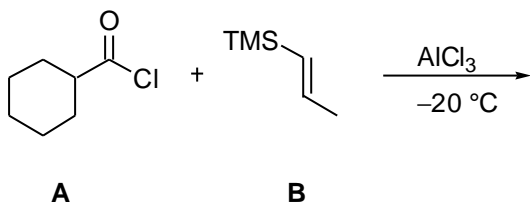


1. Aufgabe

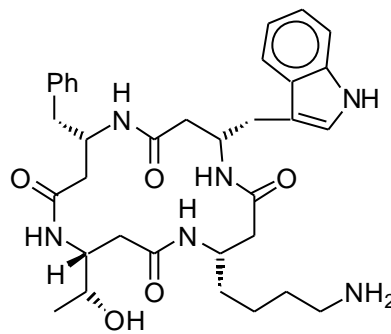
Das Säurechlorid **A** wird mit dem Vinylsilan **B** zur Reaktion gebracht.

- (a) Welches Produkt entsteht dabei?
- (b) Liefern Sie mit Hilfe von Darstellungen der Zwischenstufen eine Erklärung für die Doppelbindungskonfiguration dieses Produkts. Welche Art der Stabilisierung erfahren die Zwischenstufen (Begriff)? Zeigen Sie das anhand einer Molekülzeichnung und in einem MO-Diagramm. (8 Punkte)

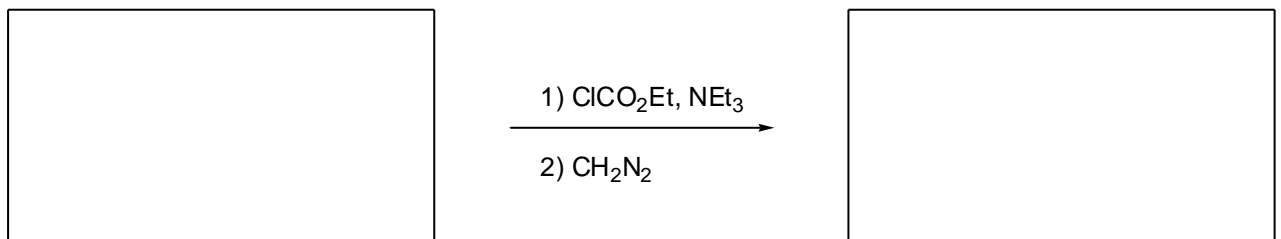


2. Aufgabe

β -Peptide dienen in der medizinischen Chemie als Mimetika für natürliche Peptide. Ihre Bedeutung als pharmakologische Wirkstoffe wird zur Zeit intensiv untersucht. Das β -Tetrapeptid **A** wurde als Analogon für das Hormonregulans Somatostatin konzipiert.

**A**

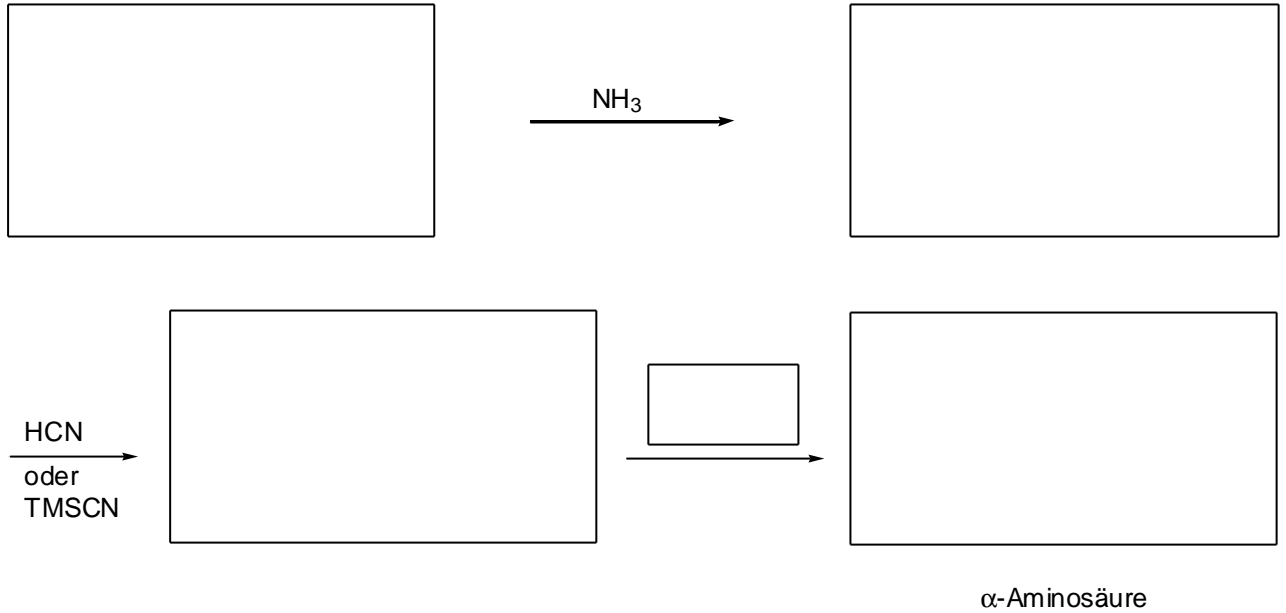
- (a) Markieren Sie in **A** eine β -Peptideinheit Ihrer Wahl durch Einkreisen. (1 Punkt)
- (b) Aus welcher α -Aminosäure läßt sich ein „Ihrem“ Baustein zugrundeliegendes β -Aminosäurederivat über eine Wolff-Umlagerung herstellen? Füllen Sie die Lücken der folgenden Sequenz aus. (4 Punkte)

