

Aufgabe 1

Geben Sie an Hand von selbst gewählten Beispielen an, welches Phosphor-Reagenz und welche Carbonylverbindung bei folgenden Reaktionen eingesetzt werden. Geben Sie auch die Reaktionsbedingungen an und formulieren Sie die jeweiligen Produkte. (9 Punkte)

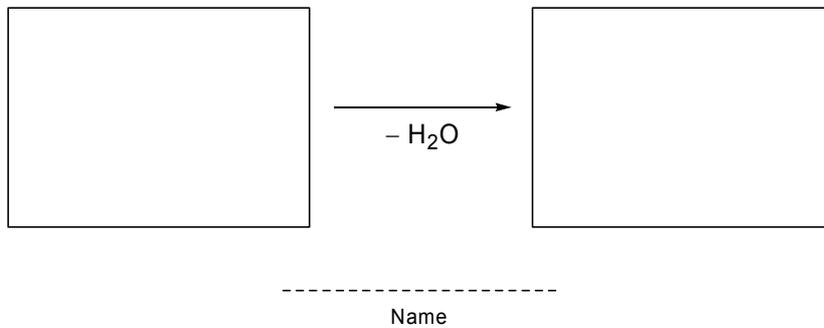
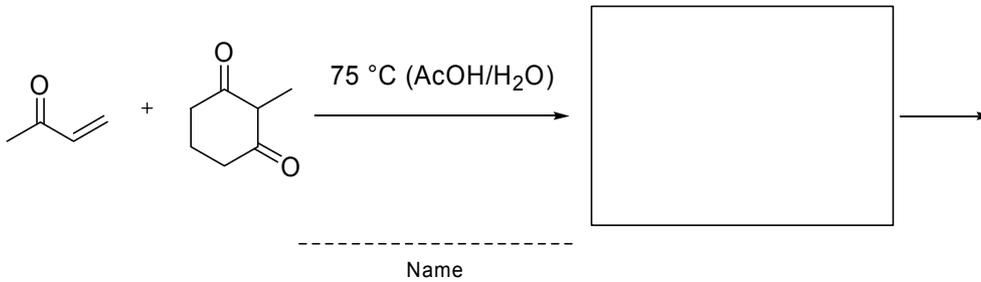
a) *Wittig-Reaktion*

b) *Horner-Emmons-Reaktion*

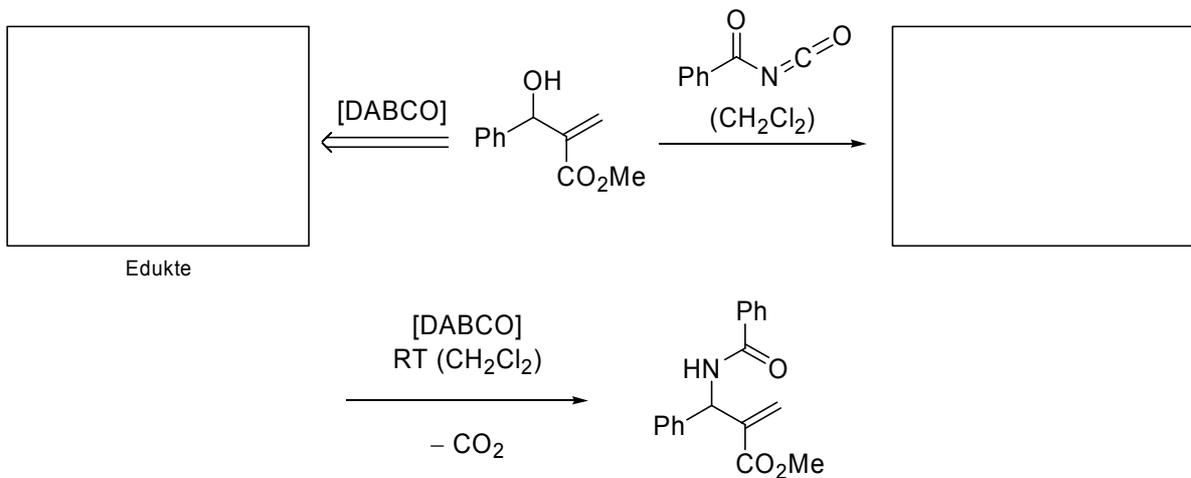
c) *Still-Gennari-Reaktion*

Aufgabe 2

- a) Wie sehen die Zwischenprodukte und das Endprodukt aus? Wie heißt die erste Reaktion und wie die Kombination der ersten Reaktion mit der anschließenden Kondensationsreaktion?
(7 Punkte)

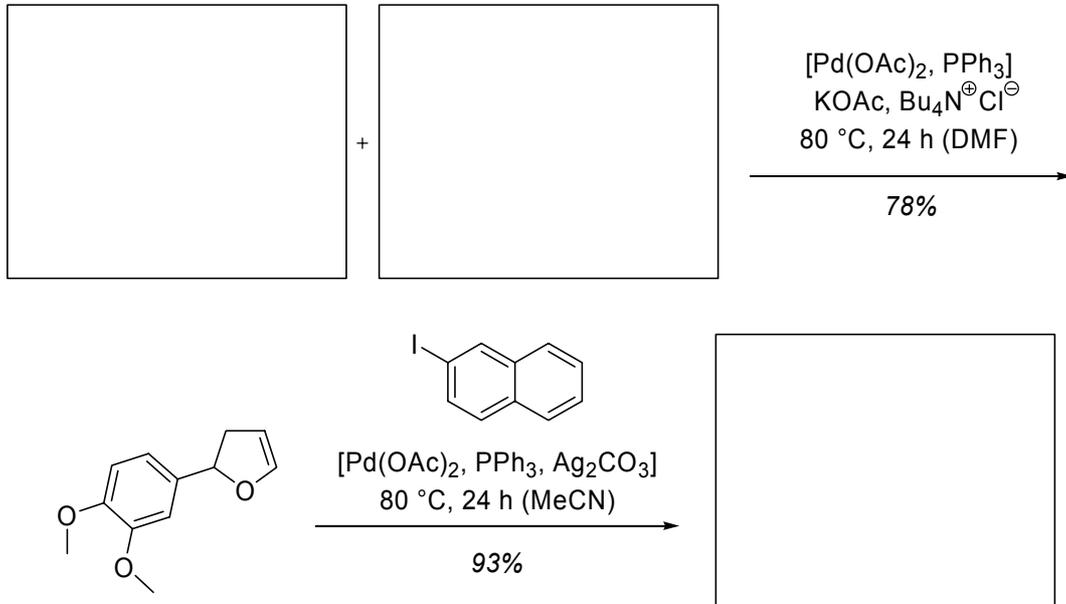


- b) Ergänzen Sie folgendes Schema. Wozu wird DABCO benötigt und wie sieht es aus?
(6 Punkte)

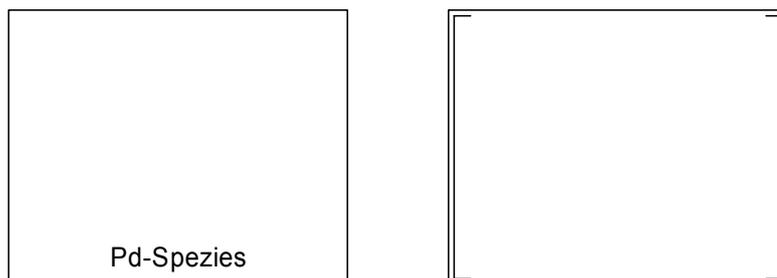


Aufgabe 3

In der folgenden Reaktionssequenz wird durch zwei aufeinander folgende Carbometal-lierungs-Reaktionen ein Diastereomer eines 2,5-substituierten Dihydrofurans aufgebaut. Die Relativkonfiguration des Produktes wird im zweiten Schritt festgelegt. Geben Sie die Edukte der ersten und das Produkt der zweiten Stufe an. (6 Punkte)

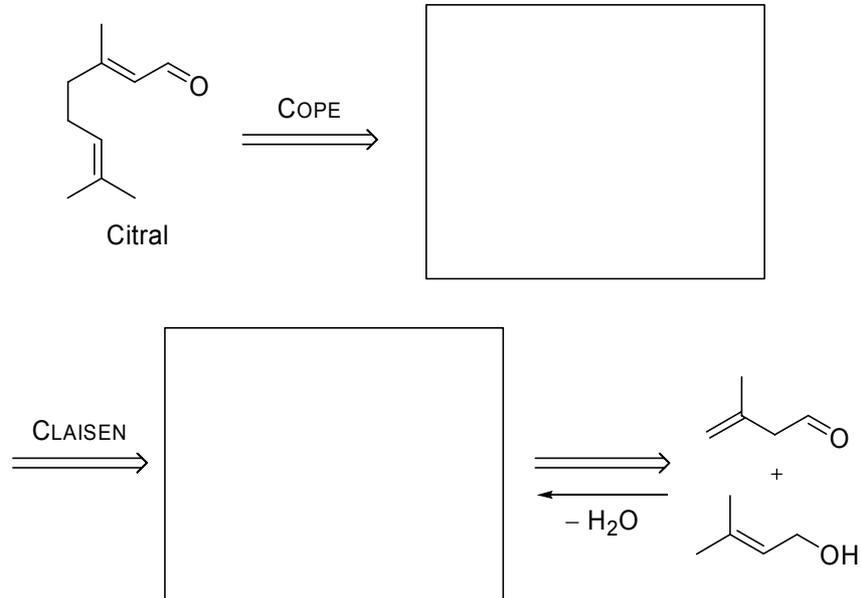


Im ersten Schritt erhält man nicht, wie vielleicht erwartet das 2,5-Dihydrofuran, sondern ein 2,3-Dihydrofuran. Die Doppelbindungswanderung wird durch die Palladiumspezies bewerkstelligt, die nach der β -Hydrideliminierung entsteht. Geben Sie diese an und im weiteren das für die Doppelbindungswanderung ausschlaggebende Intermediat. (2 Punkte)



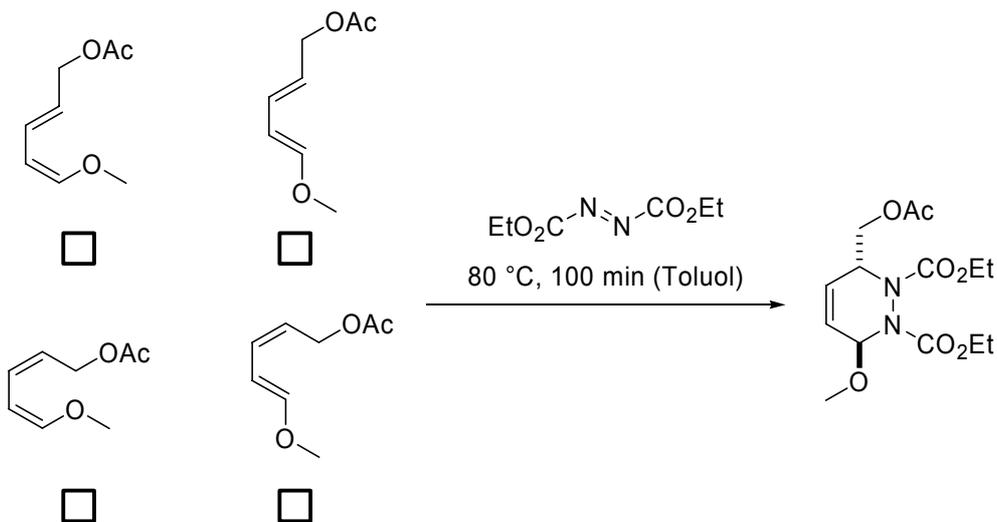
Aufgabe 4

- a) Die industrielle Synthese von Citral wird über eine Umlagerungssequenz von *Claisen*- und *Cope*-Umlagerung durchgeführt. Geben Sie die wichtigsten Zwischenprodukte an. (6 Punkte)



Die *Cope*-Umlagerung ist synthetisch nur dann sinnvoll einsetzbar, wenn das Gleichgewicht weit genug auf die Produktseite verschoben wird. Was ist in diesem Fall die Triebkraft für die *Cope*-Umlagerung die zu Citral führt? (2 Punkte)

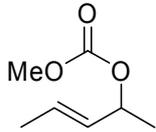
- b) *Diels-Alder*-Reaktionen sind dafür bekannt, dass durch durch sie bis zu vier Stereozentren in einem Schritt selektiv aufgebaut werden können. Hier sind es nur zwei. Kreuzen Sie das/die entsprechenden Edukte an, die zu dem gezeigten Produkt führen. (2 Punkte)

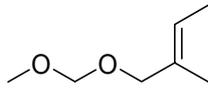


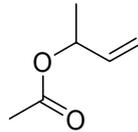
Zeichnen Sie den Übergangszustand der Reaktion und kennzeichnen Sie die für die Selektivität ausschlaggebenden Reaktionszentren. (2 Punkte)

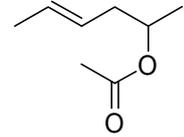
Aufgabe 5

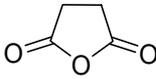
- a) Wählen Sie aus den gegebenen Reagenzien diejenigen aus, die für eine Palladium-katalysierte Allylierung eingesetzt werden können. (4 Punkte)

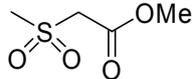


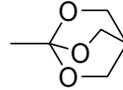


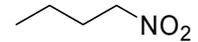










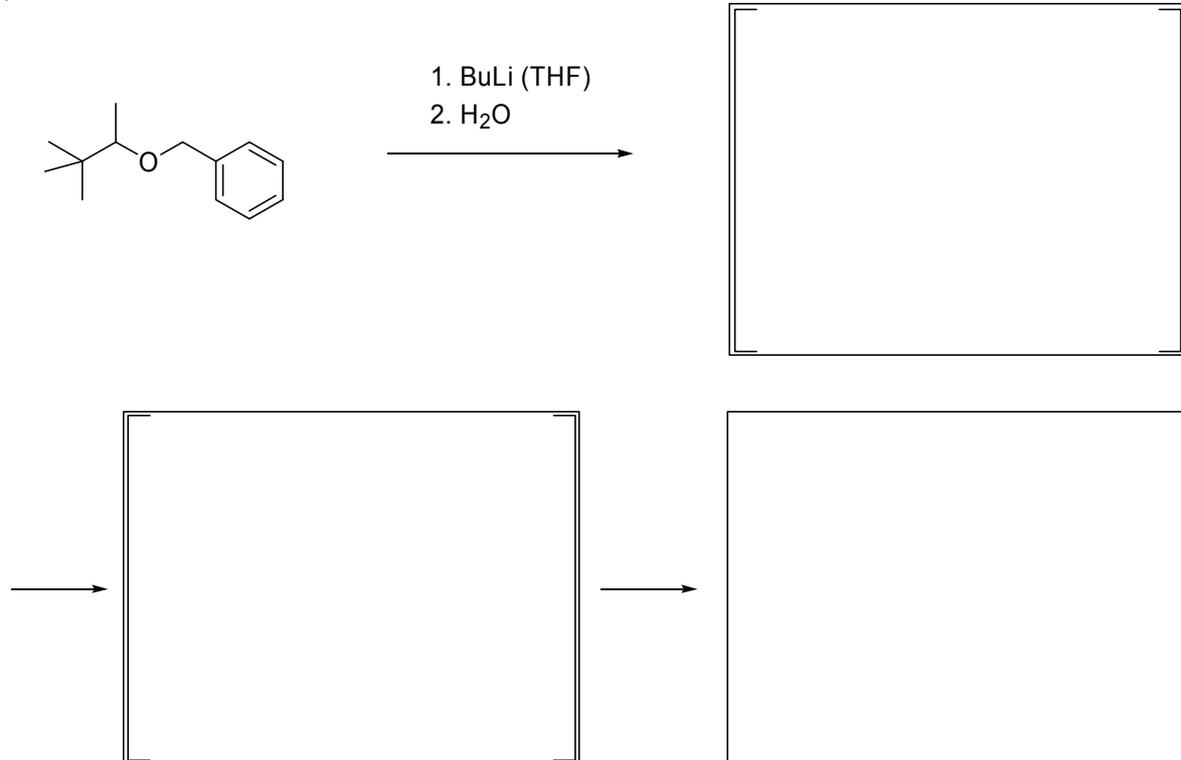


- b) Makrolactone werden heutzutage meistens mit dem *Yamaguchi*-Verfahren (**A**, Reagenzien: _____, DMAP) oder durch die *Mitsunobu*-Reaktion (**B**, Reagenzien: _____, PPh₃) hergestellt. Diese beiden Verfahren unterscheiden sich dabei in Bezug auf die Aktivierung bestimmter Teile des Moleküls. Während bei **A** _____ aktiviert wird und _____ als Nukleophil dient, wird bei **B** _____ aktiviert und _____ ist das Elektrophil. Die Methode **A** verläuft dabei stereochemisch gesehen unter _____ der Konfiguration während **B** unter _____ der Konfiguration stattfindet. (4 Punkte)

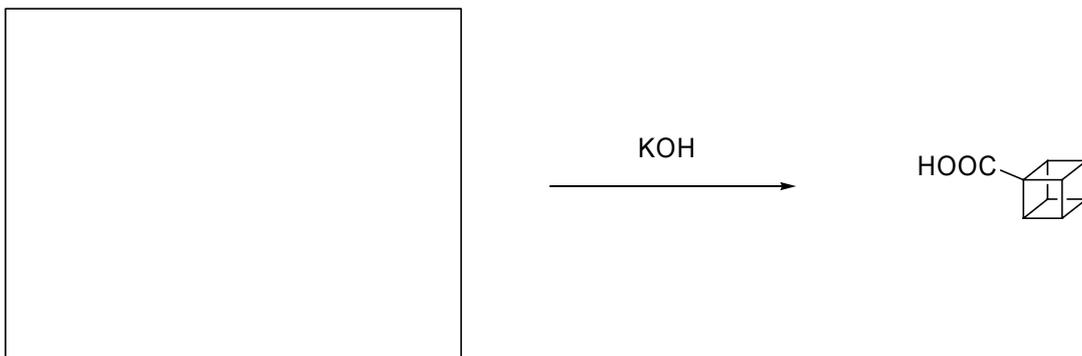
Aufgabe 6

Vervollständigen Sie die folgenden Schemata, und erklären Sie bei c) die auftretenden Regio- und Stereoselektivitäten. (10 Punkte)

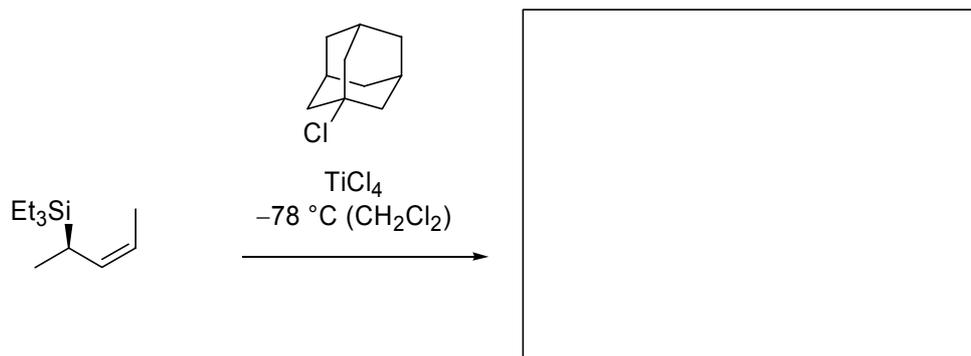
a)



b) Die Reaktion ist *keine* Verseifung, sondern eine Ringverengung!

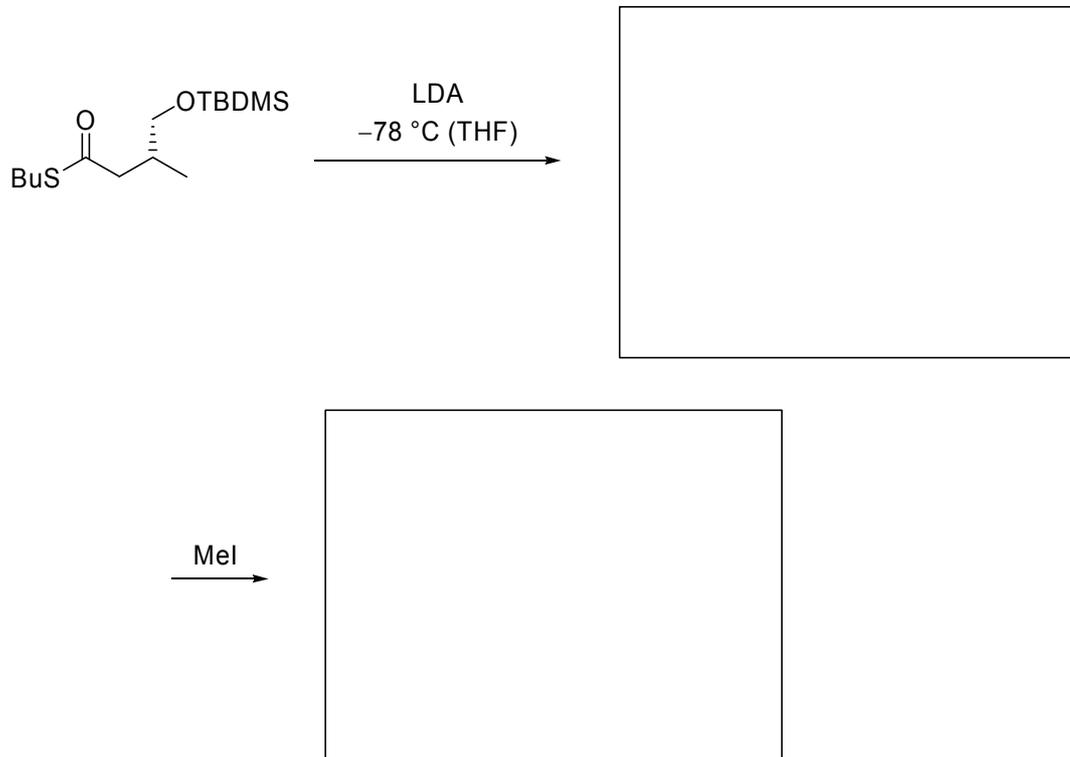


c)



Aufgabe 7

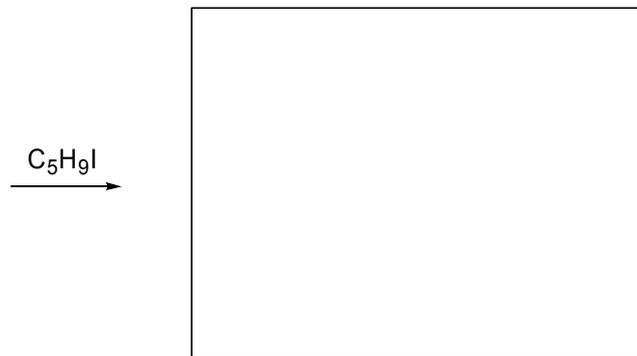
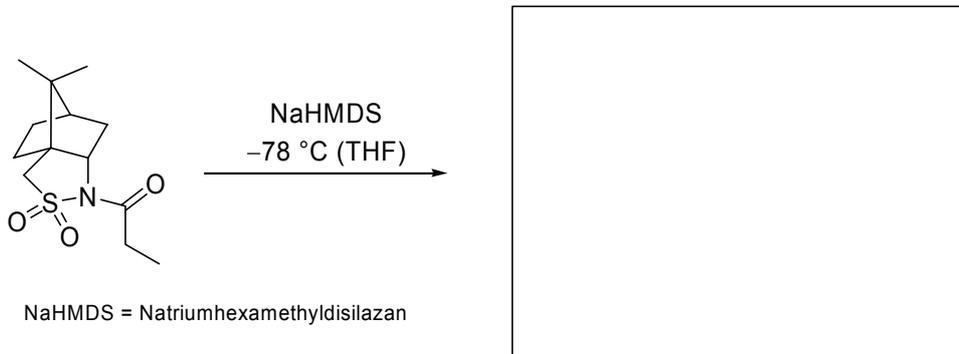
- a) Ergänzen Sie das fehlende Enolat in seiner Vorzugskonformation und das hieraus resultierende Produkt. (4 Punkte)



Welche Art von Stereokontrolle liegt im Schritt der Enolalkylierung vor? (1 Punkt)

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> 1,3-Allylspannung | <input type="checkbox"/> cyclische Stereokontrolle |
| <input type="checkbox"/> Auxiliar-induzierte Stereokontrolle | <input type="checkbox"/> Felkin-Anh-Kontrolle |

- b) Im folgenden Beispiel wird das *Oppolzer-Sultam* für eine Enolalkylierung verwendet. Wie sieht das Intermediat und das Produkt aus? Beachten Sie, dass das Auxiliar einen *Re*-Seiten Angriff begünstigt. (4 Punkte)

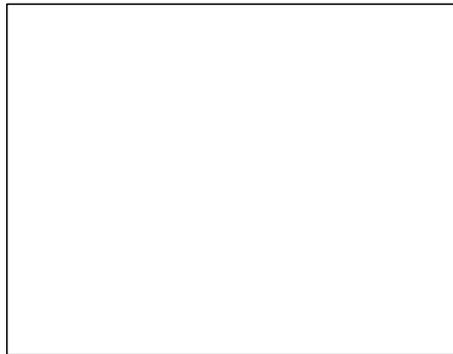
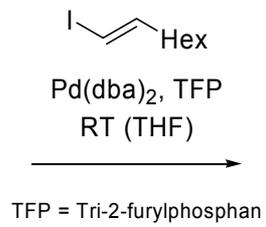
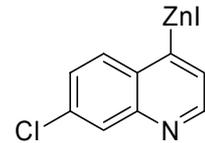
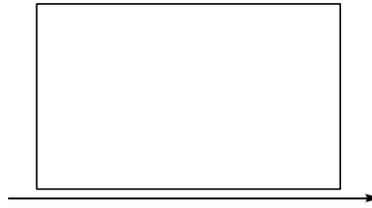
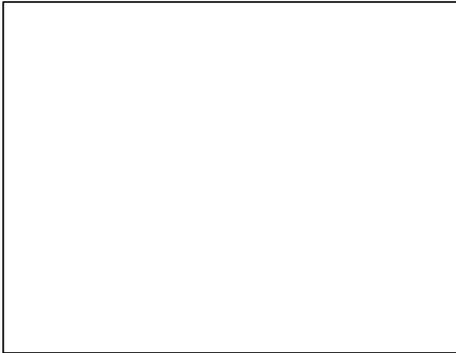


Welches Enolat bildet sich? (1 Punkt)

- (O)-*Z*-Enolat
 (O)-*E*-Enolat

Aufgabe 8

Welches Produkt entsteht bei folgender Kreuzkupplungs-Reaktion. Wie würden Sie das Zink-Organyl herstellen? Ergänzen Sie Edukt und Reagenzien. (4 Punkte)

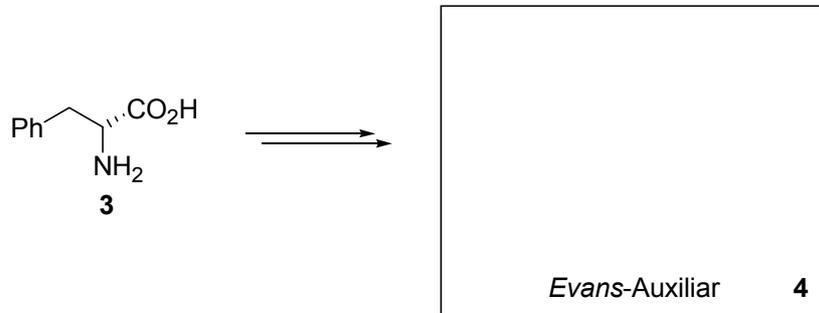


Beschreiben Sie an Hand dieser Reaktion den Katalysezyklus. Vergessen Sie nicht die drei wichtigen Schritte und die jeweiligen Oxidationszahlen von Palladium anzugeben. (6 Punkte)

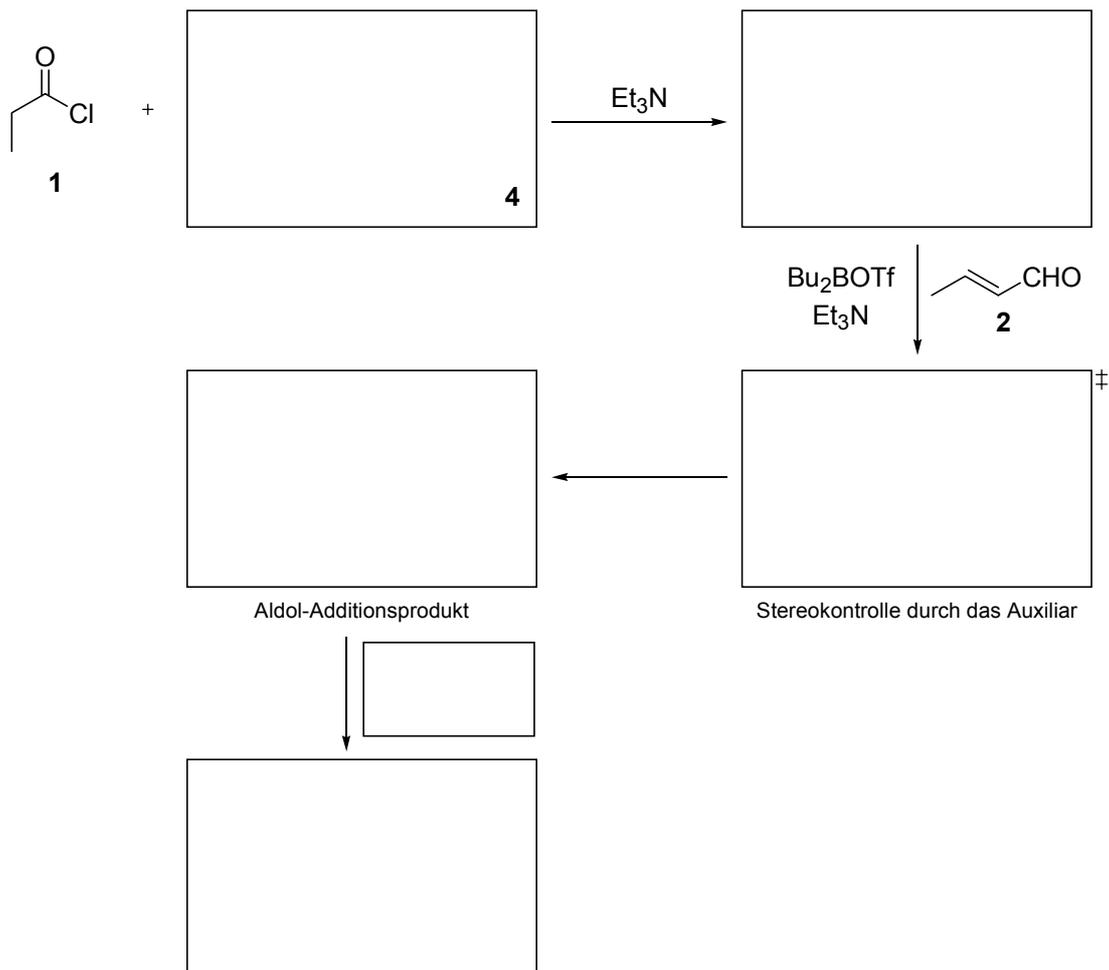
Aufgabe 9

Durch die Anwendung des *Evans*-Auxiliars lassen sich Aldol-Reaktionen diastereoselektiv durchführen. Im Folgenden soll aus Propansäurechlorid (**1**) und Crotonaldehyd (**2**) eine β -Hydroxysäure hergestellt werden.

- a) Geben Sie das *Evans*-Auxiliar an, das aus unnatürlichem (*R*)-Phenylalanin (**3**) gewonnen werden kann. (1 Punkt)

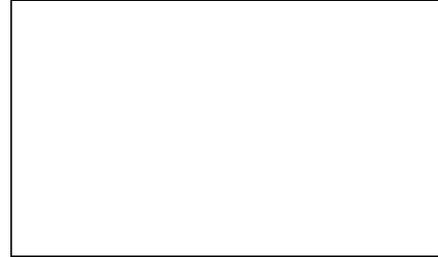
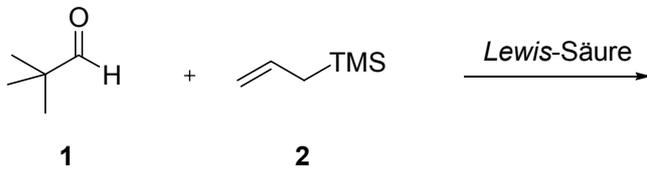


- b) Ergänzen Sie nun im folgenden Schema die fehlenden Reagenzien, Zwischenstufen, Übergangszustände und Produkte der dreistufigen Reaktionssequenz mit jeweils vollständiger Stereochemie. (6 Punkte)

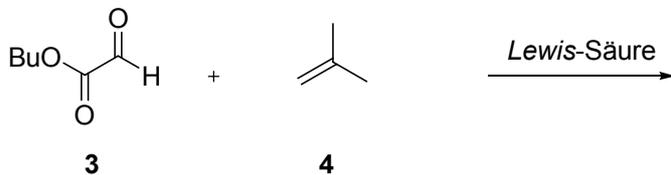


Aufgabe 10

- a) Ergänzen Sie die Produkte und benennen Sie die beiden folgenden Reaktionen.
(4 Punkte)



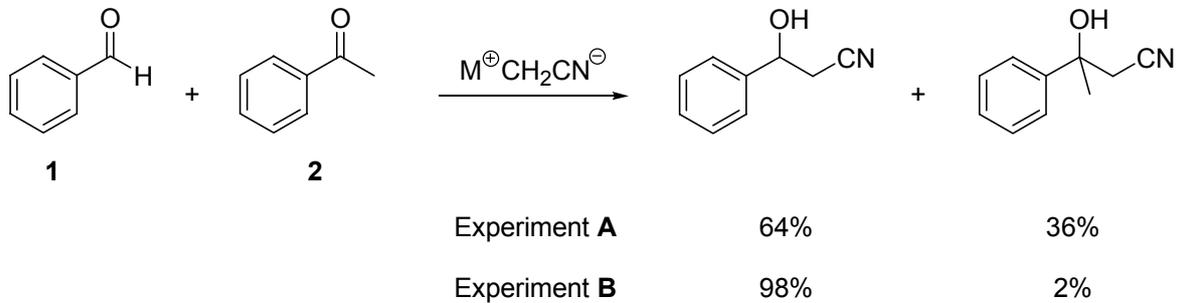
Name



Name

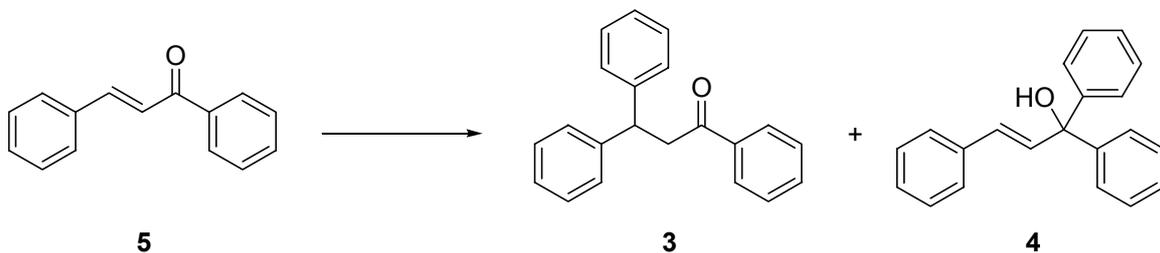
- b) Vergleichen Sie die Carbonylverbindungen **1** und **3** bezüglich ihrer Elektrophilie sowie die Allylkomponenten **2** und **4** bezüglich ihrer Nukleophilie. (2 Punkte)
- c) Wie ist die Reaktivität von Allyl-Bor-Reagenzien bezüglich Aldehyden im Vergleich zu den Verbindungen **2** und **4** einzuordnen? Ergibt sich daraus eine eher breite oder eine eher eingeschränkte Anwendbarkeit für Allyl-Bor-Reagenzien? (2 Punkte)

- d) In einem Konkurrenzexperiment wurde ein 1:1-Gemisch von Benzaldehyd (**1**) und Acetophenon (**2**) mit Metallorganen umgesetzt. Entscheiden Sie anhand der Produktverhältnisse, in welchem der Experimente **A** und **B** die Lithium ($M = \text{Li}$) bzw. die Titanverbindung ($M = \text{Ti}(\text{OiPr})_3$) verwendet wurde.



Begründen Sie Ihre Entscheidung mit der Nucleophilie von $\text{Li}(\text{CH}_2\text{CN})$ und $(i\text{PrO})_3\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CN})$. (3 Punkte)

- e) Welches der Produkte **3** oder **4** erwarten Sie jeweils als Hauptprodukt, wenn Sie das α,β -ungesättigte Keton **5** mit der Grignard-Verbindung PhMgBr bzw. mit der Organocer-Verbindung PhCeCl_2 umsetzen? (2 Punkte)



Experiment **A**: PhMgBr

Experiment **B**: PhCeCl_2