

Organische Chemie III

Sommersemester 2010 – Technische Universität München

Klausur am 03.08.2010

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Dipl.
 Chemie Bachelor (Eigenhändige Unterschrift)

Hinweise zur Klausur:

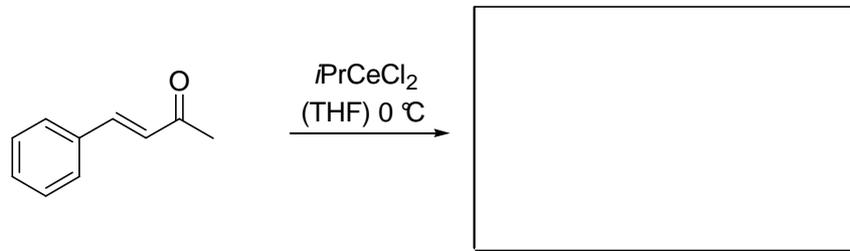
1. Die Klausur besteht aus insgesamt 13 Blättern (Deckblatt plus 12 Aufgabenblätter). Bitte kontrollieren Sie sofort, ob die Klausurunterlagen vollständig sind.
2. Es dürfen nur die vordruckten Bögen (einschließlich Rückseite) genutzt werden. Antworten sind zu kennzeichnen, sonst werden sie nicht bewertet. *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	Σ
10	6	6	6	16	6	7	5	5	7	8	18	100

Aufgabe 1 (10 Punkte)

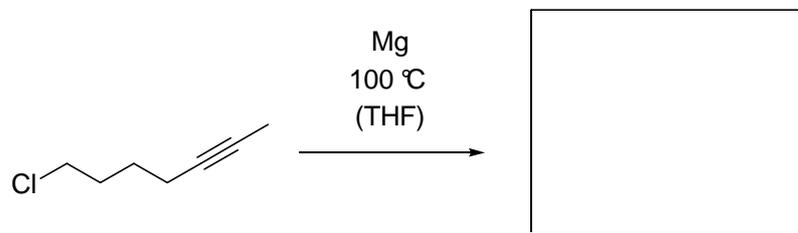
Geben Sie für die folgenden Reaktionen die entsprechenden Produkte und gegebenenfalls Zwischenprodukte an.

a)



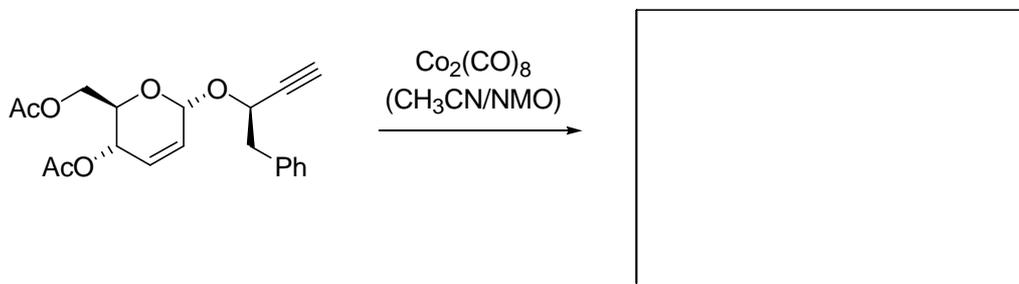
(2 Punkte)

b)



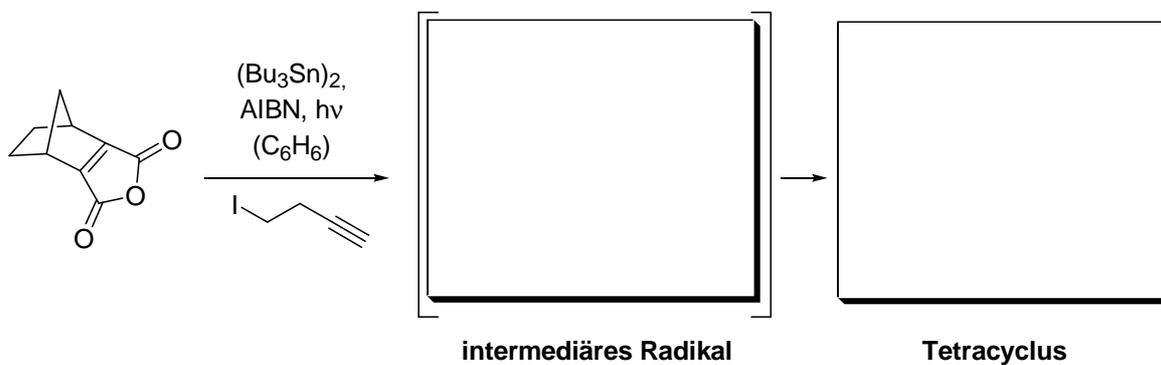
(2 Punkte)

c)



(2 Punkte)

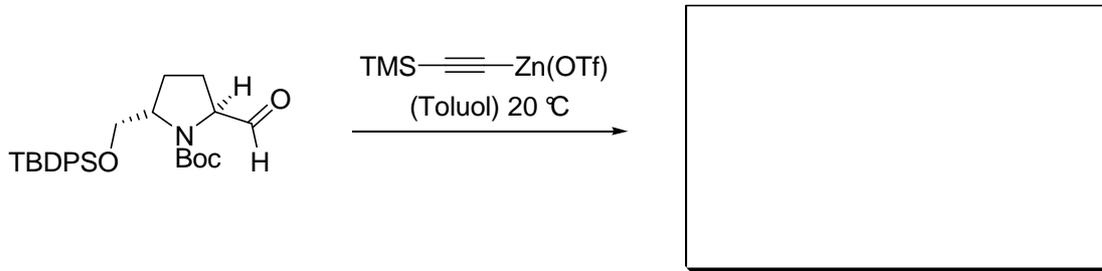
d)



(4 Punkte)

Aufgabe 2 (6 Punkte)

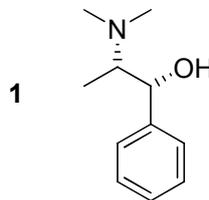
a) Der unten gezeigte Angriff einer Organozinkverbindung an den gezeigten α -chiralen Aldehyd verläuft chelatkontrolliert. Geben Sie den Übergangszustand und das daraus resultierende Produkt an! (5 Punkte)



TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl
TMS = Trimethylsilyl
Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl
Tf = Trifluormethansulfonyl

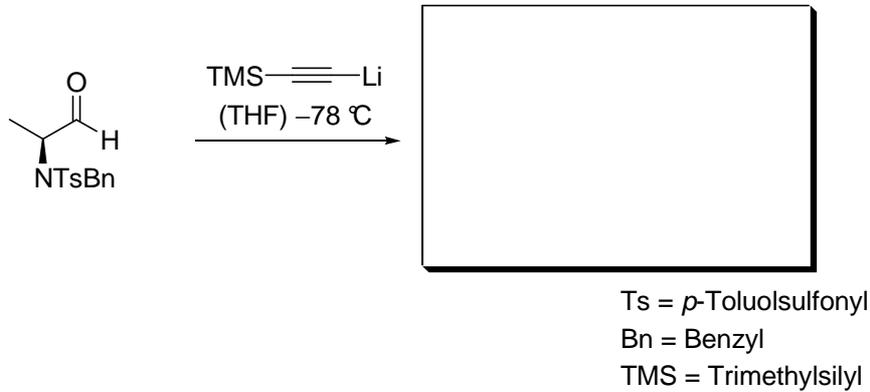
Übergangszustand:

b) Die von Norephedrin abgeleitete Verbindung **1** wird häufig als Ligand in Lewisäure-katalysierten, enantioselektiven Carbonyladditionen eingesetzt. Wird Verbindung **1** in der Reaktion aus Teilaufgabe a) bei sonst identischen Reaktionsbedingungen eingesetzt, führt dies zu einer höheren Gesamtausbeute sowie zu einem größeren Diastereomerenüberschuss zugunsten des chelatkontrollierten Produkts. Welches Phänomen liegt vor? (1 Punkte)



Aufgabe 3 (6 Punkte)

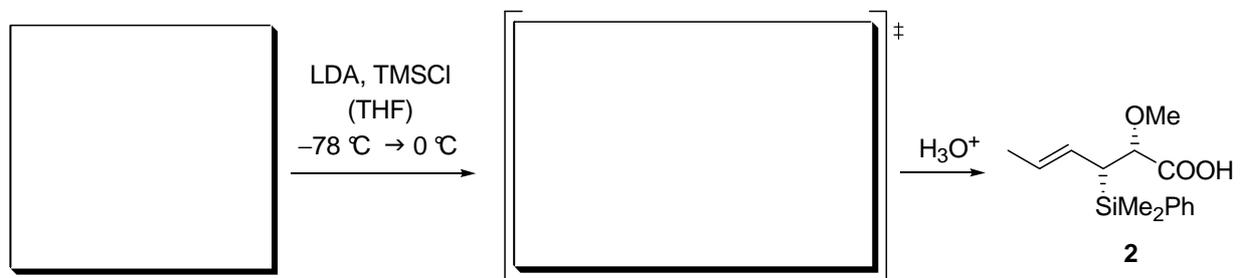
Geben Sie den Übergangszustand sowie das daraus gebildete Produkt der folgenden Felkin-Anh-kontrollierten Carbonyladdition an!



Übergangszustand:

Aufgabe 4 (6 Punkte)

Die enantiomerenreine γ,δ -ungesättigte Carbonsäure **2** wurde durch eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung hergestellt. Zeichnen Sie das Edukt und den Übergangszustand der Reaktion. Achten Sie darauf, dass aus dem Übergangszustand die absolute und relative Konfiguration des Produkts **2** abgeleitet werden kann! (5 Punkte)

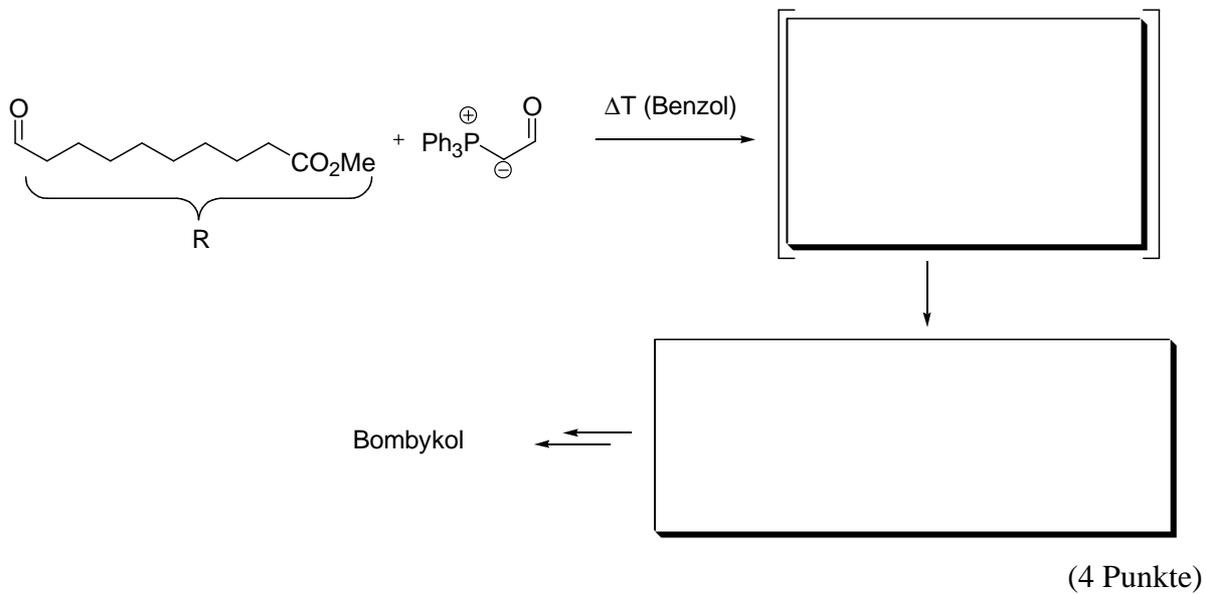


Um welche Reaktion handelt es sich? _____ (1 Punkt)

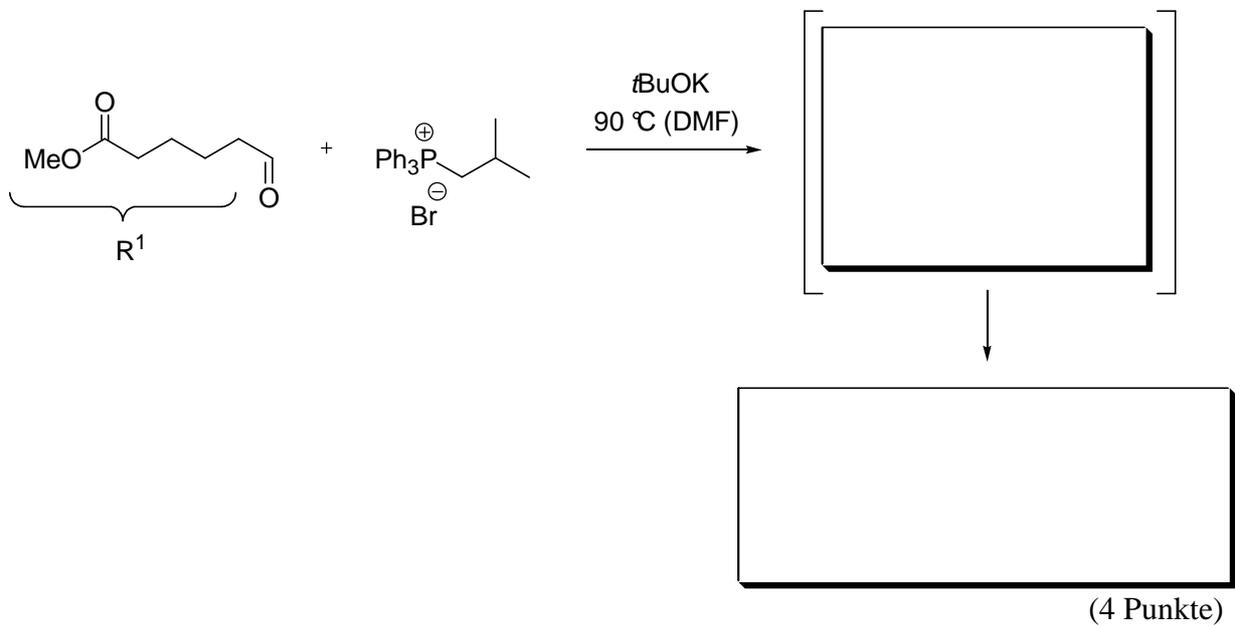
Aufgabe 5 (16 Punkte)

Die Stereospezifität in Wittig-Reaktionen, z. B. in der hier gezeigten Synthesesequenz aus einer Totalsynthese von Bombykol, wird maßgeblich durch das eingesetzte Ylid bestimmt. Ergänzen Sie die Reaktionsschemata.

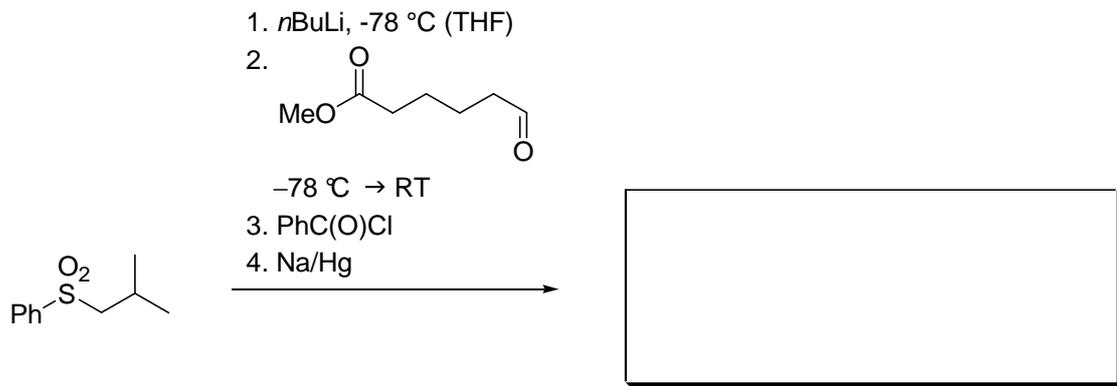
a)



b)



c) Geben Sie das Reaktionsprodukt und einen plausiblen Mechanismus für die folgende Reaktion an.



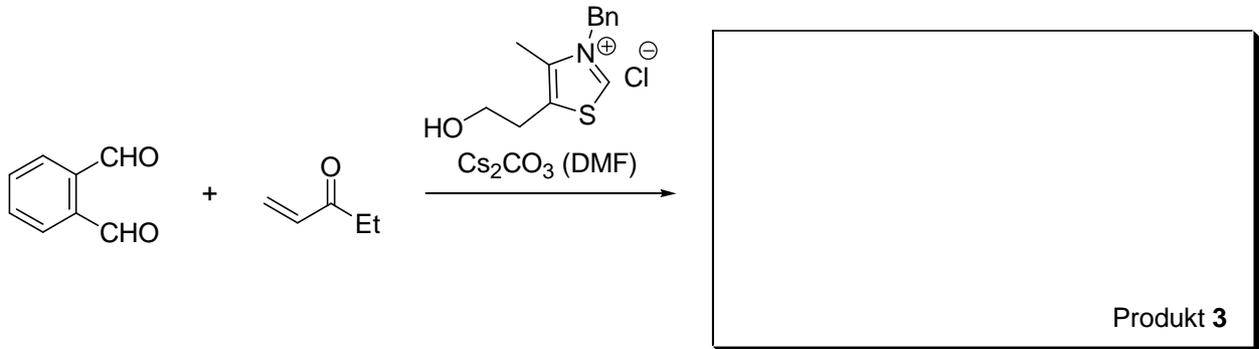
(2 Punkte)

Mechanismus: (5 Punkte)

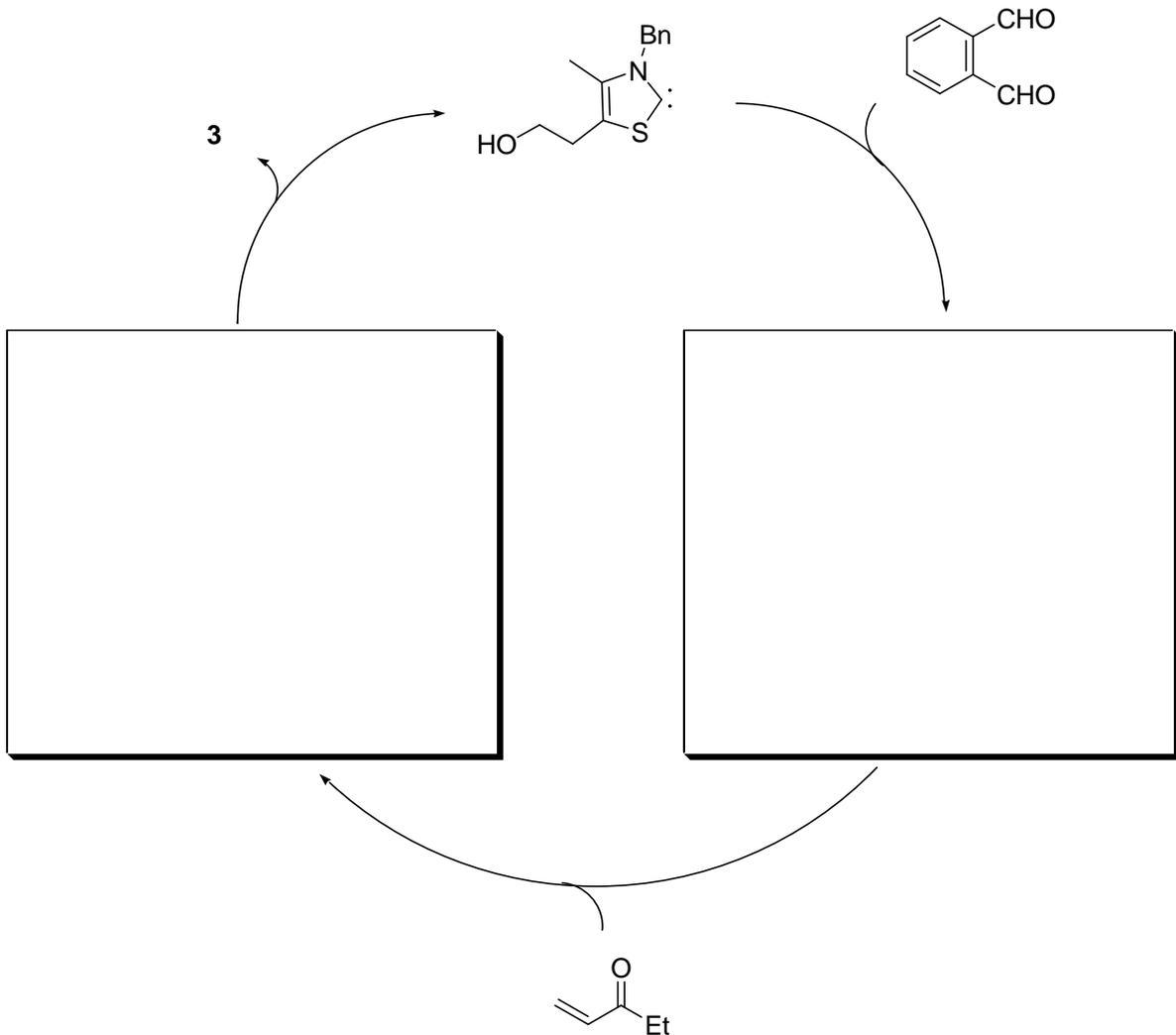
Wie lautet der Name der Reaktion? _____ (1 Punkt)

Aufgabe 6 (6 Punkte)

In der modernen Synthese haben Kaskadenreaktionen, die zwei oder mehr Reaktionen in einem Schritt erlauben, eine große Bedeutung. Im folgenden Beispiel folgt auf eine Stetter-Reaktion direkt eine Cyclisierung. Geben sie das Endprodukt an. (2 Punkte)

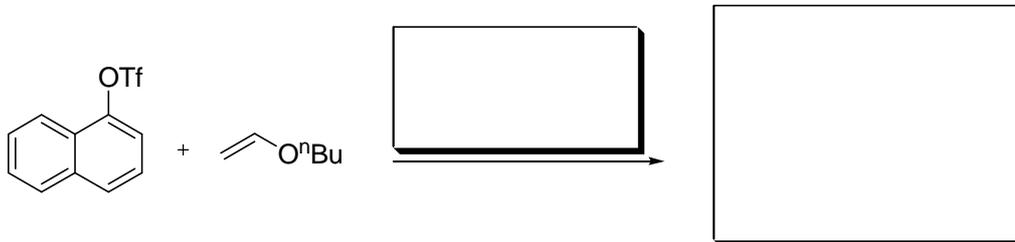


Vervollständigen Sie den zugehörigen Katalysezyklus. (4 Punkte)



Aufgabe 7 (7 Punkte)

Geben Sie geeignete Bedingungen an, um 1-Naphtyltriflat mit *n*Butylvinylether in einer Heck-Reaktion umzusetzen. Geben Sie die Struktur des (Haupt-) Produkts an. (3 Punkte)

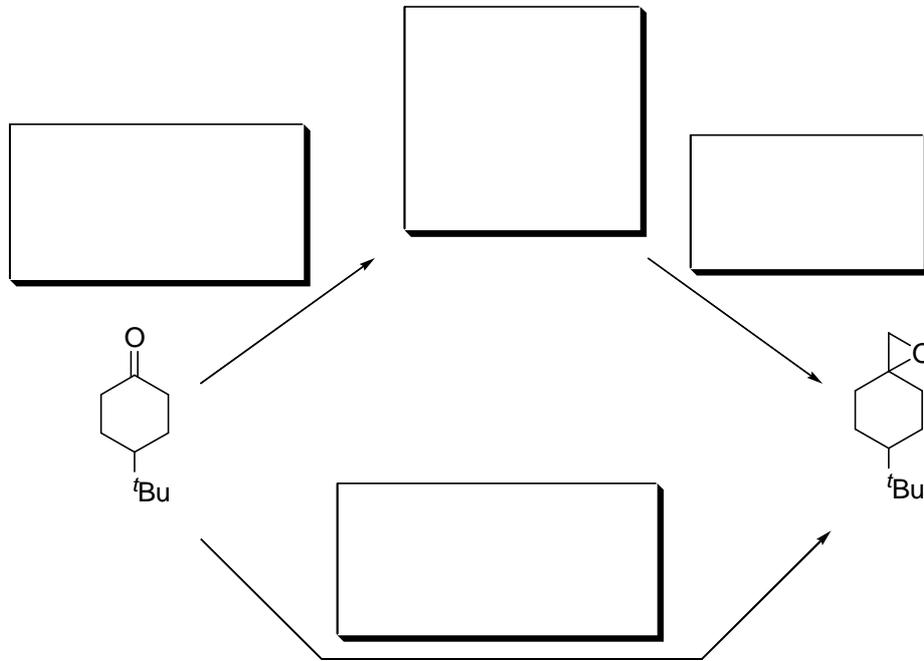


b) Begründen Sie, warum Heck-Reaktionen stereospezifisch ablaufen. Die Angabe der richtigen Schlagwörter genügt. (2 Punkte)

c) Begründen Sie, warum Heck-Reaktionen regioselektiv ablaufen. (2 Punkte)

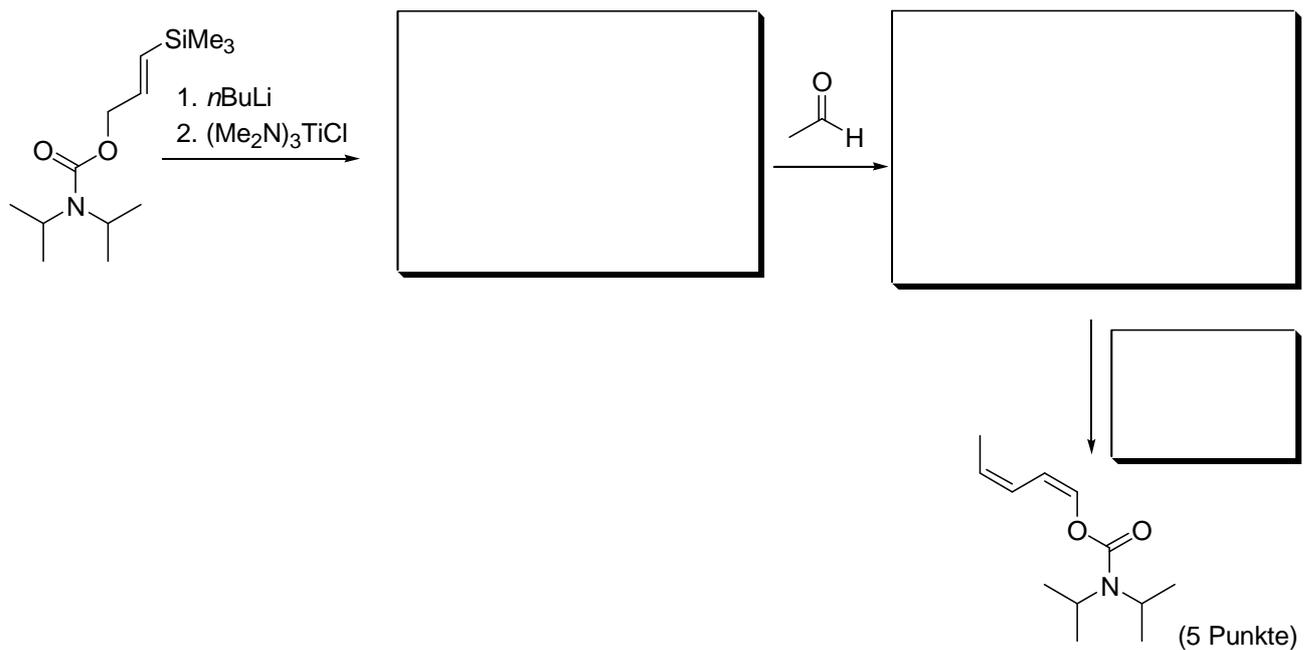
Aufgabe 8 (5 Punkte)

Das abgebildete Epoxid kann sowohl zweistufig als auch durch Methylenübertragung in einer Stufe aus 4-*t*Butylcyclohexanon synthetisiert werden. Geben Sie das fehlende Zwischenprodukt und die benötigten Reagenzien an.



Aufgabe 9 (5 Punkte)

Ergänzen Sie das fehlende Produkt der unten gezeigten Reaktionssequenz, und geben Sie die Bedingungen für den letzten Schritt an.

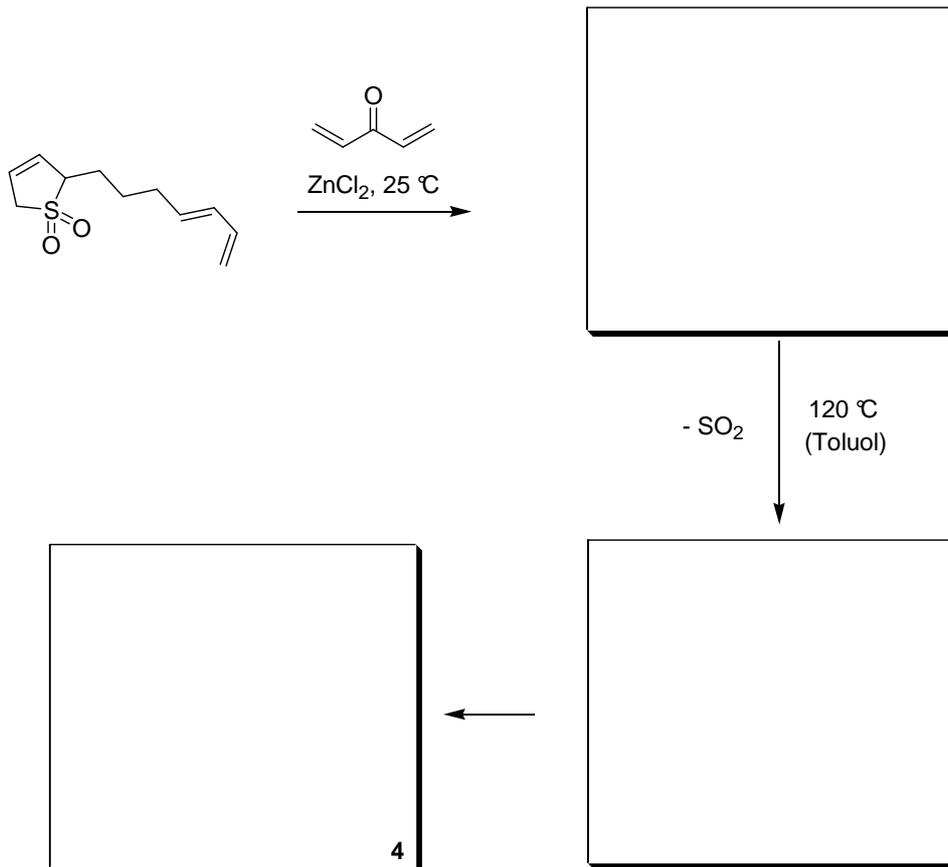


Aufgabe 10 (7 Punkte)

Eine sehr bedeutende Reaktion wird häufig zum Aufbau von Ringsystemen in der Totalsynthese von biologisch und synthetisch interessanten Naturstoffen eingesetzt.

Vervollständigen Sie sinnvoll das Reaktionsschema, und beachten Sie die **Regio-** und **Stereoselektivität** dieser Reaktion. (6 Punkte)

Tipp: Verbindung **4** enthält unter anderem einen Achtring!

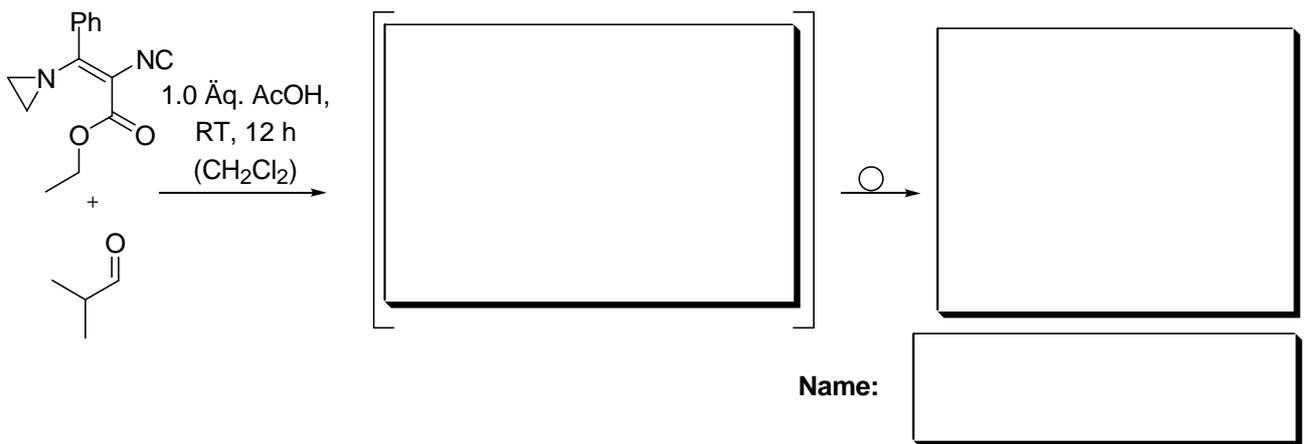


Wie lautet der Name dieser Reaktion? _____ (1 Punkt)

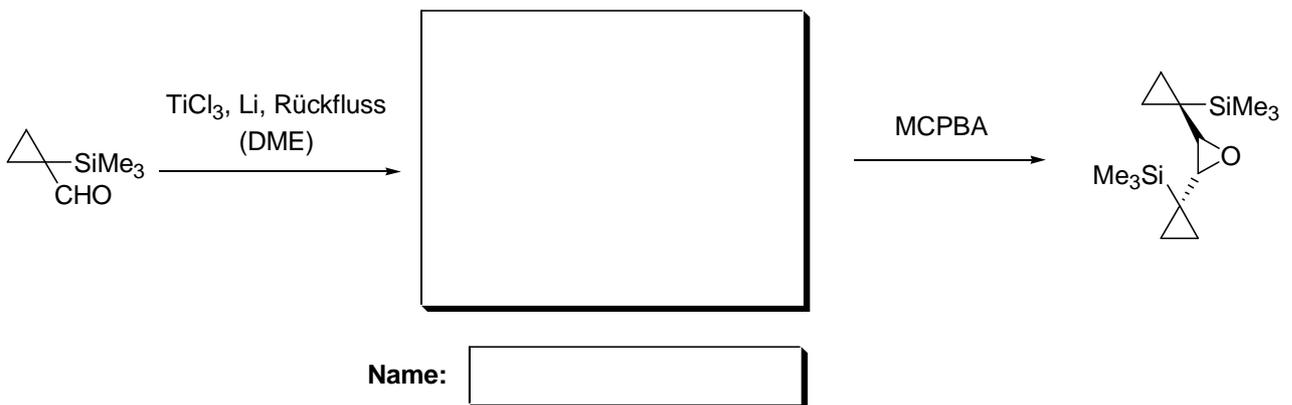
Aufgabe 11 (8 Punkte)

Umgepolte Donorbausteine stellen wichtige Synthesewerkzeuge dar. Zu **Dreikomponenten-**Reaktionen – der Umsetzung einer Carbonsäure, eines Ketons bzw. eines Aldehyds und eines Isonitrils – wurden viele Varianten entwickelt.

a) Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an und erklären Sie dessen Bildung anhand eines geeigneten Intermediates! (5 Punkte)



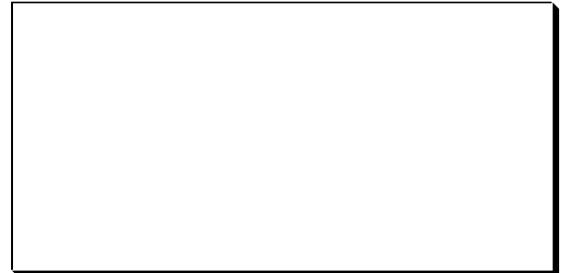
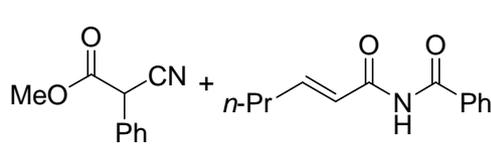
b) Auch bei der folgenden Reaktion spielen umgepolte Donorbausteine eine wichtige Rolle. Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an. Wie heißt diese Reaktion? (3 Punkte)



Aufgabe 12 (18 Punkte)

Geben Sie für die folgenden Reaktionen Edukte beziehungsweise Produkte und gegebenenfalls Zwischenprodukte und Namen an.

a)

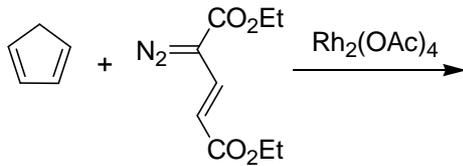


Name:



(3 Punkte)

b)



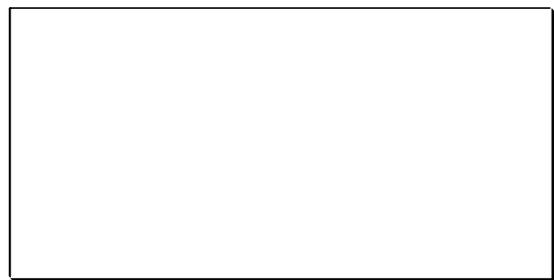
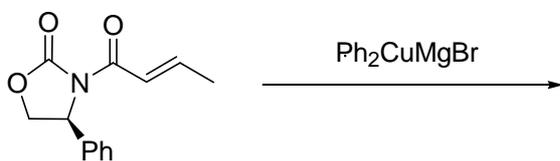
110 °C



[3,3] - sigmatrope Umlagerung

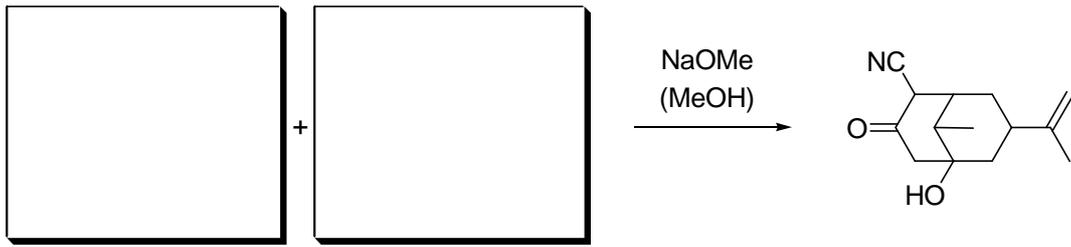
(4 Punkte)

c)



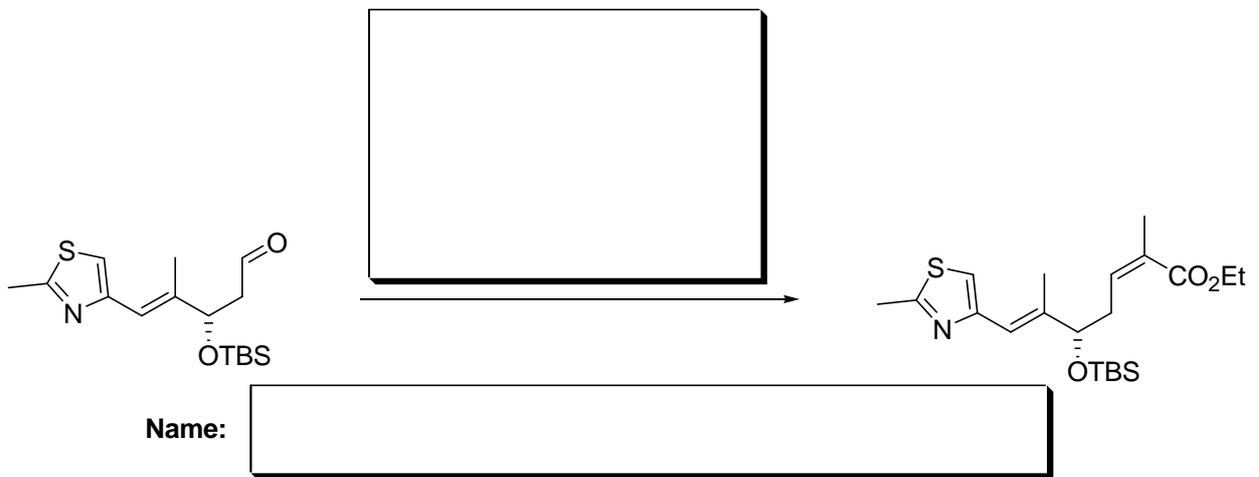
(2 Punkte)

d)



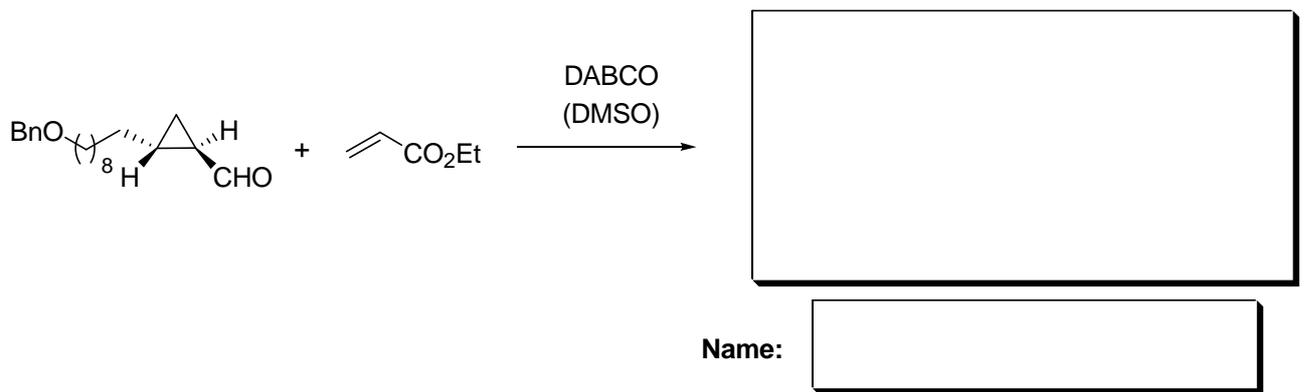
(3 Punkte)

e)



(3 Punkte)

f)



(3 Punkte)