

Organische Chemie III

Wintersemester 2018/19 – Technische Universität München

Klausur am 11.10.2018

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor Lebensmittelchemie Bachelor

(Eigenhändige Unterschrift)

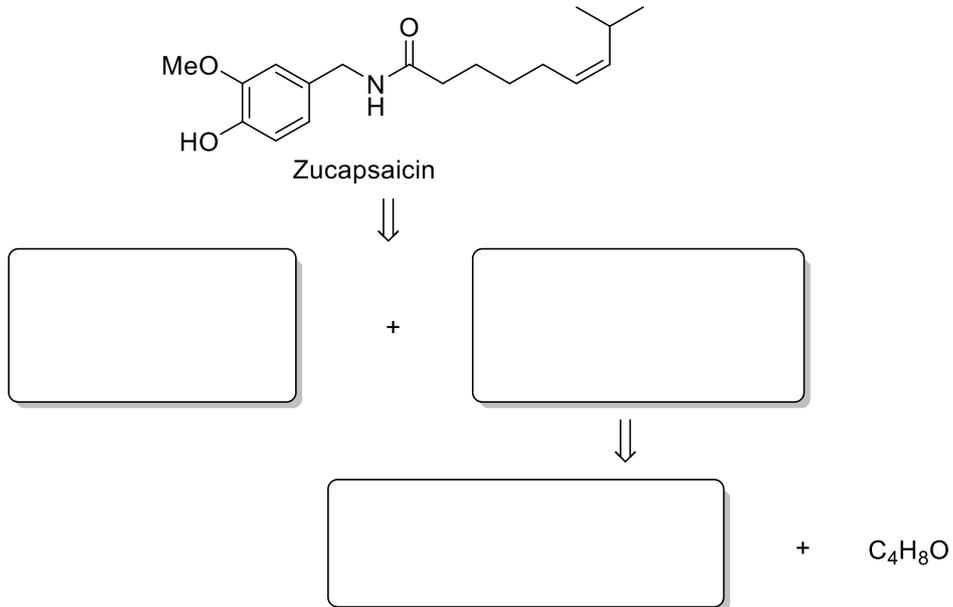
Hinweise zur Klausur:

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
6	6	8	4	9	4	9	17	6	6	4	11	5	5	100

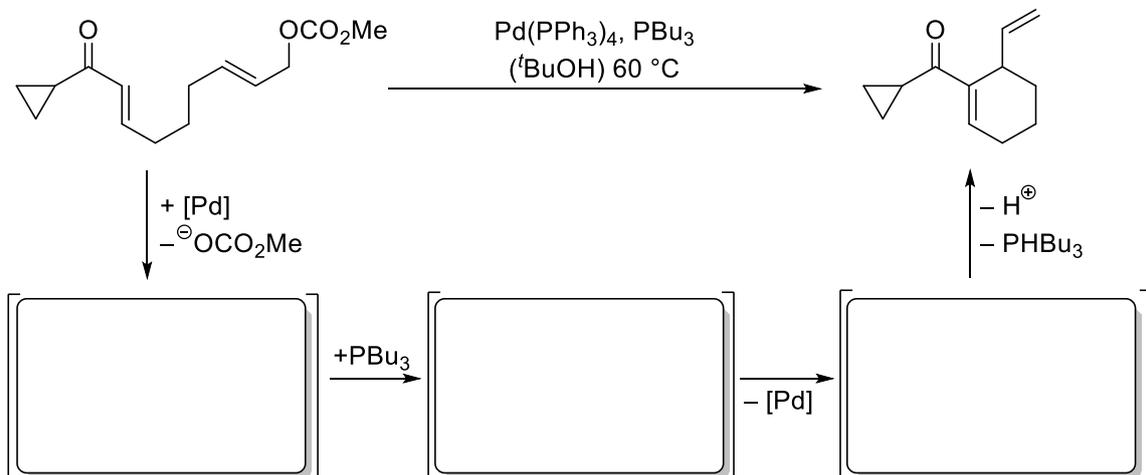
Aufgabe 1 (6 Punkte)

Zucapsaicin, ein Konfigurationsisomer des scharf schmeckenden Naturstoffs Capsaicin, wird als schmerzstillendes Medikament u.a. bei Arthritis eingesetzt. Zerlegen Sie das Molekül retrosynthetisch und vervollständigen Sie das Schema.



Aufgabe 2 (6 Punkte)

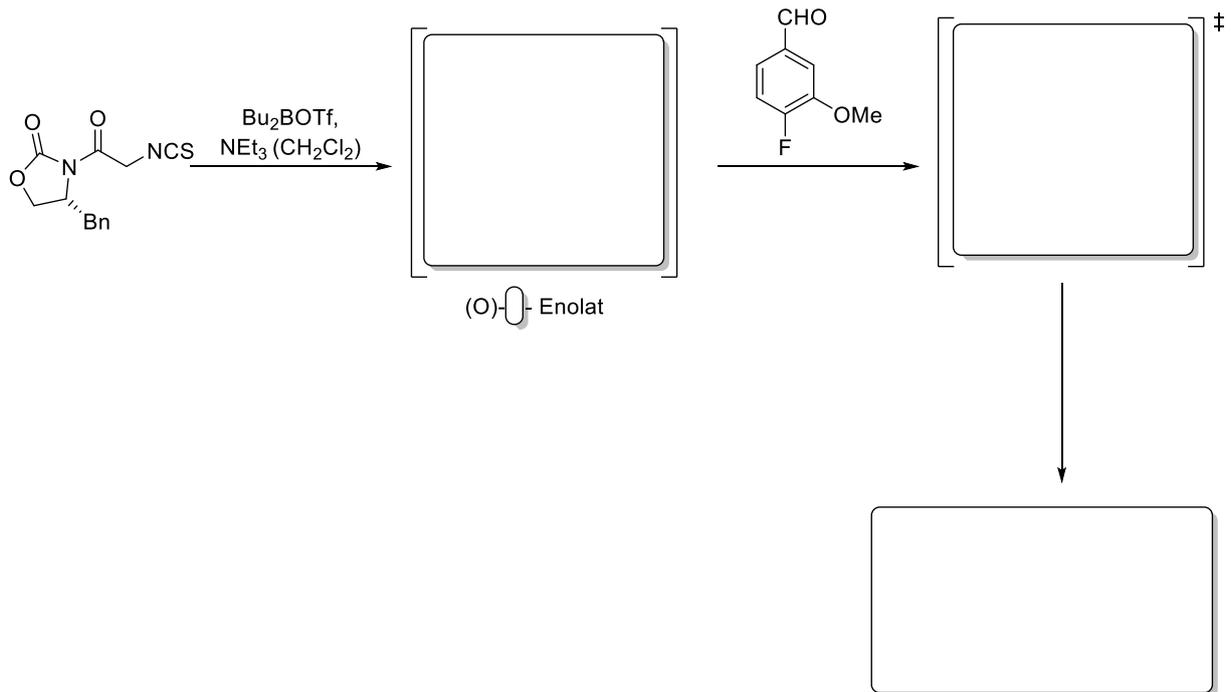
Eine Kombination aus *Tsuji-Trost*- und *Baylis-Hillman*-Reaktion kann genutzt werden, um Vinyl-substituierte Cycloalkene verschiedener Ringgrößen herzustellen. Geben Sie das Intermediat der Allylaktivierung, das Zwitterion und das Produkt des Ringschlusses an.



Aufgabe 3 (8 Punkte)

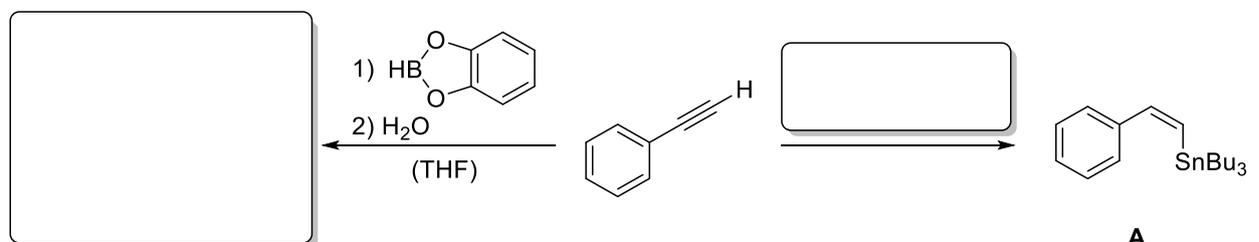
Die Aldolreaktion ist eine seit 1838 bekannte Reaktion, um C-C Bindungen aus Aldehyden und Ketonen aufzubauen. In der Vorlesung haben Sie beispielsweise das *Evans-Auxiliar* kennengelernt, mit dem die Stereoselektivität der Aldoladdition kontrolliert werden kann.

Ergänzen Sie das Syntheschema. Welche Konfiguration hat das intermediär gebildete Enolat? Geben Sie die Struktur des Enolats an. Zeichnen Sie einen Übergangszustand, aus dem die Stereoselektivität der Reaktion klar erkennbar ist. Wie sieht das Produkt der Aldolreaktion aus?



Aufgabe 4 (4 Punkte)

Kreuzkupplungen zeichnen sich durch eine große Vielfalt hinsichtlich der Verwendung der Reagenzien sowie der erhaltenen Produkte aus. Vervollständigen Sie das nachfolgende Schema, welches die Synthese von geeigneten Reagenzien für Kreuzkupplungen zeigt. Geben Sie an, in welcher Art von Kreuzkupplung Verbindung A eingesetzt werden kann.



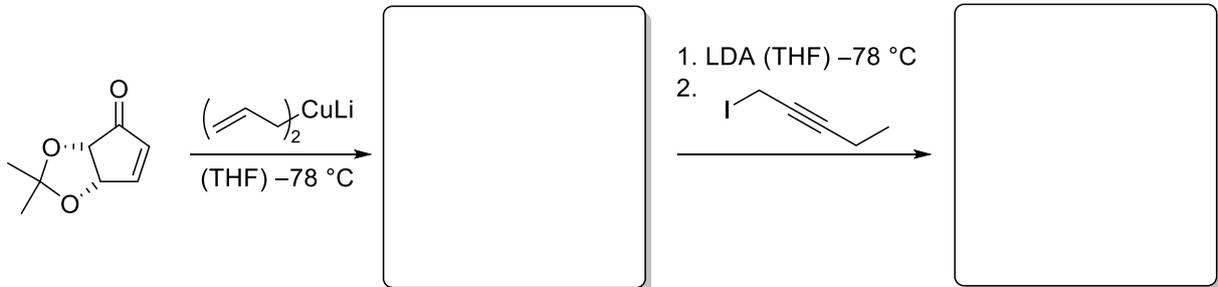
Name der Kreuzkupplung

Verbindung A:

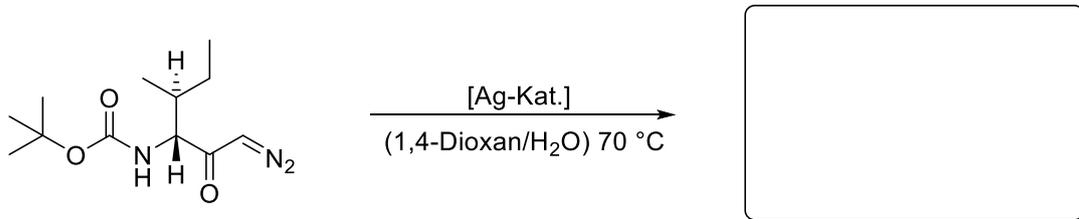


Aufgabe 5 (9 Punkte)

a) Im ersten Schritt der hier gezeigten Reaktion wird ein Cyclopentenon-Derivat mit einem Organokupferreagenz umgesetzt. Wie sieht das Zwischenprodukt aus? Dieses reagiert im zweiten Schritt weiter. Geben Sie das Produkt unter Beachtung der Stereokontrolle an. (6 Punkte)



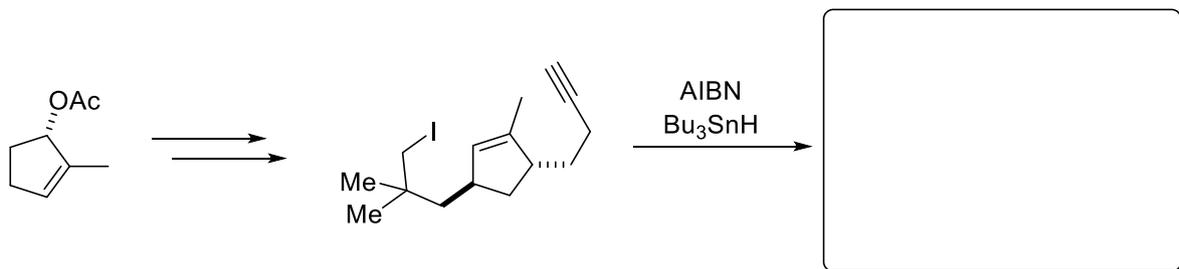
b) Geben Sie das Produkt der hier gezeigten Reaktion an und benennen Sie sie. (3 Punkte)



Name der Reaktion:

Aufgabe 6 (4 Punkte)

In der Naturstoffsynthese von (\pm)-Hirsuten wird eine radikalische Cyclisierung zum Aufbau des tricyclischen Gerüsts durchgeführt. Geben Sie die Struktur des Produkts unter Beachtung der Stereochemie an.



Aufgabe 7 (9 Punkte)

Cycloadditionsreaktionen ermöglichen einen schnellen und einfachen Weg zum Aufbau von komplexen carbocyclischen und heterocyclischen organischen Verbindungen unter Ausbildung von bis zu vier Stereozentren in einem Schritt. Diese Reaktionen finden deshalb häufig in der Totalsynthese ihre Anwendung.

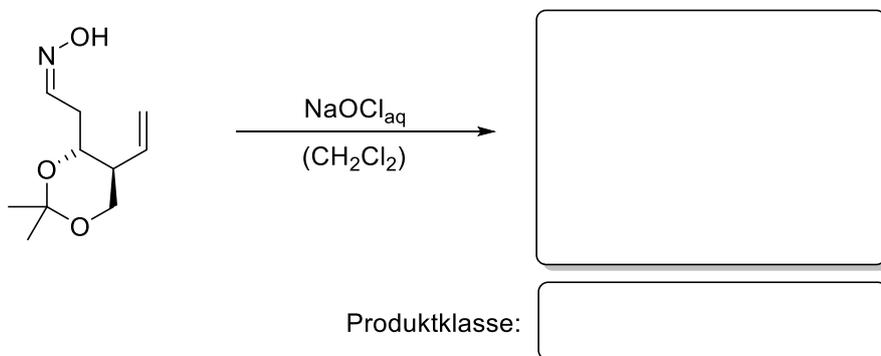
a) Welches Produkt erwarten Sie bei der unten gezeigten *Diels-Alder*-Reaktion? Welche Grenzorbitale sind an der Reaktion beteiligt? Erklären Sie die Regioselektivität der Produktbildung anhand einer geeigneten Orbitalbetrachtung. Beachten Sie die Stereoselektivität der Reaktion.

Hinweis: Lassen Sie eine mögliche chirale Induktion durch den Katalysator außer Acht! (6 Punkte)



Erklärung der Regioselektivität:

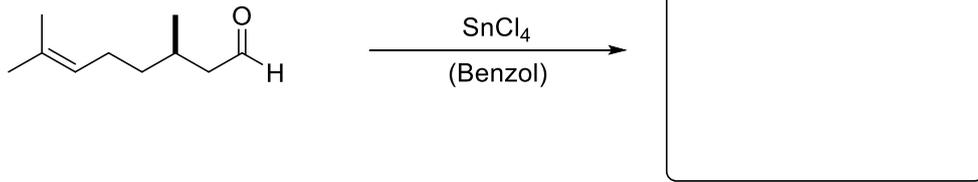
b) In dieser Reaktion wird ein Heterocyclus aufgebaut. Welche Struktur besitzt er und zu welcher Produktklasse kann der neu aufgebaute Heterocyclus gezählt werden? Vernachlässigen Sie dabei die Stereoinformation des neu gebildeten Stereozentrums. (3 Punkte)



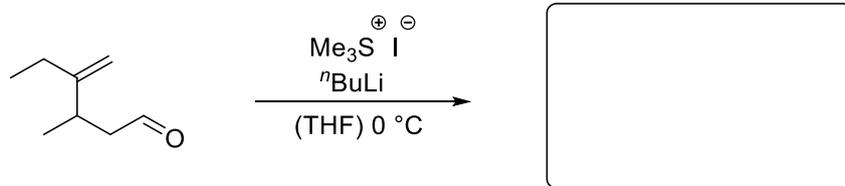
Aufgaben 8 (17 Punkte)

Ergänzen Sie die folgenden Schemata. Geben Sie, ggfs. unter Berücksichtigung der Stereochemie, die fehlenden Produkte an. Ergänzen Sie in den Aufgabenteilen c) und f) die Schemata unter Angabe der gesuchten Strukturen bzw. Nennung der fehlenden Reagenzien und Namen der Reaktion.

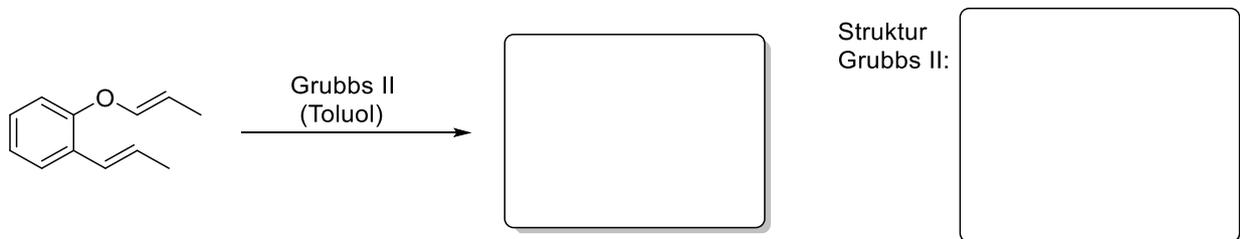
a) (4 Punkte) (Berücksichtigen Sie die Relativkonfiguration der Stereozentren im Produkt)



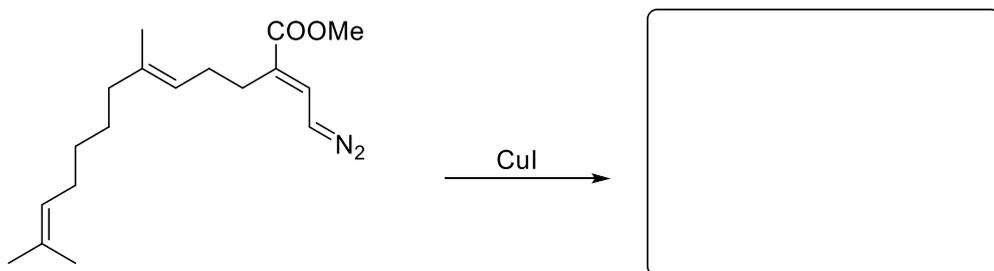
b) (2 Punkte) (Vernachlässigen Sie die Stereochemie)



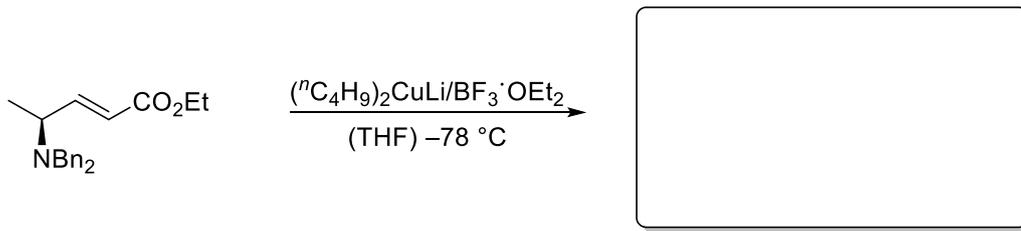
c) (3 Punkte) *Tipp: Das gesuchte Produkt ist bei Raumtemperatur nicht gasförmig.*



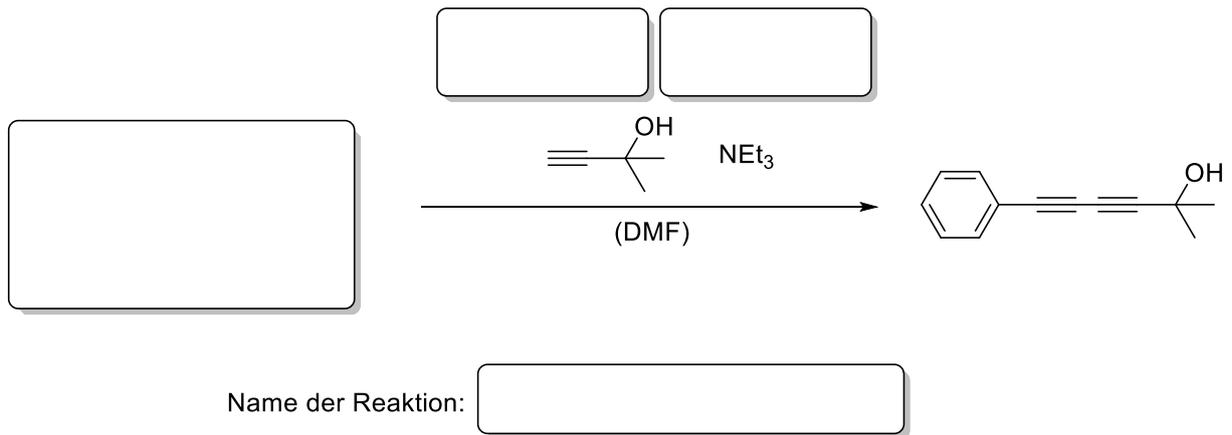
d) (2 Punkte) (Vernachlässigen Sie die Relativkonfiguration der neu gebildeten Stereozentren)



e) (3 Punkte) (Berücksichtigen Sie die Relativkonfiguration der Stereozentren im Produkt)

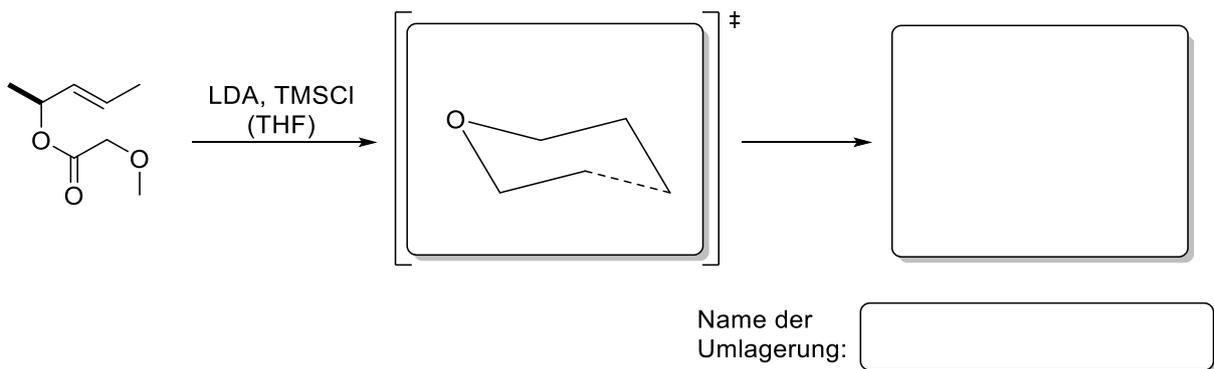


f) (3 Punkte)



Aufgabe 9 (6 Punkte)

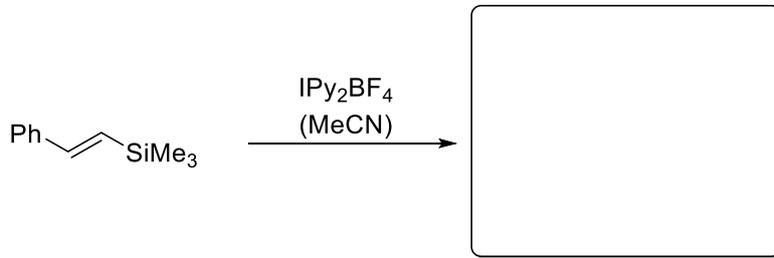
Die [3,3]-sigmatrope Umlagerung soll in dieser Aufgabe diskutiert werden. Stellen Sie das Intermediat in Sesselkonformation dar, sodass Sie die Relativkonformation im Produkt angeben können. Wie nennt sich diese Variante der [3,3]-sigmatropen Umlagerung?



Aufgabe 10 (6 Punkte)

Im folgenden Beispiel wird ein *trans*-Vinylsilan mit IPy_2BF_4 umgesetzt. *Tipp: Betrachten Sie IPy_2BF_4 als ein Syntheseäquivalent für das Synthon I^\oplus .*

a) Welches Produkt entsteht? (3 Punkte)



b) Aus welcher Konformation des intermediär gebildeten Carbeniumions findet die Eliminierung statt? Wie wird die stabilisierende Wirkung genannt? (3 Punkte)

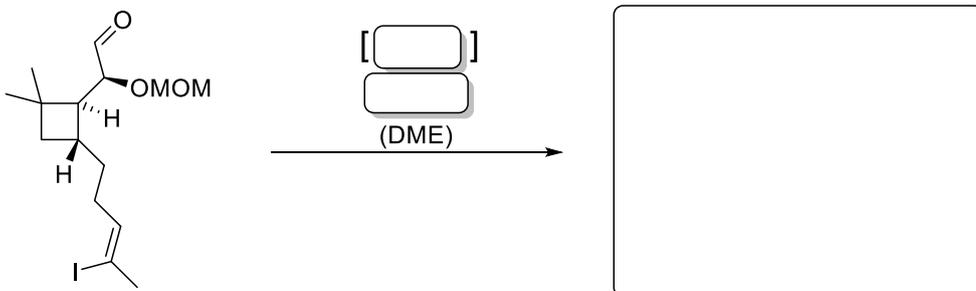


Reaktivkonformation des
intermediär gebildeten
Carbeniumions

Stabilisierende Wirkung:

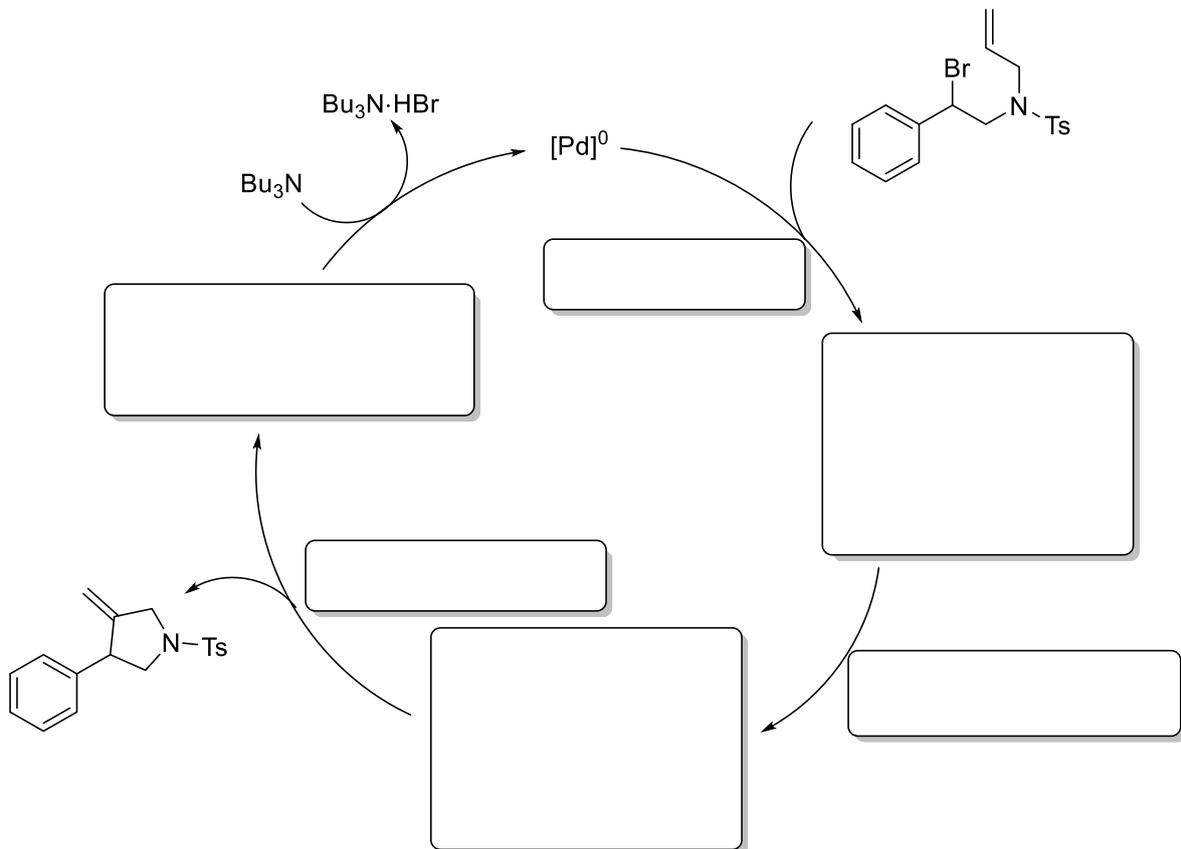
Aufgabe 11 (4 Punkte)

Die im Jahre 1977 entdeckte *Nozaki-Hiyama*-Kupplung ist aufgrund ihrer hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen eine wichtige Kupplungsreaktion zum Aufbau von Makrozyklen in der organischen Synthese. Geben Sie im folgenden Beispiel die benötigten Reagenzien sowie die Struktur des entstehenden Produkts unter Beachtung der Diastereoselektivität an. *Tipp: Die Diastereoselektivität der Reaktion kann mit Hilfe des Chelat-Modells erklärt werden.* (DME = 1,2-Dimethoxyethan)

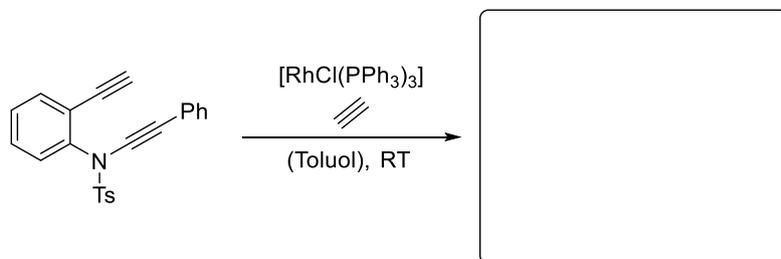


Aufgabe 12 (11 Punkte)

a) Die *Heck*-Reaktion ist eine der vielseitigsten Methoden zur Knüpfung von C-C-Bindungen. Seit ihrer Entdeckung durch *Richard F. Heck* wurde sie durch intensive Forschung stetig weiterentwickelt, sodass mittlerweile auch sekundäre Alkylhalogenide als Elektrophile eingesetzt werden können. Ergänzen Sie die Intermediate im Katalysezyklus unter Berücksichtigung der Oxidationsstufe und benennen Sie die einzelnen Schritte, die zur Bildung des gezeigten Produktes führen. (Ts = *p*-Toluolsulfonyl) (9 Punkte)

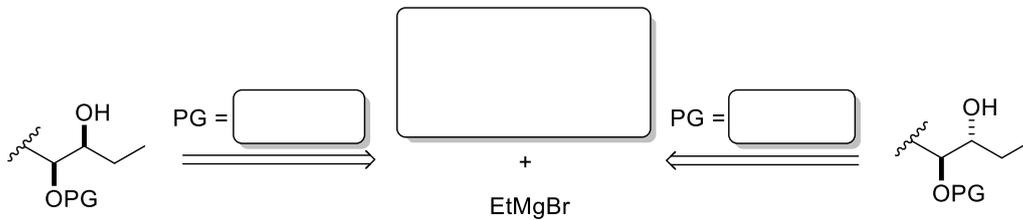


b) In einigen Naturstoffen sind Carbazole als Strukturmotiv zu finden, wobei deren Aufbau häufig durch eine Cyclooligomerisierung erreicht werden kann. Welches Produkt wird bei der intermolekularen Reaktion gebildet? (2 Punkte)



Aufgabe 13 (5 Punkte)

Durch die Wahl der Schutzgruppe kann die Diastereoselektivität von Additionsreaktionen beeinflusst werden. Geben Sie das gemeinsame Edukt an, aus welchem die beiden dargestellten Produkte gebildet werden können. Definieren Sie weiter die Art der Schutzgruppe PG. Welches Modell der Stereokontrolle muss jeweils angewendet werden, um das gewünschte Diastereomer zu erhalten? (5 Punkte)

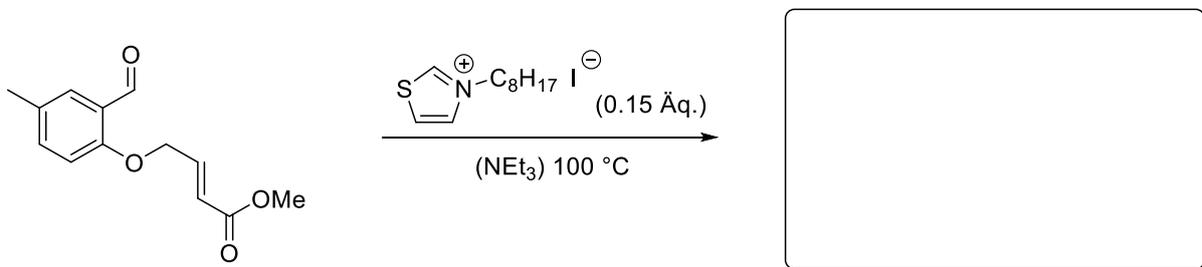


Modell der Stereokontrolle:

Modell der Stereokontrolle:

Aufgabe 14 (5 Punkte)

Thiazoliumsalze können als Organokatalysatoren in Additionsreaktionen eingesetzt werden, wobei Sie die Reaktivität der Ausgangsverbindung umpolen. Beschreiben Sie kurz das Prinzip der Umpolung. Nennen Sie zwei weitere Methoden, durch die die gleiche Art der Umpolung erreicht werden kann und geben Sie das Endprodukt der Reaktion an!



Prinzip der Umpolung:

Zwei weitere Möglichkeiten: