

Aufgabe 1

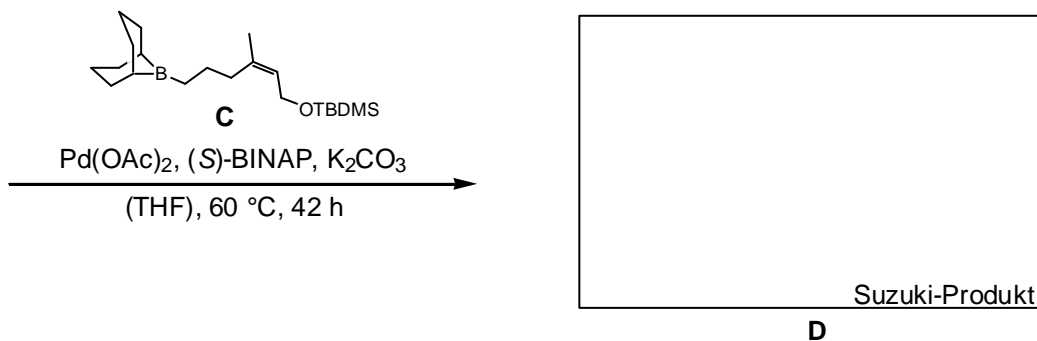
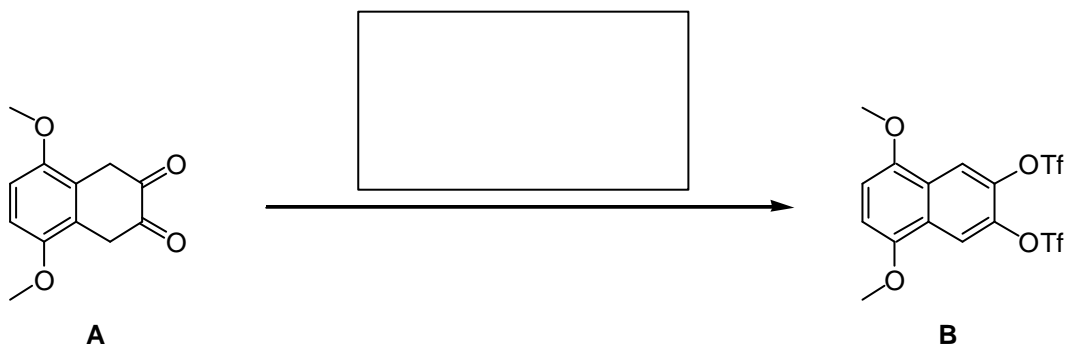
Der Naturstoff Halenaquinol konnte 1996 von *Shibasaki et al.* in einer Pd-katalysierten Kaskadenreaktion aus einer ersten Suzuki-Kupplung und einer zweiten Heck-Reaktion hergestellt werden.

- Wie sieht das Zwischenprodukt **D** aus?
- Wie können Sie **B** aus **A** herstellen?
- Wie sehen die Intermediate **E** und **F** aus?
- Wie können Sie **C** aus 9-BBN gewinnen?

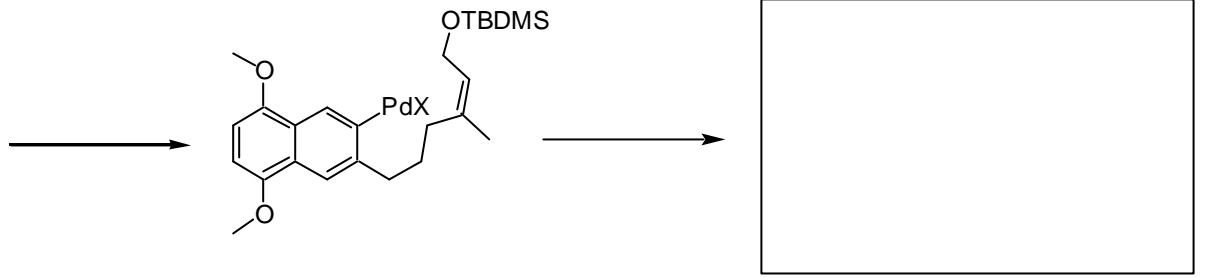
Markieren Sie die richtige Aussage.

- a) „Die Heck-Reaktion verläuft enantioselektiv durch: () das chirale Auxiliär.“
 () den chiralen Liganden.“
 () zirkular polarisiertes Licht.“
- b) „Die Heck-Reaktion verläuft regioselektiv wegen: () der *syn*-Eliminierung.“
 () der sterischen Hinderung.“
 () der Bevorzugung eines Sechsrings.“

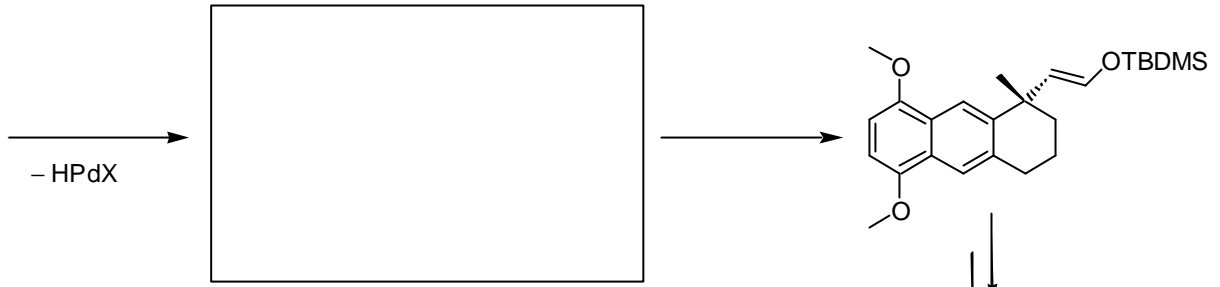
(10 Punkte)



3

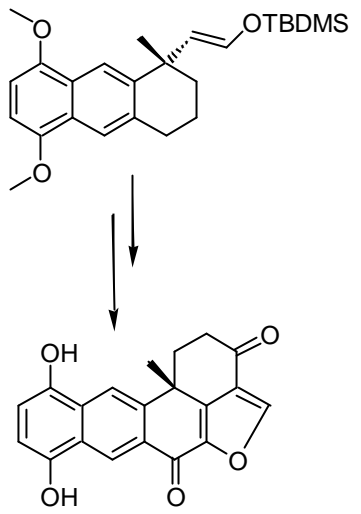


E



-HPdX

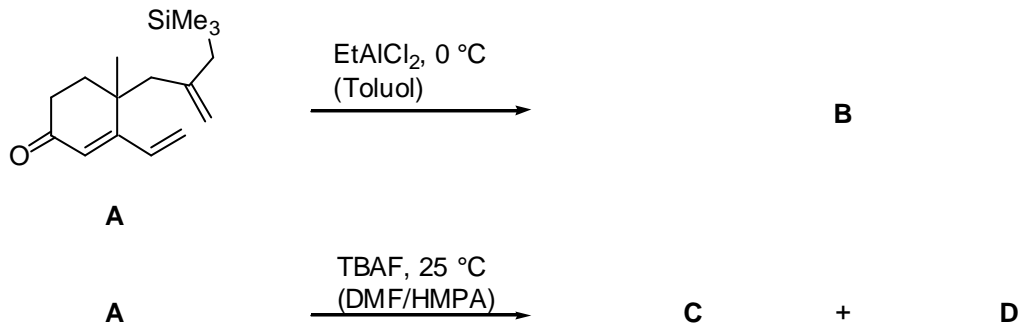
F



Halenaquinol

Aufgabe 2

Das Cyclohexenonderivat **A** wird den unten angegebenen Reaktionsbedingungen unterworfen.



Die Summenformel aller drei Produkte (B, C, D) ist $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$. Die NMR-Spektren der Verbindungen zeigen für

B: 3 olefinische ^1H -Signale und 4 olefinische ^{13}C -Signale.

C: 5 olefinische ^1H -Signale und 4 olefinische ^{13}C -Signale.

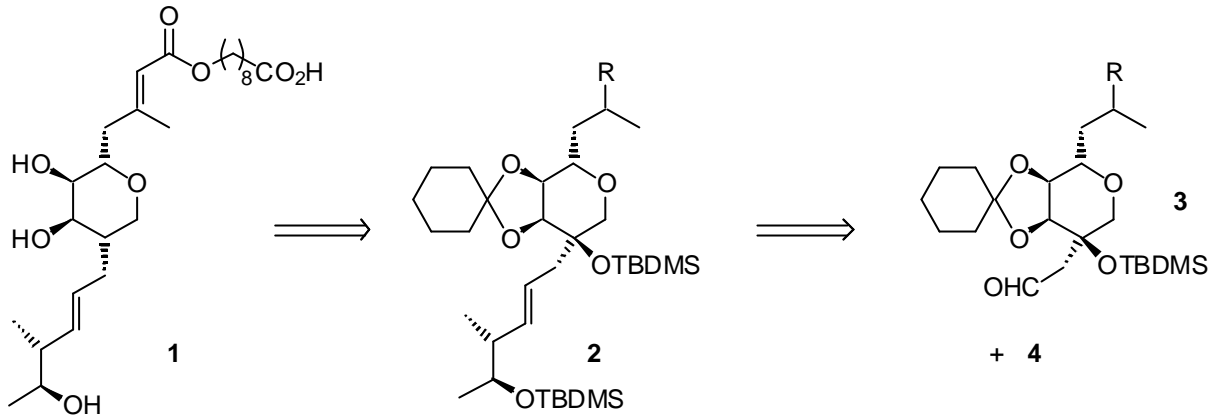
D: 6 olefinische ^1H -Signale und 6 olefinische ^{13}C -Signale.

a.) Wie sehen die Verbindungen **B**, **C** und **D** aus?

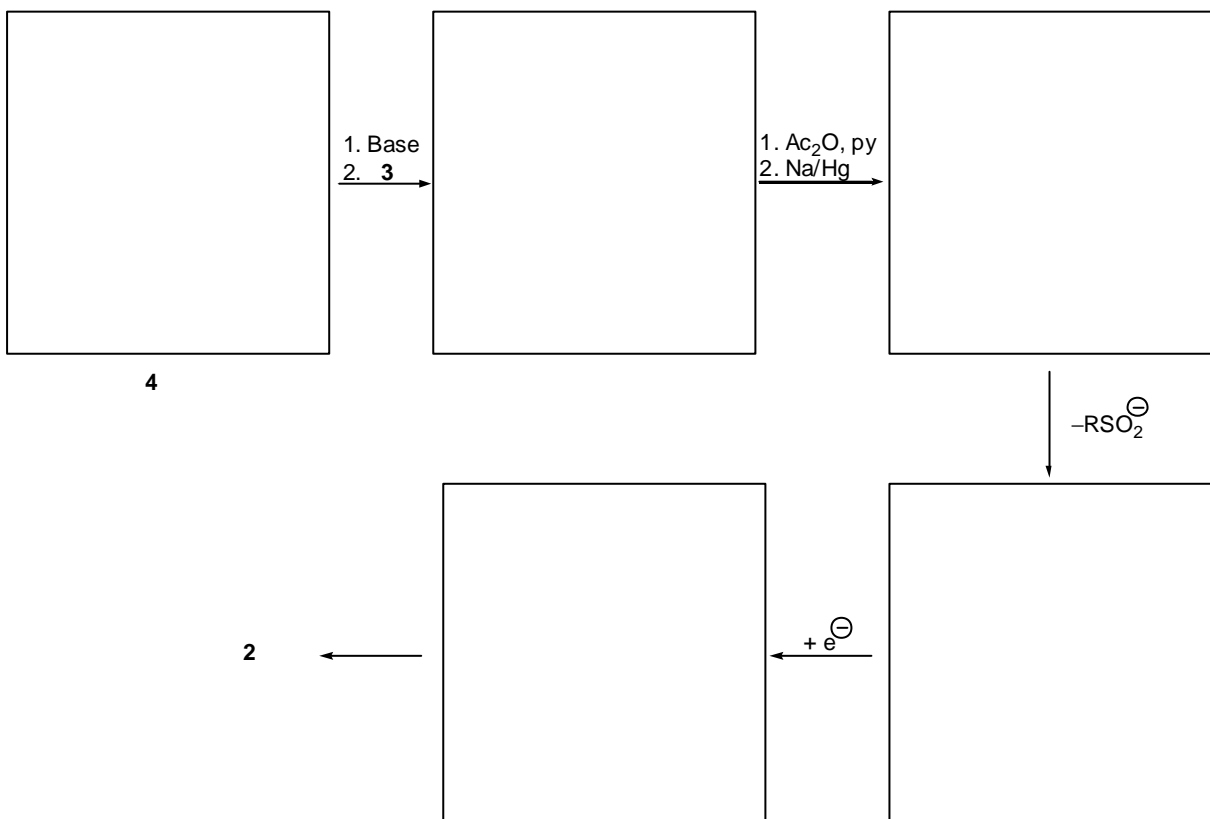
b.) Wie erfolgt die Aktivierung durch die Additive (EtAlCl_2 bzw. Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF))?
(6 Punkte)

Aufgabe 3

Der Naturstoff **1** gehört zu der Gruppe der *C*-Glycopyranoside, die von *Pseudomonas fluorescens* produziert werden. Sie sind effektive Inhibitoren von Gram-positiven Bakterien und werden erfolgreich in der Behandlung von bakteriellen Hautinfektionen eingesetzt.



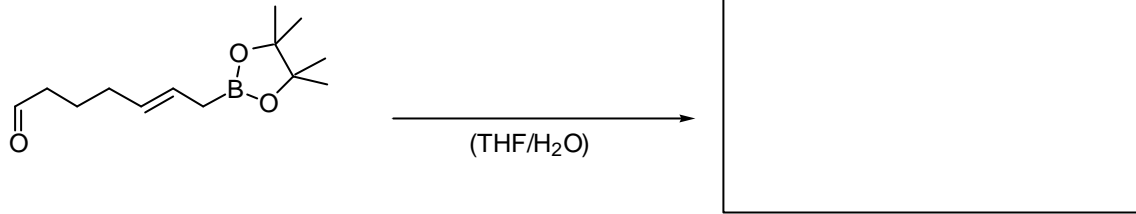
Wie sieht der Baustein **4** aus, wenn Sie Molekül **2** durch eine *Julia-Lythgoe*-Reaktion aus **3** und **4** herstellen wollen (Stereochemie!)? Ergänzen Sie das folgende Reaktionsschema. (7 Punkte)



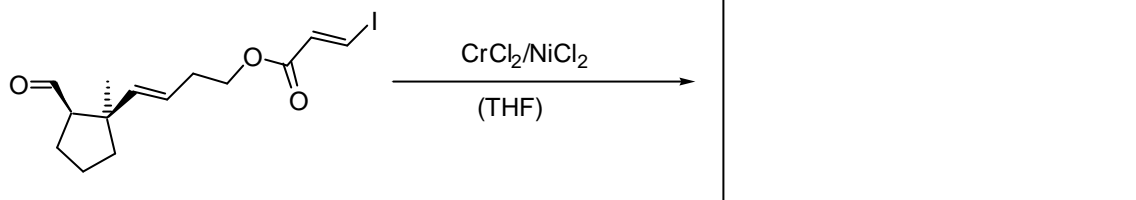
Aufgabe 4

Welche Produkte sind bei den folgenden Umsetzungen zu erwarten, bzw. welche Edukte und Reagenzien wurden eingesetzt. (10 Punkte)

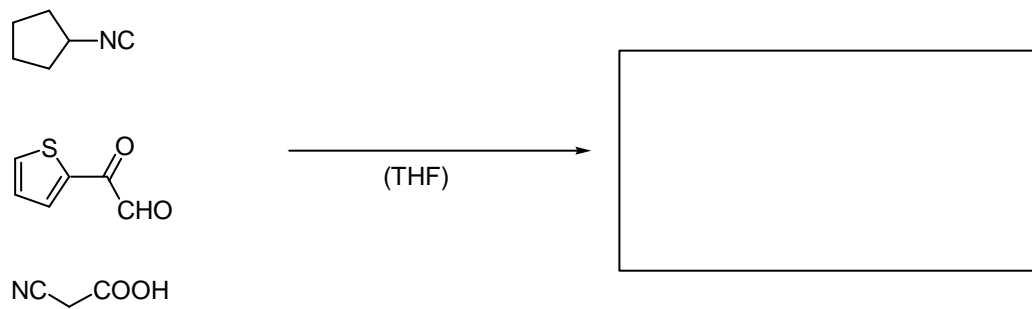
a)



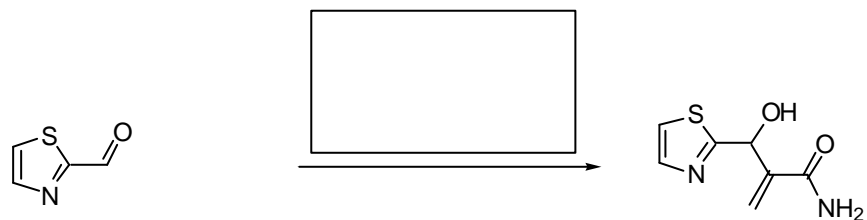
b)



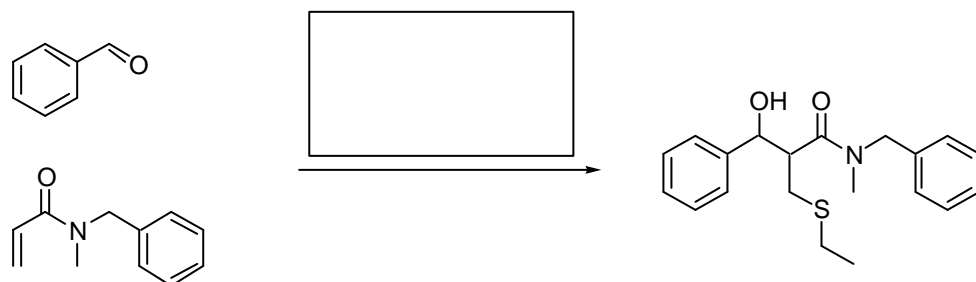
c)



d)



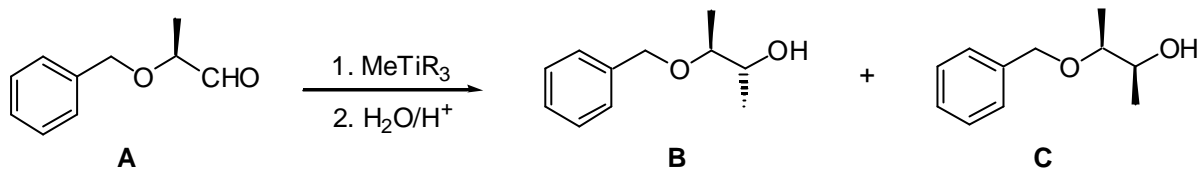
e)



Aufgabe 5

Bei der Addition der Titanreagenzien MeTiR_3 an den Aldehyd **A** können die beiden Produkte **B** und **C** entstehen. Diskutieren Sie die möglichen Modelle zur facialis Diastereoselektivität bei der Carbonyladdition an **A** und erklären Sie die Umkehrung der Selektivitäten bei Verwendung von $\text{MeTi}(\text{OiPr})_3$ vs. MeTiCl_3 .

(10 Punkte)

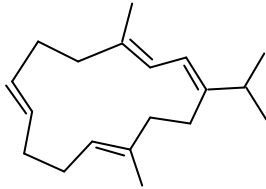


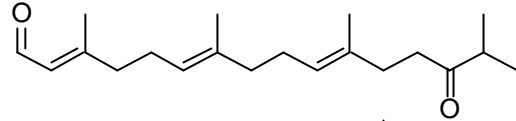
$\text{MeTiR}_3 = \text{MeTi}(\text{OiPr})_3$	92	:	8
MeTiCl_3	8	:	92

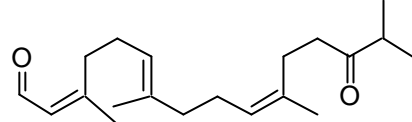
Aufgabe 6

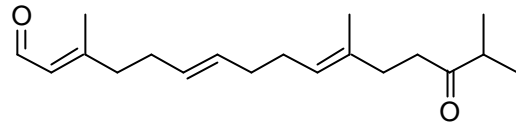
Welche Verbindungen ergeben nach Umsetzung mit TiCl_4 und Zink in THF die links gezeigten Produkte. Kreuzen Sie an. (6 Punkte)

a.)

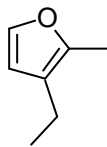


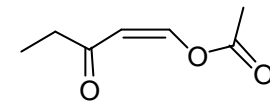


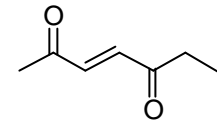


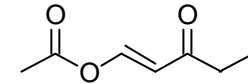


b.)

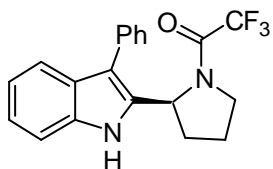


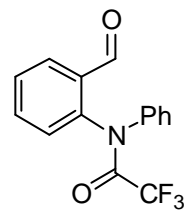


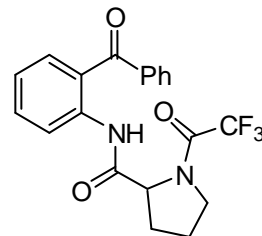


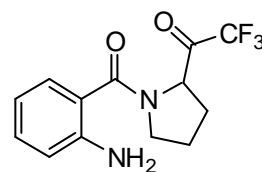


c.)



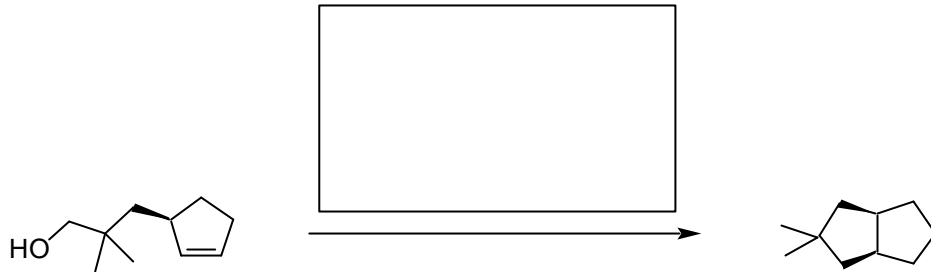






Aufgabe 7

Welche Reagenzien benötigen Sie, um die folgende mehrstufige Transformation durchzuführen, bei der radikalische Zwischenstufen durchlaufen werden? Beschreiben Sie die Reaktion im Detail und nehmen Sie dabei Bezug auf die auftretende Stereo- und Regioselektivität. (10 Punkte)

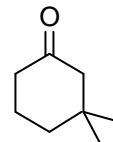
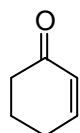
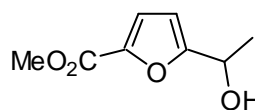
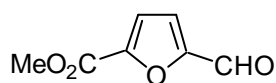
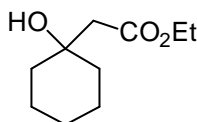
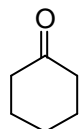
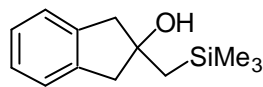
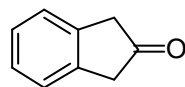
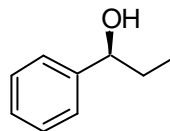
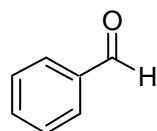
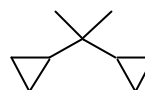
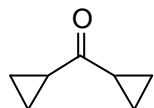


Aufgabe 8

Wählen Sie aus der folgenden Liste das Reagenz/die Reagenzkombination, das/die am besten für die jeweilige Addition geeignet ist (eine Antwort pro Reaktion).

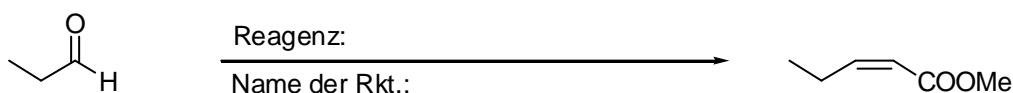
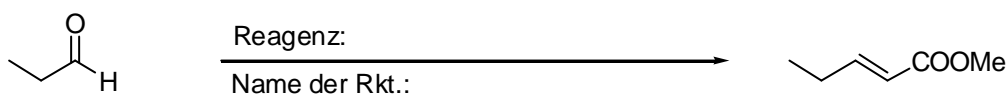
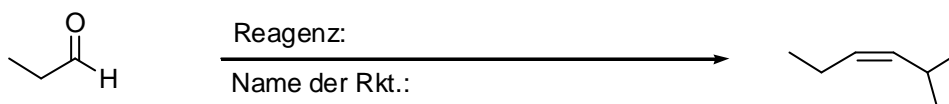
MeTi(OiPr)₃, Me₃SiCH₂MgBr, MeCO₂CH₂CH₂CO₂Me/NaH, Me₂TiCl₂, Me₃SiCHN₂, Et₂CuLi, Me₃SiCH₂CeCl₂, MeLn/CuCl₂, Et₃O⁺BF₄⁻, Me₂CuLi, BrZnCH₂CO₂Et, MeMgBr, Me₂Ti(OiPr)₂, Et₂Zn/Dimethylaminoisoborneol

(12 Punkte)



Aufgabe 9

a) Durch welche Olefinierungsreaktionen können Sie die folgenden selektiven Transformationen bewerkstelligen? Geben Sie bitte den Namen und das benötigte Reagenz (**nur Phosphorreagenzien!**) an (A = Akzeptor).

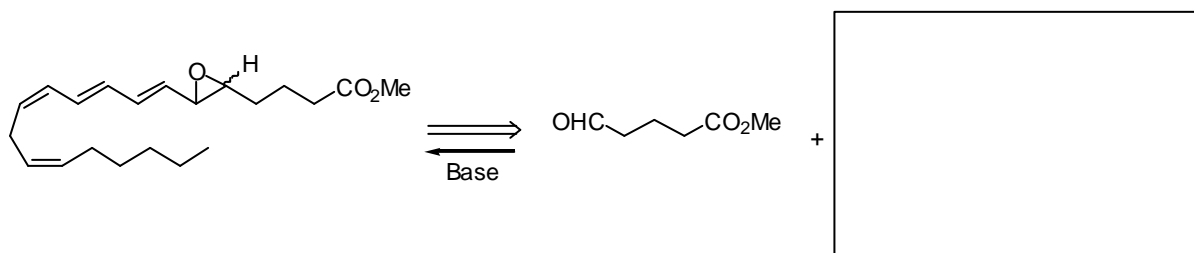


(15 Punkte)

b) Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema.



c) Schwefel-Ylide wurden erfolgreich in der Leukotrien-Synthese eingesetzt. Ergänzen Sie das fehlende, **sehr** reaktive Schwefel-Ylid.

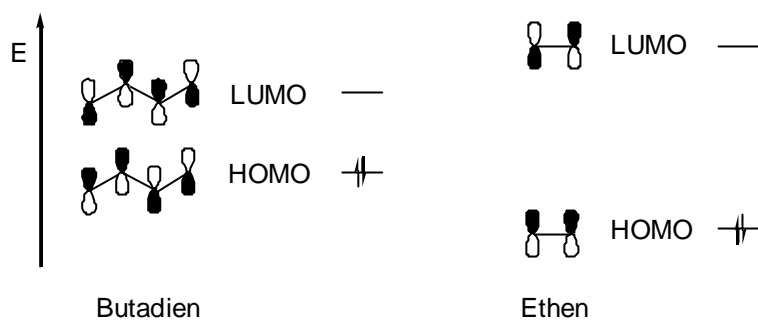


Kennen Sie weitere, **weniger** reaktive S-Ylide? Zeichnen Sie einen allgemeinen Vertreter und benennen Sie die Reagenzklasse.

Aufgabe 10

Verschiedene Aspekte der Diels-Alder-Reaktion lassen sich mit Hilfe von Grenzorbitalbetrachtungen erklären. Im Folgenden sind die Grenzorbitale von Butadien und Ethen mit ihren relativen Energien abgebildet.

(8 Punkte)



a.) Welche Wechselwirkungen zwischen Butadien und Ethen sind nach der Grenzorbitaltheorie bindend?

b.) In den meisten Fällen werden Dienophile mit Akzeptorsubstituenten eingesetzt. Welche Grenzorbitalpaar-Wechselwirkung ist dann wichtiger und warum?

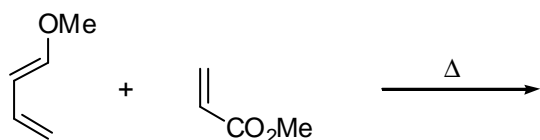
Wie kann die Reaktivität zusätzlich erhöht werden?

Pd-Katalyse

Lewis-Säure

Lewis-Base

c.) Bei der abgebildeten Reaktion können verschiedene Regioisomere entstehen. Welches bildet sich Ihrer Meinung nach bevorzugt?



d.) Welches Produkt wird bei der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid bevorzugt gebildet?

Aufgabe 11

Geben Sie geeignete Vorläufer zum Aufbau der abgebildeten Verbindungen über 1,3-dipolare Cycloadditionen an. Wie nennt man die jeweiligen 1,3-Dipole?

(6 Punkte)

