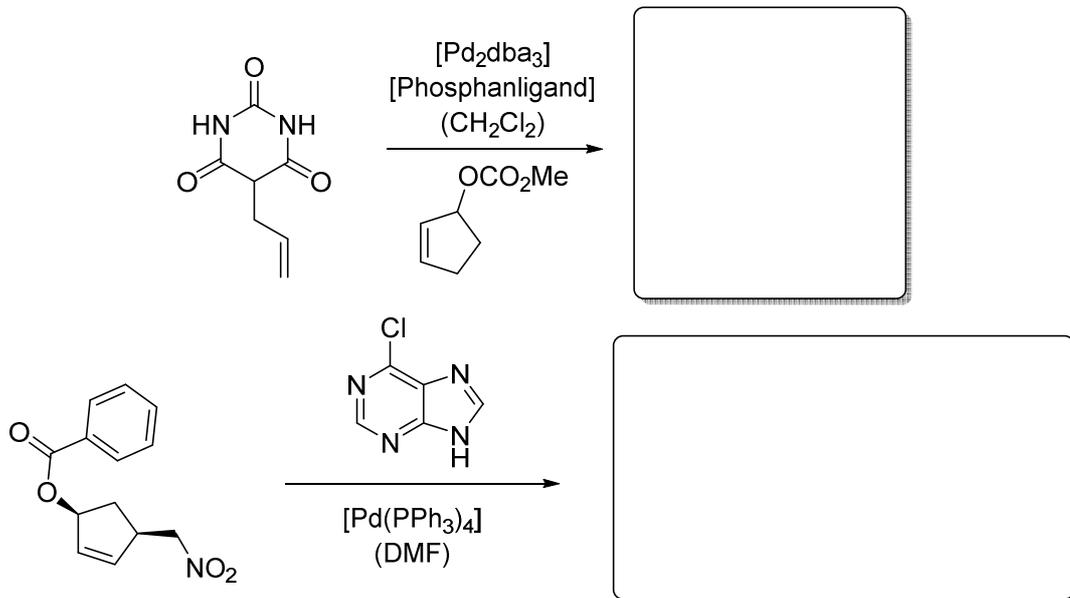
Aufgabe 3

Negishi-Kreuzkupplungen werden in der Industrie auch im großen Maßstab durchgeführt. Für klinische Studien wurden 4.5 kg des gezeigten potentiellen Wirkstoffs hergestellt. Ergänzen Sie das Schema. Wie verläuft der Mechanismus einer Pd-katalysierten Kreuzkupplung im Allgemeinen?



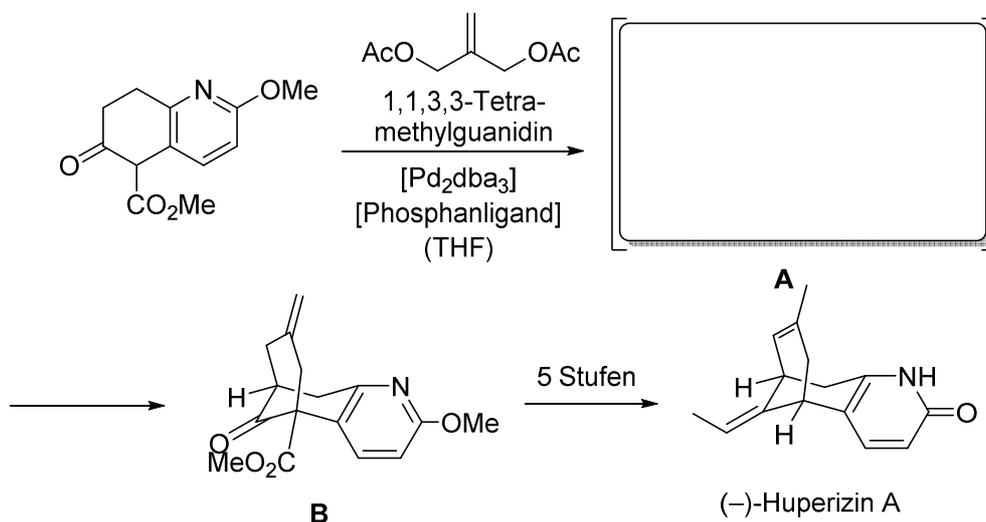
Aufgabe 4

Geben Sie die Produkte der folgenden Allylierungsreaktionen an und beachten Sie soweit sinnvoll die korrekte Relativkonfiguration!



Aufgabe 5

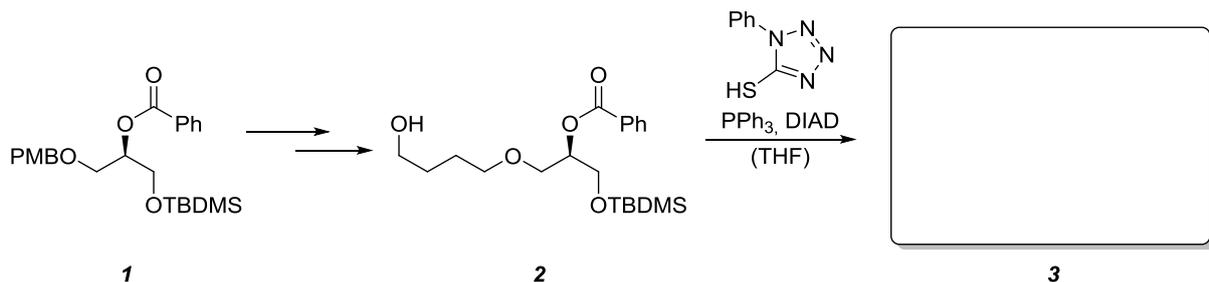
In einer Totalsynthese von Huperizin A wird die angegebene Ausgangsverbindung Palladium-katalysiert in das Intermediat **A** überführt. Dieses wird jedoch nicht isoliert, sondern setzt sich unter den Reaktionsbedingungen weiter zu **B** um. Geben Sie die Struktur der Verbindung **A** an und erklären Sie anhand des Mechanismus die Bildung von **B**!



5. Übung zur Vorlesung OC III 19.05. 2014

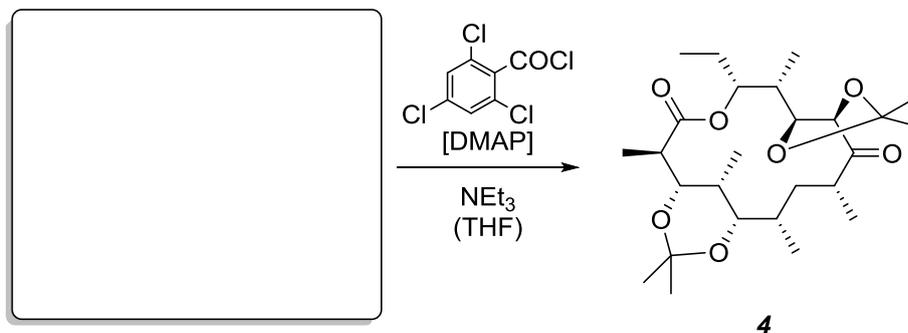
Aufgabe 1

Im Rahmen einer Totalsynthese kommt die unten stehende Reaktionssequenz zum Einsatz. Wie kann Edukt **1** in einer Mitsunobu-Reaktion hergestellt werden? Diskutieren Sie anhand des Mechanismus die Stereochemie in Edukt und Produkt. Geben Sie ausserdem die Struktur von Produkt **3** an.



Aufgabe 2

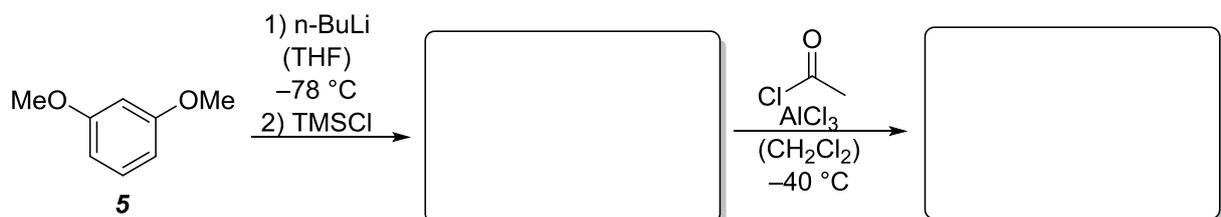
In der Synthese des Erythronolid B (**4**) war die Schließung des Makrocyclus ein wichtiger Schritt. Geben Sie die benötigte Ausgangsverbindung an und schlagen Sie zwei weitere Reagenzien/Reagenzkombinationen zur Darstellung von Makrolactonen vor.



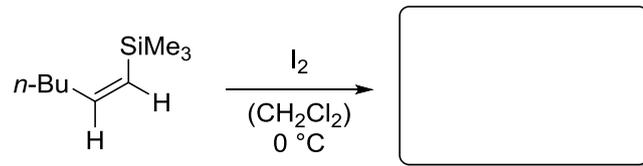
Aufgabe 3

Silylgruppen sind in der Lage, Kationen in β -Position sehr effektiv zu stabilisieren, was synthetisch sehr gut genutzt werden kann.

a) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema.

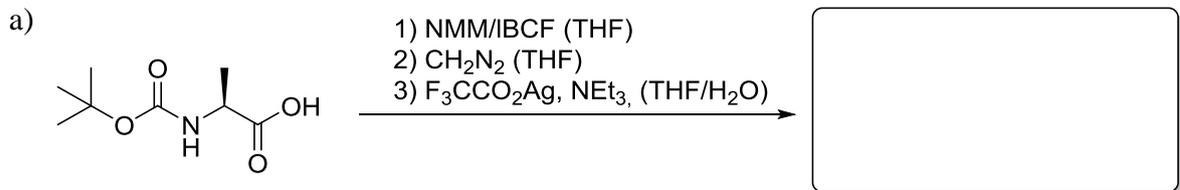


- b) Zeichnen Sie das Intermediat der zweiten Reaktion und erklären Sie kurz den Effekt der zu dessen Stabilisierung führt.
- c) Welches Produkt würden Sie erwarten, wenn Sie **5** direkt mit Acetylchlorid und AlCl_3 umsetzen würden?
- d) Folgende Reaktion verläuft stereospezifisch. Geben Sie das erhaltene Produkt an und erklären Sie die Beobachtung anhand einer geeigneten Skizze.

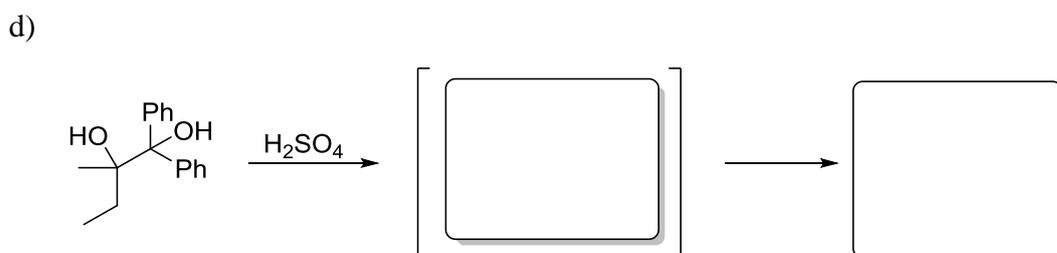
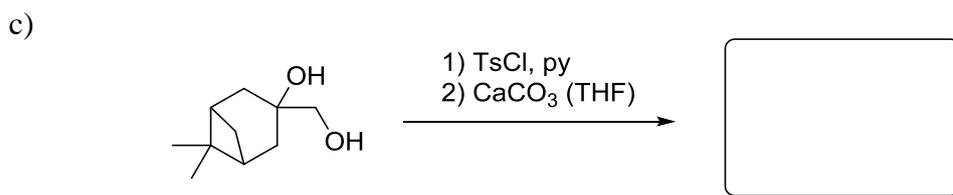
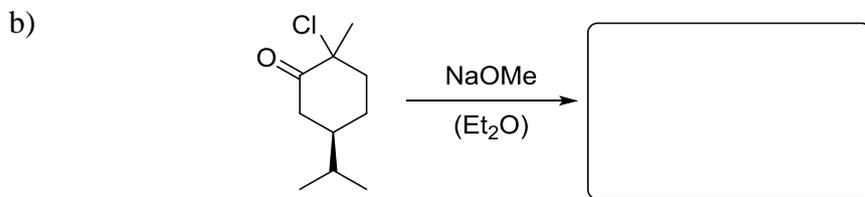


Aufgabe 4

Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an und erklären Sie deren Bildung schrittweise.



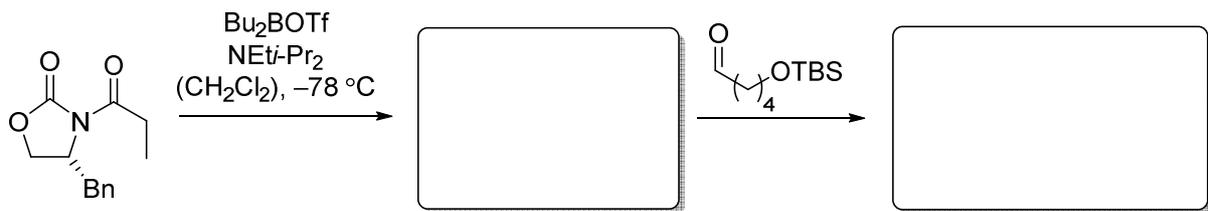
NMM = N-Methylmorpholin, IBCF = Isobutylchloroformiat



6. Übung zur Vorlesung OC III 26. 05. 2014

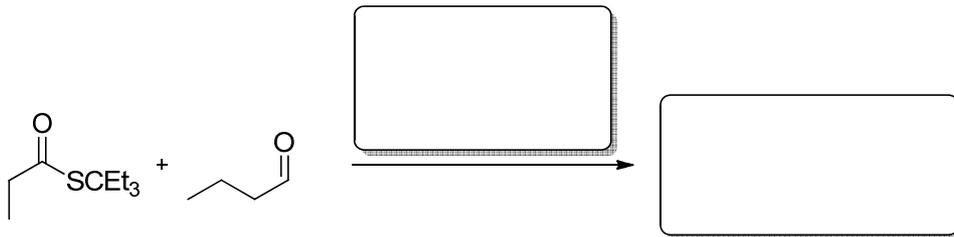
Aufgabe 1

Welches Produkt liefert die gezeigte *Evans*-Aldol-Reaktion? Zeichnen Sie das Enolat und erklären Sie die Konfiguration des Produktes anhand eines geeigneten Übergangszustandes. Wie und aus welcher Aminosäure können Sie das Auxiliar herstellen?



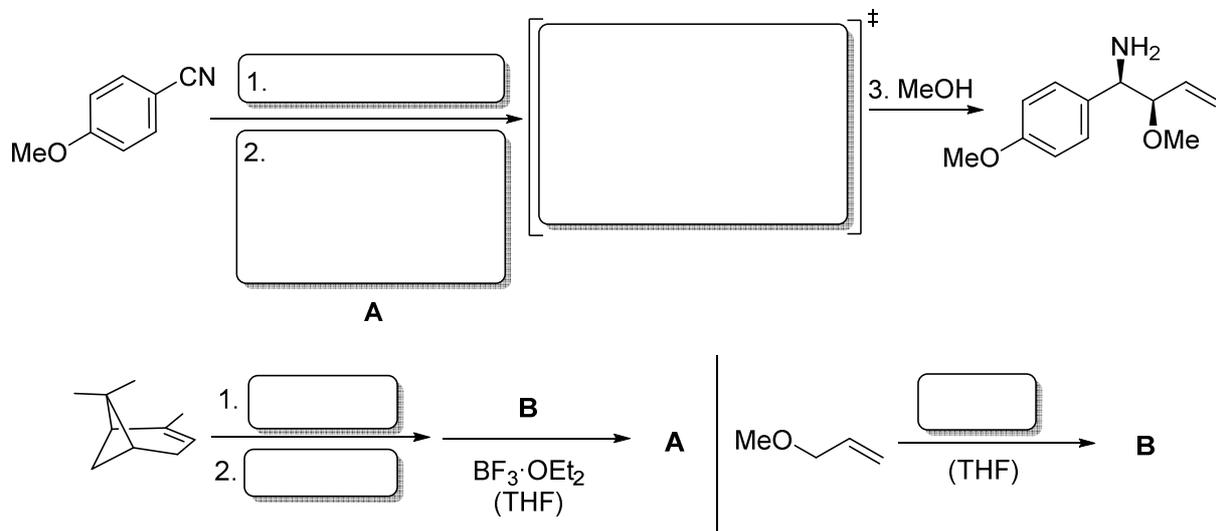
Aufgabe 2

Ergänzen Sie die folgende Reaktionsgleichung einer *Masamune*-Aldolreaktion. Zeichnen Sie sowohl das Bor-Enolat als auch den Übergangszustand, der zum Produkt führt.



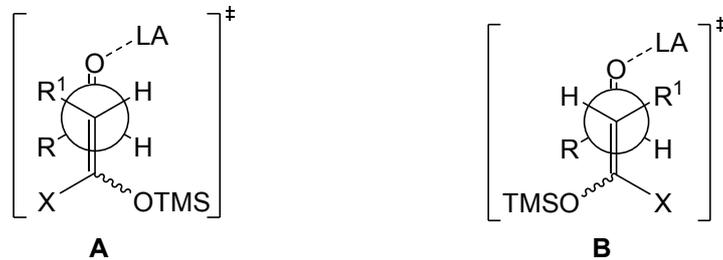
Aufgabe 3

Ergänzen Sie die Reagenzien und erklären Sie die Diastereoselektivität anhand des Übergangszustands. Wie wird das Bor-Reagenz **A** aus (+)- α -Pinen hergestellt?

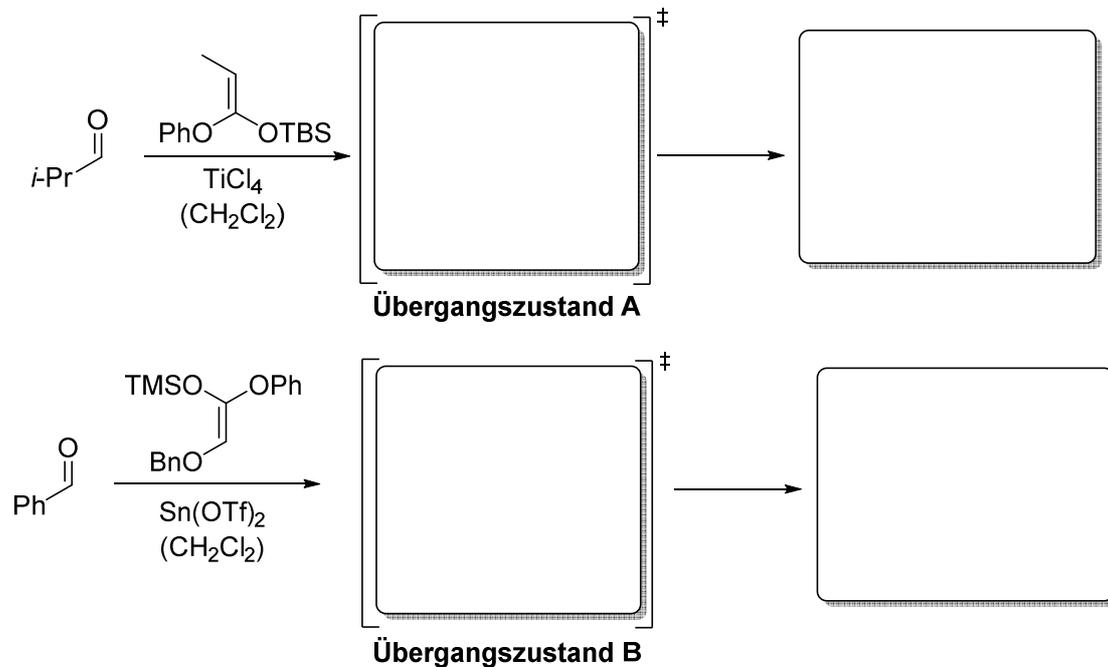


Aufgabe 4

Werden in *Mukaiyama*-Aldolreaktionen Lewissäuren eingesetzt können die beiden Übergangszustände **A** oder **B** durchlaufen werden, die zu verschiedenen Diastereomeren führen.

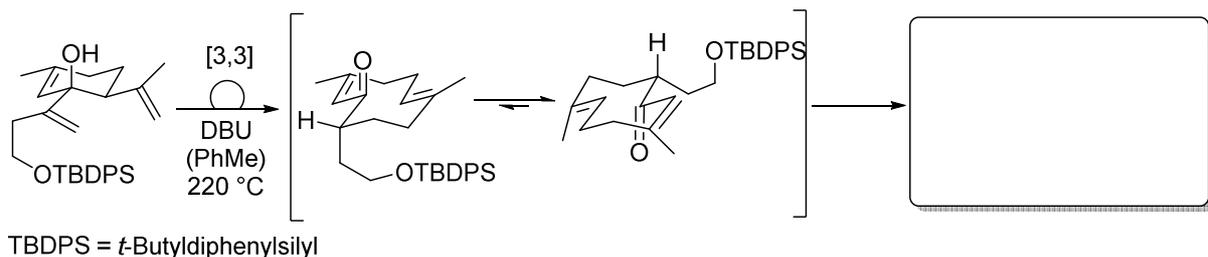


Geben Sie die *Newman*-Projektionen der Übergangszustände der folgenden Reaktionen an und leiten Sie daraus die Konfiguration des Produkts ab! Welchen Einfluss hat die Konfiguration des Silylenolethers auf die Relativkonfiguration des Produkts?



Aufgabe 5

Das Produkt der [3,3]-Umlagerung konnte nicht isoliert werden, sondern reagiert unter den Reaktionsbedingungen direkt weiter. Geben Sie das isolierte Produkt an! Um welche Reaktion handelt es sich hier?

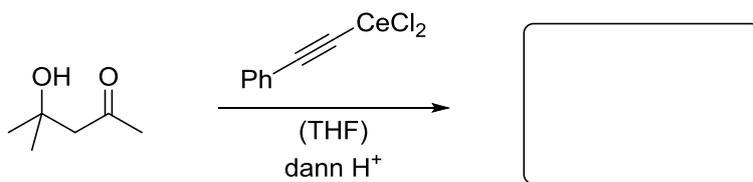


7. Übung zur Vorlesung OC III 02.06. 2014

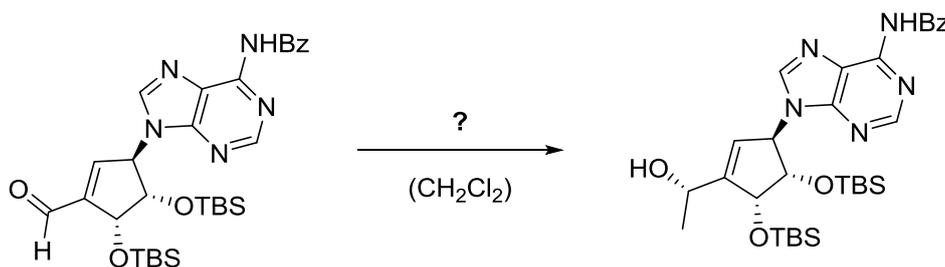
Aufgabe 1

Organometallverbindungen unterscheiden sich deutlich in ihrer Reaktivität und Selektivität.

- a) Welches Produkt entsteht nach Umsatz des β -Hydroxyketons mit dem Cer-Reagenz? Welche Nebenreaktionen könnten bei Verwendung der entsprechenden Lithiumspezies ablaufen?



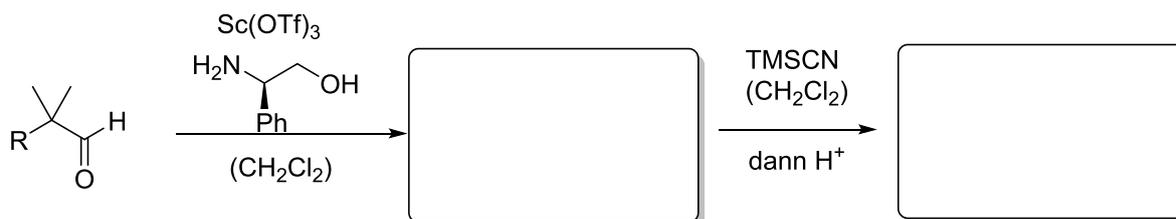
- b) Welches der unten angegebenen Reagenzien würden Sie wählen, um den Cyclopentencarbaldehyd in den sekundären Alkohol zu überführen? Begründen Sie Ihre Auswahl.



Me_2CuLi	Me_2Zn	$\text{MeTi}(\text{OiPr})_3$	MeMgBr
--------------------------	------------------------	------------------------------	-----------------

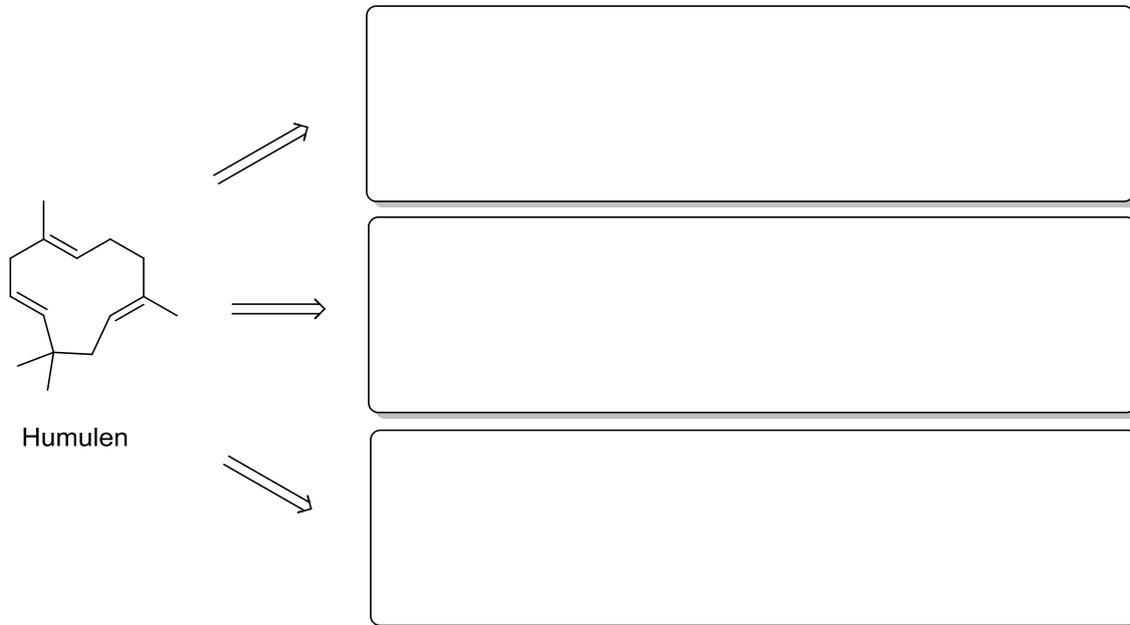
Aufgabe 2

Geben Sie das Produkt folgender Strecker-Reaktion an. Achten Sie dabei auch auf die korrekte Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums. Wie lässt sich die Diastereoselektivität erklären?



Aufgabe 3

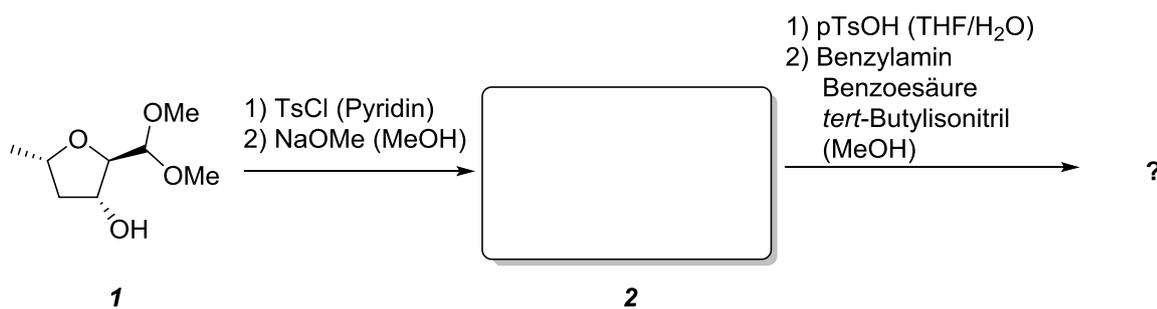
Bei der Totalsynthese von Humulen wurde der Macrozyklus durch eine intramolekulare McMurry-Reaktion geschlossen. Welche retrosynthetischen Zerlegungen sind möglich? Diskutieren Sie den Mechanismus anhand eines möglichen Zerlegungsbausteins.



Aufgabe 4

In der Synthese von Furanomycin wird das Acetal **1** eingesetzt, das den Vorläufer für eine Ugi-Reaktion liefert.

a) Geben Sie das Intermediat **2** sowie das Produkt der Ugi-Reaktion an.



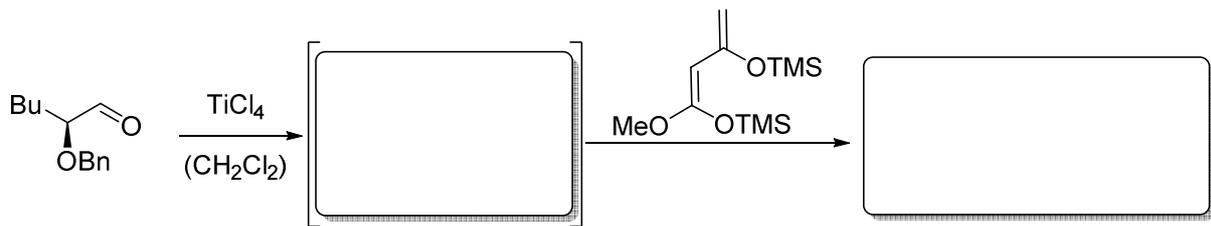
b) Wie sähe das Produkt ohne die Zugabe von Benzylamin aus und wie heißt diese Namensreaktion?

8. Übung zur Vorlesung OC III 12. 06. 2014

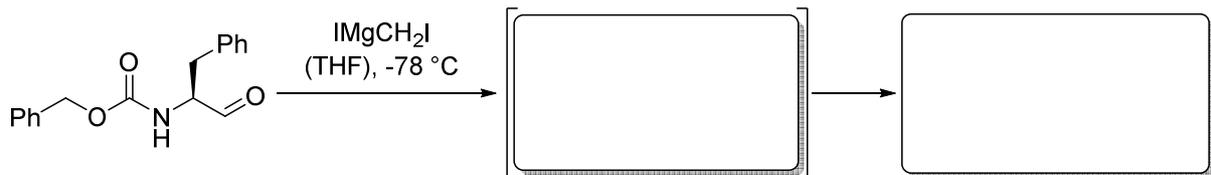
Aufgabe 1

Zeichnen Sie die Produkte der folgenden Reaktionen und erklären Sie deren Diastereoselektivität. Geben Sie dazu Konformation an, die zum energetisch günstigsten Übergangszustand führt und die damit für die Selektivität verantwortlich ist!

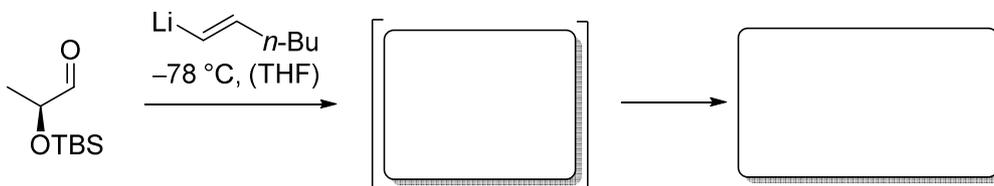
a)



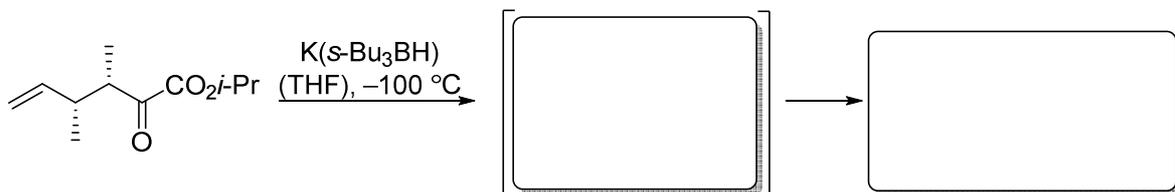
b)



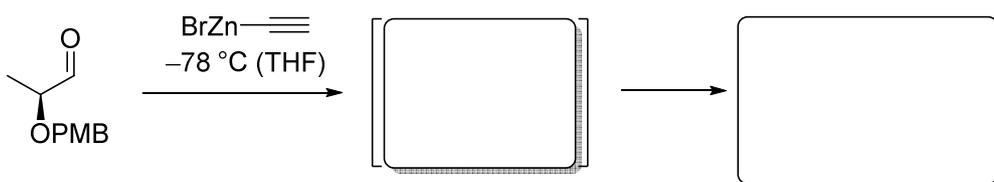
d)



e)

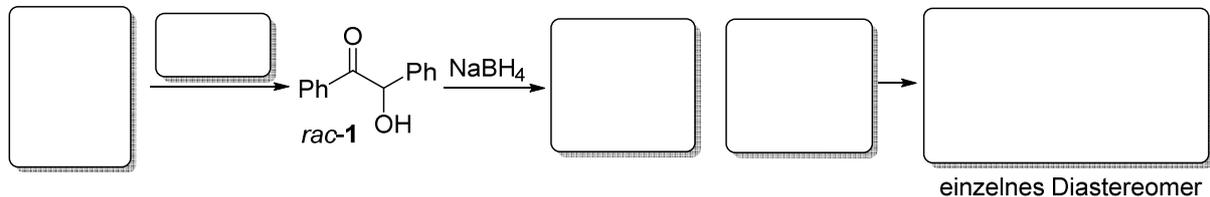


f)



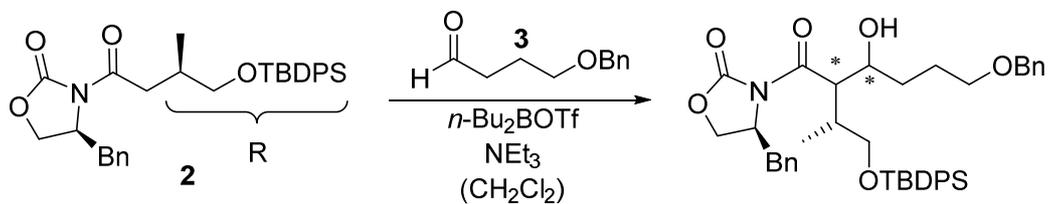
Aufgabe 2

Nach Reduktion des racemischen Ketons *rac-1* wird ein einzelnes Diastereomer erhalten. Erklären Sie diese Beobachtung und erläutern Sie anhand der *Newman*-Projektion die Selektivität für beide Enantiomere. Wie lässt sich das Keton einfach herstellen?

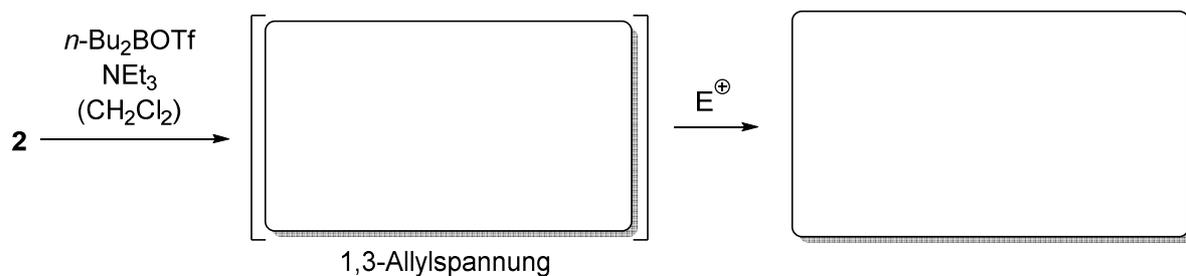


Aufgabe 3

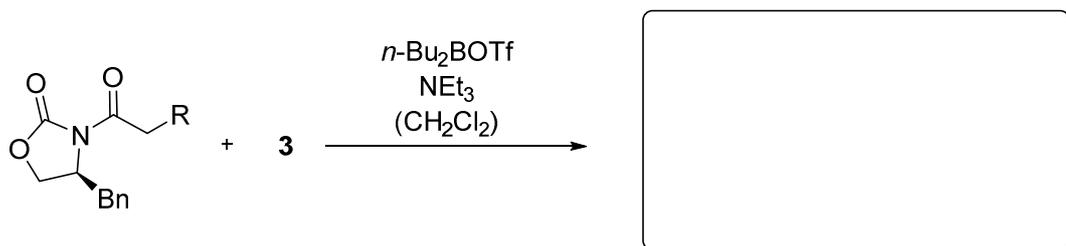
In der folgenden *Evans-Aldol*-Reaktion wird ein Enolat erzeugt, das in allylischer Position ein zusätzliches Stereozentrum aufweist. Die Kontrolle der Diastereoselektivität kann somit durch die 1,3-Allylspannung oder durch das *Evans*-Auxiliar erklärt werden.



a) Zeichnen Sie das Enolat, das aus **2** entsteht mit der minimierten 1,3-Allylspannungskonformation und leiten Sie daraus die Konfiguration des Produkts ab, das durch Angriff eines beliebigen Elektrophils gebildet wird. Vernachlässigen Sie dabei das Auxiliar!



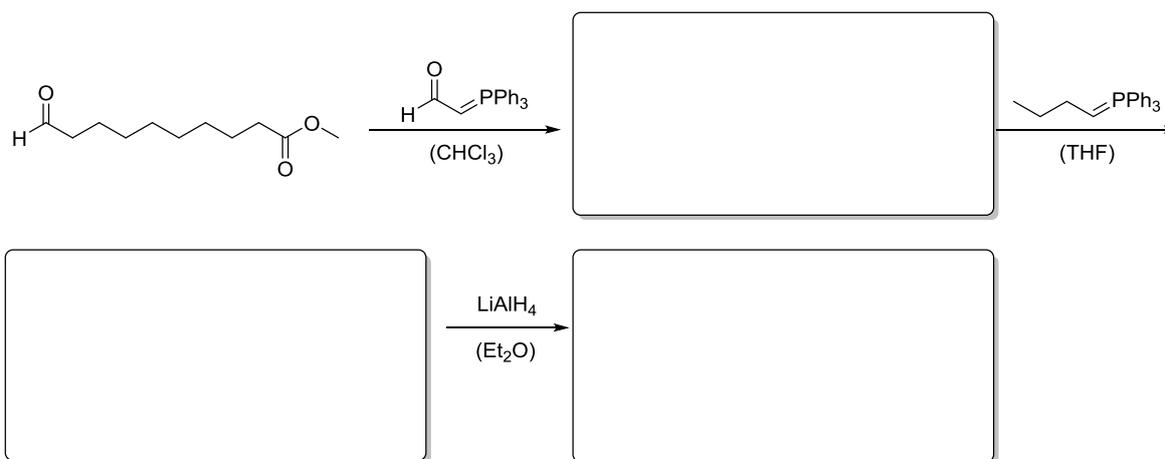
b) Vernachlässigen Sie nun die Stereoinformation des Substituenten R in **2** und zeichnen Sie das Produkt, das über den cyclischen Übergangszustand gebildet wird. Entscheiden Sie, ob es sich um einen *matched*- oder *mismatched*-Fall handelt und leiten Sie die vollständige Absolutkonfiguration des Aldolprodukts ab!



9. Übung zur Vorlesung OC III 16.06. 2014

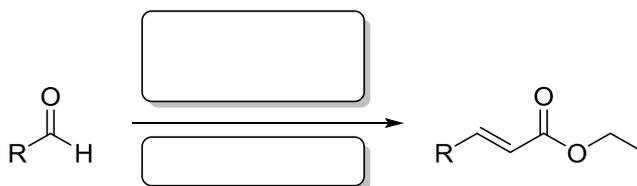
Aufgabe 1

- a) Bombykol ist ein Insektenpheromon, welches durch zwei sukzessive Wittig-Reaktionen aufgebaut wurde. Geben Sie die gesuchten Strukturen an und erklären Sie die *E/Z*-Selektivität der jeweiligen Reaktionen.



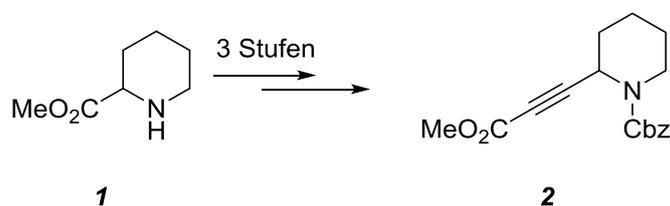
Bombykol

- b) Anstelle von Phosphoryliden können Alkene auch mithilfe von Phosponaten aufgebaut werden. Geben Sie die Reagenzien für eine derartige Transformation an. Wie heißt diese Namensreaktion und wie kann Sie modifiziert werden, um *Z*-Alkene zu erzeugen?



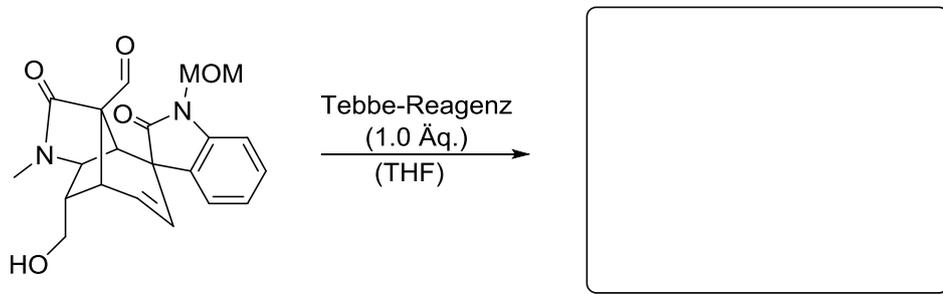
Aufgabe 2

Im Rahmen einer Totalsynthese sollte der Acetylen-carbonsäureester **2** aus Pipercolinsäuremethylester (**1**) in drei isolierten Stufen dargestellt werden. Schlagen Sie Reagenzien für diese Umsetzungen vor und diskutieren Sie den Mechanismus des letzten Schrittes.



Aufgabe 3

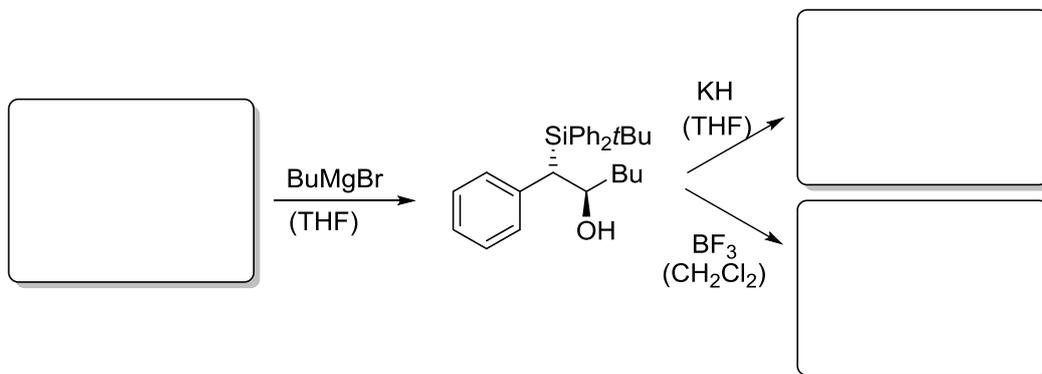
In der unten stehenden Synthesesequenz wird genau ein Äquivalent des Tebbe-Reagenz verwendet. Geben Sie die Struktur des erhaltenen Produkts sowie des Reagenz und der reaktiven Spezies an. Warum kann die Transformation statt mit dem Tebbe-Reagenz nicht mit einem Wittig-Reagenz (1.0 Äq.) durchgeführt werden?



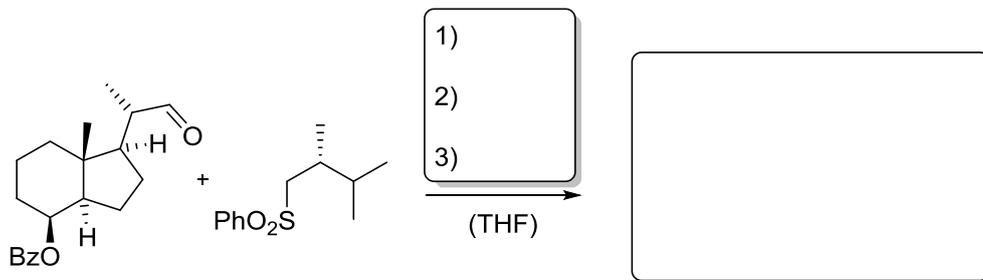
Aufgabe 4

Während man mit der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion und der Still-Gennari-Variante akzeptorsubstituierte *E*- oder *Z*-Olefine aufbauen kann, gibt es auch Methoden um akzeptorfreie *E*- und *Z*-Olefine aufzubauen. Geben Sie jeweils die Produkte und Mechanismen folgender Olefinierungsreaktionen an. Achten Sie dabei insbesondere auf die resultierende Doppelbindungsconfiguration. Wie heißen diese Olefinierungsreaktionen?

a)



b)

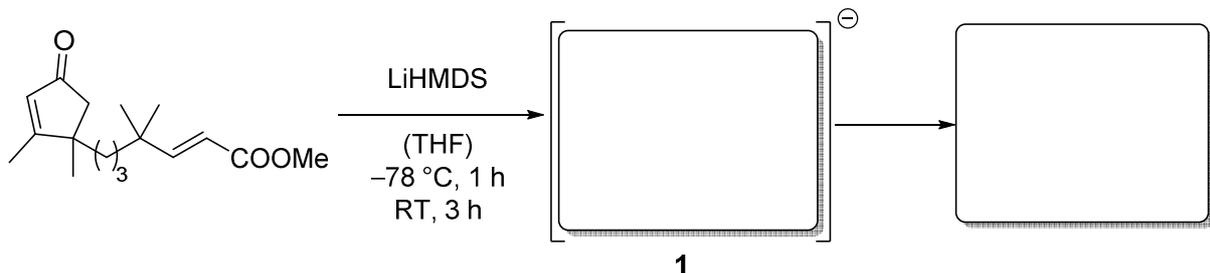


10. Übung zur Vorlesung OC III 23. 06. 2014

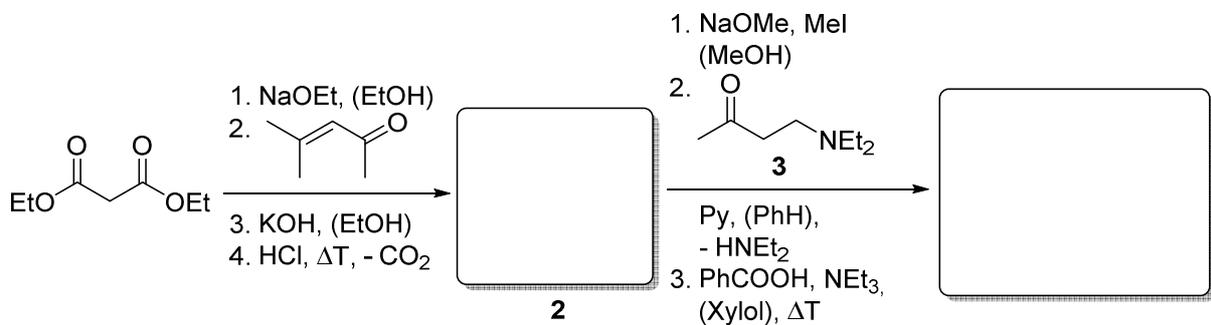
Aufgabe 1

Ergänzen Sie die nachfolgenden Reaktionssequenzen und geben Sie an, um welche Ihnen bekannte Namensreaktion es sich jeweils handelt. Erläutern Sie die Darstellung des Produkts **2** anhand eines detaillierten Mechanismus.

a) *Hinweis*: Über Intermediat **1** wird ein tricyclisches Produkt erhalten.

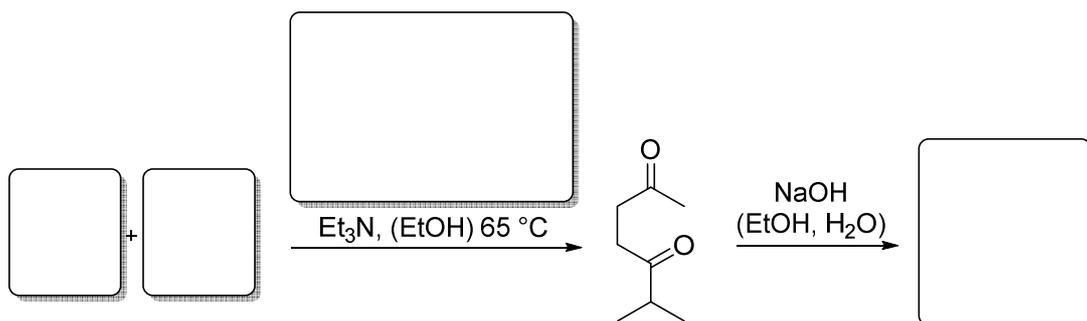


b) *Hinweis*: Schritt 3 zur Synthese von **2** beinhaltet u.a. eine Dieckmann-Kondensation und aus Reagenz **3** wird *in situ* Methylvinylketon gebildet!



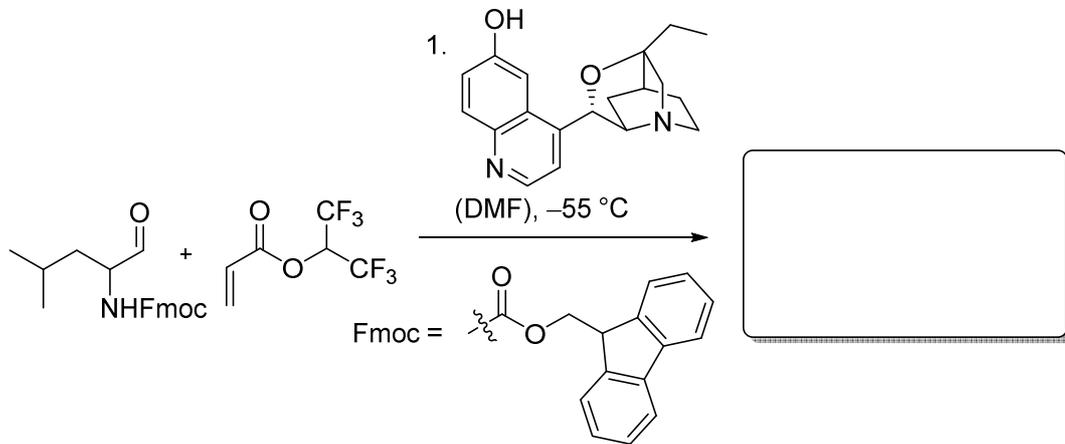
Aufgabe 2

Das unten gezeigte Molekül ist ein Zwischenprodukt in der Synthese von *trans*-Sabinen Hydrat, das durch eine Thiazoliumsalz-katalysierte Reaktion hergestellt wird. Vervollständigen Sie das Schema und benennen Sie die Reaktion.



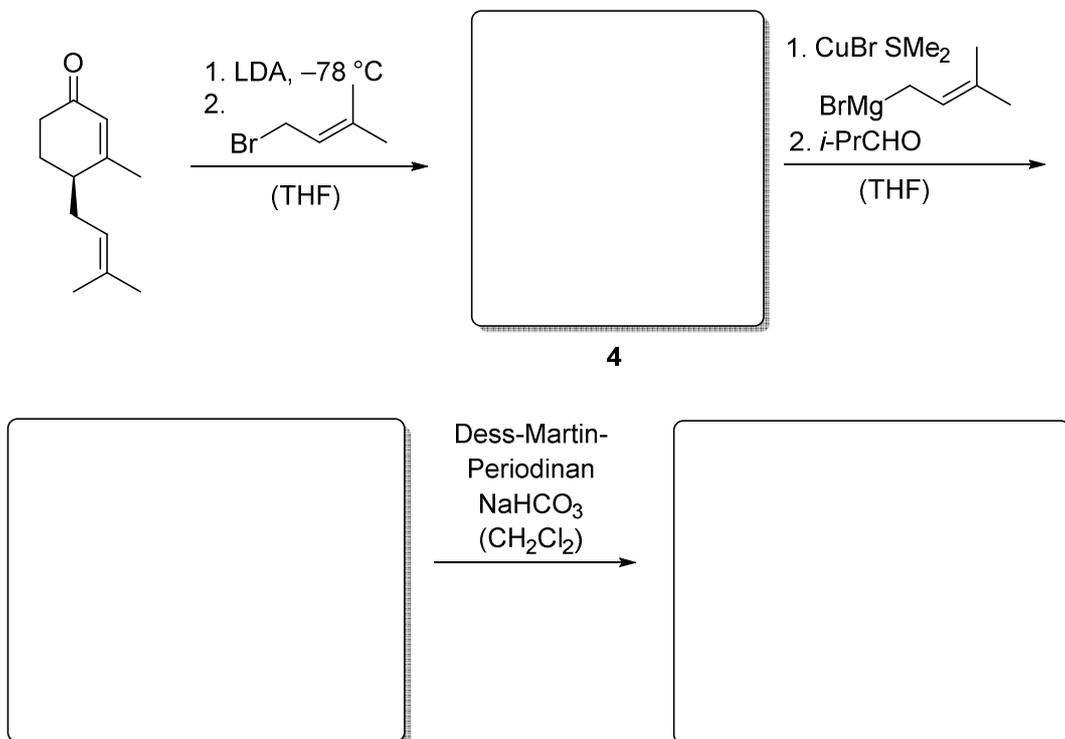
Aufgabe 3

In der Synthese von Epopromycin B wurde folgender Syntheseschritt verwendet. Um welche Reaktion handelt es sich und wie verläuft sie mechanistisch? Vernachlässigen Sie die Konfiguration des Produkts!



Aufgabe 4

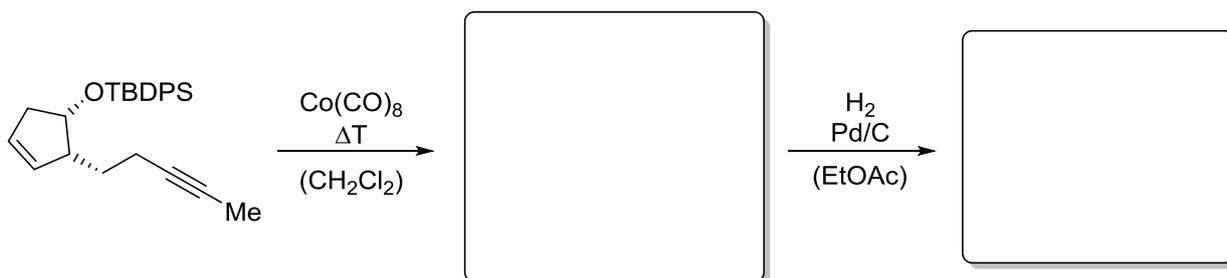
Vervollständigen Sie die folgende Reaktionssequenz! Erklären Sie die Regio- und Diastereoselektivität für jeden einzelnen Reaktionsschritt! *Hinweis:* Beim Abfang des Intermediats, das zunächst aus **4** gebildet wird, handelt es sich um eine Aldolreaktion!



11. Übung zur Vorlesung OC III 30.06.2014

Aufgabe 1

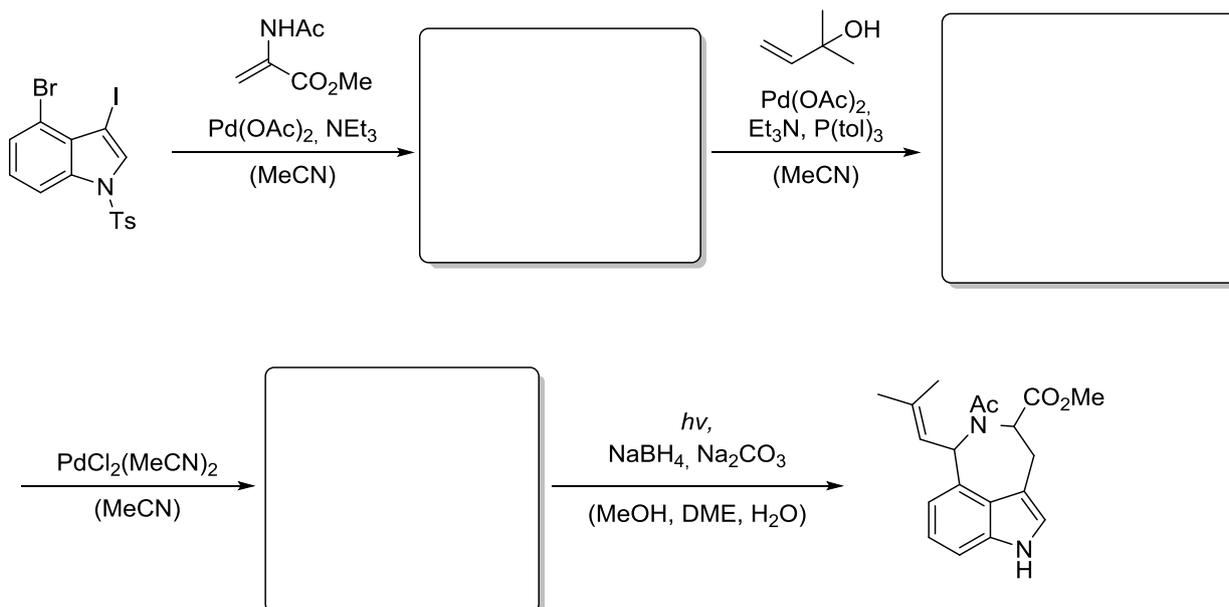
Welches Produkt wird bei folgender Umsetzung gebildet und wie heißt die Reaktion? Geben Sie den dazugehörigen Mechanismus an. Beachten Sie die Relativkonfiguration der neu gebildeten Stereozentren. Nachfolgend wird das Produkt mit Pd/C und Wasserstoff umgesetzt. Geben Sie auch dieses Produkt an und achten Sie auf die korrekte Stereochemie.



Aufgabe 2

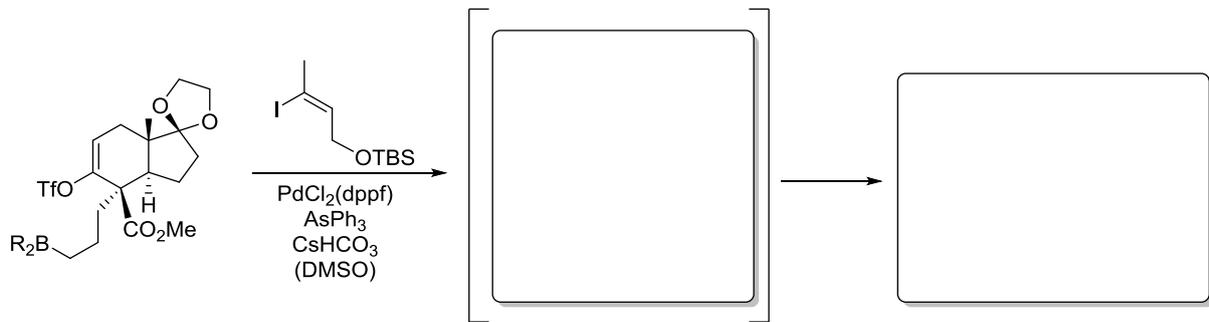
Bei der Totalsynthese eines Derivates der Clavicipitsäure wurden drei konsekutive Pd-katalysierte Transformationen durchgeführt. Ergänzen Sie das Schema und erklären den Mechanismus des ersten Schrittes.

Hinweis: im letzten Schritt wirkt das Pd-Reagenz als Lewis-Säure.



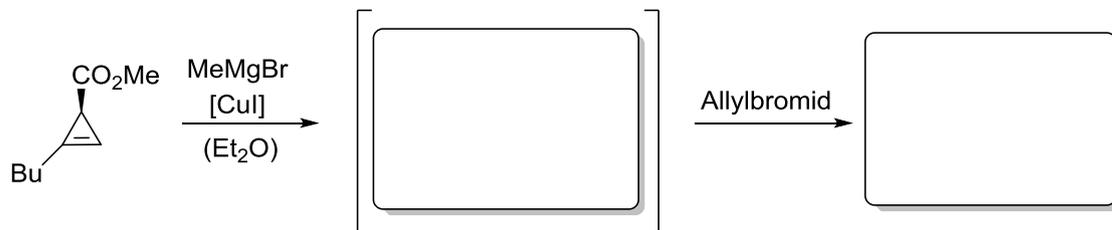
Aufgabe 3

Im Gegensatz zur intermolekularen Variante können in intramolekularen Heck-Reaktionen auch tri- und tetrasubstituierte Olefine eingesetzt werden. Dabei entscheidet ausschließlich die Geschwindigkeit des Ringschlusses über die erhaltene Produktverteilung. Geben Sie das Intermediat der folgenden Transformation an, welches unter den Reaktionsbedingungen sofort in einer Heck-Reaktion weiter reagiert.



Aufgabe 4

Analog zu Alkinen können auch Olefine mit geeigneten metallorganischen Reagenzien carbometalliert werden. Geben Sie in der unten stehenden Sequenz das Primärprodukt an, welches in situ mit Allylbromid abgefangen wird. Achten Sie dabei auf Stereoselektivität der beiden Reaktionschritte.

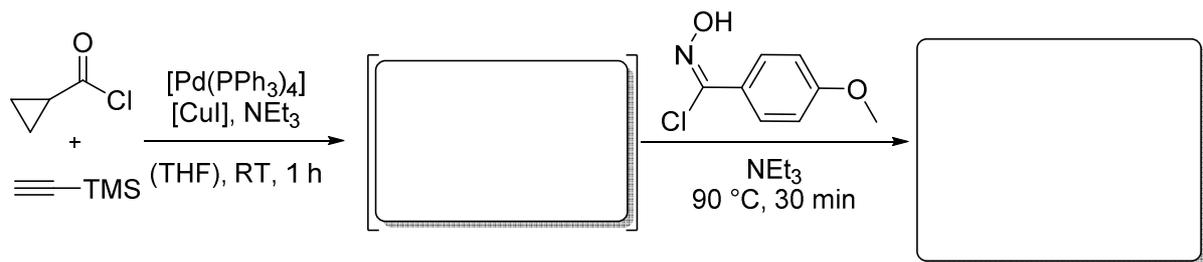


12. Übung zur Vorlesung OC III 07. 07. 2014

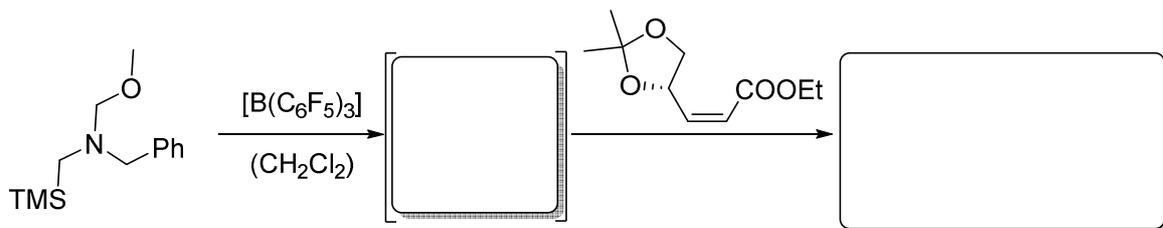
Aufgabe 1

Vervollständigen Sie die Reaktionsschemata und erklären Sie die Regio- sowie eventuelle Diastereoselektivität.

a)

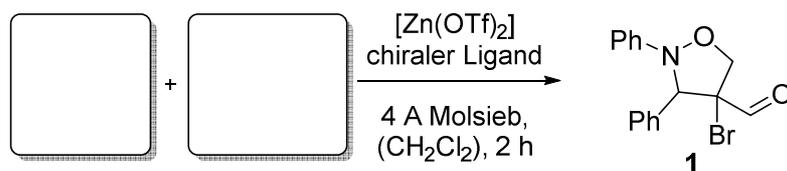


b)



Aufgabe 2

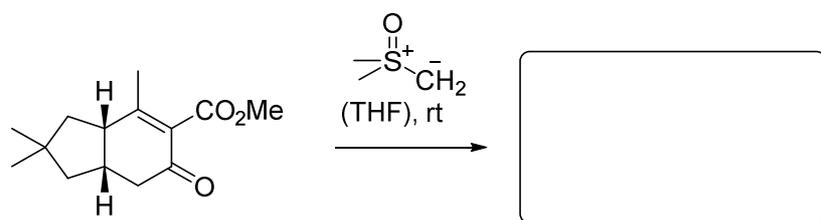
Schlagen Sie eine geeignete Synthese basierend auf einer [3+2]-Cycloaddition für das gezeigte Isoxazol **1** vor. Vernachlässigen Sie hierbei die Stereochemie.



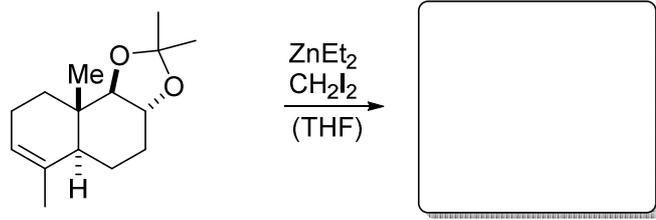
Aufgabe 3

Zeichnen Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen!

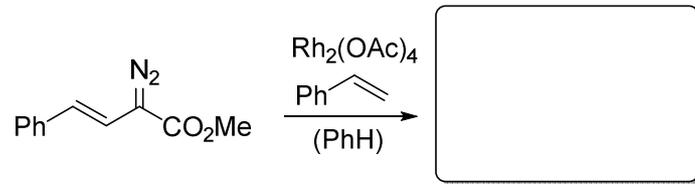
a)



b)



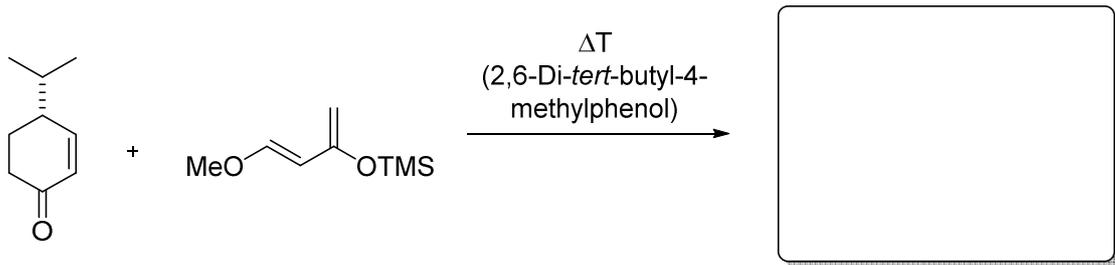
c)



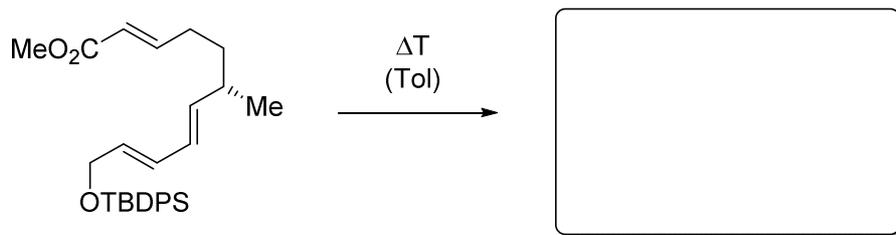
Aufgabe 4

Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen und erklären Sie soweit sinnvoll die Regio- und Diastereoselektivität!

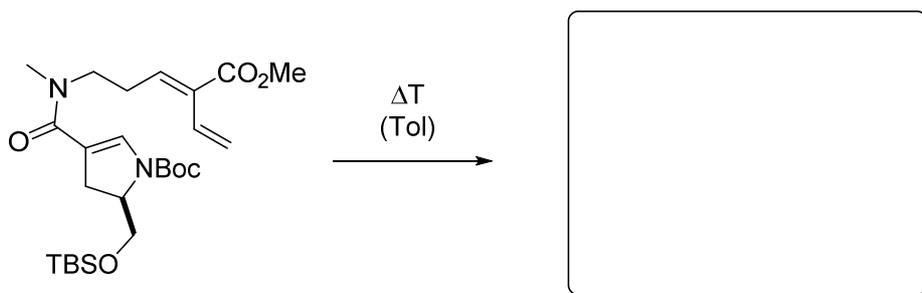
a)



b)



c)



13. Übung zur Vorlesung OC III 10.07.2014

Die Fragestunde zur Klausur findet am 24.7.14 ab 9.15 Uhr im Hörsaal 21010 statt. Bitte melden Sie sich zur Klausur an, falls noch nicht geschehen.

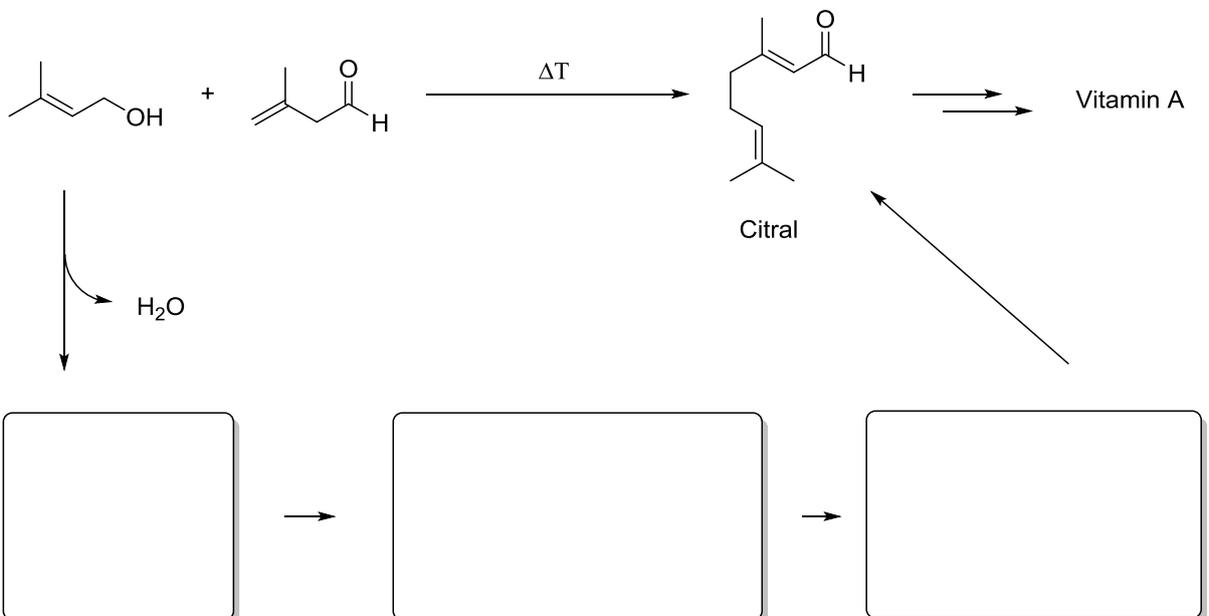
Aufgabe 1

Welches Produkt entsteht nach der Behandlung des unten stehenden Esters mit der HMDS-Base? Wie heißt die ablaufende Reaktion und wie kann die Stereoselektivität erklärt werden?



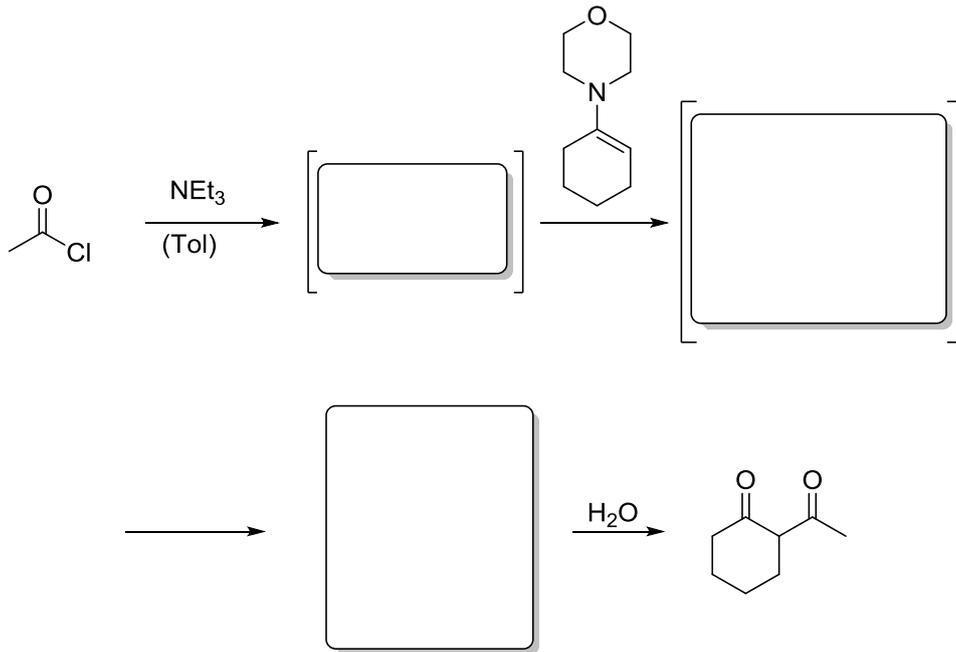
Aufgabe 2

Citral ist ein Schlüsselintermediat bei der Synthese von Vitamin A. Industriell wird Citral in einem sehr effizienten Prozess aus mehreren Umlagerungsreaktionen aufgebaut. Vervollständigen Sie!



Aufgabe 3

Die Acylierung von Enaminen läuft unter geeigneten Reaktionsbedingungen nicht über eine tetraedrische Zwischenverbindung ab. Formulieren Sie zunächst die reaktive Spezies, die aus Acetylchlorid durch Behandlung mit Triethylamin entsteht. Welche Reaktion geht diese Spezies ein? Das entstehende Produkt ist nicht stabil und zerfällt zu einem Intermediat, welches sich zum 1,3-Diketon hydrolysieren lässt. Geben Sie die Intermediate der Reaktion an.



Aufgabe 4 = Aufgabe 3 Übung 12