

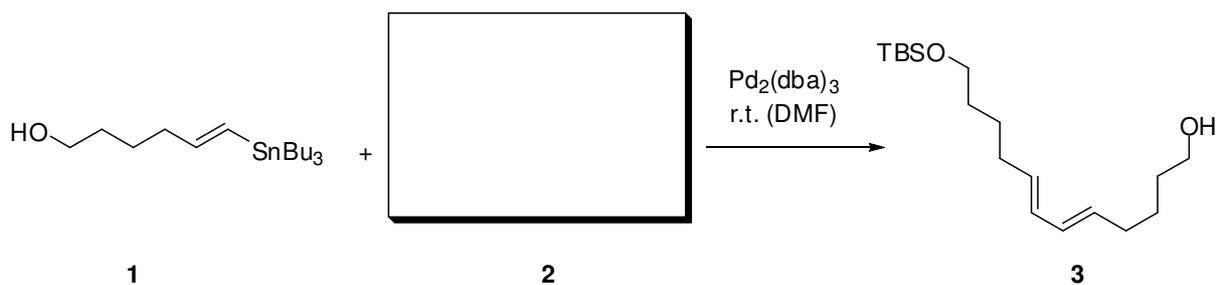


**Aufgabe 1** (23 Punkte)

D. A. Evans und Mitarbeiter vervollständigten 1997 die asymmetrische Totalsynthese des marinen Toxins (–)-**Isopulo’upon**. Geben Sie fehlende Reagenzien und Bedingungen an.

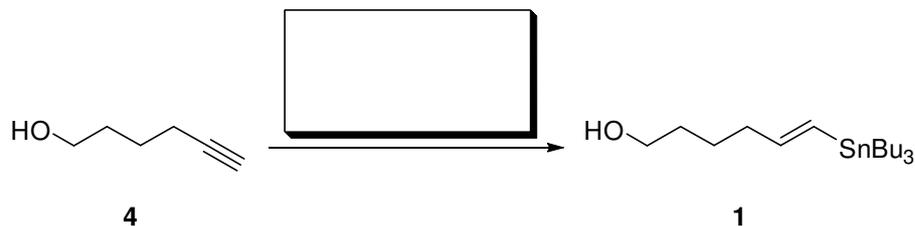
a) Die erste strategische Bindungsbildung erfolgte durch eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zwischen den Fragmenten **1** und **2**. (dba = Dibenzylidenacetone)

Wie ist die Struktur des Fragments **2**? (1.5 Punkte)



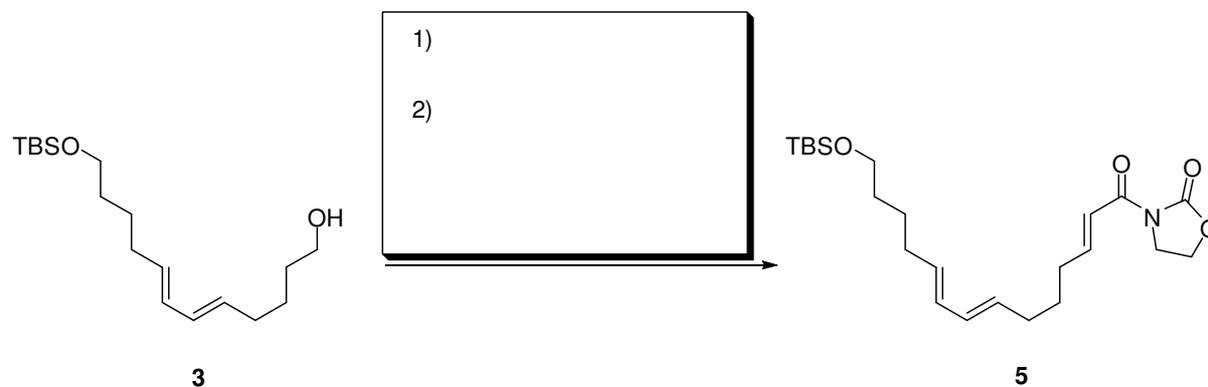
Benennen Sie die hier vorliegende Kreuzkupplung: \_\_\_\_\_ (1 Punkt)

Wie kann ausgehend von Alkin **4** das Stannan **1** einstufig hergestellt werden? (1.5 Punkte)

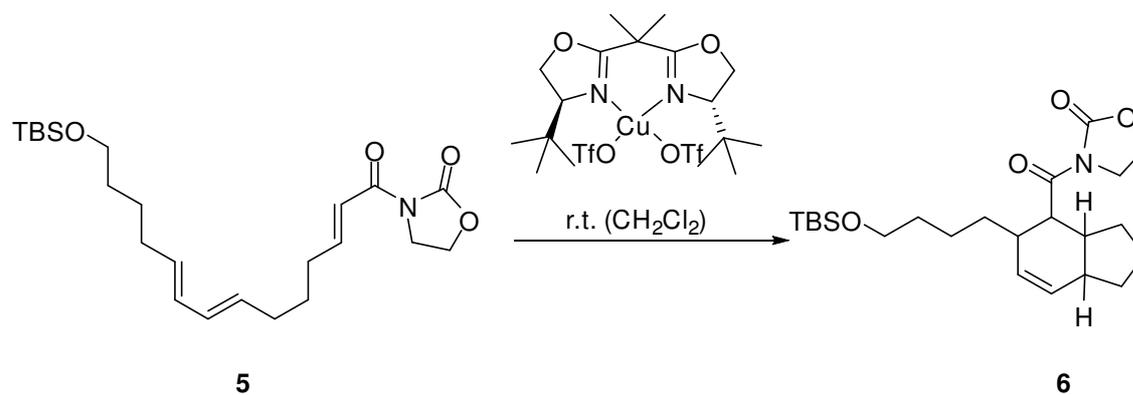


Zeigen Sie den allgemeinen Mechanismus der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung zwischen einem Alkenylhalogenid und einem Metallorganyl. Benennen Sie die einzelnen Teilschritte des Katalysezyklus und geben Sie die jeweilige Oxidationsstufe des Palladiums an. (7 Punkte)

b) In der nächsten zweistufigen Reaktionssequenz wurde das Oxazolidinon **5** erhalten, wobei der zweite Schritt eine *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion darstellt. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema. (3 Punkte)

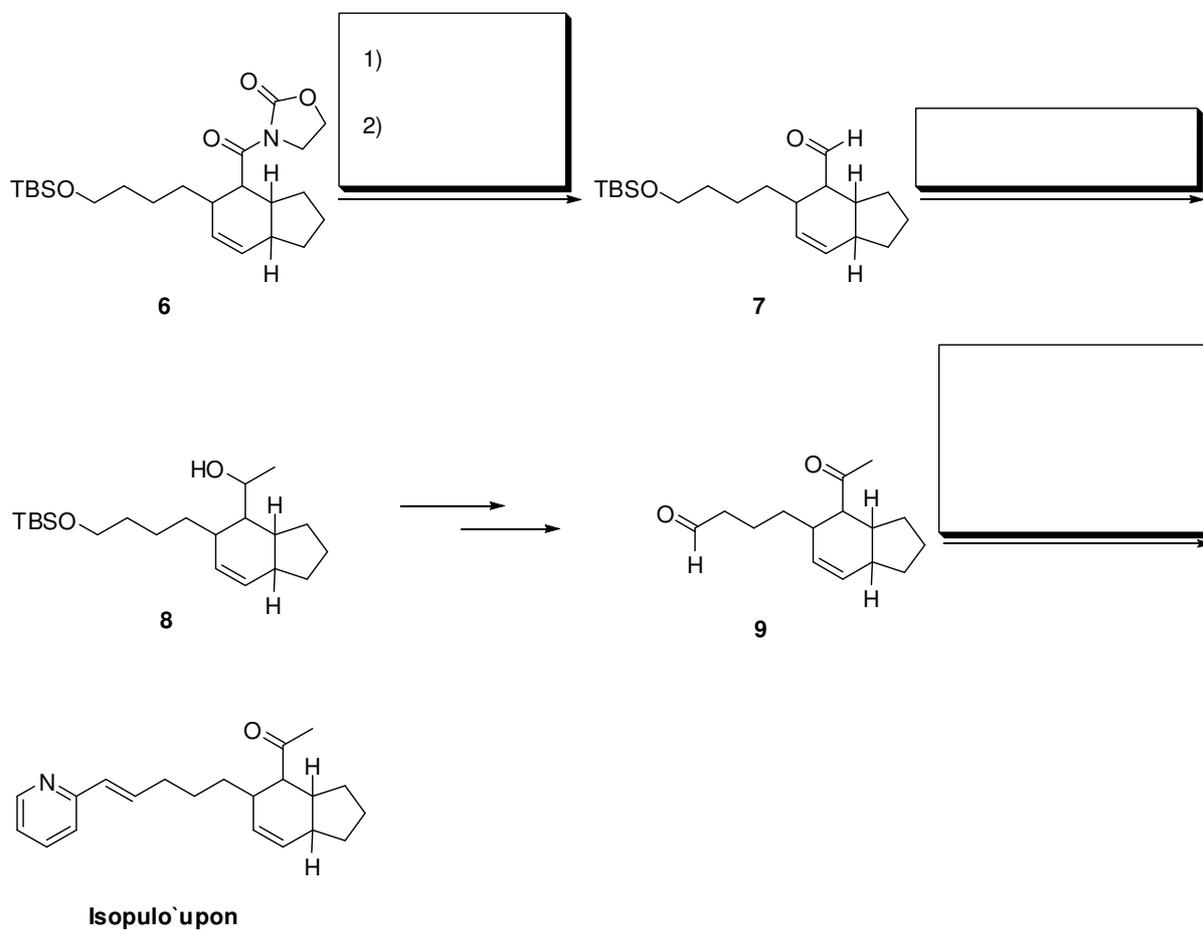


c) Als Schlüsselschritt der Totalsynthese wurde eine von *Evans* entwickelte Methodik für asymmetrische *Diels-Alder*-Reaktionen verwendet. Hierbei diente der unten gezeigte Kupfer(II)-Bisoxazolin-Komplex als Katalysator, wobei der Bicyclus **6** erhalten wurde.



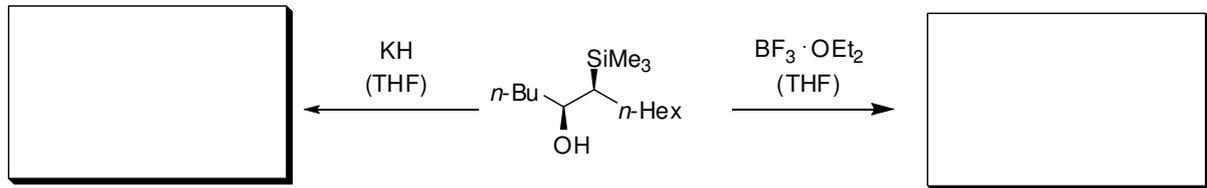
Welche Relativkonfiguration erwarten Sie im Produkt **6**? Begründen Sie ihre Prognose anhand der Geometrie des Übergangszustandes. Lassen Sie hierbei die chirale Induktion des Katalysators außer Acht! (4 Punkte)

d) Zur Vervollständigung der Totalsynthese wurde zunächst das Oxazolidinon **6** in den Alkohol **8** überführt. Nach Abspaltung der TBS-Schutzgruppe (TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl) und Oxidation der beiden Alkohole zum Intermediat **9** wurde im finalen Schritt über eine Wittig-Reaktion das Zielmolekül erhalten. Vervollständigen Sie das Syntheschema. (5 Punkte)



### Aufgabe 2 (7 Punkte)

a) Welche Produkte erwarten Sie bei den unten gezeigten Umsetzungen? Geben Sie eine Erklärung anhand der gebildeten Intermediate! (6 Punkte)



b) Unter welchem gemeinsamen Namen findet man diesen Reaktionstyp in der Literatur?

\_\_\_\_\_

(1 Punkt)

### Aufgabe 3 (3 Punkte)

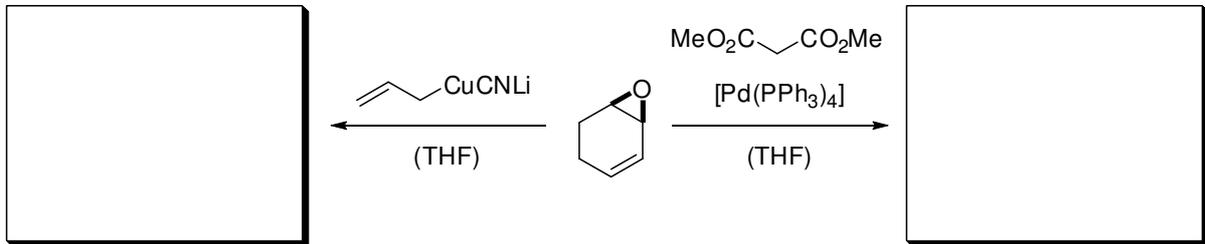
Ergänzen Sie die Reaktionssequenz. (PMB = *para*-Methoxybenzyl)



#### Aufgabe 4 (4 Punkte)

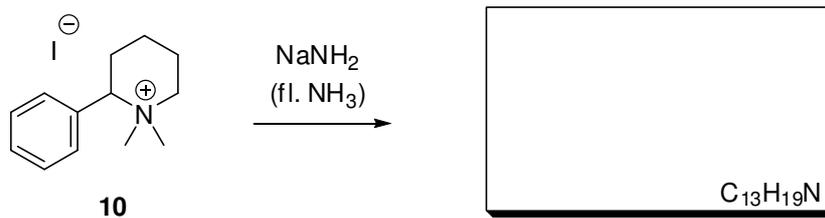
Geben Sie die Produkte (relative Konfiguration!) der folgenden Umsetzungen an.

Hinweis: Das Cuprat reagiert in einer  $S_N2'$ -Reaktion.



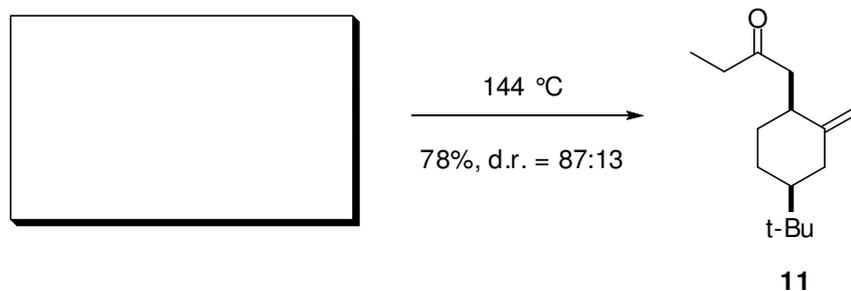
#### Aufgabe 5 (6 Punkte)

a) Welches Produkt erhält man, wenn das Ammoniumsalz **10** mit einer starken Base wie Natriumamid umgesetzt wird? Dabei wird zunächst eine der beiden Methylgruppen am Stickstoff deprotoniert. (2 Punkte)



Wie lautet der Name dieser Umlagerung? \_\_\_\_\_ (1 Punkt)

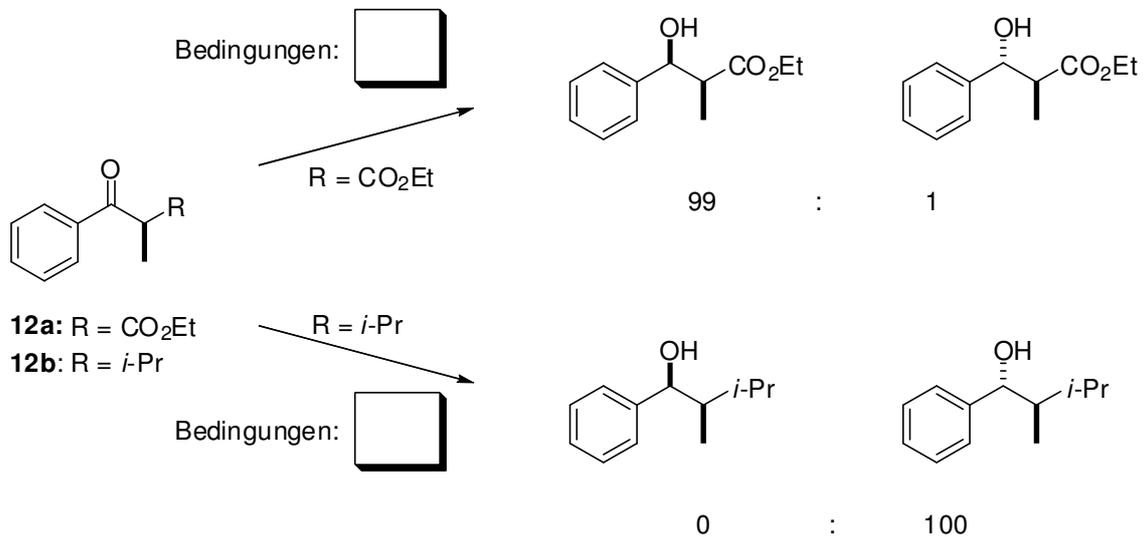
b) Aus welchem Edukt lässt sich das  $\gamma,\delta$ -ungesättigte Keton **11** durch eine Umlagerung herstellen? (2 Punkte)



Wie lautet der Name dieser Reaktion? \_\_\_\_\_ (1 Punkt)

### Aufgabe 6 (8 Punkte)

Die Ketone **12a** bzw. **12b** wurden diastereoselektiv zum entsprechenden Benzylalkohol reduziert. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen wurde einmal das *syn*- und einmal das *anti*-Produkt bevorzugt gebildet.



Bedingungen **A**: TiCl<sub>4</sub>, BH<sub>3</sub>·py (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) -78 °C

Bedingungen **B**: NaBH<sub>4</sub> (MeOH) -70 °C

a) Ordnen Sie die Reaktionsbedingungen dem entsprechenden Hauptprodukt zu, indem sie „**A**“ oder „**B**“ in die beiden Kästchen eintragen. (2 Punkte)

b) Erklären Sie anhand der Übergangszustände, warum die beiden Reaktionen mit hoher Diastereoselektivität erfolgen. Wie wird die jeweilige Stereokontrolle bezeichnet? (6 Punkte)

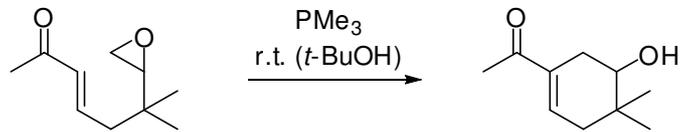
- R = CO<sub>2</sub>Et:

- R = *i*-Pr:

**Aufgabe 7** (7 Punkte)

a) Geben Sie den Mechanismus der folgenden Reaktion anhand des gegebenen Beispiels an.

(3 Punkte)

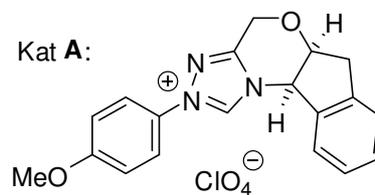
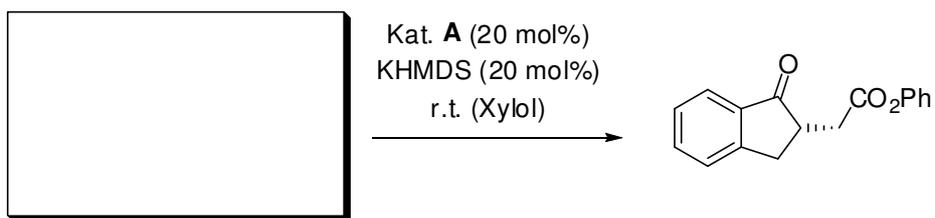


Um eine Variante welcher Reaktion handelt es sich? \_\_\_\_\_

(1 Punkt)

b) Geben Sie das Edukt der folgenden Umsetzung an. (KHMDS = Kaliumhexamethyldisilazan)

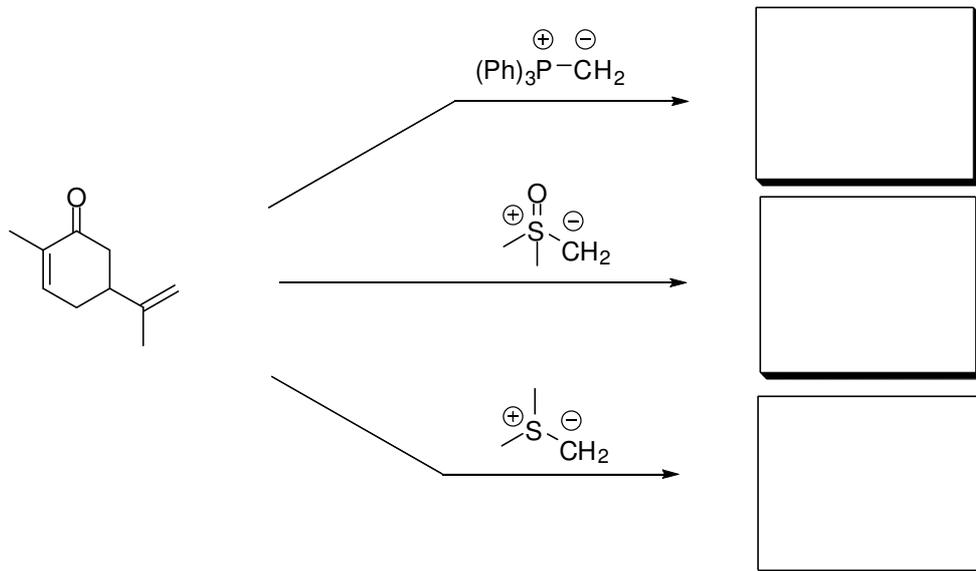
(2 Punkte)



Wie lautet der Name dieser Reaktion? \_\_\_\_\_ (1 Punkt)

**Aufgabe 8** (6 Punkte)

Welche Produkte erwarten Sie für die folgenden Umsetzungen?

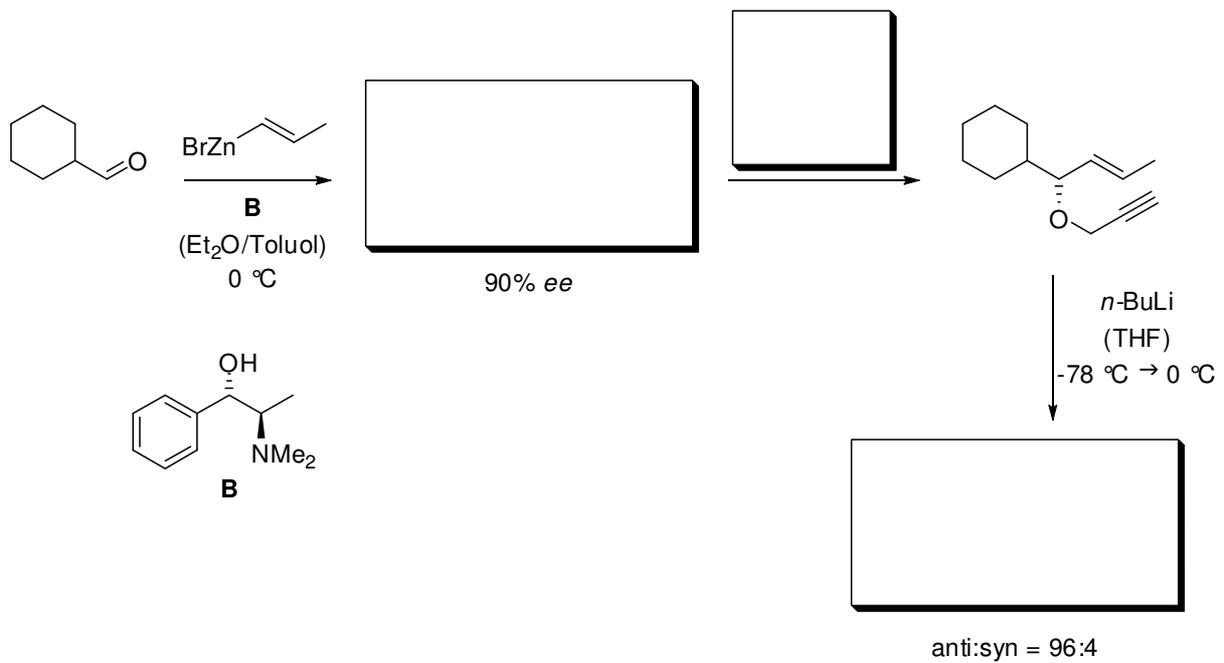


**Aufgabe 9** (6 Punkte)

Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen und Reagenzien.

(5 Punkte)

Hinweis: Die Absolutkonfiguration, die durch den Aminoalkohol **B** im ersten Schritt induziert wird, können Sie dabei außer Acht lassen.



Von welcher Namensreaktion wird im letzten Schritt Gebrauch gemacht?

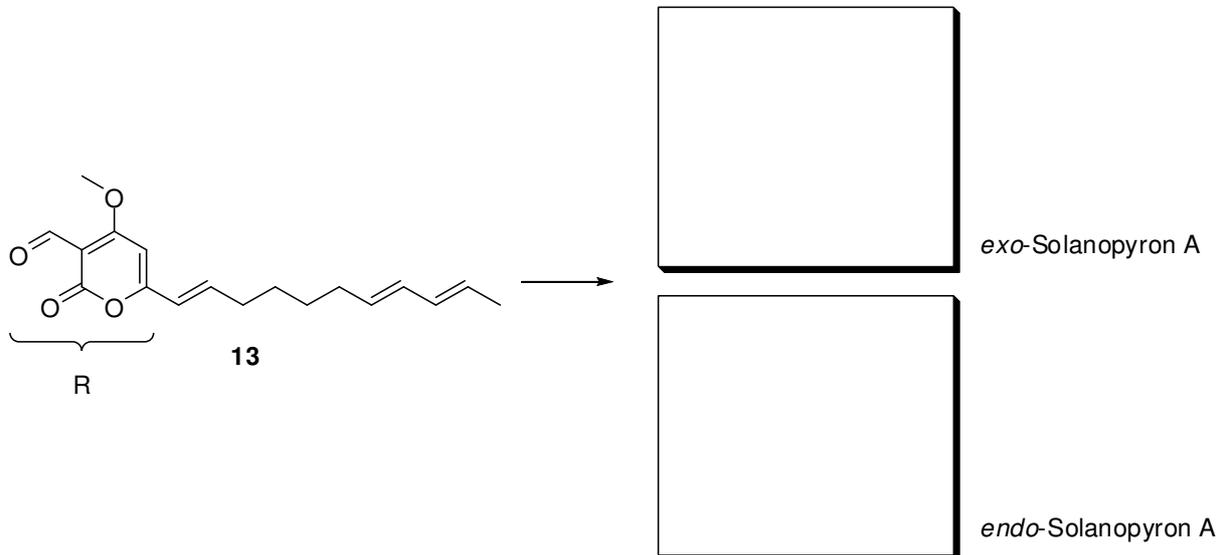
\_\_\_\_\_

(1 Punkt)

### Aufgabe 10 (5 Punkte)

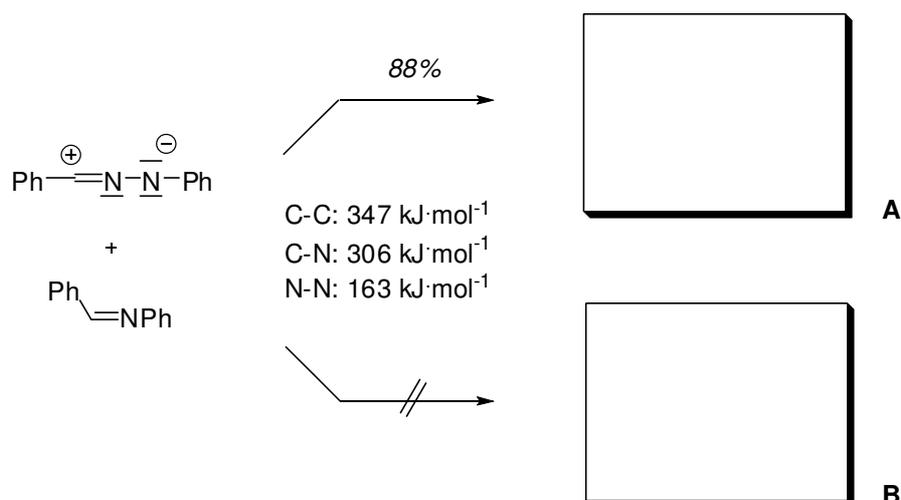
Die *Diels-Alder*-Reaktion des achiralen Pyrons **13** ergab in Gegenwart des zellfreien Extrakts des Pilzes *Alternaria solani* chirale Produkte mit erhöhter *exo*-Selektivität.

Geben Sie die beiden möglichen Produkte an. Das Pyron können Sie mit R abkürzen.



### Aufgabe 11 (4 Punkte)

Die angegebene 1,3-dipolare Cycloaddition nach *Huisgen* führt selektiv zum thermodynamisch stabileren Regioisomer **A**. Diese Stabilität lässt sich durch die Berechnung des Energieaufwands zur Knüpfung der neu zu bildenden Bindungen erklären. Geben Sie beide Regioisomere **A** und **B** an, und begründen Sie durch Rechnung.



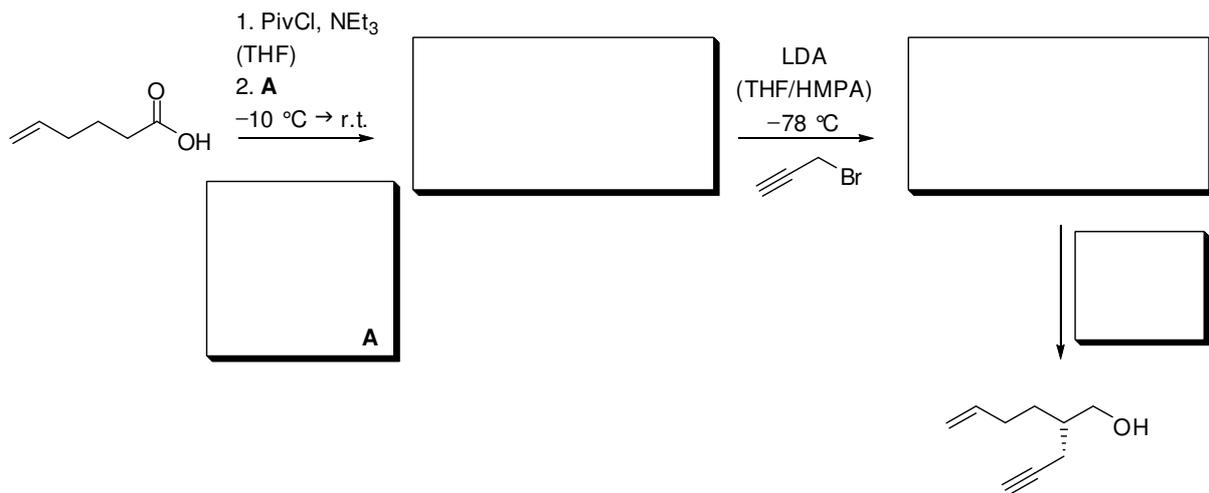
**Aufgabe 12** (16 Punkte)

Die von *Evans* entwickelten chiralen Oxazolidinone finden große Verwendung als Auxiliare in stereoselektiven Alkylierungen und Aldolreaktionen.

a) Ergänzen Sie die Reaktionssequenz. Tragen Sie fehlende Reagenzien und Bedingungen ein.

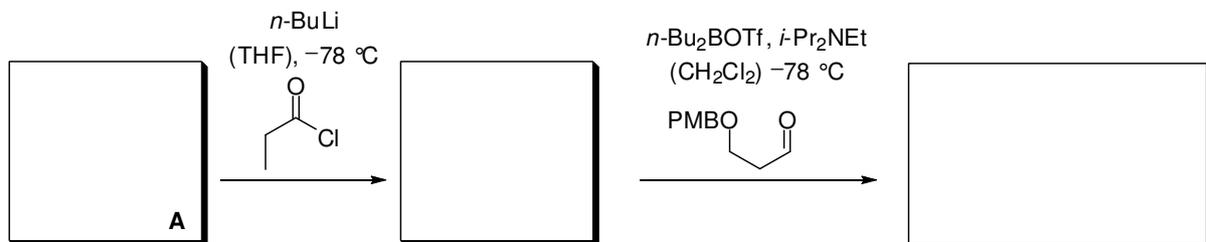
Wie sieht die Struktur des Auxiliars **A** aus? (5.5 Punkte)

Hinweis: Falls Ihnen die Struktur von **A** nicht bekannt sein sollte, so verwenden Sie  $\text{Et}_2\text{NH}$ .



b) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema.

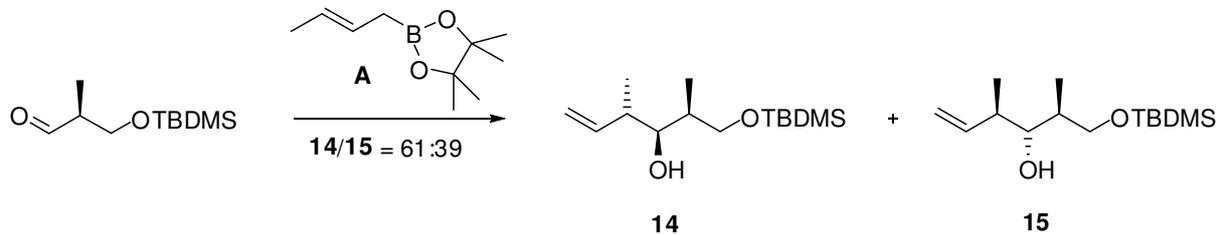
(4.5 Punkte)



c) Beschreiben Sie anhand zweier Zeichnungen, warum bei der Alkylierung (Teilaufgabe a) und der Aldoladdition (Teilaufgabe b) jeweils nur ein Diastereomer gebildet wird. (6 Punkte)

**Aufgabe 13** (5 Punkte)

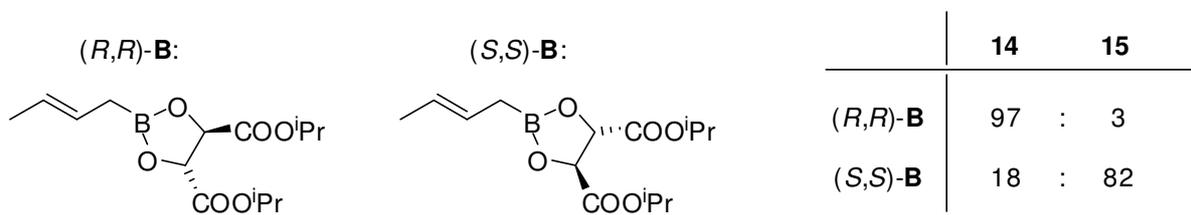
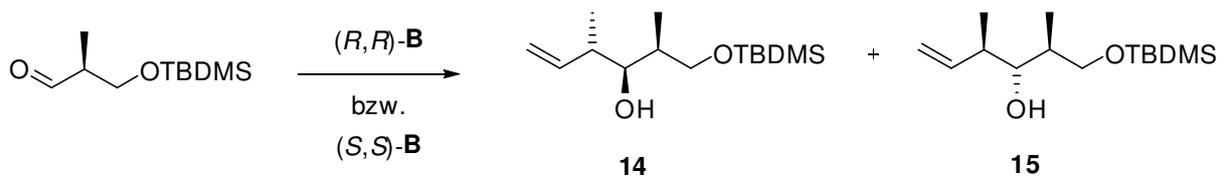
Der gezeigte  $\alpha$ -chirale Aldehyd kann durch Allylierung mit dem Reagenz **A** zu den Produkten **14** und **15** umgesetzt werden.



a) Zeichnen Sie den cyclischen Übergangszustand, der zu Produkt **14** führt. (3 Punkte)

b) Mit den *Roush*-Allylierungsreagenzien (*R,R*)-**B** und (*S,S*)-**B** lassen sich die Produkte **14** und **15** selektiver herstellen (siehe Tabelle). Geben Sie zwei Schlagworte, die erklären, warum die Reaktion mit (*R,R*)-**B** eine höhere Diastereoselektivität liefert als die Reaktion mit (*S,S*)-**B**.

(2 Punkte)



(*R,R*)-**B**: \_\_\_\_\_

(*S,S*)-**B**: \_\_\_\_\_