

Organische Synthese (OC III) – 1. Übung am 02.05.2022

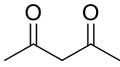
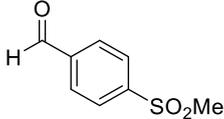
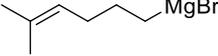
Gruppe I: Raum 22210

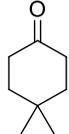
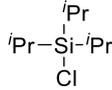
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Zoom

Aufgabe 1

Ordnen Sie den angegebenen Syntheseäquivalenten ihre entsprechenden Synthone in der Syntheseplanung zu und klassifizieren Sie diese in Relation zu den relevanten Heteroatomen (a^n und d^n ; mehrere Reaktivitäten möglich).

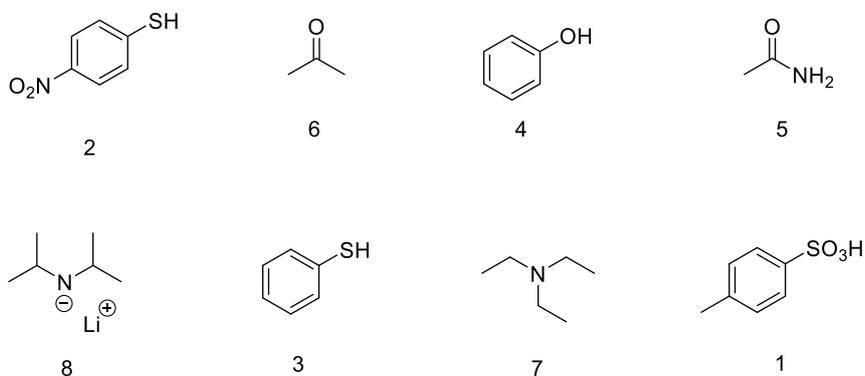
Syntheseäquivalent:				KCN
Synthon:	d^2	a^1	d^{alk}	d^1

Syntheseäquivalent:	$LiAlH_4$			$nBuLi$
Synthon:	d^0	a^1	a^0	d^{alk}

$iPr = isopropyl$

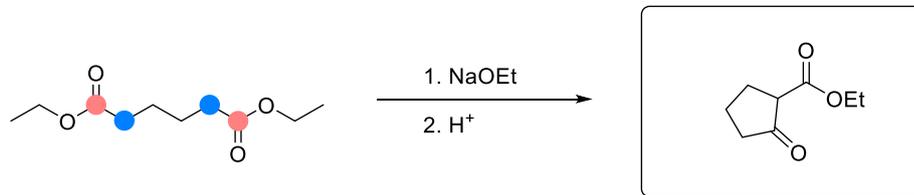
Aufgabe 2

Ordnen Sie die unten angegebenen Verbindungen nach ihrer Acidität (1: acideste Verbindung, 8: am wenigsten acide Verbindung). Schätzen Sie die ungefähren pK_s -Werte der Verbindungen.



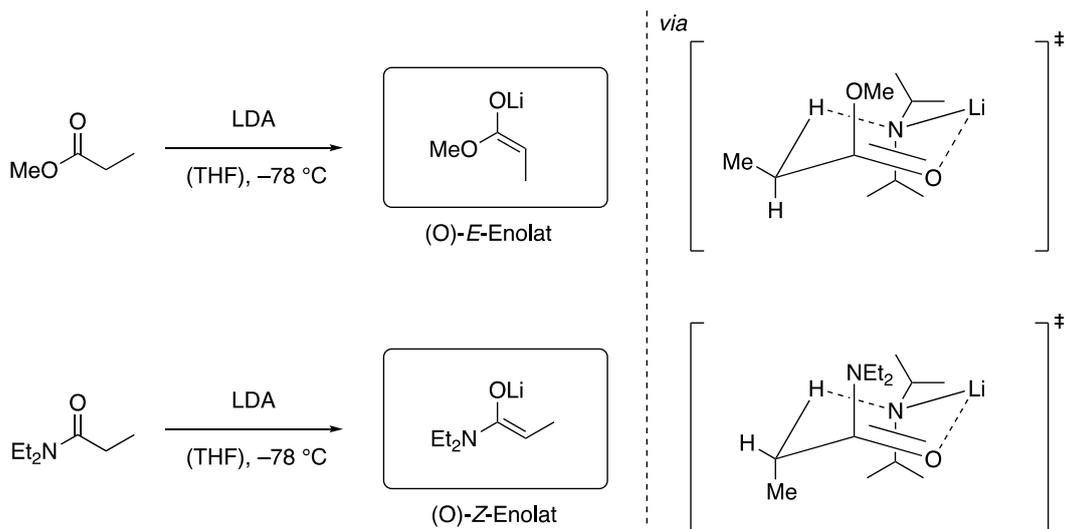
Aufgabe 3

- a) Markieren Sie im Edukt der folgenden Reaktion die elektrophile sowie nukleophile Position, welche bei der Bildung des Produkts beteiligt sind. Um welche Namensreaktion handelt es sich hierbei?

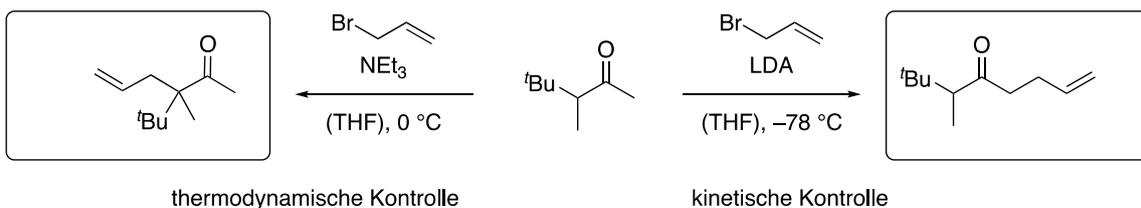


Namensreaktion: Dieckmann-Kondensation

- b) Geben Sie die Struktur der Enolatverbindungen an, die unter folgenden Reaktionsbedingungen gebildet werden (Struktur von LDA?). Erklären Sie jeweils die Stereoselektivität anhand eines geeigneten cyclischen Übergangszustands.



- c) Folgende Edukte ergeben unter verschiedenen Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte. Ergänzen Sie die fehlenden Produkte und erläutern Sie kurz, welche Effekte die Produktbildung kontrollieren.



Organische Synthese OC III – 2. Übung am 09.05.2022

Gruppe I: Raum 22210

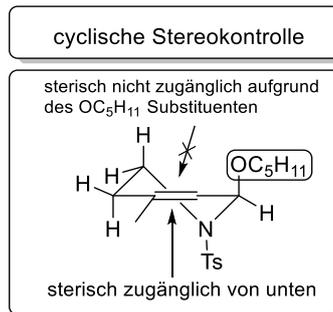
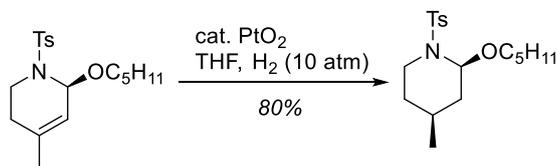
Gruppe II: Raum 14209

Gruppe III: online

Aufgabe 1

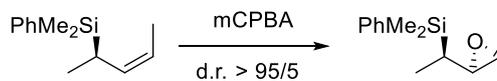
a) In den hier genannten Reaktionen ist jeweils ein Konzept für die Substrat-induzierte Diastereoselektivität entscheidend. Geben Sie das jeweilige Konzept an und erklären Sie anhand geeigneter Modelle, warum es zu dieser Selektivität kommt.

i)



Angew. Chem. 2012, 124, 12221–12224.

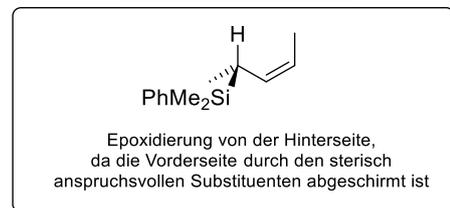
ii)



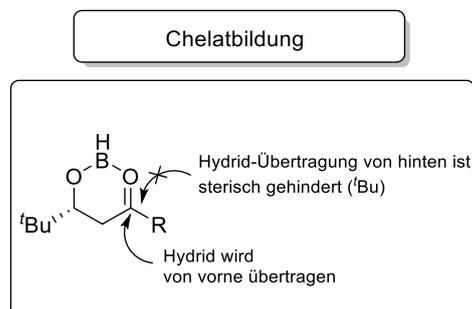
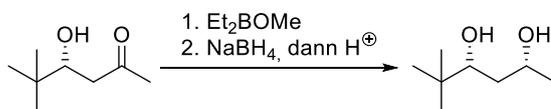
mCPBA = *meta*-Chlorperbenzoesäure;
TBS = *tert*-butyldimethylsilyl

mCPBA = *meta*-Chlorperbenzoesäure;
TBS = *tert*-butyldimethylsilyl

1,3-Allylspannung

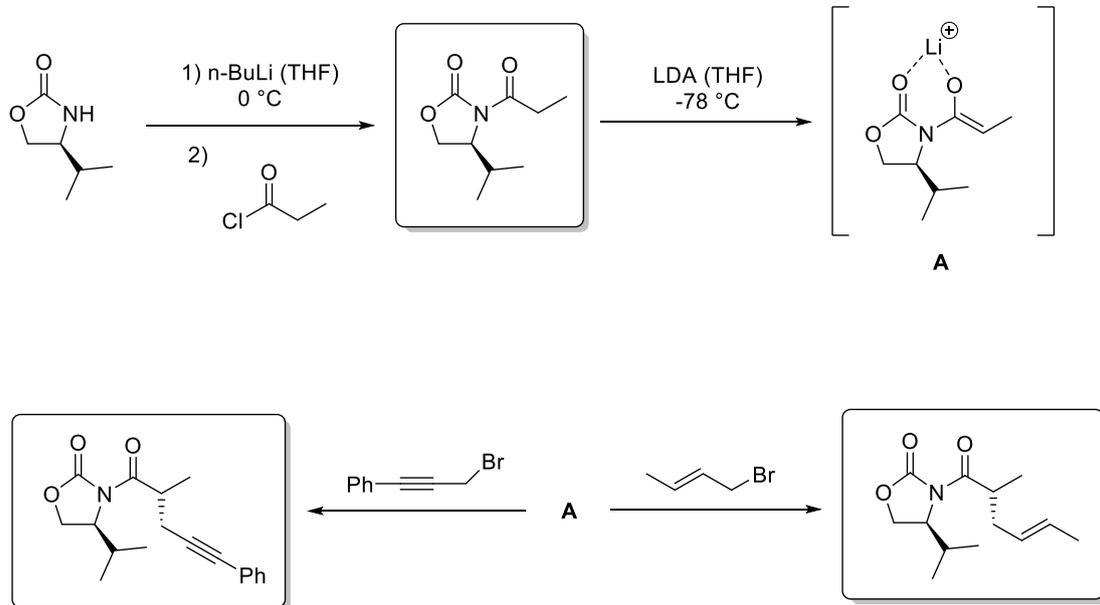


iii)

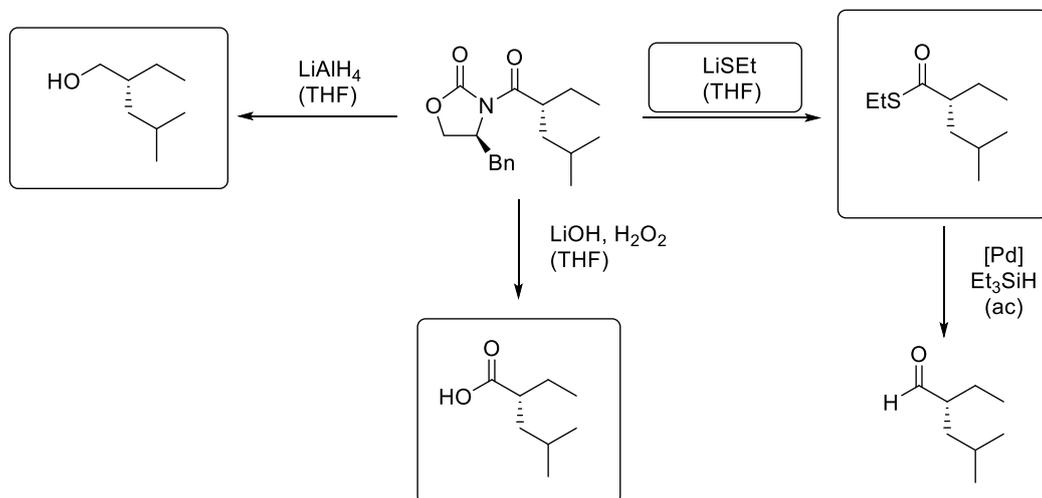


Aufgabe 2

- a) Die folgenden beiden Produkte wurden unter Verwendung des Evans-Auxiliar hergestellt. Erklären Sie mit Hilfe von A, welches Diastereomer gebildet wird.

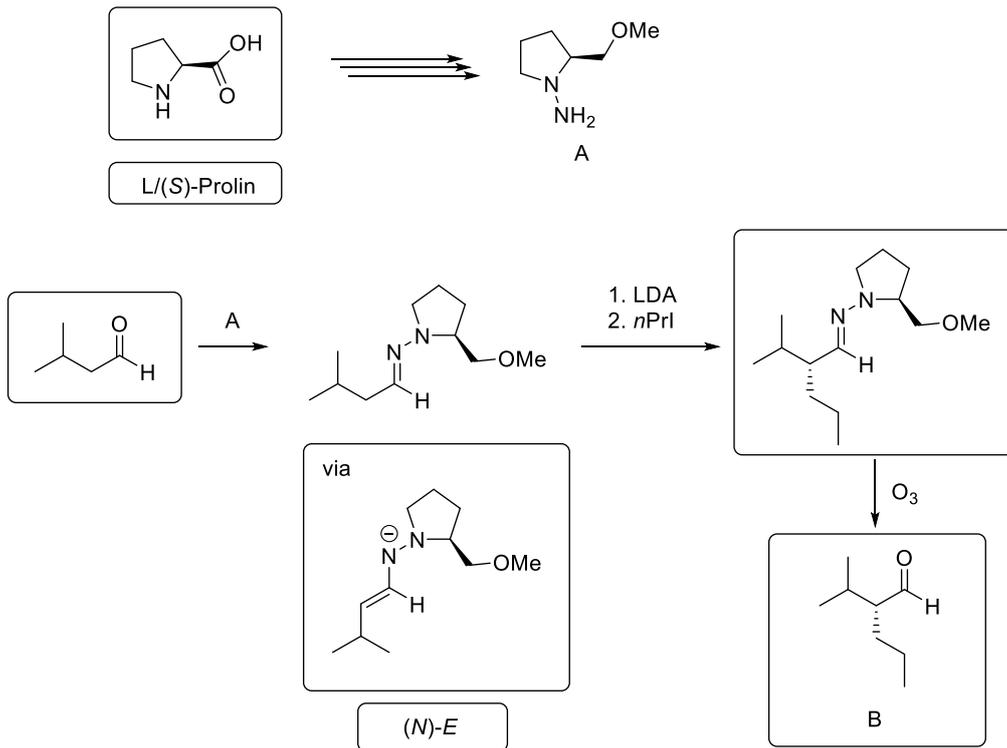


- b) Das Evans-Auxiliar bringt den großen Vorteil mit sich, dass bei der Abspaltung unterschiedlichste funktionelle Gruppen in das Molekül eingeführt werden können. Füllen sie die fehlenden Lücken aus.



- c) Als Alternative betrachten wir nun das von S. Enders entwickelte Auxiliar A. Geben Sie die natürliche Aminosäure an, aus der es über vier Schritte synthetisiert werden kann. Ergänzen Sie anschließend die angegebene Syntheseroute. Worin besteht der Unterschied zum Evans-Auxiliar in Bezug auf die Trajektorie des Angriffs? Tipp: Im letzten Schritt wird das Auxiliar abgespalten.

Tipp: Im letzten Schritt wird das Auxiliar abgespalten.

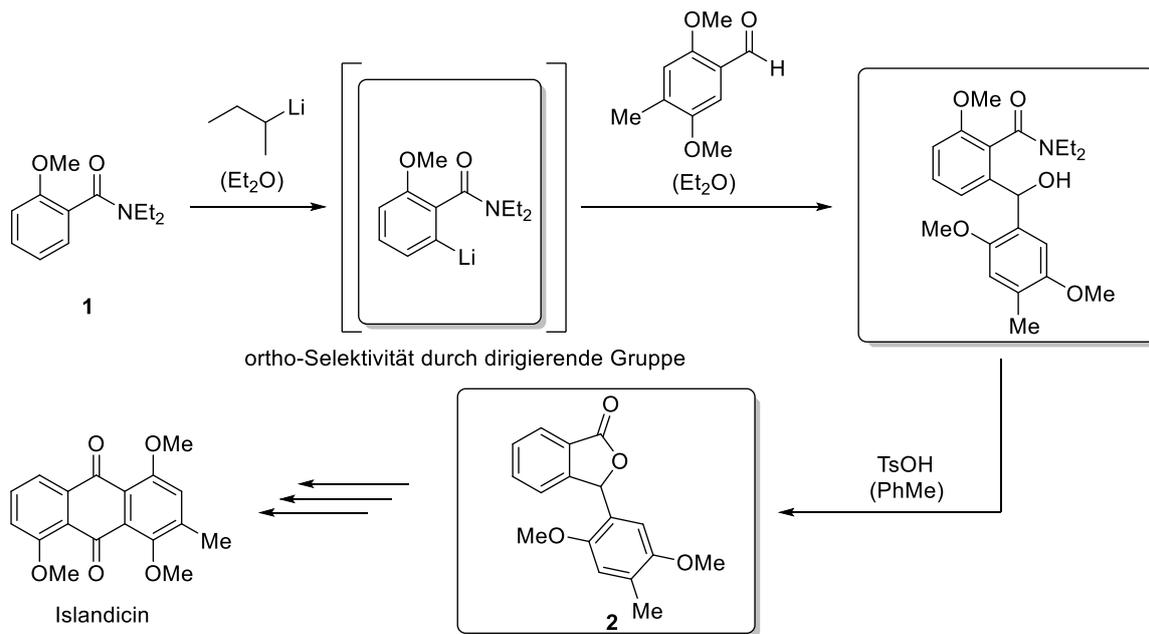


Der Angriff auf das stereogene Zentrum erfolgt von der Oberseite. Die Methoxymethyl-Gruppe schirmt die Oberseite nicht ab, sondern koordiniert das Lithium, welches das Alkylierungsmittel selektiv von der Oberseite heranzführt.

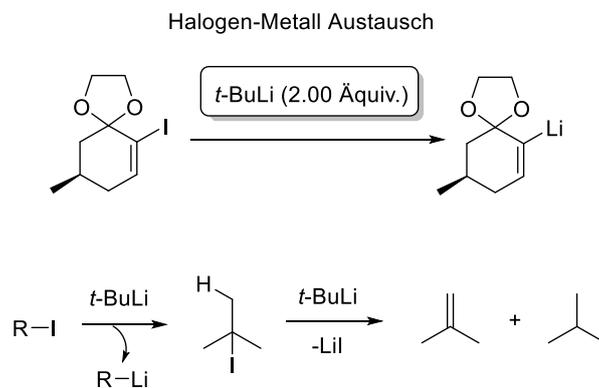
Aufgabe 3

Organolithiumreagenzien sind eine wichtige Klasse von Syntheseäquivalenten in der organischen Synthese. In den folgenden zwei Schemata sind zwei Anwendungen von diesem Reagentypen dargestellt.

- a) Zur Synthese des Anthrachinon-Derivats Islandicin hat die Gruppe von Snieckus die aromatische Verbindung **1** mithilfe eines metallorganischen Reagenz in zwei Reaktionsschritten zum Lacton **2** umgesetzt. Füllen Sie die fehlenden Lücken aus und erklären Sie die Regioselektivität der Lithiierungsreaktion!

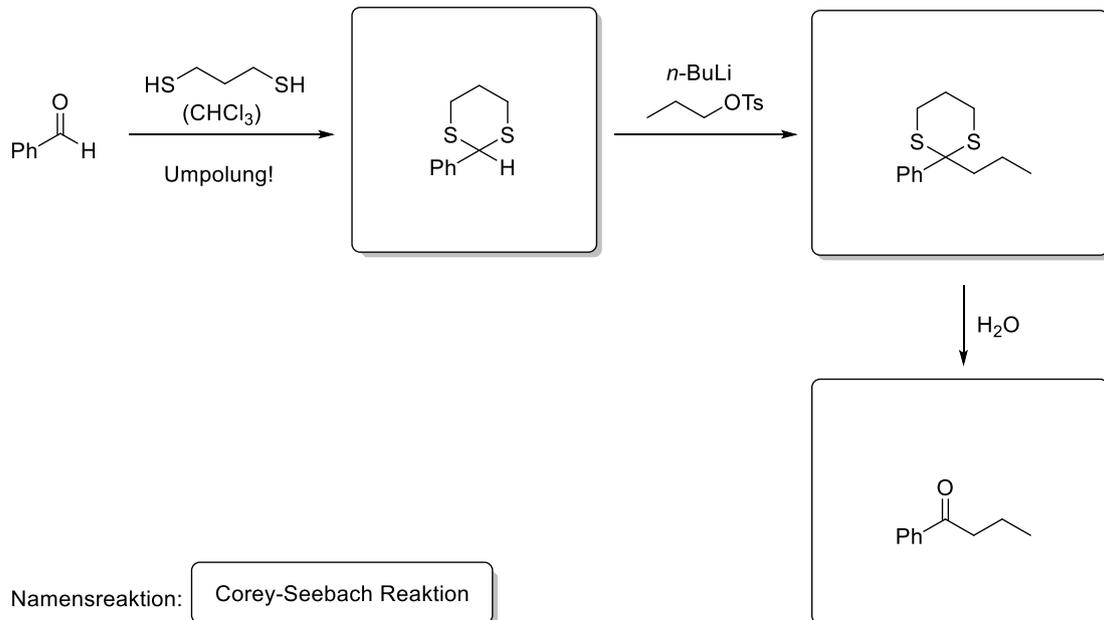


- b) *Liau* et al haben für die Synthese des Naturstoffes (+)-Fastigiatine das Alkyljodid 3 zu der entsprechenden Lithiumverbindung 4 umgesetzt. Geben Sie das dafür nötige Reagenz an und den Reaktionstyp der Metallierung an. Wie viele Äquivalente sind nötig und warum?



Aufgabe 4

Die Reaktivität von Carbonylverbindungen kann durch die Umsetzung zum entsprechenden Dithian umgekehrt werden. Wie lautet der Fachbegriff? Die Gruppe von Seebach hat in diesem Zusammenhang über die untenstehende Reaktionssequenz aliphatische/aromatische Aldehyde umgesetzt. Füllen Sie die fehlenden Lücken der Namensreaktion aus!



Organische Synthese (OC III) – 3. Übung am 16.05/17.05.2022

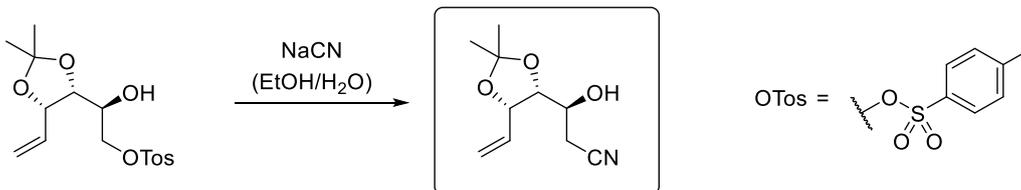
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Zoom

Aufgabe 1

- a) Im Rahmen der Totalsynthese von (-)-Lytophilippin A wurde eine Kolbe-Nitrilsynthese durchgeführt, die im Folgenden abgebildet ist. Geben Sie das Produkt der Reaktion an.

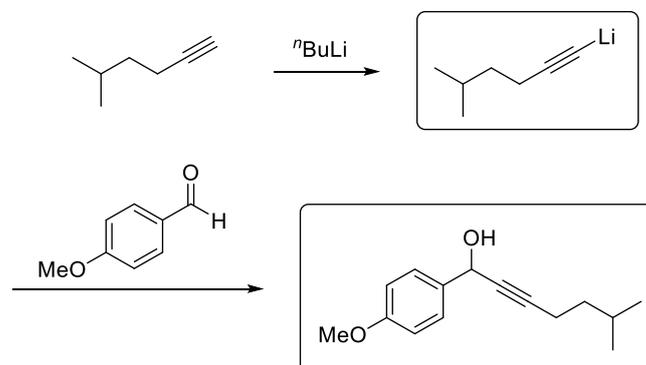


- b) Geben Sie weitere elektrophile Fluchtgruppen an, an denen Kolbe-Nitrilsynthesen durchgeführt werden können.

z.B. Bromid, Iodid, Mesylat, Triflat

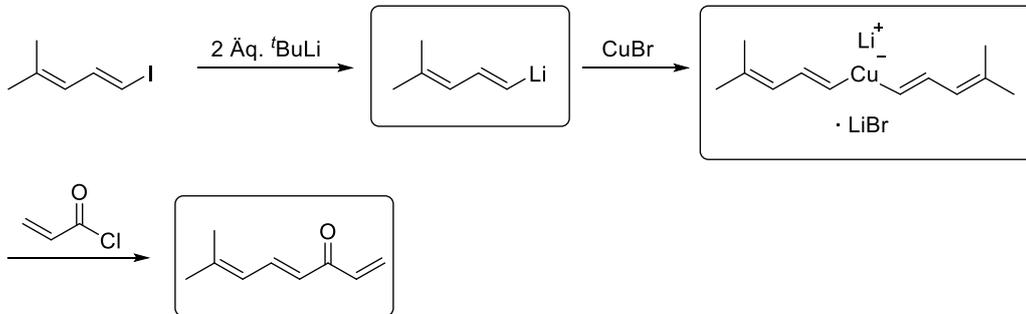
Aufgabe 2

Alkine gehen vergleichsweise leicht eine Reaktion mit *n*-Butyllithium ein. Die durch diese Reaktion gebildeten Produkte können zum Beispiel mit Carbonylverbindungen reagieren. Geben Sie die Struktur des Zwischen- und des Endprodukts an.



Aufgabe 3

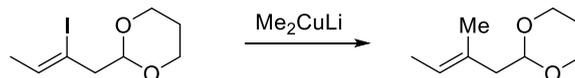
Ein Vinyljodid wird nacheinander mit den folgenden Reagenzien umgesetzt. Zeichnen Sie die Intermediate und das Produkt und ordnen Sie das Schlüsselreagenz in eine Substratklasse ein. Welche Verbindung müssten sie anstelle des Acryloylchlorids einsetzen, um zum gleichen Produkt zu kommen, wenn der zweite Schritt übersprungen wird?



Antwort: das entsprechende Weinrebamid.

Aufgabe 4

Cuprate sind im Gegensatz zu anderen Organometallreagenzien auch in der Lage, Substitutionen an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen vorzunehmen. Setzen Sie in einer beispielhaften Reaktion (*Z*)-2-(2-iodbut-2-en-1-yl)-1,3-dioxan mit Me_2CuLi um. Beschreiben Sie die Reaktion mechanistisch, nennen Sie dabei entscheidende Einzelschritte und geben Sie das Produkt der Reaktion an.



Schlüsselschritte: oxidative Addition, reduktive Eliminierung.

Organische Synthese OC III – 4. Übung am 23.05.2022

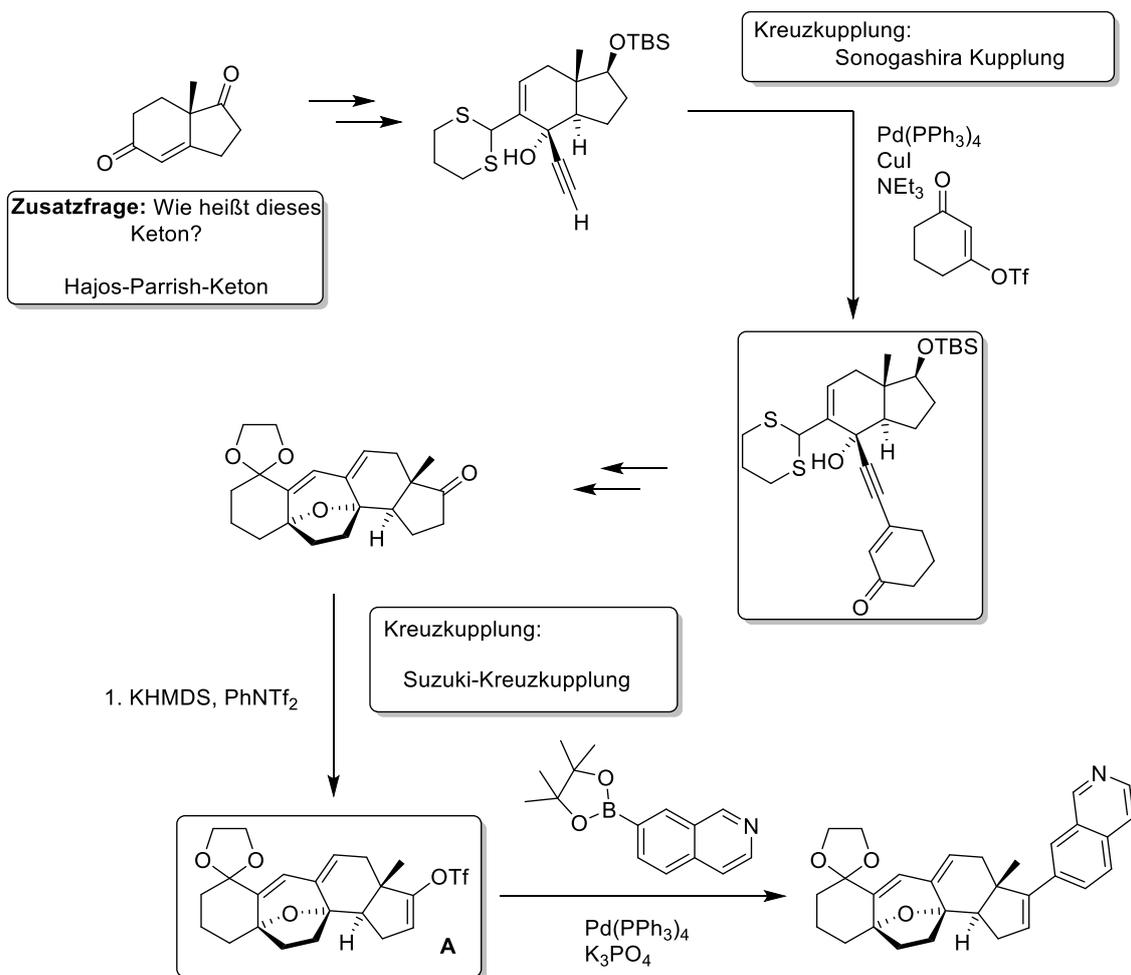
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 14209

Gruppe III: online

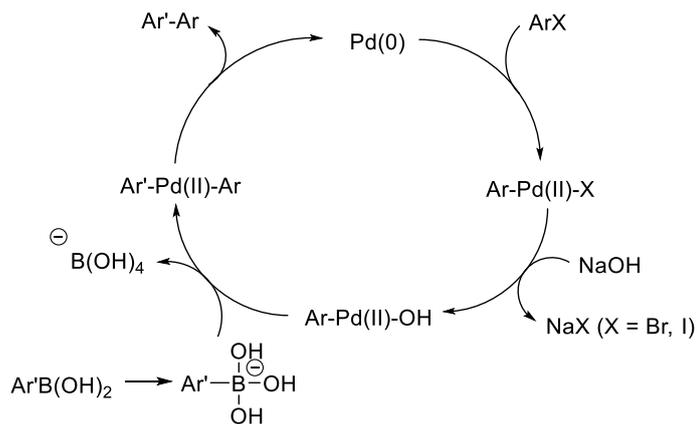
Aufgabe 1

- a) Die Gruppe um Nicolaou, publizierte im Jahr 2008 eine Totalsynthese von Cortistatin A. In der Totalsynthese wurden zwei Kreuzkupplungen verwendet. Benennen Sie die jeweilige Kreuzkupplung und ergänzen Sie die Lücken.



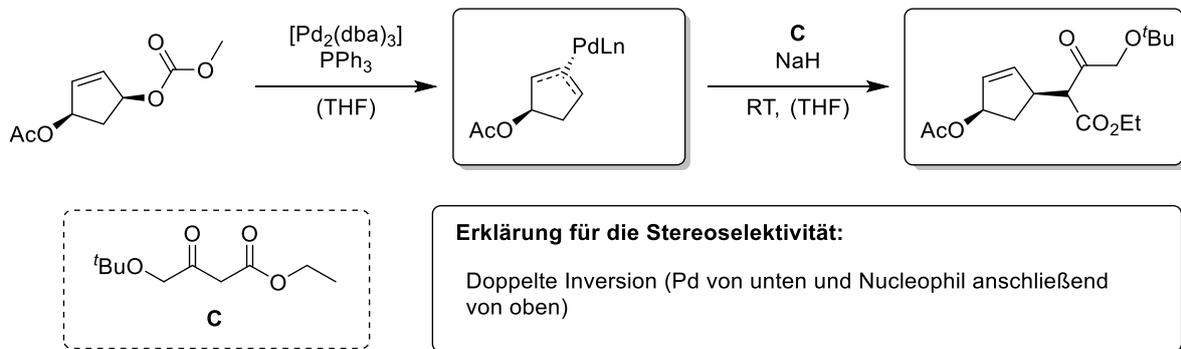
Angew. Chem. **2008**,120, 7420–7423.

- b) Erklären Sie den Reaktionsmechanismus der *Suzuki* Kupplung. Welcher Schritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und wie kann man diesen beschleunigen?



Der GBS ist die Transmetallierung. Dieser kann durch Zugabe von Base beschleunigt werden (s. oben).

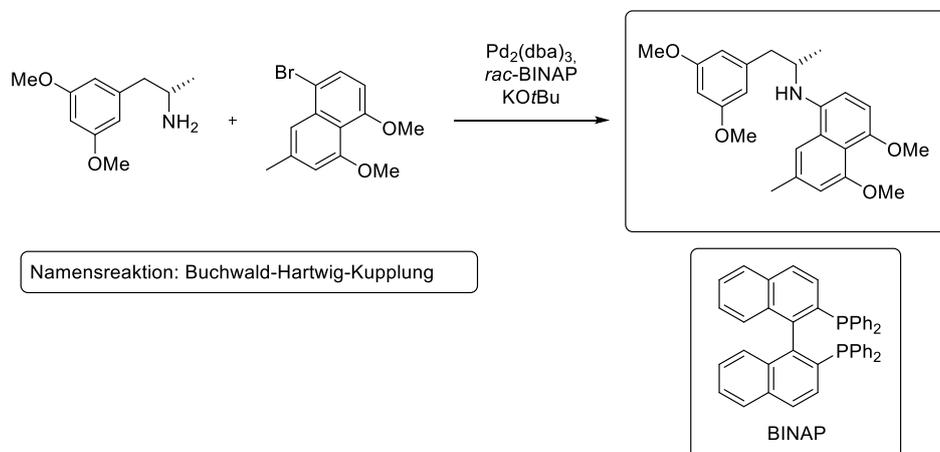
- c) Welches Produkt wird bei folgender Reaktion gebildet? Ergänzen Sie die Lücken. (*Tip: Carbonate sind im Vergleich zu OAc die bessere Abgangsgruppe*).



Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, *44*, 4442.

Aufgabe 2

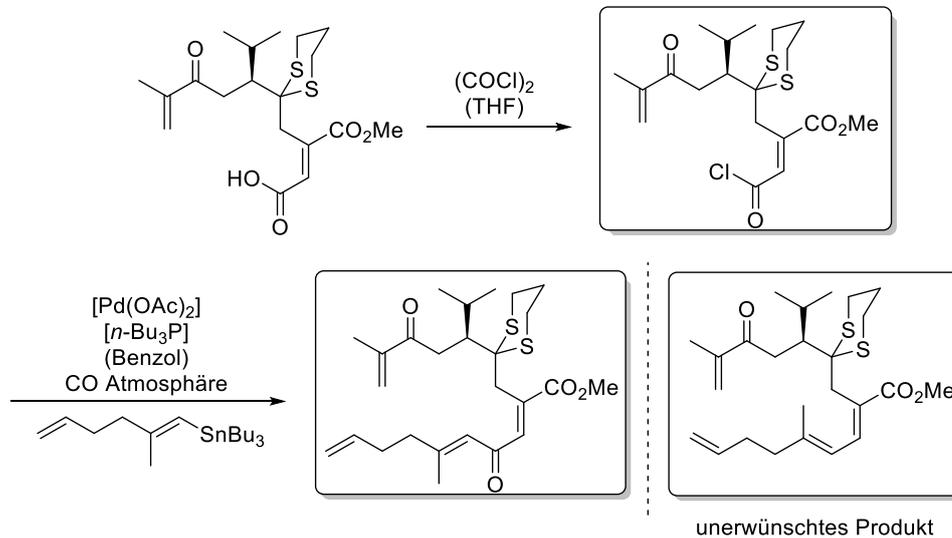
Bei der folgenden Reaktion handelt es sich um einen Schlüsselschritt in der Totalsynthese von Ancistrocladinium A. Verbinden sie die Fragmente und benennen sie die Reaktion.



J. Org. Chem. **2000**, *65*, 1144–1157.

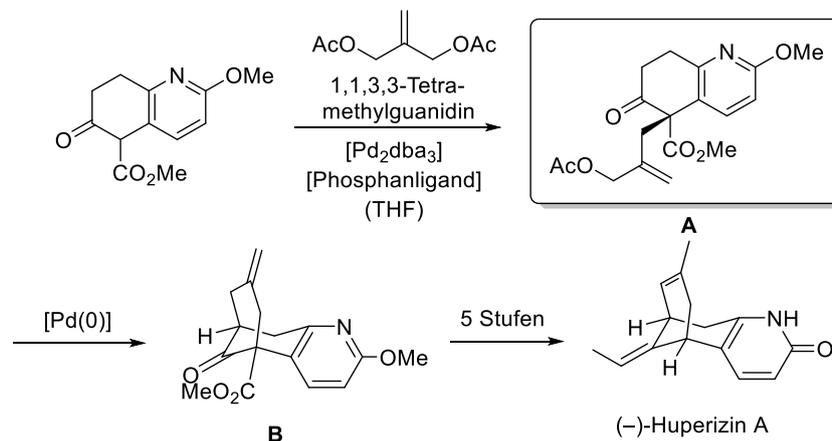
Aufgabe 3

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.



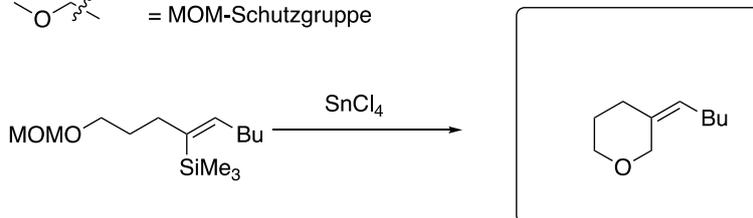
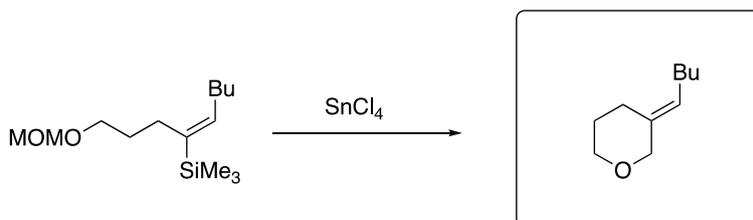
Aufgabe 4

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**!

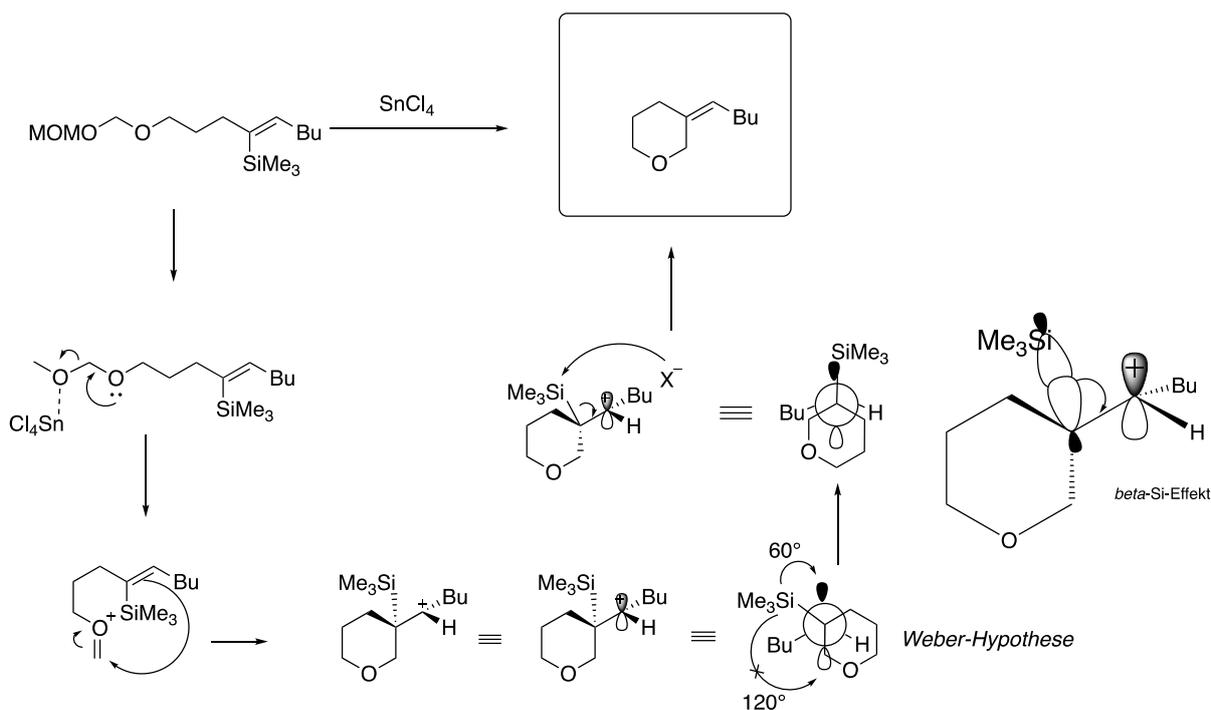


Aufgabe 1

- a) Welche Produkte erwarten Sie für die nachfolgenden Reaktionen? *Hinweis: SnCl₄ fungiert als Lewis-Säure zur Generierung eines Methylenoxonium-Ions.*

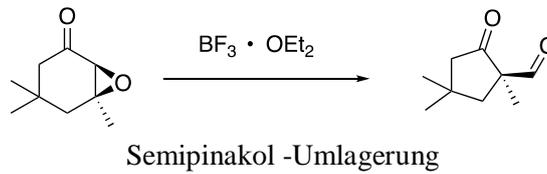


- b) Erklären Sie anhand eines geeigneten Mechanismus die beobachtete Regio- und Stereoselektivität dieser Reaktion. Berücksichtigen Sie hierbei die entscheidenden Orbitale und deren Wechselwirkungen zueinander anhand eines geeigneten Modells.

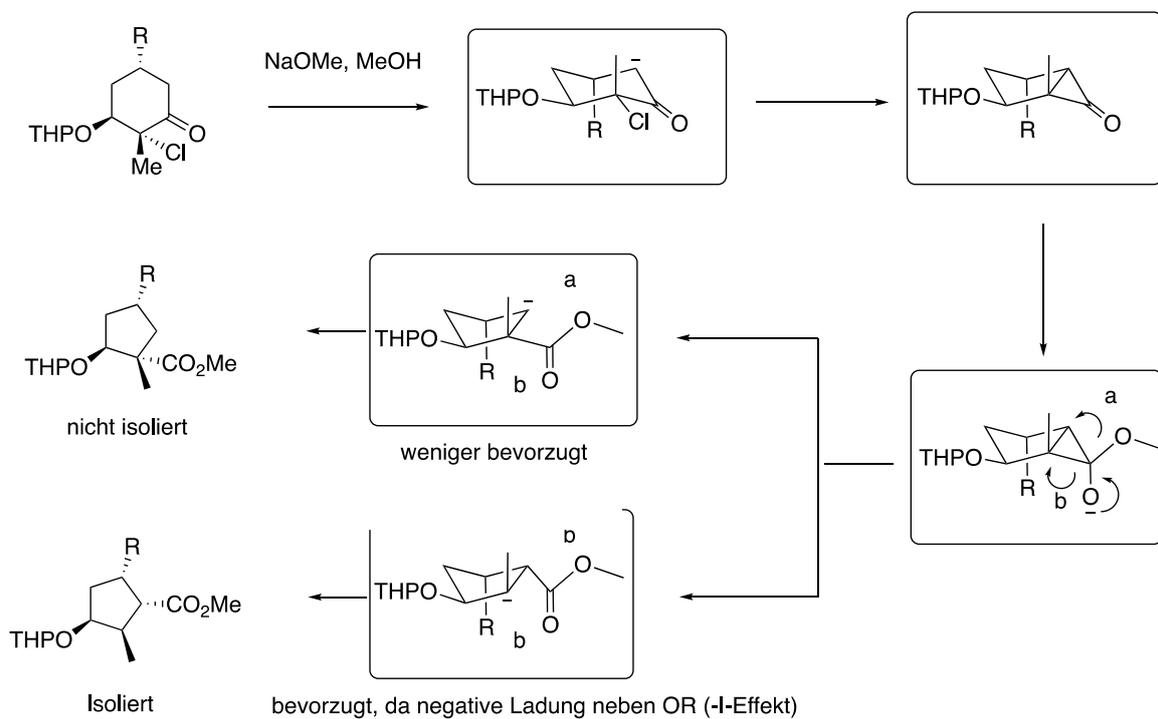


Aufgabe 2

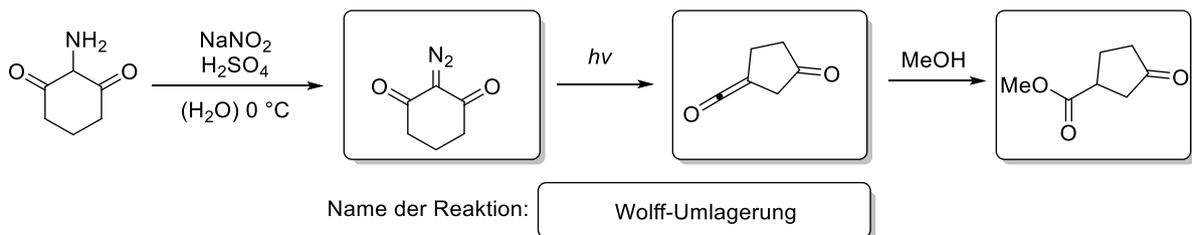
- a) Geben Sie im folgenden Beispiel den Namen der Reaktion sowie den zugrundeliegenden Mechanismus an.



- b) Um welche Umlagerung handelt es sich im folgenden Beispiel? Geben Sie die fehlenden Intermediate an, um zu den beiden möglichen Produkten zu gelangen. Achten Sie auf die Konfiguration aller neu gebildeten Stereozentren.



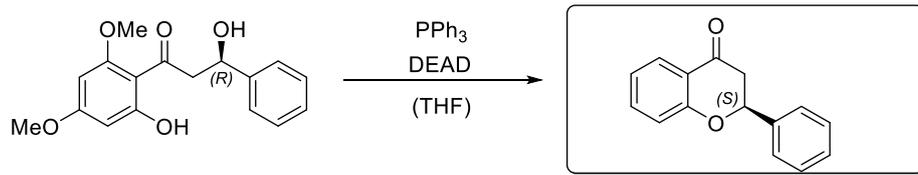
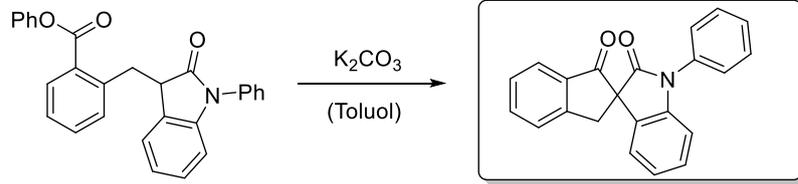
- c) Wie sieht im Folgenden das mit Methanol gebildete Produkt aus? Geben Sie die fehlenden Intermediate sowie den Namen der Reaktion an.



Aufgabe 3

Wie sehen die Produkte der folgenden Reaktionen aus?

1. Dieckmann
2. Intramolekulare Mitsunobu-Cyclisierung



Organische Synthese OC III – 6. Übung am 09.06.2022

Gruppe I: Raum 22210

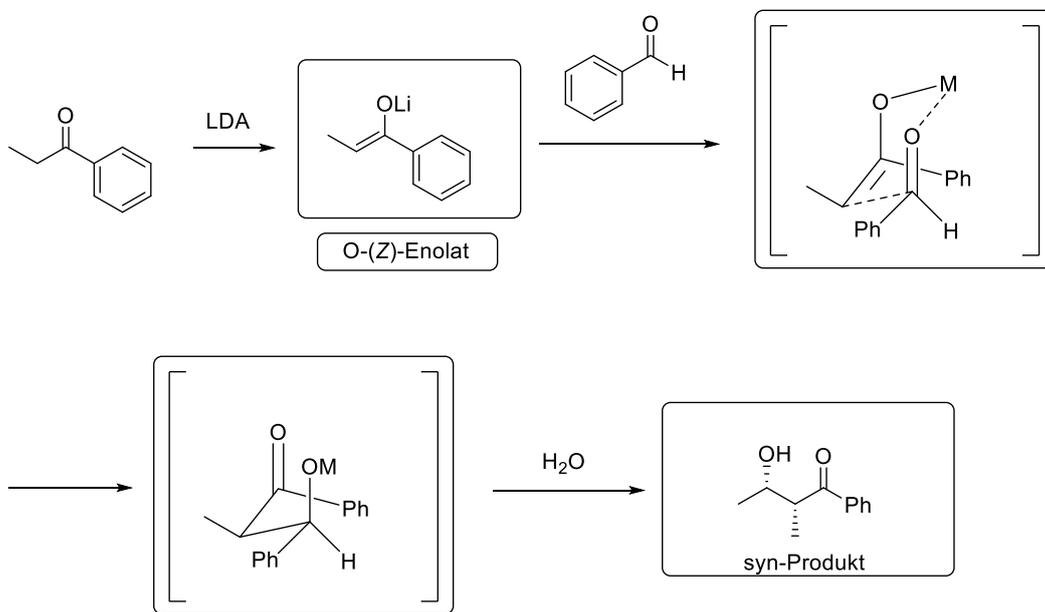
Gruppe II: Raum 14209

Gruppe III: online

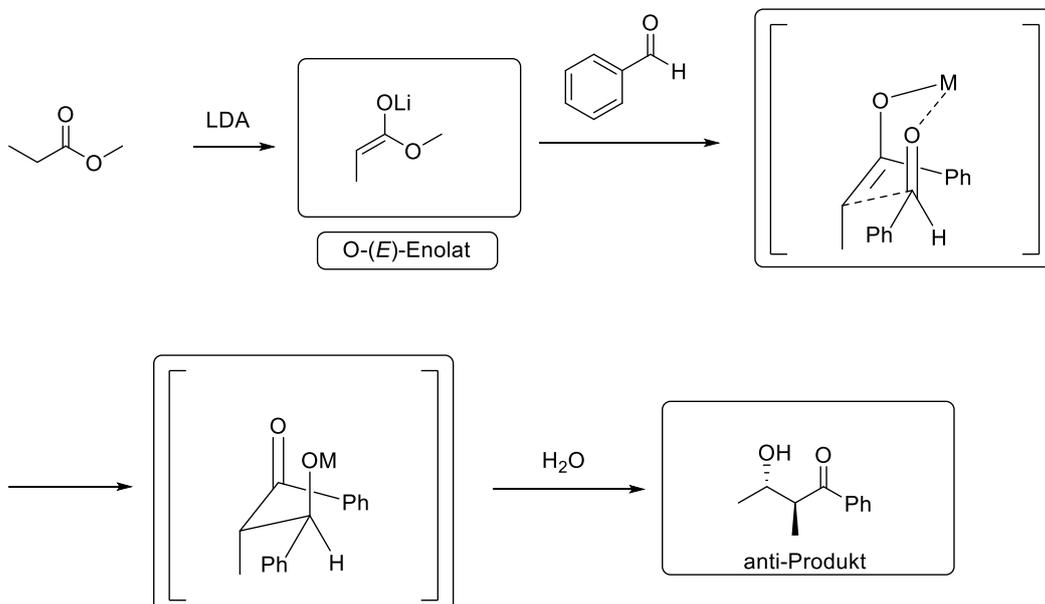
Aufgabe 1

Ergänzen Sie die folgenden Sequenzen und zeigen Sie anhand eines geeigneten Übergangszustands, wie die Entstehung des jeweilig bevorzugten Diastereomeres zu erklären ist. Welches Enolat entsteht jeweils bei der Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid?

a)

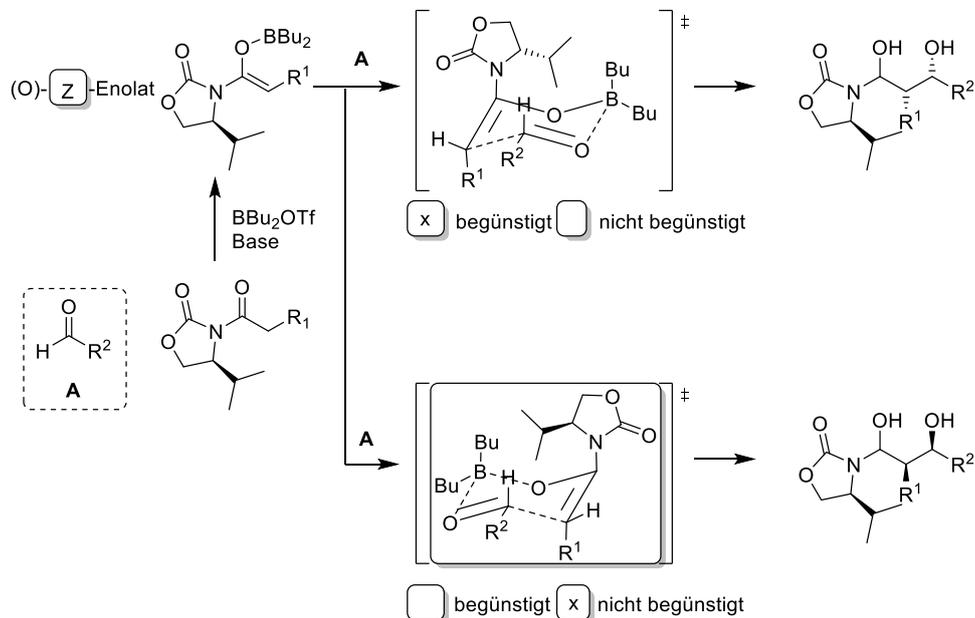


b)



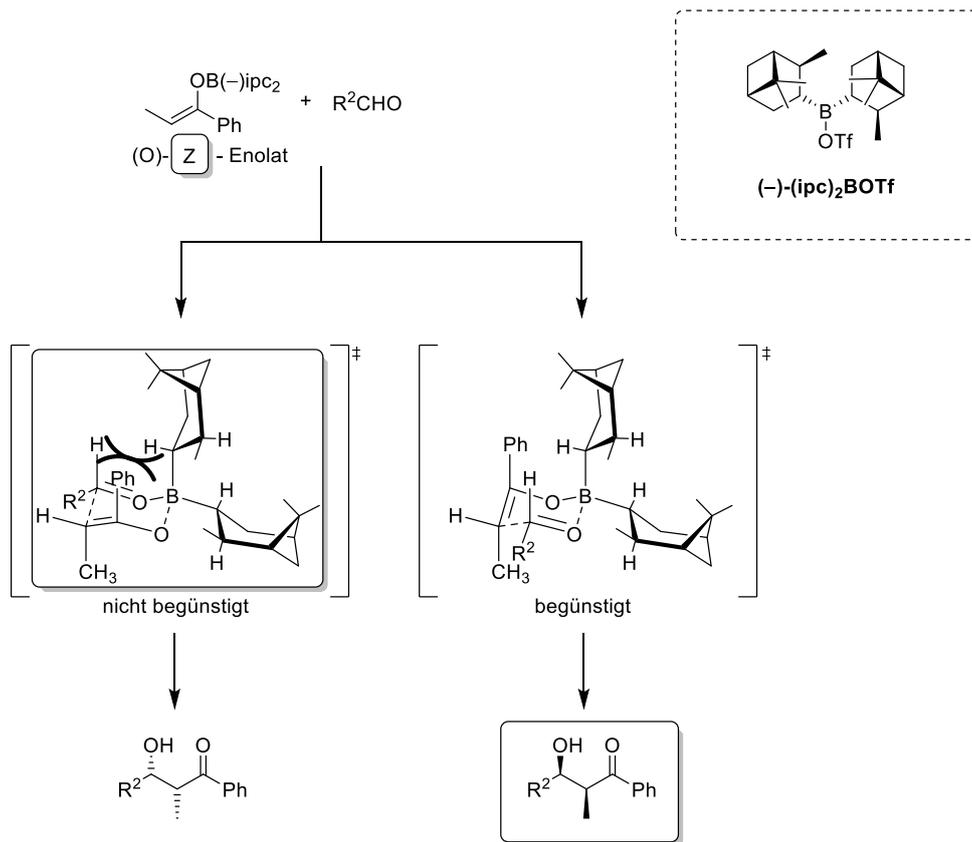
Aufgabe 2

- a) Bereits in Übung 2 haben wir uns schon mit dem *Evans* Auxiliar beschäftigt. In dieser Aufgabe sollen Sie sich zusätzlich mit dem *Zimmermann-Traxler* Übergangszustand beschäftigen. Füllen Sie dazu die Lücken aus.



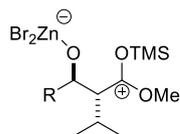
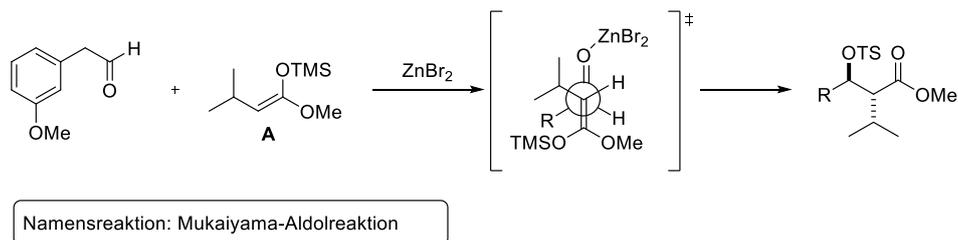
Pure & Appl. Chem. **1981**, 53, 1109.

- b) Auch ein chirales Metallfragment kann dazu verwendet werden, um eine bestimmte Diastereoselektivität in einer Aldoladdition zu induzieren. *Paterson et al.* hat schon 1990 (–)-(ipc)2BOTf (siehe unten) in diastereo- und enantioselektiven Aldoladditionen eingesetzt. Ergänzen Sie die Lücken. Warum wird in diesem Beispiel mit hoher Diastereoselektivität (*d.r.* > 30:1) das *syn*-Produkt gebildet? Warum ist der bereits gezeichnete Übergangszustand, gegenüber dem anderen, bevorzugt?



Aufgabe 3

Neben den in Aufgabe 2 behandelten Möglichkeiten können auch Lewis-Säuren verwendet werden, um Aldolreaktionen selektiv durchzuführen. Zeichnen sie das entstehende Produkt und benennen sie die dazugehörige Namensreaktion. Gehen sie dabei auch auf den offenkettigen Übergangszustand ein. Wie würde das Produkt aussehen, wenn **A** in (*E*)-Konfiguration vorliegen würde?



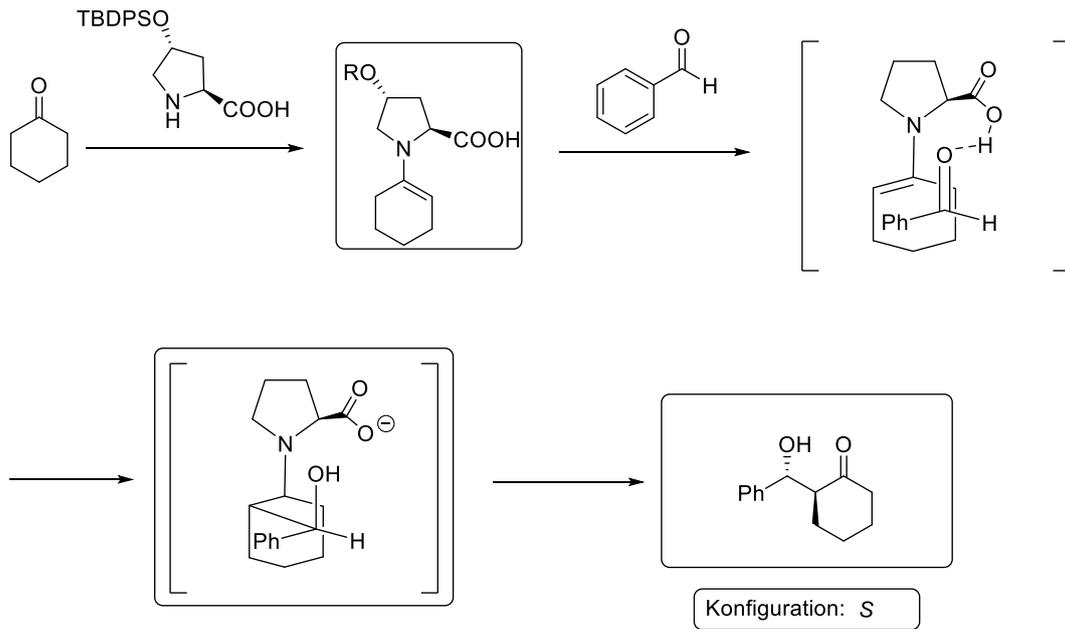
Über β -Silyl-Kation:

Bei Lewis-Säuren, die nicht so stark an das Sauerstoffatom binden, kann die TMS-Gruppe intramolekular auf das andere Sauerstoffatom übertragen werden. Dabei wird die Lewis-Säure wieder freigesetzt.

Die Konfiguration von **A** hat keinen Einfluss auf das Produkt.

Aufgabe 4

Die Enaminkatalyse ist eine häufig verwendete Methode zur Übertragung von Chiralität in organokatalytischen Reaktionen. Hayashi und Mitarbeiter haben in diesem Zusammenhang eine enantio- und diastereoselektive Aldol-Reaktion entwickelt. Geben Sie das Produkt der Umsetzung von Benzaldehyd mit Cyclohexanon an und erklären Sie anhand eines geeigneten Übergangszustandes die Stereoselektivität der Reaktion. Bestimmen Sie nach der *Cahn-Ingold-Prelog*-Konvention die Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums.



Organische Synthese (OC III) – 7. Übung am 13.06./14.06.2022

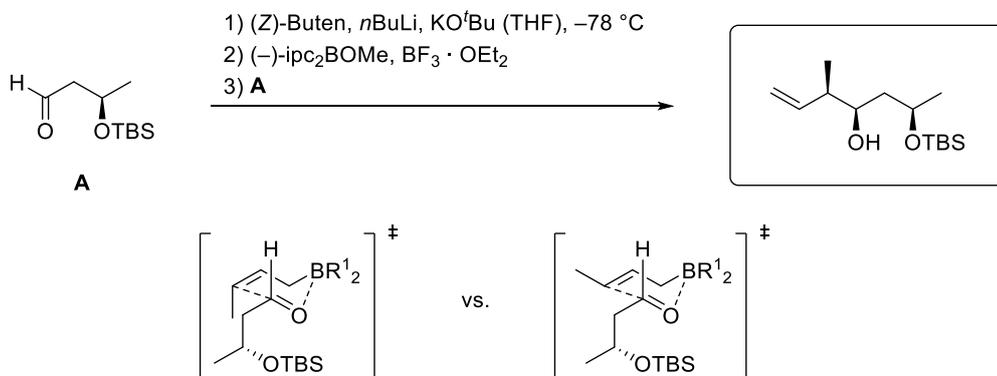
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Zoom

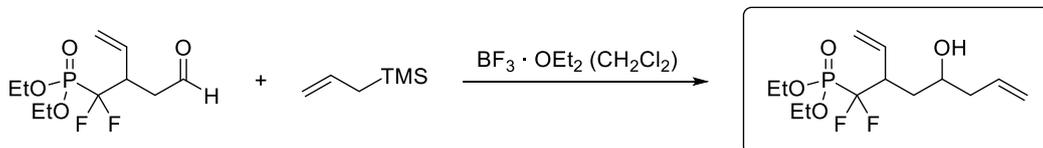
Aufgabe 1

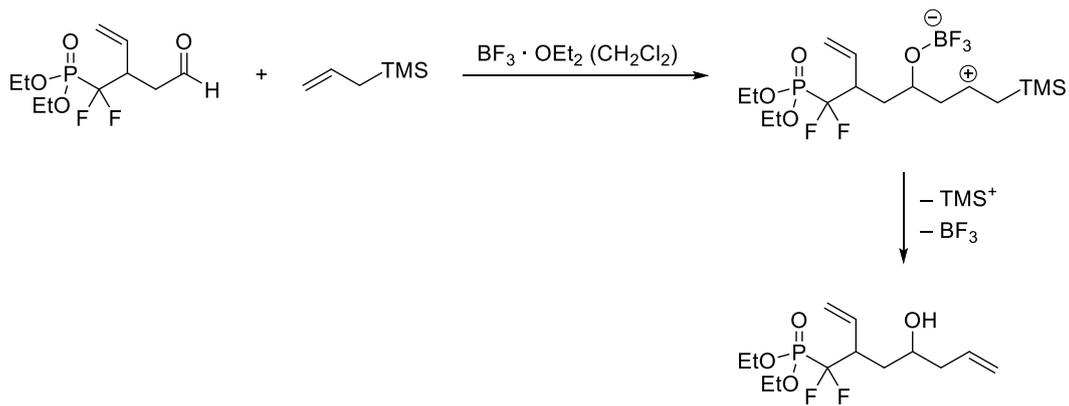
- a) Aldehyd **A** wird in folgender Reaktionssequenz umgesetzt. Geben Sie das Produkt der Reaktion an und zeichnen Sie den für die Diastereoselektivität entscheidenden Übergangszustand. Welches Produkt würde entstehen, wenn anstelle von (*Z*)-Buten das entsprechende (*E*)-Analogon verwendet werden würde? *Hinweis: Die Absolute Konfiguration des Produkts kann vernachlässigt werden. TBS = tert-Butyldimethylsilyl*



(*E*)-Buten statt (*Z*)-Buten: *anti* statt *syn* (siehe rechter ÜZ)

- b) Ein Silan wird unter *Lewis*-Säure-Katalyse mit einem Aldehyd umgesetzt. Geben Sie das Produkt der Reaktion an und formulieren Sie den Reaktionsmechanismus. Welche Stoffklasse kann neben dieser Art von Silanen ebenfalls verwendet werden, um zur gleichen Produktstruktur zu kommen?

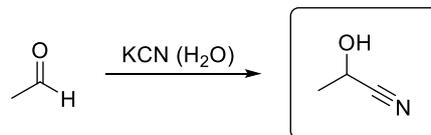




Alternative Reagenzien: Alkene \rightarrow Carbonyl-En-Reaktion

Aufgabe 2

Ihnen ist bereits die Kolbe-Nitrilsynthese bekannt, bei der ein Cyanid eine S_N2 -Reaktion mit Alkylhalogeniden eingeht. Als Elektrophile können auch Carbonylverbindungen genutzt werden. Geben Sie das Produkt der Reaktion an. Welche von der Carbonylgruppe abgeleitete funktionelle Gruppe kann ebenfalls als Elektrophil fungieren und wie heißt diese Reaktion?

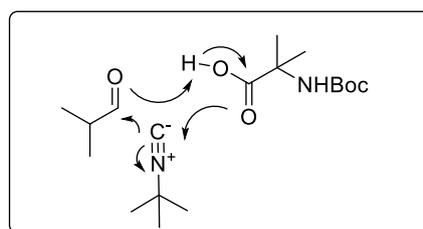
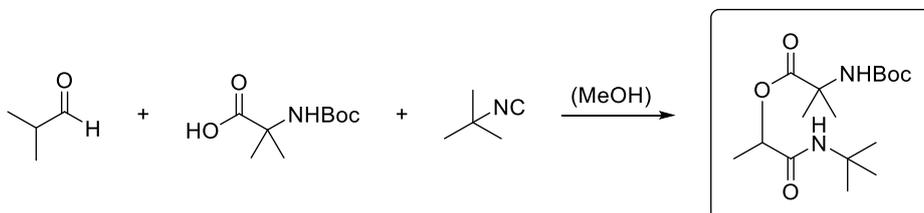


Cyanhydrin-Synthese, Alternative Gruppe: Imine \rightarrow Strecker-Reaktion

Aufgabe 3

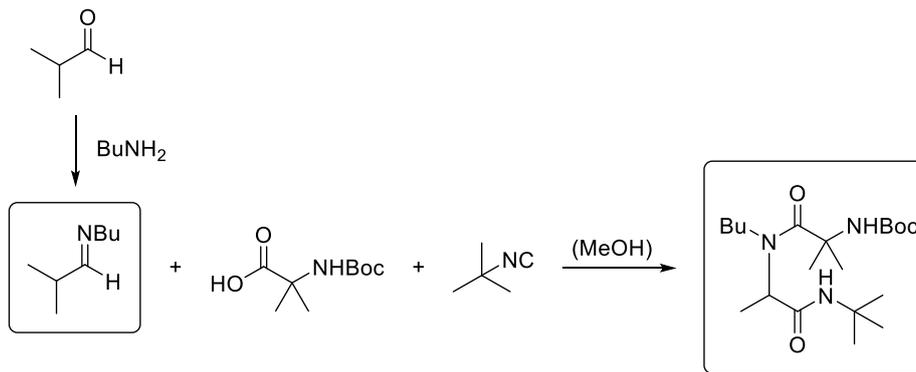
Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an:

a) Wie sieht der Übergangszustand der folgenden Reaktion aus?



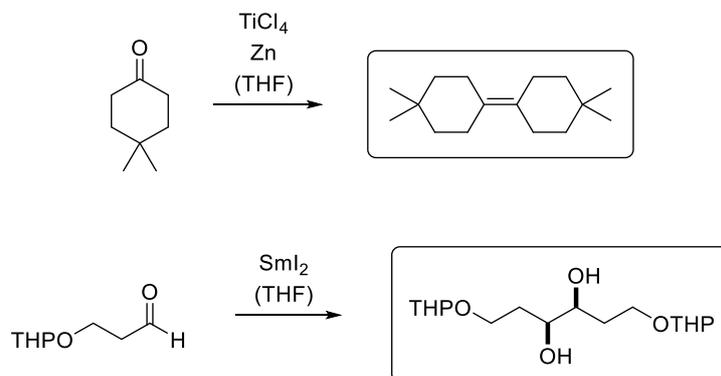
Übergangszustand

b)



Aufgabe 4

Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an. *Hinweis: Titan(IV)-chlorid kann durch Zink in situ reduziert werden.*



Organische Synthese (OC III) – 8. Übung am 20.06./21.06.2022

Gruppe I: Raum 22210

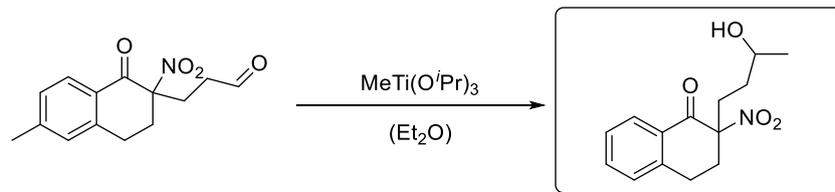
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Zoom

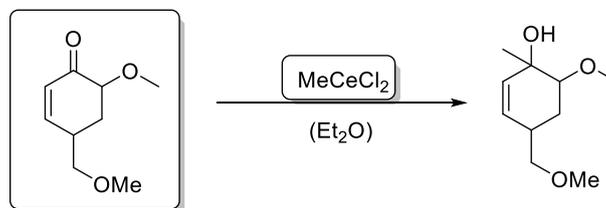
Aufgabe 1

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

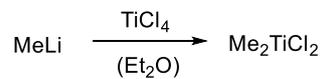
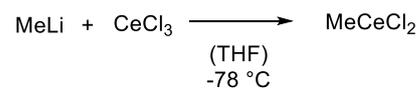
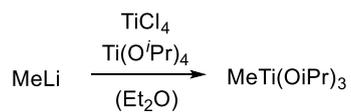
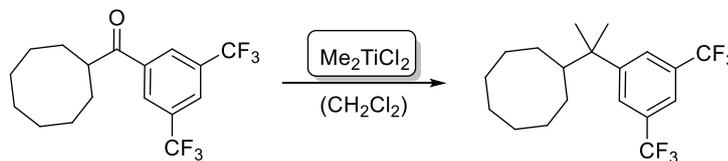
a)



b)



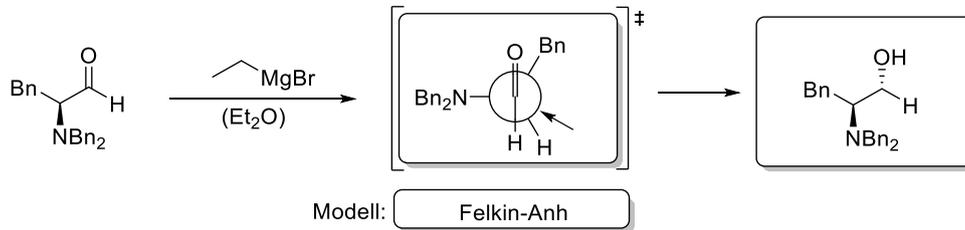
c)



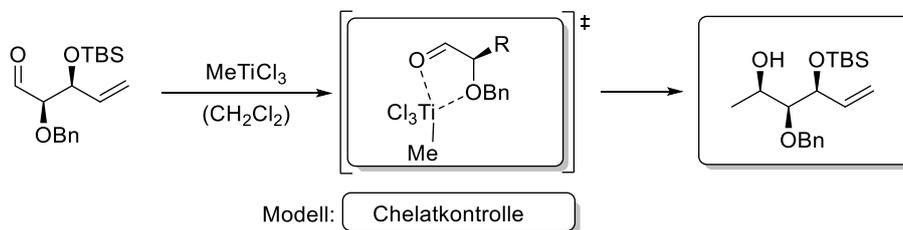
Aufgabe 2

Zur Kontrolle der Diastereoselektivität in nicht-zyklischen Systemen werden häufig zwei Modelle betrachtet. Wenden sie die Modelle auf die folgenden Additionen an Carbonylverbindungen an.

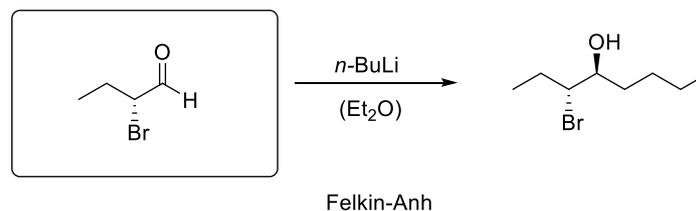
a)



b)

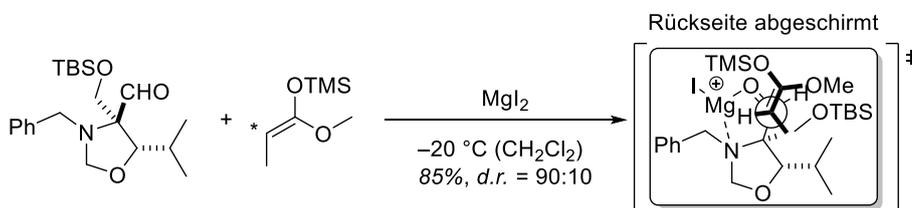


c)

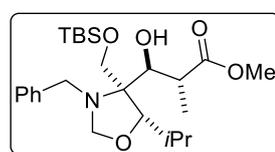


Aufgabe 3

Corey und Mitarbeiter haben eine diastereoselektive Aldoladdition in der Totalsynthese von Iactacystin verwendet. Wodurch wird die hohe Diastereoselektivität induziert? Zeichnen Sie den Übergangszustand und füllen Sie die restlichen Lücken. [Tipp: Im Produkt steht der Methyl-Substituent (*; Silylenolether) und der entstehende Alkohol anti zueinander.]



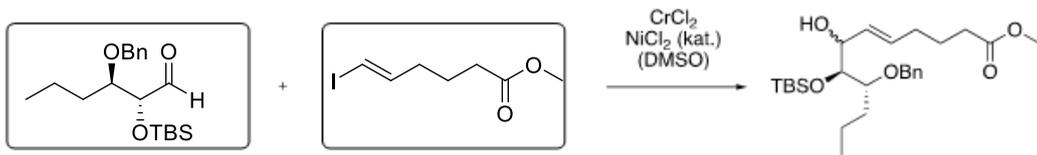
Grund für Diastereoselektivität:
Chelat-Effekt
Selektivität mit Silylenolether => anti
(nur in dieser VL)



anti -Produkt

Aufgabe 4

Auf Ihrem Weg zur Naturstoffsynthese von Herbarumin I haben *Sabino et. al.* folgende Reaktionsequenz zur Synthese des unten dargestellten Allylalkohols verwendet. Geben Sie die verwendeten Edukte und den Namen der Reaktion an.



Name: Nozaki Hiyama

Organische Synthese (OC III) – 9. Übung am 27.06./28.06.2022

Gruppe I: Raum 22210

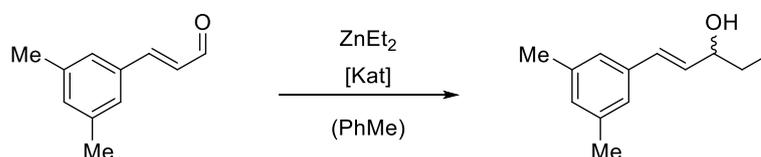
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Zoom

Aufgabe 1

Enantiomerenangereicherte Alkohole sind wichtige Bausteine in der organischen Synthese. Häufig können diese durch (enantioselektive) Carbonyladditionsreaktionen aufgebaut werden. Die Absolutkonfiguration kann dabei beispielsweise durch chirale Reagenzien oder chirale Substrate vorgegeben werden.

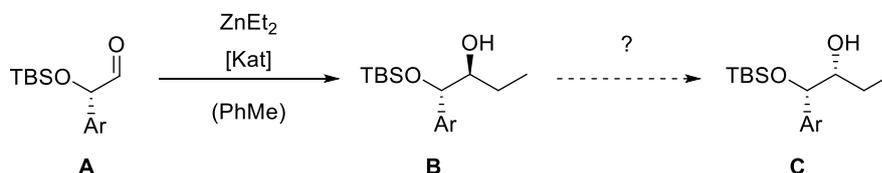
- a) Kommentieren Sie stichpunktartig, mit welchen Reagenzien folgende Reaktion enantioselektiv katalysiert werden könnte und wie sich die beiden Optionen unterscheiden.



Option 1: chiraler Aminoalkohol (bsp. DAIB), Aktivierung des ZnEt_2 durch Koordination an chiraler aminoalk. --> chirales Reagenz

Option 2: chirale Lewisäure (bsp. Ti-based), Aktivierung des Aldehydes durch LA Koordination --> chirales Substrat

- b) Sie haben sich in Ihrer synthetischen Planung verschätzt. Nachdem Sie **A** aufwendig mit einem hohen enantiomeren Überschuss (98% *ee*) synthetisiert hatten, ergab die anschließende Carbonyladdition das unerwünschte Diastereomer **B** (warum?). Wie können Sie ausgehend hiervon dennoch **C** erhalten?



Permutation: Oxidation zum Keton, dann Reduktion mit DIBAL-H zb. Angriff des Nucleophils (H^-) sollte wieder von vorne kommen

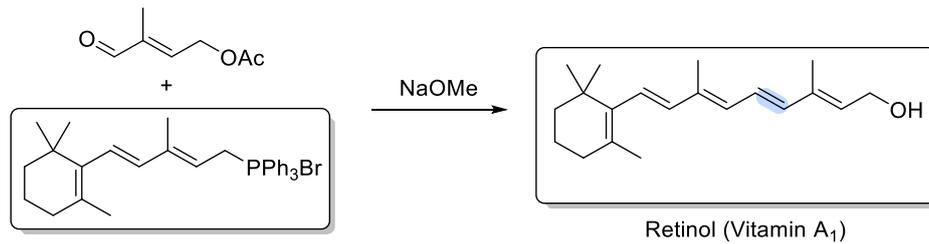
Warum: Chelatkontrolle



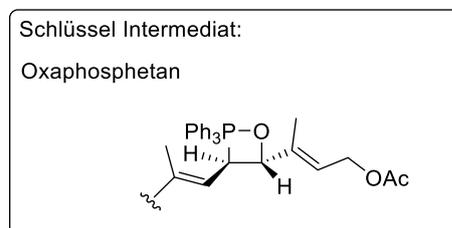
Org. Lett. 2013, 15, 6174–6177

Aufgabe 2

- a) Aus dem angegebenen Aldehyd kann durch eine Wittig-Reaktion direkt Retinol (Vitamin A₁) synthetisiert werden. Geben Sie das benötigte Reagenz und das entsprechende Produkt an.

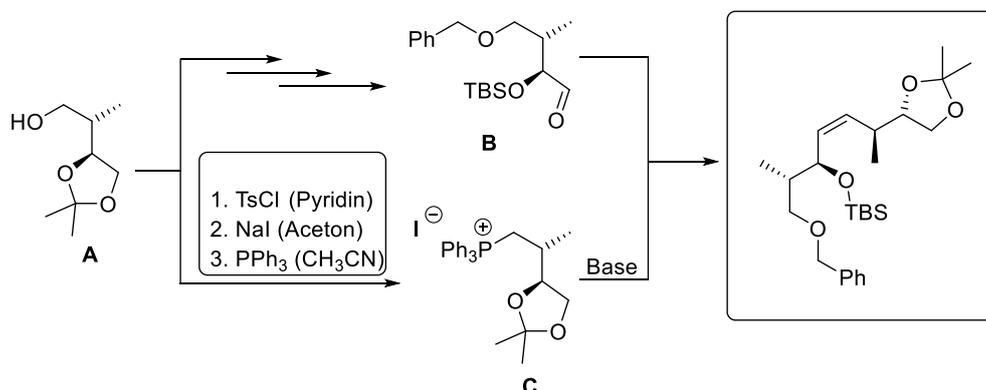


- b) Wie erklären Sie die hier zu beobachtende Stereoselektivität, geben Sie dazu das entscheidende Intermediat der Reaktion an. Was würde passieren, würde LHMDS als Base eingesetzt werden (Triebkraft der Reaktion?)?



Selektivität: stabiles Ylid nach Deprotonierung, "später ÜZ", trans Oxaphosphetan \rightarrow (*E*)
Mit Li-Basen: Öffnung des Oxaphosphetans \rightarrow Gemisch aus *E/Z*, Triebkraft der wittig rxn: Oxophilie des phosphors

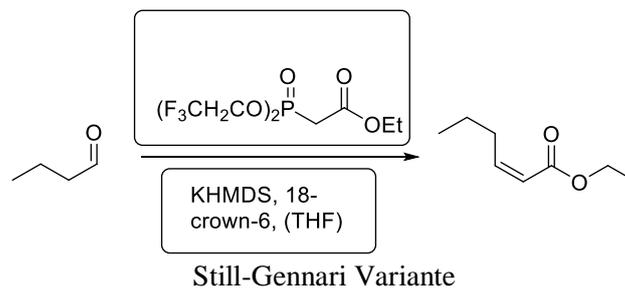
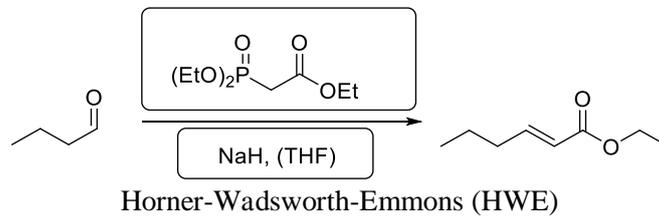
- c) Aus Alkohol **A** können die Verbindungen **B** und **C** hergestellt werden. Geben Sie Reagenzien an, um Alkohol **A** in drei Stufen in das Phosphoniumsalz **C** zu überführen. Was entsteht bei der Reaktion von **B** mit der deprotonierten Form von **C**? Wie erklärt sich die Stereoselektivität?



Selektivität: instabiles Ylid nach Deprotonierung, "früher ÜZ", cis Oxaphosphetan \rightarrow (*Z*)

Aufgabe 3

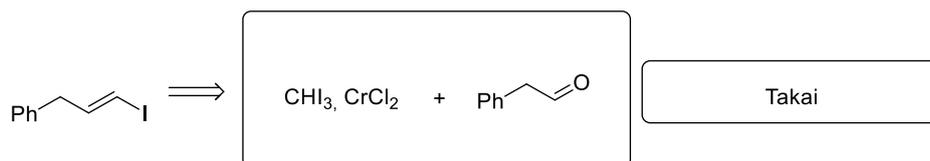
Anstelle von Phosphoryliden können Olefine auch mithilfe von Phosphonaten aufgebaut werden. Geben Sie die Reagenzien für eine derartige Transformation an. Welche Namensreaktion ist damit assoziiert und wie kann diese modifiziert werden, um (Z)-Alkene zu erzeugen?



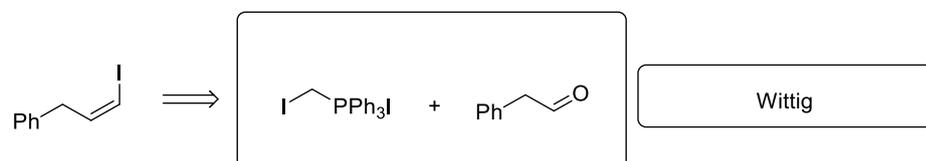
Aufgabe 4

Die unten gezeigten Bausteine können retrosynthetisch in Carbonylverbindungen und Olefinierungsreagenzien zerlegt werden. Geben Sie diese mit den damit assoziierten Namensreaktionen an.

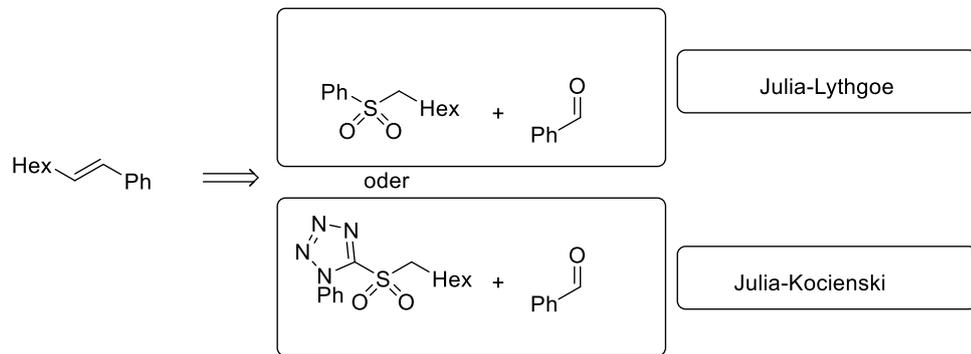
a)



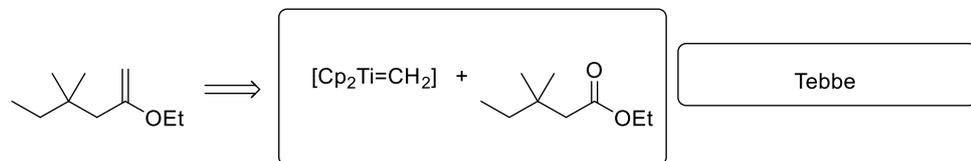
b)



c)



d)



Organische Synthese (OC III) – 10. Übung am 04.07./05.07.2022

Gruppe I: Raum 22210

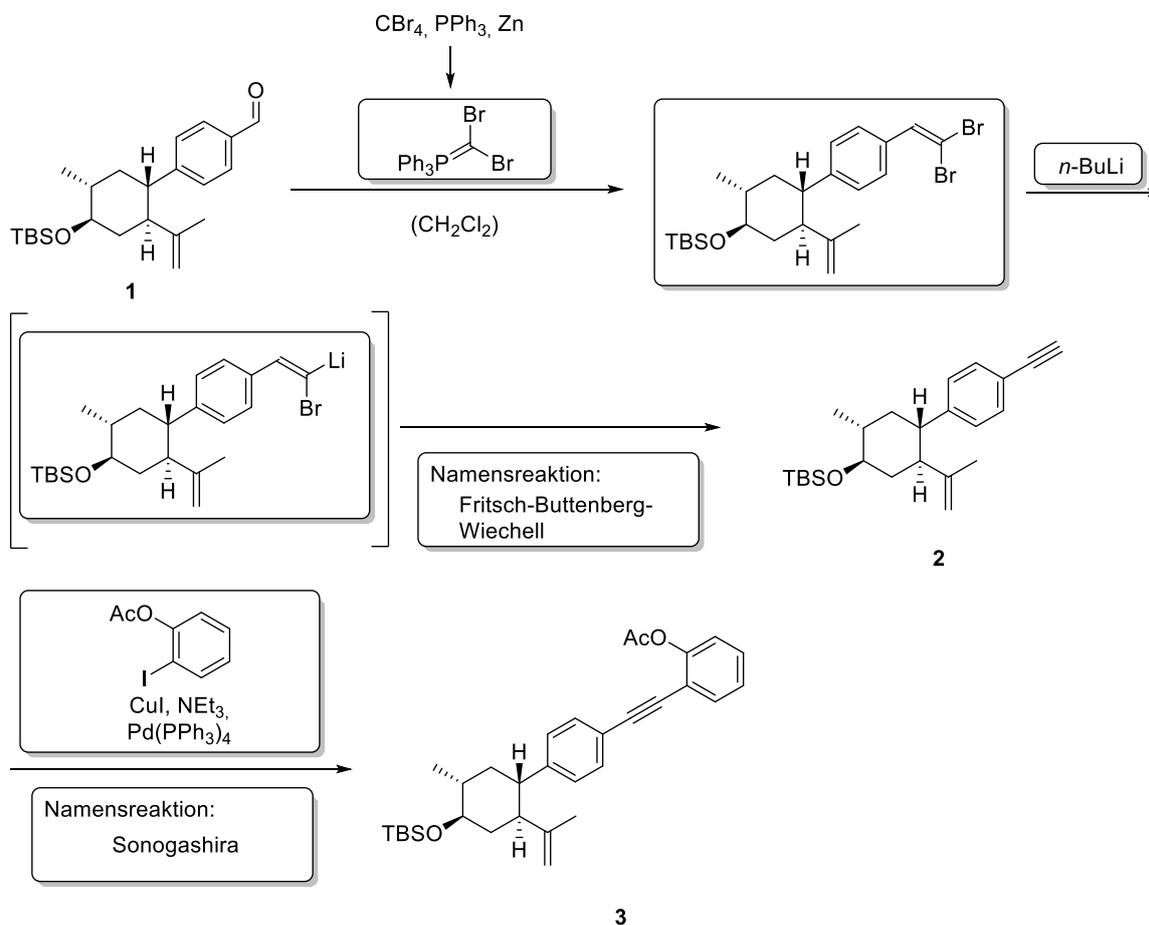
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Zoom

Aufgabe 1

Wang *et al.* haben im Jahr 2006 auf dem Weg zur Totalsynthese von (+)-Machaeriol D folgende Reaktionssequenz verwendet, um Verbindung **3** zu synthetisieren.

- a) Füllen Sie im nachfolgenden Schema die fehlenden Lücken mit den entsprechenden Verbindungen und Namensreaktionen aus.

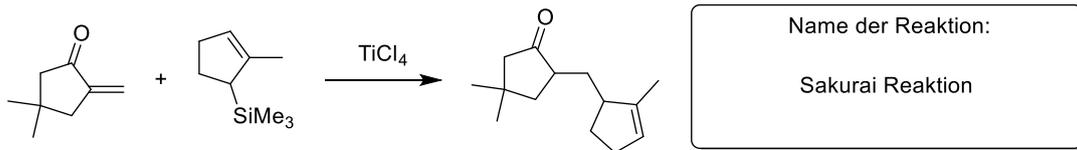
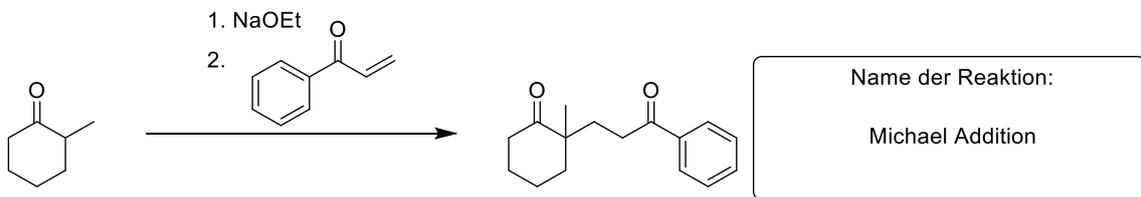
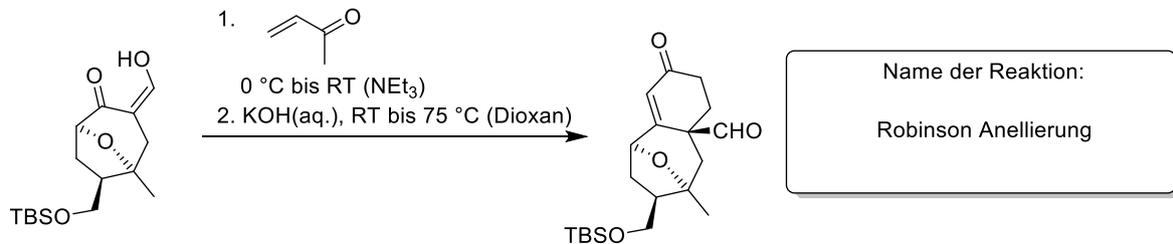


- b) Wie lautet der Name der Reaktionssequenz, welche zur Herstellung von Verbindung **2** ausgehend von **1** verwendet wurde?

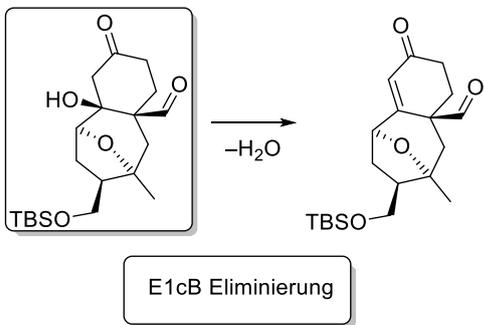
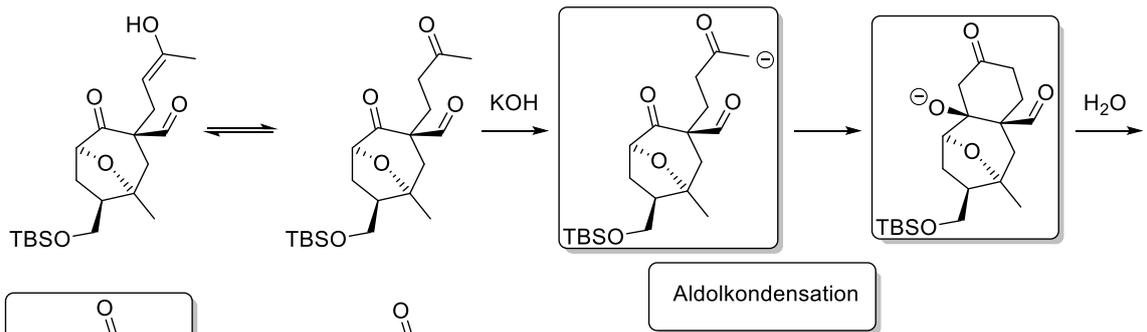
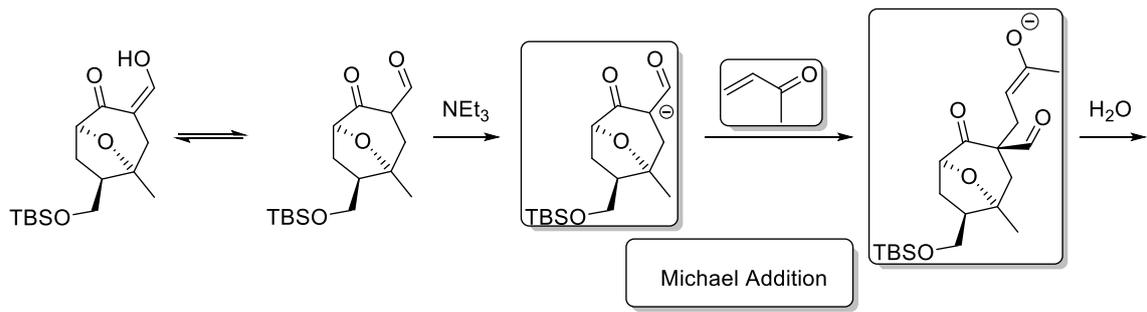
Corey-Fuchs

Aufgabe 2

- a) In dieser Aufgabe finden Sie drei unterschiedliche Reaktionen, bei denen es sich um eine C-C-Verknüpfungsreaktion durch Addition handelt. Benennen Sie die Namensreaktion.

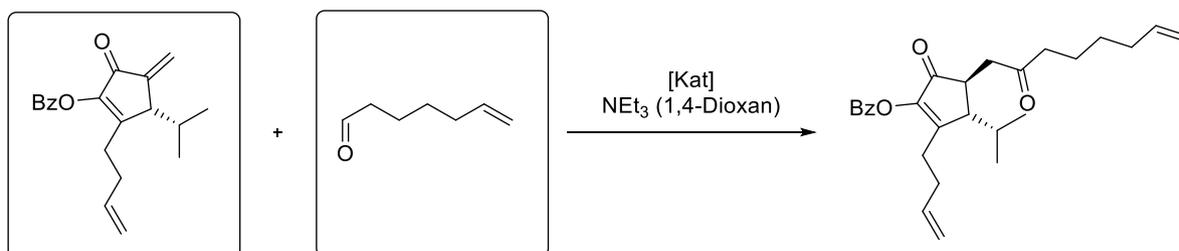


- b) Anhand der in Teilaufgabe a) vorgestellten Reaktion wollen wir den Mechanismus dieser Reaktion nachvollziehen. Füllen sie die Lücken des Mechanismus der Robinson Anellierung.



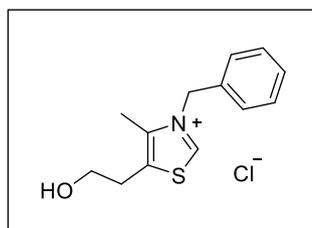
Aufgabe 3

Bei der Totalsynthese von Roseophilin wird das Fragment **A** unter Verwendung des Katalysators 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-thiazoliumchlorid hergestellt. Zeichnen sie den Katalysator und benennen sie die Reaktion. Welche Edukte werden bei der Reaktion eingesetzt?



Name: Stetter-Reaktion

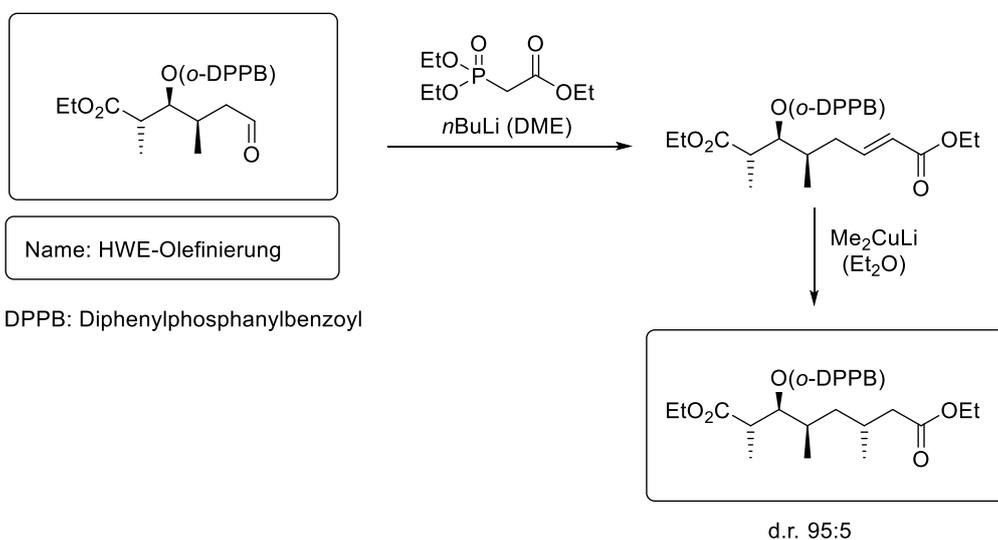
Kat:



J. Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 8509-8514.

Aufgabe 4

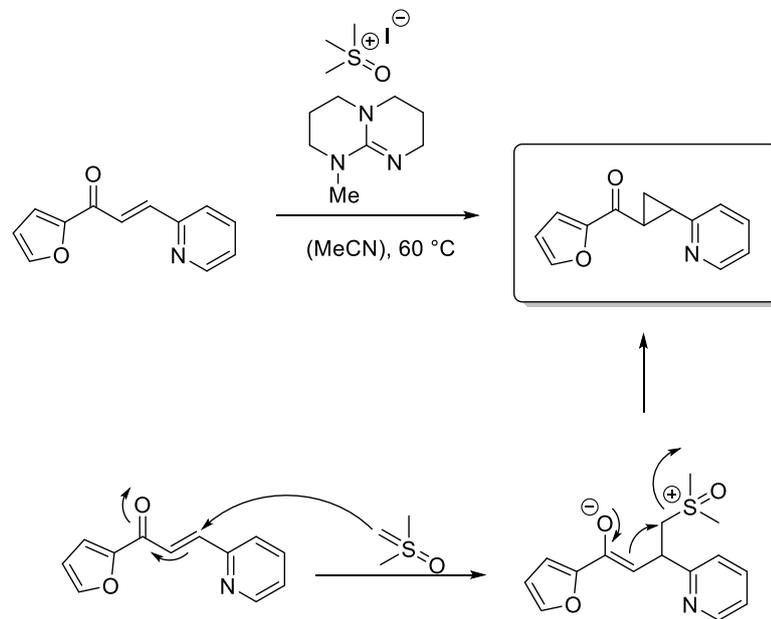
In der untenstehenden Sequenz soll ein größerer Synthesebaustein diastereoselektiv aufgebaut werden. Vervollständigen sie die fehlenden Lücken und benennen sie die erste Reaktion.



Chem. Eur. J. **2000**, *6*, 1519-1524.

Aufgabe 5

Taylor und Mitarbeiter haben im Jahre 2009 folgende Reaktion in Ihrer Publikation vorgestellt. Ergänzen Sie das Produkt und geben Sie den Mechanismus der Reaktion an.



Das Sulfoniumsalz wird mit der oben angegebenen Base deprotoniert und greift dann nukleophil an der Doppelbindung an

Organische Synthese (OC III) – 11. Übung am 11.07./12.07.2022

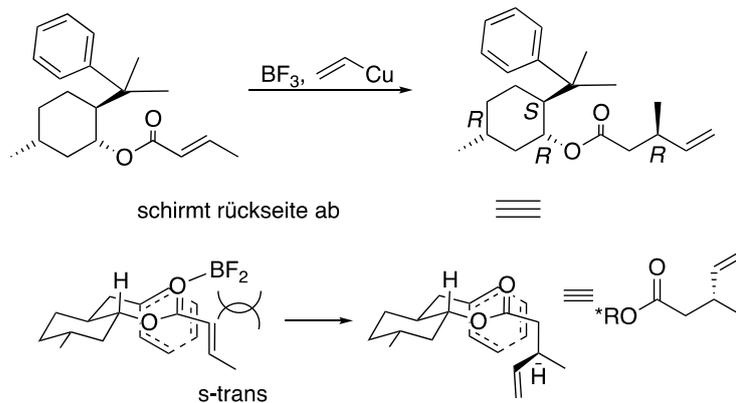
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

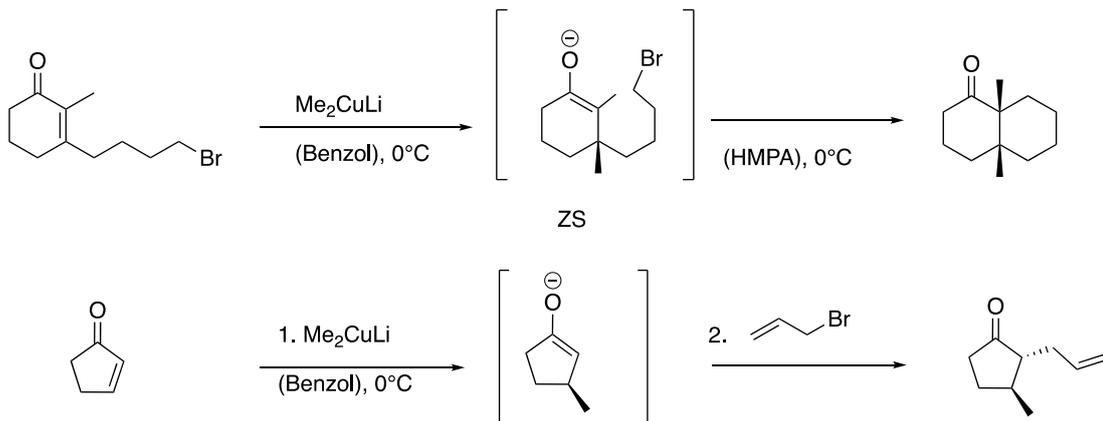
Gruppe III: Zoom

Aufgabe 1

- a) Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion mit dessen Absolutkonfiguration an. Erklären Sie anhand eines geeigneten Modells die beobachtete Diastereoselektivität und bestimmen Sie nach der *Cahn-Ingold-Prelog*-Konvention (*RS*-System) die Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums.

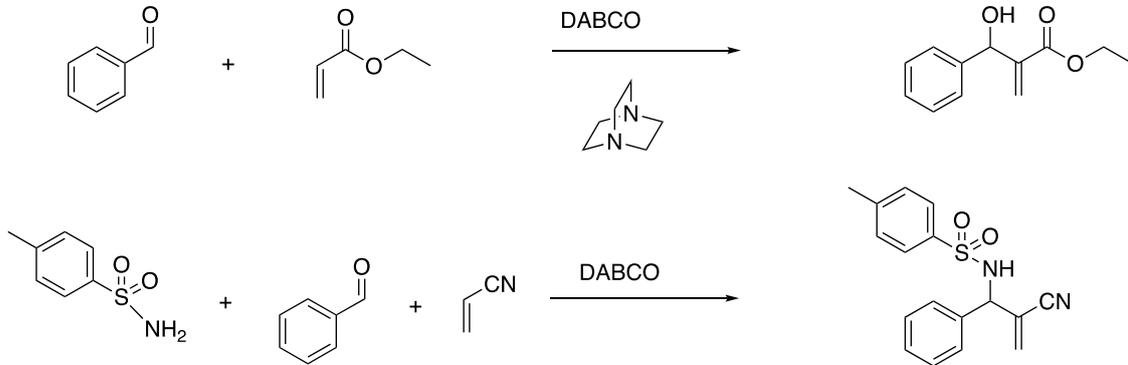


- b) Die durch die Reaktion von Cupraten mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen ermöglichten Folgereaktionen macht man sich im Aufbau komplexer Moleküle zu Nutze. Welche Verbindungen entstehen hier? Achten Sie hierbei auf die Relativkonfiguration.



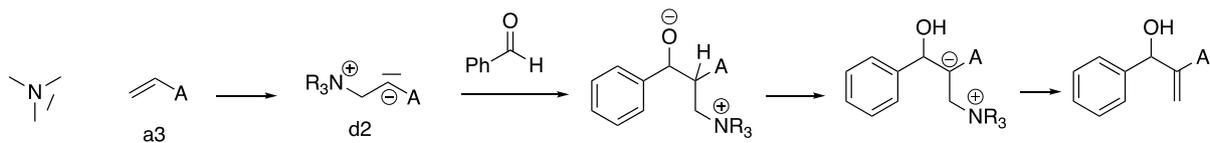
Aufgabe 2

- a) Ergänzen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen mit Edukten, Produkten und Reagenzien. Wie ist der Name dieser Reaktion?



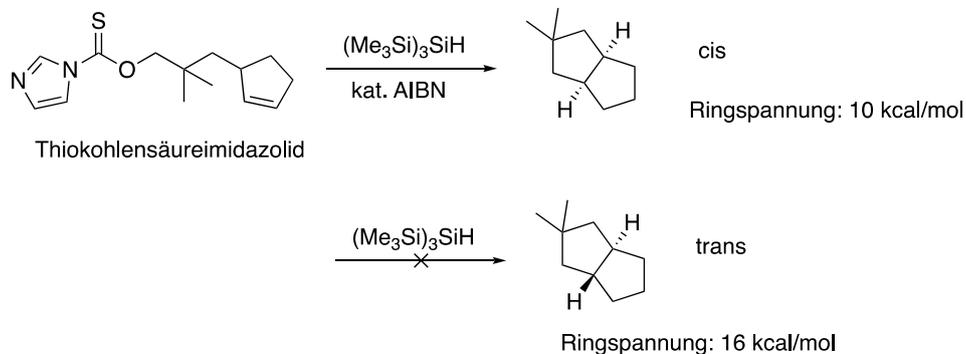
Baylis Hillman-Reaktion

- b) Geben Sie den Mechanismus für das erste Reaktionsbeispiel an.

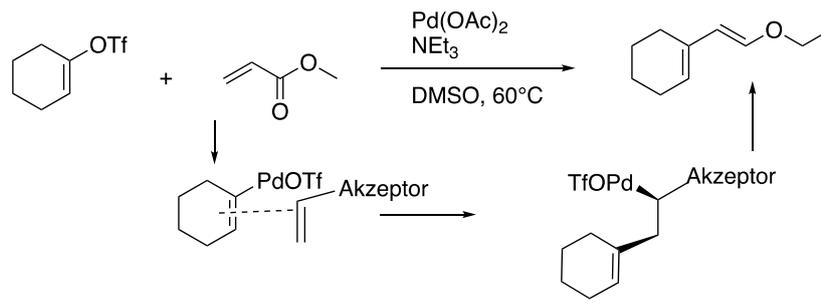


Aufgabe 3

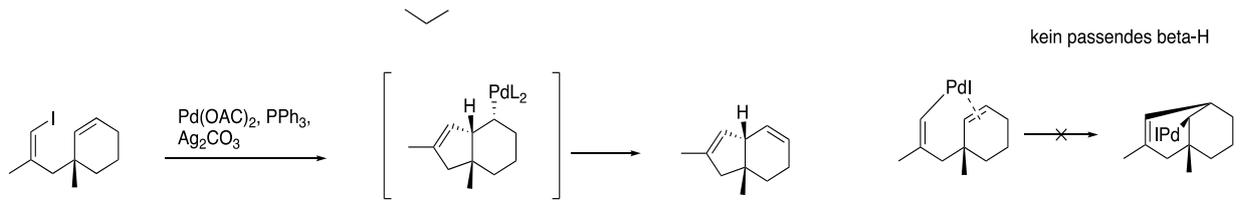
Viele Radikalreaktionen sind aufgrund der reaktiven Intermediate oft nicht das erste Mittel der Wahl, jedoch bieten sie eine Vielfalt an Möglichkeiten. Sowohl die inter- als auch die intramolekulare Radikaladdition kann in einigen Fällen erfolgreich zum Aufbau von C-C-Bindungen genutzt werden. Geben Sie das Produkt und den Mechanismus der folgenden Reaktion an. Gibt es eine Vorzugsconfiguration des Produkts?



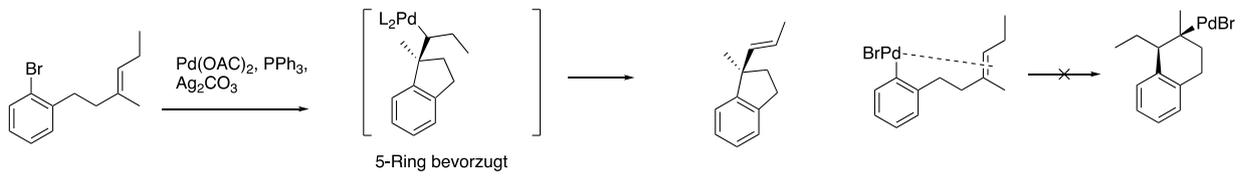
5-exo-trig-Cyclisierung



c)



d)



Organische Synthese OC III – 12. Übung am 18.07.2022

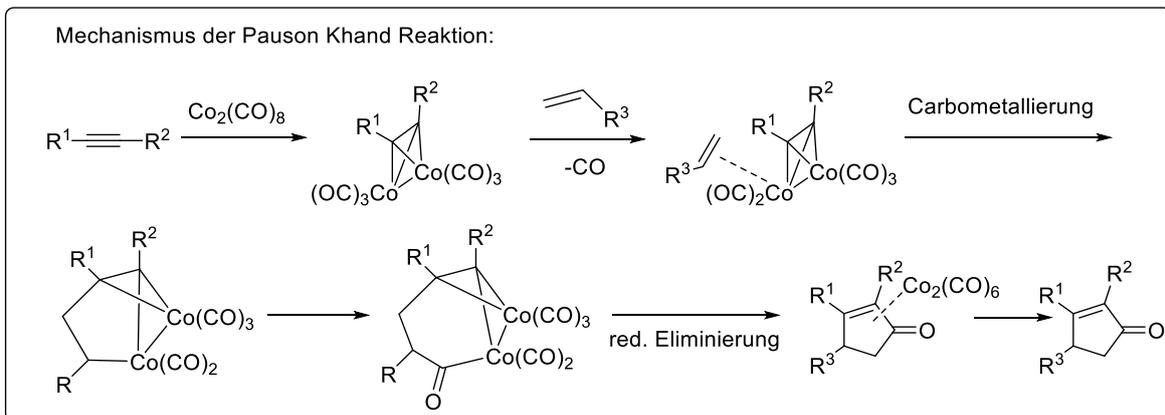
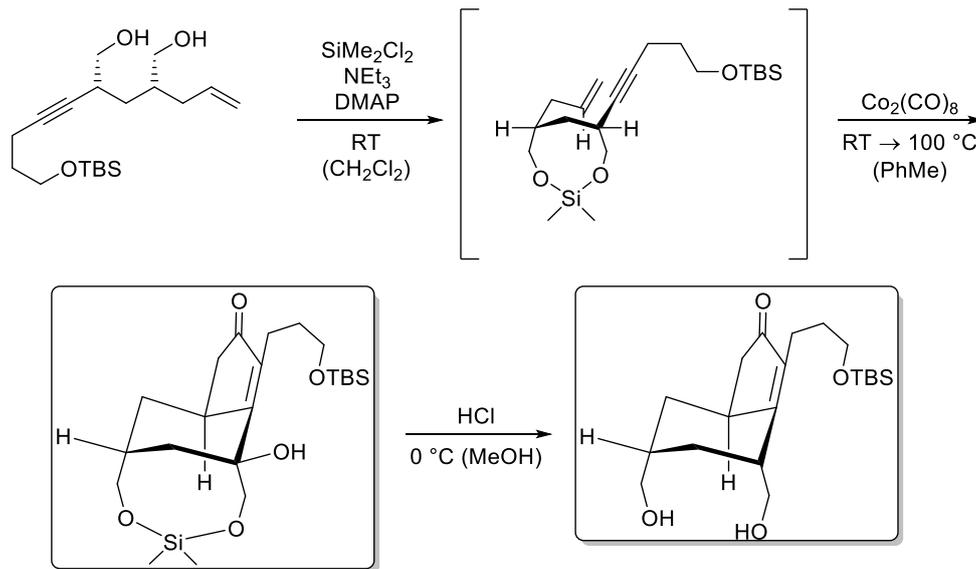
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 14209

Gruppe III: online

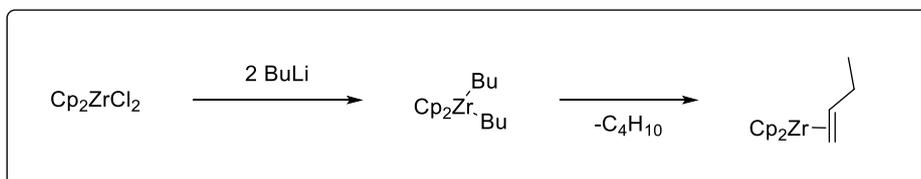
Aufgabe 1

- a) *Takayama* und Mitarbeiter konnten 2011 den Naturstoff *Huperzine Q* synthetisieren. Bei einer der Schlüsselschritte handelt es sich um eine *Pauson-Khand* Reaktion. Zeichnen Sie das Produkt der Reaktion und beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus.



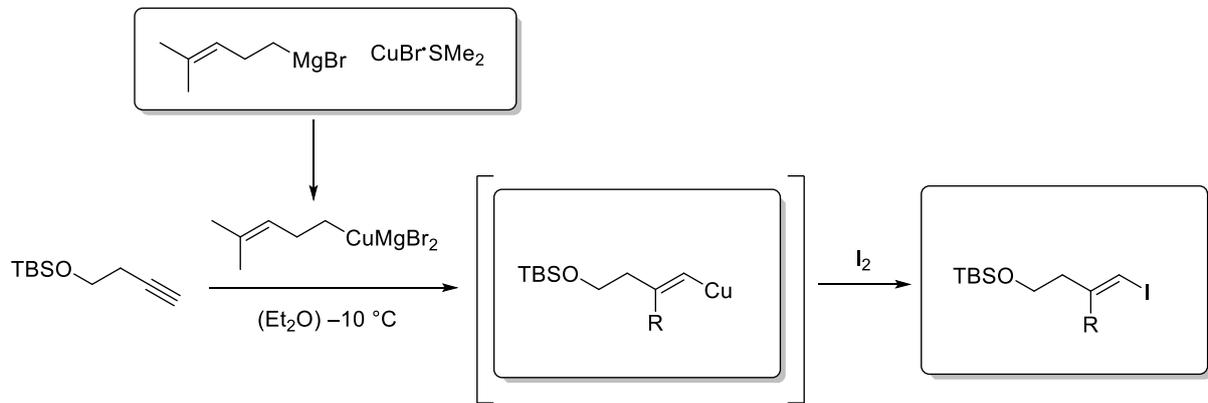
Für Mechanismus: Siehe Skript *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**,50, 8025 –8028.

- b) Welches Zirkonium Reagenz kann genauso wie Cobalt die *Pauson-Khand* Reaktion ermöglichen? Beschreiben Sie auch die Herstellung dieses Reagenzes.



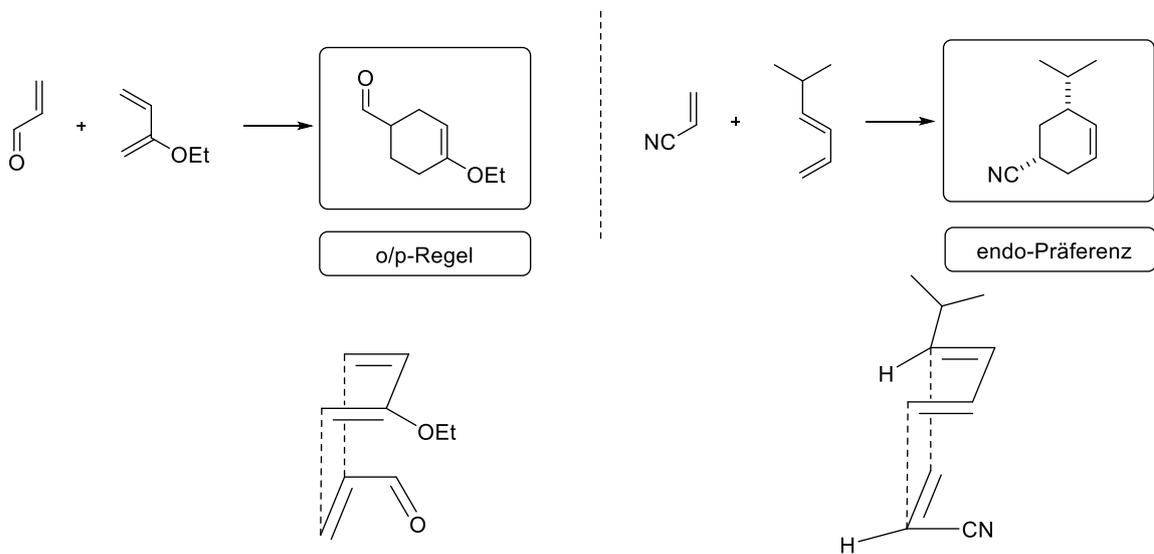
Aufgabe 2

Vervollständigen Sie das untenstehende Reaktionsschema der Metallierungsreaktion und schlagen Sie eine Herstellungsmethode für das Cuprat-Reagenz vor.

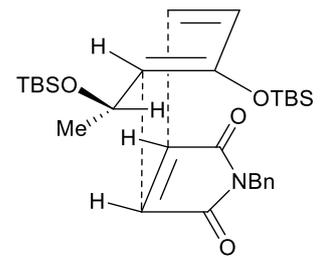
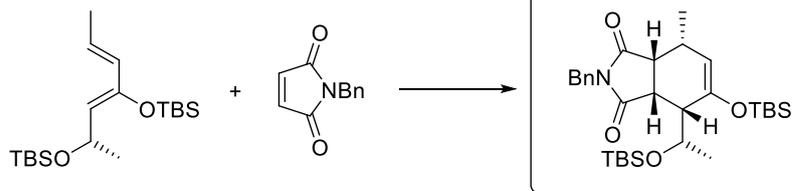
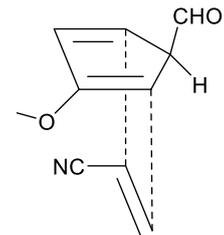
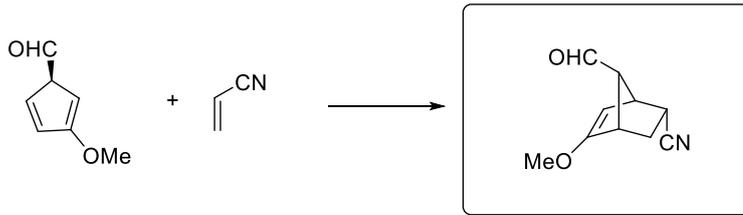
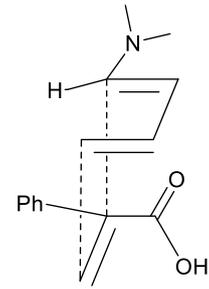
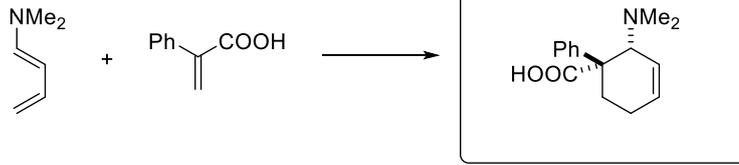


Aufgabe 3

- a) Bestimmen sie die Regio- und Stereoselektivität der folgenden *Diels-Alder*-Reaktionen. Benennen sie die Faktoren und geben sie die Produkte mit korrekter Relativkonfiguration an.



- b) Die *Diels-Alder*-Reaktion ist eine wichtige Cycloaddition zum Aufbau von Sechsringen. Geben sie die Produkte an und erklären Sie die Regio- und Stereoselektivität.



1,3-Allylspannung

Organische Synthese (OC III) – 13. Übung am 25.07./26.07.2022

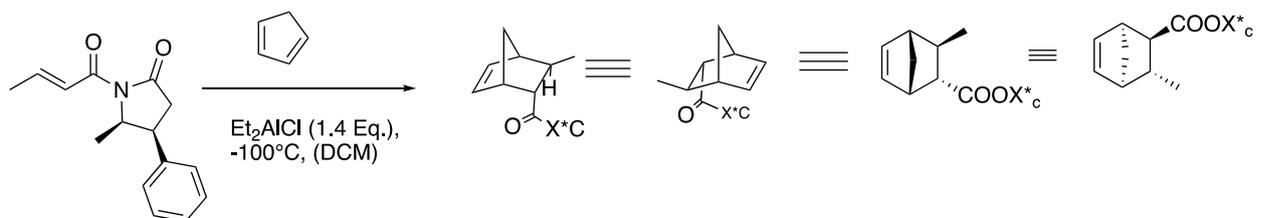
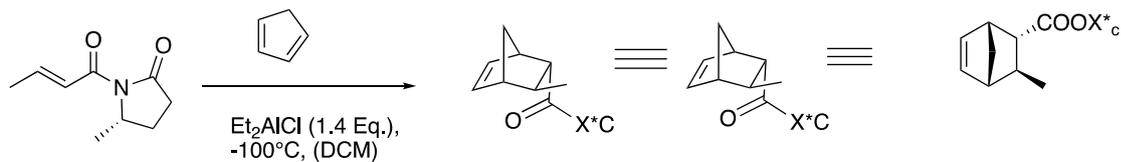
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Zoom

Aufgabe 1

Die Diels-Alder-Reaktion ist eine beliebte Methode in der Naturstoffsynthese, um mehrere Stereozentren gleichzeitig aufzubauen- es können bis zu 4 benachbarte Stereozentren gebildet werden. Welche Produkte erwartet man bei den folgenden 2 Reaktionen?

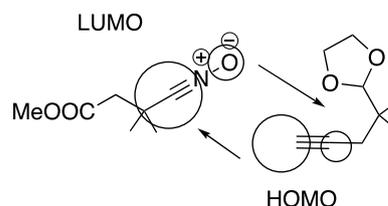


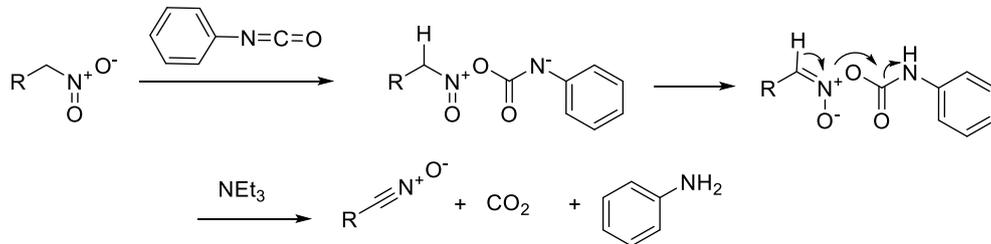
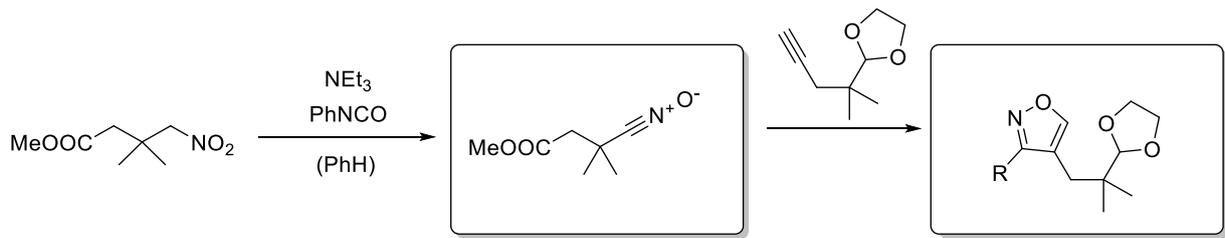
➔ Aux-Gruppe steht endo, (akzeptor), nur sehr, sehr große Reste können auch exo stehen.

Aufgabe 2

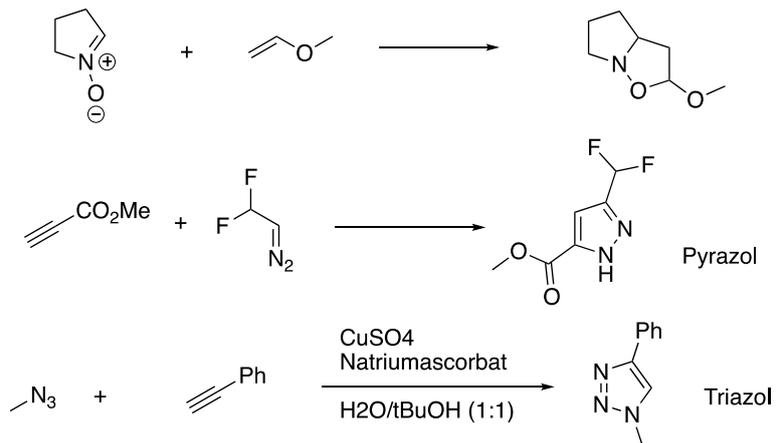
In der Vorlesung haben Sie neben der Diels-Alder Reaktion noch andere Cycloadditionen kennengelernt.

- a) Wie sieht das Intermediat sowie das Produkt der folgenden Reaktion aus? Geben Sie einen plausiblen Mechanismus für die Bildung des Intermediates sowie den Namen des als Produkt gebildeten Heterocyclus an.





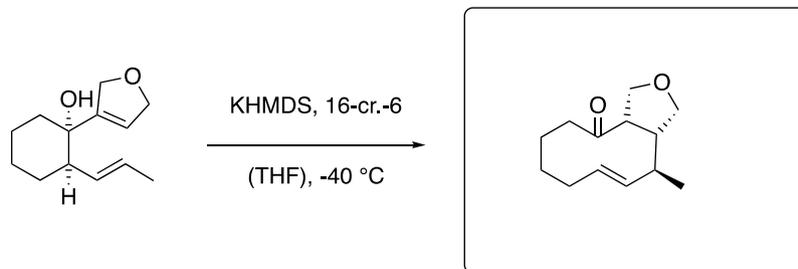
b) Geben Sie die Namen der folgenden Heterocyklen an. Welche Edukte werden benötigt um diese Produkte herzustellen?



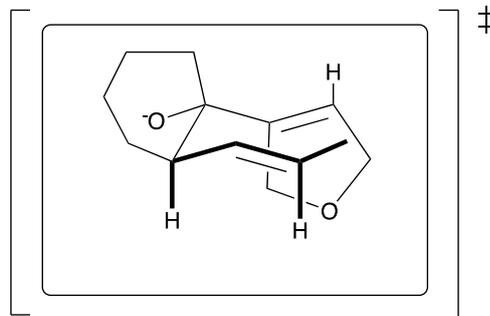
Aufgabe 3

Geben Sie Produkt und Namen der [3.3] sigmatropen Umlagerungen an. Achten Sie auf die Stereochemie und geben Sie in Teilaufgabe a) und d) auch den entsprechenden sesselförmigen Übergangszustand an.

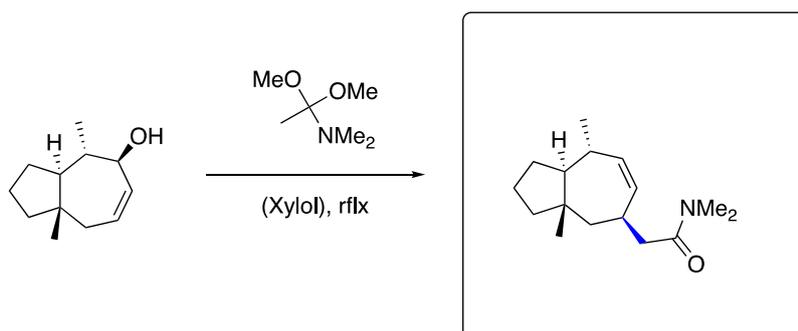
a)



Name: Oxy-Cope

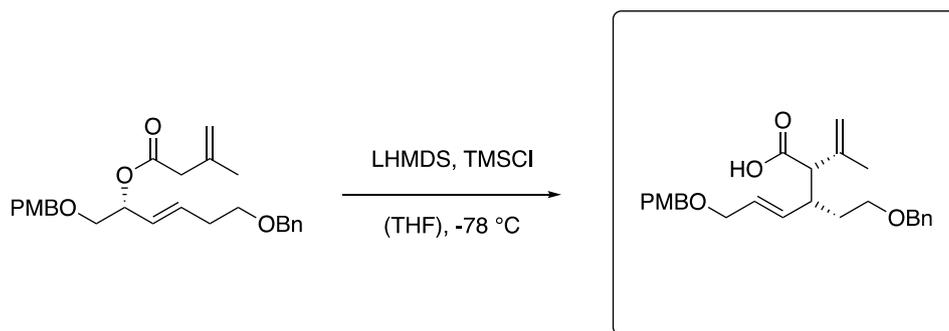


b)



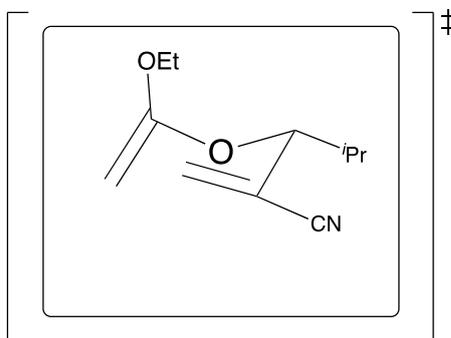
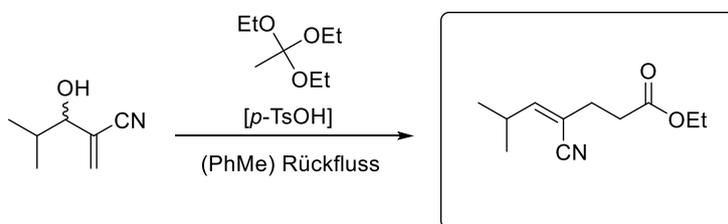
Name: Eschenmoser-Claisen

c)



Name: Ireland-Claisen

d) Mittels welcher Ihnen bekannter Namensreaktion kann das Edukt synthetisiert werden? -> *Baylis-Hillman*



Name: Johnson-Claisen

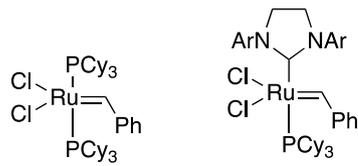
Chem. Rev. **2004**, *104*, 2939–3002

Aufgabe 4

Die von Robert Grubbs entwickelten Ru-basierten Katalysatoren eignen sich besonders zum Aufbau olefinischer Makrocyclen und weisen eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf.

a) In welchem Jahr wurde der damit verbundene Nobelpreis verliehen und wie unterscheiden sich die Katalysatoren Grubbs I und II in ihrer Struktur und Reaktivität?

Nobelpreis **2005**

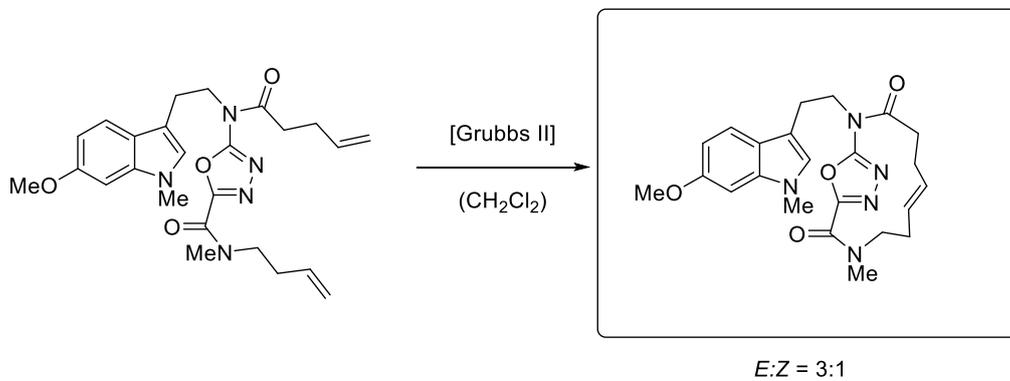


Grubbs I

Grubbs II

→ Grubbs II reaktiver: PCy₃ dissoziiert in beiden Fällen aber NHC-Ligand stabilisiert reaktive Kat-spezies (mit freier Koordinationsstelle) besser als PCy₃ bei Grubbs I -> koordinationsstelle „bleibt länger frei“, Metathese kann schneller beginnen.

b) Geben Sie das Produkt folgender Reaktion an.



c) Nach einer Stunde ist die in Teilaufgabe b) gezeigte Reaktion abgeschlossen. Was ist dabei die Triebkraft? Welche Reaktion würde das Produkt eingehen, wenn Sie direkt nach Abschluss der Reaktion Ethylen in das Reaktionsgemisch einleiten würden?

Triebkraft: Ethylen entweicht; wenn man Ethylen wieder einleitet, könnte es zur Rückreaktion (Ring-opening-metathese) kommen.