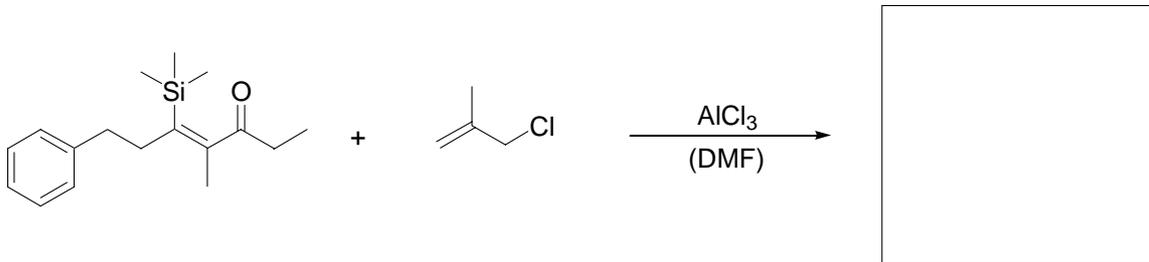




**Aufgabe 1**

Geben Sie bei der folgenden Umsetzung das Produkt an! (6 Punkte)



a) Durch welche elektronische Stabilisierung wird die Regioselektivität des Angriffs gelenkt?

Bitte **eine** Antwort ankreuzen.

$\alpha$ -Silicium-Effekt

$\gamma$ -Silicium-Effekt

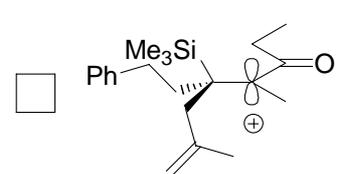
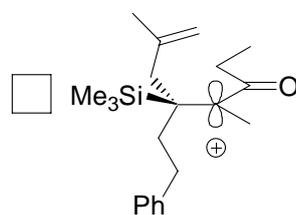
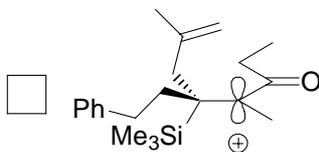
Hyperkonjugation

HSAB-Prinzip

Birch-Effekt

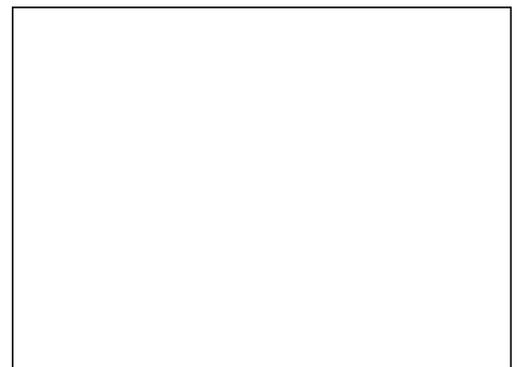
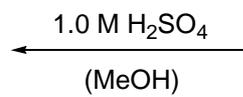
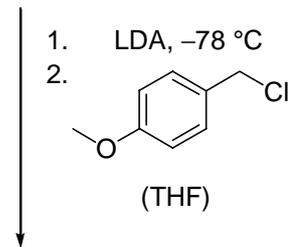
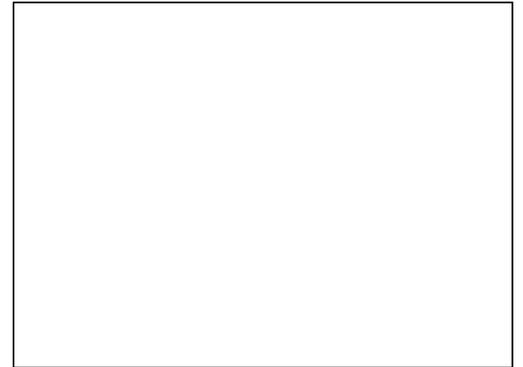
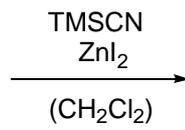
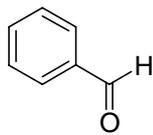
Keto-Enol-Tautomerie

b) Aus welcher Konformation des intermediär gebildeten Carbeniumions findet die Eliminierung statt?



**Aufgabe 2**

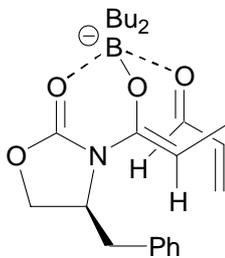
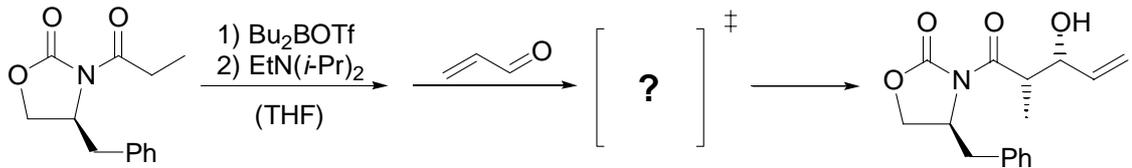
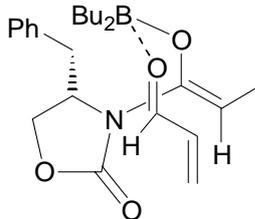
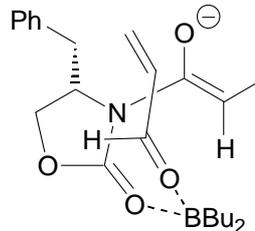
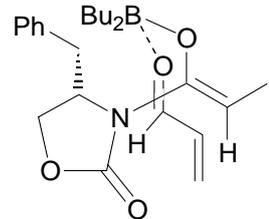
In der Synthese verschiedener Agonisten für den  $\alpha 2/\alpha 3$ -Subtyp des menschlichen GABA<sub>A</sub>-Ionenkanalrezeptors nutzt man die Cyanhydrin-Methode zur C-C-Verknüpfung. Vervollständigen Sie die Reaktionssequenz. (6 Punkte)



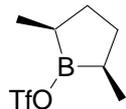
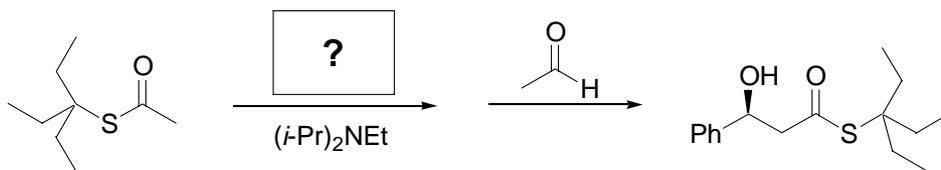
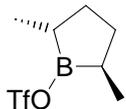
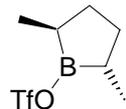
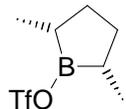
### Aufgabe 3

Das *Evans*- und das *Masamune*-Reagenz gelten als zuverlässige Auxiliare für enantio-selektive Aldolreaktionen. Es sind jeweils vier unterschiedliche Übergangszustände beziehungsweise Reagenzien angegeben. Bitte kennzeichnen Sie die jeweils richtige Lösung durch Ankreuzen! (6 Punkte)

a)

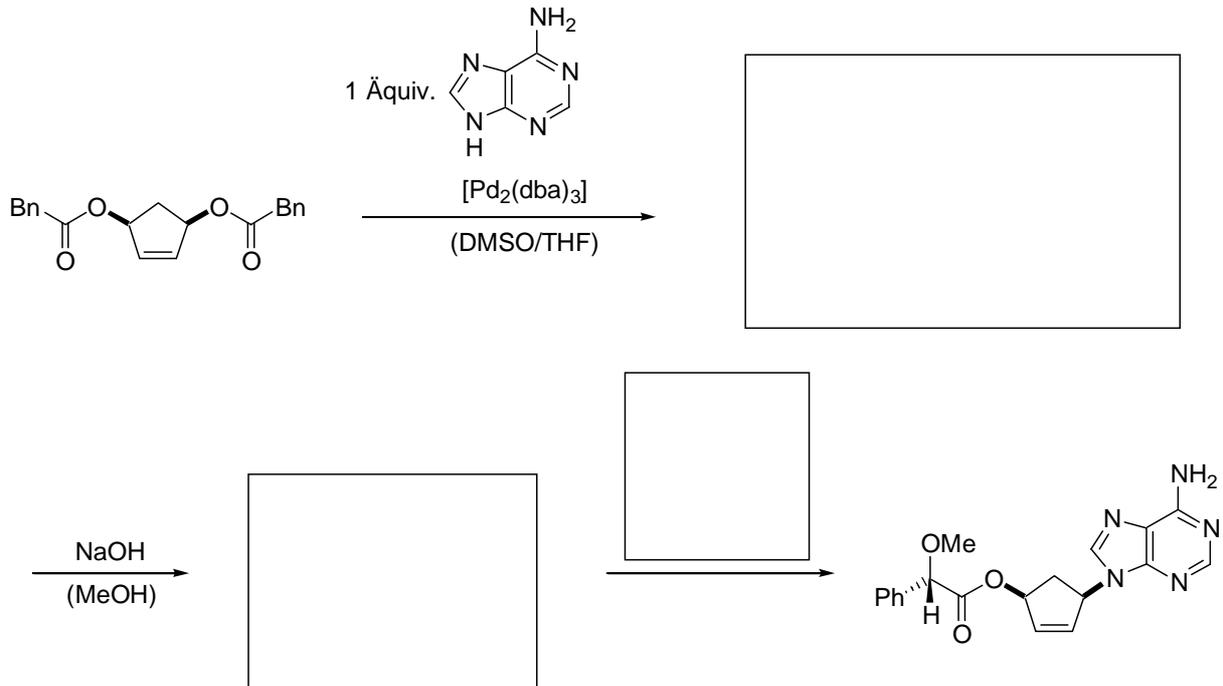
A B C D 

b)

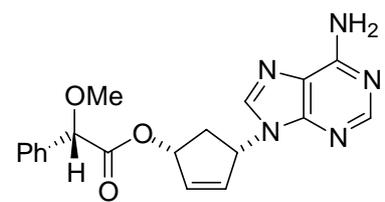
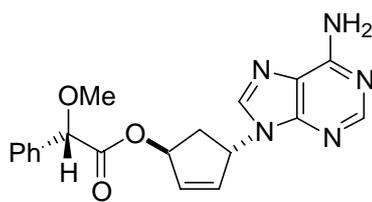
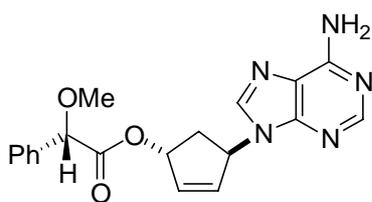
A B C D

**Aufgabe 4**

Das enorme Interesse an einer therapeutischen Nutzung von Carbanucleosiden stimuliert die Bemühungen zur Synthese dieser Verbindungen. Palladium-katalysierte Reaktionen spielen dabei eine bedeutende Rolle. Bitte vervollständigen Sie diesen von *Trost* entwickelten Syntheseweg und erklären Sie die Stereochemie an Hand des Pd-Intermediates. (8 Punkte)



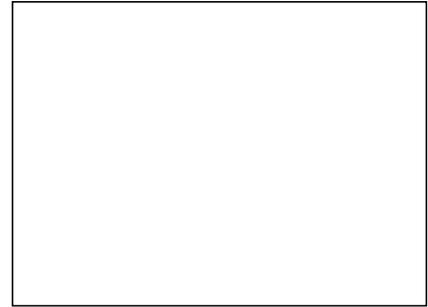
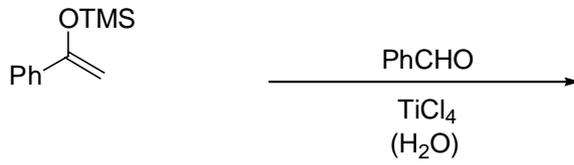
Welches Produkt wird bei dieser Reaktionssequenz noch gebildet?



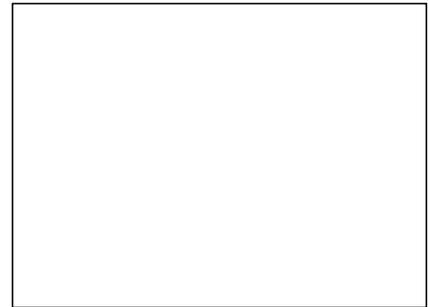
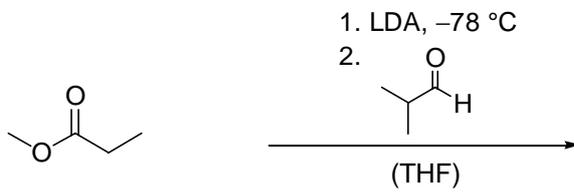
**Aufgabe 5**

Geben Sie bei folgenden Reaktionen die entstehenden Produkte an. Beachten Sie dabei die Regio- und Stereochemie. (10 Punkte)

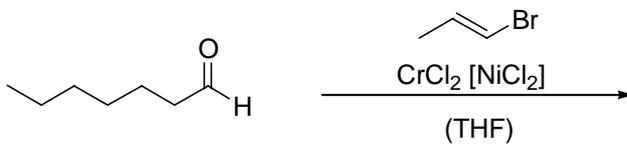
a)



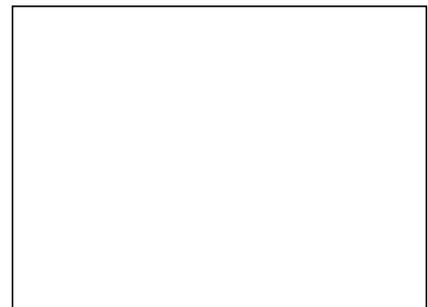
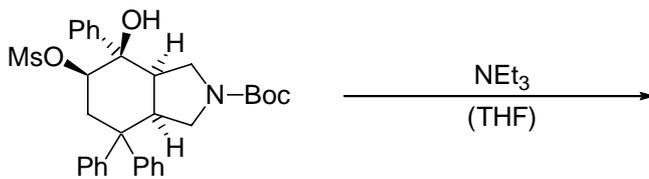
b)



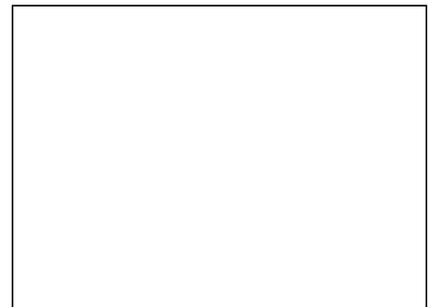
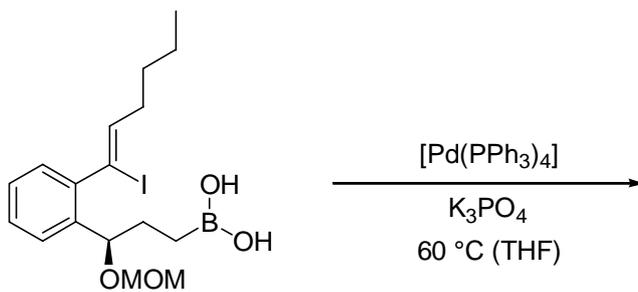
c)



d)



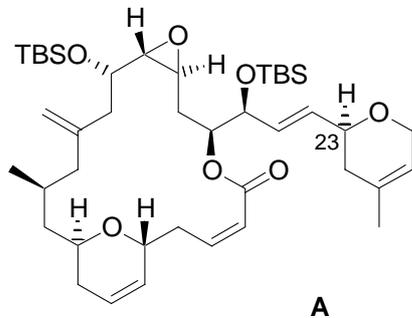
e)



### Aufgabe 6

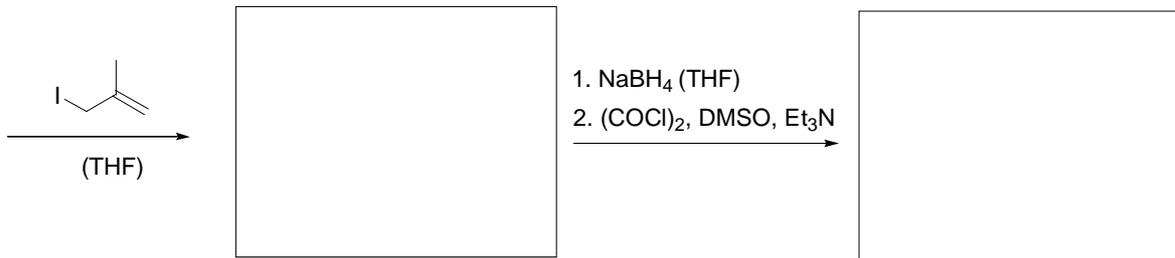
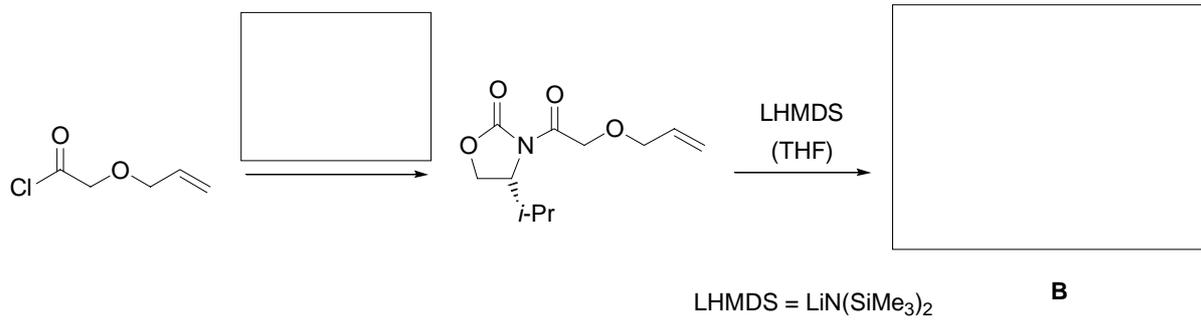
Laulimalid ist ein starker Inhibitor des Zellwachstums und damit ein interessantes Synthesetarget. Der Makrocyclus des Laulimalid-Vorläufers **A** wurde durch eine Makrolactonisierung geschlossen.

- Wie muß das Edukt einer Makrolactonisierung nach *Mitsunobu* aussehen?
- Geben Sie den Mechanismus der *Mitsunobu*-Reaktion anhand dieses Beispiels an. Kürzen Sie das Molekül dazu in geeigneter Weise ab.
- Wie müsste das Edukt einer Makrolactonisierung mit dem *Yamaguchi*-Reagenz aussehen? Geben Sie das Reagenz an. Geben Sie ein alternatives Reagenz zur Aktivierung von Carbonsäuren an. [a)-c): 10 Punkte]



TBS = *t*-Butyldimethylsilyl

d) Das Stereozentrum an C-23 wird durch eine Enolat-Alkylierung nach *Evans* aufgebaut.

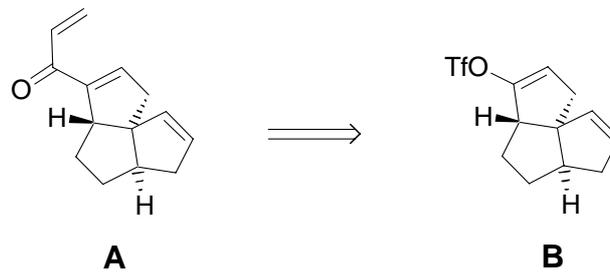


e) Welches Diastereomer des Enolats **B** wird gebildet und warum? Welche Parameter sind für die Stereokontrolle der Alkylierung wichtig? [d)-e):12 Punkte]

**Aufgabe 7**

Das Molekül **A** wurde durch eine carbonylierende Palladium-katalysierte Kreuzkupplung aus dem Triflat **B** hergestellt. (14 Punkte)

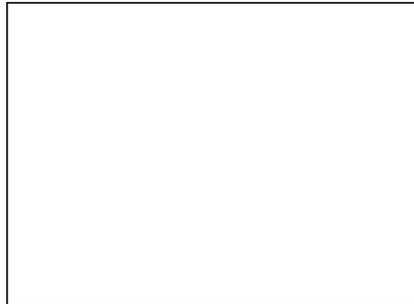
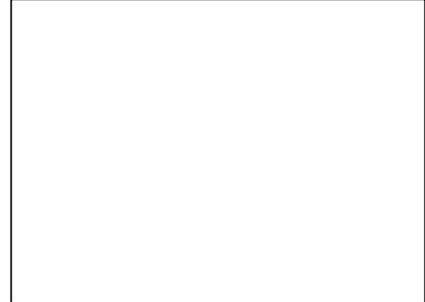
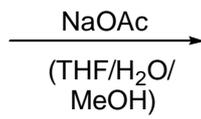
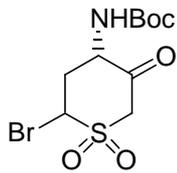
- Welche Reaktion eignet sich für die Darstellung von **A**? Begründen Sie Ihre Entscheidung und geben Sie die eingesetzten Edukte an!
- Wie stellt man das metallorganische Reagenz her?
- Erläutern Sie allgemein den Katalysezyklus einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung unter Berücksichtigung der Besonderheit der hier angegebenen Reaktion!



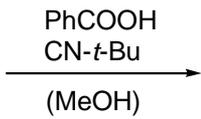
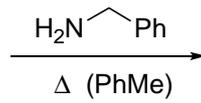
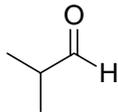
**Aufgabe 8**

Geben Sie bei folgenden Reaktionen die entstehenden Produkte und Intermediate an. Beachten Sie gegebenenfalls die Regio- und Stereochemie. (12 Punkte)

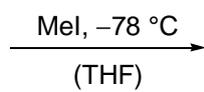
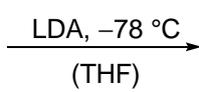
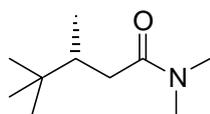
a)



b)



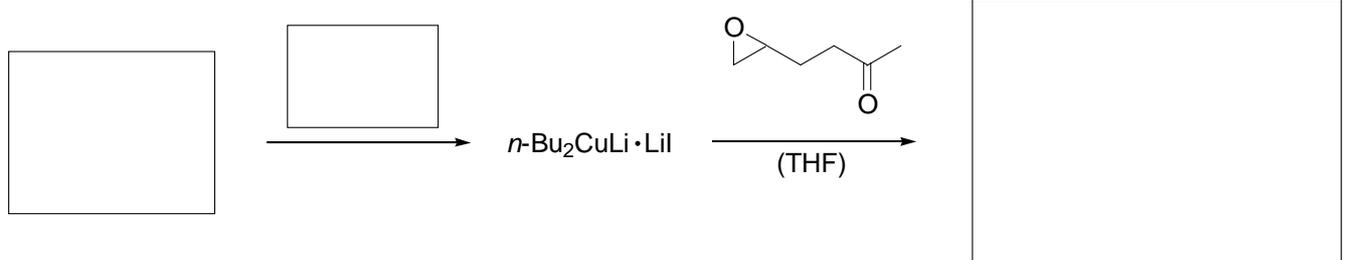
c)



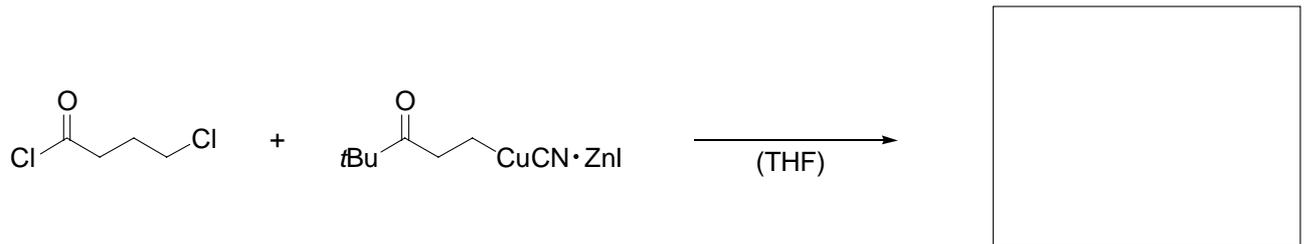
**Aufgabe 9**

Organokupferreagenzien sind von großer Bedeutung in der organischen Synthese und können zur Darstellung unterschiedlicher Substanzklassen verwendet werden. Ergänzen Sie bitte die folgenden Reaktionsgleichungen. (8 Punkte)

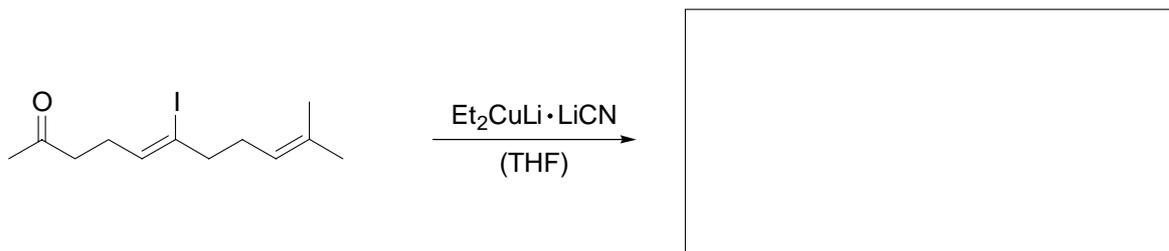
a)



b)

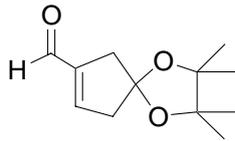
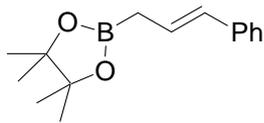
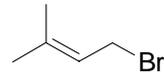


c)



**Aufgabe 10**

- a) Allylboran **B** reagiert in einer Additionsreaktion mit Aldehyd **A**. Zeichnen Sie den Übergangszustand, entscheiden Sie, welches Produkt-Diastereomer entsteht, und geben Sie das Produkt an.
- b) Welches Produkt erwarten Sie, wenn Aldehyd **A** mit Allylbromid **C** und  $\text{CrCl}_2/\text{NiCl}_2$  umgesetzt wird? (8 Punkte)

**A****B****C**