

Organische Synthese

Sommersemester 2012 – Technische Universität München

Nachholklausur am 04.10.2012

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Dipl.
 Chemie Bachelor (Eigenhändige Unterschrift)

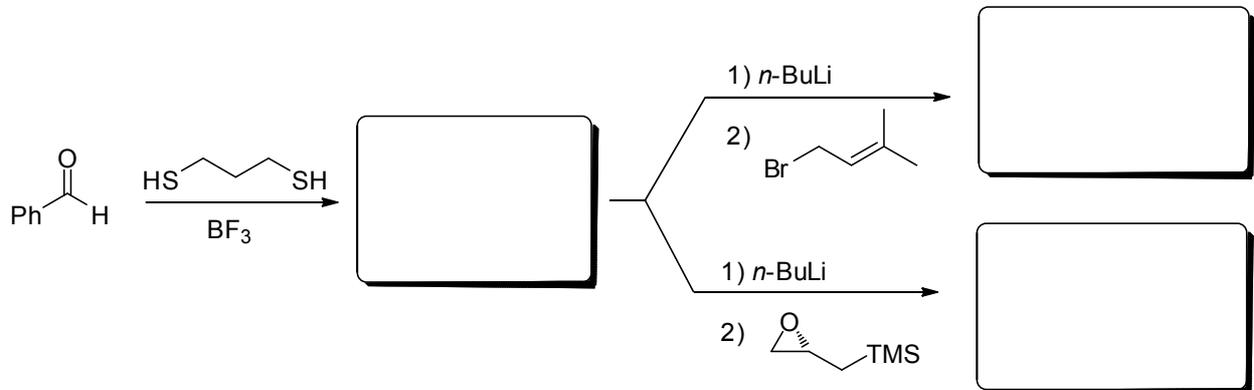
Hinweise zur Klausur:

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	Σ
6	6	8	11	12	6	5	5	12	10	9	5	5	100

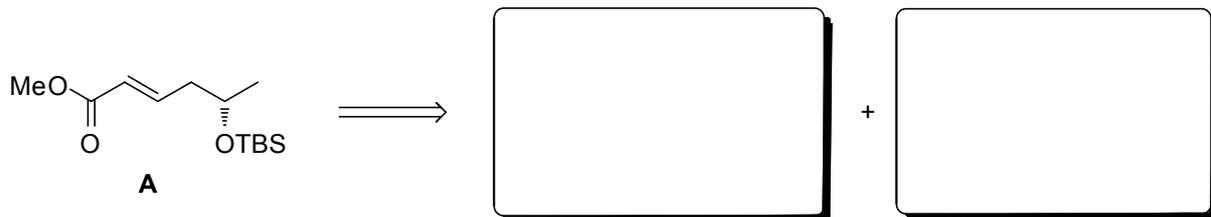
Aufgabe 1 (6 Punkte)

In der *Corey-Seebach*-Methode dienen lithiierte 1,3-Dithiane als nucleophile Acylierungsreagenzien. Welche Produkte werden bei folgenden Reaktionen erhalten? (6 Punkte)



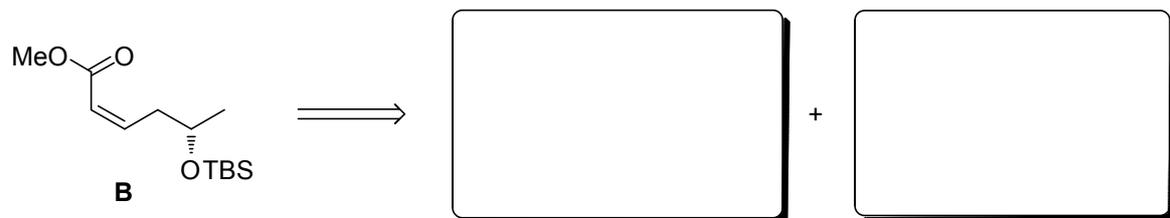
Aufgabe 2 (6 Punkte)

a) Schlagen Sie eine Olefinierungsmethode zum Aufbau der Verbindung **A** vor und geben Sie die entsprechenden Ausgangsverbindungen an! (3 Punkte)



Name:

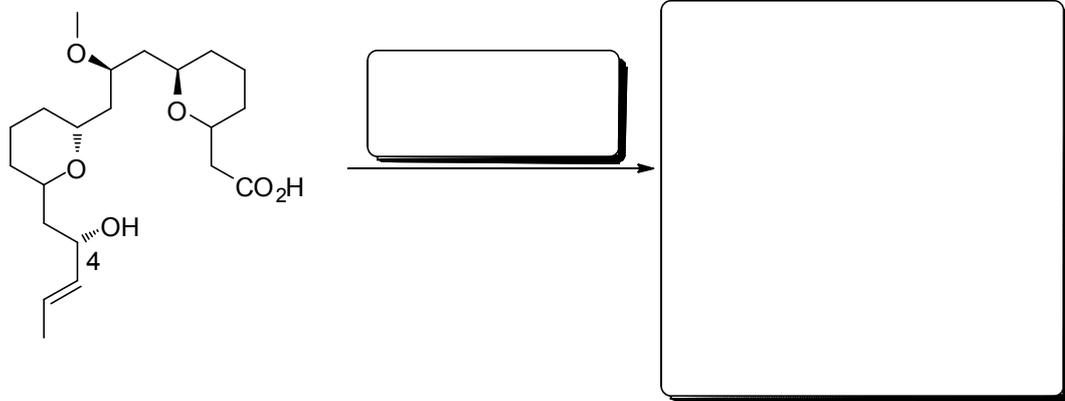
b) Das analoge (*Z*)-konfigurierte Olefin **B** kann durch eine ähnliche Olefinierungsreaktion erhalten werden. Geben Sie deren Namen an und zeichnen Sie die entsprechenden Ausgangsverbindungen! (3 Punkte)



Name:

Aufgabe 3 (8 Punkte)

a) Geben Sie Bedingungen an, die die unten angegebene Verbindung in nur einem Reaktionsschritt in ein Makrolacton mit invertiertem Stereozentrum an C4 überführen! Zeichnen Sie das entsprechende Produkt! Wie heißt diese Reaktion? (4 Punkte)

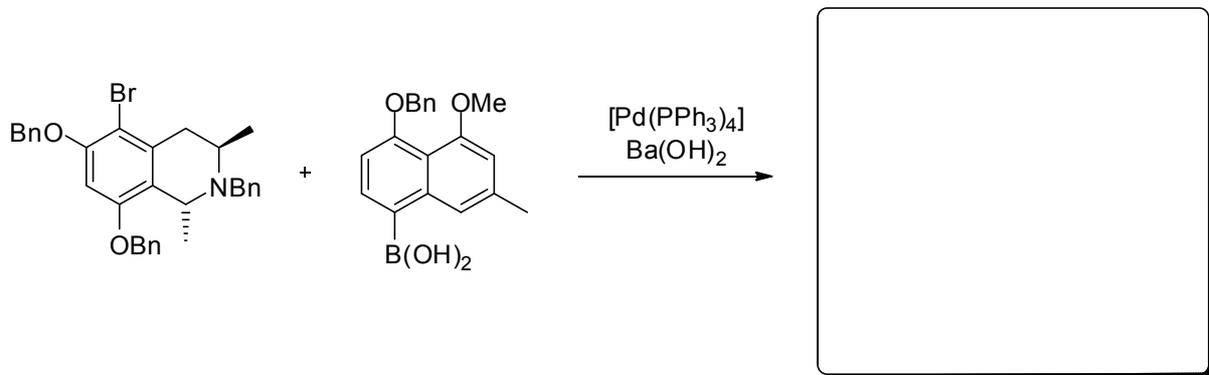


Name:

b) Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktion! (4 Punkte)

Aufgabe 4 (11 Punkte)

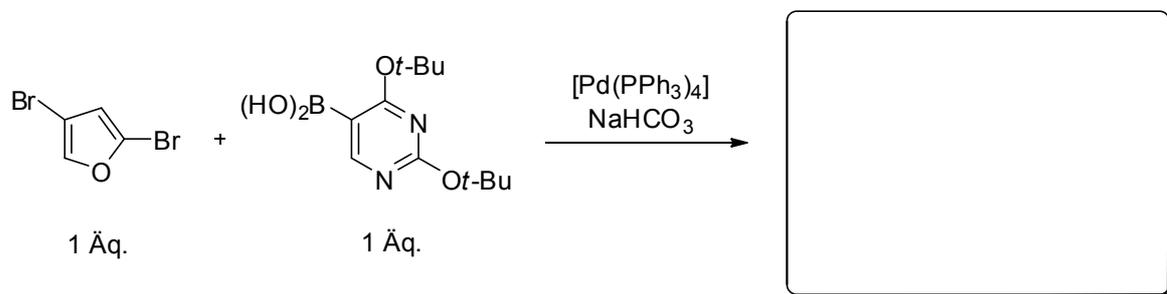
a) Geben Sie das Produkt der folgenden *Suzuki*-Kreuzkupplung an! *Hinweis*: Vernachlässigen Sie die axiale Chiralität des entstehenden Produkts! (2 Punkte)



b) Benennen Sie die drei Katalyseschritte, die in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen auftreten! (3 Punkte)

c) Erklären Sie kurz, warum Bariumhydroxid zugesetzt wird! (2 Punkte)

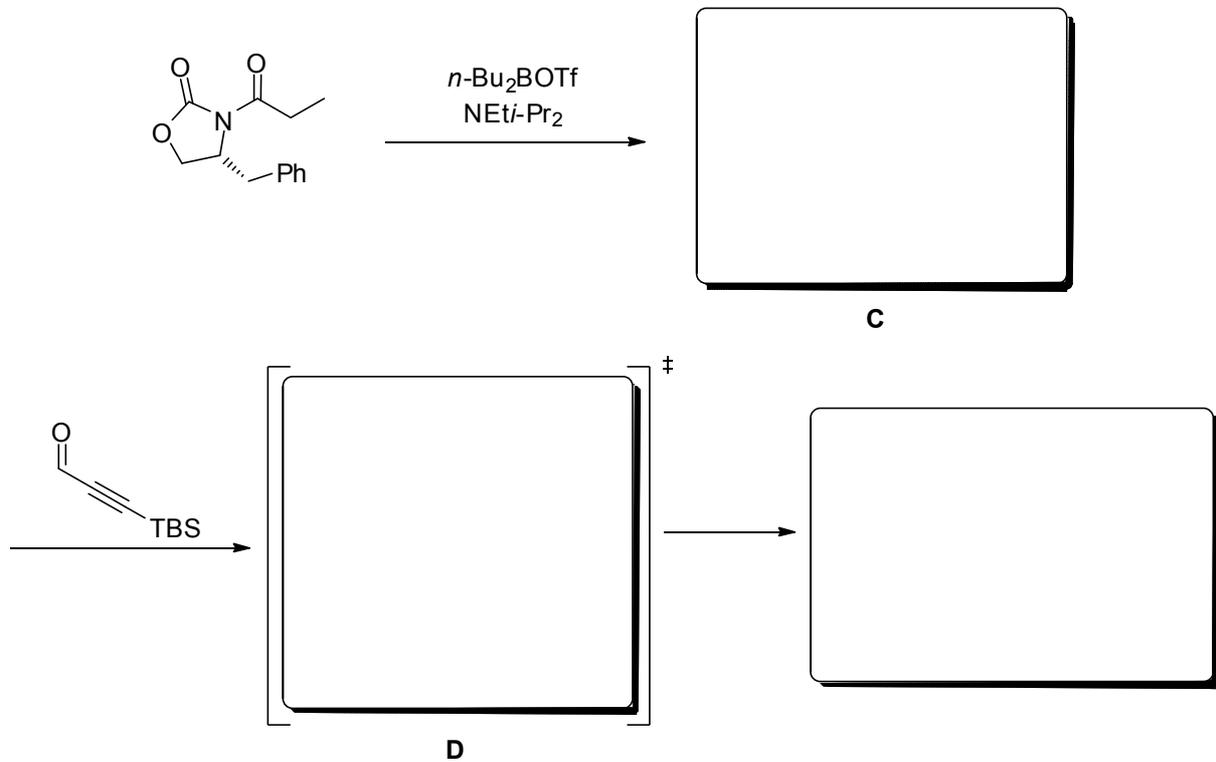
d) Weist eine Komponente einer Kreuzkupplungsreaktion mehrere Abgangsgruppen auf, kann häufig eine dieser Abgangsgruppen selektiv mit einem Nucleophil umgesetzt werden. Vervollständigen Sie die folgende Reaktionsgleichung und erklären Sie kurz die Regioselektivität der Reaktion! (4 Punkte)



Erklärung:

Aufgabe 5 (12 Punkte)

a) Vervollständigen Sie die folgende *Evans*-Aldolreaktion! Geben Sie die korrekte Struktur des Enolats **C** und des cyclischen Übergangszustands **D** an! Zeichnen Sie weiterhin das Produkt mit der korrekten Absolutkonfiguration! (8 Punkte)

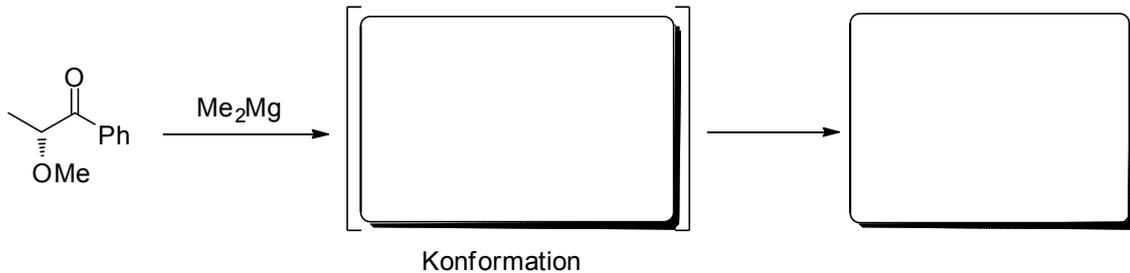


b) Schlagen Sie zwei Methoden vor, das *Evans*-Auxiliar abzuspalten, und geben Sie das jeweilige Produkt an! (4 Punkte)

Aufgabe 6 (6 Punkte)

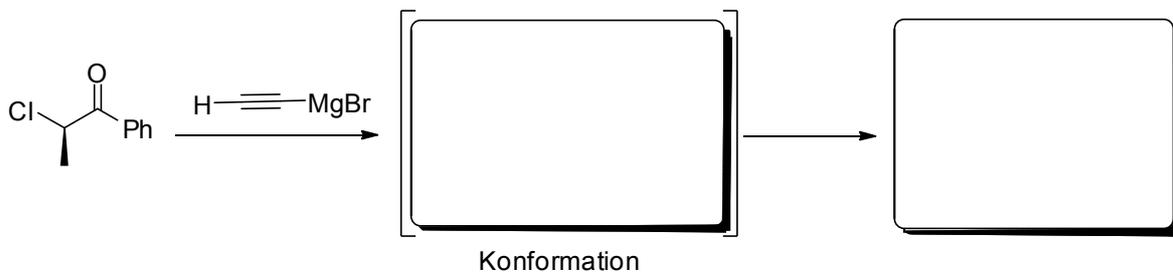
Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen. Erklären Sie die Diastereoselektivität der Reaktionen, indem Sie die selektivitätsbestimmende Konformation der Carbonylverbindungen unter den Reaktionsbedingungen angeben!

a)



(3 Punkte)

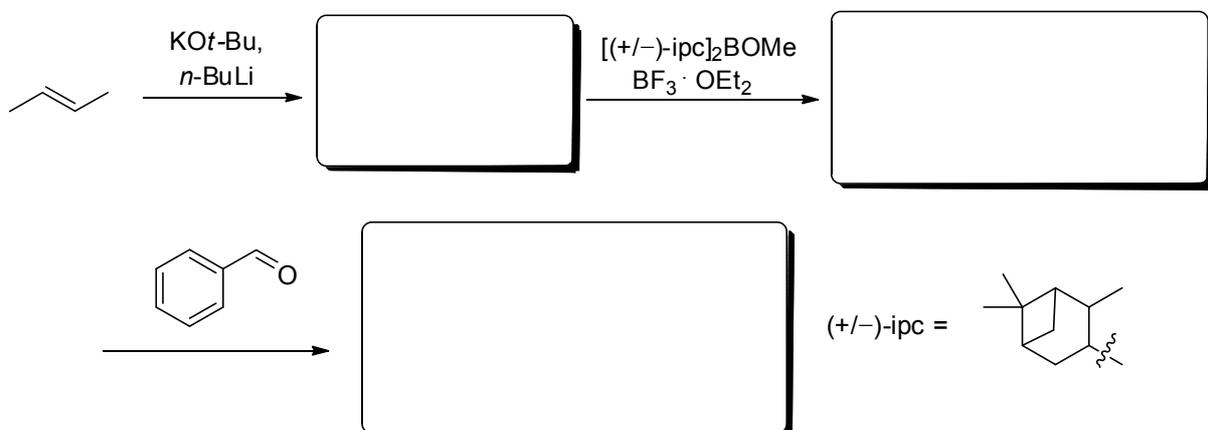
b)



(3 Punkte)

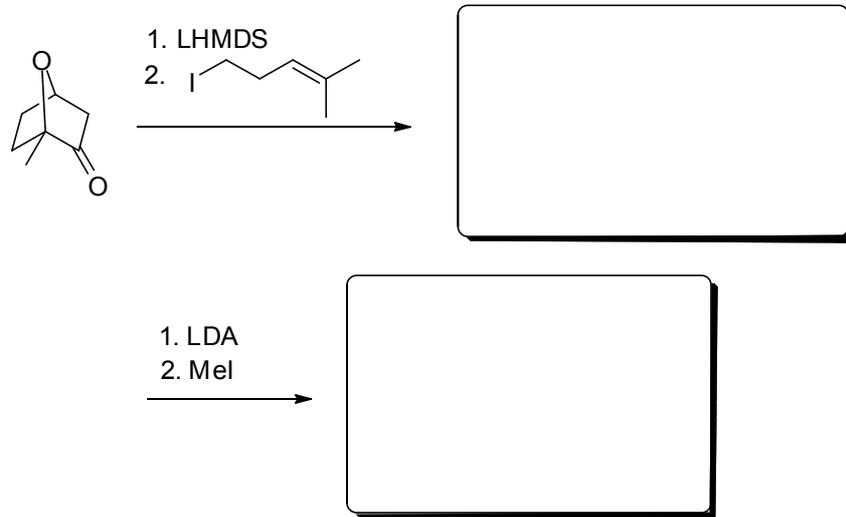
Aufgabe 7 (5 Punkte)

Vervollständigen Sie die folgende Sequenz! *Hinweis:* Das Produkt ist racemisch, zeigen Sie lediglich dessen Relativkonfiguration!



Aufgabe 8 (5 Punkte)

a) Welches Produkt erhält man bei der im Folgenden gezeigten Reaktionssequenz? Beachten Sie dabei die Konfiguration des Produkts! (4 Punkte)

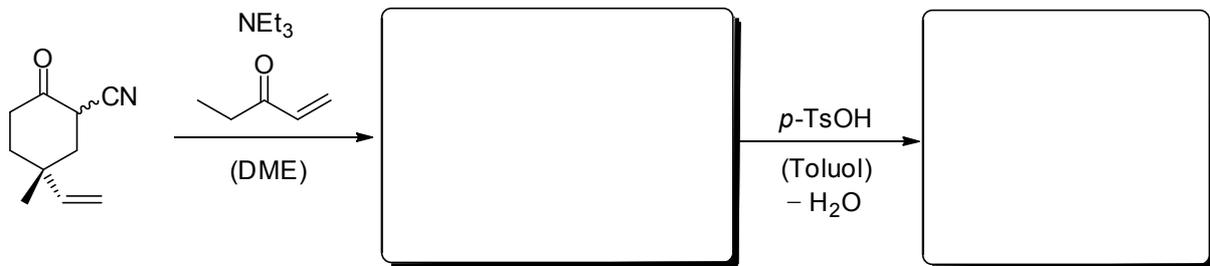


b) Wie kann man das am neu gebildeten Stereozentrum invertierte Produkt aus der identischen Ausgangsverbindung erhalten? *Hinweis*: Hierfür sind keine Reaktionsgleichungen notwendig! (1 Punkt)

Aufgabe 9 (12 Punkte)

Nucleophile Additionen an Akzeptor-substituierten Alkenen sind wichtige Reaktionen zur C-C-Bindungs-Bildung. Folgend sind zwei Beispiele wichtiger Namensreaktionen gegeben.

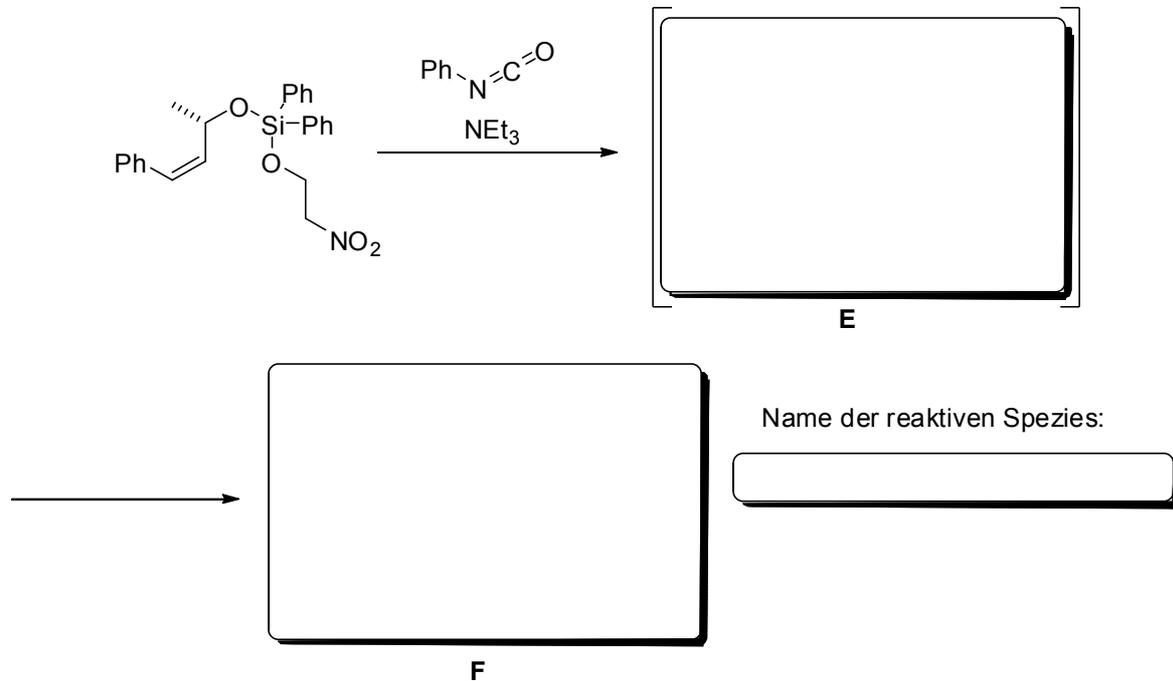
a) Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema! Wie lautet der Name dieser Reaktionssequenz? (5 Punkte)



Name der Sequenz:

Aufgabe 10 (10 Punkte)

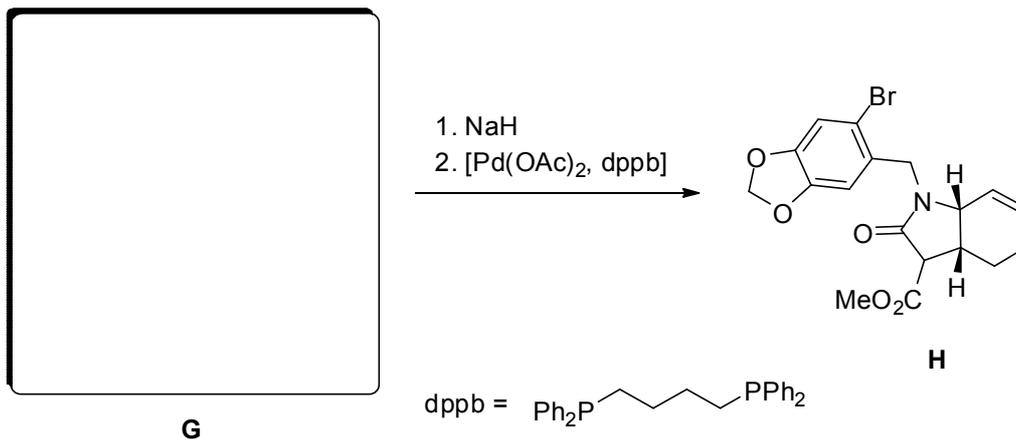
a) Vervollständigen Sie die folgende Reaktionsgleichung! Zeichnen Sie die Struktur des zunächst gebildeten Intermediats **E**, das im Anschluss eine diastereoselektive intramolekulare Reaktion zum Bicyclus **F** eingeht! Wie wird die reaktive Spezies **E** bezeichnet? (6 Punkte)



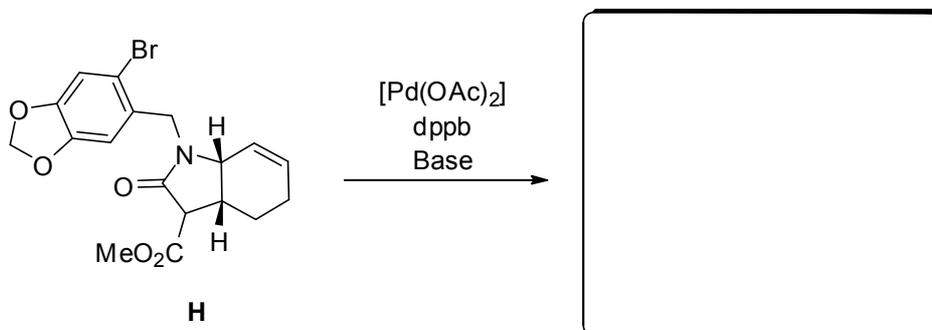
b) Geben Sie den Mechanismus der Umsetzung der Ausgangsverbindung mit dem Phenylisocyanat (PhNCO) an! (4 Punkte)

Aufgabe 11 (9 Punkte)

a) In einer Totalsynthese von γ -Lycoran wird ausgehend von Verbindung **G** eine intramolekulare Palladium-katalysierte Allylierung durchgeführt, wobei Verbindung **H** erhalten wird. Schlagen Sie eine sinnvolle Struktur für Verbindung **G** mit der korrekten Konfiguration vor! *Hinweis*: Stickstoffatome von Amiden können durch Deprotonierung mit Natriumhydrid als Nucleophile in Allylierungsreaktionen eingesetzt werden! (3 Punkte)



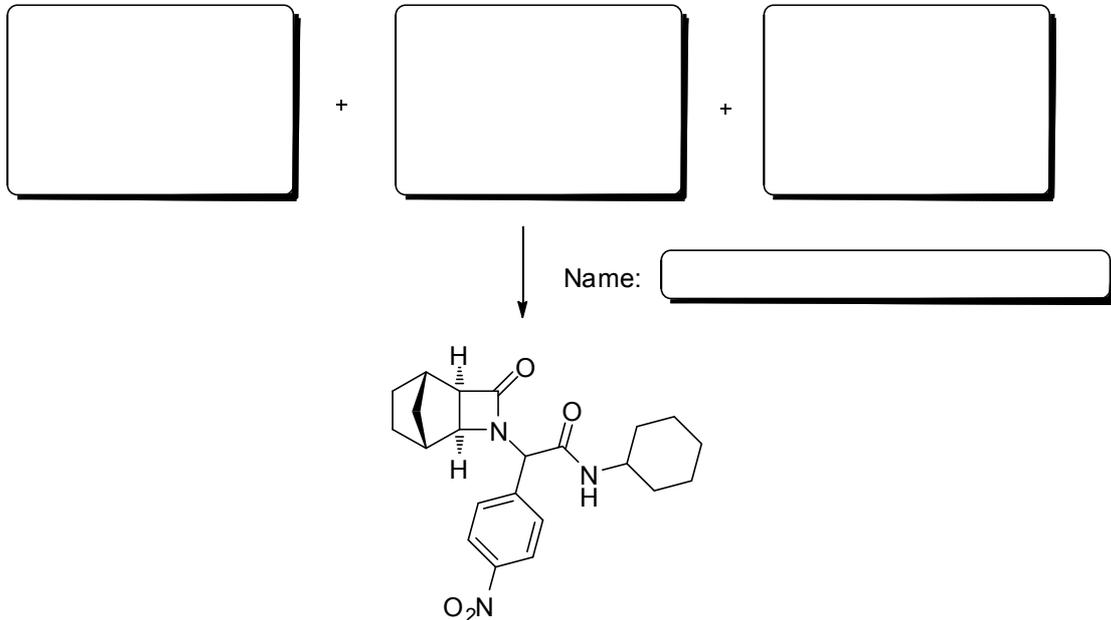
b) Verbindung **H** geht unter den Reaktionsbedingungen im Anschluss eine intramolekulare *Heck*-Reaktion ein. Geben Sie das Produkt der Reaktion an und erklären Sie dessen Bildung, indem Sie den Mechanismus darstellen! *Hinweis*: alle drei Protonen des Produkts, die sich an einem Stereozentrum befinden, stehen *cis*! (6 Punkte)



Mechanismus:

Aufgabe 12 (5 Punkte)

Zeichnen Sie die Struktur der Ausgangsverbindungen, aus denen über eine Multikomponenten-Reaktion das angegebene β -Lactam erhalten wird! Geben Sie weiterhin den Namen der Reaktion an!



Aufgabe 13 (5 Punkte)

Das Penicillin I wird an der acidesten Position deprotoniert und geht anschließend eine Umlagerung ein. Geben Sie das Produkt inklusive der korrekten Stereochemie an! Wie heißt die Reaktion?

