

Organische Chemie III

Sommersemester 2017 – Technische Universität München

Klausur am 14.08.2017

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

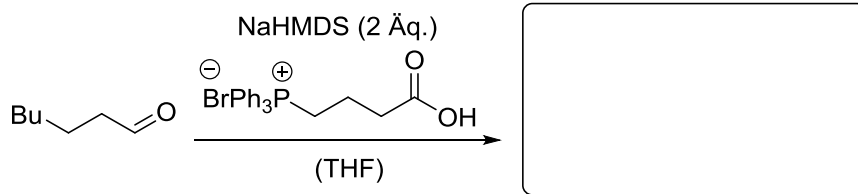
Hinweise zur Klausur:

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 | 14 | 15 | Σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 6 | 9 | 4 | 5 | 4 | 4 | 8 | 10 | 10 | 4 | 5 | 8 | 5 | 18 | 100 |

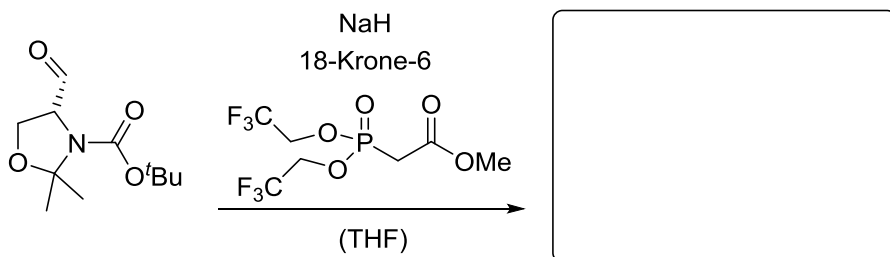
Aufgabe 1 (8 Punkte)

- a) Im Zuge einer Studie zur antimykobakteriellen Aktivität wurden 1-Methyl-2-alkenyl-4(1*H*)-chinolone synthetisiert. Die Chinolone wurden mit langkettigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen derivatisiert. Die dafür notwendigen Alkene wurden auf ähnliche Art und Weise wie in der unten gezeigten Sequenz gewonnen. Ergänzen Sie das Produkt und benennen Sie die gezeigte Reaktion.



Name:

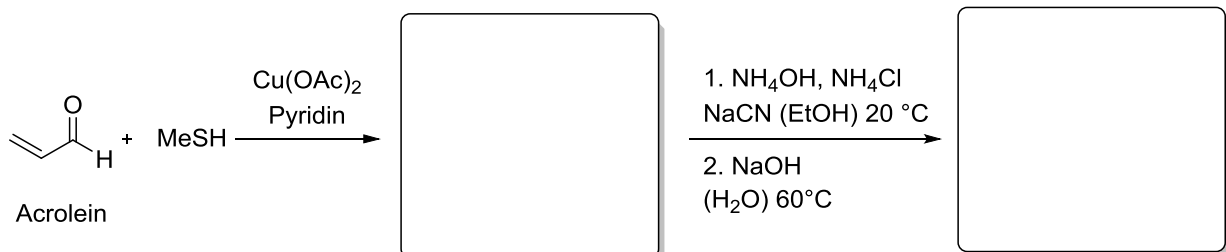
- b) Für eine biochemische Studie zu N-Methyl-D-aspartat(NMDA)- und nicht-NMDA-Rezeptoren wurden cyclopropanierte L-Glutamat-Derivate synthetisiert. Die gezeigte Sequenz diente der Gruppe von *Ohfune* als Vorstufe für die Zielverbindungen. Um welche Reaktion handelt es sich hierbei? Ergänzen Sie das Produkt.



Name:

Aufgabe 2 (6 Punkte)

Die meisten Aminosäuren werden im industriellen Maßstab durch Extraktion, enzymatische Methoden oder Fermentation hergestellt. Nur eine essentielle Aminosäure wird aus petrochemischen Rohstoffen gewonnen. Geben Sie das Intermediat und das Produkt der industriellen Synthese an. Wie heißt die zweite Reaktion und die erhaltene Aminosäure? (Hinweis: Das Thiol addiert an Acrolein im Sinne einer Michael-Addition.)

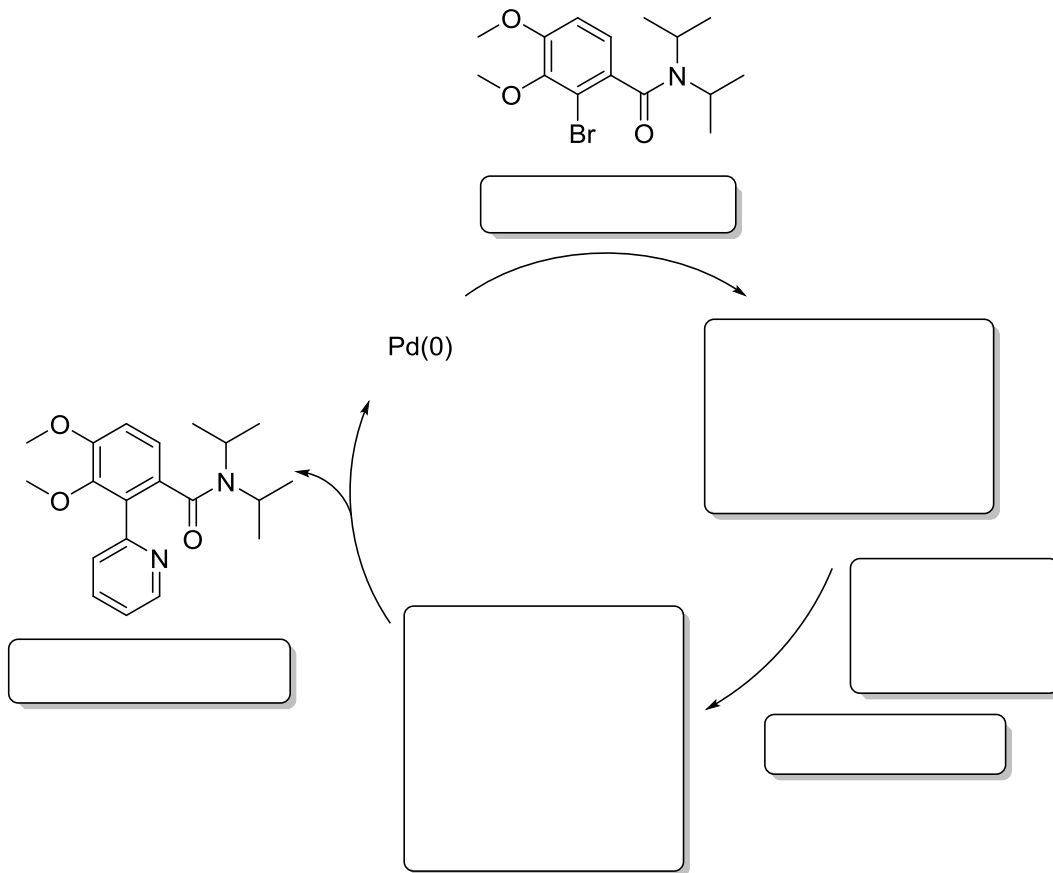


Name der Reaktion:

Name der Aminosäure:

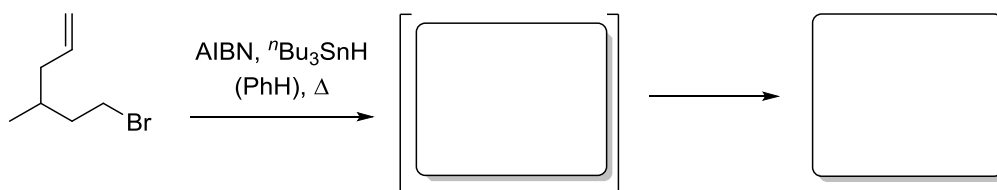
Aufgabe 3 (9 Punkte)

Unten sehen Sie den unvollständigen Katalysezyklus einer Negishi-Kreuzkupplung. Ergänzen Sie in den großen Kästchen Intermediate und in den kleinen Kästchen den Namen der jeweiligen Teilreaktion.



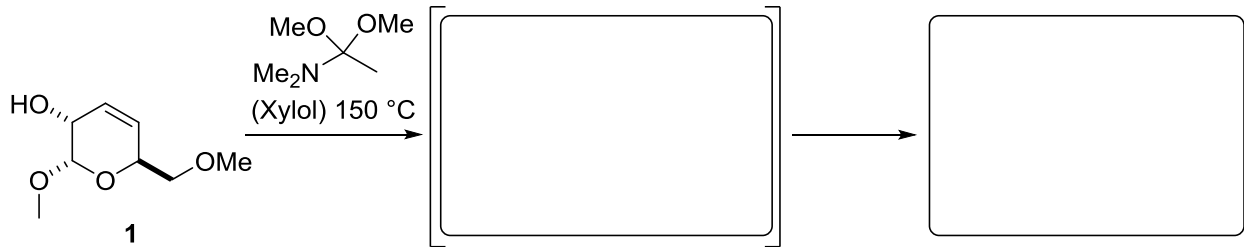
Aufgabe 4 (4 Punkte)

Die hier dargestellte Radikaladdition zum 5-*exo*-Produkt liefert selektiv ein Diastereomer. Zeichnen Sie das acyclische Intermediat in der Sesselschreibweise, sodass daraus die faciale Diastereoselektivität der Reaktion deutlich wird. Wie sieht das Produkt aus?



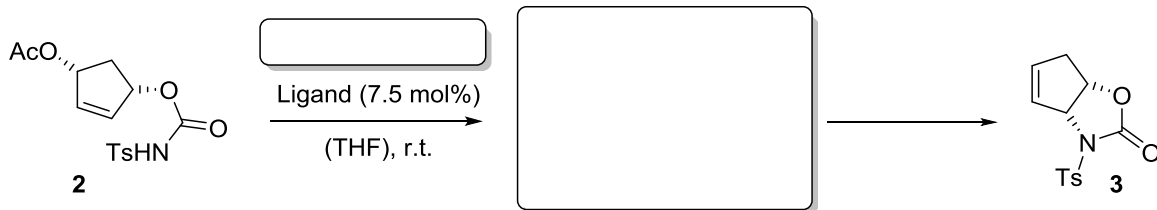
Aufgabe 5 (5 Punkte)

Das abgebildete Zuckerderivat **1** wird mit Acetamidmethylacetal umgesetzt und erhitzt. Geben Sie im ersten Schritt bitte nur das Intermediat an, welches in der Folgereaktion abreagiert.

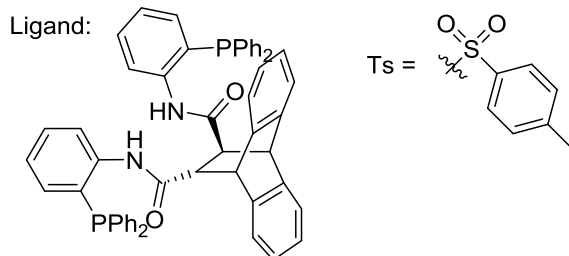


Aufgabe 6 (4 Punkte)

Das Oxazolidin-2-on **3** wird aus dem Urethan **2** durch die intramolekulare Variante einer Ihnen bekannten Reaktion erhalten. Um welche Reaktion handelt es sich und welcher Übergangsmetallkatalysator wird dafür verwendet (1 Beispiel)? Erklären Sie außerdem die Konfiguration des Produktes anhand des Intermediats vor dem Angriff des Nucleophils.

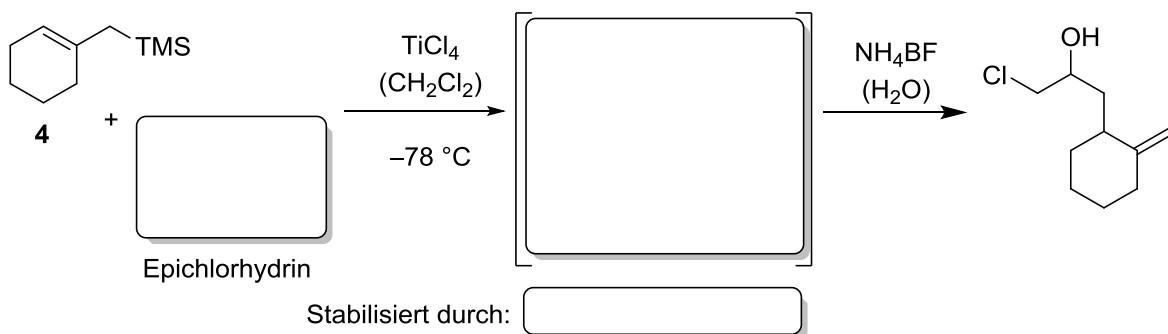


Name der Reaktion:



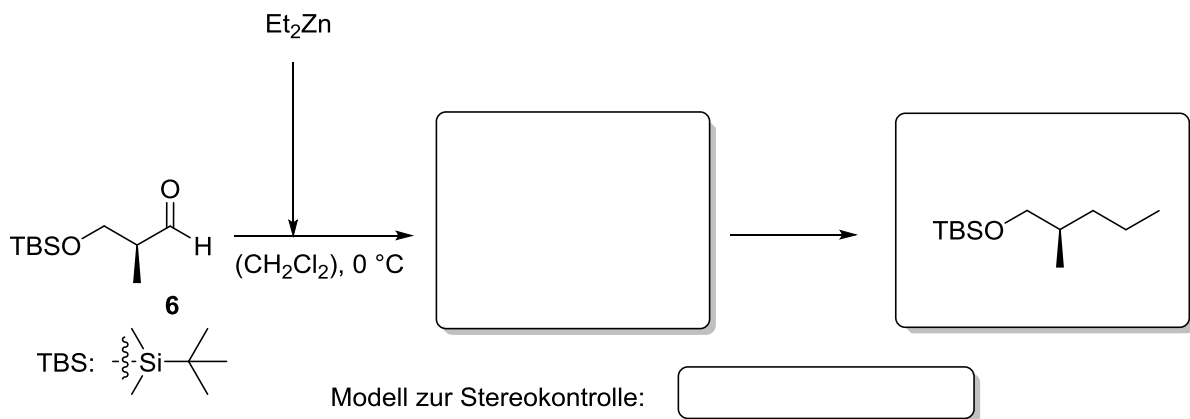
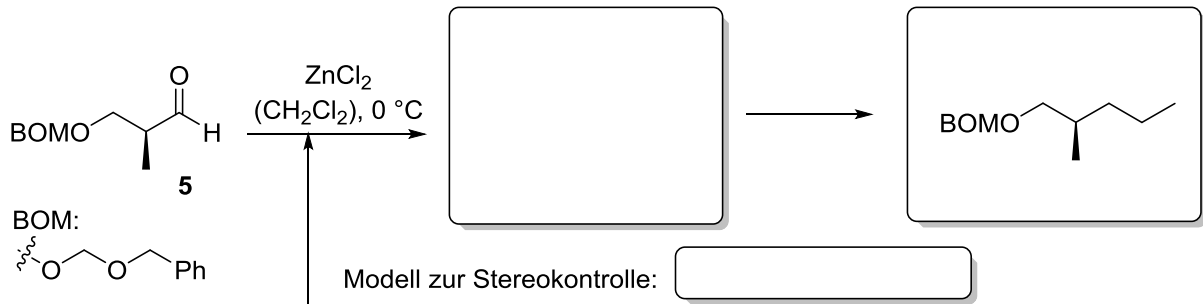
Aufgabe 7 (4 Punkte)

Epichlorhydrin (1-Chlor-2,3-epoxypropan) wird in Gegenwart von Lewis-Säuren wie TiCl_4 durch Nucleophile wie das Allylsilan **4** angegriffen und geöffnet. Erklären Sie den Verlauf der Reaktion über ein geeignetes Intermediat. Welcher Effekt ist für die Stabilisierung des Intermediats verantwortlich?



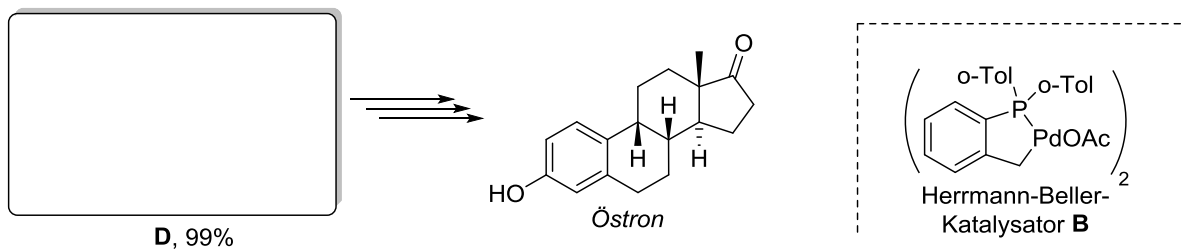
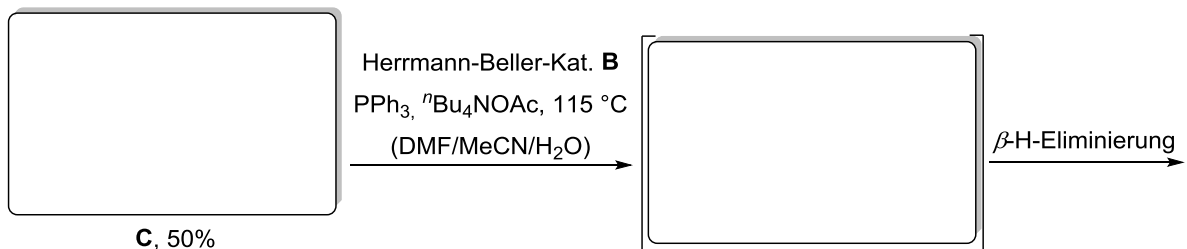
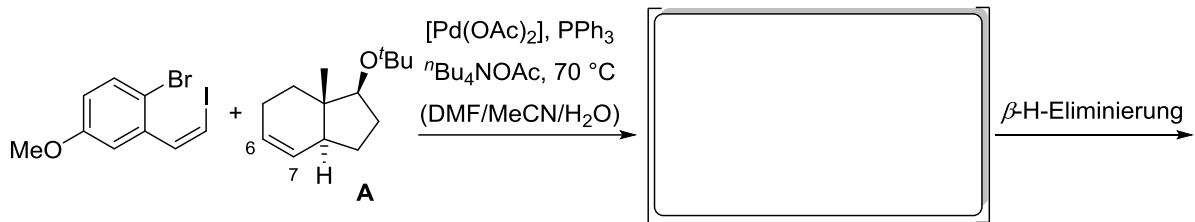
Aufgabe 8 (8 Punkte)

Bei der Syntheseplanung komplexer Moleküle gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Stereoselektivität einer Reaktion vorherzusagen. So können beispielsweise bereits vorhandene Stereozentren im Edukt die bevorzugte Bildung eines bestimmten Diastereomers induzieren. Die Addition eines Organometallreagenzes an die beiden geschützten β -Hydroxyaldehyde (**5** und **6**) verläuft in beiden Fällen mit hoher Diastereoselektivität. Erklären Sie anhand eines geeigneten Übergangszustandes, welches Diastereomer jeweils entsteht. Vervollständigen Sie die Relativkonfiguration der Produkte. Wie heißt das jeweilige Modell zur Stereokontrolle? (Hinweis: ZnEt_2 fungiert als Überträger einer nucleophilen Ethylgruppe.)



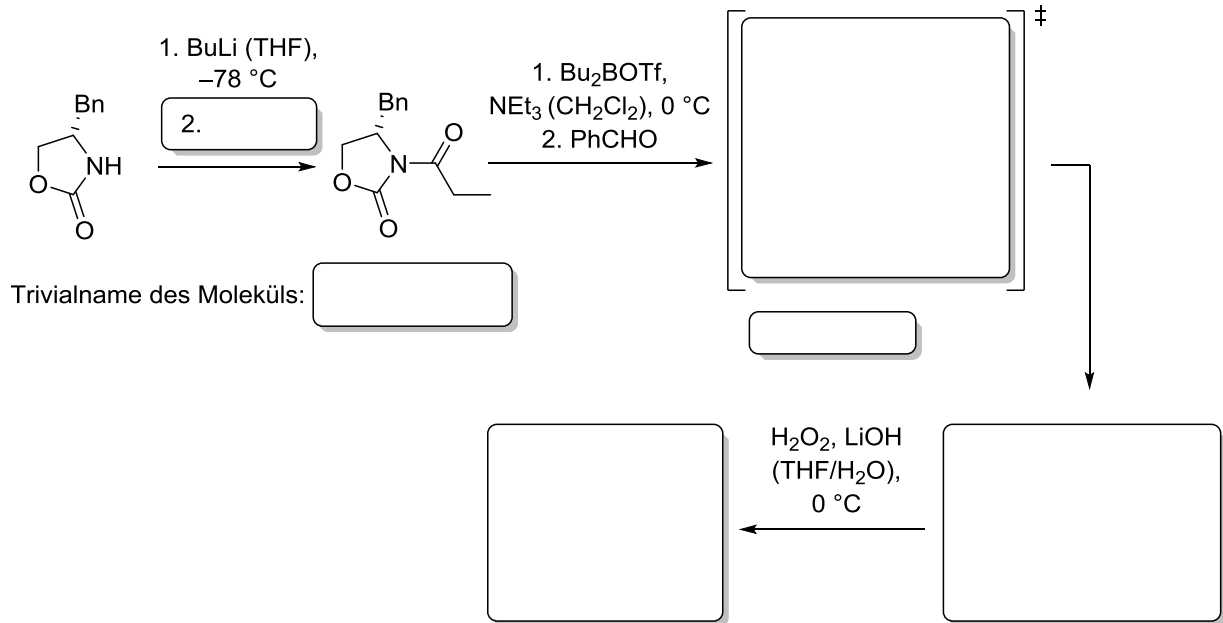
Aufgabe 9 (8 Punkte + 2 mit Stereoselektivität)

Einen originellen Weg zur Herstellung neuer Östrogenanaloga durch zwei stereoselektive Heck-Reaktionen entdecken im Jahre 1998 *Tietze et al.* an der Universität Göttingen. Die Synthese des enantiomerenreinen Östrons beginnt mit der Carbopalladierung des Bicyclus **A**, wobei das Kohlenstoffnukleophil am Kohlenstoffatom C-7 von unten angreift. Geben Sie jeweils die Intermediate der Carbopalladierung und die Intermediate der β -Eliminierung **C** und **D** an. Anmerkung: Der Herrmann-Beller-Katalysator **B** verhält sich wie eine Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$, führt jedoch zu einer kürzeren Reaktionszeit.



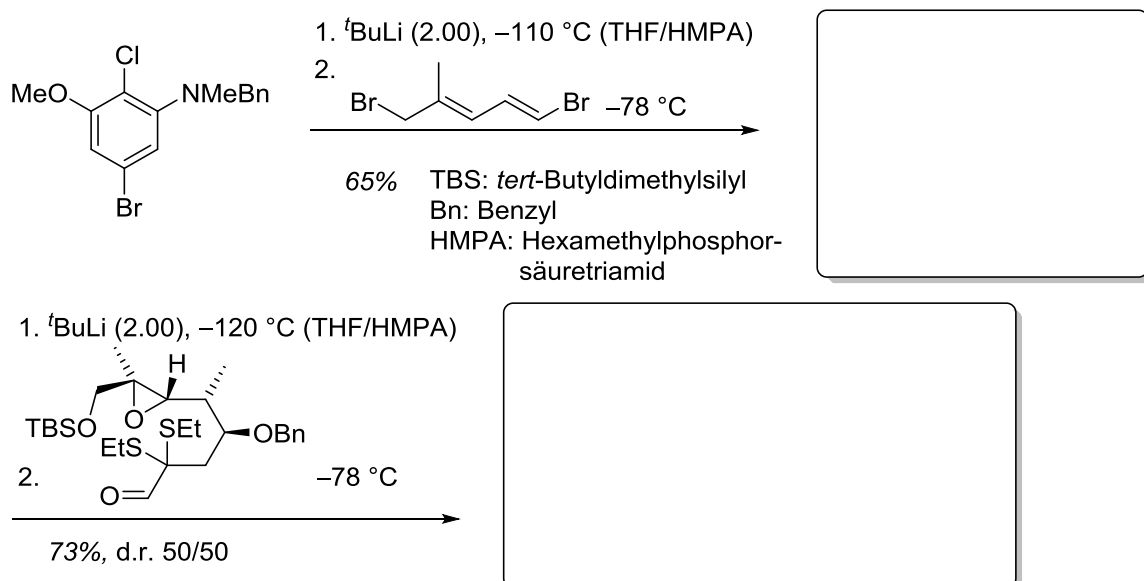
Aufgabe 10 (10 Punkte)

Die Aldol-Reaktion ist eine seit 1838 bekannte Reaktion, um C-C Bindungen aus Aldehyden und α -CH-aciden Carbonylverbindungen aufzubauen. Hierzu haben Sie in der Vorlesung mehrere Methoden kennengelernt, die Ihnen helfen, die Stereoselektivität der Aldoladdition zu kontrollieren. Sagen Sie unter Zuhilfenahme einer Ihnen bekannten Reaktionsabfolge das entstehende Produkt voraus. Ergänzen Sie das Syntheschema. Welche Konfiguration hat das intermediär gebildete Enolat? Wie wird das Molekül genannt, welches für die hohe Diastereoselektivität verantwortlich ist?



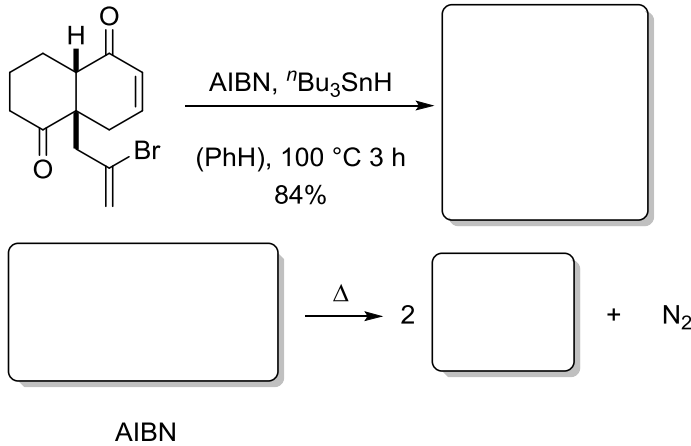
Aufgabe 11 (4 Punkte)

Die konvergente Totalsynthese von (-)-Maysin durch *A. I. Meyers et al.* im Jahr 1983 nutzt ein Dibromdien, um in nur zwei Reaktionsschritten das gesamte Kohlenstoffgerüst aufzubauen. Geben Sie das Intermediat und das Produkt ohne Berücksichtigung der Diastereoselektivität an.



Aufgabe 12 (5 Punkte)

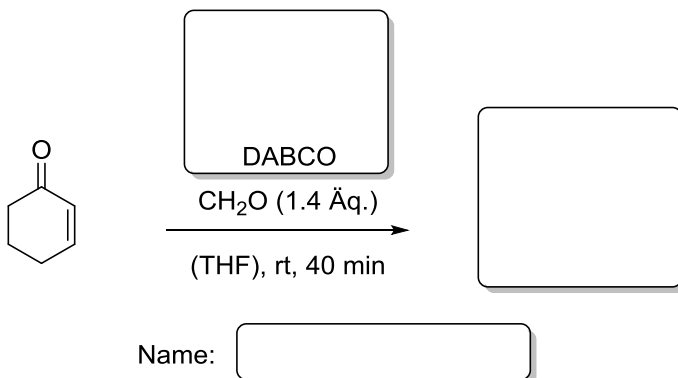
Vervollständigen Sie den gezeigten Schritt aus der Totalsynthese von Platensimycin. Zeichnen Sie zudem die Struktur des AIBN und des daraus, durch thermischen Zerfall entstehenden Radikals.



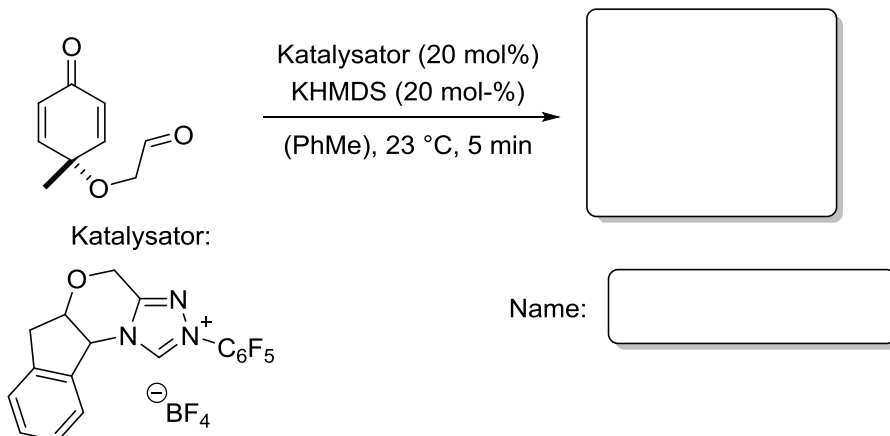
Aufgabe 13 (8 Punkte)

Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an, und benennen Sie die Reaktionen.

a) Bitte ergänzen Sie hier noch die Struktur von DABCO.

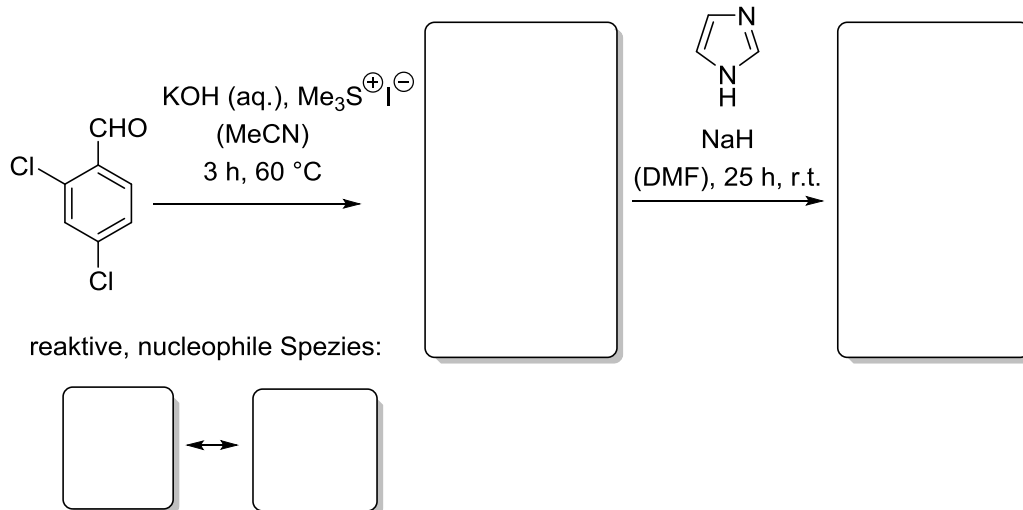


b) Hinweis: Der Katalysator reagiert analog zu einem aus der Vorlesung bekannten Thiazoliumsalz.



Aufgabe 14 (5 Punkte)

Bereits im Jahre 1958 wurde die folgende Reaktion von *Johnson* zum ersten Mal beobachtet, allerdings erst zwei Jahre später von *Corey* und *Chaykovsky* intensiv studiert. Hierbei handelt es sich um die Reaktion von Sulfonium- oder Sulfoxoniumylidenen mit Carbonylverbindungen. Bestimmen Sie das Produkt im ersten Reaktionsschritt und ergänzen sie die sich anschließende Reaktion. Geben Sie außerdem das reaktive, nucleophile Teilchen der ersten Reaktion und seine mesomere Grenzstruktur an.



Aufgabe 15 (18 Punkte)

Ergänzen Sie – in der Regel unter Berücksichtigung der Relativkonfiguration – die folgenden Reaktionen. Geben sie die fehlenden Produkte und die Struktur des Grubbs-I-Katalysators an.

