

Organische Synthese (OC III) – 1. Übung am 24.04.2023

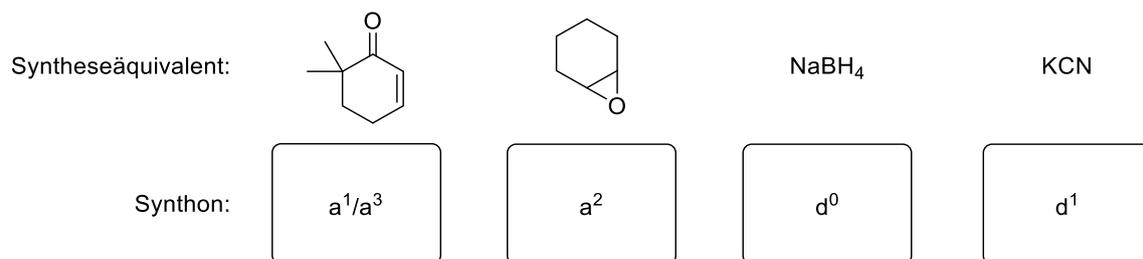
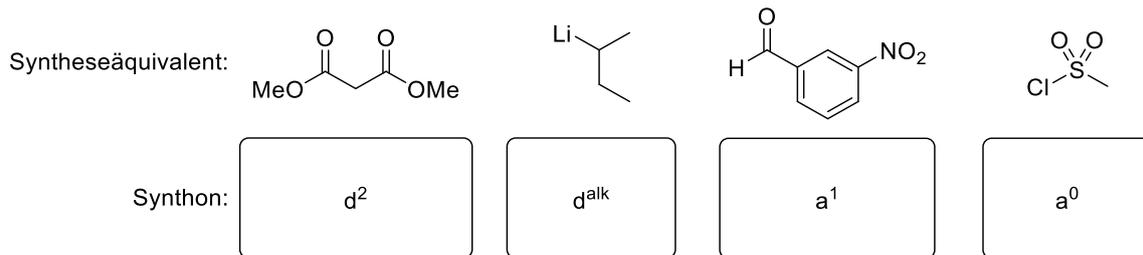
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

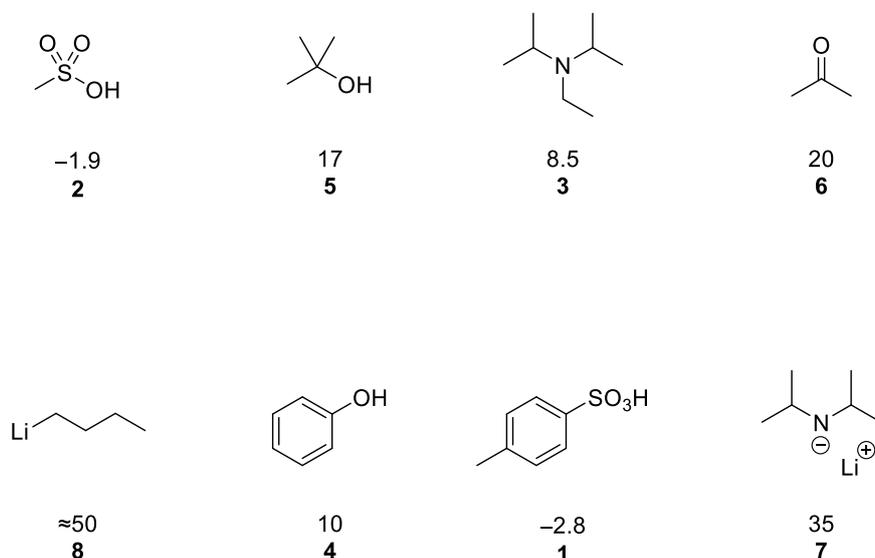
Aufgabe 1

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



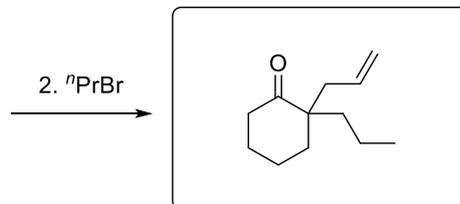
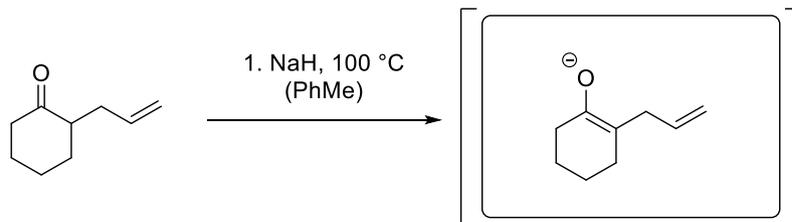
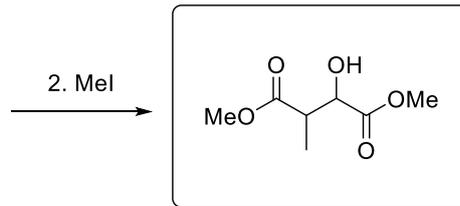
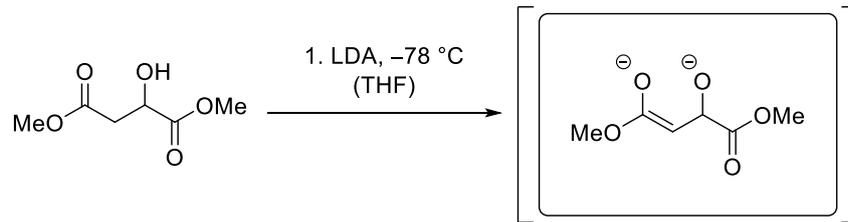
Aufgabe 2

Ordnen Sie die angegebenen Verbindungen absteigend nach ihrer Acidität und schätzen Sie den pK_s -Werte der Verbindungen.



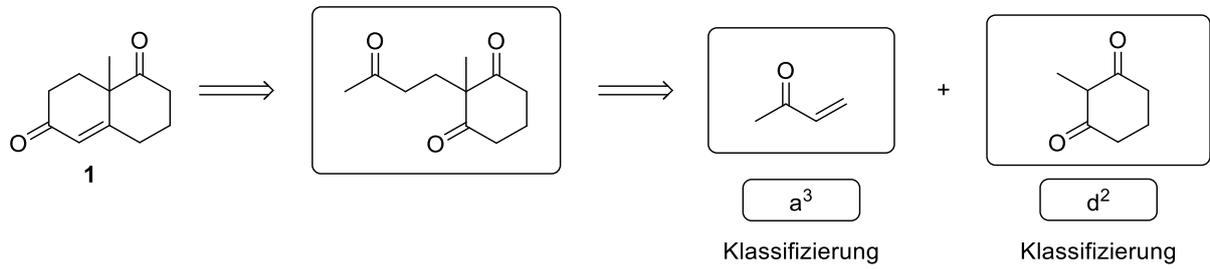
Aufgabe 3

Geben Sie die Intermediate und Produkte der folgenden Reaktionen an!



Aufgabe 4

Zerlegen Sie das Diketon **1** retrosynthetisch und geben Sie die passenden Syntheseäquivalente an. Um welche Namensreaktion handelt es sich und unter welchem Namen ist das Diketon **1** bekannt?



Name der Reaktion:

Robinson Annelierung

Name des Diketons 1:

Wieland-Miescher-Keton

Organische Synthese (OC III) – 2. Übung am 08.05.2023

Gruppe I: Raum 22210

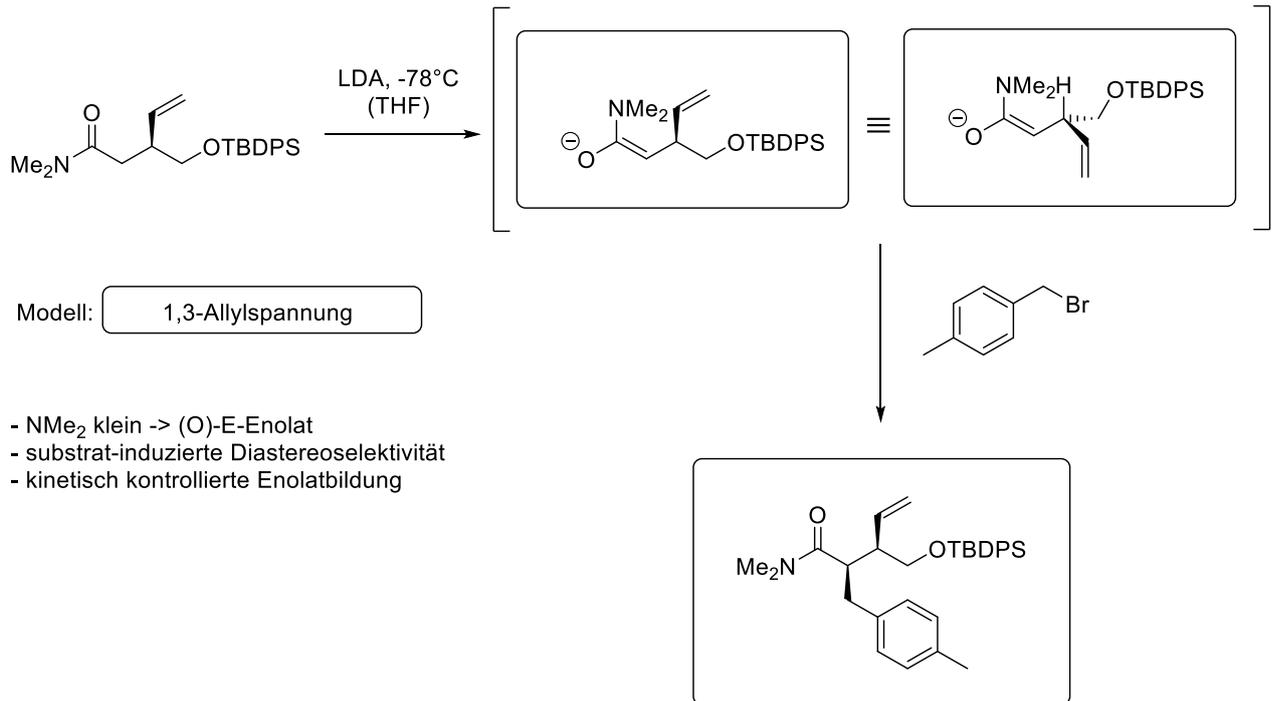
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

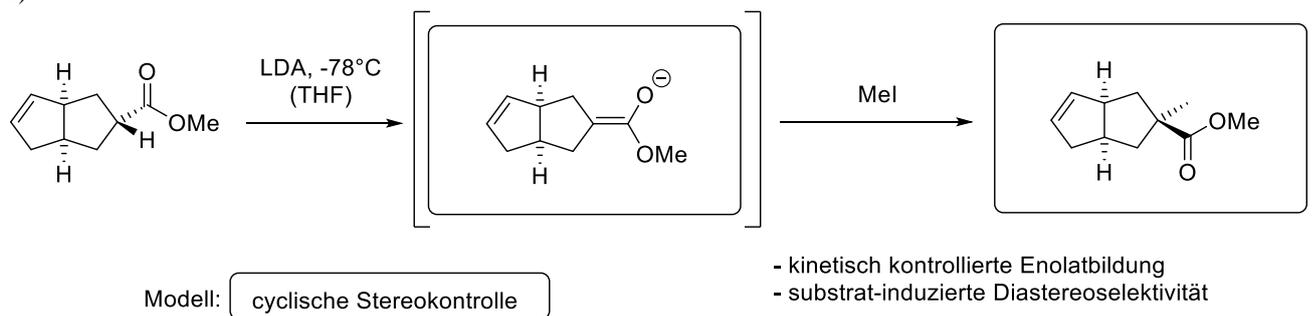
Aufgabe 1

Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an und erklären Sie mithilfe der geeigneten Modelle die Diastereoselektivität. Verwenden sie dabei auch die Intermediate der Synthesen.

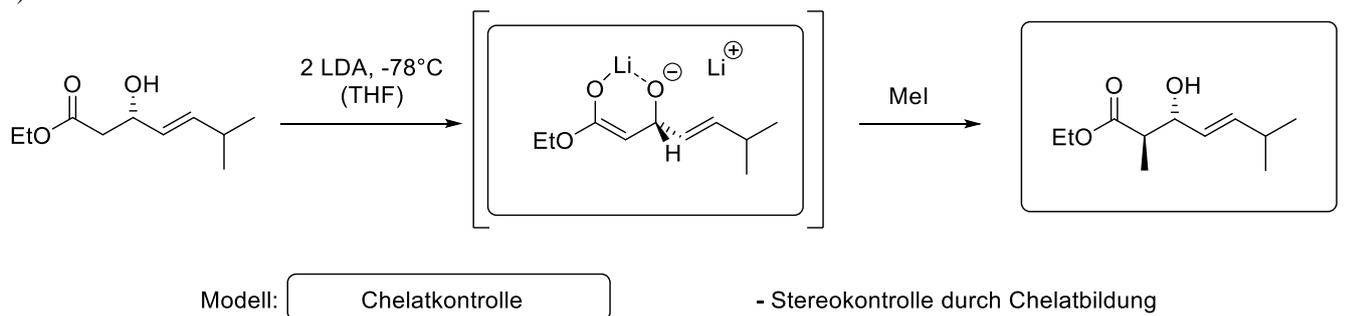
a)



b)

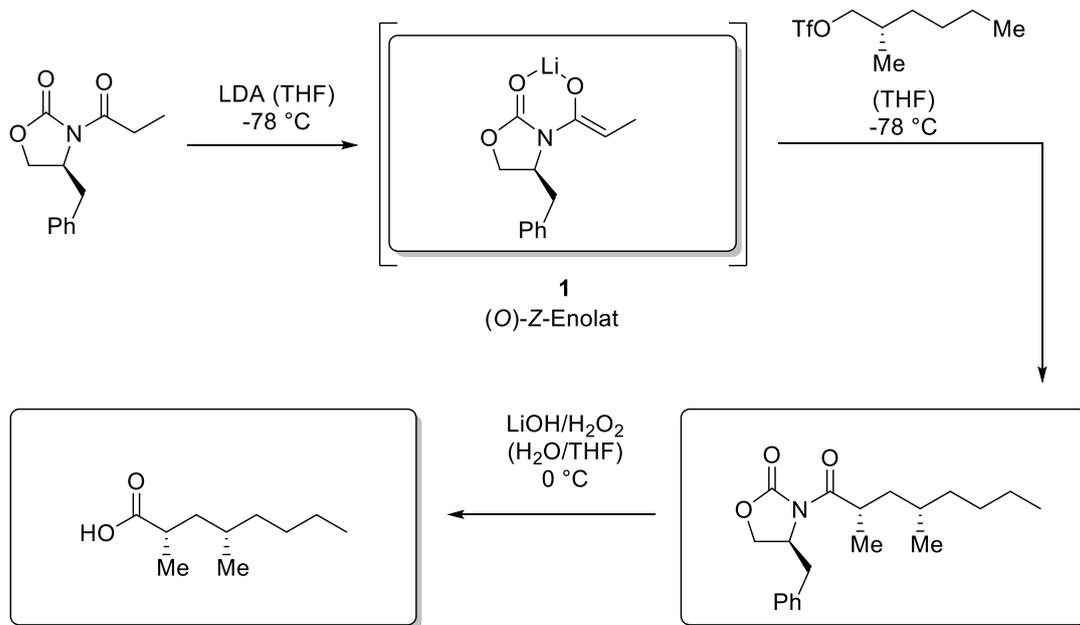


c)



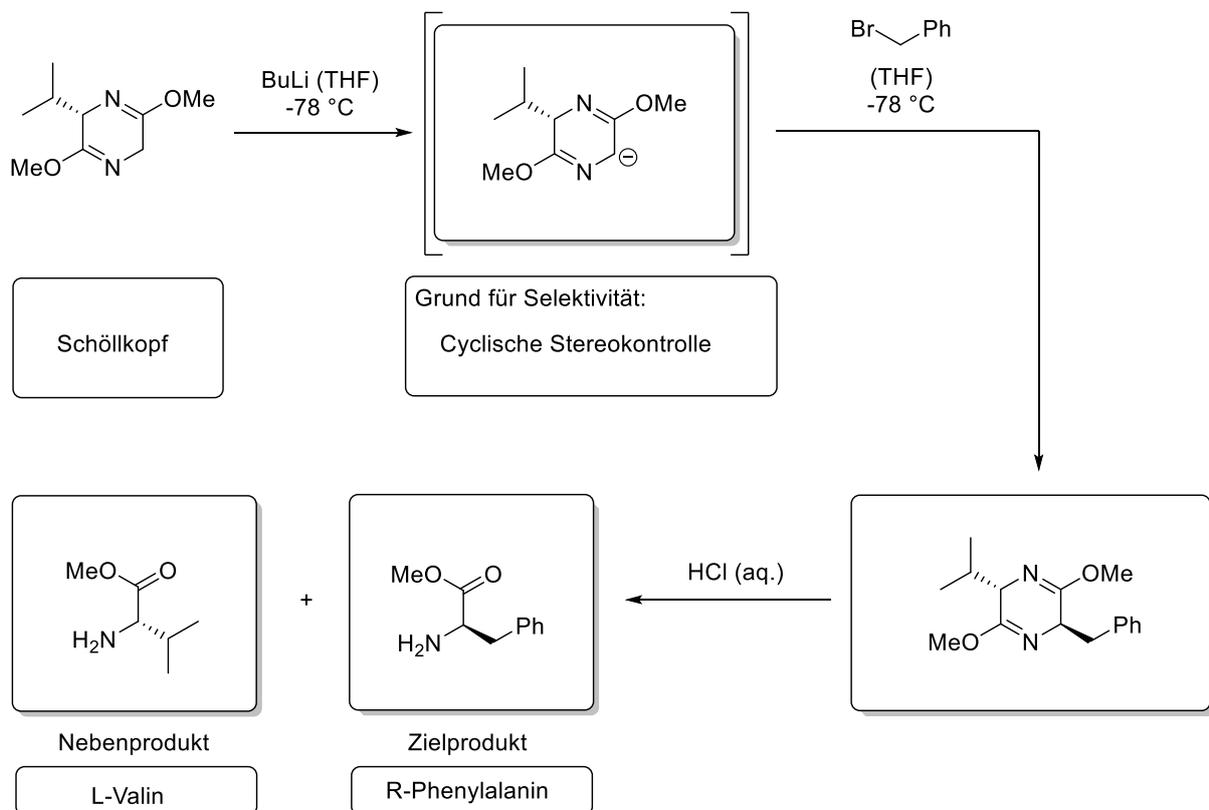
Aufgabe 2

Decicco et al haben im Jahr 1996 eine enantioselektive Totalsynthese von Microcolin A publiziert. In dieser Veröffentlichung haben sie das *Evans*-Auxiliar verwendet, um eine wichtige Zwischenstufe auf dem Weg zum Naturstoff herzustellen. Füllen Sie im folgenden Schema die fehlenden Lücken aus und erklären Sie mithilfe von Intermediat **1** die Diastereoselektivität der Reaktion.



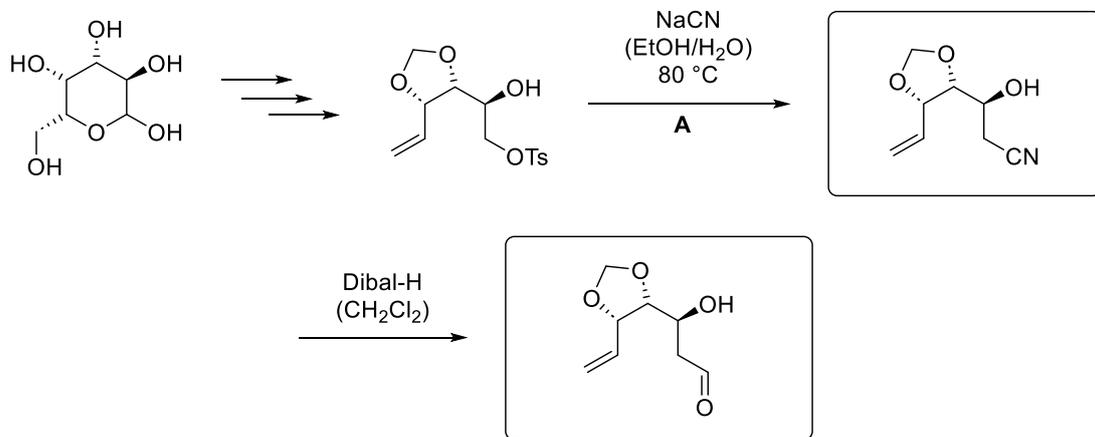
Aufgabe 3

Im Jahr 1981 wurde die sogenannte Bislactimether Methode entwickelt, es handelt sich dabei um eine Methode zur asymmetrischen Synthese von chiralen Aminosäuren. Hierfür wird ein Ihnen aus der Vorlesung bekanntes Auxilliar verwendet. Geben Sie im folgenden Schema den Namen des verwendeten chiralen Auxilliar an. Vervollständigen Sie anschließend die angegebene Syntheseroute, die Methylester welcher zwei natürlichen chiralen Aminosäuren entstehen als Ziel- und Nebenprodukt (Name und Struktur)? Wie lässt sich die Stereoselektivität der Reaktion erklären?



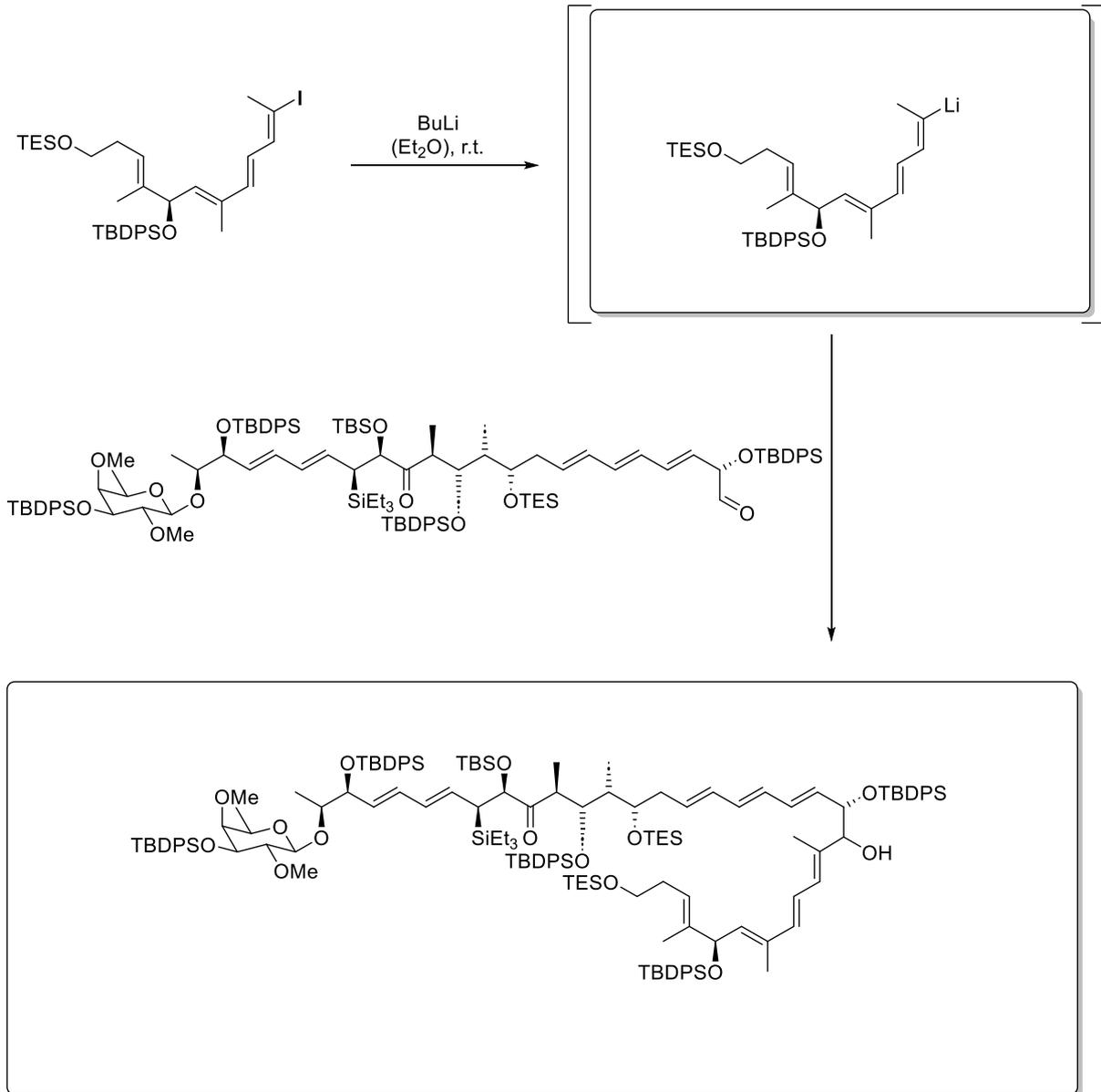
Aufgabe 4

Die Hiersemann-Gruppe publizierte ihre Studien zur Totalsynthese von (-)-Lytophilippine A im Jahr 2010, ausgehend von D-Galactose. Ein Ausschnitt der Synthesesequenz wird hier betrachtet. Wie heißt die Reaktion A?



Aufgabe 5

Bereits in der Vorlesung wurde das Pulvomycin erwähnt. In der Totalsynthese wurde das komplette Kohlenstoffgerüst des Pulvomycins ausgehend aus den beiden Fragmenten synthetisiert. Zeichnen Sie die gesuchten Zwischenprodukte. Sie können dabei Molekülreste, die nicht an der Reaktion teilnehmen, als Rest „R“ definieren.



Organische Synthese (OC III) – 3. Übung am 15.05.2023

Gruppe I: Raum 22210

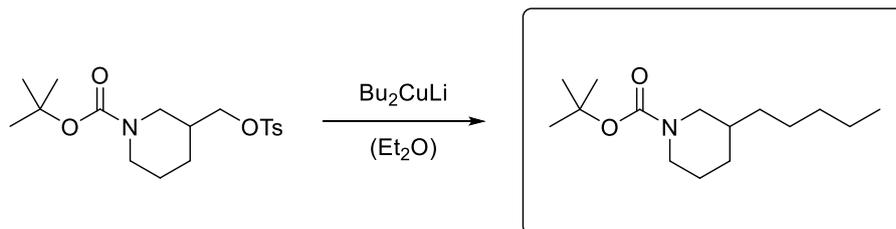
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

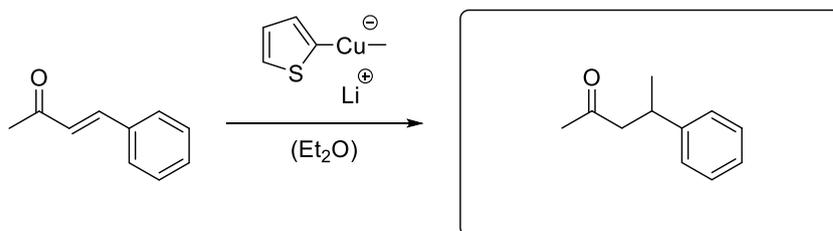
Aufgabe 1

Cuprate eignen sich hervorragend als d^{alk} -Bausteine in der Synthese. Geben Sie für folgende Umsetzungen das zu erwartende Hauptprodukt an. (TMS = Trimethylsilyl)

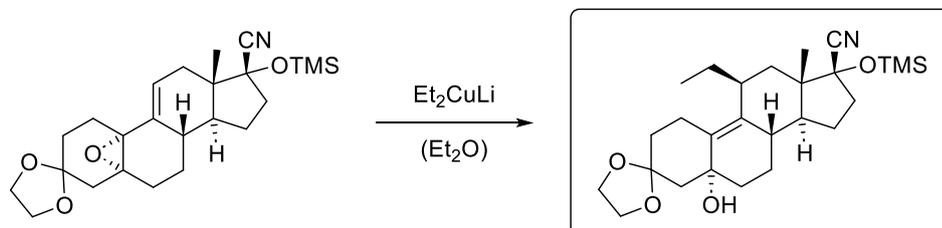
a)



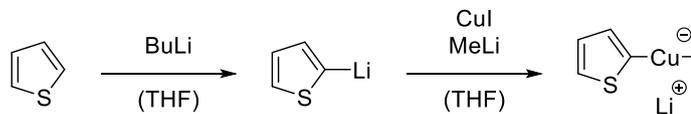
b)



c)

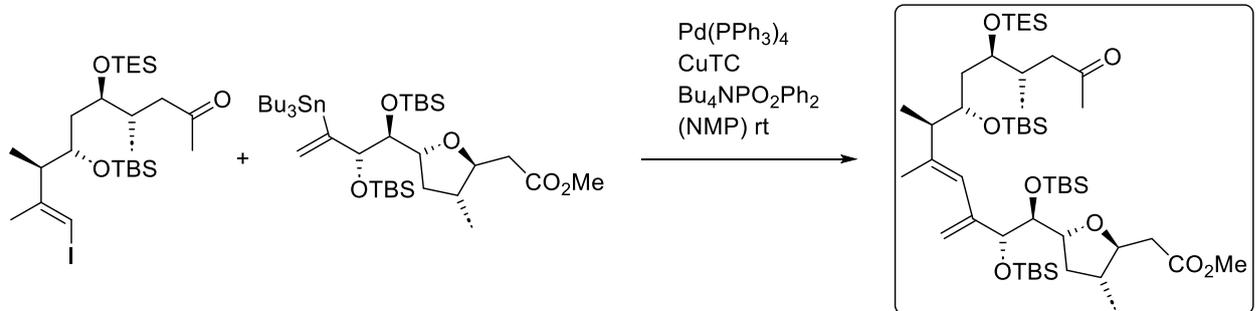


d) Wie würden Sie das Cuprat aus Teilaufgabe b) herstellen?

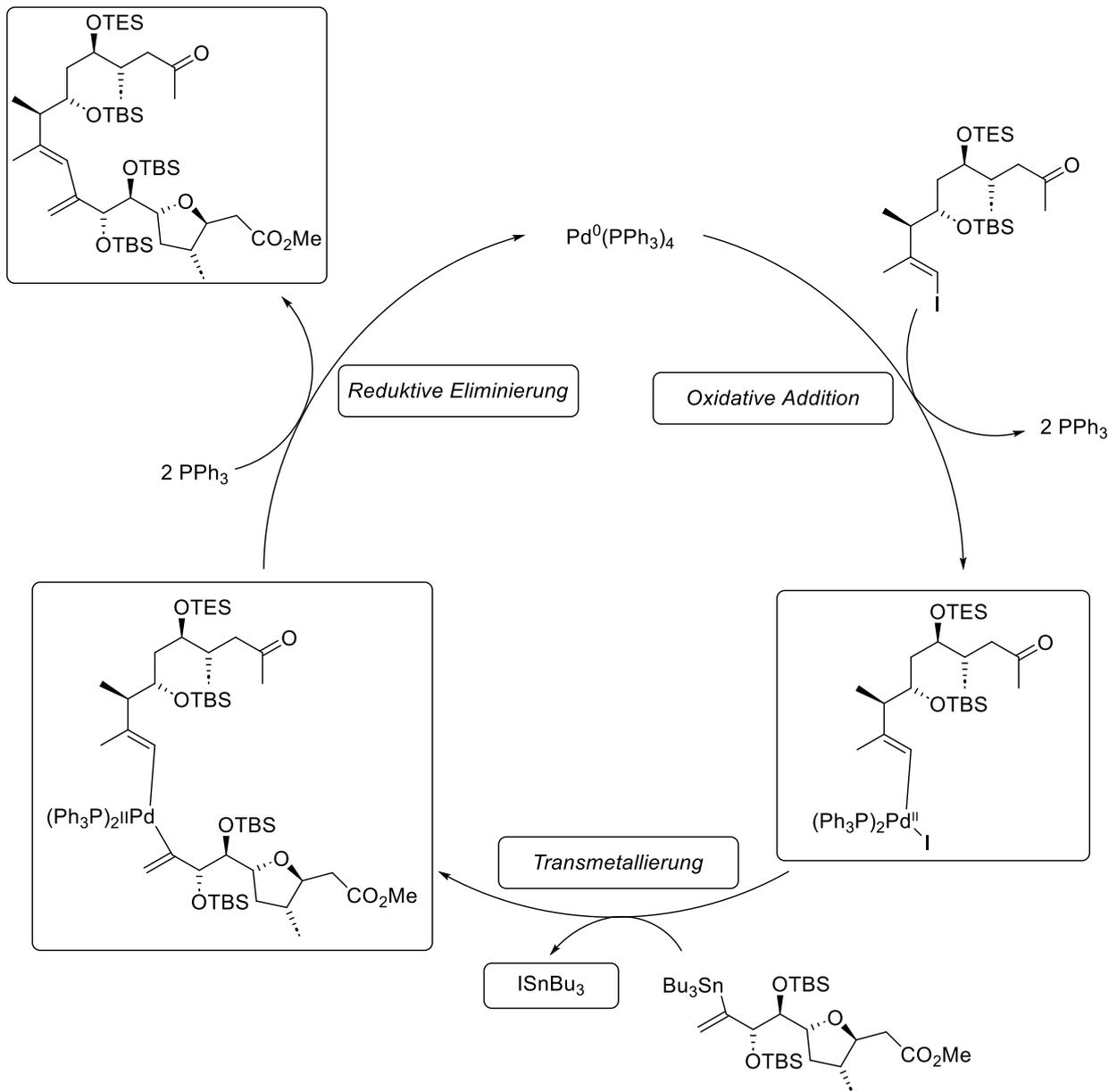


Aufgabe 2

Im Rahmen von Untersuchungen zur Totalsynthese von Amphidinolide F und C2 wurde die gezeigte Reaktion durchgeführt. Ergänzen Sie das Produkt der Reaktion und die fehlenden Lücken des Katalysezyklus. Um welche Namensreaktion handelt es sich? (CuTC = Kupfer(I)thiophen-2-carboxylat, NMP = *N*-Methylpyrrolidin-2-on)

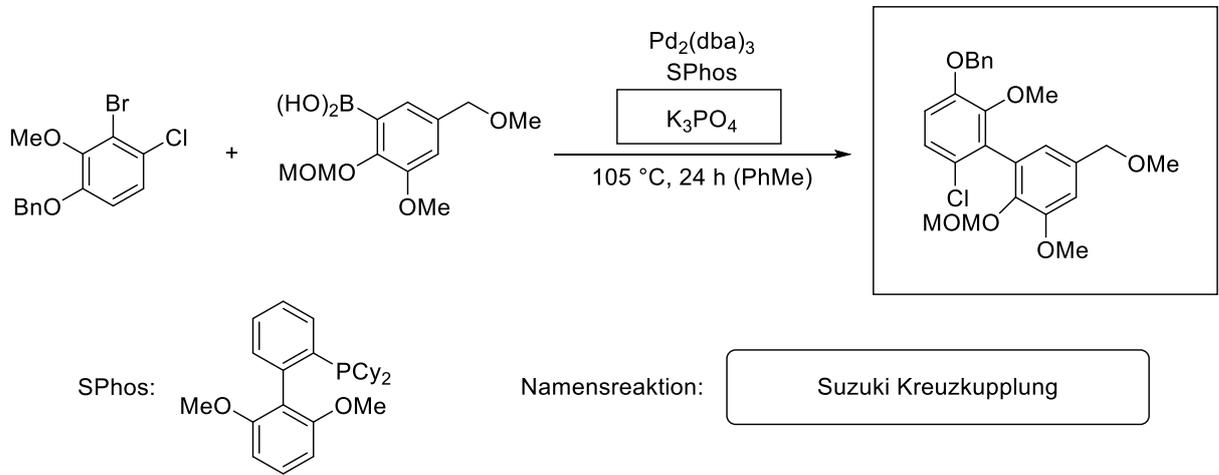


Namensreaktion: Stille Kreuzkupplung



Aufgabe 3

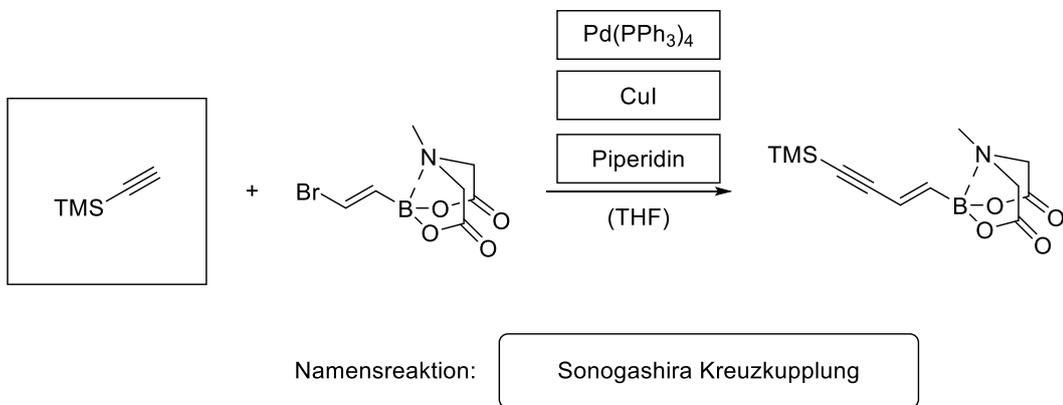
Die folgende Reaktion ist ein Ausschnitt aus der Totalsynthese von Kehokorin A. Wie sieht das Produkt aus und um welche Namensreaktion handelt es sich?



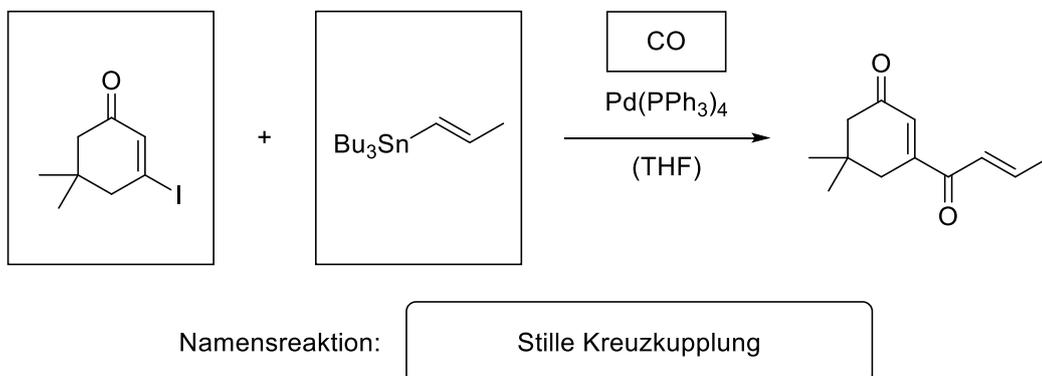
Aufgabe 4

Füllen Sie in den folgenden Schemata die Kästchen aus. Um welche Namensreaktionen handelt es sich jeweils?

a)



b)



Organische Synthese (OC III) – 4. Übung am 22.05.2023

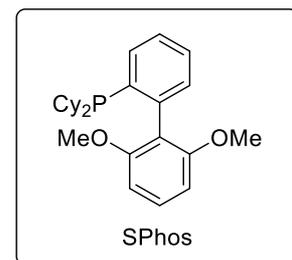
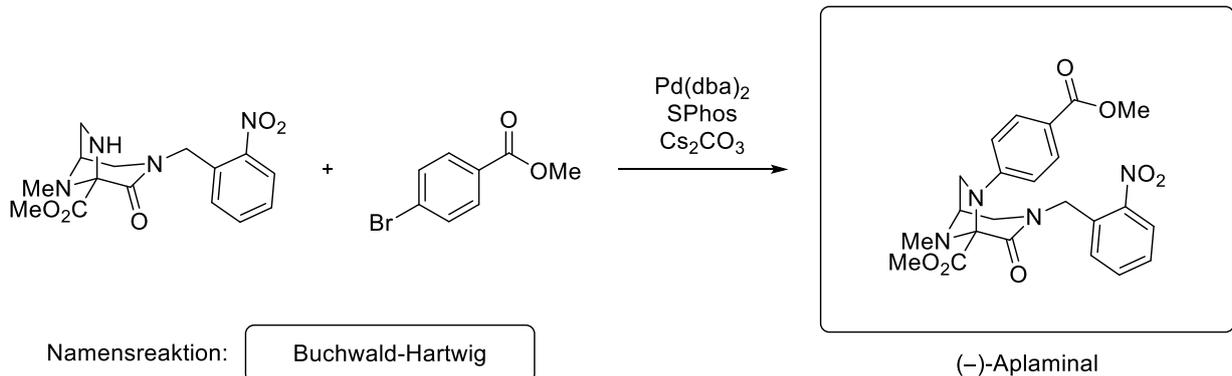
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

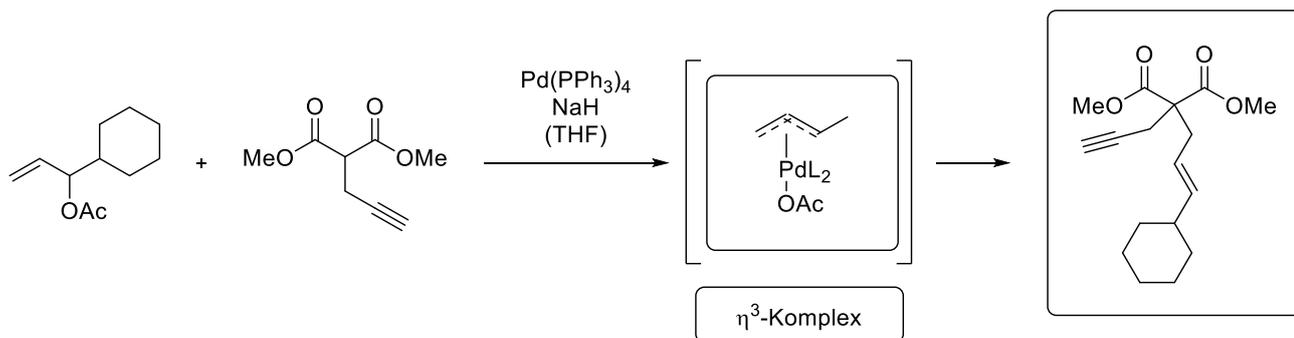
Bei der folgenden Reaktion handelt es sich um einen Schlüsselschritt in der Totalsynthese von (-)-Aplaminal. Verbinden sie die Fragmente und benennen sie die Reaktion. Welche Struktur hat der verwendete Ligand SPhos?



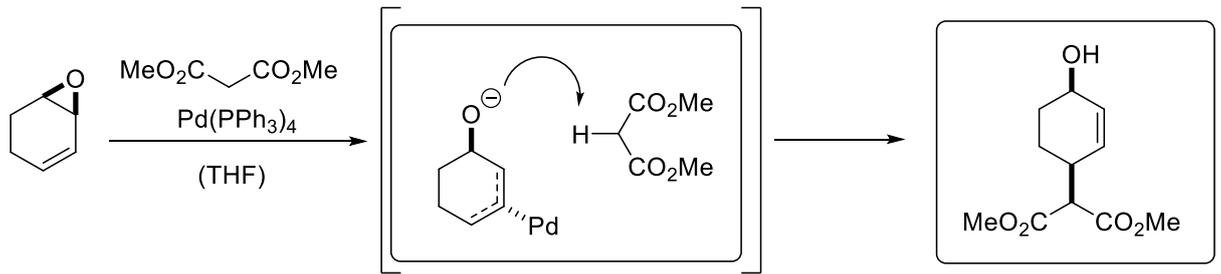
Aufgabe 2

Palladium-katalysierte Allylierungsreaktionen haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Geben sie für die folgenden Reaktionen jeweils die Intermediate und die Produkte an und erklären Sie, falls nötig, die Regio- bzw. die Diastereoselektivität.

a)



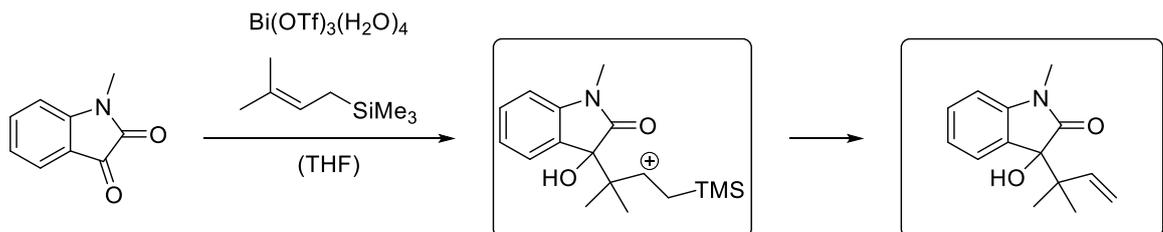
b)



Aufgabe 3

Allylsilane können synthetisch sehr gut für eine C–C-Verknüpfung an quartären Zentren verwendet werden. *Santosh* und Mitarbeiter haben in diesem Zusammenhang über die untenstehende Reaktionssequenz Isatine mit Allyltrimethylsilanen umgesetzt.

a) Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema.

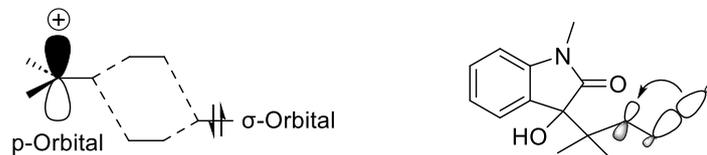


b) Welcher Effekt spielt für die Regioselektivität der Reaktion eine Rolle? Benennen Sie diesen und erklären Sie ihn anhand einer geeigneten Zeichnung (Orbitale!).

Regioselektivität aufgrund von:

β -Siliciumeffekt

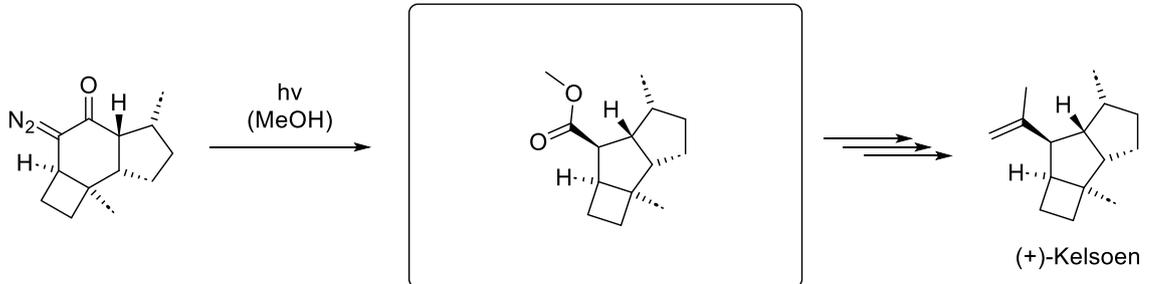
Die elektronenreiche C-Si-Bindung führt zu einem hochliegenden hochbesetzten Orbital (Allgemein ist das Orbital einer C-Elementbindung höher, wenn das entsprechende Element elektropositiver ist)



Aufgabe 4

In der Totalsynthese von (+)-Kelsoen kann eine wichtige Reaktionssequenz genutzt werden, um das gewünschte Kohlenstoffgerüst des Naturstoffs aufzubauen.

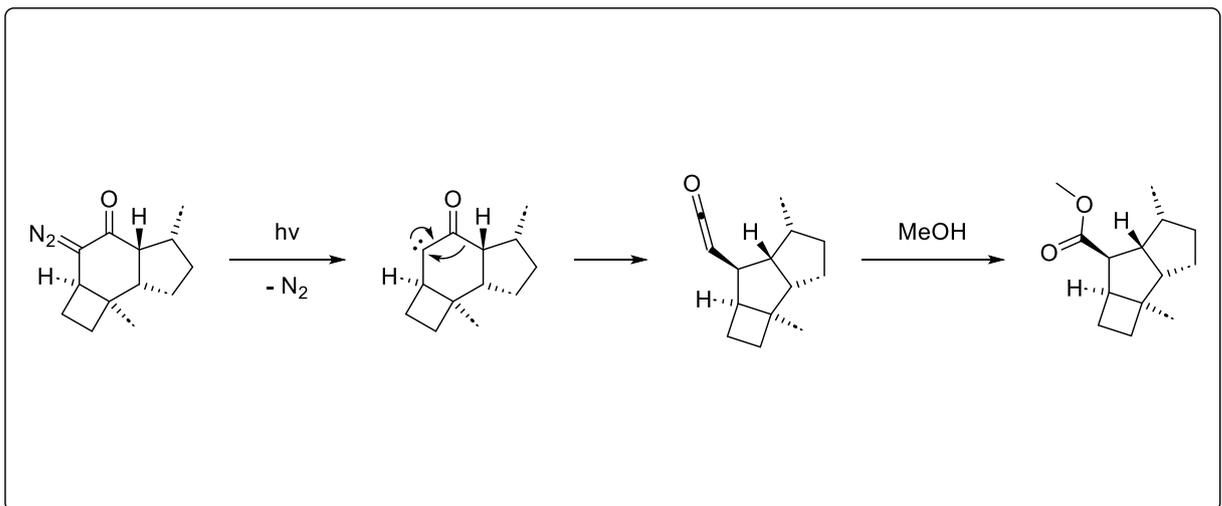
- a) Zeichnen Sie das erwartete Reaktionsprodukt und geben Sie Namen der Sequenz und der Umlagerungsreaktion an.



Name der Reaktionssequenz:

Name der Umlagerungsreaktion:

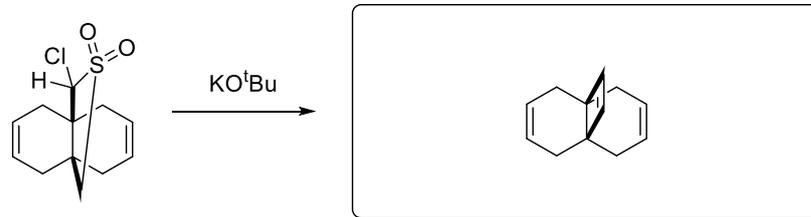
- b) Geben Sie einen plausiblen Mechanismus der Reaktion an.



Aufgabe 5

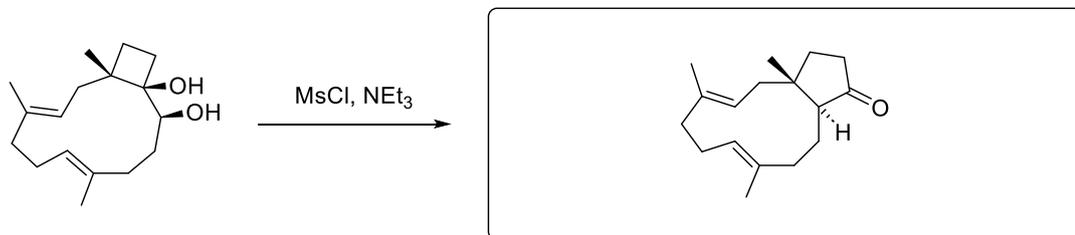
Geben Sie die erwarteten Produkte und Namen der jeweiligen Umlagerungsreaktionen an.

a)



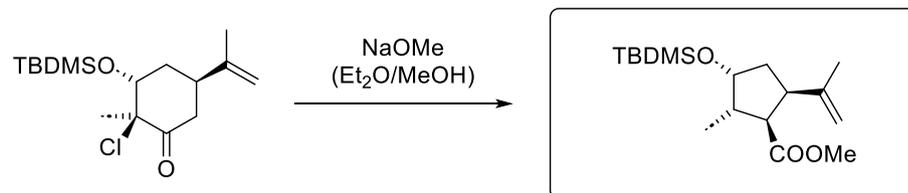
Name der Umlagerungsreaktion:

b)



Name der Umlagerungsreaktion:

c)



Name der Umlagerungsreaktion:

Organische Synthese (OC III) – 5. Übung am 02.06.2023

Gruppe I: Raum 22210

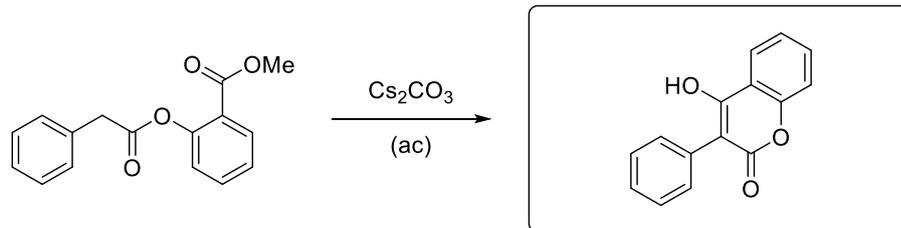
Gruppe II: Raum 27402

Gruppe III: Raum 26410

Aufgabe 1

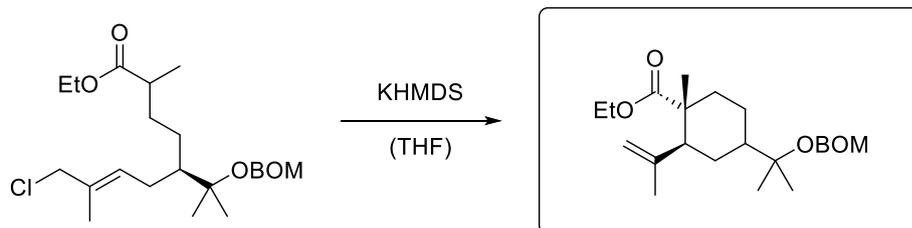
Vervollständigen Sie folgende Reaktionsschemata. Um welche Namensreaktionen handelt es sich?
(BOMO = Benzyloxymethyl, DIPEA = Diispropylethylamin)

a)

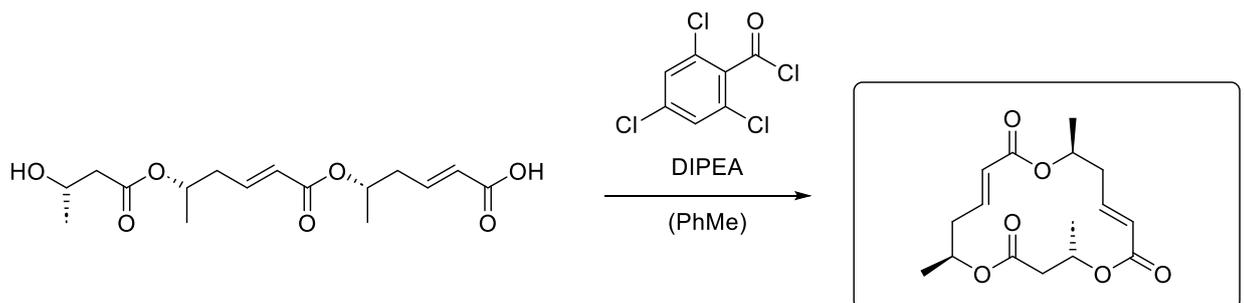


Namensreaktion: Dieckmann Kondensation

b) Vernachlässigen Sie die Stereochemie neu gebildeter Stereozentren.



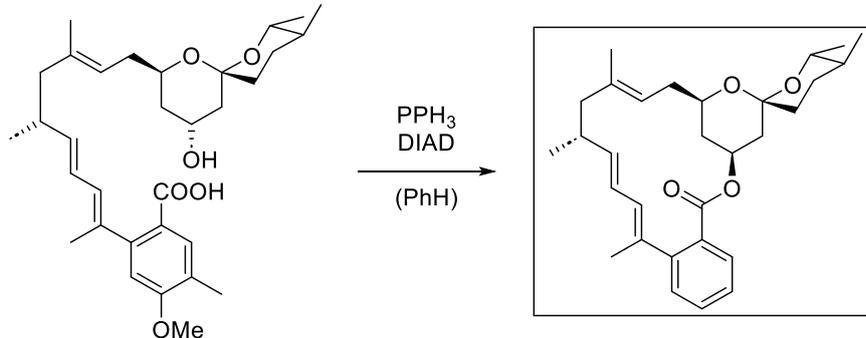
c)



Namensreaktion: Yamaguchi Macrolactonisierung

Aufgabe 2

Eine andere Methode zur Macrocyclisierung ist Ihnen als Namensreaktion bereits bekannt. Um welche Reaktion handelt es sich und welches Produkt aus der Synthese von Milbemycin- β_3 erwarten Sie. (DIAD = Diisopropylazodicarboxylat)



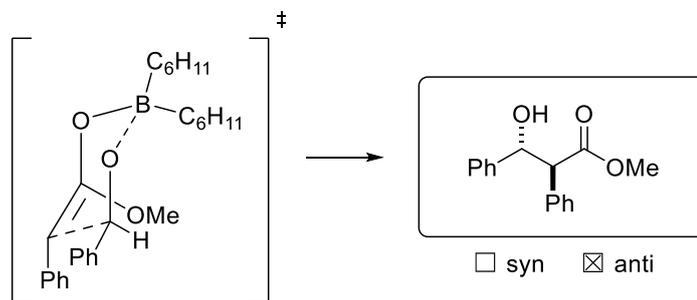
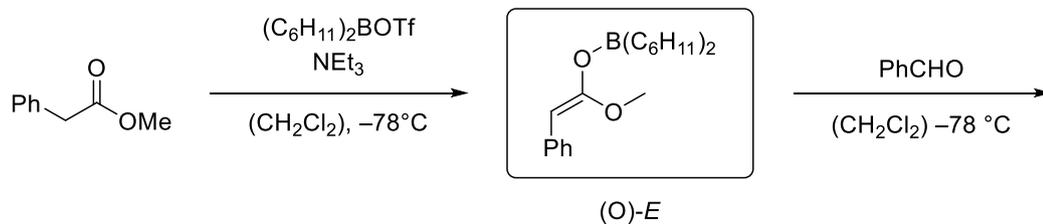
Namensreaktion:

Mitsunobu

Aufgabe 3

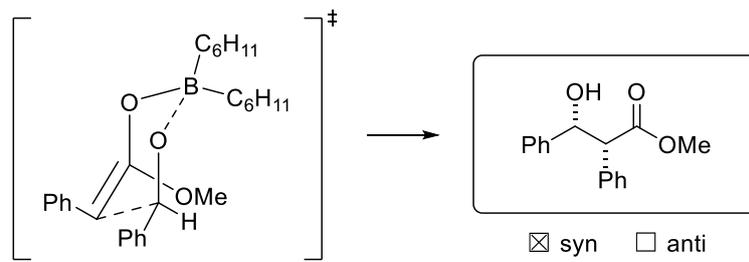
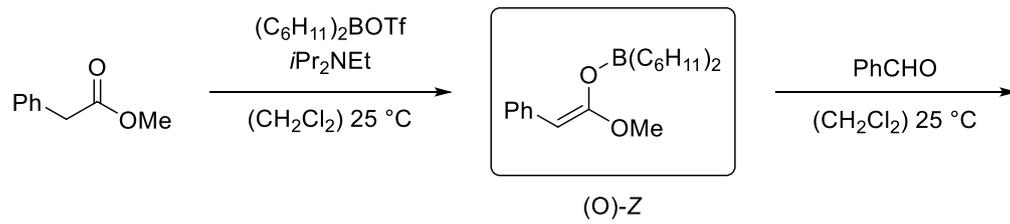
Die Aldolreaktion ist eine der wichtigsten Reaktionen zur Bildung von C-C-Bindungen. In den folgenden Reaktionen soll die einfache Diastereoselektivität diskutiert werden. Zeichnen Sie dazu den entsprechenden Übergangszustand und erklären Sie daran die Bildung des bevorzugten Produkts.

a) Im ersten Beispiel wird zunächst das (*O*)-*E*-Enolat gebildet und anschließend weiter umgesetzt.



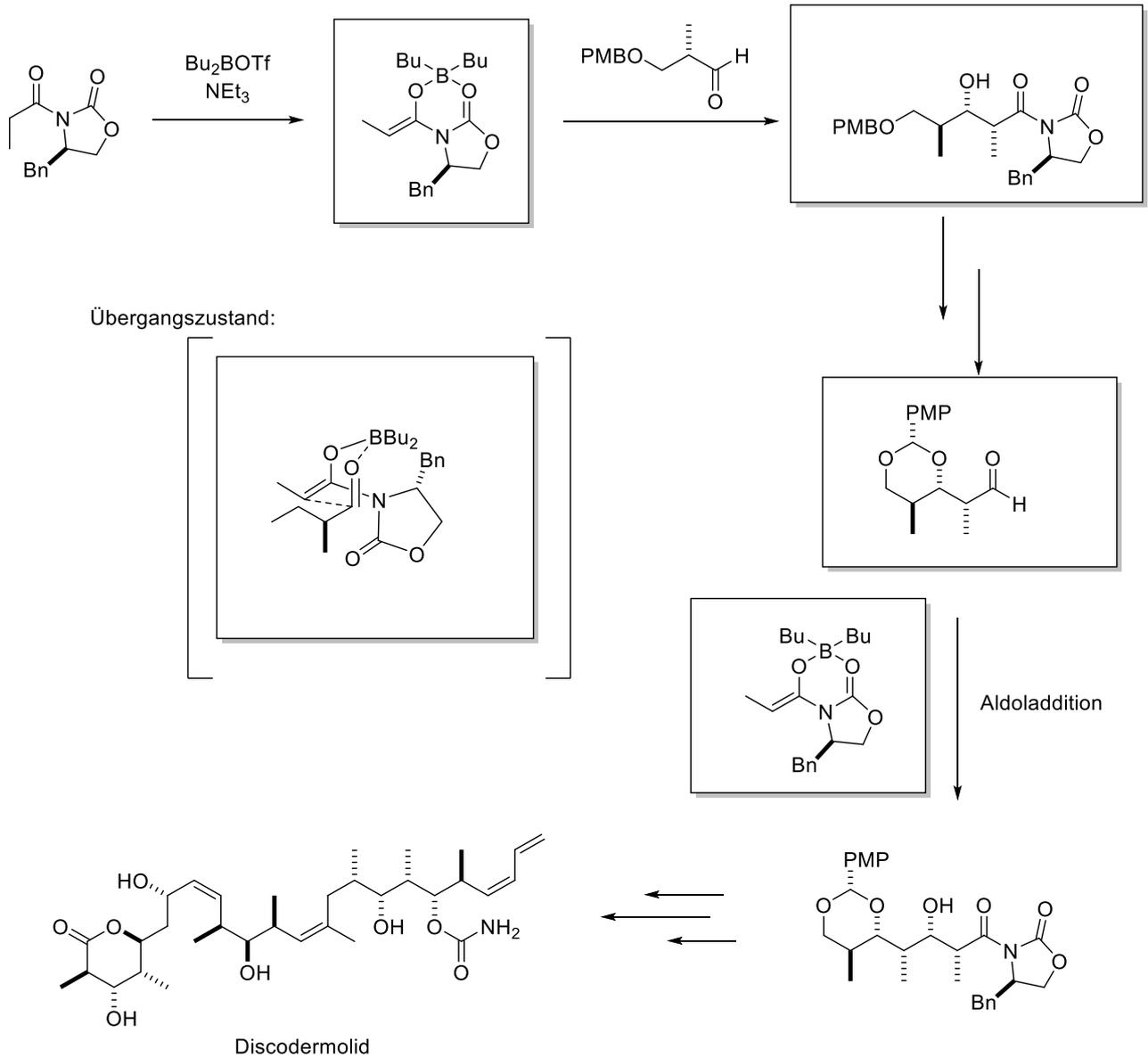
b) Durch höhere Reaktionstemperaturen wird durch Isomerisierung das (*O*)-*Z*-Enolat gebildet.

Welches Produkt entsteht hier?



Aufgabe 4

Novartis synthetisierte den Wirkstoff Discodermolid im großen Maßstab für eine klinische Studie der Stufe 1. Sie waren in der Lage 62 g des komplexen Polyketids durch Totalsynthese herzustellen. Neun der 13 Stereozentren wurden mittels borvermittelter Aldolreaktion hergestellt. Tragen Sie die fehlenden Strukturen in die Kästchen ein und erklären Sie die Stereoselektivität anhand des Übergangszustandes.
(PMP = *p*-Methoxyphenyl, PMB = *p*-Methoxybenzyl)



Organische Synthese (OC III) – 6. Übung am 05.06.2023

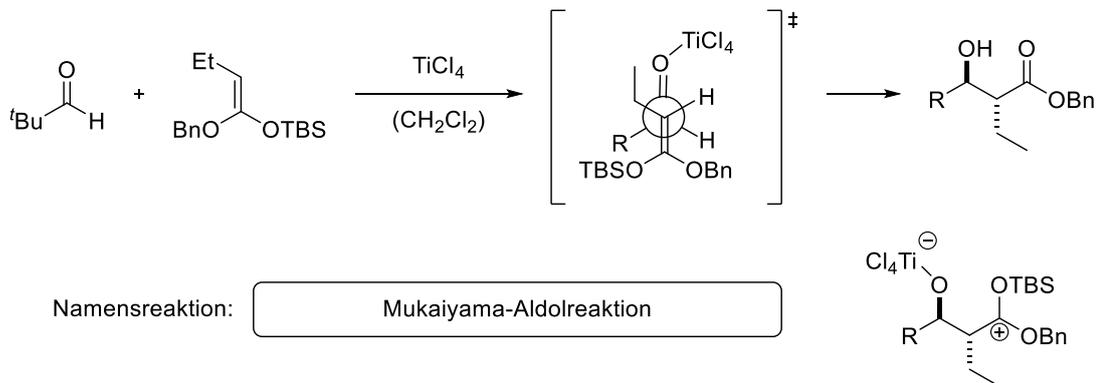
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

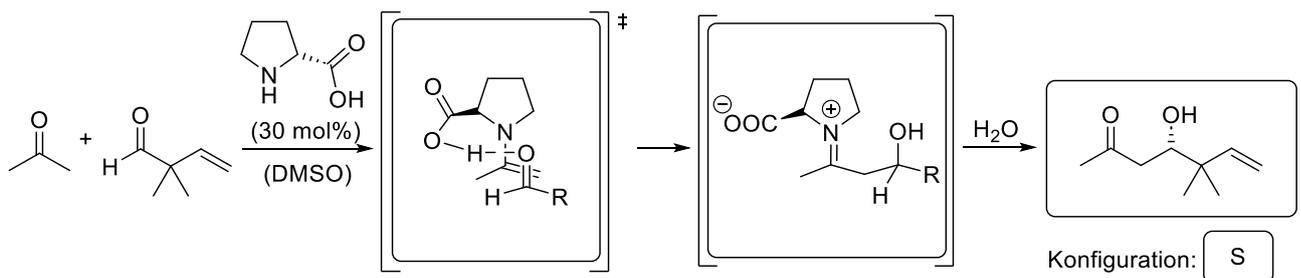
Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

- a) Die in der letzten Übungsstunde thematisierten Aldolreaktionen können unter Verwendung von Lewis-Säuren durchgeführt werden, um Hydroxylgruppen stereoselektiv in eine Syntheseroute einzuführen. Zeichnen sie das entstehende Produkt und benennen sie die dazugehörige Namensreaktion. Gehen sie dabei auch auf den offenkettigen Übergangszustand ein.

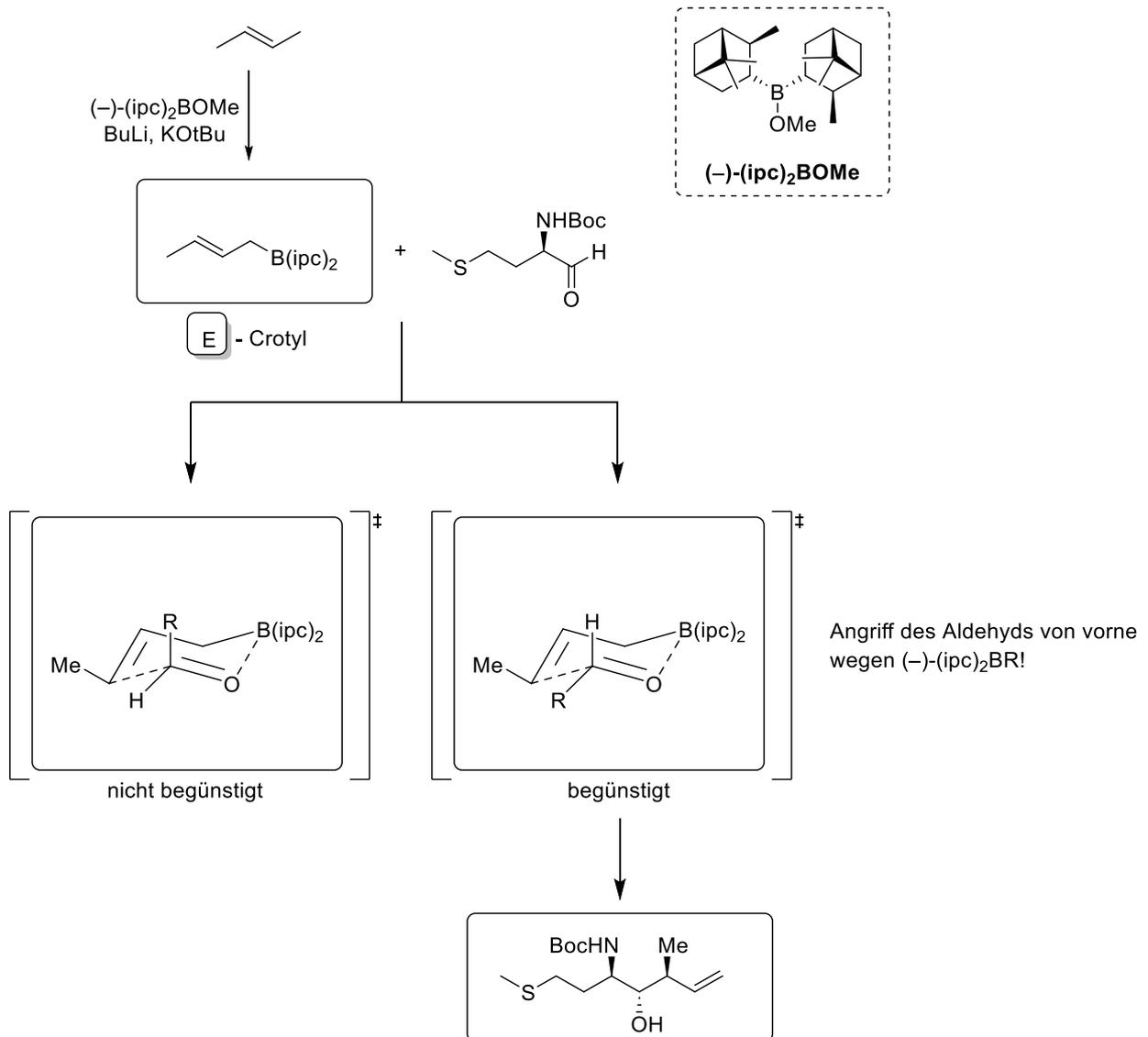


- b) Eine weitere Alternative zur stereoselektiven Einführung von Hydroxylgruppen ist die Verwendung von Prolin. Die einfache Aminosäure katalysiert die Umsetzung von Aceton mit dem entsprechenden Aldehyd. Vervollständigen sie die Reaktionssequenz und bestimmen sie Konfiguration des neu gebildeten Zentrums nach der *Cahn-Ingold-Prelog*-Konvention.



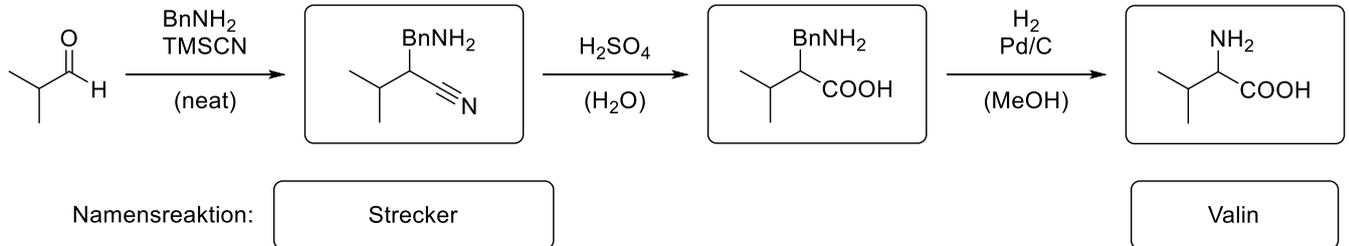
Aufgabe 2

Chirale Borreagentien können dazu verwendet werden, um eine bestimmte Diastereoselektivität in Alkylierungsreaktionen zu induzieren. *Festa et al.* haben in Ihrer Naturstoffsynthese zur selektiven Synthese eines Homoallylalkohols (Zwischenstufe) solch eine Reaktion verwendet. Ergänzen Sie die Lücken und begründen Sie die Diastereoselektivität.



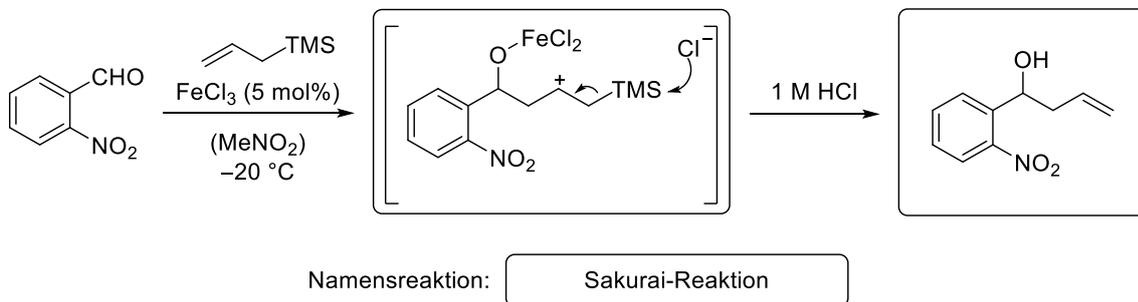
Aufgabe 3

Im folgenden Beispiel wird ein Aldehyd über mehrere Reaktionschritte zum gewünschten Produkt umgesetzt. Im ersten Schritt haben *Baeza et al.* eine lösungsmittelfreie Methode einer Ihnen bekannten Namensreaktion entwickelt. Wie lautet der Name der Reaktion? Füllen Sie die fehlenden Strukturen aus und geben Sie zusätzlich den Trivialnamen des Zielproduktes an.



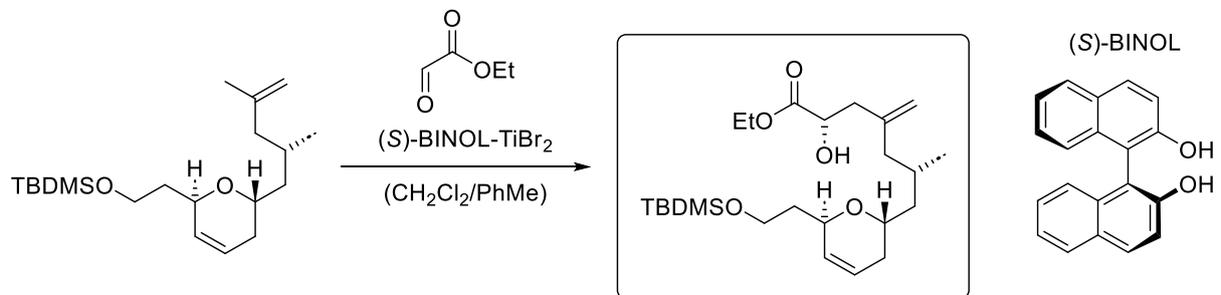
Aufgabe 4

Geben Sie das Produkt der Reaktion von *ortho*-Nitrobenzaldehyd mit Allyltrimethylsilan an. Um welche Namensreaktion handelt es sich dabei? Zeichnen Sie das mutmaßliche Intermediat.



Aufgabe 5

In der formellen Totalsynthese von Laulimalid verwendete die Gruppe um *Mulzer* eine Ihnen bekannte Synthesemethode. Ergänzen Sie das Produkt der Reaktion und nennen Sie den Namen der Reaktion. Welche Funktionen haben Titan sowie das chirale Binol?



Namensreaktion:	Carbonyl En
Rolle Titan:	L.A. → Aktivierung Carbonyl
Rolle (S)-Binol:	Enantioselektivität

Absolutkonfiguration des Produkts kann vernachlässigt werden, die Studierenden sollen lediglich erkennen, dass BINOL in der Reaktion eine Enantioselektivität induziert!

Organische Synthese (OC III) – 7. Übung am 12.06.2023

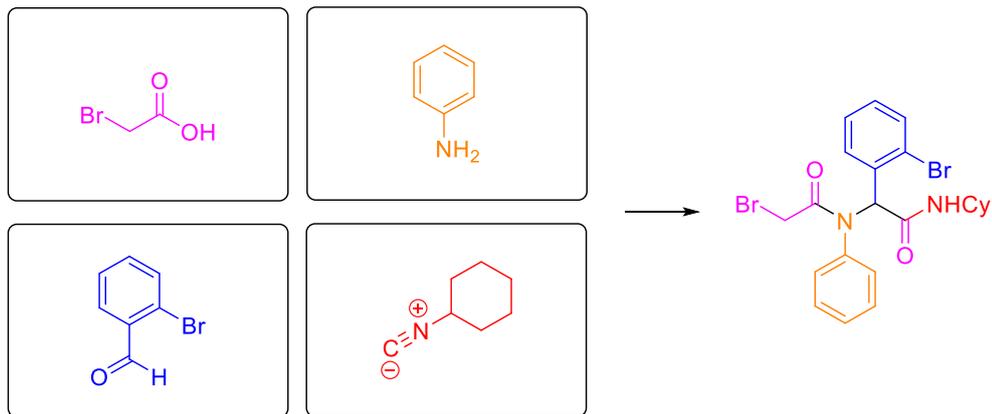
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

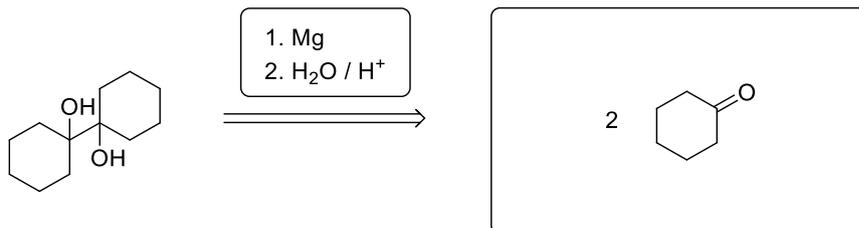
Aufgabe 1

Geben Sie an, aus welchen Edukten man das rechts gezeichnete Dipeptid mit Hilfe einer Ugi-Reaktion darstellen kann. Markieren sie außerdem im Produkt aus welchem der Ausgangsverbindungen die jeweiligen Atome und Gruppen stammen.



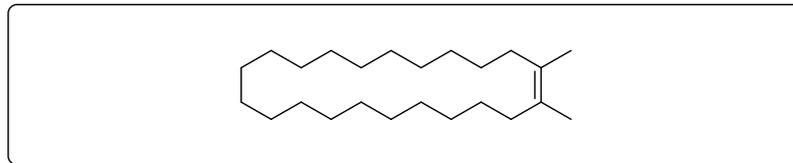
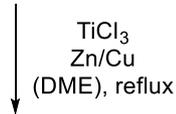
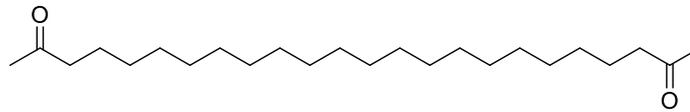
Aufgabe 2

- a) Ergänzen Sie das unten dargestellte retrosynthetische Schema und zeigen Sie den Zugang zu einer bestimmten Stoffklasse deren Namen diese Kupplung trägt. Wie heißt diese?



Name:

- b) Durch eine leichte Modifikation der Bedingungen in Teilaufgabe a) lassen sich Makrozyklen aufbauen, die nicht durch eine Verknüpfung von Kohlenstoff zu Heteroatomen gebildet wurden. Benennen Sie die unten aufgezeigte Reaktion und ergänzen Sie das Produkt.

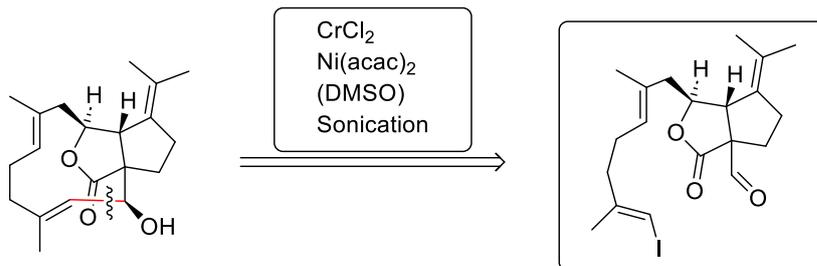


Namensreaktion:

McMurry

Aufgabe 3

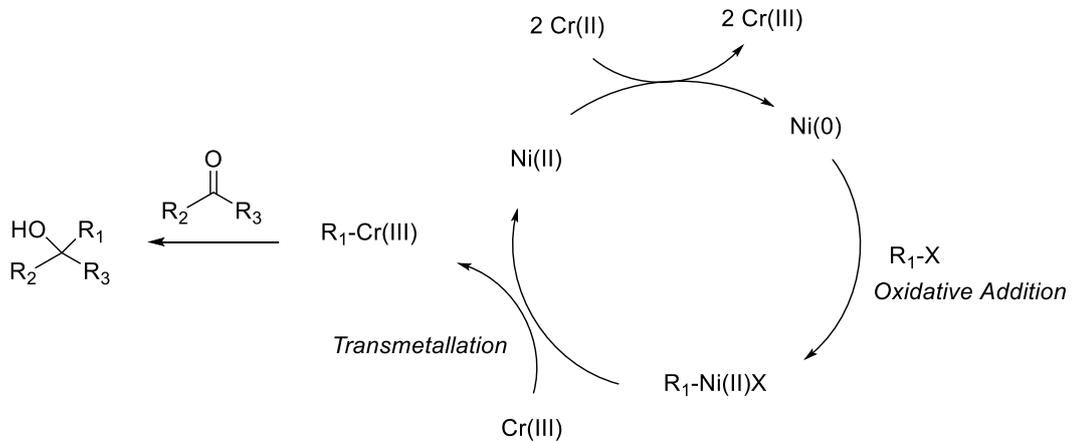
- a) In der Totalsynthese von *ent*-Nigellamin A₂ kam eine Namensreaktion zum Tragen, die eine Zyklisierung mit hoher Diastereoselektivität ermöglichte (*d.r.* > 10/1). Um welche Namensreaktion handelt es sich und wie sieht das Edukt der Reaktion aus? Zerlegen Sie dafür das Molekül an der hervorgehobenen Bindung. Geben Sie Reaktionsbedingungen an, bei denen Sie diese Reaktion durchführen würden.



Namensreaktion:

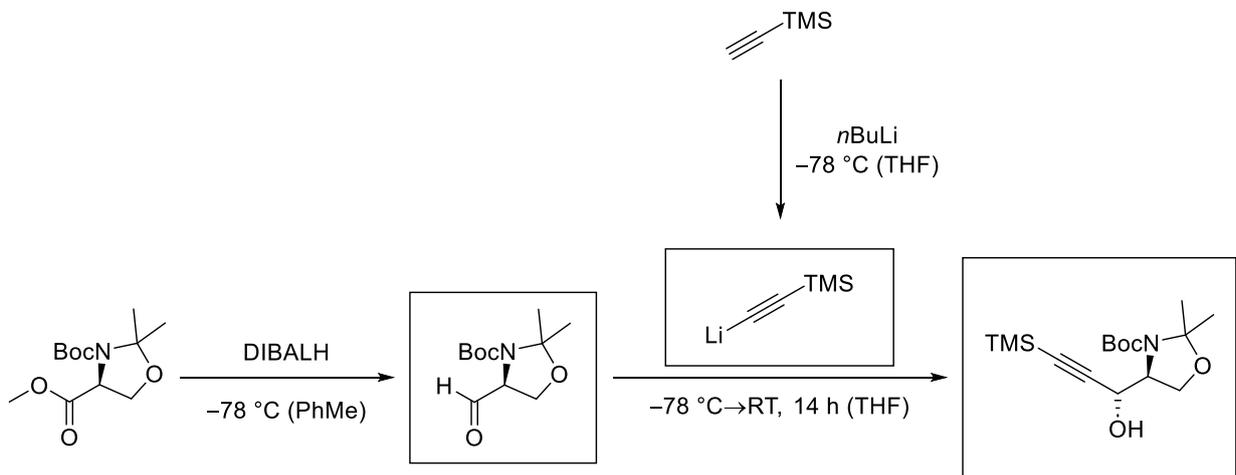
Nozaki-Hiyama-Kishi

- b) In der Reaktion werden oft zwei unterschiedliche Metall verwendet. Warum wird eines dabei stöchiometrisch, das andere aber nur in katalytischen Mengen eingesetzt? Stellen Sie einen plausiblen Reaktionsmechanismus vor, der diese Beobachtung erklärt.

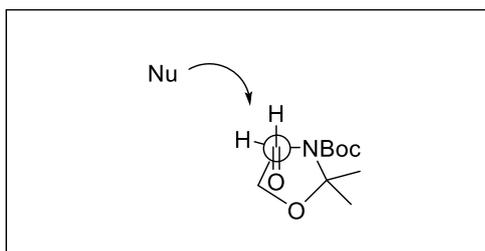


Aufgabe 4

Das Edukt der folgenden Reaktionssequenz ist ein bekannter *Building Block* in der Naturstoffsynthese. Er kann zur diastereoselektiven Herstellung von Aminoalkoholen verwendet werden. Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen in der Reaktionssequenz und erklären sie die Diastereoselektivität anhand einer Zeichnung.

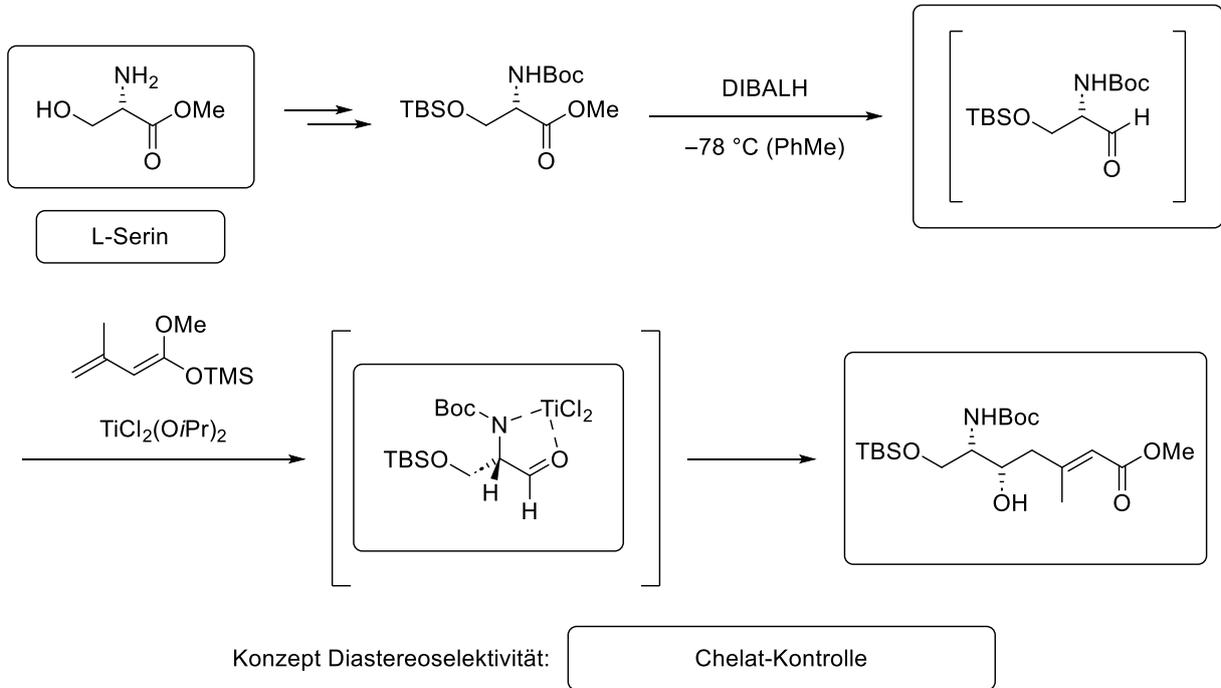


Erklärung Diastereoselektivität:



Aufgabe 5

Für die Synthese von (-)-Zampanolid spielt ein geschützter Aminoalkohol eine zentrale Rolle. Für die Synthese dieses Fragments mit zwei Stereozentren wurde auf den *Chiral Pool* zurückgegriffen und eine Aminosäure als Ausgangsmaterial verwendet. Damit kann das zweite stereogene Zentrum mittels einer diastereoselektiven Reaktion eingeführt werden. Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema und benennen Sie das Konzept, das für die Selektivität dieser Reaktion verantwortlich ist.



Organische Synthese (OC III) – 8. Übung am 19.06.2023

Gruppe I: Raum 22210

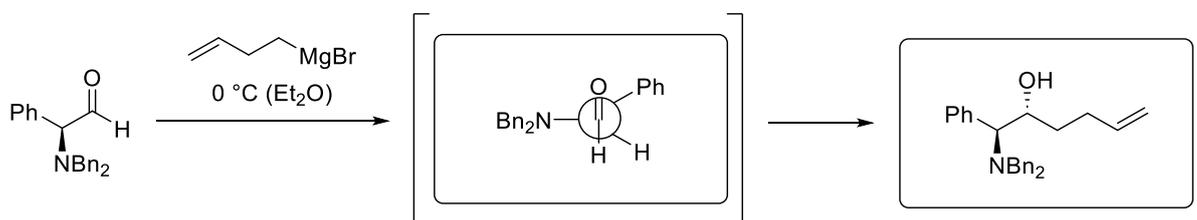
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

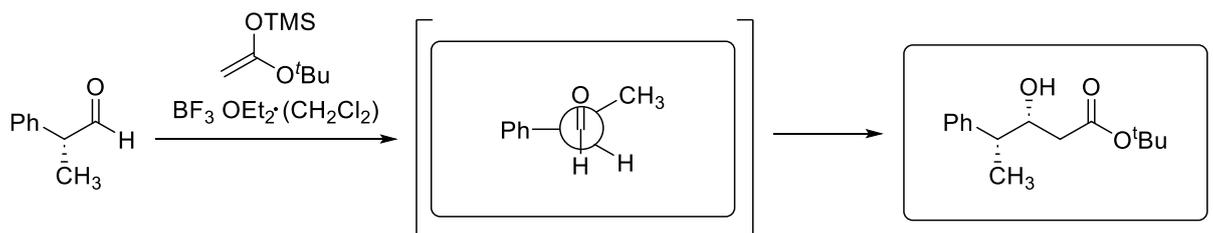
Aufgabe 1

Ein wichtiges Modell zur Bestimmung der Diastereoselektivität bei nukleophilen Additionsreaktionen an Carbonylverbindungen ist Ihnen aus der Vorlesung bekannt. Füllen Sie in den unten stehenden Schemata die fehlenden Lücken mit der stabilsten Konformation, aus der der Angriff des Nucleophils erfolgt (Newman-Projektion), sowie den resultierenden Produkten aus.

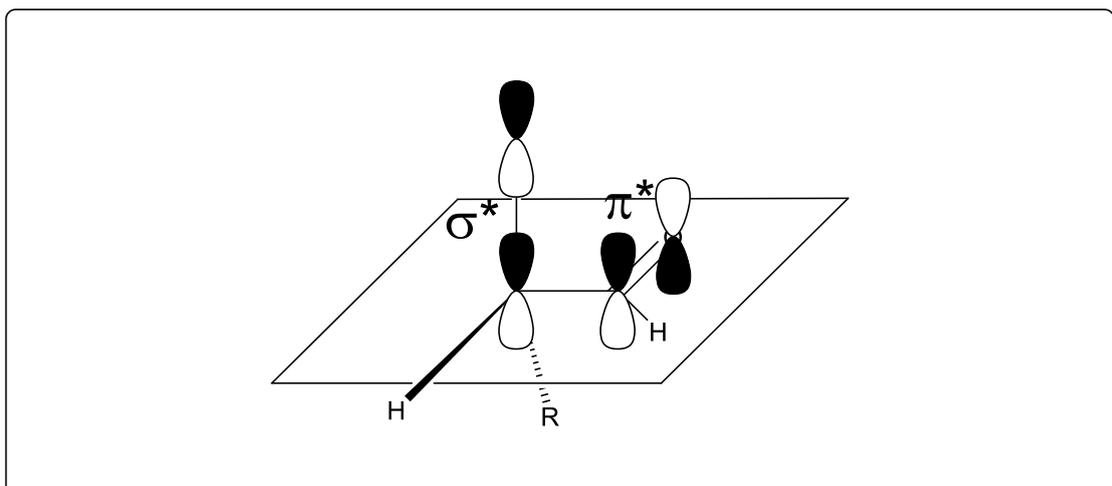
a)



b)



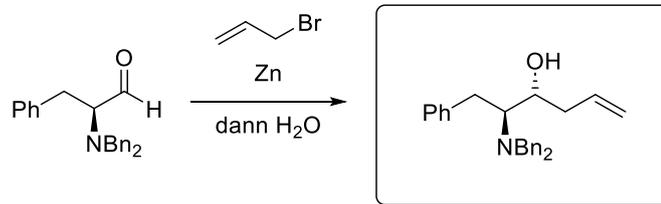
c) Um welches Modell handelt es sich? Erklären Sie die Selektivität anhand geeigneter Orbitale.



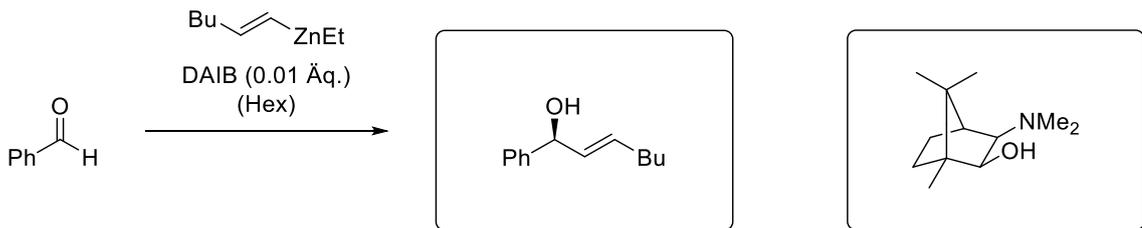
Aufgabe 2

Auch hier sehen sie weitere Beispiele für Additionen an Carbonylverbindungen. Geben Sie das erwartete Hauptprodukt der folgenden Reaktionen an.

a)



b)

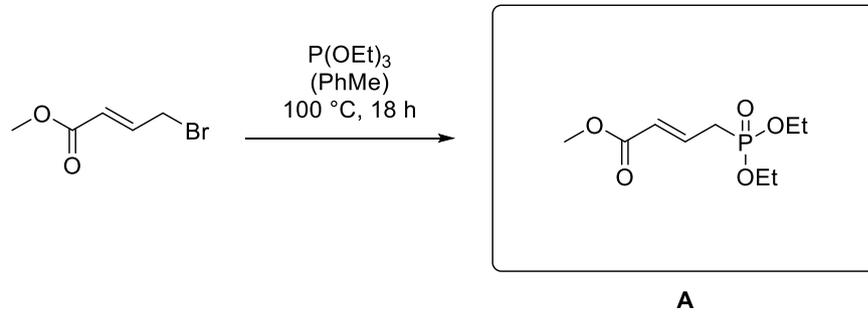


c) Sie stellen in Ihrer fortlaufenden Synthese fest, dass sie das andere Diastereomer aus Teilaufgabe a) benötigen. Nennen Sie zwei unterschiedliche Lösungsansätze, wie Sie das Problem lösen können und geben Sie dazu passende Bedingungen an.

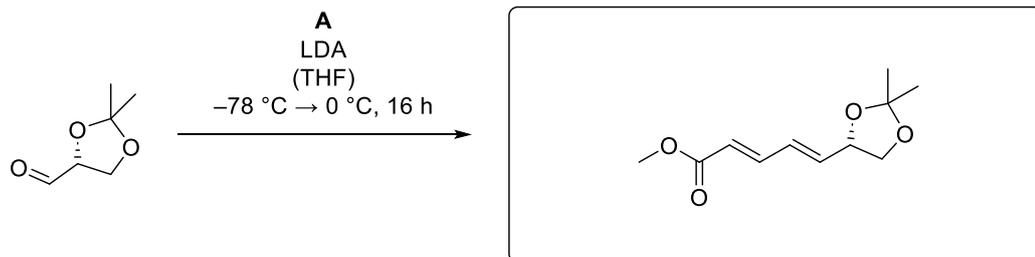
1. **Permutation: Oxidation des Produkts (z. B. DMP, IBX etc.) und anschließende Reduktion (z.B. Li-Selectride, Na-Selectride).**
2. **Arbeiten unter Chelat-Kontrolle gibt *syn*-Produkt: X = NHBn, NHBoc, NHZ etc.**

Aufgabe 3

Wieder einmal begegnet Ihnen das Pulvomycin D in der Übung. Für den Aufbau des C12-C23 Fragments von Pulvomycin D wurde die in dieser Aufgabe aufgezeigte Sequenz verwendet. Geben Sie fehlende Zwischenprodukte und die Namen der Reaktionen an.



Name der Reaktion: Michaelis-Arbuzov

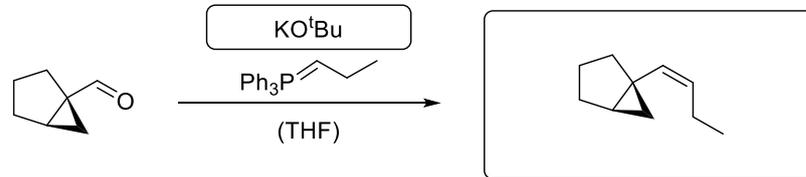


Name der Reaktion: Horner-Wadsworth-Emmons

Aufgabe 4

Zum Abschluss noch ein paar weitere Reaktionen an Carbonylen: Geben Sie die gesuchten Produkte und Reaktionsbedingungen an.

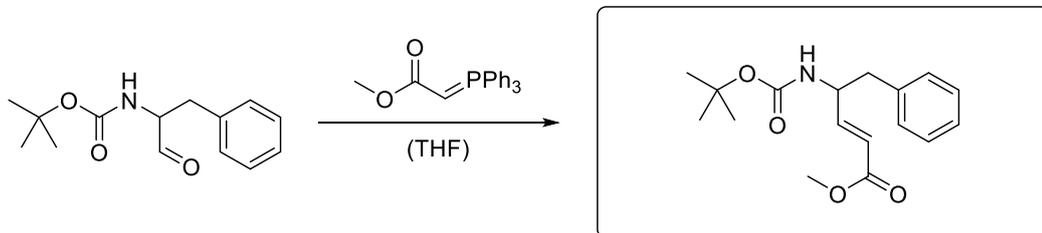
a)



Name der Reaktion:

Wittig

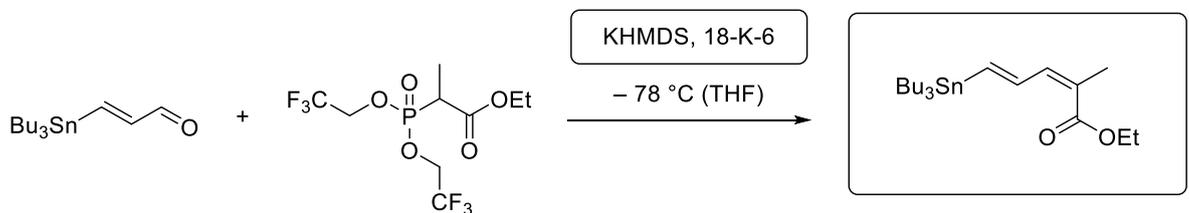
b)



Name der Reaktion:

Wittig

c)



Name der Reaktion:

Still-Gennari-Variante der HWE

d) Welches Nebenprodukt erwarten Sie, wenn sie eine Li-Base in Reaktion a) verwenden?

(E)-Isomer, da Oxaphosphetan unter Anwesenheit von Li öffnen kann \rightarrow früher ÜZ nicht mehr ausschlaggebend, sondern stabileres (E)-Isomer kann gebildet werden.

Organische Synthese (OC III) – 9. Übung am 26.06.2023

Gruppe I: Raum 22210

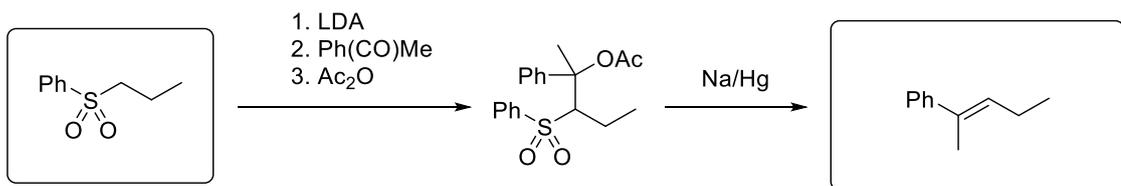
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

Geben Sie für die folgenden Carbonyl-olefinierungen die passenden Edukte, Produkte oder Reagenzien an. Um welche Namensreaktion handelt es sich jeweils?

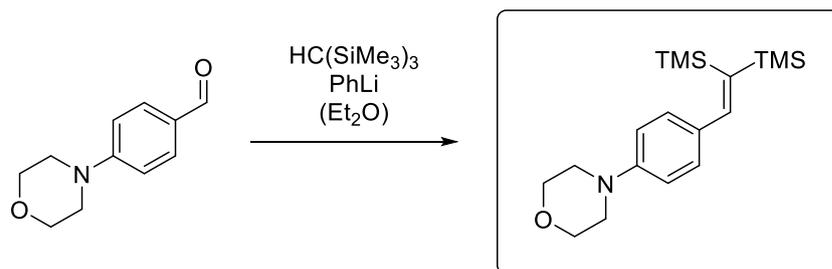
a)



Name der Reaktion:

Julia-Lythgoe

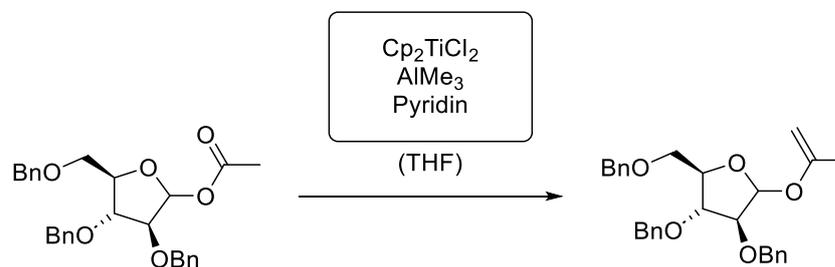
b)



Name der Reaktion:

Peterson-Olefinierung

c)

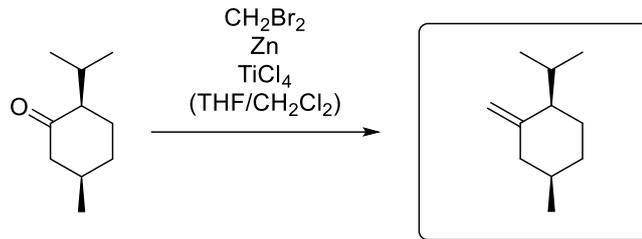


Name der Reaktion:

Tebbe Reagenz

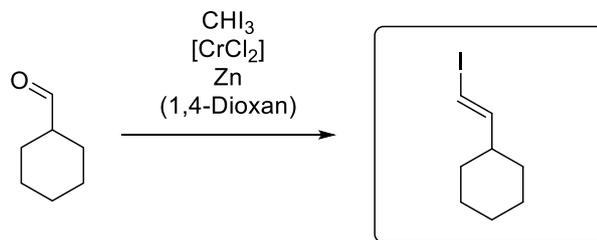
d) Warum ist eine Wittig-Reaktion hier nicht möglich?

Geringere Basizität des Lombardo-Reagenz → keine Epimerisierung



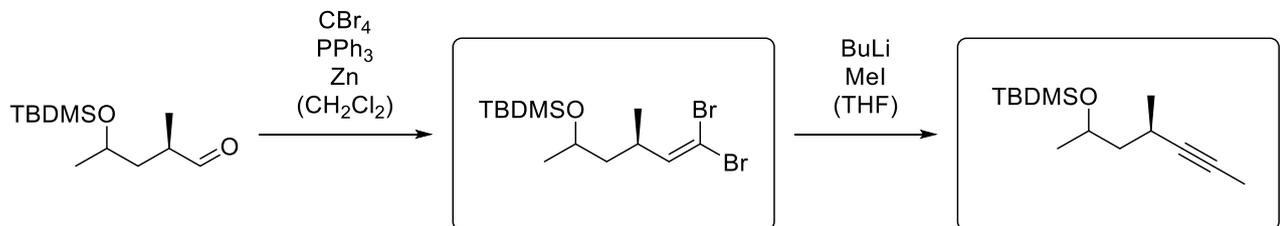
Name der Reaktion: Lombardo-Reagenz

e)



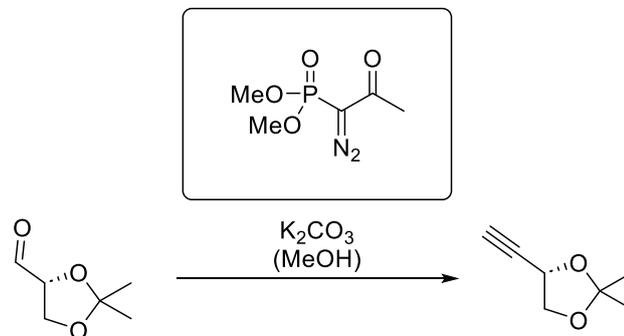
Name der Reaktion: Takai-Reaktion

f)



Name der Reaktion: Corey-Fuchs-Reaktion

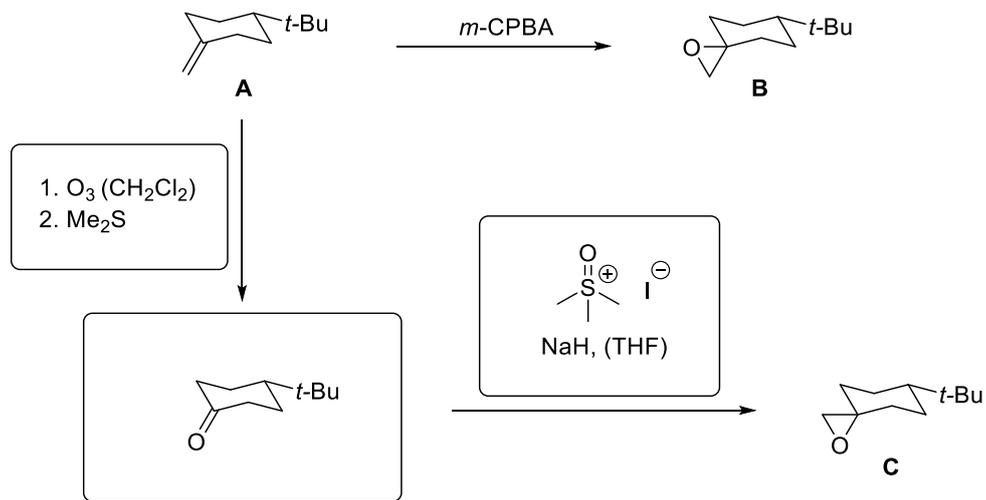
g)



Name der Reaktion: Bestmann-Ohira-Reagenz

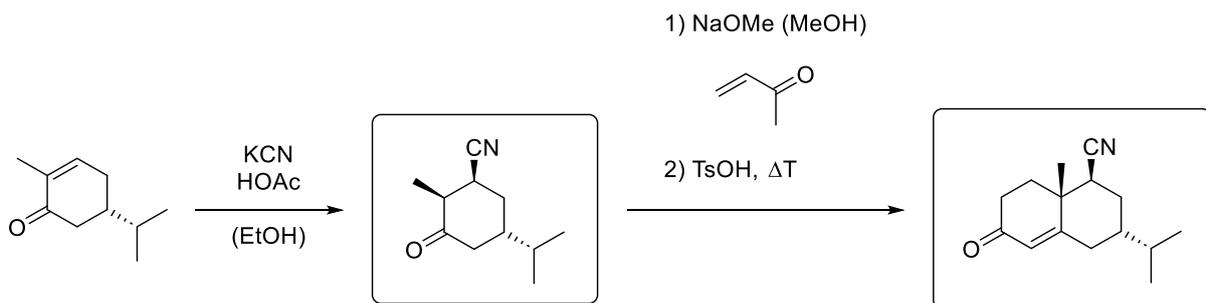
Aufgabe 2

Die Umsetzung des Alkens **A** mit *m*-CPBA liefert das Epoxid **B**, bei dem sich das Sauerstoffatom in einer äquatorialen Position befindet. Wie kann ausgehend von Edukt **A** über zwei Stufen das Epoxid **C**, bei dem sich das Sauerstoffatom in der axialen Position befindet, hergestellt werden? Ergänzen Sie das Schema.



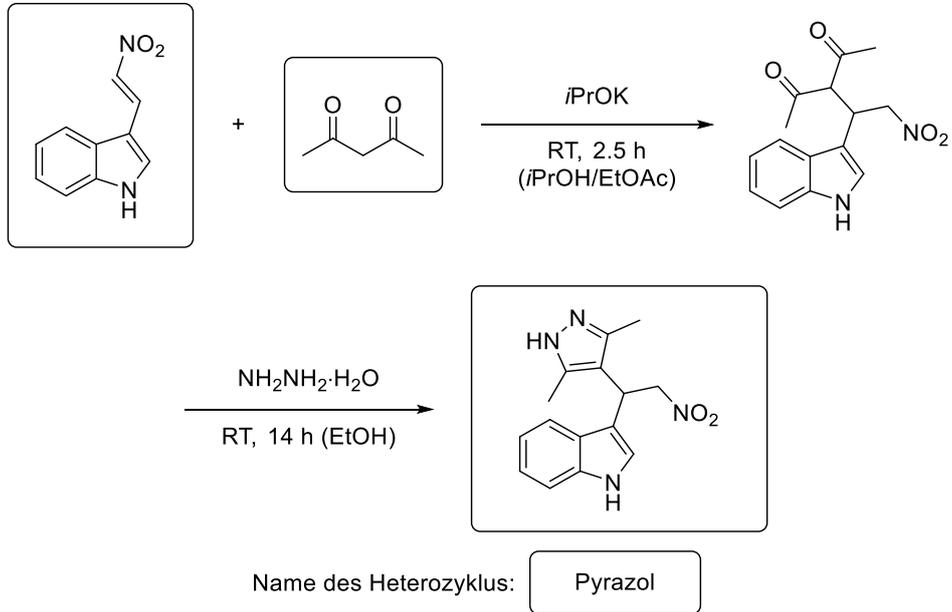
Aufgabe 3

In der Synthese von Driman-Sesquiterpenen findet folgende Reaktionssequenz Anwendung. Als Ausgangsmaterial wird sich dabei am Chiral Pool bedient und (*S*)-Carvon eingesetzt. Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen.



Aufgabe 4

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema die fehlenden Edukte für die Synthese des gezeigten Indol-Derivats. Die 1,3-Difunktionalität wird anschließend in einer Kondensation weiter umgesetzt. Wie heißt der neu gebildete Heterozyklus?



Organische Synthese (OC III) – 10. Übung am 03.07.2023

Gruppe I: Raum 22210

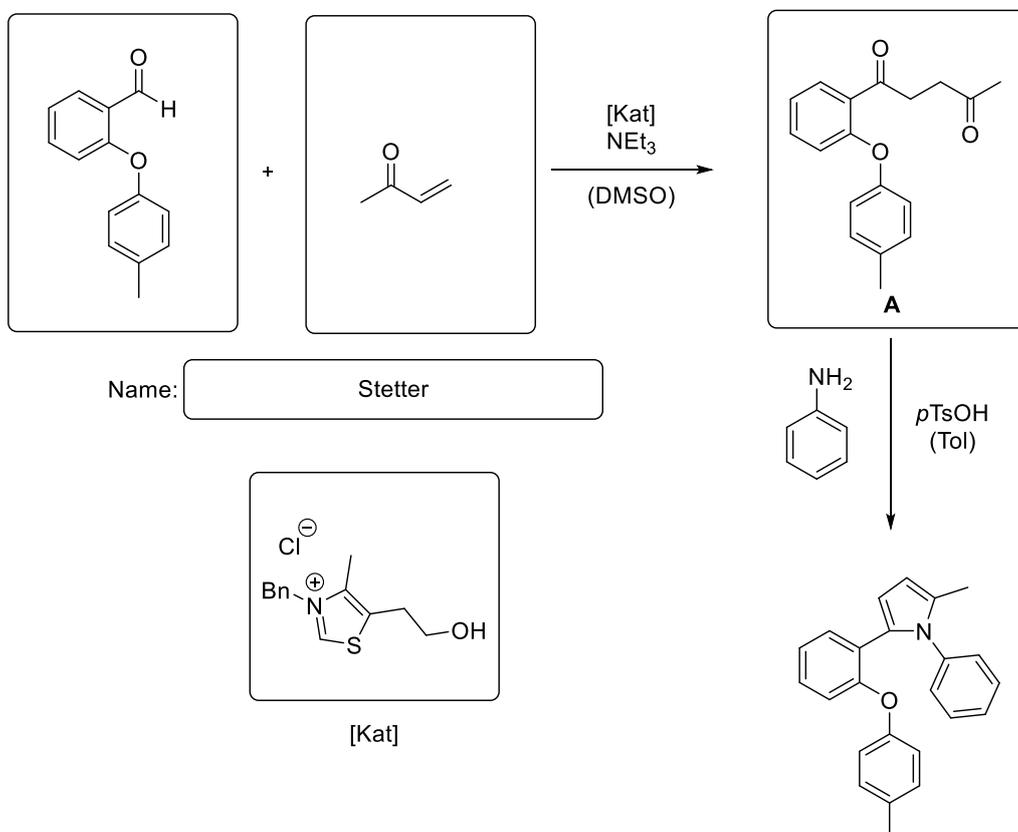
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

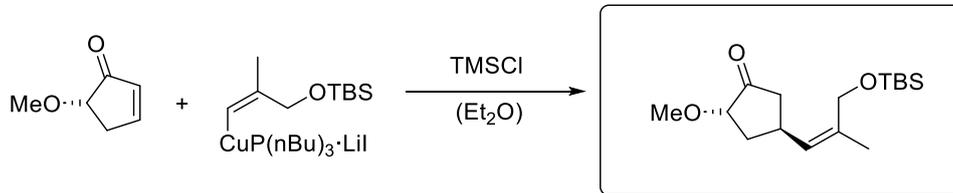
Die Gruppe von *Hasdemir* arbeitete an der zweistufigen Synthese von Pyrrol-Derivaten unter Verwendung des Katalysators 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-thiazoliumchlorid. Zeichnen sie den Katalysator, benennen sie die Reaktion zur Herstellung von **A** und vervollständigen sie das Reaktionsschema.

Tipp: Beim zweiten Reaktionsschritt handelt es sich um eine Paal-Knorr-Synthese.



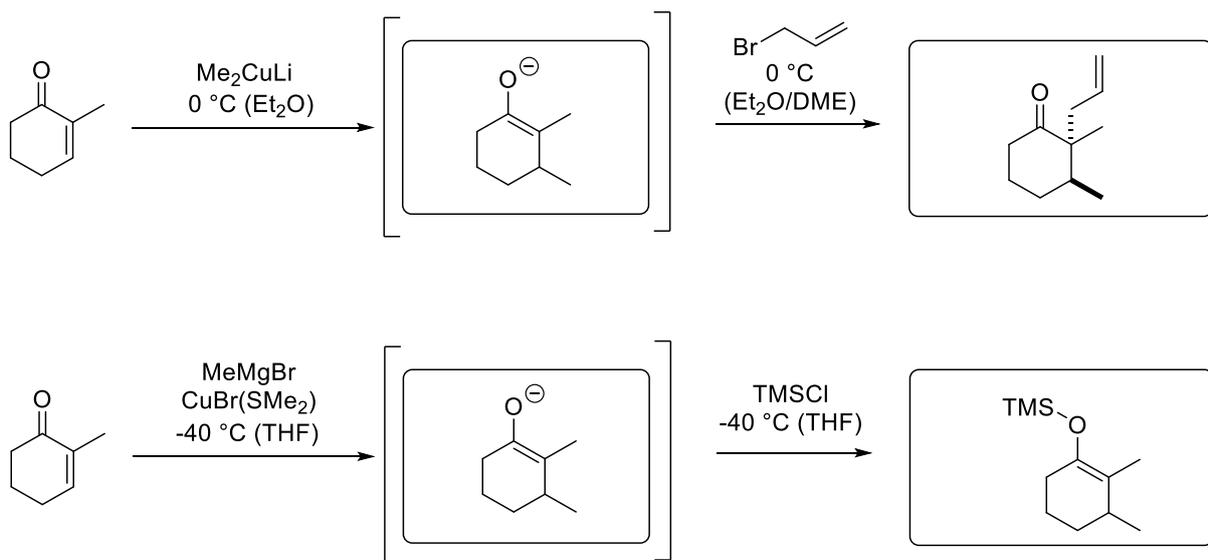
Aufgabe 2

Bei ihrer Totalsynthese des cytotoxischen Makrocyclus (+)-*Hitachimycin* hat die Gruppe von *Smith* eine konjugate Addition eines Cuprats an eine chirale Verbindung durchgeführt. Bitte geben Sie das Produkt mit korrekter Absolutkonfiguration an. Welche Art von Stereokontrolle ist hier ausschlaggebend?



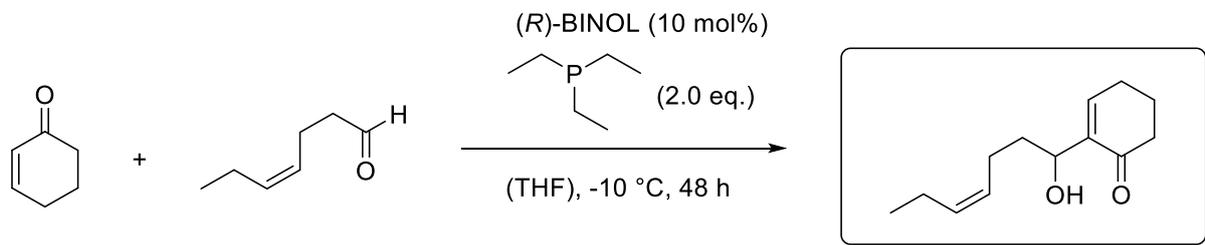
Aufgabe 3

Ergänzen Sie die fehlenden Lücken bei der Umsetzung des methylsubstituierten Cyclohexenon in den untenstehenden Schemata. Geben Sie zusätzlich die Relativkonfiguration an, falls Diastereomere bei der Reaktion entstehen.



Aufgabe 4

In dieser Aufgabe begegnen wir erneut dem Cyclohexenon. Füllen Sie die fehlenden Lücken aus und benennen Sie die Reaktion



Name der Reaktion:

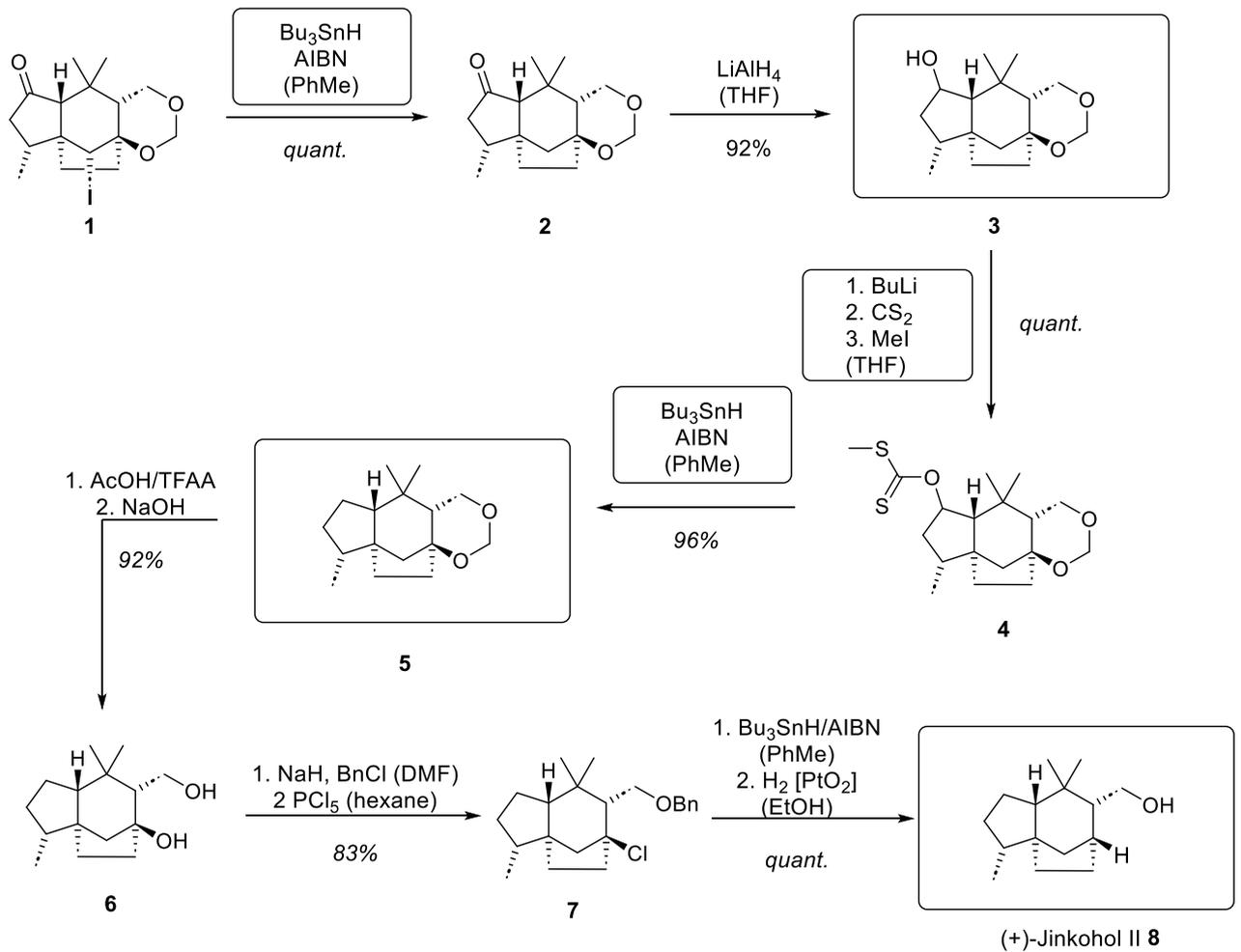
Baylis-Hillmann

Funktion des Liganden:

Enantioselektivität

Aufgabe 5

Diese Jahr wurde am Bach-Lehrstuhl die Totalsynthese von (+)-Jinkohol II (**8**) publiziert. Hierbei findet sich folgende Synthesesequenz wieder, welche mehrere Schritte mit Radikal-Chemie beinhaltet. Geben Sie gesuchte Reagenzien bzw. Zwischenprodukte an. Um welche Reaktionssequenz handelt es sich von **2** zu **5**?



Organische Synthese (OC III) – 11. Übung am 10.07.2023

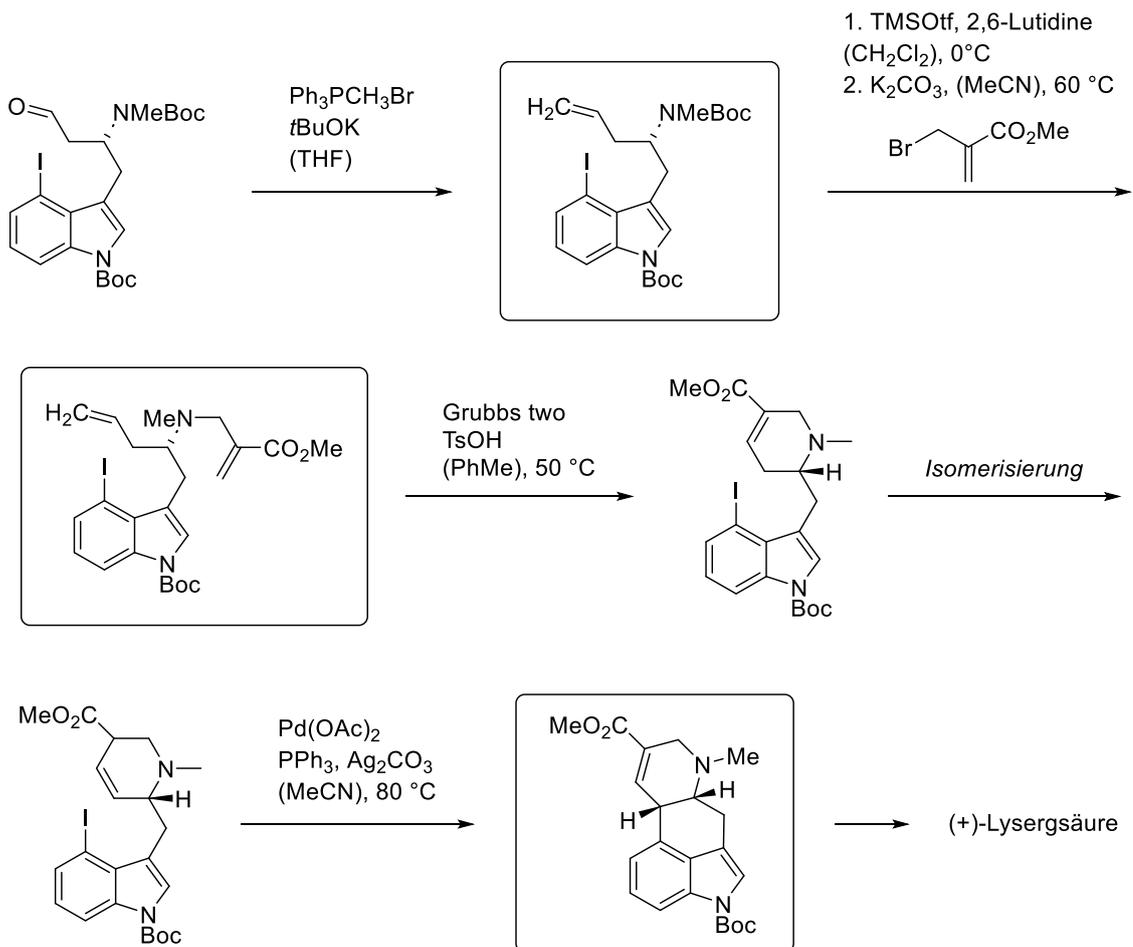
Gruppe I: Raum 22210

Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

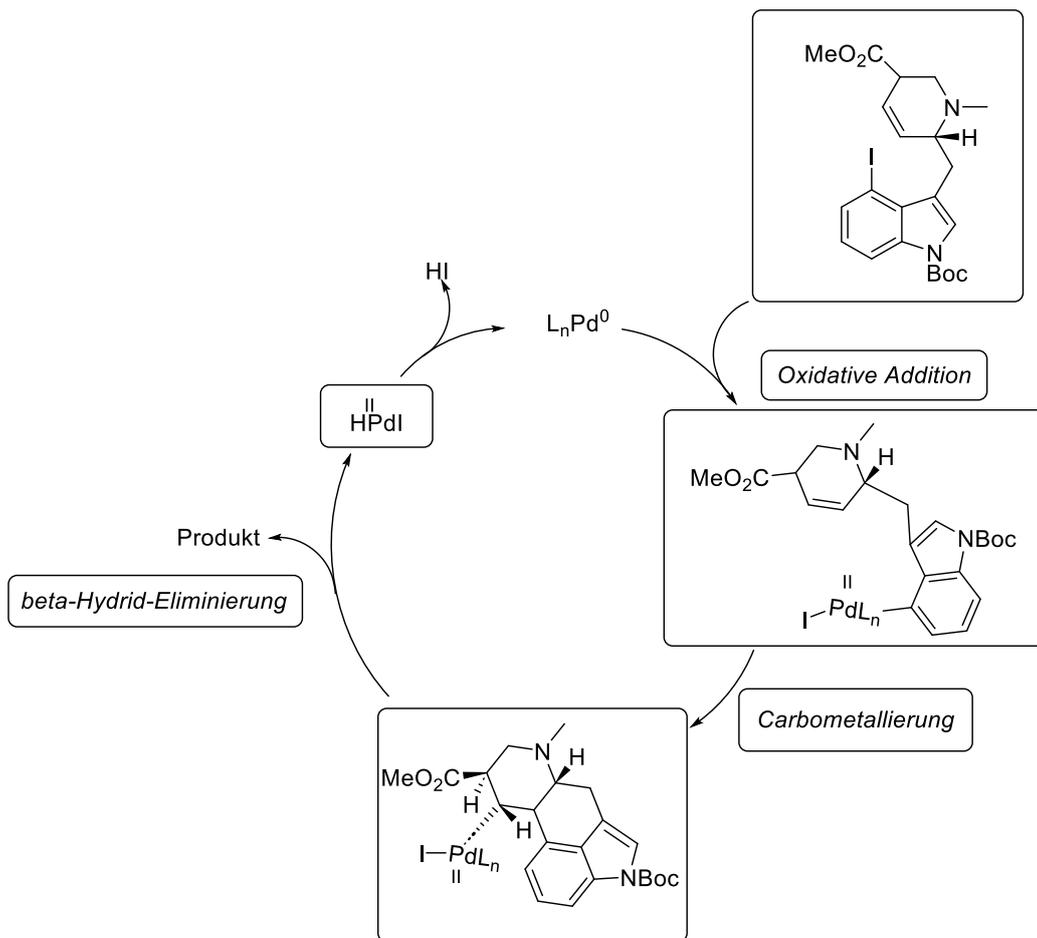
- a) Die Totalsynthese von (+)-Lysergsäure wurde eine Ihnen bekannte Reaktionen verwendet, die sich gut zur Wiederholung eignen. Bei der Synthese des zentralen Rings kommt eine Pd-katalysierte Transformation zum Einsatz. Wie heißt diese Reaktion?



Name der Pd-katalysierten Reaktion:

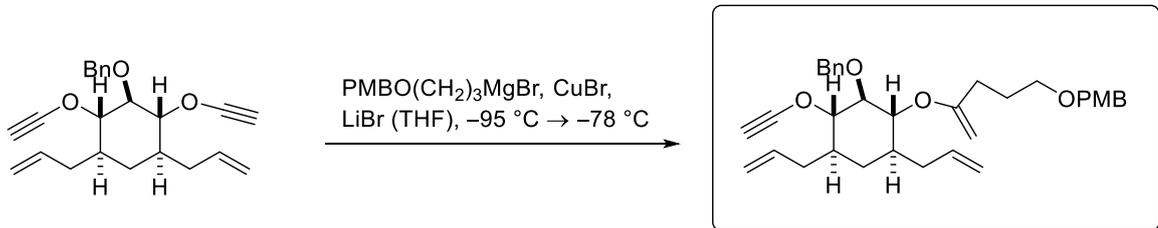
Heck-Reaktion

b) Stellen Sie einen detaillierten Mechanismus der Pd-katalysierten Reaktion auf.



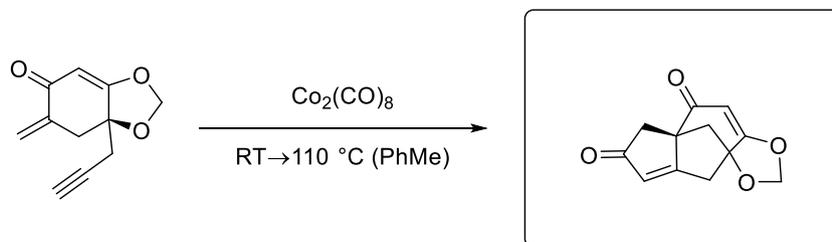
Aufgabe 2

Carbometallierungen finden in der Synthese vielseitige Anwendungsmöglichkeiten. Wie sieht das Produkt der folgenden Reaktion aus?



Aufgabe 3

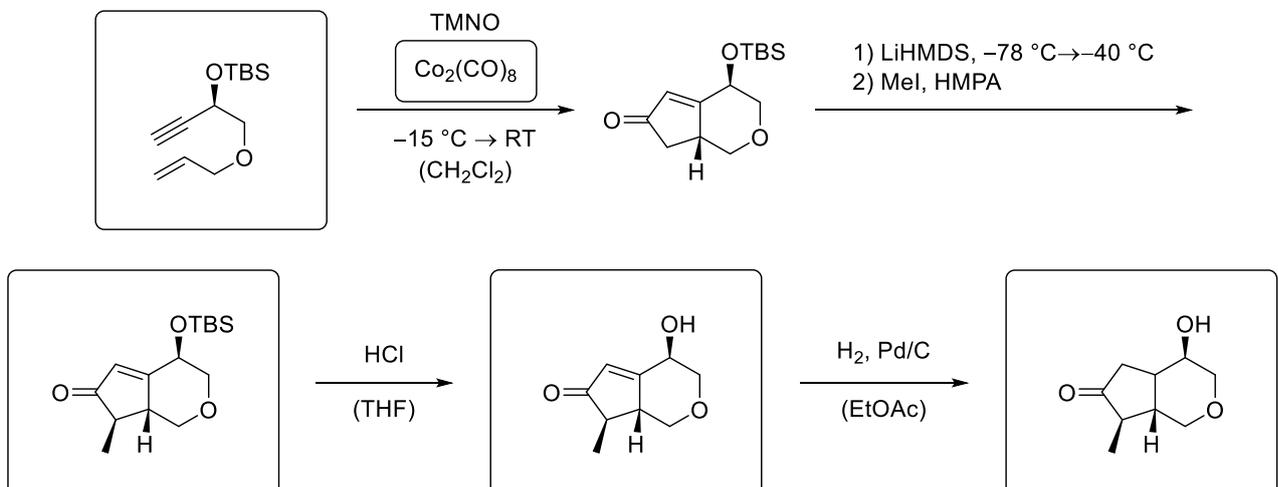
Im Folgenden ist eine Reaktion aus der Totalsynthese von Tricycloillicino gezeigt. Ergänzen sie das Produkt. Wie heißt die Reaktion?



Name der Reaktion:

Aufgabe 4

Ergänzen Sie in der folgenden Reaktionssequenz die Edukte/Reagenzien bzw. Produkte. TMNO ist die Abkürzung für Trimethylamin-*N*-oxid und sorgt in der gesuchten Reaktion dafür, dass diese auch bei Raumtemperatur abläuft.



Organische Synthese (OC III) – 12. Übung am 17.07.2023

Gruppe I: Raum 22210

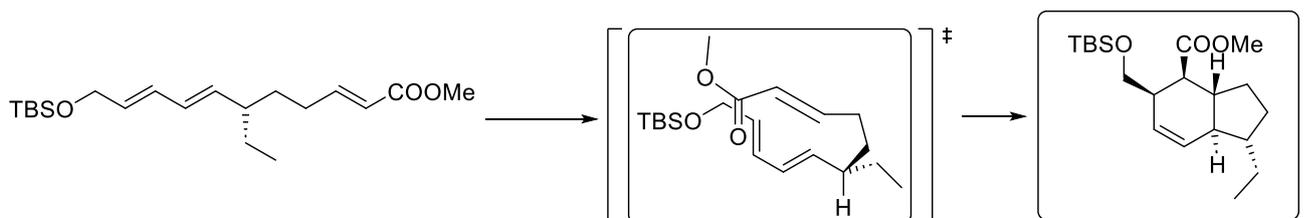
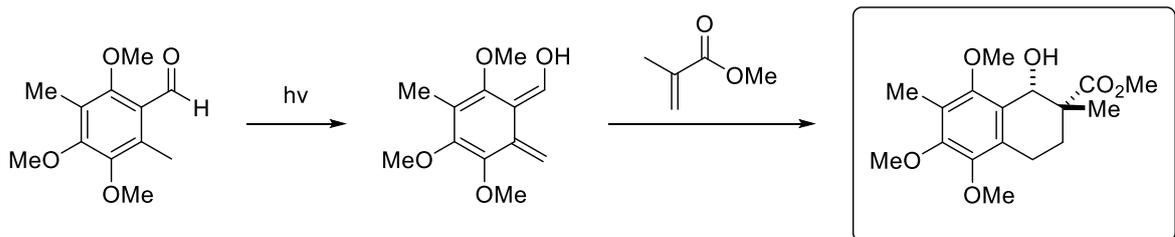
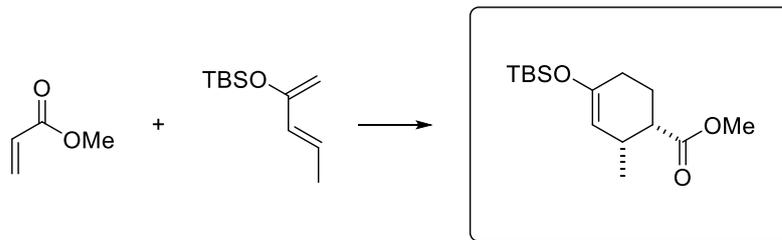
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

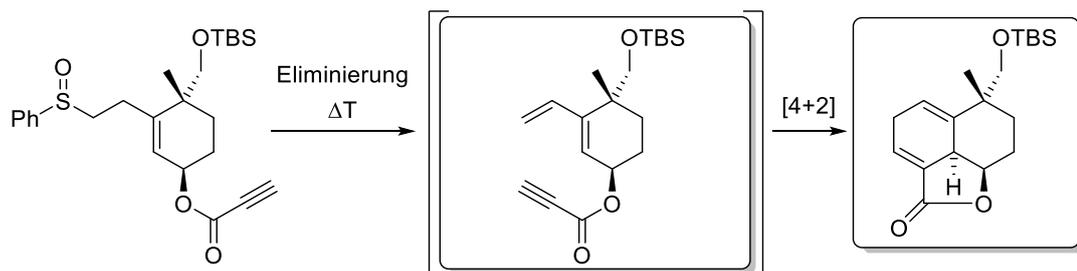
Aufgabe 1

Die *Diels-Alder*-Reaktion wird häufig verwendet um komplexe Molekülgerüste aufzubauen.

- a) Geben Sie die Produkte mit korrekter Relativkonfiguration an und benennen Sie die beiden Faktoren/Regeln, die wesentlich die Stereo-/Regioselektivität



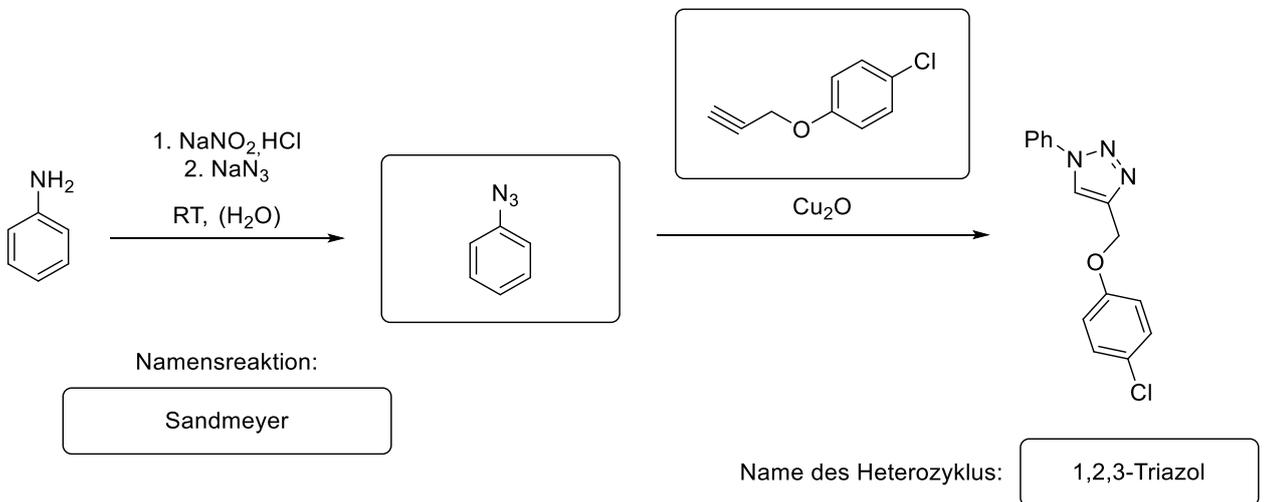
- b) Mit einer intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion konnten die Naturstoffe (–)-*Dysidiolid* sowie (–)-*Cladocoran A* und *B* synthetisiert werden. Das Edukt geht nach starkem Erhitzen eine *Diels-Alder*-Reaktion ein. Geben Sie das tricyclische Produkt an. Sulfoxide zeigen dabei eine ähnliche Reaktivität wie die Ihnen aus der OC-II bekannten Selenoxide.



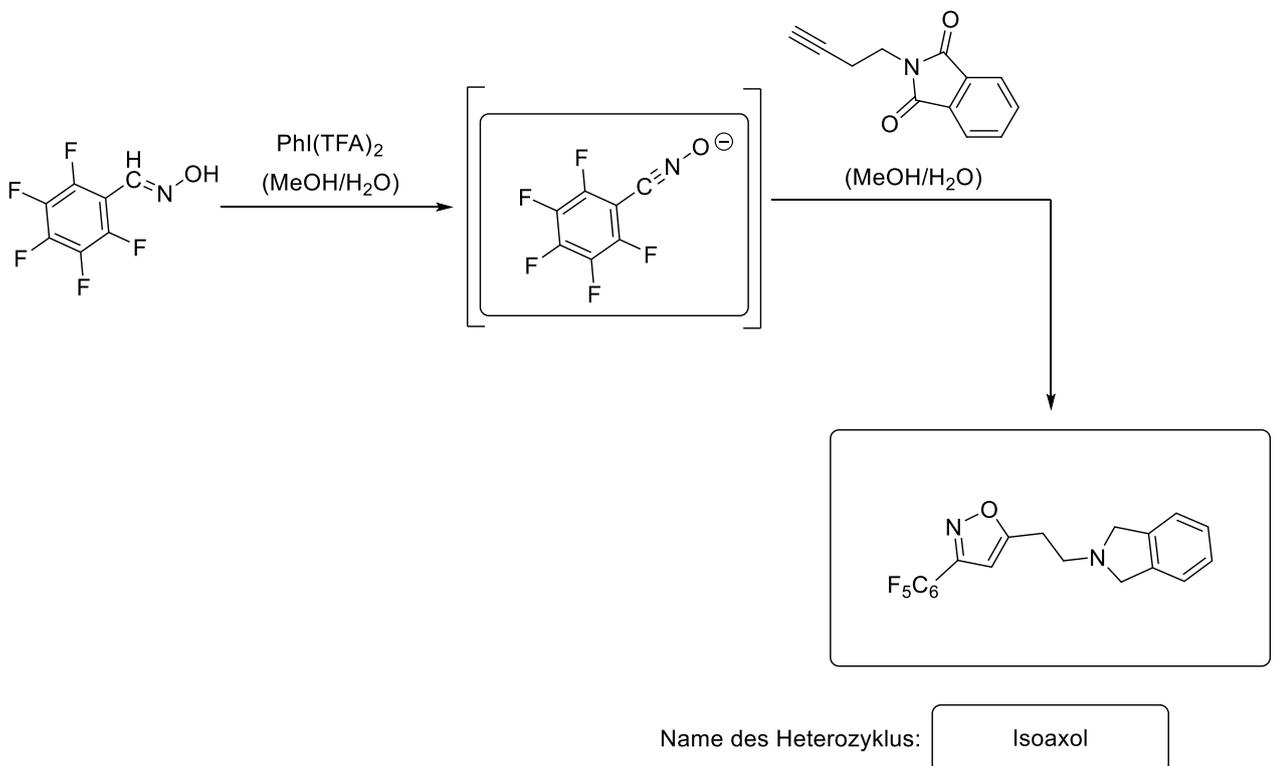
Aufgabe 2

Ergänzen Sie die fehlenden Lücken auf dem Weg zu den jeweils entstehenden 1,3-Cycloadditionsprodukten. Benennen Sie die entstehenden Heterocyclen und geben Sie bei der ersten Reaktionssequenz im ersten Schritt an, welche Ihnen bekannte Namensreaktion verwendet wurde.

a)

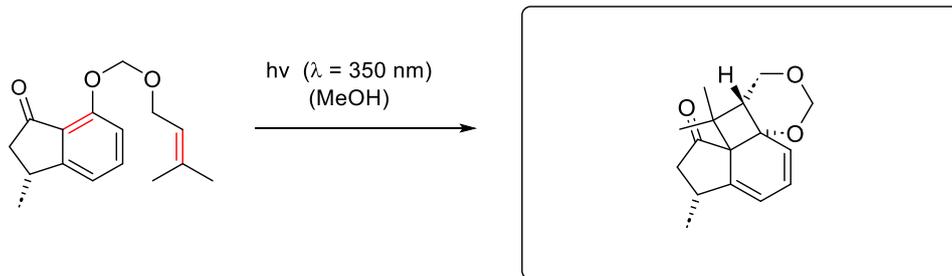


b)



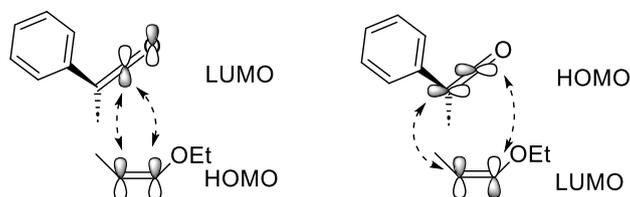
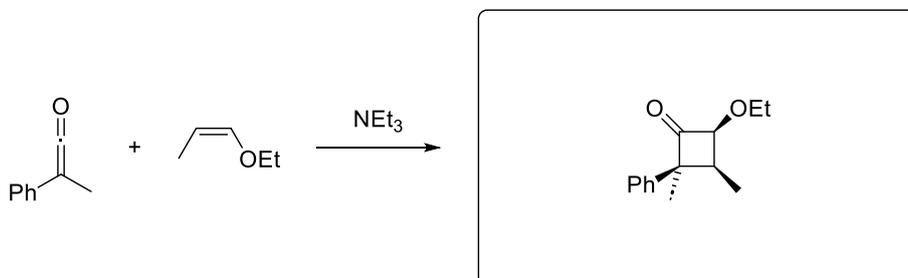
Aufgabe 3

Die Cycloaddition ist eine essentielle Reaktion zum Aufbau von polycyclischen Kohlenstoffgerüsten. Ein Vertreter davon ist die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition. Zeichnen Sie das tetracyclische Produkt der Reaktion (ein Vierring, ein Fünfring, zwei Sechsringe), welches Sie aus der Cycloaddition der beiden markierten „Doppelbindungen“ erhalten. Achten Sie dabei auf die korrekte Relativ- und Absolutkonfiguration.



Aufgabe 4

Das Keten reagiert mit folgendem Olefin in einer Cycloaddition. Achten sie auf die korrekte Relativ- und Absolutkonfiguration und erklären Sie die beobachtete Regioselektivität anhand geeigneter Molekülorbitale.

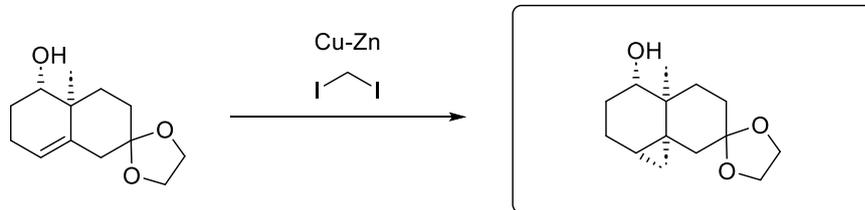


*Exo, Bulky Substituenten zeigen zum Carbonyl,
während Protonen Am Olefin zu Substituenten am Keten zeigen*

Aufgabe 5

Geben Sie die gesuchten Produkte der Reaktionen und – sofern nötig – den zugehörigen Namen an.

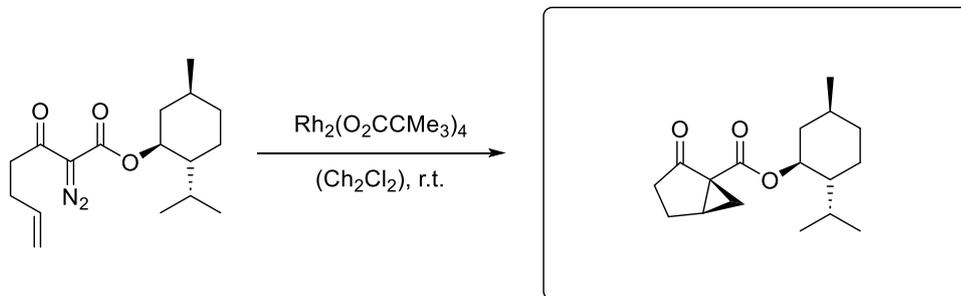
a)



Name der Reaktion:

Simmons-Smith

b)



Organische Synthese (OC III) – 13. Übung am 24.07.2023

Gruppe I: Raum 22210

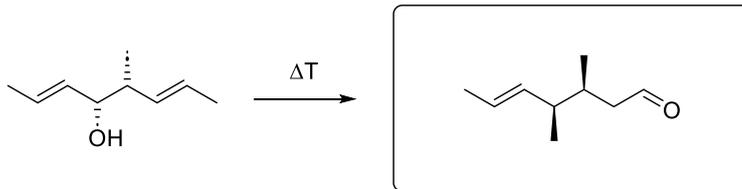
Gruppe II: Raum 22209

Gruppe III: Raum 12409

Aufgabe 1

Geben Sie die Produkte und den Namen der folgenden Umlagerungsreaktionen an.

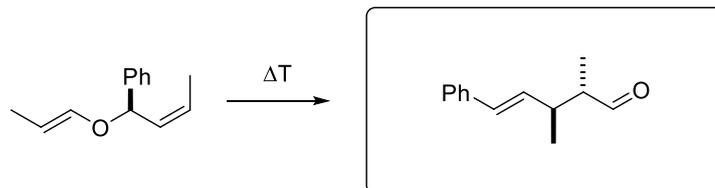
a)



Name der Reaktion:

oxy-Cope Umlagerung

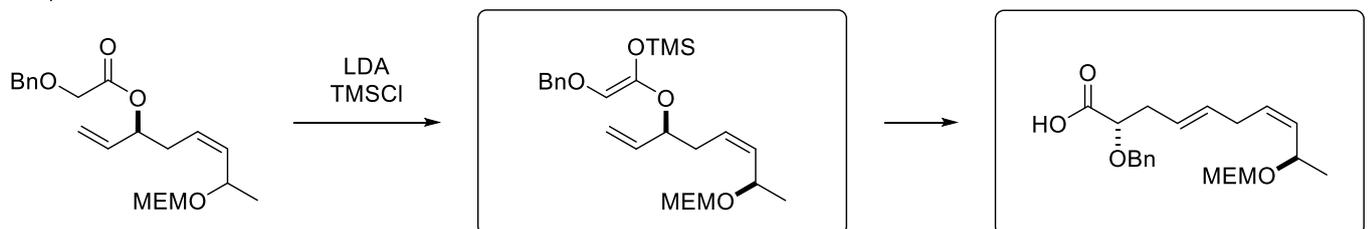
b)



Name der Reaktion:

Claisen Umlagerung

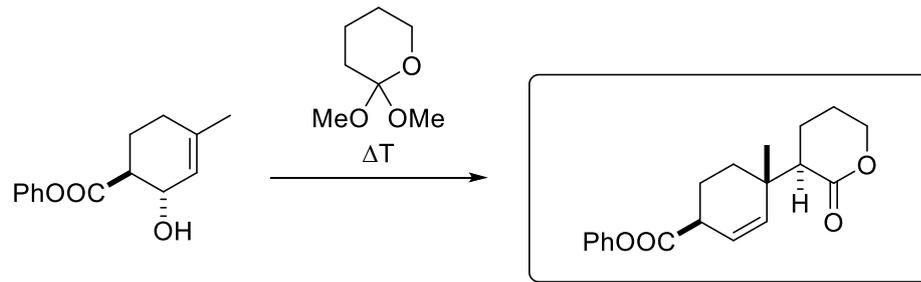
c)



Name der Reaktion:

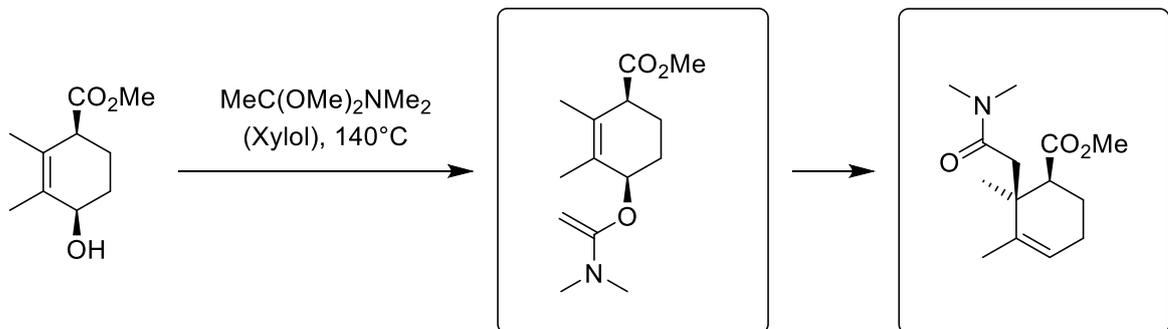
Ireland-Claisen Umlagerung

d)



Name der Reaktion: Johnson-Claisen Umlagerung

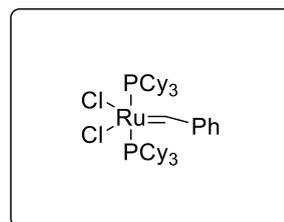
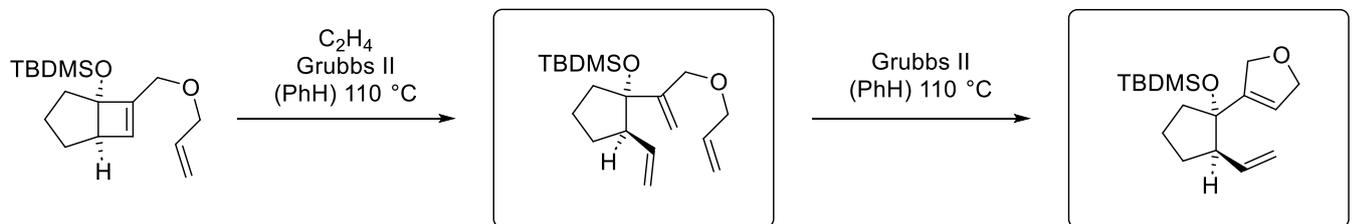
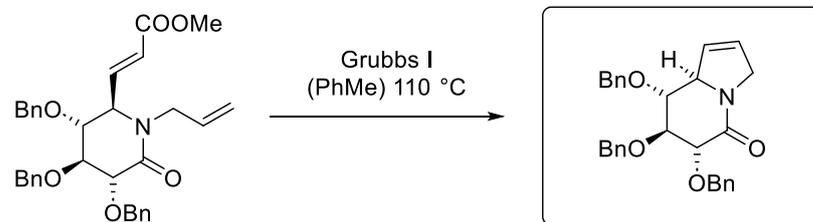
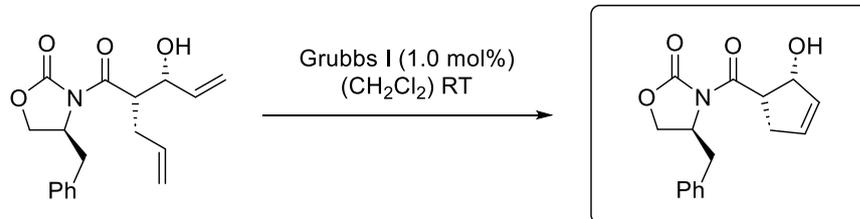
e)



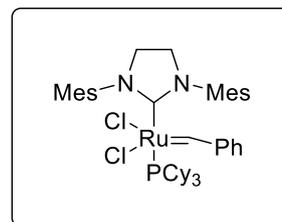
Name der Reaktion: Eschenmoser-Claisen Umlagerung

Aufgabe 2

Die Metathese ist eine vielseitig einsetzbare Methode in der Synthese und wurde deshalb nicht ohne Grund mit einem Nobelpreis gewürdigt. Geben Sie die Struktur der folgenden Reaktionen an sowie die Strukturen der beiden Generationen des Grubbs-Katalysators. (Tipp: Cyclobutene haben eine sehr hohe Ringspannung!).



Grubbs I



Grubbs II