

# Organische Chemie III

Sommersemester 2013 – Technische Universität München

## Klausur am 07.08.2013

---

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

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

Studiengang  Chemie Bachelor .....

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

---

### Hinweise zur Klausur:

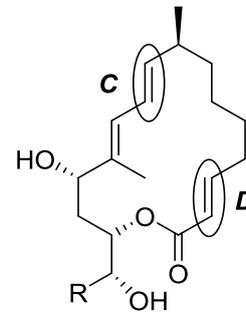
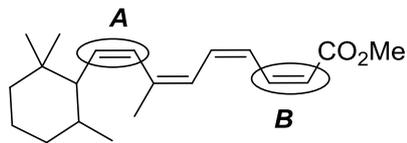
1. Die Klausur besteht aus insgesamt 11 Blättern (Deckblatt plus 10 Aufgabenblätter). Bitte kontrollieren Sie sofort, ob die Klausurunterlagen vollständig sind.
2. Es dürfen nur die vordruckten Bögen (einschließlich Rückseite) genutzt werden. Antworten sind zu kennzeichnen, sonst werden sie nicht bewertet. *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
8	10	9	5	5	9	13	12	6	4	7	12	100

### Aufgabe 1 (8 Punkte)

Carbonylolefinierungen zeichnen sich durch ihre hohe Selektivität aus und stellen eine bedeutende Möglichkeit zum Aufbau unterschiedlich konfigurierter Doppelbindungen dar.

a) Ordnen Sie den unten markierten Doppelbindungen jeweils eine Synthesemethode zu. Verwenden Sie jede Methode maximal einmal! (4 Punkte)



Wittig-Reaktion   
Tebbe-Reaktion

Still-Gennari-HWE   
Julia-Lythgoe

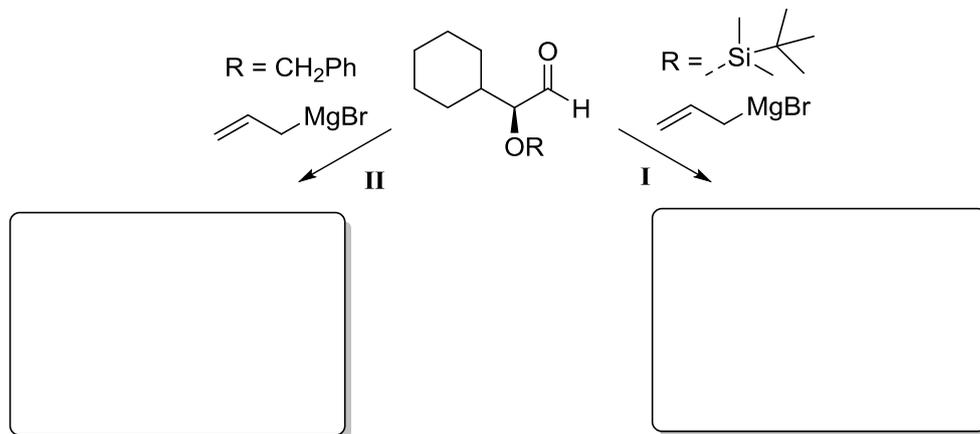
Horner-Wadsworth-Emmons   
Sakurai-Reaktion

b) Zerlegen Sie Bindung **B** und geben Sie die benötigten Bausteine im Sinne der von Ihnen vorgeschlagenen Methode an. (4 Punkte)

## Aufgabe 2 (10 Punkte)

Bei der Umsetzung  $\alpha$ -chiraler Aldehyde können unterschiedliche Diastereomere als Produkte erhalten werden.

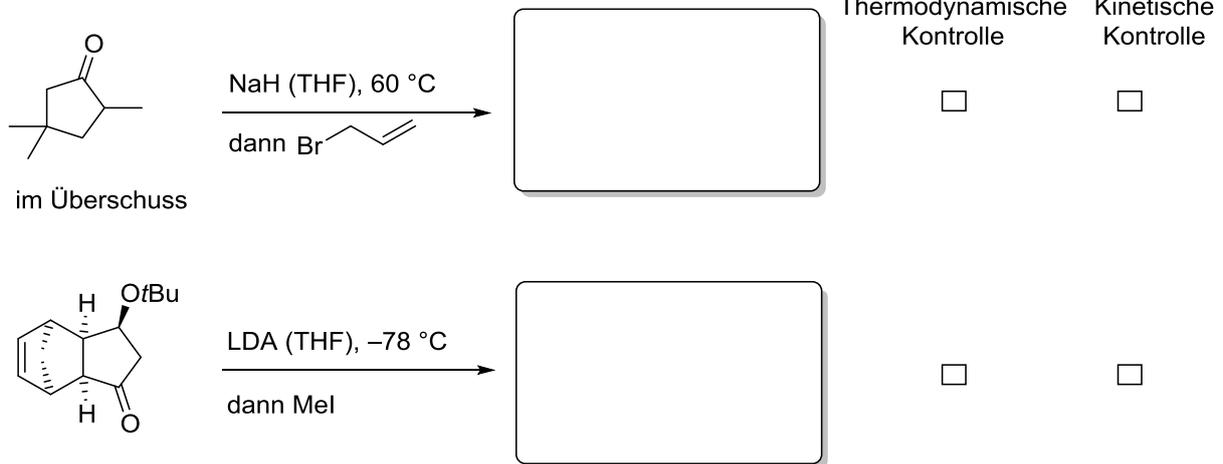
a) Welche Additionsprodukte entstehen, wenn die Sauerstoffschutzgruppe von *tert*-Butyldimethylsilyl (Weg I) zu Benzyl (Weg II) variiert wird? (6 Punkte)



b) Zeichnen Sie für jeden der beiden Wege einen Übergangszustand, der die Bildung des jeweiligen Produkts erklärt. Kennzeichnen Sie außerdem die Angriffstrajektorie des Nucleophils. (4 Punkte)

### Aufgabe 3 (9 Punkte)

a) Geben Sie die Produkte folgender Reaktionen an. Entscheiden Sie zudem anhand der Reaktionsbedingungen, ob es sich bei der Enolatbildung um eine thermodynamische oder eine kinetische Produktkontrolle handelt. (7 Punkte)



b) Ordnen Sie den korrespondierenden Säuren folgender Basen die entsprechenden  $pK_a$ -Werte zu ( $pK_a$ -Werte: 50, 36, 26, 16) (2 Punkte):

KHMDS

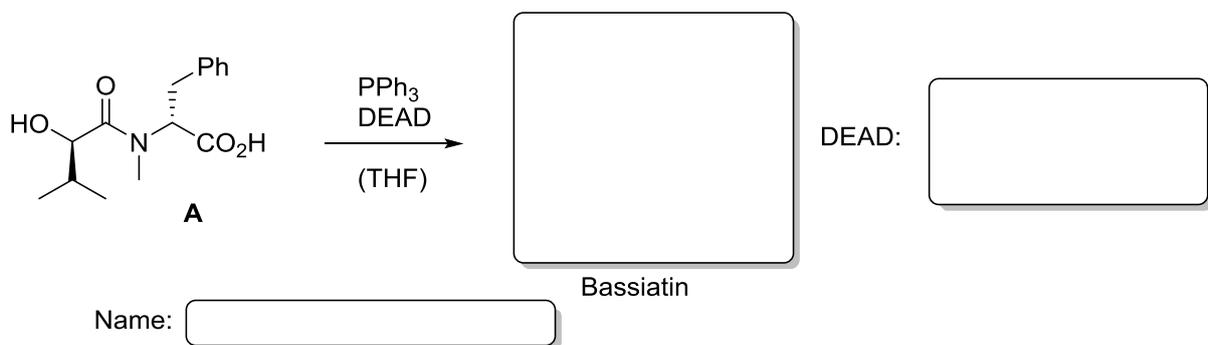
*n*-BuLi

NaOMe

LDA

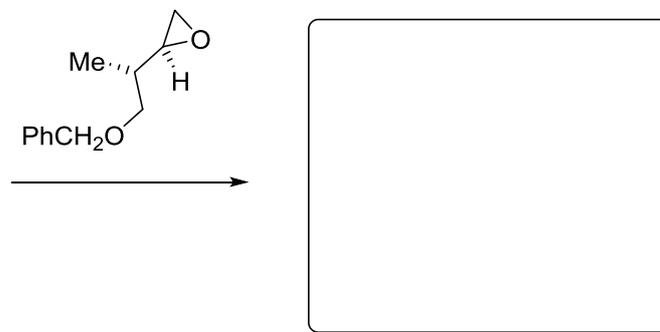
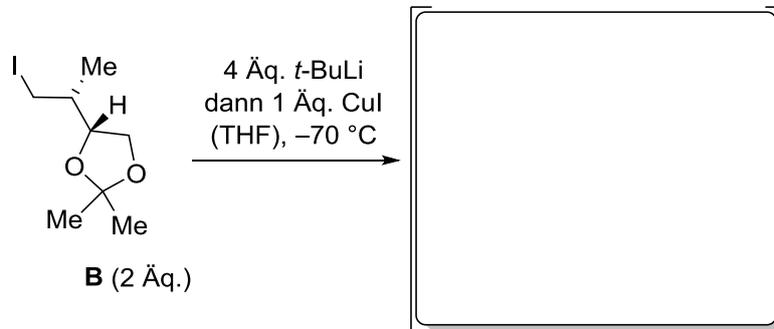
### Aufgabe 4 (5 Punkte)

Das Depsipeptid Bassiatin kann in wenigen Stufen aus den Aminosäuren Valin und Phenylalanin synthetisiert werden. Geben Sie die Struktur des Naturstoffs ausgehend von Verbindung **A** sowie die Struktur des verwendeten Reagenzes DEAD an! Wie lautet der Name dieser Cyclisierungsmethode?



### Aufgabe 5 (5 Punkte)

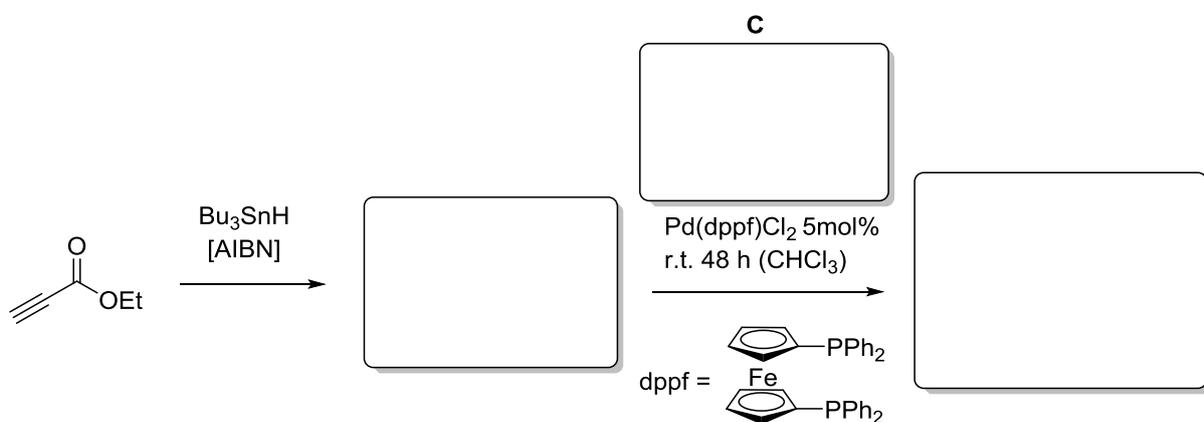
Vervollständigen Sie folgendes Reaktionsschema! *Hinweis:* Im ersten Schritt werden zwei Äquivalente von Verbindung **B** mit Kupfer(I)iodid umgesetzt!



### Aufgabe 6 (9 Punkte)

Vervollständigen Sie die folgende Palladium-katalysierte Kreuzkupplung (*Stille*-Reaktion), in der als Kupplungspartner **C** das *N*-tosylgeschützte Säurechlorid der natürlich vorkommenden Aminosäure Prolin eingesetzt wird! *Hinweis:* Falls Sie die Struktur von **C** nicht kennen, verwenden Sie ein beliebiges Säurechlorid! (5 Punkte)

a)

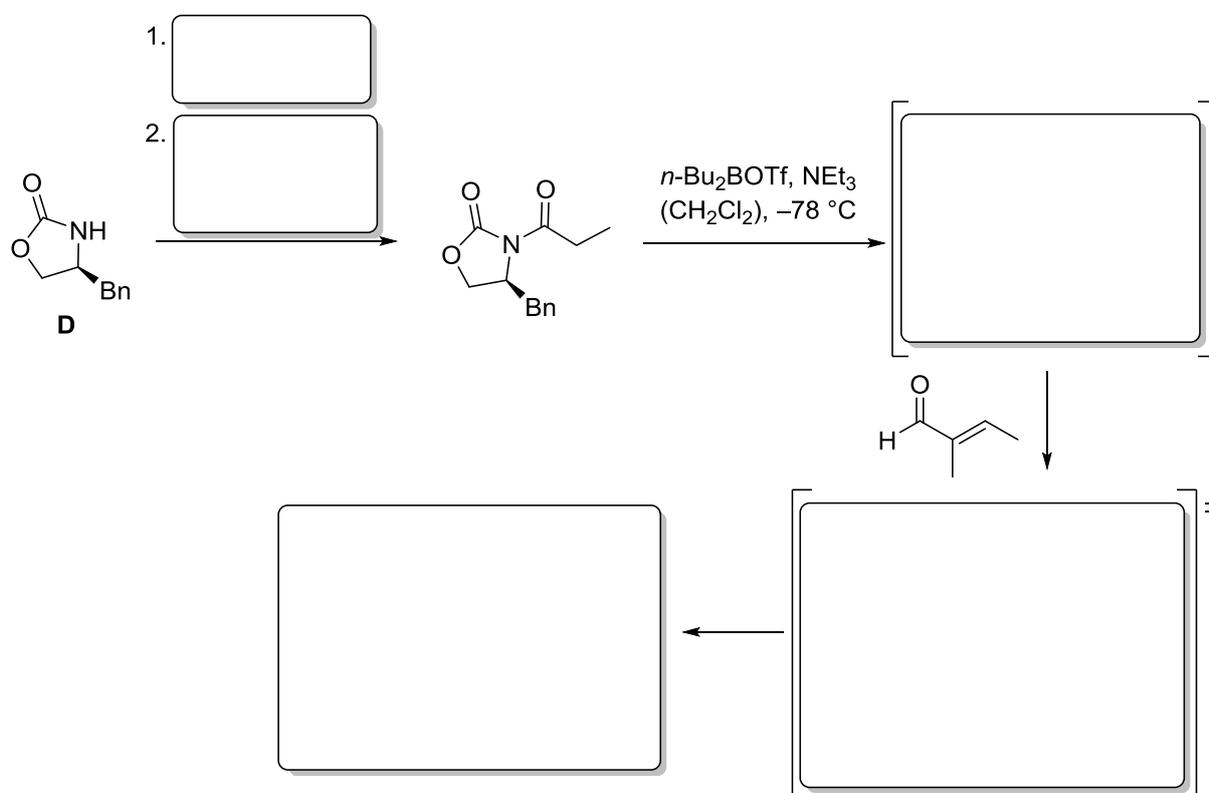


b) Neben Organo-Zinn-Verbindungen lassen sich auch andere metallorganische Verbindungen in Palladium-katalysierten Reaktionen nutzen. Nennen Sie zwei Beispiele und ordnen Sie den Verbindungen jeweils den Namen der Reaktion zu, die sie eingehen!

(4 Punkte)

### Aufgabe 7 (13 Punkte)

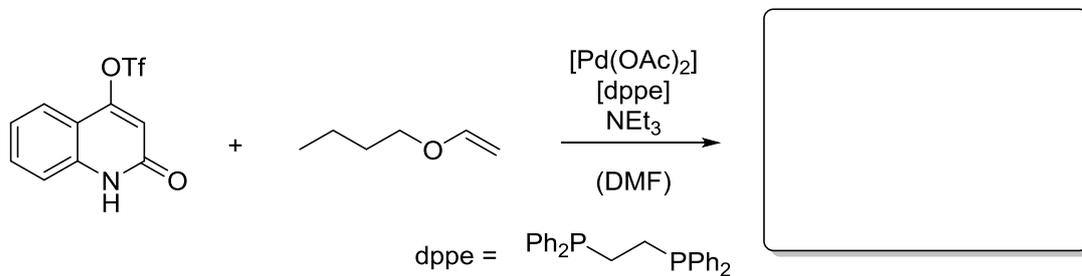
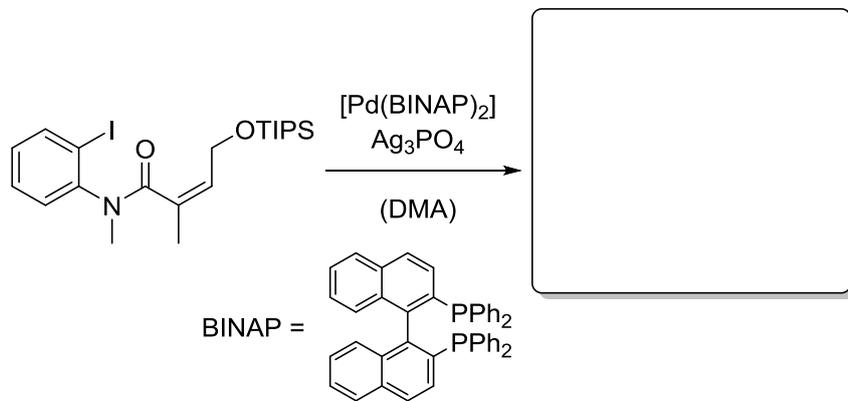
a) Im Verlauf der Totalsynthese des Polyketids (-)-Callystatin A wurde eine diastereoselektive Aldolreaktion angewandt. Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema, indem Sie ausgehend vom *Evans*-Auxiliar **D** die Reaktionsbedingungen, Übergangszustände und Produkte angeben! *Hinweis*: Zeichnen Sie das *Evans*-Aldolprodukt in einer linearen Schreibweise! (10 Punkte)



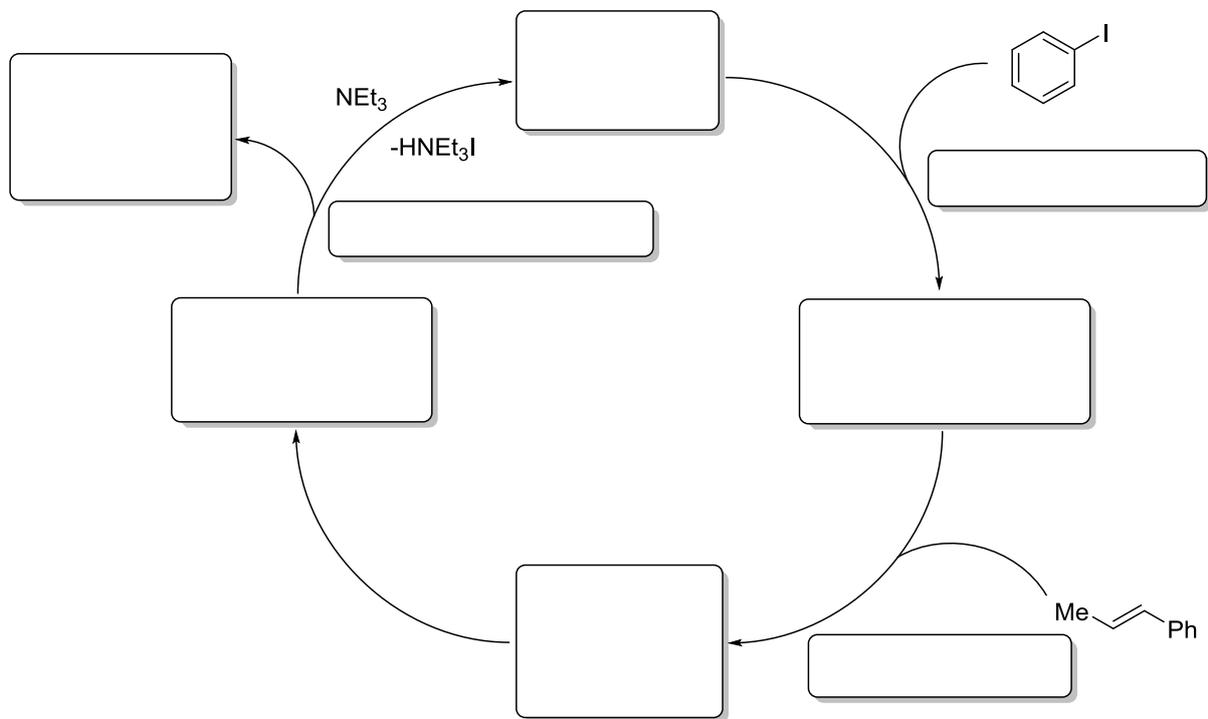
b) Beschreiben Sie die Herstellung des *Evans*-Auxiliars **D** und geben Sie den Namen der Ausgangsverbindung an! (3 Punkte)

**Aufgabe 8 (12 Punkte)**

a) Vervollständigen Sie die angegebenen Pd-katalysierten Additionsreaktionen! (4 Punkte)

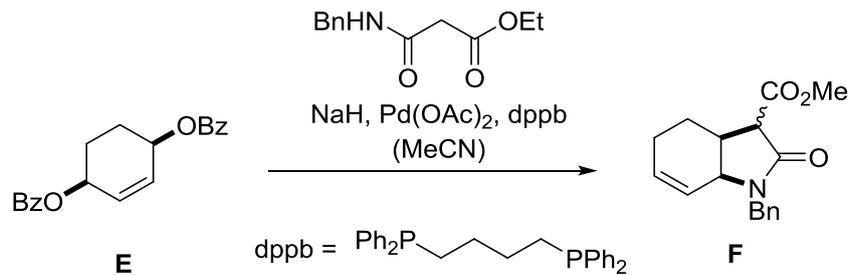


b) Vervollständigen Sie den Katalysezyklus der *Heck*-Reaktion mit den unten angegebenen Substraten und benennen Sie die einzelnen Schritte! Achten Sie dabei auf die Oxidationsstufen des Palladiums sowie auf die Stereochemie! (8 Punkte)



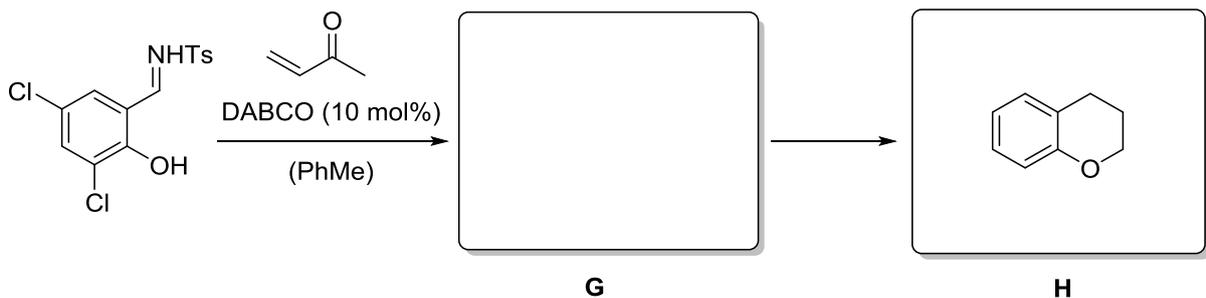
### Aufgabe 9 (6 Punkte)

Ausgehend von Verbindung **E** wird das Produkt **F** unter den angegebenen Reaktionsbedingungen erhalten. Dieses wird in *zwei* aufeinander folgenden Palladium-katalysierten Allylierungsreaktionen gebildet. Geben Sie anhand dieser Informationen die drei Intermediate mit der korrekten Relativkonfiguration an, die zur Bildung von **F** führen!  
*Hinweis:* Vernachlässigen Sie beim Zeichnen der Intermediate die Liganden am Palladium!



### Aufgabe 10 (4 Punkte)

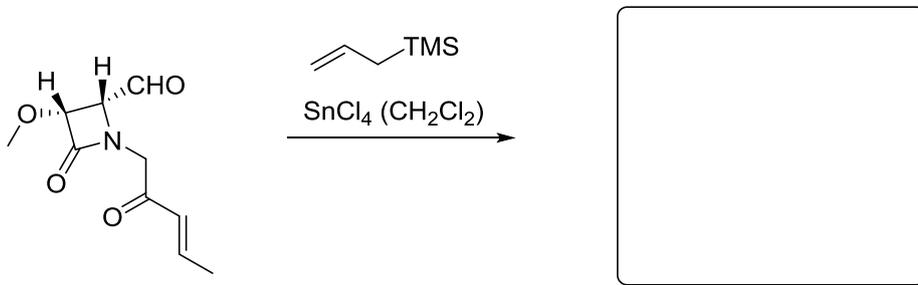
N-Tosylsalicylimine können durch folgende Reaktionssequenz zu Chromanen (die Grundstruktur ist bereits eingezeichnet) umgesetzt werden. Geben Sie die Strukturen des gebildeten *Baylis-Hillman*-Addukts **G** und des Folgeprodukts **H** an! Vernachlässigen Sie dabei die Relativkonfiguration von **H**!



### Aufgabe 11 (7 Punkte)

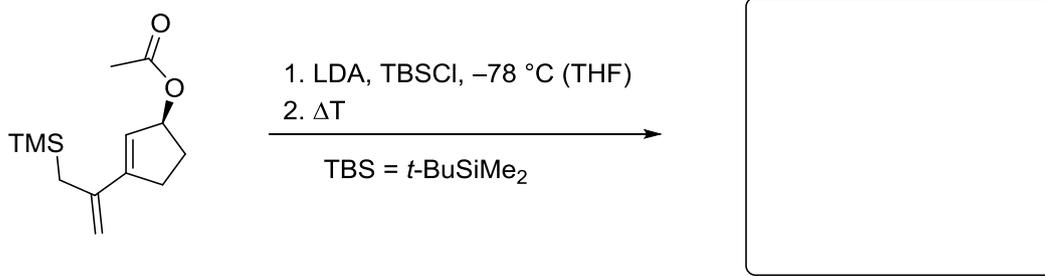
Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen und geben Sie die Namen der Reaktionen an!

a) *Hinweis*: Sie können hier die Konfiguration des Produkts vernachlässigen! (3 Punkte)



Name der Reaktion:

b)

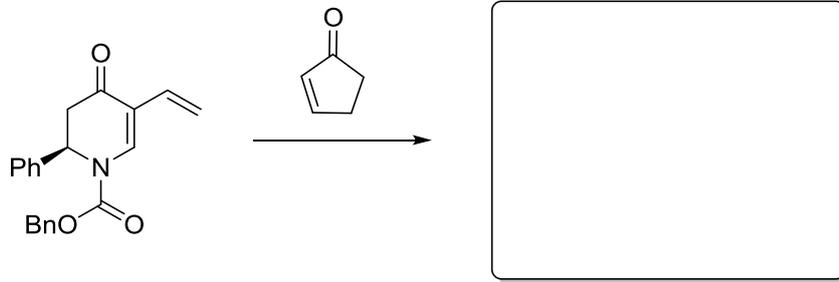


Name der Reaktion:

(4 Punkte)

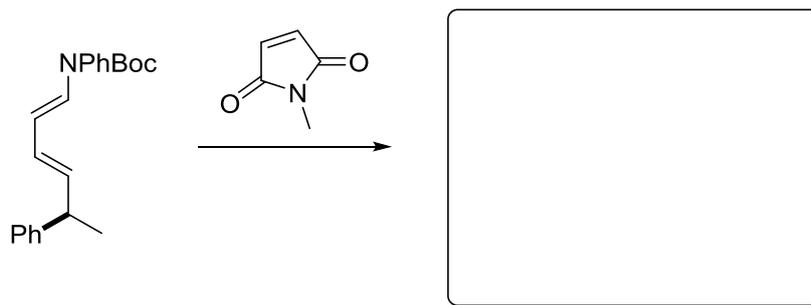
**Aufgabe 12 (12 Punkte)**

a) Geben Sie das Produkt der folgenden *endo*-selektiven Diels-Alder-Reaktion an. Beachten Sie dabei die Regioselektivität und die Diastereoselektivität, die durch das bereits vorhandene Stereozentrum induziert wird! (4 Punkte)

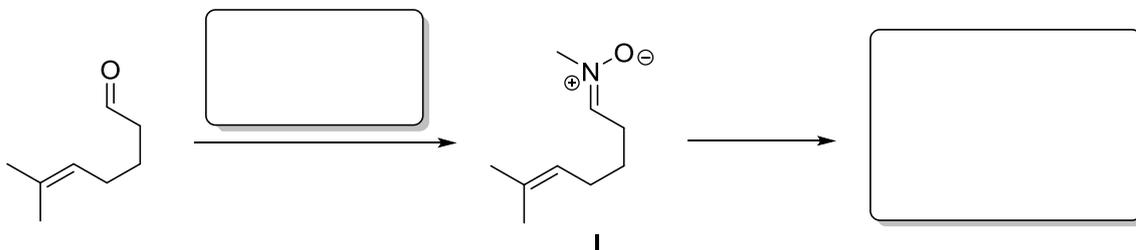


b) Auch im folgenden Beispiel findet eine *endo*-selektive Diels-Alder-Reaktion statt. Im Gegensatz zur Teilaufgabe a) wird die Diastereoselektivität jedoch durch acyclische Stereokontrolle bestimmt. Geben Sie das Produkt in der korrekten Relativkonfiguration an!

(4 Punkte)



c) Zeichnen Sie das Produkt der folgenden Cycloaddition! Wie wird das Intermediat **I** genannt? Geben Sie das fehlende Reagenz zur Bildung von **I** an! *Hinweis*: Sie können die Stereochemie hier vernachlässigen! (4 Punkte)



Name: