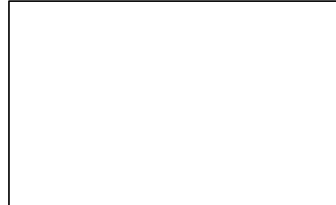
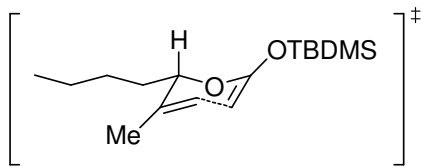


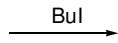
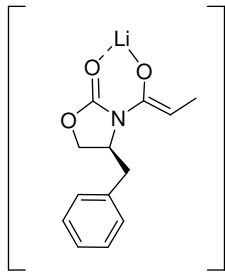
Aufgabe 1 (12 Punkte)

Cyclische Strukturen spielen bei stereoselektiven Reaktionen eine große Rolle. Im Folgenden sind vier cyclische Übergangszustände bzw. Intermediate gezeigt.

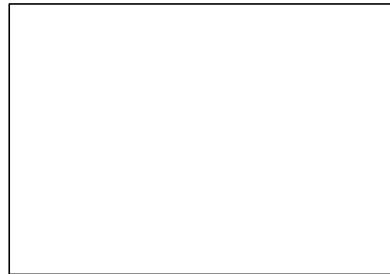
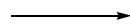
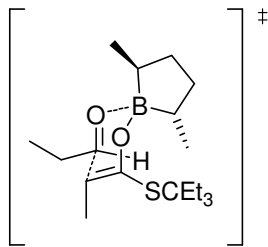
- a) Ergänzen Sie die Produkte (Stereochemie!) und geben Sie die Namen der Reaktionen an.
(je 3 Punkte)



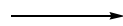
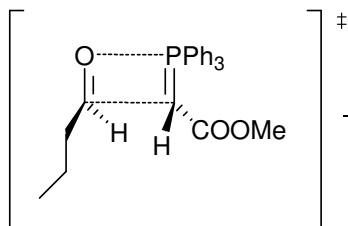
Name der Reaktion:



Name der Reaktion:



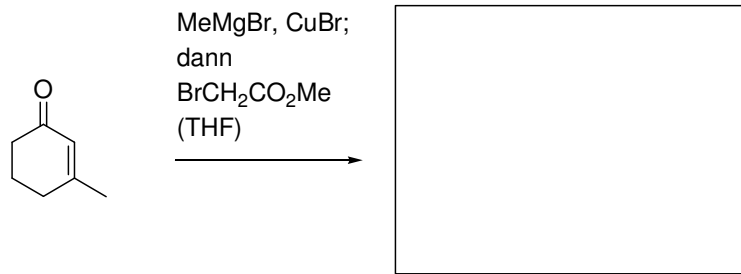
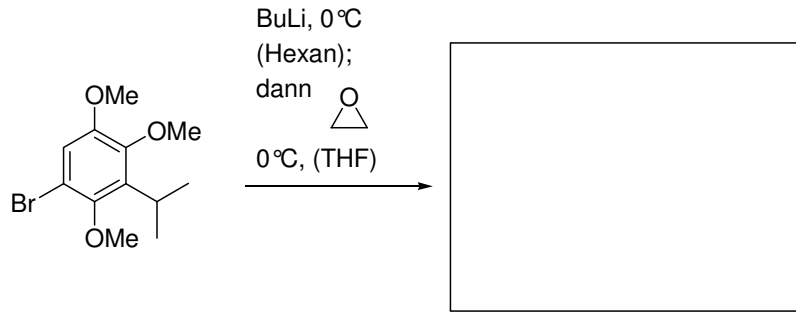
Name der Reaktion:



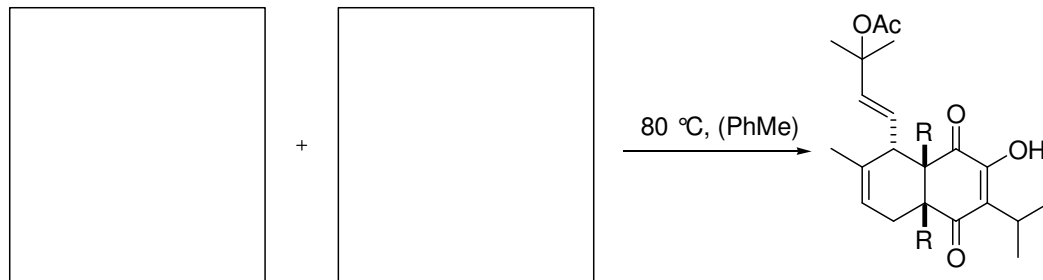
Name der Reaktion:

Aufgabe 2 (8 Punkte)

- a) In der Totalsynthese von *Salvadiol A* von M. E. Maier und A. Bayer (*Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4034-4043) sind die folgenden beiden Reaktionen wichtige Schritte der Synthese. Ergänzen Sie die Produkte der gezeigten Reaktionen. (je 2 Punkte)



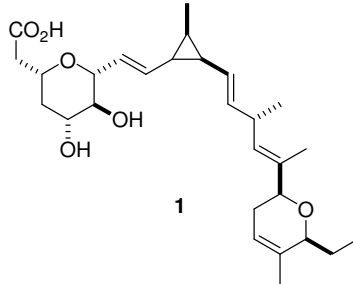
- b) In der Totalsynthese von G. Majetich (*Org. Lett.* **2003**, 5, 3847-3850) ist eine Diels-Alder-Reaktion der Schlüsselschritt zu *Salvadiol A*. Zeichnen Sie die beiden Edukte und beachten Sie dabei die Konfiguration des Produktes. (4 Punkte)



Aufgabe 3 (10 Punkte)

(+)-*Ambruticin* **1** wurde 2001 in einer 21stufigen Synthesesequenz mit einer Gesamtausbeute von 12% von E. Jacobson und Mitarbeiter synthetisiert.

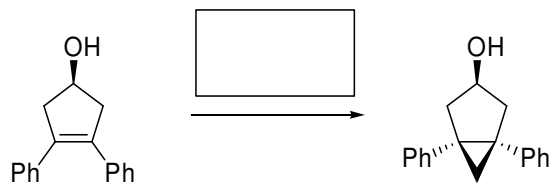
(*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10772-10773)



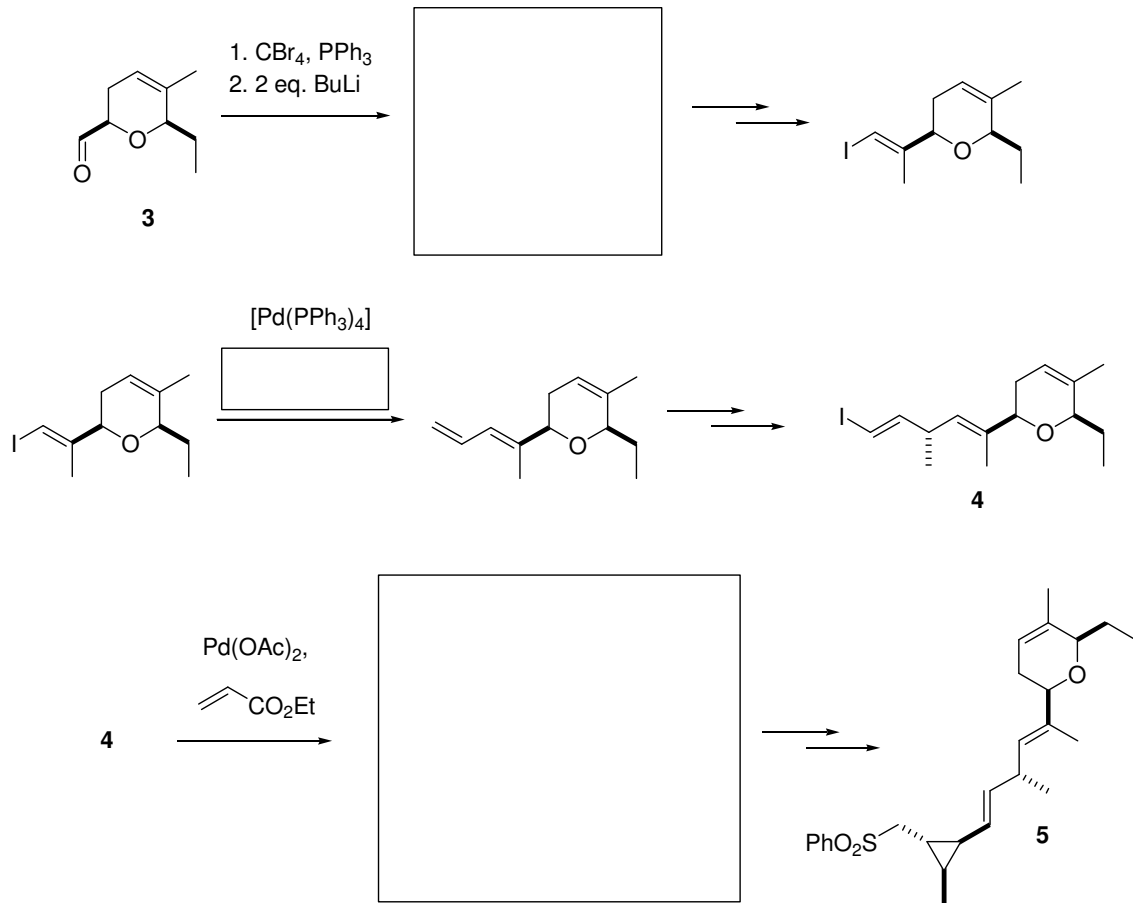
- a) Die Totalsynthese beginnt mit einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion des unten gezeigten Diens mit einem Aldehyd. Zeichnen Sie das entstandene Produkt unter Berücksichtigung der Konfiguration. (2 Punkte)



