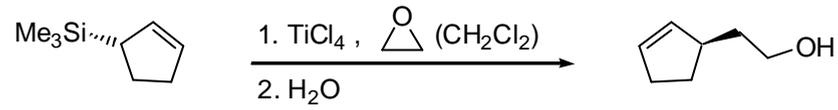


_____ (Name des/r Klausurteilnehmers/in)

1. Aufgabe



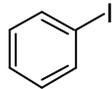
(a) Erklären Sie den Mechanismus dieser Reaktion und begründen Sie die Stereochemie des Produktes. (3 Punkte)

(b) Ein Zwischenprodukt dieser Reaktion wird durch einen besonderen Effekt stabilisiert. Wie heißt dieser Effekt? Erläutern Sie den Effekt anhand eines MO-Schemas. (3 Punkte)

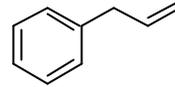
2. Aufgabe

Allylreagenzien sind von großer Bedeutung in der organischen Synthese! Welche Allylreagenzien würden Sie für die Reaktionen (a)-(d) verwenden? Falls eine Lewis-Säure oder ein Katalysator zur erfolgreichen Umsetzung nötig ist, geben Sie die entsprechende Verbindung an! (8 Punkte)

(a)

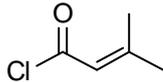


Allylreagenz

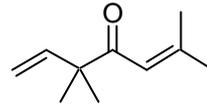


Katalysator (falls nötig)

(b)

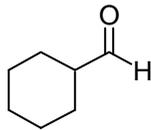


Allylreagenz

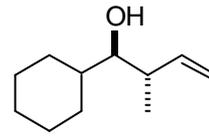


Katalysator (falls nötig)

(c)

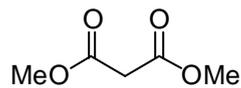


Allylreagenz

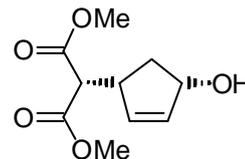
*rac*

Katalysator (falls nötig)

(d)



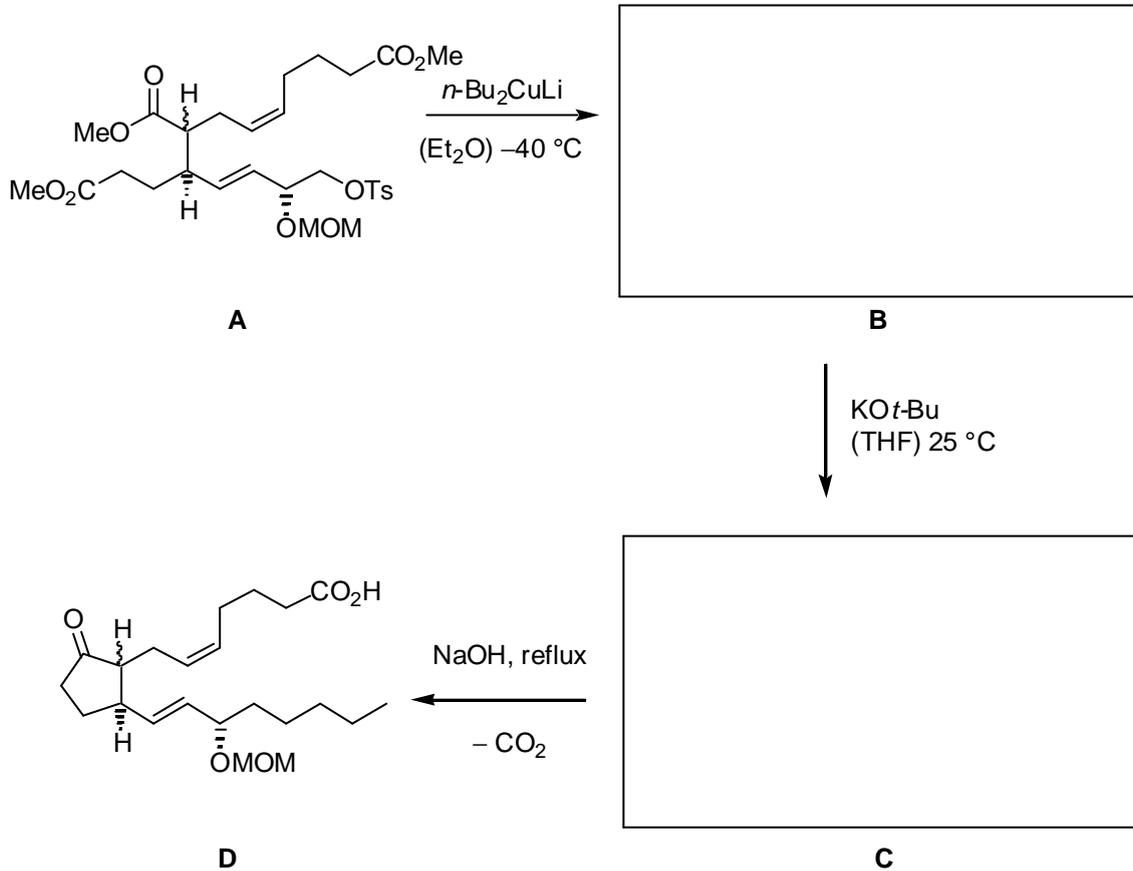
Allylreagenz



Katalysator (falls nötig)

3. Aufgabe

Die unten abgebildete Reaktionssequenz ist ein Ausschnitt aus der Synthese des Prostaglandins A_2 . Hierzu sollen die unten stehenden Fragen beantwortet werden:

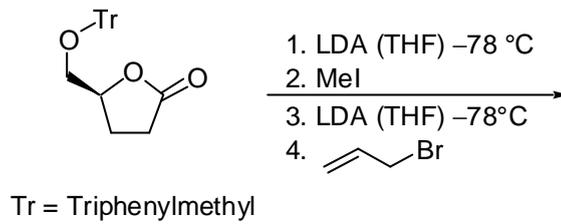


- (a) Bitte geben Sie die Strukturen von **B** und **C** an. (5 Punkte)
- (b) Wie würden Sie das Cupratreagenz $n\text{-Bu}_2\text{CuLi}$ herstellen? (2 Punkte)
- (c) Um welche Namensreaktion handelt es sich bei der Darstellung von **C** aus **B**? (1 Punkt)

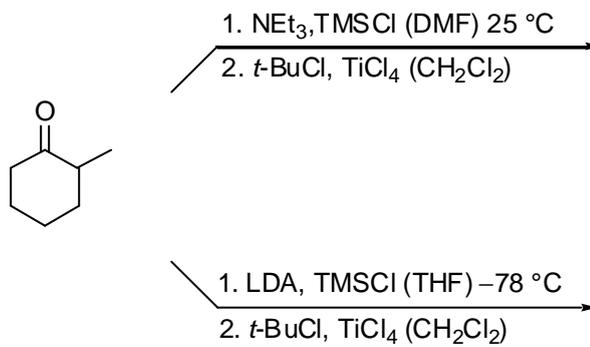
4. Aufgabe

Welches Produkt erwarten Sie jeweils bei folgenden Umsetzungen? Achten Sie auf die Regio- und Stereoselektivität. (15 Punkte)

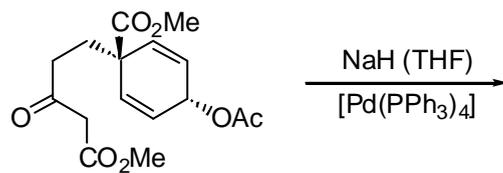
(a)



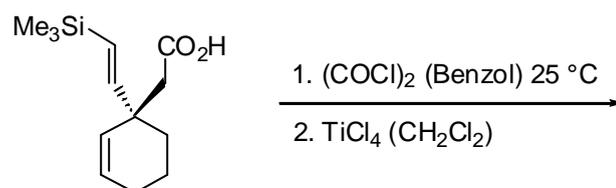
(b, c)



(d)

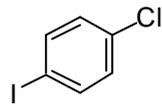
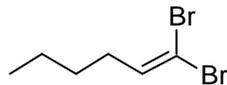
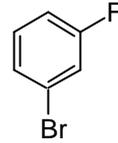
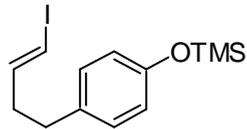
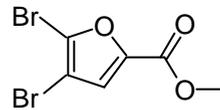


(e)



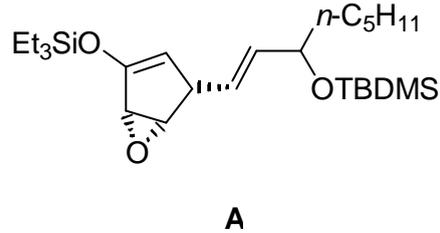
5. Aufgabe

Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen können chemo- und regioselektiv durchgeführt werden. Gezeigt sind die Strukturen von fünf Verbindungen **A-E**, die eine solche Kreuzkupplung eingehen können. Markieren Sie die für eine Kupplungsreaktion reaktivere Position im Molekül. (5 Punkte)

**A****B****C****D****E**

6. Aufgabe

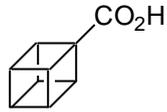
Die Umsetzung von Verbindung **A** mit $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_7\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}$ (**B**) stellt einen Schlüssel-schritt in einer Totalsynthese des Prostaglandins E_1 dar.



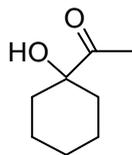
- (a) Welche Positionen kommen Ihrer Meinung nach für einen Angriff des Cupratreagenzes in Frage? Bitte markieren Sie die entsprechenden Kohlenstoffatome. (3 Punkte)
- (b) Formulieren Sie die Reaktionsprodukte für die Umsetzung von **A** mit **B**. Geben Sie dabei für jede Angriffsposition nur das stereochemisch bevorzugte Produkt an. (6 Punkte)
- (c) Welches ist Ihrer Meinung nach das Hauptprodukt und warum? (3 Punkte)

7. Aufgabe

- (a) Aus welchem Vorläufer kann man die Cuban-carbonsäure (**A**) durch eine Ringverengungsreaktion darstellen? Geben Sie den Vorläufer und die Reaktionsbedingungen der Umsetzung an. (3 Punkte)

**A**

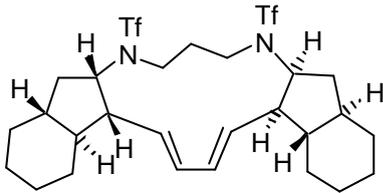
- (b) Das α -Hydroxyketon **B** soll hergestellt werden. Führen Sie einen denkbaren retrosynthetischen Schnitt durch und geben Sie geeignete Syntheseäquivalente an. Stellen Sie dann einen möglichen Syntheseweg von **B** vor. (5 Punkte)

**B**

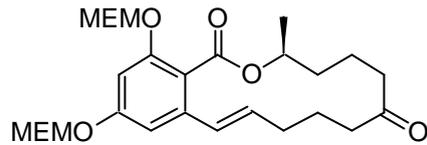
8. Aufgabe

Viele Naturstoffsynthesen beinhalten Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen als Schlüsselschritt!

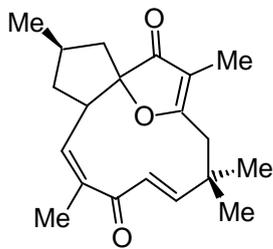
- (a) Wo würden Sie bei den unten gezeigten Beispielen den retrosynthetischen Schnitt für eine Kreuzkupplungsreaktion ansetzen? (4 Punkte).



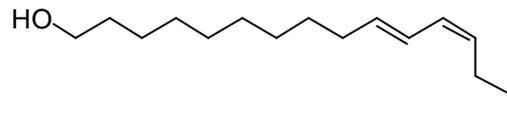
A



B



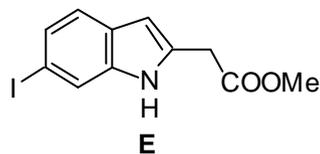
C



D

Tf = Trifluormethansulfonyl
MEM = Methoxyethoxymethyl

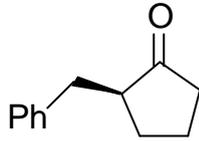
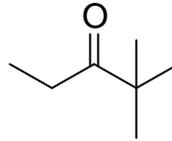
- (b) Formulieren Sie den Katalysezyklus für die Umsetzung des Indolderivats **E** mit 2-Tributylstannylthiazol und benennen Sie die einzelnen Teilschritte. Beachten Sie dabei die Oxidationsstufe des Palladiums. (12 Punkte)



E

9. Aufgabe

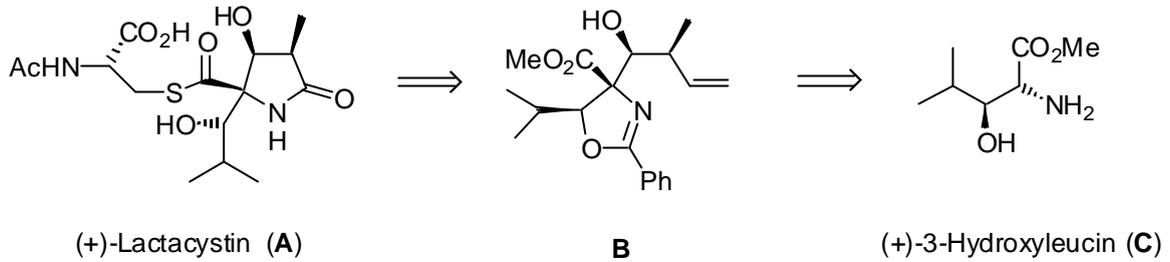
Die Verbindungen **A** und **B** werden durch Behandeln mit LDA (THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) in ihre Enolate überführt. Die unter diesen Bedingungen gebildeten Enolate werden anschließend mit Benzaldehyd umgesetzt.

**A****B**

- (a) Zeigen Sie für die Ketone **A** und **B**, welche Enolate sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen bilden. Belegen Sie Ihre Aussage, indem Sie sinnvoll (gegebenenfalls mit Hilfe gezeichneter Übergangszustände) argumentieren. (8 Punkte)
- (b) Geben Sie das Hauptprodukt des bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit LDA gebildeten Enolates der Verbindung **A** nach Umsetzung mit Benzaldehyd an. Welches Hauptprodukt erwarten Sie für das bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit LDA gebildete Enolat von **B**, wenn Benzaldehyd von der *Si*-Seite angreift? Zeichnen Sie die Zimmerman-Traxler-Übergangszustände für beide Reaktionen. (10 Punkte)

10. Aufgabe

Auf der Suche nach Medikamenten gegen die Alzheimersche Krankheit wurde auch (+)-Lactacystin (**A**) untersucht, das starke neurotrophe Aktivität bewies. Beim Aufbau dieses Naturstoffs bediente man sich des „chiral pool“.



Schlüsselschritt der Totalsynthese ist die diastereoselektive Alkylierung des Oxazolins **D**. Machen Sie den Verlauf und die Stereochemie dieser Reaktion anhand einer Analyse der Zwischenstufen klar und geben Sie das Produkt an. (4 Punkte)

