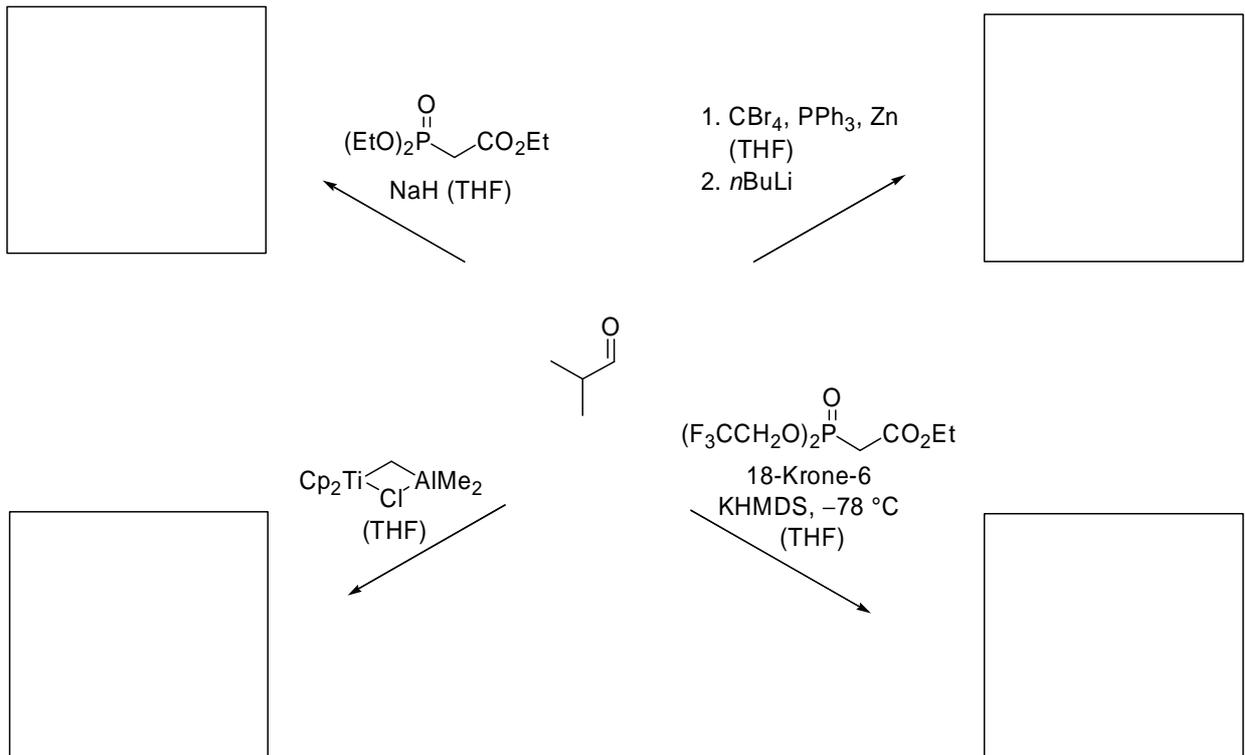




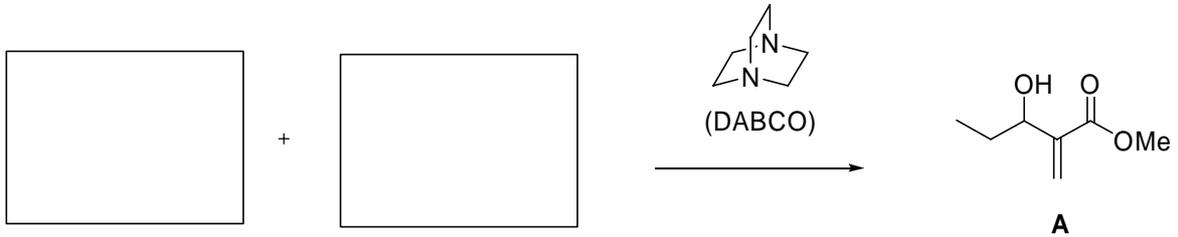
**Aufgabe 1**

Aldehyde können wertvolle Ausgangsmaterialien für verschiedenste Reaktionen sein. Geben Sie die Produkte der Reaktionen von *iso*-Butyraldehyd (2-Methylpropanal) an. (8 Punkte)



