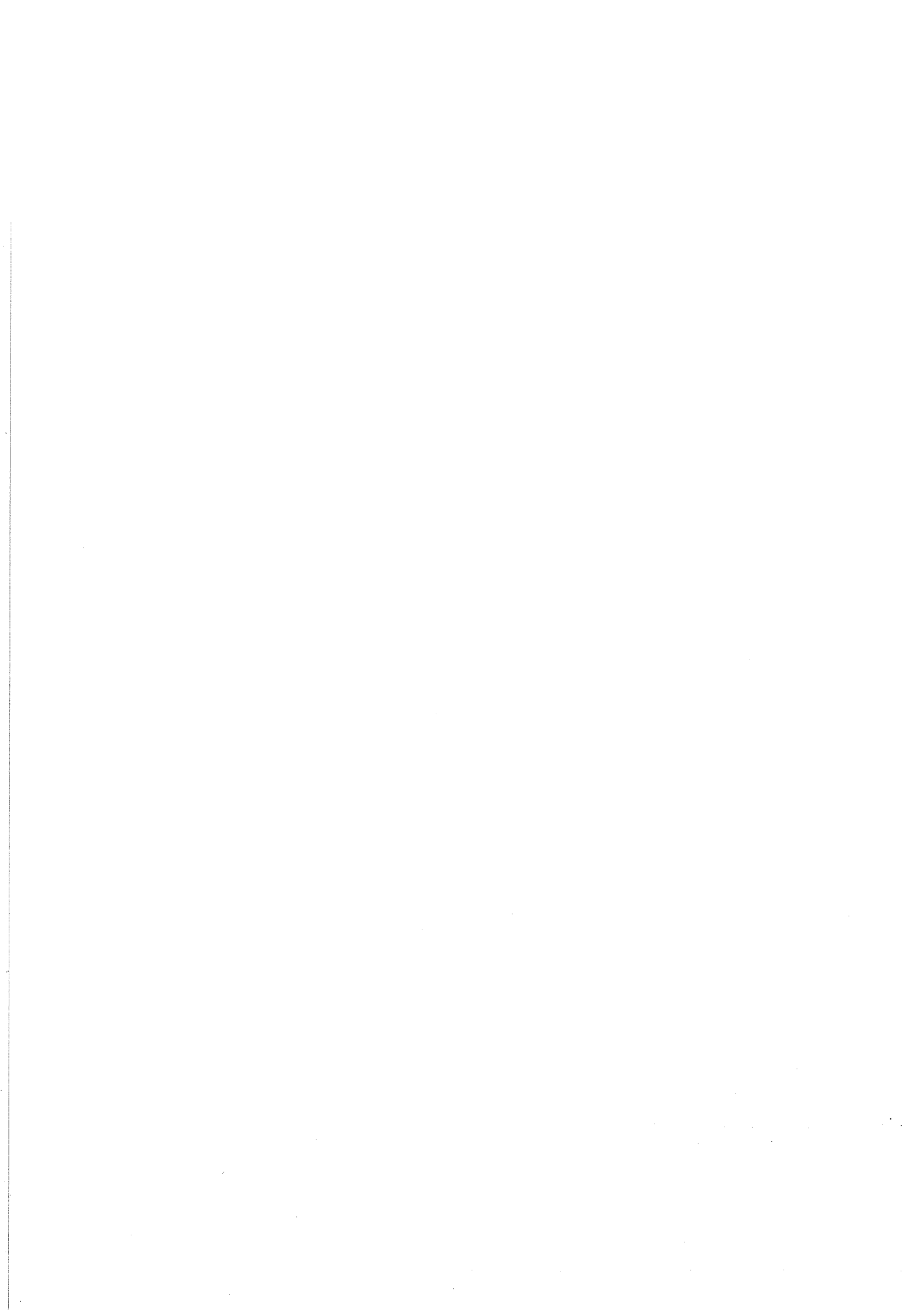


Mat.Nr.	Punkte [%]	Note
****99	47,5	5,0
****09	61,75	3,3
****66	66,5	3,0
****54	75,75	2,3
****23	61,25	3,3
****92	64	3,0
****32	58,5	3,3
****70	74,75	2,3
****40	40	5,0
****20	37,5	5,0

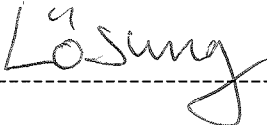
Sie können die Klausur am Mittwoch,
19.04., um 14:00 Uhr im
Seminarraum 23.01
Takustr. 3 einsehen.

Teilnehmer 10
bestanden 7



Institut für Chemie und Biochemie																		
der Freien Universität Berlin																		
Organische Chemie III													Datum: 27.03.2017					
													Date:					
Verfasser <i>Author</i> : C. C. Tzschucke																		
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					
Punkte																		
													Summe:					

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

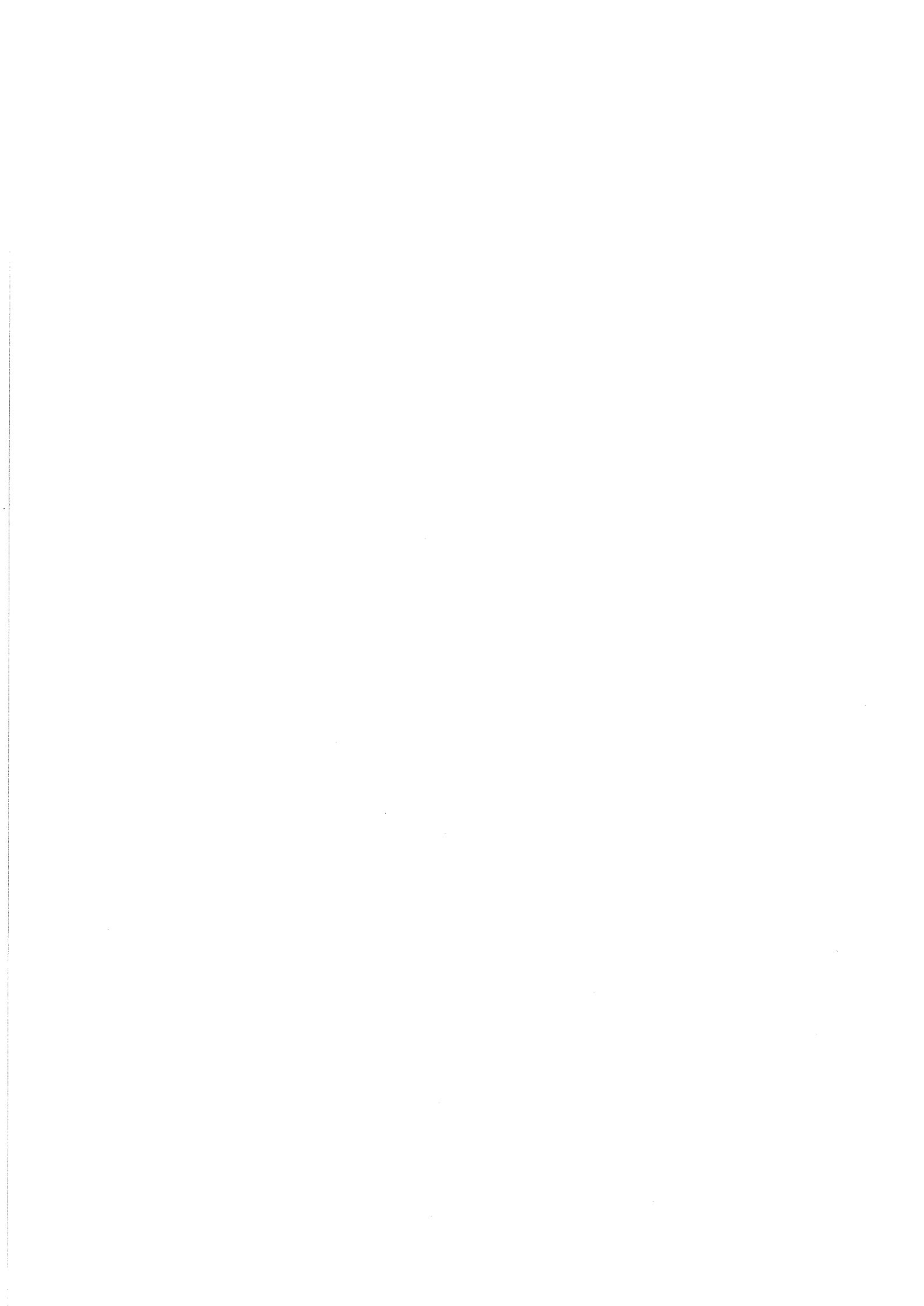
Nachname: <i>Last name:</i> +-----+ Vorname: <i>First name:</i> +-----+ Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+	 
---	---

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

13 Punkte

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

Einheiten nicht vergessen!

15 kcal/mol ± 0.05 Å je Wert 1P

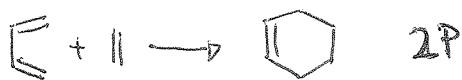


Beide Einheiten 2P



b) Schätzen Sie die Reaktionsenthalpie der Diels-Alder-Reaktion von Butadien und Ethen ab.

Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!



$$\Delta H_R = BDE_{\text{ Edukt }} - BDE_{\text{ Produkt }} = [BDE_{C-C} + 3BDE_{C=C}] - [5BDE_{C-C} + BDE_{C=C}]$$

$$= 2BDE_{C=C} - 4BDE_{C-C} = 296 \text{ kcal/mol} - 336 \text{ kcal/mol} = -40 \text{ kcal/mol}$$

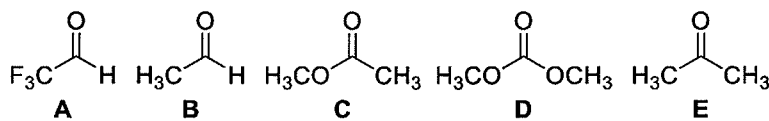
Rechnung 2P, Ergebnis 1P

Aufgabe 2

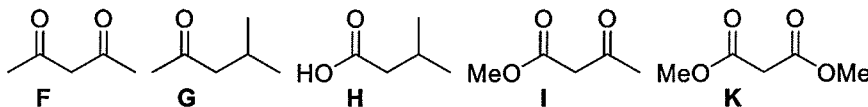
6 Punkte

a) Ordnen Sie die Strukturen A-E nach steigender Elektrophilie der ausgezeichneten Carbonylgruppe.

