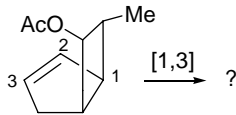


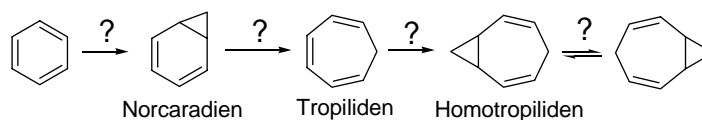
Aufgaben (II):

- 5) Erklären Sie die Stereochemie einer Diels-Alder- Addition mit Hilfe des Evans-Prinzips (Anti)-Aromatischer Übergangszustände. Welcher Orbital-Typ wird dabei betrachtet?
- 6) Weshalb ist die Cyclopropanierung eines Olefins mit einem ¹Carben stereochemisch ungewöhnlich?
- 7) Geben Sie zwei Beispiele für pericyclische Extrusions-Reaktionen.
- 8) Erklären Sie Cycloadditionen mit fünf unterschiedlichen 1,3-Dipolen.
- 9) Was sind Cycloadditionen "höherer Ordnung"? Geben Sie ein Beispiel und erklären Sie daran was mit "Periselektivität" gemeint ist.
- 10) Die gegebene Verbindung kann eine [1,3]-sigmatrope Umlagerung eingehen. Erklären Sie die Besonderheiten mit Hilfe eines Modells des Übergangszustands.

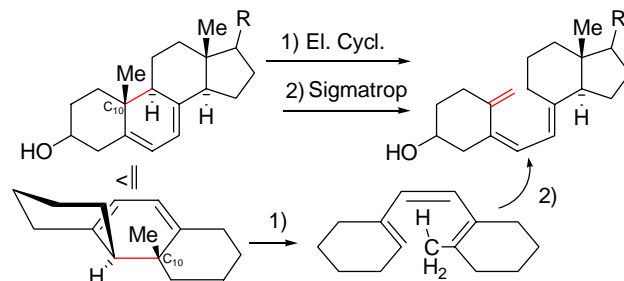


- 11) Vergleichen Sie thermische [1,5]- und [1,7]-sigmatrope Umlagerungen, erklären Sie an Beispielsystemen deren Stereochemie.
- 12) Welche Gemeinsamkeiten, welche Unterschiede zeigen Alder-En- und Diels-Alder-Additionen? Erklären Sie die Addition von Methylencyclohexan an Maleinsäureanhydrid.
- 13) Was beschreibt und wie nennt man eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung? Durch welche Reaktion kann Phenol regioselektiv *ortho*-allyliert werden? Wie verläuft die Fischer-Indol-Synthese?
- 14) Cyclopropylkationen können zu Allylkationen umlagern, erklären Sie die Stereochemie und Orbitalsymmetrie dieser Transformation.

15) Erklären Sie synthetisch und mechanistisch:



16) Erklären Sie Stereochemie und Orbitalsymmetrie der Steroid-Transformationen von Provitamin D. Welche Krankheit resultiert bei Mangel des Produkts?



Übungsblätter aus dem Seminar mit Darius Kranz

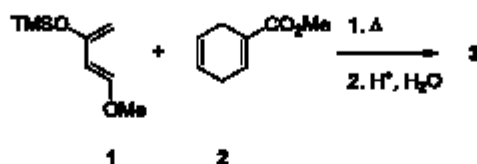
Sommersemester 2010

28.04.10

OC-WP Übungen 1

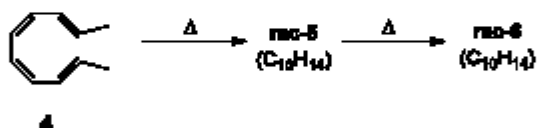
Aufgabe 1

- Geben Sie für Verbindung **3** eine Strukturformel an.
- Begründen Sie Ihre Wahl an Hand von einem Mechanismus und erläutern Sie die von Ihnen postulierte Chemo-, Regio- und Diastereoselektivität!



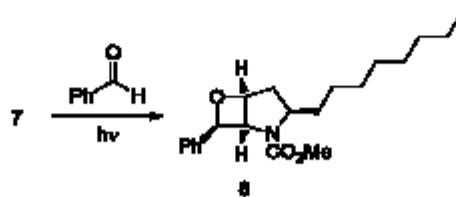
Aufgabe 2

- Zeichnen Sie unter Beachtung der relativen Konfiguration jeweils eine Strukturformel für die Verbindungen **4** und **5**.
- Begründen Sie Ihre Angabe an Hand eines detaillierten Mechanismus!



Aufgabe 3

Schlagen Sie die Konstitutionsformel für die Verbindung **7** vor und skizzieren Sie einen Mechanismus! Um welche Namensreaktion handelt es sich hier?



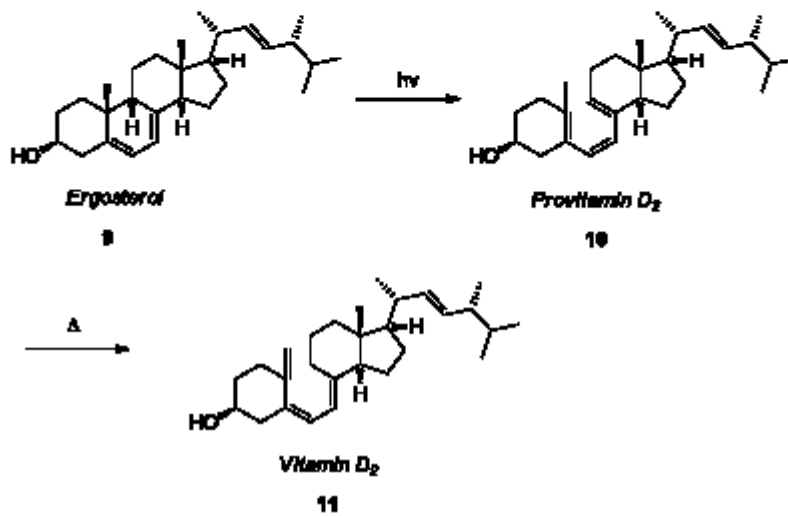
Übungsblätter aus dem Seminar mit Darius Kranz

Sommersemester 2010

28.04.10

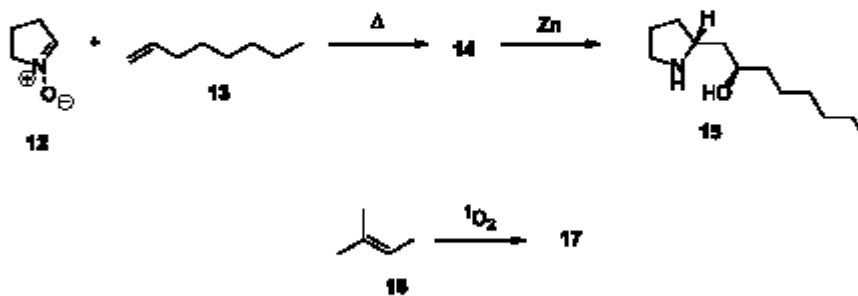
Aufgabe 4

Im Folgenden ist die Biosynthese von Vitamin D₂ (11) ausgehend von dem Steroid Ergosterol (9) angegeben. Zeichnen Sie einen Mechanismus für beide pericyclischen Reaktionen und begründen Sie den stereochemischen Verlauf mittels der Grenzorbitaltheorie!



Aufgabe 5

- Geben Sie jeweils eine Konfigurationsformel für die Verbindung 14 und das Produkt 17 an.
- Belegen Sie Ihre Vorschläge mechanistisch!



Übungsblätter aus dem Seminar mit Darius Kranz

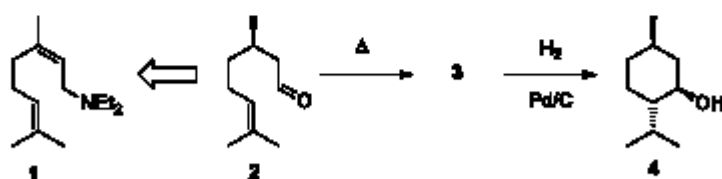
Sommersemester 2010

05.05.10

OC-WP Übungen 2

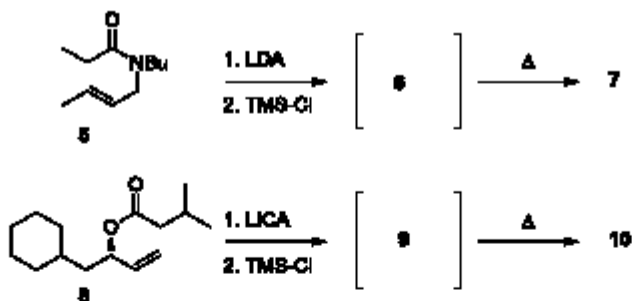
Aufgabe 1

Schlagen Sie eine Konstitutionsformel für Verbindung **3** vor und erläutern Sie mechanistisch die Umwandlung zu **3** ausgehend von **2**. Wie wird Citronellal (**2**) ausgehend von **1** nach dem sog. Takasago-Prozess hergestellt? (K. Tani, T. Yamagata¹, S. Otsuka, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, D. Coffen, L. A. Portland, B. Rossiter, G. Saucy. *Org. Synth., Coll. Vol. 8, 1993, 183; Vol. 67, 1993, 33.*)



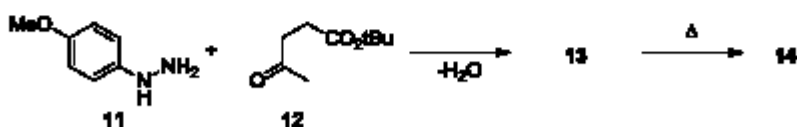
Aufgabe 2

Zeichnen Sie jeweils eine Konfigurationsformel für **6**, **7**, **9** und **10**. Erklären Sie den stereochemischen Verlauf der beiden Sequenzen mittels geeigneter Übergangszustände.



Aufgabe 3

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionssequenzen durch Angabe jeweils einer Strukturformel für die Verbindungen **13** und **14**! Skizzieren Sie eine Mechanismus für die thermische Reaktion von **13** zu **14**. Um welche Namensreaktion handelt es sich dabei?



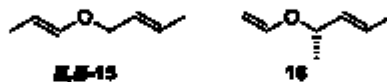
Übungsblätter aus dem Seminar mit Darius Kranz

Sommersemester 2010

05.05.10

Aufgabe 4

Geben Sie jeweils eine Konfigurationsformel für die durch Claisen-Umlagerung aus den Allylvinylethern **15** und **16** hervorgehenden Produkten an. Begründen Sie Ihre Wahl mit jeweils einem Übergangszustand!



Aufgabe 5

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionssequenzen und skizzieren Sie einen Mechanismus für die Bildung von **20** ausgehend von **17**.

