



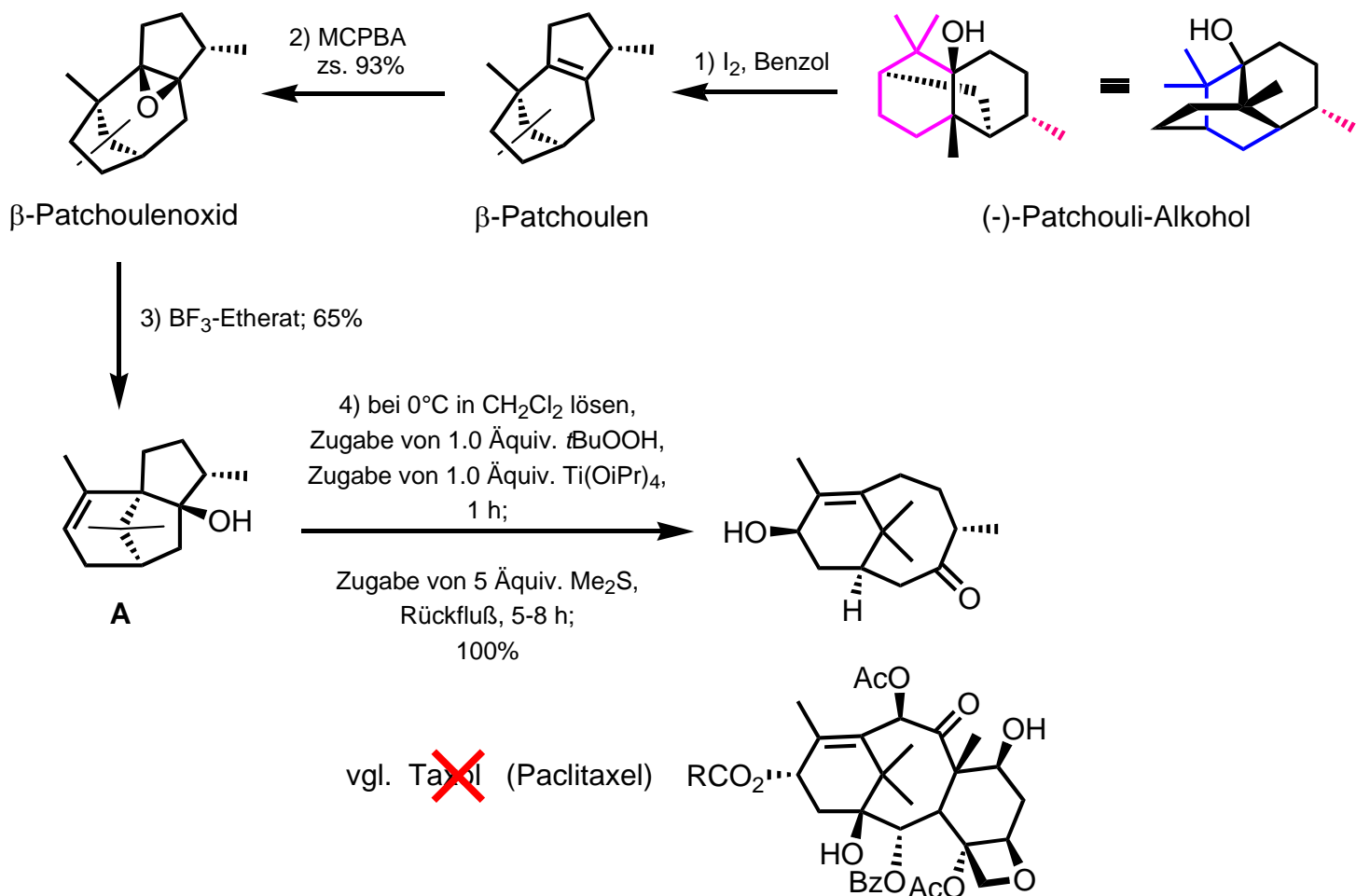
ORGANISCH-CHEMISCHER DENKSPORT, TEIL 179

Dieses Übungsblatt nimmt zwei Punkte auf, die vor einer Woche als wünschenswerte Inhalte des Denksport-Seminars artikuliert wurden: • eine Reaktion „im Detail“ vorstellen; • Synthesepäne auch für Moleküle niedriger Komplexität erarbeiten lassen

Aufgabe 1:

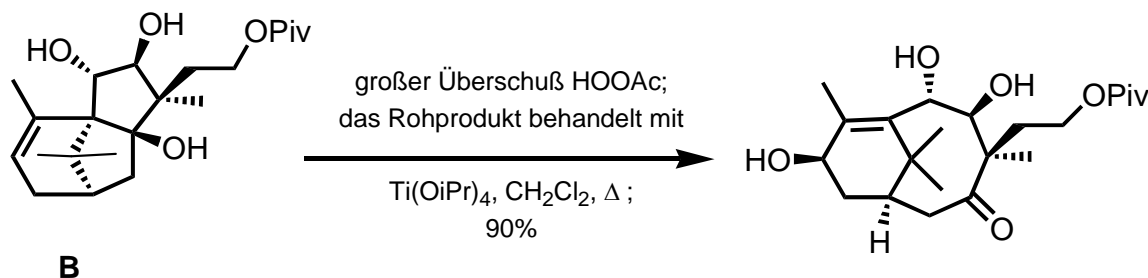
Die ersten 3 Beispiele des „im Detail“ vorgestellten Reaktionstyps besprachen wir bereits anlässlich der „life“-Vorstellung am 7. 11. 2007:

a) Eine geniale Idee zum Aufbau des Grundgerüsts von Taxol[®] war hier der Einsatz des fraglichen Reaktionstyps als Stufe 4 (publiziert wurde dies, als läge an allen Stereozentren die *umgekehrte* Absolutkonfiguration als die hier von mir gezeigte vor):



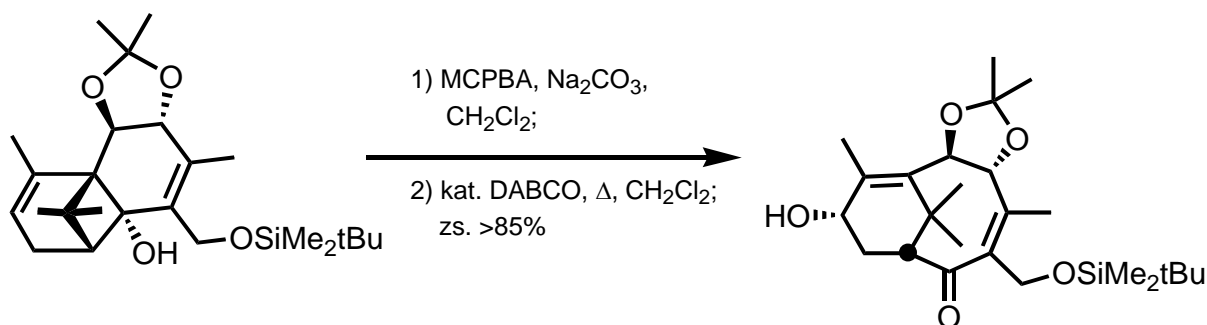
Dies konnte natürlich nur der Fall sein, nachdem mit den Stufen 1-3 ein Zugang zu **A** ausgehend von optisch aktivem Patchouli-Alkohol erarbeitet wurde. Dieser Zugang ist hier nur ein Nebenthema ... aber was für eines! Erläutern Sie mechanistisch im Detail, was bei den Stufen 1-3 passiert!

b) Bei der Weiterentwicklung des unter (a) skizzierten Ansatzes wurde die folgende Transformation eingesetzt:

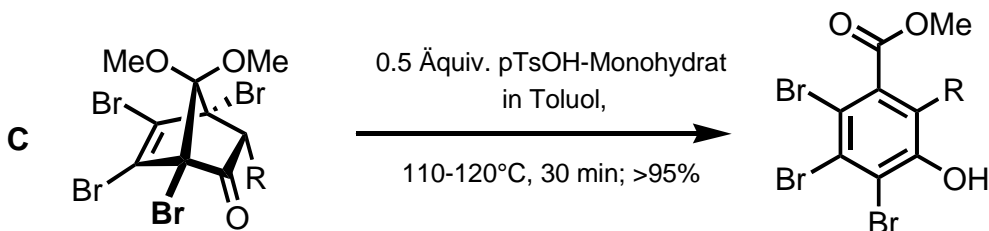


Wie wir dabei fest- und bis zum Bau von Molekülmodellen zurückstellte, wird dort selektiv eine der beiden grundsätzlich verfügbaren OH-Gruppen in die reaktive Substruktur miteinbezogen, die andere nicht: erklären Sie dieses Phänomen!

c) Bei der nochmaligen Weiterentwicklung dieses Ansatzes waren andere Ringgrößen im Edukt beteiligt, doch das Produkt enthielt ein weiteres Mal das gesuctet Bicyclo[5.3.1]undec-1(10)-en-Gerüst. Hier muß man gestützt auf Molekülmodellbau zwei Mal der Frage nachzugehen, warum eine bestimmte OH-Gruppe anstelle einer anderen an der jeweils reaktiven Substruktur mitbeteiligt ist.



d) Formulieren Sie die nachstehende, völlig anders aussehende Reaktion mechanistisch aus (Achtung: sie wurde dem fraglichen Reaktionstyp zugeschlagen, aber ist das eigentlich berechtigt?):

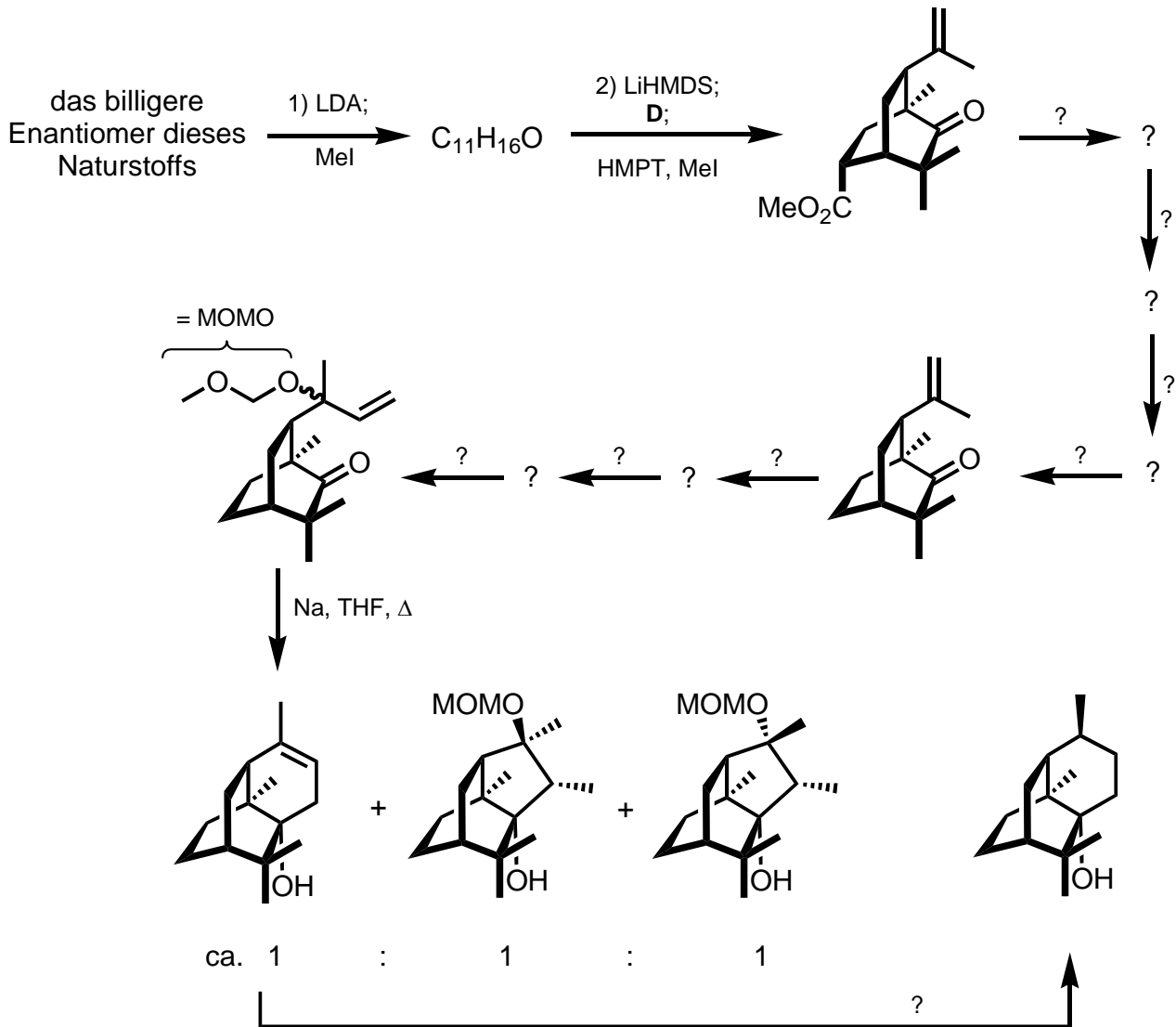


e) Ziehen Sie eine Zwischenbilanz: welche Strukturelemente sind an den bei a)-d) reaktiven Substrukturen der o. g. Schlüsselreaktion beteiligt?

f) Welche Ausweitungen dieses Reaktionsprinzips erscheinen Ihnen möglich (kein Buch und keine Datenbank zur Bearbeitung dieser Frage konsultieren; das nächste Mal erweitern wir Aufgabe 1 um entsprechende Reaktionsbeispiele)?

Aufgabe 2:

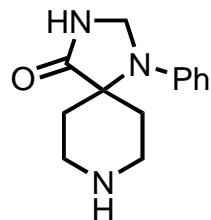
Vervollständigen Sie das nachstehende Reaktionsschema!



Kommentar?

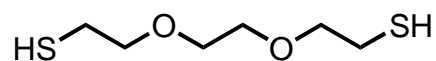
Aufgabe 3:

Die homepage von Innocentive (<http://www.innocentive.com>) enthält seit der letzten Sichtung (Organisch-chemischer Denksport #178) folgende Moleküle, für die Synthesevorschläge gesucht werden:

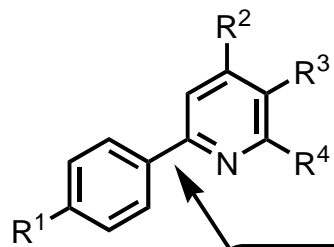


Es wird eine *umweltverträgliche* Synthese gesucht.

a) 10,000 \$-Frage:

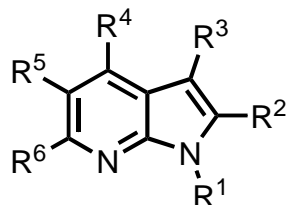


b) 50,000 \$-Frage: Der Syntheseweg soll *effizient und sicher* sein.

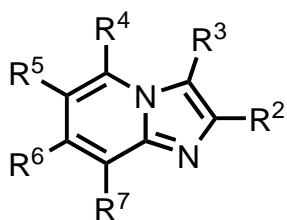


diese Bindung darf laut Ausschreibung *nicht* durch eine metallkatalysierte Reaktion geknüpft werden!

e) 60,000 \$-Frage:



d) Frage ohne (!) Preisgeld: *Welche Verbindungen dieser Bauart sind einfach zugänglich?*



e) Frage ohne (!) Preisgeld: *Welche Verbindungen dieser Bauart sind einfach zugänglich?*