

# Organische Chemie III

Sommersemester 2010 – Technische Universität München

## Nachholklausur am 11.10.2010

---

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

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

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

---

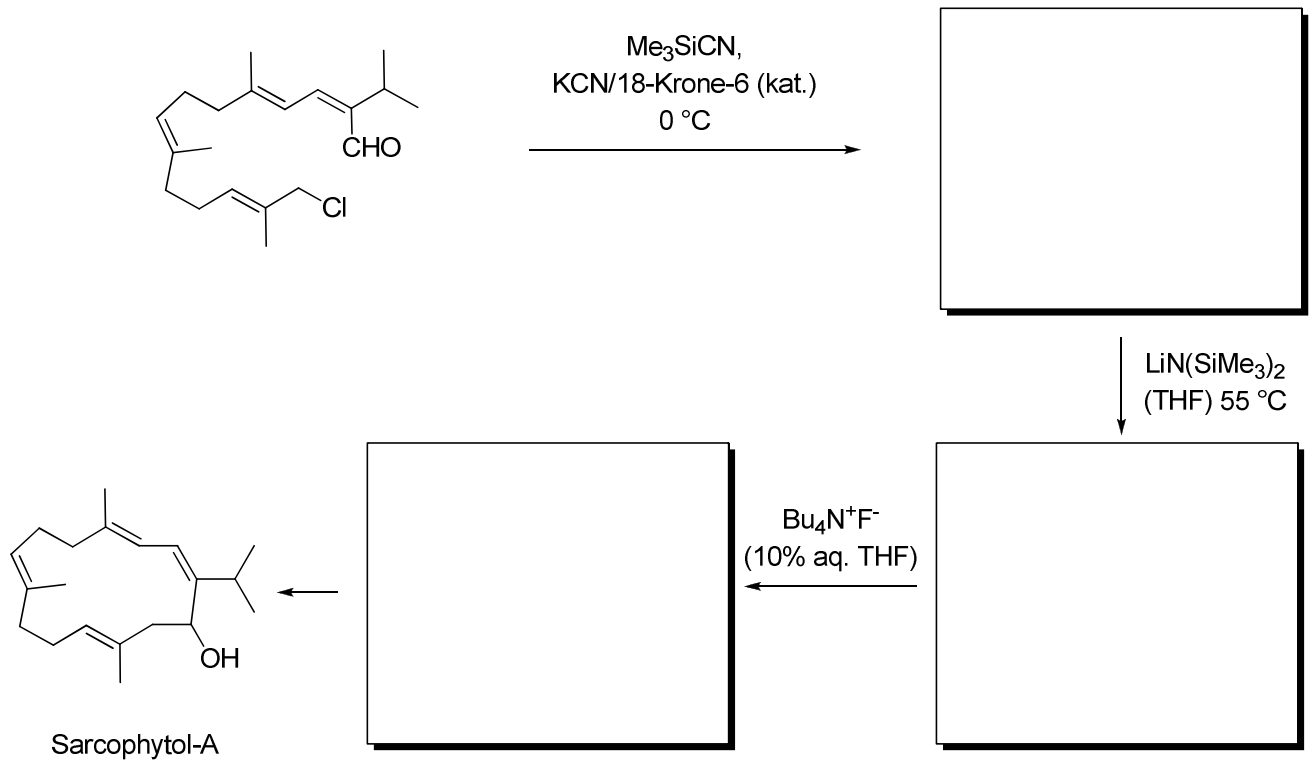
### Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt **13** Blättern (Deckblatt plus **12** 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 | Σ   |
|---|---|----|---|---|---|---|----|---|----|----|----|----|----|----|----|-----|
|   |   |    |   |   |   |   |    |   |    |    |    |    |    |    |    |     |
| 6 | 6 | 10 | 9 | 8 | 7 | 8 | 10 | 6 | 4  | 3  | 4  | 5  | 2  | 6  | 6  | 100 |

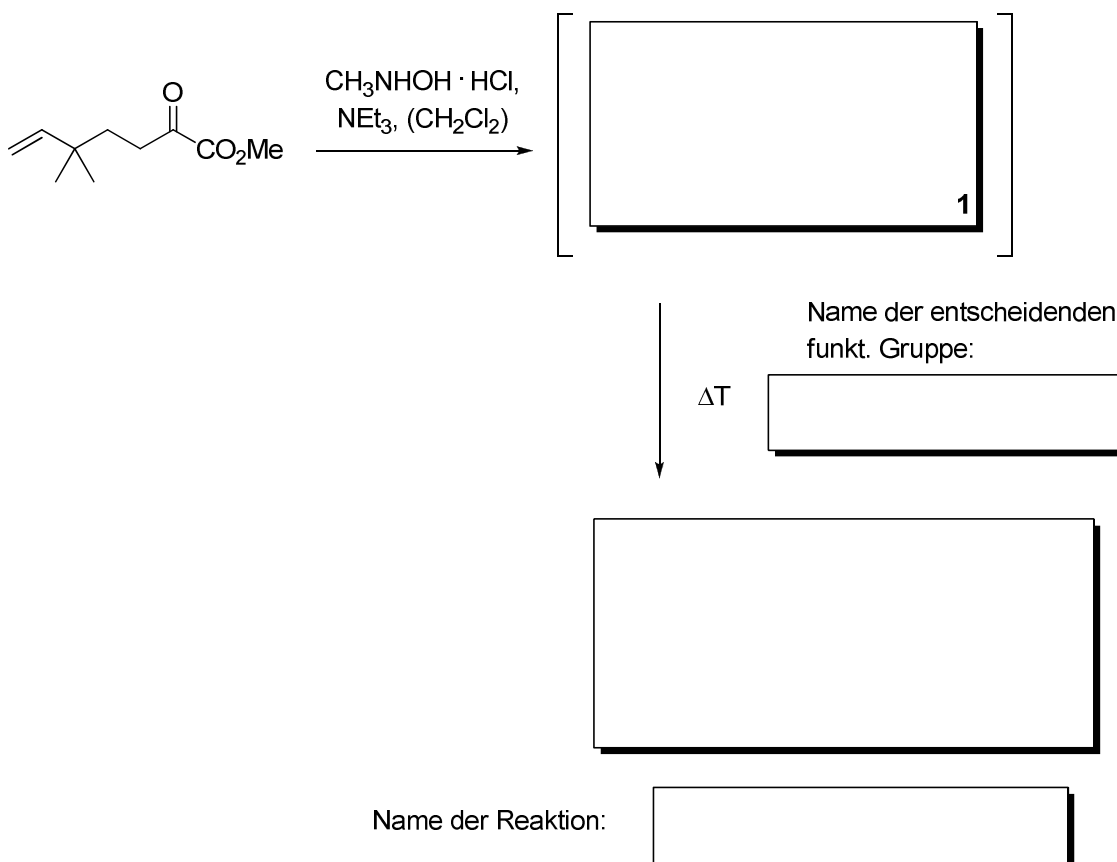
### Aufgabe 1 (6 Punkte)

Das Reaktionsschema zeigt einen Ausschnitt aus der Totalsynthese des Cembranoids Sarcophytol-A. Ergänzen Sie die fehlenden Zwischenstufen der Synthese!



## Aufgabe 2 (6 Punkte)

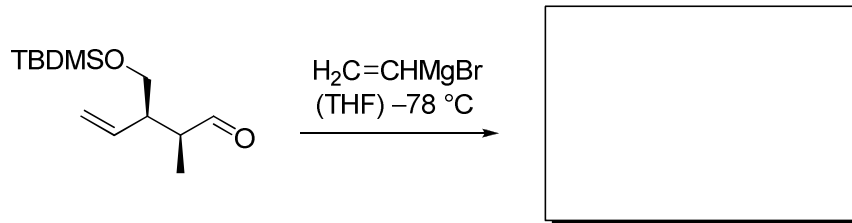
Der abgebildete  $\alpha$ -Ketoester kann unter den angegebenen Bedingungen in guten Ausbeuten zu einer bicyclischen Verbindung umgesetzt werden. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema. Benennen Sie die für die erste Reaktion entscheidende funktionelle Gruppe der Verbindung **1**. Wie heißt die Cycloaddition, die bei Erwärmen des Reaktionsgemisches eintritt? Beachten sie die Relativkonfiguration!



### Aufgabe 3 (10 Punkte)

Geben Sie die Produkte und die Übergangszustände der gezeigten Reaktionen an.

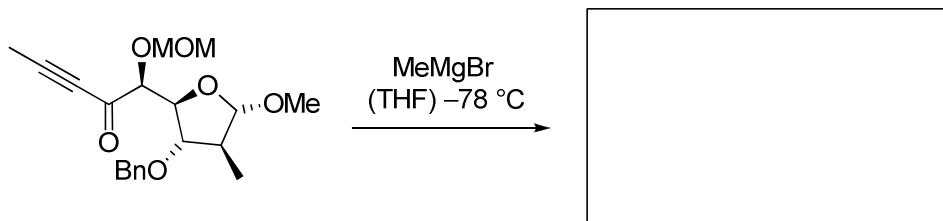
a)



TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl

(5 Punkte)

b)

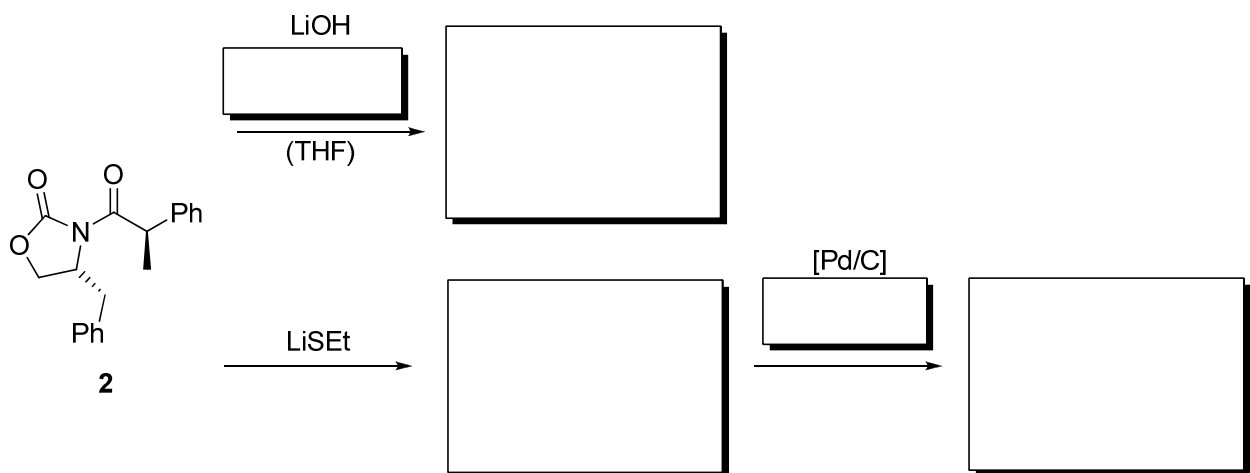


MOM = Methoxymethyl

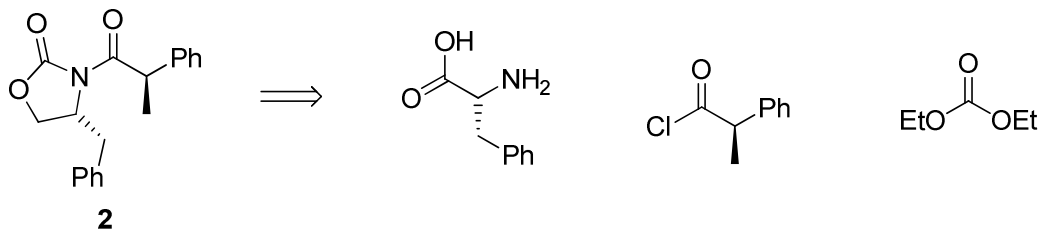
(5 Punkte)

#### Aufgabe 4 (9 Punkte)

a) Je nach Zielverbindung existieren unterschiedliche Möglichkeiten, ein *Evans*-Auxiliar abzuspalten. Zeigen Sie mit Hilfe der Vorgaben am unten genannten Beispiel zwei Abspaltungsmöglichkeiten und ihre Produkte. (5 Punkte)



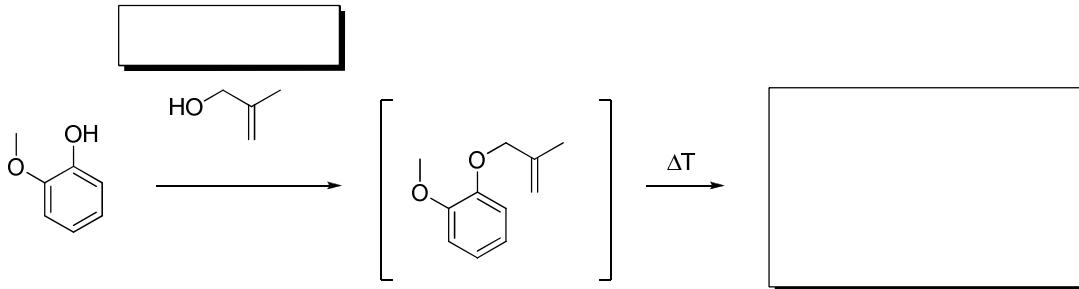
b) Wie würden Sie Verbindung **2** aus folgenden Bausteinen herstellen? (4 Punkte)



### Aufgabe 5 (8 Punkte)

a) Geben Sie die Produkte bzw. Bedingungen der folgenden Umsetzungen an. (3 Punkte)

$pK_a$  (o-Methoxyphenol) = 9.93,  $pK_a$  (Allylalkohol) = 15.52



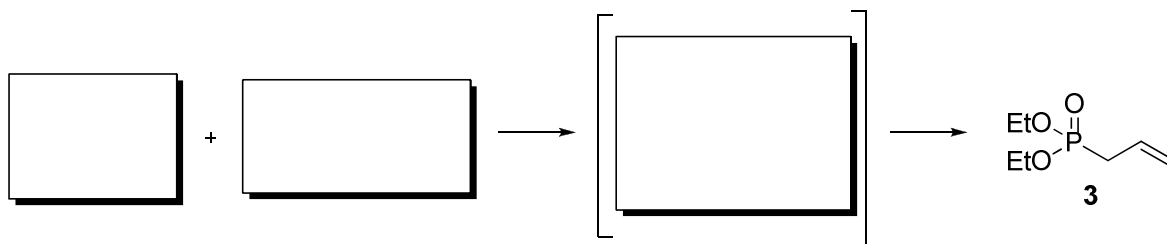
b) Geben Sie den Mechanismus und den Namen der ersten Reaktion an. (4 Punkte)

Name der Reaktion: \_\_\_\_\_ (1Punkt)

### Aufgabe 6 (7 Punkte)

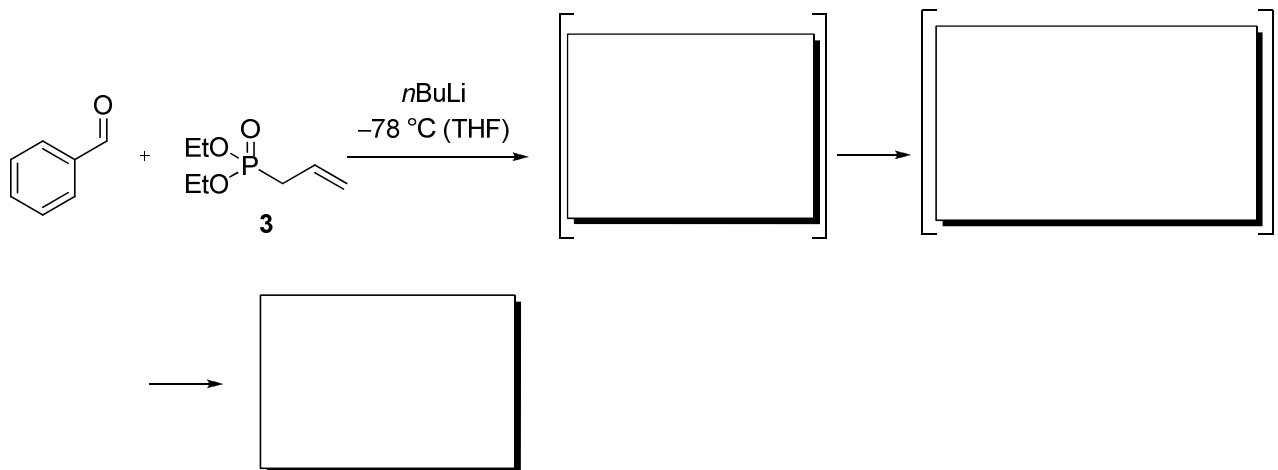
Phosphonate sind in der selektiven Synthese von Olefinen häufig eingesetzte Reagenzien.

a) Geben Sie geeignete Verbindungen an, aus denen das Phosphonat **3** synthetisiert werden kann und zeigen Sie, wie die Bildung von **3** mechanistisch verläuft? Wie heißt diese Reaktion? (4 Punkte)



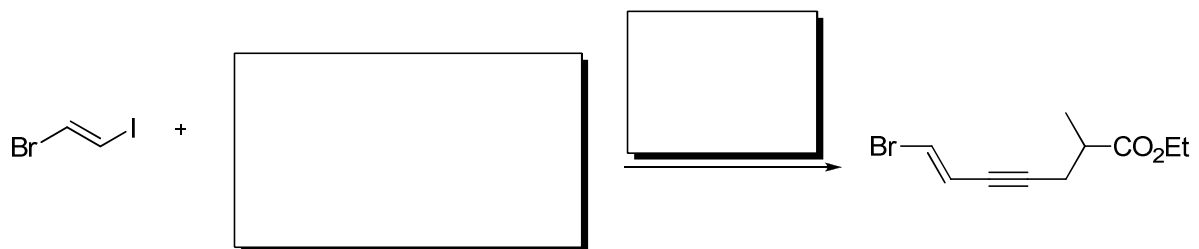
Name der Reaktion?

b) Ergänzen Sie das Reaktionsschema der Umsetzung von **3** mit Benzaldehyd. (3 Punkte)

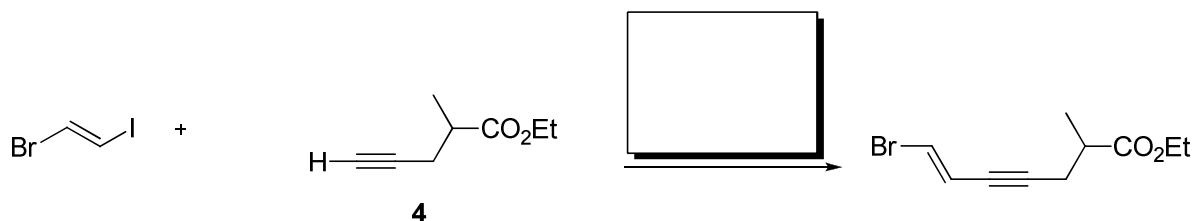


### Aufgabe 7 (8 Punkte)

a) Geben Sie ein geeignetes Reagenz und die Bedingungen an, unter denen die folgende Reaktion im Sinne einer Negishi-Kreuzkupplung durchgeführt werden kann. (3 Punkte)



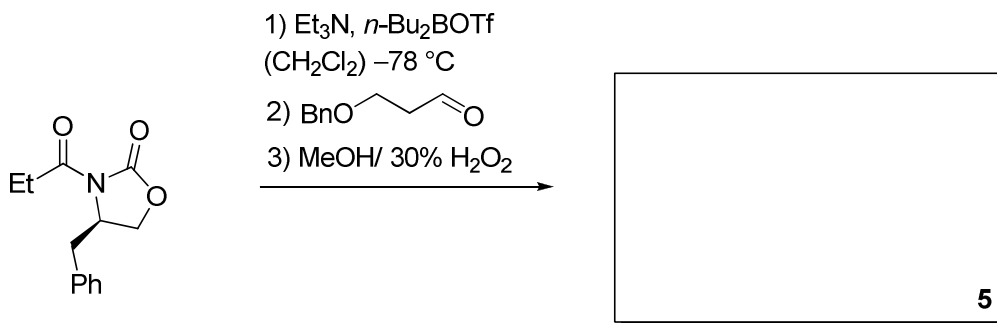
b) Dasselbe Produkt kann auch durch eine Sonogashira-Reaktion erhalten werden. Geben Sie dafür geeignete Reaktionsbedingungen an. (3 Punkte)



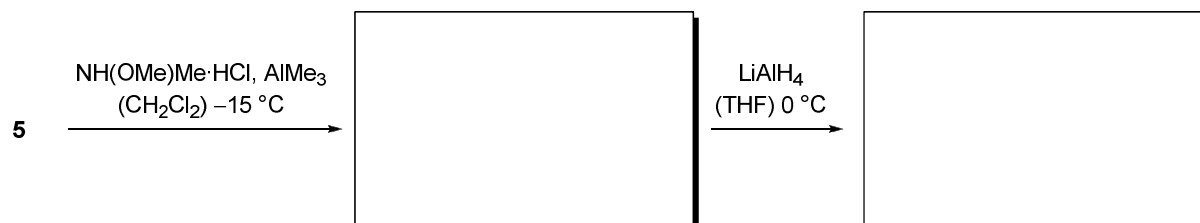
c) Erklären Sie mechanistisch, wie das Alkin **4** zu einem Metallorganyl umgesetzt wird, welches dann in den Katalysezyklus eingreifen kann. (2 Punkte)

### Aufgabe 8 (10 Punkte)

a) Die Synthese eines Naturstofffragments beginnt mit einer diastereoselektiven Aldolreaktion. Geben Sie das Produkt und den Übergangszustand der folgenden Reaktion an! (Relativ- und Absolutkonfiguration beachten!) (6 Punkte)



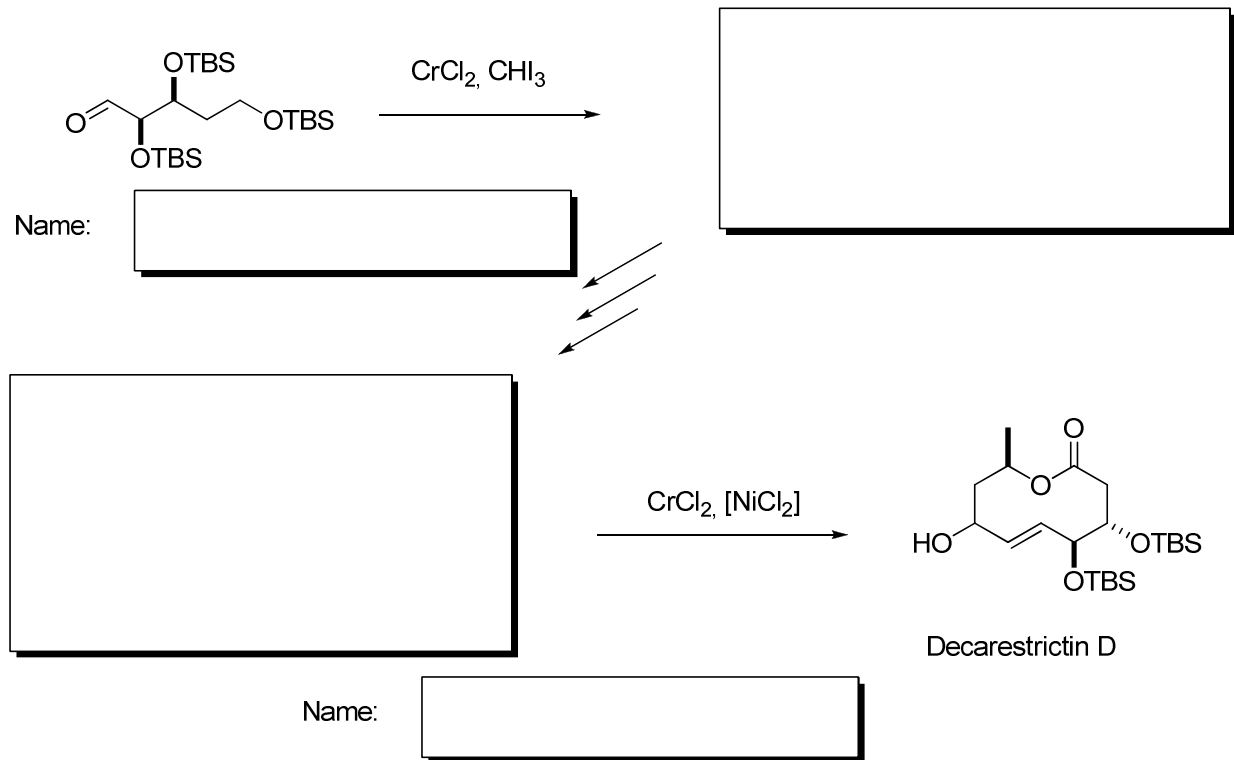
b) Vervollständigen Sie das Syntheschema! (4 Punkte)





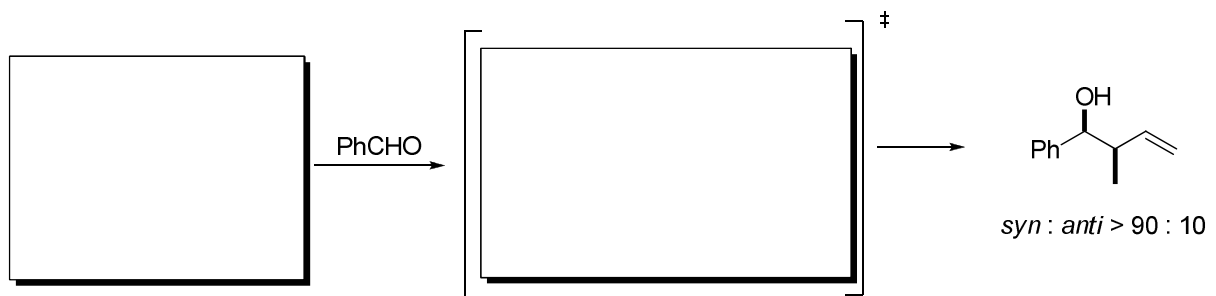
### Aufgabe 9 (6 Punkte)

Bei der Totalsynthese des Naturstoffes Decarestrictin D werden in zwei Stufen Chromsalze eingesetzt. Geben Sie die gesuchten Verbindungen und die jeweiligen Namen der Reaktionen an.



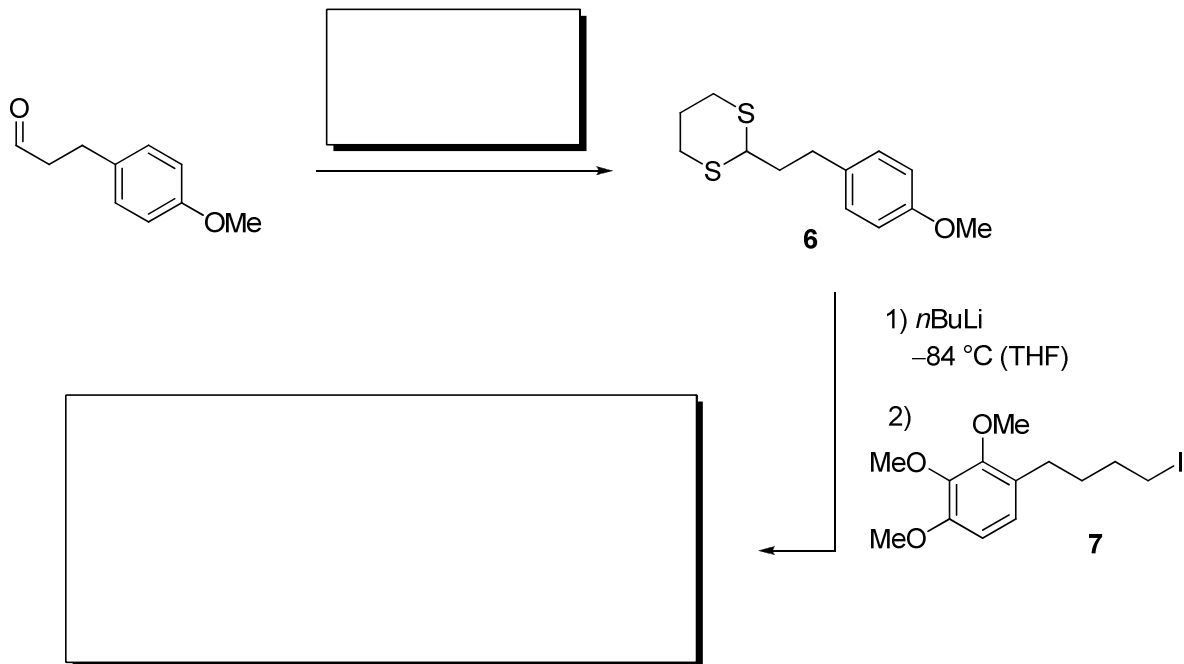
### Aufgabe 10 (4 Punkte)

Wie würden Sie diastereoselektiv das gegebene Produkt aus Benzaldehyd herstellen. Geben Sie das entsprechende Reagenz und den sesselförmigen Übergangszustand an.



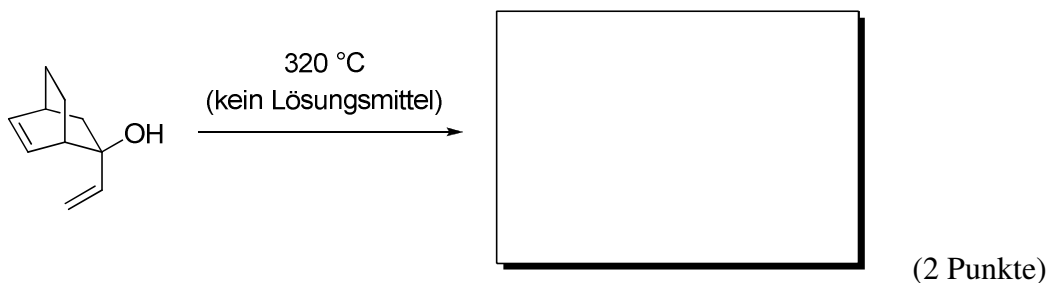
### Aufgabe 11 (3 Punkte)

Die Reaktivität von Carbonylgruppen kann umgepolt werden, indem man die Carbonylgruppe in das entsprechende Dithian überführt. Welche Reagenzien werden für die Umpolung benötigt und welches Produkt entsteht bei der weiteren Umsetzung von **6** mit **7** unter den angegebenen Bedingungen?



### Aufgabe 12 (4 Punkte)

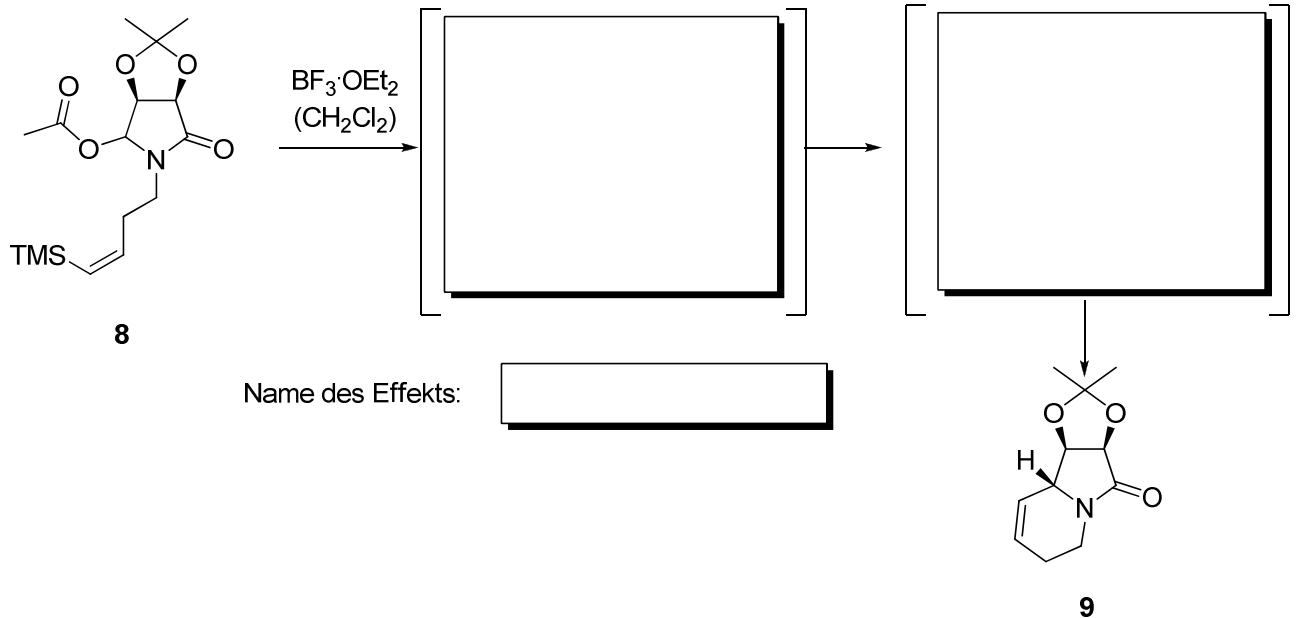
Geben Sie das Produkt der folgenden Umlagerung in einer anschaulichen Darstellung an und beachten Sie die Relativkonfiguration des Produkts.



Name der Reaktion: \_\_\_\_\_ (1 Punkt)

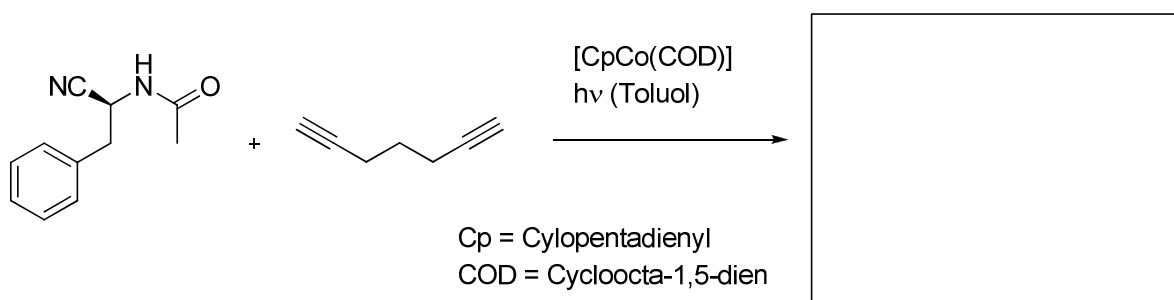
### Aufgabe 13 (5 Punkte)

Bei der Umsetzung des Pyrrolidins **8** mit einer Lewis-Säure bildet sich der Bicyclus **9**. Welche Zwischenstufen werden bei der Bildung von **8** durchlaufen? Erklären Sie die Regioselektivität der Cyclisierung anhand eines Schlagworts.



### Aufgabe 14 (2 Punkte)

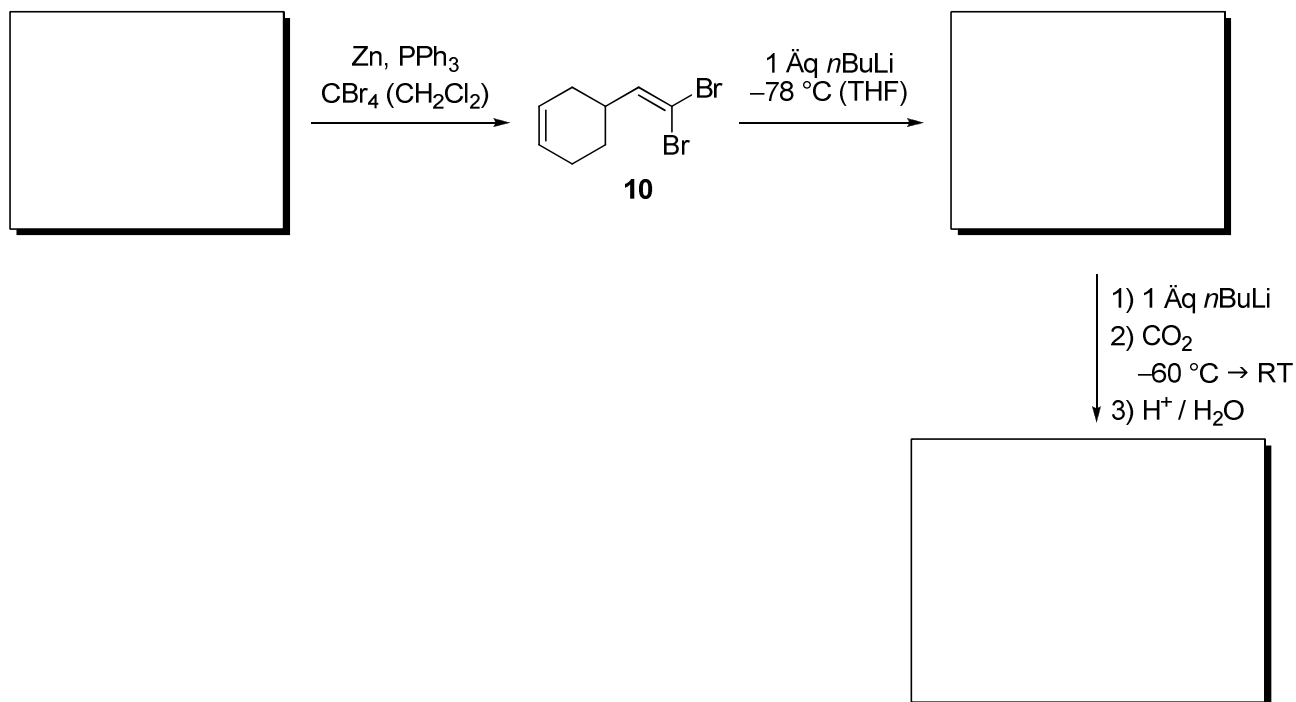
Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an.



Hinweis: Die Bestrahlung dient lediglich der Erzeugung der katalytisch aktiven Co-Spezies

### Aufgabe 15 (6 Punkte)

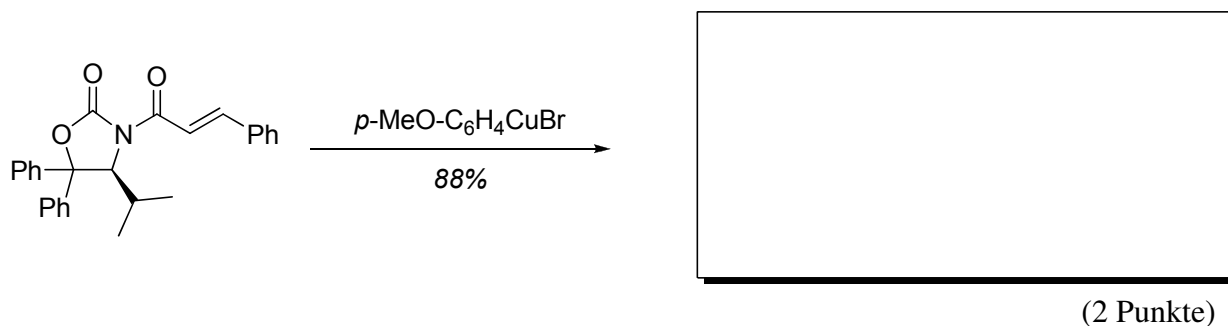
Die Corey-Fuchs-Reaktion ist eine Methode zur Herstellung terminaler Alkine. Aus welchem Ausgangsmaterial kann die Dibromverbindung **10** synthetisiert werden? Ergänzen Sie das gezeigte Reaktionsschema.



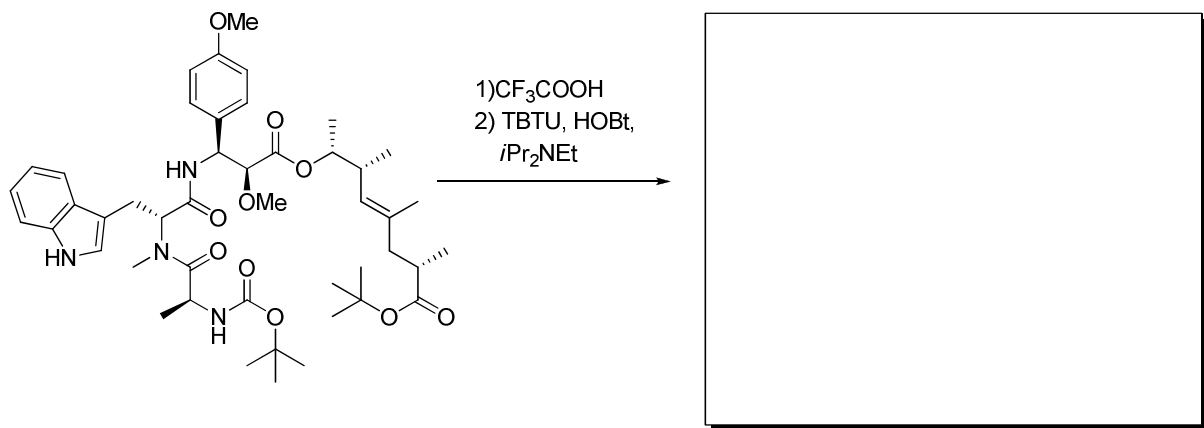
### Aufgabe 16 (6 Punkte)

Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen.

a)



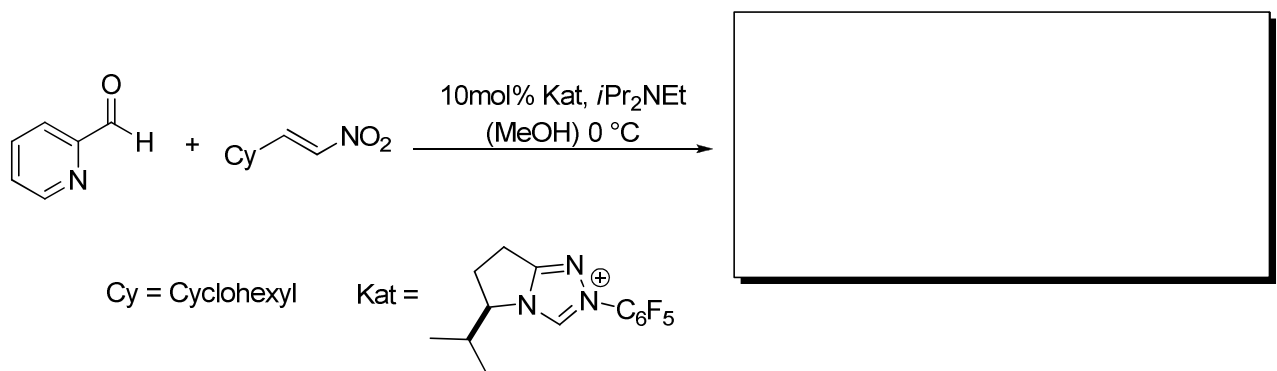
b)



TBTU = O-(Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium tetrafluorborat  
HOBT = 1-Hydroxybenzotriazol

(2 Punkte)

c)



(2 Punkte)