

Organische Chemie III

Wintersemester 2024 – Technische Universität München

Klausur am 08.10.2024

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang ☐ Chemie Bachelor

☐ _____ (Eigenhändige Unterschrift)

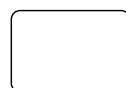
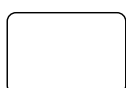
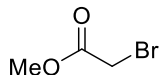
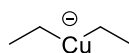
Hinweise zur Klausur:

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.

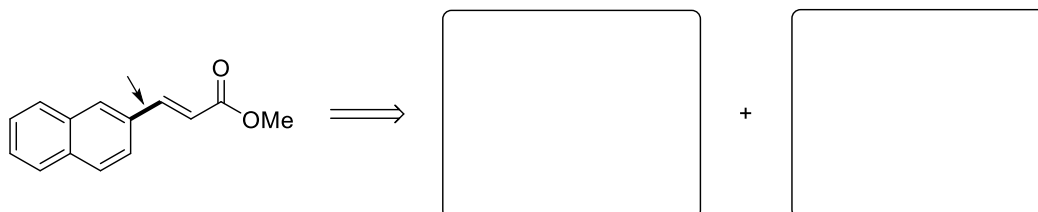
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Σ
8	9	9	8	11	11	9	9	9	9	8	100

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]

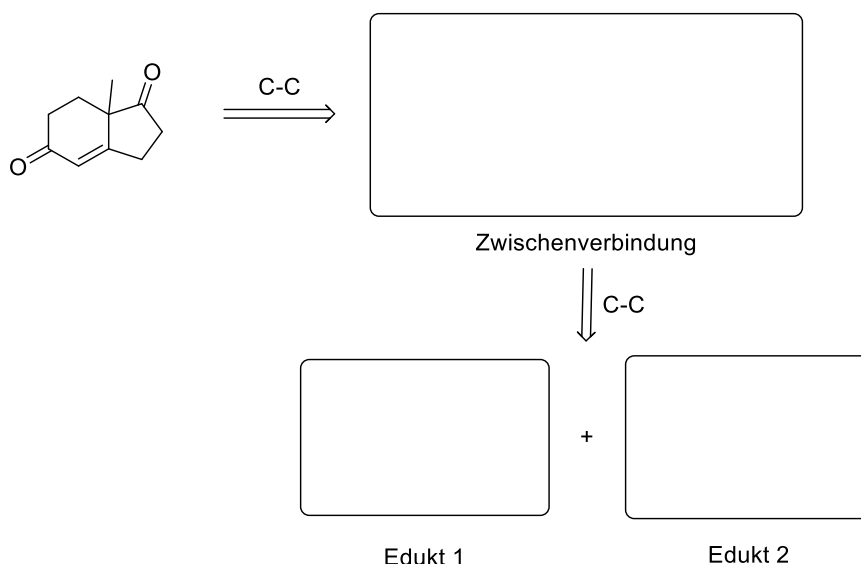


- b) Geben Sie im nachfolgenden Reaktionsschema die beiden Edukte an, die Sie verwenden würden, um die gezeigte C–C-Bindung aufzubauen. Um welche Namensreaktion handelt es sich hierbei? (3 Punkte)



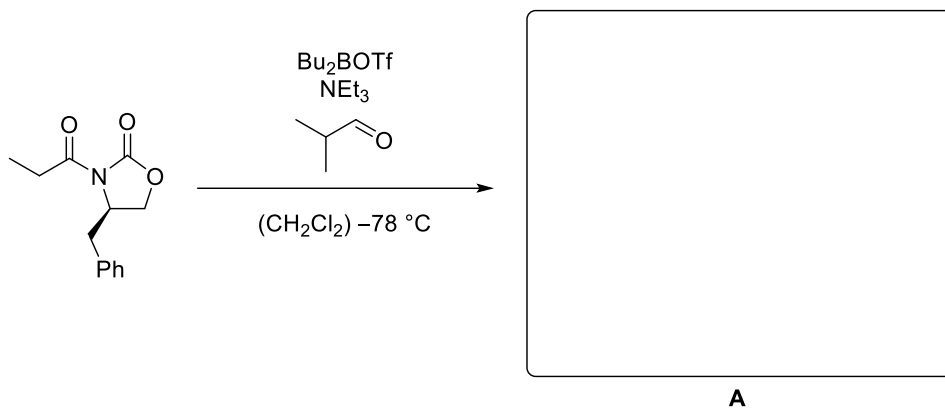
Name der Reaktion:

- c) Zerlegen Sie nachfolgende Verbindung retrosynthetisch in entsprechend geeignete Syntheseäquivalente. Achten Sie bei Ihrer retrosynthetischen Überlegung darauf, dass beide Edukte stöchiometrisch eingesetzt werden. (3 Punkte)

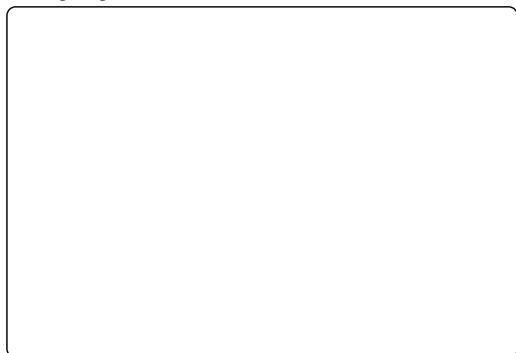


Aufgabe 2 (9 Punkte)

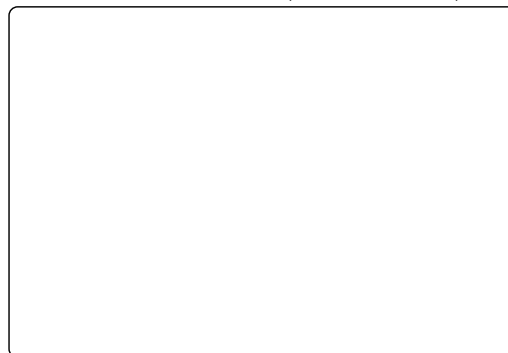
- a) Die Aldolreaktion gehört zweifelsfrei zu den wichtigsten C–C-Verknüpfungsreaktionen der organischen Chemie, u.a. da sie mit einer hohen Auxiliar-induzierten Diastereoselektivität verläuft. Geben Sie das Produkt der folgenden Aldolreaktion an und erklären Sie die Diastereoselektivität anhand eines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



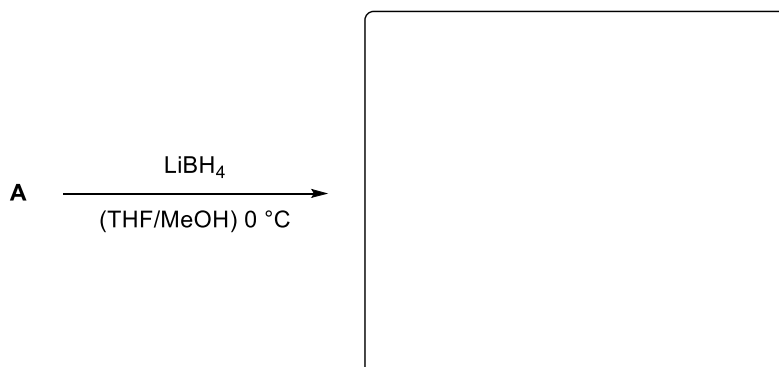
Übergangszustand:



Aminosäure des Auxiliars (Name, Struktur):



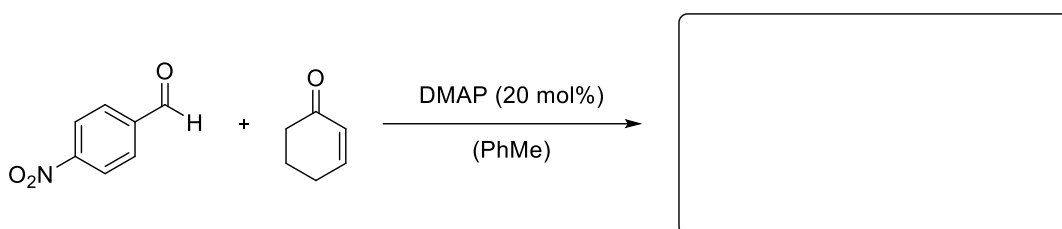
- b) In der weiteren Synthese wurde das Produkt aus Teilaufgabe a) weiter umgesetzt. Geben Sie das erwartete Produkt der Reaktionssequenz an. (2 Punkte)



Aufgabe 3 (9 Punkte)

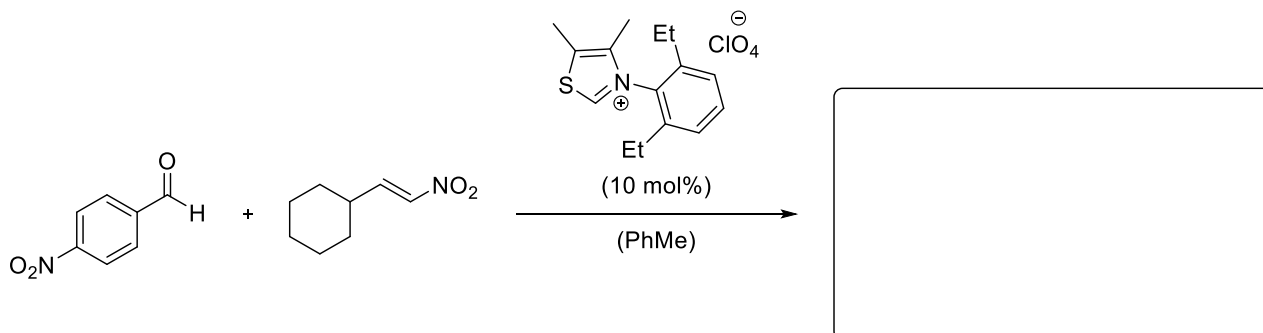
Abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen lassen sich aus gleichen Edukten unterschiedliche Produkte gewinnen. Ergänzen Sie die folgenden Reaktionen und geben Sie die fehlenden Produkte und Namen der Reaktionen an. (DMAP = *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin)

- a) Hinweis: DMAP reagiert in dieser Reaktion wie DABCO (1,4-Diazabicyclooctan)
(3 Punkte)



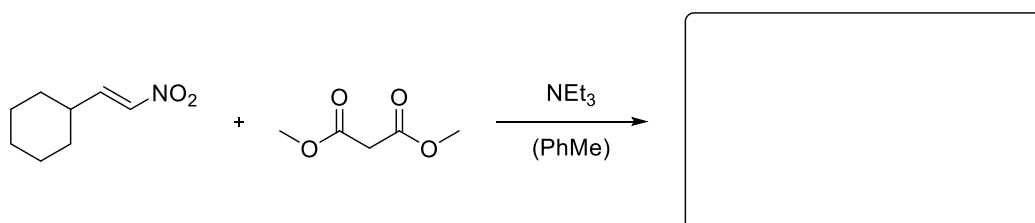
Name der Reaktion:

- b) Hinweis: Der verwendete Katalysator reagiert genauso wie das Thiazolium-Salz, das Sie in der Vorlesung kennen gelernt haben. (3 Punkte)



Name der Reaktion:

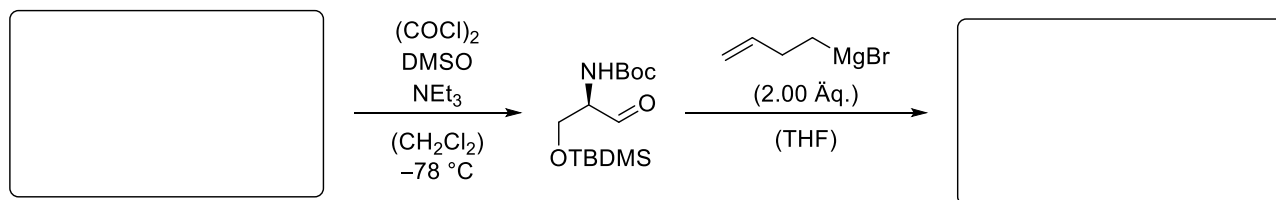
- c) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

Aufgabe 4 (8 Punkte)

Aldehyde mit Stereozentrum in α -Position reagieren bei C–C-Verknüpfung 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 eine Konformation des Edukts mit dem daraus resultierenden Angriff des Nukleophils ein. Aus welchem Edukt lässt sich der Aldehyd unter den angegebenen Reaktionsbedingungen herstellen?

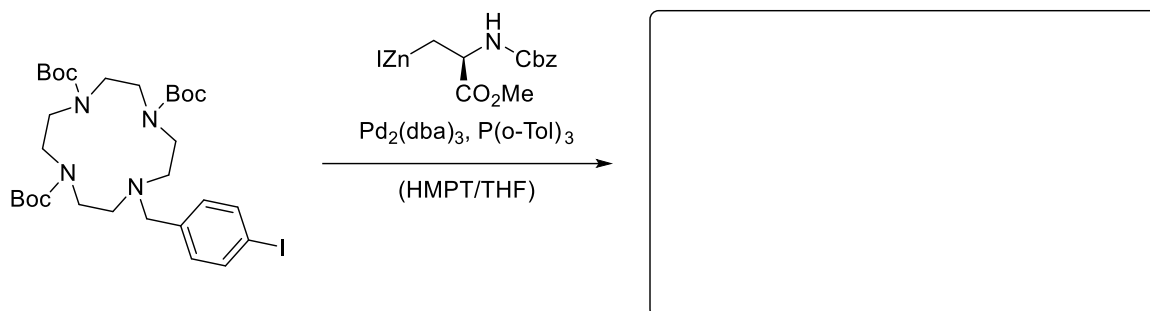


Erklärung der Stereoselektivität:

Name des Modells:

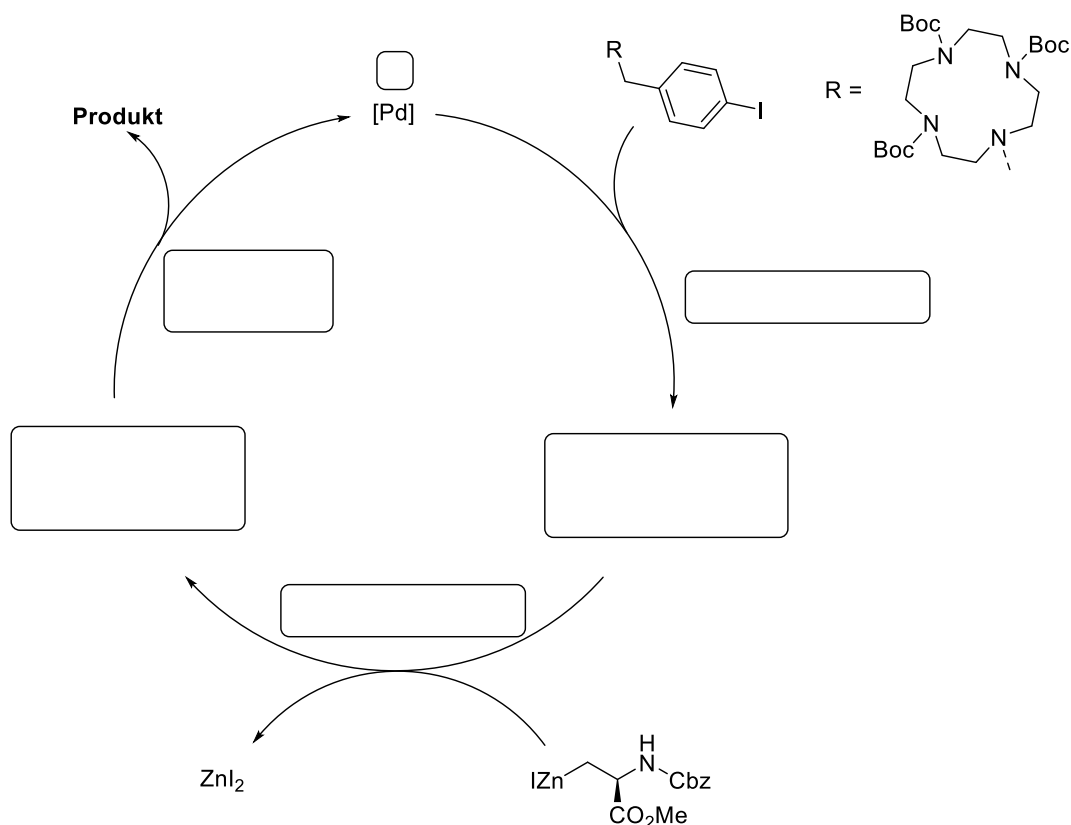
Aufgabe 5 (11 Punkte)

- a) Kreuzkupplungen sind beliebte Reaktionen für C–C-Bindungsknüpfungen. In diesem Beispiel wurde dabei ein Aminosäurederivat als Reagenz verwendet. Zeichnen Sie das Produkt und geben sie den Namen der folgenden Reaktion an (o-Tol = 2-Methylphenyl). (3 Punkte)



Name der Reaktion:

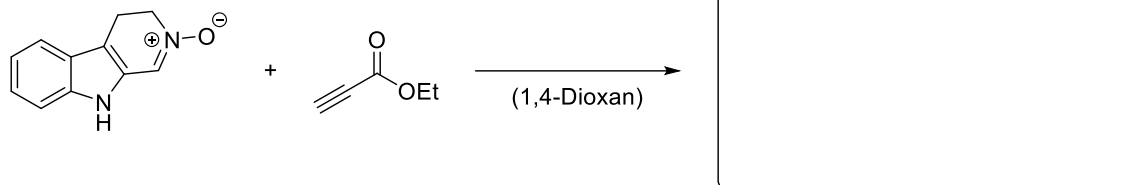
- b) Erklären Sie den Reaktionsmechanismus, indem sie die Lücken füllen und die relevanten Teilschritte benennen. Ergänzen Sie dabei auch die Oxidationsstufen des Palladiums in den einzelnen Teilschritten. (8 Punkte)



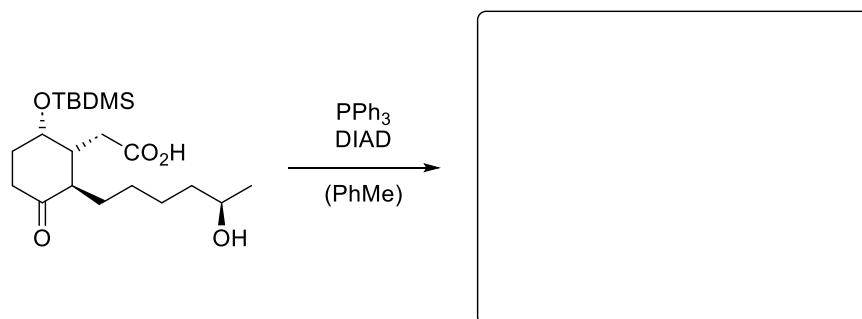
Aufgabe 6 (11 Punkte)

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

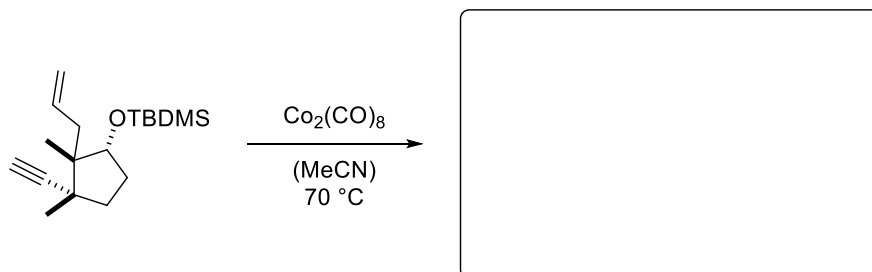
a) (2 Punkte)



b) DIAD = Diisopropylazodicarboxylat (3 Punkte)

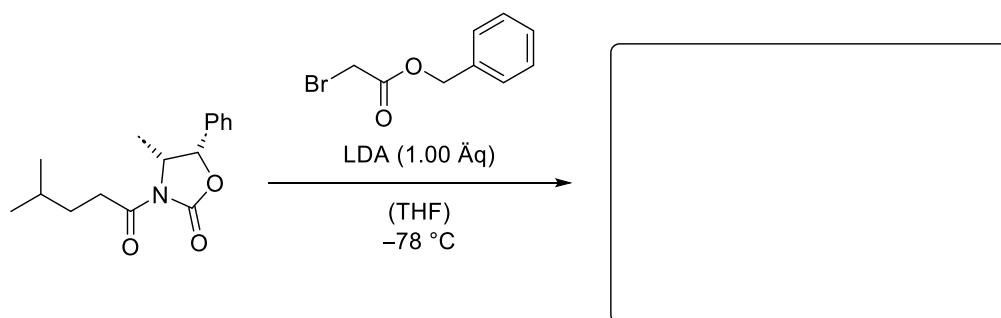


c) Vernachlässigen Sie die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums. (3 Punkte)



Name der Reaktion: _____

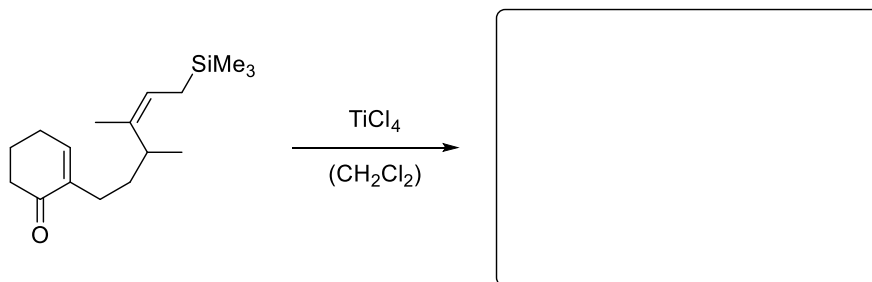
d) (3 Punkte)



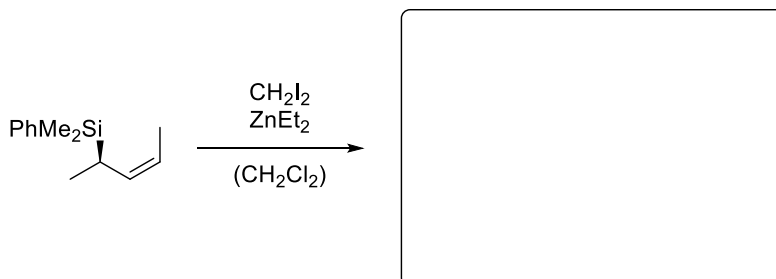
Aufgabe 7 (9 Punkte)

Der Aufbau von cyclischen Verbindungen ist oft essentieller Bestandteil einer organischen Synthese. Dabei spielt oftmals auch die Diastereoselektivität der Reaktion eine entscheidende Rolle. Betrachten Sie folgenden Beispiele.

- a) Zeichnen Sie das Produkt der folgenden Umsetzung unter Vernachlässigung der neu gebildeten Stereozentren. Um welche Reaktion handelt es sich hierbei und was ist der Grund für die Regioselektivität der Reaktion? (4 Punkte)

Name der Reaktion: Grund für die Regioselektivität:

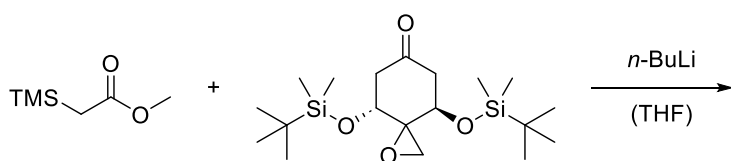
- b) Betrachten Sie die folgende Reaktion. Wie sieht das Produkt der Umsetzung aus, um welche Namensreaktion handelt es sich und was ist der Grund für die ausgezeichnete Diastereoselektivität von d.r. > 95/5? (5 Punkte)

Name der Reaktion: Grund für die Diastereoselektivität:

Aufgabe 8 (9 Punkte)

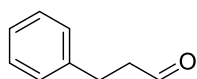
Olefinierungsreaktionen sind ebenfalls ein mächtiges Werkzeug, um C–C-Bindungen aufzubauen. Zeichnen Sie die gesuchten Produkte oder Substrate für die Reaktionen. Achten Sie dabei auf die Konfiguration der entstehenden Bindung. Geben Sie weiterhin den vollständigen Namen der gesuchten Reaktionen an.

a) (3 Punkte)



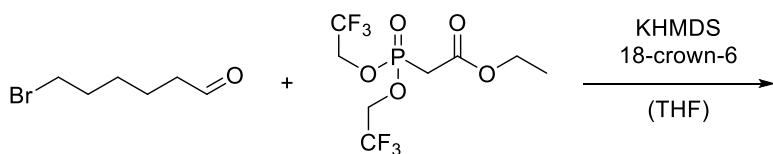
Name der Reaktion:

b) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

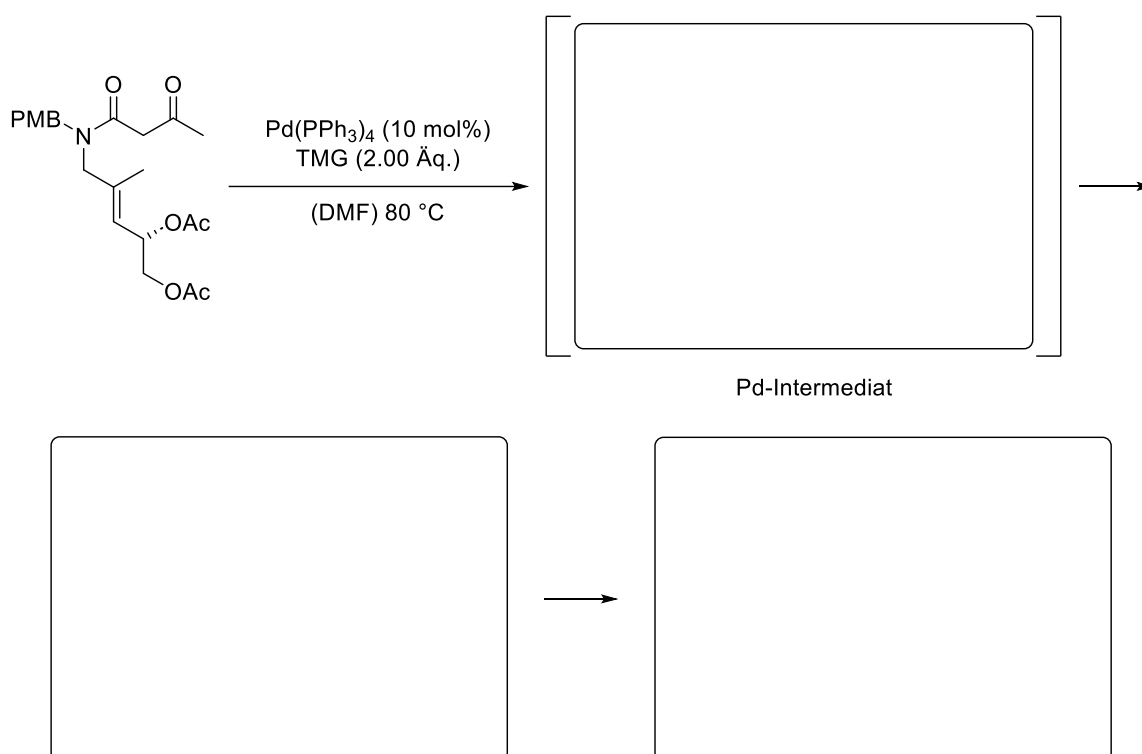
c) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

Aufgabe 9 (9 Punkte)

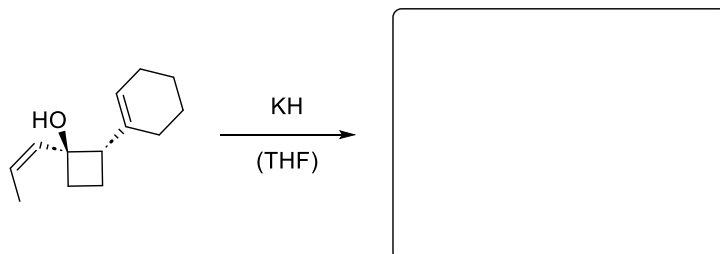
Palladium-katalysierte Reaktionen sind nicht immer Kreuzkupplungen. Im folgenden Beispiel wird ein kompliziertes Molekül durch zwei mechanistisch gleiche Reaktionen aufgebaut. Ergänzen Sie dafür zunächst das Pd-Intermediat, das als Komplex aus dem Edukt und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ entsteht sowie das nach dem intramolekularen Angriff entstehende Produkt. Füllen Sie in der letzten Lücke das Endprodukt der Reaktion ein, das nach dem gleichen Reaktionsmechanismus gebildet wird. Verwenden Sie dafür bitte das vorgegebene bicyclische Grundgerüst. Achten Sie für alle Lücken auf die Konfigurationen der Verbindungen (PMB = 4-Methoxybenzyl, TMG = 1,1,3,3-Tetramethylguanidin).



Aufgabe 10 (9 Punkte)

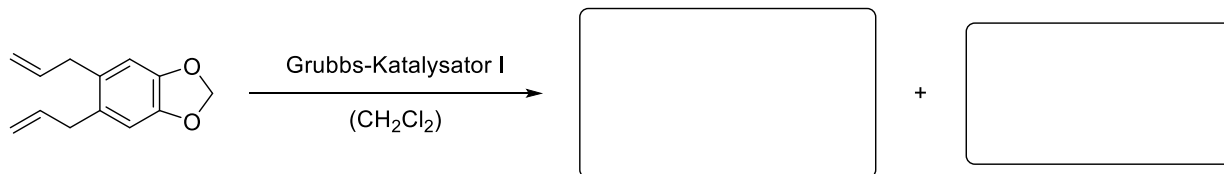
Viele Reaktionen der organischen Synthese erzeugen Nebenprodukte, die zu einer schlechten Atomökonomie beitragen. Es gibt jedoch auch Gegenbeispiele: Betrachten Sie dazu die folgenden Reaktionen, bei denen keine oder nur kleine Moleküle als Nebenprodukt entstehen.

a) Vernachlässigen Sie die Konfiguration im Produkt. (3 Punkte)

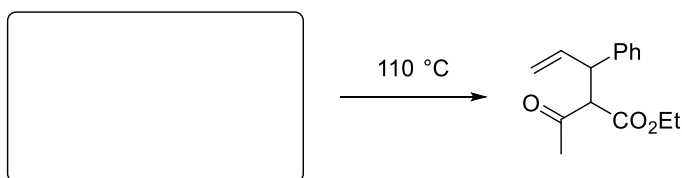


Name der Reaktion:

b) (3 Punkte)



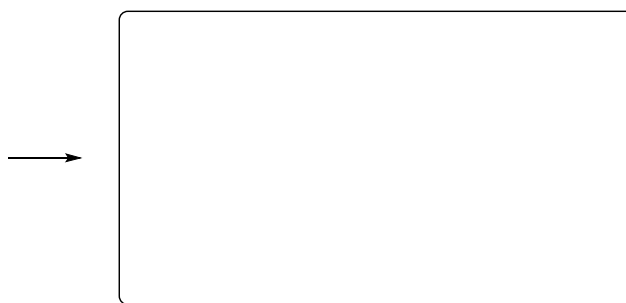
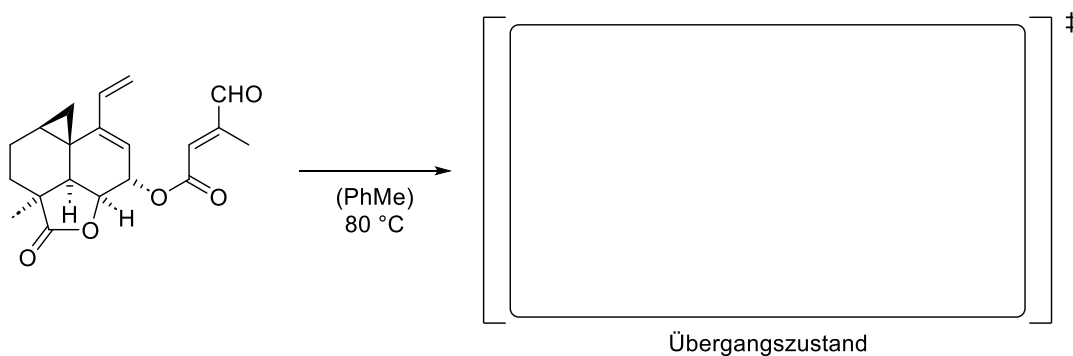
c) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

Aufgabe 11 (8 Punkte)

In einer Totalsynthese des Naturstoffs *Myrocin C* wurde in einem Schlüsselschritt eine Ihnen bekannte Reaktion verwendet, um das Grundgerüst des Diterpens aufzubauen. Geben Sie für die Reaktion einen Übergangszustand an, der die Diastereoselektivität erklärt, sowie anschließend das zu erwartende Hauptprodukt. Geben sie außerdem einen Grund für die ausgezeichnete faciale Diastereoselektivität an (d.r. > 99/1).



Grund für die faciale Diastereoselektivität: