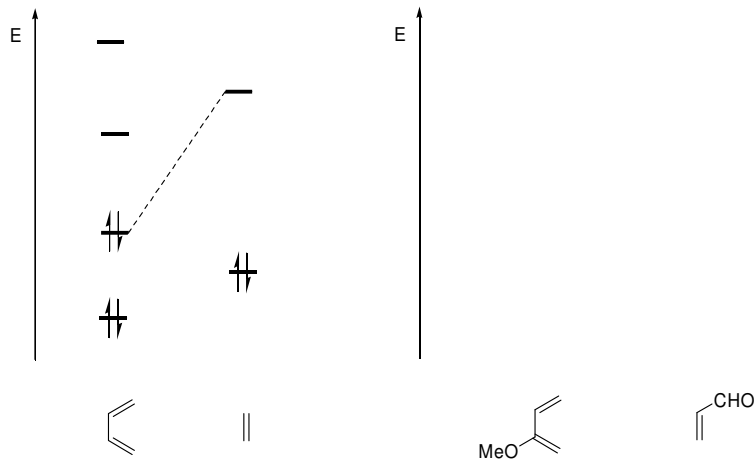


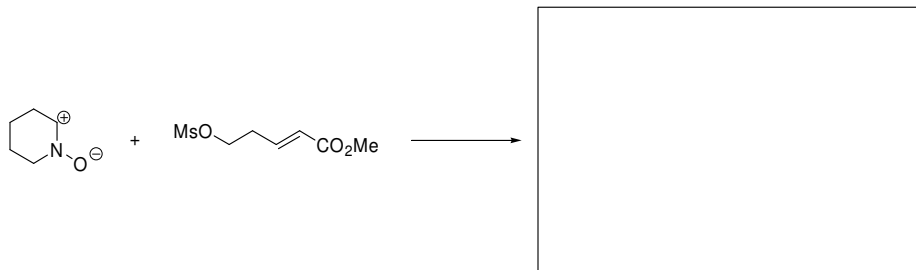
Aufgabe 1 (9 Punkte)

Bei Diels-Alder-Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf verwendet man elektronenreiche Diene und elektronenarme Dienophile. Im Folgenden ist ein Energieschema für die Reaktion von 1,3-Butadien mit Ethylen gegeben (links).

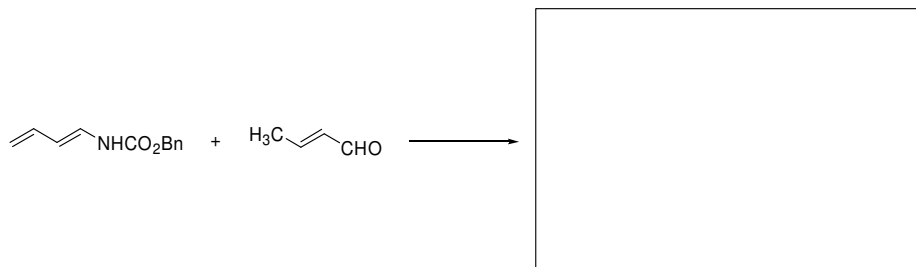
- a) Zeigen Sie im rechten Energieniveauschema, wie sich die relativen Energien verändern, wenn stattdessen 2-Methoxy-1,3-butadien mit Acrolein umgesetzt wird. Zeichnen Sie die wichtigste Grenzorbitalwechselwirkung ein. (3 Punkte)



- b) Geben Sie die Produkte der folgenden Cycloadditionen an. Beachten Sie die Regio- und Stereochemie! (je 3 Punkte)



Tip: Die Regioselektivität folgt aus der Polarität der Edukte.

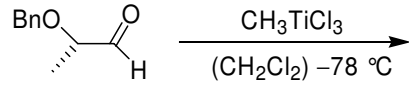


Aufgabe 2 (10 Punkte)

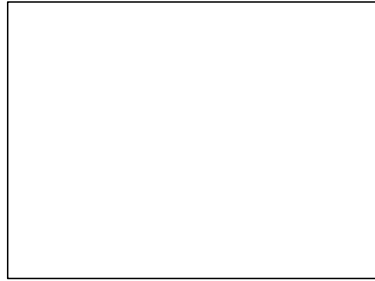
Welche Produkte werden bei den folgenden Umsetzungen erhalten?

Geben Sie eine Begründung für die erhaltene Diastereo- bzw. Regioselektivität an.

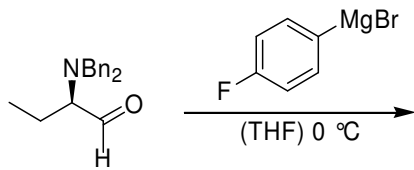
a)



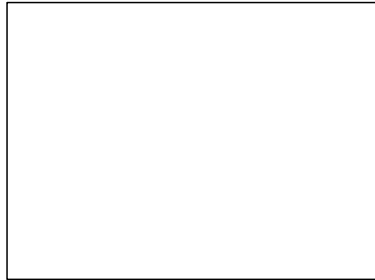
(2 Punkte)



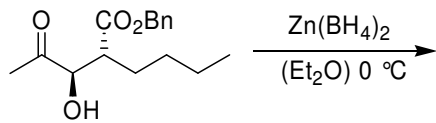
b)



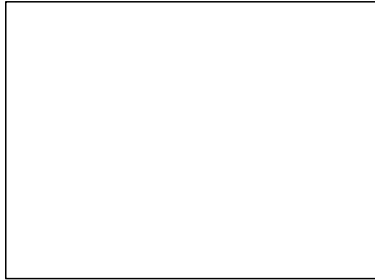
(2 Punkte)



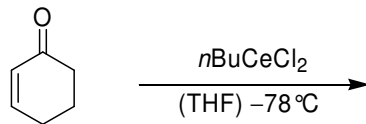
c)



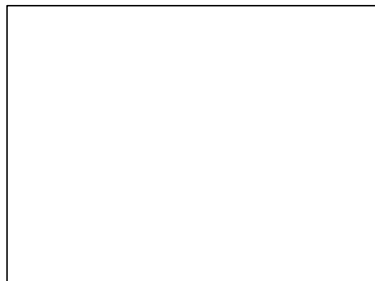
(2 Punkte)



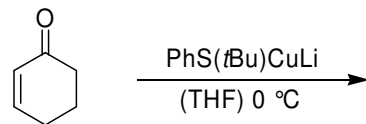
d)



(2 Punkte)



e)

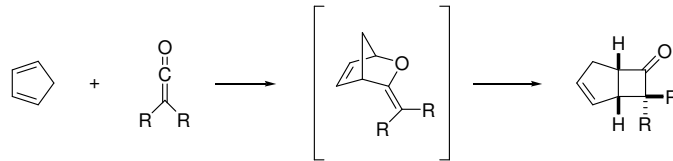


(2 Punkte)



Aufgabe 3 (4 Punkte)

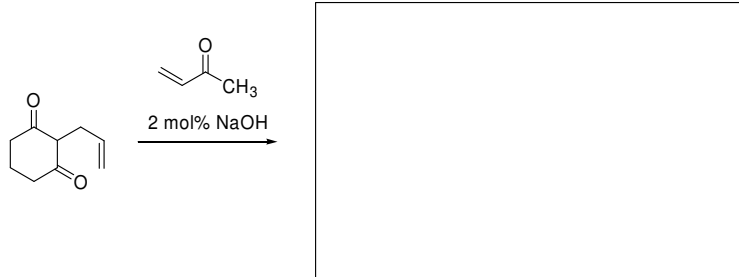
Bei der Reaktion von Ketenen mit 1,3-Dienen werden Cyclobutane erhalten. Der Mechanismus dieser Reaktion wird normalerweise als einstufige [2+2]-Cycloaddition beschrieben. Kürzlich wurde jedoch folgender Mechanismus vorgeschlagen:



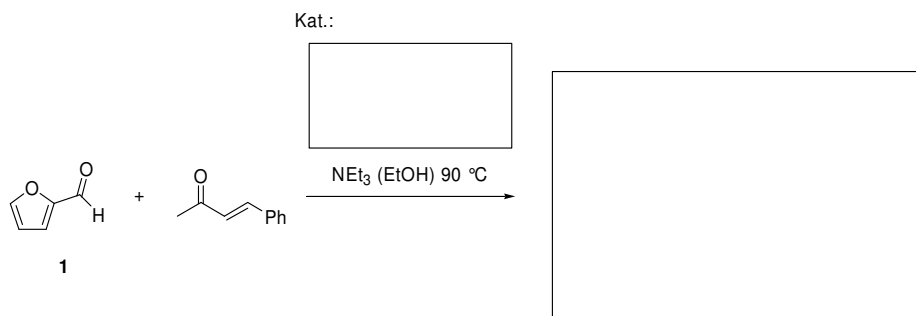
- a) Benennen Sie die beiden Teilschritte des vorgeschlagenen Mechanismus. (2 Punkte)
- b) Warum reagiert im ersten Teilschritt die C=O- und nicht die C=C-Doppelbindung des Ketens? (2 Punkte)

