

Organische Chemie III

Sommersemester 2011 – Technische Universität München

Klausur am 10.08.2011

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Dipl.
 Chemie Bachelor (Eigenhändige Unterschrift)

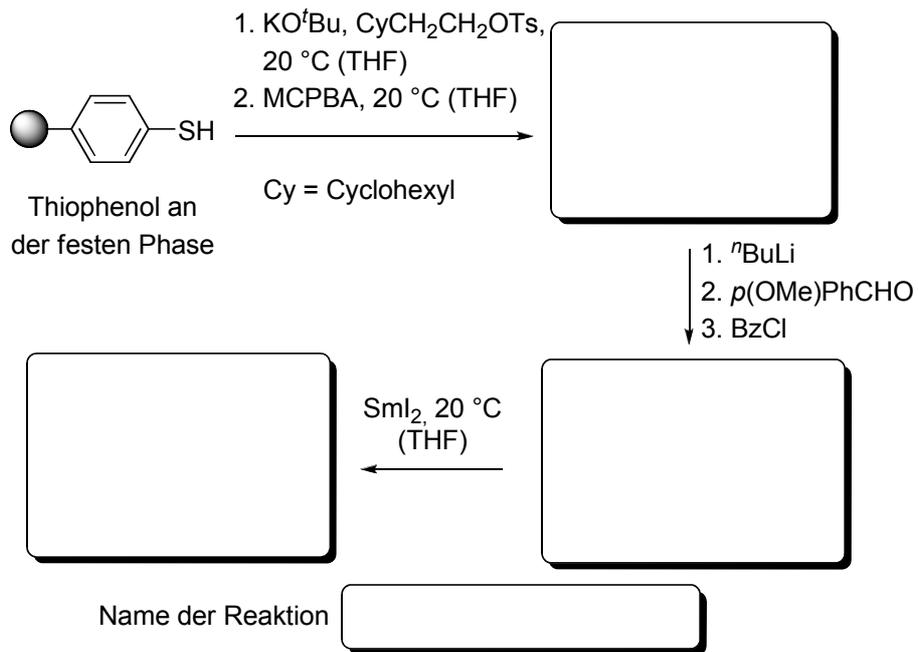
Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt 14 Blättern (Deckblatt plus 13 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	13	14	Σ
7	5	9	10	9	4	4	9	3	4	7	4	9	16	100

Aufgabe 1 (7 Punkte)

Die Festphasenchemie ist ein wichtiges Forschungsfeld der Organischen Chemie, da bei einer Immobilisierung der Substanzen, z.B. an einem Harz, die Reinigung und somit der produzierte Abfall minimiert wird. Geben Sie die Produkte dieser Festphasensynthese, sowie den Namen der Reaktionssequenz an.

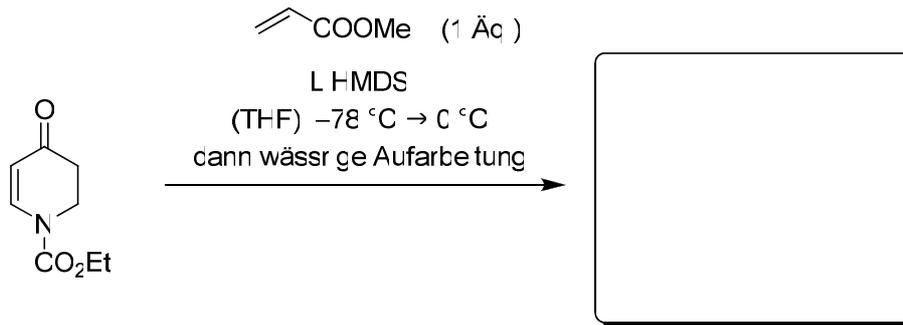


Tipp: Sml₂ ist ein Ersatz für Na/Hg als Einelektronenreduktans

Aufgabe 2 (5 Punkte)

Auf der Suche nach synthetischen Zugängen zu komplexen Molekülgrundgerüsten wurde die folgende Umsetzung des *N*-substituierten 2,3-Dihydropyridin-4-ons untersucht. Geben Sie das Hauptprodukt dieser Reaktion an.

Tipp: Es entsteht ein Bicyclus!



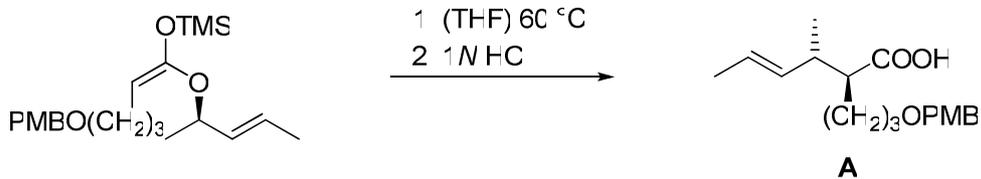
(2 Punkte)

Schlagen Sie einen plausiblen Mechanismus inklusive Elektronenpfeilen und Zwischenstufen für die zweistufige Reaktion vor.

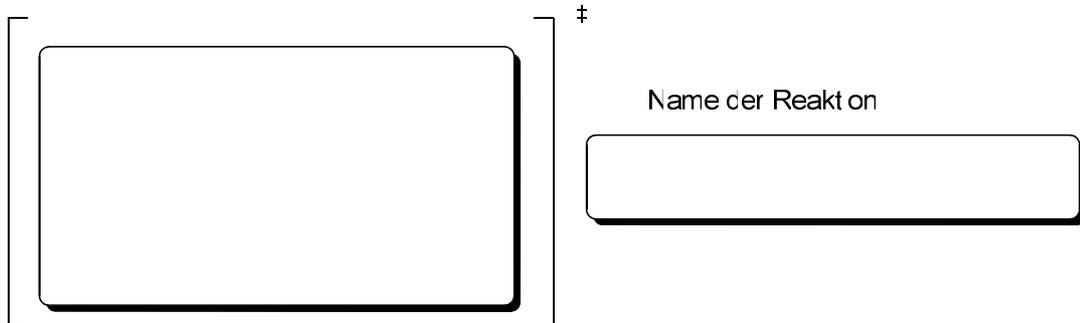
(3 Punkte)

Aufgabe 3 (9 Punkte)

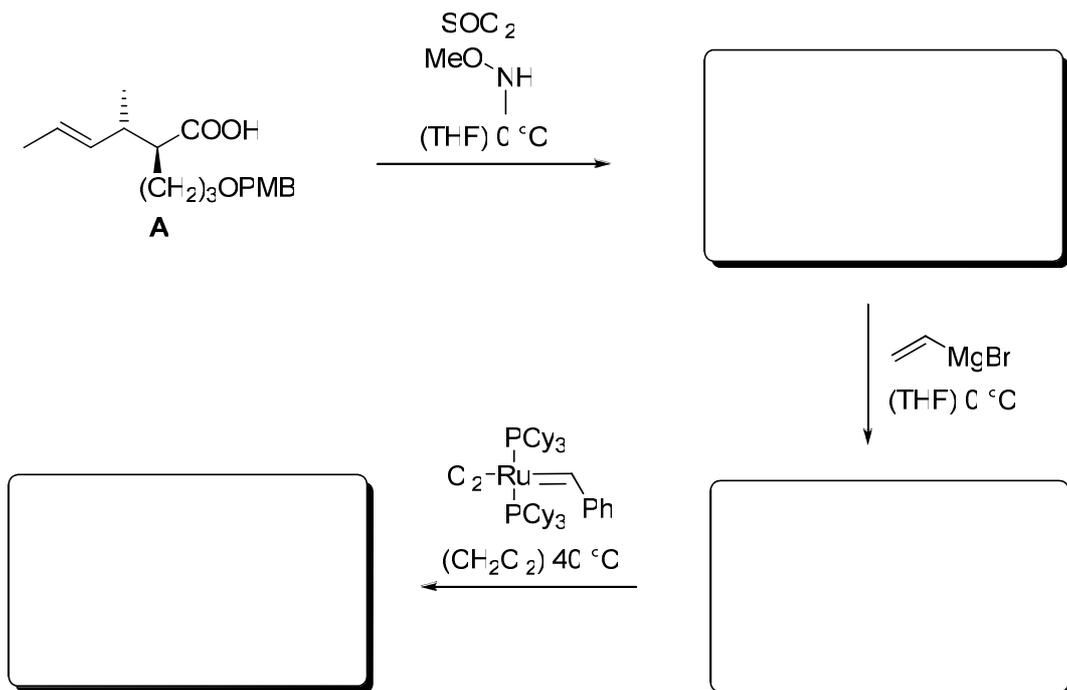
a) Geben Sie den Übergangszustand der folgenden Umlagerung an! Um welche Variante der *Claisen*-Umlagerung handelt es sich hierbei? (4 Punkte)



PMB = *para*-Methoxybenzy
TMS= Trimethylsilyl

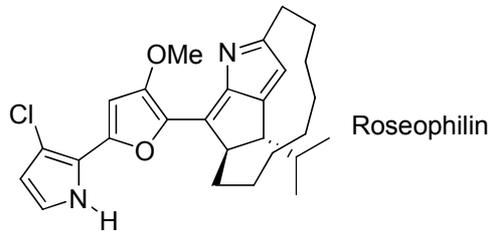


b) Das Produkt der *Claisen*-Umlagerung A wird nun weiter umgesetzt. Vervollständigen Sie das Syntheschema! (5 Punkte)

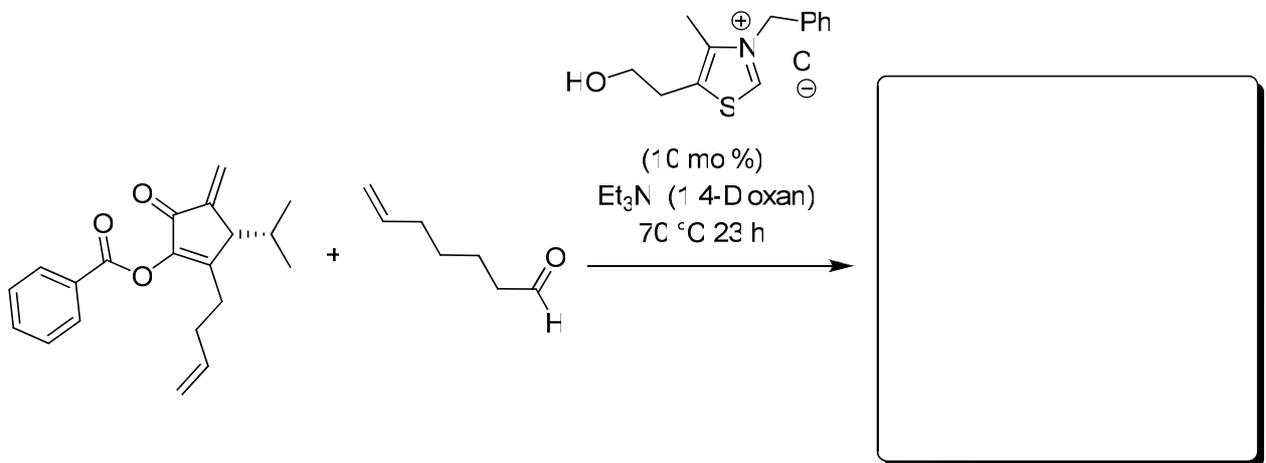


Aufgabe 4 (10 Punkte)

Bei der enantioselectiven Totalsynthese des strukturell wie biologisch sehr interessanten Naturstoffs Roseophilin wurde zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts eine bekannte Namensreaktion verwendet.



a) Geben Sie das thermodynamisch stabilste Produkt der folgenden Umsetzung unter Berücksichtigung der Relativkonfiguration an.



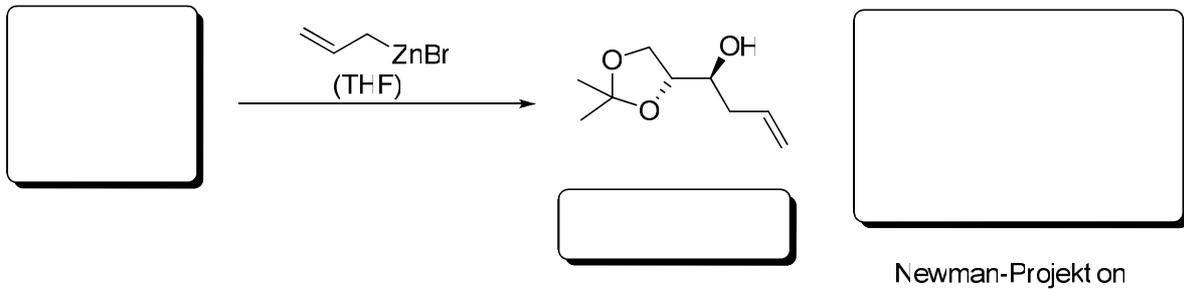
Name der Reaktion

(3 Punkte)

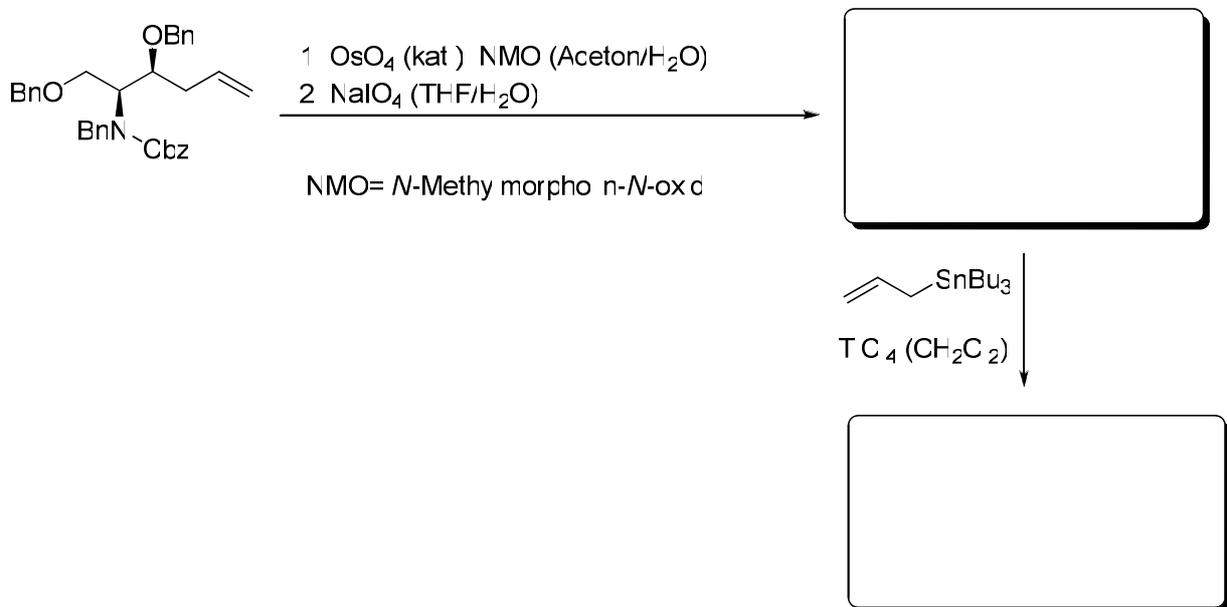
b) Formulieren Sie die einzelnen Stufen des Katalyzyklus. (7 Punkte)

Aufgabe 5 (9 Punkte)

a) Geben Sie das Edukt der unten gezeigten Umsetzung an? Unter welcher Kontrolle verläuft die Reaktion, um zum gewünschten Diastereomer zu gelangen? Begründen Sie Ihre Entscheidung mit einer geeigneten *Newman*-Projektion (5 Punkte)



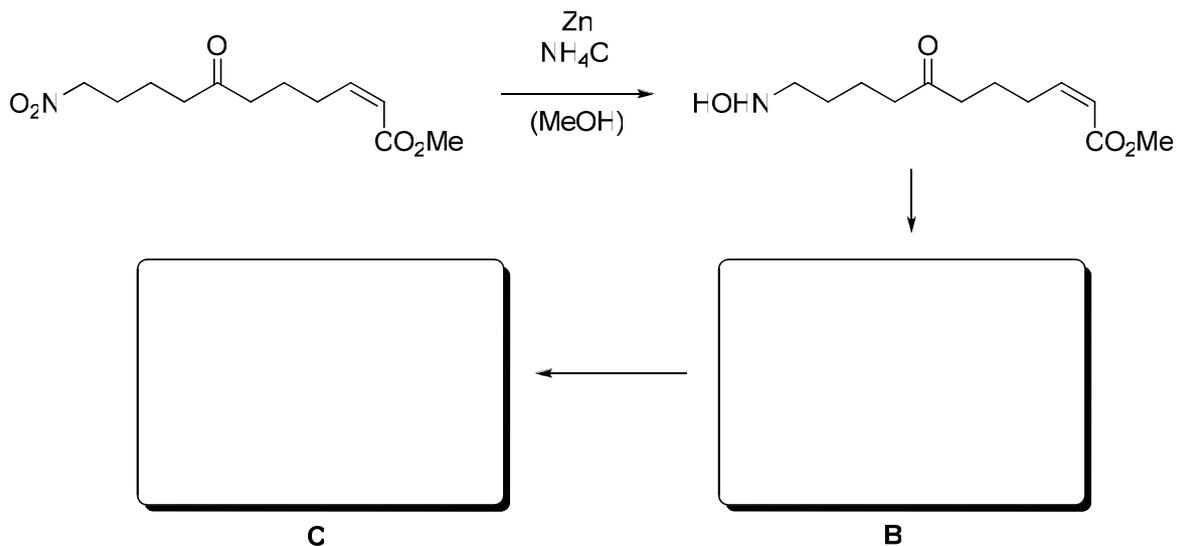
b) Ergänzen Sie folgende Sequenz. Geben Sie das zu erwartende Hauptdiastereomer an, welches im zweiten Schritt gebildet wird. (4 Punkte)



Aufgabe 6 (4 Punkte)

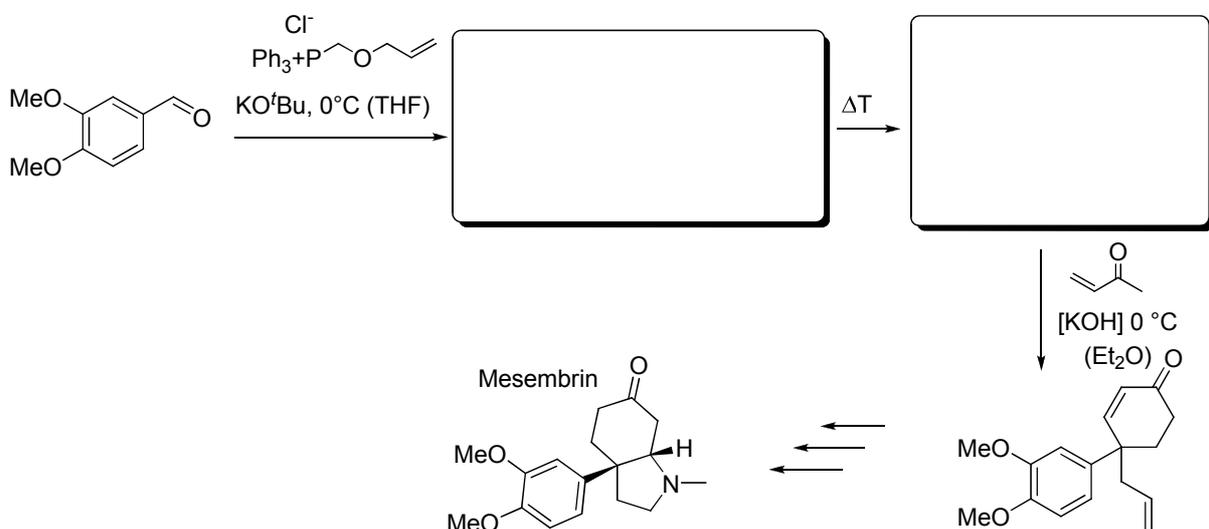
In der folgenden Reaktion wird ausgehend von einem acyclischen Vorläufer durch eine intramolekulare Cycloaddition die polycyclische Verbindung **C** gebildet, wobei **C** nur *einen* sechsgliedrigen Ring im *tricyclischen* Gerüst enthält. Geben Sie die Struktur des Intermediats **B** an, aus dem Verbindung **C** hervorgeht! Geben Sie weiterhin Verbindung **C** in der korrekten Relativkonfiguration an!

Tipp: Es entsteht das *endo*-Produkt!



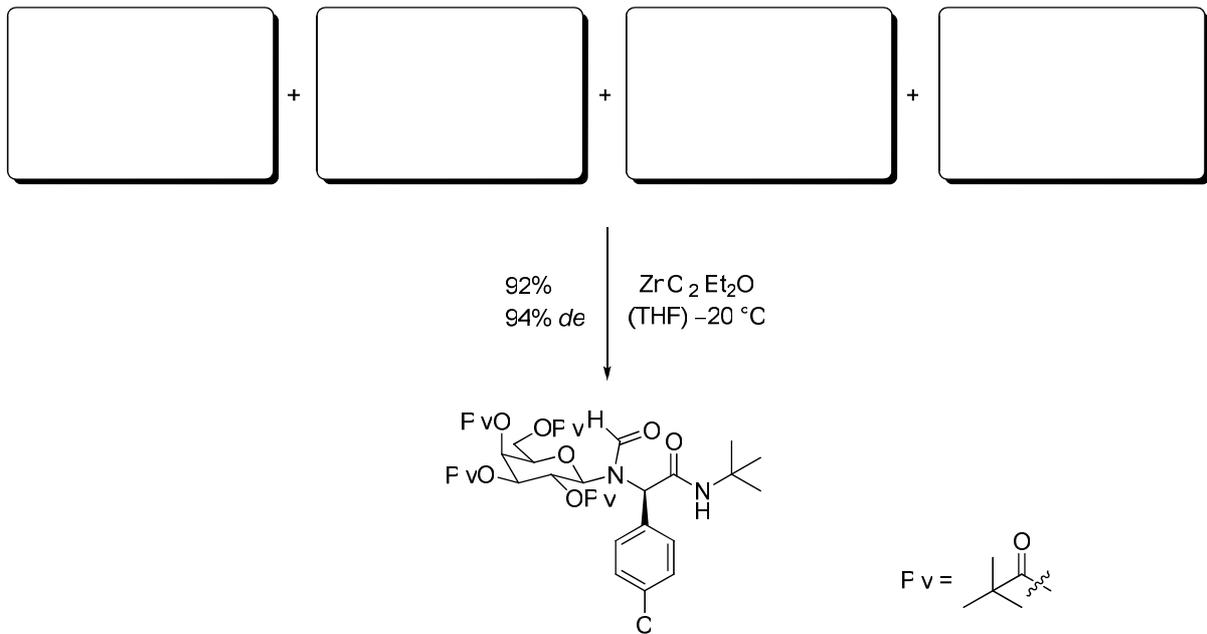
Aufgabe 7 (4 Punkte)

Bei der Synthese des Alkaloids Mesembrin wird mit folgender Sequenz begonnen. Geben Sie die Produkte der Reaktionen an.

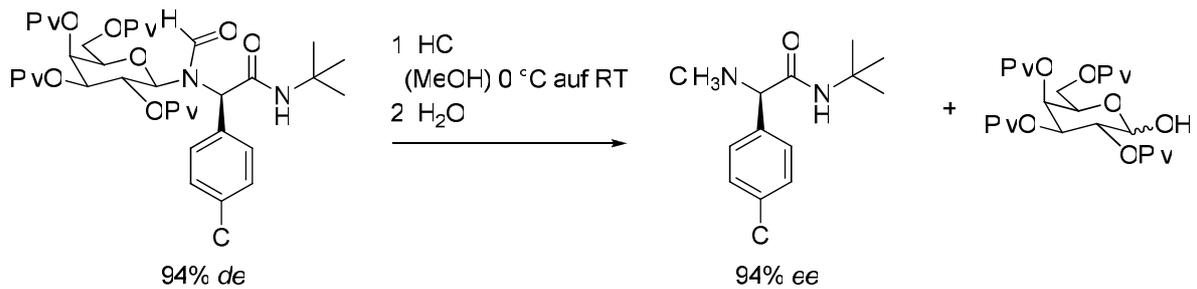


Aufgabe 8 (9 Punkte)

a) Die *Ugi*-Reaktion lässt sich zur Synthese von α -Aminosäuren nutzen. Geben Sie die Edukte dieser diastereoselektiven Mehrkomponentenreaktion an. (7 Punkte)



b) Die Synthese des (*R*)-Aminosäurederivats wird durch folgende Sequenz vervollständigt:

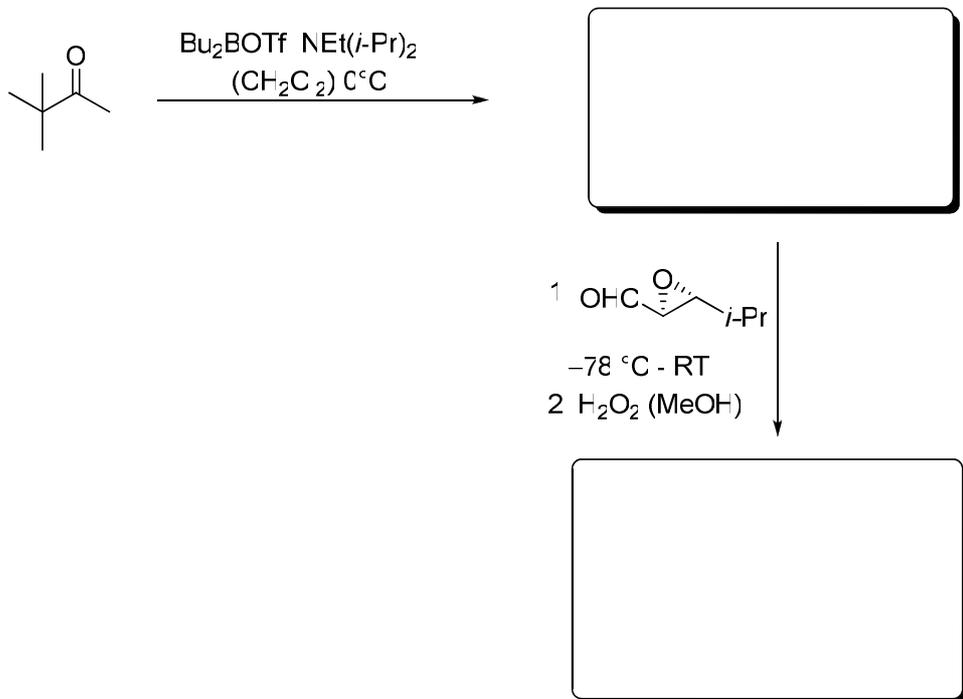


Die in diesem Schritt ebenfalls anfallende Galactose lässt sich leicht reisolieren und in eine der Ausgangsverbindungen aus Aufgabe a) überführen.

Welche Form der Stereokontrolle liegt in der diastereoselektiven *Ugi*-Reaktion aus Aufgabe a) demnach vor? (2 Punkte)

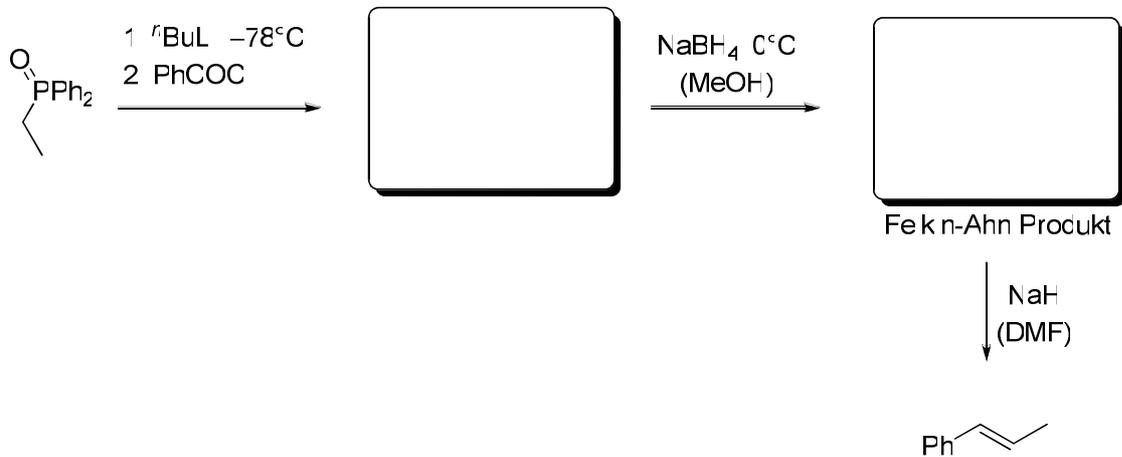
Aufgabe 9 (4 Punkte)

Geben Sie die Zwischenstufe und das Produkt an, welches im zweiten Schritt der gezeigten Reaktion unter *Felkin-Ahn*-Kontrolle gebildet wird. (4 Punkte)



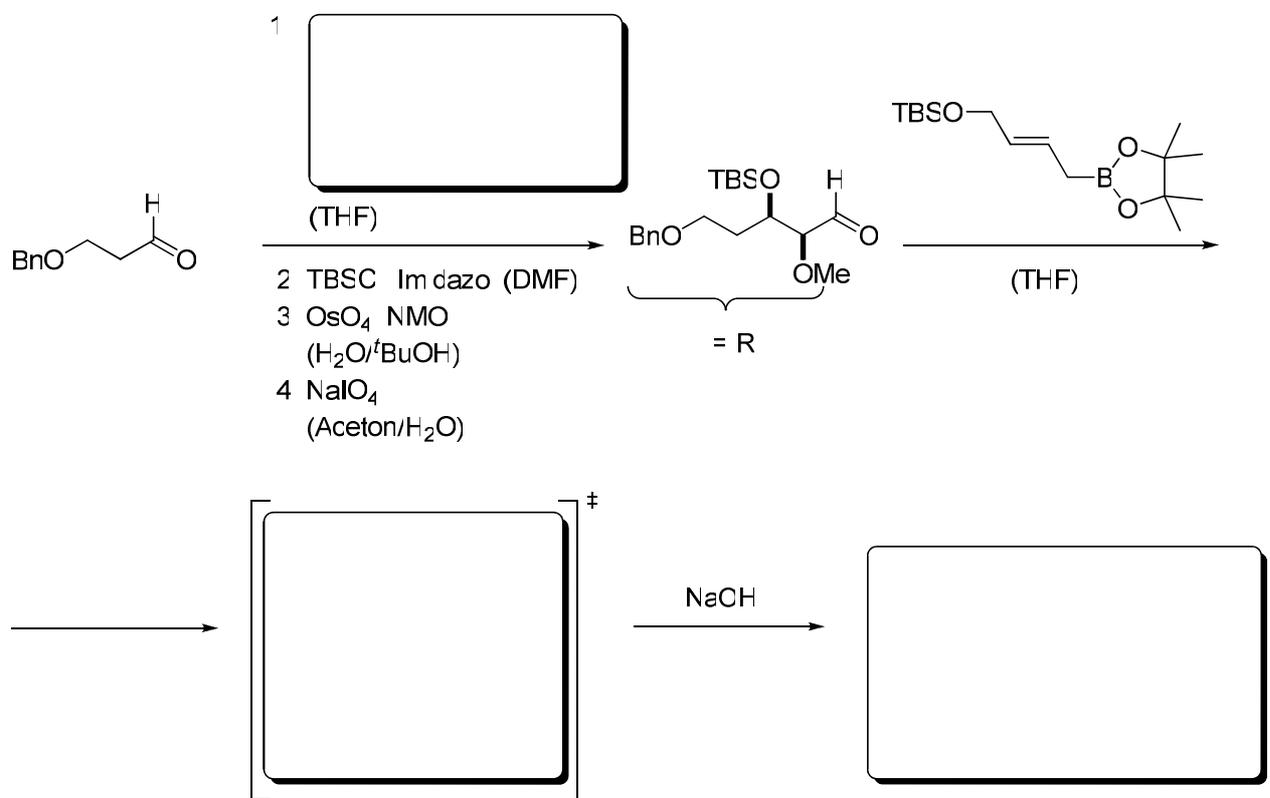
Aufgabe 10 (4 Punkte)

Die *Horner-Wittig*-Reaktion, nicht zu verwechseln mit der *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion, ist eine weitere Variante der Olefinierungsreaktionen, bei der jedoch das β -Hydroxyphosphinoxid isoliert werden kann. Geben Sie die Intermediate der folgenden Reaktionssequenz an.



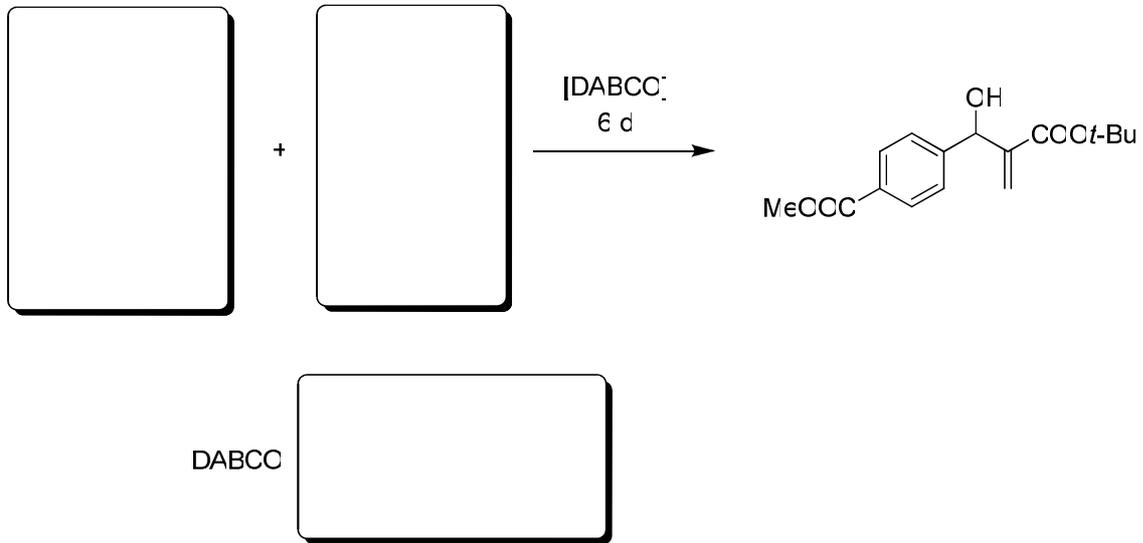
Aufgabe 11 (7 Punkte)

Vervollständigen Sie die folgende Reaktionssequenz! Schlagen Sie ein sinnvolles Borallylreagenz für die erste Allylierungsreaktion vor und geben Sie für die zweite Allylierungsreaktion den cyclischen Übergangszustand und das Produkt an! Vernachlässigen Sie für den Übergangszustand und das Produkt die chirale Induktion der Stereozentren in α - und β -Position zum Aldehyd und geben Sie die korrekte Relativkonfiguration der neugebildeten Stereozentren wieder! Hinweis: Die Produkte werden in *racemischer* Form erhalten!



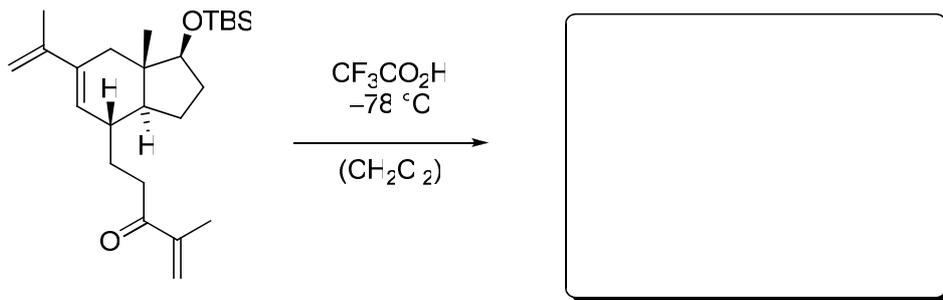
Aufgabe 12 (4 Punkte)

Ergänzen Sie sinnvoll das folgende Reaktionsschema der *Baylis-Hillman* Reaktion und geben Sie die Struktur des Katalysators an.

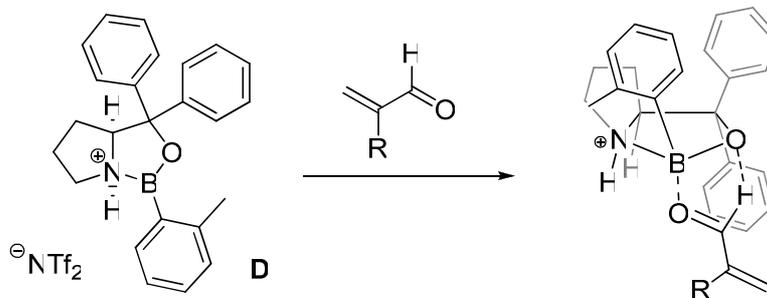
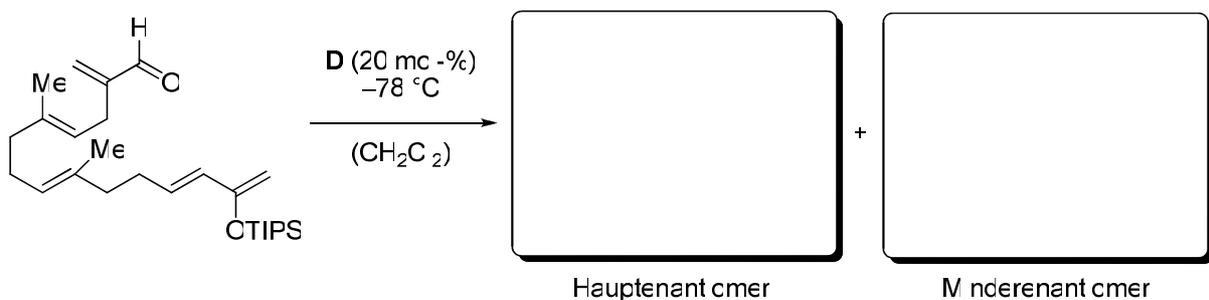


Aufgabe 13 (9 Punkte)

a) Für die folgende *Diels-Alder*-Reaktion konnte eine hohe *endo*-Selektivität der Cycloaddition durch Absenkung der Temperatur und durch Verwendung einer starken Brønsted-Säure als Katalysator erreicht werden. Geben Sie das Produkt der Reaktion in der korrekten Absolut- und Relativkonfiguration an! (4 Punkte)



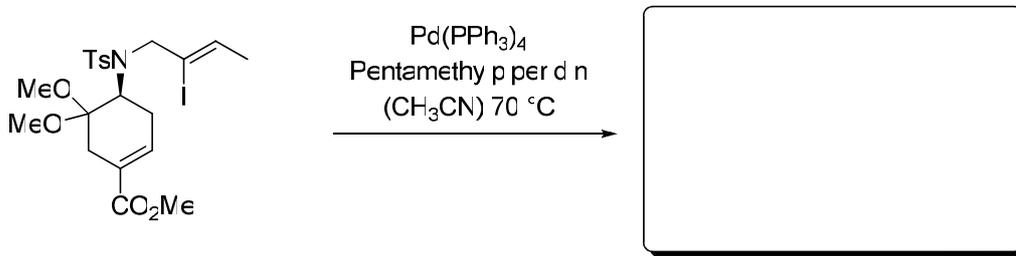
b) Eine *endo*-selektive *Diels-Alder*-Reaktion stellt auch den Schlüsselschritt in einer Synthese von Dolabellatrienon dar, wobei das Substrat durch die chirale Lewissäure **D** aktiviert wird. Durch die chirale Induktion wird von zwei möglichen Enantiomeren beinahe ausschließlich eines gebildet. Geben Sie die Struktur der beiden Enantiomere an! Entscheiden Sie anhand des abgebildeten Komplexes aus dem Oxazaborolidin und einem allgemeinen α,β -ungesättigten Aldehyd, welches Enantiomer bevorzugt gebildet wird! (5 Punkte)



Aufgabe 14 (16 Punkte)

Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an. (Relativkonfiguration beachten!)

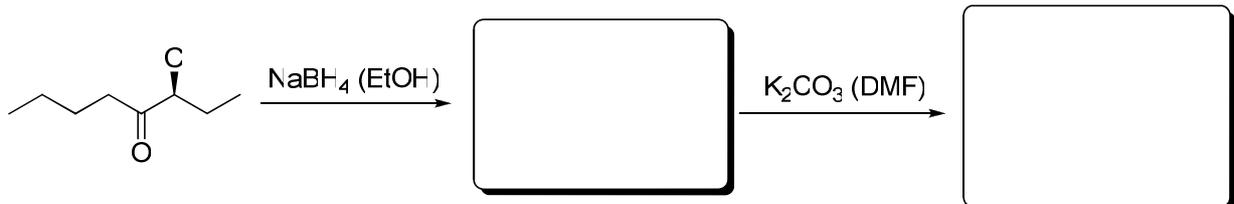
a)



Name der Reaktion

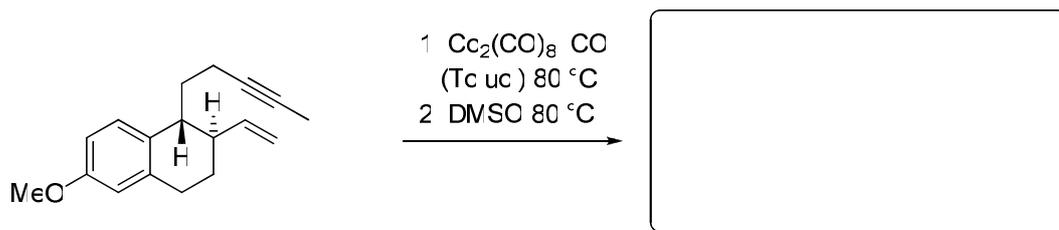
(3 Punkte)

b)



(4 Punkte)

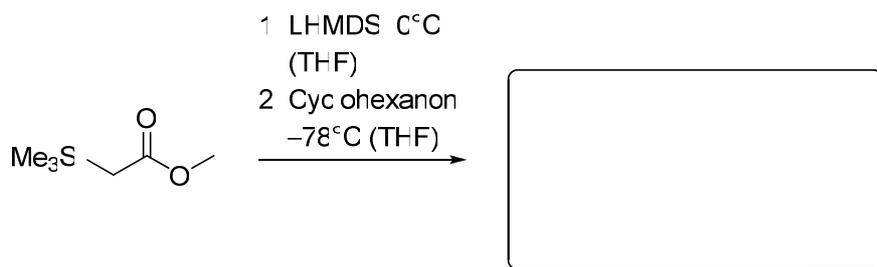
c)



Name der Reaktion

(3 Punkte)

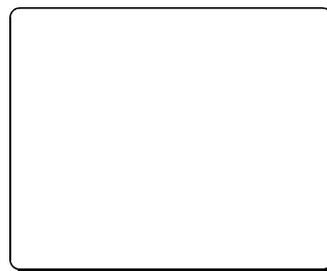
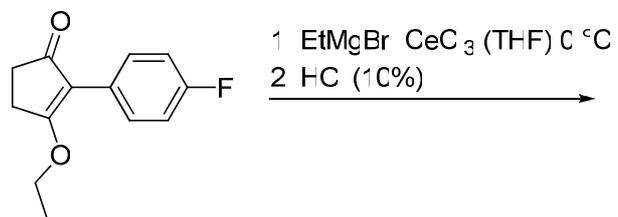
d)



Typ der Reaktion

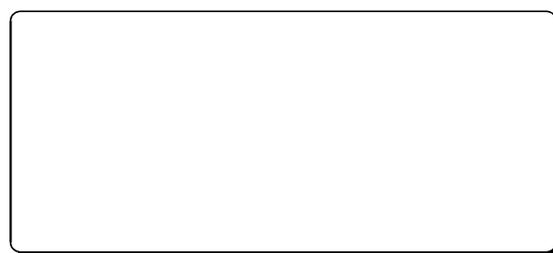
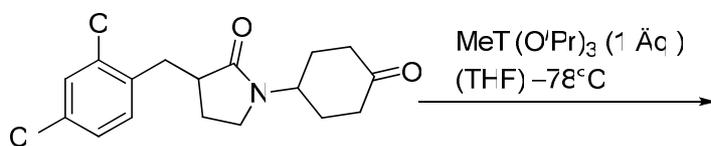
(2 Punkte)

e)



(2 Punkte)

f)



(2 Punkte)