

Allgemeine Infos zur Klausur und Übungsaufgaben 2. Teil

Schreiben Sie die Klausur am XX. Februar 2025 mit und pokern Sie bitte nicht mit Ihrem Glück bei einer Wiederholungsklausur/prüfung!

Auch alle Klausurtipps zu Beginn der VL-Stunde, der Übung oder in den hier vorliegenden Aufgaben, sowie die Einschränkungen bzgl. Kenntnis von Nukleosid-Strukturen und Aminosäuren gelten für die Klausur am 17.2.25, nicht für spätere Prüfungen!

Eine gute Klausurvorbereitung hat viele Bausteine: Das **Skript** gibt die Themengebiete vor und in der **Übung** werden ausgewählte Fragen vertieft. Mit den **Klausur-ähnlichen Aufgaben** lernen Sie Ihren persönlichen Zeitbedarf für die Beantwortung einer Frage abzuschätzen. Fragen der Übung sind bevorzugte Klausurfragen, natürlich in abgewandelter, erweiterter oder verkürzter Form wie in den folgenden Beispielen!

Die Fragen sind so zu bearbeiten, wie sie gestellt sind! Dies bedeutet, dass Molekülnamen (Stoffklassen, Heterozyklen etc), Abkürzungen (Schutzgruppen, Lösungsmittel etc) aus der VL als bekannt vorausgesetzt werden und somit ein Bestandteil der Aufgabenstellung sind.

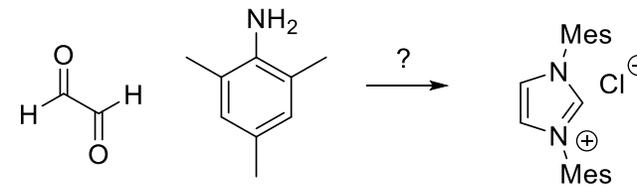
Es wird während der Klausur keine KEINE! Diskussion mit den Aufsicht führenden Personen zu irgendwelchen weiteren Angaben geben.

Sie können gerne zerlegte Steckmodelle verwenden. Keine Handys auf (oder unter) dem Tisch. Rucksäcke und Taschen in die Bank vor Ihnen.

Ca. 10 Aufgaben zu jeweils ca. 10 Punkten in 120 Min. Kalkulieren Sie mit einer Minute Arbeitszeit pro Punkt, dann haben Sie noch ausreichend Zeit zur Durchsicht. Bitte übersehen Sie keine Teilaufgaben bei der Bearbeitung! Bitte verwenden Sie keinen roten Stift!

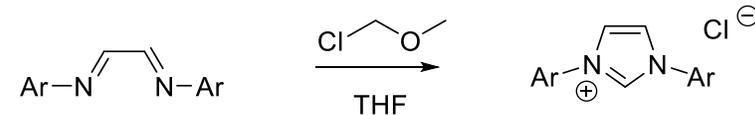
Organische Chemie lernen Sie nur durch wiederholtes **Zeichnen von Molekülen, Reaktionen und Mechanismen**. Wenn Sie nur über Ihren Unterlagen brüten, Filme schauen und erst in der Klausur mit dem Zeichnen beginnen, dann wird das nicht gut gehen. Deshalb der wichtigste Tipp für die Prüfungsvorbereitung: Zeichnen, ZEICHNEN!

Aufgabe: Welches weitere Reagenz fehlt in der Angabe, um aus Glyoxal und Trimethylanilin den gezeigten Imidazolium-Präkatalysator zu synthetisieren? Zeichnen Sie den vollständigen Reaktionsverlauf mit den vermutlichen Zwischenstufen und plausible Rk-Mechanismen.

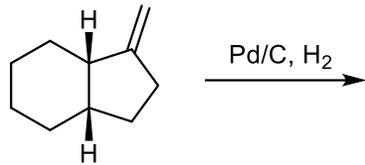
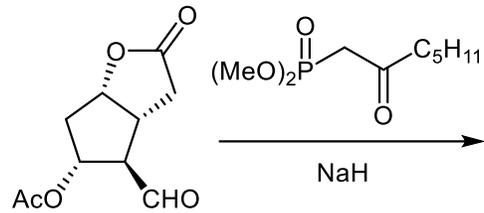


Aufgabe: Mit welchem Reagenz setzen Sie den aktivierten Katalysator frei? Zeichnen Sie den aktivierten Katalysator so, dass dessen Elektronenkonfiguration eindeutig erkennbar ist. Welches Produkt erwarten Sie, wenn Sie diesen Katalysator in eine Lösung von Benzaldehyd geben?

Aufgabe: Methoxymethylenchlorid (MOMCl) kennen Sie als Schutzgruppe. Hier wird MOMCl als Reagenz verwendet. Zeichnen Sie den vollständigen Reaktionsverlauf mit den vermutlichen Zwischenstufen und plausible Rk-Mechanismen. (Ar = Aryl)



Welches Produkt erwarten Sie? Stereochemie beachten!



Aufgabe Stimmen diese Aussagen?

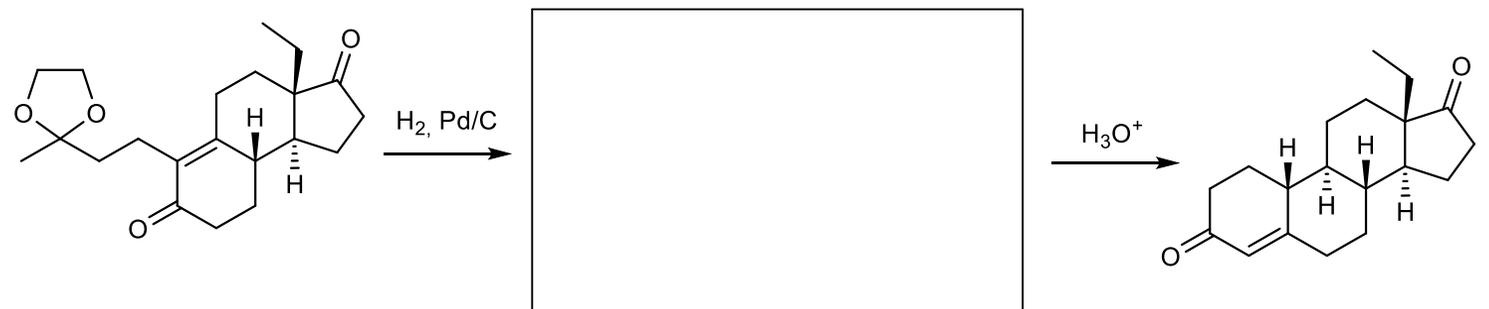
Stereokonvergente Reaktionen sind diastereoselektiv

Die zwei Methylgruppen des Valins sind diastereotop

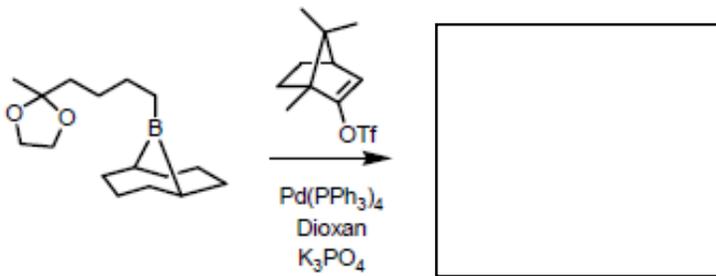
Die zwei Protonen der Methylengruppe des Glycins sind enantiotop

Im ersten Schritt erfolgt eine katalytische Hydrierung der Doppelbindung von der Rückseite der Zeichenebene. Zeichnen Sie das Produkt dieser Hydrierung in den leeren Kasten.

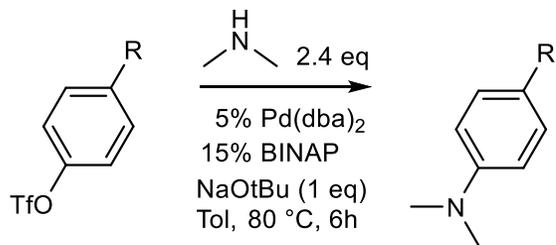
In Gegenwart von Säure laufen mehrere Reaktionen nacheinander ab. Übersehen Sie dabei nicht die Isomerisierung eines der Stereozentren.



(In dieser Form als Klausuraufgabe zu komplex)

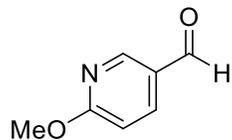


Schlagen Sie einen plausiblen Reaktionsmechanismus für diese Reaktion vor!
 Fassen Sie danach alle Liganden am Pd als L_n zusammen. Zeichnen Sie auch den Substituenten TfO einmal aus.

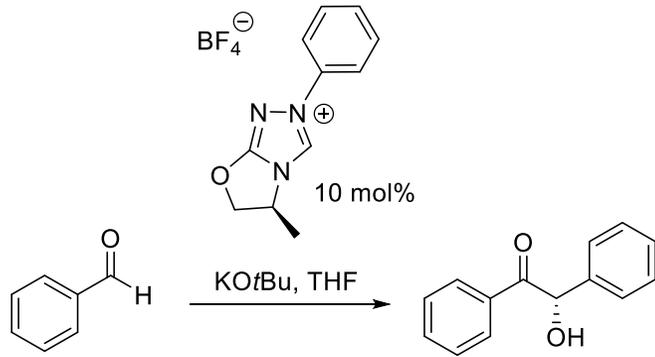
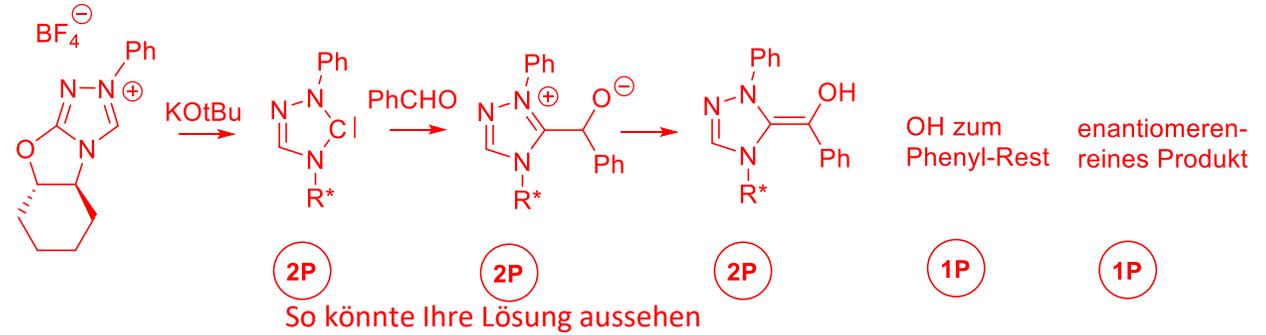
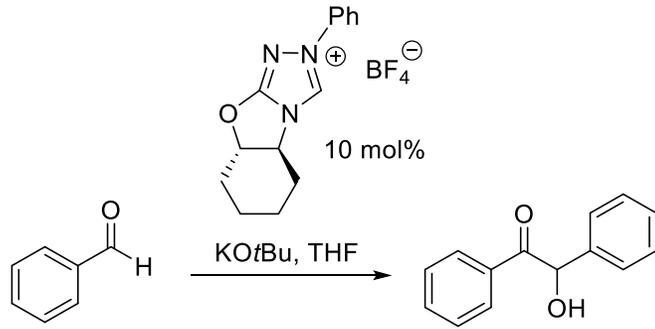


Schlagen Sie einen plausiblen Reaktionsmechanismus für diese Reaktion vor!
 Zeichnen Sie BINAP einmal aus und fassen Sie danach alle Liganden am Pd als L_n zusammen. Zeichnen Sie auch den Substituenten TfO einmal aus. (R = weitere Funktionalisierung ohne Bedeutung für die Umsetzung).

Aufgabe (6 Punkte): Schlagen Sie eine Synthese der racemischen Aminosäure aus dem abgebildeten Aldehyd vor. Zeichnen Sie zwei relevante Zwischenstufen dieser Synthese.

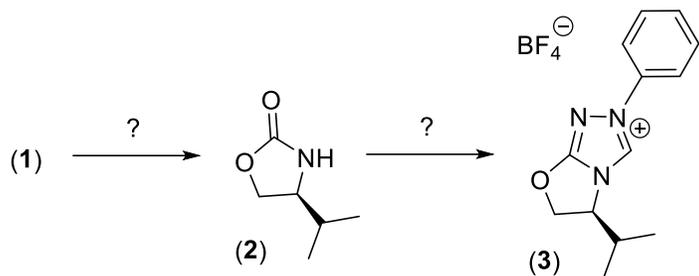


Aufgabe (8 Punkte): Zeichnen Sie detailliert die Reaktionsschritte bis zur Bildung des Breslow-Intermediates. Erklären Sie daran kurz, warum man hier von einer Umpolung spricht. Erwarten Sie ein racemisches oder weitgehend enantiomerenreines Produkt?

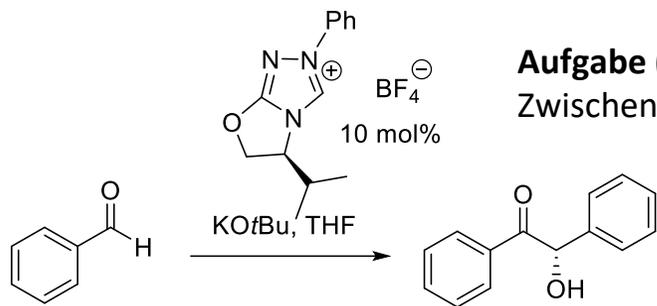
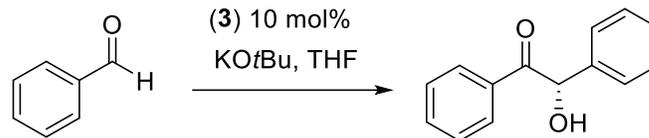


Aufgabe (11 Punkte): Zeichnen Sie detailliert die Reaktionsschritte bis zur Bildung des Breslow-Intermediates. Erklären Sie daran kurz, warum man hier von einer Umpolung spricht. Zeichnen und benennen Sie die Aminosäure, die als Vorstufe für die Synthese des abgebildeten Katalysators dient. Schlagen sie eine weitere kodierte Aminosäure vor, womit man eine Katalysatorvorstufe synthetisieren könnte, die eine noch bessere asymmetrische Induktion im Produkt liefern würde und begründen Sie Ihre Wahl.

Aufgabe a (12 Punkte): Schlagen Sie ausgehend von einer geeigneten Aminosäure **1** (Struktur und Name?) eine Synthese für das Oxazolidinon **2** vor. Danach schrittweise weiter von **2** zum Triazoliums Salz **3** vor. Warum bezeichnet man **3** als Präkatalysator?

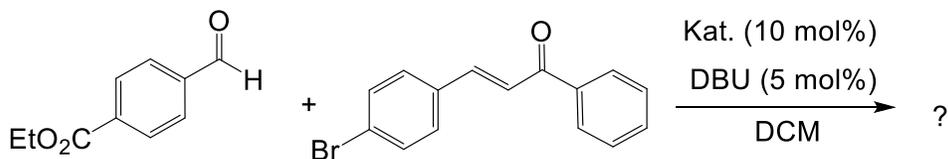


Aufgabe b (9 Punkte): Zeichnen Sie relevante mechanistische Zwischenstufen dieser Benzoinaddition inklusive der Freisetzung des Katalysators. Erklären Sie kurz, warum man hier von einer Umpolung spricht.

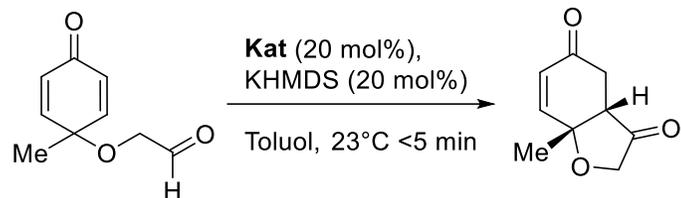


Aufgabe (5 Punkte): Zeichnen Sie die vermutete relevante mechanistische Zwischenstufe bevor es zur C-C-Bindungsknüpfung kommt.

oder **Aufgabe** (8 Punkte): Zeichnen Sie detailliert die Reaktionsschritte bis zur Bildung des Breslow-Intermediates. Erklären Sie daran kurz, warum man hier von einer Umpolung spricht.

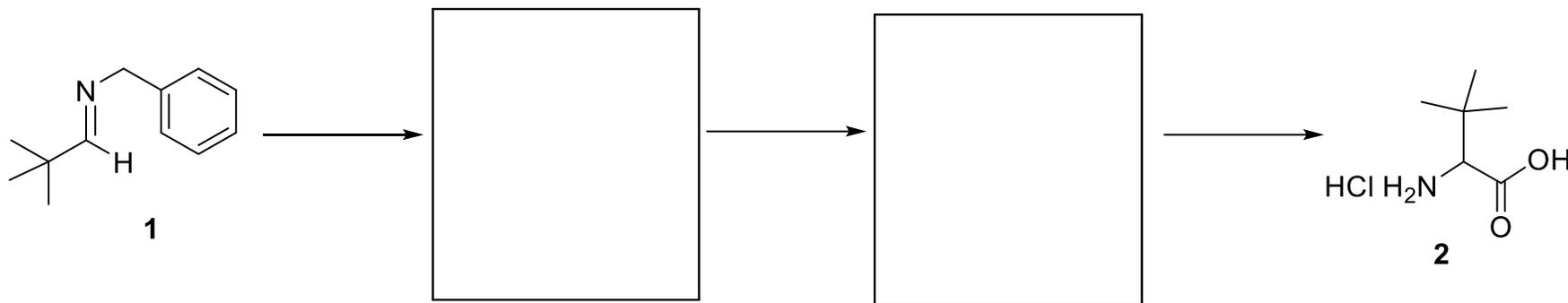


Aufgabe (9 Punkte): Die Vorstufe des Katalysators dieser Stetter-Reaktion ist 1,3-Bis(mesityl)-imidazoliumtetrafluorborat. Gehen Sie auf relevante mechanistische Zwischenstufen der Reaktion ein (Breslow-Intermediat).



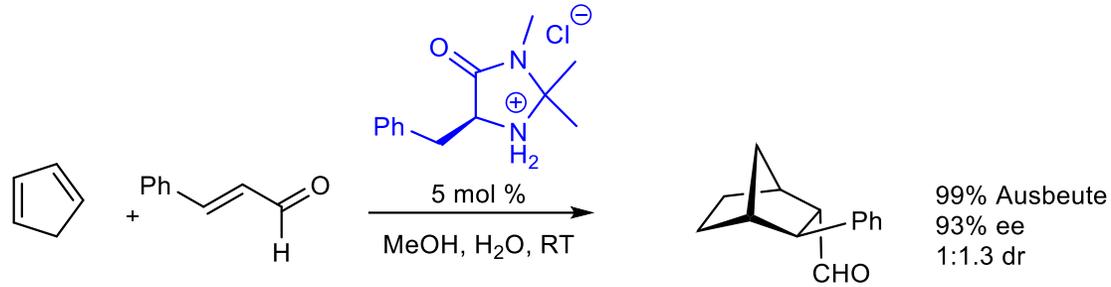
Aufgabe (10 Punkte): Schlagen Sie einen geeigneten Katalysator für diese Reaktion vor. Zeichnen Sie relevante mechanistische Zwischenstufen, wodurch der Reaktionsverlauf erklärt wird.

Aufgabe (10 Punkte) Schlagen Sie ausgehend von Imin **1** eine Synthese für die racemische Aminosäure **2** vor. Schreiben Sie dazu geeignete Reaktionsbedingungen auf die Pfeile und zeichnen Sie zwei relevante Zwischenstufen in die beiden Kästen.



Zeichnen Sie eine DNA-kodierte Aminosäure, welche der Aminosäure **2** ähnlich ist.

Nennen Sie drei Methoden (nur Stichworte!) für die Synthese einer chiralen Aminosäure.



Aufgabe: Zeichnen Sie das unerwünschte Enantiomer.
Wieviel davon entsteht?

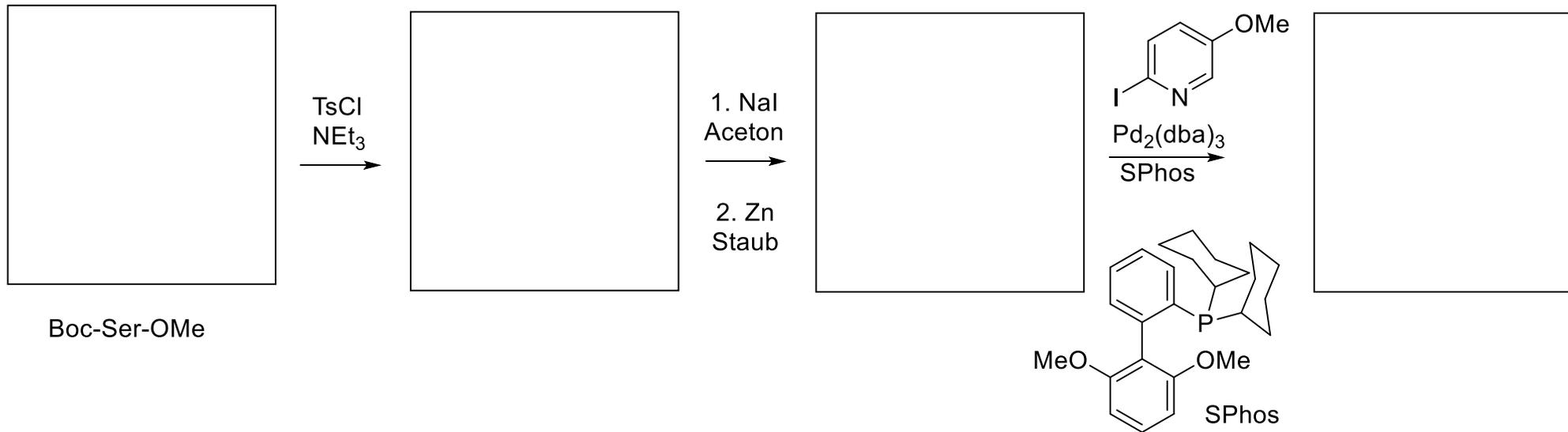
Aufgabe: Zeichnen Sie das unerwünschte Diastereomer.
Wieviel davon entsteht?

Aufgabe: Welches der beide Edukte wird von dem Katalysator aktiviert? Zeichnen Sie bitte die aktivierte Zwischenstufe. In dieser Zeichnung soll die Reaktivkonformation erkennbar ist.

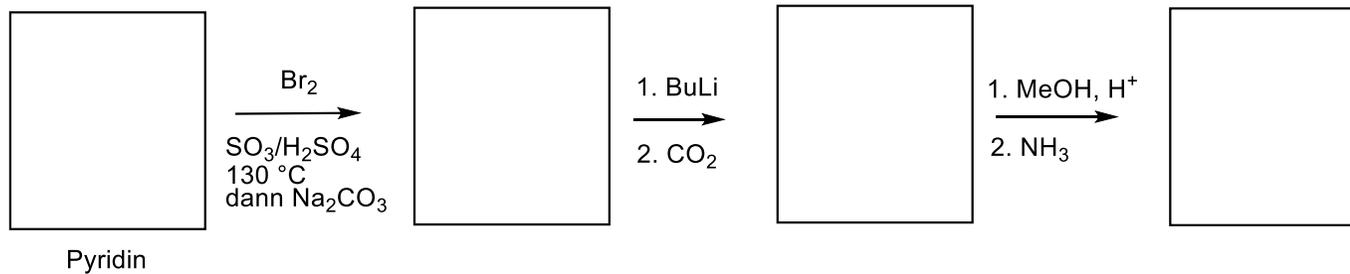
Aufgabe: Zeichnen Sie L-Prolin sowie fünf weitere chirale Organokatalysatoren, die einen N-haltigen fünfgliedrigen Ring aufweisen. Benennen Sie jeweils den heterozyklischen Grundkörper.

Aufgabe: Indol kann man sich als eine Kombination der beiden zyklischen π -Systeme Pyrrol und Benzol vorstellen. Weitere Moleküle, die man gedanklich in jeweils zwei Ringe zerlegen kann sind Azulen und Adenin. Bitte zeichnen Sie alle neun Ringe.

Aufgabe (8 Punkte): Schlagen Sie einen plausiblen Reaktionsmechanismus für die Negishi-Kupplung vor. Bitte zeichnen Sie jede der gezeigten oder von Ihnen verwendeten Abkürzungen einmal vollständig aus.

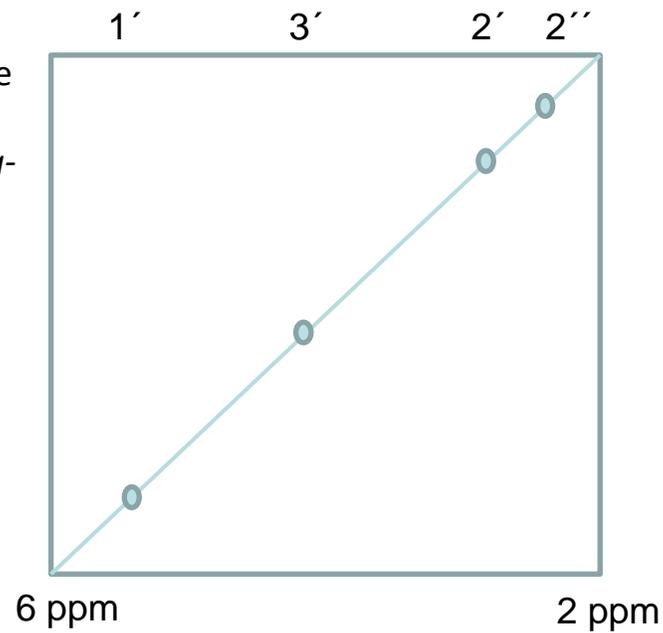
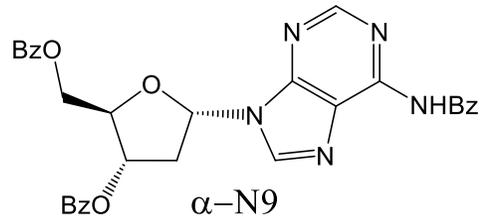


Aufgabe (8 Punkte): Bitte schreiben Sie die gesuchten Strukturen in die leeren Kästchen.



Aufgabe (4 Punkte): Schlagen Sie ein geeignetes Reagenz für die Umpolung von Pyridin vor. Zeichnen Sie das damit erhaltene umgepolte Pyridinderivat und erklären Sie daran kurz, wie sich dessen Reaktivität durch die Umpolung ändert.

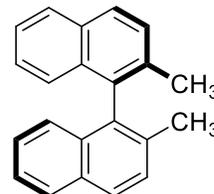
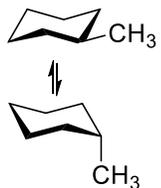
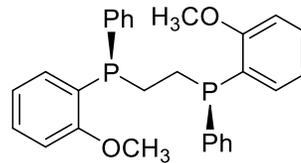
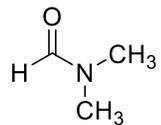
Aufgabe (4 Punkte): Vervollständigen Sie die erwarteten Kreuzsignale in dem schematischen Ausschnitt eines *rotating-frame* NOESY Spektrum (**ROESY**) der Verbindung α -N9.



Machen Sie eine diastereotopie Zuordnung für die beiden Methylengruppen in α -N9. Welches der beiden H₂-Protonen in Ihrem Spektrum ist H^{proR} und welches H^{proS}?

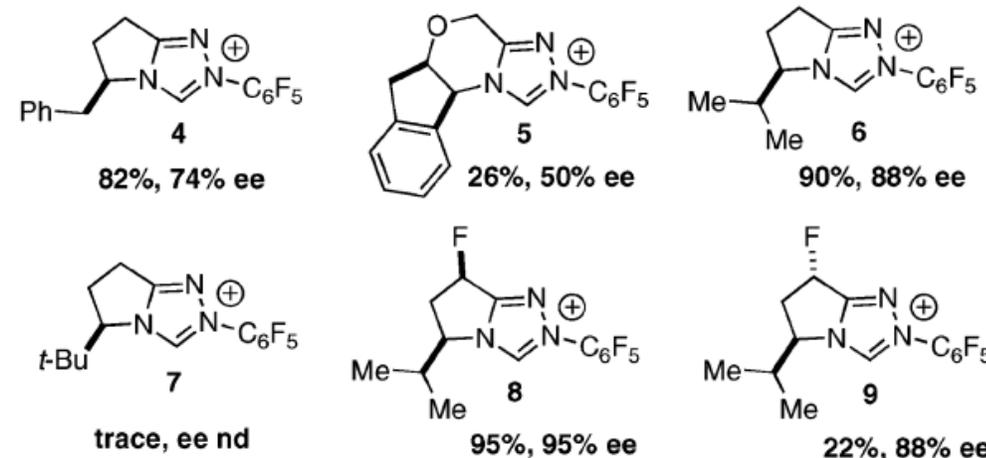
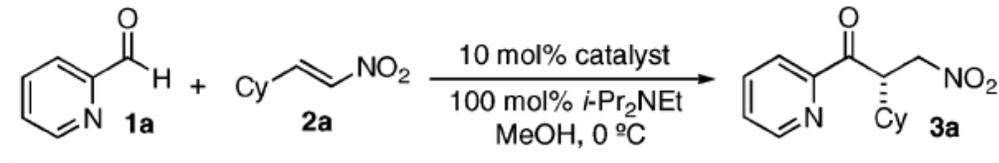
Anmerkung: Könnten Sie auch ein erwartetes Spektrum für das Glykosid β -N9 vorschlagen?

Aufgabe (je 3 Punkte): Jedes der folgenden Moleküle bzw. Gleichgewichte enthält zwei Methylgruppen. Erwarten Sie bei Raumtemperatur jeweils ein Signal oder zwei Signale im ¹H-NMR? Nur zusammen mit der richtigen Begründung gibt es die Punkte.



Die Autoren der Studie setzen jeweils eines der sechs Salze **4** - **9** in der darüber gezeigten asymmetrischen Addition von 2-Formylpyridin **1a** an das Nitroalken **2a** (Cy = Cyclohexyl) ein und vergleichen Ausbeuten und ee (jeweils in %, nd = not determined).

Welcher gemeinsamen Verbindungsklasse gehören **4** - **9** an? Welches eignet sich am besten in dieser Reaktion? Zeichnen Sie den eigentlichen Katalysator für dieses Molekül sowie relevante Zwischenstufen der damit katalysierten Reaktion.



^a Reactions conducted with 1 equiv of **1a** and 1.5 equiv of **2a** at 0 °C.

^b Enantiomeric excess determined by HPLC analysis on a chiral stationary phase. BF_4 counterions omitted for clarity.

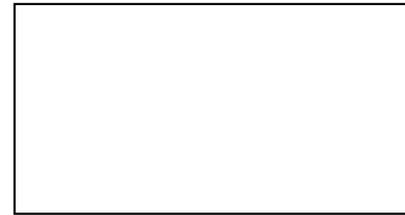
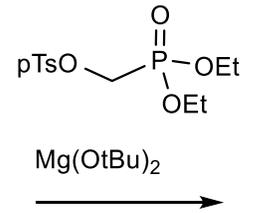
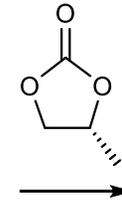
Anmerkung: Diese Aufgabe enthält zu viele Beispiele für eine Klausuraufgabe aber der Vergleich von zwei Katalysatoren wäre zumutbar.

Aufgabe (10 Punkte): Füllen Sie die leeren Felder mit den fehlenden vier Strukturen. Falls Sie Adenin nicht kennen, wählen Sie einen anderen Vertreter aus der Verbindungsklasse der Purine oder Pyrimidine.

Charakterisieren Sie kurz den Begriff „Molekulares Mimikry“



Adenin



Aufgabe (2 Punkte): Welchen Einfluss hat der Fluor-gauche Effekt auf die gezeigte Verbindung?
Zeichnen Sie eine geeignete Newmanprojektion als Erklärung.

