

Klausur zur Vorlesung Pericyclische Reaktionen (che254)

Vorname: _____

Name: _____

Matrikelnummer: _____ Fachsemester: _____

Unterschrift: _____

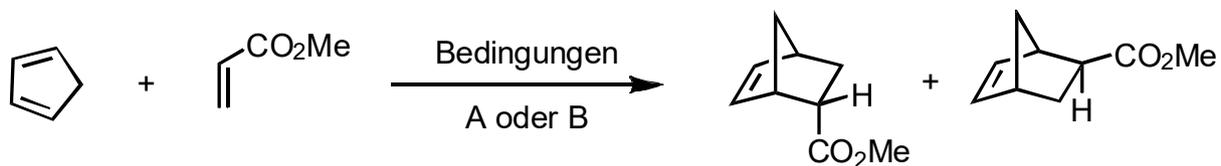
1,0	1,3	1,7	2,0	2,3	2,7	3,0	3,3	3,7	4,0	5,0
100–95	94–90	89–85	84–80	79–75	74–70	69–65	64–60	59–55	54–50	49–0

Ergebnis: Aufgabe 1: von 8 Punkten,
Aufgabe 2: von 6 Punkten,
Aufgabe 3: von 20 Punkten,
Aufgabe 4: von 12 Punkten,
Aufgabe 5: von 10 Punkten,
Aufgabe 6: von 9 Punkten,
Aufgabe 7: von 10 Punkten,
Aufgabe 8: von 5 Punkten,
Aufgabe 9: von 10 Punkten,
Aufgabe 10: von 10 Punkten,

Summe: _____ Note: _____

Aufgabe 1 (8 Punkte)

Die Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester liefert zwei diastereoisomere Produkte. Kreuzen Sie bitte an, welches jeweils als Hauptprodukt unter den angegebenen Bedingungen entsteht (je 4 Punkte)



Bedingung A: 90°C, 3 h

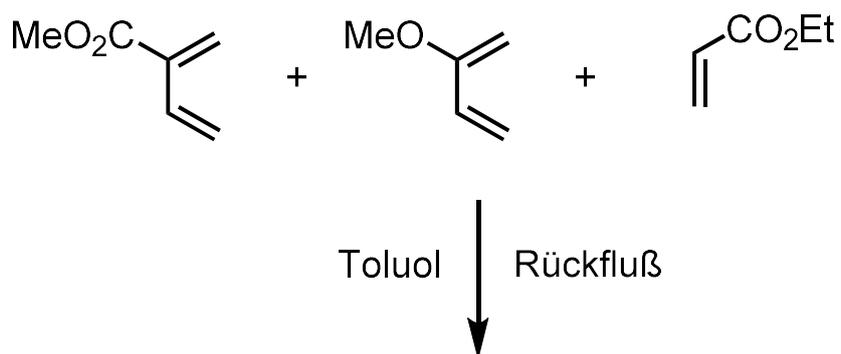
Bedingung B: kat. AlCl₃, 0°C, 1 h

Aufgabe 2 (6 Punkte)

Nachfolgend ist eine Diels-Alder-Reaktion aufgeführt. Es reagieren aber nur zwei der drei angegebenen Edukte miteinander. Zeichnen Sie die Konstitutionsformel des Produktes.

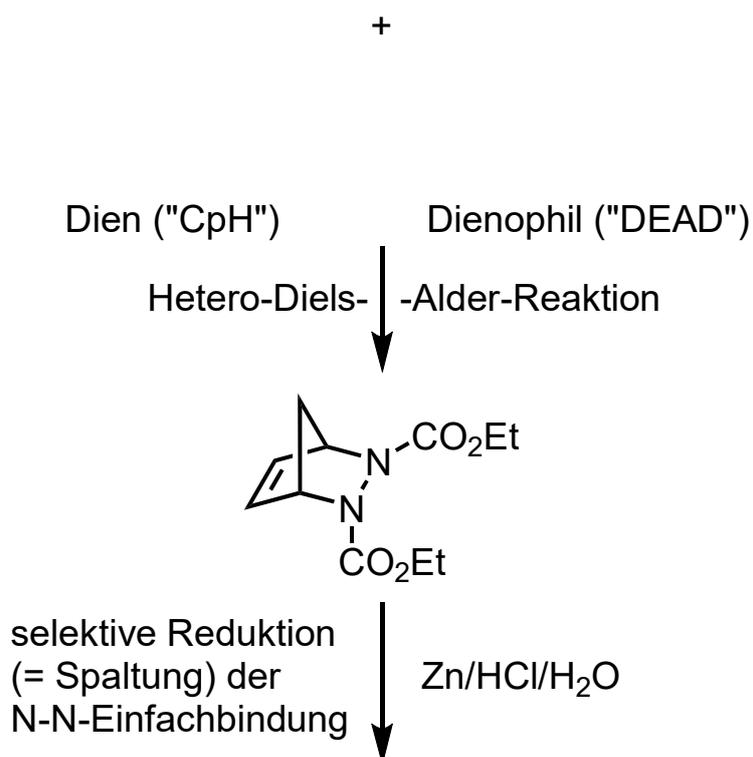
Chemoselektivität: 3 Punkte,

Regioselektivität: 3 Punkte.



Aufgabe 3 (20 Punkte)

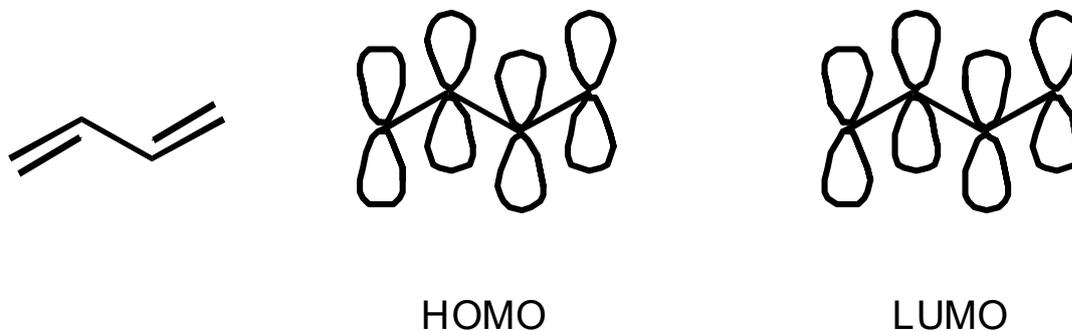
- (1) Formulieren die Edukte der untenstehenden Hetero-Diels-Alder-Reaktion (je 5 Punkte).
- (2a) Formulieren Sie das Produkt der anschließenden Spaltung der N-N-Einfachbindung (4 Punkte).
- (2b) Stellen Sie die relative Konfiguration der beiden Stereozentren mittels Keilstrich-Formel eindeutig dar (*cis* oder *trans*?; 3 Punkte).
- (2c) Handelt es sich um ein Racemat oder eine *meso*-Verbindung? (3 Punkte)



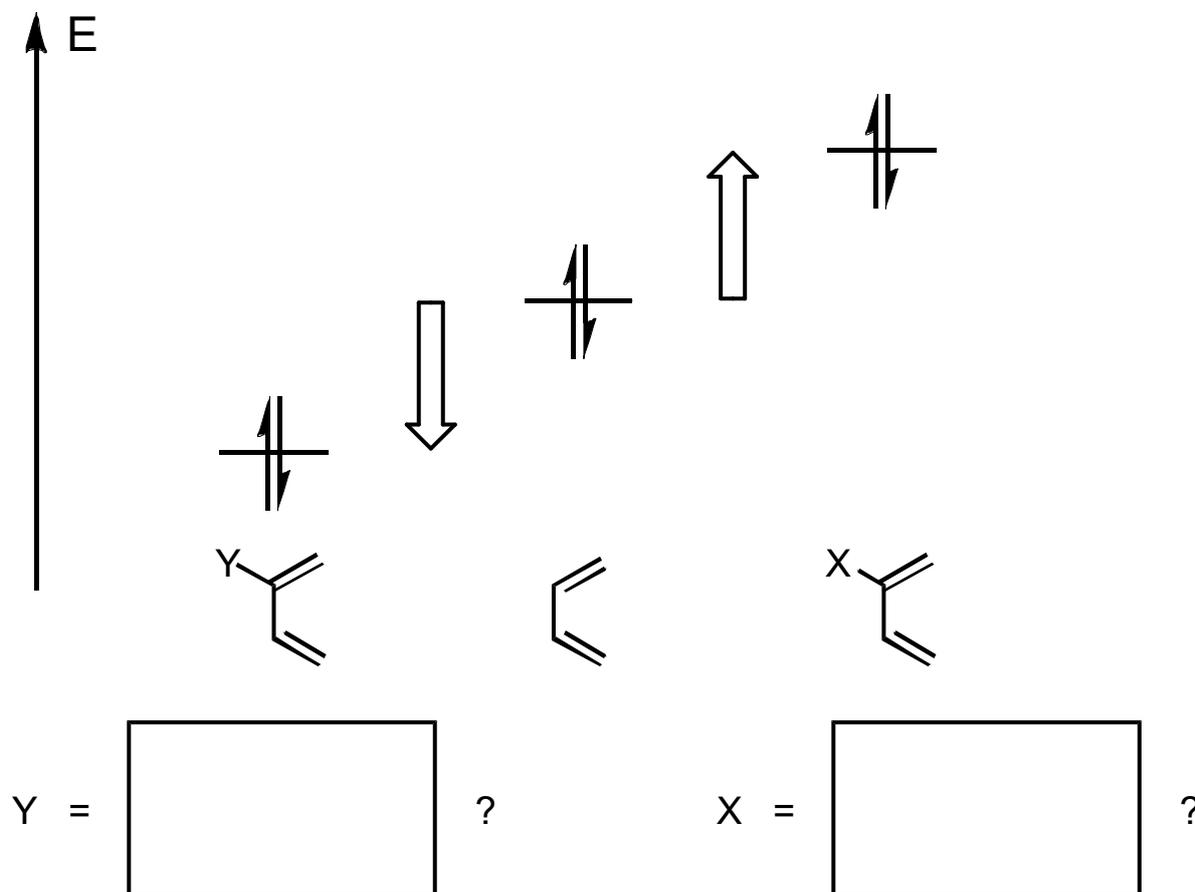
rac oder *meso*?

Aufgabe 4 (12 Punkte):

- (1) Zeichnen Sie schematisch die Orbitalsymmetrien des HOMO und des LUMO von 1,3-Butadien in die vorgegebenen p-Orbitale ein, z. B. durch Schraffur oder farbig (je 3 Punkte).

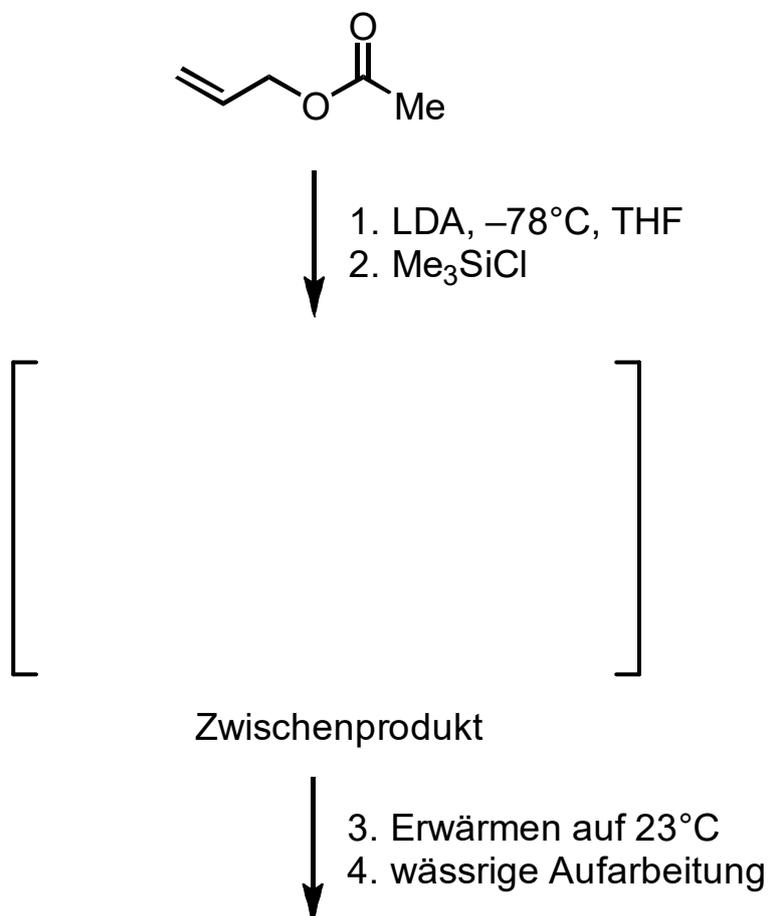


- (2) Die Energielage des HOMO von 1,3-Butadien lässt sich durch Substituenten Y absenken bzw. X anheben. Machen Sie im Kasten jeweils einen (und nur einen) Vorschlag für einen Substituenten Y bzw. X (je 3 Punkte).



Aufgabe 5 (10 Punkte):

Geben Sie das Produkt und das Zwischenprodukt nach dem zweiten Schritt der folgenden Reaktionssequenz an (je 5 Punkte).

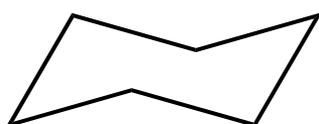
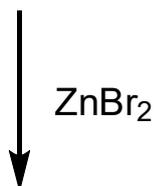
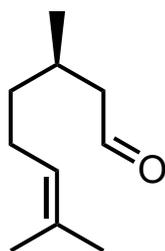


Aufgabe 6 (9 Punkte):

Zeichnen Sie das Produkt (Konstitution und Konfiguration) der folgenden durch wasserfreies Zinkbromid katalysierten Reaktion in der Sesselkonformation. Als Zeichenhilfe habe ich einen Cyclohexan-Sessel vorgeben;

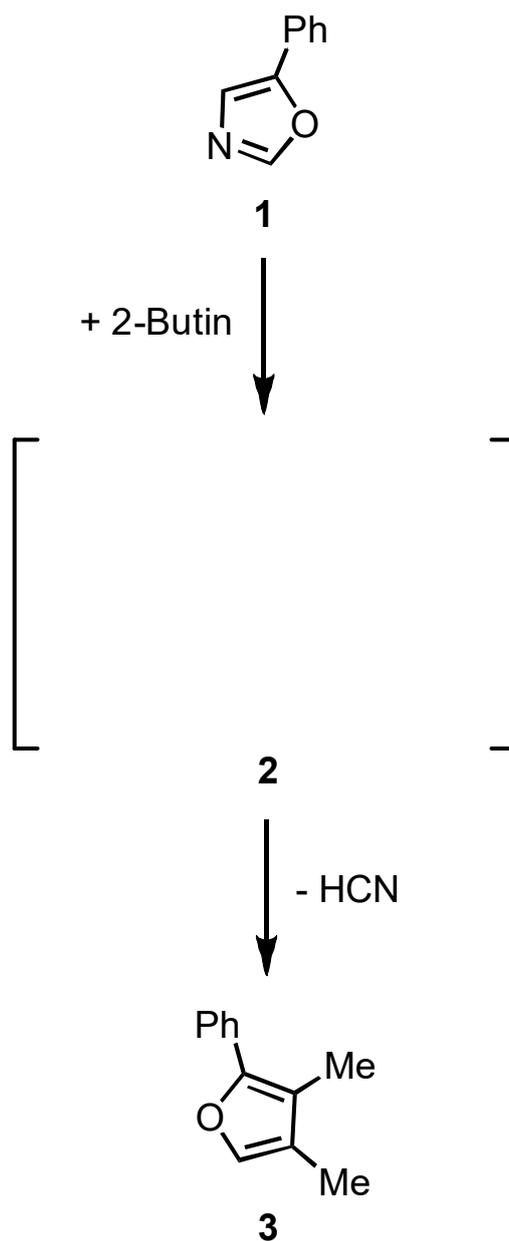
richtige Konstitution: 5 Punkte,

richtige Konfiguration: je 2 Punkte pro neuem Stereozentrum.



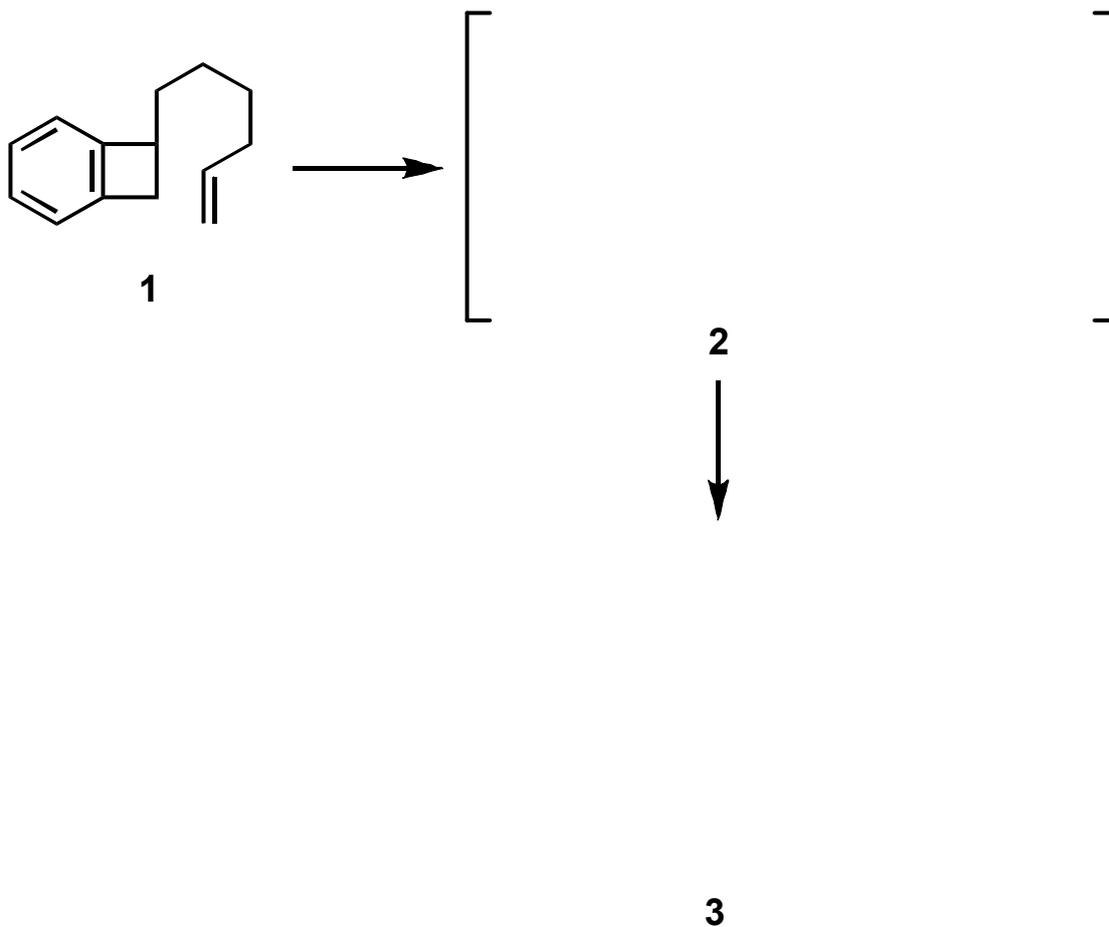
Aufgabe 8 (5 Punkte):

Phenyloxazol **1** reagiert mit 2-Butin in einer Diels-Alder-Reaktion zu dem bicyclischen Zwischenprodukt **2**, dass unter den Reaktionsbedingungen sofort in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Abspaltung von Blausäure zu 3,4-Dimethyl-2-phenylfuran zerfällt. Geben Sie die Konstitution des bicyclischen Zwischenproduktes **2** (5 Punkte) an.



Aufgabe 9 (10 Punkte)

Das Benzocyclobuten-Derivat **1** mit einer Hexenyl-Seitenkette reagiert unter elektrocyclischer Ringöffnung (Zwischenstufe **2** besitzt zwei exocyclische Doppelbindungen) und anschließender Diels-Alder-Reaktion zu einem Octahydrophenanthren **3**. Geben Sie die Konstitution der Zwischenstufe **2** (5 Punkte) und des Produktes **3** (5 Punkte) an.



Aufgabe 10 (10 Punkte):

In einer Sequenz von Claisen-Umlagerung und Cope-Umlagerung entsteht aus dem Enolether **1** das Citral **3** (Gemisch von *E*- und *Z*-Isomer). Geben Sie die Konstitutionen des Zwischenproduktes **2** und des Endproduktes **3** an (je 5 Punkte).

