

Organische Chemie III

Sommersemester 2021 – Technische Universität München

Klausur am 14.10.2021

Name, Vorname Matrikel-Nr.
(Druckbuchstaben)

geboren am in

Studiengang Chemie Bachelor

_____ (Eigenhändige Unterschrift)

Hinweise zur Klausur:

1. Die Klausur besteht aus insgesamt 14 Blättern (Deckblatt plus 13 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	13	Σ
6	6	6	7	12	7	7	12	5	11	7	7	7	100

Aufgabe 1 (6 Punkte)

- a) Die folgende Aufgabe befasst sich mit retrosynthetischen Überlegungen. Kreuzen Sie die richtige Synthonepaarung zum Aufbau von 1,4- bzw. 1,5-Difunktionalität durch die jeweils angegebenen Reaktionen an. (2 Punkte)

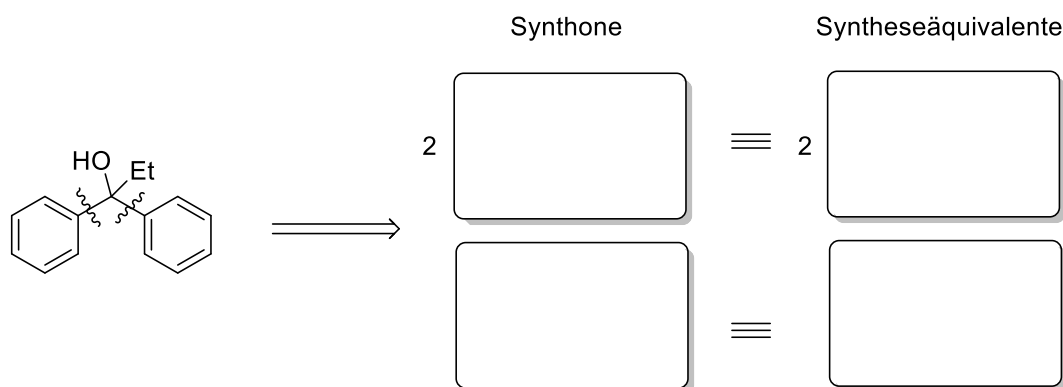
1,4-Difunktionalität durch *Stetter*-Reaktion



1,5-Difunktionalität durch *Michael*-Addition

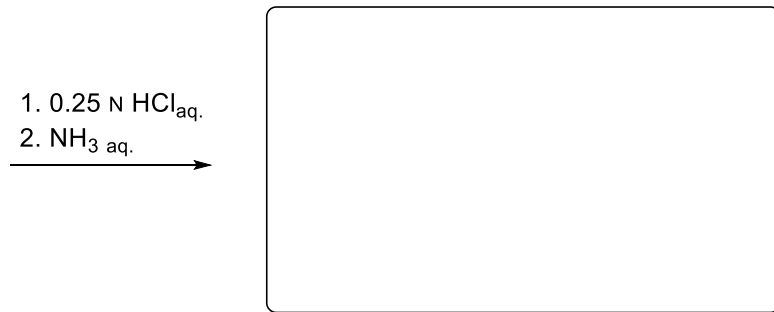
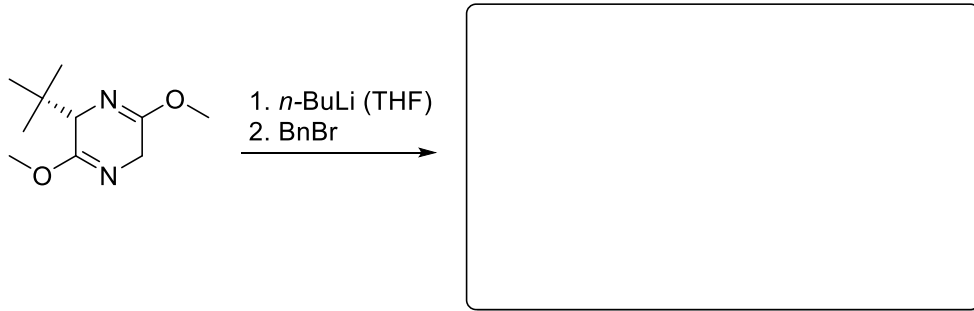


- b) Zerlegen Sie die hier gegebene Verbindung retrosynthetisch an den angegebenen Stellen und geben Sie die fehlenden Synthone, sowie Syntheseäquivalente an. Beachten Sie, dass beide Bindungen innerhalb eines Schritts aufgebaut werden sollen. (4 Punkte)

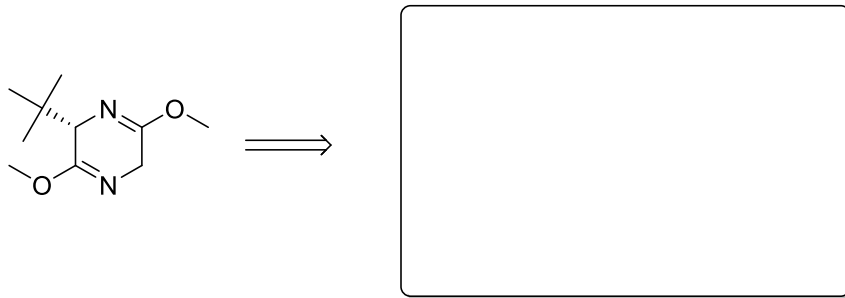


Aufgabe 2 (6 Punkte)

- a) Zur enantioselektiven Herstellung von α -Aminosäuren wird oft auf die *Schöllkopf*-Methode zurückgegriffen. Ergänzen Sie die Produkte. (4 Punkte)

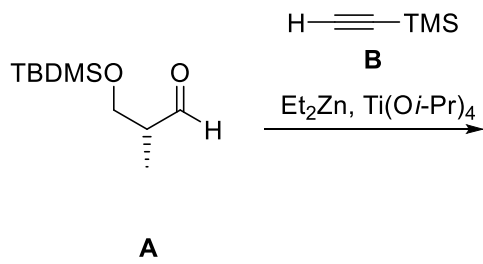


- b) Auf welchen α -Aminosäuren basiert die Synthese des Bislactimethers? (2 Punkte)



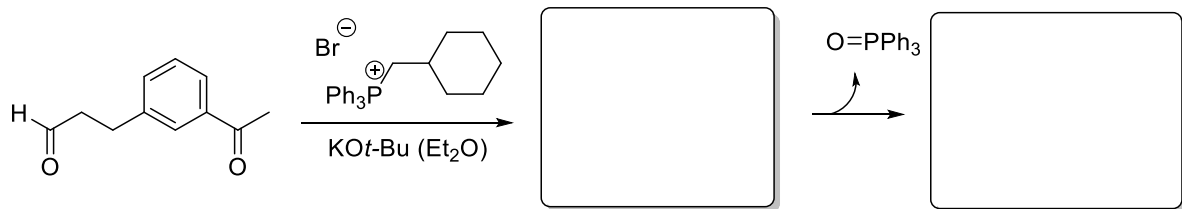
Aufgabe 3 (6 Punkte)

Der Aldehyd **A** wird mit dem deprotonierten Alkin **B** zur Reaktion gebracht. Die Reaktion verläuft unter *Felkin-Anh*-Kontrolle. Welches Produkt wird bevorzugt gebildet? Begründen Sie die Konfiguration des Produkts mit Hilfe des Übergangszustands, in welchem klar die Angriffsrichtung des Nucleophils gekennzeichnet ist.

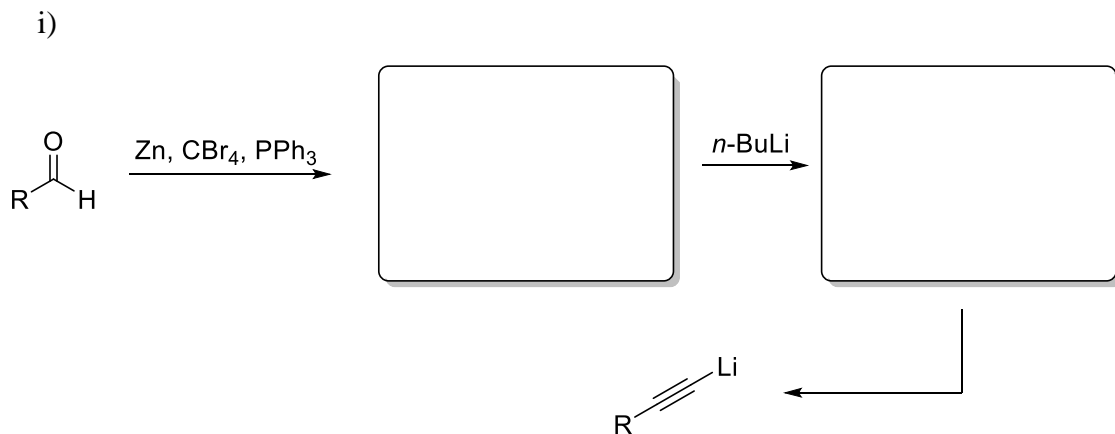


Aufgabe 5 (12 Punkte)

- a) Entscheidend für die erwartete Selektivität in der Carbonylreduktion ist die Geometrie des Übergangszustandes. Formulieren Sie das entsprechende Produkt, welches unmittelbar aus dem cyclischen Intermediat einhergeht. (4 Punkte)

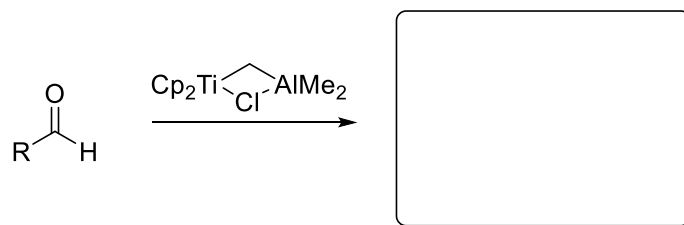


- b) Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsschemata und geben Sie den Namen der Reaktion beziehungsweise des eingesetzten Reagenzes an. (8 Punkte)



Name der Reaktion:

ii)

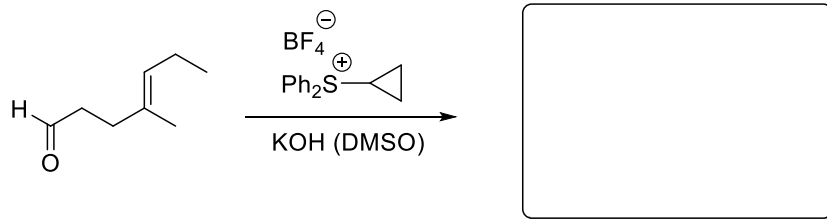


Name des Reagenzes:

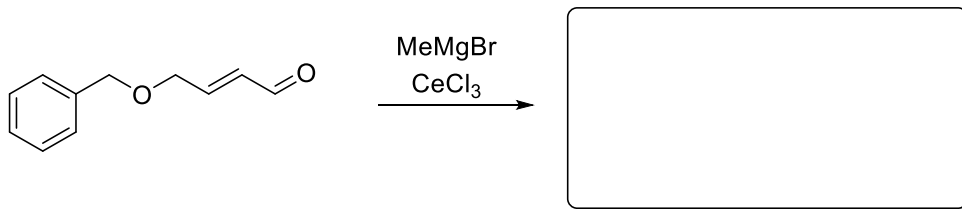
Aufgabe 6 (7 Punkte)

Ergänzen Sie im Folgenden die fehlenden Produkte und geben Sie, wo gefragt, den Namen der Reaktion an.

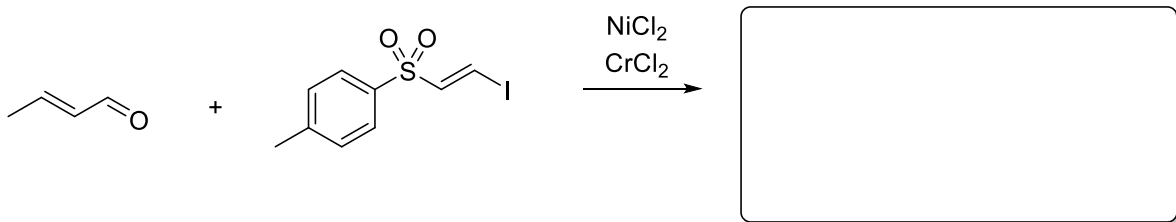
a) (2 Punkte)



b) (2 Punkte)



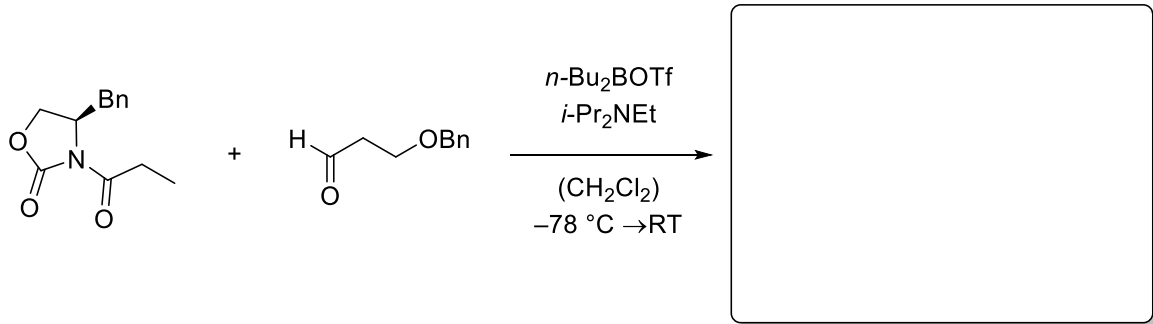
c) (3 Punkte)



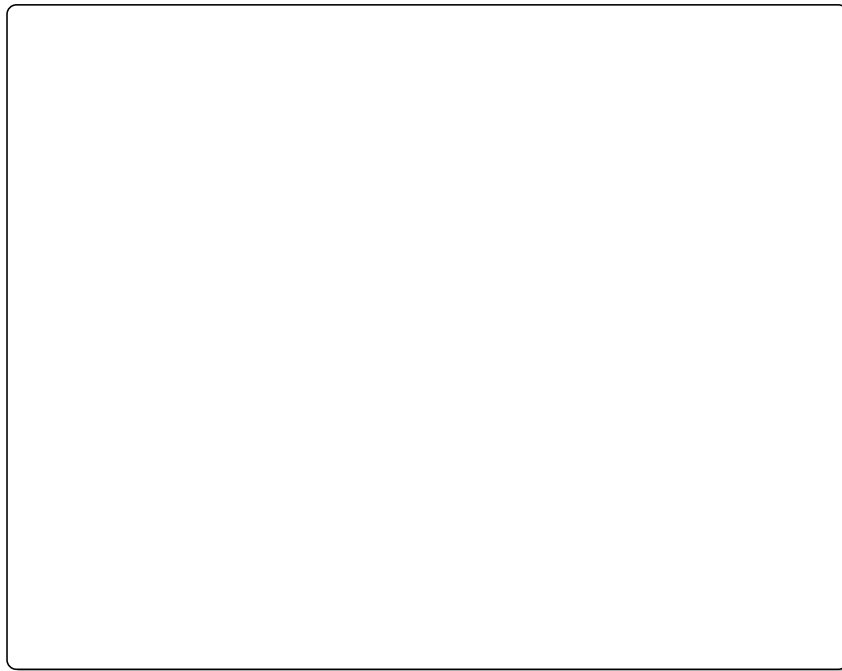
Name der Reaktion:

Aufgabe 7 (7 Punkte)

In der Totalsynthese eines Naturstoffs wurde eine Aldol-Addition verwendet um simultan zwei Stereozentren aufzubauen. Zeichnen Sie den Übergangszustand der Reaktion aus welchem klar die Absolutkonfiguration des Produkts hervorgeht.

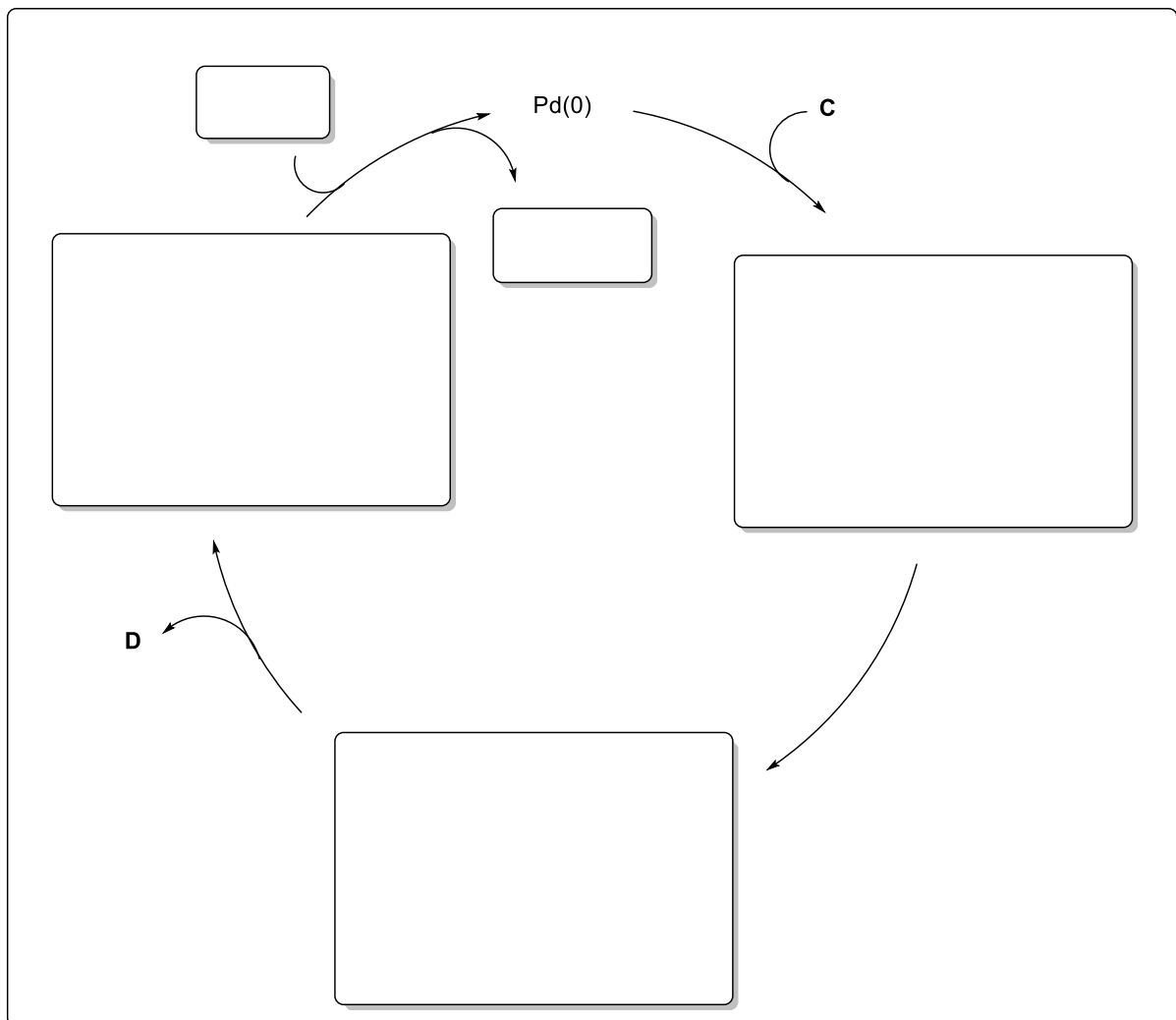
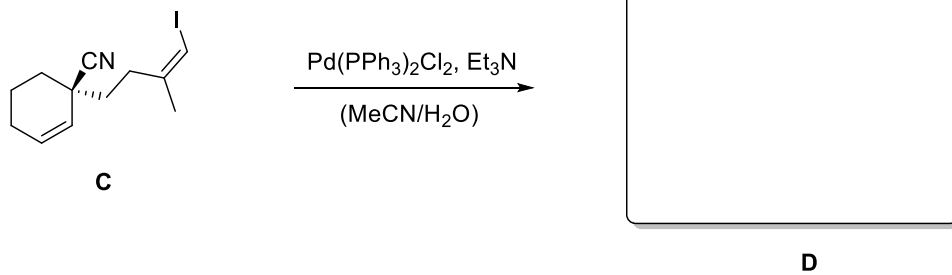


Übergangszustand



Aufgabe 8 (12 Punkte)

Das Molekül **C** wird in einer intramolekularen *Heck*-Reaktion zu dem Produkt **D** umgesetzt. Geben Sie den Katalysezyklus und das Produkt der Reaktion an! Beachten Sie hierbei die Regio- und Stereoselektivität des Angriffs. Welche Aufgabe hat die zugesetzte Base?

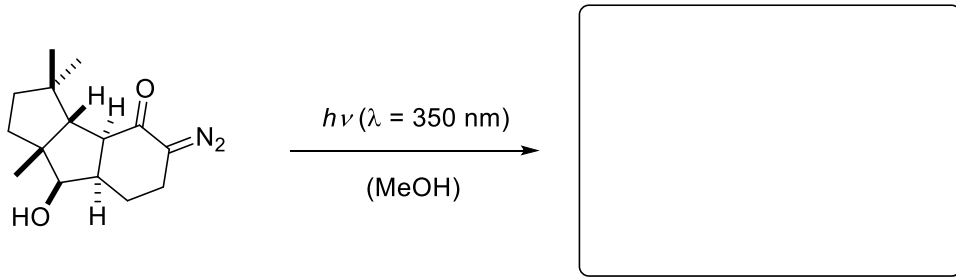


Grund für Base:

Aufgabe 9 (5 Punkte)

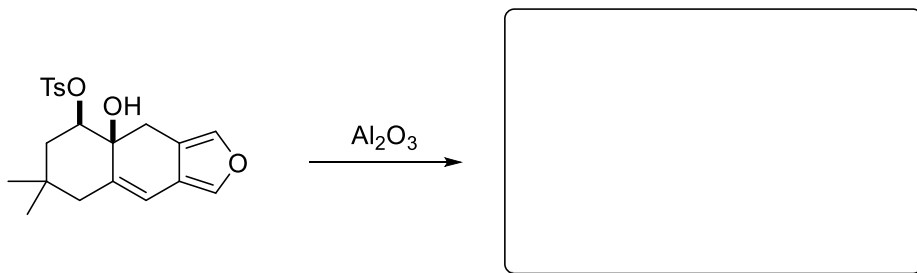
Geben Sie die Produkte der folgenden Umlagerungen an. Hierbei können Sie die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums jeweils vernachlässigen. Geben Sie zudem den Namen der Reaktion aus Teilaufgabe a) an.

a)



Name der Reaktion:

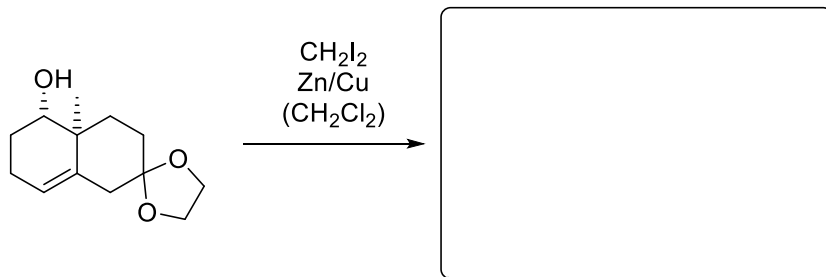
b)



Aufgabe 10 (11 Punkte)

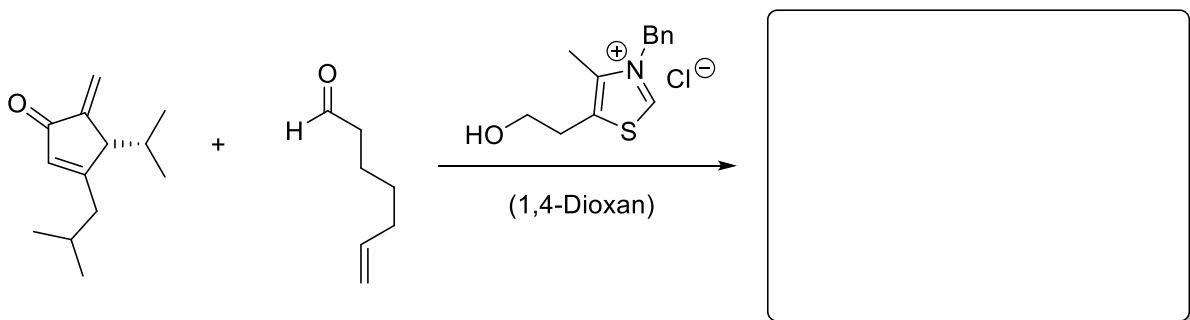
Geben Sie die fehlenden Produkte sowie die Namen der Reaktionen an. Beachten Sie, wo nötig, die Relativkonfiguration der Produkte.

a) (4 Punkte)



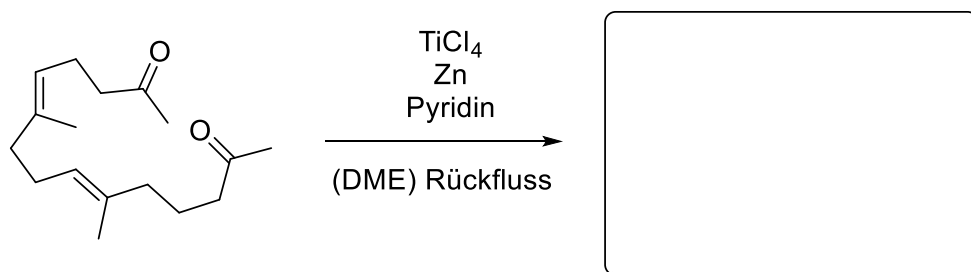
Name der Reaktion:

b) (4 Punkte)



Name der Reaktion:

c) (3 Punkte)

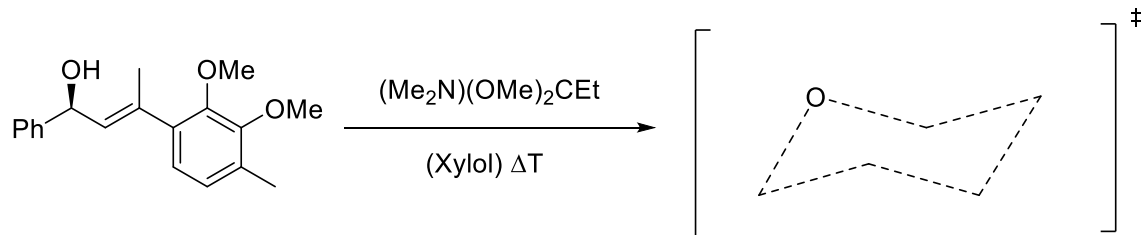


(E)-Produkt

Name der Reaktion:

Aufgabe 11 (7 Punkte)

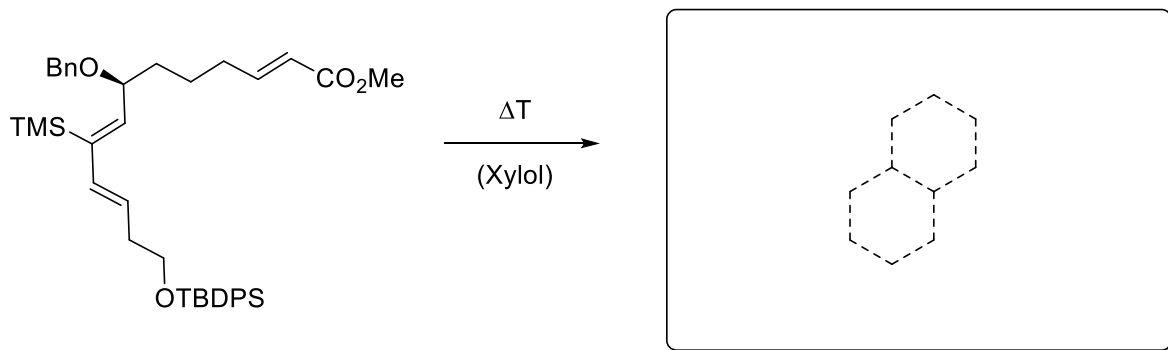
Ergänzen Sie das Produkt der gezeigten Reaktion nach wässriger Aufarbeitung und zeichnen Sie den sechsgliedrigen Übergangszustand. Verwenden Sie dazu die vorgegebene Sesselvorlage. Zeichnen Sie hierbei Bindungen, die gebildet und gebrochen werden, gestrichelt, andere Bindungen durchgehend. Geben Sie zusätzlich den Namen dieser Umlagerung an.



Name der Reaktion:

Aufgabe 12 (7 Punkte)

In einer Studie zur Totalsynthese von Chlorothricolid durch Roush *et al.* wurde als ein wesentlicher Schlüsselschritt eine intramolekulare Diels-Alder Reaktion gewählt. Durch die Einführung einer TMS Gruppe in das Substrat konnte das gewünschte Produkt in hoher Diastereoselektivität erhalten werden. Geben Sie das Produkt inklusive aller Stereozentren an und nennen Sie den Grund für die hohe Diastereoselektivität. Zeichnen Sie hierfür zudem die bevorzugte Konformation des Edukts.



Bevorzugte Konformation:



Grund für induzierte Diastereoselektivität:



Aufgabe 13 (7 Punkte)

Im Zeichen des diesjährigen Nobelpreises für Chemie: Die Synthese des Hajos-Wiechert-Ketons stellt eine der ersten enantioselektiven Reaktionen dar, in welcher ein chiraler Organokatalysator, in diesem Fall das (*S*)-Prolin, erfolgreich eingesetzt wurde. Geben Sie im Folgenden die fehlenden Intermediate sowie den Übergangszustand der Reaktion an, aus welchem die Enantioselektivität der Reaktion eindeutig hervorgeht.

Hinweis: Formulieren Sie die Struktur des Übergangszustands so, wie Sie es für die Prolin-katalysierte Aldolreaktion kennen gelernt haben.

