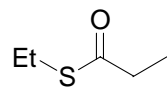
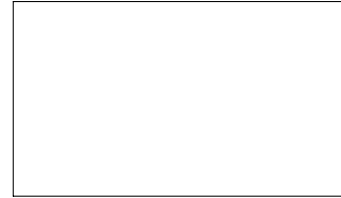


Aufgabe 1

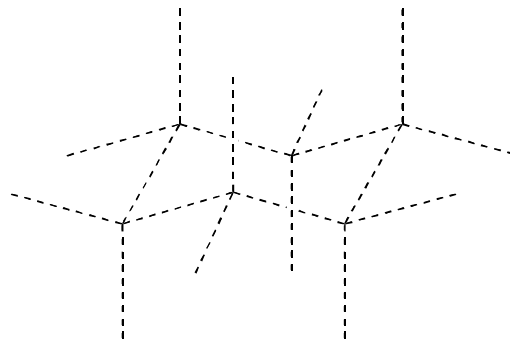
Welche Konfiguration hat das gebildete Enolat? Zeichnen Sie in die darunter vorgegebene Schablone den Übergangszustand der Deprotonierung ein. (4 Punkte)



LDA, -78 °C (THF)



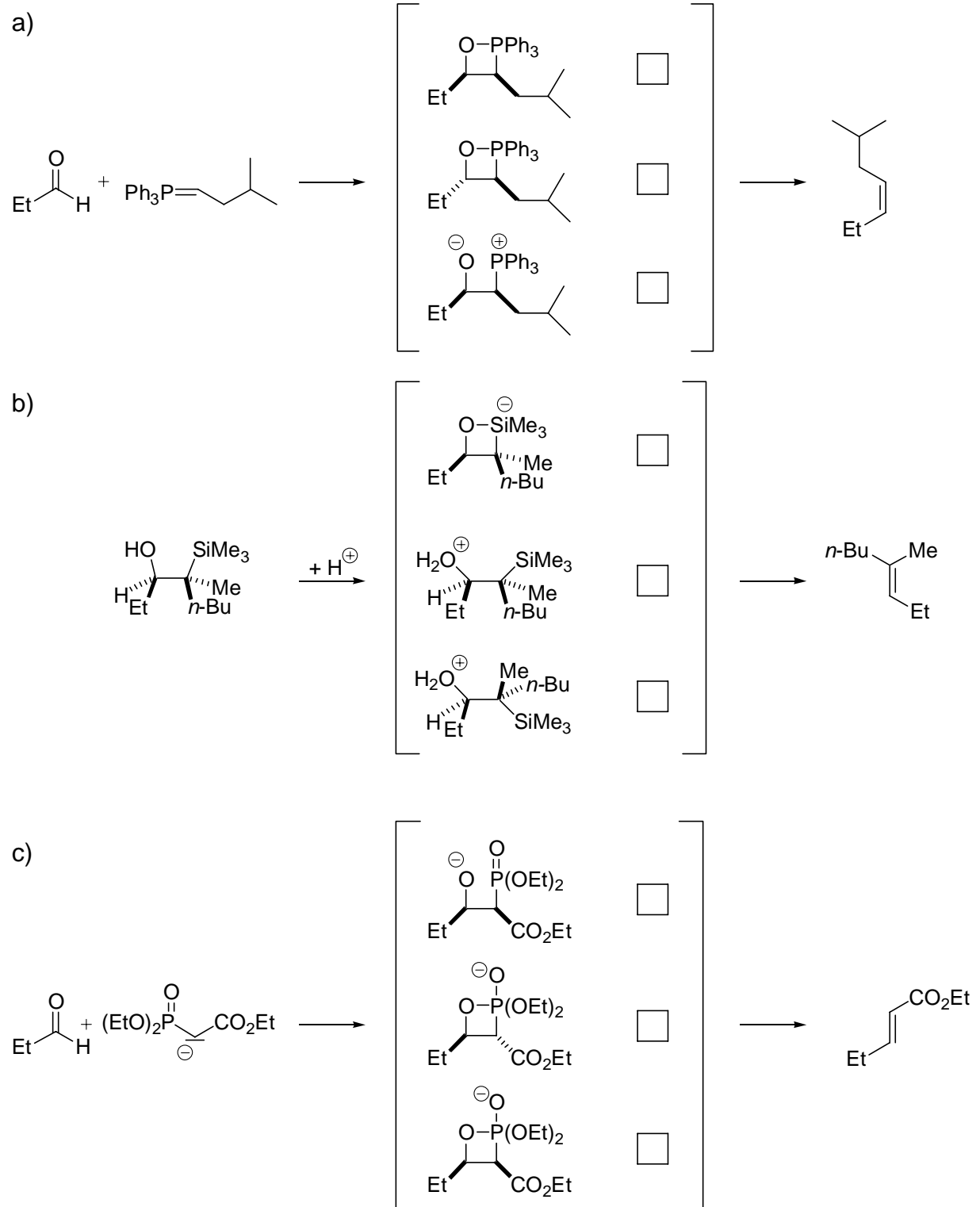
Schablone:



Schlagen Sie ein anderes Propionsäureäquivalent vor, das zu einem Enolat mit entgegengesetzter Konfiguration führt. (2 Punkte)

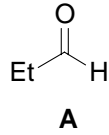
Aufgabe 2

Für jede der drei angegebenen Olefinierungsreaktionen werden je drei Intermediate vorgeschlagen. Entscheiden Sie durch Ankreuzen, welches Intermediat zu dem jeweils angegebenen Produkt-Olefin führt. (6 Punkte)

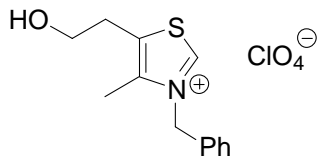
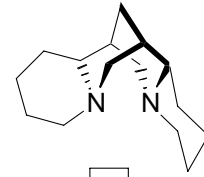


Aufgabe 3

Welche der aufgeführten Reagenzien dienen dazu, den Aldehyd **A** umzupolen? Kreuzen sie die drei richtigen Lösungen an. Falsche Antworten geben Minuspunkte. (3 Punkte)



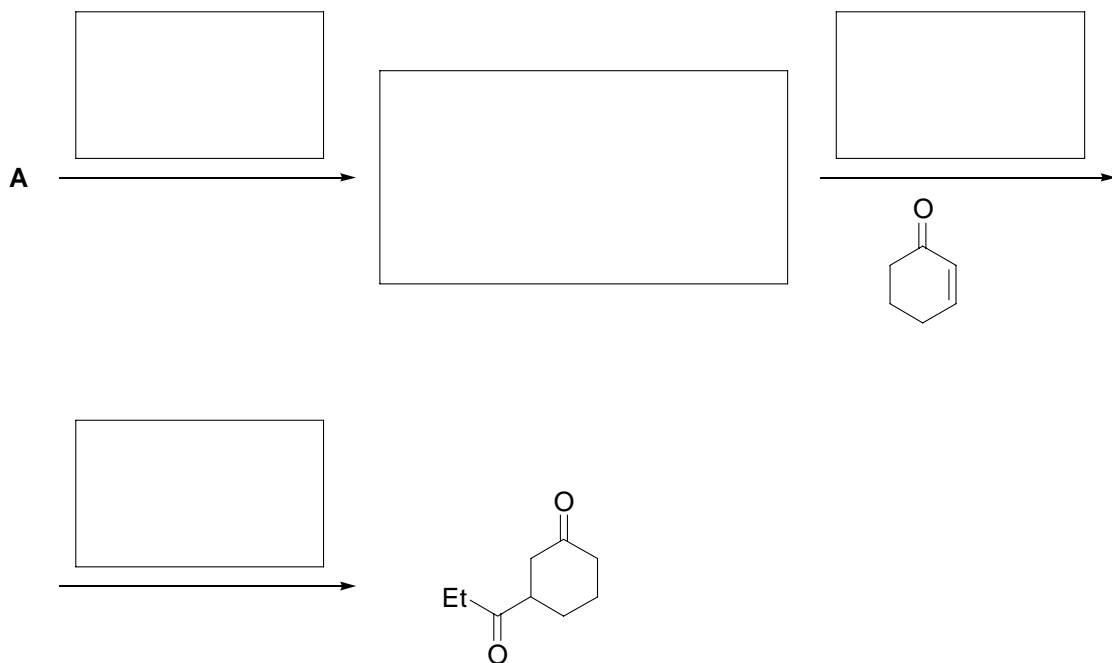
KCN

SmI₂

MeLi

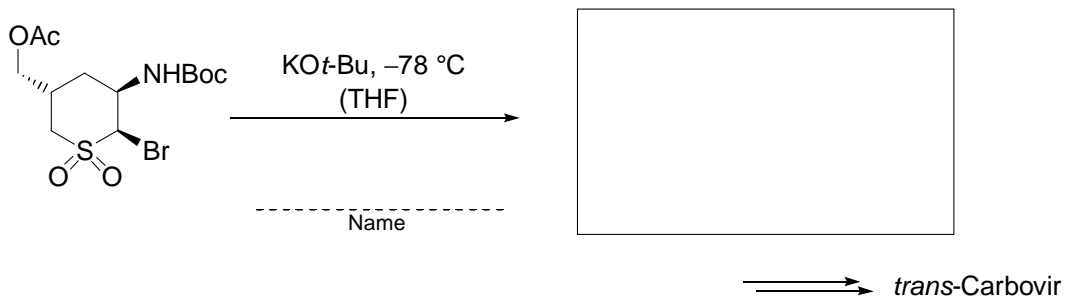
MnO₂

Modifizieren Sie Aldehyd **A** so, dass er die folgende Reaktion eingehen kann. Achten Sie auf eventuell nötige Hilfsreagenzien! (5 Punkte)

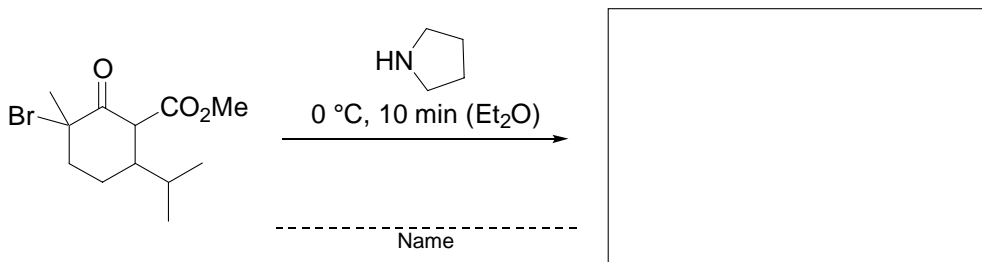


Aufgabe 4

- a) In dieser Teilaufgabe wird ein Schlüsselschritt der Synthese von *trans*-Carbovir, einem Wirkstoff zur Behandlung der Immunschwächekrankheit AIDS, behandelt. Wie sieht die Struktur des Produktes aus und wie ist der Name der unter diesen Bedingungen ablaufenden Reaktion? (3 Punkte)



- b) Die folgende Reaktion führt wie die letzte auch zu einer Ringverengung. Ergänzen Sie die Reaktionsgleichung und nennen Sie den Name der Reaktion. (3 Punkte)



- c) Beide in dieser Aufgabe behandelten Reaktionen haben analoge Dreiringintermediate. Zeichnen Sie diese. (4 Punkte)



Intermediat von a)

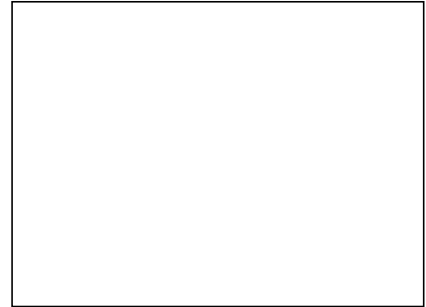
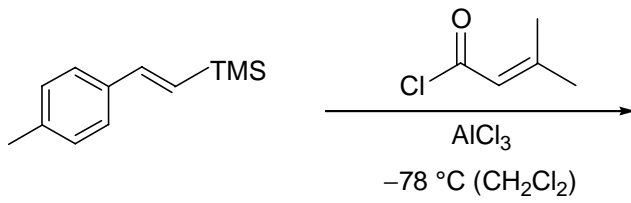


Intermediat von b)

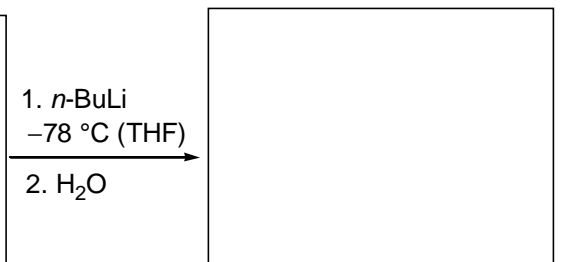
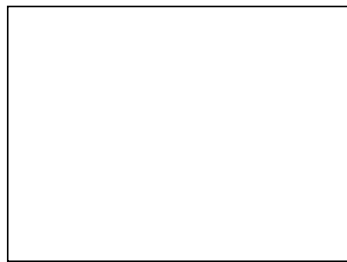
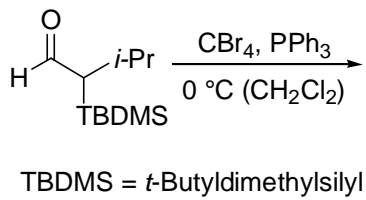
Aufgabe 5

Bitte vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen. (12 Punkte)

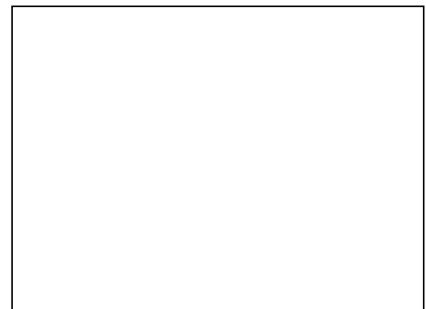
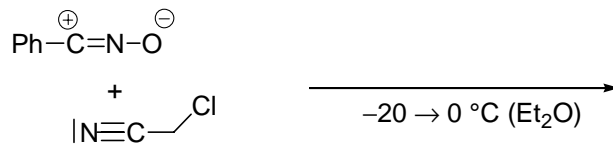
a)



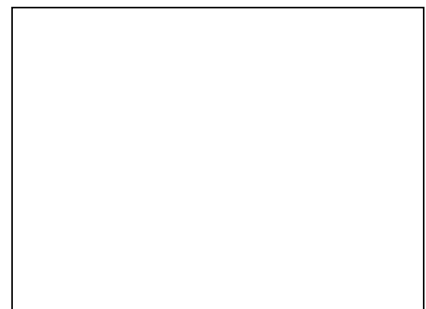
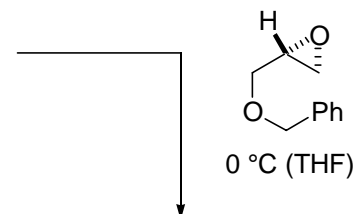
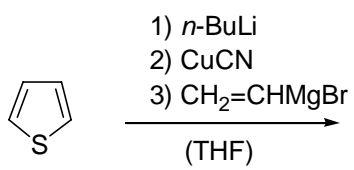
b)



c)

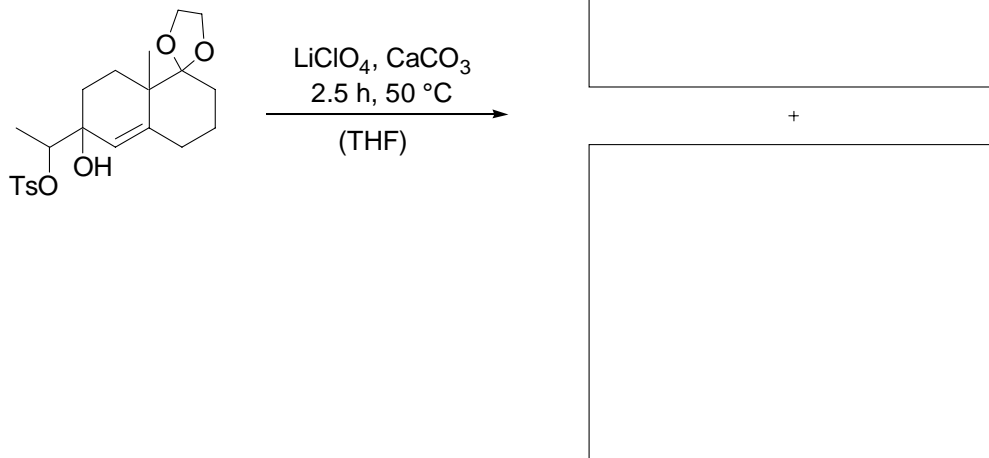


d)



Aufgabe 6

Die Synthese des Sesquiterpens Longifolen von *E. J. Corey et al.* beinhaltet eine Semi-Pinacol-Umlagerung. Geben Sie die beiden möglichen konstitutionsisomeren Produkte dieser Reaktion an. (4 Punkte)

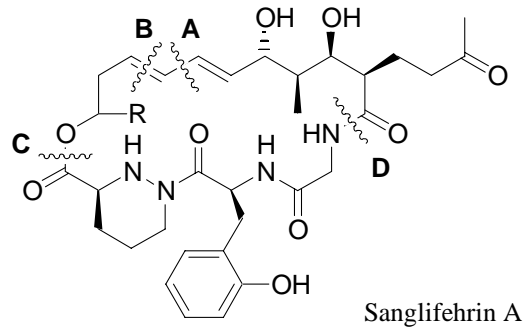


Aufgabe 7

Sanglifehrin A ist ein makrocyclischer Naturstoff. Der letzte Schritt einer Synthese solcher Verbindungen ist typischerweise der Ringschluss zum Makrocyclus. In der Strukturformel sind vier mögliche Bindungen **A-D** eingezeichnet, die in einer Makrocyclisierung gebildet werden können.

a) Ordnen Sie folgende Reaktionstypen den einzelnen Schnitten zu. (5 Punkte)

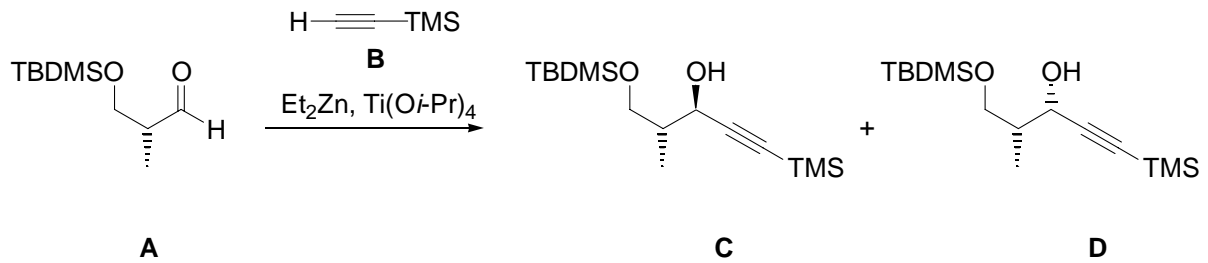
- | | Bindung |
|------------------------|--------------------------|
| 1. Makrolactamisierung | <input type="checkbox"/> |
| 2. Makrolactonisierung | <input type="checkbox"/> |
| 3. Heck-Reaktion | <input type="checkbox"/> |
| 4. Stille-Kupplung | <input type="checkbox"/> |
| 5. Metathese | <input type="checkbox"/> |



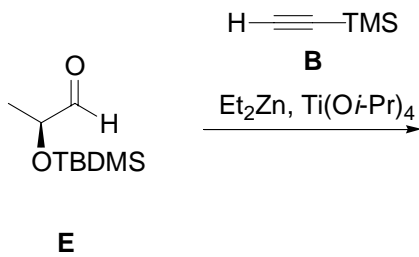
b) Geben Sie für die fünf Ringschlussreaktionen jeweils eine geeignete Ausgangsverbindung und die Reagenzien an. Kürzen Sie dazu das Molekül in passender Weise ab. (15 Punkte)

Aufgabe 8

- a) Der Aldehyd **A** reagiert mit dem deprotonierten Alkin **B** zu den Propargylalkoholen **C** und **D**. Die Reaktion verläuft unter *Felkin-Anh*-Kontrolle. Welches Produkt wird bevorzugt gebildet (Begründung mit Hilfe des Übergangszustands)? (6 Punkte)

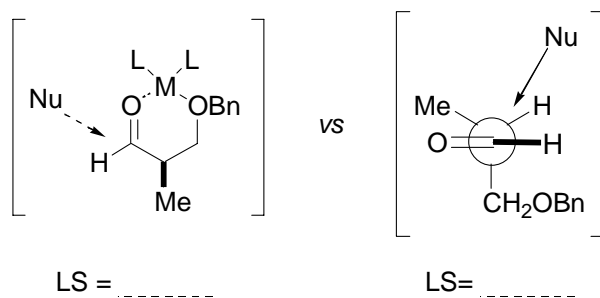
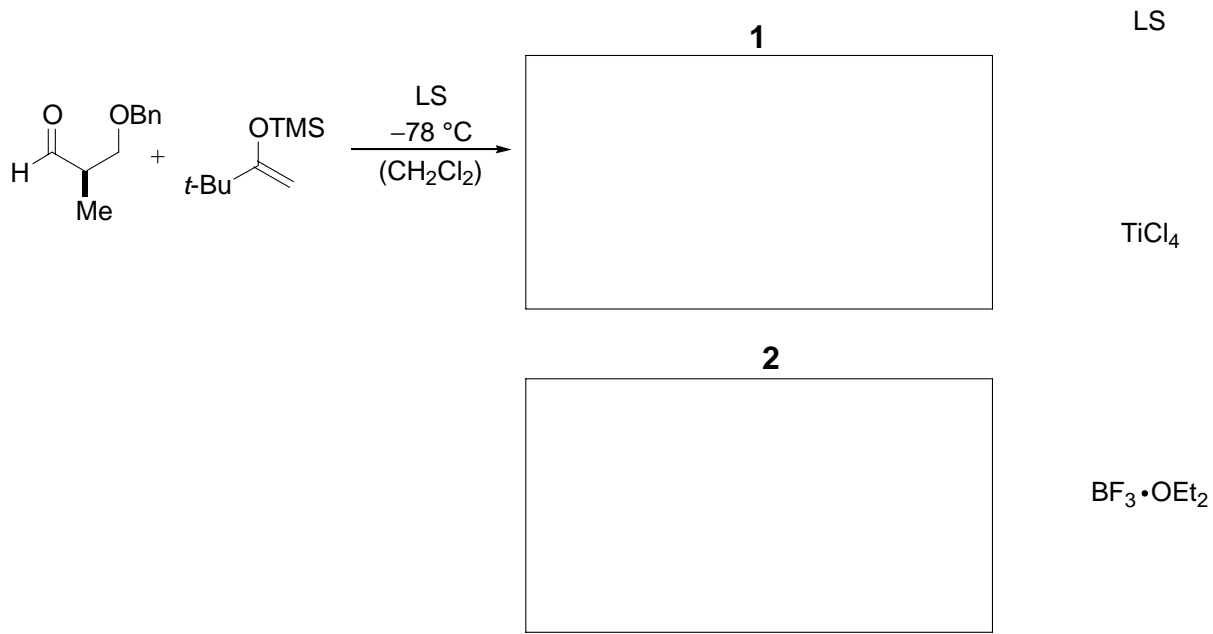


- b) Dieselbe Reaktion wird mit dem Aldehyd **E** durchgeführt. Welches Produkt wird bevorzugt gebildet? (2 Punkte)



Aufgabe 10

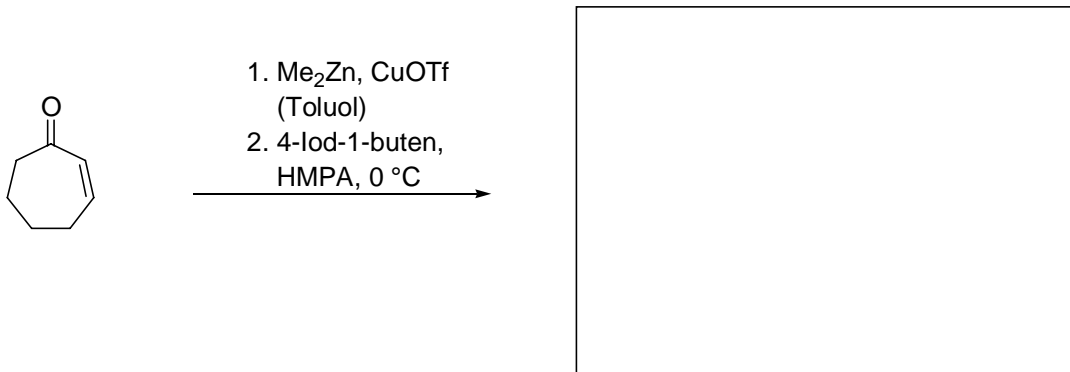
Die unten angegebene *Mukaiyama*-Aldolreaktion wurde mit zwei verschiedenen Lewissäuren (LS) durchgeführt. Geben Sie jeweils an, welches Hauptdiastereomer bei Verwendung der jeweiligen Lewissäure entsteht. Ordnen Sie zu, welcher der beiden unten aufgeführten Übergangszustände mit TiCl_4 und welcher mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ durchlaufen wird. (6 Punkte)



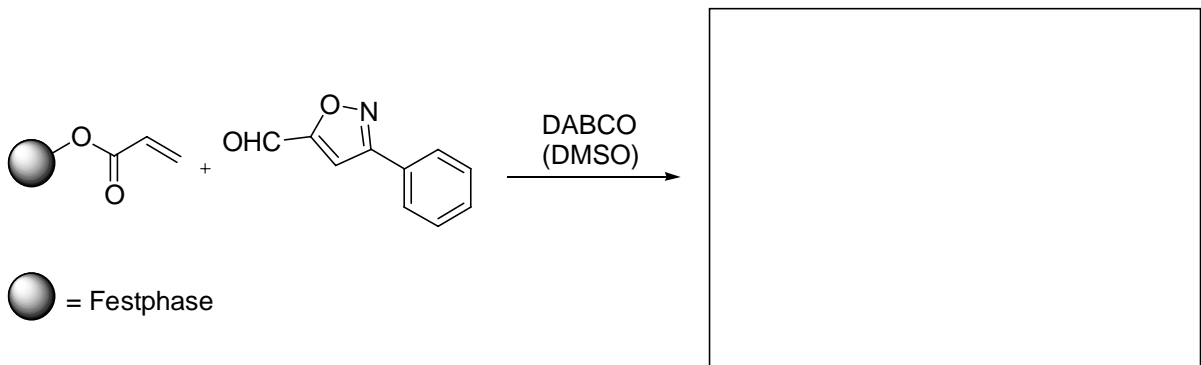
Aufgabe 11

Ergänzen Sie in folgenden Reaktionsschemata die Produkte. Achten Sie dabei auf die Stereochemie. (6 Punkte)

a) Cuprat-Addition:



b) *Baylis-Hillman*-Reaktion:



c) Welche Art von Intermediat haben beide Reaktionen gemeinsam?

Alkoholat

1,3-Dipol

Enolat

Allylalkohol

Aufgabe 12

Bitte vervollständigen Sie den abgebildeten Syntheseweg und erklären Sie die Stereochemie an Hand des Pd-Intermediats. (4 Punkte)

