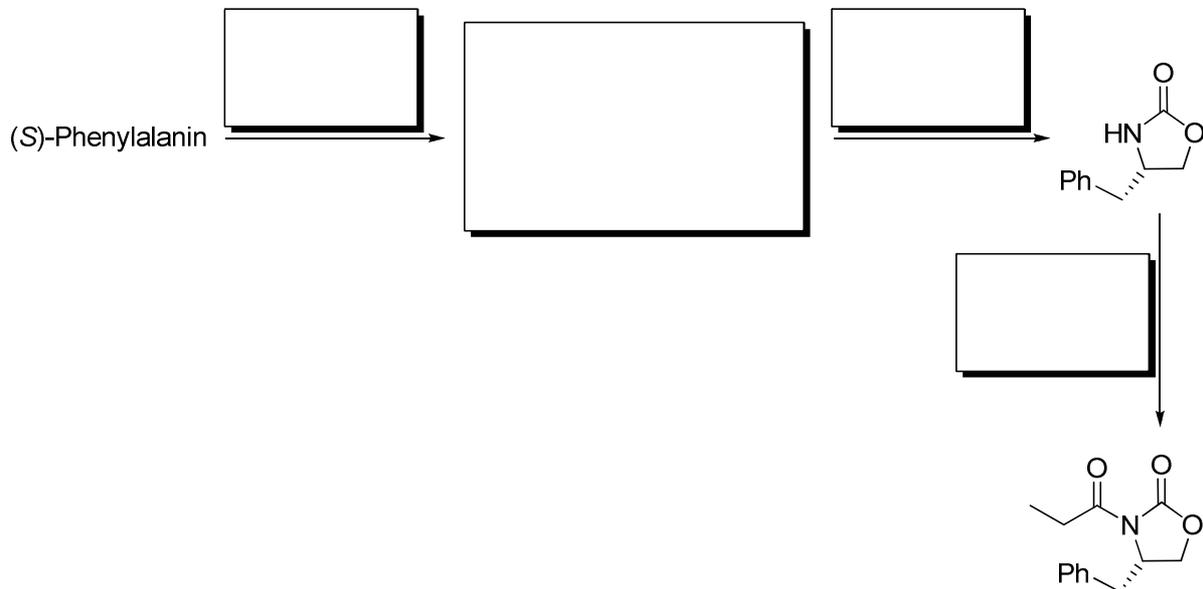


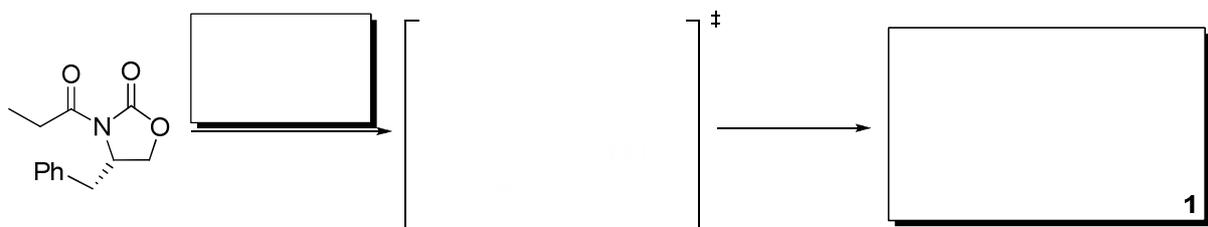
Aufgabe 1 (15 Punkte)

Das *Evans*-Auxiliar spielt eine wichtige Rolle bei diastereoselektiven Enolalkylierungen.

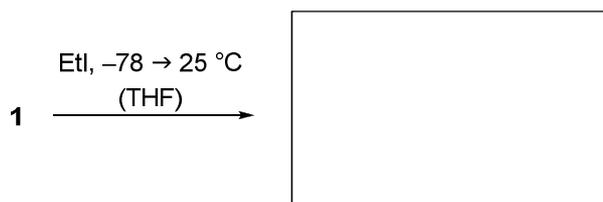
- a) Beschreiben Sie dessen Synthese ausgehend von (*S*)-Phenylalanin sowie die Umsetzung mit Propionsäurechlorid. (5 Punkte)



- b) Das so gebildete Amid wird für eine Enolalkylierung deprotoniert. Geben Sie geeignete Bedingungen sowie die Struktur des gebildeten Enolats an und begründen Sie seine Konfiguration anhand des Übergangszustands der Deprotonierung. (6 Punkte)

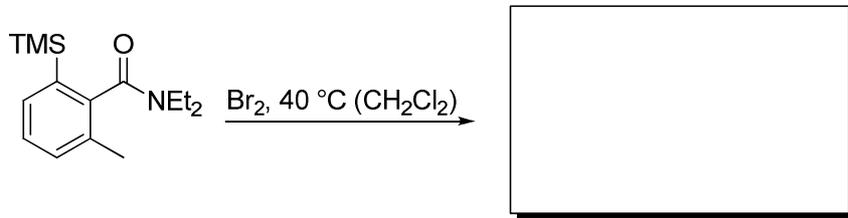


- c) Das Enolat **1** wird mit Ethyliodid umgesetzt. Geben Sie das gebildete Produkt an und begründen Sie die auftretende Diastereoselektivität. (4 Punkte)



Aufgabe 2 (6 Punkte)

Geben Sie das Produkt der gezeigten Umsetzung mit Brom an. Begründen Sie die auftretende Regioselektivität anhand einer geeigneten Orbitalbetrachtung. Wie heißt der verantwortliche Effekt?



Aufgabe 3 (6 Punkte)

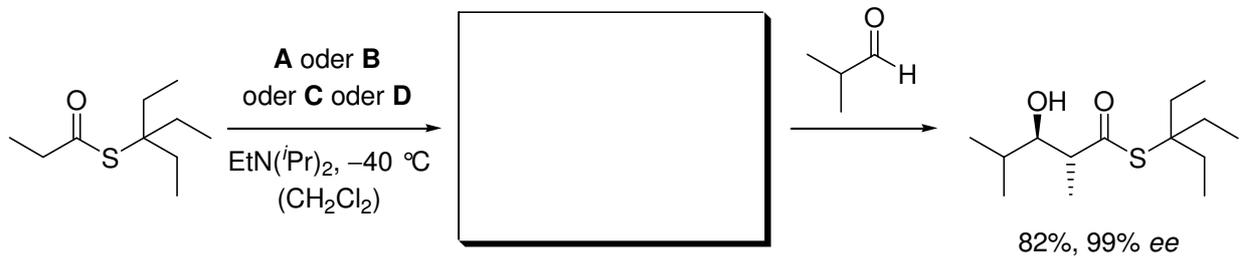
Bei der folgenden Aldol-Reaktion wird nur ein Diastereomer gebildet. Formulieren Sie einen geeigneten Übergangszustand und geben Sie die Struktur des Produkts an.

Hinweis: Die Konformation des Borenolats im Übergangszustand erfolgt unter Minimierung des Gesamtdipolmoments.



Aufgabe 4 (8 Punkte)

Das gezeigte Produkt soll durch eine Aldolreaktion nach *Masamune* hergestellt werden.

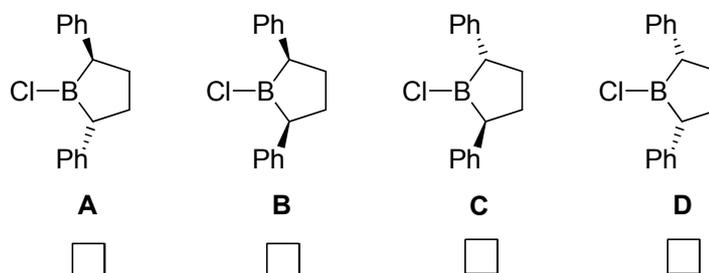
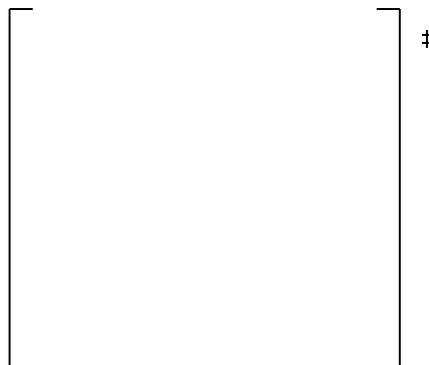


- a) Wie sieht das im ersten Teilschritt gebildete Enolat aus? Die Konfiguration der Phenyl-Substituenten am Borolan können Sie dabei zunächst vernachlässigen.

(2 Punkte)

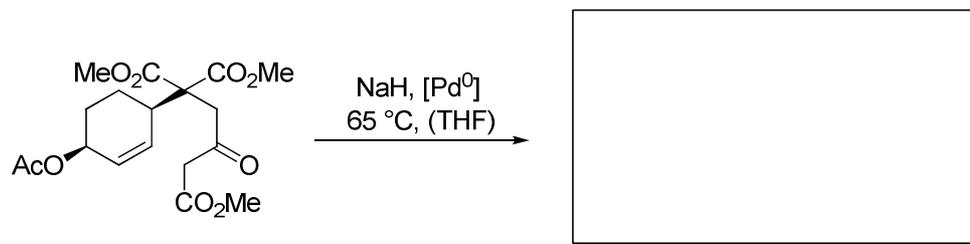
- b) Welches der gezeigten Chlorborolane **A** - **D** wurde für die Synthese verwendet? Begründen Sie Ihre Wahl durch die Zeichnung eines geeigneten Übergangszustands.

(6 Punkte)



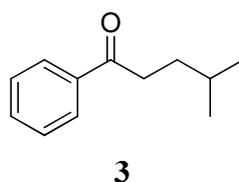
Aufgabe 5 (6 Punkte)

Bäckvall *et al.* beobachteten die Umsetzung des unten abgebildeten β -Ketoesters in Gegenwart einer Palladium(0)-Quelle mit Natriumhydrid als Base. Wie ist die Struktur des gebildeten Produkts? Begründen Sie dessen Konfiguration anhand der gebildeten Zwischenstufe.



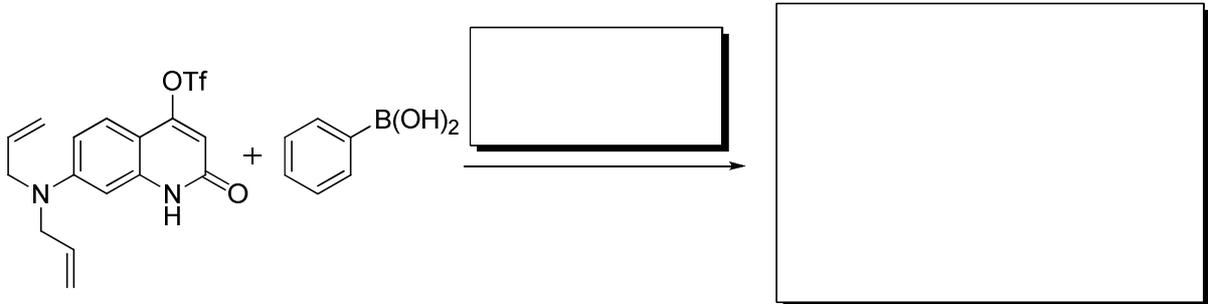
Aufgabe 6 (5 Punkte)

Geben Sie eine Syntheseroute für die Herstellung des Ketons **3** ausgehend von Benzaldehyd, 1,3-Propanedithiol und BF₃ als Lewis-Säure an.



Aufgabe 7 (13 Punkte)

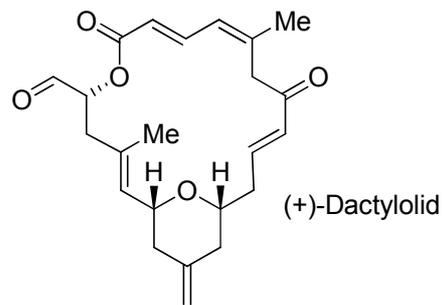
Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen zur C-C-Verknüpfung spielen eine wichtige Rolle in der modernen organischen Synthese. Im vorliegenden Beispiel wurde Phenylboronsäure mit einem Chinolontriflat umgesetzt.



