

Organische Synthese

Sommersemester 2014 – Technische Universität München

Nachholklausur am 01.10.2014

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Dipl.
 Chemie Bachelor (Eigenhändige Unterschrift)

Hinweise zur Klausur:

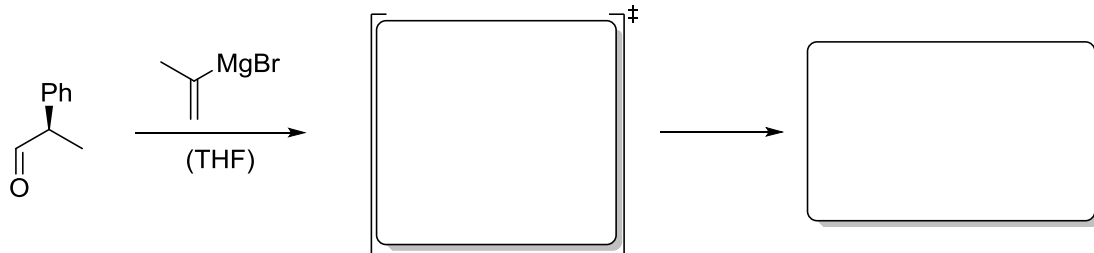
1. Die Klausur besteht aus insgesamt **9** Blättern (Deckblatt plus **8** Aufgabenblätter). Bitte kontrollieren Sie sofort, ob die Klausurunterlagen vollständig sind.
2. Es dürfen nur die vorgedruckten Bögen (einschließlich Rückseite) genutzt werden. Antworten sind zu kennzeichnen, sonst werden sie nicht 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
12	4	7	4	4	5	12	7	12	7	9	5	12	100

Aufgabe 1 (12 Punkte)

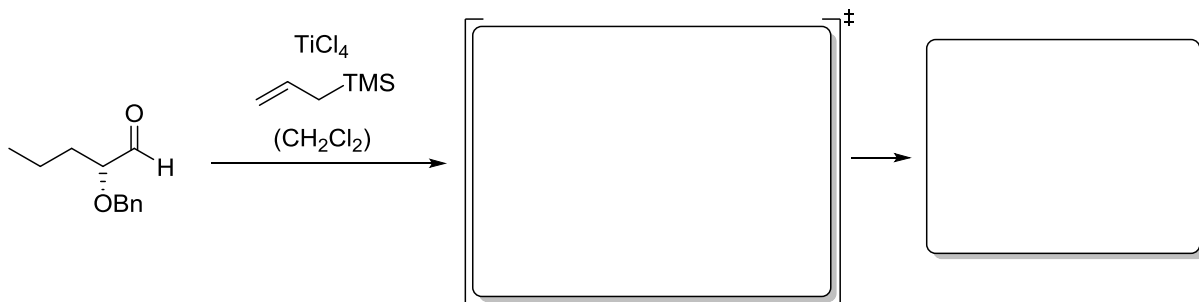
Diastereoselektive Additionen an Carbonylverbindungen können durch verschiedene Mechanismen gesteuert werden. Geben Sie im Folgenden die durchlaufenen Übergangszustände sowie die Produkte der Reaktionen an. Kennzeichnen Sie die Angriffsrichtung des Nucleophils. Geben Sie weiterhin den Namen der Modelle an, die den stereochemischen Verlauf der jeweiligen Reaktion erklären!

a)



Name des Modells:

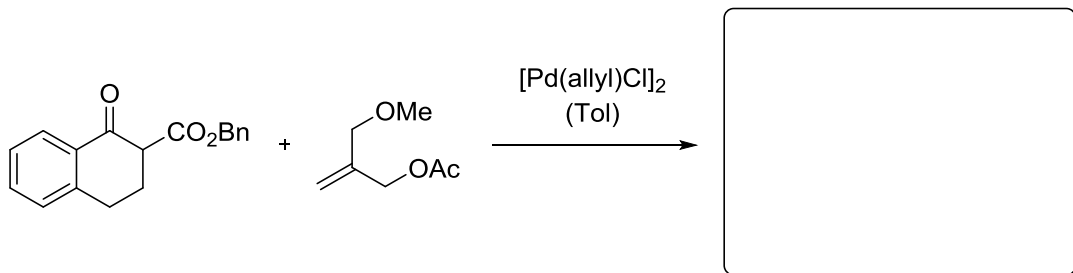
b)



Name des Modells:

Aufgabe 2 (4 Punkte)

Geben Sie das Produkt der folgenden Palladium-katalysierten Reaktion an und geben Sie die Spezies an, die im ersten Schritt durch den Palladium-Katalysator entsteht!

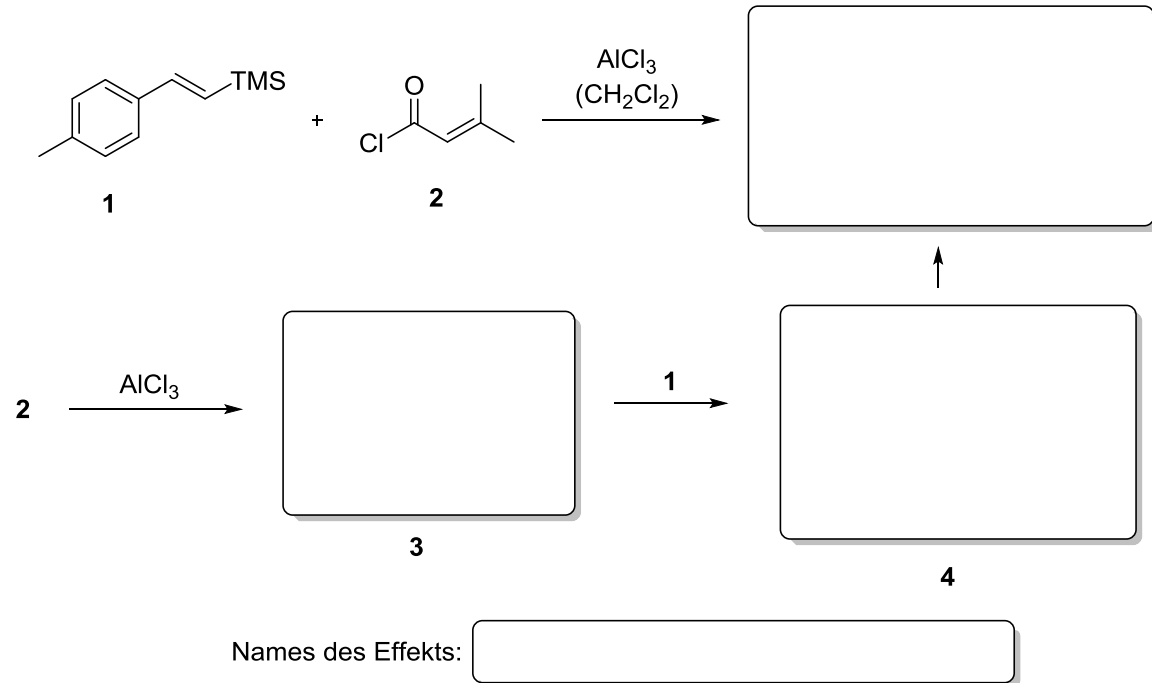


erstes Intermediat:



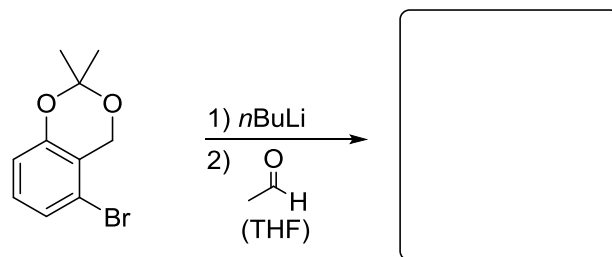
Aufgabe 3 (7 Punkte)

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und erklären Sie dessen Bildung, indem Sie die Intermediate der Reaktion angeben. Mit welchem Effekt (Name?) lässt sich die zusätzliche Stabilisierung des Intermediats **4** erklären?

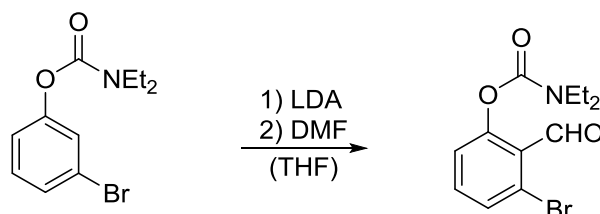


Aufgabe 4 (4 Punkte)

Aryldonor-Syntheseäquivalente können auf vielfältige Weise dargestellt werden. Geben Sie in der unten stehenden Reaktion das erwartete Produkt an.

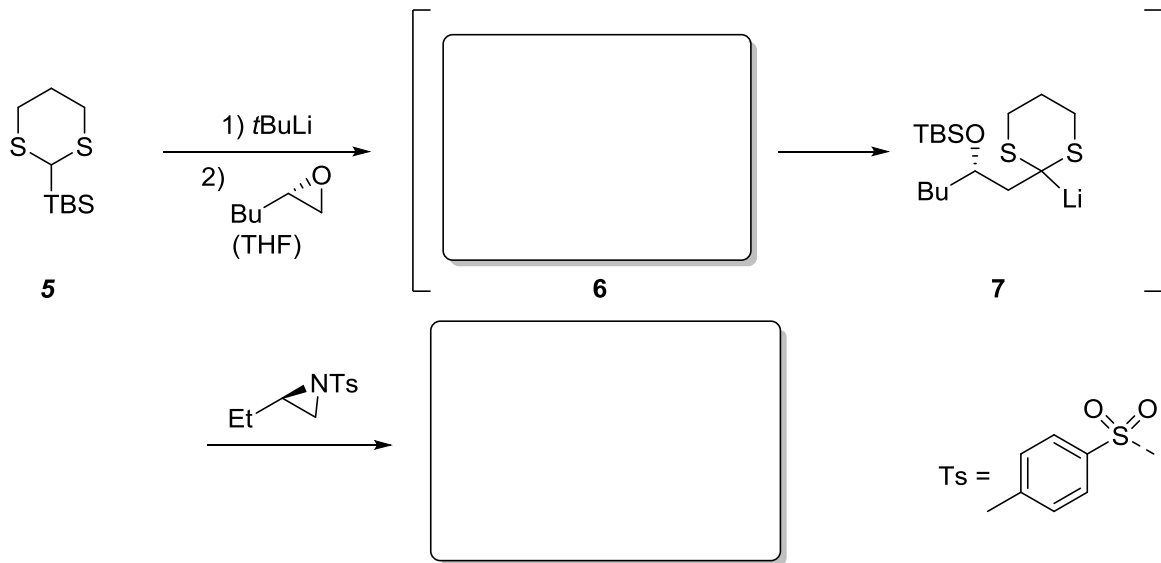


Betrachten Sie nun die folgende Umsetzung. Erklären Sie anhand von wenigen Stichworten die Regioselektivität der Deprotonierung und warum $n\text{-BuLi}$ für diese Umsetzung ungeeignet ist.



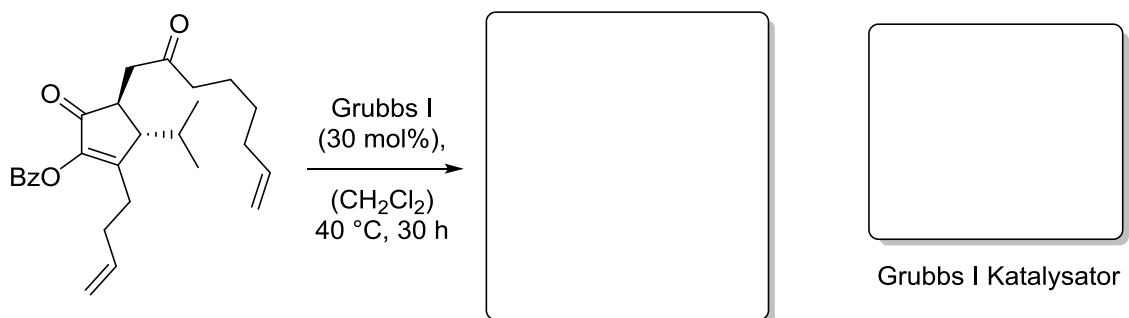
Aufgabe 5 (4 Punkte)

Beliebte Syntheseäquivalente für Alkyldonoren sind Verbindungen des Typs **5**, die sowohl mit Epoxiden als auch mit elektronenarmen Aziridinen umgesetzt werden können. In der folgenden Sequenz ist das erhaltene Primäraddukt **6** nicht stabil und lagert intramolekular zum Alkylolithiumreaganz **7** um, welches erneut in einer Substitutionsreaktion das entsprechende Produkt bildet. Geben Sie das Primäraddukt sowie das Produkt an.



Aufgabe 6 (5 Punkte)

In der folgenden Aufgabe ist eine Reaktion aus der Totalsynthese von *Roseophilin* gezeigt. Ergänzen Sie das Produkt im Reaktionsschema. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich hier? Geben Sie die Struktur des verwendeten Grubbs I Katalysators an.

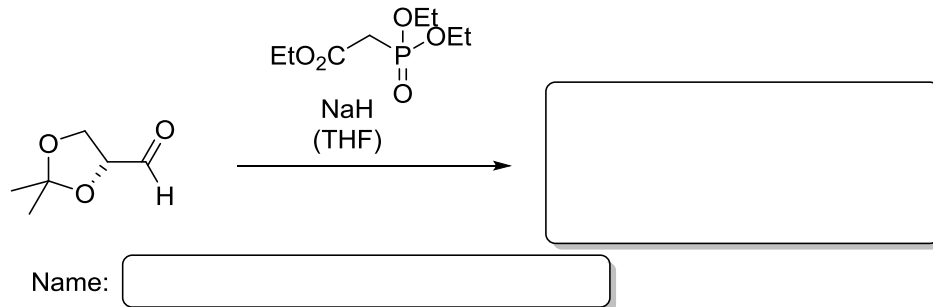


Name:

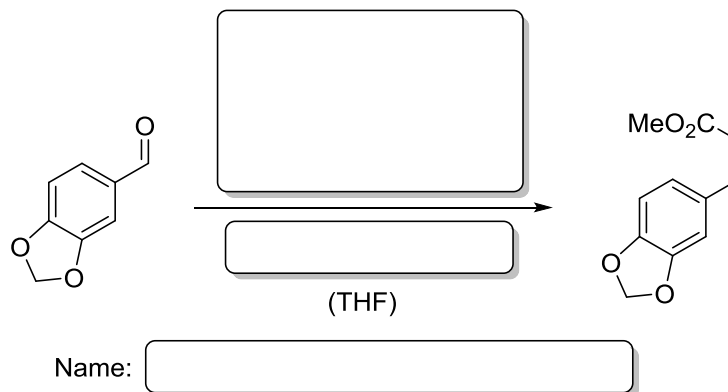
Aufgabe 7 (12 Punkte)

Vervollständigen Sie die folgenden Olefinierungsreaktionen und geben Sie für jede Reaktion den entsprechenden Namen an!

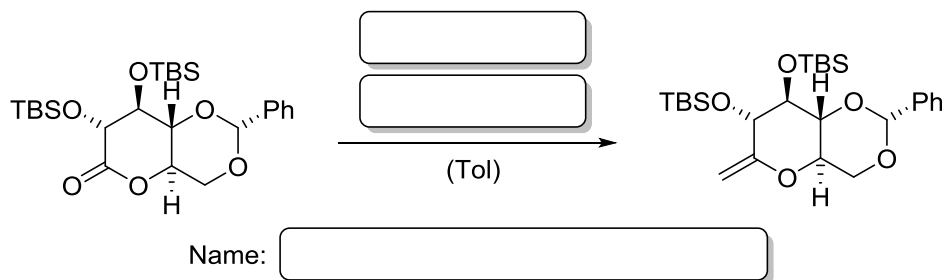
a)



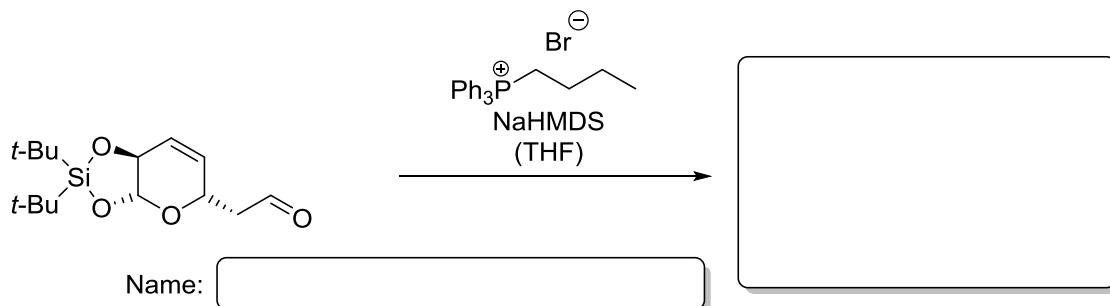
b)



c)

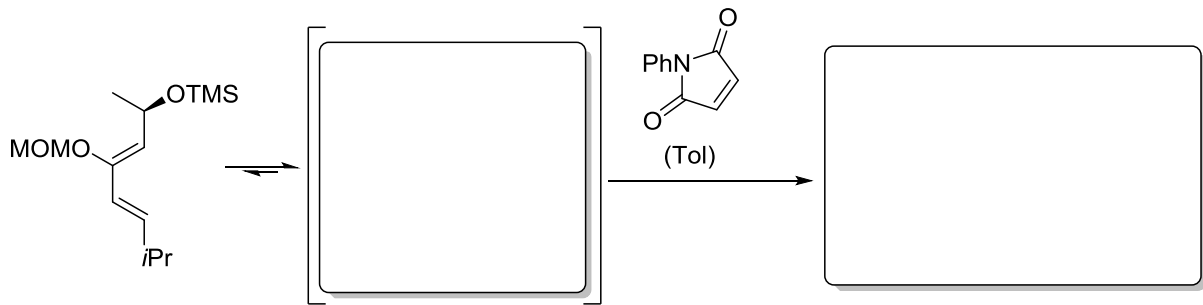


d)



Aufgabe 8 (7 Punkte)

Geben Sie das Produkt der folgenden diastereoselektiven Diels-Alder-Reaktion an. Erklären Sie die faciale Selektivität des Angriffs des Dienophils, indem Sie die bevorzugte Konformation des Diens zeichnen. Wie heißt der Effekt, der die Konformation des Diens kontrolliert? *Hinweis: Eine Methylgruppe ist sterisch anspruchsvoller als ein geschützter Alkohol.*

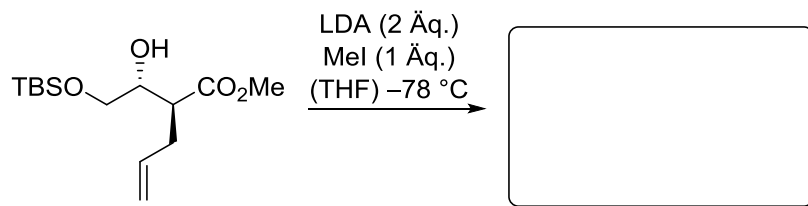


Erklärung der Konformation:

Aufgabe 9 (12 Punkte)

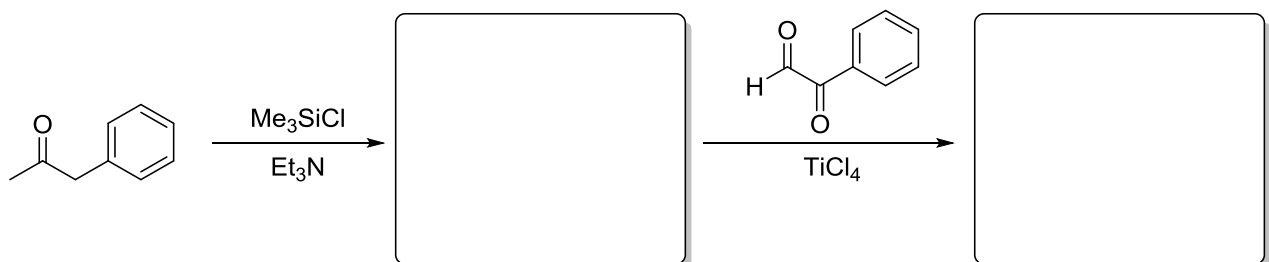
Geben Sie die Produkte der folgenden Umsetzungen an. Begründen Sie dabei die Diastereoselektivität in a) sowie die Regioselektivität der Silylenolether-Bildung in b). Eventuell gebildete Stereozentren in b) können vernachlässigt werden. Wie heißt die Reaktion in c)?

a)



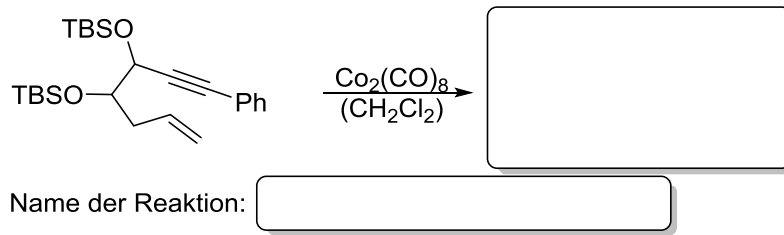
Begründung Diastereoselektivität:

b)



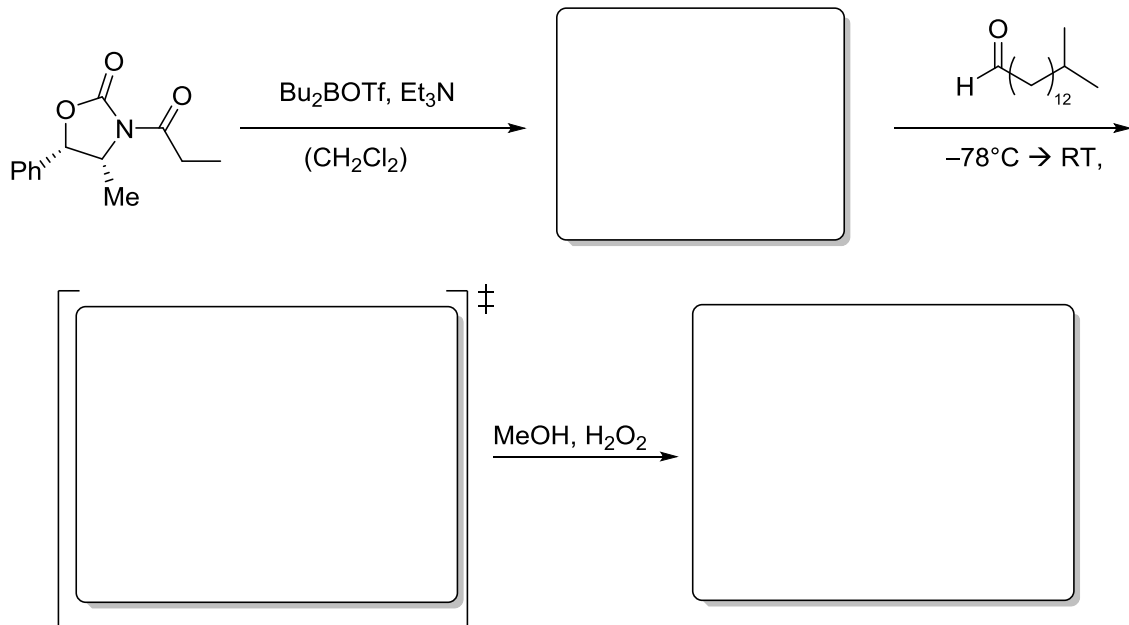
Begründung Enol-Bildung:

c)



Aufgabe 10 (7 Punkte)

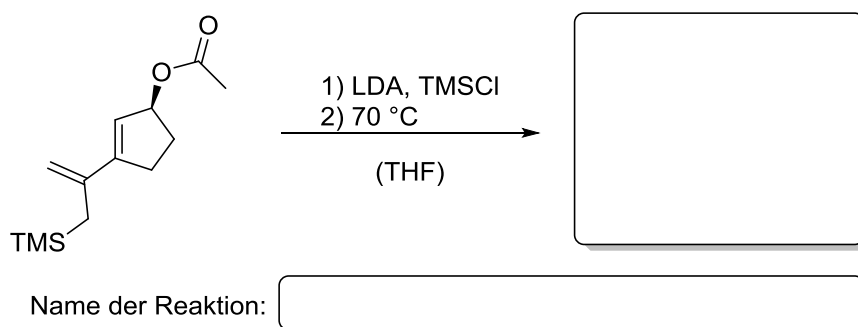
Geben Sie in der folgenden Sequenz zunächst das Bor-Enolat in der korrekten Konfiguration an. Zeichnen Sie dann den Übergangszustand der Additionsreaktion und bringen sie das Produkt schließlich wieder in eine offenkettige Schreibweise.



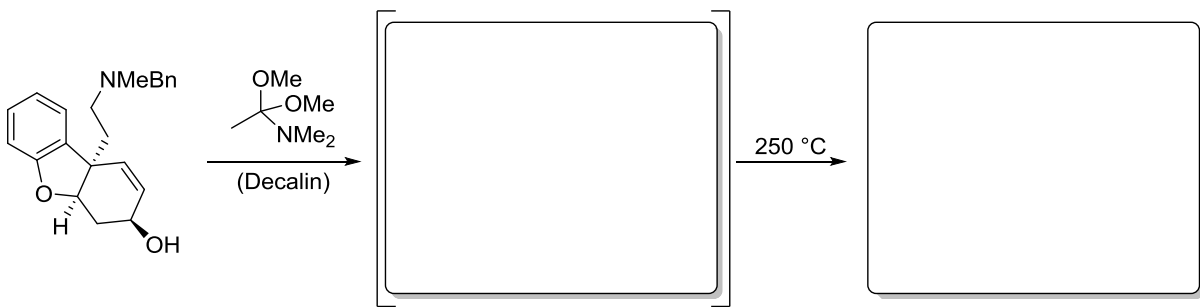
Aufgabe 11 (9 Punkte)

Geben Sie die Produkte der beiden Umlagerungen an. Zeichnen Sie außerdem das Intermediat in b) und benennen Sie die Reaktion in a) (exakter Name der Variante!).

a)

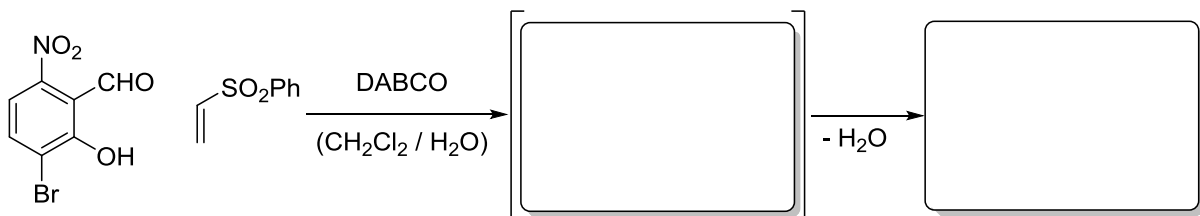


b)



Aufgabe 12 (5 Punkte)

Ergänzen Sie das Reaktionsschema der folgenden Namensreaktion. Nach Bildung des Primäraddukts findet anschließend eine Kondensation zu einem Bicyclus statt. Wie heißt die Reaktion?

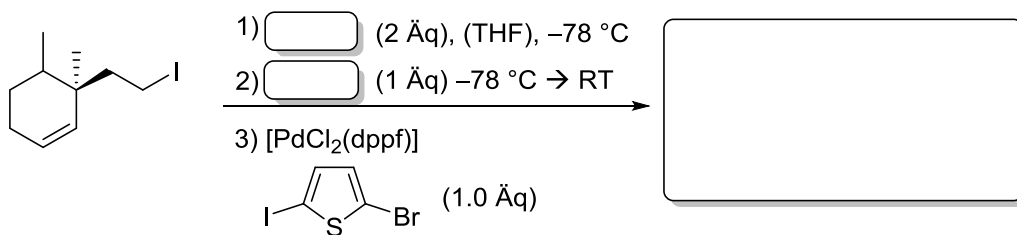


Name der Reaktion:

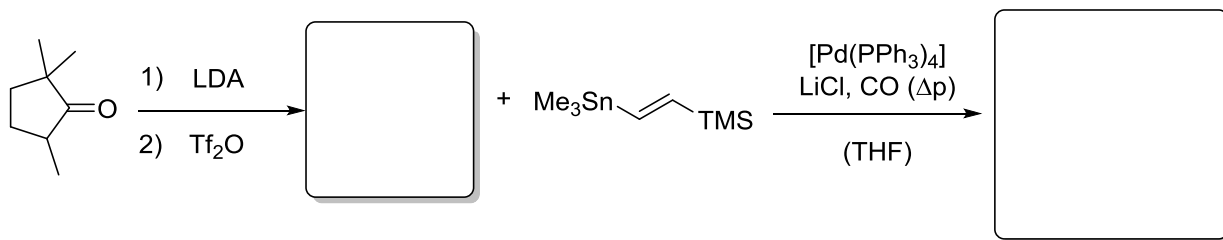
Aufgabe 13 (12 Punkte)

a) Ergänzen Sie das Reaktionsschema der nachfolgenden *Negishi*-Kreuzkupplung sinnvoll.

Warum werden hier 2 Äquivalente des ersten Reagenz verwendet? (4 Punkte)



b) Auch bei der nächsten Reaktion handelt es sich um eine Kreuzkupplung. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema. Beachten Sie dabei den positiven Kohlenmonoxid-Druck! Um welche Kreuzkupplung handelt es sich? (5 Punkte)



Name:

c) Ergänzen Sie den allgemeinen Mechanismus für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen unter Verwendung des nachfolgenden Schemas. Benennen Sie die Schritte 1 – 3. (3 Punkte)

