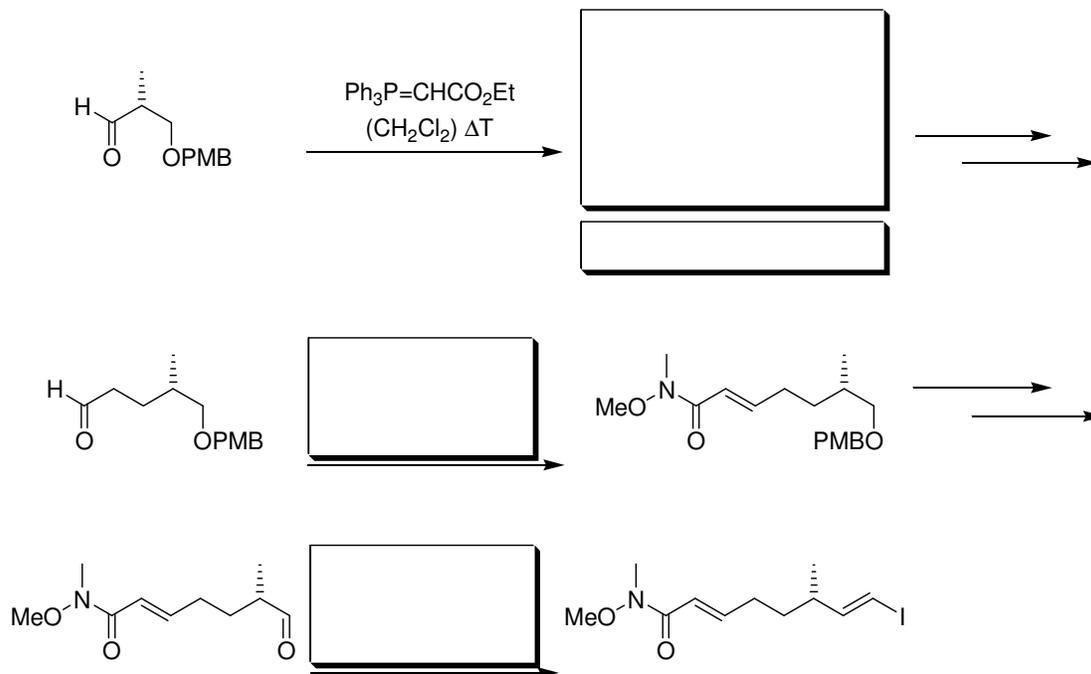




### Aufgabe 1 (12 Punkte)

a) Bei der Totalsynthese von Stawamycin wurden mehrere Olefinierungsreaktionen verwendet. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema und erklären Sie für die erste Reaktion die auftretende Selektivität anhand des Mechanismus der Reaktion. (10.5 Punkte)



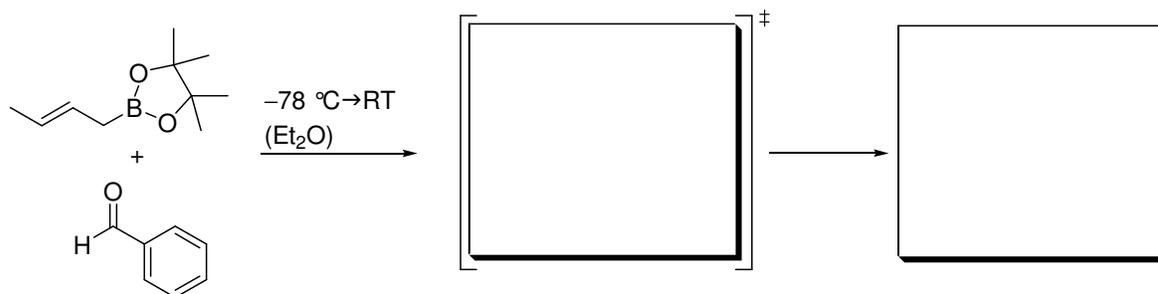
b) Welche Reagenzien und Reaktionsbedingungen müssten Sie wählen, um in dem ersten Reaktionsschritt das entsprechend anders konfigurierte Olefin zu erhalten. (1.5 Punkte)

## Aufgabe 2 (10 Punkte)

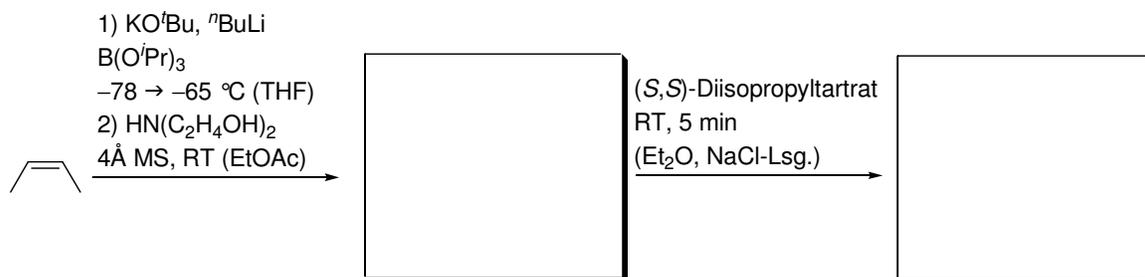
„In einer idealen Synthesesequenz sind CC-Verknüpfungen, Aufbau von Chiralitätszentren und Schaffung der endgültigen Funktionalität in einem Schritt vereint.“ (R.W. Hoffmann)

Häufig entspricht die Umsetzung von Aldehyden mit Crotylboronsäureestern diesem Ideal!

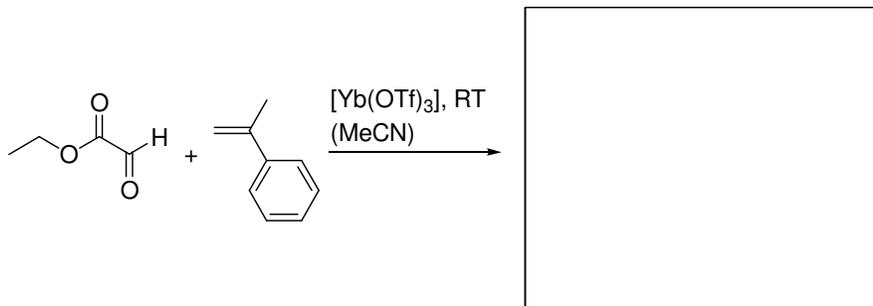
- a) Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung (nach Aufarbeitung) sowie den Übergangszustand, aus dem die auftretende einfache Diastereoselektivität ersichtlich ist, an! (4 Punkte)



- b) Ein großer Vorteil der Organoborreagenzien besteht in der Möglichkeit zur Nutzung chiraler Borsäureester, wodurch eine enantioselektive Reaktion möglich wird. Dabei ist das sogenannte Roush-Reagenz einer der am häufigsten eingesetzten chiralen Borsäureester. Vervollständigen Sie das folgende Schema zur Herstellung dieses Reagenzes! (3 Punkte)

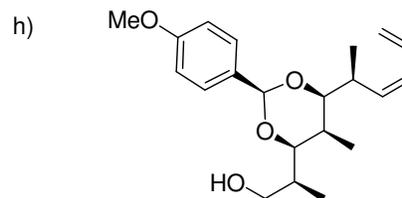
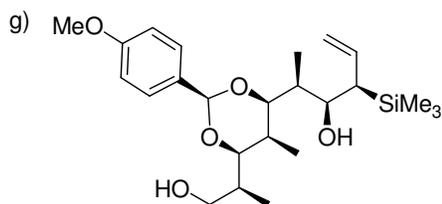
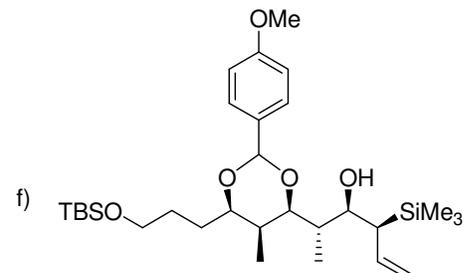
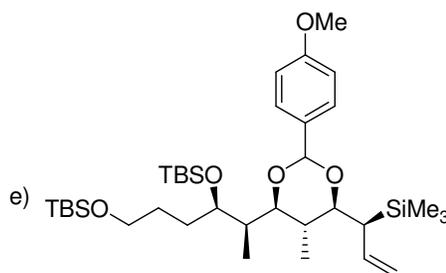
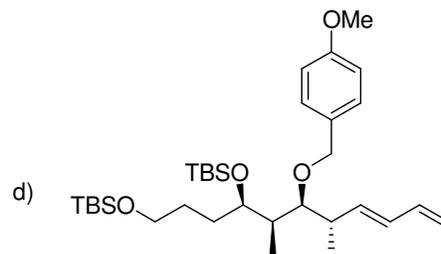
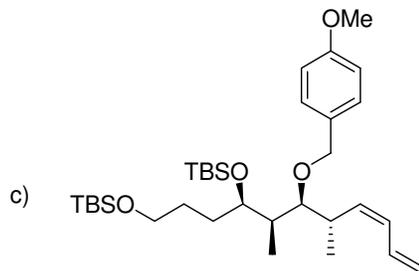
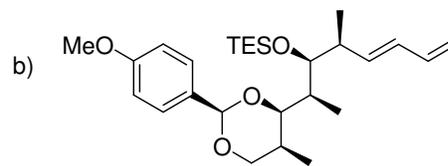
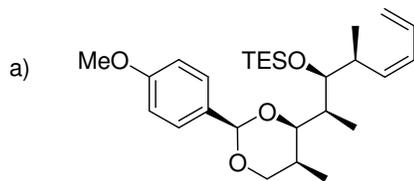
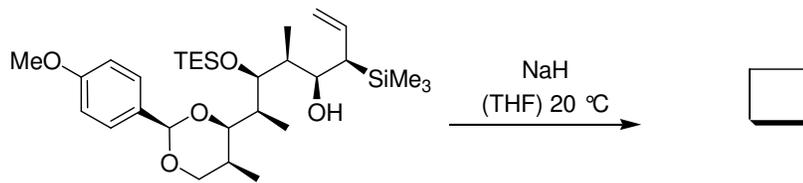
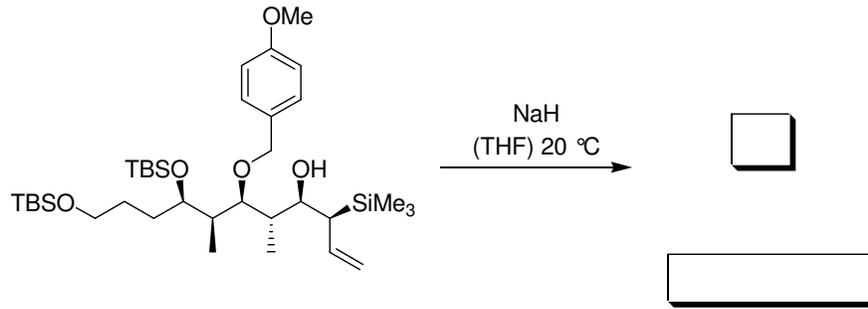


