

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Organische Chemie II, Teil 1

Datum: 20.12.2013

Date:

Verfasser *Author*: C. C. Tzschucke

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 200

Mindestpunktzahl / *Min of points* 100

Seite/Assistent	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13									
Punkte																					
Summe:																					

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

Nachname: <i>Last name:</i> +-----+ Vorname: <i>First name:</i> +-----+ Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+	Fachrichtung <i>Subject</i> : <input type="checkbox"/> Biochemie <input type="checkbox"/> Chemie <input type="checkbox"/> Biologie <input type="checkbox"/> Lehramt Chemie
---	--

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:

Please watch the following things:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
Do not use a pencil or red pen and do not use correction fluids!
- Heftung bitte nicht öffnen! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie sich in sicherem Gewahrsam des Assistenten befinden.
Do not unstaple the sheets! All sheets of paper have to be returned. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".

Ein Recht auf Klausureinsicht/Reklamation der Korrektur gibt es nur zum angekündigten Termin! Ein Nachholen der Klausureinsicht ist nur möglich, wenn

- ein unverschuldeter Hinderungsgrund vorliegt und
- dieser vor dem Einsichtnahmetermin persönlich, telefonisch oder per Mail angezeigt wird.

Aufgabe 1

12 Punkte

a) Geben sie für die folgenden Bindungen jeweils Bindungsenergie und Bindungslänge an. Einheiten nicht vergessen!

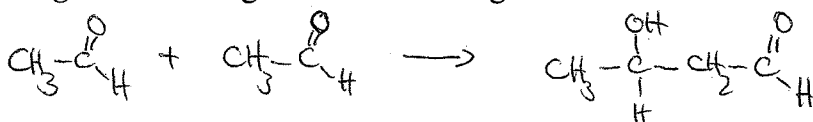
je Wert 1P

$\pm 5 \text{ kcal/mol}$ $\pm 0.05 \text{ \AA}$



b) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der Aldolreaktion von Acetaldehyd ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!

Gegeben: Bindungsdissoziationsenergie O-H ca. 110 kcal/mol



Reaktion 1P

Rechnung 2P

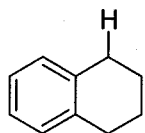
Ergebnis 1P

$$\Delta H_R = [\text{BDE}_{\text{C-H}} + \text{BDE}_{\text{C=O}}] - [\text{BDE}_{\text{C-C}} + \text{BDE}_{\text{C=O}} + \text{BDE}_{\text{O-H}}]$$

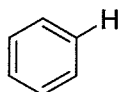
$$= [98 + 177] - [84 + 88 + 110] \text{ kcal/mol} = -7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Aufgabe 2

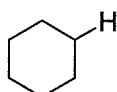
4 Punkte



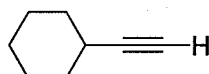
A



B



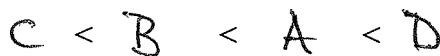
C



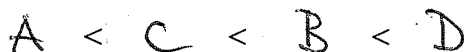
D

keine
Teilpunkte!

a) Ordnen Sie die Verbindungen A-D nach steigender Acidität der gezeigten C-H-Bindung. 2P



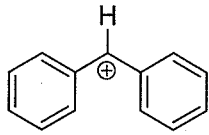
b) Ordnen Sie die Verbindungen A-D nach steigender Bindungsdissoziationsenergie der gezeigten C-H-Bindung. 2P



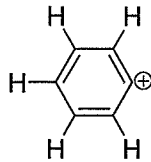
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 3

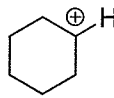
4 Punkte



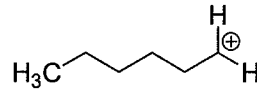
E



F



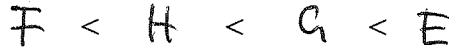
G



H

a) Ordnen Sie die Kationen **E-H** nach steigender Stabilität.

2P keine Teilpunkte!



b) Geben Sie für die zwei stabilsten dieser Kationen jeweils den maßgeblichen Grund für die Stabilisierung an.

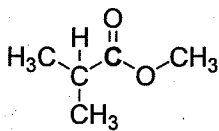
E ist am stabilsten, weil die Ladung über die Phenylringe delokalisiert. 1P

G ist als sekundäres Kation durch Hyperkonjugation stabilisiert 1P

Aufgabe 4

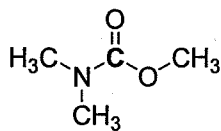
8 Punkte

Geben Sie die Oxidationszahl der **fett** ausgezeichneten C-Atome an und benennen Sie die Verbindungsklasse bzw. funktionelle Gruppe.



~~+3~~ +3

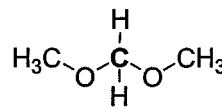
Ester



+4

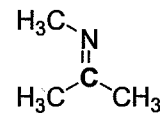
Carbamat
oder

Urethan



± 0

Acetal



+2

Imin

f-j 1P

f-j 1P

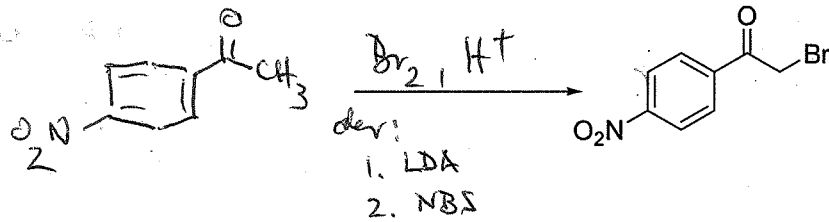
Aufgabe 5

insgesamt 12 Punkte

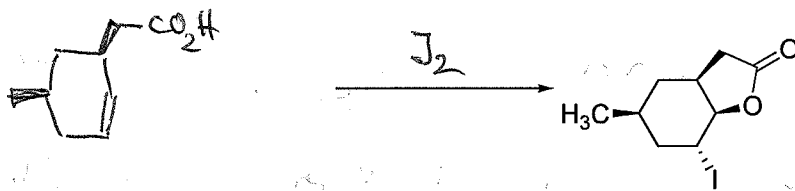
Wie können Sie die folgenden Verbindungen aus einer nichthalogenierten Verbindung einfach darstellen? Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie

je 2P
fehlt Edukt OP

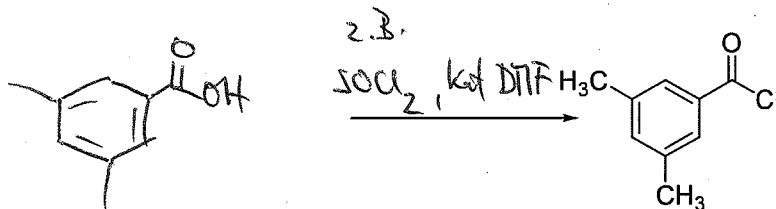
a)



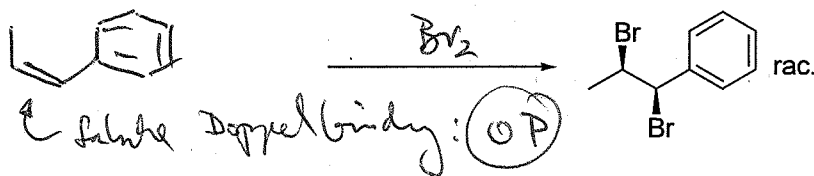
b)



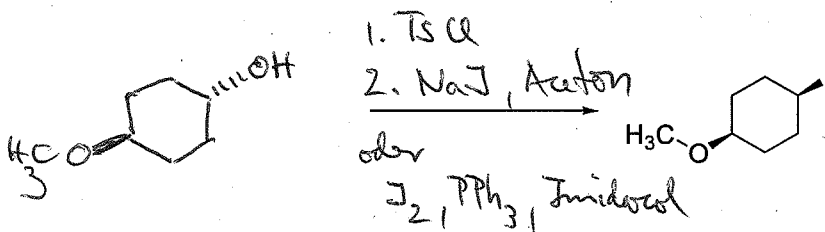
c)



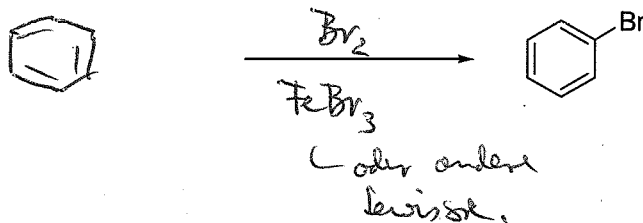
d)



e)



f)



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

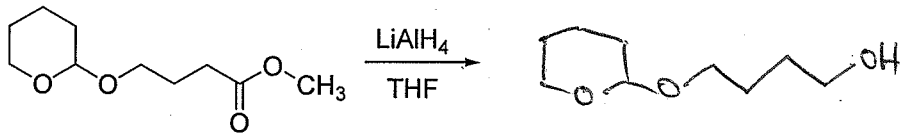
Aufgabe 6

insgesamt 16 Punkte

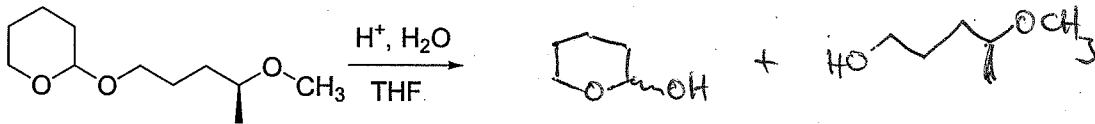
Ergänzen Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an

je 2P

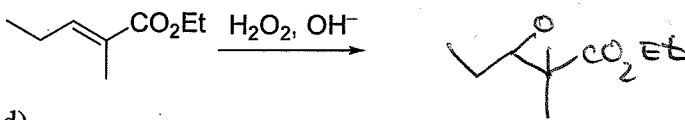
a)



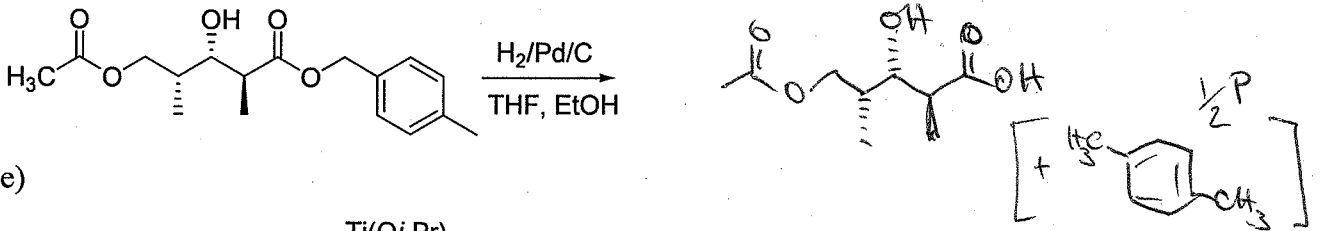
b)



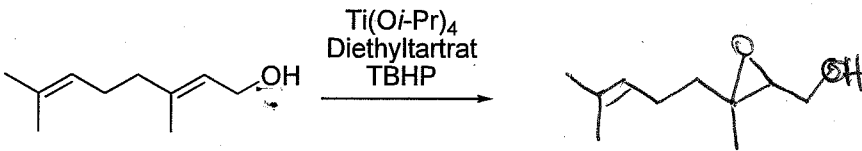
c)



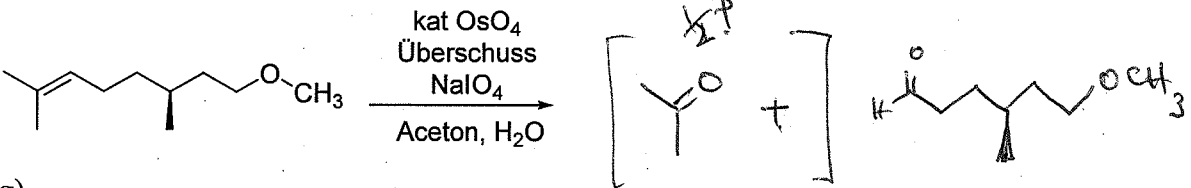
d)



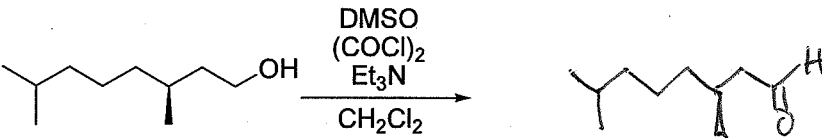
e)



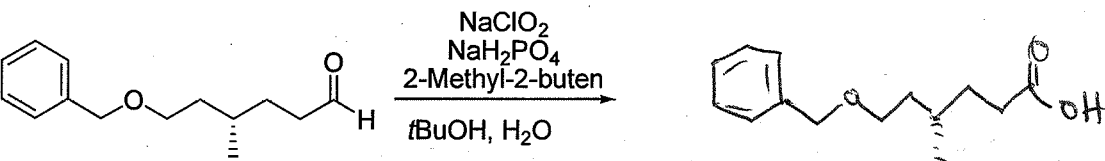
f)



g)



h)

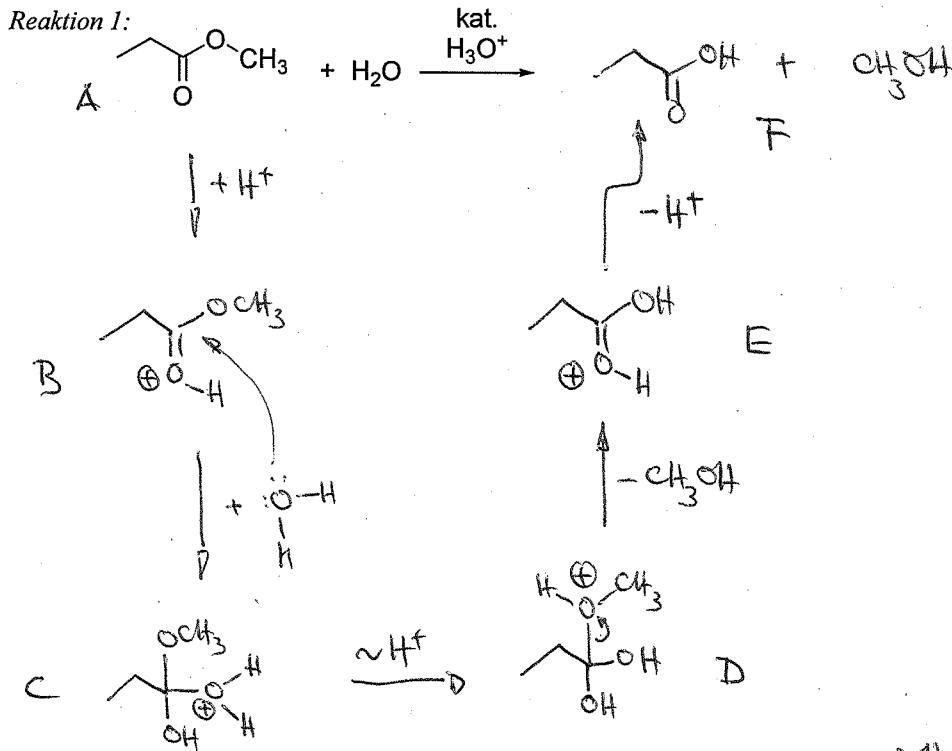


Aufgabe 7

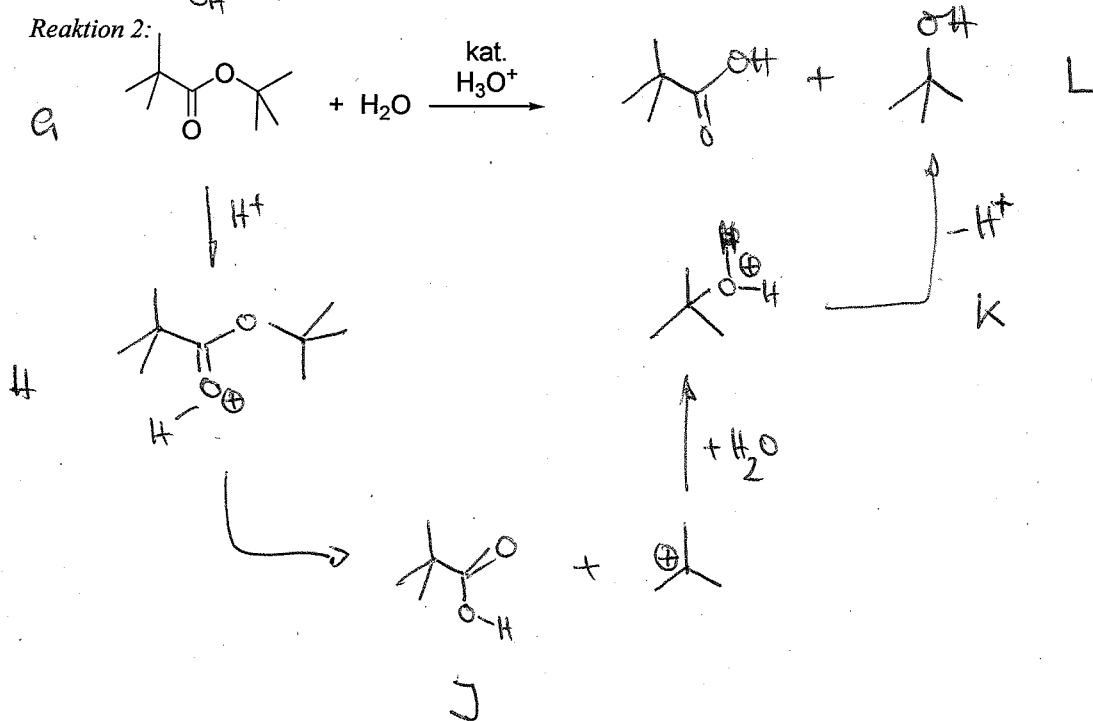
insgesamt 20 Punkte

a) Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Reaktionen an und formulieren sie jeweils den *vollständigen* Mechanismus. 10 Punkte

Reaktion 1:



Reaktion 2:

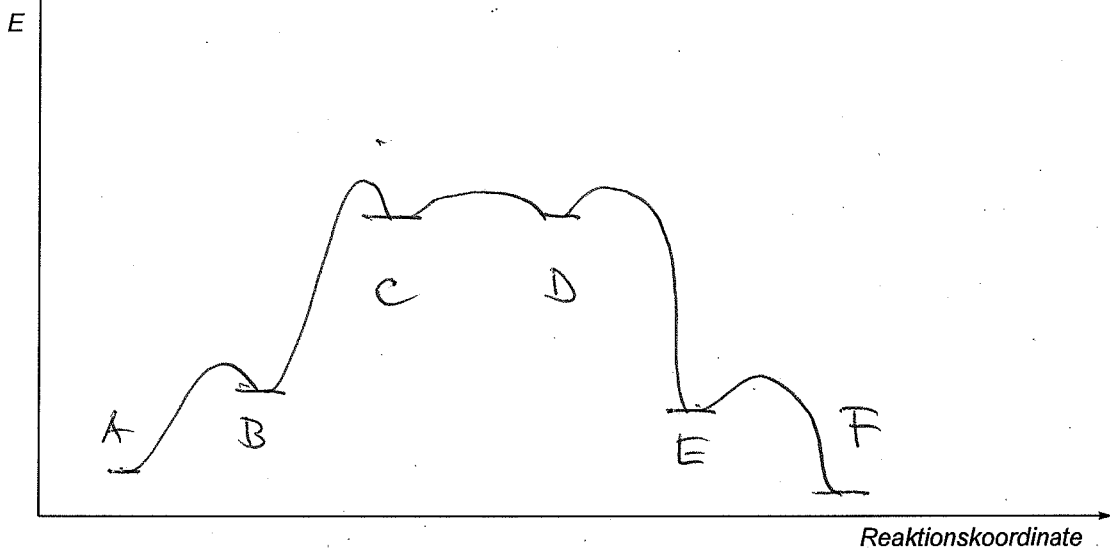


b) Zeichnen Sie die Energieprofile der beiden Reaktionen. Ordnen Sie die Intermediate aus Teil a) den korrekten Punkten auf der Reaktionskoordinate zu. *Kennzeichnen Sie dazu die Intermediate jeweils mit Großbuchstaben.*

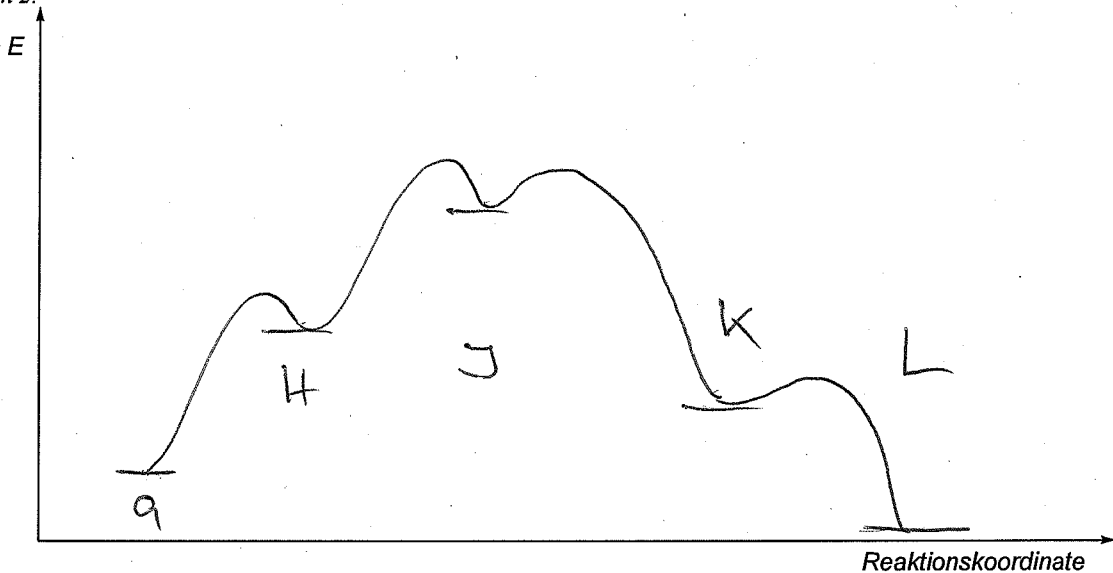
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:
 Aufgabe 7 b). Fortsetzung.

8 Punkte

Reaktion 1:



Reaktion 2:



c) Begründen Sie kurz warum die Reaktionen nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen.

2 Punkte

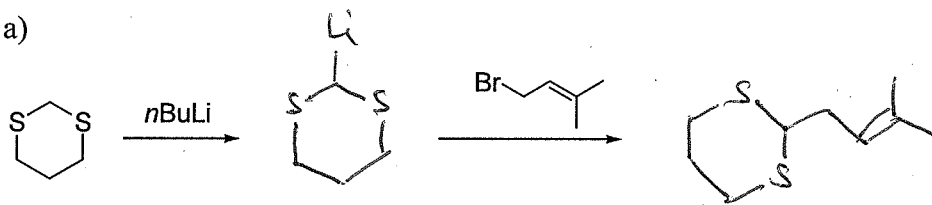
Im ~~zu~~ Reaktion 2 ist der nucleophile Angriff auf die Carbonylgruppe sterisch gehindert und daher langsam. Zugleich kann durch Abspaltung der neutralen Carbonsäure (= sehr gute Abgangsgruppe) ein stabilisiertes tertiäres Kation gebildet werden.
 Im Gegensatz dazu ist in Reaktion 1 die Carbonylgruppe frei zugänglich und v.a. ist das Methylkation zu instabil um abgespalten zu werden.

Aufgabe 8

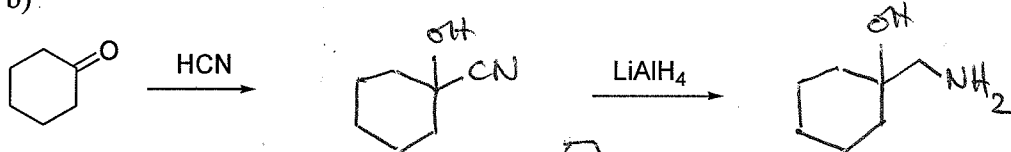
insgesamt 36 Punkte

Geben Sie jeweils die Haupt- und Zwischenprodukte der folgenden Umsetzungen an.

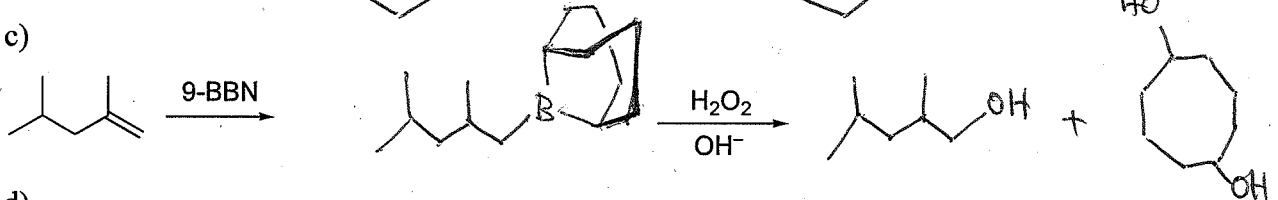
a)



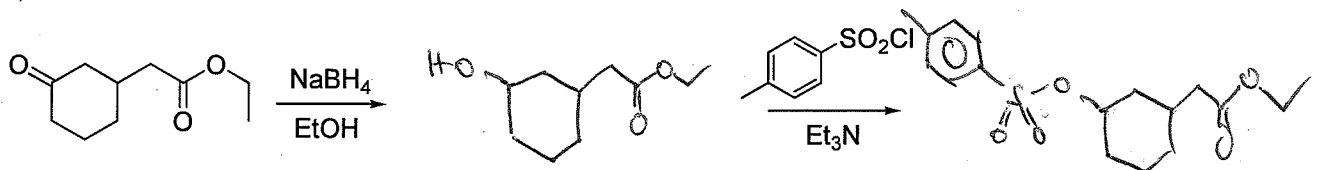
b)



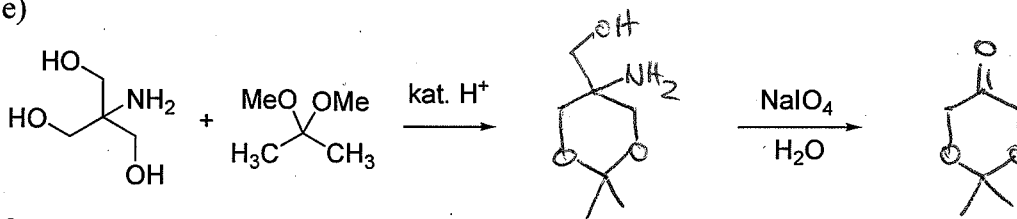
c)



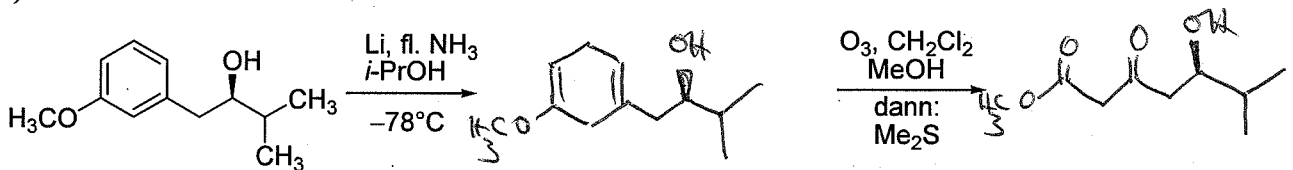
d)



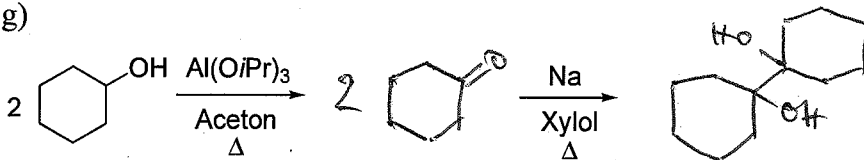
e)



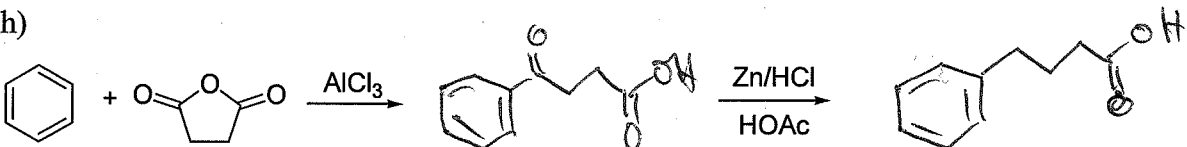
f)



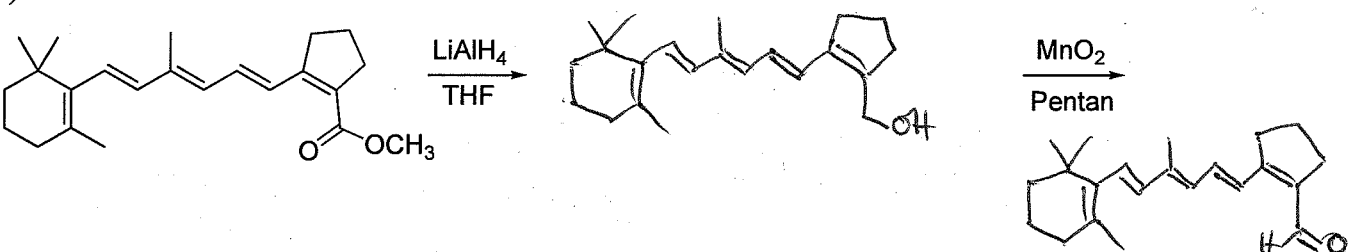
g)



h)



i)



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

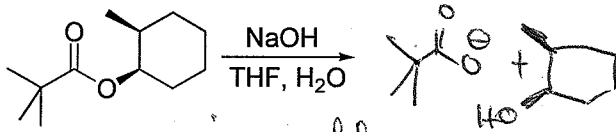
Aufgabe 9

insgesamt 30 Punkte

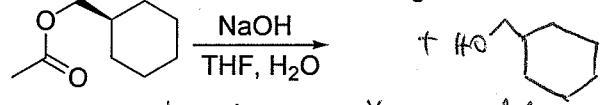
Geben Sie bei den folgenden Paaren von Reaktionen jeweils das Produkt an. Welche Reaktion verläuft jeweils schneller? Begründen Sie Ihre Antwort kurz.

Reaktionen 2P
Zuordnung 1P
Begründung 3P

a)

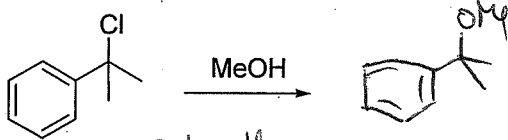


langsam, weil sowohl die α -Substitution als auch die Verzweigung des Alkoxids die sterische Hinderung erhöhen.



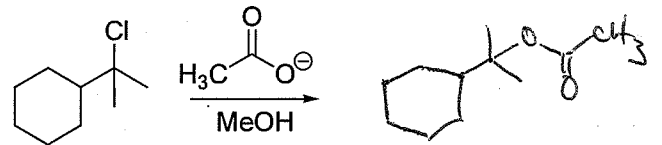
schneller, weil sterisch weniger gehindert.

b)

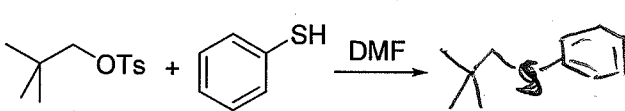


Schneller

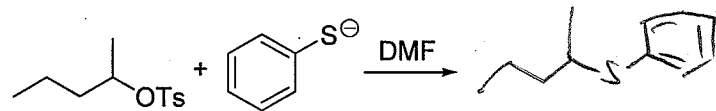
Die Reaktion verläuft über S_N1 . In benzylicher Position ist das Kation besser stabilisiert und wird schneller gebildet. Acetat fängt das Kation schneller als MeOH ab, aber es hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.



c)



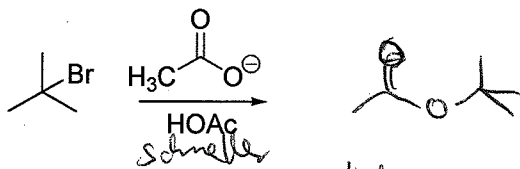
langsam



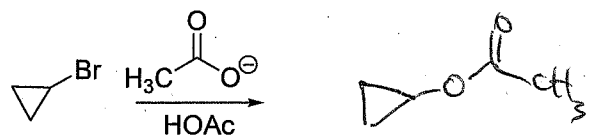
schneller

Sterische Hinderung (Neopentylsterik) des Elektrophils verlangsamt die S_N2 -Reaktion stark (obwohl es ein primäres Tosylat ist). Außerdem reagiert das geladene Nucleophil schneller als das ungeladene.

d)



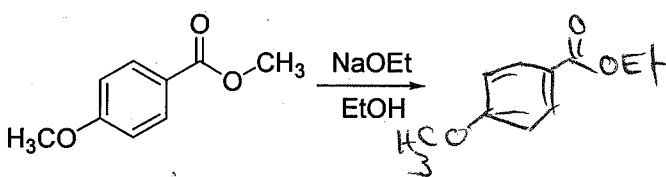
Schneller



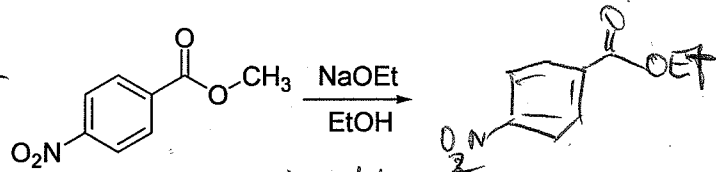
sehr langsam

Polar, protisches Lösungsmittel ermöglicht schnelle Bildung des tertiären Kations. Das Cyclopropylbromid reagiert nicht, weil die Winkelspannung sowohl den S_N1 -Mech. (Carbokation müsste planar sein) als auch den S_N2 -Mechanismus (trig. bipy Übergangszustand) unterdrückt.

e)



langsam



schnell

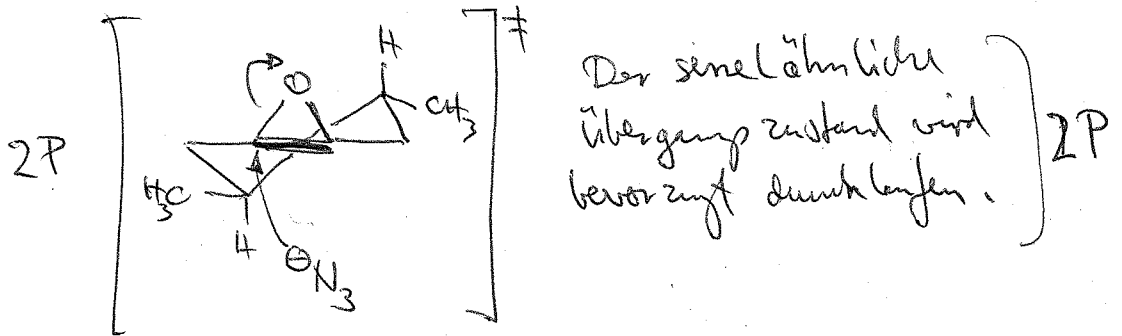
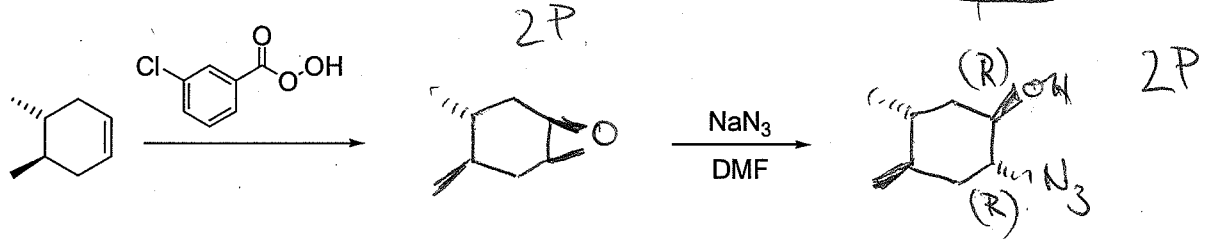
Der nucleophile Angriff des EtO^- auf die Carbonylgruppe ist geschwindigkeitsbestimmend und wird durch den elektronenziehenden (-M-Effekt) Effekt der Nitrogruppe beschleunigt, durch den elektronenliefernden (+M) Effekt der Methoxygruppe verlangsamt.

Aufgabe 10

insgesamt 18 Punkte

a) Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie.

Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der letzten Reaktion deren stereochemischen Verlauf und begründen Sie kurz.



b) Wie viele Produkte werden in a) insgesamt gebildet, um welche Form der Isomerie handelt es sich? Benennen Sie alle neu gebildeten Stereozentren nach der CIP-Konvention. 2 Punkte

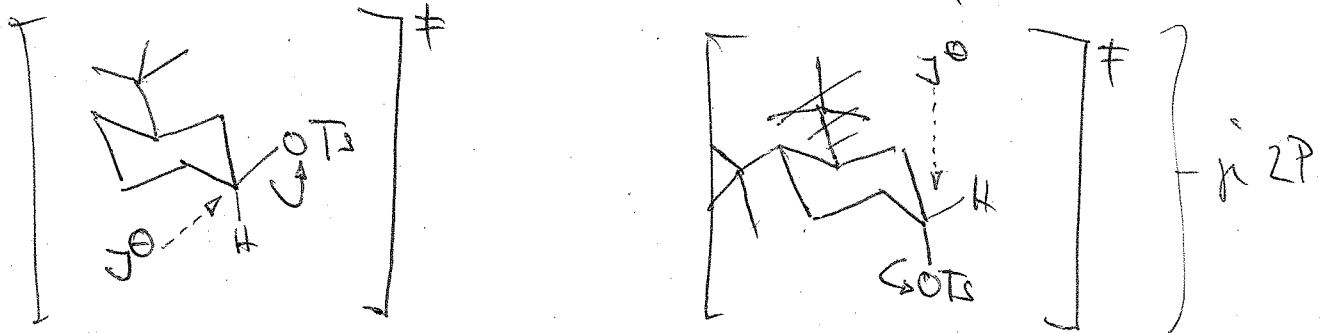
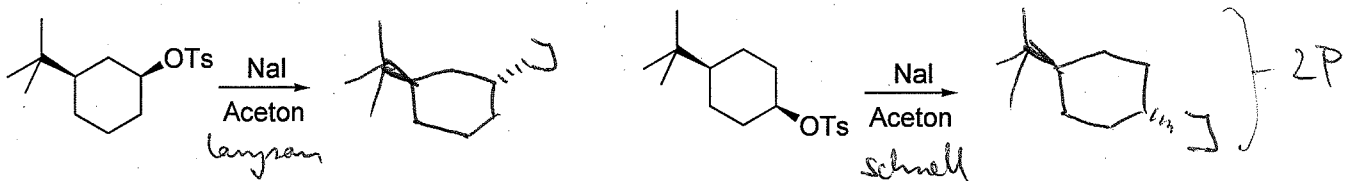
Ein Produkt [Das Edukt ist chiral, aber C₂-symmetrisch. Unabhängig von welcher Seite Epoxidiert wird, wird denselbe Produkt gebildet, das stereospezifisch (s.o.) geöffnet wird]

(1P)

c) Geben Sie für beide folgenden Reaktionen das Produkt an und beachten Sie die Stereochemie. Welche Reaktion verläuft schneller? Begründen Sie ggf. durch geeignete

Räumliche Darstellungen der jeweiligen Übergangszustände.

8 Punkte



Annäherung des Nucleophils durch 1,3-diaxiale Wechselwirkung gehindert.

Nucleophil sterisch weniger stark gehindert.

Begründung und Ordnung 2P

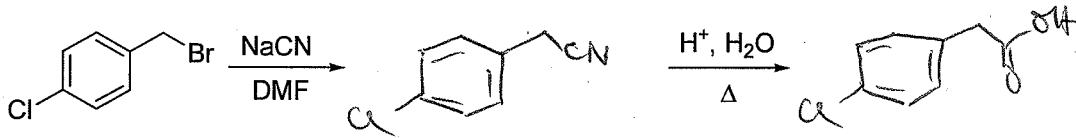
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 11

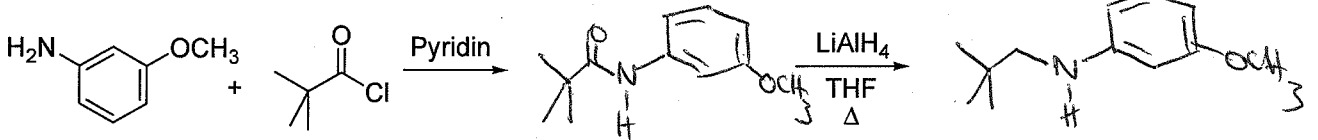
insgesamt 24 Punkte

Geben Sie jeweils die Haupt- und Zwischenprodukte der folgenden Umsetzungen an.

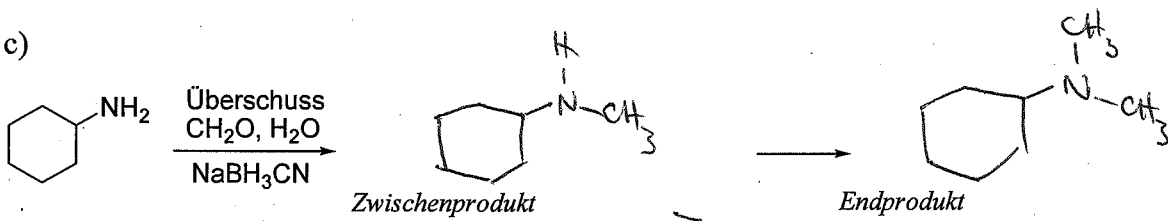
a)



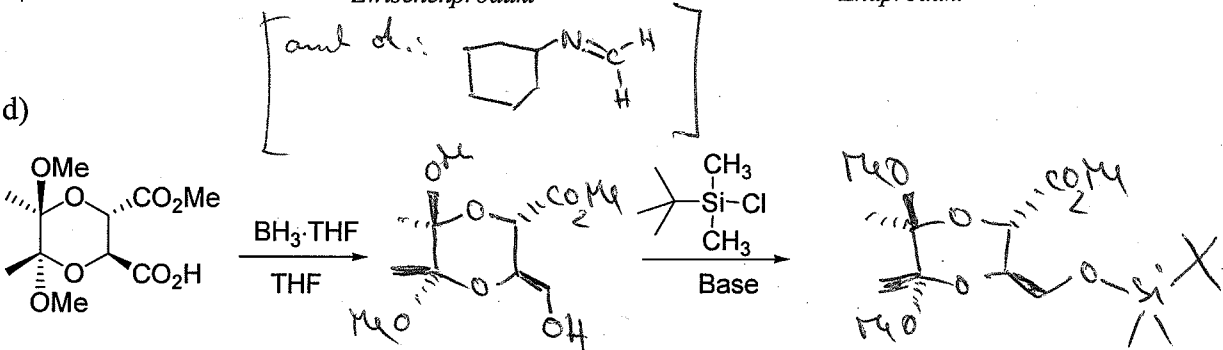
b)



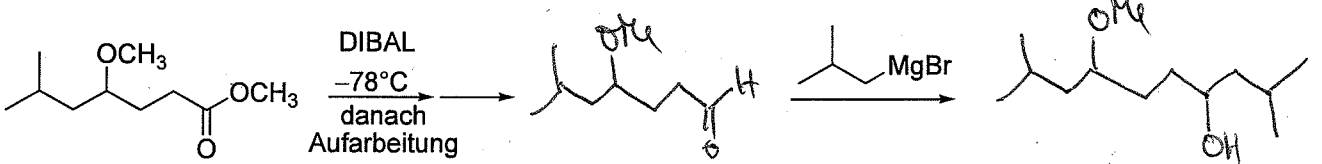
c)



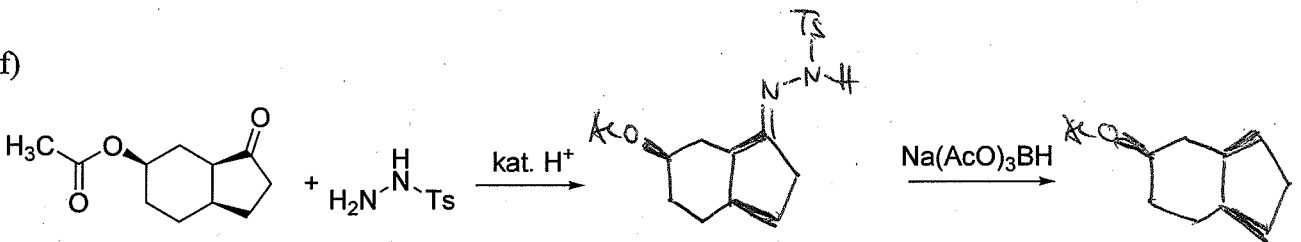
d)



e)



f)

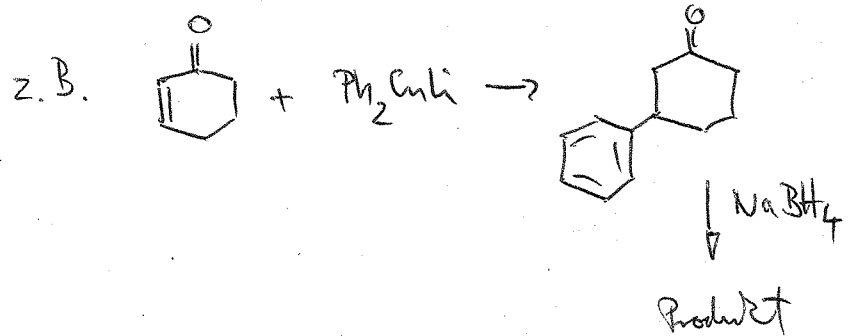
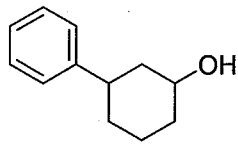


Aufgabe 12

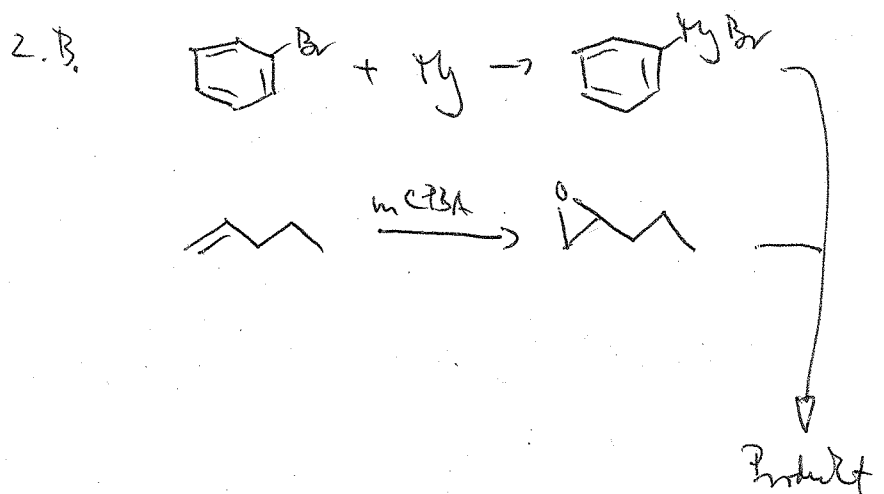
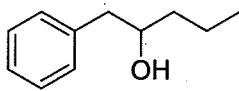
insgesamt 8 Punkte

Entwerfen Sie geeignete Synthesen für die folgenden Verbindungen, wobei Ihr Ausgangsmaterial einfacher als Ihr Produkt sein muss. Geben Sie die Zwischenstufen und Reagenzien an (keine Mechanismen!) Jeweils zwei bis drei Stufen.

a)



b)



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 13

8 Punkte

Geben Sie das Zwischen- und Endprodukt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der zweiten Reaktion.