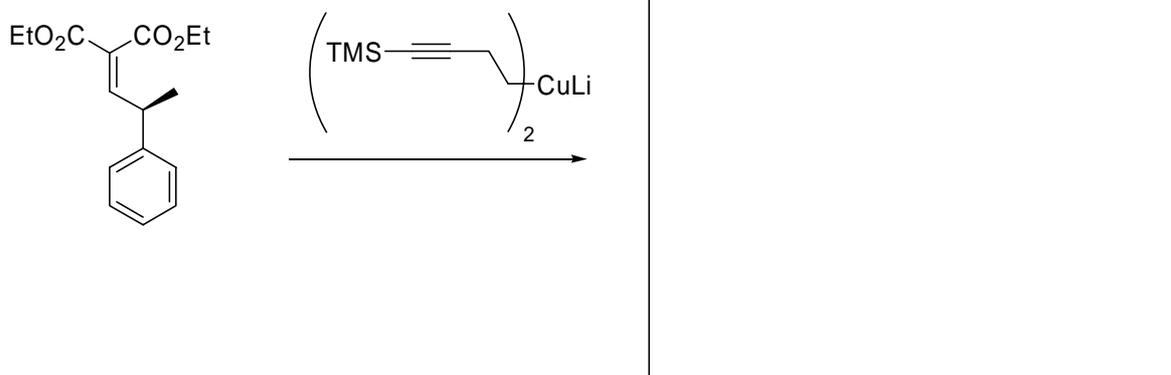
**Aufgabe 2**

- a)  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen sind interessante organische Verbindungen. Wie lässt sich Verbindung **A** mit Hilfe des Diamins DABCO darstellen? (4 Punkte)



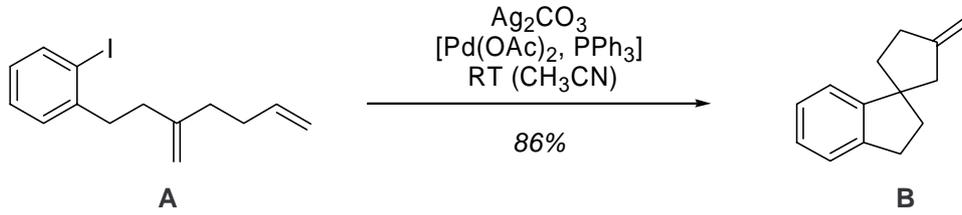
Welche Aufgabe erfüllt das Diamin DABCO? (2 Punkte)

- b)  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen reagieren mit Cupraten. Geben Sie das Produkt der unten gezeigten Reaktion an. Beachten Sie dabei die Stereochemie. (2 Punkte)



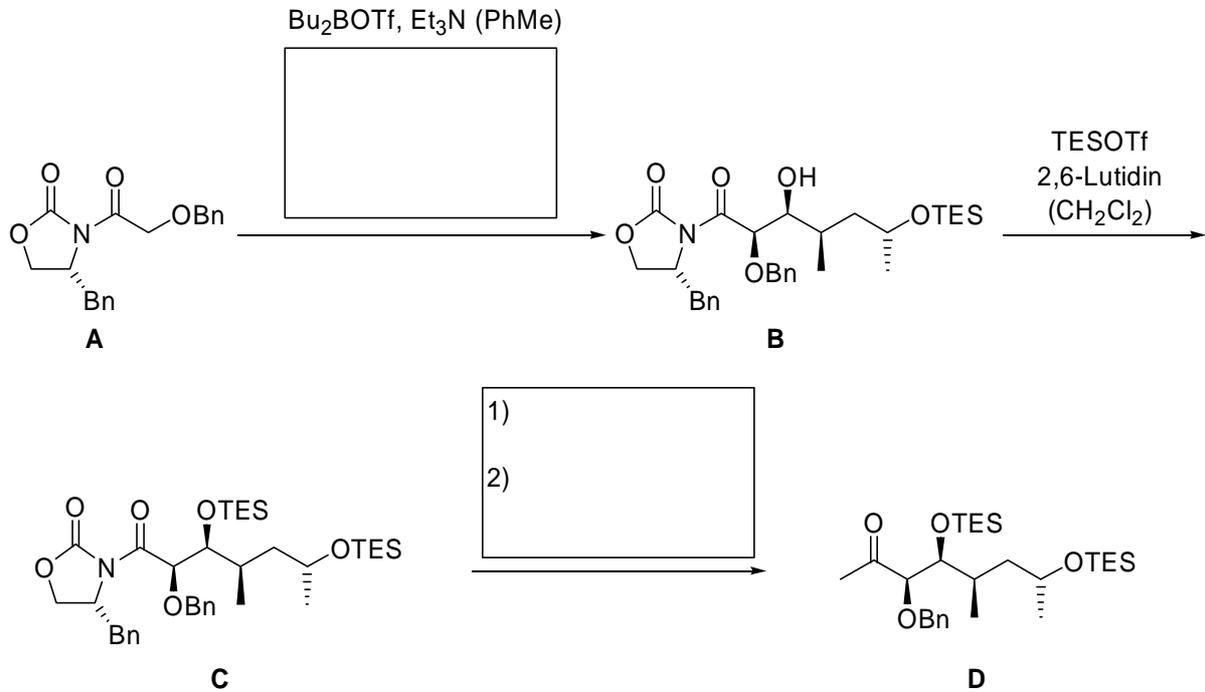
**Aufgabe 3**

Bei der folgenden Palladium-katalysierten Reaktion entsteht ausgehend von Dien **A** der Spirocyclus **B**. Erklären Sie die Bildung des Produkts anhand der auftretenden Zwischenstufen. (6 Punkte)

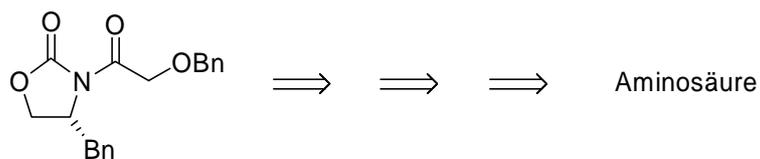


**Aufgabe 4**

Für die Synthese des Ketons **D** wurde als Schlüsselschritt eine diastereoselektive Aldolreaktion mit Hilfe eines *Evans*-Auxiliars verwendet, um zwei stereogene Zentren aufzubauen.



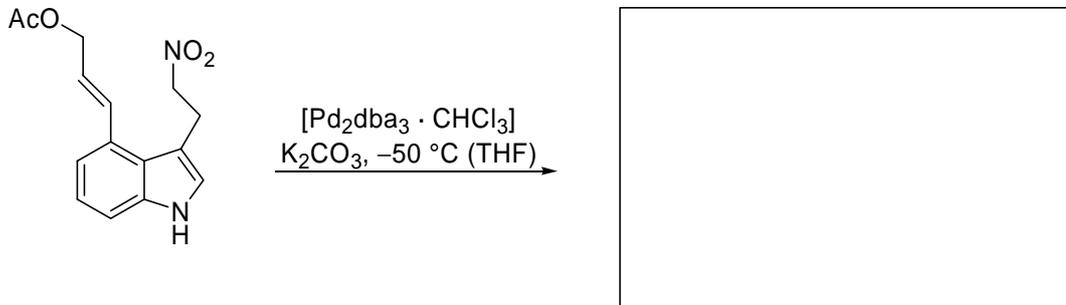
- a) Das Oxazolidinon **A** kann ausgehend von einer Aminosäure in einer dreistufigen Synthese gewonnen werden. Wie lautet der Name der gesuchten Aminosäure? Geben Sie Reaktionsbedingungen und Zwischenprodukte dieser Syntheseroute an. (8 Punkte)



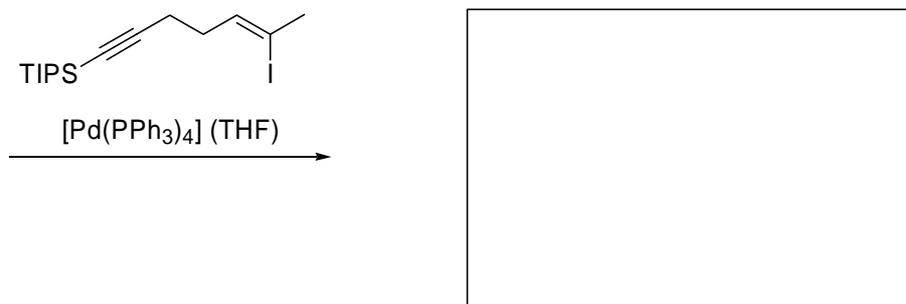
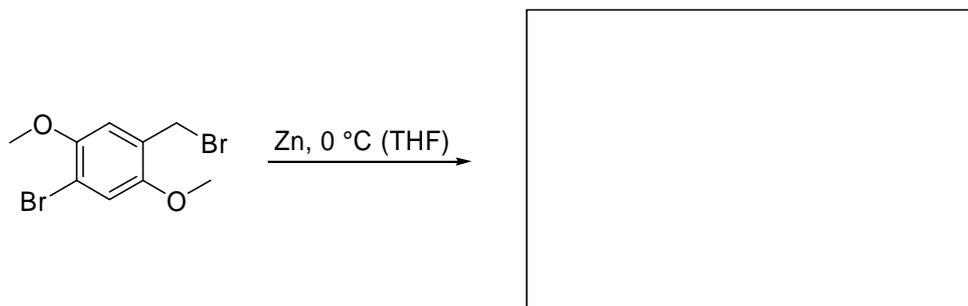
- b)** Ergänzen Sie das fehlende Edukt in der Umsetzung des Oxazolidinons **A** zu der Verbindung **B** und erklären Sie anhand des Übergangszustands wie das **Auxiliar** die beobachtete Diastereoselektivität bedingt. (8 Punkte)
- c)** Für die beobachtete Diastereoselektivität ist jedoch nicht nur das Auxiliar entscheidend sondern im Sinne einer doppelten Stereodifferenzierung, spielt zusätzlich ein weiterer lenkender Effekt eine Rolle. Wie heißt der gesuchte zweite Effekt (bitte **eine** Antwort ankreuzen)? (2 Punkte)
- 1,3-Allylspannung                       Cyclische Stereokontrolle
- Felkin-Anh*-Kontrolle                       Chelat-Kontrolle
- d)** Der geschützte Alkohol **C** wird schließlich in einer zweistufigen Synthese zu dem gesuchten Keton **D** umgesetzt. Ergänzen Sie die dafür notwendigen Reagenzien. (4 Punkte)

### Aufgabe 5

- a) Die Palladium-katalysierte Allylierung kann für einen einfachen Zugang zu *Ergot*-Alkaloiden nutzen. Welches Produkt entsteht dabei? (2 Punkte)



- b) Ergänzen Sie bei der unten abgebildeten Kreuzkupplung das Intermediat und das Produkt. (4 Punkte)

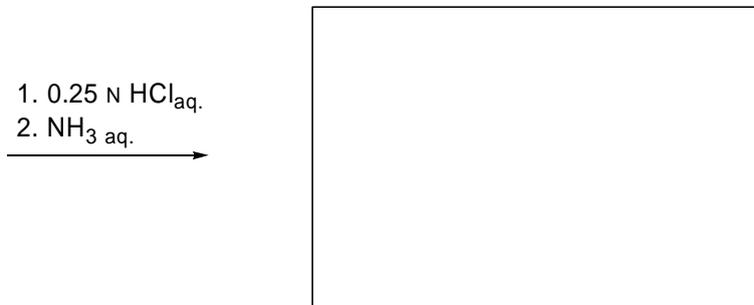
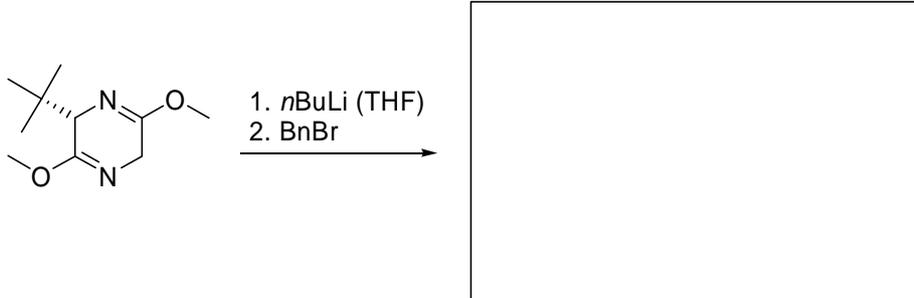


- c) Wie heißt die Reaktion? (1 Punkt) \_\_\_\_\_

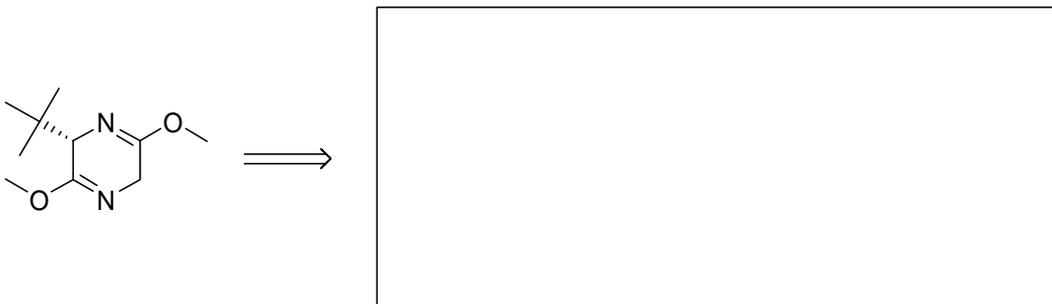
- d)** Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion und benennen Sie die einzelnen Teilschritte. Welches ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt? (6 Punkte)

### Aufgabe 6

- a) Zur enantioselektiven Herstellung von Aminosäuren wird oft auf die *Schöllkopf*-Methode zurück gegriffen. Ergänzen Sie die Produkte. (4 Punkte)

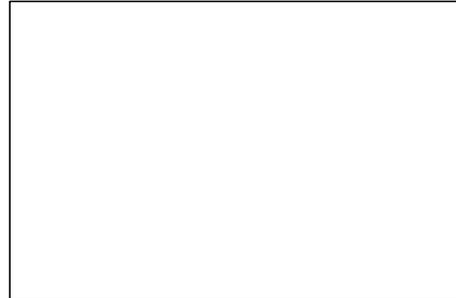
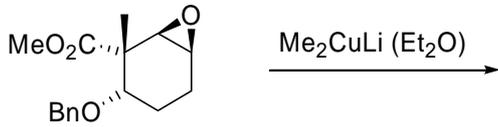


- b) Auf welchen Aminosäuren basiert der Bislactimether? (2 Punkte)

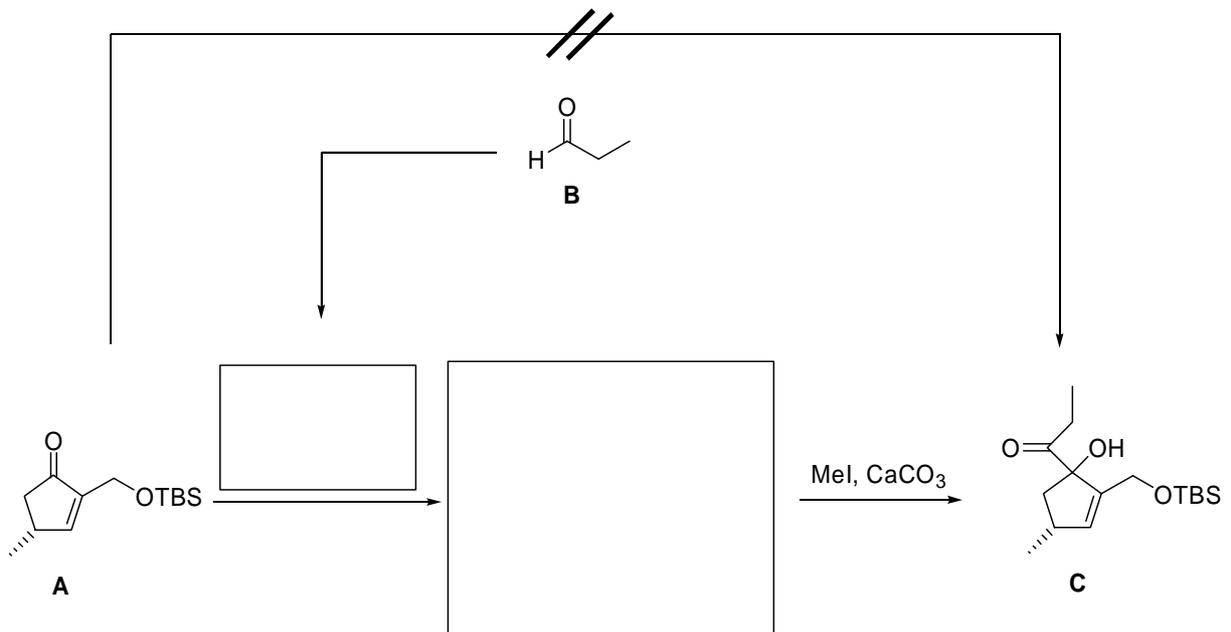


## Aufgabe 7

- a) Welche Produkte entstehen bei der Umsetzung mit Cupraten? (4 Punkte)

