

Organische Chemie III

Sommersemester 2006 – Technische Universität München

Klausur am 13.06.2006

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

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

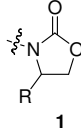
Hinweise zur Klausur:

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 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.

[illegible]

Aufgabe 1 (18 Punkte)

Die *Evans*-Auxiliare der allgemeinen Struktur **1** sind für die asymmetrische Synthese von großer Bedeutung.



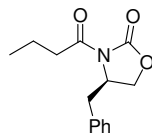
- a) In Ihrem Labor finden Sie die Aminosäure *D*-Valin {(*R*)-(-)-2-Amino-3-methylbutansäure}. Welches *Evans*-Auxiliar können Sie daraus herstellen? Geben Sie eine kurze Synthesesequenz an. (3 Punkte)

- b) Das fertige Auxiliar wird nun mit Propionsäurechlorid umgesetzt. Geben Sie die Reaktionsbedingungen und das erhaltene Produkt an. (1 Punkt)

- c) Sie haben bisher zwei Reaktionen kennen gelernt, bei denen *Evans*-Auxiliare zur asymmetrischen Synthese eingesetzt wurden. Welche **beiden**? (2 Punkte)

- | | |
|---|--|
| ☐ Allylübertragung | ☐ Makrocyclisierung |
| ☐ Enolalkylierung | ☐ SAMP-Verfahren |
| ☐ Aldolreaktion | ☐ Umpolung |

Leider haben Sie bei der letzten Stufe der Synthese einen Fehler gemacht und Ihr Produkt verloren. Ein netter Kollege stellt Ihnen aber Amid **2** zur Verfügung.

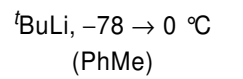
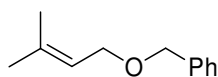
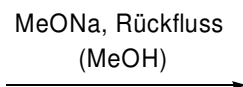
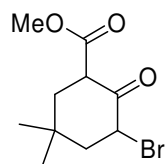
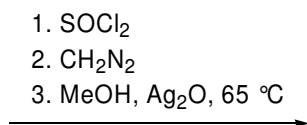
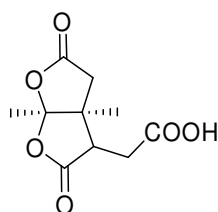
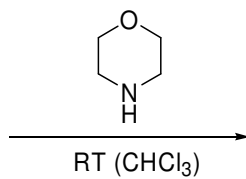
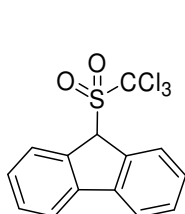
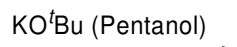
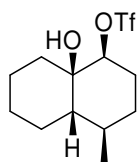
**2**

- d) Erklären Sie, ausgehend von Amid **2**, wie bei den beiden unter c) genannten Reaktionen *jeweils* die *faciale* Diastereoselektivität erreicht wird. Setzen Sie dazu Amid **2** mit geeigneten Substraten um, zeichnen Sie die Übergangszustände und leiten Sie daraus die zu erwartenden Hauptprodukte ab. (10 Punkte)

- e) Geben Sie kurz in Stichworten an, welche Effekte jeweils für die beobachteten Selektivitäten verantwortlich sind. (2 Punkte)

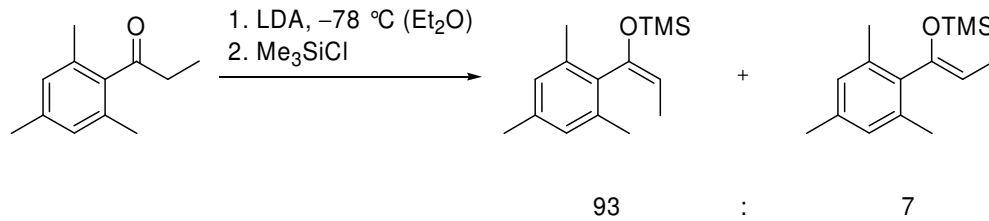
Aufgabe 2 (10 Punkte)

Welche Produkte erwarten Sie für folgende Umlagerungen und benennen Sie diese Namensreaktionen.



Aufgabe 3 (10 Punkte)

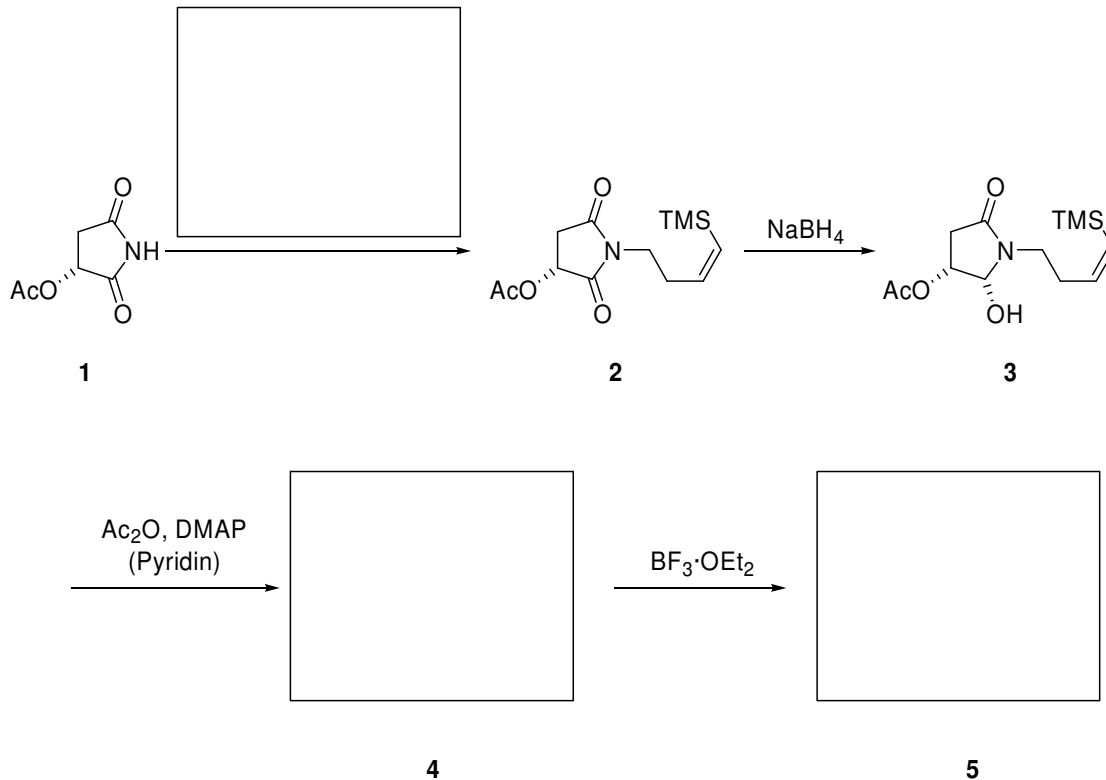
In der unten aufgeführten Herstellung von Silylenolethern erhält man das **unerwartete** (*O*)-*E* Produkt als Hauptprodukt.



- a) Welche **beiden** Effekte spielen im Übergangszustand der Deprotonierung für die Stereoselektivität die ausschlaggebende Rolle? (3 Punkte)
- | | |
|--|--|
| ☐ 1,3-diaxiale Wechselwirkung | ☐ 1,3-Allylspannung |
| ☐ β -Siliciumeffekt | ☐ 1,2- <i>gauche</i> Wechselwirkung |
- b) Erklären Sie anhand einer ausführlichen Skizze des Übergangszustands der Deprotonierung, welcher Effekt für die Produktbildung des (*O*)-*E*-Enolats verantwortlich sein muss. Versuchen Sie, aus dem Übergangszustand eine sinnvolle Erklärung dafür abzuleiten. (7 Punkte)

Aufgabe 4 (10 Punkte)

In der Synthese von Castanosperminderivaten spielen Vinylsilane eine wichtige Rolle.

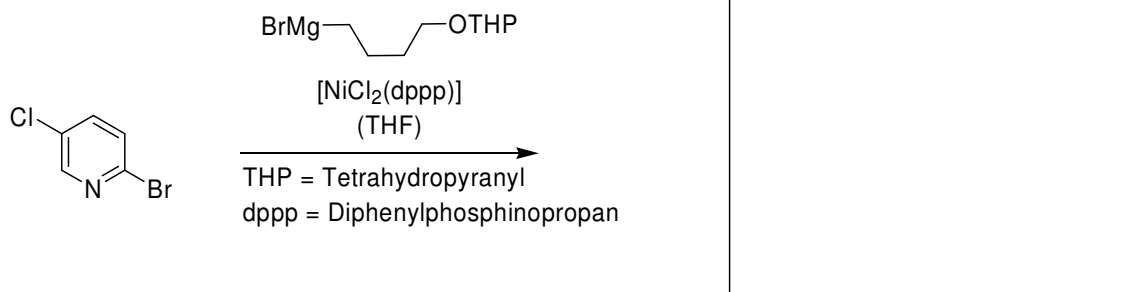
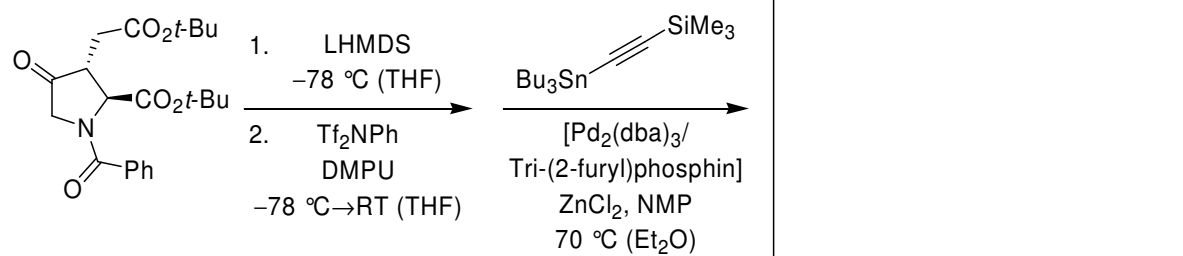
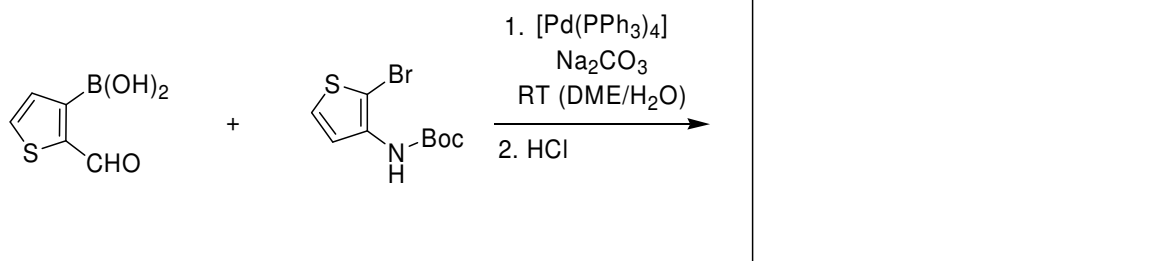
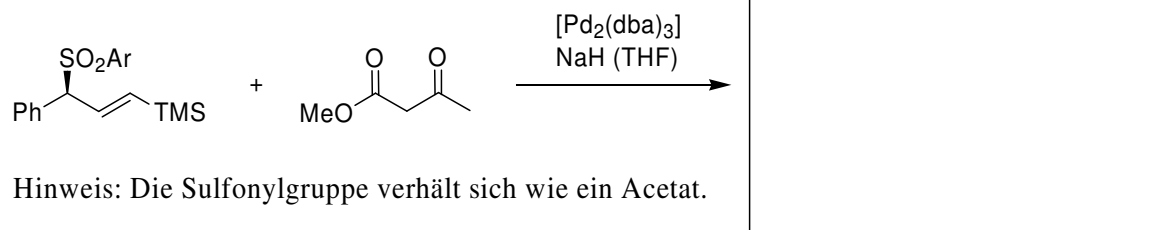
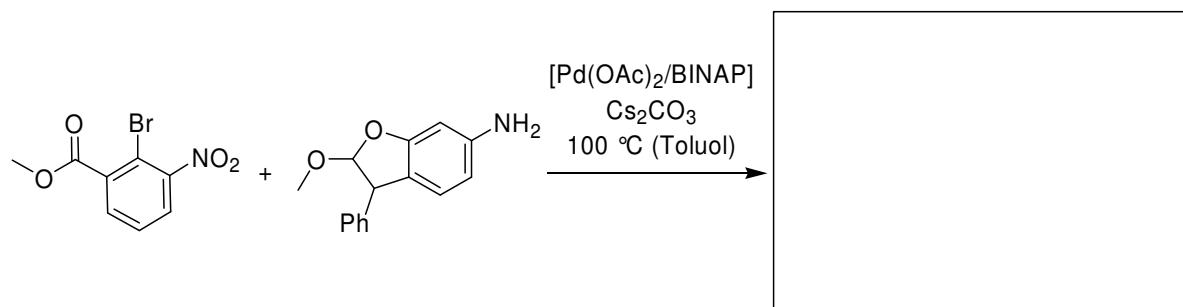


- Für die Umsetzung des Phthalimids **1** zu dem Vinylsilan **2** wurde das **Mitsunobu**-Protokoll verwendet. Ergänzen Sie die fehlenden Reagentien (keine Abkürzungen) und Reaktionsbedingungen. (2 Punkte)
- Für die stereoselektive Reduktion des Phthalimids **2** zu dem Alkohol **3** wurde Natriumborhydrid genutzt. Um welche Art der Stereokontrolle handelt es sich? (2 Punkte)

☐ Cyclische Stereokontrolle	☐ 1,3-Allylspannung
☐ Stereokontrolle durch Chelate	☐ Auxiliar-induzierte Diastereoselektivität
- Der Alkohol **3** wurde nun mit Essigsäureanhydrid und DMAP umgesetzt. Formulieren Sie das zugehörige Produkt. (1 Punkt)
- Anschließend wurde zu Produkt **4** mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zugesetzt. Ergänzen Sie das fehlende Produkt **5**. Geben Sie einen detaillierten Mechanismus dieser Reaktion an und erklären Sie den Reaktionsverlauf mit dem Namen des zugehörigen Effekts und mit Hilfe eines MO-Schemas. Denken Sie auch an mögliche stereogene Zentren. (6 Punkte)

Aufgabe 5 (10 Punkte)

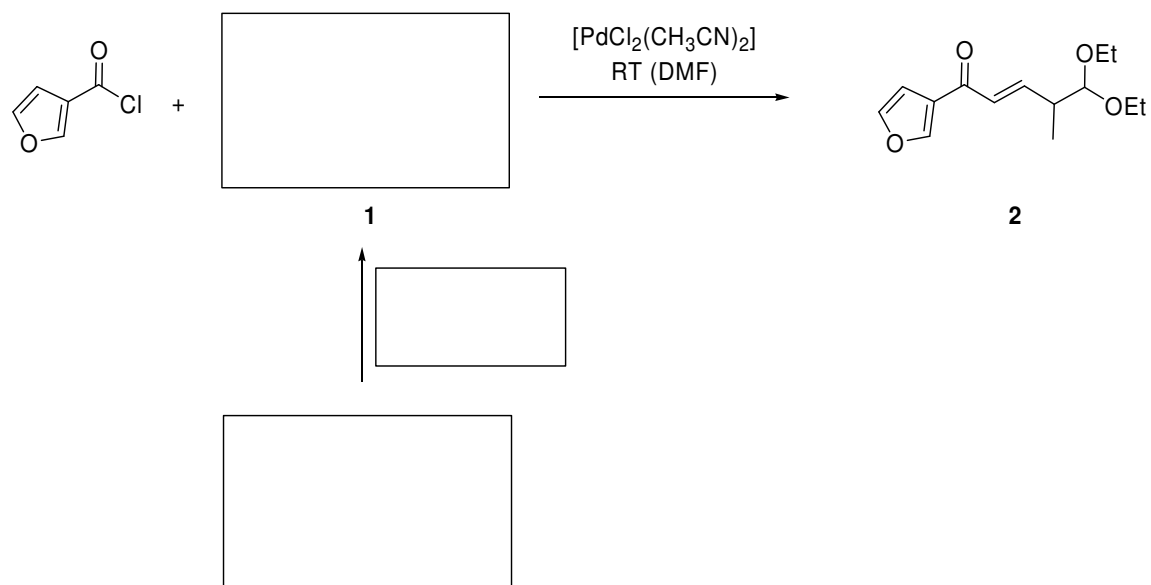
Welche Produkte erwarten Sie bei den unten angegebenen Pd-katalysierten Reaktionen?



Aufgabe 6 (11 Punkte)

Verbindung **2** wurde durch eine Stille-Kupplung hergestellt.

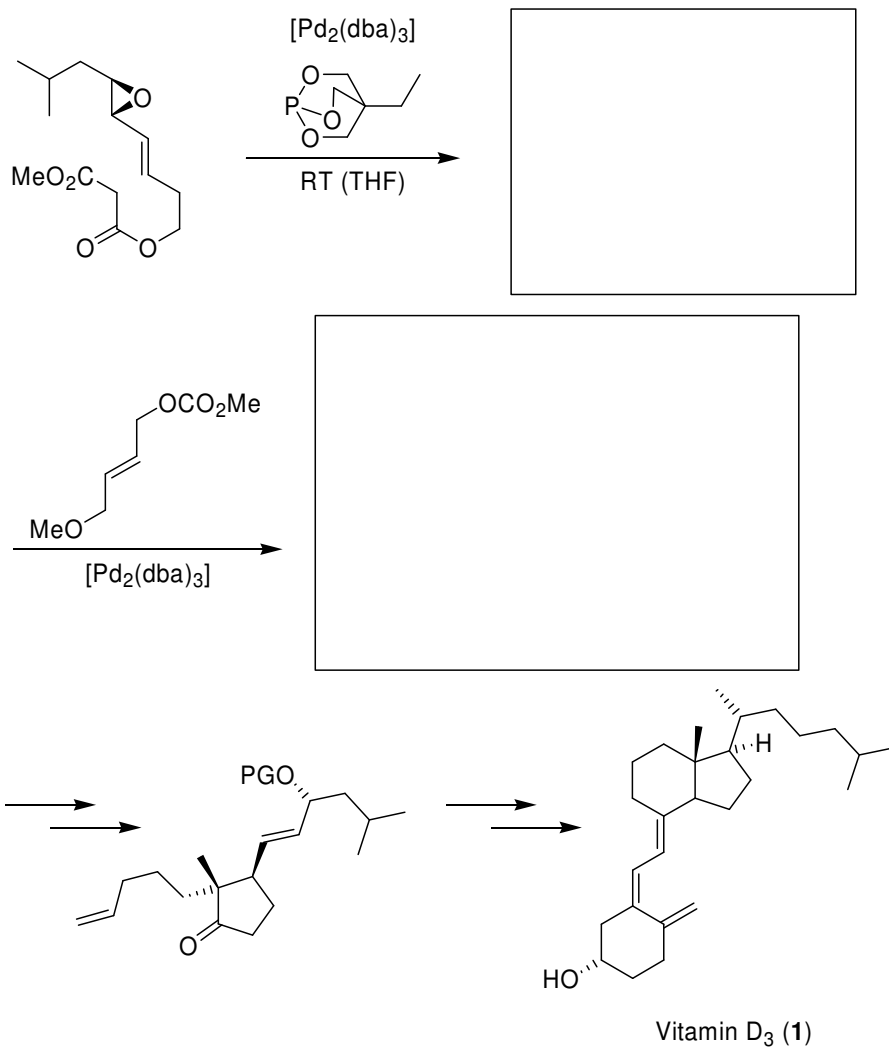
- a) Geben Sie die dafür notwendige Organometall-Verbindung **1** an und schlagen Sie deren Synthese vor. (3 Punkte)



- b) Wie könnte man ausgehend von 3-Bromfuran unter Verwendung des selben metallorganischen Reagenzes **1** ebenfalls Verbindung **2** synthetisieren? Geben Sie die Bedingungen an und erklären Sie, warum die Stille-Reaktion dafür besonders geeignet ist. Zeichnen Sie den relevanten Ausschnitt des Katalysezyklus. (8 Punkte)

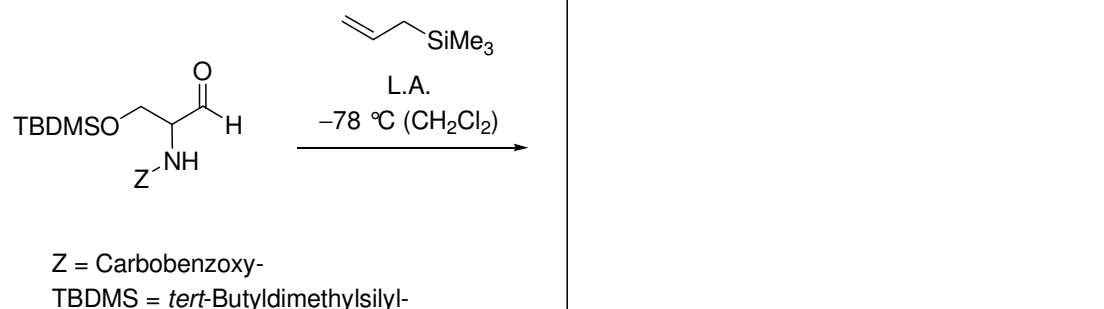
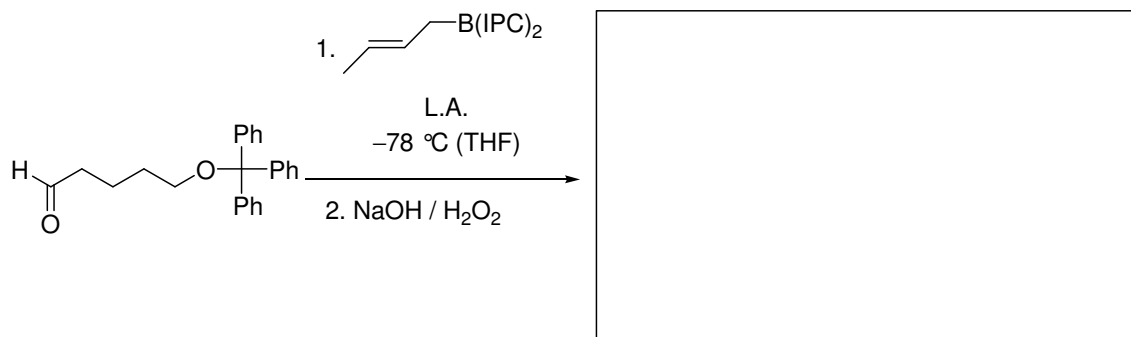
Aufgabe 7 (4 Punkte)

Zum Aufbau des 5,6-Ringsystems des Vitamin D₃ (**1**) wurden eine intramolekulare und anschließend eine intermolekulare Pd-katalysierte Allylierung durchgeführt. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema! Lassen Sie sich dabei von dem ungewöhnlichen Liganden nicht stören und beachten Sie die Stereochemie nicht.



Aufgabe 8 (6 Punkte)

a) Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an. (je 2 Punkte)



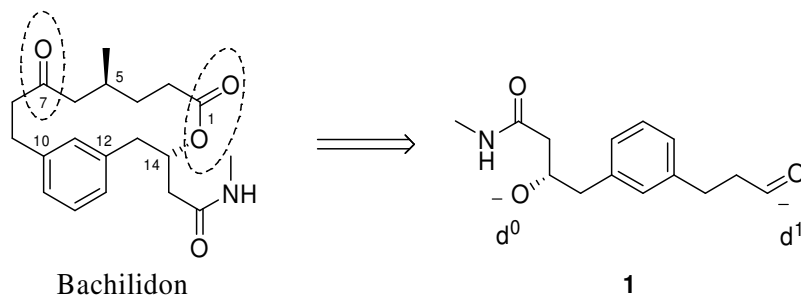
b) Geben Sie eine Lewisäure (L.A.) an, die in der zweiten Reaktion verwendet werden kann (1 Punkt):

c) Mit welchem Namen ist die zweite Reaktion verbunden? (1 Punkt)

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| ☐ Mukaiyama | ☐ Sakurai |
| ☐ Suzuki | ☐ Mitsunobu |

Aufgabe 10 (8 Punkte)

Heute wurde aus einem Pilz an unserer Universität, das Bachilidon, isoliert und charakterisiert. Ihre vier Assistenten sehen sofort eine retrosynthetische Zerlegung, die auf ein Edukt aus dem Chiral-Pool zurückgreift. Die ersten beiden retrosynthetischen Schnitte spalten die Bindung zwischen C6 und C7 sowie das Lacton, wobei man das Synthon **1** erhält.



- a) Ergänzen Sie **das fehlende** zweite Synthon (1 Baustein). (2 Punkte)

- b) Formulieren Sie zu **beiden** Synthonen jeweils ein Syntheseäquivalent. (2 Punkte)

- c) Geben Sie die Reaktionsbedingungen und den Namen einer geeigneten Macrolactonisierungsmethode an. Beachten Sie die Stereochemie! (4 Punkte)