

Organische Chemie III

Sommersemester 2001 – Technische Universität München

Klausur am 26.7.2001

Name; Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

.....
(Eigenhändige Unterschrift)

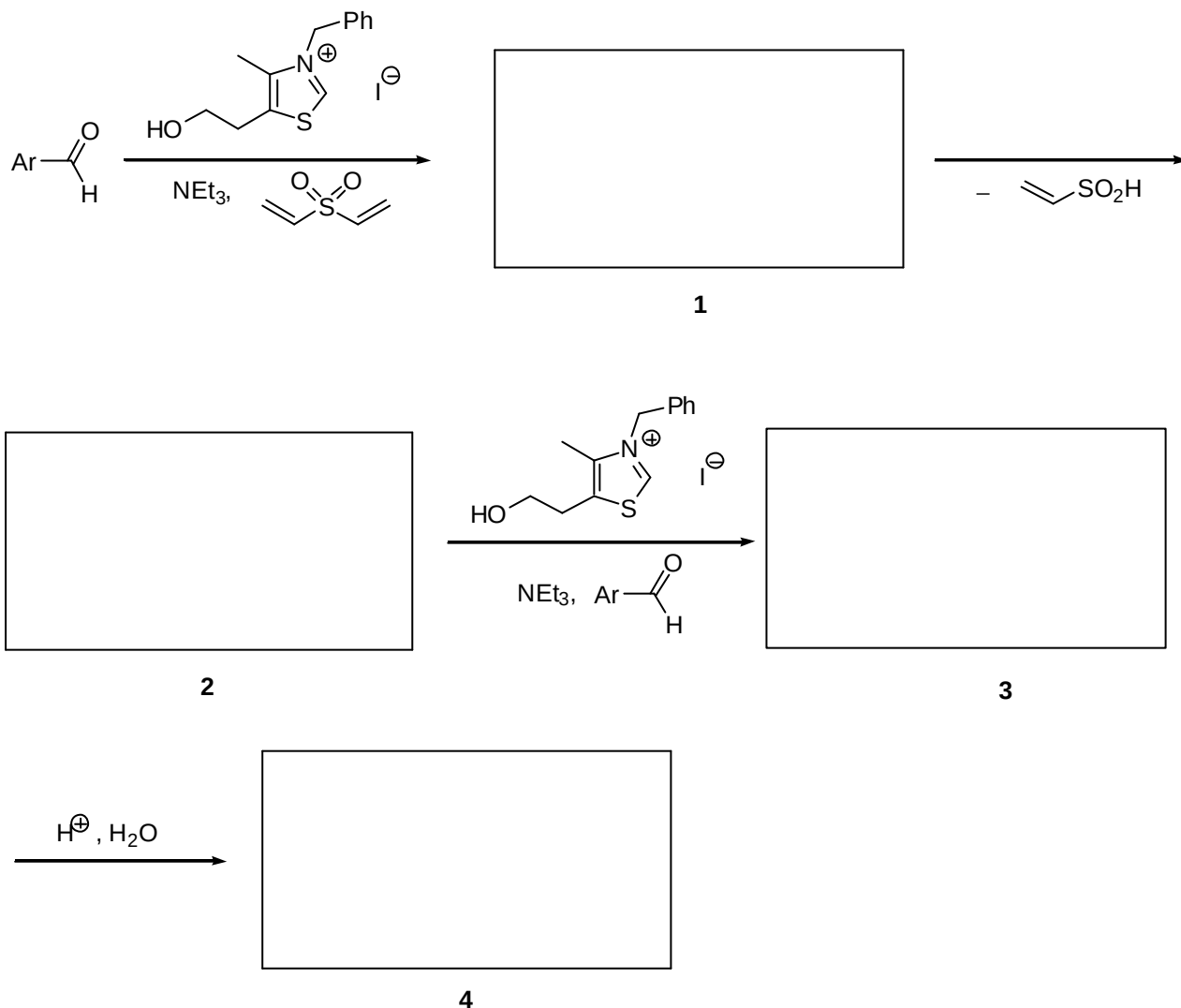
Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt 12 Blättern (Deckblatt plus 11 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.

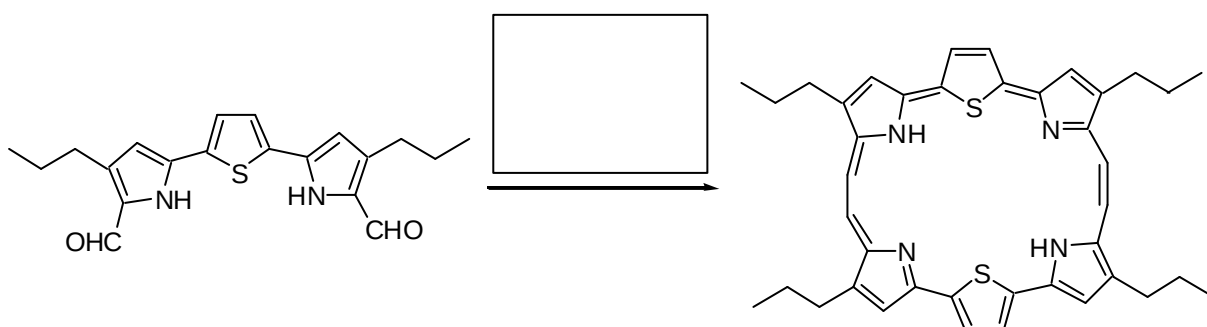
[illegible]

1. Aufgabe

a) Ausgehend von einem aromatischen Aldehyd soll der Heterocyclus **4** synthetisiert werden. Geben Sie außer dem Zielmolekül **4** die Zwischenprodukte **1-3** an. (8 Punkte)

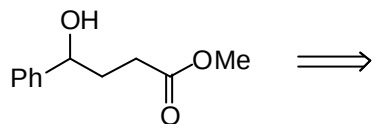
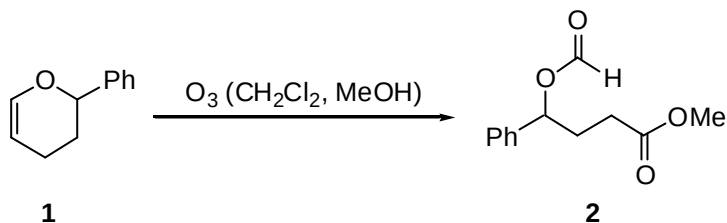


b) In einer ähnlichen Sequenz wurde das aus drei Heterocyclen bestehende Molekül **5** aufgebaut. Gesucht ist hier das Reagenz oder die Reagenzienkombination, die **5** in den Makrocyclus **6** überführt. (2 Punkte)



2. Aufgabe

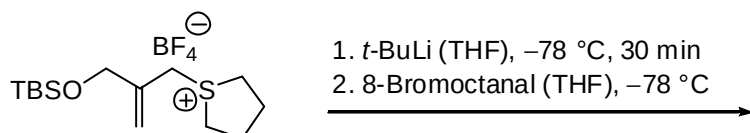
Eine deutsche Arbeitsgruppe stellte den formylgeschützten Alkohol **2** durch Ozonolyse des Dihydropyrans **1** dar. Es sind aber auch andere kurze Zugangswege für **2** denkbar. Zeigen Sie eine Retrosynthese für den entsprechenden ungeschützten Alkohol, die mindestens einen C-C-Verknüpfungsschritt enthält. (6 Punkte)



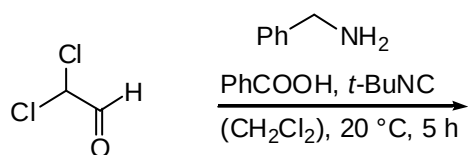
3. Aufgabe

Welches Produkt erwarten Sie jeweils bei folgenden Umsetzungen? Achten Sie auf die Regio- und Stereoselektivität! (Je 3 Punkte)

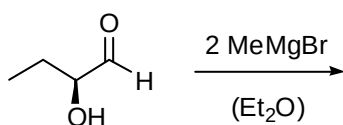
a)



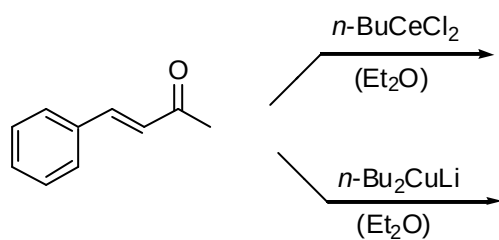
b)



c)

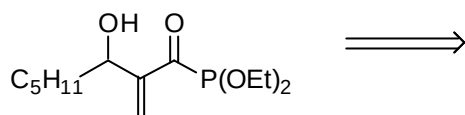
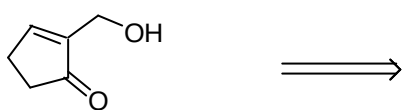
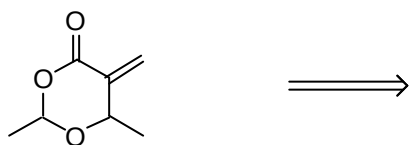


d), e)

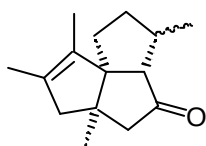
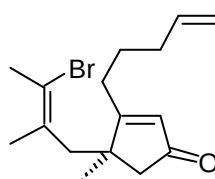
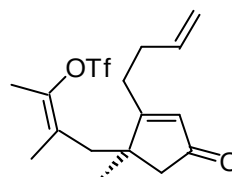
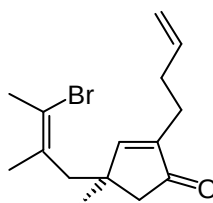
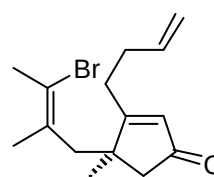


4. Aufgabe

a) Folgende Moleküle (**A-C**) sind durch eine Baylis-Hillman Reaktion aufgebaut worden. Bitte geben Sie die entsprechenden Ausgangsverbindungen an (je 2 Punkte).

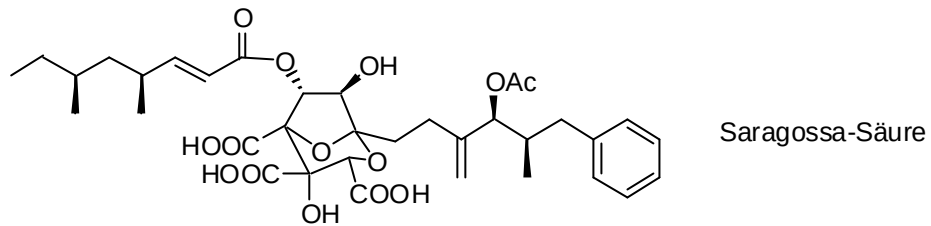
**A****B****C**

b) Verbindung **D** wurde in einer Radikalkaskade (Bu_3SnH , [AIBN]) gebildet. Bitte wählen Sie unter den 4 möglichen Ausgangsverbindungen (**1-4**) diejenige aus, aus der ihrer Meinung nach **D** entstanden ist (3 Punkte).

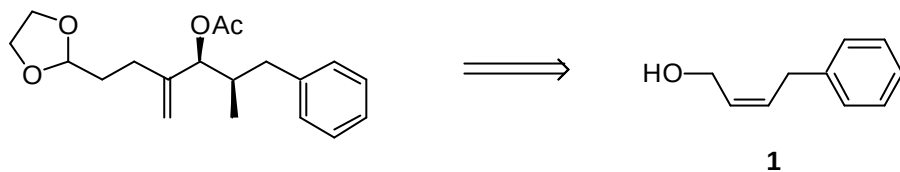
**D****1****2****3****4**

5. Aufgabe

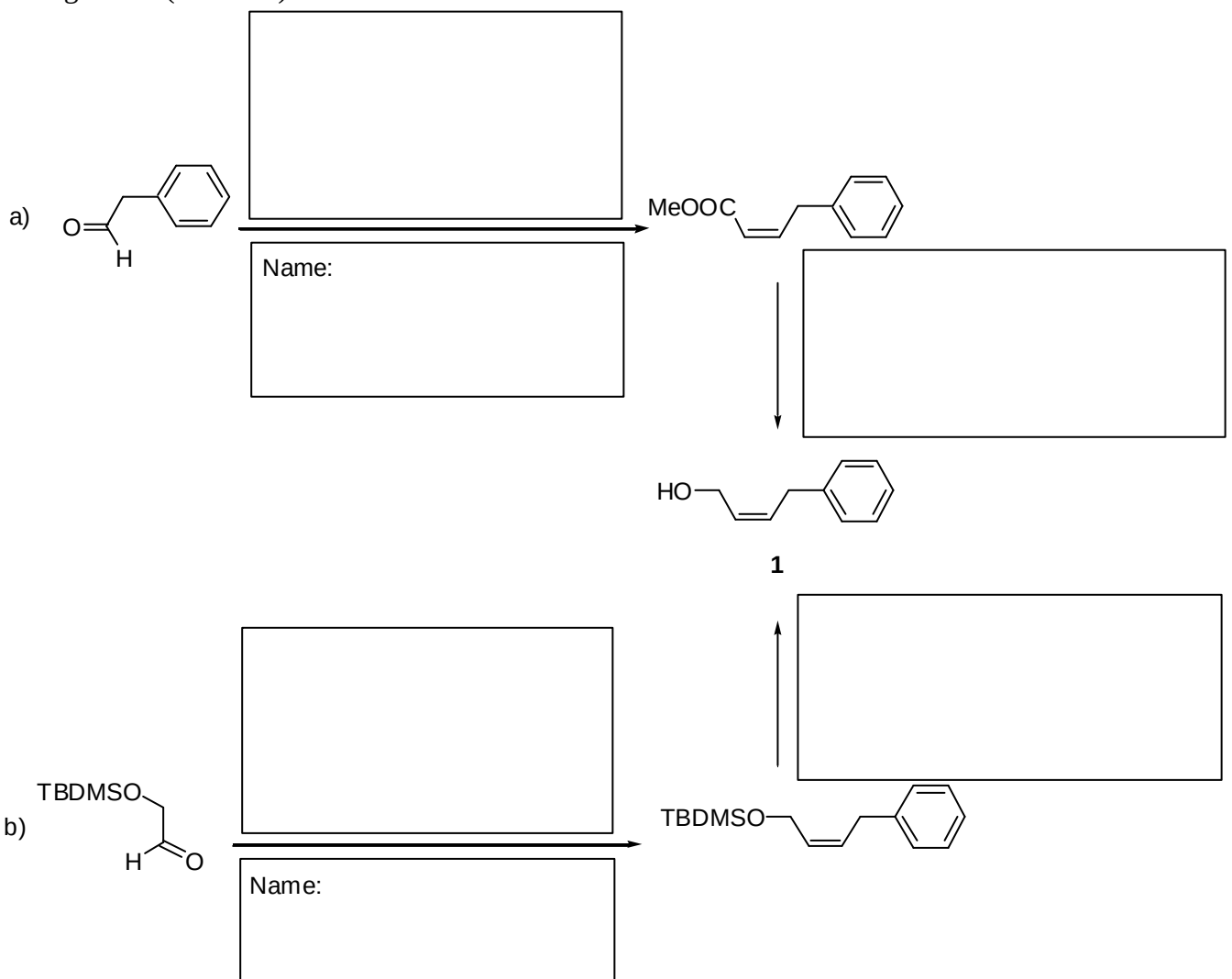
Die Totalsynthese von Saragossa-Säure gibt die Möglichkeit, Carbonyl-olefinierungen zu studieren.



Die unten abgebildeten Strukturen sind Zwischenprodukte des östlichen Teils der Saragossa-Säure.

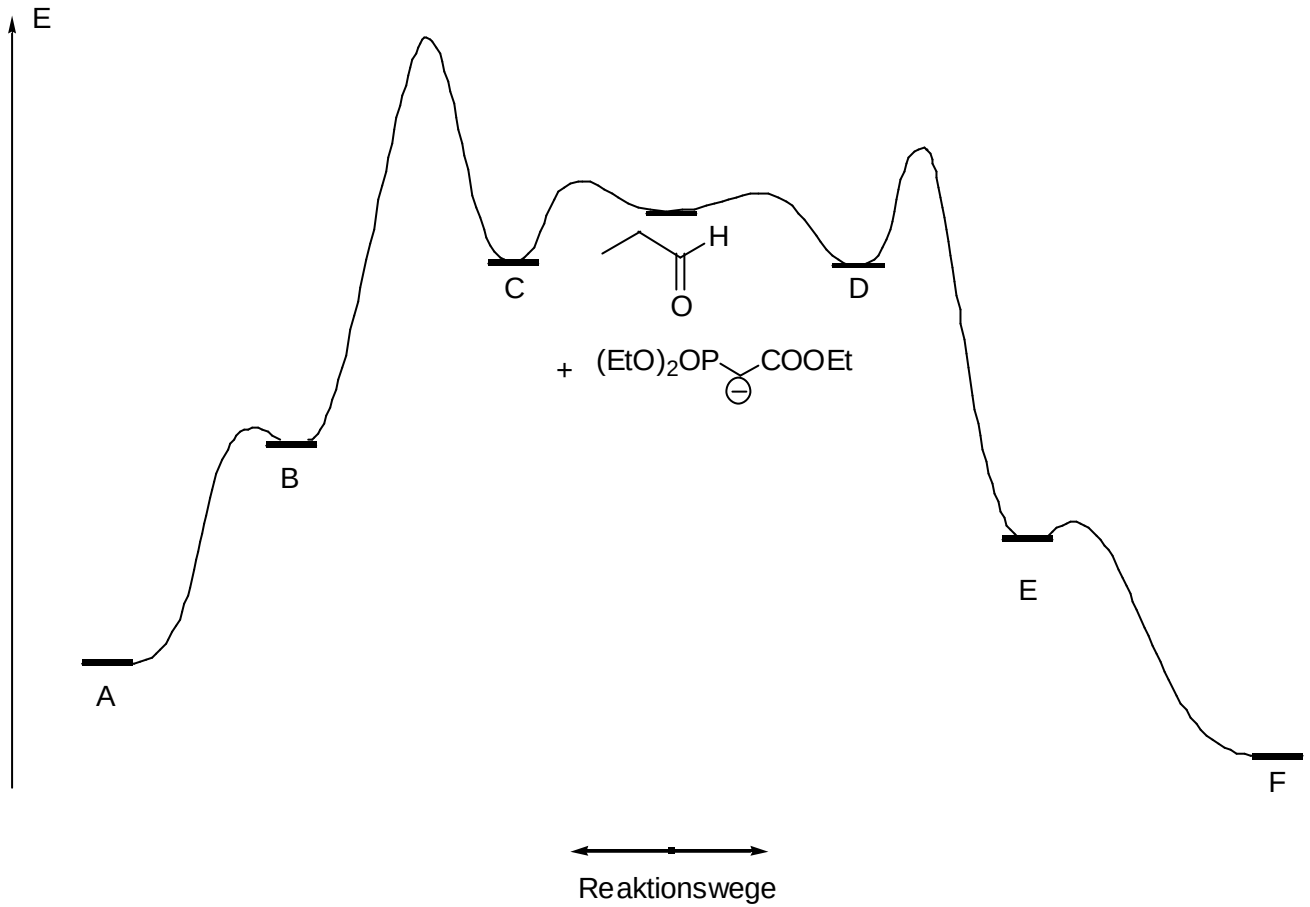


Es gibt zwei Wege, um den Alkohol **1** durch eine Carbonyl-olefinierung zu synthetisieren. Bitte geben Sie die Reaktionsbedingungen für die beiden Möglichkeiten an. Wie lautet der Name jeder dieser Schlüsselreaktionen? Tragen Sie auch die Reaktionsbedingungen ein, die den FGI-Schritt zu **1** ermöglichen. (8 Punkte)



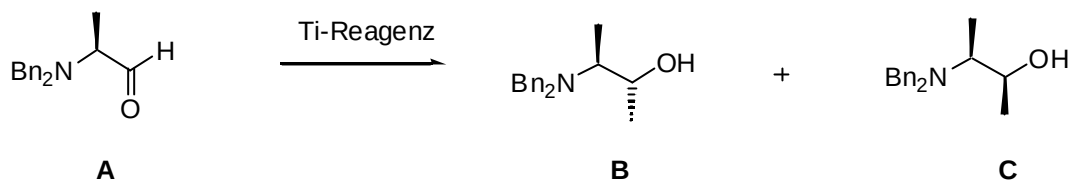
6. Aufgabe

Erklären Sie die (Z)/(E)-Selektivität der unten gezeigten Wittig-Horner-Reaktion anhand des unten dargestellten Energiediagramms und zeichnen Sie die zu den Energieniveaus A-F gehörenden Verbindungen ein. Geben Sie an, welches der beiden möglichen Produkte bevorzugt entsteht und erläutern Sie kurz, warum das so ist. (10 Punkte)



7. Aufgabe

Der chirale Aldehyd **A** reagiert mit $\text{MeTi}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ mit hoher Diastereoselektivität zu dem Alkohol **B**, während bei der Umsetzung mit MeTiCl_3 vorwiegend **C** gebildet wird!

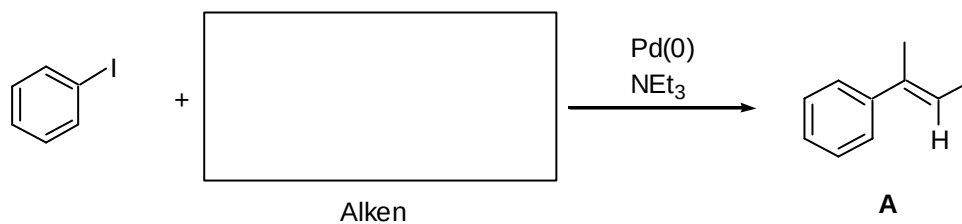


MeTi(O <i>i</i> -Pr) ₃	97	:	3
MeTiCl ₃	6	:	94

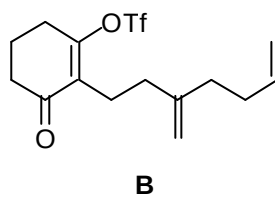
- Welches Modell muß jeweils angewendet werden, um die Stereochemie des Hauptdiastereoisomeren zu erklären (2 Punkte)?
- Zeichnen Sie die Newman-Projektionen der Übergangszustände und machen Sie ersichtlich welches Produkt daraus resultiert (8 Punkte)!
- Versuchen Sie zu erklären, warum sich die Diastereoselektivität in Abhängigkeit vom Titanreagenz ändert (2 Punkte)!

8. Aufgabe

a) Bei einer Heck-Reaktion von Iodbenzol mit einem Alken erhält man das Styrol **A**. Welches Alken wurde eingesetzt? Erklären Sie diesen Befund anhand der die Stereochemie bestimmenden Teilschritte des Mechanismus. (8 Punkte)



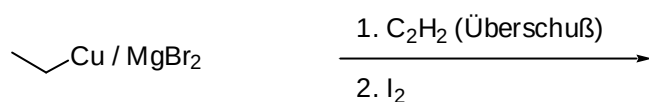
b) Ähnliche Reaktionsbedingungen wählten Overman *et al.* für die Umsetzung von **B**. Welches Produkt ist zu erwarten? (4 Punkte)



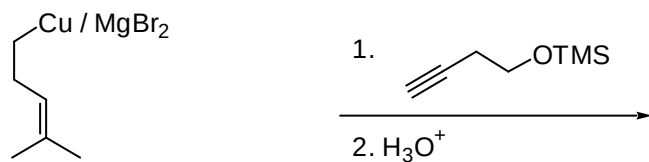
9. Aufgabe

Die Vorteile der Carbometallierung liegen zum einen in ihrer Stereo- und Regioselektivität und zum anderen in der vielfältigen Folgechemie der entstehenden Organometall-verbindungen. Welche Verbindungen entstehen bei den folgenden Umsetzungen? (8 Punkte)

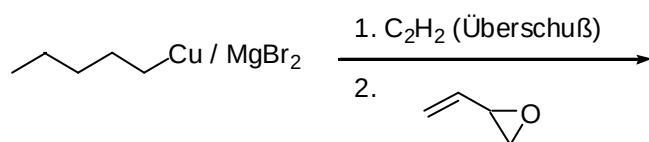
a)



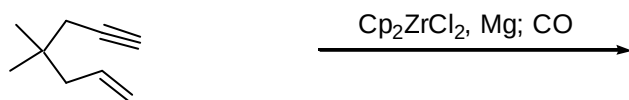
b)



c)



d)



10. Aufgabe

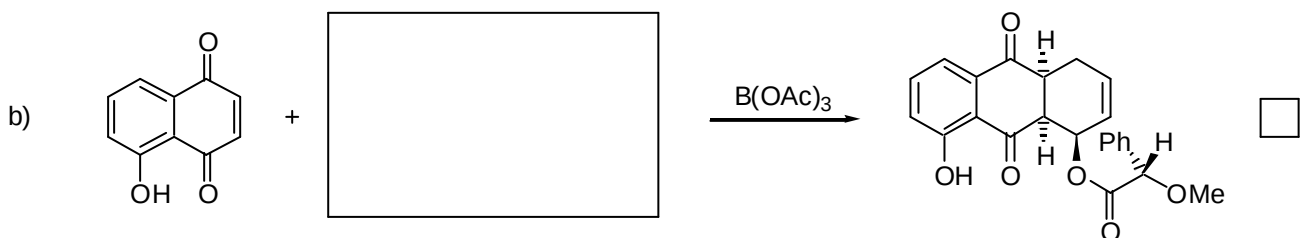
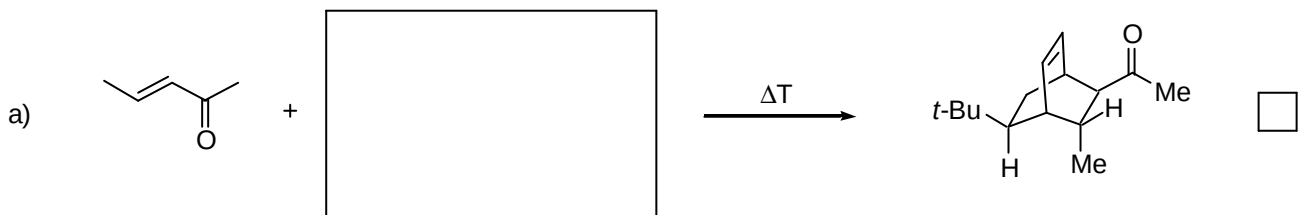
Der Organiker hat mehrere Möglichkeiten die faciale Diastereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion zu steuern. Denkbare Konzepte sind zum Beispiel:

- A** Cyclische Stereokontrolle (Chiralitätszentrum im Ring)
- B** Enantioselektive Katalyse mittels einer Lewisäure und chiraler Liganden
- C** Lenkung durch 1,3-Allylspannung
- D** Felkin-Anh-Kontrolle
- E** Stereochemische Induktion durch ein Auxiliar

Nachstehend sind fünf noch unvollständige Diels-Alder-Reaktionen aufgeführt. Setzen Sie fehlende Edukte bzw. Reagentien wenn nötig entsprechend ein und ordnen Sie die fünf Reaktionen jeweils einem der oben genannten Konzepte zu. (10 Punkte)

Hinweis: Es muss nicht unbedingt jedes Konzept angewandt worden sein. Konzepte können auch doppelt vorkommen.

Konzept



zu Aufgabe 10

Konzept