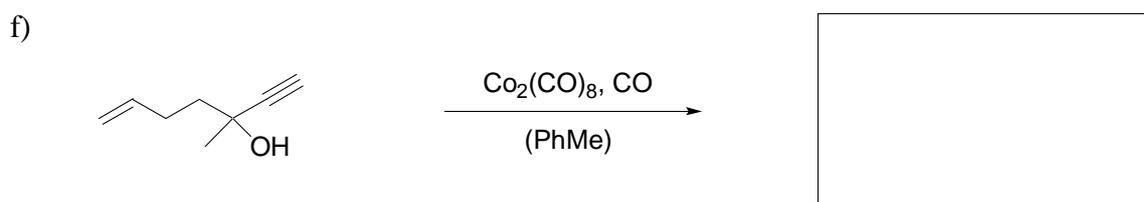
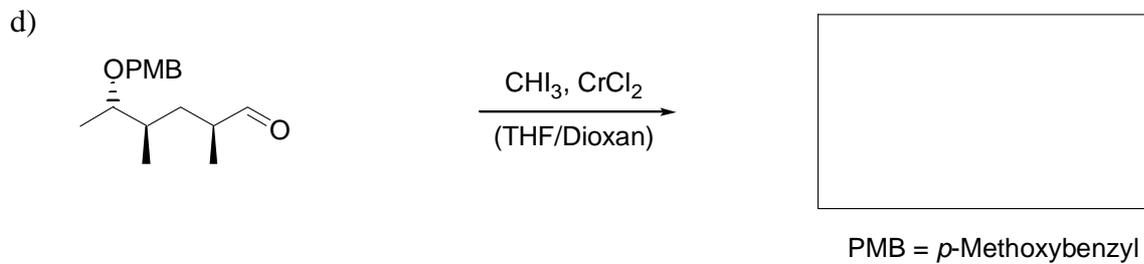
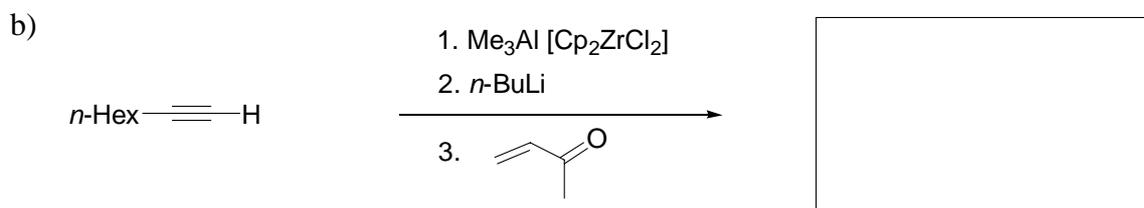
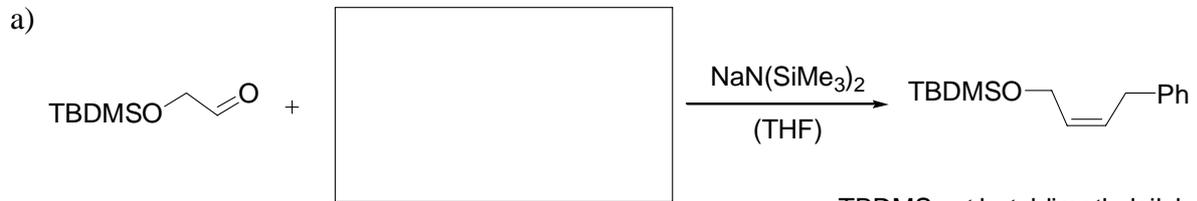


Aufgabe 1

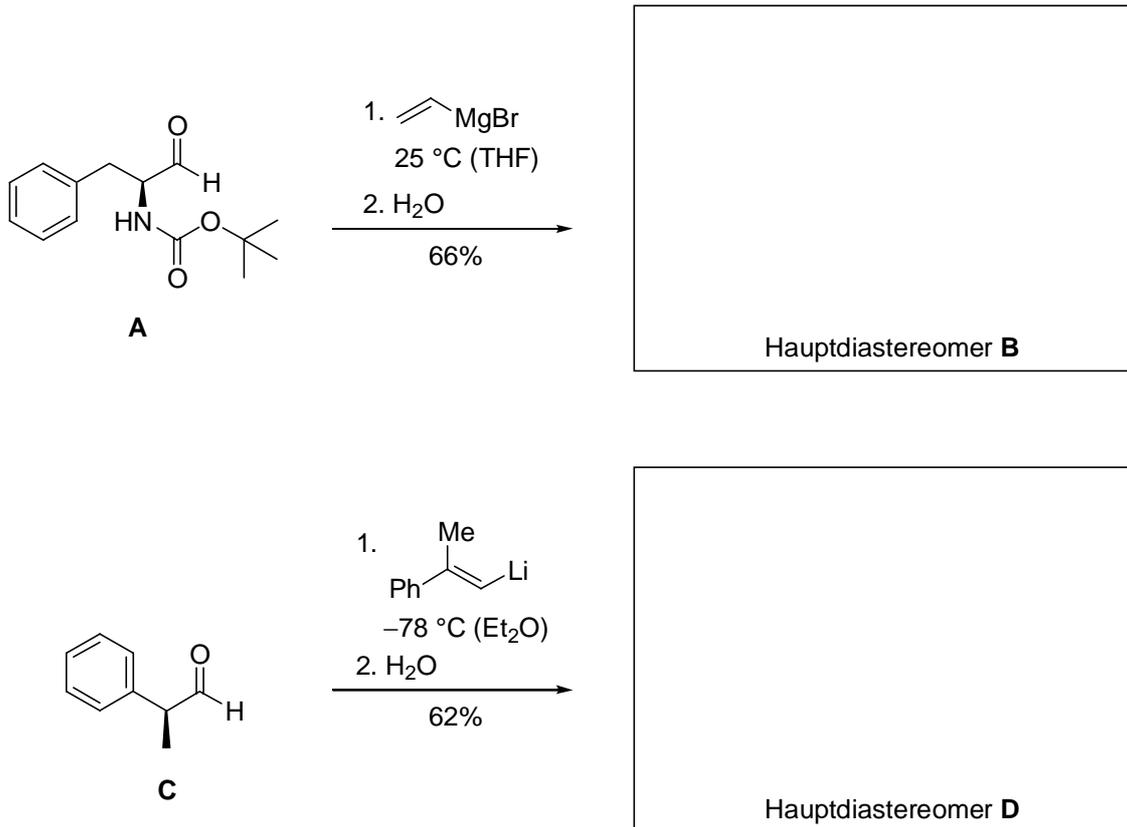
Alkene stellen ein zentrales Strukturmotiv in organischen Molekülen dar. In der folgenden Aufgabe sind verschiedene Reaktionen gefragt, mit denen sich Alkene herstellen lassen. Füllen Sie die Schemata aus! (12 Punkte)



Aufgabe 2

Die Umsetzung von Aldehyden, die in α -Position ein stereogenes Zentrum tragen, mit Metallorganen ist eine Reaktion, bei der die substratinduzierte Diastereoselektivität gut untersucht wurde.

- a) Welche Produkte **B** und **D** erwarten Sie bei der Umsetzung von **A** und **C** mit den angegebenen Organometallverbindungen? (6 Punkte)



- b) Nennen Sie zwei Möglichkeiten, um durch Variation des Substrats oder durch Veränderung der Reaktionsbedingungen einen α -Aminoaldehyd, wie **A**, nicht-chelatkontrolliert umzusetzen. (2 Punkte)

c) Ergänzen Sie in der folgenden Begründung der Diastereoselektivität beider Reaktionen die fehlenden Begriffe. Wählen Sie dazu jeweils einen geeigneten Begriff aus der Liste am Ende der Aufgabe aus. **Bitte beachten Sie:** Nicht jeder Begriff der Liste muss enthalten sein, einzelne Begriffe können auch mehrfach vorkommen. (8 Punkte)

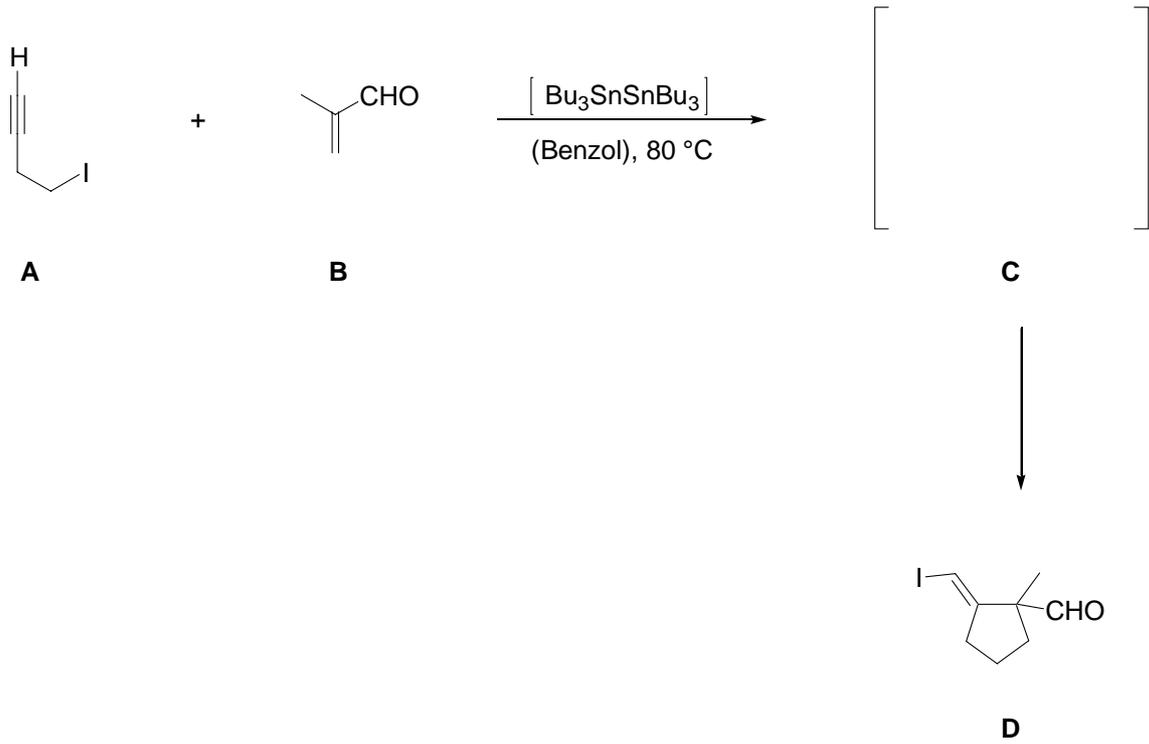
Nach der Deprotonierung der Carbamat-Gruppe bildet das Mg^{2+} einen _____ mit dem Aldehyd-Sauerstoff und dem Carbamat-_____. Ein weiteres Vinyl-Grignard-Molekül greift nun an der _____-Gruppe von der _____-Seite an. Nach der Aufarbeitung mit Wasser entsteht der Boc-geschützte _____ **B**.

Bei der Umsetzung von **C** nach **D** spricht man von einer Kontrolle nach dem _____. Nach dem _____ ist nicht die energetisch günstigste Konformation mit der niedrigsten _____ entscheidend, sondern die reaktivste Konformation, d.h. die Konformation im Übergangszustand mit der niedrigsten _____. Im Fall des Moleküls **C** wird sie erreicht, wenn der _____ senkrecht auf der Carbonylgruppe steht, denn dann wird das _____ der Carbonylgruppe durch _____ mit dem σ^* -Orbital am stärksten abgesenkt. Es gibt _____ Konformationen, die diese Bedingung erfüllen. Das Nucleophil fliegt nun in einem Winkel von $105-108^\circ$ zur Carbonylgruppe ein, der sog. _____. Dabei ist die Annäherung über den _____ günstiger als über den _____. Aus diesem Grund führt eine der beiden Reaktivkonformationen bevorzugt zum Produkt.

<i>Si</i>	Felkin-Anh-Modell	Chelatkomplex
zwei	LUMO	Hammond-Prinzip
Aldehyd	Freien Enthalpie	Carbonyl
Bürgi-Dunitz-Trajektorie	<i>Re</i>	Aminoalkohol
Hyperkonjugation	Baylis-Hillman-Modell	Methyl-Rest
HOMO	Curtin-Hammett-Prinzip	Konjugation
Freien Aktivierungsenthalpie	Phenyl-Rest	Stickstoff
vier	Vogel-Fluglinie	Wasserstoff

Aufgabe 3

In der folgenden Radikalreaktion greift das entstehende Radikal zunächst intermolekular das Alken **B** an, wobei das Zwischenprodukt **C** entsteht. Erklären Sie anhand der Molekülorbital-Schemata der entstehenden Radikale die Reihenfolge und die Regioselektivität des Angriffs. Das Produkt **D** wird anschließend in einer intramolekularen Cyclisierung gebildet. Geben Sie das Zwischenprodukt **C** an! (10 Punkte)



Aufgabe 4

- a) Die folgende Aufgabe befasst sich mit retrosynthetischen Überlegungen. Kreuzen Sie die richtige Synthonpaarung zum Aufbau von 1,4- bzw. 1,5-Difunktionalität durch die jeweils angegebenen Reaktionen an. (4 Punkte)

1,4-Difunktionalität durch *Stetter*-Reaktion

$a^3 d^1$

$d^3 a^1$

$d^2 a^1$

$a^2 d^2$

1,5-Difunktionalität durch *Michael*-Addition

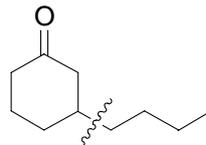
$a^3 d^2$

$d^3 a^2$

$d^0 a^5$

$d^1 a^4$

- b) Welches Syntheseäquivalent kann zum Aufbau der drei angegebenen Moleküle im Sinne der angegebenen retrosynthetischen Zerlegung verwendet werden? (6 Punkte)

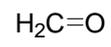
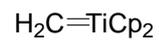
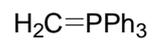
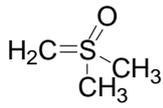
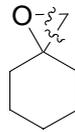
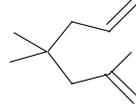
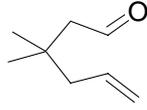
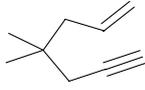
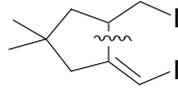


Bu_2CuLi

$BuMgBr$

$BuCeCl_2$

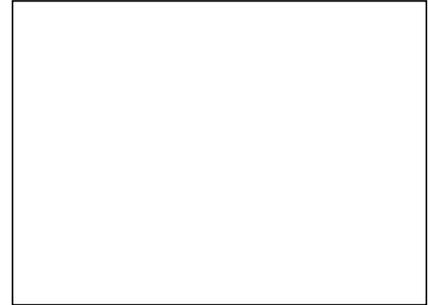
Bu_2ZrCp_2



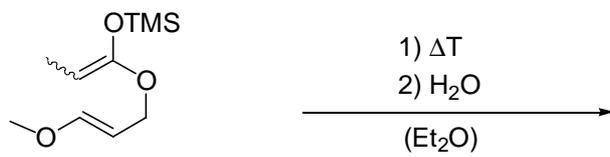
Aufgabe 5

Bitte vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen. (10 Punkte)

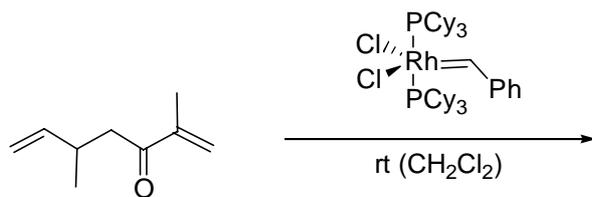
a)



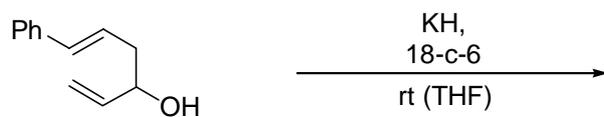
b)



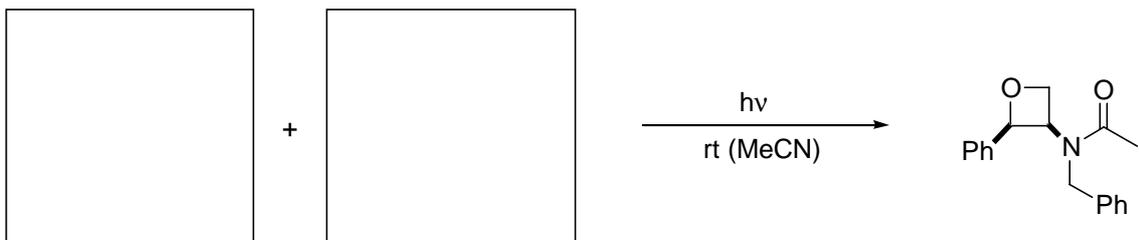
c)



d)

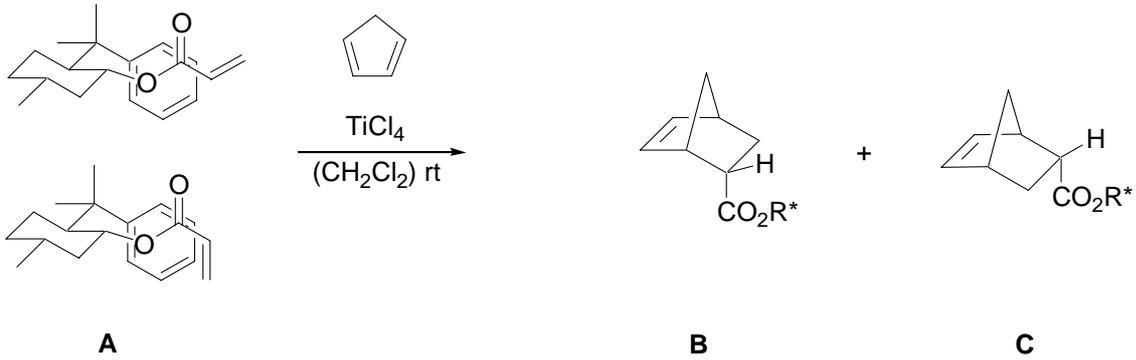


e)



Aufgabe 6

Das Substrat **A** soll in einer *Diels-Alder*-Reaktion mit Cyclopentadien unter Lewisäure-Katalyse umgesetzt werden. Welche der beiden Konformationen von **A** führt vorzugsweise zu den Produkten **B** und **C** (Diastereomenüberschuß 80% *de*). Das *endo*-Produkt wird bevorzugt gebildet. Geben Sie außerdem an, welches Diastereomer im Überschuss gebildet wird. Welche Rolle spielt die Lewisäure in dieser Reaktion? (6 Punkte)

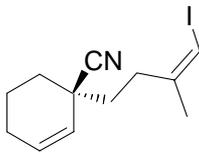
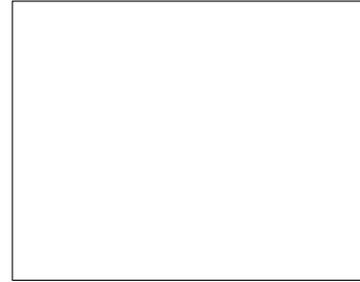
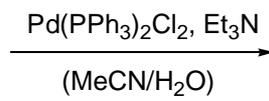


Aufgabe 7

Das Molekül **A** wird in einer intramolekularen *Heck*-Reaktion zu dem Produkt **B** umgesetzt.

(12 Punkte)

- Geben Sie den Katalysecyclus und das Produkt der Reaktion an! Beachten Sie hierbei die Regio- und Stereoselektivität des Angriffs.
- Welche Aufgabe hat die zugesetzte Base?

**A****B**

Aufgabe 8

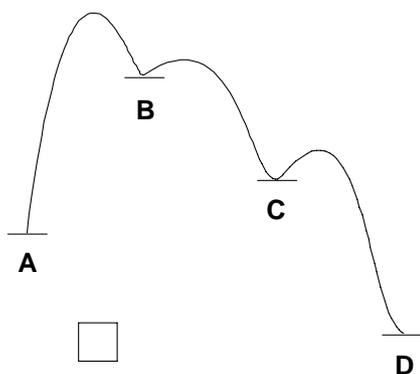
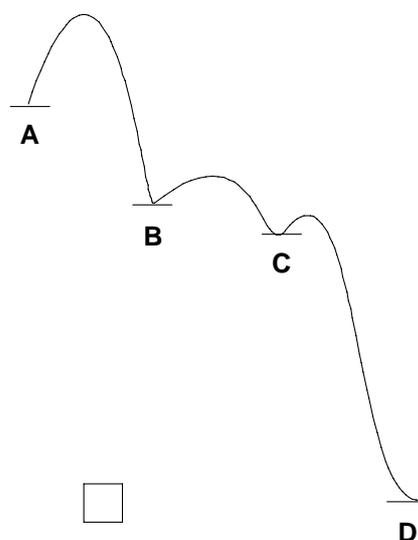
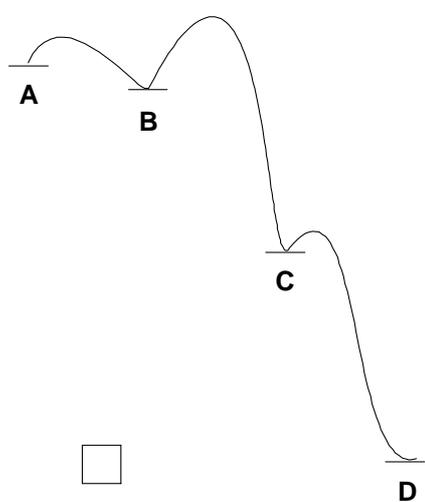
Eine wichtige Methode, um Olefine selektiv aufzubauen, ist die *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion. Geben Sie die Zwischenstufen der Reaktion zwischen dem Phosphonsäureester **1** und Acetaldehyd (**2**) an. Entscheiden Sie danach durch Ankreuzen, welches der darunter gezeigten Energiediagramme zur *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion gehört. (8 Punkte)



$\xrightarrow{\text{schnell}}$

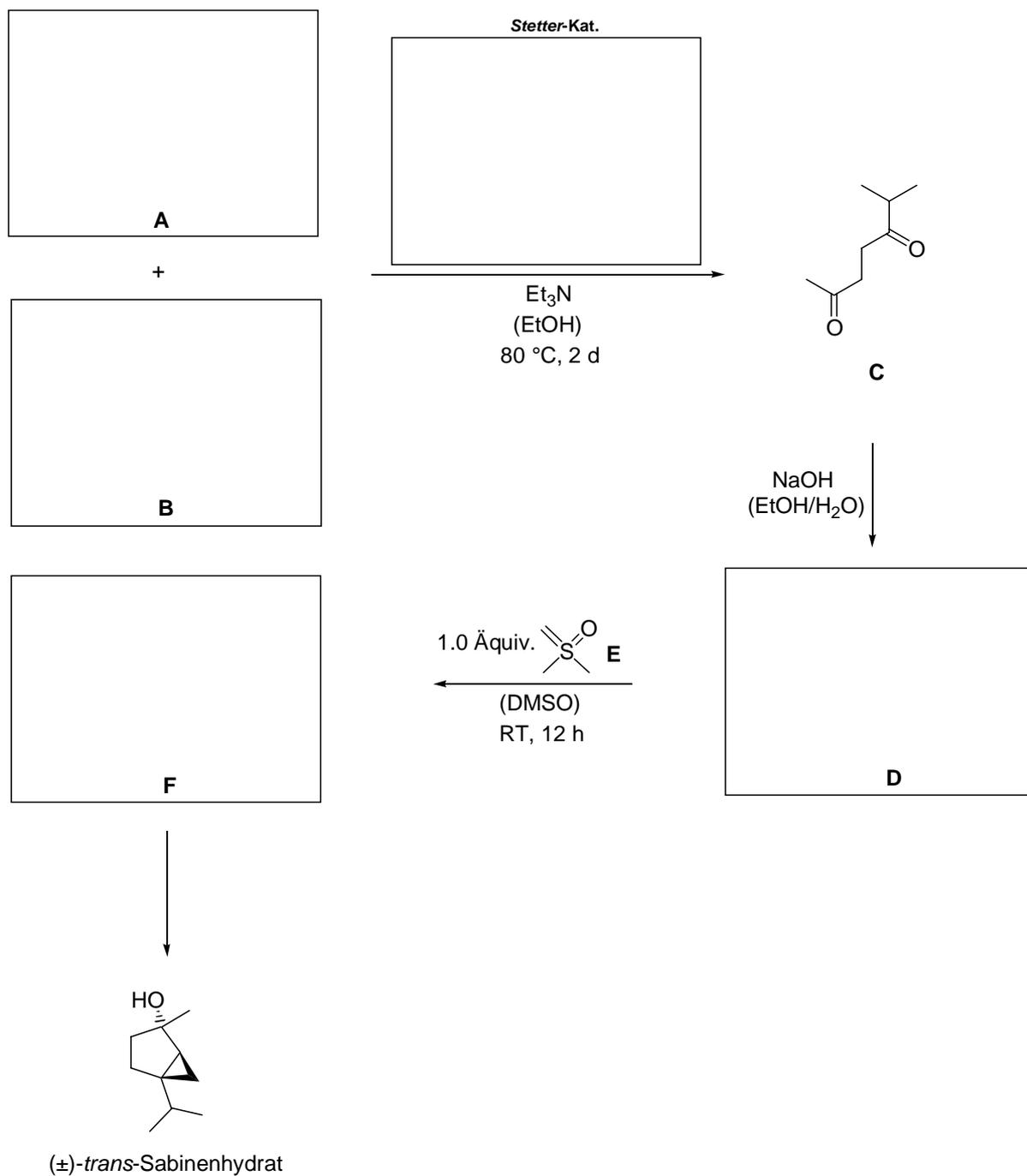
C

D



Aufgabe 9

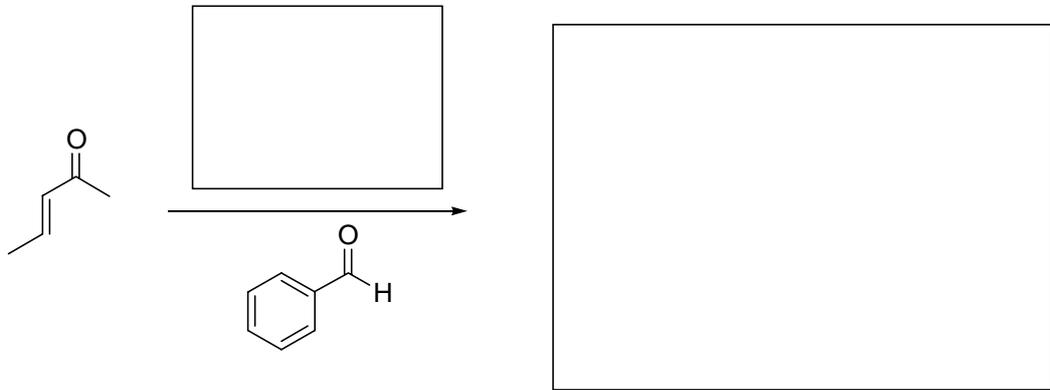
In der Synthese des (\pm)-*trans*-Sabinenhydrats kommen zwei Methoden der modernen Synthesechemie zur Anwendung. Die *Stetter*-Reaktion und die Reaktion von Kohlenstoffelektrophilen mit Schwefelyliden. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema und geben Sie die Edukte **A** und **B** sowie die Produkte **D** und **F** an. Wie sehen allgemein die Katalysatoren der *Stetter*-Reaktion aus? (10 Punkte)



Aufgabe 10

Ergänzen Sie in folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Produkte. Achten Sie dabei auf Regio- und Stereochemie. (6 Punkte)

a) *Baylis-Hillman-Reaktion*:



b) *Robinson-Anellierung*:

