

# Organische Chemie III

Sommersemester 2012 – Technische Universität München

## Klausur am 01.08.2012

---

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

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

Studiengang  Chemie Bachelor .....

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

---

### Hinweise zur Klausur:

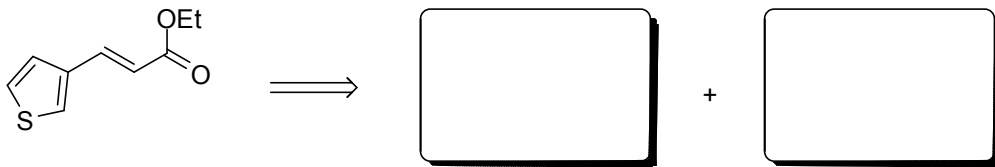
1. Die Klausur besteht aus insgesamt 12 Blättern (Deckblatt plus 11 Aufgabenblätter). Bitte kontrollieren Sie sofort, ob die Klausurunterlagen vollständig sind.
2. Es dürfen nur die vordruckten Bögen (einschließlich Rückseite) genutzt werden. Antworten sind zu kennzeichnen, sonst werden sie nicht bewertet. *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
10	6	4	6	7	7	11	8	5	12	7	5	5	7	100

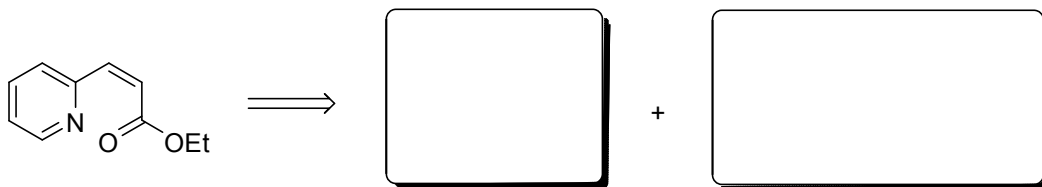
### Aufgabe 1 (10 Punkte)

Ergänzen Sie die Retrosyntheschemata der folgenden Olefinierungsreaktionen! Achten Sie bei Ihrer Wahl gegebenenfalls auf die richtige Stereoselektivität der Reaktion. Bei mehreren Möglichkeiten genügt ein Vorschlag.

a)



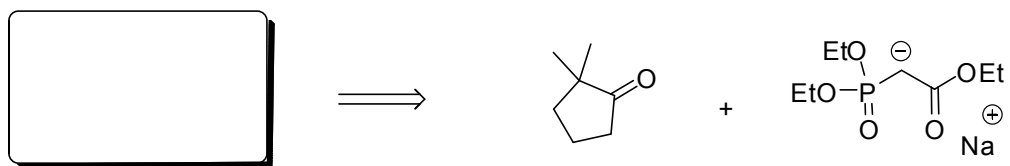
b)



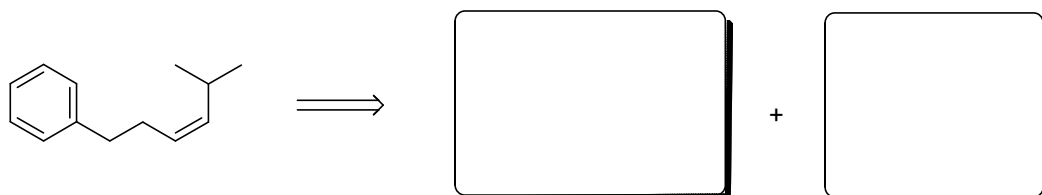
c)



d)

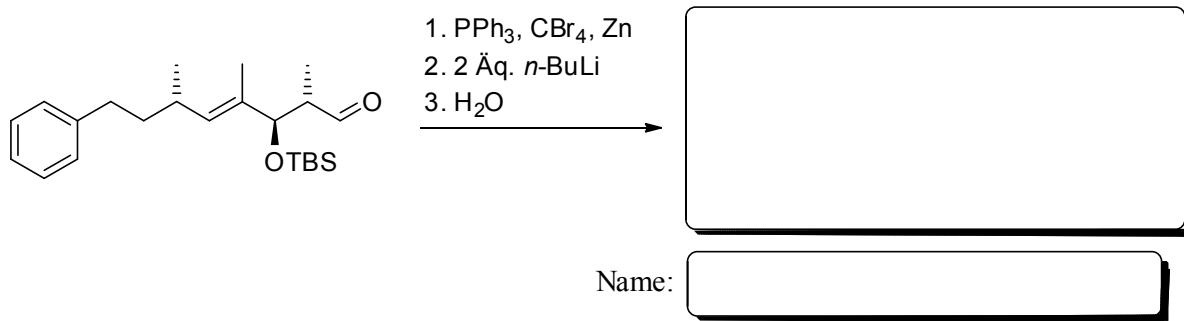


e)



### Aufgabe 2 (6 Punkte)

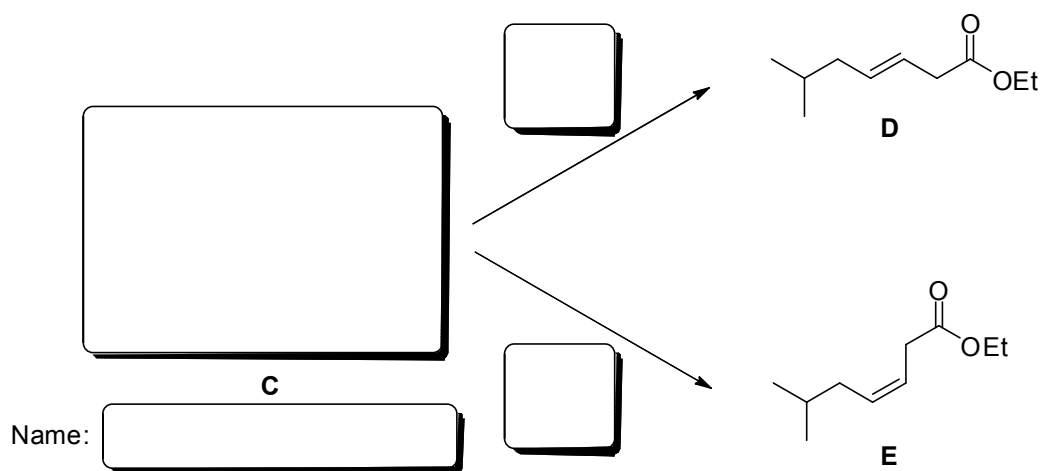
Die folgende Reaktion kommt in einer Synthese von 6,7-Dehydrostipiamid zum Einsatz. Ergänzen Sie das Reaktionsschema, geben Sie den Namen der Reaktionssequenz an und erklären Sie den Mechanismus beider Teilreaktionen der zweistufigen Sequenz! *Hinweis:* Die Bildung des Ylids muss nicht erklärt werden!



Mechanismus:

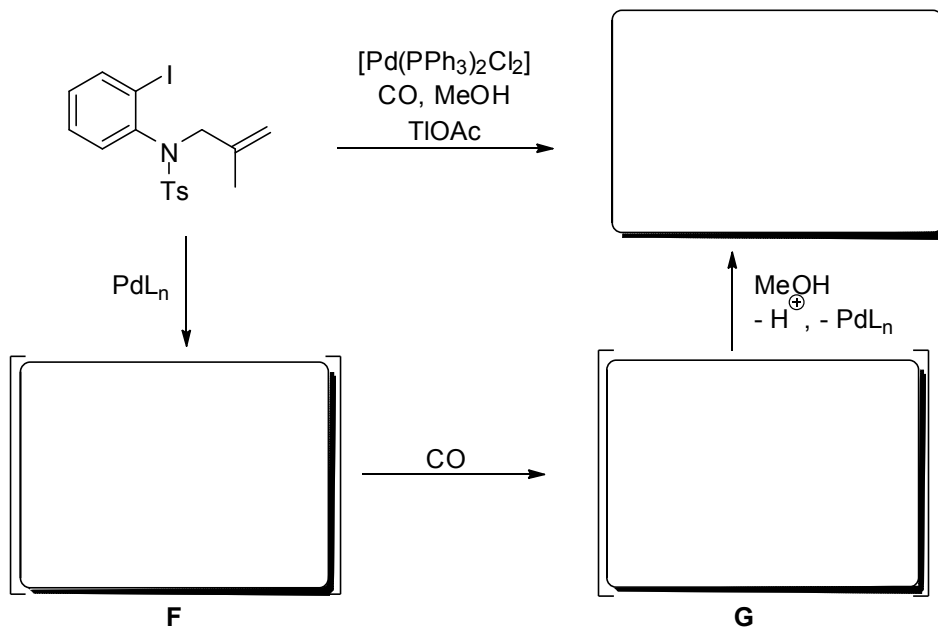
### Aufgabe 3 (4 Punkte)

Die beiden gezeigten Olefine **D** und **E** sind durch zwei unterschiedlich geführte Eliminierungen, ausgehend vom selben Startmaterial **C**, zugänglich. Wie sieht **C** aus? Ergänzen Sie die Bedingungen! Wie heißt diese Reaktion?



#### Aufgabe 4 (6 Punkte)

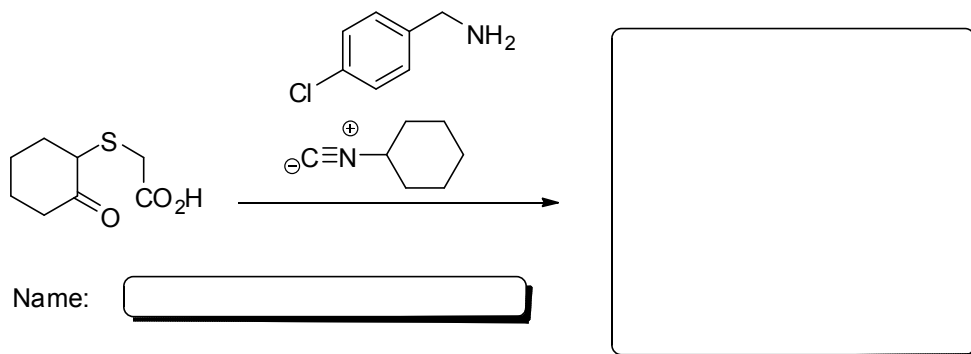
Mit Hilfe eines Palladium(0)-Katalysators wird das unten gezeigte Anilinderivat zum Intermediat **F** cyclisiert, das keine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung eingehen kann. Stattdessen wird zunächst Kohlenmonoxid insertiert (Intermediat **G**) und **G** anschließend durch Methanol abgefangen. Vervollständigen Sie die Reaktionssequenz! *Hinweis:* Bei dem Produkt handelt es sich um einen Methylester!



#### Aufgabe 5 (7 Punkte)

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen und geben Sie die Namen der Reaktionen an!

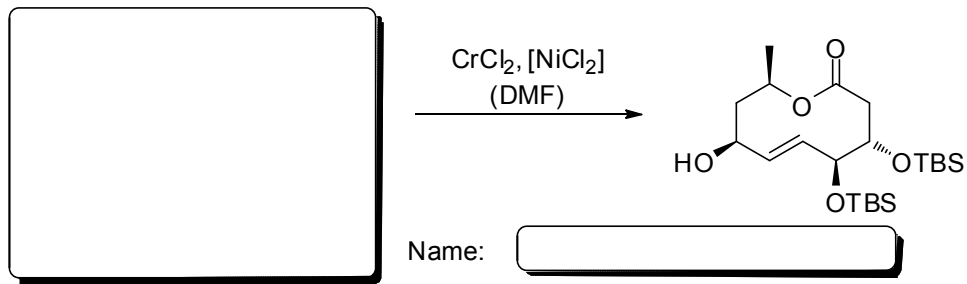
a) *Hinweis:* Vernachlässigen Sie hier die Relativkonfiguration des Produkts!



Name:

(4 Punkte)

b)

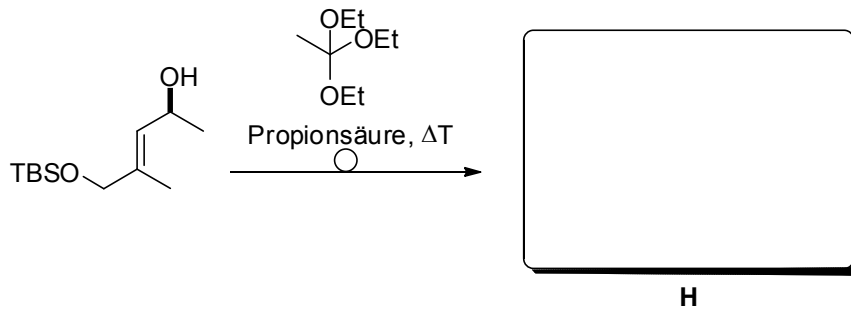


(3 Punkte)

**Aufgabe 6 (7 Punkte)**

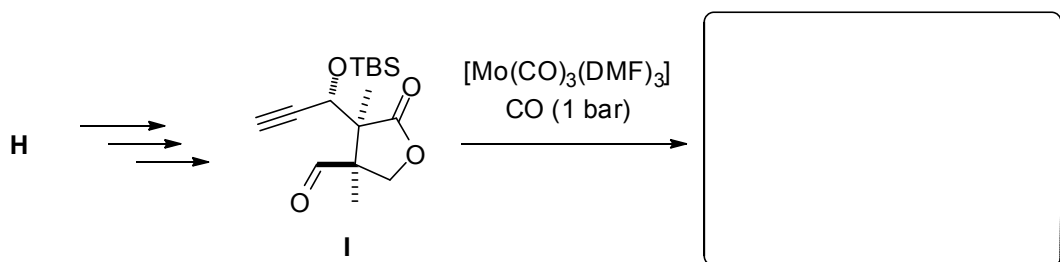
a) Geben Sie das Produkt **H** der folgenden Reaktion an! Erklären Sie die Konfiguration des Produkts anhand eines geeigneten cyclischen Übergangszustandes!

(5 Punkte)



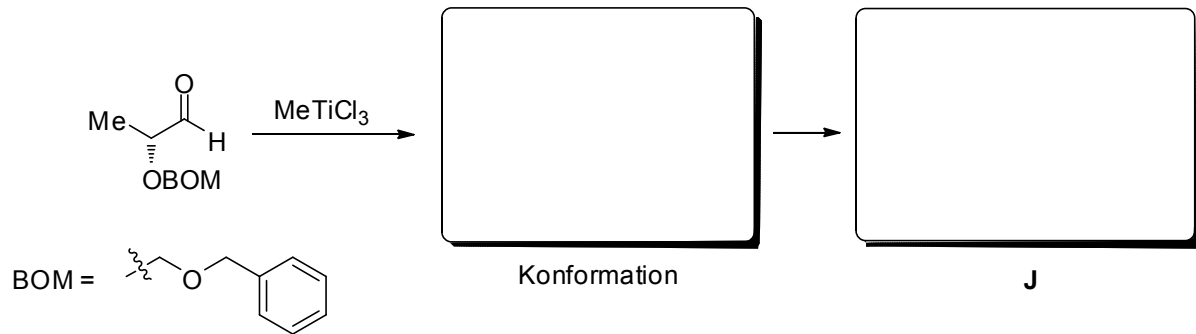
Struktur des cyclischen Übergangszustandes:

b) Nach Umwandlung von Verbindung **H** zu **I**, wird dieses in einer intramolekularen *Pauson-Khand*-Reaktion umgesetzt. Geben Sie das Produkt an, ohne dessen Relativkonfiguration zu berücksichtigen! *Hinweis*: In *Pauson-Khand*-Reaktionen können auch Aldehyde an Stelle von Alkenen eingesetzt werden. (2 Punkte)



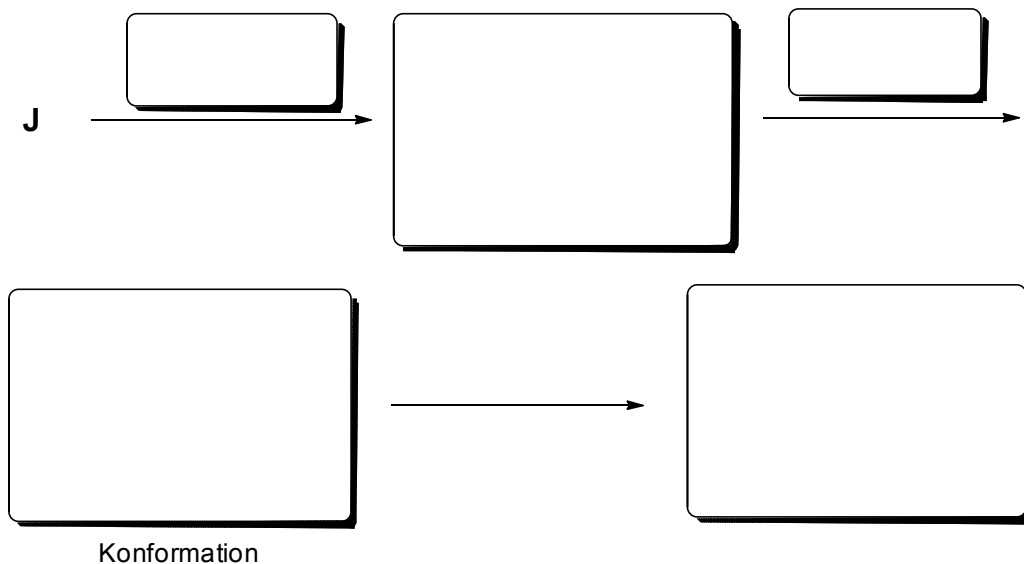
**Aufgabe 7 (11 Punkte)**

a) Der unten gezeigte Aldehyd wird mit Methyltitantrichlorid umgesetzt. Geben Sie die Konformation des Aldehyds unter diesen Reaktionsbedingungen an und entscheiden Sie anhand dessen, welches Diastereomer gebildet wird! (5 Punkte)



b) Wie kann, ausgehend von Produkt **J**, das zuvor gebildete Stereozentrum in zwei Reaktionsschritten invertiert werden? Nennen Sie geeignete Reagenzien und begründen sie Ihre Wahl, indem Sie die selektivitätsbestimmende Konformation angeben!

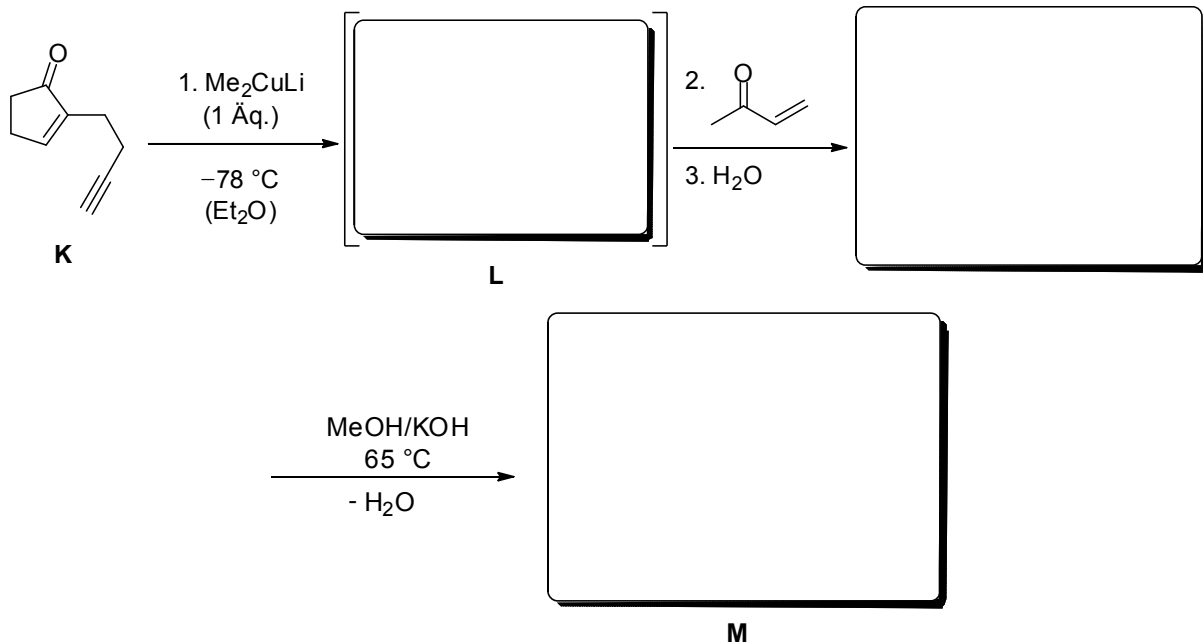
(6 Punkte)



### Aufgabe 8 (8 Punkte)

Analog einer Robinson-Anellierung kann das Cyclopentenon **K** in drei Stufen diastereoselektiv zum Bicyclus **M** umgesetzt werden.

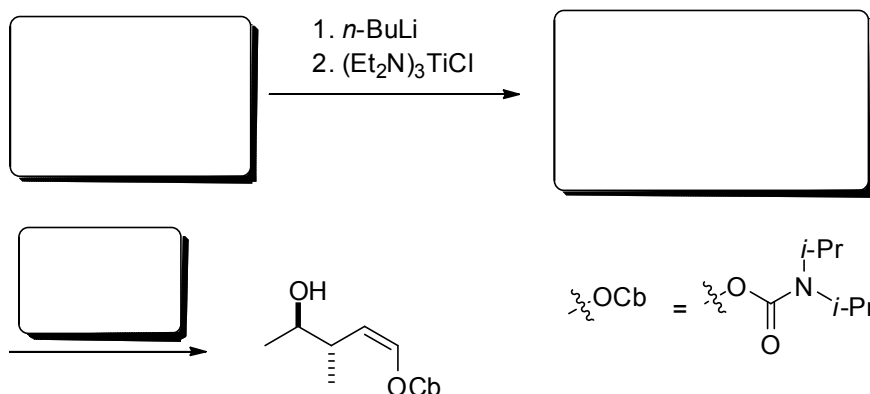
a) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema! *Hinweis:* Intermediat **L** wird nicht aufgearbeitet, sondern direkt mit Methylvinylketon umgesetzt. (7 Punkte)



b) Begründen Sie kurz, warum nur dieses Diastereomer gebildet wird! (1 Punkt)

### Aufgabe 9 (5 Punkte)

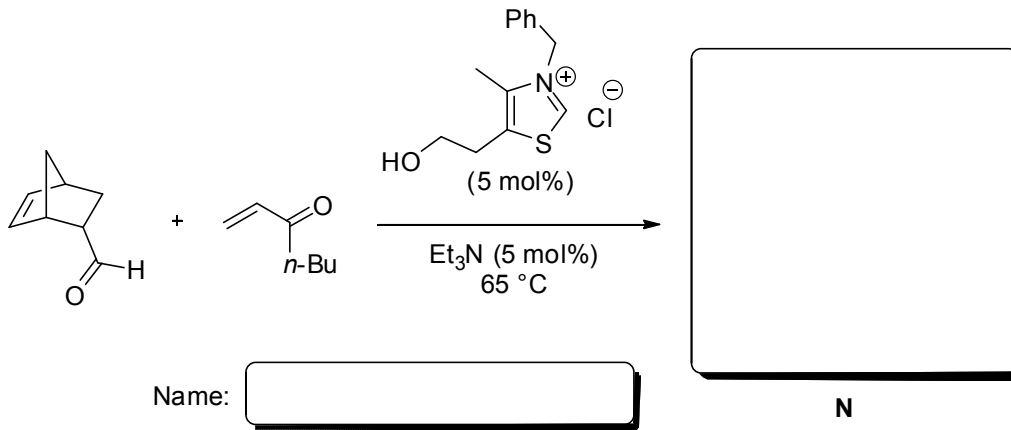
Vervollständigen Sie das Schema zur folgenden Homoaldolreaktion! Beachten Sie dabei die Konfiguration des Intermediats und des Edukts! *Hinweis:* Der Übergangszustand muss nicht gezeichnet werden!



### Aufgabe 10 (12 Punkte)

Nachfolgend ist die Totalsynthese des Alkaloids (+)-Monomorin I wiedergegeben. Einer der Schlüsselschritte ist eine Thiazoliumsalz-katalysierte Reaktion.

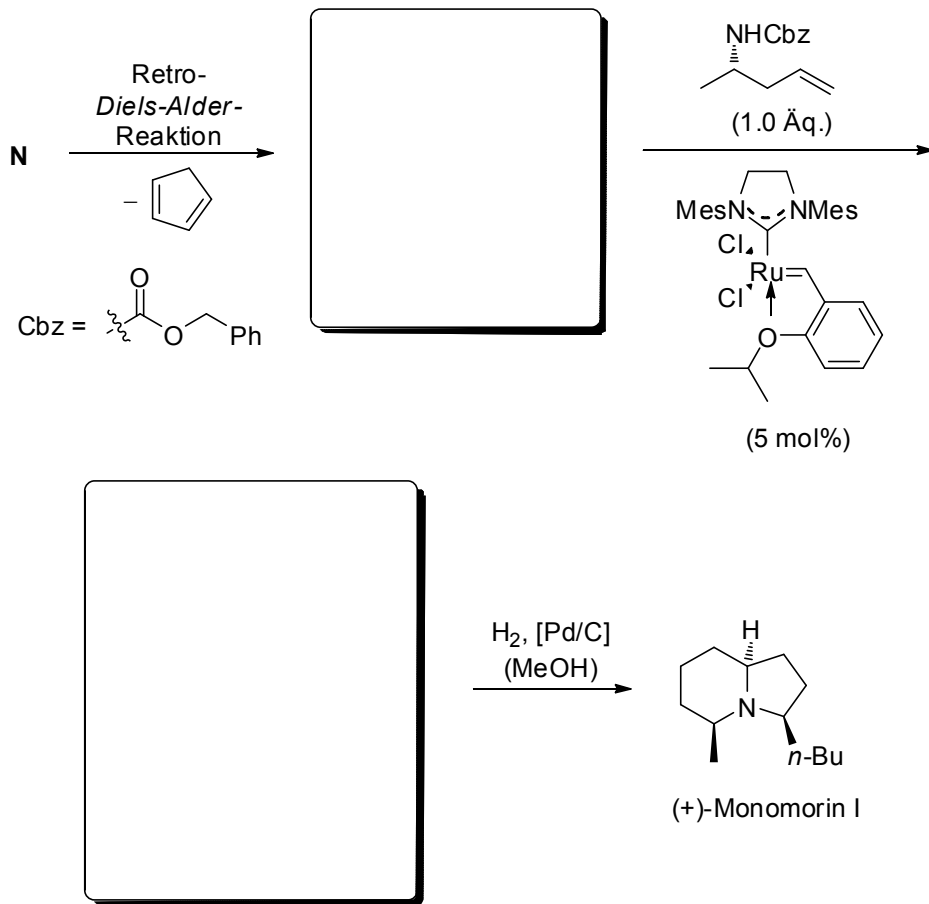
a) Geben Sie das Produkt **N** an und nennen Sie den Namen der Reaktion. (3 Punkte)



b) Skizzieren Sie den Mechanismus, nach dem diese Reaktion abläuft. (5 Punkte)

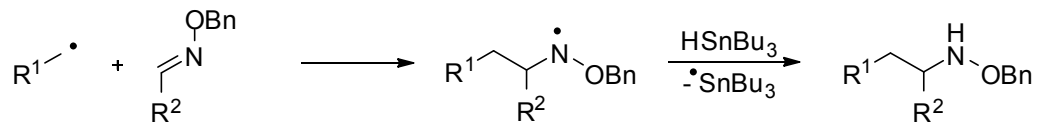


c) Das Produkt **N** wird anschließend in drei Schritten zum Naturstoff (+)-Monomorin I umgesetzt. Dabei wird nach einer Retro-*Diels-Alder*-Reaktion und anschließender Kreuzmetathese-Reaktion der Vorläufer für den Naturstoff erhalten. (4 Punkte)

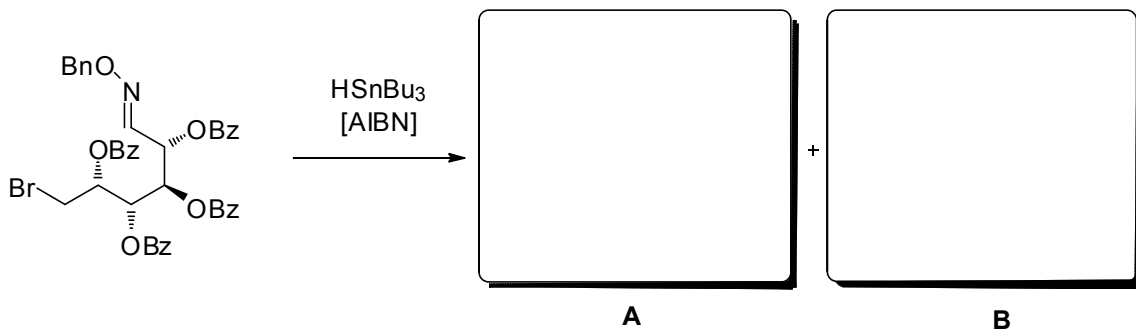


### Aufgabe 11 (7 Punkte)

In radikalischen Kettenreaktionen können Radikale nicht nur mit Alkenen, sondern auch mit Oximen aufgrund der Stabilität des entstehenden radikalischen Intermediats nach folgendem Mechanismus umgesetzt werden:



a) Geben Sie, ausgehend von diesem Hinweis, die beiden möglichen Diastereomere A und B an, die in der folgenden intramolekularen Reaktion entstehen können! (3 Punkte)

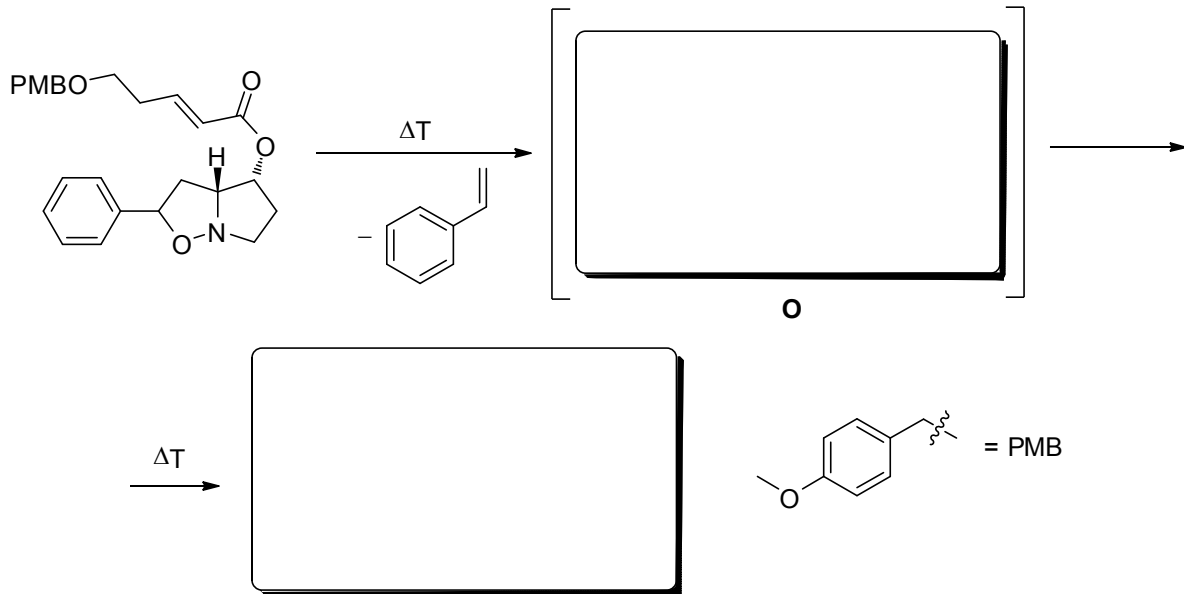


b) Zeichnen Sie die Konformation des bevorzugten, sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustands und entscheiden Sie mit dessen Hilfe, welches der Diastereomere bevorzugt gebildet wird! (4 Punkte)

Bevorzugtes Diastereomer: **A**                       oder                      **B**

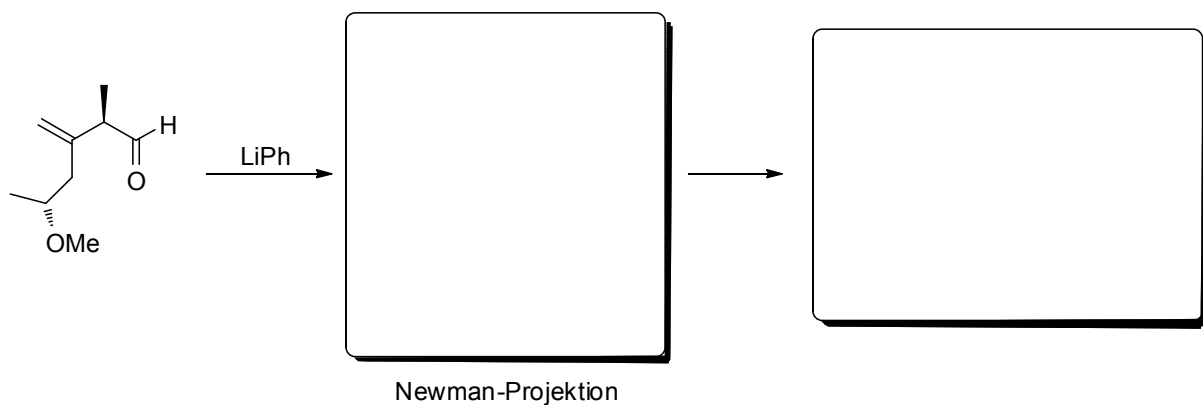
### Aufgabe 12 (5 Punkte)

Bei der thermisch induzierten Retro-Cycloaddition des angegebenen Edukts wird als Intermediat **O** ein Nitron erhalten, welches anschließend eine intramolekulare Cycloaddition eingeht. Geben Sie das Intermediat **O** und das Produkt mit der korrekten Absolutkonfiguration an!



### Aufgabe 13 (5 Punkte)

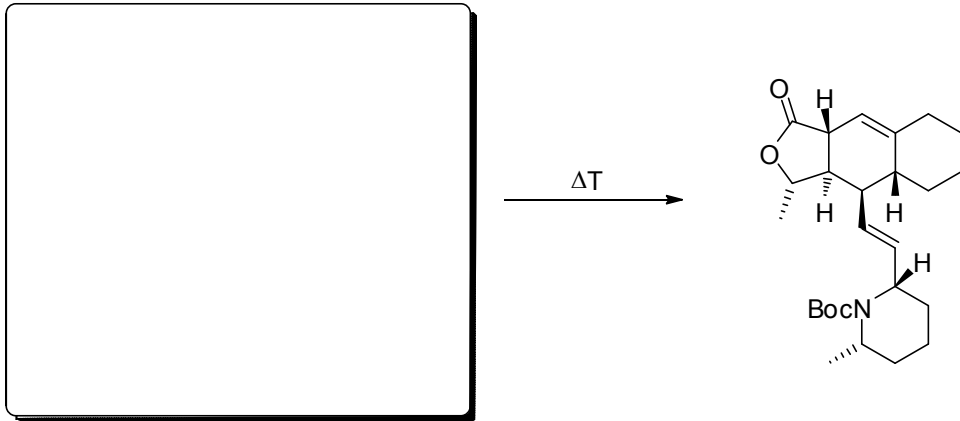
Der angegebene Aldehyd wird von Phenyllithium angegriffen. Zeichnen Sie das Produkt und bestimmen Sie von welcher Seite der Aldehyd angegriffen wird, indem Sie die Reaktivkonformation in der Newman-Projektion und den Angriff des Nucleophils zeichnen!



### Aufgabe 14 (7 Punkte)

Bei der Totalsynthese des Naturstoffs Himandrin wird zum Aufbau des Tricyclus' eine intramolekulare Reaktion durchgeführt.

a) Geben Sie die Ausgangsverbindung mit der korrekten Konfiguration sowie den Namen der Reaktion an! (4 Punkte)



Name:

b) Erklären Sie die Absolutkonfiguration des Produkts, indem Sie die bevorzugte Konformation des Edukts zeichnen (keinen cyclischen Übergangszustand)! Wie heißt der Effekt, der zu dieser Konformation führt? (3 Punkte)

Name: