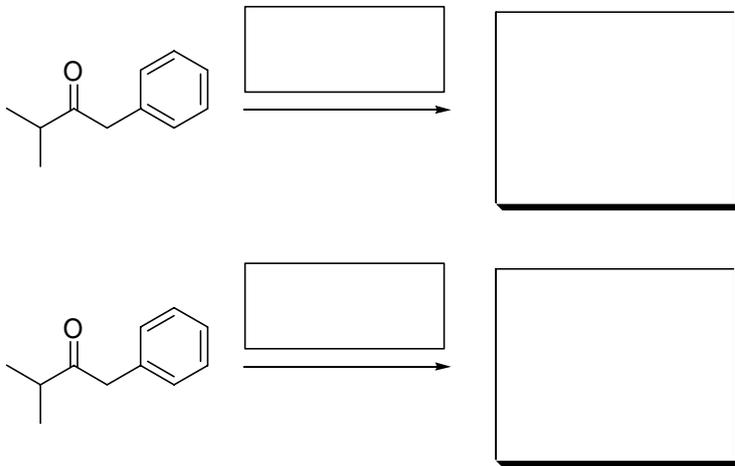




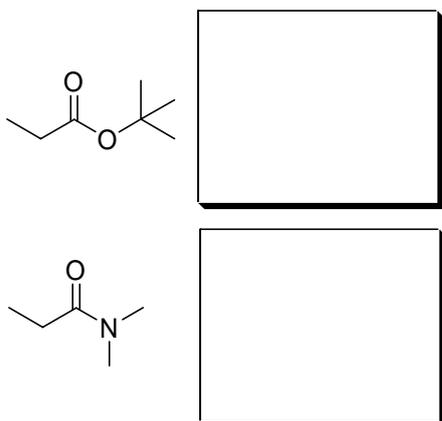
### Aufgabe 1 (15 Punkte)

Enolalkylierungen spielen in der präparativen organischen Chemie eine wichtige Rolle. Bei der Produktvoraussage sind häufig sowohl die Regioselektivität der Enolatbildung als auch die Konfiguration der gebildeten Enolate zu beachten.

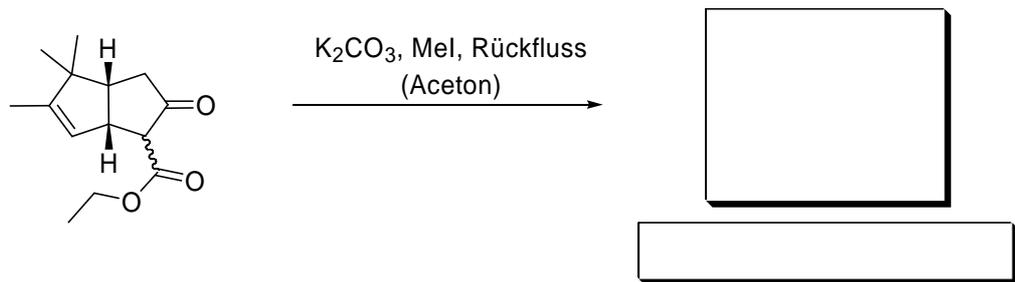
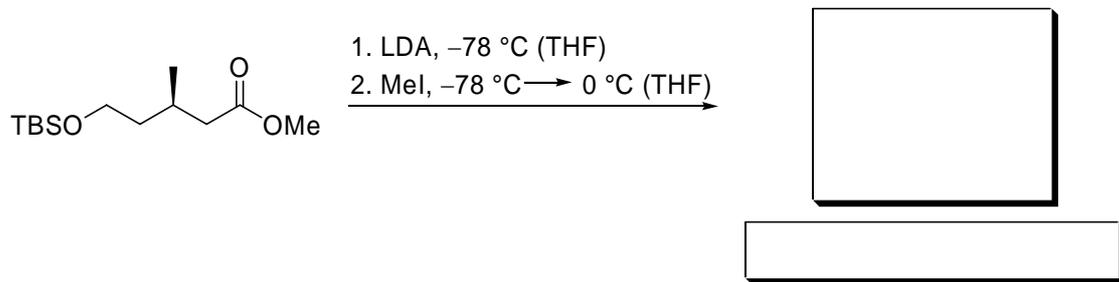
a) Die Regioselektivität der Deprotonierung des Ketons kann durch die Wahl der Bedingungen beeinflusst werden. Schlagen Sie geeignete Bedingungen für die Deprotonierung vor, geben Sie die beiden möglichen regioisomeren Enolate an und begründen Sie Ihre Wahl. Die Konfiguration der gebildeten Enolate muss nicht beachtet werden! (4 Punkte)



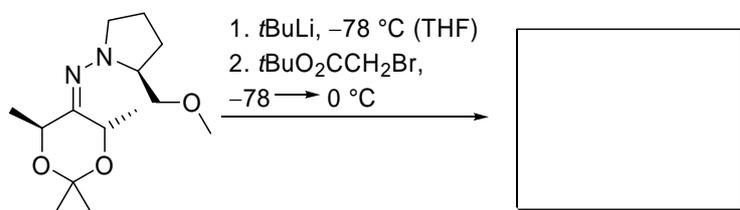
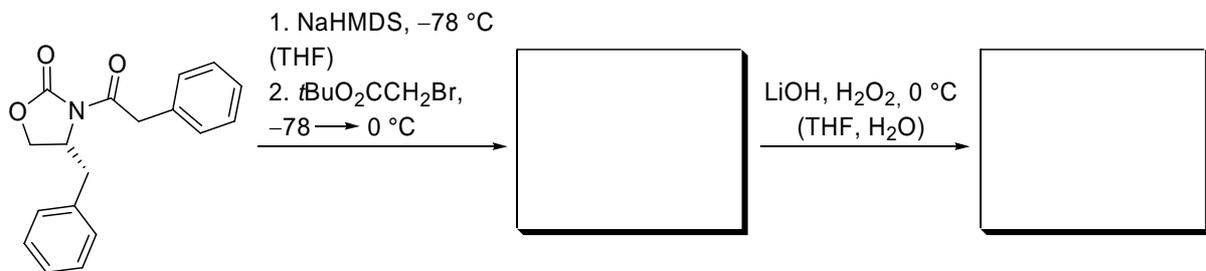
b) Für die Umsetzung der Enolate mit Elektrophilen ist neben der Regioselektivität auch die Konfiguration der gebildeten Enolate von entscheidender Bedeutung. Geben Sie für die folgenden zwei Beispiele die Struktur der gebildeten Enolate an, wenn bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit LDA deprotoniert wird. Zeichnen Sie den Übergangszustand und geben Sie eine allgemeine Begründung für die beobachtete Konfiguration. (3 Punkte)



c) Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an. Welcher Effekt ist jeweils für die auftretende substratinduzierte Diastereoselektivität verantwortlich? (4 Punkte)

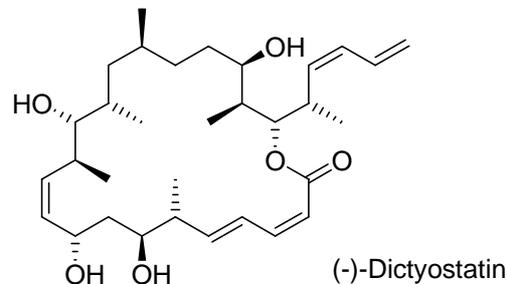


d) Auch die auxiliärinduzierte Diastereoselektivität spielt in der präparativen Chemie eine wichtige Rolle. Füllen Sie die beiden folgenden Schemata aus. Achten Sie insbesondere auf die korrekte Konfiguration der Produkte. (4 Punkte)



## Aufgabe 2 (11 Punkte)

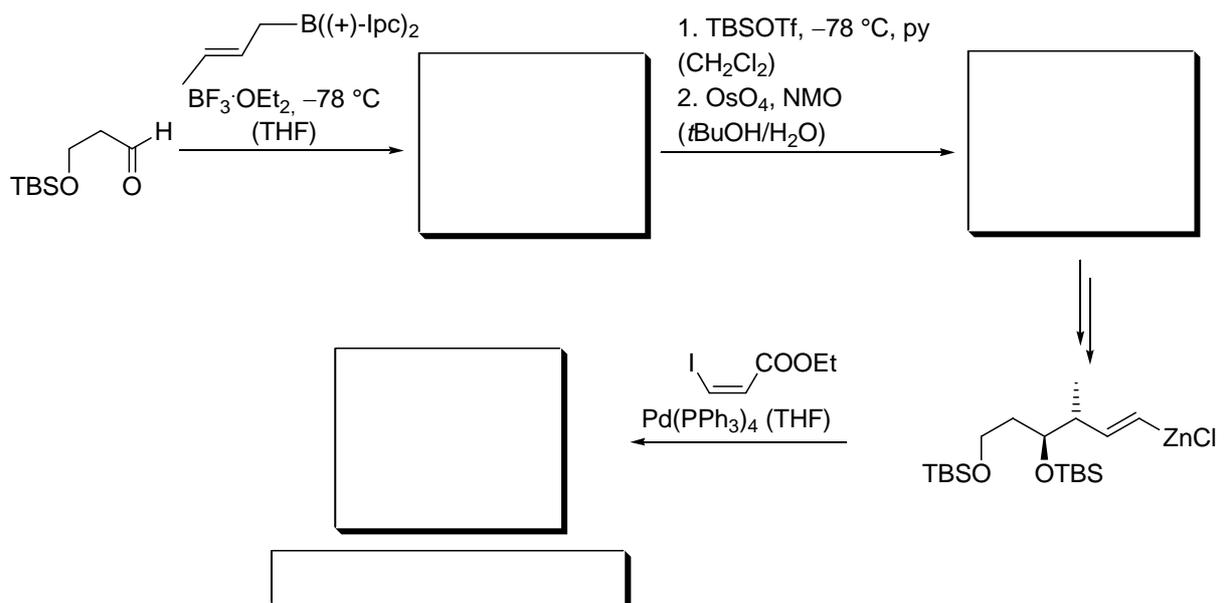
Naturstoffe, die potentiell als Leitstrukturen zur Entwicklung von Medikamenten zur Krebsbekämpfung dienen können, sind attraktive Syntheseziele in der organischen Chemie. 2007 veröffentlichten Ramachandra *et al.* eine Synthese von (-)-Dictyostatin, einem 22gliedrigen Macrolacton.



In der Synthese spielt die Verwendung von chiralen Borreagenzien zur Allylübertragung eine wesentliche Rolle.

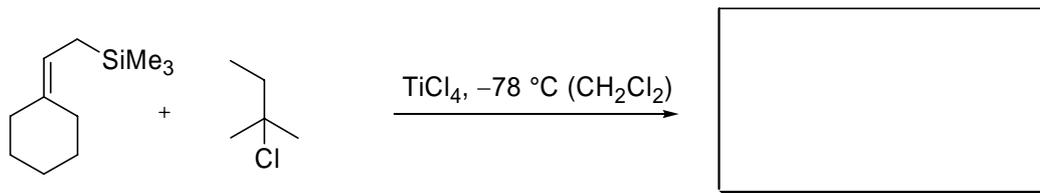
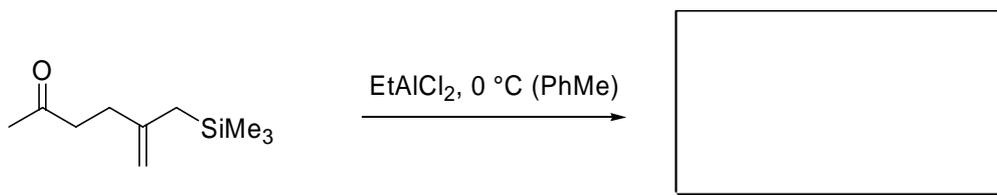
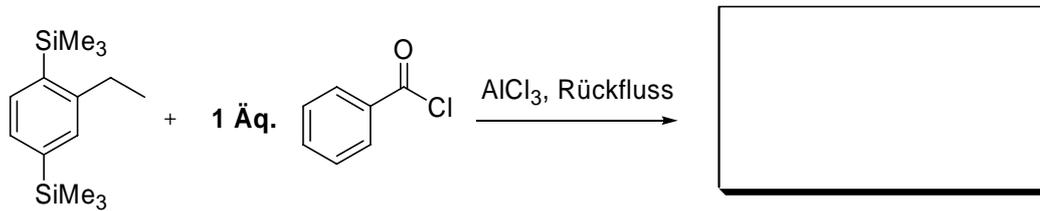
Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema. Achten Sie insbesondere auf die korrekte Relativkonfiguration des Produktes der Allylübertragung, zeichnen Sie den Übergangszustand und begründen Sie kurz anhand dessen die Konfiguration des Produkts. Benennen Sie auch die Kreuzkupplung im letzten Schritt der Reaktionsfolge.

Hinweis: NMO = N-Methylmorpholin-N-oxid  
TBS = *t*Butyldimethylsilyl



### Aufgabe 3 (6 Punkte)

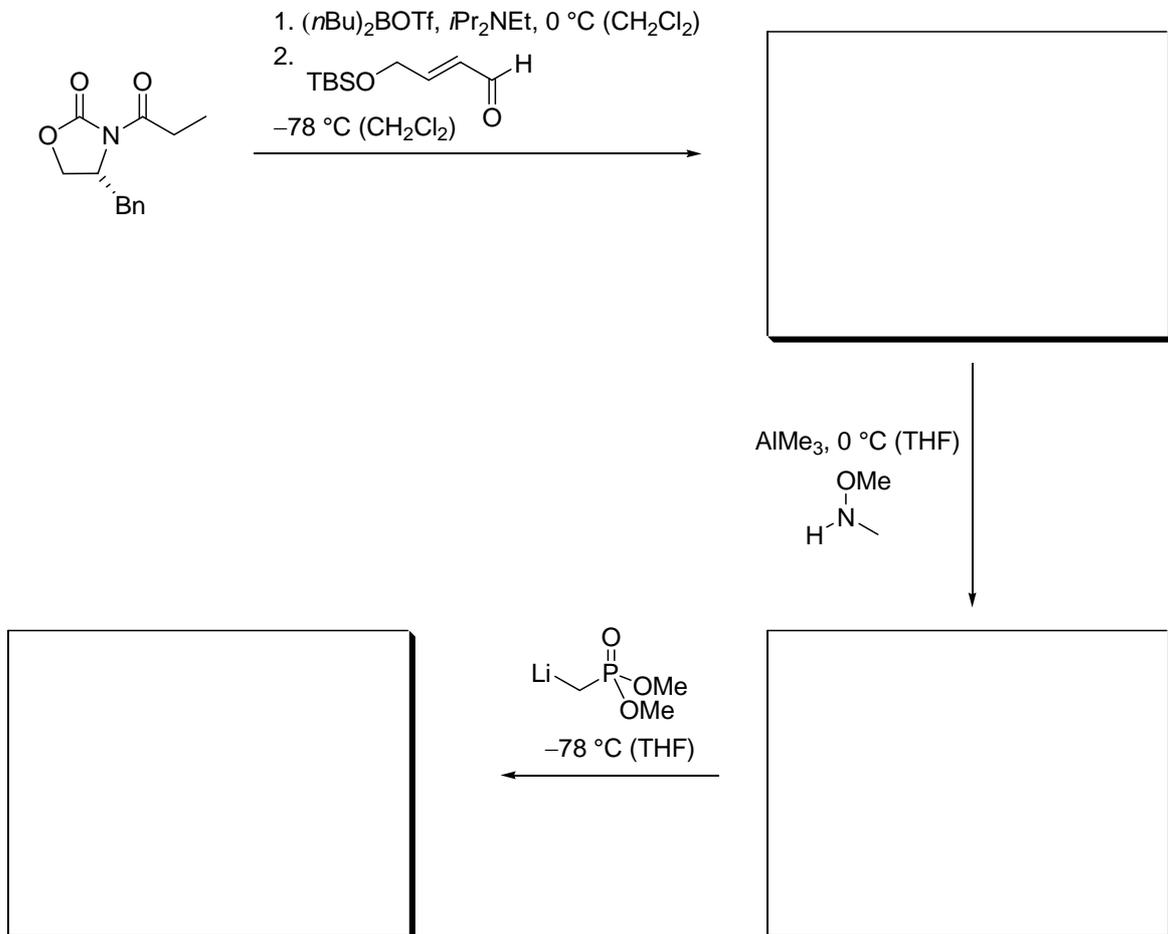
Zeichnen Sie die Produkte der folgenden drei Reaktionen.



#### Aufgabe 4 (10 Punkte)

a) Zeichnen Sie die in dieser Reaktionssequenz entstehenden Verbindungen. (6 Punkte)

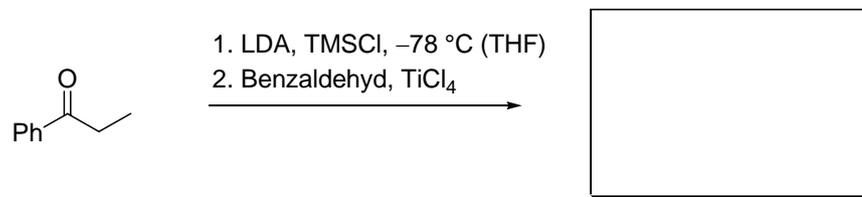
b) Skizzieren Sie den Übergangszustand der diastereoselektiven Aldolreaktion und erklären Sie kurz die beobachtete Selektivität. (4 Punkte)



### Aufgabe 5 (6 Punkte)

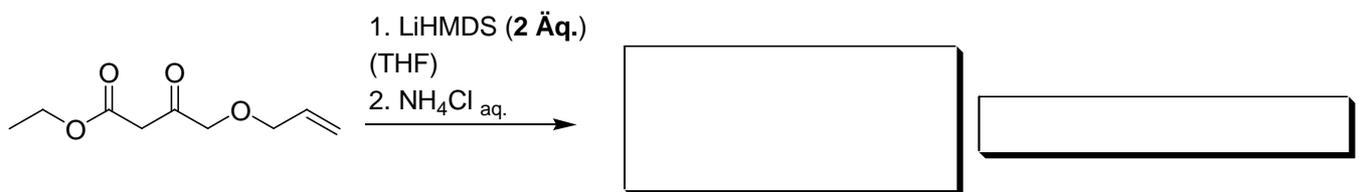
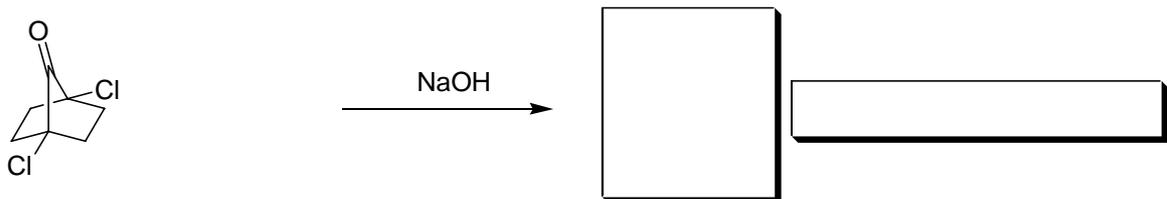
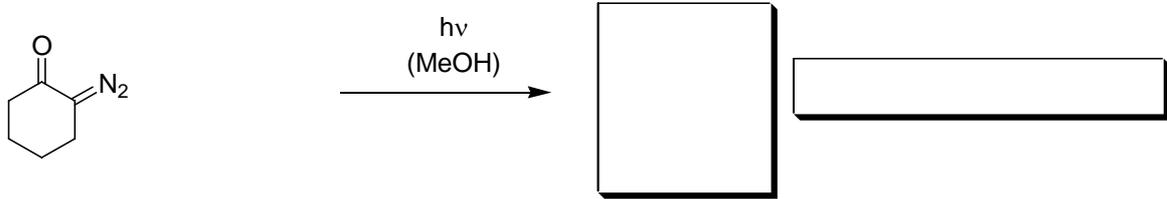
a) Ergänzen Sie das unten gezeigte Syntheschema und beachten Sie dabei besonders die Konfiguration der entstehenden Produkte. (5 Punkte)

b) Erklären Sie außerdem kurz in Worten den grundlegenden Unterschied der beiden Reaktionen in Bezug auf ihren jeweiligen Übergangszustand. (1 Punkte)



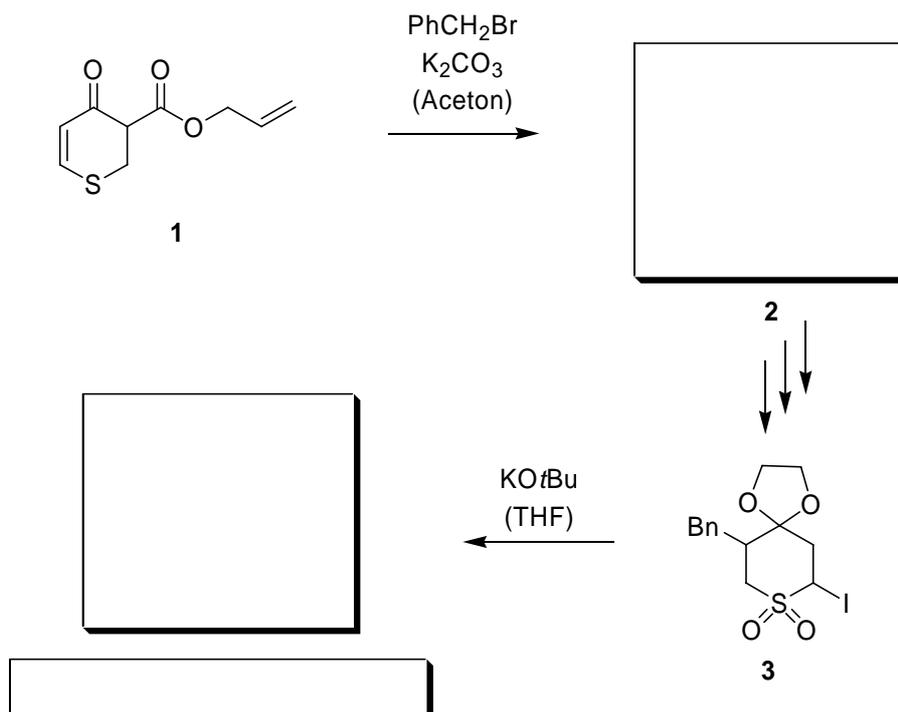
### Aufgabe 6 (12 Punkte)

a) Ergänzen Sie in den folgenden Umsetzungen die fehlenden Produktstrukturen und benennen Sie jeweils die Reaktion. (6 Punkte)

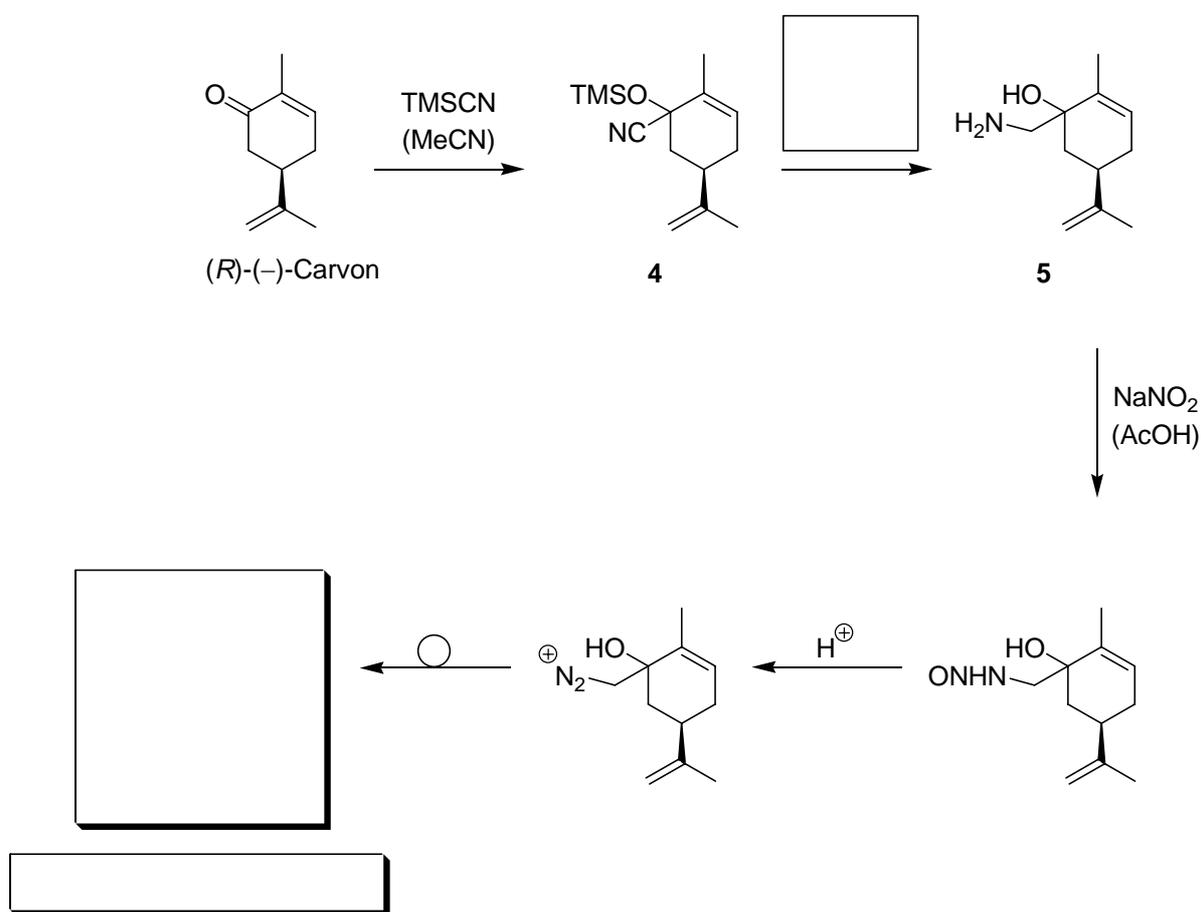


b) Das Iod-Sulfon **3** lagert nach einer Ihnen bekannten Reaktion um. Ergänzen Sie die Produktstruktur und nennen Sie den Namen dieser Reaktion.

Geben Sie zusätzlich die Struktur der Verbindung **2** an, die unter den angegebenen Bedingungen aus 2,3-Dihydro-3-allyloxycarbonylthion **1** entsteht. (3 Punkte)



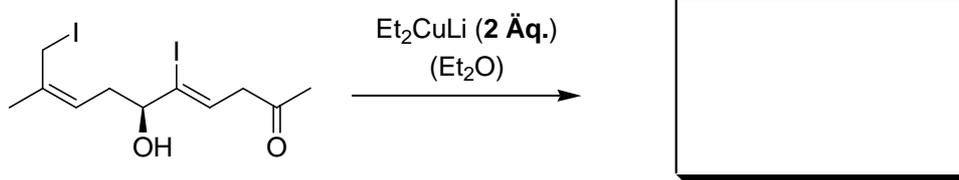
c) Die gezeigte Synthesesequenz ausgehend von (*R*)-(-)-Carvon nutzt im Schlüsselschritt eine Umlagerungsreaktion. Zur Synthese setzt man (*R*)-(-)-Carvon mit Trimethylsilylcyanid zum geschützten Cyanhydrin **4** um. Schlagen Sie Reaktionsbedingungen für dessen Umsetzung zum entsprechenden Aminoalkohol **5** vor. Im weiteren wird durch Behandlung mit Natriumnitrit im Sauren die Umlagerung eingeleitet. Geben Sie das resultierende Produkt an und nennen Sie eine Umlagerungsreaktion (Namensreaktion), der diese Umlagerung mechanistisch ähnelt. (3 Punkte)



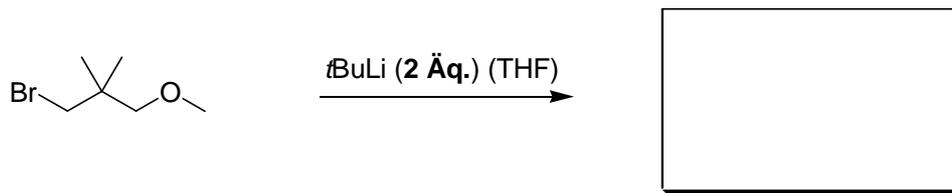
### Aufgabe 7 (5 Punkte)

Geben Sie die entstehenden Verbindungen an.

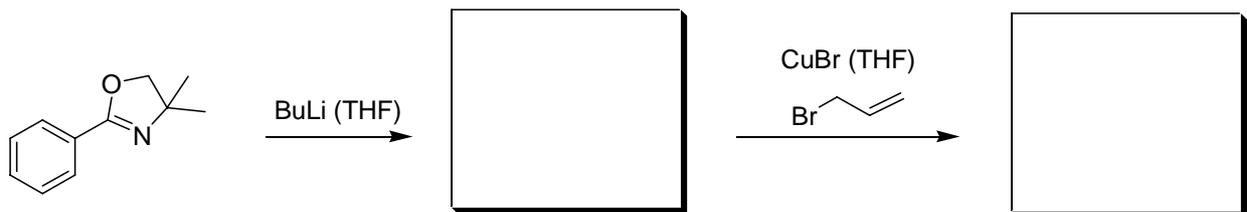
a)



b)

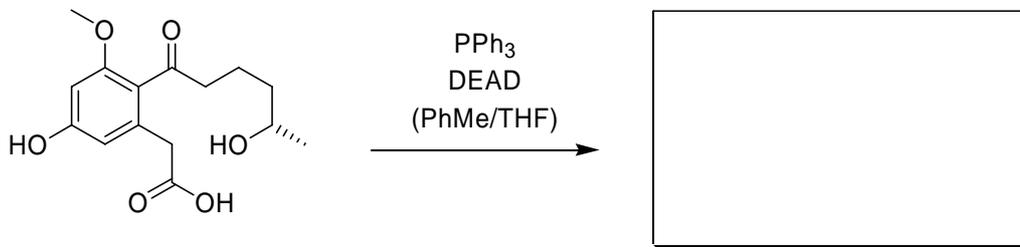


c)

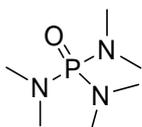


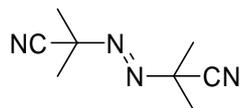
**Aufgabe 8 (14 Punkte)**

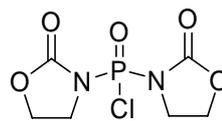
a) Die Totalsynthese des Naturstoffs Xestodecalacton A basiert auf einer Macrolactonisierung. Geben Sie das entstehende Produkt an und formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion. (6 Punkte)

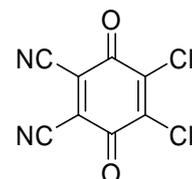


b) Sie möchten eine Makrolactonisierung durchführen. Welche(s) der folgenden Reagenzien würden Sie zur Macrolactonisierung in Ihrem Synthesepfad in Erwägung ziehen? Geben Sie für das/die ausgewählte/n Reagenz/ien den üblichen Abkürzungsnamen an. (1 Punkt)





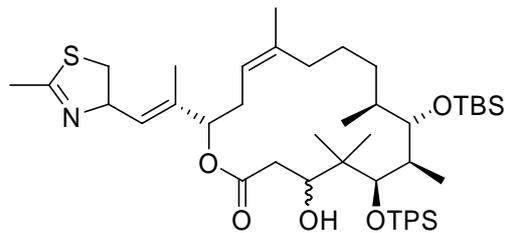




c) Die hier gezeigte Vorstufe des Epothilon B kann durch verschiedene Syntheserouten aufgebaut werden. Machen Sie **zwei** vernünftige retrosynthetische Schnitte:

(1) Schlagen Sie dabei eine Macrolactonisierung vor, bei der Sie **nicht** die Bedingungen aus den Aufgaben a) und b) verwenden. Geben Sie das Edukt, sowie alle zu verwendenden Reagenzien an und skizzieren Sie kurz das reaktive Intermediat. (4 Punkte)

(2) Ihre zweite Strategie sollte auf einer Ihnen aus der Vorlesung bekannten Reaktion unter C-C-Verknüpfung basieren. Zeichnen Sie auch hier das entsprechende Edukt und benennen Sie die benötigten Reagenzien. (3 Punkte)



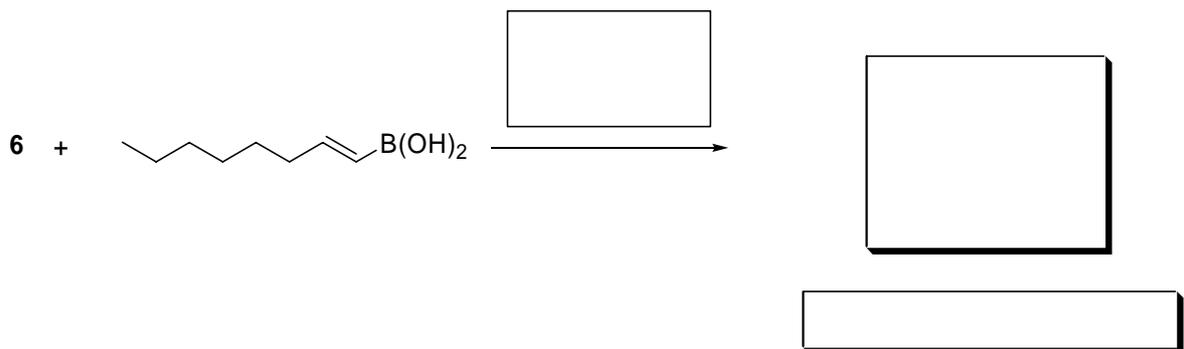
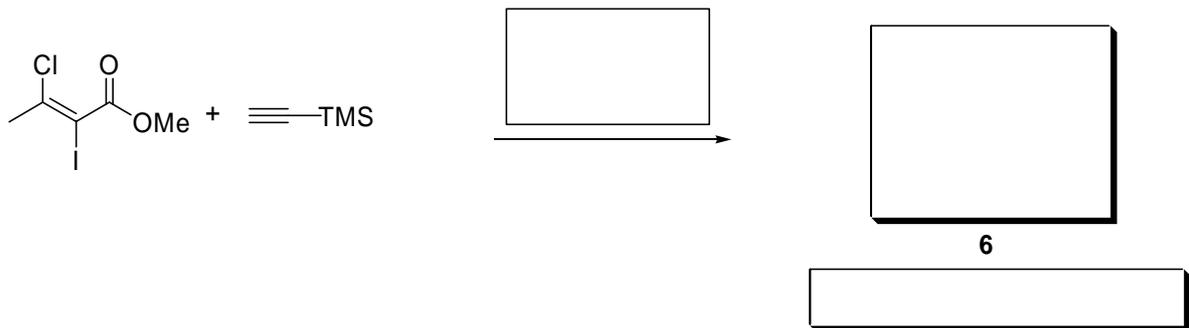
Hinweis:

Definieren Sie nicht unmittelbar an der Reaktion beteiligte Strukturfragmente als R, R' usw.

### Aufgabe 9 (13 Punkte)

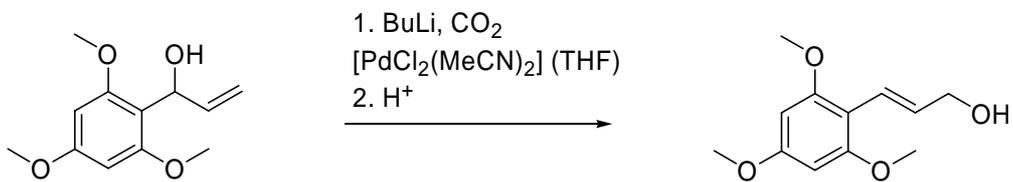
Die Gruppe von W. Ogilvie fand einen sehr einfachen Zugang zu  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -iod- $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern, welche sich als hervorragende Substrate für sequentielle Kupplungsreaktionen herausstellten.

Ergänzen Sie im folgenden Schema die fehlenden Produkte oder Reagenzien und benennen Sie die Reaktionen. Erklären Sie zudem den Mechanismus der zweiten Reaktion.



### Aufgabe 10 (5 Punkte)

Erklären Sie detailliert die Entstehung des primären Allylalkohols.



### Aufgabe 11 (3 Punkte)

Der nachfolgend dargestellte Bicyklus **7** konnte durch eine intramolekulare Alkylierung hergestellt werden, wobei man sich einer Umpolungsreaktion bediente. Geben Sie einen möglichen Vorläufer dieser Reaktion an und ergänzen Sie die eingesetzten Reagentien.