Aufgabe 4 (7 Punkte)

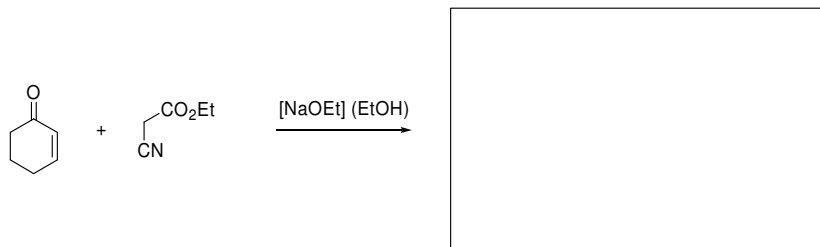
Vervollständigen Sie die fehlenden Produkte und Reagentien und geben Sie den Namen der Reaktion an.



(2 Punkte)



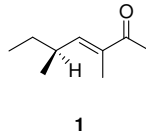
Erwünscht ist die Umpolung von Furfural (1). (3 Punkte)



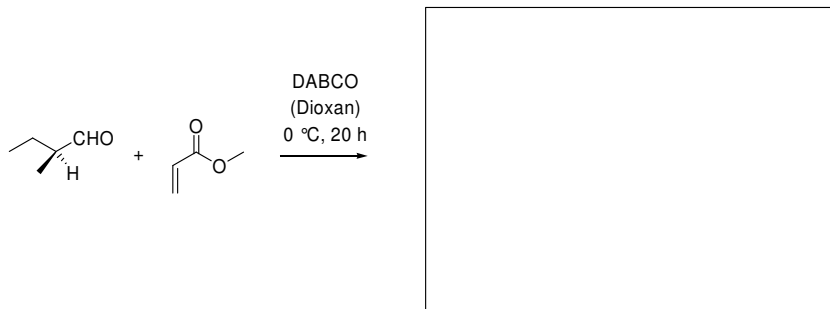
(2 Punkte)

Aufgabe 5 (8 Punkte)

Bei der Synthese des Insektenpheromons **1** wurde der unten gezeigte Schlüsselschritt verwendet.



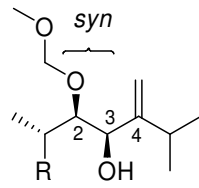
- a) Ergänzen Sie das Produkt. Lassen Sie dabei die faciale Diastereoselektivität der Reaktion unberücksichtigt (2 Punkte)



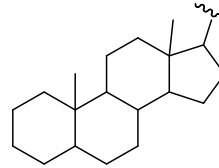
- b) Wie heißt diese Reaktion? (1 Punkt)
- c) Welche Struktur hat DABCO? (1 Punkt)
- d) Skizzieren Sie *kurz* den Mechanismus der Reaktion! (4 Punkte)

Aufgabe 6 (12 Punkte)

Bei der Synthese des Steroids Dolichosteron wurde die Bindung zwischen C3 und C4 der Seitenkette in Verbindung **A** durch eine diastereoselektive Reaktion aufgebaut.

**A**

R =



a) Machen Sie den retrosynthetischen Schnitt und zeichnen Sie die beiden Verbindungen, die Sie für die C-C-Verknüpfung verwenden würden. (2 Punkte)

b) Für einen Vergleich des NMR-Spektrums des Naturstoffs mit der synthetischen Verbindung benötigen Sie nun zusätzlich das andere Diastereomer. Die *R*-Konfiguration an C2 Ihres mühsam hergestellten chiralen Aldehyds soll beibehalten werden. Welche Änderung nehmen Sie an dem Aldehydbaustein vor, um nach Reaktion mit Ihrem nucleophilen Baustein eine *anti*-Konfiguration des Diols zu erhalten? Erklären Sie kurz Ihr Vorhaben. (2 Punkte)

c) Welche Art der Kontrolle über die Diastereoselektivität liegt dann vor und welche Freie Enthalpie ist hierbei allein für das Ausmaß der Diastereoselektivität verantwortlich? (2 Punkte)

d) Erklären Sie *kurz* das Modell, das Sie zur Bildung des *anti*-Produkts heranziehen.
(5 Punkte)

e) Welches Prinzip sagt etwas über die kinetische Produktkontrolle aus? (1 Punkt)

Prinzip von Le Chatelier

Curtin-Hammett-Prinzip

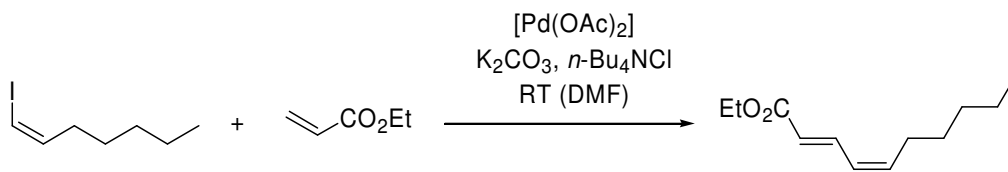
HSAB-Prinzip

Pauli-Prinzip

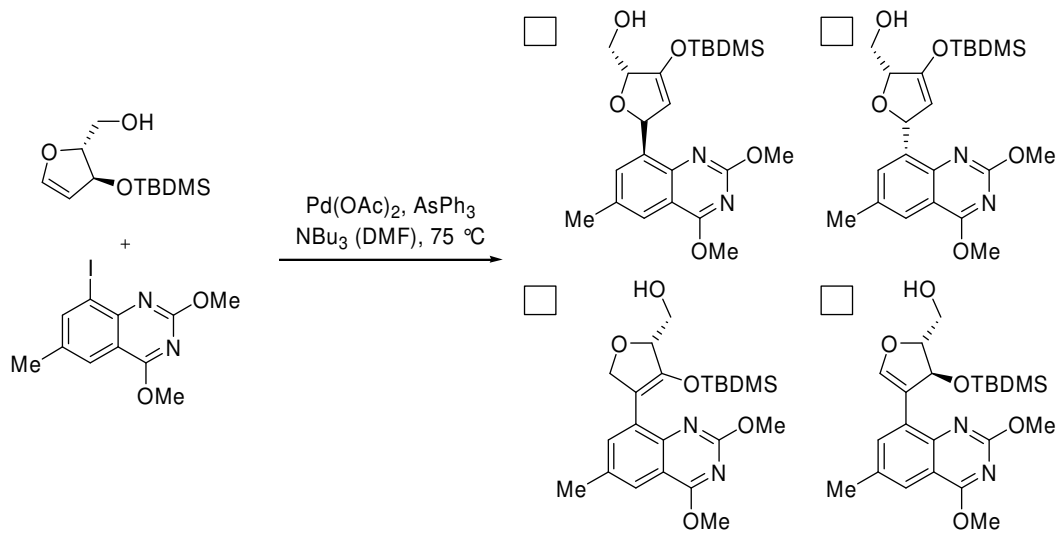
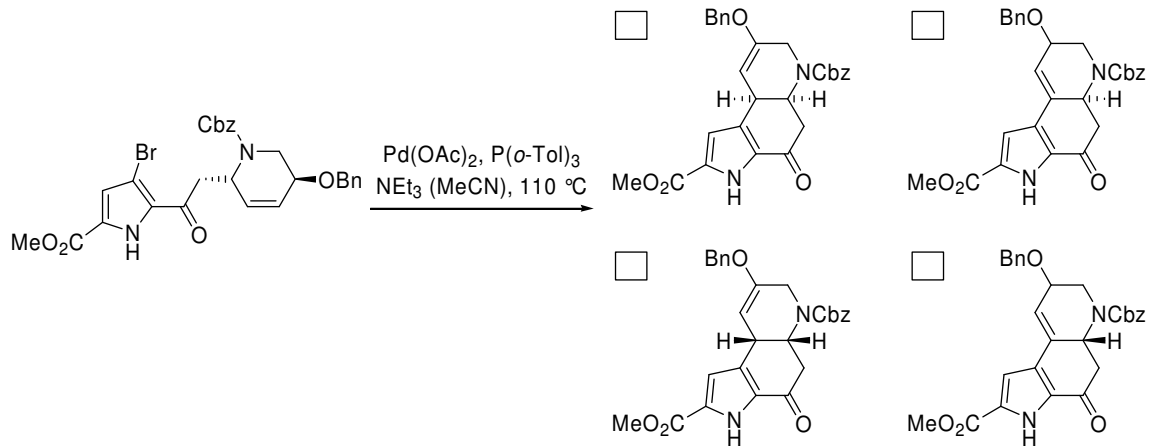
Aufgabe 7 (14 Punkte)

Die Heck-Reaktion stellt eine der wichtigsten Carbometallierungsreaktionen dar.

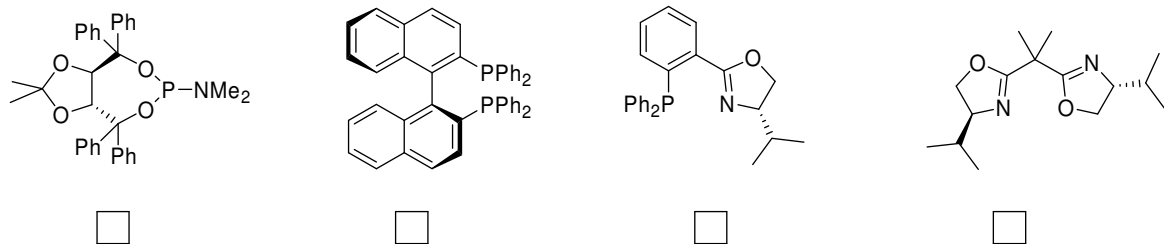
- a) Im folgenden Beispiel entsteht bevorzugt der *E,Z*-konfigurierte α,β -ungesättigte Ester. Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktion (Katalysezyklus mit Beschriftung) und erklären Sie daran die beobachtete Konfiguration des Diens. (8 Punkte)



b) Kreuzen Sie jeweils das Hauptprodukt der beiden *Heck*-Reaktionen an. (4 Punkte)

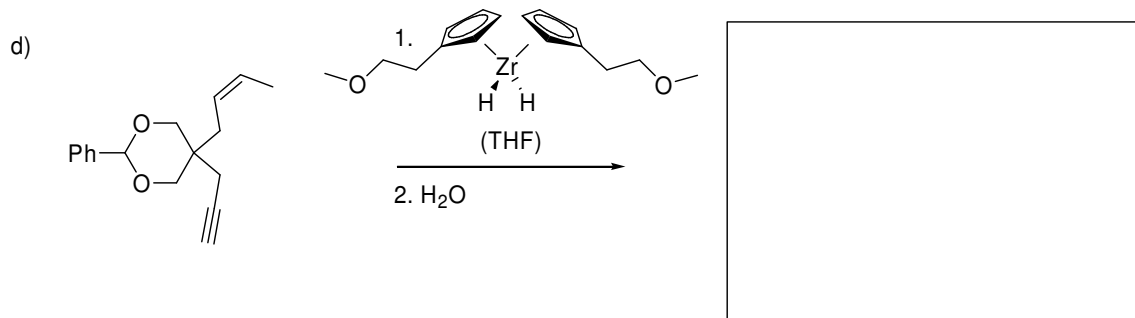
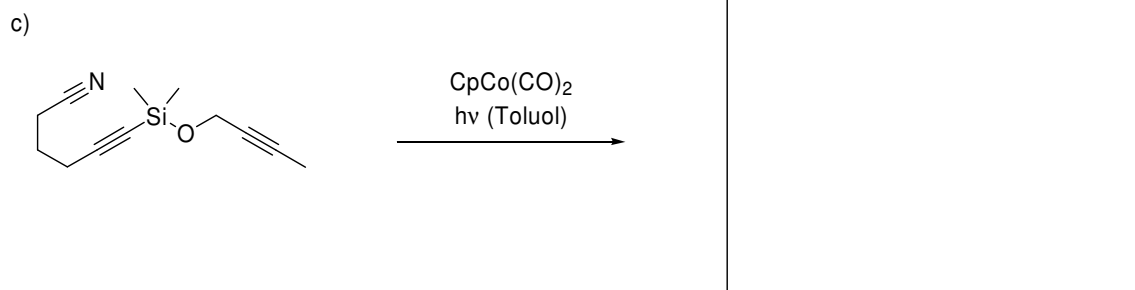
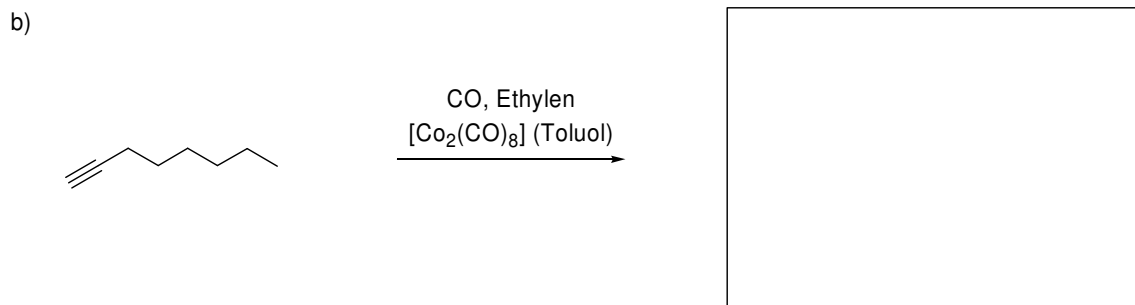
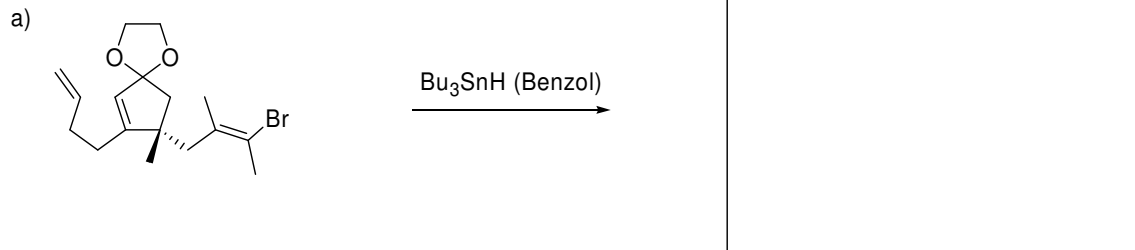


c) Welcher der folgenden Liganden kann nicht für eine enantioselective Heck-Reaktion eingesetzt werden. (2 Punkte)



Aufgabe 8 (10 Punkte)

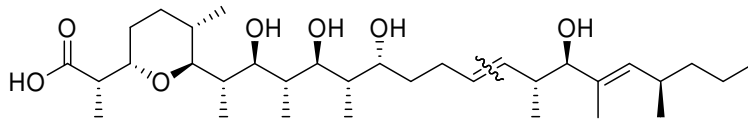
Ergänzen Sie die Produkte der folgenden Reaktionen. Achten Sie gegebenenfalls auf die Stereochemie.



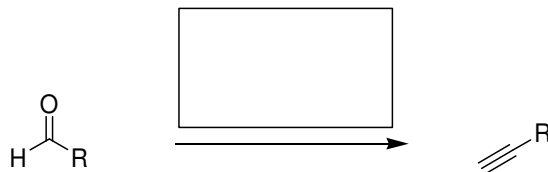
Tip: Die Reaktion beginnt mit einer Hydrozirkonierung des Olefins.

Aufgabe 9 (8 Punkte)

- a) Der natürlich vorkommende Polyether Zinkophorin (**1**), der als Anitibiotikum in der Veterinärmedizin Anwendung findet, wird durch eine Julia-Lythgoe-Kondensation aufgebaut. Zeichnen Sie die beiden Edukte und versuchen Sie die funktionellen Gruppen mit sinnvollen Schutzgruppen zu versehen. (6 Punkte)

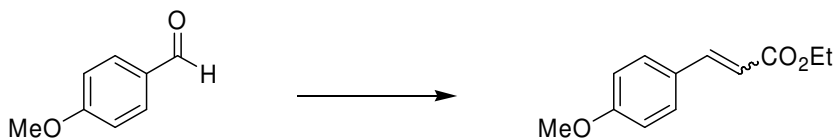
**1**

- b) Für biologische Studien wurde das terminale Alkin benötigt. Welche Methode schlagen Sie vor, um nach Reduktion der Säure zum Aldehyd die Alkinylierung durchzuführen? (2 Punkte)



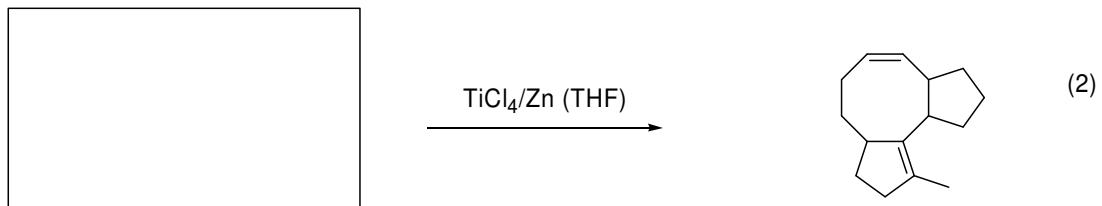
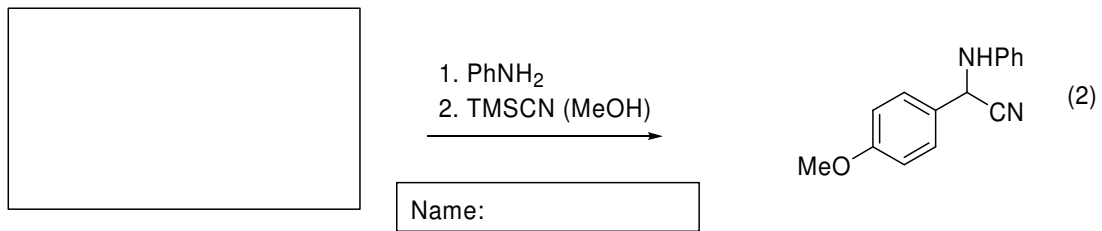
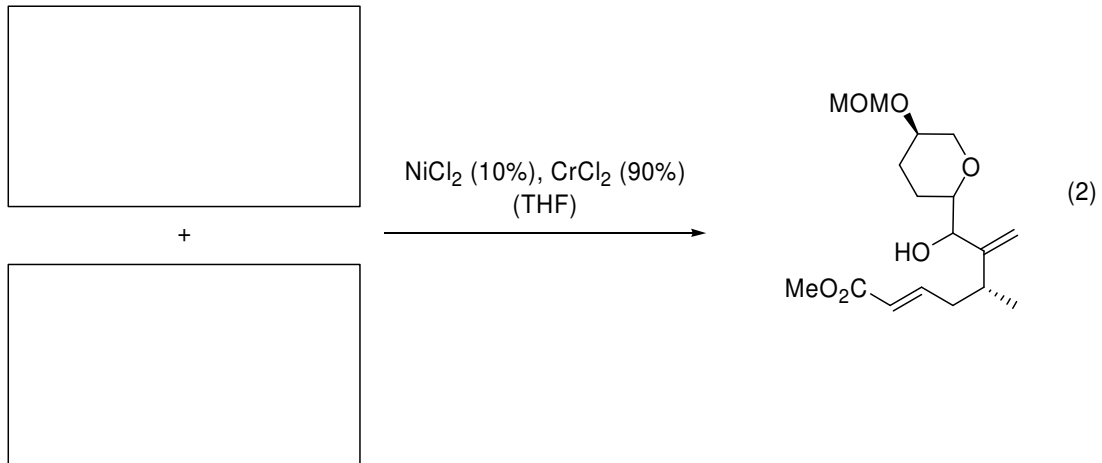
Aufgabe 10 (10 Punkte)

In einer Carbonylolefinierung können durch die Wahl verschiedener Reagenzien und Reaktionsbedingungen die *E*- oder *Z*-konfigurierten Produkte selektiv synthetisiert werden. Zeigen Sie in je einem Beispiel, wie man ausgehend von Anisaldehyd zu *E*- oder *Z*-substituierten Zimtsäureestern kommt. Nennen Sie die Reagenzien und Reaktionsbedingungen und diskutieren Sie für die von Ihnen gewählte *E*-selektive Reaktion den Mechanismus.



Aufgabe 11 (8 Punkte)

a) Zeichnen Sie das/die Edukt(e) folgender Reaktionen. (6 Punkte)



b) Der Zyklus, der in der letzten Reaktion entsteht, kann auch über eine Metathese-Reaktion aufgebaut werden. Zeichnen Sie das Edukt und einen möglichen Katalysator. (2 Punkte)