

IChO 2014

Theorieaufgaben und Lösungen · Hanoi, Vietnam · 9 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2014/

Aufgabe 1: Teilchen im Kasten: Polyene

In der Quantenmechanik lässt sich die Bewegung von π -Elektronen entlang einer neutralen Kette konjugierter Kohlenstoffatome mithilfe des Modells „Teilchen im Kasten“ beschreiben. Die Energie der π -Elektronen ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Dabei ist n die Quantenzahl ($n = 1, 2, 3, \dots$), h die Planck-Konstante, m die Masse des Elektrons und L die Länge des Kastens, die durch $L = (k + 2) \times 1.40 \text{ \AA}$ angenähert werden kann (wobei k die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen entlang der Kohlenstoffkette im Molekül ist). Ein Photon mit der geeigneten Wellenlänge λ kann ein π -Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) anregen. Eine auf diesem Modell beruhende semiempirische Näherungsformel, die die Wellenlänge λ mit der Anzahl der Doppelbindungen k und der Konstanten B verknüpft, lautet:

$$\lambda(\text{nm}) = B \times \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)} \quad \text{Gleichung 1}$$

1.1 Berechnen Sie mithilfe dieser semiempirischen Formel mit $B = 65.01 \text{ nm}$ den Wert der Wellenlänge λ (nm) für Octatetraen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

1.2 Leiten Sie Gleichung 1 (einen Ausdruck für die Wellenlänge λ (nm), die dem Übergang eines Elektrons vom HOMO zum LUMO entspricht) in Abhängigkeit von k und den Naturkonstanten her und berechnen Sie daraus den theoretischen Wert der Konstanten B_{calc} .

1.3 Wir möchten ein lineares Polyen synthetisieren, bei dem die Anregung eines π -Elektrons vom HOMO zum LUMO eine Absorptionswellenlänge von ungefähr 600 nm erfordert. Bestimmen Sie mithilfe Ihres Ausdrucks aus Teil 2 die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen (k) in diesem Polyen und geben Sie seine Struktur an. *[Falls Sie Teil 2 nicht gelöst haben, verwenden Sie die semiempirische Gleichung 1 mit $B = 65.01 \text{ nm}$, um Teil 3 zu bearbeiten.]*

1.4 Berechnen Sie für das in Teil 3 ermittelte Polyenmolekül die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, ΔE , (kJ mol^{-1}).

Falls Teil 3 nicht gelöst wurde, verwenden Sie $k = 5$, um diese Aufgabe zu lösen.

Das Modell eines Teilchens in einem eindimensionalen Kasten lässt sich auf einen dreidimensionalen quaderförmigen Kasten mit den Abmessungen L_x , L_y und L_z erweitern. Daraus ergibt sich der folgende Ausdruck für die erlaubten Energieniveaus:

1.2

Jede konjugierte Doppelbindung trägt zwei π -Elektronen bei, sodass insgesamt $2k$ Elektronen vorliegen. Jedes räumliche Orbital kann zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen. Im Grundzustand sind daher die Niveaus $n = 1, \dots, k$ vollständig besetzt:

$$n_{\text{HOMO}} = k, \quad n_{\text{LUMO}} = k + 1.$$

Die Anregungsenergie beträgt

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{k+1} - E_k \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} [(k+1)^2 - k^2] \\ &= \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2}. \end{aligned}$$

Durch Gleichsetzen mit der Photonenenergie,

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2},$$

ergibt sich

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(2k+1)}.$$

Sei $a = 1.40 \text{ \AA} = 1.40 \times 10^{-10} \text{ m}$. Durch Einsetzen von $L = (k+2)a$ erhält man

$$\lambda = \underbrace{\frac{8mca^2}{h}}_{B_{\text{calc}}} \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

Die Aufgabenstellung enthält keine Tabelle der Naturkonstanten. Mit den Standardwerten

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

erhalten wir

$$B_{\text{calc}} = \frac{8mca^2}{h} = 6.46249 \times 10^{-8} \text{ m} = 64.6249 \text{ nm}.$$

