

# Organische Chemie III

Sommersemester 2023 – Technische Universität München

## Klausur am 01.08.2023

---

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

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

Studiengang  Chemie Bachelor .....

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

---

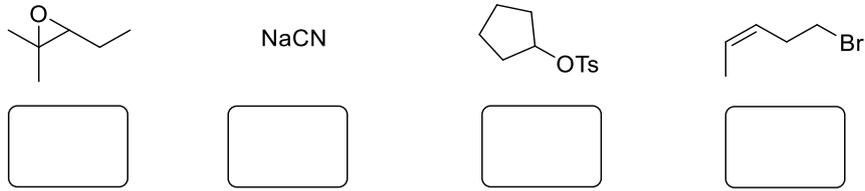
### Hinweise zur Klausur:

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.
6. Alle Relativkonfigurationen sind, wenn nicht anders angegeben, einzuzeichnen.

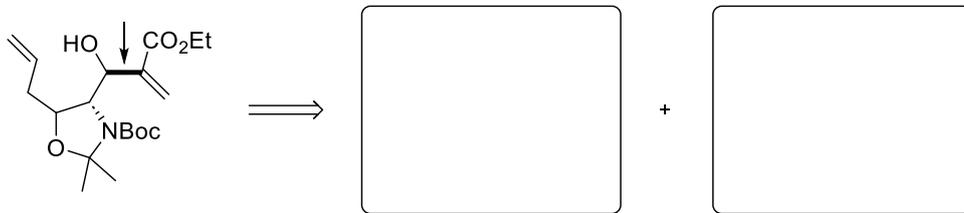
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>Σ</b>
<b>7</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>8</b>	<b>100</b>

**Aufgabe 1 (7 Punkte)**

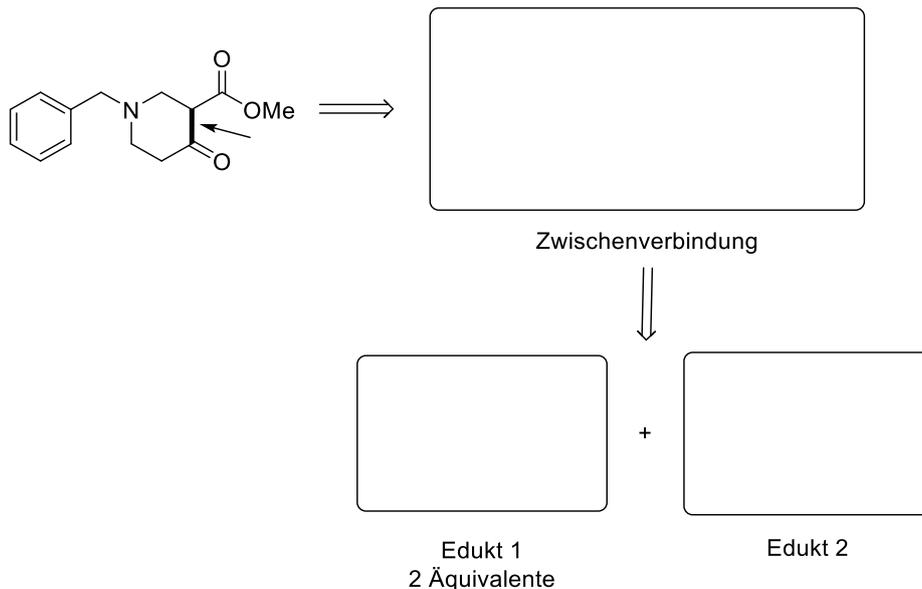
a) Klassifizieren Sie die Synthonreaktivität der angegebenen Syntheseäquivalente in Relation zu den relevanten Heteroatomen in der Syntheseplanung. [(Beispiel: a<sup>3</sup>, d<sup>2</sup>), 2 Punkte]



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

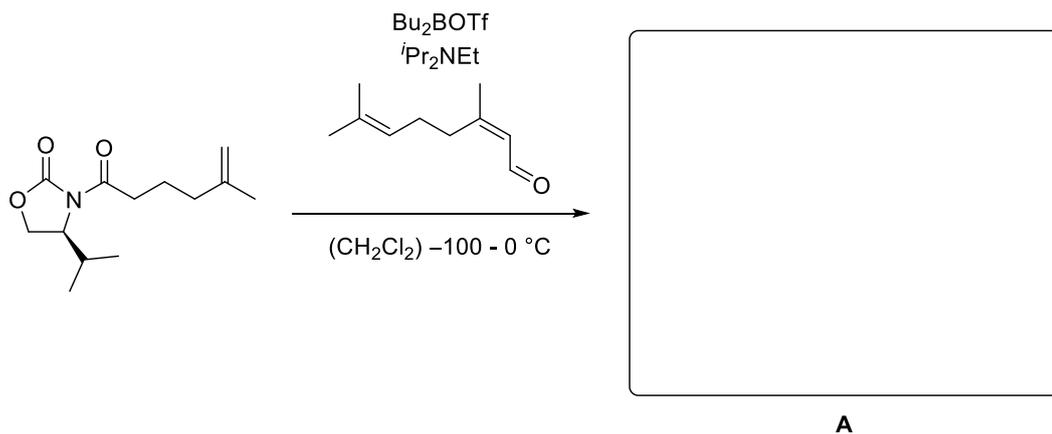


c) Zerlegen Sie nachfolgende Verbindung retrosynthetisch in entsprechend geeignete Syntheseäquivalente. Die zu brechende Bindung ist dabei markiert. Achten Sie bei Ihrer retrosynthetischen Überlegung darauf, dass von einem der Edukte zwei Äquivalente benötigt werden. (3 Punkte)



**Aufgabe 2 (9 Punkte)**

- a) Die Aldolreaktion gehört zweifelsfrei zu den wichtigsten C–C-Verknüpfungsreaktionen der organischen Chemie, da sie unter geeigneten Bedingungen – wie beispielsweise das *Evans-Auxiliar* – mit einer hohen Diastereoselektivität verläuft. Geben Sie das Produkt der folgenden Aldolreaktion an und erklären Sie die Diastereoselektivität anhand eines geeigneten Übergangszustands. Von welcher Aminosäure leitet sich das Auxiliar ab (Name, Struktur, Konfiguration)? (7 Punkte)



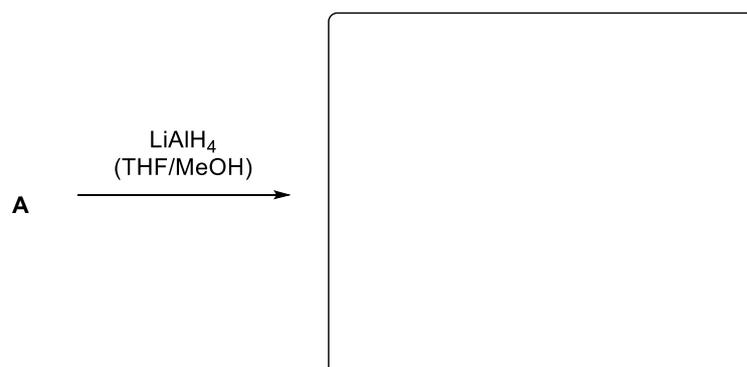
Übergangszustand:



Aminosäure des Auxiliars (Name, Struktur):



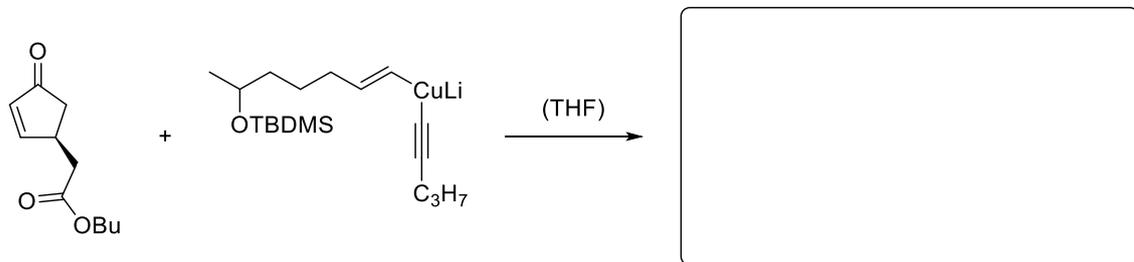
- b) In der weiteren Synthese wurde das Produkt **A** aus Teilaufgabe a) weiter umgesetzt. Geben Sie das erwartete Produkt an. (2 Punkte)



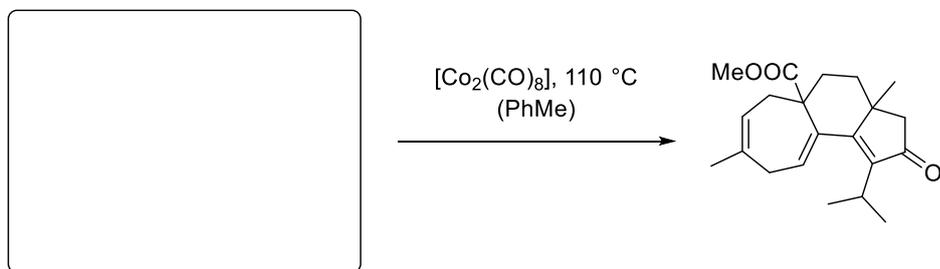
**Aufgabe 3 (12 Punkte)**

Ergänzen Sie – in Teilaufgabe a) unter Berücksichtigung der Konfiguration – die folgenden Reaktionen. Geben Sie die fehlenden Edukte, Produkte und Reaktionsnamen an.

a) (3 Punkte)

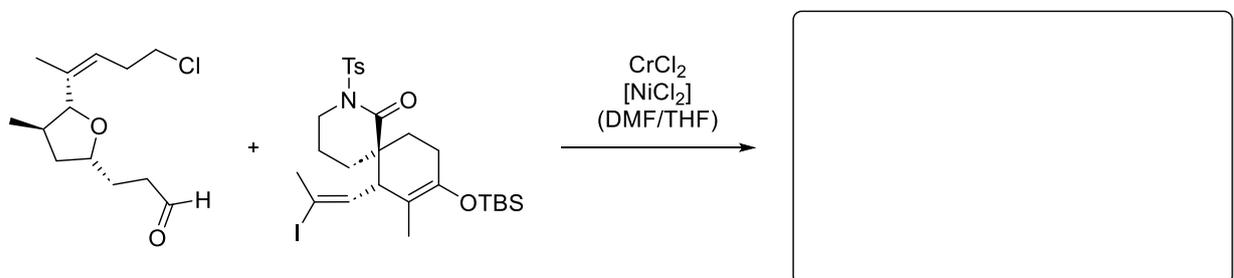


b) (3 Punkte)



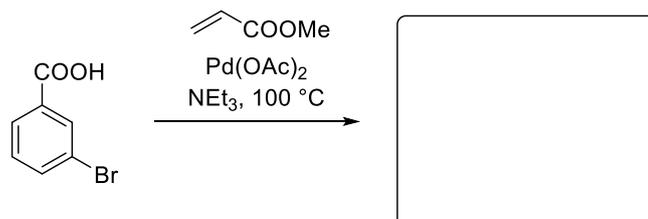
Name der Reaktion:

c) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

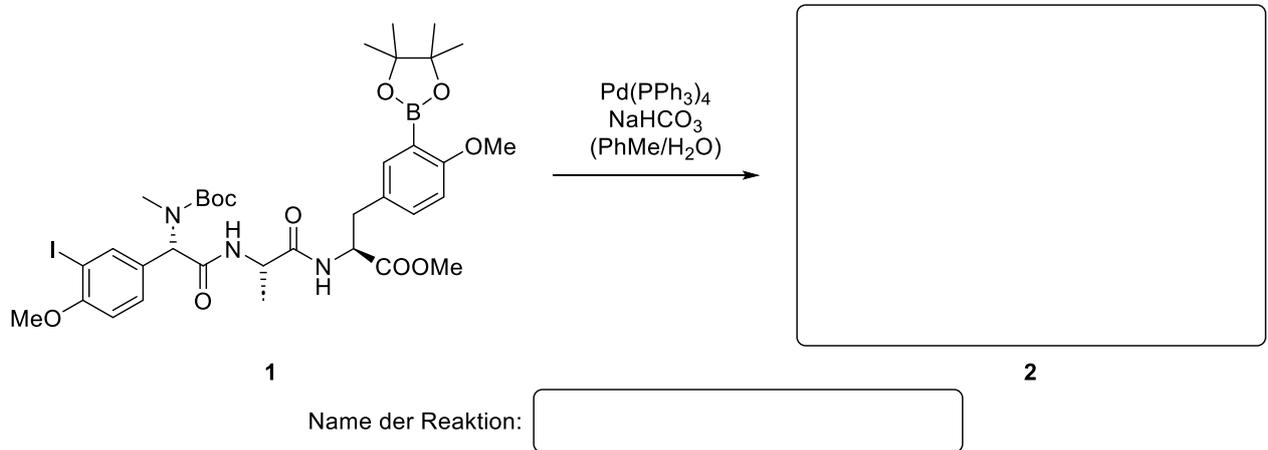
d) (3 Punkte)



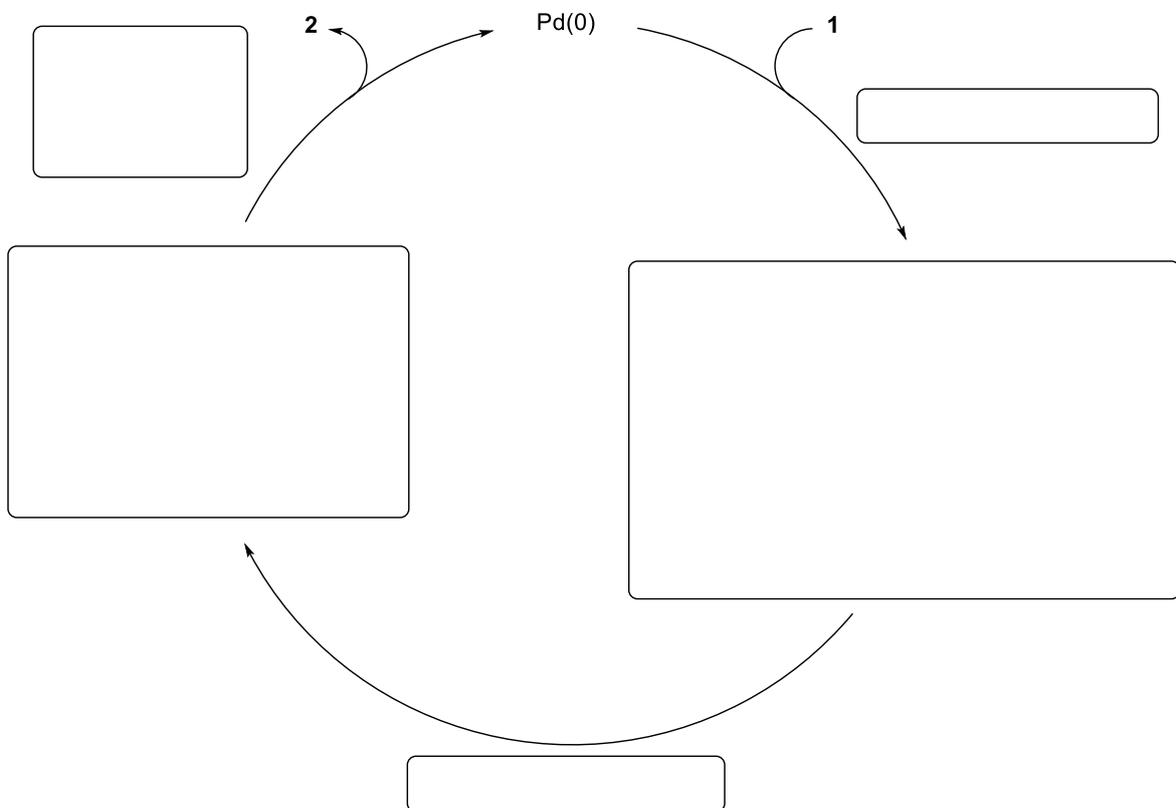
Name der Reaktion:

**Aufgabe 4 (10 Punkte)**

- a) In der Synthese der Arylomycine – einer Klasse von Antibiotika – wurde eine Ihnen bekannte Kreuzkupplung verwendet, um die Makrocyclisierung des Kohlenstoffgerüsts zu erreichen. Zeichnen Sie das Produkt der Reaktion und geben Sie den Namen der Reaktion an. (3 Punkte)

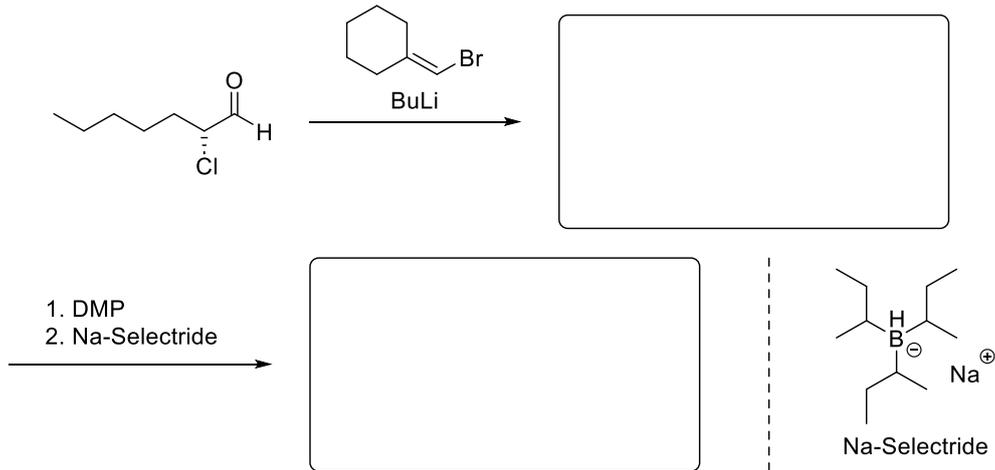


- b) Erklären Sie den Reaktionsmechanismus, indem Sie die Lücken füllen und benennen Sie die relevanten Teilschritte. (7 Punkte)



**Aufgabe 5 (9 Punkte)**

Bei der folgenden Syntheseplanung wurde ein Aldehyd in drei Reaktionsschritten zur gewünschten Zielverbindung umgesetzt. Zeichnen Sie im ersten Schritt das Produkt der Addition. Begründen Sie mit einem geeigneten Modell die Selektivität der Reaktion und benennen Sie dieses. Geben Sie zusätzlich das erwartete Reaktionsprodukt nach den beiden darauffolgenden Reaktionsschritten an. (DMP = Dess-Martin-Periodinan)



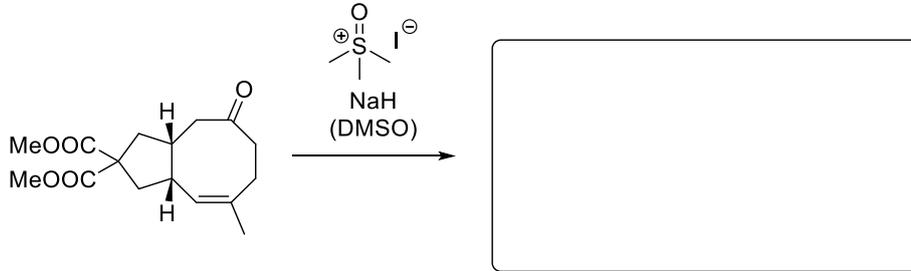
Erklärung der Selektivität:

Name des Modells:

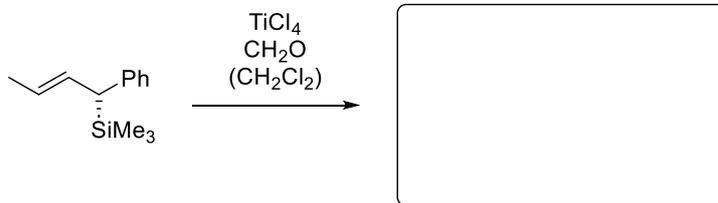
**Aufgabe 6 (11 Punkte)**

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

a) Vernachlässigen Sie die Konfiguration im Produkt. (2 Punkte)

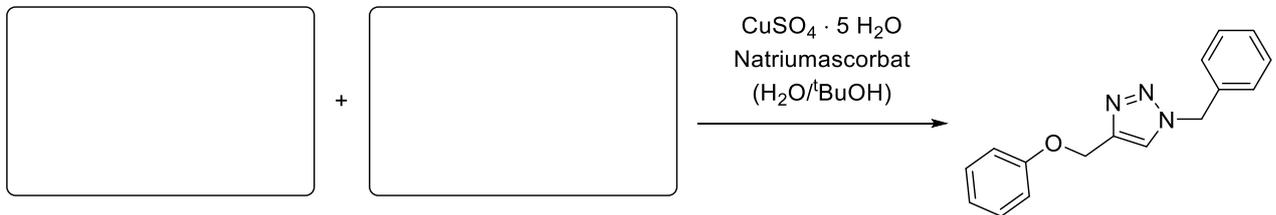


b) Welcher Effekt ist für den Erfolg der folgenden Reaktion verantwortlich? (4 Punkte)

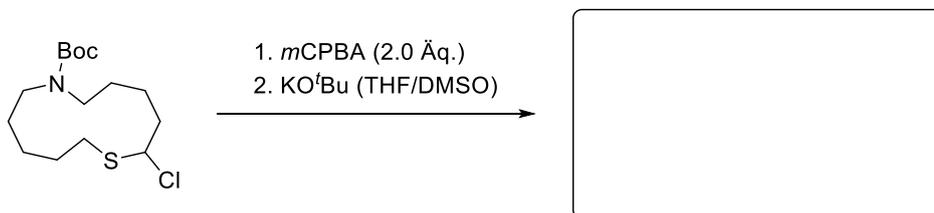


Effekt:

c) (2 Punkte)



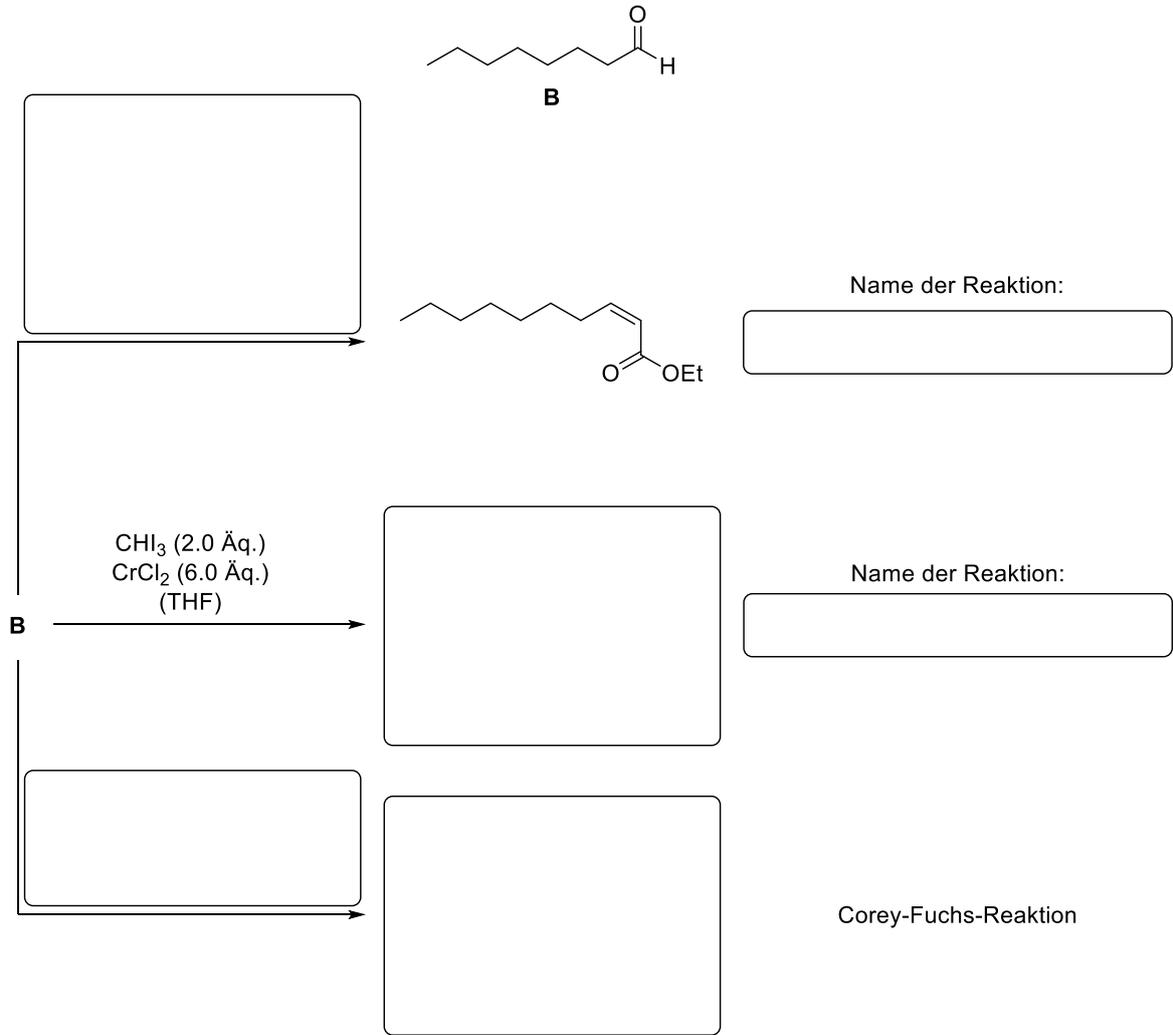
d) Hinweis: Es entsteht das thermodynamisch stabilste Produkt. (3 Punkte)



Name der Reaktion:

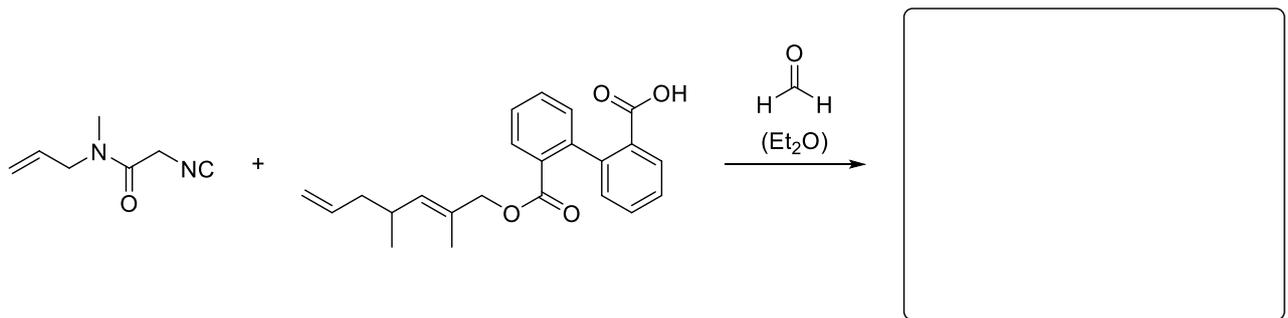
**Aufgabe 7 (9 Punkte)**

In der organischen Synthese wird die Reaktivität funktioneller Gruppen durch entsprechende Reagenzien gesteuert. Die folgenden Reaktionen lassen den Aldehyd **B** zu unterschiedlichen Produkten reagieren. Vervollständigen Sie das Schema unter Angabe der Strukturen sowie der Reagenzien und benennen Sie die unterschiedlichen Reaktionen.



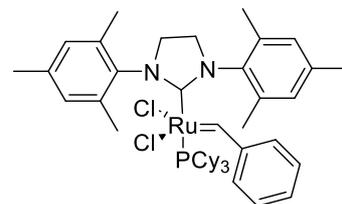
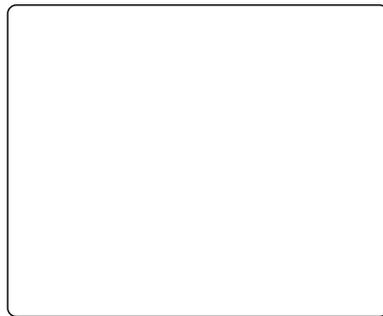
**Aufgabe 8 (5 Punkte)**

Makrocyclen stellen in der Natur eine interessante Gruppe an Verbindungen dar, die oftmals in Naturstoffen vorkommen. In der folgenden Syntheseroute wurde aus den **drei** gezeigten Edukten ein Vorläufer synthetisiert, der anschließend mittels einer Metathese-Reaktion zum entsprechenden Makrocyclus umgesetzt wurde. Vervollständigen Sie das Reaktionsschema und geben Sie an, um welche Namensreaktion es sich im ersten Schritt der Route handelt.



Name der Reaktion:

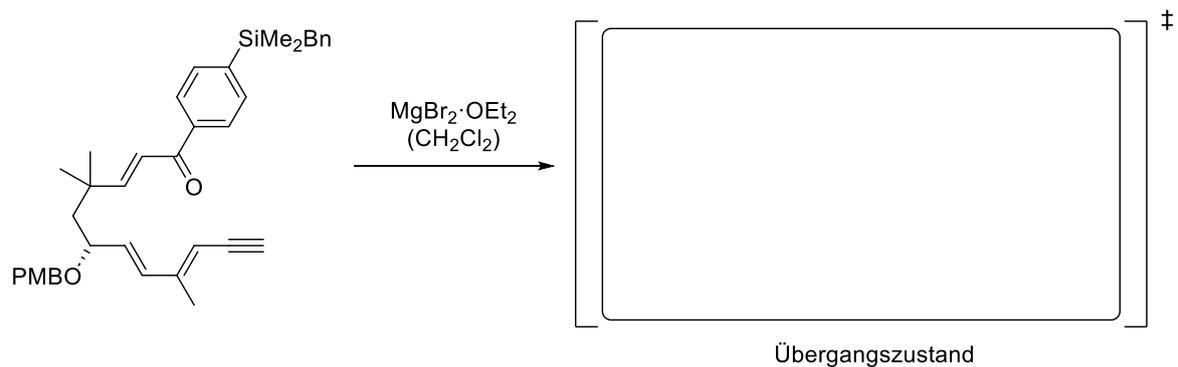
Grubbs II  
 $\text{Ti}^i\text{OPr}_4$   
 $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$



Struktur Grubbs II

**Aufgabe 9 (9 Punkte)**

In einer Vielzahl von Naturstoffen lassen sich Ringe als Strukturmerkmal finden, weshalb dem Aufbau dieser Ringsysteme eine wichtige Rolle in der organischen Synthese zukommt. In einer Totalsynthese des Antibiotikums *Elansolid B1* wurde eine bekannte Reaktion verwendet, um das bicyclische Grundgerüst in einem Schritt aufzubauen. Geben Sie zunächst einen Übergangszustand an, der die Diastereoselektivität der Reaktion erklärt, sowie anschließend das zu erwartende Hauptprodukt. Was beeinflusst in dieser Reaktion die Diastereoselektivität?

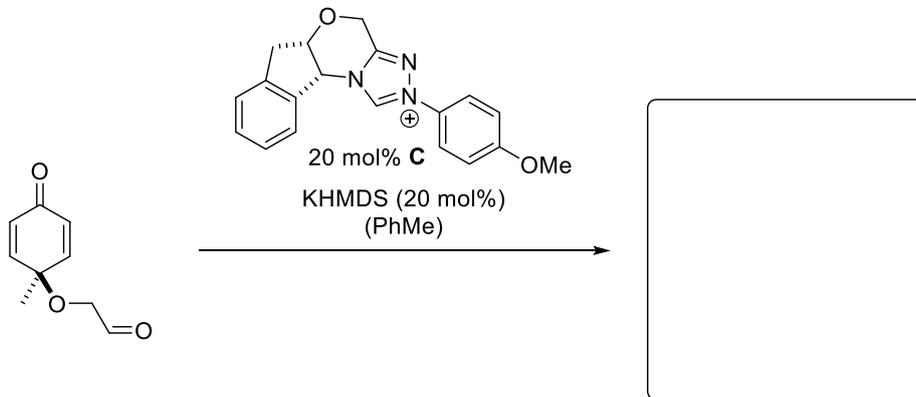


Grund für die Diastereoselektivität:

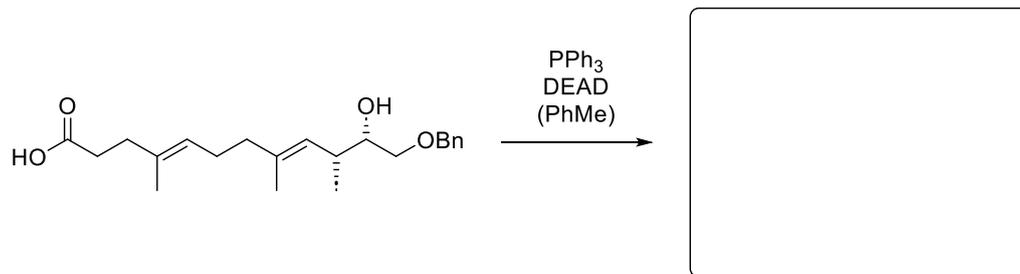
**Aufgabe 10 (11 Punkte)**

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

- a) Der Katalysator **C** reagiert hier in Analogie zu dem Ihnen bekannten *Stetter*-Katalysator. Beachten Sie die Relativkonfiguration im Produkt. (3 Punkte)

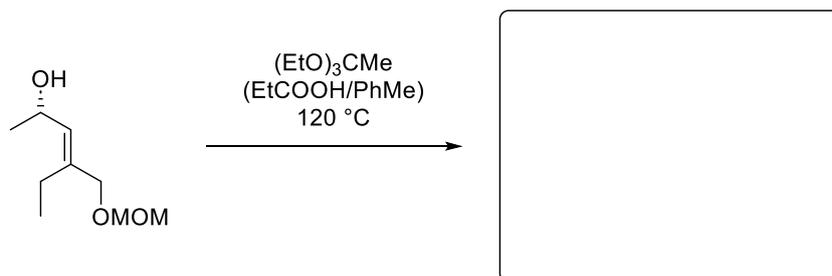


- b) (4 Punkte)



Name der Reaktion:

- c) (4 Punkte)



Name der Reaktion:

**Aufgabe 11 (8 Punkte)**

Das Morphin als Hauptbestandteil des Opiums ist aufgrund seiner Struktur ein beliebtes Target für Totalsynthesen. Eine Route setzte auf eine radikalische Tandem-Reaktion, um aus einem acyclischen Vorläufer eine komplexe, tetracyclische Zwischenverbindung aufzubauen. Geben Sie die Intermediate sowie das Produkt der Reaktion an und beachten Sie die Stereochemie (Hinweis: Das Radikal PhS<sup>•</sup> verlässt das Molekül und setzt die Kettenreaktion anschließend fort).

