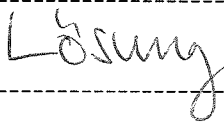


| Mat.Nr. | Punkte [%] | Note |
|---------|------------|------|
| *****59 | 14,5       | 5,0  |
| *****88 | 84,75      | 1,7  |
| *****38 | 84,25      | 2,0  |
| *****66 | 7,5        | 5,0  |
| *****95 | 67,25      | 3,0  |
| *****54 | 57,5       | 3,7  |
| *****14 | 62         | 3,3  |
| *****72 | 74,5       | 2,3  |
| *****42 | 65,75      | 3,0  |
| *****32 | 65,25      | 3,0  |
| *****20 | 8          | 5,0  |

Sie können die Klausur am Montag,  
06.03., um 14:00 Uhr im  
Seminarraum 23.01, Takustr. 3  
einsehen.

|   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |                   |    |    |  |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|-------------------|----|----|--|
| <b>Institut für Chemie und Biochemie</b>    |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |                   |    |    |  |
| <b>der Freien Universität Berlin</b>        |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |                   |    |    |  |
| Organische Chemie III                       |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    | Datum: 02.03.2017 |    |    |  |
| Verfasser <i>Author</i> : C. C. Tzschucke   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    | Date:             |    |    |  |
| Höchstpunktzahl / <i>Max. of points</i> 200 |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |                   |    |    |  |
| Mindestpunktzahl / <i>Min of points</i> 100 |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |                   |    |    |  |
| Seite/Assistent                             | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14                | 15 | 16 |  |
| Punkte                                      |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |                   |    |    |  |
| Summe:                                      |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |                   |    |    |  |

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:  
*Please fill out the following form:*

|   |   |
|---|---|
| Nachname:<br><i>Last name:</i> +-----+<br>Vorname:<br><i>First name:</i> +-----+<br>Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+ |  |
|---|---|

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:  
*Please observe the following points:*

- 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

15 Punkte

a) Geben sie für die folgenden Bindungen jeweils Bindungsenergie und Bindungslänge an.

Einheiten nicht vergessen!

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

C-C  $84 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$   $1.54 \text{ \AA}$

C-O  $88 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$   $1.43 \text{ \AA}$

je Wert 1 P

C-H  $98 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$   $1.09 \text{ \AA}$

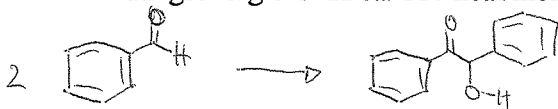
C=O  $177 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$   $1.21 \text{ \AA}$

b) Schätzen Sie die Reaktionsenthalpie der Benzoinkondensation von Benzaldehyd ab. Zeigen

Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!

5 P

Bindungsenergie O-H ca.  $110 \text{ kcal/mol}$



$$\Delta H_R = \text{BDE}_{\text{gespalten}} - \text{BDE}_{\text{gebildet}}$$

$$= \text{BDE}_{\text{C-H}} + \text{BDE}_{\text{C=O}} - \text{BDE}_{\text{C-C}} - \text{BDE}_{\text{C-O}} - \text{BDE}_{\text{O-H}}$$

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

c) Welche der verwendeten Bindungsenergien weicht besonders stark von der tatsächlichen

Bindungsdissoziationsenergie ab? Warum?

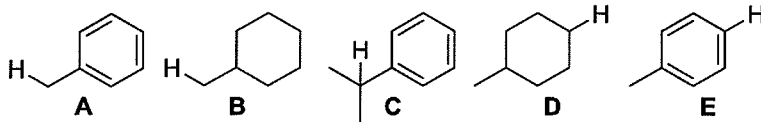
2 P

Die BDE der C-H Bindung weicht stark ab, weil der Richtwert sich auf aliphatische C-H-Bindungen bezieht. Die Aldehyd C-H-Bindung ist wesentlich schwächer.

### Aufgabe 2

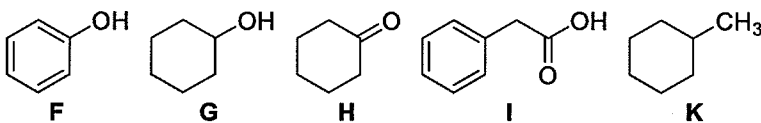
4 Punkte

a) Ordnen Sie die Strukturen A-E nach steigender Bindungsdissoziationsenergie der ausgezeichneten C-H-Bindung.



$$C < A < D < B < E$$

b) Ordnen Sie die Verbindungen F-K nach steigender Acidität.



$$K < H < A < F < J$$

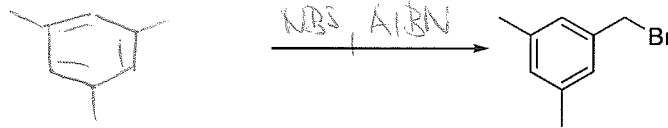
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

### Aufgabe 3

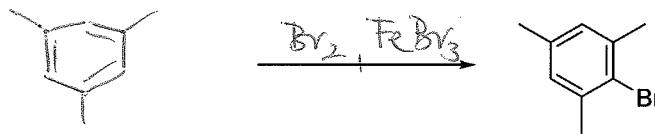
insgesamt 12 Punkte

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

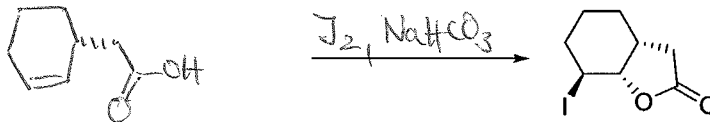
a) 2 Punkte



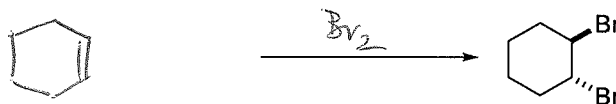
b) 2 Punkte



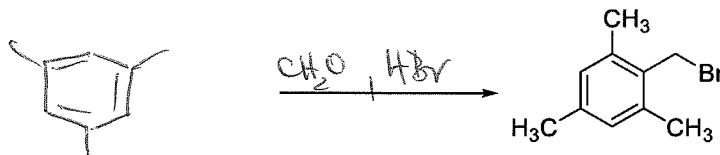
c) 2 Punkte



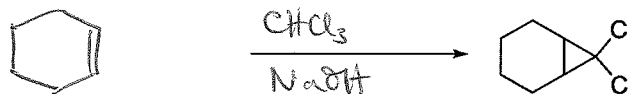
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte



f) 2 Punkte

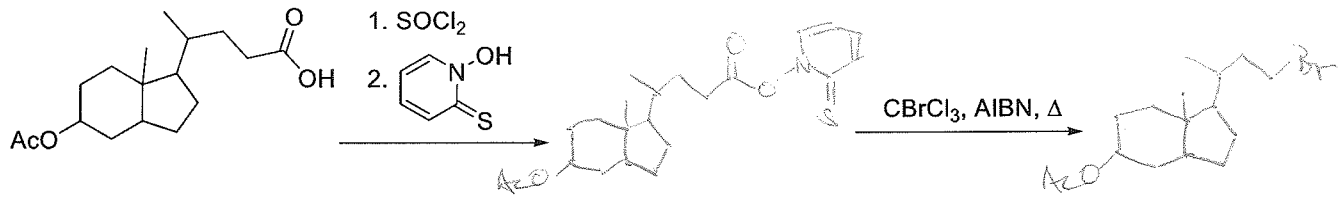


**Aufgabe 4**

**insgesamt 18 Punkte**

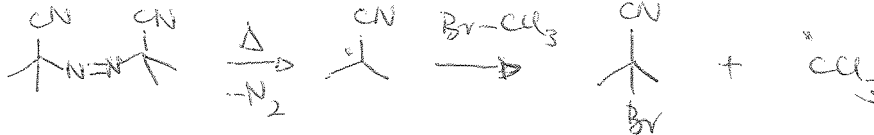
a) Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an.

**3 Punkte**

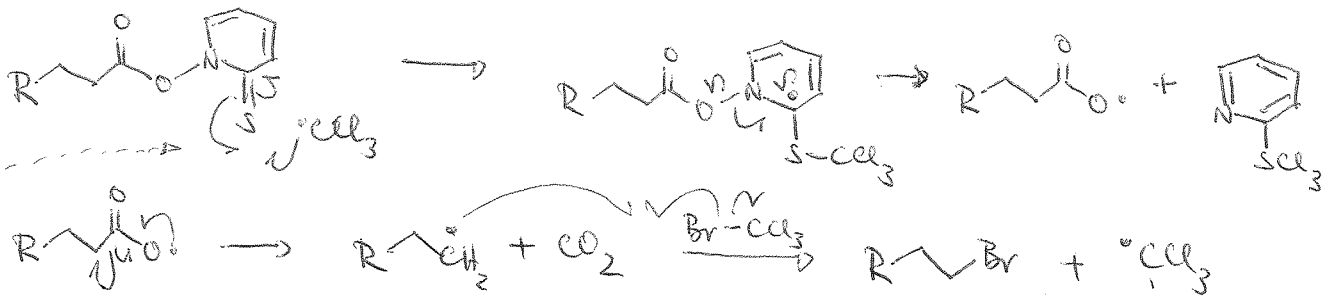


b) Formulieren sie für den letzten Reaktionsschritt den *vollständigen* Mechanismus. 14 Punkte

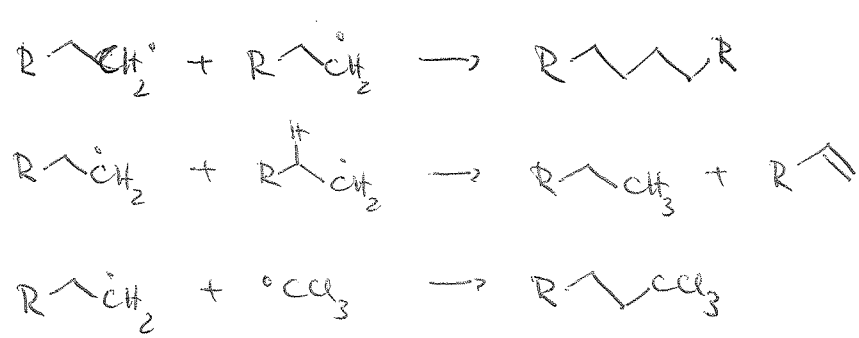
Start:



Kette:



Abbruchreaktionen  
z.B.:



c) Wie heißt diese Reaktionssequenz?

**1 Punkt**

*Barton-Decarboxylierung*

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

**Aufgabe 5**

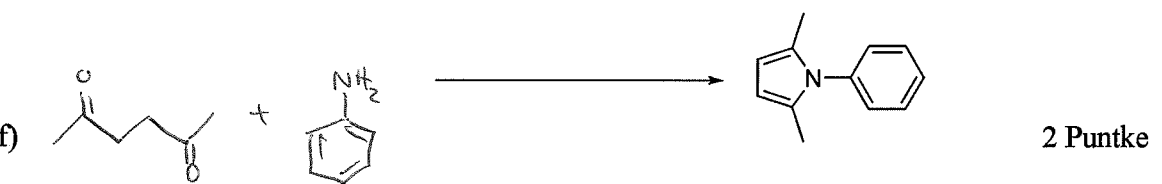
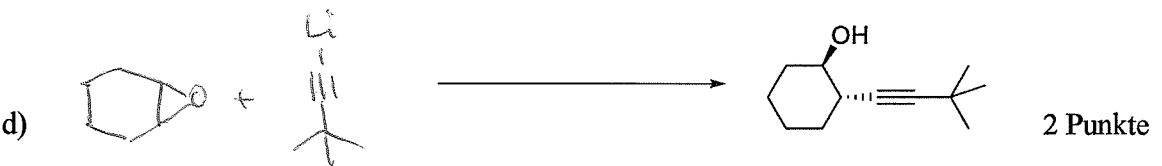
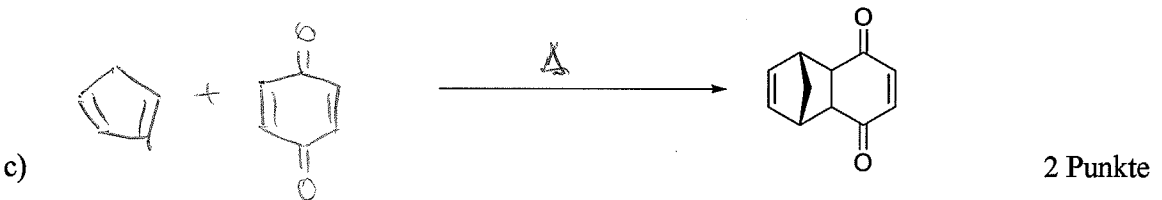
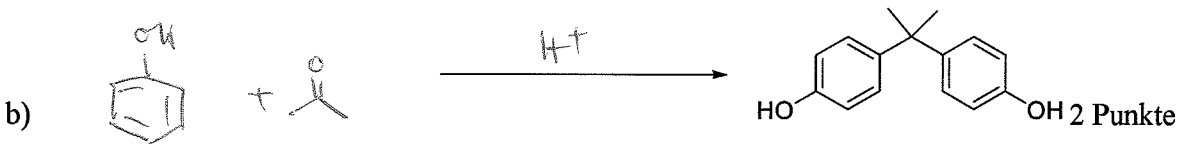
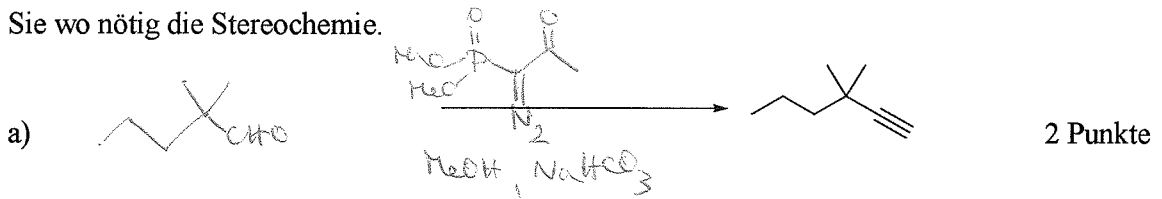
**insgesamt 12 Punkte**

Geben Sie für die folgenden Verbindungen geeignete einstufige Darstellungsverfahren an

(keine reine Umwandlung funktioneller Gruppen!). Ergänzen Sie in den folgenden

Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten

Sie wo nötig die Stereochemie.

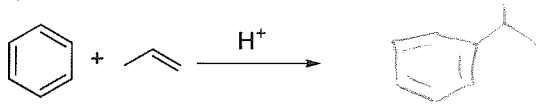


**Aufgabe 6**

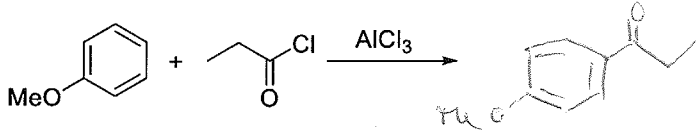
insgesamt 10 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

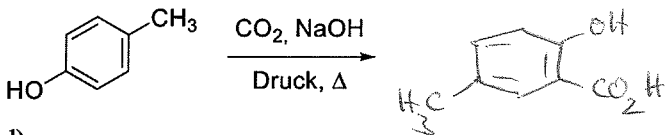
a) 1 Punkt



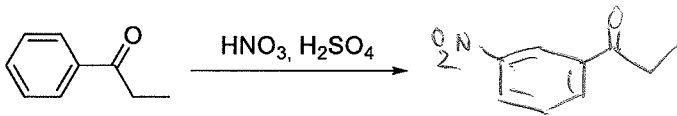
b) 1 Punkt



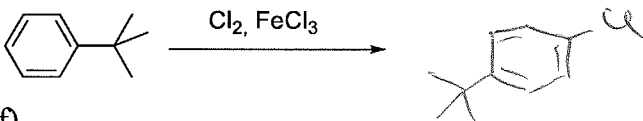
c) 1 Punkt



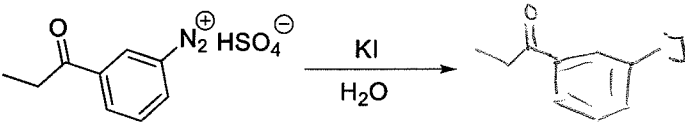
d) 1 Punkt



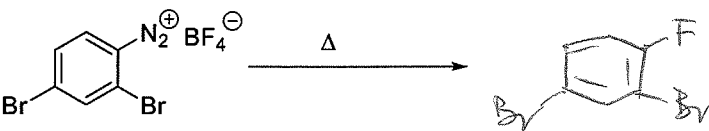
e) 1 Punkt



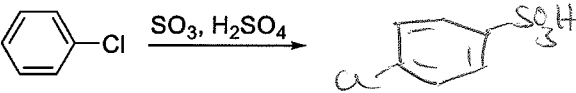
f) 1 Punkt



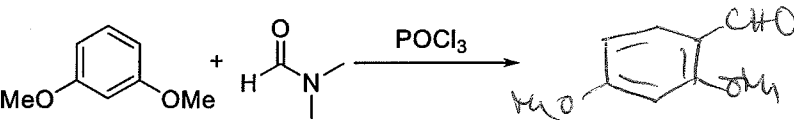
g) 1 Punkt



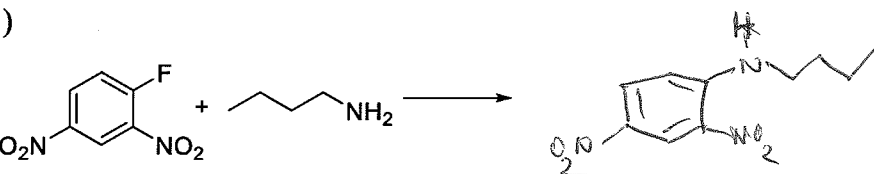
h) 1 Punkt



i) 1 Punkt



j) 1 Punkt



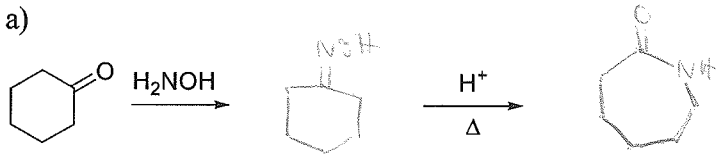
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

### Aufgabe 7

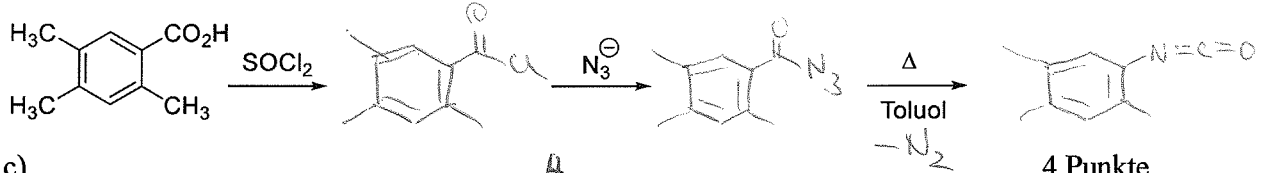
insgesamt 30 Punkte

Geben Sie jeweils fehlende Zwischen- und Endprodukte der folgenden Umsetzungen an.

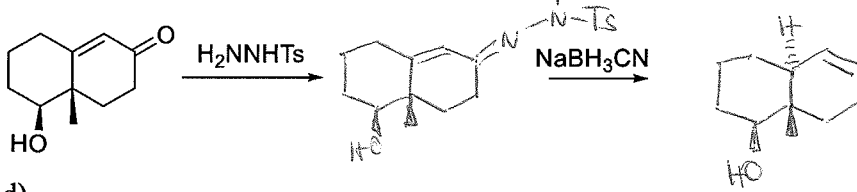
a) 4 Punkte



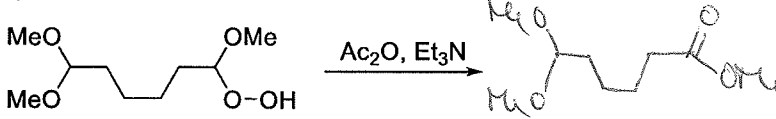
b) 4 Punkte



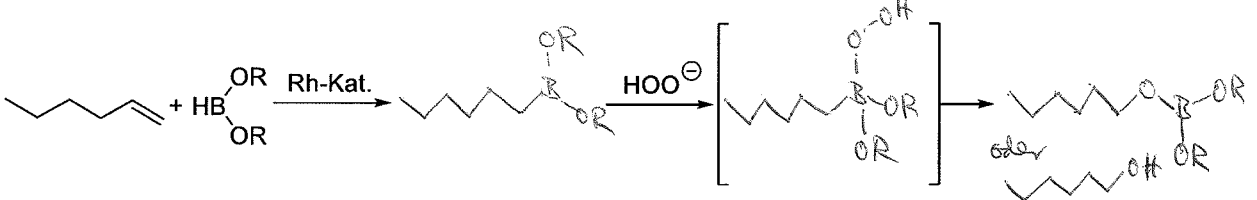
c) 4 Punkte



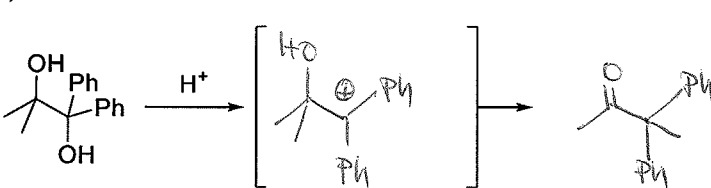
d) 2 Punkte



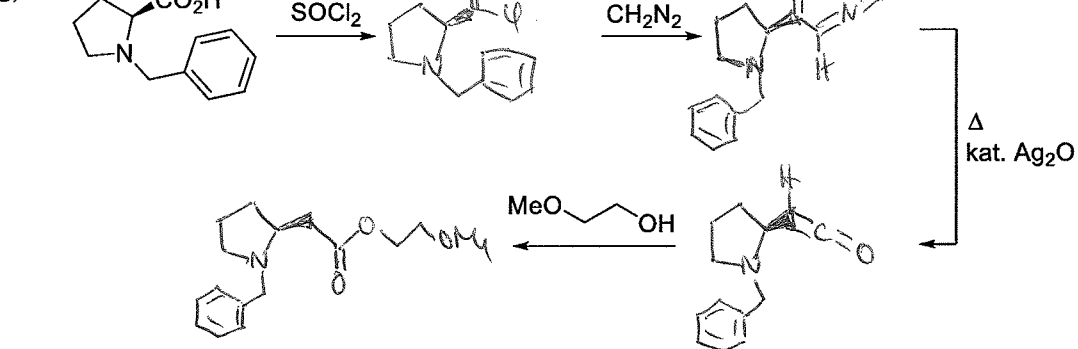
e) 4 Punkte



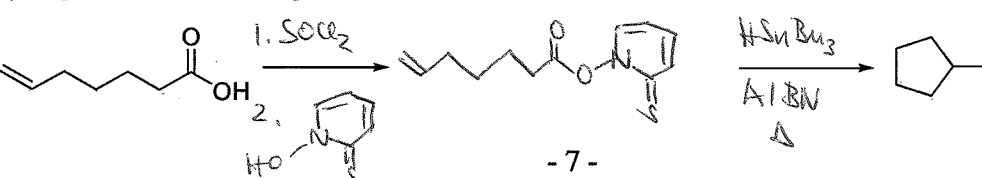
f) 2 Punkte



g) 6 Punkte



h) Ergänzen Sie die Reagenzien 4 Punkte



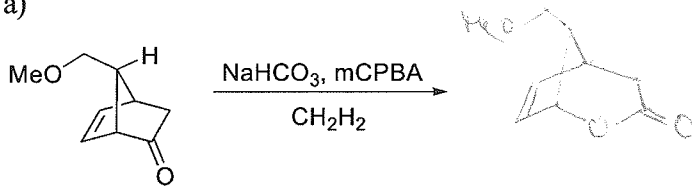


**Aufgabe 8**

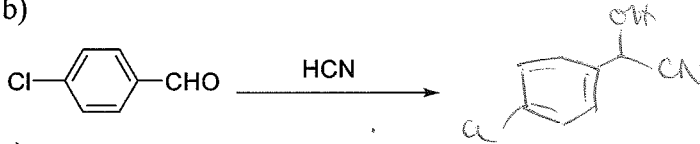
insgesamt 20 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

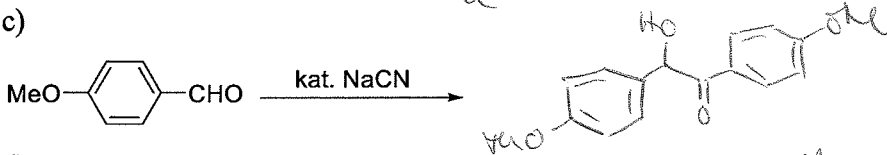
a) 2 Punkte



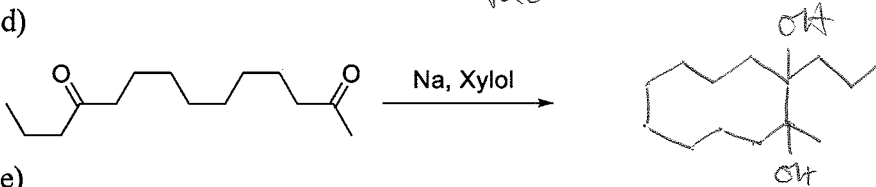
b) 2 Punkte



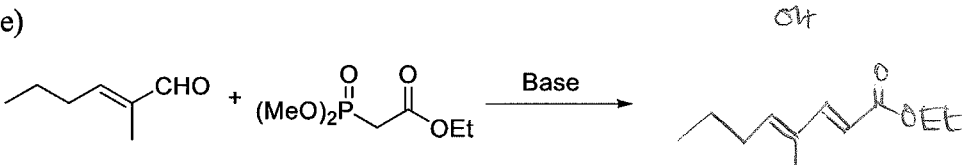
c) 2 Punkte



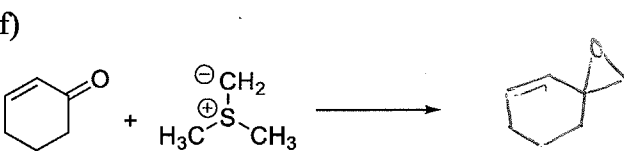
d) 2 Punkte



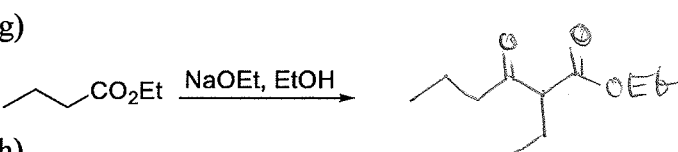
e) 2 Punkte



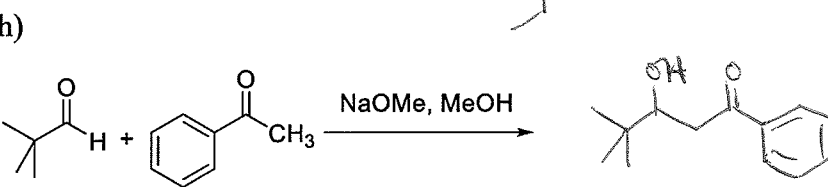
f) 2 Punkte



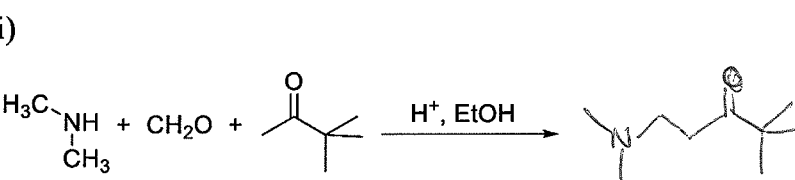
g) 2 Punkte



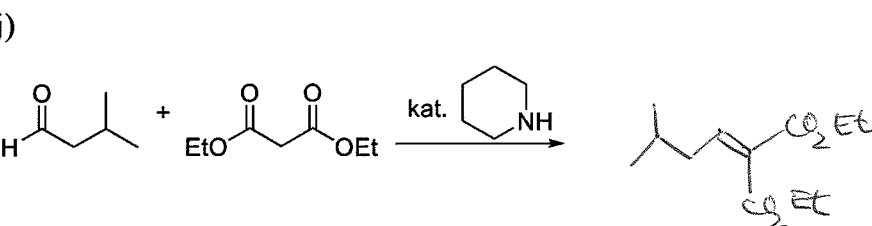
h) 2 Punkte



i) 2 Punkte



j) 2 Punkte

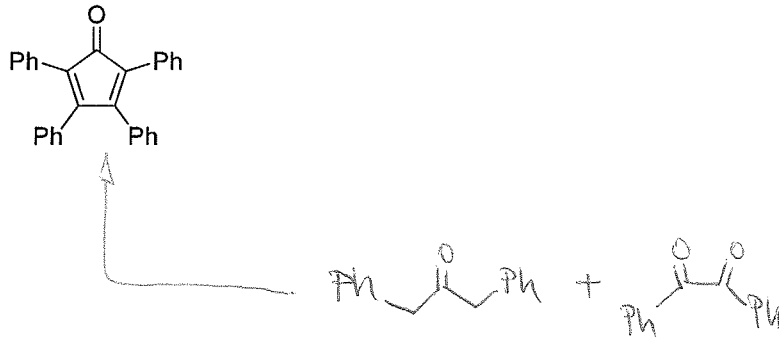


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

**Aufgabe 9**

**4 Punkte**

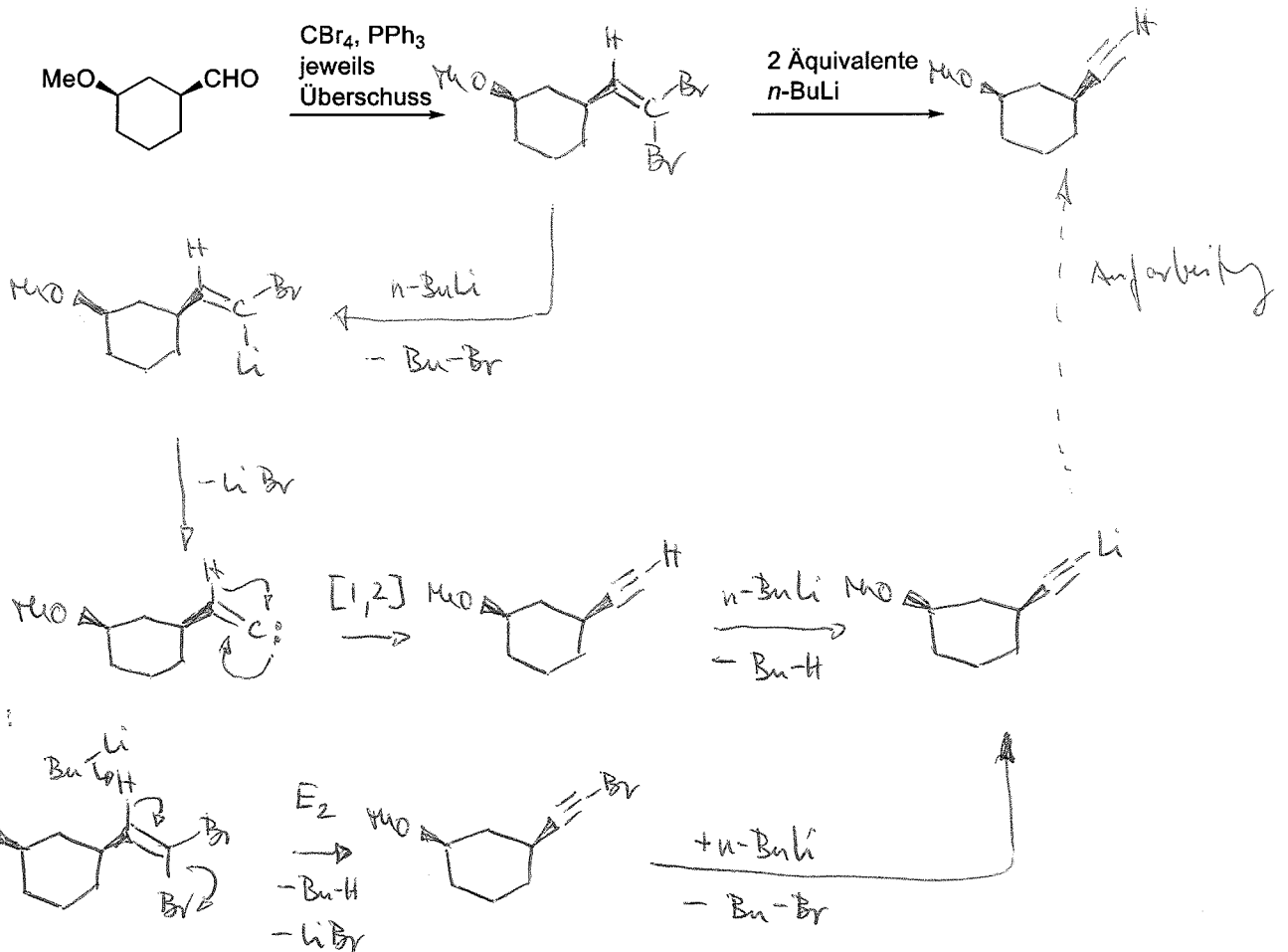
Wie können Sie das gezeigte Cyclopentadienon darstellen? Die beide Edukte haben zwar das gleiche Molekulargewicht nicht jedoch die selbe Summenformel.



**Aufgabe 10**

**6 Punkte**

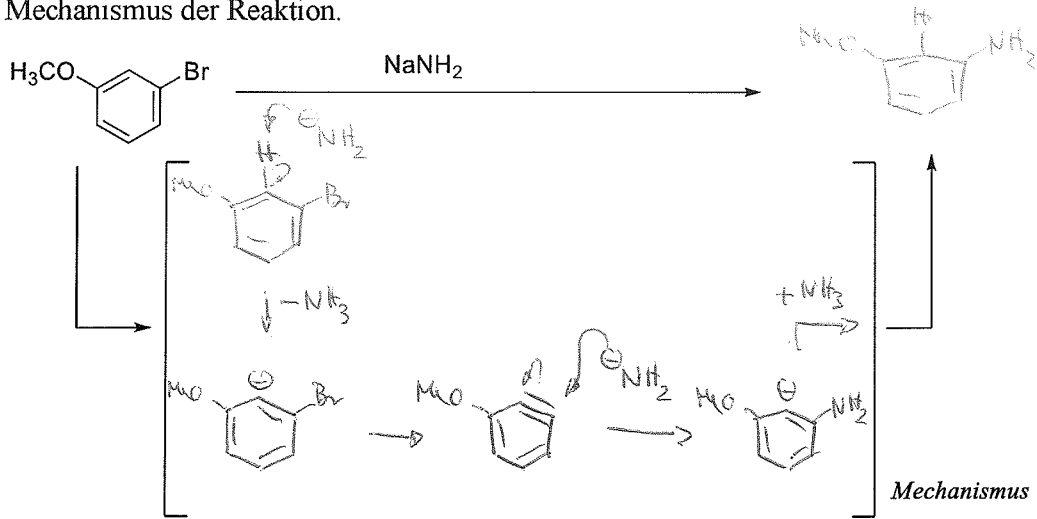
Ergänzen Sie das fehlende Zwischenprodukt und Endprodukt. Formulieren Sie den Mechanismus der zweiten Reaktion.



**Aufgabe 11**

**insgesamt 7 Punkte**

a) Geben Sie das Hauptprodukt der folgenden Umsetzung an. Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion.



b) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

1 Punkt

nukleophile aromatische Substitution

c) Wie wird der Mechanismus genannt?

1 Punkt

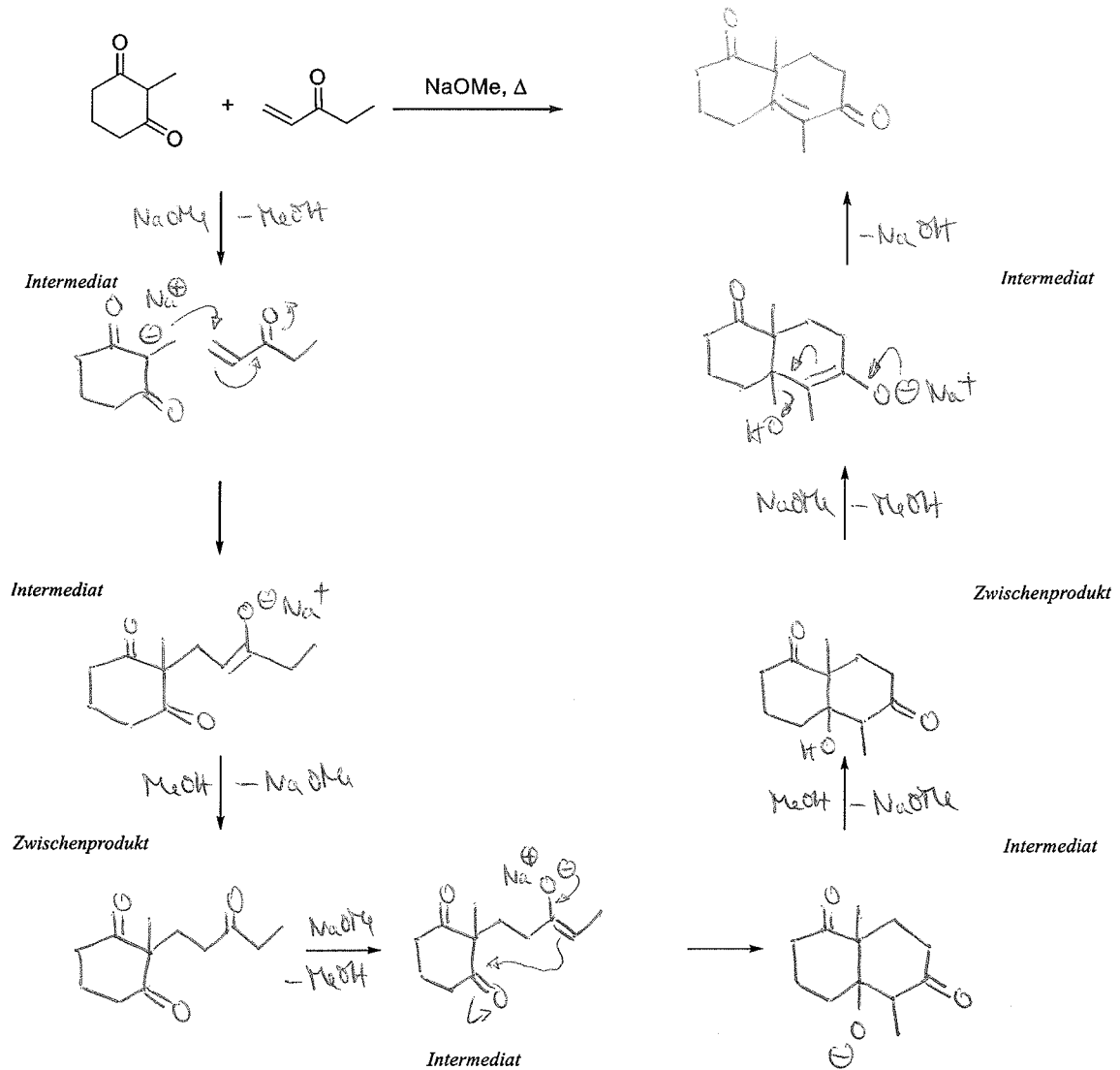
Arin-Mechanismus

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

**Aufgabe 12**

**8 Punkte**

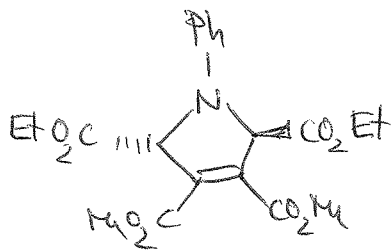
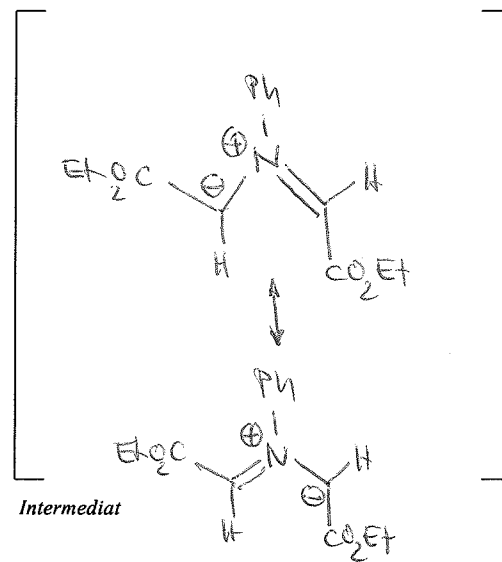
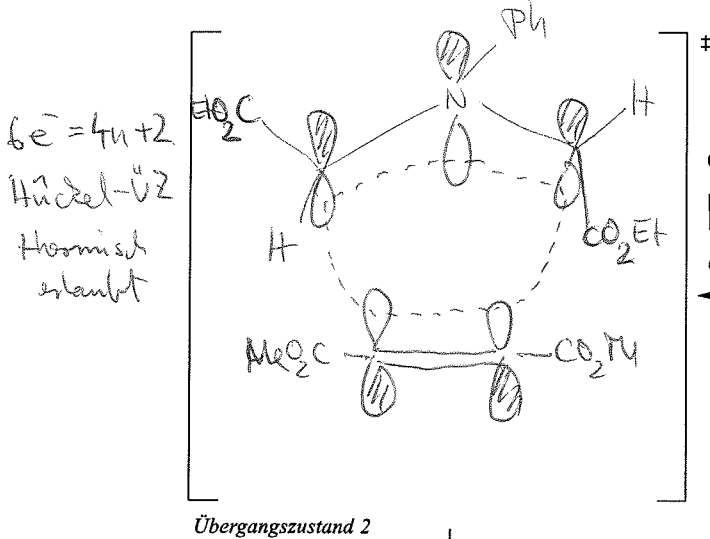
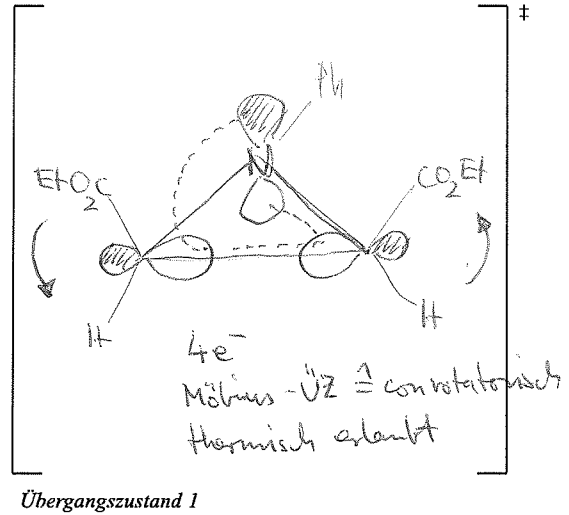
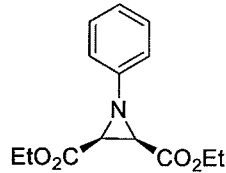
Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus (die Anzahl Intermediate bzw. Zwischenprodukte ist als Hilfestellung vorgegeben).



**Aufgabe 13**

**7 Punkte**

Im folgenden Reaktionsschema laufen zwei pericyclische Reaktionen ab. Ergänzen Sie die fehlenden Übergangszustände, das Intermediat und das Produkt. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie durch klare räumlicher Darstellungen und mithilfe einer einfachen Merkregel den stereochemischen Verlauf der Reaktionen.

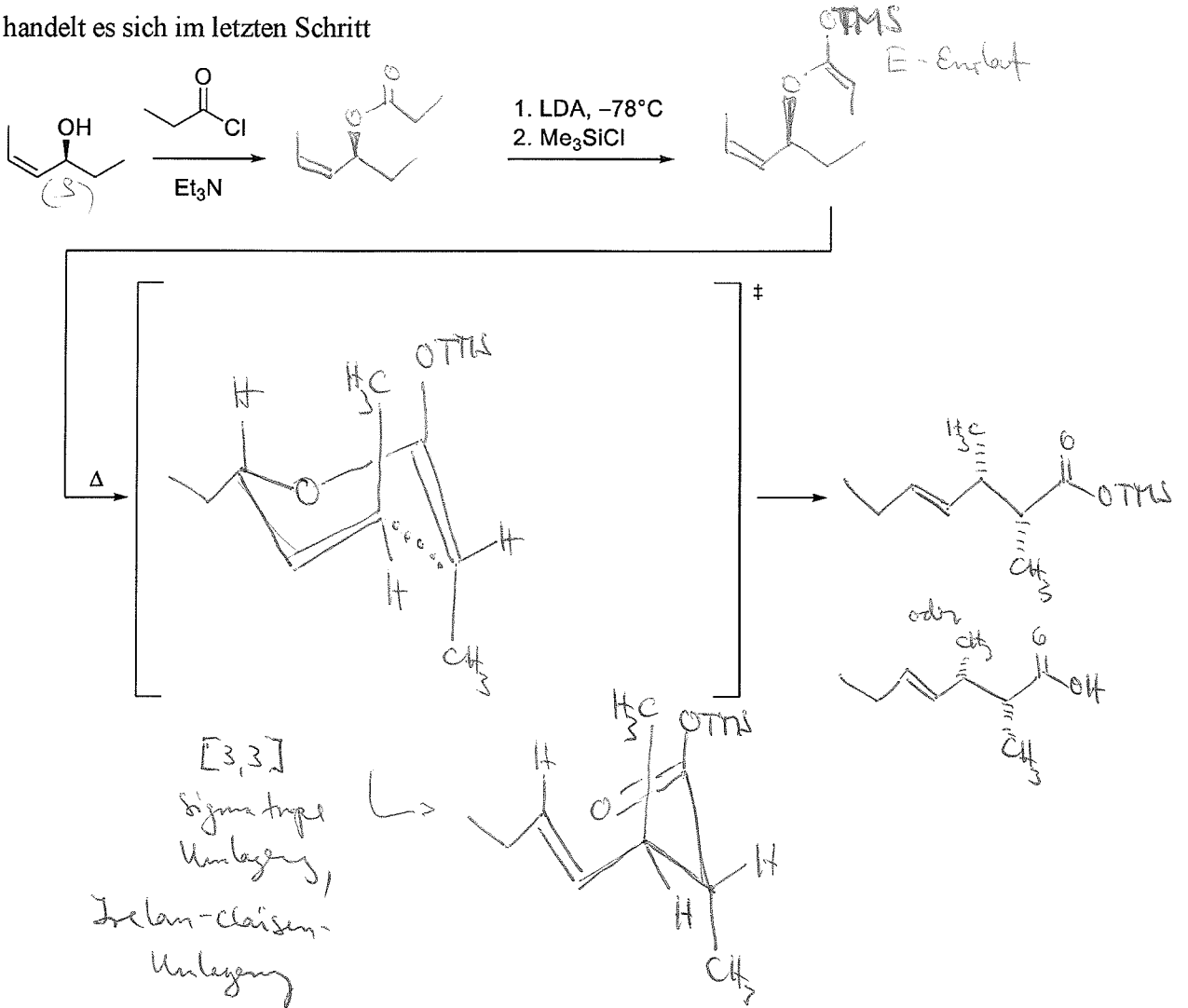


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

**Aufgabe 14**

**8 Punkte**

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. Um was für eine Reaktion handelt es sich im letzten Schritt



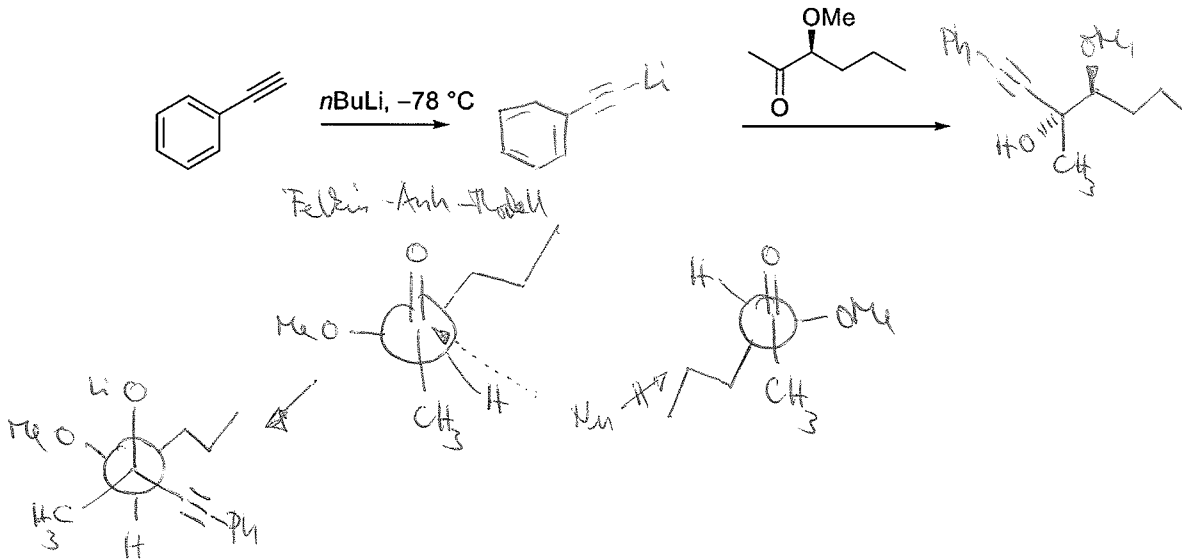
**Aufgabe 15**

**insgesamt 13 Punkte**

Was ist das Produkt der folgenden Reaktionen? Beachten Sie die Stereochemie. Geben Sie jeweils das fehlende Intermediat an. Begründen Sie mit Hilfe einer geeigneten Darstellung des Übergangszustands den stereochemischen Verlauf des jeweils zweiten Reaktionsschritts. Wie heißen die verwendete Modelle des Übergangszustands?

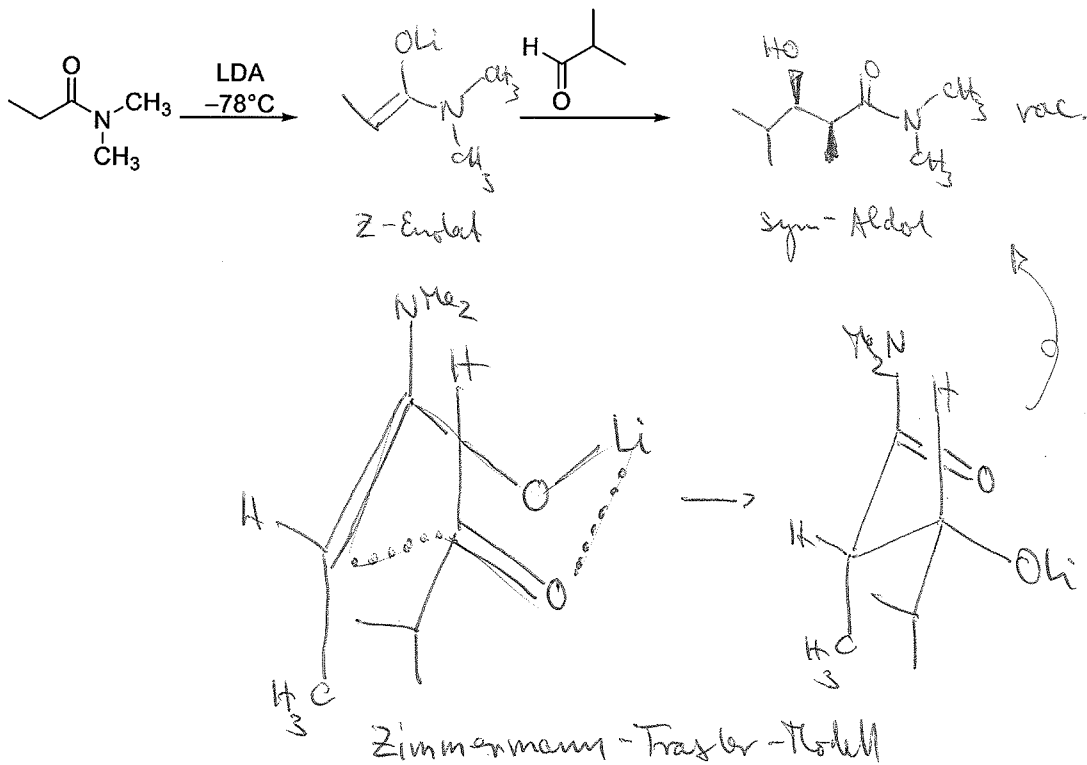
a)

6 Punkte



b)

7 Punkte

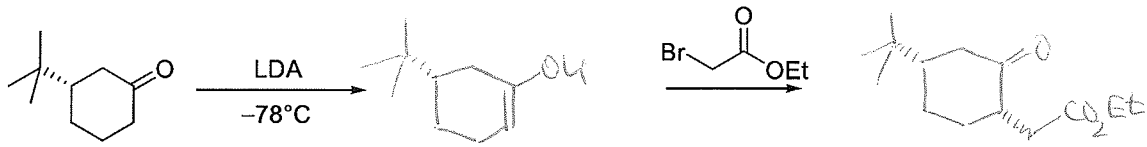


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

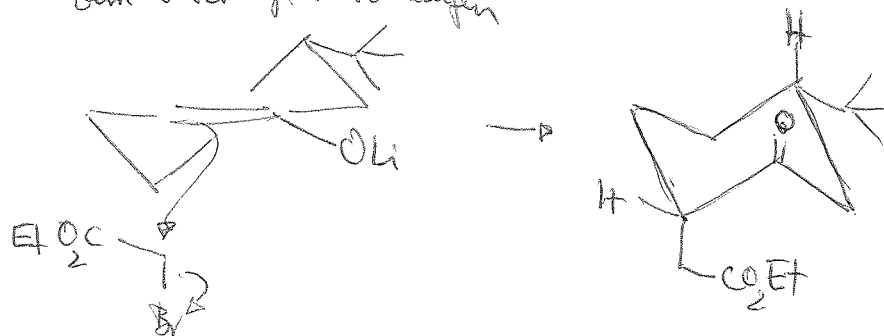
**Aufgabe 16**

**10 Punkte**

Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie den *regiochemischen* Verlauf des *ersten* Reaktionsschritts kurz. Begründen Sie den *stereochemischen* Verlauf des *letzten* Reaktionsschrittes durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands.



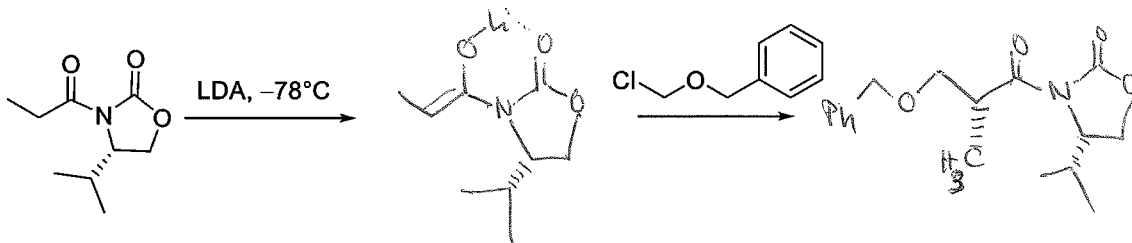
sehr ähnlicher Übergangszustand wird bevorzugt durchlaufen



**Aufgabe 17**

**4 Punkte**

Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie.



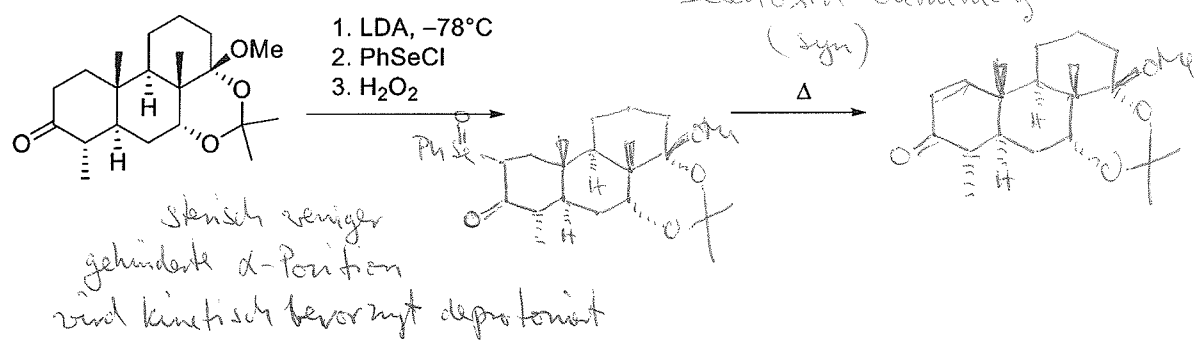


**Aufgabe 18**

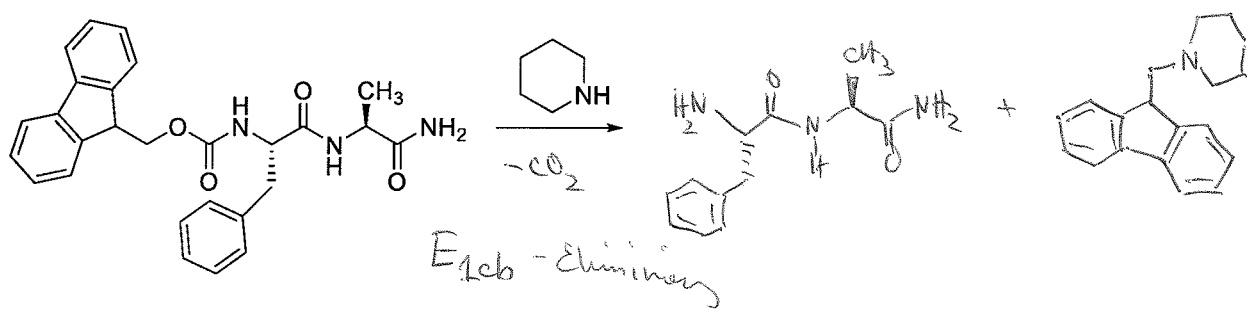
**insgesamt 12 Punkte**

Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionsfolgen an.  
Begründen Sie kurz die Regiochemie und nennen Sie den Mechanismus der Reaktion.

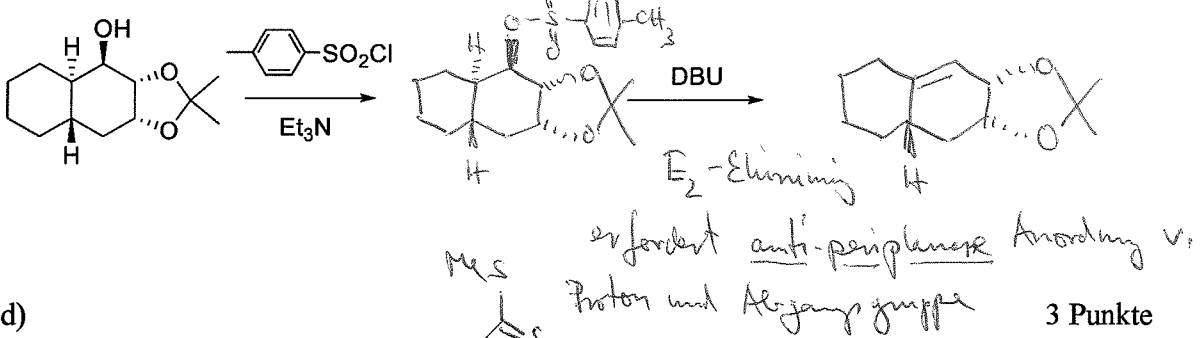
a) 4 Punkte



b) 2 Punkte



c) *Hinweis:* DBU ist eine nicht-nukleophile Base 3 Punkte



d) 3 Punkte