c) Auch bei der Carbonyl-En-Reaktion handelt es sich im Ergebnis um eine Allylübertragung. Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an. Machen Sie einen Vorschlag, wie man auch diese Reaktion enantioselektiv durchführen könnte. (3 Punkte)



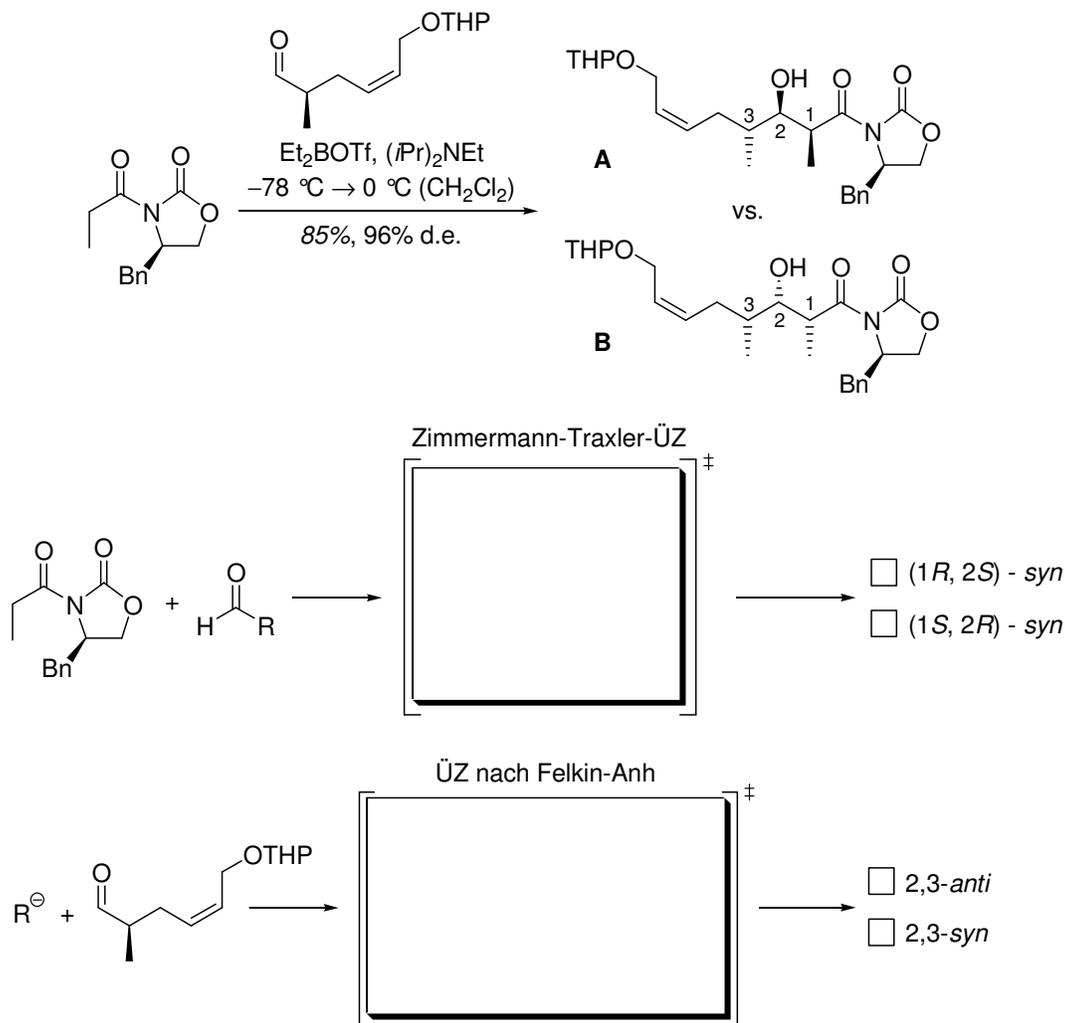
**Aufgabe 3 (3 Punkte)**

Ordnen Sie folgenden Reaktionen die richtigen Produkte zu. Wie heißt diese Reaktion?



### Aufgabe 4 (9 Punkte)

A. Fürstner et al. nutzten in ihrer Totalsynthese des Naturstoffs Cruentaren A folgende Evans-Aldol-Reaktion. Da der verwendete Aldehyd schon ein  $\alpha$ -Stereozentrum trägt, treffen beim Aufbau der Stereozentren an C-2 bzw. C-3 zwei selektivitätsinduzierende Effekte aufeinander. Betrachten Sie beide Effekte getrennt voneinander, indem Sie die entsprechenden Übergangszustände zeichnen, und kreuzen Sie die daraus resultierenden Relativkonfigurationen an.

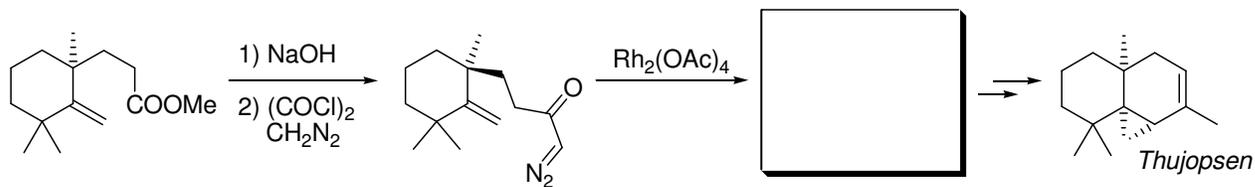


Entscheiden Sie aufgrund dieser Überlegungen welche der gezeigten Strukturen (**A** oder **B**) das Produkt darstellt.

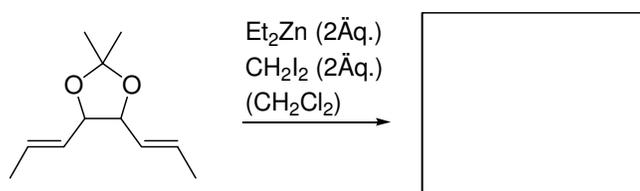
### Aufgabe 5 (8 Punkte)

Ergänzen Sie fehlende Reagenzien und Produkte und geben Sie gegebenenfalls den Namen der Reaktion an!

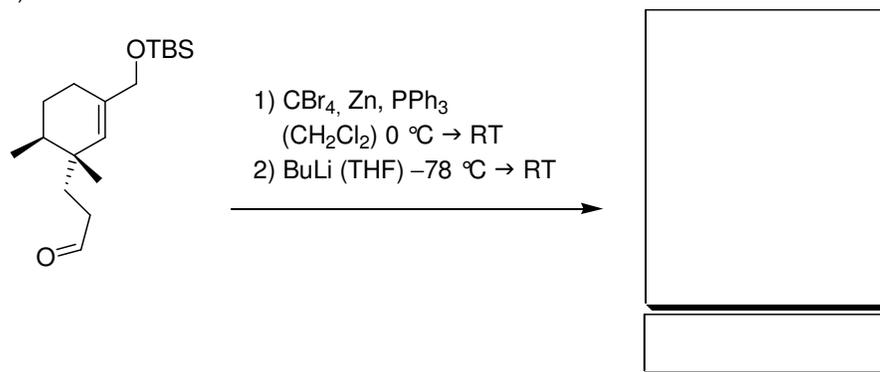
a)



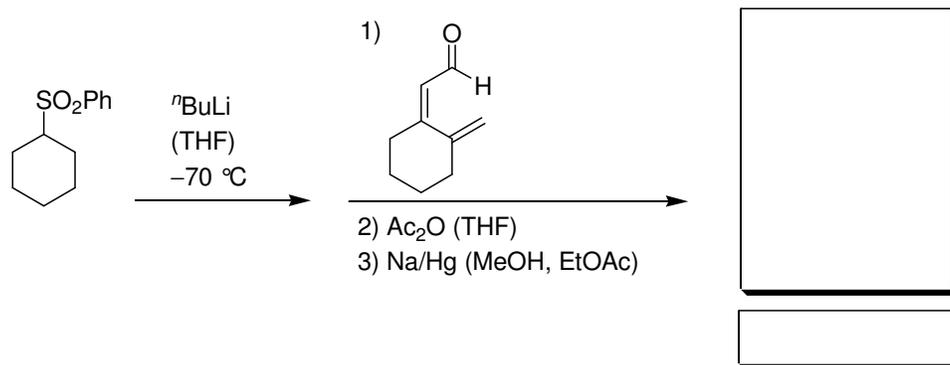
b)



c)

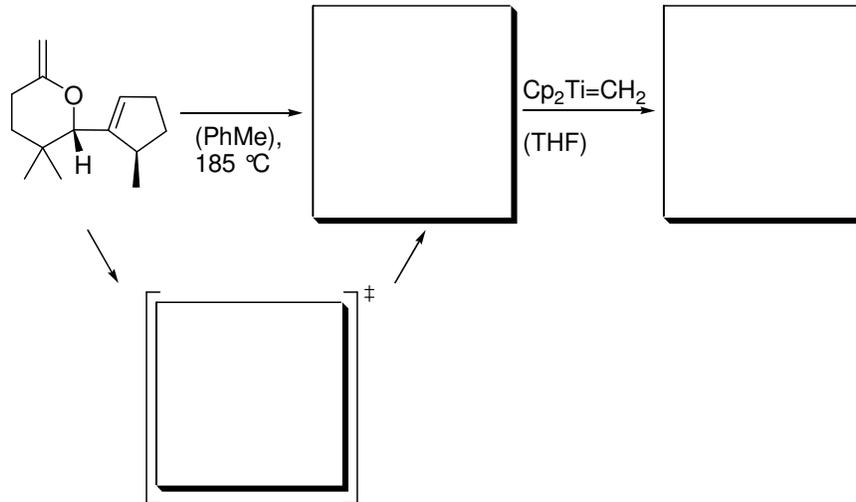


d)

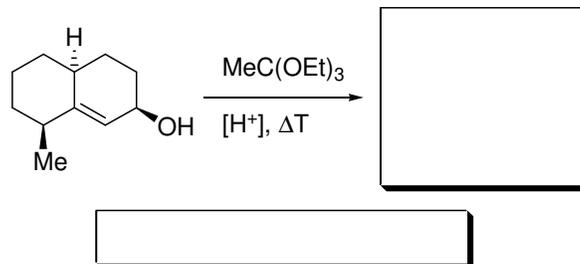


**Aufgabe 6 (8 Punkte)**

a) Die folgende *Claisen-Umlagerung* führt selektiv zu einem Produkt. Geben Sie den Übergangszustand und das daraus resultierende Produkt an! (6 Punkte)



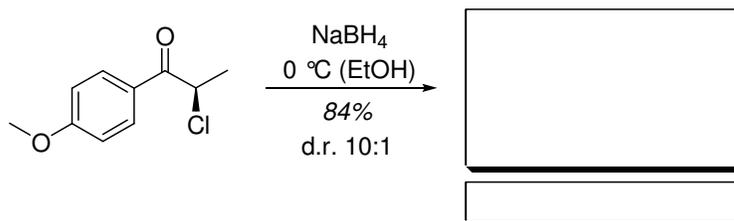
b) Wie verläuft die abgebildete Reaktion? Geben Sie den Namen an! (2 Punkte)



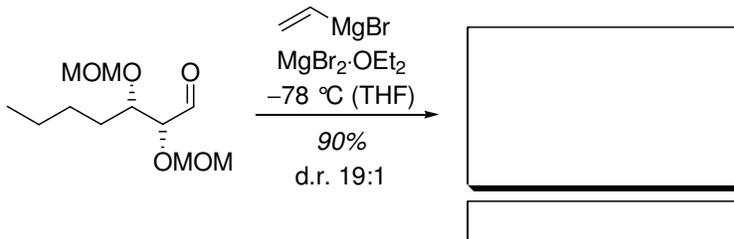
### Aufgabe 7 (6 Punkte)

Ergänzen Sie in folgenden Reaktionen die Produkte. Achten Sie dabei besonders auf die entstehenden Stereozentren und benennen Sie den jeweiligen Effekt der für die Diastereoselektivität verantwortlich ist.

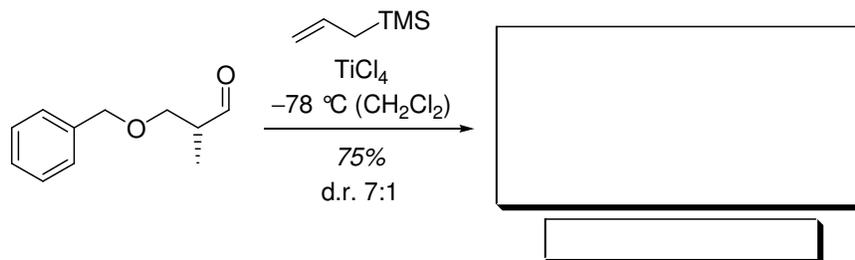
a)



b)

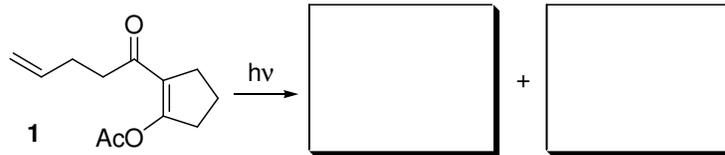


c)



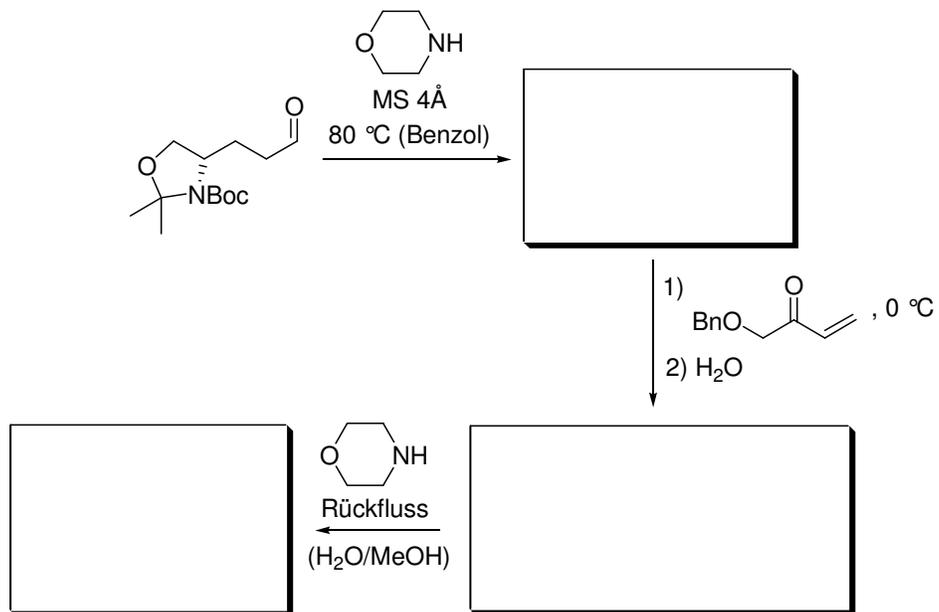
### Aufgabe 8 (3 Punkte)

Bei der Bestrahlung des Cyclopentens **1** entstehen zwei Isomere. Ergänzen Sie die beiden möglichen Produkte! (3 Punkte)



### Aufgabe 9 (5 Punkte)

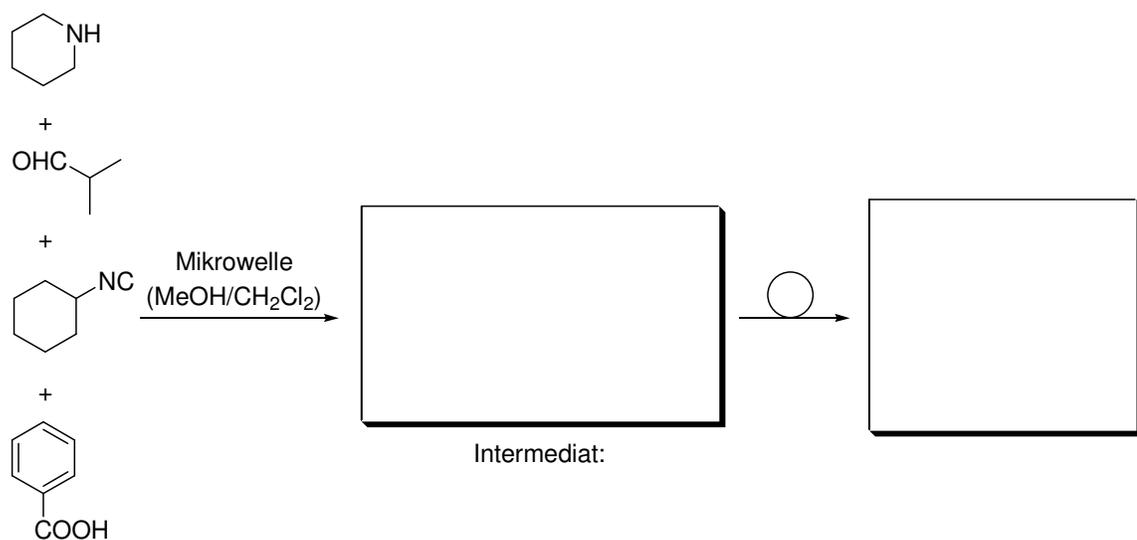
Über eine Robinson-Annelierung können auch einfache Cyclohexenone aufgebaut werden. Ergänzen Sie für die folgende Eintopfreaktion die (isolierbaren) Zwischenstufen sowie das Produkt.



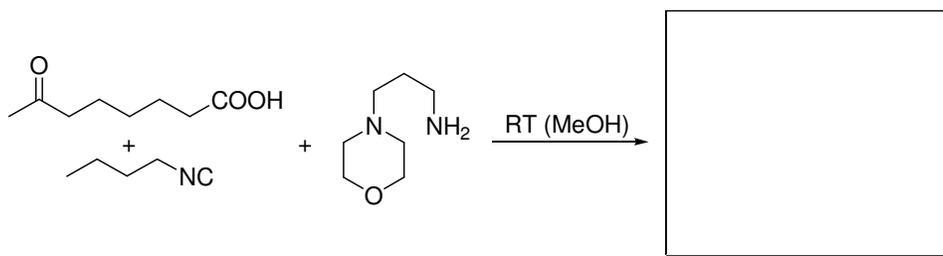
### Aufgabe 10 (10 Punkte)

Umgepolte Donorbausteine stellen wichtige Synthesewerkzeuge dar. Zur klassischen Ugi-Reaktion – der Umsetzung einer Carbonsäure, eines primären Amins, eines Ketons bzw. eines Aldehyds und eines Isonitrils – wurden viele Varianten entwickelt.

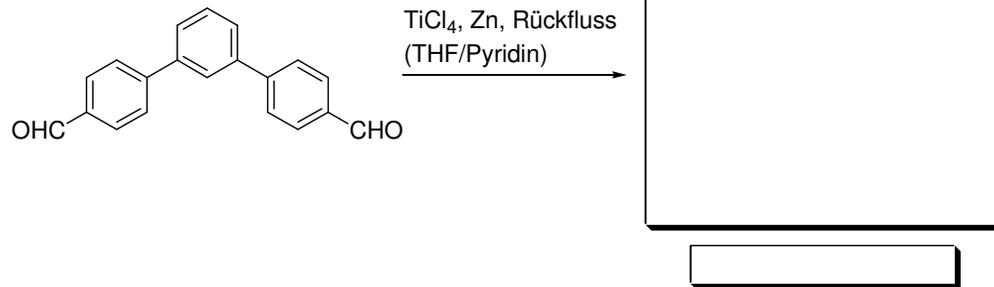
a) Das primäre Amin kann unter anderem durch ein sekundäres ersetzt werden. Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an und erklären Sie dessen Bildung anhand eines geeigneten Intermediates! (4 Punkte)



b) Weiterhin können in Multikomponentenreaktionen (MCRs) bifunktionale Ausgangsmaterialien verwendet werden. Geben Sie auch hier das Produkt der Umsetzung an. (3 Punkte)

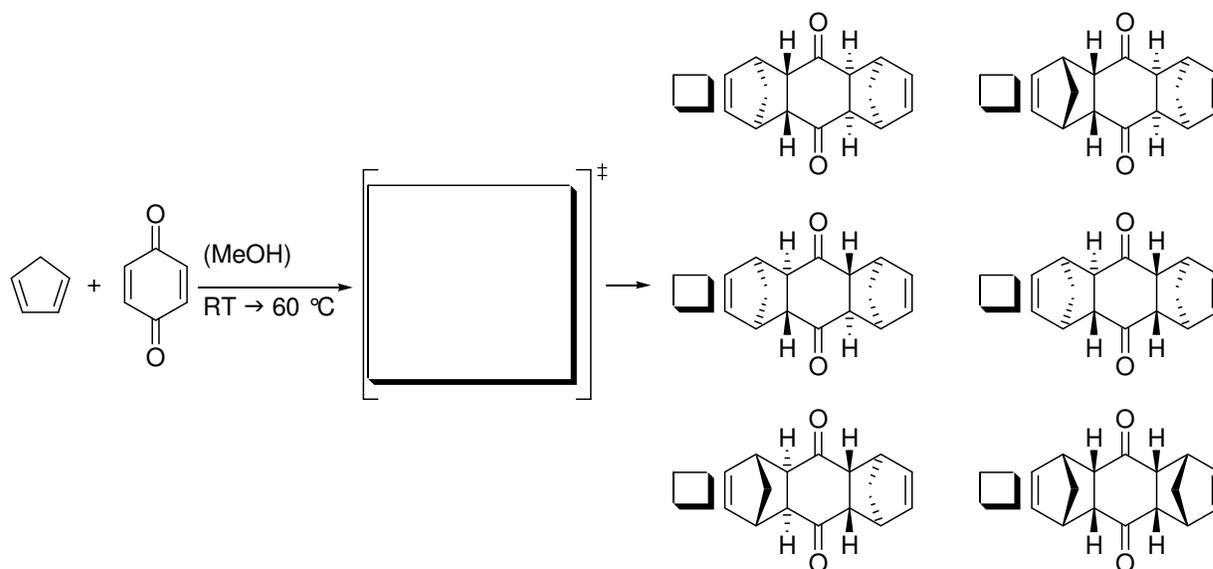


c) Auch bei der folgenden Reaktion spielen umgepolte Donorbausteine eine wichtige Rolle. Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an. Wie heißt diese Reaktion? (3 Punkte)

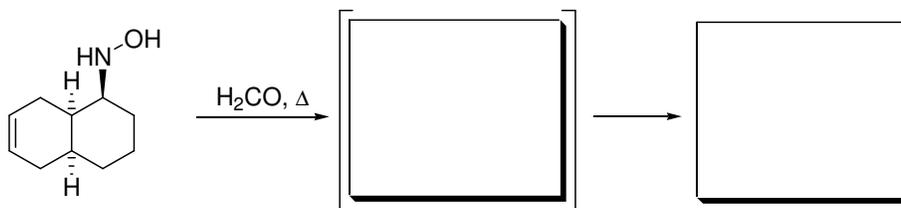


**Aufgabe 11 (6 Punkte)**

a) Welches der abgebildeten Bisaddukte entsteht bei dieser *Diels-Alder*-Reaktion? Geben Sie zur Begründung einen Übergangszustand an! (3 Punkte)



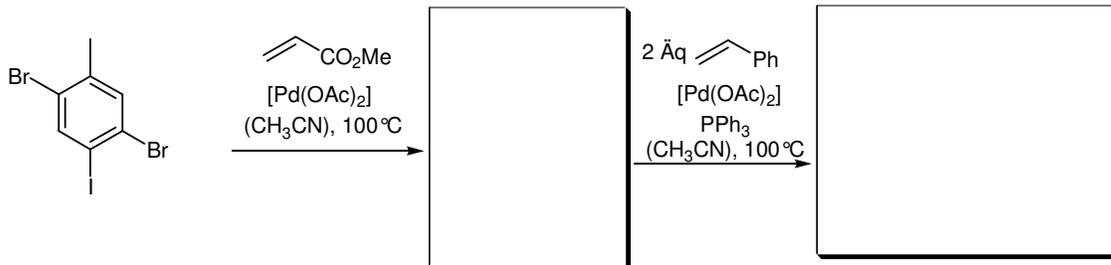
b) Ergänzen Sie folgende pericyclische Reaktion! (3 Punkte)



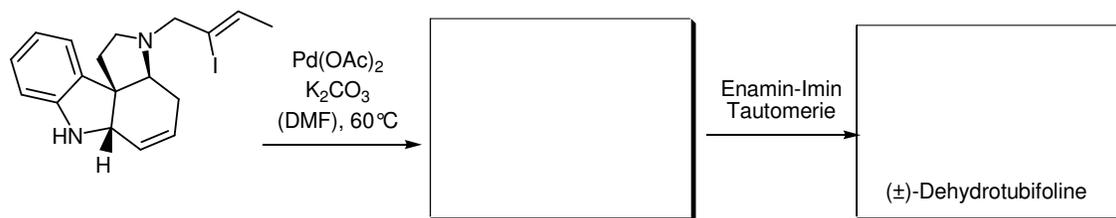
**Aufgabe 12 (15 Punkte)**

Welches Produkt erwarten Sie für die folgenden Umsetzungen. Beschreiben Sie an Hand des dritten Beispiels den Katalysecyclus. Vergessen Sie nicht die drei wichtigen Schritte zu benennen und die jeweiligen Oxidationszahlen des Palladiums anzugeben. (12 Punkte)

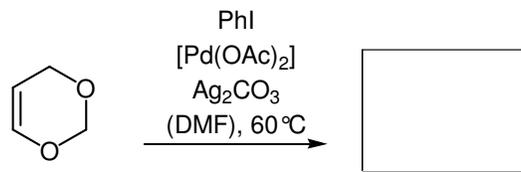
a)



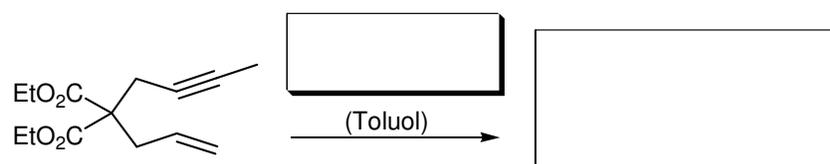
b)



c)

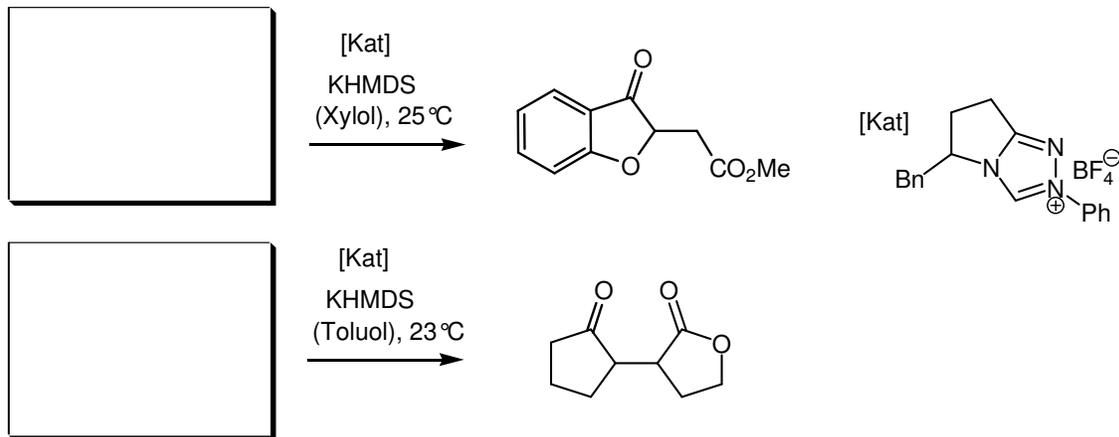


d) Geben Sie die Reagenzien und das Produkt dieser Pauson-Khand Reaktion. (3 Punkte)



### Aufgabe 13 (5 Punkte)

a) Folgende Reaktionen sind Beispiele für Stetter-Reaktionen. Ergänzen Sie die fehlenden Ausgangsmaterialien.



b) In der Baylis-Hillman-Reaktion wird als Base häufig DABCO verwendet. Geben Sie das Zwischenprodukt, das Produkt und die Struktur von DABCO an.

