

Organische Chemie III

Sommersemester 2021 – Technische Universität München

Klausur am 04.08.2021

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

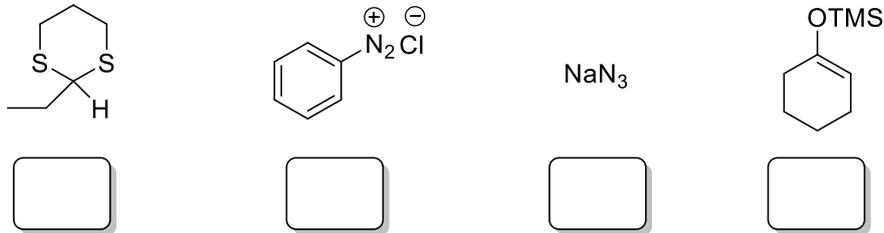
Hinweise zur Klausur:

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.

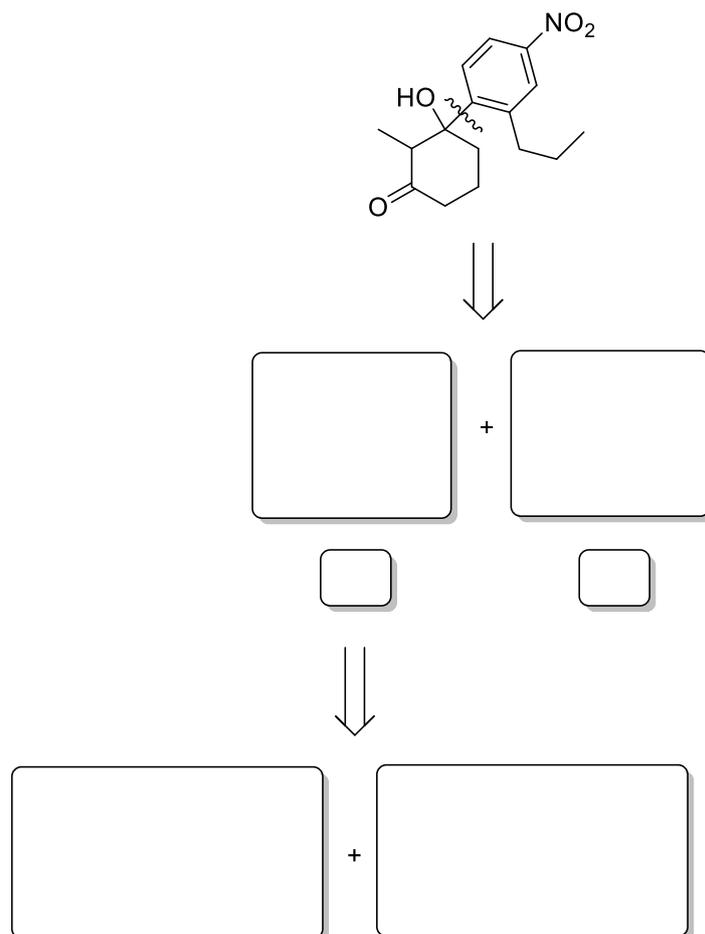
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Σ
6	10	12	9	7	6	5	7	6	8	13	11	100

Aufgabe 1 (6 Punkte)

a) Klassifizieren Sie die Synthonreaktivität der angegebenen Syntheseäquivalente in Relation zu den relevanten Heteroatomen in der Syntheseplanung. [Beispiel: a³, d² (2 Punkte)]

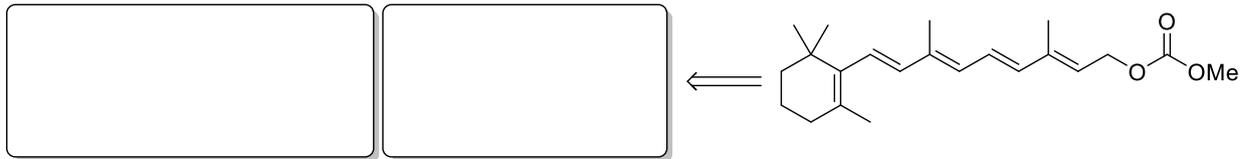


b) Zerlegen Sie die hier gegebene Verbindung retrosynthetisch und geben Sie die fehlenden Syntheseäquivalente an. Machen Sie den ersten Bindungsbruch an der gezeigten Stelle. Jeder Kasten steht hierbei für ein Syntheseäquivalent. Klassifizieren Sie, wo gefragt, die Syntheseäquivalente nach ihrer Reaktivität. (4 Punkte)

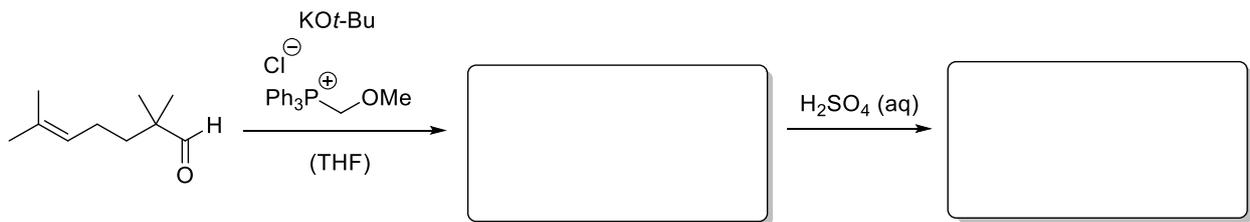


Aufgabe 3 (12 Punkte)

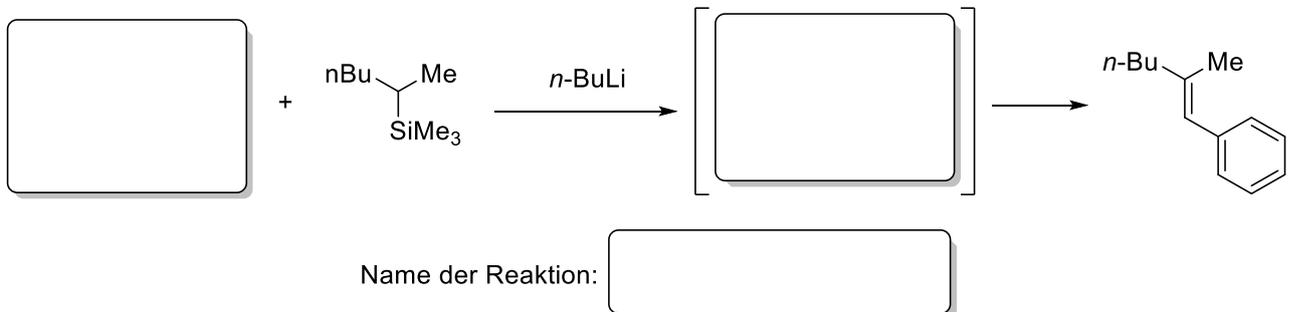
- a) In der industriellen Synthese (BASF SE) des Provitamins Retinylacetat spielt eine Carbonylolefinierung, für die 1979 der Nobelpreis vergeben wurde, eine Schlüsselrolle. Anschließende thermische *E/Z*-Isomerisierung ergibt das unten gezeigte Produkt in hoher Ausbeute und Reinheit. Geben Sie die Strukturformeln für den C-7 und C-15 Synthesebaustein an. (2 Punkte)



- b) Carbonylolefinierungen lassen sich ebenfalls für die Homologisierung von Aldehyden verwenden. Geben Sie im Folgenden das Produkt vor und nach einer sauren Hydrolyse an. (5 Punkte)



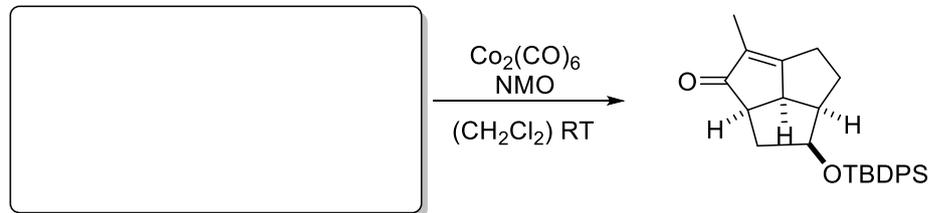
- c) Geben Sie für die folgende Olefinierung das fehlende Edukt sowie das Intermediat der Reaktion an. Wie wird diese Olefinierungsmethode genannt? (5 Punkte)



Aufgabe 4 (9 Punkte)

Ergänzen Sie im Folgenden die fehlenden Edukte sowie Produkte und geben Sie jeweils den Namen der Reaktion an. Beachten Sie, wo nötig, die Relativkonfiguration.

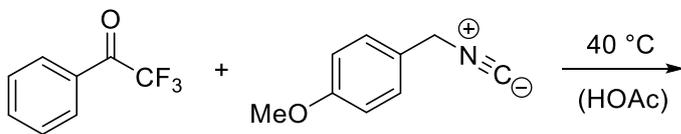
a) (3 Punkte)



Name der Reaktion:

TBDPS: *tert*-Butyldiphenylsilyl
 NMO: *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid

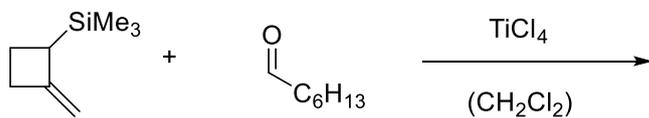
b) (3 Punkte)



HOAc: Essigsäure

Name der Reaktion:

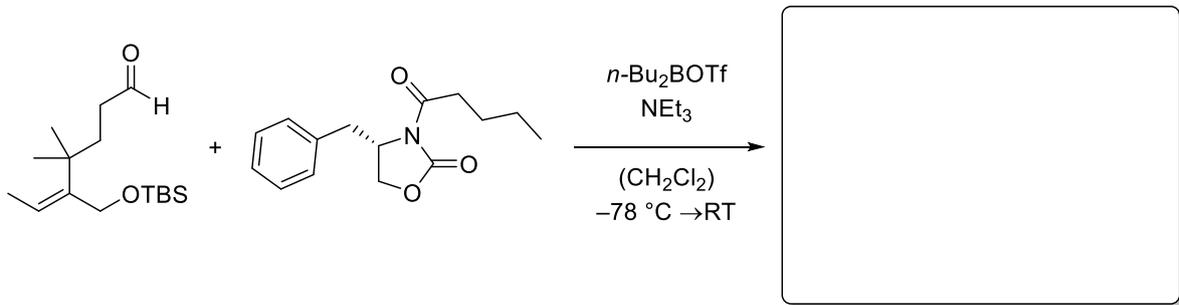
c) (3 Punkte)



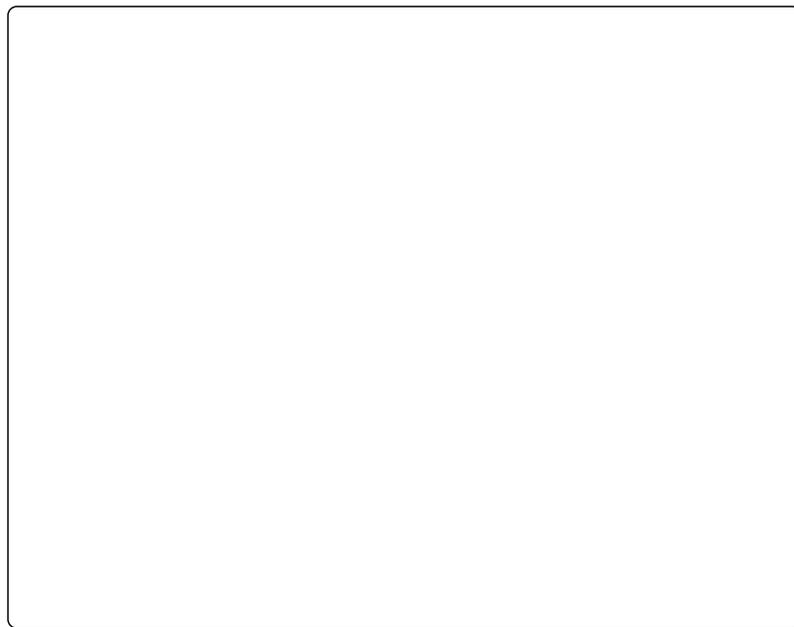
Name der Reaktion:

Aufgabe 5 (7 Punkte)

In der Totalsynthese von (+)-Cornexistin wurde eine Aldol-Addition verwendet, um simultan zwei Stereozentren aufzubauen. Zeichnen Sie den 6-gliedrigen Übergangszustand der Reaktion und das zu erwartende Produkt. Beachten Sie hierbei die Absolutkonfiguration des Aldolprodukts. (7 Punkte)

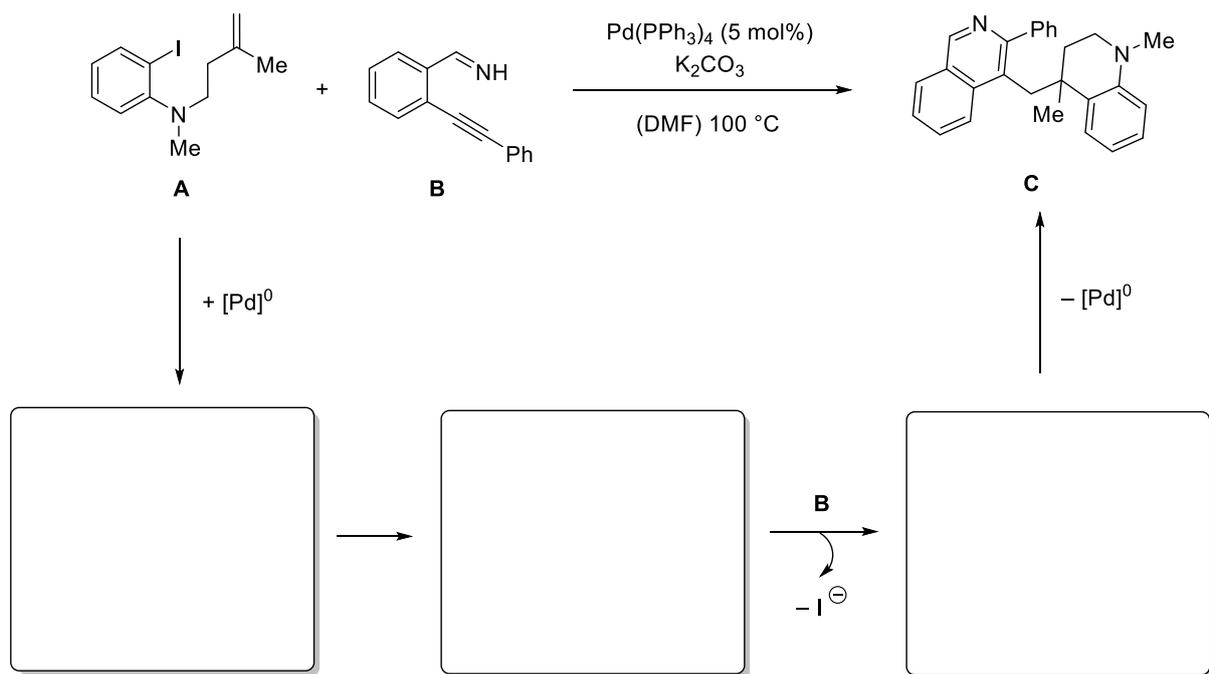


Übergangszustand



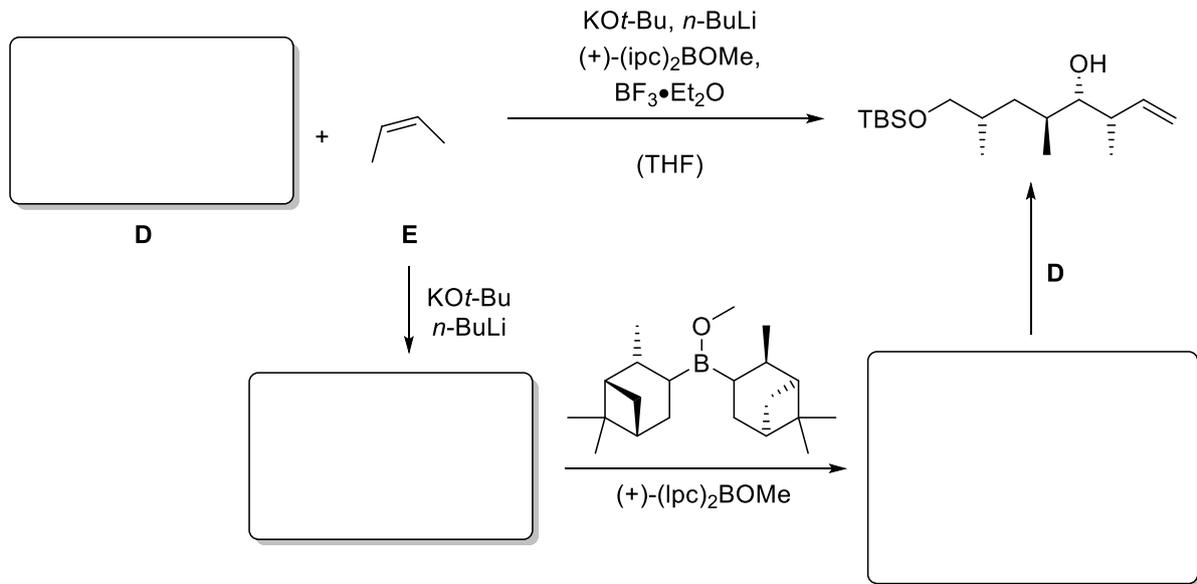
Aufgabe 6 (6 Punkte)

Im Folgenden wurde Produkt **C** unter Zuhilfenahme einer abgewandelten *Heck*-Reaktion aus dem Iodid **A** und dem Imin-Alkin **B** synthetisiert. Hierbei reagiert zunächst **A** in einer intramolekularen *Heck*-Reaktion, wobei das entstehende Intermediat nicht weiter reagieren kann und von **B** abgefangen wird. Geben Sie die fehlenden Intermediate zur Bildung von **C** an. Der Palladiumkatalysator kann vereinfacht als [Pd] geschrieben werden.



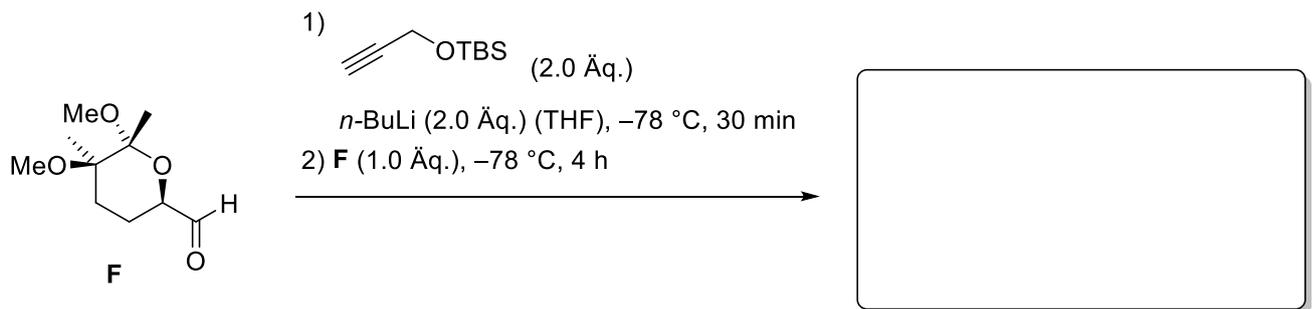
Aufgabe 7 (5 Punkte)

Chirale Camphylborane sind ein verlässlicher Weg, um selektiv die absolute Stereokonfiguration eines crotylierten Produktes aufzubauen. Wie kann ausgehend von Alken **E** das gezeigte Produkt erhalten werden? Welche Struktur hat **D**? Zeichnen Sie die entstehenden Intermediate.



Aufgabe 8 (7 Punkte)

Aldehyd **F** wird unter den gegebenen Bedingungen mit einem Alkin umgesetzt. Geben Sie das entstehende Produkt mit korrekter Absolutkonfiguration an und begründen Sie die gewählte Konfiguration mit einer geeigneten Darstellung der Vorzugskonformation, aus welcher eindeutig die Angriffsrichtung des Nucleophils hervorgeht sowie mittels geeigneter Schlagworte. Welches Modell kann hier zur Vorhersage der Stereoselektivität herangezogen werden?

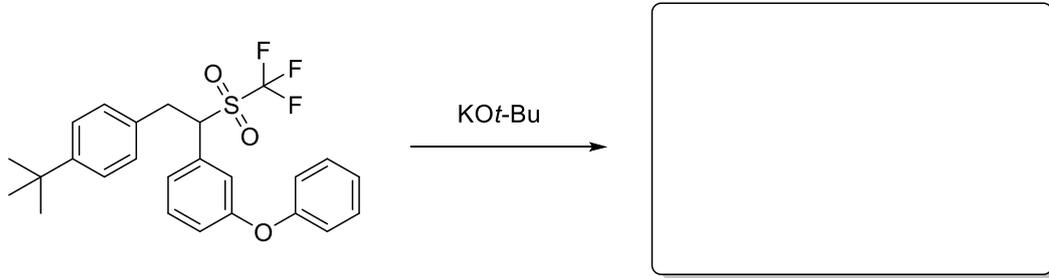


Name des Modells:

Aufgabe 9 (6 Punkte)

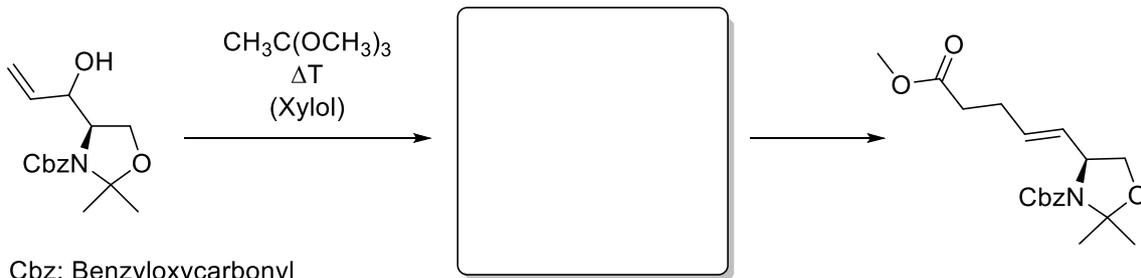
Geben Sie die fehlenden Produkte sowie die Namen der Reaktionen an.

a) Hinweis: Fluorid fungiert als Abgangsgruppe. (3 Punkte)



Name der Reaktion:

b) (3 Punkte)

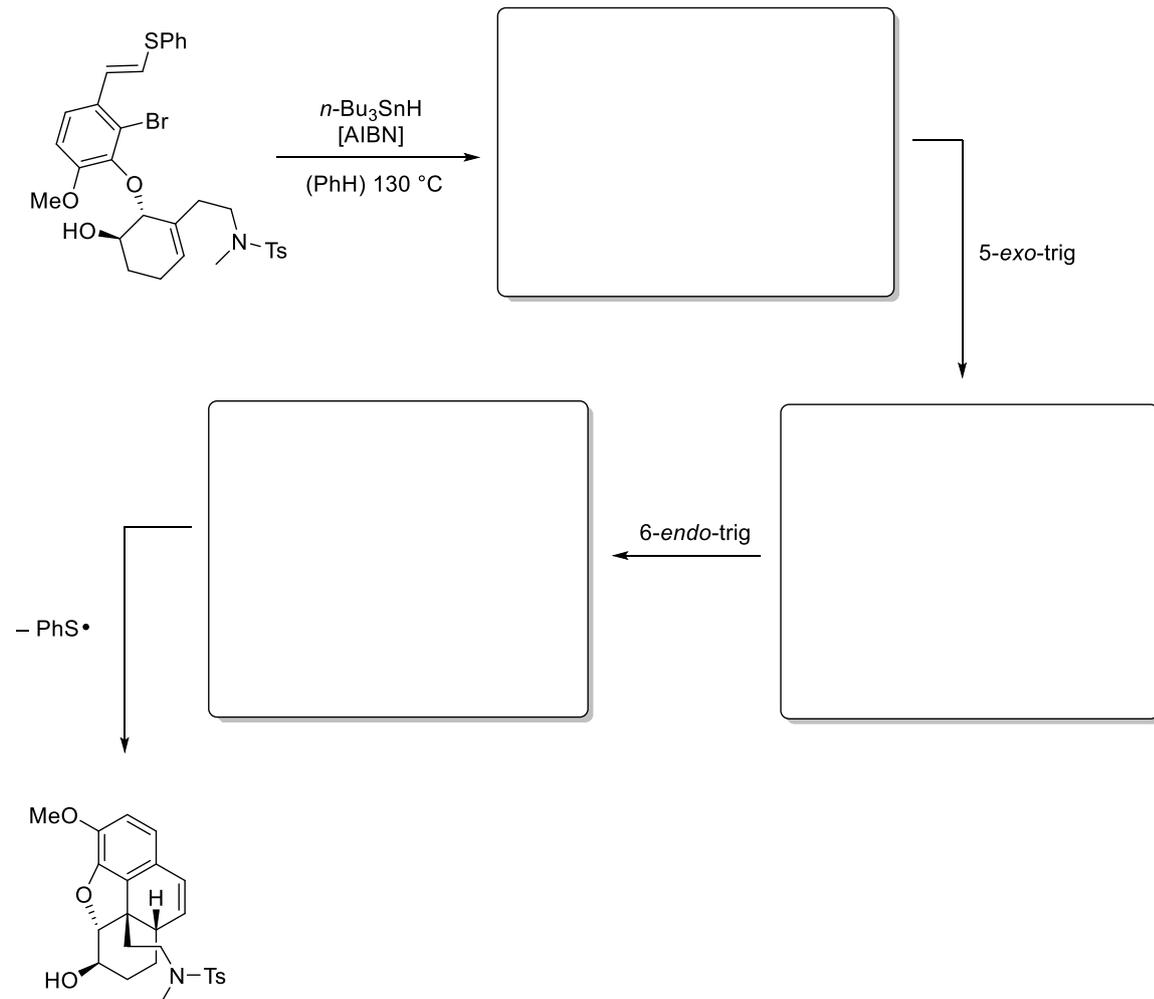


Cbz: Benzyloxycarbonyl

Name der Reaktion:

Aufgabe 10 (8 Punkte)

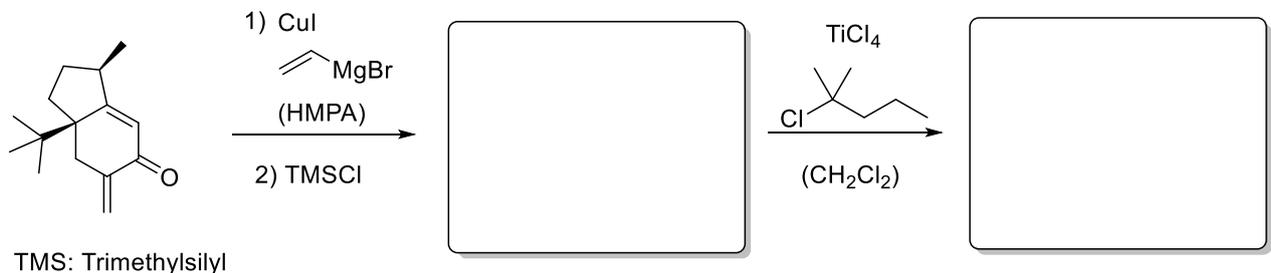
Radikalische Kaskadenreaktionen erlauben den Aufbau von komplexen polycyclischen Verbindungen innerhalb nur eines Reaktionsschritts. Insbesondere im Bereich der Totalsynthese von Alkaloiden spielen derartige Radikalcyclisierungen eine große Rolle. Die Gruppe um Parker machte sich diesen Ansatz zu Nutze, um das Grundgerüst des Morphins aufzubauen. Ergänzen Sie im Folgenden die fehlenden Intermediate sowie das finale Produkt der Cyclisierung und beachten Sie die Konfiguration der neu gebildeten Stereozentren.



Aufgabe 11 (13 Punkte)

Ergänzen Sie die Produkte der folgenden Reaktionen und geben Sie, unter Benennung des zugrundeliegenden Konzepts, den jeweiligen Grund für die Stereoselektivität an.

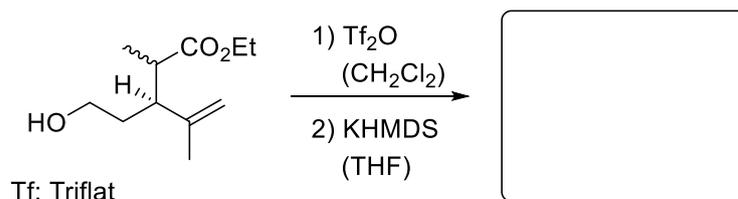
a) (6 Punkte)



TMS: Trimethylsilyl

Grund für Diastereoselektivität:

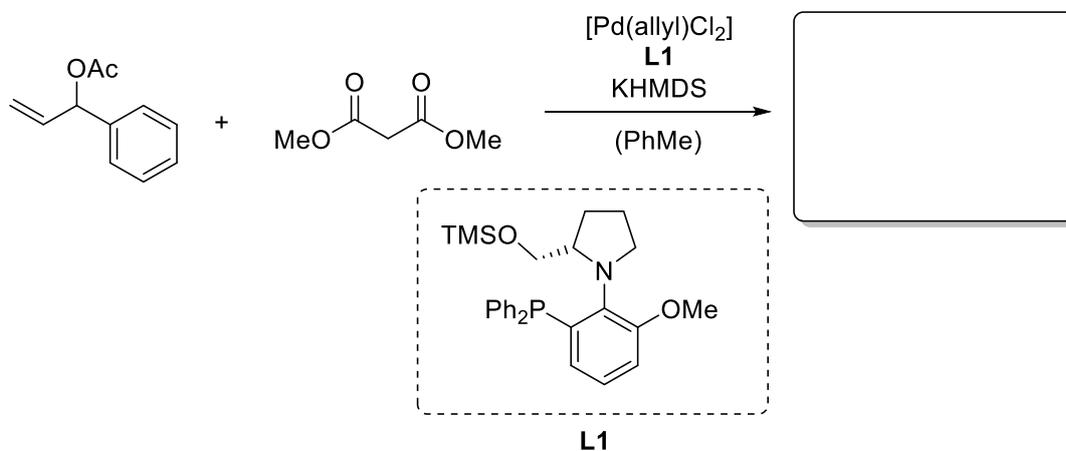
b) (4 Punkte)



Tf: Triflat

Grund für Diastereoselektivität:

c) *Hinweis: Die Absolutkonfiguration des Produkts kann zur Vereinfachung frei gewählt werden.* (3 Punkte)



Grund für Enantioselektivität:

Aufgabe 12 (11 Punkte)

Der Naturstoff Vinblastin zählt zu den Alkaloiden und ist ein Chemotherapeutikum, das als Mitosehemmer in der Chemotherapie bei Krebspatienten eingesetzt wird. Campell *et al.* haben für dessen Synthese eine Cycloadditionskaskade entwickelt, welche die Bildung von vier neuen Ringsystemen und somit die Synthese von verschiedenen Vinblastin-Analoga erlaubt. Vervollständigen Sie die folgende Reaktionssequenz mit den fehlenden Intermediaten und dem Produkt. Beachten Sie hierbei die Relativkonfiguration der neu gebildeten Stereozentren in Intermediat **I**, welches nur als exo-Diastereomer vorliegt. Für Intermediat **II** sowie für das Produkt der Reaktionskaskade können die Stereozentren vernachlässigt werden.

