

Organische Chemie III

Sommersemester 2016 – Technische Universität München

Klausur am 02.08.2016

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

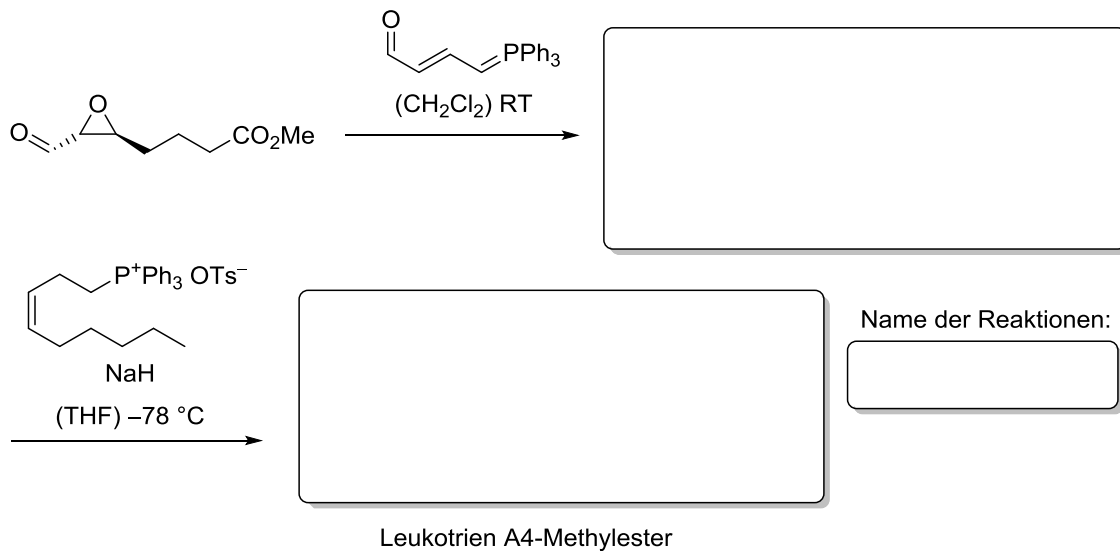
Hinweise zur Klausur:

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.

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | Σ |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | 10 | 5 | 3 | 6 | 10 | 9 | 9 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 | 16 | 100 |

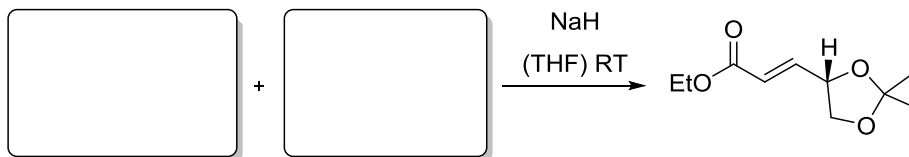
Aufgabe 1 (9 Punkte)

a) Die Gruppe von *R. Menassé* stellte 1982 eine kurze und effiziente Synthese der biologisch aktiven Fettsäure Leukotrien A4 vor. Ihr Methylester wird in einer Sequenz aus zwei Carbonylolefinierungen aus dem gegebenen Aldehyd hergestellt. Geben Sie die Strukturen der gesuchten Verbindungen an, und achten Sie auch auf die korrekte Konfiguration der generierten Olefine. Um welche Namensreaktion handelt es sich?



Name der Reaktionen:

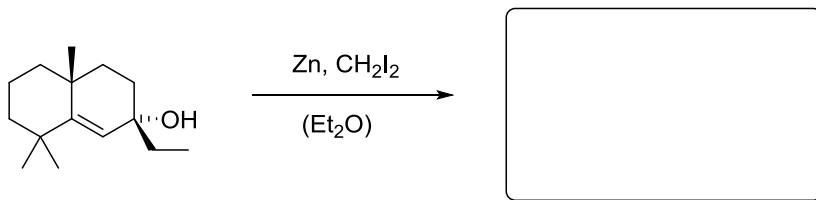
b) Die *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion ist eine weitere Carbonylolefinierung zur Synthese Akzeptor-substituierter Olefine unter Verwendung von Phosphonsäureestern. Geben Sie die Edukte zur Synthese des folgenden α,β -ungesättigten Esters an.



Aufgabe 2 (10 Punkte)

Geben Sie die jeweiligen Produkte der Reaktionen an, und benennen Sie im Fall der Teilaufgabe a) den Namen der Reaktion. Zeichnen Sie für b) das für diese Reaktion wichtige höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Diens. Die Koeffizientengröße brauchen Sie nicht zu berücksichtigen (Hinweis: Das Dien ist bereits in der Vorzugskonformation).

a)

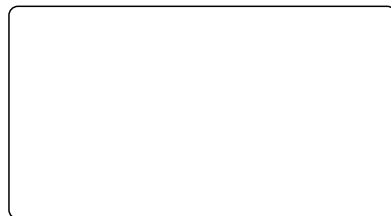


Name der Reaktion:

b)



Beteiligtes Molekülorbital des Diens:



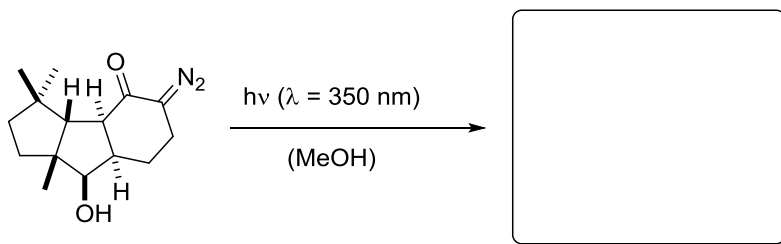
Aufgabe 3 (5 Punkte)

Der folgende Allylalkohol wird unter den unten angegebenen Bedingungen umgesetzt. Zeichnen Sie das entstehende Intermediat und das dazugehörige Produkt (lineare Schreibweise).



Aufgabe 4 (3 Punkte)

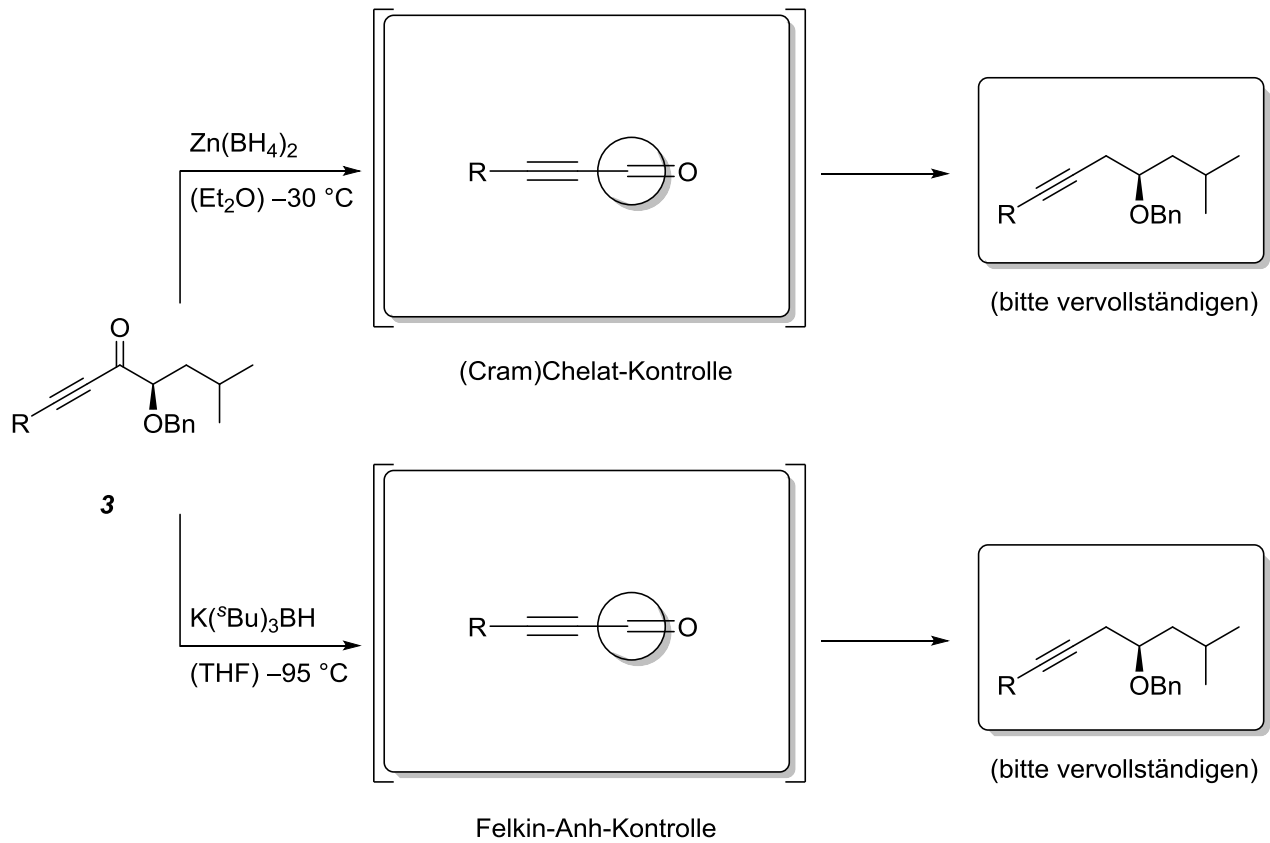
Zur Darstellung von (\pm)- $\Delta^9(12)$ -Capnellen war die unten abgebildete Reaktion von großer Bedeutung. Dabei wurde der Diazovorläufer photochemisch zum Carben zersetzt. Welches Produkt entsteht (ohne Beachtung der Relativkonfiguration)?



Namensreaktion:

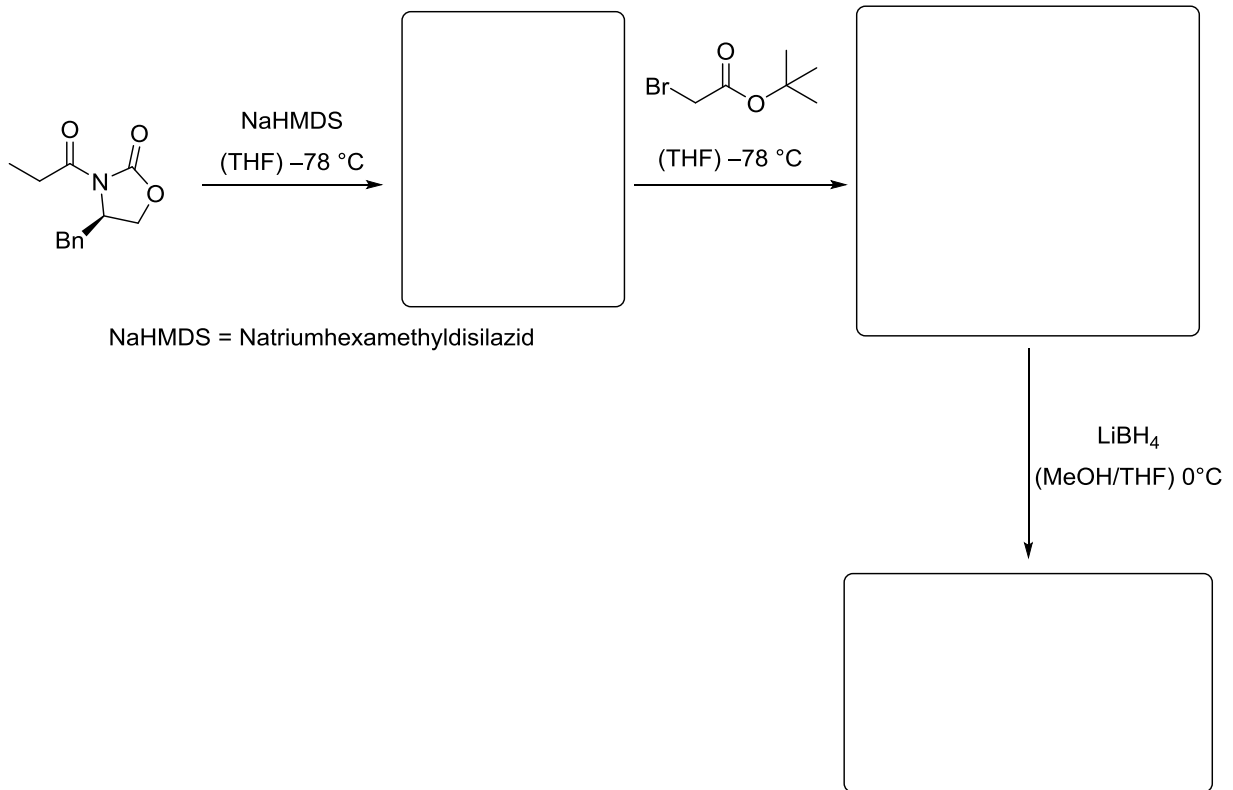
Aufgabe 5 (6 Punkte)

Das unten angegebene Keton wird mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln umgesetzt. Bitte vervollständigen Sie jeweils die reaktive Konformation (inklusive Angriff des Hydrid-Ions) und zeichnen Sie die Produkte, die erhalten werden.



Aufgabe 6 (10 Punkte)

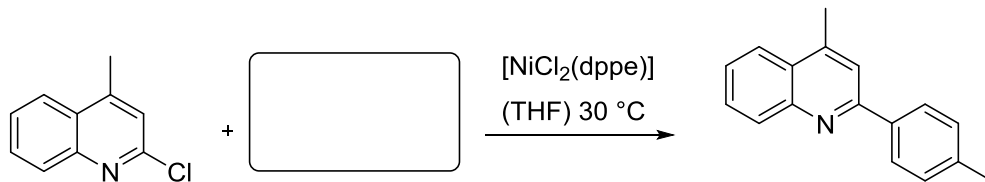
a) Im Folgenden sehen Sie eine diastereoselektive Alkylierungsreaktion. Zeichnen Sie im ersten Schritt das Intermediat der Reaktion und anschließend das Produkt der Alkylierung mit der richtigen Konfiguration. In einem zweiten Schritt wird das gewünschte Produkt mit LiBH_4 umgesetzt. Zeichnen Sie das resultierende Produkt dieser Reaktion.



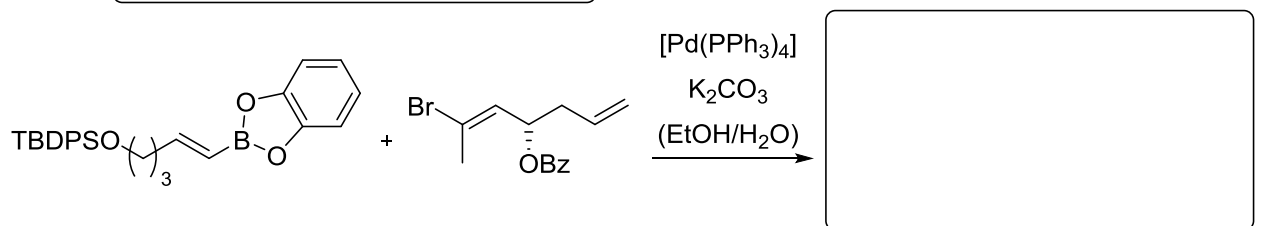
b) Bei der oben gezeigten Aufgabe wurde ein Auxiliar verwendet. Wie heißt dieses Auxiliar? In Teilaufgabe a) haben Sie bereits eine Variante der Auxiliarabspaltung verwendet. Nennen Sie eine weitere Variante, um das Auxiliar zu entfernen und sagen Sie bei der von Ihnen gewählten Variante das Produkt voraus.

Aufgabe 7 (9 Punkte)

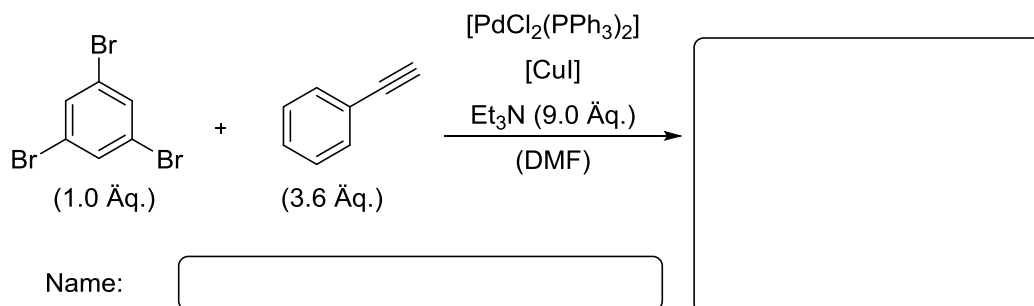
Sie haben einige wichtige Übergangsmetall-katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen kennen gelernt. Vervollständigen Sie die unten aufgeführten Synthesen und geben Sie gegebenenfalls Ausgangsmaterialien, Produkte und den Namen der Reaktion an.



Name:



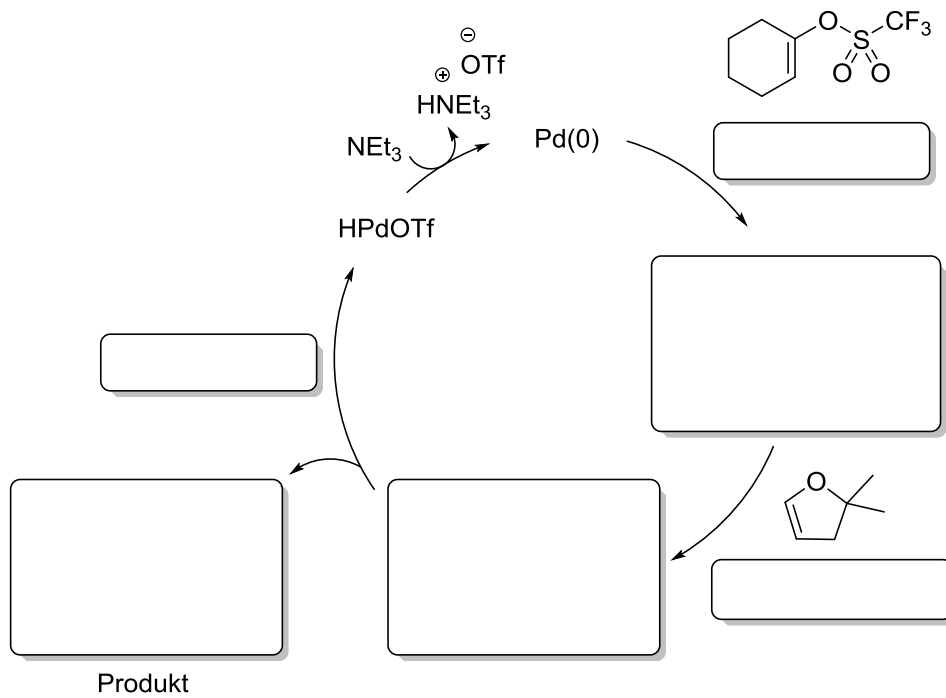
Name:



Name:

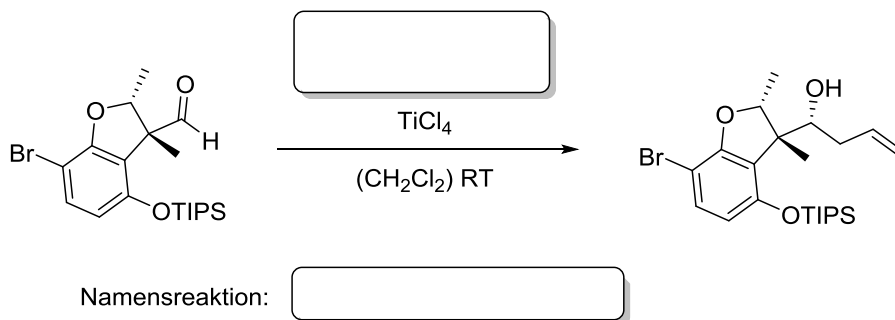
Aufgabe 8 (9 Punkte)

Unten sehen Sie einen unvollständigen Katalysezyklus. Ergänzen Sie in den großen Kästchen Intermediate und in den kleinen Kästchen den Namen der jeweiligen Teilreaktion.



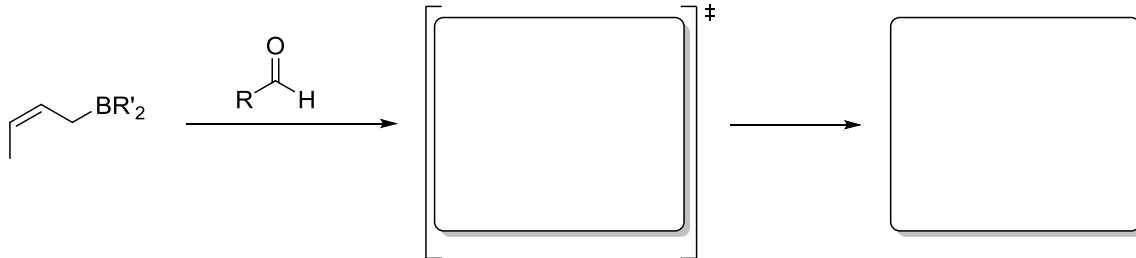
Aufgabe 9 (3 Punkte)

In der 2003 publizierte Totalsynthese von Furaquinocin A war die hier gezeigte Namensreaktion ein Schlüsselschritt. Geben Sie das gesuchte Reagenz, sowie den Namen der Reaktion an, bei der es sich NICHT um eine Grignard-Addition handelt.



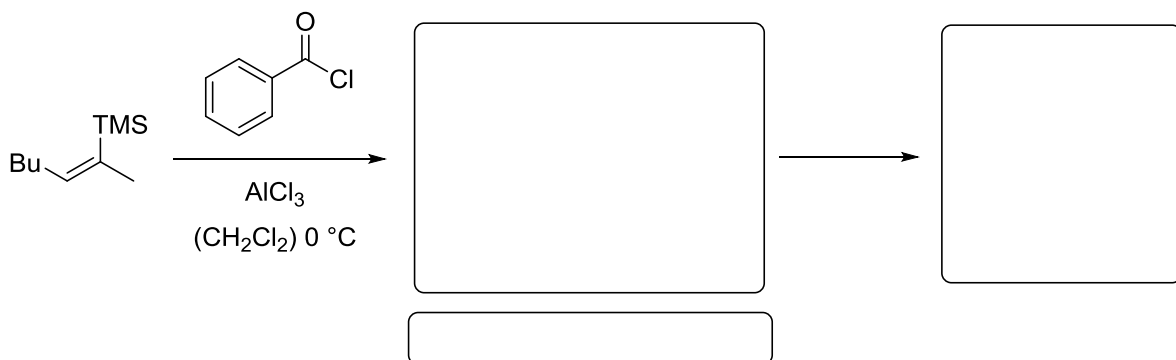
Aufgabe 10 (5 Punkte)

Geben Sie den sesselförmigen Übergangszustand für die Allylübertragung mittels eines Borreagenzes sowie das Produkt an. Achten Sie dabei insbesondere auf die Relativkonfiguration.



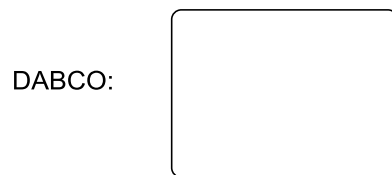
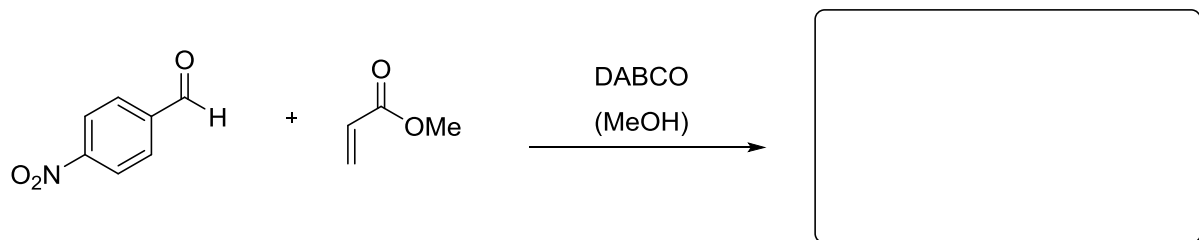
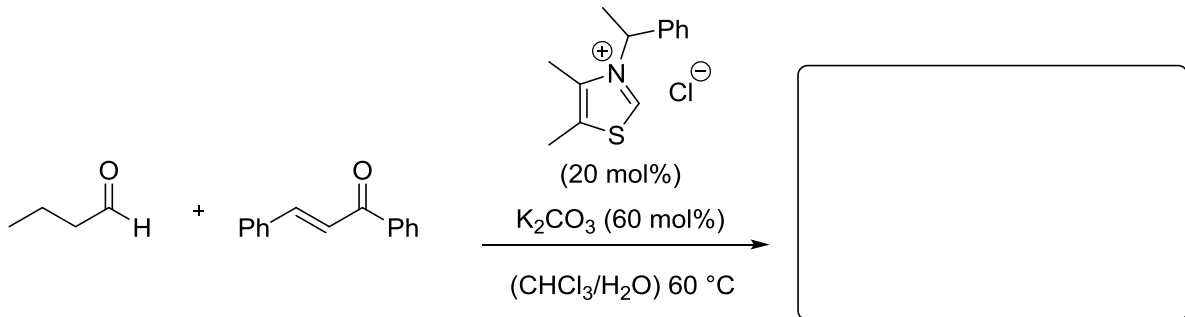
Aufgabe 11 (5 Punkte)

Angegeben ist ein Vinylsilan, welches mit einem Säurechlorid und einer Lewis-Säure reagiert. Zeichnen Sie ein mögliches kationisches Intermediat und geben Sie zudem das richtige Produkt an. Welcher Effekt ist für die Produktbildung entscheidend?



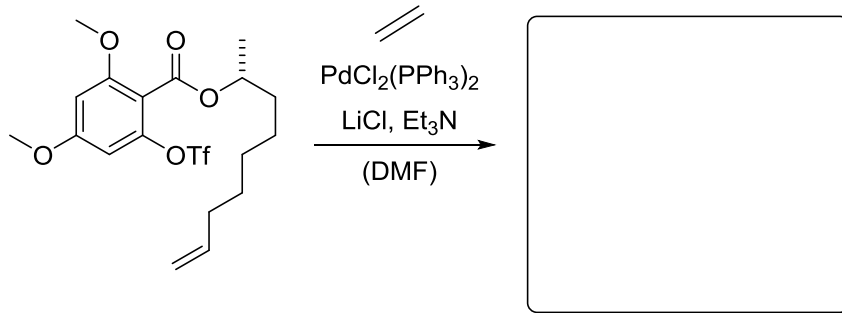
Aufgabe 12 (5 Punkte)

Im Folgenden sind zwei Namensreaktionen abgebildet. Geben Sie für beide Reaktionen das richtige Produkt an, und zeichnen Sie bei der zweiten Reaktion zusätzlich die Struktur von DABCO.

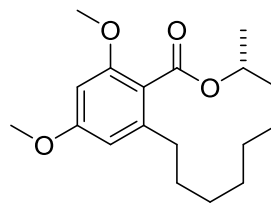
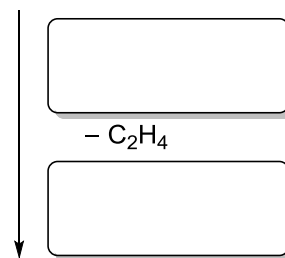


Aufgabe 13 (5 Punkte)

Ergänzen Sie das fehlende Intermediat und die fehlenden Reagenzien für die letzten beiden Reaktionen bei der Totalsynthese von Lasiodiplodin. Um welche Reaktion handelt es sich bei der ersten intermolekularen Transformation?



Name der Reaktion:



Lasiodiplodin

Aufgabe 14 (16 Punkte)

Ergänzen Sie – wo gefordert unter Berücksichtigung der Konfiguration – die folgenden Reaktionen. Geben sie die fehlenden Zwischenstufen, Reagenzien und Endprodukte an.

