

Organische Chemie III

Sommersemester 2018 – Technische Universität München

Klausur am 31.07.2018

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

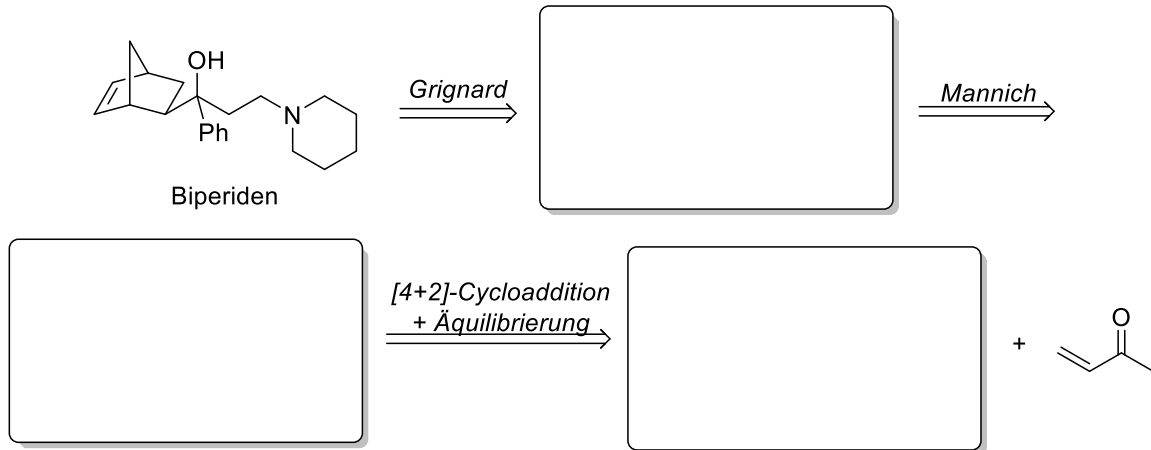
Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt 11 Blättern (Deckblatt plus 10 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 |
|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 3 | 5 | 5 | 4 | 5 | 11 | 10 | 17 | 4 | 5 | 6 | 9 | 7 | 4 | 100 |

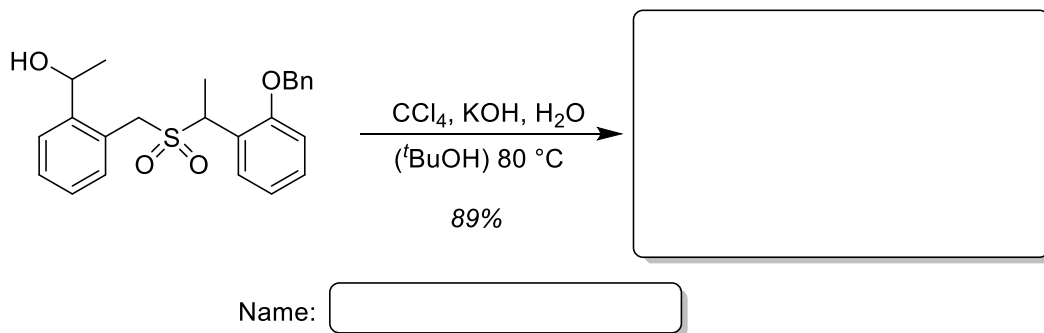
Aufgabe 1 (5 Punkte)

Biperiden hemmt cholinerge Rezeptoren und wird als Antiparkinsonmittel verwendet. Hierbei kommt das Racemat zum Einsatz. Zerlegen Sie die Zielverbindung retrosynthetisch, und ergänzen Sie die fehlenden Verbindungen.



Aufgabe 2 (3 Punkte)

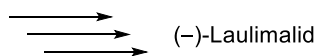
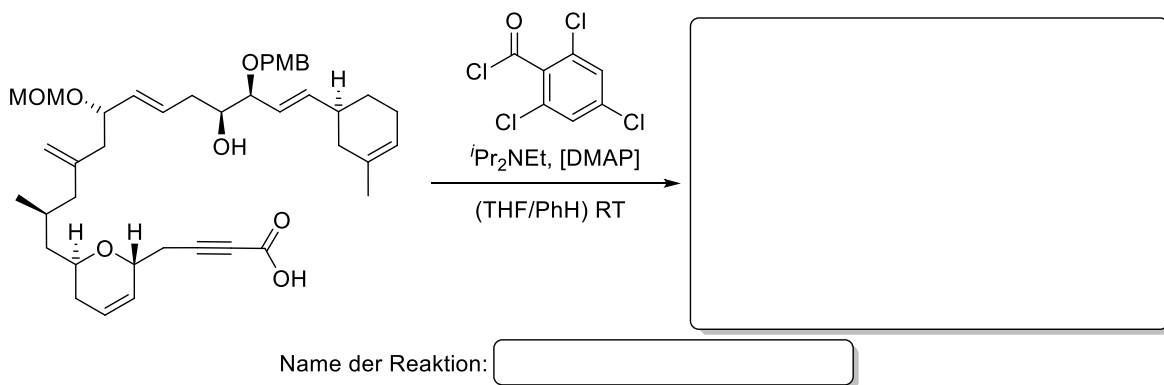
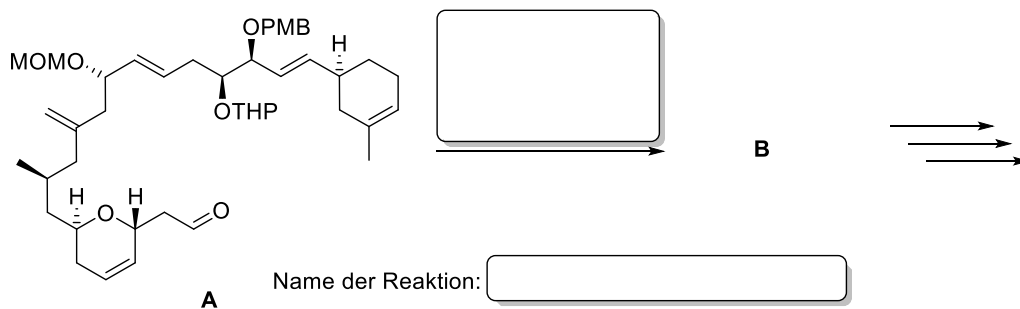
Zeichnen Sie das Produkt der hier gezeigten Umlagerung und geben Sie den Namen der Reaktion an.



Aufgabe 3 (5 Punkte)

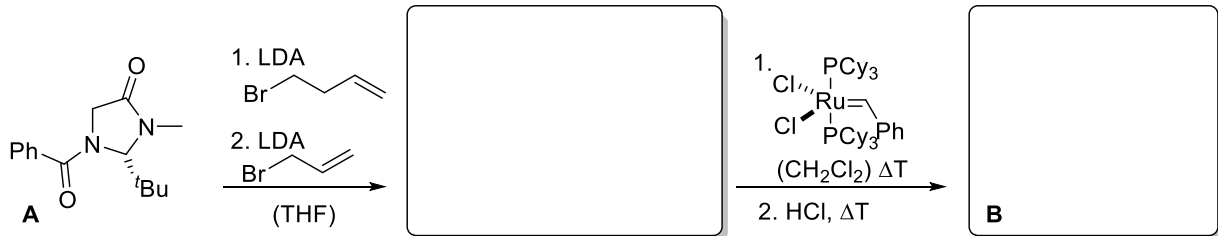
Der makrocyclische Naturstoff (-)-Laulimalid zeigte in Teststudien eine hohe Antitumor-Aktivität und wurde dadurch zu einem attraktiven Ziel in der Naturstoffsynthese. Der Gruppe um Ghosh gelang 2001 die erste Totalsynthese, bei der die Cyclisierung zum 18-gliedrigen Makrolacton den Schlüsselschritt darstellte.

Im ersten gezeigten Syntheseschritt erfolgt die Umsetzung des Aldehyds **A** zu dem terminalen Alkin **B**. Mit welcher Ihnen bekannten Namensreaktion kann diese Transformation durchgeführt werden? Ergänzen Sie Reaktionsbedingungen sowie den Namen der Reaktion. Welches Produkt erwarten Sie im zweiten dargestellten Syntheseschritt? Um welche Namensreaktion handelt es sich dabei? [PMB = *p*-Methoxybenzyl, MOM = Methoxymethyl, THP = Tetrahydropyranyl, DMAP = 4-(Dimethylamino)-pyridin]



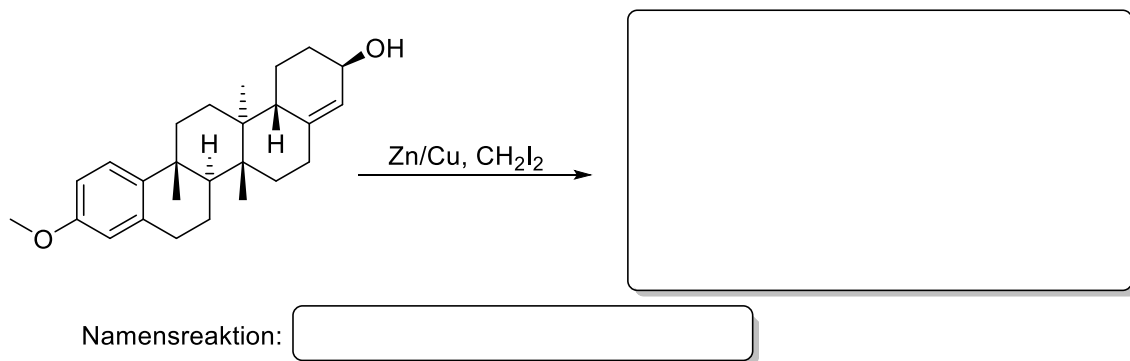
Aufgabe 4 (5 Punkte)

Zeigen Sie, wie die freie Aminosäure **B** ausgehend von der Verbindung **A** enantioselectiv synthetisiert werden kann. Geben Sie die Zwischenstufe und die Struktur von **B** an. Achten Sie auf eine stereochemisch eindeutige Darstellung.



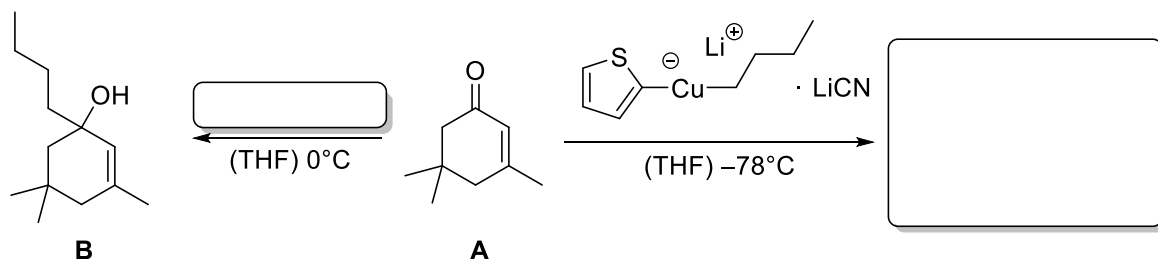
Aufgabe 5 (4 Punkte)

Geben Sie das Produkt sowie den Namen der Reaktion an. Achten Sie dabei auf die Relativkonfiguration im Produkt.



Aufgabe 6 (5 Punkte)

a) Bei der Reaktion des hier gezeigten Cyclohexenons **A** mit einem Organokupferreagenz entsteht ein Konstitutionsisomer von Cyclohexenol **B**. Wie sieht das Produkt aus? Welches Reagenz kann verwendet werden, um Cyclohexenol **B** herzustellen? Beschreiben Sie die Herstellung des verwendeten Cuprates. (5 Punkte)

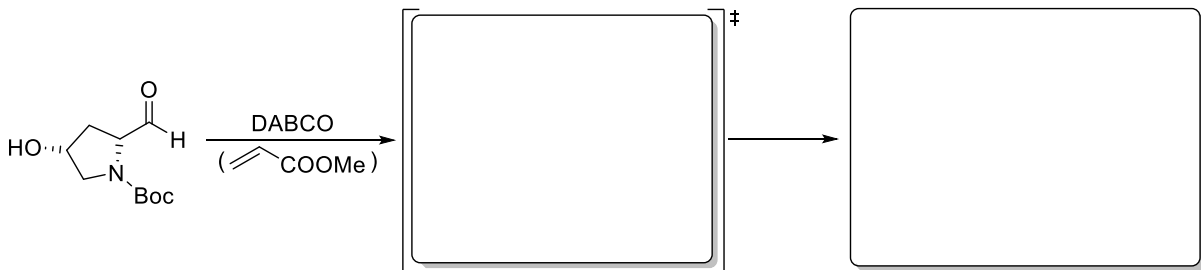


Herstellung des Cuprates:



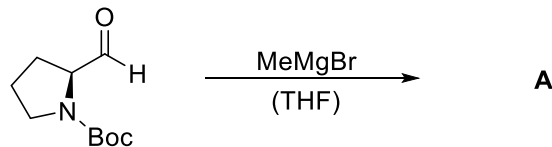
Aufgabe 7 (11 Punkte)

a) Aufgrund der leichten Zugänglichkeit von enantiomerenreinen Aminosäuren und deren Derivaten sind diese Verbindungen beliebte Ausgangsmaterialien für diastereoselektive Reaktionen. Bei der gezeigten Reaktion erfolgt die bevorzugte Bildung eines Diastereomers überraschenderweise unter *Felkin-Anh*-Kontrolle. Erklären Sie anhand eines geeigneten Übergangszustandes, welches Diastereomer entsteht. Markieren Sie den Angriff des Nucleophils. Geben Sie anschließend die Struktur des Produkts unter Beachtung der Stereochemie an. Um welche Reaktion handelt es sich dabei? (DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) (6 Punkte)



Name:

b) Betrachten Sie nun nachfolgende Umsetzung eines Derivats der natürlichen Aminosäure Prolin und einer metallorganischen Verbindung. Welche relative Konfiguration der beiden Stereozentren erwarten Sie im Produkt? Bestimmen Sie dazu nach der *Cahn-Ingold-Prelog*-Konvention die Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums. Nach welchem Modell erfolgt die Stereokontrolle? (2 Punkte)



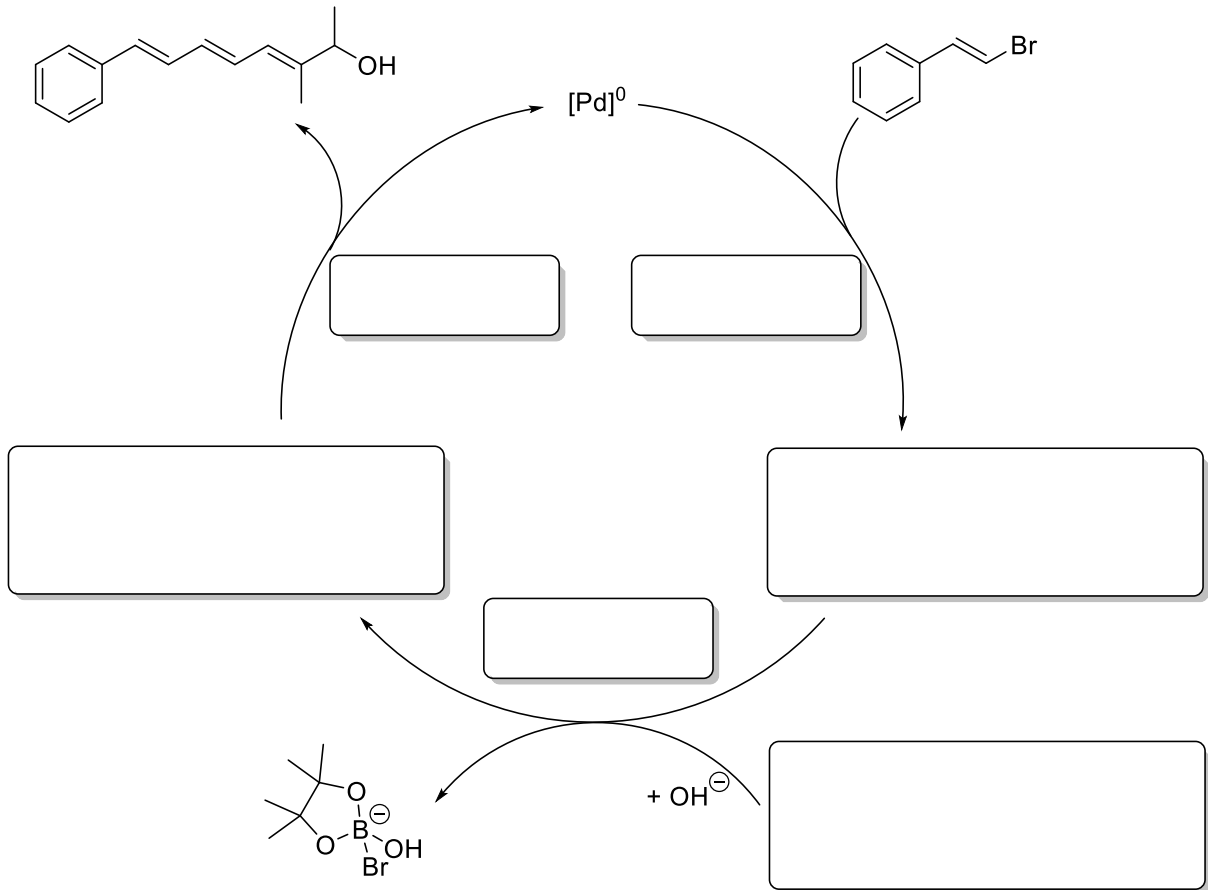
Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums im Produkt **A** nach der CIP-Konvention:

Modell zur Stereokontrolle:

c) Erklären Sie stichpunktartig wie ausgehend von Produkt **A** in zwei Schritten das entsprechende Diastereomer von **A** dargestellt werden kann. Geben Sie dabei ein gängiges Reagenz für jede Reaktion an. Nennen Sie ein Schlagwort, welches diese Reaktionssequenz beschreibt. (3 Punkte)

Aufgabe 8 (10 Punkte)

In der *Suzuki*-Kreuzkupplung werden Boronsäuren oder deren Derivate neben einer Halogenverbindung eingesetzt. Geben Sie das zweite Edukt und die Intermediate der gezeigten Reaktion an und benennen Sie die Schritte. Warum werden bei dieser Art von Reaktionen basische Bedingungen verwendet?

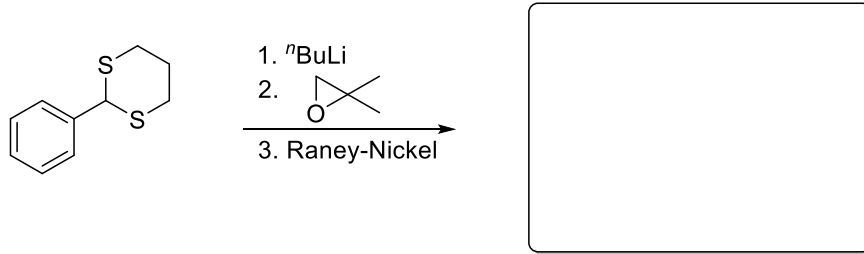


Grund für basische Bedingungen:

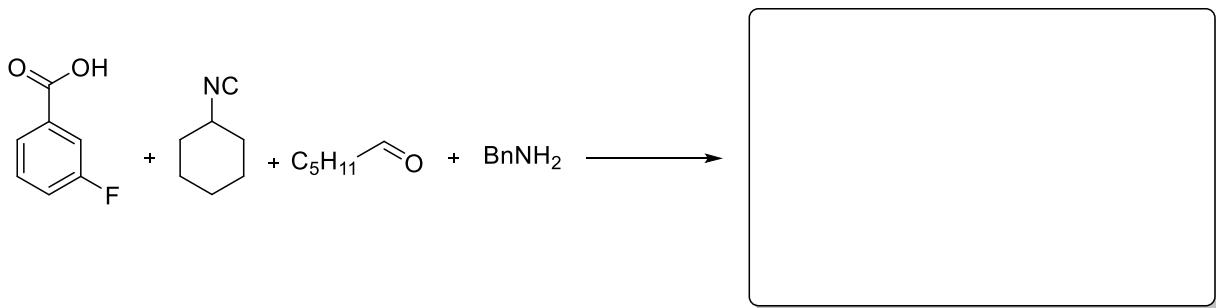
Aufgabe 9 (17 Punkte)

Ergänzen Sie die folgenden Schemata. Geben Sie die fehlenden Produkte an. Achten Sie im Aufgabenteil d) auf die Konfiguration der neu geknüpften Bindung.

a) (2 Punkte)

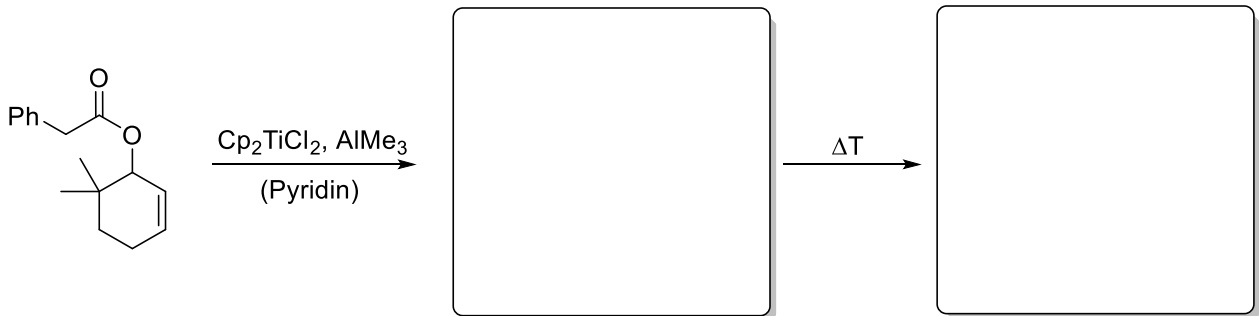


b) (3 Punkte)

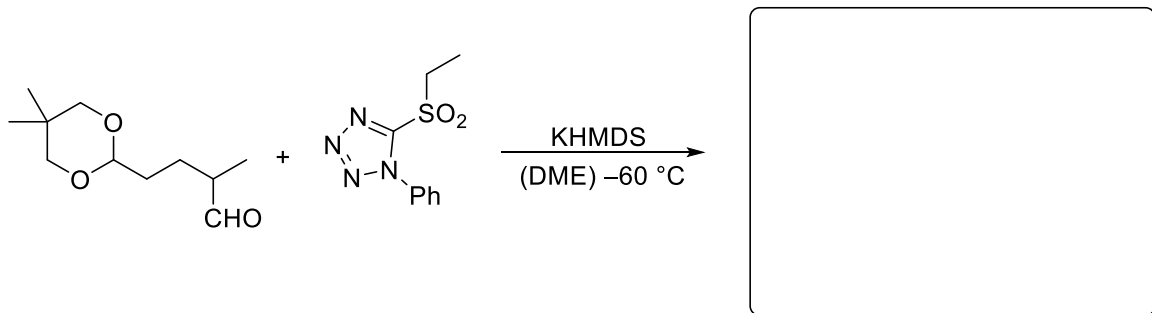


Name der Reaktion:

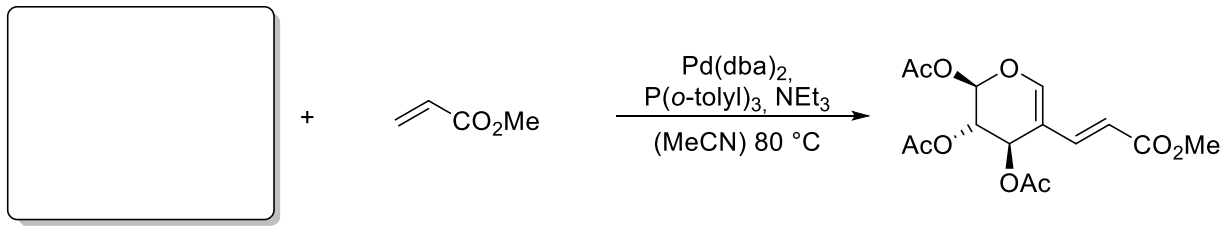
c) (4 Punkte)



d) (3 Punkte) (KHMDS = Kaliumhexamethyldisilazid; DME = Dimethylether)

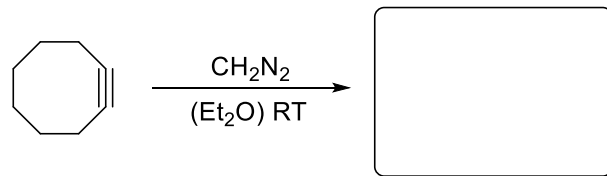


e) (3 Punkte) (dba = Dibenzylidenacetone)



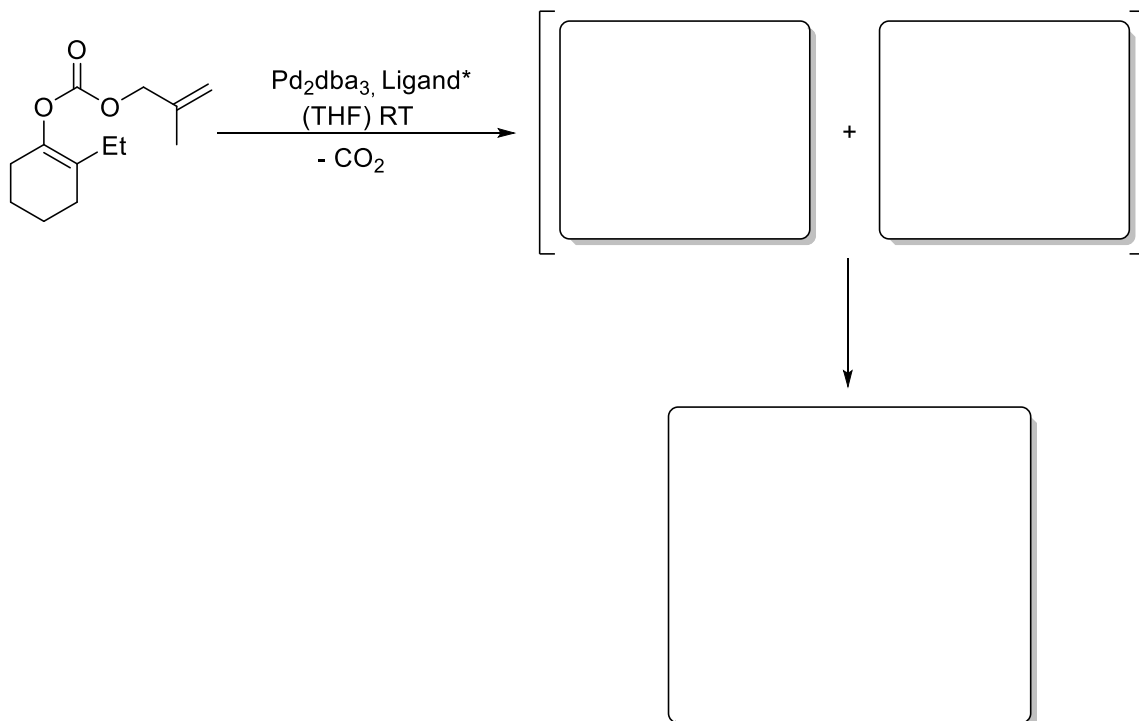
Name der Reaktion:

f) (2 Punkte)



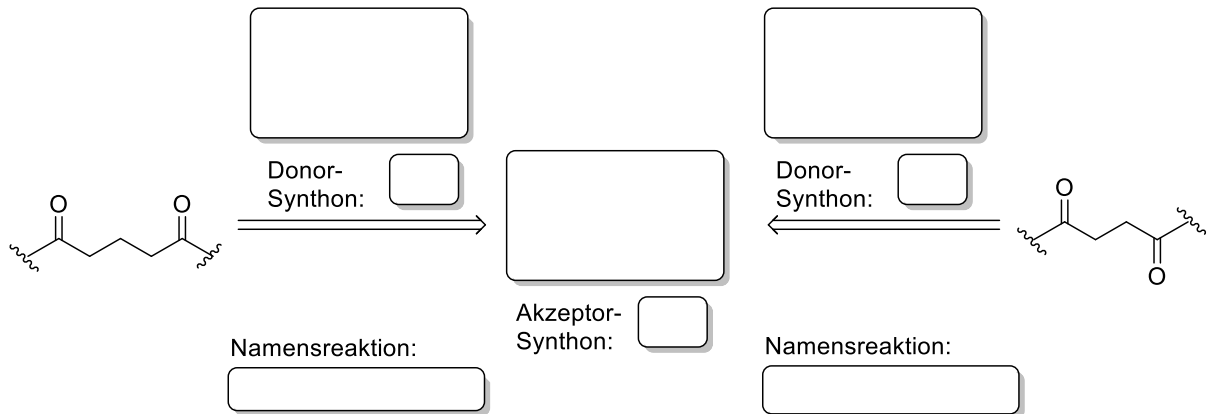
Aufgabe 10 (4 Punkte)

Die nachfolgende *Tsuji-Trost*-Allylierung vereint bereits die Vorläufer beider reaktiver Intermediate in demselben Startmaterial. Ergänzen Sie die Intermediate sowie das Produkt. Vernachlässigen Sie dabei die Stereochemie. (dba = Dibenzylidenacetone)



Aufgabe 11 (5 Punkte)

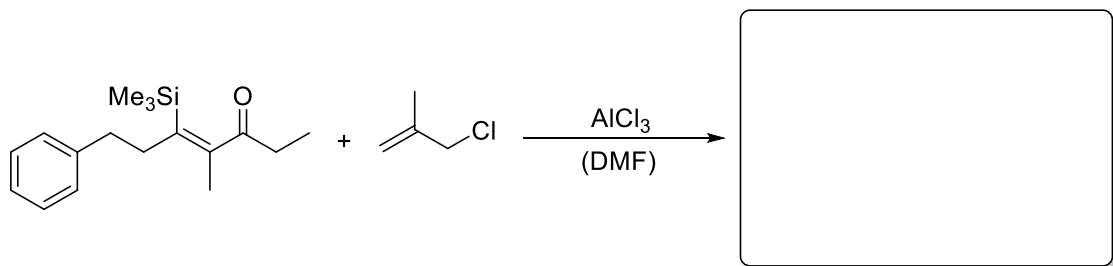
Bifunktionalität in Molekülen kann sehr gut mittels C-C-Verknüpfung durch konjugate Addition aufgebaut werden. Zerlegen Sie die dargestellten Retrone so, dass sie aus einem gemeinsamen Akzeptor-Synthon dargestellt werden können. Geben Sie die allgemeine Struktur der Synthone an und klassifizieren Sie alle Synthone. Benennen Sie die Namensreaktionen.



Aufgabe 12 (6 Punkte)

Im folgenden Beispiel wird ein *cis*-Vinylsilan mit 3-Chlor-2-methylpropen umgesetzt.

a) Welches Produkt entsteht? (3 Punkte)



b) Aus welcher Konformation des intermediär gebildeten Carbeniumions findet die Eliminierung statt? Wie wird die stabilisierende Wirkung genannt? (3 Punkte)



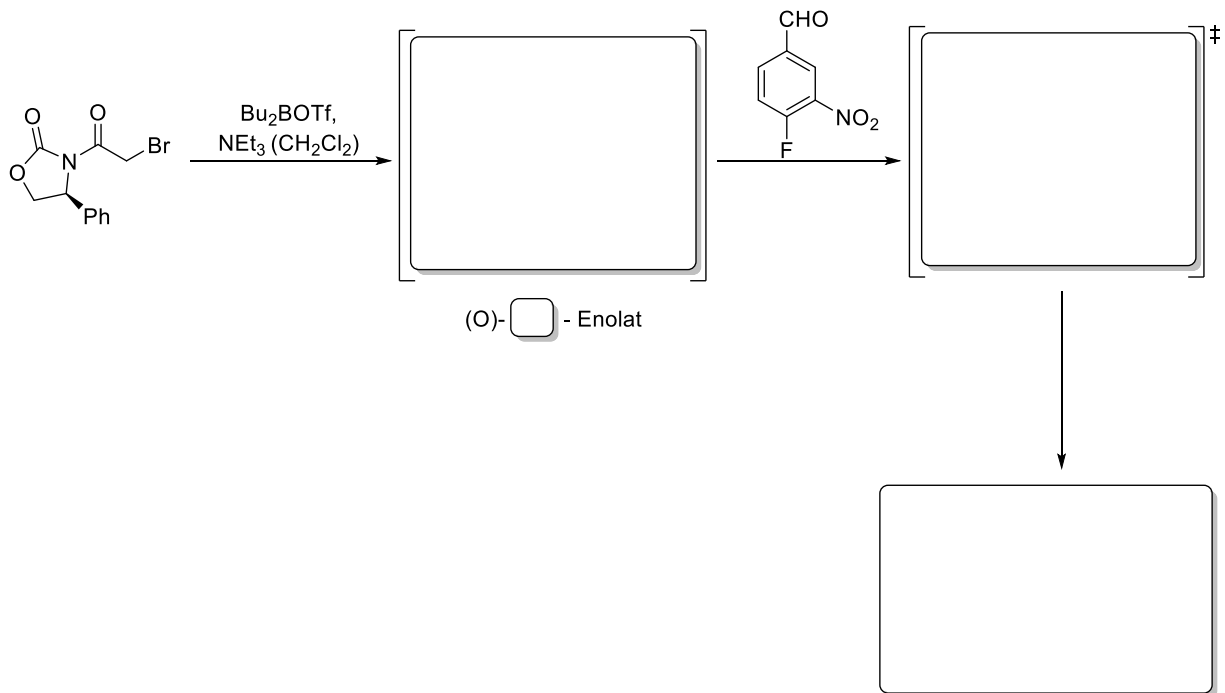
Reaktivkonformation des
intermediär gebildeten
Carbeniumions

Stabilisierende Wirkung:

Aufgabe 13 (9 Punkte)

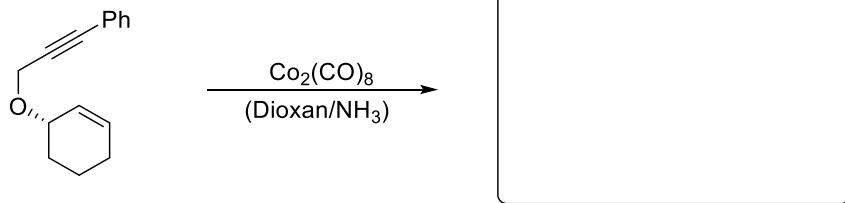
Mithilfe der Aldolreaktion können C-C Bindungen von Aldehyden und Ketonen aufgebaut werden. In der Vorlesung haben Sie mehrere Methoden kennengelernt, die Ihnen helfen, die Stereoselektivität dieser Reaktion vorherzusagen.

Sagen Sie unter Zuhilfenahme einer Ihnen bekannten Reaktionsabfolge das entstehende Produkt voraus. Welche Konfiguration hat das intermediär gebildete Enolat? Geben Sie die Struktur des Enolats an. Zeichnen Sie einen Übergangszustand, aus dem die Stereoselektivität der Reaktion klar erkennbar ist. Wie sieht das Produkt der Aldolreaktion aus?

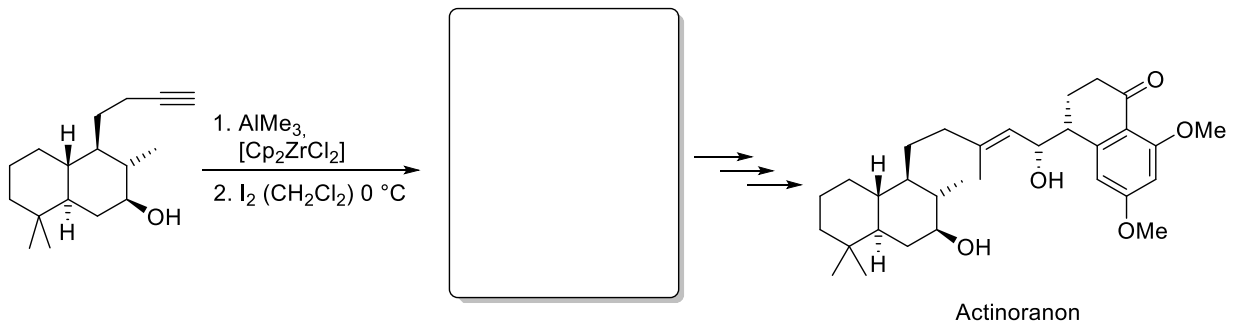


Aufgabe 14 (7 Punkte)

a) Die Gruppe um *Sugihara* berichtete erstmals davon, dass die Verwendung primärer Amine als Lösungsmittel die *Pauson-Khand*-Reaktion signifikant beschleunigt. Die Reaktionszeit lässt sich dadurch von mehreren Tagen auf unter eine Stunde reduzieren. Geben Sie das Produkt der untenstehenden *Pauson-Khand*-Reaktion unter Berücksichtigung der Diastereoselektivität an (es entsteht exklusiv ein Diastereomer!). (4 Punkte)

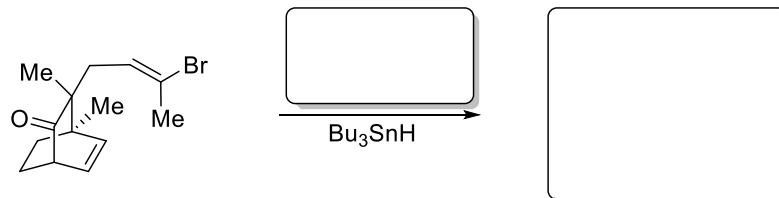


b) In der Totalsynthese des Meroterpenoids Actinoranon wurde das terminale Alkin des *trans*-Dekalin-Vorläufers in einer Carbozirkonierung umgesetzt. Das dabei gebildete reaktive Intermediat wird anschließend durch Iod abgefangen. Welches Produkt entsteht dabei? Beachten Sie die Regio- und Stereoselektivität! (3 Punkte)



Aufgabe 15 (4 Punkte)

In der Naturstoffsynthese von Norseychellanon kommt es zu einer radikalischen Cyclisierung. Ergänzen Sie die Reaktionsbedingungen sowie das benötigte Reagenz zur Initiierung der radikalischen Cyclisierung. Zeichnen Sie die Struktur dieses Reagenzes. Wie sieht das Produkt aus?



Struktur des Reagenzes der Radikalreaktion:

