

# Organische Chemie III

Sommersemester 2015 – Technische Universität München

## Klausur am 05.08.2015

---

Name, Vorname ..... Matrikel-Nr. ....  
(Druckbuchstaben)

geboren am ..... in .....

Studiengang  Chemie Bachelor .....

\_\_\_\_\_ (Eigenhändige Unterschrift)

---

### Hinweise zur Klausur:

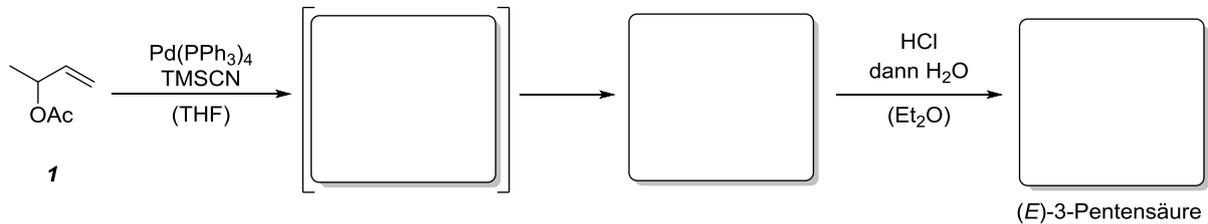
1. Die Klausur besteht aus insgesamt 11 Blättern (Deckblatt plus 10 Aufgabenblätter). Bitte kontrollieren Sie sofort, ob die Klausurunterlagen vollständig sind.
2. Es dürfen nur die vordruckten Bögen (einschließlich Rückseite) genutzt werden. Antworten sind zu kennzeichnen, sonst werden sie nicht bewertet. *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	13	14	Σ
6	5	4	7	6	6	9	5	4	10	10	13	9	6	100

### Aufgabe 1 (6 Punkte)

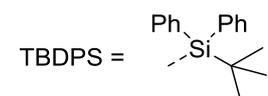
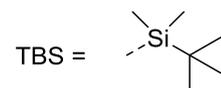
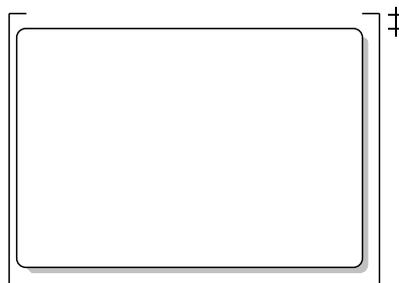
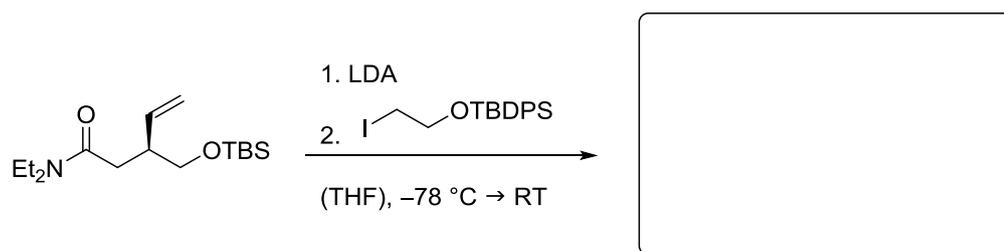
Sie wollen (*E*)-3-Pentensäure ausgehend vom Allylacetat **1** herstellen. Geben Sie die durchlaufenen Intermediate der folgenden Sequenz an.

*Hinweis:* TMSCN reagiert als Nitril-d<sup>1</sup>-Baustein analog zu KCN.



### Aufgabe 2 (5 Punkte)

Geben Sie das Produkt folgender Enolalkylierung an und begründen Sie anhand eines geeigneten Übergangszustands den stereochemischen Verlauf dieser Reaktion. Welcher Effekt spielt hier eine Rolle?

