

Organische Chemie III

Sommersemester 2016 – Technische Universität München

Nachholklausur am 11.10.2016

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

Hinweise zur Klausur:

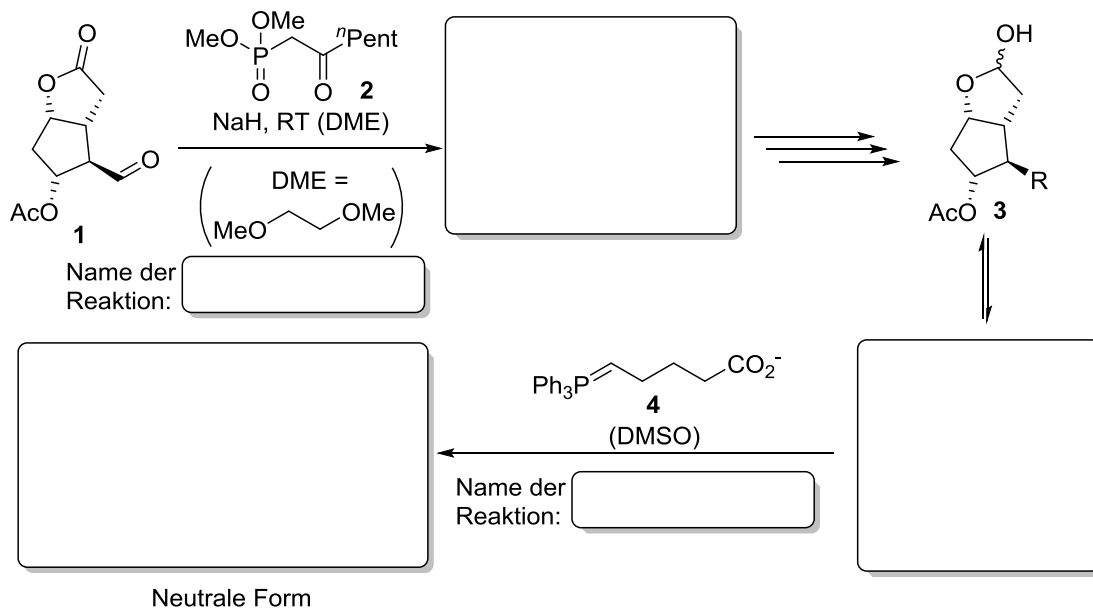
1. Die Klausur besteht aus insgesamt 10 Blättern (Deckblatt plus 9 Aufgabenblätter). Bitte kontrollieren Sie sofort, ob die Klausurunterlagen vollständig sind.
2. Es dürfen nur die vordruckten Bögen (einschließlich Rückseite) genutzt werden. Antworten sind zu kennzeichnen, sonst werden sie nicht bewertet. *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
8	12	9	7	4	8	3	5	5	9	4	5	4	17	100

Aufgabe 1 (8 Punkte)

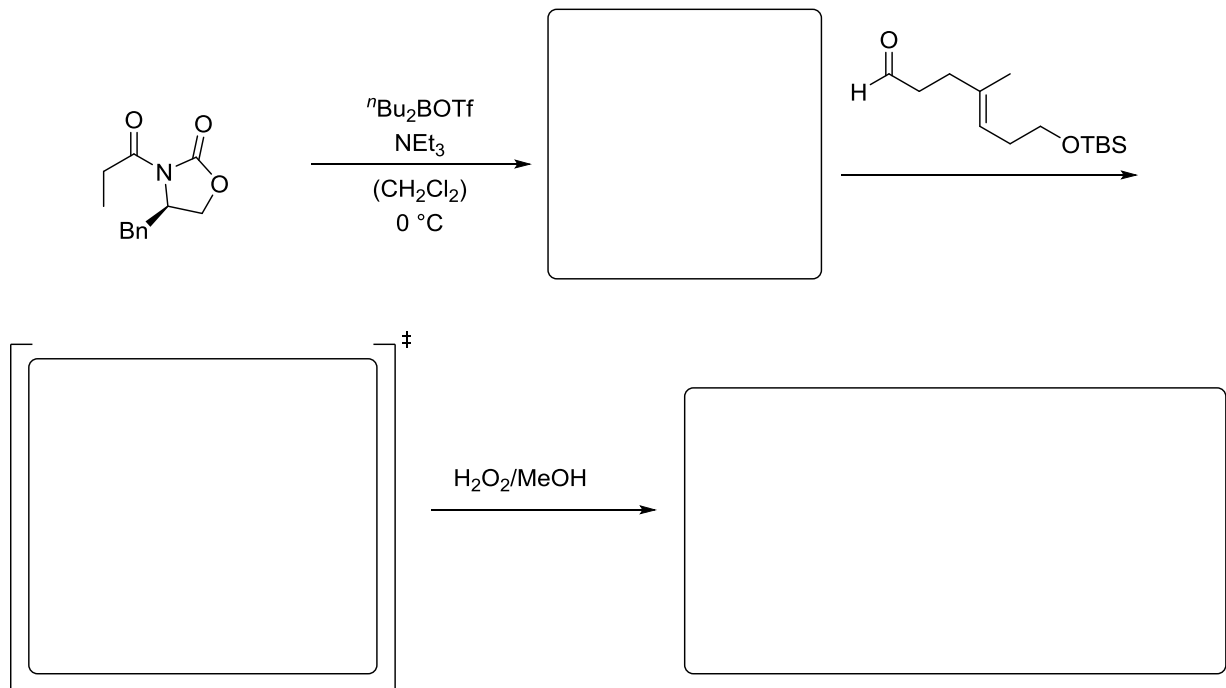
E. J. Corey et al. stellten 1969 ihre bekannte Totalsynthese der Prostaglandine E_2 und $F_{2\alpha}$ fertig. Eine wichtige Rolle kommt hierbei zwei Carbonylolefinierungen zu, die den stereoselektiven Aufbau der beiden Doppelbindungen in den Zielmolekülen ermöglichen. Zunächst wird der vom *Corey*-Lacton abgeleitete Aldehyd **1** mit Phosphonat **2** umgesetzt und nach weiteren Transformationen das Halbacetal **3** erhalten. Dieses liegt gemäß *Erlenmeyer*-Regel im Gleichgewicht mit einem Monocyclus vor, welcher die erforderliche Funktionalität zur Umsetzung mit dem Phosphorylid **4** besitzt.

Geben Sie die Produkte der Olefinierungen sowie den im Gleichgewicht vorliegenden Monocyclus an, und benennen Sie die Reaktionen.



Aufgabe 2 (12 Punkte)

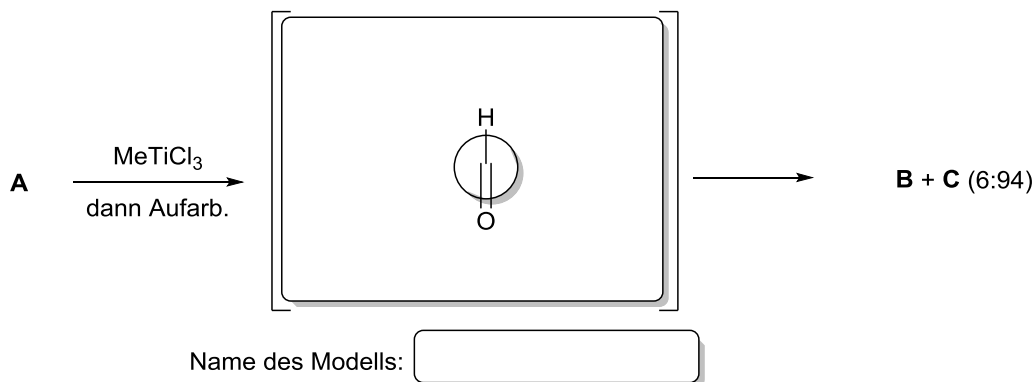
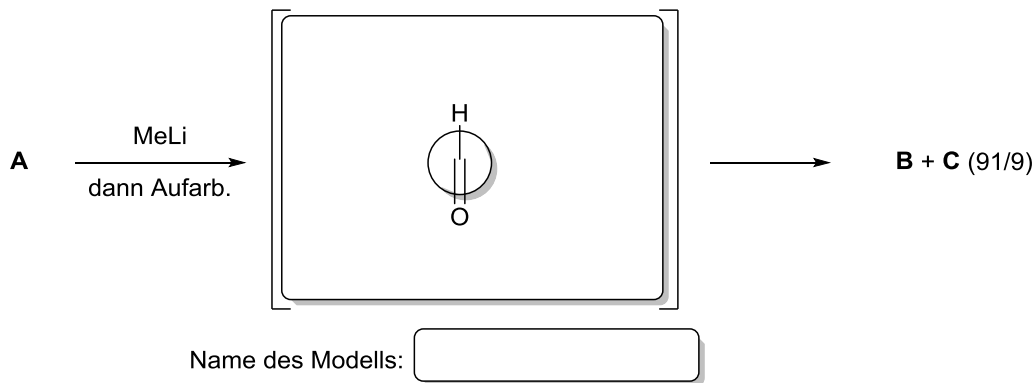
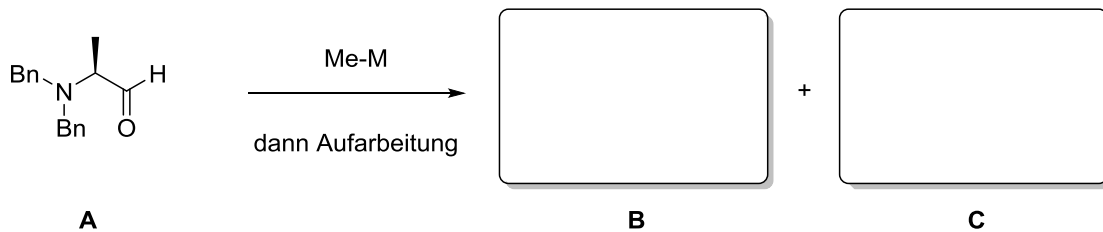
a) Im Folgenden sehen Sie eine Aldolreaktion. Zeichnen Sie das Intermediat nach der Umsetzung mit Dibutylbortriflat (OTf = Triflat). In einem zweiten Schritt zeichnen Sie bitte den Übergangszustand des Angriffs des Aldehyds an dieses Intermediat. Entscheiden Sie sich hierbei für die richtige Seite des Angriffs. Geben Sie schlussendlich auch das richtige Produkt der Reaktion an.



b) Bei der oben gezeigten Aufgabe wurde ein Auxiliar verwendet. Wie heißt dieses Auxiliar? Sagen Sie zusätzlich mit einem Stichwort voraus, was passiert, wenn man das hergestellte Produkt mit LiAlH_4 behandelt.

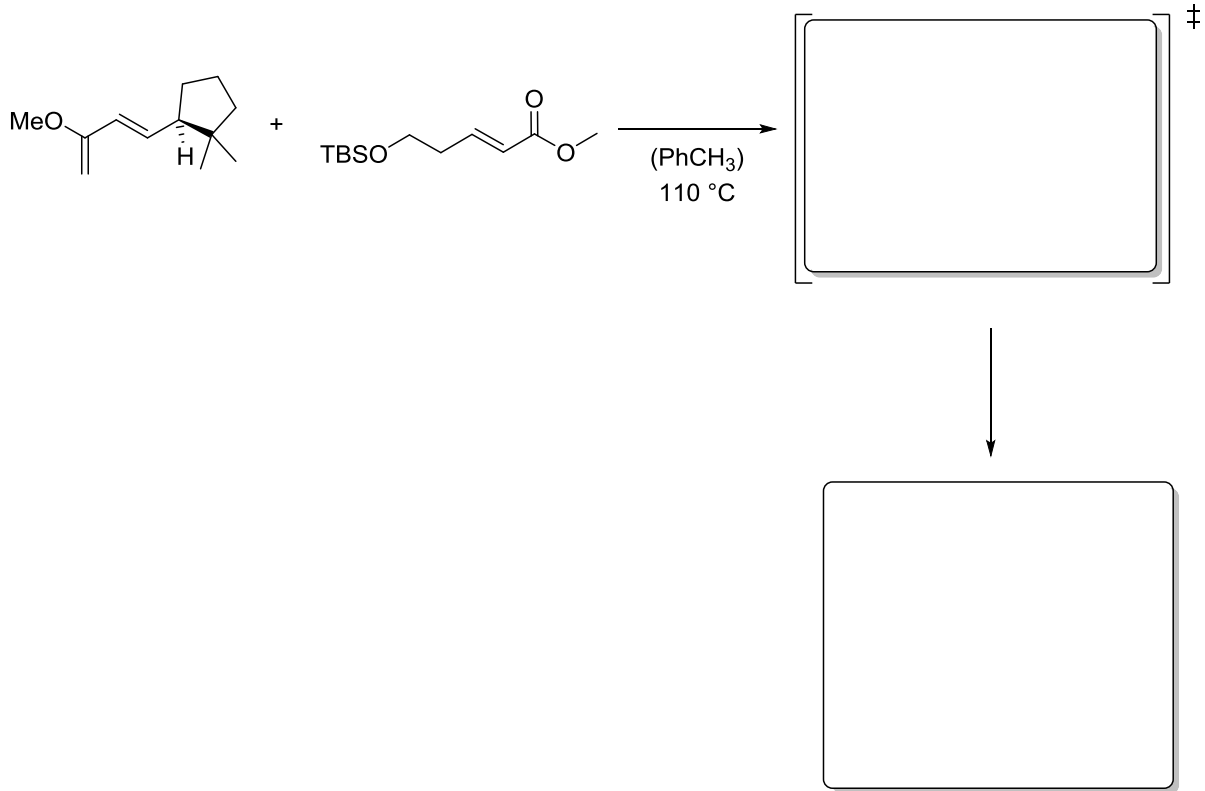
Aufgabe 3 (9 Punkte)

Bei der Umsetzung von (*S*)-2-(*N,N*-Dibenzylamino)propanal (**A**) mit Methyllithium und anschließender Aufarbeitung erhält man die Produkte **B** und **C** im Verhältnis 91 zu 9. Verwendet man dagegen MeTiCl_3 statt MeLi , so erhält man **B** und **C** im Verhältnis 6 zu 94. Geben Sie die Strukturformeln von **B** und **C** an und erläutern Sie die hohe Selektivität indem Sie die reaktive Konformation (inklusive Angriff des Nucleophils) vervollständigen. Nennen Sie den Namen des zugrundeliegenden Modells. (Anmerkung: Produkte müssen mit der längsten Kohlenstoffkette in einer Ebene gezeichnet werden.)



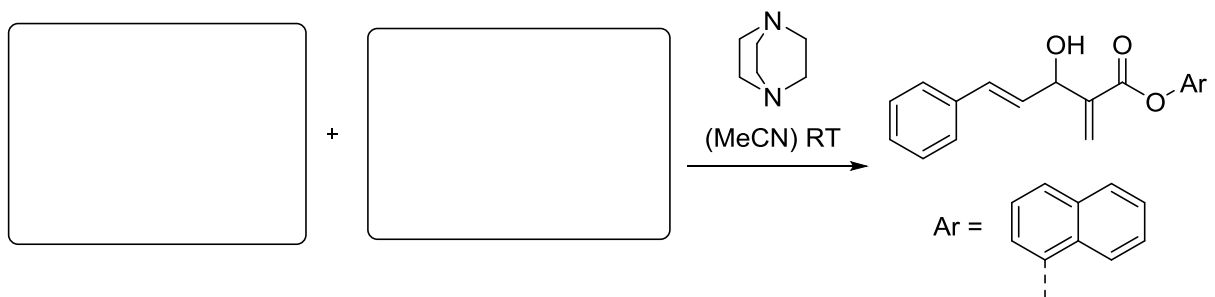
Aufgabe 4 (7 Punkte)

Geben Sie das Produkt der Reaktion an und zeichnen Sie einen geeigneten Übergangszustand in dem alle für diese Reaktion notwendigen Selektivitäten dargestellt sind. Die Stereokontrolle erfolgt durch 1,3-Allylspannung.



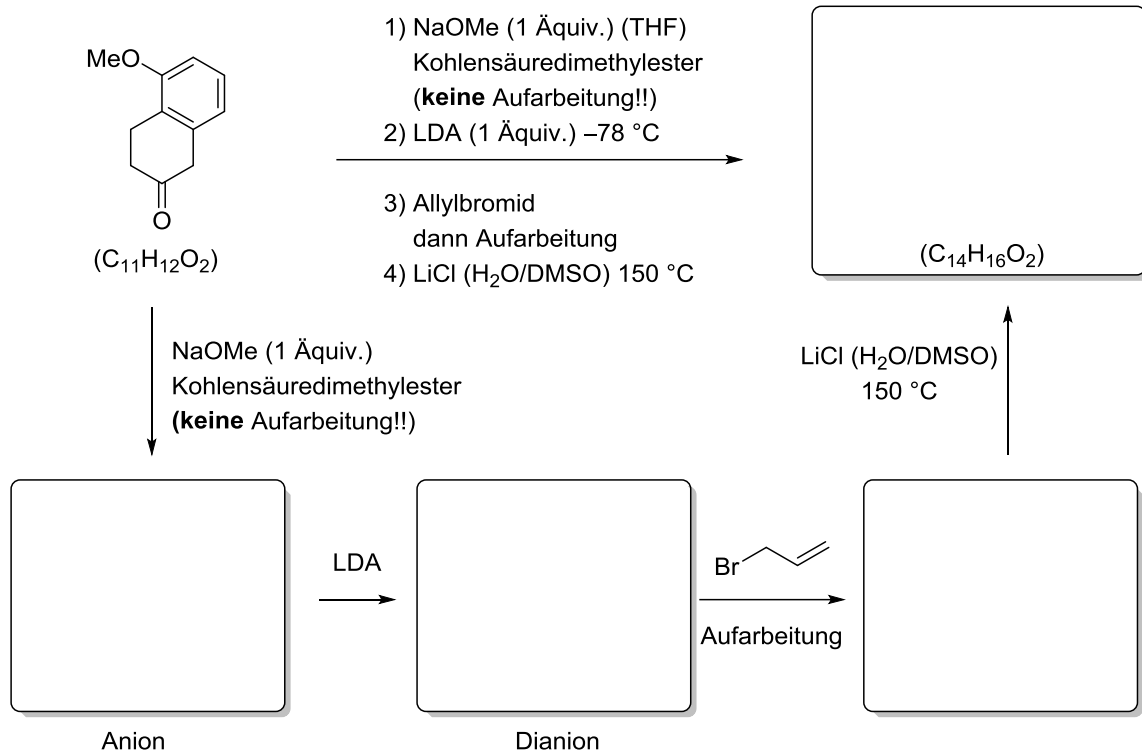
Aufgabe 5 (4 Punkte)

Im Folgenden sehen Sie das Produkt einer bekannten Namensreaktion. Überlegen Sie sich für das gewünschte Produkt die gesuchten Edukte.



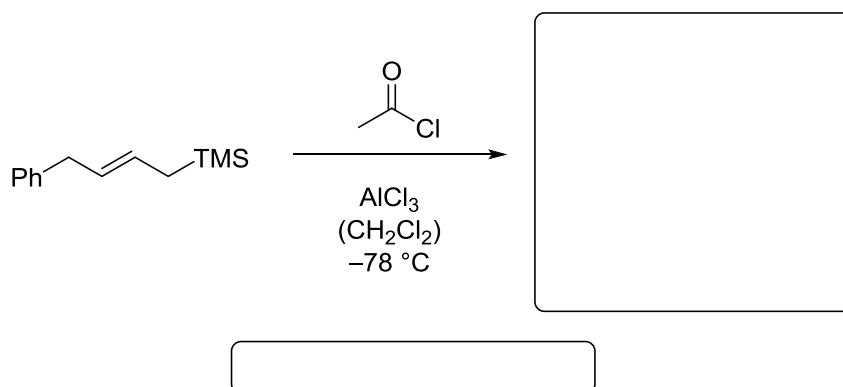
Aufgabe 6 (8 Punkte)

Geben Sie das Hauptprodukt und drei wichtige Zwischenstufen der folgenden Umsetzung an.
Tipp: Beachten Sie unbedingt, dass im ersten Schritt keine Aufarbeitung nach der Umsetzung durchgeführt wurde. Im letzten Schritt der Umsetzung entweicht ein Gas.



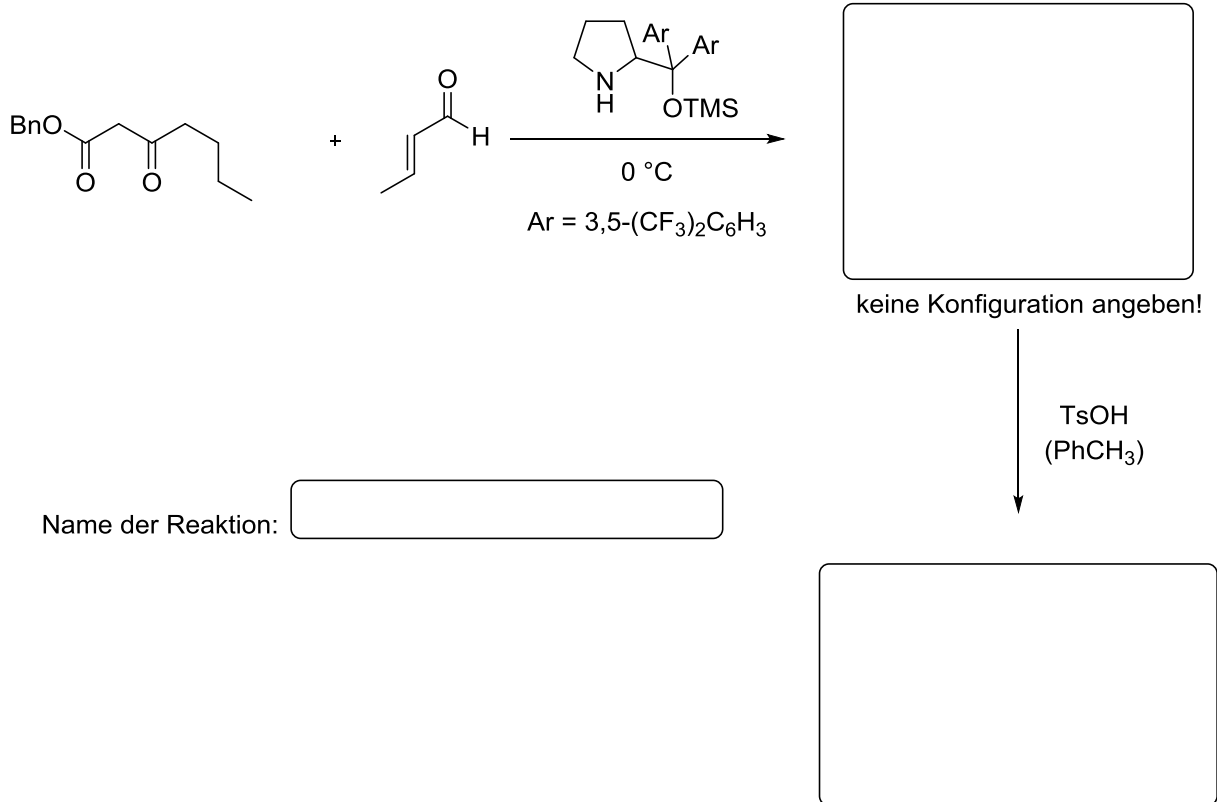
Aufgabe 7 (3 Punkte)

Angegeben ist ein Allylsilan, welches mit einem Säurechlorid und einer Lewis-Säure reagiert.
Zeichnen Sie das gewünschte Produkt. Welcher Effekt ist für die Produktbildung entscheidend?



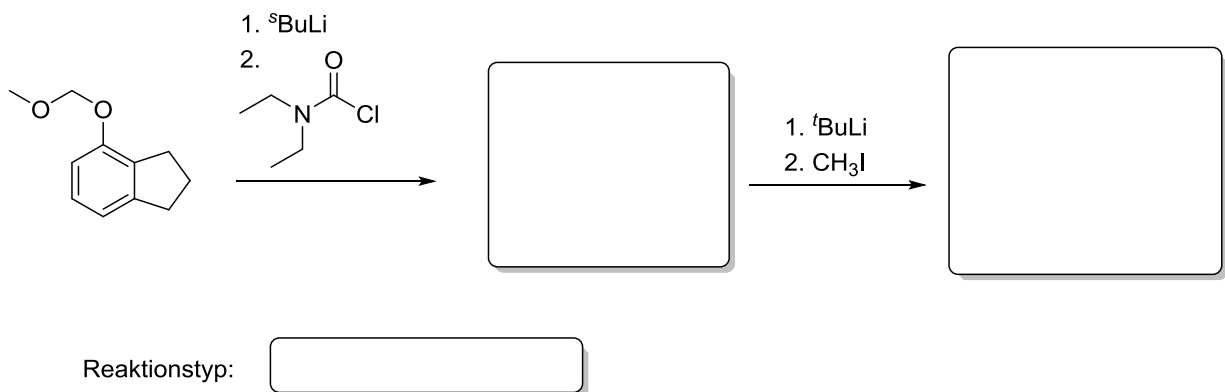
Aufgabe 8 (5 Punkte)

In der Totalsynthese von Favcettimin spielt die folgende Cyclisierungsreaktion eine wichtige Rolle. Welche Namensreaktion ist hier gemeint? Zeichnen Sie das Intermediat der Michael-Addition sowie das entsprechende Cyclisierungsprodukt.



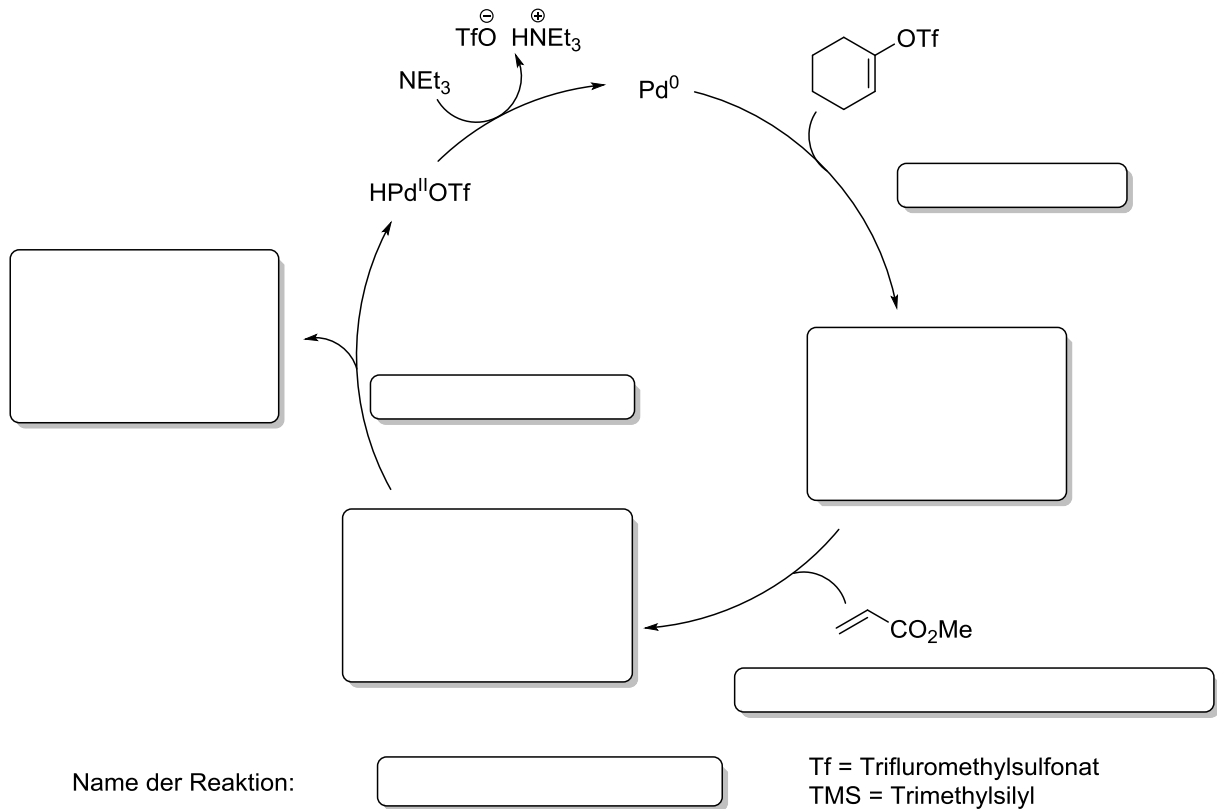
Aufgabe 9 (5 Punkte)

Fredericamycin ist eine aromatische Verbindung, die 1981 aus dem Bakterium *Streptomyces griseus* extrahiert wurde. Es ist ein starkes Antibiotikum und Antitumormittel, welches erstmals 1981 im Labor synthetisch hergestellt wurde. Geben Sie den Reaktionstyp und die Produkte der ersten Stufen der Totalsynthese von Fredericamycin an.



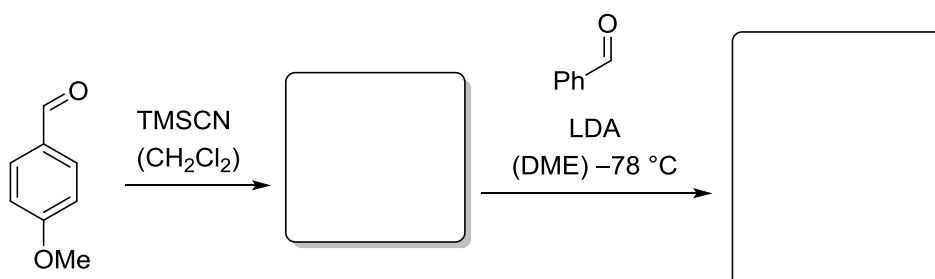
Aufgabe 10 (9 Punkte)

Ergänzen Sie folgenden Mechanismus wie folgt: in die kleinen Kästchen die Art der Transformation und in die großen Kästchen das jeweilige Intermediat/Produkt. Wie nennt man diese Pd-katalysierte Reaktion?



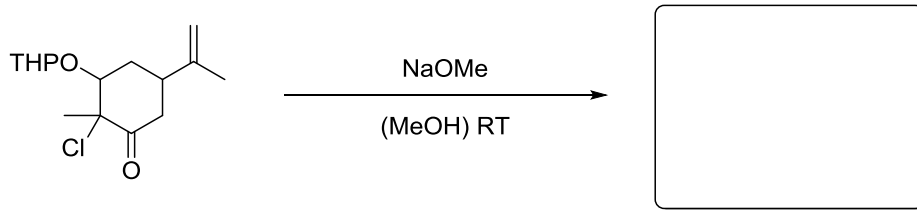
Aufgabe 11 (4 Punkte)

Bei der nachfolgenden Synthese wurde eine Umpolung der Carbonylgruppe durch den Einsatz von Trimethylsilylcyano erreicht. Vervollständigen Sie die Reaktionssequenz.



Aufgabe 12 (5 Punkte)

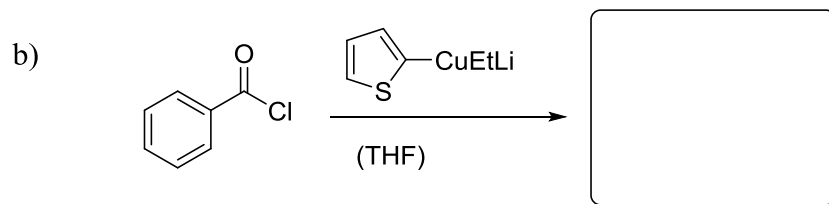
Wenn das Tetrahydropyranyl(THP)-geschützte Chlorhydrin des Carbons mit Natriummethanolat in Methanol bei Raumtemperatur versetzt wird, findet eine Umlagerung statt. Geben Sie den Namen der Umlagerung sowie das Reaktionsprodukt an, und erläutern Sie den Mechanismus anhand von **zwei** geeigneten Zwischenstufen.



Namensreaktion:

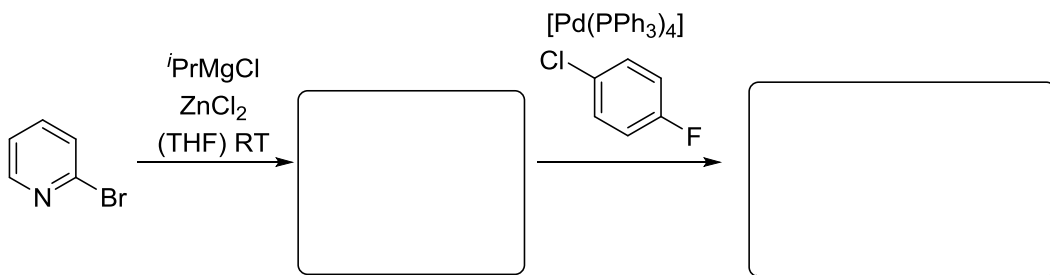
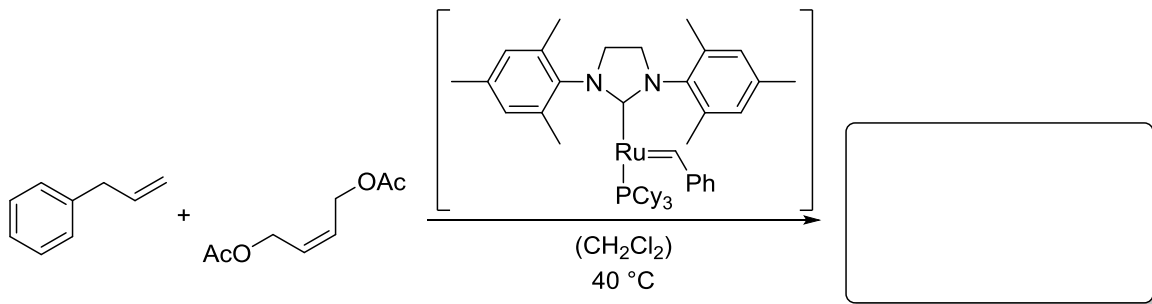
Aufgabe 13 (4 Punkte)

Zu den am häufigsten eingesetzten Organokupfer-Reagenzien zählen Lithiumdialkylcuprate. Beschreiben Sie deren Bildung und das Reaktionsprodukt der folgenden Umsetzung.

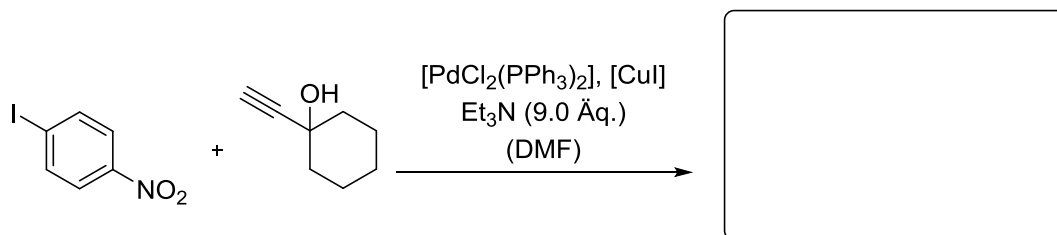


Aufgabe 14 (17 Punkte)

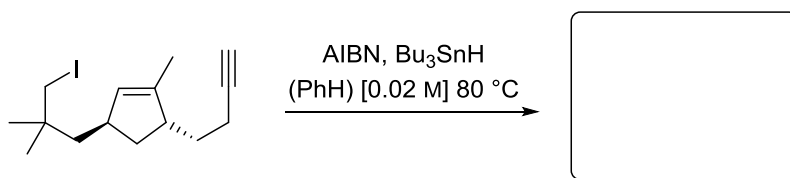
Ergänzen Sie – wo gefordert unter Berücksichtigung der Konfiguration – die folgenden Reaktionen. Geben sie die fehlenden Zwischenstufen, Reagenzien und Endprodukte an.



Name der Reaktion:



Name der Reaktion:



Konfiguration!