- b) In der Synthese wurde auch eine Cyclopropanierung angewandt. Geben Sie für die unten gezeigte Reaktion die Reagenzien an und erklären Sie in wenigen Stichworten die Konfiguration des Produktes. (3 Punkte)



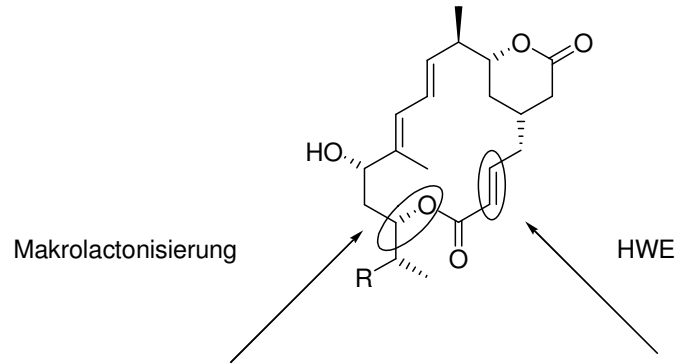
- c) Das Sulfon **5** wird ausgehend von dem unten gezeigten Aldehyd **3** synthetisiert. Geben Sie die gefragten Produkte sowie Reagenzien in der Reaktionssequenz an. (3 Punkte)



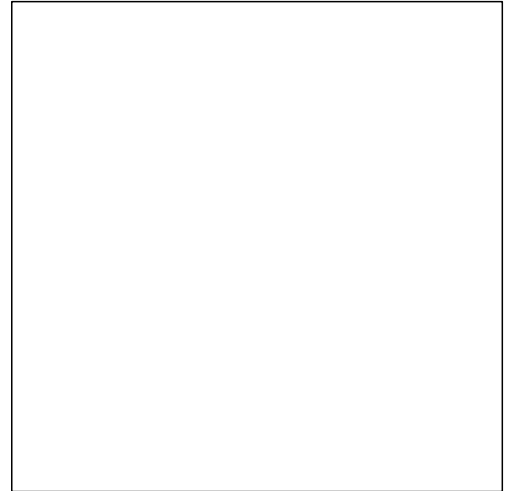
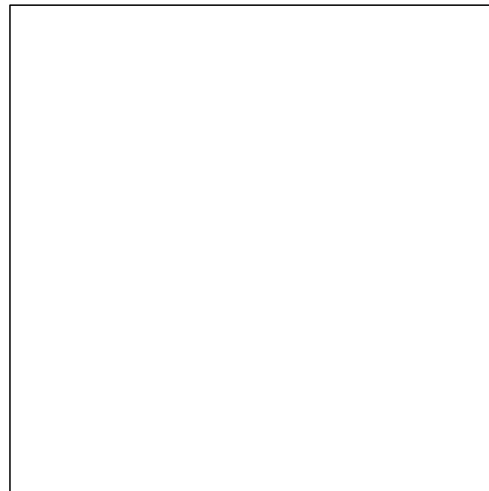
- d) Die Kupplung des Aldehyds **2** aus Teilaufgabe a) mit dem Sulfon **5** ist eine Namensreaktion. Geben Sie den Namen dieser Reaktion und die dafür benötigten Reagenzien an. (2 Punkte)

Aufgabe 4 (12 Punkte)

