

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Organische Chemie II, Teil 2

Datum: 22.07.2013

Date:

Verfasser *Author*: C. C. Tzschucke

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 200

Mindestpunktzahl / *Min of points* 100

Seite/Assistent	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
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

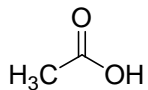
C=O

C=C

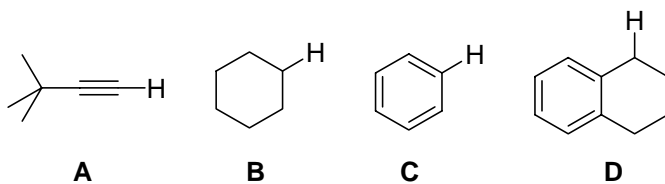
b) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der Diels–Alder-Reaktion von Butadien und Ethen ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!

Aufgabe 2**6 Punkte**

Geben Sie die pK_a -Werte der folgenden Verbindungen an.

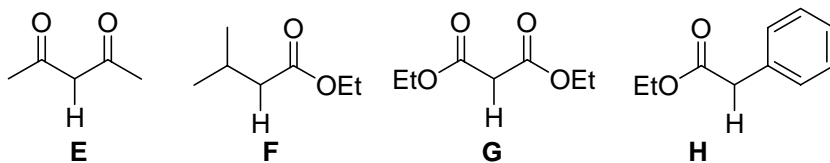
CH₄NH₄[⊕]H₃O[⊕]NH₃C₂H₅–OH**Aufgabe 3****4 Punkte**

a) Ordnen Sie die Verbindungen **A–D** nach steigender Acidität.



< < <

b) Ordnen Sie die Verbindungen **E–H** nach steigender Acidität.



< < <

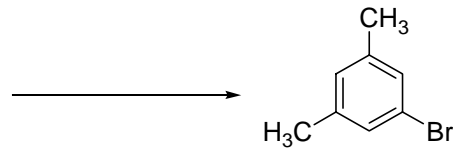
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 4

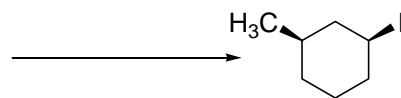
insgesamt 12 Punkte

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

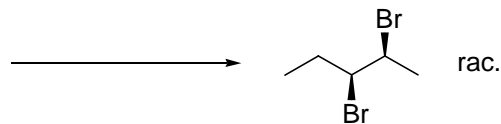
a) 2 Punkte



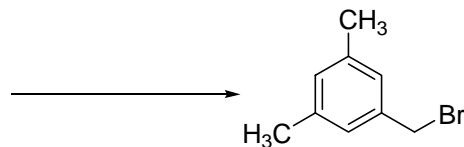
b) 2 Punkte



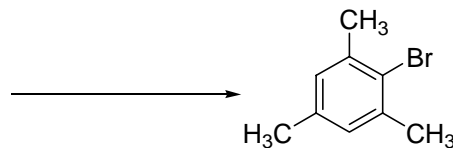
c) 2 Punkte



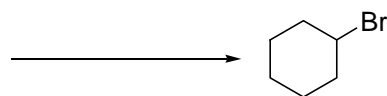
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte

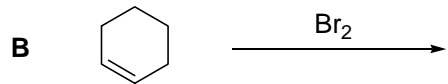
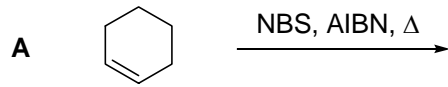


f) 2 Punkte



Aufgabe 5**insgesamt 20 Punkte**

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



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

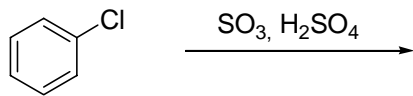
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 6

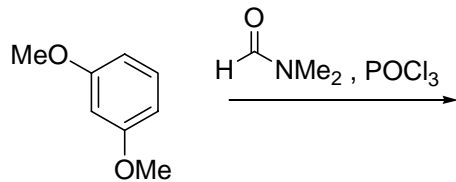
insgesamt 9 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

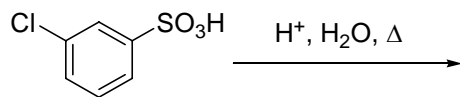
a) 1 Punkt



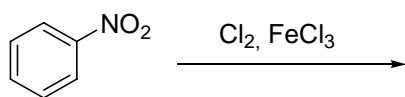
b) 1 Punkt



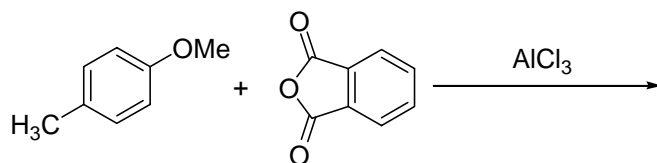
c) 1 Punkt



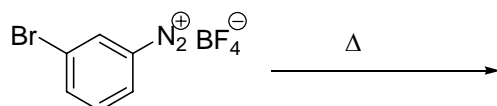
d) 1 Punkt



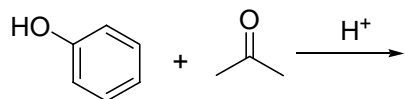
e) 1 Punkt



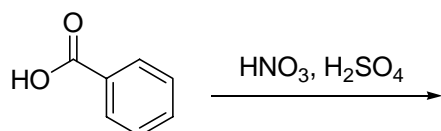
f) 1 Punkt



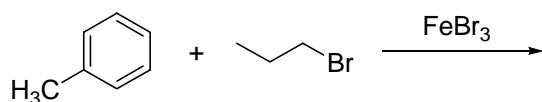
g) 1 Punkt



h) 1 Punkt

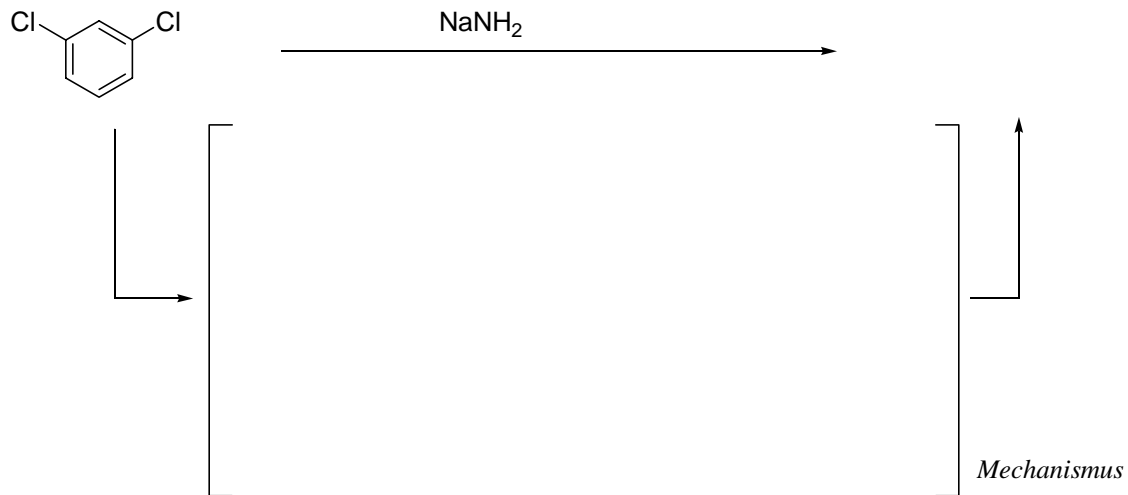


i) 1 Punkt



Aufgabe 7**7 Punkte**

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



b) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

1 Punkt

c) Wie wird der Mechanismus genannt?

1 Punkt

Aufgabe 8**6 Punkte**

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema das Zwischen- und Hauptprodukt. Formulieren Sie für beide Reaktionen den Mechanismus.



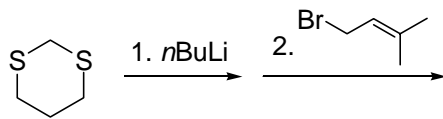
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 9

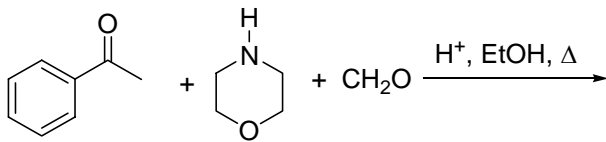
insgesamt 18 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

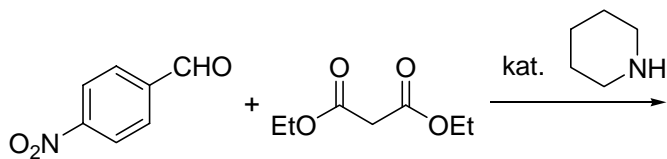
a) 2 Punkte



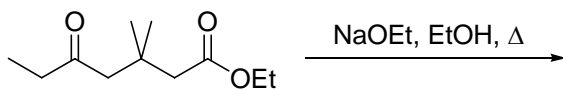
b) 2 Punkte



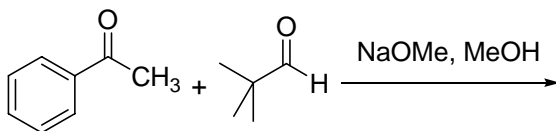
c) 2 Punkte



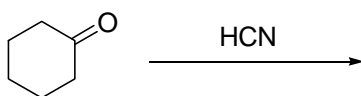
d) 2 Punkte



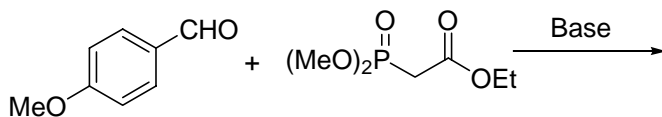
e) 2 Punkte



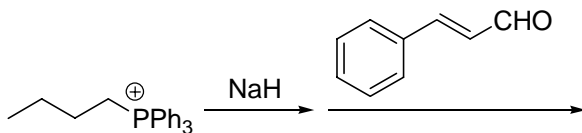
f) 2 Punkte



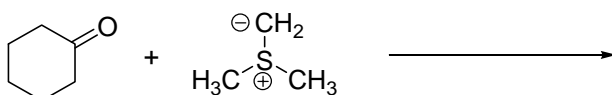
g) 2 Punkte



h) 2 Punkte



i) 2 Punkte

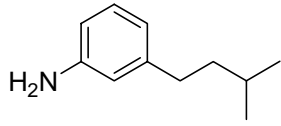


Aufgabe 10**insgesamt 16 Punkte**

Entwerfen Sie kurze, selektive Synthesen ausgehend von Benzol für die folgenden Verbindungen. Geben Sie die Zwischenstufen und Reagenzien an (keine Mechanismen!).

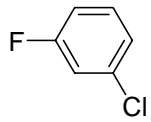
a)

6 Punkte



b)

10 Punkte

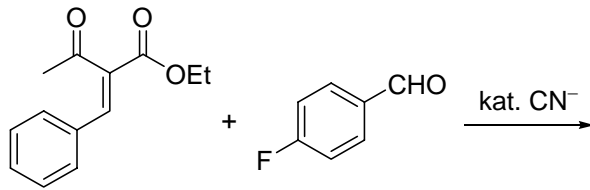


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 11

6 Punkte

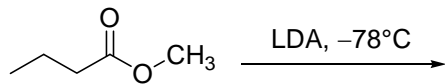
Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus.



Aufgabe 12

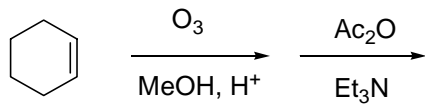
7 Punkte

Was ist das Produkt der folgenden Reaktion? Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie mit Hilfe geeigneter Darstellungen der beiden möglichen Übergangszustände der Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Wie heißt das verwendete Modell des Übergangszustands?

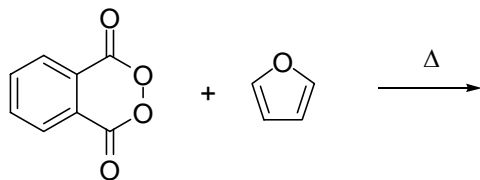


Aufgabe 13**10 Punkte**

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus.

**Aufgabe 14****4 Punkte**

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus.

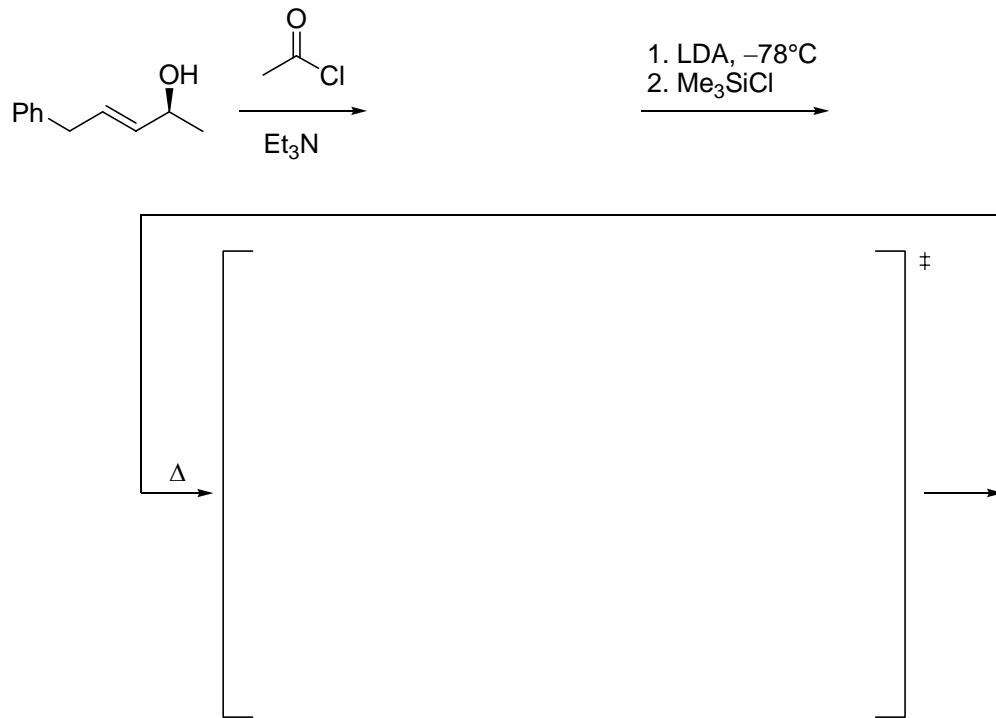


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 15

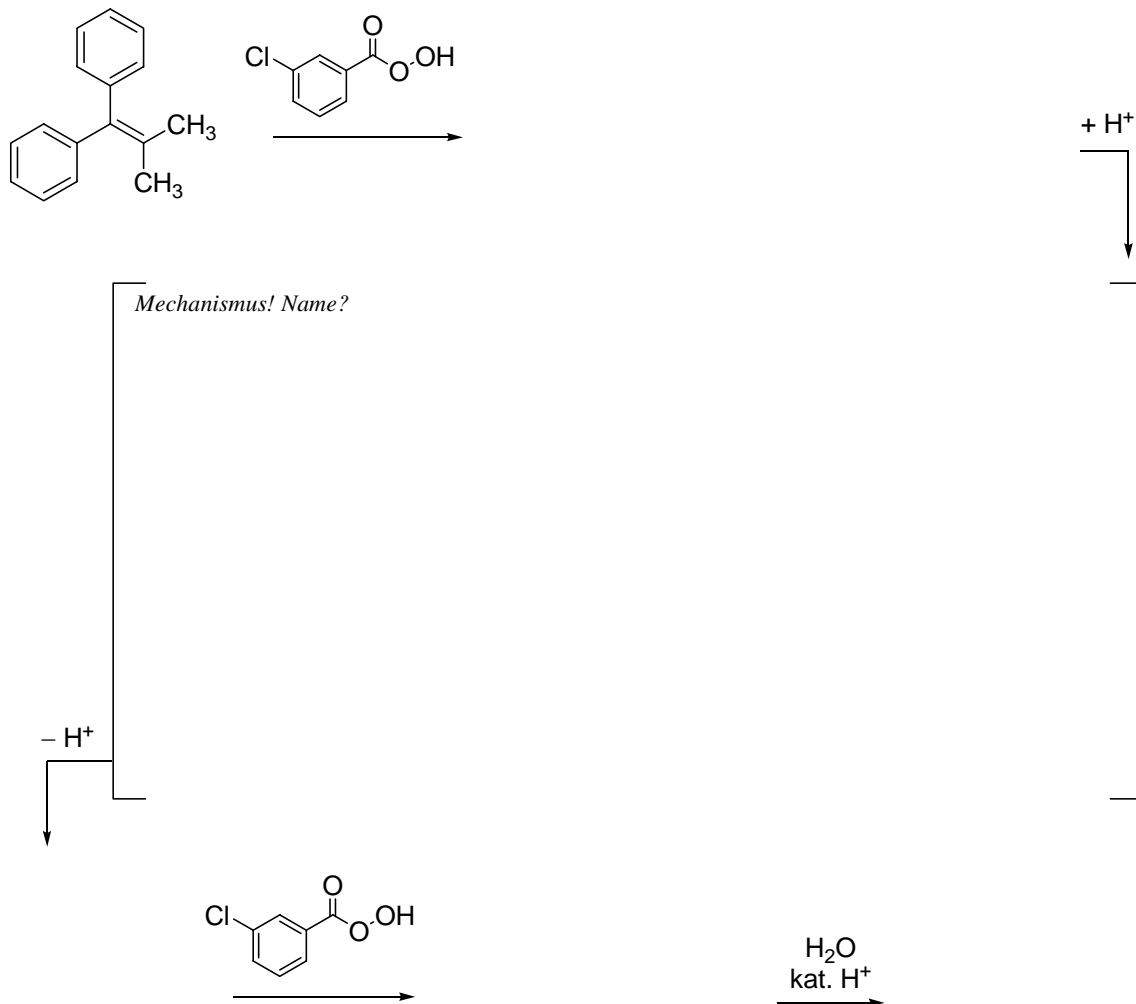
8 Punkte

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



Aufgabe 16**insgesamt 11 Punkte**

a) Ergänzen Sie die fehlenden Produkt der Reaktionsfolge und formulieren Sie den Mechanismus des zweiten Reaktionsschritts. In der letzten Reaktion werden zwei Produkte gebildet. Beide angeben. 9 Punkte



b) Wie heißt die zweite Reaktion?

1 Punkt

c) Nach welchem Mechanismus verläuft die letzte Reaktion?

1 Punkt

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 17

insgesamt 19 Punkte

In den folgenden Schemate sind jeweils Paare strukturell verwandter Moleküle abgebildet.

Diese werden mit der nicht-nukleophilen Base DBU umgesetzt. Welches Molekül reagiert

jeweils schneller? Begründen Sie jeweils Ihre Antwort und zeigen Sie eine geeignete

räumliche Darstellung des Übergangszustands. Geben Sie jeweils das Produkt der Reaktion

an. Falls die Reaktion nicht abläuft, begründen Sie dies.

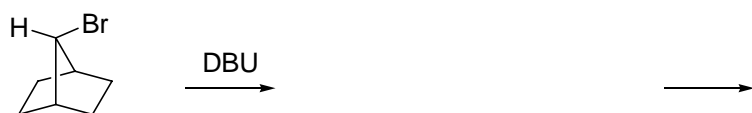
a) 6 Punkte



b) 6 Punkte



c) 6 Punkte



d) Nach welchem Mechanismus verlaufen diese Reaktionen?

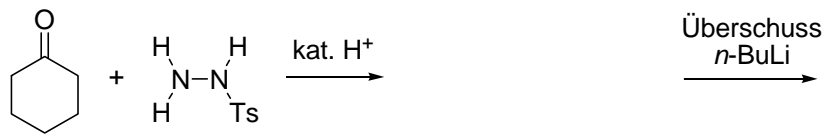
1 Punkt

Aufgabe 18

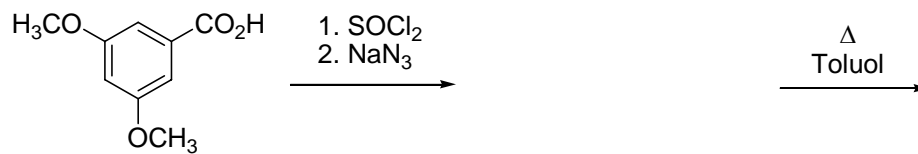
insgesamt 16 Punkte

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

a) 3 Punkte



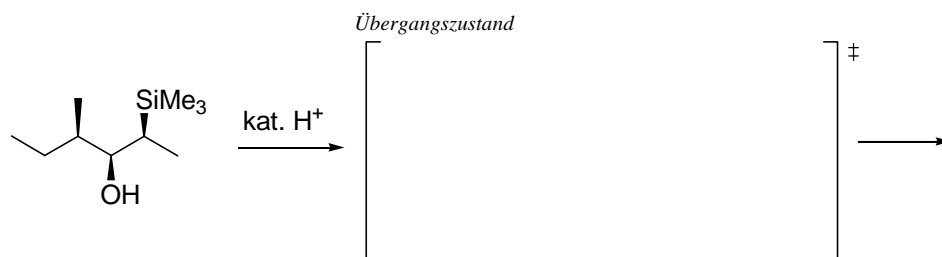
b) Name der zweiten Reaktion? 4 Punkte



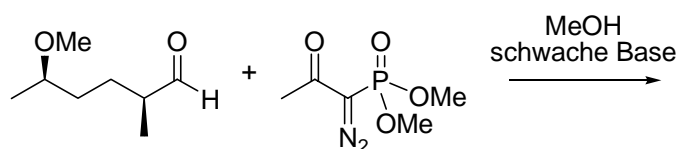
c) Name der zweiten Reaktion? 4 Punkte



d) 3 Punkte



e) 2 Punkte

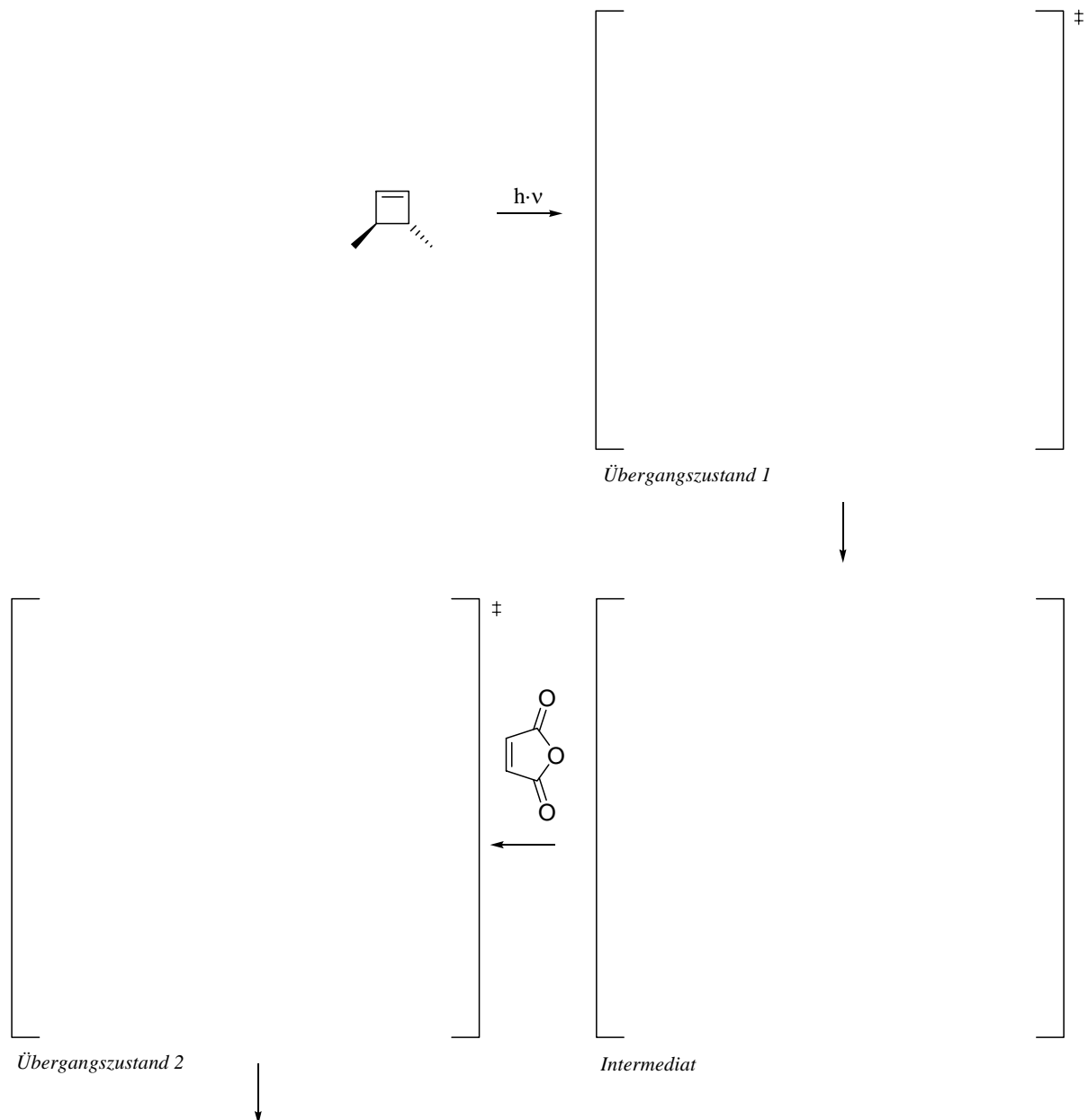


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 19

9 Punkte

Im folgenden Reaktionsschema laufen zwei pericyclische Reaktionen ab. Ergänzen Sie die fehlenden Übergangszustände, das Intermediat und das Produkt. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie den stereochemischen Verlauf der Reaktionen. Geben Sie jeweils an, um was für eine pericyclische Reaktion es sich handelt (Name oder Reaktionstyp).



Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Organische Chemie II, Teil 2

Datum: 22.07.2013

Date:

Verfasser *Author*: C. C. Tzschucke

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 200

Mindestpunktzahl / *Min of points* 100

Seite/Assistent	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
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> +-----+	<input type="checkbox"/> Biochemie
Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+	<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! $\pm 5 \text{ kcal/mol}$, $\pm 0.05 \text{ \AA}$ je Wert 1 Punkt

C-H 98 kcal/mol , 1.09 \AA C-C 84 kcal/mol , 1.53 \AA

C=O 177 kcal/mol , 1.21 \AA C=C 148 kcal/mol , 1.32 \AA

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

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



Edukte: $1 \times \text{C}-\text{C}$, $3 \times \text{C}=\text{C}$

Produkt: $5 \times \text{C}-\text{C}$, $1 \times \text{C}=\text{C}$

Reaktionsgleichung 1P
Rechnung 2P
Ergebnis 1P

$$\Delta H_R = [BE_{\text{C-C}} + 3BE_{\text{C=C}}] - [5BE_{\text{C-C}} + BE_{\text{C=C}}]$$

$$= (84 + 444 - 420 - 148) \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -40 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Aufgabe 2

6 Punkte

Geben Sie die pK_a -Werte der folgenden Verbindungen an.

CH_4 $45-55$

NH_4^+ 9.3 ± 1

H_3O^+ -1.7 ± 2

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ 4.8 ± 1

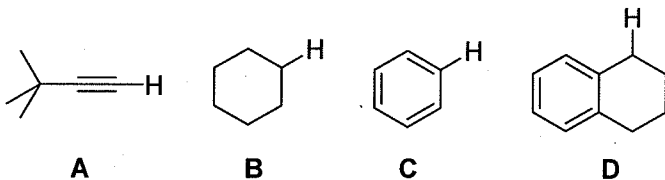
NH_3 $35-40$

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ 16 ± 2

Aufgabe 3

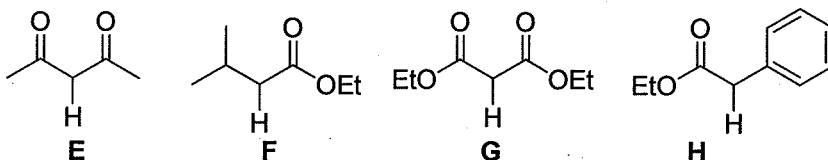
4 Punkte

a) Ordnen Sie die Verbindungen A-D nach steigender Acidität.



$B < C < D < A$

b) Ordnen Sie die Verbindungen E-H nach steigender Acidität.



$F < H < G < E$

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

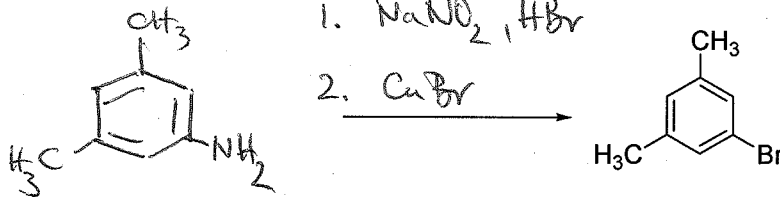
Aufgabe 4

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

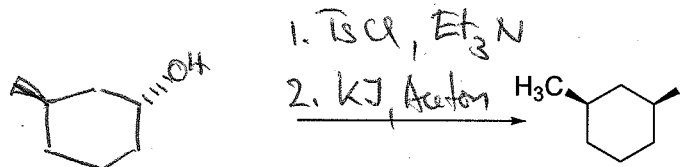
Einkt falsch
↳ OP

a)



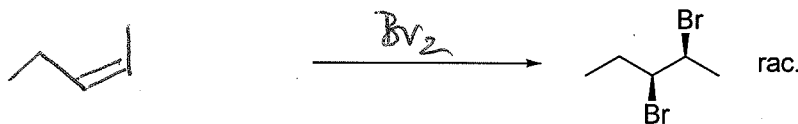
2 Punkte

b)



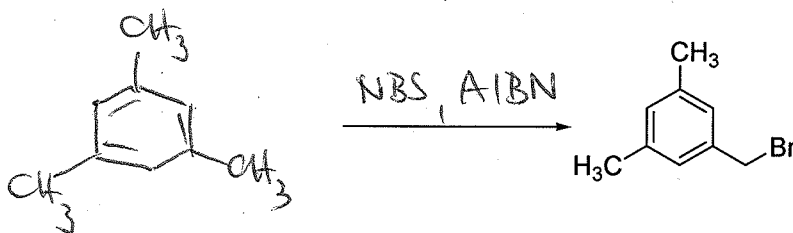
2 Punkte

c)



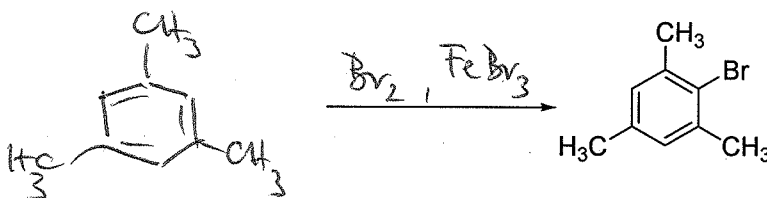
2 Punkte

d)



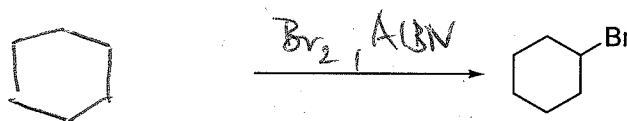
2 Punkte

e)



2 Punkte

f)

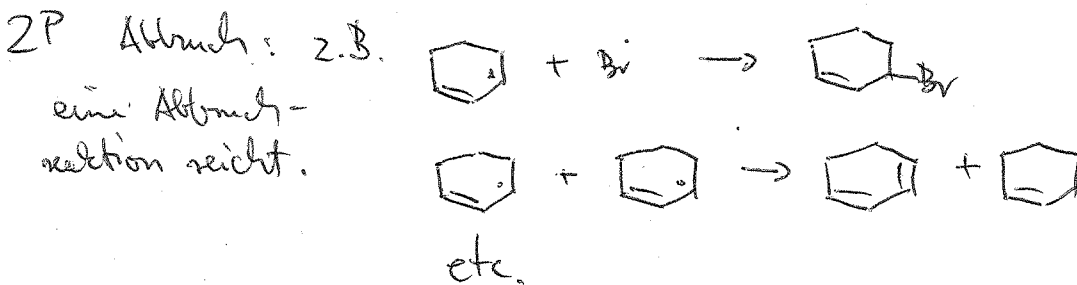
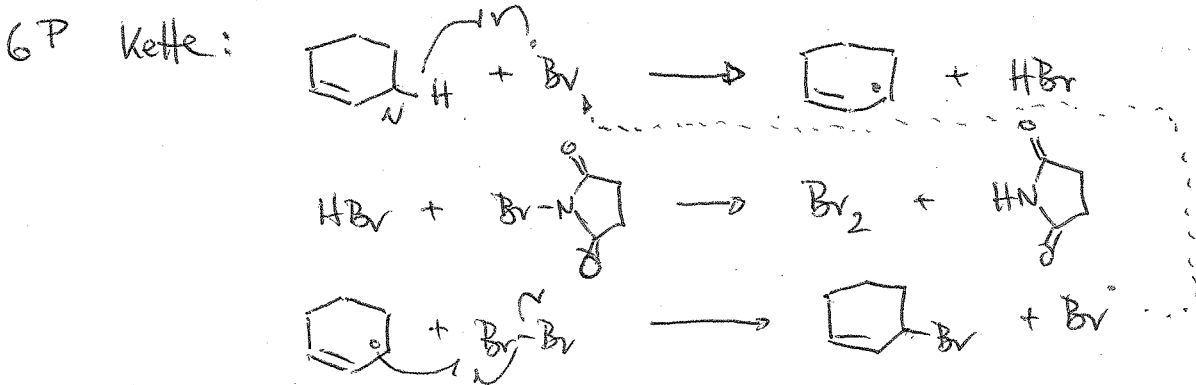
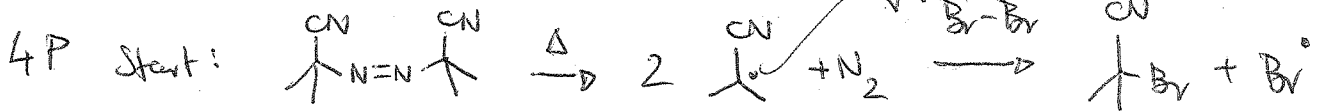
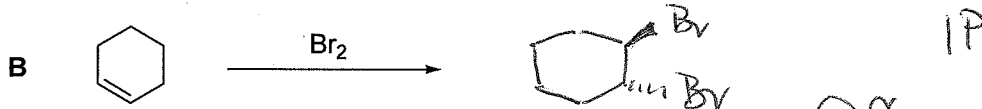
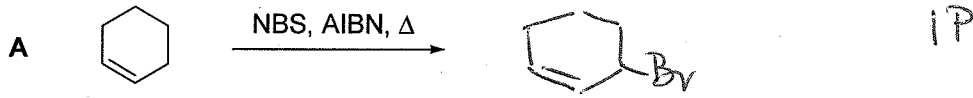


2 Punkte

Aufgabe 5

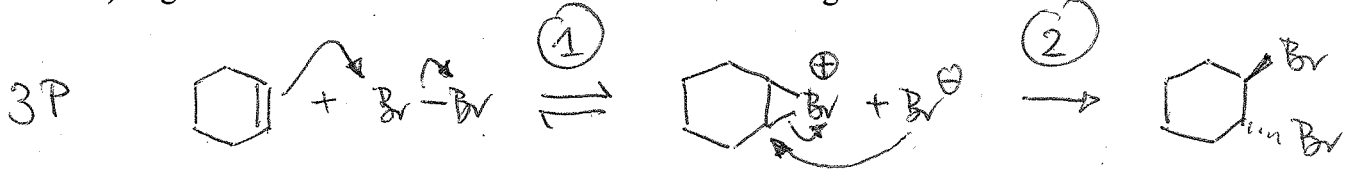
insgesamt 20 Punkte

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



Keine Abbruchreaktion mit Stertradikal
C#N !

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



3P Begründung: Schritt ① reversibel, Schritt ② irreversibel. Beide ionischen Reaktionen sind im Vergleich zur irreversiblen Radikalreaktion langsam.

Anmerkung: Es gibt auch eine radikalische Br_2 -Addition, nach der aber nicht gefragt war. Dort ist der erste Schritt schnell, aber reversibel, während der zweite Schritt langsam und irreversibel ist.

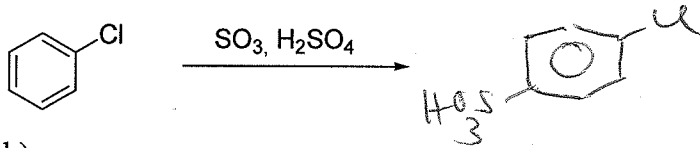
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 6

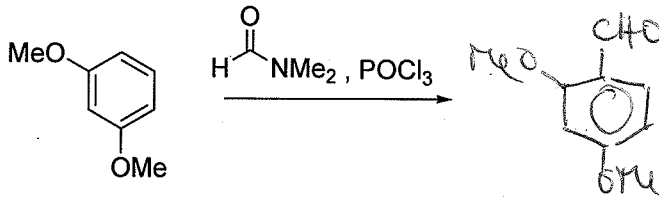
insgesamt 9 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

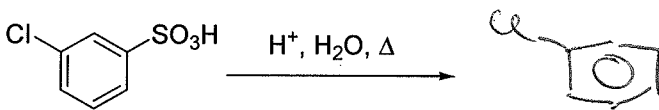
a) 1 Punkt



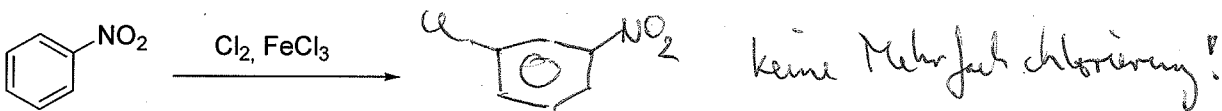
b) 1 Punkt



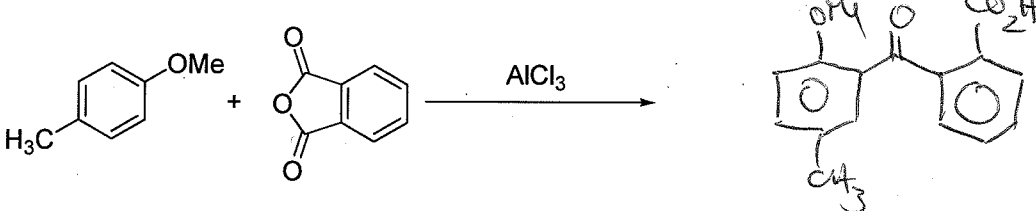
c) 1 Punkt



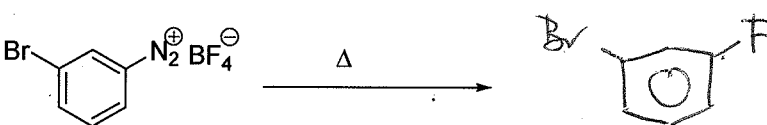
d) 1 Punkt



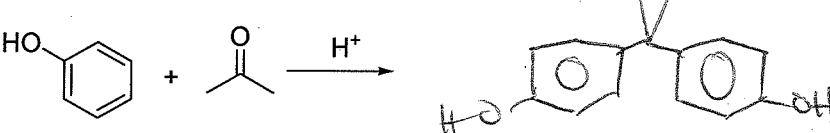
e) 1 Punkt



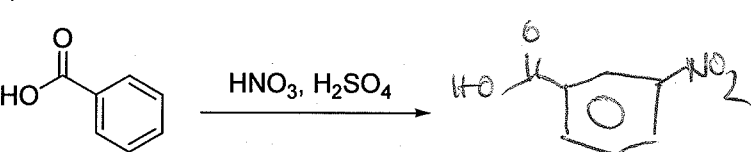
f) 1 Punkt



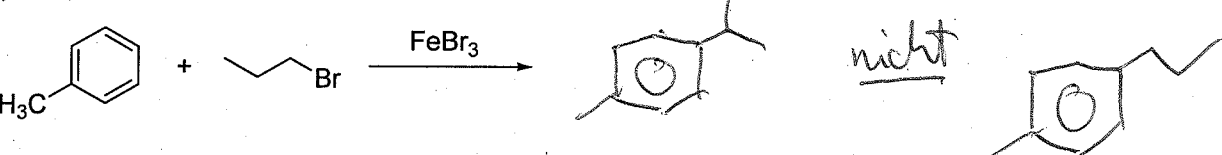
g) 1 Punkt



h) 1 Punkt



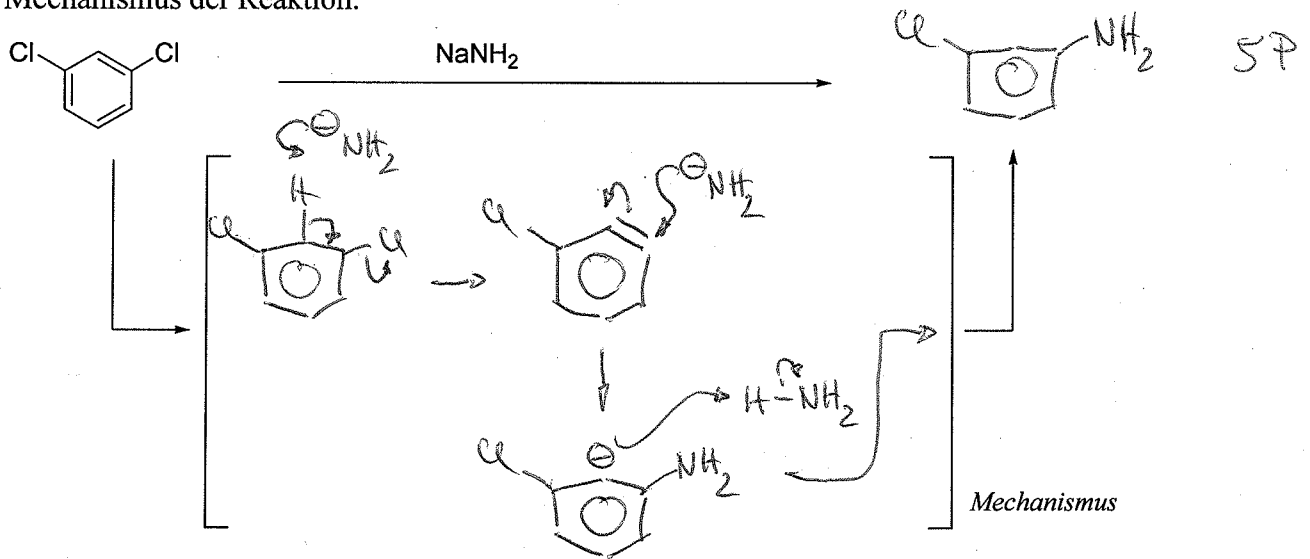
i) 1 Punkt



Aufgabe 7

7 Punkte

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



b) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

nukleophile aromatische
Substitution, S_NAr

1 Punkt

c) Wie wird der Mechanismus genannt?

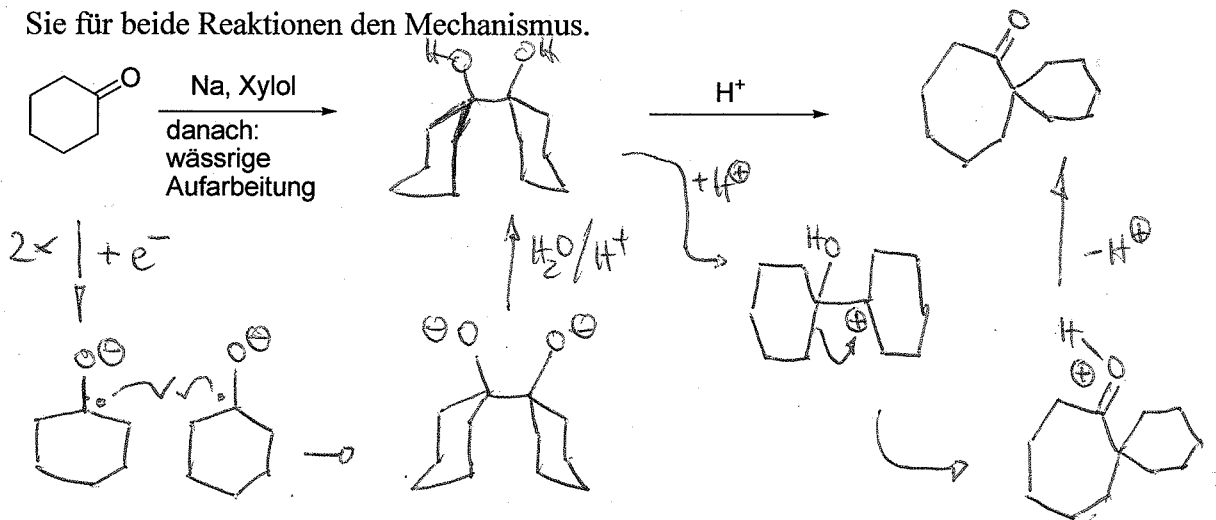
Amin-Mechanismus

1 Punkt

Aufgabe 8

6 Punkte

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema das Zwischen- und Hauptprodukt. Formulieren Sie für beide Reaktionen den Mechanismus.



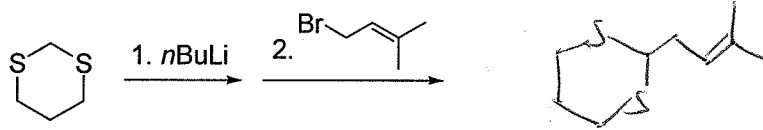
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 9

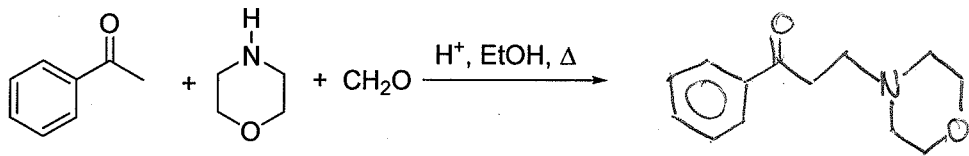
insgesamt 18 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

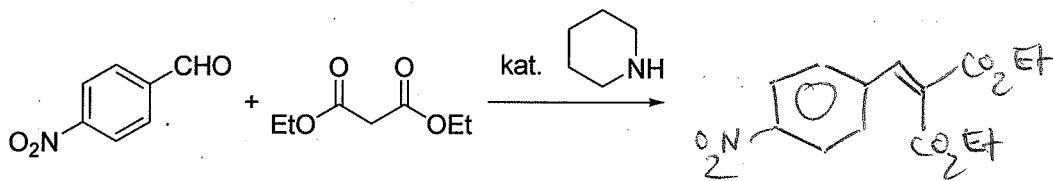
a) 2 Punkte



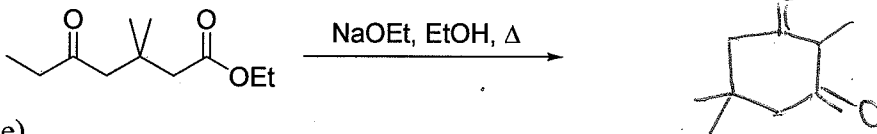
b) 2 Punkte



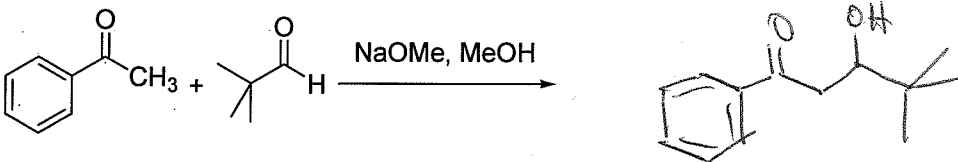
c) 2 Punkte



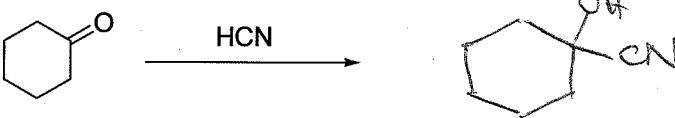
d) 2 Punkte



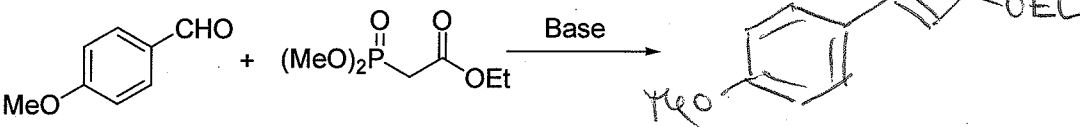
e) 2 Punkte



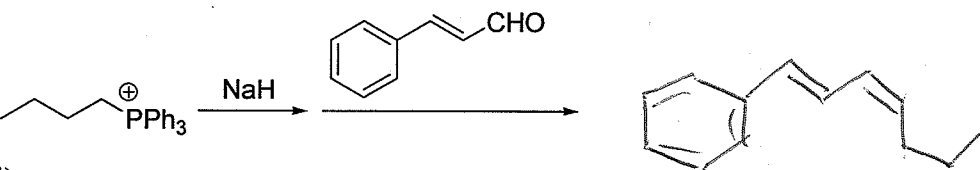
f) 2 Punkte



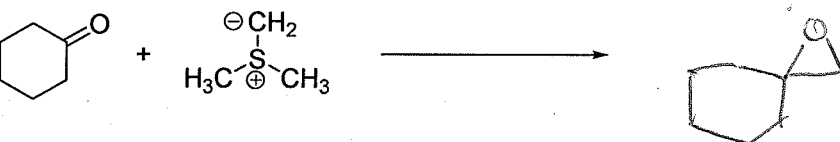
g) 2 Punkte



h) 2 Punkte



i) 2 Punkte



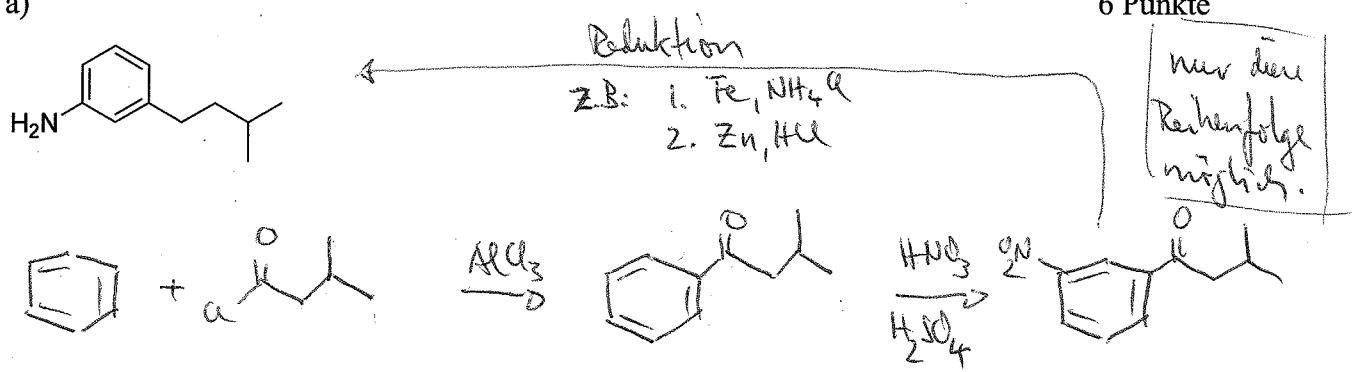
Aufgabe 10

insgesamt 16 Punkte

Entwerfen Sie kurze, selektive Synthesen ausgehend von Benzol für die folgenden Verbindungen. Geben Sie die Zwischenstufen und Reagenzien an (keine Mechanismen!).

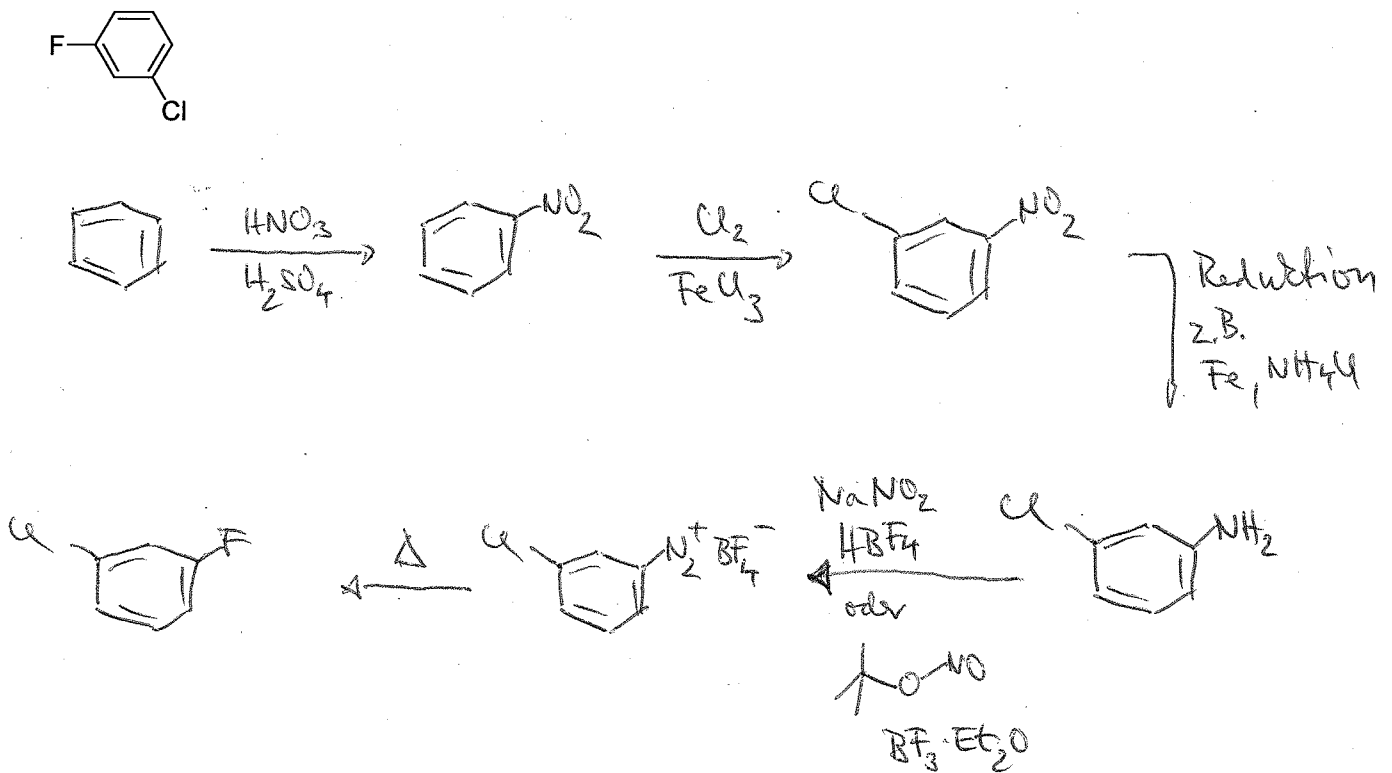
a)

6 Punkte



b)

10 Punkte

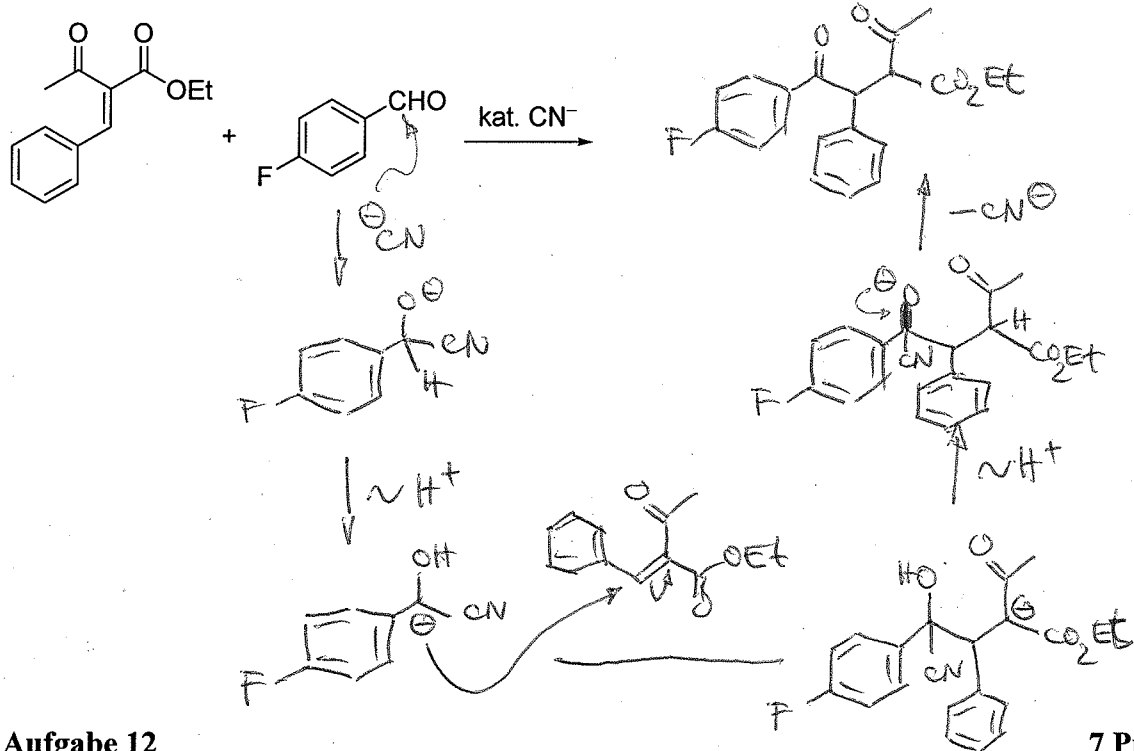


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 11

6 Punkte

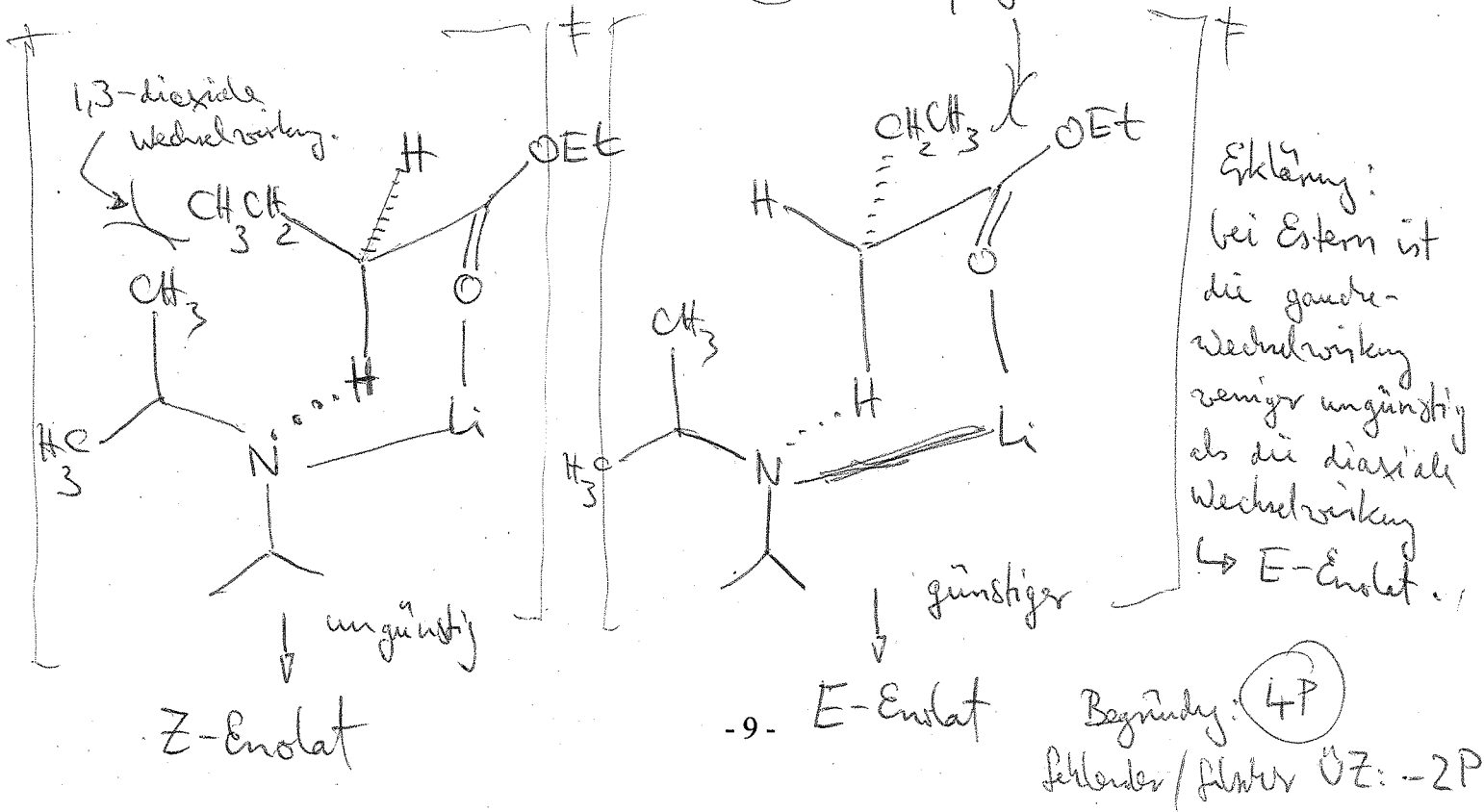
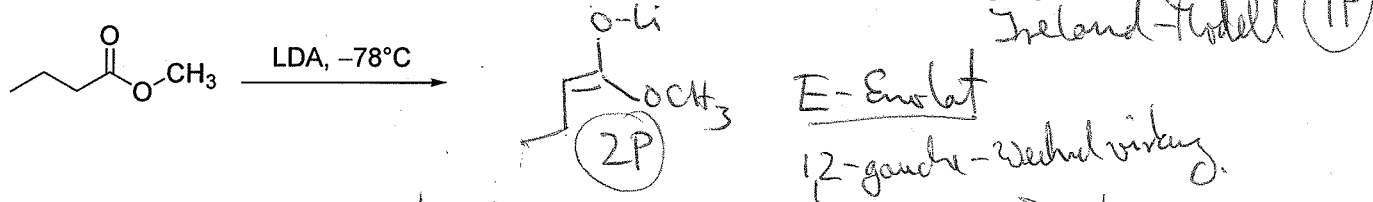
Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus.



Aufgabe 12

7 Punkte

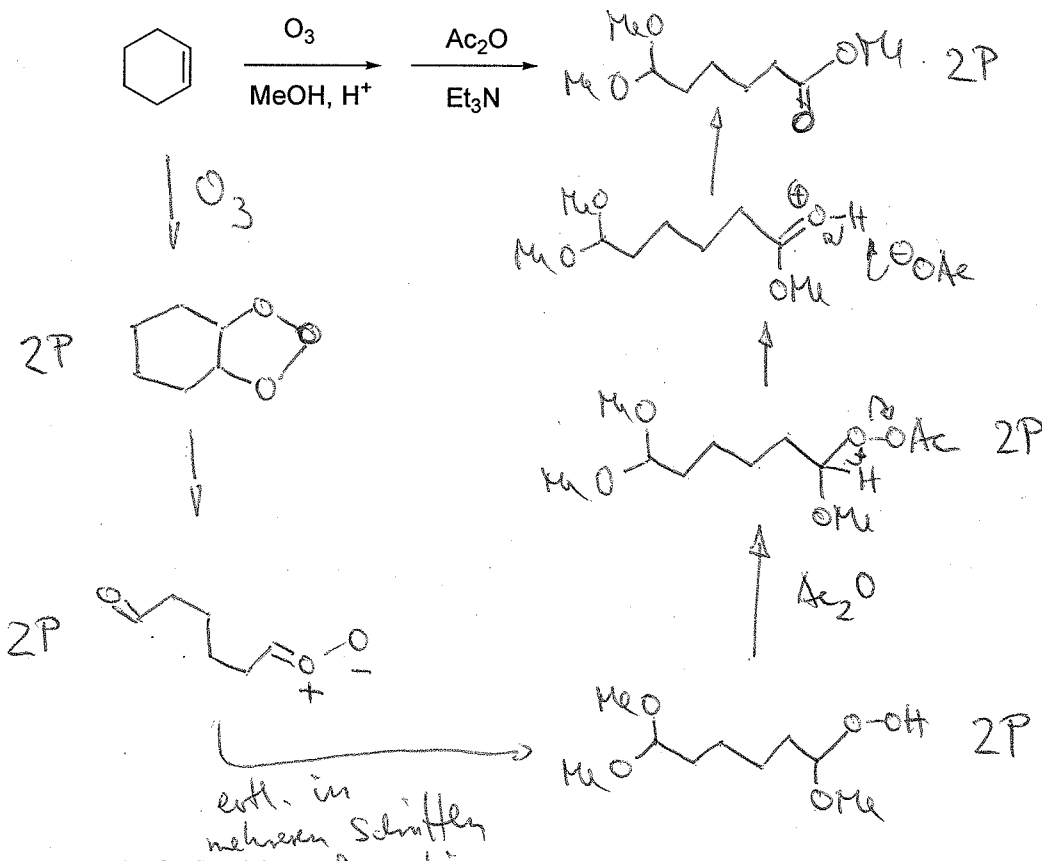
Was ist das Produkt der folgenden Reaktion? Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie mit Hilfe geeigneter Darstellungen der beiden möglichen Übergangszustände der Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Wie heißt das verwendete Modell des Übergangszustands?



Aufgabe 13

10 Punkte

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus.

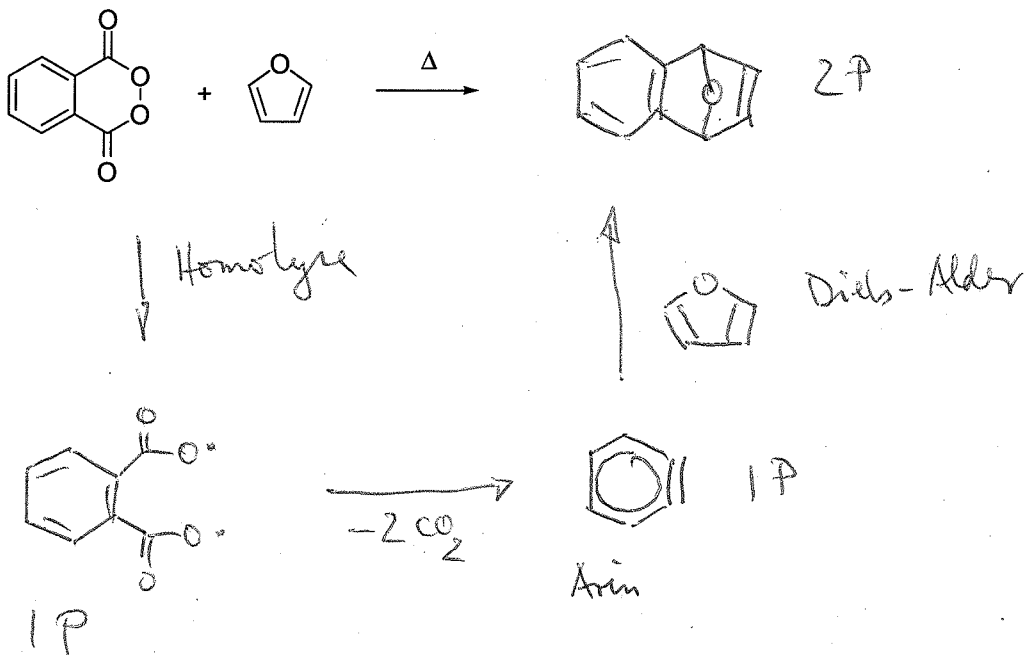


je zusätzlich falsches Intermediat -1P

Aufgabe 14

4 Punkte

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus.

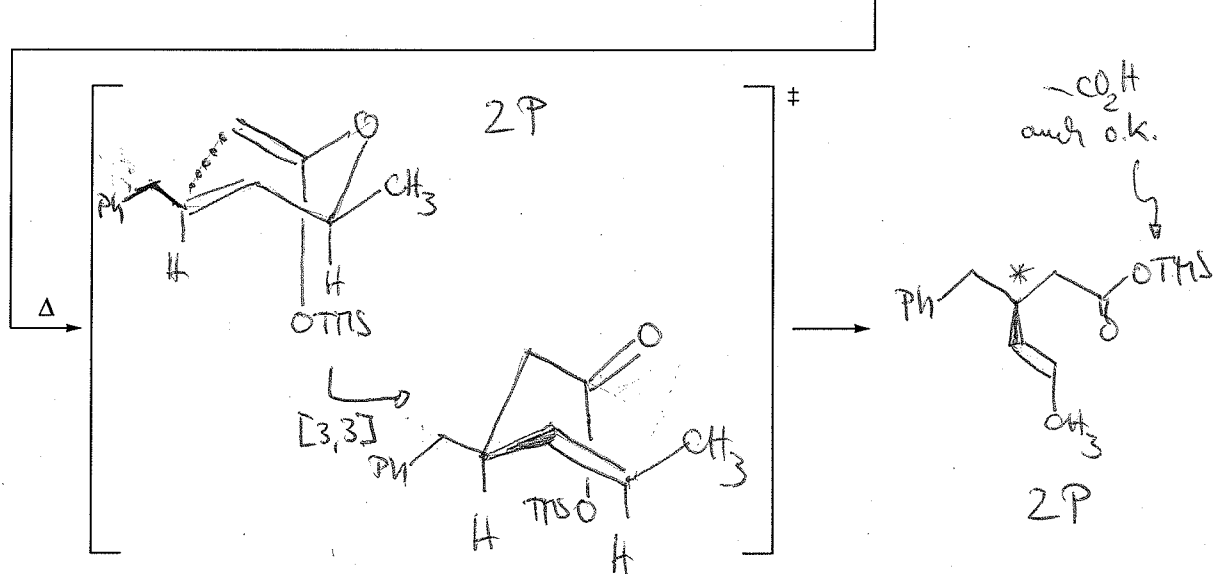
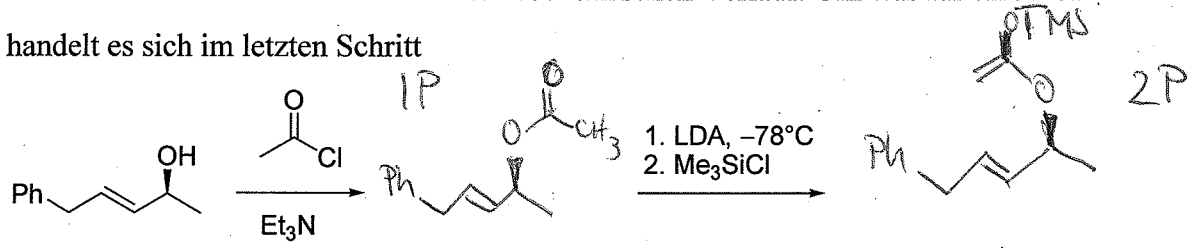


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 15

8 Punkte

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

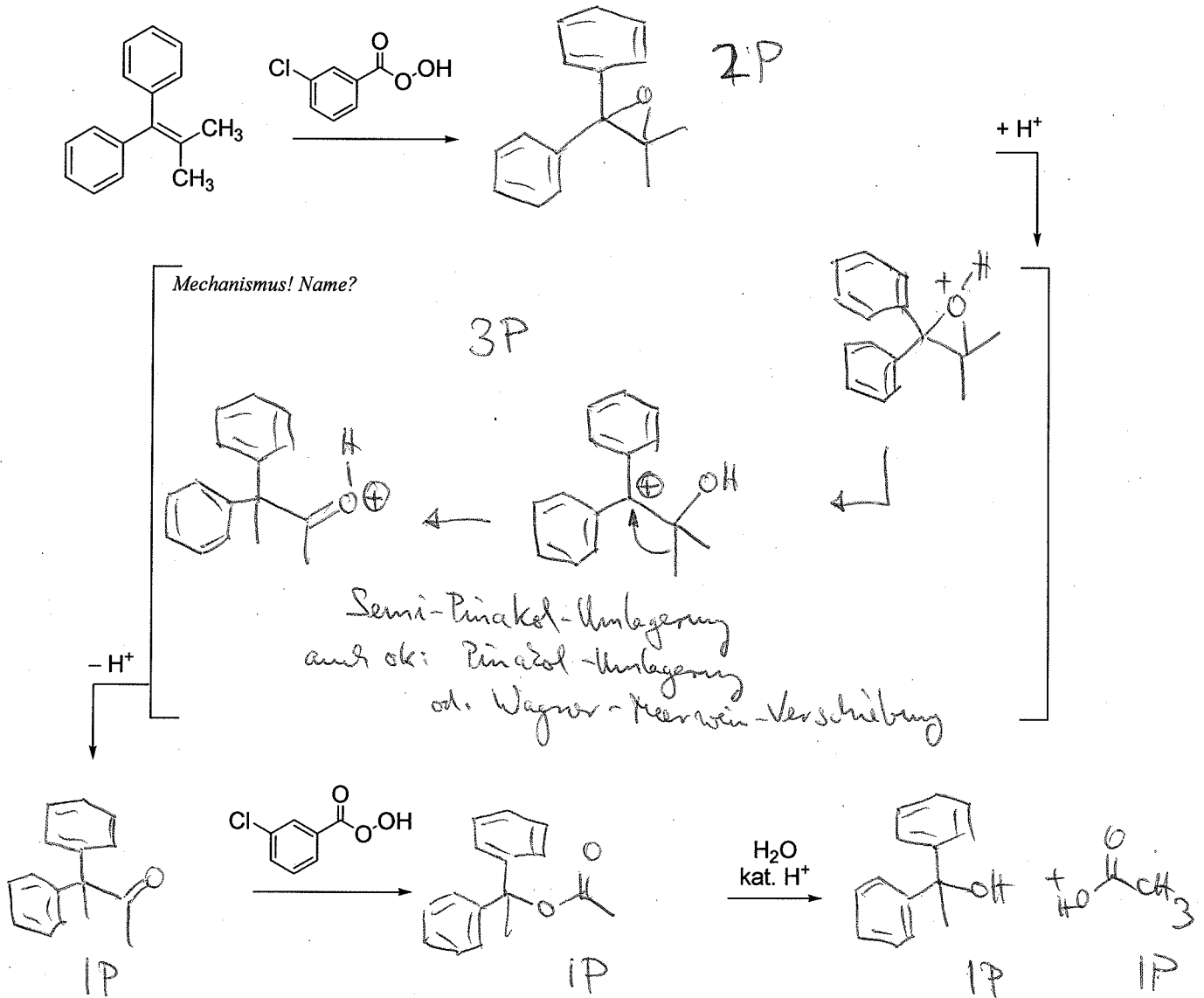


IP { Ireland-Claisen-Reaktion
 [oder [3,3]-Sigmatrope Umlagerung.
 ("Pericyclische Reaktion" reicht nicht)

Aufgabe 16

insgesamt 11 Punkte

a) Ergänzen Sie die fehlenden Produkt der Reaktionsfolge und formulieren Sie den Mechanismus des zweiten Reaktionsschritts. In der letzten Reaktion werden zwei Produkte gebildet. Beide angeben. 9 Punkte



b) Wie heißt die zweite Reaktion? S.O.

1 Punkt

c) Nach welchem Mechanismus verläuft die letzte Reaktion?

S_N1

1 Punkt

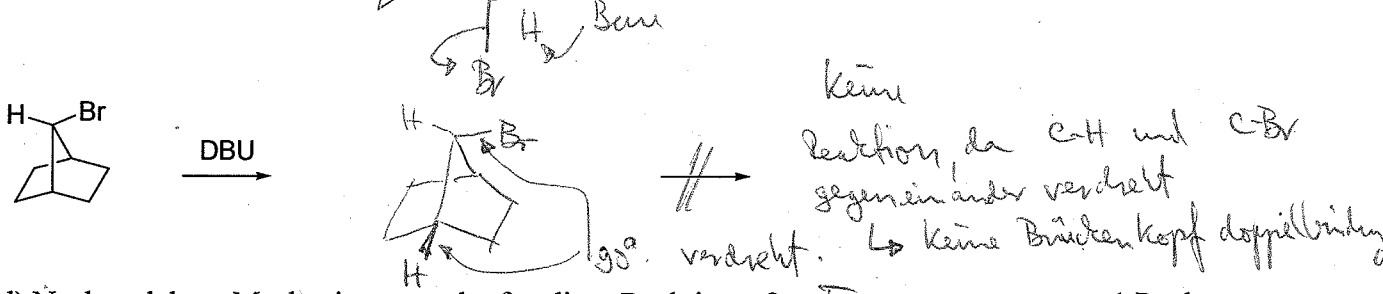
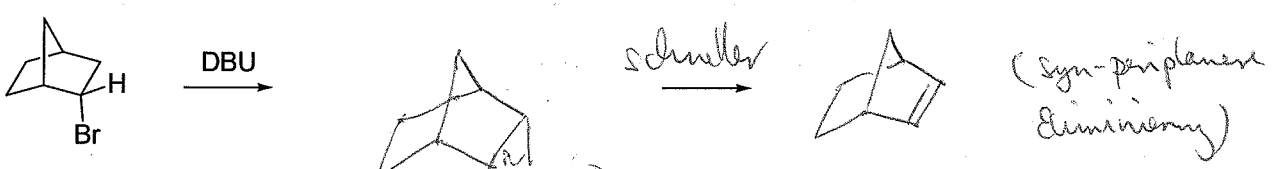
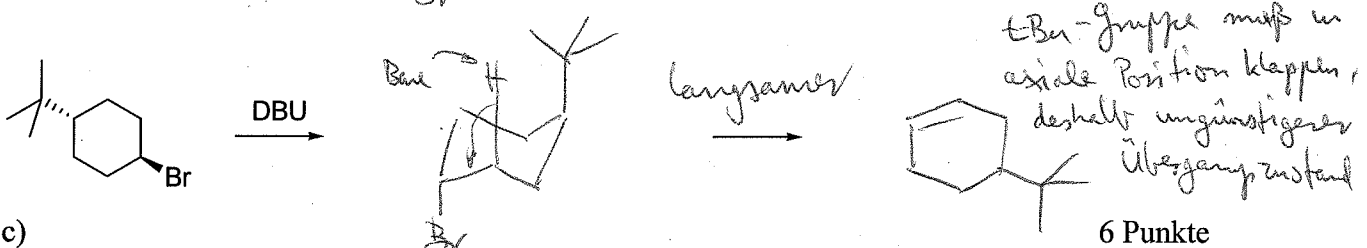
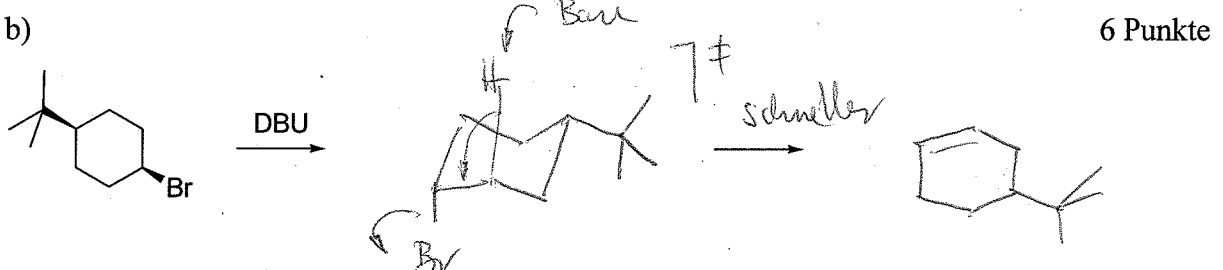
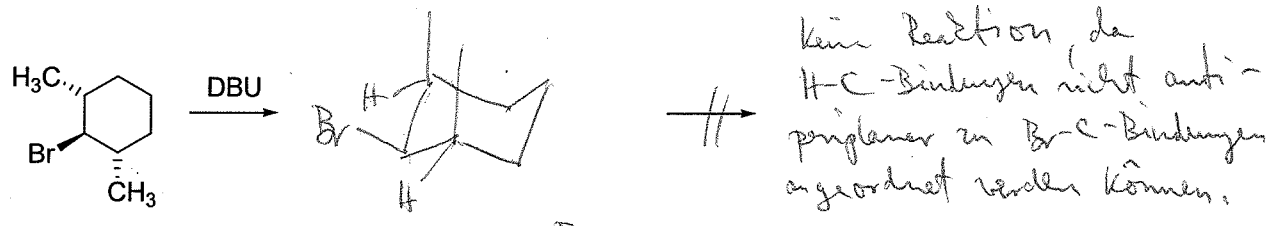
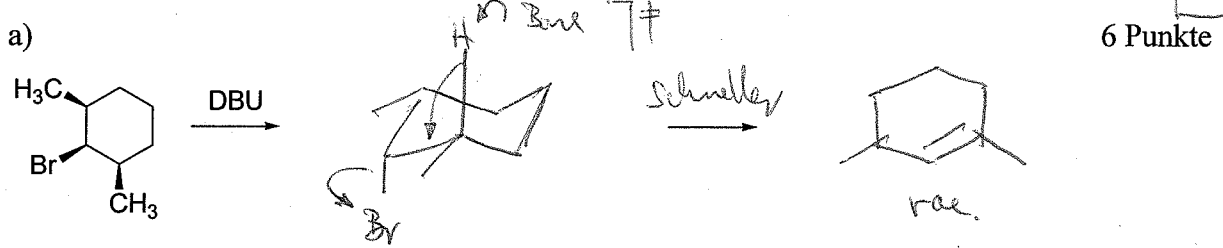
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 17

insgesamt 19 Punkte

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

ÜZ-Paar
je 2P
Produkt(e)
2P
Erklärung
2P



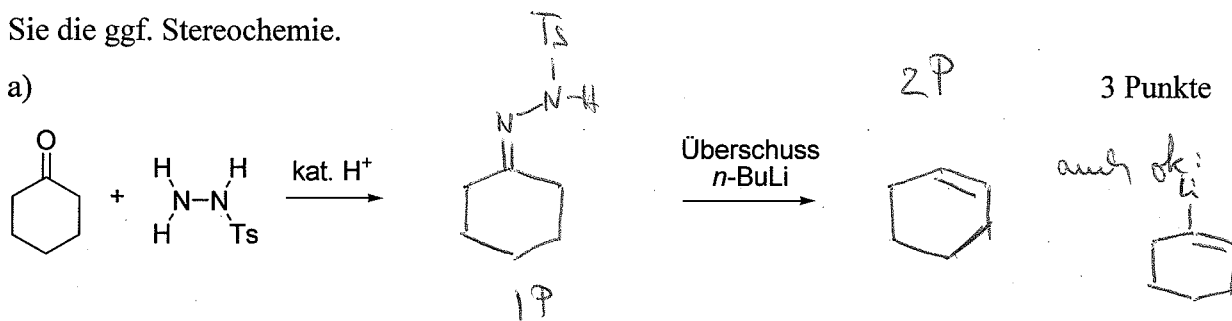
d) Nach welchem Mechanismus verlaufen diese Reaktionen? E_2 **1 Punkt**

Aufgabe 18

insgesamt 16 Punkte

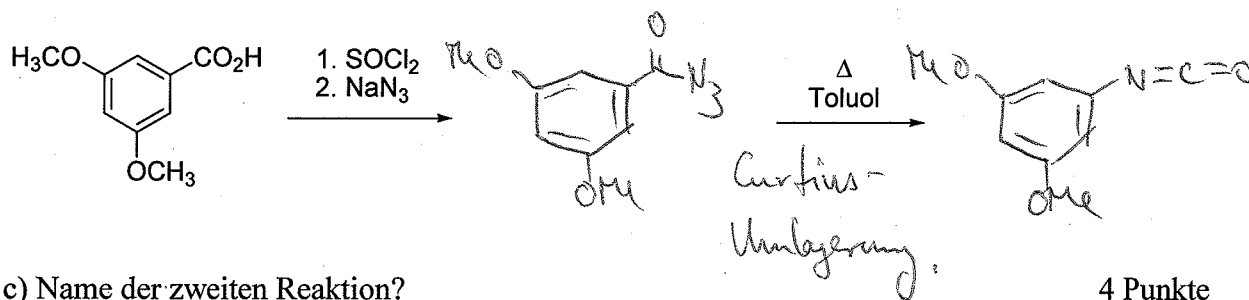
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die ggf. Stereochemie.

a)



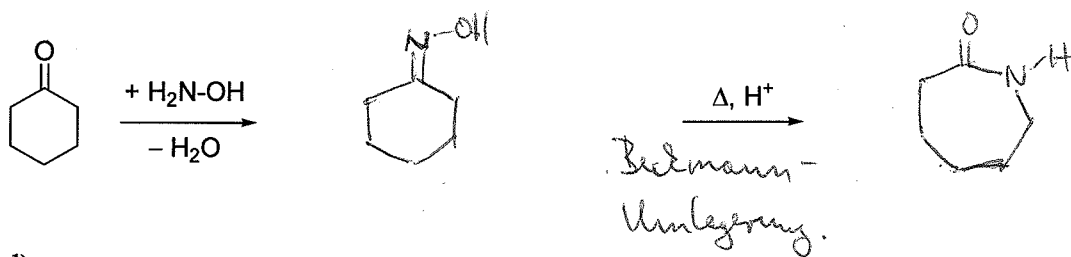
b) Name der zweiten Reaktion?

4 Punkte



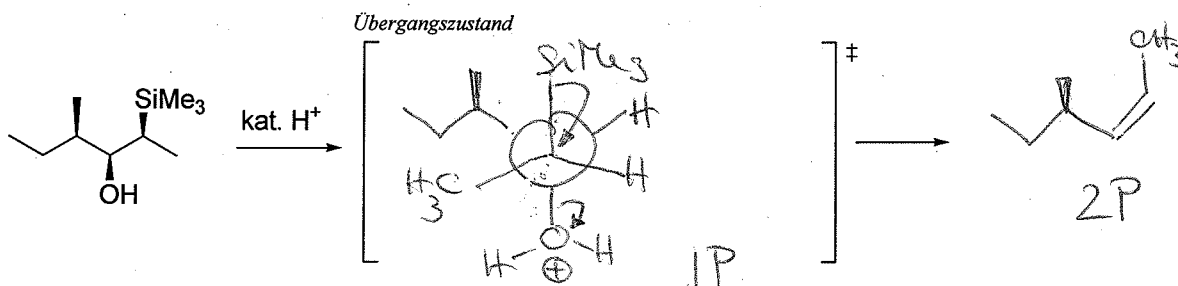
c) Name der zweiten Reaktion?

4 Punkte



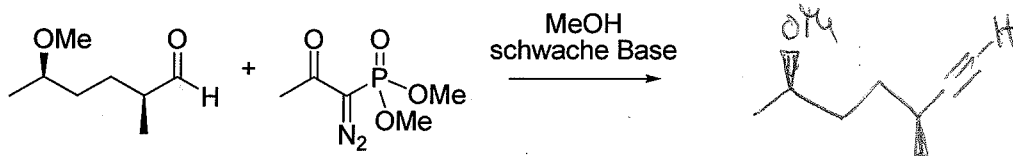
d)

3 Punkte



e)

2 Punkte

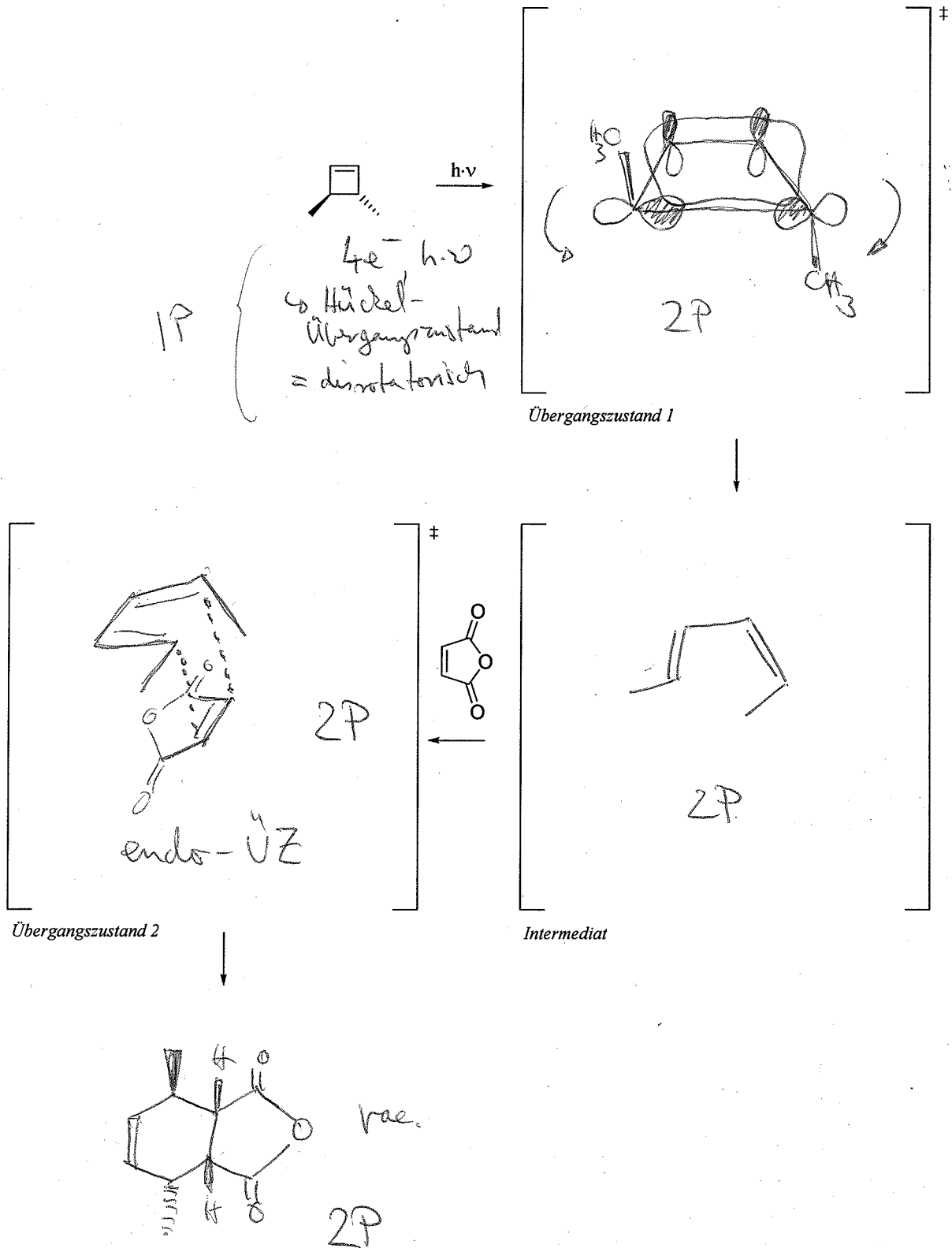


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 19

9 Punkte

Im folgenden Reaktionsschema laufen zwei pericyclische Reaktionen ab. Ergänzen Sie die fehlenden Übergangszustände, das Intermediat und das Produkt. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie den stereochemischen Verlauf der Reaktionen. Geben Sie jeweils an, um was für eine pericyclische Reaktion es sich handelt (Name oder Reaktionstyp).



Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Organische Chemie II, Teil 2; Wiederholungstermin

Datum: 24.09.2013

Date:

Verfasser *Author*: C. C. Tzschucke

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 200

Mindestpunktzahl / *Min of points* 100

Seite/Assistent	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
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**18 Punkte**

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

C–O

C–C

C=O

C=C

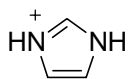
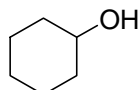
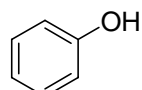
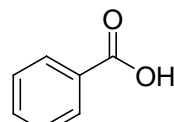
b) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der Polymerisation von Styrol ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!

c) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der hypothetischen Polymerisation von Aceton zu einem Polyacetal ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!

d) Geben Sie Struktur und Name einer Carbonylverbindung an, die tatsächlich ein stabiles Polyacetal bildet.

Aufgabe 2**2 Punkte**

a) Ordnen Sie die Verbindungen **A-D** nach steigender Acidität.

**A****B****C****D**

<

<

<

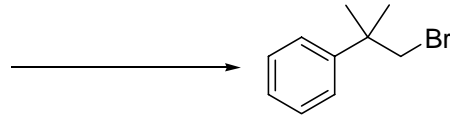
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 3

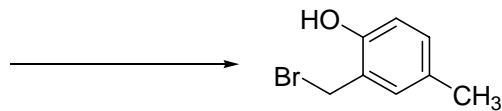
insgesamt 12 Punkte

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

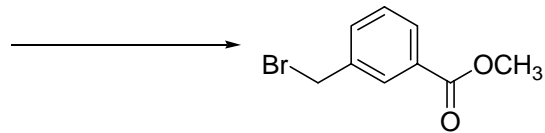
a) 2 Punkte



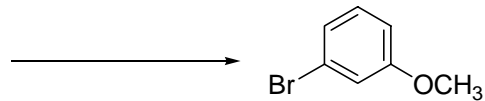
b) 2 Punkte



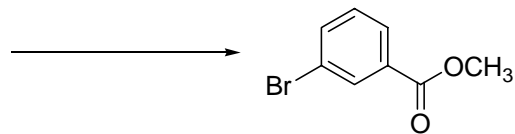
c) 2 Punkte



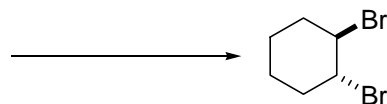
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte

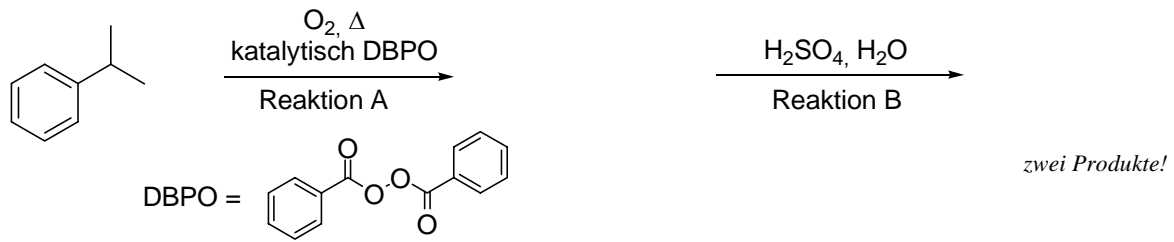


f) 2 Punkte



Aufgabe 4**insgesamt 17 Punkte**

Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an. Formulieren sie für beide Reaktionen den *vollständigen* Mechanismus.



a) Mechanismus Reaktion A

8 Punkte

b) Mechanismus Reaktion B

6 Punkte

c) Wozu wird das aromatische Produkt der Reaktionsfolge hauptsächlich verwendet? 1 Punkt

d) Wie wird das Edukt von Reaktion A technisch dargestellt?

2 Punkte

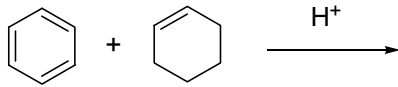
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 5

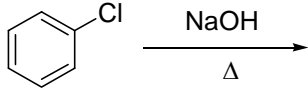
insgesamt 9 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

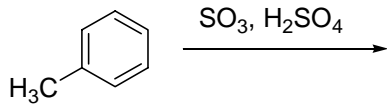
a) 1 Punkt



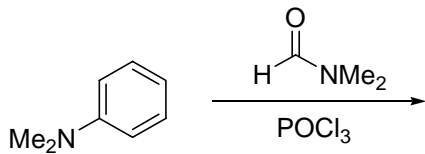
b) 1 Punkt



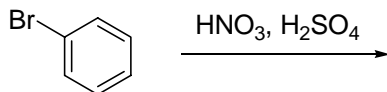
c) 1 Punkt



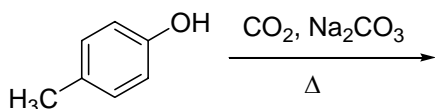
d) 1 Punkt



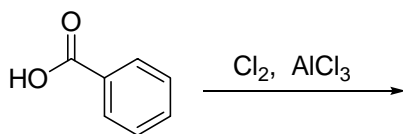
e) 1 Punkt



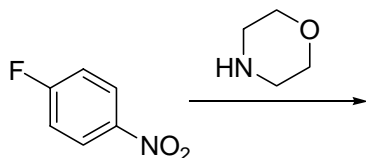
f) 1 Punkt



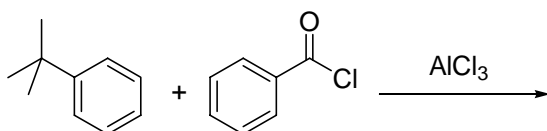
g) 1 Punkt



h) 1 Punkt

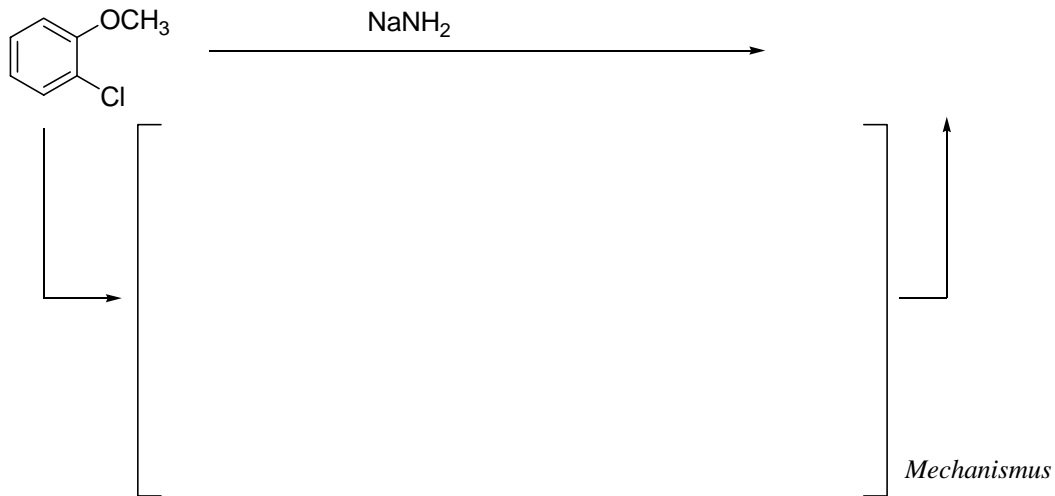


i) 1 Punkt



Aufgabe 6**7 Punkte**

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



b) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

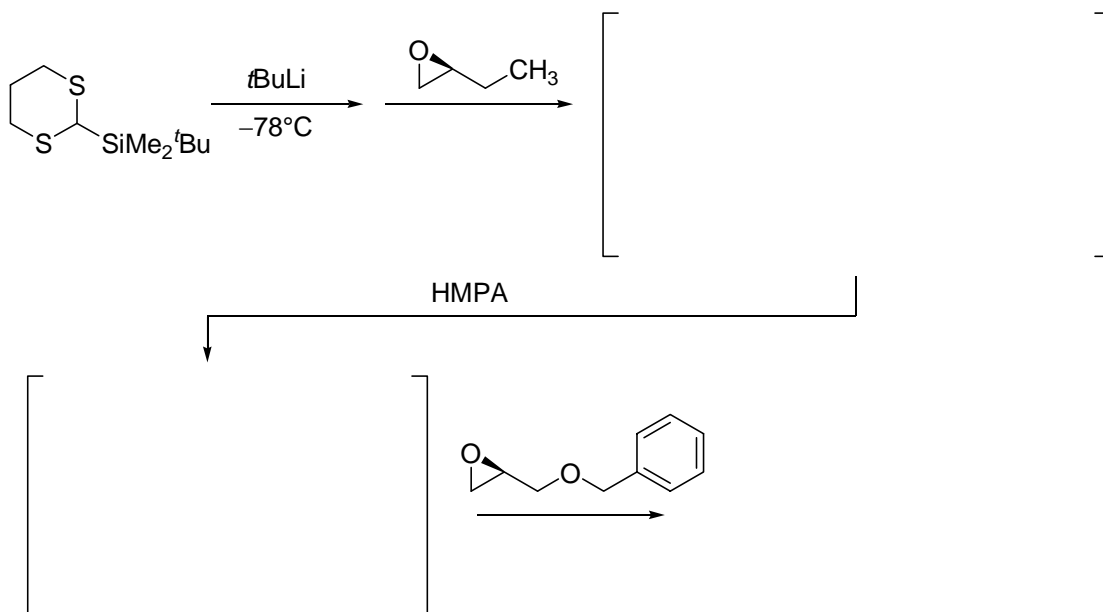
1 Punkt

c) Wie wird der Mechanismus genannt?

1 Punkt

Aufgabe 7**6 Punkte**

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema die fehlenden Intermediate und das Endprodukt. HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) ist ein Komplexbildner, der stark an Lithiumionen bindet. Beachten Sie die Stereochemie.



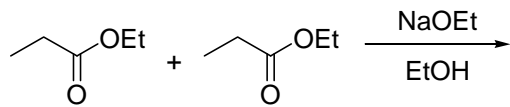
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 8

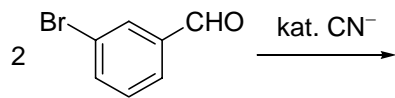
insgesamt 18 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

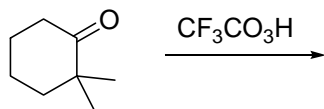
a) 2 Punkte



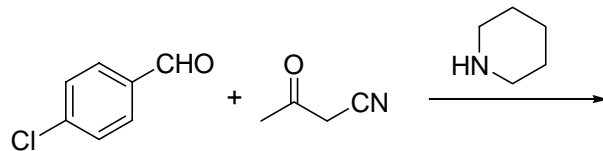
b) 2 Punkte



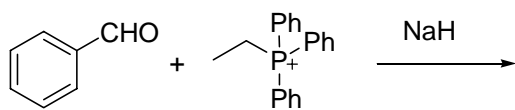
c) 2 Punkte



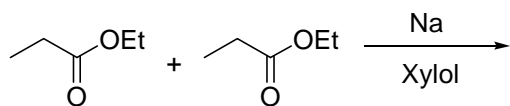
d) 2 Punkte



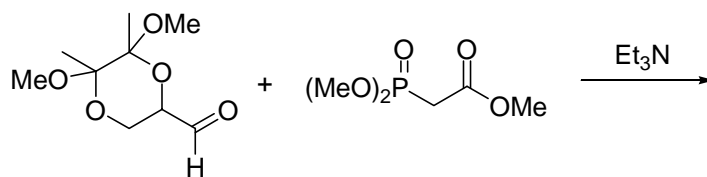
e) 2 Punkte



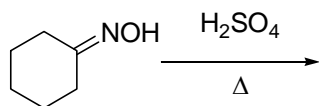
f) 2 Punkte



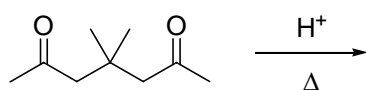
g) 2 Punkte



h) 2 Punkte



i) 2 Punkte

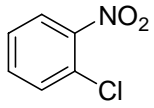


Aufgabe 9**insgesamt 18 Punkte**

Entwerfen Sie kurze, selektive Synthesen ausgehend von Benzol für die folgenden Verbindungen. Geben Sie die Zwischenstufen und Reagenzien an (keine Mechanismen!).

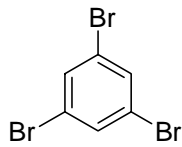
a)

8 Punkte



b)

10 Punkte



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 10

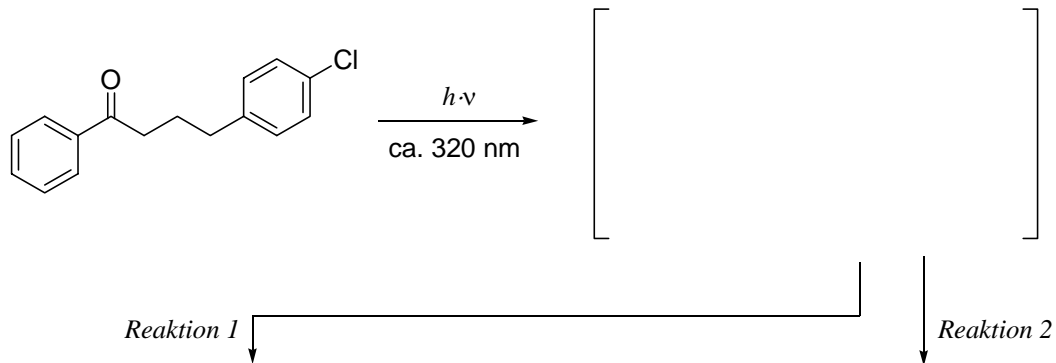
16 Punkte

a) Geben Sie die Strukturformeln aller Konstitutionsisomere des Dimethylcyclohexans an.

b) Entwerfen Sie geeignete, selektive Synthesen ausgehend von Cyclohexanon für zwei der Isomere aus Teil a). Geben Sie die Zwischenstufen und Reagenzien an (keine Mechanismen!).

Aufgabe 11**7 Punkte**

Beim Bestrahlen mit UV-Licht bildet die gezeigte Verbindung eine Reihe von Produkten. Geben Sie die möglichen Produkte an und formulieren Sie jeweils den Mechanismus der Reaktionen (Achtung: Eine der Reaktionen verzweigt sich noch einmal).

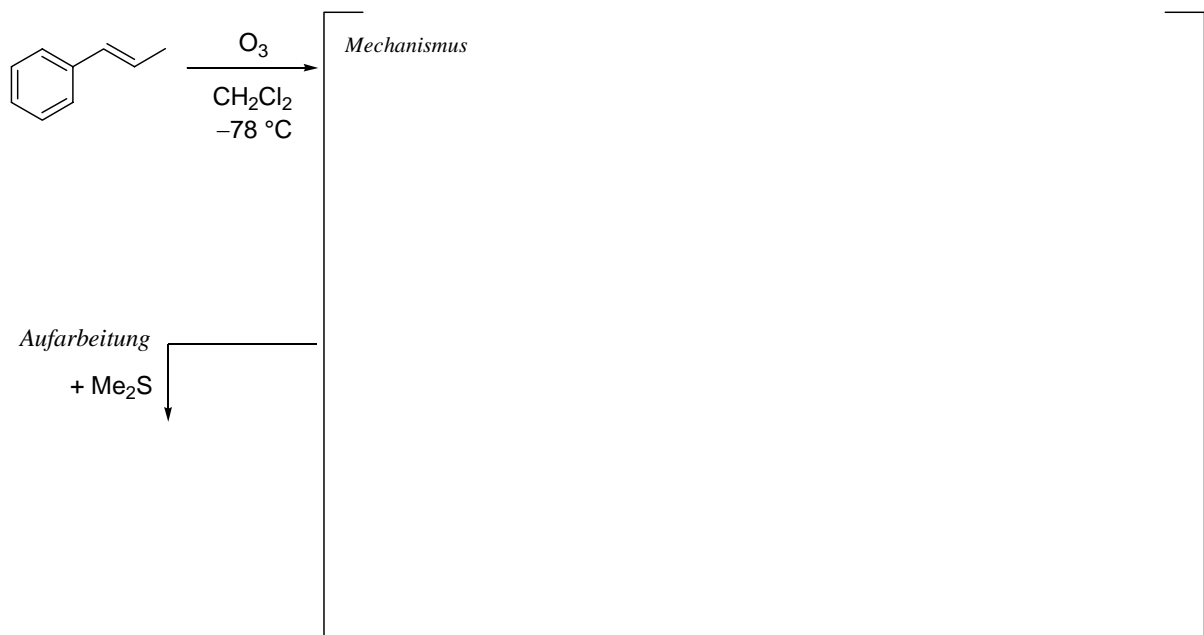


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 12

10 Punkte

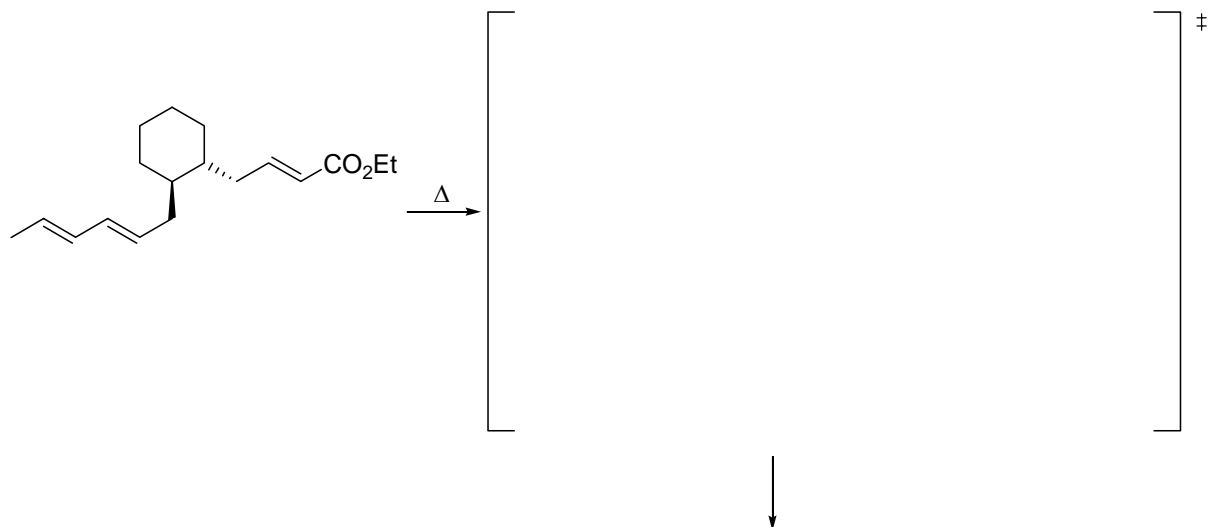
Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus (Alle Intermediate! Keine Stereochemie!).



Aufgabe 13

4 Punkte

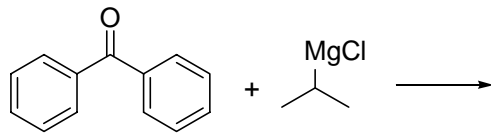
Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an. Zeigen Sie durch eine klare räumliche Darstellung des Übergangszustandes den stereochemischen Verlauf der Reaktion. Beachten Sie die Stereochemie!



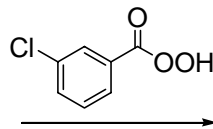
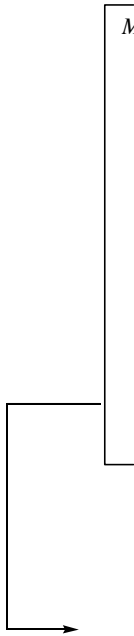
Aufgabe 14

insgesamt 14 Punkte

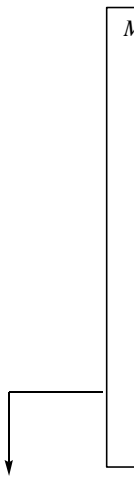
Ergänzen Sie die fehlenden Produkte der Reaktionsfolge, formulieren Sie den Mechanismus des zweiten und vierten Schrittes und geben Sie den Namen dieser Reaktionen an.



Mechanismus! Name?



Mechanismus! Name?



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 15

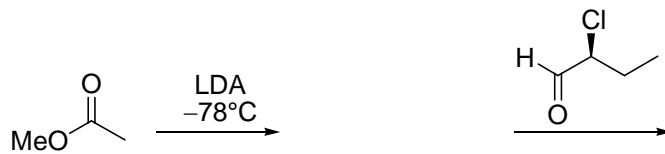
insgesamt 13 Punkte

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

Wie heißen die verwendete Modelle des Übergangszustands?

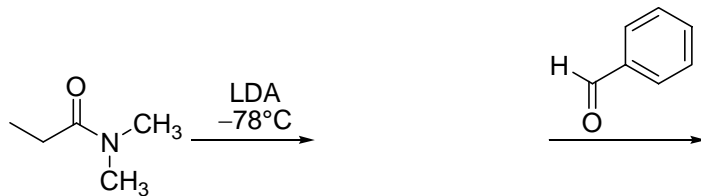
a)

6 Punkte



b)

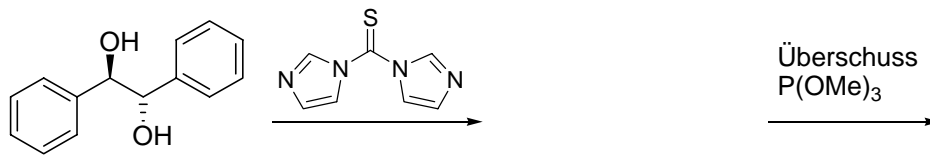
7 Punkte



Aufgabe 16**insgesamt 18 Punkte**

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

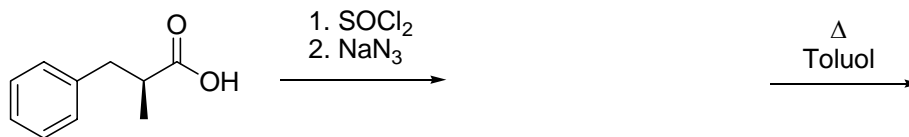
a) 4 Punkte



b) 3 Punkte



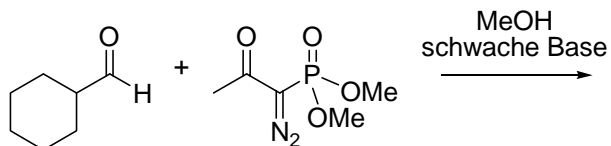
c) Name der zweiten Reaktion? 4 Punkte



d) 5 Punkte



e) 2 Punkte

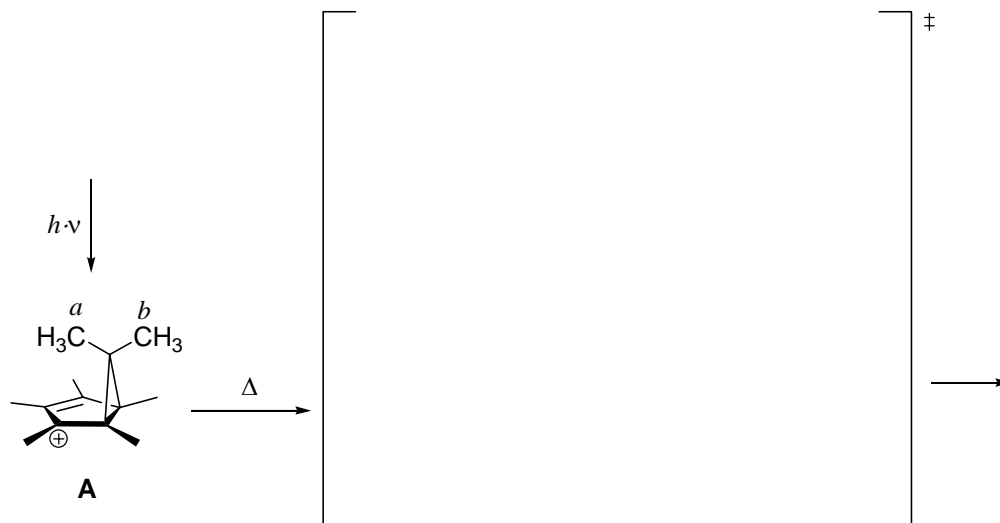


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 17

11 Punkte

Verbindung **A** geht eine thermisch erlaubte pericyclische Reaktion ein.



a) Ergänzen Sie klare räumliche Darstellungen des Übergangszustandes und des Produktes der thermischen Reaktion. Zeichnen Sie die beteiligten Atomorbitale in die Darstellung des Übergangszustands ein und begründen Sie kurz, warum die Reaktion thermisch erlaubt ist.

Kennzeichnen Sie jeweils die Methylgruppen **a** und **b** entsprechend.

4 Punkte

b) Um was für eine Reaktion handelt es sich (genaue Bezeichnung)?

1 Punkt

c) Durch welche Begriffe wird die räumliche Orientierung der CH₃-Gruppen **a** und **b** bezeichnet?

1 Punkt

d) Das ¹H-NMR-Spektrum von **A** ist temperaturabhängig. Wieviele Signale erwarten Sie bei einer *niedrigen Temperatur* (d.h. die pericyclische Reaktion läuft nicht ab)?

1 Punkt

e) Wieviele ¹H-NMR-Signale erwarten sie bei einer *hohen Temperatur* (d.h. die pericyclische Reaktion läuft schnell ab)? Begründen Sie Ihre Antwort kurz.

3 Punkte

f) Ergänzen Sie im Schema die Struktur der Verbindung, aus der **A** durch eine photochemische pericyclische Reaktion dargestellt wird.

1 Punkt

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Organische Chemie II, Teil 2; Wiederholungstermin

Datum: 24.09.2013

Date:

Verfasser *Author*: C. C. Tzschucke

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 200

Mindestpunktzahl / *Min of points* 100

Seite/Assistent	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
Punkte																
Summe:																

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

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

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

18 Punkte

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

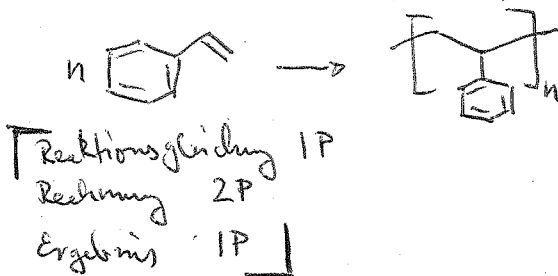
Einheiten nicht vergessen!

$\pm 5 \text{ kcal/mol}$ $\pm 0.05 \text{ \AA}$ je Wert 1 Punkt

C-O 88 kcal/mol 1.43 \AA C-C 84 kcal/mol 1.53 \AA

C=O 177 kcal/mol 1.21 \AA C=C 148 kcal/mol 1.32 \AA

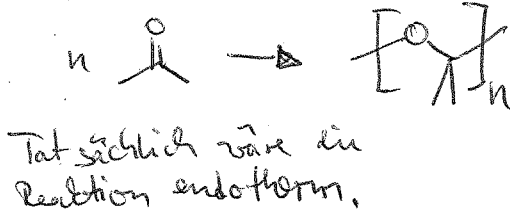
b) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der Polymerisation von Styrol ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!



Edukt $1 \times \text{C}=\text{C} \rightarrow$ Produkt $2 \times \text{C}-\text{C}$
 $\Delta H_R = \text{BDE}_{\text{Edukt}} - \text{BDE}_{\text{Produkt}}$
 $= \text{BDE}_{\text{C}=\text{C}} - 2 \text{BDE}_{\text{C}-\text{C}}$
 $= [148 - 2 \cdot 84] \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

c) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der hypothetischen Polymerisation von Aceton zu einem Polyacetal ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Punkte wie b)

Vorzeichen beachten!



Edukt $1 \times \text{C}=\text{O} \rightarrow$ Produkt $2 \times \text{C}-\text{O}$
 $\Delta H_R = \text{BDE}_{\text{C}=\text{O}} - 2 \text{BDE}_{\text{C}-\text{O}}$
 $= [177 - 2 \cdot 88] \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

d) Geben Sie Struktur und Name einer Carbonylverbindung an, die tatsächlich ein stabiles Polyacetal bildet.

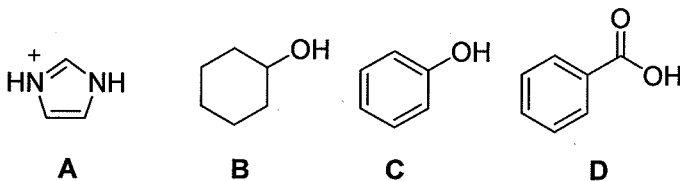
1P Formaldehyd (polymerisiert zu Paraformaldehyd)



Aufgabe 2

2 Punkte

a) Ordnen Sie die Verbindungen A-D nach steigender Acidität.



B < C < A < D

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

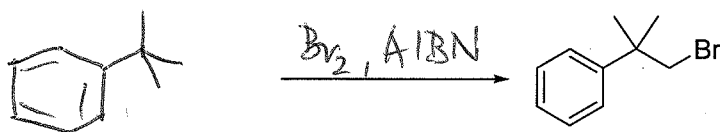
Aufgabe 3

insgesamt 12 Punkte

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

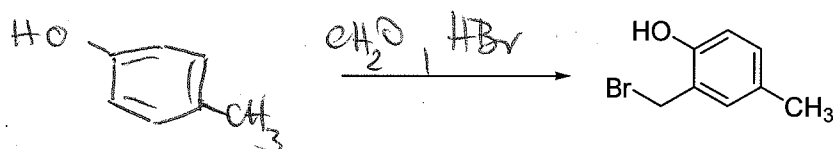
Edukt falsch
↳ OP

a)



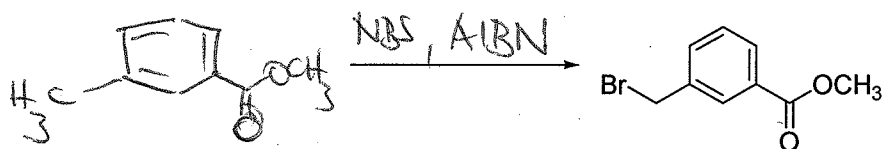
2 Punkte

b)



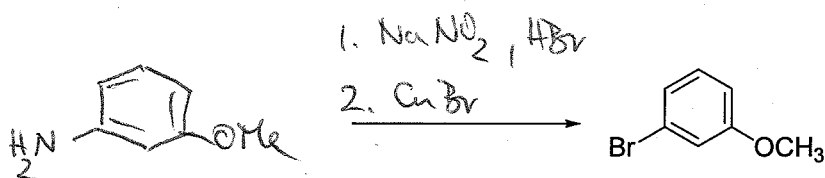
2 Punkte

c)



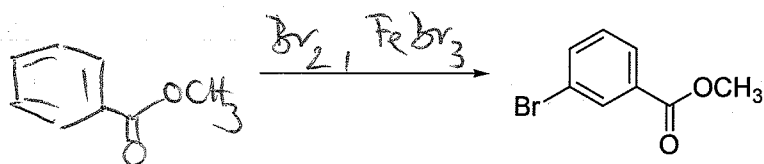
2 Punkte

d)



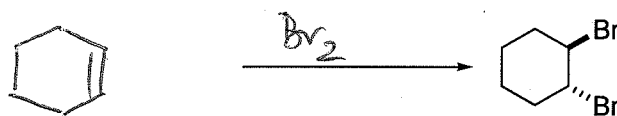
2 Punkte

e)



2 Punkte

f)

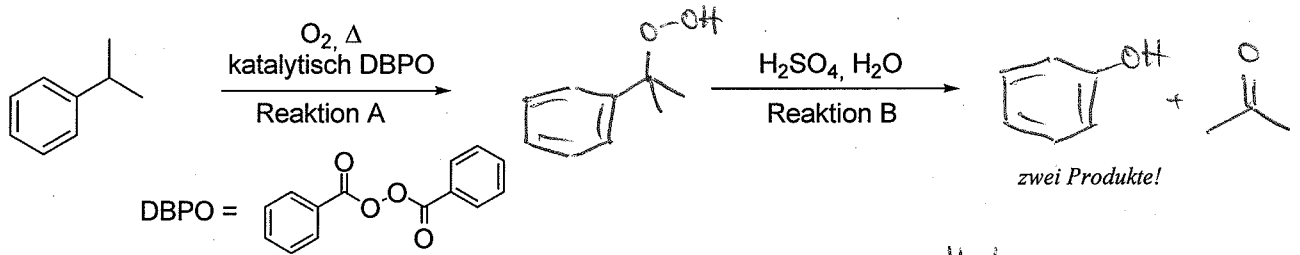


2 Punkte

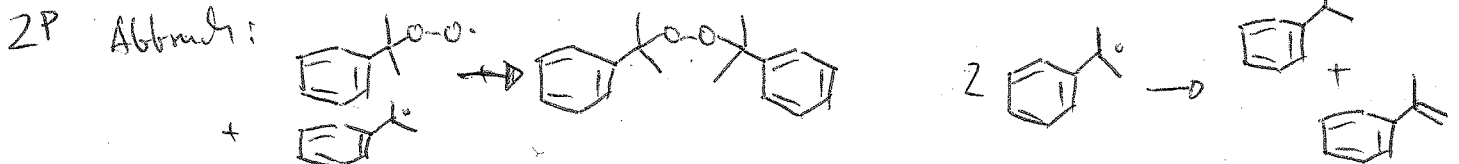
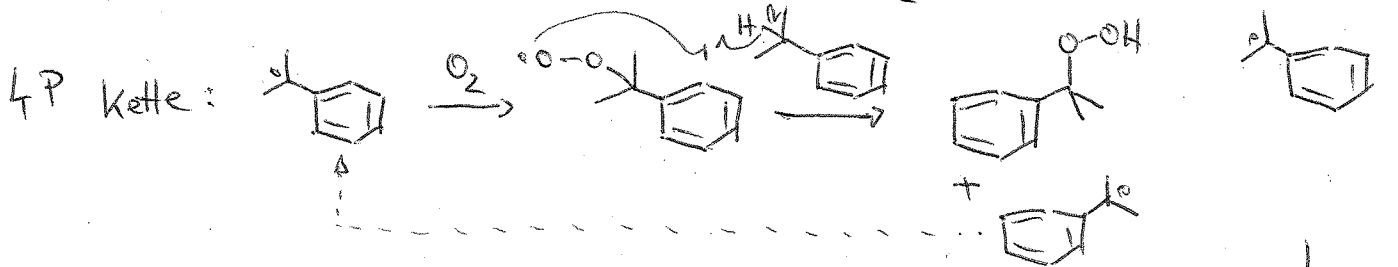
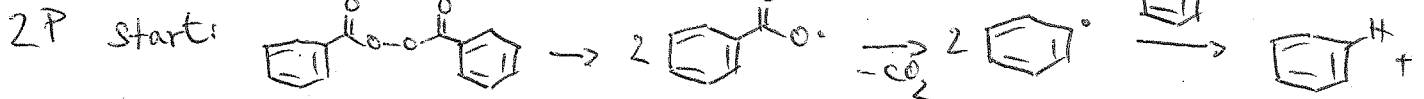
Aufgabe 4

insgesamt 17 Punkte

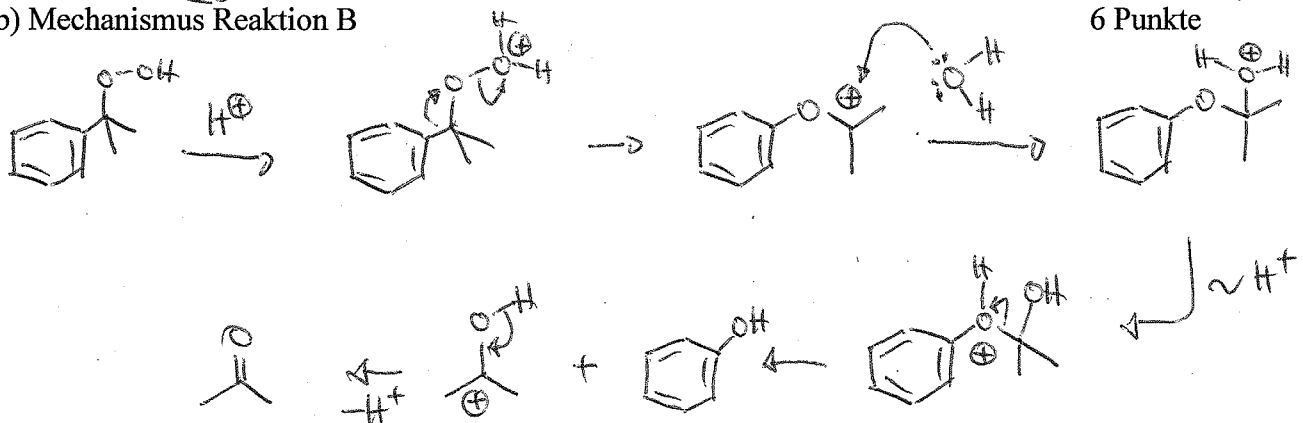
Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an. Formulieren sie für beide Reaktionen den *vollständigen* Mechanismus.



a) Mechanismus Reaktion A



b) Mechanismus Reaktion B



c) Wozu wird das aromatische Produkt der Reaktionsfolge hauptsächlich verwendet? 1 Punkt

Kunststoffe: - Phenolharze
- Bisphenol-A (\rightarrow Polycarbonate)

d) Wie wird das Edukt von Reaktion A technisch dargestellt?

2 Punkte



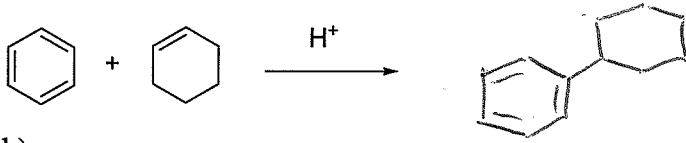
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 5

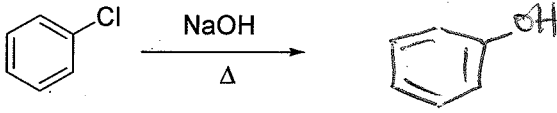
insgesamt 9 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

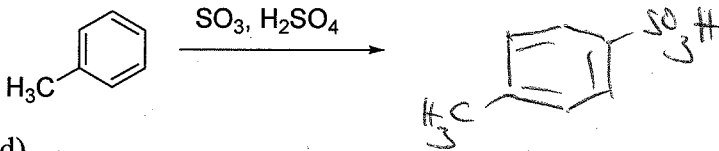
a) 1 Punkt



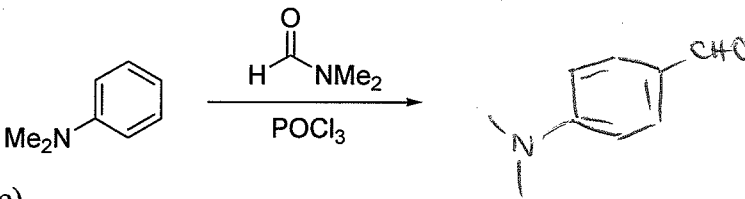
b) 1 Punkt



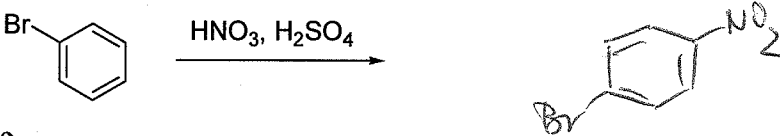
c) 1 Punkt



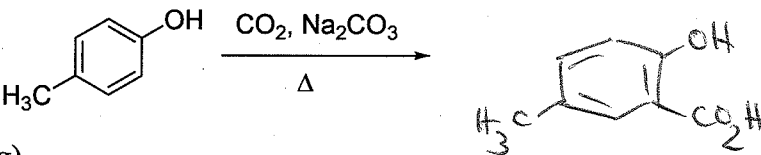
d) 1 Punkt



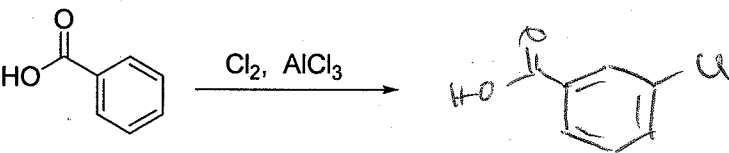
e) 1 Punkt



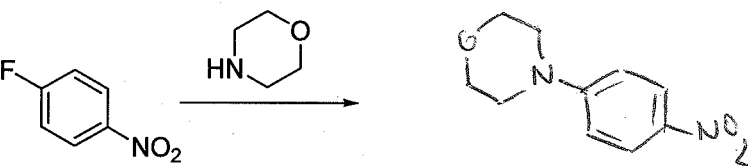
f) 1 Punkt



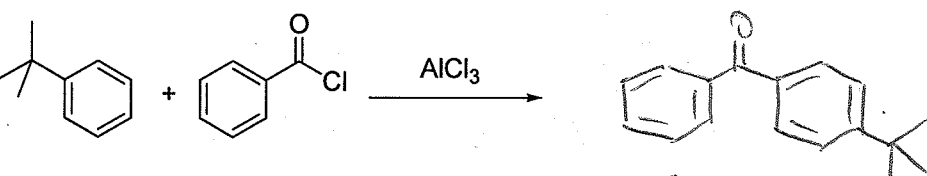
g) 1 Punkt



h) 1 Punkt



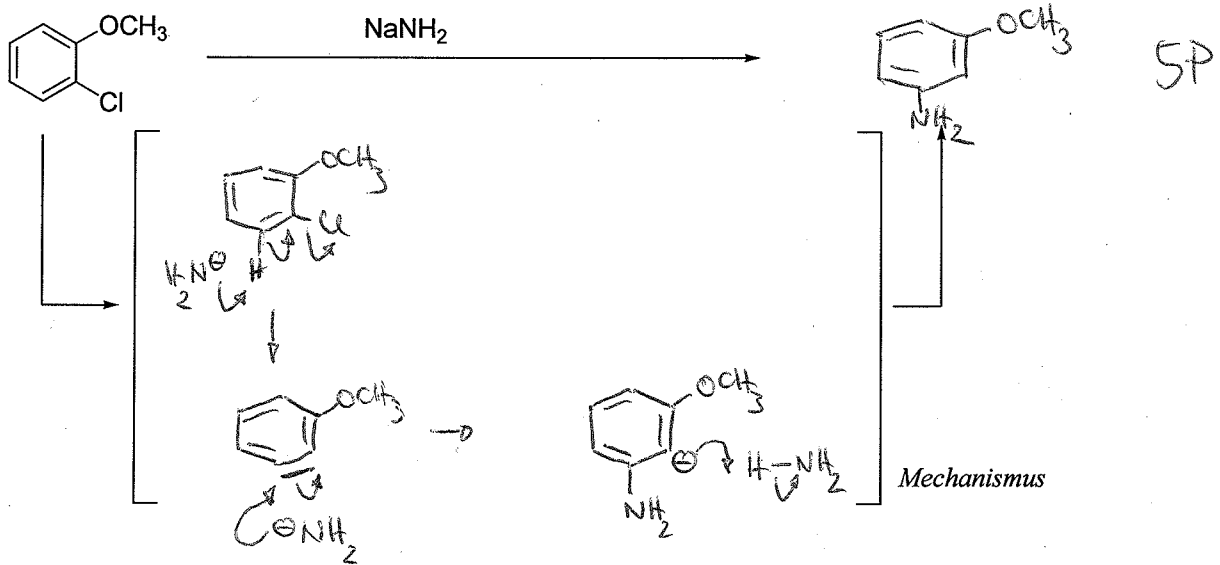
i) 1 Punkt



Aufgabe 6

7 Punkte

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



b) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

1 Punkt

nukleophile aromatische Substitution

c) Wie wird der Mechanismus genannt?

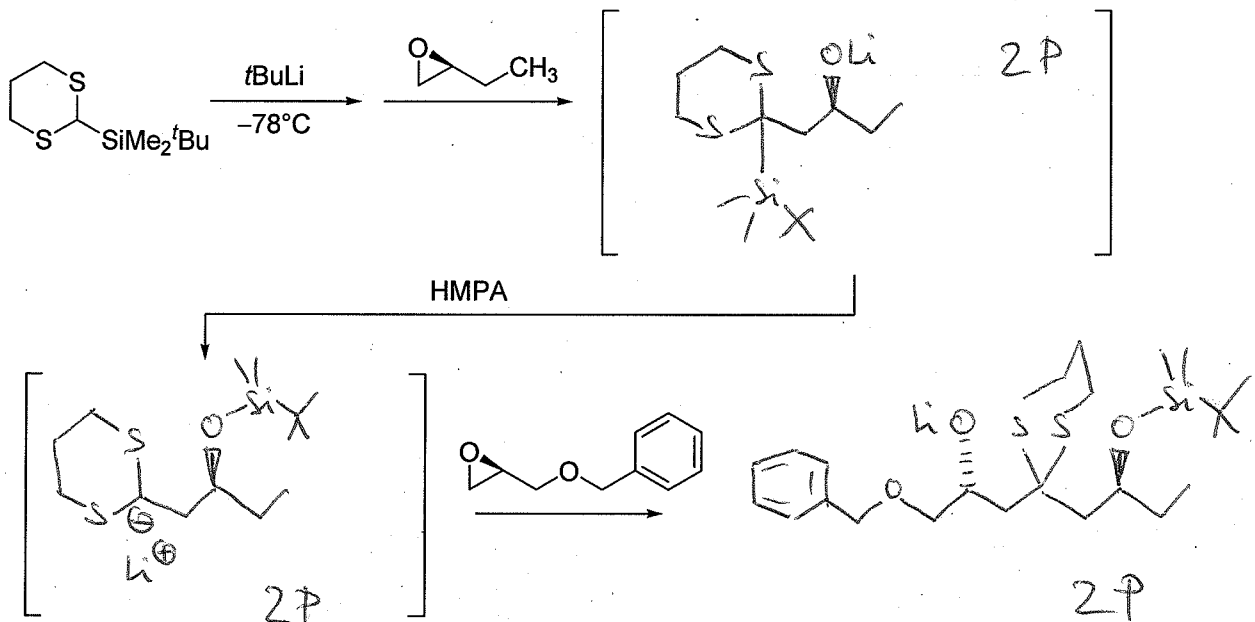
1 Punkt

Amin-Mechanismus.

Aufgabe 7

6 Punkte

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema die fehlenden Intermediate und das Endprodukt. HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) ist ein Komplexbildner, der stark an Lithiumionen bindet. Beachten Sie die Stereochemie.



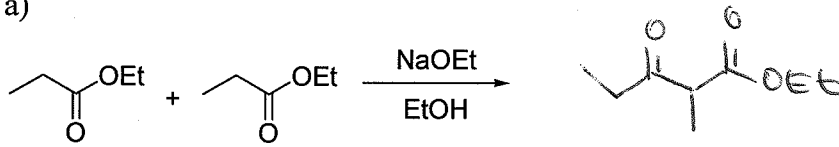
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 8

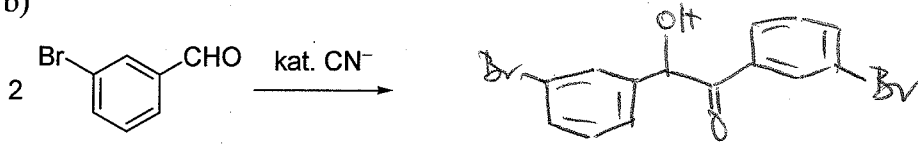
insgesamt 18 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

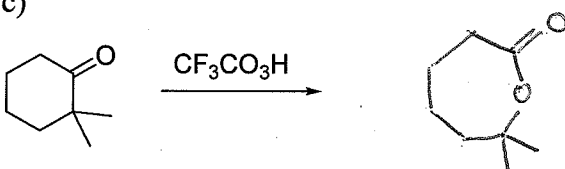
a) 2 Punkte



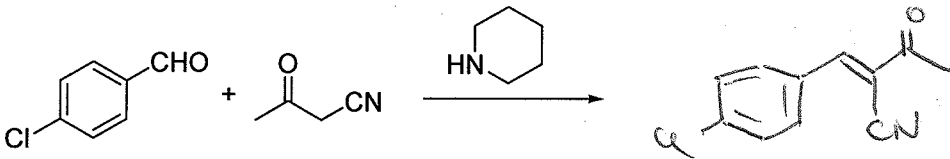
b) 2 Punkte



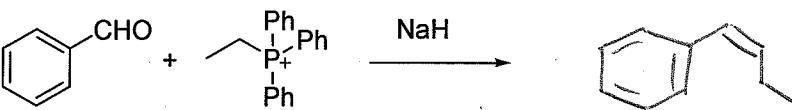
c) 2 Punkte



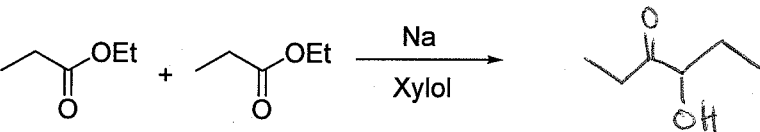
d) 2 Punkte



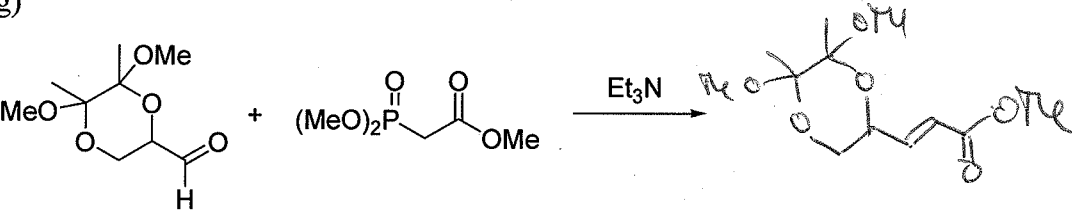
e) 2 Punkte



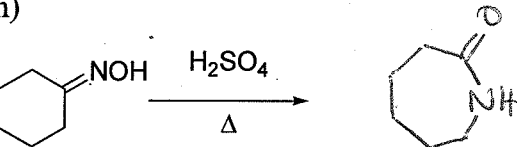
f) 2 Punkte



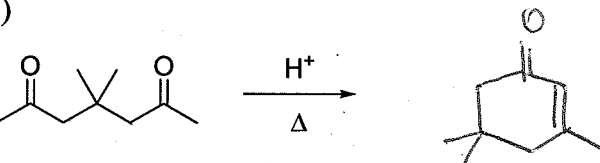
g) 2 Punkte



h) 2 Punkte



i) 2 Punkte



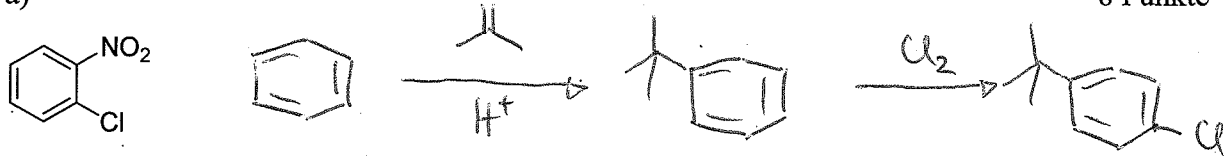
Aufgabe 9

insgesamt 18 Punkte

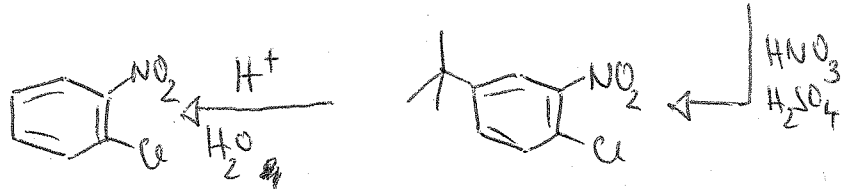
Entwerfen Sie kurze, selektive Synthesen ausgehend von Benzol für die folgenden Verbindungen. Geben Sie die Zwischenstufen und Reagenzien an (keine Mechanismen!).

a)

8 Punkte



je Reaktion 2P

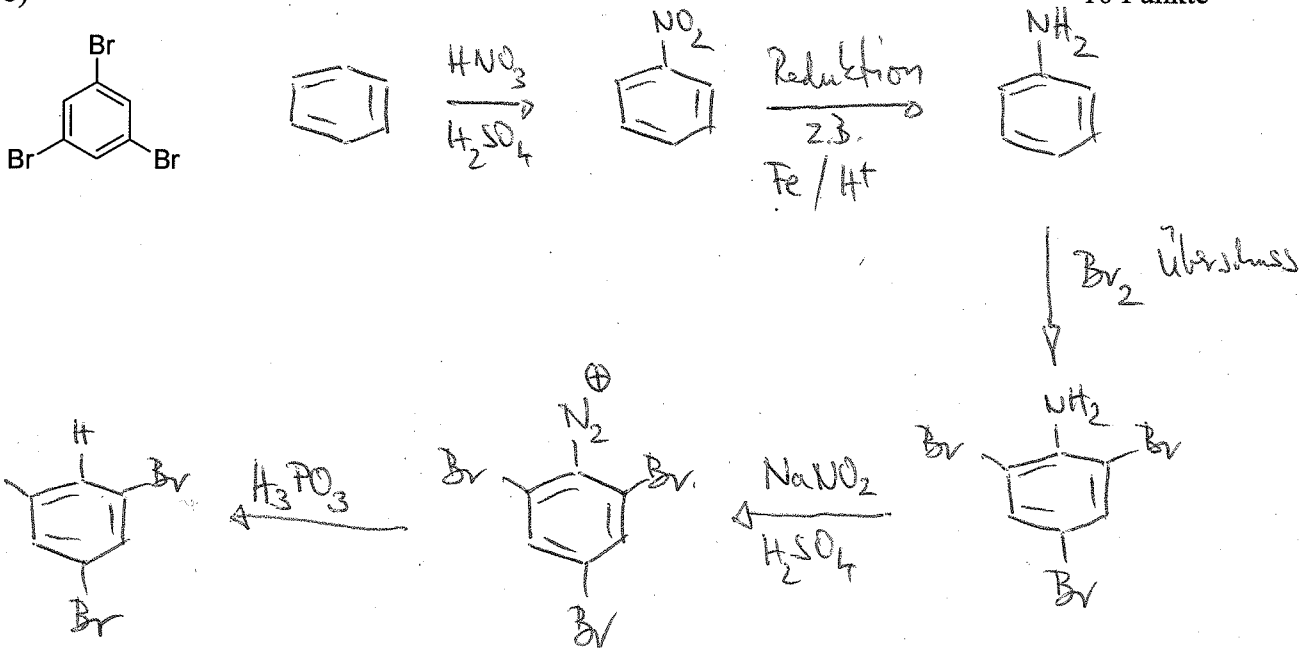


nur diese Reihenfolge, weil sowohl
 Cl als auch NO₂ desaktivieren und
 nur im ersten Schritt die
 Friedel-Crafts-Alkylierung möglich ist.

Der sterische Anspruch
 dirigiert die Nitrierung.

b)

10 Punkte

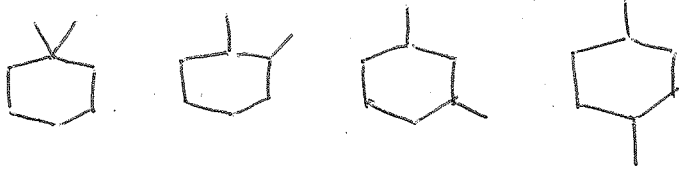


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 10

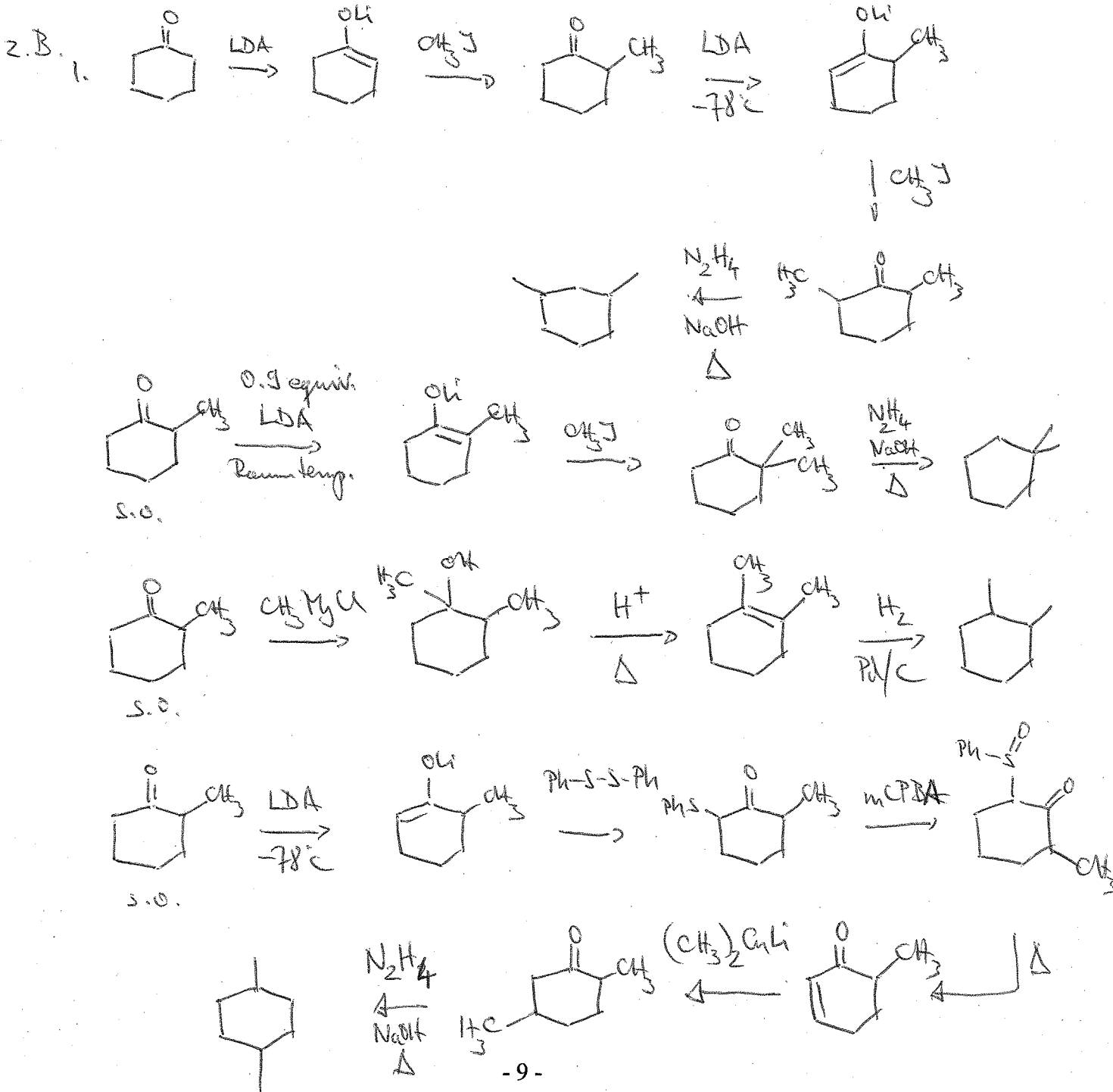
16 Punkte

a) Geben Sie die Strukturformeln aller Konstitutionsisomere des Dimethylcyclohexans an.



je Struktur 1P
je falsche oder doppelte Struktur -1P

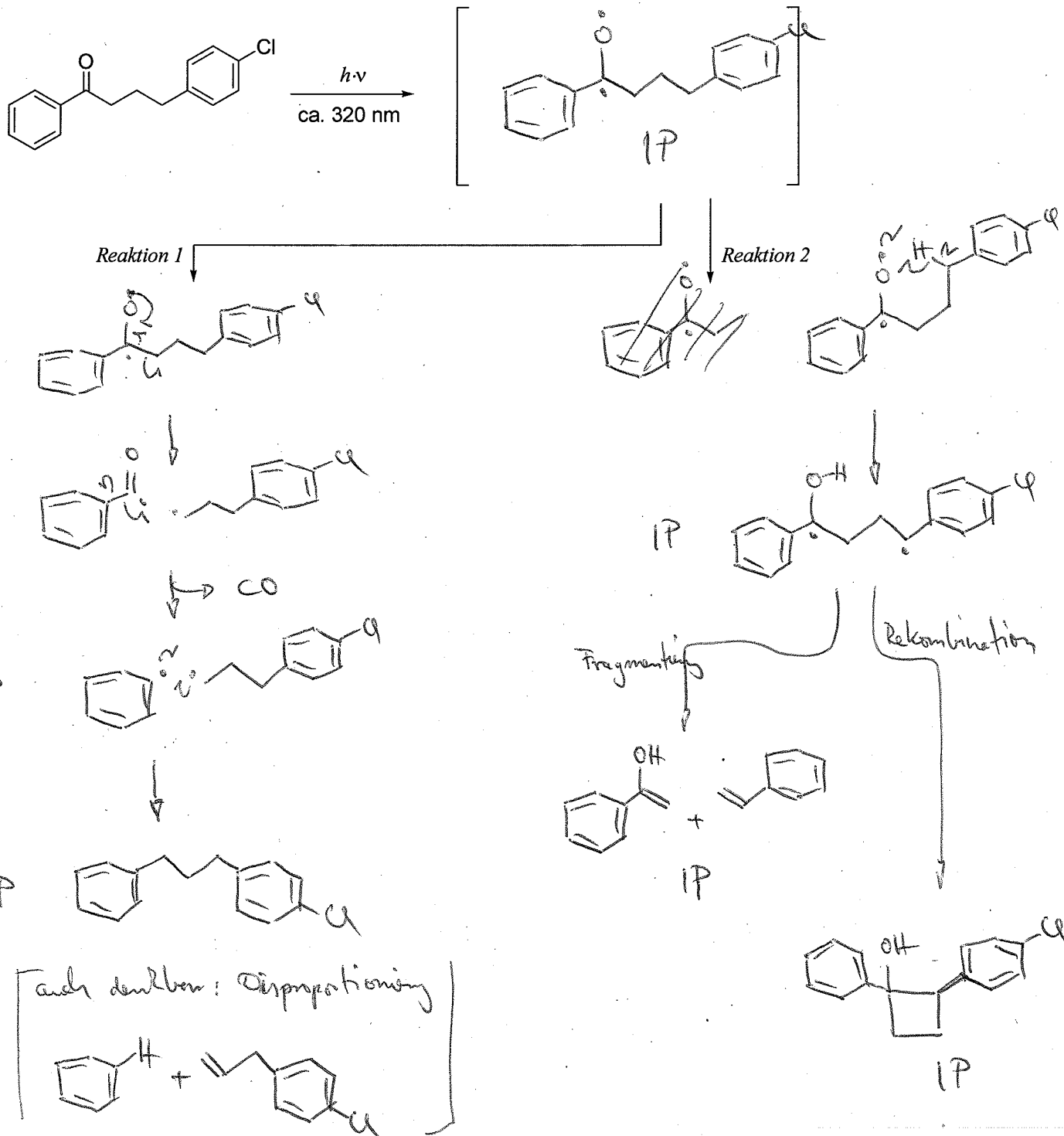
b) Entwerfen Sie geeignete, selektive Synthesen ausgehend von Cyclohexanon für zwei der Isomere aus Teil a). Geben Sie die Zwischenstufen und Reagenzien an (keine Mechanismen!).



Aufgabe 11

7 Punkte

Beim Bestrahlen mit UV-Licht bildet die gezeigte Verbindung eine Reihe von Produkten. Geben Sie die möglichen Produkte an und formulieren Sie jeweils den Mechanismus der Reaktionen (Achtung: Eine der Reaktionen verzweigt sich noch einmal).

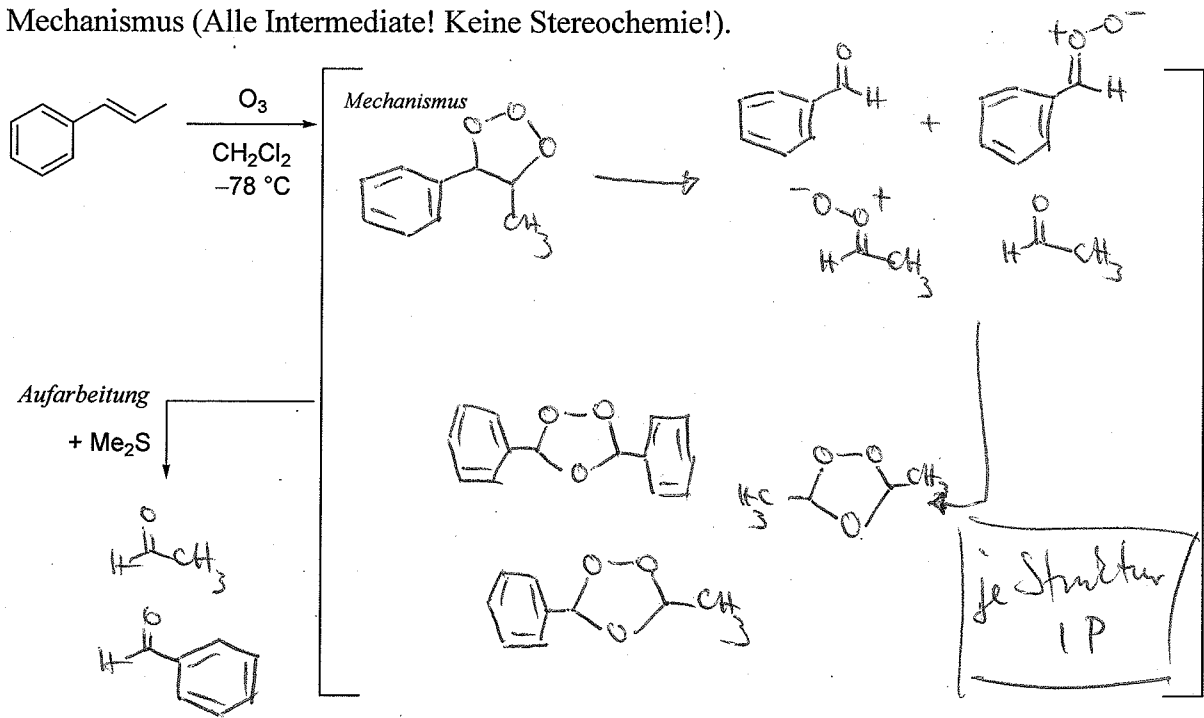


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 12

10 Punkte

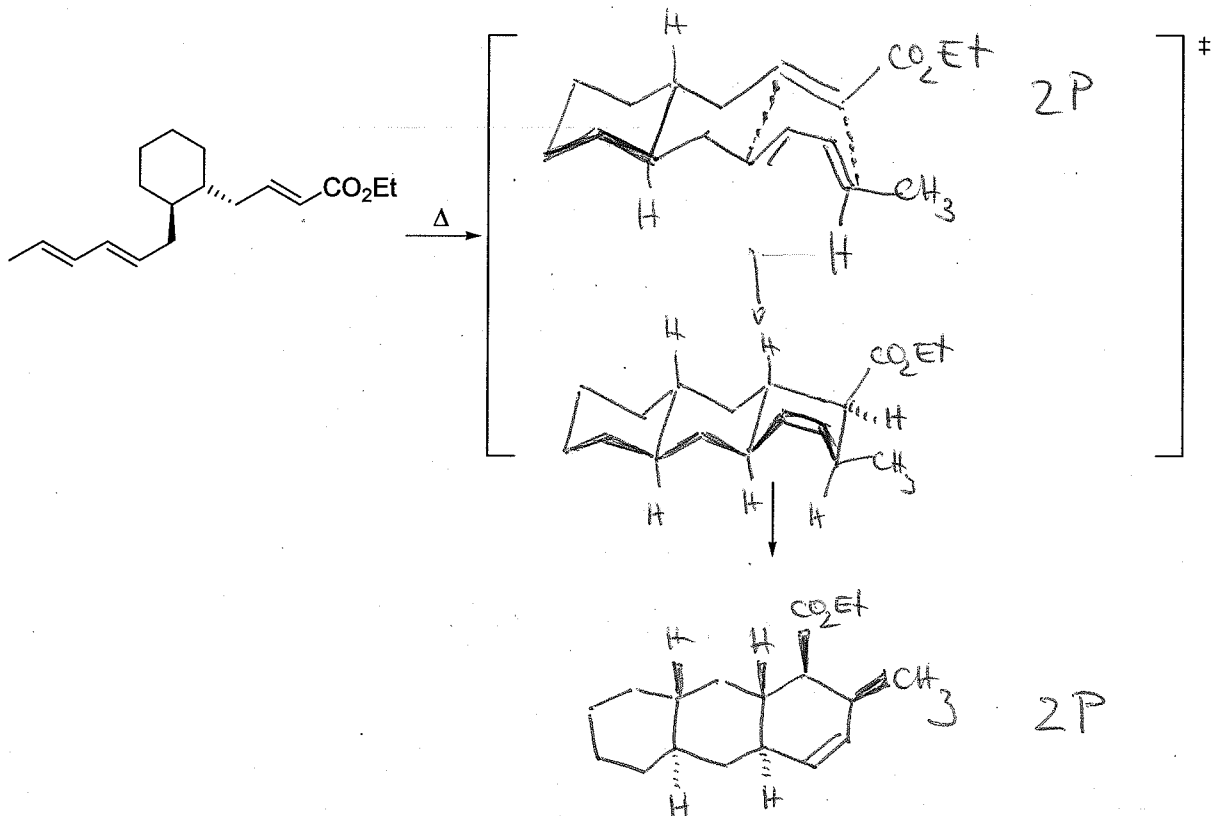
Geben Sie die Produkte der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus (Alle Intermediate! Keine Stereochemie!).



Aufgabe 13

4 Punkte

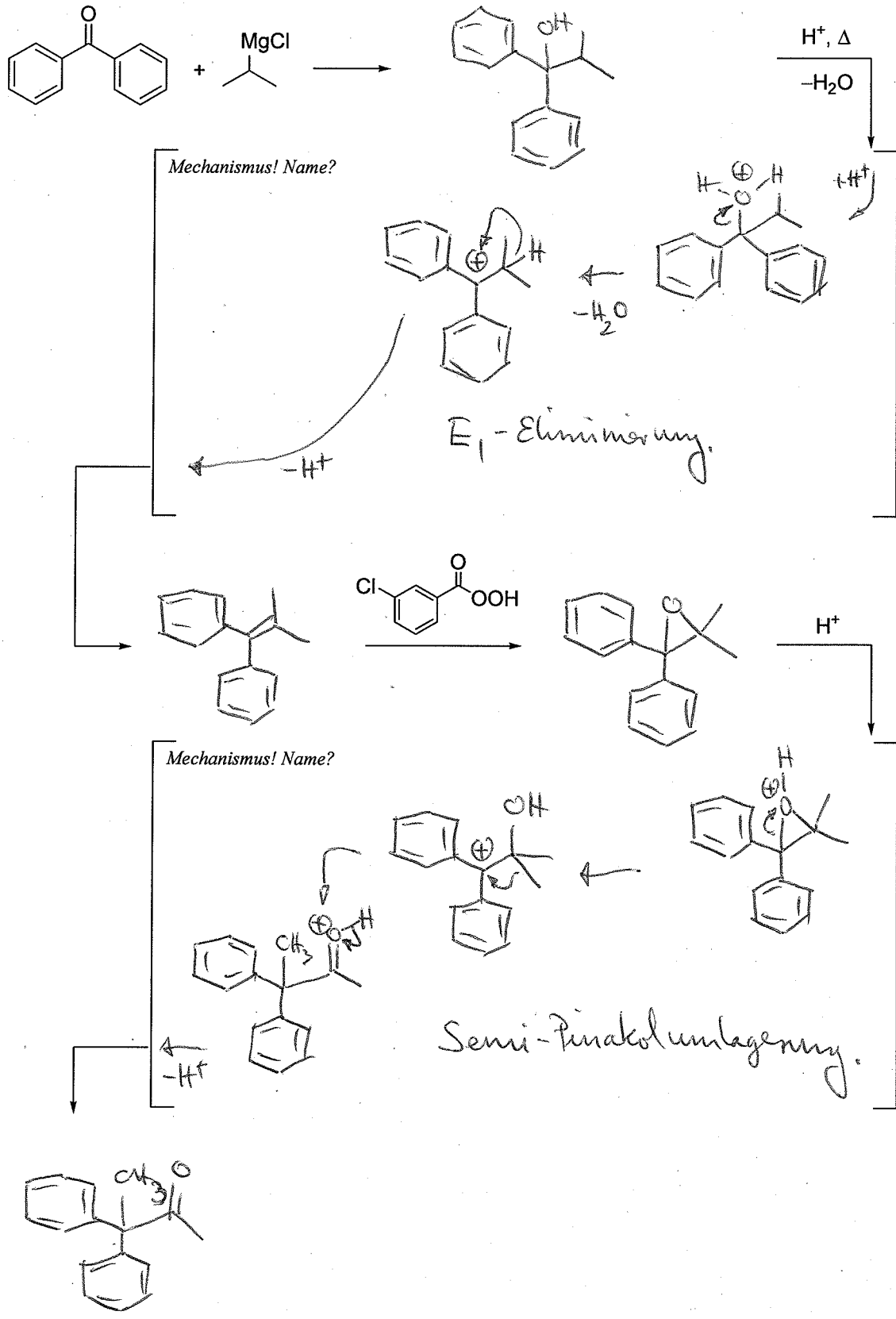
Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an. Zeigen Sie durch eine klare räumliche Darstellung des Übergangszustandes den stereochemischen Verlauf der Reaktion. Beachten Sie die Stereochemie!



Aufgabe 14

insgesamt 14 Punkte

Ergänzen Sie die fehlenden Produkte der Reaktionsfolge, formulieren Sie den Mechanismus des zweiten und vierten Schrittes und geben Sie den Namen dieser Reaktionen an.



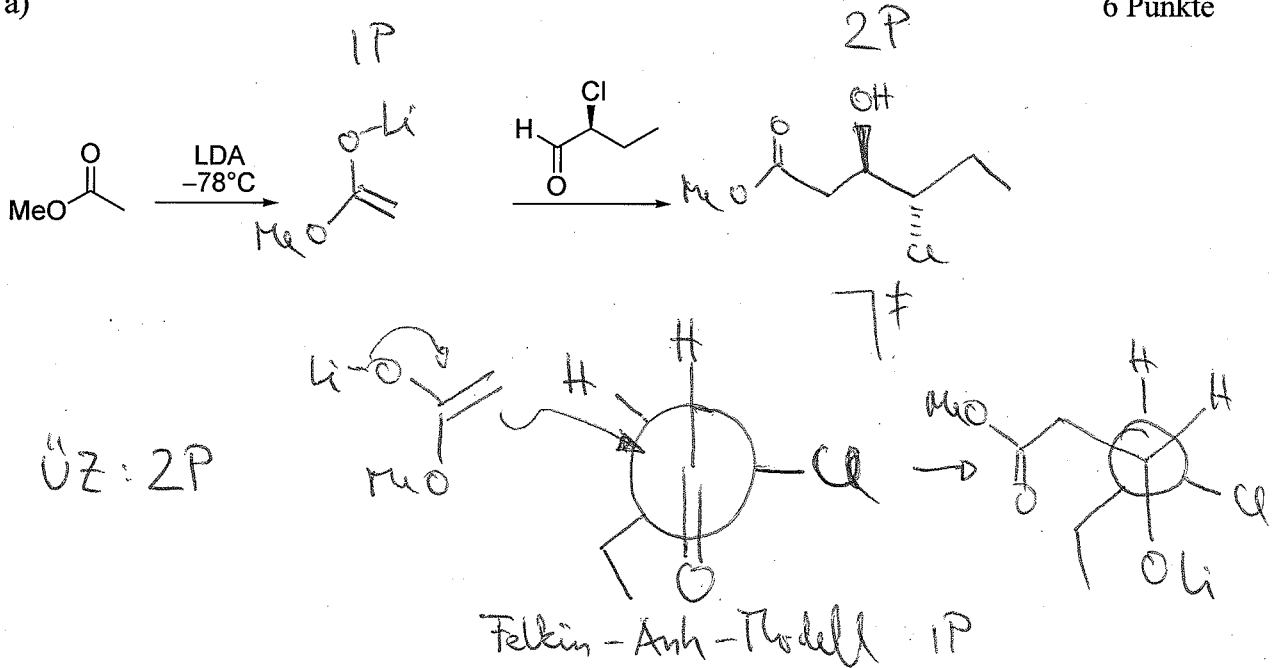
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 15

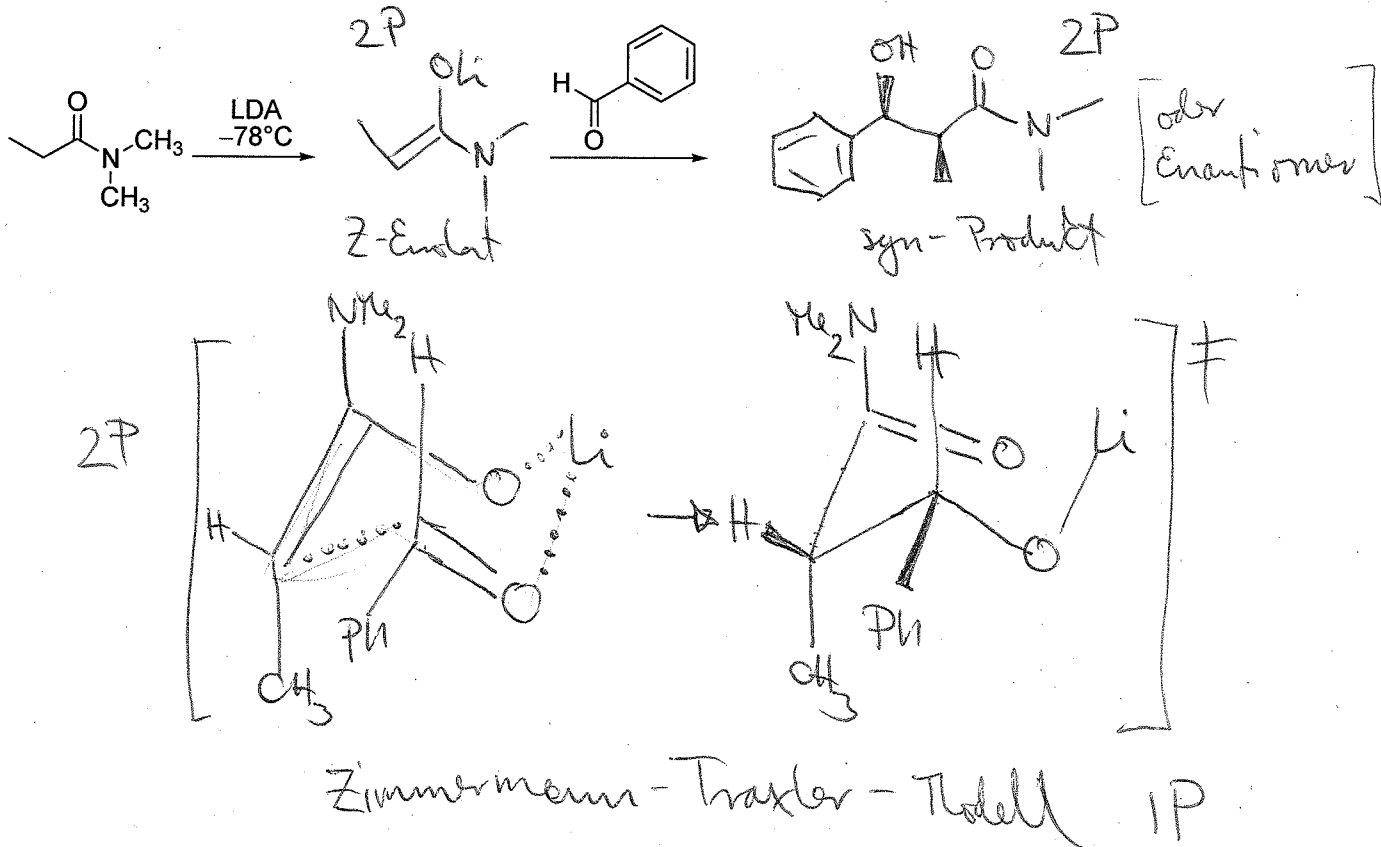
insgesamt 13 Punkte

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

a) 6 Punkte



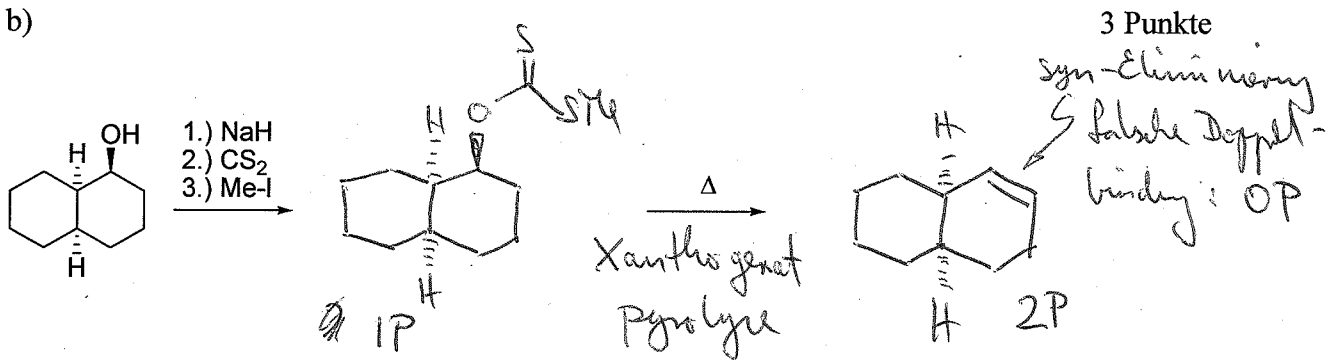
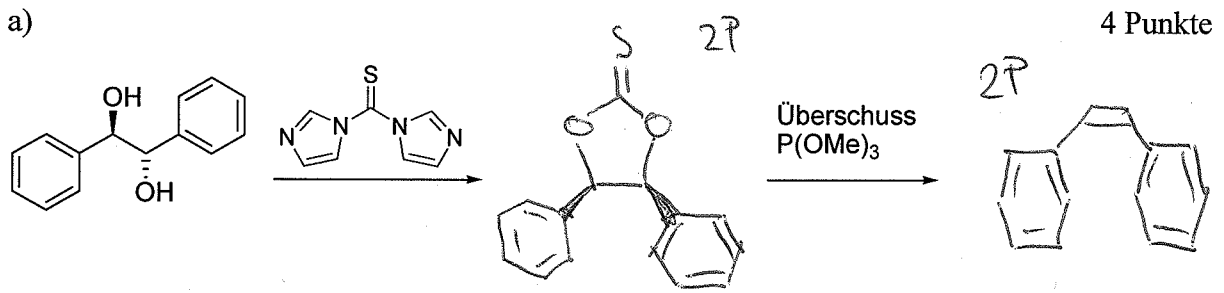
b) 7 Punkte



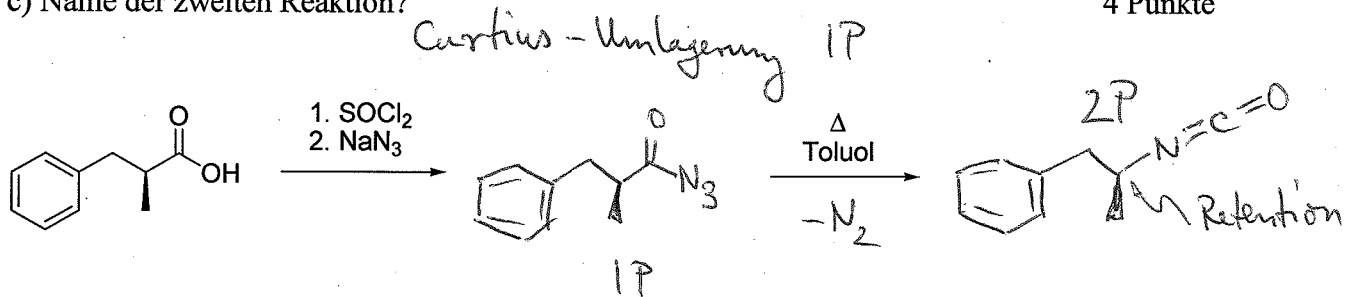
Aufgabe 16

insgesamt 18 Punkte

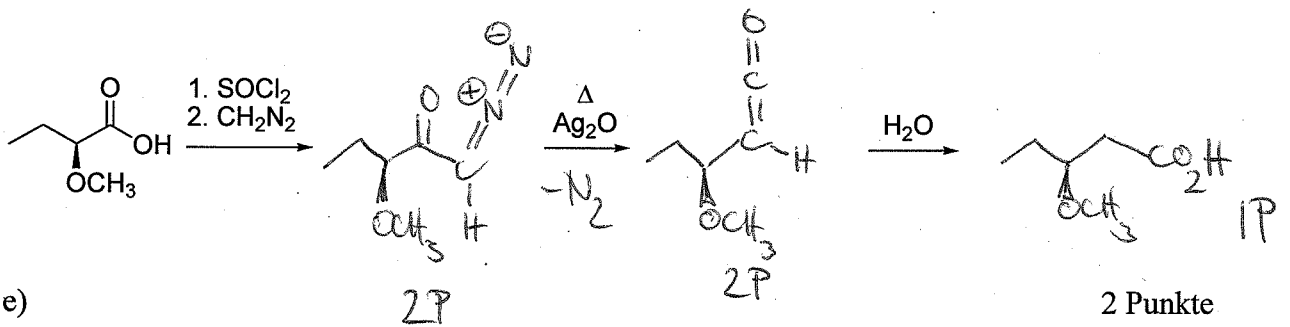
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die ggf. Stereochemie.



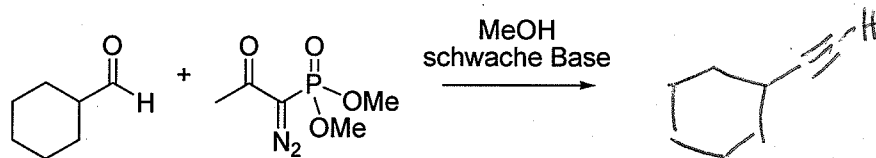
c) Name der zweiten Reaktion? 4 Punkte



d) 5 Punkte



e) 2 Punkte



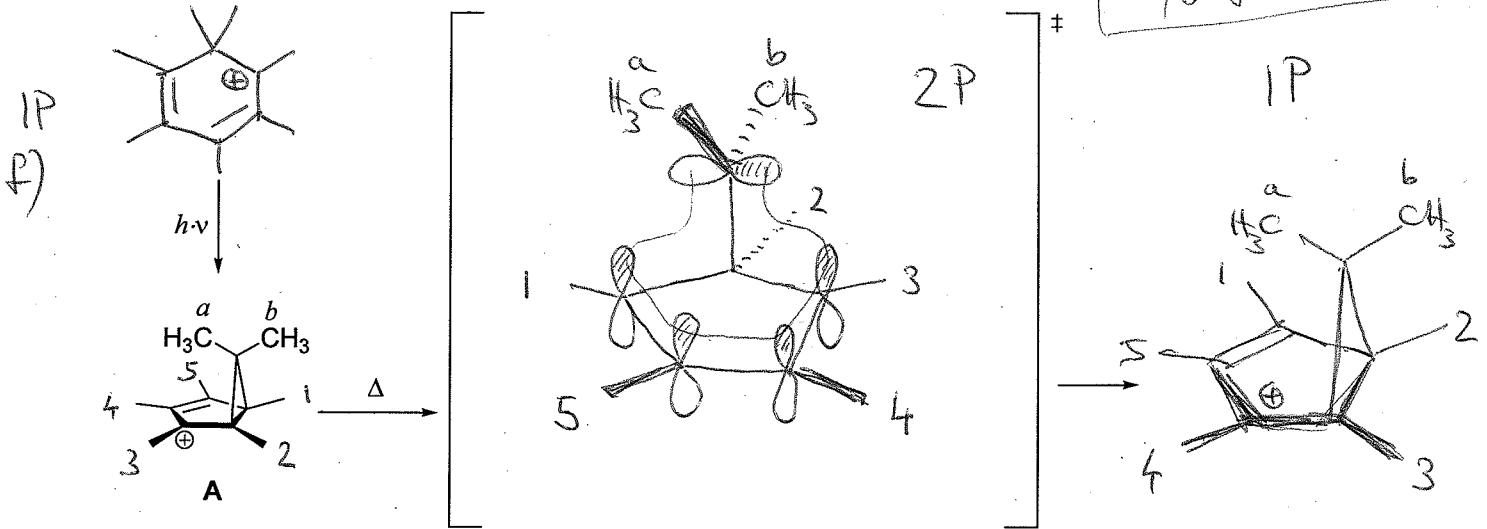
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 17

11 Punkte

Verbindung A geht eine thermisch erlaubte pericyclische Reaktion ein.

a/b falsch - 1P



a) Ergänzen Sie klare räumliche Darstellungen des Übergangszustandes und des Produktes der thermischen Reaktion. Zeichnen Sie die beteiligten Atomorbitale in die Darstellung des Übergangszustandes ein und begründen Sie kurz, warum die Reaktion thermisch erlaubt ist.

Kennzeichnen Sie jeweils die Methylgruppen *a* und *b* entsprechend.

4 Punkte

4e⁻, Möbius Übergangszustand → thermisch erlaubt 1P
 ↑ ≙ Inversion am quartären C

b) Um was für eine Reaktion handelt es sich (genaue Bezeichnung)?

1 Punkt

[1,4]-sigmatrope Verschiebung / Umlagerung

c) Durch welche Begriffe wird die räumliche Orientierung der CH₃-Gruppen *a* und *b* bezeichnet?

1 Punkt

a = endo b = exo

d) Das ¹H-NMR-Spektrum von A ist temperaturabhängig. Wieviele Signale erwarten Sie bei einer niedrigen Temperatur (d.h. die pericyclische Reaktion läuft nicht ab)?

1 Punkt

fünf Singulets (im Verhältnis 2:2:1:1:1)

e) Wieviele ¹H-NMR-Signale erwarten sie bei einer hohen Temperatur (d.h. die pericyclische Reaktion läuft schnell ab)? Begründen Sie Ihre Antwort kurz.

3 Punkte

drei Singulets (im Verhältnis 5:1:1): durch die schnelle Umlagerung werden alle fünf CH₃-Gruppen am Ring äquivalent, Methylgruppe a bleibt endo, Methylgruppe b bleibt exo, deswegen zwei unterschiedliche Signale

f) Ergänzen Sie im Schema die Struktur der Verbindung, aus der A durch eine photochemische pericyclische Reaktion dargestellt wird.

S.O.

1 Punkt