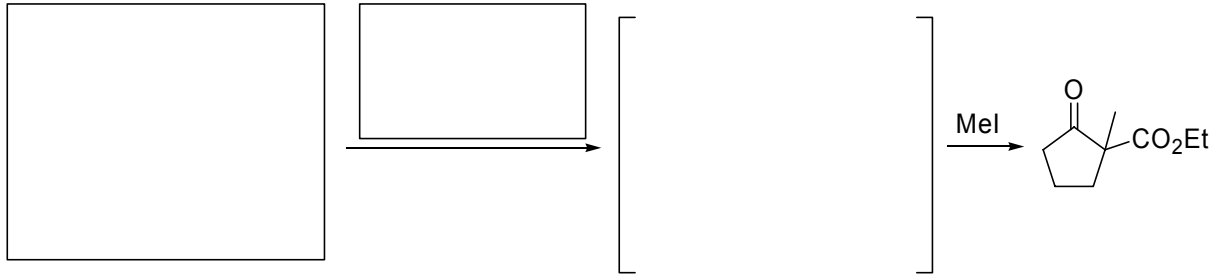


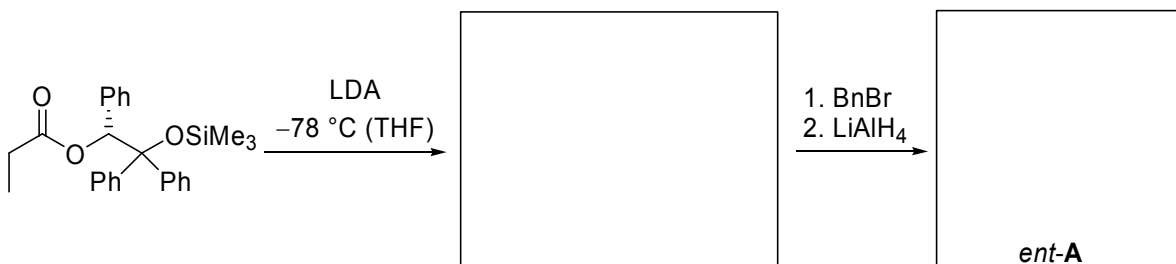
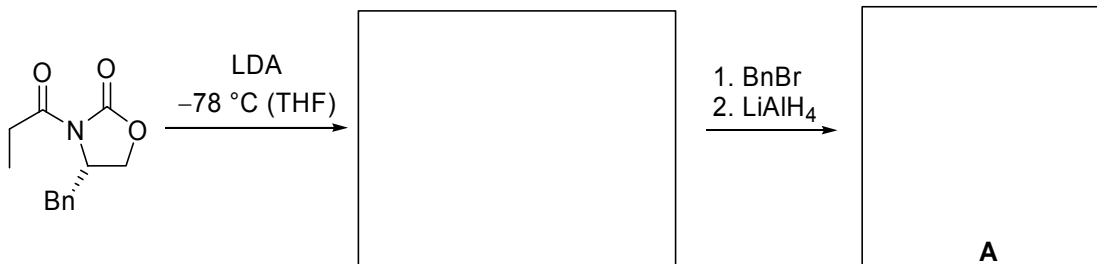


**Aufgabe 1**

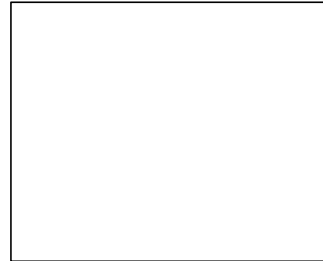
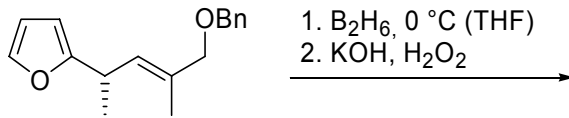
- a) Formulieren Sie das (nichtcyclische) Edukt, Reagentien und das Intermediat.  
(4 Punkte).



