

Organische Chemie III

Sommersemester 2011 – Technische Universität München

Klausur am 17.06.2011

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Dipl.
 Chemie Bachelor (Eigenhändige Unterschrift)

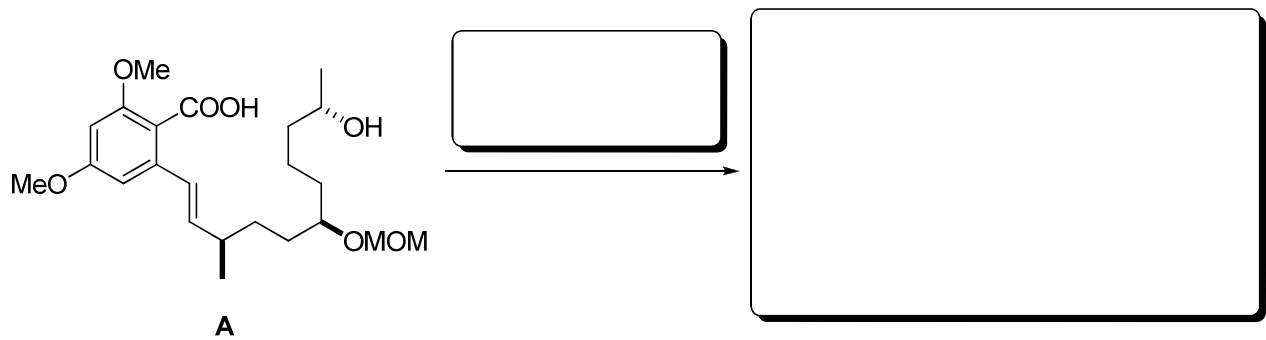
Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt 12 Blättern (Deckblatt plus 11 Aufgabenblätter). Bitte kontrollieren Sie sofort, ob die Klausurunterlagen vollständig sind.
2. Es dürfen nur die vordruckten Bögen (einschließlich Rückseite) genutzt werden. Antworten sind zu kennzeichnen, sonst werden sie nicht bewertet. *Bitte kurze Antworten!*
3. Es sind keine Hilfsmittel erlaubt. Täuschungen und Täuschungsversuche führen zur Bewertung der Klausur mit 0 Punkten.
4. Bitte schreiben Sie mit einem Kugelschreiber oder Füller. Verwenden Sie *keinen Bleistift* und *keine rote Tinte!*
5. Jede richtig und vollständig beantwortete Aufgabe wird mit der jeweils angegebenen Anzahl von Punkten bewertet. Es können Teilpunkte gegeben werden.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Σ
6	5	9	14	10	14	13	6	7	4	7	5	100

Aufgabe 1 (6 Punkte)

a) Verbindung **A** lässt sich durch eine *Mitsunobu*-Reaktion ins entsprechende Makrolacton überführen. Geben Sie die dafür benötigten Reagenzien sowie das entstehende Produkt an! (Relativkonfiguration beachten!)



MOM = Methoxymethyl

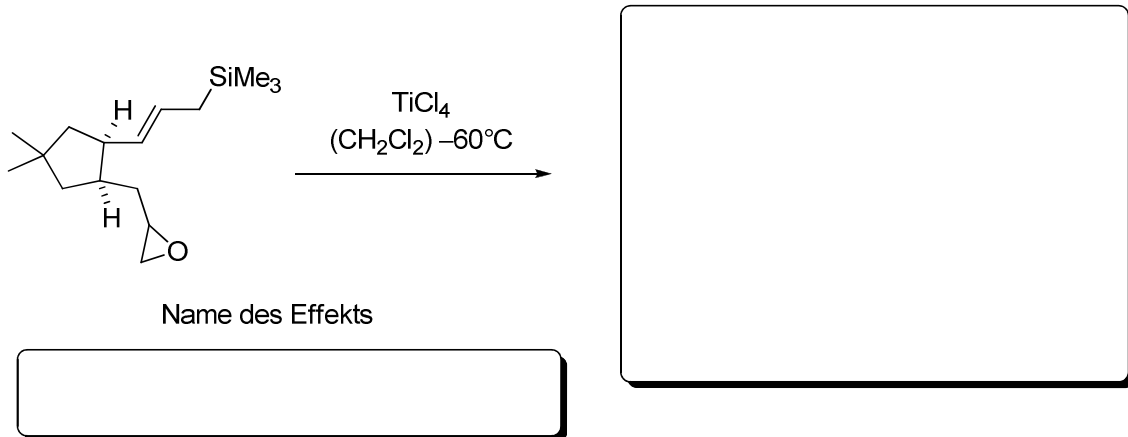
(4 Punkte)

b) Welches Diastereomer erwarten Sie, wenn die Makrolactonisierung von **A** mithilfe des *Yamaguchi*-Reagenzes durchgeführt würde?

(2 Punkte)

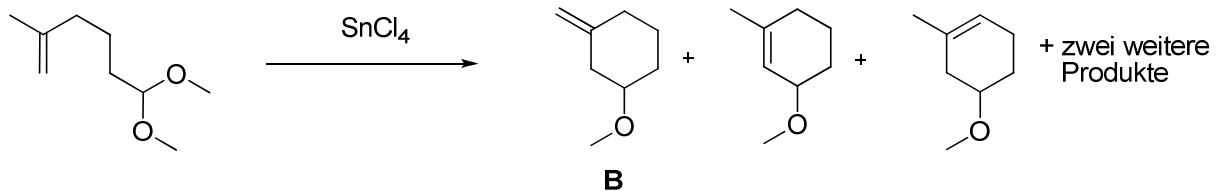
Aufgabe 2 (5 Punkte)

a) Für die Synthese des Naturstoffes Hirsuten wird eine Lewisäure-katalysierte Reaktion zum Aufbau des Bicyclo[3,3,0]octan-Grundgerüsts verwendet. Geben Sie die Konstitution des Reaktionsproduktes an und benennen Sie den Effekt, der für die Regioselektivität verantwortlich ist.

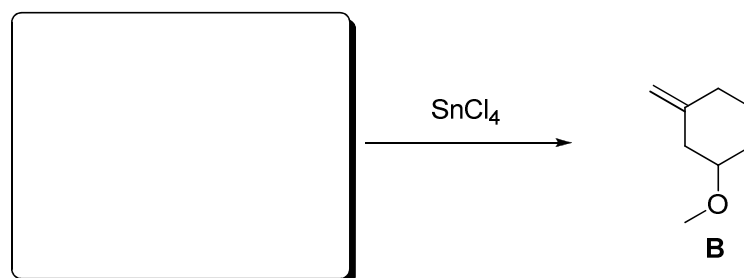


(3 Punkte)

b) Die Umsetzung des unten gezeigten Acetals mit Zinnchlorid führt zu einer komplexen Mischung aus fünf verschiedenen Produkten.



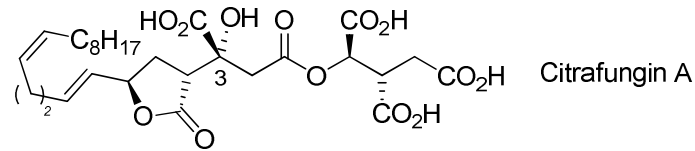
Von welcher Verbindung müsste man ausgehen, um mit Hilfe des in Aufgabe a) vorliegenden Effektes regioselektiv das Produkt **B** zu erhalten.



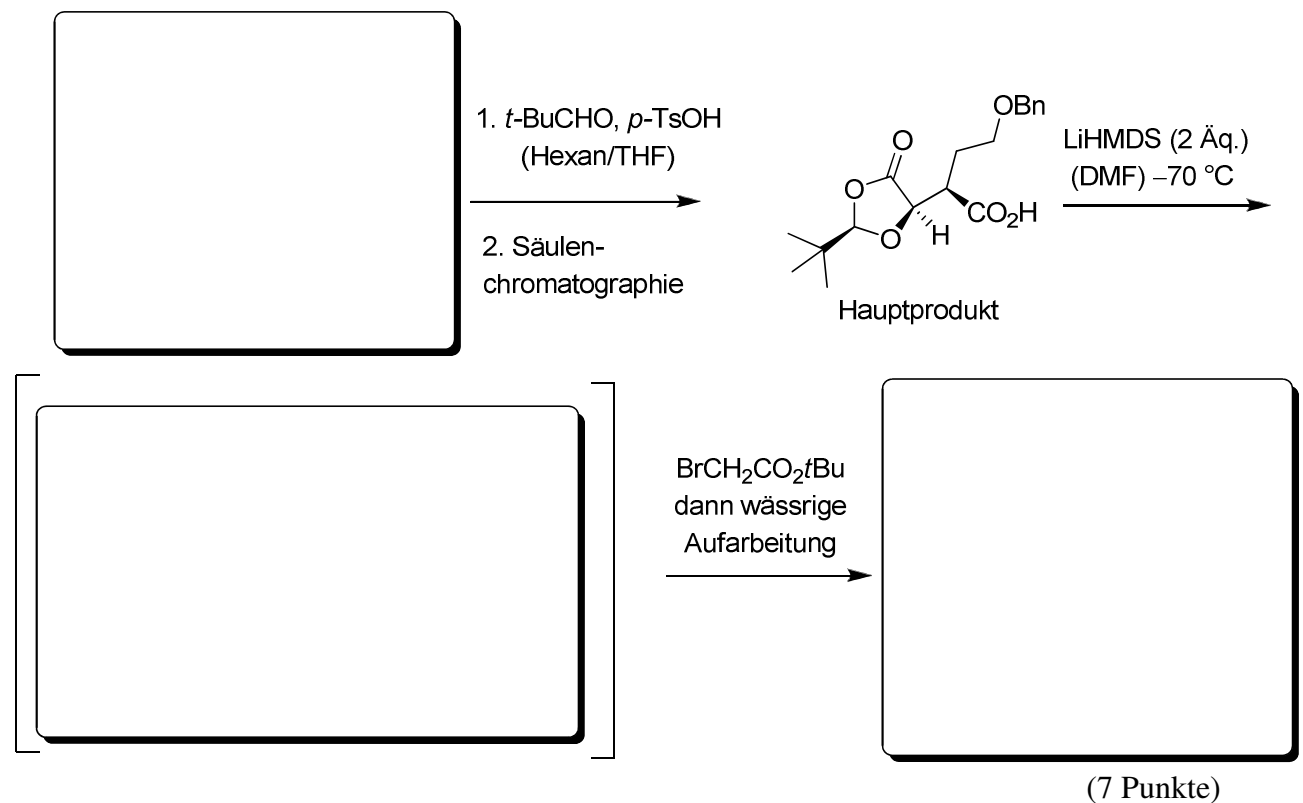
(2 Punkte)

Aufgabe 3 (9 Punkte)

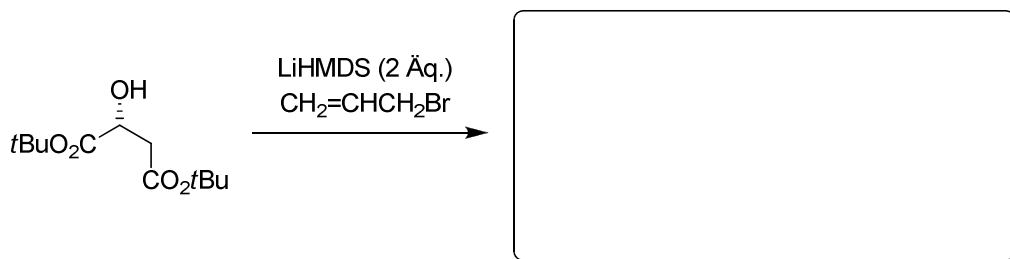
Der pharmakologisch interessante Naturstoff Citrafungin A wurde 2004 erstmals isoliert. In dessen Totalsynthese wurde das stereogene Zentrum am Kohlenstoffatom C-3 durch eine diastereoselektive Alkylierung eines chiralen 1,3-Dioxolan-2-ons aufgebaut.



a) Vervollständigen Sie sinnvoll das abgebildete Reaktionsschema unter Beachtung der Absolutkonfiguration.



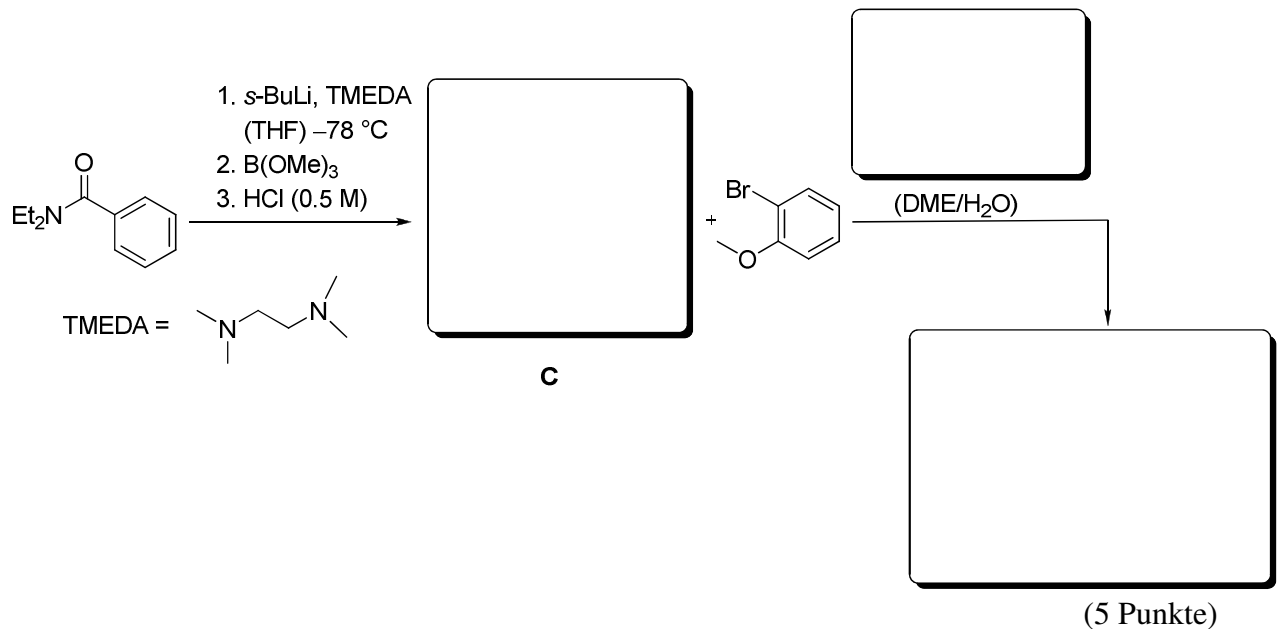
b) Bei der Synthese des rechten Molekülfragments kam eine weitere diastereoselektive Alkylierung zum Einsatz. Welches Produkt entsteht bei der nachfolgenden Reaktion.



(2 Punkte)

Aufgabe 4 (13 Punkte)

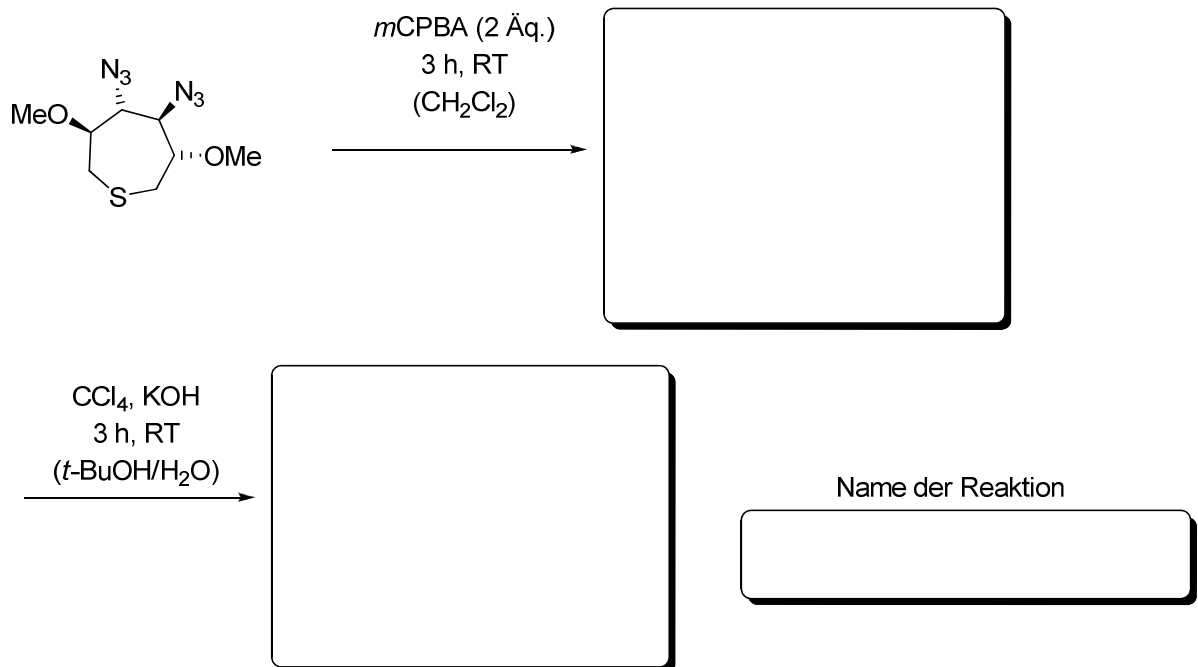
a) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema. Das Produkt **C** der ersten Umsetzung wird anschließend in einer Kreuzkupplung weiter umgesetzt. Geben Sie zusätzlich die benötigten Reagenzien für diese Umsetzung an.



b) Geben Sie einen allgemeinen Katalysezyklus für die *Suzuki*-Kupplung an. Benennen Sie die einzelnen Schritte, sowie die Oxidationstufen des Palladiums. (8 Punkte)

Aufgabe 5 (10 Punkte)

a) Vervollständigen Sie die folgende Reaktionssequenz ausgehend vom vierfach substituierten Thiapan! Wie lautet der Name dieser Umlagerung? Hinweis: Es entsteht ein Cyclohexen.



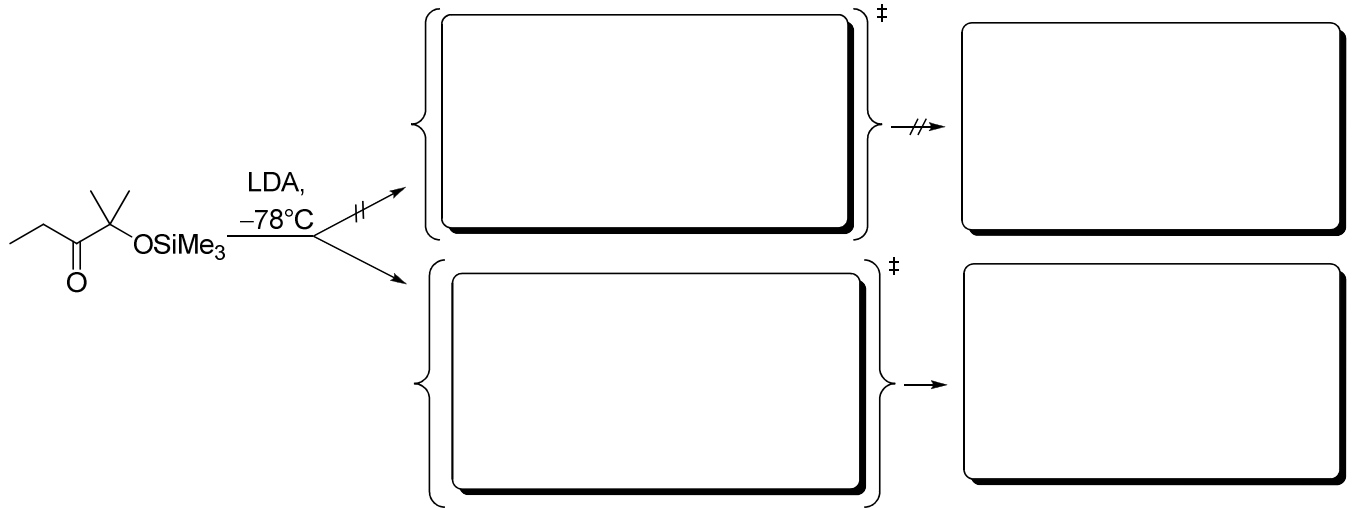
(5 Punkte)

b) Geben Sie den Mechanismus des Umlagerungsschritts an.

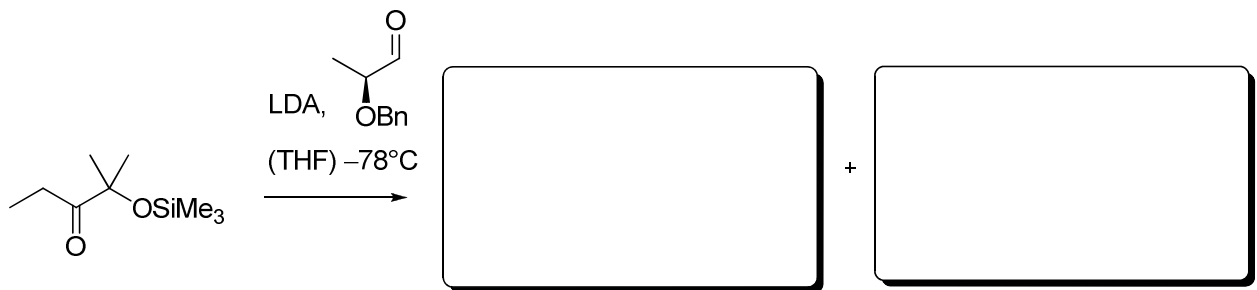
(5 Punkte)

Aufgabe 6 (14 Punkte)

a) Bei der Deprotonierung des unten gezeigten Ketons wird selektiv nur das (O)-Z-Enolat gebildet. Geben Sie die beiden möglichen Enolate sowie den jeweils zutreffenden Übergangszustand der Enolatbildung an.

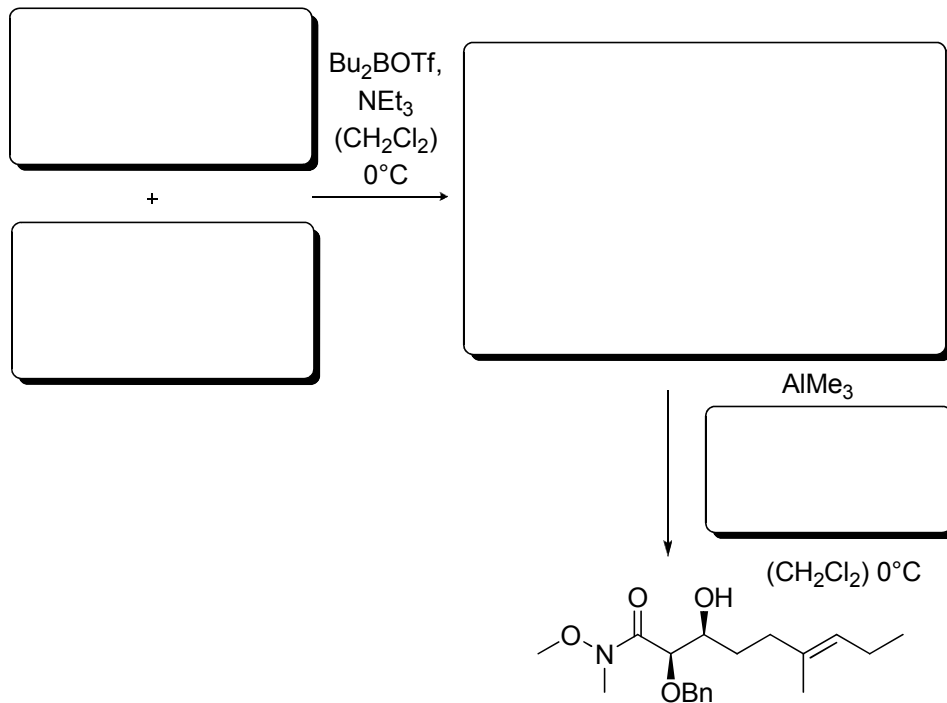


b) Bei der anschließenden Reaktion mit einem chiralen Aldehyd kommt es zur Bildung von zwei Diastereomeren. Geben Sie die entstehenden Stereoisomere der Reaktion an.



Aufgabe 7 (13 Punkte)

a) Die von *Evans et al.* entwickelte diastereoselektive Aldolreaktion ist sehr gut geeignet, um *syn*-Aldolprodukte zu erhalten. Geben Sie die Ausgangsverbindungen sowie das Aldolprodukt an. Welches Reagenz benötigt man zur Bildung des Endprodukts?

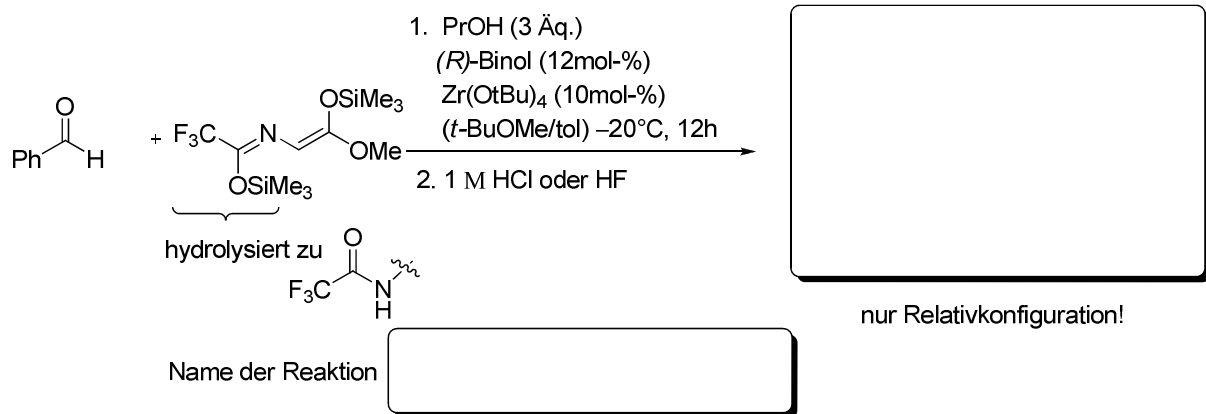


(7 Punkte)

b) Erklären Sie die Bildung des Aldolprodukts anhand eines geeigneten Übergangszustands.

(3 Punkte)

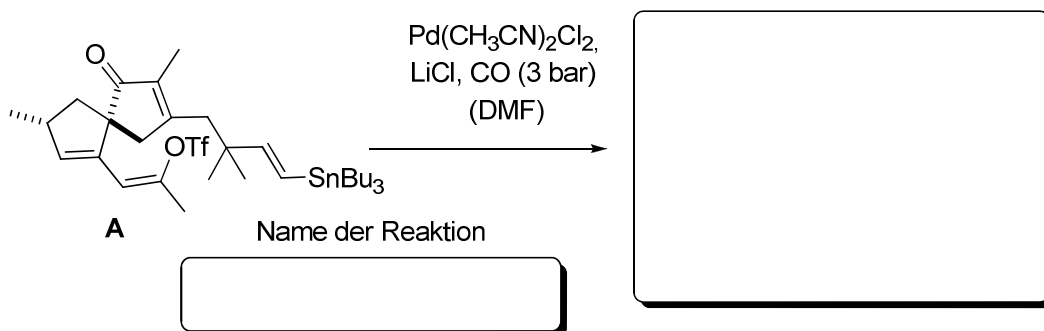
c) Im Gegensatz zur *syn*-selektiven Evans-Aldolreaktion kann durch die folgende Reaktion das *anti*-Produkt erhalten werden. Geben Sie das Produkt und den Namen der Reaktion an!



(3 Punkte)

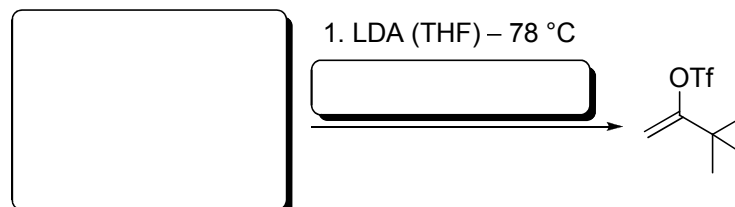
Aufgabe 8 (6 Punkte)

a) Ergänzen Sie das Produkt dieser carbonylierenden Kreuzkupplung. Wie lautet der Name dieser Reaktion?



(4 Punkte)

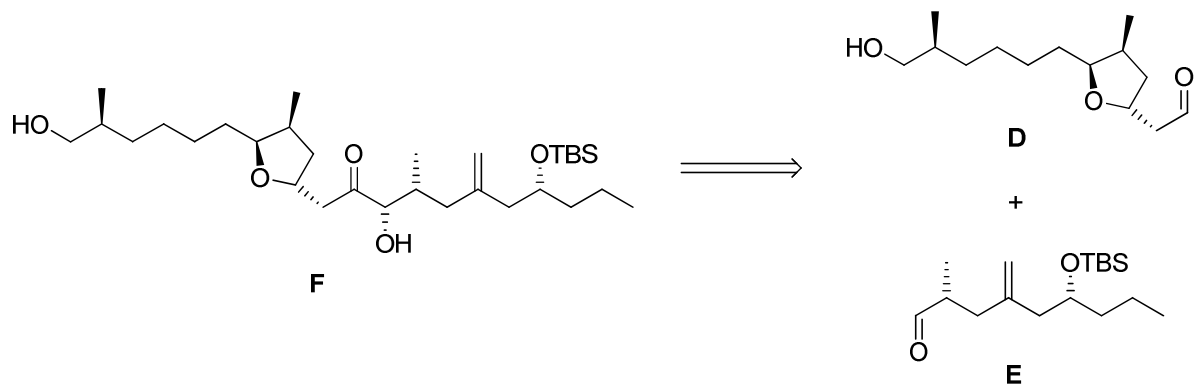
b) Ergänzen Sie das folgende Schema zur Synthese eines Vinyltriflats!



(2 Punkte)

Aufgabe 9 (7 Punkte)

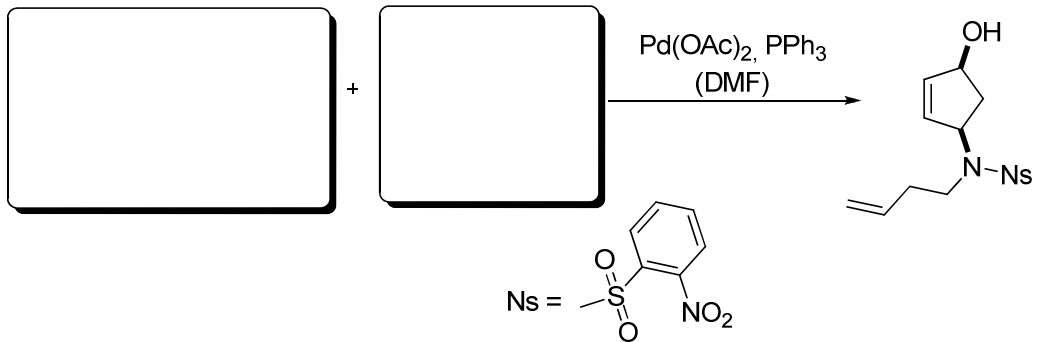
a) Verbindung **F**, ein Zwischenprodukt in der Totalsynthese des Amphidinolids T1, lässt sich aus den beiden Bausteinen **D** und **E** synthetisieren. Dabei kommt eine Umpolung mittels 1,3-Dithian zum Einsatz. Geben Sie die einzelnen Syntheseschritte inkl. der benötigten Reagenzien an! Diskutieren Sie nicht die Stereochemie!



TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl

Aufgabe 10 (4 Punkte)

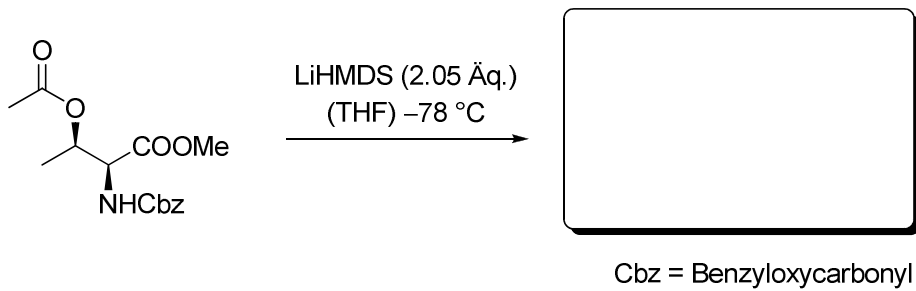
Geben Sie die beiden Edukte dieser Allylierung an (Relativkonfiguration beachten).



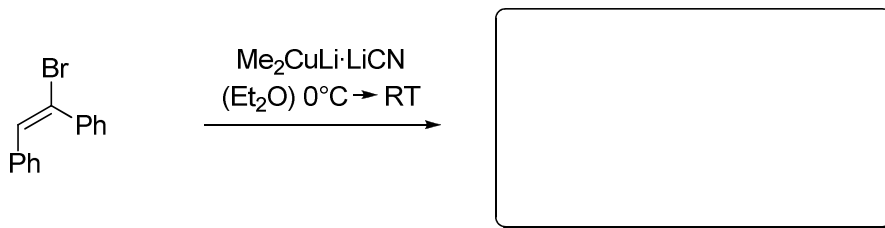
Aufgabe 11 (7 Punkte)

Welche Produkte entstehen bei den folgenden Umsetzungen?

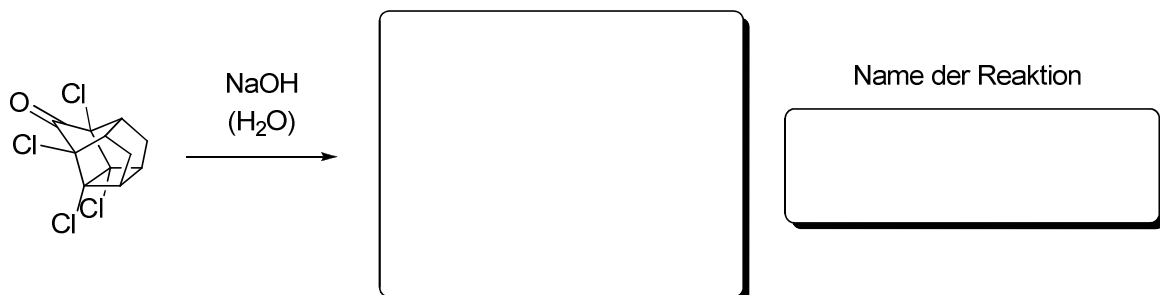
a) Tipp: Es handelt sich um eine Dieckmann-Kondensation



c)

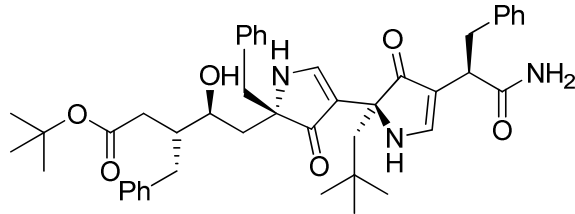


d)

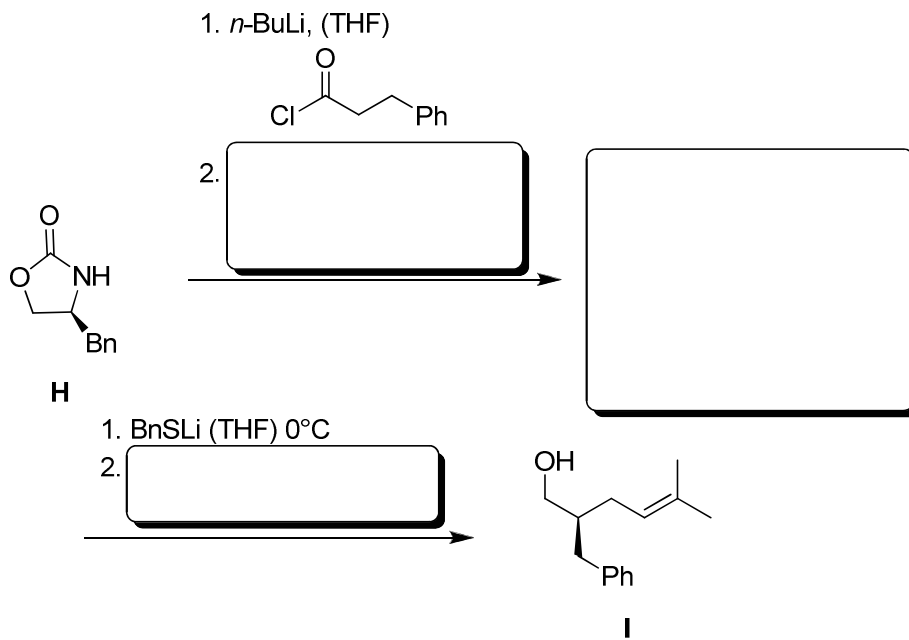


Aufgabe 12 (5 Punkte)

a) In der Synthese des hier abgebildeten HIV-Protease Inhibitors wird der primäre Alkohol **I** ausgehend von einem chiralen Oxazolidinon in vier Syntheschritten als Zwischenstufe synthetisiert.



Vervollständigen Sie sinnvoll das folgende Reaktionsschema. Achten Sie dabei auch auf die Konfiguration der entsprechenden Reagenzien und Zwischenstufen.



(5 Punkte)