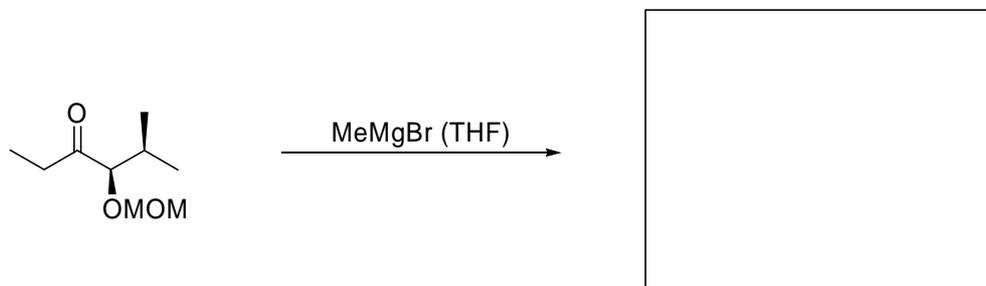
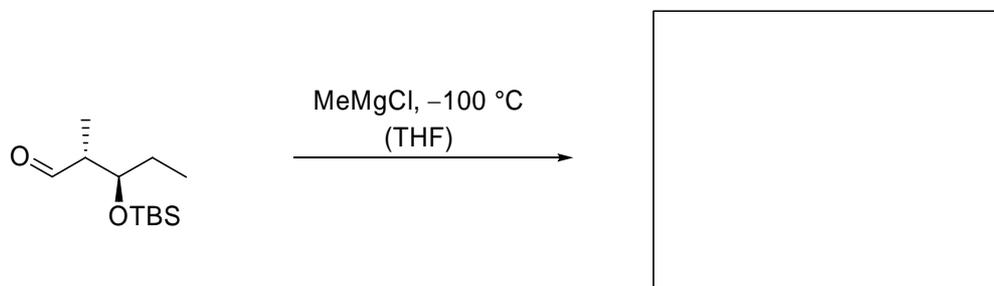
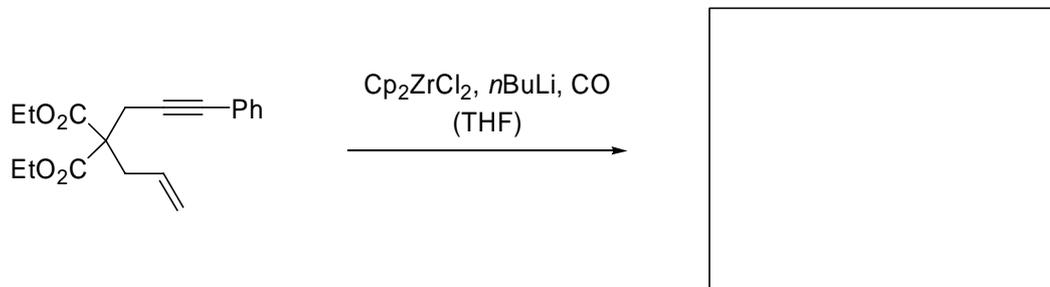
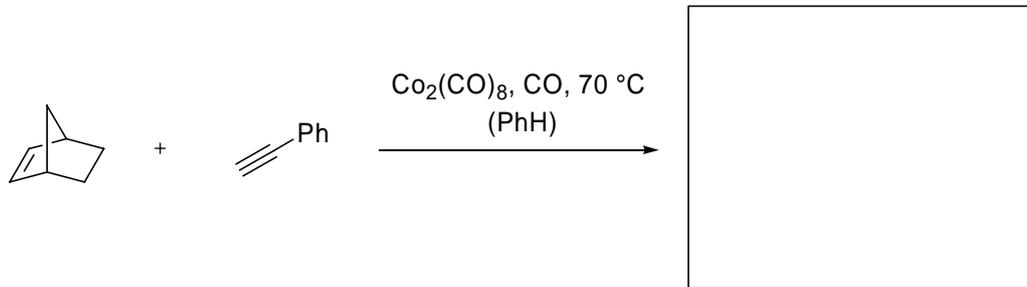




### Aufgabe 1 (9 Punkte)

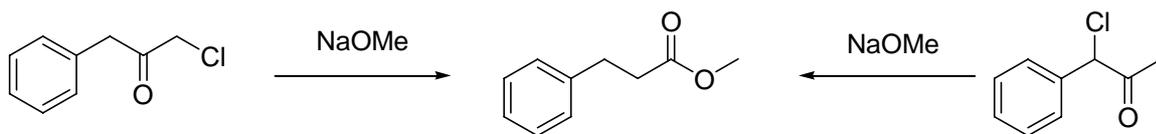
Geben Sie die Produkte der beiden Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen sowie der beiden Grignardadditionen an. Achten Sie in den beiden Letzteren auf die korrekte Stereochemie und benennen Sie im letzten Beispiel das Prinzip, mit welchem sich die auftretende Selektivität erklären lässt.



## Aufgabe 2 (5 Punkte)

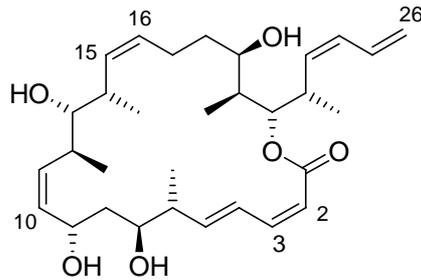
Der Mechanismus der folgenden Reaktion wurde unter anderem 1944 durch das unten abgebildete Experiment bewiesen. Hierbei wurde festgestellt, dass beide eingesetzten Edukte unter den gleichen Reaktionsbedingungen zum identischen Produkt führen. Erklären Sie anhand des Mechanismus, warum dies der Fall ist!

Um welche Reaktion handelt es sich?



### Aufgabe 3 (32 Punkte)

(-)-Dictyostatin wurde 1994 von der Arbeitsgruppe um Schmidt entdeckt und aus *Corallistidae sp.*, einem maritimen Schwamm, isoliert. Die Konfiguration an allen Stereozentren konnte 2003 durch NMR-Experimente aufgeklärt und kurz darauf auf synthetischem Wege bestätigt werden. Das große Interesse an dieser Struktur begründet sich durch die äußerst potente Antitumorwirkung sowie den interessanten Wirkmechanismus.

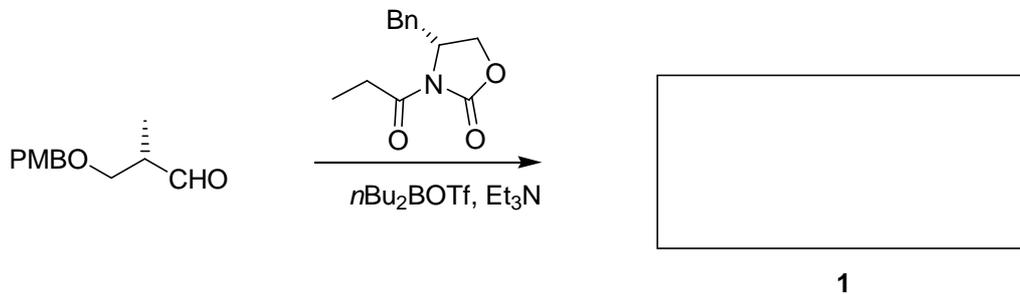


a) Schlagen Sie zwei auf **Olefinierungsreaktionen** basierende retrosynthetische Schnitte zum Aufbau der C-C Doppelbindung an C2/C3 und C15/C16 vor. Beziehen Sie dabei die jeweils resultierende Konfiguration und die strukturelle Umgebung in Ihre Überlegungen mit ein. Geben Sie Edukte, benötigte Reagenzien und den Namen der gewählten Olefinierungsreaktion an. (Nicht an der Reaktion beteiligte Reste können passend abgekürzt werden) (5 Punkte)

b) In einer kürzlich veröffentlichten Totalsynthese nutzen Day *et al.* eine Makrolactonisierung nach Yamaguchi zur Cyclisierung des Naturstoffgerüsts. Zeichnen Sie in der obigen Struktur die dadurch geknüpfte Bindung ein und geben Sie die Edukte, sowie die benötigten Reagenzien an. (4 Punkte)

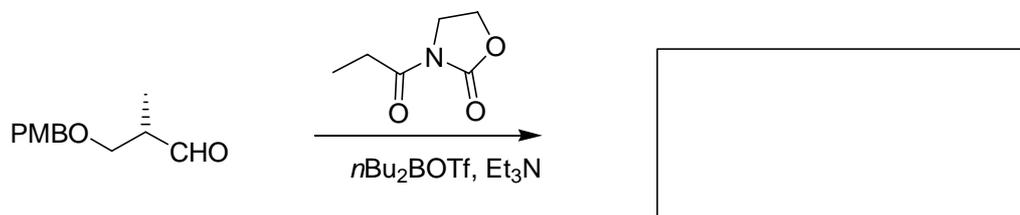
c) Die im Folgenden gezeigte Synthesesequenz liefert das Fragment von C16 bis C26. Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen bzw. Reagenzien. (18 Punkte)

[i] (10 Punkte)

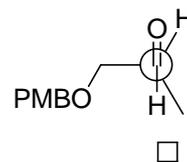
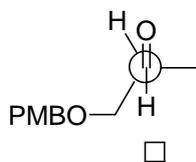
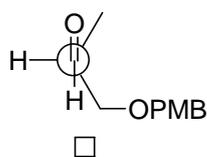
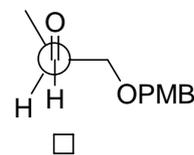
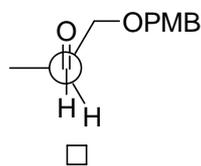
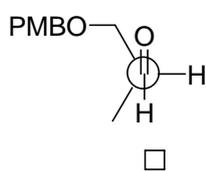


Vernachlässigen Sie zunächst die Stereoinformation des eingesetzten Aldehyds, und erklären Sie unter dieser Annahme die auftretende Stereoselektivität anhand des Übergangszustandes.

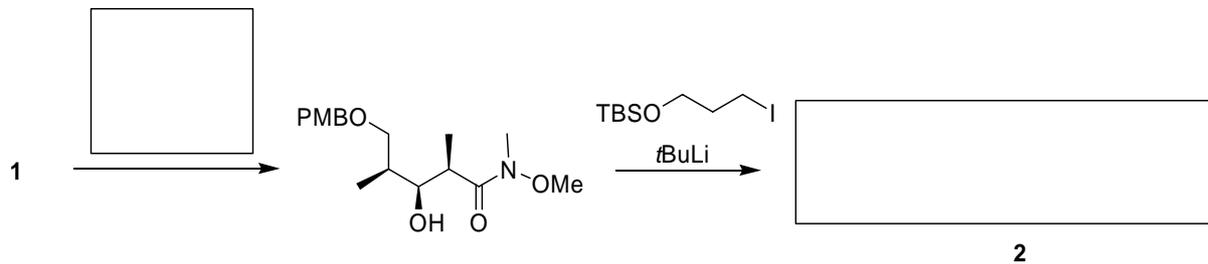
Stellen Sie sich dann vor, Sie würden ein nichtchirales Oxazolidinon in dieser Reaktion einsetzen. Welches Diastereomer erwarten Sie dann in dieser Reaktion?



Welche der unten gezeichneten Konformationen ist für diese Selektivität verantwortlich und stellt somit die Reaktivkonformation dar? Handelt es sich also um einen matched- oder mismatched-Fall?

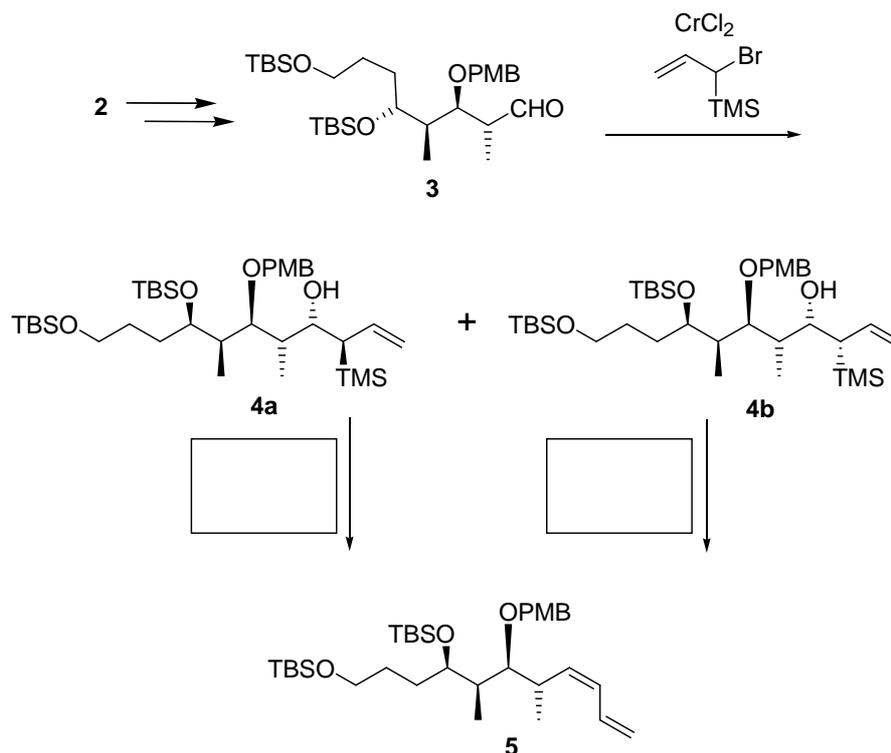


[ii] Geben Sie die Bedingungen zur Abspaltung des eingesetzten Auxilliars an. Zeichnen Sie auch das Produkt der Umsetzung mit TBS-geschütztem 3-Iodpropanol und *t*BuLi. (3 Punkte)

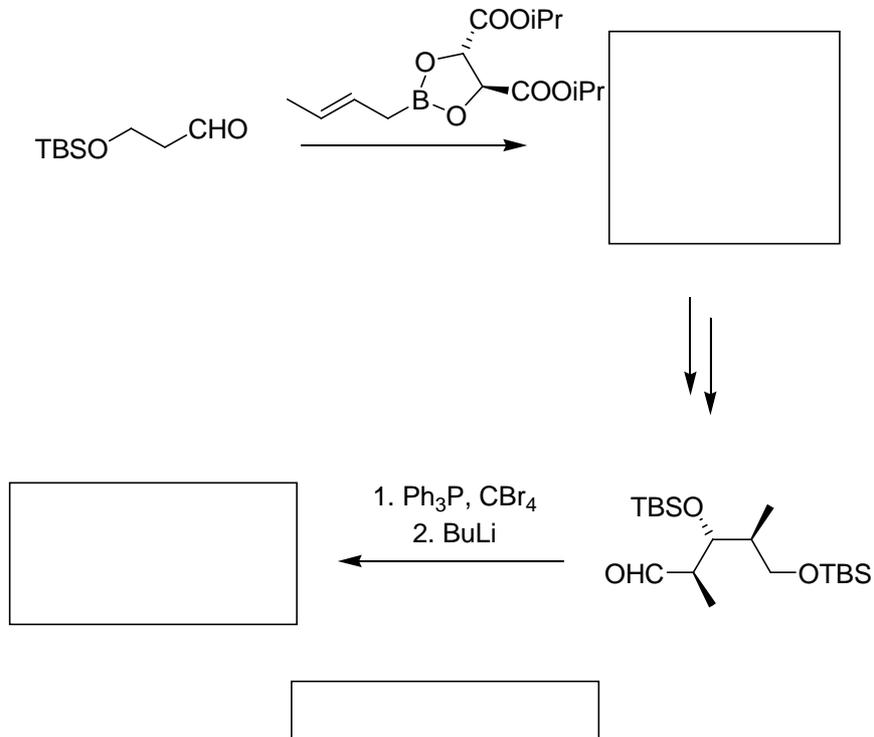


[iii] Alkohol **2** kann durch einige einfache Transformationen in den gezeigten Aldehyd **3** überführt werden. Dieser konnte wiederum in einer Nozaki-Hiyama-Kupplung zu den abgebildeten Produkten **4a** und **4b** umgesetzt werden.

Geben Sie die Bedingungen an, unter denen beide Moleküle (**4a+b**) in das Dien **5** überführt werden können, und erklären Sie Ihre Wahl mit Hilfe einer geeigneten Zeichnung! (5 Punkte)

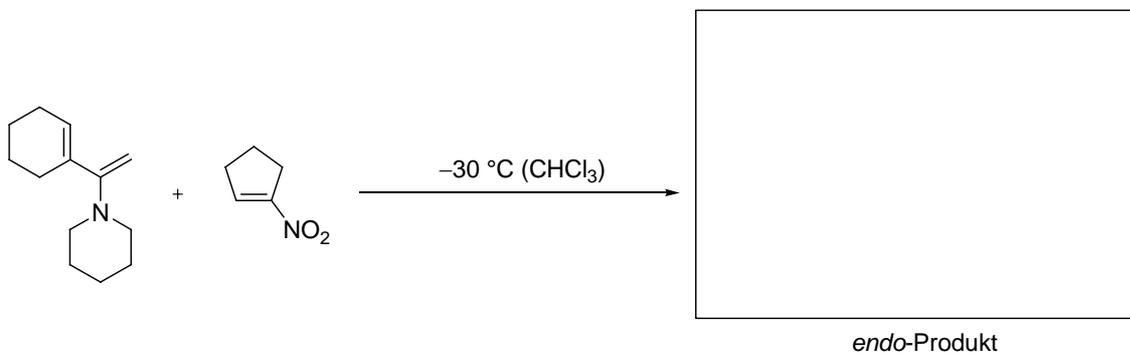
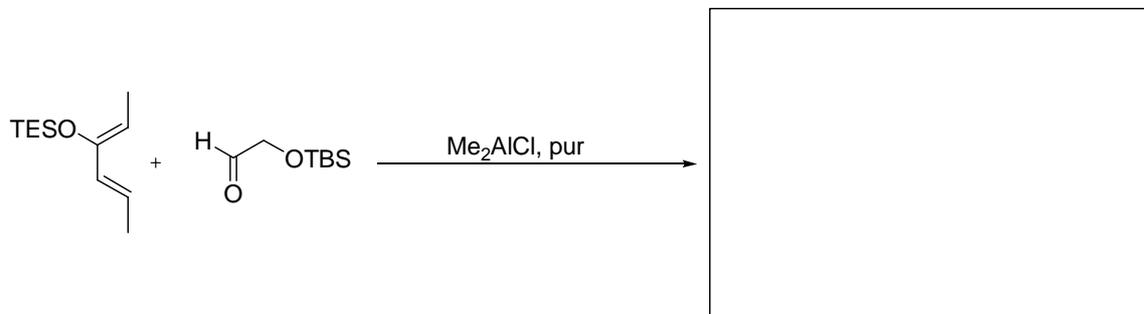
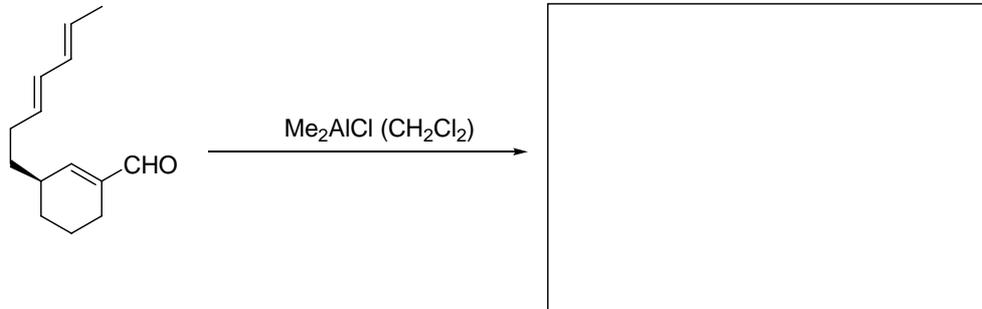


d) Die Synthese des Fragments von C10-C15 beginnt mit einer Allylübertragung. Geben Sie die Produktstruktur an und erläutern Sie anhand des Übergangszustandes die resultierende **Relativ**konfiguration. Ergänzen Sie auch das Produkt der zweiten Umsetzung und benennen Sie diese Reaktion. (5 Punkte)



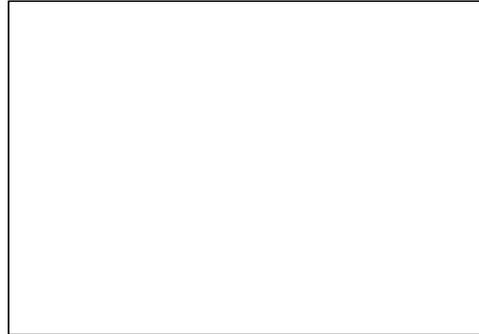
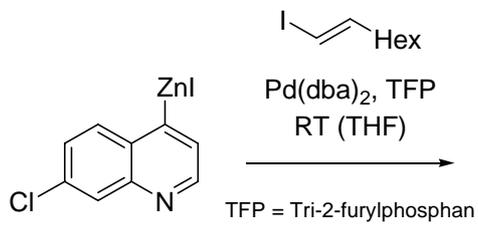
#### Aufgabe 4 (9 Punkte)

Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an. Achten Sie dabei besonders auf die korrekte Stereo- und Regiochemie!



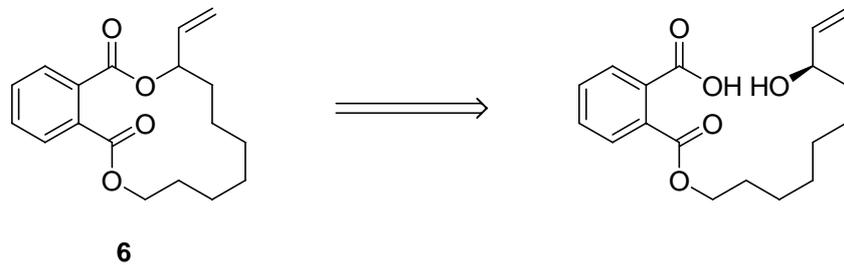
### Aufgabe 5 (7 Punkte)

Welches Produkt entsteht bei folgender Kreuzkupplungs-Reaktion. Beschreiben Sie an Hand dieser Reaktion den Katalysecyclus. Vergessen Sie nicht die drei wichtigen Schritte und die jeweiligen Oxidationszahlen von Palladium anzugeben!



### Aufgabe 6 (10 Punkte)

Der Makrocyclus **6** kann durch zwei verschiedene Methoden (**A** und **B**) aufgebaut werden.



a) Methode **A** bedient sich einer Mitsunobu-Reaktion. Geben Sie den Mechanismus, die zu verwendenden Reagenzien und die Produktstruktur an. (5 Punkte)

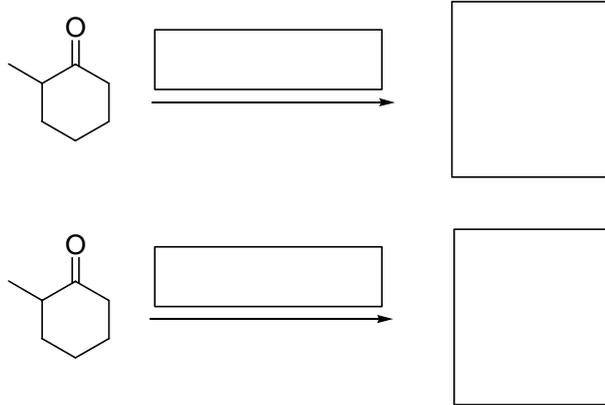
b) Nach Methode **B** überführt man den Alkohol in eine geeignete Abgangsgruppe und allyliert Pd-katalysiert. Skizzieren Sie auch hier kurz den Mechanismus und geben Sie die Reagenzien sowie die Produktstruktur an. (3 Punkte)

c) Erwarten Sie bei beiden gezeigten Methoden die Bildung des gleichen Enantiomers? Begründen Sie Ihre Antwort. (2 Punkte)

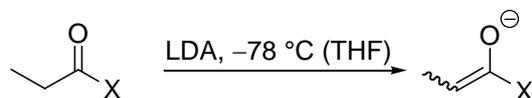
### Aufgabe 7 (10 Punkte)

Für Enolatalkylierungs- sowie Enolatacylierungsreaktionen ist sowohl die Regioselektivität als auch die Stereoselektivität der Enolatbildung von entscheidender Bedeutung.

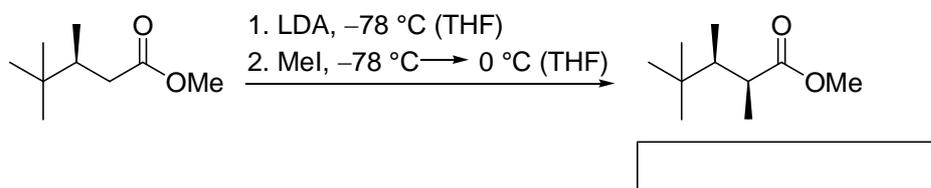
a) Zeichnen Sie sowohl das thermodynamisch bevorzugte als auch das unter kinetischer Kontrolle gebildete Enolat. Geben Sie jeweils geeignete Bedingungen an. (3 Punkte)



b) In offenkettigen Systemen sind häufig zwei stereoisomere Enolate denkbar. Geben Sie im unten gezeigten allgemeinen Fall den für die Selektivität verantwortlichen Übergangszustand an. Benennen Sie die auftretenden Wechselwirkungen, die Enolate und geben Sie für beide Fälle je ein Beispiel für **X** an. (5 Punkte)

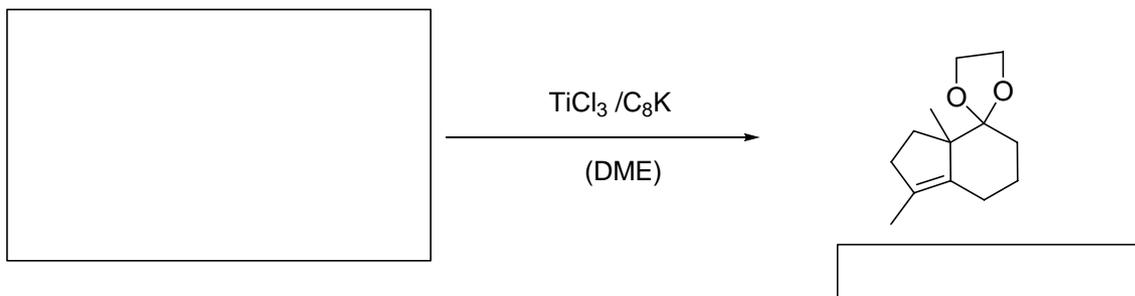
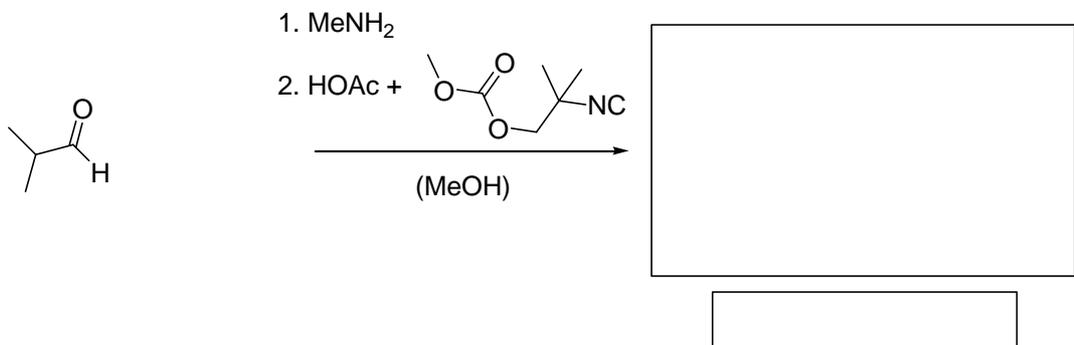
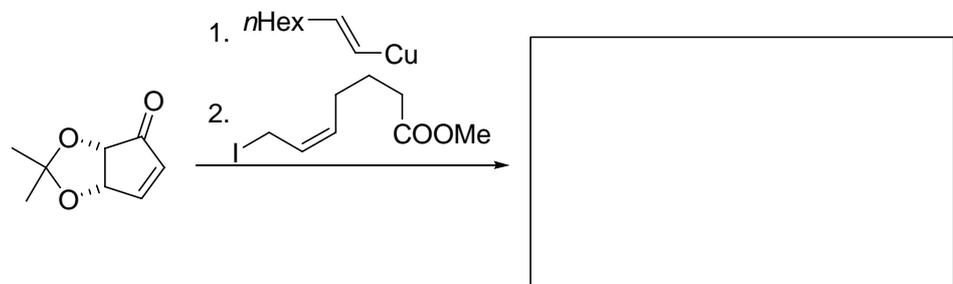
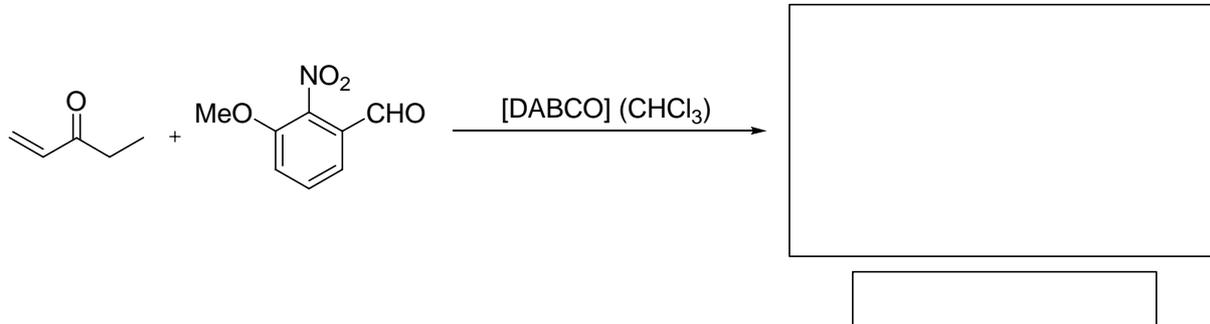


c) In den oben beschriebenen Reaktionen kann es durch geschickte Wahl der Ausgangsmaterialien zu einer substratinduzierten Stereokontrolle kommen. Welche drei Möglichkeiten der Stereokontrolle gibt es in einem solchen Fall? Welcher dieser drei Fälle greift im gezeigten Beispiel? (2 Punkte)



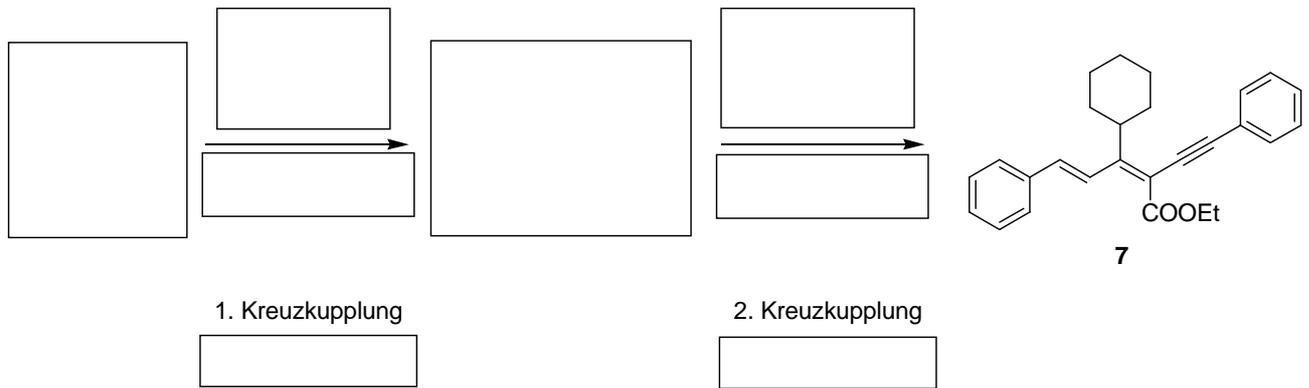
### Aufgabe 8 (8 Punkte)

Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an. Benennen Sie die Reaktionen, wo angebracht, und achten Sie im zweiten Beispiel auf die korrekte Stereochemie!



### Aufgabe 9 (5 Punkte)

Schlagen Sie eine zweistufige Kreuzkupplungssequenz zur Synthese des tetrasubstituierten Olefins **7** ausgehend von einem Dihalopropensäure-Derivat vor. Geben Sie alle benötigten Reagenzien an benennen Sie die gewählten Reaktionen und begründen Sie kurz Ihre Wahl.



### Aufgabe 10 (5 Punkte)

Der im folgenden Beispiel abgebildete Übergangszustand einer Claisen—Umlagerung ist falsch. Korrigieren Sie diesen und geben Sie sowohl das eingesetzte Edukt als auch das Produkt an.

