

# Organische Chemie III

Sommersemester 2010 – Technische Universität München

## Klausur am 11.06.2010

---

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

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

Studiengang  Chemie Dipl. ....  
 Chemie Bachelor (Eigenhändige Unterschrift)

---

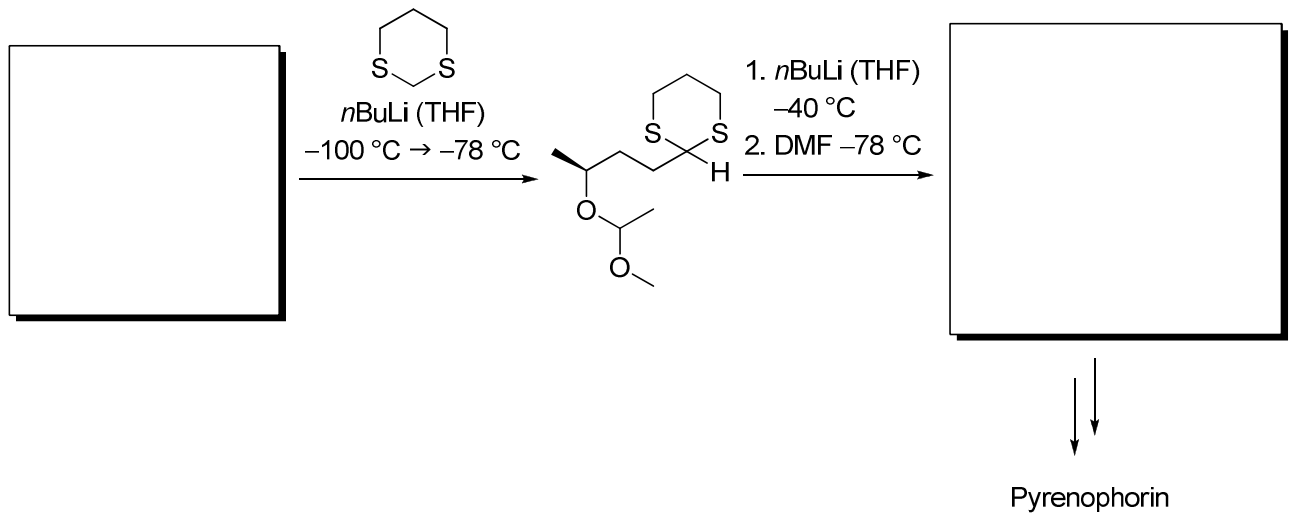
### Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt 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	Σ
3	5	12	7	4	6	12	8	5	8	10	20	100

### Aufgabe 1 (3 Punkte)

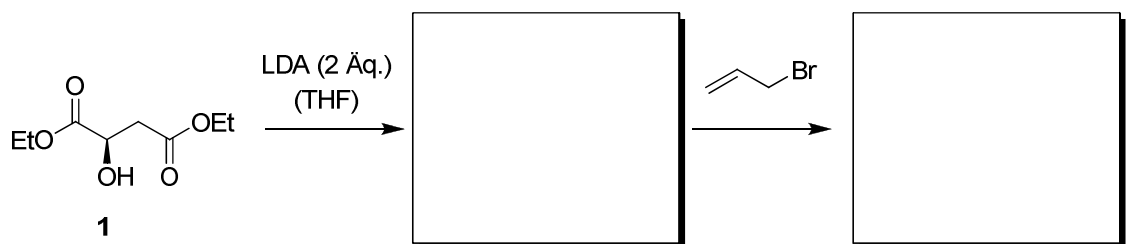
Die Synthese des Fungizids Pyrenophorin verläuft über die abgebildete Reaktionssequenz. Ergänzen Sie das fehlende Edukt und die Zwischenprodukte.



### Aufgabe 2 (5 Punkte)

Welches Hauptprodukt entsteht bei der Umsetzung von (*R*)-Äpfelsäurediethylester (**1**) mit zunächst zwei Äquivalenten LDA in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließender Zugabe von einem Äquivalent Allylbromid? Erklären Sie die Absolutkonfiguration des Produkts anhand einer geeigneten Zwischenstufe.

Welcher Effekt beeinflusst diese Absolutkonfiguration? (1 Punkt)

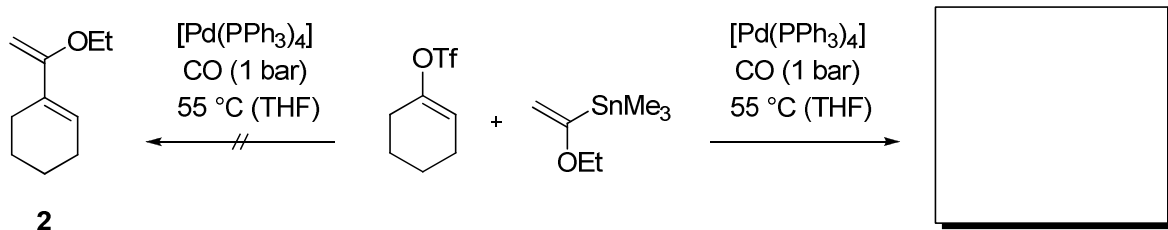


(4 Punkte)

### Aufgabe 3 (12 Punkte)

a) Geben Sie anhand einer willkürlich gewählten Reaktion den Katalysezyklus einer *Negishi*-Kreuzkupplung zwischen einem Vinyljodid und einem Metallorganyl an. Benennen Sie die einzelnen Teilschritte des Katalysezyklus und geben Sie die jeweiligen Oxidationsstufen des Palladiums an. (9 Punkte)

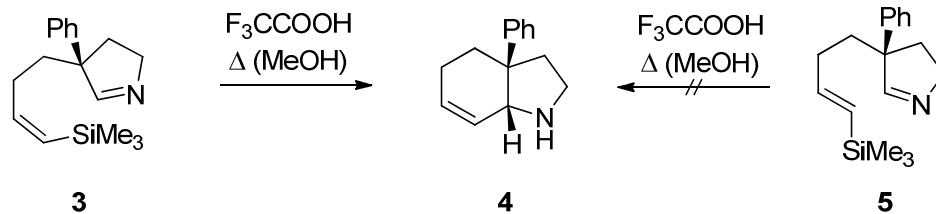
b) Welches Produkt erwarten Sie für folgende Umsetzung? (2 Punkte)



c) Das direkte Kreuzkuppelungsprodukt **2** wurde unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Welchen kinetischen Rückschluss können Sie aus diesem Ergebnis auf den Katalysezyklus dieser Kreuzkupplung ziehen? (1 Punkt)

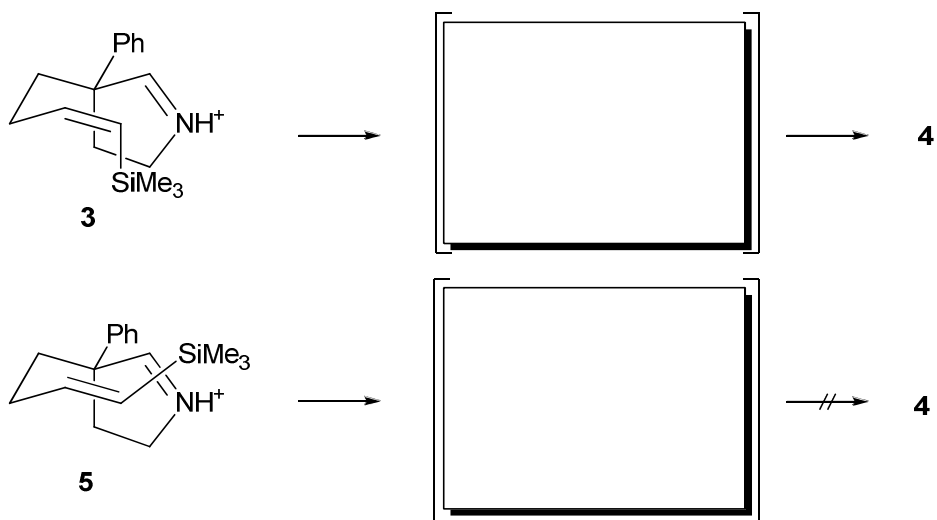
#### Aufgabe 4 (7 Punkte)

In der säureinduzierten Cyclisierung des (*Z*)-Vinylsilans **3** wird das Hexahydroindol **4** gebildet. Die analoge Umsetzung des (*E*)-Vinylsilans **5** führt nicht zu einer Cyclisierung, sondern lediglich zur Protodesilylierung.



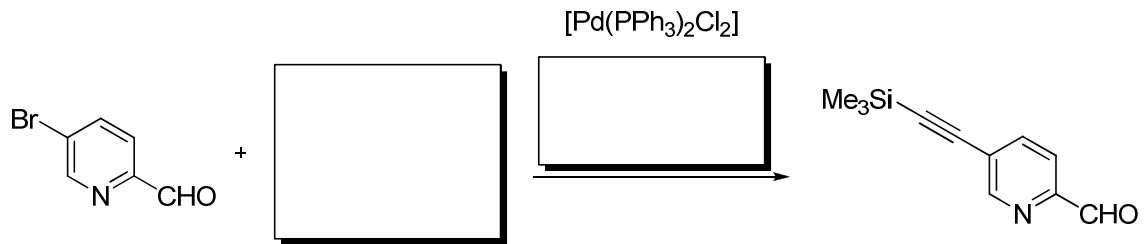
Erklären Sie anhand geeigneter Intermediate, warum unter diesen Reaktionsbedingungen nur das (*Z*)-Vinylsilan **3** zum Cyclisierungsprodukt **4** reagiert, während das entsprechende (*E*)-Vinylsilan **5** keine Cyclisierung eingeht. (6 Punkte)

Mit welchem Stichwort kann man die Reaktivität beschreiben? (1 Punkt)



### Aufgabe 5 (4 Punkte)

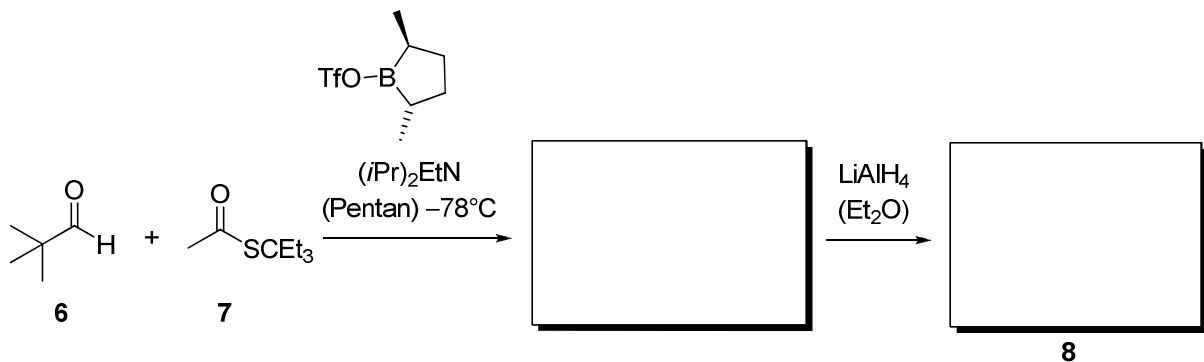
a) Geben Sie ein sinnvolles Reagenz und geeignete Reaktionsbedingungen an, um das folgende Produkt durch eine Pd-katalysierte Reaktion zu erhalten. (3 Punkte)



Name der Reaktion: (1 Punkt)

### Aufgabe 6 (6 Punkte)

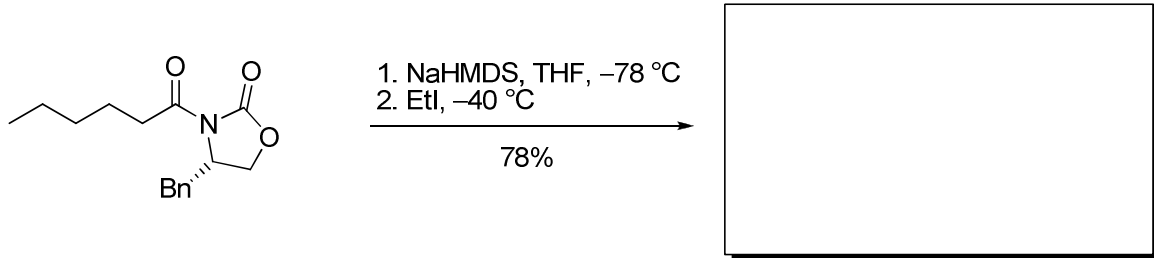
a) Die Verbindung **8** lässt sich in zwei Stufen ausgehend von Pivaloylaldehyd (**6**) und dem Thiolester **7** synthetisieren. Geben Sie die fehlenden Produkte an. (3 Punkte)



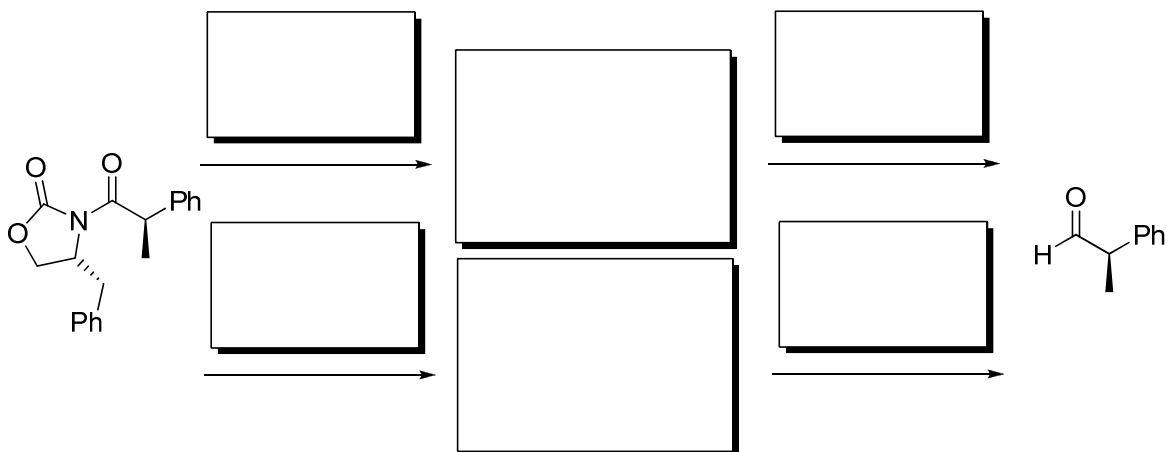
b) Zeichnen Sie den Übergangszustand für die erste (enantioselektive!) Reaktion. (3 Punkte)

**Aufgabe 7 (12 Punkte)**

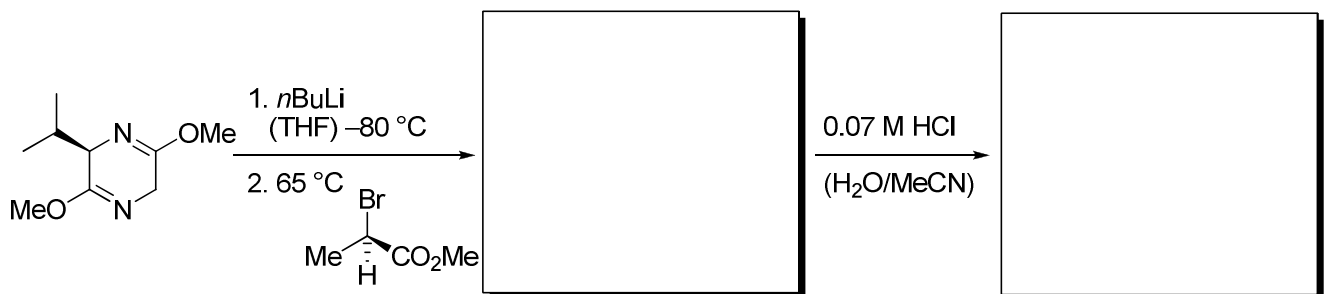
a) Ein entscheidender Schritt bei der Totalsynthese von Dihydroplakortin ist die diastereoselektive Enolalkylierung nach *Evans*. Vervollständigen Sie das Schema unter Berücksichtigung der Stereoselektivität. (2 Punkte)



b) Es existieren unterschiedliche Methoden, ein *Evans*-Auxiliar abzuspalten. Zeigen Sie zwei Möglichkeiten, wie man in einer zweistufigen Sequenz den entsprechenden Aldehyd erhält. (6 Punkte)

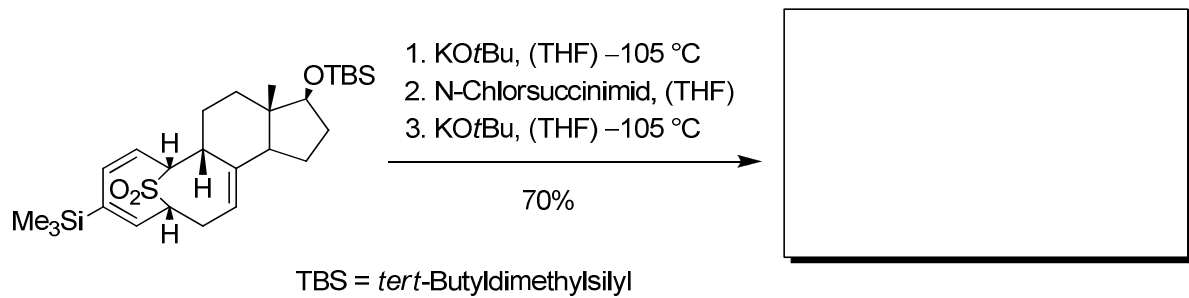


c) Ein weiteres Auxiliar für Substitutionsreaktionen wurde von *U. Schöllkopf* entwickelt. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema unter Berücksichtigung der Stereoselektivität. (4 Punkte)



### Aufgabe 8 (8 Punkte)

a) Geben Sie das Hauptprodukt dieser, in der Totalsynthese von (+)-Östradiol vorkommenden Reaktionssequenz an. (2 Punkte)



b) Formulieren sie einen plausiblen Mechanismus mit zwei Zwischenstufen. (4 Punkte)

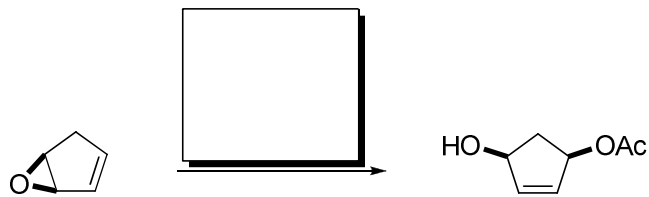
Welches Gas entsteht im letzten Schritt? (1 Punkt)

Wie heißt die zugrunde liegende Reaktion? (1 Punkt)

**Aufgabe 9 (5 Punkte)**

Wie kann man folgende Umsetzung regioselektiv und stereospezifisch durchführen?

(2 Punkte)

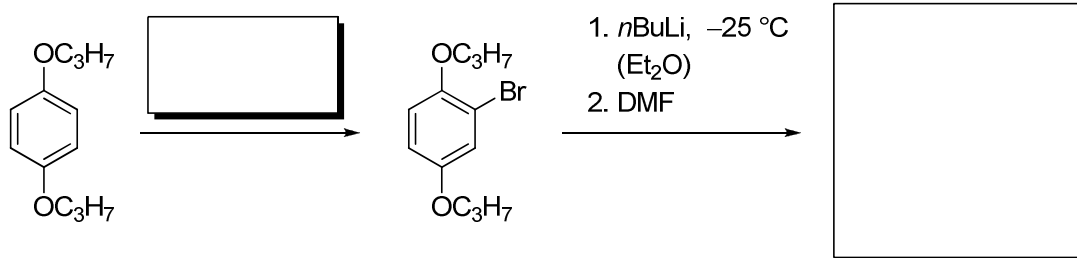


Geben Sie einen Mechanismus zu dieser Reaktion an. Erklären Sie insbesondere, warum nur das gezeigte Produkt gebildet wird. (3 Punkte)



### Aufgabe 10 (8 Punkte)

a) Obwohl es verschiedenste Methoden gibt, Aromaten zu formylieren, ist es nicht immer leicht, die Formylgruppe auf direktem Weg einzuführen. Dieses Problem kann durch eine Zweistufensequenz umgangen werden. Ergänzen Sie das Reaktionsschema.

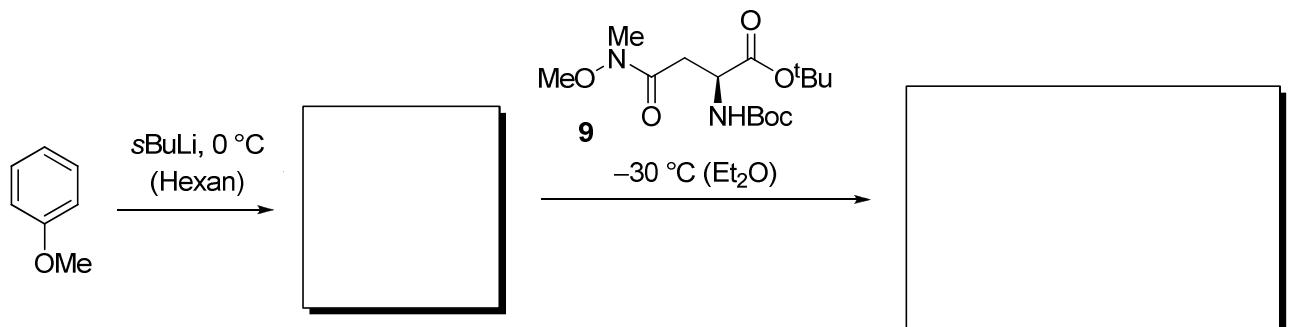


(3 Punkte)

Welcher Reaktionstyp tritt bei Behandlung des bromierten Aromaten mit *n*BuLi auf?

(1 Punkt)

b) Die Umsetzung von Alkyllithium- oder Alkylmagnesium-Verbindungen mit Carbonsäureestern liefert die entsprechenden Alkohole. Möchte man zum Keton gelangen, so kann man beispielsweise eine Verbindung wie **9** verwenden.

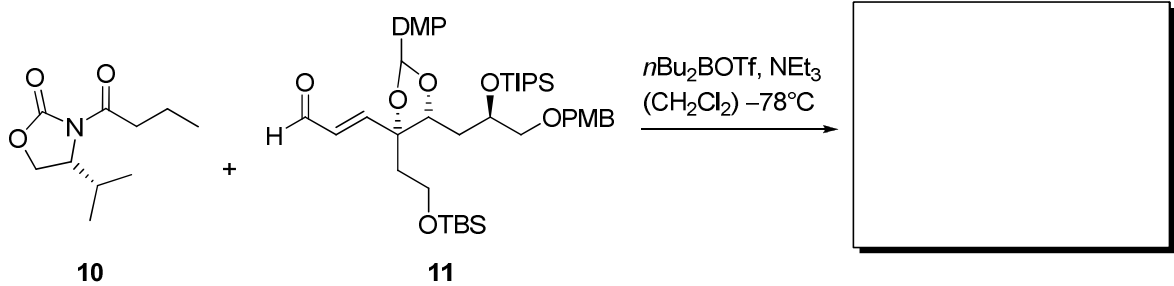


Anmerkung: Das erste Nucleophil wird im Überschuss eingesetzt. (3 Punkte)

Mit welchem Überbegriff werden Derivate des Typs **9** bezeichnet, die nach nucleophilem Angriff und wässriger Aufarbeitung das entsprechende Keton liefern? (1 Punkt)

### Aufgabe 11 (10 Punkte)

a) Die Totalsynthese des Naturstoffs Phospholactomycin A von *Koert et al.* beinhaltet u. a. eine stereoselektive Aldolreaktion des Oxazolidinons **10** mit dem Aldehyd **11** als Schlüsselschritt. Welches Produkt wird gebildet? (Relativ- und Absolutkonfiguration beachten!) (2 Punkte)



TIPS = Triisopropylsilyl, PMB = Paramethoxybenzyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, DMP = 3,4-Dimethoxyphenyl

b) Zeichnen Sie den Übergangszustand für diese Umsetzung! (3 Punkte)

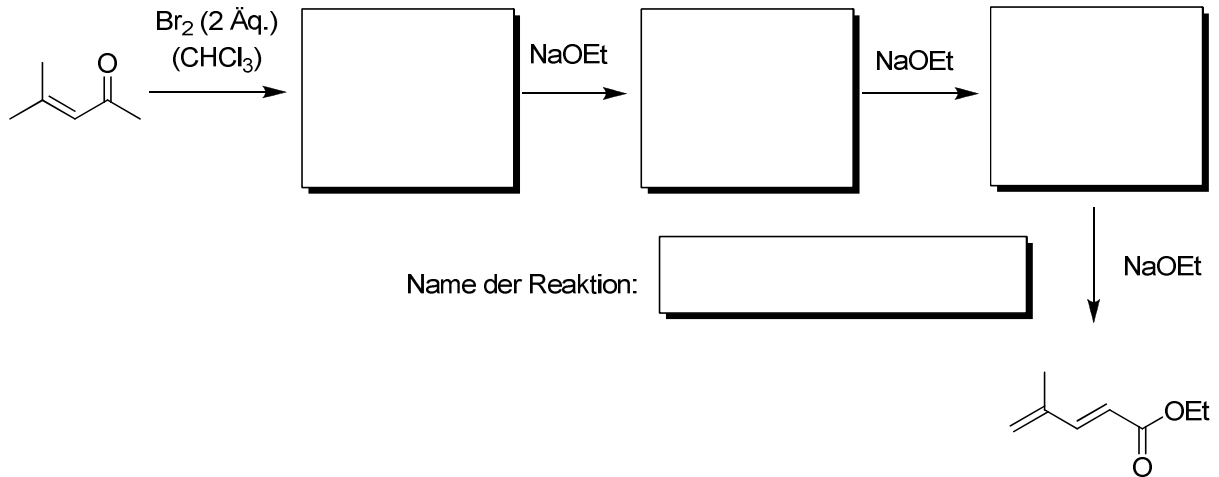
Mit welchem Stichwort kann man die Orientierung des Auxiliars beschreiben? (1 Punkt)

c) Wie kann man **10** ausgehend von D-Valin herstellen? (4 Punkte)

### Aufgabe 12 (20 Punkte)

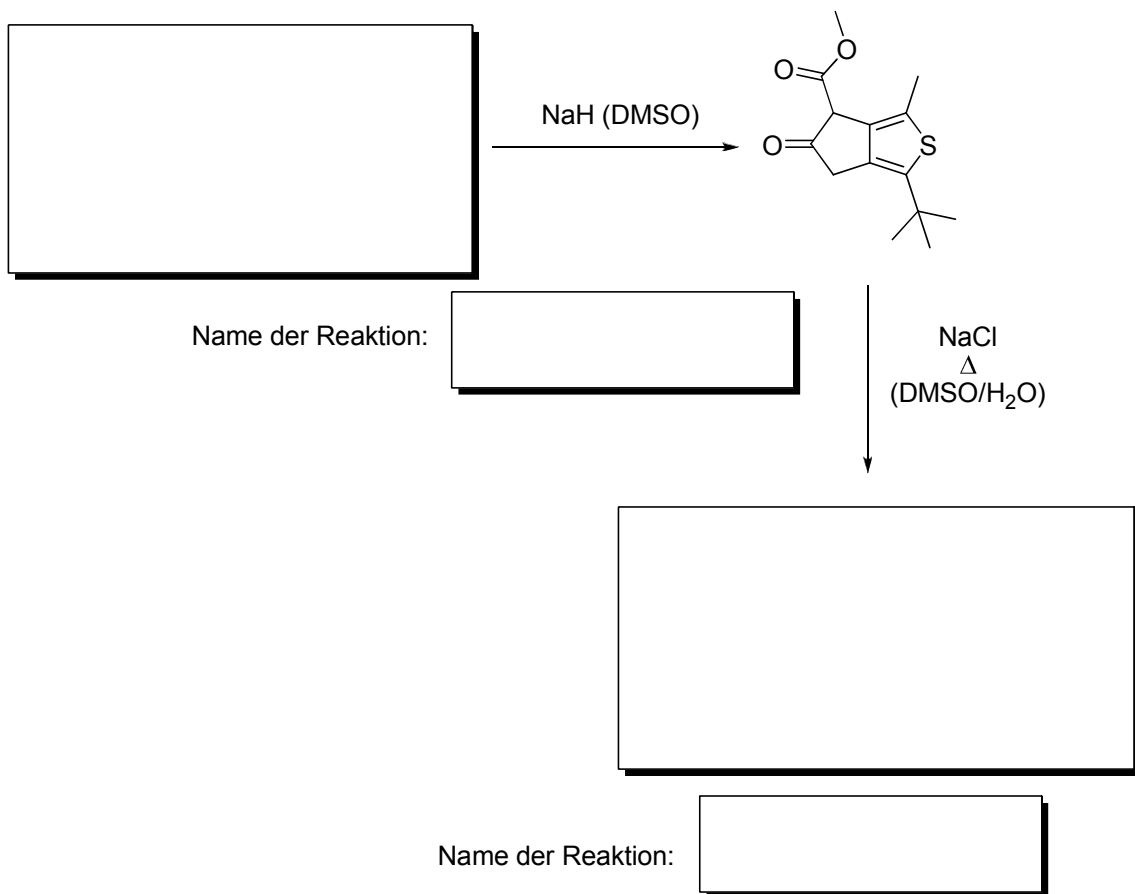
Vervollständigen Sie die Reaktionsschemata.

a)



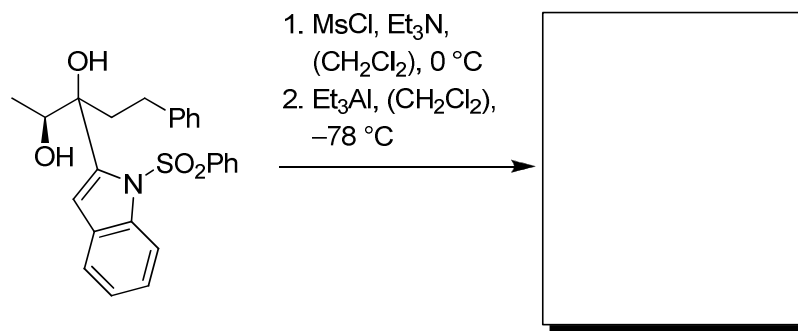
(4 Punkte)

b)



(5 Punkte)

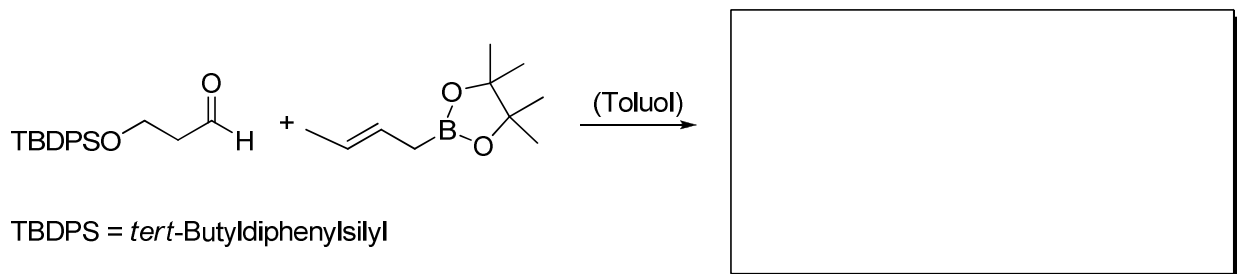
d)



Name der Reaktion:

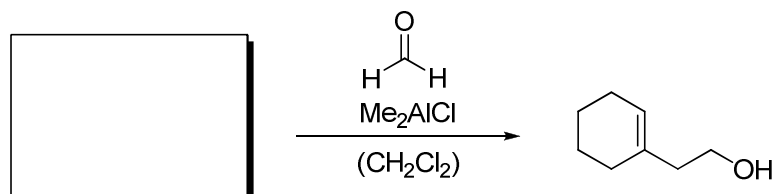
(3 Punkte)

e)



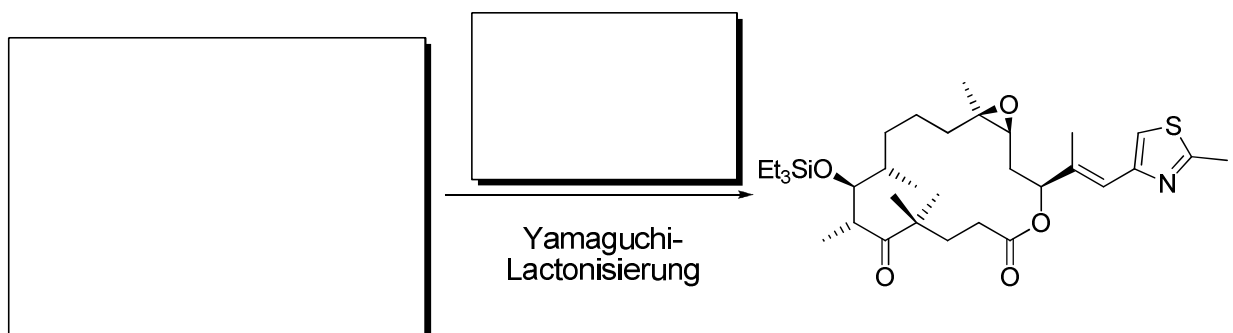
(2 Punkte)

f)



(2 Punkte)

g) Kürzen Sie das Substratmolekül in geeigneter Weise ab (anhand des Produkts markieren)



(4 Punkte)