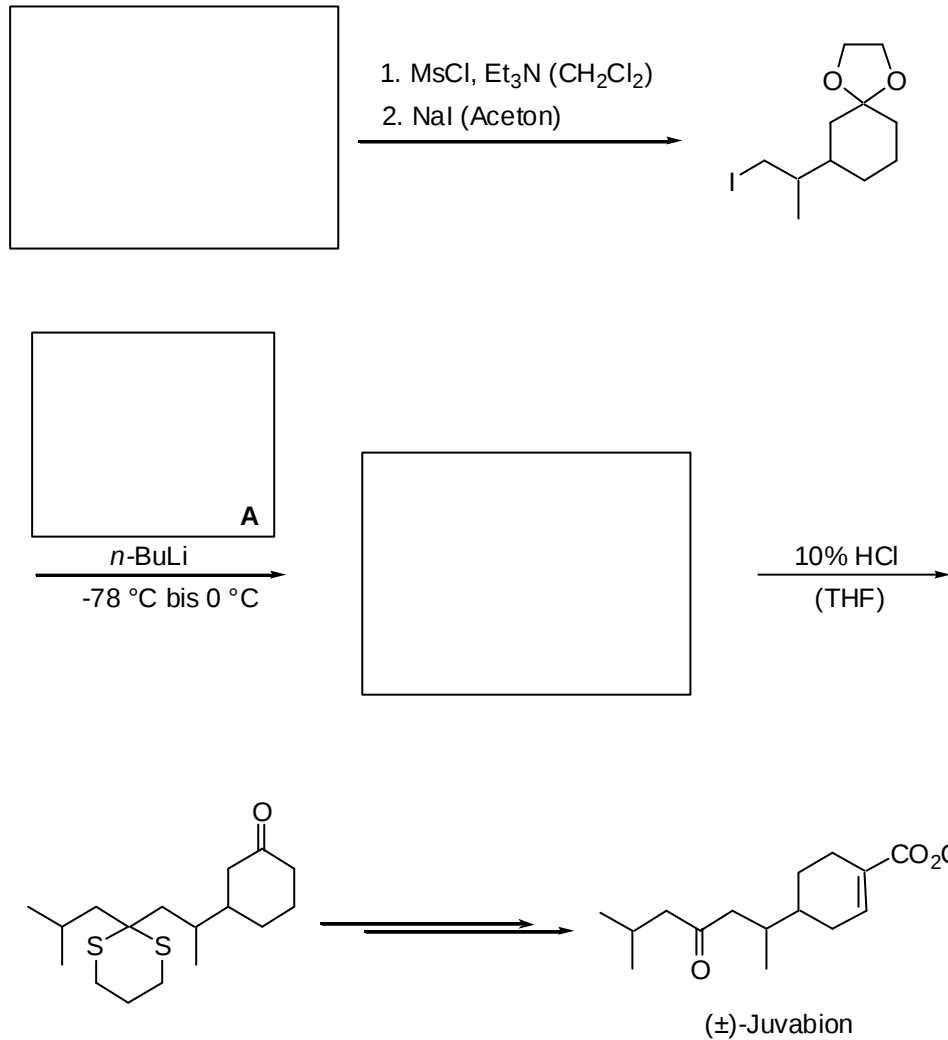


(Eigenhändige Unterschrift)

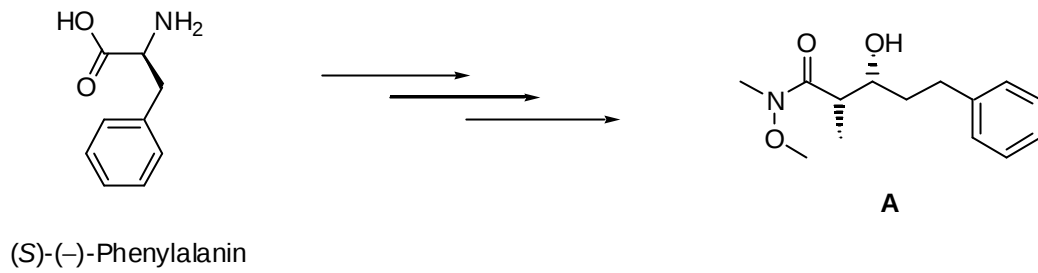
Aufgabe 1

In einer Synthese des ($\pm$)-Juvabions nutzt man die Dithianmethode zur C-C-Verknüpfung. Vervollständigen Sie die Reaktionssequenz. Wie würden Sie Verbindung **A** aus dem entsprechenden Aldehyd herstellen? Wie könnte man das Dithian wieder spalten? (6 Punkte)



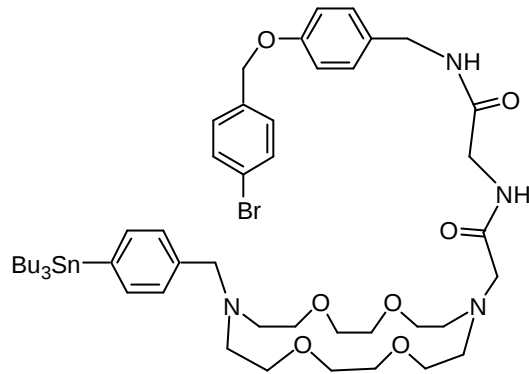
Aufgabe 2

Geben Sie eine sinnvolle Synthesesequenz an, in der Sie ausgehend von optisch reinem (S)-(-)-Phenylalanin die Substanz **A** herstellen können. Bei der Sequenz soll ein chirales *N*-Propionyloxazolidinon nach *Evans* durchlaufen werden, das eine stereoselektive Aldolreaktion eingeht. Erklären Sie anhand des Übergangszustandes der Aldolreaktion, warum nur Verbindung **A** und nicht seine Stereoisomere gebildet werden. (14 Punkte)



Aufgabe 3

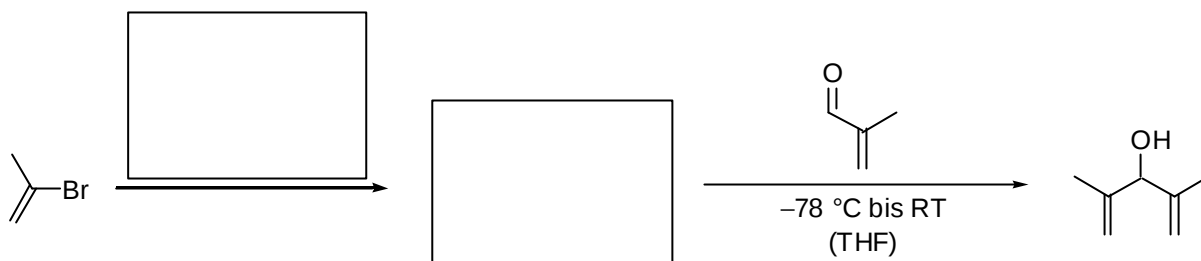
Die gezeigte Verbindung **A** wurde durch eine Stille-Kupplung zu einem Makrocyclus geschlossen. Welche Bedingungen (LM) und Reagenzien sind für diese Umsetzung erforderlich? Welche Positionen bieten sich alternativ für eine Makrocyclisierung an? Markieren Sie diese Positionen im Molekül. Nennen Sie ein Reagenz (Formel) für eine Makrolactamisierung. (6 Punkte)

**A**

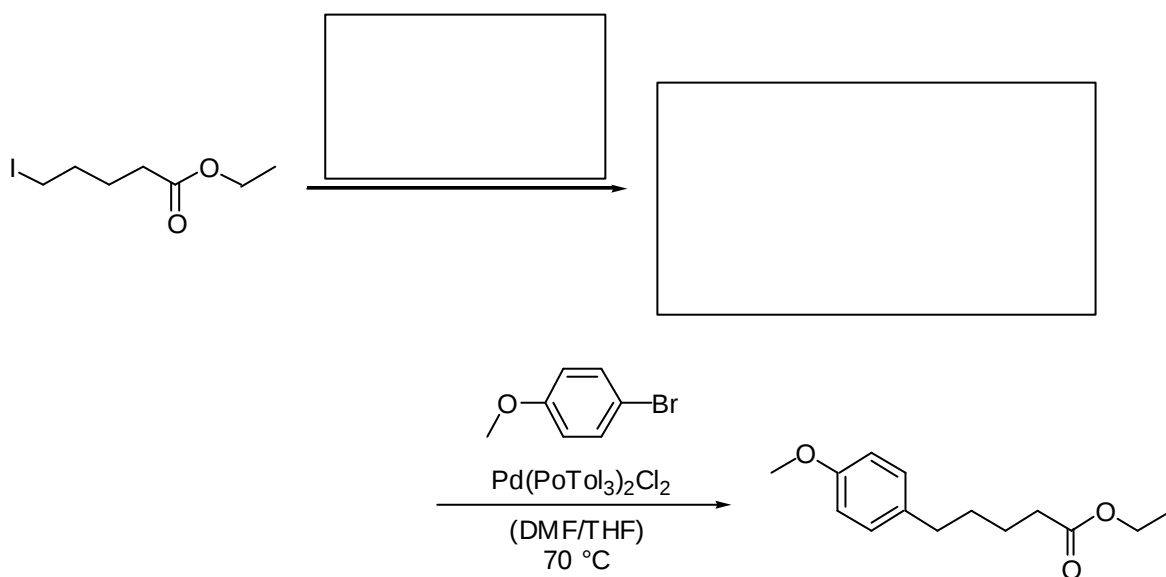
Aufgabe 4

Wie würden Sie die folgenden zweistufigen Synthesen durchführen? Geben Sie jeweils die fehlenden Reagenzien und dazu sinnvolle Bedingungen an. Ergänzen Sie auch die fehlenden metallorganischen Zwischenprodukte und das Produkt in **4e**). (10 Punkte)

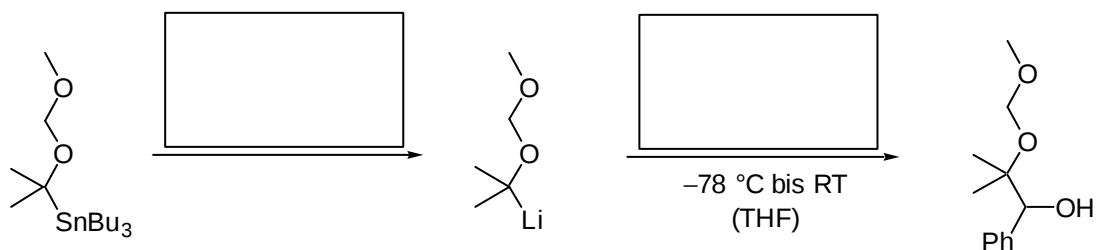
a)



b)



c)

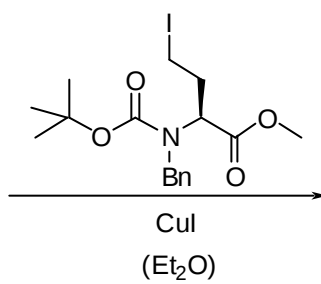
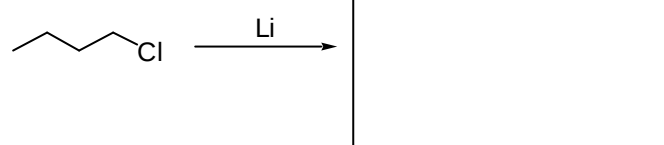


6

d)

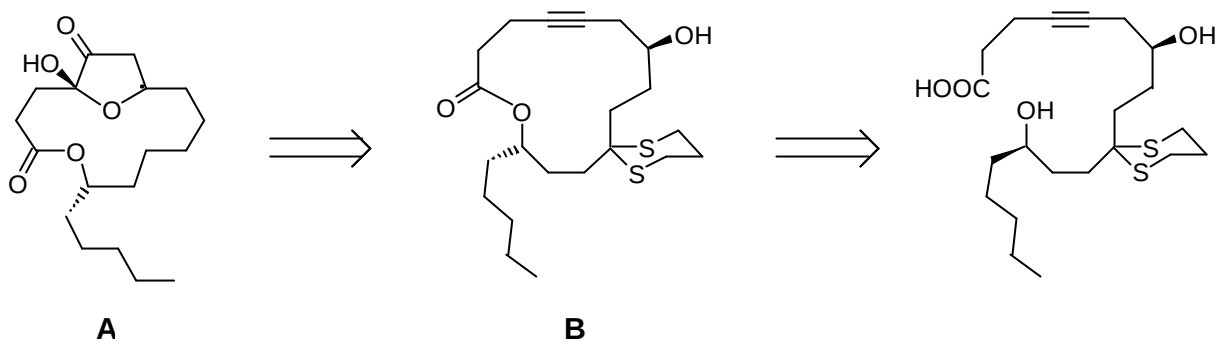


e)



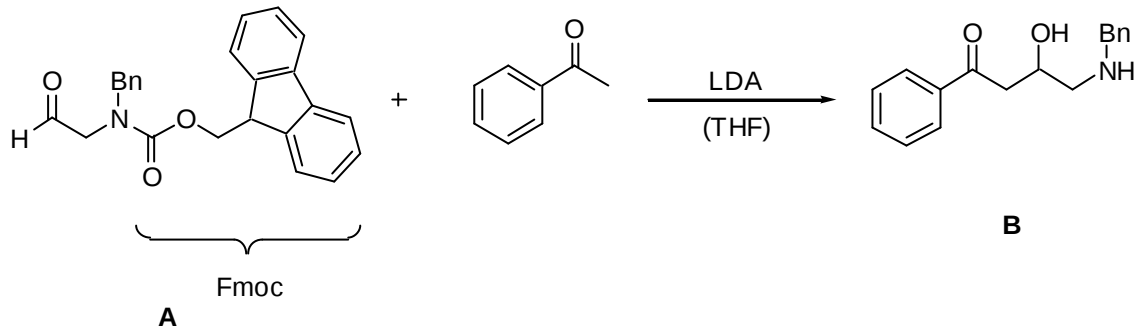
Aufgabe 5

Eine wichtige Methode, makrocyclische Lactone herzustellen, ist die Mitsunobu-Reaktion. Welche Reagenzien spielen dabei eine Rolle? Erklären Sie, wie diese Reaktion im Detail abläuft. Als Beispiel soll die folgende Cyclisierung dienen, die in nachfolgenden Umsetzungen zu der biologisch aktiven Verbindung **A** führt. (8 Punkte)



Aufgabe 6

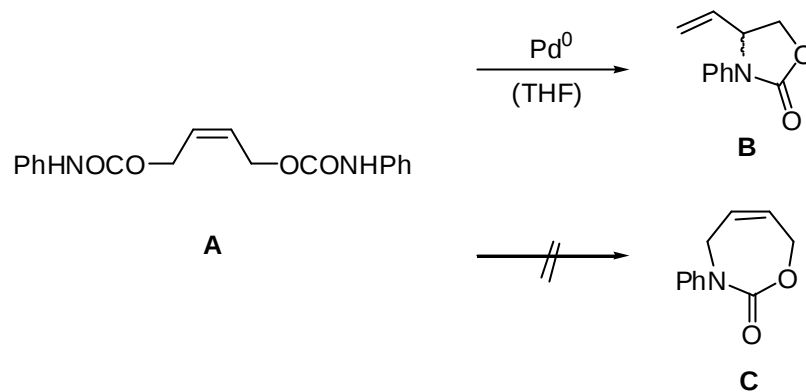
Die 9-Fluorenylmethoxycarbonyl-Schutzgruppe (Fmoc) ist unter sauren Bedingungen stabil, wird dagegen im Basischen bereits unter milden Bedingungen abgespalten. Bei der abgebildeten Reaktion des Fmoc-geschützten Amins **A** konnte nur das entschützte Produkt **B** isoliert werden. Welche Variante der Aldolreaktion könnten Sie verwenden, so daß die Fmoc-Schutzgruppe erhalten bleibt? Formulieren Sie die entsprechende Reaktion (Ausgangsmaterial, Bedingungen, Name der Reaktion). (5 Punkte)



Aufgabe 7

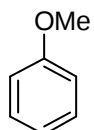
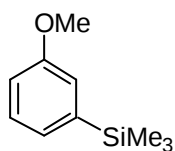
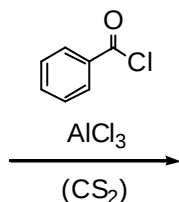
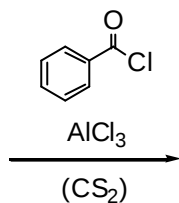
Die folgende Pd-katalysierte Reaktion ermöglicht nach Hydrolyse von Verbindung **B** einen Zugang zu Aminoalkoholen.

Markieren Sie im Ausgangsmaterial **A** das Nucleophil und die Abgangsgruppe bei dieser Allylierung. Erklären Sie, warum das Produkt **C** nicht beobachtet wird. Wie können Sie die Reaktion durchführen, damit **B** als enantiomerenreines Produkt gebildet wird (kein konkretes Beispiel)? (6 Punkte)



Aufgabe 8

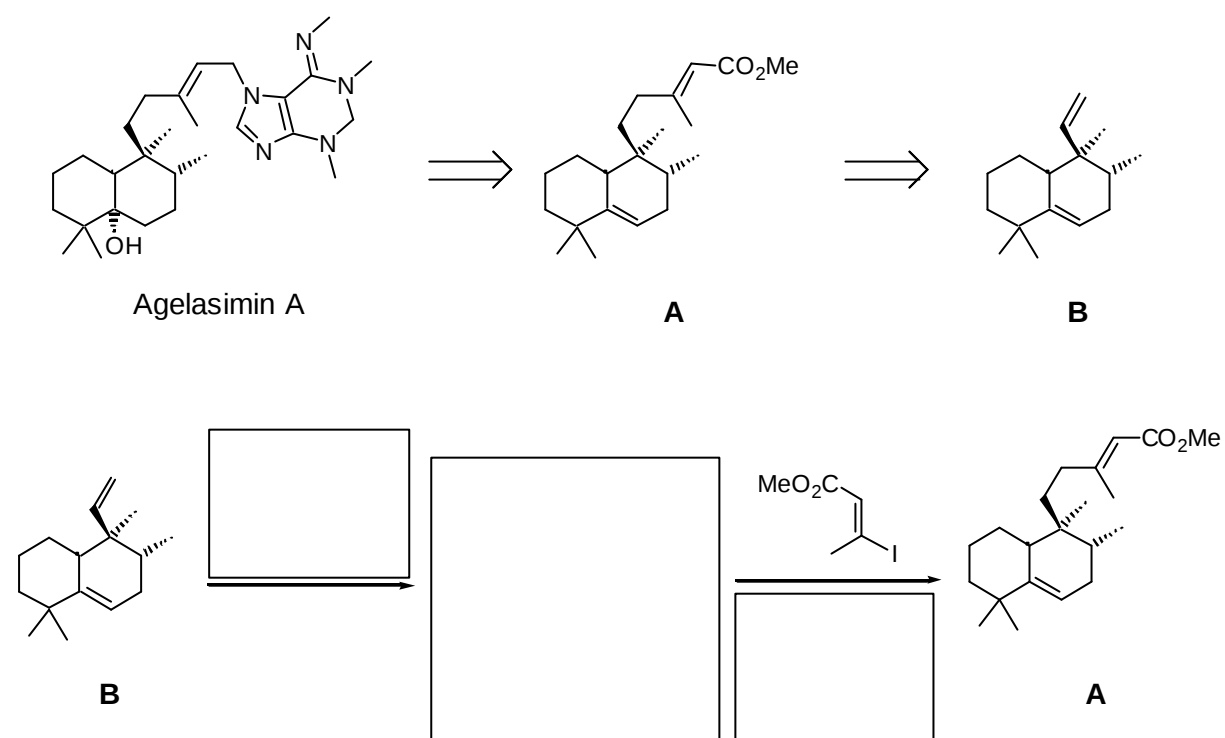
Ergänzen Sie die Produkte der Lewis-Säure katalysierten Reaktion von Benzoylchlorid mit den Aromaten **A** und **B**. An welcher Position findet die Acylierung statt? Begründen Sie die beobachtete Chemoselektivität. (10 Punkte)

**A****B**

Aufgabe 9

Das Agelasimin A lässt sich in den gezeigten Retrosyntheschritten auf die Verbindung **B** zurückführen.

- a) Welche Reaktionen verbergen sich hinter dem zweiten Retrosyntheschritt? Geben Sie die Reaktionsbedingungen und Reagenzien an.
- b) Erläutern Sie an einem allgemeinen Beispiel den Mechanismus der Suzuki-Kupplung! (Katalyse-Cyclus)
- c) Welche Aufgabe hat die zugesetzte Base?

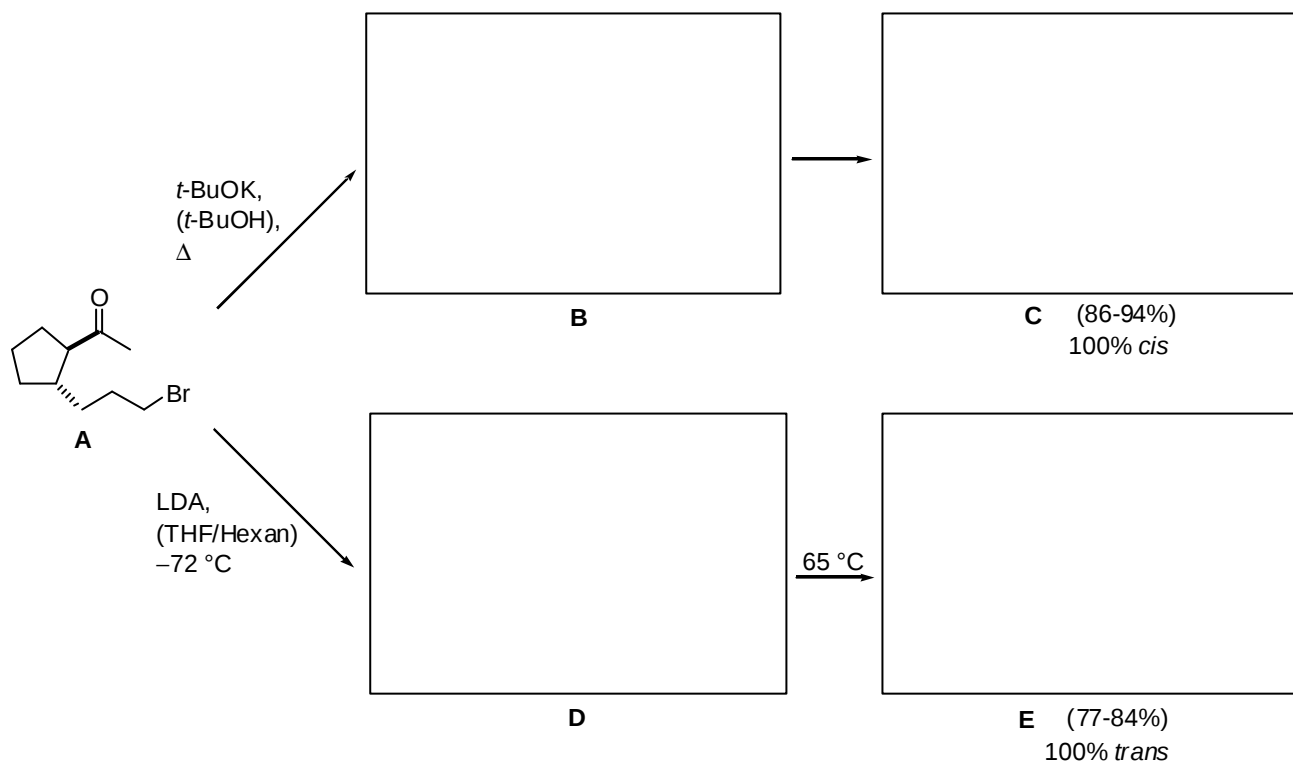


(15 Punkte)

Aufgabe 10

Aus Verbindung **A** kann man durch Wahl der Bedingungen verschiedene Produkte **C** und **E** erhalten.

a) Ergänzen Sie diese und ebenso die Intermediate **B** und **D**.

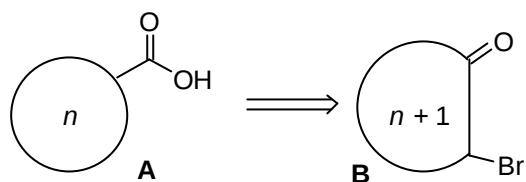


b) Erklären Sie die *cis/trans*-Selektivität bei der Bildung der Produkte **C** und **E**.

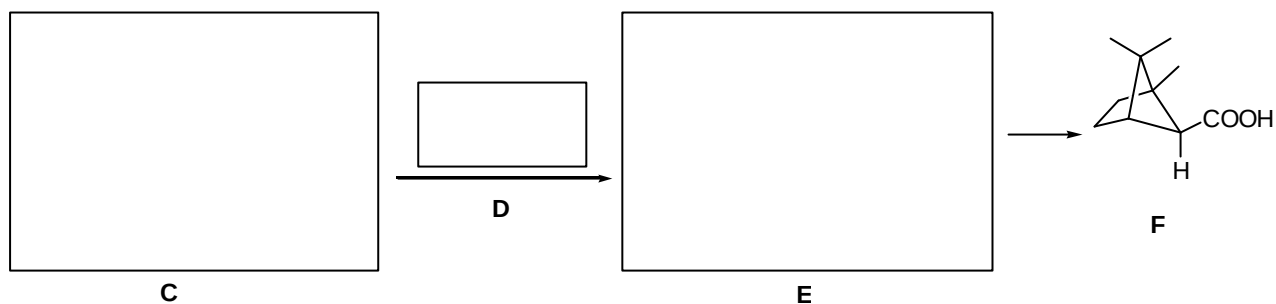
(10 Punkte)

Aufgabe 11

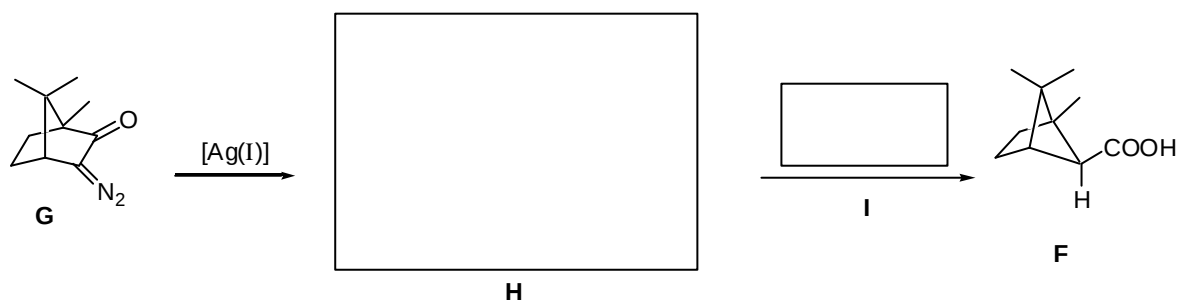
Ein Retron für exocyclische Carbonsäuren **A** ist das α -Brom-Keton **B**.



- a)** Welches Edukt **C** und Reagenz **D** müssen Sie in der-Umlagerung (bitte ergänzen) einsetzen, um über das Intermediat **E** zu dem Produkt **F** zu gelangen?



- b)** Eine weitere Reaktion, die zu Verbindung **F** führt, ist die *Wolff*-Umlagerung. Bitte ergänzen Sie hier ebenfalls das fehlende Intermediat **H** und das „Reagenz“ **I**.



(10 Punkte)