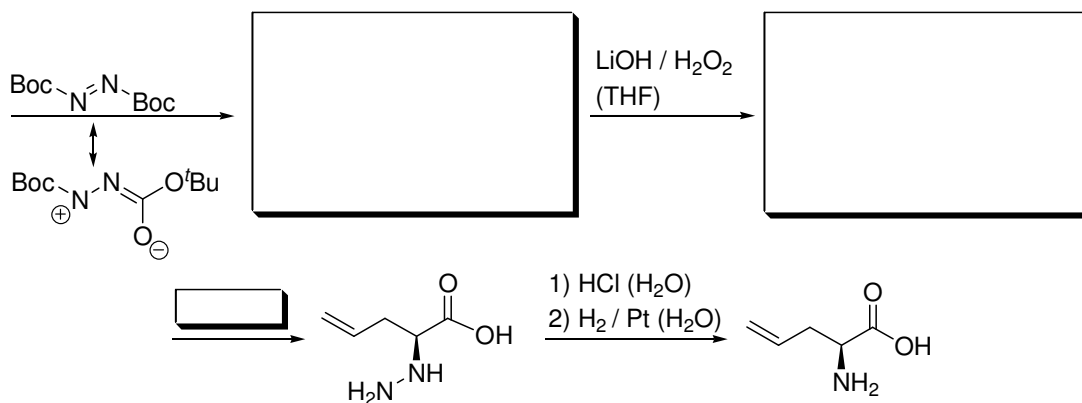
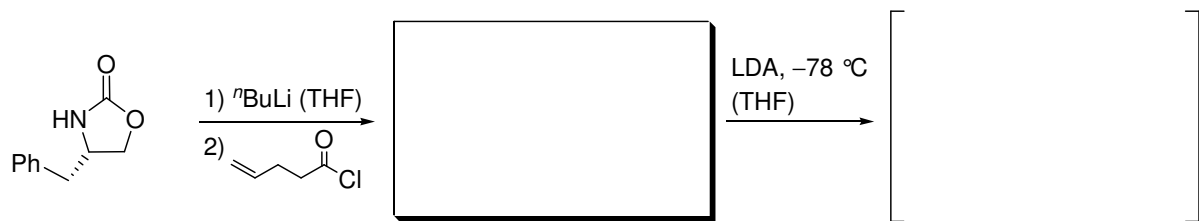


Aufgabe 1 (18 Punkte)

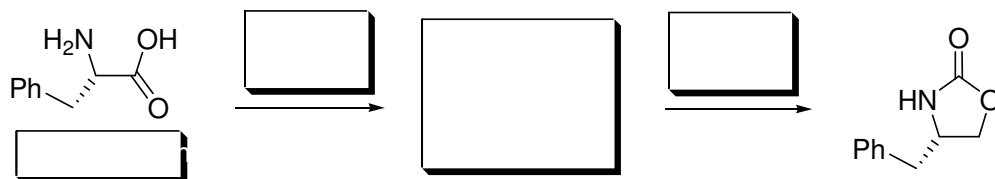
Die auxiliarinduzierte Diastereoselektivität spielt in der präparativen Chemie bei Enolalkylierungs- sowie den entsprechenden Acylierungsreaktionen, aber auch in anderen Reaktionen eine wichtige Rolle.

- a) Insbesondere das Evans-Auxiliar findet breite Anwendung. Füllen Sie das folgende Schema aus. (7 Punkte)

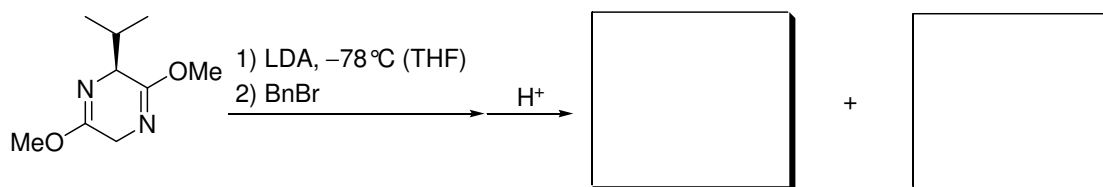
Hinweis: Das Enolat wird durch ein Stickstoffelektrophil abgefangen!



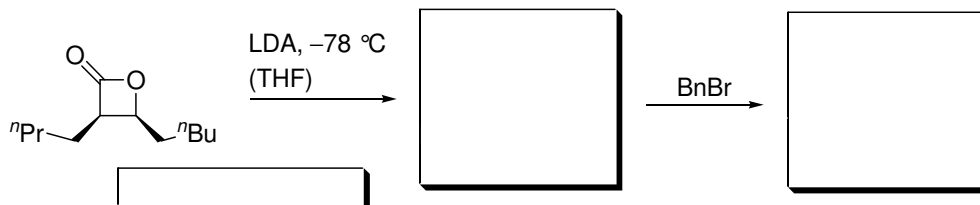
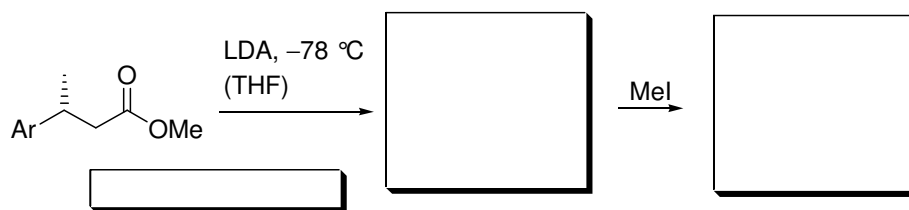
- b) Wie stellt man das Evans-Auxiliar her? Geben Sie den Namen der notwendigen Aminosäure an. (3 Punkte)



- c) Neben dem oben beschriebenen Evans-Auxiliar kann auch der von Schöllkopf entwickelte Bislactimether zur Aminosäuresynthese verwendet werden. (2 Punkte)

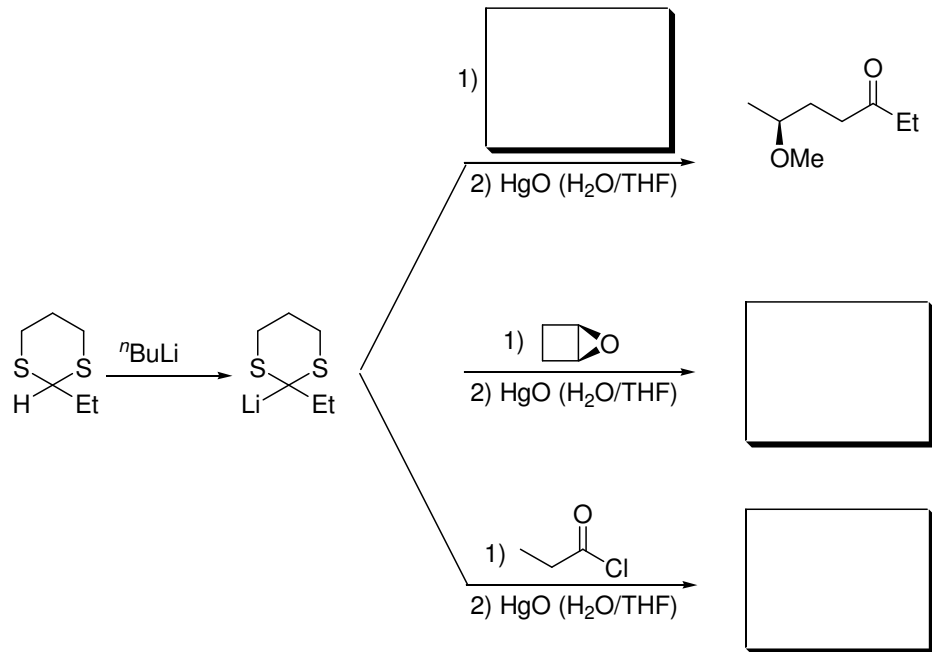


- d) Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an. Welcher Effekt ist jeweils für die auftretende Diastereoselektivität verantwortlich? Geben Sie bei der oberen Sequenz die Enolatstruktur mit dem geringsten Energieinhalt an. (6 Punkte)

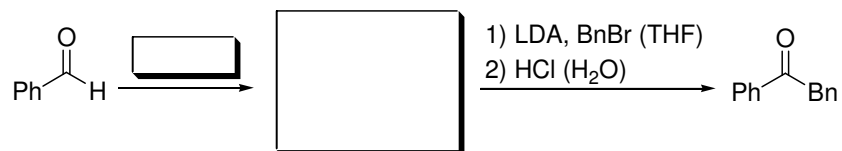


Aufgabe 2 (6 Punkte)

- a) Mit der *Corey-Seebach*-Reaktion ist durch die Umpolung von Carbonylgruppen eine Fülle von Verbindungen zugänglich. Vervollständigen Sie die Reaktanden und Produkte. (4 Punkte)