- Zeichnen Sie das Produkt und ergänzen Sie die fehlenden Reagenzien. Um welche Kreuzkupplungsreaktion handelt es sich? (4 Punkte)
- Wie kann Phenylboronsäure hergestellt werden? (2 Punkte)
- Zeigen Sie den allgemeinen Mechanismus der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung zwischen einem Arylhalogenid und einem Metallorganyl. Benennen sie die einzelnen Teilschritte des Katalysezyklus und geben Sie die jeweiligen Oxidationsstufen des Palladiums an. (7 Punkte)

Aufgabe 8 (14 Punkte)

Dactylolid ist ein cytotoxischer Metabolit, der 2001 aus dem *Vanuata* Schwamm isoliert wurde. Gegen die Zelllinien P388 (Leukämie), A549 (Lungenkarzinom), HT29 (Darmkarzinom) sowie Mel28 (Melanom) wurden IC_{50} Werte von weniger als 5 ng/ml gemessen.

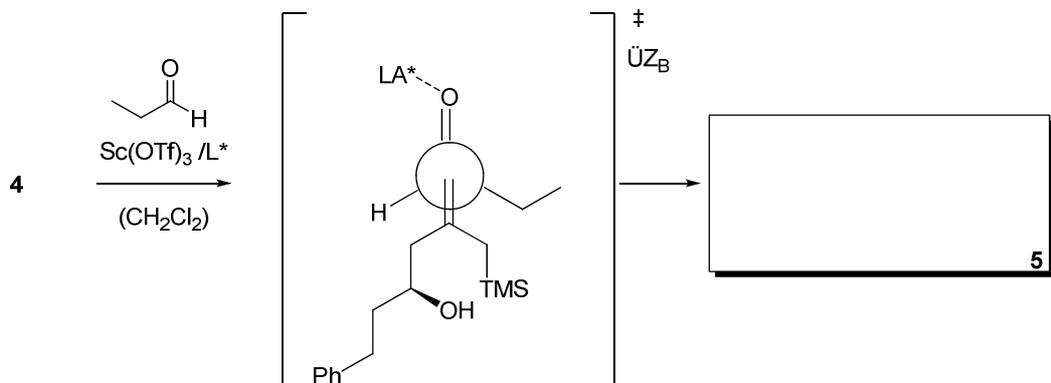
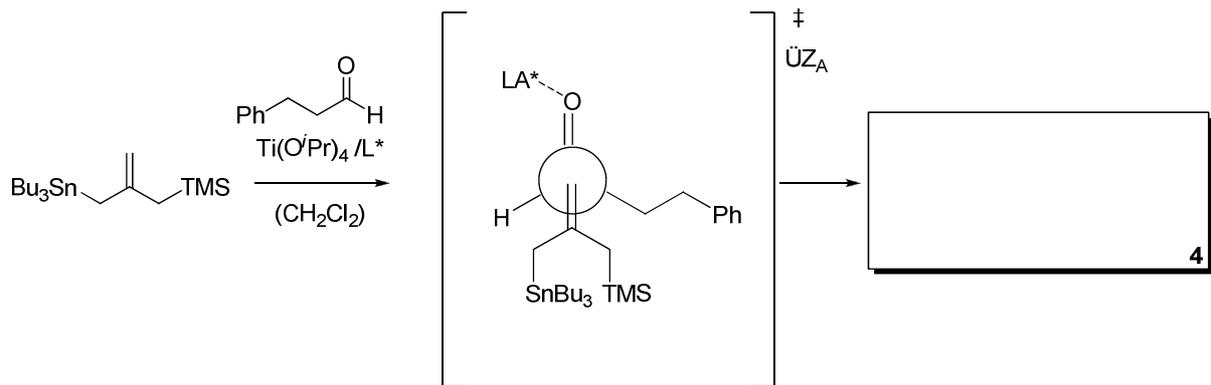


- a) Retrosynthetisch wurde der 20-gliedrige Ring durch eine Makrolaktonisierung unter Carbonsäureaktivierung aufgebaut. Markieren Sie die auf diese Weise gebildete Bindung und geben Sie entsprechende Syntheseäquivalente an. Nennen Sie die Reagenzien (Struktur) zur Realisierung dieser Verknüpfung nach *Yamaguchi*. Wie sieht die reaktive/aktivierte Spezies aus? (4 Punkte)

b) Zur Synthese eines weiteren Strukturfragments wurden methodische Studien zu aufeinander folgenden Allylierungen unternommen. Welche Produkte **4** und **5** resultieren aus den gezeigten Übergangszuständen $\ddagger_{\text{ÜZ}_A}$ bzw. $\ddagger_{\text{ÜZ}_B}$? Die Absolutkonfiguration wird dabei allein durch den chiralen Liganden L^* bestimmt.

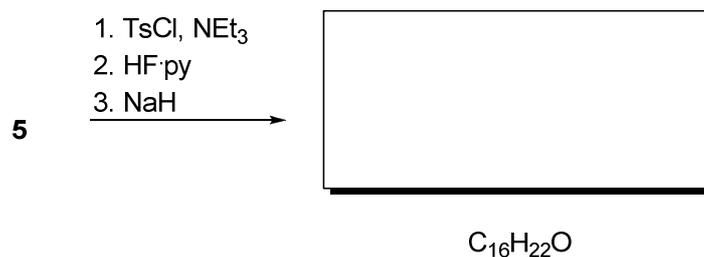
(5 Punkte)

Hinweis: LA^* ist ein Komplex aus der jeweiligen Lewissäure und einem chiralen Liganden L^* .

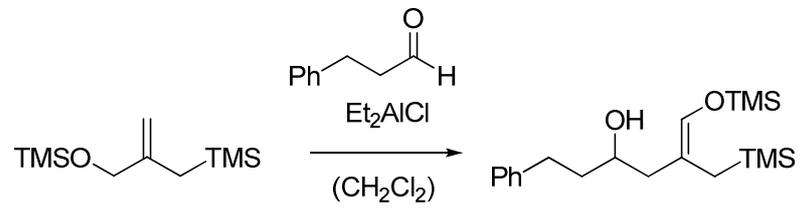


Hinweis: Die katalytische Sakurai-Reaktion verläuft unter Übertragung der TMS-Gruppe auf das Sauerstoffatom des neu gebildeten sekundären Alkohols.

c) Ergänzen Sie das Endprodukt der Reaktionssequenz. (2 Punkte)

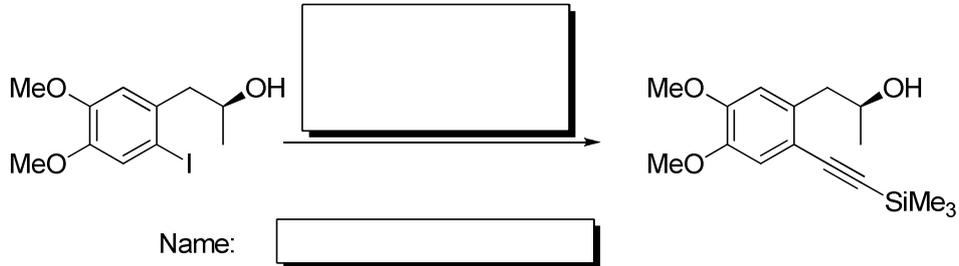


- d) Eine weitere Methode zur Allylierung des 3-Phenylpropanals nutzt eine Carbonyl-En-Reaktion. Erklären Sie das gezeigte Ergebnis anhand einer mechanistischen Zeichnung. (3 Punkte)