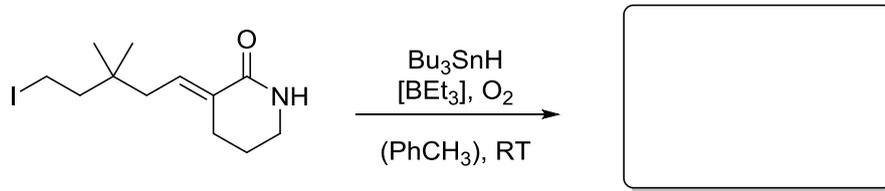


selektivitätsbestimmender Effekt:

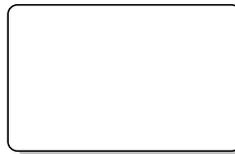


### Aufgabe 3 (4 Punkte)

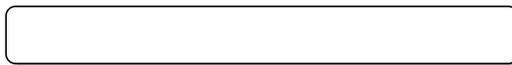
$\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonylverbindungen werden häufig in radikalischen Cyclisierungsreaktionen eingesetzt. Geben Sie das Produkt der untenstehenden Umsetzung an und erklären Sie die auftretende Regioselektivität der Addition anhand von Molekülorbitalen (allgemeine Abbildung genügt). Welche Eigenschaft muss das Radikal für eine erfolgreiche Reaktion besitzen?



LUMO:

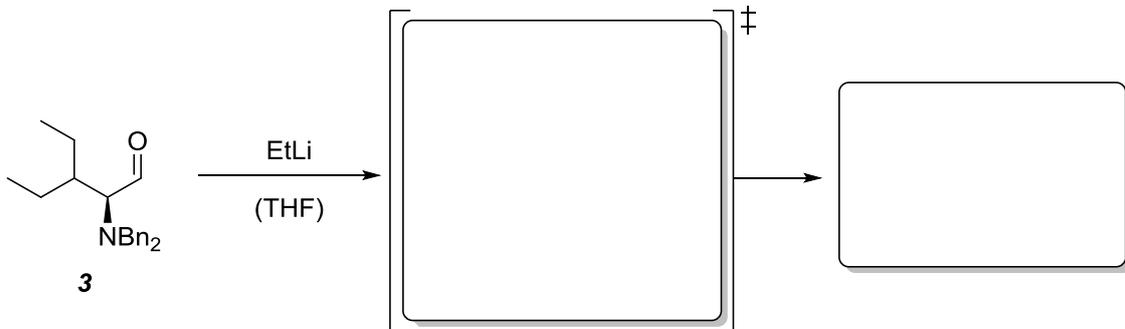


notwendige Eigenschaft des Radikals:



### Aufgabe 4 (7 Punkte)

Der unten abgebildete Aldehyd **3** wird mit Ethyllithium umgesetzt. Begründen Sie die beobachtete Stereoselektivität mit einem geeigneten Übergangszustand und benennen Sie das zugehörige Modell. Zeichnen Sie das entstandene Produkt.



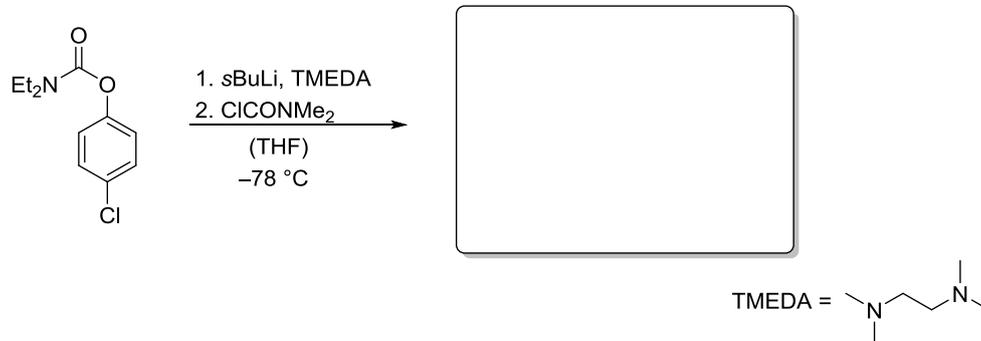
Name des Modells:



### Aufgabe 5 (6 Punkte)

Lithiumaryl-Verbindungen können auf vielfältige Weise erzeugt werden. Geben Sie in den unten stehenden Beispielen jeweils die erwarteten Produkte an.

a)

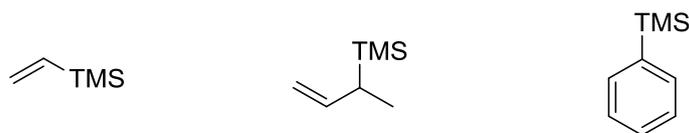


b)

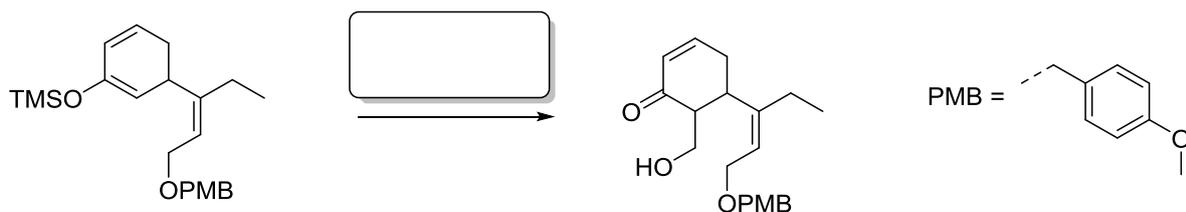


### Aufgabe 6 (6 Punkte)

a) Alkenylsilane besitzen je nach Gestalt unterschiedliche Reaktivität. Kennzeichnen Sie in den unten stehenden Beispielen jeweils die nukleophile Position durch einen Pfeil (→).

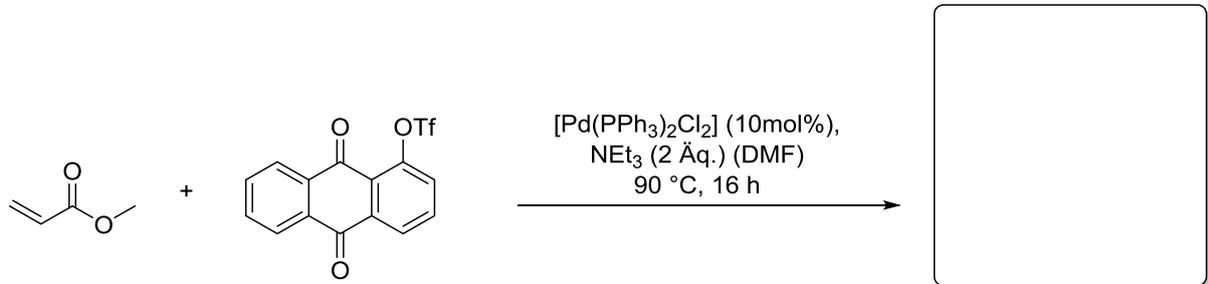


b) Schlagen Sie für die unten stehende Transformation geeignete Reagenzien vor, um das gegebene Hydroxymethylketon zu erhalten und begründen Sie anhand eines Stichworts die beobachtete Reaktivität.

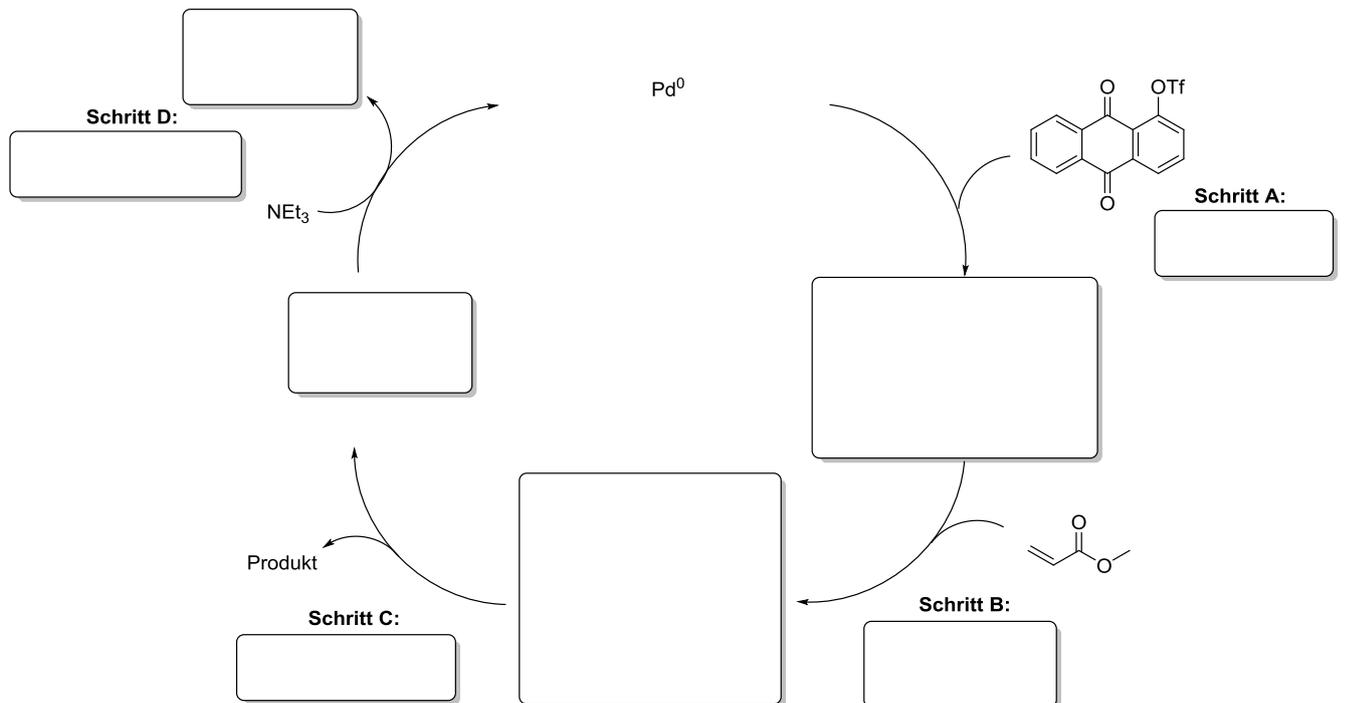


### Aufgabe 7 (9 Punkte)

Palladium-katalysierte Reaktionen erlauben im Allgemeinen eine Funktionalisierung ausgehend von relativ einfachen Vorläufern. Geben Sie das Produkt und die Intermediate der folgenden Reaktion an. Benennen Sie die Reaktionsschritte A, B, C und D. Wie heißt die Reaktion?

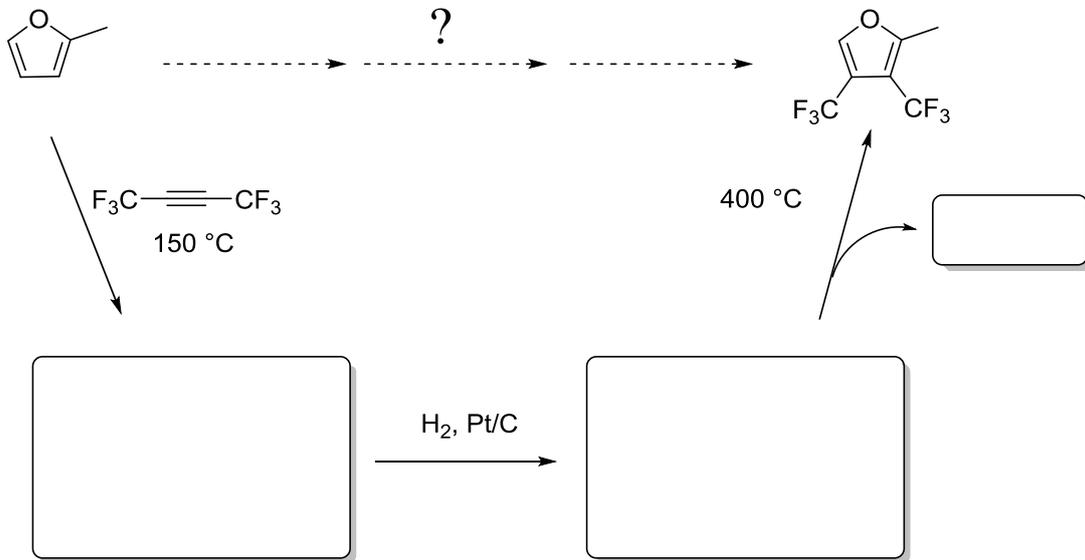


Name der Reaktion:



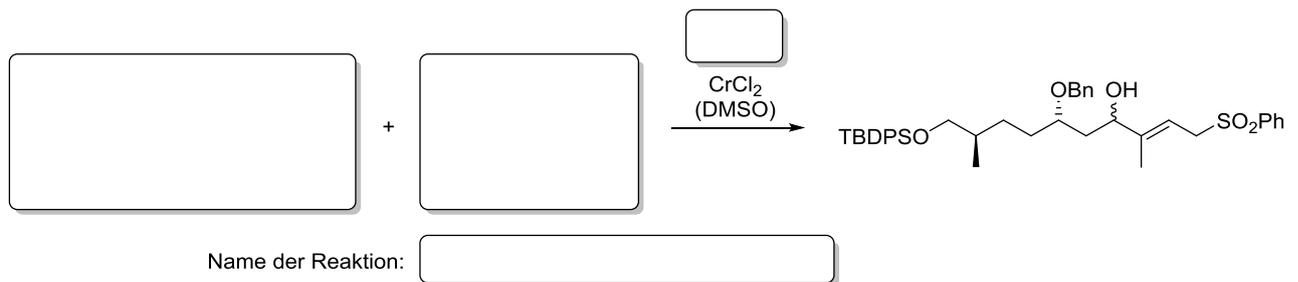
### Aufgabe 8 (5 Punkte)

Zeigen Sie, wie man folgende Umsetzung mit Hilfe einer Diels-Alder/Retro-Diels-Alder-Sequenz durchführen könnte. Geben Sie dazu zunächst das Produkt der Reaktion mit Bis(trifluormethyl)acetylen an. Der entstehende Bicyclus wird anschließend selektiv an der elektronenreicheren Doppelbindung hydriert, bevor das Intermediat bei 400 °C zum gezeigten Produkt zerfällt.



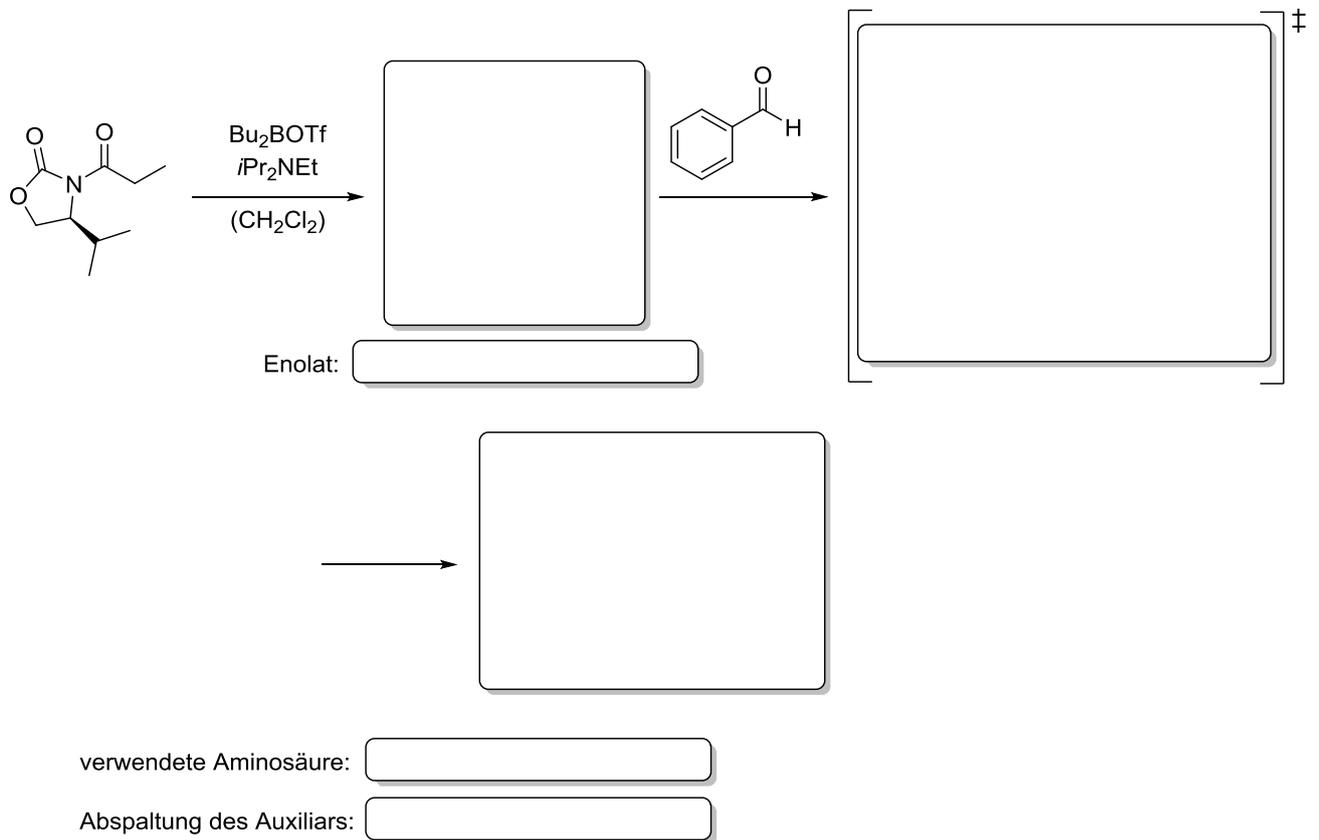
### Aufgabe 9 (4 Punkte)

Der gegebene Allylalkohol soll in einer Chrom(II)-vermittelten Reaktion aus zwei Fragmenten dargestellt werden. Geben Sie die benötigten Fragmente an. Wie heißt die Reaktion und welcher Katalysator wird in dieser Reaktion verwendet?



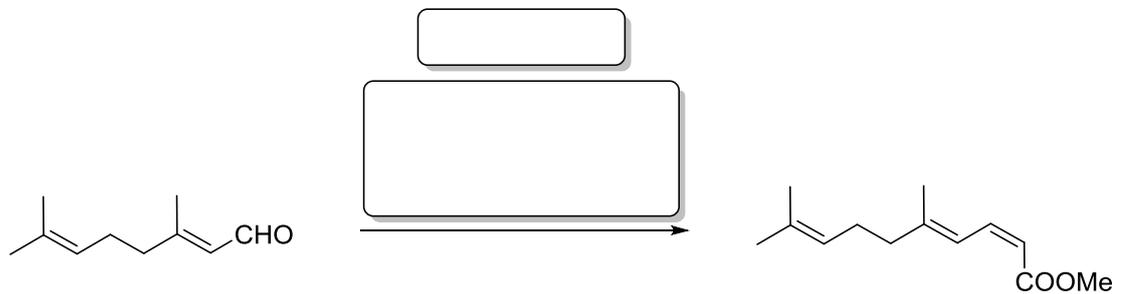
### Aufgabe 10 (10 Punkte)

Das unten angegebene Aldolprotokoll ist eine der am häufigsten angewandten Methoden zur stereoselektiven Aldolreaktion. Vervollständigen Sie das unten stehende Schema. Stellen Sie das Produkt in einer linearen Schreibweise dar. Klassifizieren Sie außerdem das gebildete Borenolat und nennen Sie **eine** Methode, um das Auxiliar abzuspalten. Welche Aminosäure wurde zum Aufbau des Auxiliars verwendet?

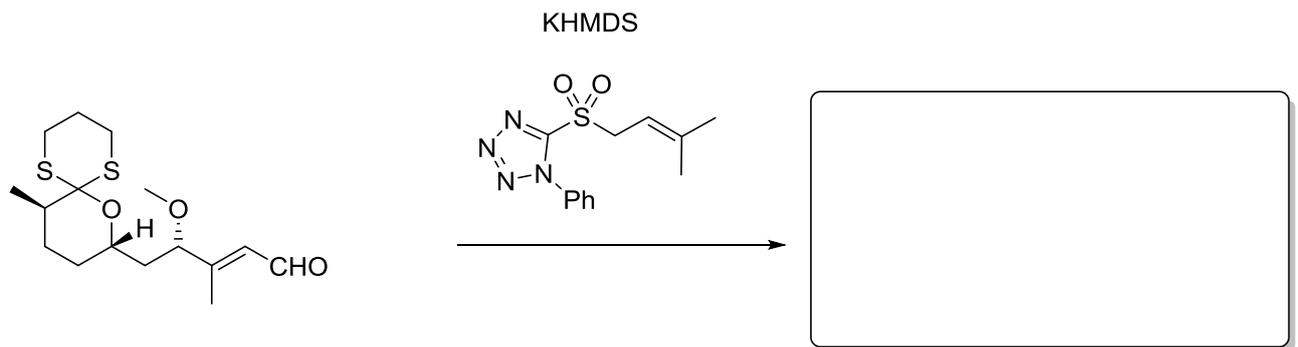
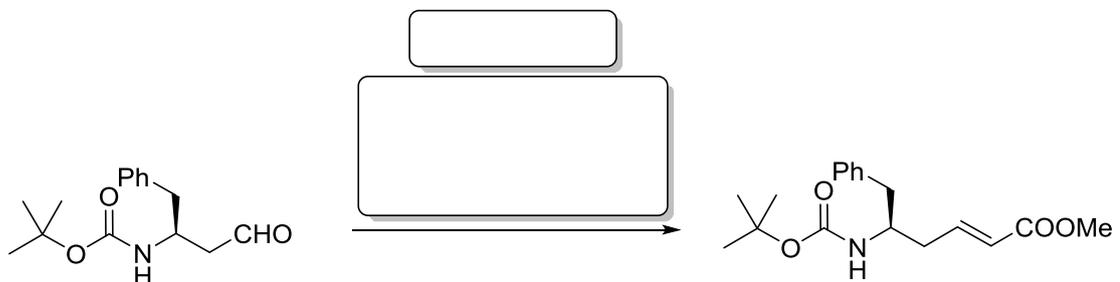


### Aufgabe 11 (10 Punkte)

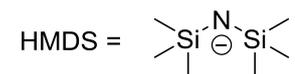
Geben Sie in den unten angegebenen Olefinierungsreaktionen die fehlenden Reagenzien, Produkte und die entsprechenden Namen der Reaktionen an.



Name der Reaktion:



Name der Reaktion:



### Aufgabe 12 (13 Punkte)

Kreuzkupplungen zeichnen sich durch eine große Varietät hinsichtlich der Verwendung der Reagenzien und Additive sowie der erhaltenen Produkte aus. Im unten stehenden Schema sind, ausgehend von Phenylacetylen, mehrere Wege zur Synthese von *trans*-Stilben gezeigt.

a) Schlagen Sie für jeden Weg geeignete Reagenzien, Katalysatoren sowie (falls nötig) Additive vor.

b) Um welche Kreuzkupplung handelt es sich jeweils bei Weg A, B und C?

Kreuzkupplung in Weg A:

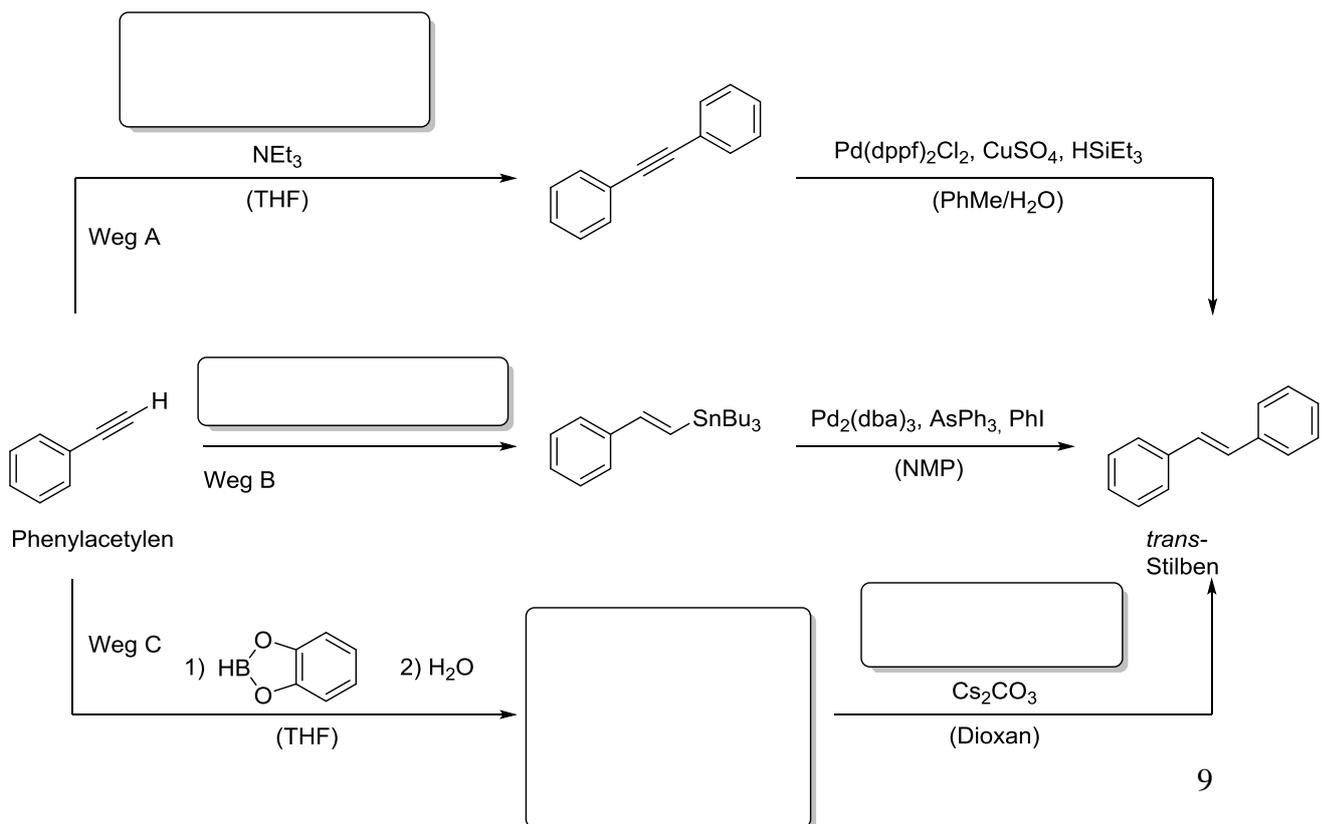
Kreuzkupplung in Weg B:

Kreuzkupplung in Weg C:

c) Wie könnten Sie *cis*-Stilben aufbauen?

d) Nennen Sie eine klassische (schwermetallfreie) Reaktion um *trans*-Stilben zu synthetisieren (Stichwort genügt).

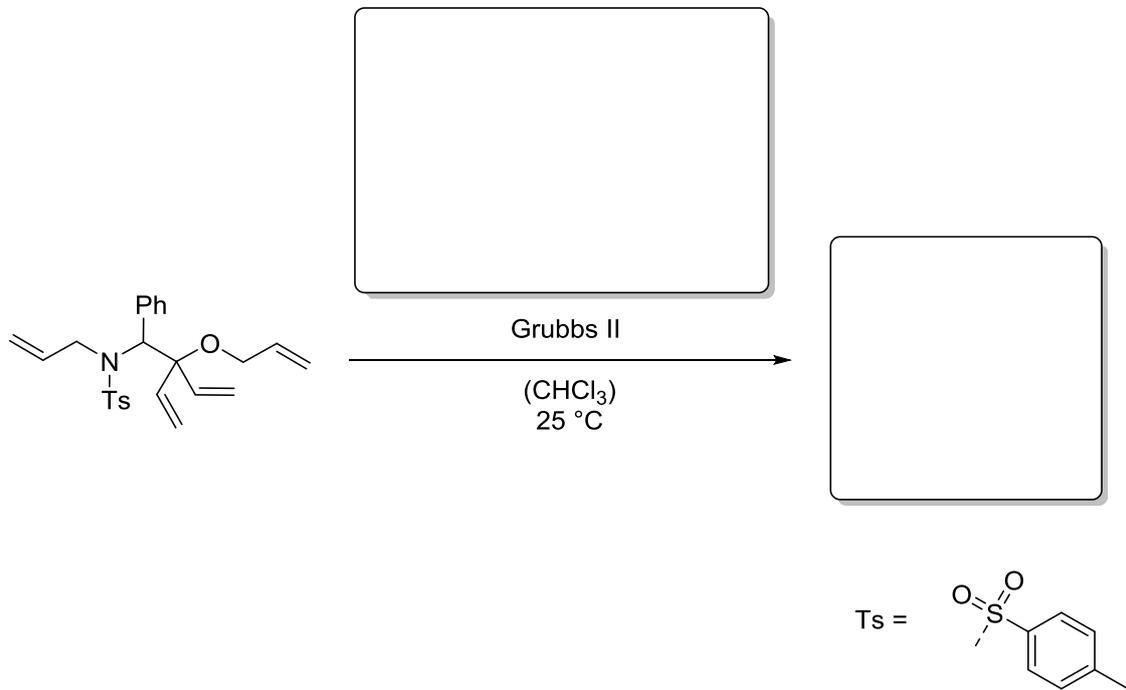
e) Erklären Sie die Bedeutung der Base in der Kreuzkupplung von Weg A und Weg C.



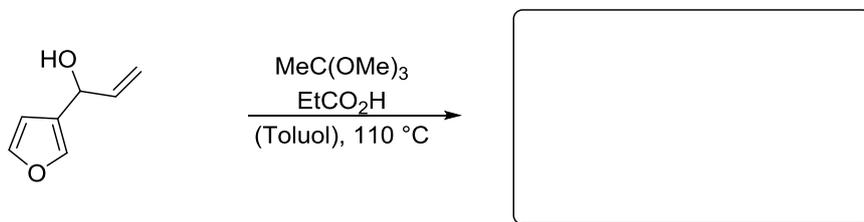
### Aufgabe 13 (9 Punkte)

Geben Sie in den unten angegebenen Reaktionen die Produkte an und zeichnen sie die Struktur des Grubbs II-Katalysators.

a)



b)



d)