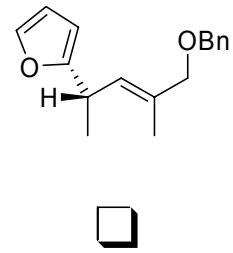
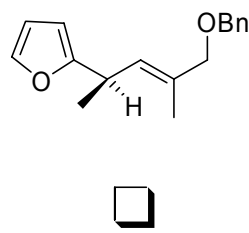
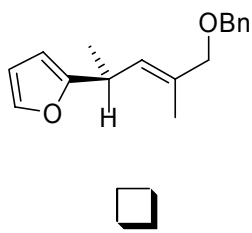
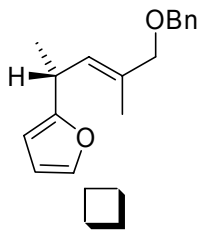
- b) Im Folgenden sollen die beiden Enantiomere **A** und *ent-A* hergestellt werden (Bn = Benzyl). Wie sehen die Enantiomere aus? Welche Enolate treten intermediär auf? Beachten Sie, dass beide Auxiliare die Rückseite abschirmen. (6 Punkte)



- c) Welches Produkt entsteht bei der unten gezeigten Hydroborierung? Achten Sie auf die Stereochemie. (2 Punkte)

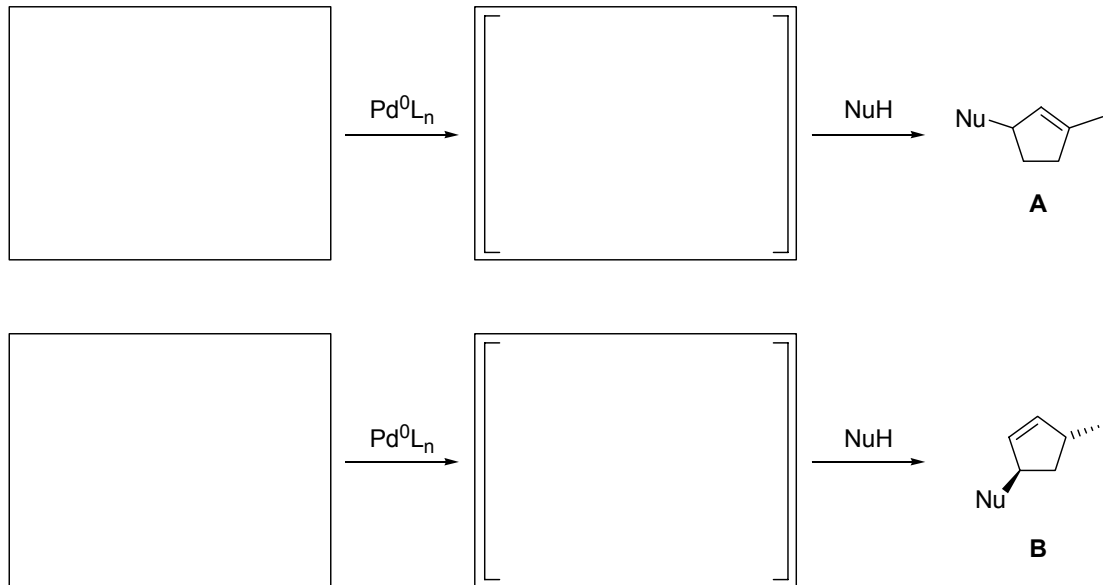
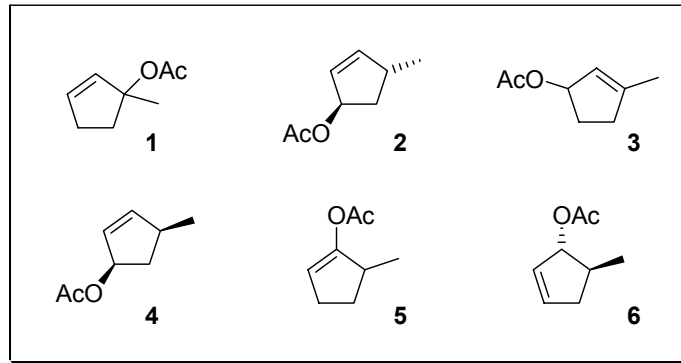


- Wählen Sie durch Ankreuzen die für die Selektivität des Boranangriffs ausschlaggebende Vorzugskonformation aus. (1 Punkt)



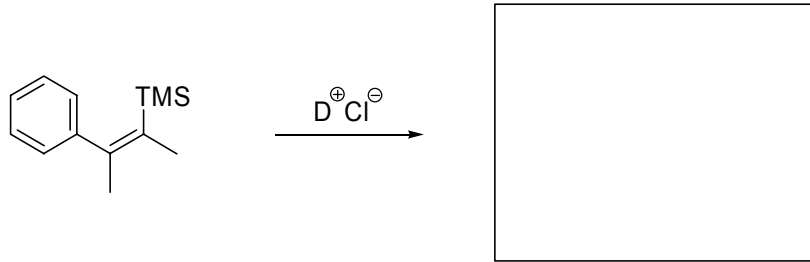
**Aufgabe 2**

Ordnen Sie den beiden Produkten **A** und **B** die entsprechenden Edukte **1-6** zu und begründen Sie Ihre Wahl mit dem entsprechenden Intermediat. Beachten Sie dabei auch, dass mehrere Ausgangsverbindungen für diese Umsetzungen in Frage kommen können. (6 Punkte)

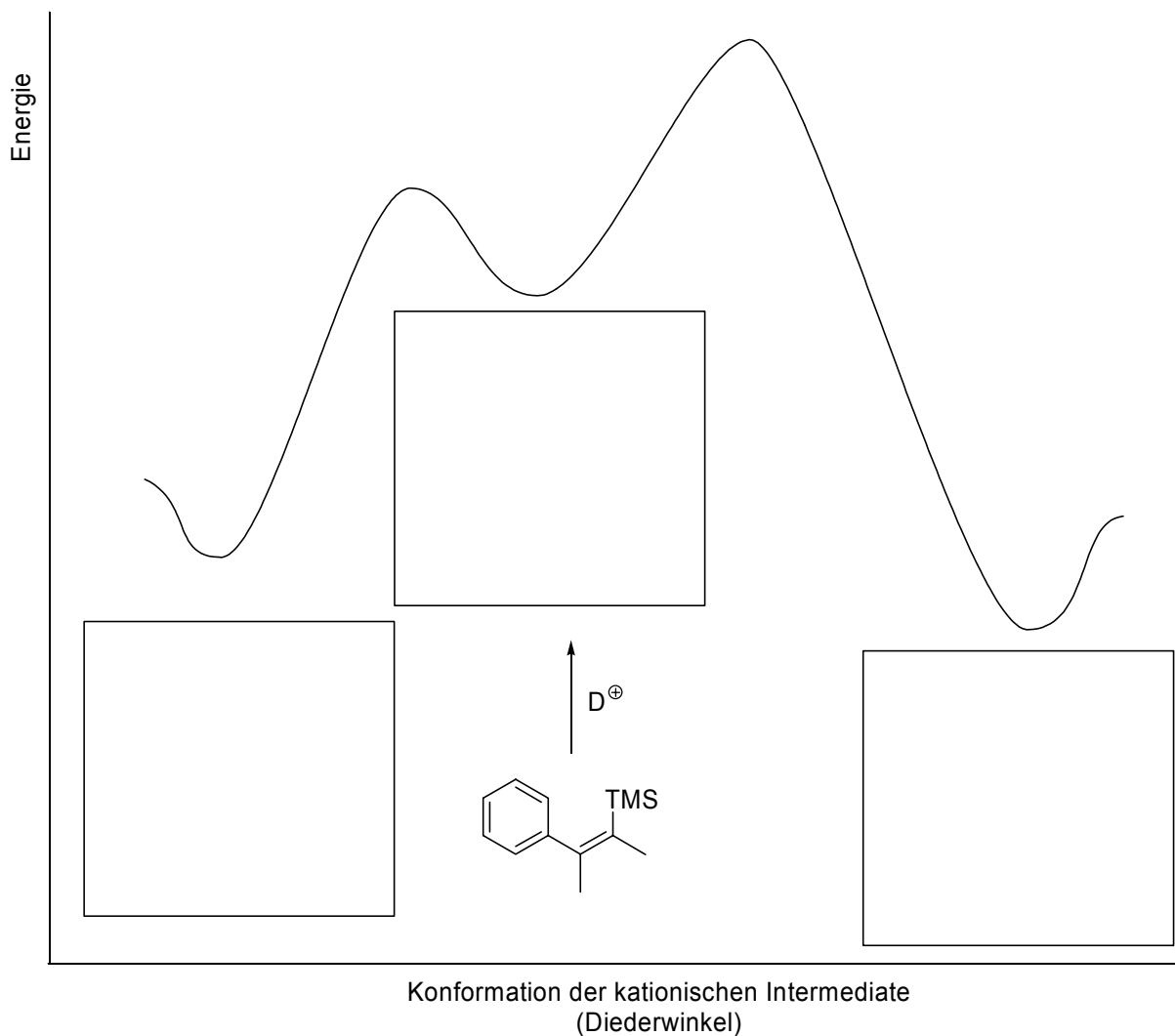


**Aufgabe 3**

Erklären Sie anhand der folgenden Reaktion (2 Punkte) *kurz*



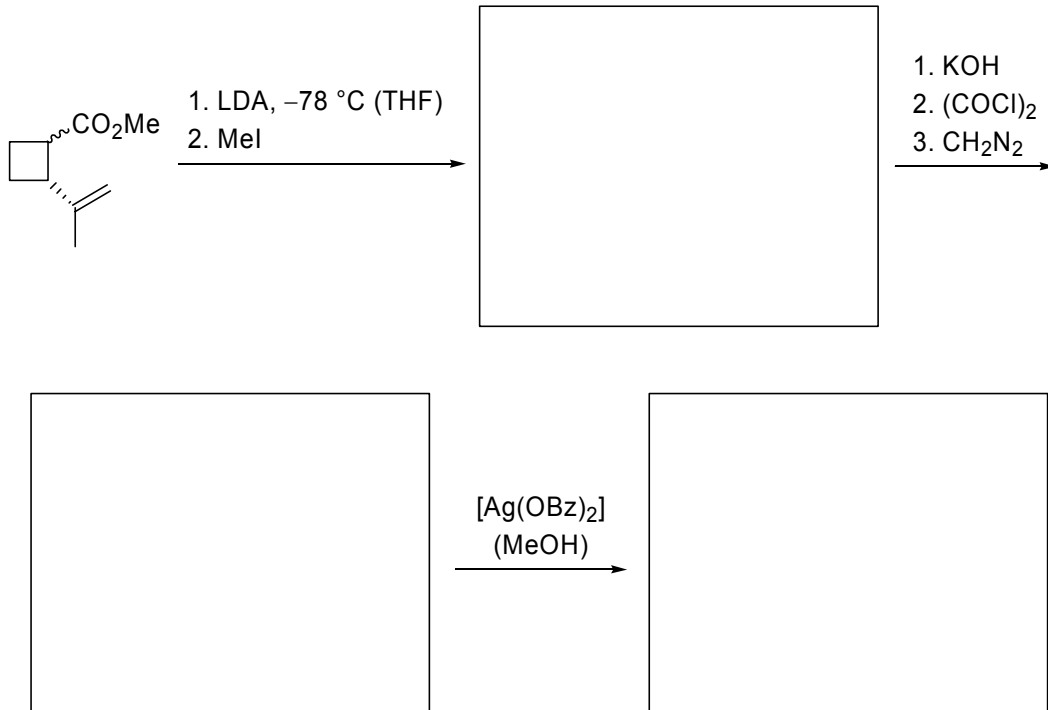
- a) die Regioselektivität anhand einer geeigneten Zeichnung und benennen Sie den auftretenden Effekt. (2 Punkte)
- b) Erklären Sie außerdem die zu erwartende Stereoselektivität (*E/Z*-Konfiguration der Doppelbindung) anhand der Konformationen des kationischen Intermediates (Newman-Projektion) unter Zuhilfenahme des abgebildeten Energiediagramms. (6 Punkte)



**Aufgabe 4**

Geben Sie bei folgenden Umlagerungen die entstehenden Produkte an. Beachten Sie dabei die Regio- und Stereochemie. (14 Punkte)

a)



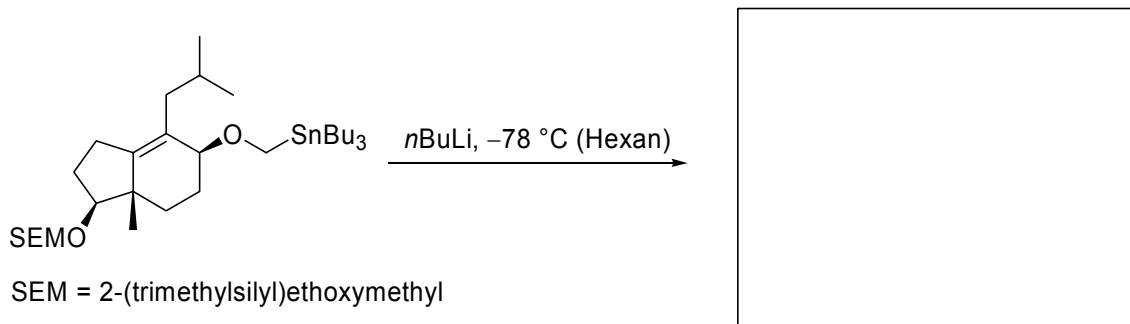
Welche Art von Stereokontrolle liegt im Schritt der Enolatalkylierung vor?

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

Um welche Umlagerung handelt es sich?

- Pinakol-Umlagerung  
 Arndt-Eistert-Reaktion  
 [2,3]-Wittig-Umlagerung  
 Favorski-Umlagerung

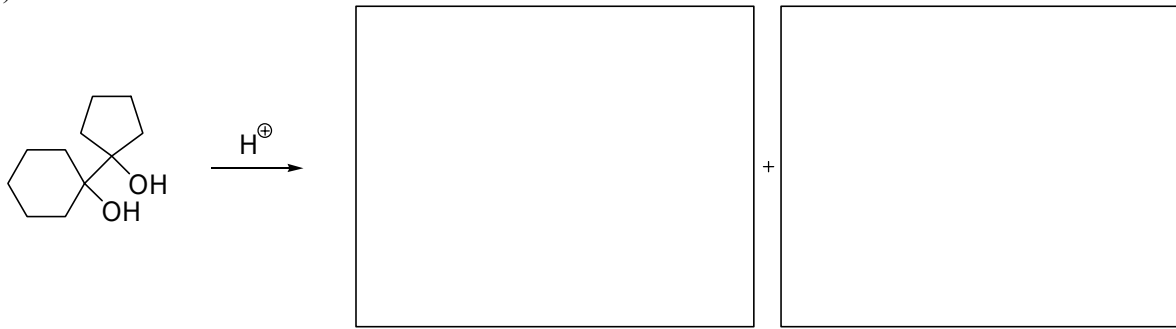
b)



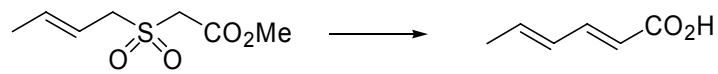
Wie heißt die Umlagerung?

- Stevens-Umlagerung  
 Pinakol-Umlagerung  
 [2,3]-Wittig-Umlagerung  
 Wolff-Umlagerung

c)



d)



Welche Reagentien werden für diese Reaktion benötigt?

KOH (*t*BuOH, H<sub>2</sub>O)

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub> (*t*BuOH, H<sub>2</sub>O)

KOH, CCl<sub>4</sub> (*t*BuOH, H<sub>2</sub>O)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> (*t*BuOH, H<sub>2</sub>O)

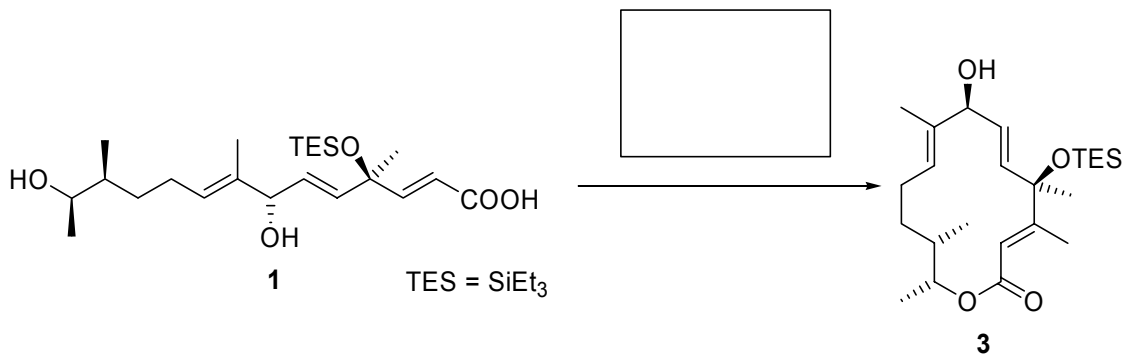
**Aufgabe 5**

Der Naturstoff *Cineromycin B* (**3**) konnte nach 16 Synthesestufen durch eine abschließende Makrocyclisierung hergestellt werden. (10 Punkte)

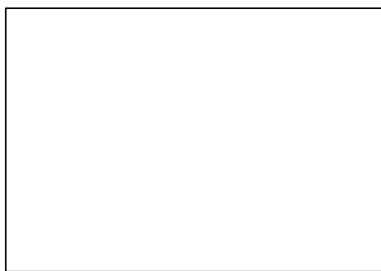
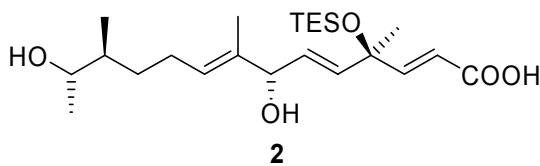
- a) Ergänzen Sie die fehlenden Reagentien und wählen Sie den richtigen Namen für das Cyclisierungsverfahren.

Yamamoto  
 Yamaha

Tamagotchi  
 Yamaguchi

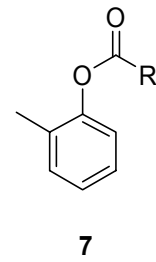
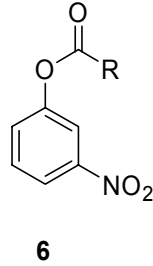
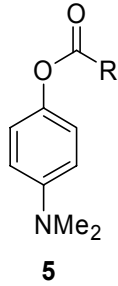
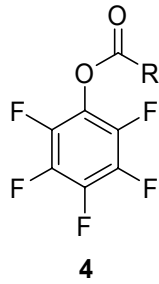


- b) Welches Verfahren zur Makrolactonisierung würden Sie vorschlagen, wenn die eingeschlagene Syntheseroute nicht zur Säure **1** geführt hätte, sondern zu deren Epimer **2**? Begründen Sie ausgehend von den entsprechenden reaktiven Intermediaten (Zeichnung) weshalb als Ausgangsverbindung für die Cyclisierungen die unterschiedlichen Stereoisomere **1** bzw. **2** benötigt werden. Kennzeichnen Sie jeweils die elektrophile und nucleophile Position.





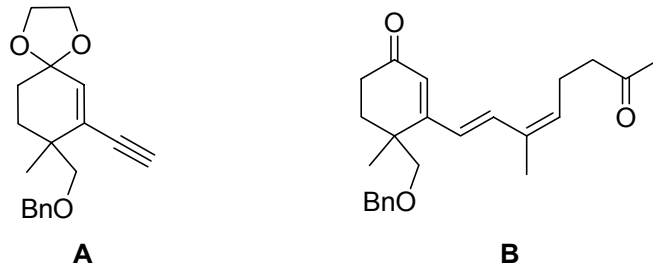
- c) Zur intramolekularen Lactamisierung bedient man sich fast ausschließlich der Aktivierung der Säure, wobei häufig verschieden substituierte Phenolester eingesetzt werden. Ordnen Sie die entsprechenden Phenolester **4-7** nach ihrer zu erwartenden Reaktivität bei derartigen Cyclisierungen und begründen Sie dies *kurz*.



**Aufgabe 6**

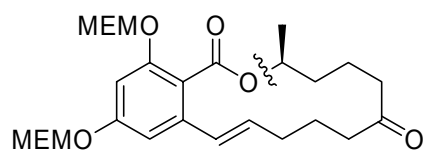
- a) Formulieren Sie, welches Produkt bei der Stille-Reaktion von Ethinyl(tributyl)stannan und Phenyltriflat in Gegenwart von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und einem Überschuß an  $\text{LiCl}$  entsteht. (1 Punkt)
- b) Beschreiben Sie an Hand dieser Reaktion den Katalysecyclus. Vergessen Sie nicht die drei wichtigen Schritte und die jeweiligen Oxidationszahlen von Palladium anzugeben. (8 Punkte)
- c) Bei einigen  $\text{Pd}(0)$ -katalysierten Reaktionen werden fallweise  $\text{Pd}(\text{II})$ -Salze eingesetzt. Um die aktive Katalysatorspezies zu erhalten, muss das Palladium reduziert werden. Wodurch wird es reduziert? (1 Punkt)
- d) Nennen Sie drei Kreuzkupplungsreaktionen und geben Sie jeweils die Ausgangs-  
verbindung an, die in der Reaktion als Nucleophil reagiert. (3 Punkte)

- e) Schlagen Sie ausgehend von Alkin **A** eine dreistufige Synthese von Trien **B** vor. Bei der zentralen Reaktion soll es sich um eine Pd(0)-katalysierte Kreuzkupplung handeln. (5 Punkte)



### Aufgabe 7

Welche retrosynthetischen Schnitte würden Sie setzen? Nennen Sie das Edukt für den angezeigten Schnitt. Geben Sie zwei weitere Möglichkeiten an, den Makrocyclus zu schließen, wobei nur eine davon eine C-C-Verknüpfung sein soll. Geben Sie die Reaktionspartner und den Namen der jeweiligen Reaktion an. (10 Punkte)



MEM = Methoxyethoxymethyl

**Aufgabe 8**

a) Welche Reaktion gehen  $\text{RCu}$  oder  $\text{R}_2\text{CuLi}$  mit Epoxiden ein? Kreuzen Sie die richtige

Antwort an: (1 Punkt)

Mannich-Reaktion

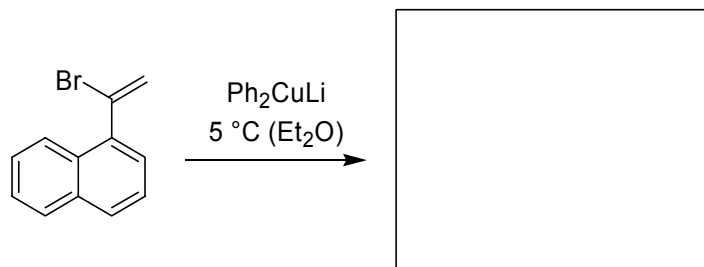
Ringöffnung

Makrocyclisierung

Wittig-Umlagerung

b) Nennen Sie einen gebräuchlichen Dummy-Liganden bei Heterocupraten. (1 Punkt)

c) Geben Sie das Produkt und die Cuprat-Synthese an. (3 Punkte)

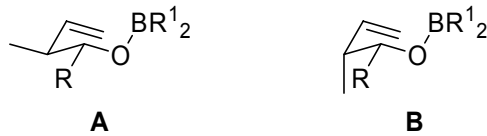


Herstellung von  $\text{Ph}_2\text{CuLi}$ :



**Aufgabe 10**

Allylborreagentien können Allylgruppen mit hoher Stereoselektivität übertragen. Verantwortlich sind dafür sechsgliedrige Übergangszustände, die beispielsweise bei der Reaktion mit Aldehyden durchlaufen werden. Im folgenden sind die Primärprodukte der Reaktion eines Aldehyds mit einem Allylboran angegeben.



- a) Welches Primärprodukt ist aus dem (*Z*)-konfigurierten Allylboran entstanden? (2 Punkte)
- b) Nur eines der Primärprodukte **A** und **B** führt nach Hydrolyse zu einem *syn*-konfigurierten Alkohol. Entscheiden Sie, welches der beiden Primärprodukte den *syn*-Alkohol liefert, und geben Sie den Alkohol in der gebräuchlichen Zick-Zack-Schreibweise an. (2 Punkte)