

Organische Synthese

Wintersemester 2017/18 – Technische Universität München

Klausur am 13.10.2017

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

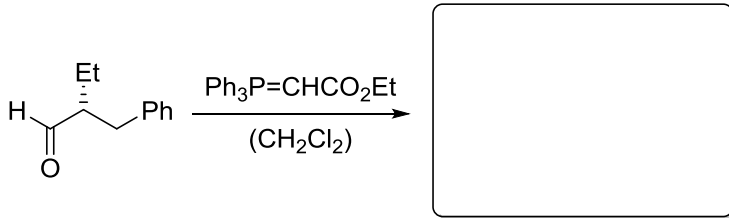
Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt 10 Blättern (Deckblatt plus 9 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.

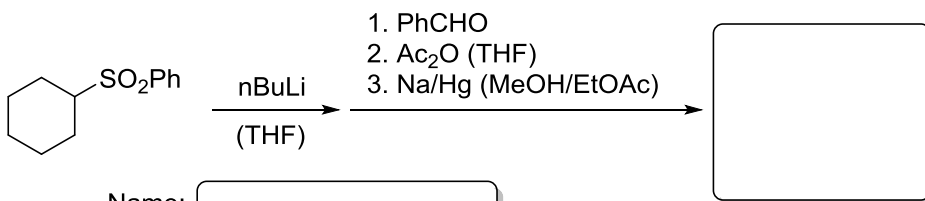
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Σ
11	4	7	9	5	6	4	8	4	11	7	6	8	10	100

Aufgabe 1 (11 Punkte)

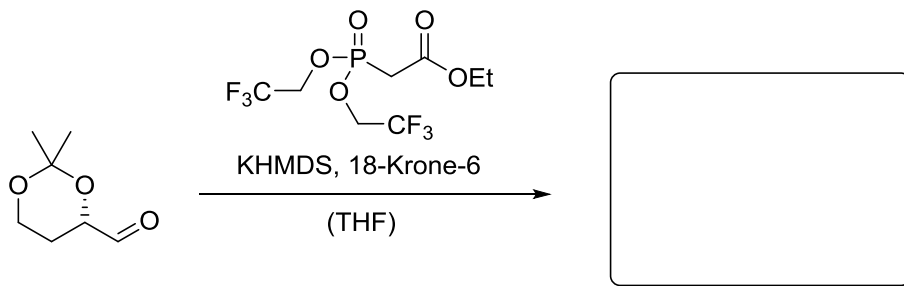
Carbonylolefinierungen sind häufig verwendete Reaktionen in der Synthese von Naturstoffen. Ergänzen Sie die folgenden Sequenzen, gegebenenfalls unter Berücksichtigung der korrekten Relativkonfiguration.



Name:



Name:

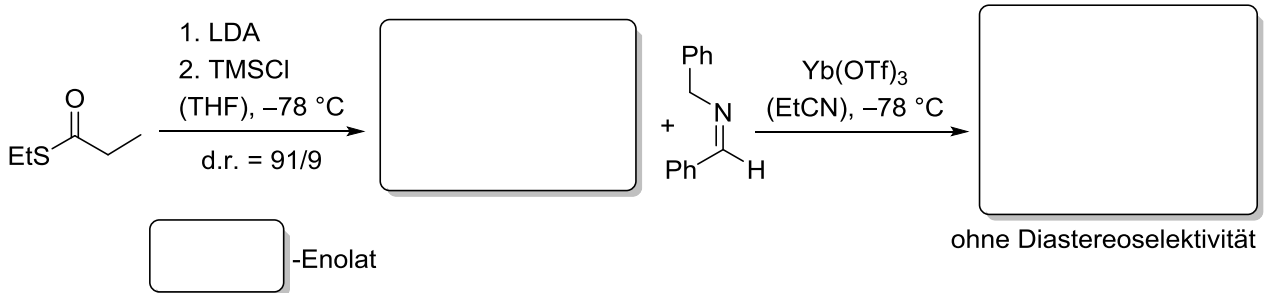


Name:

KHMDS: Kaliumhexamethyldisilazid

Aufgabe 2 (4 Punkte)

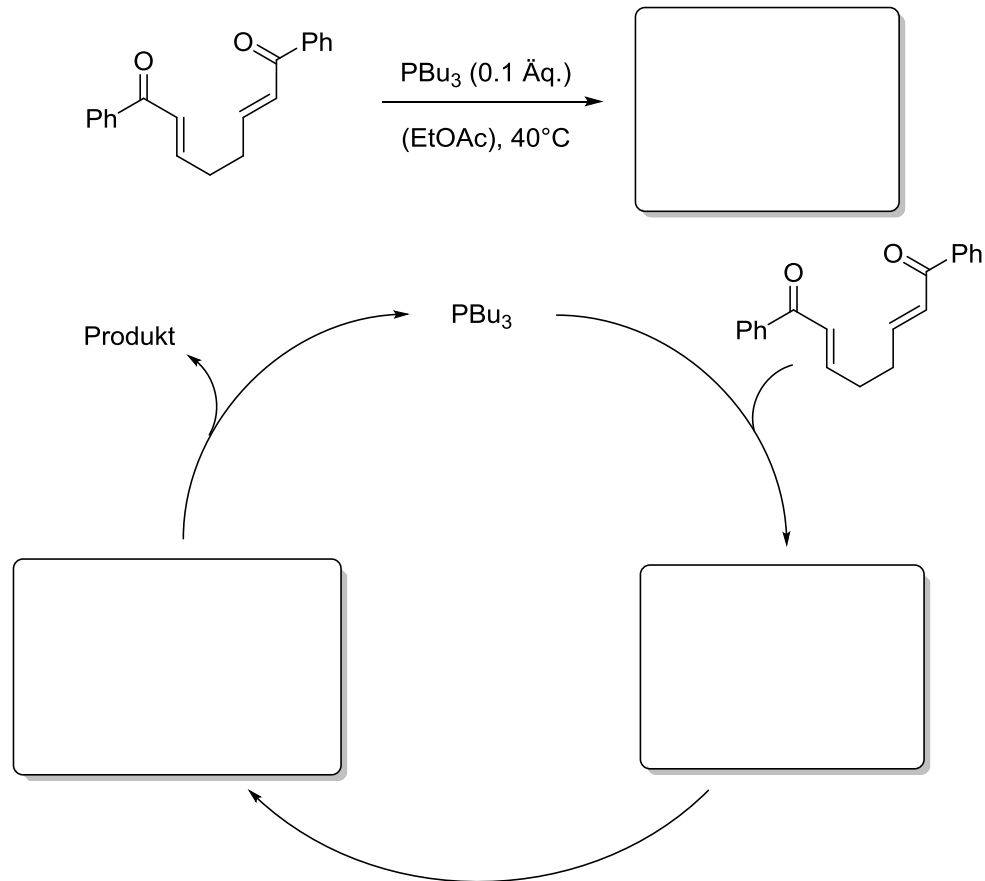
Thiopropionsäureethylester wird unter kinetischen Bedingungen mit Trimethylchlorsilan zum entsprechenden Silylenolether umgesetzt, der unter Lewis-Säure-Katalyse mit Aldiminen im Sinne einer Enolat-Addition reagiert. Geben Sie an, welches Enolat bevorzugt gebildet wird und ergänzen Sie das Schema (ohne Diastereoselektivität).



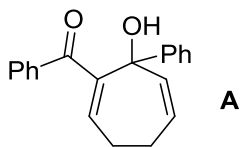
Aufgabe 3 (7 Punkte)

Um die *Baylis-Hillman* Reaktion auf möglichst viele Substrate anwenden zu können, wurden verschiedene Varianten entwickelt. Des Öfteren wird Tributylphosphin anstelle von DABCO, dem klassischen Katalysator, verwendet.

- a) Erklären Sie die Produktbildung anhand des Mechanismus und ergänzen Sie die einzelnen Intermediate.

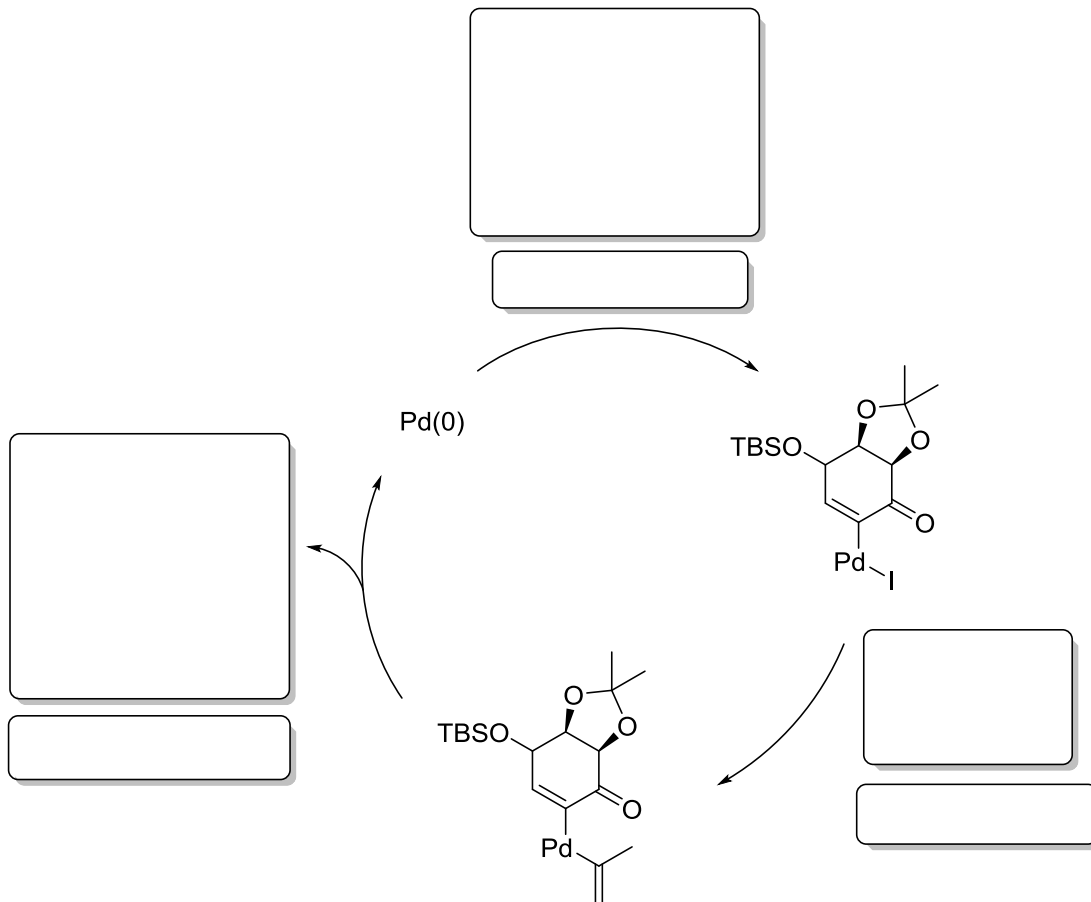


- b) Wieso wird das mögliche Produkt **A** nicht gebildet?



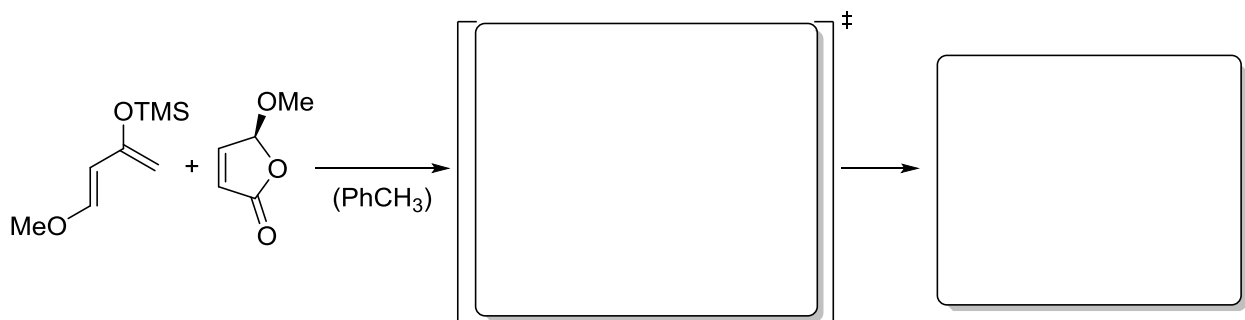
Aufgabe 4 (9 Punkte)

Unten sehen Sie den unvollständigen Katalysezyklus einer *Stille*-Kreuzkupplung. Ergänzen Sie in den großen Kästchen das Edukt, das nötige Zinnreagenz und das Produkt. Die Bezeichnung der jeweiligen Teilreaktion findet in den kleinen Kästchen Platz.



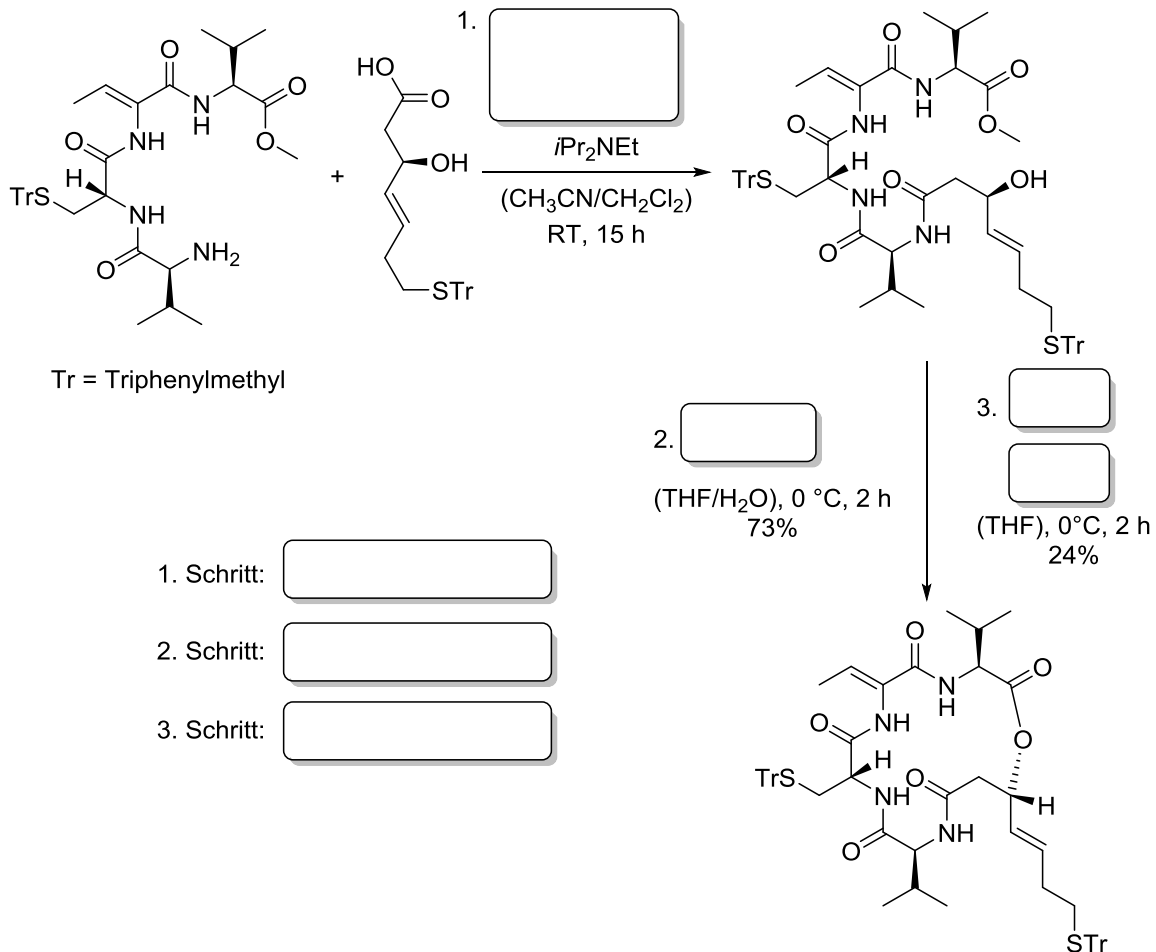
Aufgabe 5 (5 Punkte)

Eine Totalsynthese des *Sclerophytin A* startet mit der folgenden Reaktion. Zeichnen Sie die beiden Edukte in einem Übergangszustandsmodell, aus dem die Regio- und Diastereoselektivität erkennbar ist, und leiten Sie daraus das Produkt ab.



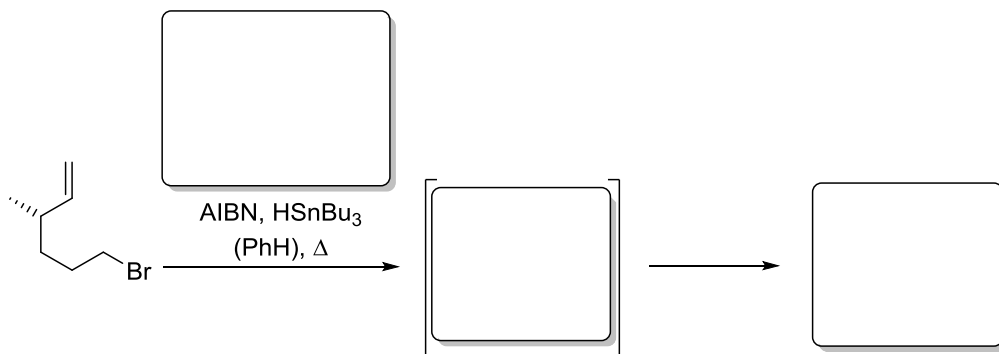
Aufgabe 6 (6 Punkte)

Das Depsipeptid *FK228* wurde aufgrund seiner Aktivität gegen verschiedenste Tumorzellen intensiv untersucht. Um für biologische Tests ausreichend Substanz produzieren zu können, wurde die Totalsynthese stetig optimiert. Im Folgenden ist ein Ausschnitt der Synthese gezeigt. Geben Sie geeignete Reagenzien für die einzelnen Schritte an und benennen Sie die Schritte.



Aufgabe 7 (4 Punkte)

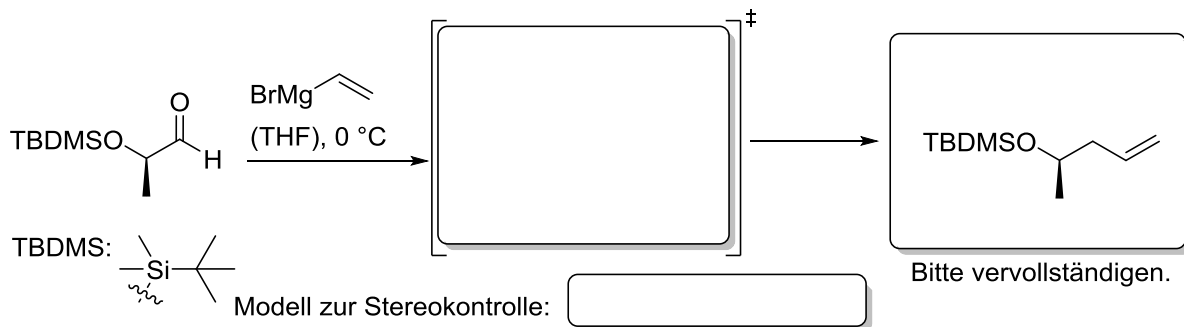
Die gezeigte Radikaladdition zum 5-*exo*-Produkt liefert selektiv ein Diastereomer. Zeichnen Sie das acyclische Radikalintermediat in der Sesselschreibweise, sodass die Relativkonfiguration des Produkts deutlich wird. Geben Sie weiterhin die Strukturformel von AIBN sowie das gesuchte Produkt an.



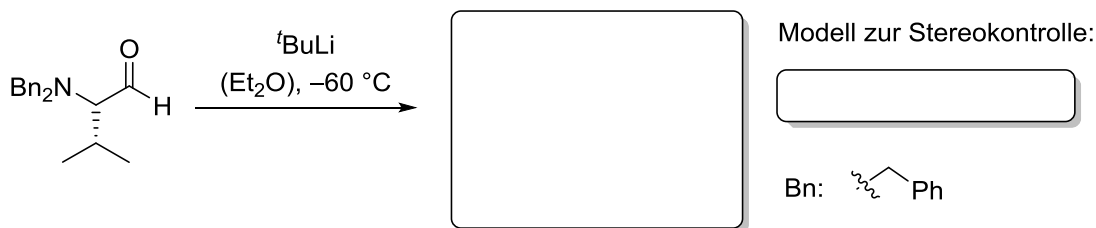
Aufgabe 8 (8 Punkte)

Sie haben im Verlauf der Vorlesung verschiedene Modelle kennengelernt, unter deren Zuhilfenahme Sie die Diastereoselektivität der Addition von Alkyldonoren an Aldehyde mit hoher Zuverlässigkeit voraussagen können.

a) Geben Sie an, welches Diastereomer sich in der untenstehenden Grignard-Reaktion bevorzugt bildet. Nehmen Sie dazu ein Ihnen bekanntes Modell zu Hilfe und zeichnen Sie die entsprechende Reaktivkonformation in den ersten Kasten. Wie heißt das hier anwendbare Modell zur Stereokontrolle? (Hinweis: Im Produkt muss die funktionelle Gruppe in der richtigen Konfiguration ergänzt werden).

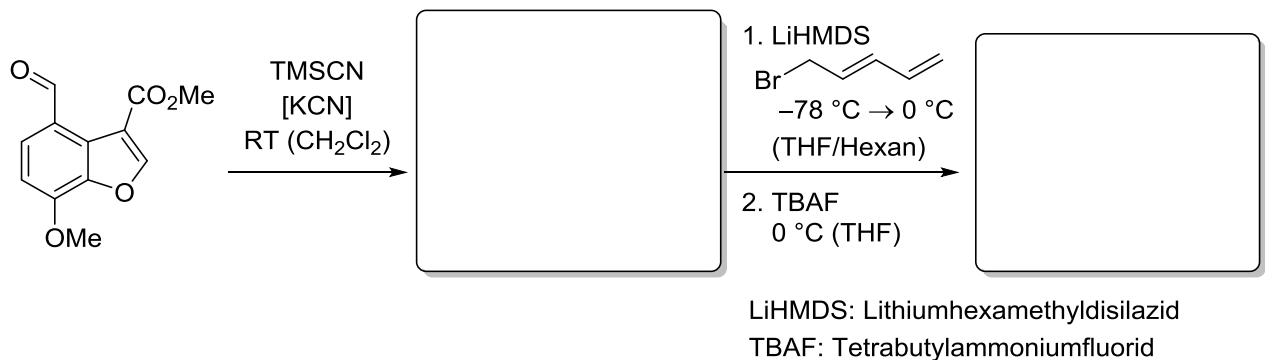


b) Chirale β -Aminoalkohole können durch die Addition von Alkyldonoren an α -chirale Aldehyde erhalten werden, die sich von der jeweiligen Aminosäure ableiten. Welches Diastereomer entsteht bevorzugt bei der Reaktion des Valin-basierten Aldehyds, und welches Modell erlaubt hier die Vorhersage der Diastereoselektivität?



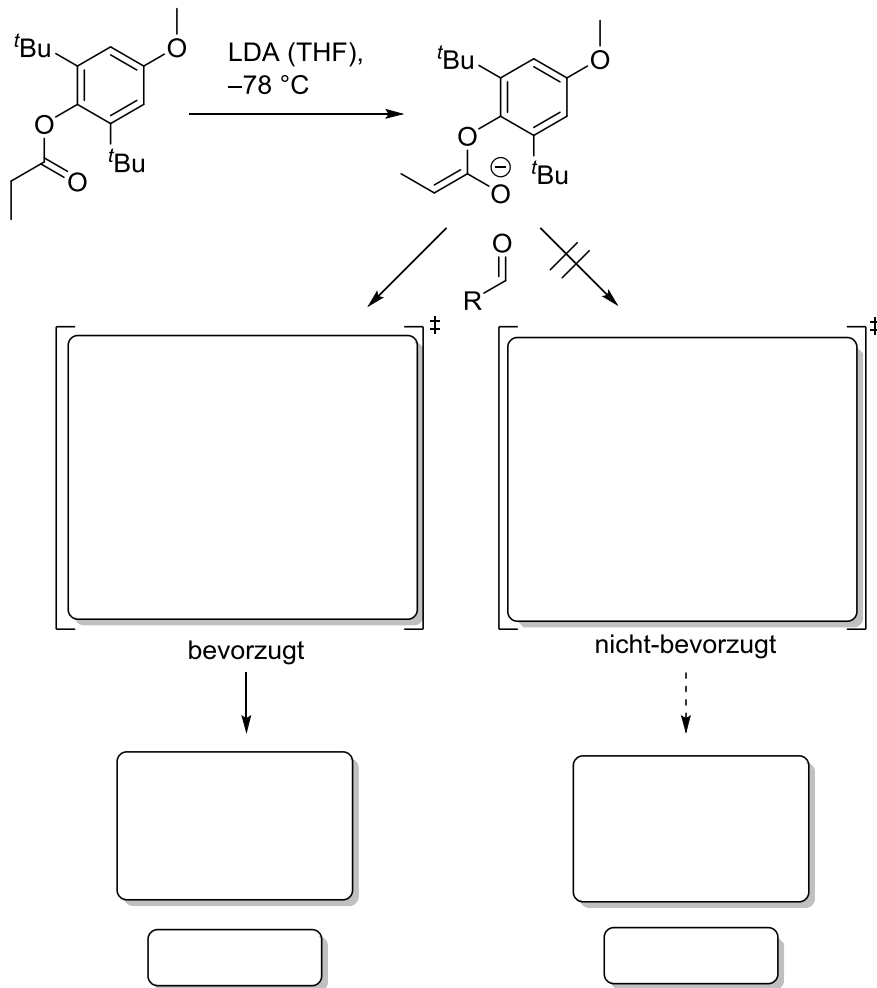
Aufgabe 9 (4 Punkte)

Vollziehen Sie die folgende Sequenz nach, die in einer Synthese von *Morphin*, *Codein* und *Thebain* zur Anwendung kam, und ergänzen Sie die fehlenden Reaktionsprodukte.



Aufgabe 10 (11 Punkte)

Das Produkt einer Aldol-Reaktion kann mit Hilfe des Zimmerman-Traxler-Modells vorausgesagt werden. Geben Sie ausgehend von den Edukten die beiden möglichen Übergangszustände der Reaktion an, und begründen Sie, welcher Übergangszustand bevorzugt wird. Welche Produkte werden nach wässriger Aufarbeitung erhalten, und wie werden diese benannt? Wird unter den angegebenen Bedingungen zur Deprotonierung das (O)-(*E*)-Enolat unter kinetischer oder thermodynamischer Kontrolle gebildet?

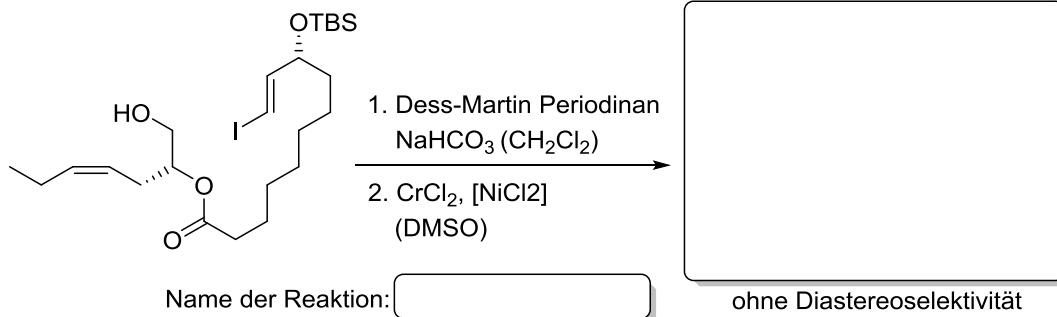


Begründung:

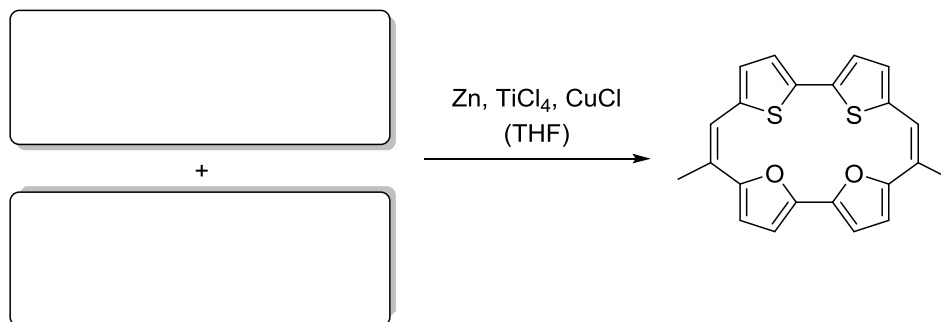
Kontrolle:

Aufgabe 11 (7 Punkte)

Zwei komplett unterschiedliche Strategien zur Bildung von Makrocyclen sollen im Folgenden betrachtet werden. Geben Sie im ersten Beispiel das Intermediat aus der Totalsynthese von *Sacrolid A* an. Wie nennt man die Reaktion, die zur Cyclisierung genutzt wurde?

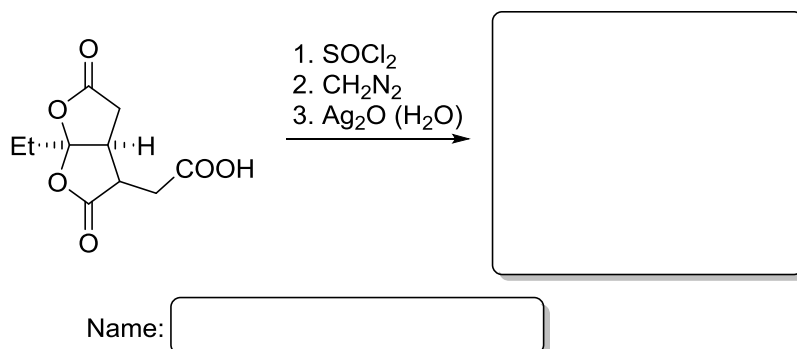
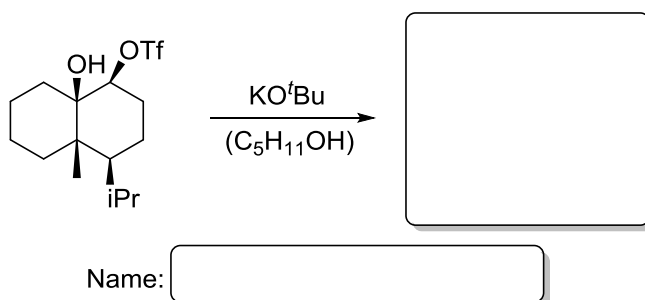


Im zweiten Fall machten sich Cowie *et al.* eine gekreuzte Variante der McMurry-Reaktion zu Nutze, um vom Porphycen abgeleitete Strukturen herzustellen. Zeichnen Sie die beiden Edukte!



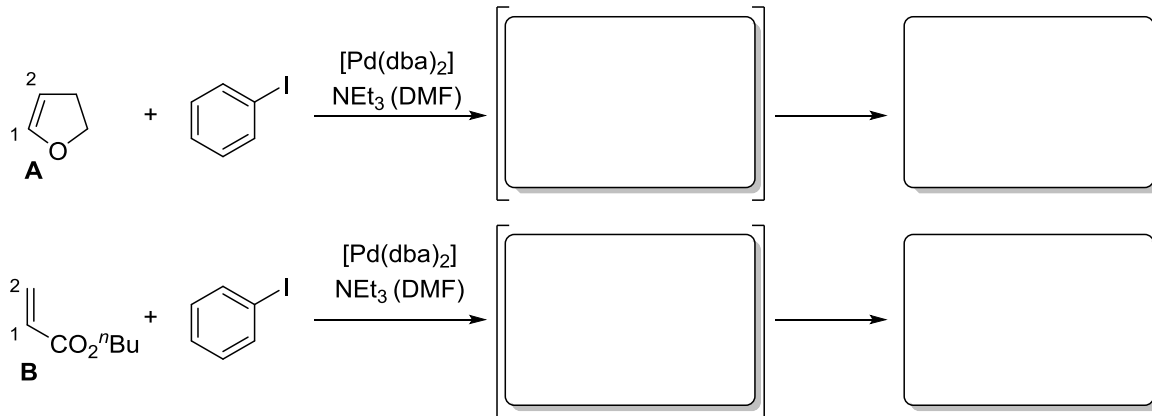
Aufgabe 12 (6 Punkte)

Die folgenden Verbindungen gehen Umlagerungsreaktionen ein. Geben Sie die Zielmoleküle an und benennen Sie die Reaktionen.



Aufgabe 13 (8 Punkte)

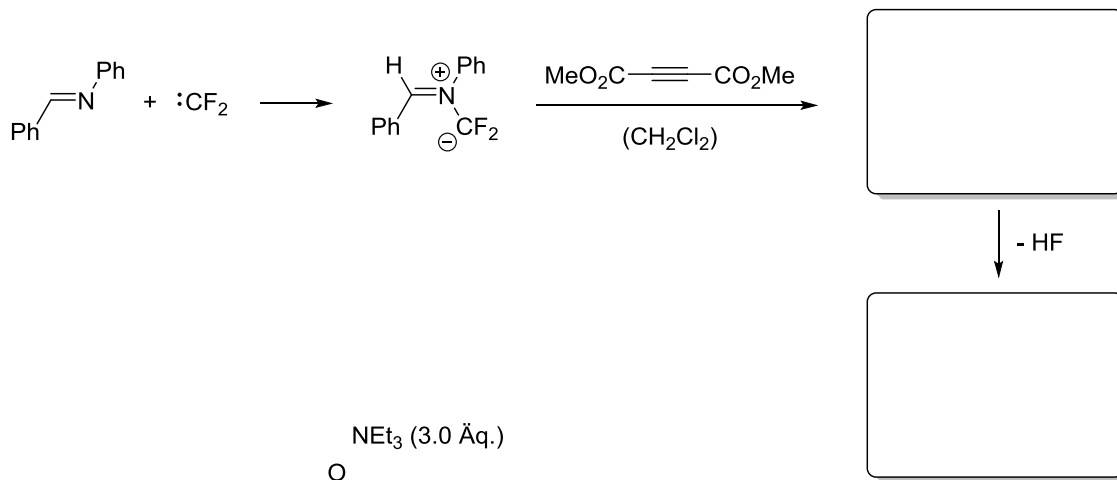
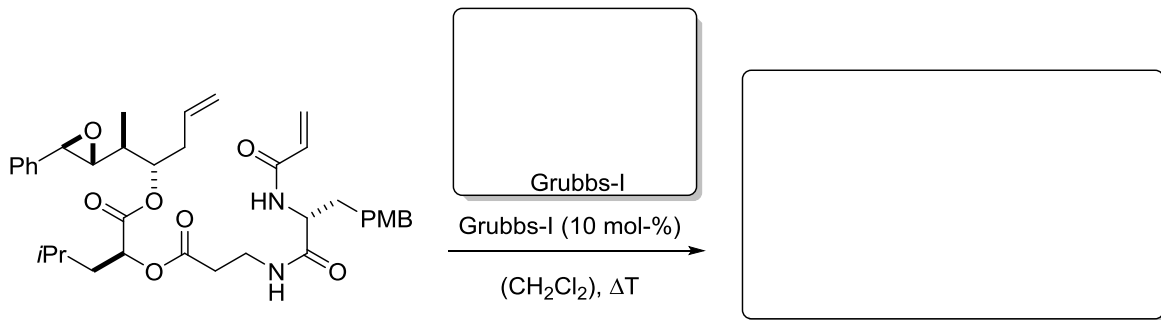
In einer Heck-Reaktion werden donorstabilisierte Olefine, wie der cyclische Enolether **A**, an C-1 aryliert. Im Gegensatz dazu werden akzeptorstabilisierte Olefine, wie *n*-Butylacrylat (**B**), am Kohlenstoffatom C-2 aryliert. Erklären Sie die Regioselektivität in Worten und zeichnen Sie eine geeignete Zwischenstufe nach der Addition der Palladiumspezies an die Substrate **A** und **B**. Welche Produkte werden erhalten?



Erklärung:

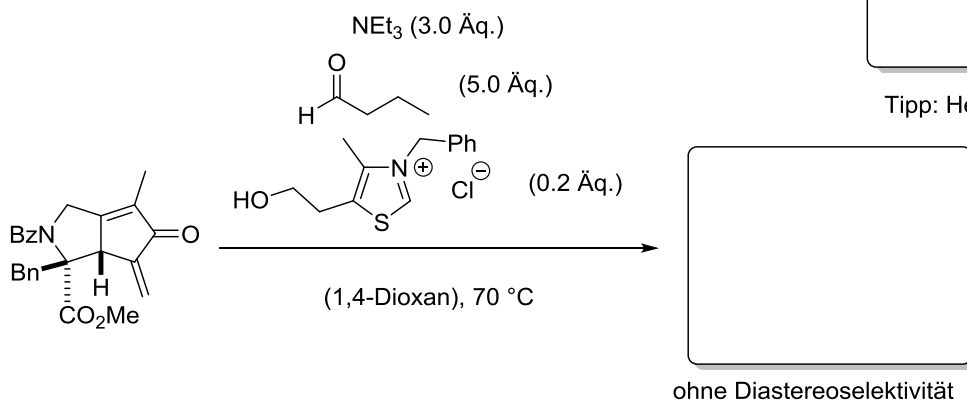
Aufgabe 14 (10 Punkte)

Ergänzen Sie – in der Regel unter Berücksichtigung der Relativkonfiguration – die folgenden Reaktionen. Geben Sie die fehlenden Produkte und die Struktur des Grubbs-I-Katalysators an.



- HF

Tipp: Heteroaromat



ohne Diastereoselektivität