

DECKBLATT PRÜFUNGSLEISTUNG
PERSÖNLICHE ANGABEN:

Name und Vorname:

Matrikelnummer:

- | | |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> Diplom Chemie oder Wirtschaftskemie | <input type="checkbox"/> Diplom Biochemie/Molekularbiologie |
| <input type="checkbox"/> B.Sc. Chemie oder Wirtschaftskemie | <input type="checkbox"/> B.Sc. Biochemie/Molekularbiologie |
| <input type="checkbox"/> LA Gymnasium/ Realschule | <input type="checkbox"/> Zweifach-Bachelor |
| <input type="checkbox"/> Anders: | |

ANGABEN ZUR PRÜFUNG:
Lehrveranstaltungsbezeichnung: Organische Chemie 1: Organische Synthese und Reaktionsmechanismen

Prüfungsfach: Organische Chemie

Art der Prüfungsleistung: Klausur

Prüfer: Prof. Herges

Prüftermin: 02.04.2014

Modulnummer: ☐ chem 0303 ☐ chem 0311

☐ 1. Prüfung ☐ 1. Wiederholungsprüfung ☐ 2. Wiederholungsprüfung

ERKLÄRUNG ZUR PRÜFUNGSFÄHIGKEIT: Hiermit erkläre ich gemäß §9 Abs. 6 PVO, dass ich prüfungsfähig bin:

Kiel, den Unterschrift:

NICHT MIT BLEISTIFT ODER ROTSTIFT SCHREIBEN!!
PRÜFUNGSERGEBNIS:

Zulässige Notenwerte	1	1,3	1,7	2,0	2,3	2,7	3,0	3,3	3,7	4,0	5,0
Punkte	≥ 91,5	86,5-91	82,5-86	78,5-82	74,5-78	70,5-74	66,5-70	62,5-66	58,5-62	50-58	< 50
Aufgabe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Σ
Punkte	12,5	7	7,5	8	11	16	11	8	11	11	103
erreicht											

Note:

Unterschrift Prüfer/in (eventuell Zweitkorrektor/in bei Wiederholungspr.)

Kiel, den Prüfer/in:

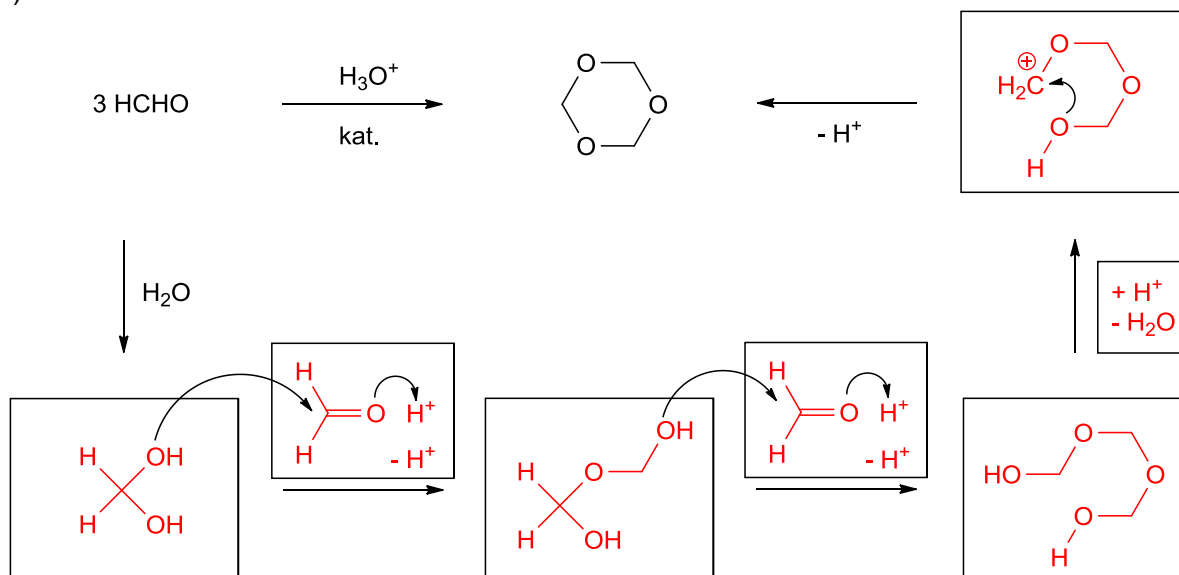
Kiel, den Zweitprüfer/in:

Gegen die Benotung kann bis zu einem Monat nach Bekanntgabe schriftlich oder zur Niederschrift bei dem zuständigen Prüfungsausschuss Widerspruch eingelegt werden. Erfolgt dieser nicht, wird die Benotung unwiderruflich anerkannt. Innerhalb eines Jahres kann auf Antrag in die schriftliche Prüfungsarbeit Einsicht genommen werden. Die Einsichtnahme der Klausuren im Anschluss an den Prüfungszeitraum erfolgt entsprechend den Regelungen des Faches.

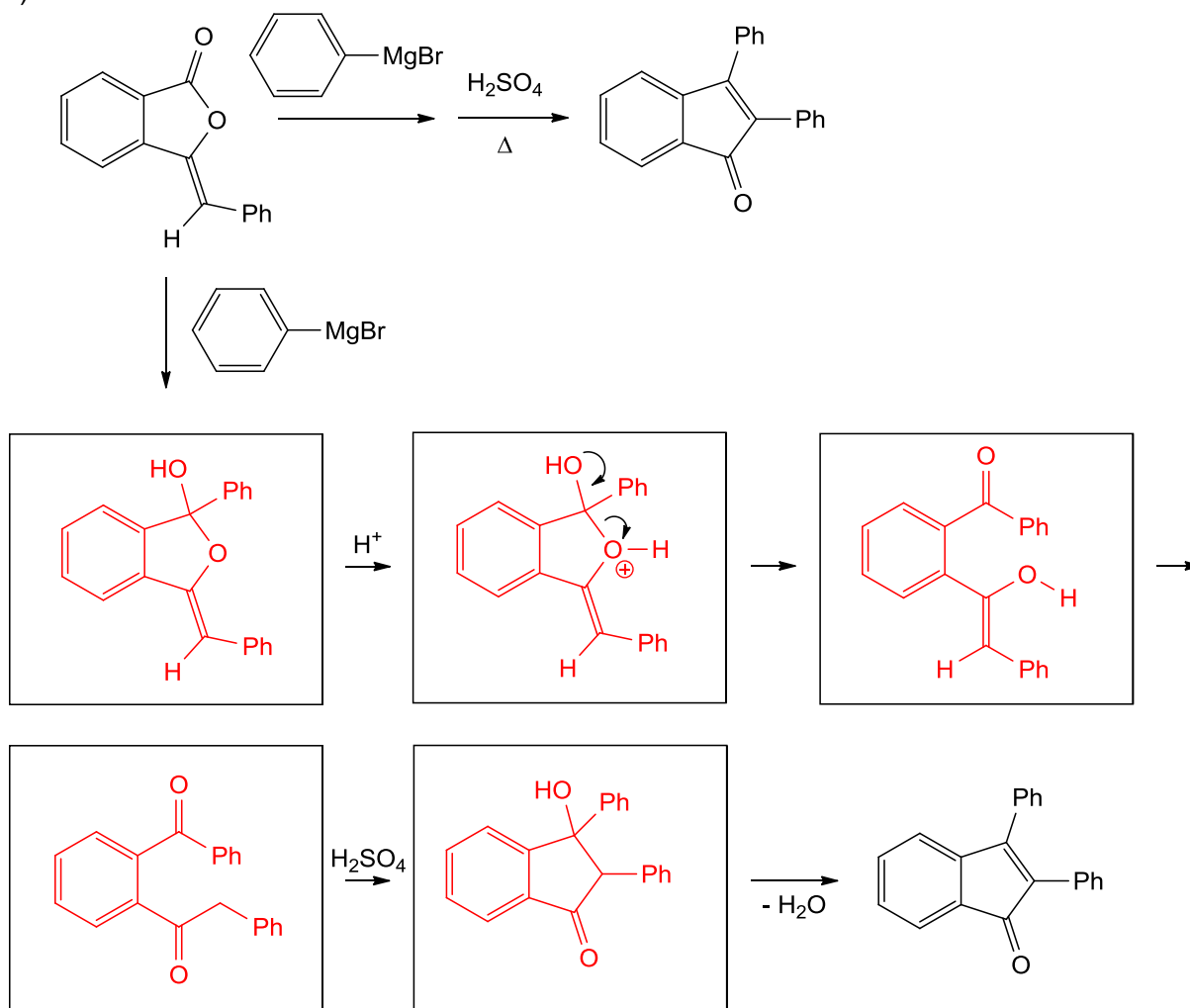
1. Aufgabe

Schreiben Sie die Mechanismen für die folgenden Reaktionen auf:

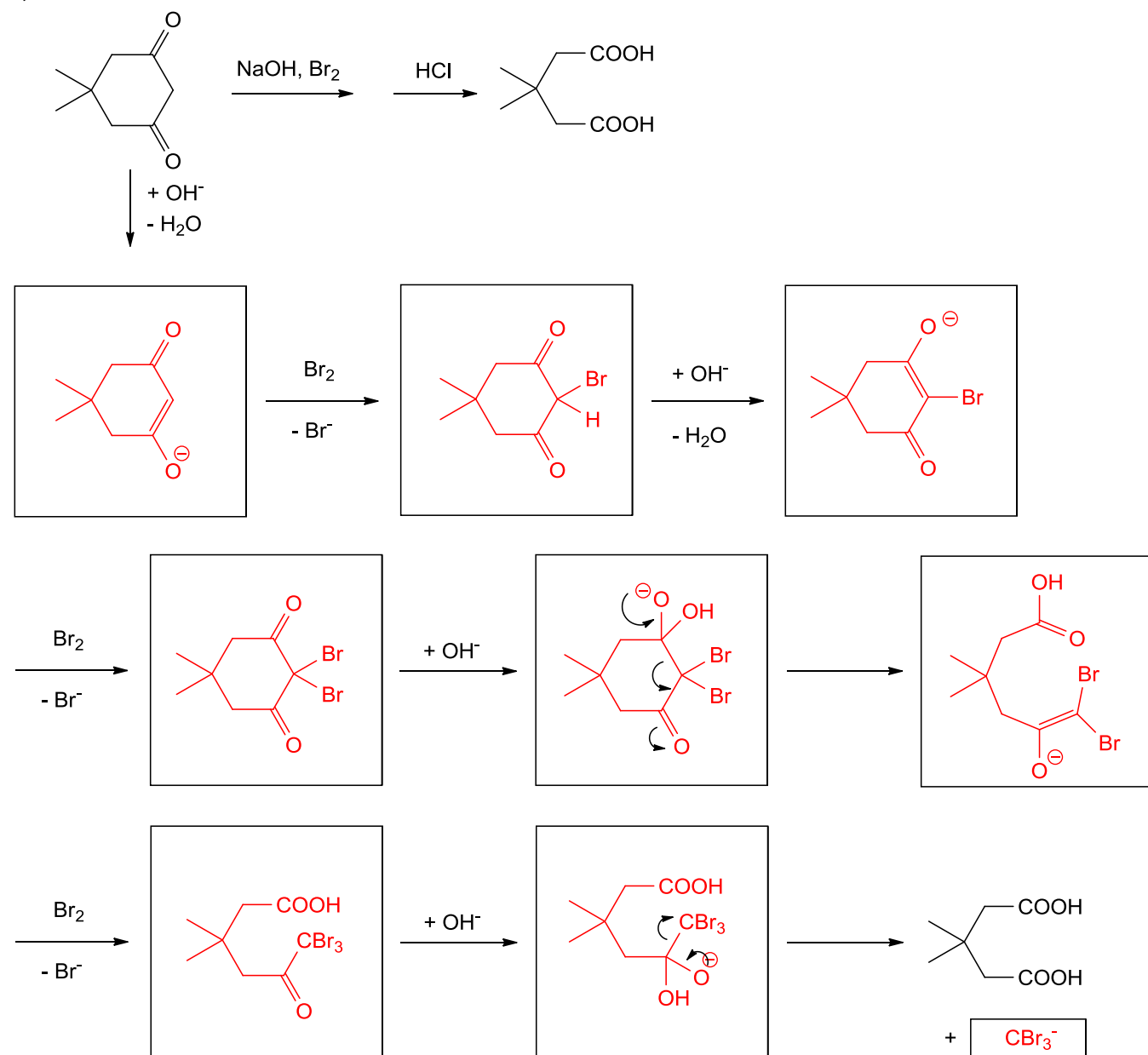
a)



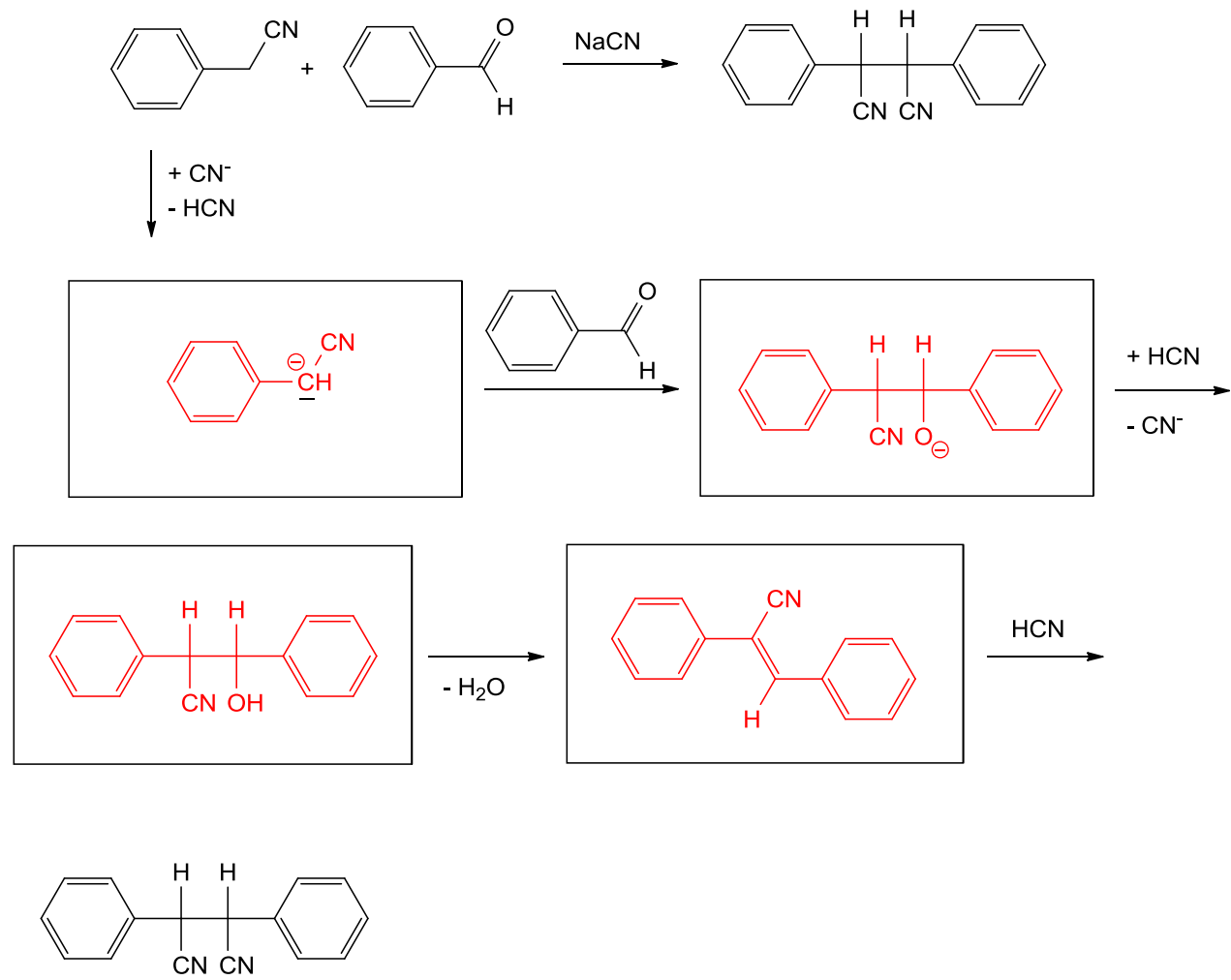
b)



c)



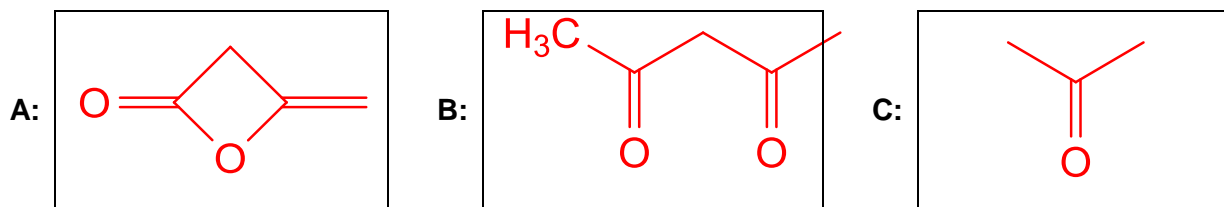
d)



/ 12.5 Punkte

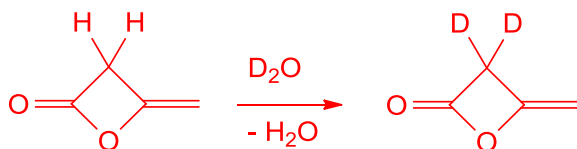
2. Aufgabe

Das Lacton **A** mit der Summenformel $C_4H_4O_2$ reagiert in D_2O schnell zu $C_4H_2O_2D_2$. Mit Methanol reagiert **A** langsam zu **B** ($C_5H_8O_3$). **B** reagiert mit heißer HCl unter Abspaltung von CO_2 zu Verbindung **C** (C_3H_6O). Alle drei Verbindungen **A**, **B** und **C** gehen die Haloform-Reaktion ein. Schreiben Sie die Strukturen von **A**, **B** und **C**, sowie Reaktionen $A (C_4H_4O_2) \rightarrow C_4H_2OD_2$, $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow C$.

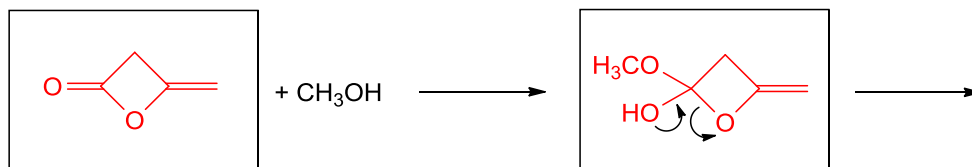


- a) Wieso tauscht **A** in (überschüssigem) D_2O zwei Protonen gegen Deuterium aus? ($C_4H_4O_2 \rightarrow C_4H_2O_2D_2$)

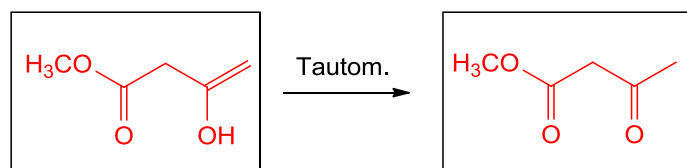
α -H Atome zum Carbonyl sind acide



b)

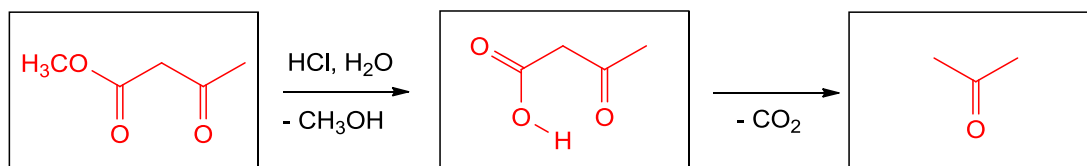


A



B

c)



B

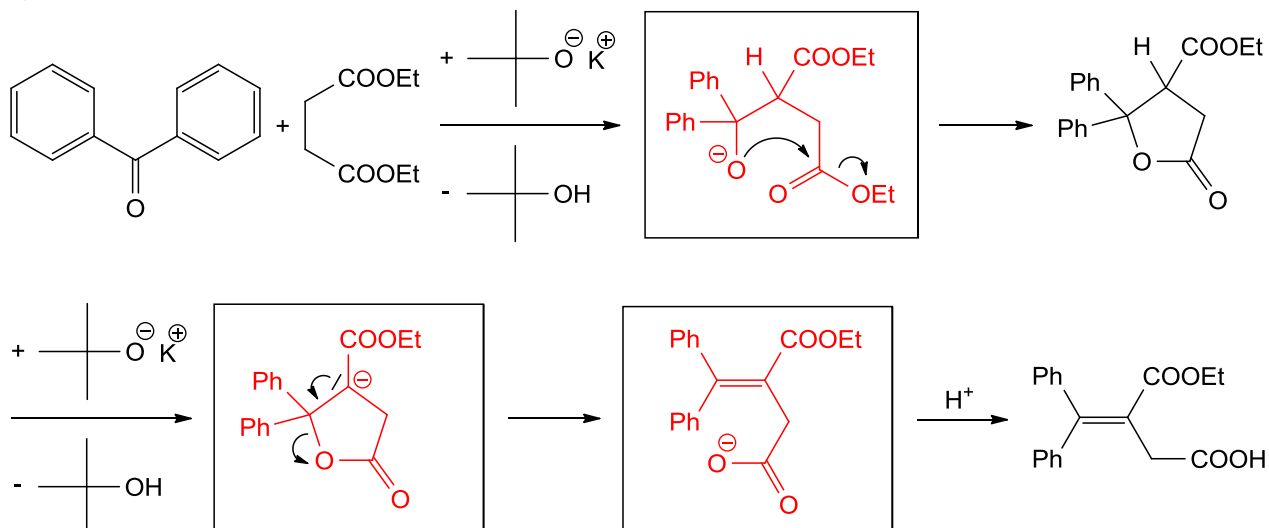
C

/ 7 Punkte

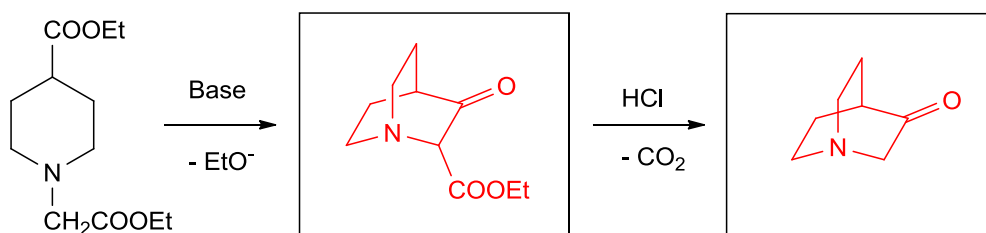
3. Aufgabe

Welche Produkte (und Zwischenprodukte) erwarten Sie bei den folgenden Reaktionen?

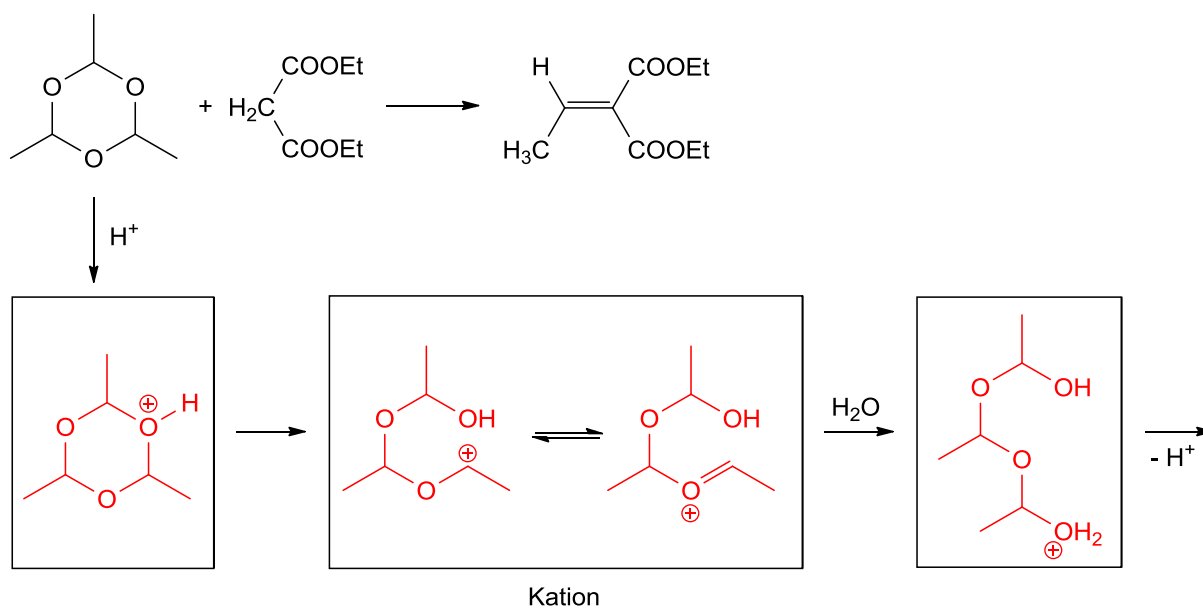
a)

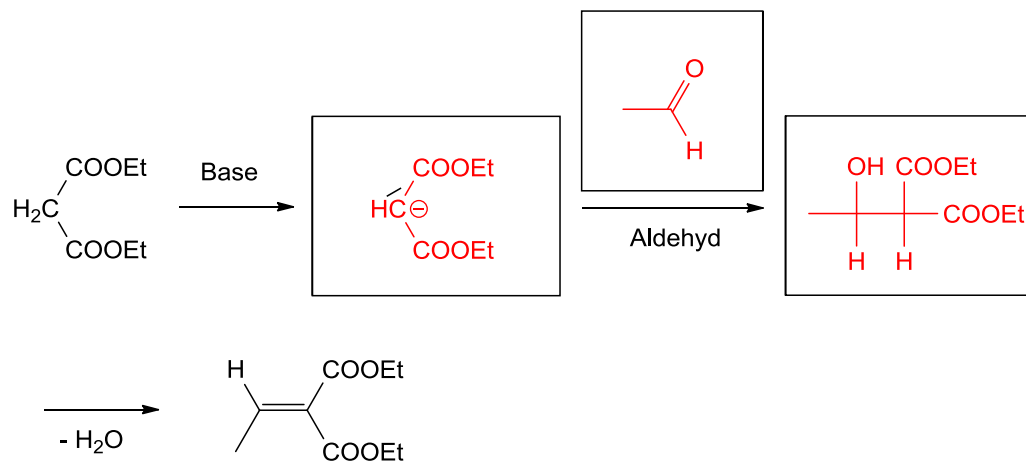
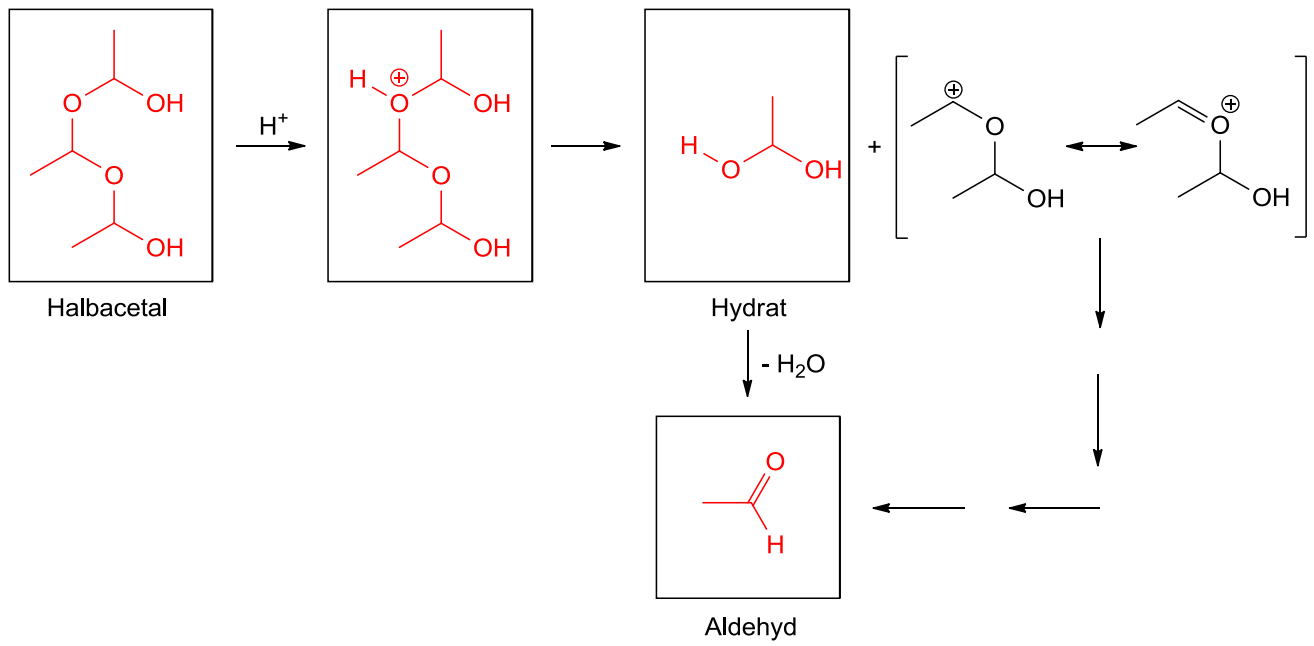


b)



c)

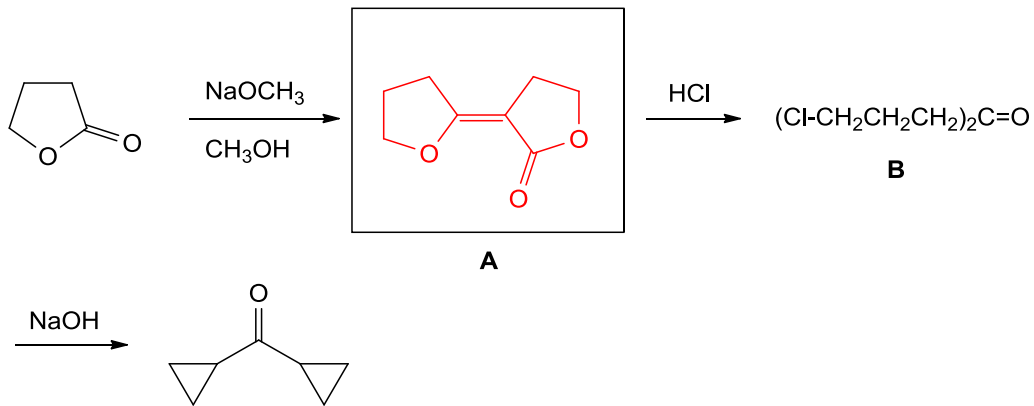




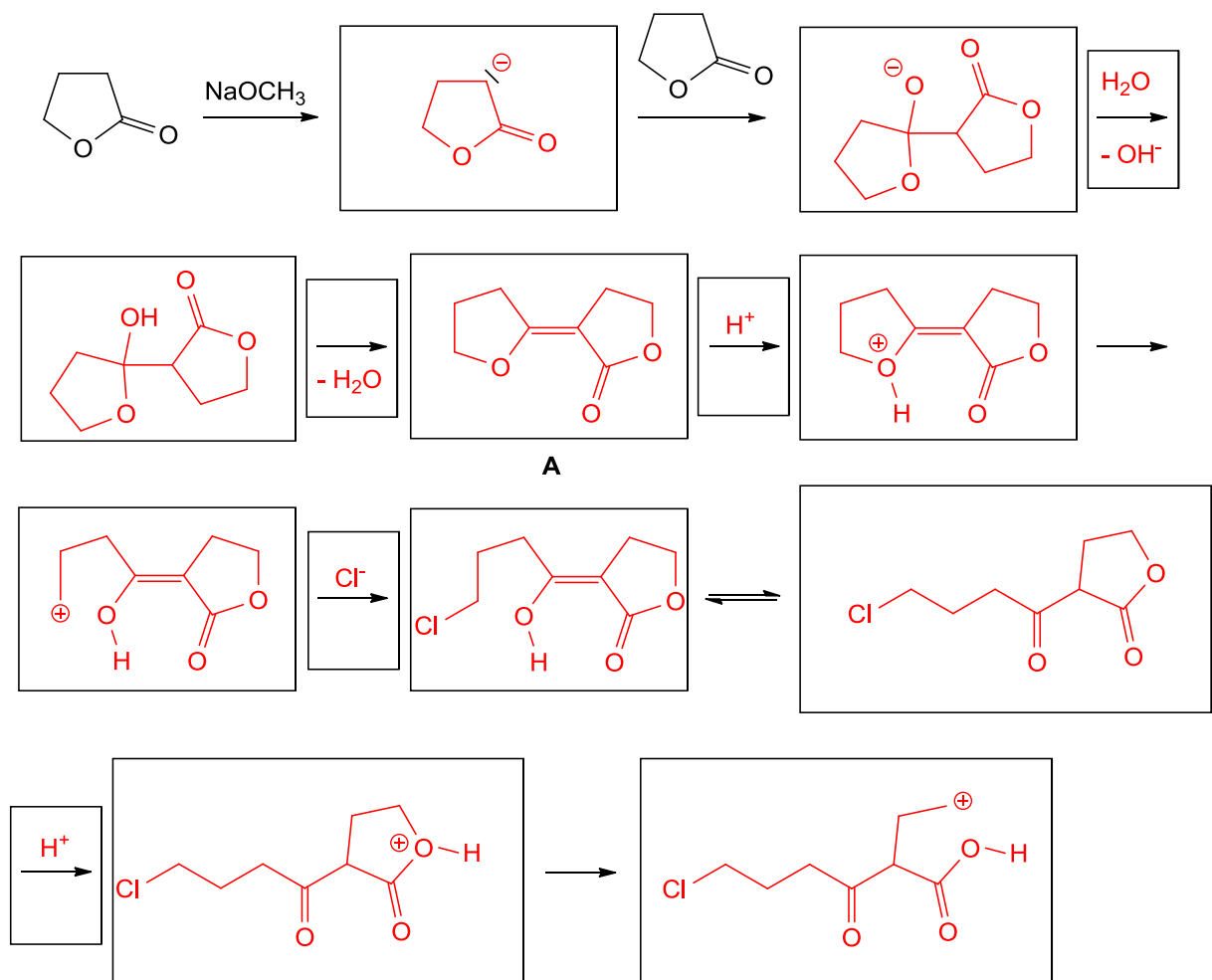
/ 7.5 Punkte

4. Aufgabe

Butyrolacton wird mit Natriummethanolat in Methanol behandelt. Das entstandene Produkt (Aldol-Kond.) wird mit konz. HCl erhitzt. Es entsteht 1,7-Dichlor-heptan-4-on, welches beim Umsetzen mit Natronlauge Dicyclopropyl-Keton liefert.

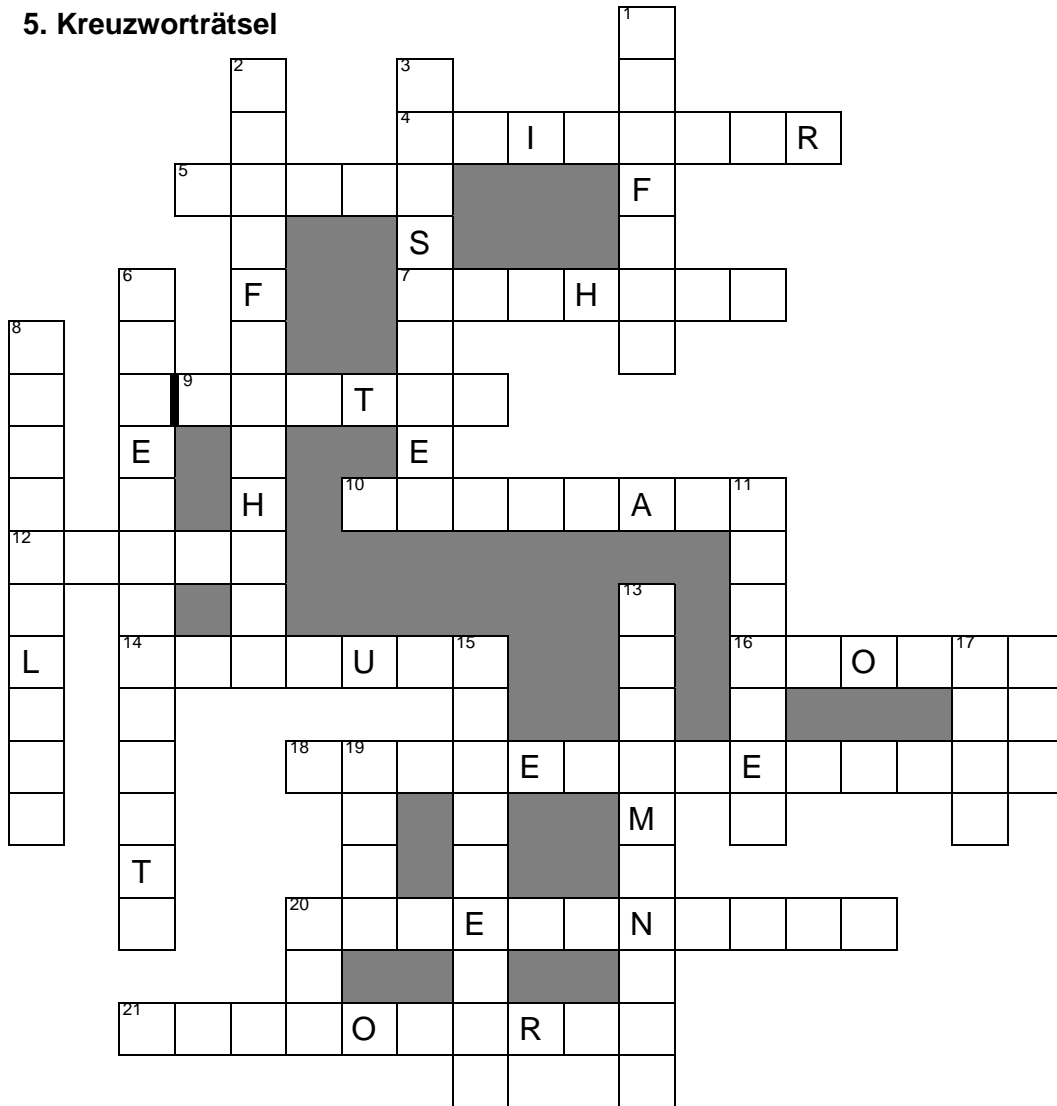


Schreiben Sie den Mechanismus und die Zwischenstufen auf.





5. Kreuzworträtsel

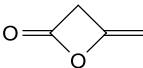


Waagerecht:

- 4 setzt eine chem. Reaktion in Gang, Bsp. DBPO **Initiator**
- 5 Reaktion zu α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen **Aldol**
- 7 Addition an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen **Michael**
- 9 Olefine aus Phosphonium-Yliden und Carbonylverbindungen **Wittig**
- 10 Metallorganische Namensreaktion **Grignard**
- 12 Namensreaktion zur Oxidation von Alkoholen **Swern**
- 14 Umlagerung, 1890 von einem Professor in Kiel entdeckt und nach ihm benannt **Curtius**
- 16 cyclischer Ether, Dreiring **Epoxid**
- 18 nucleophile Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts über Carbenium-Ionen **Wagner Meerwein**

- 20 Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit besonders CH-aciden Verbindungen **Knoevenagel**
- 21 Besondere Form der Isomerie **Tautomerie**

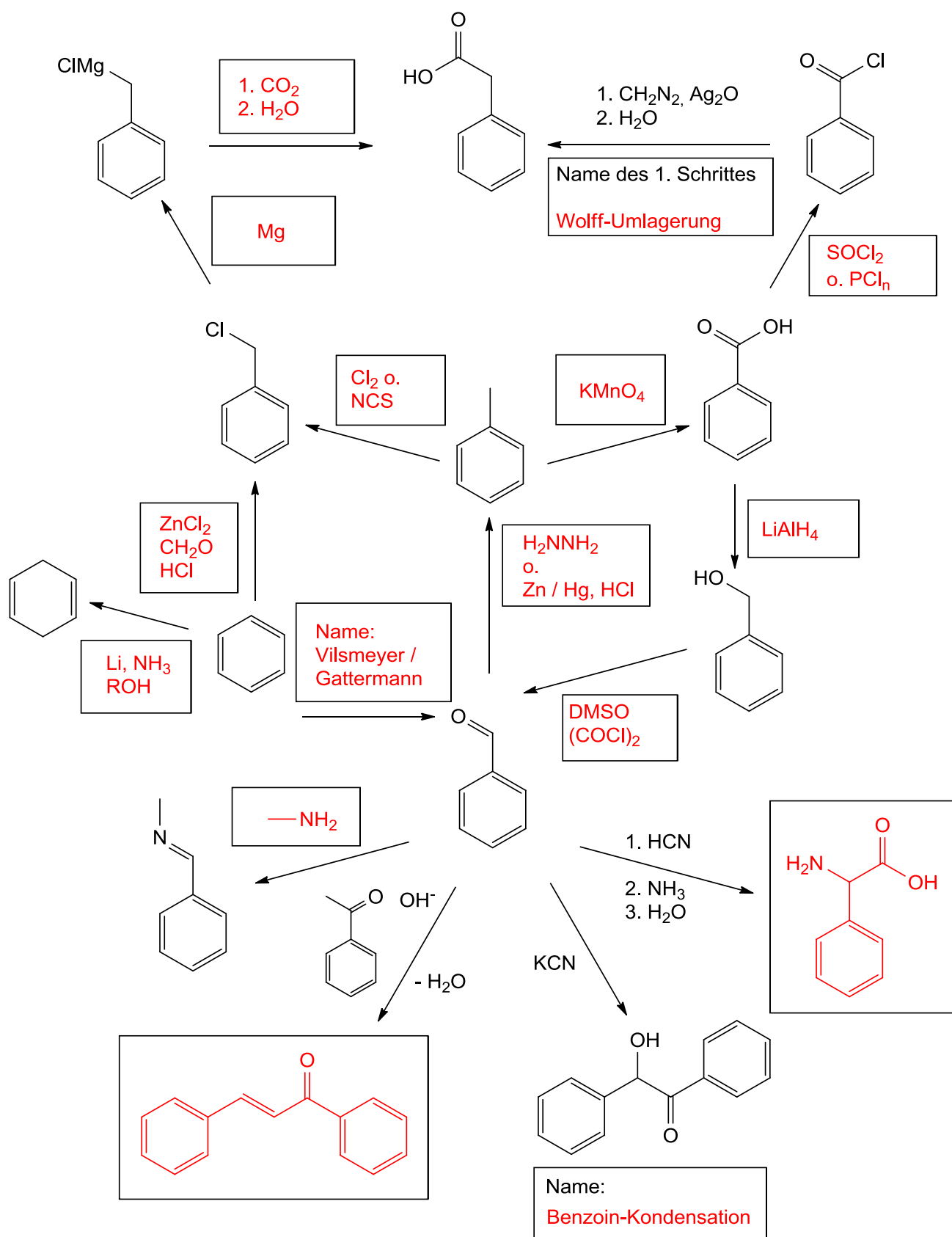
Senkrecht:

- 1 gute Abgangsgruppe **Triflat**
- 2 Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu den entspr. Kohlenwasserstoffen **Wolff Kishner**
- 3 Formylierung von Aromaten **Vilsmeier**
- 6 Namensreaktion zur Acylierung oder Alkylierung eines Aromaten **Friedel Crafts**
- 18 Namensreaktion: [4+2] **Diels Alder**
- 11  **Diketen**
- 13 Reduktion mit amalgamiertem Zink und Chlorwasserstoff **Clemmensen**

- 15 Überführung von Diazoniumsalzen in Arylhalogenide **Sandmeyer**
- 17 werden aus primären Aminen und Aldehyden oder Ketonen gebildet **Imin**
- 19 Radikalstarter **AIBN**
- 20 senkt die E_A einer Reaktion, Abkürzung **Kat**

/ 11 Punkte

6. Aufgabe



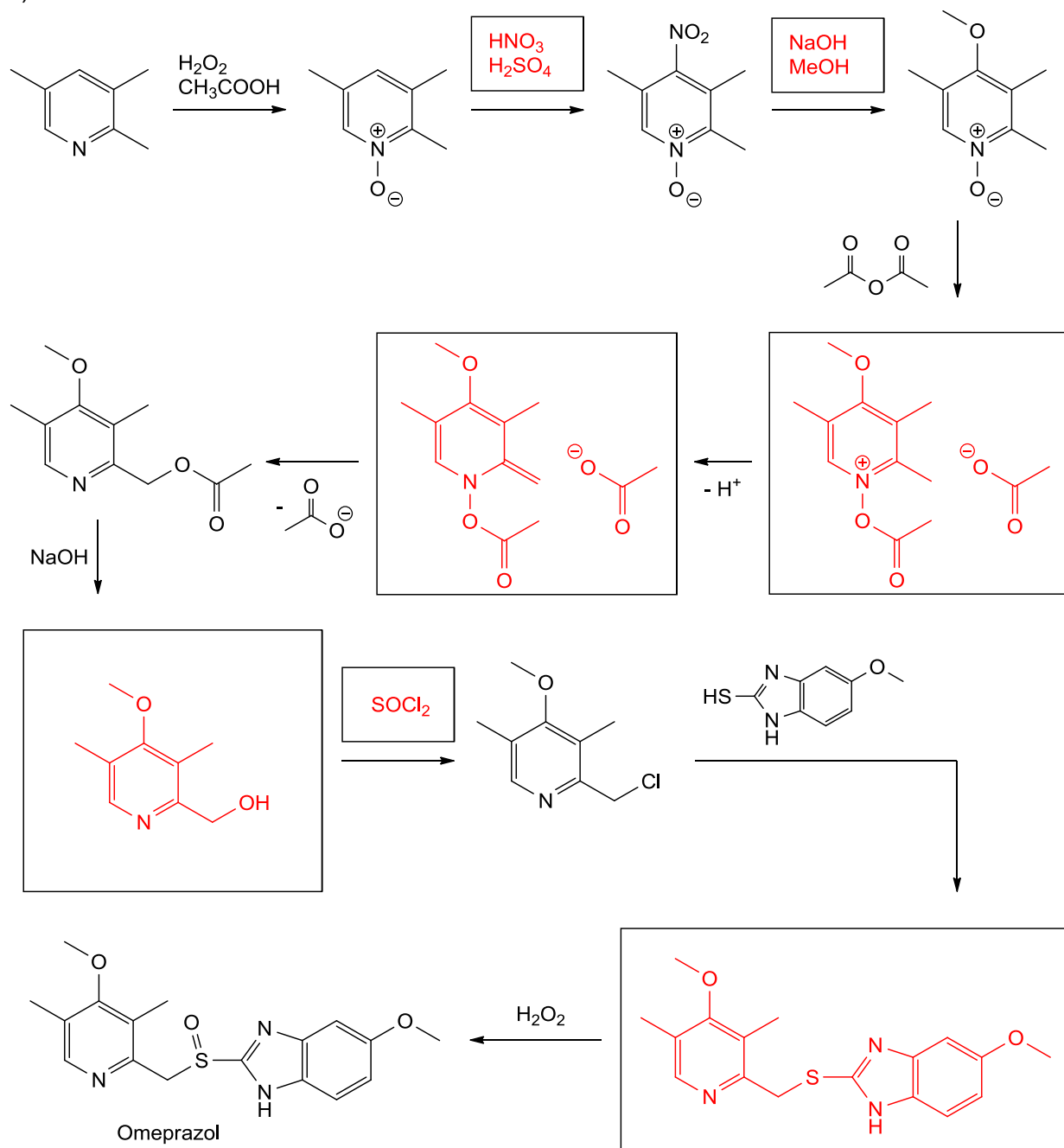
/ 16 Punkte

7. Aufgabe

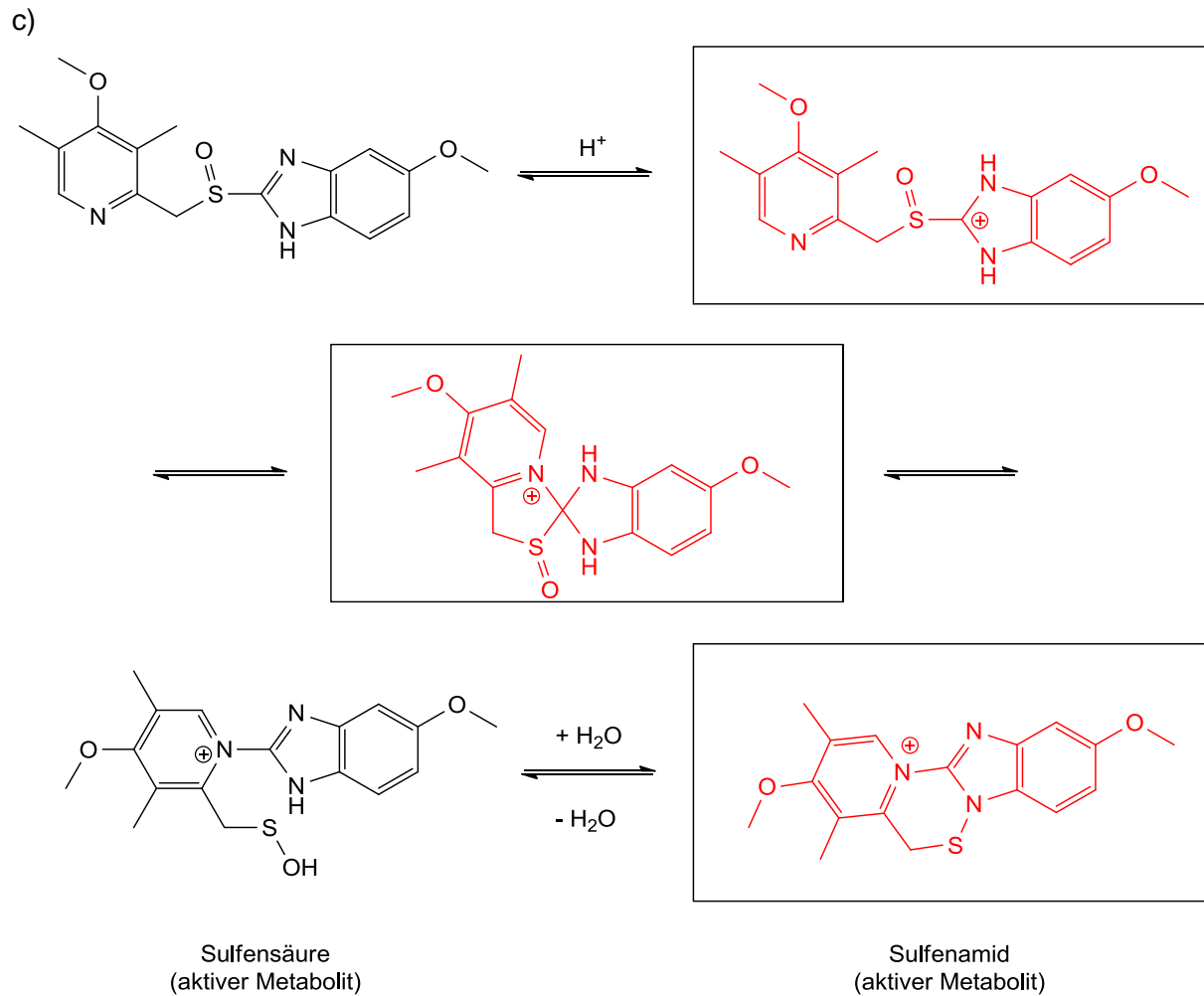
Der Arzneistoff Omeprazol aus der Gruppe der Protonenpumpenhemmer wird zur Behandlung von Magen- und Zwölffingerdarmgeschwüren sowie bei Sodbrennen eingesetzt. Es handelt sich bei Omeprazol um ein Prodrug, das erst an seinem Wirkungsort in den eigentlich aktiven Metaboliten umgewandelt wird, der die Protonen-Kalium-ATPase (die „Protonenpumpe“) in diesen Zellen irreversibel hemmt. Es kommt zu einer Verminderung der Säureproduktion im Magen und der pH-Wert des Magensafts steigt an.

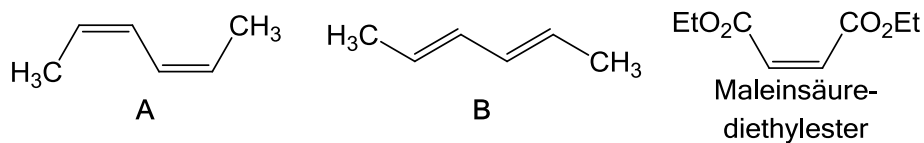
Vervollständigen Sie die Syntheseroute und Aktivieren Sie das Prodrug Omeprazol.

a)

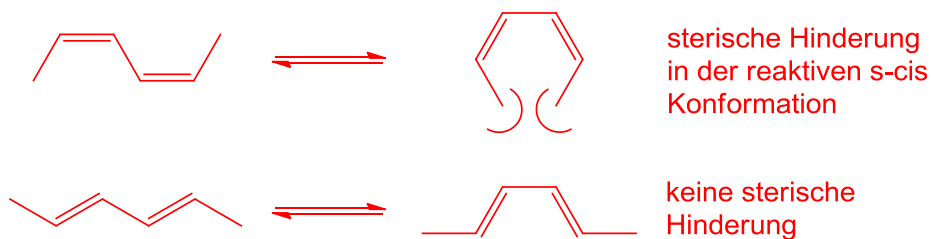


b) Aus welchem Grund wurde im ersten Schritt Pyridin-*N*-Oxid gebildet?

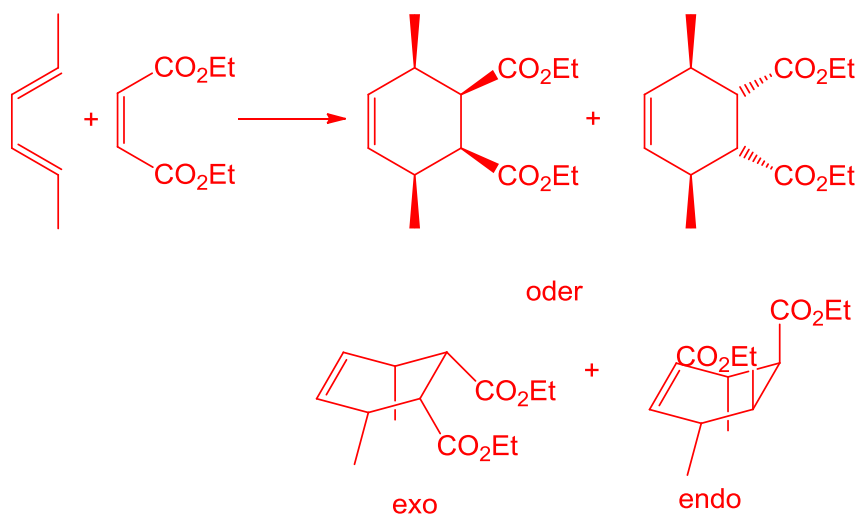




B reagiert schneller.



Welche Produkte entstehen aus dem *trans*-Dien (**B**) mit Maleinsäurediethylester?



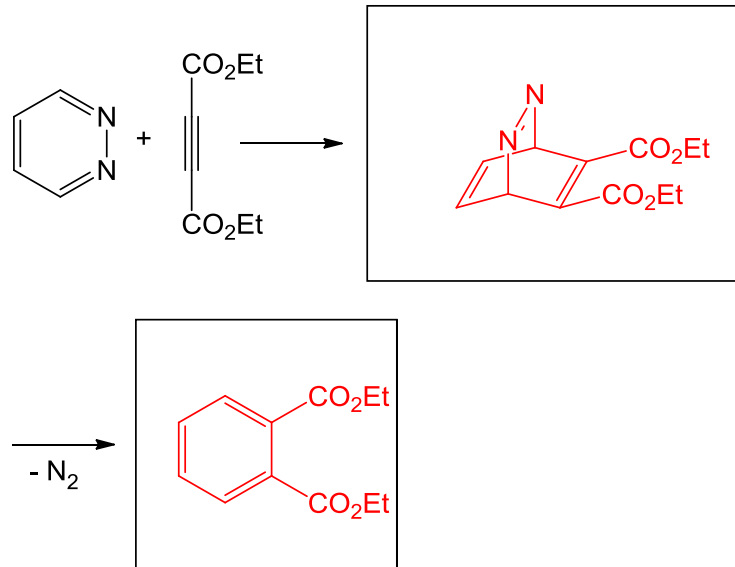
Mit welchem Präfix im Namen unterscheidet man die beiden Produkte?

s.o. endo/exo

b) Die Diels-Alder Reaktion von Pyridazinen mit elektronenarmen Acetylenen liefert Benzolderivate.

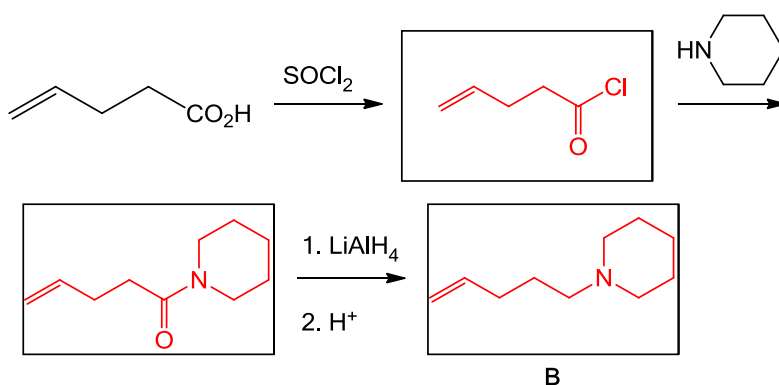
Wie sieht die Zwischenstufe aus und wie heißt die Reaktion, die zum Produkt führt?

retro-Diels-Alder oder Cycloreversion

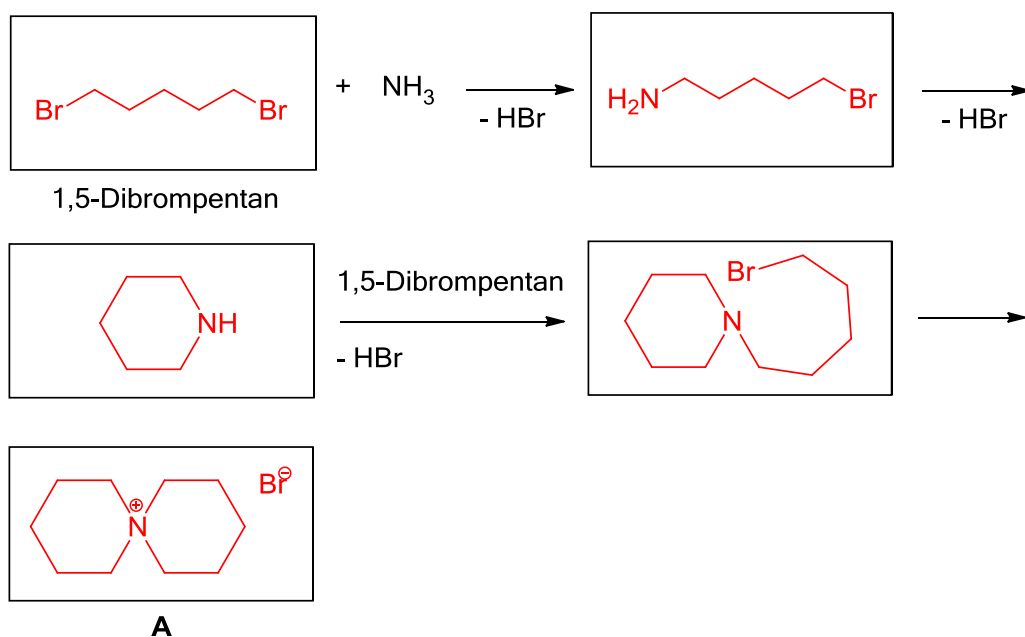


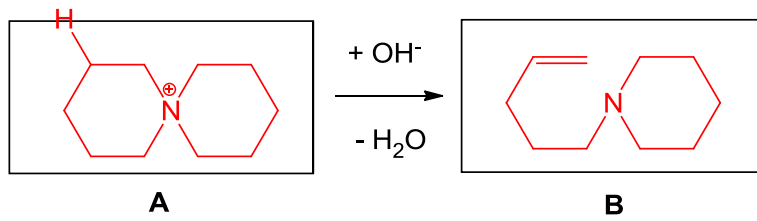
9. Wenn man 1,5-Dibrompentan mit Ammoniak umsetzt, isoliert man außer einigen Nebenprodukten eine wasserlösliche Verbindung **A**, die mit wässriger AgNO_3 einen Niederschlag von AgBr bildet. Verbindung **A** ist beständig gegen verdünnte Basen, aber mit konzentrierter NaOH entsteht eine neue Verbindung **B** mit der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$. Gibt man Verbindung **B** zu einer (braunen) Lösung von Brom in CCl_4 , so entfärbt sich diese.

Verbindung **B** ist identisch mit dem Produkt, welches man nach folgender Reaktionssequenz erhält:



Wie sind Verbindung **A** und **B** entstanden? Schreiben Sie den Mechanismus auf:





Erklären Sie die Reaktivität von **A** mit AgNO_3 und die von **B** mit Brom.
Wie ist der Name der Reaktion von $\text{A} \rightarrow \text{B}$?

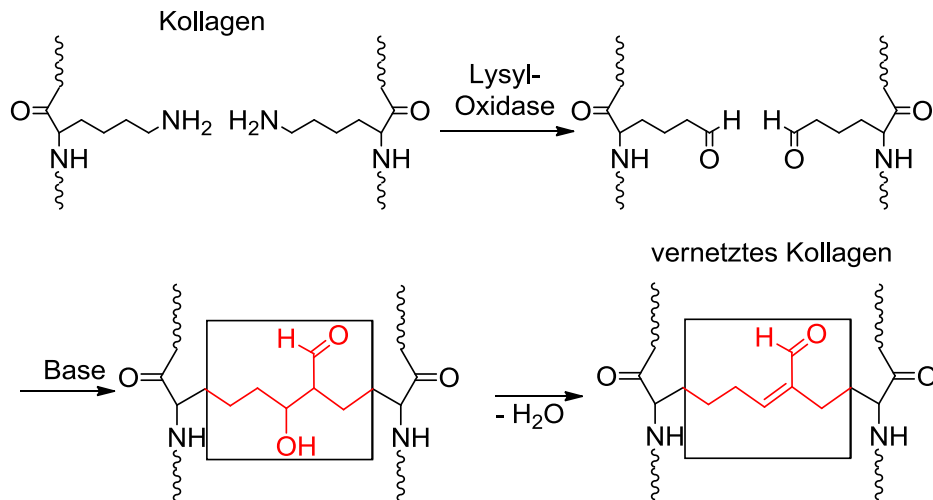
Hofmann-Eliminierung

A: Br^- Gegenion reagiert mit AgNO_3 zu $\text{AgBr} \downarrow$

B: Olefin reagiert mit Brom zum Dibromid

10. Kollagen ist das wichtigste Faserprotein in Säugetieren. Mit zunehmendem Alter werden die Kollagen-Fasern miteinander vernetzt. Daher ist junge Haut elastischer und das Fleisch von alten Tieren zäher. In vivo wird die Reaktion durch das Enzym Lysyl-Oxidase in Anwesenheit von Sauerstoff katalysiert. Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung.

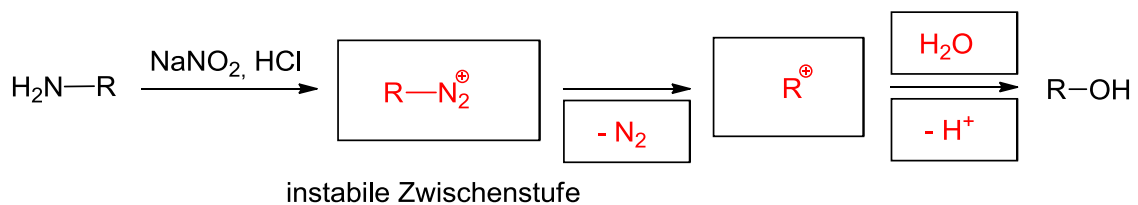
a)



b) Um welche Reaktion handelt es sich in den letzten beiden Schritten?

Aldol-Kondensation

c) Wie könnte man den ersten (Lysyl-Oxidase katalysierten) Schritt der Umwandlung des Amins in ein Aldehyd im Labor als Modellreaktion durchführen?



d) Oxidieren Sie den Alkohol mit Hilfe der Swern-Oxidation zum entsprechenden Aldehyd und geben Sie hierfür den Mechanismus an:

