

Organische Chemie III

Sommersemester 2014 – Technische Universität München

Klausur am 30.07.2014

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt 10 Blättern (Deckblatt plus 9 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	Σ
9	6	3	12	7	9	5	7	10	10	8	9	5	100

Aufgabe 1 (9 Punkte)

a) Die unten gezeigte Verbindung **1** wird mit $n\text{BuLi}$ umgesetzt. Zeichnen Sie den Übergangszustand sowie die bevorzugte Angriffsrichtung des Nucleophils, welche die Diastereoselektivität der Reaktion erklärt, und das daraus resultierende Produkt. (5 Punkte)



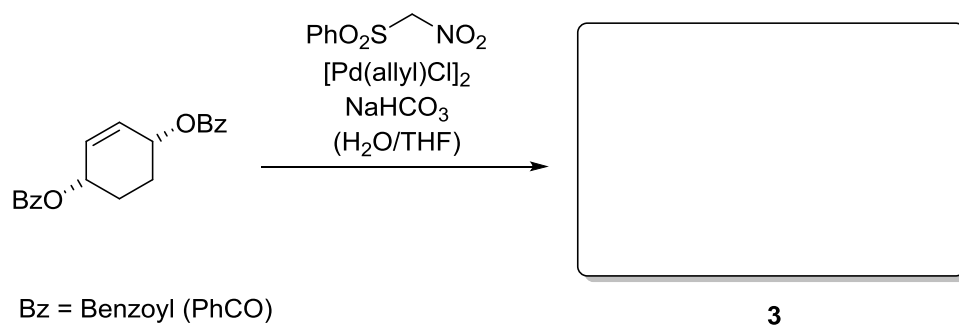
b) Wodurch wird in diesem Fall die Diastereoselektivität induziert? (1 Punkt)

- 1,3-Allylspannung Chelatisierung Felkin-Anh Kontrolle Evans-Auxiliar
-

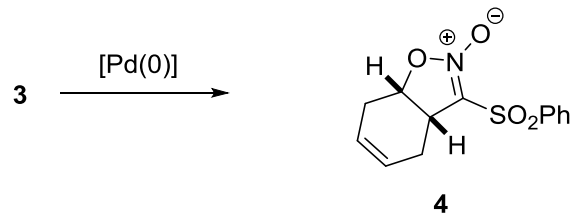
c) Erklären Sie kurz mit Stichworten wie ausgehend von **2** das zuvor gebildete Stereozentrum in zwei Reaktionsschritten invertiert werden kann. Wie heißt dieser Vorgang? (3 Punkte)

Aufgabe 2 (6 Punkte)

a) Geben Sie das zu erwartende Produkt **3** an, das im ersten Schritt der folgenden Palladium-katalysierten Allylierungsreaktion entsteht. Beachten Sie lediglich die Relativkonfiguration. (3 Punkte)

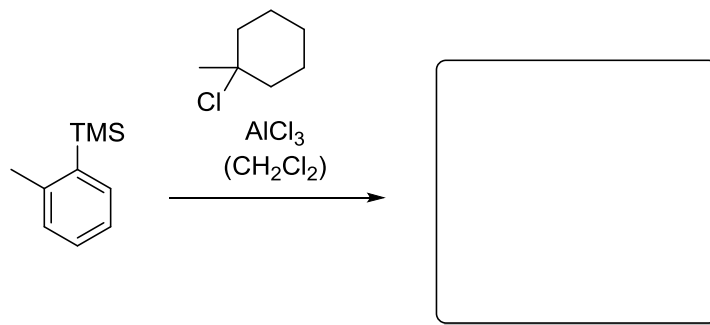


b) Unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen reagiert Verbindung **3** weiter, und es wird Verbindung **4** als Produkt der Reaktion isoliert. Erklären Sie die Bildung von **4** indem Sie den Mechanismus der Reaktion darstellen. (3 Punkte)



Aufgabe 3 (3 Punkte)

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und bezeichnen Sie den Effekt, der die Regioselektivität des elektrophilen Angriffs erklärt!

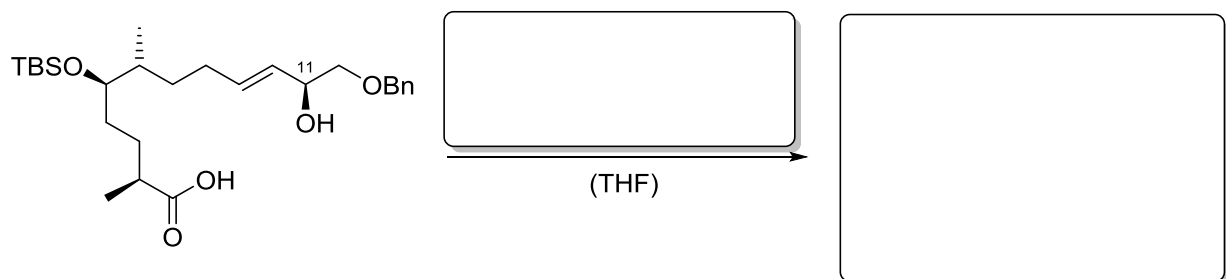


Erklärung für Regioselektivität:

Aufgabe 4 (12 Punkte)

In der Synthese von *Amphidinolid W* wurde die gezeigte Hydroxycarbonsäure in ein Makrolacton überführt.

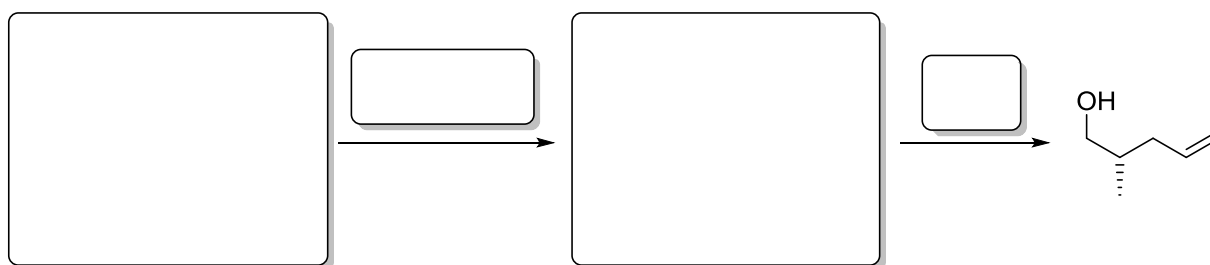
a) Zeichnen Sie das Produkt und geben Sie geeignete Bedingungen für diese Umsetzung an. (3 Punkte)



Bn = Benzyl

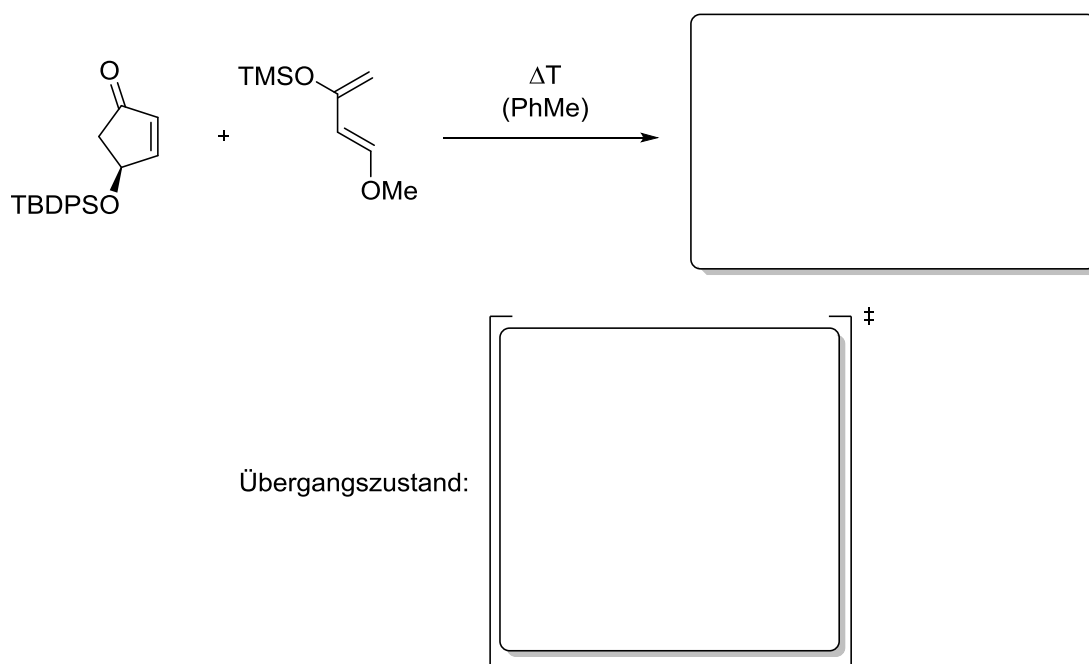
b) Welche Methode würden Sie wählen, wenn Sie den an C11 epimeren Alkohol in das gleiche Makrolakton überführen sollten? Nennen Sie auch die geeigneten Reagenzien. (2 Punkte)

c) Eine der Vorstufen zum oben dargestellten Molekül ist der unten gezeigte α -chirale Alkohol. Wie würden Sie diesen ausgehend von einer Auxiliar-gekoppelten Propionsäure ($X^*OCCH_2CH_3$) herstellen? Was ist X^* ? (7 Punkte)



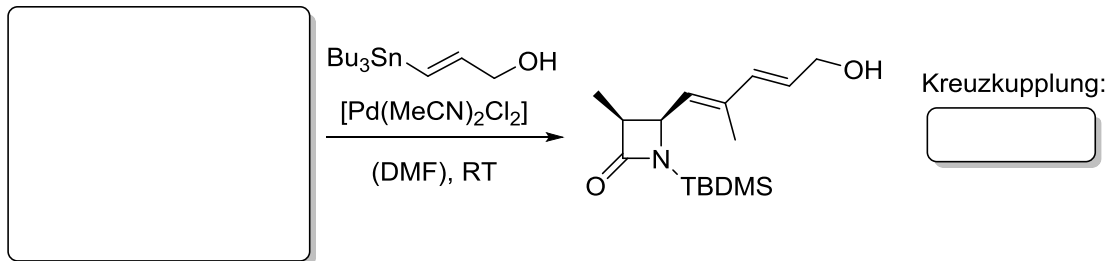
Aufgabe 5 (7 Punkte)

Geben Sie das Produkt der folgenden intermolekularen, *endo*-selektiven Diels-Alder-Reaktion an. Beachten Sie dabei die Regioselektivität und die faciale Diastereoselektivität und leiten Sie die Konfiguration des Produkts ab. Zeichnen Sie weiterhin die bevorzugte Anordnung der Reaktionskomponenten im Übergangszustand.

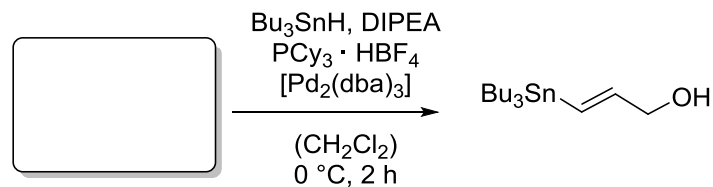


Aufgabe 6 (9 Punkte)

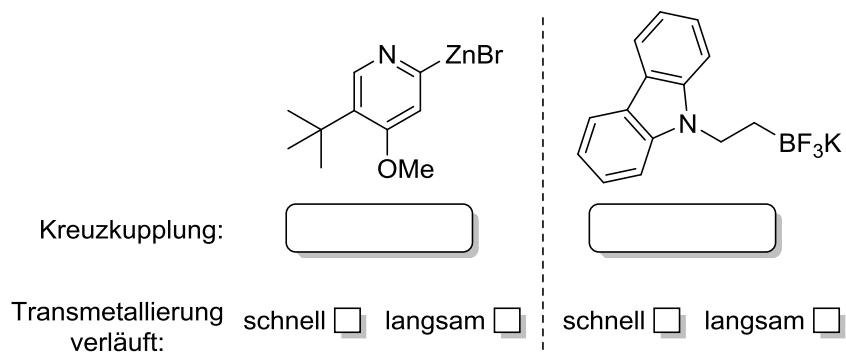
a) Geben Sie das Edukt der folgenden Kreuzkupplung an. Um welche Kreuzkupplung handelt es sich hier? (3 Punkte)



b) Aus welcher Ausgangsverbindung kann das benötigte Vinylstannan unter den angegebenen Bedingungen hergestellt werden? (2 Punkte)

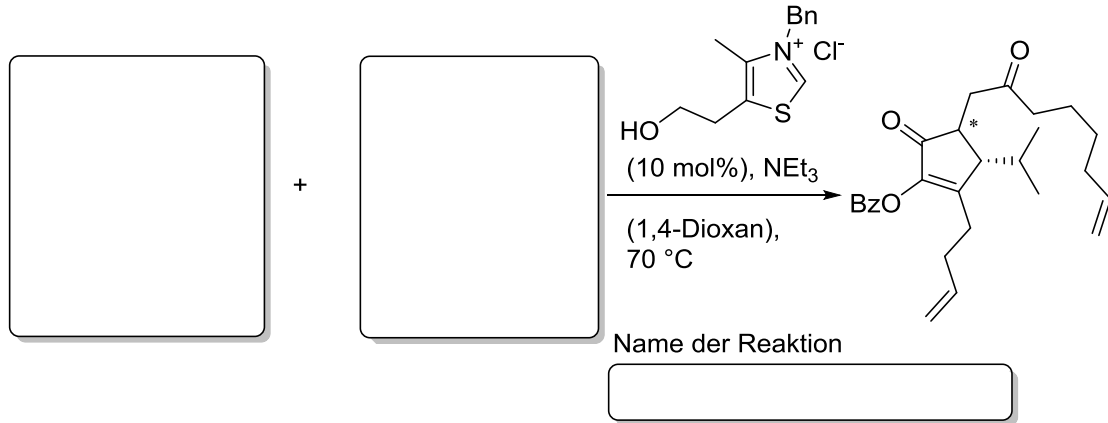


c) Nennen Sie den Namen der Kreuzkupplung, in der die gezeigten Organometall-Reagenzien eingesetzt werden und schätzen Sie die relativen Geschwindigkeiten des Transmetallierungsschritts im Vergleich zur oxidativen Addition ab. (4 Punkte)



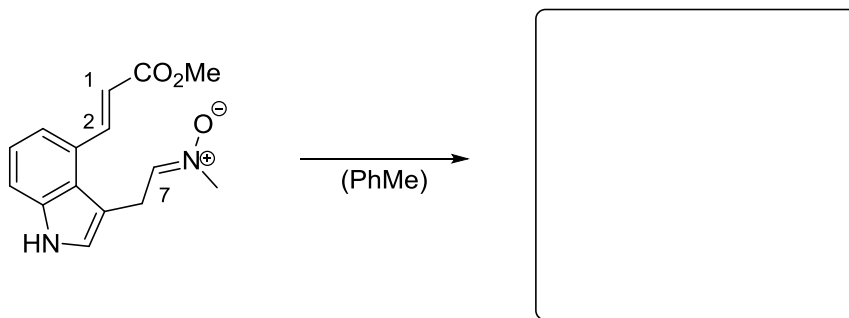
Aufgabe 7 (5 Punkte)

Im Folgenden ist eine Reaktionssequenz des Naturstoffs *Roseophilin* aufgezeigt. Ergänzen Sie die Edukte im Reaktionsschema. Um welche Namensreaktion handelt es sich bei der Reaktion?



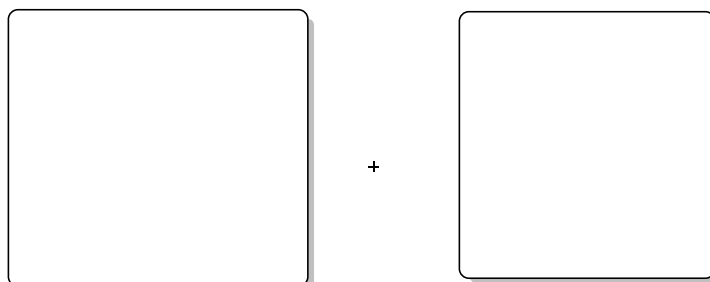
Aufgabe 8 (7 Punkte)

Zeichnen Sie das Produkt der folgenden intramolekularen [3+2]-Cycloaddition! Geben Sie die Relativkonfiguration an der Position *C1* und *C2* im Produkt an, und vernachlässigen Sie das Stereozentrum, das an Position *C7* entsteht! Wie lautet der Name des 1,3-Dipols? Schlagen Sie die Ausgangsverbindungen zur Synthese des 1,3-Dipols vor!



Name des 1,3-Dipols:

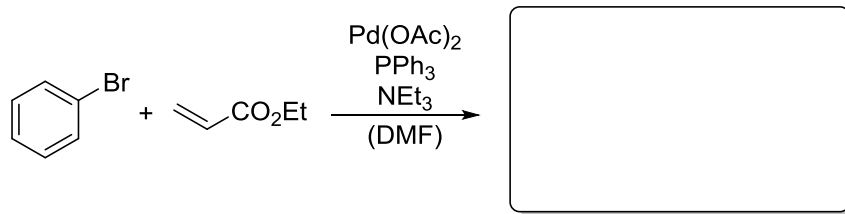
Ausgangsverbindungen für 1,3-Dipol:



Aufgabe 9 (10 Punkte)

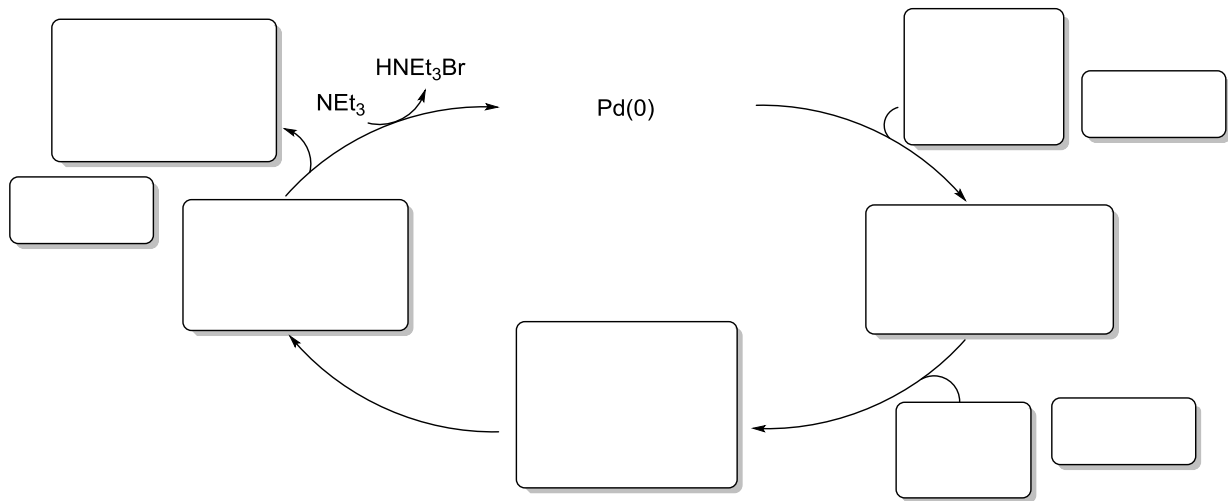
Zeichnen Sie das Produkt der folgenden Umsetzung und nennen Sie den Namen der Reaktion.

a) (3 Punkte)



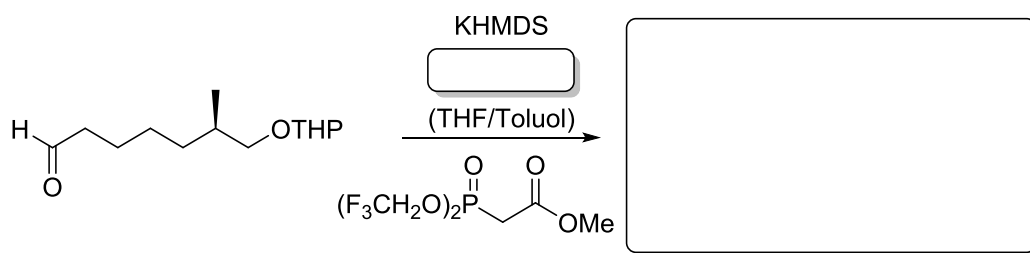
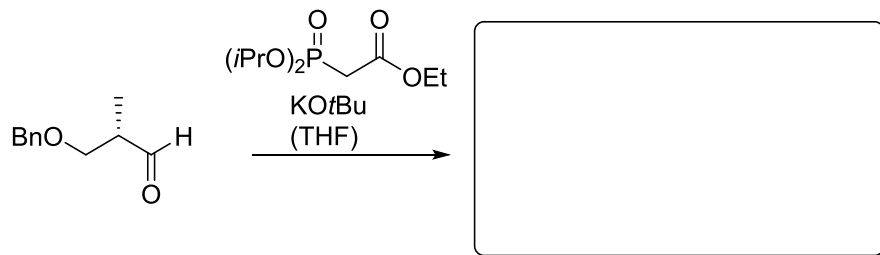
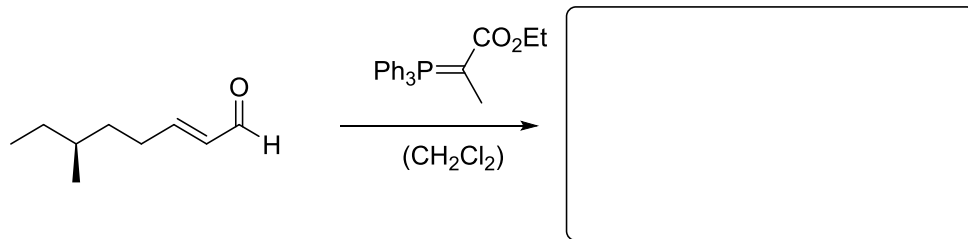
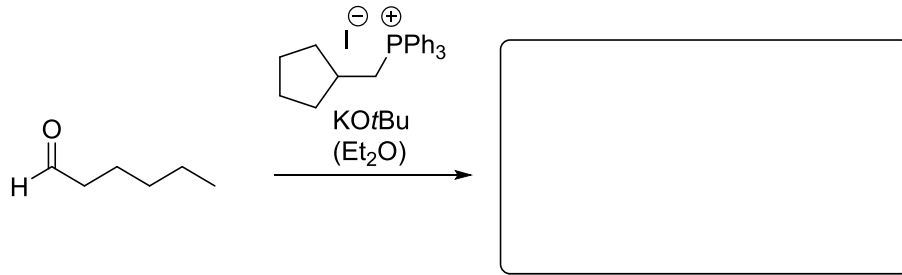
Name der Reaktion:

b) Reaktionen wie in a) verlaufen über den unten angegebenen Katalysezyklus. Ergänzen Sie Intermediate und benennen Sie auch die einzelnen Schritte anhand der in b) verwendeten Reagenzien. (7 Punkte)



Aufgabe 10 (10 Punkte)

Geben Sie die Produkte folgender Olefinierungsreaktionen an. Achten Sie dabei insbesondere auf die richtige Stereoselektivität. Nennen Sie den Namen der letzten Reaktion. Welches Additiv wird hier üblicherweise benötigt? (10 Punkte)

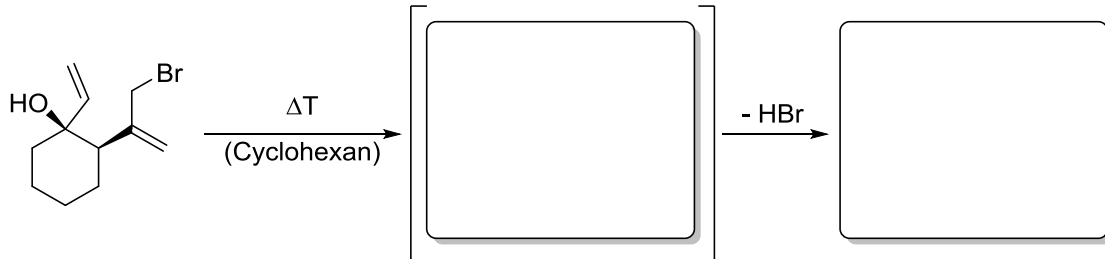


Namensreaktion:



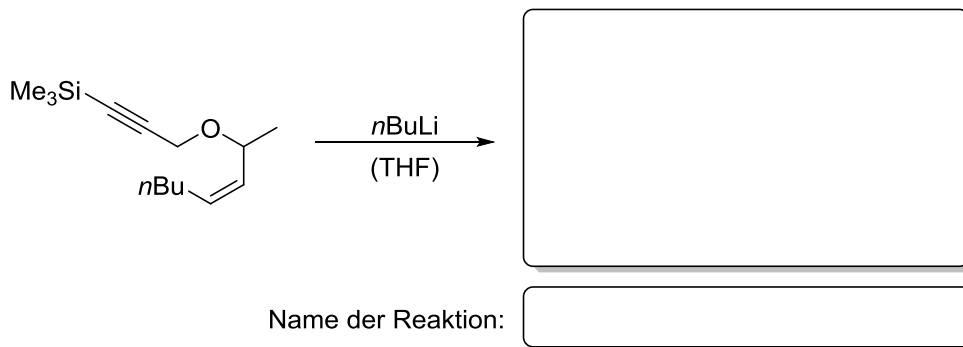
Aufgabe 11 (8 Punkte)

a) Vinylalkohole des unten stehenden Typs liefern beim Erwärmen ein Stereoisomer, welches *in situ* in einer S_N2' -Alkylierung weiterreagiert. Geben Sie das erwartete Primärprodukt sowie das Endprodukt der Sequenz an. (5 Punkte)



b) In einer Totalsynthese wird der gezeigte Allylether mit $nBuLi$ umgesetzt. Geben Sie das erhaltene Produkt an. Wie heißt diese Reaktion? (3 Punkte)

Hinweis: Eventuell gebildete Stereozentren brauchen nicht definiert zu werden.

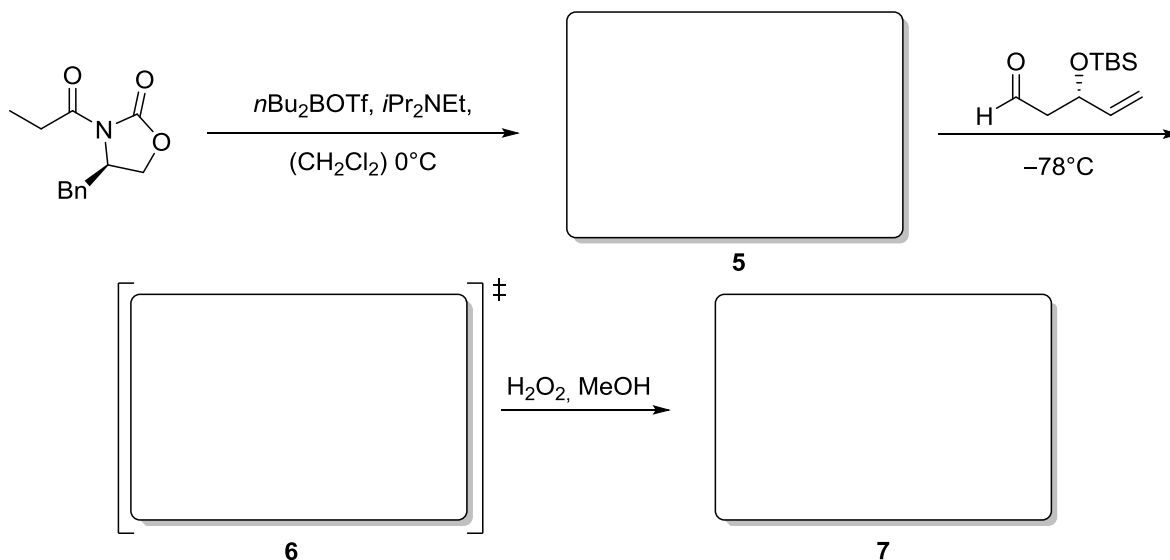


Aufgabe 12 (9 Punkte)

In der unten stehenden Synthese wird eine Auxiliar-basierte Aldolreaktion verwendet.

a) Geben Sie zunächst den Namen des verwendeten Auxiliars an. Aus welcher Aminosäure kann das Auxiliar hergestellt werden? (2 Punkte)

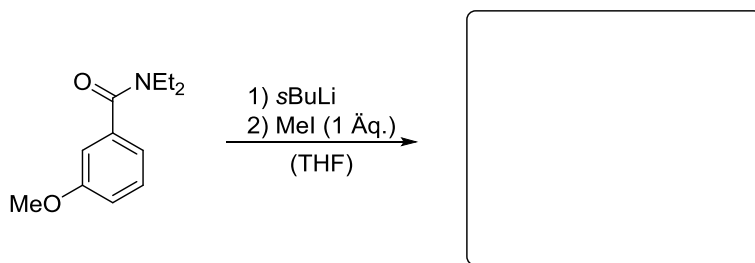
b) Geben Sie nun die Struktur des Intermediats **5** an, welches im Folgenden mit dem gegebenen Aldehyd umgesetzt wird. Skizzieren Sie den durchlaufenen Übergangszustand, aus dem die Stereoselektivität der Reaktion ersichtlich ist. Geben Sie außerdem das Produkt **7** an. (7 Punkte)



Aufgabe 13 (5 Punkte)

Zur Darstellung von Aryldonor-Syntheseäquivalenten existieren, abhängig vom Substrat, verschiedene Möglichkeiten. Die entstehenden Intermediate werden dabei oftmals sofort weiter umgesetzt oder reagieren selbst in einer intramolekularen Reaktion zum entsprechenden Produkt.

a) Geben Sie das zu erwartende Hauptprodukt der folgenden Reaktion an. (2 Punkte)



b) In der gezeigten Sequenz wird nach Zugabe von $n\text{BuLi}$ das unten stehende Produkt erhalten. Geben Sie ein Intermediat der Reaktion an. (3 Punkte)