 α -Aminosäure

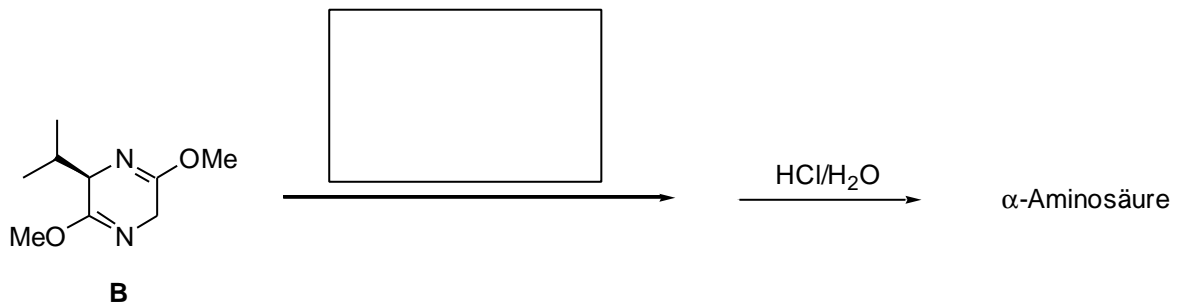
Intermediat

Methylester der β -Aminosäure

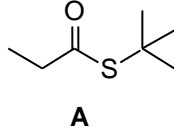
- (c) Stellen Sie die α -Aminosäure aus b) racemisch unter Verwendung von HCN oder TMSCN dar. (4 Punkte)



- (c) Auf welche Weise kann man diese α -Aminosäure enantioselektiv über eine Alkylierung des Bislactimethers **B** darstellen? Geben Sie nur die Reaktionsbedingungen und das Alkylierungsmittel an. (1 Punkt)



3. Aufgabe

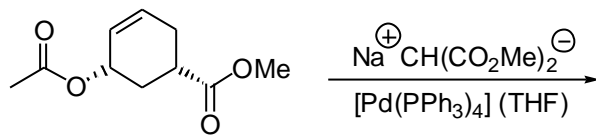


- (a) Der Thioester **A** soll mit LDA bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in sein Enolat überführt werden. Formulieren Sie die Struktur des Enolats. Achten Sie hierbei besonders auf die Geometrie der entstehenden Doppelbindung. (2 Punkte)
- (b) Das Enolat wird dann mit Benzaldehyd abgefangen. Geben Sie das entstehende Produkt an und erklären Sie anhand eines geeigneten Übergangszustands die beobachtete Stereochemie (Sie können hierzu eines der beiden möglichen Enantiomeren frei wählen). (6 Punkte)

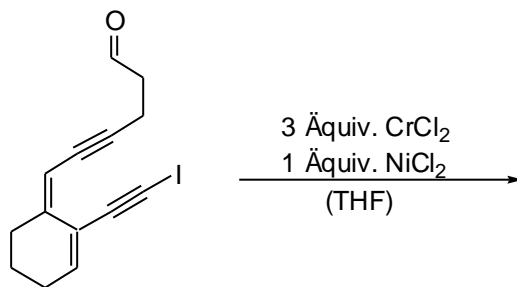
4. Aufgabe

Welches Produkt erwarten Sie jeweils bei folgenden Umsetzungen? Achten Sie auf die Regio- und Stereoselektivität! (Je 2 Punkte)

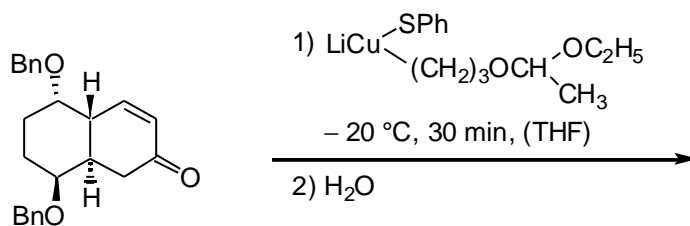
(a)



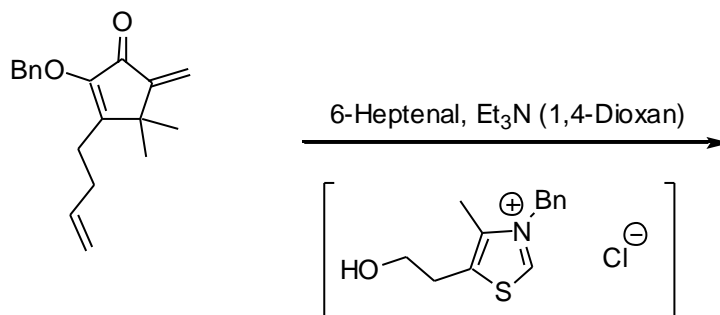
(b)



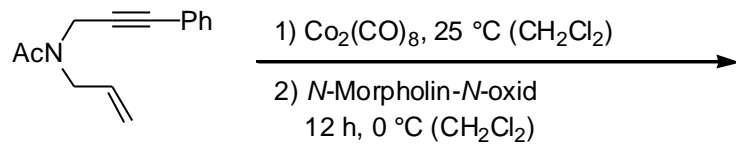
(c)



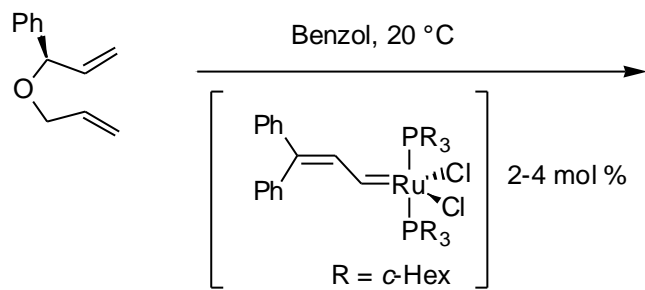
(d)



(e)



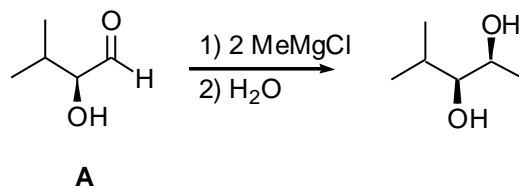
(f)



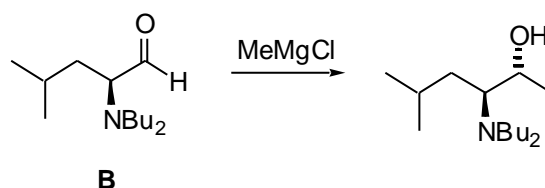
5. Aufgabe

Füllen Sie in dem unten abgebildeten Text die Lücken aus und verwenden Sie hierfür Begriffe aus dem vorgegebenen Vokabular! Beachten Sie, daß nicht jeder Begriff eingesetzt werden muß! (8 Punkte)

Der Aldehyd **A** wird mit zwei Äquivalenten MeMgCl umgesetzt!



Nach _____ bildet sich ein _____. Nun greift MeMgCl als Nukleophil unter einem Winkel von _____°, der sogenannten _____-Trajektorie an der Carbonylgruppe an. Diese substrat-induzierte Diastereoselektivität wird _____ Kontrolle genannt.



Verwendet man das Amin **B** als Edukt für die Umsetzung mit MeMgCl so liegt die Kontrolle nach _____ vor.

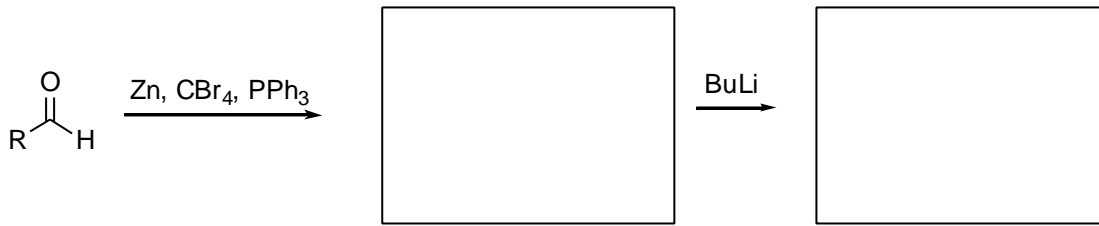
Die beobachtete Diastereoselektivität läßt sich mit dem _____-Prinzip erklären, wobei sich das Produkt aus dem reaktivsten Konformer mit dem _____ Übergangszustand ableitet.

Vokabular:

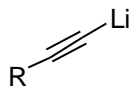
| | | |
|------------------|----------------|----------------|
| Ramberg-Bäcklund | Deprotonierung | 170 |
| Chelatring | 105 | Hydrierung |
| Hydrat | Bürgi-Dunitz | Corey-Fuchs |
| Curtin-Hammett | Felkin-Anh | energieärmsten |
| energiereichsten | Nozaki-Hiyama | Cram-Chelat |

6. Aufgabe

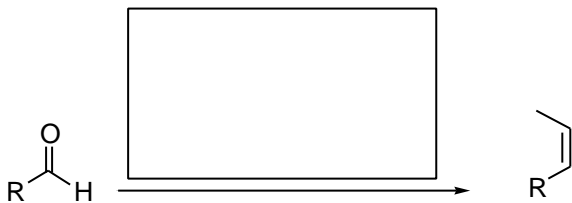
Aldehyde sind Startmaterialien für die Darstellung von Alkinen und Olefinen! Einige wichtige Methoden sind unten abgebildet! Füllen Sie die Lücken mit entsprechenden Zwischenverbindungen, Reagenzien bzw. Namen! (10 Punkte)