- a) Der unten gezeigte Makrocyclus *Rhizoxin D* kann entweder durch eine HWE (Horner-Wadsworth-Emmons) oder durch eine Makrolactonisierung (Yamaguchi-Bedingungen) aufgebaut werden. Zeichnen Sie jeweils die beiden Ringschlussvorläufer sowie das Yamaguchi-Reagenz. (5 Punkte)



Yamaguchi-Reagenz

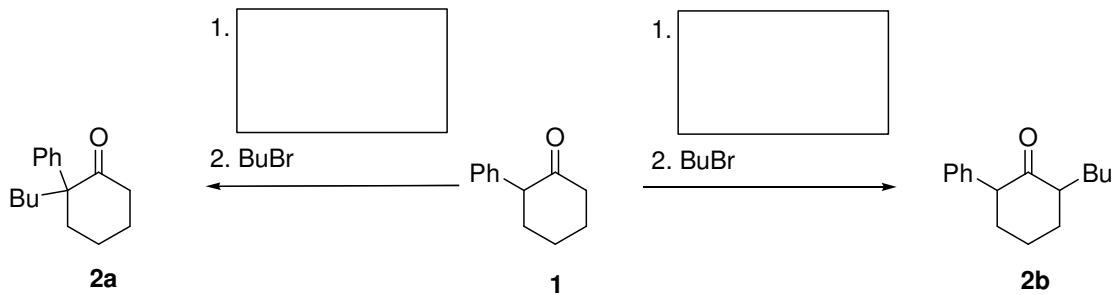


- b) Skizzieren Sie den Mechanismus der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion und erklären Sie kurz die beobachtete (*E*)-Selektivität. (7 Punkte)

Aufgabe 5 (10 Punkte)

Die Alkylierung von Enolaten ist eine wichtige Methode zur C-C-Verknüpfung.

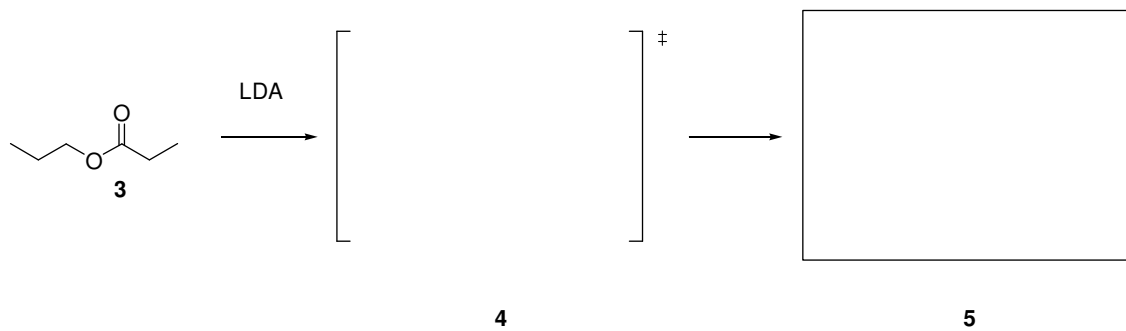
- a) Ausgehend von dem cyclischen Keton **1** können Sie – je nach Wahl der Reaktionsbedingungen – zwei verschiedene Regioisomere **2a** und **2b** erhalten. Ergänzen Sie jeweils geeignete **Reagentien und Bedingungen**, um die gewünschten Produkte zu synthetisieren. (2 Punkte)



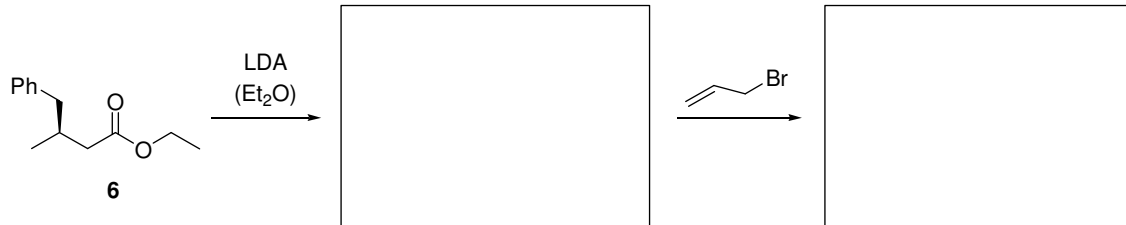
- b) Welcher Effekt ist für die zu **2a** führende Enolatbildung verantwortlich? (1 Punkt)

- Thermodynamische Kontrolle stereochemischer Drift
 HSAB-Prinzip Kinetische Kontrolle

- c) Bei offenkettigen Enolaten kann auch die Geometrie der Enolat-Doppelbindung unterschiedlich sein. Zeichnen Sie das Enolat **5**, das aus Ester **3** bei Deprotonierung mit LDA gebildet wird. Begründen Sie ihr Ergebnis mit einer Zeichnung des Übergangszustandes **4** der Deprotonierung und geben Sie die wichtigsten Wechselwirkungen an! (4 Punkte)



- d) Geben Sie die Vorzugskonformation des aus **6** gebildeten Enolats an und ergänzen Sie das Produkt. Berücksichtigen Sie die Absolute Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums! Kreuzen Sie an, welcher Effekt hier für die Vorzugskonformation des Enolats verantwortlich ist. (3 Punkte)

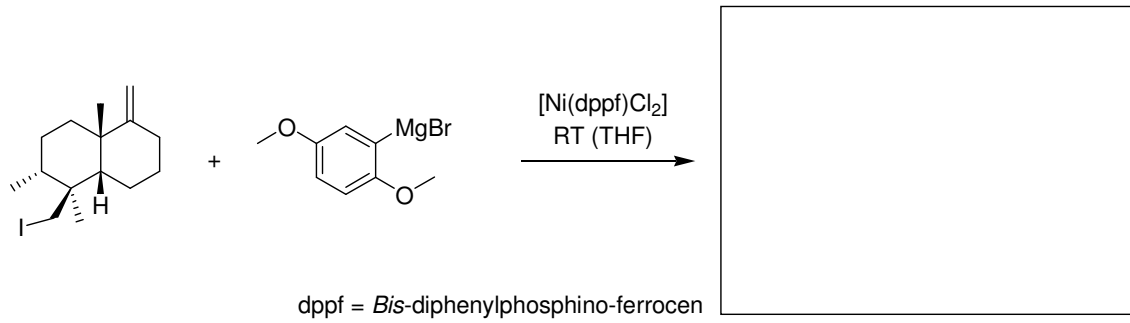


- | | |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> Auxiliar-Kontrolle | <input type="checkbox"/> Chelatisierung |
| <input type="checkbox"/> 1,3-Allylspannung | <input type="checkbox"/> π -stacking des Phenylrings |

Aufgabe 6 (10 Punkte)

Zur Bindungsbildung zwischen sp^2 - und sp^3 -Kohlenstoffatomen können die Kupplungsbedingungen nach Kumada und Corriu herangezogen werden.

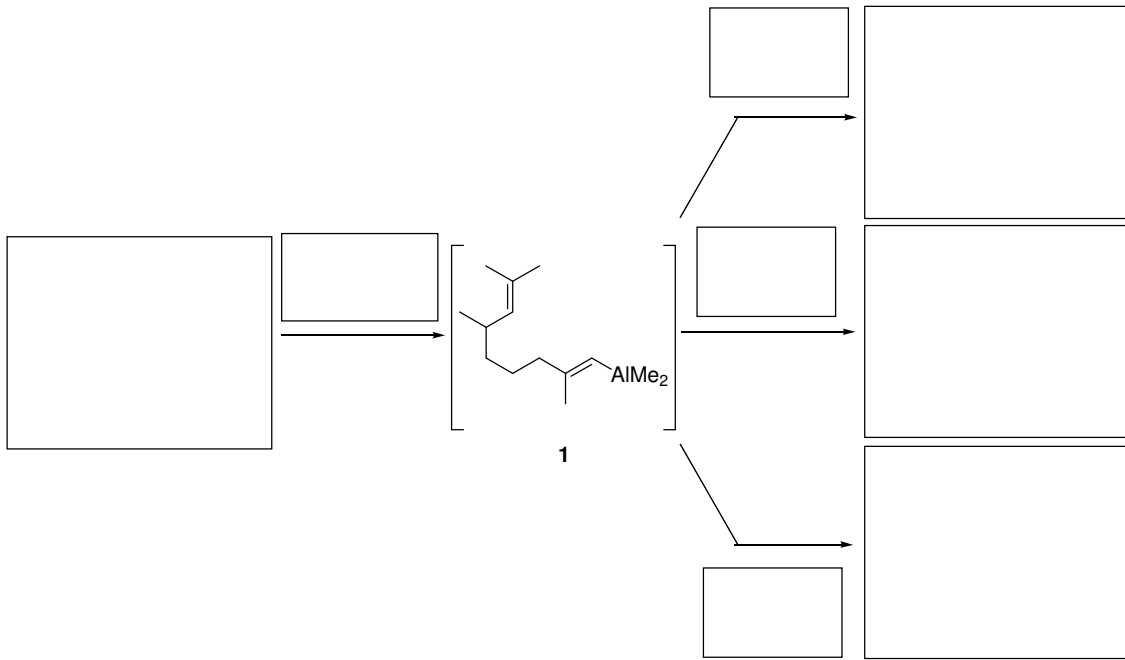
a) Ergänzen Sie in folgendem Beispiel das Kupplungsprodukt. (2 Punkte)



b) Zeichnen Sie den Katalysezyklus der oben gezeigten Kupplungsreaktion. Beginnen Sie Ihre Antwort mit der Bildung der aktiven Katalysatorspezies aus dem Ni(II)-Vorläufer! Kürzen Sie vernünftig ab. (Tipp: Nickel verhält sich analog zu Palladium) (8 Punkte)

Aufgabe 7 (5 Punkte)

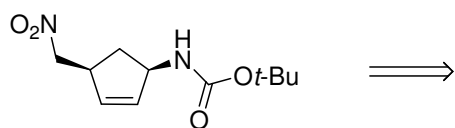
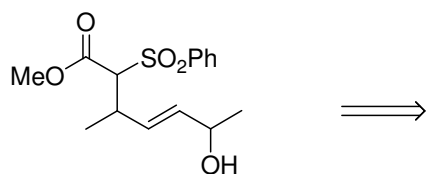
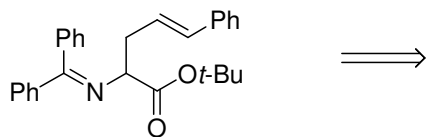
Das Zwischenprodukt **1** wurde durch die Zirkonium-katalysierte Carboaluminierung eines Alkins hergestellt. Geben Sie das entsprechende Alkin und die Reaktionsbedingungen an, die zu **1** führen. Geben Sie drei mögliche Folgereaktionen und deren Produkte an. (5 Punkte)



Aufgabe 8 (10 Punkte)

Bei folgenden Verbindungen handelt es sich um die Produkte Pd-katalysierter Allylierungen.

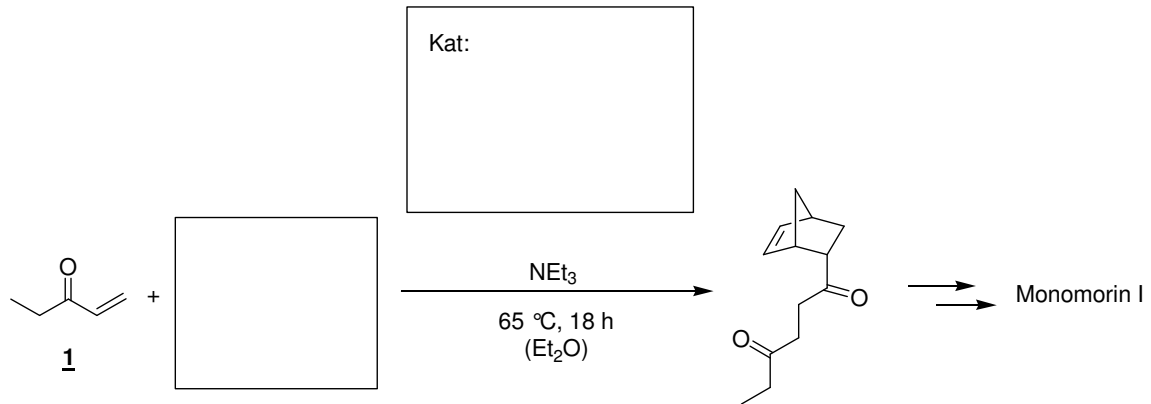
- a) Welche Ausgangsmaterialien müssen Sie jeweils für die entsprechende Reaktion einsetzen? (6 Punkte)



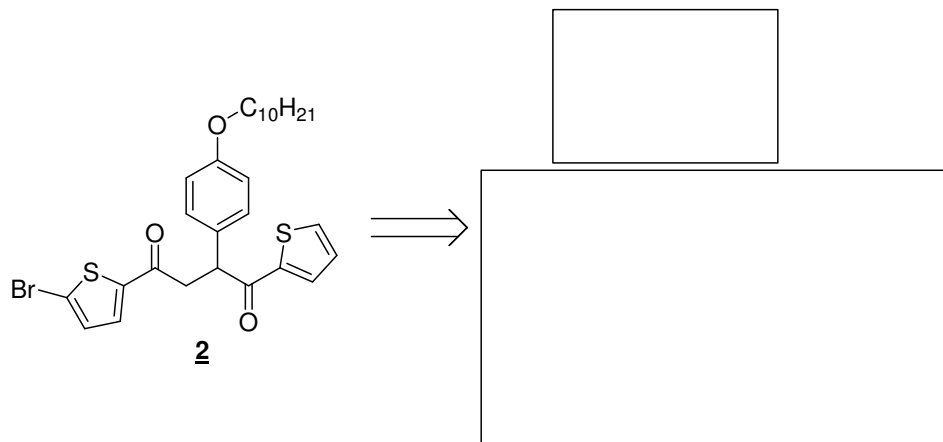
- b) Beschreiben Sie anhand des dritten Beispiels den Mechanismus und die Stereochemie der Reaktion. (4 Punkte)

Aufgabe 9 (8 Punkte)

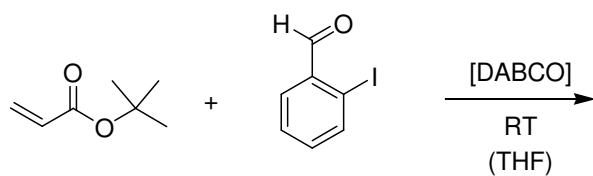
- a) Die Arbeitsgruppe von Prof. Blechert stellte das Ameisenpheromon *Monomorin I* ausgehend von **1** her (*J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8879-8882). Im ersten Schritt wurde dabei eine **Stetter-Reaktion** durchgeführt. Ergänzen Sie das fehlende Edukt und den Katalysator. (2 Punkte)



- b) Ebenfalls eine Stetter-Reaktion wurde zur Herstellung von **2** verwendet. Machen Sie den retrosynthetischen Schnitt und zeichnen Sie die Edukte. (2 Punkte)

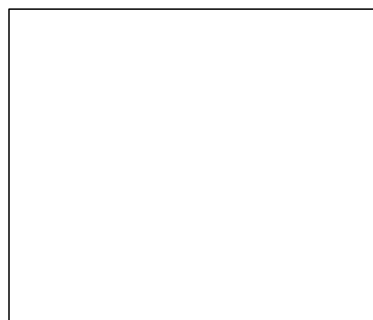
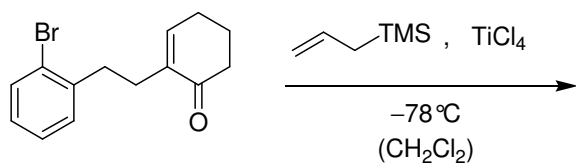


- c) Welche **Namensreaktionen** wurden für die beiden folgenden Umsetzungen verwendet? Zeichnen Sie jeweils das **Produkt**. (je 2 Punkte)



DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

Name:

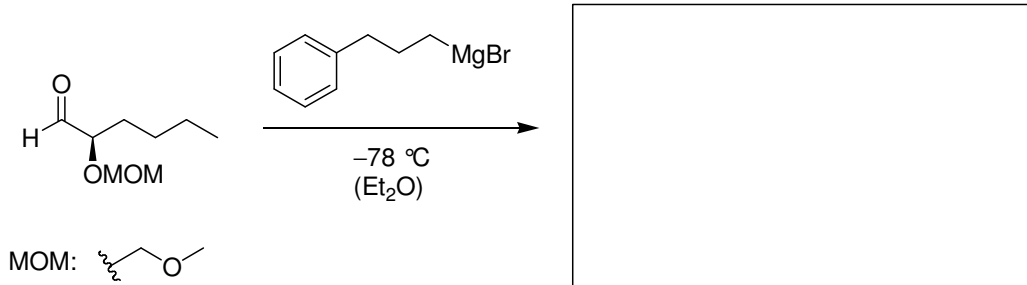


Name:

Aufgabe 10 (15 Punkte)

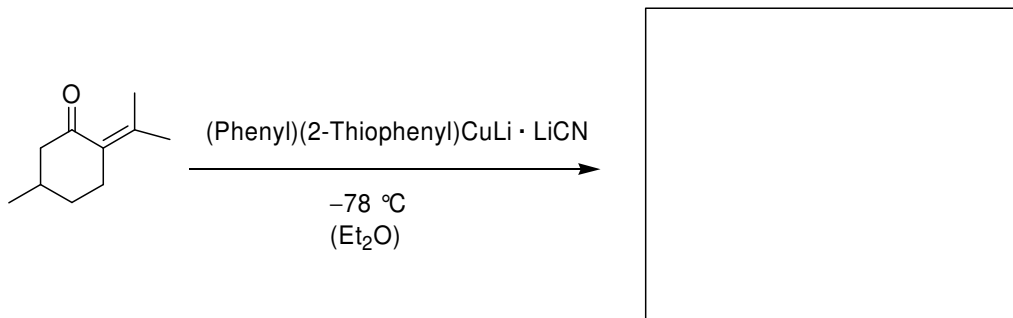
Welche Produkte werden bei den folgenden Umsetzungen erhalten? Geben Sie eine Begründung für die erhaltene Diastereo- oder Regioselektivität an. (je 3 Punkte)

a)



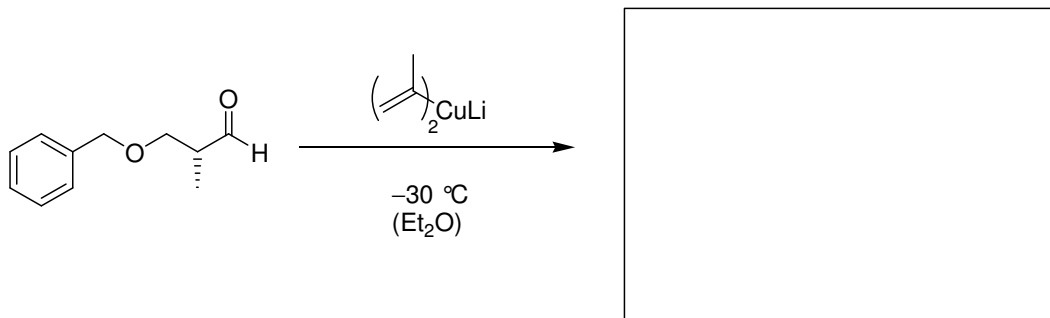
Begründung:

b)



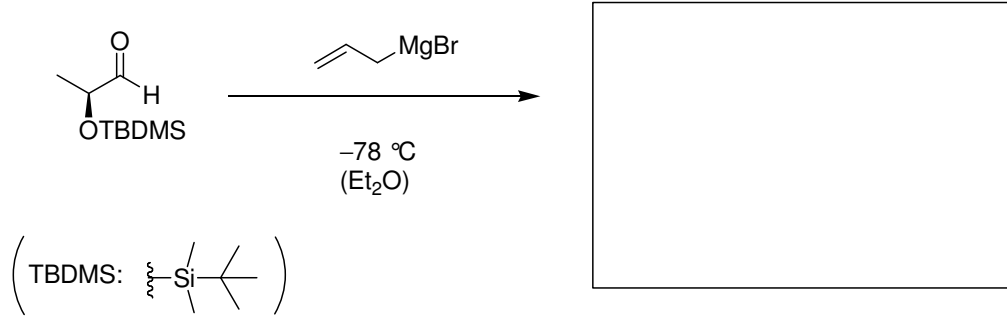
Begründung:

c)



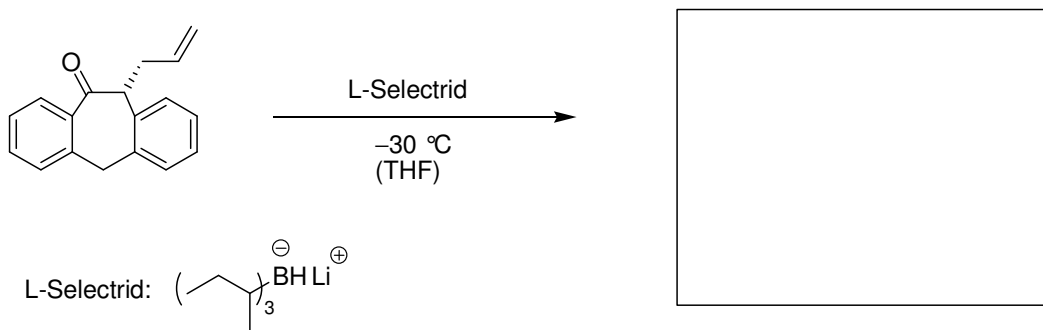
Begründung:

d)



Begründung:

e)



Begründung:

Viel Erfolg!