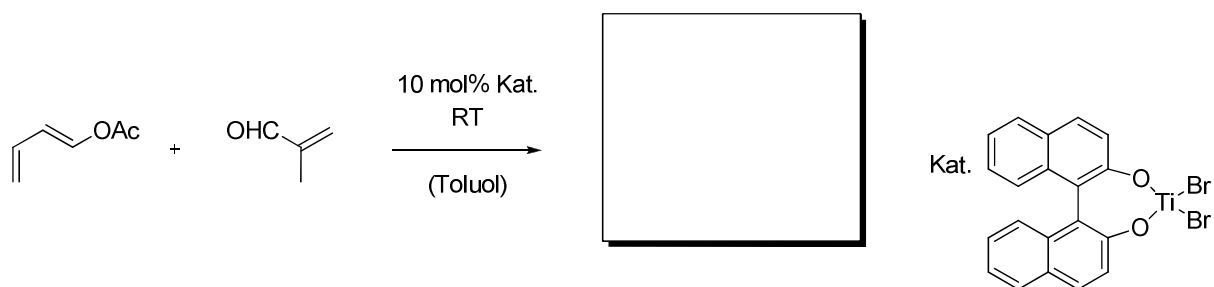


Aufgabe 1 (8 Punkte)

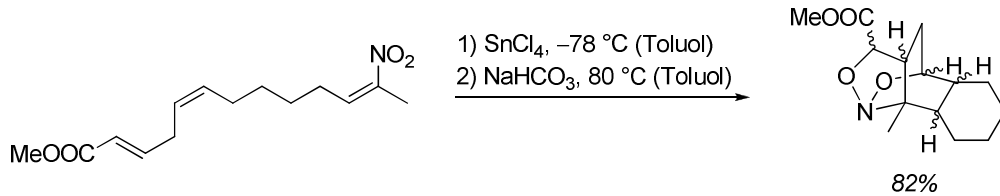
Die *Diels-Alder*-Reaktion bietet einen eleganten Zugangsweg zu stereochemisch definierten Cyclohexengerüsten. Welches Produkt erwarten Sie bei der unten gezeigten *Diels-Alder*-Reaktion? Beachten Sie sowohl die Regio- als auch die Diastereoselektivität. Erklären Sie Ihr Ergebnis anhand geeigneter Orbitalbetrachtungen und erklären Sie in diesem Zusammenhang auch den Begriff „suprafacial“.

Hinweis: Lassen Sie eine mögliche chirale Induktion durch den Katalysator außer Acht!



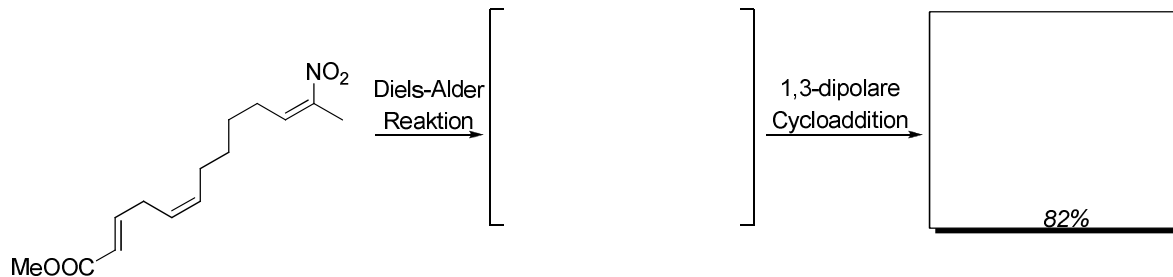
Aufgabe 2 (6 Punkte)

Bei der folgenden Umsetzung wird in zwei Teilschritten aus der linearen Ausgangs-
verbindung ein komplexes zyklisches Produkt hergestellt.



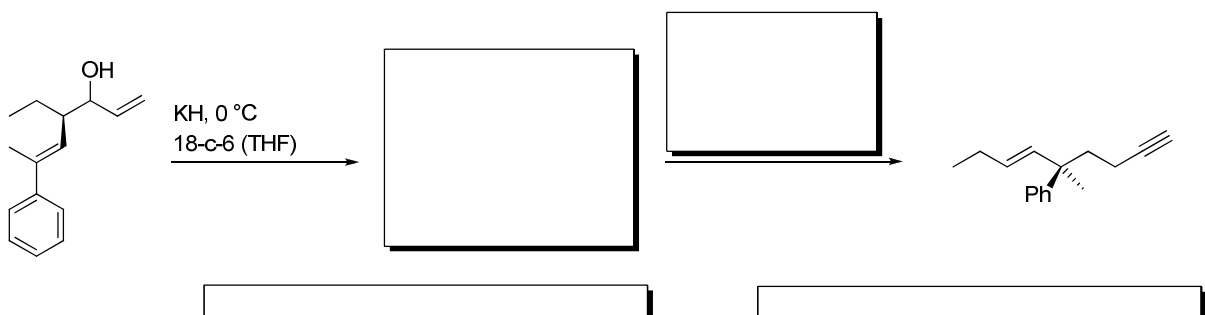
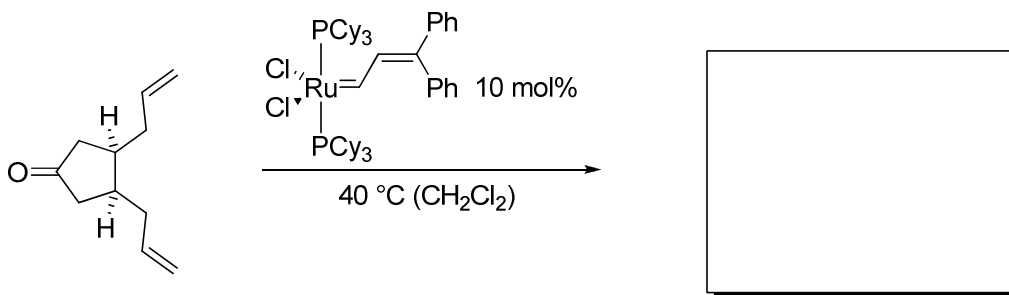
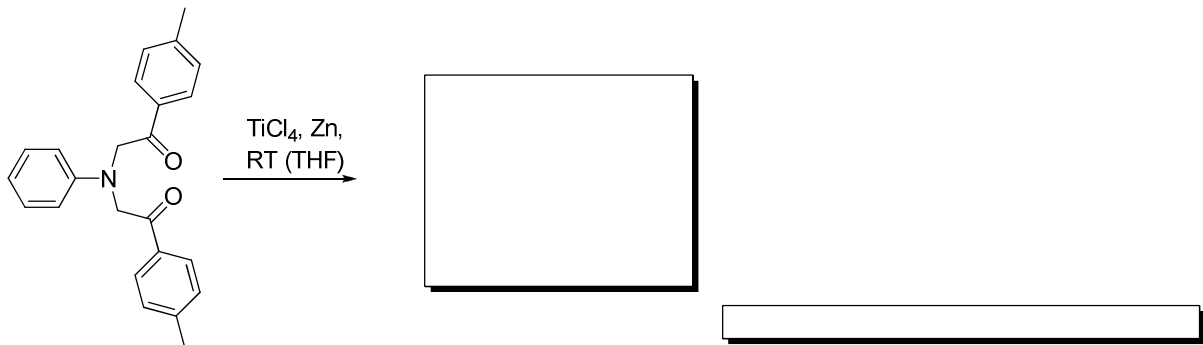
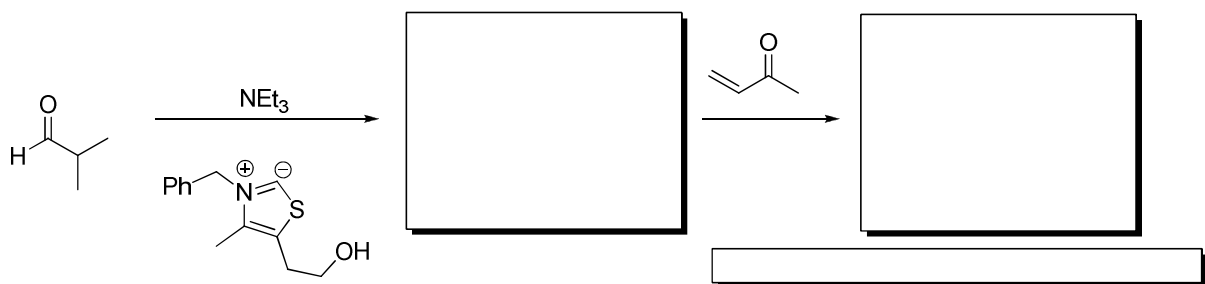
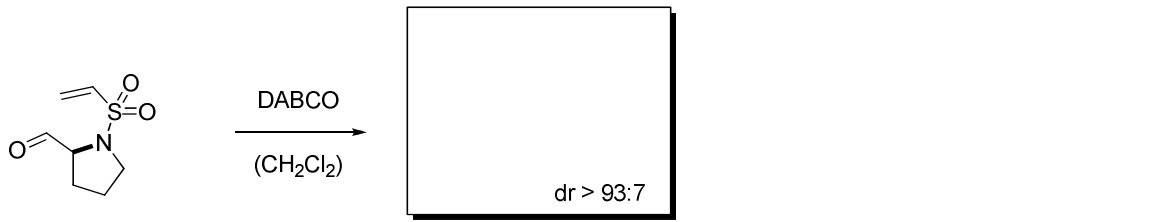
Ergänzen Sie das Intermediat und geben Sie die relative Konfiguration des Produkts an.

Hinweis: Beachten Sie dabei, dass es sich beim ersten Teilschritt um eine endoselektive Hetero-Diels-Alder-Reaktion und im zweiten Teilschritt um eine 1,3-dipolare Cycloaddition handelt.



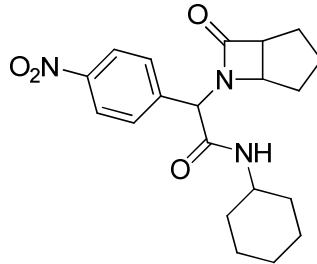
Aufgabe 3 (15 Punkte)

Ergänzen Sie die im Folgenden gezeigten Reaktionsschemata und benennen Sie jeweils diese Namensreaktionen.



Aufgabe 4 (7 Punkte)

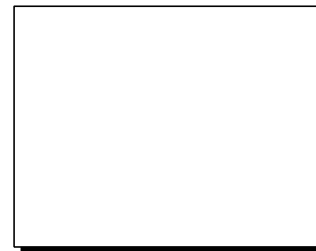
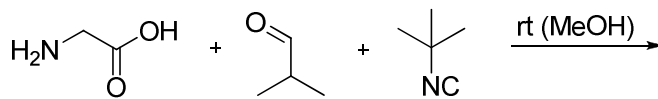
Die *Ugi*-Reaktion ist neben der *Passerini*-, der *Mannich*- und der *Biginelli*-Reaktion die bedeutendste Mehrkomponentenreaktion. Die Einsatzmöglichkeit verschiedenster Substrate spiegelt sich in der strukturellen Vielfalt der Produkte wieder, so dass sich auch pharmazeutisch bedeutsame Strukturelemente einfach aufbauen lassen. Das folgende β -Lactam - ein Motiv, das sich regelmäßig in Antibiotika wieder findet - kann in einer solchen *Ugi*-Reaktion gebildet werden.



a) Geben Sie die Ausgangsmaterialien an, die in einer *Ugi*-Reaktion zum oben gezeigten Produkt führen. (3 Punkte)

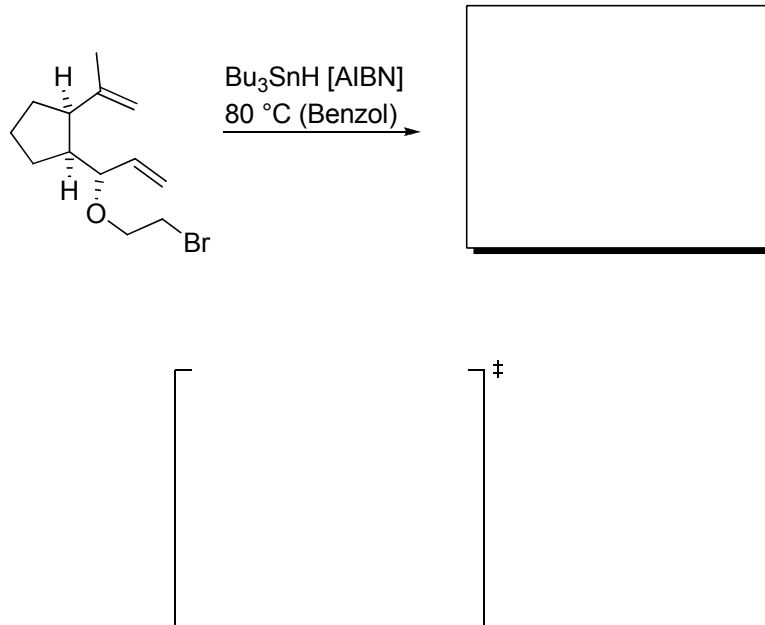
b) Formulieren Sie Produkt und Mechanismus der folgenden *Ugi*-Reaktion. (4 Punkte)

Hinweis: Im Gegensatz zu β -Lactamen ist die Bildung von α -Lactamen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht möglich. Das gebildete Intermediat wird vom Lösungsmittel geöffnet.



Aufgabe 5 (5 Punkte)

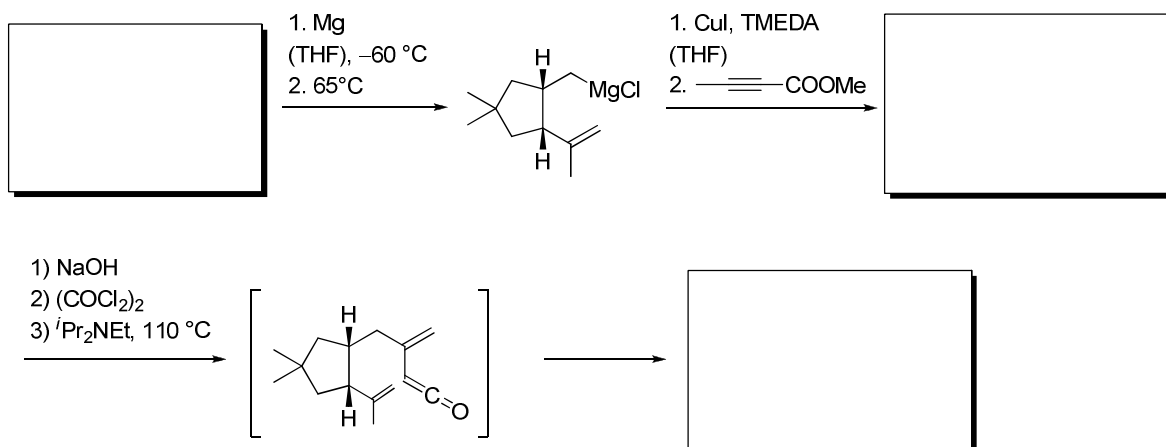
Die folgende radikalische Zyklisierung stellt den Schlüsselschritt in der Totalsynthese von (+)-Cladantholid dar. Geben Sie das Produkt der beiden aufeinander folgenden Ringschlüsse an und erklären Sie die auftretende Diastereoselektivität des ersten Ringschlusses anhand eines geeigneten Übergangszustandes.



Aufgabe 6 (6 Punkte)

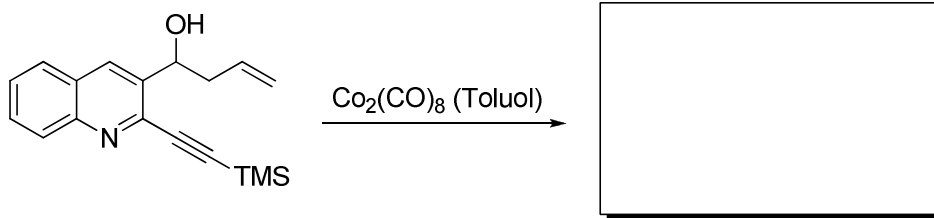
Die folgende Syntheseroute zeigt einen direkten Zugang zum Aufbau des Grundgerüsts der Protoilluden-Sesquiterpene. Ergänzen Sie das Syntheschema!

Hinweis: Die Synthese beginnt mit einem acyclischen Substrat!

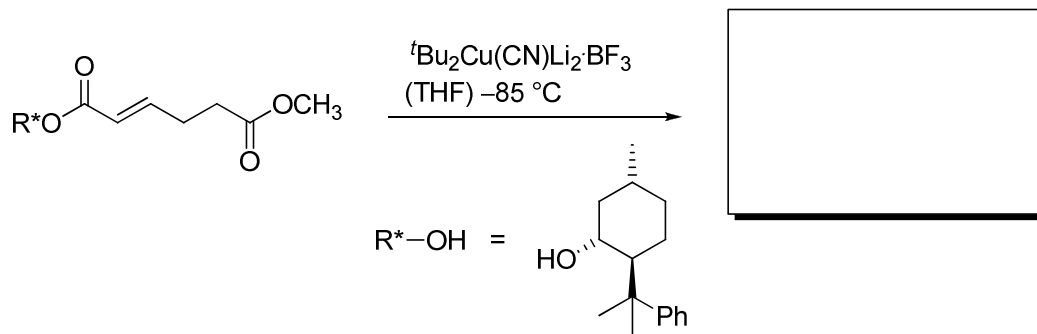


Aufgabe 7 (9 Punkte)

- a) Das unten gezeigte Chinolinderivat wird in einer *Pauson-Khand*-Reaktion eingesetzt. Welches Produkt wird gebildet? (3 Punkte)



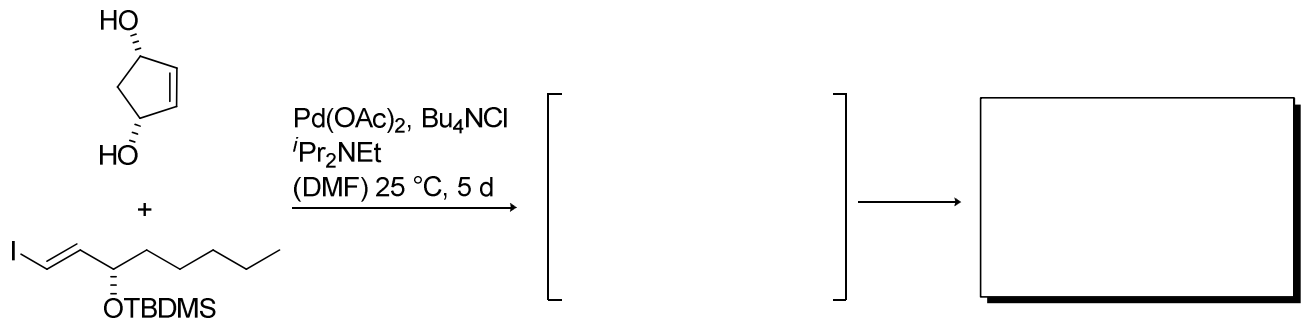
- b) (-)-8-Phenylmenthol wird häufig als Auxiliar in stereoselektiven Reaktionen verwendet. Welches Hauptprodukt erwarten Sie für die folgende Umsetzung? Geben Sie einen Mechanismus für diese Umsetzung an, in der sich an die 1,4-Addition eine Zyklisierung anschließt! Erklären Sie die Konfiguration des Produkts! (6 Punkte)



Aufgabe 8 (6 Punkte)

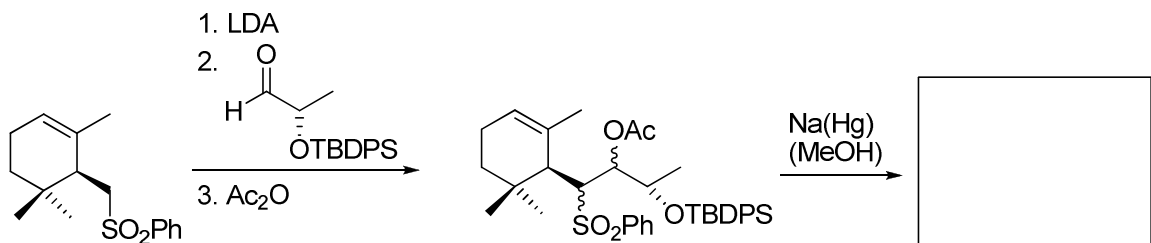
Larock und Mitarbeiter verwendeten eine intermolekulare *Heck*-Reaktion als Teilschritt in der Totalsynthese des Prostaglandins E2.

- Was ist die Struktur des Produkts? Erklären Sie dessen Bildung anhand der gebildeten Zwischenstufe. (5 Punkte)
- Wie wird das katalytisch aktive Pd(0) gebildet? (1 Punkt)



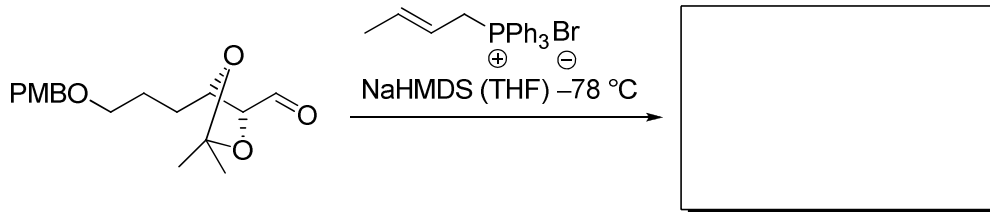
Aufgabe 9 (6 Punkte)

Ergänzen Sie das fehlende Produkt der unten gezeigten *Julia-Lythgoe*-Reaktion und erklären Sie die Bildung anhand des Mechanismus.

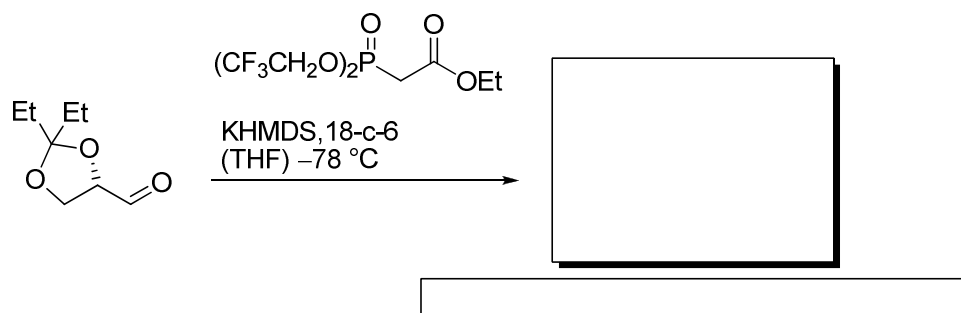
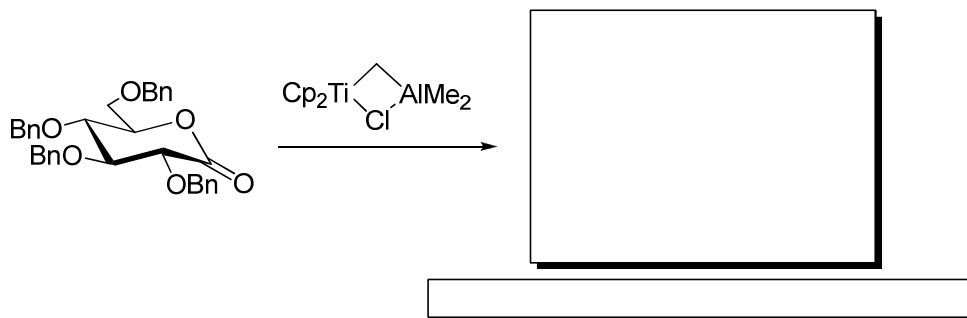


Aufgabe 10 (11 Punkte)

- a) In der Totalsynthese von Sapinifuranon B1 wurde eine *Wittig*-Reaktion unter salzfreien Bedingungen durchgeführt. Ergänzen Sie das Produkt und erklären Sie dessen Bildung anhand des Mechanismus und die Konfiguration anhand der Geometrie des Übergangszustandes.

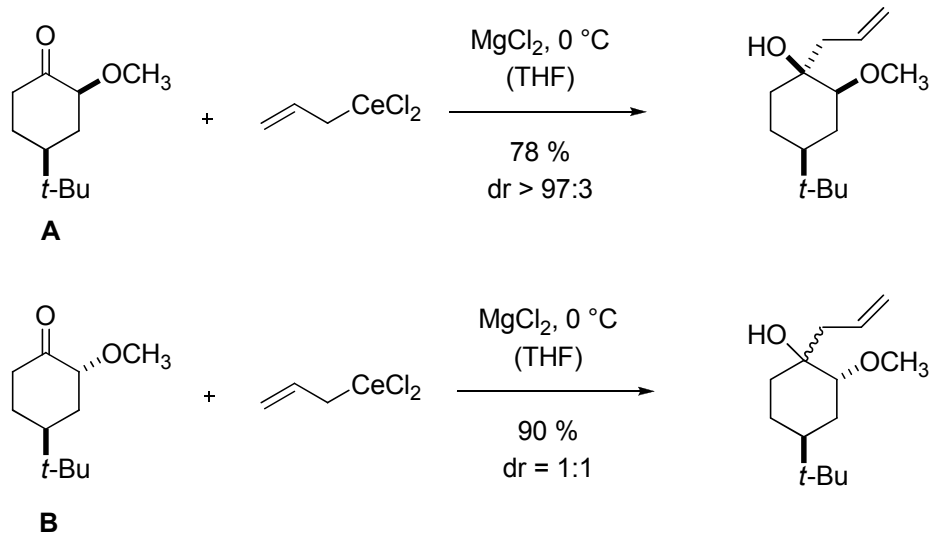


- b) Carbonyl-olefinierungen gehören zu den wichtigsten Reaktionstypen der organischen Synthese. Ergänzen Sie die nachfolgenden Produkte und benennen Sie die Reaktion.



Aufgabe 11 (7 Punkte)

Die zueinander diastereomeren Ketone **A** und **B** wurden unter identischen Bedingungen mit einem Allyl-Cer-Reagenz umgesetzt. Während ausgehend von **A** nur ein Produkt gebildet wird, reagiert **B** unter Bildung eines Diastereomerengemisches. Zudem wurde beobachtet, dass die Reaktion von **A** deutlich schneller abläuft als die von **B**.

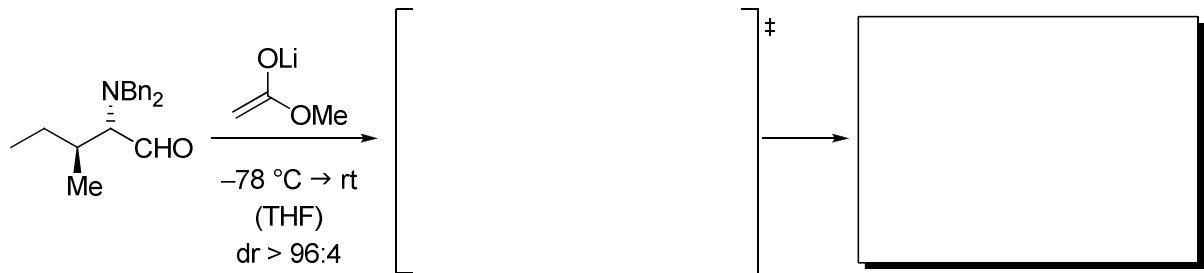


Geben Sie eine eindeutige Erklärung, warum **A** schneller reagiert als **B**, und begründen Sie anhand Ihrer Zeichnungen, warum ausgehend von **A** nur ein Diastereomer gebildet wird, wohingegen **B** ein Diastereomerengemisch liefert.

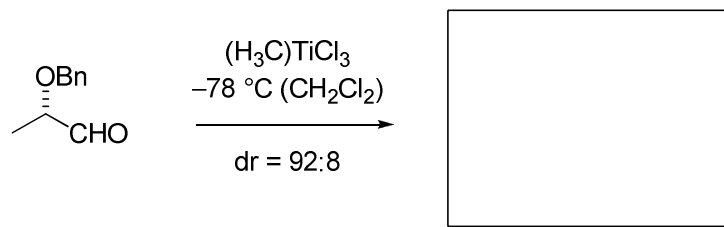
Aufgabe 12 (8 Punkte)

Geben Sie die Produkte und den Übergangszustand der folgenden Reaktionen an.

a)



b)



Aufgabe 13 (6 Punkte)

Zeichnen Sie den Übergangszustand und das Produkt der folgenden Reaktion.

