

Organische Chemie III

Wintersemester 2022 – Technische Universität München

Klausur am 13.10.2022

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

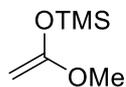
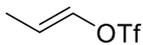
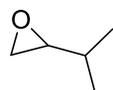
Hinweise zur Klausur:

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.

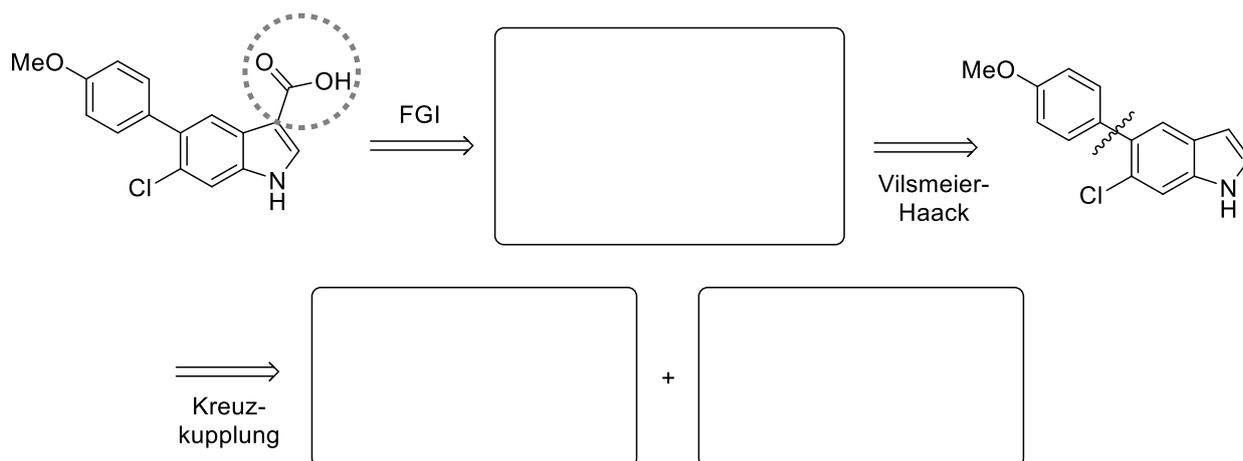
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Σ
8	7	7	10	8	8	10	9	9	8	10	6	100

Aufgabe 1 (8 Punkte)

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

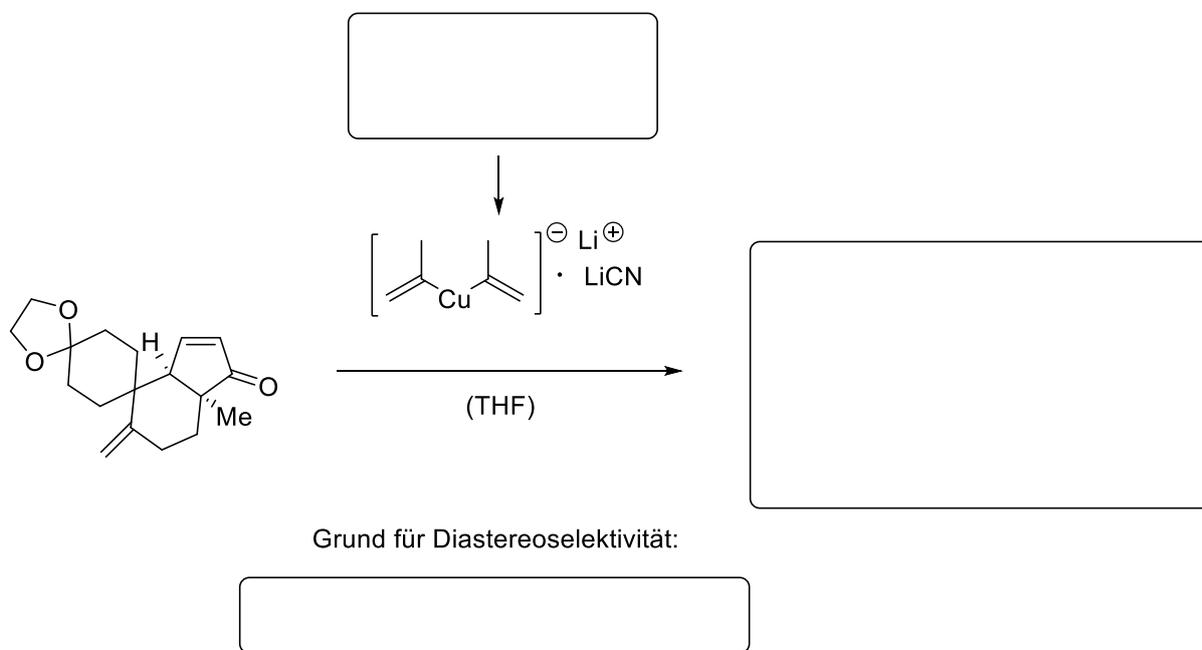


b) Zerlegen Sie die nachfolgende Zielverbindung und dessen Intermediat retrosynthetisch in geeignete Syntheseäquivalente. Die zu verändernde funktionelle Gruppe, sowie die notwendige C-C Verknüpfung sind jeweils eingezeichnet. (6 Punkte).

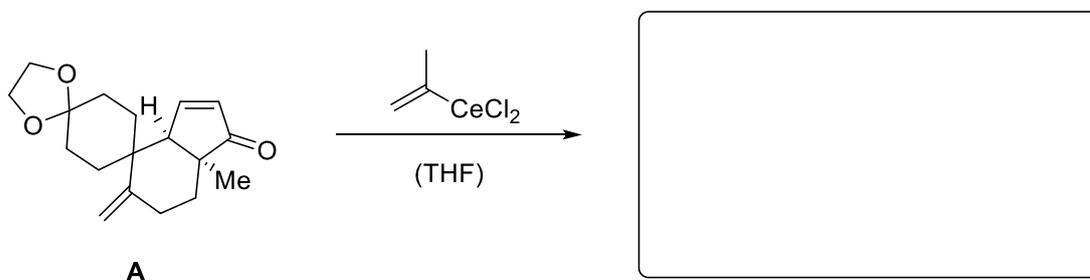


Aufgabe 2 (7 Punkte)

- a) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema mit dem Produkt sowie den Edukten für die Synthese des Metallorganyls. Geben Sie eine Begründung für die auftretende Diastereoselektivität an. (5 Punkte)

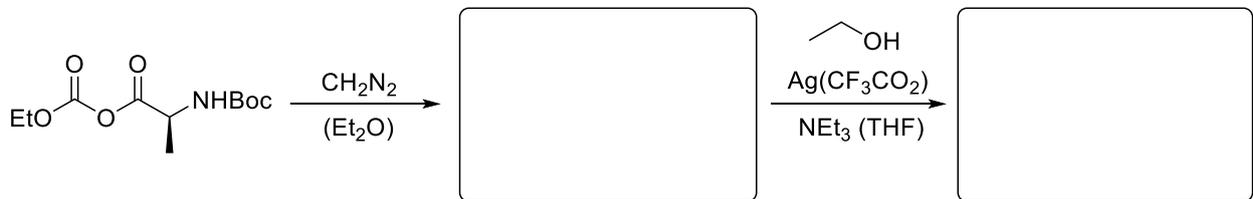


- b) Wie würde das Produkt unter den folgenden Reaktionsbedingungen aussehen? Vernachlässigen Sie die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums. (2 Punkte)

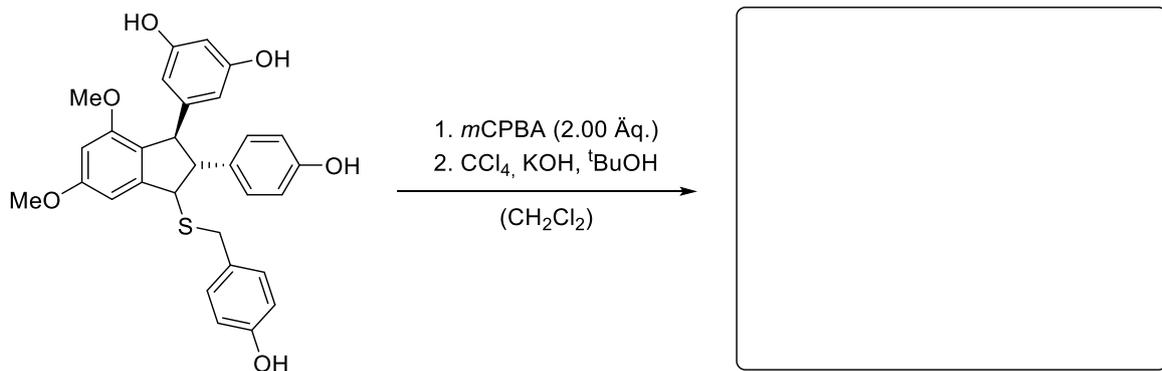


Aufgabe 3 (7 Punkte)

- a) Wie sieht das Intermediat sowie das Produkt der folgenden Reaktionssequenz aus? Wie heißt die stattfindende Umlagerungsreaktion? (5 Punkte)

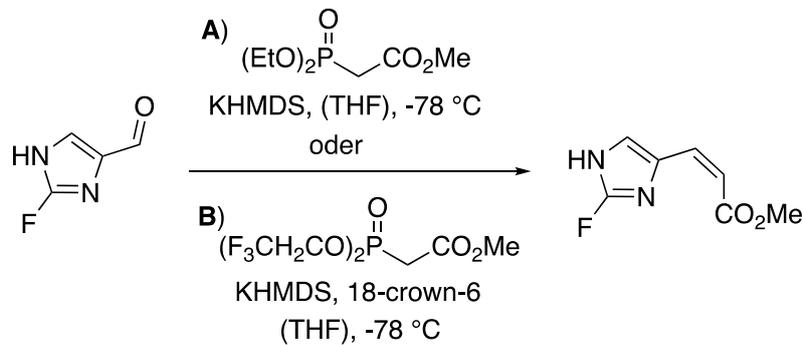
Name der Umlagerung:

- b) Geben Sie das thermodynamisch stabilste Produkt der folgenden Ramberg-Bäcklund-Reaktion an. (2 Punkte)

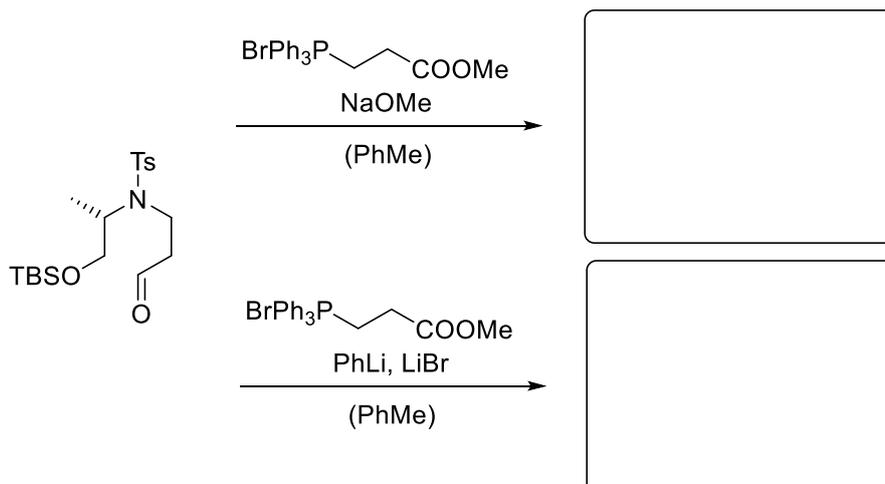


Aufgabe 4 (10 Punkte)

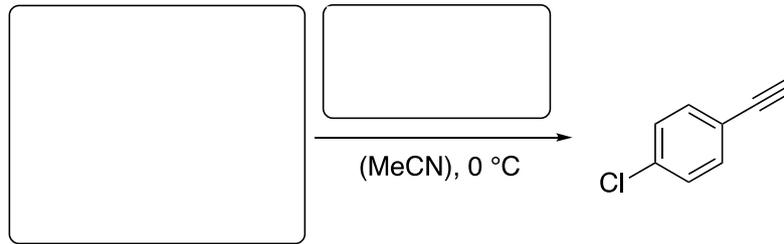
- a) Bei einer geplanten Totalsynthese soll eine Olefinierung durchgeführt werden. Sie können dazu Reaktionsbedingungen **A** oder **B** wählen. Welche würden Sie verwenden, um das gewünschte Produkt zu erhalten (einkreisen)? Welche Namen sind mit Reagenz **A** und **B** assoziiert? (3 Punkte)

Name der Reaktion A: Name der Reaktion B:

- b) Wie sieht das in diesen Reaktionen jeweils gebildete Produkt aus? *Tipp: Beachten Sie den Einfluss von Li^+ -Ionen auf die Stabilität des entscheidenden Intermediats sowie dessen Konfiguration.* (4 Punkte)



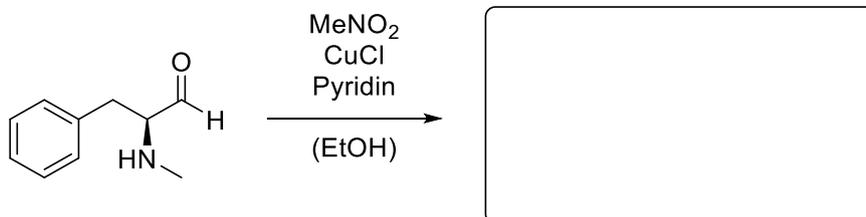
- c) Welche Carbonylverbindung und welche Reagenzien würden Sie zur Synthese des gezeigten Alkins einsetzen? (3 Punkte)



Aufgabe 5 (8 Punkte)

α -Aminoaldehyden lassen sich unter hervorragender Diastereoselektivität mit Alkyldonoren umsetzen. Das folgende Beispiel verdeutlicht dies anhand der Ihnen bekannten *Henry*-Reaktion.

- a) Zeichnen Sie für die Umsetzung das zu erwartende Diastereomer mit korrekter Absolutkonfiguration. Geben Sie zudem den Übergangszustand an, aus welchem klar hervorgeht, von welcher Seite der Angriff erfolgt. Welches Model kommt hier zum Tragen? (6 Punkte)



Name des Modells:

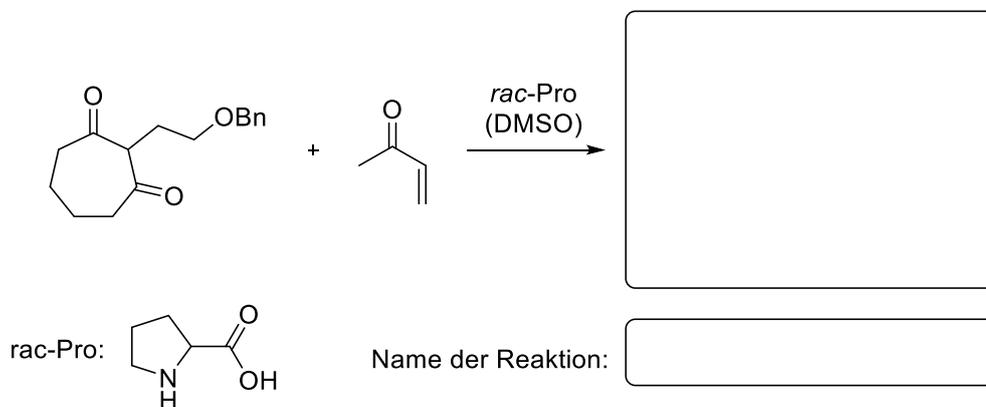


- b) Im weiteren Lauf der Synthese stellte sich heraus, dass das Diastereomer aus Aufgabe a) nicht das gewünschte Produkt liefert. Nennen Sie eine Möglichkeit, das andere Diastereomer zu erhalten sowie die dafür nötigen Reaktionsbedingungen. (2 Punkte)

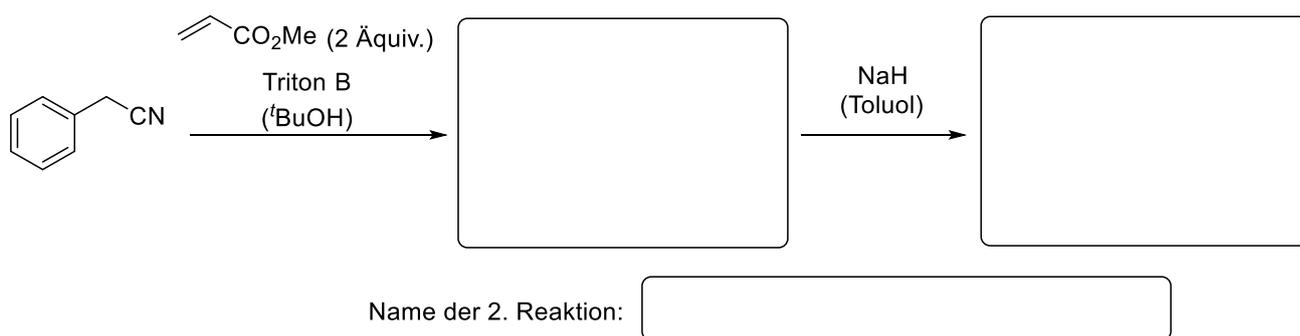
Aufgabe 6 (8 Punkte)

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

a) (3 Punkte)

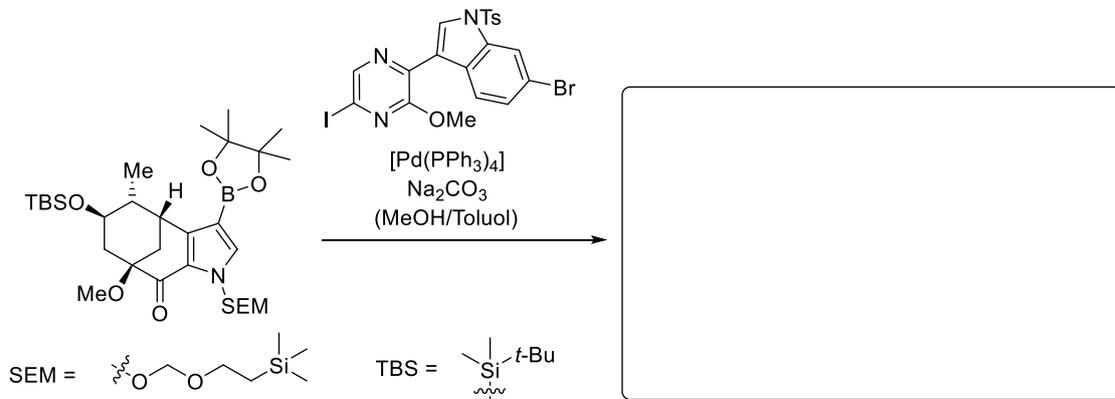


b) *Tipp: Triton B fungiert in dieser Reaktion als Base.* (5 Punkte)

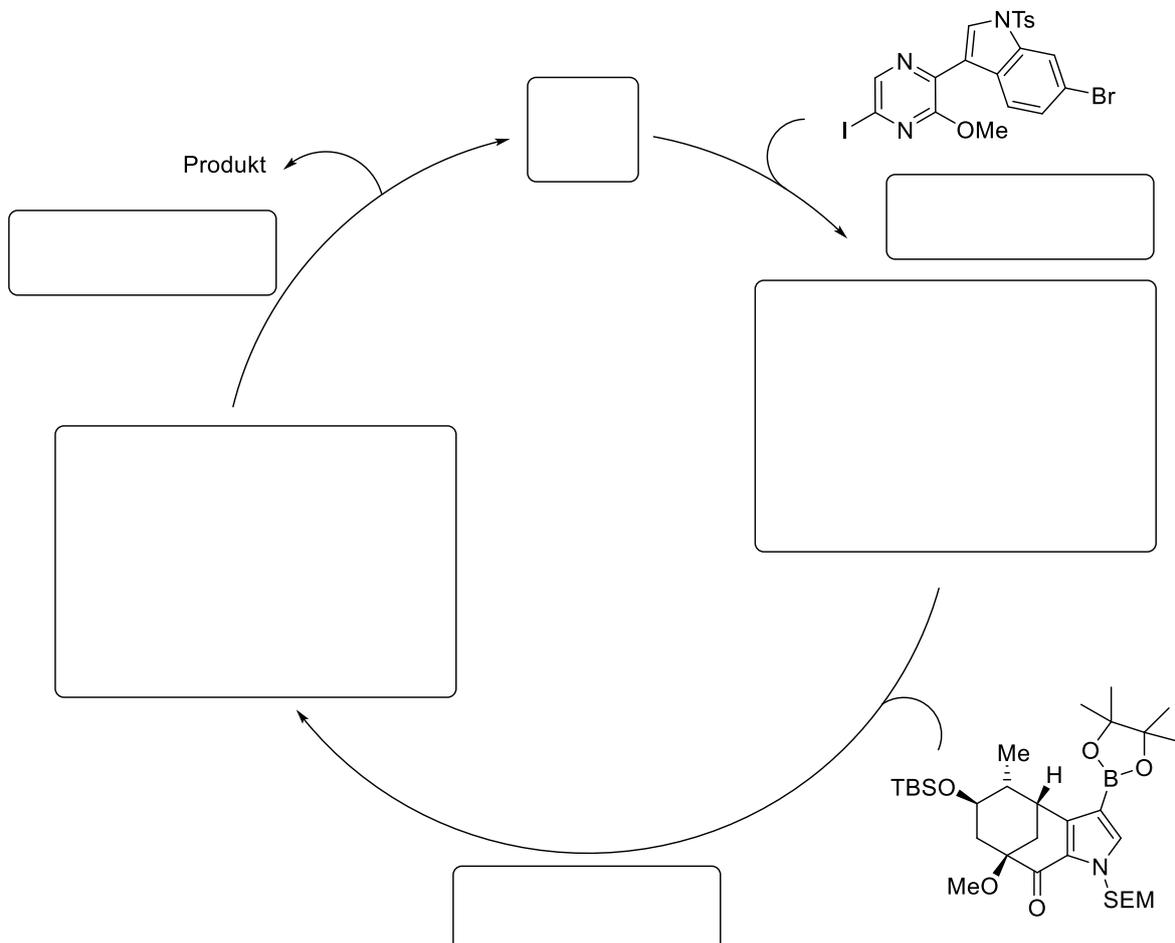


Aufgabe 7 (10 Punkte)

- a) In einer Totalsynthese von Dragmacidin F wurde als Schlüsselschritt eine regioselektive *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion zur Verknüpfung der Fragmente eingesetzt. Geben Sie das Produkt dieses Schritts an. (2 Punkte)



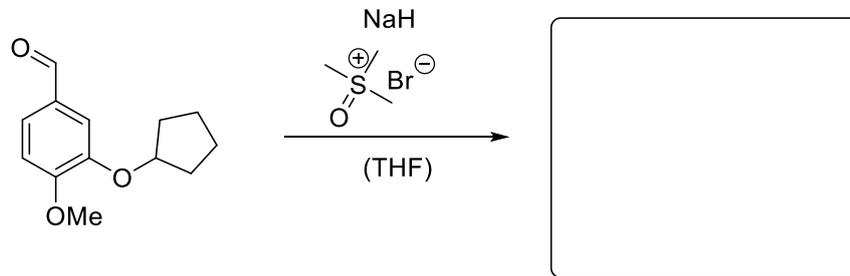
- b) Zeichnen Sie den Katalysezyklus der *Suzuki*-Kreuzkupplung und benennen Sie die einzelnen Reaktionsschritte! Geben Sie für jedes Intermediat die Oxidationsstufe des Palladiumatoms an. (8 Punkte)



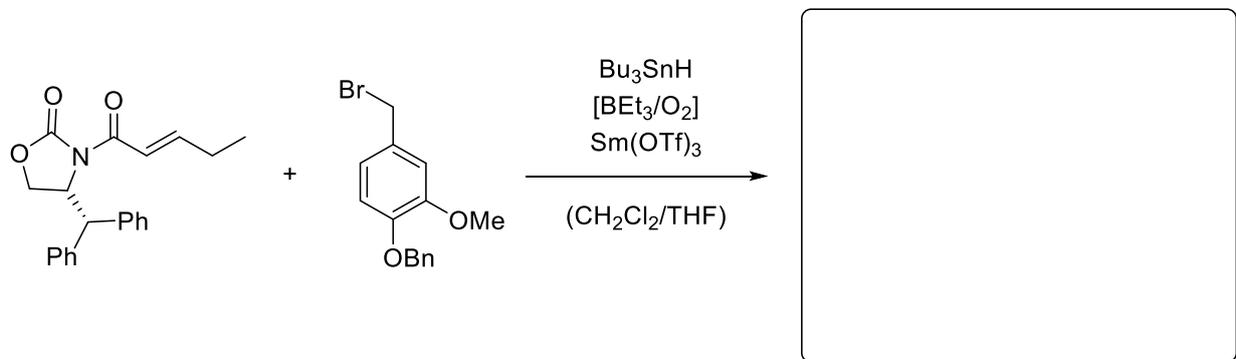
Aufgabe 8 (9 Punkte)

Füllen Sie die Lücken der folgenden Reaktionen.

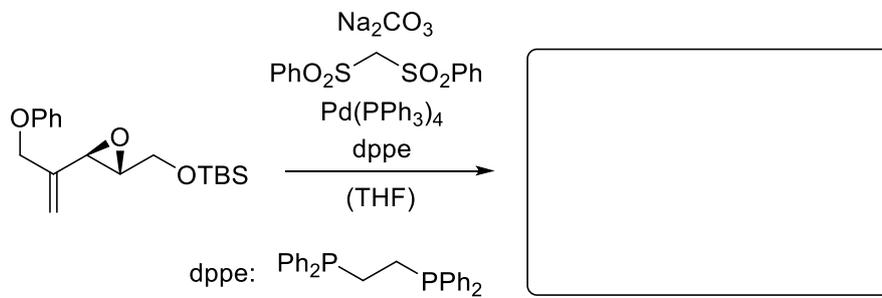
a) (2 Punkte)



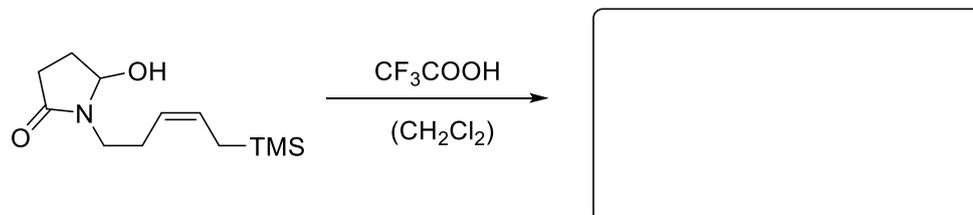
b) (3 Punkte)



c) (2 Punkte)

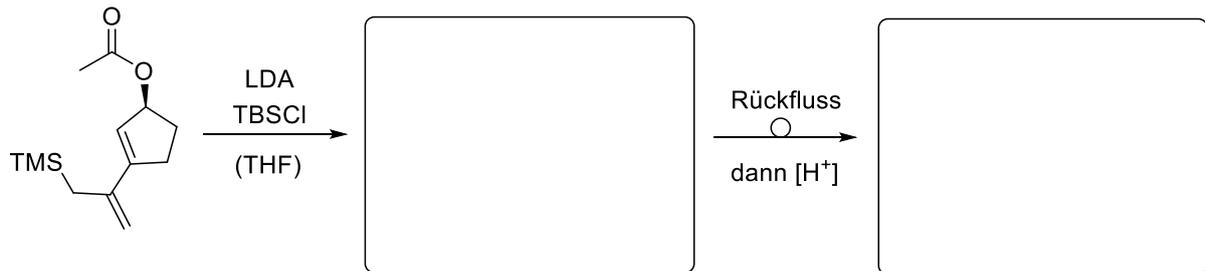


d) Vernachlässigen Sie die Relativkonfiguration des Produkts. (2 Punkte)

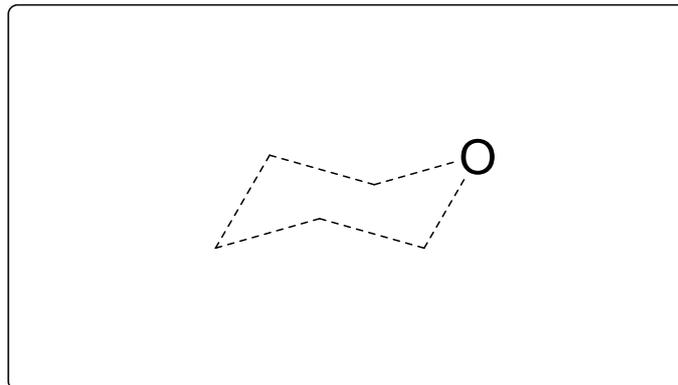


Aufgabe 9 (9 Punkte)

Die folgende Umlagerung spielte bei der ersten enantioselektiven Totalsynthese von Aspidophytin eine entscheidende Rolle. Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen und geben Sie einen geeigneten Übergangszustand für die Umlagerung an. Nehmen Sie hierfür die angegebene Sesselkonformation und tragen Sie alle fehlenden Reste und Bindungen ein. Die neu gebildete Bindung soll hierbei gestrichelt bleiben. Wie ist der Name dieser Reaktion?

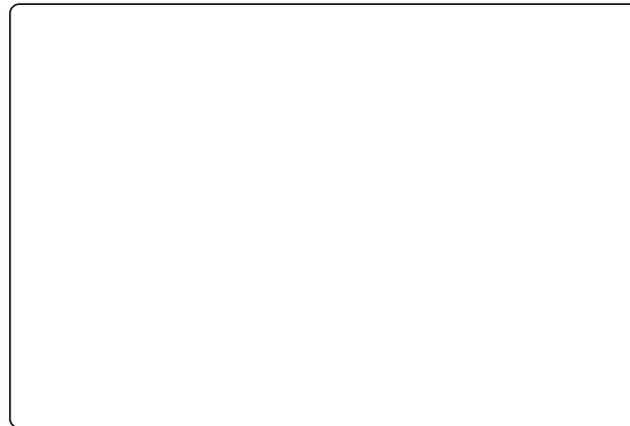
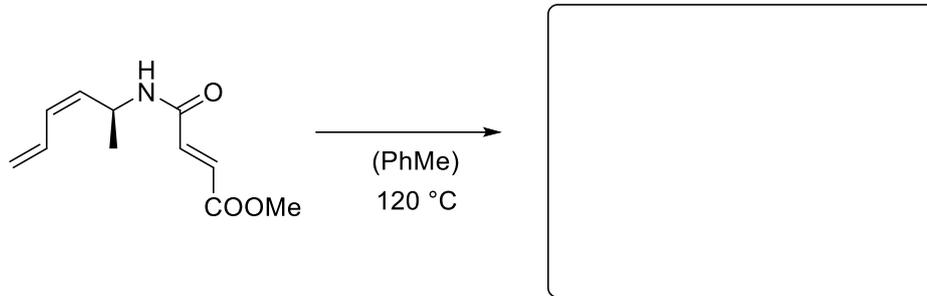


Name der Reaktion:



Aufgabe 10 (8 Punkte)

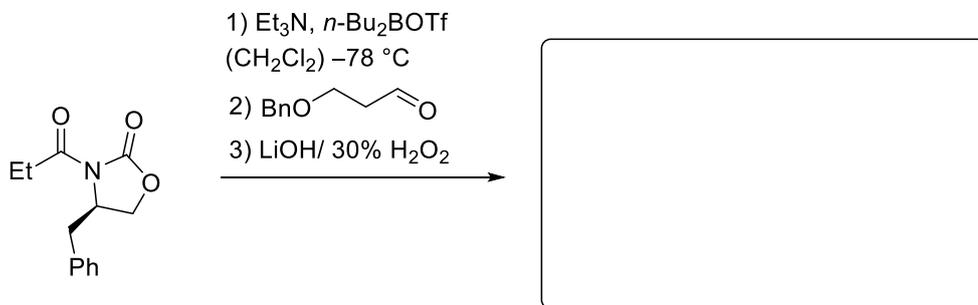
Geben Sie das Produkt der folgenden Cycloaddition mit korrekter Absolutkonfiguration an. Zeichnen Sie einen geeigneten Übergangszustand, aus welchem klar die Vorzugskonformation des Edukts sowie die Konfiguration des Produkts ersichtlich wird.



Übergangszustand

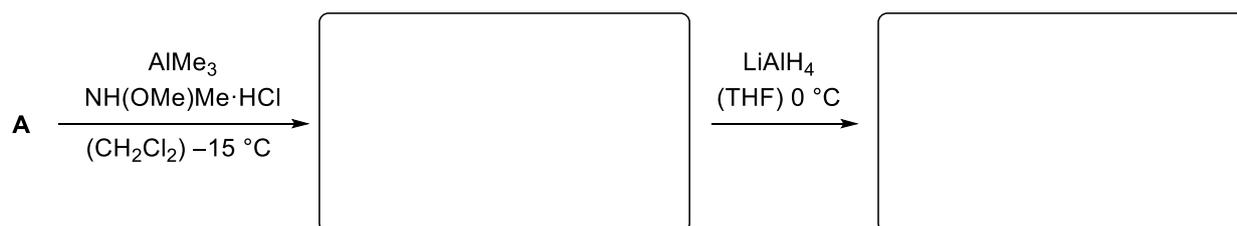
Aufgabe 11 (10 Punkte)

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

**A**

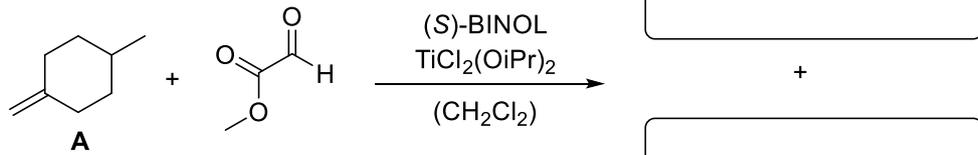
Übergangszustand

- b) Vervollständigen Sie das folgende Syntheschema. (4 Punkte)



Aufgabe 12 (6 Punkte)

Bei der Synthese von Pravastatin wird folgende Reaktion im ersten Schritt eingesetzt, welche das Olefin desymmetrisiert. Wie sehen die beiden gebildeten Diastereomere der Reaktion aus? Beachten Sie, dass (*S*)-BINOL zu einer (*R*)-Konfiguration am Alkohol im Produkt führt.

Name der Reaktion: