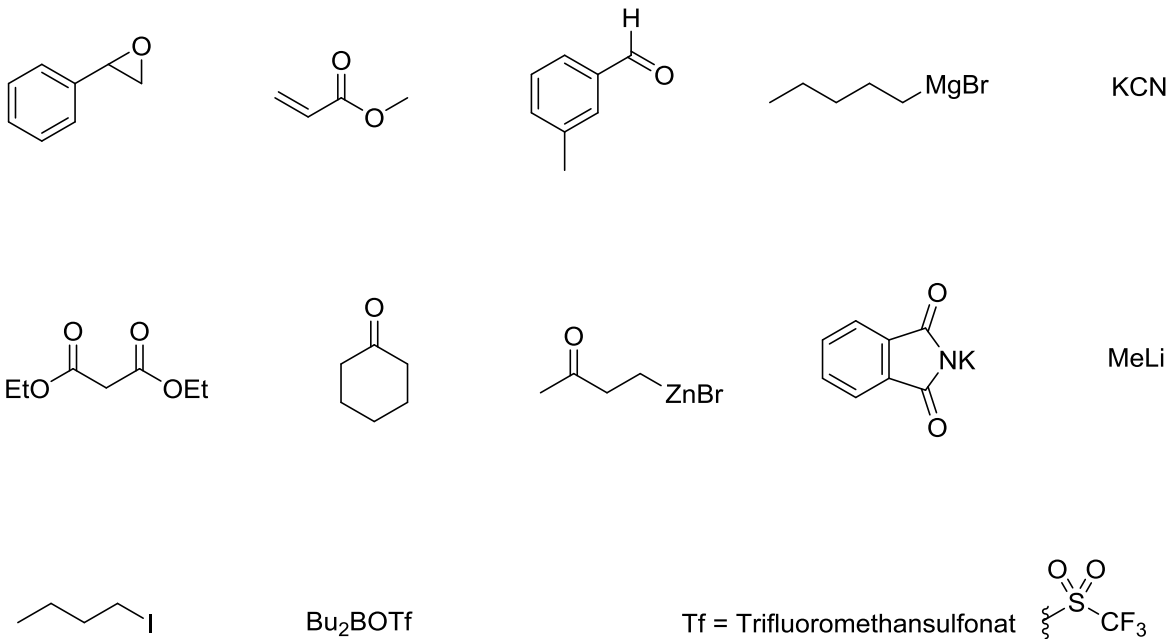


1. Übung zur Vorlesung OC III 20.04.2014

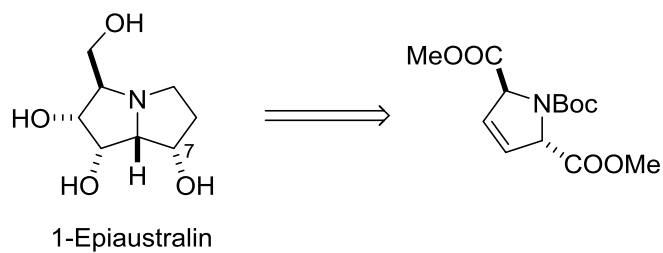
Aufgabe 1

Ordnen Sie den unten angegebenen Verbindungen ihre entsprechenden Synthone in der Syntheseplanung zu.



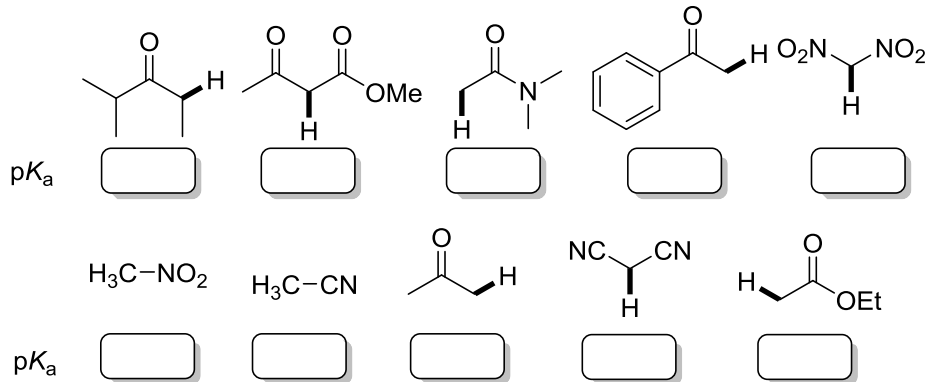
Aufgabe 2

Schlagen Sie eine retrosynthetische Analyse für den Naturstoff 1-Epiaustralin unter Verwendung des angegebenen 3-Pyrrolins als Ausgangsmaterial vor. Berücksichtigen Sie hierbei nicht die Stereoselektivität am C-7-Atom.

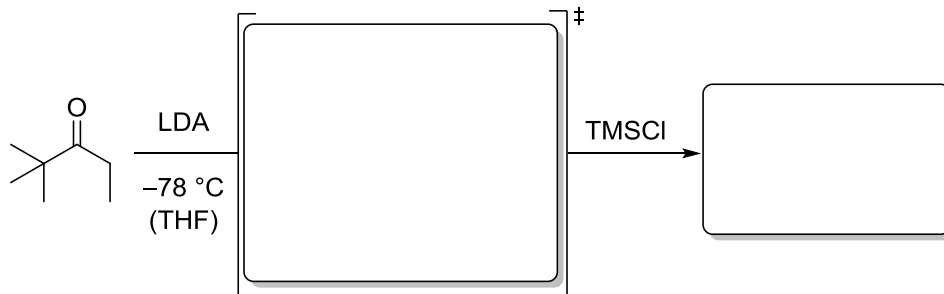


Aufgabe 3

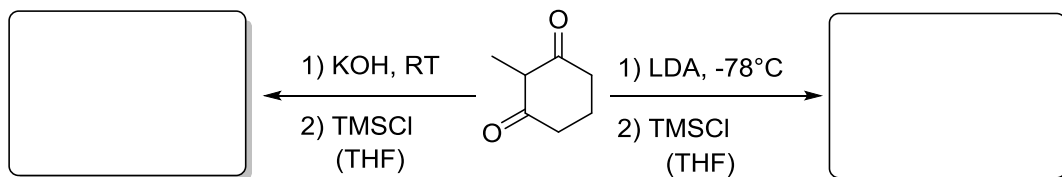
- a) Informieren Sie sich über die pK_a -Werte der aufgeführten C-H aciden Verbindungen und ordnen Sie diese nach ihrem pK_a -Wert. Schlagen Sie Basen zur Entfernung der markierten Protonen vor.



- b) Formulieren Sie für die Deprotonierung der gezeigten Verbindung mit LDA einen Übergangszustand unter kinetischen Bedingungen. Das Enolat kann mit Trimethylsilylchlorid abgefangen werden, welcher Silylenolether entsteht hier?



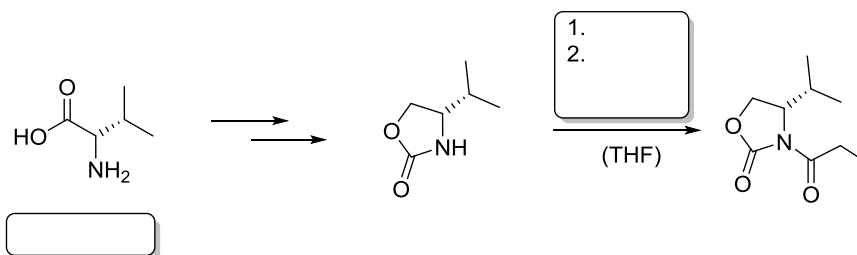
- c) Welches Produkt erwarten Sie für die Darstellung folgender Silylenolether?



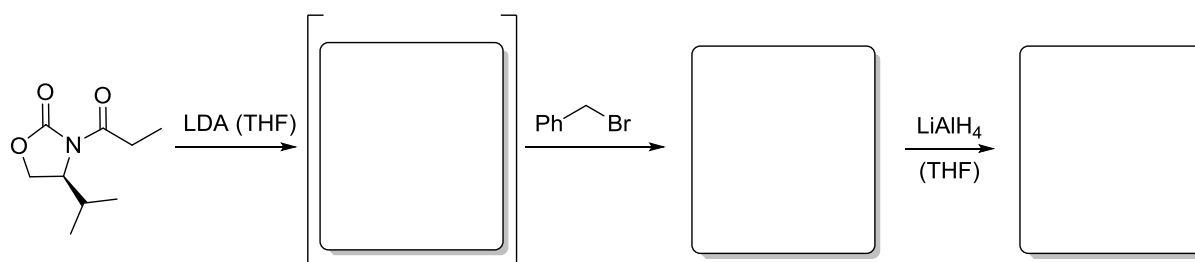
2. Übung zur Vorlesung OC III 27.04.2015

Aufgabe 1

- a) Schlagen Sie eine Synthese des angegebenen *Evans*-Auxiliars vor. Geben Sie dazu die fehlenden Reagenzien und die durchlaufenen Intermediate an. Welche Aminosäure wird als Ausgangsverbindung eingesetzt?

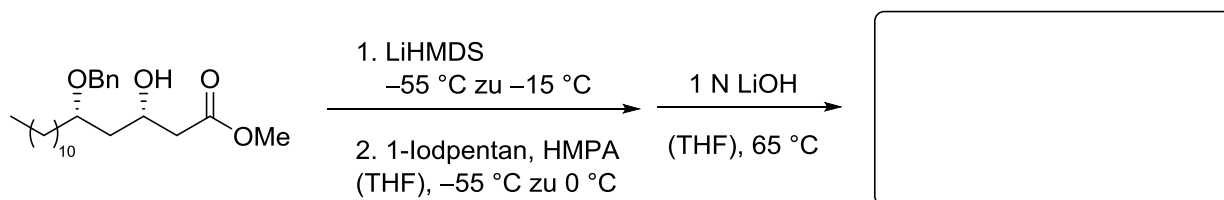


- b) Die oben dargestellte Verbindung wird anschließend in einer diastereoselektiven Alkylierung eingesetzt. Erklären Sie die Diastereoselektivität anhand des durchlaufenen Intermediates und geben Sie die Produkte der Sequenz an.



Aufgabe 2

In der Totalsynthese von (-)-Tetrahydrolipstatin wird für die Einführung eines stereogenen Zentrums auf eine diastereoselektive Enolatalkylierung zurückgegriffen. Vervollständigen Sie das Schema und gehen Sie auf die Menge an Base ein, die für diese Reaktion notwendig ist. Wie heißt die Reaktion?

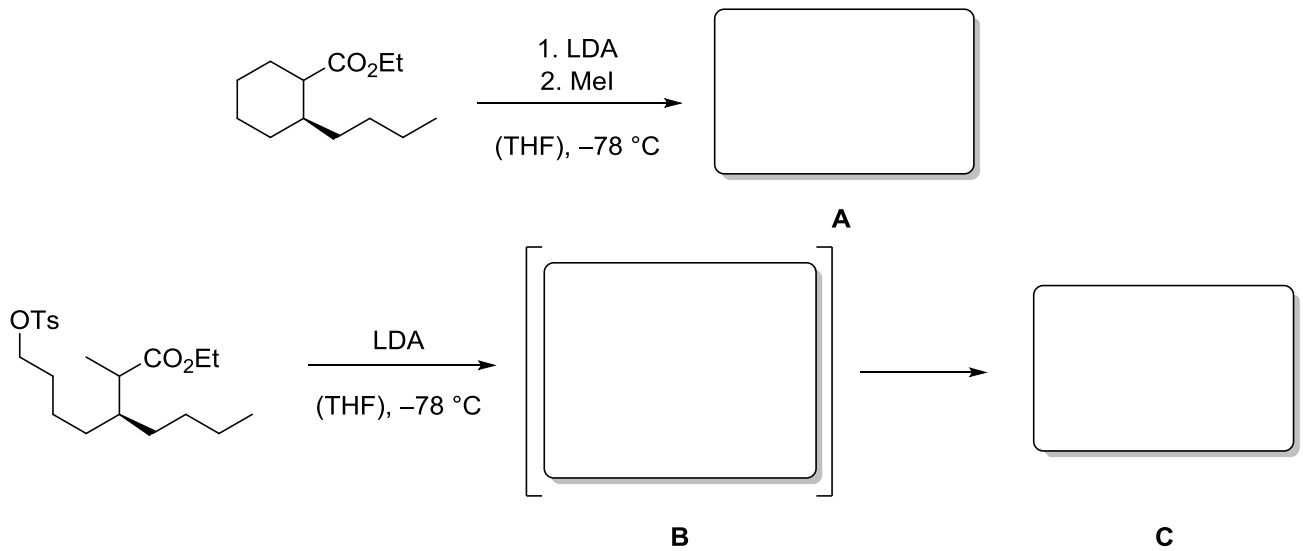


Name der Reaktion:

HMDS = Hexamethyldisilazid

Aufgabe 3

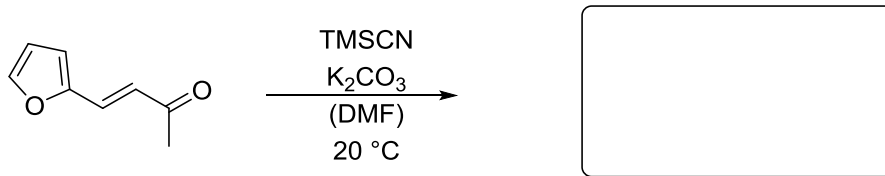
Ergänzen Sie im nachfolgenden Beispiel die Strukturen der Diastereomere **A** und **C** und nennen Sie jeweils ein Stichwort, das die Selektivität der Produktbildung erklärt. Wie sieht die Vorzugskonformation von Enolat **B** aus?



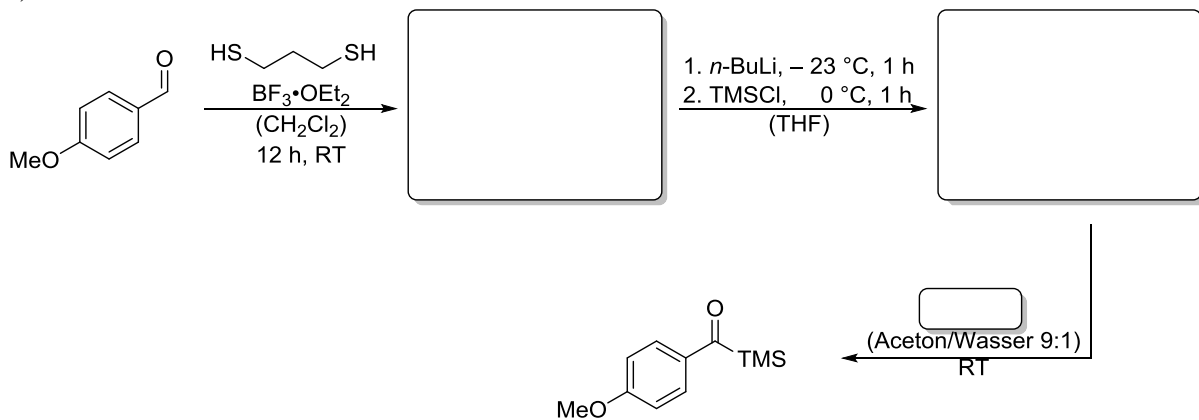
Aufgabe 4

Geben Sie die Produkte bzw. Intermediate der unten gezeigten Umsetzungen an.

a)



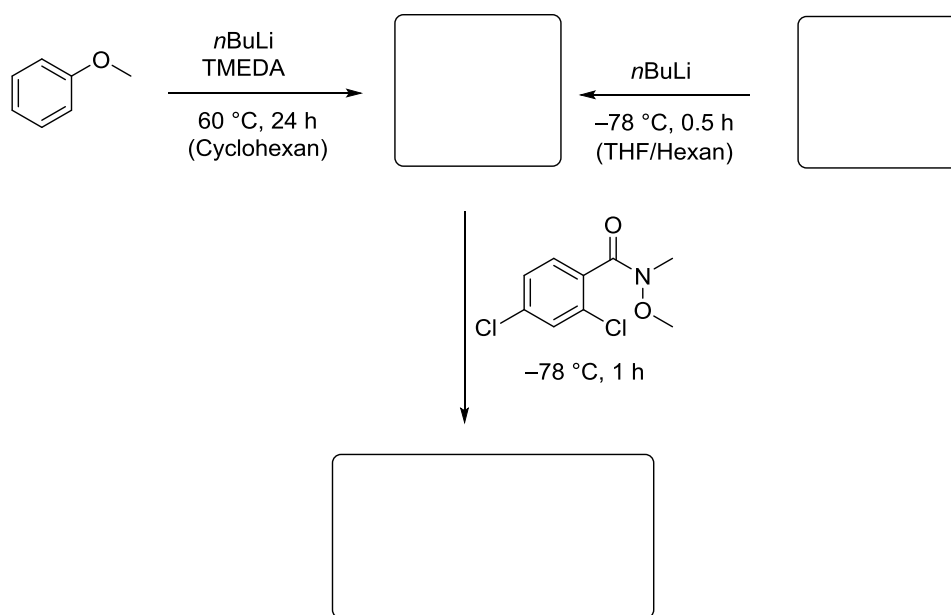
b)



3. Übung zur Vorlesung OC III 04.05.2015

Aufgabe 1

- a) Welches Produkt entsteht bei der Reaktion von Anisol mit *n*Butyllithium bei Anwesenheit von Tetramethylethyldiamin (TMEDA)? Aus welchem anderen Startmaterial kann das gleiche Produkt unter milderen Bedingungen erhalten werden? Geben Sie das endgültige Produkt nach Umsetzung mit dem Weinreb-Amid an.

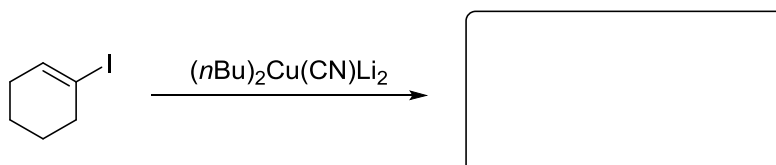


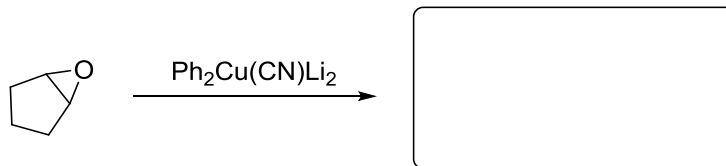
- b) Geben Sie das entstehende Zwischenprodukt nach Umsetzung mit *tert*-Butyllithium an. Was entsteht wenn dieses mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) weiter umgesetzt wird? Erläutern Sie warum zwei Äquivalente an *t*BuLi bei dem ersten Schritt notwendig sind.



Aufgabe 2

Cuprate sind beliebte d^{alk} -Syntheseäquivalente. Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an. Wie können diese Cuprate hergestellt werden? Achten Sie falls nötig auch auf die Relativkonfiguration der Produkte.

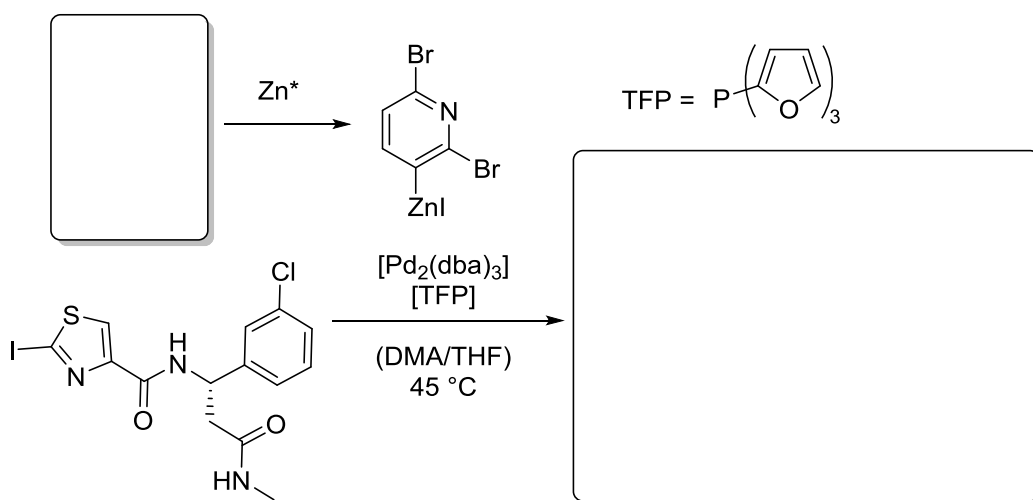




Bei Heterocupraten unterscheiden sich die beiden Reste am Kupfer. Wie können Sie steuern, welcher Rest übertragen wird? ($\text{R}'\text{RCuXLi}_2$ Heterocuprat)

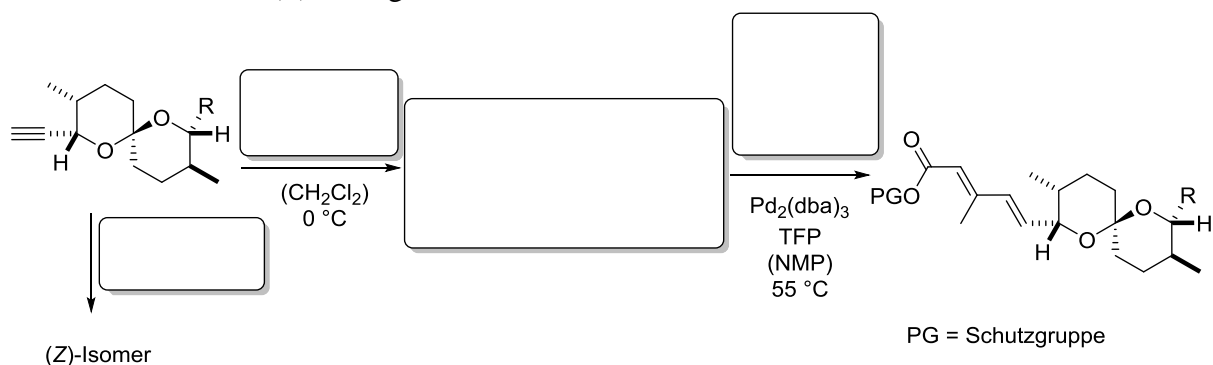
Aufgabe 3

Schlagen Sie für die aufgeführte Kreuzkupplung ein Produkt vor. Um welche Kreuzkupplung handelt es sich? Überlegen Sie sich ein sinnvolles Edukt zur Darstellung des Zink-Organyls.



Aufgabe 4

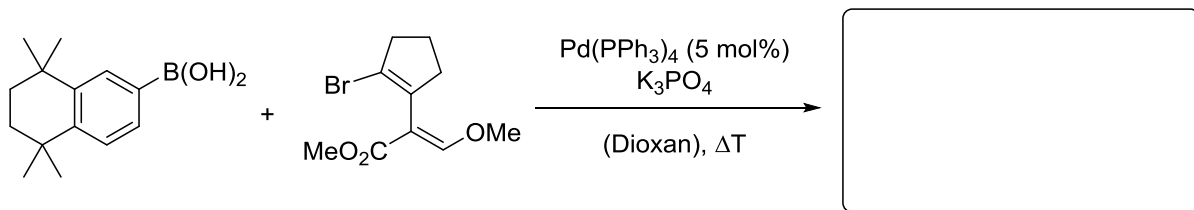
Vervollständigen Sie das nachfolgende Schema einer Stille-Kreuzkupplung. Informieren Sie sich über den dba-Liganden und das Lösungsmittel NMP. Welche Reagenzien benötigen Sie, um das Alkin in das (Z)-konfigurierte Stannan zu überführen?



4. Übung zur Vorlesung OC III 11.05.2015

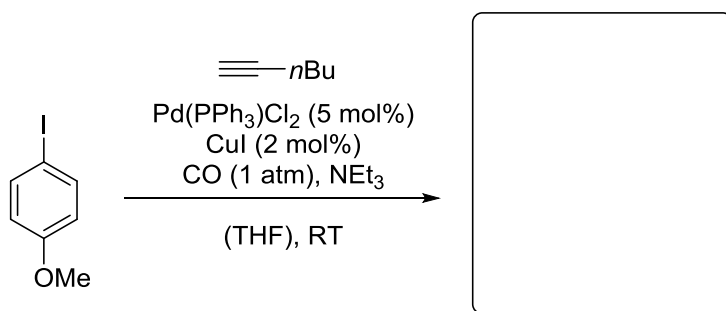
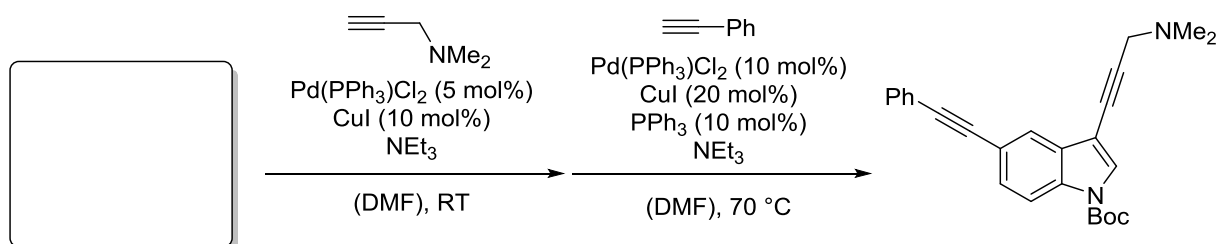
Aufgabe 1

Geben Sie das Produkt der nachfolgenden Reaktion an und schlagen Sie eine Synthese für das verwendete Organobor-Reagenz vor. Wozu wird K_3PO_4 zugesetzt?



Aufgabe 2

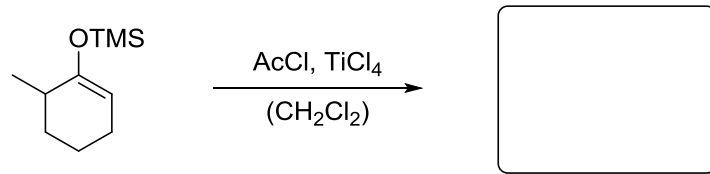
Vervollständigen sie die aufgeführten Kreuzkupplungsreaktionen und zeichnen Sie einen detaillierten Katalysezyklus für das erste Beispiel. Wie ist der Name dieser Variante? Beachten Sie den positiven CO-Druck in Teilaufgabe 2.



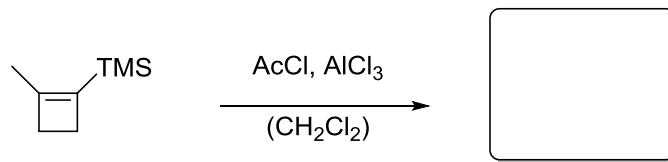
Aufgabe 3

Vinyl- und Allylsilane reagieren mit starken Elektrophilen in regioselektiven Vinylierungs- und Allylierungsreaktionen. Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen und erklären Sie anhand einer der Reaktionen den ablaufenden Mechanismus. Welcher Effekt trägt wesentlich zur Stabilisierung der durchlaufenen Intermediate bei? Schlagen Sie ausserdem eine Synthese des in a) verwendeten Edukts ausgehend von 2-Methylcyclohexanon vor.

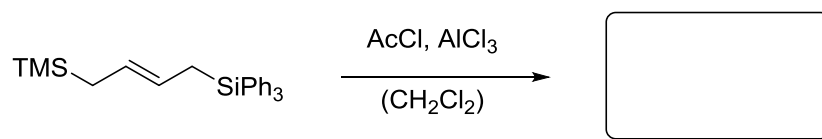
a)



b)



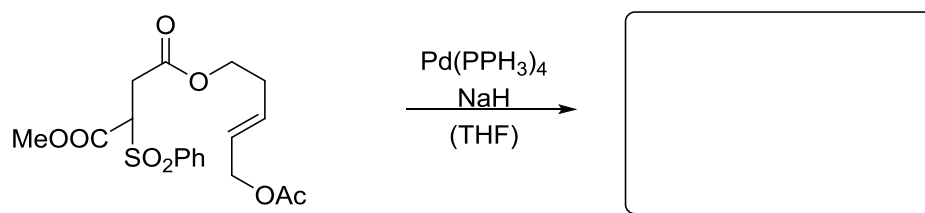
c)



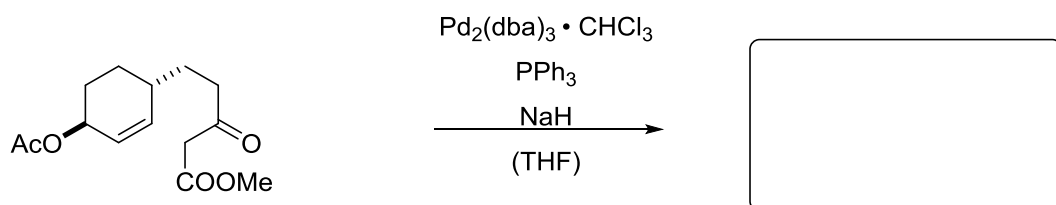
Aufgabe 4

Geben sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an und erklären sie den stereochemischen Verlauf der Reaktion in Teilaufgabe b.

a)



b)

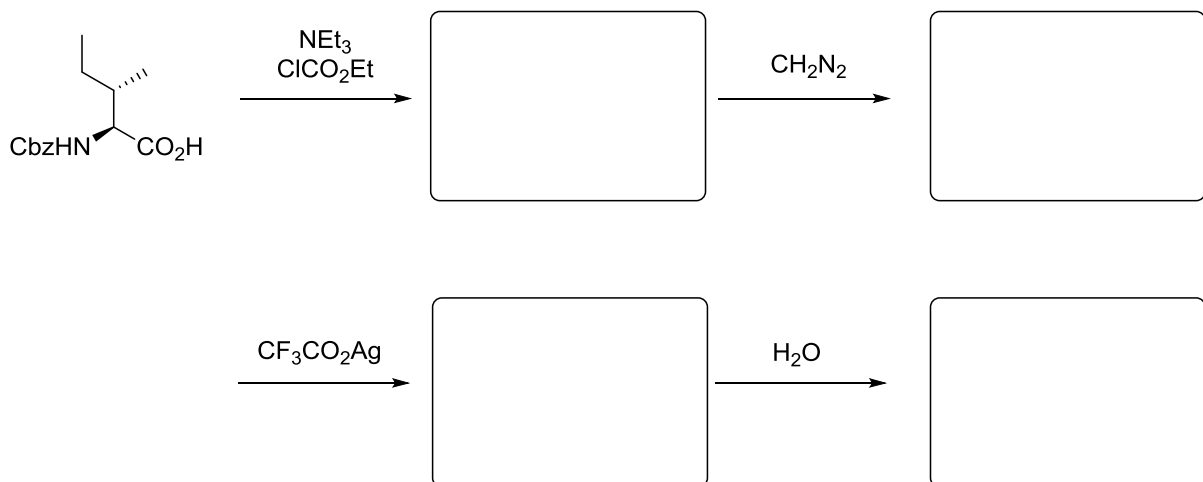


dba = Dibenzylidenaceton

5. Übung zur Vorlesung OC III 18.05.2015

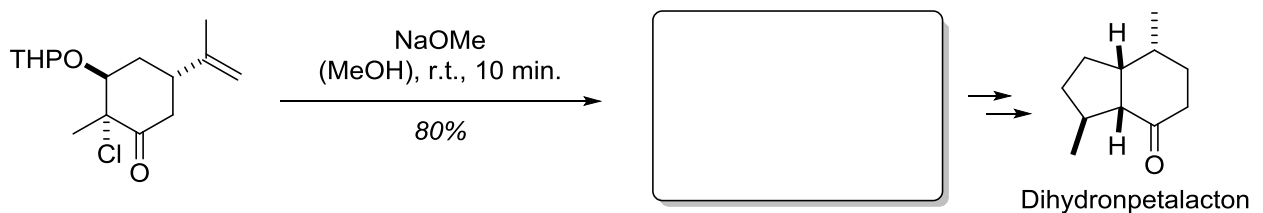
Aufgabe 1

β -Aminosäuren können oft durch Homologisierung der Ihnen bekannten Vertreter hergestellt werden. Vervollständigen Sie die Reaktionssequenz! Um welche geschützte Aminosäure handelt es sich hierbei.



Aufgabe 2

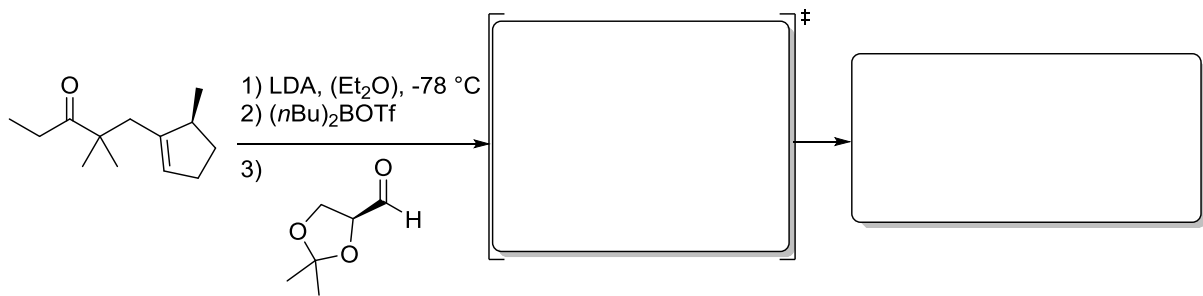
Bei der Totalsynthese von Dihydropetalacton wurde eine interessante Transformation verwendet. Geben Sie das Produkt der unten angegebenen Reaktion an.



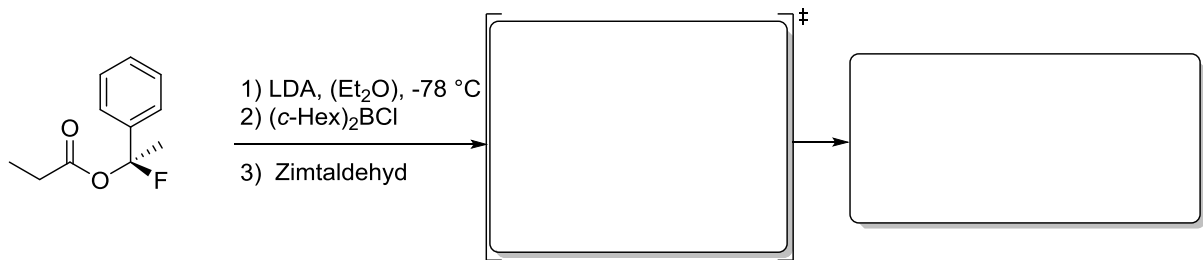
Aufgabe 3

Formulieren Sie die folgenden Aldol-Reaktionen. Gehen Sie dabei wie folgt vor: 1) Welches Enolat wird gebildet? 2) Wie sieht der zugehörige Zimmermann-Traxler-Übergangszustand aus? 3) Überführen Sie das erhaltene Produkt wieder in die Papierebene! 4) Welche *einfache* Diastereoselektivität wird hier erzielt?

a)

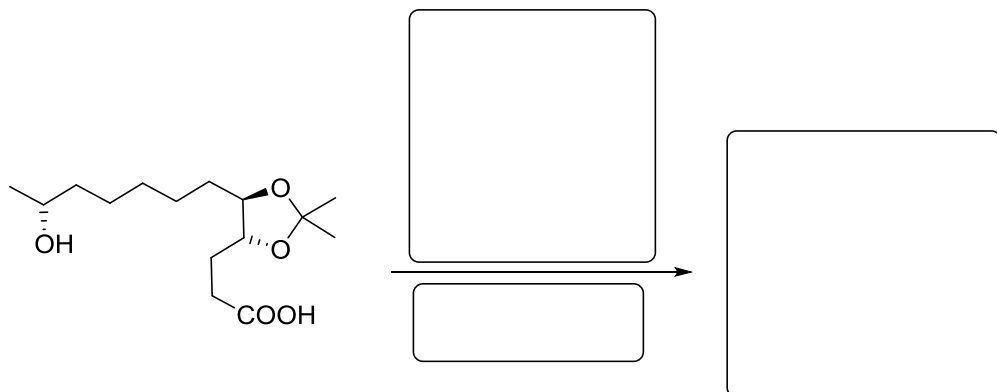


b)

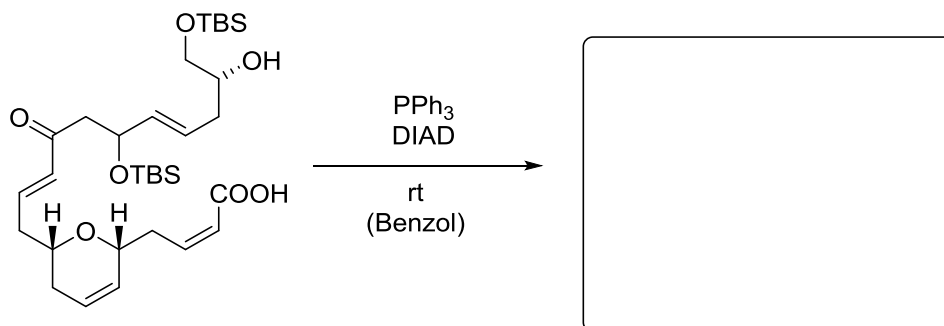


Aufgabe 4

- a) Geben Sie Reagentien und Bedingungen für die nachfolgende Yamaguchi-Veresterung mit der unten angegebenen Säure an. Zeichnen sie das entstehende Produkt in einer sinnvollen Strukturformel (Bindungslängen und Winkel).



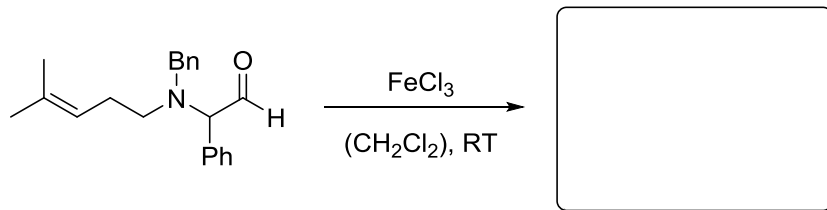
- b) Geben Sie das entstehende Produkt bei dieser Macrocyclisierung an. Benennen Sie die Reaktion und erklären Sie den Mechanismus.



6. Übung zur Vorlesung OC III 25.05.2015

Aufgabe 1

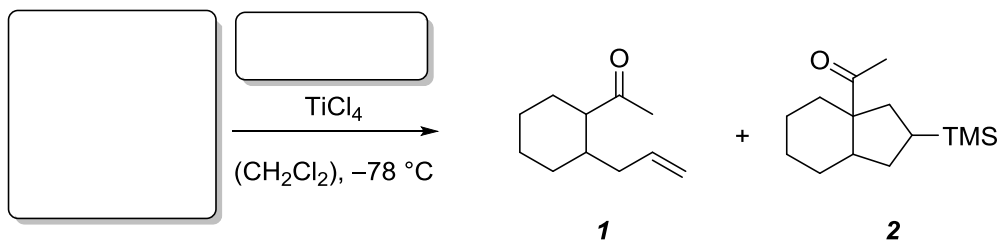
Das gegebene Edukt reagiert in einer Lewis-Säure-katalysierten Reaktion zu einem cyclischen Produkt. Geben Sie das Reaktionsprodukt an und benennen Sie die Reaktion.



Name:

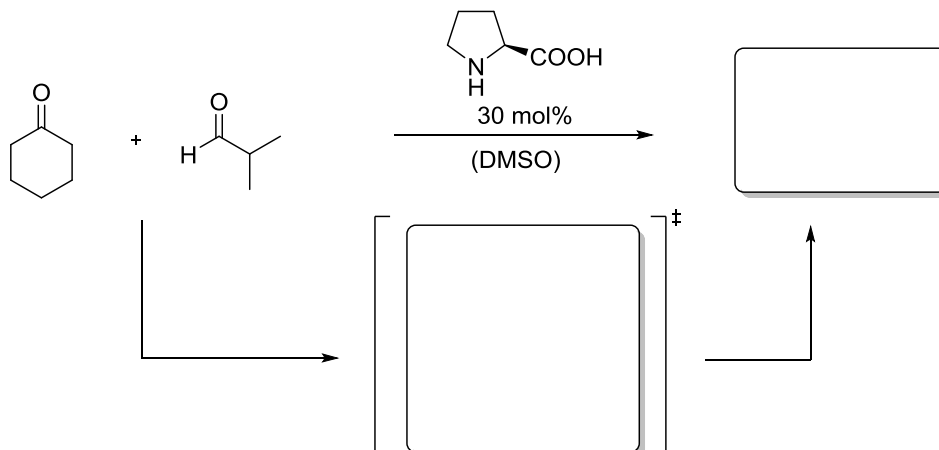
Aufgabe 2

In einer Titan-katalysierten Sakurai-Reaktion wurde das Cyclohexylketon **1** als Hauptprodukt erhalten. Von welchem Edukt geht die Reaktion aus und welches Reagenz benötigen Sie dafür? Erklären Sie die Reaktivität des Silylreagenzes. Außerdem wurde in der Reaktion das bicyclische Keton **2** als Nebenprodukt erhalten. Schlagen Sie einen Mechanismus zu dessen Bildung vor.



Aufgabe 3

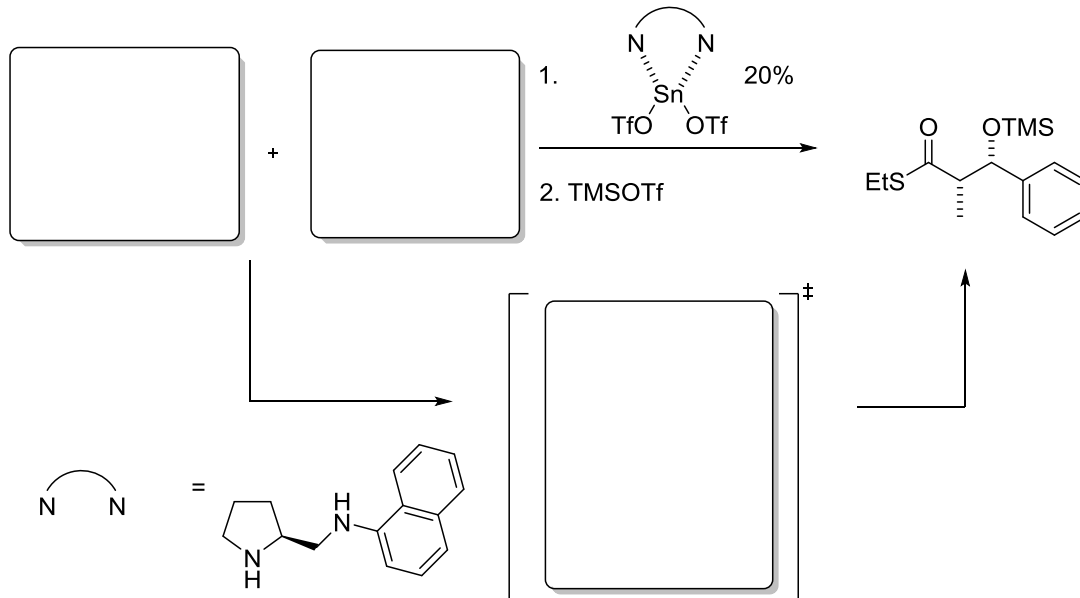
Die folgende Aldolreaktion wird in Anwesenheit eines chiralen Amins durchgeführt. Leiten Sie zunächst das entstehende Enamin und daraus den Übergangszustand der Reaktion ab. Geben Sie dann das Reaktionsprodukt mit allen neugebildeten Stereozentren an. Wie heißt die eingesetzte Aminosäure?



Aufgabe 4

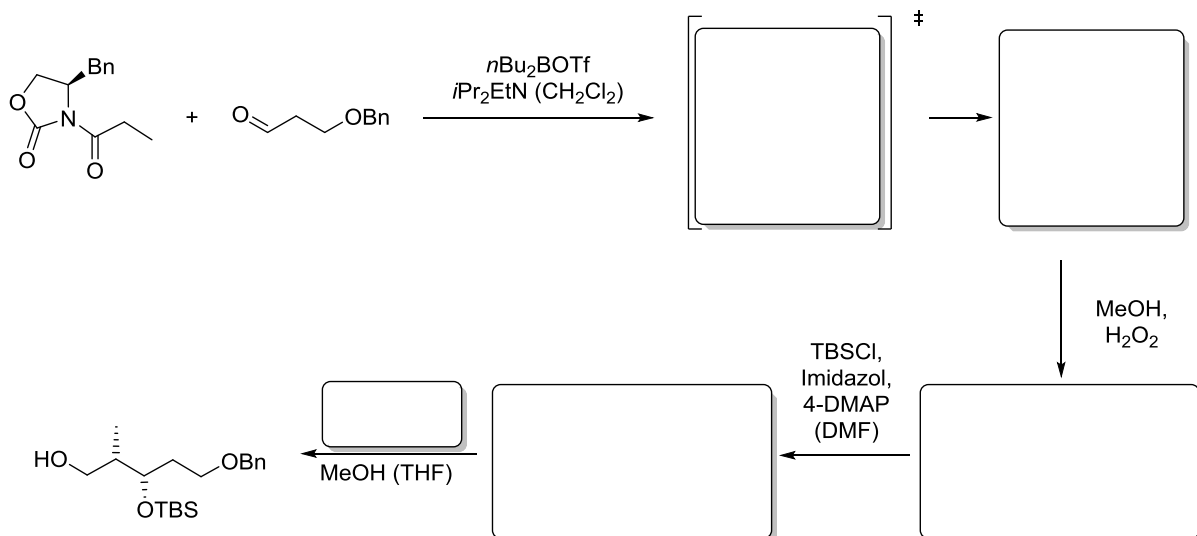
Der folgende TMS-geschützte β -Hydroxycarbonsäureester soll in einer Mukaiyama-Aldolreaktion hergestellt werden. Geben Sie die dafür notwendigen Ausgangsmaterialien an. Schlagen Sie außerdem einen Übergangszustand vor, der die erhaltene Relativkonfiguration im Produkt erklärt.

Hinweis: das zugesetzte TMS-Triflat dient der Regeneration des Katalysators.



Aufgabe 5

Schlagen Sie zunächst eine Synthese des angegebenen Auxiliars vor. Wie heißt die angegebene Aminosäure? Vervollständigen Sie die Synthese zum Endprodukt. Geben Sie dazu zunächst den durchlaufenen Übergangszustand an. Sowie die entstehenden Zwischenstufen an. Wie kann das Auxiliar reaktiv zum Alkohol abgespalten werden und welche anderen Abspaltungsmöglichkeiten des Auxiliars kennen Sie?



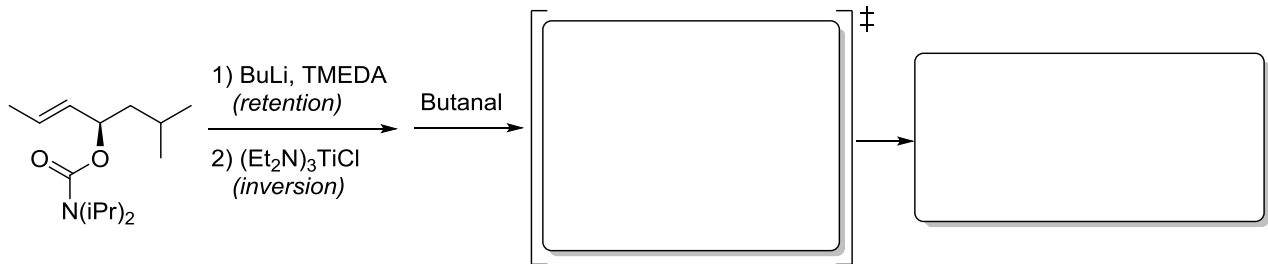
7. Übung zur Vorlesung OC III 01.06.2015

Aufgabe 1

Sie wollen die Aminosäure Leucin ausgehend von Isovaleraldehyd synthetisch herstellen. Geben Sie die Reagenzien an und erklären den Mechanismus. Wie heißt die Reaktion und wie könnte man sie enantioselektiv durchführen.

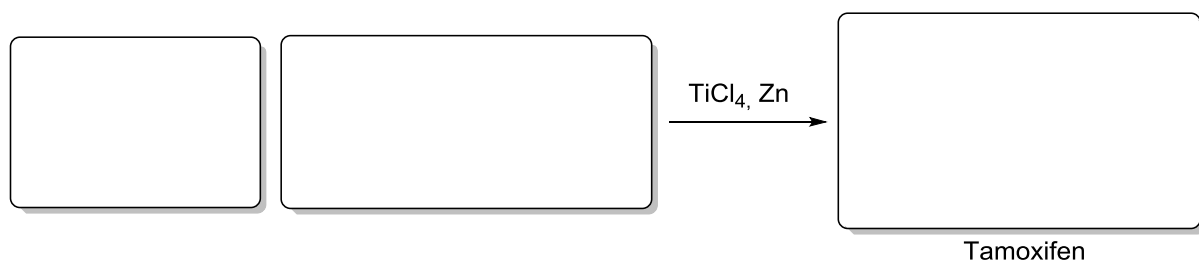
Aufgabe 2

Formulieren Sie für die gezeigte Homoaldol-Addition einen sinnvollen 6-gliedrigen Übergangszustand und leiten Sie daraus das Produkt der Reaktion in der korrekten Relativkonfiguration her. Beachten Sie dabei die Hinweise zur Konfiguration des Carbamats.



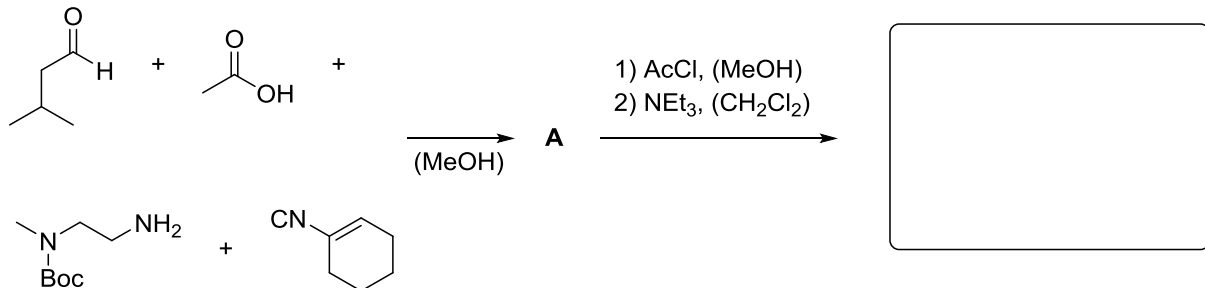
Aufgabe 3

Informieren Sie sich über die Struktur von Tamoxifen, das zur Therapie von bestimmten Brustkrebsarten angewandt wird. Formulieren Sie geeignete Vorläufer, die in einer McMurry-Reaktion zum gewünschten Produkt führen können.



Aufgabe 4

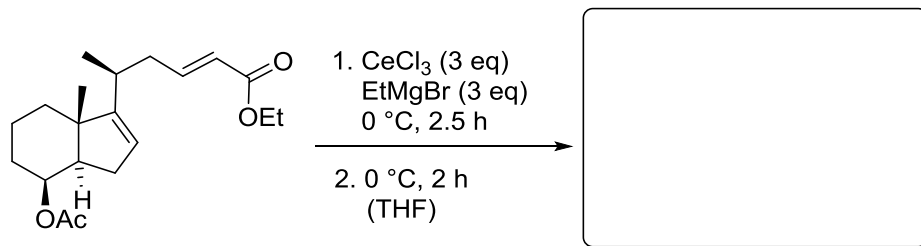
Geben Sie das Produkt **A** der folgenden Transformation an und erklären Sie die entsprechenden Reaktivitäten der einzelnen Komponenten. Was könnte beim zweiten Schritt passieren? Wie heißt diese Reaktion?



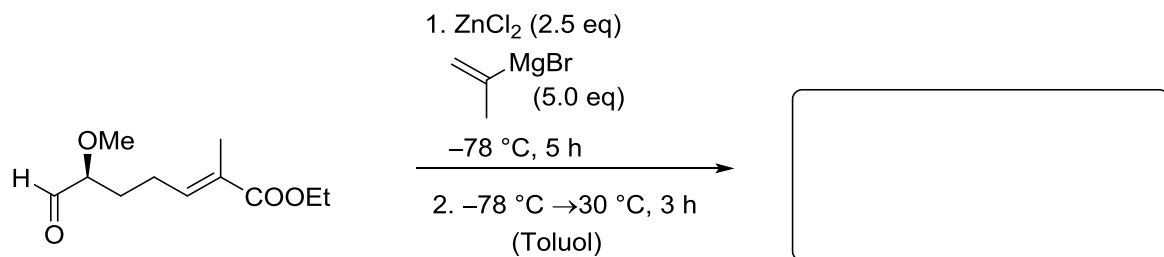
Aufgabe 5

Geben Sie für die beiden folgenden Reaktionen jeweils das Produkt an und erklären Sie mögliche Chemo- und Stereoselektivitäten. Beachten Sie, dass das abgebildete Substrat jeweils erst in Schritt 2. zur Reaktionsmischung hinzugefügt wird.

a)



b)

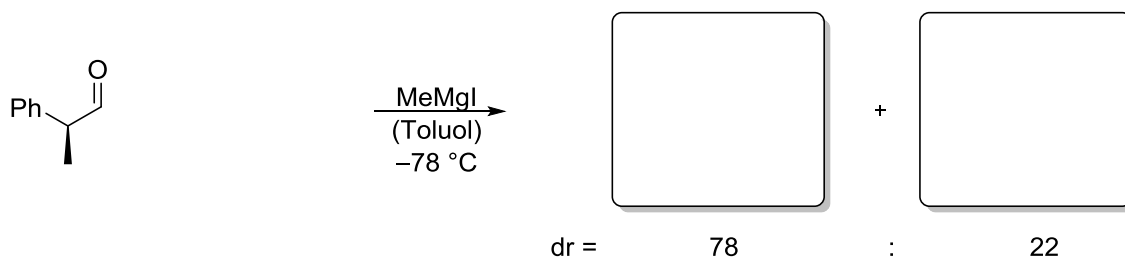


8. Übung zur Vorlesung OC III 08.06.2015

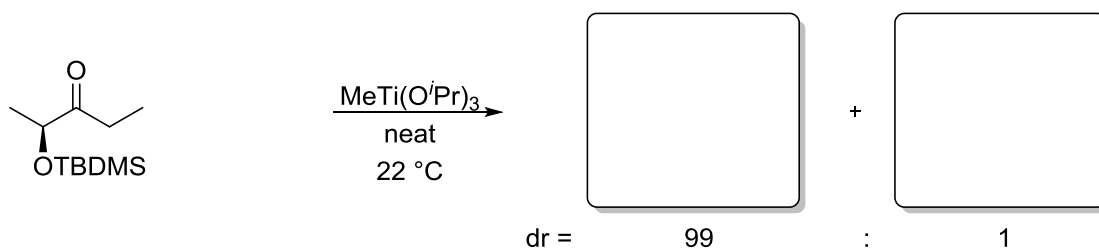
Aufgabe 1

Geben Sie die Produkte der folgenden diastereoselektiven Reaktionen an. Leiten Sie für jede Reaktion einen passenden Übergangszustand her. Wie werden die metallorganischen Reagenzien hergestellt? Wie würde sich das Diastereomerenverhältnis in Teilaufgabe a) ändern wenn man ^tBuMgI anstelle von MeMgI einsetzt?

a)



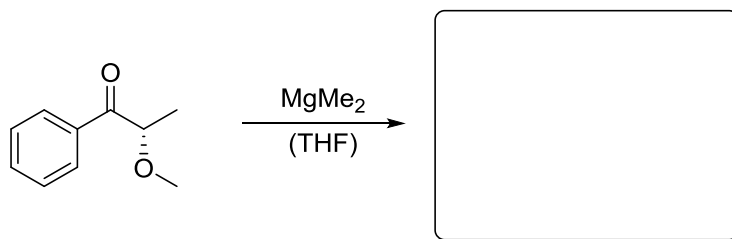
b)



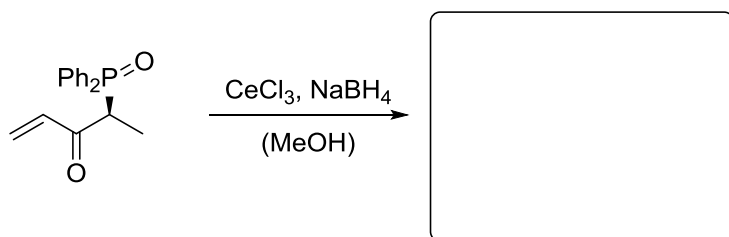
Aufgabe 2

Geben Sie die Produkte der folgenden Transformationen an. Entscheiden Sie jeweils, nach welchem Mechanismus die Stereokontrolle verläuft. Geben Sie außerdem die durchlaufenen Übergangszustände an. Welches Produkt erwarten Sie in Teilaufgabe d), falls als Lewis-Säure BF₃ anstelle von TiCl₄ verwendet wird?

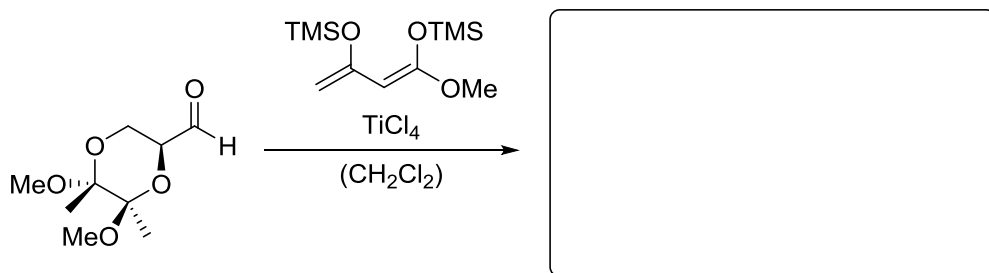
a)



b)



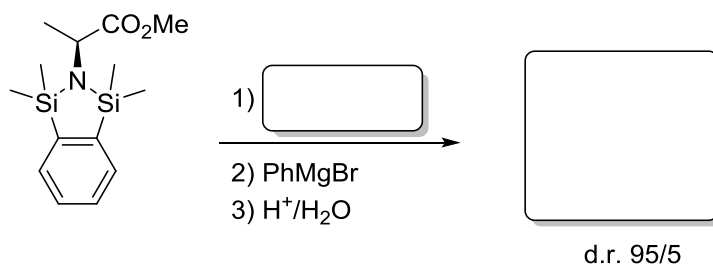
c)



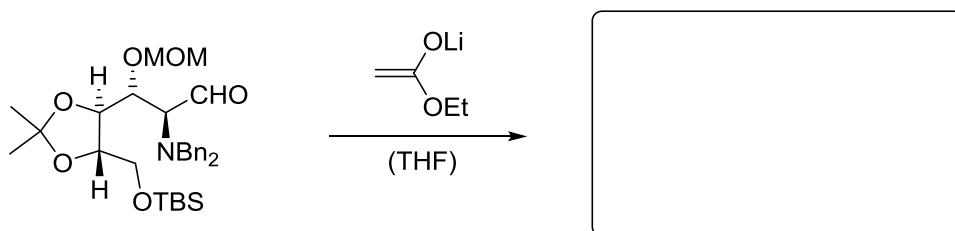
Aufgabe 3

Auch in der folgenden Aufgabe geht es um Carbonyladditionen. Geben Sie das erwartete Hauptprodukt an und begründen Sie die Selektivität anhand eines geeigneten Übergangszustands.

a)



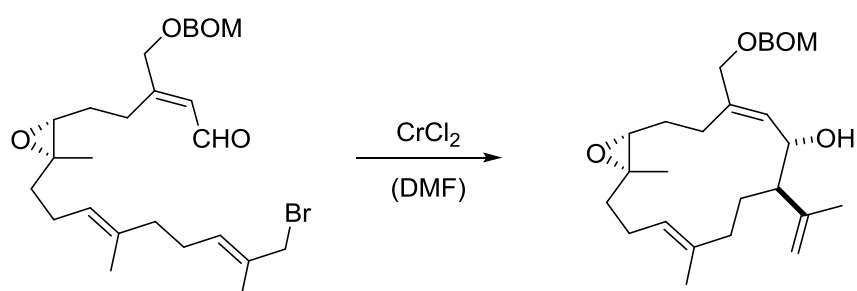
b)



Aufgabe 4

Die folgende Cyclisierung wurde mit Hilfe einer Ihnen bekannten Carbonyl-Additionsreaktion durchgeführt und lieferte hauptsächlich das angegebene Diastereomer. Formulieren Sie einen Übergangszustand, der die Bildung des Produkts erklärt. Wie heißt die Reaktion?

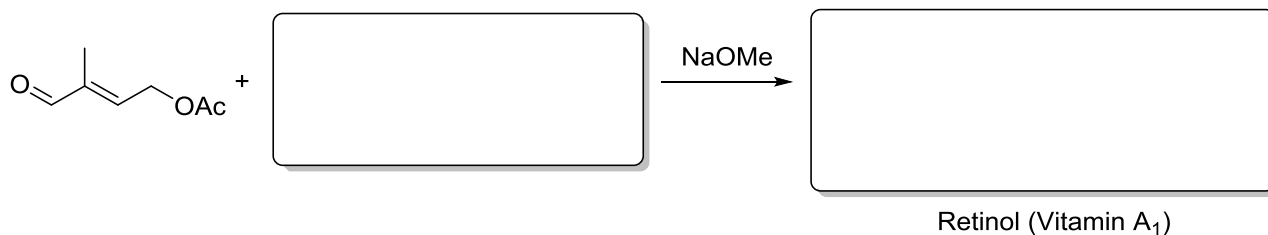
Hinweis: Allylhalogenide reagieren in dieser Reaktion nach Metallierung bevorzugt an der γ -Position.



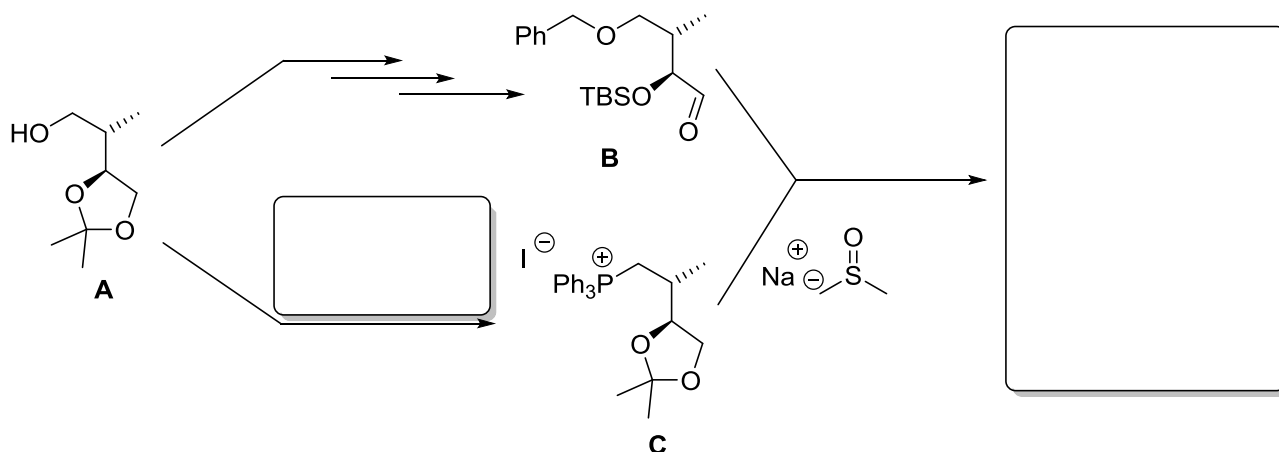
9. Übung zur Vorlesung OC III 15.06.2015

Aufgabe 1

- a) Aus dem angegebenen Aldehyd kann direkt Retinol (Vitamin A₁) durch eine Wittig-Reaktion synthetisiert werden. Geben Sie dafür das notwendige Startmaterial und das entsprechende Produkt an. Wie erklären Sie die hier zu beobachtende Stereoselektivität?

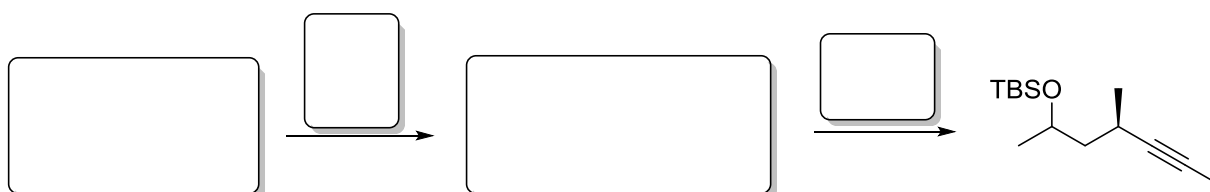


- b) Aus dem Alkohol **A** können die Verbindungen **B** und **C** hergestellt werden. Geben Sie Reagentien an, um Alkohol **A** in drei Stufen in das Phosphoniumsalz **C** zu überführen. Was entsteht bei der Reaktion von **B** mit der deprotonierten Form von **C**? Wie erklärt sich die Stereoselektivität?



Aufgabe 2

Wie kann das unten angegebene Alkin in einer Corey-Fuchs-Reaktion hergestellt werden? Geben Sie das entsprechende Ausgangsmaterial und die notwendigen Reagentien an.

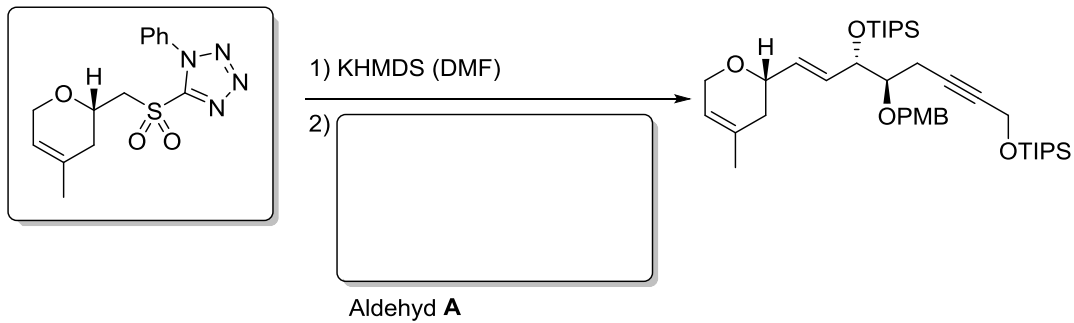


Aufgabe 3

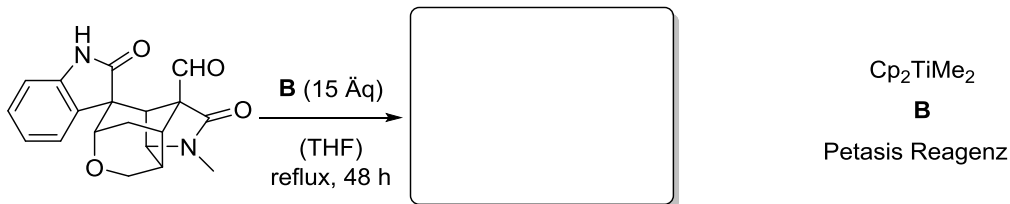
Ergänzen Sie in den nachfolgenden Olefinierungsreaktionen die Schemata. Erklären Sie die Regioselektivität, sowie die gebildete Doppelbindungskonfiguration! Um welche Reaktionen

handelt es sich hier! Geben Sie des Weiteren zwei mögliche Wege zur Darstellung des Reagenz **A** an.

a)

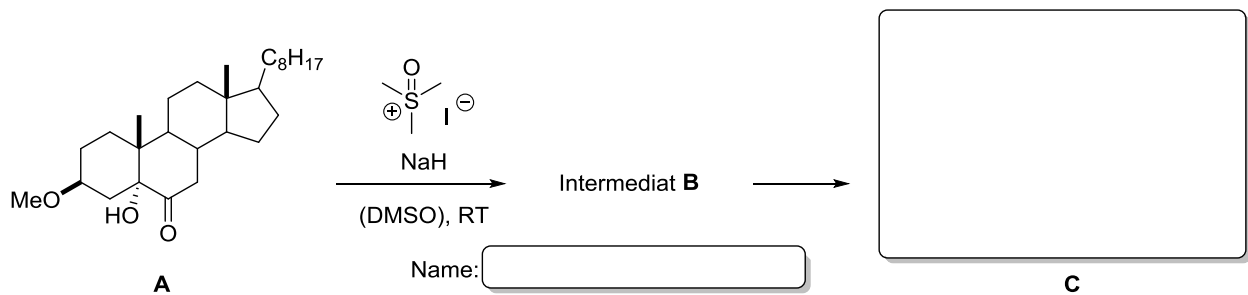


c)



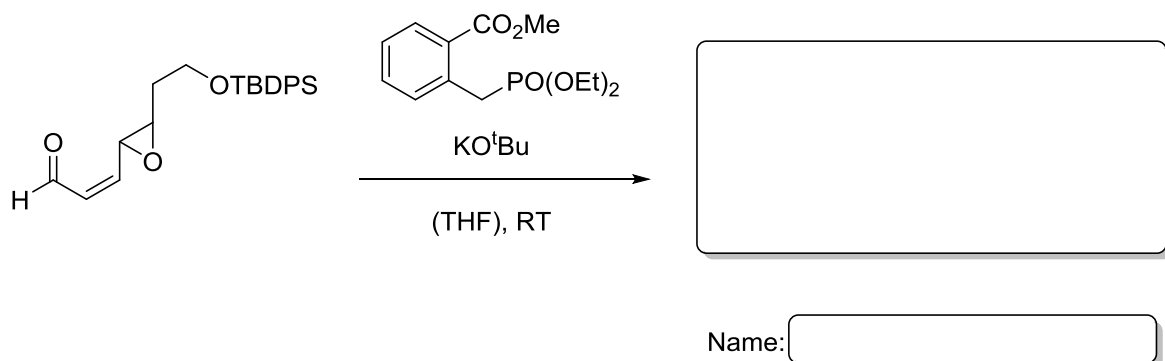
Aufgabe 4

Das Produkt der folgenden Umsetzung des Cholestanons **A** konnte nicht, wie erwartet, isoliert werden, sondern reagierte unter den gegebenen Bedingungen sofort weiter zu Alkohol **B**. Geben Sie die Struktur des Intermediats und des Endprodukts an und überlegen Sie wie dies entstehen könnte. Welche wird die Reaktion im ersten Schritt genannt?



Aufgabe 5

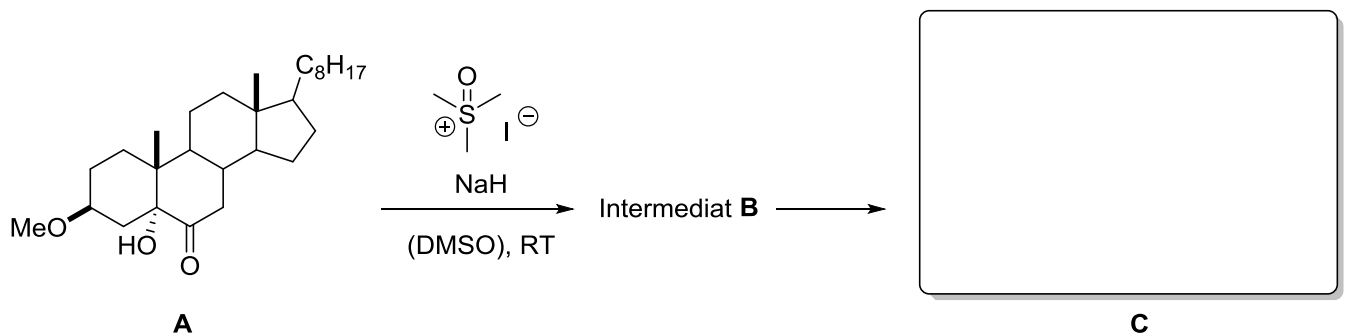
Vervollständigen Sie die folgende Carbonyl-olefinierung und benennen Sie die jeweilige Variante. Wie wird das Phosphonat-Reagenz hergestellt?



10. Übung zur Vorlesung OC III 22.06.2015

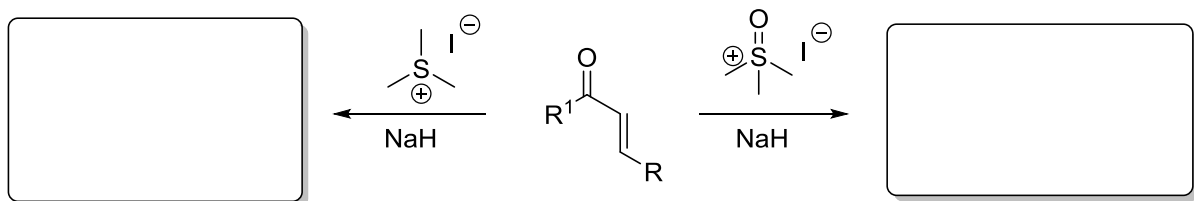
Aufgabe 1

Das Produkt der folgenden Umsetzung des Cholestanons **A** konnte nicht, wie erwartet, isoliert werden, sondern reagierte unter den gegebenen Bedingungen sofort weiter zu Alkohol **C**. Geben Sie die Struktur des Intermediats **B** und des Endprodukts an und überlegen Sie wie dies entstehen könnte.



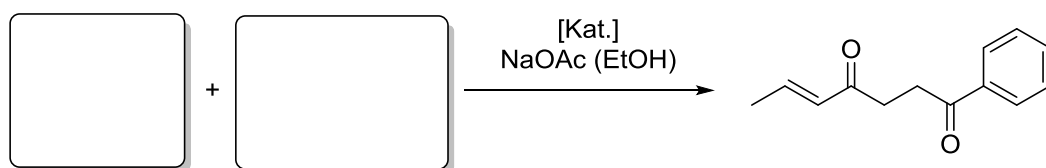
Aufgabe 2

Je nachdem, ob die Methylenübertragung mit dem Trimethylsulfonium- oder dem Trimethylsulfoxoniumylid durchgeführt können unterschiedliche Produkte erhalten werden. Geben Sie die erwarteten Produkte an und erklären Sie den Selektivitätsunterschied. Wie können die Methylierungsreagenzien dargestellt werden?



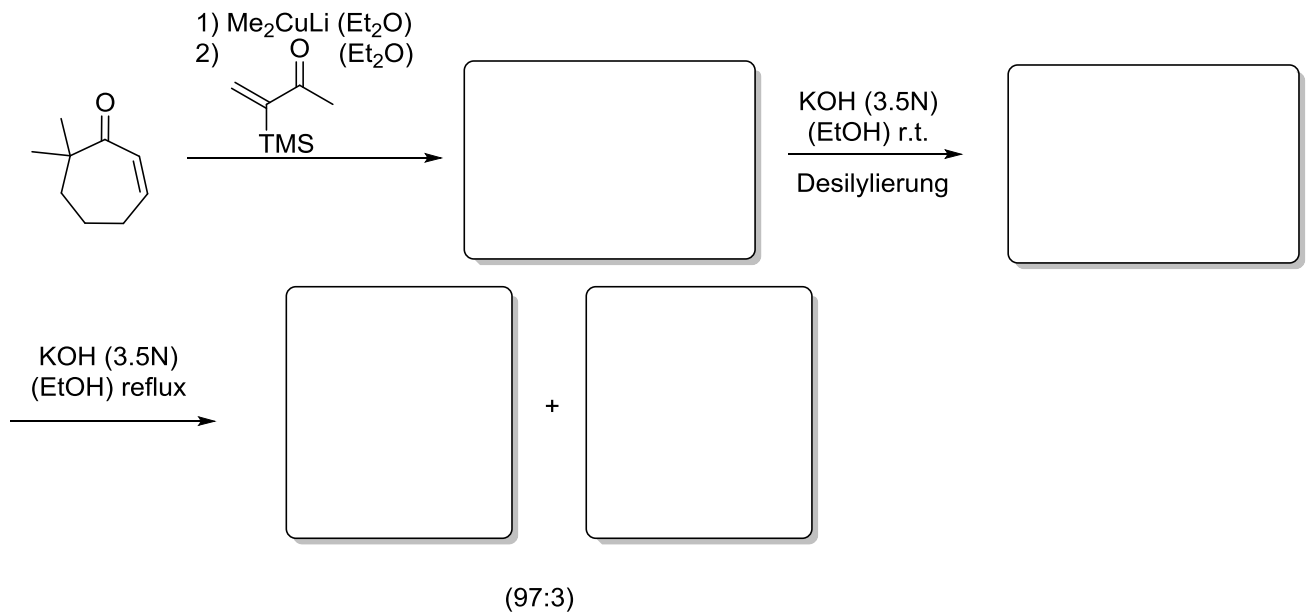
Aufgabe 3

Bei der folgenden Stetter-Reaktion wird 3-Benzyl-5-(2-hydroxy-ethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid als Katalysator eingesetzt. Wie sieht die Struktur des Katalysators aus? Welche Edukte werden bei der Reaktion eingesetzt? Erklären Sie den Mechanismus der Reaktion.



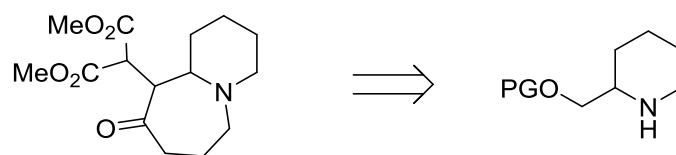
Aufgabe 4

Das folgende Enon wird zunächst mit einem Cuprat-Reagenz und schließlich direkt im Anschluss mit einem weiteren Enon umgesetzt. Das erhaltene Zwischenprodukt wird dann desilyliert und anschließend auf 70 °C erhitzt. Dabei entstehen zwei diastereomere Produkte. Vervollständigen Sie die Synthese zum Endprodukt. Wie heißt die Reaktion?



Aufgabe 5 (optional)

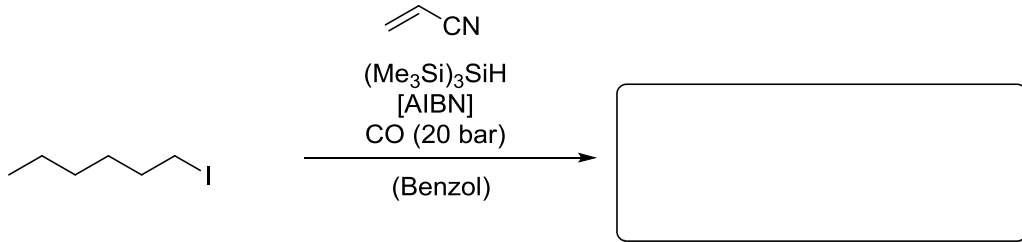
In einer Totalsynthese des Cochinchistemonins sollte folgendes Intermediat synthetisiert werden. Zerlegen Sie den Bicyclus retrosynthetisch auf den gegebenen Vorläufer und benennen Sie die verwendeten Reaktionen.



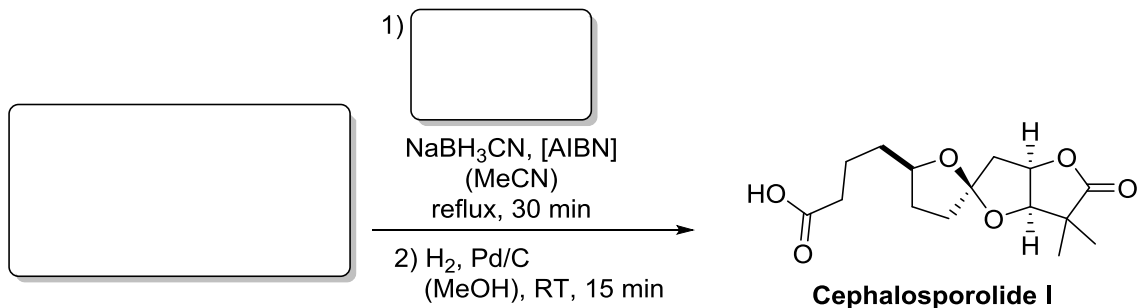
11. Übung zur Vorlesung OC III 29.06.2015

Aufgabe 1

- a) Welches Produkt entsteht bei der Umsetzung mit dem gegebenen Iodid. Nennen Sie einen alternativen Weg, um die entstehende Funktionalität im Produkt aufzubauen.



- b) Vervollständigen Sie das Schema der folgenden Radikalreaktion.

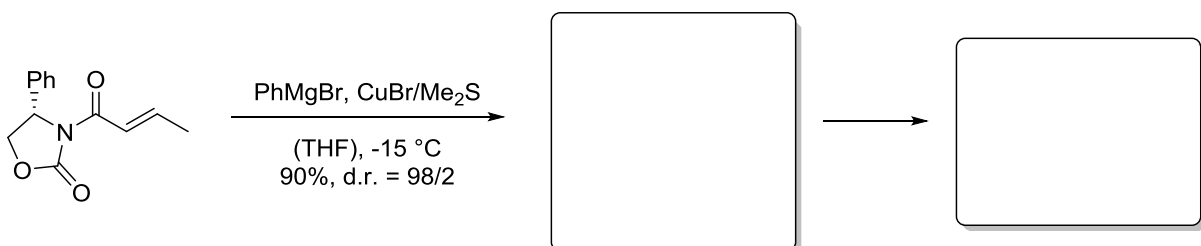


- c) Geben Sie das Produkt folgender Cyclisierung an und überlegen sich einen Übergangszustand der die Stereoselektivität erklärt. Hinweis: Titan(III) initiiert durch einen Ein-Elektronen-Transfer eine Öffnung des Epoxids zum stabileren Radikal.



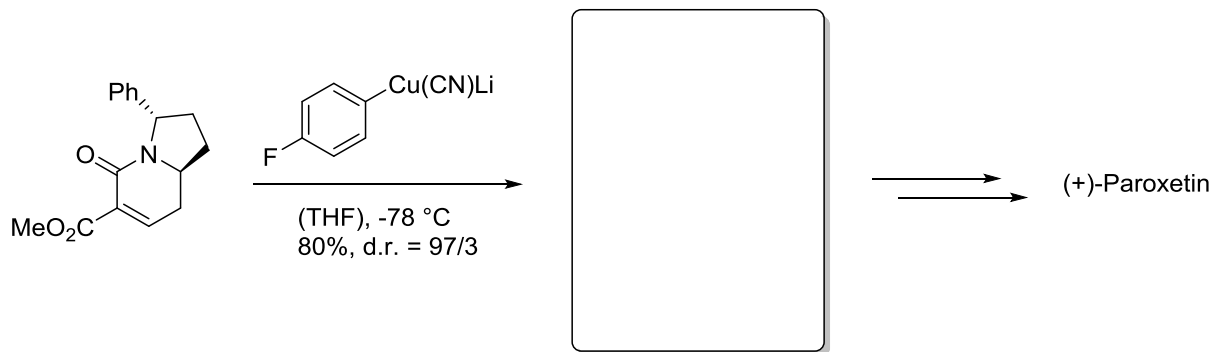
Aufgabe 2

Auch in diesem Kapitel spielt das *Evans*-Auxiliar eine wichtige Rolle. Vervollständigen Sie das Schema indem Sie Produkt sowie das Intermediat, welches die Stereoselektivität erklärt, angeben.



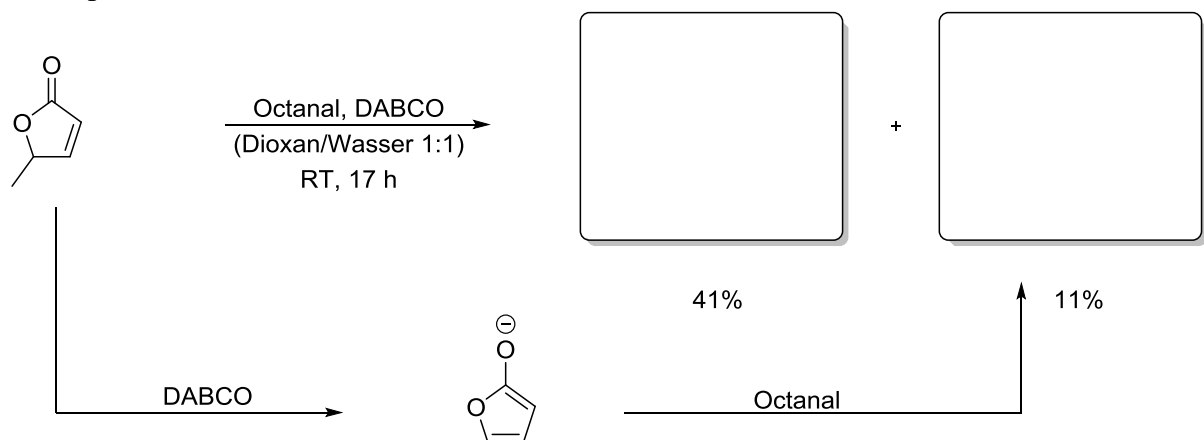
Aufgabe 3

Ein Schlüsselschritt in der Totalsynthese von (+)-Paroxetin ist die folgende konjugate Addition. Geben Sie das Produkt an und erklären sie die hohe Diastereoselektivität!



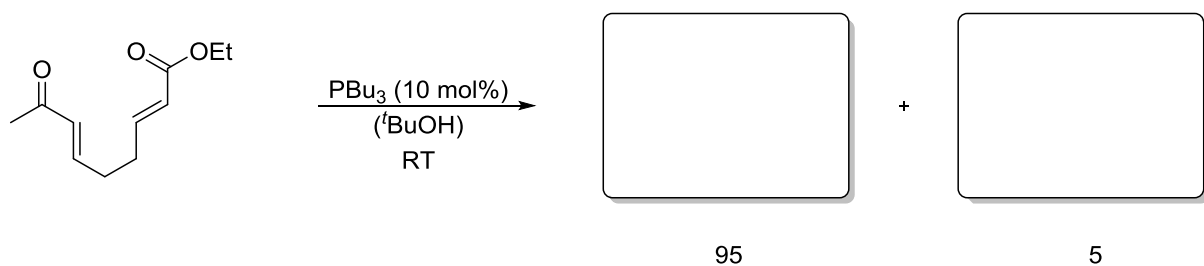
Aufgabe 4

Bei der Synthese des Naturstoffes Acaterin wurde eine Baylis-Hillman-Reaktion eingesetzt. Neben dem erwarteten Produkt wurde auch ein regioisomeres Nebenprodukt isoliert. Geben Sie beide Produkte an und formulieren Sie ein Intermediat, welches die Bildung des Nebenproduktes erklärt.



Aufgabe 5

Baylis-Hillman-Reaktionen können auch von tertiären Phosphinen katalysiert werden. Geben Sie die beiden möglichen Produkte der folgenden Umsetzung an.

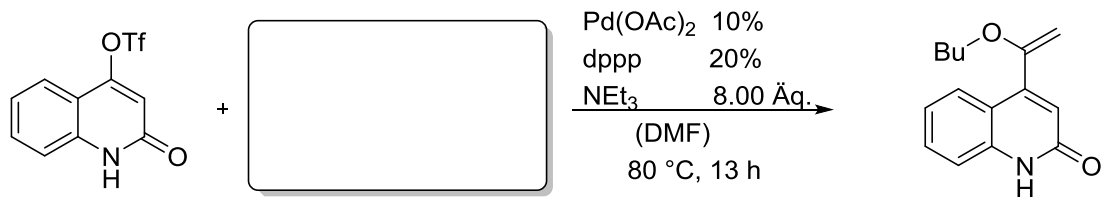


12. Übung zur Vorlesung OC III 06.07.2015

Aufgabe 1

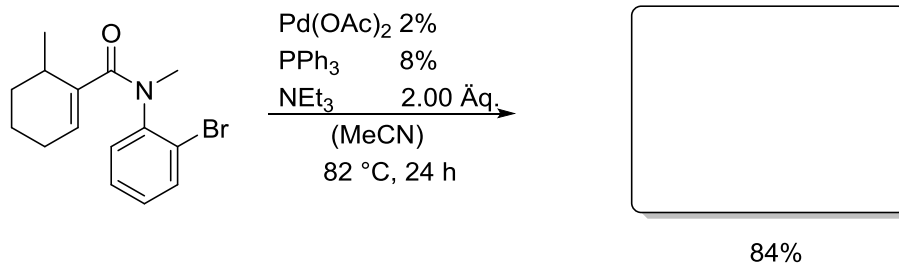
Ergänzen Sie in den folgenden Heck-Reaktionen die Reagentien bzw Produkte. Erklären Sie jeweils die Regioselektivität. Wie wird die benötigte Pd(0)-Spezies gebildet?

a)



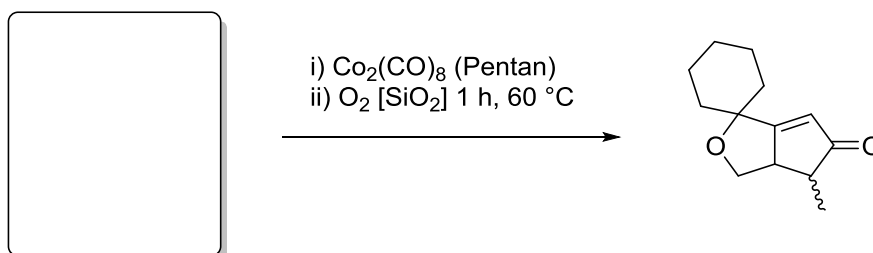
dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan

b)



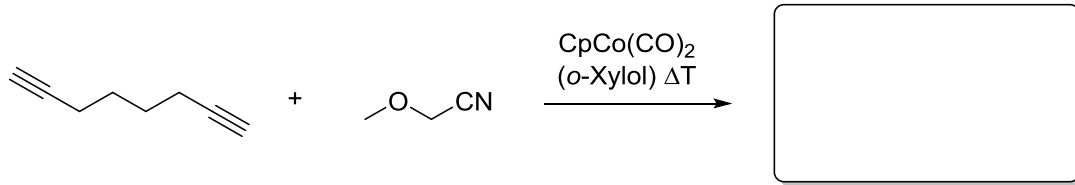
Aufgabe 2

Aus welcher Ausgangsverbindung kann das gegebene Produkt hergestellt werden? Wie heißt die Reaktion? Erklären Sie den Mechanismus dieser Reaktion.



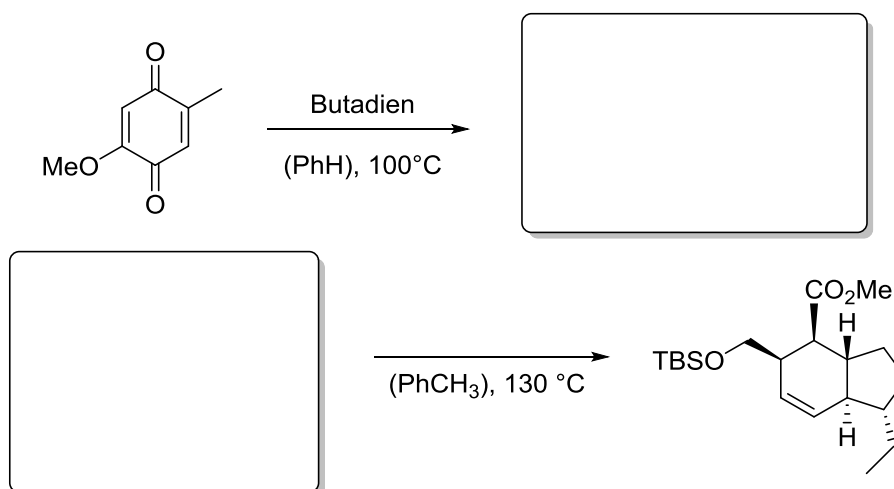
Aufgabe 3

Im Folgenden wird Octa-1,7-diin mit dem gegebenen Acetonitril unter Beteiligung eines Cobalt-Komplexes zur Reaktion gebracht. Geben Sie das entstehende Produkt an und erklären Sie den Mechanismus der ablaufenden Reaktion.



Aufgabe 4

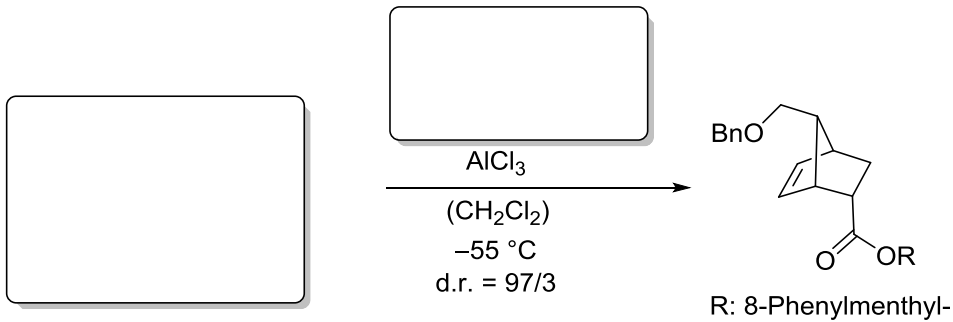
Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen der aufgeführten Cycloadditionen. Wie heißt die Reaktion? Erklären Sie den Reaktionsmechanismus anhand des ersten Beispiels unter Zuhilfenahme von eines geeigneten Übergangszustands und Molekülorbital-Diagrammen.



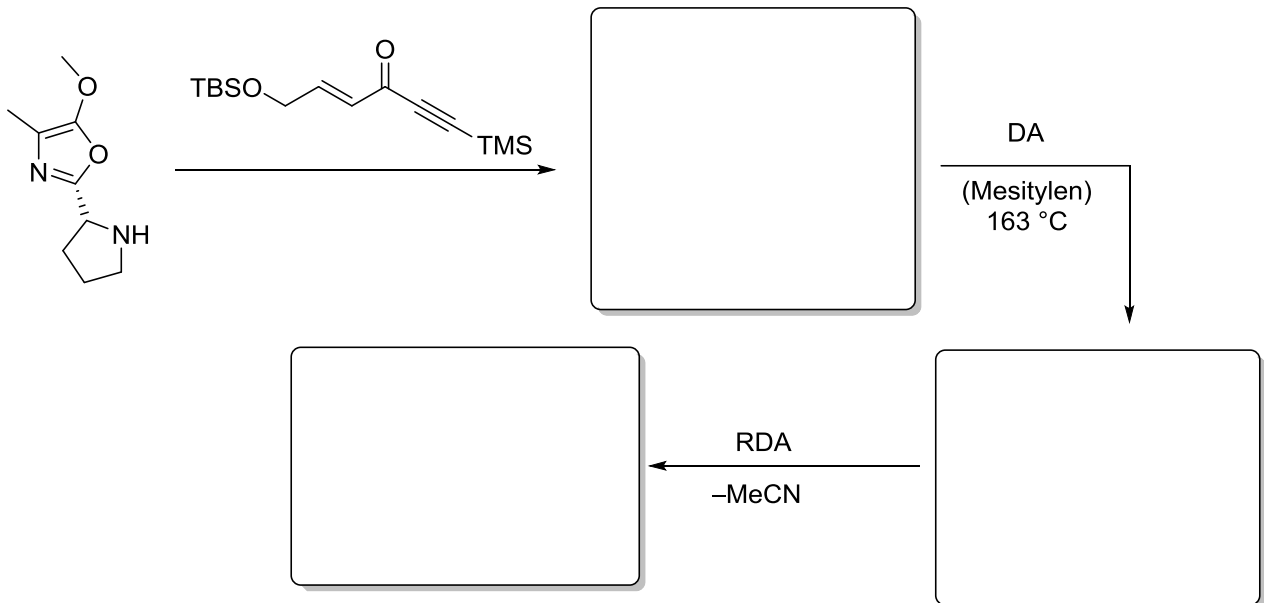
13. Übung zur Vorlesung OC III 13.07.2015

Aufgabe 1

- a) Geben Sie beide Ausgangsmaterialien der folgenden Reaktion an und erklären Sie die Stereoselektivität.

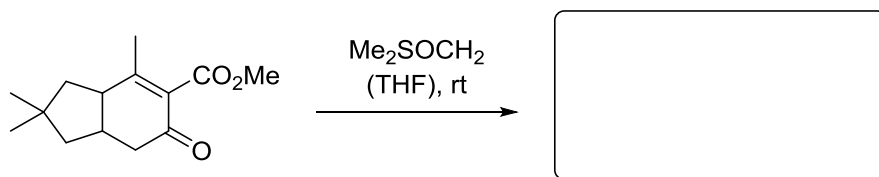


- b) Geben Sie in der gegebenen Sequenz jeweils die entstehenden Produkte an. Hinweis: Zunächst findet eine Michael-Addition an die Doppelbindung statt. Dieses Produkt geht dann eine Diels-Alder-Reaktion und anschließend eine Retro-Diels-Alder-Reaktion ein.



Aufgabe 2

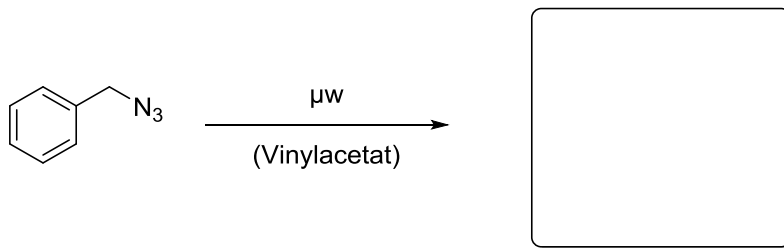
Geben Sie das Reaktionsprodukt der folgenden Umsetzung an.



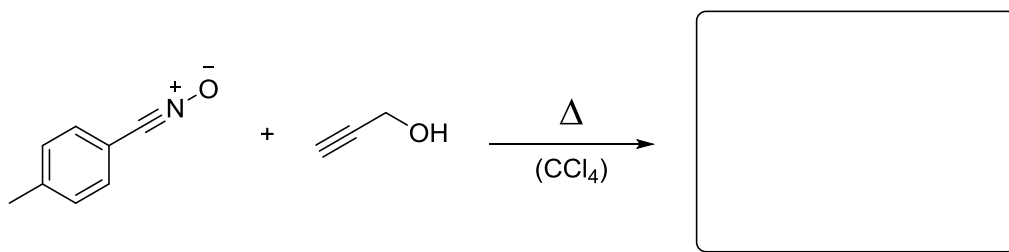
Aufgabe 3

Vervollständigen Sie die Reaktionsschemata! Wie können die 1,3-dipolaren Ausgangsverbindungen hergestellt werden und wie nennt man die erhaltenen Heterocyclen?

a)

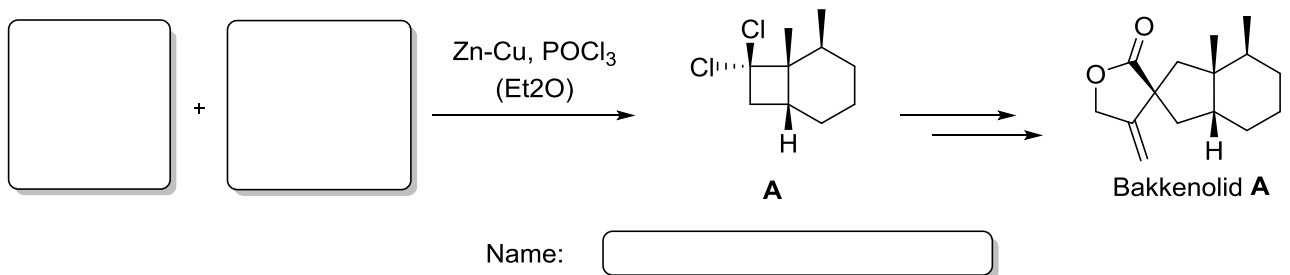


b)



Aufgabe 4

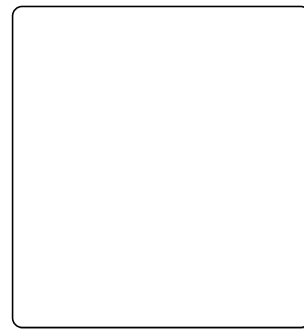
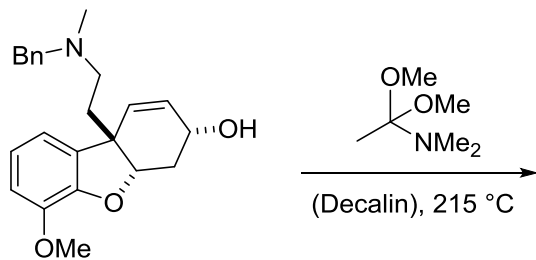
Im folgenden Schema wird der erste Schritt der Totalsynthese von Bakkenolid **A** gezeigt. Geben sie den Namen der Reaktion und die dazu nötigen Edukte an. Erklären Sie die Bildung des Produkts unter Zuhilfenahme eines geeigneten Übergangszustands unter Beachtung der Woodward-Hoffmann-Regeln.



14. Übung zur Vorlesung OC III 20.07.2015

Aufgabe 1

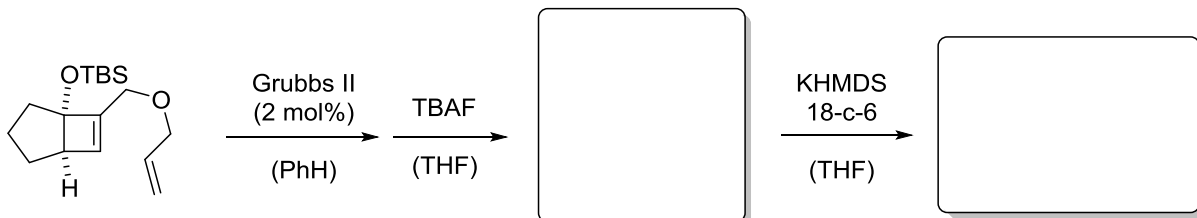
Folgende Umlagerung ist ein Schlüsselschritt in der Totalsynthese von Codein. Geben Sie das Produkt sowie einen geeigneten Übergangszustand an, der die Stereoselektivität dieser Reaktion erklärt. Wie heißt die Reaktion?



Aufgabe 2

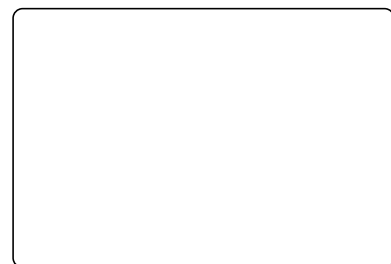
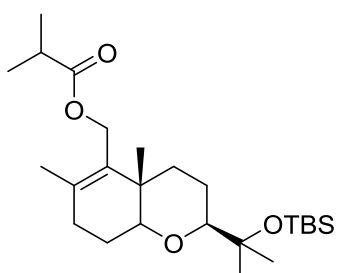
Ergänzen Sie die untenstehende Reaktionssequenz, die aus einer Metathese und einer Umlagerung besteht. Welche Umlagerung wird hier verwendet?

Hinweis: TBAF ist ein Desilylierungsreagenz.



Aufgabe 3

Geben Sie das entstehende Umlagerungsprodukt an und erklären Sie den Mechanismus der ablaufenden Reaktion. Welche Variante einer bekannten Umlagerungsreaktion wird hier verwendet?



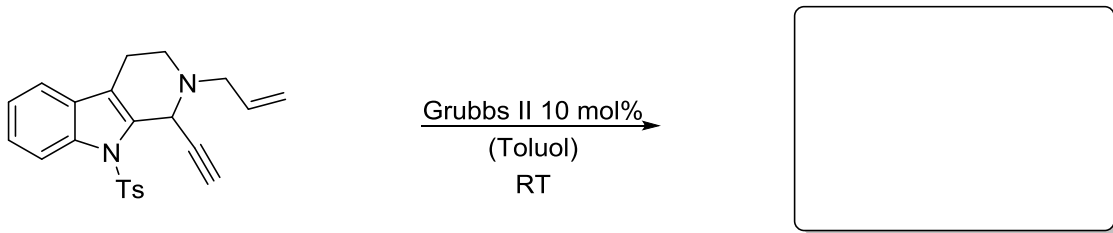
Aufgabe 4

Neben einer Olefin-Metathese ist auch die Umsetzung von Alkinen in diesen Reaktionen denkbar. Ergänzen Sie in den folgenden Beispielen die Edukte bzw. das Produkt. Leiten Sie anhand eines Mechanismus die Bildung des Produkts in b) her.

a)

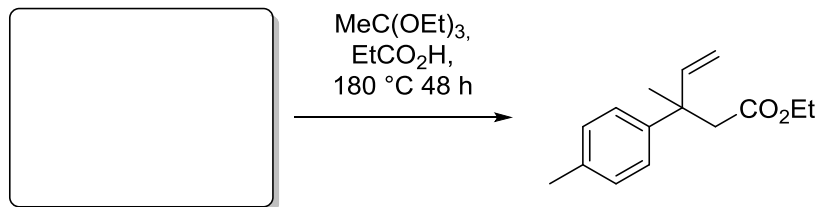


b)



Aufgabe 5

Aus welcher Ausgangsverbindung kann das gegebene Produkt hergestellt werden? Wie heißt die Reaktion? Bezeichnen Sie das Retron derartiger Umlagerungsreaktionen.



Bitte beachten:

Die **Fragestunde** zur Klausur findet am **03.08.2015** um **10:15 Uhr** in Hörsaal **22210** statt.