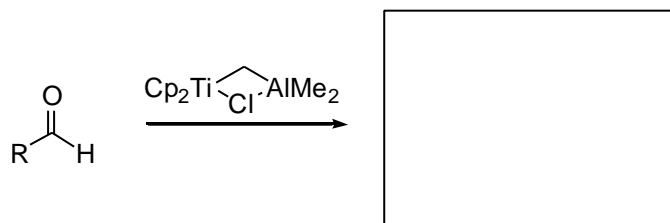
Umlagerung



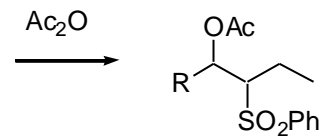
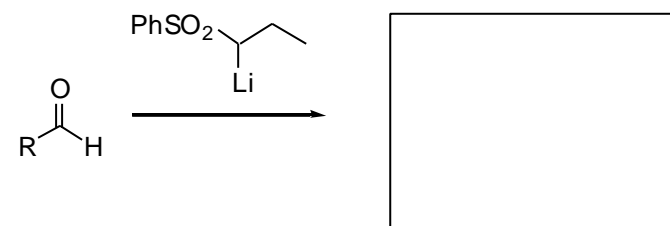
Name der Reaktion:



Name der Reaktion:

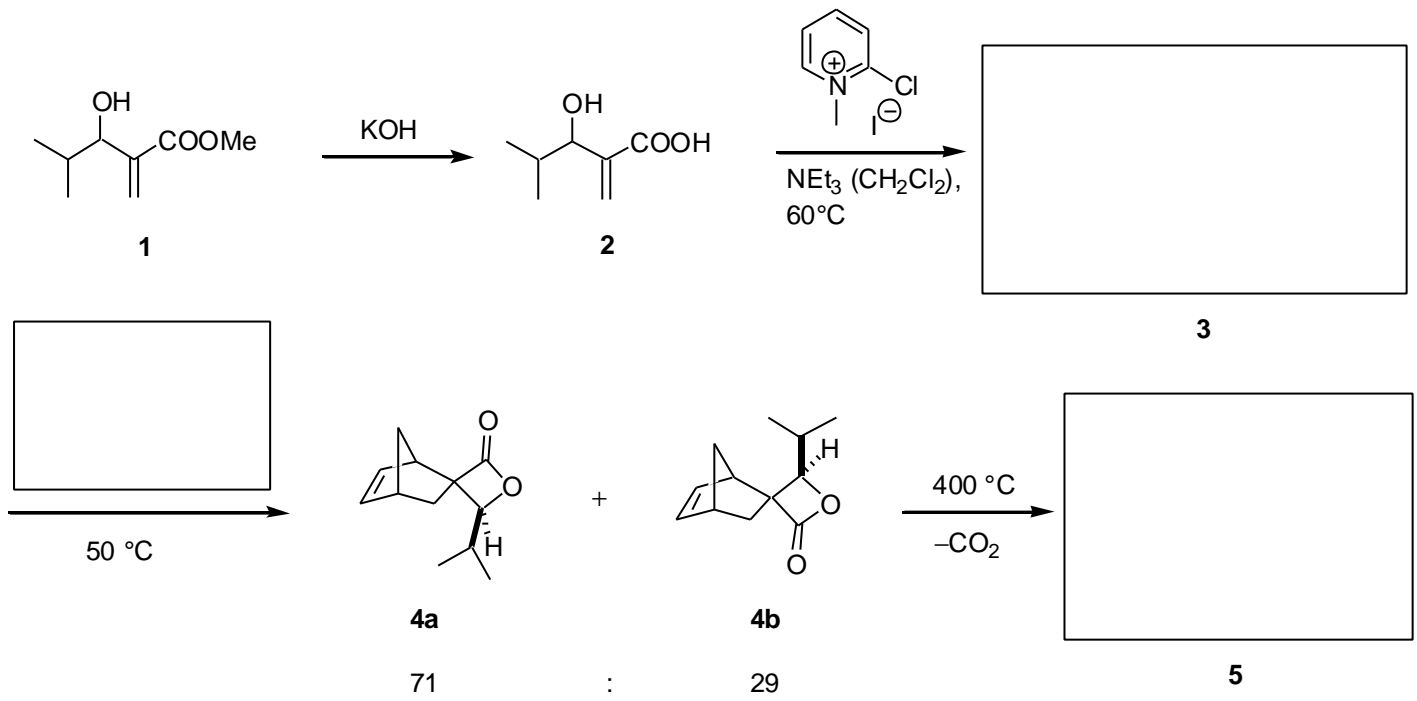


Name des Reagenzes:

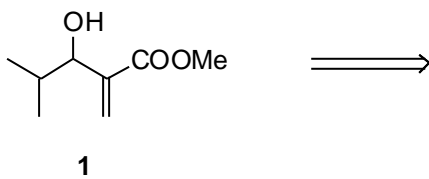


Name der Reaktion:

- (a) Ausgehend von einem ungesättigten Ester soll das Produkt **5** synthetisiert werden. Geben Sie das Zielmolekül **5**, das Zwischenprodukt **3** und die fehlenden Reaktionsbedingungen an. (4 Punkte)

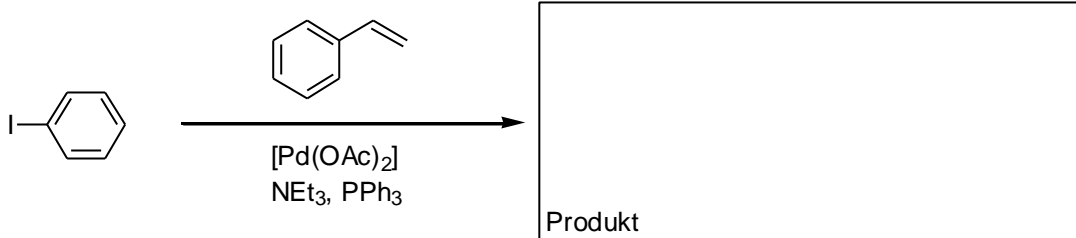


- (b) Was wäre eine gute Möglichkeit um das Edukt zu synthetisieren? Zeigen Sie eine Retrosynthese für den entsprechenden Ester **1**. (4 Punkte)

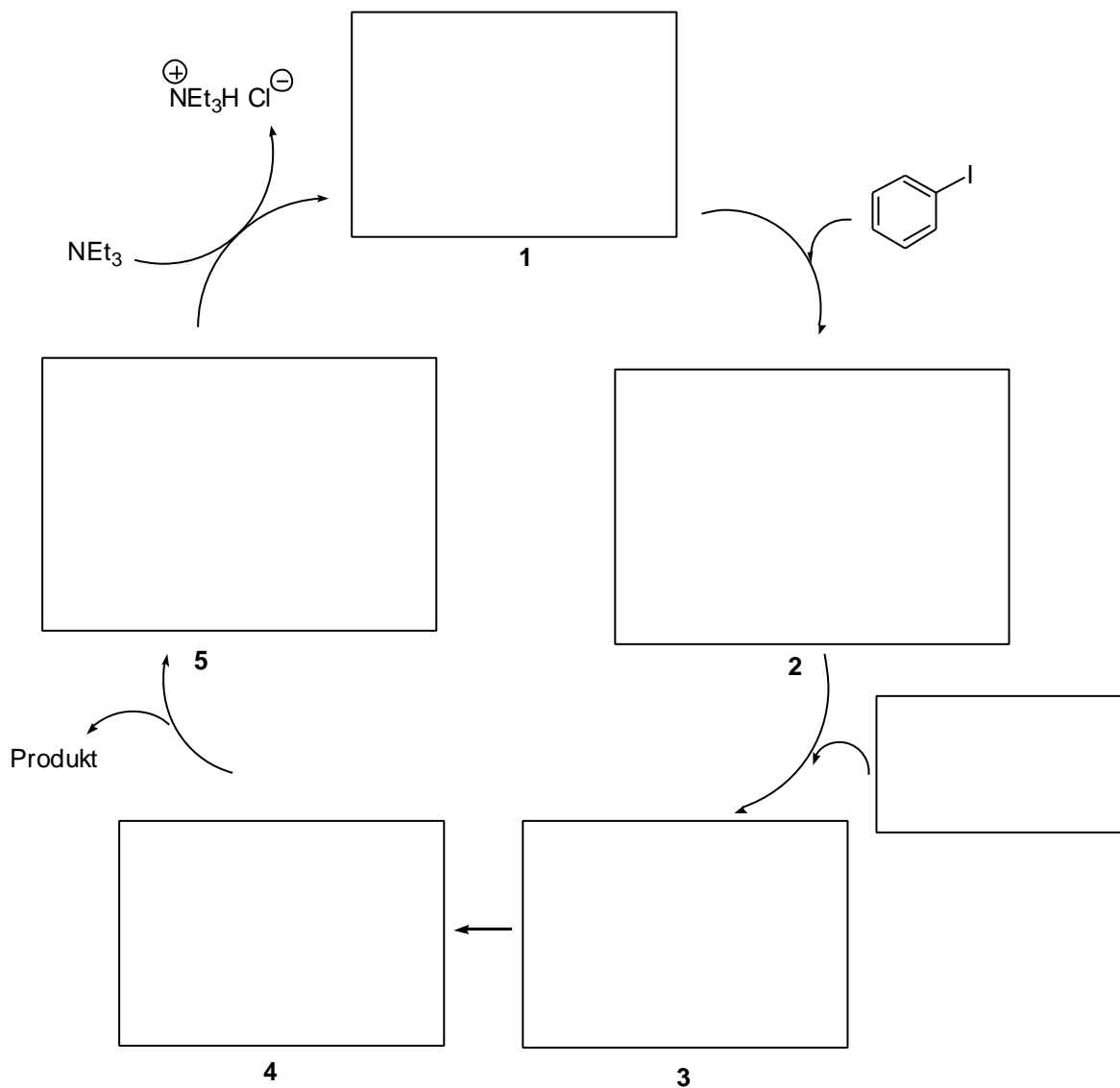


8. Aufgabe

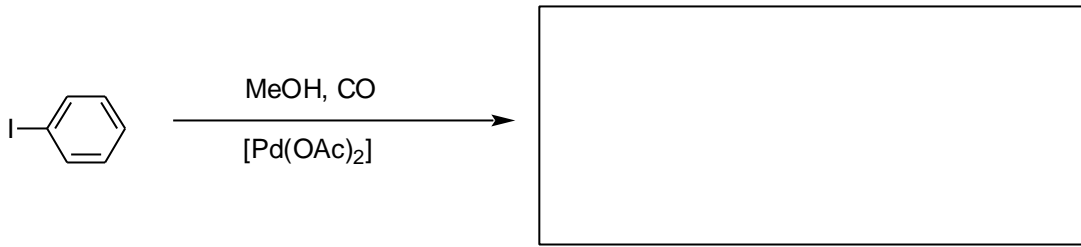
- (a) Die Heck-Reaktion wird sehr oft benutzt, um C-C Verknüpfungen zu machen. Was erwarten Sie in diesem Fall als Produkt? (2 Punkte)



- (b) Formulieren Sie den Katalysezyklus für die Umsetzung des Iodbenzols mit Styrol! Beachten Sie dabei die Oxidationsstufe des Palladiums! (6 Punkte)

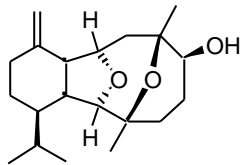
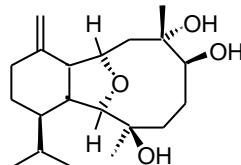


- (c) Was können Sie als Produkt erwarten, wenn die Reaktion mit Kohlenmonoxid und Methanol gemacht wird? Denken Sie an das Intermediat **2**. (2 Punkte)



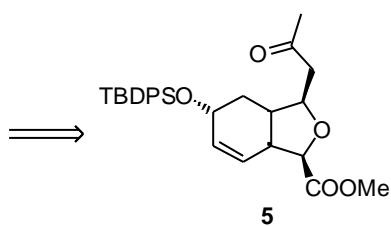
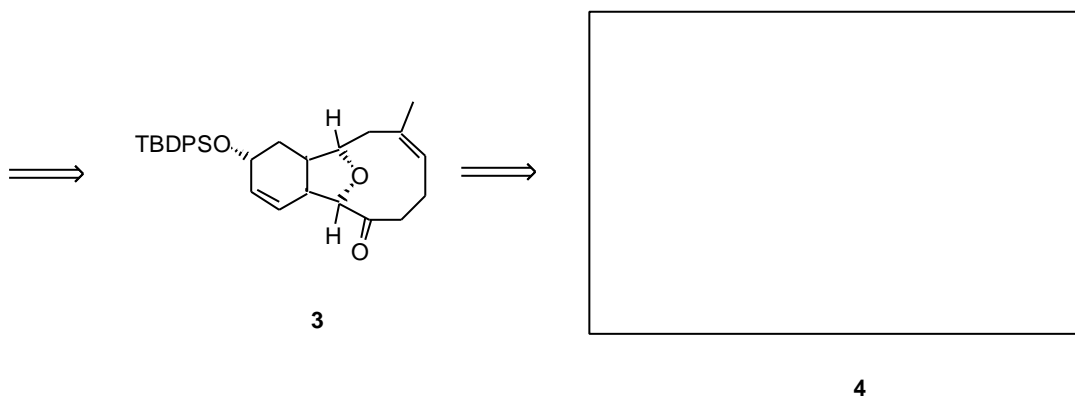
9. Aufgabe

Das Diterpenoid (-)-Sclerophytin A (**1**) wurde 1980 isoliert. Aufgrund seiner cytotoxischen Eigenschaften wurde es ein interessantes Syntheseeziel. Während der Synthese von **1** durch Paquette *et al.* zeigte sich, daß nicht die angenommene Struktur **1**, sondern vielmehr **2** das natürliche Sclerophytin A darstellt.

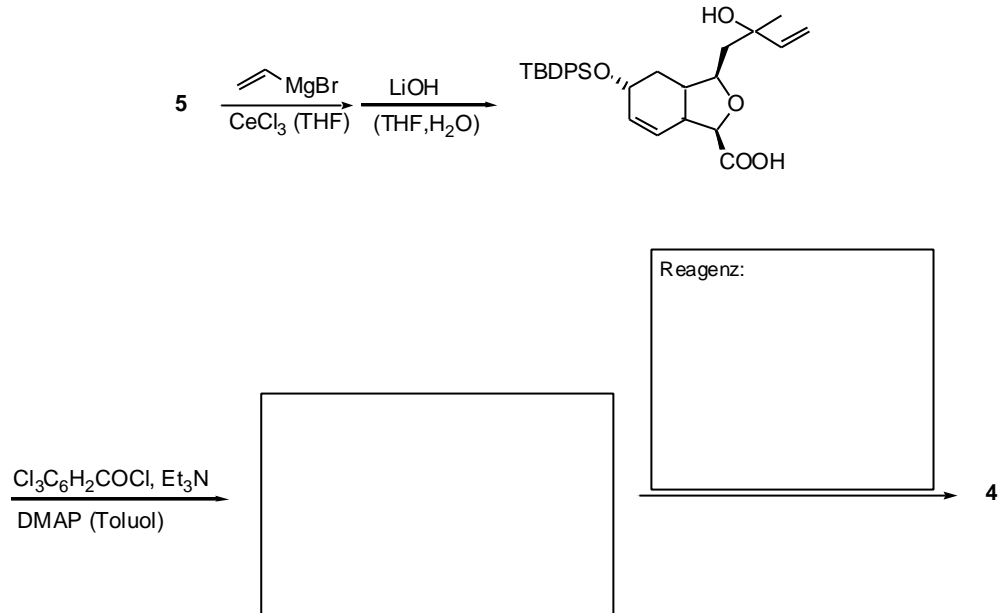
**1****2**

Beide Verbindungen wurden in der retrosynthetischen Planung auf **3** zurückgeführt, welches über eine Claisen-Umlagerung aus **4** erhalten werden sollte. Chemoselektive Vinylanionaddition an das Keton **5** sollte einen Zugang zu **4** darstellen. Die Synthese des Vorläufer-Lactons **6** sollte über eine thermische Reaktion gelingen. (12 Punkte)

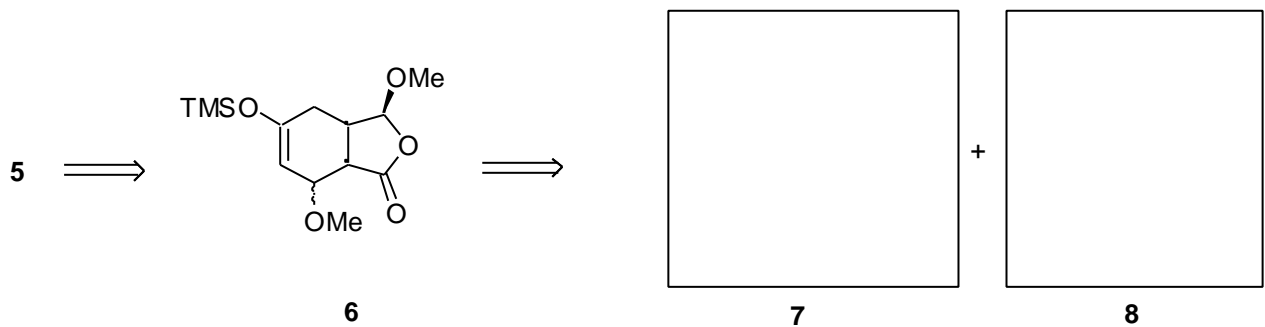
- (a) Wie sieht **4** aus? Welche Bedingungen schlagen Sie für die Umwandlung **4** → **3** vor?



- (b) Wie läßt sich **4** aus **5** darstellen? Geben Sie die unten fehlenden Reagentien sowie die fehlenden Zwischenprodukte an.



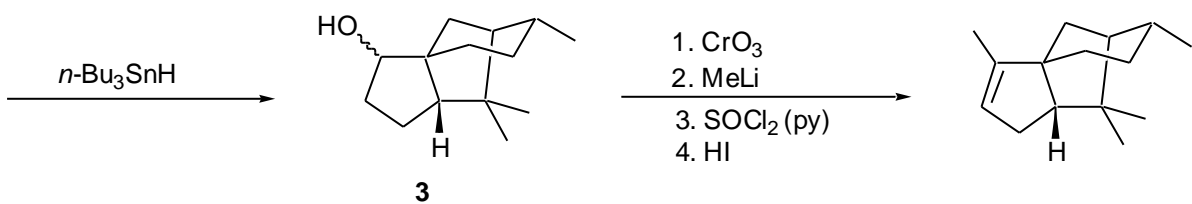
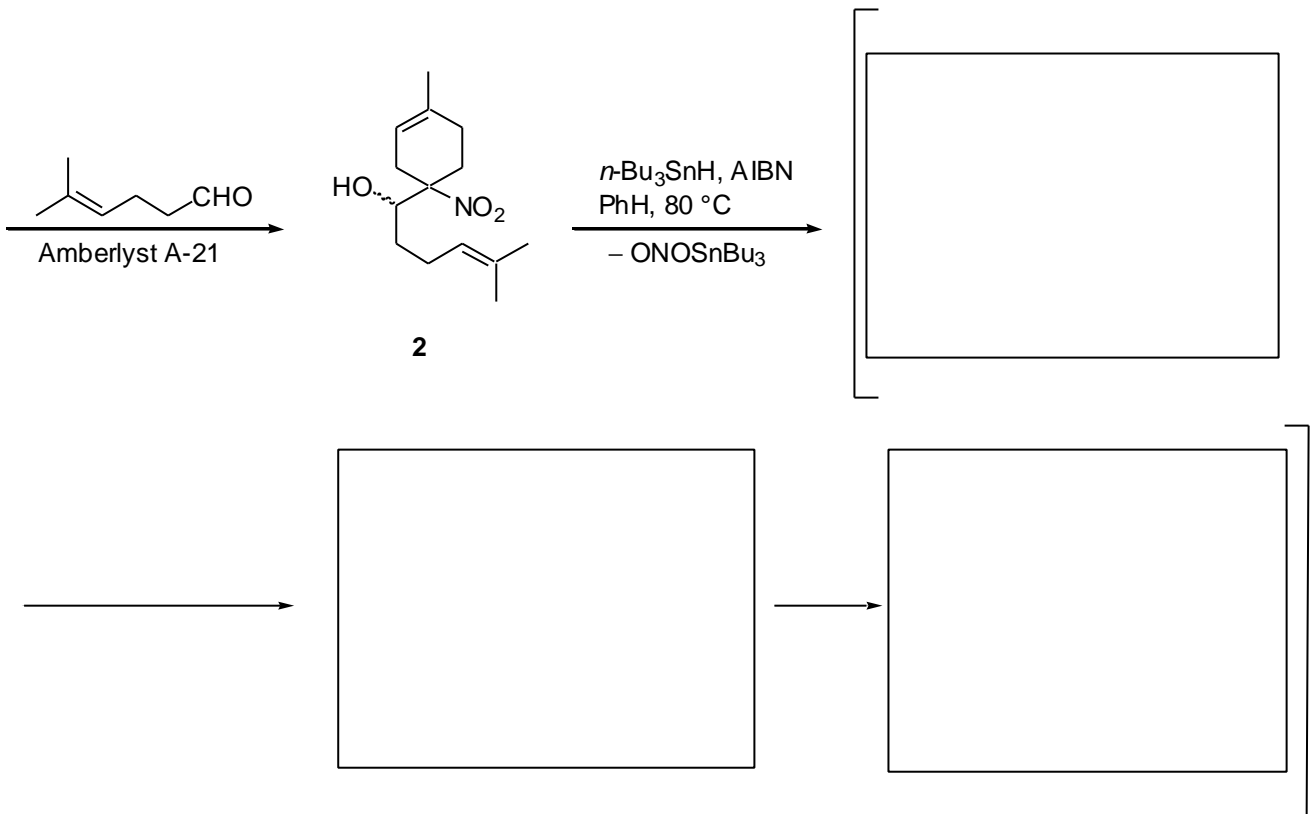
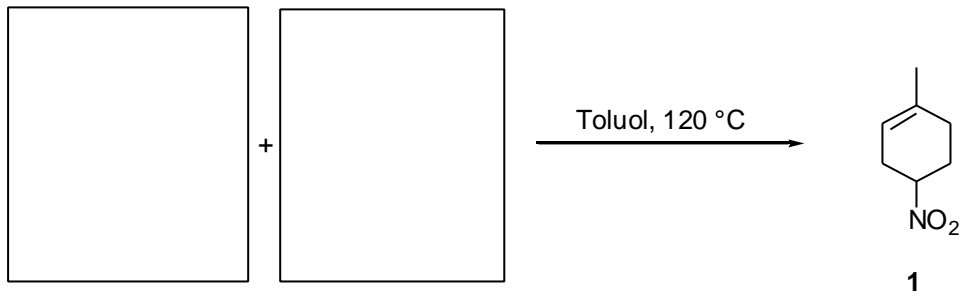
- (c) Um welche thermische Reaktion (Cycloaddition) handelt es sich bei **7** + **8** → **6**? Wie sehen **7** und **8** aus?



10. Aufgabe

Eine kurze und elegante Synthese des Δ^2 -Cedren-Gerüsts gelang Chen *et al.* ausgehend von Verbindung **1**. (6 Punkte)

- a) Überlegen Sie, aus welchen zwei Reaktanden man **1** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen synthetisieren könnte.
- b) Zeigen Sie die Intermediate der Radikalkaskade, die bei der Bildung von **3** aus **2** entstehen.



11. Aufgabe

- a) Alkohol **B** wurde als Baustein in einer Epothilon-Synthese verwendet. Beschreiben Sie eine Synthese von **B** ausgehend von Säurechlorid **A**, unter Verwendung des Evans-Auxiliars. (6 Punkte)



- b) Eine hypothetische Route zum Säurederivat **D** geht vom 5-Iodpentansäureester (**C**) aus. Ergänzen Sie die fehlenden Reagentien. (2 Punkte)