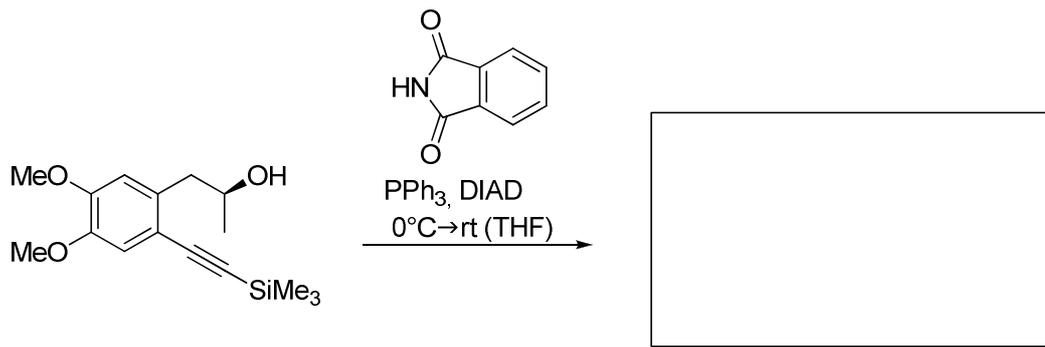
Aufgabe 9 (11 Punkte)

- a) In einer Totalsynthese wurde der unten gezeigte homologe Benzylalkohol zu einem Alkin umgesetzt. Geben Sie für diese Umsetzung passende Reaktionsbedingungen an. Um welche Namensreaktion handelt es sich hier? (4 Punkte)



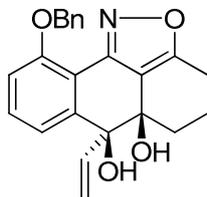
- b) Geben Sie für die unten gezeigte Umsetzung des sekundären Alkohols das Produkt an und erklären Sie den Reaktionsverlauf anhand des Mechanismus. (7 Punkte)

Hinweis: Der pK_a von Phthalimid beträgt 8,3.



Aufgabe 10 (6 Punkte)

Das *syn*-Diol **6** ist eine Zwischenstufe in der Synthese einiger polyzyklischer Naturstoffe.

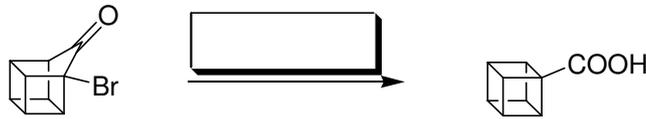


6

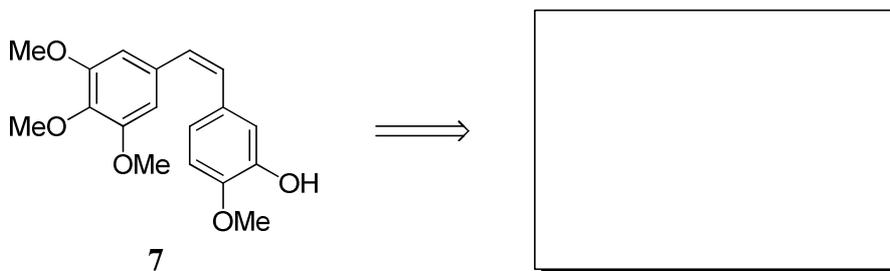
- Welches Produkt erwarten Sie für die Säure-katalysierte Umsetzung von **6**? (2 Punkte)
Hinweis: Isoxazole sind in der Lage, Kationen in α -Position sehr gut zu stabilisieren.
- Formulieren Sie einen detaillierten Mechanismus für diese Umsetzung. (4 Punkte)

Aufgabe 11 (10 Punkte)

- a) Unten gezeigt ist ein Ausschnitt aus der Synthese des Cubans. Ergänzen Sie die Reagenzien und formulieren Sie einen Mechanismus für diese Umsetzung. Um welche Reaktion handelt es sich? (5 Punkte)



- b) Schlüsselschritt der Synthese des Combretastatin A-4 (**7**) stellt eine Umsetzung nach *Ramberg-Bäcklund* dar. Geben Sie das Ausgangsmaterial für diesen Syntheseschritt an. (2 Punkte)



- c) Ergänzen Sie das Produkt der folgenden Cuprataddition. Achten Sie insbesondere auf die richtige Konfiguration des Produkts. (3 Punkte)

