

Mat.Nr.	Punkte	Note
****779	71,5	2,7
****19	45	5
****9*9	69	2,7
***4**9	80	2
****68	30,5	5
****56	48,5	5
****9*6	78,5	2,3
****0*6	67,5	3
***5**6	84	2
****05	84	2
****64	52	4
****24	61,5	3,3
****14	49	5
****204	70	2,7
****8*4	60	3,3
****6*4	87,5	1,7
****3*3	90,5	1,3
****3*2	49	5
***6**1	57,5	3,7
0*1	73	2,7
****10	64	3
***1**0	68,5	2,7
***245*	70	2,7
***0*5*	70	2,7
*4***3*	45	5
***222*	48	5
***1*0*	72,5	2,7
****118	56	3,7
***529*	40	5

Die Klausureinsicht
findet am Freitag,
15. April 2016
um 11:00-11:30 Uhr
im Raum 23.02,
Takustraße 3 statt.

Institut für Chemie und Biochemie

der Freien Universität Berlin

Organische Chemie 2, Wiederholungstermin

Datum: 23.03.2016

Date:

Verfasser *Author*: C. C. Tzschucke

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 200

Mindestpunktzahl / *Min of points* 100

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

Summe:

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

Nachname:

Last name: +-----+-----+-----+

Vorname:

First name: +-----+-----+-----+

Matrikelnr. / *Enrolment no.:* +-----+-----+-----+

Lösung

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



b) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der vollständigen Hydrierung von Cyclohexatrien. Zeigen

Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!

Gegeben: Bindungsdissoziationsenergie H-H ca. 104 kcal/mol



gehoben 3 C=C, 3 H-H
 gebildet 3 C-C, 6 C-H

$$\Delta H_R = 3 \text{ BDE}_{\text{C}=\text{C}} + 3 \text{ BDE}_{\text{H}-\text{H}} - 3 \text{ BDE}_{\text{C}-\text{C}} - 6 \text{ BDE}_{\text{C}-\text{H}}$$

$$= [3 \cdot 148 + 3 \cdot 104 - 3 \cdot 84 - 6 \cdot 98] \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -84 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

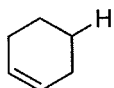
Reaktion 1P

Rechnung 2P

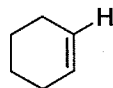
Ergebnis 1P

Aufgabe 2

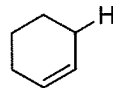
4 Punkte



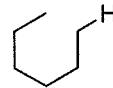
A



B

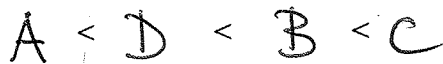


C

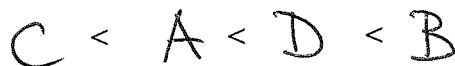


D

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



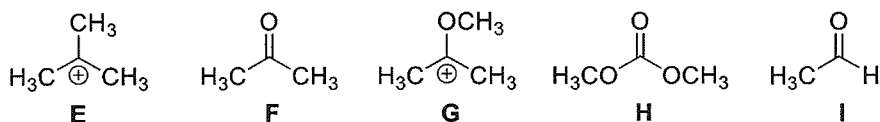
b) Ordnen Sie die Verbindungen A-D nach steigender Bindungsdissoziationsenergie der gezeigten C-H-Bindung.



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 3

4 Punkte



a) Ordnen Sie Verbindungen E-I nach steigender Elektrophilie.



b) Geben Sie für die reaktivste und die unreaktivste Verbindung jeweils den maßgeblichen Grund für die Reaktivität an.

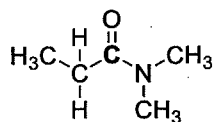
E: positive Ladung, nur durch Hyperkonjugation stabilisiert. → am reaktivsten (= elektrophilsten)

H: Elektrophilie wird durch die freien Elektronenpaare der zwei Methoxygruppen vermindert → am wenigsten reaktiv

Aufgabe 4

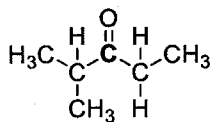
8 Punkte

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



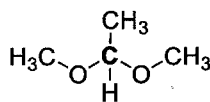
+3

Amid



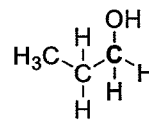
+2

Keton



+1

Acetal



-1

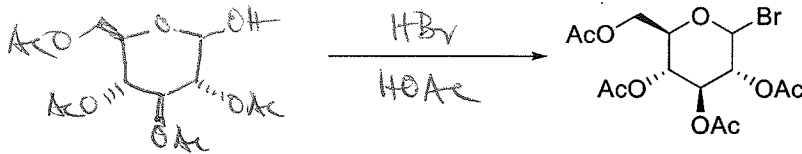
Alkohol

Aufgabe 5

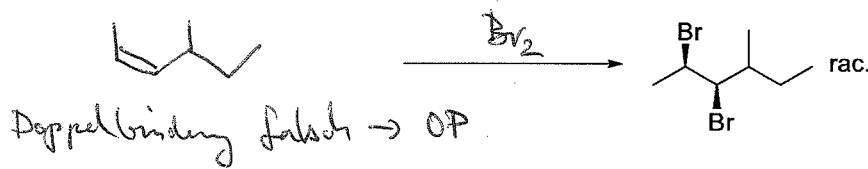
insgesamt 12 Punkte

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

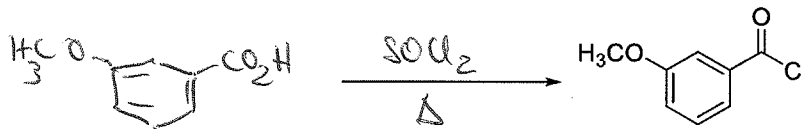
a)



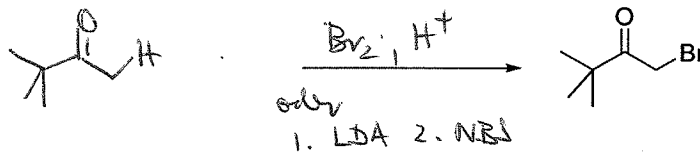
b)



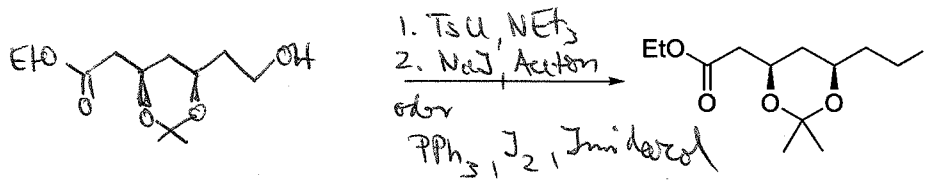
c)



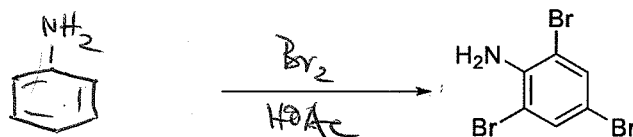
d)



e)



f)



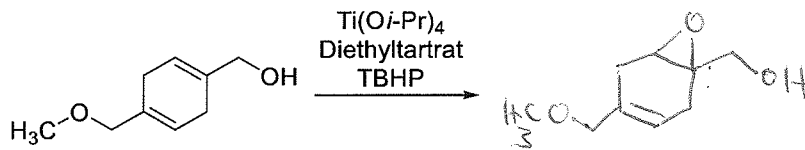
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 6

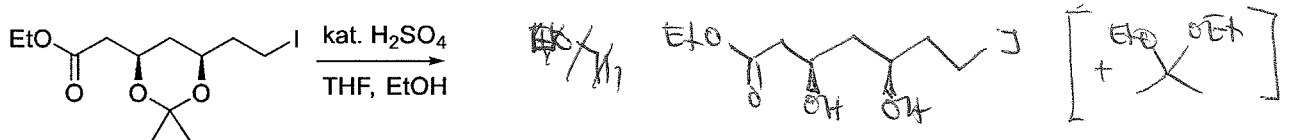
insgesamt 16 Punkte

Ergänzen Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an

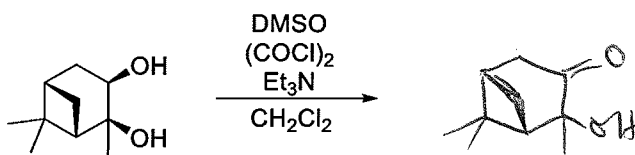
a)



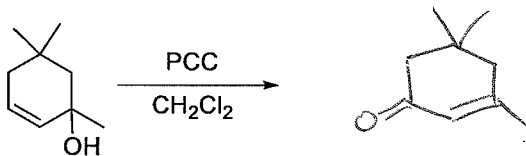
b)



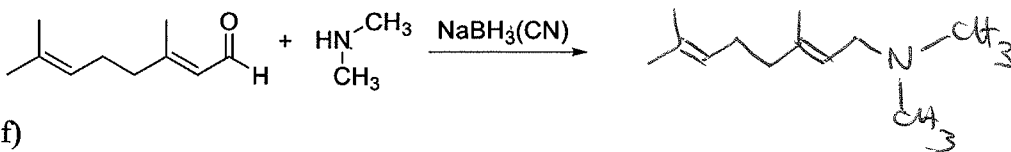
c)



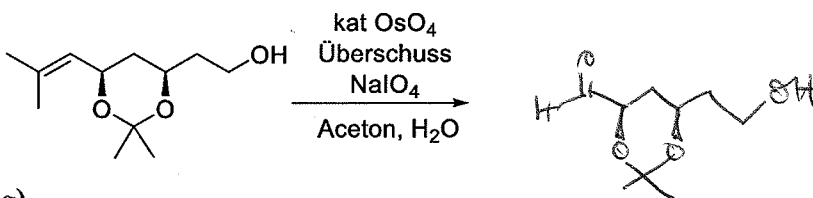
d)



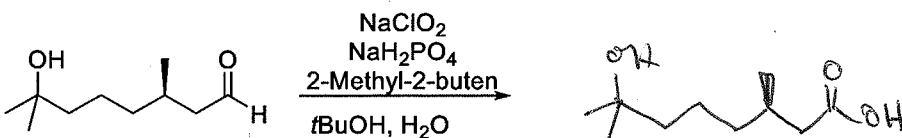
e)



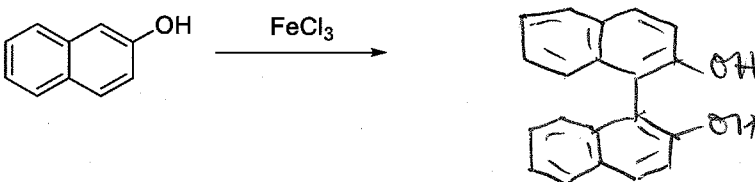
f)



g)



h)

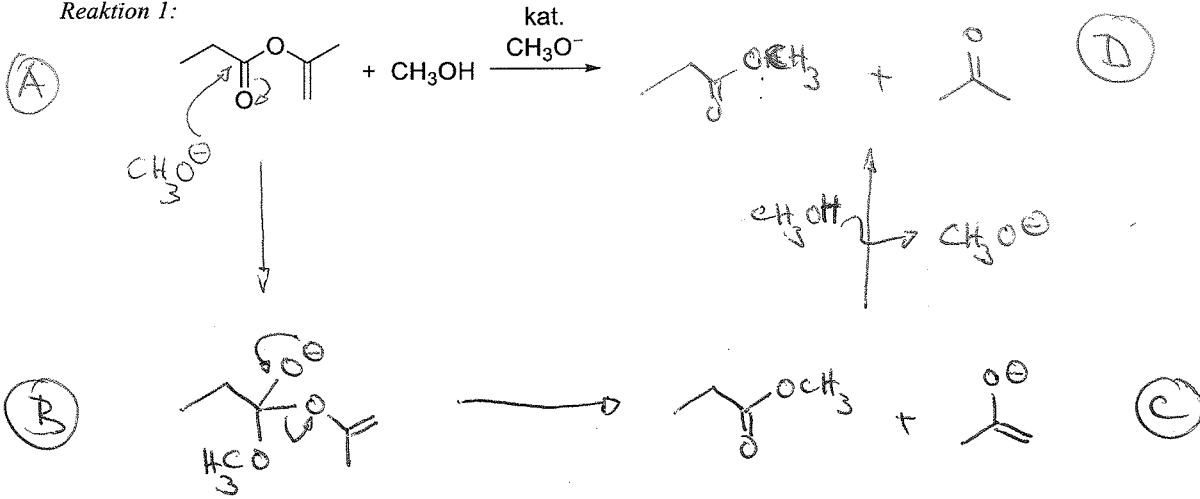


Aufgabe 7

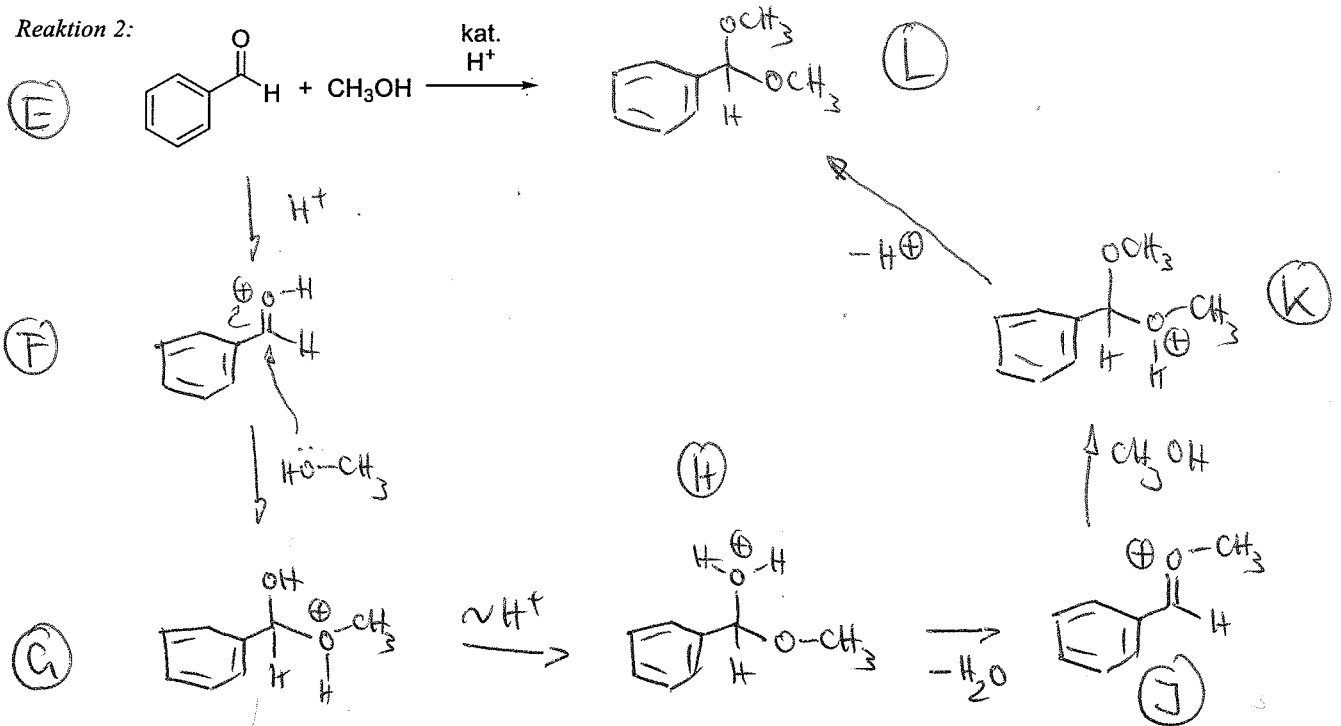
insgesamt 20 Punkte

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

Reaktion 1:



Reaktion 2:



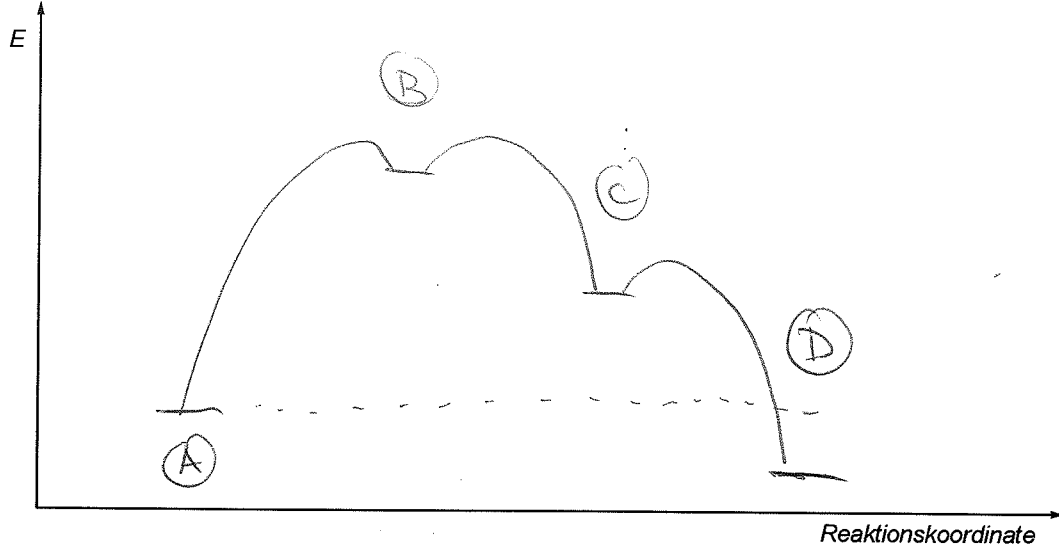
b) Zeichnen Sie die Energieprofile der beiden Reaktionen. Ordnen Sie die Intermediate aus Teil a) den korrekten Punkten auf der Reaktionskoordinate zu. *Kennzeichnen Sie dazu die Intermediate jeweils mit Großbuchstaben.*

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

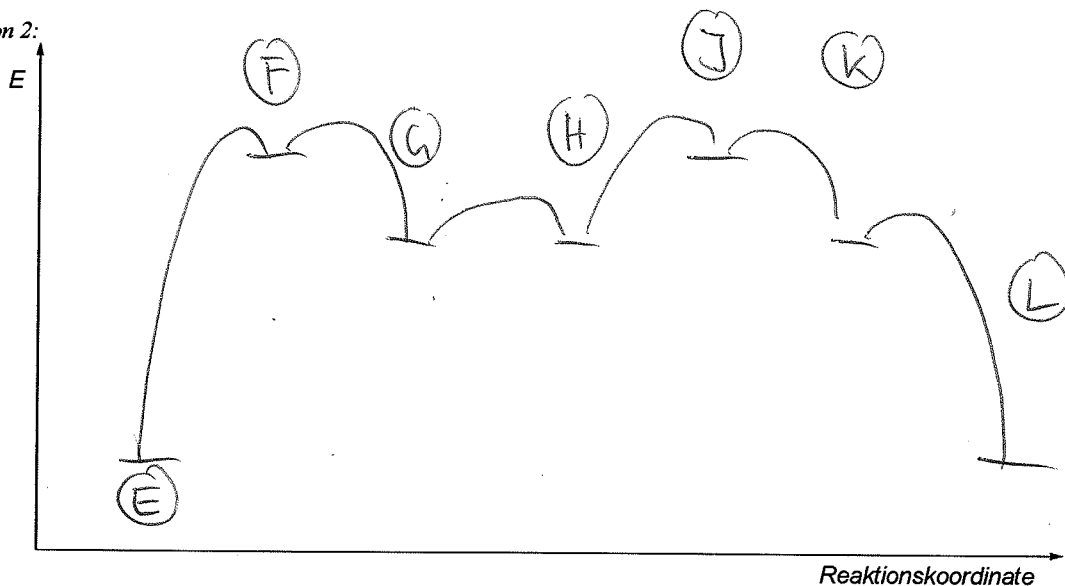
Aufgabe 7 b). Fortsetzung.

8 Punkte

Reaktion 1:



Reaktion 2:



c) Begründen Sie kurz warum *Reaktion 1* irreversibel verläuft.

2 Punkte

Die $C=O$ Doppelbindung im Aceton (Produkt) ist stabiler als die $C=C$ Doppelbindung im Endoester (Edukt) daher ist die Umesterung exotherm.

alternativ: Aceton weniger sauer als Methanol.

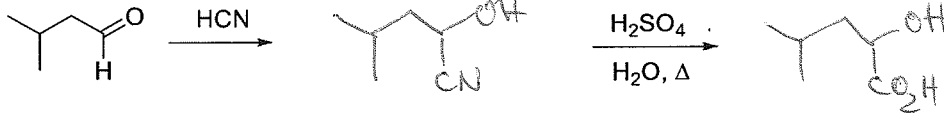
Aufgabe 8

insgesamt 36 Punkte

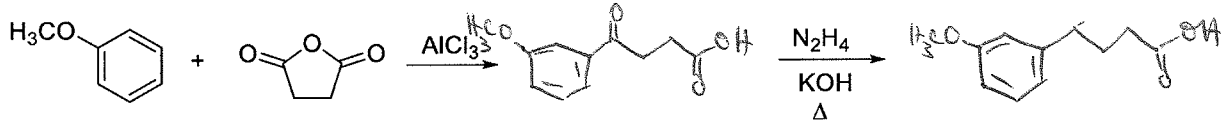
Geben Sie jeweils die Haupt- und Zwischenprodukte der folgenden Umsetzungen an, ggf.

Stereochemie beachten.

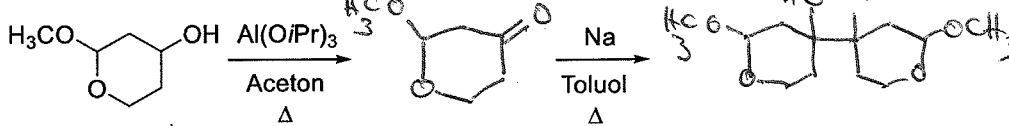
a)



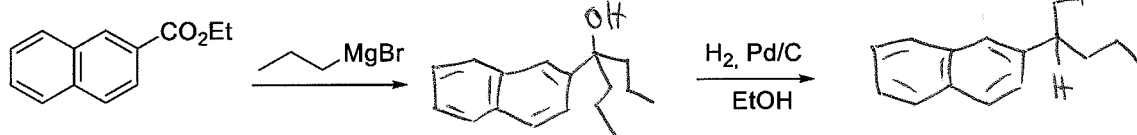
b)



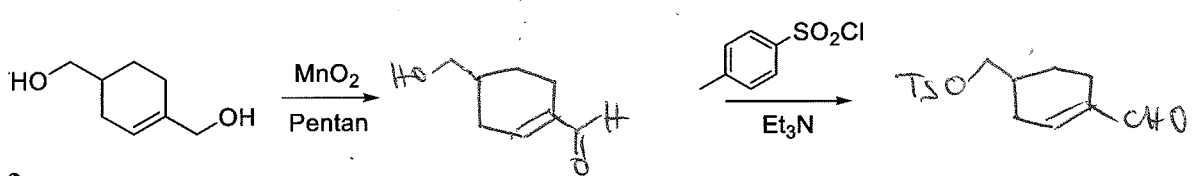
c)



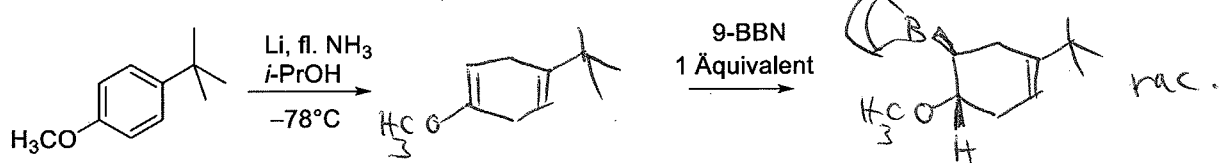
d)



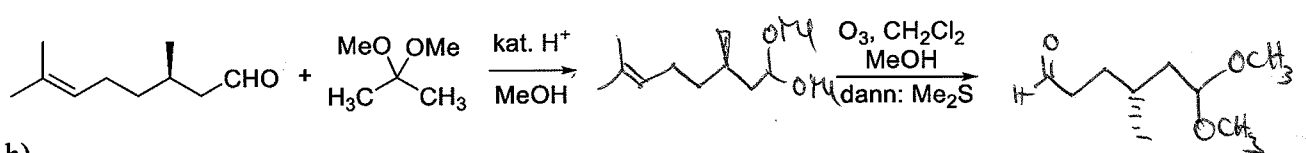
e)



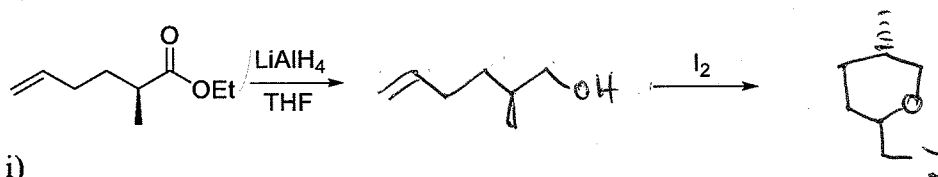
f)



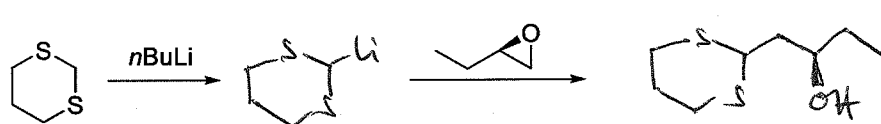
g)



h)



i)



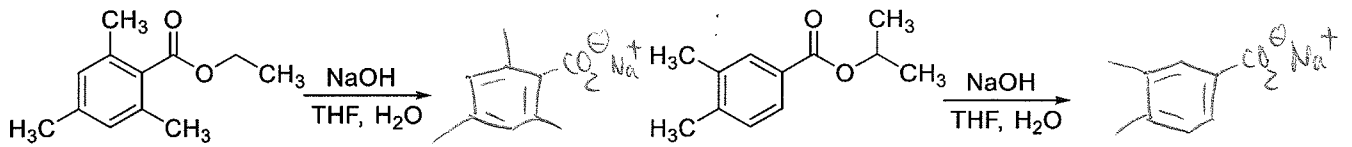
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

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.

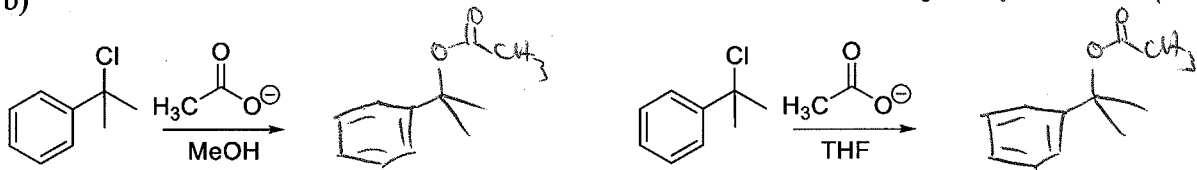
a)



langsamer
Carbonylgruppe durch ortho-Substituenten sterisch stark gehindert

schneller
Einfluss der Verzweigung am Alkoxyrest kleiner als ortho-Substituenten.

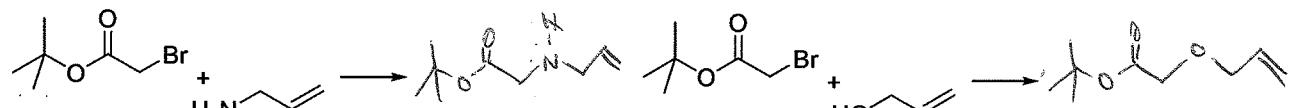
b)



schneller

langsamer

S_N1 -Reaktion: Abspaltung d. ionischen Abgangsgruppe (Cl^-) in protischen lg.m. ($MeOH$) schneller, weil Cl^- solvatisiert wird.



schneller

langsamer

Amin basischer (Stickstoff weniger elektronegat. als Sauerstoff) \hookrightarrow nukleophiler

d)

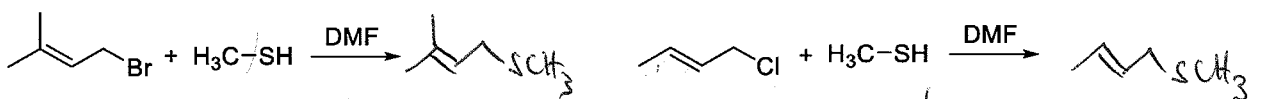


langsamer

schneller

S_N2 -Reaktion: Solvation in protischen lg.m. ($MeOH$) verringert Reaktivität d. ionischen Nucleophils (Azid).

e) (γ -Verzweigung hat nur kleinen Einfluss)



schneller

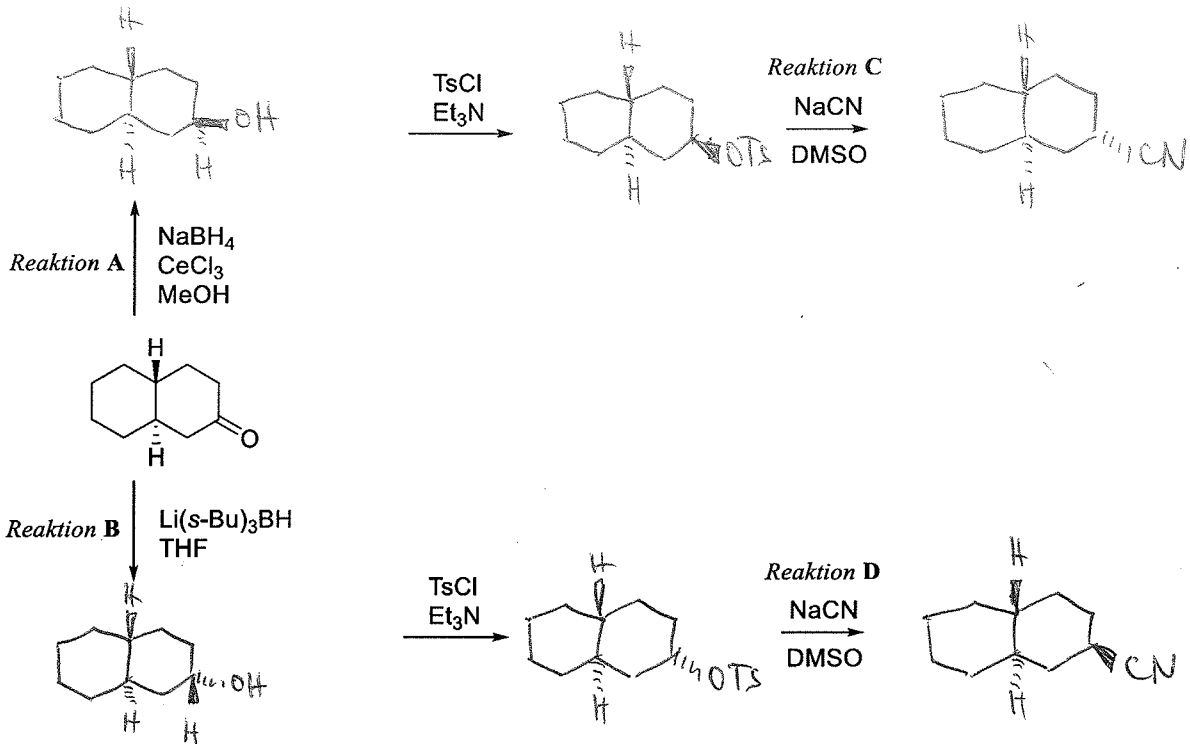
langsamer

S_N2 -Reaktion: Bromid bessere Abgangsgruppe als Chlorid.

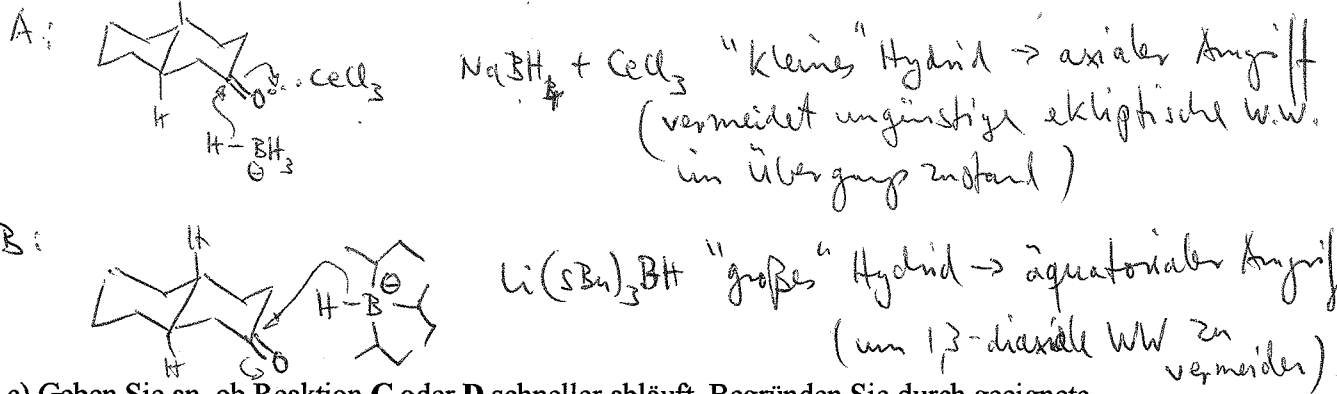
Aufgabe 10

insgesamt 16 Punkte

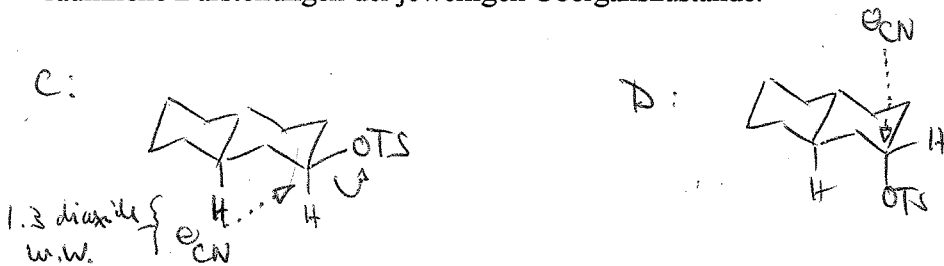
a) Ergänzen Sie die fehlenden End- und Zwischenprodukte. Beachten Sie die Stereochemie. 7 Punkte



b) Begründen Sie den stereochemischen Verlauf von Reaktion A und B jeweils durch geeignete räumliche Darstellungen der Übergangszustände. 4 Punkte



c) Geben Sie an, ob Reaktion C oder D schneller abläuft. Begründen Sie durch geeignete räumliche Darstellungen der jeweiligen Übergangszustände. 5 Punkte



D verläuft schneller, weil Abgangsgruppe axial steht und das Nucleophil keine ungünstige 1,3-diaxiale Wechselwirkung erfährt.

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

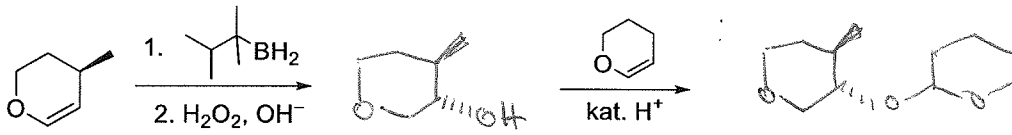
Aufgabe 11

insgesamt 24 Punkte

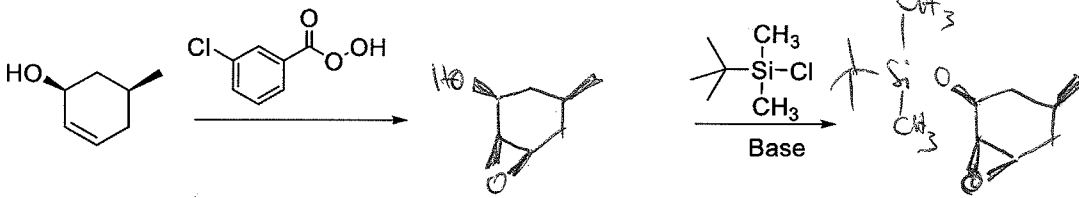
Geben Sie jeweils die End- und Zwischenprodukte der folgenden Umsetzungen an, ggf.

Stereochemie beachten.

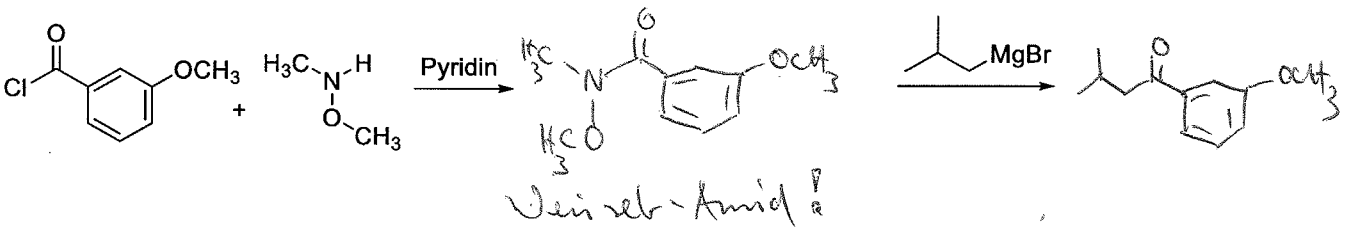
a)



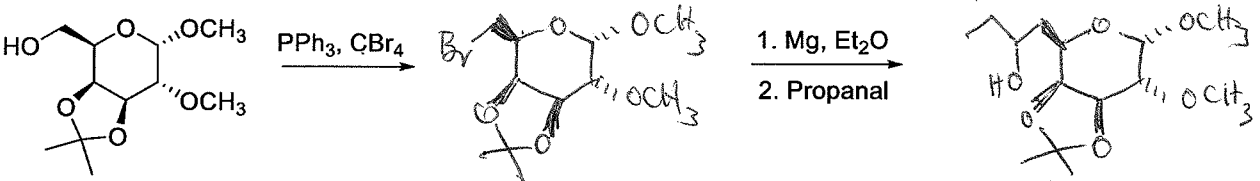
b)



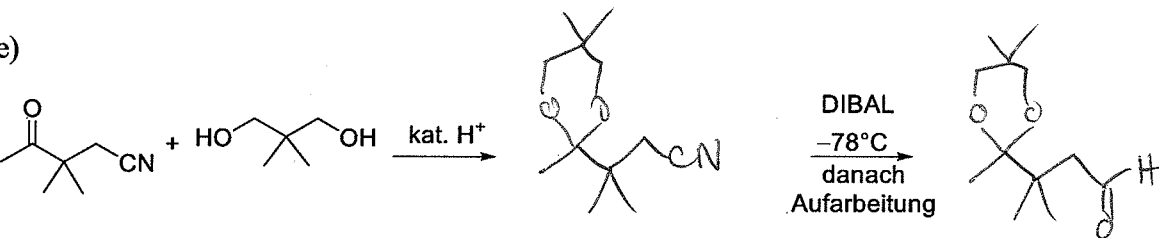
c)



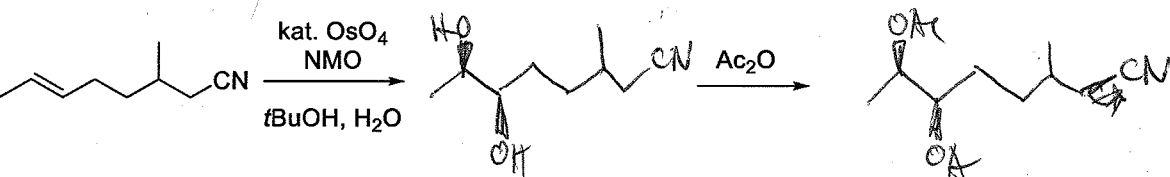
d)



e)



f)

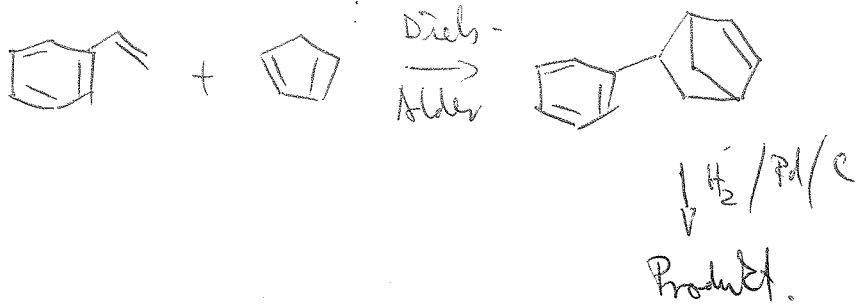
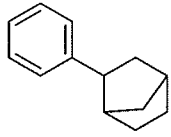


Aufgabe 12

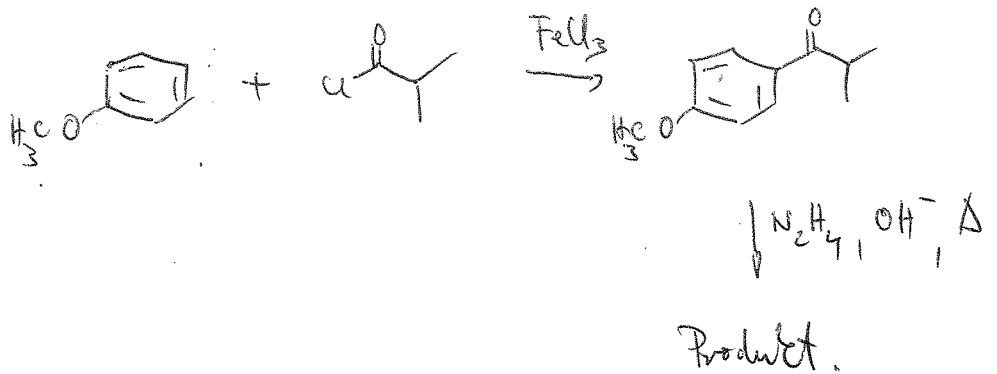
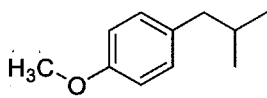
insgesamt 8 Punkte

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

10 Punkte

Ergänzen Sie das reaktive Intermediat und Produkt der folgenden Reaktionen. Begründen Sie durch eine geeignete räumliche Darstellung des jeweiligen Übergangszustands den stereochemischen Verlauf der Reaktionen.

