

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin Organische Chemie II, Teil 2																	Datum: 26.02.2015 <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	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16			
Punkte																		
Summe:																		

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

Nachname: <i>Last name:</i> +-----+ Vorname: <i>First name:</i> +-----+ Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+	Fachrichtung <i>Subject:</i> ☐ Biochemie ☐ Chemie ☐ Biologie ☐ Lehramt Chemie
---	---

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:

Please observe the following points:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
Do not use a pencil or red pen and do not use correction fluids!
- Heftung bitte nicht öffnen! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie sich in sicherem Gewahrsam des Assistenten befinden.
Do not unstaple the sheets! All sheets of paper have to be returned. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".

Ein Recht auf Klausureinsicht/Reklamation der Korrektur gibt es nur zum angekündigten Termin! Ein Nachholen der Klausureinsicht ist nur möglich, wenn

- ein unverschuldeter Hinderungsgrund vorliegt und
- dieser vor dem Einsichtnahmetermin persönlich, telefonisch oder per Mail angezeigt wird.

Aufgabe 1**15 Punkte**

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

C–C

C–O

C–H

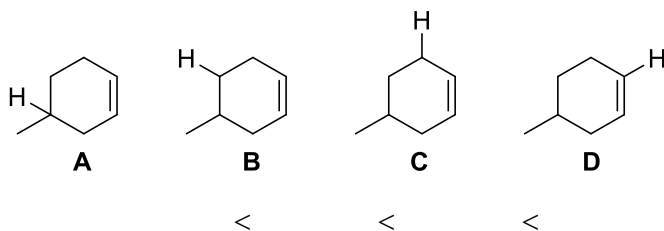
C=O

b) Schätzen Sie die Reaktionsenthalpie der Darstellung von Bisphenol-A aus Phenol und Aceton ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten! Bindungsenergie O–H ca. 110 kcal/mol

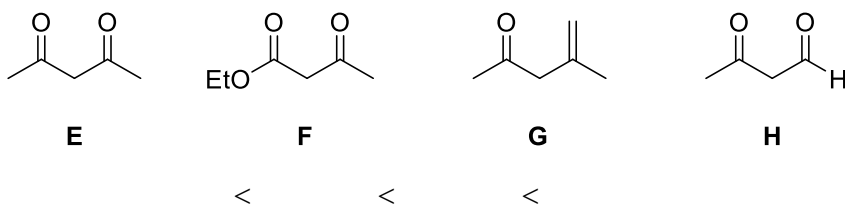
c) Begründen Sie warum die tatsächliche Reaktion mehr oder weniger exotherm ist als Ihr Schätzwert.

Aufgabe 2**4 Punkte**

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



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



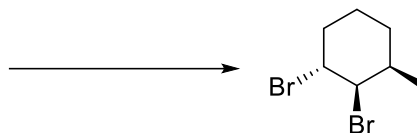
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 3

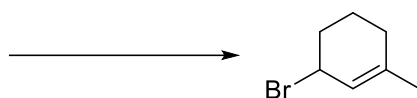
insgesamt 12 Punkte

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

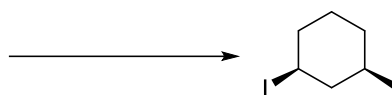
a) 2 Punkte



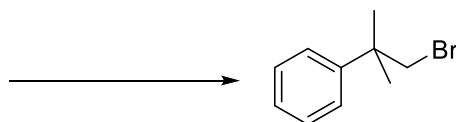
b) 2 Punkte



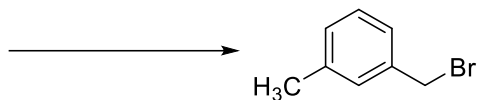
c) 2 Punkte



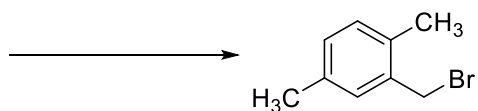
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte



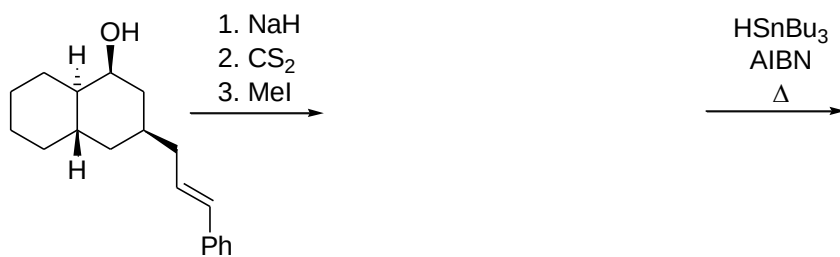
f) 2 Punkte



Aufgabe 4**16 Punkte**

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema das fehlende Haupt- und Zwischenprodukt.

Formulieren sie für die letzte Reaktion den *vollständigen* Mechanismus. Keine Stereochemie!



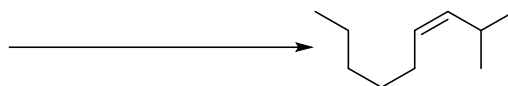
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 5

insgesamt 12 Punkte

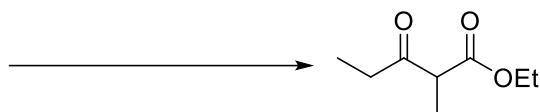
Geben Sie für die folgenden Verbindungen geeignete einstufige Darstellungsverfahren an (keine reine Umwandlung funktioneller Gruppen!). Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie.

a)



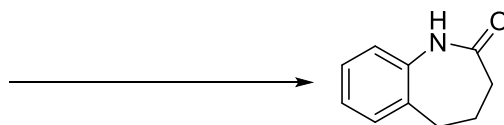
2 Punkte

b)



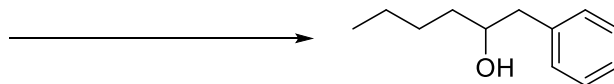
2 Punkte

c)



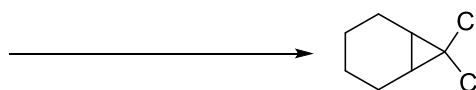
2 Punkte

d)



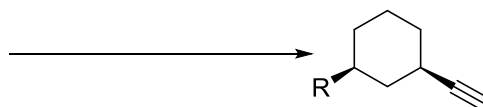
2 Punkte

e)



2 Punkte

f)



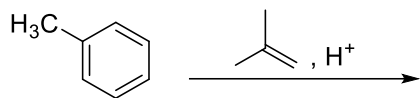
2 Punkte

Aufgabe 6

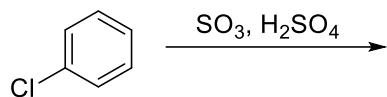
insgesamt 10 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

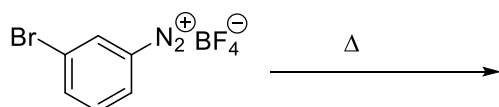
a) 1 Punkt



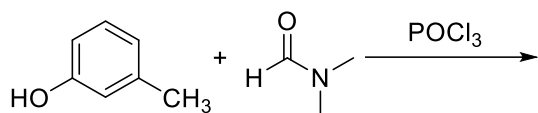
b) 1 Punkt



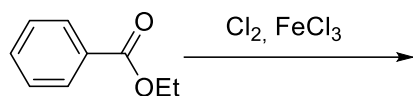
c) 1 Punkt



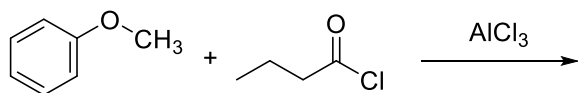
d) 1 Punkt



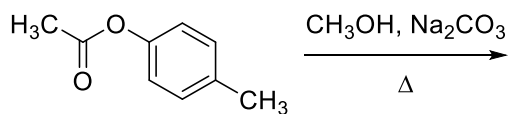
e) 1 Punkt



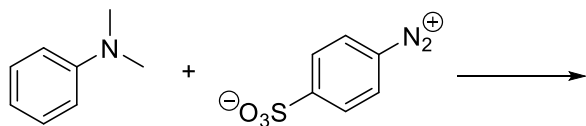
f) 1 Punkt



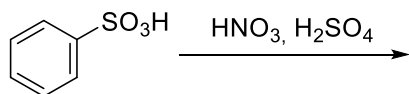
g) 1 Punkt



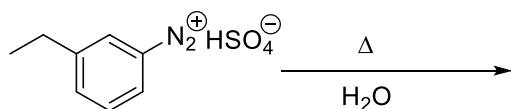
h) 1 Punkt



i) 1 Punkt



j) 1 Punkt



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 7

insgesamt 30 Punkte

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

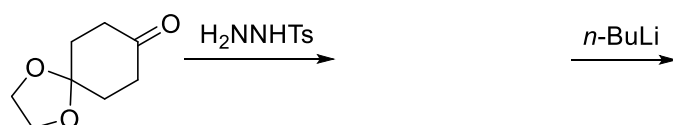
a) 4 Punkte



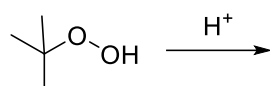
b) 4 Punkte



c) 4 Punkte



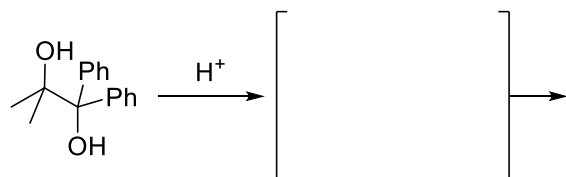
d) 2 Punkte



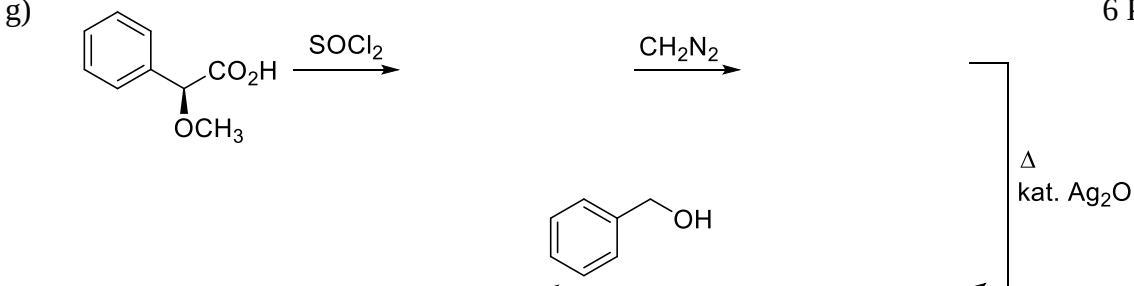
e) 4 Punkte



f) 2 Punkte



g) 6 Punkte



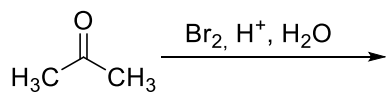
h) Ergänzen Sie die Reagenzien 4 Punkte



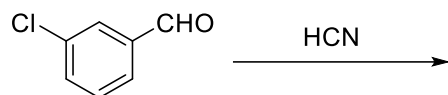
Aufgabe 8**insgesamt 20 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

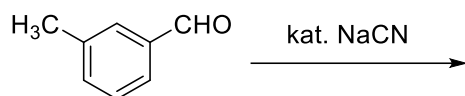
a) 2 Punkte



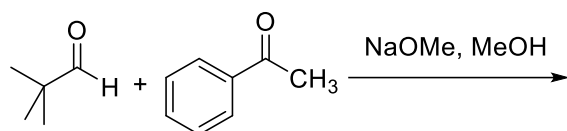
b) 2 Punkte



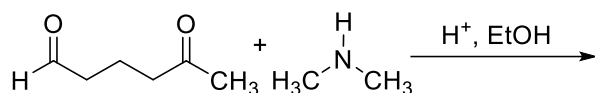
c) 2 Punkte



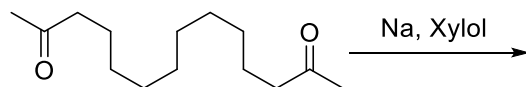
d) 2 Punkte



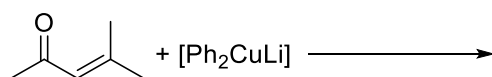
e) 2 Punkte



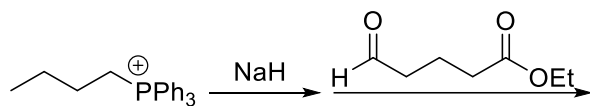
f) 2 Punkte



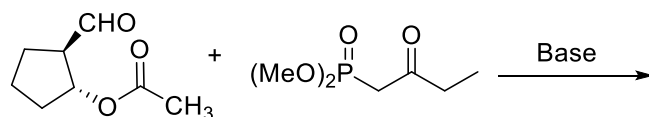
g) 2 Punkte



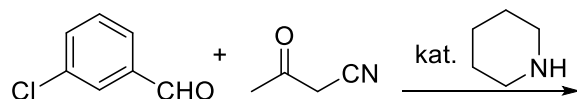
h) 2 Punkte



i) 2 Punkte



j) 2 Punkte

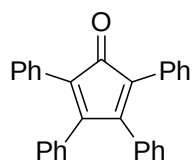


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 9

4 Punkte

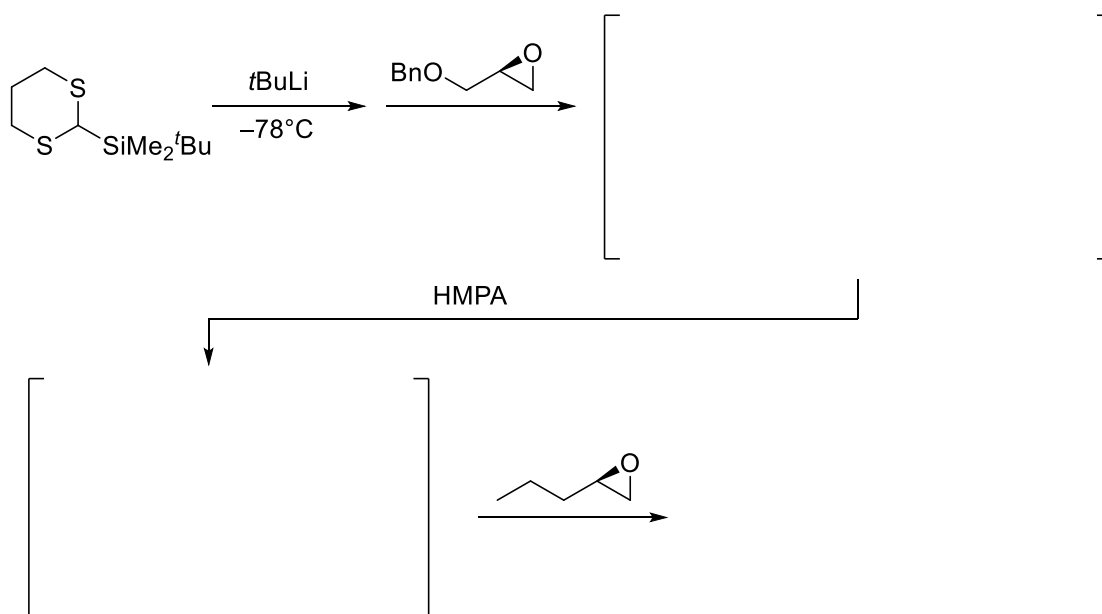
Wie können Sie das gezeigte Cyclopentadienon darstellen? Die beide Edukte haben zwar das gleiche Molekulargewicht nicht jedoch die selbe Summenformel.



Aufgabe 10

5 Punkte

Die folgende Reaktionssequenz wird als Eintopfreaktion durchgeführt. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate und das Endprodukt. HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) ist ein Komplexbildner, der stark an Lithiumionen bindet. Beachten Sie die Stereochemie.

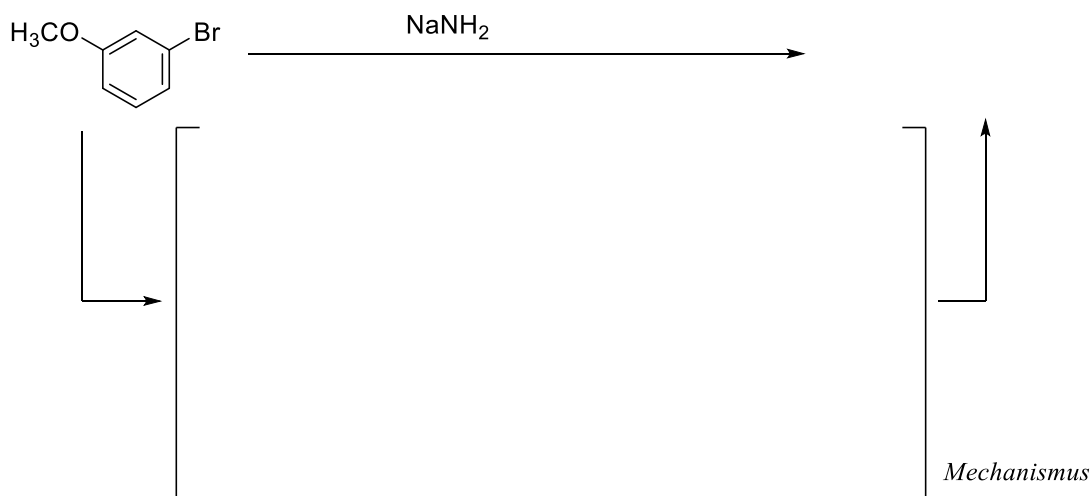


Aufgabe 11**6 Punkte**

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

**Aufgabe 12****insgesamt 7 Punkte**

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



b) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

1 Punkt

c) Wie wird der Mechanismus genannt?

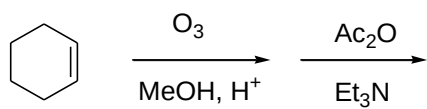
1 Punkt

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 13

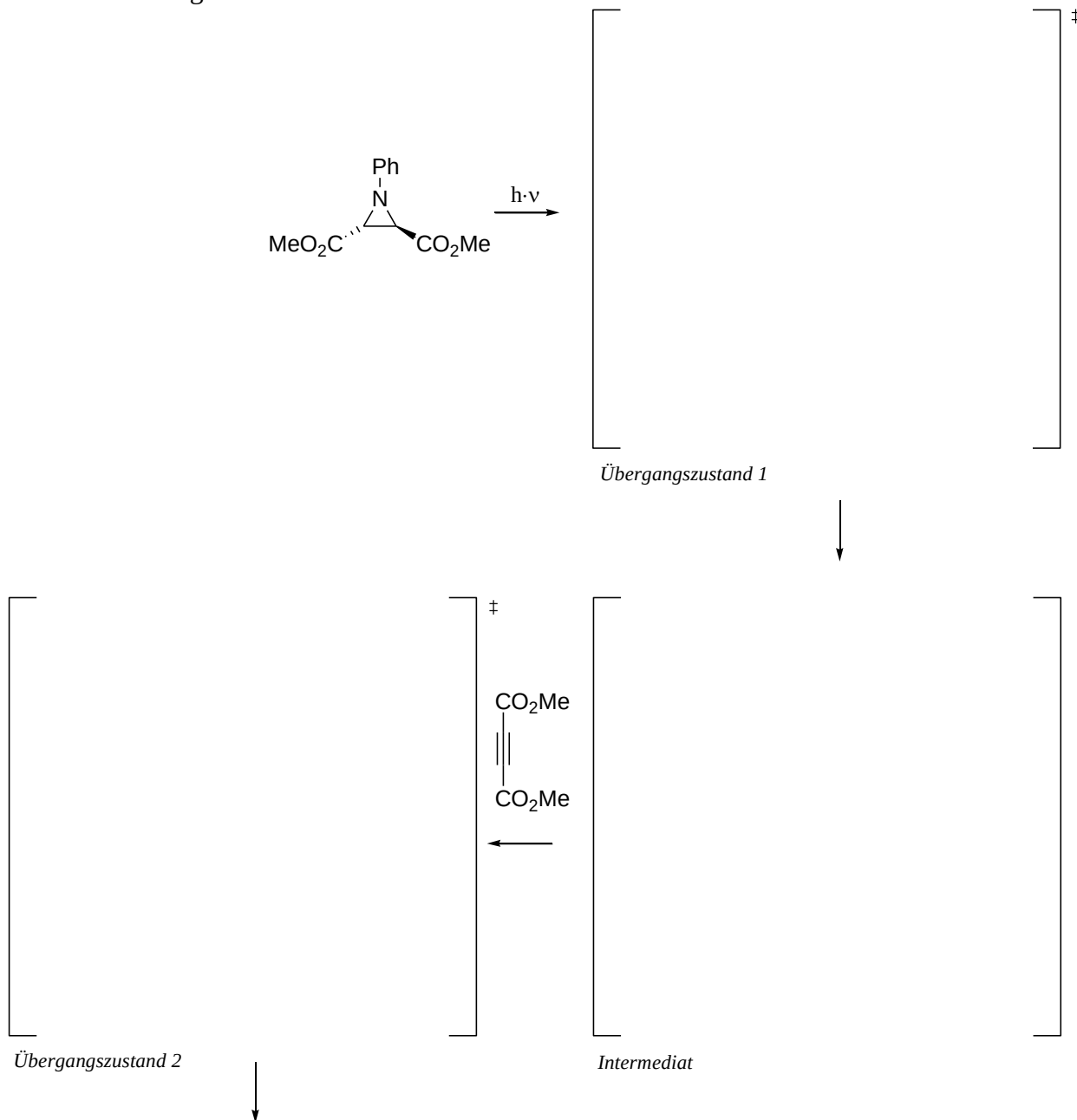
10 Punkte

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



Aufgabe 14**7 Punkte**

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

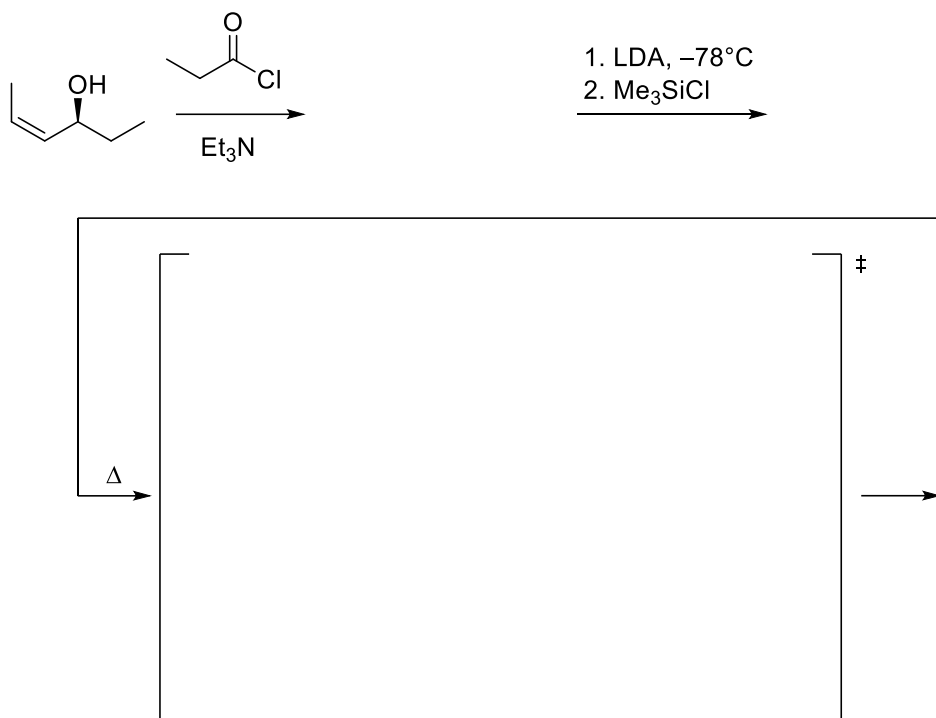


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 15

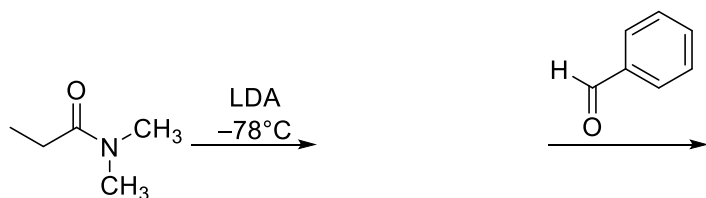
8 Punkte

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**7 Punkte**

Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie das fehlende Intermediat. Zeigen Sie durch geeignete Darstellungen der Übergangszustände der Reaktionen deren stereochemischen Verlauf. Wie heißt das für die zweite Reaktion verwendete Modell des Übergangszustands?

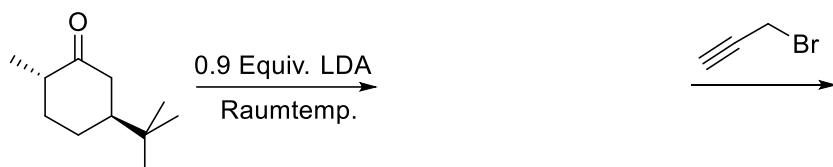


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 17

10 Punkte

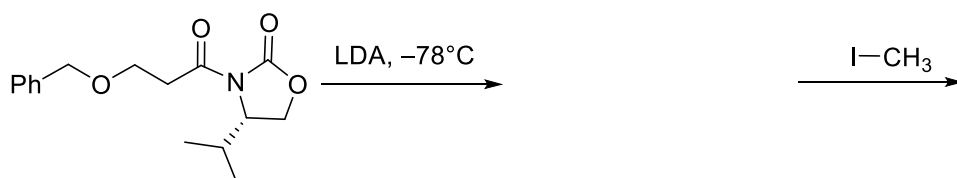
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie den *regiochemischen* Verlauf des *ersten* Reaktionsschritts kurz. Begründen Sie den *stereochemischen* Verlauf des *letzten* Reaktionsschrittes durch eine geeignete Darstellung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



Aufgabe 18

4 Punkte

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

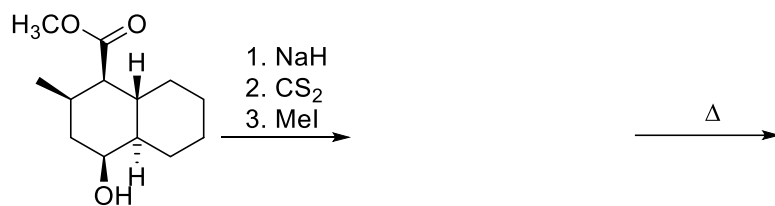


Aufgabe 19**insgesamt 12 Punkte**

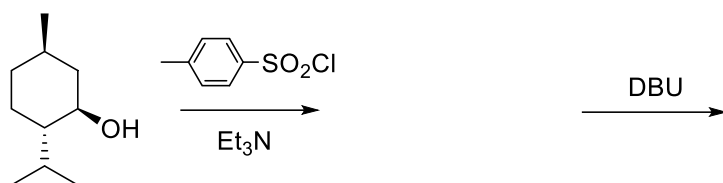
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionsfolgen an.

Begründen Sie kurz die Regiochemie und nennen Sie den Mechanismus der Reaktion.

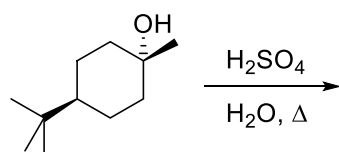
a)



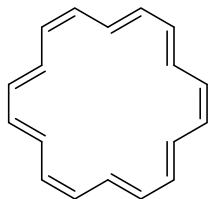
b) *Hinweis:* DBU ist eine nicht-nukleophile Base



c)

**Aufgabe 20****1 Punkt**

Durch welchen experimentellen Befund können Sie entscheiden, ob es sich bei der gezeigten Verbindung um ein aromatisches Molekül handelt?



Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Organische Chemie II, Teil 2

Datum: 26.02.2015

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	16	
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> : ☐ Biochemie ☐ Chemie ☐ Biologie ☐ Lehramt Chemie
---	--

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:

Please observe the following points:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
Do not use a pencil or red pen and do not use correction fluids!
- Heftung bitte nicht öffnen! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie sich in sicherem Gewahrsam des Assistenten befinden.
Do not unstaple the sheets! All sheets of paper have to be returned. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".

Ein Recht auf Klausureinsicht/Reklamation der Korrektur gibt es nur zum angekündigten Termin! Ein Nachholen der Klausureinsicht ist nur möglich, wenn

- ein unverschuldeter Hinderungsgrund vorliegt und
- dieser vor dem Einsichtnahmetermin persönlich, telefonisch oder per Mail angezeigt wird.

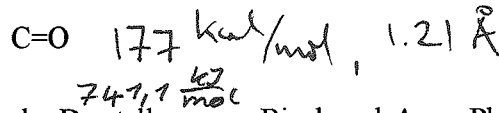
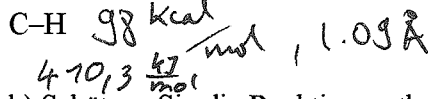
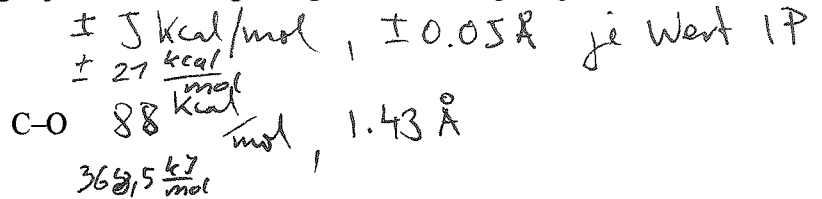
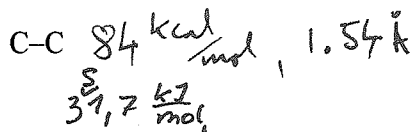
$$1 \text{ kcal} = 4,187 \text{ kJ}$$

Aufgabe 1

15 Punkte

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

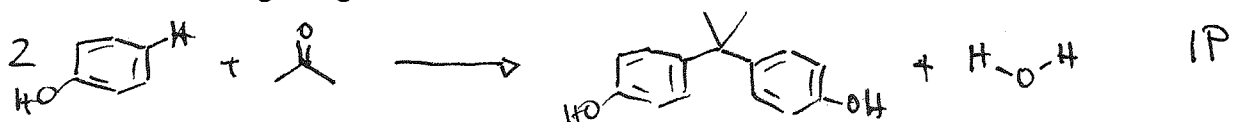
Einheiten nicht vergessen!



b) Schätzen Sie die Reaktionsenthalpie der Darstellung von Bisphenol-A aus Phenol und

Aceton ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen

beachten! Bindungsenergie O-H ca. 110 kcal/mol



gebrochene Bindungen: $2 \times \text{C-H}$, $1 \times \text{C=O}$ gebildet: $2 \times \text{C-C}$, $2 \times \text{O-H}$

$$\Delta H_R \approx [2 \cdot BE_{\text{C-H}} + BE_{\text{C=O}}] - [2 \cdot BE_{\text{C-C}} + 2 \cdot BE_{\text{O-H}}] = 373 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} - 408 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -35 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

c) Begründen Sie warum die tatsächliche Reaktion mehr oder weniger exotherm ist als Ihr

Schätzwert.

Die Reaktion ist tatsächlich weniger exotherm, da

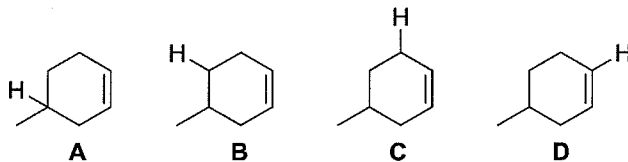
die gebrochenen C-H Bindungen stabiler und die

gebildeten C-C quartär Bindungen weniger stabil als die Richtwerte sind.

Aufgabe 2

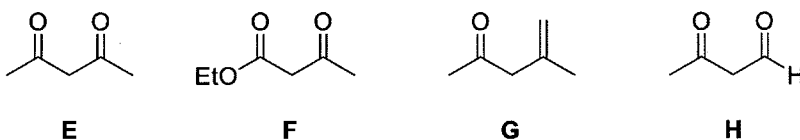
4 Punkte

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



$$A < B < D < C$$

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



$$G < F < E < H$$

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

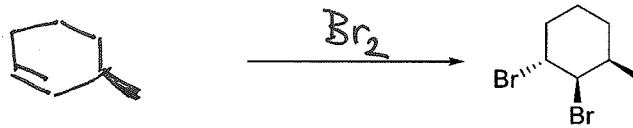
Aufgabe 3

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)

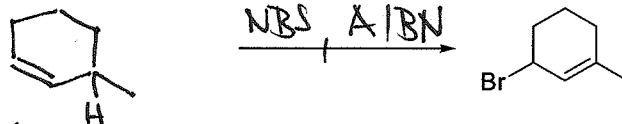
2 Punkte



b)

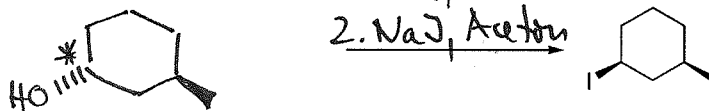
2 Punkte

Isomeres Edukt -1P
da eine Produktmischung gebildet wird



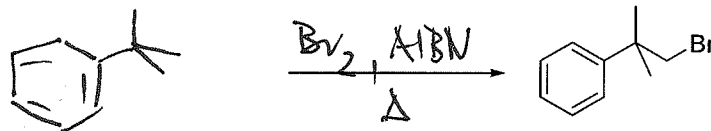
c)

2 Punkte



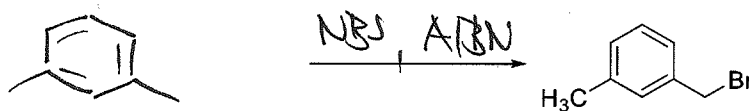
d)

2 Punkte



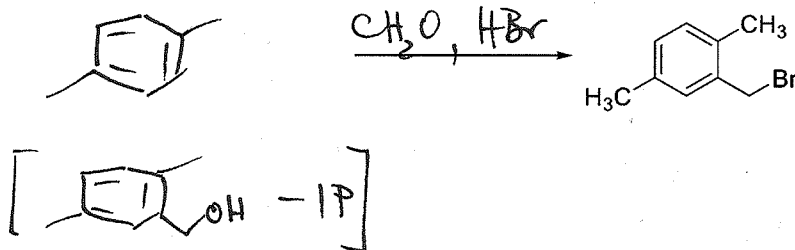
e)

2 Punkte



f)

2 Punkte

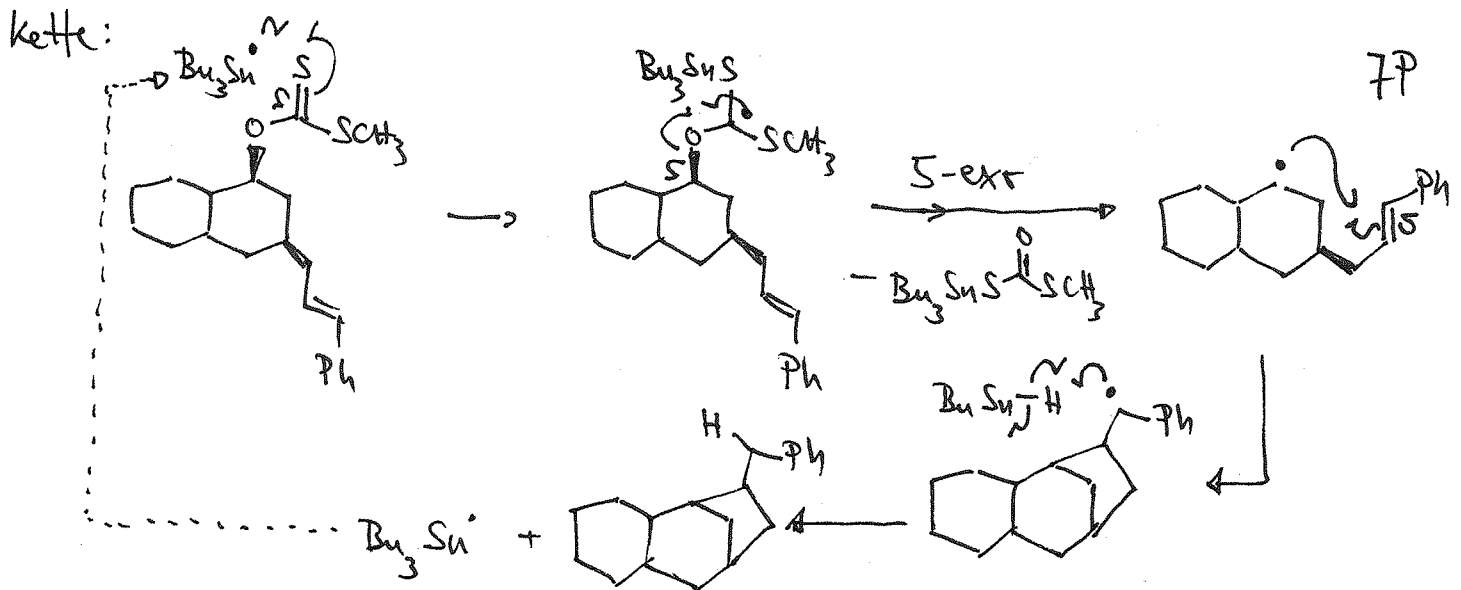
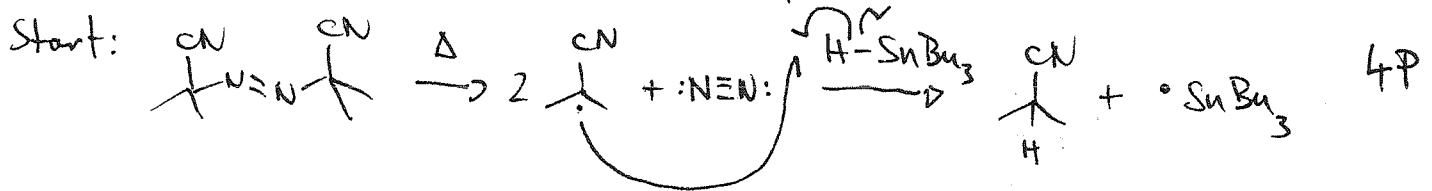
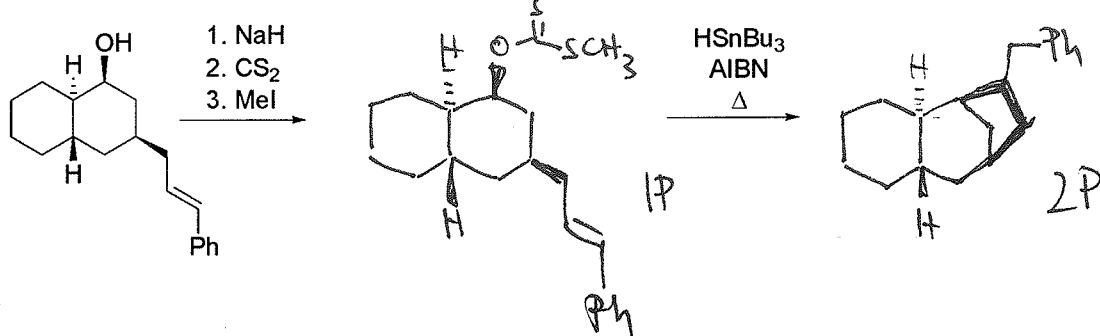


falsches Edukt OP
falsche Reaktions-
bedingungen -1P

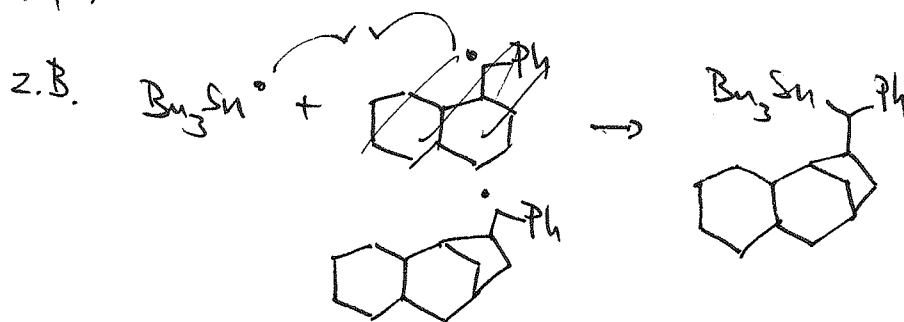
Aufgabe 4

16 Punkte

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema das fehlende Haupt- und Zwischenprodukt.

Formulieren Sie für die letzte Reaktion den *vollständigen* Mechanismus. Keine Stereochemie!

Abbruch:



auch: Disproportionierung, Radikal-Kompetition

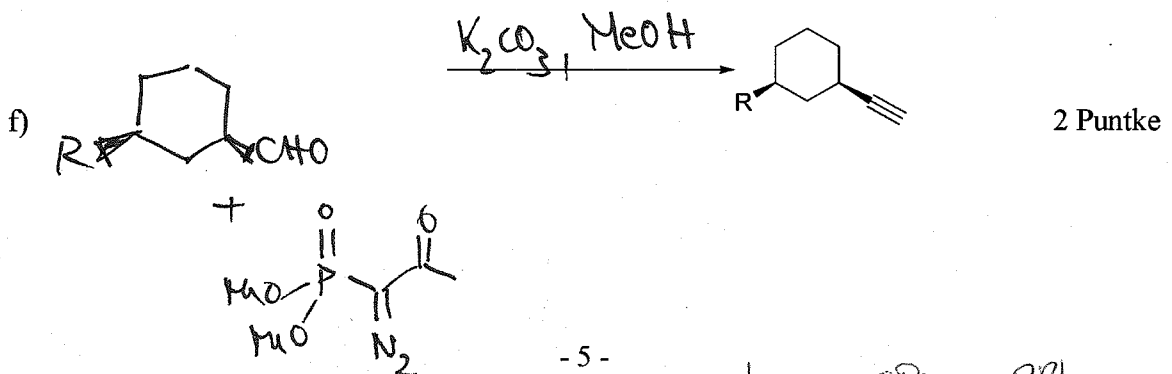
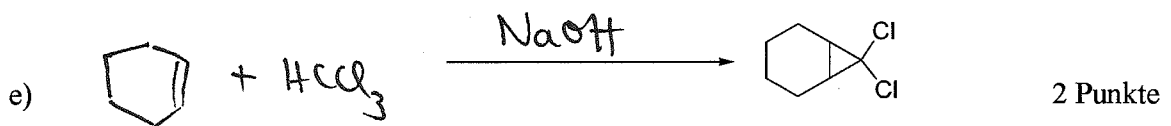
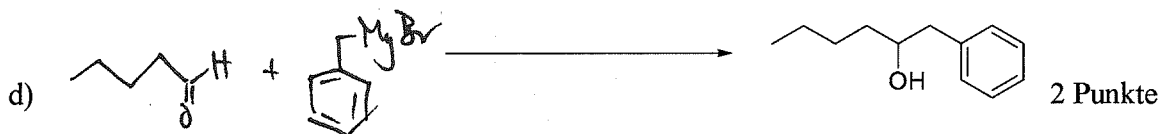
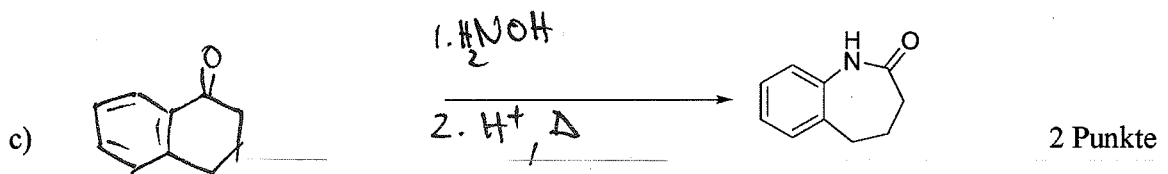
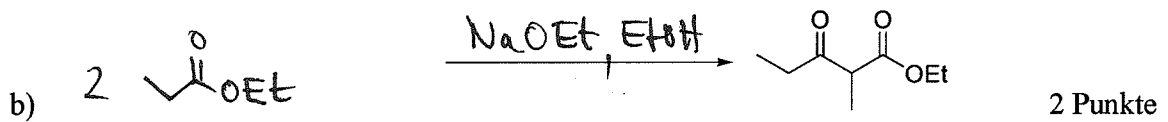
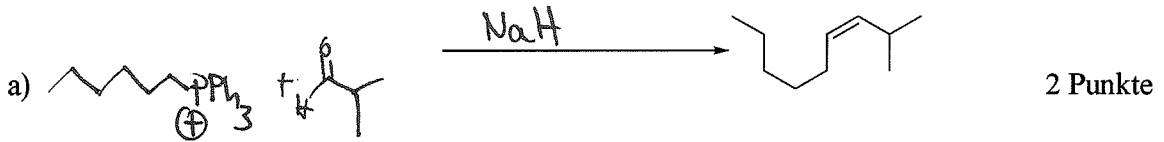
nicht: $2 \text{ Bu}_3\text{Sn}^\cdot \nrightarrow \text{Bu}_3\text{Sn}-\text{SnBu}_3$ Start radikal $\nrightarrow$

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 5

insgesamt 12 Punkte

Geben Sie für die folgenden Verbindungen geeignete einstufige Darstellungsverfahren an (keine reine Umwandlung funktioneller Gruppen!). Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie.

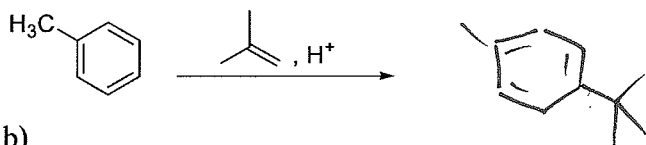


Aufgabe 6

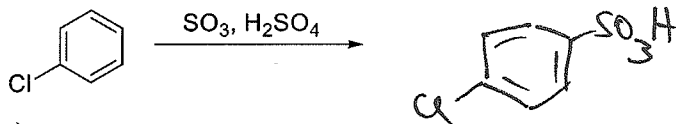
insgesamt 10 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

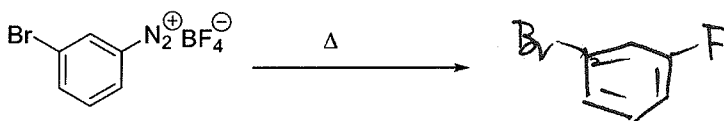
a) 1 Punkt



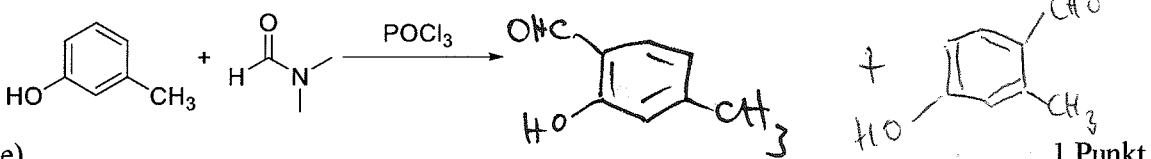
b) 1 Punkt



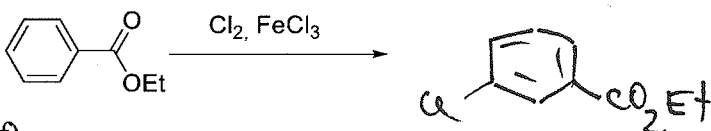
c) 1 Punkt



d) 1 Punkt



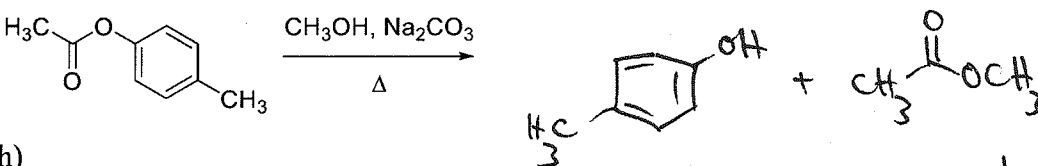
e) 1 Punkt



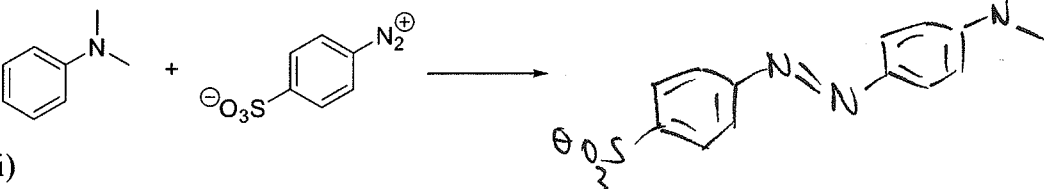
f) 1 Punkt



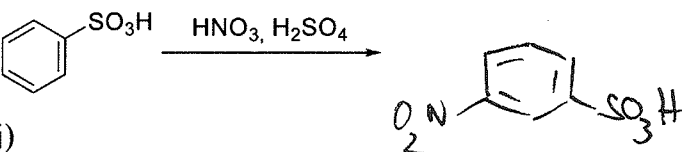
g) 1 Punkt



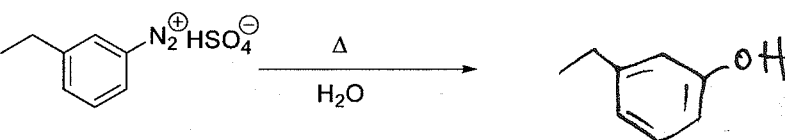
h) 1 Punkt



i) 1 Punkt



j) 1 Punkt



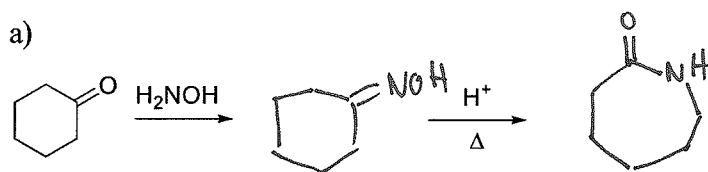
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 7

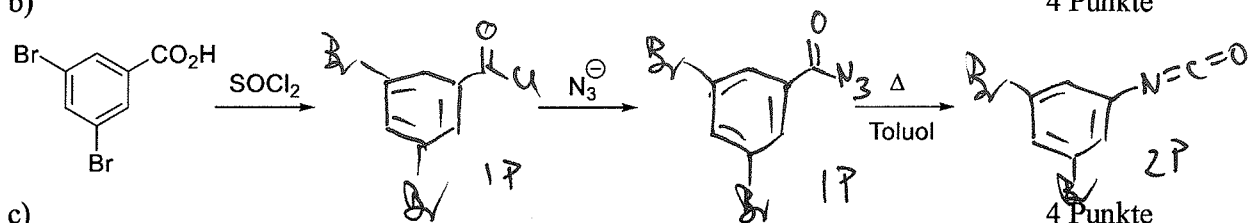
insgesamt 30 Punkte

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

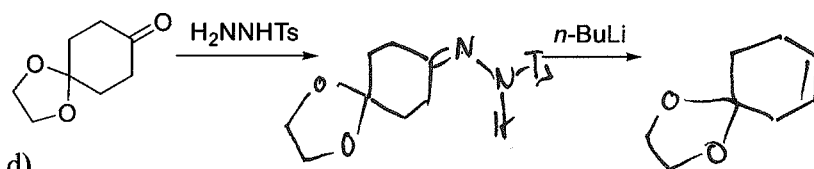
a) 4 Punkte



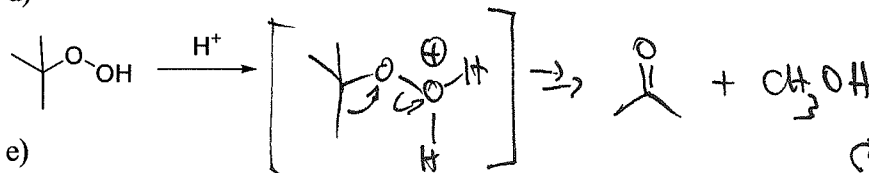
b) 4 Punkte



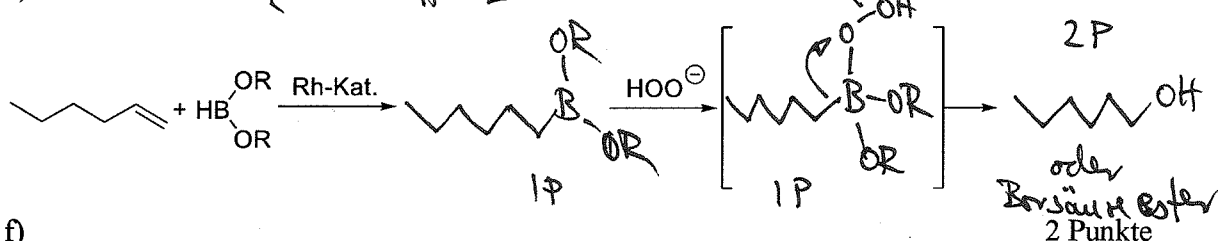
c) 4 Punkte



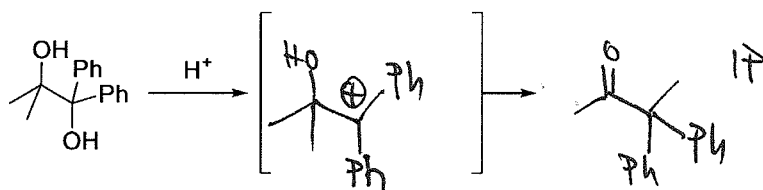
d)   2 Punkte



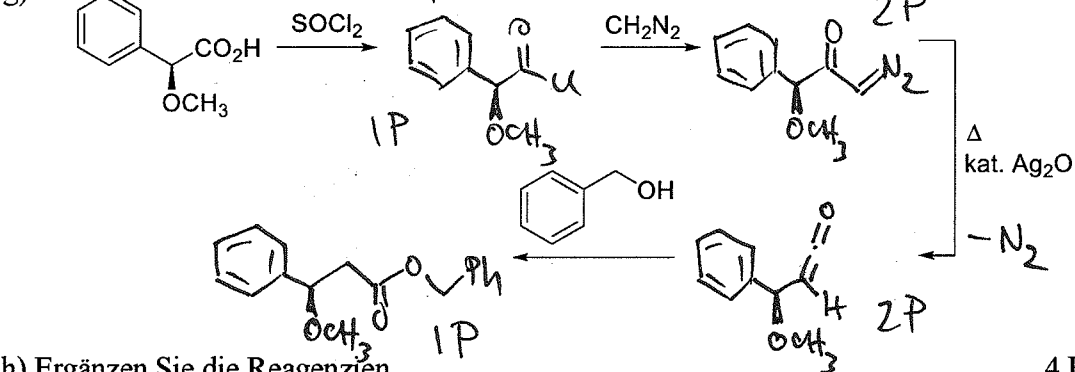
e)  4 Punkte



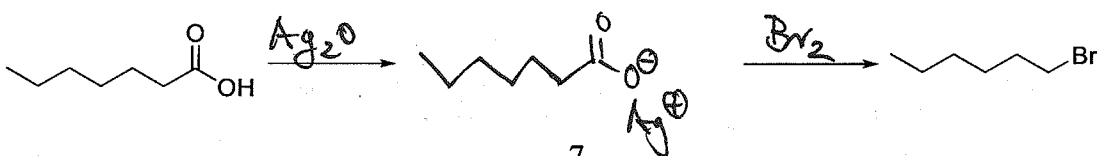
f) 2 Punkte



6 Punkte



h) Ergänzen Sie die Reagenzien 4 Punkte

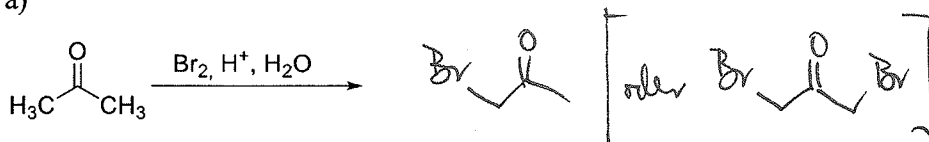


Aufgabe 8

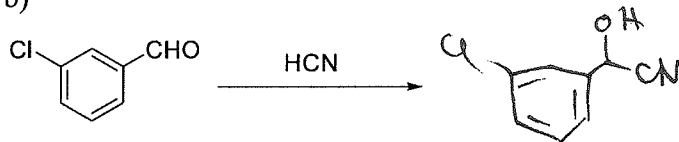
insgesamt 20 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

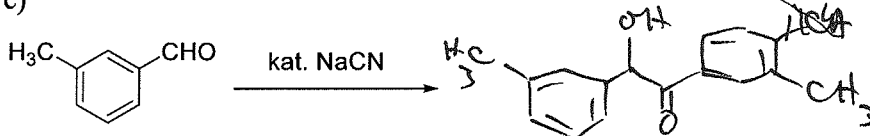
- a)



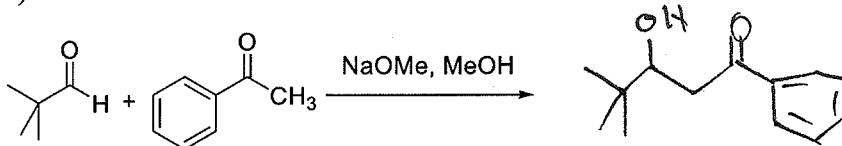
- b)



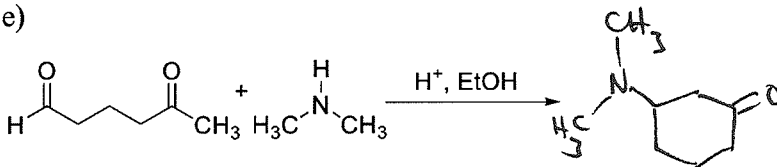
- c)



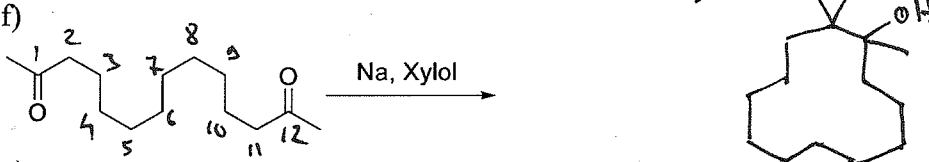
- d)



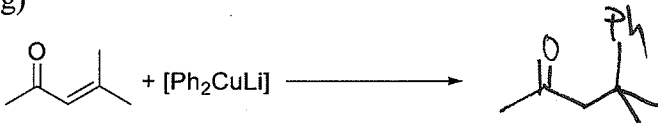
- e)



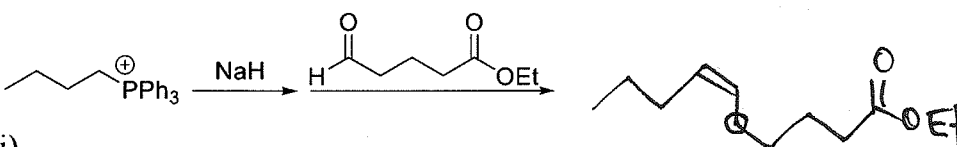
- f)



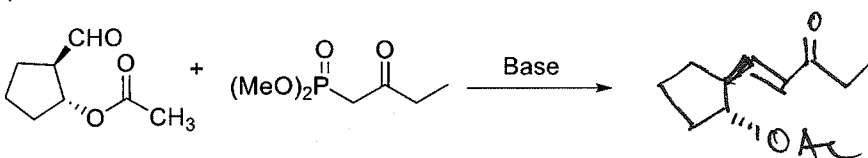
- g)



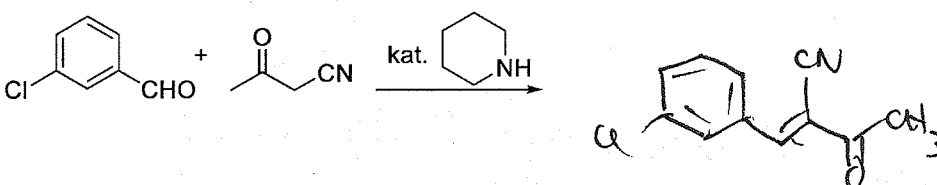
- ### h)



- i)



- j)

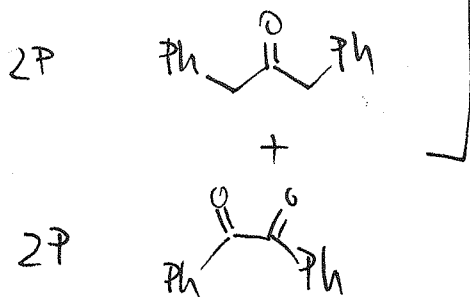
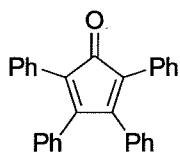


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 9

4 Punkte

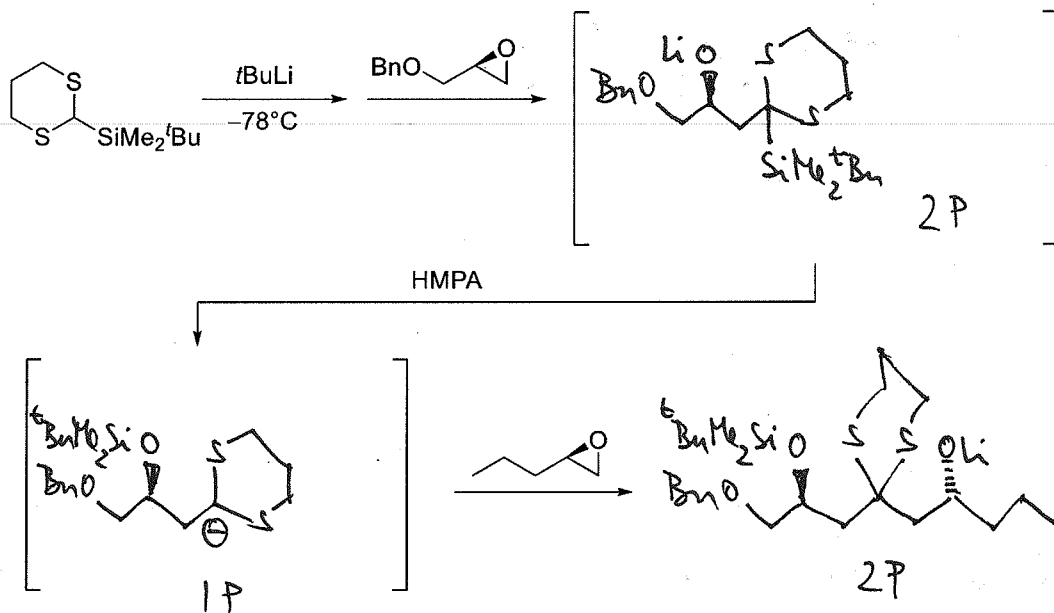
Wie können Sie das gezeigte Cyclopentadienon darstellen? Die beide Edukte haben zwar das gleiche Molekulargewicht nicht jedoch die selbe Summenformel.



Aufgabe 10

5 Punkte

Die folgende Reaktionssequenz wird als Eintopfreaktion durchgeführt. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate und das Endprodukt. HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) ist ein Komplexbildner, der stark an Lithiumionen bindet. Beachten Sie die Stereochemie.

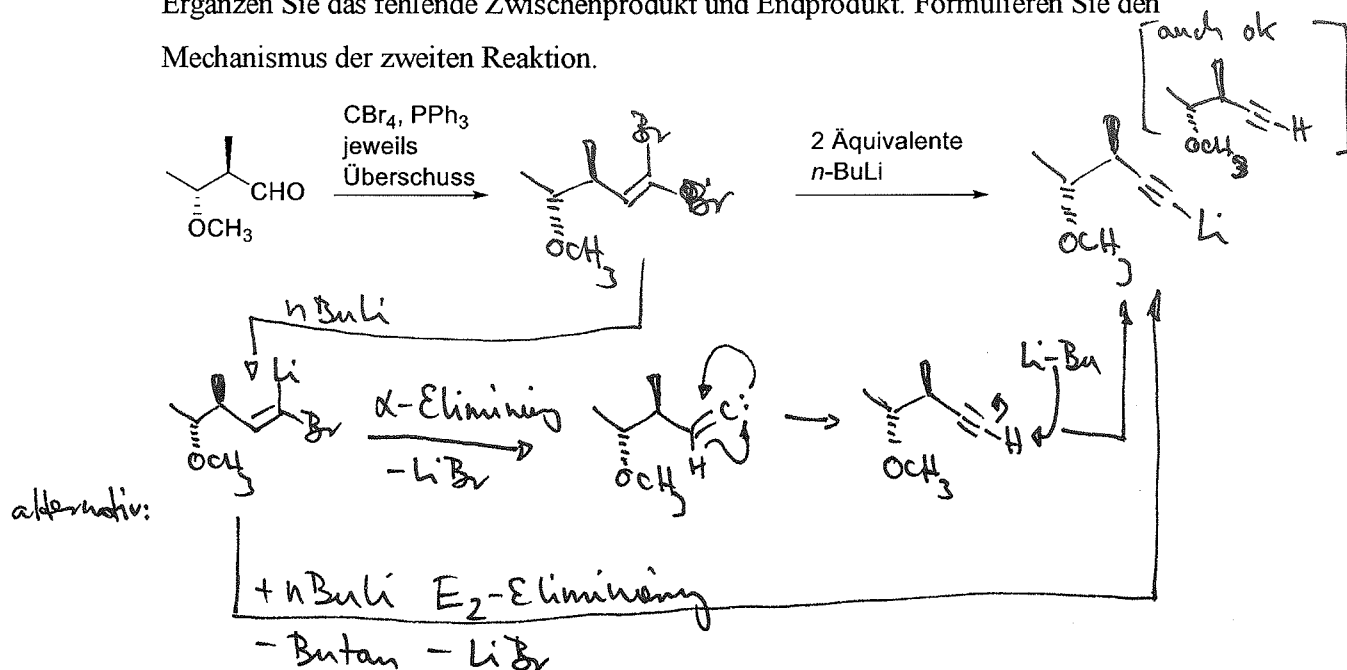


Stereochemie falsch - 1P

Aufgabe 11

6 Punkte

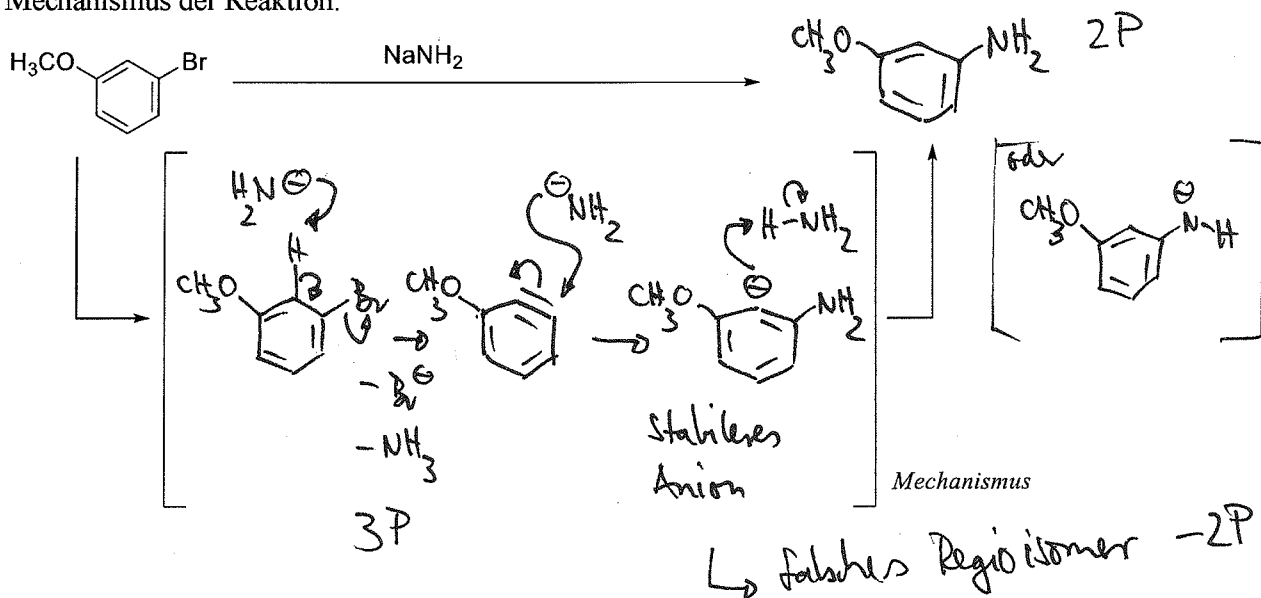
Ergänzen Sie das fehlende Zwischenprodukt und Endprodukt. Formulieren Sie den Mechanismus der zweiten Reaktion.



Aufgabe 12

insgesamt 7 Punkte

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



b) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

1 Punkt

nucleophile aromatische Substitution

c) Wie wird der Mechanismus genannt?

1 Punkt

Arin-Mechanismus

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

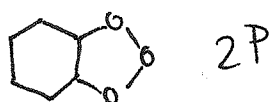
Aufgabe 13

10 Punkte

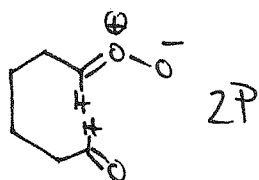
Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus.



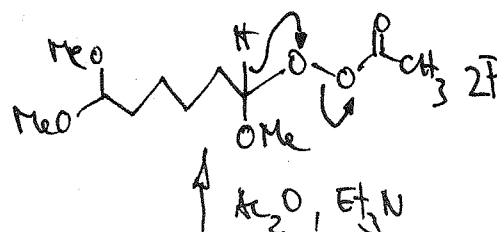
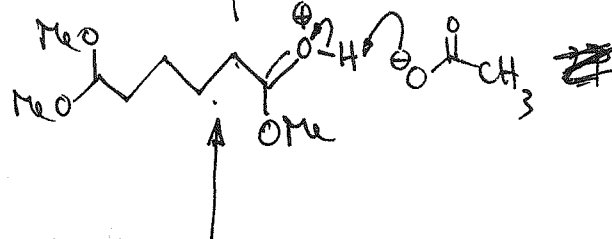
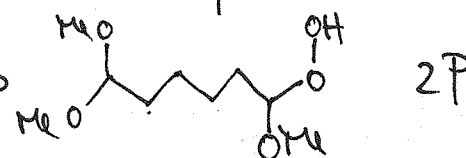
[3+2]
Cycloaddition O_3



[3+2]
Cycloreversion



evtl. mehrere
Schritte
formulieren

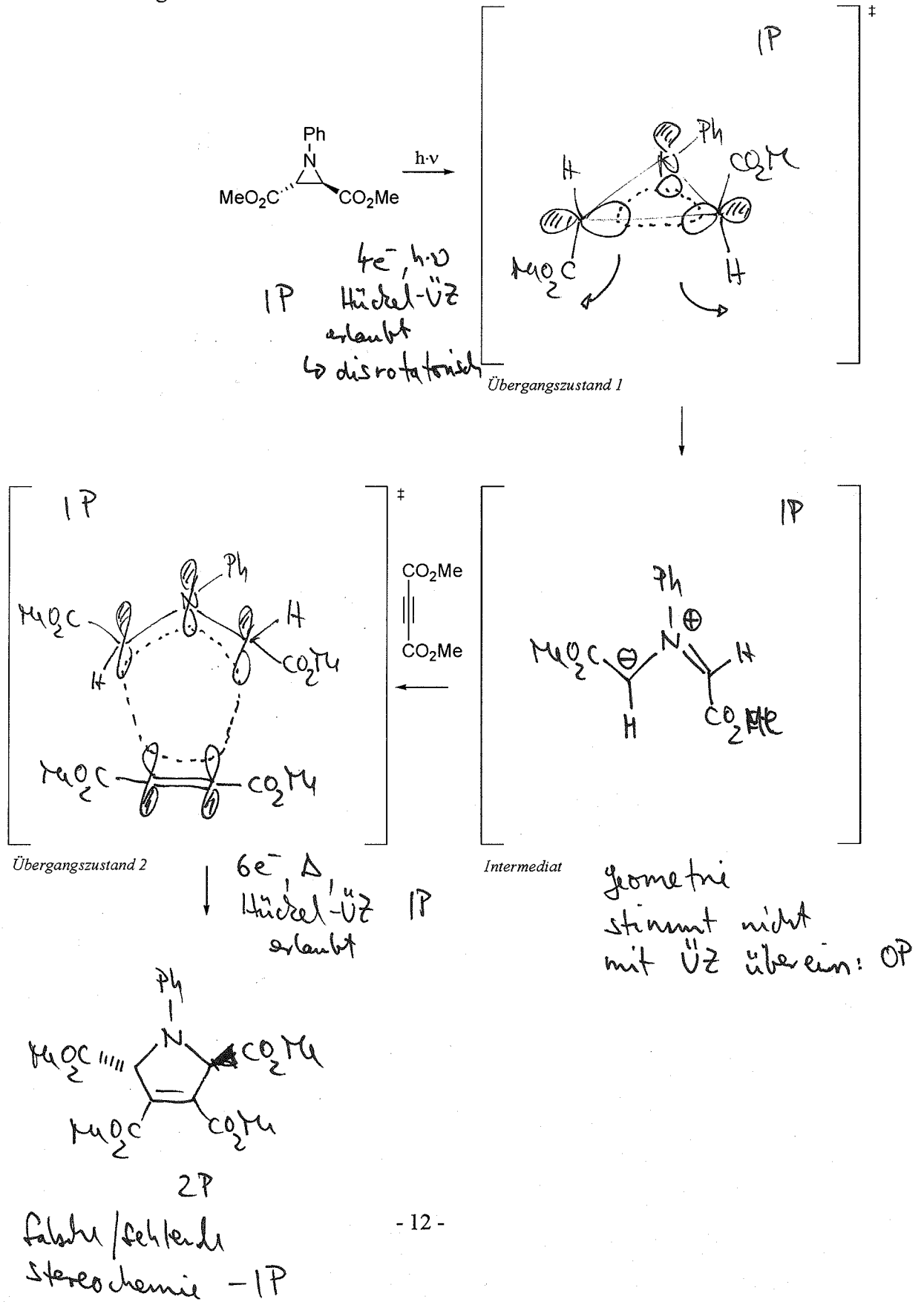


jedes zusätzliche
falsche Intermediat - 1 P

Aufgabe 14

7 Punkte

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

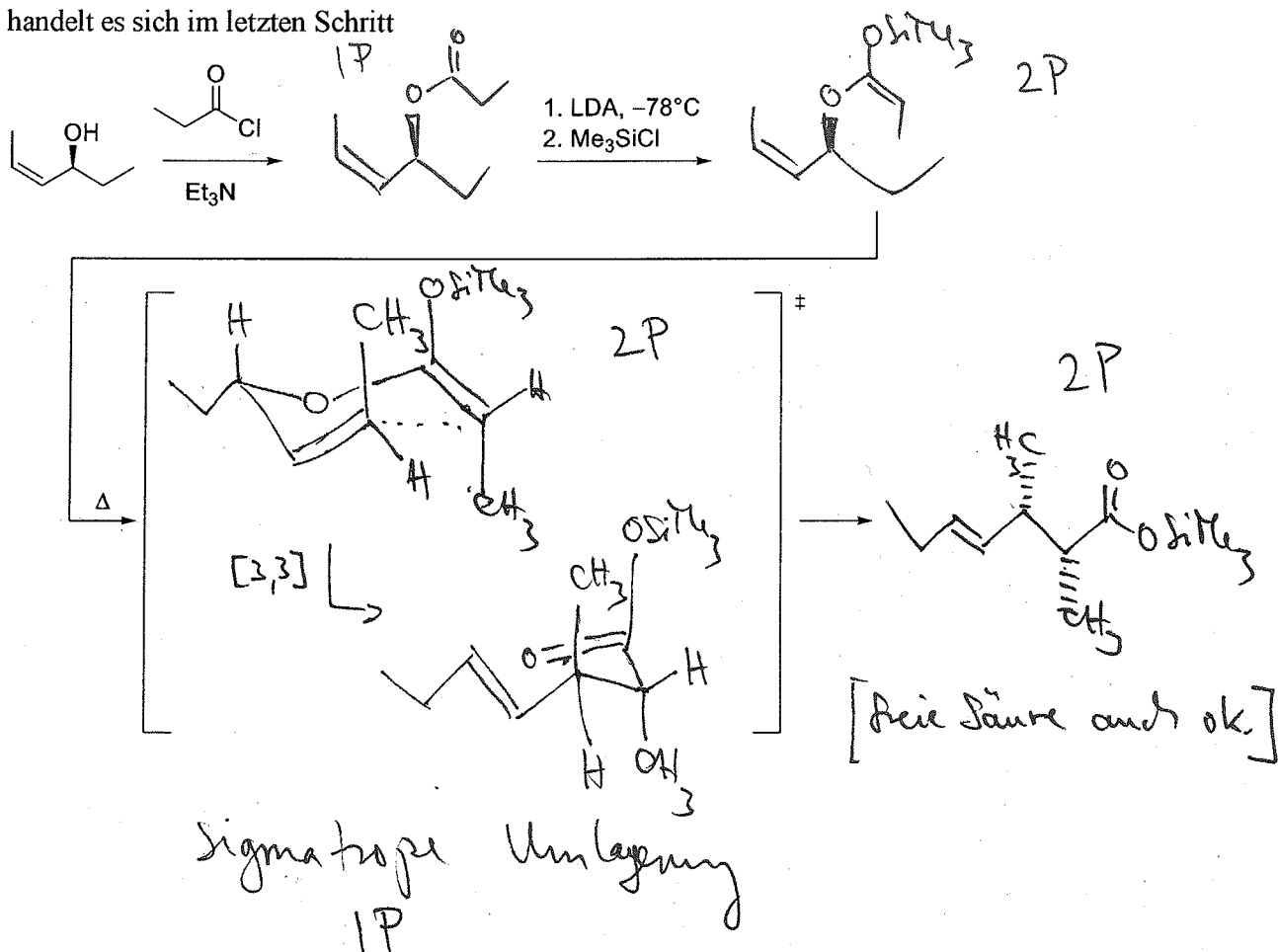


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 15

8 Punkte

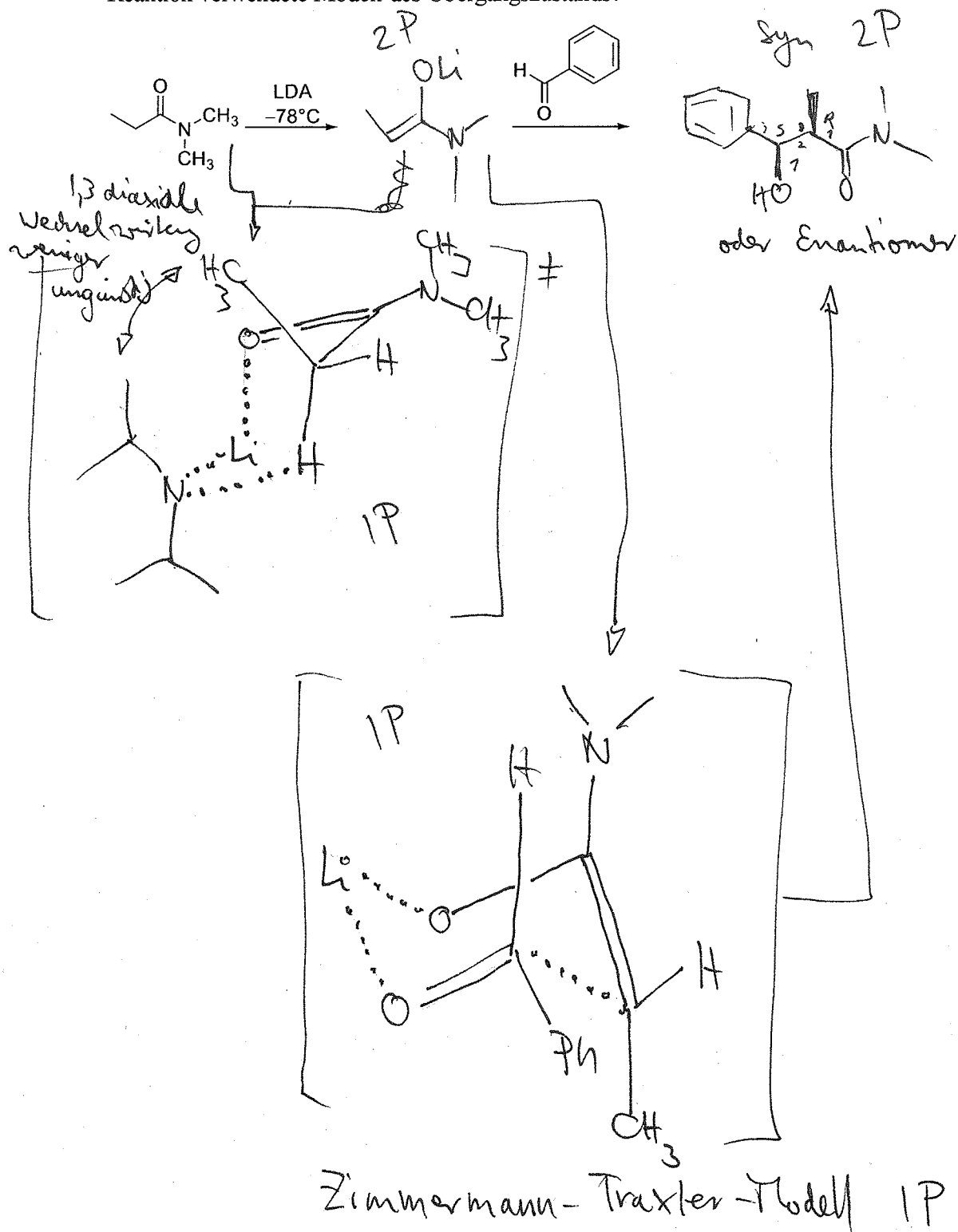
Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der letzten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Um was für eine Reaktion handelt es sich im letzten Schritt



Aufgabe 16

7 Punkte

Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie das fehlende Intermediat. Zeigen Sie durch geeignete Darstellungen der Übergangszustände der Reaktionen deren stereochemischen Verlauf. Wie heißt das für die zweite Reaktion verwendete Modell des Übergangszustands?

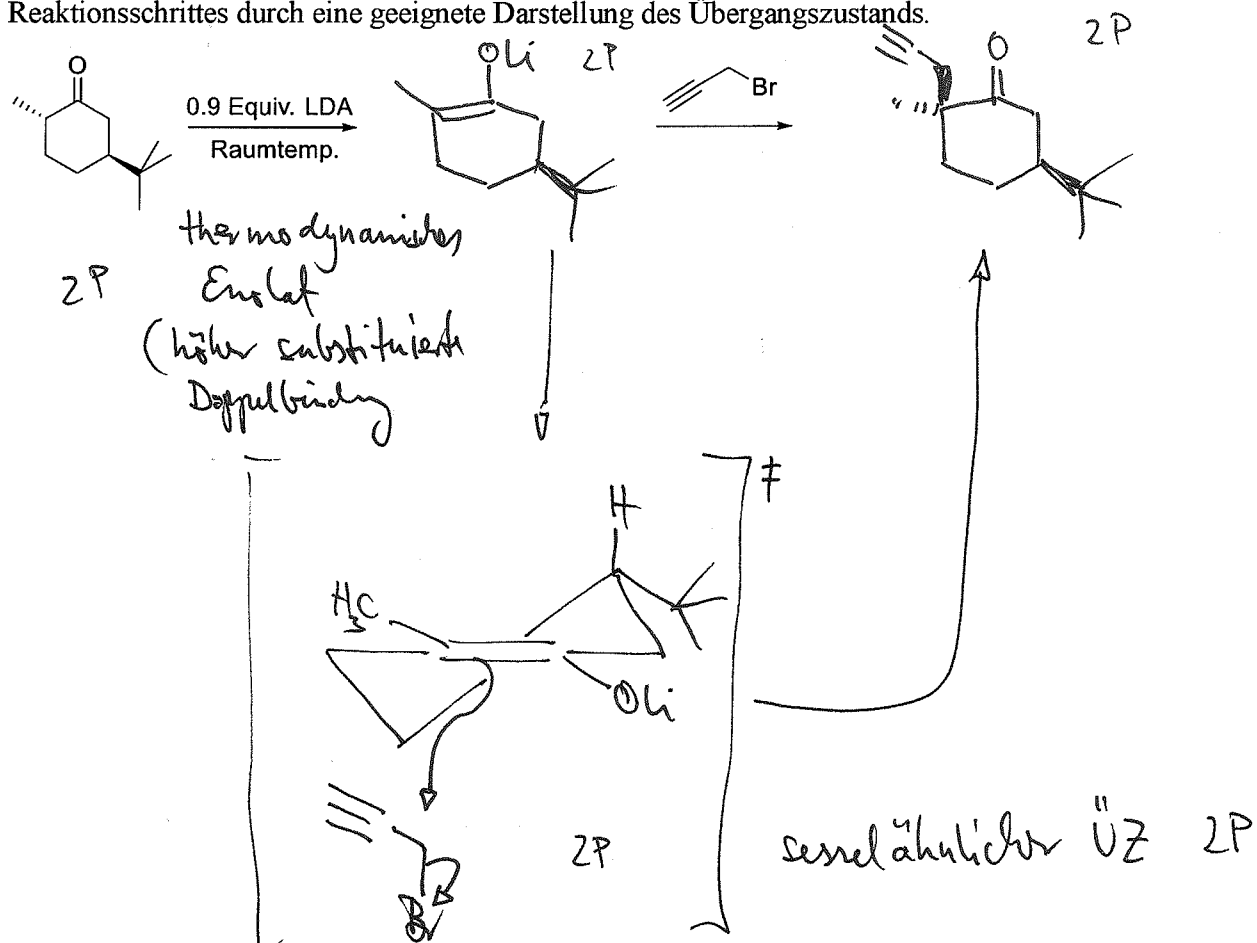


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 17

10 Punkte

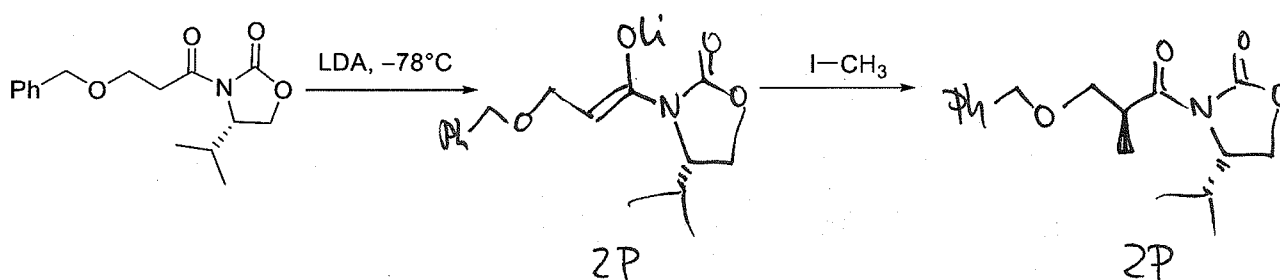
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie den *regiochemischen* Verlauf des *ersten* Reaktionsschritts kurz. Begründen Sie den *stereochemischen* Verlauf des *letzten* Reaktionsschrittes durch eine geeignete Darstellung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



Aufgabe 18

4 Punkte

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



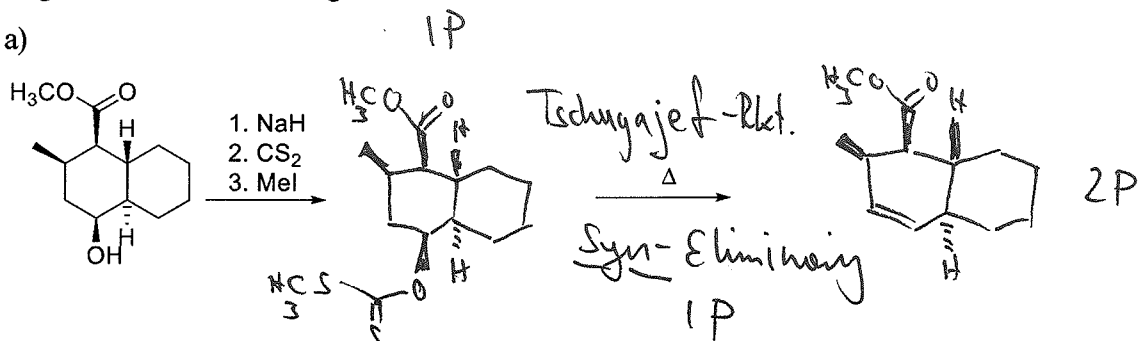
Aufgabe 19

insgesamt 12 Punkte

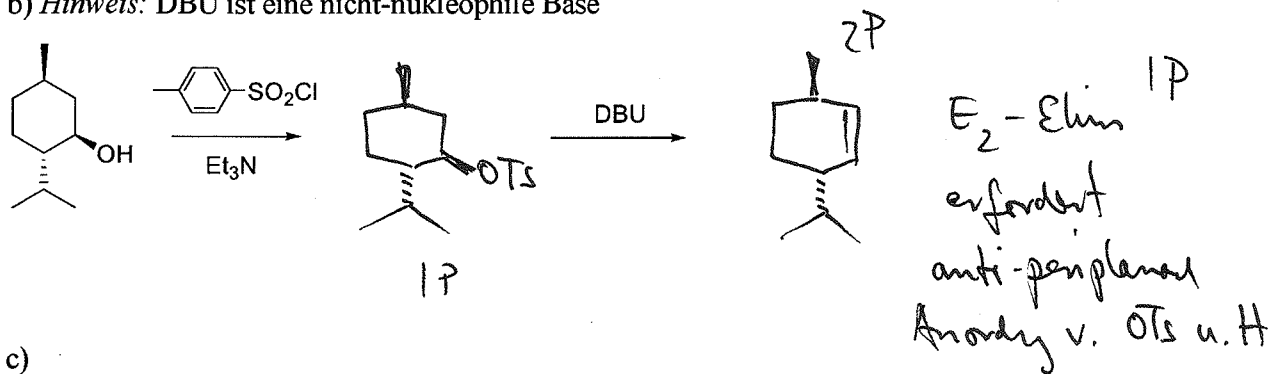
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionsfolgen an.

Begründen Sie kurz die Regiochemie und nennen Sie den Mechanismus der Reaktion.

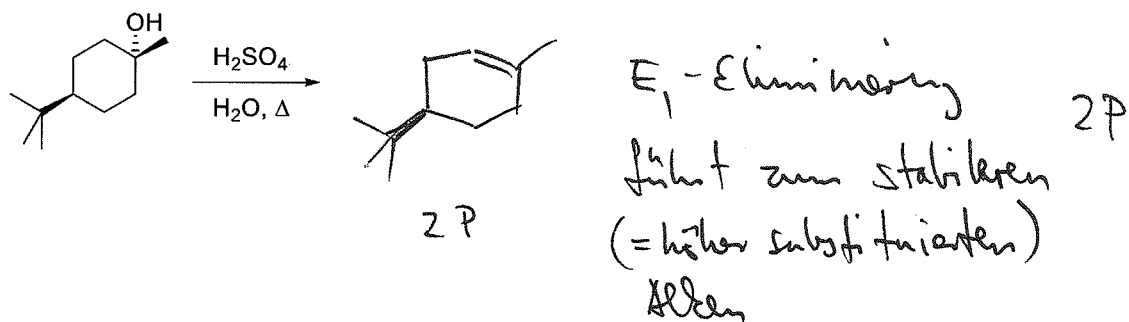
a)



b) *Hinweis:* DBU ist eine nicht-nukleophile Base



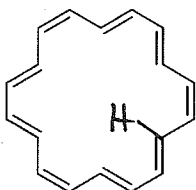
c)



Aufgabe 20

1 Punkt

Durch welchen experimentellen Befund können Sie entscheiden, ob es sich bei der gezeigten Verbindung um ein aromatisches Molekül handelt?



endocyclische H im
'H-NMR stark hochfeldverschoben
(= magnetische Anisotropie)

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin Organische Chemie II, Teil 2																	Datum: 26.03.2015 <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	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16			
Punkte																		
Summe:																		

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

Nachname: <i>Last name:</i> +-----+ Vorname: <i>First name:</i> +-----+ Matrikelnr. / <i>Enrolment no.:</i> +-----+	Fachrichtung <i>Subject</i> : ☐ Biochemie ☐ Chemie ☐ Biologie ☐ Lehramt Chemie
---	--

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:

Please observe the following points:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
Do not use a pencil or red pen and do not use correction fluids!
- Heftung bitte nicht öffnen! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie sich in sicherem Gewahrsam des Assistenten befinden.
Do not unstaple the sheets! All sheets of paper have to be returned. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".

Ein Recht auf Klausureinsicht/Reklamation der Korrektur gibt es nur zum angekündigten Termin! Ein Nachholen der Klausureinsicht ist nur möglich, wenn

- ein unverschuldeter Hinderungsgrund vorliegt und
- dieser vor dem Einsichtnahmetermin persönlich, telefonisch oder per Mail angezeigt wird.

Aufgabe 1**15 Punkte**

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

C–C

C–O

C–H

C=O

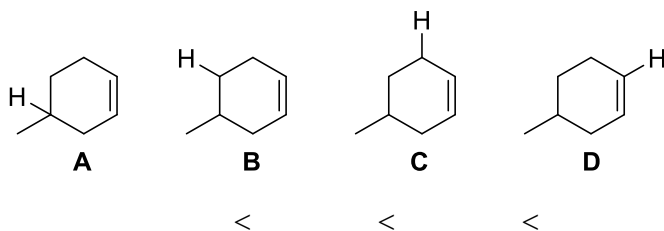
b) Schätzen Sie die Reaktionsenthalpie der Benzoinkondensation von Benzaldehyd ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!

Bindungsenergie O–H ca. 110 kcal/mol

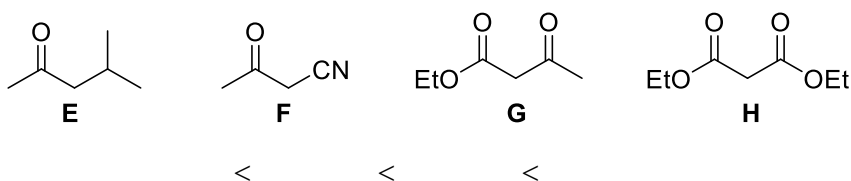
c) Welche der verwendeten Bindungsenergien weicht besonders stark von der tatsächlichen Bindungsdissoziationsenergie ab? Warum?

Aufgabe 2**4 Punkte**

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



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



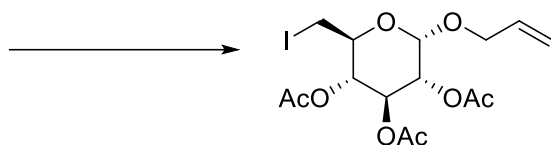
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 3

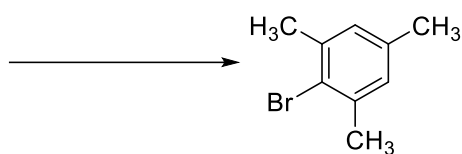
insgesamt 12 Punkte

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

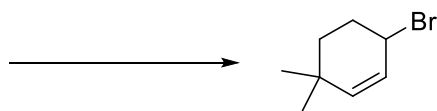
a) 2 Punkte



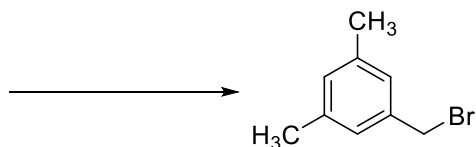
b) 2 Punkte



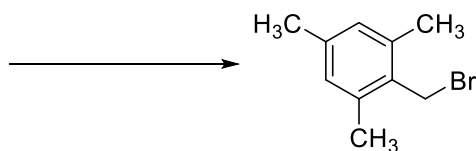
c) 2 Punkte



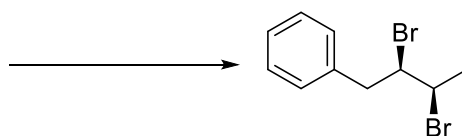
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte

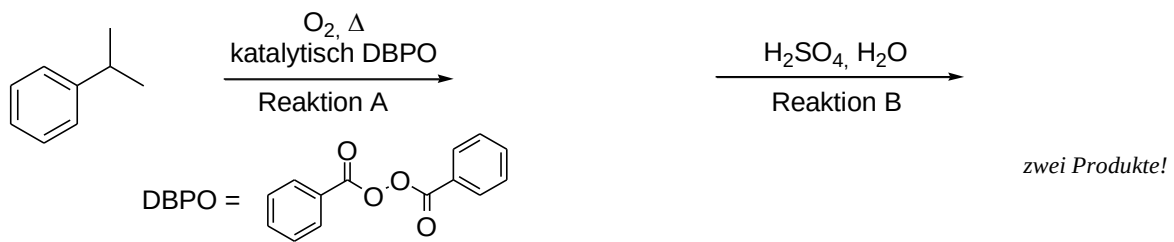


f) 2 Punkte



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

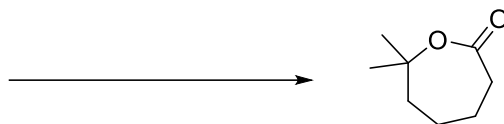
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 5

insgesamt 12 Punkte

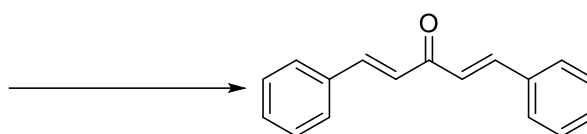
Geben Sie für die folgenden Verbindungen geeignete einstufige Darstellungsverfahren an (keine reine Umwandlung funktioneller Gruppen!). Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie.

a)



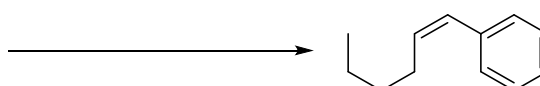
2 Punkte

b)



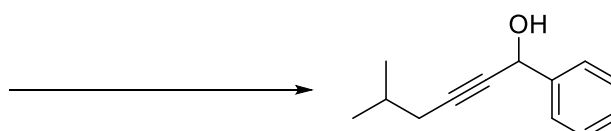
2 Punkte

c)



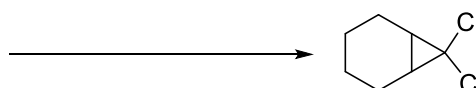
2 Punkte

d)



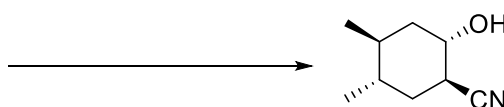
2 Punkte

e)



2 Punkte

f)

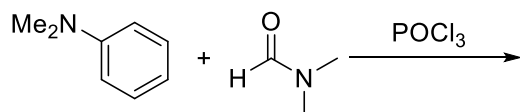


2 Punkte

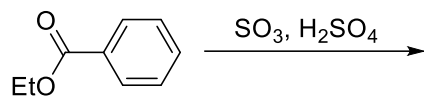
Aufgabe 6**insgesamt 10 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

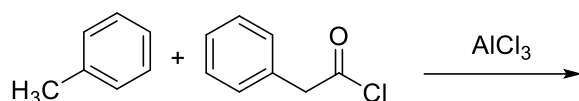
a) 1 Punkt



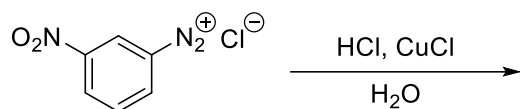
b) 1 Punkt



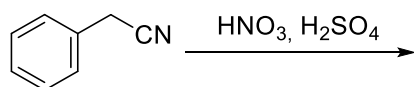
c) 1 Punkt



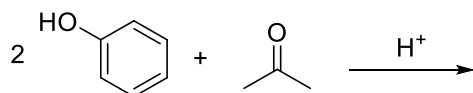
d) 1 Punkt



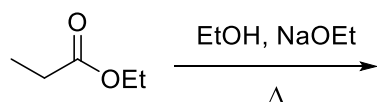
e) 1 Punkt



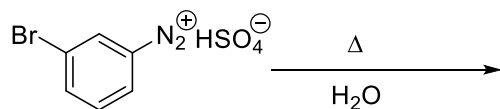
f) 1 Punkt



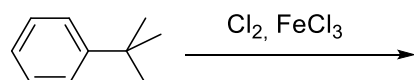
g) 1 Punkt



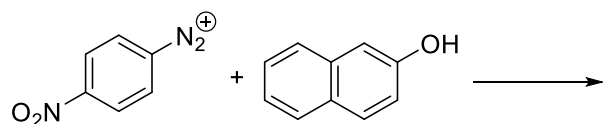
h) 1 Punkt



i) 1 Punkt



j) 1 Punkt



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 7

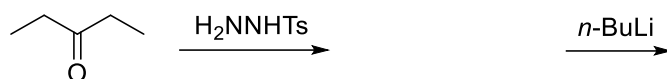
insgesamt 30 Punkte

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

a) 4 Punkte



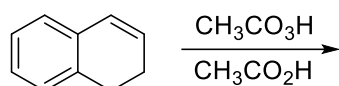
b) 4 Punkte



c) 4 Punkte



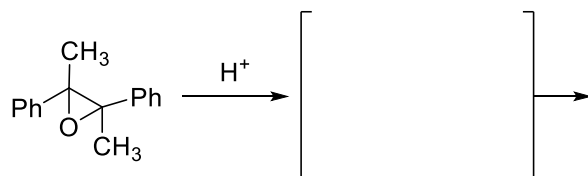
d) 2 Punkte



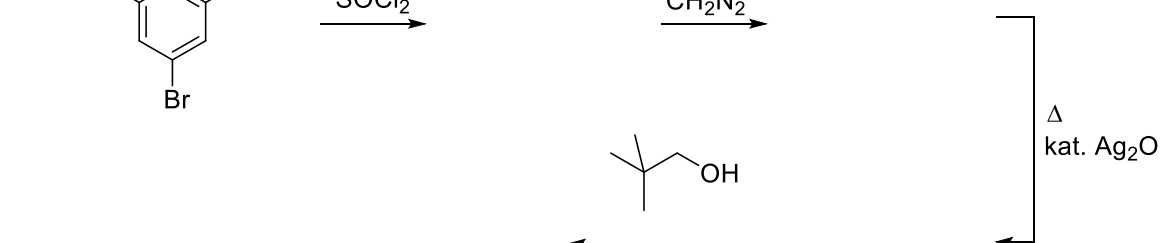
e) 4 Punkte



f) 2 Punkte



g) 6 Punkte



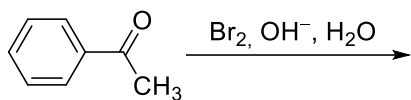
h) Ergänzen Sie die Reagenzien 4 Punkte



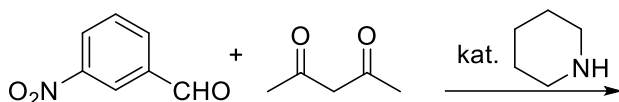
Aufgabe 8**insgesamt 20 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

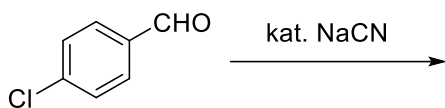
a) 2 Punkte



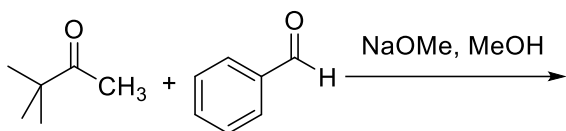
b) 2 Punkte



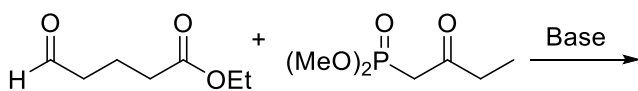
c) 2 Punkte



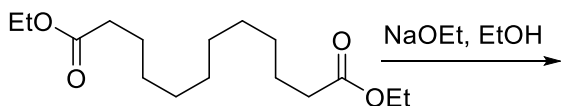
d) 2 Punkte



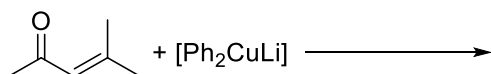
e) 2 Punkte



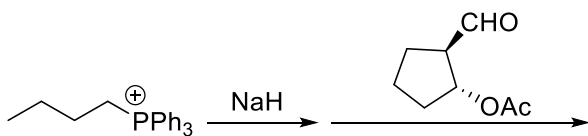
f) 2 Punkte



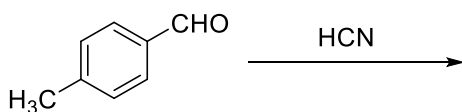
g) 2 Punkte



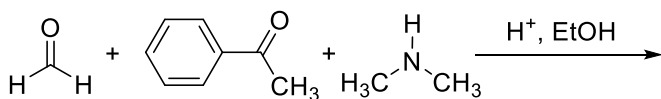
h) 2 Punkte



i) 2 Punkte



j) 2 Punkte

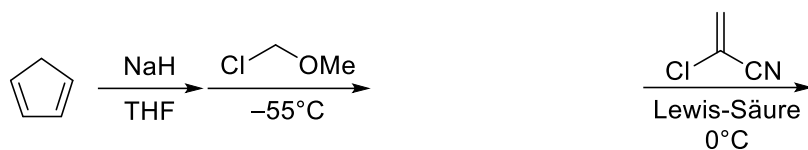


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 9

6 Punkte

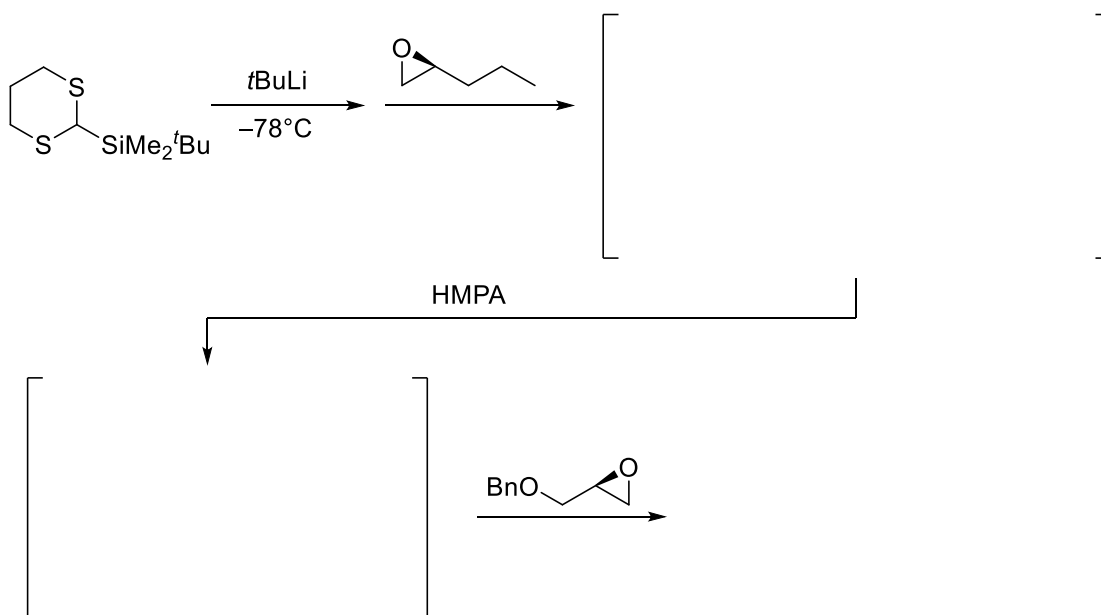
Ergänzen Sie die fehlenden Produkte in der folgenden Reaktionssequenz. Warum müssen beide Reaktionsschritte bei tiefer Temperatur durchgeführt werden?



Aufgabe 10

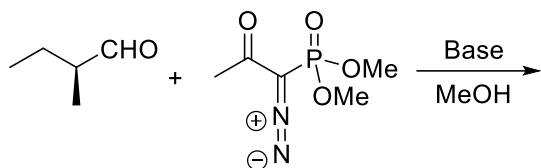
5 Punkte

Die folgende Reaktionssequenz wird als Eintopfreaktion durchgeführt. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate und das Endprodukt. HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) ist ein Komplexbildner, der stark an Lithiumionen bindet. Beachten Sie die Stereochemie.

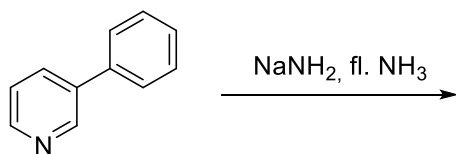


Aufgabe 11**9 Punkte**

a) Ergänzen Sie das fehlende Produkt. Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion.

**Aufgabe 12****4 Punkte**

Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an. Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion.

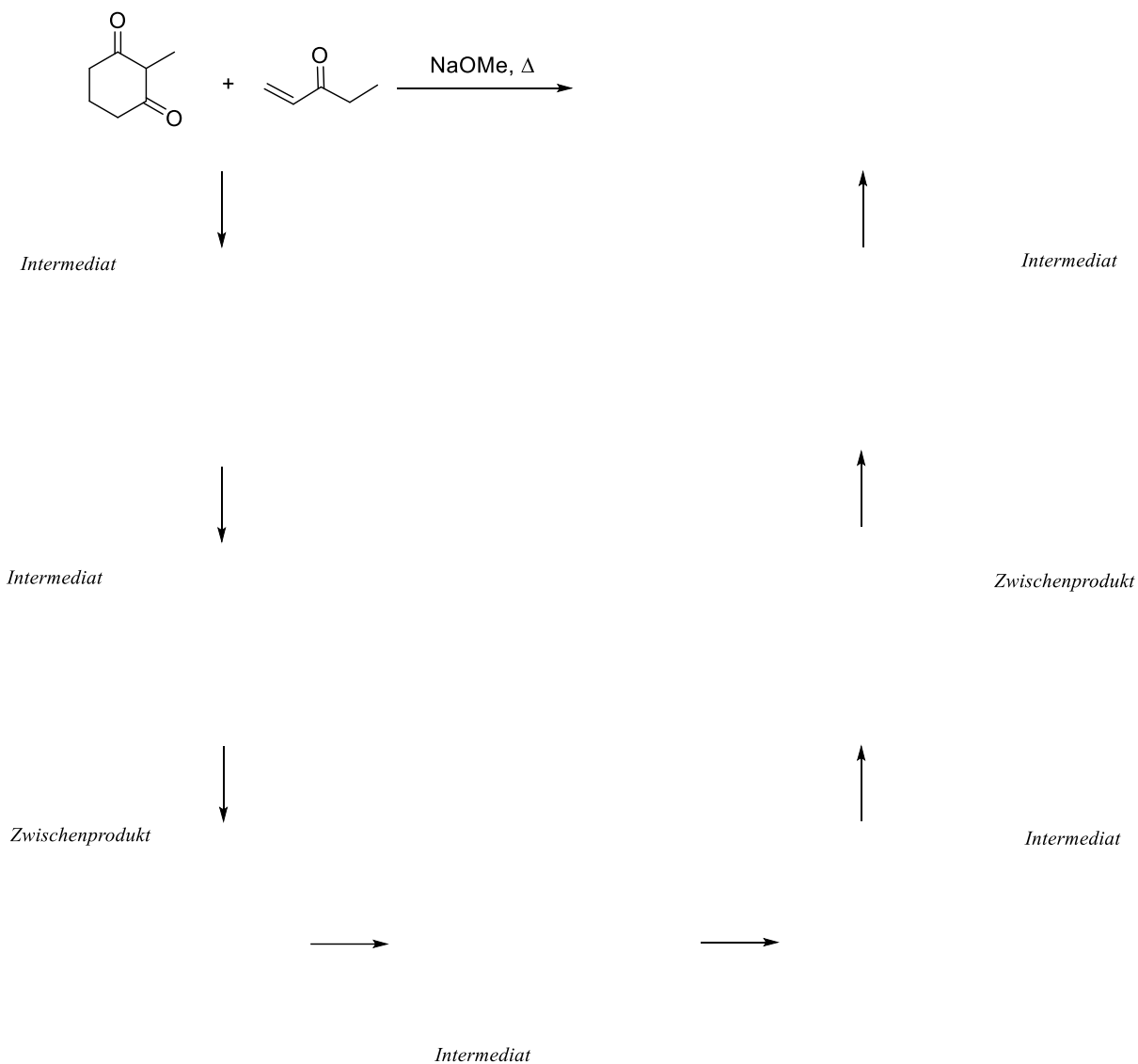


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 13

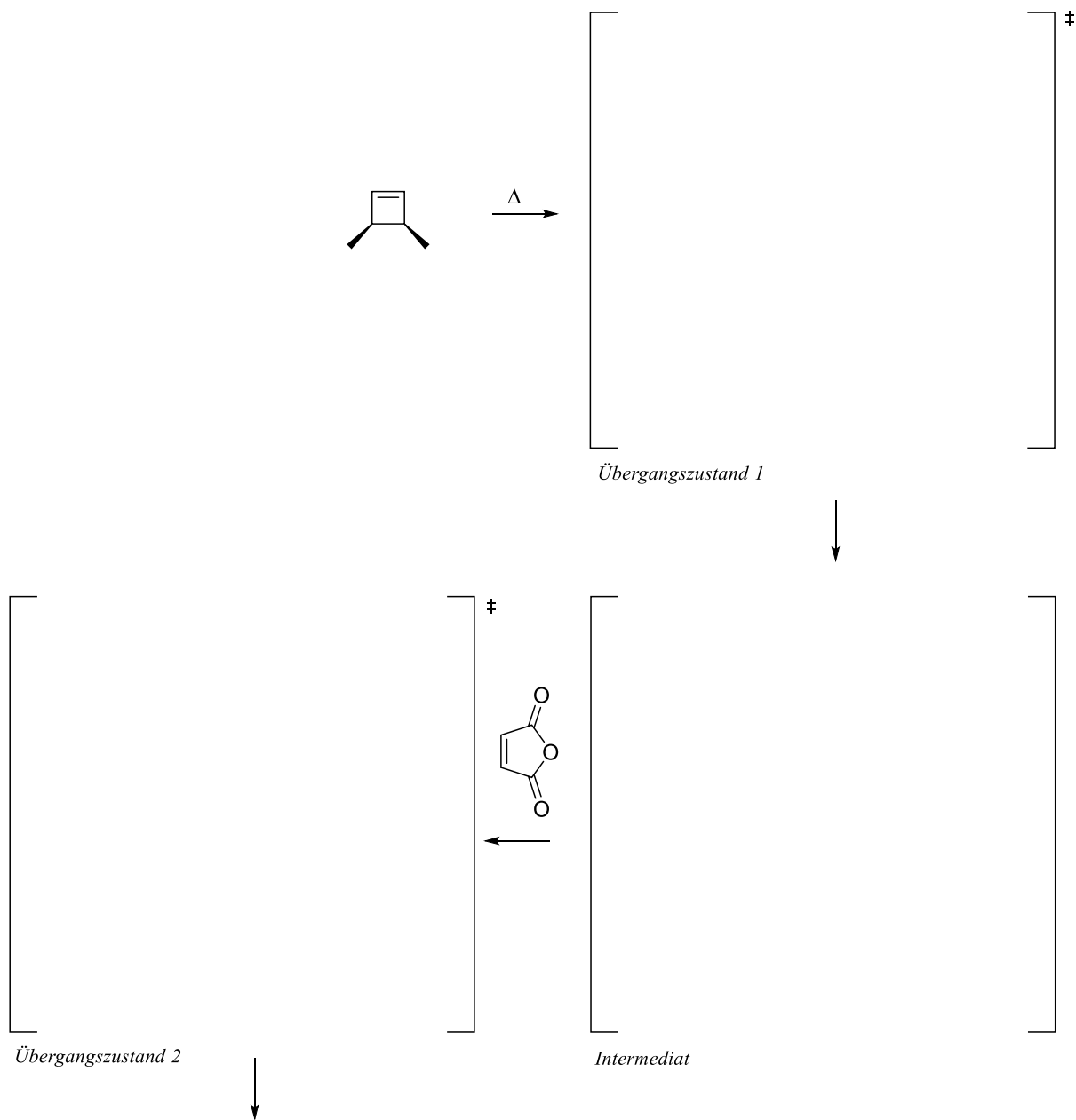
8 Punkte

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



Aufgabe 14**7 Punkte**

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

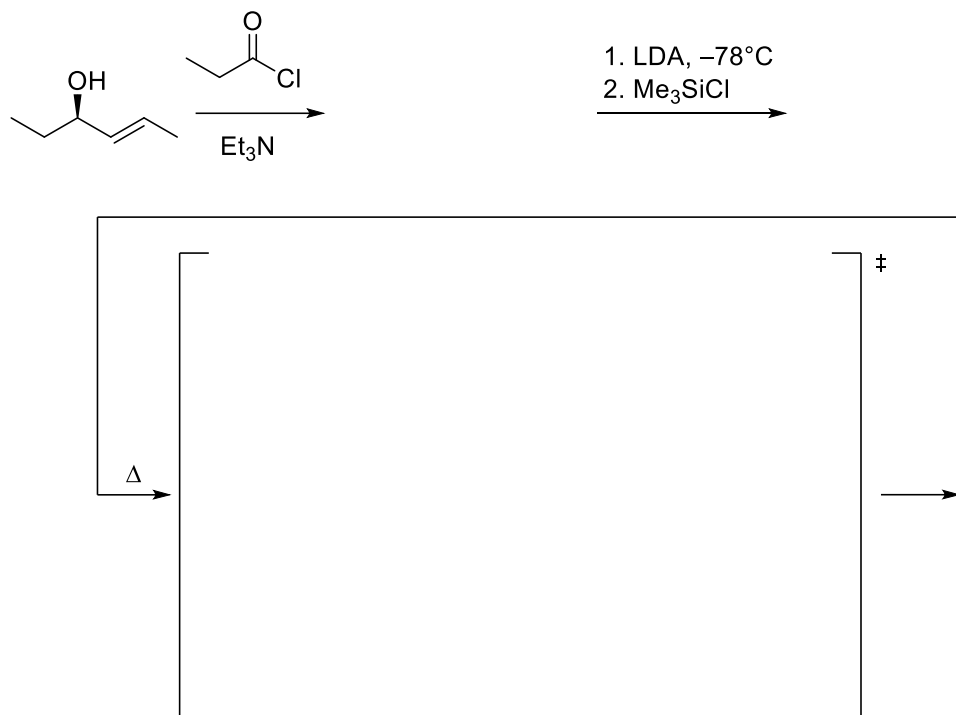


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 15

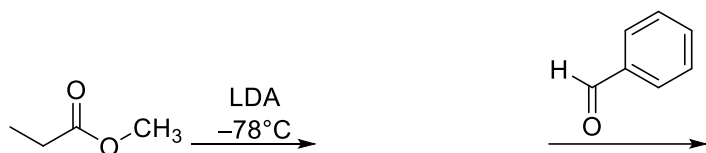
8 Punkte

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**7 Punkte**

Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie das fehlende Intermediat. Zeigen Sie durch geeignete Darstellungen der Übergangszustände der Reaktionen deren stereochemischen Verlauf. Wie heißt das für die zweite Reaktion verwendete Modell des Übergangszustands?

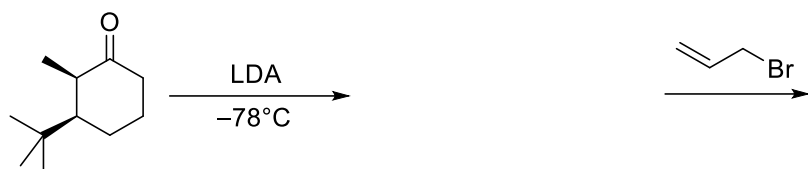


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 17

10 Punkte

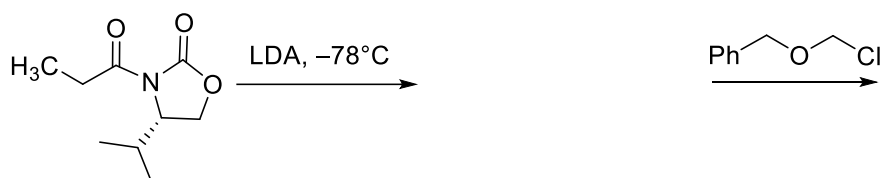
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie den *regiochemischen* Verlauf des *ersten* Reaktionsschritts kurz. Begründen Sie den *stereochemischen* Verlauf des *letzten* Reaktionsschrittes durch eine geeignete Darstellung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



Aufgabe 18

4 Punkte

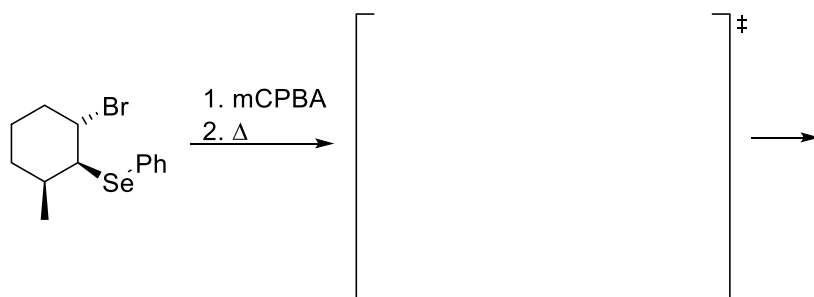
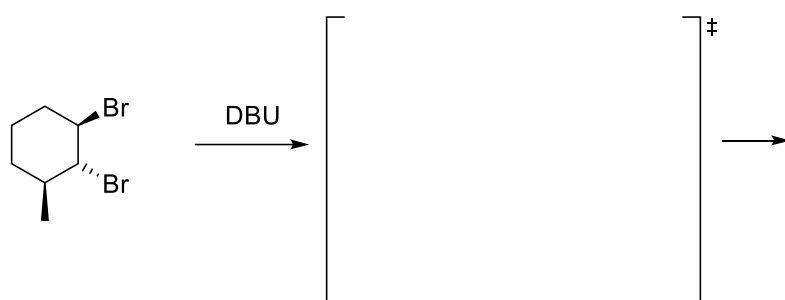
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie.



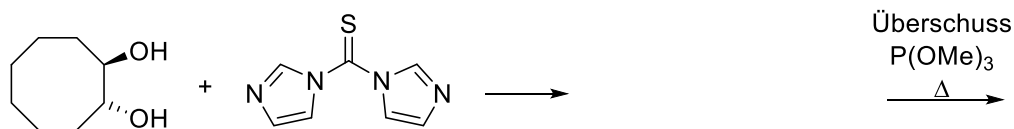
Aufgabe 19**insgesamt 8 Punkte**

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktionen an und begründen Sie kurz deren Verlauf mittels einer geeigneten räumlichen Darstellung der Übergangszustände.

a)

b) *Hinweis:* DBU ist eine nicht-nukleophile Base**Aufgabe 20****4 Punkte**

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



Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Organische Chemie II, Teil 2

Datum: 26.03.2015

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	16	
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> +-----+	Fachrichtung <i>Subject</i> : ☐ Biochemie ☐ Chemie ☐ Biologie ☐ Lehramt Chemie
Matrikelnr. / <i>Enrolment no.</i> : +-----+	

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:

Please observe the following points:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
Do not use a pencil or red pen and do not use correction fluids!
- Heftung bitte nicht öffnen! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie sich in sicherem Gewahrsam des Assistenten befinden.
Do not unstaple the sheets! All sheets of paper have to be returned. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".

Ein Recht auf Klausureinsicht/Reklamation der Korrektur gibt es nur zum angekündigten Termin! Ein Nachholen der Klausureinsicht ist nur möglich, wenn

- ein unverschuldeter Hinderungsgrund vorliegt und
- dieser vor dem Einsichtnahmetermin persönlich, telefonisch oder per Mail angezeigt wird.

Aufgabe 1

15 Punkte

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

Einheiten nicht vergessen!

C-C 84 kcal/mol 1.54 Å

C-O 88 kcal/mol 1.43 Å

C-H 98 kcal/mol 1.09 Å

C=O 177 kcal/mol 1.21 Å

± 5 kcal/mol

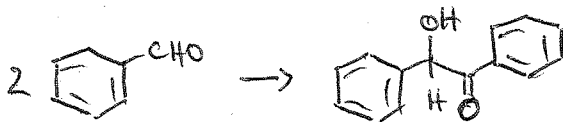
± 0.05 Å

je Wert 1 Punkt

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

Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!

Bindungsenergie O-H ca. 110 kcal/mol



gebrochene Bindungen: 1x C-H 1x C=O

gebildete Bindungen: 1x O-H 1x C-O 1x C-C

$$\Delta H_R \approx [BE_{C-H} + BE_{C=O}] - [BE_{C-C} + BE_{C-O} + BE_{O-H}] = 275 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} - 282 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Reaktionsgleichung 1P
Rechnung 2P
Ergebnis 1P

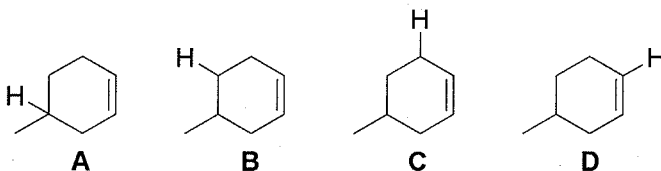
c) Welche der verwendeten Bindungsenergien weicht besonders stark von der tatsächlichen Bindungsdissoziationsenergie ab? Warum?

3P Die gebrochene Aldehyd-C-H-Bindung ist wesentlich schwächer ($\sim 87 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) als die aliphatischen C-H-Bindungen (die dem Richtwert zugrunde liegen), weil das entstehende Acylradikal $[\text{Ph}-\dot{\text{C}}=\ddot{\text{O}} \leftrightarrow \text{Ph}-\text{C}^+=\ddot{\text{O}}^-]$ resonanzstabilisiert ist.

Aufgabe 2

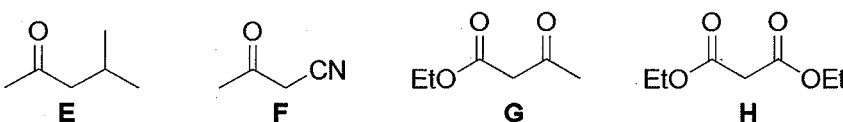
4 Punkte

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



C < A < B < D

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



E < H < G < F

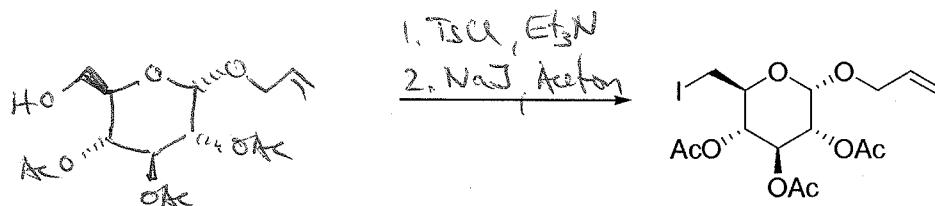
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 3

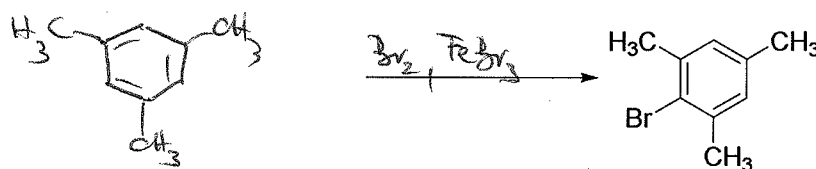
insgesamt 12 Punkte

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

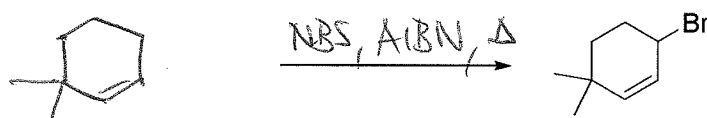
a) 2 Punkte



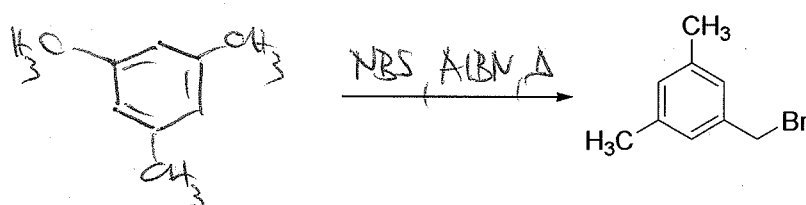
b) 2 Punkte



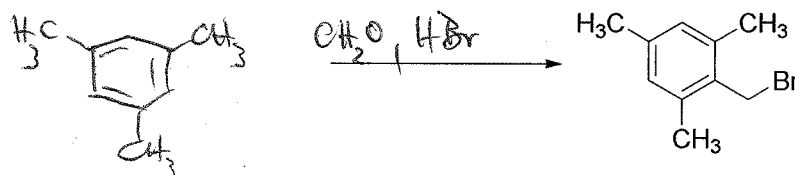
c) 2 Punkte



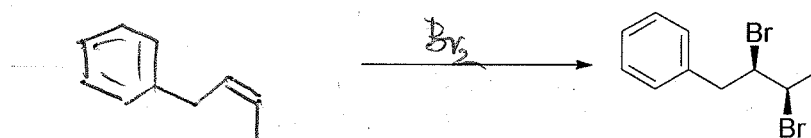
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte



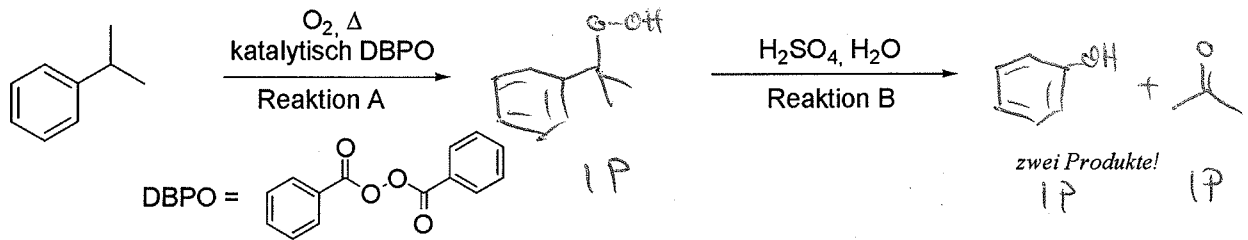
f) 2 Punkte



Aufgabe 4

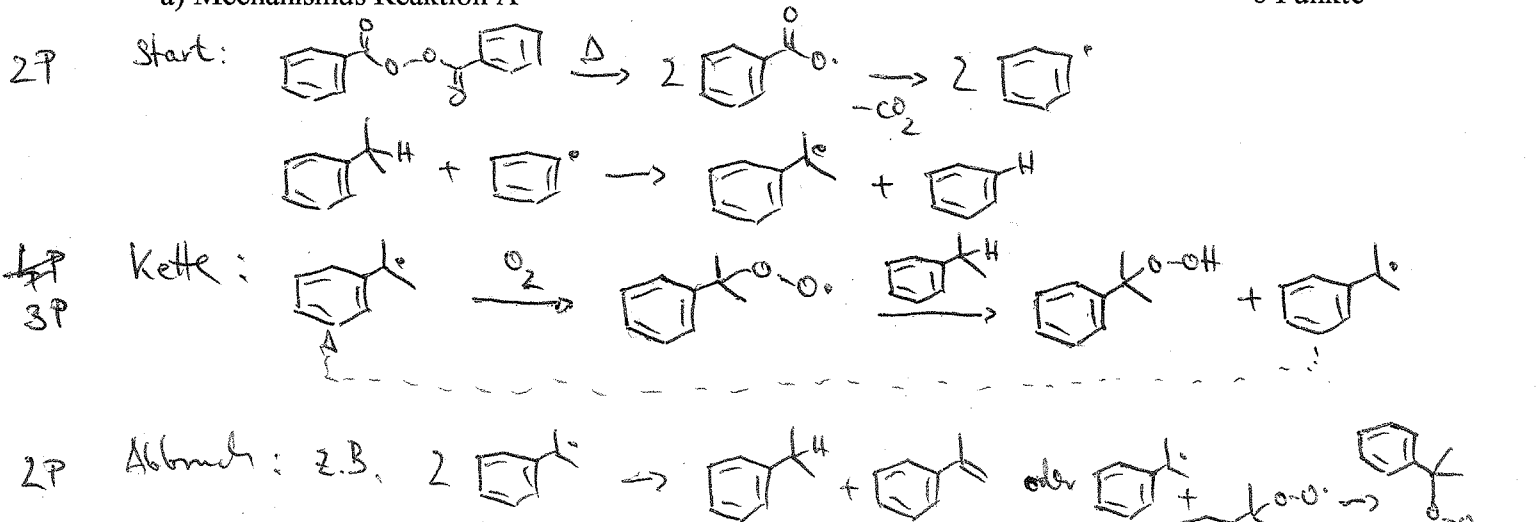
insgesamt 17 Punkte

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



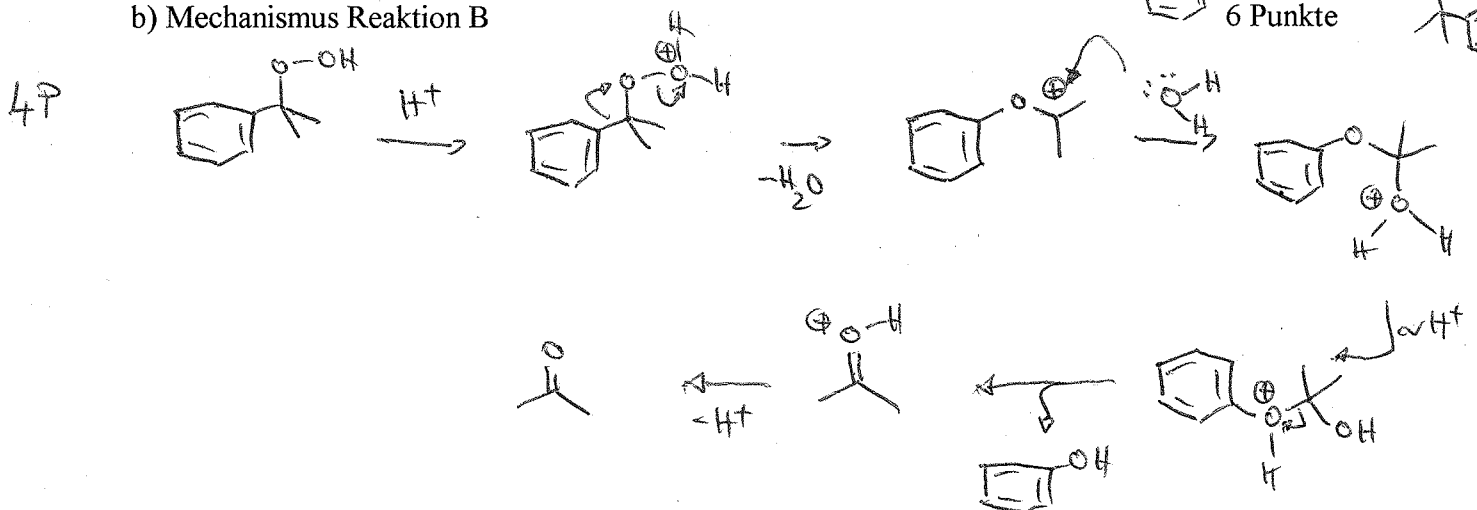
a) Mechanismus Reaktion A

8 Punkte



b) Mechanismus Reaktion B

6 Punkte



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

Phenolharze

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

2 Punkte

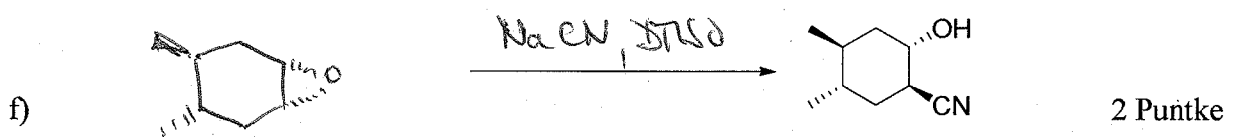
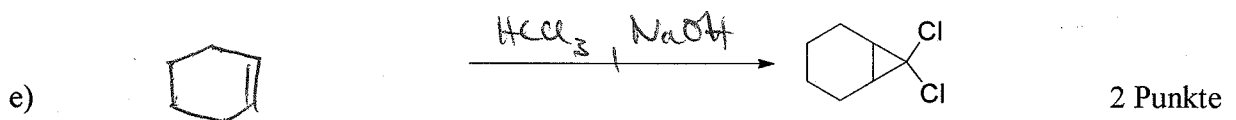
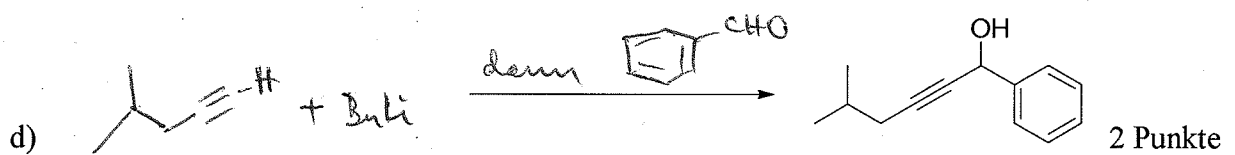
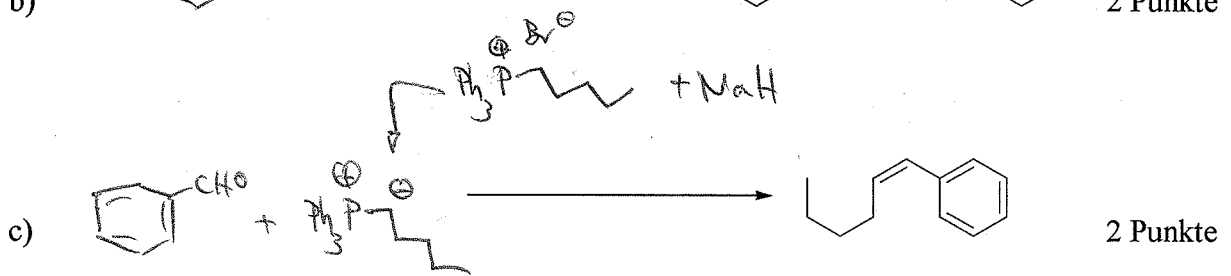
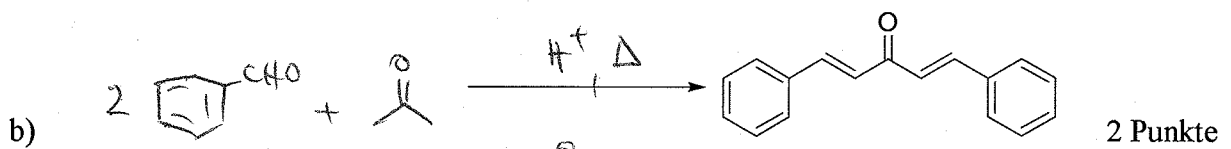
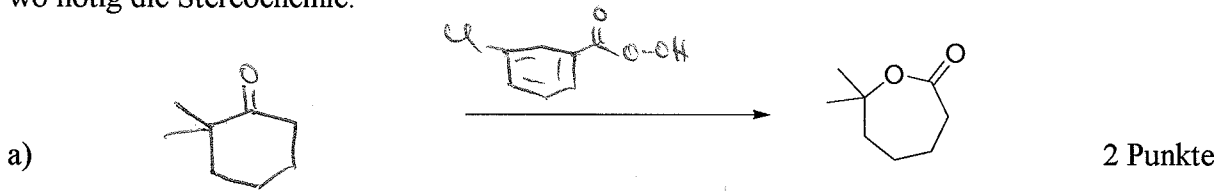


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 5

insgesamt 12 Punkte

Geben Sie für die folgenden Verbindungen geeignete einstufige Darstellungsverfahren an (keine reine Umwandlung funktioneller Gruppen!). Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie.

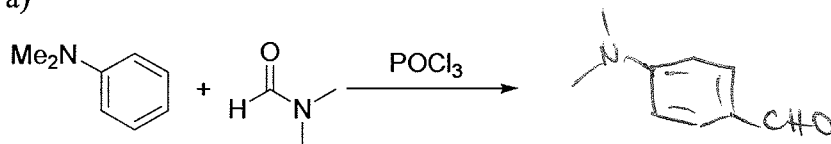


Aufgabe 6

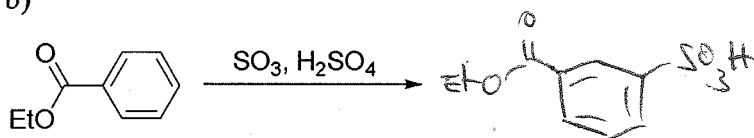
insgesamt 10 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

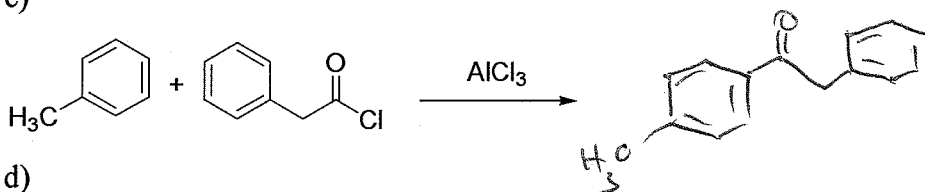
a) 1 Punkt



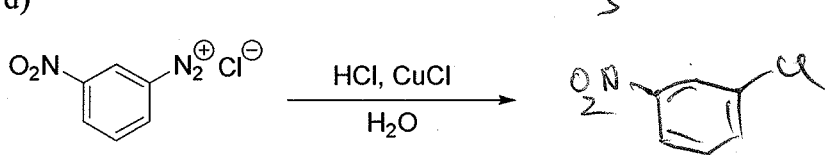
b) 1 Punkt



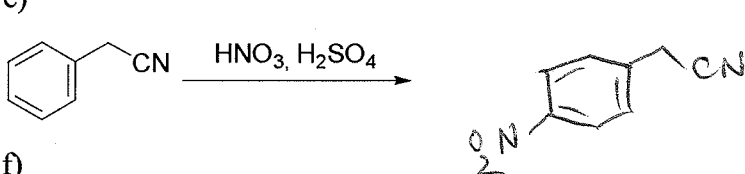
c) 1 Punkt



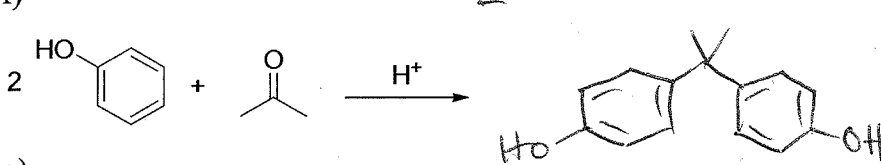
d) 1 Punkt



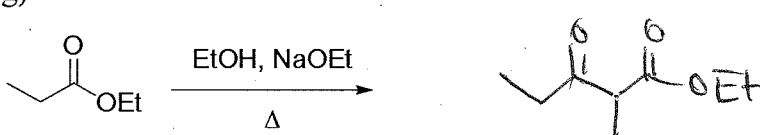
e) 1 Punkt



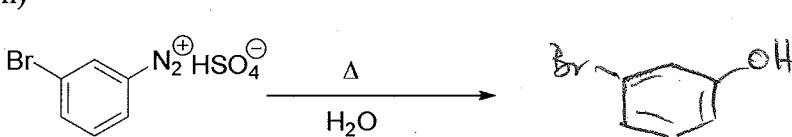
f) 1 Punkt



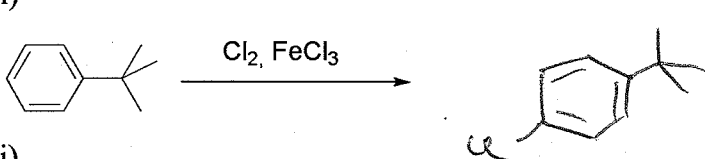
g) 1 Punkt



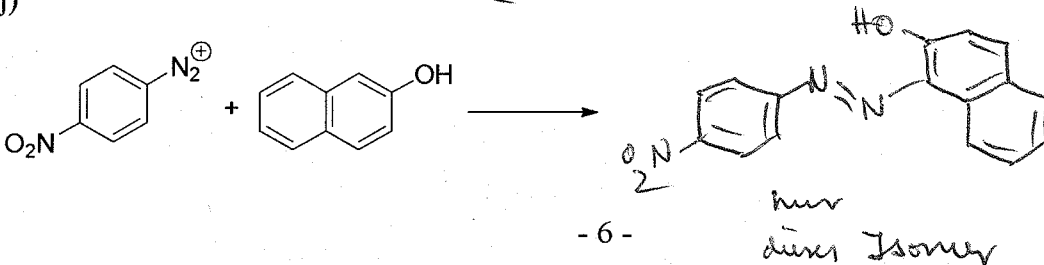
h) 1 Punkt



i) 1 Punkt



j) 1 Punkt



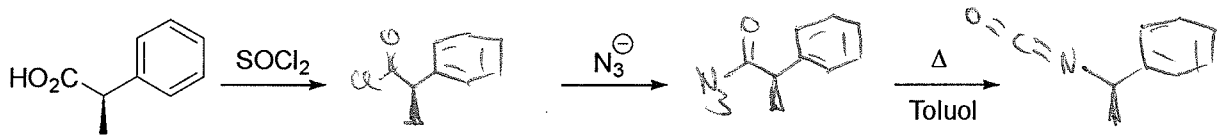
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 7

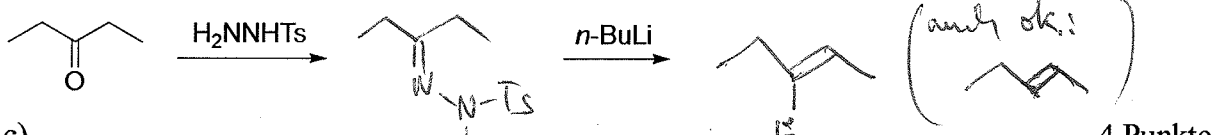
insgesamt 30 Punkte

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

a) 4 Punkte



b) 4 Punkte



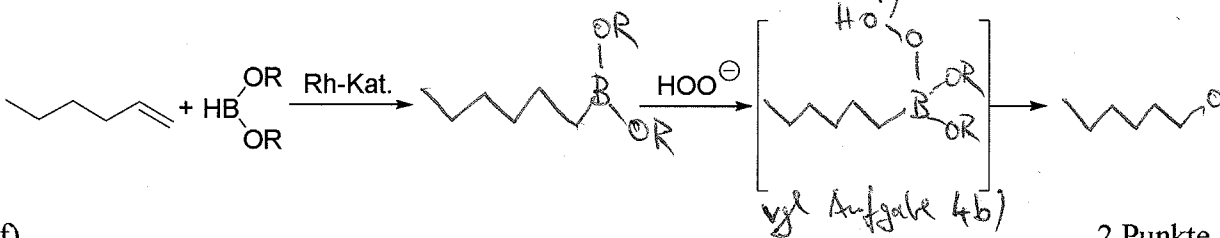
c) 4 Punkte



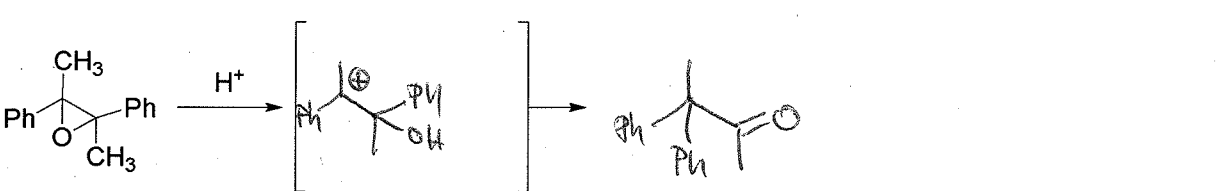
d) 2 Punkte



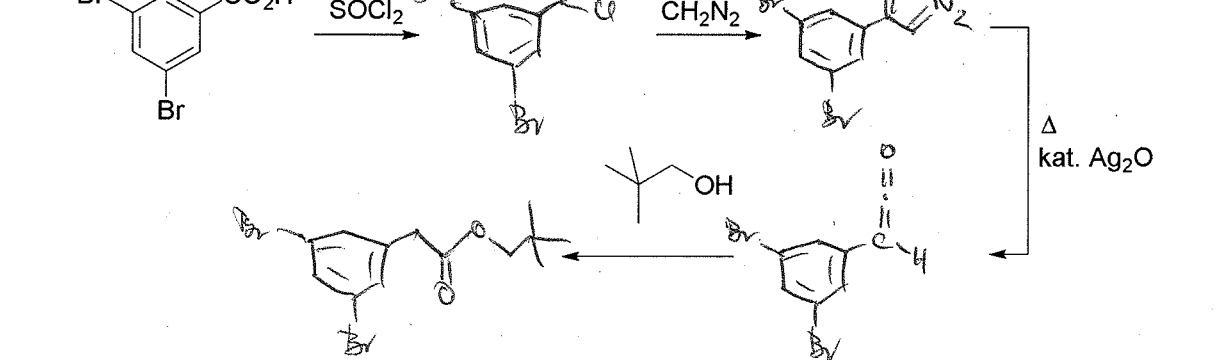
e) 4 Punkte



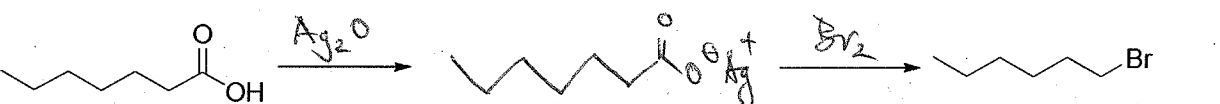
f) 2 Punkte



g) 6 Punkte



h) Ergänzen Sie die Reagenzien 4 Punkte

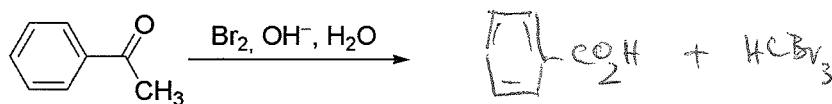


Aufgabe 8

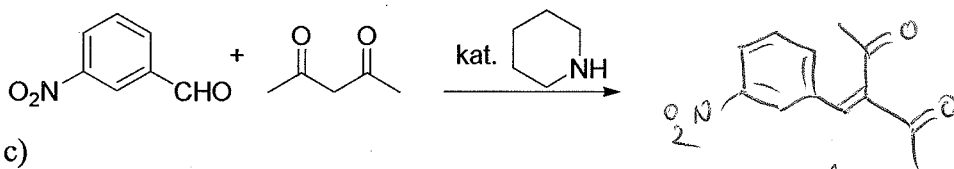
insgesamt 20 Punkte

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

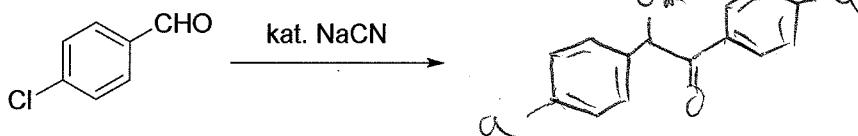
a) 2 Punkte



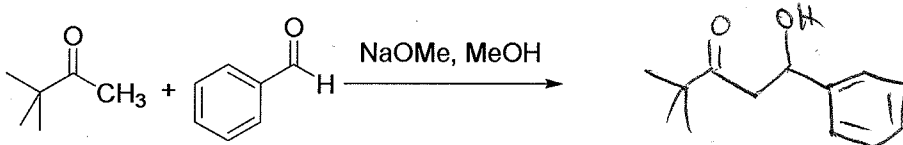
b) 2 Punkte



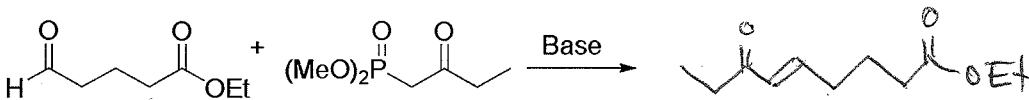
c) 2 Punkte



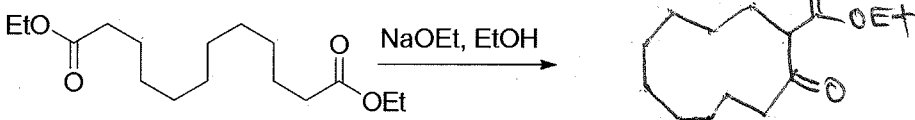
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte



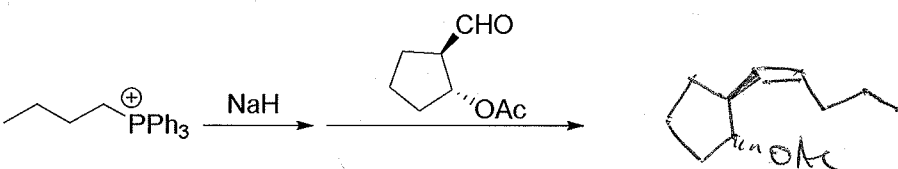
f) 2 Punkte



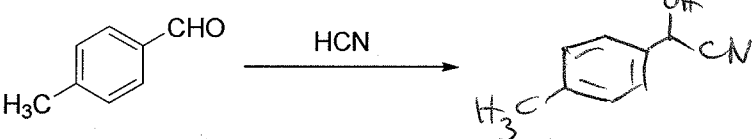
g) 2 Punkte



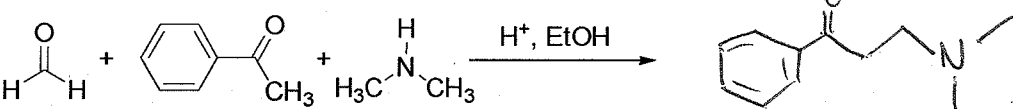
h) 2 Punkte



i) 2 Punkte



j) 2 Punkte

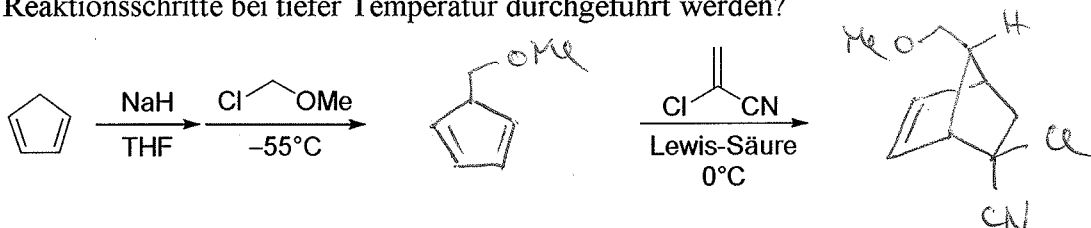


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 9

6 Punkte

Ergänzen Sie die fehlenden Produkte in der folgenden Reaktionssequenz. Warum müssen beide Reaktionsschritte bei tiefer Temperatur durchgeführt werden?



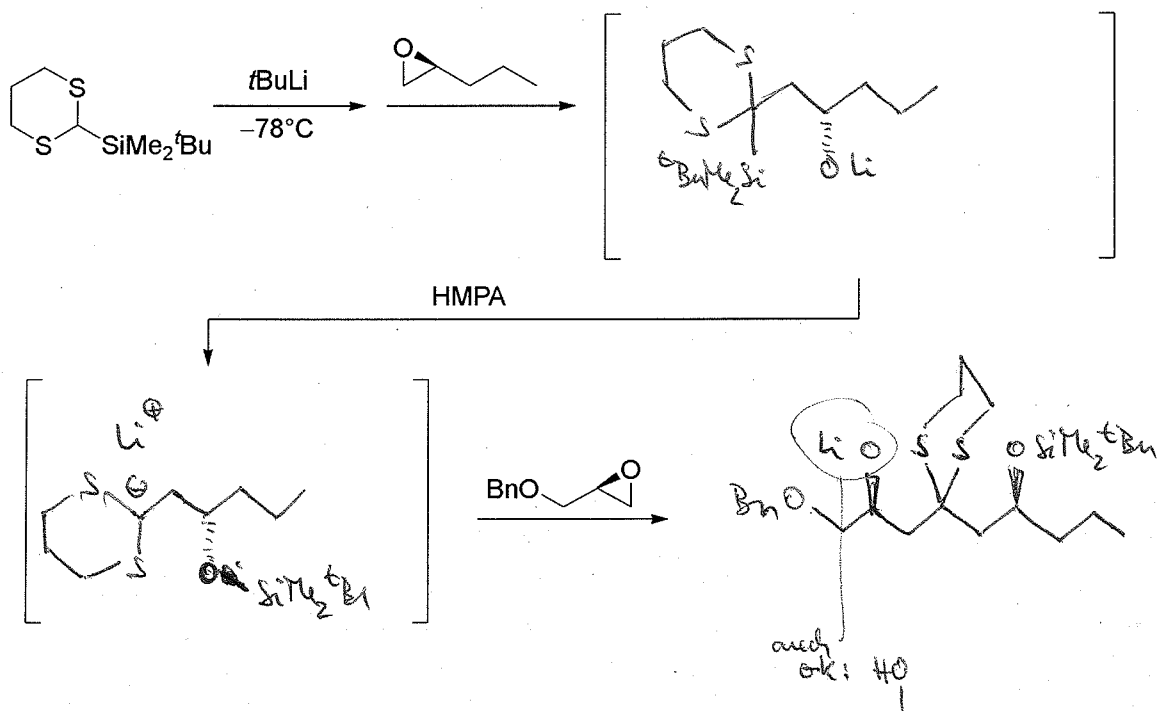
Die Reaktionen müssen bei tiefer Temperatur durchgeführt werden weil sonst das Zwischenprodukt durch eine [1,5]-sigmatrope Umlagerung isomerisiert:



Aufgabe 10

5 Punkte

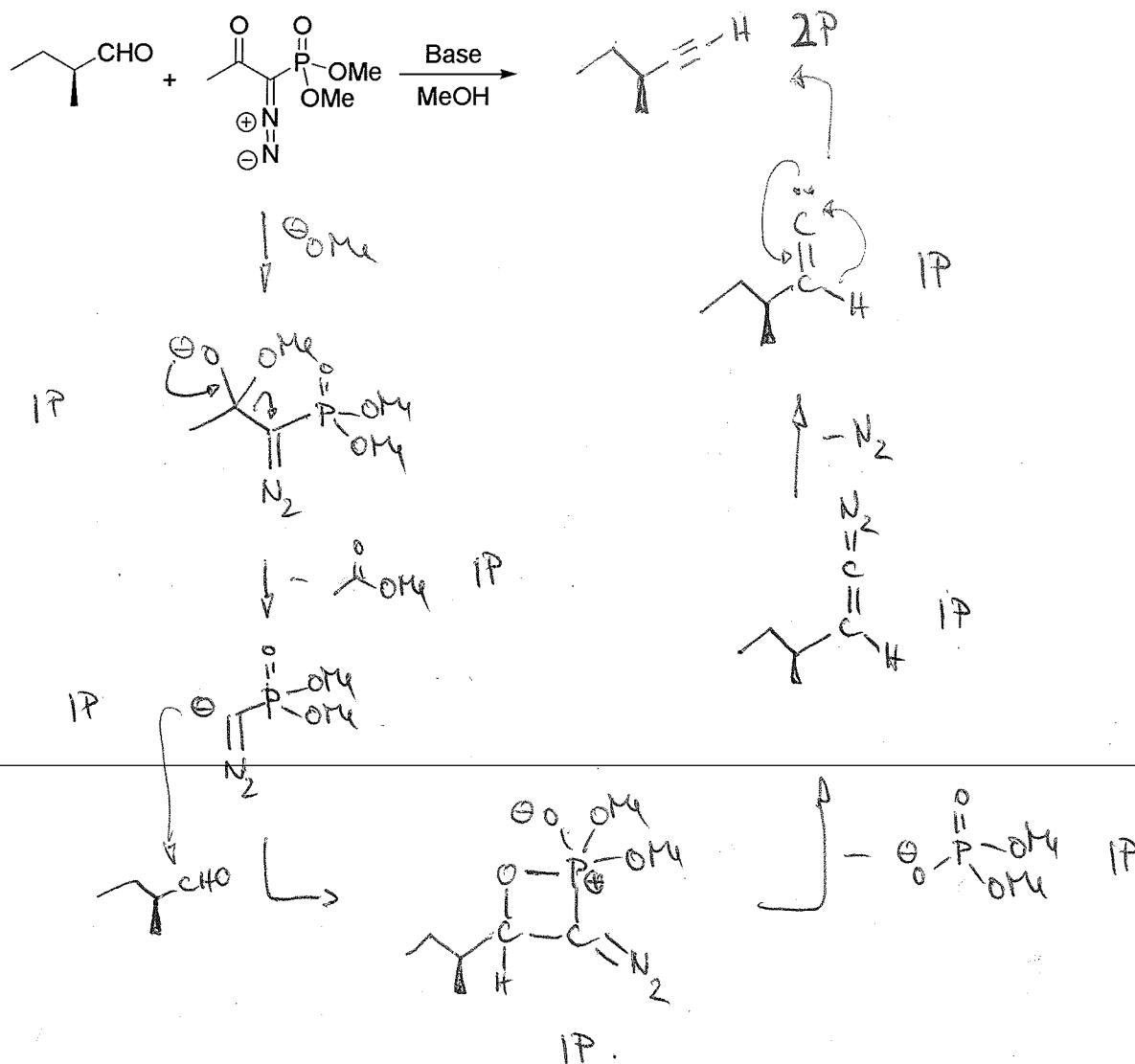
Die folgende Reaktionssequenz wird als Eintopfreaktion durchgeführt. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate und das Endprodukt. HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) ist ein Komplexbildner, der stark an Lithiumionen bindet. Beachten Sie die Stereochemie.



Aufgabe 11

9 Punkte

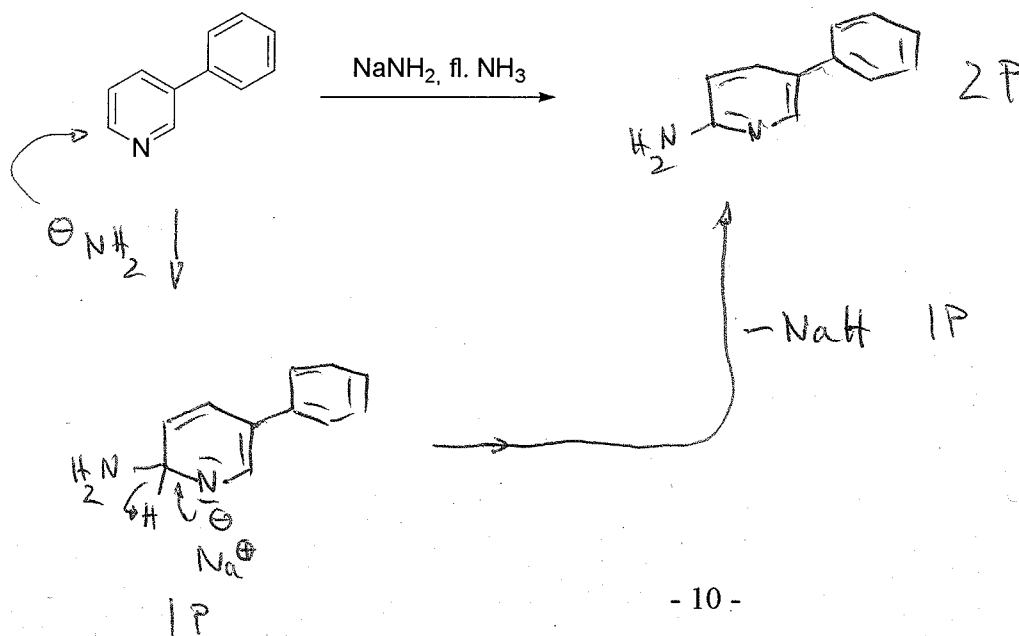
a) Ergänzen Sie das fehlende Produkt. Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion.



Aufgabe 12

4 Punkte

Geben Sie das Produkt der folgenden Umsetzung an. Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion.

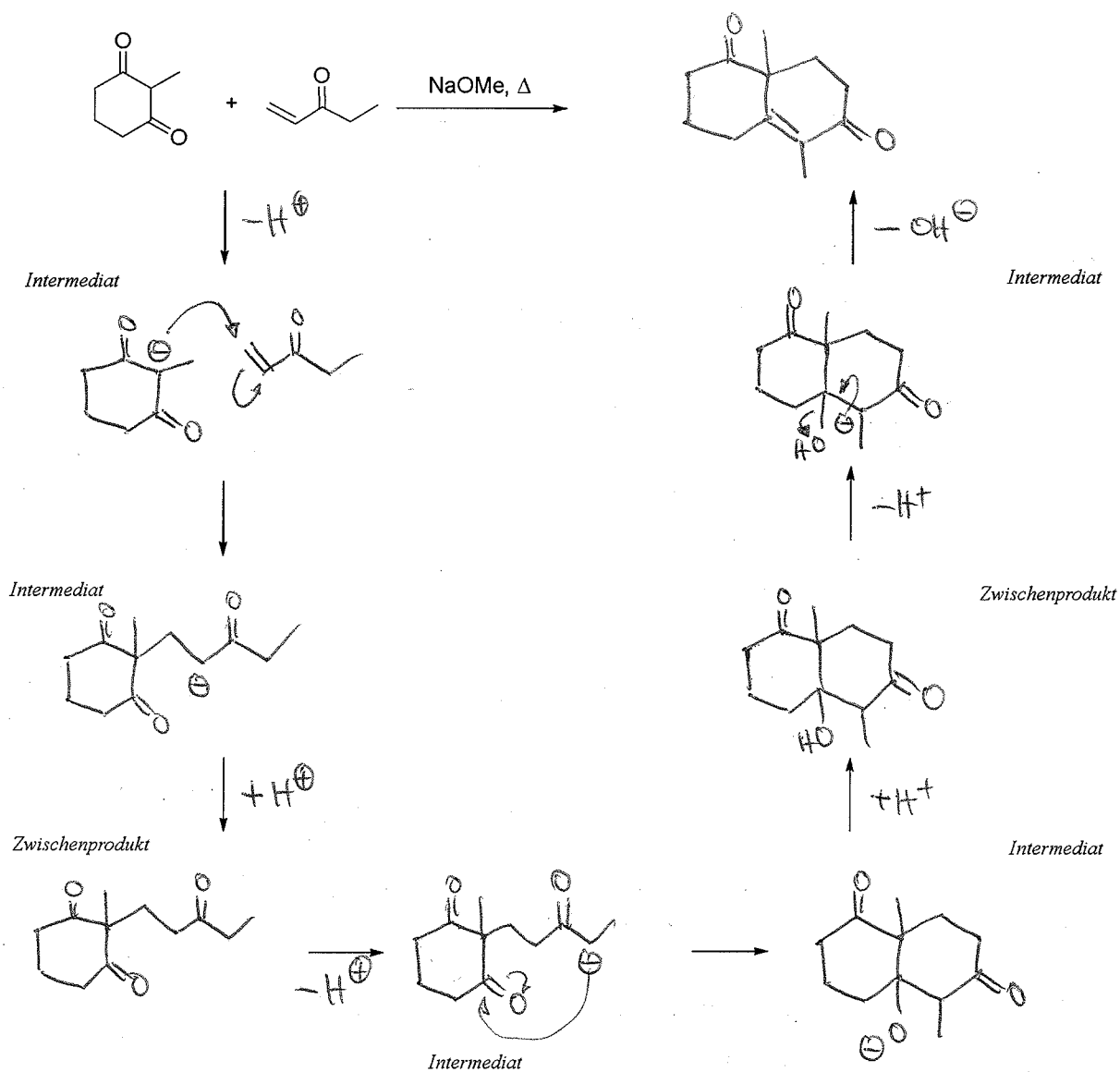


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 13

8 Punkte

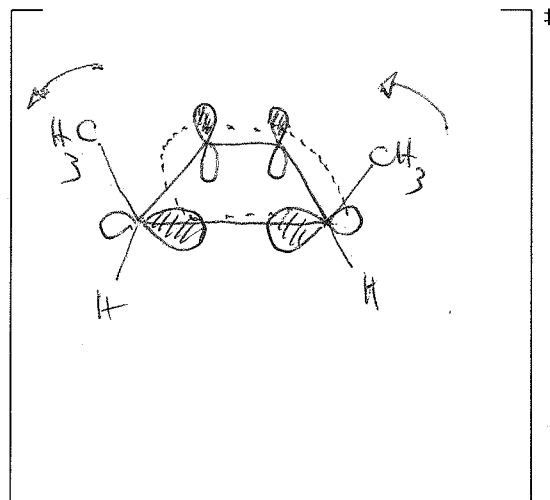
Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus (die Anzahl Intermediate bzw. Zwischenprodukte ist als Hilfestellung vorgegeben).



Aufgabe 14

7 Punkte

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

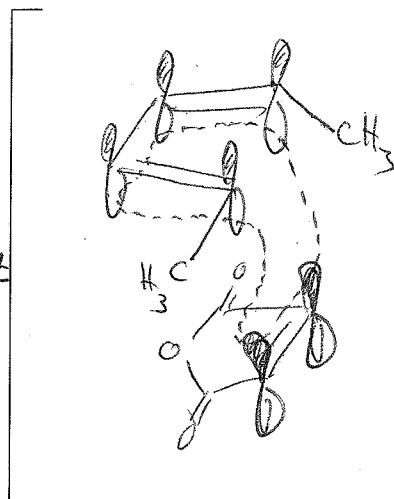


4e⁻
 Δ
 $\downarrow$
 Möbius-ÜZ
 $\hat{=}$ conrot.

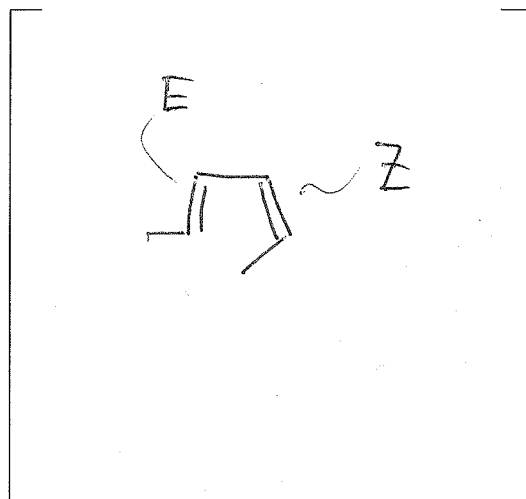
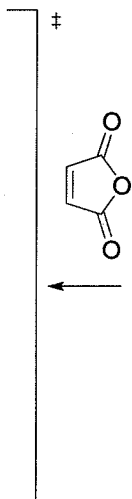
Übergangszustand 1



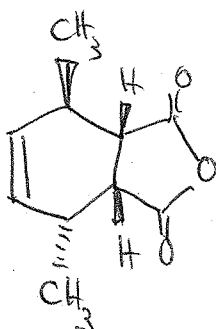
6e⁻
 Δ
 $\downarrow$
 Hückel-ÜZ



Übergangszustand 2



Intermediat

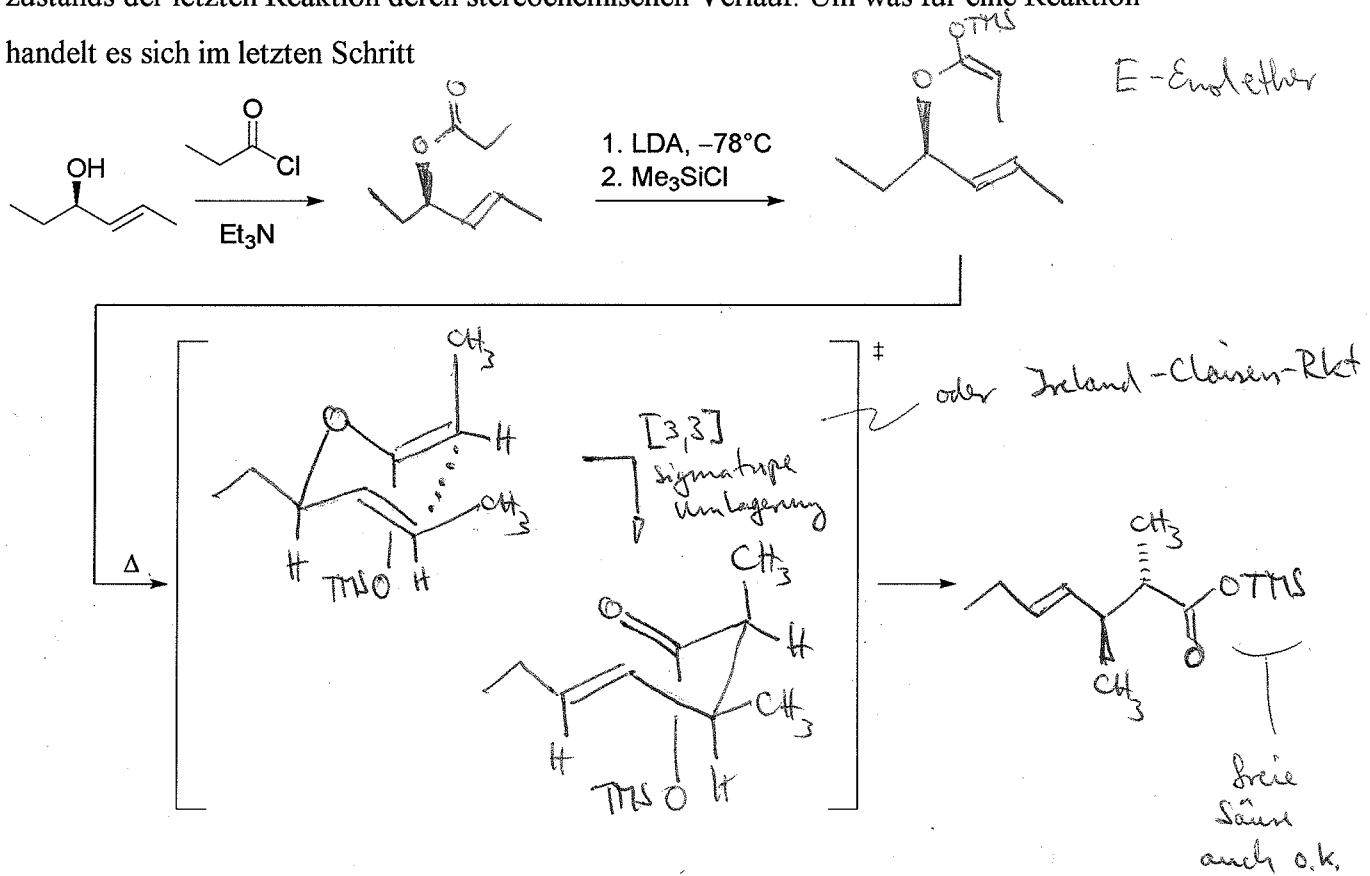


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 15

8 Punkte

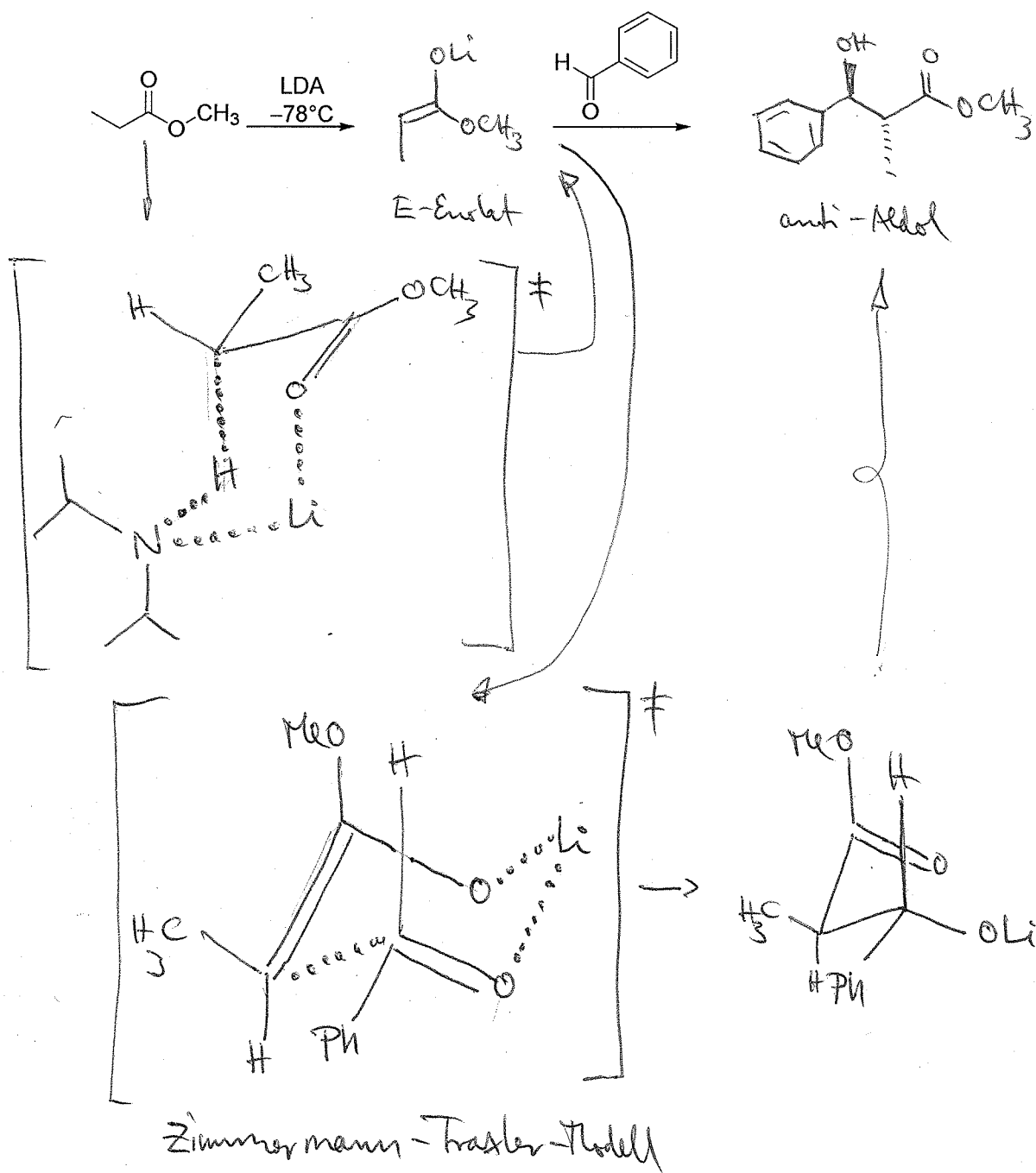
Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der letzten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Um was für eine Reaktion handelt es sich im letzten Schritt



Aufgabe 16

7 Punkte

Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie das fehlende Intermediat. Zeigen Sie durch geeignete Darstellungen der Übergangszustände der Reaktionen deren stereochemischen Verlauf. Wie heißt das für die zweite Reaktion verwendete Modell des Übergangszustands?

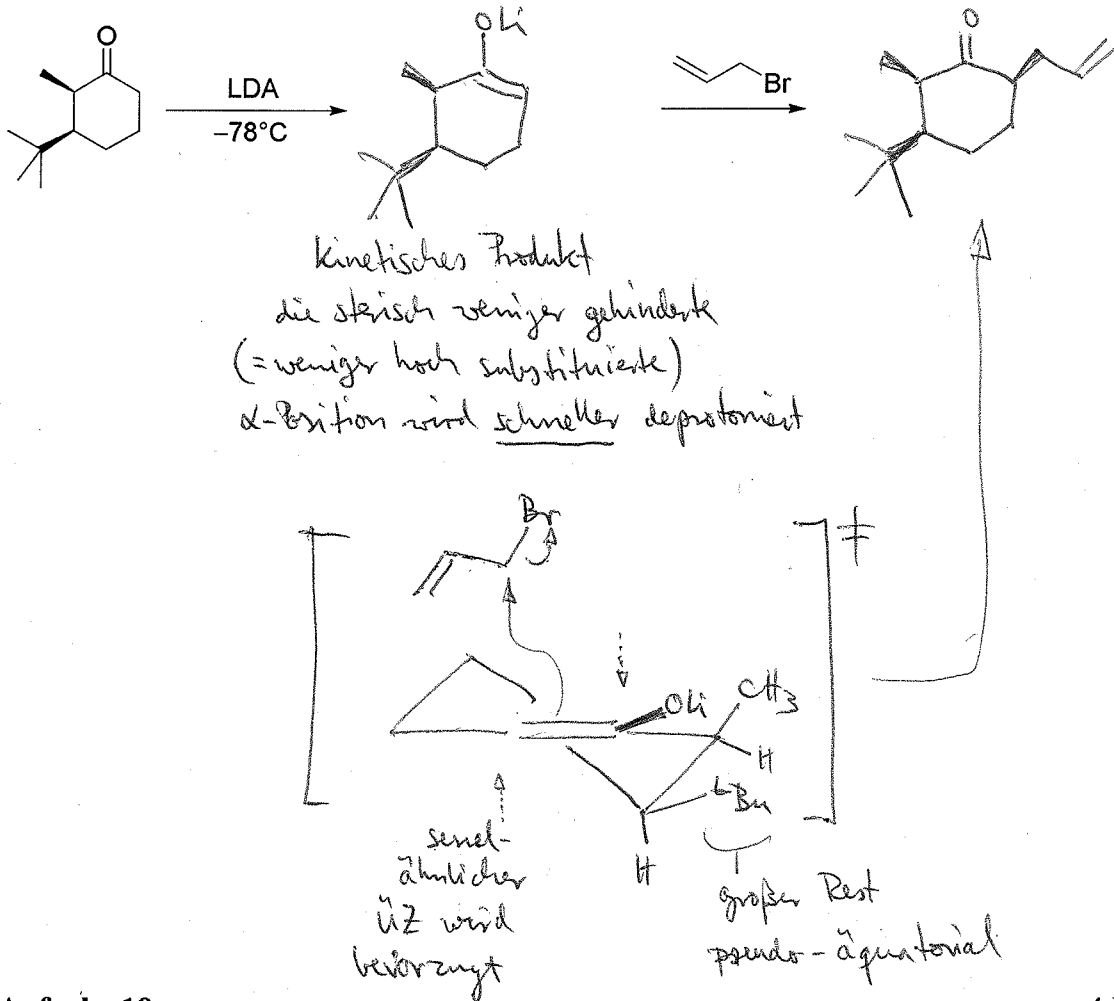


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen:

Aufgabe 17

10 Punkte

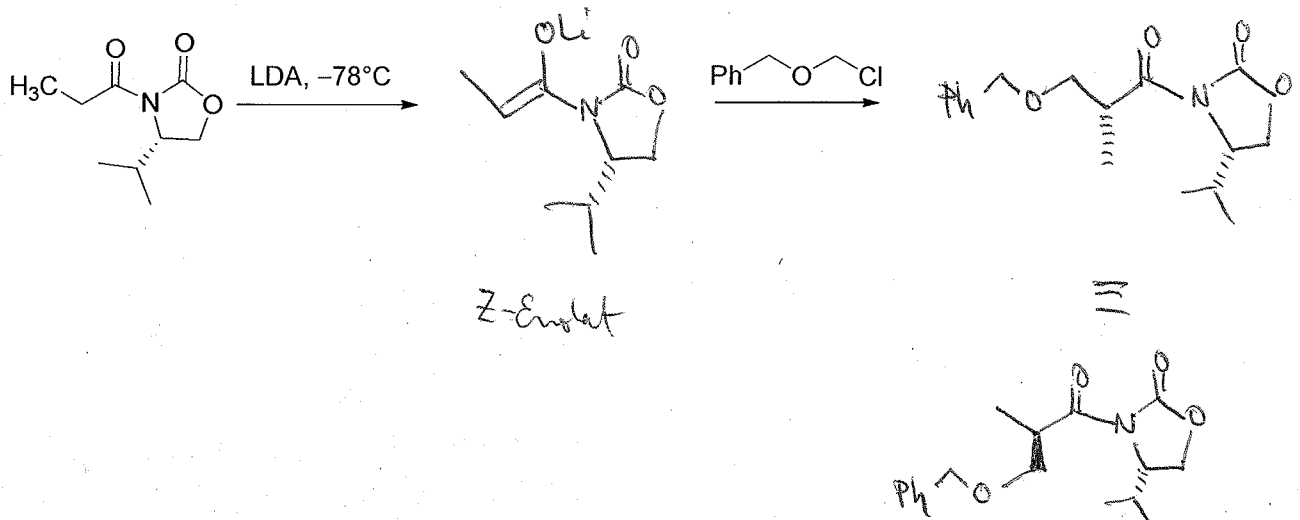
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie den *regiochemischen* Verlauf des *ersten* Reaktionsschritts kurz. Begründen Sie den *stereochemischen* Verlauf des *letzten* Reaktionsschrittes durch eine geeignete Darstellung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



Aufgabe 18

4 Punkte

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

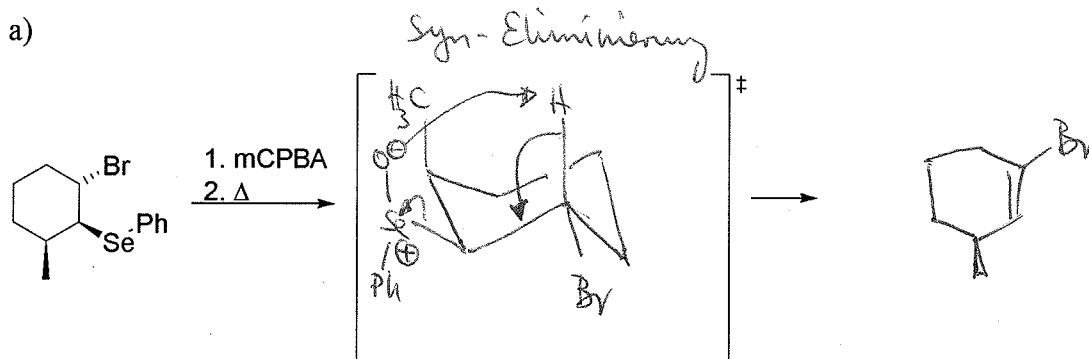


Aufgabe 19

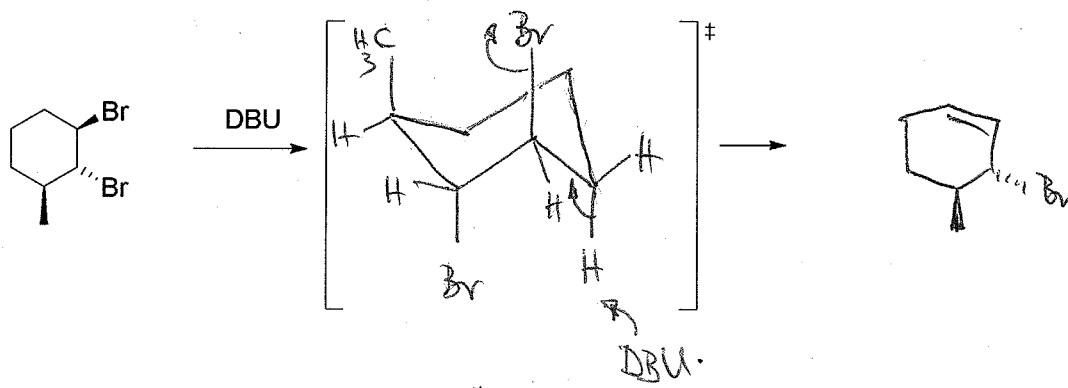
insgesamt 8 Punkte

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktionen an und begründen Sie kurz deren Verlauf mittels einer geeigneten räumlichen Darstellung der Übergangszustände.

a)



b) Hinweis: DBU ist eine nicht-nukleophile Base



nur dieses H ist
antiperiplanar zur Abgangsgruppe
(keine Reaktion aus dem anderen senelförmigen Konformer).

Aufgabe 20

4 Punkte

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

