

Organische Chemie III

Sommersemester 2019 – Technische Universität München

Klausur am 14.08.2019

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

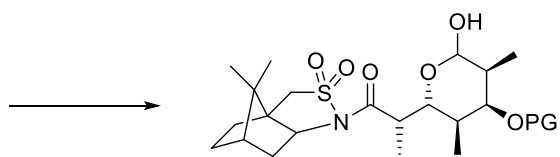
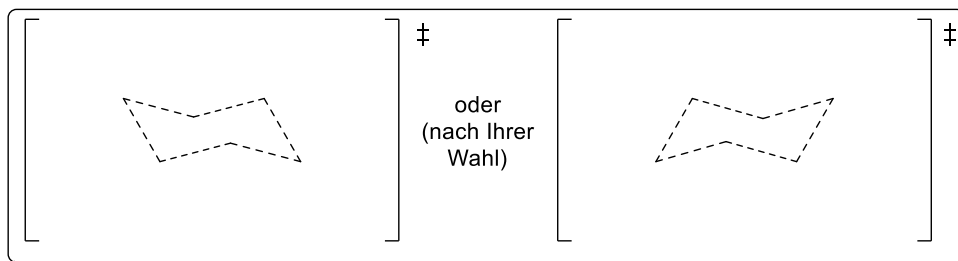
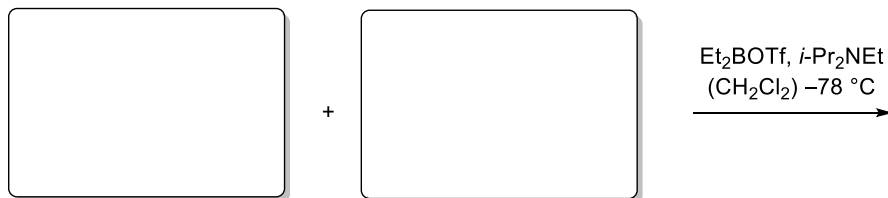
Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt 15 Blättern (Deckblatt plus 14 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	15	16	17	Σ
6	11	4	6	7	7	4	5	8	6	4	4	10	4	4	7	3	100

Aufgabe 1 (6 Punkte)

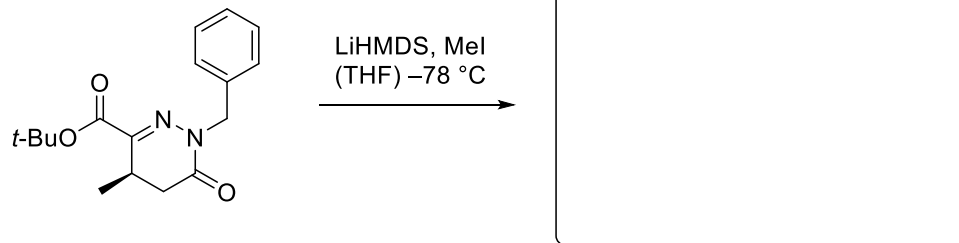
Die folgende Aldol-Reaktion wurde in der Synthese von (-)-Denticulatin A angewendet. Ergänzen Sie das Schema und zeichnen Sie den sechsgliedrigen Übergangszustand. Verwenden Sie dazu eine der vorgegebenen Sesselvorlagen. Zeichnen Sie hierbei Bindungen, die gebildet bzw. gebrochen werden gestrichelt, andere Bindungen durchgehend. (PG = Schutzgruppe)



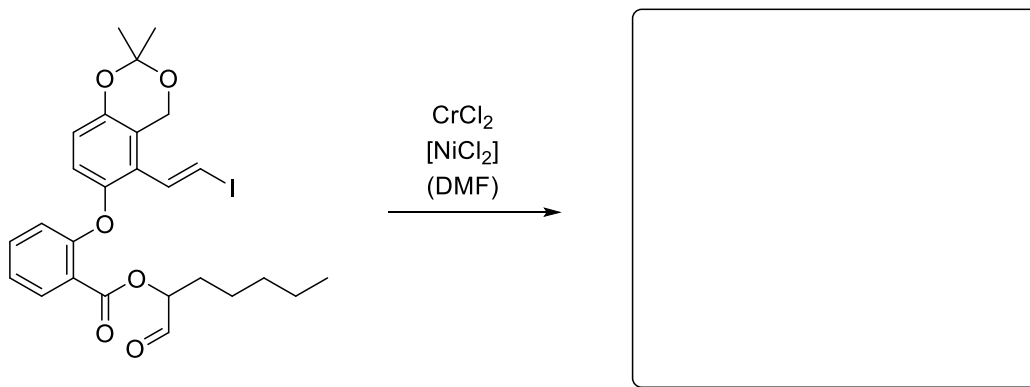
Aufgabe 2 (11 Punkte)

Ergänzen Sie – in Aufgabe a) unter Berücksichtigung der Konfiguration – die folgenden Reaktionen. Geben Sie die fehlenden Intermediate, Produkte und Reaktionsnamen an.

a) (3 Punkte)

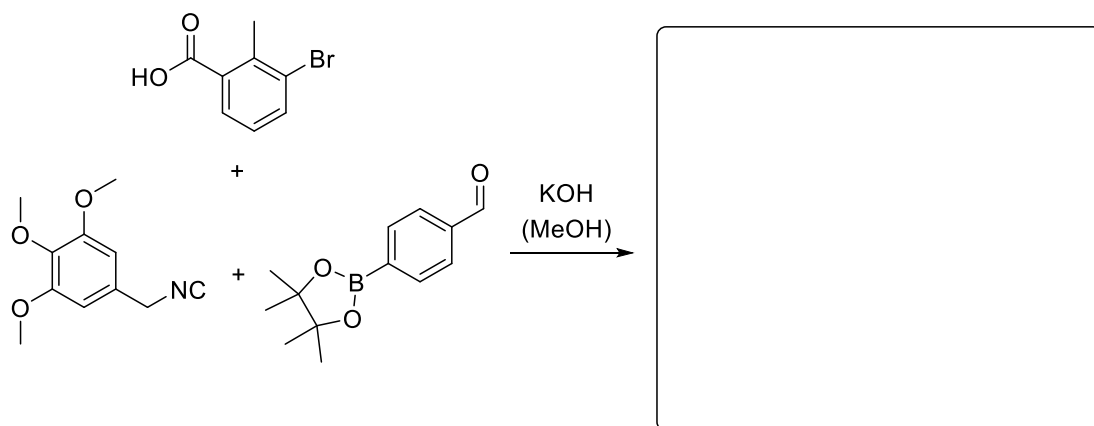


b) (3 Punkte)



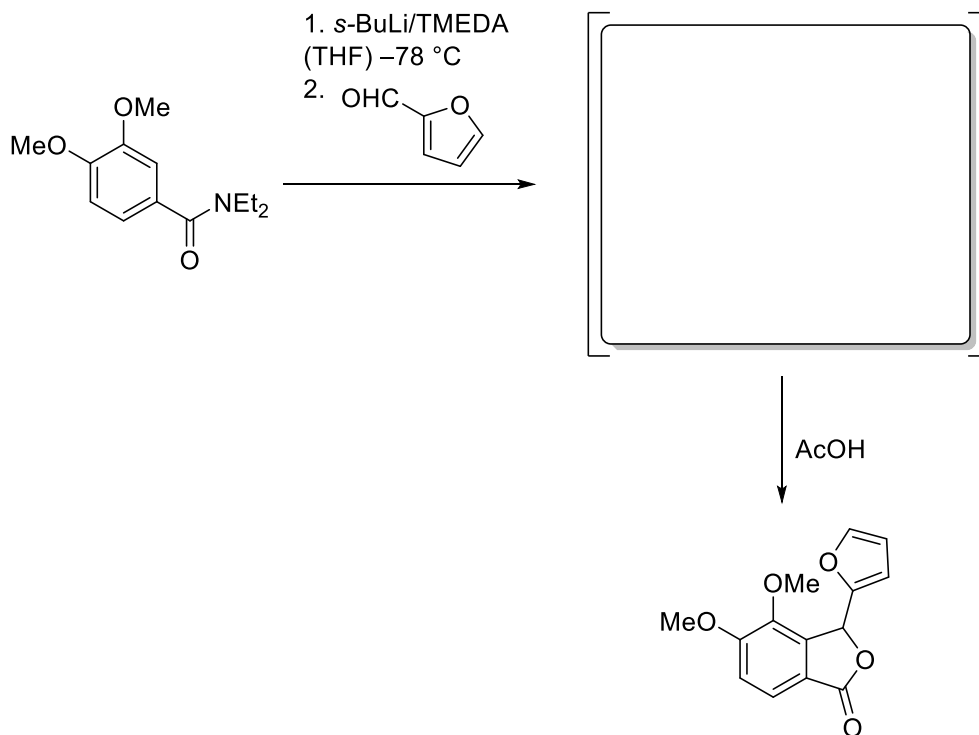
Name der Reaktion:

c) (3 Punkte)



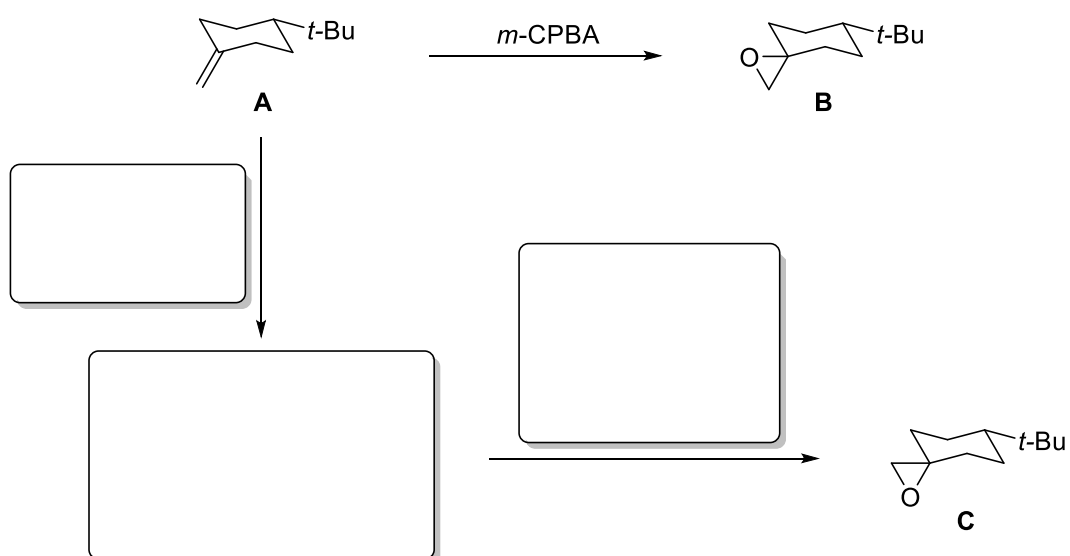
Name der Reaktion:

d) (2 Punkte)



Aufgabe 3 (4 Punkte)

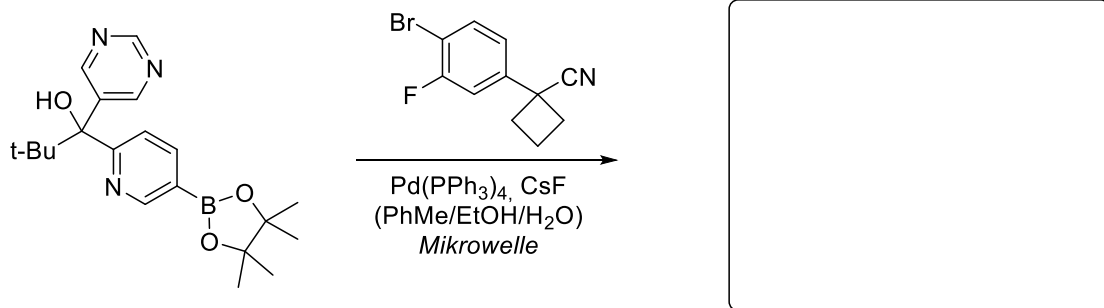
Die dargestellte Umsetzung des exozyklischen Alkens **A** mit *m*-CPBA liefert das Epoxid **B**, bei dem sich das Sauerstoffatom in einer äquatorialen Position befindet. Dies ist dadurch bedingt, dass der große *t*-Bu-Rest die Unterseite abschirmt. Wie kann ausgehend von Edukt **A** über zwei Stufen das Epoxid **C**, bei dem sich das Sauerstoffatom in der axialen Position befindet, hergestellt werden? Ergänzen Sie das Schema.



Aufgabe 4 (6 Punkte)

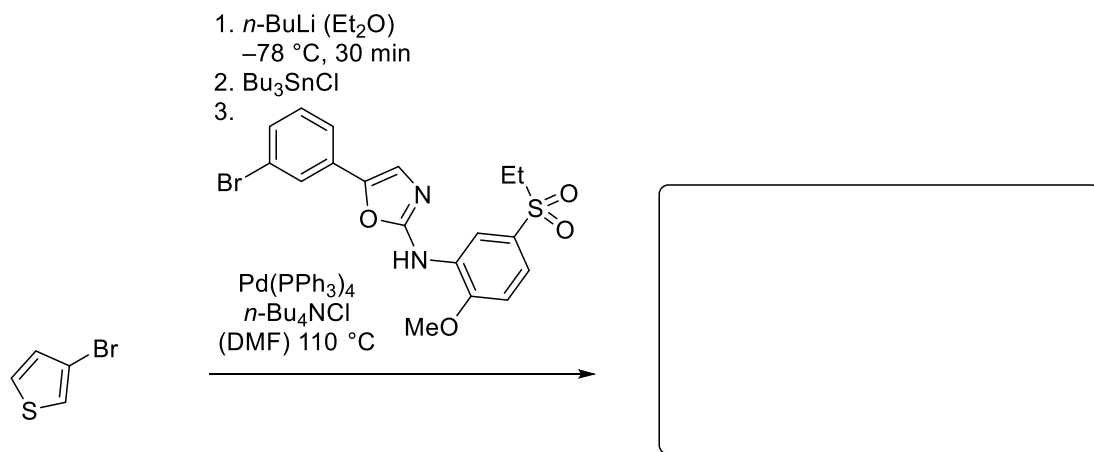
Vervollständigen Sie die nachfolgende Reaktionssequenz und benennen Sie die jeweilige Palladium-katalysierte C-C-Knüpfungsreaktion.

a) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

b) (3 Punkte)

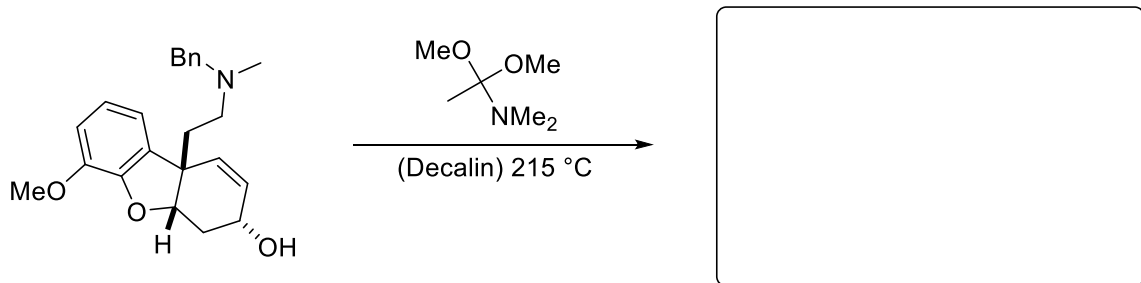


Name der Reaktion:

Aufgabe 5 (7 Punkte)

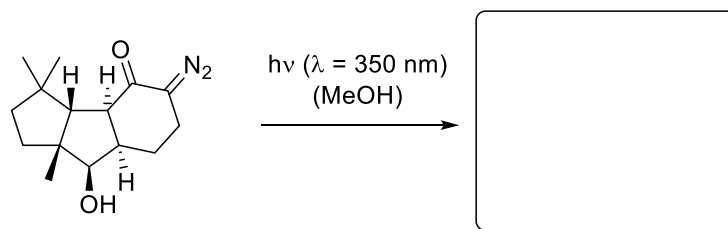
Geben Sie die Produkte und gegebenenfalls den Namen der nachfolgenden Umlagerungsreaktionen an. Beachten Sie dabei die Stereoselektivität der Reaktionen.

a) *Hinweis*: Beachten Sie die Stereoselektivität der Reaktionen. (4 Punkte)



Name der Umlagerungsvariante:

b) *Hinweis*: Sie brauchen die Stereoinformation des neugebildeten stereogenen Zentrums nicht zu berücksichtigen (3 Punkte)

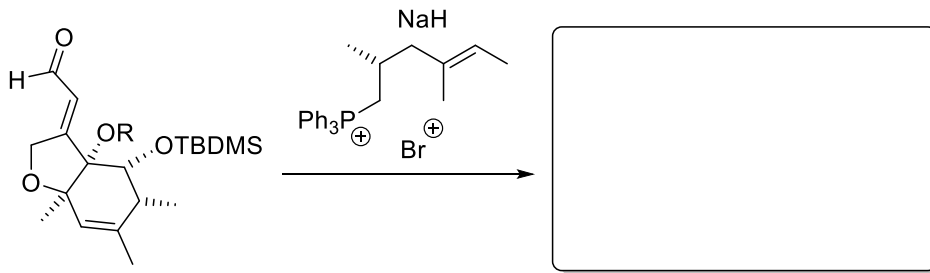


Name der Reaktion:

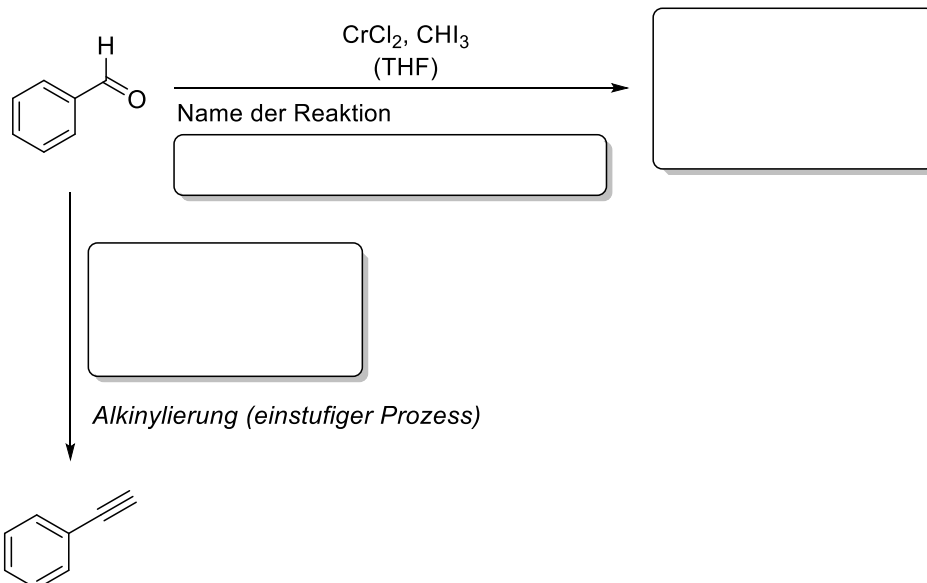
Aufgabe 6 (7 Punkte)

Konjugierte π -Systeme sind Strukturfragmente vieler Naturstoffe, z.B. der Carotine. Schnell zeigte sich, dass die *Wittig*-Reaktion prädestiniert für den Aufbau entsprechender Polyene ist, und diese Methode fand so Einzug in die industrielle Anwendung.

a) Ergänzen Sie in der folgenden Reaktion die zu erwartende Produktstruktur. Begründen Sie ihre Analyse der *E/Z*-Selektivität kurz. (3 Punkte)

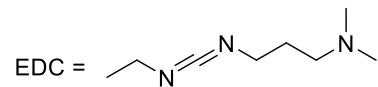
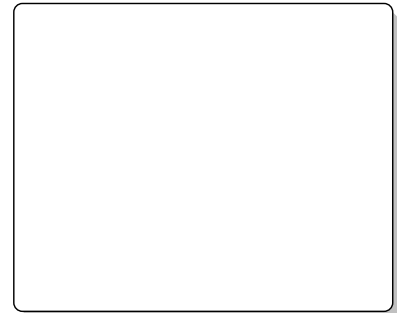
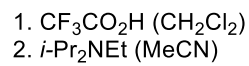
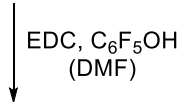
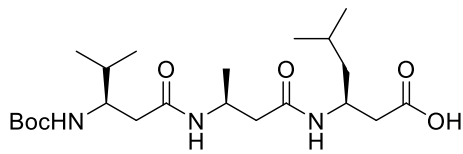


b) Die Anwendung von C-C-Kreuzkupplungsreaktionen ist eine alternative Strategie für den Aufbau konjugierter π -Systeme. Wiederum ausgehend von Aldehyden können in jeweils einem Schritt Substrate für Palladium-vermittelte Reaktionen erhalten werden. Vervollständigen Sie folgendes Schema und geben Sie das Produkt an. (4 Punkte)



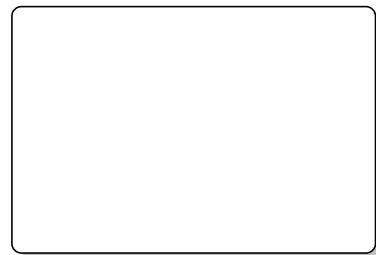
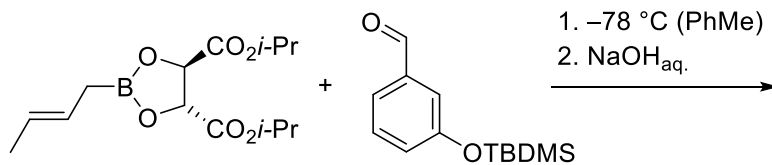
Aufgabe 7 (4 Punkte)

Ergänzen Sie die Produkte der folgenden Reaktionssequenz.



Aufgabe 8 (5 Punkte)

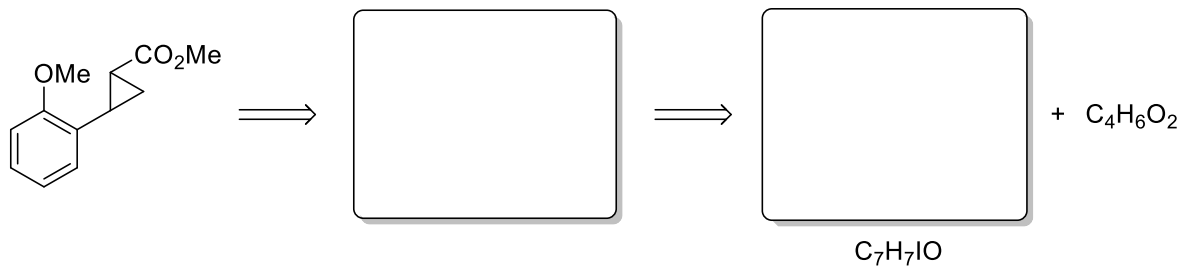
Ergänzen Sie das Produkt der Reaktion. Geben Sie die Relativkonfiguration des Produkts an, wobei Sie dafür die chirale Induktion der Alkoxy substituenten am Boratom ignorieren können. Kreuzen Sie an, welche Aussage für die gezeigte Reaktion korrekt ist.



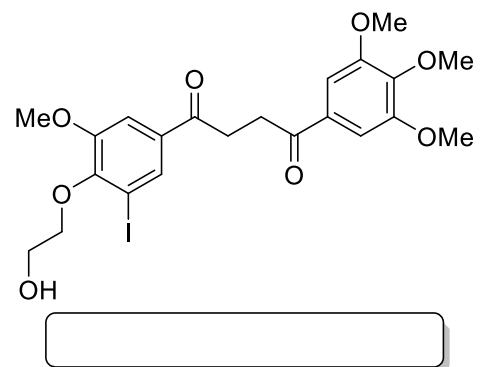
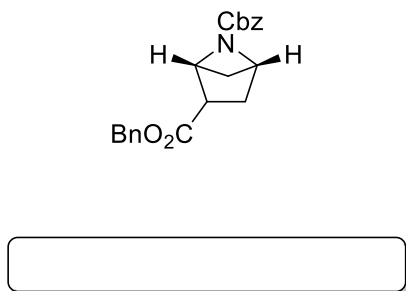
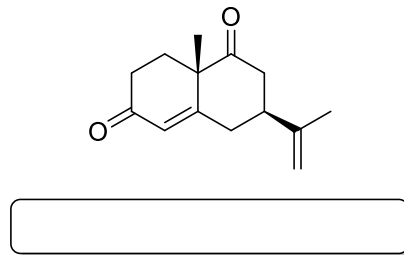
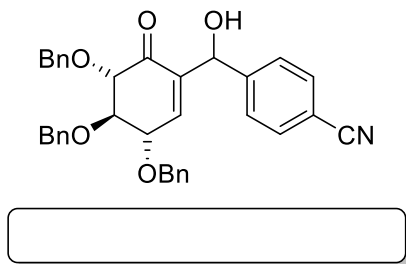
- Die Reaktion verläuft über einen cyclischen, sechsgliedrigen Übergangszustand.
- Die Relativkonfiguration des Produkts lässt sich durch das Felkin-Anh-Modell erklären.
- Eine Wechselwirkung zwischen Aldehyd-Sauerstoffatom und Boratom spielt für die Selektivität keine Rolle.

Aufgabe 9 (8 Punkte)

a) Ergänzen Sie das Retrosyntheschema. (4 Punkte)



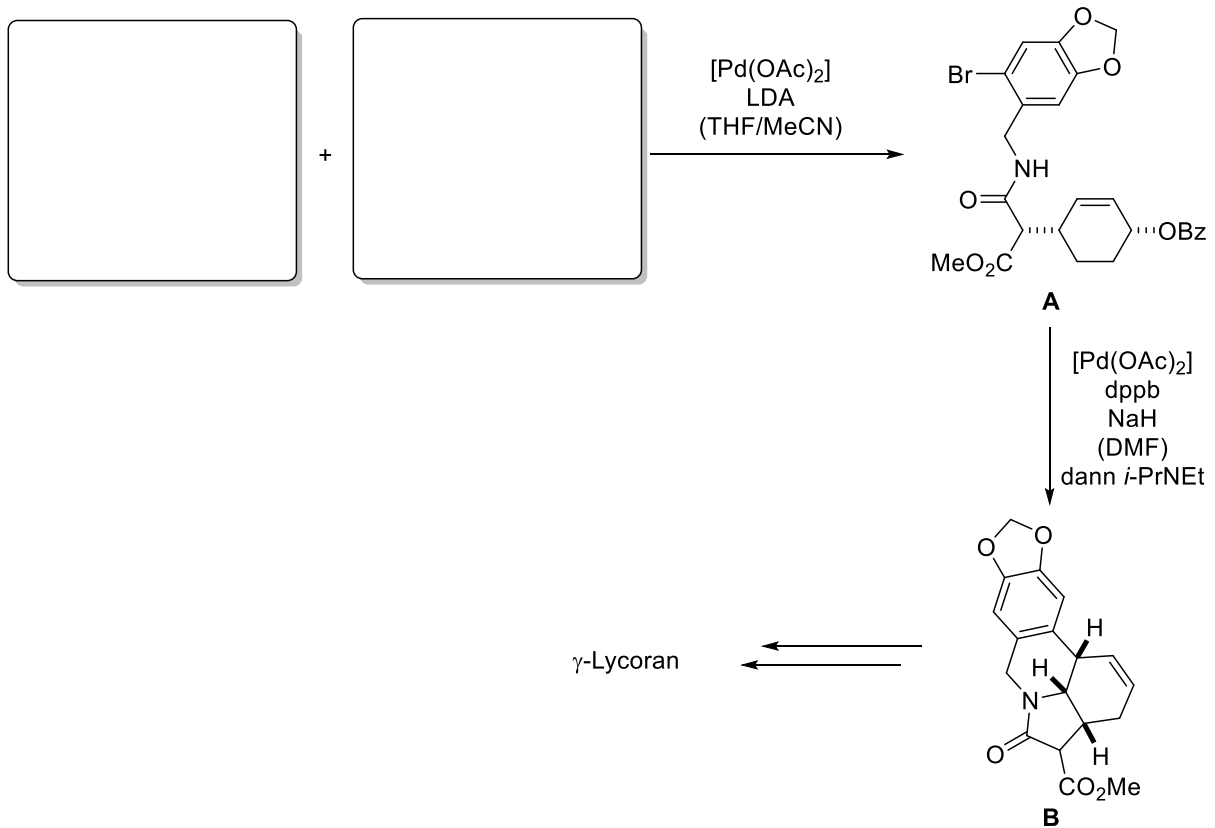
b) Ordnen Sie folgende Reaktionen den gezeigten Strukturen im Sinne eines Retrons zu: *Robinson-Anellierung*, *Baylis-Hillman-Reaktion*, *Stetter-Reaktion*, *Favorski-Umlagerung*. (4 Punkte)



Aufgabe 10 (6 Punkte)

Die Synthese von γ -Lycoran gelang aus einfachen Vorläufern mittels Pd-vermittelten Reaktionen. Im ersten Schritt wurde eine Pd-katalysierte Allylierung zur Herstellung des Zwischenprodukts **A** angewendet. Welche Edukte wurden eingesetzt?

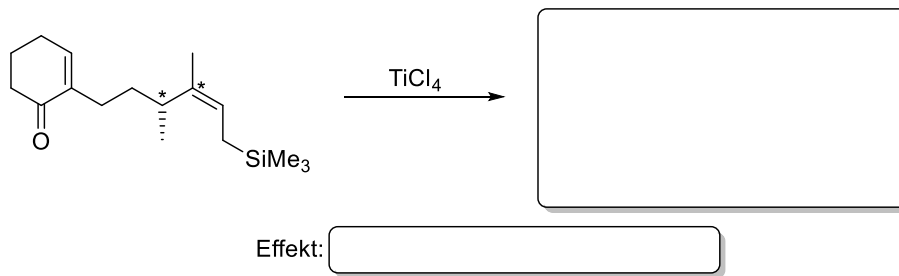
Im nächsten Schritt wurde Verbindung **A** in Verbindung **B** mittels zweier Pd-katalysierter Reaktionen überführt. Erklären Sie die Abfolge dieser Reaktionskaskade in Worten. [dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan]



Erklärung der Reaktionskaskade von Verbindung **A** zu **B**

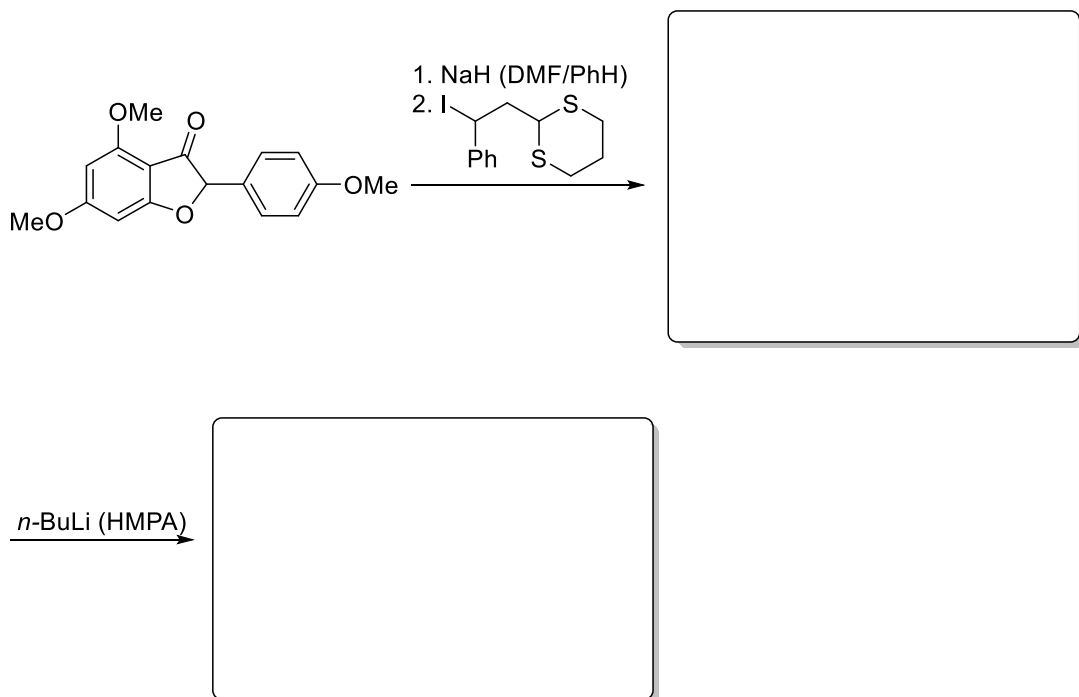
Aufgabe 11 (4 Punkte)

Silane sind sehr gute Reagenzien, um unter S_N1 -Bedingungen Moleküle aufzubauen. Durch intramolekulare, konjugate Addition des Vinylsilans bildet sich in dieser Reaktion ein Bicyclus. Geben Sie die Struktur des Produkts unter Beachtung der Relativkonfiguration an den gekennzeichneten Kohlenstoffatomen an (Die restlichen Stereozentren können vernachlässigt werden.). Wie nennt sich der Effekt, der für die bevorzugte Relativkonfiguration an den beiden Kohlenstoffatomen verantwortlich ist?



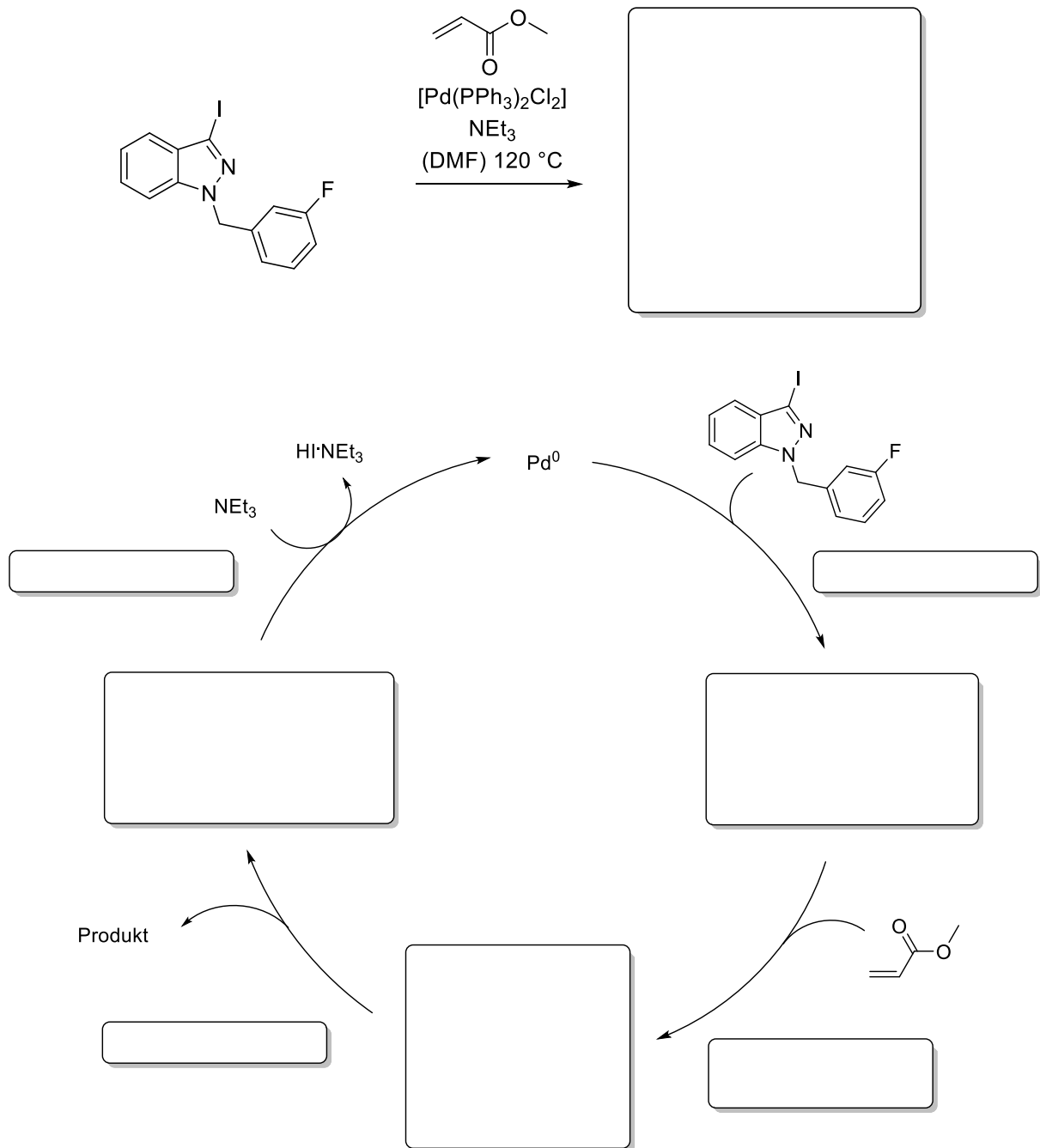
Aufgabe 12 (4 Punkte)

Die Totalsynthese von Rocaglamid beinhaltet die Anellierung eines Fünfringes durch die zweistufige Einführung eines 1,3-difunktionalisierten Dithians. Geben Sie das Produkt der Alkylierung und des nachfolgenden Ringschlusses an. Die Relativkonfiguration können Sie dabei unberücksichtigt lassen. (HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid)

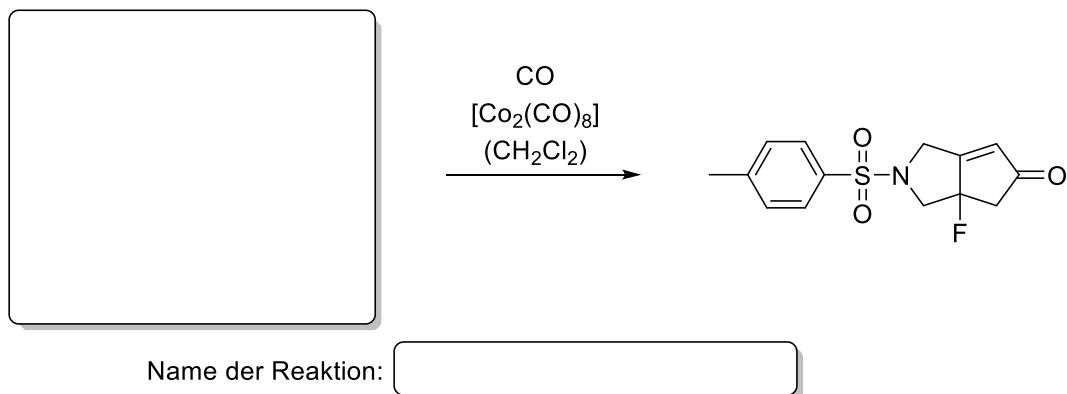


Aufgabe 13 (10 Punkte)

a) Die *Heck*-Reaktion ist neben Kreuzkupplungen eine weitere nützliche Methode zur Bildung von C-C-Bindungen. Geben Sie das Produkt der gegebenen *Heck*-Reaktion an und vervollständigen Sie den Mechanismus. (7 Punkte)

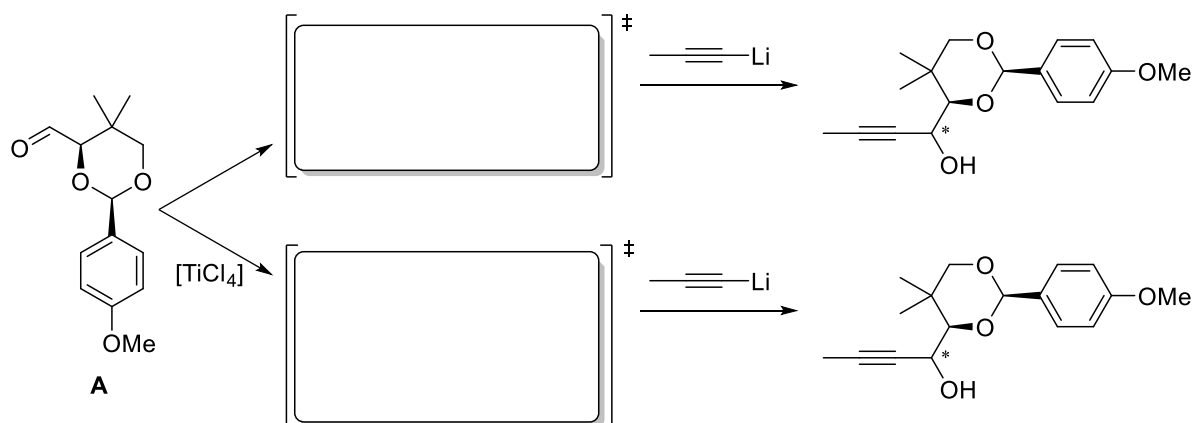


b) Auch Kohlenstoffmonoxid wird in der organischen Chemie als Baustein verwendet. Eine Reaktion nutzt dies zum Aufbau von Cyclopentenonen. Wie heißt diese Reaktion und welches Edukt wird benötigt um das angegebene Cyclopentenon herzustellen? (3 Punkte)



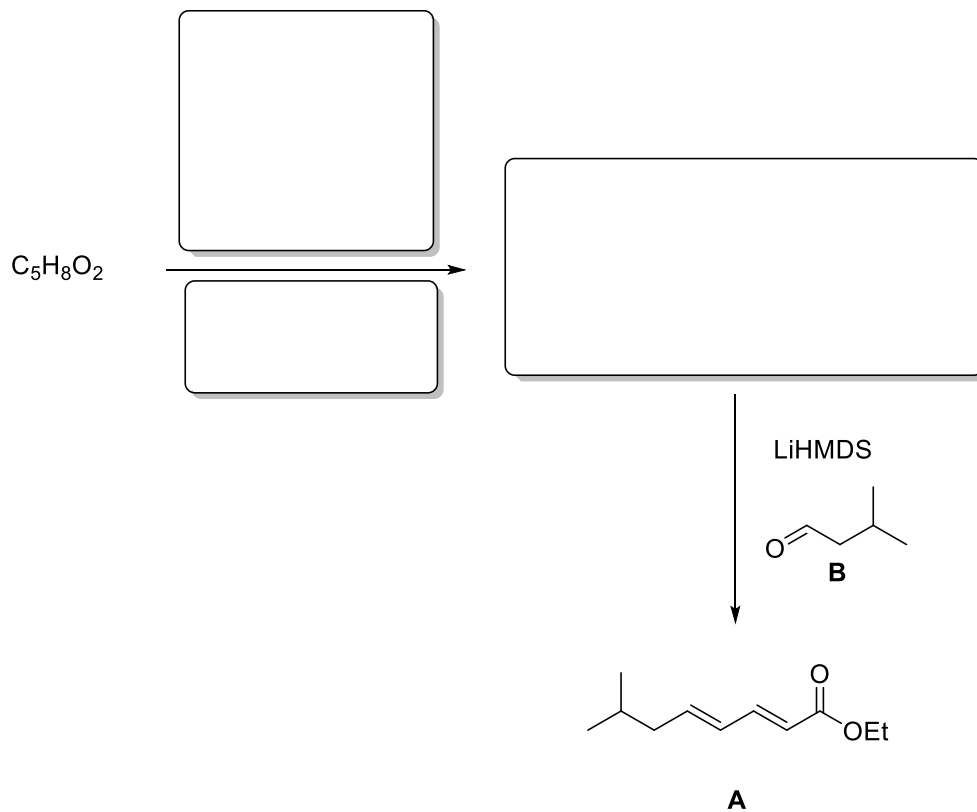
Aufgabe 14 (4 Punkte)

Bei der Reaktion des Aldehyds **A** mit Propynyllithium kann durch Zugabe von Titan(IV)-chlorid die Stereoselektivität der Reaktion invertiert werden. Geben Sie für beide Fälle jeweils das Edukt in einer geeigneten Konformation an, aus der der diastereoselektive Verlauf der Reaktion ersichtlich wird.



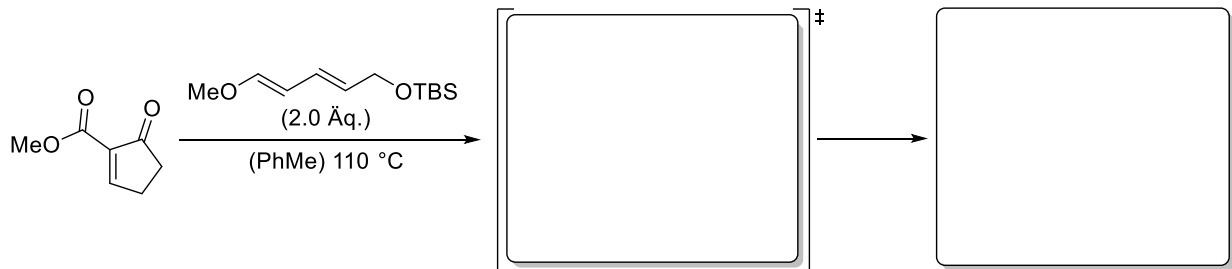
Aufgabe 15 (4 Punkte)

Die beiden Doppelbindungen im Dien **A** wurden mit zwei verschiedenen Olefinierungsreaktionen aufgebaut. Zeigen Sie, wie das Dien **A** unter Verwendung von Aldehyd **B** mittels einer HWE- und einer Metathese-Reaktion aufgebaut werden kann. Vervollständigen Sie das Schema unter Angabe der Strukturen der benötigten Reagenzien.



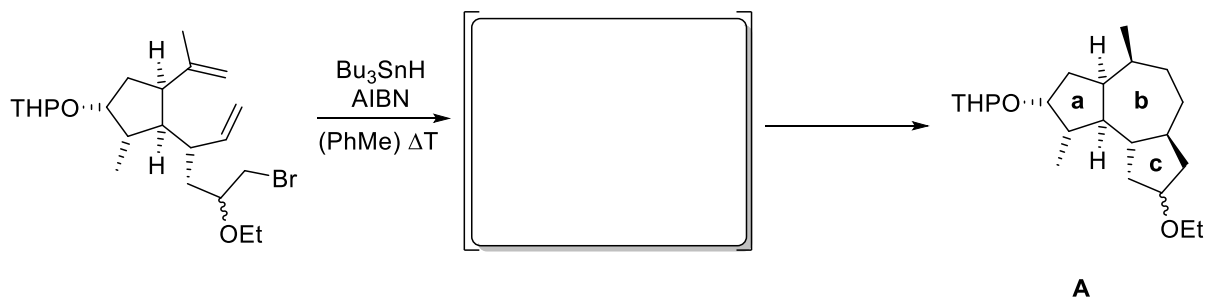
Aufgabe 16 (7 Punkte)

Geben Sie das Produkt der folgenden Cycloaddition an. Beachten Sie dabei die Regio- sowie die einfache Diastereoselektivität und leiten Sie die Relativkonfiguration des Produkts ab. Zeichnen Sie weiterhin die bevorzugte Anordnung der Reaktionskomponenten im Übergangszustand.



Aufgabe 17 (3 Punkte)

a) Radikalreaktionen sind wichtige Reaktionen zum Aufbau von Cyclen. So konnte der Fünfring sowie der Siebenring von Verbindung **A** (Ringe **b** und **c**) mittels einer Sequenz aus 5-*exo*- und 7-*endo*-Radikalcyclisierung aufgebaut werden. Geben Sie das radikalische Intermediat der 5-*exo*-Cyclisierung an. (THP = Tetrahydropyranyl) (2 Punkte)



b) Welche Funktion hat AIBN in dieser Reaktion? Nennen Sie ein alternatives Reagenz für AIBN. (1 Punkte)