

Organische Chemie III

Sommersemester 2020 – Technische Universität München

Klausur am 09.10.2020

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

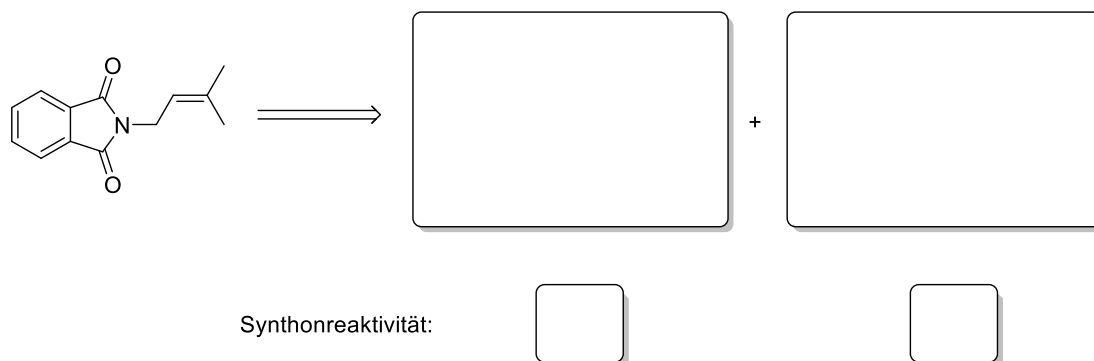
Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt 15 Blättern (Deckblatt plus 14 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.
6. Alle Stereoinformationen (absolut/relativ) sind, wenn nicht anders angegeben, einzuzeichnen.

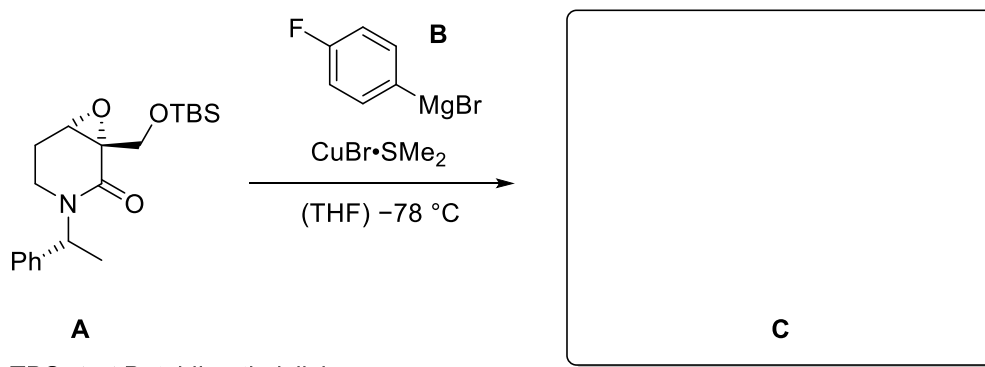
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Σ
6	5	10	6	6	9	8	9	5	7	6	9	8	6	100

Aufgabe 1 (6 Punkte)

- a) Zerlegen Sie die folgende Verbindung in Ihre entsprechenden Synthone. Klassifizieren Sie zudem die Synthonreaktivität in Relation zu den relevanten Heteroatomen/funktionellen Gruppen in der Syntheseplanung. (Beispiel: a^3 , d^2) (2 Punkte)



- b) Im Folgenden wurde Verbindung **A** unter Einsatz der abgebildeten Reagenzien in Verbindung **C** überführt. Geben Sie die Struktur der Verbindung **C** inklusive aller Stereozentren an. Klassifizierung Sie zudem das Synthon der Verbindungen **A** und **B** in der Syntheseplanung zu Produkt **C**. (4 Punkte)



TBS: *tert*-Butyldimethylsilyl

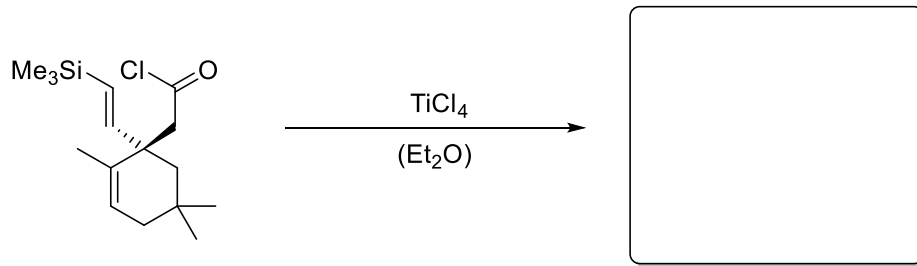
Synthonreaktivität von **A**:

Synthonreaktivität von **B**:

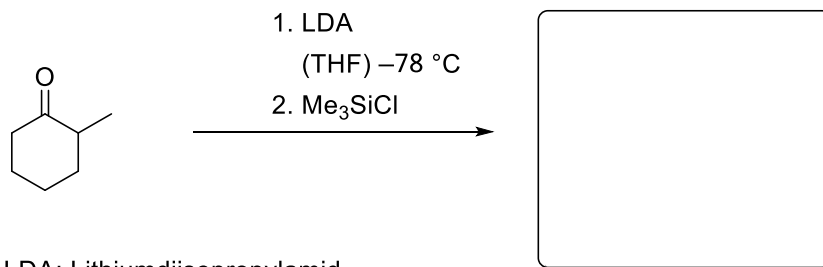
Aufgabe 2 (5 Punkte)

Vervollständigen Sie die nachfolgenden Schemata.

a) (2 Punkte)



b) Unter welcher Kontrolle (thermodynamisch/kinetisch) verläuft die Produktbildung in der gezeigten Reaktion? (3 Punkte)

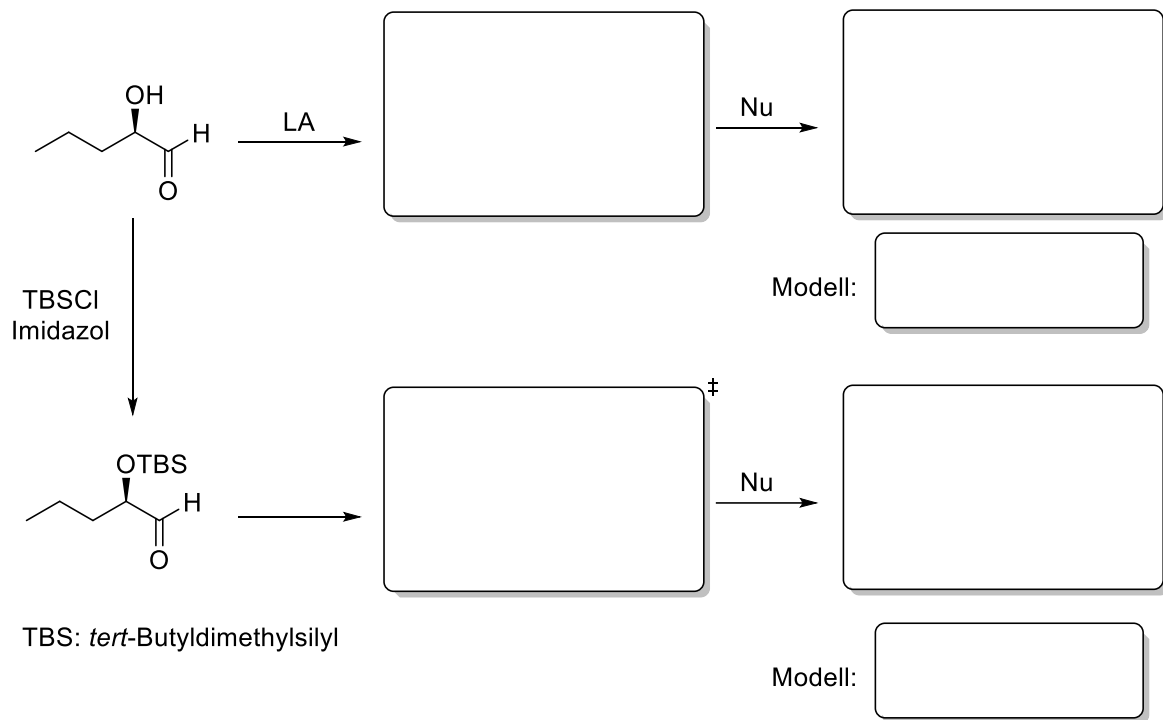


LDA: Lithiumdiisopropylamid

Kontrolle der Produktbildung:

Aufgabe 3 (10 Punkte)

Geben Sie den im Folgenden den Übergangszustand beziehungsweise das Intermediat und das anzuwendende Modell (Felkin-Anh- oder Chelat-Kontrolle) an. Kennzeichnen Sie in beiden Fällen, von welcher Seite das Nukleophil angreift. Wie sehen die entsprechend gebildeten Produkte, vor allem im Hinblick auf deren Relativkonfiguration aus? (LA: Lewisäure)



Aufgabe 4 (6 Punkte)

Macrocyclisierungen sind wichtige Reaktionen in der Synthese von Naturstoffen und werden häufig im späteren Verlauf von Totalsynthesen durchgeführt. Aufgrund dessen ist es wichtig, verschiedene Methoden mit einer hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zur Verfügung zu haben.

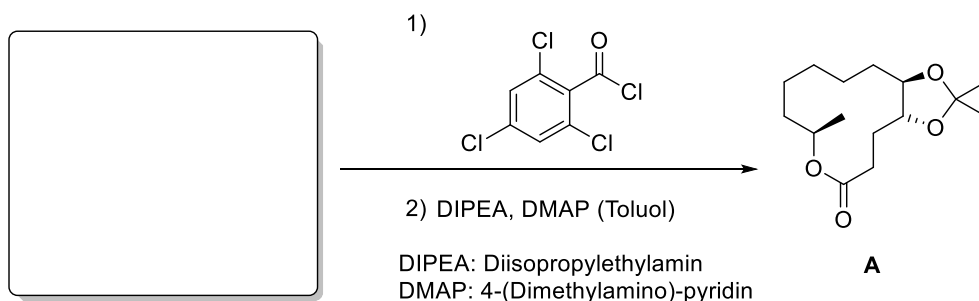
a) Geben Sie ein einstufiges Verfahren zur intramolekularen Kupplung einer Säure mit einem Alkohol, welches unter Inversion des Stereozentrums am Alkohol abläuft. Um welche Namensreaktion handelt es sich dabei? Nennen Sie dabei typische Reaktionsbedingungen unter Angabe der benötigten Reagenzien und zeichnen Sie die Minimalstruktur des Edukts, in welcher die entscheidenden funktionellen Gruppen abgebildet sind. (3 Punkte)

Name der Reaktion:

Reaktionsbedingungen
mit Reagenzien:

Minimalstruktur:

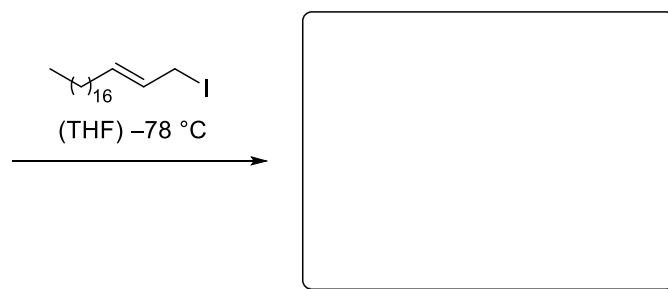
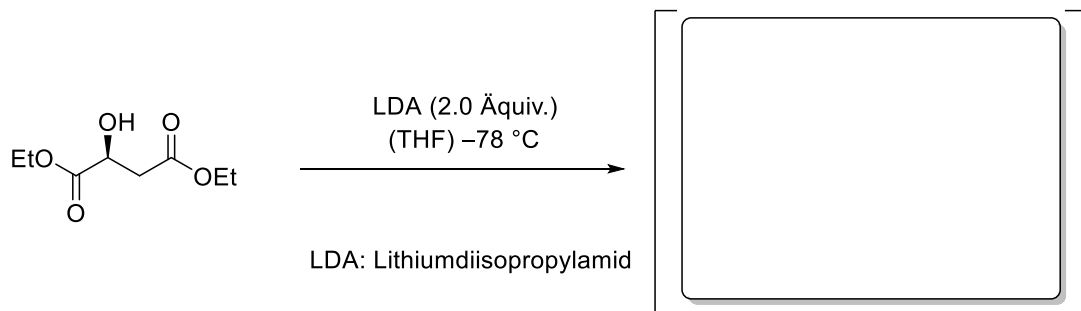
b) Lacton **A** wurde in einer zweistufigen Macrocyclisierung hergestellt. Geben Sie die Struktur des Edukts an. Vervollständigen Sie die benötigten Bedingungen. Beschreiben Sie die Besonderheit dieser zweistufigen Methode gegenüber einstufigen Macrocyclisierungen. (3 Punkte)



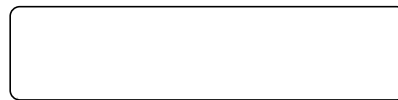
Besonderheit von zweistufigen Verfahren gegenüber einstufigen Verfahren:

Aufgabe 5 (6 Punkte)

Die abgebildete Reaktionssequenz wurde erfolgreich in der enantioselektiven Synthese eines Naturstoffes eingesetzt. Das Alkylierungsprodukt konnte mit hoher Diastereoselektivität erhalten werden. Ergänzen Sie bitte im Folgenden das fehlende Intermediat, sowie das Produkt mit allen Stereozentren. Wie ist der Name dieser Reaktion?

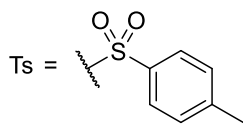
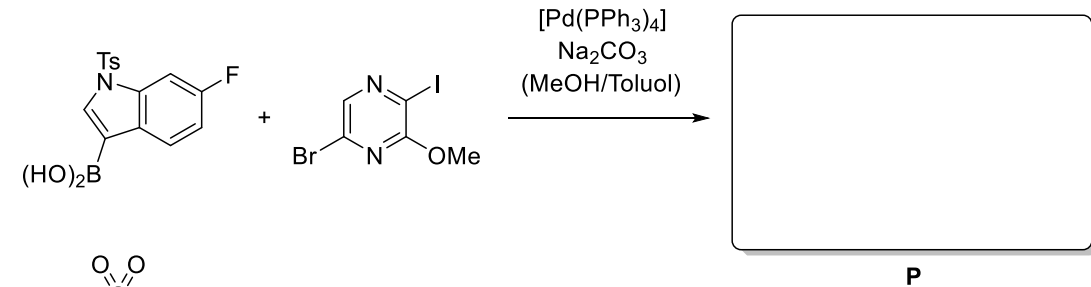
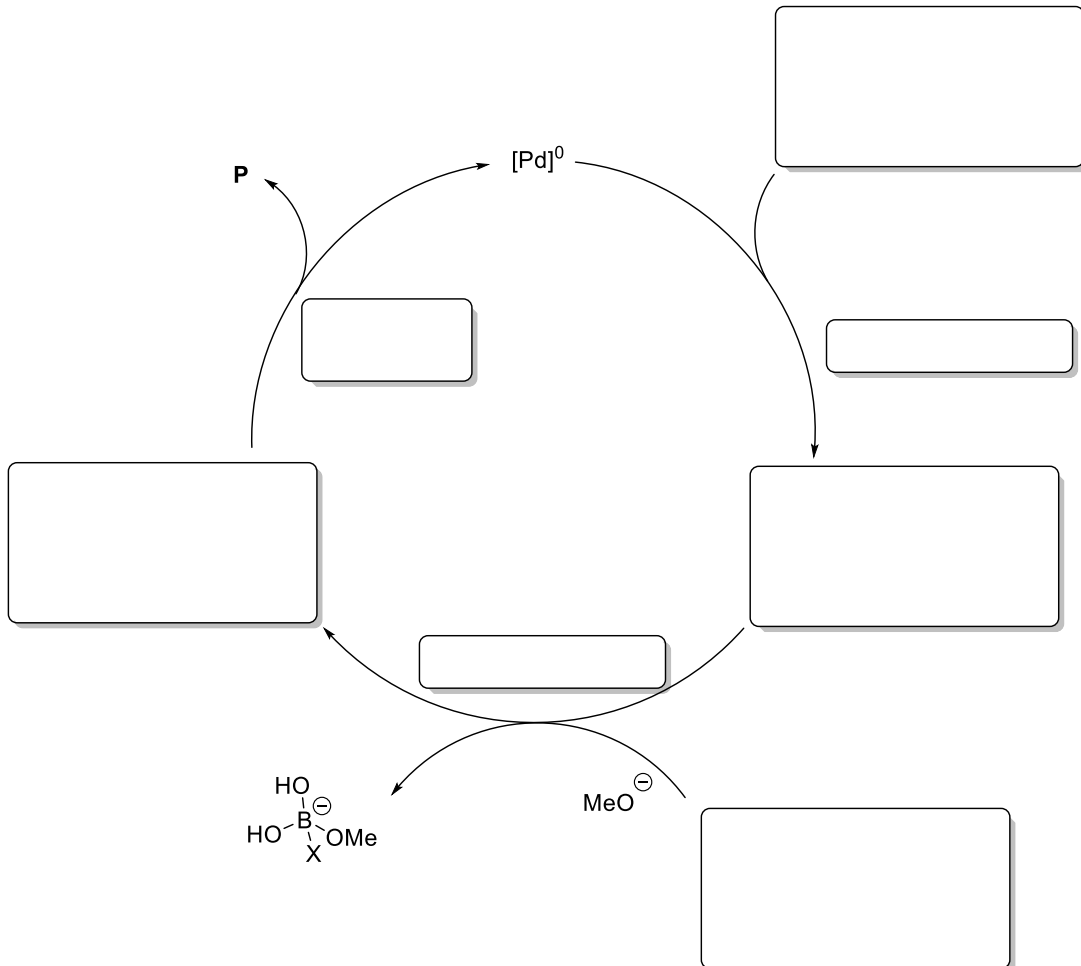


Namensreaktion:



Aufgabe 6 (9 Punkte)

Ergänzen Sie die Struktur des Produkts **P**, benennen Sie die jeweilige Palladium-katalysierte C-C-Knüpfungsreaktion und vervollständigen Sie den Reaktionsmechanismus durch geeignete Strukturen und Schlagwörter. Beantworten Sie zudem kurz, weshalb der Zusatz einer Base die Reaktion beschleunigt.

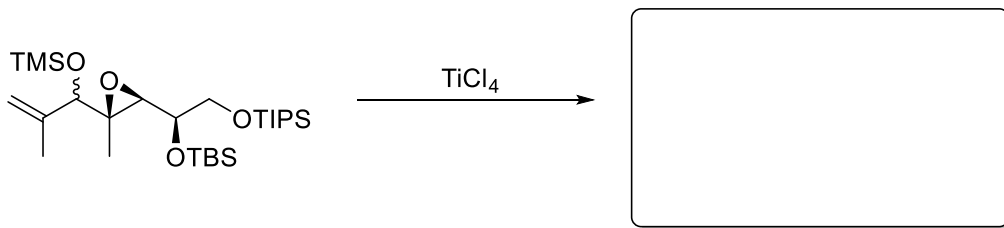
Name der Reaktion: 

Erklärung für hohe Reaktivität durch Zugabe einer Base:

Aufgabe 7 (8 Punkte)

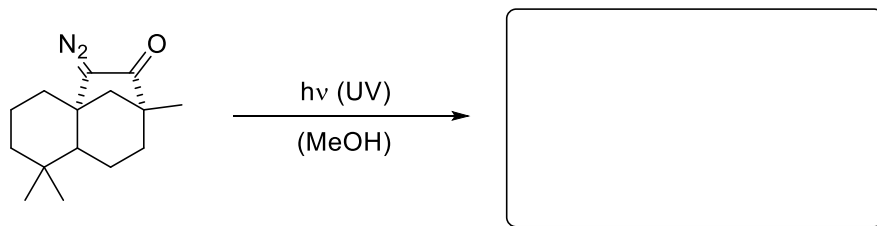
In der Vorlesung haben Sie verschiedene Umlagerungsreaktionen kennengelernt. Vervollständigen Sie die beiden Schemata und geben Sie die Strukturen der jeweiligen Umlagerungsprodukte an. Beachten Sie dabei die Regio- und Stereoselektivität der Reaktionen.

- a) Geben Sie eine kurze Begründung, weshalb nur bevorzugt ein Diastereomer gebildet wird.
 (TMS = Trimethylsilyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TIPS = Triisopropylsilyl)
 (4 Punkte)



Begründung für bevorzugte Bildung eines Diastereomers:

- b) Um welche Umlagerungsreaktion handelt es sich hierbei? (4 Punkte)

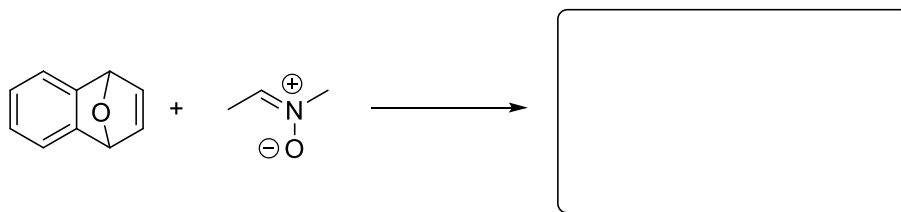


Name der Umlagerungsreaktion:

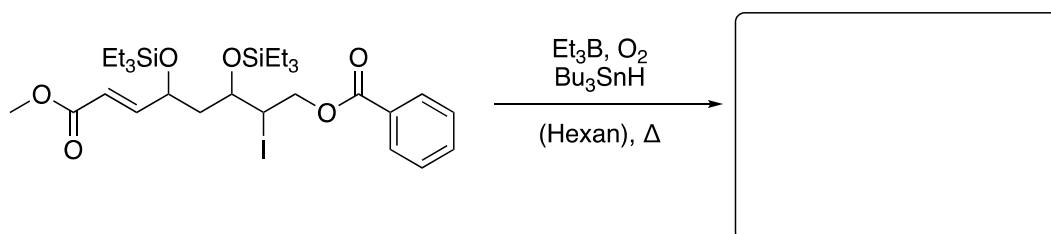
Aufgabe 8 (9 Punkte)

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionen unter Angabe der jeweiligen Produkte. Geben Sie, wo nötig, den Namen der Reaktion an. Sie können die Relativkonfiguration in Teilaufgabe a) und b) vernachlässigen.

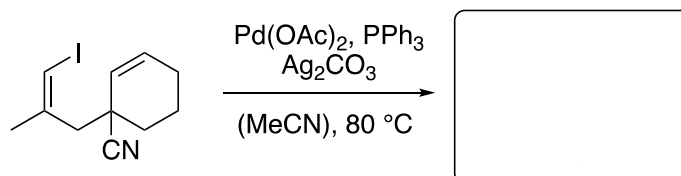
a) (2 Punkte)



b) *Hinweis:* Die Kombination $\text{Et}_3\text{B}/\text{O}_2$ dient als Radikalstarter. (2 Punkte)



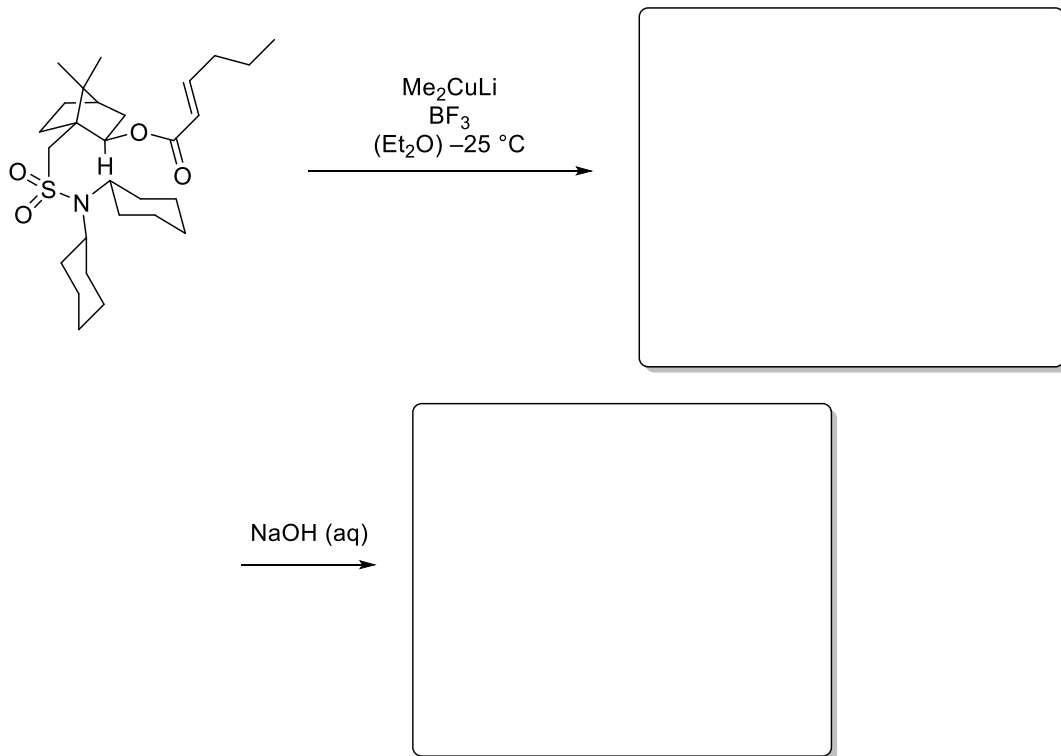
c) Achten Sie auf die richtige Relativkonfiguration. (5 Punkte)



Name der Reaktion:

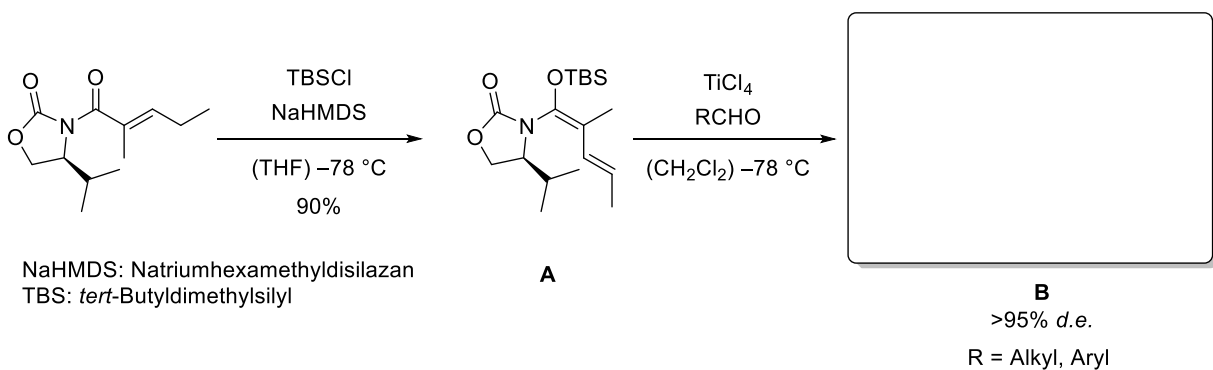
Aufgabe 9 (5 Punkte)

In der Vorlesung haben sie 8-Phenylmenthol als nützliches Auxiliar bei der Reaktion von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Kupferreagentien in Anwesenheit von Lewis-Säuren kennengelernt. Das hier abgebildete Auxiliar leitet sich von Campher ab und erlaubt ebenfalls hoch diastereoselektive Additionen an α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen. Geben Sie die jeweiligen Produkte nach der Umsetzung mit dem Cuprat sowie nach der Zugabe von Natronlauge an. Zeichnen Sie hierbei jeweils alle Stereozentren.



Aufgabe 10 (7 Punkte)

- a) Die Mukaiyama-Aldoladdition ermöglicht die Umsetzung von Silylenolethern mit Carbonylverbindungen zu Aldolen unter Lewisäure-Katalyse. Sie wurde in den 1970er Jahren durch den japanischen Chemiker Teruaki Mukaiyama entdeckt. In den folgenden Aufgaben wird eine vinyloge Variante der Mukaiyama-Aldoladdition behandelt. Geben Sie die fehlenden Produkte an und erklären Sie die hohe Diastereoselektivität der Reaktion anhand der Newman-Projektion des Übergangszustandes. *Tipp:* Es erfolgt eine Dipolminimierung durch Drehung des Evans-Auxiliars, analog zur Drehung des Auxiliars bei Aldolreaktionen mit Borenolaten. (5 Punkte)

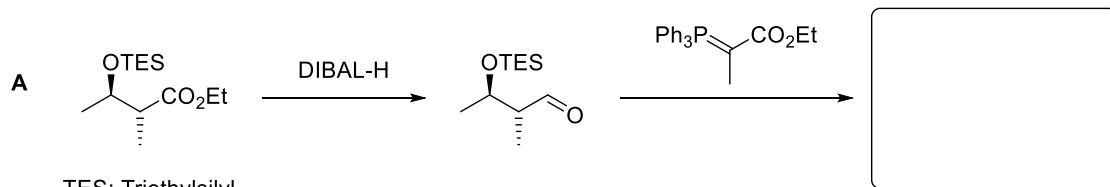


- b) Das in a) verwendete chirale Oxazolidinon kann aus (*S*)-Valin hergestellt werden. Geben Sie das Edukt, sowie das Intermediat der Synthese des Auxiliars an. (2 Punkte)

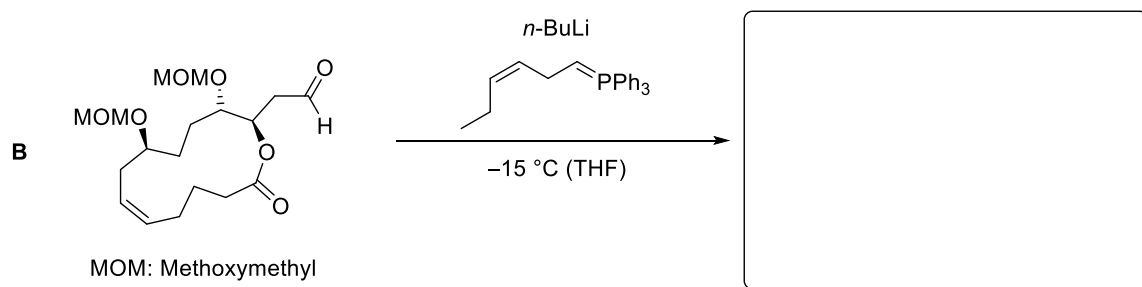
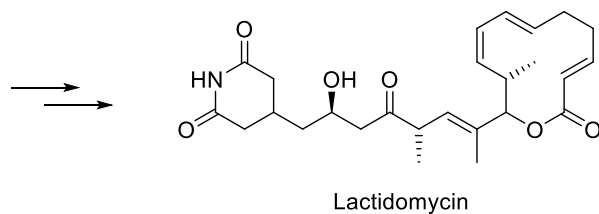


Aufgabe 11 (6 Punkte)

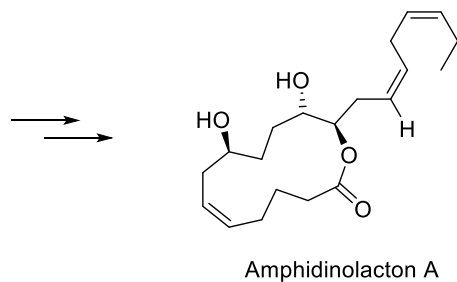
Die *Wittig*-Reaktion ist ein nützliches Werkzeug in der Totalsynthese und wird deshalb häufig als Schlüsselreaktion eingesetzt. Im Folgenden sind zwei Beispiele aus der Synthese von Naturstoffen dargestellt. Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen der Reaktionsprodukte. Beachten Sie die Diastereoselektivität der Reaktionen.



TES: Triethylsilyl

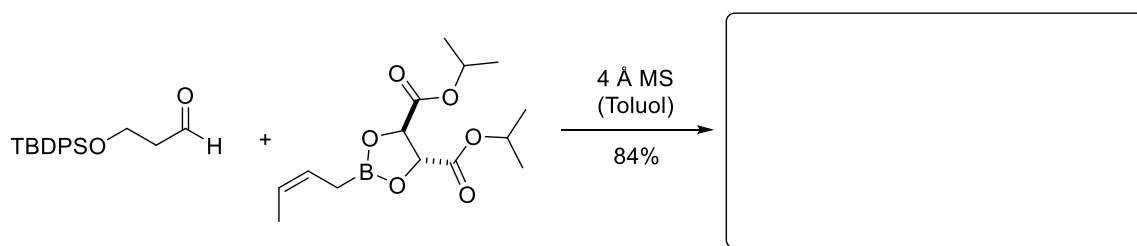


MOM: Methoxymethyl



Aufgabe 12 (9 Punkte)

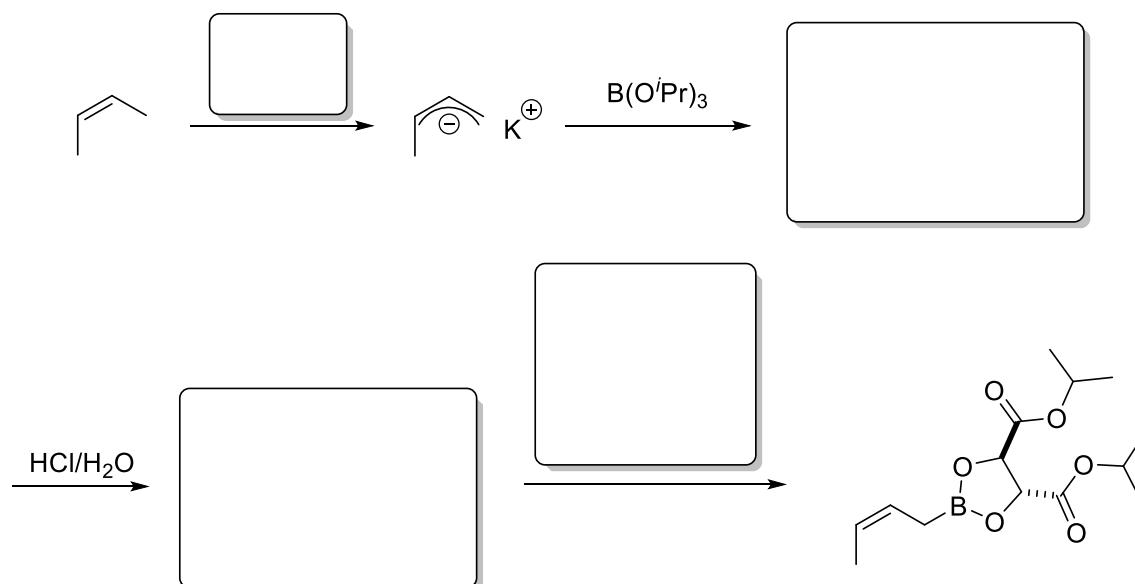
- a) Zeichnen Sie die Struktur des Produkts mit der richtigen Relativkonfiguration. Erklären Sie die Relativkonfiguration anhand eines Übergangszustands. (5 Punkte)



TBDPS: *tert*-Butyldiphenylsilyl
MS: Molsieb

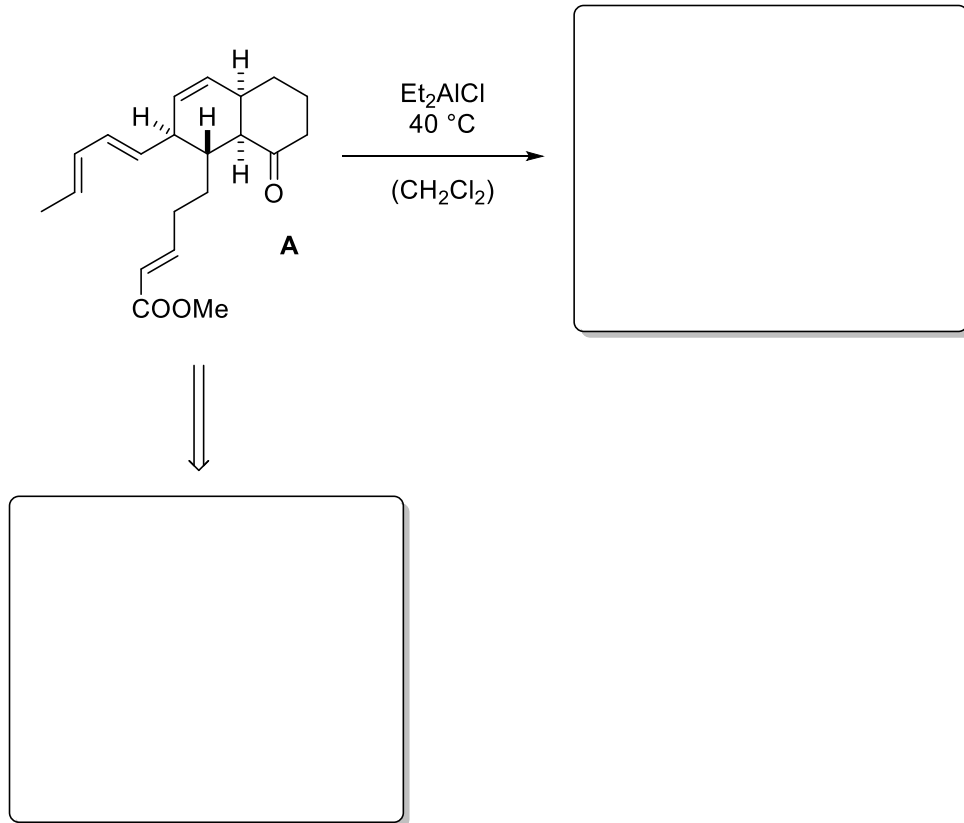


- b) Wie kann das Bor-Allylreagenz ausgehend von (*Z*)-2-Buten in vier Folgeschritten hergestellt werden? Ergänzen Sie im Folgenden Reagenzien und Zwischenprodukte. (4 Punkte)



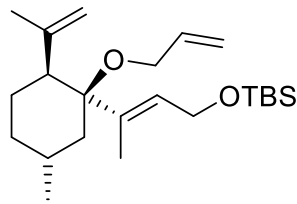
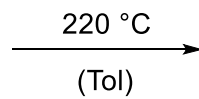
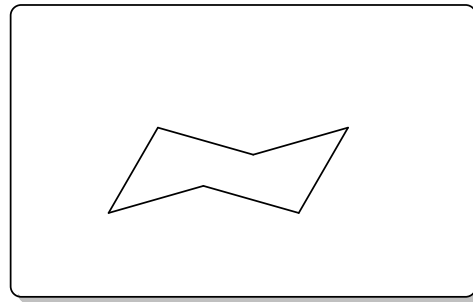
Aufgabe 13 (8 Punkte)

Die folgende Reaktion ist Teil einer Sequenz, die die stereoselektive Synthese von Stereoiden erlaubt. Ergänzen Sie das Produkt inklusive aller Stereozentren und geben sie die Struktur des Edukts an, aus welchem mittels einer pericyclischen Reaktion Verbindung **A** aufgebaut werden könnte.



Aufgabe 14 (6 Punkte)

Die folgende Umlagerung ist Teil einer Reaktionssequenz, die zum Naturstoff Wiedemannsäure führt. Ergänzen Sie das Produkt und zeichnen Sie die vollständige Struktur des Edukts in seiner Sesselkonformation. Verwenden Sie dazu die vorgegebene Vorlage. Geben Sie zusätzlich den Namen dieser Umlagerung, sowie alle Stereozentren an.

TBS: *tert*-Butyldimethylsilyl

Namensreaktion:

