

# 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		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> +-----+	Fachrichtung <i>Subject</i> :
Vorname: <i>First name:</i> +-----+	( ) Biochemie
Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+	( ) Chemie
	( ) Biologie
	( ) 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!

C–H

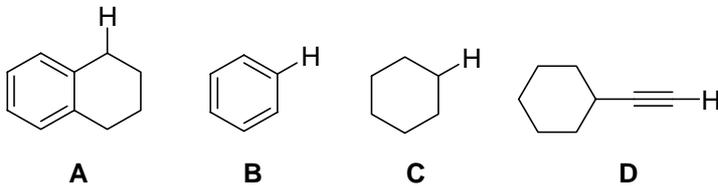
C–O

C–C

C=O

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

**Aufgabe 2****4 Punkte**

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

<      <      <

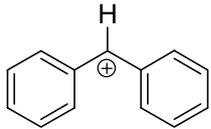
b) Ordnen Sie die Verbindungen **A–D** nach steigender Bindungsdissoziationsenergie der gezeigten C–H-Bindung.

<      <      <

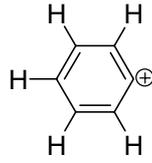
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

### Aufgabe 3

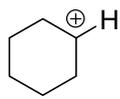
4 Punkte



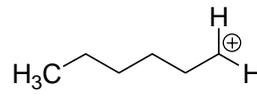
**E**



**F**



**G**



**H**

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

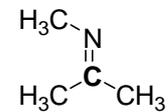
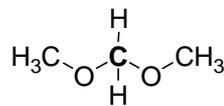
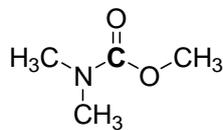
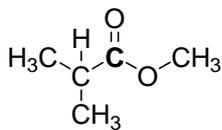
< < <

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

### Aufgabe 4

8 Punkte

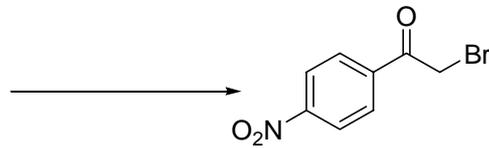
Geben Sie die Oxidationszahl der **fett** ausgezeichneten C-Atome an und benennen Sie die Verbindungsklasse bzw. funktionelle Gruppe.



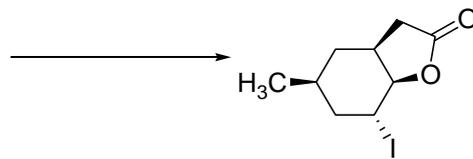
**Aufgabe 5****insgesamt 12 Punkte**

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

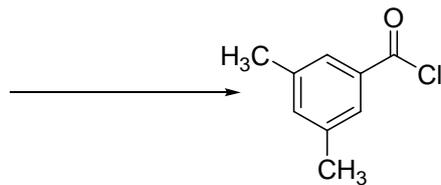
a)



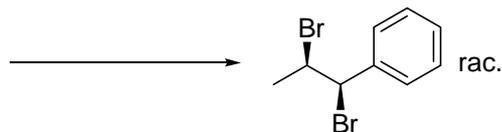
b)



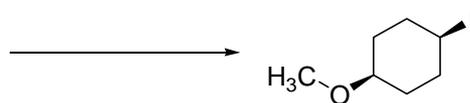
c)



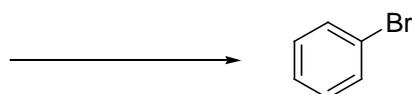
d)



e)



f)



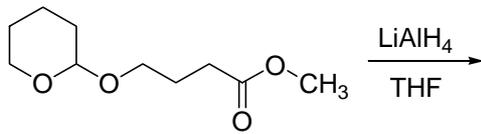
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

### Aufgabe 6

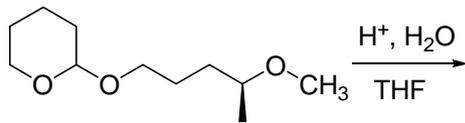
insgesamt 16 Punkte

Ergänzen Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an

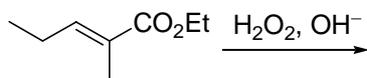
a)



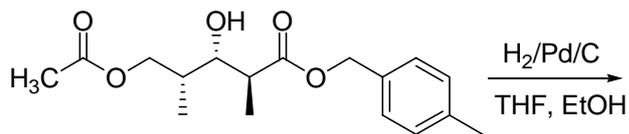
b)



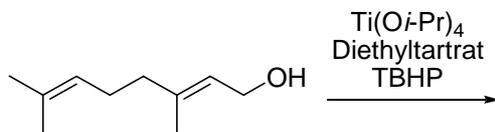
c)



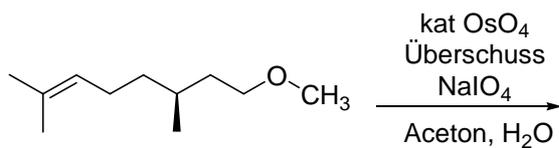
d)



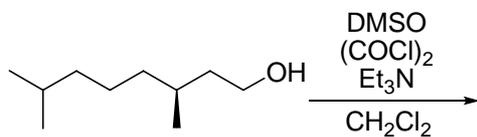
e)



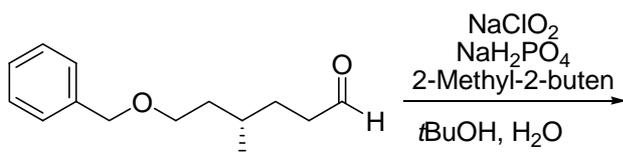
f)



g)

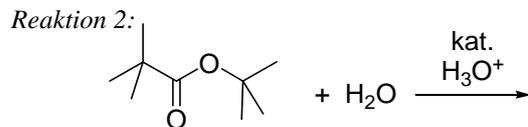
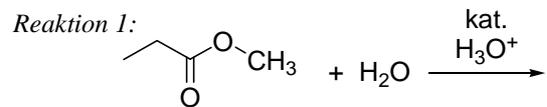


h)



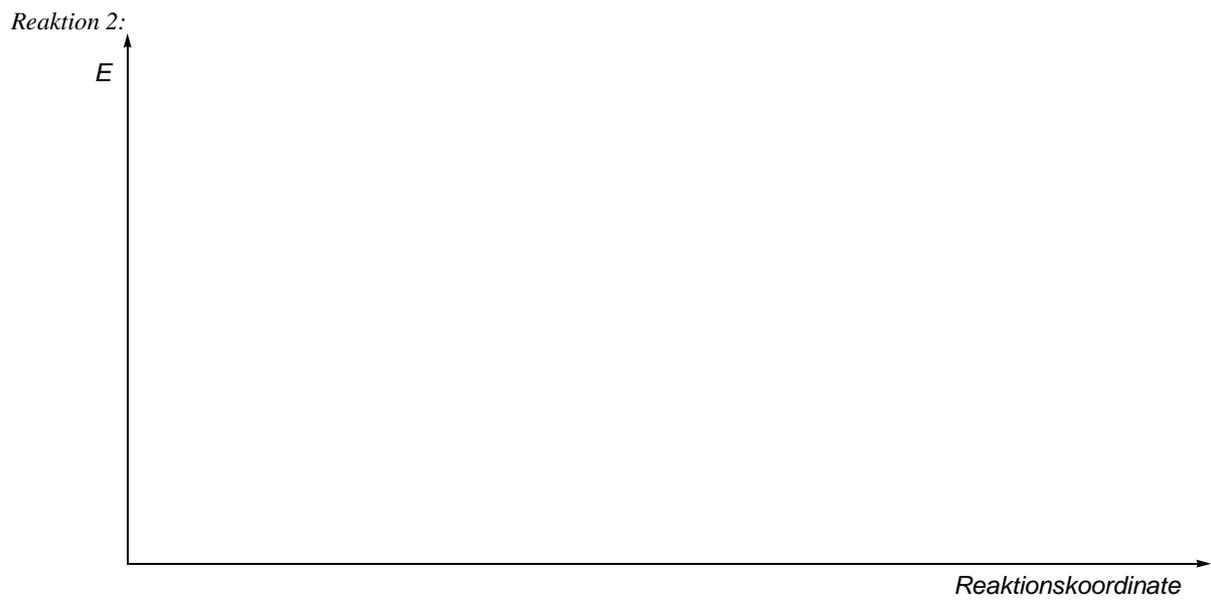
**Aufgabe 7****insgesamt 20 Punkte**

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



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



c) Begründen Sie kurz warum die Reaktionen nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. 2 Punkte

### Aufgabe 8

insgesamt 36 Punkte

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

a)



b)



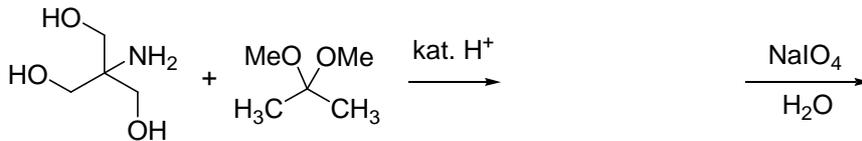
c)



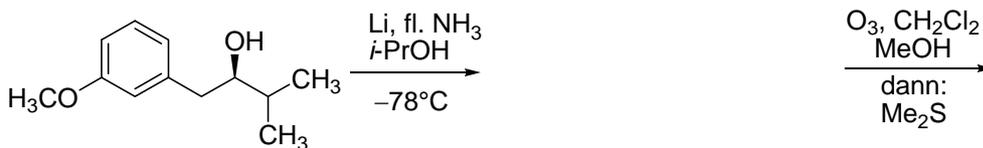
d)



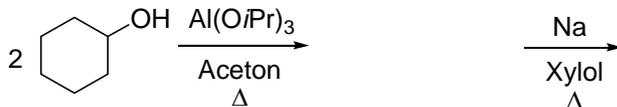
e)



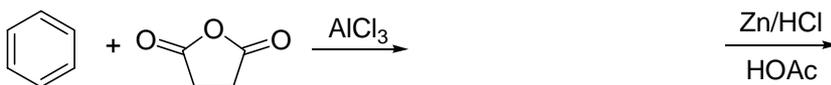
f)



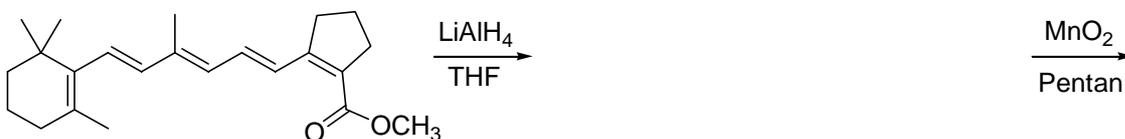
g)



h)



i)



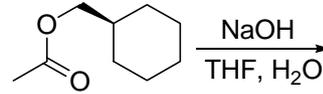
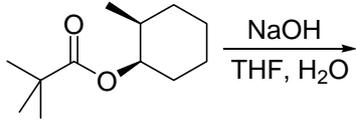
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

### Aufgabe 9

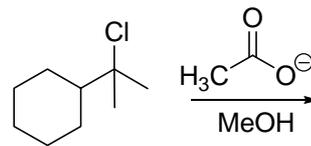
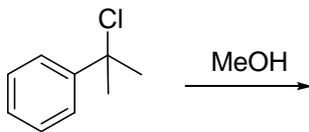
insgesamt 30 Punkte

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

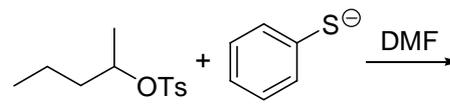
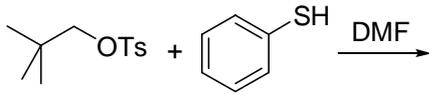
a)



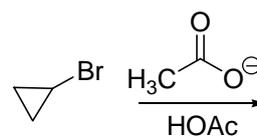
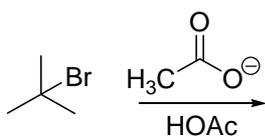
b)



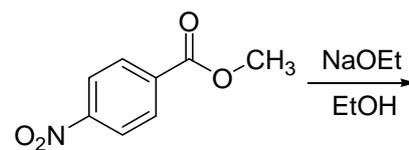
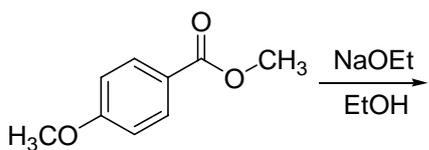
c)



d)



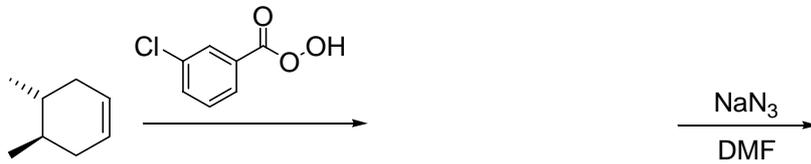
e)



**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. 8 Punkte



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

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



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

### Aufgabe 11

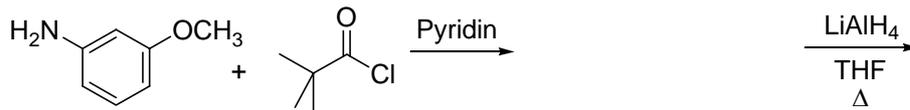
insgesamt 24 Punkte

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

a)



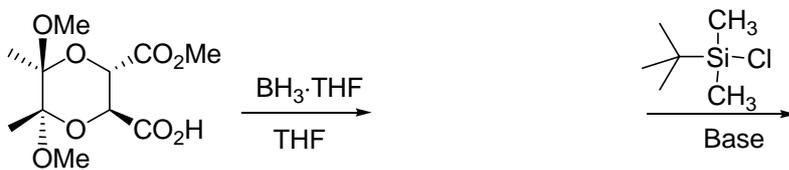
b)



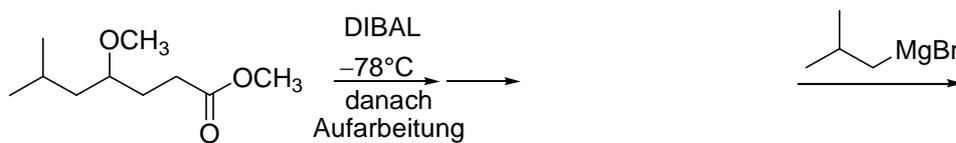
c)



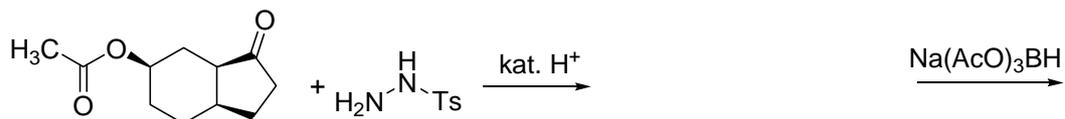
d)



e)



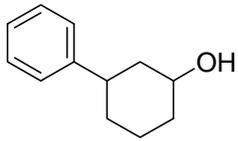
f)



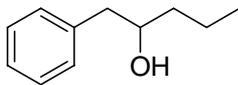
**Aufgabe 12****insgesamt 8 Punkte**

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)

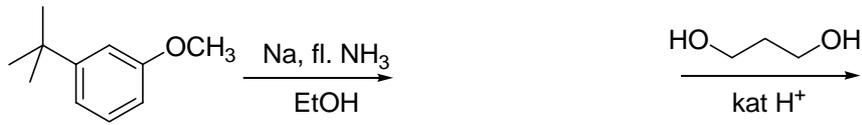


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

**Aufgabe 13**

**8 Punkte**

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



# 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	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!

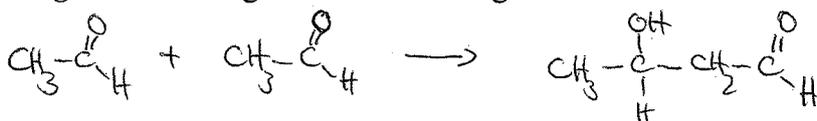
je Wert 1P

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



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

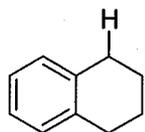
Ergebnis 1P

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

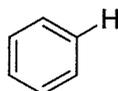
$$= [98 + 177] - [84 + 88 + 110] \text{ kcal/mol} = -7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

### Aufgabe 2

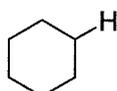
4 Punkte



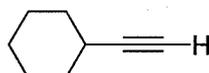
A



B



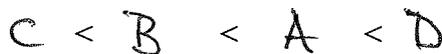
C



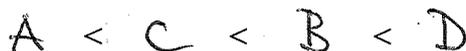
D

keine  
Teilpunkte!

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



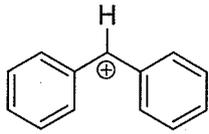
b) Ordnen Sie die Verbindungen A-D nach steigender Bindungsdissoziationsenergie der gezeigten C-H-Bindung. 2P



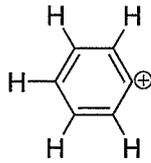
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

**Aufgabe 3**

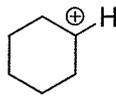
**4 Punkte**



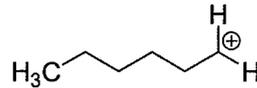
**E**



**F**



**G**



**H**

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

$F < H < G < E$

2P keine Teilpunkte!

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

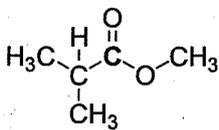
E ist am stabilsten, weil die Ladung über die Phenylringe delokalisiert. 1P

G ist als sekundäres Kation durch Hyperkonjugation stabilisiert 1P

**Aufgabe 4**

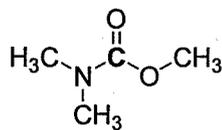
**8 Punkte**

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



~~+3~~ +3

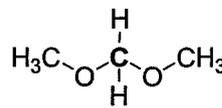
Ester



+4

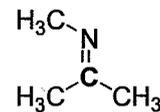
Carbamat  
oder

Urethan



± 0

Acetal



+2

Imin

f-j 1P

f-j 1P

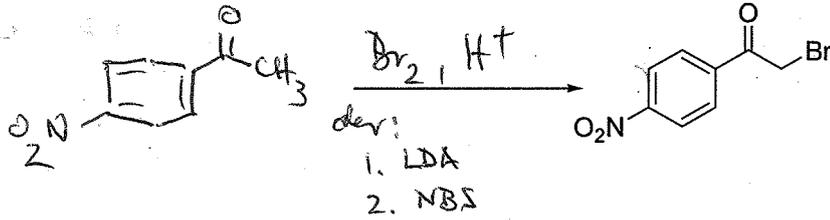
**Aufgabe 5**

**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

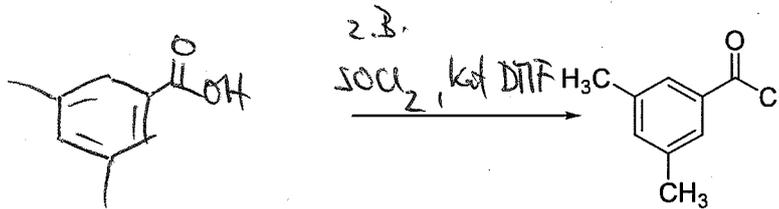
a)



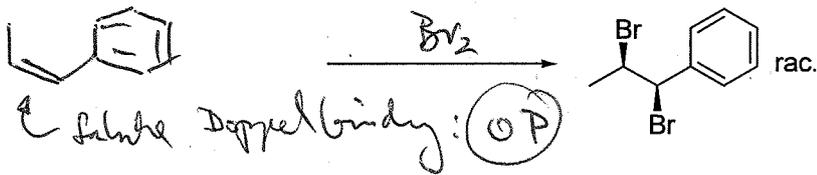
b)



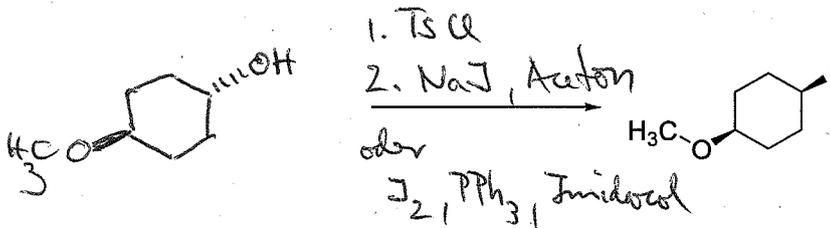
c)



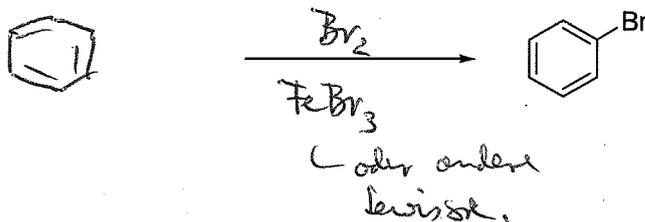
d)



e)



f)



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

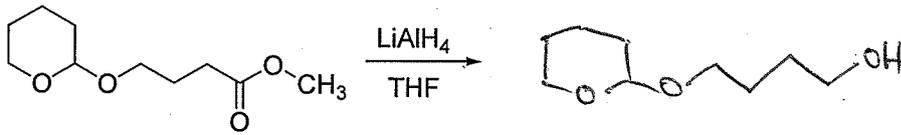
### Aufgabe 6

insgesamt 16 Punkte

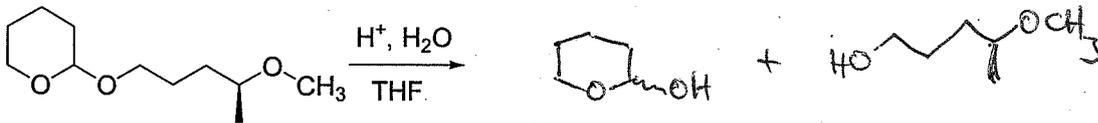
Ergänzen Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an

je 2P

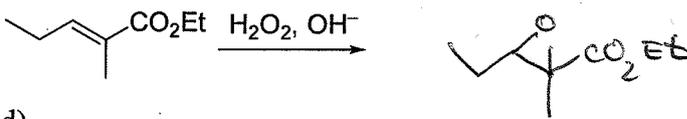
a)



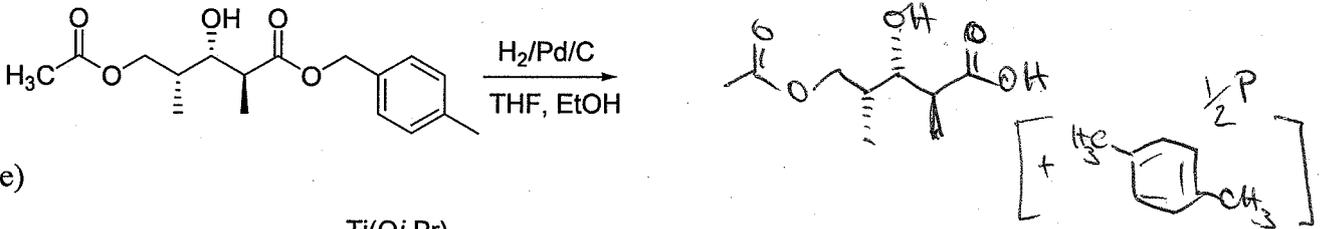
b)



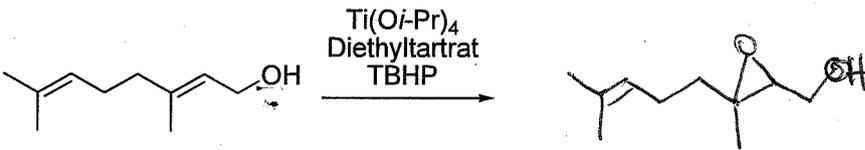
c)



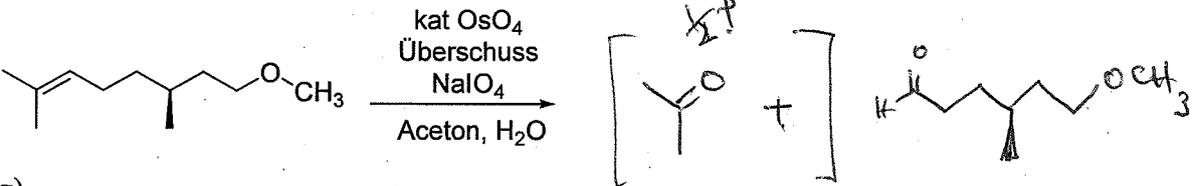
d)



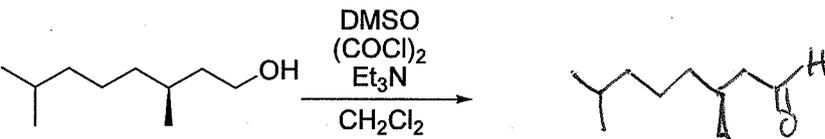
e)



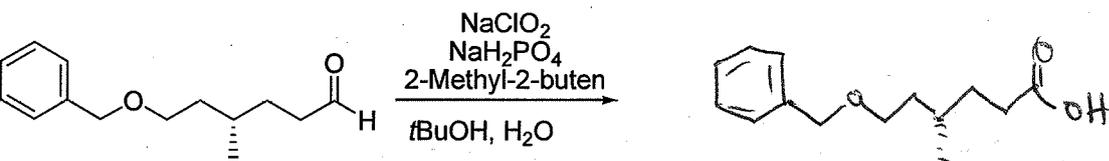
f)



g)



h)

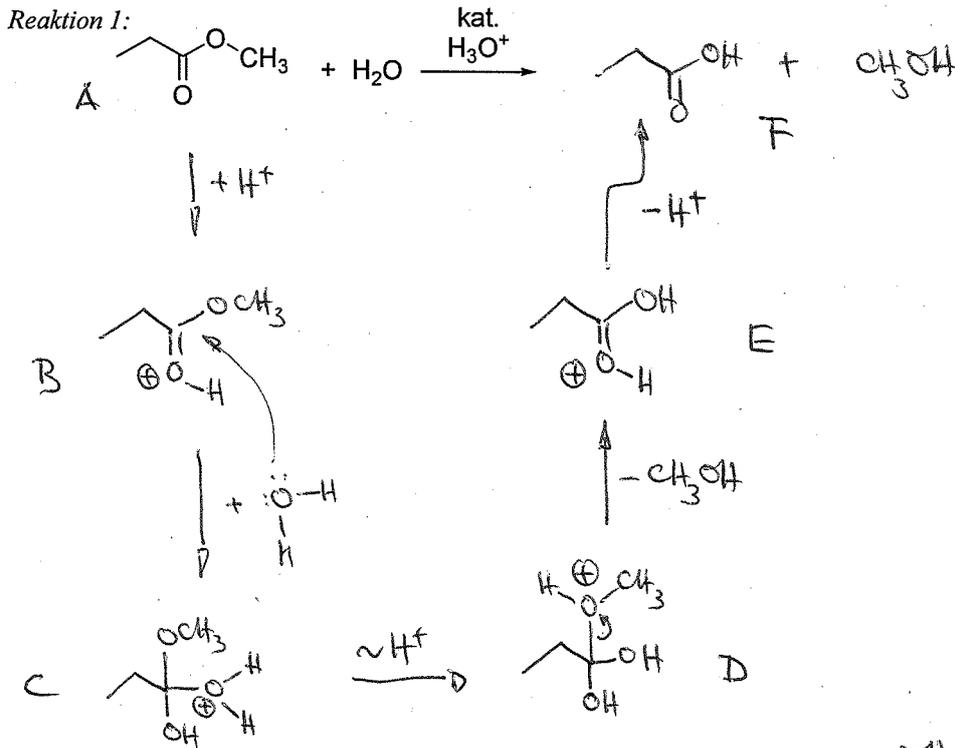


**Aufgabe 7**

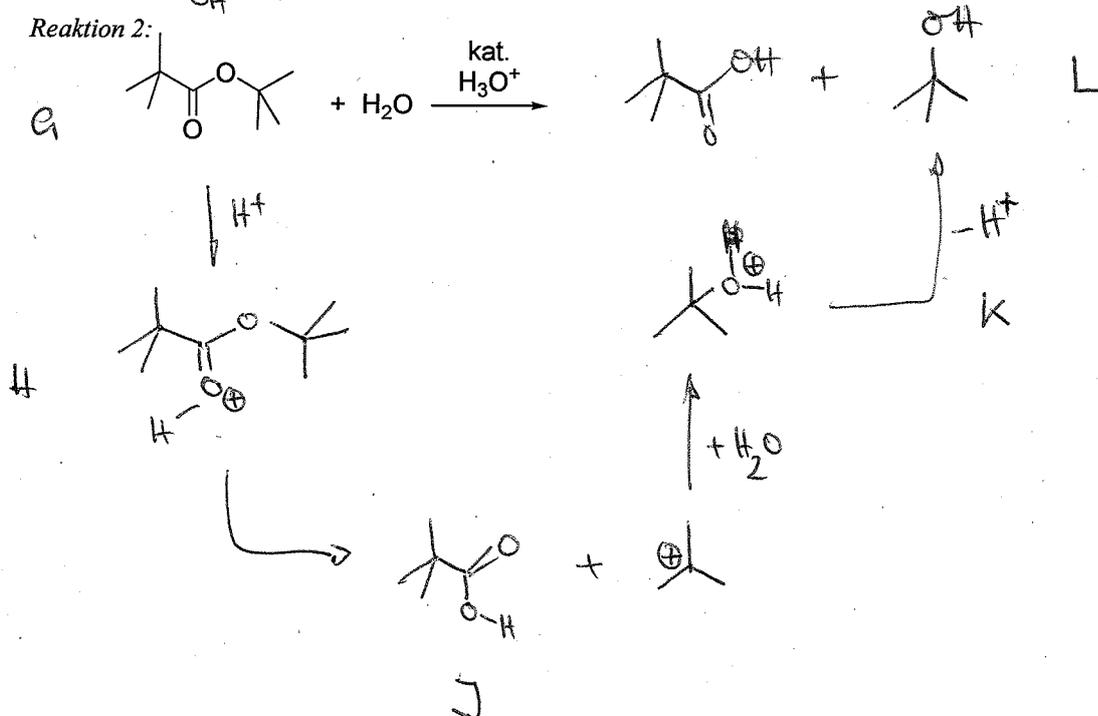
**insgesamt 20 Punkte**

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

Reaktion 1:



Reaktion 2:

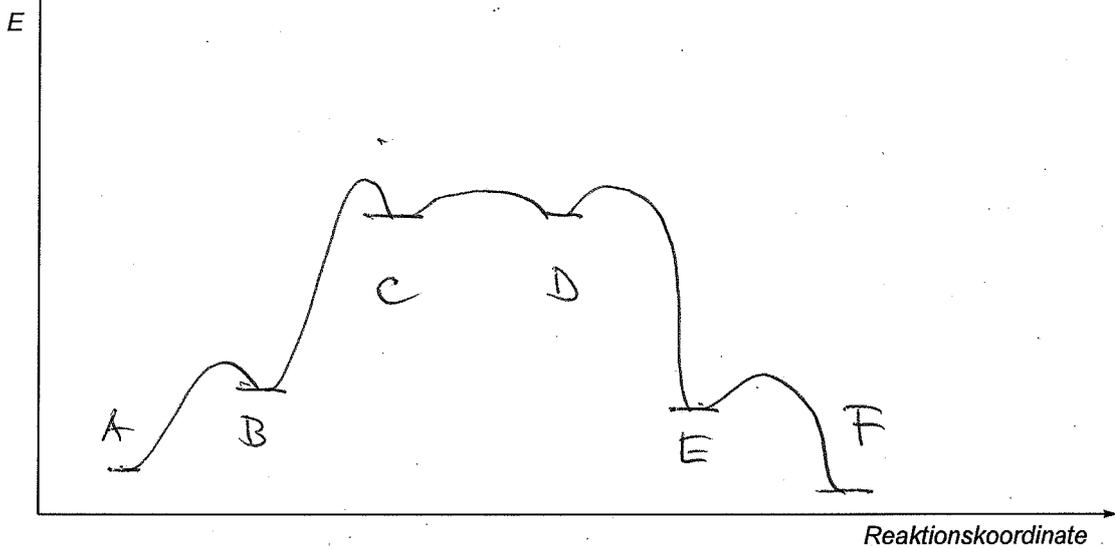


b) Zeichnen Sie die Energieprofile der beiden Reaktionen. Ordnen Sie die Intermediate aus Teil a) den korrekten Punkten auf der Reaktionskoordinate zu. *Kennzeichnen Sie dazu die Intermediate jeweils mit Großbuchstaben.*

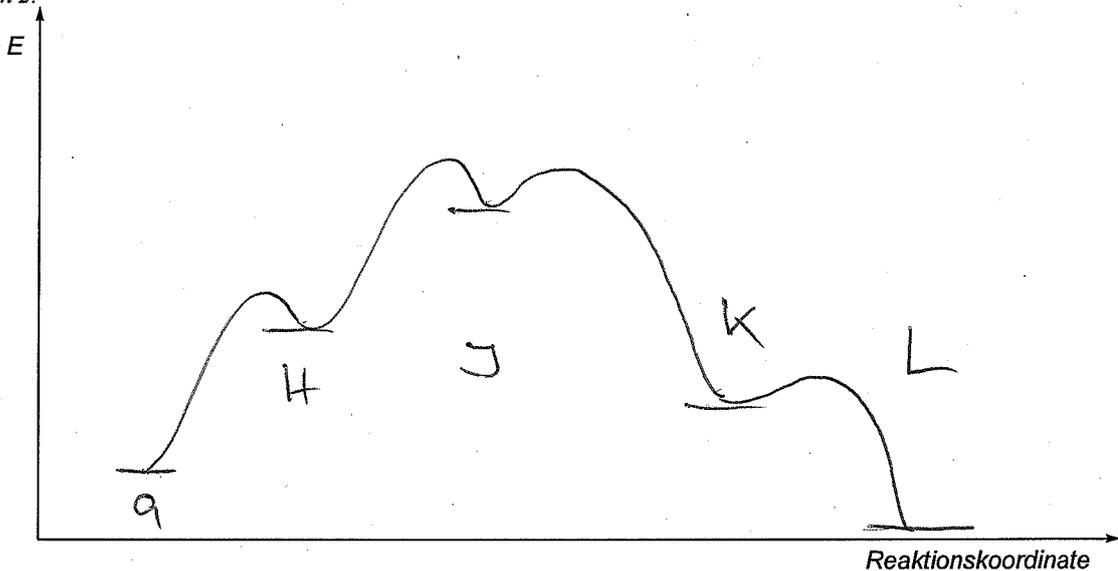
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....  
 Aufgabe 7 b). Fortsetzung.

8 Punkte

Reaktion 1:



Reaktion 2:



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

2 Punkte

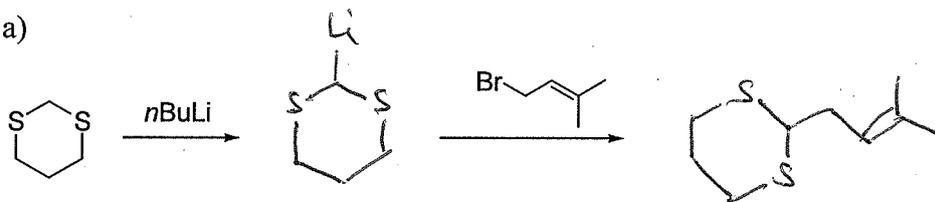
Im ~~zu~~ Reaktion 2 ist der nucleophile Angriff auf die Carbonylgruppe sterisch gehindert und daher langsam. Zugleich kann durch Abspaltung der neutralen Carbonsäure (= sehr gute Abgangsgruppe) ein stabilisiertes tertiäres Kation gebildet werden.  
 Im Gegensatz dazu ist in Reaktion 1 die Carbonylgruppe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

### Aufgabe 8

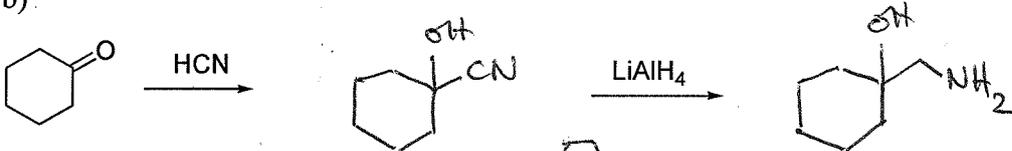
insgesamt 36 Punkte

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

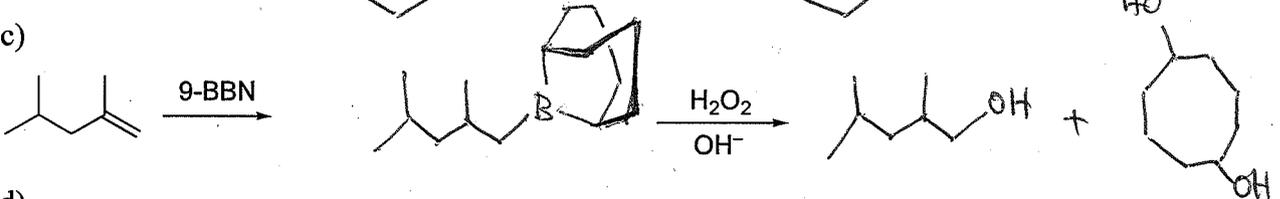
a)



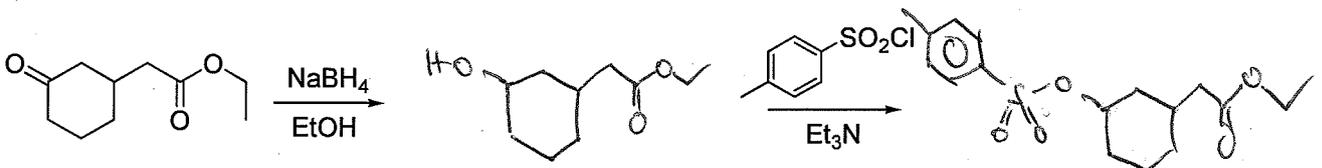
b)



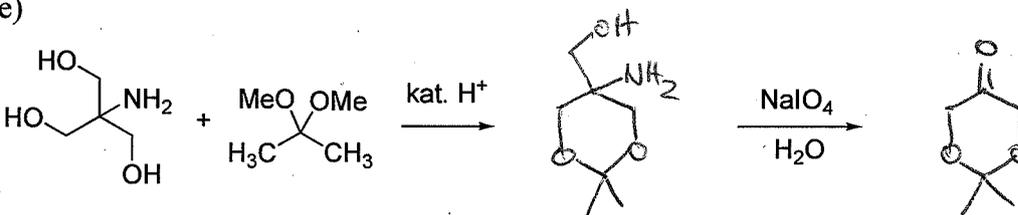
c)



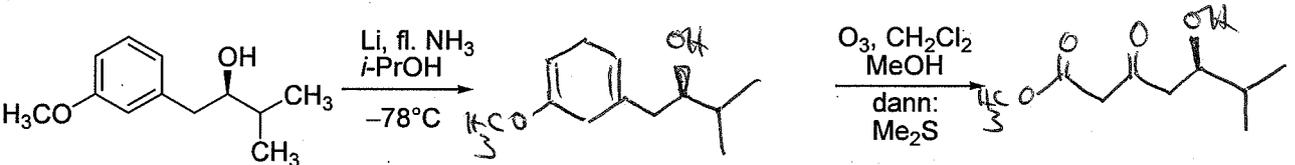
d)



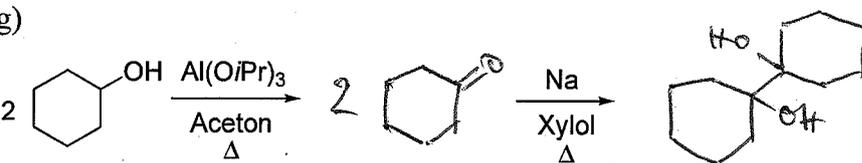
e)



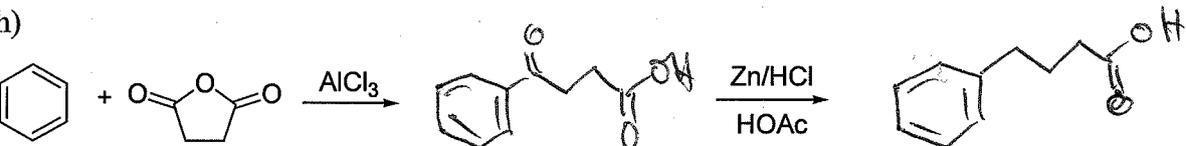
f)



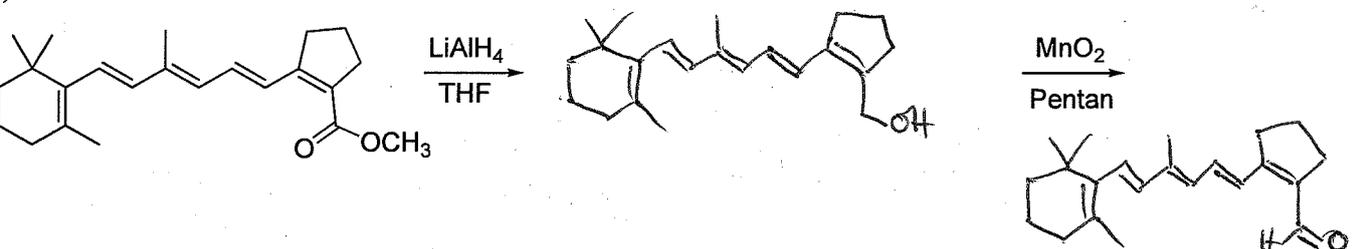
g)



h)



i)



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

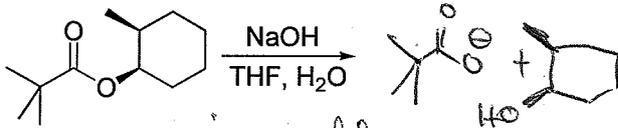
**Aufgabe 9**

**insgesamt 30 Punkte**

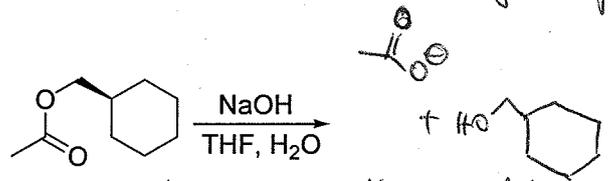
Geben Sie bei den folgenden Paaren von Reaktionen jeweils das Produkt an. Welche Reaktion verläuft jeweils schneller? Begründen Sie Ihre Antwort kurz.

Reaktionen 2P  
Zuordnung 1P  
Begründung 3P

a)

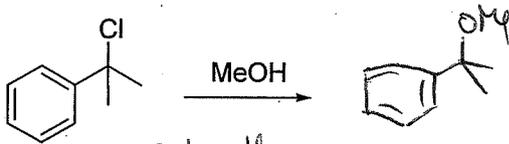


langsam, weil sowohl die  $\alpha$ -Substitution als auch die Verzweigung des Alkoxids die sterische Hinderung erhöhen.



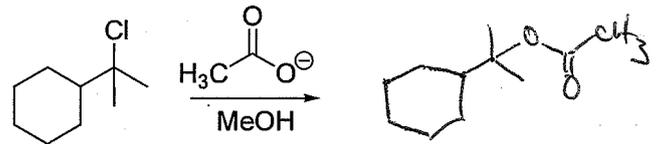
schneller, weil sterisch weniger gehindert.

b)

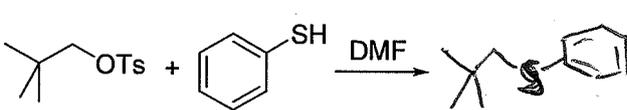


Schneller

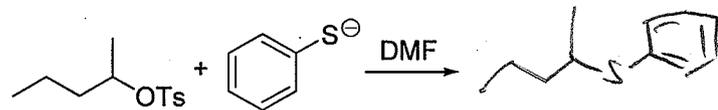
Die Reaktion verläuft über  $S_N1$ . In benzylicher Position ist das Kation besser stabilisiert und wird schneller gebildet. Acetat fängt das Kation schneller als  $\text{MeOH}$  ab, aber es hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.



c)



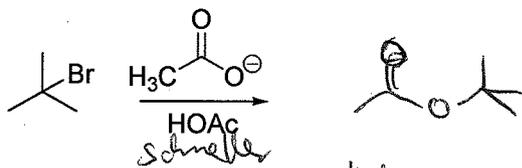
langsam



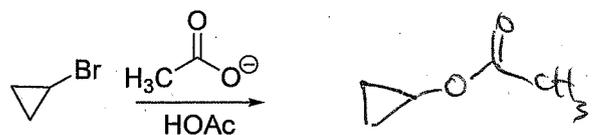
schneller

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)



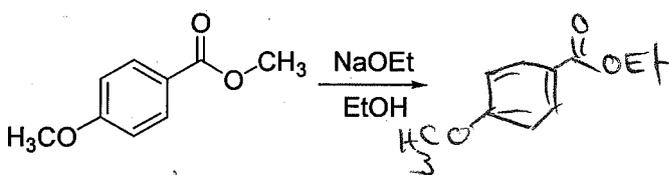
schneller



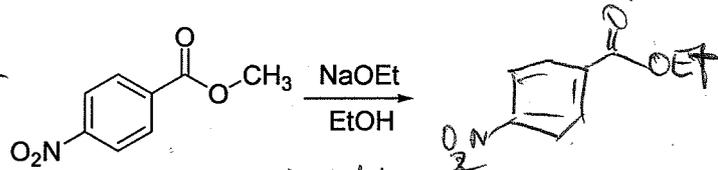
sehr langsam

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

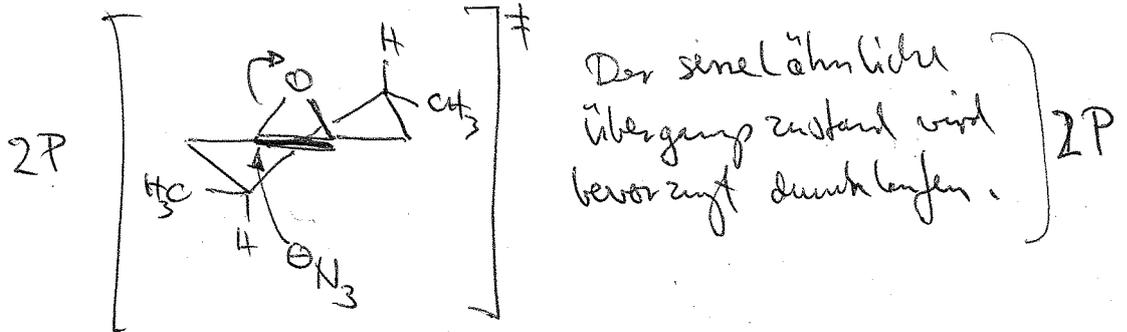
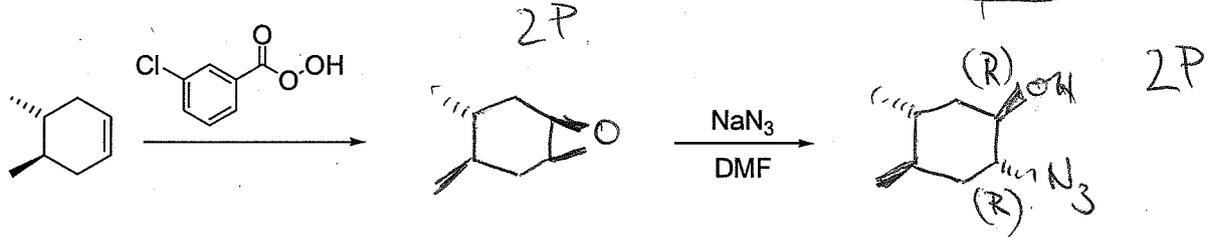
Der nucleophile Angriff des  $\text{EtO}^-$  auf die Carbonylgruppe ist geschwindigkeitsbestimmend und wird durch den elektronenziehenden (-M-Effekt) Effekt der Nitrogruppe beschleunigt, durch den elektronenliefernden (+M) Effekt der Methoxygruppe verlangsamt.

**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

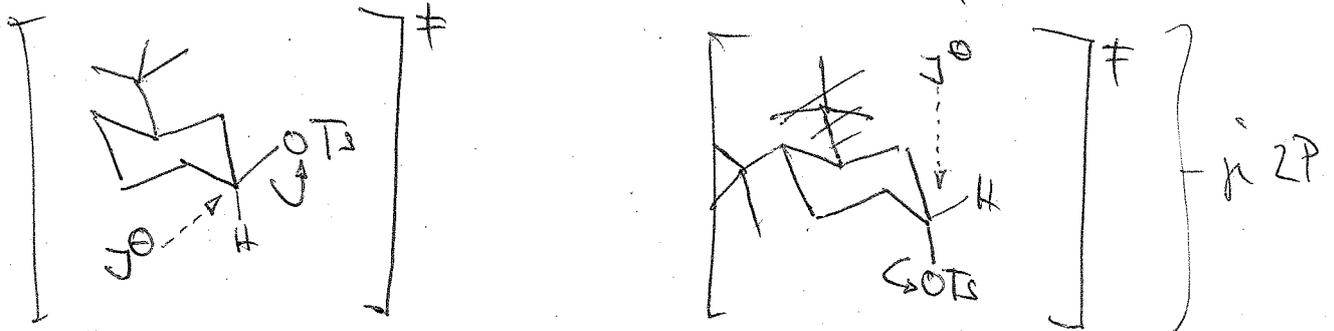
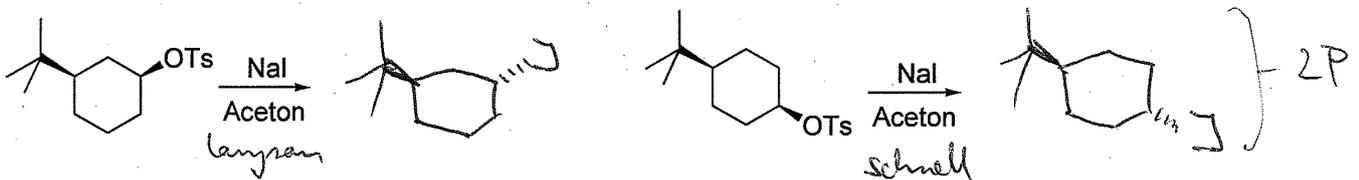
Ein Produkt [Das Edukt ist chiral, aber C<sub>2</sub>-symmetrisch. Unabhängig von welcher Seite Epoxidiert wird, wird denselbe Produkt gebildet, das stereospezifisch (s.o.) geöffnet wird]

(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 Enantiomerie } 2P

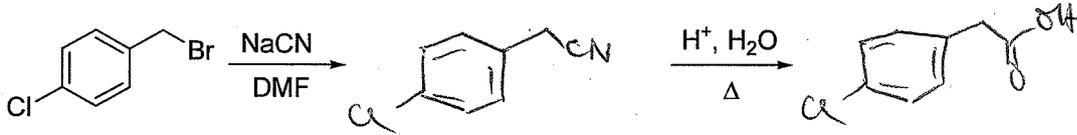
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

**Aufgabe 11**

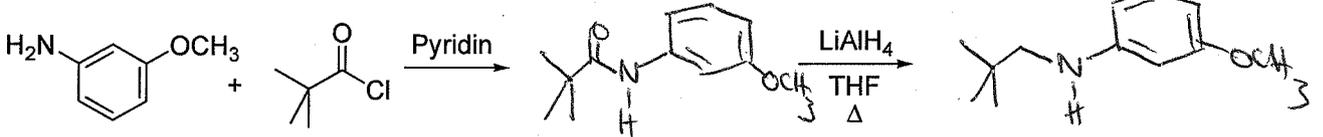
**insgesamt 24 Punkte**

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

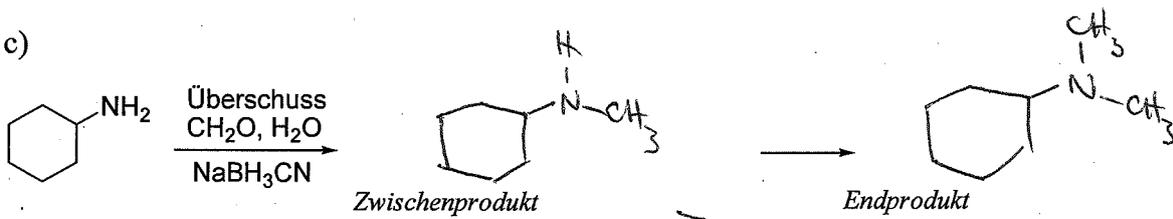
a)



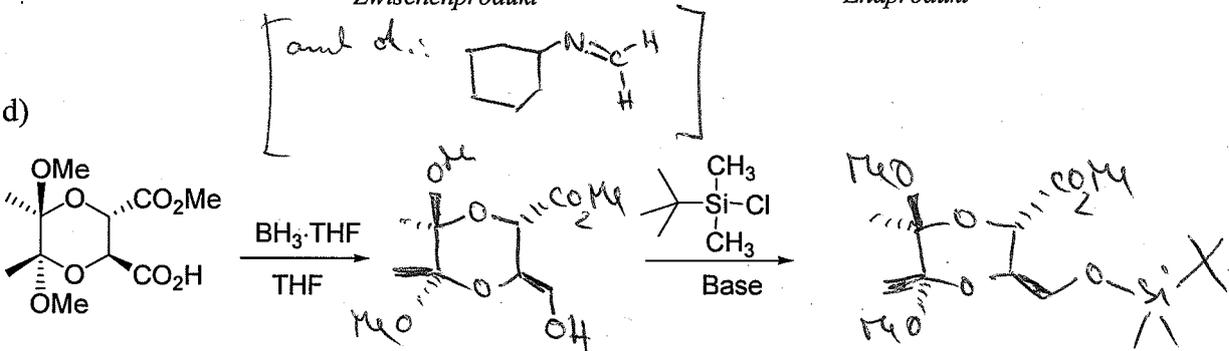
b)



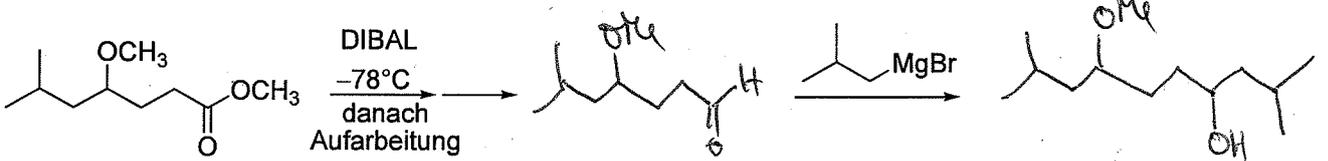
c)



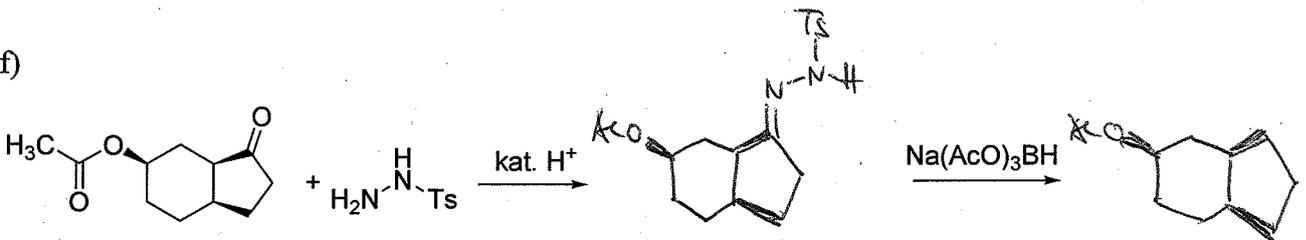
d)



e)



f)

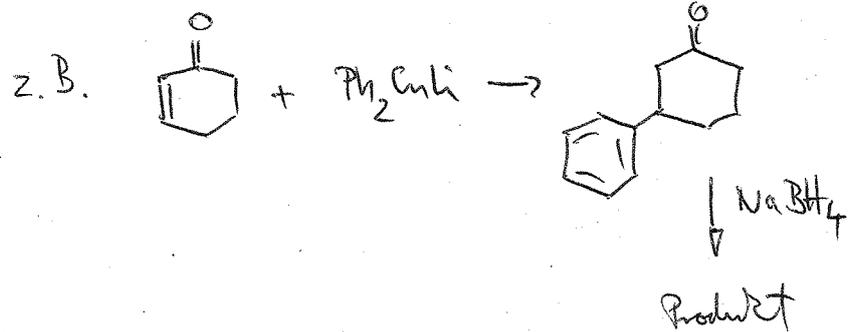
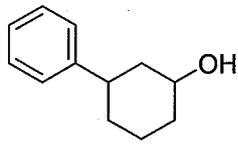


### Aufgabe 12

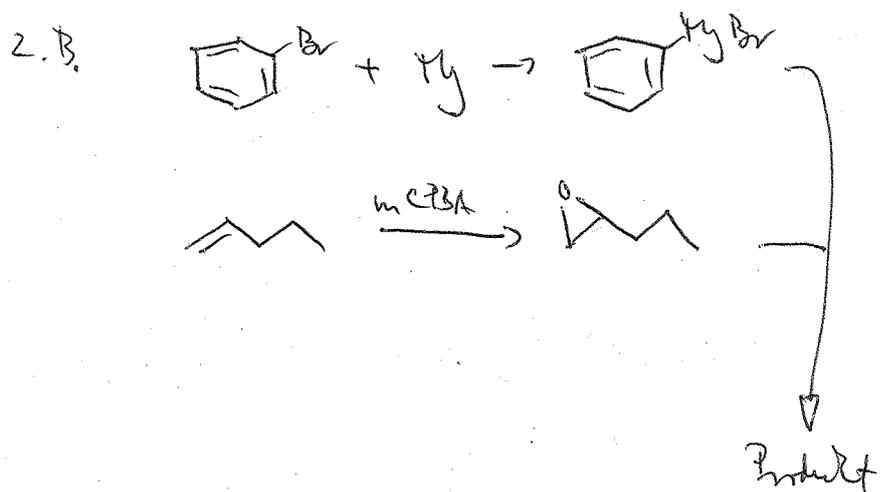
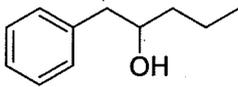
insgesamt 8 Punkte

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)

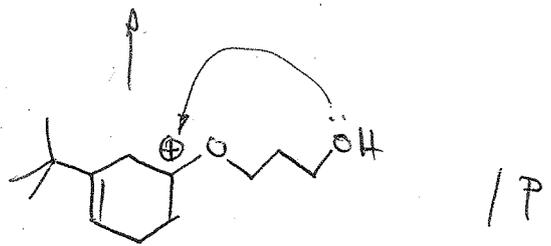
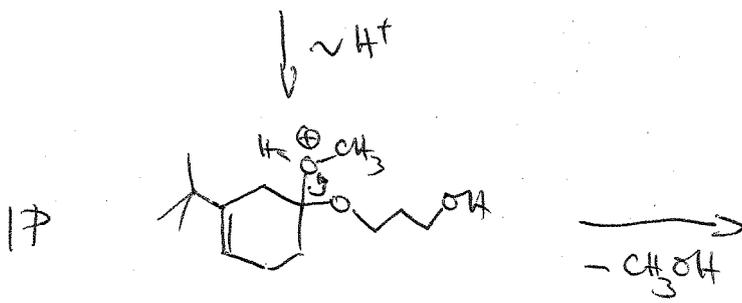
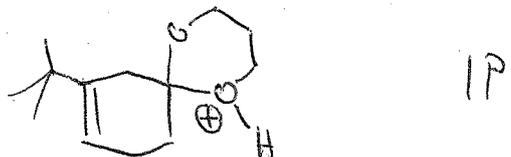
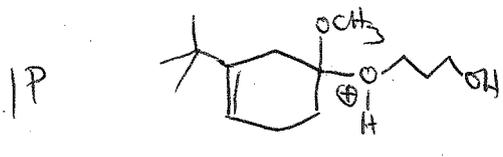
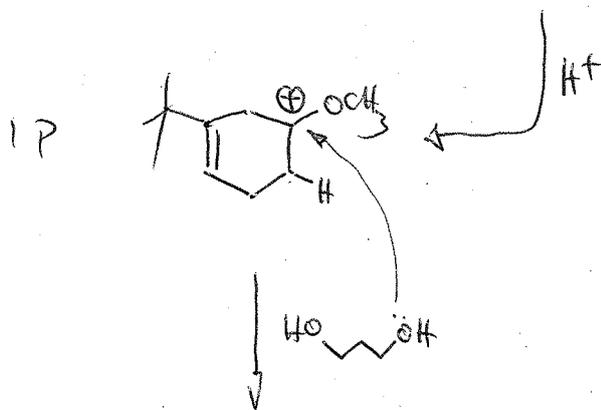
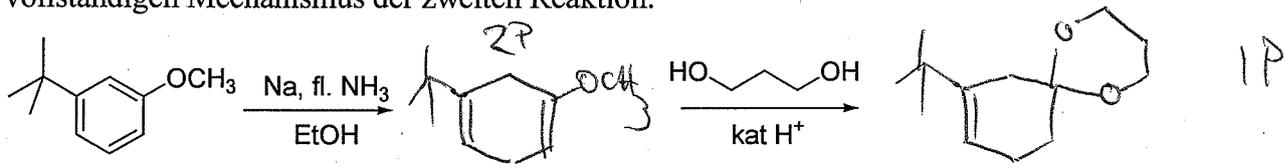


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

### Aufgabe 13

8 Punkte

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



<b>Institut für Chemie und Biochemie</b>														
<b>der Freien Universität Berlin</b>														
Organische Chemie II, Teil 1											Datum: 18.03.2014			
											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		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> +-----+	Fachrichtung <i>Subject</i> :
Vorname: <i>First name:</i> +-----+	( ) Biochemie
Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+	( ) Chemie
	( ) Biologie
	( ) 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!

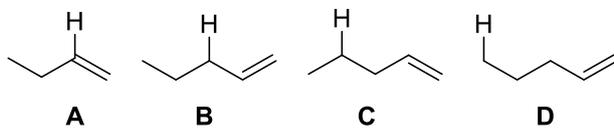
C–H

C–C

C=C

C≡C

b) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Acetylen ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!

**Aufgabe 2****4 Punkte**

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

<                  <                  <

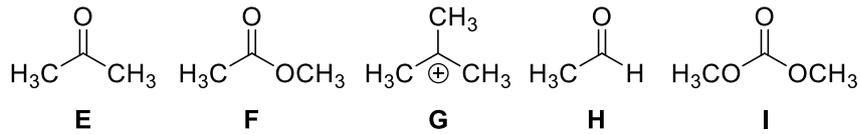
b) Ordnen Sie die Verbindungen **A-D** nach steigender Bindungsdissoziationsenergie der gezeigten C-H-Bindung.

<                  <                  <

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

### Aufgabe 3

4 Punkte



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

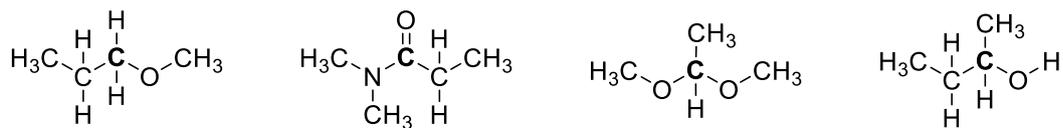
<                      <                      <                      <

b) Geben Sie für zwei wesentliche Faktoren an, wie sie jeweils die Elektrophilie beeinflussen.

### Aufgabe 4

8 Punkte

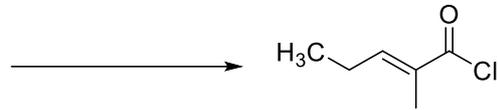
Geben Sie die Oxidationszahl der **fett** ausgezeichneten C-Atome an und benennen Sie die Verbindungsklasse bzw. funktionelle Gruppe.



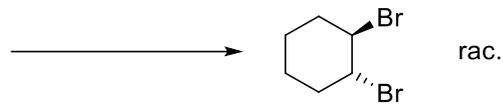
**Aufgabe 5****insgesamt 12 Punkte**

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

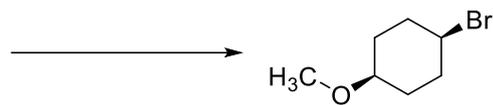
a)



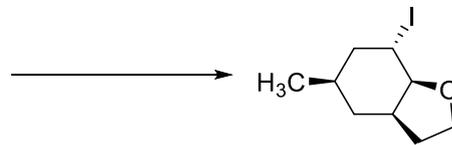
b)



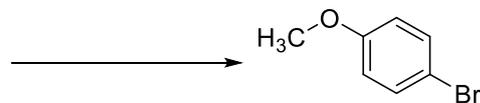
c)



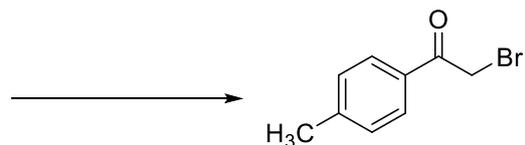
d)



e)



f)



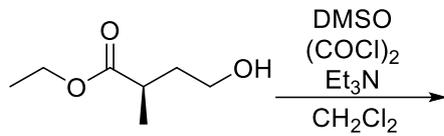
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

### Aufgabe 6

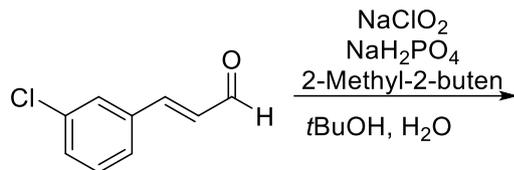
insgesamt 16 Punkte

Ergänzen Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an

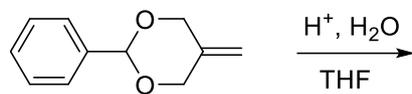
a)



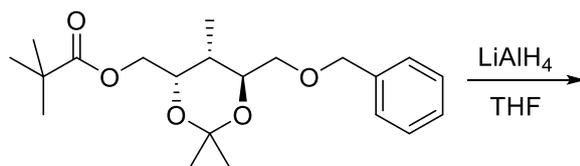
b)



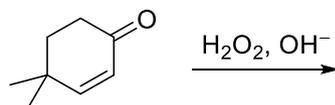
c)



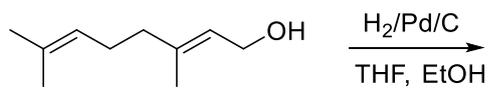
d)



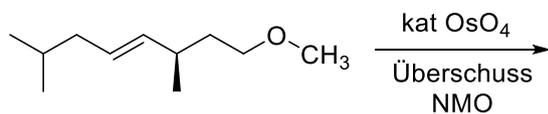
e)



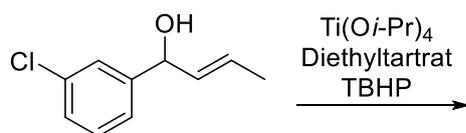
f)



g)



h)

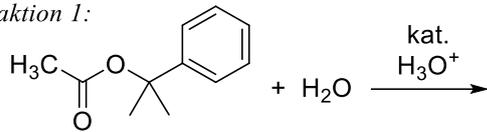


**Aufgabe 7****insgesamt 20 Punkte**

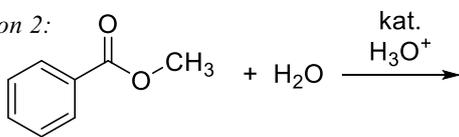
a) Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Reaktionen an und formulieren sie jeweils den *vollständigen* Mechanismus.

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:

$E$



Reaktion 2:

$E$



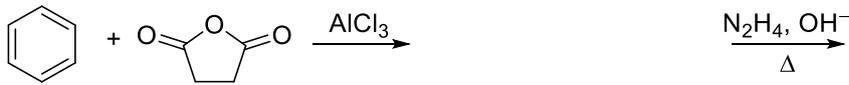
c) Begründen Sie kurz warum die Reaktionen nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. 2 Punkte

### Aufgabe 8

insgesamt 36 Punkte

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

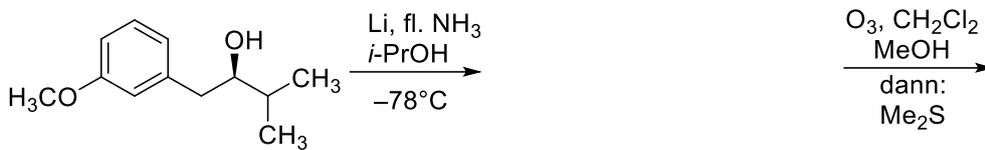
a)



b)



c)



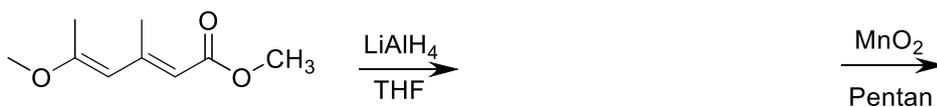
d)



e)



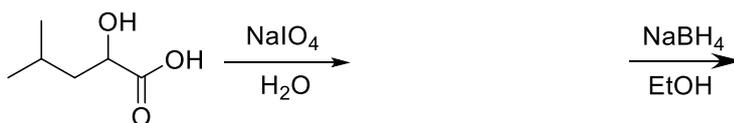
f)



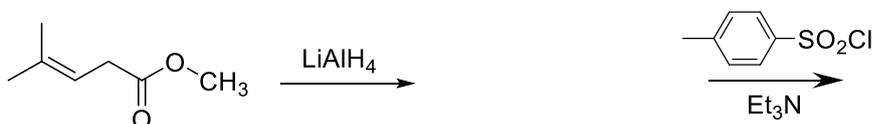
g)



h)



i)



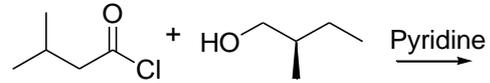
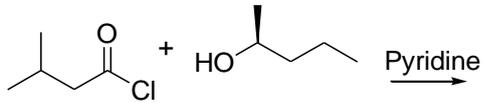
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

### Aufgabe 9

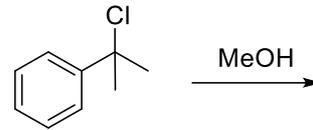
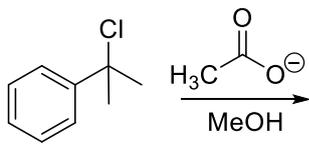
insgesamt 30 Punkte

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

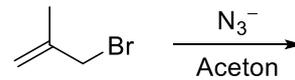
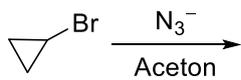
a)



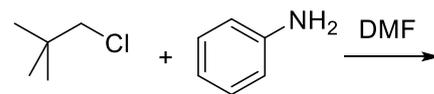
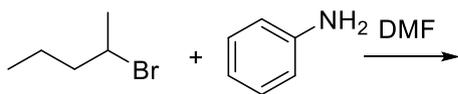
b)



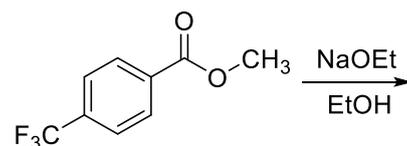
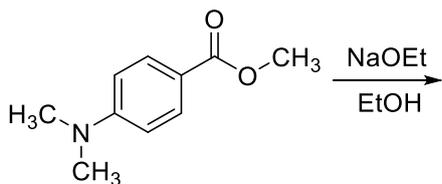
c)



d)

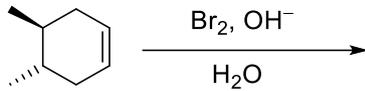


e)



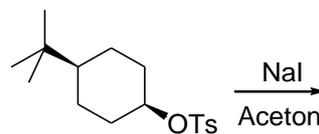
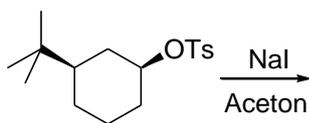
**Aufgabe 10****insgesamt 18 Punkte**

a) Was ist das Produkt der folgenden Reaktion? 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. 8 Punkte



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

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



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

### Aufgabe 11

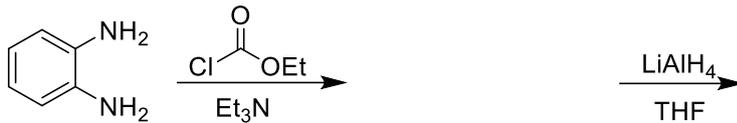
insgesamt 24 Punkte

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

a)



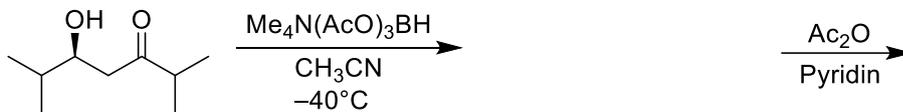
b)



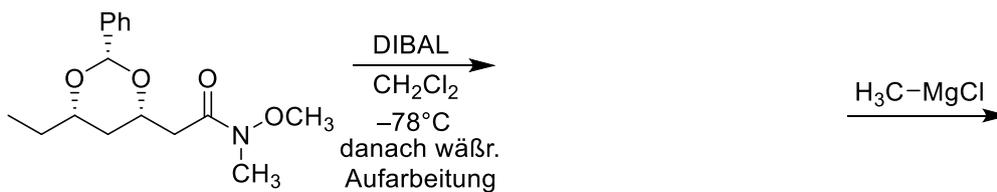
c)



d)



e)



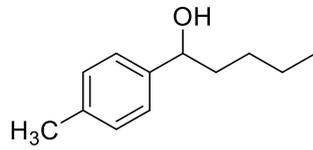
f)



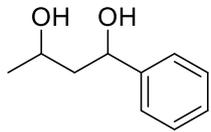
**Aufgabe 12****insgesamt 8 Punkte**

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.



<b>Institut für Chemie und Biochemie</b>	
<b>der Freien Universität Berlin</b>	
Organische Chemie II, Teil 1	Datum: 18.03.2014 <i>Date:</i>
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 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!

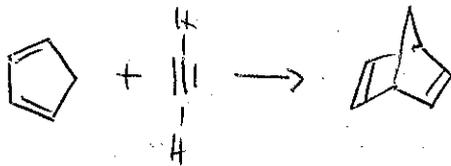


je Wert 1P  
± 5 kcal/mol  
± 0.05 Å

b) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und

Acetylen ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg.

Vorzeichen beachten!



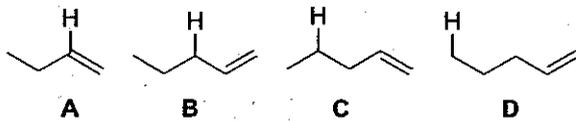
gebrochen: 2 C=C, C≡C, C-C  
gebildet: 2 C=C, 4 C-C

$$\Delta H_R = \text{BDE}_{\text{C}\equiv\text{C}} - 3 \text{BDE}_{\text{C}=\text{C}} = [200 - 3 \cdot 148] \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -52 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Reaktion 1P  
Rechnung 2P  
Ergebnis 1P

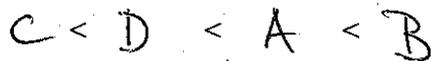
### Aufgabe 2

4 Punkte

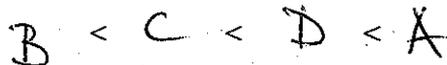


keine Teilpunkte!

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



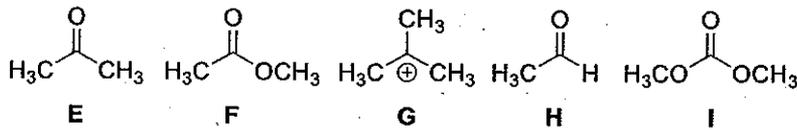
b) Ordnen Sie die Verbindungen A-D nach steigender Bindungsdissoziationsenergie der gezeigten C-H-Bindung.



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

**Aufgabe 3**

**4 Punkte**



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

29 keine Teilpunkte!



b) Geben Sie für zwei wesentliche Faktoren an, wie sie jeweils die Elektrophilie beeinflussen.

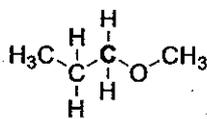
- Substituenten mit freien Elektronenpaaren verringern die Elektrophilie
- Sterische Hinderung verringert die Elektrophilie
- positive Ladung erhöht die Elektrophilie

↳ davon zwei gefordert, je 1P

**Aufgabe 4**

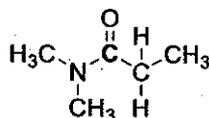
**8 Punkte**

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



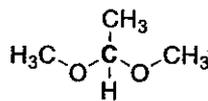
-1

Ether



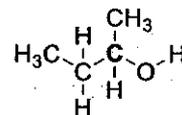
+3

Amid



+1

Acetal



±0

Alkohol

f je 1P

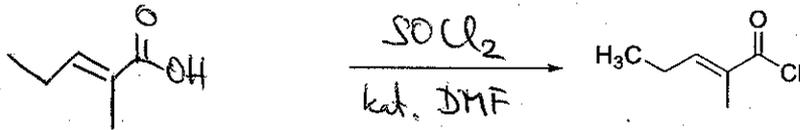
j je 1P

**Aufgabe 5**

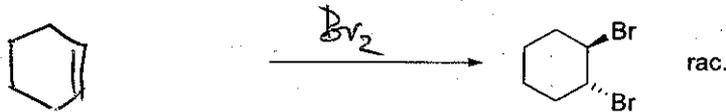
**insgesamt 12 Punkte**

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

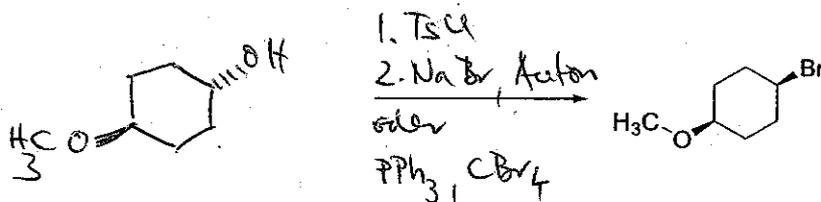
a)



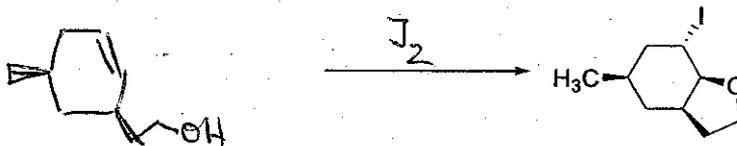
b)



c)



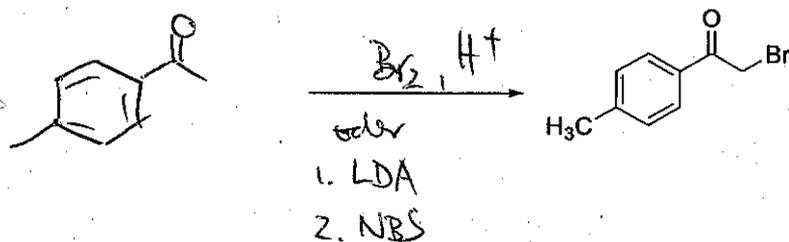
d)



e)



f)



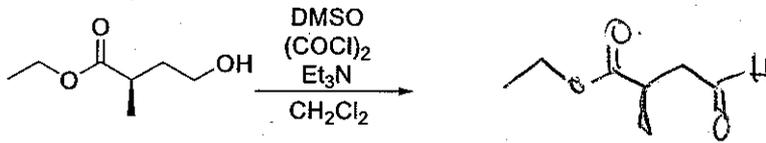
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

### Aufgabe 6

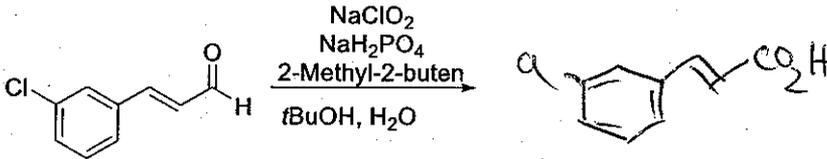
insgesamt 16 Punkte

Ergänzen Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an

a)



b)



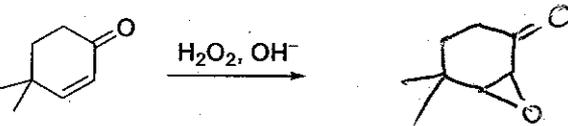
c)



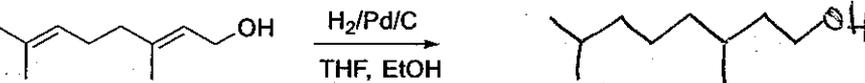
d)



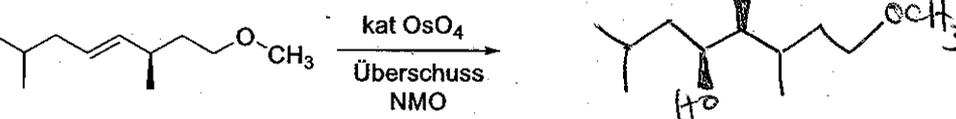
e)



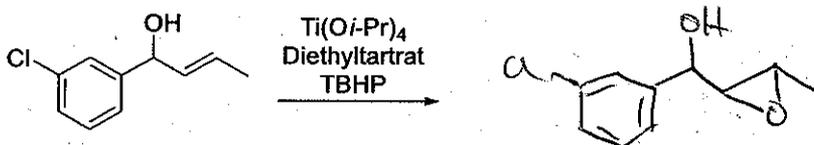
f)



g)



h)

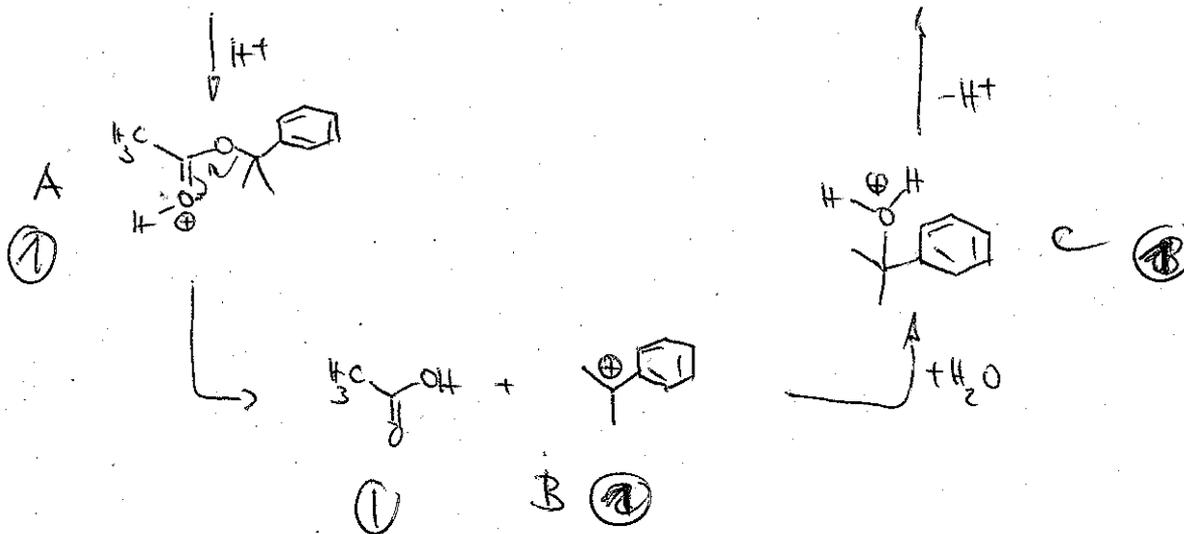
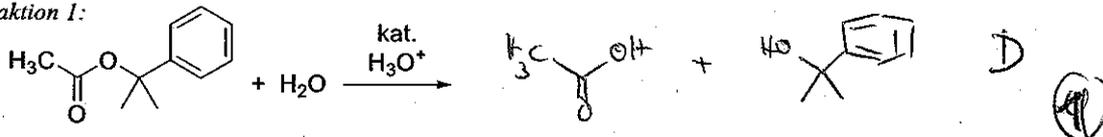


**Aufgabe 7**

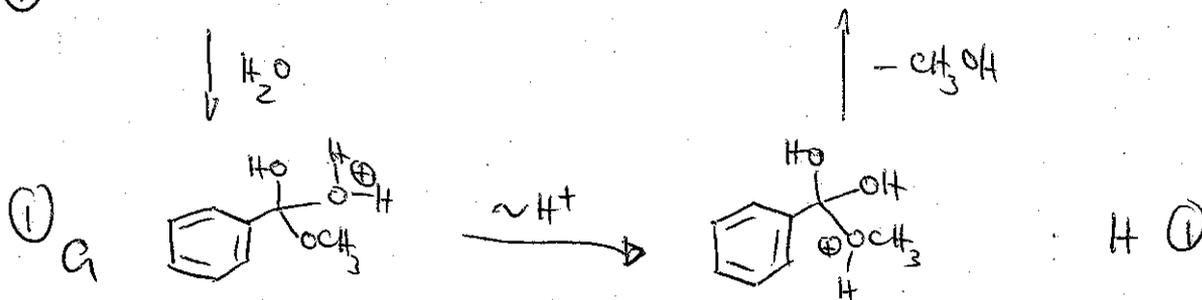
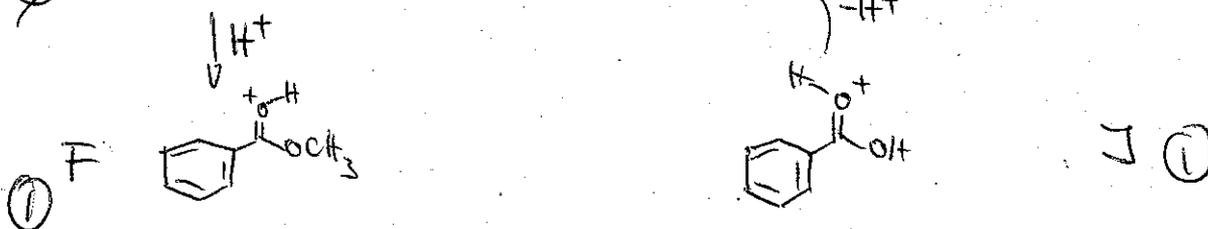
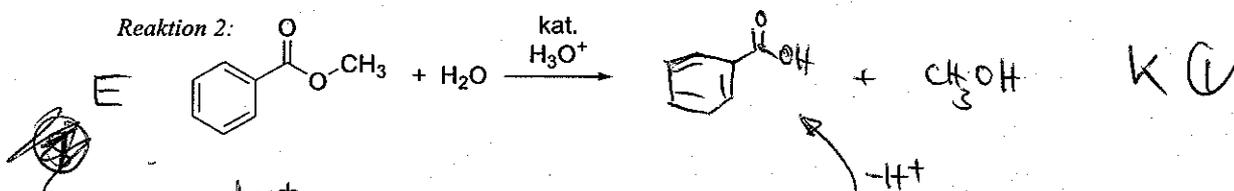
**insgesamt 20 Punkte**

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

Reaktion 1:



Reaktion 2:



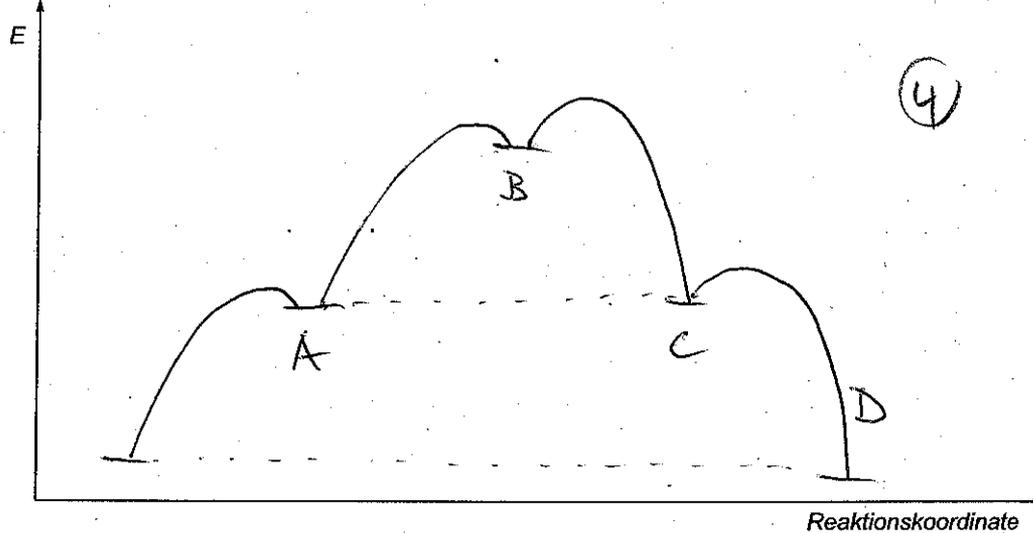
b) Zeichnen Sie die Energieprofile der beiden Reaktionen. Ordnen Sie die Intermediate aus Teil a) den korrekten Punkten auf der Reaktionskoordinate zu. *Kennzeichnen Sie dazu die Intermediate jeweils mit Großbuchstaben.*

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

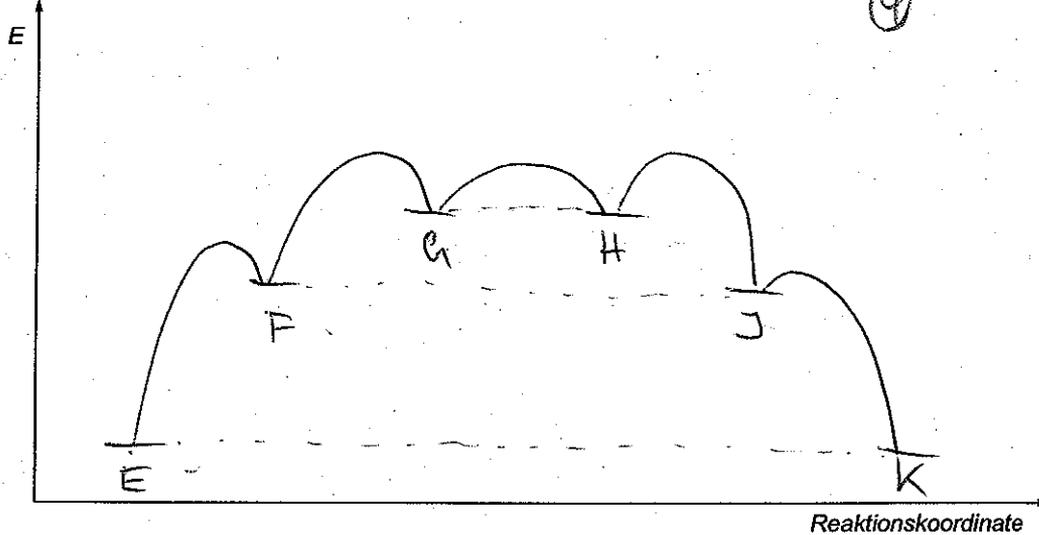
Aufgabe 7 b). Fortsetzung.

8 Punkte

Reaktion 1:



Reaktion 2:



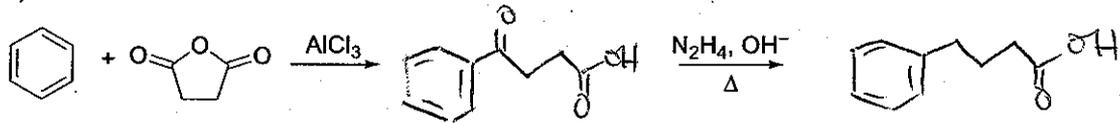
c) Begründen Sie kurz warum die Reaktionen nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. (2 Punkte)

**Aufgabe 8**

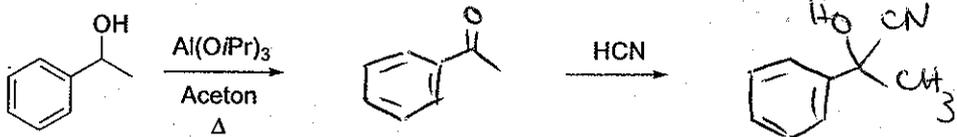
insgesamt 36 Punkte

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

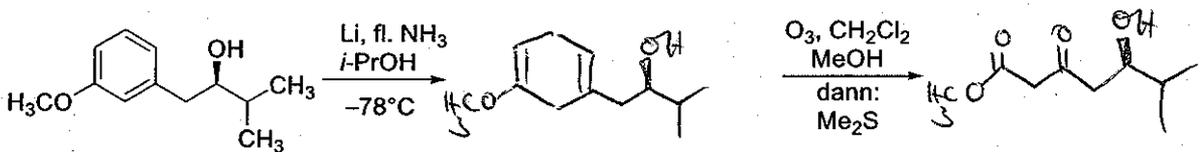
a)



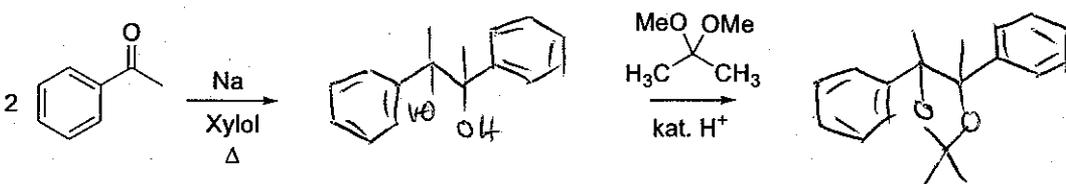
b)



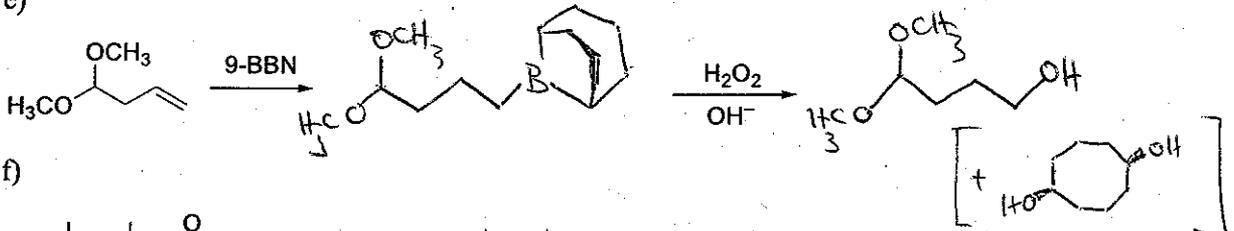
c)



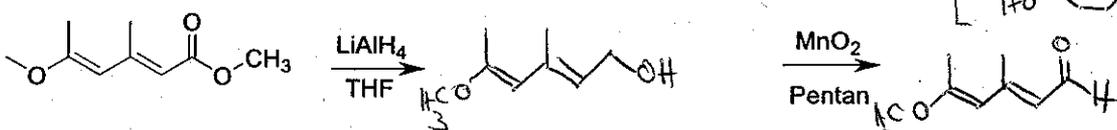
d)



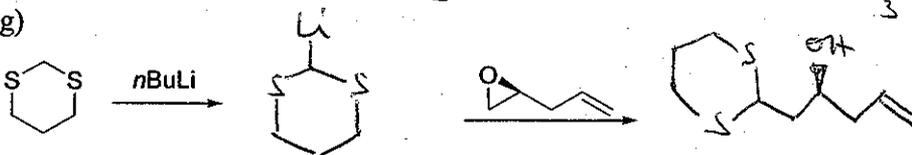
e)



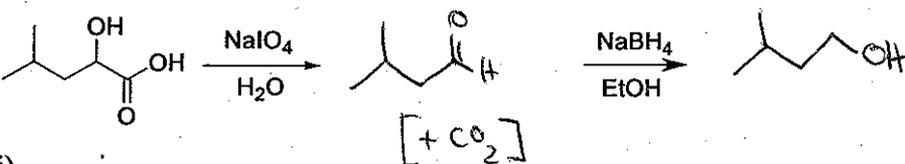
f)



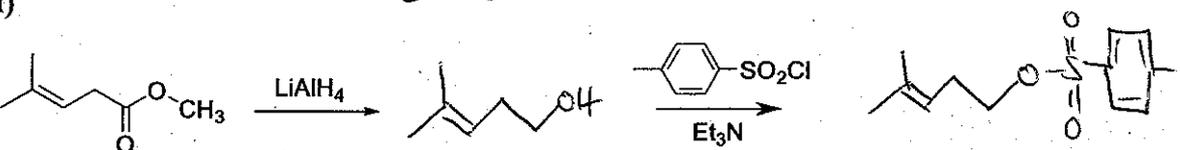
g)



h)



i)

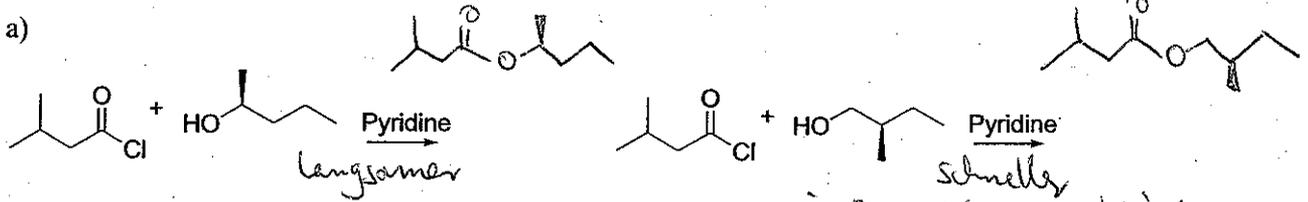


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

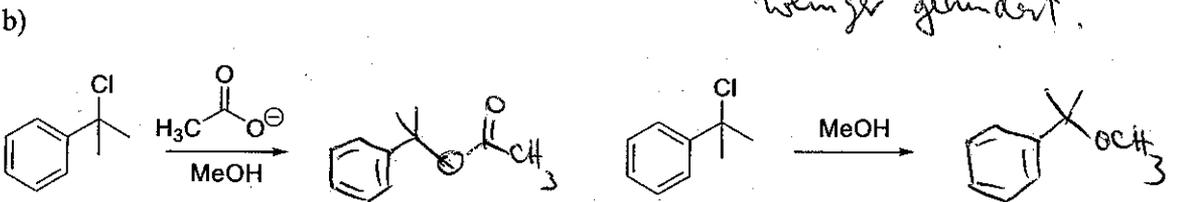
**Aufgabe 9**

**insgesamt 30 Punkte**

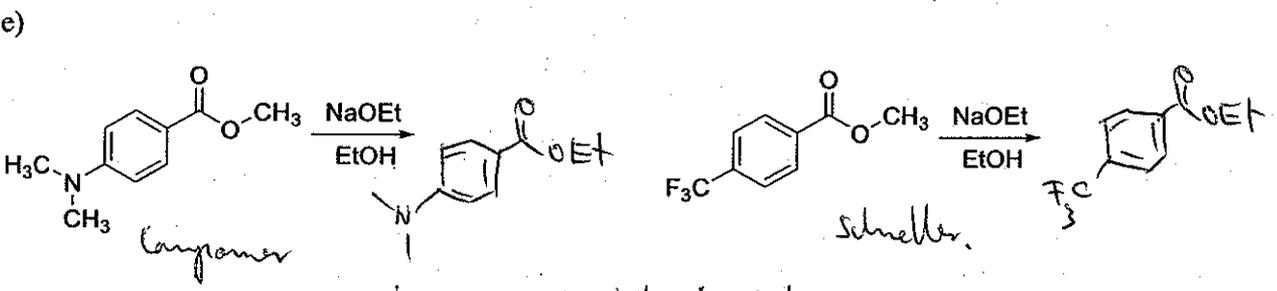
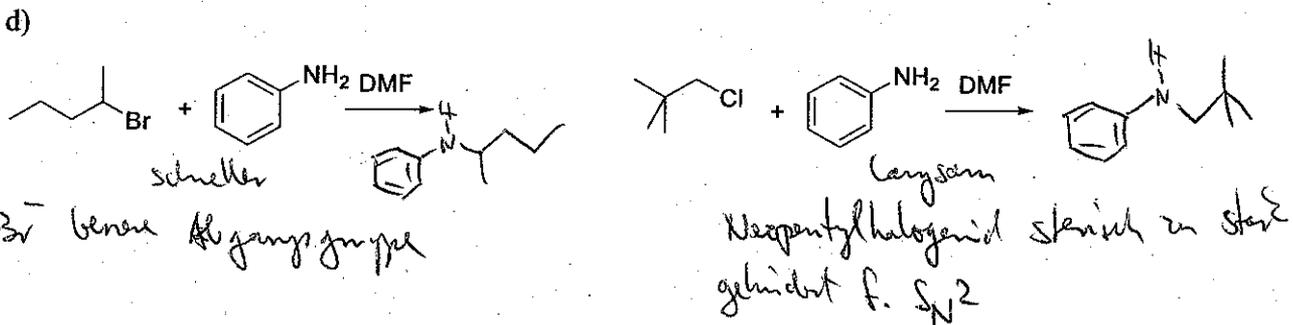
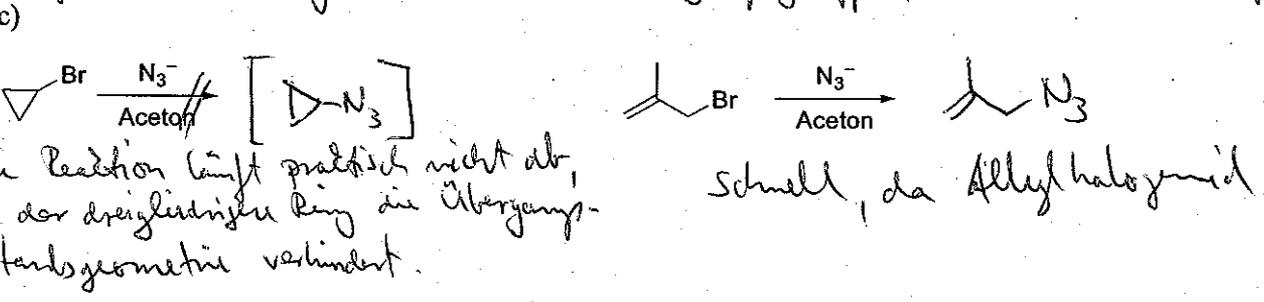
Geben Sie bei den folgenden Paaren von Reaktionen jeweils das Produkt an. Welche Reaktion verläuft jeweils schneller? Begründen Sie Ihre Antwort kurz.



primärer Alkohol sterisch weniger gehindert.



Beide Reaktionen sind gleich schnell, denn in der  $S_N1$ -Reaktion hängt die Geschwindigkeit nur von der Abgangsgruppe, nicht vom Nucleophil ab.

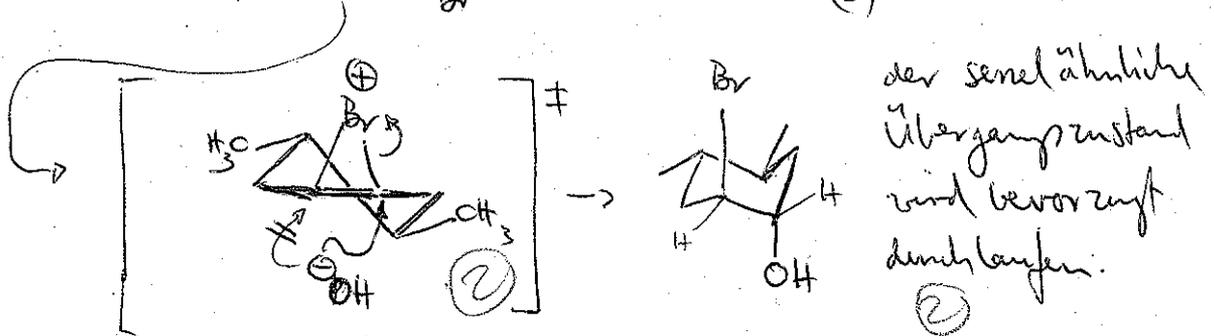
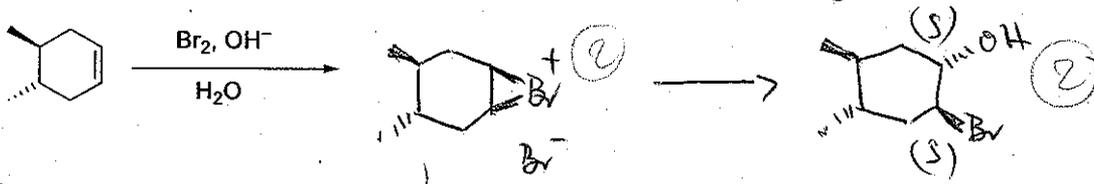


Geschwindigkeitsbestimmend ist der nucleophile Angriff, der durch den elektronenziehenden Substituenten ( $CF_3$ ) erleichtert bzw. durch elektronenliefernde Substituenten ( $NMe_2$ ) erschwert wird.

**Aufgabe 10**

**insgesamt 18 Punkte**

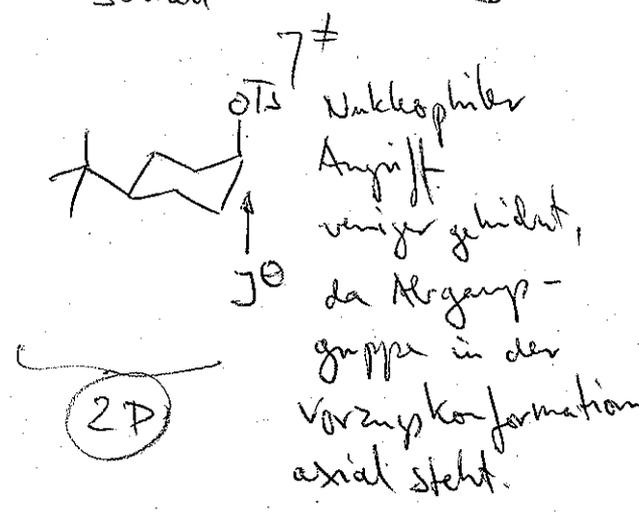
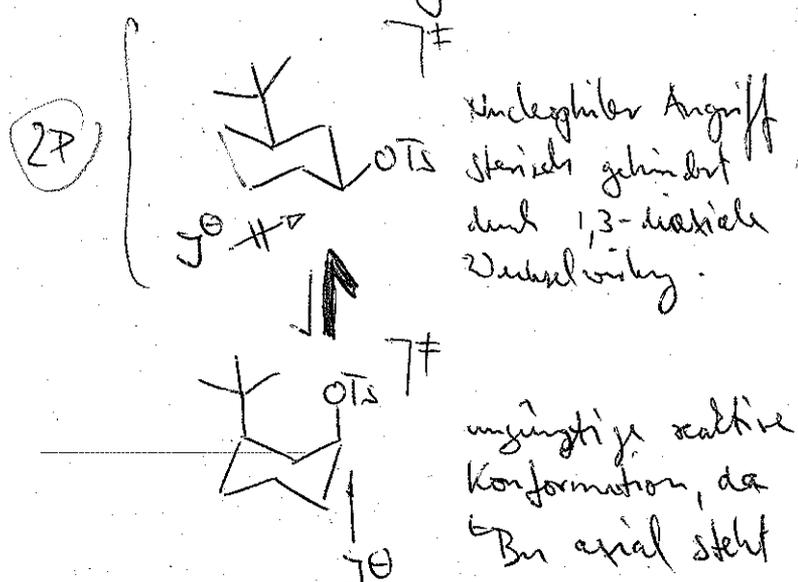
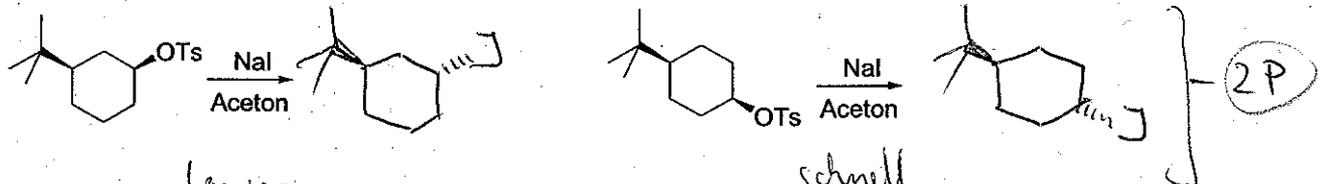
a) Was ist das Produkt der folgenden Reaktion? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der letzten Reaktion deren stereochemischen Verlauf und begründen Sie kurz. **8 Punkte**



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**

Es wird nur ein Stereoisomer gebildet (das Edukt ist  $C_2$ -symmetrisch, deswegen ergibt Bromierung von "oben" und "unten" das selbe Produkt)

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**



Begründung 2P 1P  
 Zuordnung 1P  
 (schnell/langsam)

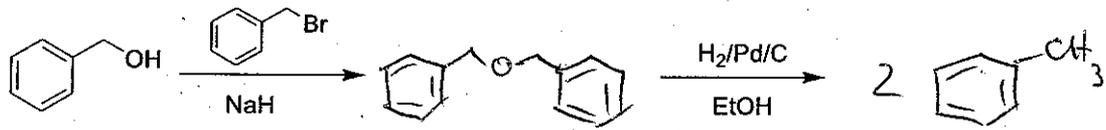
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

### Aufgabe 11

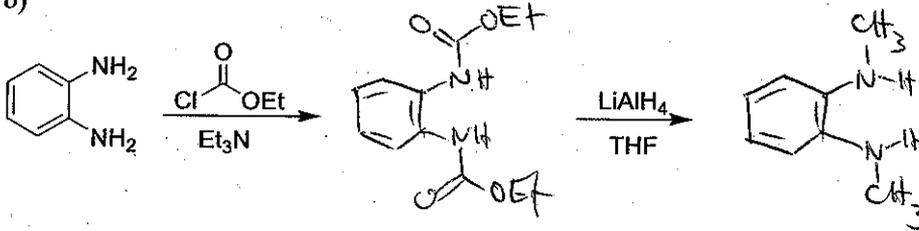
insgesamt 24 Punkte

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

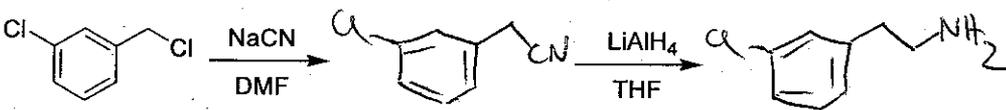
a)



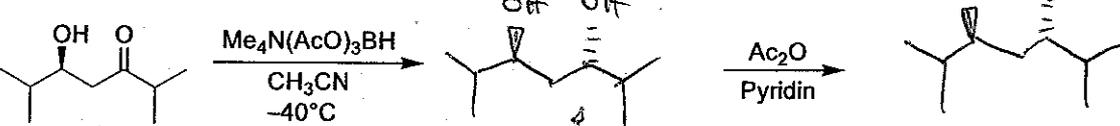
b)



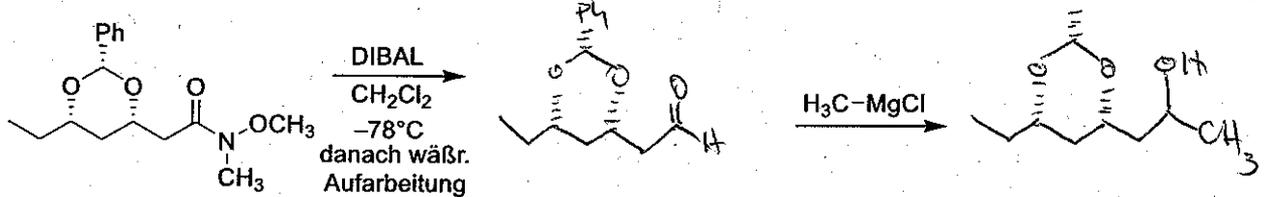
c)



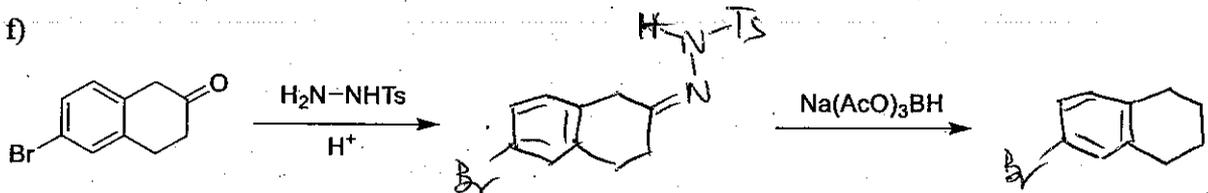
d)



e)



f)

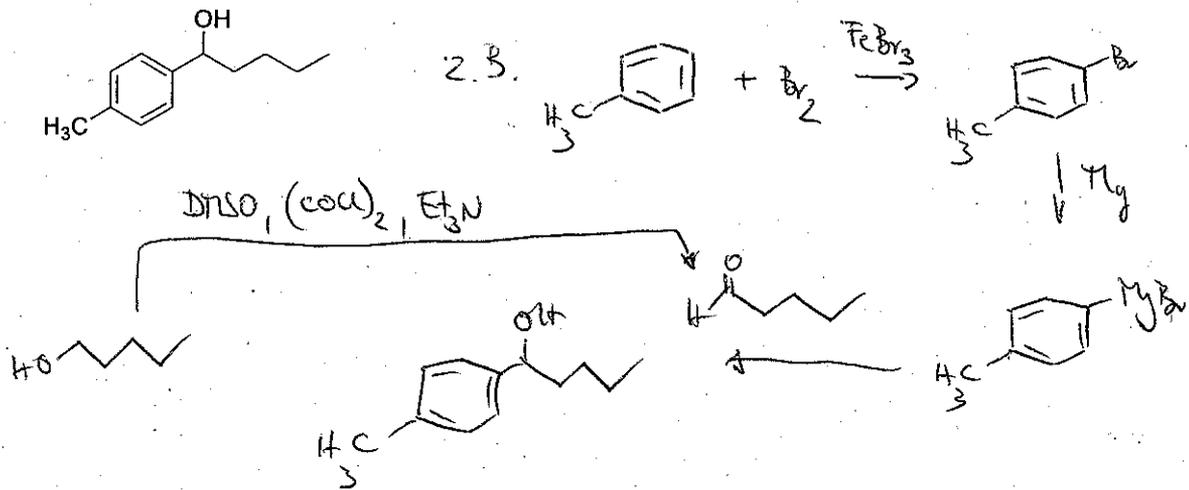


**Aufgabe 12**

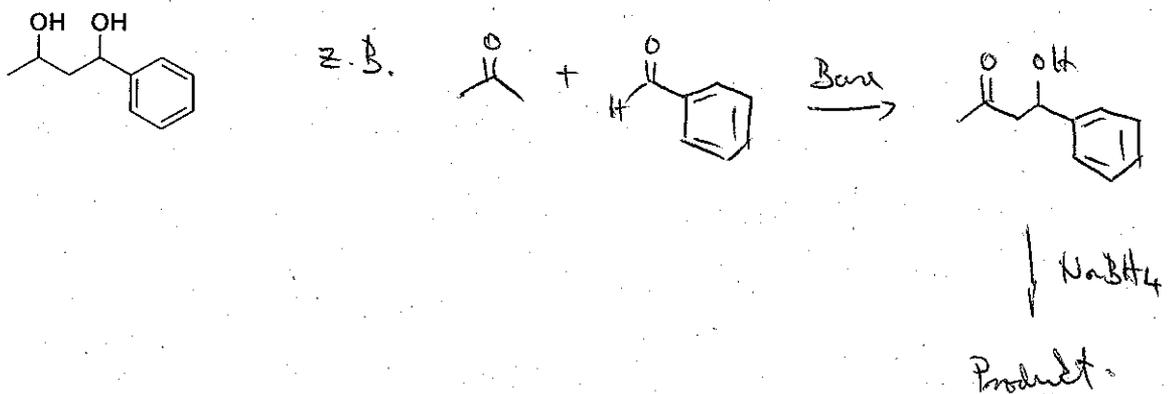
**insgesamt 8 Punkte**

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.

