

Organische Synthese

Sommersemester 2013 – Technische Universität München

Nachholklausur am 02.10.2013

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Dipl.
 Chemie Bachelor (Eigenhändige Unterschrift)

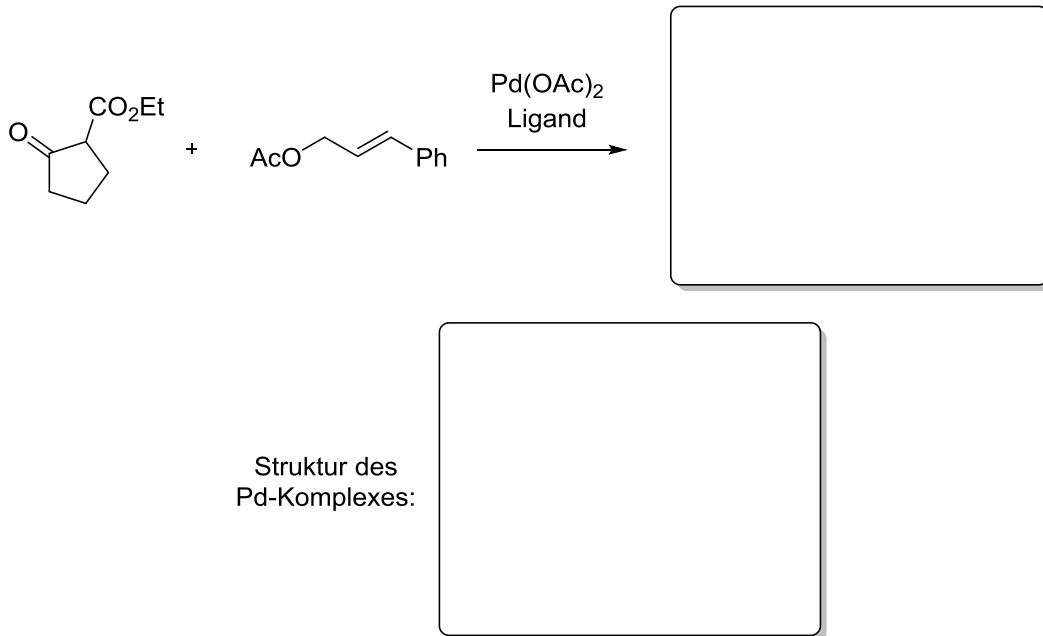
Hinweise zur Klausur:

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.

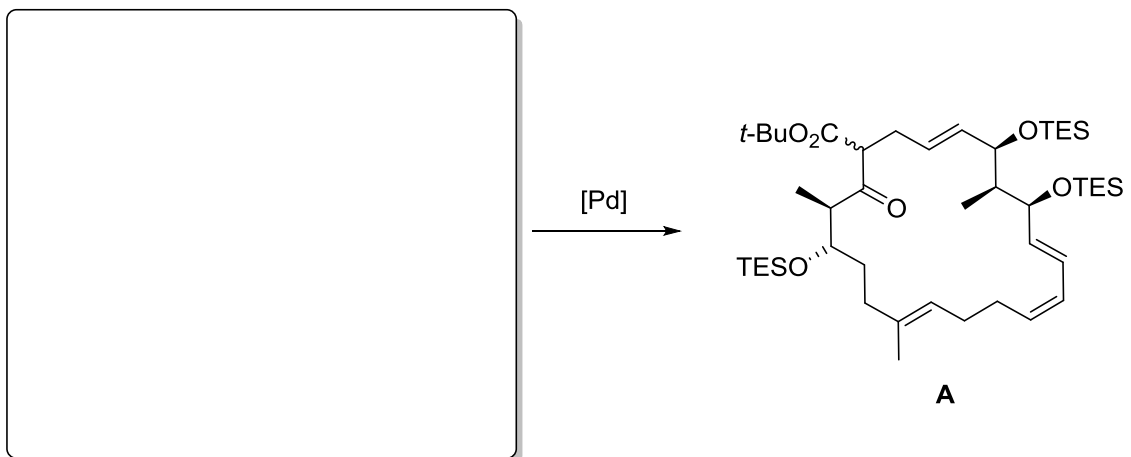
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Σ
6	5	7	12	12	5	9	10	15	5	10	4	100

Aufgabe 1 (6 Punkte)

a) Geben Sie das Produkt der folgenden Palladium-katalysierten Allylierungsreaktion an! Zeichnen Sie weiterhin die Struktur des Palladium-Komplexes, der im ersten Schritt der Reaktion gebildet wird! (4 Punkte)



b) In Verbindung **A** kann nur **eine** Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung durch eine Palladium-katalysierte Allylierungsreaktion analog zur Teilaufgabe a) gebildet werden. Geben Sie die Ausgangsverbindung an, die in einer solchen Reaktion zum Produkt führt! (2 Punkte)

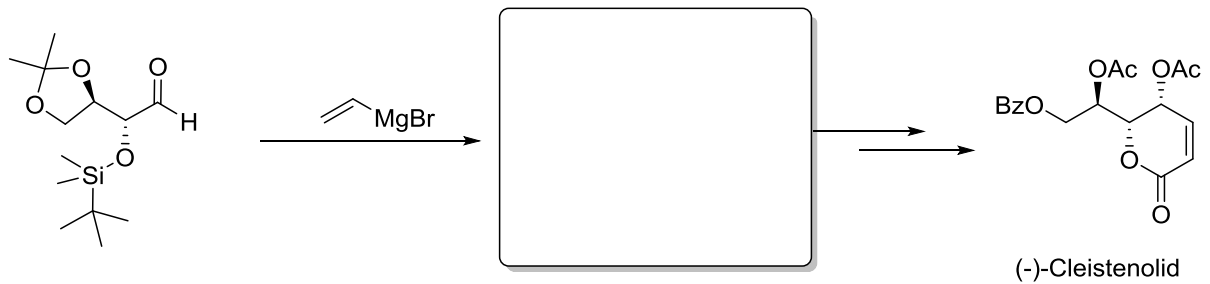


Aufgabe 2 (5 Punkte)

a) In der Totalsynthese des (-)-Cleistenolids wird die folgende diastereoselektive Vinylierung angewandt. Geben Sie das Produkt mit dem korrekten neugebildeten Stereozentrum an.

(3 Punkte)

Hinweis: Gruppen im 1,2-Abstand üben einen größeren Effekt aus als Gruppen im 1,3-Abstand.



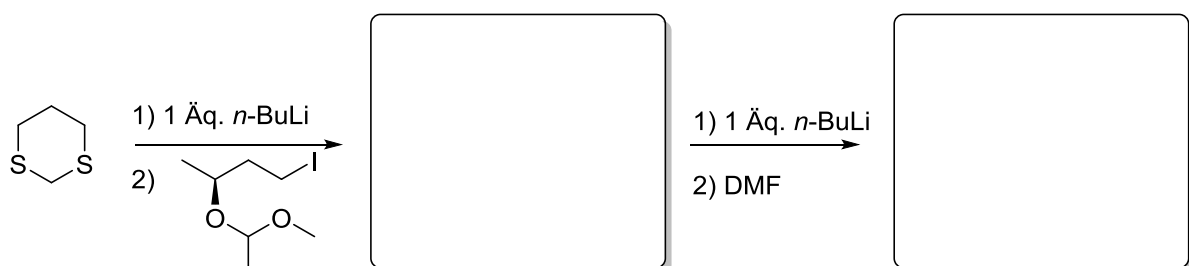
b) Zeichnen Sie einen Übergangszustand, der die Konfiguration des neugebildeten Stereozentrums erklärt. Kennzeichnen Sie dazu auch die Angriffstrajektorie des Nukleophils.

(2 Punkte)

Aufgabe 3 (7 Punkte)

Eine oft verwendete Methode zur Knüpfung von C-C-Bindungen kommt in der unten stehenden Sequenz aus der Totalsynthese des Pyreneophorins zum Einsatz.

a) Ergänzen Sie das Intermediat sowie das Produkt. (4 Punkte)



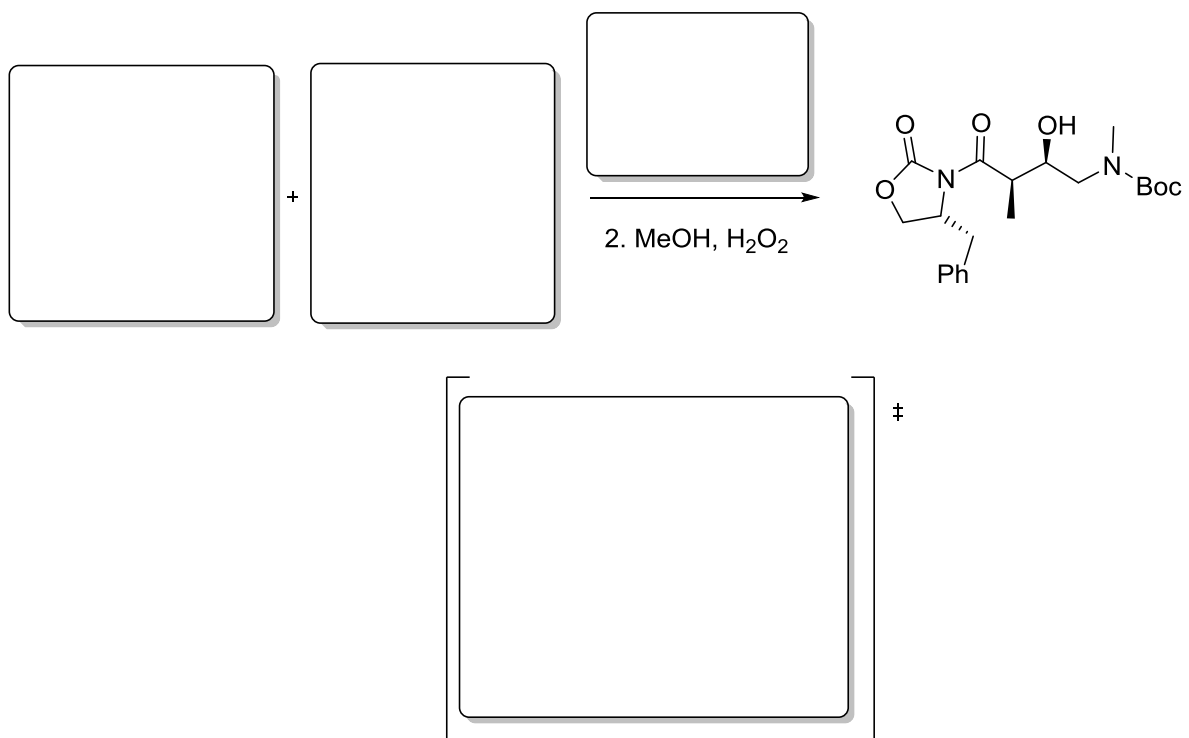
b) Welches Metallsalz wird üblicherweise verwendet, um das Dithian zu entfernen und welche funktionelle Gruppe wird dadurch erzeugt? (2 Punkte)

c) Welcher Begriff wird mit der Reaktion eines Dithians und einer starken Base (als Aldehydäquivalent) in Verbindung gebracht? (1 Punkt)

- Racemisierung
- Umpolung
- Chelatisierung
- Birch-Reduktion

Aufgabe 4 (12 Punkte)

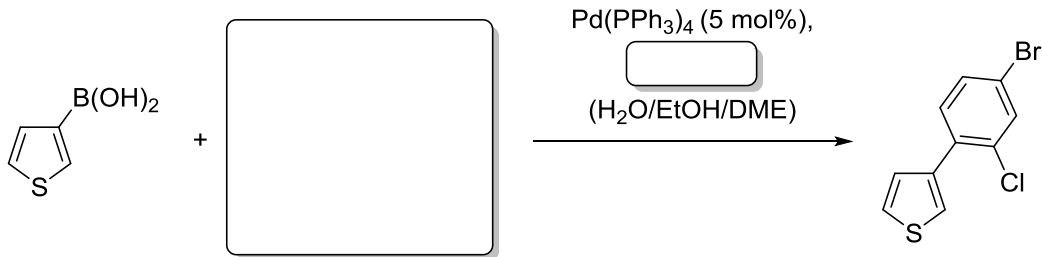
a) Bei der Synthese von β -Hydroxy- γ -aminosäuren wurde folgendes Zwischenprodukt hergestellt. Geben Sie die Ausgangsmaterialien, die Reaktionsbedingungen und den Übergangszustand der Reaktion an. (9 Punkte)



b) Welches Auxiliar wird in der oben gezeigten Reaktion verwendet? Nennen Sie dessen Namen und geben Sie ein weiteres Auxiliar Ihrer Wahl an. (3 Punkte)

Aufgabe 5 (12 Punkte)

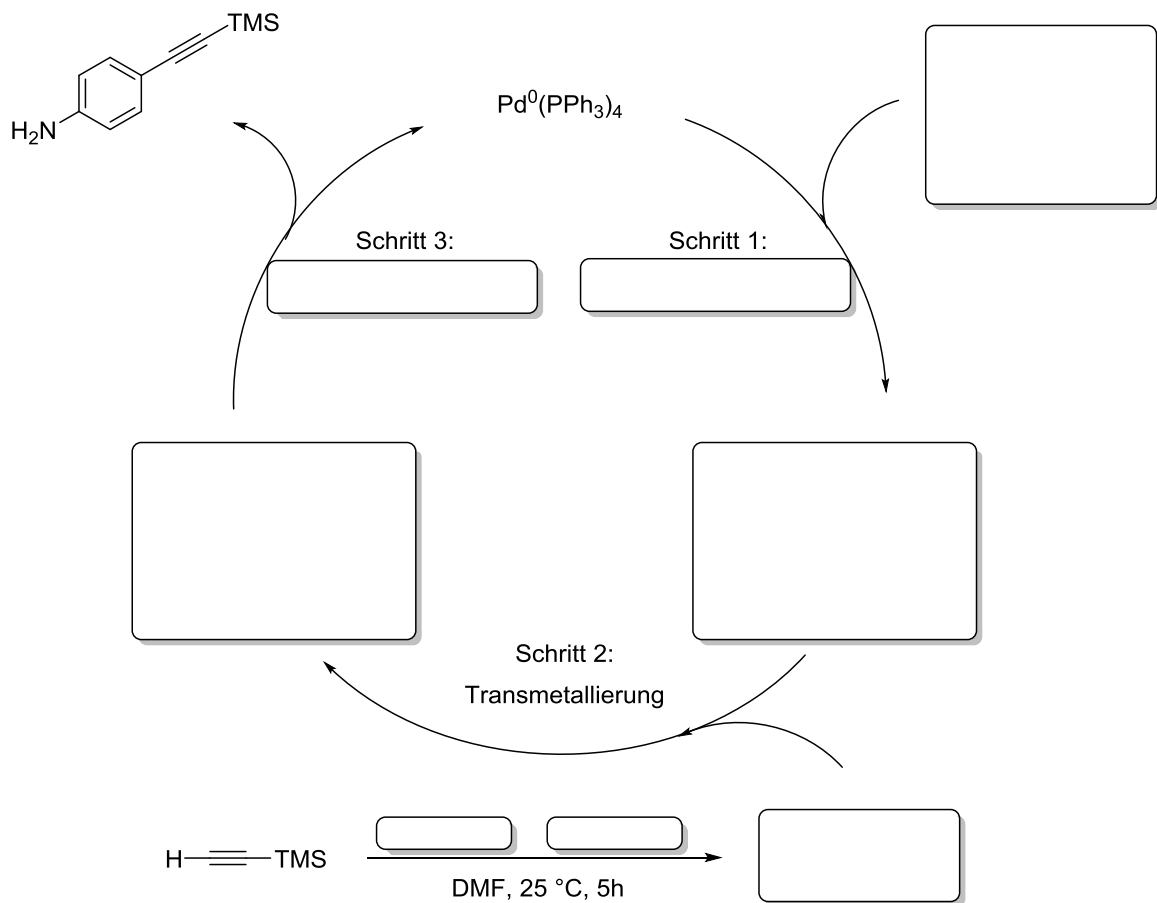
a) Vervollständigen Sie folgende Synthesesequenz einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung und nennen Sie den Namen der Reaktion. (4 Punkte)



Name der Reaktion:

b) Vervollständigen Sie den Katalysezyklus, um zum unten gezeigten Produkt zu gelangen. Benennen Sie die einzelnen Schritte und geben Sie dabei stets die Oxidationsstufen des Palladiums mit an.

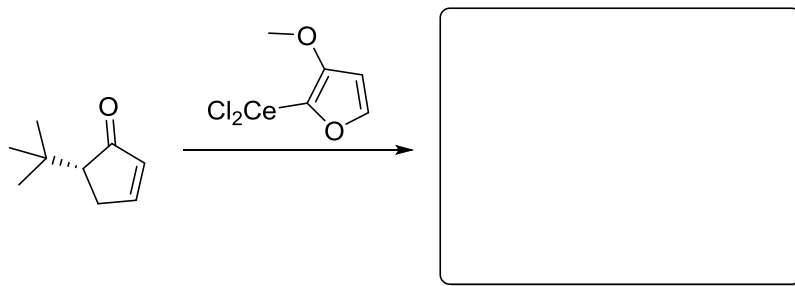
(8 Punkte)



Aufgabe 6 (5 Punkte)

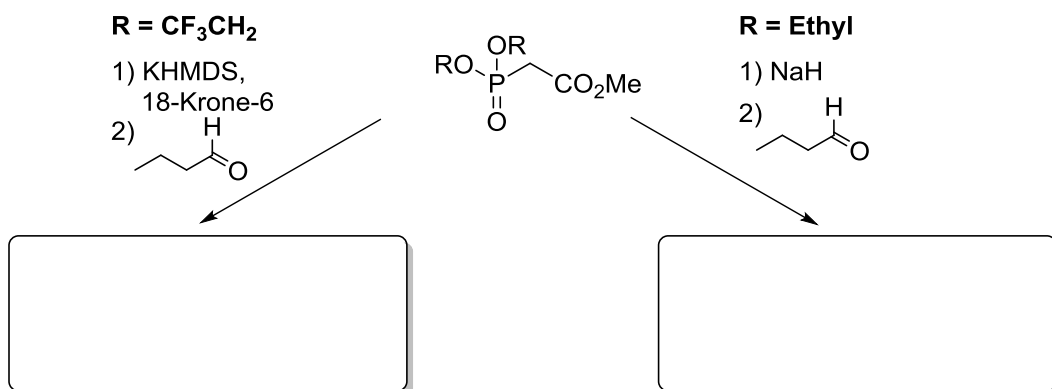
a) Eine weitere Klasse metallorganischer Reagenzien verwendet Cer als reaktives Metall. Geben Sie zwei Vorteile von Organocer-Reagenzien gegenüber Organomagnesium-Reagenzien an. (2 Punkte)

b) Entscheiden Sie nun, welches Produkt aus unten dargestellter Umsetzung erhalten wird. Achten Sie auf die Relativkonfiguration des Produkts. (3 Punkte)

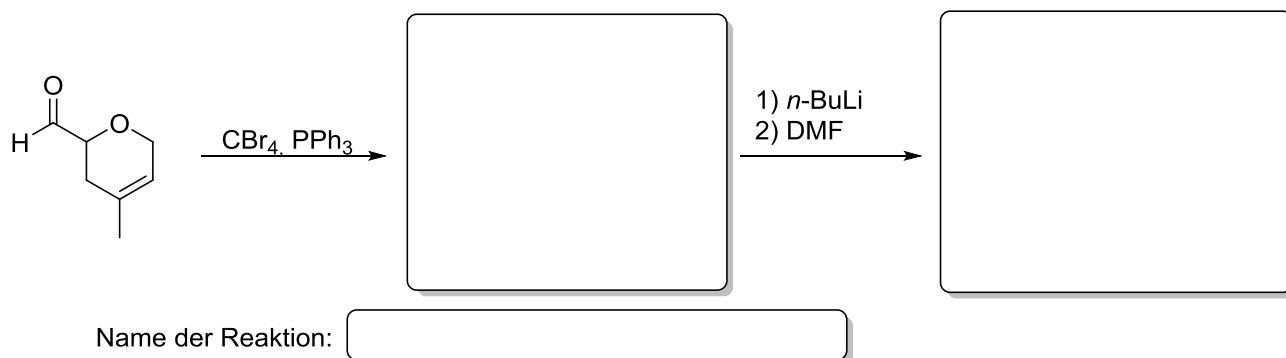


Aufgabe 7 (9 Punkte)

a) Carbonyl-olefinierungen zeichnen sich durch ihre hohe Selektivität und eine große Variabilität aus. Welche beiden Produkte werden erhalten, wenn als Phosphonatreagenz ein **Trifluorethyl-** bzw. ein **Ethylester** verwendet wird? (4 Punkte)

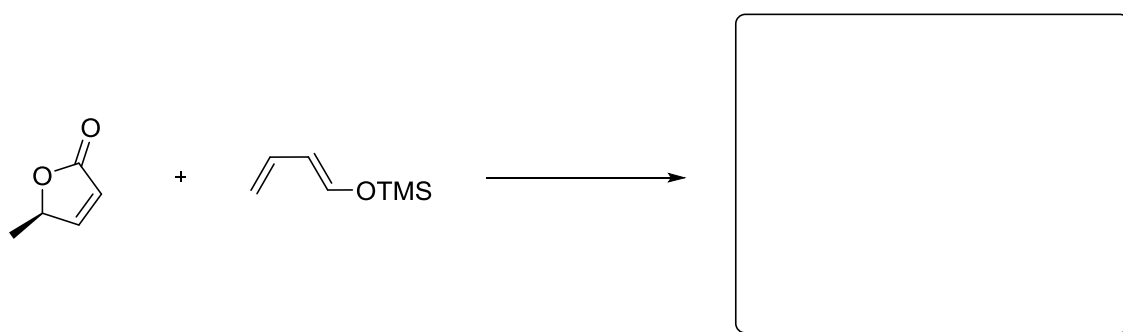


b) Wird ein Aldehyd mit Tetrabrommethan und Triphenylphosphin umgesetzt, erhält man zunächst ebenfalls ein Olefinierungsprodukt, welches anschließend mit Butyllithium und Elektrophilen weiter umgesetzt werden kann. Geben Sie in der unten stehenden Sequenz das Zwischenprodukt und das Folgeprodukt an. Wie heißt die Reaktion? (5 Punkte)

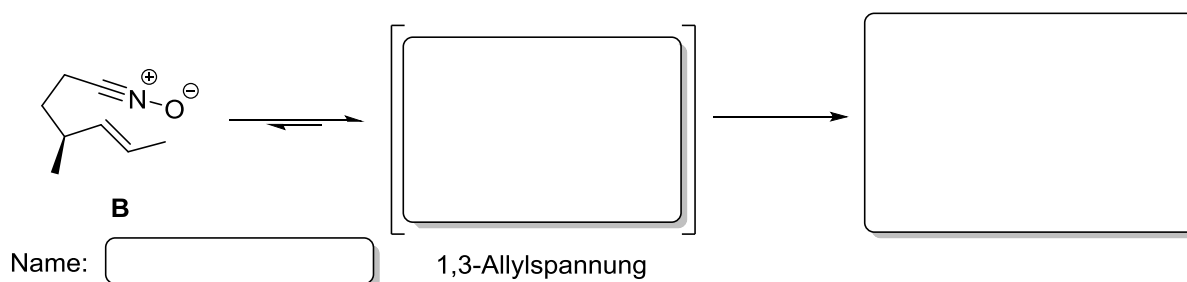


Aufgabe 8 (10 Punkte)

a) Geben Sie das Produkt der folgenden Diels-Alder-Reaktion an! Beachten Sie dabei die Regioselektivität, die zu erwartende *endo*-Selektivität und die Diastereoselektivität, die durch das Stereozentrum am Enon induziert wird! (4 Punkte)



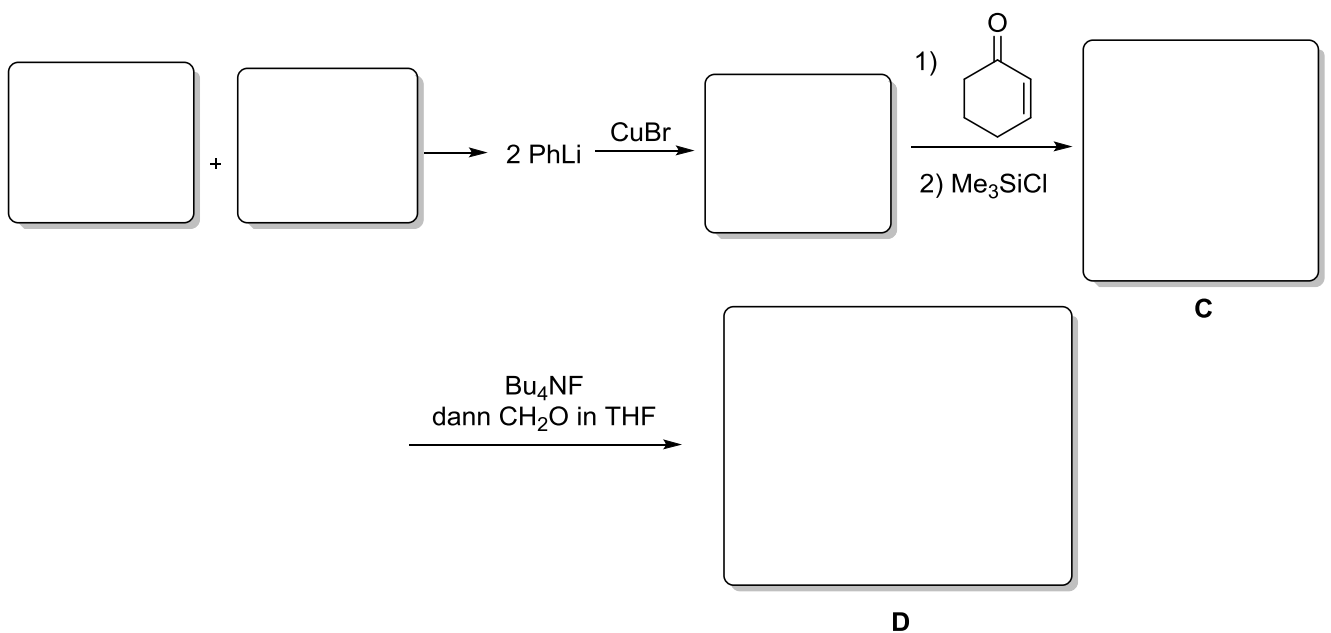
b) Cycloadditionen können auch durch acyclische Stereokontrolle diastereoselektiv erfolgen. Zeichnen Sie die Vorzugskonformation des angegebenen Intermediats **B** und leiten Sie daraus die Struktur und die Stereozentren des entsprechenden Produkts ab! Wie lautet der Name der Spezies **B**? (6 Punkte)



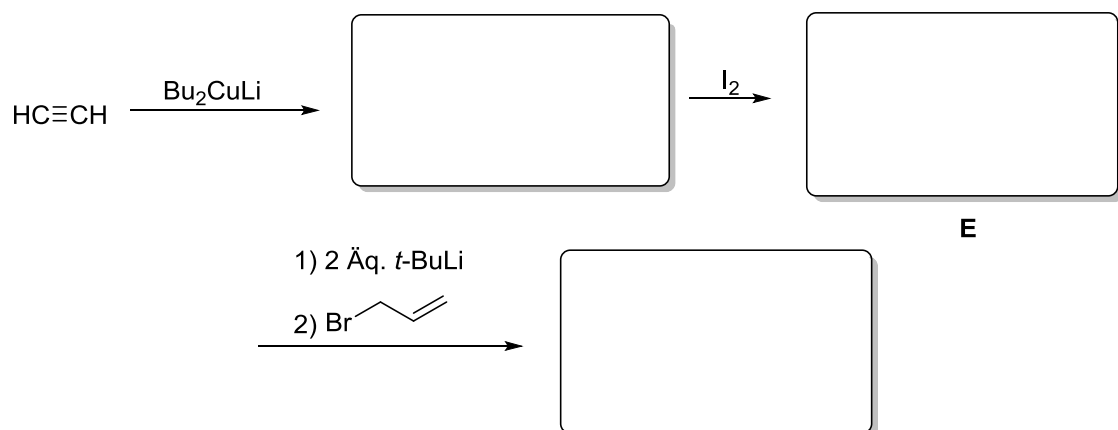
Aufgabe 9 (15 Punkte)

Aufgrund ihrer großen Chemoselektivität und des leichten Zugangs werden kupferorganische Reagenzien gern in organischen Synthesen verwendet. Ergänzen Sie in den unten stehenden Schemata Intermediate und Produkte.

a) Stellen Sie im ersten Schritt Phenyllithium aus passenden Ausgangskemikalien her. Überführen Sie dieses anschließend in das entsprechende Homocuprat und lassen Sie es mit Cyclohexenon und Me_3SiCl zu **C** reagieren. Durch Zugabe von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) und anschließend Formaldehyd in trockenem THF wird letztendlich **D** gebildet. Beachten Sie die Relativkonfiguration von **D**. (8 Punkte)



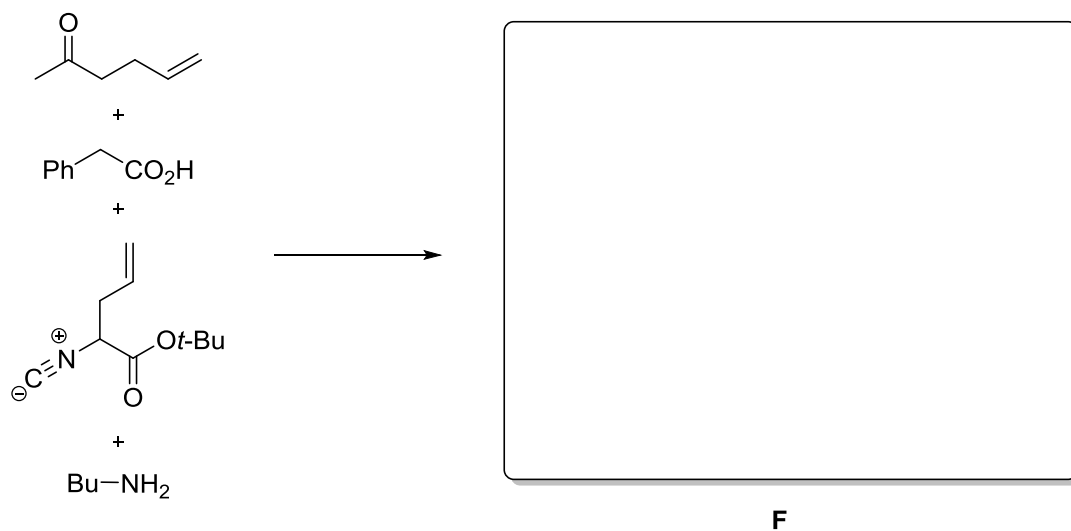
b) Cuprate können auch an Alkine addiert und anschließend mit Iod abgefangen werden. Produkt **E** soll daraufhin zunächst mit *t*-BuLi und anschließend mit Allylbromid umgesetzt werden. (6 Punkte)



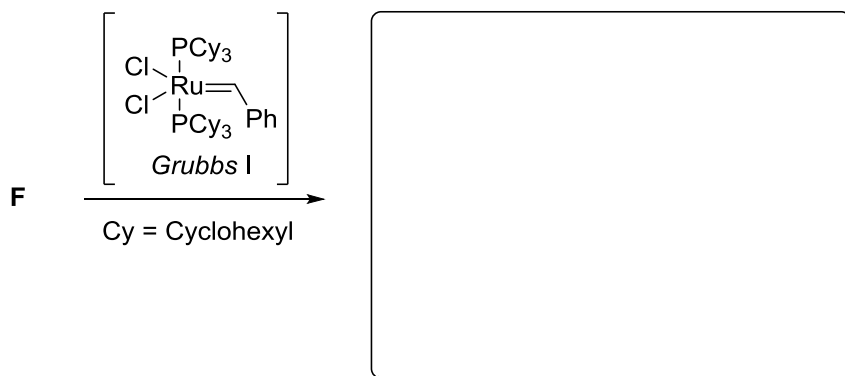
c) Erläutern Sie kurz, warum in der obigen Reaktion zwei Äquivalente *t*-BuLi eingesetzt wurden. (1 Punkt)

Aufgabe 10 (5 Punkte)

a) Geben Sie die Struktur von Verbindung **F** an, die in der angegebenen *Ugi*-Reaktion gebildet wird! (3 Punkte)



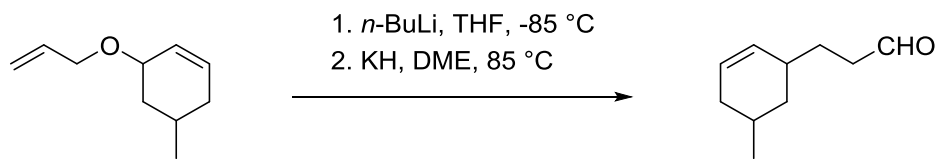
b) Verbindung **F** wird mit Hilfe des angegebenen Ruthenium-Carben-Katalysators (*Grubbs I*) umgesetzt. Geben Sie die Struktur des entstehenden Produkts an! Falls Sie die Struktur von **F** nicht kennen, verwenden Sie Hept-6-ensäureallylester als Ausgangsmaterial. (2 Punkte)



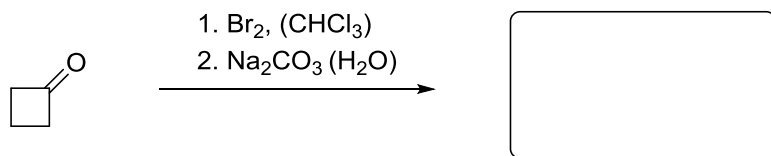
Aufgabe 11 (10 Punkte)

a) Durch die nachfolgende Synthese-Sequenz lassen sich δ,ϵ -ungesättigte Carbonylverbindungen herstellen. Geben Sie den Mechanismus an, der die Bildung des gezeigten Produkts erklärt (vernachlässigen sie die dabei die Stereochemie). Nennen Sie den/die Namen der Namensreaktion(en). (4 Punkte)

Hinweis: Es erfolgen zwei Umlagerungen hintereinander, erst eine [2,3]-, dann eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung.

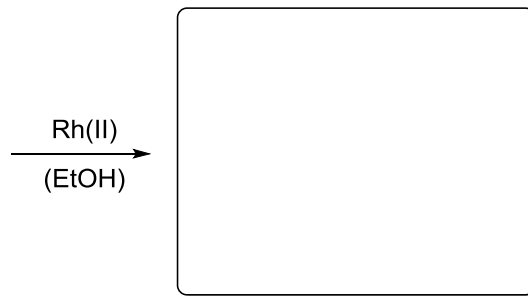
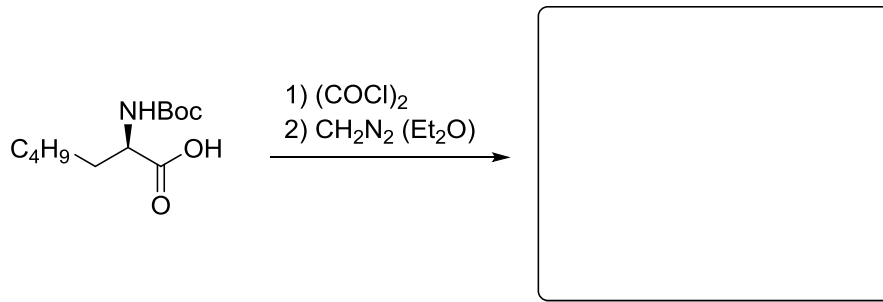


b) Vervollständigen Sie nachfolgendes Reaktionsschema. Erklären Sie das Zustandekommen des Produkts anhand des Mechanismus. (6 Punkte).



Aufgabe 12 (4 Punkte)

Vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema und geben Sie den Namen der Reaktion an.



Name der Reaktion: