

Organische Chemie III

Sommersemester 2022 – Technische Universität München

Klausur am 18.08.2022

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

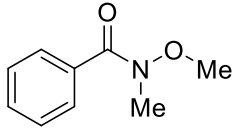
Hinweise zur Klausur:

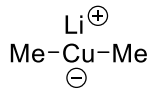
1. Die Klausur besteht aus insgesamt 11 Blättern (Deckblatt plus 10 Aufgabenblätter). Bitte kontrollieren Sie sofort, ob die Klausurunterlagen vollständig sind.
2. Es dürfen nur die vorgedruckten Bögen (einschließlich Rückseite) genutzt werden. Antworten sind zu kennzeichnen, sonst werden sie nicht bewertet. *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.
6. Alle Relativkonfigurationen sind, wenn nicht anders angegeben, einzuzeichnen.

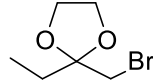
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Σ
7	5	4	11	8	14	6	6	11	13	15	100

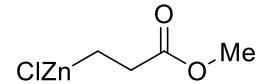
Aufgabe 1 (7 Punkte)

a) Klassifizieren Sie die Synthonreaktivität der angegebenen Syntheseäquivalente in Relation zu den relevanten Heteroatomen in der Syntheseplanung. [(Beispiel: a³, d²), 2 Punkte]

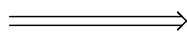
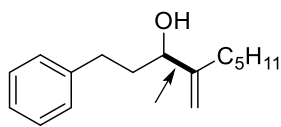






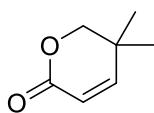


b) Geben Sie in den nachfolgenden Reaktionsschemata die jeweiligen Syntheseäquivalente an. Die zu brechende Bindung ist markiert, wobei es zu einer C-C Bindungsknüpfung kommen muss. Eine Box steht hierbei für ein Edukt. (2 Punkte)

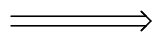


+

c) Sie möchten Verbindung **A** im Zuge Ihrer Forschung synthetisieren. Hierbei soll Isobutanal als Edukt der ersten Stufe der Synthese verwendet werden. Wie sehen die weiteren Edukte und das Intermediat aus? Geben Sie eine geeignete Retrosynthese in **zwei Stufen** mit den passenden Syntheseäquivalenten an. (3 Punkte)



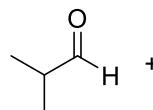
A



Edukt 3

+

Intermediat



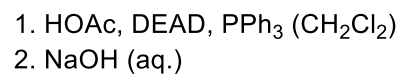
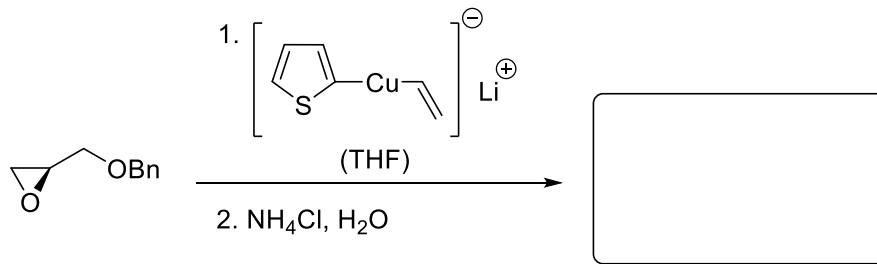
Edukt 1

+

Edukt 2

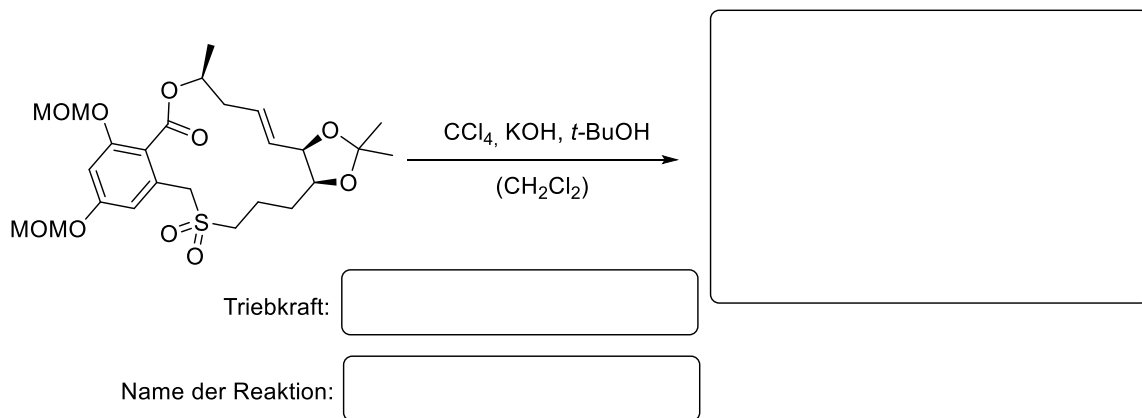
Aufgabe 2 (5 Punkte)

Ergänzen Sie die folgende Reaktionssequenz. Beachten Sie die Absolute Konfiguration der gebildeten Produkte.



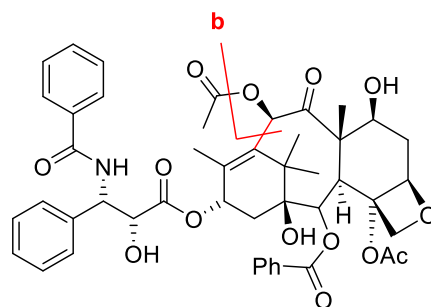
Aufgabe 3 (4 Punkte)

Geben Sie das thermodynamisch stabilste Produkt der folgenden Reaktion an. Was ist die Triebkraft dieser Reaktion?

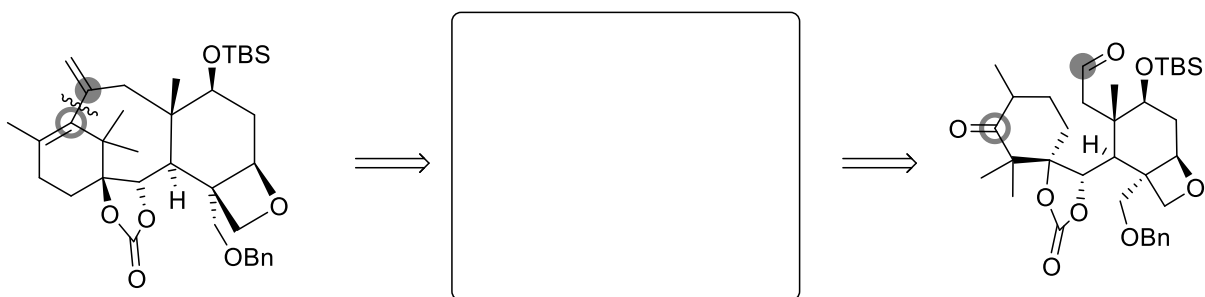


Aufgabe 4 (11 Punkte)

- a) Nach Nicolaou und Holton publizierte auch Danishefsky 1996 eine wichtige Totalsynthese von Taxol. Die Verknüpfung **b** wurde mittels einer Heck-Reaktionen ausgehend von Verbindung **B** ermöglicht. Ein Vorläufer von Verbindung **B** ist gegeben, wobei die verknüpften Kohlenstoffatome in Vorläufer und Produkt gekennzeichnet sind. Geben Sie eine geeignete Struktur von Verbindung **B** sowie die benötigten Reaktionsbedingungen (Katalysator, Additive) an. (3 Punkte)



Taxol

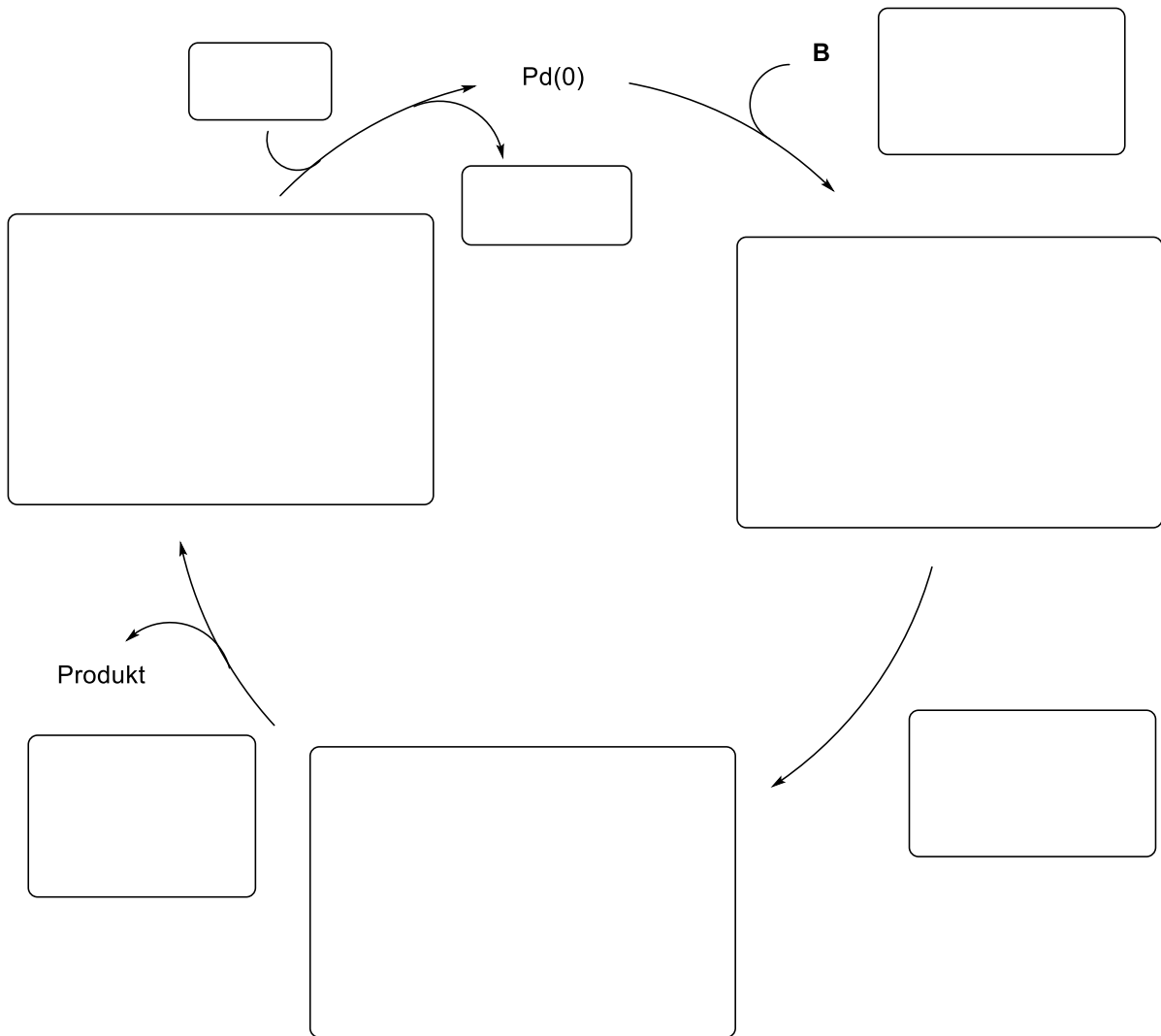


B



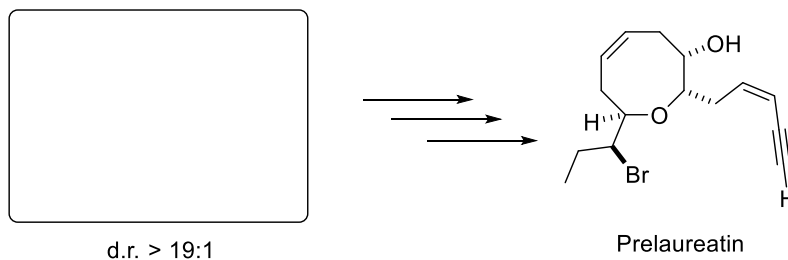
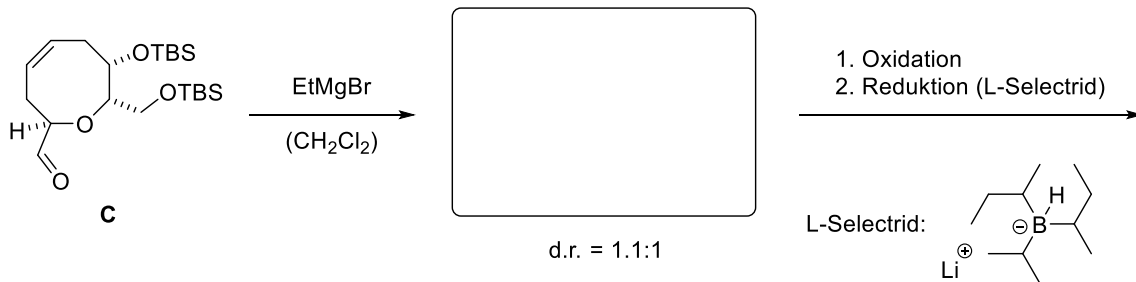
Reaktionsbedingungen

b) Erklären Sie den Reaktionsmechanismus, indem Sie die Lücken füllen und benennen Sie die relevanten Teilschritte. Geben Sie dabei stets das gesamte Molekülgerüst an. (8 Punkte)



Aufgabe 5 (8 Punkte)

Bei der Synthese von Prelaureatin beobachteten die Autoren einen überraschenden Unterschied in der Diastereoselektivität. Während die Addition von EtMgBr an den Aldehyd **C** lediglich ein Gemisch von Diastereomeren lieferte (d.r. = 1.1:1), konnte durch Oxidation des Intermediats und anschließende Reduktion mit L-Selectrid eine nahezu perfekte Diastereoselektivität erzielt werden (d.r. > 19:1). Zeichnen Sie das Produkt der Addition sowie das erwartete Diastereomer nach erfolgter Reduktion. Erklären Sie die Diastereoselektivität anhand eines geeigneten Modells und geben Sie dessen Namen an.



Erklärung der Diastereoselektivität



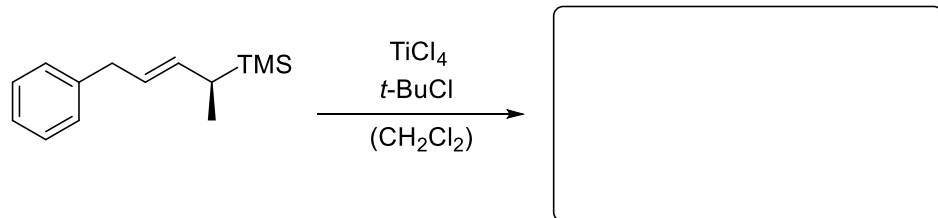
Name des Modells



Aufgabe 6 (14 Punkte)

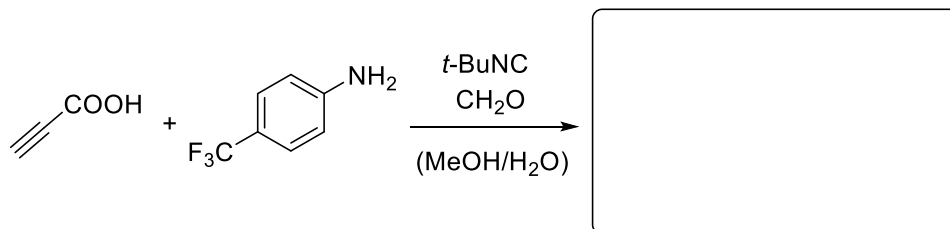
Füllen Sie die Lücken der folgenden Reaktionen. Beachten Sie, wo nötig, die Diastereoselektivität und geben Sie, wo gefragt, den Namen der Reaktion an.

a) (4 Punkte)



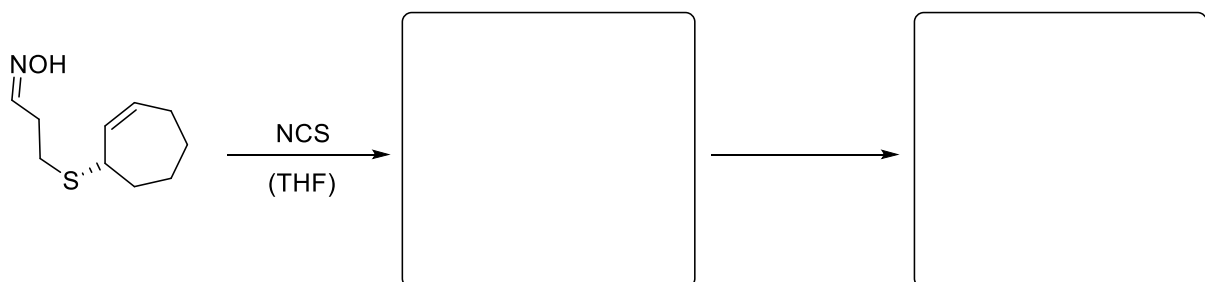
Grund für Diastereoselektivität des Angriffs:

b) (3 Punkte)

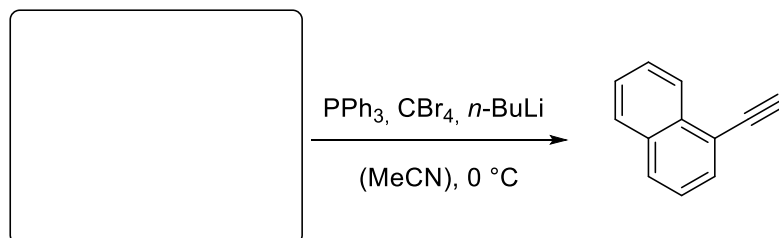


Name der Reaktion:

c) (5 Punkte)

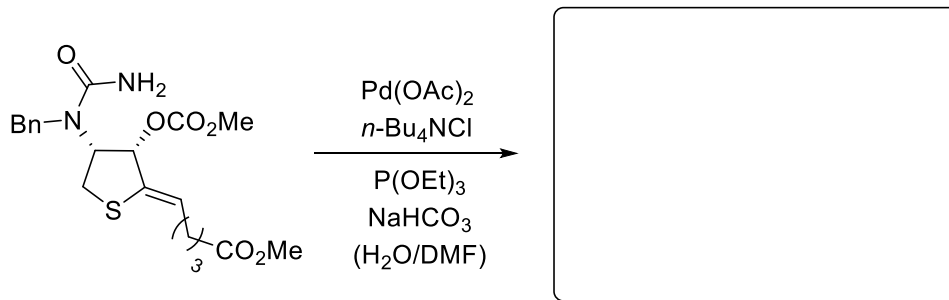


d) (2 Punkte)



Aufgabe 7 (6 Punkte)

Der Aufbau des Biotin-Gerüsts kann mit Hilfe einer Palladium-katalysierten Reaktion auf elegante Weise diastereoselektiv durchgeführt werden. Zeichnen Sie die Struktur des Produkts mit passender Konfiguration und geben Sie das für diese Konfiguration verantwortliche Palladium-Intermediat an.

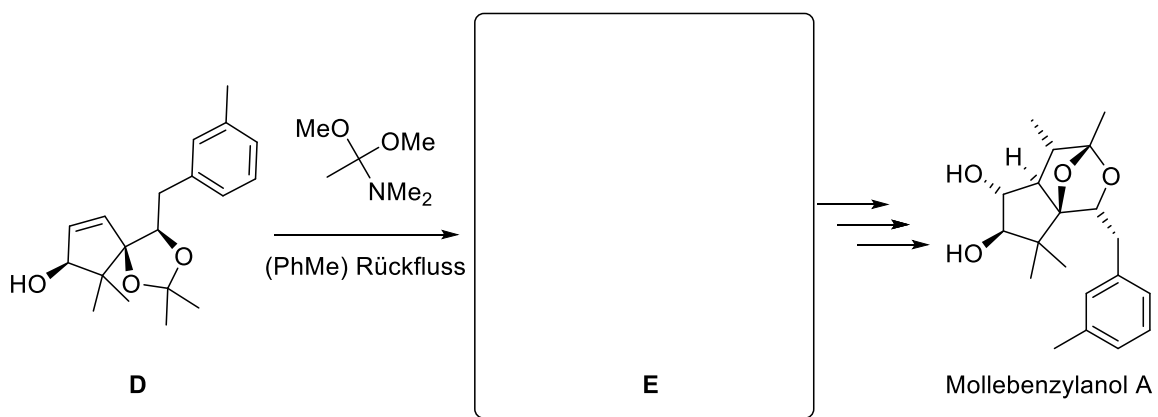


Intermediat:



Aufgabe 8 (6 Punkte)

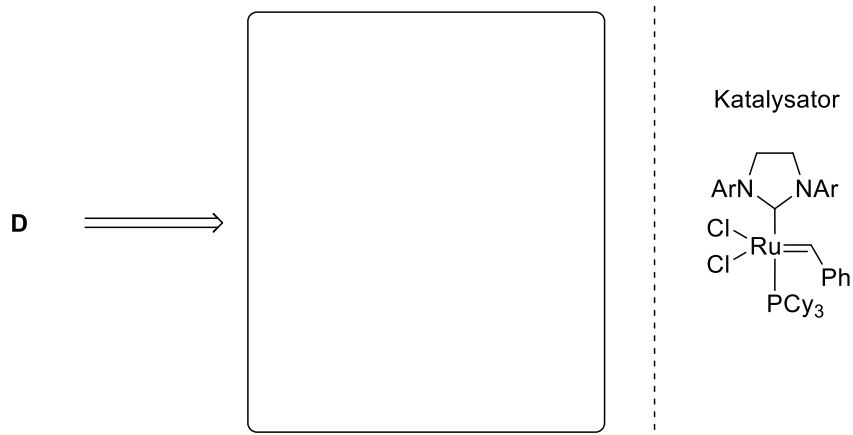
a) In der Totalsynthese des Diterpenoids Mollebenzyolanol A wurde das Schlüsselmolekül **E** aus Vorläufer **D** durch eine Umlagerungsreaktion synthetisiert. Wie sieht **E** aus und welche Namensreaktion liegt hier vor? (4 Punkte)



Name der Reaktion:



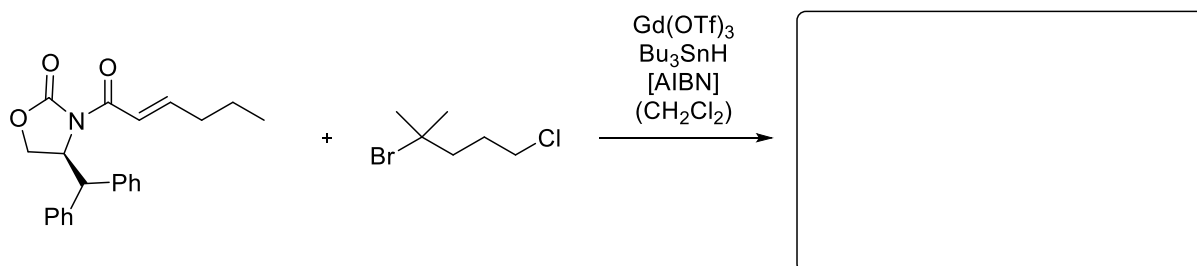
b) Welche Struktur hätte der Vorläufer des Olefins **D**, würde man diesen mit dem nebenstehenden Katalysator synthetisieren? (2 Punkte)



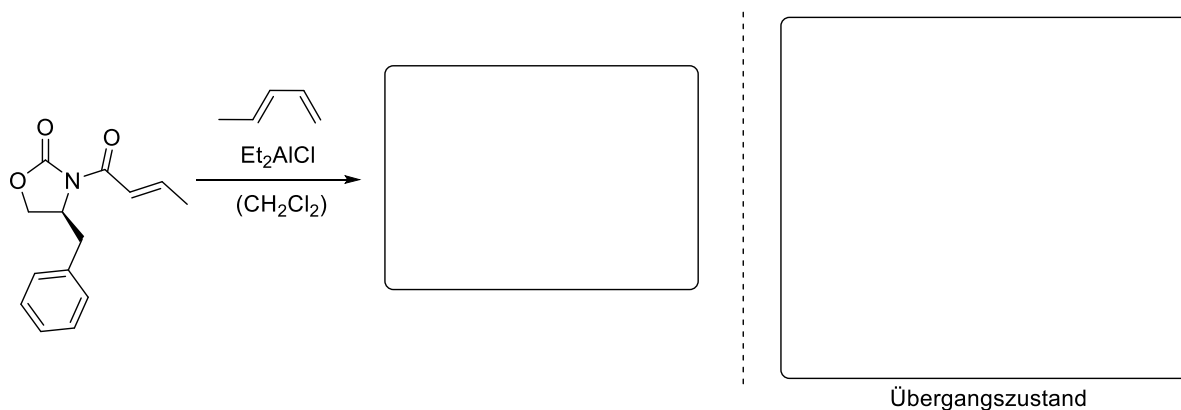
Aufgabe 9 (11 Punkte)

Das von David A. Evans (*11.01.1941, + 29.04.2022) entwickelte und nach ihm benannte Auxiliar weist eine beachtliche Bandbreite an Anwendungsmöglichkeiten in unterschiedlichsten Reaktionen auf. Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionen die Produkte mit passender Regio- und Diastereoselektivität. Geben Sie in Aufgabe b) zusätzlich einen geeigneten Übergangszustand mit passender Geometrie an.

a) (3 Punkte)



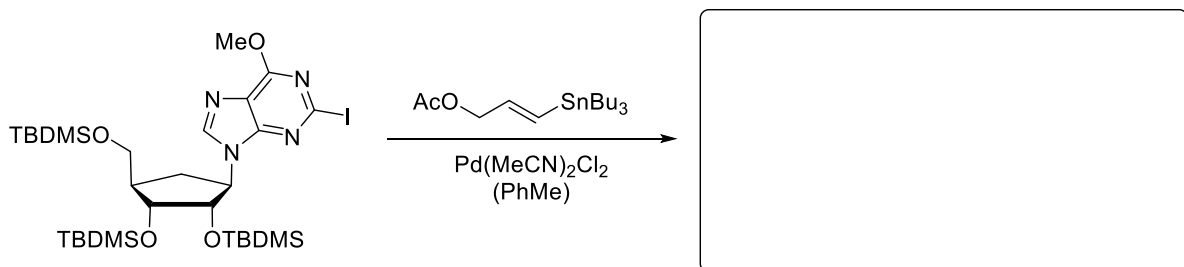
b) (8 Punkte)



Aufgabe 10 (13 Punkte)

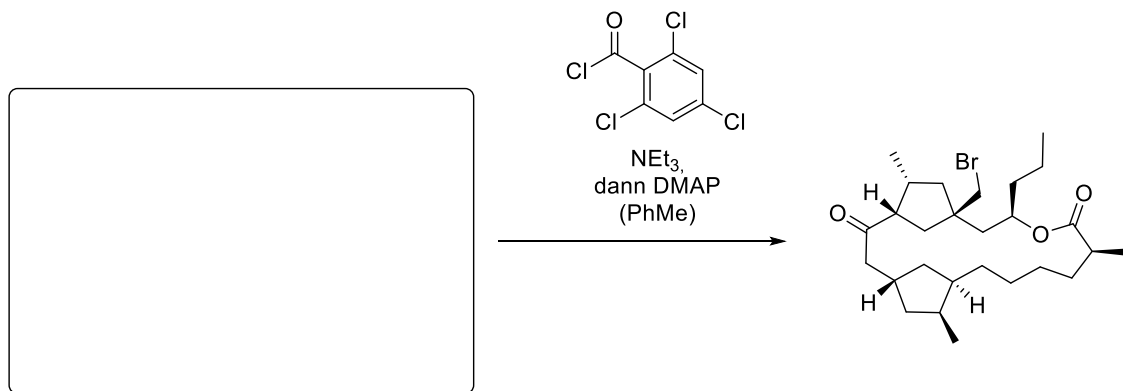
Füllen Sie die Lücken der Reaktionsgleichung und geben Sie den Namen der Reaktion an.

a) (3 Punkte)



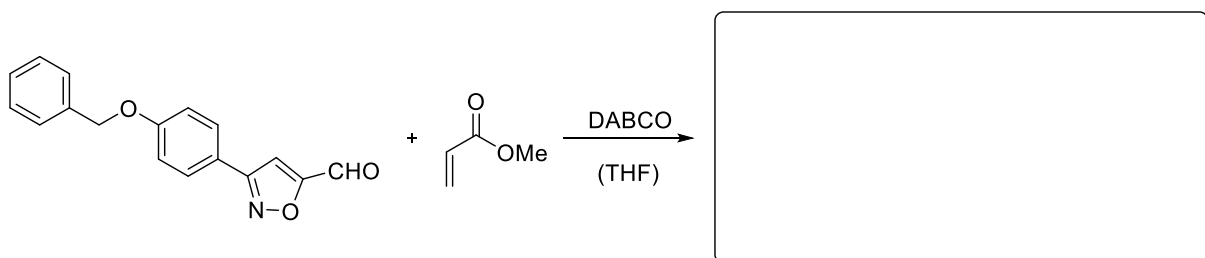
Name der Reaktion:

b) (3 Punkte)



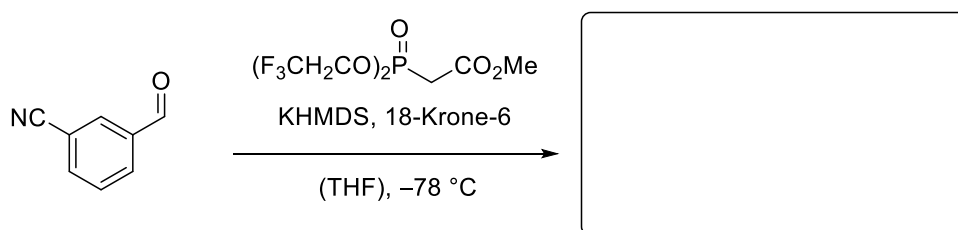
Name der Reaktion:

c) (4 Punkte)



Name der Reaktion:

d) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

Aufgabe 11 (15 Punkte)

Die Aldolreaktion gehört zu den wichtigsten C-C Bindungsknüpfungsreaktionen der organischen Chemie. Insbesondere die kontrollierte Bildung eines Diastereomers ist in diesem Kontext von großer Bedeutung. Geben Sie das Intermediat des ersten Reaktionsschritts sowie die beiden möglichen Produkte der weiteren Umsetzung mit dem abgebildeten Aldehyd an. Begründen Sie unter Zuhilfenahme geeigneter Übergangszustände, welches Produkt bevorzugt gebildet wird. *Hinweis: Das gezeigte Auxiliar verhält sich wie das Ihnen bekannte Evans-Auxiliar.*

