

## Allgemeine Infos und Übungsaufgaben (Dez 2024)

Fragen der Übung sind bevorzugte Klausurfragen, natürlich in abgewandelter, erweiterter oder verkürzter Form. Die folgenden Seiten enthalten zusätzliche Übungsaufgaben (auch alte Klausuraufgaben) für den Stoff der ersten zehn Wochen von OC-3 im WS22/23. Weitere Übungsaufgaben bekommen Sie nach VL Ende zur Vorbereitung der Klausur. Diese enthält um die 10 Aufgaben zu jeweils 10 Punkten wofür Sie insgesamt 120 Minuten Bearbeitungszeit haben. Setzen Sie sich bereits bei den Übungsaufgaben das Ziel, einen Punkt pro Minute zu lösen, dann haben Sie bei der Klausur noch genug Zeit für die Durchsicht Ihrer Lösungsvorschläge.

Eine gute Klausurvorbereitung hat mehrere Bausteine: Das **Skript** gibt die Themengebiete vor und in der **Übung** werden ausgewählte Fragen vertieft. Mit den hier **Klausur-ähnlichen Aufgaben** lernen Sie Ihren persönlichen Zeitbedarf für die Beantwortung einer Frage abzuschätzen. Organische Chemie lernen Sie nur durch wiederholtes **Zeichnen von Molekülen und von 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 in der OC: Zeichnen, Zeichnen, Zeichnen, Zeichnen, Zeichnen, Zeichnen, Zeichnen, ZEICHNEN!

**Abkürzungen** und **Nomenklatur**, die wir in der VL verwendet haben, werden in den Klausuraufgaben abgeprüft und ist deshalb Bestandteil der Fragestellung! Beispiele: BINOL, DMF,  $\text{Tf}_2\text{O}$ , TFA, ortho, meta, para, cis, trans, E, Z, R, S,  $R_{ax}$ ,  $S_{ax}$ , prochirale Gruppen zuweisen (proR oder proS), prochirale Seiten unterscheiden (re oder si), spezielle Nomenklaturen wie  $\alpha$ - oder  $\beta$ - Glycosid etc..., **Stoffkenntnisse** Aminosäuren Nukleoside/-tide, **Namensreaktionen**, die in der VL Erwähnung fanden.

Unterscheiden Sie in der Angabe immer genau, ob nach Strukturen (**Reagenz**, Zwischenstufe, **Produkt**) oder nach dem plausiblen **Mechanismus** für einen Reaktionsverlauf gefragt wird! Es macht einen fundamentalen Unterschied, ob man beispielsweise die Reaktionsgleichung einer Suzuki-Kupplung oder deren Katalysezyklus zeichnen soll. Die **detaillierte Reaktionsgleichung** ist immer ausgeglichen, beide Seiten des Reaktionspfeiles summieren sich zur gleichen Summenformel und der Katalysator wird auf den Pfeil geschrieben. Solche vollständige Reaktionsgleichungen spielen insbesondere bei solchen Reaktionstypen eine Rolle, bei denen die Stöchiometrie relevant ist, wie z. B. Redoxreaktionen. Eine **allgemeine Reaktionsgleichung** ist vereinfacht und zeigt nur die organischen Komponenten sowie die Reagenzien. Der **Reaktionsmechanismus** ist nicht ausgeglichen und identifiziert mit gebogenen Pfeilen nukleophile Angriffe oder mit Halbpfeilen radikalische Zwischenstufen. Eine relevante **mechanistische Zwischenstufe** ist manchmal nur eine (z. B. Wie komplexiert der Katalysator das Substrat?), manchmal mehrere, manchmal ganze Katalysezyklen (z. B. Ox Ad, Transmetallierung, Red El). Da ein Rk-Mechanismus nicht beweisbar ist, lautet die Frage immer: „Schlagen Sie einen plausiblen Mechanismus anhand ausgewählter mechanistischer Zwischenstufen vor“. Wenn nach einem **Übergangszustand** gefragt wird, dann ist dies der höchste Aktivierungsberg, der meist mit gebogenen Pfeilen für diesen Reaktionsschritt charakterisiert wird, so wie wir es in der VL gemacht haben.

In der Klausur haben Sie für jede Aufgabe ausreichend Platz. Die hier gesammelten Aufgaben sind enger zusammenkopiert.

## Lerntechniken

OC ist kein Telefonbuch zum auswendig lernen, sondern eine lebendige Sprache mit Wortschatz und Grammatik, womit wir uns die molekulare Welt der Werkstoffe, Wirkstoffe, Farbstoffe, Naturstoffe, ja die gesamte belebte und einen Großteil der unbelebten Natur erschließen können. Alle in OC-3 besprochenen Themengebiete basieren auf einem Grundwortschatz bzw. dem „Kleinen 1x1“, ein Fundament, welches in vorangegangenen VL gelegt wurde. Beispiele:

### OC-1

#### Reaktionsmechanismen und reaktive Zwischenstufen

Vom Oxim über Nitriliumion zum sek. Amid bei der Beckmann-Umlagerung in der Nylonsynthese

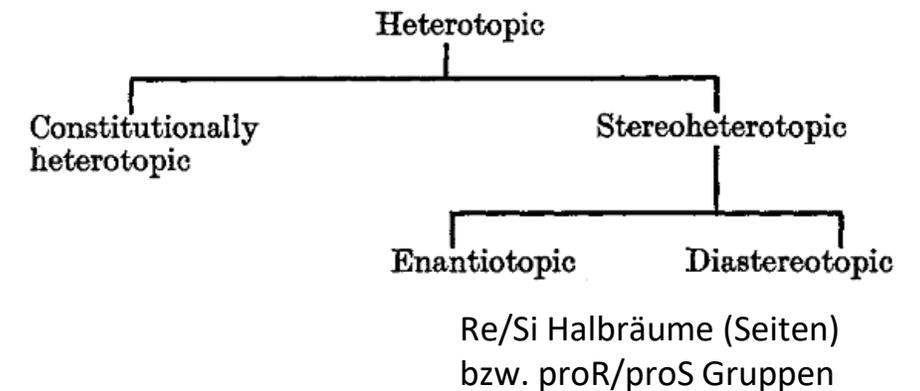
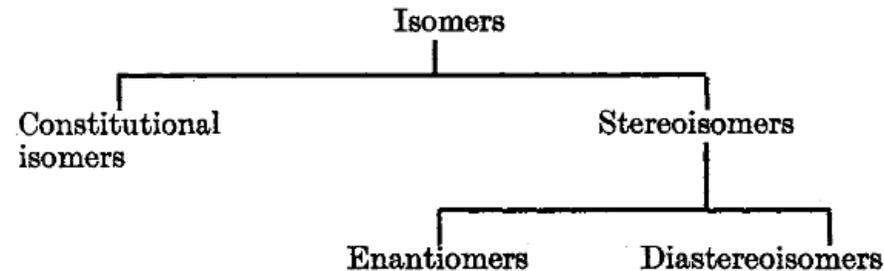
Ozonolyse olefinischer Doppelbindungen

### OC-3

Aktivierung sek. Amid mit  $\text{POCl}_3$ .

Ozonolyse Hydrazon erfolgt ebenso über Primär- und Sekundärozonid. Ausformulieren für SAMP/RAMP!

#### Stereochemie



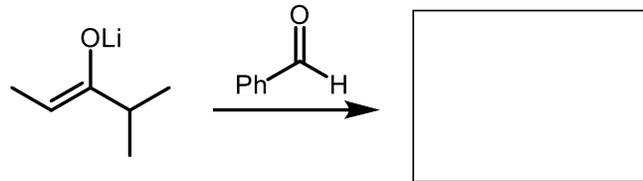
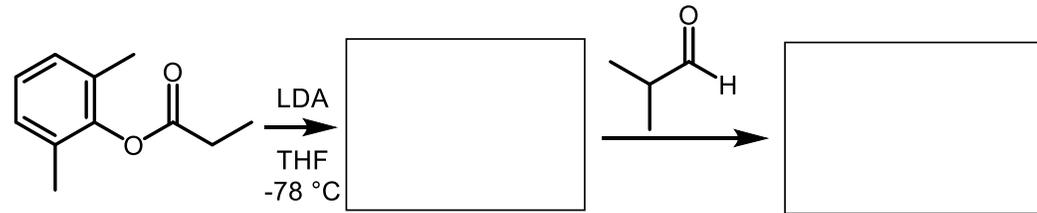
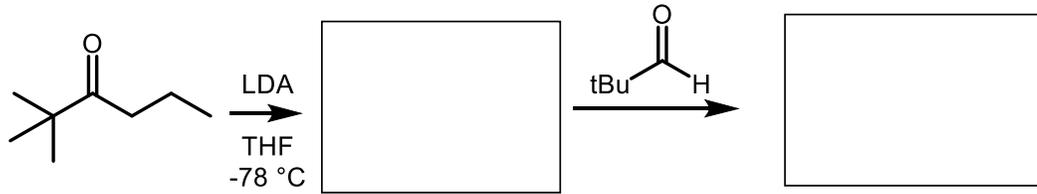
#### Regelmäßige Wiederholung!

#### Variation der Reihenfolge der Themengebiete!

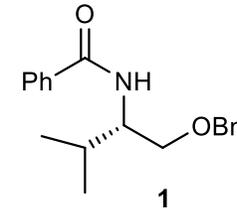
#### Stichwortesuche in Lehrbuch-pdfs (nicht im Netz)!

Zeichnen Sie beispielsweise alle Derivate des Pyrrolidins, die Sie im Skript finden können, zusammen auf eine Seite. Schreiben Sie dann für jedes einzelne davon eine Reaktionsgleichung auf, worin dieses Derivat eine Rolle spielt im Zusammenhang mit unserer VL. Das gleiche können Sie auch für alle anderen immer wiederkehrenden Themen wie Bor-Derivate oder für 1,3-Allylspannung machen.

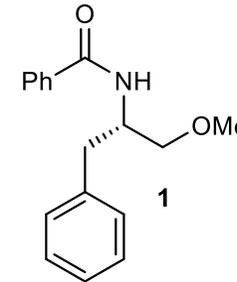
**Aufgabe** (15 Punkte) Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichungen!  
(Anmerk.: Korrekte Zuweisung von E/Z syn/anti, rac gibt Punkte)



**Aufgabe** (9 Punkte): Schlagen Sie eine geeignete Reaktionssequenz vor, um aus Valin die chirale Hilfsgruppe **1** zu synthetisieren. Zeichnen Sie alle verwendeten Abkürzungen einmal aus.



**Aufgabe** (10 Punkte): Wählen Sie eine geeignete Aminosäure (inkl. Name und Dreibuchstabencode) und synthetisieren Sie damit die chirale Hilfsgruppe **1**.

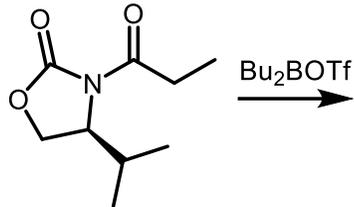


**Aufgabe:** Kondensieren Sie Pyrrolidin mit racemischem 2-Methylcyclohexanon (plausible Zwischenstufen angeben). Die anschließende Umsetzung mit Methyljodid führt bevorzugt zu einem Diastereomer des 1,5-Dimethylcyclohexanons. Zeichnen Sie vollständige Reaktionsgleichungen und geben Sie eine plausible Erklärung für die Diastereoselektivität der Reaktion.

Analoge Fragestellung: Kondensieren Sie Pyrrolidinhydrazin (= 1-Aminopyrrolidin) ...

**Aufgabe** (6 Punkte): 2-Butanon wird in einem Experiment mit K<sub>2</sub>OtBu in tBuOH bei 20 °C umgesetzt und im anderen Ansatz mit LDA in THF bei -78 °C. Welche unterschiedlichen Produkte entstehen?

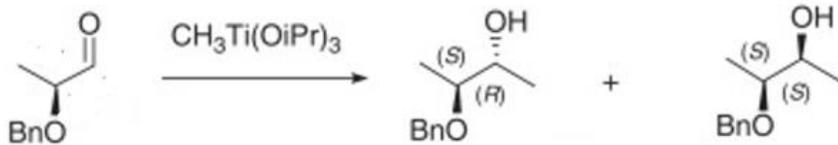
**Aufgabe** (10 Punkte): Ergänzen Sie eine geeignete Base, um das Borenolat zu bilden, welches Sie dann mit Benzaldehyd umsetzen. Bestimmen Sie die absolute Konfiguration des Produktes.



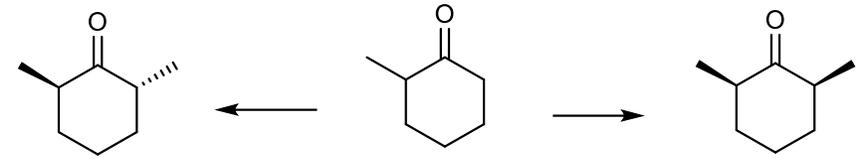
**Aufgabe** (8 Punkte): Wählen Sie eine geeignete Aminosäure und beschreiben Sie die Synthese des Edukts der vorherigen Aufgabe.

**Aufgabe** (4 Punkte): Schlagen Sie geeignete Reaktionsbedingungen vor, um das Auxiliar wieder zu entfernen.

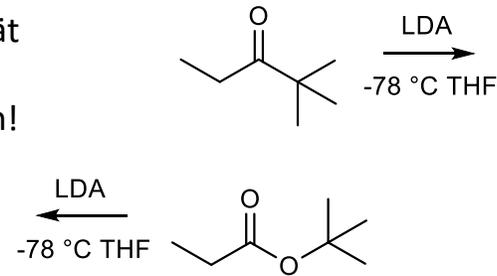
**Aufgabe:** Welches Hauptprodukt erwarten Sie?  
Geben Sie eine Begründung für Ihre Antwort!



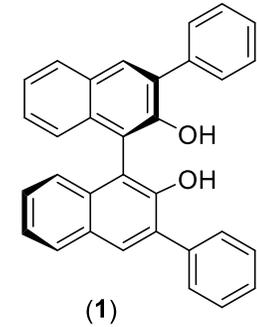
**Aufgabe ()** Schlagen Sie geeignete Reaktionsbedingungen für die Synthese des rac- und des meso-Produkts ausgehend von racemischem 2-Methyl-cyclohexanon vor. Begründen Sie die Diastereoselektivität der beiden Reaktionsverläufe anhand einer geeigneten Darstellung der Ringkonformation im für die unterschiedliche Diastereoselektivität entscheidenden Alkylierungsschritt.



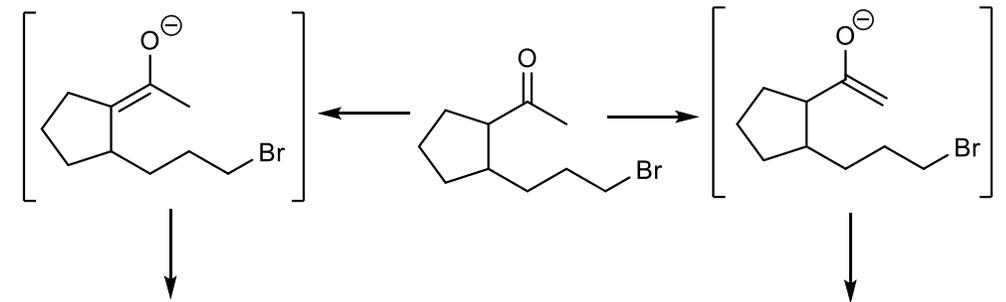
**Aufgabe ()** Die Stereoselektivität der Enolatbildung ist hier die Frage. Zeichnen und begründen!



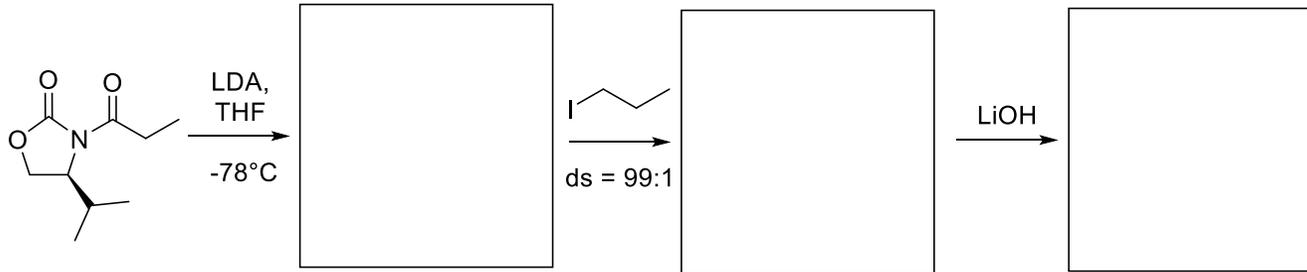
**Aufgabe (4 Punkte):** Welche Konfiguration hat Verbindung 1? Zeichnen Sie kurz und nachvollziehbar auf, wie Sie diese bestimmt haben.



**Aufgabe ()** Die Regioselektivität der Enolatbildung ist hier die Frage. Zeichnen und begründen!  
Welche Folgereaktion erwarten Sie (Pfeile nach unten)?



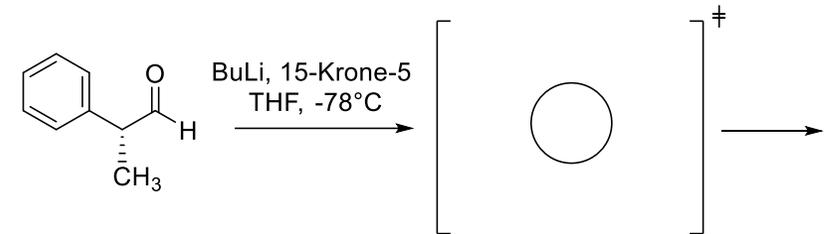
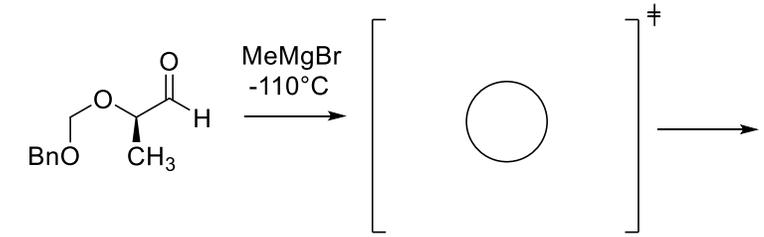
**Aufgabe (7 Punkte):** Zeichnen Sie die richtigen Strukturen in die leeren Kästchen. Wie hoch ist der *de* dieser Alkylierung?



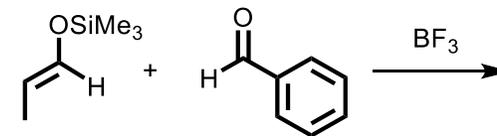
**Aufgabe (7 Punkte):** Drei wichtige Methoden zur Racematspaltung sind die fraktionierte Kristallisation, die kinetische Racematspaltung und die dynamische kinetische Racematspaltung. Zeichnen Sie jeweils eine schematische Reaktionsgleichung oder ein Gleichgewicht. Definieren Sie dazu einfache Abkürzungen (zum Beispiel  $A^{rac}$  = racemisch,  $A^*$  = enantiomerenrein,  $Kat^*$  = chiraler Kat. etc). Geben Sie eine stichwortartige Erklärung dazu unter Angabe von Vorteil oder Nachteil der Methoden.

**Aufgabe (12 Punkte):** Bilden Sie das Hydrazon aus Cyclohexanon und (S)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidon (SAMP). Deprotonieren Sie dieses mit LDA und alkylieren Sie es anschließend mit Ethyliodid. Entfernen Sie danach die Hilfsgruppe wieder mit einem geeigneten Reagenz. Zeichnen Sie alle Verbindungen und Reagenzien mindestens einmal vollständig aus!

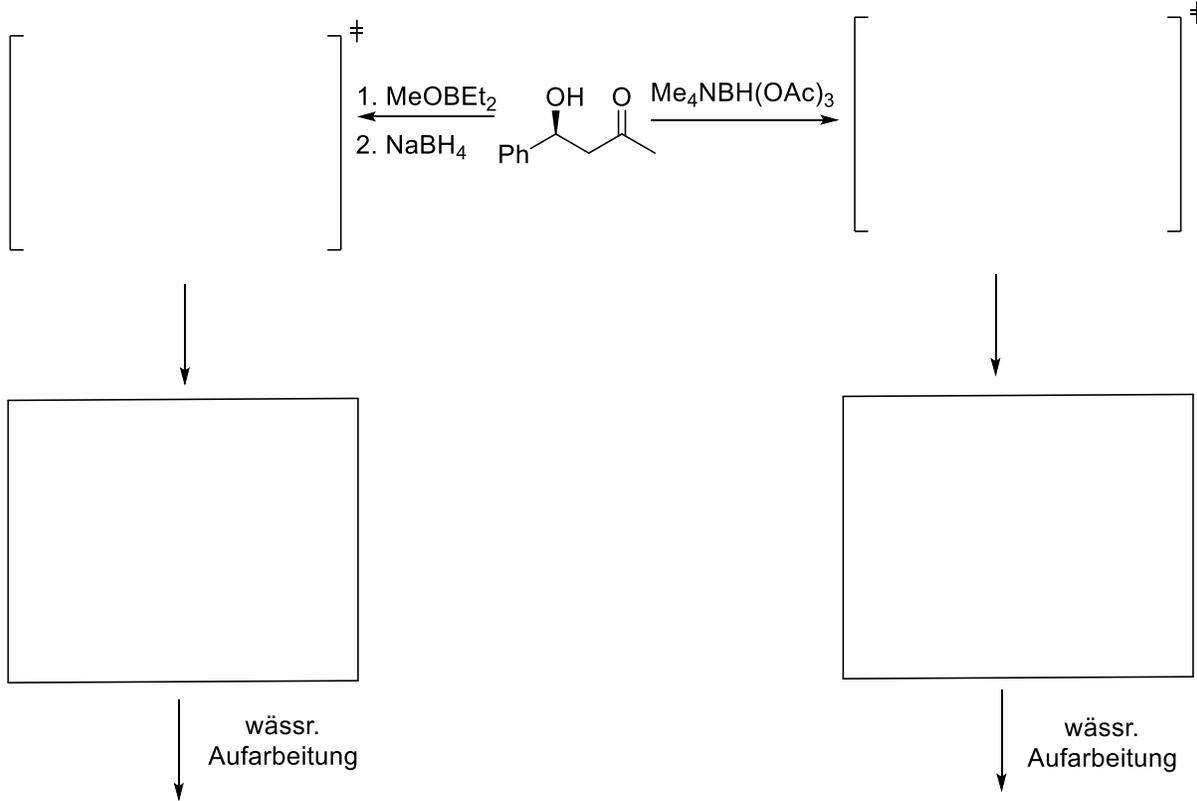
**Aufgabe (12 Punkte):** Vervollständigen Sie die Newman-Projektion der ÜZ dieser beiden Reaktionen und zeichnen Sie jeweils das Hauptprodukt in der zu erwartenden absoluten Konfiguration.



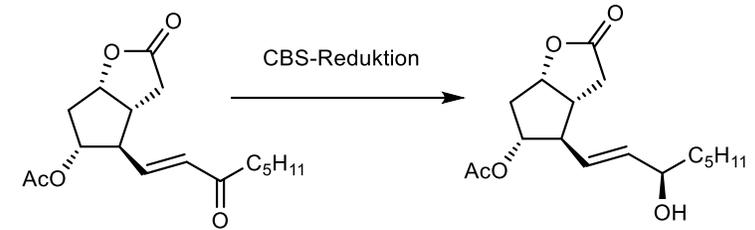
**Aufgabe 7 (8 Punkte):** Welches Produkt entsteht? Zeichnen Sie eine plausible ÜZ in einer Newmanprojektion für diese Reaktion.



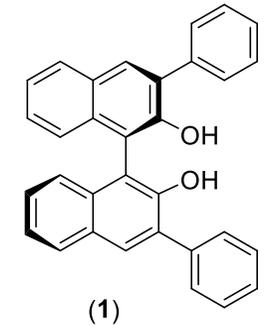
**Aufgabe (12 Punkte):** Zeichnen Sie den Hydridtransfer im ÜZ, der den stereochemischen Verlauf der beiden Reaktionen erklärt. Zeichnen Sie die Produkte vor und nach der wässrigen Aufarbeitung.



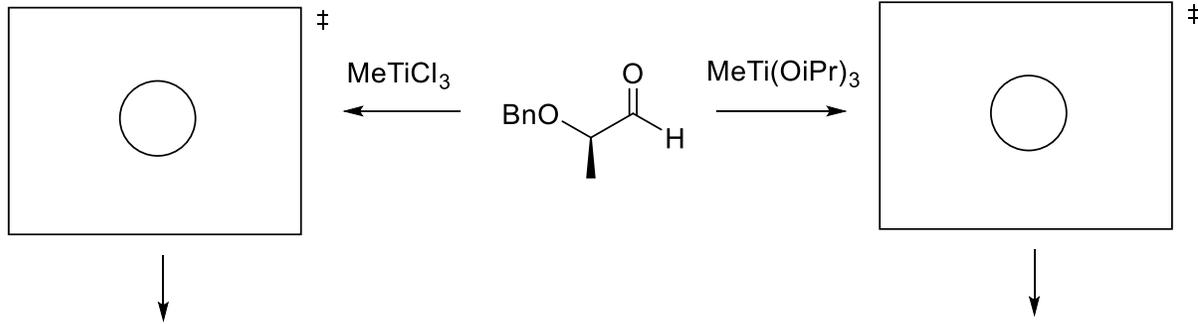
**Aufgabe (7 Punkte):** Schlagen Sie ein vom L-Prolin abgeleitetes Oxazaborolidin vor, welches sich als Katalysator für die gezeigte CBS-Reduktion eignet und zeichnen Sie den ÜZ für die Reduktion mit  $\text{BH}_3$ , worin erkennbar ist, warum man bei dieser Katalyse von dualer Aktivierung spricht. Geben Sie eine stichwortartige Erklärung dazu. Anmerkung: Gerne können Sie dazu eine vereinfachte Darstellung des Lactons definieren.



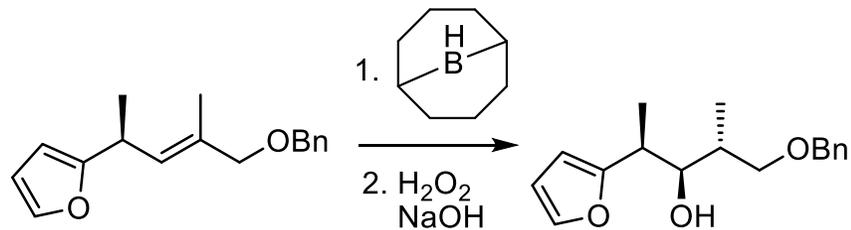
**Aufgabe (12 Punkte):** Welche Stereochemie hat Verbindung **1**? Zeichnen Sie kurz und nachvollziehbar auf, wie Sie diese bestimmt haben. Wählen Sie das geeignete BINOL für die Synthese von **1** und schlagen Sie einen geeigneten Syntheseweg (keine Mechanismen notwendig) vor.



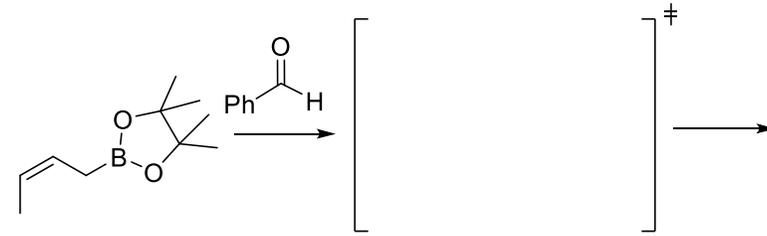
**Aufgabe** (10 Punkte): Die beiden Ti-Reagenzien führen zu einem unterschiedlichen Reaktionsverlauf. Begründen Sie dies mit einer geeigneten Newman-Darstellung eines plausiblen Übergangszustands (Kasten) und des erwarteten Produkts nach der wässrigen Aufarbeitung (darunter).



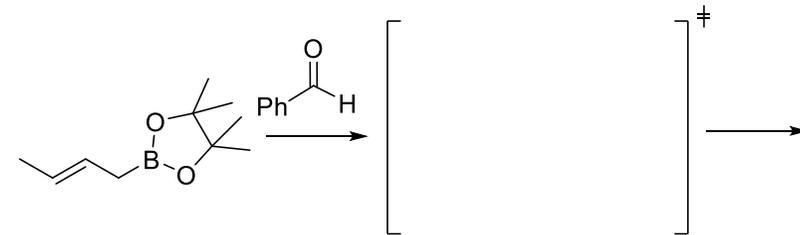
**Aufgabe** (8 Punkte): Zeichnen Sie das erste Zwischenprodukt dieser Reaktion nach der Zugabe von 9-BBN. Erklären Sie daran die beobachtete Regio- und die Stereoselektivität, wobei Sie unter anderem auf die Begriffe 1,3-Allylspannung, aktives/passives Volumen sowie auf cyclische/offenkettige Stereokontrolle eingehen.



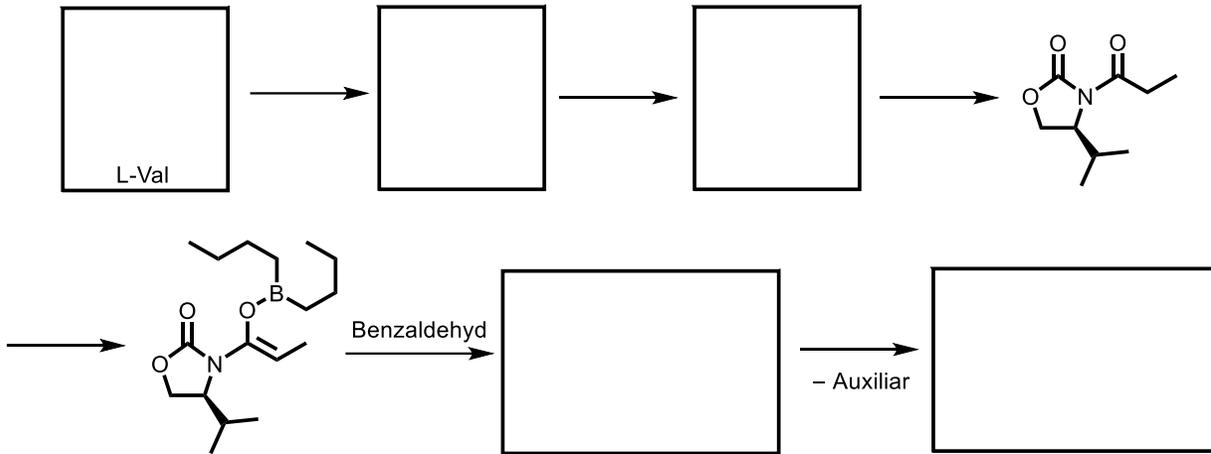
**Aufgabe** (8/10 Punkte): Zeichnen Sie den vermuteten ÜZ (plausibler Zimmermann-Traxler-ÜZ, womit die Diastereoselektivität des Reaktionsverlaufes erklärt wird) der Addition des Crotylboronsäureesters an Benzaldehyd sowie das erwartete Hauptprodukt.



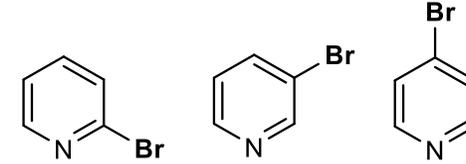
**Aufgabe** : ...wie oben aber mit (E)-...



**Aufgabe** (12 Punkte): Vervollständigen Sie die Reaktionssequenz, indem Sie die notwendigen Reagenzien auf die fünf leeren Pfeile schreiben sowie die fünf (Zwischen-) Produkte in die leeren Kästen.

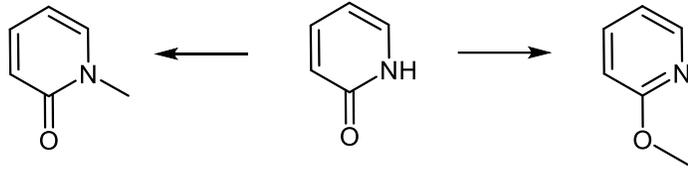


**Aufgabe** (6 Punkte): Schlagen Sie geeignete Reaktionsbedingungen vor, um die drei gezeigten Produkte aus Pyridin zu erhalten. (Anmerkung: Zwei davon erhalten Sie nur als Gemisch)

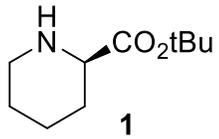
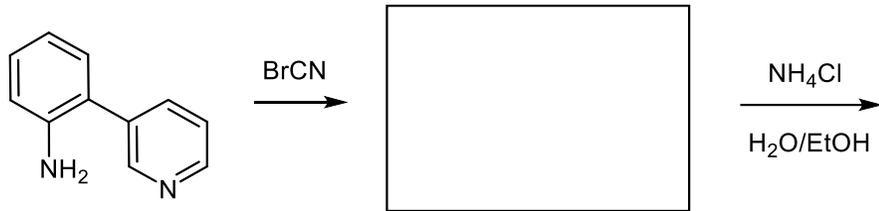


**Aufgabe 10** (12 Punkte): Die asymmetrische Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethan-1-ol gelingt mit CBS-Reduktion. Wählen Sie ein Enantiomer des Katalysators, ein geeignetes Reagenz und schlagen Sie anhand des vermuteten ÜZ der Reaktion (zeichnen!) vor, welches Enantiomer des Produkts Sie als Hauptprodukt erwarten.

**Aufgabe (6 Punkte):** Ergänzen Sie jeweils ein geeignetes Reagenz auf dem Reaktionspfeil.

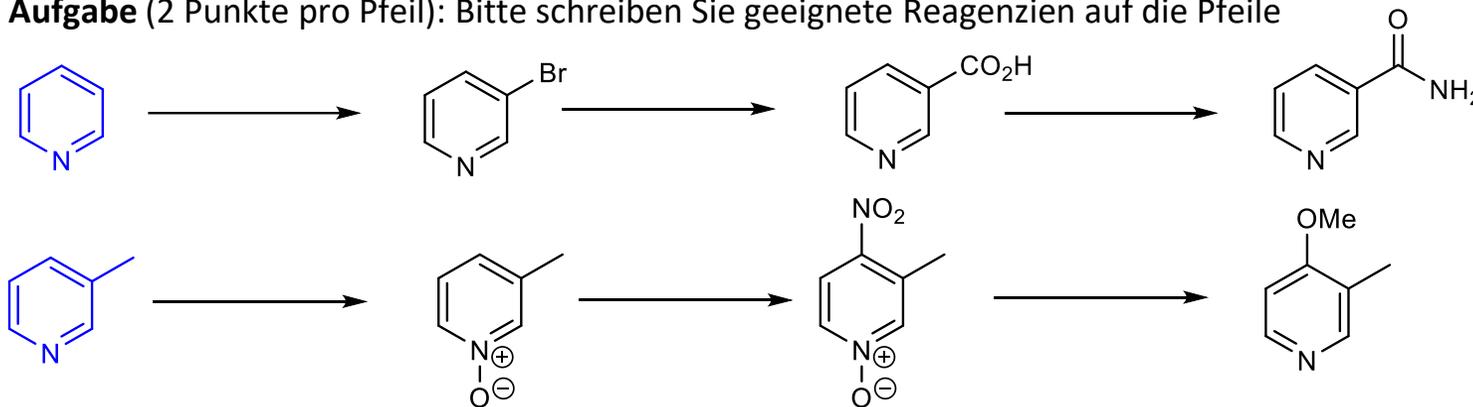


**Aufgabe (8 Punkte):** Vervollständigen Sie bitte diese Indolsynthese.

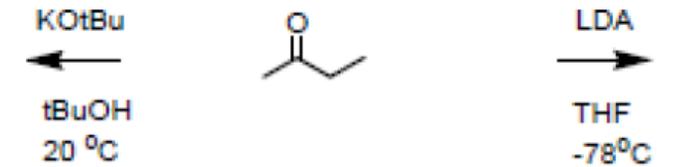


**Aufgabe (5 Punkte):** Welchen Einfluss hat die *pseudo*-1,3-Allylspannung auf die Sesselkonformation der Pipecolinsäure? Zeichnen Sie dazu die Sesselkonformation von **1** und von N-Acyl-(*R*)-Piperidin-2-carbonsäuremethylester.

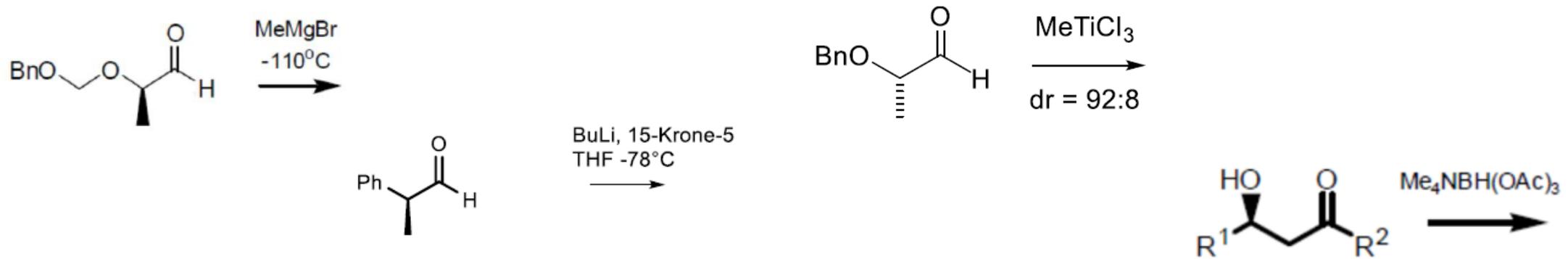
**Aufgabe (2 Punkte pro Pfeil):** Bitte schreiben Sie geeignete Reagenzien auf die Pfeile



**Aufgabe (4 Punkte):** Geben Sie eine Erklärung für die unterschiedliche Selektivität.

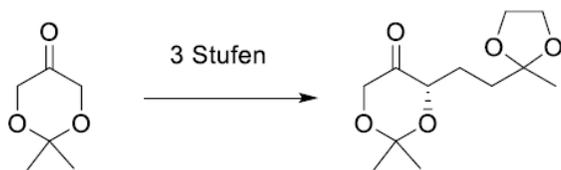


Umgekehrt können auch die Reaktionsbedingungen angegeben sein, um nach den Produkten zu fragen.



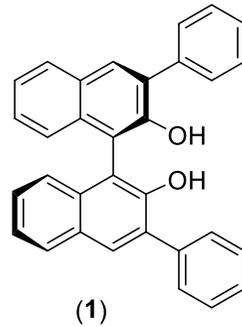
**Aufgabe** (12 Punkte): Bilden Sie das Azaenolat aus Cyclohexanon und (S)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidon (SAMP). Deprotonieren Sie dieses mit LDA und alkylieren Sie es anschließend mit Ethyliodid. Zeichnen Sie alle Verbindungen und Reagenzien vollständig aus. Wie können Sie danach die Hilfsgruppe wieder entfernen und welches Produkt entsteht dabei? Zeichnen Sie alle Verbindungen und Reagenzien mindestens einmal vollständig aus.

**Aufgabe** (10 Punkte): Schlagen Sie eine geeignete Methode für die stereoselektive Alkylierung vor.



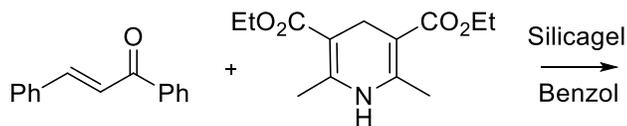
**Aufgabe** (8 Punkte): L-Prolin-katalysiert die Aldoladdition von Aceton und Isobutyraldehyd. Zeichnen Sie relevante Zwischenstufen und leiten Sie aus dem ÜZ der Addition (auch zeichnen!) die Stereochemie des erhaltenen Produkts ab.

**Aufgabe** (10 Punkte): Weisen Sie Verbindung **1** eine absolute Konfiguration zu. Zeigen Sie dazu kurz auf, wie Sie diese bestimmt haben. Wählen Sie das geeignete BINOL für die Synthese von **1** und schlagen Sie einen geeigneten Syntheseweg vor.



**Aufgabe** (5 Punkte): Vollständige Reaktionsgleichung der Synthese von BINOL (1,1'-Bi-2,2'-naphthol) ohne Mechanismus.

**Aufgabe** (6 Punkte): Welche Reaktion wird hier durch amorphes Silica katalysiert? Zeichnen Sie die Produkte und schlagen Sie einen plausiblen Übergangszustand der Katalyse vor.

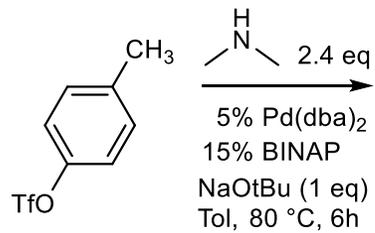
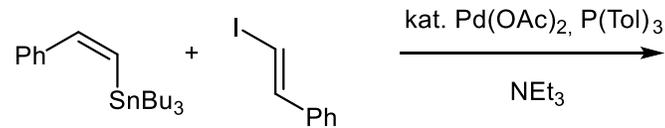
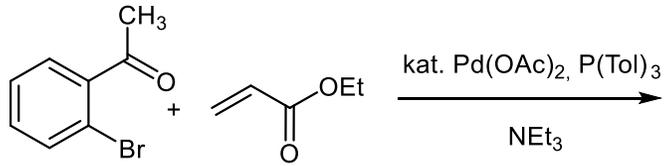


**Aufgabe** (12 Punkte): Die asymmetrische Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethan-1-ol gelingt mit CBS-Reduktion. Wählen Sie ein Enantiomer des Katalysators, ein geeignetes Reagenz und schlagen Sie anhand des vermuteten ÜZ der Reaktion (zeichnen!) vor, welches Enantiomer des Produkts Sie als Hauptprodukt erwarten.

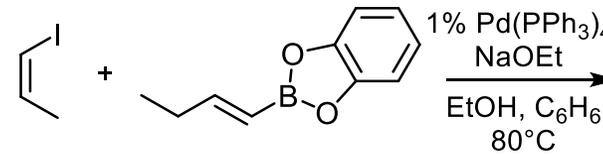
**Aufgabe** (2 Punkte): In welchem Verhältnis liegen zwei Enantiomere bei einem *ee* von 92% vor?

**Aufgabe** (5 Punkte): Schlagen Sie geeignete Edukte für die Synthese des gezeigten Hantzschesters vor.

**Aufgabe** (je 3 Punkte): Welches Produkt entsteht? Kein Mechanismus!

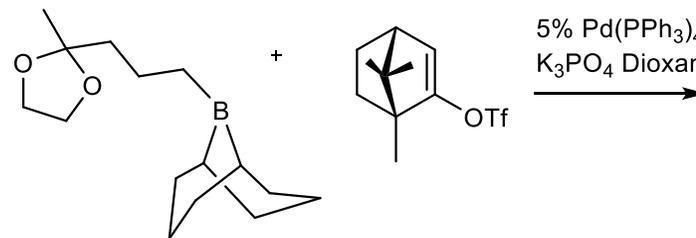


**Aufgabe a** (12 Punkte): Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung. Vergessen Sie dabei nicht das Boran! Schlagen Sie an schließend einen plausiblen Reaktionsmechanismus für diese Reaktion vor. Fassen Sie dabei die Liganden am Pd als  $L_n$  zusammen.



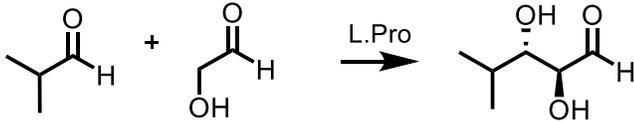
**Aufgabe b** (3 Punkte): Schlagen Sie eine Synthese für das gezeigte Catecholboran vor

**Aufgabe a** (3 Punkte): Welches Produkt entsteht? Kein Mechanismus!



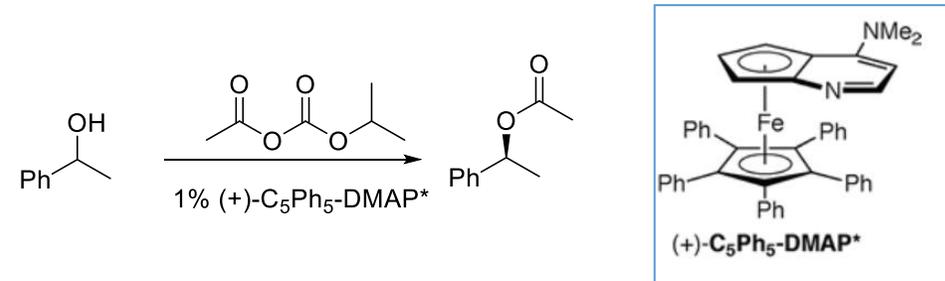
**Aufgabe b** (6 Punkte): Schlagen Sie jeweils eine Synthese für die beiden Edukte vor. Starten Sie dazu von Pent-4-en-2-on bzw. von dem bicyclischen Monoterpenketon Kampher.

**Aufgabe 9** (10 Punkte): Zeichnen Sie plausible Zwischenstufen für die abgebildete Aldoladdition. Schlagen Sie einen ÜZ (Newman-Projektion gibt Punkte) für den Additionsschritt vor, der die Enantioselektivität der Produktbildung erklärt.

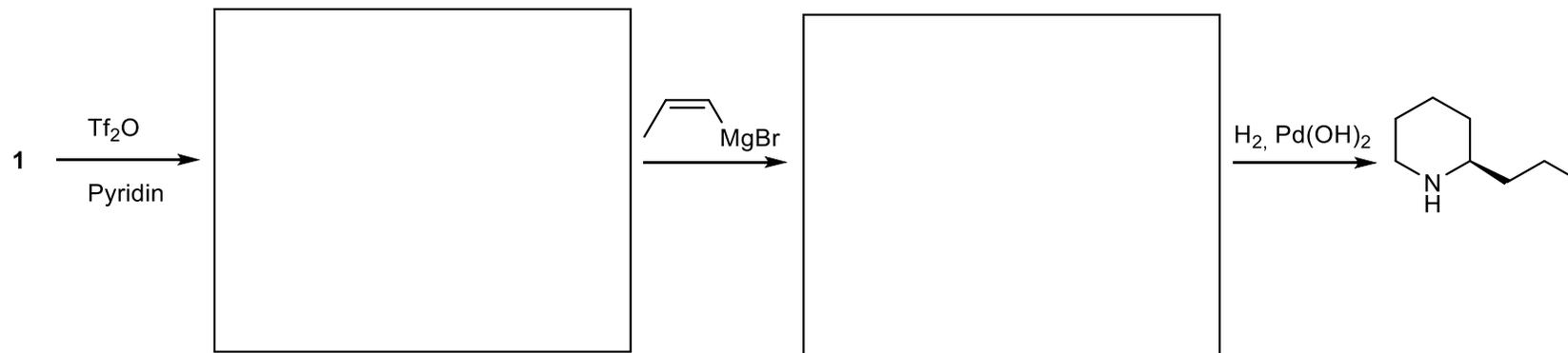


**Aufgabe** (n Punkte): Welche entscheidende Komponente fehlt auf dem Reaktionspfeil, um bei dieser DKR einen Umsatz von über 90% mit einem ee von 93% zu erhalten?

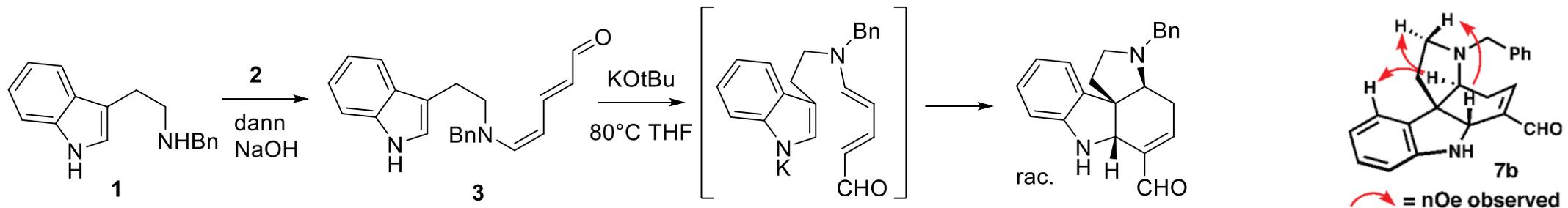
Zeichnen Sie die relevante Zwischenstufe des für die Stereoselektivität der Reaktion entscheidenden Reaktionsschrittes.



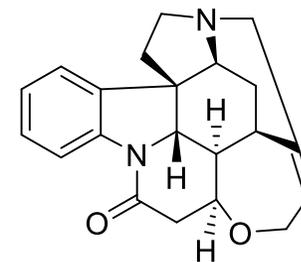
Vervollständigen Sie die Synthese von R-Coniin. Zu welcher Naturstoffklasse zählt R-Coniin?

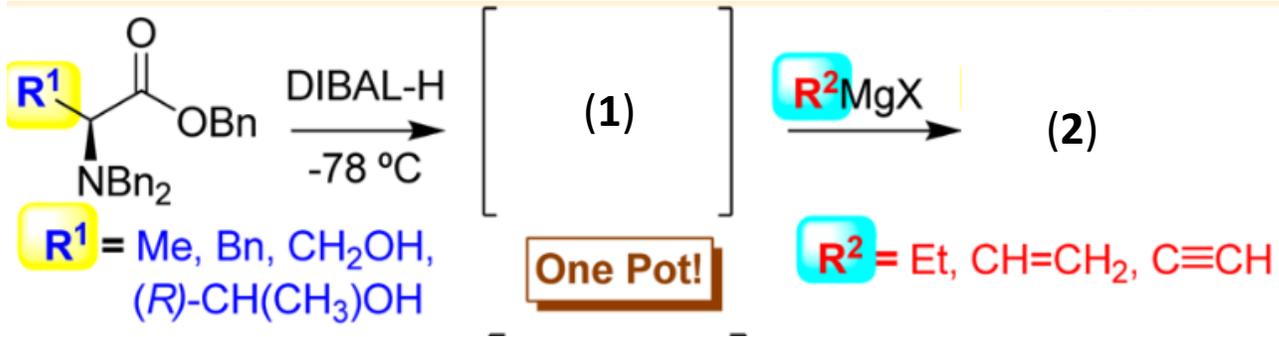


**Aufgabe (keine Klausuraufgabe):** Aus dem sekundären Amin **1** und N-2,4-dinitrophenylpyridiniumchlorid (**2**, Formel zeichnen) erhält man nach wässriger Aufarbeitung das vinyloge tertiäre Ameisensäureamid **3**. Zeichnen Sie das Reagenz und relevante Zwischenstufen der Umsetzung. Zusatzfrage: Mit K<sub>2</sub>OtBu erfolgt bei 80°C eine intramolekulare Cycloaddition. In Klammern ist der ÜZ der vermuteten anionischen Reaktivkonformation gezeigt. Ist diese Cycloaddition chemo-, regio-, und/oder diastereoselektiv? Zeichnen Sie dazu das primäre Cycloadditionsprodukt bevor die Doppelbindung in Konjugation zum Aldehyd isomerisiert. Die Autoren bilden zum Beweis eine Struktur mit charakteristischen NOE-Kontakten ab (rechts).



**Aufgabe (keine Klausuraufgabe):** Die weitere Synthese führt zum Alkaloid Strychnin. Wieviele 6-Ringe erkennen Sie im Strychnin? Welcher davon liegt in der Sesselkonformation vor? Zeichnen Sie dazu die Struktur mit ChemDraw und betrachten Sie anschließend mit Chem3D.





Dieses *Graphical Abstract* einer aktuellen Publikation zeigt die Synthese von  $\beta$ -Aminoalkoholen (**2**). Das Zwischenprodukt (**1**) wird dabei nicht isoliert, sondern gleich weiter umgesetzt.

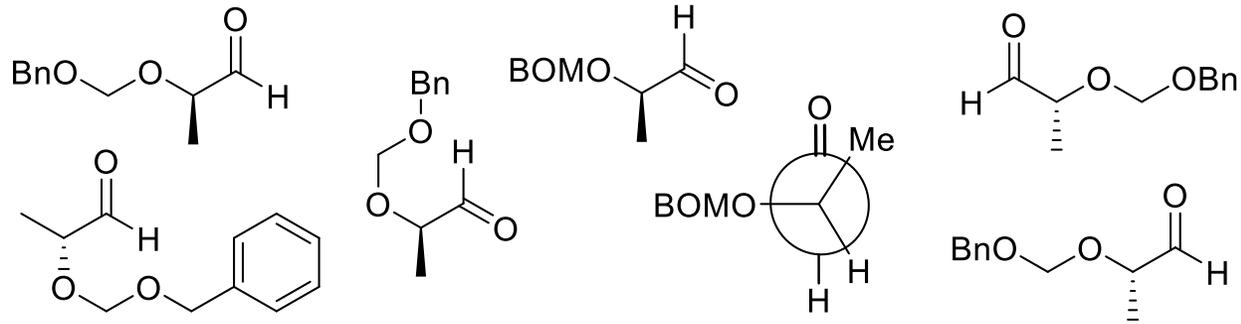
Aufgaben:

Benennen Sie die Aminosäuren, welche hier als Ausgangsverbindungen dienen. Wählen Sie eine davon und zeichnen Sie das daraus erhaltene Zwischenprodukt **2**.

Wählen Sie eines der angegebenen Grignard-Reagenzien und zeichnen Sie das erwartete Hauptprodukt der Umsetzung.

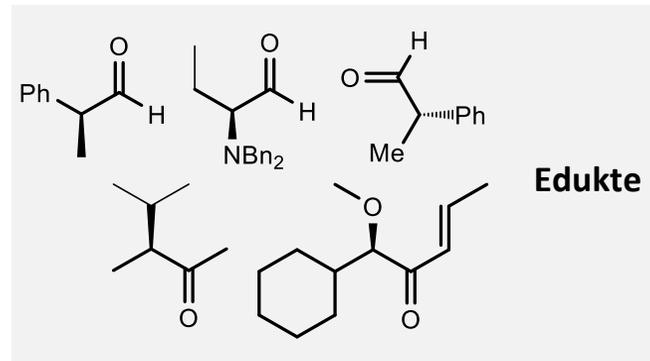
Welche Stereoselektivität tritt auf? Zeichnen Sie einen plausiblen ÜZ in Newman-Projektion.

Welche Struktur unterscheidet sich von den sechs anderen? Bitte Begründung angeben!



Nette Übung aber als Klausuraufgabe nicht geeignet, da viel Zeit für wenig Punkte

**Aufgabe:** Wählen Sie eine der fünf Carbonylverbindungen und eines der sechs Reagenzien. Nutzen Sie die unten gezeichnete Vorlage, um den Ü des nukleophilen Angriffs als Newman-Projektion zu zeichnen, woraus sich die erwartete Stereochemie des Hauptprodukts erklärbar ist. Zeichnen Sie das erwartete Hauptprodukt in der Newman-Projektion und als Zick-Zack-Struktur mit eindeutiger Stereochemie.



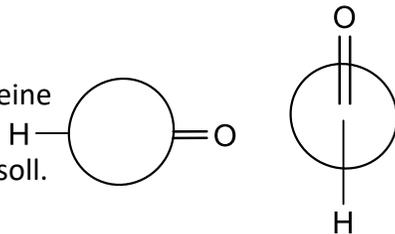
Edukte

X

Reagenzien

LAH  
EtMgBr  
Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
NaAlH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
L-Selektrid  
BuLi

Angegeben ist oft auch eine Perspektive, die vervollständigt werden soll.



Anmerk.: 1,2-Induktion machen wir hier nur mit „einfachen“ Beispielen, die nur ein Stereozentrum und nicht mehr als einen Heteroatoms substituenten enthalten. Bei der Addition eines Hydridions an einen Aldehyd entsteht kein neues Stereozentrum.