

# Organische Synthese

Sommersemester 2011 – Technische Universität München

## Nachholklausur am 10.10.2011

---

Name, Vorname ..... Matrikel-Nr. ....  
(Druckbuchstaben)

geboren am ..... in .....

Studiengang  Chemie Dipl. ....  
 Chemie Bachelor (Eigenhändige Unterschrift)

---

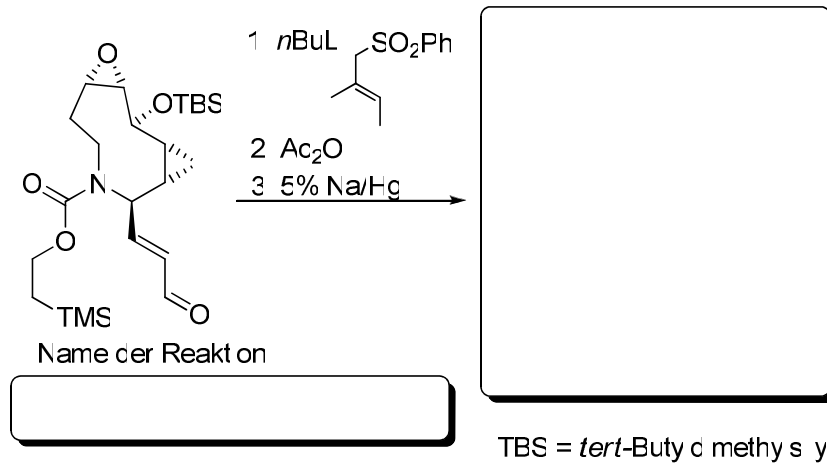
### Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt **13** Blättern (Deckblatt plus **12** 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.

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>Σ</b>
<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>12</b>	<b>100</b>

### Aufgabe 1 (7 Punkte)

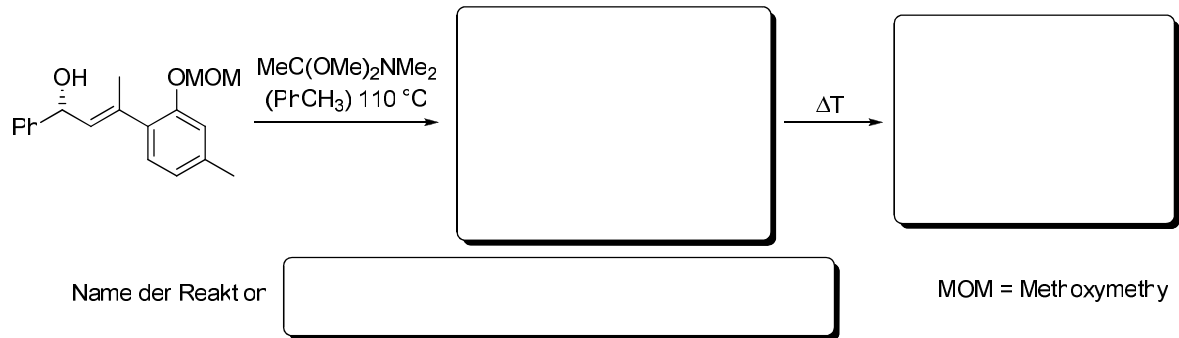
In der Totalsynthese des Naturstoffes Indolizomycin kommt es zu folgender Umsetzung.  
Geben Sie das Produkt sowie den Namen der Reaktion an. (3 Punkte)



Geben Sie zusätzlich den Mechanismus der Reaktion an. (4 Punkte)

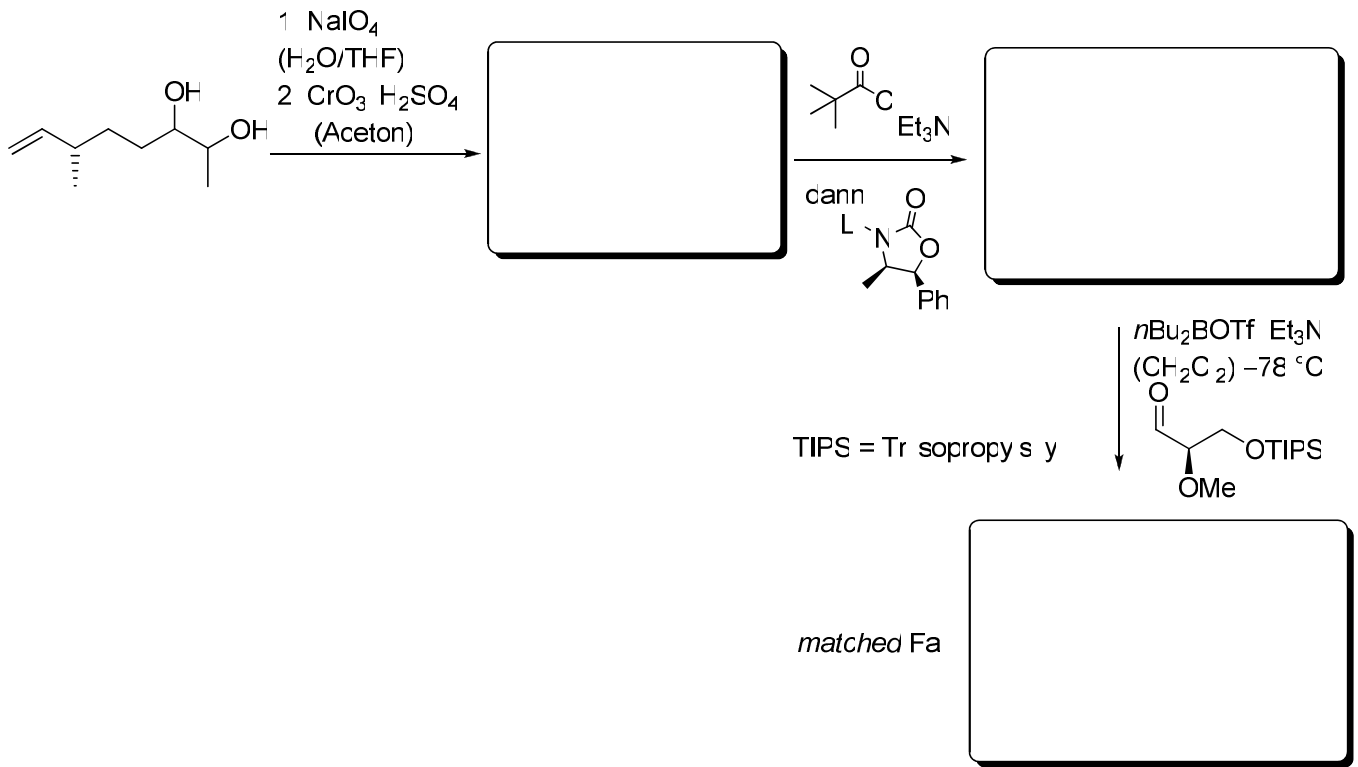
## Aufgabe 2 (8 Punkte)

Die folgende Reaktionssequenz ist Teil einer Totalsynthese des Aplysins. Vervollständigen Sie das Syntheschema. Geben Sie den Übergangszustand sowie den exakten Namen der hier bei durchlaufenen sigmatropen Umlagerung an.



### Aufgabe 3 (9 Punkte)

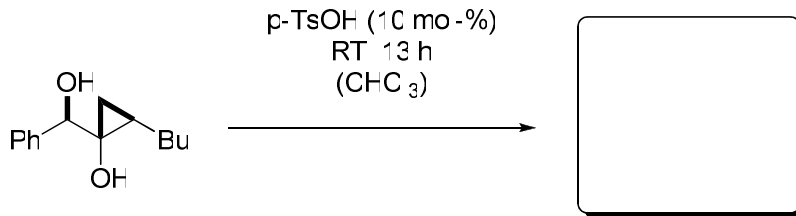
Gezeigt ist ein Auszug aus der Totalsynthese des Rapamycins. Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktionssequenz an. (6 Punkte)



Übergangszustand der *Evans*-Aldol-Reaktion (3 Punkte)

#### Aufgabe 4 (4 Punkte)

Eine Triebkraft der Umlagerung gespannter Ringsysteme stellt häufig die Minimierung der Ringspannung dar. Geben Sie das Produkt und den Namen der folgenden Umlagerung an!

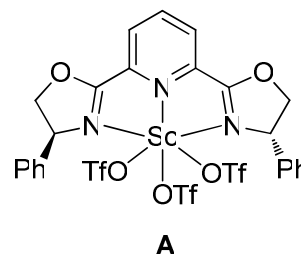
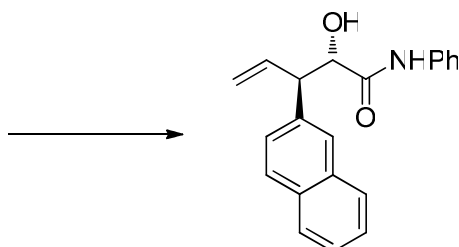
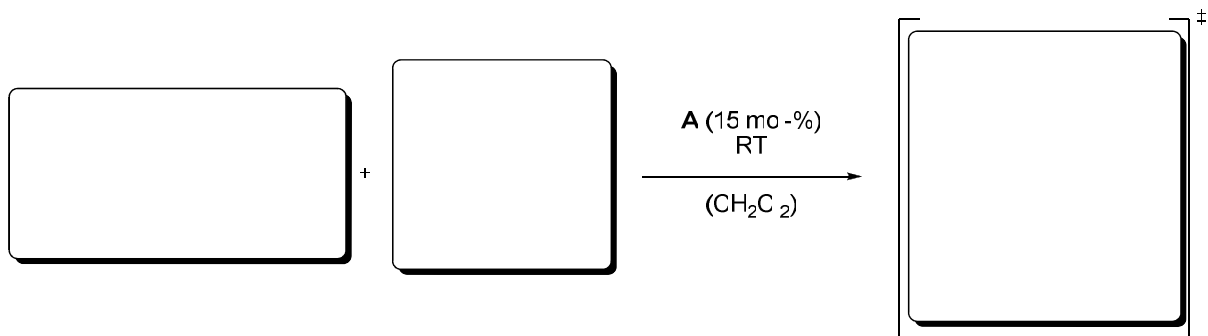


Hinweis: thermodynamisch stabileres *trans*-Produkt

Name der Reaktion

#### Aufgabe 5 (6 Punkte)

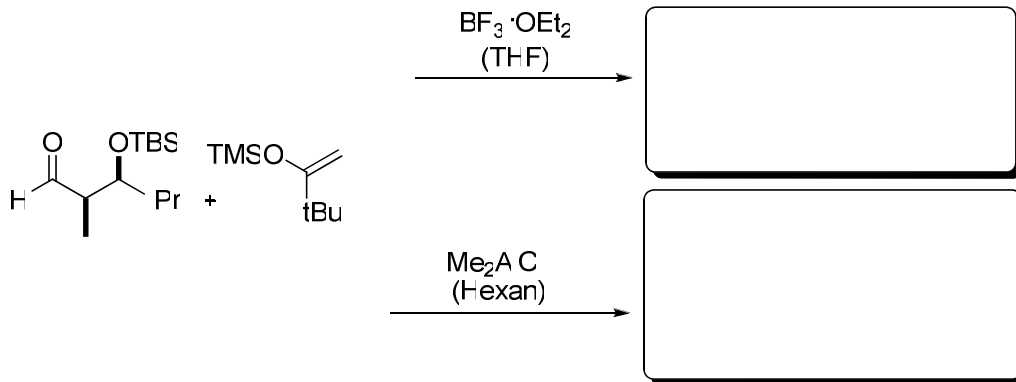
Ein chiraler Scandiumkomplex wurde als Katalysator in einer asymmetrischen *Sakurai*-Reaktion eingesetzt um  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäurederivate zu erhalten. Geben Sie die notwendigen Ausgangsverbindungen sowie einen sinnvollen, acyclischen Übergangszustand in der *Newman*-Projektion an, aus dem die Relativkonfiguration des Produkts abgeleitet werden kann (ohne Miteinbezug der Struktur der Lewisäure)!



### Aufgabe 6 (6 Punkte)

Die Addition von Silylenolethern an  $\alpha,\beta$ -chirale Aldehyde verläuft, abhängig von der Wahl der Lewisäure, unter Chelat- oder *Felkin-Anh*-Kontrolle. Lewisäuren ausgehend von  $\text{AlCl}_3$  führen zum Chelat-Produkt, wohingegen die Verwendung von  $\text{BF}_3$  als Lewis-Säure zum *Felkin-Anh*-Produkt führt.

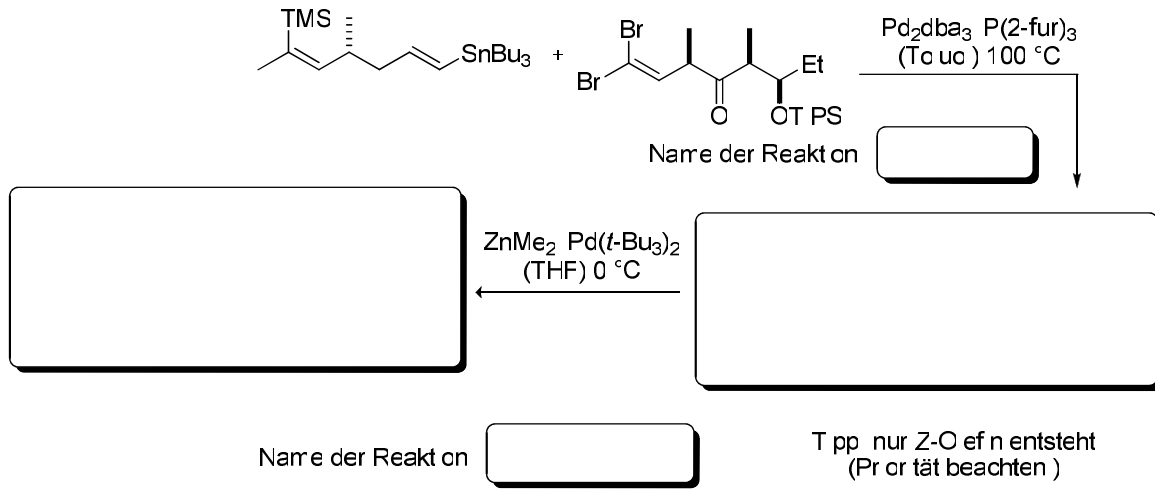
a) Vervollständigen Sie folgende Sequenz.(4 Punkte)



b) Zeichnen Sie den Übergangszustand (*Newman*-Projektion) für die unter *Felkin-Anh*-Kontrolle geführte Reaktion. Das Nucleophil können Sie als Nu abkürzen. (2 Punkte)

**Aufgabe 7 (9 Punkte)**

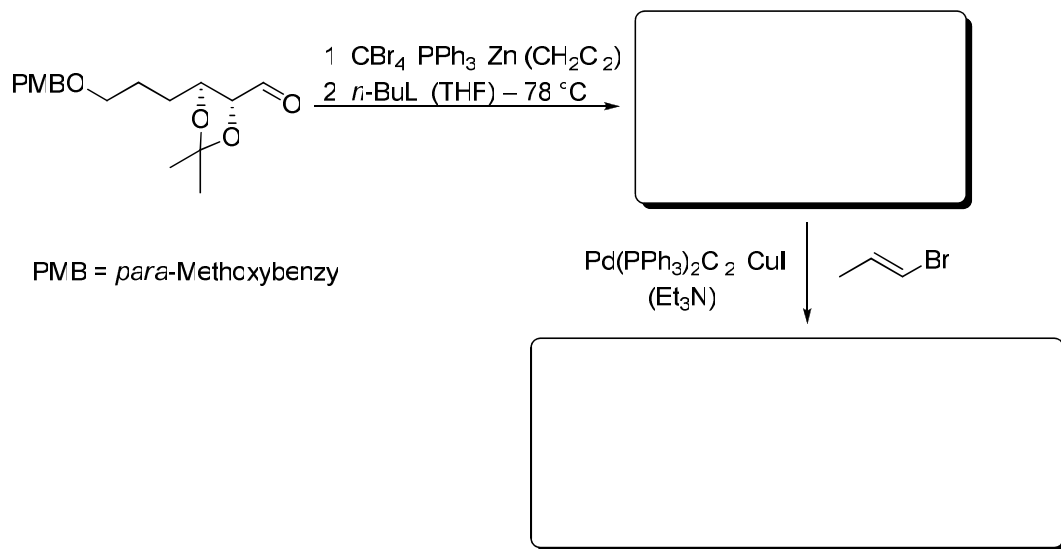
a) Ergänzen Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen. Wie heißen die jeweiligen Reaktionen? (6 Punkte)



b) Benennen Sie die drei elementaren Schritte einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung in der richtigen Reihenfolge. (3 Punkte)

### Aufgabe 8 (4 Punkte)

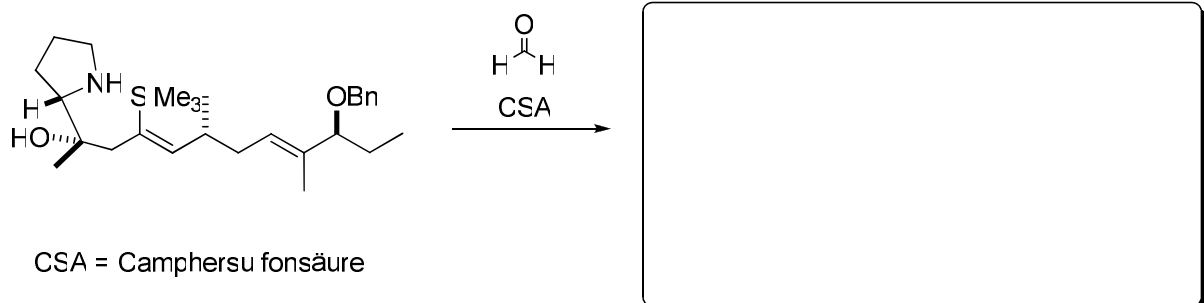
Vervollständigen Sie die Sequenz!



### Aufgabe 9 (5 Punkte)

a) Bei der Synthese des Naturstoffes Pumilitoxin A wird das bicyclische Grundgerüst mit folgender Cyclisierung aufgebaut. Geben Sie das Produkt der Reaktion an.

(2 Punkte)



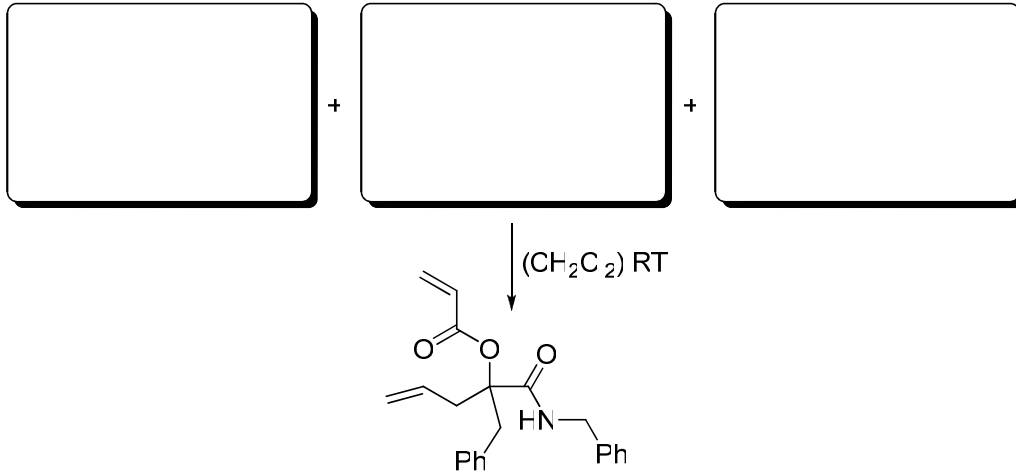
b) Welcher Effekt ist für die Regioselektivität verantwortlich? Erklären Sie diesen Effekt.

(3 Punkte)



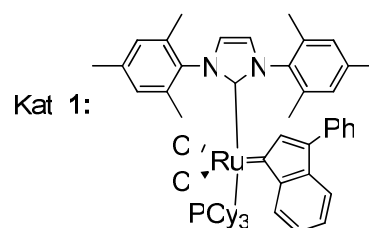
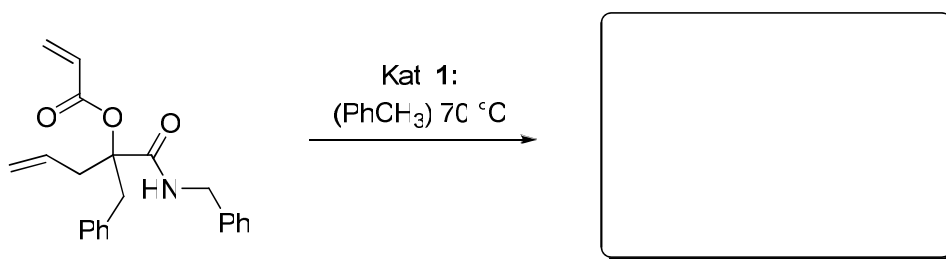
**Aufgabe 10 (8 Punkte)**

a) Die *Passerini*-Reaktion ermöglicht die Synthese einer Vielzahl komplexer Moleküle aus leicht verfügbaren Synthesebausteinen. Geben Sie die Edukte und den Mechanismus mit dem termolekularen Übergangszustand dieser Mehrkomponentenreaktion an. (6 Punkte)



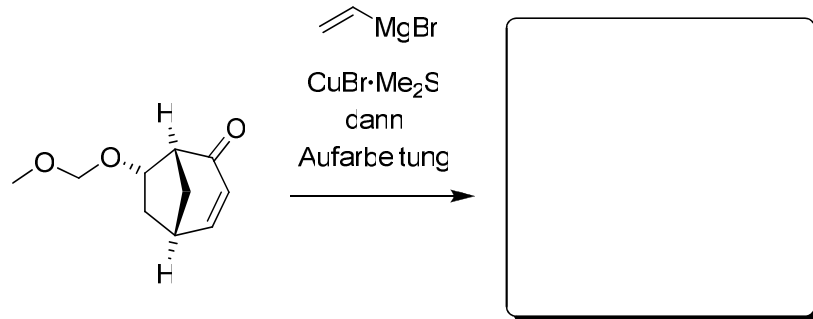
Mechanismus:

b) Das in Teilaufgabe a) erhaltene Produkt wird nun weiter umgesetzt. Welches Produkt entsteht? (2 Punkte)



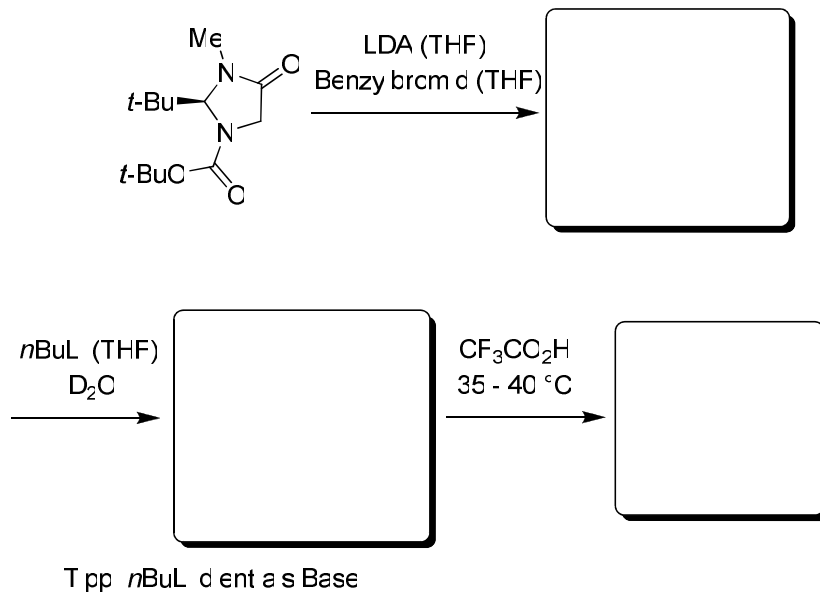
### Aufgabe 11 (4 Punkte)

Geben Sie unter Berücksichtigung der Relativkonfiguration das Hauptprodukt der folgenden Umsetzung an.



### Aufgabe 12 (7 Punkte)

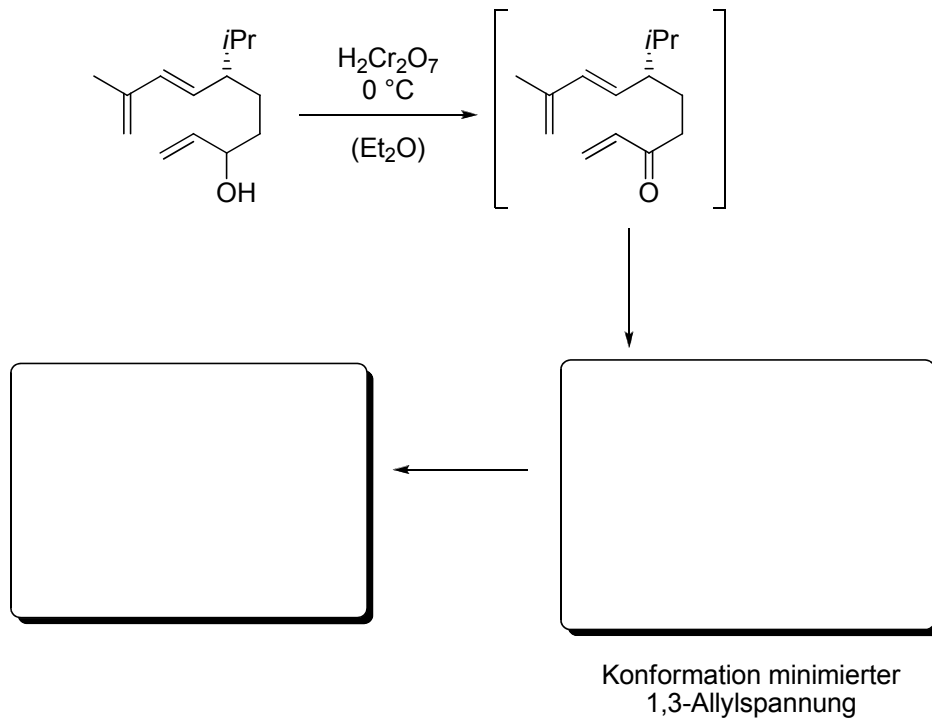
Die Forschungsgruppe von *D. Seebach* entwickelte den hier abgebildeten synthetischen Zugang zu einer nicht proteinogenen, offenkettigen Aminosäure. Ergänzen Sie sinnvoll das folgende Reaktionsschema unter Berücksichtigung der Stereoinformation.



### Aufgabe 13 (9 Punkte)

Die folgende intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion erfolgt mit hoher Diastereoselektivität zu einem bicyclischen Produkt. Geben Sie die stabilste Konformation des Vorläufers mit der minimierten 1,3-Allylspannung in der Keilstrichschreibweise an und geben Sie das hieraus erhaltene Produkt in der korrekten Absolutkonfiguration an!

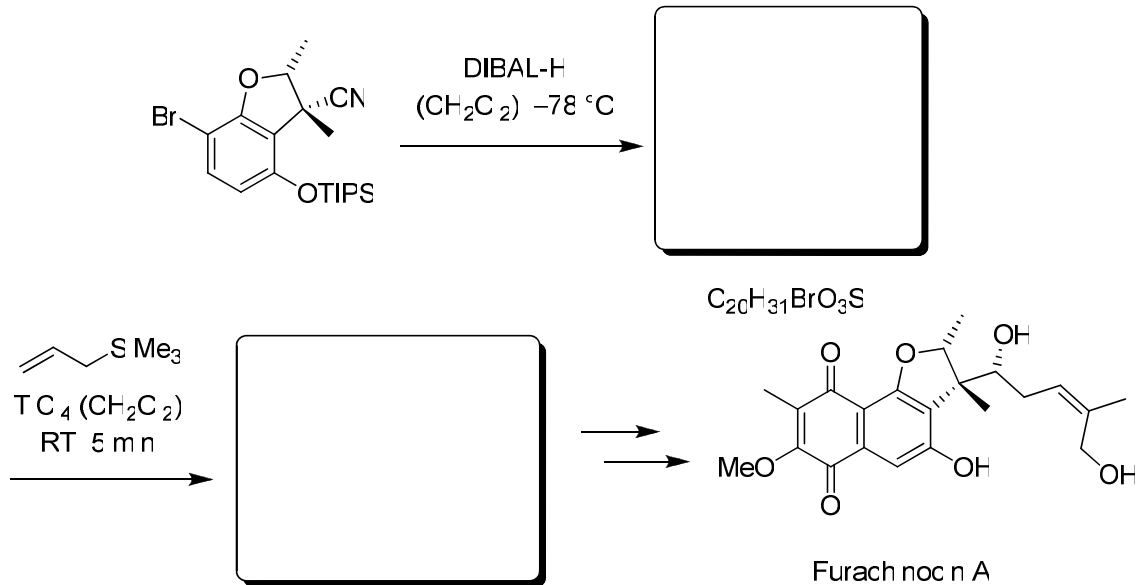
Hinweis: Beachten Sie, dass die Cycloaddition *endo*-selektiv erfolgt! (6 Punkte)



b) Zeichnen Sie jeweils das LUMO und das HOMO der Alken- und Dieneinheit in ein Energiediagramm und geben Sie an, welche Wechselwirkung für den Übergangszustand der *Diels-Alder*-Reaktion entscheidend ist. (3 Punkte)

### Aufgabe 14 (4 Punkte)

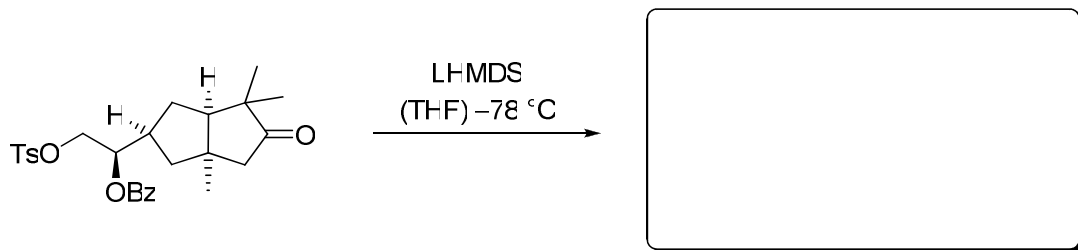
Die folgende Reaktionssequenz ist der Totalsynthese von Furachinocin A entnommen. Dieser Naturstoff wurde aus Bakterien gewonnen und zeigt antibiotische Wirkung. Vervollständigen Sie sinnvoll das Reaktionsschema.



### Aufgabe 15 (10 Punkte)

Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an.

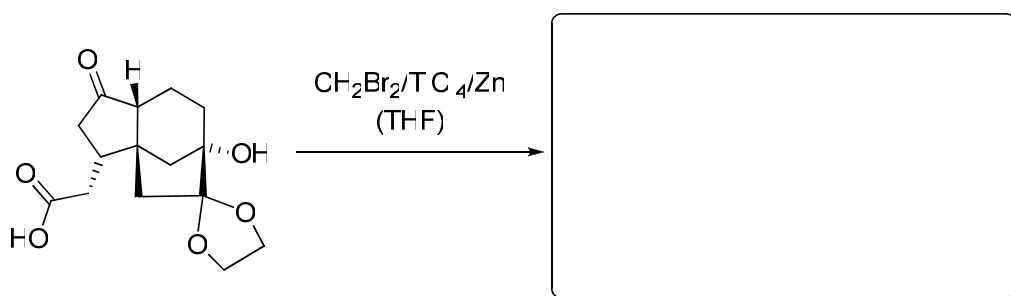
a)



Ts = p-Toluosulfonyl  
Bz = Benzoyl

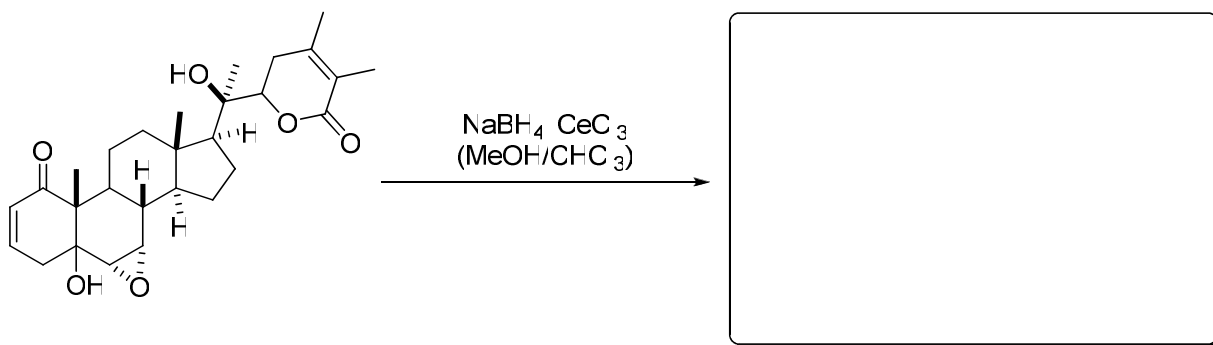
(2 Punkte)

b)



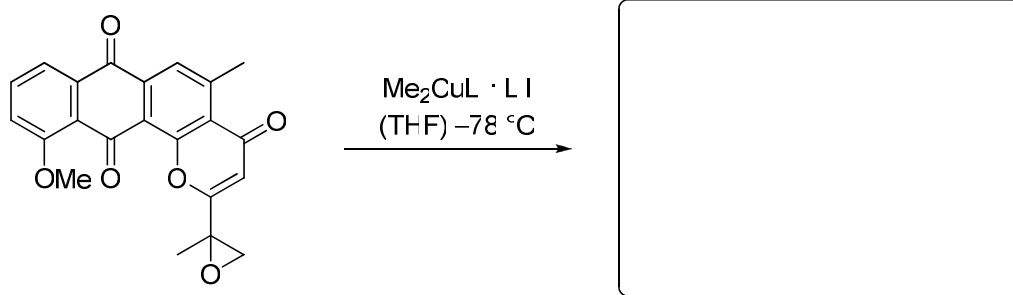
(2 Punkte)

c) Hinweis: Vernachlässigen Sie die Diastereoselektivität der Reaktion



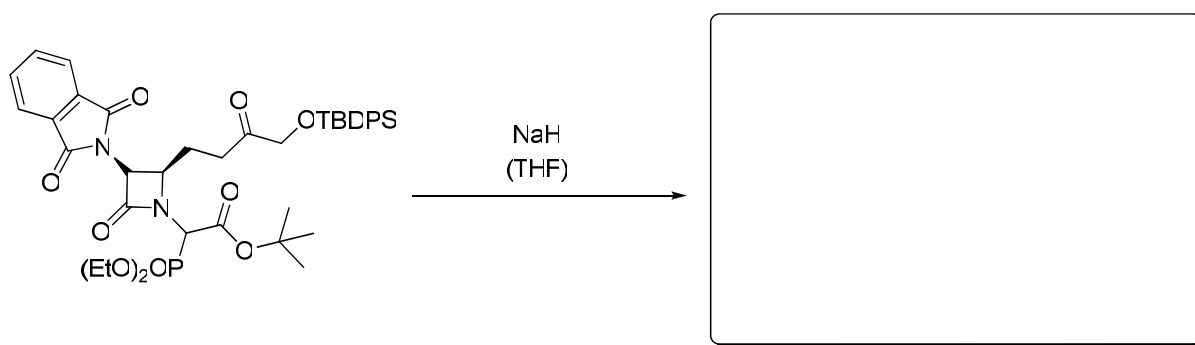
(2 Punkte)

d)



(2 Punkte)

e)



(2 Punkte)