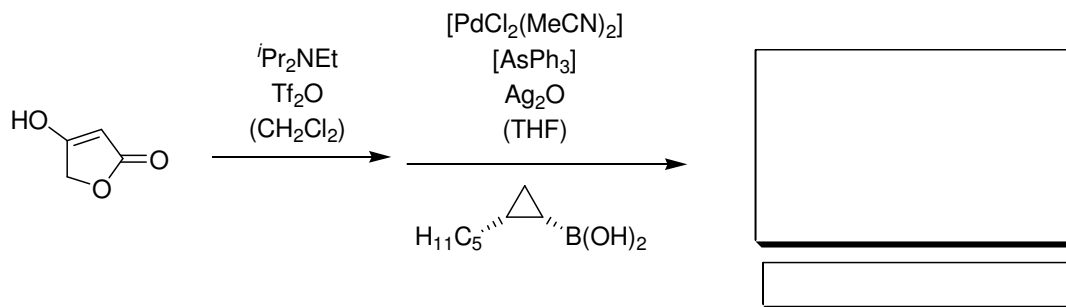
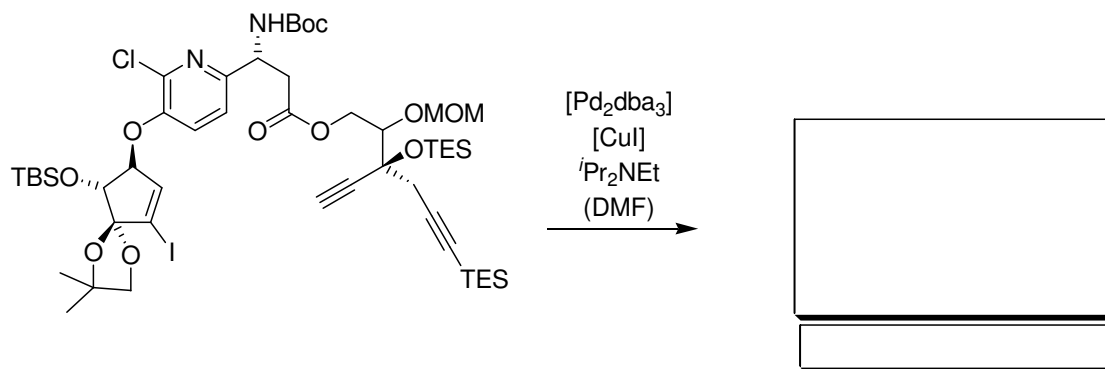
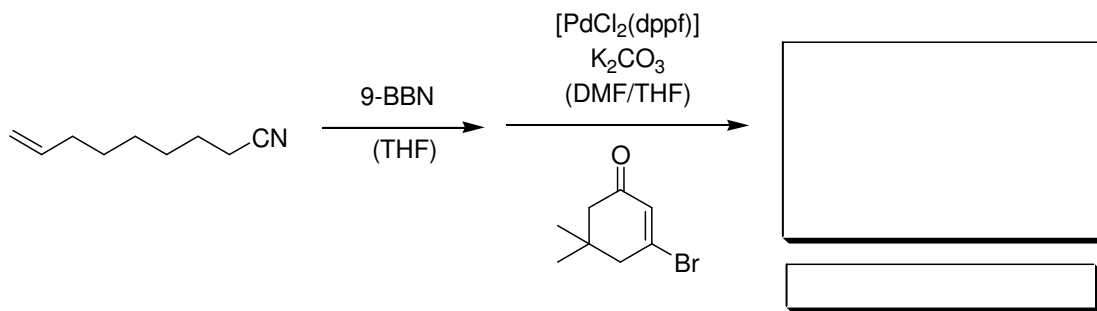
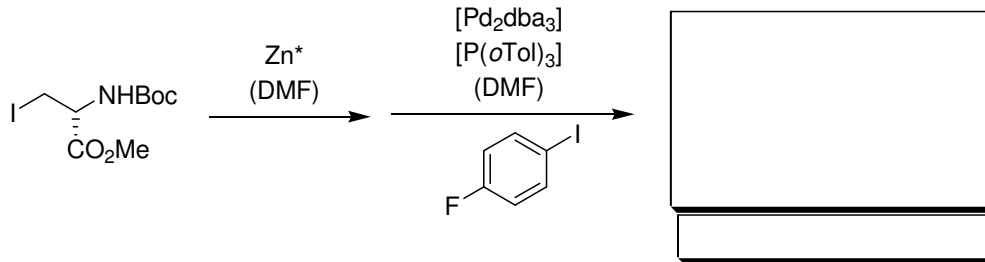


- b) Geben Sie ein weiteres Reagenz zur Durchführung von Umpolungsreaktionen sowie das Produkt der folgenden Umsetzung mit Benzaldehyd an! (2 Punkte)



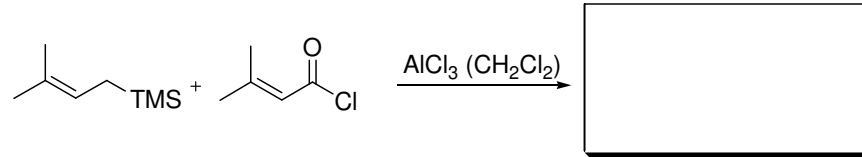
Aufgabe 3 (10 Punkte)

Welche Produkte erwarten Sie bei den unten angegebenen Palladium-katalysierten Reaktionen? (Hinweis: Nicht an der Reaktion beteiligte Reste können in geeigneter Art abgekürzt werden) Geben Sie jeweils den Namen der Reaktion an.



Aufgabe 4 (4 Punkte)

Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an. Erklären Sie die beobachtete Regioselektivität. Welcher Effekt ist hierfür verantwortlich? (4 Punkte)

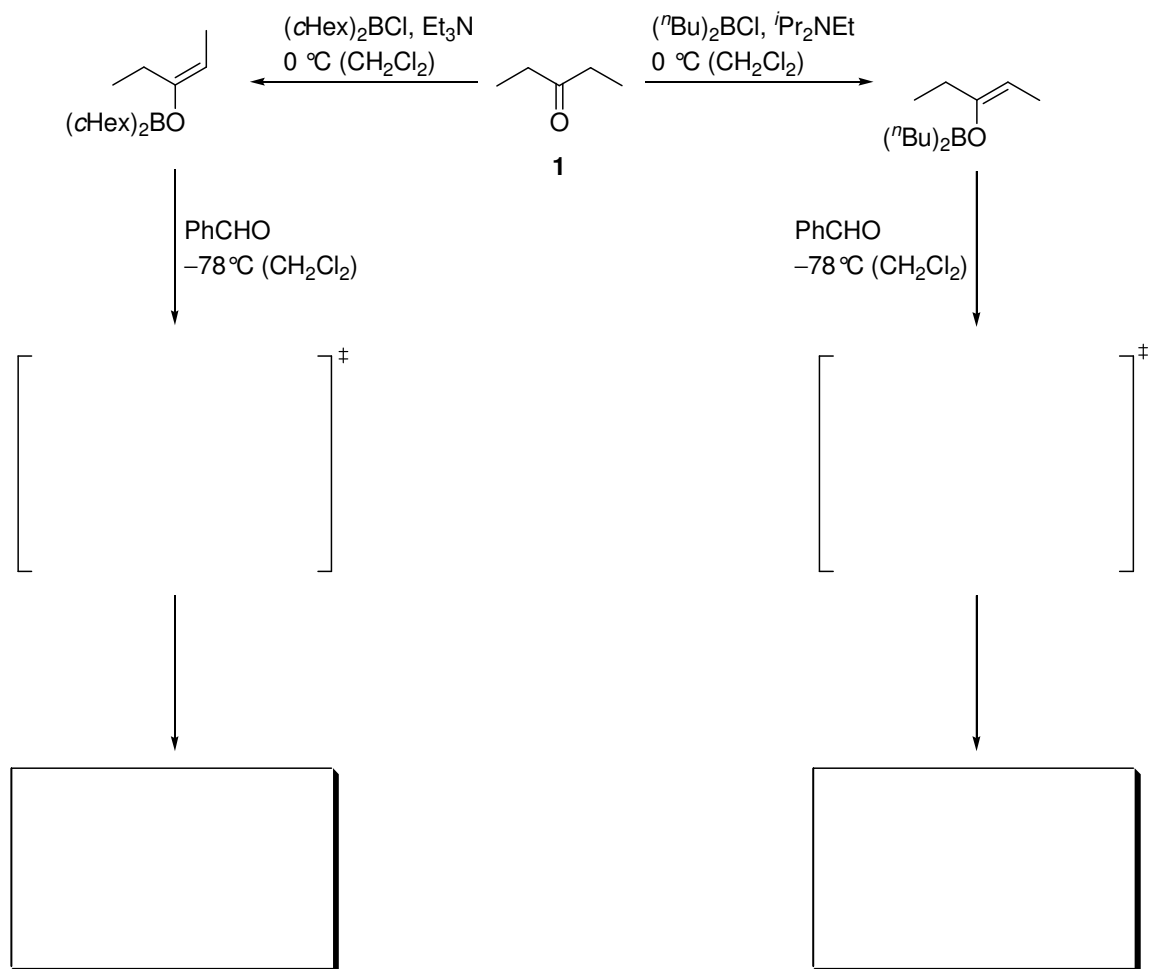


Aufgabe 5 (11 Punkte)

Aldoladditionen können unter geeigneten Bedingungen mit hoher Diastereoselektivität durchgeführt werden. Hierfür ist es erforderlich, möglichst reine (*O*)-*E*- oder (*O*)-*Z*-Enolate zu erzeugen und in der Reaktion einzusetzen. Neben den klassischen Lithiumenolaten, die zumeist mit nicht nucleophilen Lithiumamiden erzeugt werden, spielen auch Borenolate präparativ eine wichtige Rolle.

Das unten gezeigte Pentan-3-on (**1**) kann unter geeigneten Bedingungen sowohl in das (*O*)-*E*- (linker Reaktionsweg) als auch das (*O*)-*Z*-Enolat (rechter Reaktionsweg) überführt werden.

- a) Die Umsetzung dieser Enolate mit Aldehyden verläuft diastereoselektiv. Geben Sie jeweils den Übergangszustand der Reaktion mit Benzaldehyd an und erklären Sie jeweils die beobachtete Selektivität anhand des Übergangszustandes! (8 Punkte)

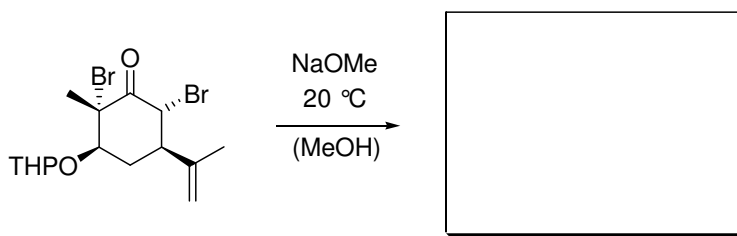


- b) In Abhängigkeit vom eingesetzten Metall beobachtet man unterschiedliche Diastereoselektivitäten bei der Produktbildung. Ausschlaggebend hierfür ist die Bindungslänge der jeweiligen Metall-Sauerstoff-Bindung. Für die Titan-, die Bor- und die Lithium-Sauerstoff-Bindung betragen diese: $O - Ti = 1,65 \text{ \AA}$, $O - B = 1,40 \text{ \AA}$, $O - Li = 1,95 \text{ \AA}$. Geben Sie an für welches Metall Sie die beste und für welches die schlechteste Selektivität erwarten. Begründen Sie Ihre Einschätzung! (3 Punkte)

Aufgabe 6 (12 Punkte)

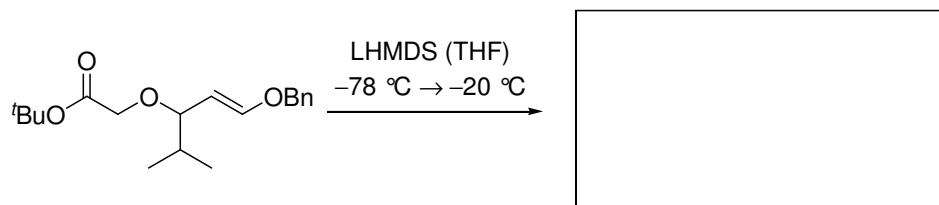
Geben Sie die Produkte und Namen der folgenden Reaktionen an.

a)



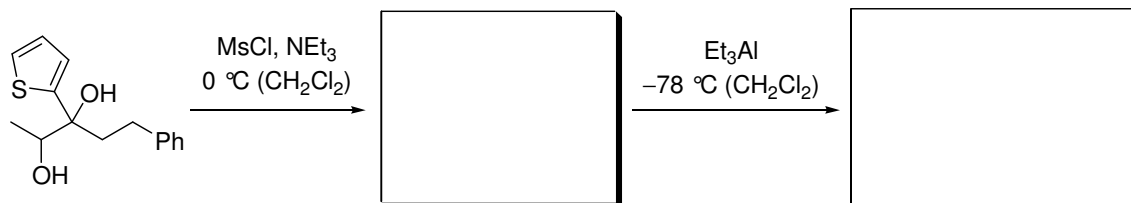
Name:

b)

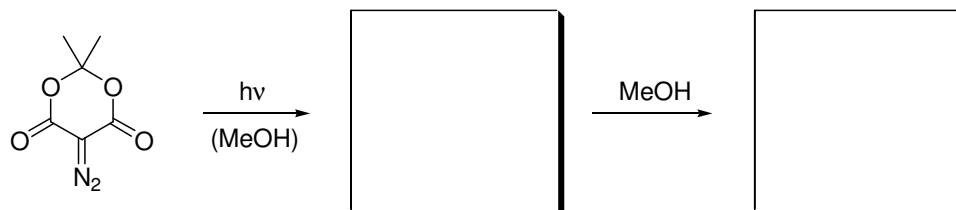


Name:

c)

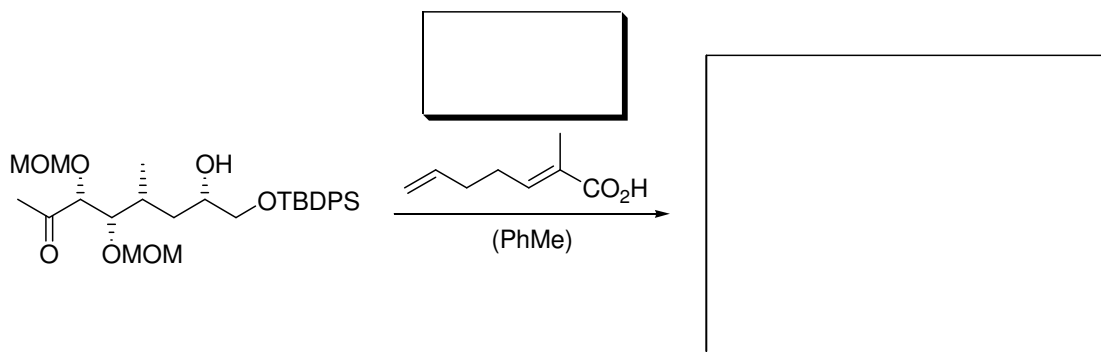


d)

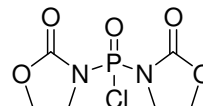
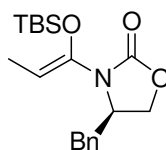
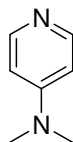
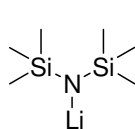


Aufgabe 7 (11 Punkte)

- a) Einer der Schlüsselschritte in der Totalsynthese von Amphidinolid H1 ist eine *Mitsunobu*-Reaktion der unten angegebenen Molekülfragmente. Geben Sie die Bedingungen sowie das Produkt an und formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion. (6 Punkte)



- b) Welche(s) der folgenden Reagenzien aktiviert eine Carbonsäure für eine Veresterung? Geben Sie auch den/die üblichen Abkürzungen an! (2 Punkte)

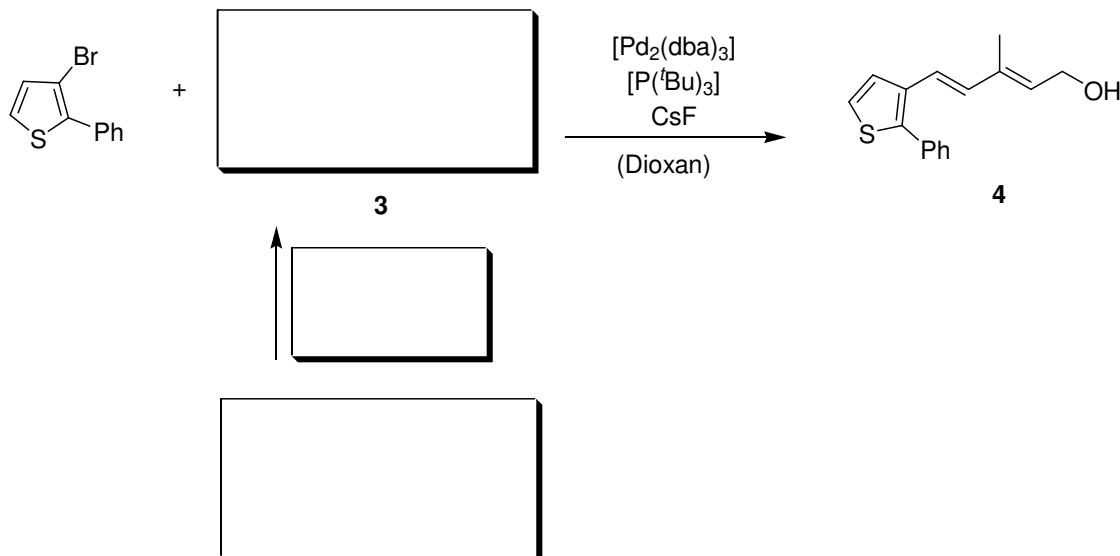


Name(n):

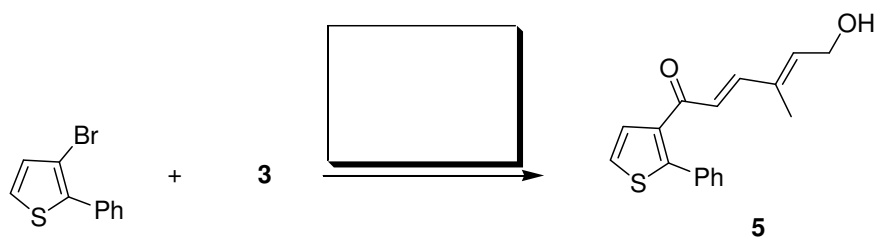
- c) Um eine Makrolactonisierung einer ω -Hydroxycarbonsäure zu erreichen, verwendet man häufig die Bedingungen nach *Yamaguchi*. Geben Sie alle hierzu nötigen Reagenzien an und skizzieren Sie kurz das reaktive Intermediat (3 Punkte)

Aufgabe 8 (10 Punkte)

- a) Verbindung **4** kann mit Hilfe einer *Stille*-Kreuzkupplung hergestellt werden. Welches metallorganische Reagenz ist dafür geeignet und wie kann es synthetisiert werden? (5 Punkte)

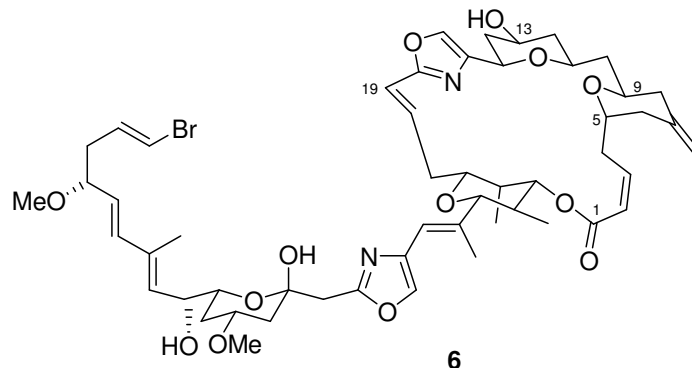


- b) Durch Variation der Reaktionsbedingungen kann aus den gleichen Ausgangsmaterialien auch die Verbindung **5** hergestellt werden. Geben Sie die Bedingungen an und erklären Sie mit Hilfe des Katalysezyklus, warum dies möglich ist. (5 Punkte)



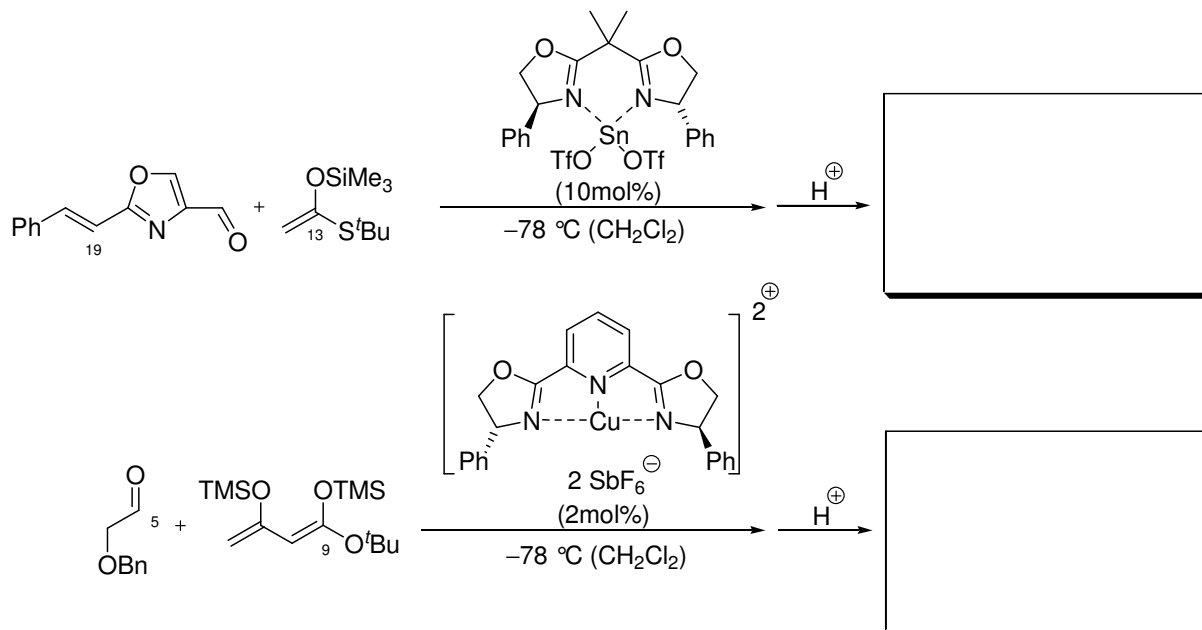
Aufgabe 9 (7 Punkte)

Silylenolether stellen „isolierbare“ Enolate dar und können in Aldolreaktionen eingesetzt werden. Evans *et al.* nutzten Silylenolether im Jahr 2000 in der Synthese von Phorboxazol B (**6**), einem marinen Naturstoff, der im Jahr 1995 entdeckt worden war.



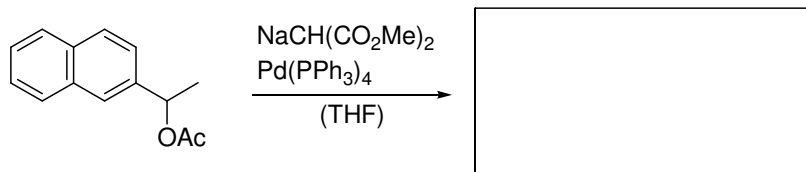
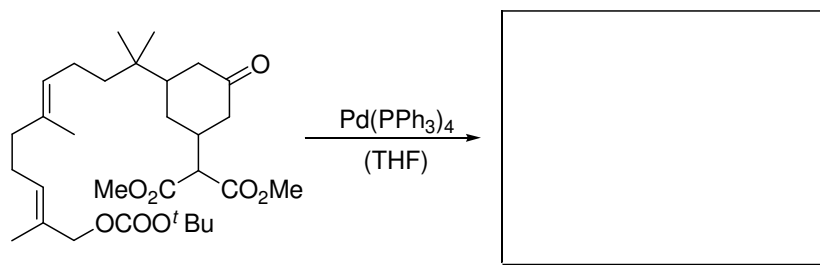
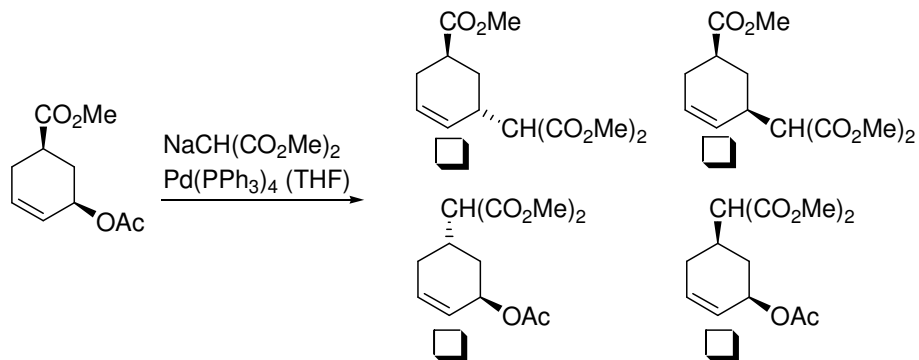
Dabei wurde beim Aufbau der Bruchstücke C5–C9 und C13–C19 jeweils eine enantioselective Aldolreaktion durchgeführt.

- d) Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an (Die Konfiguration an den neu gebildeten Stereozentren ist unwichtig. Sie können sie erraten oder aus **6** ableiten).
Wie bezeichnet man diese Aldolreaktion? (5 Punkte)
- e) Geben Sie einen kurzen allgemeinen Katalysezyklus an. (2 Punkte)



Aufgabe 10 (5 Punkte)

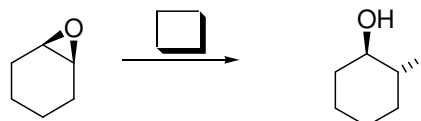
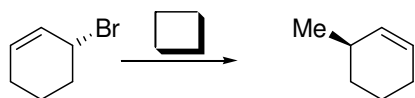
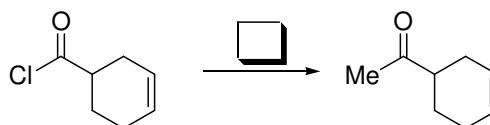
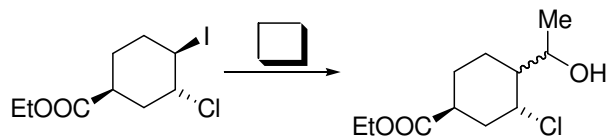
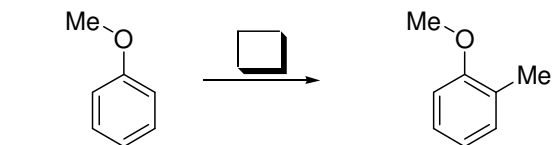
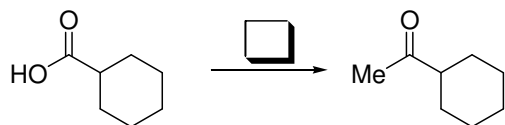
In den letzten Jahren haben Palladium-katalysierte Allylierungsreaktionen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Geben Sie in den nachfolgenden Umsetzungen die Produkte an.



Aufgabe 11 (6 Punkte)

Ordnen Sie den abgebildeten Transformationen jeweils die richtigen Reagenzien zu!

Hinweis: Ein Reagenz wird zweimal verwendet!



- a) LiCuMe_2 (Et_2O)
- b) CuI , MeMgBr ($\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$)
- c) Zn , $\text{CuCN}\cdot 2\text{LiCl}$, MeCHO (Et_2O)

- d) BuLi , MeI (THF)
- e) MeLi (Et_2O)