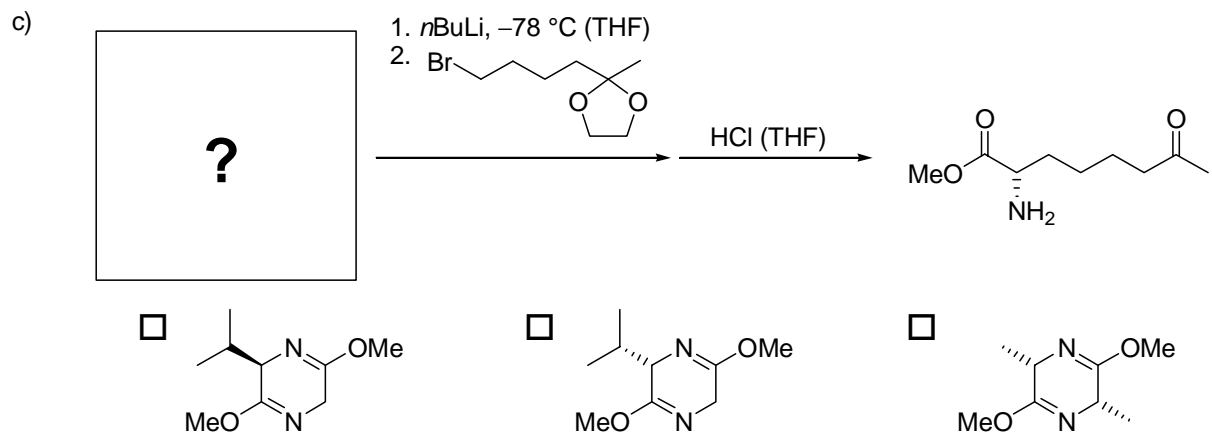
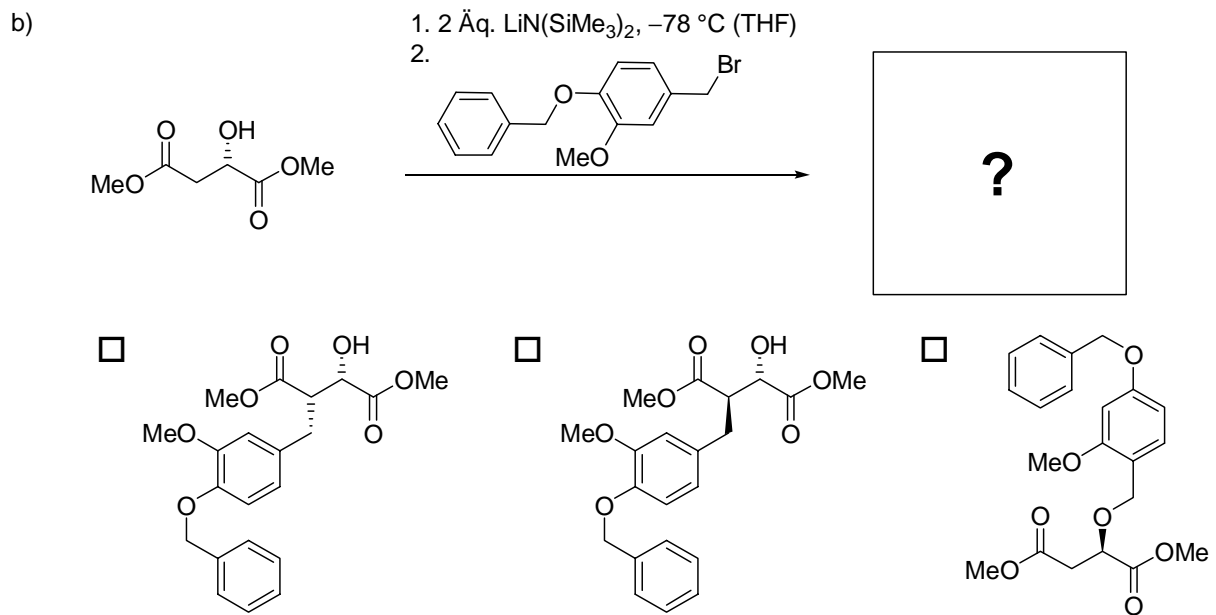
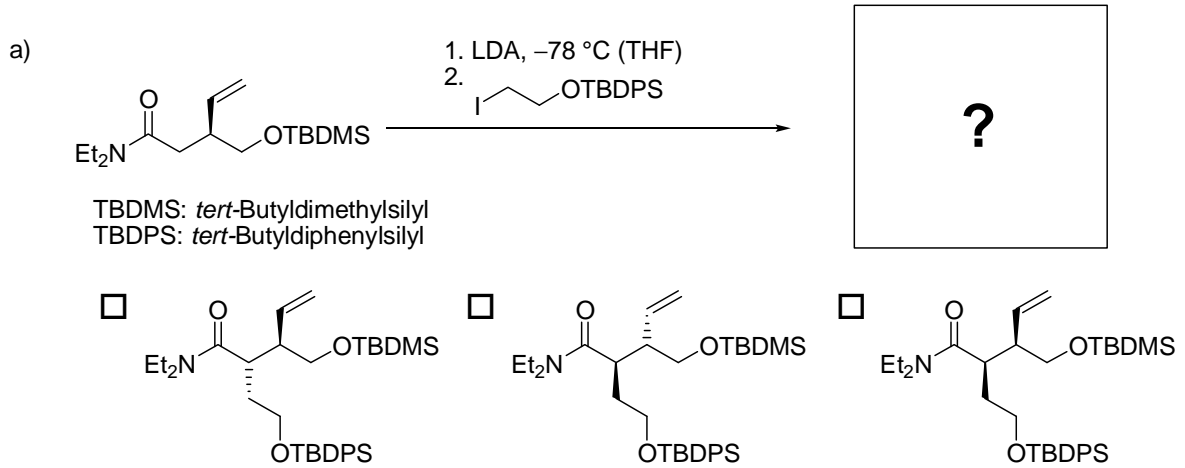


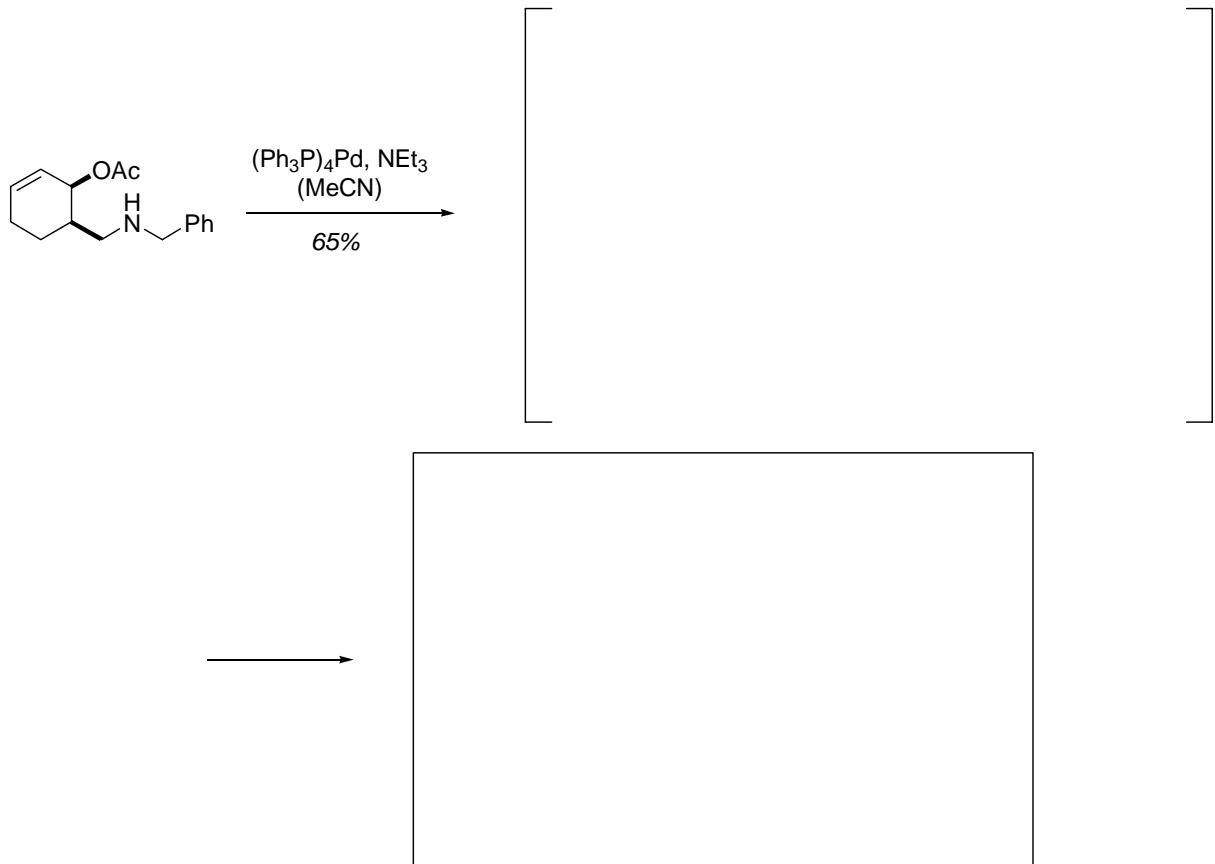
Aufgabe 1

Vervollständigen Sie folgende Umsetzungen durch **Ankreuzen** des gesuchten Edukts bzw. Produkts. Achten Sie auf die richtige Stereo- und Regiochemie. (6 Punkte)

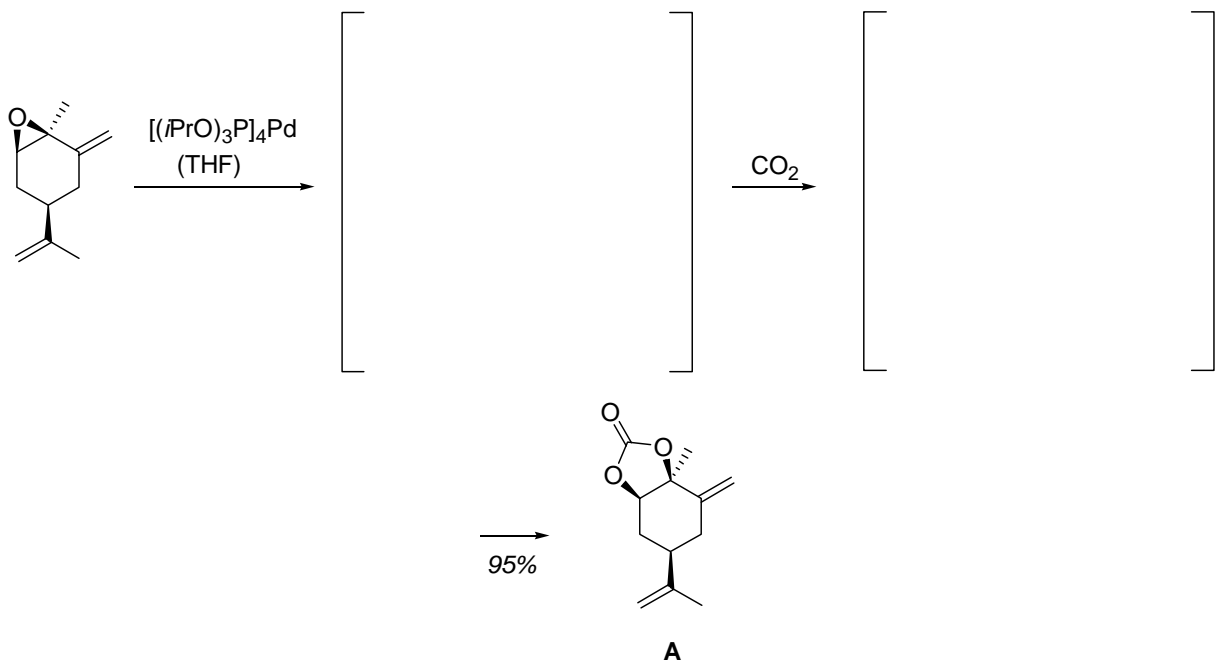


Aufgabe 2

- a) Geben Sie bei der folgenden Umsetzung das Intermediat und das Endprodukt der Palladium-katalysierten Cyclisierung an. (4 Punkte)



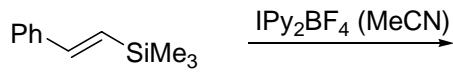
- b) Allylepoxyde können Palladium-vermittelt unter Retention der Stereochemie geöffnet werden. Ergänzen Sie die beiden Zwischenstufen, die bei der Bildung des Produkts **A** durchlaufen werden. (4 Punkte)



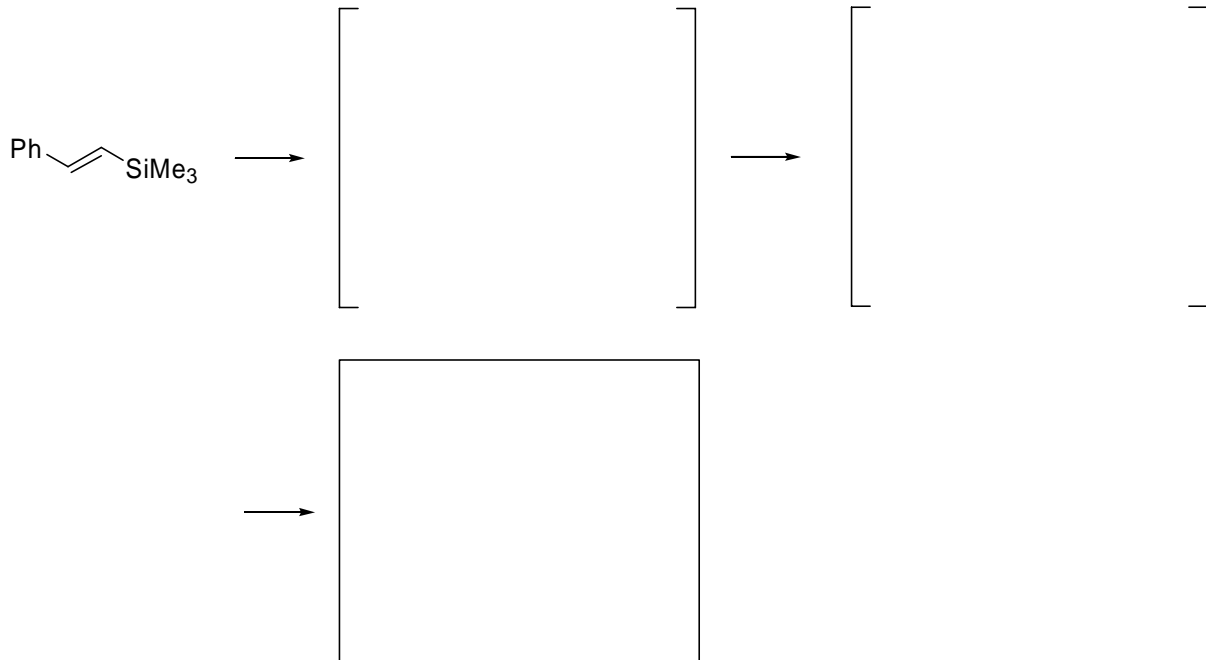
Aufgabe 3

Im folgenden Beispiel wird ein *trans*-Vinylsilan mit IPy_2BF_4 umgesetzt. Betrachten Sie IPy_2BF_4 als ein Syntheseäquivalent für das Synthon I^\oplus .

a) Welches Produkt entsteht? (2 Punkte)



b) Welcher Mechanismus liegt der Reaktion zugrunde? (4 Punkte)

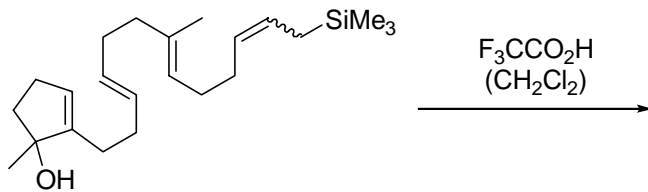
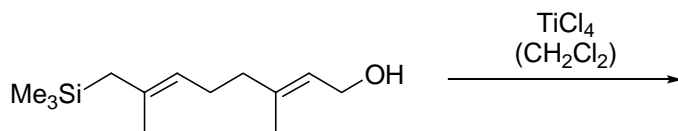


c) Zeichnen Sie das MO-Schema mit vollständiger Beschriftung, das den entscheidenden Effekt der Reaktion erklärt. (2 Punkte)

d) Wie heißt der Effekt? (2 Punkte)

- Thorpe-Ingold-Effekt β -Silicium-Effekt
 α -Silicium-Effekt Bergmann-Aechtner-Effekt

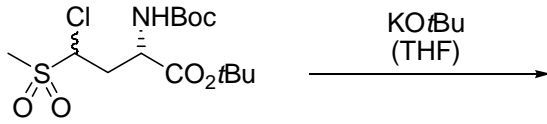
e) In den beiden folgenden Synthesen wird dieser Effekt so angewandt, dass man zu definierten Produkten gelangt. Um welche Produkte handelt es sich? Lassen Sie bei Ihrer Antwort die Stereochemie unberücksichtigt. (4 Punkte)



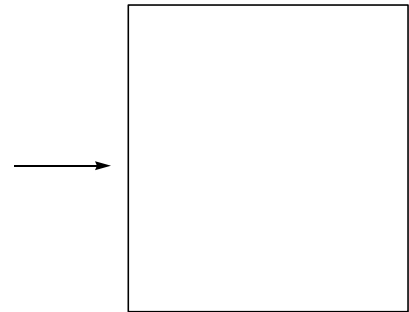
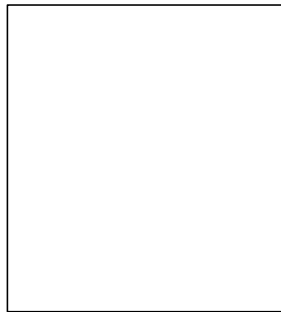
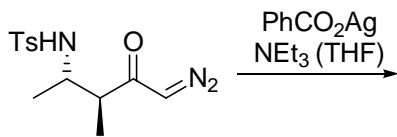
Aufgabe 4

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

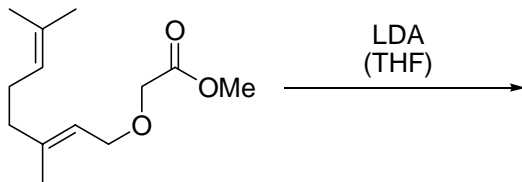
a)



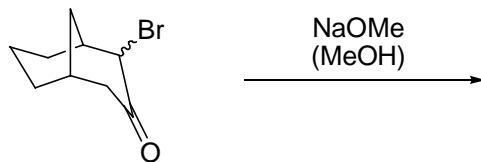
b)



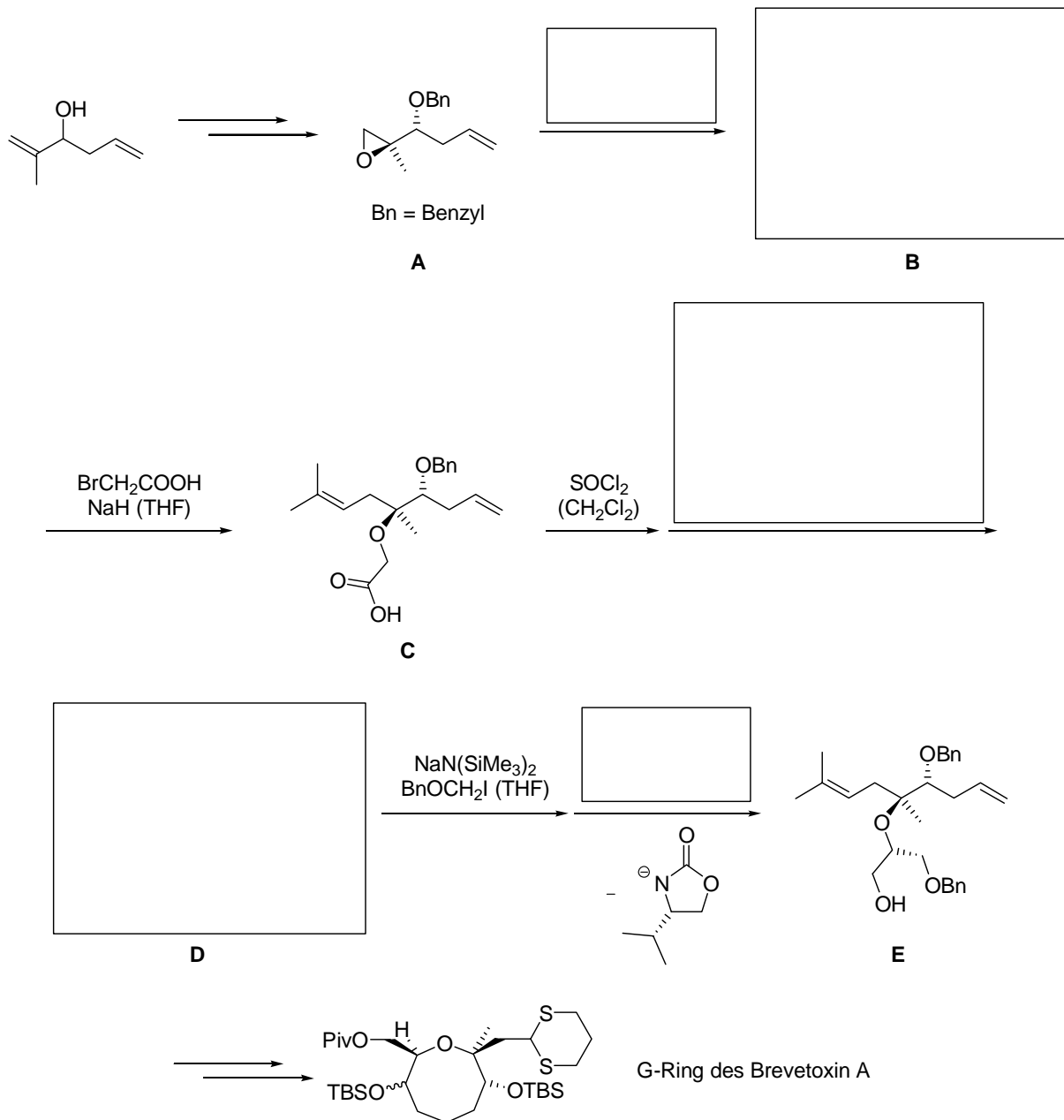
c)



d)



Aufgabe 5



- a) Ausgehend von dem Epoxid **A** soll in zwei Stufen die Carbonsäure **C** synthetisiert werden. Ergänzen Sie die dafür notwendigen Reaktionsbedingungen und geben Sie die gebildete Verbindung **B** an. (4 Punkte)
- b) Wie kann man das in der Reaktion von **A** nach **B** benötigte metallorganische Reagenz herstellen? (2 Punkte)

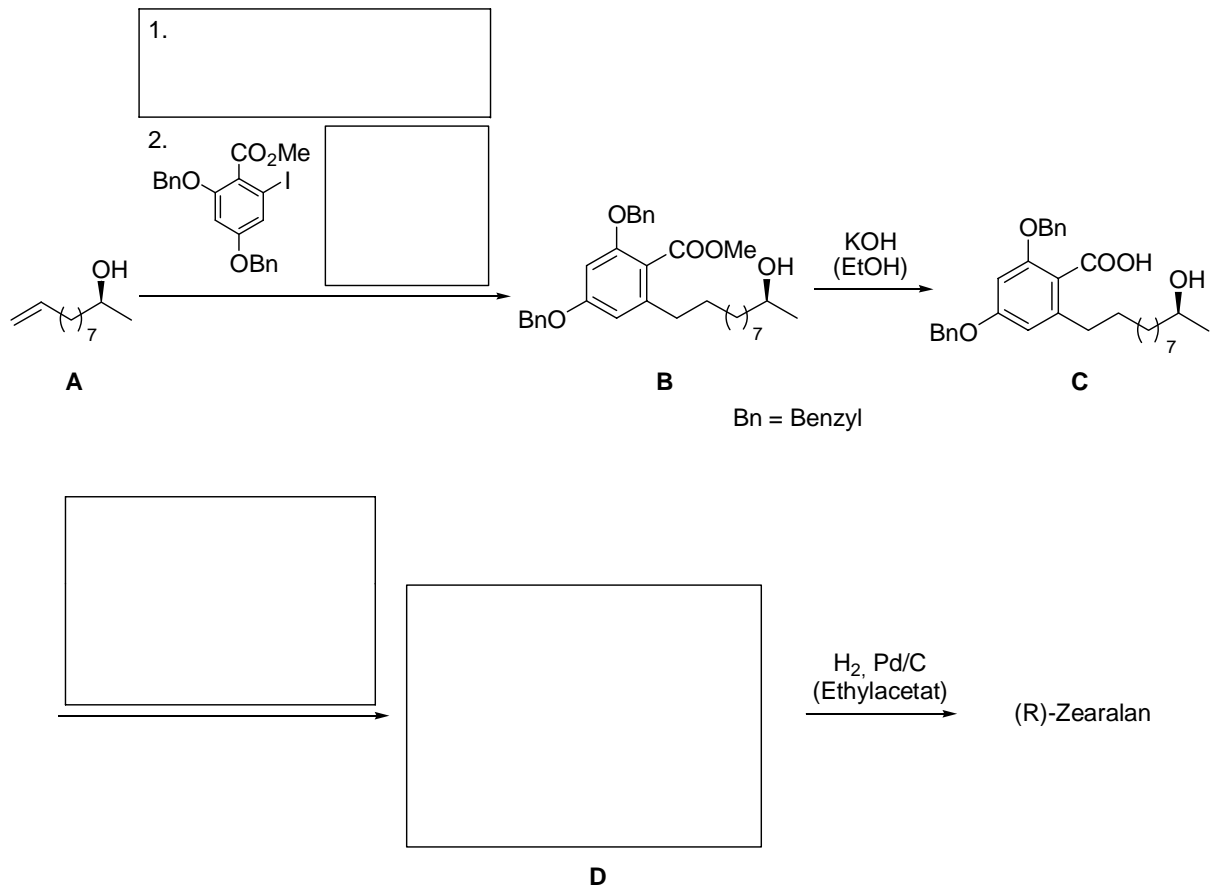
c) Die gewonnene Carbonsäure **C** soll nun stereoselektiv alkyliert werden. Durch welche Art der Stereokontrolle kann dies hier erreicht werden? (1 Punkt)

- cyclische Stereokontrolle Felkin-Anh-Kontrolle
 1,3-Allylspannung Auxiliar-induzierte Stereokontrolle

d) Ergänzen Sie die dafür notwendigen Reaktionsbedingungen und geben Sie die gesuchte Verbindung **D** an. (5 Punkte)

e) Erklären Sie die Stereokontrolle anhand einer Skizze. (4 Punkte)

Aufgabe 6



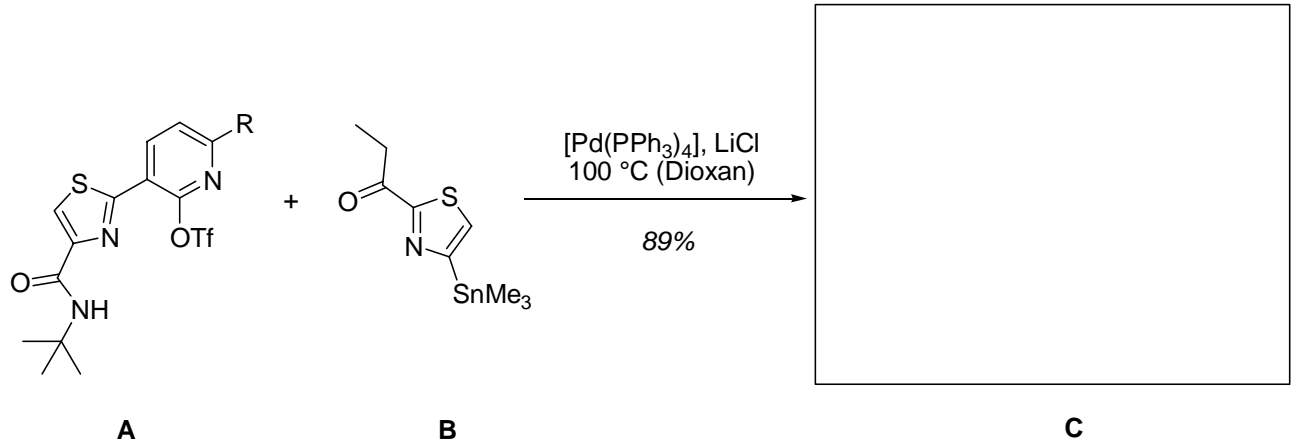
- a) Die Verbindung **B** soll ausgehend von dem Alkohol **A** mit Hilfe einer palladium-katalysierten Kreuzkupplung synthetisiert werden. Welche Kreuzkupplungsmethode kann man hierfür verwenden? (1 Punkt)
- b) Ergänzen Sie die Reagenzien, durch die das metallorganische Reagenz gebildet wird, sowie die für die Kreuzkupplung erforderlichen Reaktionsbedingungen. (4 Punkte)
- c) Als Schlüsselschritt soll eine Mitsunobu-Reaktion verwendet werden, um aus dem Alkohol **C** den Zyklus **D** aufzubauen. Ergänzen Sie die dafür notwendigen Reaktionsbedingungen und geben Sie die gebildete Verbindung **D** an. (4 Punkte)

d) Erklären Sie die Stereochemie anhand des Mechanismus. (4 Punkte)

e) Wie könnte man theoretisch das (S)-Zearalan erhalten und welche Reaktionsbedingungen würde man hierfür verwenden? (2 Punkte)

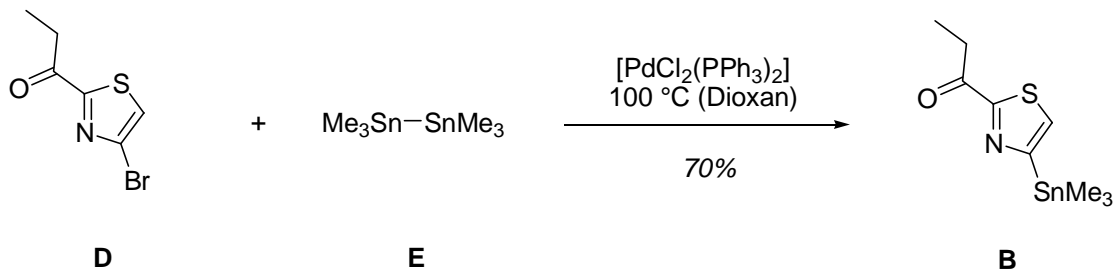
Aufgabe 7

Die Stille-Kupplung zeigt große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Die folgende Reaktion ist ein schönes Beispiel für diesen Befund.



a) Zeichnen Sie das Produkt **C** dieser Reaktion. (2 Punkte)

Die Darstellung des Trimethylstannans **B** erfolgte hier mit Hilfe einer Palladium-katalysierten Reaktion ausgehend von Bromid **D** und Hexamethyldizinn (**E**).



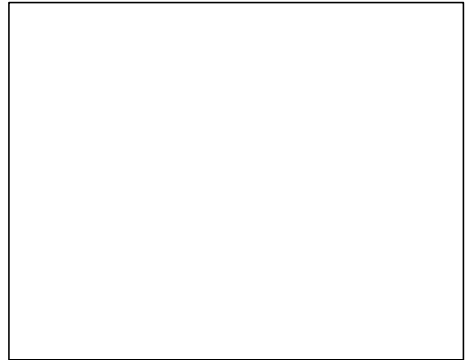
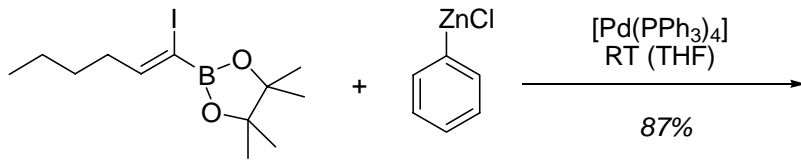
b) Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion und benennen Sie die einzelnen Teilschritte. (6 Punkte)

c) Warum erfolgte die Darstellung von **B** nicht über einen Halogen-Metall-Austausch und eine anschließende Reaktion mit Trimethylzinnchlorid? (2 Punkte)

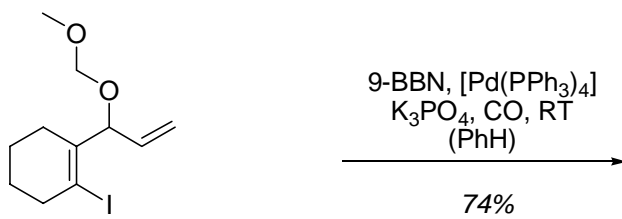
Aufgabe 8

Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionen an. (6 Punkte)

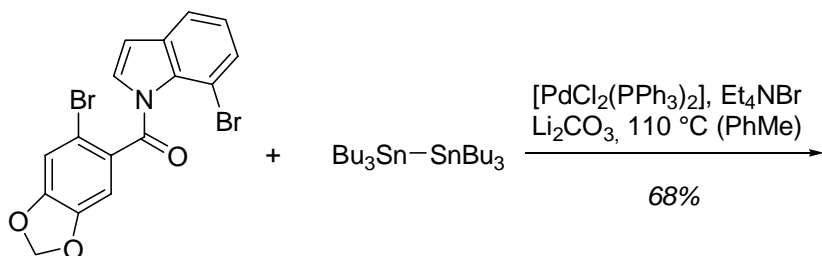
a)



b)



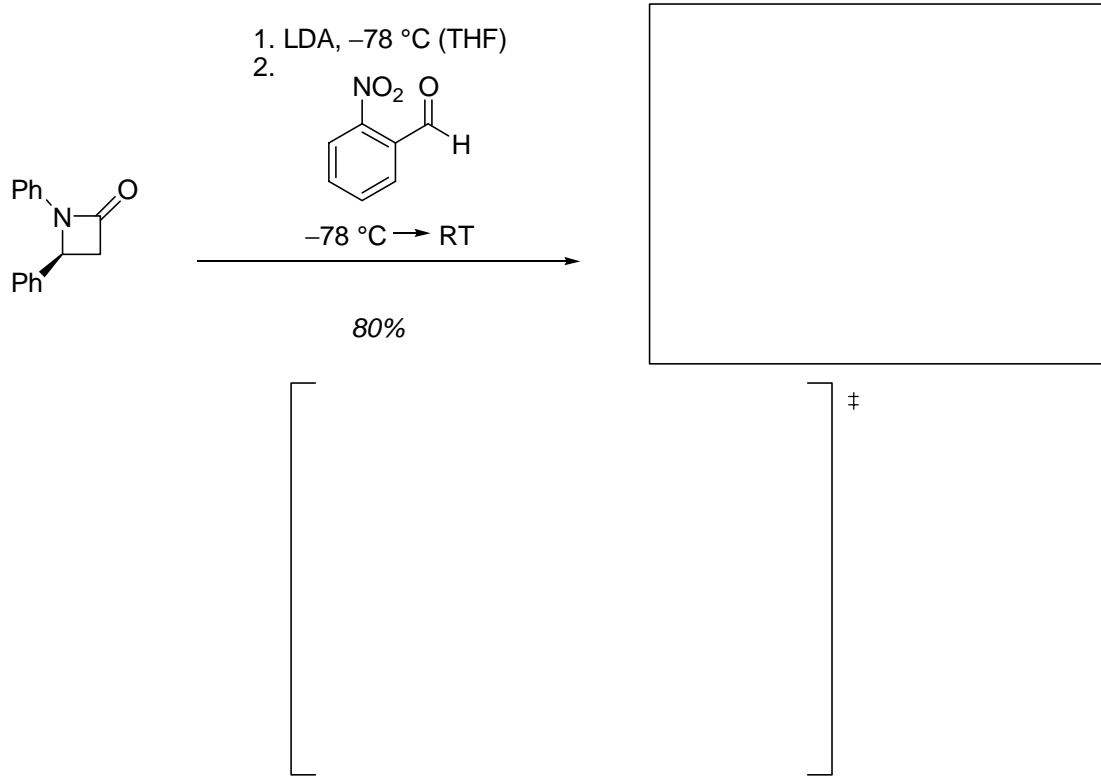
c)



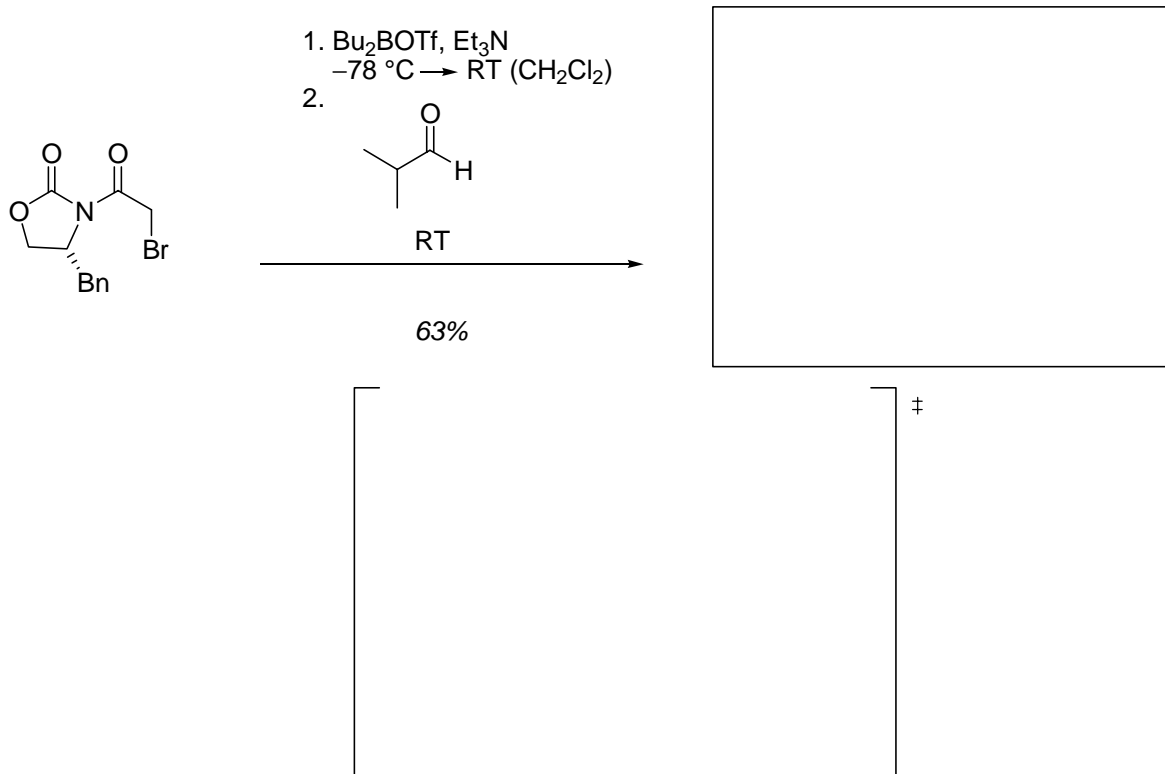
Aufgabe 9

Welches sind die Produkte der folgenden Umsetzungen? Zeichnen Sie jeweils auch den Zimmerman-Traxler-Übergangszustand. (10 Punkte)

a)

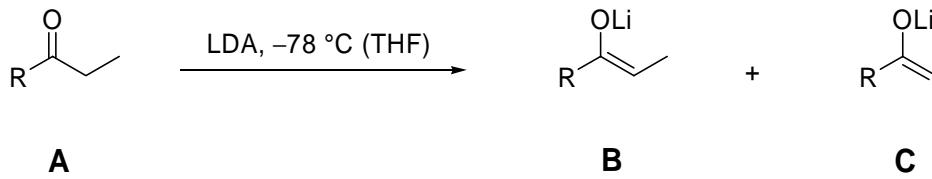


b)



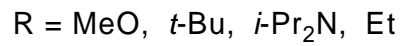
Aufgabe 10

Bei der Reaktion einer Carbonylverbindung **A** mit LDA entsteht ein Gemisch der (O)-*Z*- und (O)-*E*- Enolate **B** und **C**.



Das Verhältnis von *Z/E* hängt dabei stark von der Natur des Rests R ab.

- a) Ordnen Sie die folgenden Reste nach steigenden *Z/E*-Verhältnis der gebildeten Enolate.
(4 Punkte)



- b) Wie kann man das Verhältnis der gebildeten Enolate bestimmen? (1 Punkt)