

Organische Synthese

Sommersemester 2015 – Technische Universität München

Nachholklausur am 30.09.2015

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

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

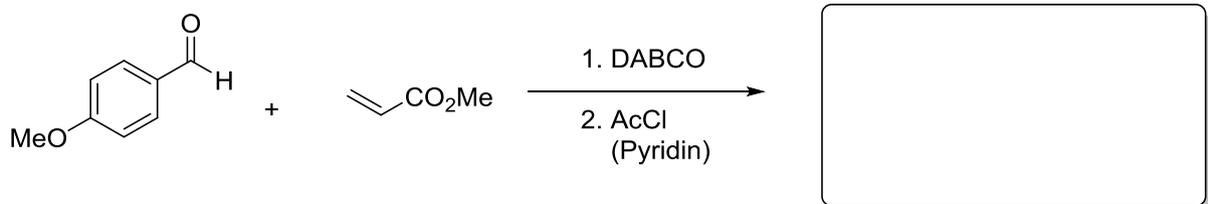
Hinweise zur Klausur:

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 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	Σ
5	6	10	4	10	7	5	11	5	6	5	8	7	11	100

Aufgabe 1 (5 Punkte)

Wenn Acrylsäuremethylester mit Benzaldehyden in Anwesenheit von DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) zur Reaktion gebracht wird, wird ein Additionsprodukt erhalten, welches mit Acetylchlorid umgesetzt werden kann. Geben Sie die Struktur des Acetylierungsprodukts (eventuell gebildete Stereozentren brauchen nicht berücksichtigt zu werden) und den Namen der Reaktion an. Skizzieren Sie außerdem die Struktur von DABCO.

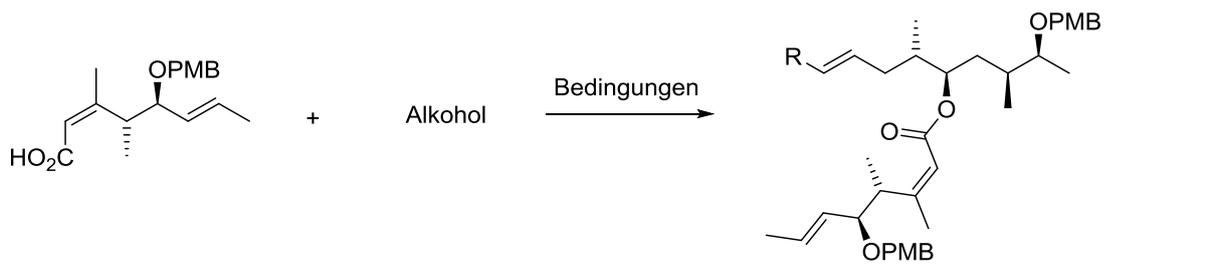


Name der Reaktion:

Struktur DABCO:

Aufgabe 2 (6 Punkte)

Sie möchten die unten stehende Veresterung anhand eines Makrocyclisierungsprotokolls ausgehend von der angegebenen Säure und einem entsprechenden sekundären Alkohol bewerkstelligen. Nennen Sie Bedingungen (Reagenzien, Katalysatoren) für zwei Methoden, die von unterschiedlichen diastereomeren Alkoholen ausgehen. Geben Sie außerdem die Struktur des verwendeten Alkohols in einer der beiden Methoden an.

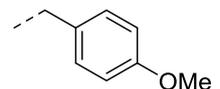


Bedingungen für Methode 1:

Bedingungen für Methode 2:

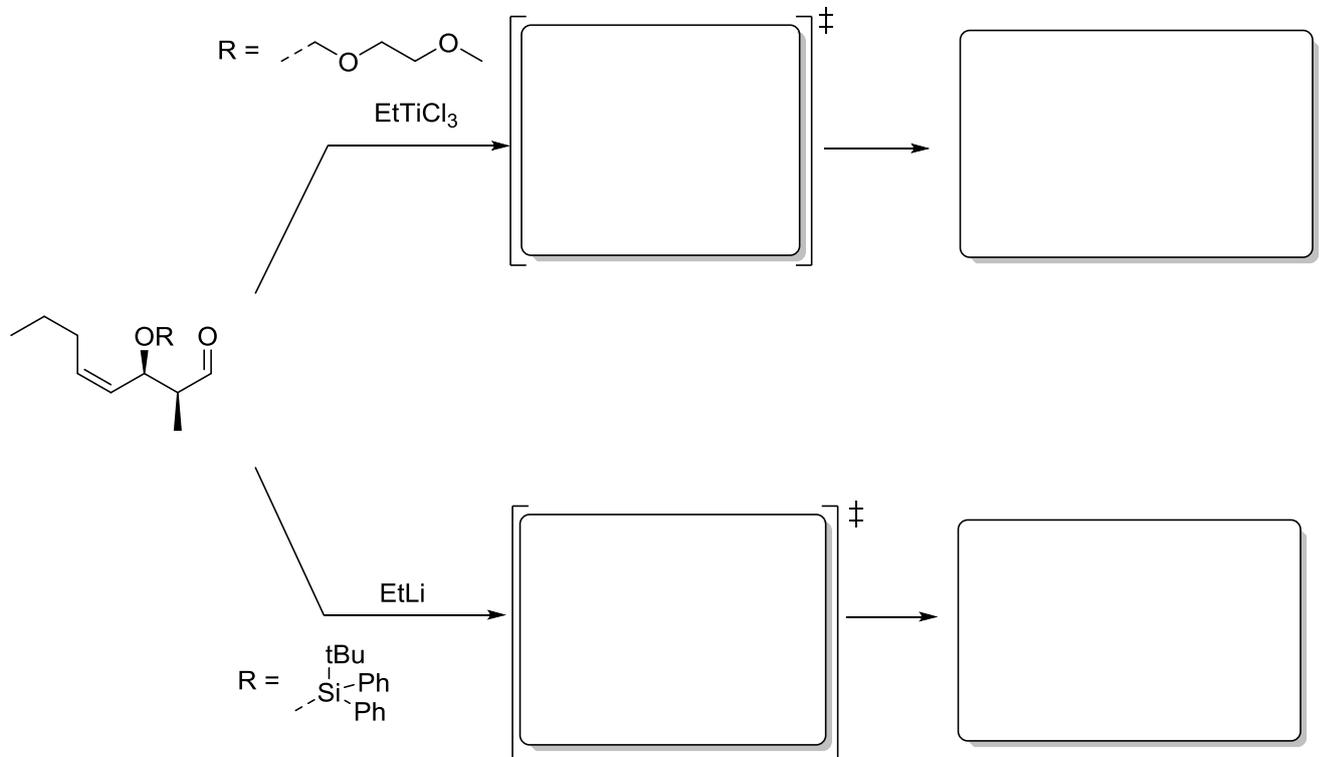
benötigter Alkohol:

PMB =



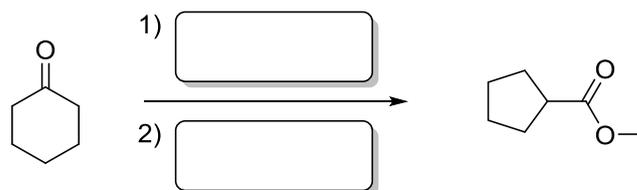
Aufgabe 3 (10 Punkte)

Der unten angegebene Aldehyd kann durch Verwendung verschiedener Schutzgruppen und Organometallreagenzien zu zwei verschiedenen Produkten umgesetzt werden. Geben Sie jeweils das entsprechende Produkt und den dazugehörigen Übergangszustand an.



Aufgabe 4 (4 Punkte)

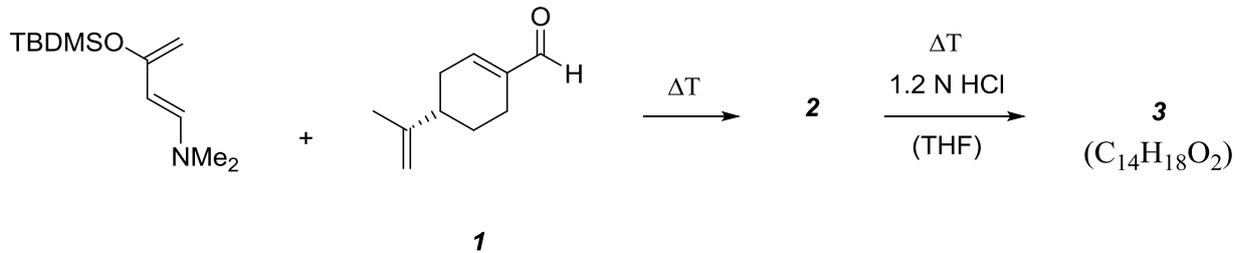
Sie möchten Cyclopentancarbonsäuremethylester aus Cyclohexanon darstellen. Geben Sie die benötigten Reagenzien für diese zweistufige Reaktion an und nennen Sie den Namen der Reaktion.



Name der Reaktion:

Aufgabe 5 (10 Punkte)

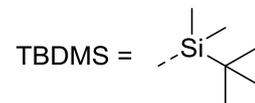
Bei der folgenden Umsetzung entsteht Verbindung **3** mit einer Diastereoselektivität von d.r. = 20:1. Geben Sie unter Berücksichtigung der relativen Konfiguration die Strukturformeln von **2** und **3** an. Entscheiden Sie welche Doppelbindung von **1** für diesen Reaktionstyp reaktiver ist und warum? Zeichnen Sie den Übergangszustand der Cycloaddition der zu **2** führt. Wie heißt die Reaktion?



Reaktivität von **1**:

2

3

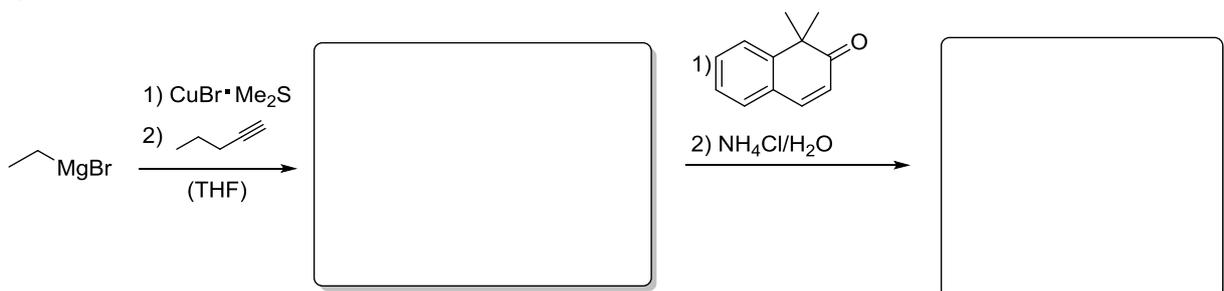


Name der Reaktion:

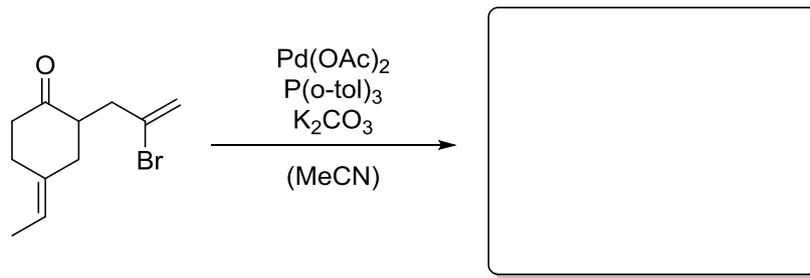
Aufgabe 6 (7 Punkte)

Carbometallierungen stellen ein effizientes Verfahren zum Aufbau von C–C-Verknüpfungen dar. Ergänzen Sie in den folgenden Beispielen die Intermediate bzw. Produkte und nennen Sie den Namen der Reaktion in b).

a)



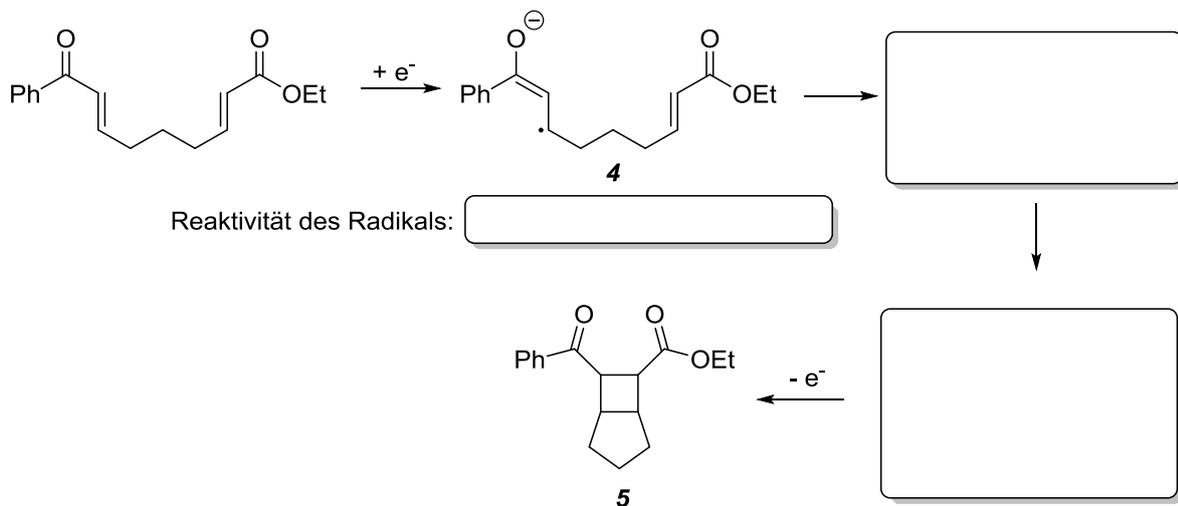
b)



Name der Reaktion:

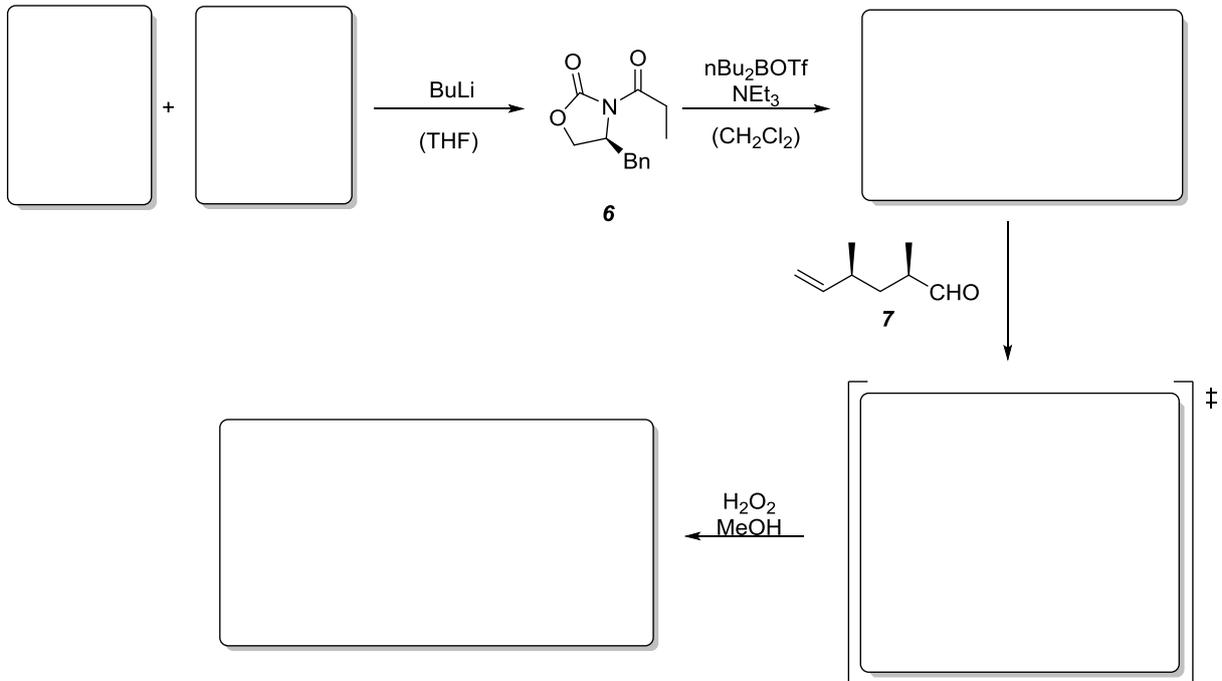
Aufgabe 7 (5 Punkte)

In einer Photoredoxkatalyse kann die gezeigte bicyclische Verbindung **5** aufgebaut werden. Überlegen Sie zunächst, ob es sich beim generierten Radikal-Anion **4** um ein nukleophiles oder elektrophiles Radikal handelt, ergänzen Sie anschließend die fehlenden *Radikal-Anionen* und vernachlässigen Sie dabei die Stereochemie.



Aufgabe 8 (11 Punkte)

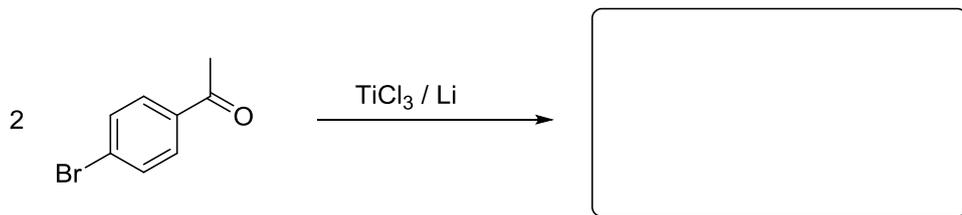
In einer Totalsynthese wird die folgende diastereoselektive Aldolreaktion angewandt. Geben Sie zunächst die beiden Edukte an, um *N*-Propionyloxazolidinon **6** herzustellen. Diese wird dann zunächst mit einer Base und Di-*n*-butylbortriflat und anschließend mit dem Aldehyd **7** umgesetzt. Geben Sie die benötigten Edukte, das erhaltene Borenolat, den durchlaufenen Übergangszustand sowie das Produkt (in einer linearen Schreibweise) an.



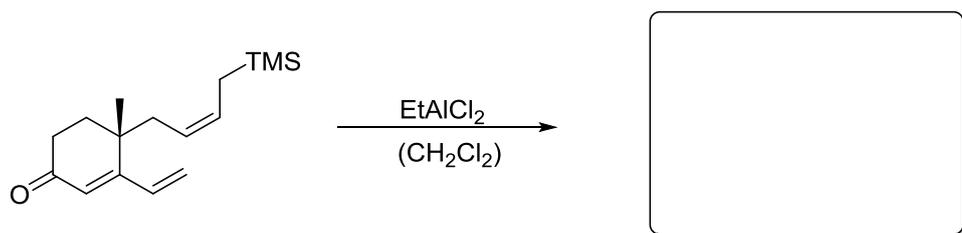
Aufgabe 9 (5 Punkte)

Geben Sie in den unten genannten Beispielen jeweils die erhaltenen Produkte und den Namen der Reaktion in b) an.

a)



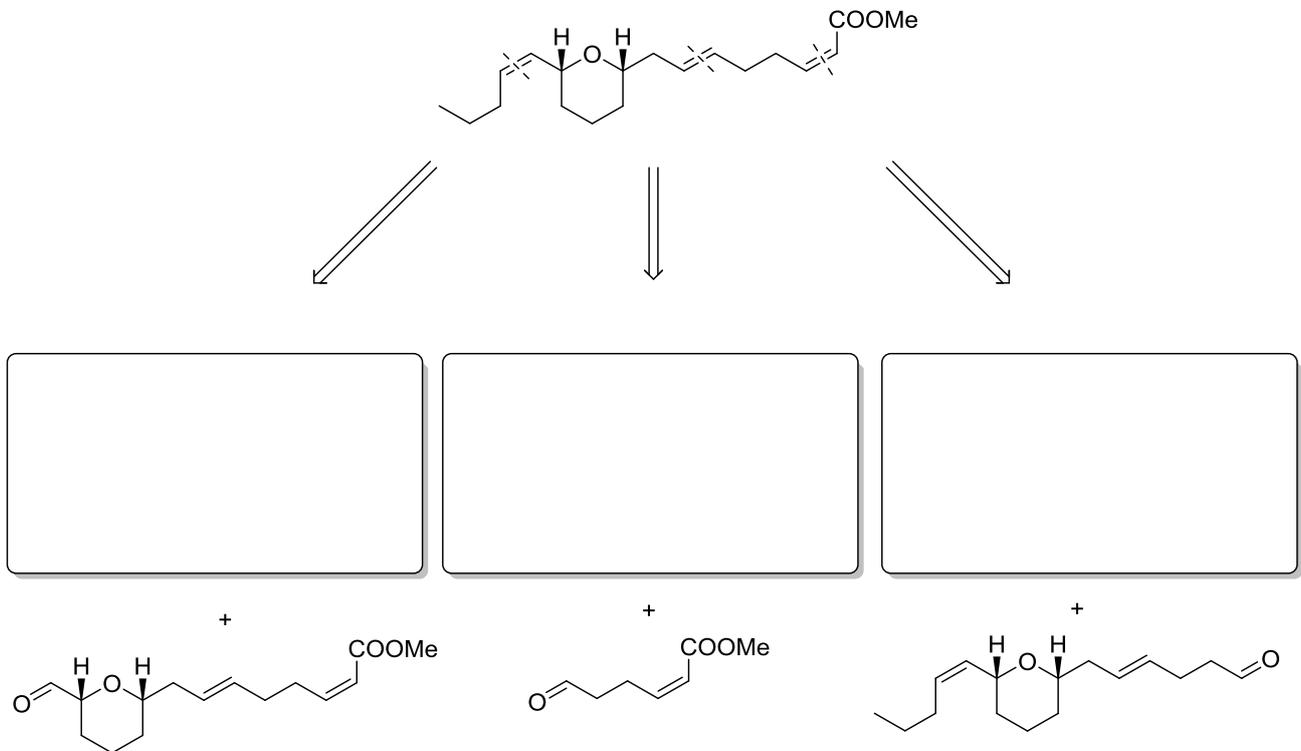
b)



Name der Reaktion: []

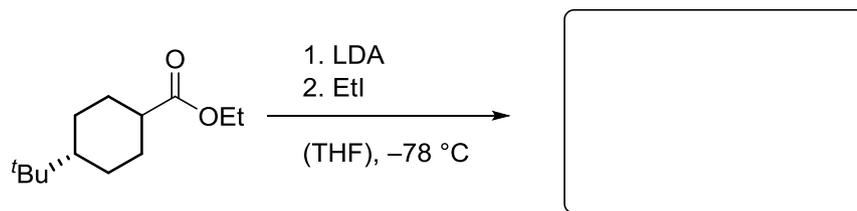
Aufgabe 10 (6 Punkte)

Das unten angegebene Olefin kann an insgesamt drei Doppelbindungen retrosynthetisch zerlegt werden. Geben Sie jeweils zu den gegebenen Aldehyden die notwendigen Reaktionspartner an



Aufgabe 11 (6 Punkte)

Geben Sie das Produkt folgender Enolatalkylierung an und begründen Sie anhand der Vorzugskonformation des Enolats den stereochemischen Verlauf dieser Reaktion. Welcher Effekt spielt hier eine Rolle? (5 Punkte)

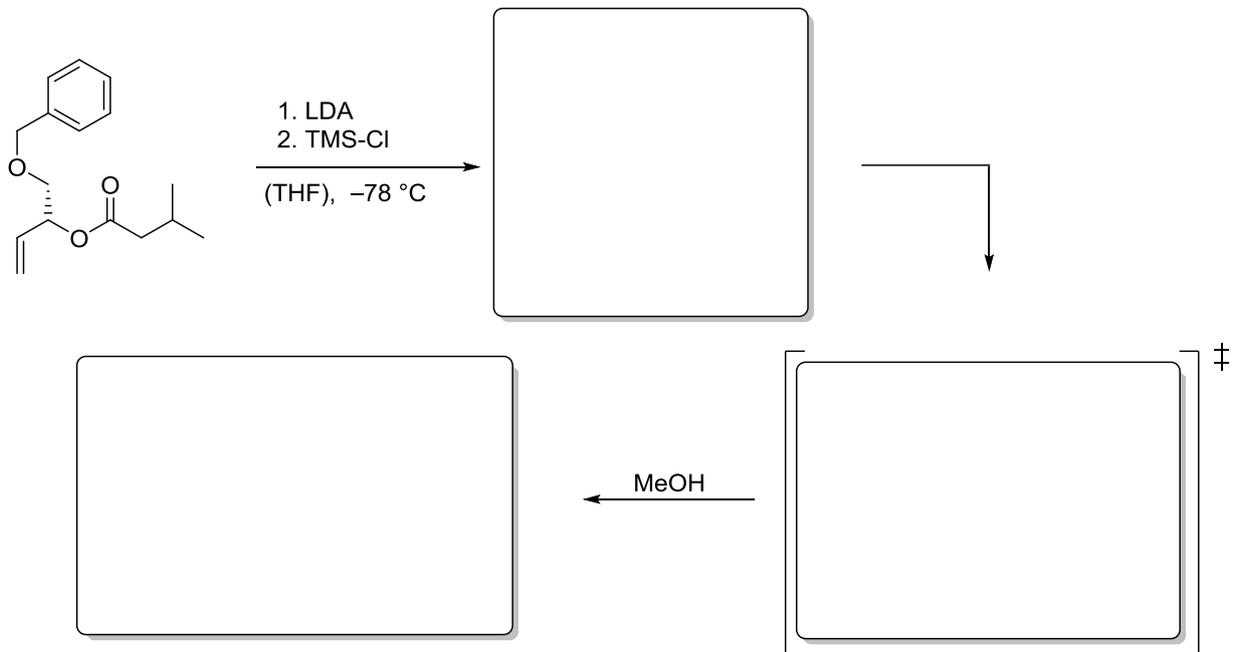


Mechanismus der Stereokontrolle:

Vorzugskonformation des reaktiven Intermediats:

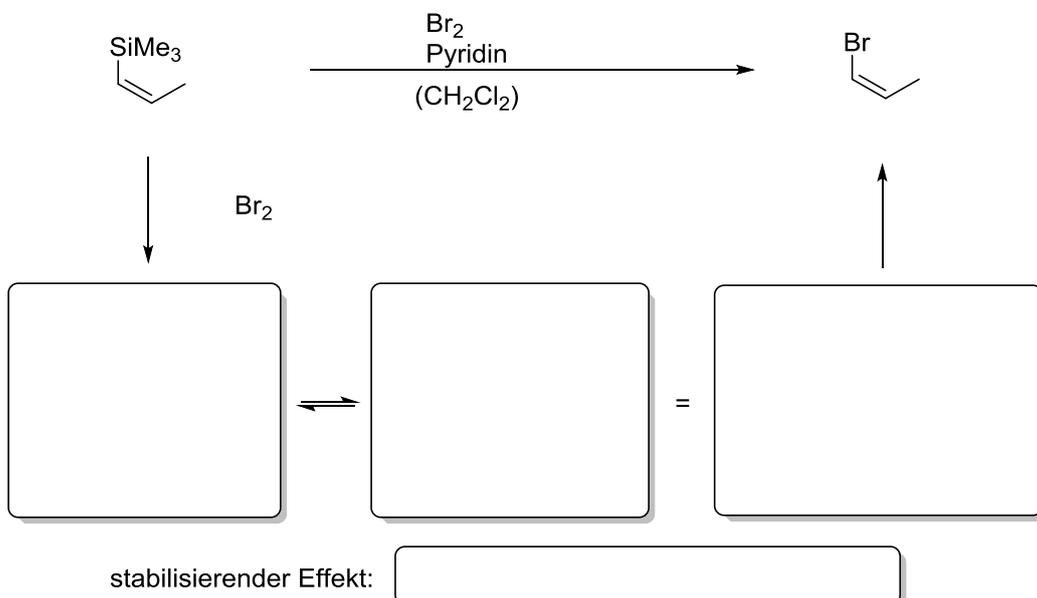
Aufgabe 12 (8 Punkte)

Geben Sie in der folgenden Sequenz zunächst das Produkt an, welches aus der Deprotonierung mit LDA und Abfangen mit TMS-Cl erhalten wird. Dieses reagiert in einer intramolekularen Reaktion, bevor die Zugabe eines protischen Lösungsmittels zum endgültigen Produkt führt. Geben Sie die Vorzugskonformation im Übergangszustand und das Produkt in einer linearen Schreibweise an.



Aufgabe 13 (7 Punkte)

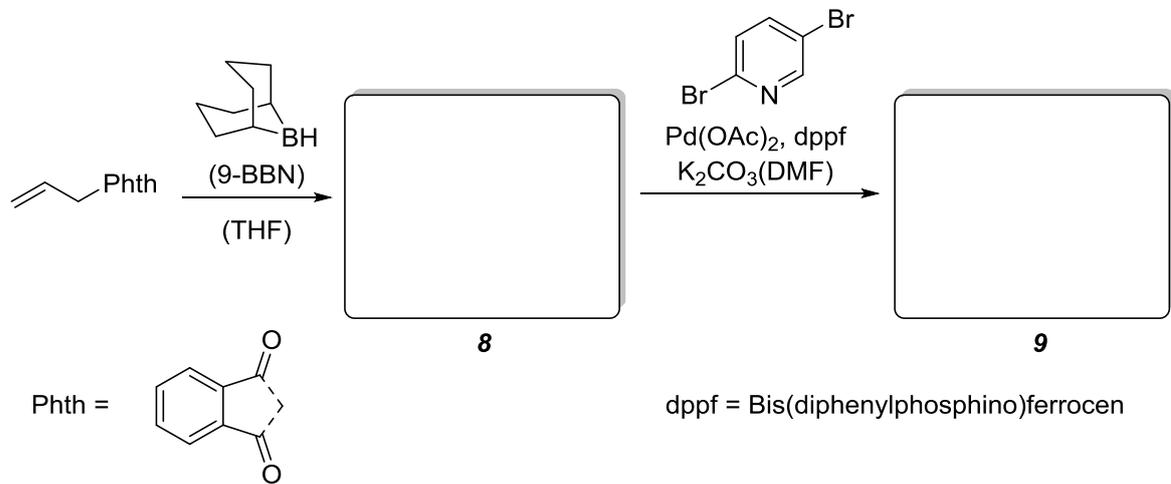
Betrachten Sie die folgende Bromierung eines Vinylsilans. Die Reaktion verläuft stereospezifisch und liefert ausschließlich das gezeigte (*Z*)-Produkt. Begründen Sie den stereochemischen Ausgang der Reaktion anhand geeigneter Intermediate. Geben Sie dazu zunächst das Primärprodukt der Umsetzung des Vinylsilans mit elementarem Brom an, welches im Gleichgewicht mit einer offenkettigen Form steht. Wählen Sie für dieses Intermediat schließlich eine Darstellungsform, die sowohl den auftretenden stabilisierenden Effekt als auch die Stereoselektivität der Reaktion verdeutlicht. Wie heißt der auftretende Effekt?



Aufgabe 14 (11 Punkte)

Für klinische Studien wurde folgende Synthesesequenz optimiert.

- a) Geben Sie die Strukturen der Produkte **8** und **9** an. *Hinweis:* für den zweiten Schritt werden zwei Äquivalente 8 und ein Äquivalent Dibrompyridin verwendet.



- b) Wie nennt man die Art von Kreuzkupplung, die im zweiten Schritt verwendet wird?
- c) Nennen Sie eine andere Kreuzkupplung mit der Sie **9** aus Dibrompyridin auch herstellen könnten und geben Sie das Startmaterial an.