

# Organische Chemie III

Wintersemester 2023 – Technische Universität München

## Klausur am 06.10.2023

---

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

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

Studiengang  Chemie Bachelor .....

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

---

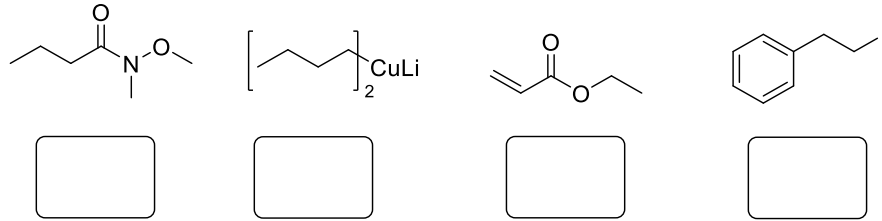
### Hinweise zur Klausur:

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.

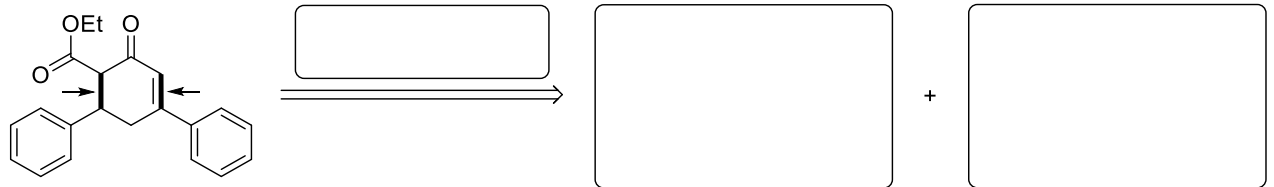
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>Σ</b>
<b>5</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>12</b>	<b>8</b>	<b>100</b>

**Aufgabe 1 (8 Punkte)**

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

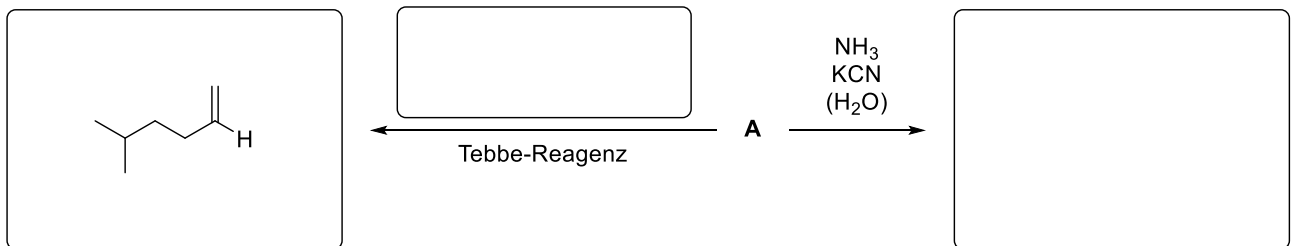
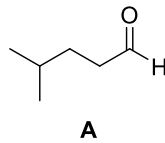


- b) Zerlegen Sie nachfolgende Verbindung an den markierten Bindungen retrosynthetisch in zwei entsprechend geeignete Syntheseäquivalente. Geben Sie zusätzlich den Namen der Reaktion an, welche zum Aufbau des Produktes verwendet wurde (3 Punkte).



**Aufgabe 2 (8 Punkte)**

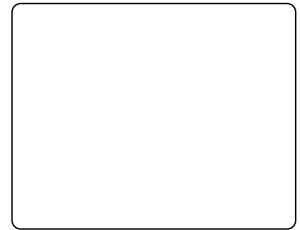
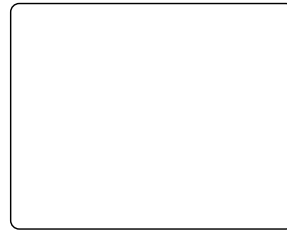
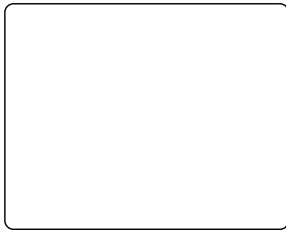
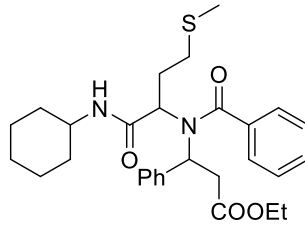
- a) In der organischen Synthese wird die Reaktivität funktioneller Gruppen durch entsprechende Reagenzien gesteuert. Die folgenden Bedingungen lassen den Aldehyd **A** zu unterschiedlichen Produkten reagieren. Vervollständigen Sie das Schema unter Angabe der Produkte und geben Sie die benötigten Reagenzien an. Um welche Namensreaktion handelt es sich im rechten Fall? (6 Punkte)



- b) Schlagen Sie eine alternative Route zum *Tebbe*-Reagenz vor (Namensreaktion). Welche Bedingungen benötigen Sie dafür? (2 Punkte)

**Aufgabe 3 (5 Punkte)**

Das folgende Molekül lässt sich in einem Schritt aus vier Komponenten synthetisieren. Zeichnen Sie die Edukte der Reaktion. Um welche Namensreaktion handelt es sich?

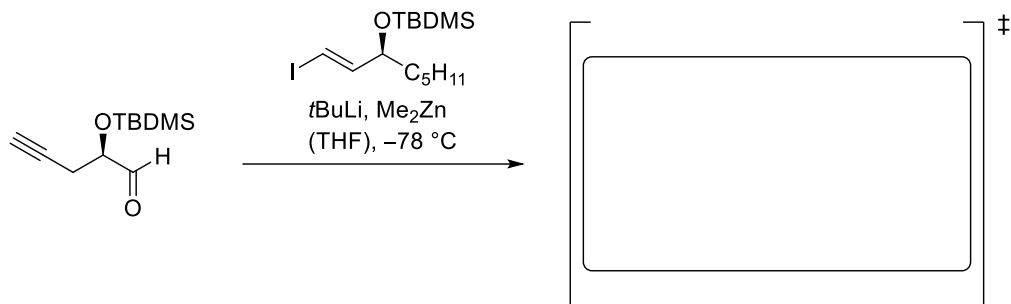


Name der Reaktion:

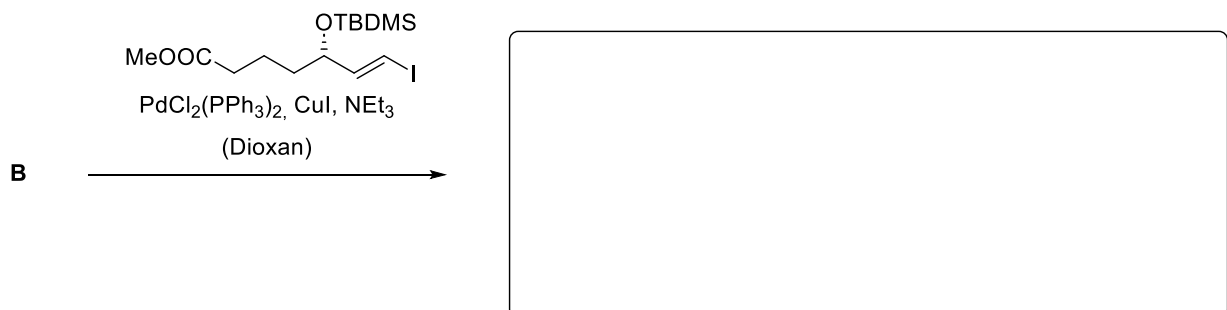
**Aufgabe 4 (9 Punkte)**

*Boer et. al.* haben auf dem Weg zu der Totalsynthese des Arachidonsäure-Metabolits HKE2 folgende Reaktionssequenz zum Aufbau einer Zwischenverbindung verwendet. Füllen Sie die entsprechenden Lücken mit den Produkten der Reaktionen aus.

- a) Zeichnen Sie einen geeigneten Übergangszustand für den ersten Schritt der Reaktion (Addition des Metallreagenz), der die Diastereoselektivität der Reaktion erklärt. Um welches Modell handelt es sich hierbei? (6 Punkte)

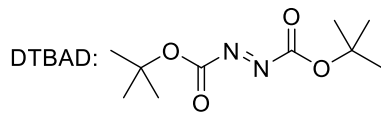
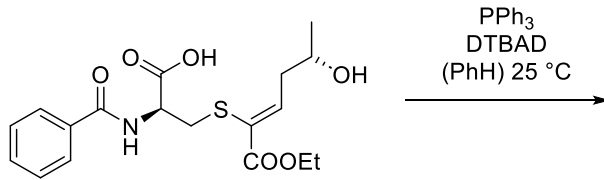
**B**Name des Modells: 

- b) Das Produkt **B** wurde im Verlauf der Synthese in einer Ihnen bekannten Reaktion eingesetzt. Benennen Sie die Reaktion und zeichnen sie das Produkt. (3 Punkte)

Name der Reaktion:

**Aufgabe 5 (6 Punkte)**

- a) In einer Synthese von Griseoviridin wurde der für diesen Naturstoff typische Neuring nach einer Ihnen bekannten Vorschrift synthetisiert. Geben Sie das Produkt und den Namen der Reaktion an. (4 Punkte)

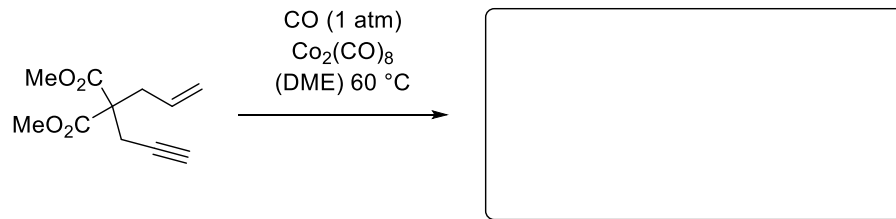
Name der Reaktion: 

- b) Im Zuge eines Screenings wollen Sie das andere Diastereomer des neu gebildeten Macrocyclus synthetisieren. Geben Sie eine Reaktionsführung sowie die dafür benötigten Reagenzien an. (2 Punkte)

**Aufgabe 6 (9 Punkte)**

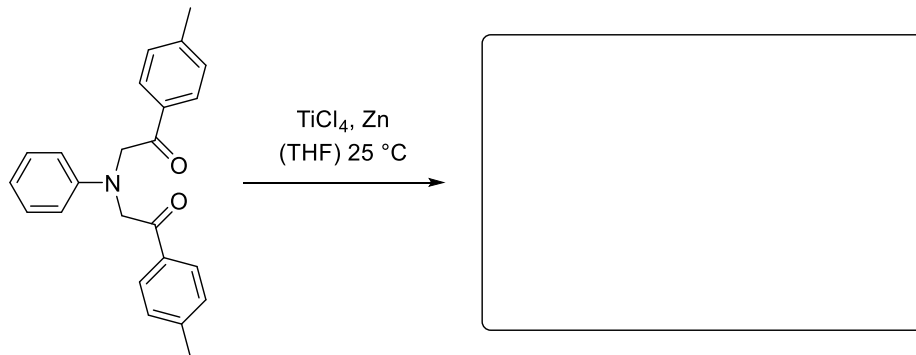
Füllen Sie die Lücken der Reaktionsgleichung und geben Sie den Namen der Reaktion an.

a) (3 Punkte)



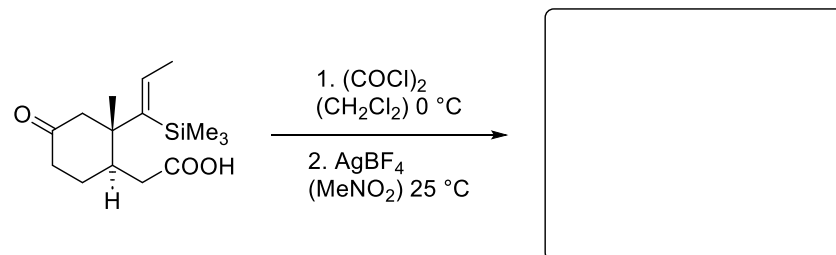
Name der Reaktion:

b) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

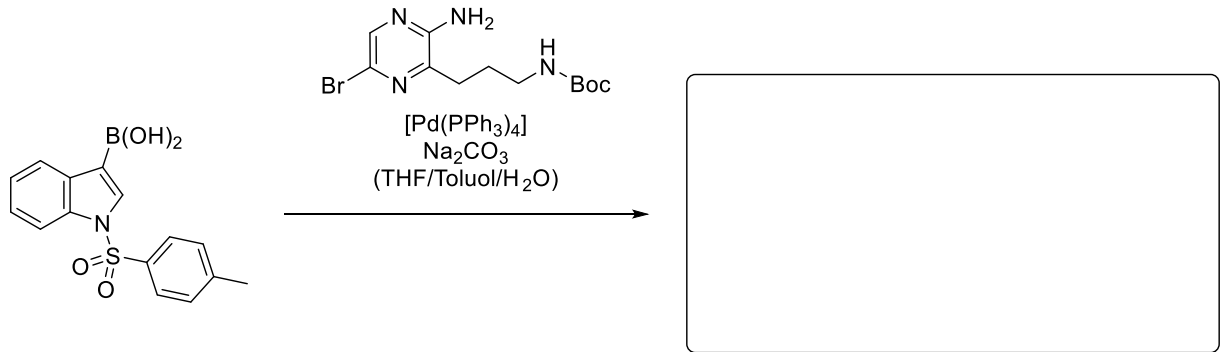
c) Welcher Effekt erklärt die Regioselektivität der Reaktion? (Hinweis: Es entsteht ein Bicyclus. 3 Punkte)



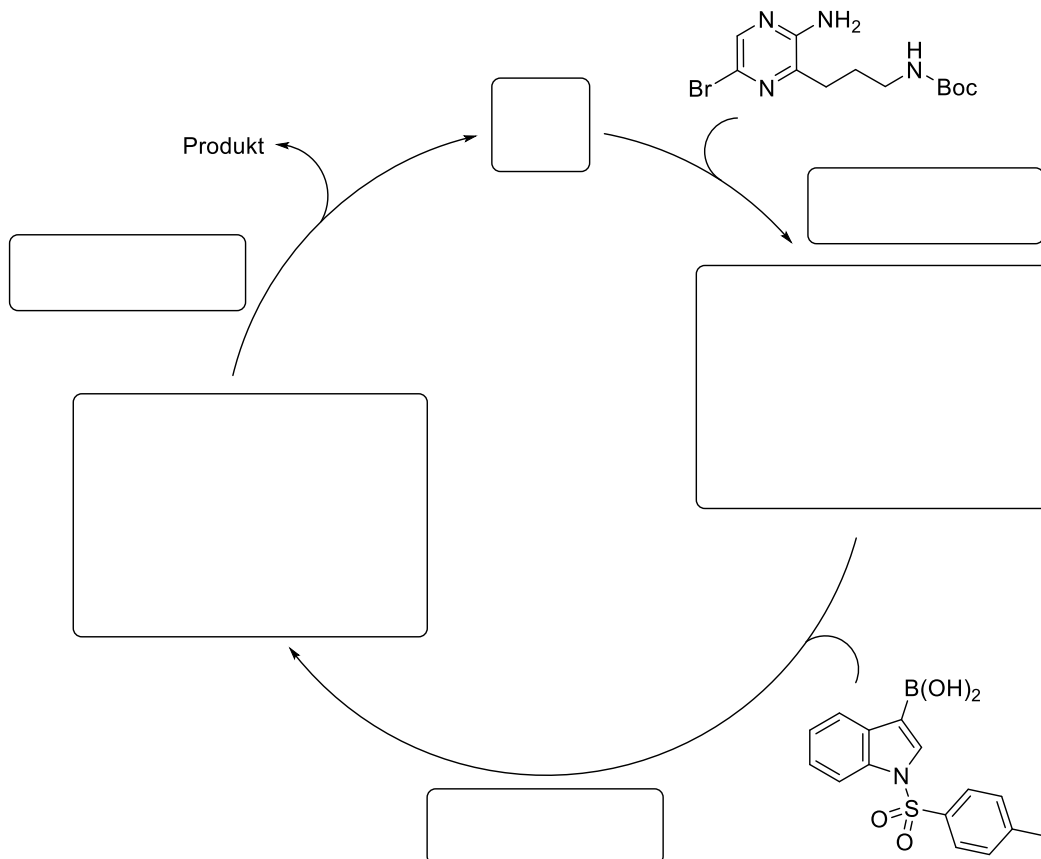
Grund für die Regioselektivität:

**Aufgabe 7 (11 Punkte)**

- a) In einer Totalsynthese von Vargulin verwendete die Gruppe von *Nakamura* eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung zur Verknüpfung zweier Fragmente. Geben Sie das Produkt sowie den Namen der Reaktion an. (3 Punkte)

Name der Reaktion: 

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

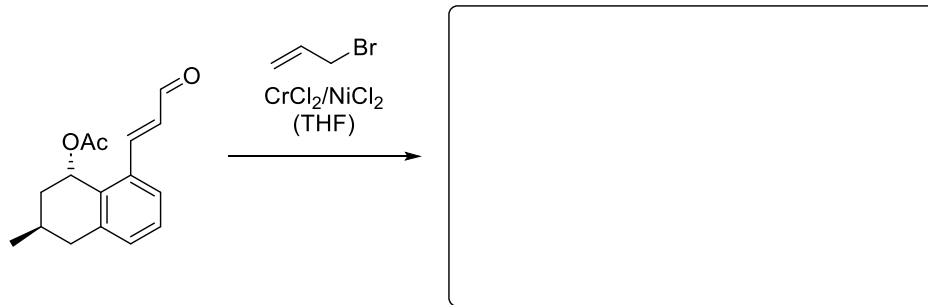




**Aufgabe 8 (10 Punkte)**

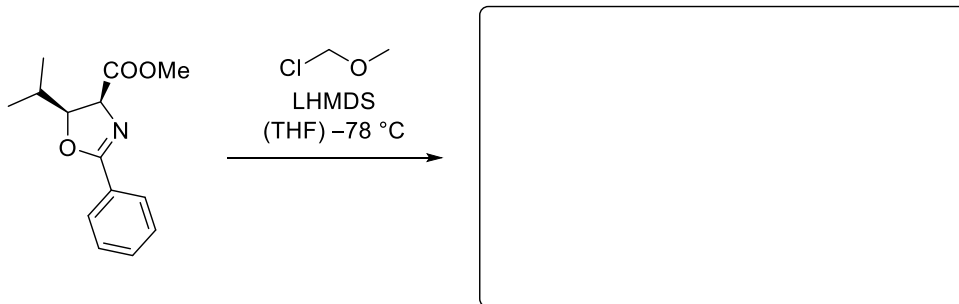
Füllen Sie die Lücken der folgenden Reaktionen.

- a) Vernachlässigen Sie die Relativkonfiguration des Produkts. (3 Punkte)



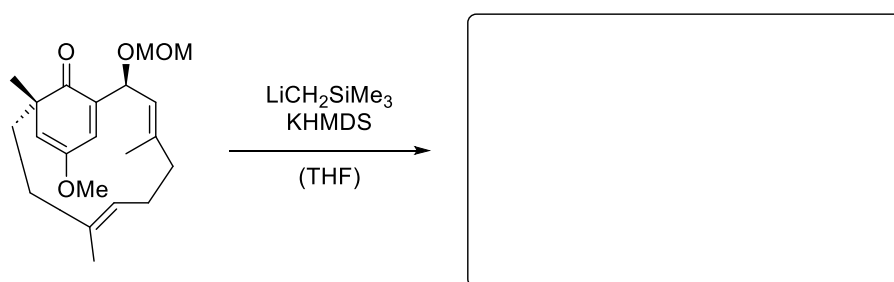
Name der Reaktion:

- b) Geben Sie eine Begründung für die Diastereoselektivität der Reaktion an. (4 Punkte)



Grund für die Diastereoselektivität:

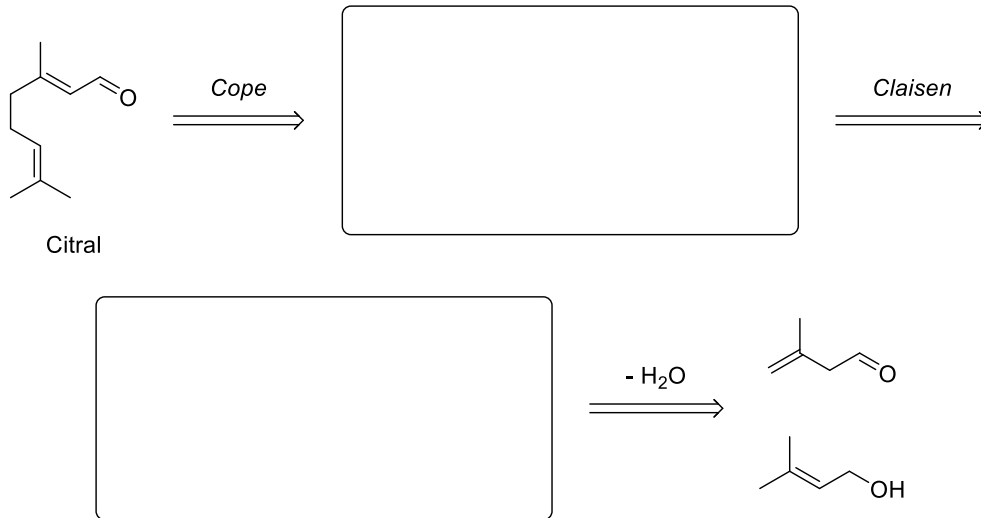
- c) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

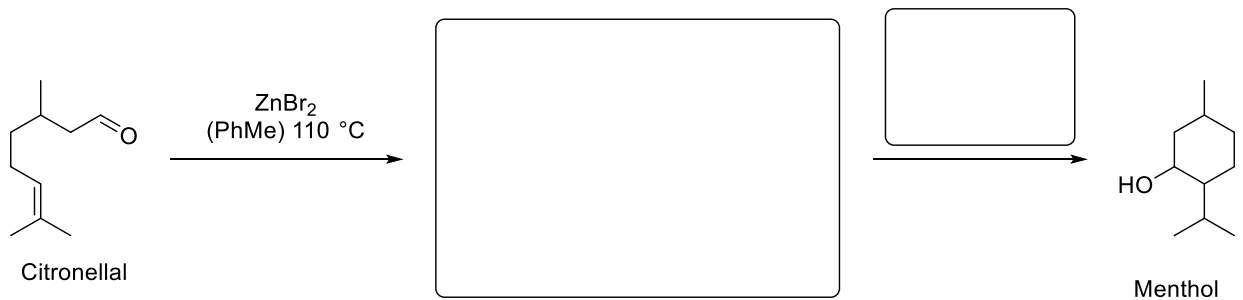
**Aufgabe 9 (9 Punkte)**

- a) Die industrielle Synthese von Citral wird über eine Umlagerungssequenz aus *Claisen*- und *Cope*-Umlagerung durchgeführt. Geben Sie die Zwischenprodukte der Reaktionssequenz an. (4 Punkte)



- b) Die *Cope*-Umlagerung ist synthetisch nur sinnvoll, wenn das Gleichgewicht der Reaktion zugunsten des Produkts verschoben ist. Was ist im Citral-Prozess die Triebkraft der Reaktion zum beobachteten Produkt? (1 Punkt)

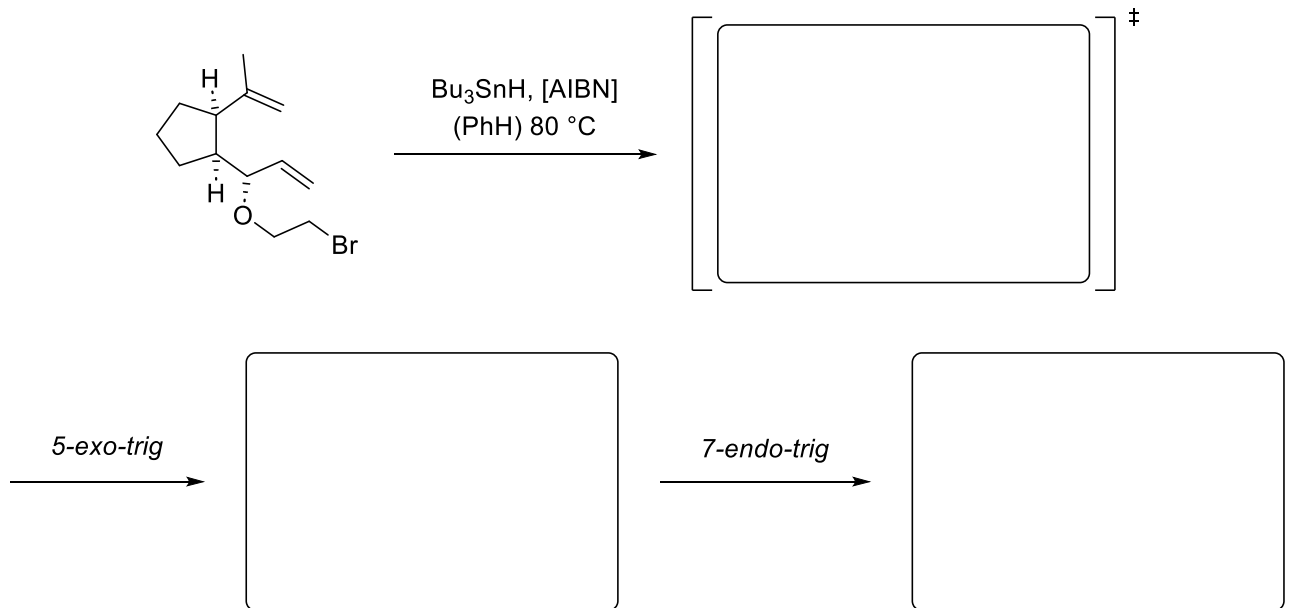
- c) Unter geeigneten Bedingungen kann aus Citral das Citronellal gewonnen werden, das als Ausgangsstoff in der großtechnischen Menthol-Synthese verwendet wird. Welche Ihnen bekannte Reaktion findet dabei als Zwischenschritt statt? Welche Bedingungen würden Sie wählen, um aus der Zwischenstufe Menthol zu erhalten? (4 Punkte)



Name der Reaktion: \_\_\_\_\_

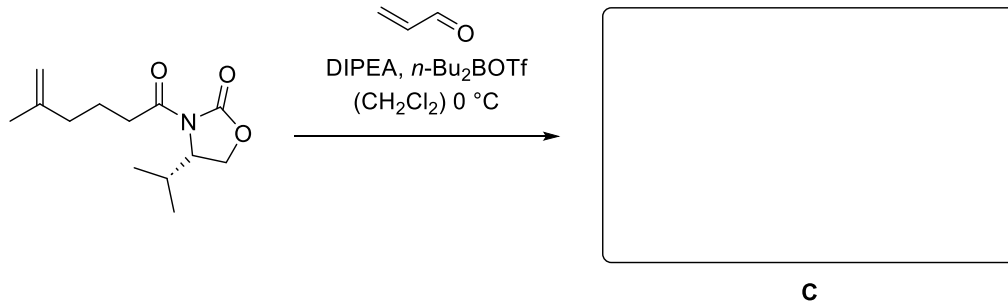
**Aufgabe 10 (8 Punkte)**

In der Totalsynthese von (+)-Cladantholid wurde eine radikalische Kaskadenreaktion als Schlüsselschritt angewendet. Zeichnen Sie die Schritte der Reaktion ein und erklären Sie die Diastereoselektivität der ersten Cyclisierung anhand eines geeigneten Übergangszustands. Geben Sie außerdem die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums im Produkt an.

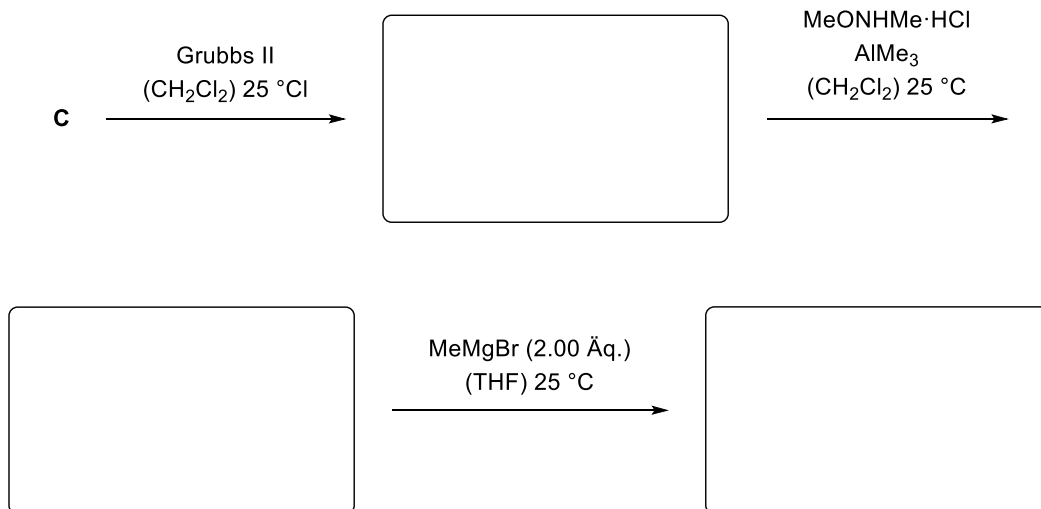


**Aufgabe 11 (12 Punkte)**

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



- b) Vervollständigen Sie das folgende Syntheschema aus der weiteren Synthese des Naturstofffragments. (6 Punkte)



**Aufgabe 12 (8 Punkte)**

Das *Evans*-Auxiliar zeigt auch in anderen Reaktionen eine ausgezeichnete Diastereoselektivität. In der Totalsynthese von (+)-Lepicidin A wurde es in einer intramolekularen Reaktion eingesetzt. Zeichnen Sie einen geeigneten Übergangszustand, der unter Berücksichtigung der verwendeten *Lewis*-Säure die Diastereoselektivität der Reaktion erklärt und geben Sie das daraus erwartete Diastereomer als Produkt an.

