

# Organische Chemie IV: Organische Photochemie

Wintersemester 2000/2001 – Technische Universität München

**Klausur am 8.2.2001**

---

Name; Vorname ..... Matrikel-Nr. ....  
(Druckbuchstaben)

geboren am ..... in .....

.....  
(Eigenhändige Unterschrift)

---

## Hinweise zur Klausur:

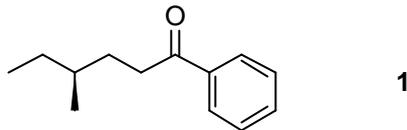
1. Die Klausur besteht aus insgesamt 8 Blättern (Deckblatt plus 7 Aufgabenblätter). Bitte kontrollieren Sie sofort, ob die Klausurunterlagen vollständig sind.
2. Es dürfen nur die vordruckten Bögen (einschließlich Rückseite) genutzt werden. Antworten sind zu kennzeichnen, sonst werden sie nicht bewertet. Bitte kurze Antworten!
3. Es sind keine Hilfsmittel erlaubt. Täuschungen und Täuschungsversuche führen zum Nichtbestehen der Klausur.
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. Die Klausur ist bestanden, wenn mindestens 50 Punkte erreicht worden sind.

1	2	3	4	5	6	7	S

\_\_\_\_\_ (Name des/r Klausurteilnehmers/in)

## 1. Aufgabe

Die unten gezeigte enantiomerenreine Verbindung **1** racemisiert bei Bestrahlung mit UV-Licht (Hg-Mitteldruckstrahler, Duranfilter) vollständig.



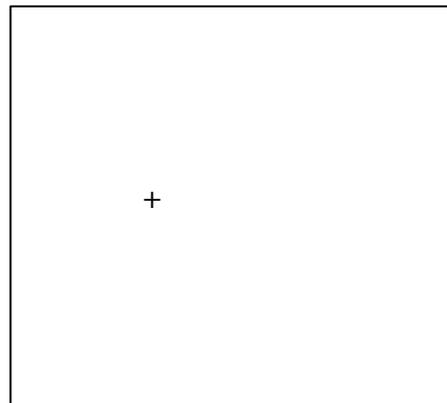
(a) Formulieren Sie einen Mechanismus, der diesen Befund erklärt! (10 Punkte)

(b) Über *zwei* weitere Reaktionspfade werden neben dem racemischen Ausgangsmaterial (s. oben) weitere Produkte gebildet. Welche Produkte erwarten Sie? (je 4 Punkte)

Reaktionspfad I

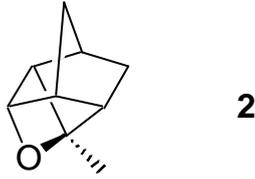


Reaktionspfad II (**zwei** Produkte)



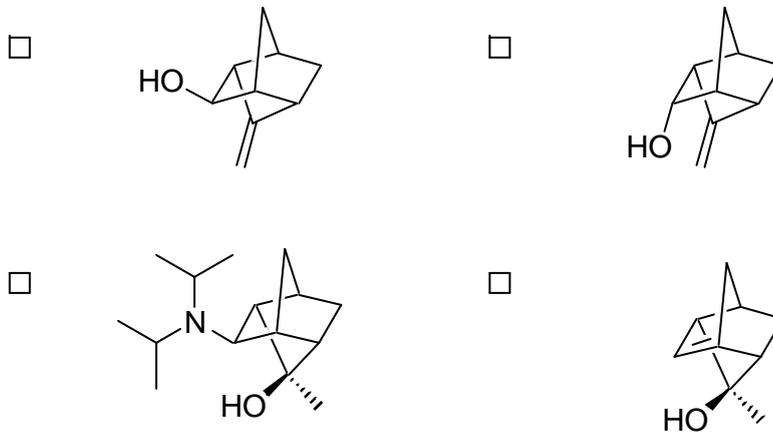
## 2. Aufgabe

Unten abgebildet ist Verbindung **2**, die durch eine *intramolekulare* Paternò-Büchi-Reaktion entstanden ist.



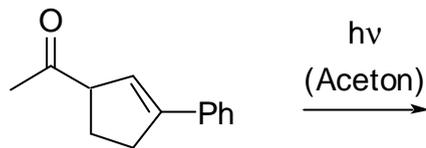
- (a) Wie sah das Ausgangsmaterial für die photochemische Umsetzung aus, die zu Verbindung **2** führte? (6 Punkte)

- (b) Behandelt man Verbindung **2** mit Lithiumdi-*i*-propylamid (LDA) in THF als Lösungsmittel, dann kommt es zu einer Eliminierung unter Ringöffnung des Oxetans. Kreuzen Sie an, welches Produkt Ihrer Meinung nach entsteht! (4 Punkte)

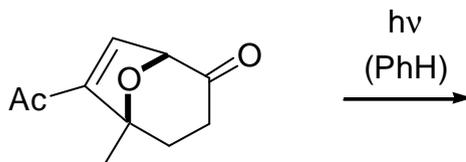


## 3. Aufgabe

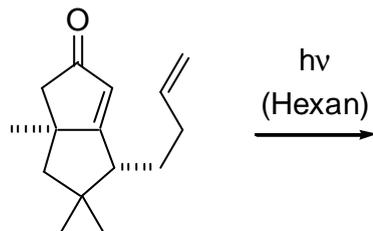
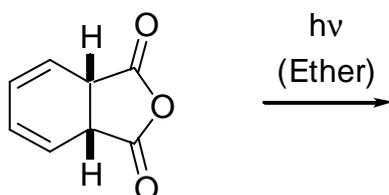
Sagen Sie den stereochemischen Verlauf der gezeigten photochemischen Umsetzungen voraus, indem Sie die Relativkonfiguration des jeweiligen Hauptprodukts zeichnen! (je 6 Punkte)

(a) Oxadi- $\pi$ -Methanumlagerung

## (b) 1,3-Acylwanderung



## (c) Intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition

(d) Elektrocyclischer [4 $\pi$ ]-Ringschluß

## 4. Aufgabe

Gezeigt sind die Strukturen von fünf Verbindungen **3-7**, die für die Photochemie relevante Chromophore enthalten. Außerdem sind fünf Absorptionswellenlängen ( $\lambda_{\max}$ ) angegeben. Ordnen Sie der jeweiligen Verbindung die korrekte Absorptionswellenlänge zu, indem Sie den jeweiligen Buchstaben in den vorgesehenen Kästen schreiben! (je 2 Punkte)

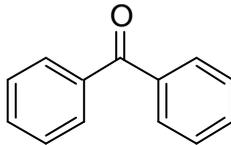
- (a) 230 nm                      (b) 260 nm                      (c) 300 nm  
 (d) 340 nm                      (e) 480 nm

3



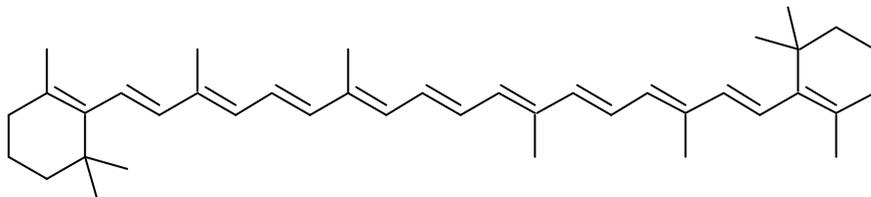
( $\pi\pi^*$ )

4



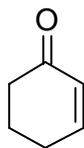
( $n\pi^*$ )

5



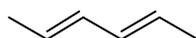
( $\pi\pi^*$ )

6



( $n\pi^*$ )

7

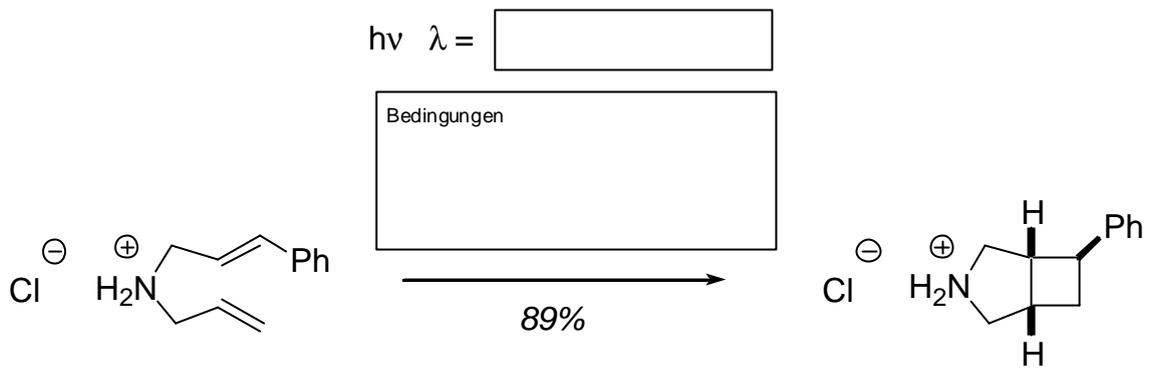


( $\pi\pi^*$ )

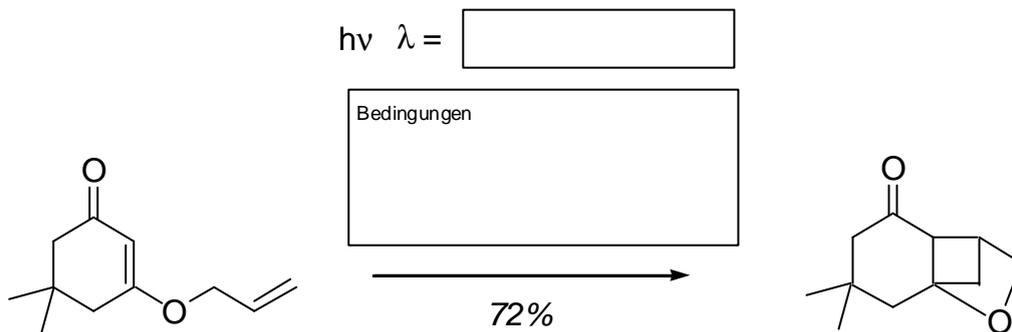
## 5. Aufgabe

Geben Sie die genauen Reaktionsbedingungen [ungefähre Bestrahlungswellenlänge ( $\pm 25$  nm); Katalysator oder Sensibilisator, falls nötig; Lösungsmittel) an, unter denen Sie die dargestellten photochemischen Reaktionen durchführen würden! (je 4 Punkte)

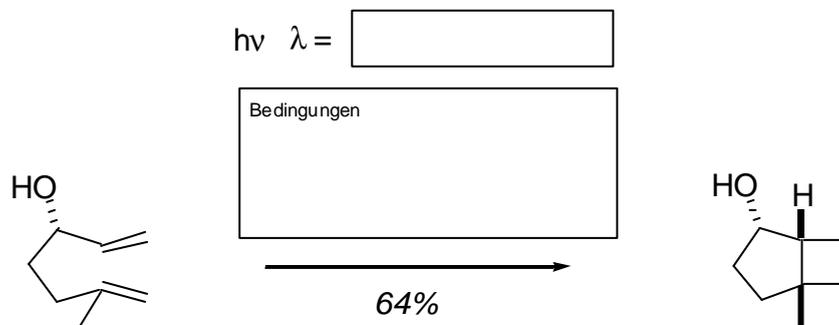
(a)



(b)

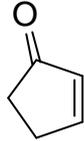
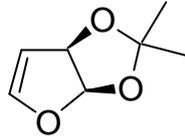


(c)



## 6. Aufgabe

Bei Bestrahlung mit langwelligem Licht ( $\lambda \geq 300$  nm) in Pentan als Lösungsmittel ergeben die gezeigten Edukte **8** und **9** bevorzugt ein intermolekulares [2+2]-Photocycloadditionsprodukt.

**8****9**

- (a) Formulieren Sie die Struktur des Hauptprodukts (Stereochemie)! (6 Punkte)
- (b) Schlagen Sie einen Mechanismus für diese Reaktion vor und diskutieren Sie die Regio- und Stereoselektivität! (12 Punkte)

7. Aufgabe

Bei Bestrahlung eines Gemischs von Anisol (Methylphenylether) und 2,3-Dimethyl-2-buten mit kurzwelligem Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) entsteht ein 1:1-Photoaddukt.

(a) Wie heißt die stattfindende Photocycloaddition (Bitte ankreuzen)? (2 Punkte)

(a)  *ortho*-Photocycloaddition

(b)  *meta*-Photocycloaddition

(c)  *para*-Photocycloaddition

(d)  DeMayo-Reaktion

(b) Formulieren Sie die Struktur des Produkts! (6 Punkte)