

# **Schriftliche Prüfung BSc Herbst 2008**

## **D – CHAB/BIOL**

---

Vorname:..... Name:.....

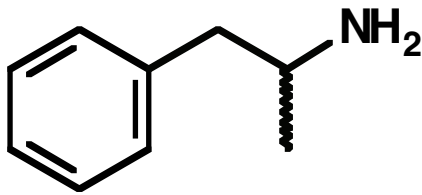
---

- ◆ Jede Aufgabe wird separat bewertet. Die maximal erreichbare Punktzahl beträgt **36**. Die Maximalnote wird mit mindestens **30** Punkten erreicht.
- ◆ Zeit: **60 Minuten**. Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein!
- ◆ Unleserliche Texte, unklare Formulierungen oder unsaubere Skizzen können nicht bewertet werden. Bitte bemühen Sie sich um eine saubere Darstellung.
- ◆ Beginnen Sie jede Aufgabe auf einem neuen Blatt und schreiben Sie jedes abzugebende Blatt einzeln mit Ihrem Namen an.
- ◆ Dieses Deckblatt ist ausgefüllt abzugeben.
- ◆ Wir bitten Sie um Fairness und wünschen Ihnen viel Erfolg!

## Aufgabe 1 8 Punkte

Jan Ullrich, Sieger der Tour de France 1997, wurde wegen seiner Verwicklung in den "Spanischen Dopingskandal" kurz vor der Tour de France 2006 von der International Cycling Union von der Teilnahme an der Rundfahrt gesperrt. Ein Test auf Amphetamin war positiv.

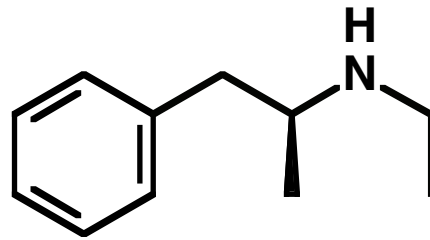
Amphetamin (alpha-Methylphenethylamin) und Derivate wie Methamphetamin, Ethylamphetamin und 3,4-Methylenedioxy-N-ethylamphetamin sind eine Gruppe von Substanzen, die im Gehirn die Konzentrationen von Norepinephrin, Serotonin und Dopamin erhöhen. Die Substanzen lassen sich nach der Einnahme im Urin nachweisen.



**Amphetamin**

$C_9H_{13}N$   $M_r$  135

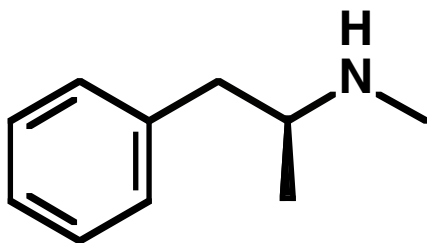
Sdp. 203° C



**Ethylamphetamin**

$C_{11}H_{17}N$   $M_r$  163

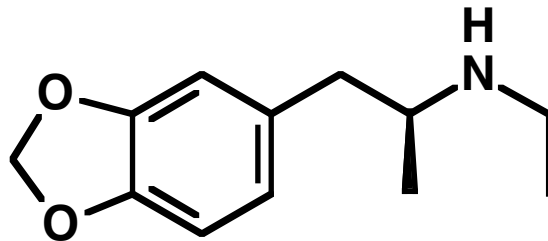
Sdp. 235° C



**Methamphetamin**

$C_{10}H_{15}N$   $M_r$  149

Sdp. 214° C



**3,4-Methylenedioxy-N-ethylamphetamin**

$C_{12}H_{17}NO_2$   $M_r$  207

Sdp. 247° C

Die freien Amine lösen sich in Wasser schlecht, in Ethanol, Ether und Dichlormethan gut. Die entsprechenden Ammoniumchloride und -sulfate sind in Wasser leicht löslich. Die freien Amine sind schwache Basen mit einem  $pK_a \approx 10$ .

Entwerfen Sie eine Methode, um die bezeichneten Amphetamine quantitativ in Urin bestimmen. Die freien Amine stehen in Gramm-Mengen als Referenzsubstanz zur Verfügung.

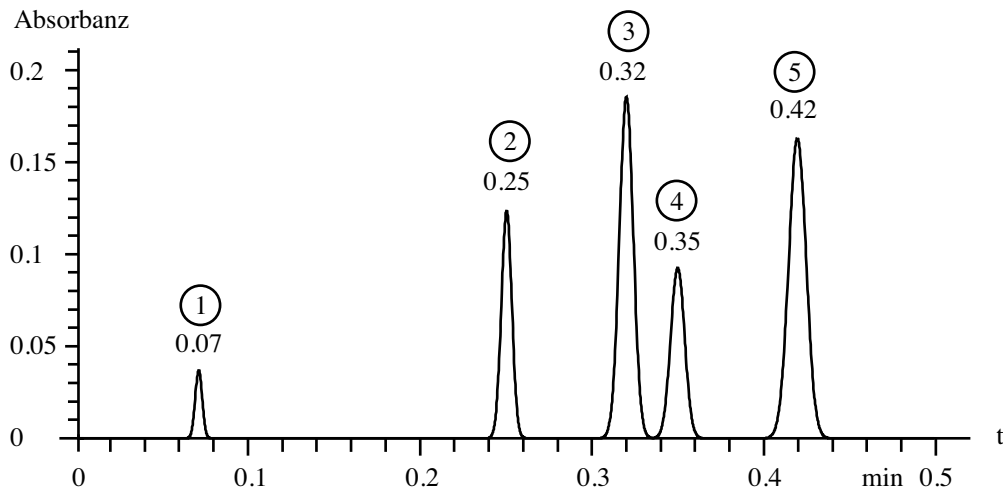
- Was für eine Aufarbeitung schlagen Sie vor? Ist überhaupt eine nötig? Begründung?
- Was für eine Trenn- und Detektionsmethode eignet sich? Begründen Sie Ihren Vorschlag.
- Beleuchten Sie Ihre Methode kritisch. Was sind die Vor- und Nachteile?

## Aufgabe 2 4 Punkte

Zum Erreichen einer effizienten Trennung werden oft Gradientenmethoden eingesetzt. Warum? Nennen Sie mindestens drei Techniken, bei denen ein Gradient zum Einsatz kommt.

## Aufgabe 3 6 Punkte

Das unten stehende Chromatogramm zeigt die Trennung von vier Antidepressiva mit einer Trennsäule der neuen Generation in der HPLC.



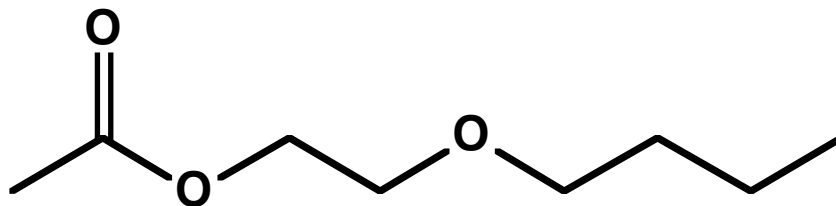
Bedingungen: Säule: Inertsil ODS-3, Partikelgrösse  $3\ \mu\text{m}$ , C18-Umkehrphase, Länge 50 mm  
 Eluent: A: Wasser + 0.2% Essigsäure; B: Acetonitril  
 Gradient: 10% B bis 90% B in 0.92 Minuten  
 Flussrate: 2 ml/min  
 Temperatur:  $60^\circ\text{C}$   
 Detektion: UV, 254 nm

Peakzuordnung: 1. nicht retardierte Substanz, 0.07 min, entspricht der Totzeit  $t_M$   
 2. Nortriptylin, 0.25 min  
 3. Imipramin, 0.32 min, Basispeakbreite  $W_b = 0.03\ \text{min}$   
 4. Amitriptylin, 0.35 min, Basispeakbreite  $W_b = 0.02\ \text{min}$   
 5. Trimipramin, 0.42 min

- Wie gross sind die Retentionsfaktoren (Kapazitätsfaktoren) für die Peaks 3 und 4? Berechnen Sie den Trennfaktor (Selektivitätsfaktor).
- Wie gross ist die theoretische Bodenzahl für den Peak 4? Berechnen Sie die Bodenhöhe für Peak 4.
- Als Faustregel gilt, dass eine Trennung vollständig ist, wenn der Trennfaktor R mindestens 2 beträgt. Wird diese Bedingung für die Peaks 3 und 4 erfüllt? Welche Massnahmen kann man grundsätzlich ergreifen, um eine Trennung zu verbessern? Nennen Sie mindestens drei Massnahmen.

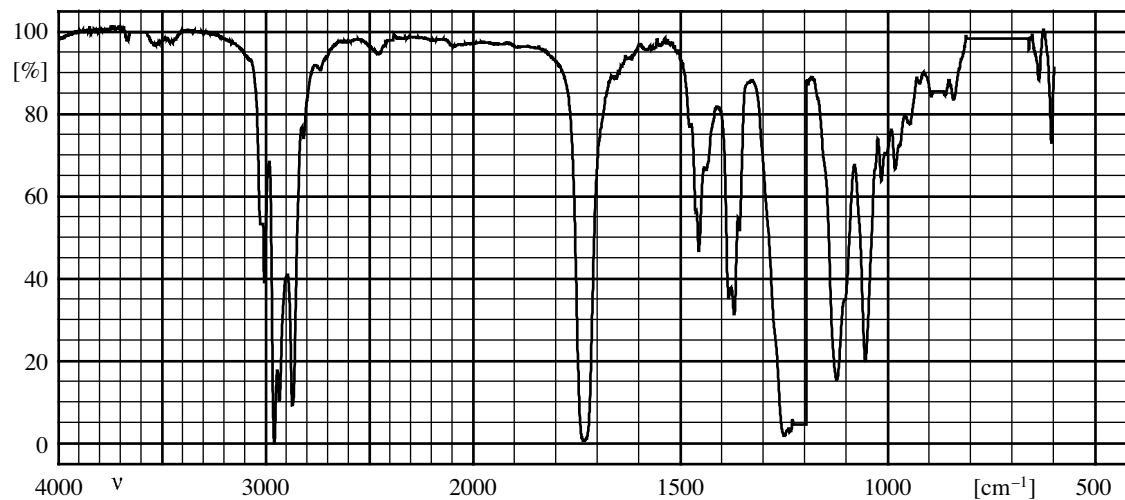
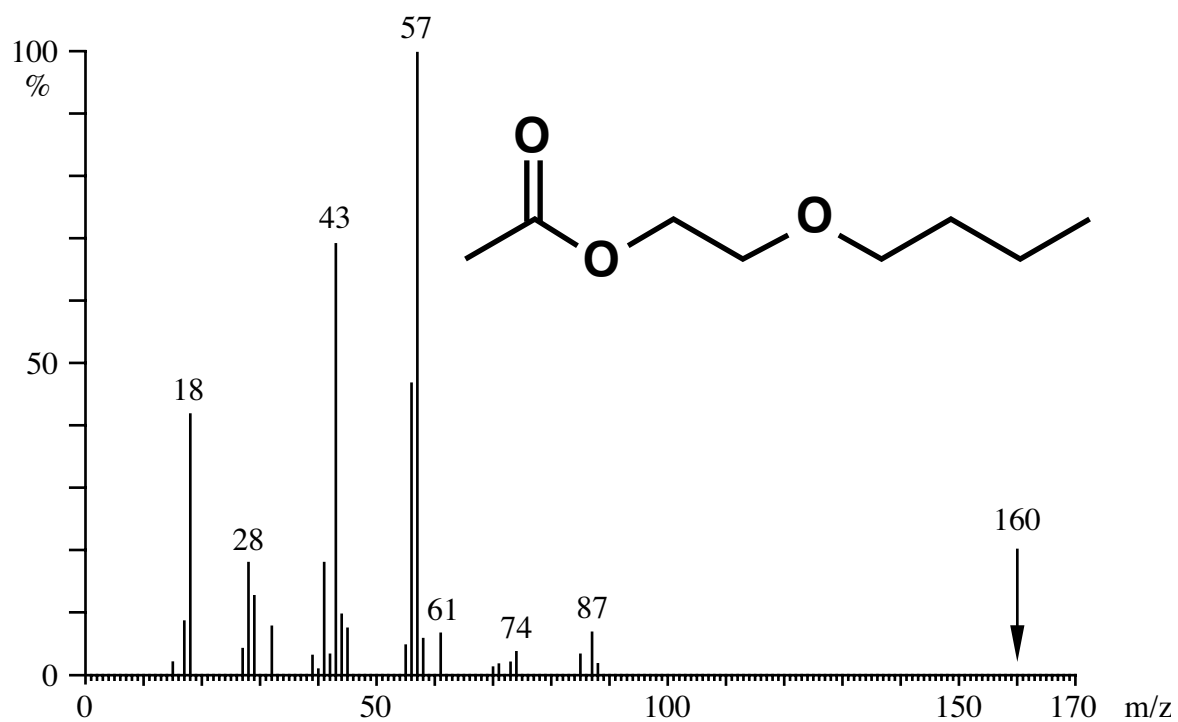
**Aufgabe 4 12 Punkte**

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Z2**. Sie hat folgende Konstitution:



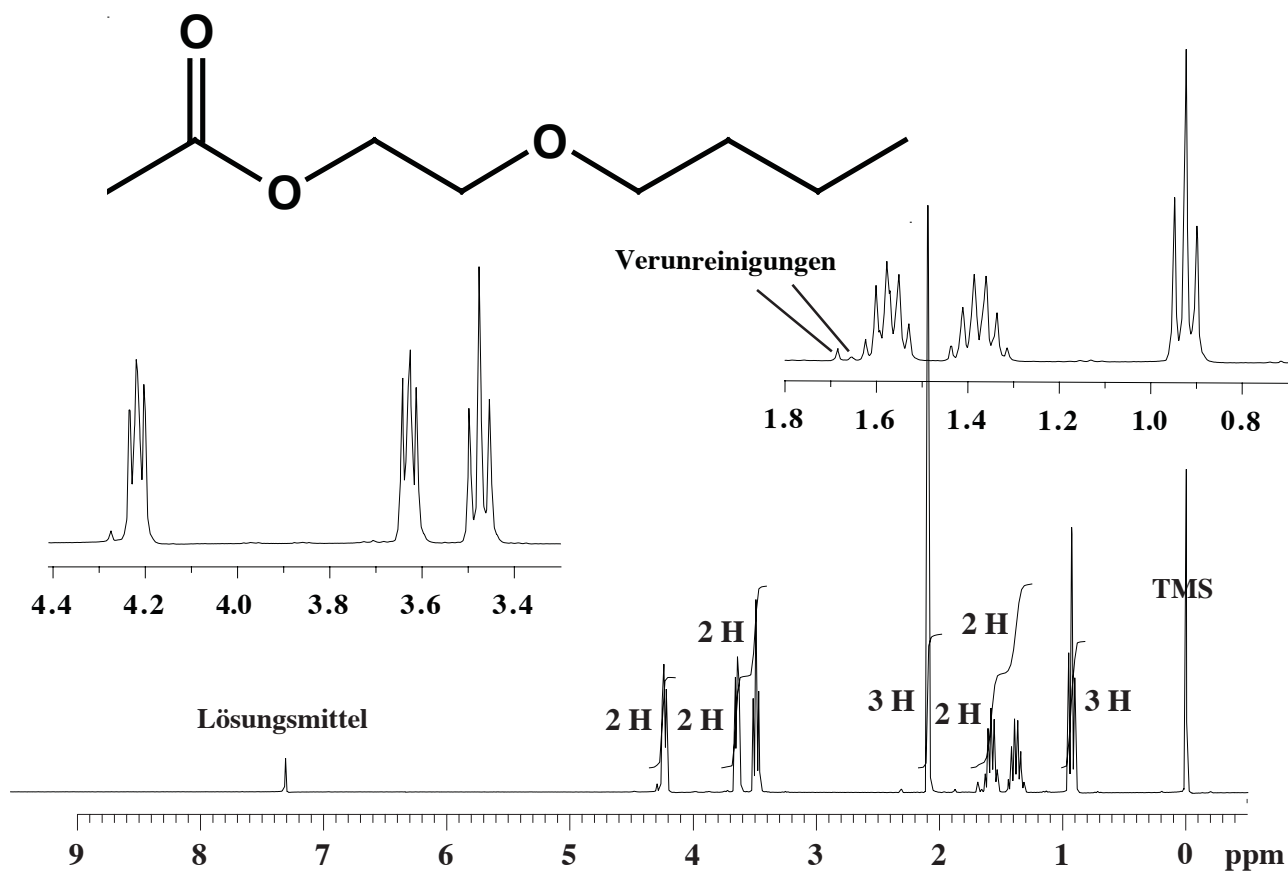
Die Verbindung hat die relative Molmasse  $M_r = 160$ .

- Ordnen Sie die Protonen den Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu. Hinweis: Die Carbonylgruppe verstärkt die abschirmende Wirkung des benachbarten O-Atoms.
- Das Signal bei  $m/z$  43 im MS lässt sich auf zwei Arten erklären. Welche? Wenden Sie alle Fragmentierungsregeln auf die beiden Varianten an, die das Erscheinen des Signals stützen. Spekulieren Sie aufgrund der Ergebnisse, ob Sie einer Variante den Vorzug geben können.
- Die Aufnahmebedingungen für das IR-Spektrum sind nicht bekannt. Wie wurde das Spektrum vermutlich aufgenommen? Begründen Sie Ihre Ansicht.
- Jemand erkundigt sich bei Ihnen über die Bedeutung der starken Bande bei  $1060\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum. Sie haben kein Nachschlagewerk zur Hand. Was antworten Sie?

**IR:** Aufnahmebedingungen unbekannt**Z2****MS:** EI, 70 eV**Z2**

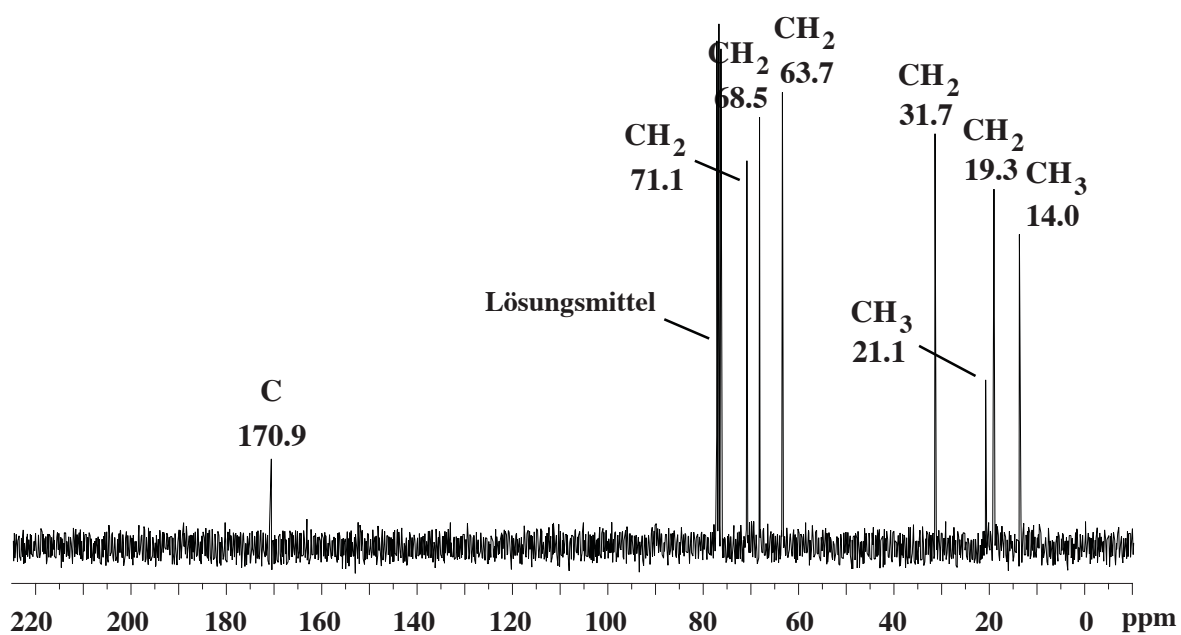
$^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

Z2



$^{13}\text{C-NMR}$ : 75 MHz, protonen-breitbandentkoppelt  
aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

Z2



**Aufgabe 5 6 Punkte**

Für die Verbindung **Z2** werden die alternativen Strukturen 1 bis 3 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen.  
(1 Punkt für jedes Argument, maximal 2 Punkte pro Alternative.)

