

Organische Chemie III

Sommersemester 2024 – Technische Universität München

Klausur am 08.08.2024

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang ☐ Chemie Bachelor

☐ (Eigenhändige Unterschrift)

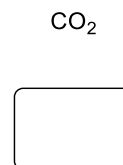
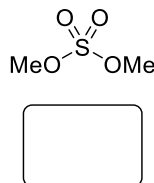
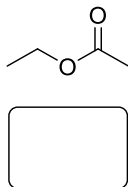
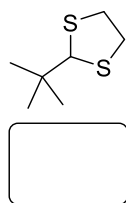
Hinweise zur Klausur:

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

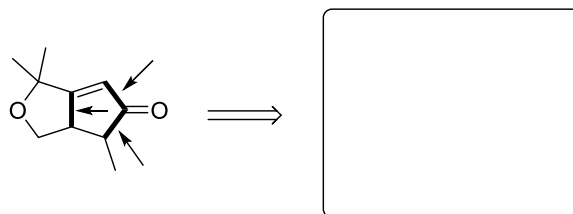
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Σ
8	9	9	6	12	10	8	8	10	11	9	100

Aufgabe 1 (8 Punkte)

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



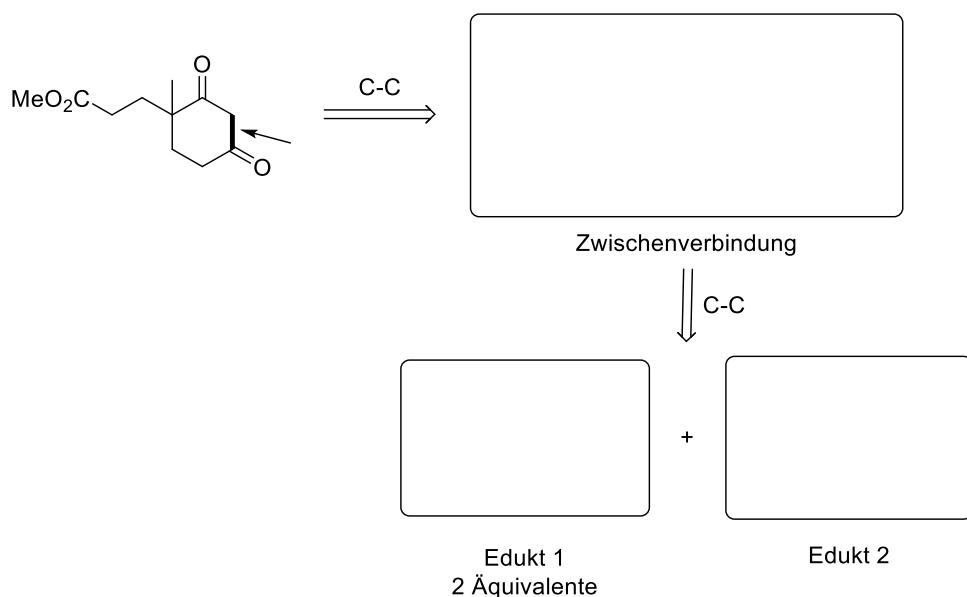
- b) Geben Sie in dem nachfolgenden Reaktionsschema das Syntheseäquivalent an. Die zu brechenden Bindungen sind dabei markiert, wobei es zu C-C Bindungsknüpfungen kommen muss (keine Eliminierung etc.). Welches Reagenz wird für Sie für die Reaktion benötigt? (3 Punkte)



benötigtes Reagenz

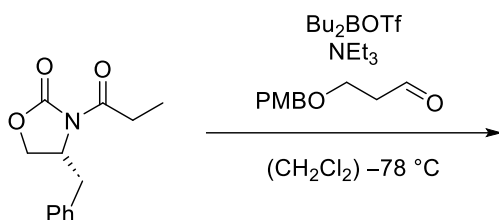


- c) Zerlegen Sie nachfolgende Verbindung retrosynthetisch in entsprechend geeignete Syntheseäquivalente. Die erste zu brechende Bindung ist dabei markiert. Achten Sie bei Ihrer retrosynthetischen Überlegung darauf, dass von einem der Edukte zwei Äquivalente benötigt werden. (3 Punkte)

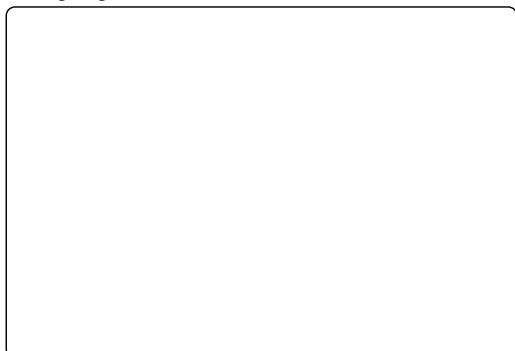


Aufgabe 2 (9 Punkte)

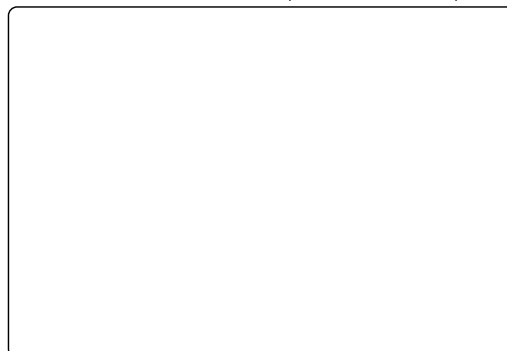
- a) Die Aldolreaktion gehört zweifelsfrei zu den wichtigsten C–C-Verknüpfungsreaktionen der organischen Chemie, da sie unter geeigneten Bedingungen – wie beispielsweise Auxiliar-induziert – mit einer hohen Diastereoselektivität verläuft. Geben Sie das Produkt der folgenden Aldolreaktion an und erklären Sie die Diastereoselektivität anhand eines geeigneten Übergangszustands (PMB = 4-Methoxybenzyl). Von welcher Aminosäure leitet sich das Auxiliar ab (Name, Struktur, Konfiguration)? (7 Punkte)



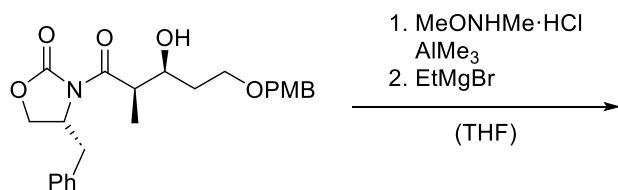
Übergangszustand:



Aminosäure des Auxiliars (Name, Struktur):



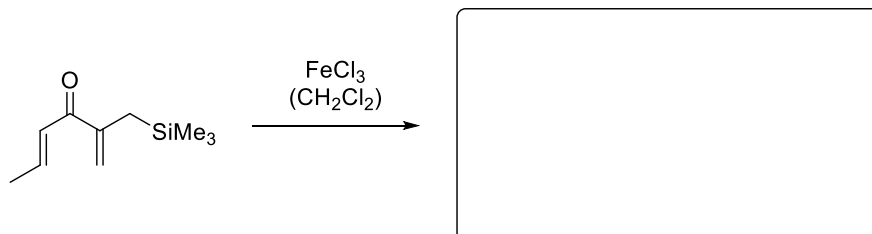
- b) In der weiteren Synthese wurde das Produkt aus Teilaufgabe a) weiter umgesetzt. Geben Sie das erwartete Produkt der Reaktionssequenz an. (2 Punkte)



Aufgabe 3 (9 Punkte)

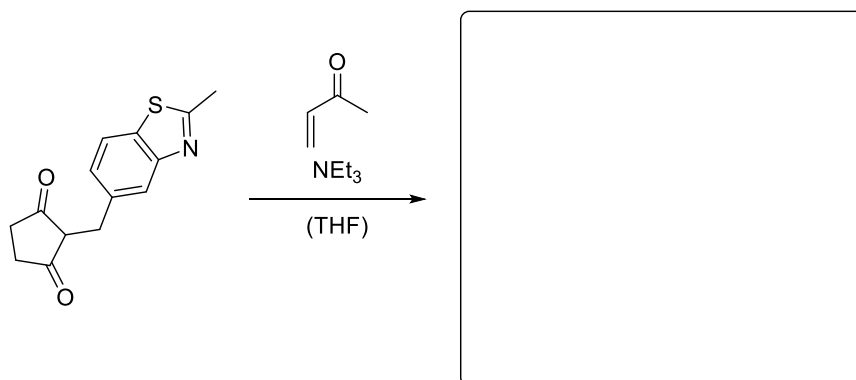
Ergänzen Sie die folgenden Reaktionen. Geben Sie die fehlenden Produkte und Namen der Reaktionen an.

- a) Vernachlässigen Sie die Konfiguration im Produkt. Welcher Effekt spielt in dieser Reaktion eine Rolle? (3 Punkte)



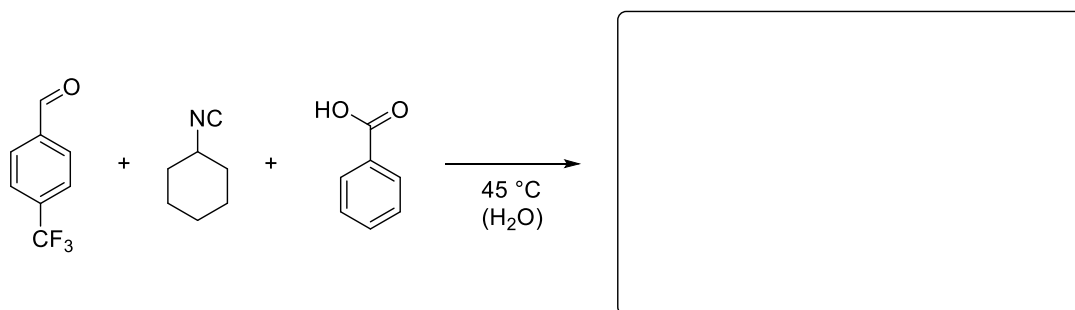
Name des Effekts:

- b) In dieser Reaktion werden zwei C-C-Bindungen gebildet. (3 Punkte)



Name der Reaktion:

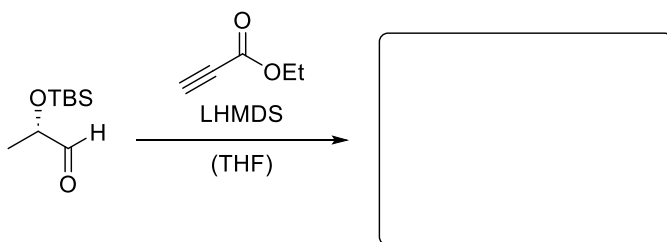
- c) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

Aufgabe 4 (6 Punkte)

Aldehyde mit Stereozentrum in α -Position reagieren in der Regel unter Bildung eines bevorzugten Diastereomers. Erklären Sie anhand eines geeigneten Modells, welches Diastereomer Sie für die folgende Reaktion erwarten. Zeichnen Sie dafür die Reaktivkonformation des Edukts mit dem daraus resultierenden Angriff des Nukleophils ein. (6 Punkte)

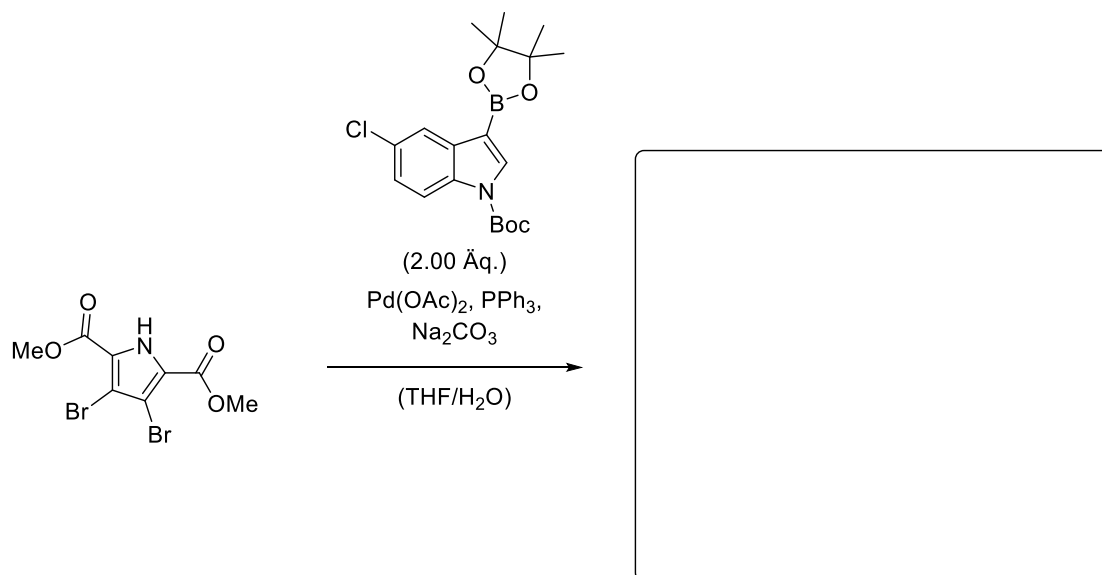


Erklärung der Selektivität:

Name des Modells:

Aufgabe 5 (12 Punkte)

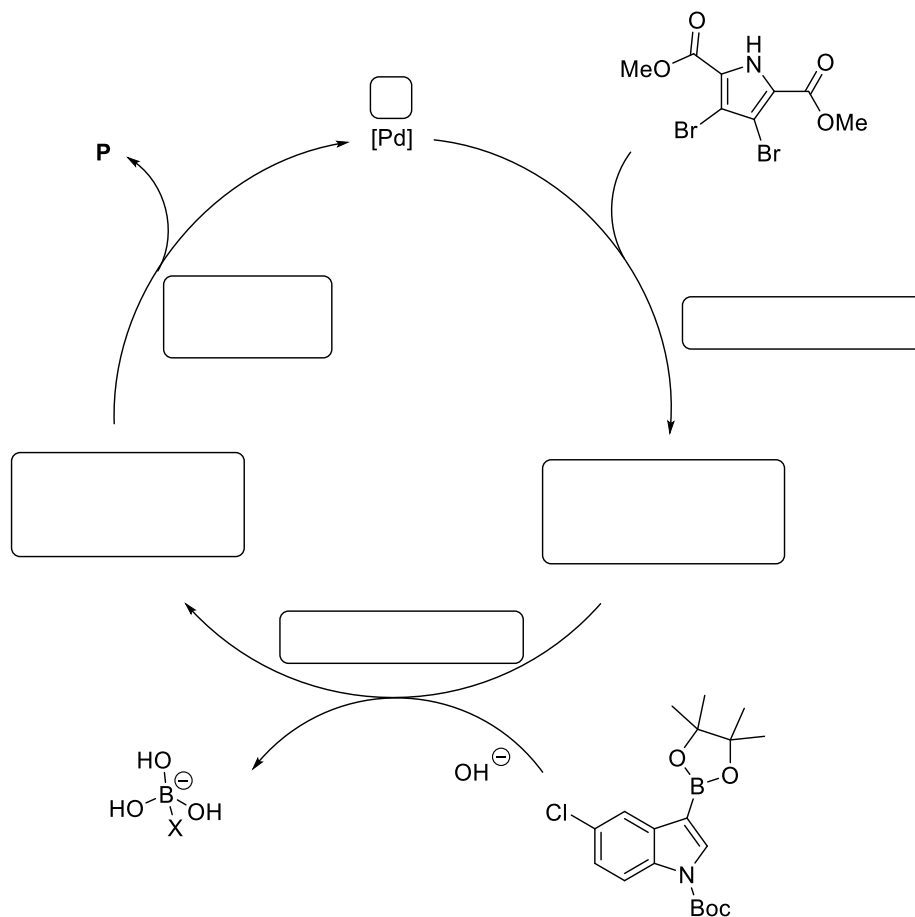
- a) Kreuzkupplungen sind beliebte Reaktionen für C-C-Bindungsknüpfungen. Bitte zeichnen Sie das Produkt der folgenden Reaktion und geben sie den Namen der Reaktion an. Beachten Sie die Stöchiometrie der Reaktionspartner! (3 Punkte)



Name der Reaktion:

- b) Bitte geben Sie eine kurze Erklärung dafür, dass es nicht zu einer Reaktion des verwendeten Boronsäureesters mit sich selbst kommt. (1 Punkt)

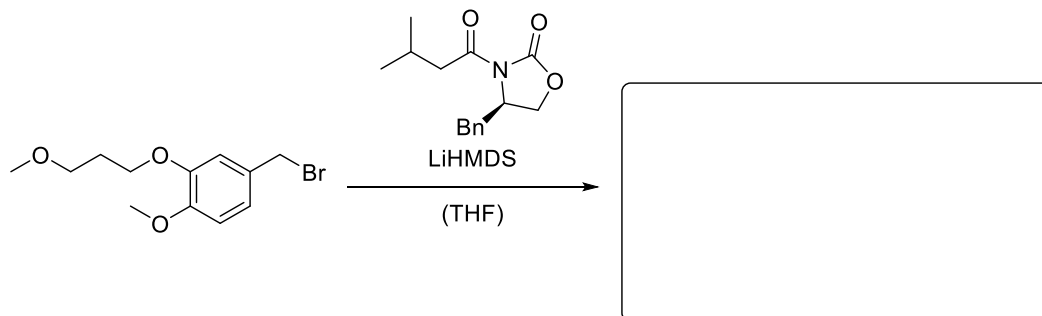
- c) Erklären Sie den Reaktionsmechanismus, indem Sie die Lücken füllen und benennen Sie die relevanten Teilschritte. Ergänzen Sie dabei auch die Oxidationsstufen des Palladiums in den einzelnen Teilschritten. *Hinweis:* Für den Katalyse-Zyklus können Sie davon ausgehen, dass nur ein Äquivalent des Boronsäureesters verwendet wurde. (8 Punkte)



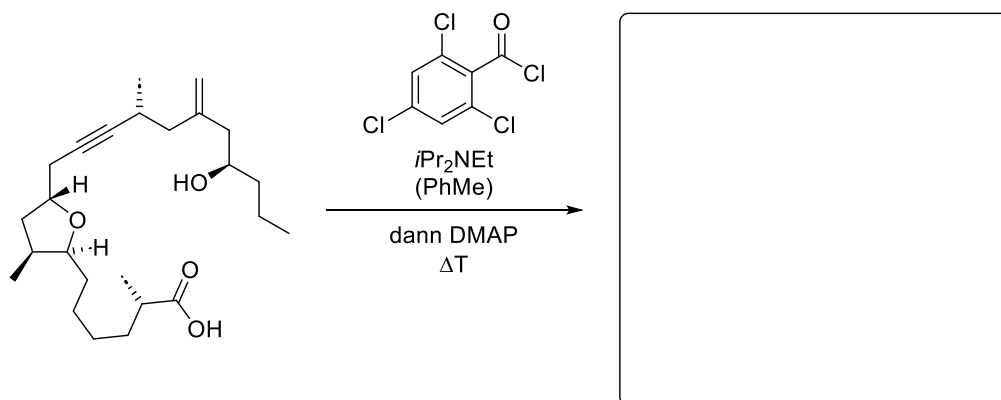
Aufgabe 6 (10 Punkte)

Füllen Sie die Lücken der folgenden Reaktionen. Geben Sie, wo gefragt, den Namen der Reaktion an.

a) (3 Punkte)

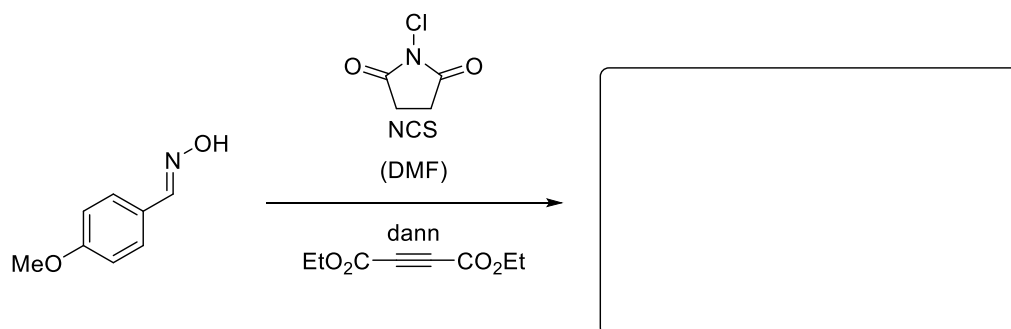


b) (3 Punkte)

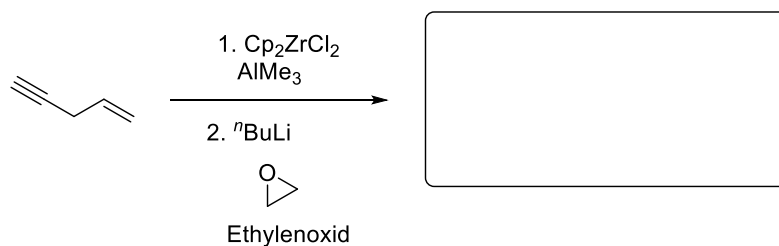


Name der Reaktion:

c) (2 Punkte)



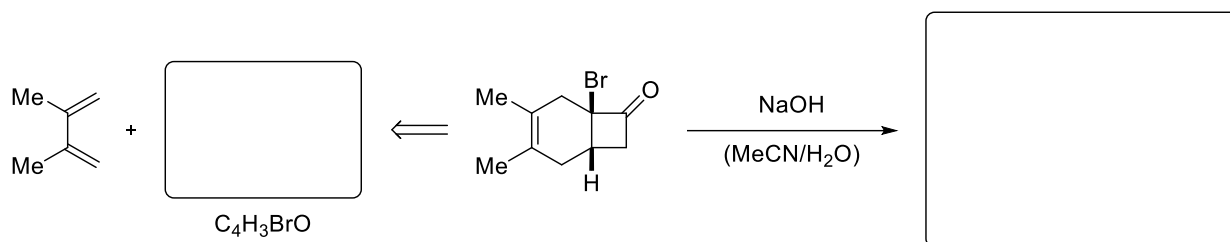
d) (2 Punkte)



Aufgabe 7 (8 Punkte)

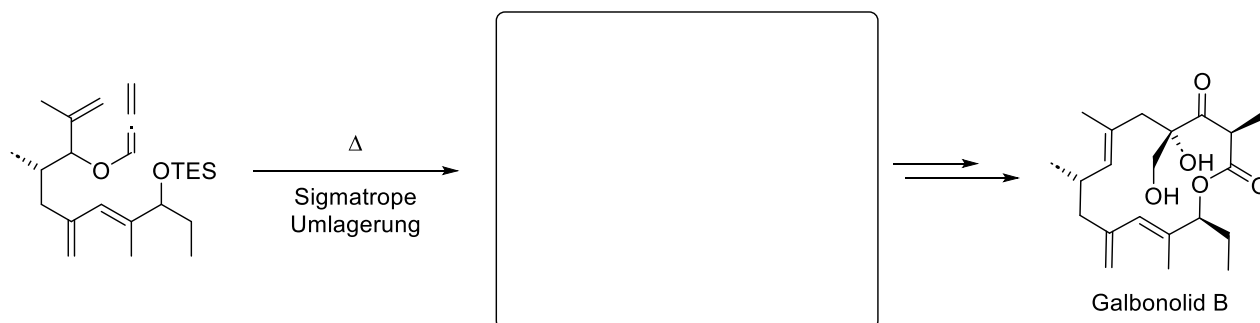
Umlagerungen werden in der organischen Synthese gerne dazu verwendet, um ein bestehendes Kohlenstoffgerüst zu manipulieren. Betrachten Sie dazu die folgenden zwei Beispiele und ergänzen Sie die jeweiligen Kästchen.

- a) Welches zweite Edukt benötigen Sie, um den Vorläufer der Umlagerung zu synthetisieren (Summenformel!). Wie sieht das Produkt der Umlagerung aus und welchen Namen trägt die Reaktion? (5 Punkte)



Name der Reaktion:

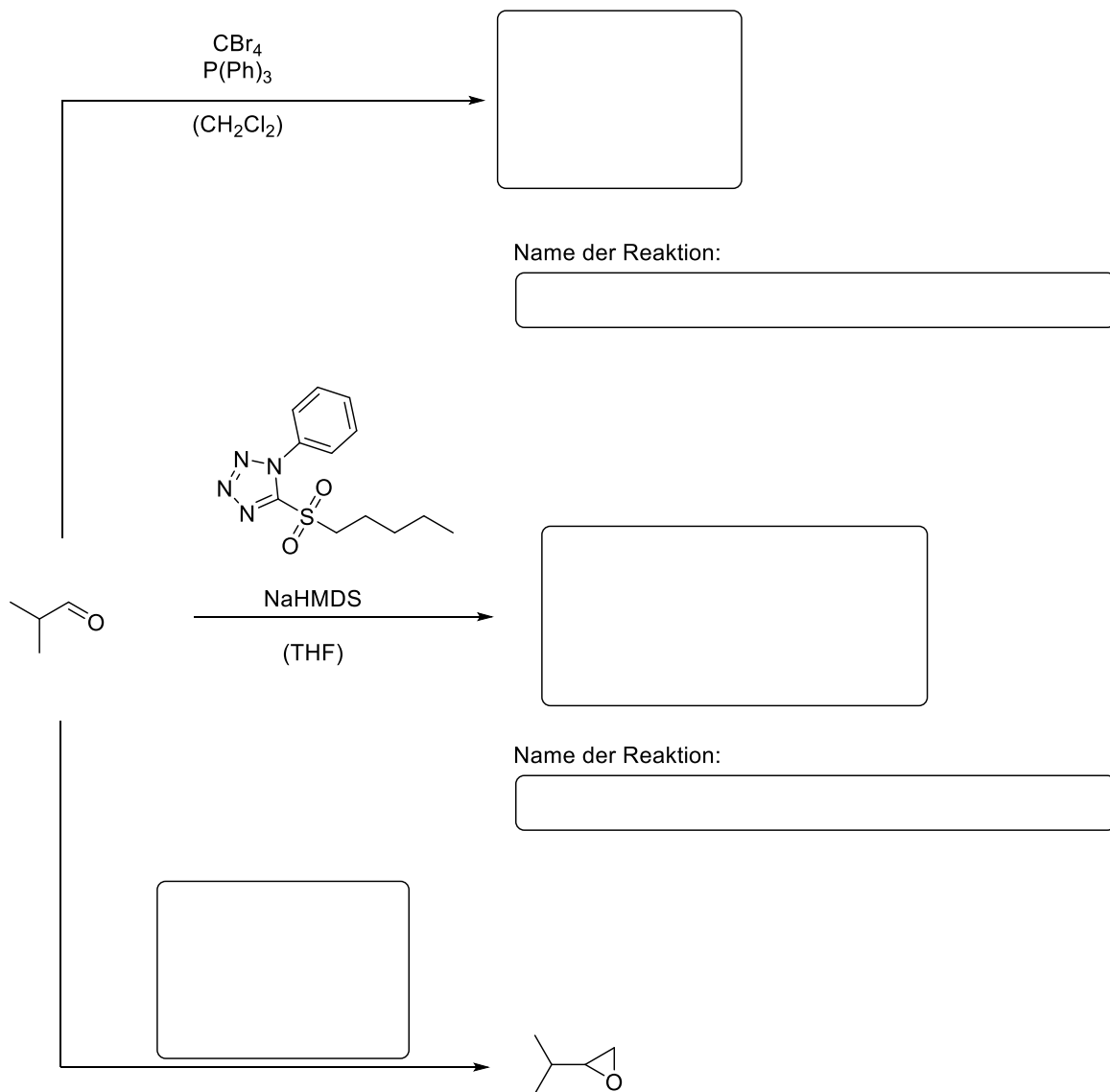
- b) In der Totalsynthese von *Galbonolid B* machte man sich eine sigmatrope Umlagerung zu Nutze, um das einfach zugängliche Allen in eine geeignete Vorstufe des Naturstoffs zu überführen. (TES = Triethylsilyl, 3 Punkte)



Name der Reaktion:

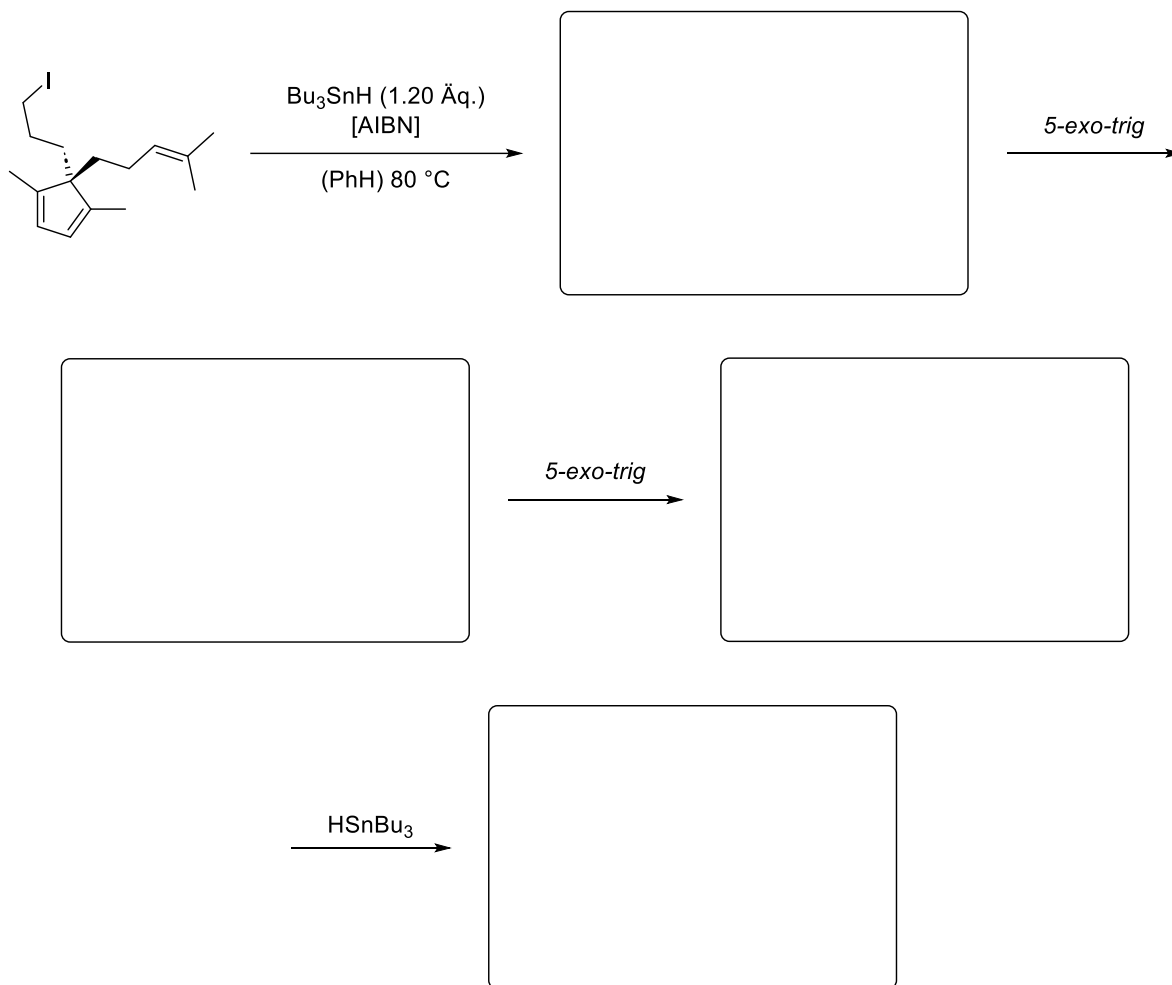
Aufgabe 7 (8 Punkte)

Sie haben in der Vorlesung einige Reaktionen von Aldehyden kennengelernt. Durch die Auswahl geeigneter Reagenzien lässt sich diese funktionelle Gruppe in verschiedene Produkte überführen. Ergänzen Sie das untenstehende Reaktionsschema mit den Produkten und Reagenzien, sowie den dazugehörigen Reaktionsnamen.



Aufgabe 9 (10 Punkte)

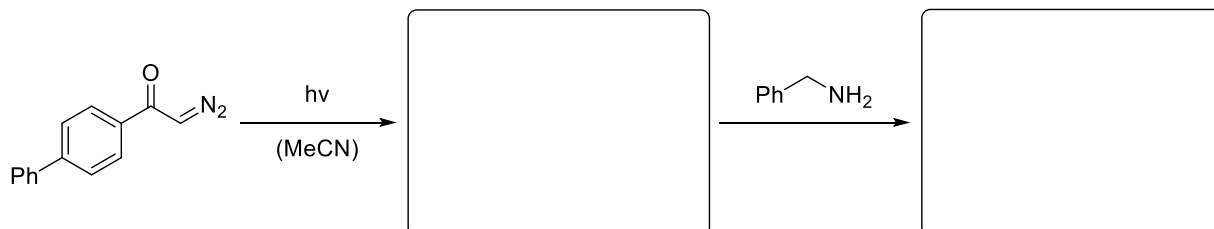
Die folgende Reaktionskaskade der Gruppe von *Curran* wurde verwendet, um aus dem Edukt ein komplexes tricyclisches Gerüst aufzubauen. Ergänzen Sie die Lücken des Reaktionsschemas und achten Sie dabei auf die Konfiguration des Produkts. (Hinweis: Beachten Sie die Mesomeriestabilisierung von allylischen Radikalen. Das stereogene Zentrum mit der Isopropylgruppe ist im Endprodukt (S)-konfiguriert.)



Aufgabe 10 (11 Punkte)

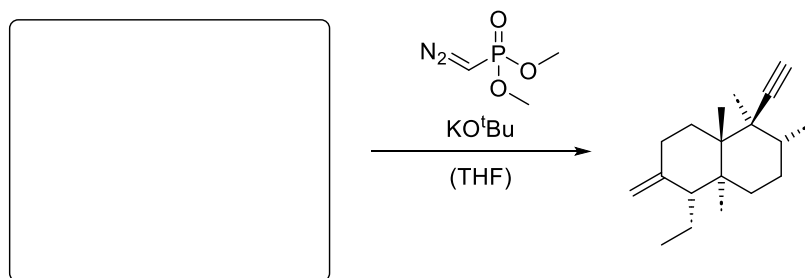
Füllen Sie die Lücken der Reaktionsgleichungen und geben Sie den Namen der Reaktion an.

- a) Zeichnen Sie zunächst das Intermediat, das beim Bestrahlen des Edukts mit kurzwelligem Licht oder auch Rh/Ag-katalysiert entsteht. (5 Punkte)



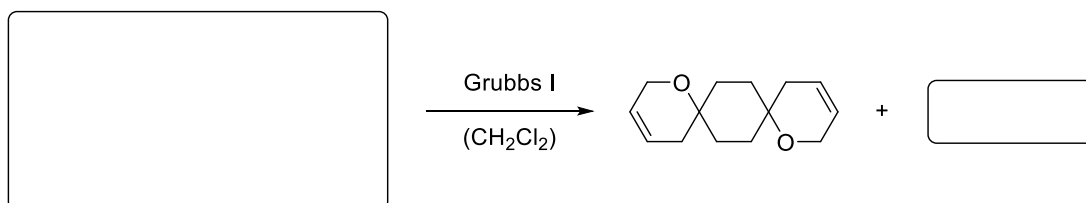
Name der Reaktion:

- b) (3 Punkte)



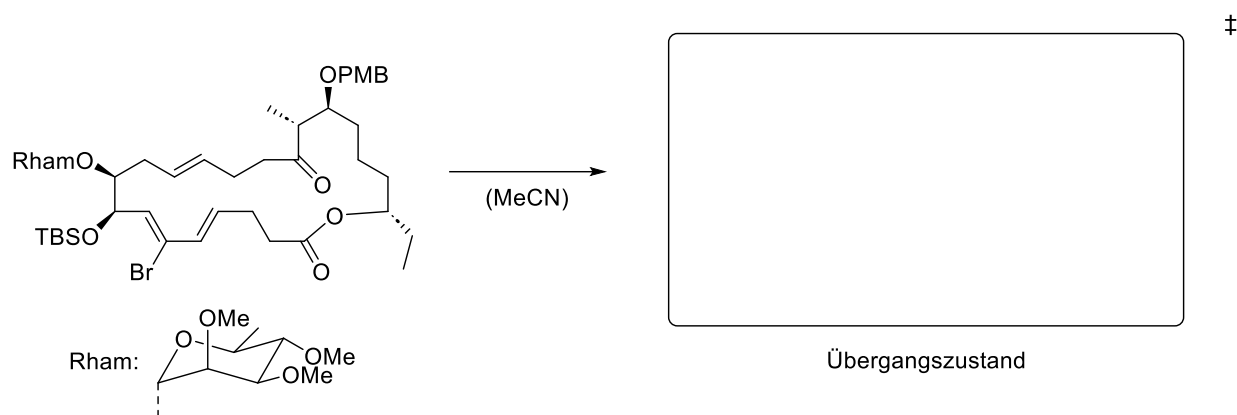
Name der Reaktion:

- c) (3 Punkte)



Aufgabe 11 (9 Punkte)

In einer Totalsynthese des Insektizids *Spinosyn A* wurde eine Nobelpreis-prämierte Reaktion verwendet, um einen Großteil des Grundgerüst in einem Schritt aufzubauen. Geben Sie für die Reaktion einen Übergangszustand an, der die Diastereoselektivität erklärt, sowie anschließend das zu erwartende Hauptprodukt. Warum funktioniert die Reaktion mit einer so ausgezeichneten Diastereoselektivität (d.r. > 95/5)?



Grund für die Diastereoselektivität: