

Organische Chemie III

Sommersemester 2012 – Technische Universität München

Klausur am 15.06.2012

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang ☐ Chemie Bachelor

☐ (Eigenhändige Unterschrift)

Hinweise zur Klausur:

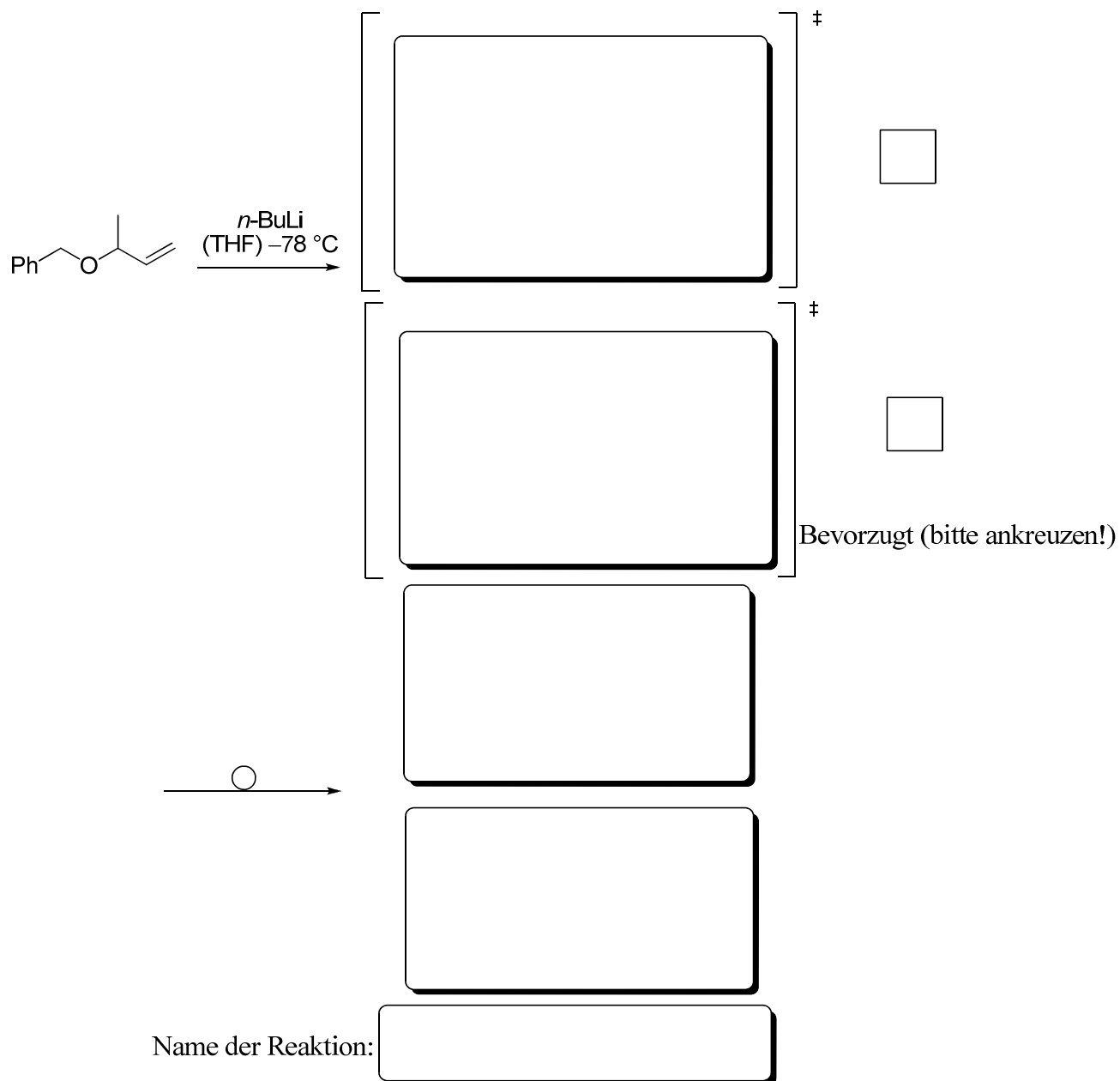
1. Die Klausur besteht aus insgesamt 13 Blättern (Deckblatt plus 12 Aufgabenblätter). Bitte kontrollieren Sie sofort, ob die Klausurunterlagen vollständig sind.
2. Es dürfen nur die vorgedruckten Bögen (einschließlich Rückseite) genutzt werden. Antworten sind zu kennzeichnen, sonst werden sie nicht bewertet. *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.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Σ
10	11	23	7	7	3	10	8	5	7	4	5	100

Aufgabe 1 (10 Punkte)

Durch Umsetzung des unten gezeigten Ethers mit *n*-Butyllithium als Base entstehen zwei isomere Produkte, wobei eines von beiden als Hauptprodukt erhalten wird.

Erklären Sie die Bildung der beiden möglichen Produkte, indem Sie die Übergangszustände skizzieren! Um welche Reaktion handelt es sich hier?



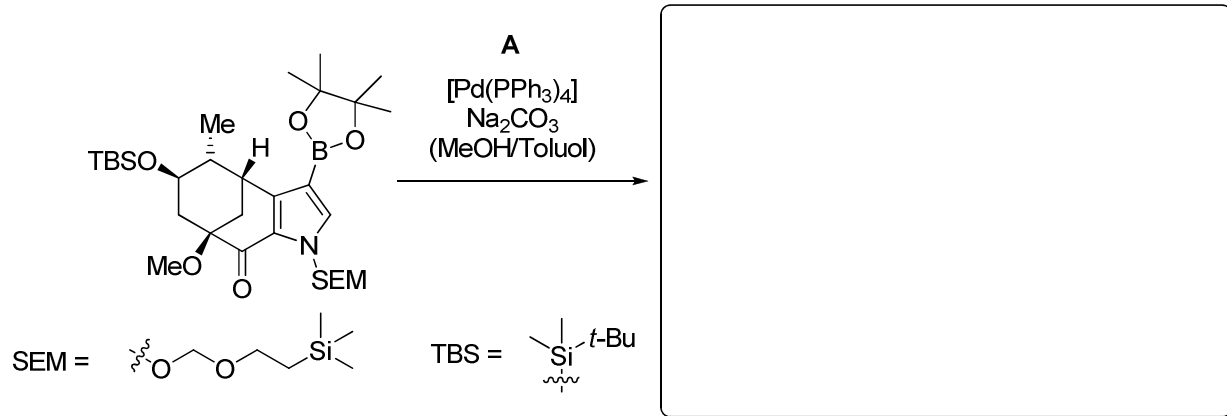
Begründen Sie, welcher von beiden Übergangszuständen zum Hauptprodukt führt!

In einer Totalsynthese von Dragmacidin F werden als Schlüsselschritte zwei regioselektive Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen zur Verknüpfung der Fragmente eingesetzt.

Reagents: $[Pd(PPh_3)_4]$, Na_2CO_3 , (MeOH/Toluol)

Product: **A**

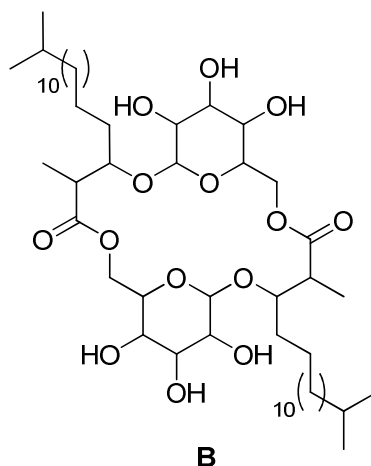
b) Das zweite Fragment wird ebenfalls durch eine regioselective Suzuki-Kreuzkupplung verknüpft! Geben Sie das Produkt dieses Schritts an! *Hinweis:* Pyrazine sind deutlich elektronenärmere Aromaten als Indole!



c) Zeichnen Sie den Katalysezyklus der Suzuki-Kreuzkupplung und benennen Sie die einzelnen Reaktionsschritte! (5 Punkte)

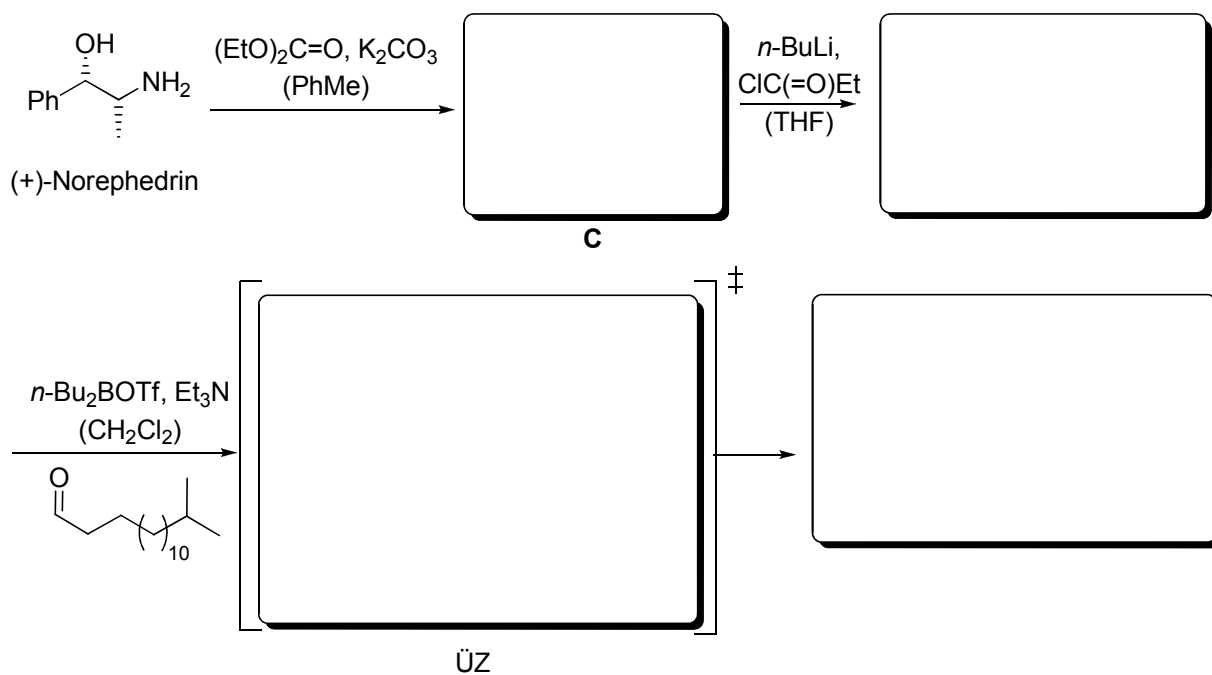
Aufgabe 3 (23 Punkte)

Die Struktur **B** zeigt die Konstitution des Naturstoff Glucolipsin A. Bei dessen Synthese kommt eine Aldol-Reaktion als Schlüsselschritt zum Tragen.



a) Markieren Sie in der gezeigten Struktur zwei Bindungen, die durch die Aldol-Reaktion aufgebaut werden können. (2 Punkte)

b) Die Aldol-Reaktion wurde mittels des von (+)-Norephedrin abgeleiteten Evans-Auxiliars **C** durchgeführt. Vervollständigen Sie das gezeigte Schema.



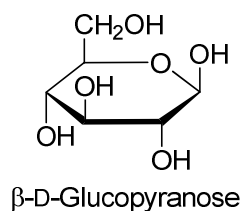
(8 Punkte)

c) Erklären Sie ausführlich die Diastereoselektivität anhand des Übergangszustands ÜZ und der Enolatkonfiguration. (4 Punkte)

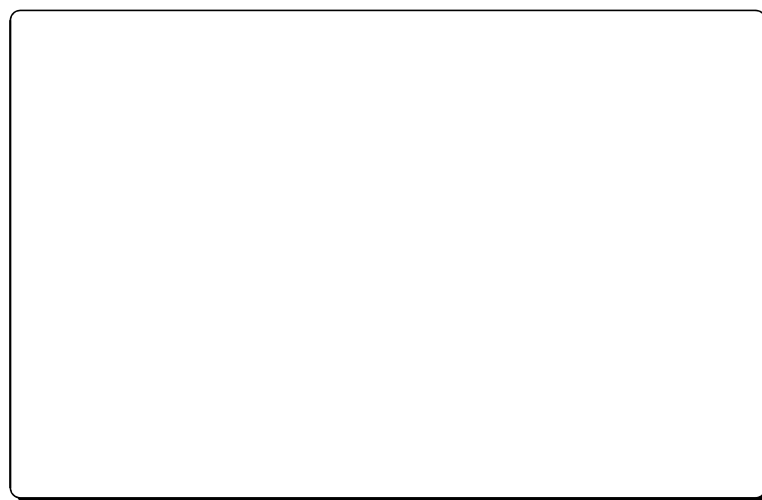
d) Um das Evans-Auxiliar nach der Aldol-Reaktion wieder zu entfernen, wurde im vorliegenden Fall von Glucolipsin A auf ein Standard-Protokoll zurückgegriffen und dabei die freie Carbonsäure erhalten. Nennen Sie die Bedingungen! (2 Punkte)

e) Nennen Sie eine weitere, nicht-hydrolytische (!) Methode, um das Auxiliar zu entfernen. Welches Produkt wird dabei erhalten? (2 Punkte)

f) Die Zuckereinheiten des Naturstoffs Glucolipsin A stammen, wie der Name schon vermuten lässt, aus der natürlichen β -D-Glucopyranose.



Zeichnen Sie die Struktur von Glucolipsin A! Geben Sie dabei die Absolut- und Relativkonfiguration richtig wieder.

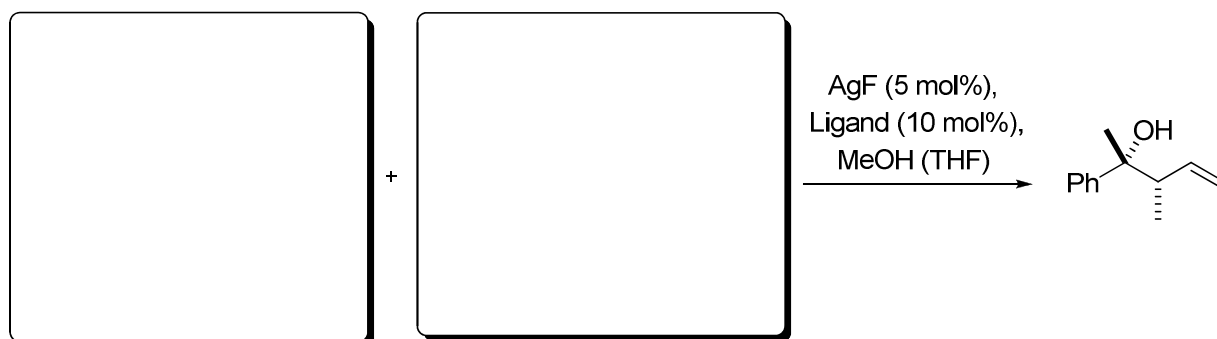


Glucolipsin A

(5 Punkte)

Aufgabe 4 (7 Punkte)

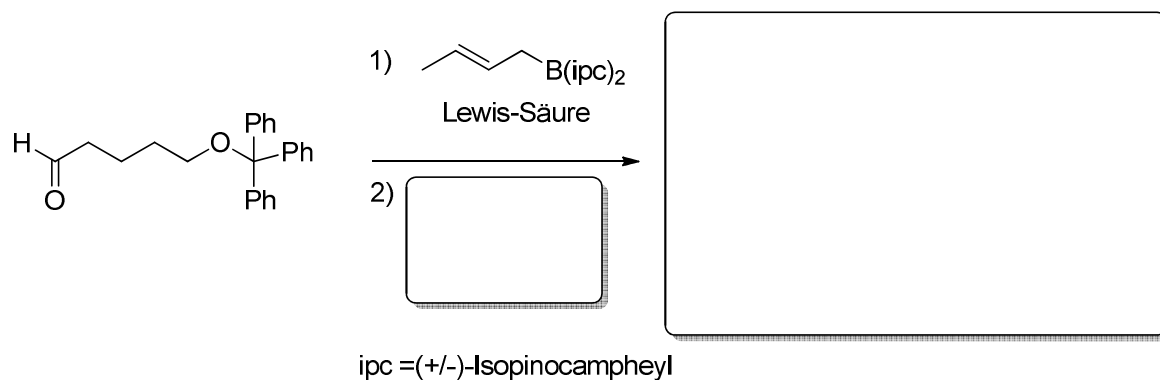
a) Neben Aldehyden können auch Ketone in Sakurai-Reaktionen umgesetzt werden. Geben Sie die Ausgangsverbindungen der folgenden Reaktion an.



(4 Punkte)

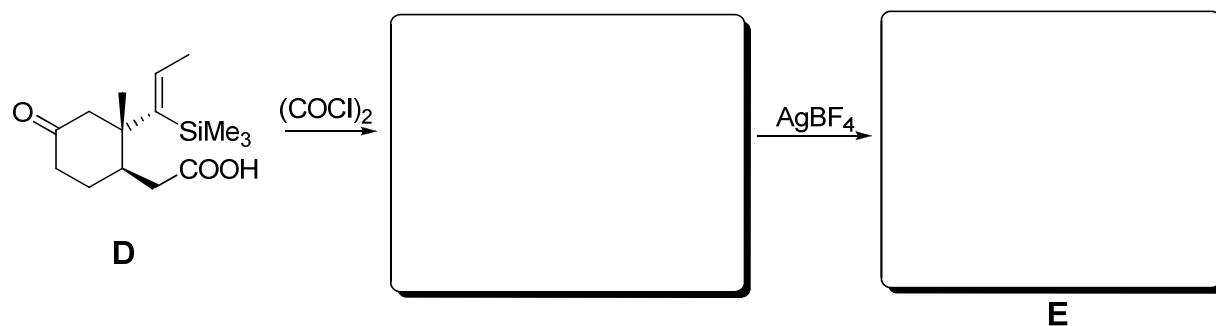
b) Geben Sie das Hauptprodukt der folgenden Reaktion an. Unter welchen Standardbedingungen wird im zweiten Schritt der freie sekundäre Alkohol erhalten?

Hinweis: Es wird ein racemischer Ligand am Bor eingesetzt. Achten Sie lediglich auf die korrekte Relativkonfiguration des Produkts. (3 Punkte)



Aufgabe 5 (7 Punkte)

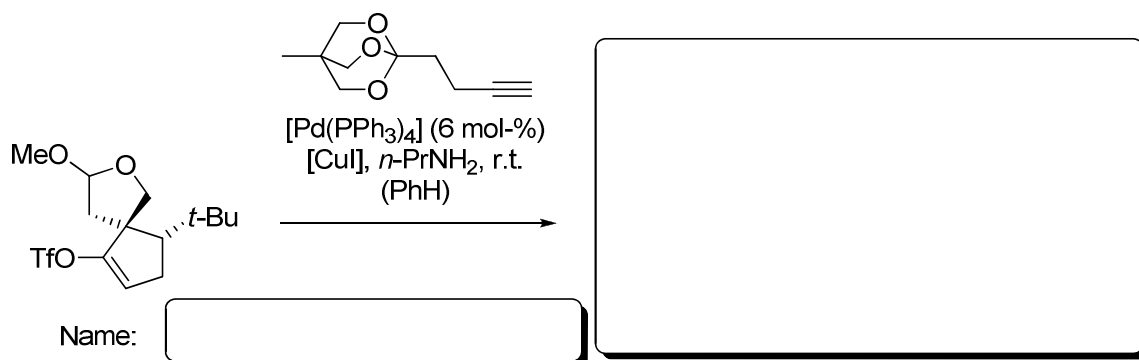
a) Carbonsäure **D** wird zunächst mit Oxalylchlorid und anschließend mit der Lewis-Säure AgBF_4 umgesetzt, wobei der Bicyclus **E** erhalten wird. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema. (4 Punkte)



b) Erklären Sie anhand einer anschaulichen Darstellung der beteiligten Orbitale die Regioselektivität des zweiten Reaktionsschrittes und nennen Sie den Effekt, der für diese Selektivität verantwortlich ist. Zur Vereinfachung verwenden Sie ein allgemeines *cis*-konfiguriertes Alkenylsilan. (3 Punkte)

Aufgabe 6 (3 Punkte)

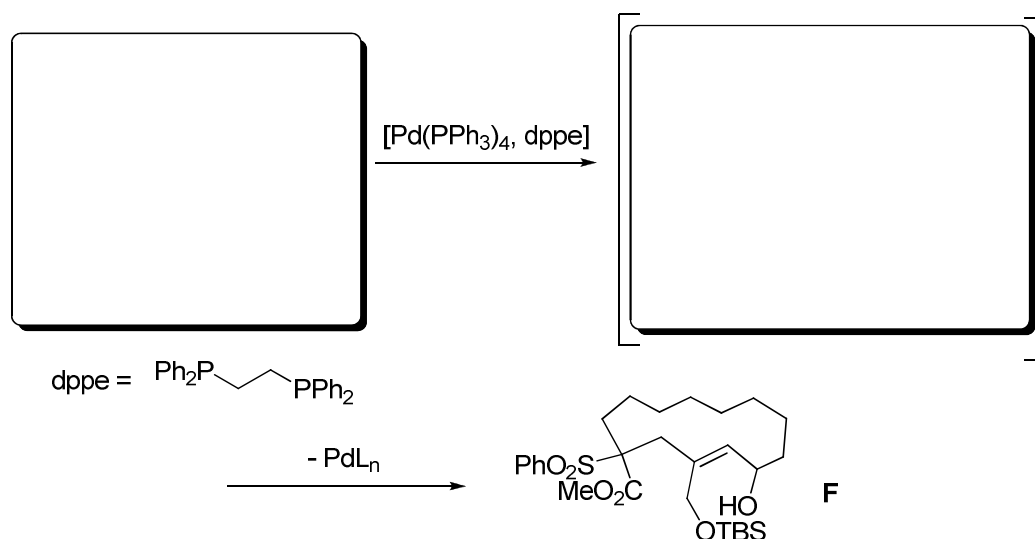
Geben sie das Produkt und den Namen der folgenden Umsetzung an.



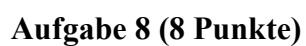
Aufgabe 7 (10 Punkte)

In einer Totalsynthese von Roseophilin werden in den beiden hier gezeigten Schlüsselschritten Palladium-katalysierte Allylierungsreaktionen eingesetzt!

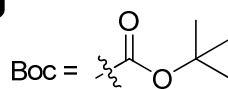
a) Geben Sie das Edukt und das Intermediat an, das in einer Palladium-katalysierten Allylierungsreaktion zum angegebenen Produkt **F** führt! (5 Punkte)



b) Ausgehend von Produkt **F** wird Verbindung **G** erhalten, die im folgenden Schritt zum Pyrrol **H** umgesetzt wird. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine Palladium-katalysierte Allylierungsreaktion. Erklären Sie den Mechanismus der Reaktion von **G** zu **H** und geben Sie die entscheidenden Intermediate an, die durchlaufen werden! *Hinweis:* Das primäre Amin bildet mit dem Keton ein Imin mit einem nukleophilen Stickstoffatom! (5 Punkte)



Chemical structure of compound **1** is shown. It is a symmetrical molecule consisting of two 4-methoxyphenyl groups connected via amide bonds to a central benzene ring. The central benzene ring is substituted with two chlorine atoms and a methoxy group. The amide bonds are formed with N-methyl-L-proline and N-tert-butoxycarbonyl-L-proline. The stereochemistry is indicated by dashed and wedged bonds.

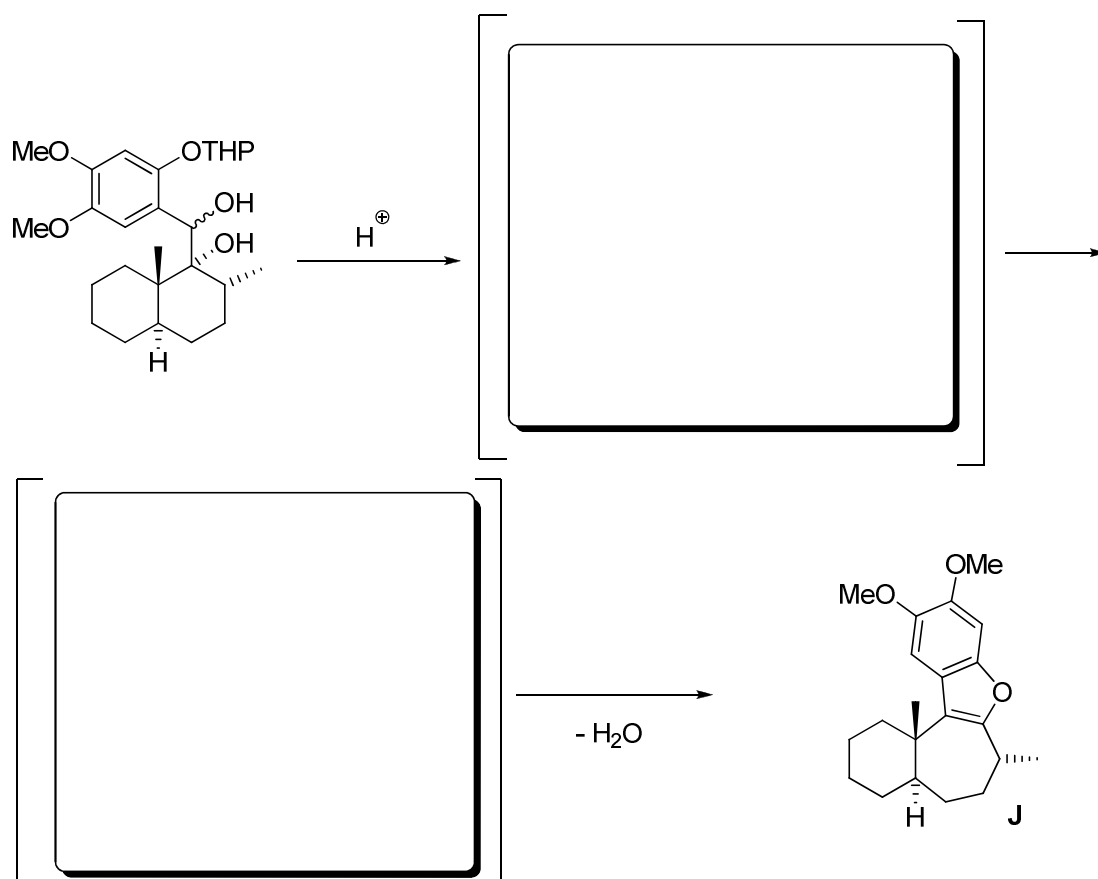


(3 Punkte)

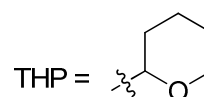
b) Formulieren Sie den Mechanismus der Kupplung von Baustein **1** und **2** mit EDC und Et₃N!
Was müssen Sie beachten, damit die Kupplung regioselektiv verläuft? (5 Punkte)

Aufgabe 9 (5 Punkte)

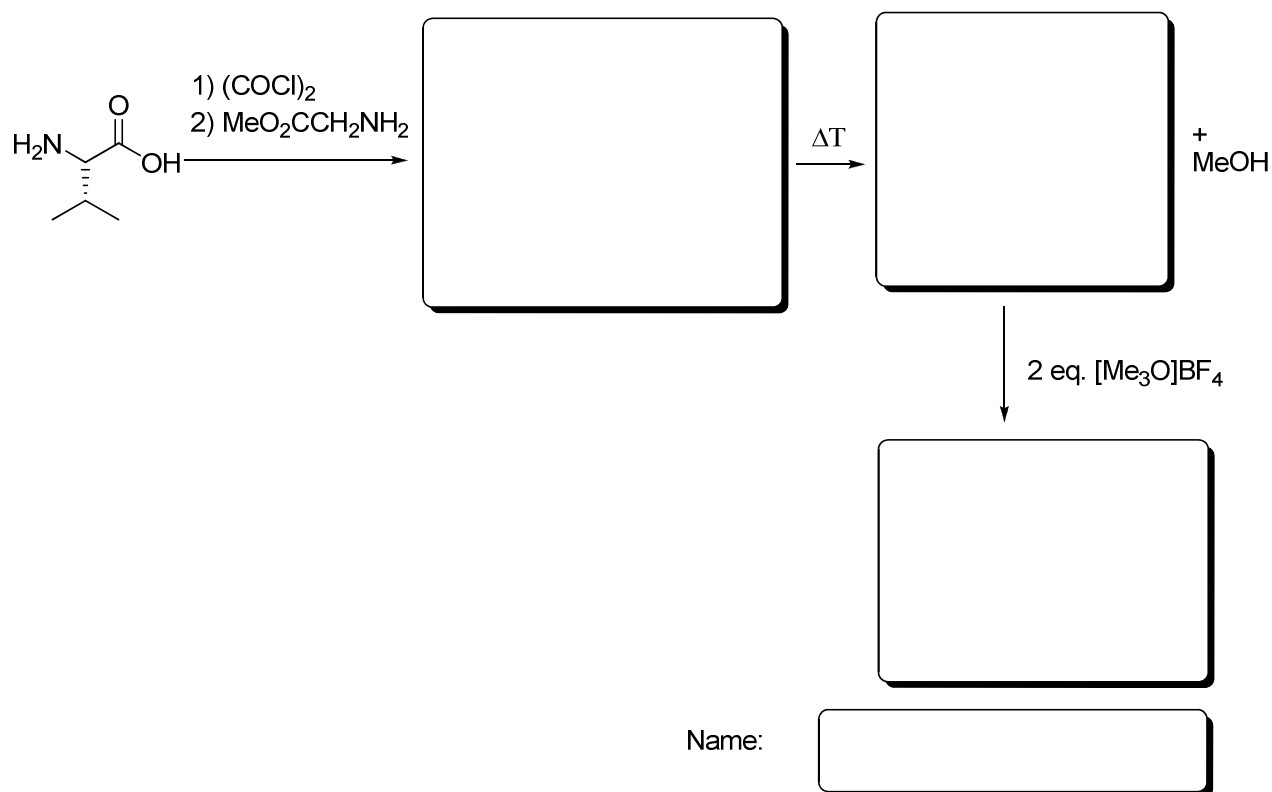
Verbindung **J** entsteht bei der Umsetzung des unten gezeigten Diols mit Säure. Zeichnen Sie das Intermediat und das Zwischenprodukt! Beachten Sie, dass unter diesen Bedingungen auch die THP-Schutzgruppe gespalten wird! Um welche Reaktion handelt es sich hier?



Name:

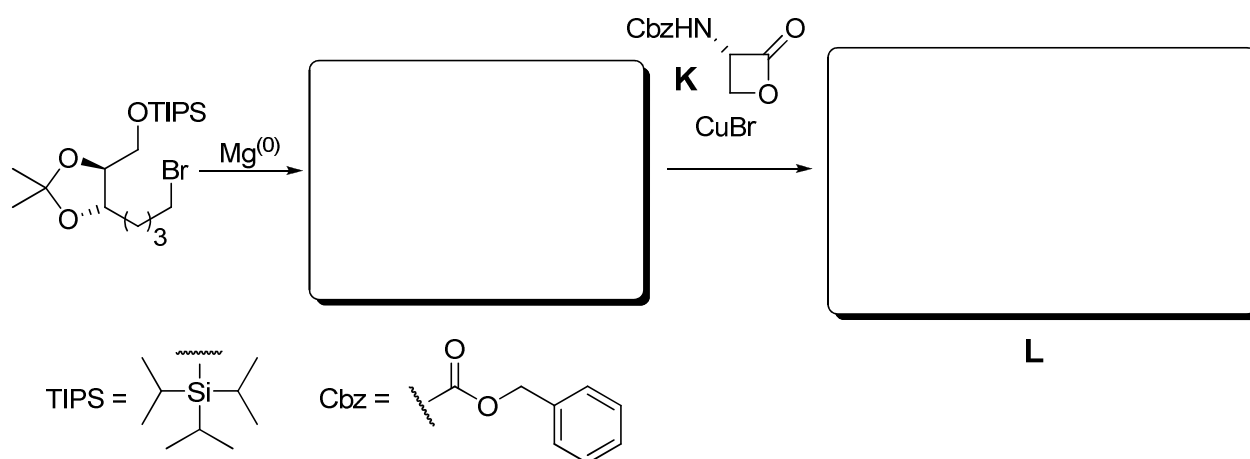


Welches Auxiliar erhält man bei folgenden Umsetzungen? Nach welchem Chemiker ist es benannt? *Hinweis:* Das Meerweinsalz ist oxophil.



Aufgabe 11 (4 Punkte)

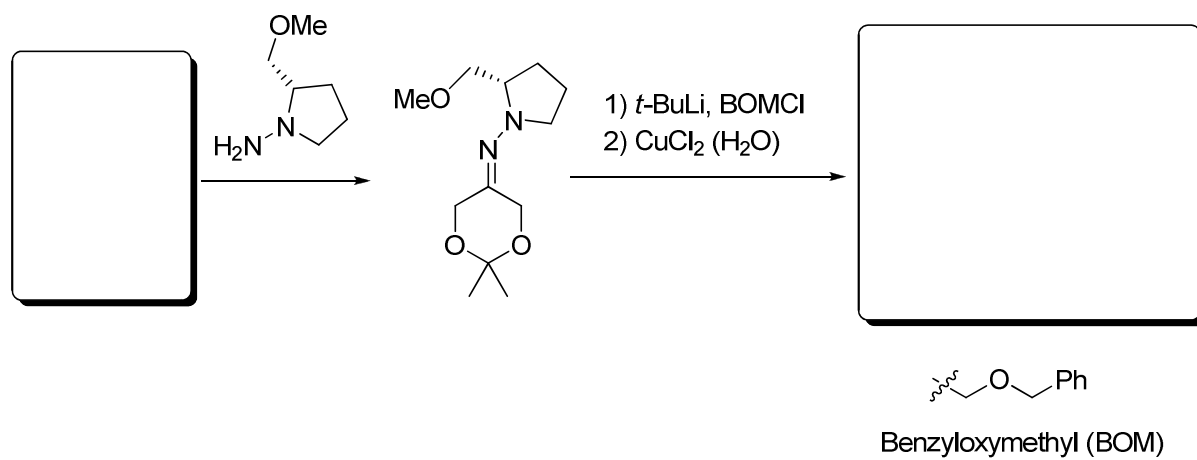
Während der Synthese des Cyclotetrapeptids Trapoxin wurde die nicht proteinogene α -Aminosäure **L** über eine Ringöffnung des β -Lactons **K** mit einem Organocuprat erhalten. Vervollständigen Sie die Reaktionssequenz. Beachten Sie dabei die Reaktivität von Organocupraten und die daraus resultierende Selektivität der Ringöffnung.



Aufgabe 12 (5 Punkte)

a) Geben Sie das Ausgangsmaterial und das Produkt der nachfolgend gezeigten Reaktion an.

Hinweis: CuCl_2 (aq) hydrolysiert Hydrazone.



(4 Punkte)

b) Wie heißt das eingesetzte Auxiliar?

(1 Punkt)