

# Organische Chemie III

Sommersemester 2020 – Technische Universität München

## Klausur am 12.08.2020

---

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

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

Studiengang  Chemie Bachelor .....

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

---

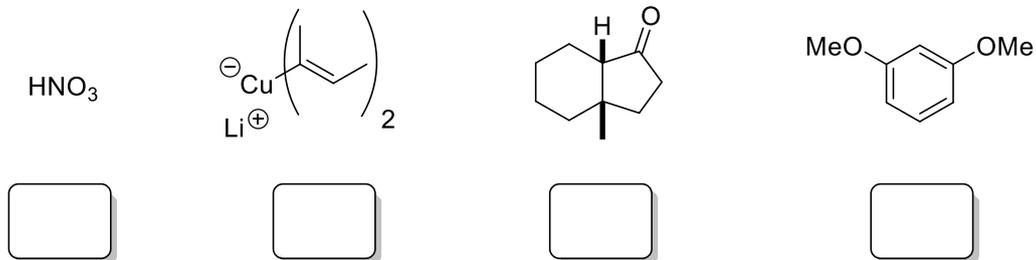
### Hinweise zur Klausur:

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.

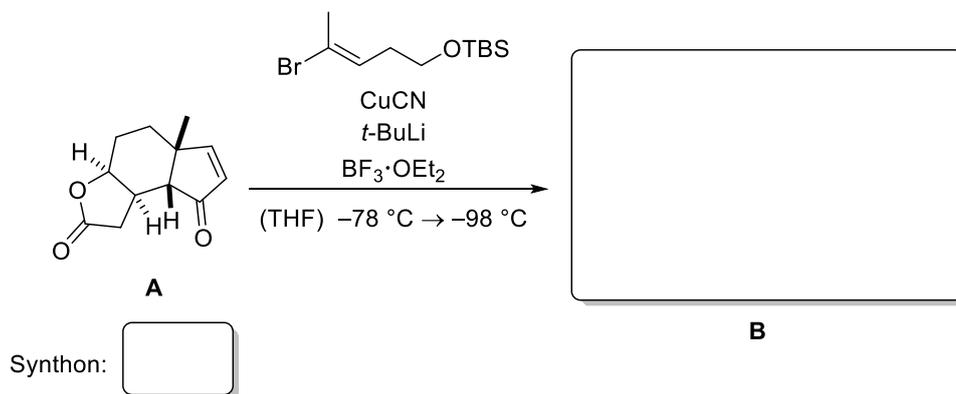
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>Σ</b>
<b>8</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>11</b>	<b>8</b>	<b>6</b>	<b>100</b>

**Aufgabe 1 (8 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>)



b) Im Folgenden wurde Verbindung **A** unter Einsatz der abgebildeten Reagenzien in Verbindung **B** überführt. Geben Sie die Struktur der Verbindung **B** an. Klassifizieren Sie zudem das Synthon von Verbindung **A** (siehe oben) in der Syntheseplanung zu Produkt **B**. Beachten Sie hierbei die Relativkonfiguration.

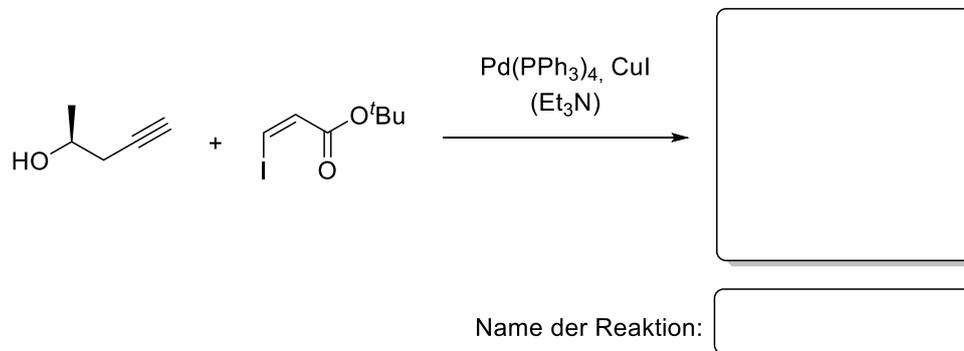


TBS: *tert*-Butyldimethylsilyl

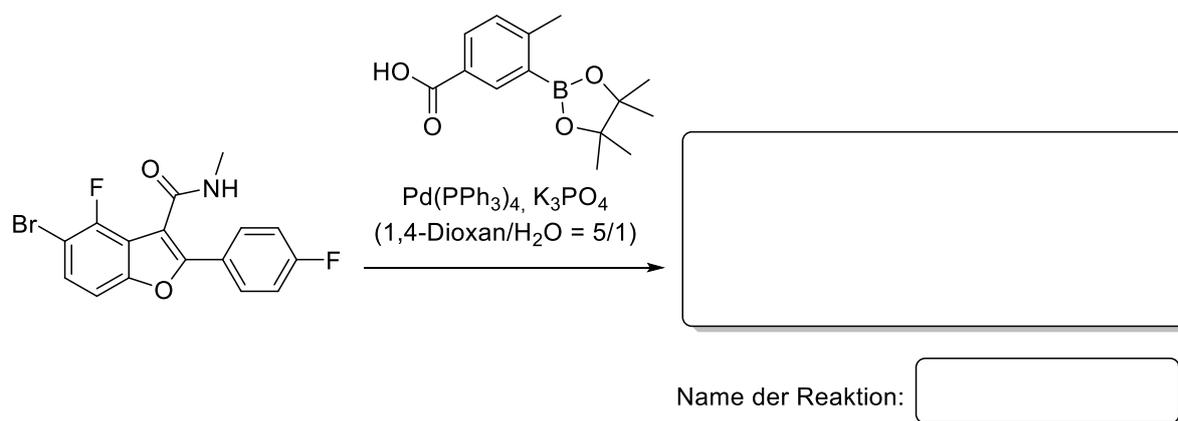
**Aufgabe 2 (9 Punkte)**

Ergänzen Sie die fehlenden Strukturen der nachfolgenden Kupplungsreaktionen und benennen Sie die jeweilige Reaktion.

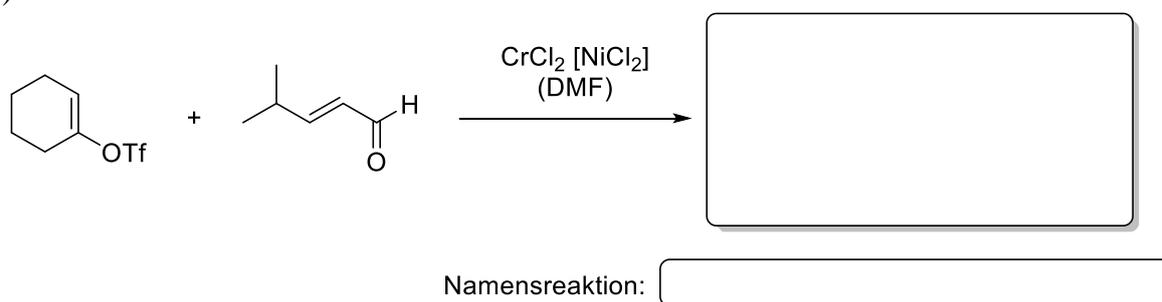
a)



b)

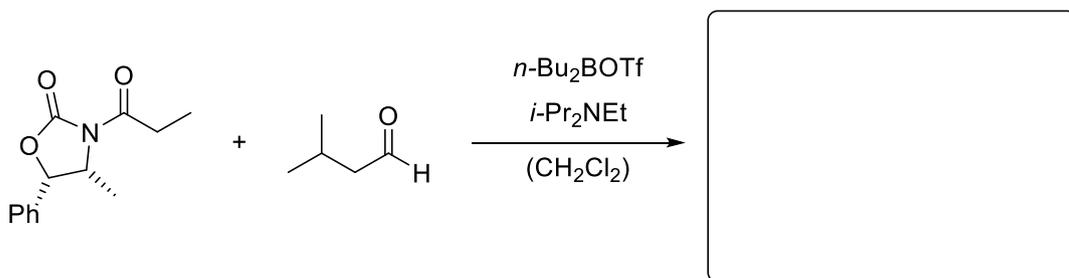


c)



**Aufgabe 3 (9 Punkte)**

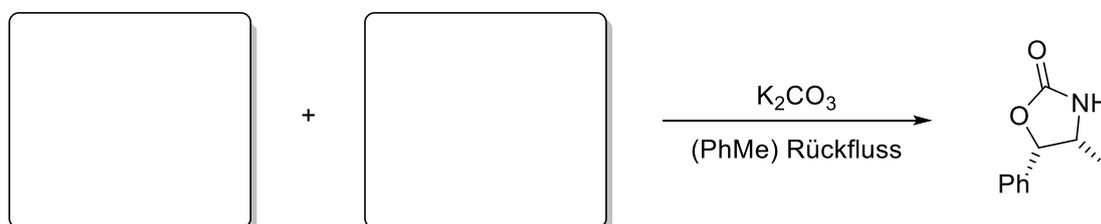
- a) Evans *et al.* beschrieben 1981 erstmals eine diastereoselektive asymmetrische Borvermittelte Aldolreaktion durch die Einführung chiraler Auxiliare in Carbonsäuren. Diese stereoselektive Methode erwies sich als universell und verlässlich. Dadurch fand sie schnell Anwendung in verschiedenen asymmetrischen Synthesen von Naturstoffen und biologisch aktiven Molekülen. Ergänzen Sie das fehlende Produkt und geben Sie eine Erklärung für die Absolutkonfiguration anhand des Übergangszustandes.



Übergangszustand:



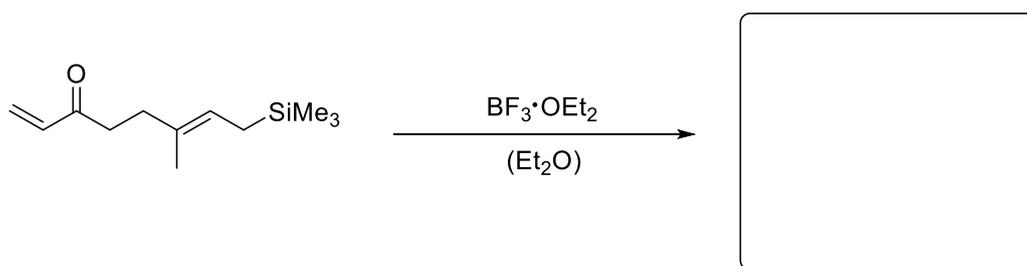
- b) Das oben beschriebene Auxiliar kann in nur einem Schritt aus Diphenylcarbonat, sowie einer weiteren Verbindung durch Erhitzen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhalten werden. Geben Sie die Struktur beider Edukte an.



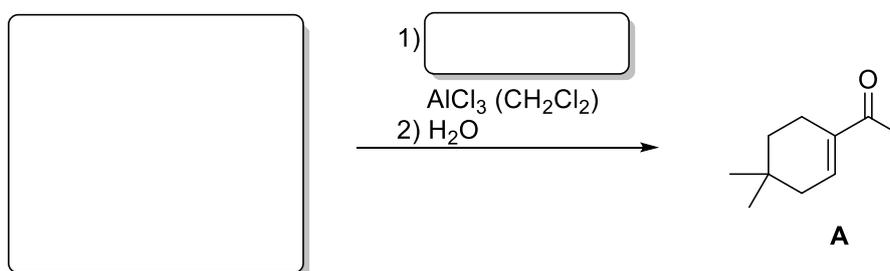
**Aufgabe 4 (5 Punkte)**

Silane sind wichtige Verbindungen in der organischen Synthese die unter  $S_N1$ -Bedingungen mit geeigneten Elektrophilen reagieren. Vervollständigen Sie die nachfolgenden Schemata.

a) Geben Sie das Produkt dieser Reaktion an. Sie können die Stereoinformation hierbei vernachlässigen.



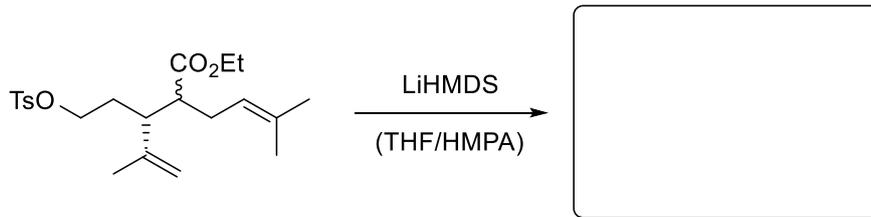
b) Produkt **A** kann mittels einer intermolekularen Reaktion aus einem Silan und einem Elektrophil hergestellt werden. Geben Sie die Struktur des Silans sowie des benötigten Elektrophils an.



**Aufgabe 5 (8 Punkte)**

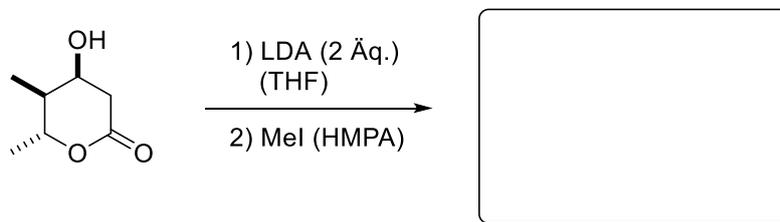
Alkylierungen stellen eine vielfältige Methode dar, um strukturelle Komplexität innerhalb einer Synthesesequenz zu erreichen. Dies ist auch der hohen Diastereoselektivität dieser Reaktionen geschuldet. Ergänzen Sie die Produkte der folgenden Reaktionen und geben Sie, unter Benennung des zugrundeliegenden Konzepts, den jeweiligen Grund für die hohe Diastereoselektivität an.

a)

Grund für Diastereoselektivität: 

Ts: Tosyl  
LiHMDS: Lithiumbis(trimethylsilyl)amid  
HMPA: Hexamethylphosphorsäuretriamid

b)

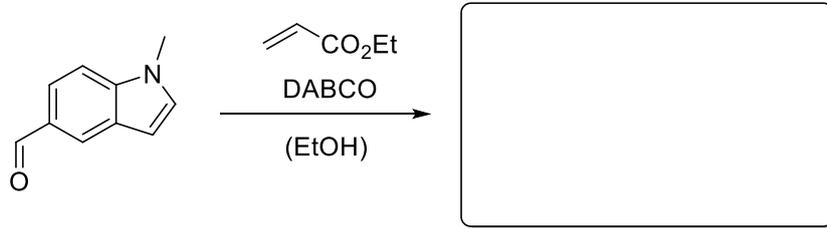
Grund für Diastereoselektivität: 

LDA: Lithiumdiisopropylamid

**Aufgabe 6 (11 Punkte)**

Ergänzen Sie im Folgenden die Produkte der gezeigten Reaktionssequenzen. Nennen Sie, wo gefordert, den Namen der Reaktion.

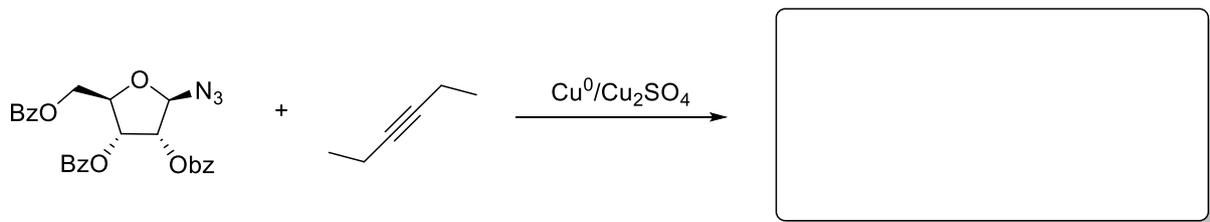
a)



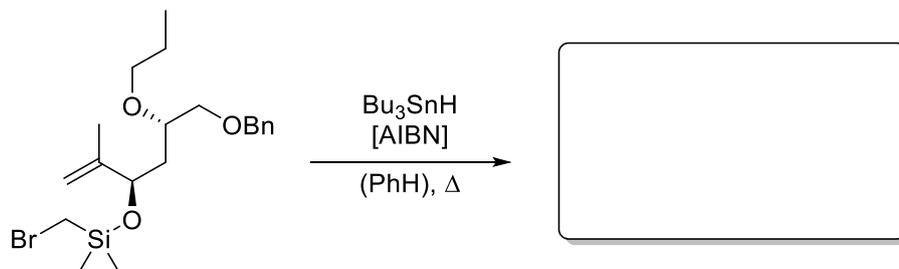
Namensreaktion:

DABCO: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

b)

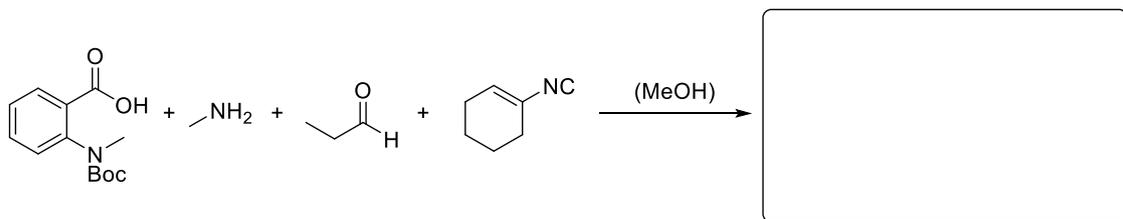


c)



AIBN: Azobis(isobutyronitril)

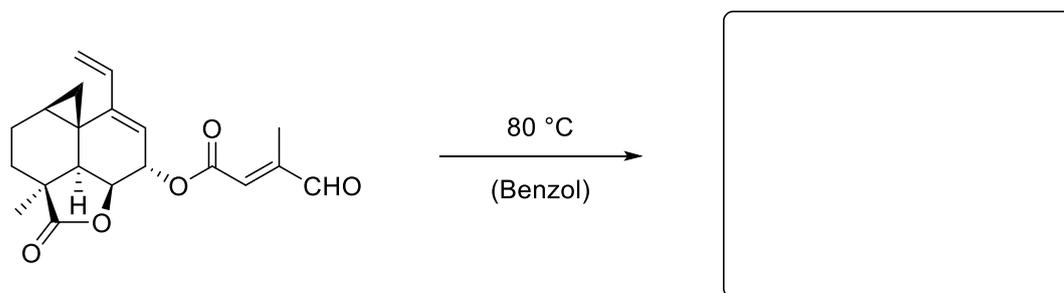
d)



Namensreaktion:

**Aufgabe 7 (6 Punkte)**

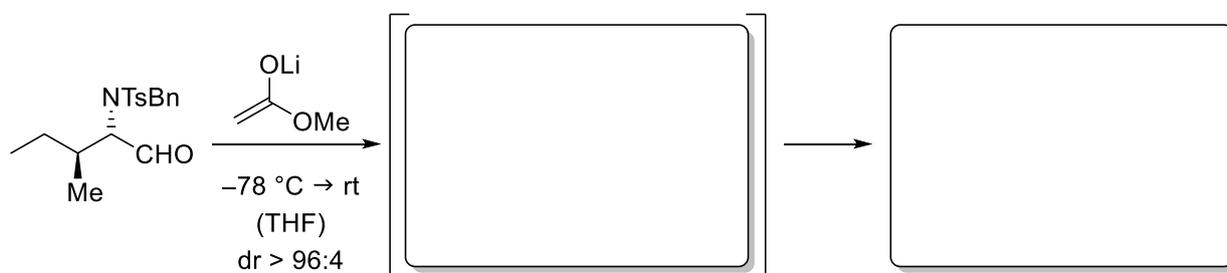
Die folgende Cycloaddition wurde in der Synthese von (+)-Myricin C verwendet. Ergänzen Sie das Produkt und nennen Sie eine Methode, wie mittels einer weiteren Cycloaddition der Cyclopropanring im Edukt aufgebaut werden kann.



Möglichkeit zur Synthese des Cyclopropanrings: .....

**Aufgabe 8 (8 Punkte)**

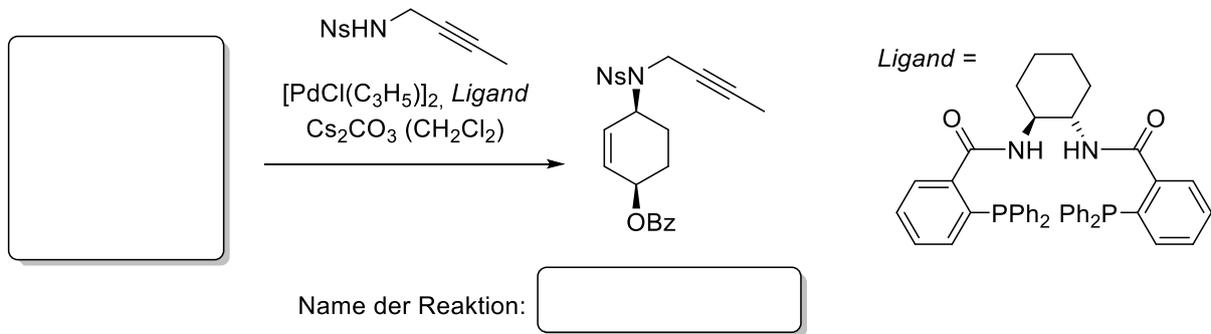
a) Geben Sie das Produkt und die reaktive Konformation des Aldehyds in der folgenden Reaktion an.



b) Erläutern Sie kurz in Stichpunkten, weshalb die gezeigte Konformation am reaktivsten ist. Gehen Sie hierbei sowohl auf die beteiligten Orbitale, wie auch auf die Angriffstrajektorie ein.

**Kapitel 9 (4 Punkte)**

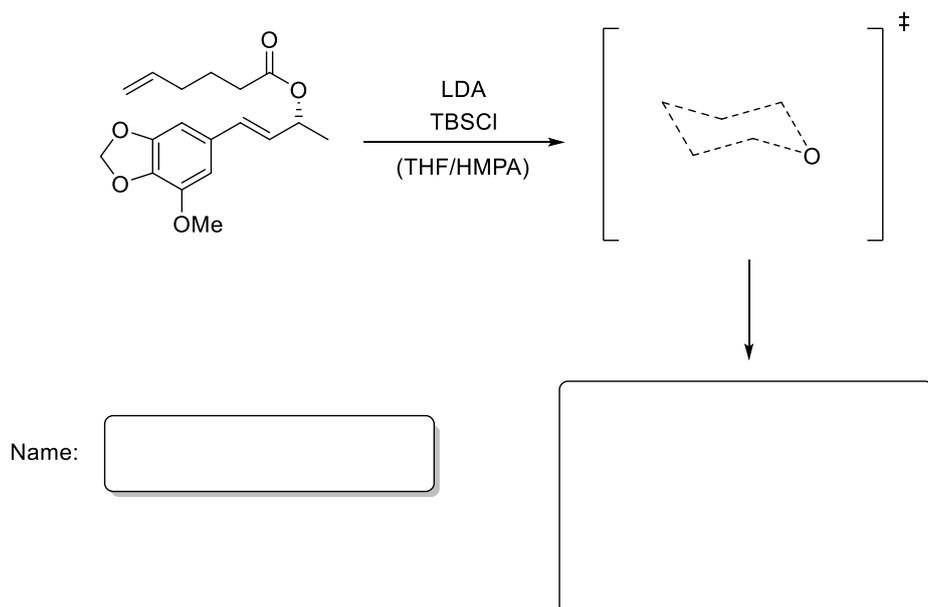
Die nachfolgende Sequenz beinhaltet eine stereoselektive, Palladium-katalysierte Reaktion. Machen Sie einen sinnvollen Strukturvorschlag für das Edukt unter Beachtung der Relativkonfiguration. Unter welchem Namen ist Ihnen diese Reaktion geläufig?



Ns: Nosyl  
Bz: Benzyl

**Aufgabe 10 (7 Punkte)**

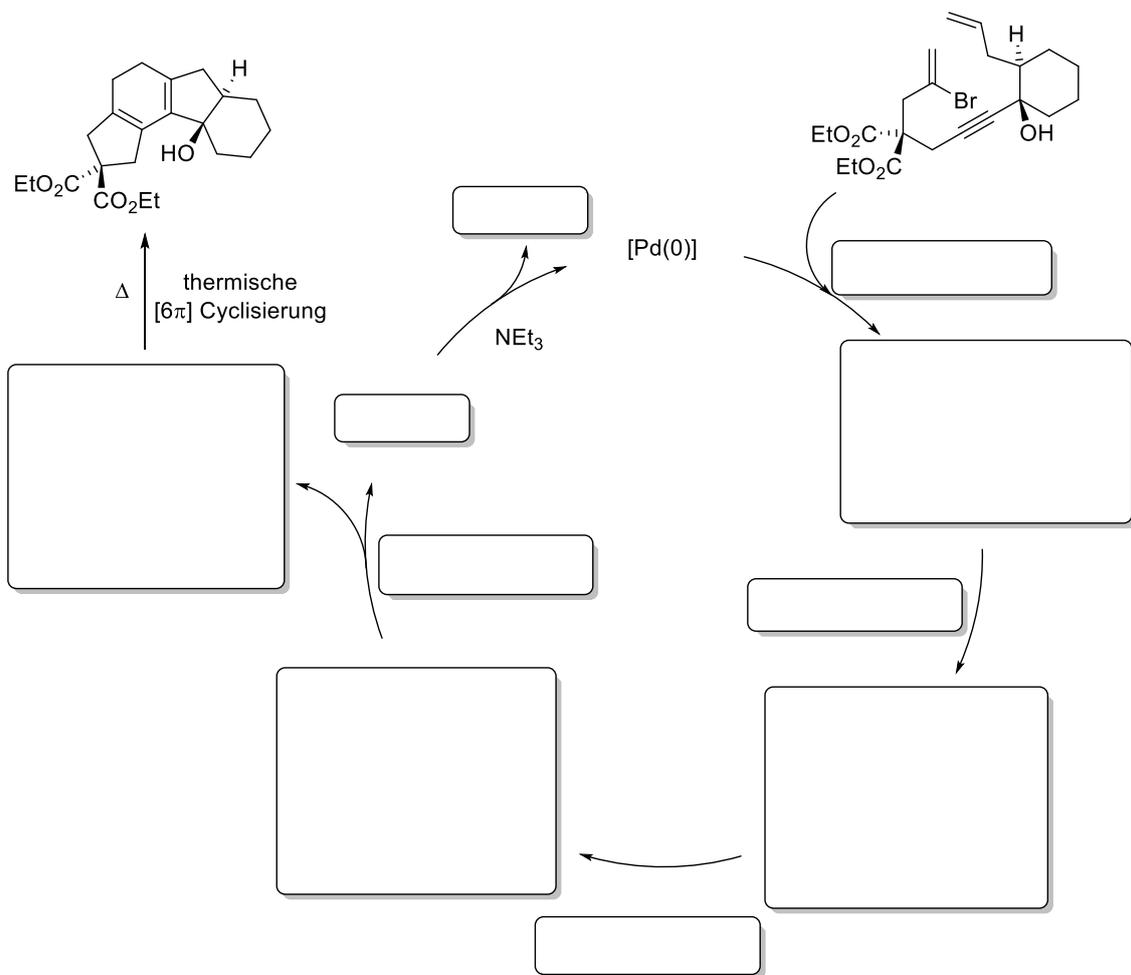
Die folgende Umlagerung wurde in der Synthese von Pancratistatin angewendet. Ergänzen Sie das Produkt nach wässriger Aufarbeitung und zeichnen Sie den sechsgliedrigen Übergangszustand. Verwenden Sie dazu die vorgegebene Sesselvorlage. Zeichnen Sie hierbei Bindungen, die gebildet bzw. gebrochen werden, gestrichelt, andere Bindungen durchgehend. Geben Sie zusätzlich den Namen dieser Umlagerung an.



**Aufgabe 11 (11 Punkte)**

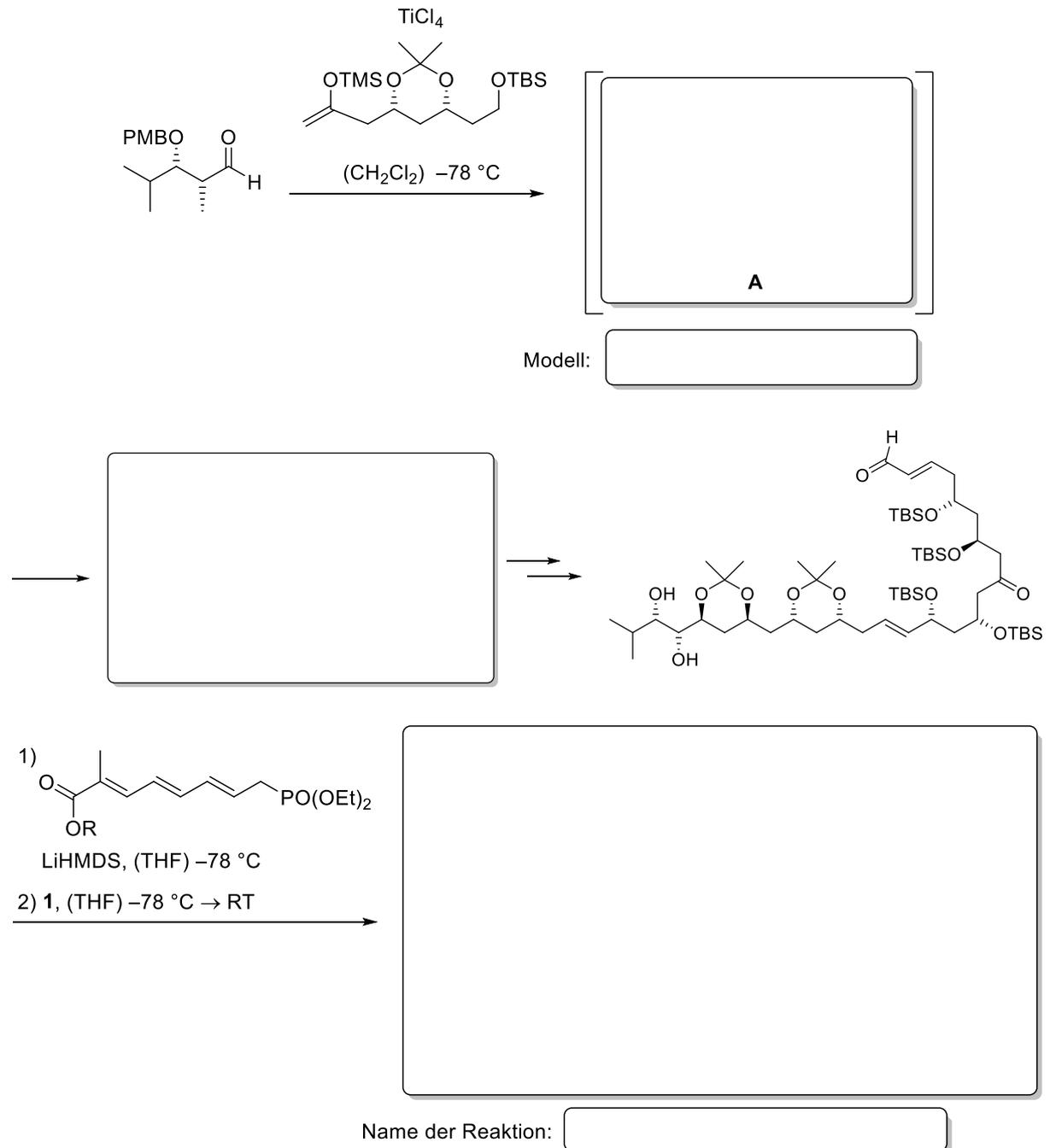
Das gezeigte Vinylbromid wird mit einem Palladium(0)-Katalysator umgesetzt, wodurch es zu einer Tandem-Heck-Reaktion kommt. Ergänzen Sie den abgebildeten Reaktionszyklus unter Angabe der Strukturen der Intermediate sowie der Bezeichnungen der Reaktionsschritte.

*Hinweis: Das finale Produkt wird durch eine thermische [6 $\pi$ ] Cyclisierung gebildet.*



**Aufgabe 12 (8 Punkte)**

Bei der angestrebten Totalsynthese von Marinisporolid A wurde nach einer gescheiterten Yamaguchi-Macrolactonisierung stattdessen die Totalsynthese des strukturell verwandten Marinisporolid C erreicht. Ein Ausschnitt dieser Synthese ist im Folgenden gezeigt. Ergänzen Sie das Schema mit den fehlenden Strukturen der synthetischen Vorstufen sowie der bevorzugten Konformation **A**. Nennen Sie zudem das Modell der Stereodifferenzierung, sowie den Namen der abschließenden Reaktion.

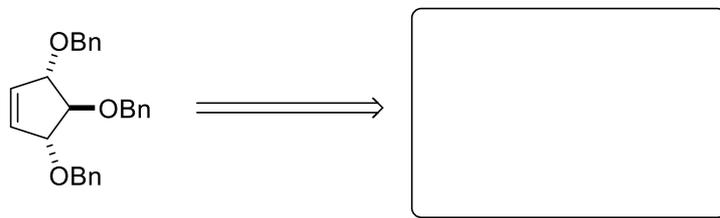


PMB: *para*-Methoxybenzyl

**Aufgabe 13 (6 Punkte)**

Zerlegen Sie die gezeigten Verbindungen retrosynthetisch und geben Sie die zugehörigen Syntheseäquivalente an, so dass die Produkte mittels Umlagerungsreaktionen zugänglich sind. Ziehen Sie folgende Reaktionen in Betracht:

*Favorski; Ramberg-Bäcklund; Pinakol/Semi-Pinakol*



Bn: Benzyl

