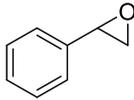
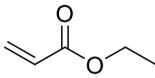
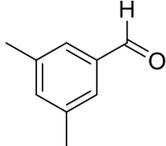
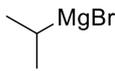
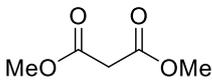
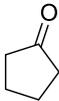
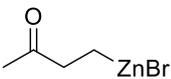


Organische Synthese (OC III) – 1. Übung

Abgabe bis 19.04.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

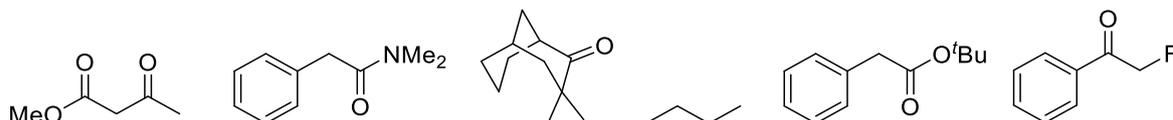
Aufgabe 1

Ordnen Sie den unten angegebenen Verbindungen ihre entsprechende Synthese, in Relation zu den relevanten Heteroatomen, in der Syntheseplanung zu. Beachten Sie hierbei alle möglichen Reaktivitäten.

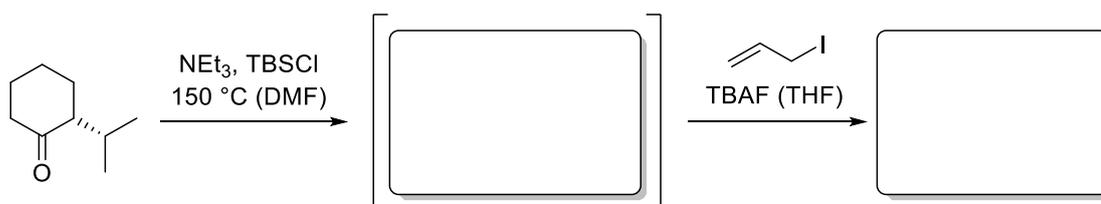
				KCN
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
				MeLi
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Aufgabe 2

a) Zeichnen Sie in den folgenden Verbindungen das acideste Proton ein und ordnen Sie sie nach ihrem pK_s -Wert in absteigender Reihenfolge.

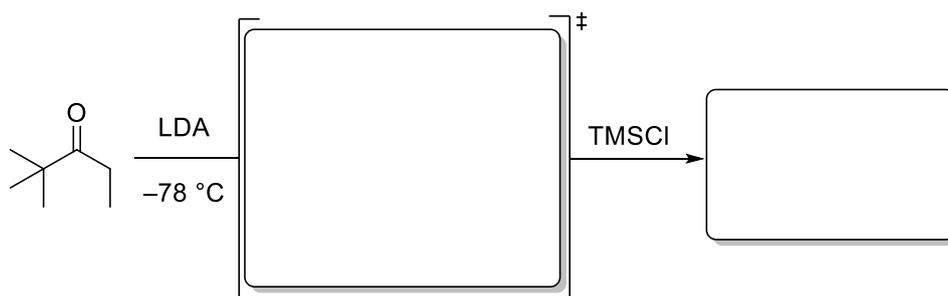


b) Geben Sie Intermediate und Produkte der folgenden Reaktion an. Achten Sie dabei auf die Regioselektivität der Deprotonierung. Das gebildete Intermediat wird *in situ* mit TBSCl abgefangen.



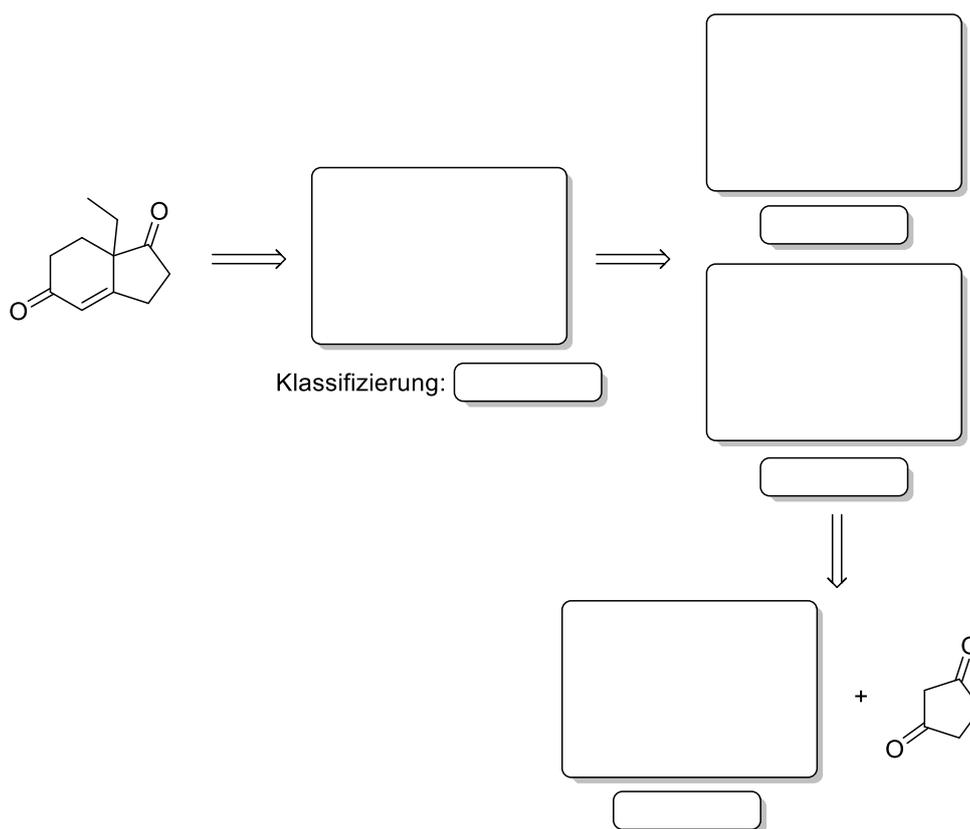
TBS: *tert*-Butyldimethylsilyl
TBAF: Tetrabutylammoniumfluorid

c) Formulieren Sie für die Deprotonierung der Verbindung mit LDA einen Übergangszustand. Das Enolat kann mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) abgefangen werden, welcher Silylenolether entsteht hier?

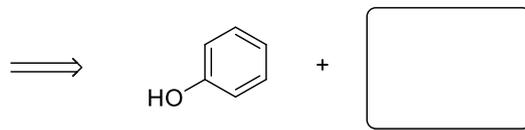
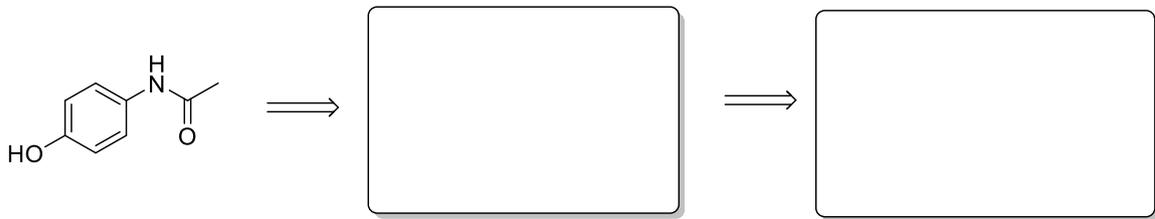
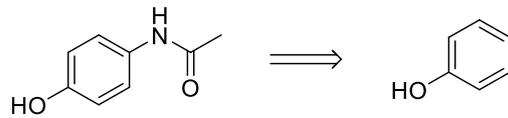


Aufgabe 3

a) Zerlegen Sie den hier gegebenen Bicyclus retrosynthetisch und geben Sie passende Syntheseäquivalente an. Klassifizieren Sie, wo gefragt, die Syntheseäquivalente nach ihrer Reaktivität.



b) Paracetamol ist ein schmerzlindernder und fiebersenkender Arzneistoff aus der Gruppe der Nichtopioid-Analgetika. Er kann ausgehend von Phenol hergestellt werden. Geben Sie geeignete Syntheseäquivalente an und klassifizieren Sie diese jeweils für den ersten und dritten Schritt der dreistufigen Synthese gemäß ihrer Reaktivität.



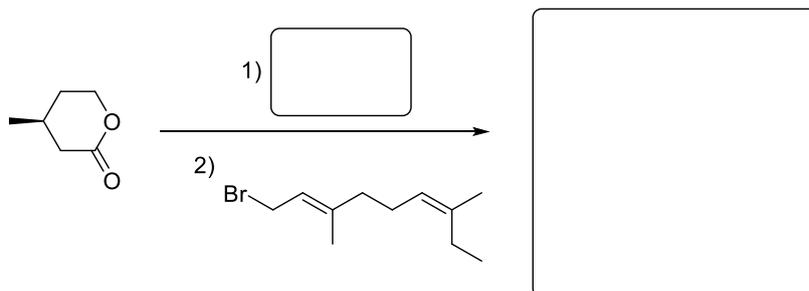
Organische Synthese (OC III) – 2. Übung

Abgabe bis 26.04.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

Aufgabe 1

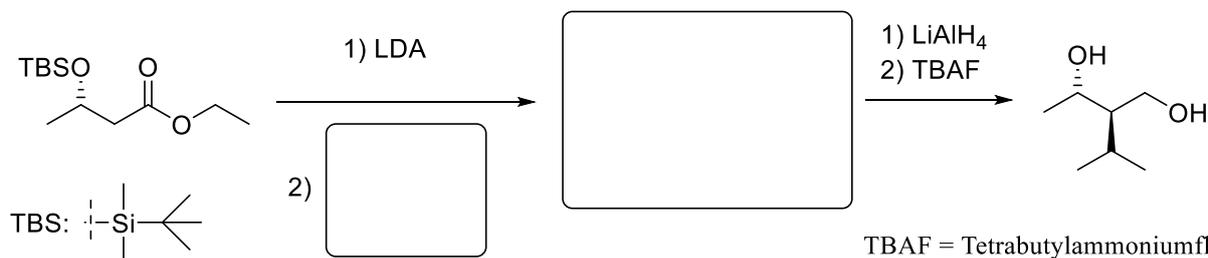
Geben Sie Produkte und Reagenzien der folgenden Reaktionen an. Achten Sie hierbei insbesondere auf die richtige Absolutkonfiguration der entsprechenden Produkte. Nennen Sie in beiden Fällen den Grund für die beobachtete Diastereoselektivität.

a)



Grund für Diastereoselektivität

b)



TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid
(Reagenz zur Entfernung von Silylgruppen)

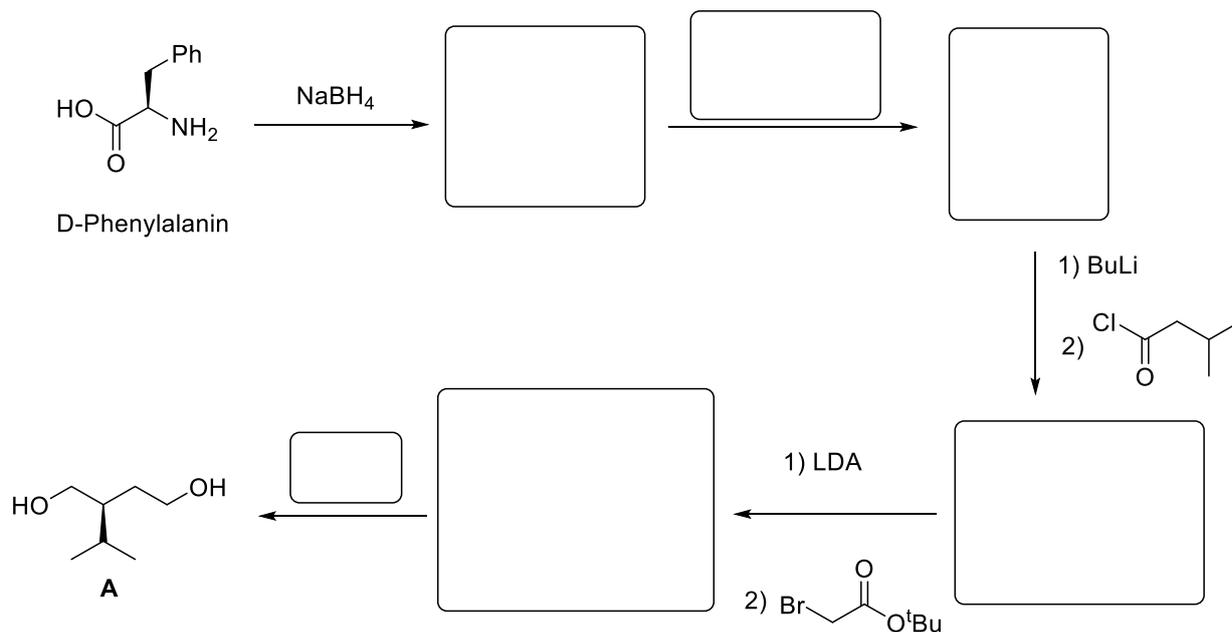
via (Vorzugskonformation):



Grund für Diastereoselektivität

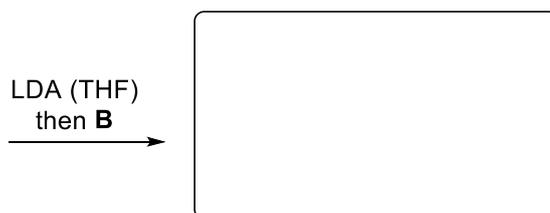
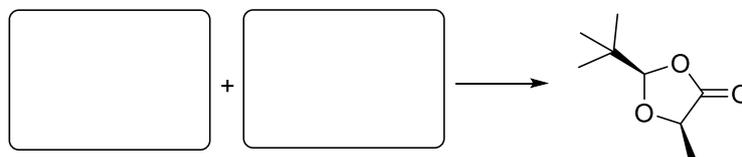
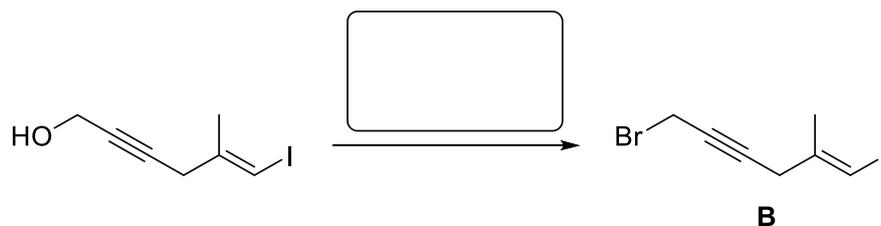
Aufgabe 2

Sie wollen Verbindung **A** stereoselektiv herstellen. Zu diesem Zweck bedienen Sie sich aus dem „chiralen Pool“ und wollen die chirale Information aus der synthetischen Aminosäure D-Phenylalanin nutzen. Ergänzen Sie im Folgenden Zwischenprodukte und Reagenzien.



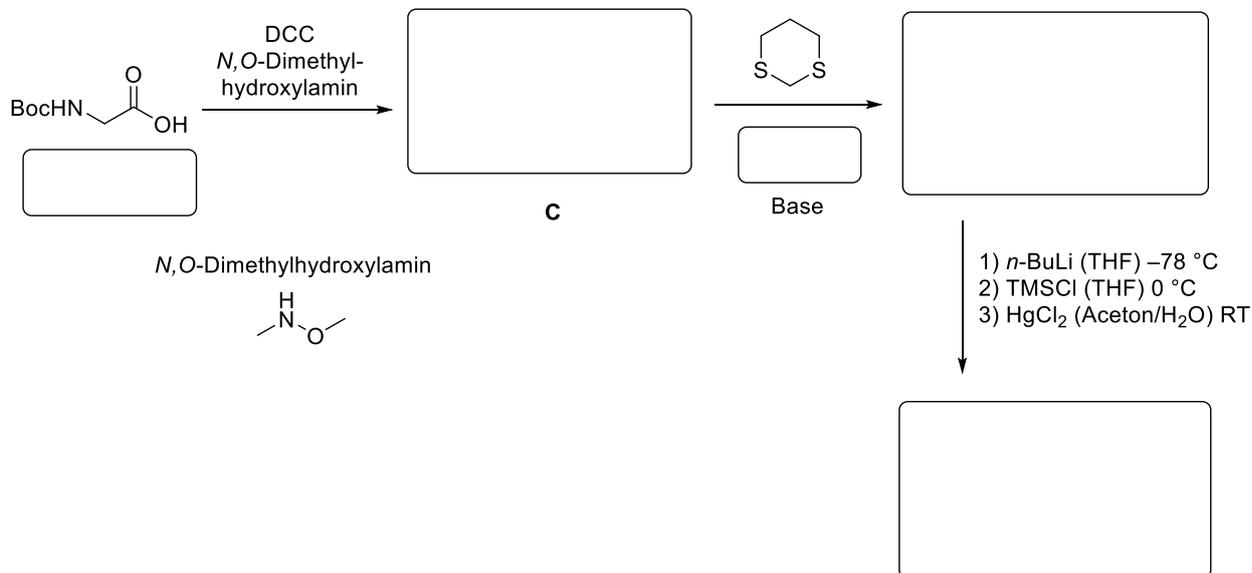
Aufgabe 3

Generieren Sie die gezeichnete, dihalogenierte Verbindung **B** mit Hilfe einer *Appel*-Reaktion. Anschließend wird die Verbindung mit einem aus der Vorlesung bekannten Auxiliar gekoppelt. Beachten Sie die Regio- und Diastereoselektivität.



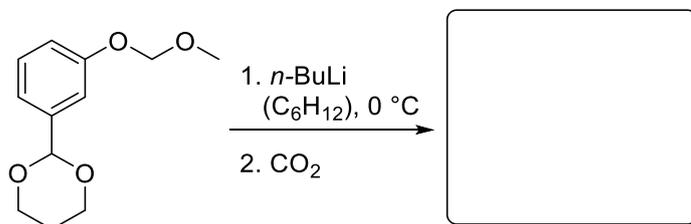
Aufgabe 4

In dieser Aufgabe wird eine *N*-geschützte Aminosäure mit DCC (Dicyclohexylcarbodiimid) als Kupplungsreagenz zur Reaktion gebracht. Benennen Sie die vormalig ungeschützte Aminosäure und zeichnen Sie das entsprechende Produkt **C** der Kupplung. Im Anschluss wird das Produkt mit einem Dithian versetzt. Geben Sie hierfür eine geeignete Base an, sowie die Strukturen des Zwischen- und des Endprodukts nach Umsetzung mit TMSCl und abschließender Entschützung.

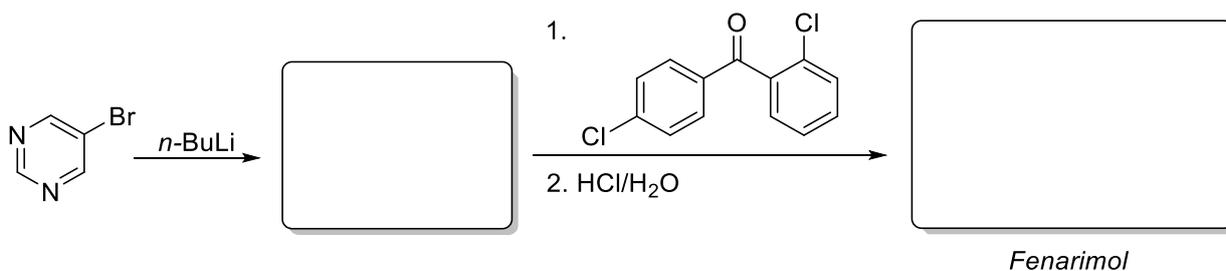


Aufgabe 5

a) Organolithiumverbindungen wie *n*-BuLi sind starke Basen. Ergänzen Sie das Produkt der Deprotonierung und der anschließenden Umsetzung mit Kohlendioxid. Erklären Sie die Regioselektivität.



b) *Fenarimol* ist ein Fungizid, welches durch die Reaktion eines Diarylketones mit einer Organolithium-Verbindung hergestellt wird. Geben Sie das Zwischen- und das Endprodukt an. Formulieren Sie den Mechanismus der ersten Reaktion.

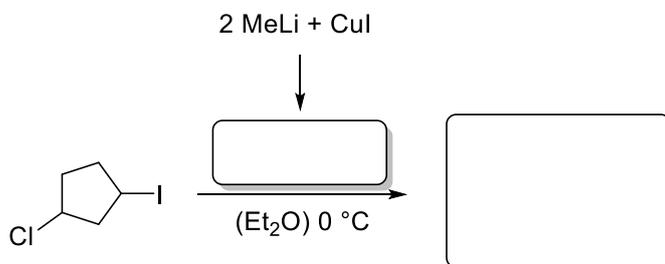


Organische Synthese (OC III) – 3. Übung

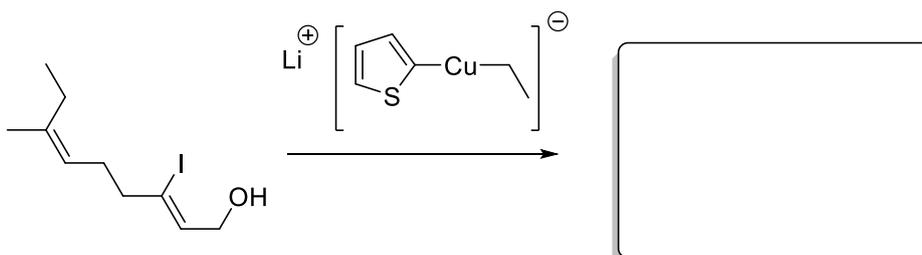
Abgabe bis 03.05.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

Aufgabe 1

a) Geben Sie das *in situ* gebildete Reagenz sowie das Produkt der folgenden Reaktion an. Um welche Art von Cuprat handelt es sich in diesem Fall?

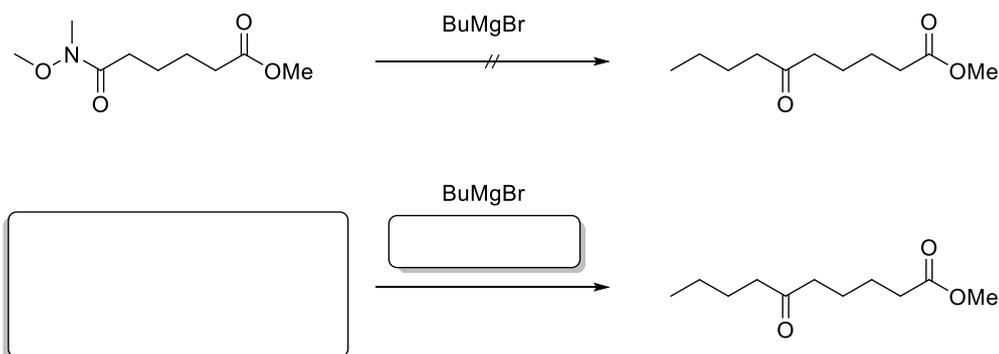


b) In der Totalsynthesesequenz des Juvenilhormons von Insekten kommt es zu der folgenden Umsetzung. Geben Sie das entsprechende Produkt an und nennen Sie die beiden charakteristischen Teilschritte, die bei der Reaktion ablaufen. Um welches Cuprat handelt es sich in diesem Fall?

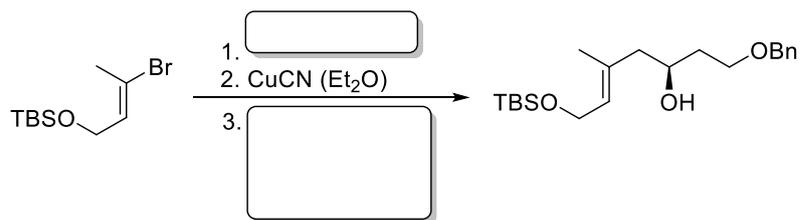


Aufgabe 2

a) Zur Herstellung von Ketonen ist Ihnen die Methode der Umsetzung von Weinreb-Amiden mit Grignard-Verbindungen bekannt. Im gezeigten Fall ist eine selektive Bildung des gewünschten Produkts über diesen Weg jedoch nicht realisierbar. Warum? Schlagen Sie eine alternative Synthese vor, die ebenfalls Butylmagnesiumbromid als Reagenz einbezieht und mit hoher Selektivität zum gewünschten Produkt führt.

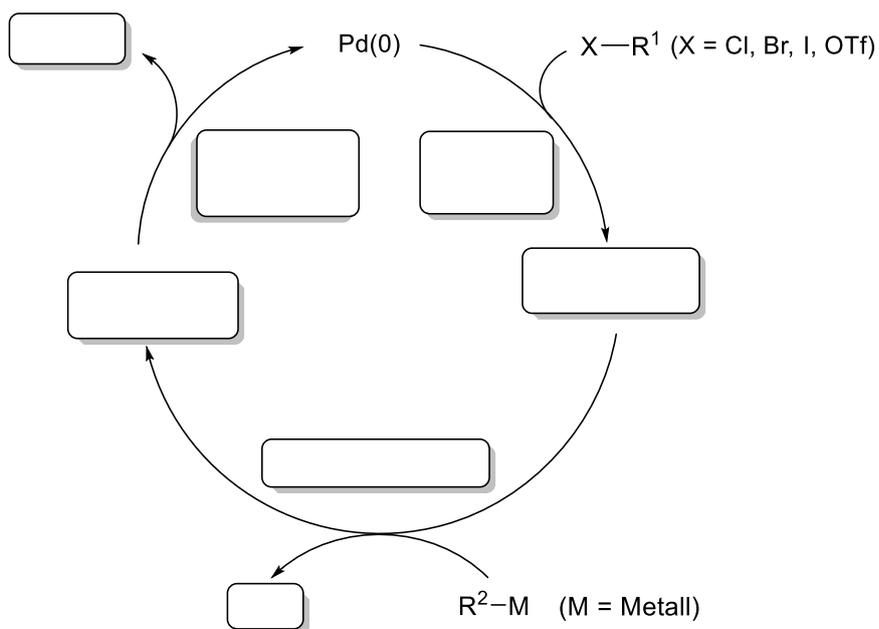


b) Ergänzen Sie im folgenden Beispiel die fehlenden Reagenzien und Substrate. Achten Sie auf die Absolutkonfiguration!



Aufgabe 3

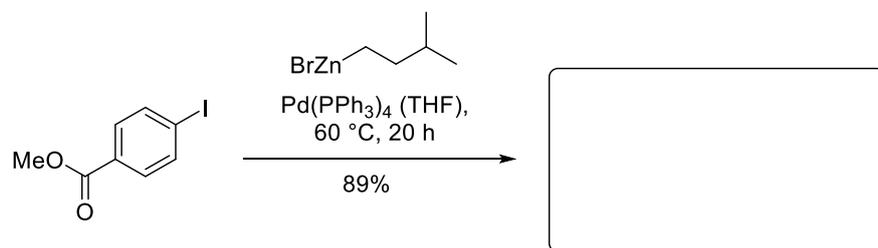
Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen sind wichtige und nützliche Transformationen in der organischen Synthese. Der wesentliche Reaktionsablauf unterscheidet sich bei den unterschiedlichen Kreuzkupplungen nur geringfügig. Vervollständigen Sie den Katalysezyklus einer allgemeinen Pd-katalysierten Kreuzkupplung ausgehend von Palladium(0). Achten Sie dabei vor allem auf die korrekte Oxidationsstufe des Palladiums in den einzelnen Schritten.



Aufgabe 4

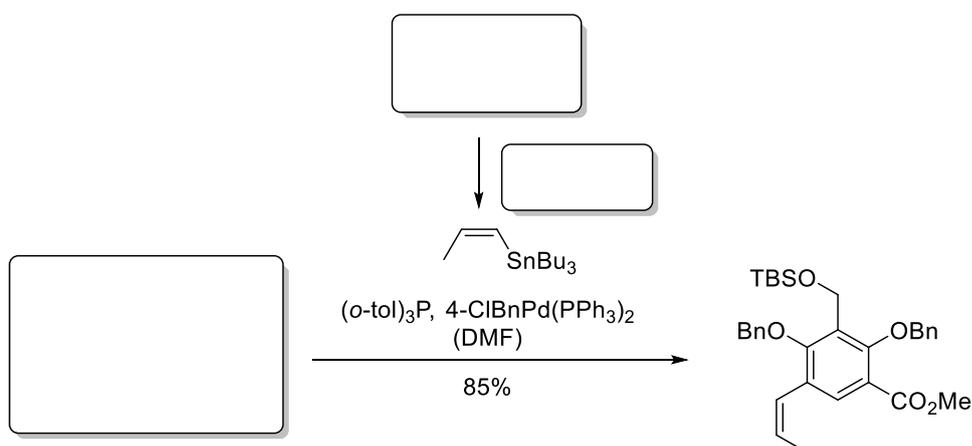
Ergänzen Sie im Folgenden die Lücken der gezeigten Reaktionen mit den jeweiligen Substraten, Produkten oder Reagenzien. Um welche Kreuzkupplungen handelt es sich jeweils?

a)



Namensreaktion:

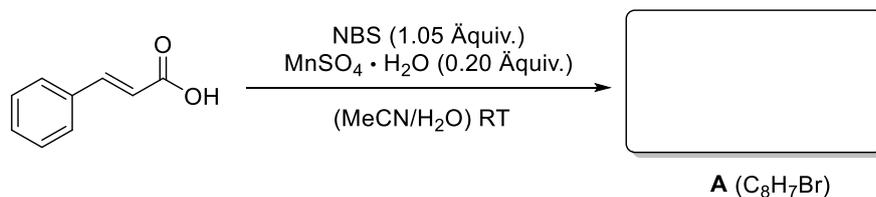
b)

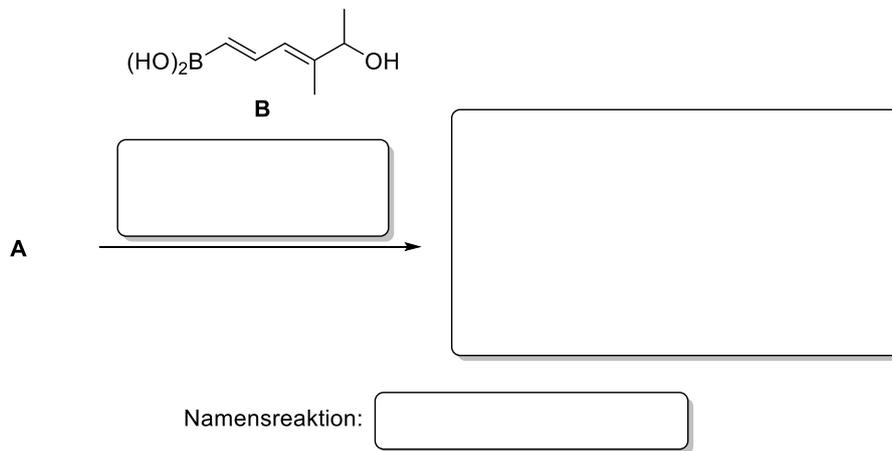


Namensreaktion:

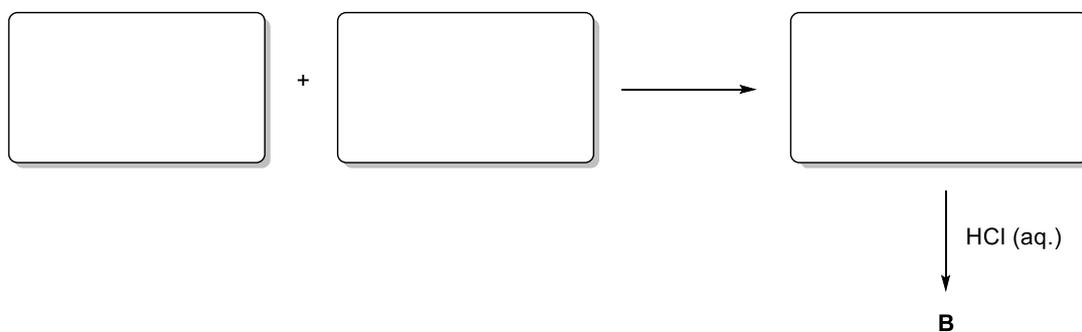
Aufgabe 5

a) Ausgehend von (*E*)-Zimtsäure kann in einer zweistufigen Sequenz eine sogenannte „Trienol“-Einheit aufgebaut werden. Geben Sie zunächst das Zwischenprodukt **A** an, welches das Produkt einer modifizierten *Hunsdiecker*-Reaktion ist. Im zweiten Schritt wird Verbindung **A** mit der Alkenylboronsäure **B** in einer Pd-katalysierten Kreuzkupplung umgesetzt. Welche Reagenzien sind nötig (allgemein)? Wie sieht das gewünschte Endprodukt aus? Wie heißt diese Kreuzkupplungsvariante?



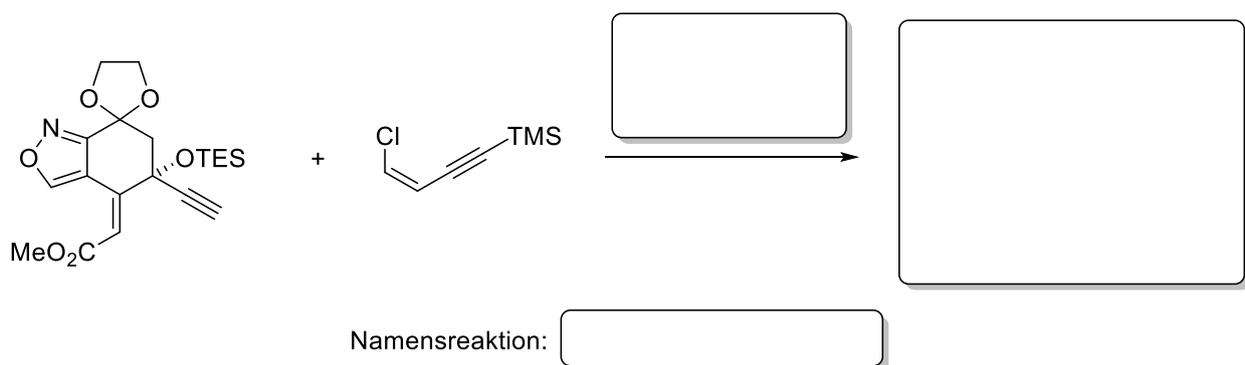


- b) Die verwendete Alkenylboronsäure **B** kann in zwei Stufen ausgehend vom entsprechenden Alkin synthetisiert werden. Geben Sie die beiden Edukte sowie das Intermediat an, welches nach anschließender Hydrolyse die gewünschte Boronsäure liefert.



Aufgabe 6

- a) Die Arbeitsgruppe um Nicolaou vervollständigte im Jahr 1992 mit einer Kreuzkupplung an einem Alkin die unten gesuchte Struktureinheit zur Totalsynthese von Calicheamicin γ_1 . Geben Sie das Produkt an und nennen Sie die benötigten Reagenzien.



- b) Beschreiben Sie den zugrundeliegenden Mechanismus am Alkin. Wieso kann die Reaktion unter vergleichsweise milden Bedingungen stattfinden? (Stichwort: pK_a)

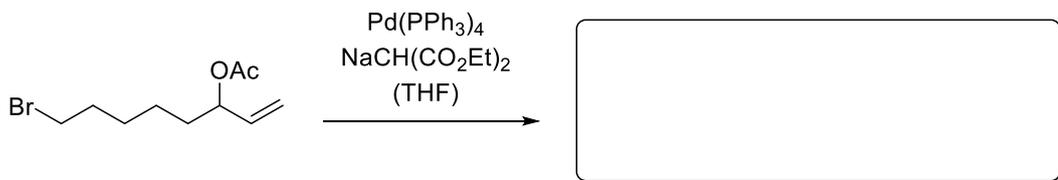
Organische Synthese (OC III) – 4. Übung

Abgabe bis 10.05.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

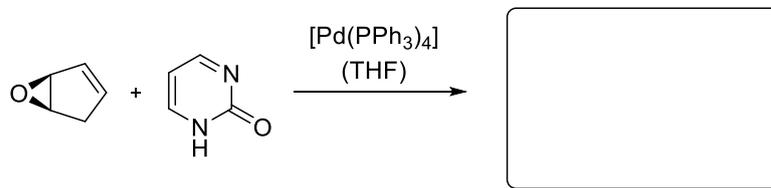
Aufgabe 1

Geben Sie bei den folgenden Reaktionen die zu erwartenden Produkte an. Achten Sie hierbei insbesondere auf die auftretende Regio- und Stereoselektivität!

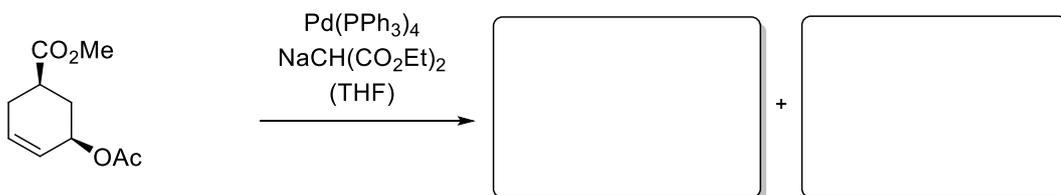
a)



b)



c) Was ist die Relation der beiden entstehenden Produkte zueinander?



Aufgabe 2

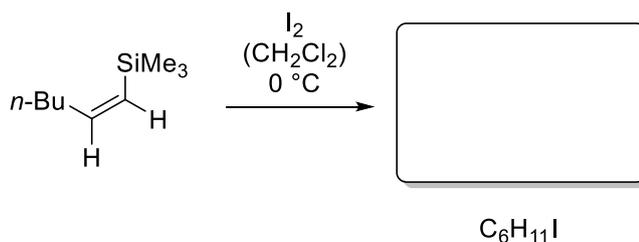
a) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema.



b) Zeichnen Sie das Intermediat der zweiten Teilreaktion und erklären Sie kurz den Effekt, der zur Stabilisierung führt.

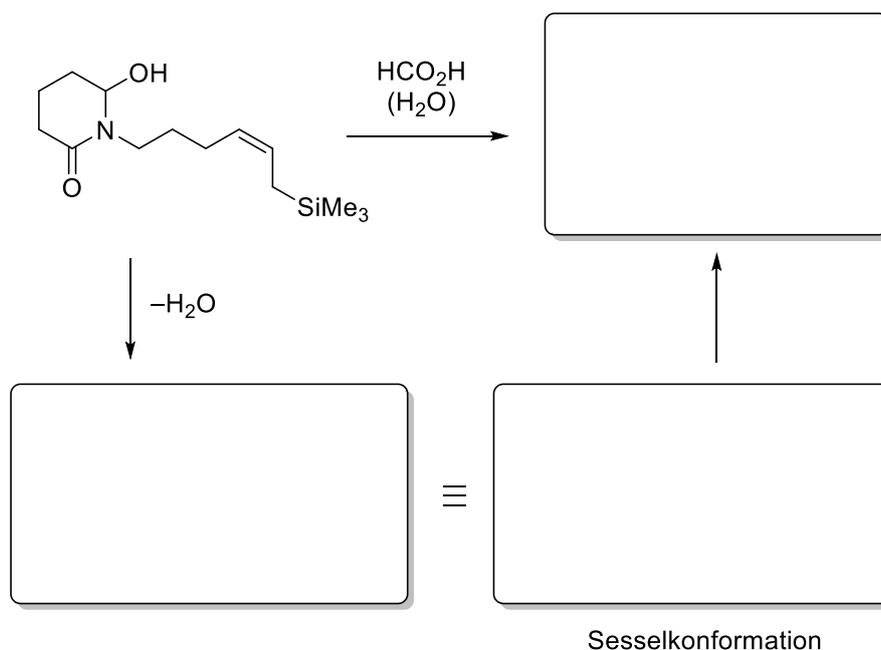
c) Welches Produkt würden Sie erwarten, wenn Sie **A** direkt mit Acetylchlorid und AlCl_3 umsetzen würden?

d) Folgende Reaktion verläuft stereospezifisch. Geben Sie das erhaltene Produkt an und erklären Sie die Beobachtung anhand einer geeigneten Skizze, aus welcher die bevorzugte Konformation klar hervorgeht.



Aufgabe 3

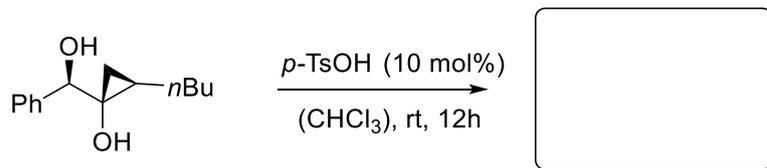
Allylsilane können für synthetisch interessante und zugleich hoch diastereoselektive Cyclisierungen eingesetzt werden, wie dies im folgenden Beispiel der Fall ist. Welches Intermediat entsteht nach Dehydratisierung des Edukts und wie sieht dessen bevorzugte Sesselkonformation aus, aus welcher die anschließende Reaktion erfolgt? Beachten Sie die Relativkonfiguration der zwei neu entstehenden stereogenen Zentren.



Aufgabe 4

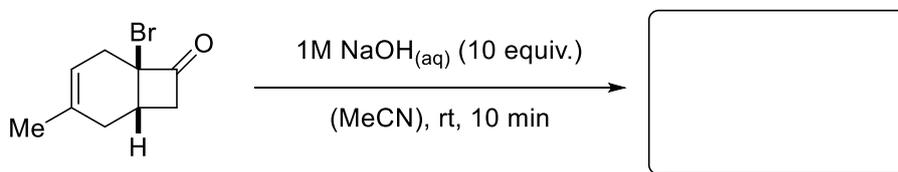
Geben sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an und benennen Sie die jeweilige Umlagerung. Beachten Sie die auftretenden Diastereoselektivitäten!

a)



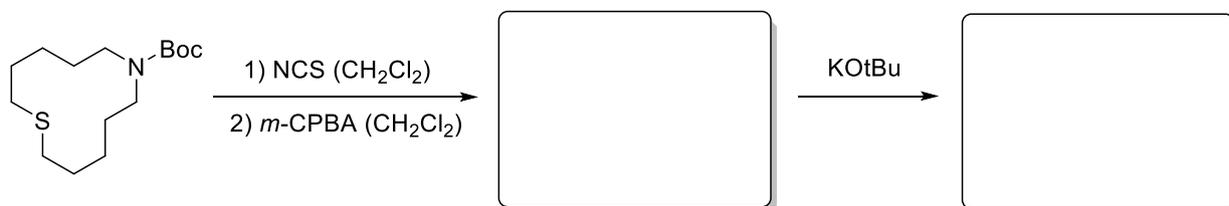
Reaktionsname:

b)



Reaktionsname:

c)



Reaktionsname:

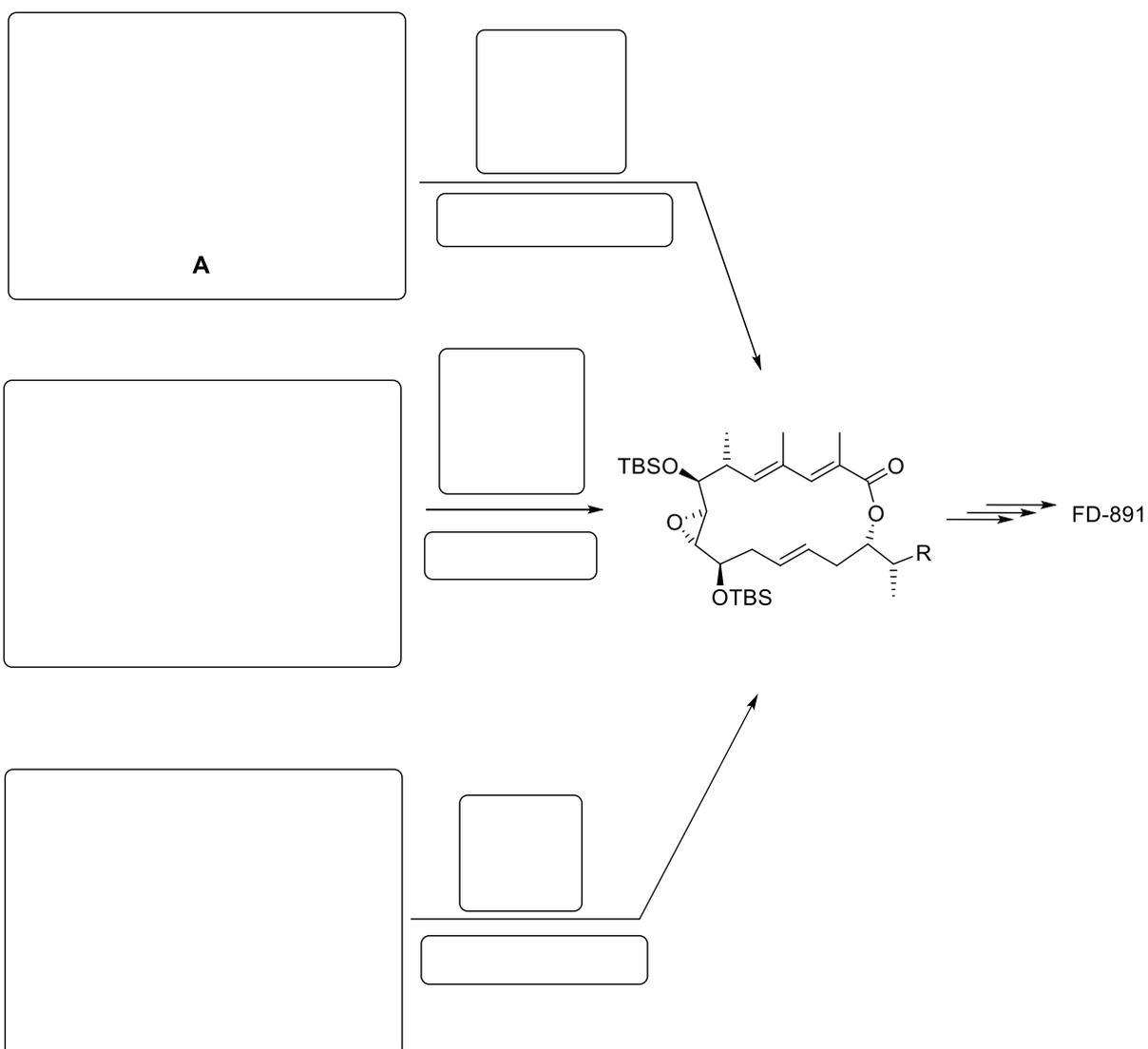
Organische Synthese (OC III) – 5. Übung

Abgabe bis 17.05.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

Aufgabe 1

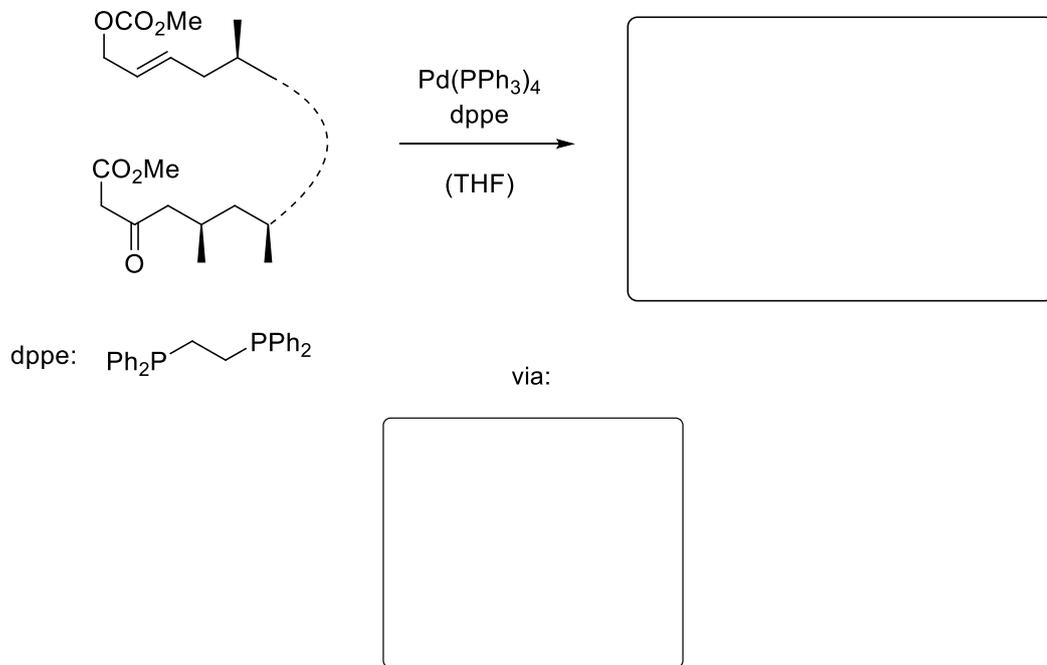
In der Totalsynthese des antibakteriell wirkenden Naturstoffs FD-891 von *Yadav et al.* wird eine Macrolactonisierung als Schlüsselschritt zum Aufbau des Macrocyclus verwendet.

- Geben Sie den entsprechenden Lactonisierungsvorläufer **A** an und nennen Sie die benötigten Reagenzien.
- Überlegen Sie sich zwei weitere, Ihnen bereits bekannte Möglichkeiten, wie Sie den Macrocyclus schließen könnten. Nennen Sie Ihre gewählte Cyclisierungsmethode und markieren Sie die dadurch gebildete Bindung im Molekül. Geben Sie jeweils den entsprechenden Vorläufer sowie geeignete Reaktionsbedingungen an.



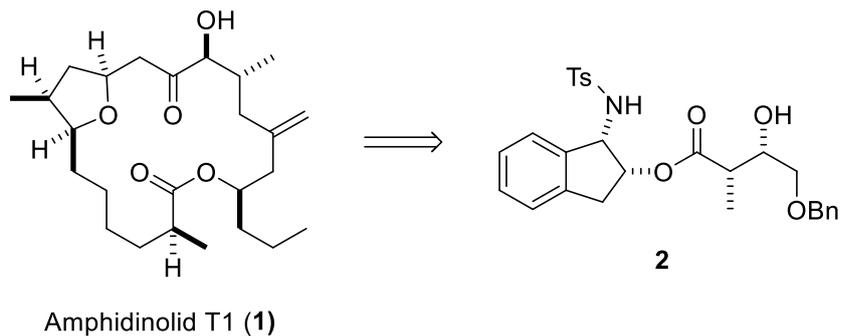
Aufgabe 2

Die gezeigte Verbindung (Molekül abgekürzt) wird mit einem Palladiumkatalysator umgesetzt, was zur Bildung eines Makrocyclus führt. Geben Sie das Produkt sowie das Schlüsselintermediat an.

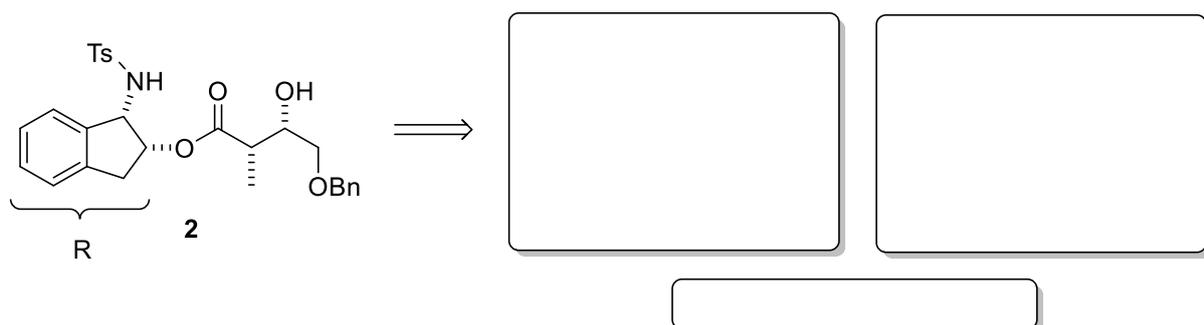


Aufgabe 3

Amphidinolid T1 (**1**) ist ein 19-gliedriges Makrolacton, das aus *Amphidinium* sp. isoliert wurde und starke Antitumor-Eigenschaften gegenüber einer Vielzahl von NCI Tumorzelllinien zeigt. Die Totalsynthese von **1** von A. Gosh *et al.* beinhaltet unter anderem Verbindung **2** als Intermediat.

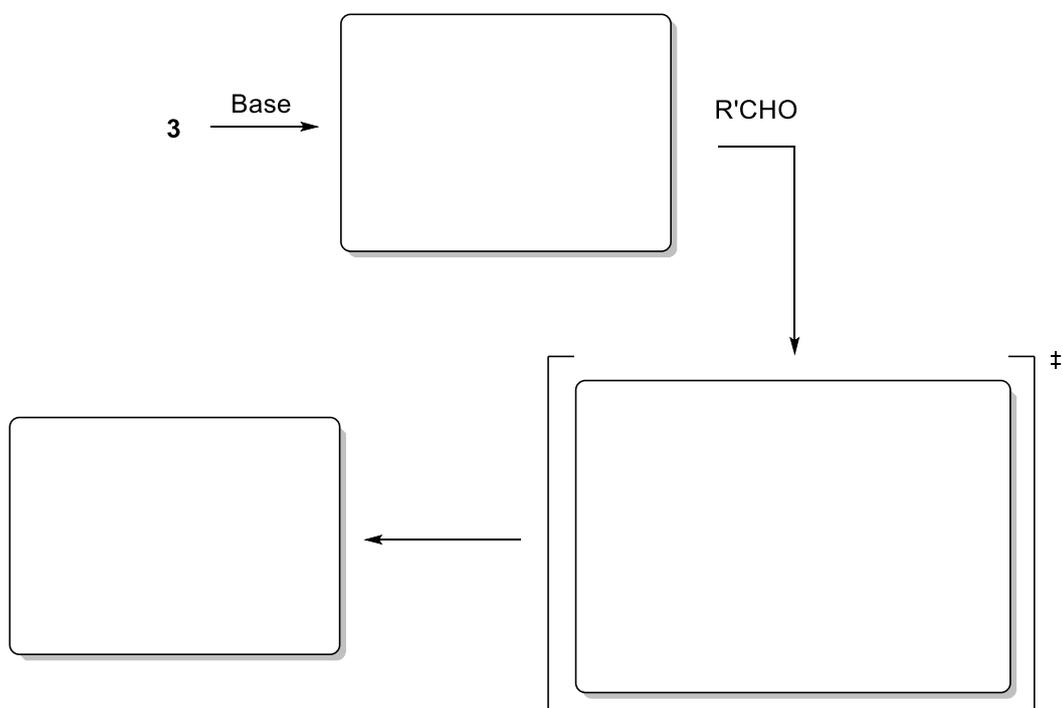


(a) Geben Sie die benötigten Edukte zur Synthese von **2** an und benennen Sie die Transformation.



(b) Begründen Sie die hohe Elektrophilie von Carbonylverbindungen anhand eines geeigneten Orbitalmodells.

c) Welche einfache Diastereoselektivität (*syn/anti*) hätten Sie bei der unter a) angegebenen Transformation aufgrund des in der Vorlesung behandelten Stoffes eigentlich erwartet? Begründen Sie Ihre Antwort anhand des *Zimmermann-Traxler* Übergangszustands (Abkürzung des Rests durch R).



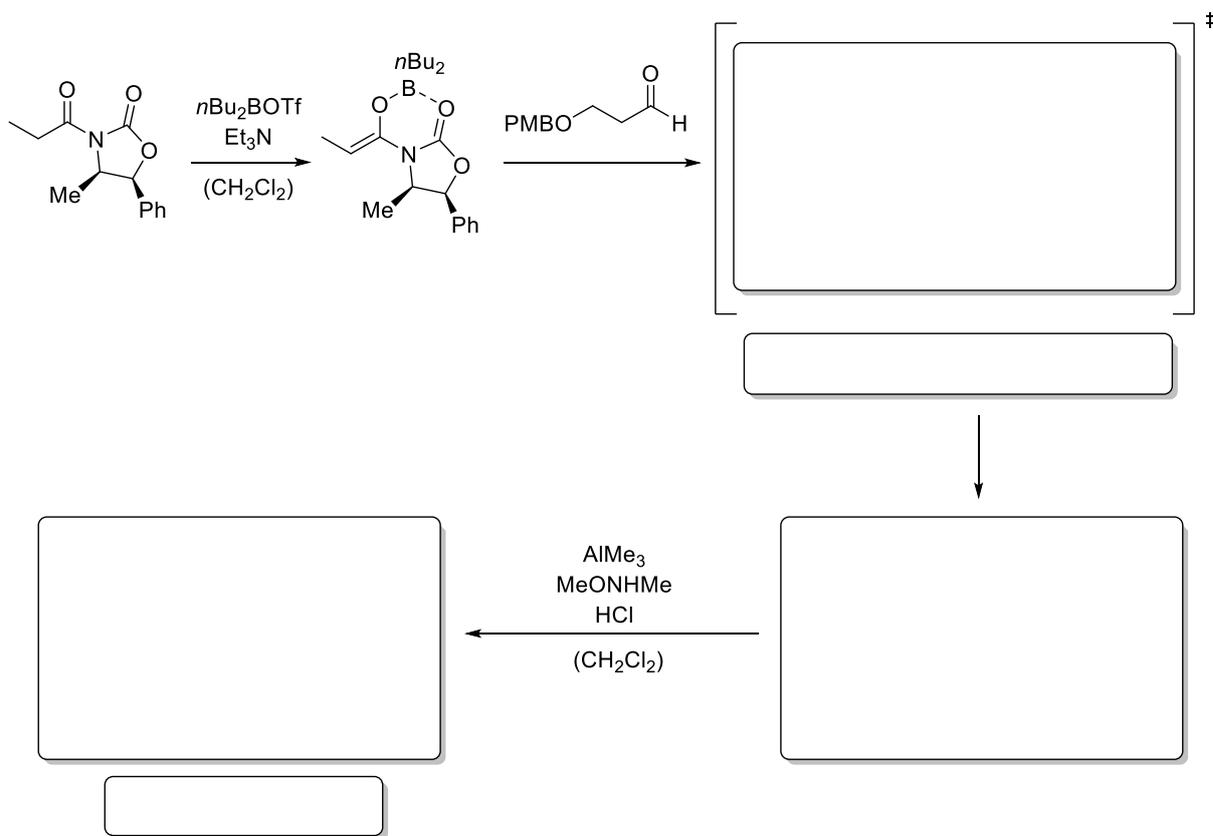
d) Um die beobachtete Selektivität zu erhalten, wurde TiCl_4 und DIPEA zugesetzt. Geben Sie eine Begründung für die beobachtete Selektivität mithilfe eines geeigneten Übergangszustands. Beachten Sie hierbei die hohe Koordinationsfähigkeit von Sauerstoffatomen an Titan-Zentren. (*schwierig*)

Organische Synthese (OC III) – 6. Übung

Abgabe bis 25.05.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

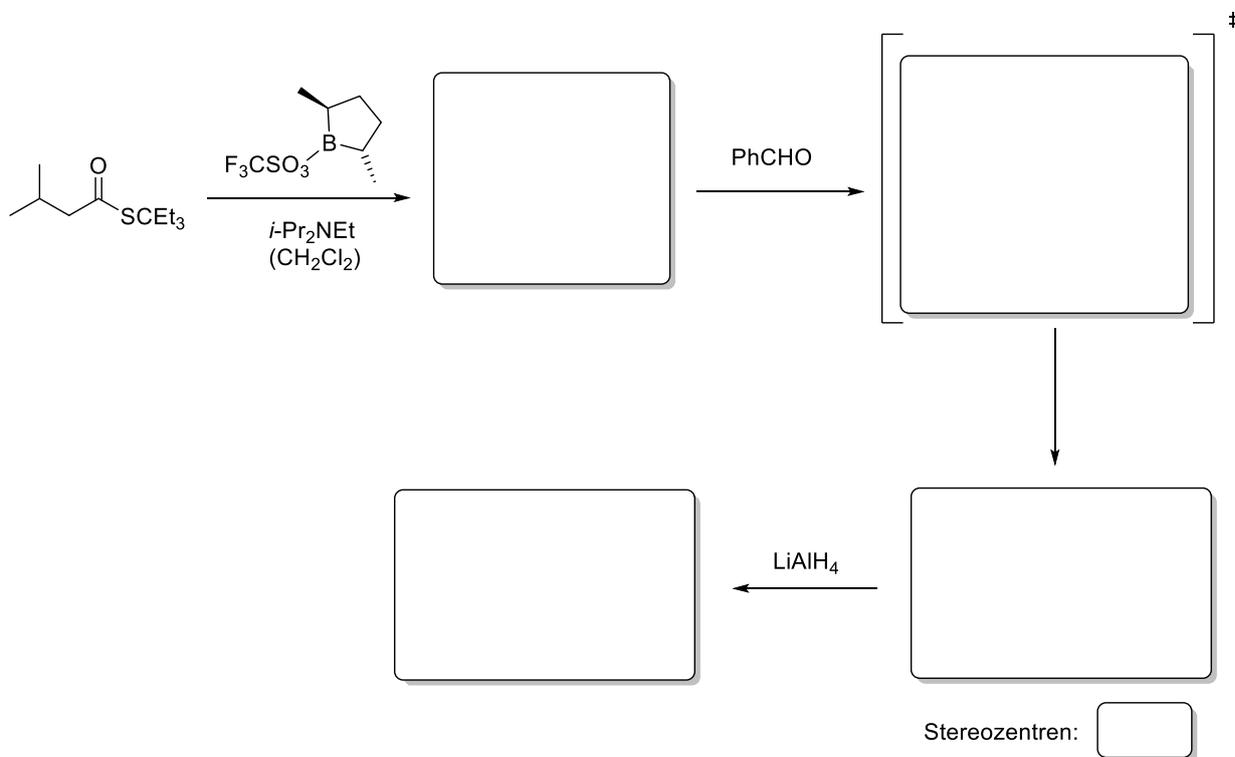
Aufgabe 1

Das Evans-Auxiliar dient der diastereoselektiven Synthese von Aldolprodukten. In der nachfolgenden Synthese wird ein Propionsäurederivat mit *n*-Bu₂BOTf umgesetzt und mit einem Aldehyd zur Reaktion gebracht. Zeichnen Sie den entsprechenden Übergangszustand sowie das Produkt mit der korrekten absoluten Konfiguration und benennen Sie den Übergangszustand. Welches Produkt entsteht nach der Abspaltung des Auxiliars und wie wird diese funktionelle Gruppe genannt?



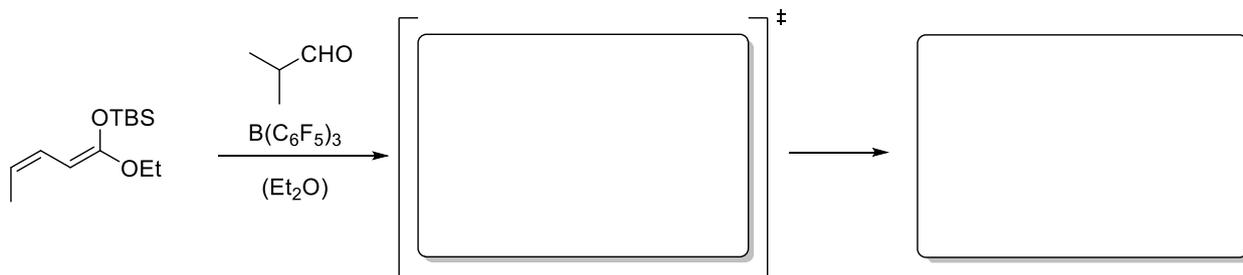
Aufgabe 2

Statt eines Auxiliars wird in der folgenden Reaktion ein chirales Reagenz verwendet, um das Produkt mit einem *d.r.* > 30/1 und einem *ee* von 96% zu erhalten. Zeichnen Sie den Übergangszustand und das Produkt mit absoluter und relativer Konfiguration und benennen Sie alle stereogenen Zentren nach der Cahn-Ingold-Prelog Nomenklatur (*S/R*-Nomenklatur). Welches Produkt entsteht nach der Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid?



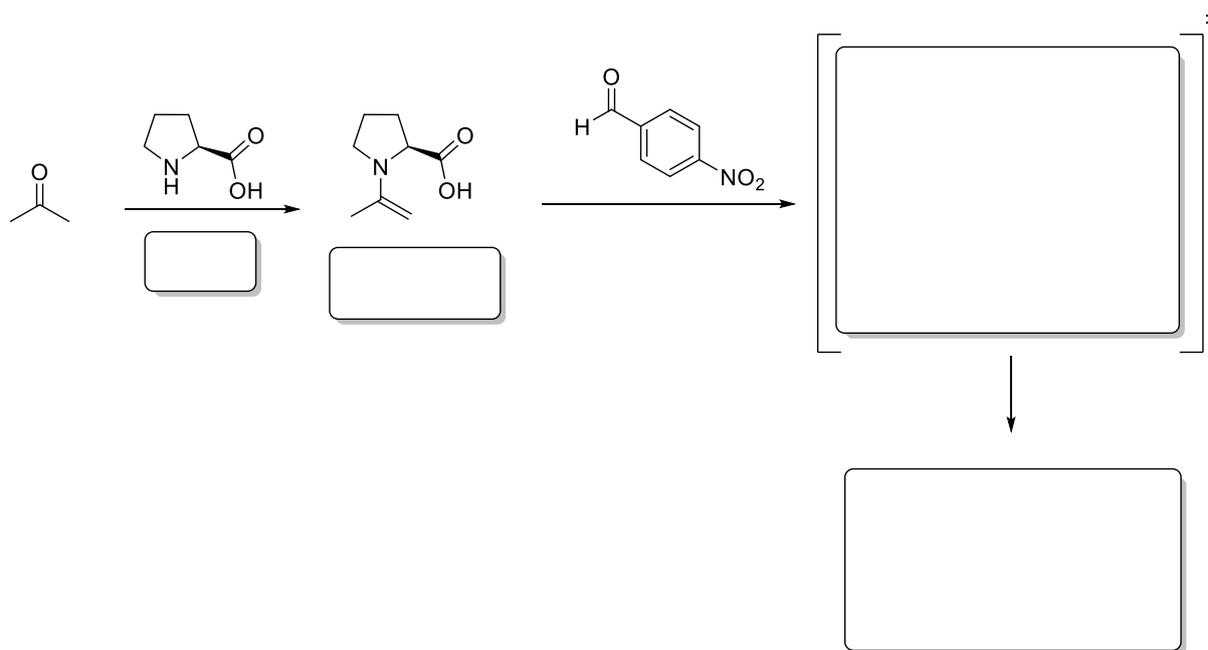
Aufgabe 3

Zeichnen Sie das Produkt der dargestellten vinylogenen *Mukaiyama*-Aldolreaktion und erklären Sie die Stereoselektivität anhand eines geeigneten Übergangszustands.



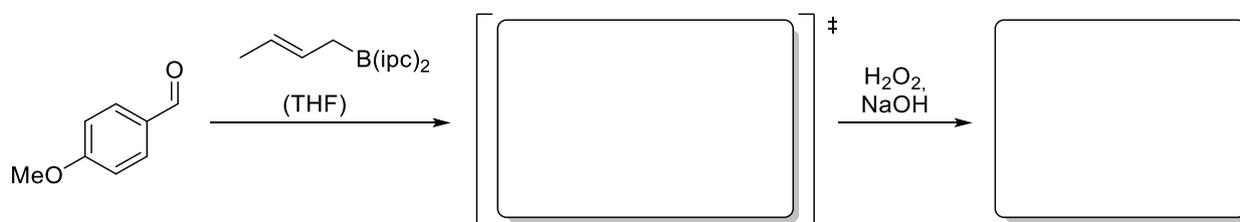
Aufgabe 4

Die organokatalytische Aldol-Reaktion ist bekannt für ihren eleganten Einsatz einer natürlich vorkommenden Aminosäure zur Synthese von Enantiomeren-angereicherten Verbindungen. Geben Sie den Namen der klassisch verwendeten Aminosäure sowie den Namen des Intermediates an und zeichnen Sie Übergangszustand und Produkt mit korrekter absoluter Stereoinformation. Erklären Sie zudem, weshalb die Wahl von *para*-Nitrobenzaldehyd von Vorteil ist und wie viele Produkte gebildet werden könnten, wenn als Elektrophil ein Keton gewählt worden wäre.

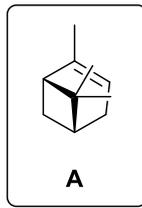


Aufgabe 5

a) Im Jahr 1979 wurde der Nobelpreis für Chemie an Herbert Brown für die Entwicklung von Borreagenzien in der organische Synthese vergeben, welche beispielsweise in Allylierungsreaktion verwendet werden können. Geben Sie im folgenden Reaktionsschema den entsprechenden Übergangszustand sowie die **Relativ**konfiguration des entstehenden Produkts an. (Ipc = Isopinocampyl)



b) Wie wird das in Teilaufgabe a) verwendete Borreagenz hergestellt? Geben Sie eine mögliche Reaktionssequenz ausgehend von (+)- α -Pinen (**A**) an.

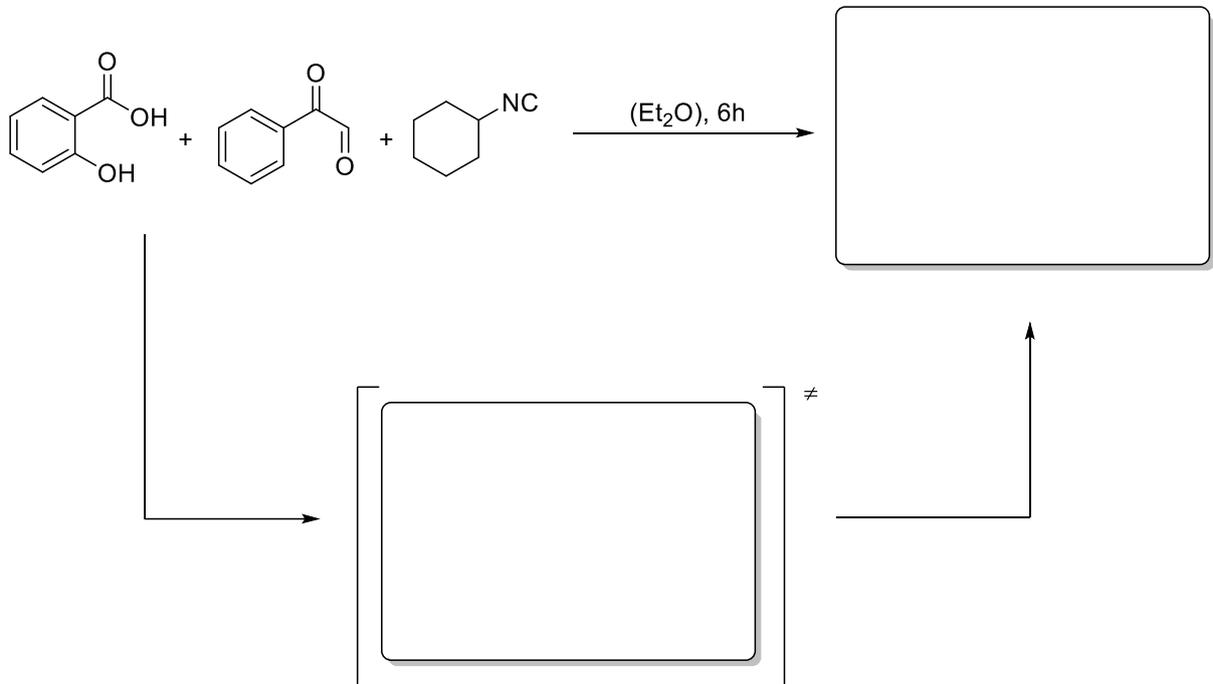


Organische Synthese (OC III) – 7. Übung

Abgabe bis 31.05.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

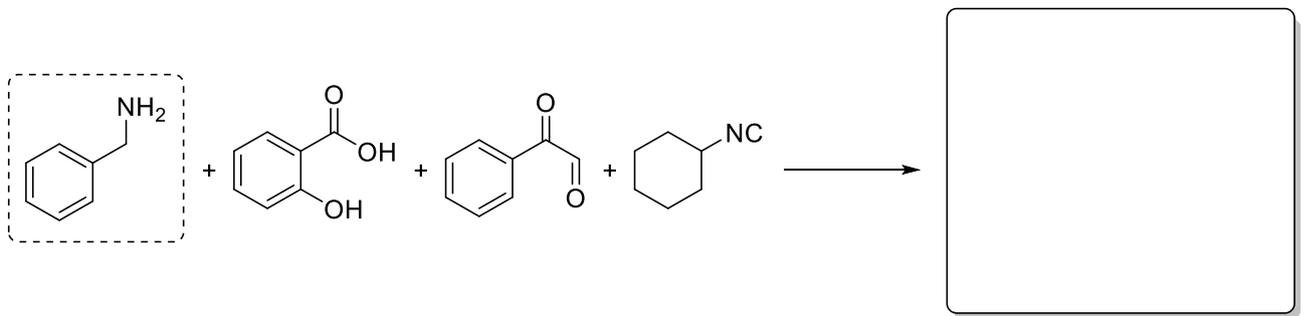
Aufgabe 1

- a) Geben Sie das Produkt der folgenden Multikomponenten-Reaktion an und geben Sie einen geeigneten Übergangszustand mit Pfeilen an, welche die Elektronenverschiebungen anzeigen.



Namensreaktion:

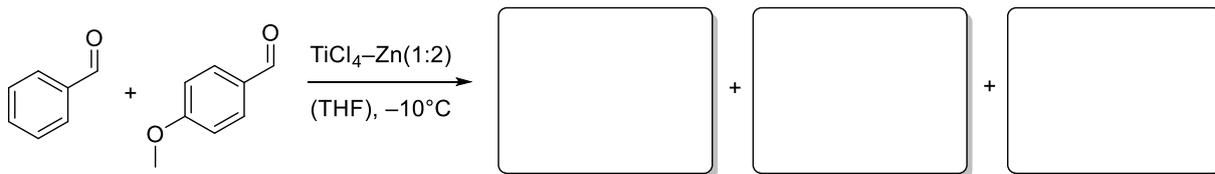
- b) Welches Produkt würden sie erwarten, wenn als vierte Komponente folgendes Amin beigefügt wird? Wie wird diese Reaktion genannt?



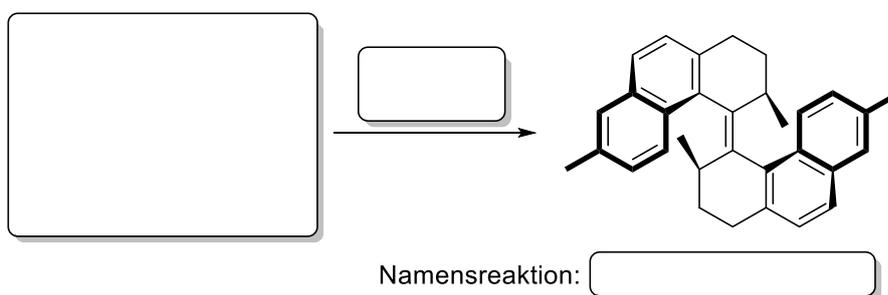
Namensreaktion:

Aufgabe 2

a) Welche Produkte erwarten Sie in der folgenden Reaktion?

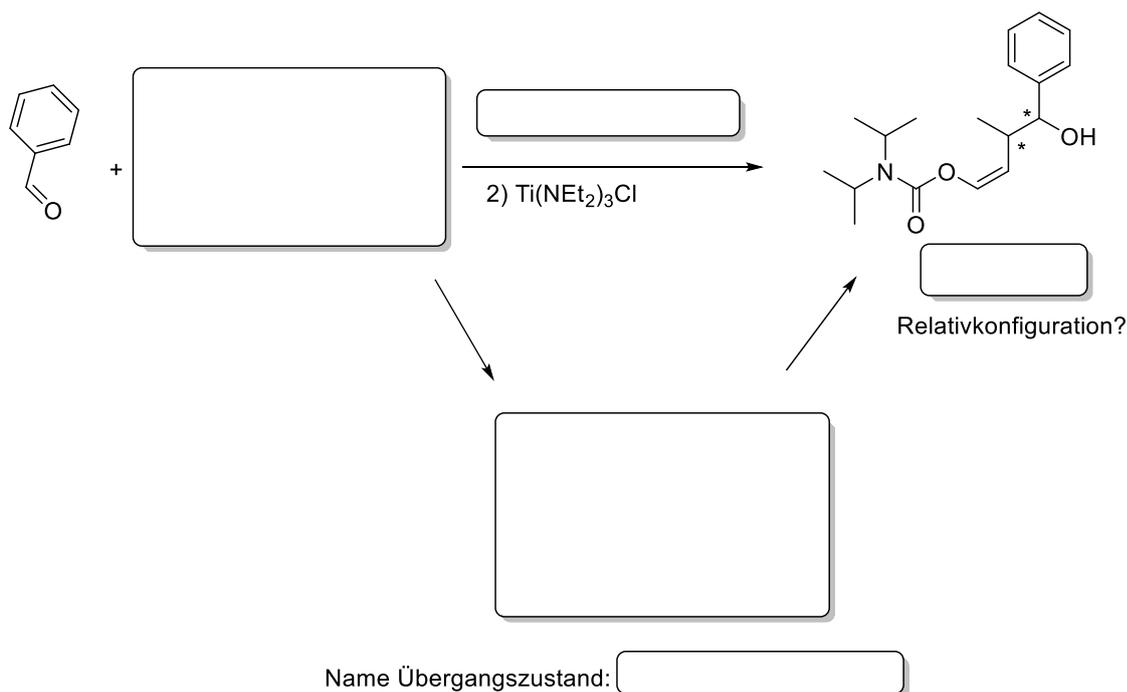


b) Der Nobelpreis für Chemie im Jahr 2016 wurde für das Design und die Synthese von molekularen Maschinen unter anderem an *B. Feringa* verliehen, welcher dieses Jahr seinen 70. Geburtstag feiern durfte. Durch photochemische und anschließende thermische Isomerisierung kann das folgende Molekül eine 360° Rotation um die C-C-Doppelbindung durchlaufen. Wie kann das gezeigte Olefin in einem Schritt aus einem Edukt synthetisiert werden? Wie wird diese Reaktion genannt?



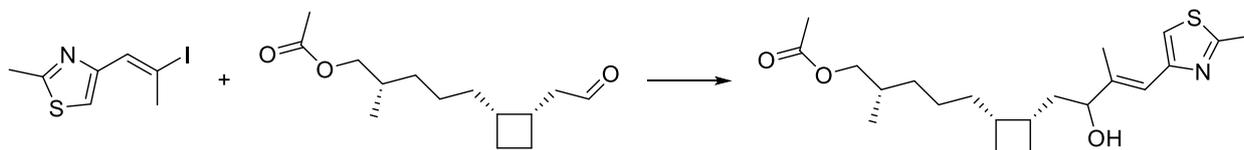
Aufgabe 3

Ergänzen Sie das fehlende Edukt sowie das fehlende Reagenz und geben Sie die zu erwartende Relativkonfiguration der beiden markierten Kohlenstoffatome an. Mit welchem Modell lässt sich die zu beobachtende Stereochemie erklären? Zeichnen Sie hierfür den passenden Übergangszustand und geben Sie dessen Namen an.



Aufgabe 4

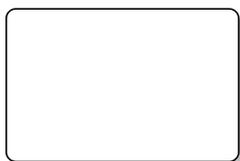
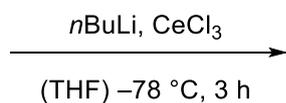
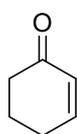
Sie kennen bereits verschiedene Möglichkeiten, Additionen an Carbonylverbindungen durchzuführen. Im abgebildeten Fall soll ein Vinyljodid an einen Aldehyd addiert werden. Auf den ersten Blick könnte in Erwägung gezogen werden, das Vinyljodid in eine Organometallverbindung (z.B. Grignard-Verbindung oder Organolithium-Verbindung) zu überführen und diese an die Carbonylverbindung zu addieren. Weshalb ist das in diesem Fall nicht praktikabel? Schlagen Sie eine Alternative vor, geben sie die dafür benötigten Reagenzien an und benennen Sie die gewählte Reaktion.



Name der Reaktion:

Aufgabe 5

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an. Welchen Zweck erfüllt hier das zugesetzte Cer-Salz? Geben Sie ein weiteres mögliches Reaktionsprodukt an für den Fall, dass kein Cer-Salz zu der Reaktion gegeben wird.



Mögliches Nebenprodukt:



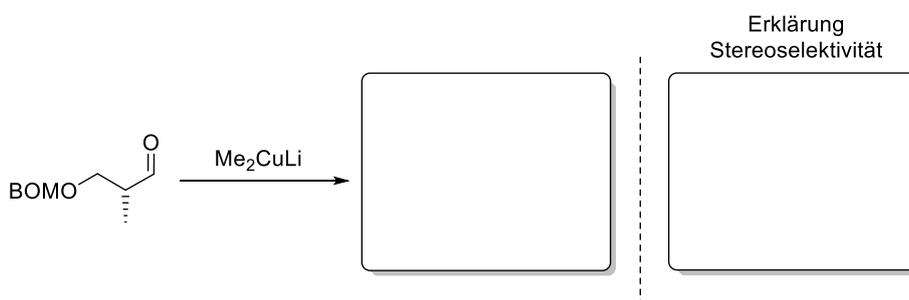
Organische Synthese (OC III) – 8. Übung

Abgabe bis 07.06.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

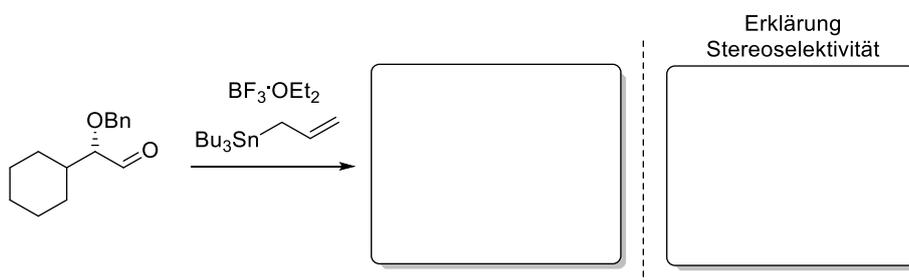
Aufgabe 1

Bei der Addition von Alkyldonoren an Carbonylverbindungen, welche in α -Position ein stereogenes Zentrum besitzen, kann Substrat-induzierte Diastereoselektivität beobachtet werden. Sie haben hierfür in der Vorlesung zwei Modelle kennen gelernt, die Chelat-Kontrolle und das *Felkin-Anh*-Modell. Geben Sie die entstehenden Produkte mit passender Konfiguration an und erklären Sie jeweils die Diastereoselektivität anhand eines geeigneten Modells.

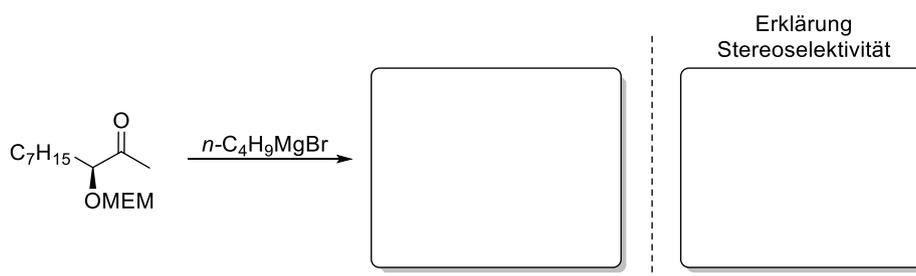
a)



b)

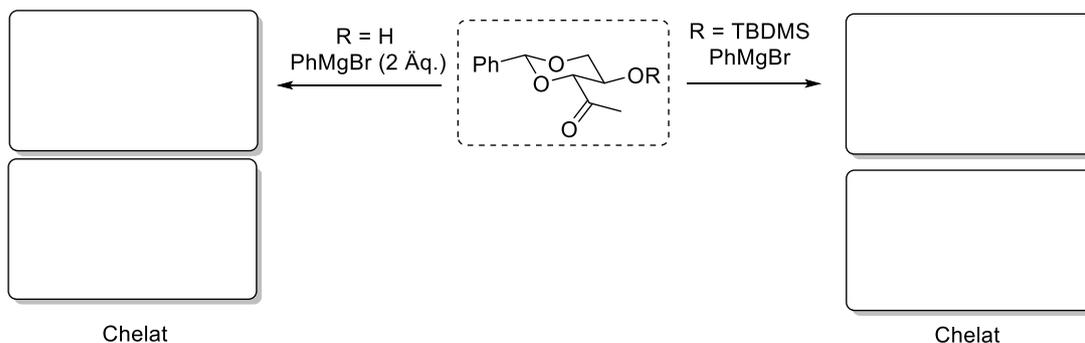


c)



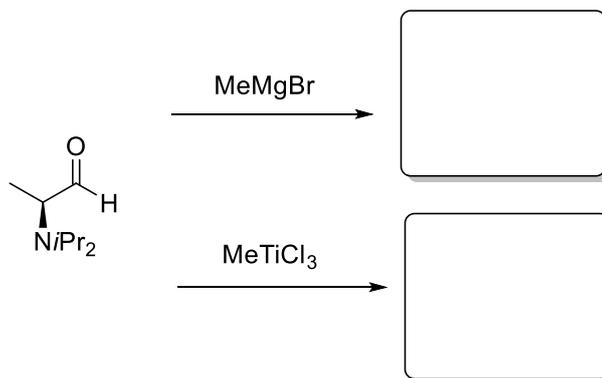
Aufgabe 2

Die diastereoselektive Funktionalisierung von Zuckermolekülen spielt eine große Rolle bei der Synthese bioaktiver Verbindungen. Hierfür kann man sich die Eigenschaften verschiedener Schutzgruppen zu Nutze machen, um die Diastereoselektivität zu beeinflussen. In den gezeigten Reaktionen beobachtete man unterschiedlich chelatisierende Effekte in der *Grignard*-Addition an zwei *D-erythro*-Pentulose-Derivaten. Begründen Sie die auftretenden Diastereoselektivitäten.



Aufgabe 3

Nicht nur das Substrat hat einen Einfluss auf die Stereoselektivität, sondern auch die Wahl der jeweiligen Reagenzien. Geben Sie die Produkte der nachfolgenden Reaktionen an und erklären Sie die auftretenden Diastereoselektivitäten.

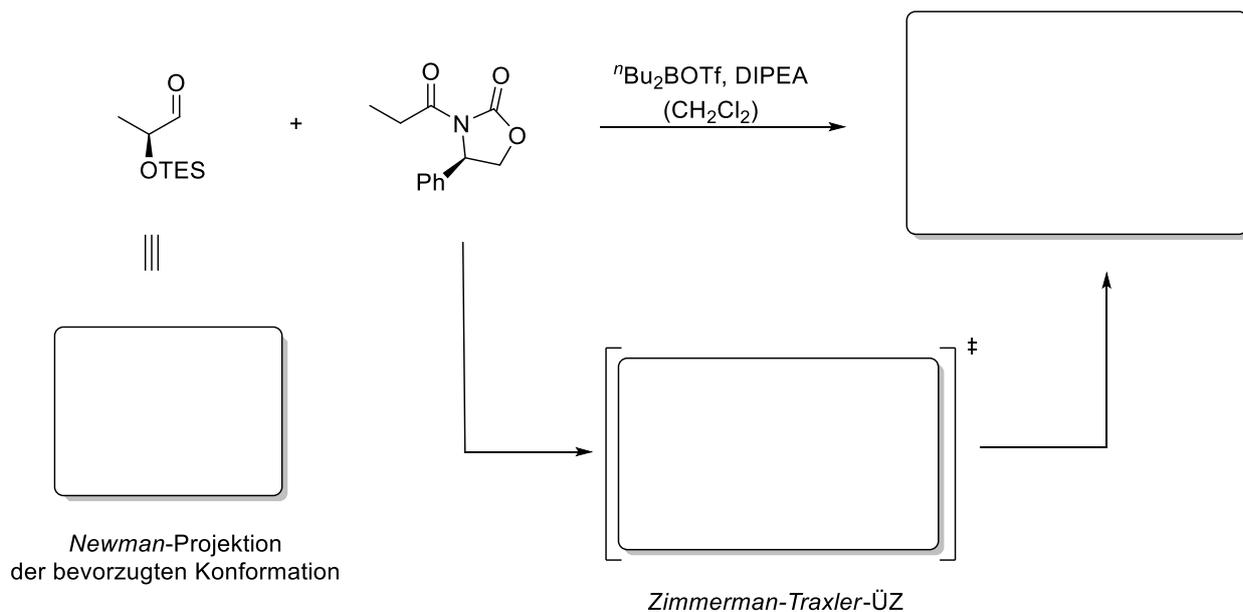


Organische Synthese (OC III) – 9. Übung

Abgabe bis 14.06.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

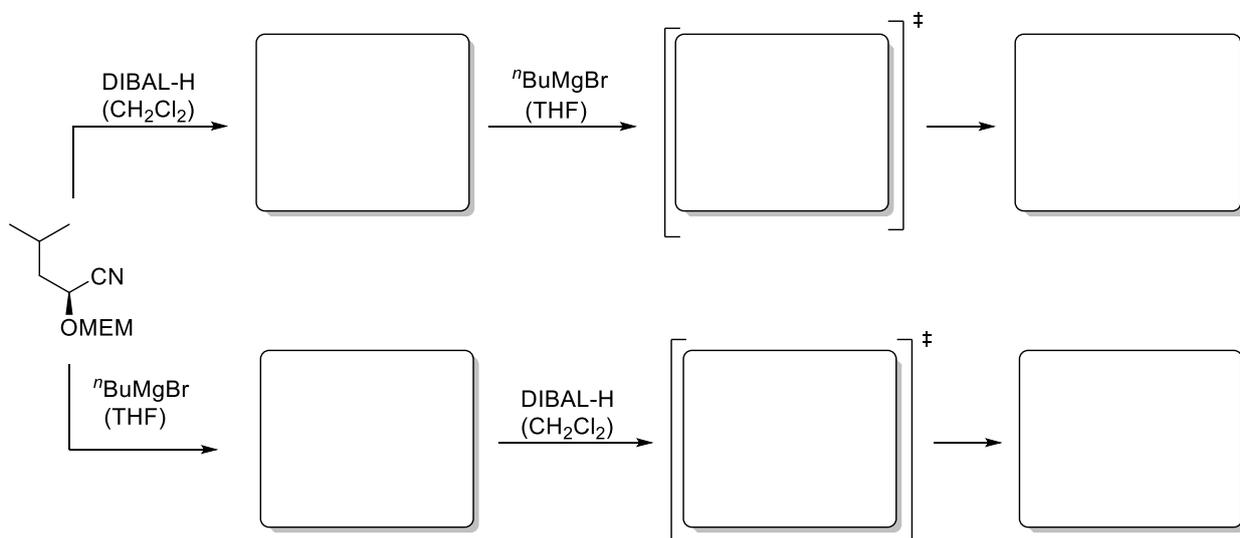
Aufgabe 1

In der folgenden Aldolreaktion sind zwei chirale Edukte involviert. Finden Sie anhand des *Felkin-Anh-* und *Zimmerman-Traxler-*Modells heraus, ob es sich um einen *matched* oder *mismatched* Fall handelt und geben Sie das Produkt mit passender Absolutkonfiguration an.



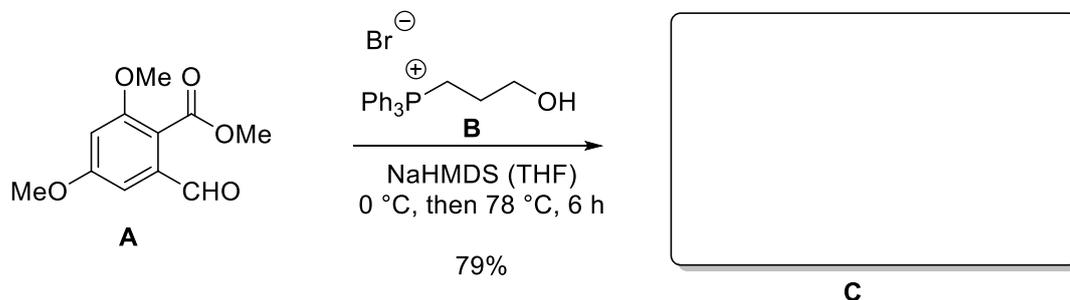
Aufgabe 2

Die folgenden Reaktionspfade verdeutlichen die Bedeutung der Reihenfolge von Redoxtransformationen zueinander. Ergänzen Sie die Strukturen der Übergangszustände und Produkte.



Aufgabe 3

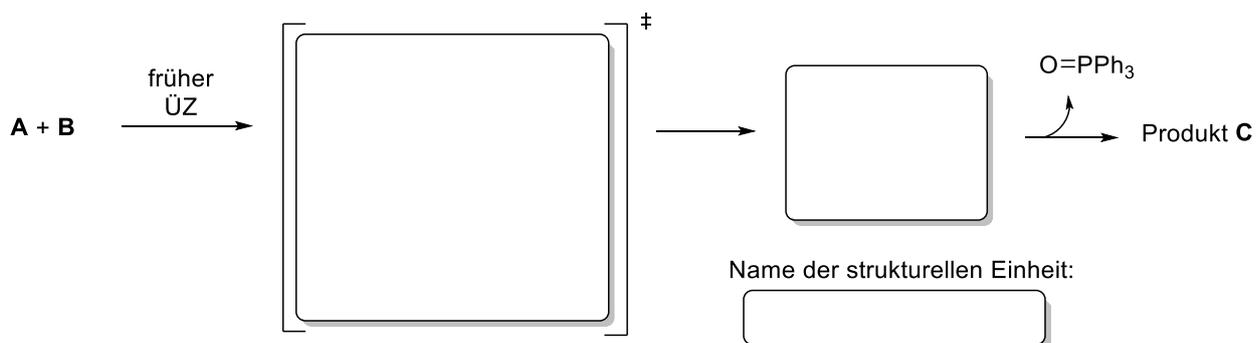
- a) In der Totalsynthese von Hydroxy-de-O-methylsiodiplodin spielt nachfolgender Reaktionsschritt eine Schlüsselrolle. Geben Sie das gebildete Produkt sowie den Namen der Reaktion an. Unter welchen Bedingungen findet diese Reaktion statt?



Name der Reaktion:

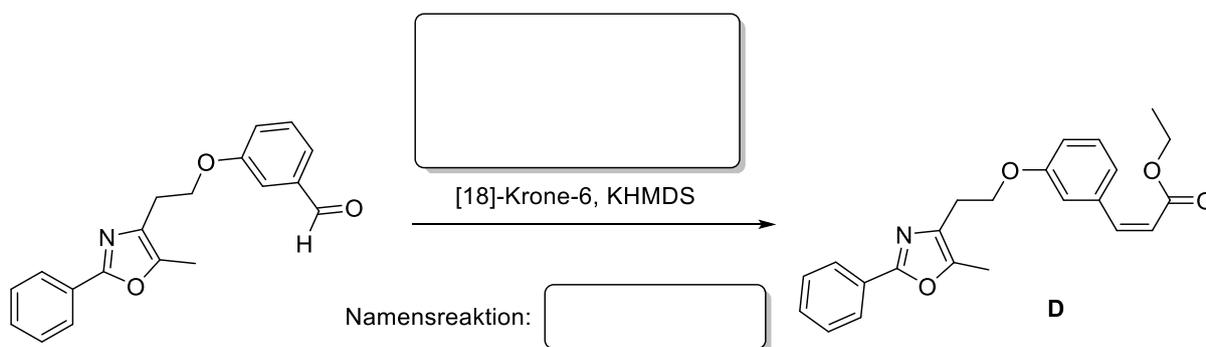
Reaktionsbedingungen:

- b) Entscheidend für die erwartete Produktbildung ist, dass sich ein **früher Übergangszustand** bildet. Verdeutlichen Sie dies anhand einer geeigneten Skizze und formulieren Sie das entsprechende Produkt, welches unmittelbar aus dem Übergangszustand einhergeht. Wie nennt sich die gebildete strukturelle Einheit?



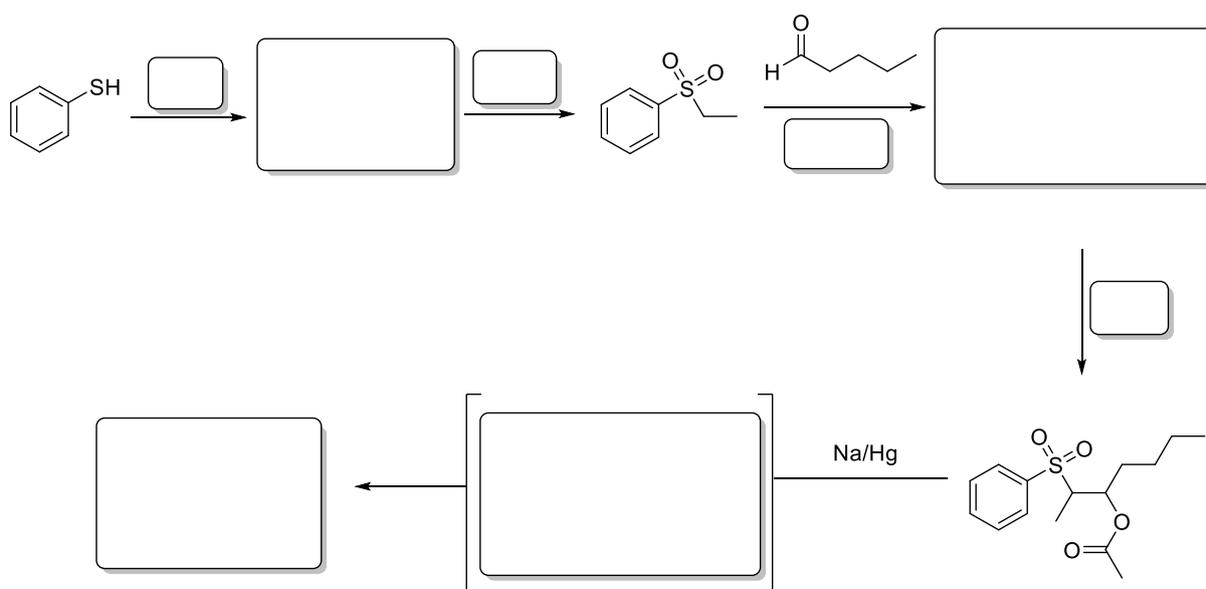
Aufgabe 3

Die PPARs (*Peroxisome Proliferator-Activated Receptors*) sind äußerst relevante pharmazeutische Ziele. Einige bekannte Medikamente wie Pioglitazon und Rosiglitazon binden selektiv an diesen Rezeptoren, um die Insulin-Sensitivität der Zellen zu erhöhen. Bei Studien zur verbesserten Effektivität dieser Medikamente musste die Verbindung **D** synthetisiert werden. Geben Sie das Reagenz und die Namensreaktion an, um die gezeigte Konfiguration der Doppelbindung zu erhalten.



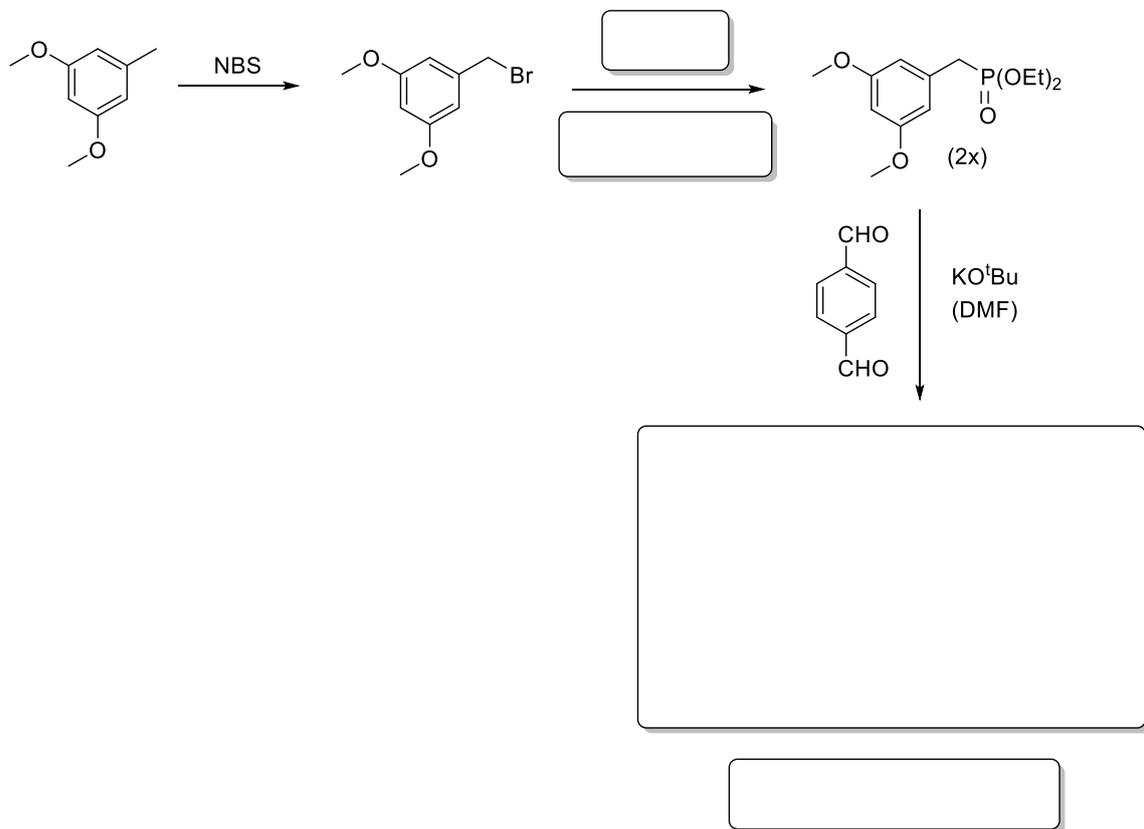
Aufgabe 4

In 1973 publizierte Marc Julia eine Olefinierungsmethode ausgehend von den korrespondierenden Sulfonen. Schlagen Sie zunächst eine Route vor, um vom kommerziell erhältlichem Thiophenol zum gezeigten Reagenz **E** zu kommen. Dieses wird anschließend mit Pentanal umgesetzt, was schließlich zum gewünschten olefinischen Produkt führt. Geben Sie dessen Struktur an.



Aufgabe 5

Diphenylethylene bilden eine große Klasse von organischen Molekülen mit einfacher Struktur und einer überraschend großen Breite biologischer Aktivitäten. Ergänzen Sie die Reagenzien und Produkte der folgenden Synthesesequenz und geben Sie die gefragten Namensreaktionen an.



Organische Synthese (OC III) – 10. Übung

Abgabe bis 21.06.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

Aufgabe 1

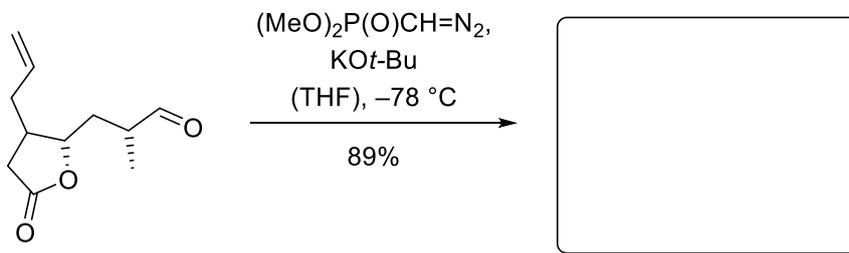
- a) Geben Sie für die gezeigte zweistufige Synthese das Intermediat sowie das Produkt an. Um welche Namensreaktion handelt es sich hierbei? Zeichnen Sie den entsprechenden Mechanismus und überlegen Sie sich, wie viele Äquivalente PPh_3 und $n\text{-BuLi}$ benötigt werden.



Name der Reaktion:

Mechanismus:

- b) Im Rahmen der Totalsynthese von Xanathin kommt es zur Umsetzung des folgenden Aldehyds mit Dimethyldiazomethylphosphonat. Geben Sie das Produkt der Reaktion an. Wie nennt man das hier eingesetzte Reagenz? Im Laufe der Reaktion kommt es zur Bildung einer charakteristischen niedervalenten Zwischenstufe. Zeichnen und benennen Sie diese.

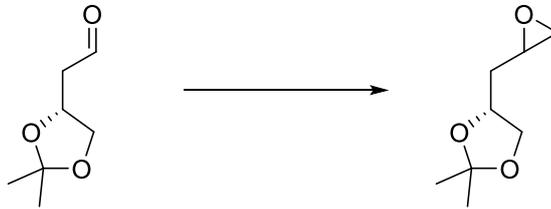


Name des Reagenz

Charakteristisches Intermediat

Aufgabe 2

Schlagen Sie für die Überführung des gegebenen Aldehyds in das entsprechende Epoxid geeignete Reaktionsbedingungen vor. Unterscheiden Sie hierbei zwischen einer einstufigen und einer zweistufigen Syntheseroute. Geben Sie zusätzlich den Mechanismus der einstufigen Synthese an.



Einstufig:



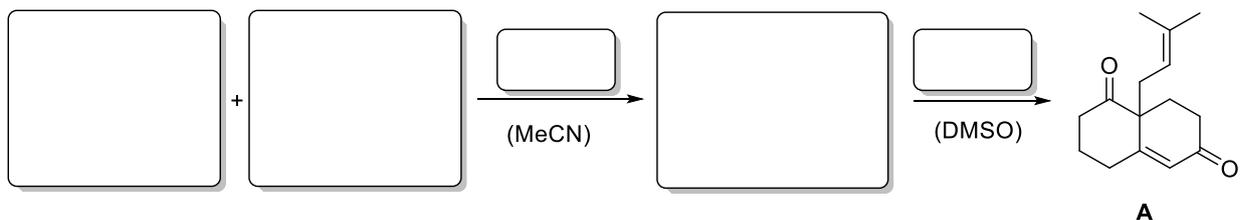
Zweistufig:



Mechanismus (einstufig):

Aufgabe 3

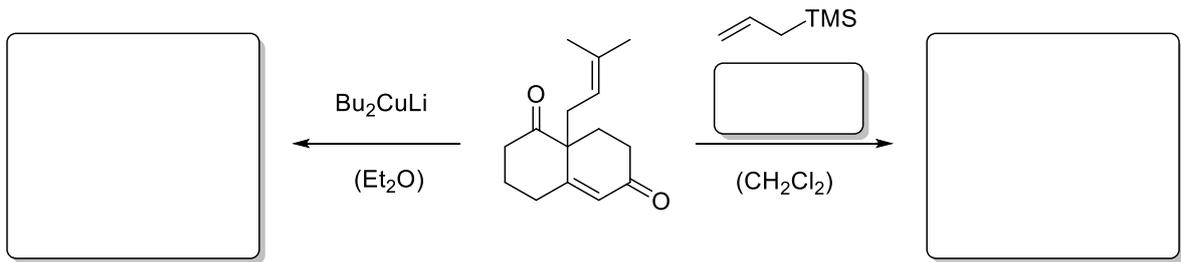
a) Die gezeigte Verbindung **A** soll in zwei Stufen ausgehend von zwei Edukten hergestellt werden. Vervollständigen Sie das Schema und geben Sie den Namen der Reaktion an. Wie könnte man die Reaktion enantioselektiv gestalten und in welchem Schritt findet die Stereodifferenzierung statt?



Name der Reaktion:



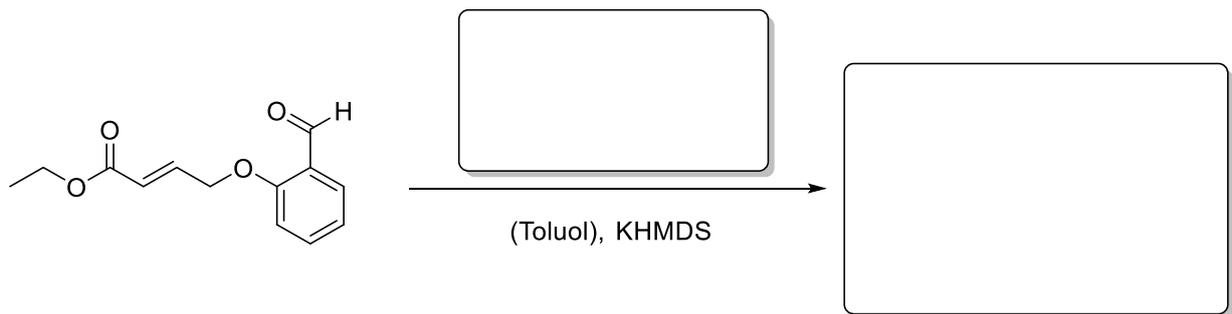
b) Produkt A kann im weiteren Verlauf mithilfe von unterschiedlichen Bedingungen und Reagenzien weiter umgesetzt werden. Geben Sie die fehlenden Reagenzien und Produkte der beiden Reaktionen an sowie die gesuchte Namensreaktion.



Name der Reaktion:

Aufgabe 4

Die gezeigte Verbindung wird mit dem Stetter-Katalysator und der Base KHMDS in Toluol umgesetzt. Geben Sie das Produkt an und zeichnen Sie den benötigten Katalysator. Zu welcher Heterocyklenklasse gehört der Katalysator?



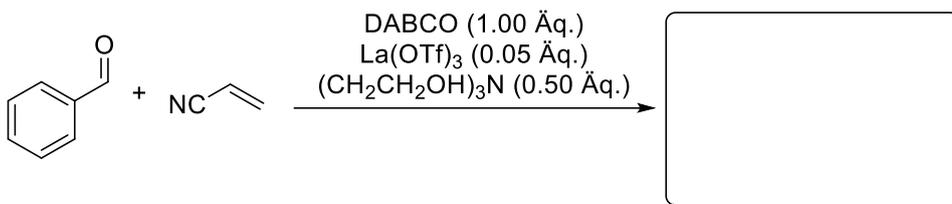
Name des Heterozyklus:

Organische Synthese (OC III) – 11. Übung

Abgabe bis 28.06.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

Aufgabe 1

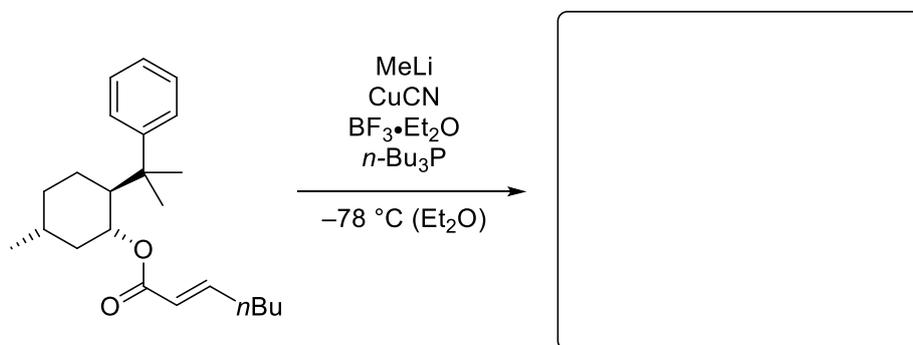
Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion sowie einen geeigneten Reaktionsmechanismus an. Um welche Namensreaktion handelt es sich hierbei? (Hinweis: $\text{La}(\text{OTf})_3$ fungiert als Lewis-Säure, welche zur Aktivierung des Aldehyds benötigt wird.)



Namensreaktion:

Aufgabe 2

Chirale Auxiliare werden genutzt, um Additionsreaktionen mit hoher Diastereoselektivität zu ermöglichen. Geben Sie in der folgenden Reaktion das Diastereomer an, welches als Hauptprodukt entsteht und bestimmen Sie die Absolutkonfiguration des neu gebildeten Stereozentrums. Welche Rolle spielt hierbei die verwendete Lewis-Säure?

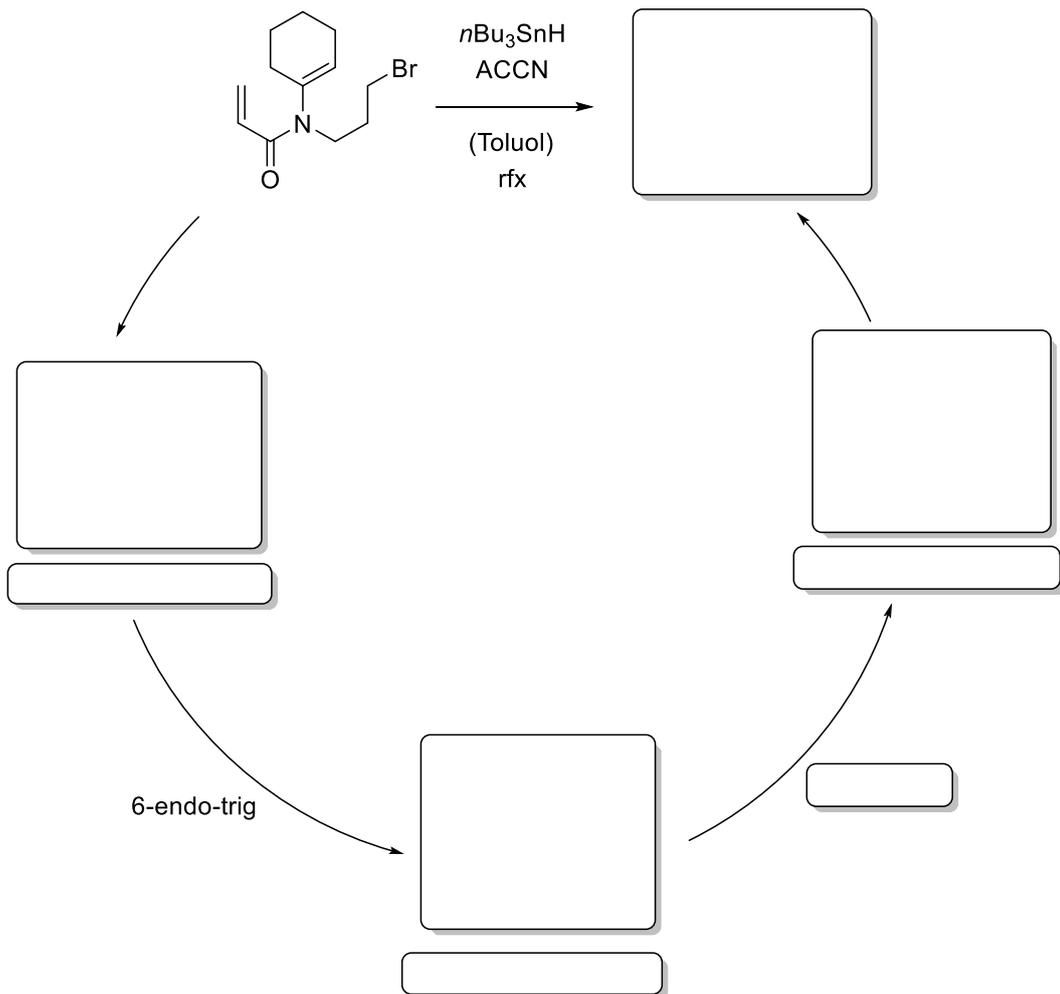


Einfluss der Lewis-Säure



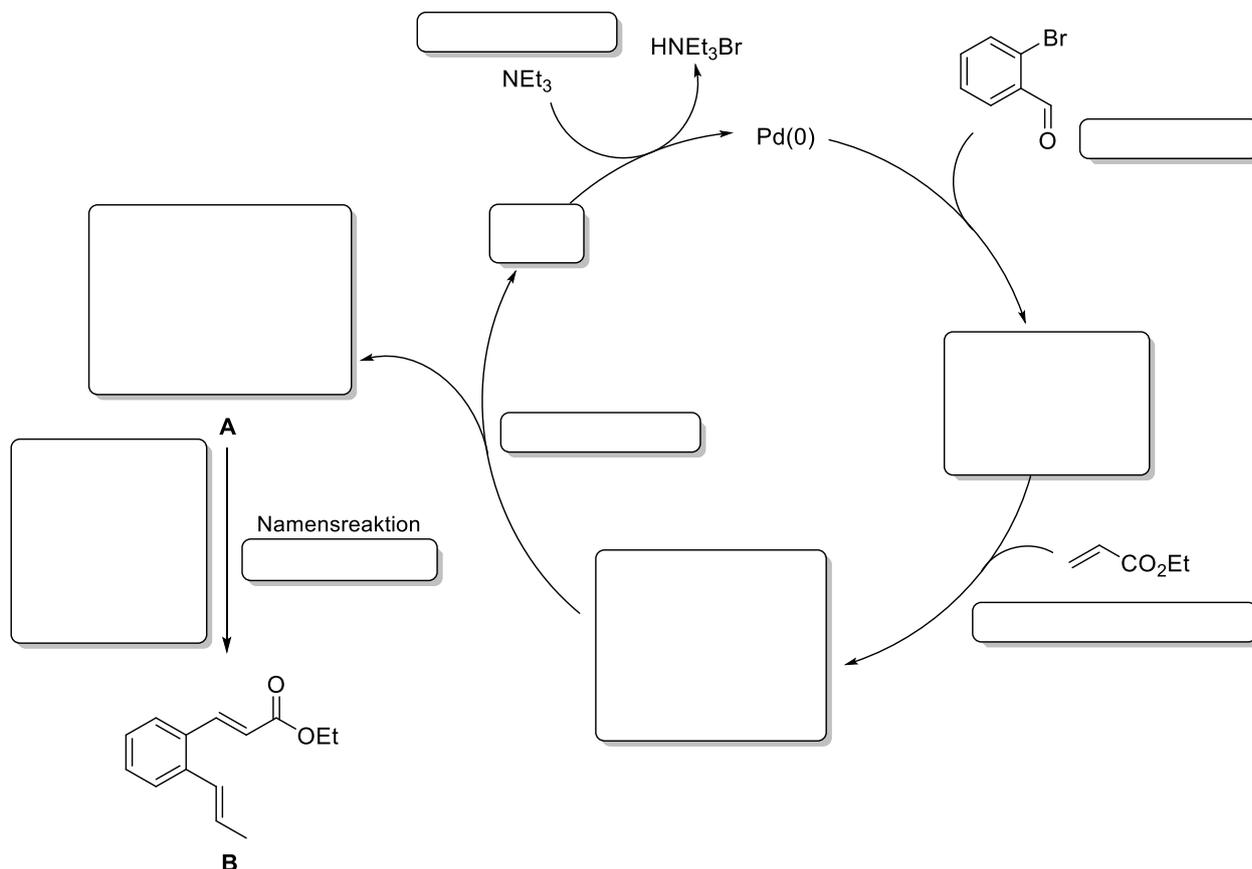
Aufgabe 3

Intramolekulare Radikaladditionen sind ein geeignetes Mittel um komplexe 5- und 6-Ringe aufzubauen. Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an, benennen Sie den zweiten Cyclisierungsschritt anhand der Baldwin-Regeln (siehe erste Cyclisierung) und geben Sie an, ob die intermediären Radikale einen elektrophilen oder nukleophilen Charakter aufweisen. {Hinweis: ACCN [1,1-Azodi(hexahydrobenzonnitrile)] fungiert als Radikalstarter.}



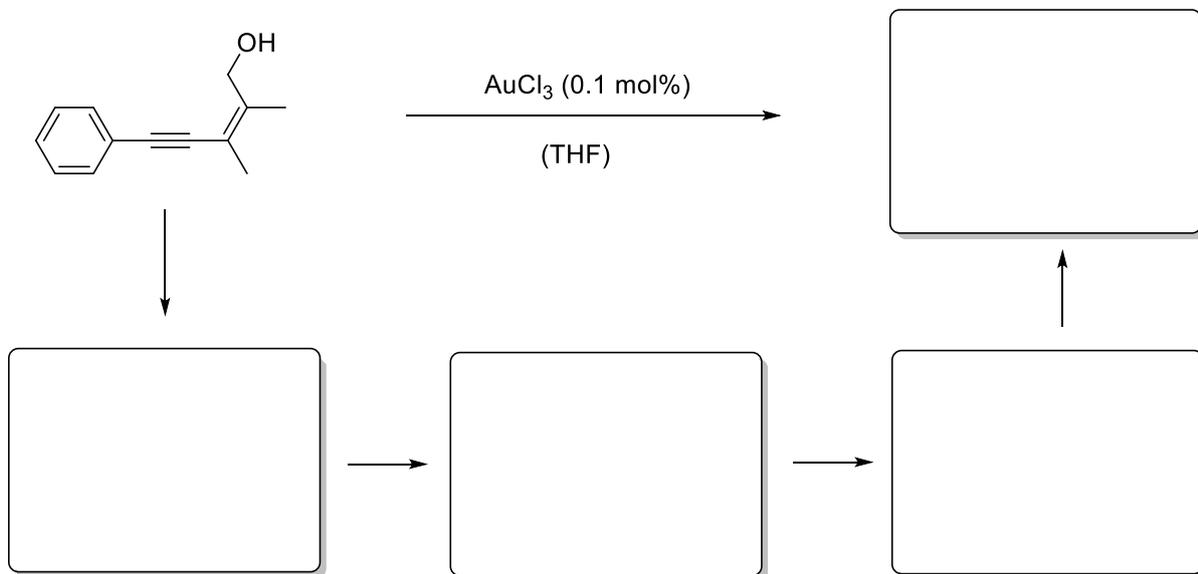
Aufgabe 4

Im Jahre 2010 wurde der Nobelpreis für Chemie an *Ei-ichi Negishi*, *Akira Suzuki* und *Richard Heck* für Palladium-katalysierte Reaktionen in der organischen Synthese vergeben. Sie kennen bereits die Kreuzkupplungen, welche nach den ersten beiden Preisträgern benannt wurden. Im Folgenden soll nun die *Heck*-Reaktion näher behandelt werden. Vervollständigen Sie das folgende Schema. Wie unterscheidet sich diese Reaktion von den bisher besprochenen Kreuzkupplungen? Geben Sie zusätzlich an, mit welcher Reaktion und mit welchen Reagenzien Sie das Produkt **A** in das olefinische Produkt **B** überführen würden.



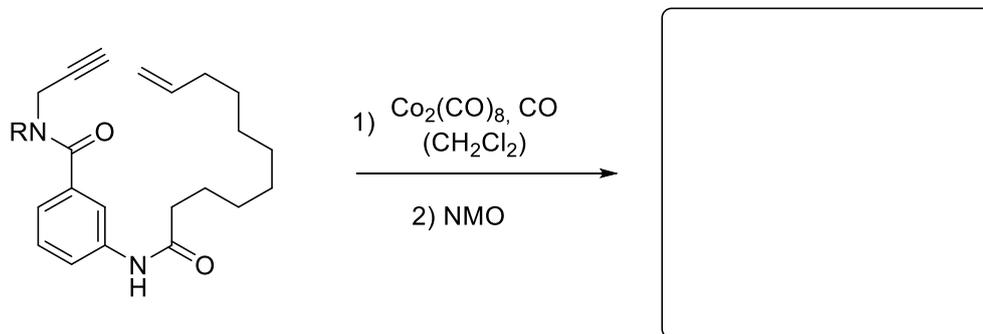
Aufgabe 5

Au(I) katalysierte Cyclisierungen wurde in den letzten Jahren großes Interesse entgegengebracht, da sie es ermöglichen, auf elegante Weise, ohne den Einsatz von Radikalstartern, komplexe Ringsysteme aufzubauen. Vor allem die Au-vermittelte nukleophile Addition an π -Systeme ist hierbei von großer Bedeutung. Geben Sie das Produkt sowie die Intermediate der abgebildeten Reaktion an. Beachten Sie hierbei, dass nach abgeschlossener Cyclisierung eine Tautomerisierung zum finalen Produkt stattfindet.



Aufgabe 2

Im Folgenden sehen Sie die vereinfachte Struktur eines Naturstoffs, der unter Zuhilfenahme eines Kobaltkomplexes cyclisiert werden konnte. Geben Sie die zu erwartende Struktur des Produkts an und benennen Sie die eingesetzte Reaktion. [Hinweis: NMO (*N*-Methylmorpholin-*N*-oxid) fungiert als Oxidationsmittel zur Entfernung des Kobalts.]

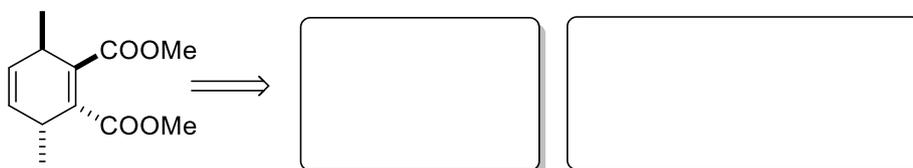


Name der Reaktion:

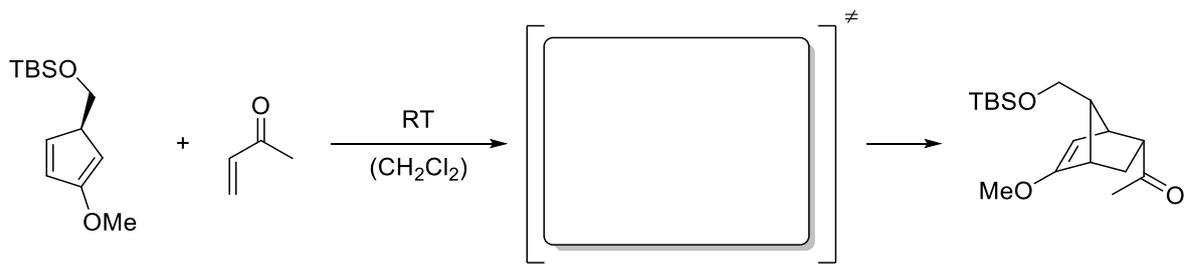
Aufgabe 3

Die Diels-Alder Reaktion ist die berühmteste und wichtigste Cycloaddition in der organischen Synthese. Es handelt sich hierbei um eine stereospezifische Reaktion, d.h. die Relativkonfiguration der Edukte (Alken und Dien) überträgt sich direkt auf das Produkt.

a) Zerlegen Sie die nachfolgenden Moleküle retrosynthetisch und geben Sie die Struktur des benötigten Dienophils und Diens an.

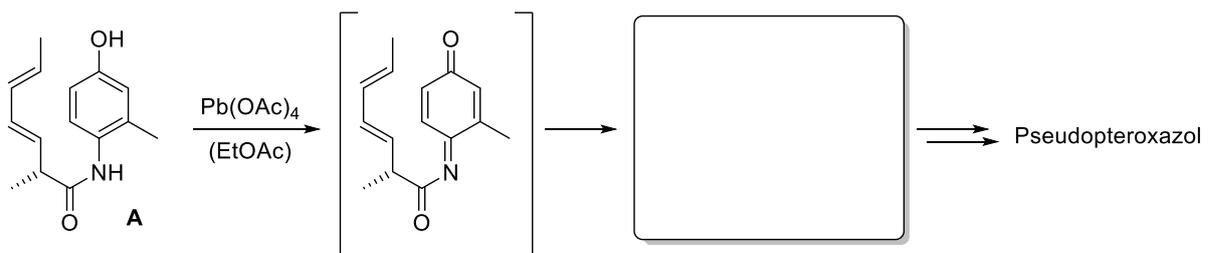


b) Ergänzen Sie die folgende Reaktionssequenz und erklären Sie die Regio- und Diastereoselektivität anhand eines geeigneten Übergangszustandes.



Aufgabe 4

Die Strategie von *Johnson* und *Corey* zur Totalsynthese des marinen Diterpenoids Pseudopteroxazol beinhaltet als Schlüsselschritt eine oxidative intramolekulare Diels-Alder Reaktion. Die Umsetzung des chiralen Amids **A** mit Bleiacetat erzeugt das Quinonmonoimid, welches eine spontane Diels-Alder Addition eingeht. Geben Sie das rearomatisierte Diels-Alder Produkt an und erklären Sie die beobachtete Diastereoselektivität mithilfe eines Ihnen bekannten Elements zur Stereokontrolle.



Erklärung der Stereokontrolle:



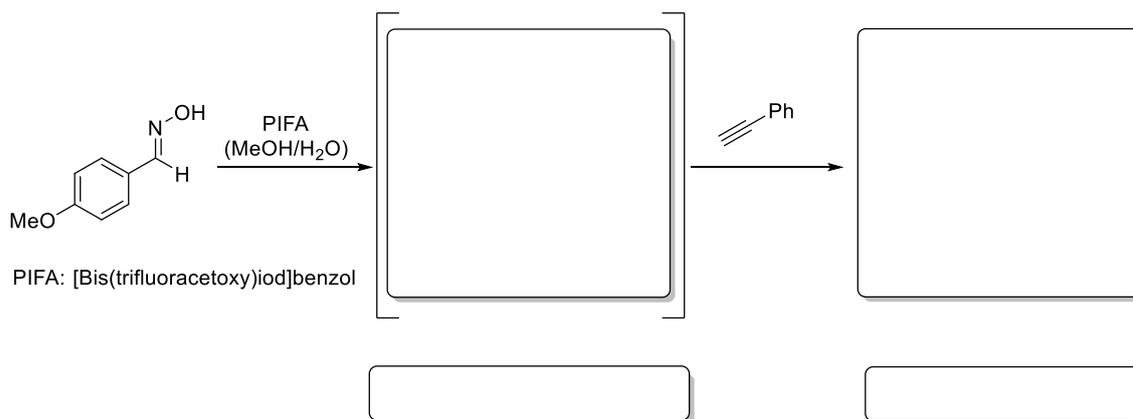
Organische Synthese (OC III) – 13. Übung

Abgabe bis 14.07.2021, 10.00 Uhr auf Moodle

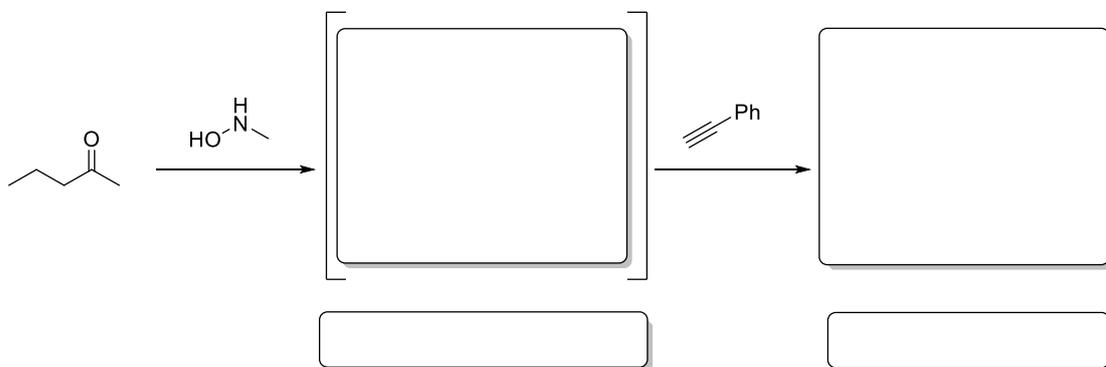
Aufgabe 1

Ausgehend von einfacheren Verbindungen, wie einem Hydroxylamin oder einem Keton, können innerhalb weniger Reaktionsschritte komplexe Heterozyklen aufgebaut werden. Geben Sie die gesuchten Intermediate und Produkte in den folgenden Reaktionen an und benennen Sie die jeweils entstehenden Verbindungen.

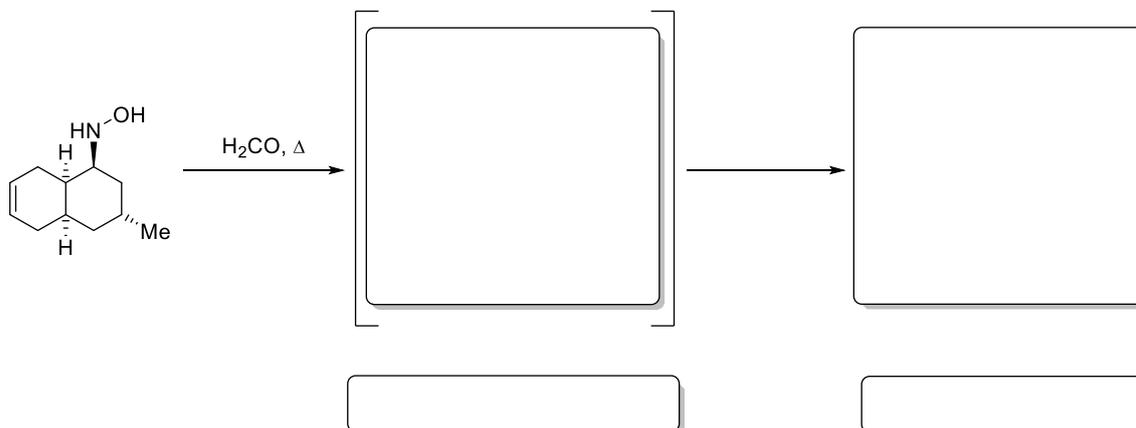
a)



b)

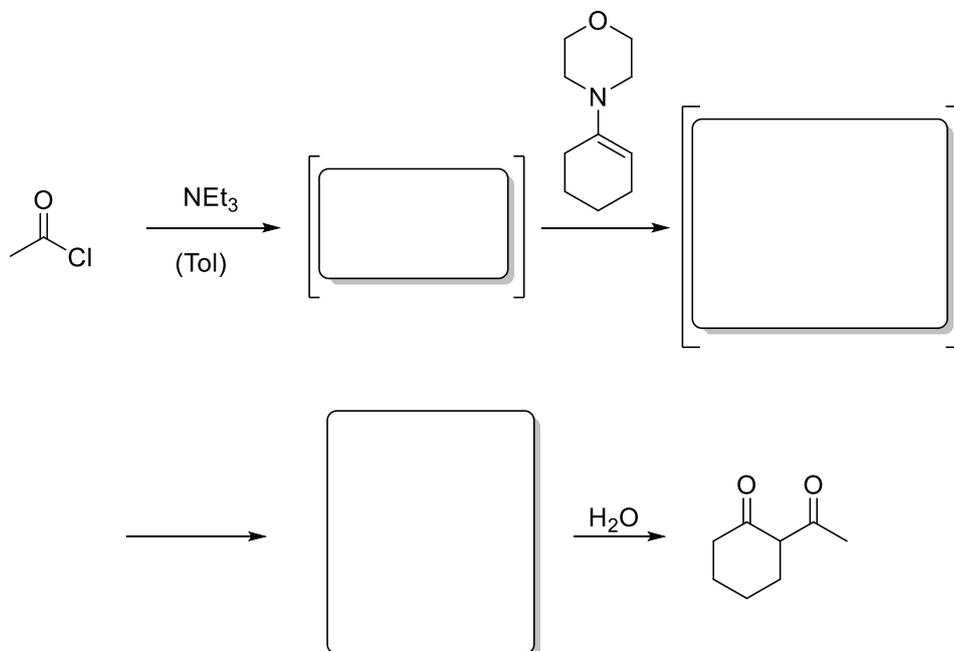


c)



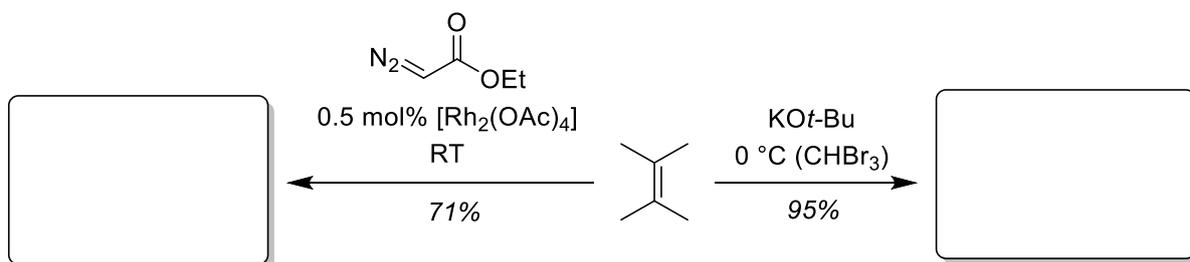
Aufgabe 2

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



Aufgabe 3

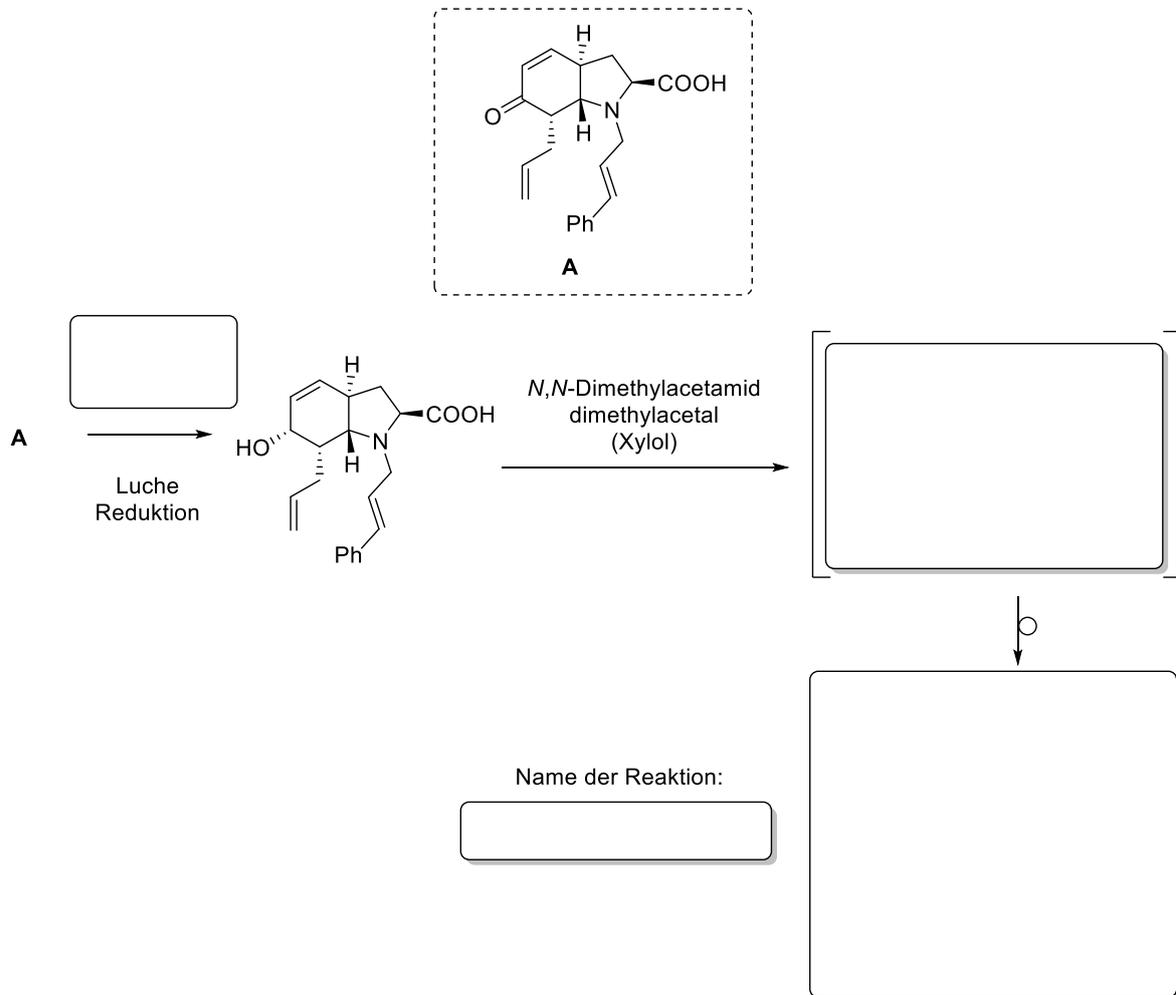
Ergänzen Sie die Produkte folgender Reaktionen. Welche Spezies wird in beiden Fällen intermediär gebildet? (Hinweis: Bromoform kann durch KOt-Bu deprotoniert werden, wodurch dieses zu einem reaktiven Intermediat zerfällt.)



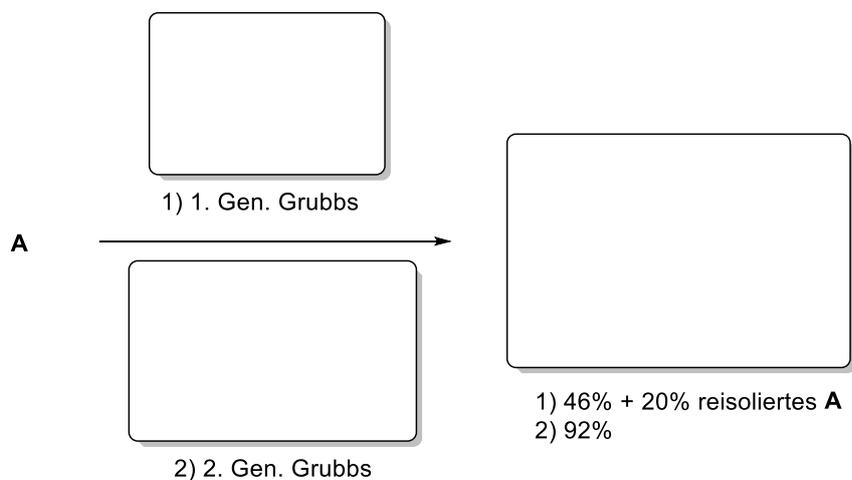
Aufgabe 4

Die im Folgenden gezeigte Verbindung **A** ist ein Intermediat bei der Synthese von Tuberostemonin durch Spencer *et al.*. Hierbei wurde eine divergente Synthesestrategie angewendet. Das bedeutet, dass aus einer späteren Stufe der Synthese (Verbindung **A**) zwei verschiedene Wege eingeschlagen wurden.

a) Geben Sie das fehlende Intermediat, sowie das daraus umgelagerte Produkt an. Wie wird diese Art von Umlagerung genannt?



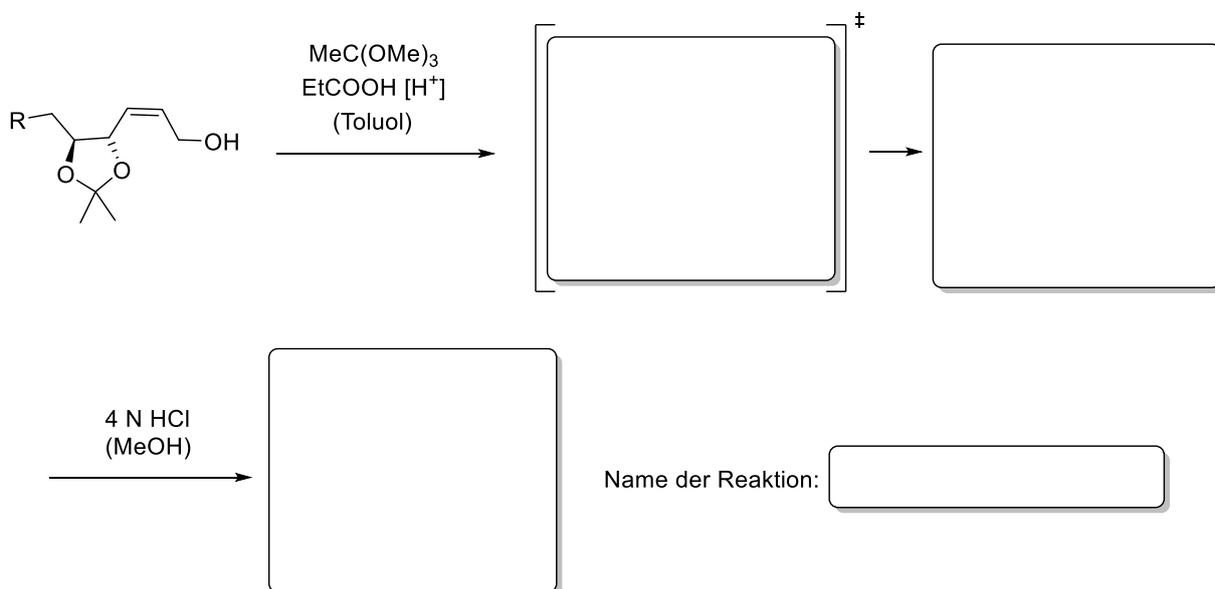
b) An Verbindung **A** wurde auch eine Metathese-Reaktion erprobt. Hierbei wurden sowohl der Grubbs-Katalysator der ersten, als auch der zweiten Generation getestet, wobei letzterer bessere Ausbeuten lieferte. Zeichnen Sie sowohl die beiden Ruthenium-basierten Katalysatoren, als auch das erwartete Produkt.



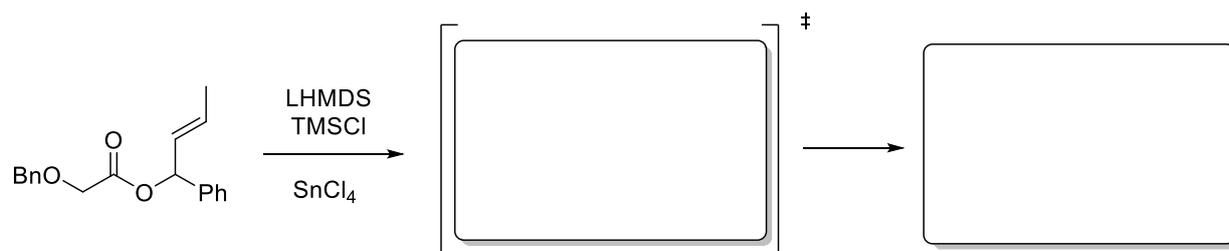
Aufgabe 5

Geben Sie die Übergangszustände, Intermediate und finalen Produkte der folgenden Umlagerungsreaktionen an und benennen Sie diese. Beachten Sie die Relativkonfiguration der Produkte.

a) *Hinweis: Im letzten Schritt kommt es zu einer Säure-induzierten intramolekularen Umesterung.*



b)



Name der Reaktion: