

# Institut für Chemie der Freien Universität Berlin

## Klausur zur Vorlesung OC III - WS 2017/2018

Verfasser: Prof. Dr. Christoph Schalley / Jan Wollschläger

Datum: 26.03.2018

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| erreichbare Höchstpunktzahl | 100 Punkte + 10 Punkte aus Bonusaufgabe = max. 110 Punkte |
| zum Bestehen erforderlich:  | 50 Punkte   |

| Aufgabe | 1: 22 P | 2: 20 P | 3: 14 P | 4: 14 P | 5: 21 P | 6: 9 P | Bonus-A.: 10 P | Σ: 110 P |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|----------------|----------|
|         |         |         |         |         |         |        |                |          |

Nachname: \_\_\_\_\_

Vorname: \_\_\_\_\_

Matrikelnr.: \_\_\_\_\_

### Bitte beachten Sie:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter! Bitte lösen Sie nicht die Heftung!
- Verwenden Sie zunächst die Rückseiten der Klausurblätter als Schmierpapier! Auf der Rückseite eingetragene Lösungen, die gewertet werden sollen, kennzeichnen Sie bitte eindeutig und verweisen Sie unter dem Aufgabentext auf die Lösung auf der Rückseite! Nicht als Lösung gekennzeichnete Eintragungen auf der Rückseite werden nicht gewertet.
- Um Mißverständnisse (Täuschungsversuch) auszuschließen, verwenden Sie bitte kein eigenes Papier. Wir händigen Ihnen zusätzliches Schmierpapier aus, falls erforderlich.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
- Bitte lösen Sie nicht die Heftung! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie in sicherem Gewahrsam des Assistenten sind.
- Als Hilfsmittel sind ausschließlich nicht internetfähige Taschenrechner zugelassen.

### Hinweis zum Datenschutz:

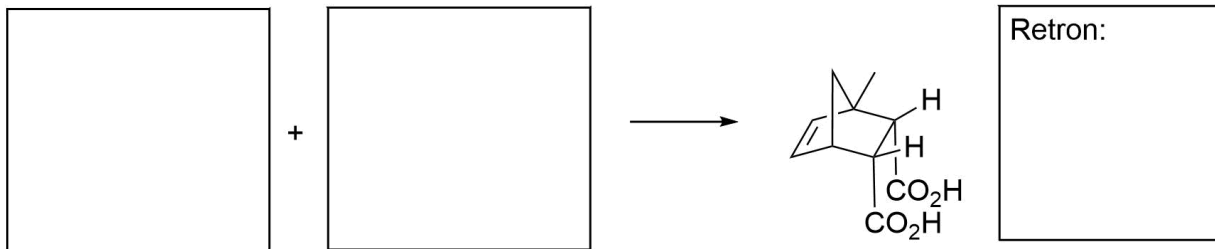
Die Klausurergebnisse stellen wir in einer passwordgeschützten Liste nach Matrikelnummern ohne Namensnennung ins Netz. Sie können dieser Regelung zur Notenbekanntgabe widersprechen, wenn Sie damit nicht einverstanden sind. Wegen begrenzter Ressourcen können wir Ihnen Ihre Ergebnisse dann nur in der Klausureinsicht persönlich bekannt geben.

- Mit der Regelung bin ich NICHT einverstanden; mein Ergebnis soll NICHT in die Notenliste aufgenommen werden.**
-

### Aufgabe 1

insgesamt 22 Punkte

- a) Geben Sie im folgenden Schema die fehlenden Edukte an. Was ist das Retron dieser Transformation? 6 Punkte

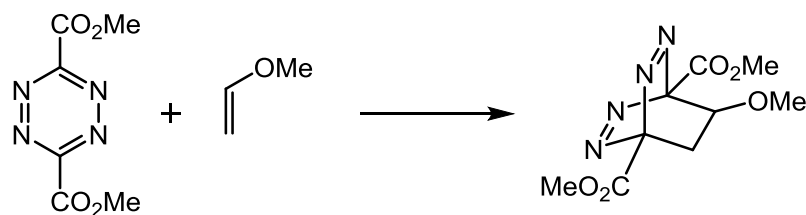


- b) Die in Aufgabenteil (a) gezeigte Reaktion ist eine Diels-Alder-Reaktion mit sogenanntem "normalen Elektronenbedarf". Zeichnen Sie den Übergangszustand so, dass seine Geometrie eindeutig erkennbar ist! Tragen Sie in diese Zeichnung die HOMO-LUMO-Kombination ein, bei der der Orbitalenergieunterschied am geringsten ist! 4 Punkte

Übergangszustand zu Aufgabe (b)

Übergangszustand zu Aufgabe (c)

- c) Die folgende Reaktion ist hingegen eine Diels-Alder-Reaktion mit sogenanntem "inversen Elektronenbedarf". Zeichnen Sie oben neben den Übergangszustand aus Aufgabenteil (b) zum Vergleich auch für diese Reaktion den Übergangszustand, bitte wieder so, dass die räumliche Anordnung der Reaktionspartner zueinander gut zu erkennen sind! Tragen Sie auch hier wieder die entscheidende HOMO-LUMO-Kombination ein! 4 Punkte

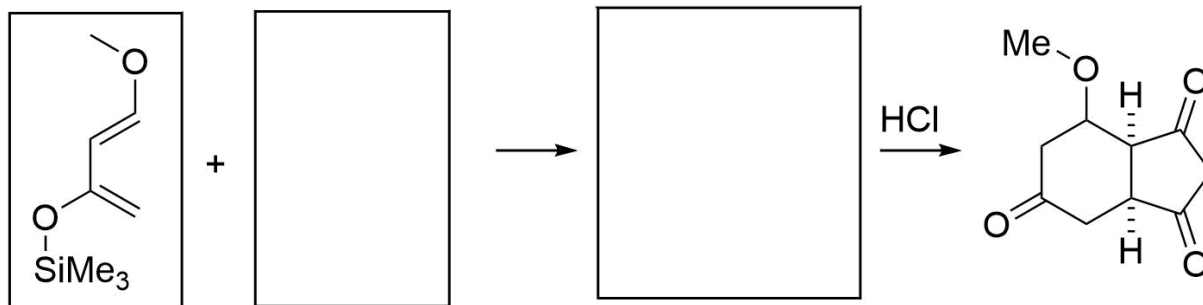


- d) Wie beeinflussen elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten die Orbitalenergien? Welche der folgenden Aussagen sind korrekt? Kreisen Sie die richtige Antwort jeweils ein! 4 Punkte

- |   |                    |
|---|--------------------|
| • Elektronenschiebende Substituenten senken die HOMO- und die LUMO-Orbitalenergien ab.                                    | Korrekt: Ja / Nein |
| • Elektronenziehende Substituenten senken die HOMO- und die LUMO-Orbitalenergien ab.                                      | Korrekt: Ja / Nein |
| • Elektronenschiebende Substituenten senken das HOMO ab und heben das LUMO an.  | Korrekt: Ja / Nein |
| • Elektronenziehende Substituenten haben keinen Einfluss auf die Orbitalenergien, nur elektronenschiebende Substituenten. | Korrekt: Ja / Nein |

- e) Mithilfe des sogenannten Danishefsky-Diens wird die Einführung von Carbonyl-Gruppen unter gleichzeitiger Bildung von Sechsringen ermöglicht. Ergänzen Sie vor diesem Hintergrund das folgende Schema!

**4 Punkte**



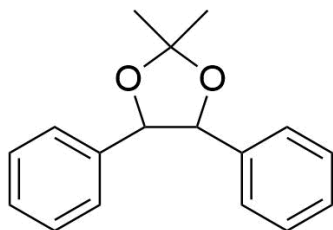
Danishefsky-Dien

**Aufgabe 2**

**insgesamt 20 Punkte**

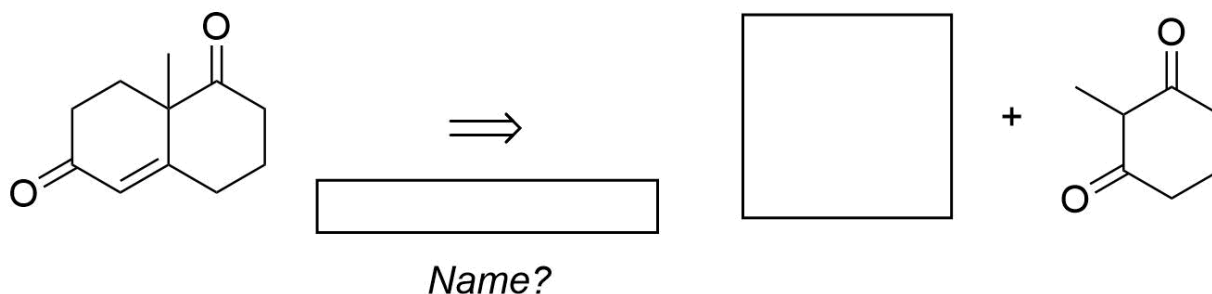
- a) Entwickeln Sie eine Retrosynthese des unten abgebildeten Produkts, wobei Sie von Benzaldehyd ausgehen! Zeichnen Sie jeweils die Zwischenstufen als Syntheseäquivalente (keine Mechanismen!) und geben Sie die benötigten Reagenzien an!

**5 Punkte**

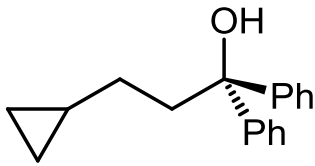


- b) Geben Sie die fehlenden Informationen in der folgenden Retrosynthese an! Beachten Sie dabei die 1,5-Beziehung der beiden Carbonyl-Gruppen! Um welche Namensreaktion handelt es sich?

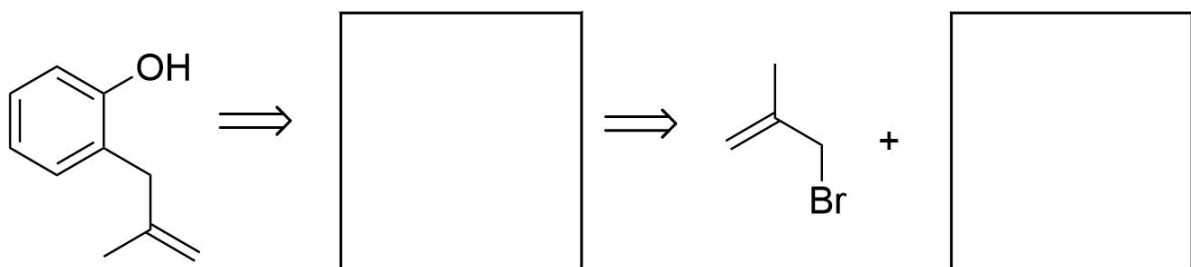
**3 Punkte**



- c) Entwickeln Sie eine Retrosynthese des abgebildeten Alkohols, wobei Sie Cyclopropylbromid und Ethylacetat als finale Edukte verwenden! Zeichnen Sie wieder alle Zwischenstufen als Syntheseäquivalente und geben Sie die benötigten Reagenzien an! **9 Punkte**

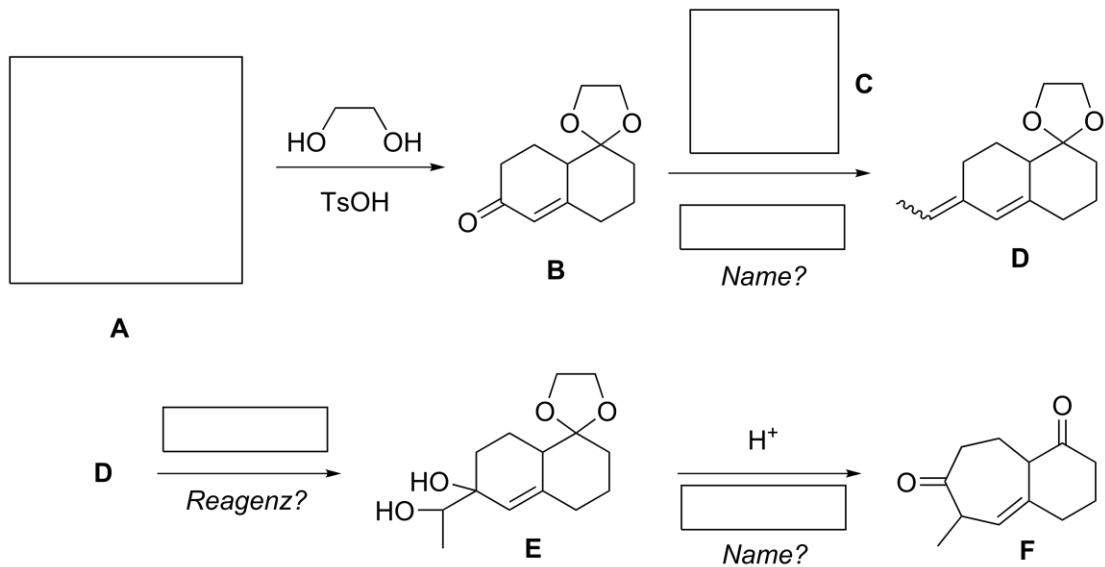


- d) Ein häufig auftretendes Problem bei der Friedel-Crafts-Alkylierung ist die Mehrfachsubstitution. Bei der Alkylierung von Phenolen in ortho-Position bietet die Claisen-Umlagerung eine elegante Lösung, welche auch die Bildung des konkurrierenden para-Regioisomers unterdrückt. Machen Sie sich diese Transformation bei der Synthese des unten abgebildeten Alkohols zunutze und füllen Sie die Kästchen aus! **3 Punkte**



**Aufgabe 3****insgesamt 14 Punkte**

- a) In Coreys Synthese von Longifolen ist das Enon **F** eine wichtige Zwischenstufe, die über eine Ringerweiterungsreaktion erhalten wird. Ergänzen Sie das Schema!

**5 Punkte**

- b) Warum ist die Acetalisierung im ersten Schritt erforderlich (Stichwort)? Wie lässt sich die beobachtete Regioselektivität erklären (Stichwort)?

**2 Punkte**

- c) Geben Sie den Mechanismus für die ringerweiternde Umlagerung von **E** nach **F** an (gefordert sind alle Elementarschritte).

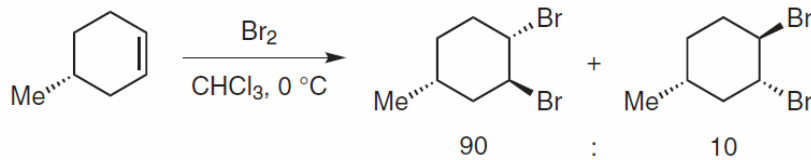
**3 Punkte**

- d) Nennen Sie je eine weitere ringerweiternde und eine ringverengende Reaktion (jeweils als Beispiel an einem selbstgewählten Molekül)! Geben Sie Edukte, Reagenzien und Produkte an. Ein detaillierter Mechanismus ist nicht erforderlich.

**4 Punkte**

**Aufgabe 4****insgesamt 14 Punkte**

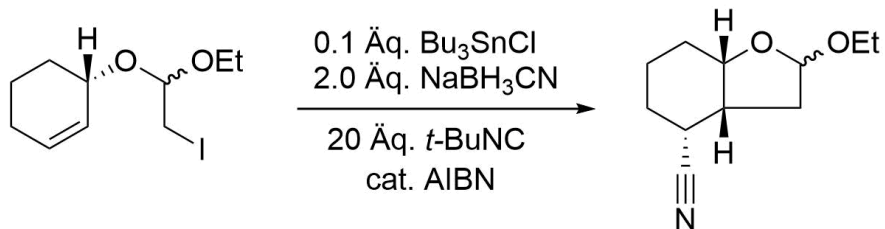
- a) Bei der gezeigten Bromaddition an die Doppelbindung von 4-Methylcyclohexen entstehen die beiden stereoisomeren *trans*-Produkte nicht in einem 1:1-, sondern in einem 9:1-Verhältnis. Erklären Sie diesen Befund, indem Sie die Konformationen von Edukt, Bromonium-Zwischenstufe und der möglichen Produkte zeichnen und auftretende Stabilitätsunterschiede mit jeweils den passenden Stichwörtern kennzeichnen.

**6 Punkte**

- b) Wie heißt die dieser Analyse zugrunde liegende Regel?

**2 Punkte**

- c) Formulieren Sie für die folgende Reaktion den genauen Mechanismus in allen Einzelschritten!

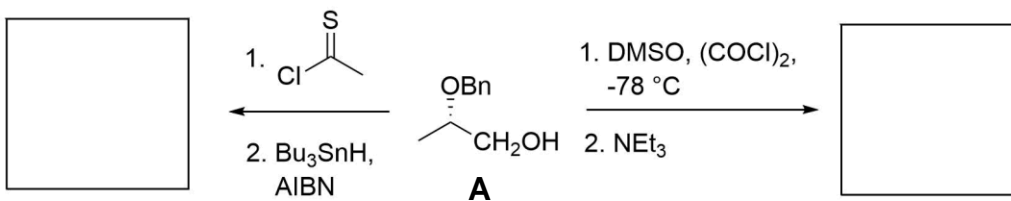
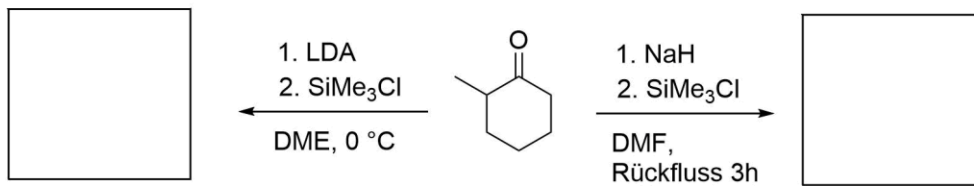
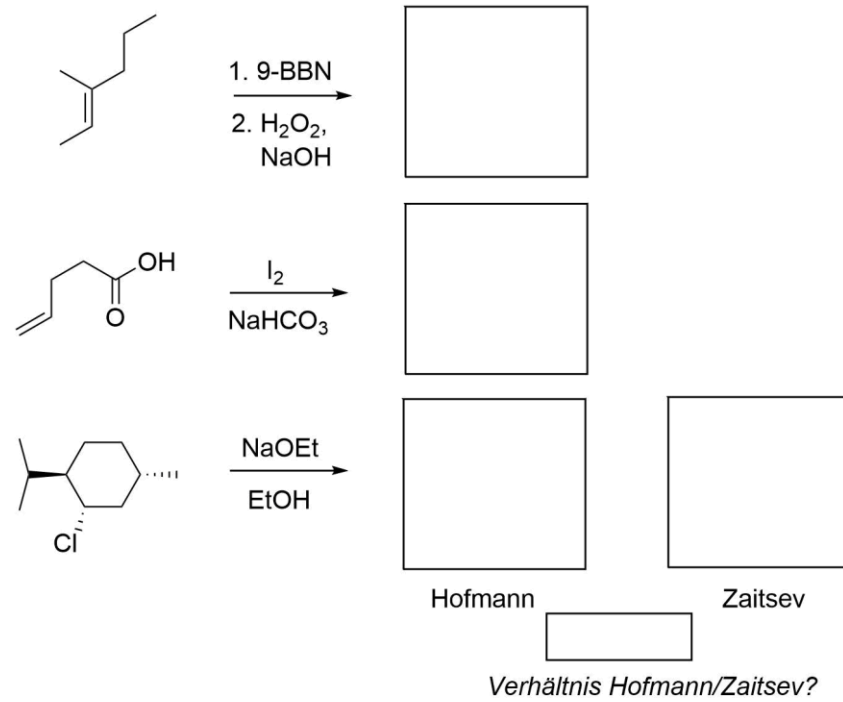
**6 Punkte**

### Aufgabe 5

insgesamt 21 Punkte

a) Geben Sie die Produkte folgender Reaktionen an!

12 Punkte



b) Zeichnen Sie für die Reaktion des primären Alkohols **A** in der vorletzten Zeile aus Aufgabenteil (a) mit DMSO, Oxalylchlorid und Triethylamin einen detaillierten Mechanismus für alle Schritte!

**5 Punkte**

c) Betrachten Sie die Iodlactonisierung (zweite Reaktionsgleichung) aus Aufgabenteil (a). Zeichnen Sie den Übergangszustand des Ringschlusses. Handelt es sich hierbei um einen nach den Baldwin-Regeln erlaubten Ringschluss?

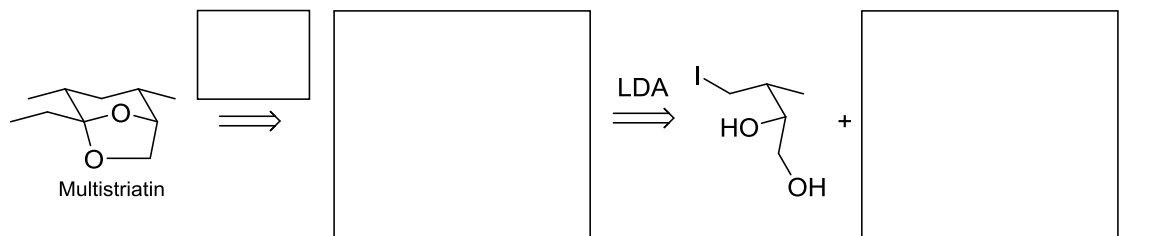
**4 Punkte**



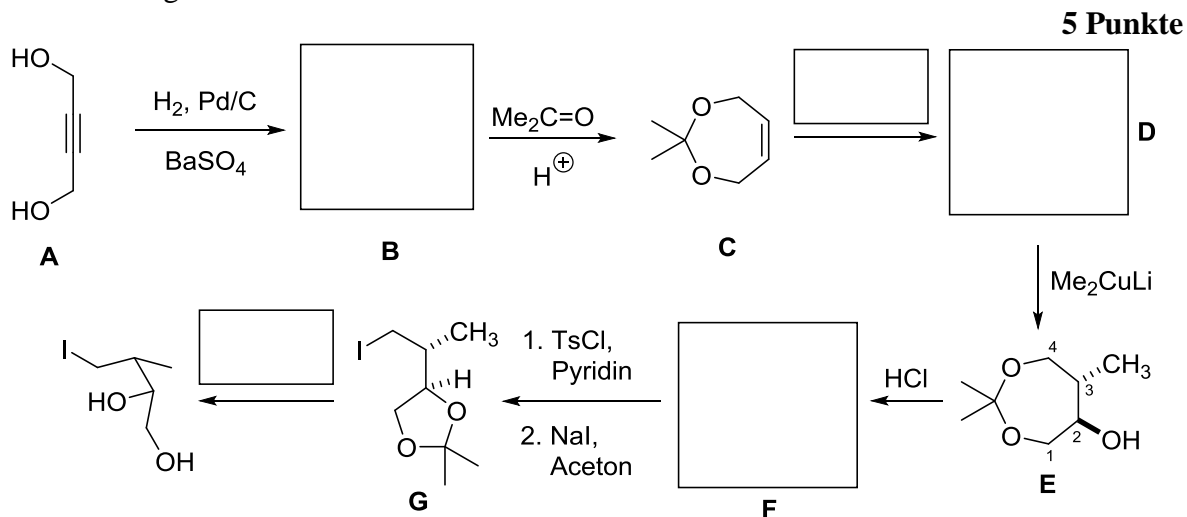
### Aufgabe 6

insgesamt 9 Punkte

- a) Bei Multistriatin handelt es sich um ein Pheromon des weiblichen Borkenkäfers. Es ist daher eine Locksubstanz in Fallen für männliche Borkenkäfer, die im Verdacht stehen, das durch Schlauchpilze verursachte Ulmensterben zu verbreiten. Ergänzen Sie die folgende zweistufige Retrosynthese!



- b) Das iodidierte Diol rechts kann über eine recht einfache Synthesesequenz hergestellt werden. Ergänzen Sie das folgende Schema! Beachten Sie, dass dabei das Intermediat **D** sicherstellen soll, dass die anschließend einzuführende Methylgruppe und die freie Hydroxygruppe *trans*-ständig zueinander sind!



- c) Die in dieser Synthese angewandte Schutzgruppenstrategie erlaubt nicht nur den eigentlichen Schutz der Hydroxygruppen im Verlauf der Synthese, sondern insbesondere auch die Unterscheidung der beiden im 1,2-Abstand stehenden OH-Gruppen von der dritten, die schließlich in das Iodid überführt wird. Vom Intermediat **E** zum Intermediat **F** ist dabei eine Umacetalisierung erforderlich. Begründen Sie mit einem Stichwort, warum diese Umacetalisierung mit guten Ausbeuten verläuft und keine annähernde 1:1-Mischung von **E** und **F** erzeugt!

**1 Punkt**

**Bonus-Aufgabe**

**insgesamt 10 Punkte**

Zeichnen Sie das Korrelationsdiagramm für die 1,3-Cycloaddition von Ozon an Cyclohexen! Leiten Sie ab, ob die Reaktion thermisch erlaubt ist!