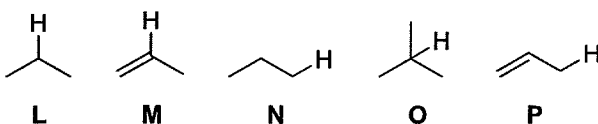
je 2P

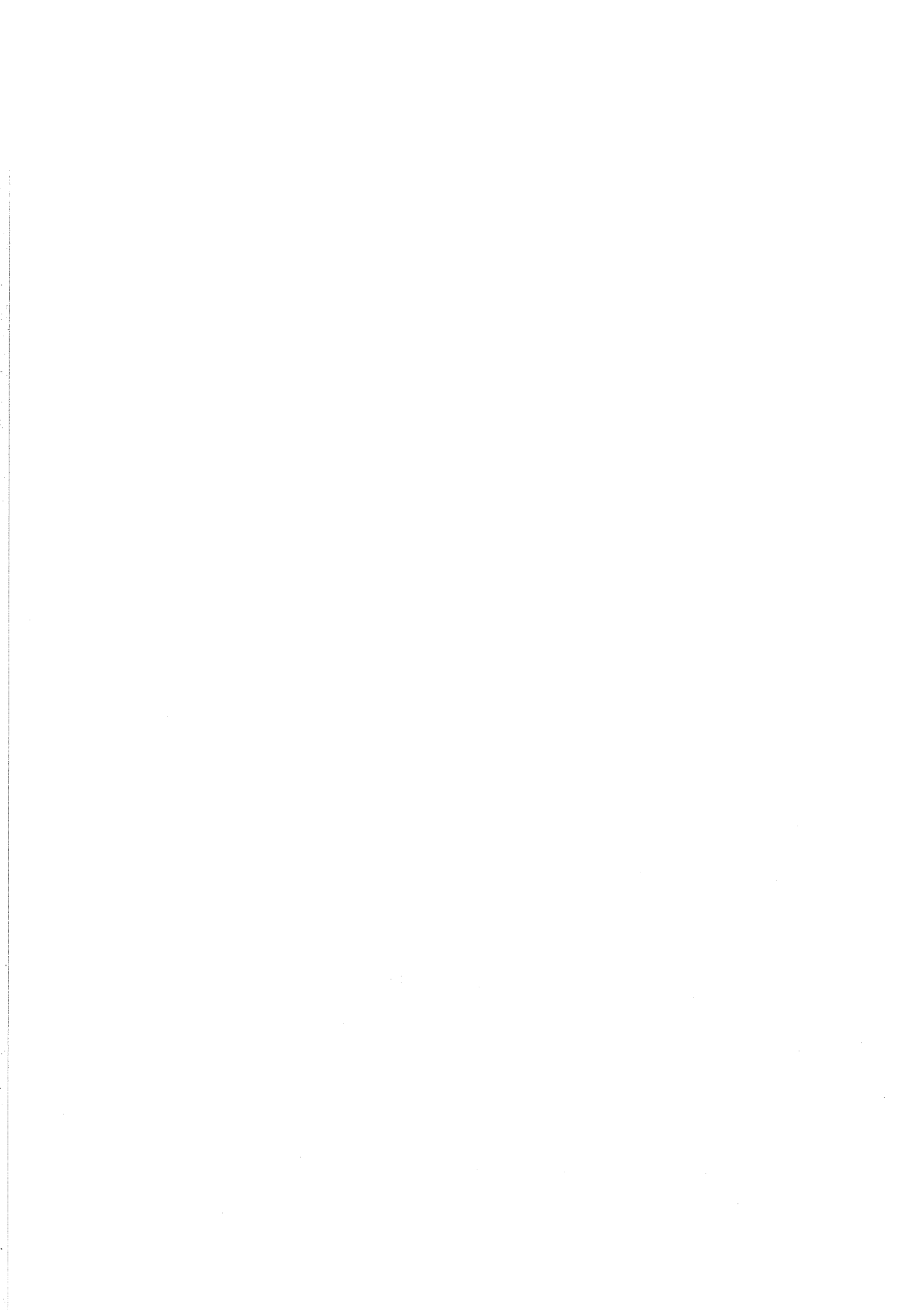


b) Ordnen Sie die Verbindungen F-K nach steigender Acidität.



c) Ordnen Sie die Strukturen L-P nach steigender Bindungsdissoziationsenergie der ausgezeichneten C-H-Bindung.





Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

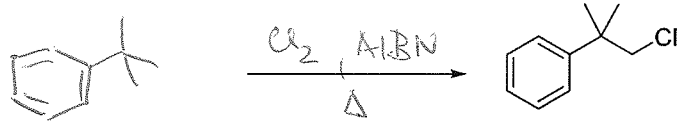
Aufgabe 3

insgesamt 12 Punkte

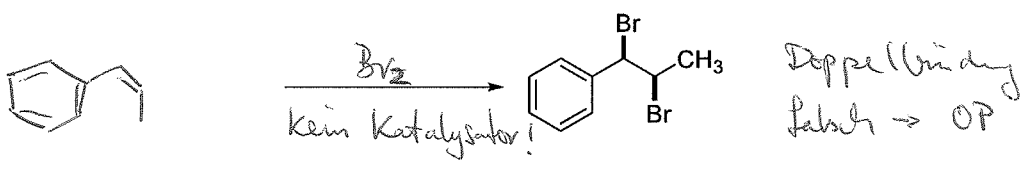
Wie können Sie die folgenden Verbindungen aus einer nichthalogenierten Verbindung einfach darstellen? Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie

Edukt falsch: OP!

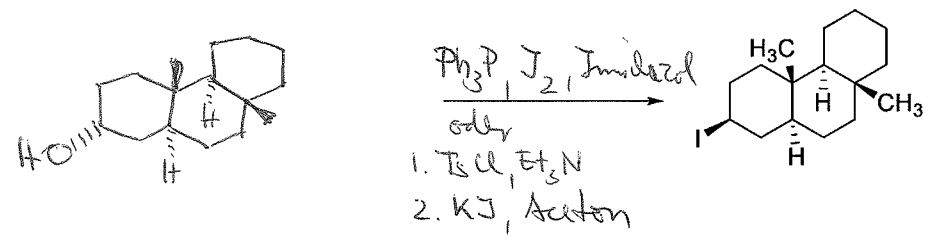
a) 2 Punkte



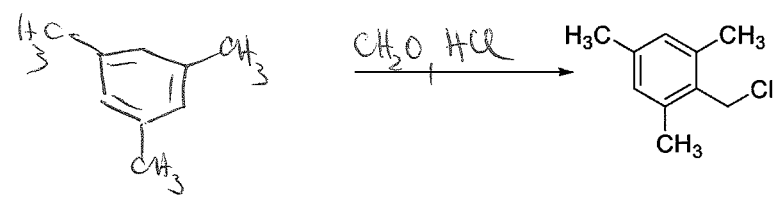
b) 2 Punkte



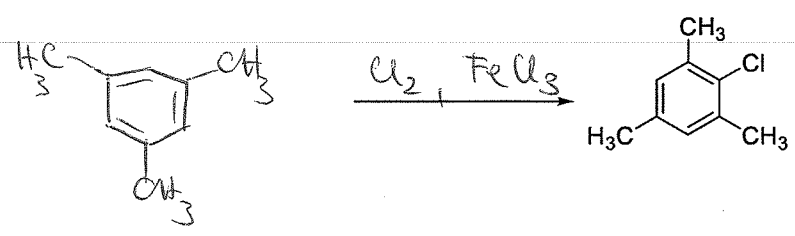
c) 2 Punkte



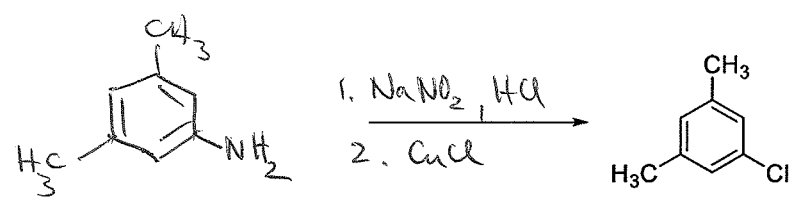
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte



f) 2 Punkte

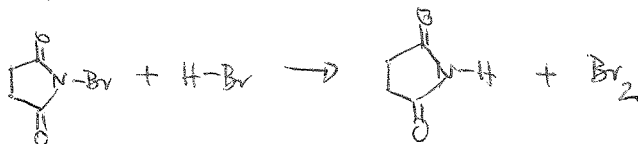
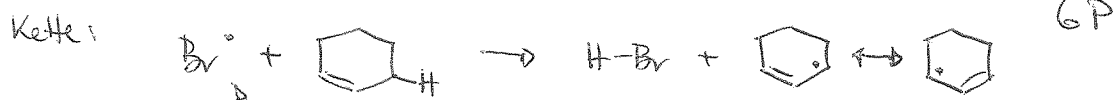
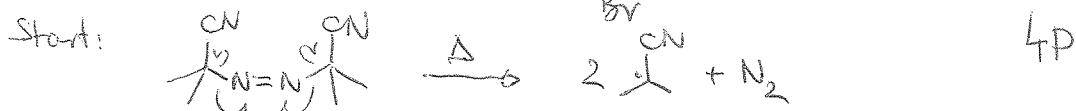
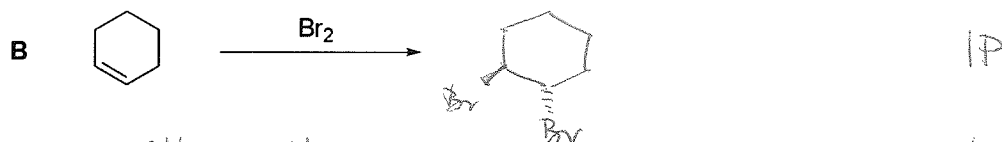
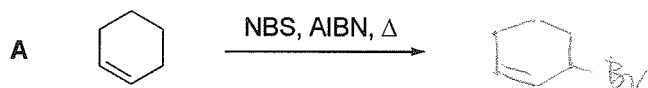




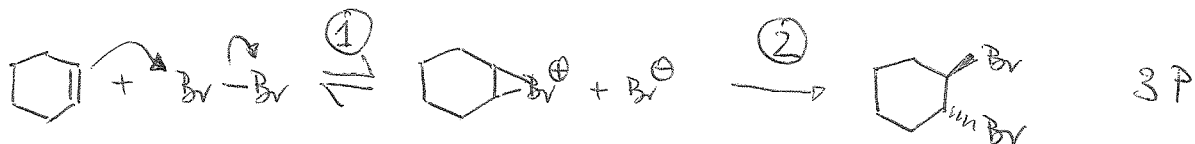
Aufgabe 4

insgesamt 20 Punkte

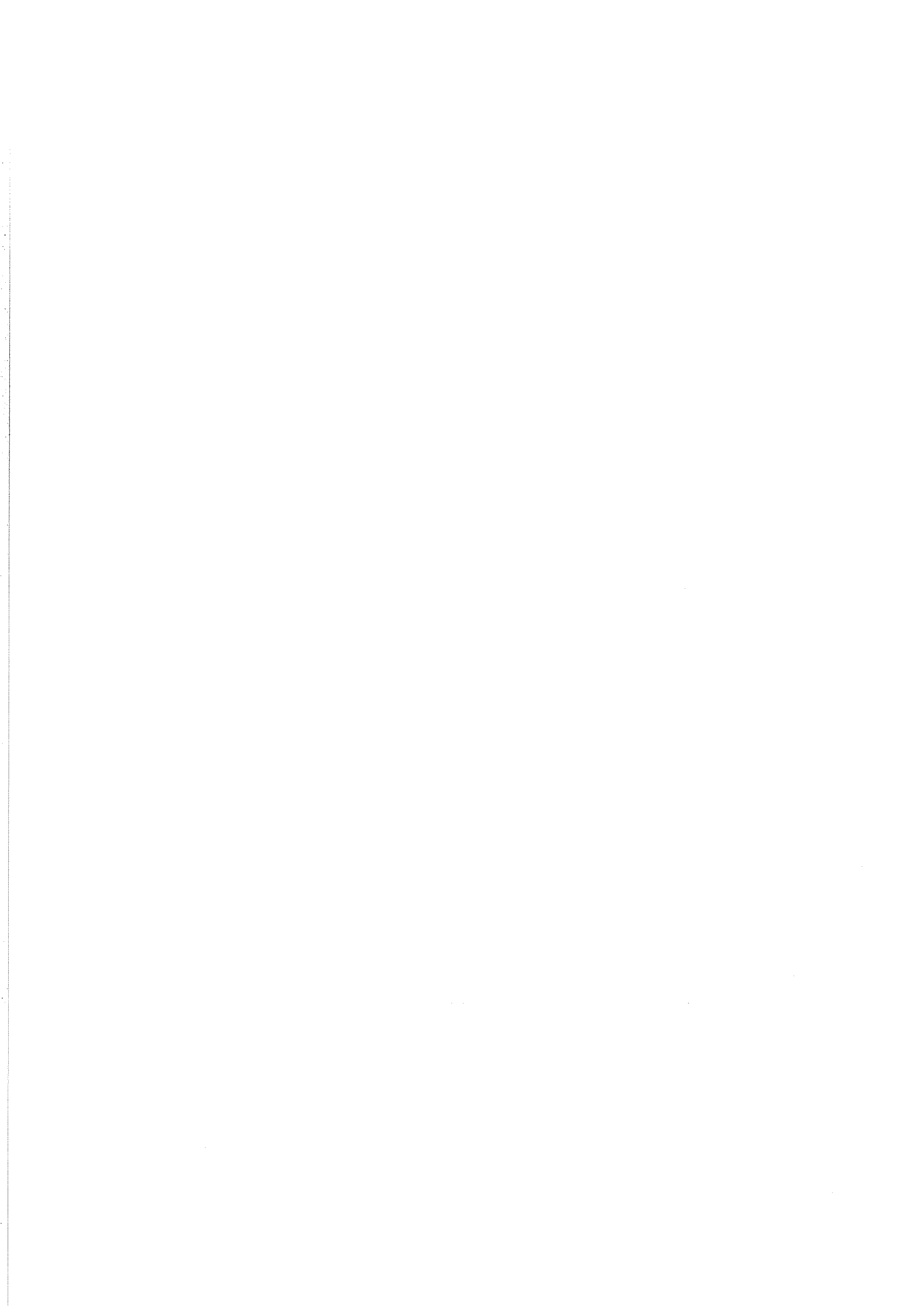
a) Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Reaktionen an und formulieren sie den *vollständigen* Mechanismus von Reaktion A.



b) Begründen Sie die Selektivität von Reaktion A im Vergleich zu Reaktion B.



Begründung: Schritt ① ist langsam und reversibel
Die radikalische Reaktion ist schnell und irreversibel 3P

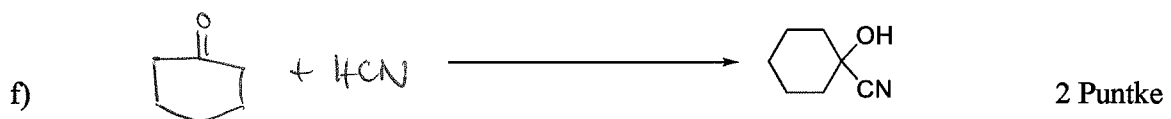
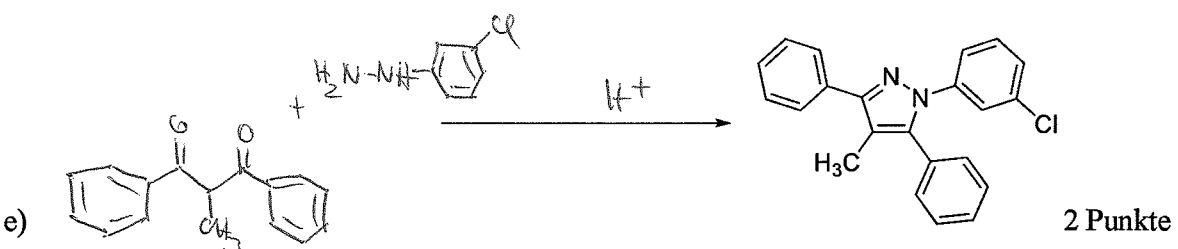
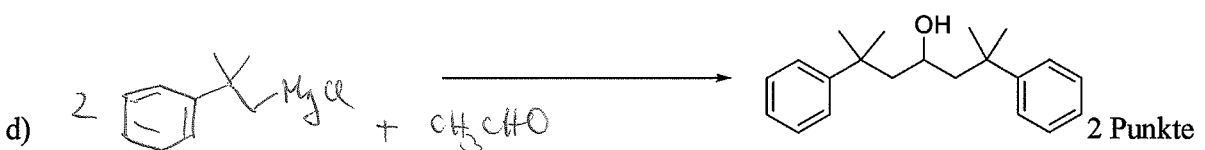
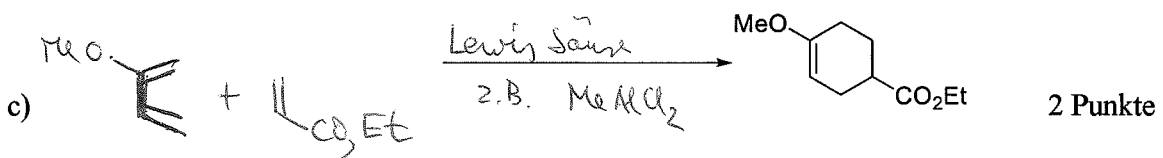
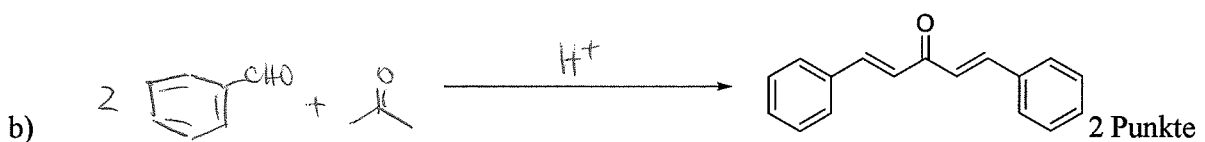
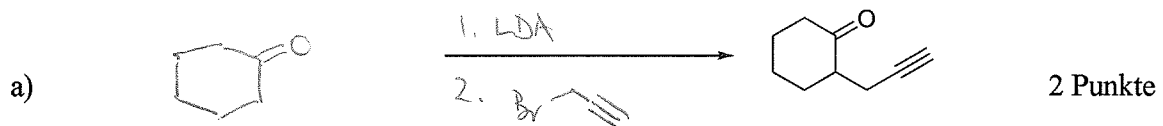


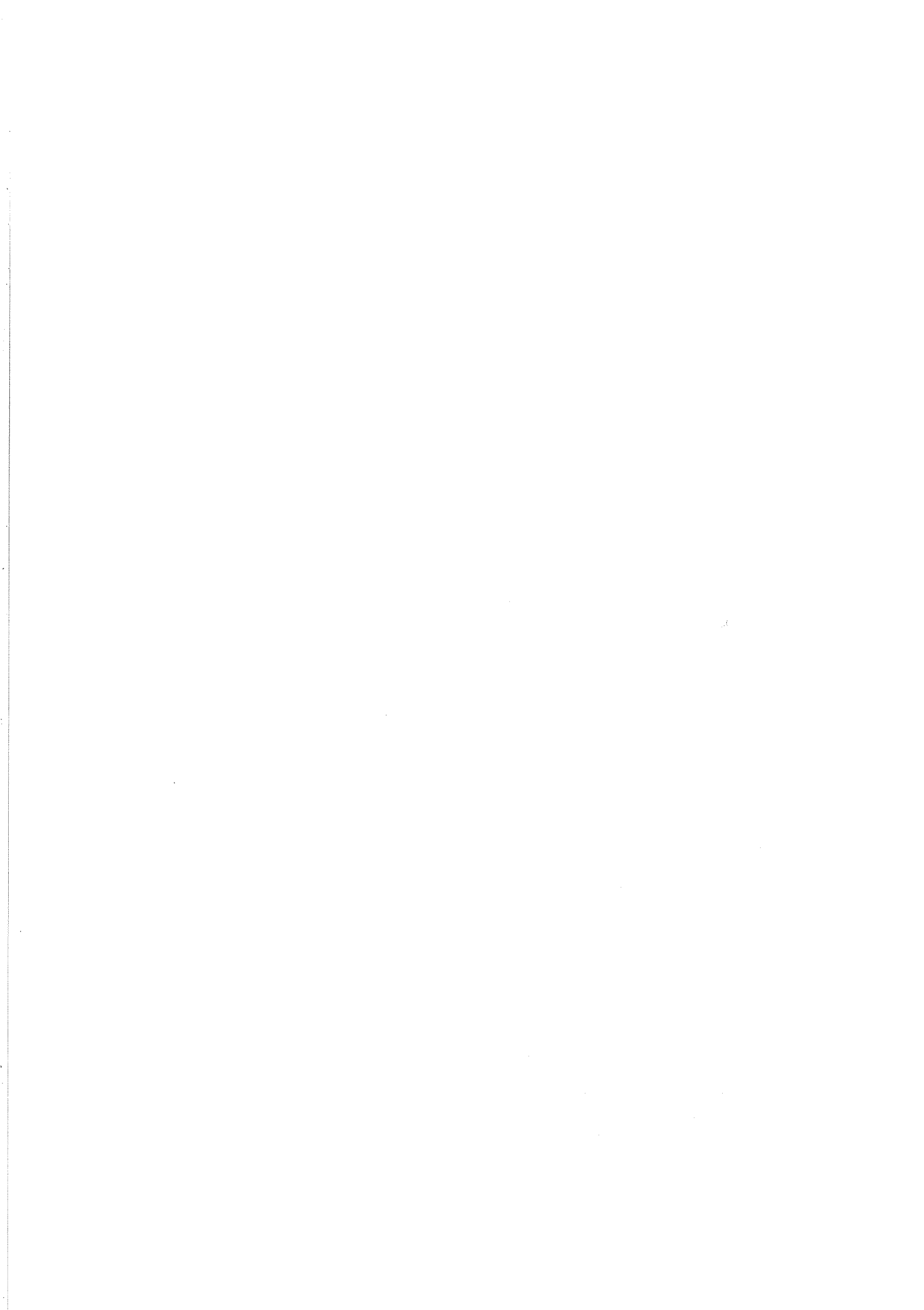
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

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.



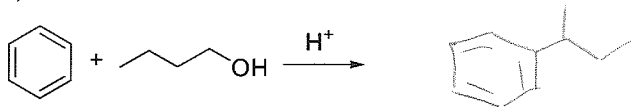


Aufgabe 6

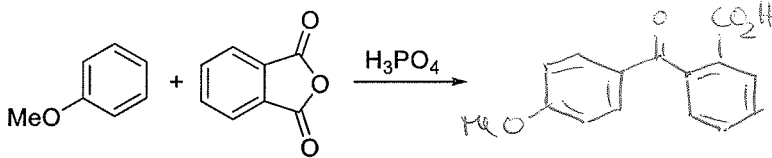
insgesamt 10 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

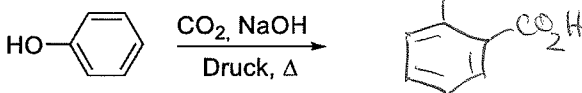
a) 1 Punkt



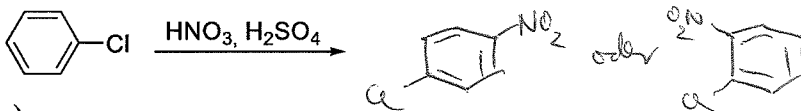
b) 1 Punkt



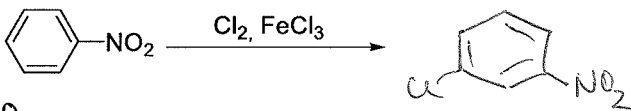
c) 1 Punkt



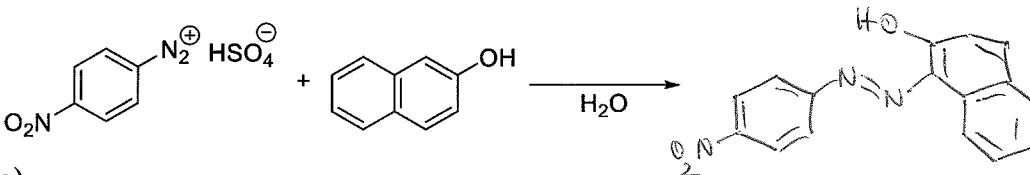
d) 1 Punkt



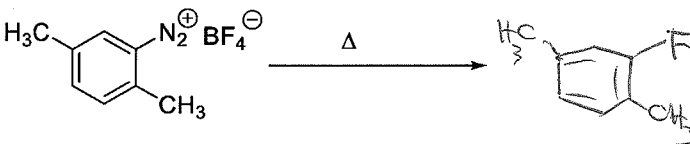
e) 1 Punkt



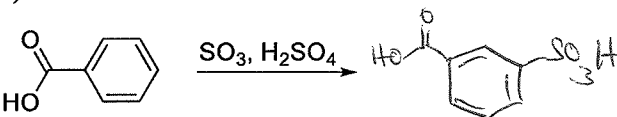
f) 1 Punkt



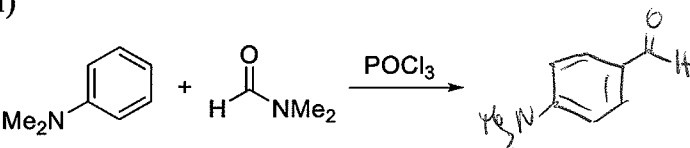
g) 1 Punkt



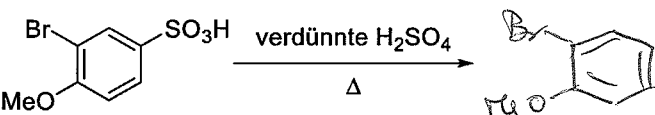
h) 1 Punkt

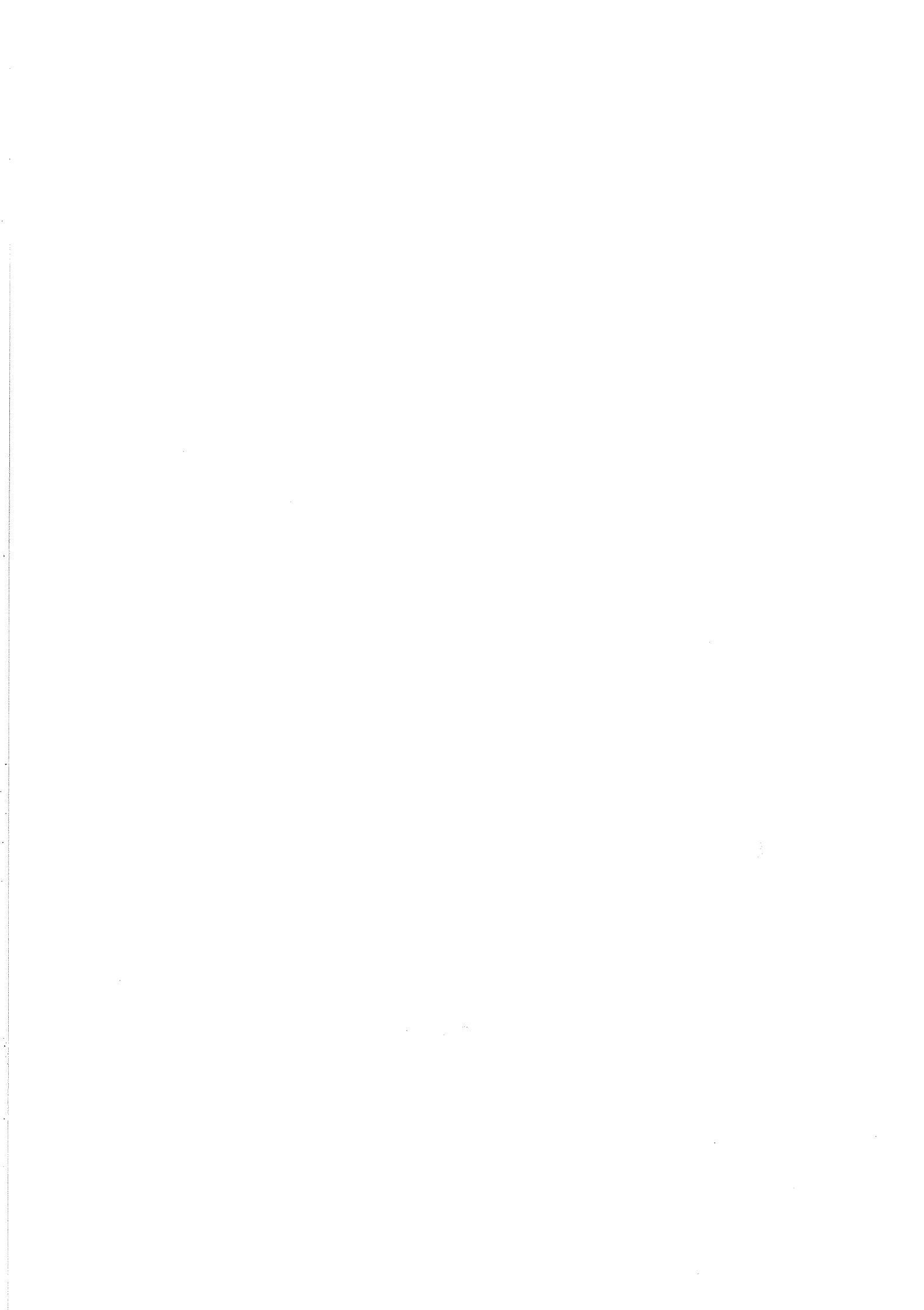


i) 1 Punkt



j) 1 Punkt





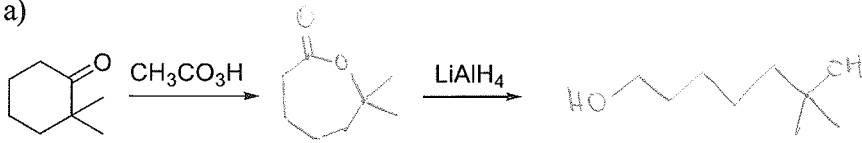
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 7

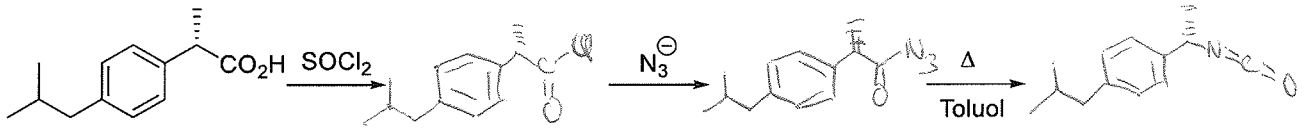
insgesamt 30 Punkte

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

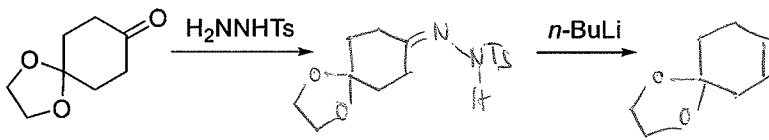
a) 4 Punkte



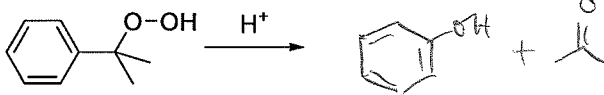
b) 4 Punkte



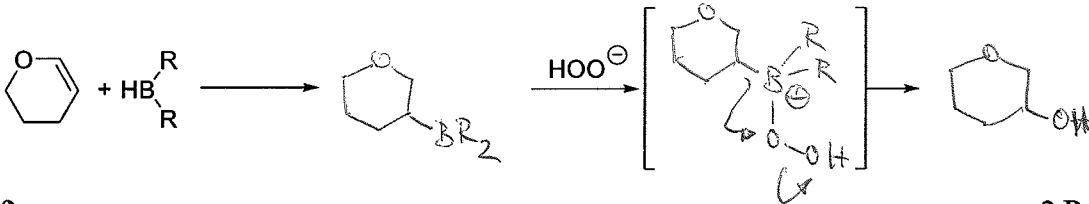
c) 4 Punkte



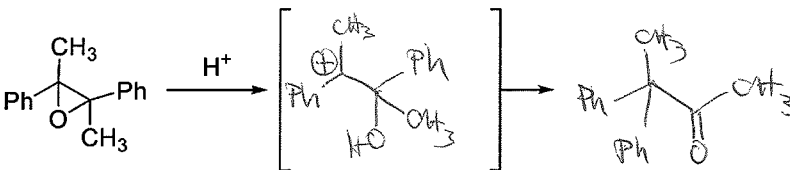
d) 2 Punkte



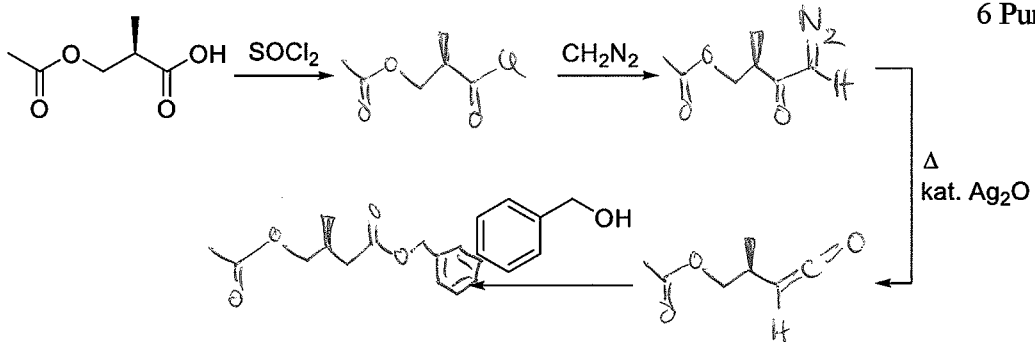
e) 4 Punkte



f) 2 Punkte

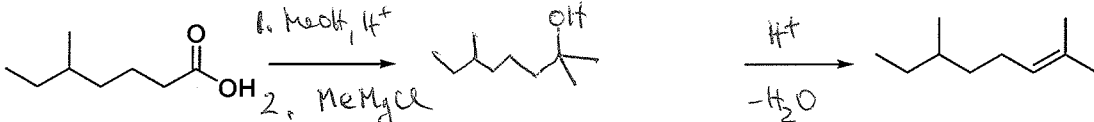


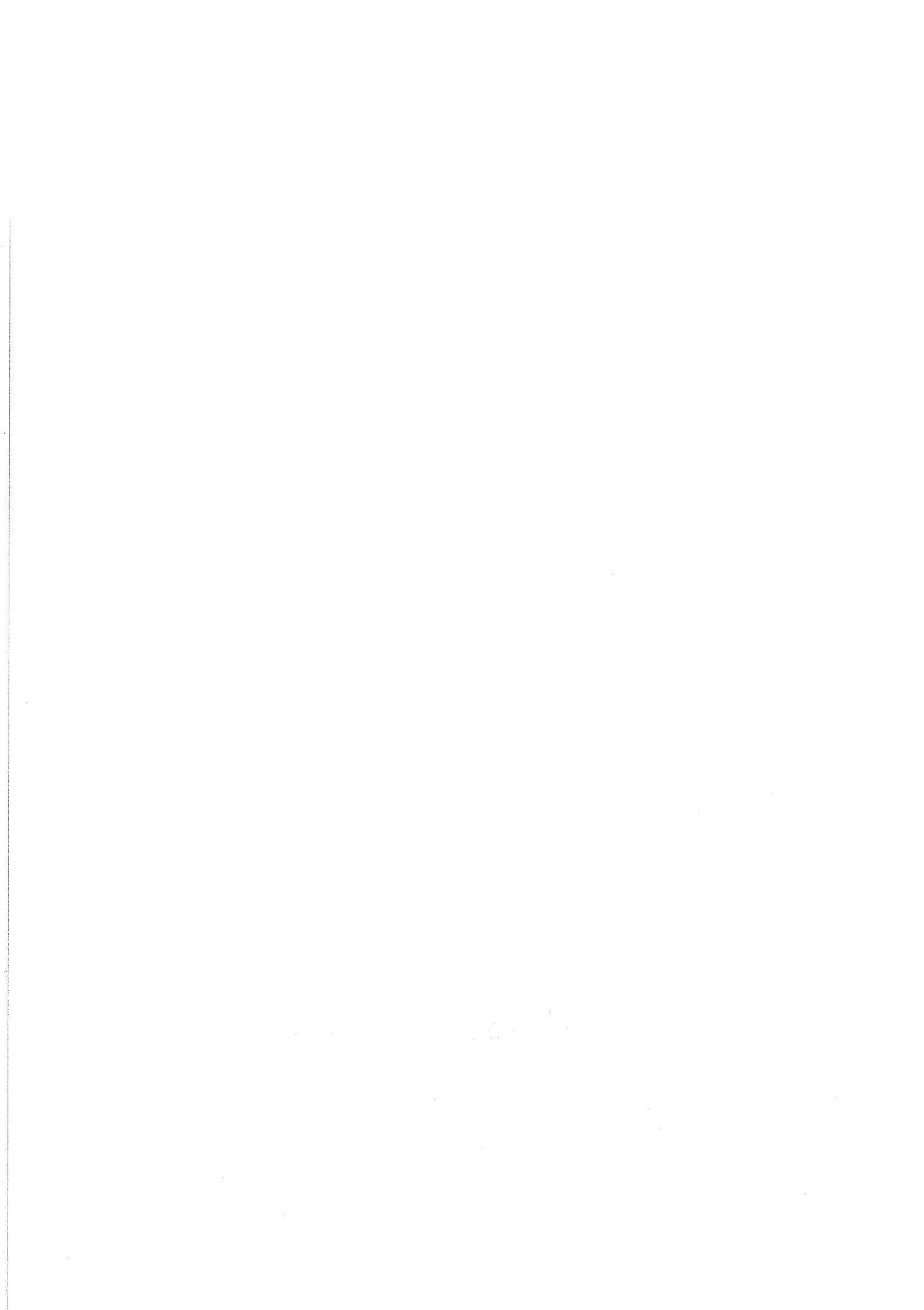
g) 6 Punkte



h) Ergänzen Sie die Reagenzien

4 Punkte



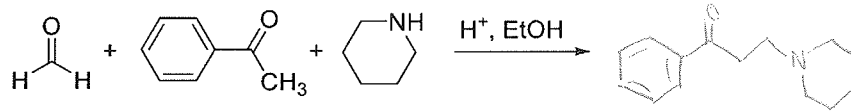


Aufgabe 8

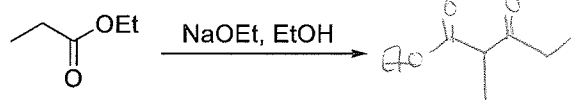
insgesamt 20 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

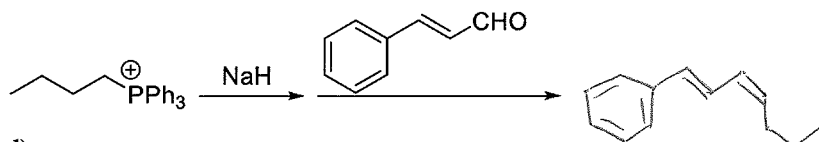
a) 2 Punkte



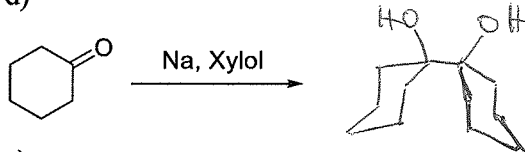
b) 2 Punkte



c) 2 Punkte



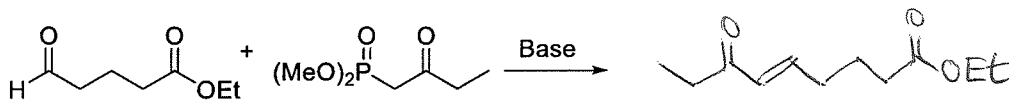
d) 2 Punkte



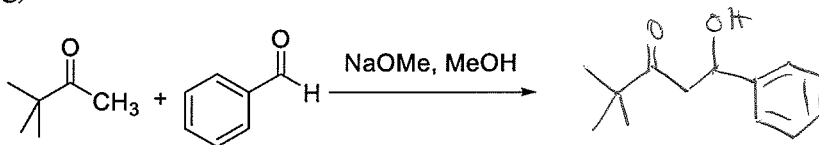
e) 2 Punkte



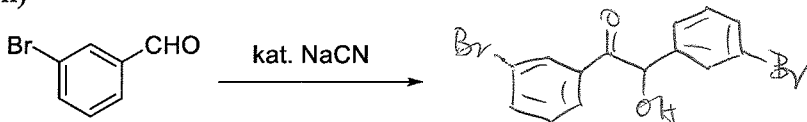
f) 2 Punkte



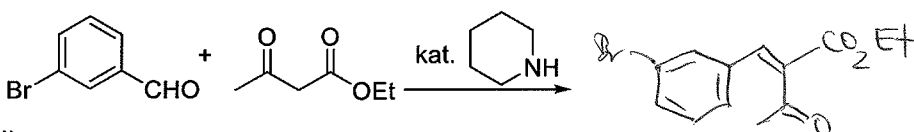
g) 2 Punkte



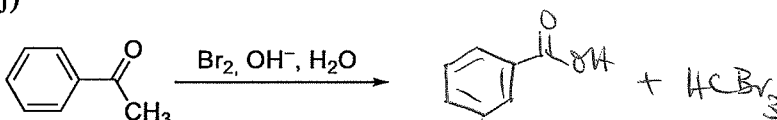
h) 2 Punkte



i) 2 Punkte



j) 2 Punkte





Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 10

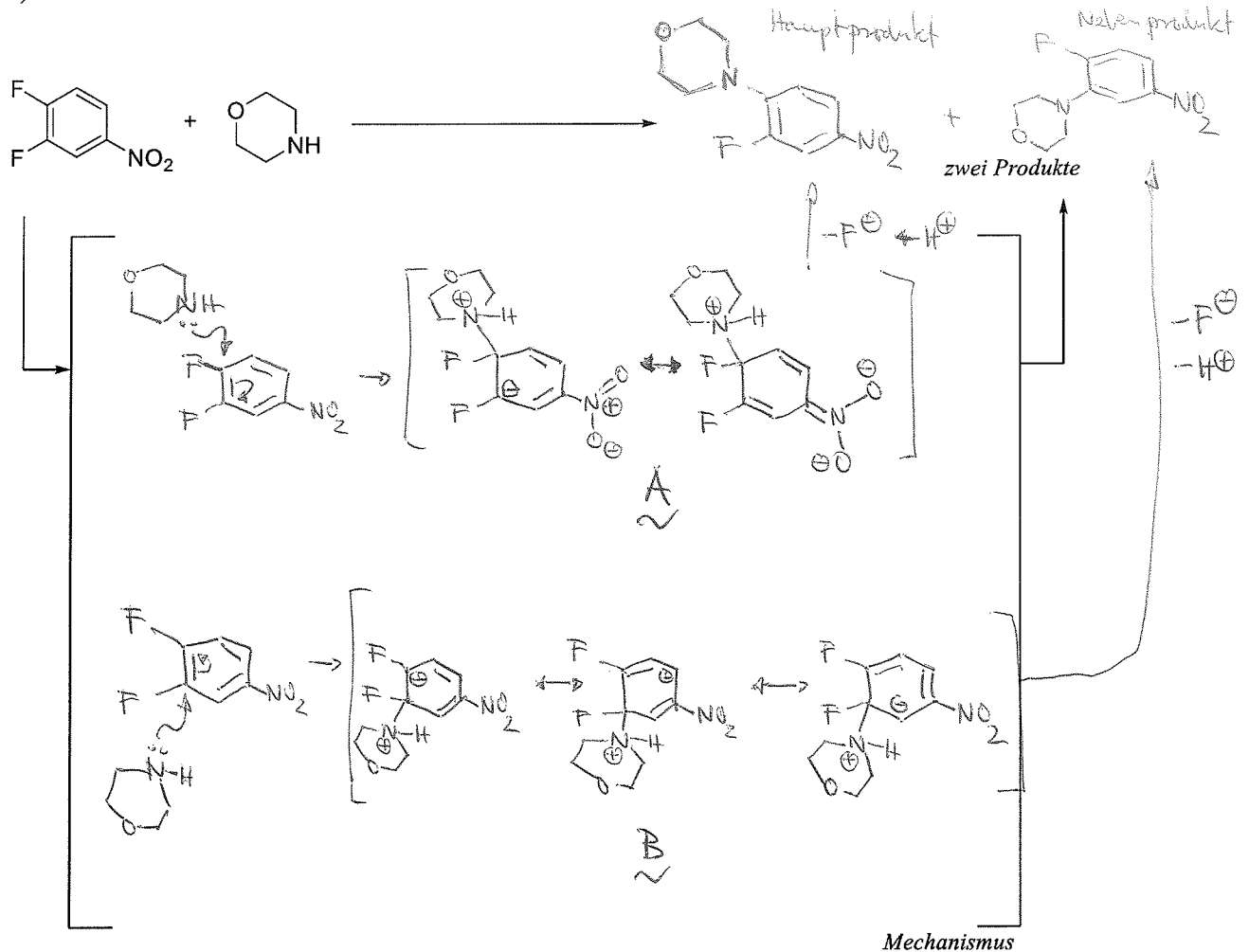
10 Punkte

a) Geben Sie die beiden isomeren Produkte der folgenden Umsetzung an.

3 Punkte

b) Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion.

3 Punkte



c) Kennzeichnen Sie das Hauptprodukt und begründen Sie Ihre Antwort anhand des Mechanismus und ggf. geeigneter mesomerer Grenzformeln.

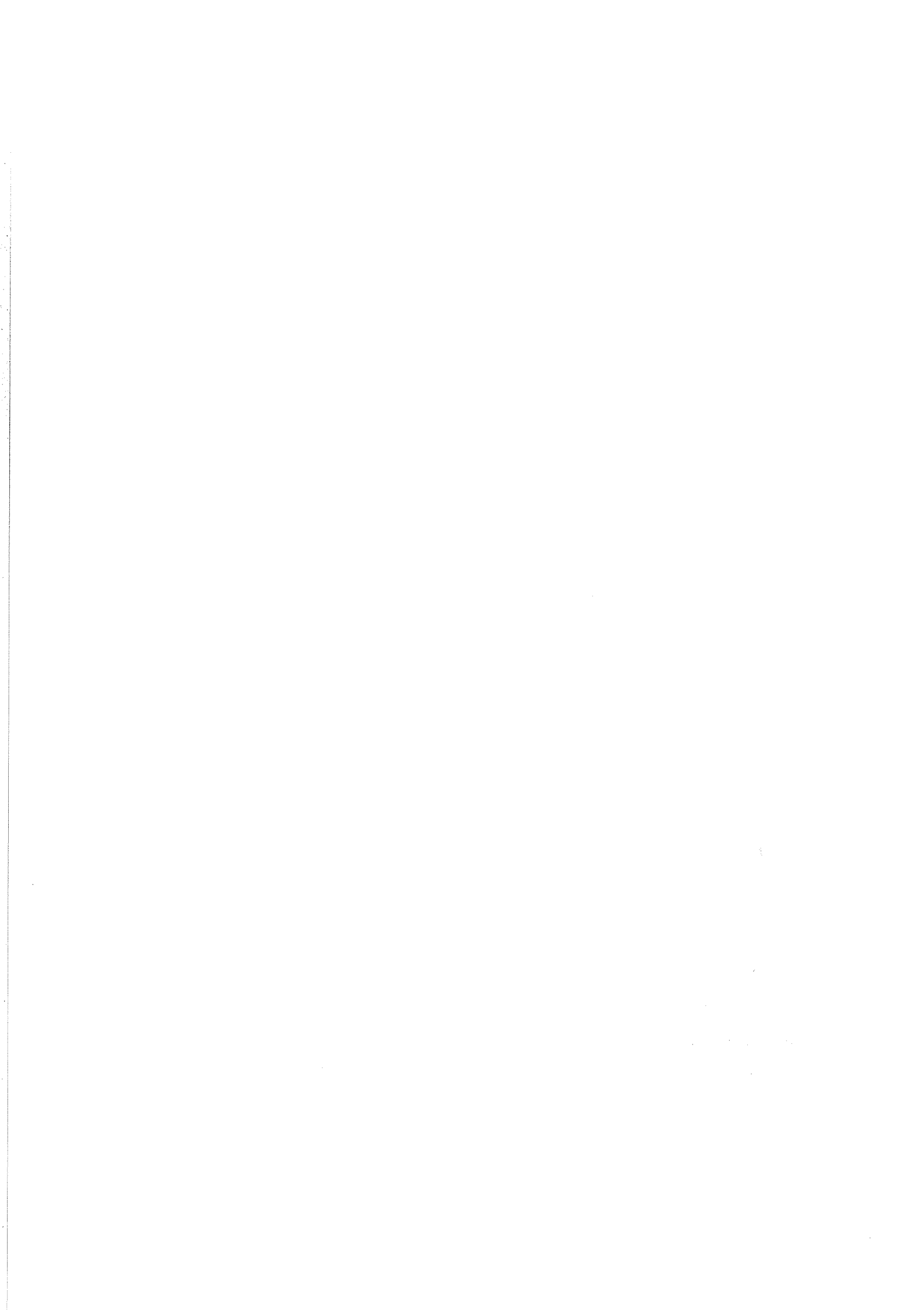
3 Punkte

Der erste Schritt, die Addition des Amins an den Fluoraromaten, ist der geschwindigkeits- und produktbestimmende Schritt.
 Intermediat A ist stabiler, weil die negative Ladung auf die Nitrogruppe delokalisiert werden kann. Daher wird A schneller als B gebildet.
 In B kann die negative Ladung nur im Benzolring, nicht jedoch auf die Nitrogruppe delokalisiert werden.

d) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

1 Punkt

Nukleophile aromatische Substitution



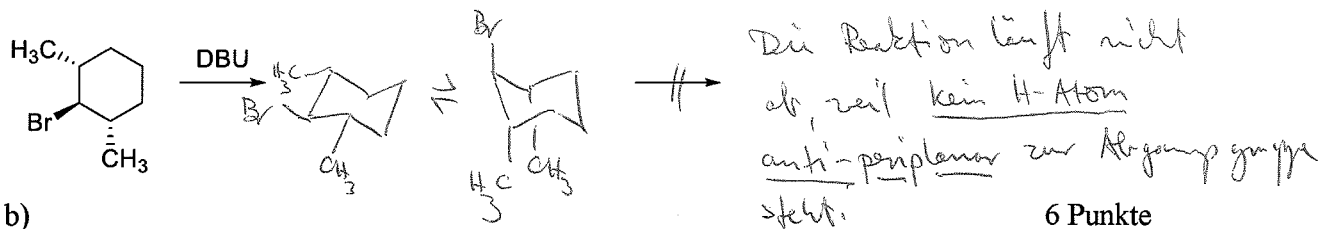
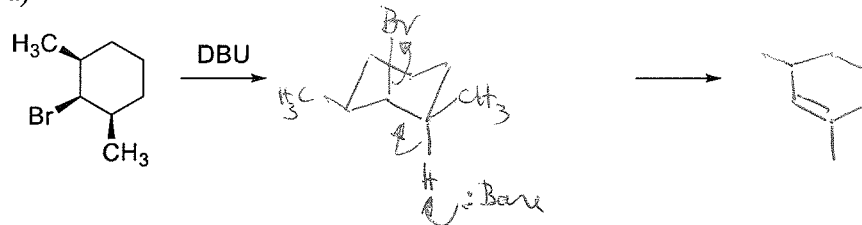
Aufgabe 11

insgesamt 19 Punkte

In den folgenden Schemata sind jeweils Paare strukturell verwandter Moleküle abgebildet. Diese werden mit der nicht-nukleophilen Base DBU umgesetzt. Welches Molekül reagiert jeweils schneller? Begründen Sie jeweils Ihre Antwort und zeigen Sie eine geeignete räumliche Darstellung des Übergangszustands. Geben Sie jeweils das Produkt der Reaktion an. Falls die Reaktion nicht abläuft, begründen Sie dies.

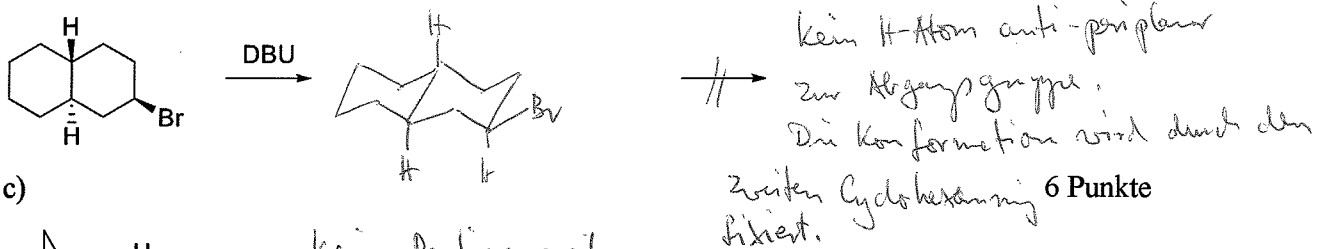
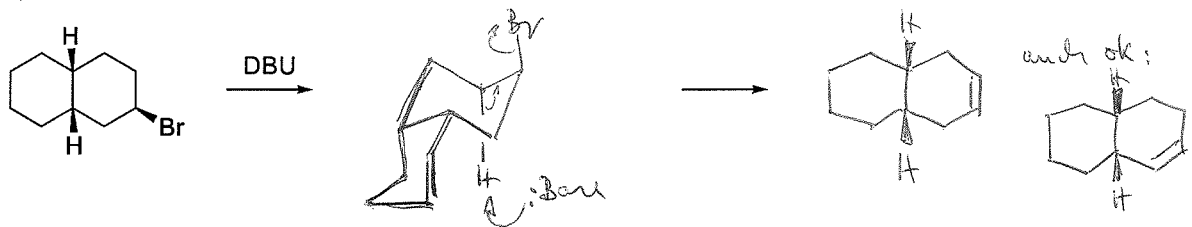
a)

6 Punkte



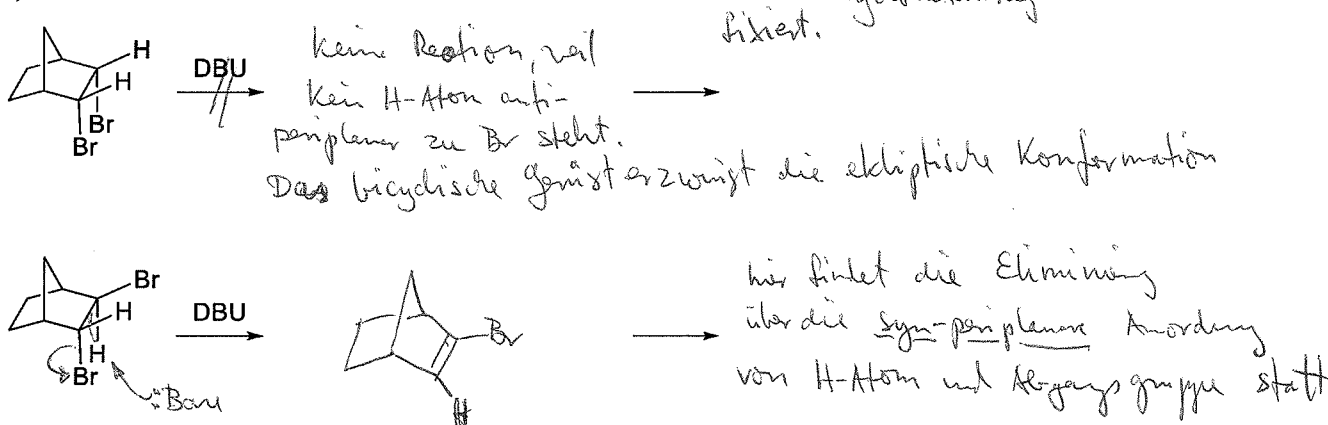
b)

6 Punkte



c)

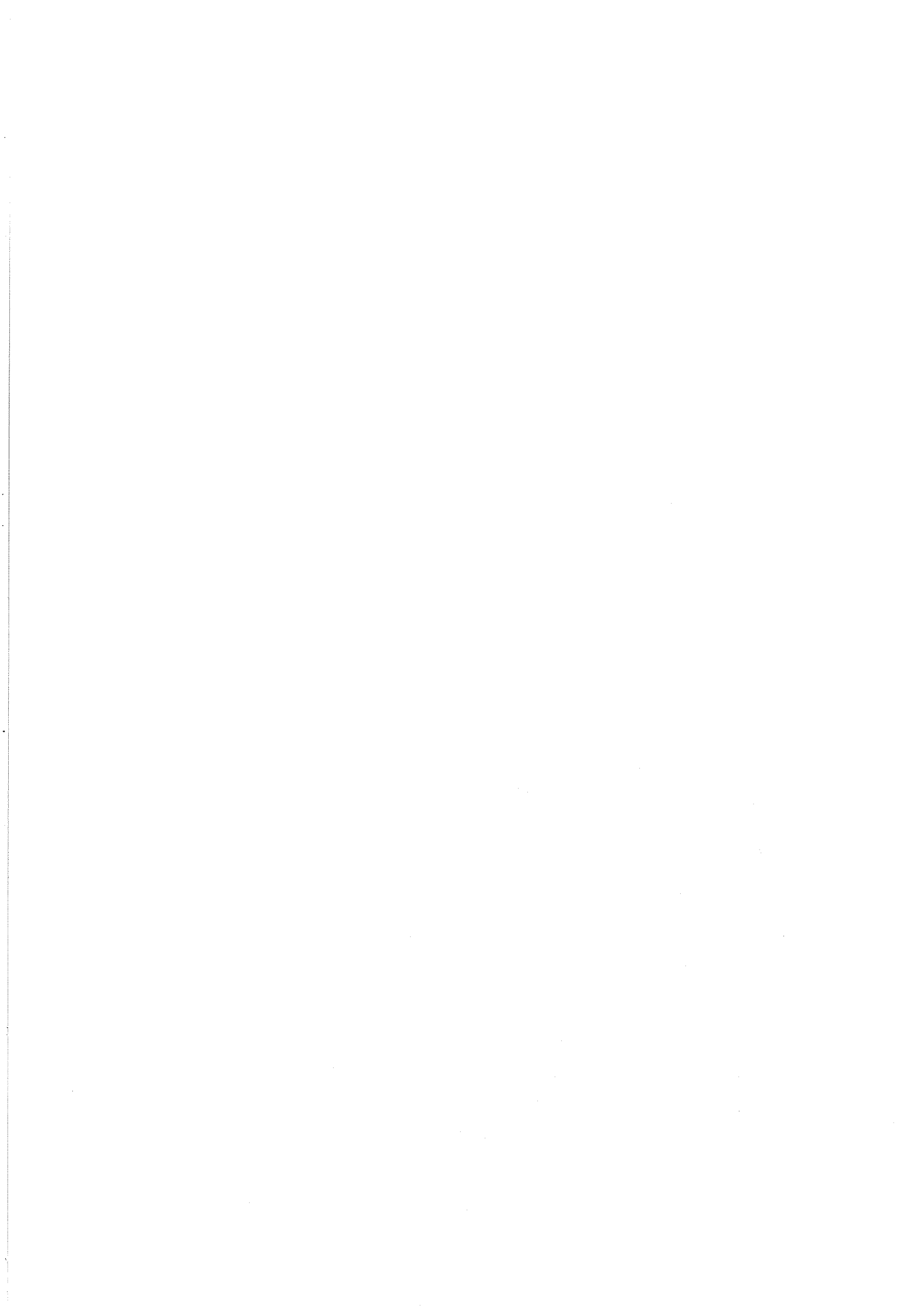
6 Punkte



d) Nach welchem Mechanismus verlaufen diese Reaktionen?

1 Punkt

E_2 -Eliminierung

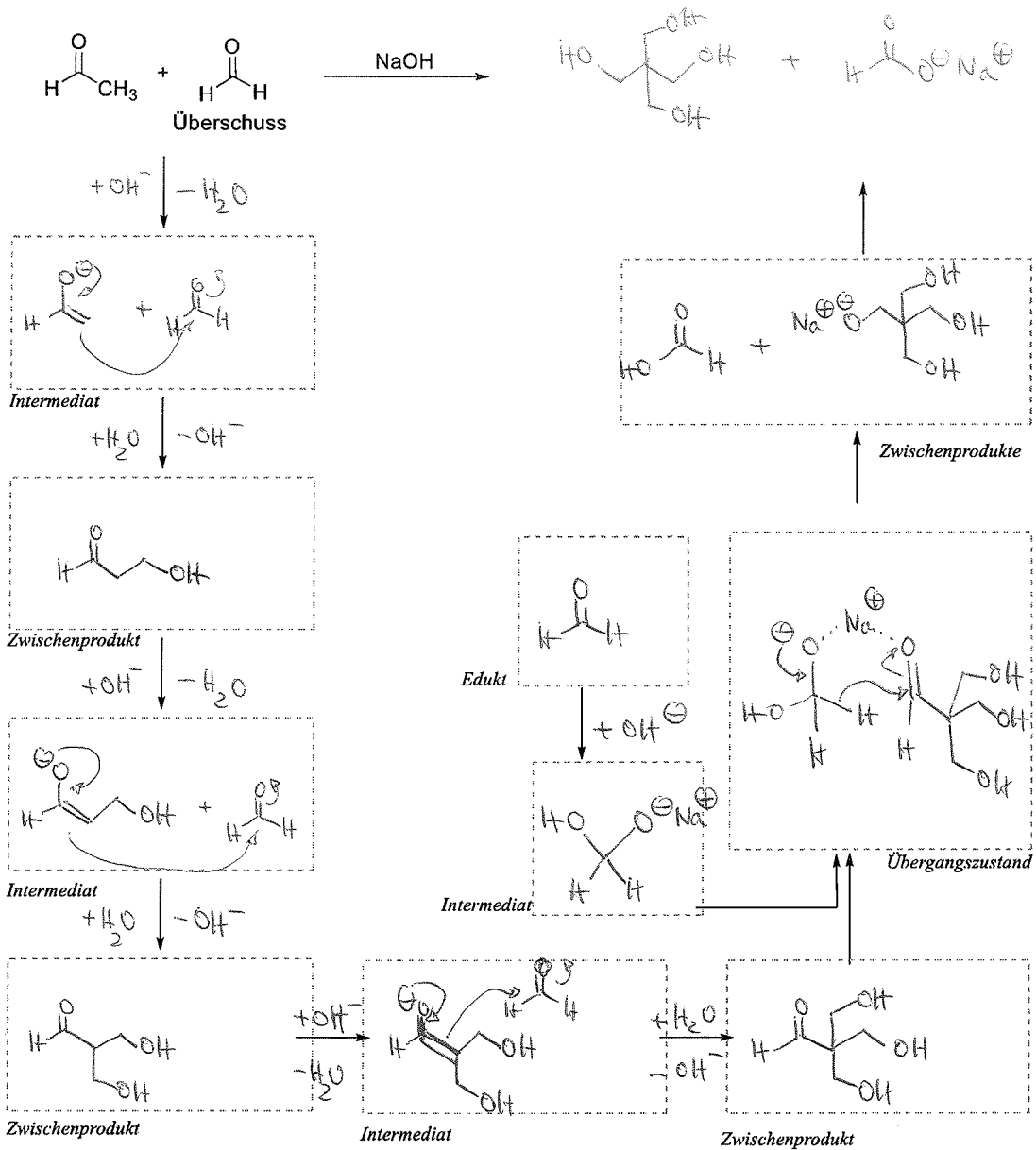


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 12

12 Punkte

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



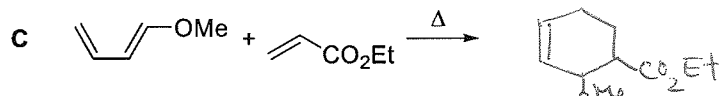
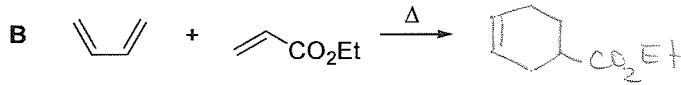
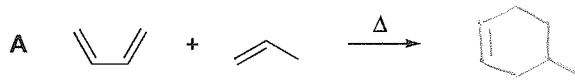


Aufgabe 13

11 Punkte

a) Geben Sie jeweils die Produkte der folgenden drei Reaktionen an.

3 Punkte



b) Ordnen Sie die Reaktionen nach steigender Reaktionsgeschwindigkeit

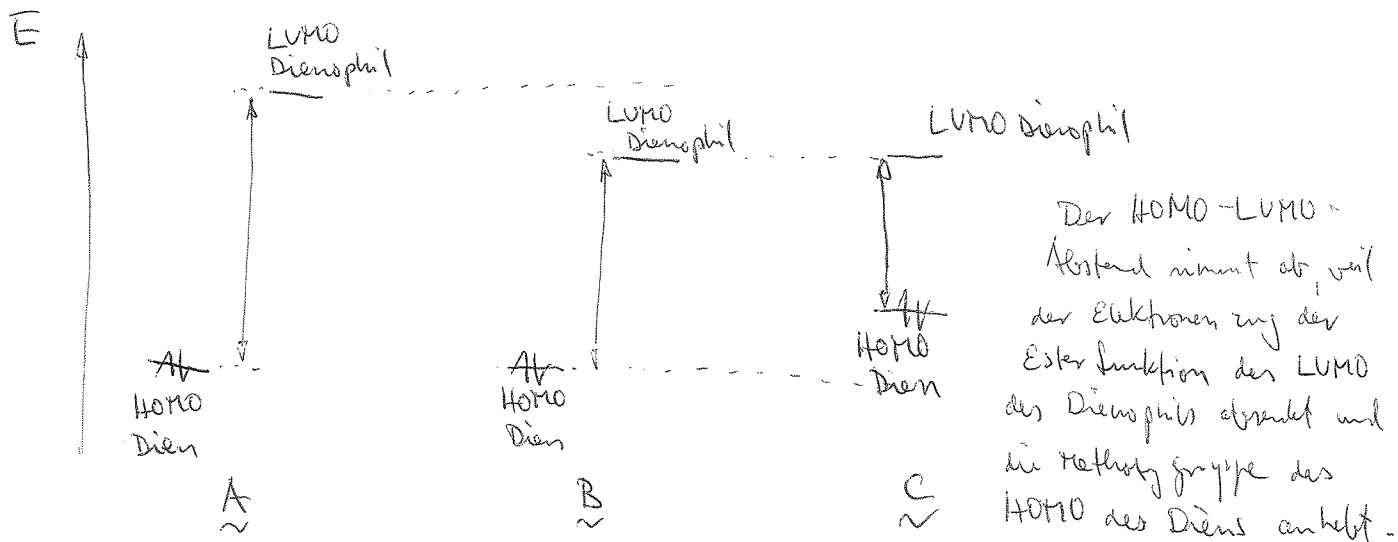
1 Punkt

A < B < C

c) Begründen Sie die Reihenfolge Reaktivität mittels einer geeigneten

Grenzorbitalbetrachtung

3 Punkte

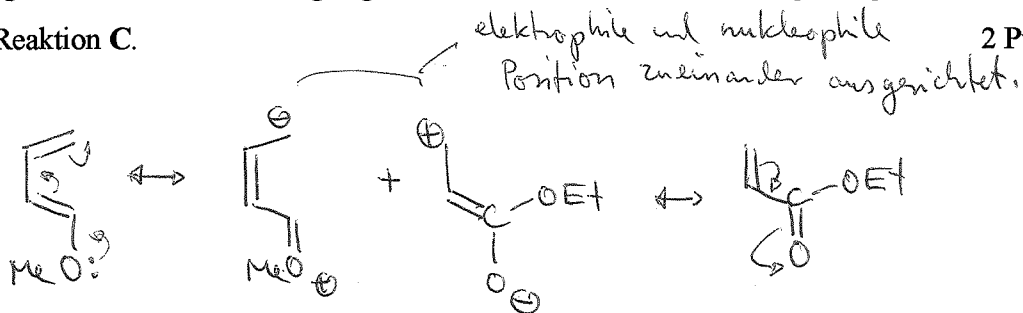


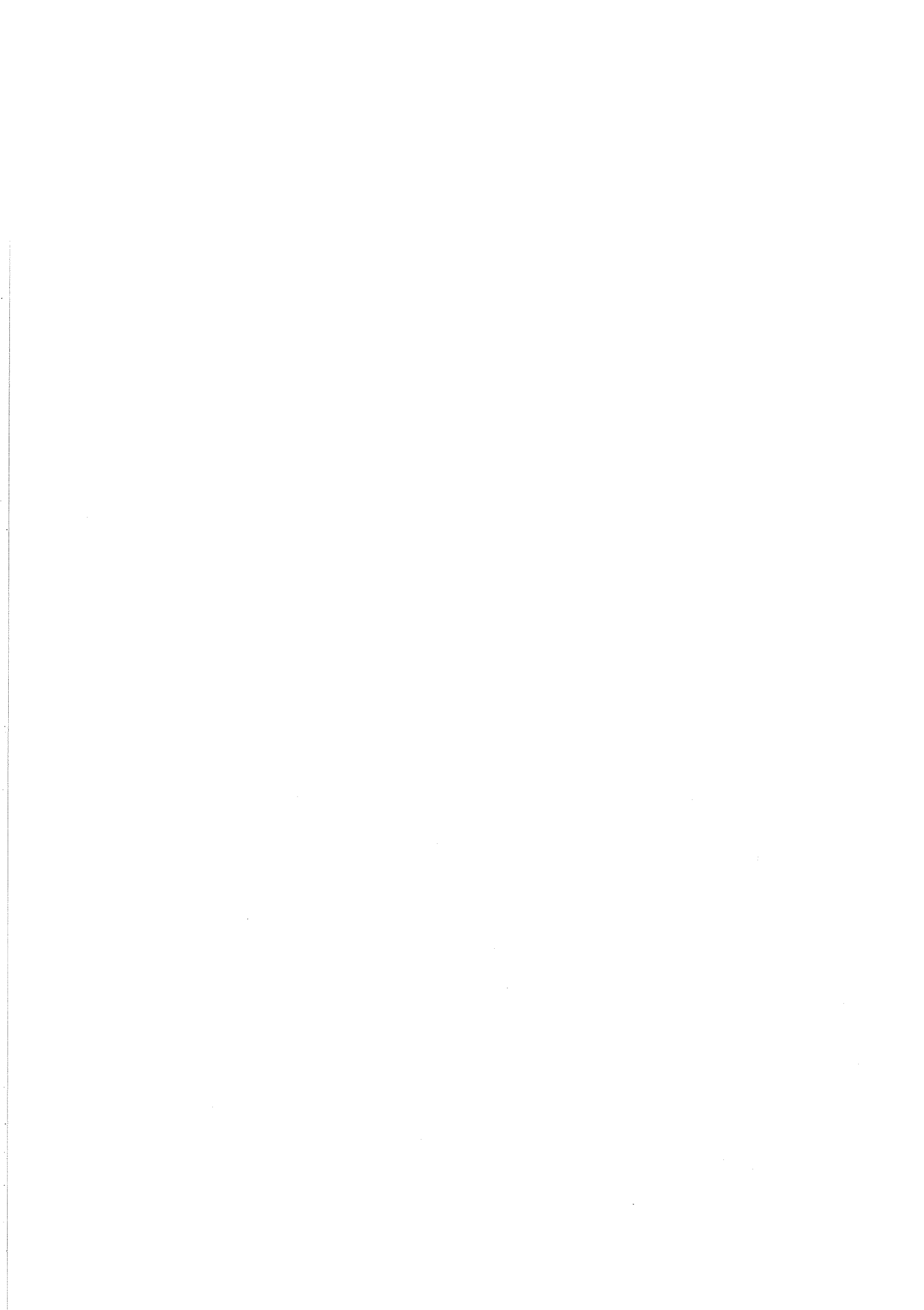
d) Wie wirkt sich die Zugabe einer Lewis-Säure auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus?

Begründen Sie kurz. Eine Lewis-Säure beschleunigt Reaktionen **B** und **C** **2 Punkte** weil die Koordination der Lewis-Säure das LUMO des Dienophils absenkt und dadurch den HOMO-LUMO-Abstand verringert.

e) Begründen Sie kurz mittels geeigneter Grenzstrukturen die bevorzugte Regioselektivität von Reaktion C.

2 Punkte



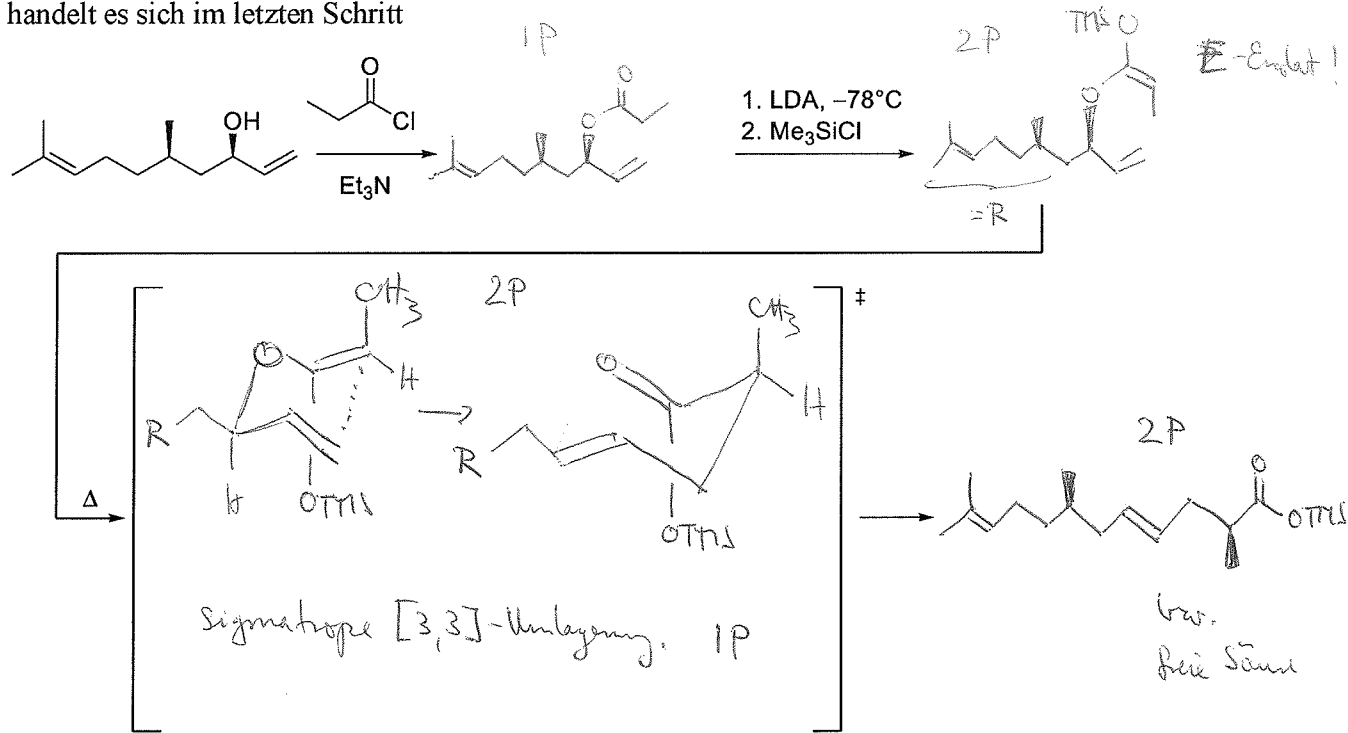


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 14

8 Punkte

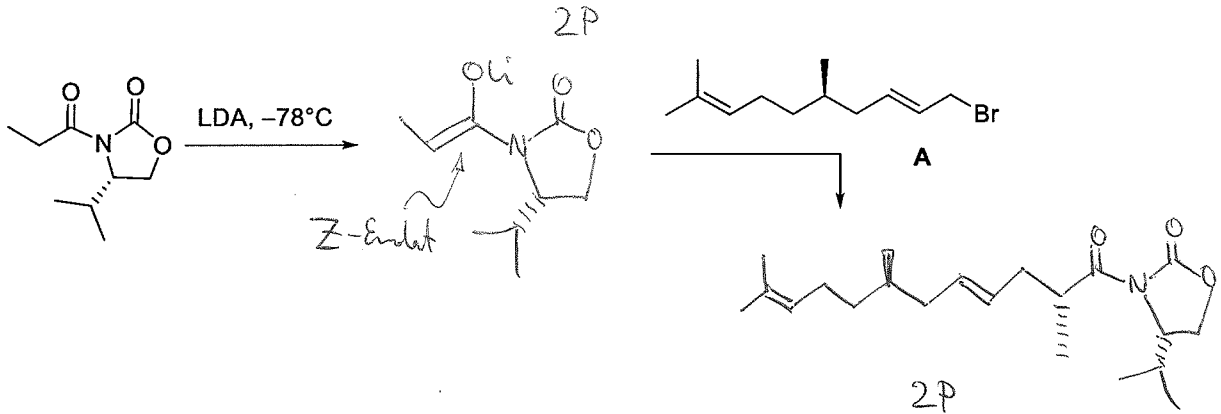
Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der letzten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Um was für eine Reaktion handelt es sich im letzten Schritt



Aufgabe 15

4 Punkte

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





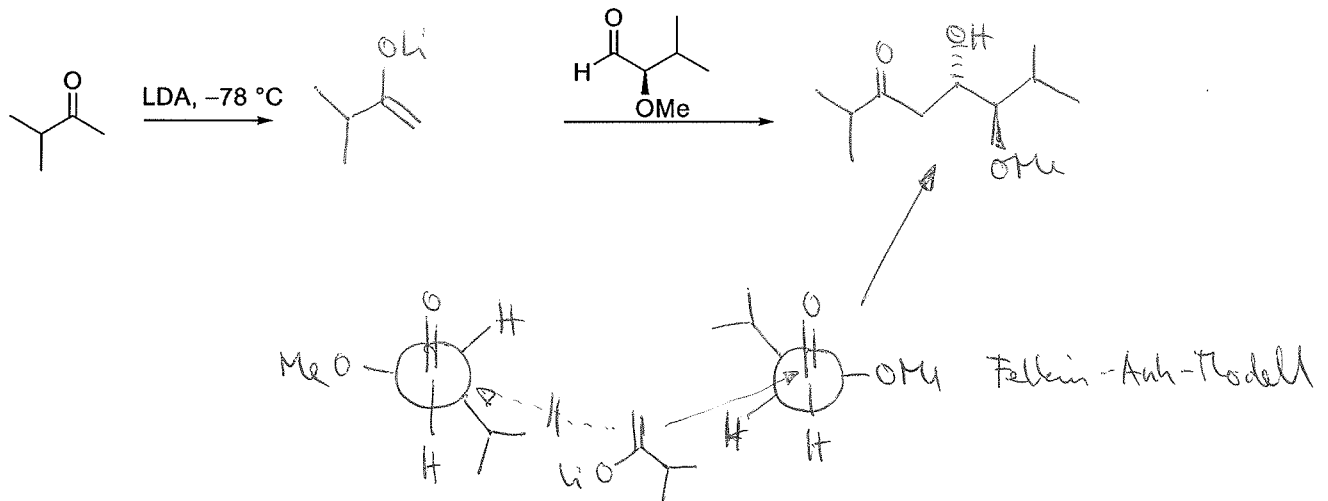
Aufgabe 16

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

