

Name (leserlich):

Ich bin dazu in der Lage und möchte das Organisch-Chemische Grundpraktikum (Chem402) als Blockkurs belegen:

Ja

Nein

Wenn Ja, dann möchte ich das Praktikum nach Möglichkeit in der folgenden Semesterhälfte belegen:

1. Semesterhälfte

2. Semesterhälfte

Unterschrift:

DECKBLATT PRÜFUNGSLEISTUNG
PERSÖNLICHE ANGABEN:

Name und Vorname:.....

Matrikelnummer:

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> Diplom Chemie oder Wirtschaftschemie | <input type="checkbox"/> Diplom Biochemie/Molekularbiologie |
| <input type="checkbox"/> B.Sc. Chemie oder Wirtschaftschemie | <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: 15.02.2017

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, LEUCHTMARKER ODER ROTSTIFT SCHREIBEN!
KEINE KORREKTURTINTE ODER -FOLIEN VERWENDEN!**

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	<input type="checkbox"/> 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	Σ			
Punkte	42	3	19	5	10	9	12	100			
erreicht											

Note:

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

Kiel, den Prüfer/in:.....

Kiel, den Zweitprüfer/in:.....

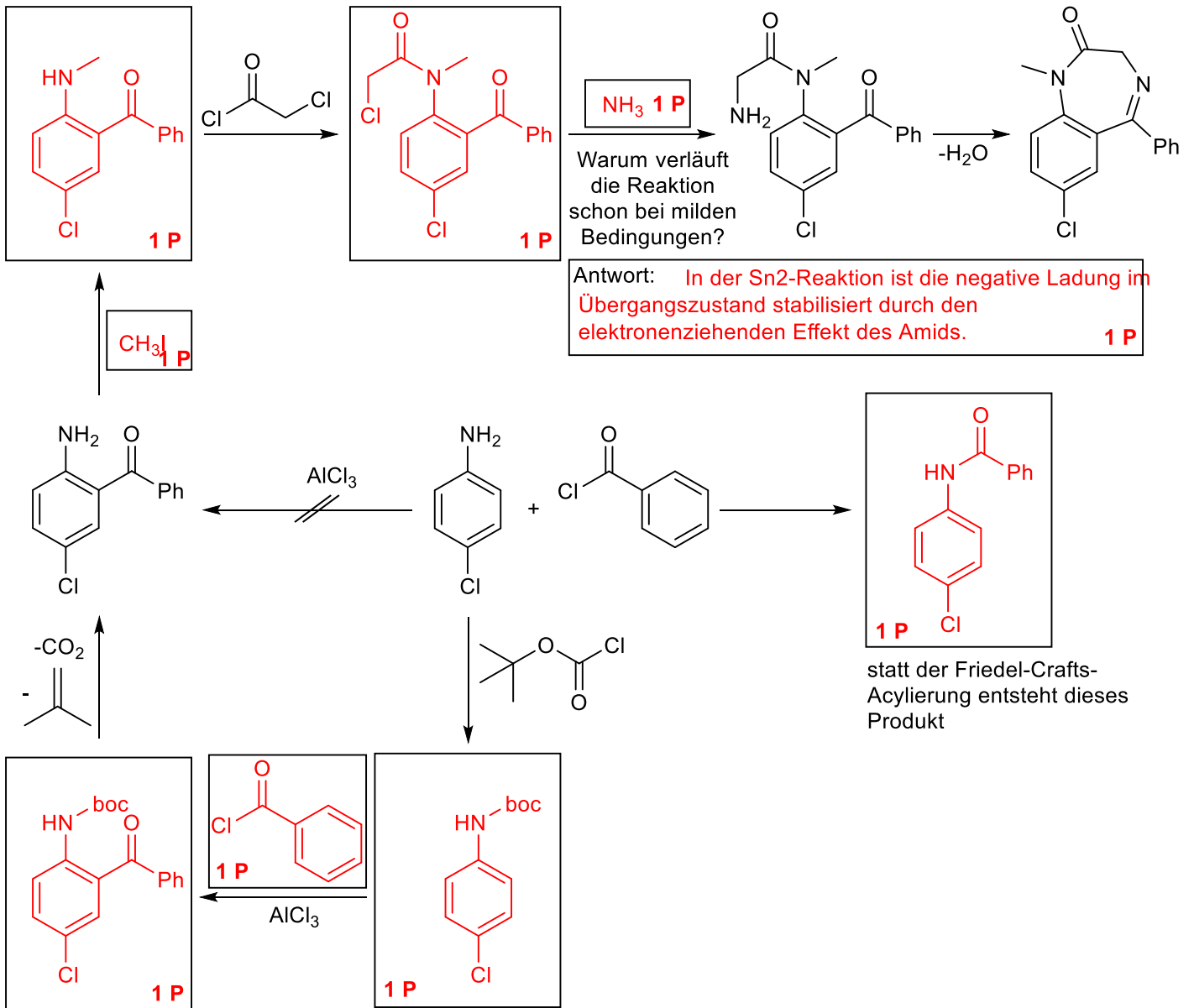
Gegen die Benotung kann bis zu einem Monat nach Bekanntgabe schriftlich oder zur Niederschrift bei dem zuständigen Prüfungsausschuss Widerspruch eingelegt werden. Erfolgt dieser nicht, wird die Benotung unwiderruflich anerkannt. Innerhalb eines Jahres kann auf Antrag in die schriftliche Prüfungsarbeit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

1. Aufgabe

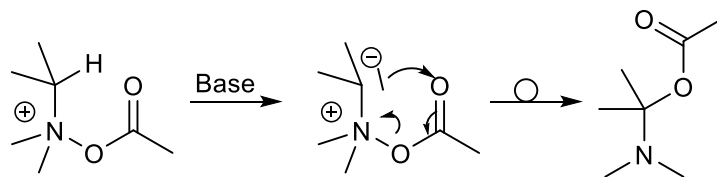
Im Blut von Uwe Barschel wurden nach seinem Tod 6 verschiedene Medikamente gefunden. Die Synthese vieler Wirkstoffe ist eine wichtige Aufgabe der organischen Chemie. Bitte schreiben Sie die fehlenden Strukturformeln in die leeren Kästchen und beantworten Sie die Fragen im Folgenden. In den Kästchen die den Zusatz „Name:“ tragen, nennen Sie bitte den Namen der zugehörigen Namensreaktion.

- a) Unter anderem wurde Valium (Diazepam) nachgewiesen, ein Beruhigungsmittel, welches er regelmäßig einnahm.

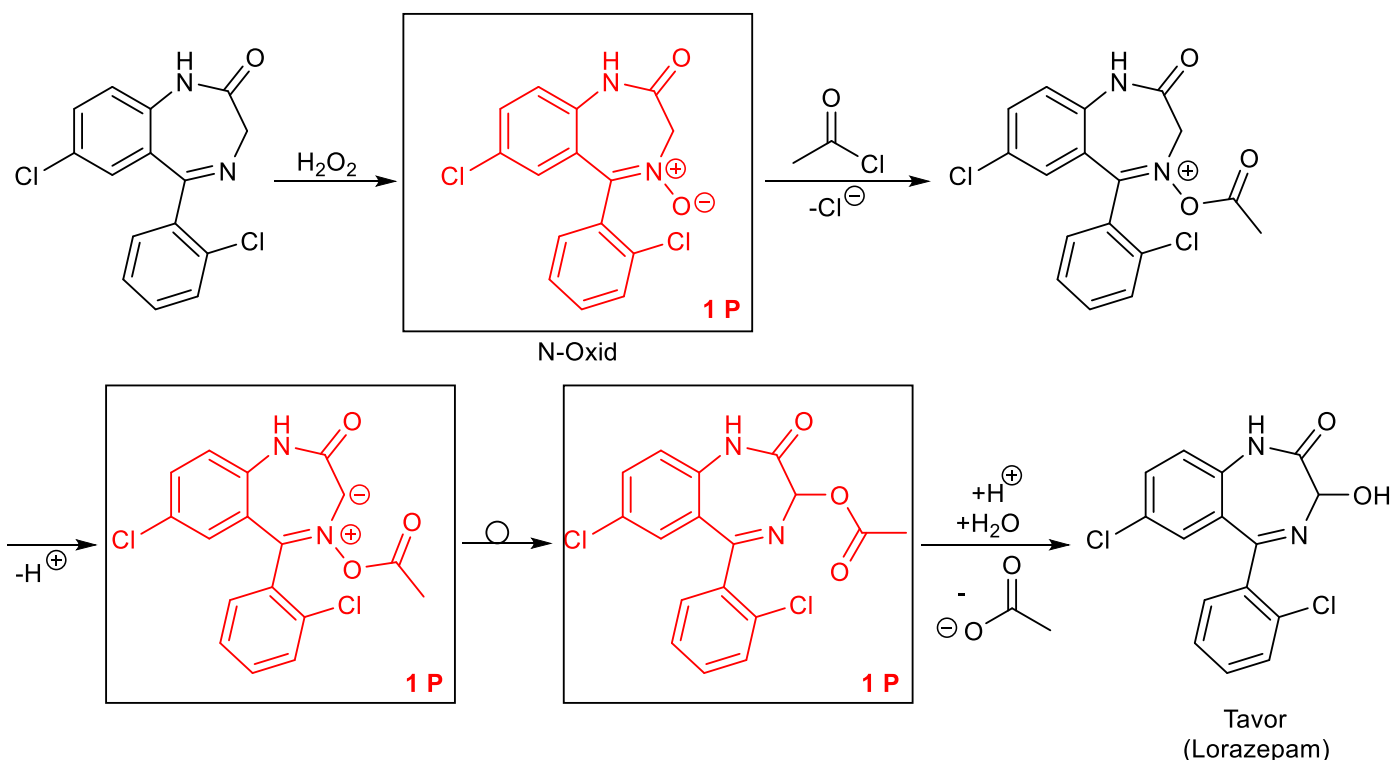
Wie wird Valium technisch nach folgendem Schema hergestellt?



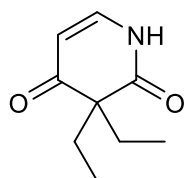
b) Aus einem unmethylierten Vorläufer des Valiums kann man ein anderes Beruhigungsmittel (Tavor) herstellen, welches Herr Barschel ebenfalls täglich einnahm und in seinem Blut nachgewiesen wurde. Schlüsselschritt der Herstellung ist die Polonowski-Umlagerung, die über einen 5-gliedrigen Übergangszustand verläuft:



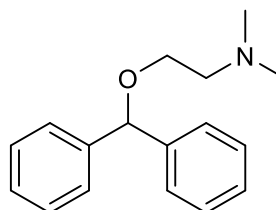
Tavor-Synthese:



Ebenfalls im Blut von Barschel wurden zwei weitere Sedativa gefunden: Pyrithyldion und Diphenhydramin. Letztere Verbindung wirkt auch gegen Übelkeit und sollte vermutlich das Erbrechen der sehr hohen Dosis Cyclobarbital verhindern, die laut Obduktionsbericht die Todesursache war.



c) Pyrithyldion



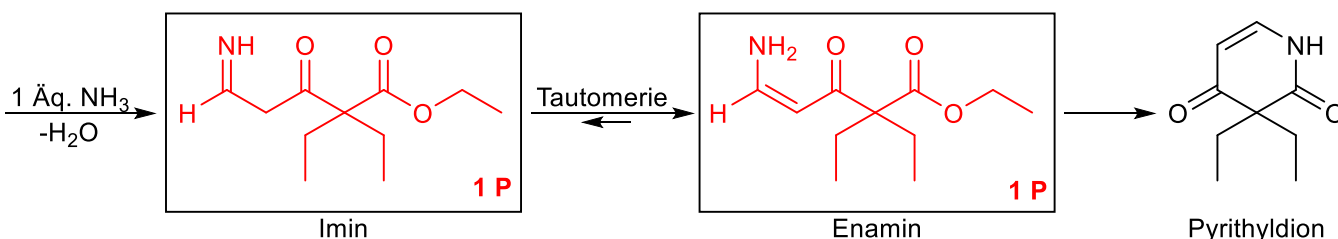
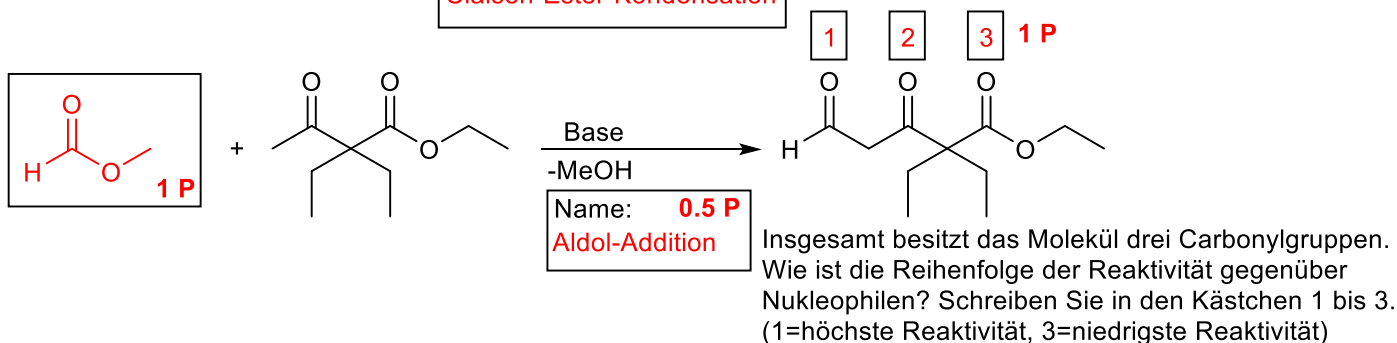
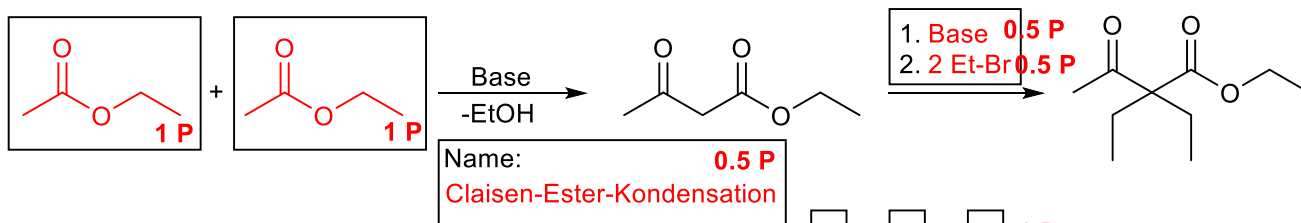
d) Diphenhydramin

c) Synthese von Pyrithyldion:

Welche aus 4 Atomen bestehenden funktionellen Gruppen erkennen Sie im Pyrithyldion?

1 P **1 P**
 α,β -ungesättigtes Keton und Säureamid/Lactam, Enamin

Pyrithyldion ist weltweit nicht mehr im Handel. Wie würden Sie es herstellen?



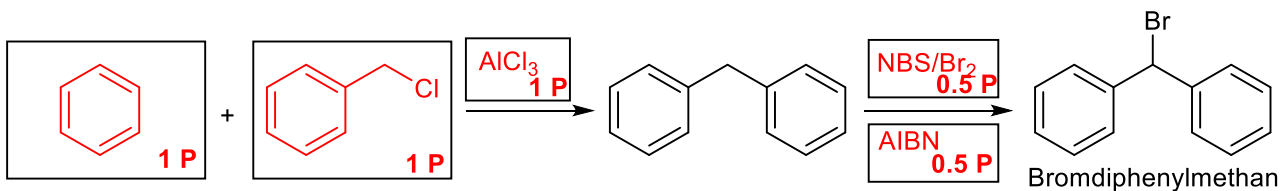
Warum ist das Enamin stabiler als das Imin?

Doppelbindung ist in Konjugation mit der benachbarten Carbonylgruppe.

1 P

d) Diphenhydramin wirkt ebenfalls wie Pyrithyldion gegen Übelkeit und Erbrechen und ist schlaffördernd. Bei hoher Dosierung wirkt es halluzinogen. Wie würde man nach folgendem Schema Diphenhydramin (2-Benzhydryloxy-N,N-dimethylethylamin) herstellen?

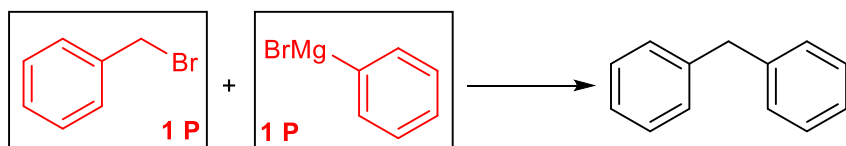
Die Schlüsselverbindung zur Herstellung von Diphenhydramin ist Bromdiphenylmethan:



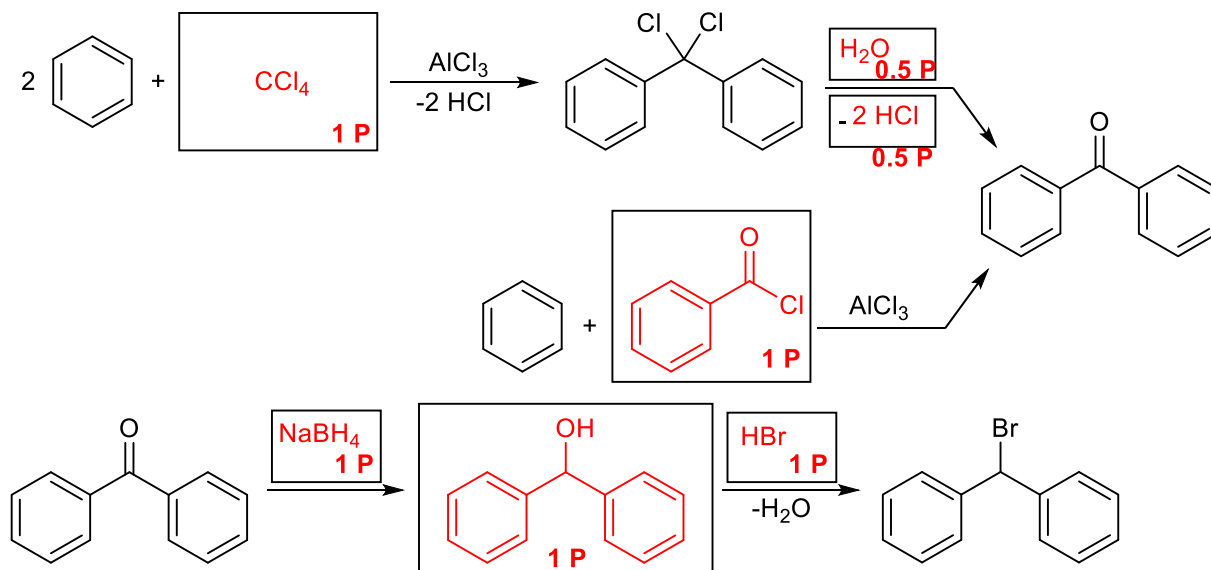
Warum ist die Friedel-Crafts Reaktion nicht optimal geeignet?

Mehrfach alkylierte Aromanten entstehen und müssen abgetrennt werden.

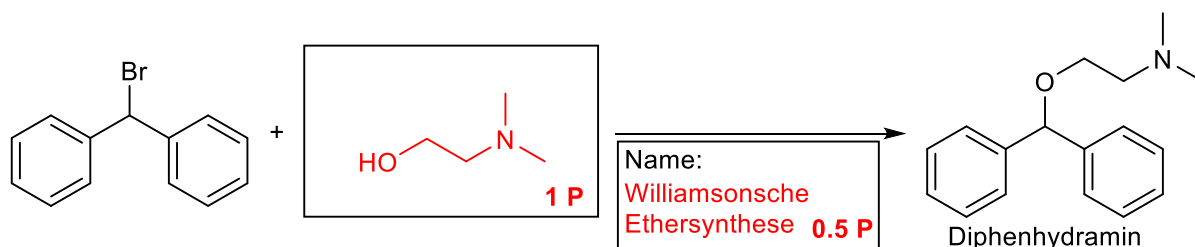
Wie würden Sie Diphenylmethan über eine Grignard-Reaktion herstellen?



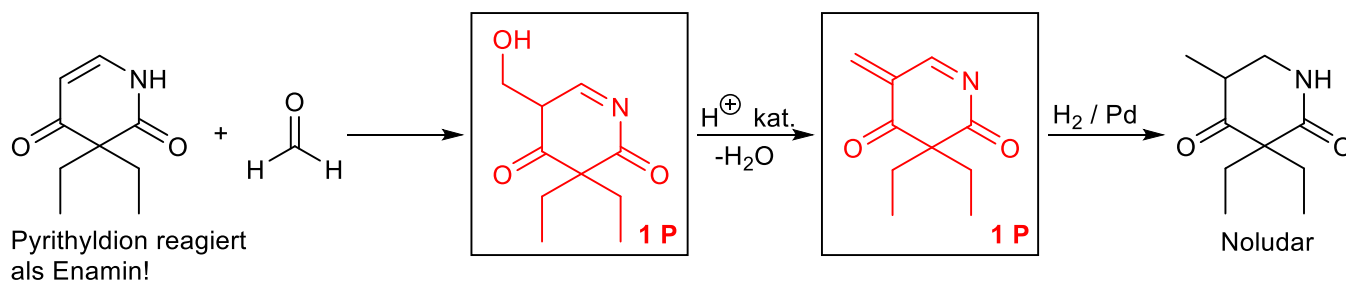
Bromdiphenylmethan kann man aber auch über Benzophenon als Zwischenstufe herstellen:



Mit welcher Verbindung muss man Bromdiphenylmethan umsetzen um Diphenhydramin zu erhalten?

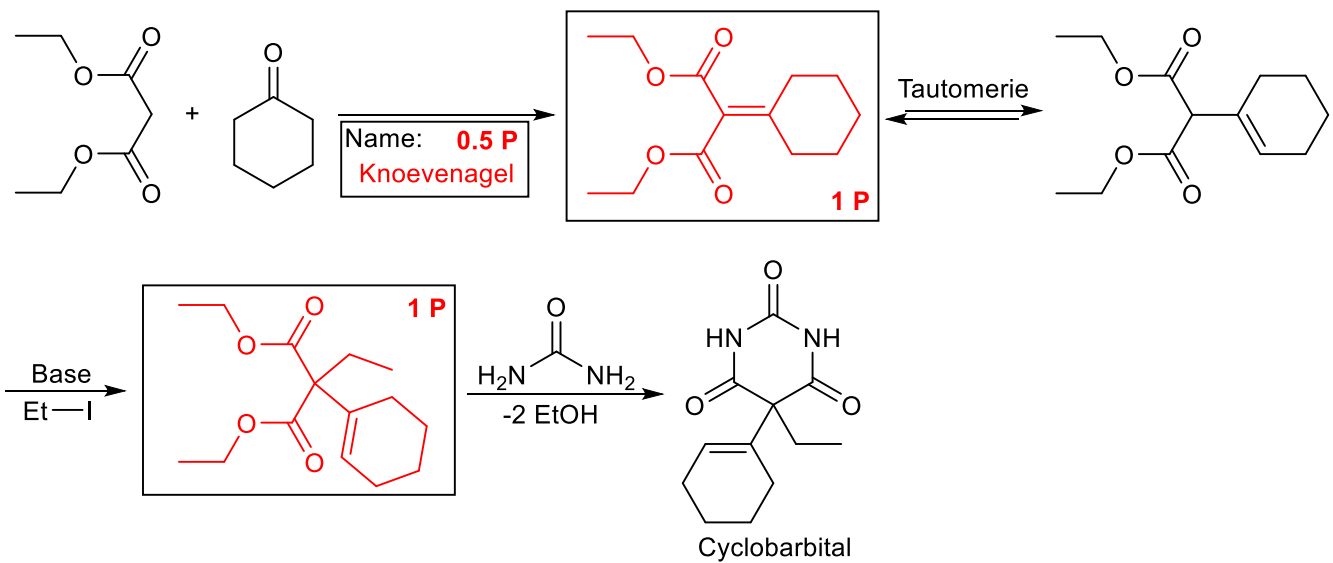


e) Im Urin von Uwe Barschel wurde Methylprylon (Noludar) gefunden. Man nimmt an, dass dieses Medikament kurz vor seinem Tod rektal zugeführt wurde, da es noch nicht im Blut nachweisbar war. Noludar wirkt sehr stark einschläfernd (K.O.-Tropfen) und wurde Ende der 80'er Jahre vom Markt genommen. Man kann es aus Pyrithyldion herstellen-



/11.5 Teilpunkte

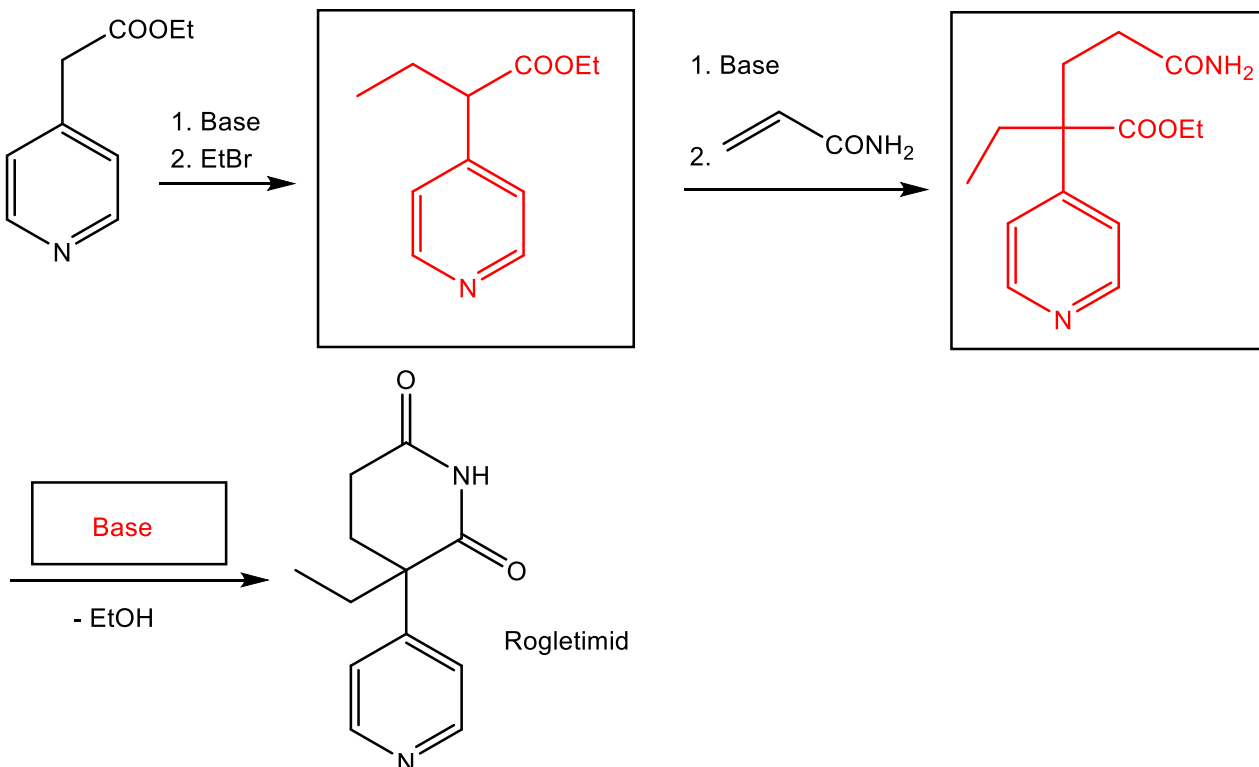
Gestorben ist Barschel an einer Überdosis Cyclobarbital. Dieses Beruhigungs- und Schlafmittel befand sich in hoher Dosis im Magen, aber noch nicht im Urin und wurde daher recht spät verabreicht.



/42 Punkte

2. Aufgabe

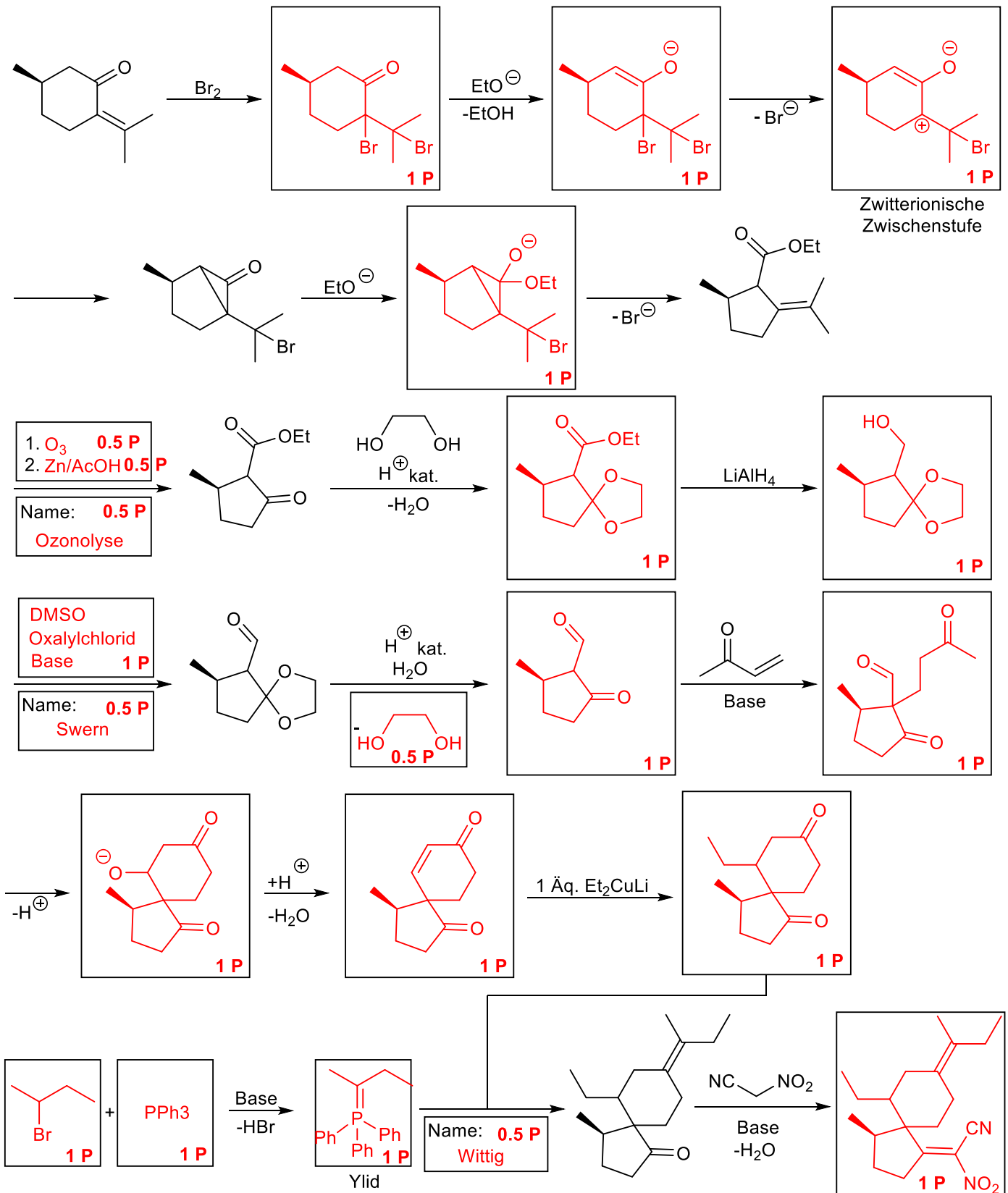
Rogletimid ist ein Aromataseinhibitor und blockiert die Synthese von Östrogen. Es wird aus Pyridin-4-essigsäureethylester als Ausgangsmaterial in drei Stufen hergestellt.



/3 Punkte

3. Aufgabe

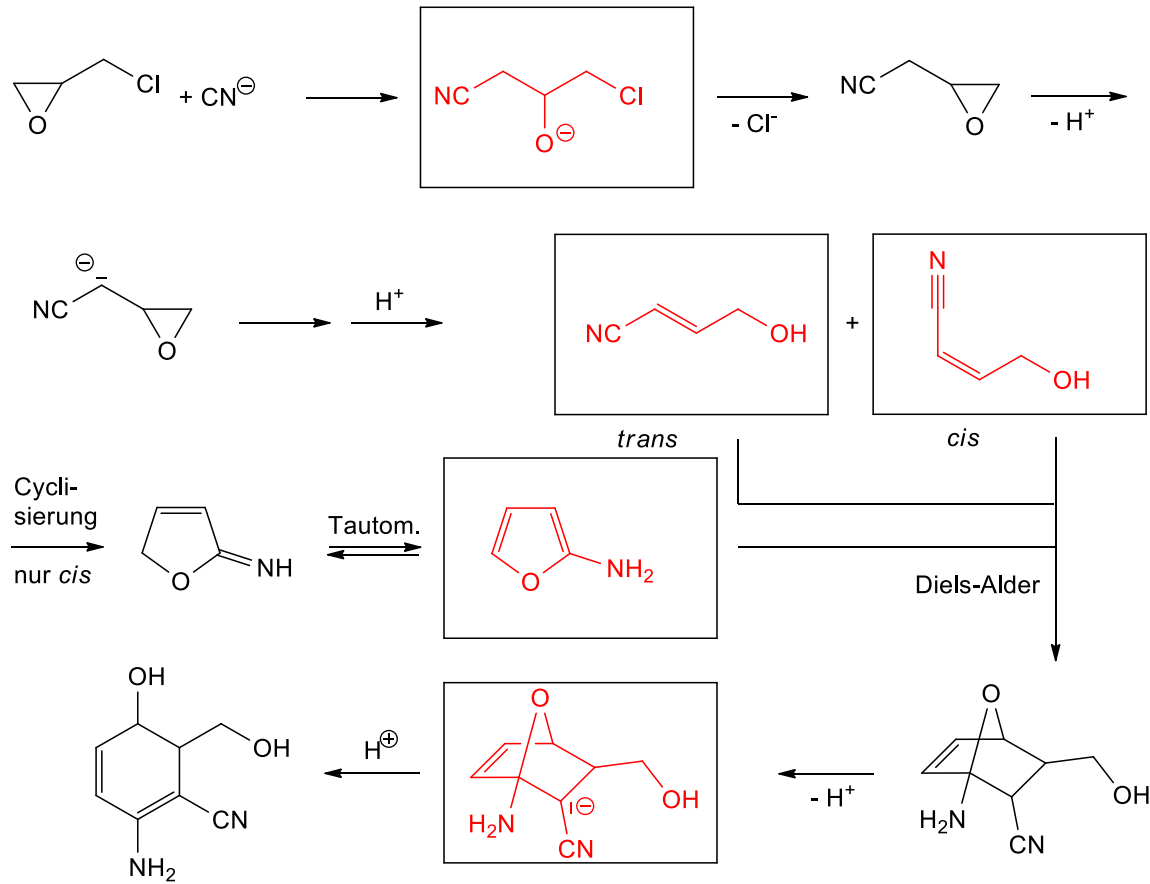
Vervollständigen Sie das folgende Syntheschema. In den Kästchen die den Zusatz „Name:“ tragen, nennen Sie bitte den Namen der zugehörigen Namensreaktion.



4. Aufgabe

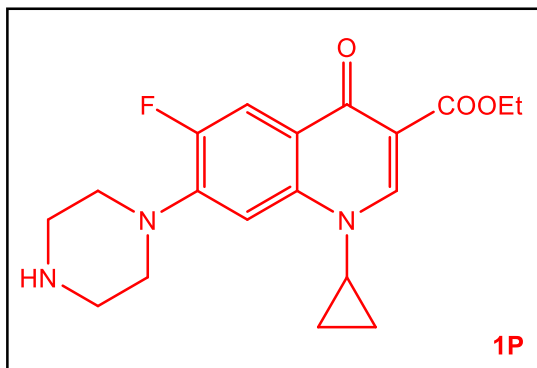
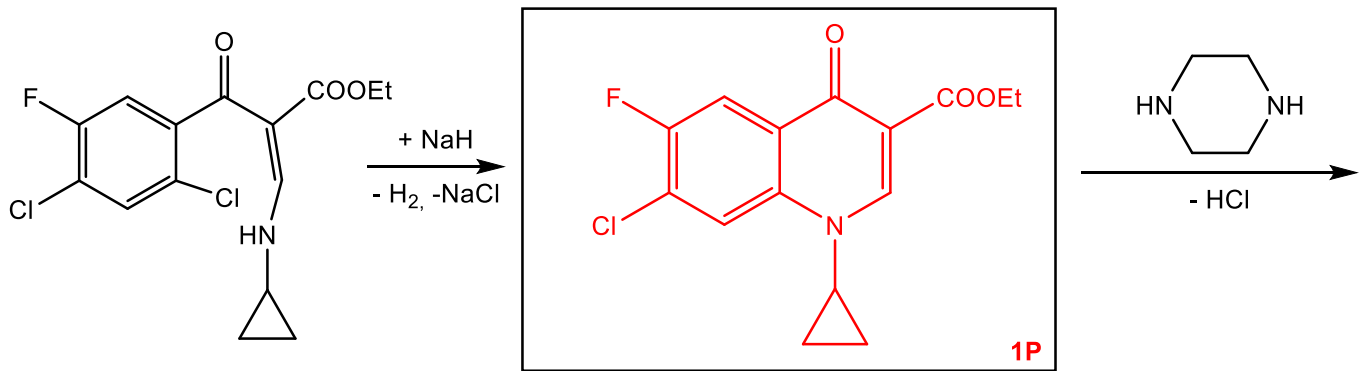
F. Johnson und J.P. Heeschen (*J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3252) beobachteten ein ungewöhnliches Produkt bei der Reaktion von Epichlorhydrin mit Natriumcyanid.

Schlagen Sie einen Mechanismus vor.

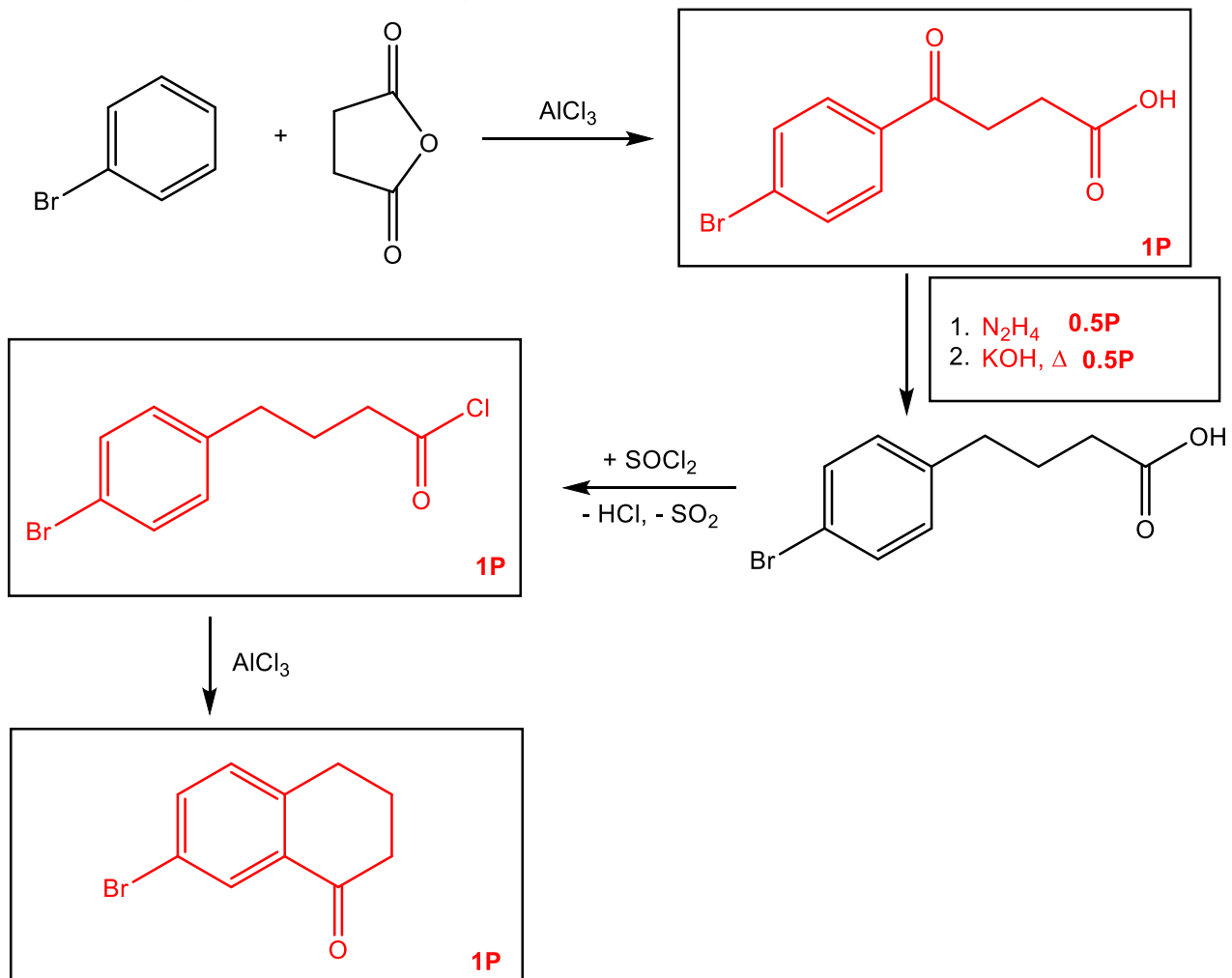


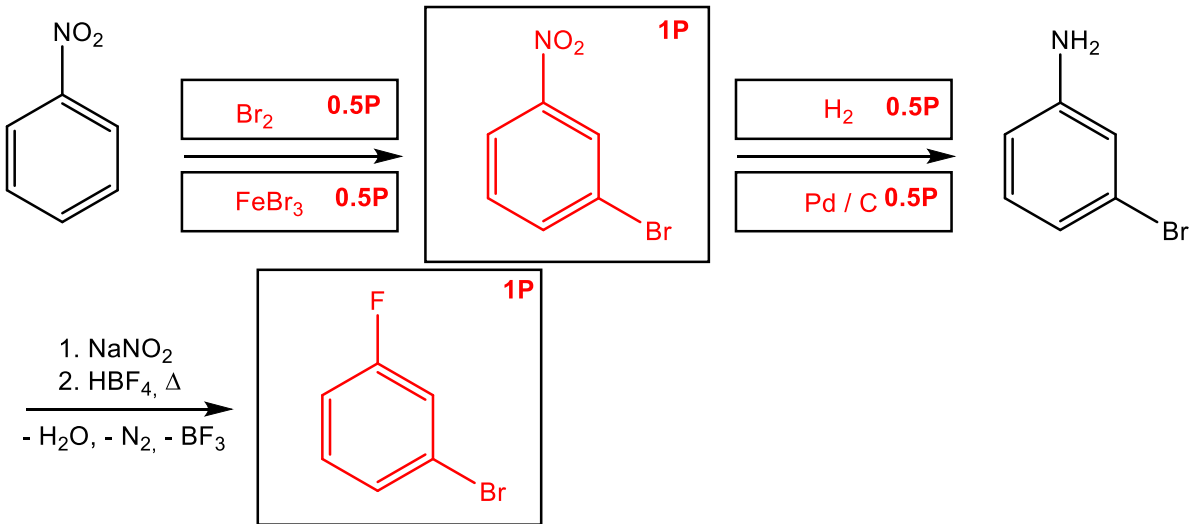
5. Aufgabe

Die Synthese des Antibiotikums Ciprofloxacin, ein Gyrasehemmer, umfasst in den letzten beiden Schritten zwei nucleophile aromatische Substitutionen.



Vervollständigen Sie weiterhin folgende elektrophile aromatische Substitutionen.

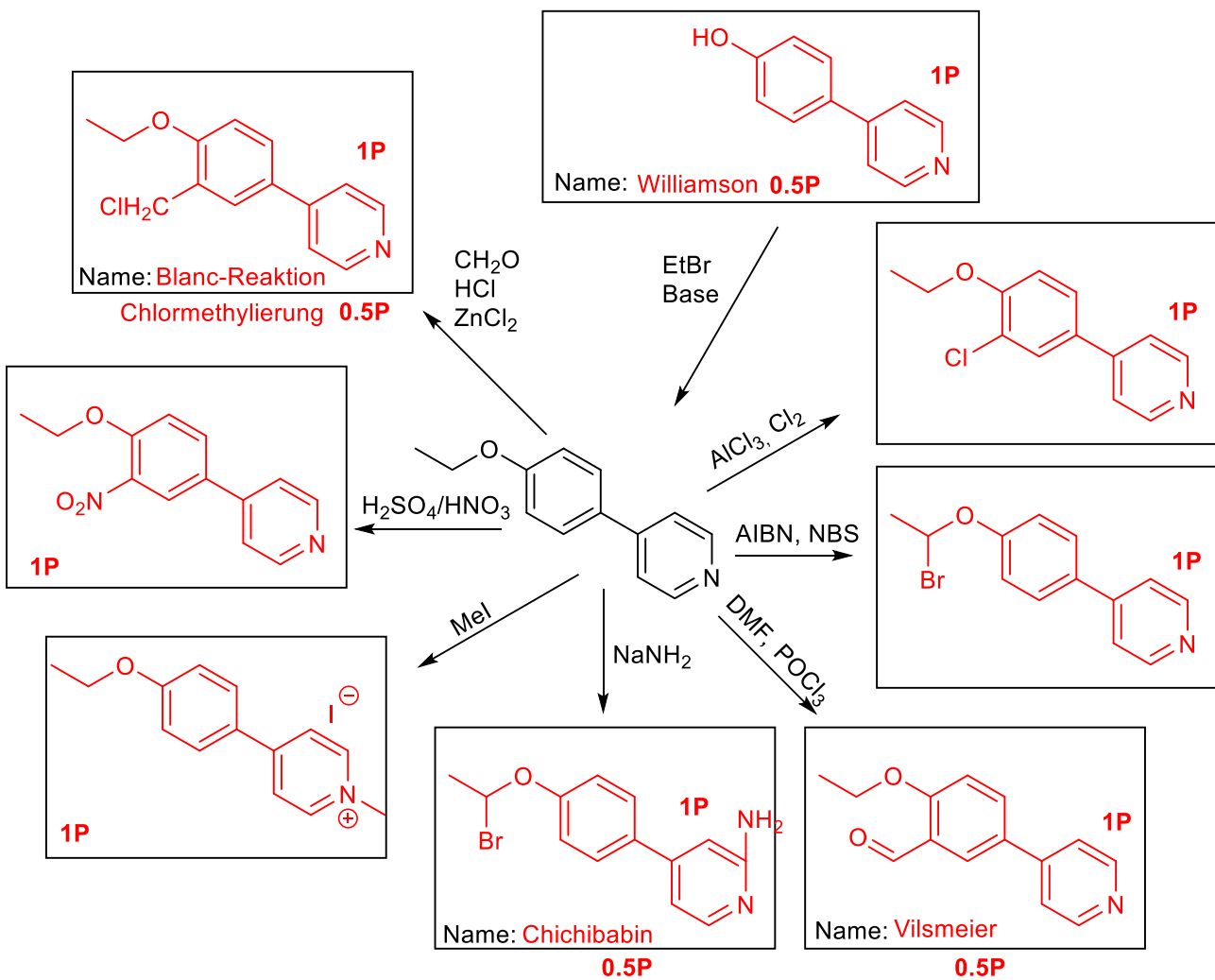




/10 Punkte

6. Aufgabe

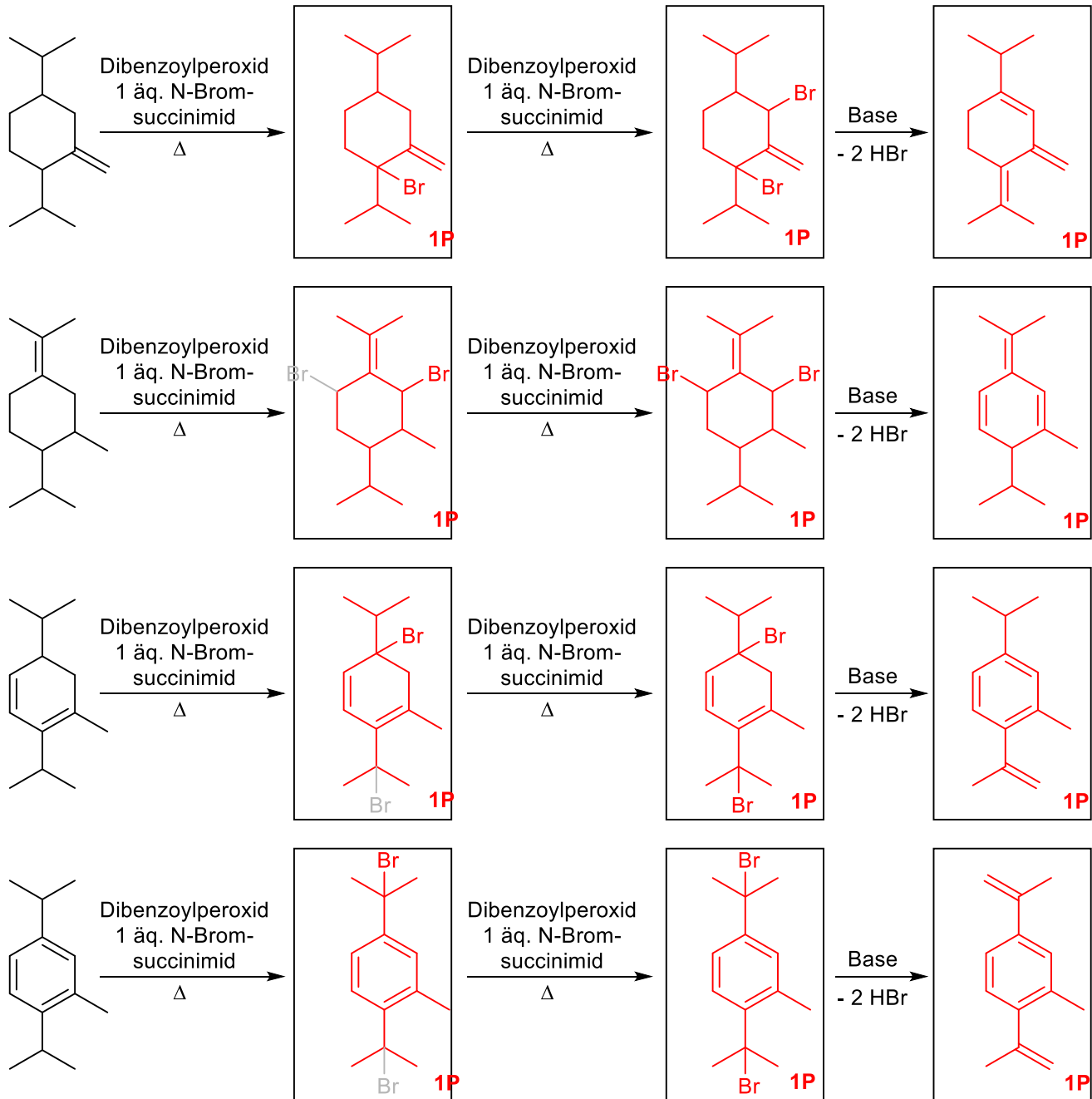
Vervollständigen Sie das gezeigte Syntheschema. In den Kästen mit dem Zusatz **Name** tragen Sie bitte **zusätzlich** den Namen der **Namensreaktion** ein, in der das gesuchte Edukt umgesetzt wird oder die zum gesuchten Produkt führt.



/9 Punkte

7. Aufgabe

Geben Sie die Produkte der gezeigten Reaktionsfolgen an und beachten Sie gegebenenfalls die Regioselektivität der Reaktion im jeweiligen Reaktionsschritt.



/12 Punkte

Viel Erfolg!