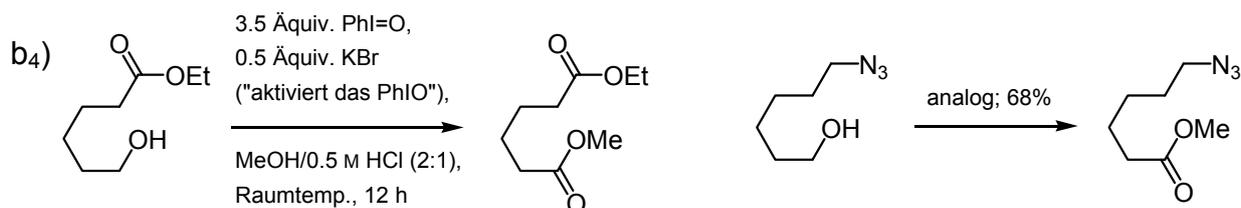
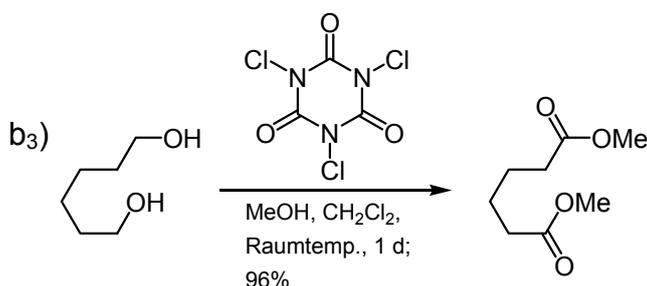
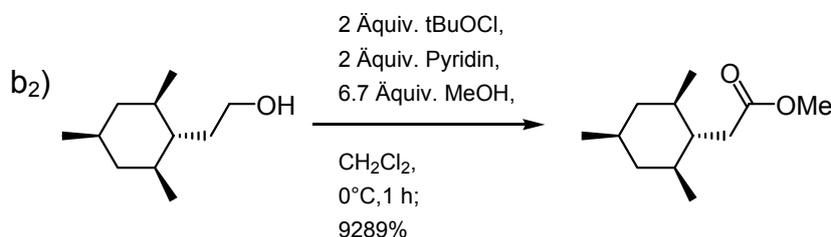
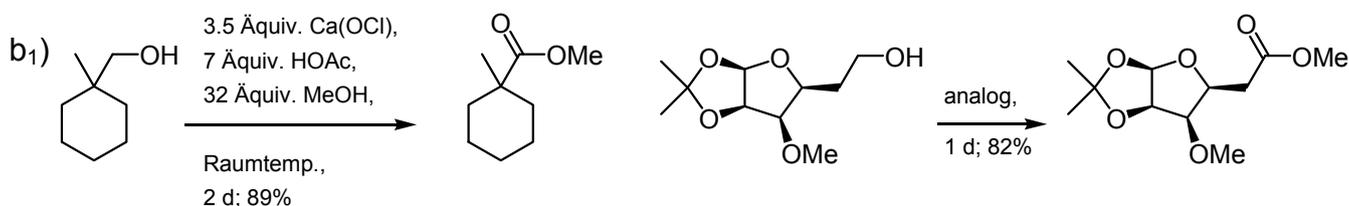




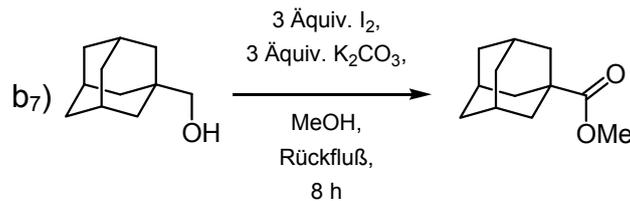
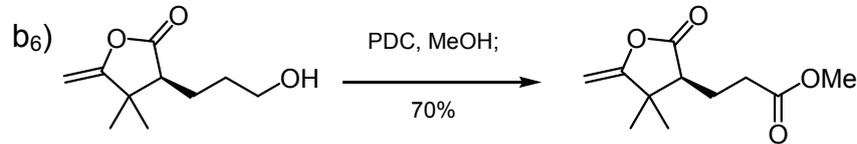
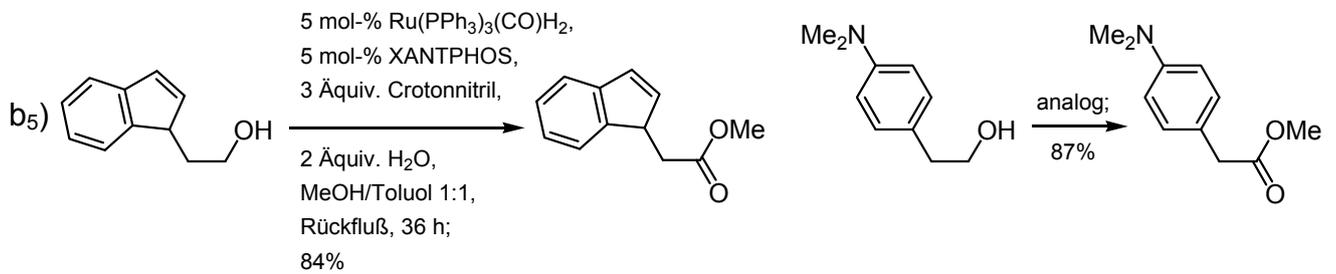
ORGANISCH-CHEMISCHER DENKSPORT, TEIL 188

Aufgabe 1:

- a) Die Direktoxidation von primären **Alkenyl-, Styryl- oder Benzaldehyden** zu Acryl-, Zimt- bzw. Benzoessäuremethylestern gelingt bekanntermaßen beim Umsetzen mit MnO_2 und NaCN in MeOH . Weniger bekannt ist, daß dasselbe auch ausgehend von Allyl-, Cinnamyl- oder Benzylalkoholen gelingt.¹ Erklären Sie, warum in beiden Fällen keine nennenswerte Menge Ameisensäuremethylester entsteht!
- b) Man kennt interessanterweise jedoch auch eine ganze Reihe Direktoxidationen von gesättigten primären Alkoholen zu Methylestern. Erklären Sie deren Ablauf:

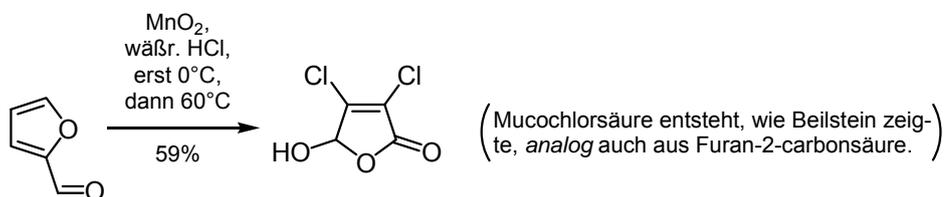


¹ Noch weniger bekannt – aber auch nicht sehr wichtig – ist, daß Analoges auch mit NH_3 oder iBuNH_2 statt MeOH als Nucleophil funktioniert.

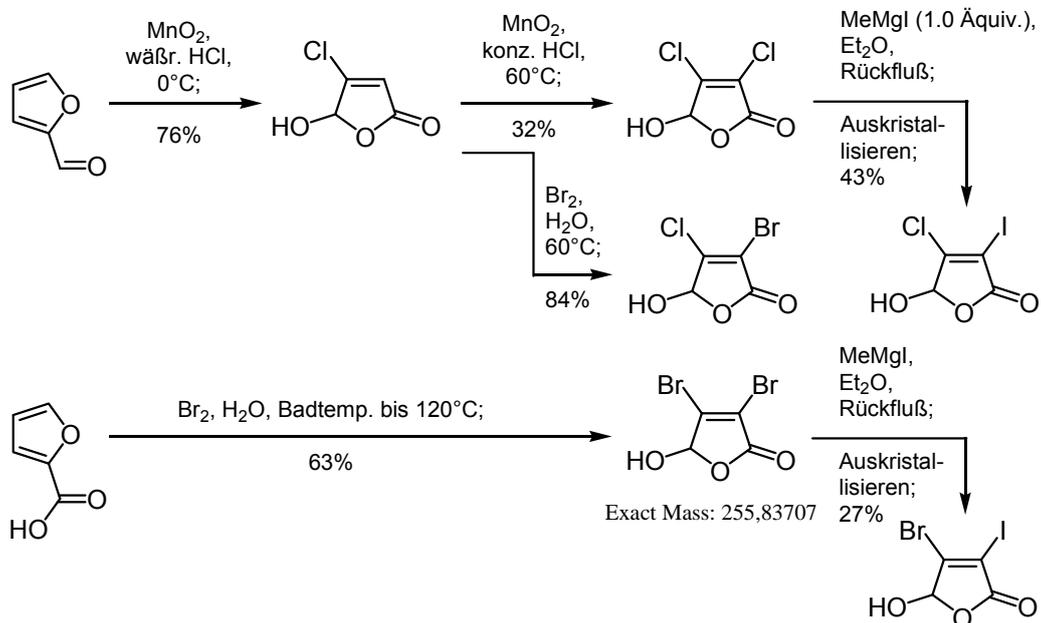


Aufgabe 2:

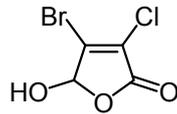
- a) Im Prinzip uralt, doch immer wieder eine Herausforderung, wenn man darüber nachdenkt: Wie entstehen unter den folgenden Reaktionsbedingungen die sog. Mucohalogen-s\u00e4uren (warum eigentlich -s\u00e4uren?)



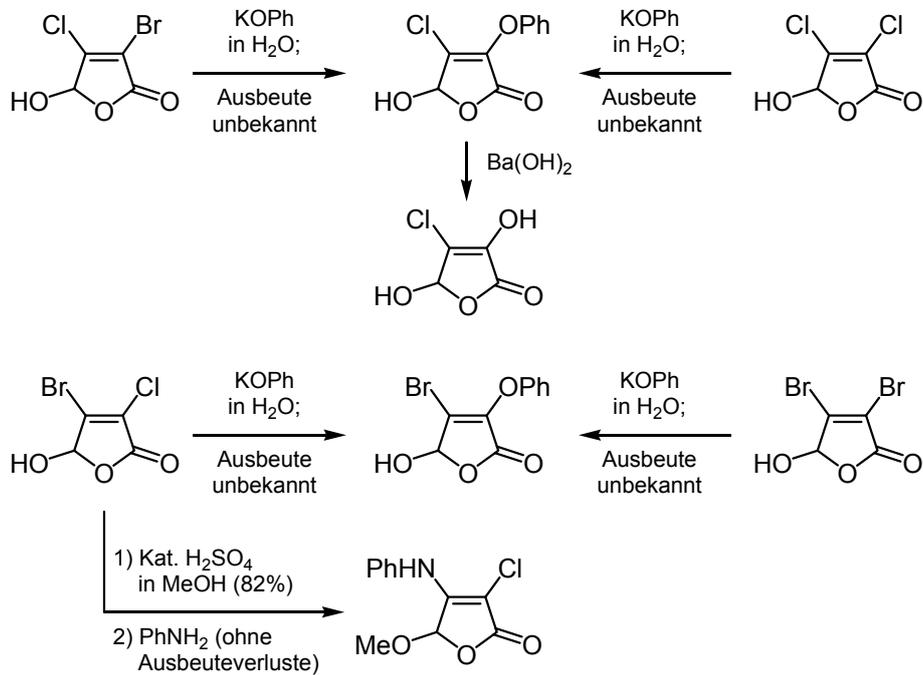
Man kann mit denselben Reagenzien auch die beiden Cl-Atome auch stufenweise einf\u00fchren:



b) Wie könnte man wohl die folgende Mucohalogensäure herstellen?

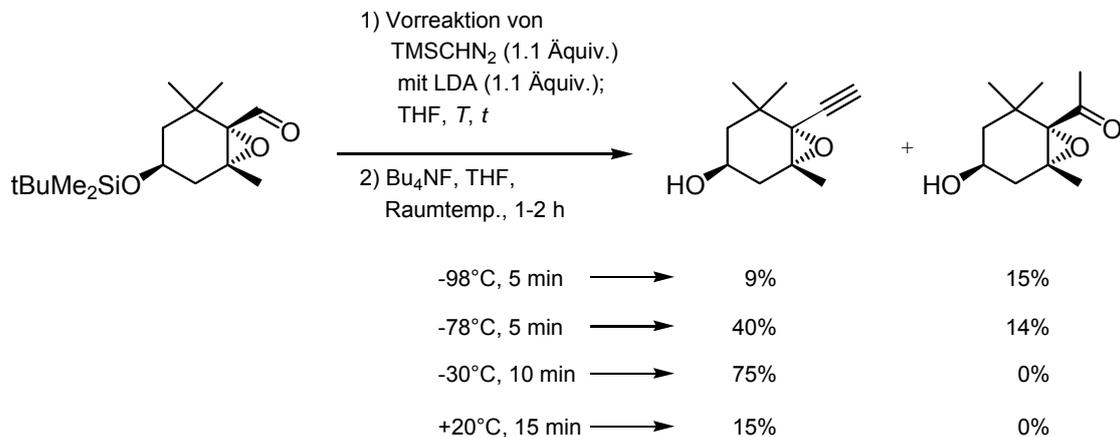


c) Nachfolgend einige Mucohalogensäure-Reaktionen, die einer Erklärung bedürfen:

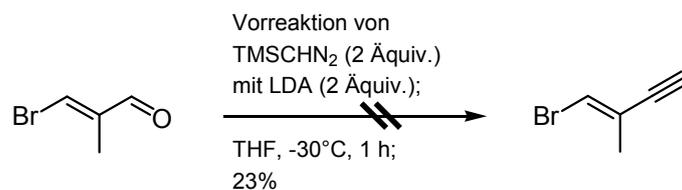


Aufgabe 3 („aus der Praxis“):

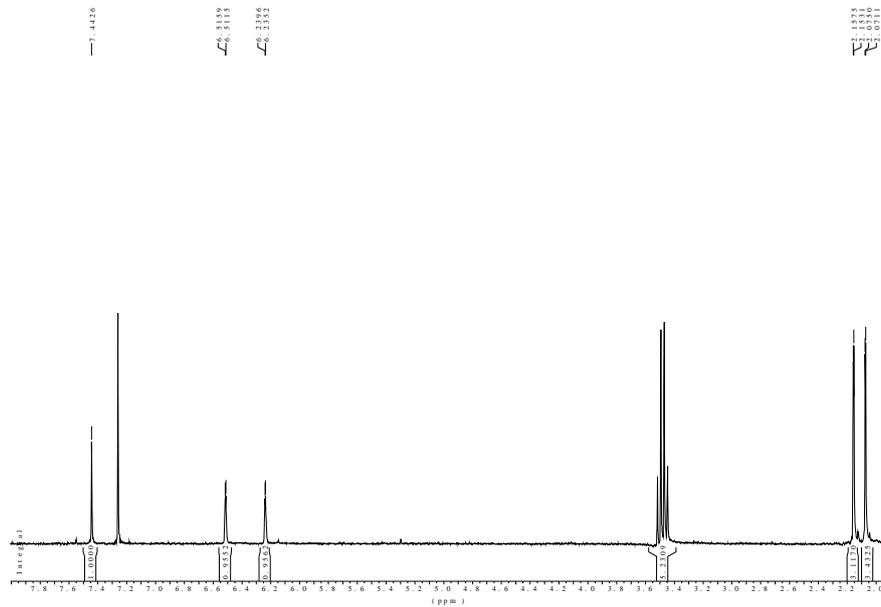
Tom Olpp hatte seinerzeit das folgende gefunden:



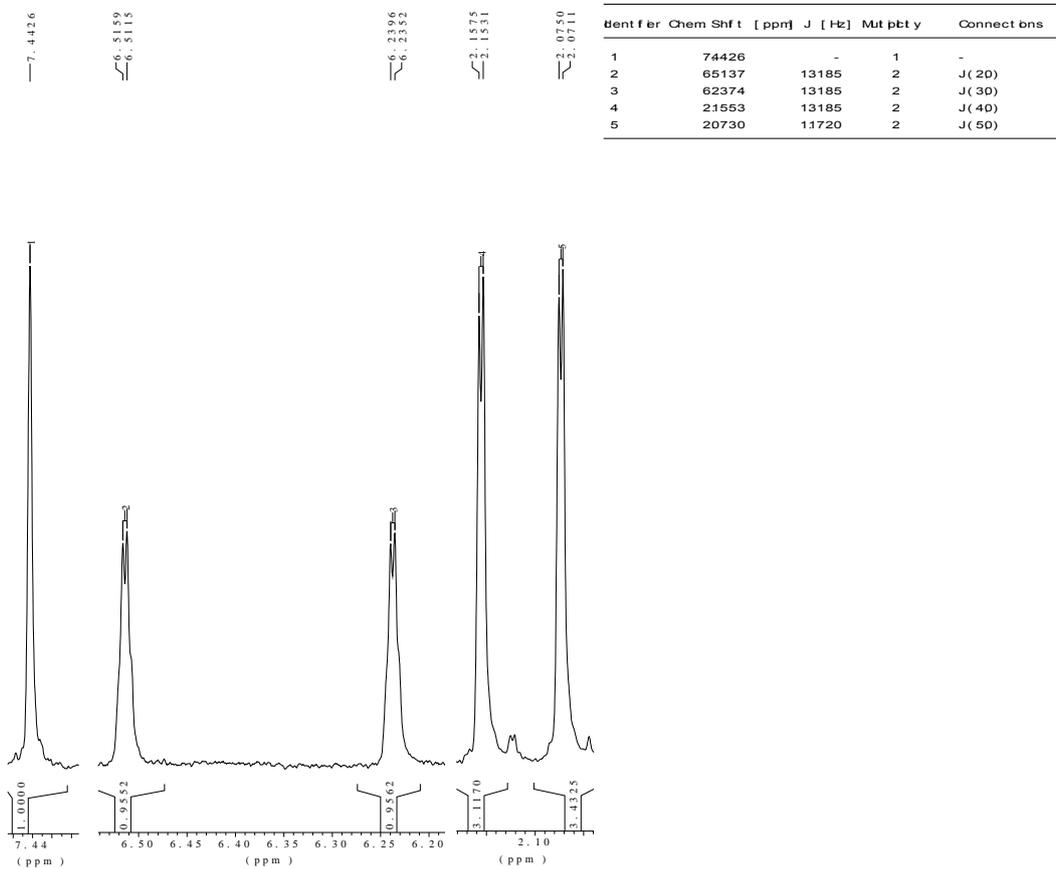
Steffi Fischer führte kürzlich die folgende Reaktion durch ...



..., doch das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts zeigte, daß anstelle der erwarteten Struktur selektiv etwas anderes entstanden war (Rest-Peaks = CHCl₃ und Et₂O):



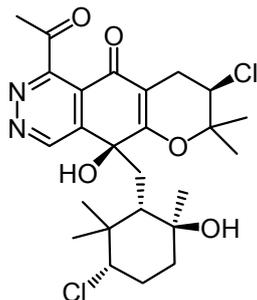
In der Spreizung sahen die zum Reaktionsprodukt gehörenden ^1H -NMR-Signale so aus:



- Was ist entstanden?
- Was könnte geschehen sein?
- Wie könnte man die gewünschte Umformung alternativ realisieren?
- Wie könnte man das angegebene Bromenin, das SF unbedingt braucht, auf ganz andere Art und Weise herstellen?

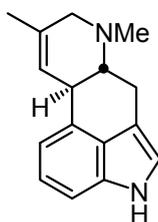
Aufgabe 4:

Entwerfen Sie – wie Andreas Zörb in seiner Doktorprüfung – für den folgenden Naturstoff eine Synthese! Die Absolutkonfiguration ist unbekannt.



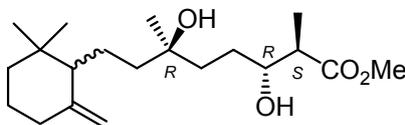
Aufgabe 5:

Entwerfen Sie auch für den folgenden Naturstoff eine Synthese (racemisch oder enantiomerenrein)!



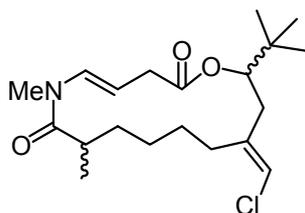
Aufgabe 6:

Und auch hier ist ein Synthesevorschlag gefragt: pro Diastereomer einer!



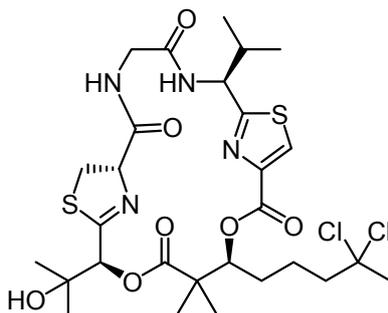
Aufgabe 7:

„Desgleichen!“, lautet die Aufgabe!



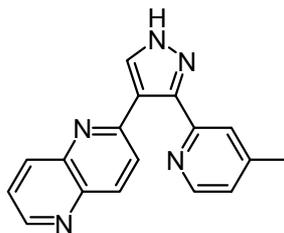
Aufgabe 8:

Finden Sie einen Synthesevorschlag für den folgenden Naturstoff!



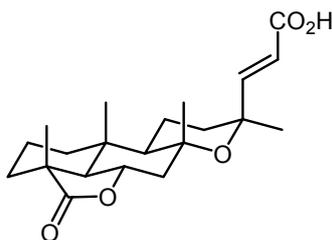
Aufgabe 9:

Hier geht es um einen Synthesevorschlag für eine Substanz mit biologischem und kommerziellem Hintergrund!²



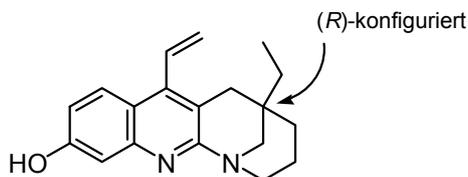
Aufgabe 10:

Finden Sie einen Synthesevorschlag für den folgenden Naturstoff!



Aufgabe 11:

Finden Sie eine asymmetrische Synthese für den folgenden Naturstoff!



Aufgabe 12:

Vom folgenden Naturstoff glaubt man, die unteren 4 Stereozentren samt Absolutkonfiguration zu kennen. Von den oberen 2 Stereozentren weiß man nur, daß sie Bestandteil eines *syn*-Diols sind, doch nicht, ob sie (wie gezeichnet) mit „Keilen“ oder (wie nicht gezeichnet) mit „Strichelchen“ am Molekülgerüst hängen. Wäre ein Projekt vorstellbar, das sich die Aufklärung der 3D-Struktur des Moleküls durch eine Art „kombinatorischer Synthese“ der möglichen

² O-Ton: „The combined activity of three transcription factors can reprogram adult cells into induced pluripotent stem cells (iPSCs). However, the transgenic methods used for delivering reprogramming factors have raised concerns regarding the future utility of the resulting stem cells. These uncertainties could be overcome if each transgenic factor were replaced with a small molecule that either directly activated its expression from the somatic genome or in some way compensated for its activity. To this end, we have used high-content chemical screening to identify small molecules that can replace Sox2 in reprogramming. We show that one of these molecules functions in reprogramming by inhibiting Tgf- β signaling in a stable and trapped intermediate cell type that forms during the process. We find that this inhibition promotes the completion of reprogramming through induction of the transcription factor *Nanog*. ... The chemical is a small molecule inhibitor called **RepSox**. It is named after the Boston Red Sox baseball team, and is a play on the name of one of the two genes it replaces (*sox2*) in the set of four genes typically used to reprogram adult cells.“

Diastereomere zum Ziel setzt? Entwickeln Sie eine geeignete Synthesestrategie für zweckmäßige Synthesebausteine!