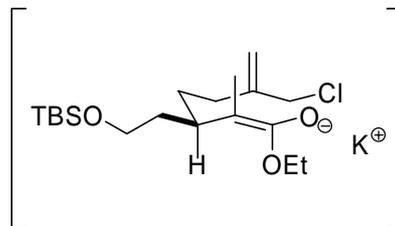
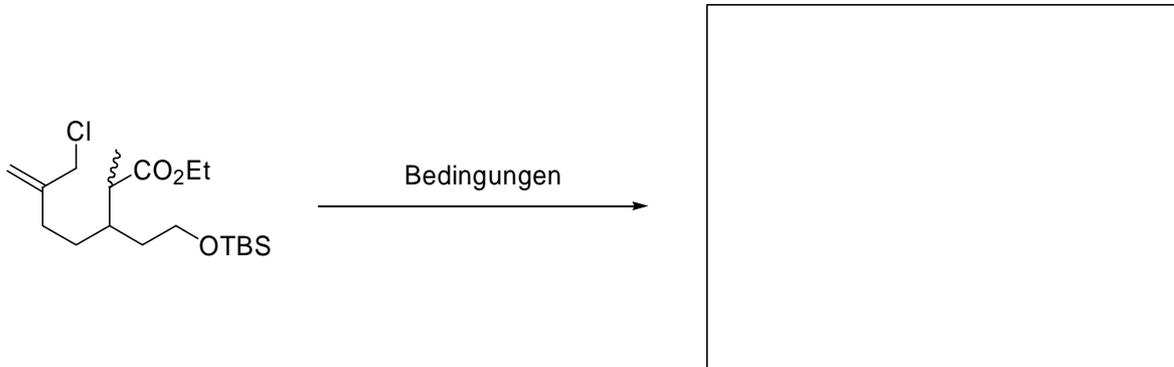


- b) Die Reaktion der Verbindungen **A** und **B** kann nicht zum gewünschten Produkt **C** führen. Der Aldehyd **B** muss für das erfolgreiche Gelingen zuerst umgepolt werden. Wie sieht der Umweg aus? Ergänzen Sie Produkt und Reagenzien. (4 Punkte)



**Aufgabe 8**

- a) In der folgenden Cyclisierung wird ein Stereozentrum selektiv aufgebaut. Geben Sie das entstehende Hauptprodukt an. (2 Punkte)

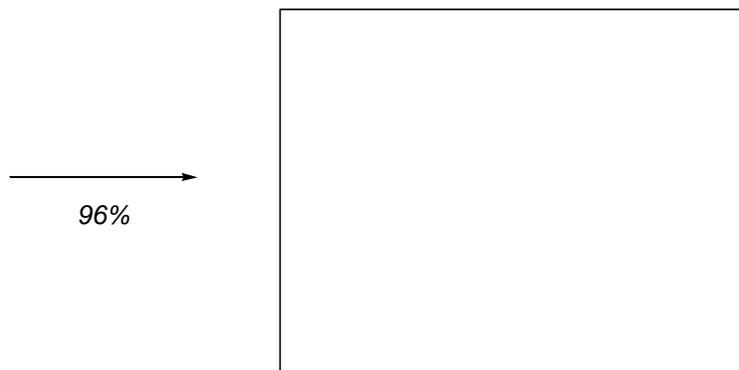
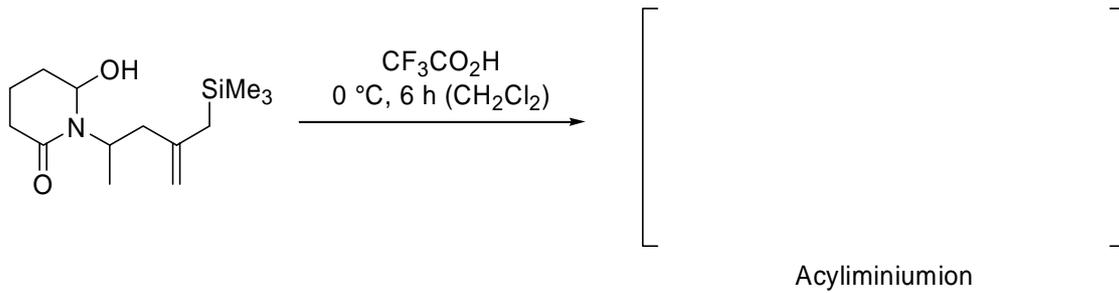


Welches sind die geeigneten Reaktionsbedingungen für die obige Umsetzung?  
(2 Punkte)

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> KCN, 18 h (Dioxan)   | <input type="checkbox"/> $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ , $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 11 h (THF)            |
| <input type="checkbox"/> KI, RT, 2 h (Aceton) | <input type="checkbox"/> $\text{KClO}_4$ , $0\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min (MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ) |

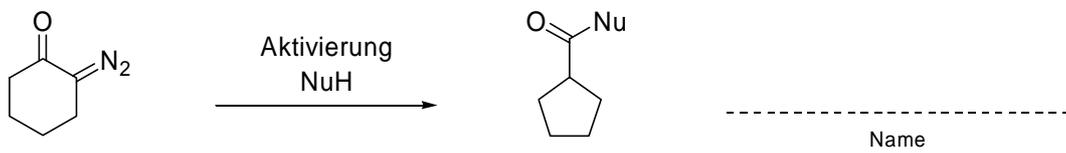
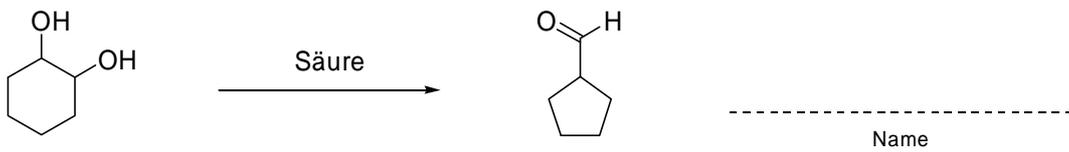
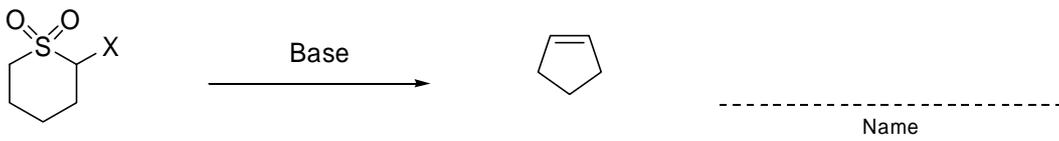
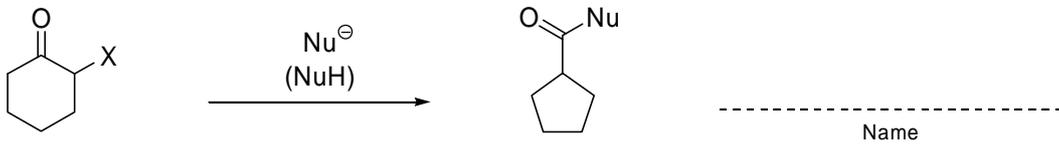
Welcher Effekt ist für die Stereokontrolle in dieser Reaktion verantwortlich? (2 Punkte)

- b) Wieder einmal wird der  $\beta$ -Siliciumeffekt ausgenutzt, um hohe Selektivität in der Umsetzung zu erreichen. Im ersten Schritt wird ein Acyliminiumion generiert, welches dann selektiv in 96% Ausbeute zu einem Produkt abreagiert. Geben Sie die Struktur des Acyliminiumions und die des Produktes an und lassen Sie dabei die Stereoselektivität außer Acht. (4 Punkte)



**Aufgabe 9**

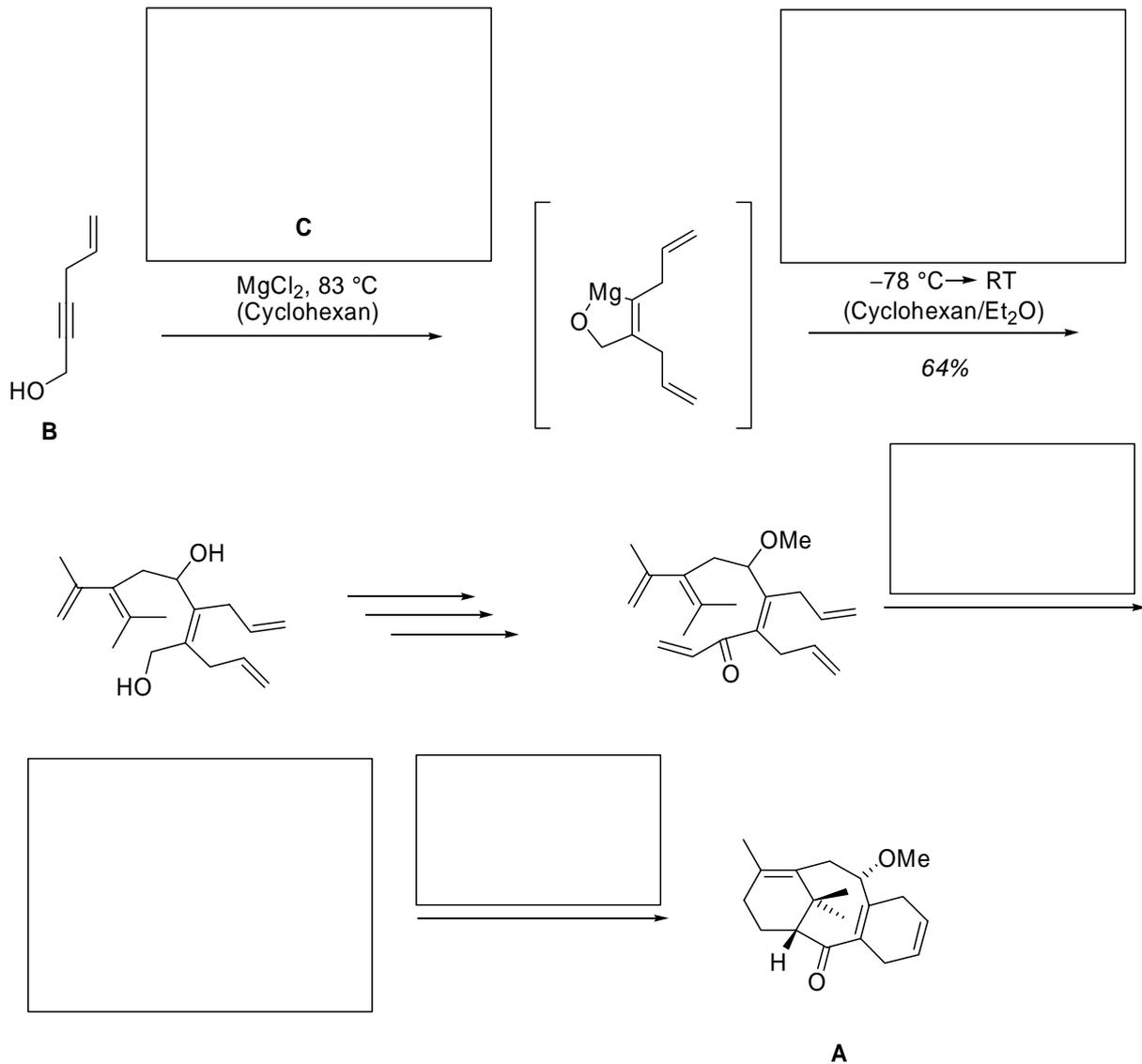
Im Folgenden sind vier Umlagerungs-Reaktionen schematisch dargestellt. Geben Sie den Namen der jeweiligen Reaktion an und skizzieren Sie den Mechanismus einer dieser Reaktionen. (8 Punkte)



**Aufgabe 10**

Im folgenden ist ein synthetischer Zugang zum *Taxol*-Fragment **A** dargestellt. Ergänzen Sie die fehlenden Verbindungen und Reagenzien. Die Reihenfolge der letzten beiden Reaktionen kann frei gewählt werden.

Tipp: Bei der Reaktion von Alkohol **B** mit Verbindung **C** handelt es sich um eine Carbo-metallierung. (10 Punkte)



Wie viele Äquivalente von Reagenz **C** benötigt man mindestens? (1 Punkt)