Damit ergibt sich auf drei signifikante Stellen gerundet

$$B_{\text{calc}} = 64.6 \text{ nm}.$$

1.3

Mit der theoretischen Konstanten, wobei während der Berechnung zusätzliche Stellen beibehalten werden, gilt

$$600 = 64.6249 \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

Wir definieren $r = 600/64.6249$. Durch Umformen ergibt sich

$$k^2 + (4 - 2r)k + (4 - r) = 0.$$

Die positive Lösung ist

$$k = r - 2 + \sqrt{r(r-3)} \approx 14.923.$$

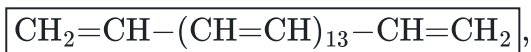
Die Anzahl der Doppelbindungen muss ganzzahlig sein. Für benachbarte Werte erhält man

$$\lambda(14) = 570.5 \text{ nm}, \quad \lambda(15) = 602.5 \text{ nm}, \quad \lambda(16) = 634.5 \text{ nm}.$$

Daher gilt

$$\boxed{k = 15}.$$

Die Struktur lautet



eine unverzweigte Kette aus 30 Kohlenstoffatomen mit 15 alternierenden Doppelbindungen und der Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$.

Ihr Name lautet **Triaconta-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29-pentadecaen**.

SMILES: C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C

Das Modell nähert die konjugierte Kette als eindimensional an. Es legt die Stereochemie der Doppelbindungen nicht fest, sodass die *E/Z*-Konfigurationen in der SMILES-Darstellung nicht spezifiziert sind.

1.4

Für $k = 15$ haben HOMO und LUMO die Quantenzahlen $n = 15$ beziehungsweise $n = 16$, und es gilt

$$L = (15 + 2)(1.40 \text{ Å}) = 23.8 \text{ Å} = 2.38 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

Die Energiedifferenz pro Molekül beträgt

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{molecule}} &= \frac{h^2(16^2 - 15^2)}{8mL^2} \\ &= \frac{31h^2}{8m(2.38 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \\ &= 3.29717 \times 10^{-19} \text{ J}. \end{aligned}$$

Mit $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{molar}} &= N_A \Delta E_{\text{molecule}} \\ &= 1.98560 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 198.560 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\boxed{\Delta E \approx 1.99 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Die Verwendung der Zielwellenlänge von genau 600 nm liefert den nahe liegenden Näherungswert $199.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; die obige Berechnung verwendet die tatsächliche Modellvorhersage für $k = 15$.

1.5

Für einen würfelförmigen Kasten gilt $L_x = L_y = L_z = L$, also

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Die Quantenzahlen sind positive ganze Zahlen: Null würde eine identisch verschwindende Wellenfunktion statt eines erlaubten Zustands ergeben. Die drei kleinsten unterschiedlichen Quadratsummen sind

$$1^2 + 1^2 + 1^2 = 3, \quad 2^2 + 1^2 + 1^2 = 6, \quad 2^2 + 2^2 + 1^2 = 9.$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned}
 E_{1,1,1} &= \frac{3h^2}{8mL^2}, \\
 E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} &= \frac{6h^2}{8mL^2}, \\
 E_{2,2,1} = E_{2,1,2} = E_{1,2,2} &= \frac{9h^2}{8mL^2}.
 \end{aligned}$$

1.6

Sei $A = h^2/(8mL^2)$. Beschränkt man jede Quantenzahl auf 1 oder 2, ergeben sich $2^3 = 8$ räumliche Zustände:

Energie	Quantenzahletripel (n_x, n_y, n_z)	Räumlicher Entartungsgrad
$12A$	$(2, 2, 2)$	1
$9A$	$(2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2)$	3
$6A$	$(2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$	3
$3A$	$(1, 1, 1)$	1

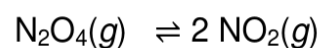
Die Skizze besitzt eine nach oben gerichtete Energieachse und vier gleichmäßig beabstandete Höhen bei $3A$, $6A$, $9A$ und $12A$. Von unten nach oben gibt es eine, drei, drei und eine waagerechte Niveaulinie. Entartete Linien liegen auf derselben Höhe nebeneinander und sind jeweils mit ihrem Quantenzahletripel aus der Tabelle beschriftet.

Diese Entartungsgrade zählen räumliche Zustände; der Elektronenspin ist nicht berücksichtigt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Kreisprozess mit einem dissoziierenden Gas

Distickstofftetraoxid bildet mit Stickstoffdioxid ein Gleichgewichtsgemisch:



1.00 mol N_2O_4 wurden in ein leeres Gefäß mit einem festen Volumen von 24.44 dm^3 eingebracht. Der Gasdruck im Gleichgewicht bei 298 K betrug 1.190 bar. Beim Erwärmen auf 348 K stieg der Gasdruck auf seinen Gleichgewichtswert von 1.886 bar.

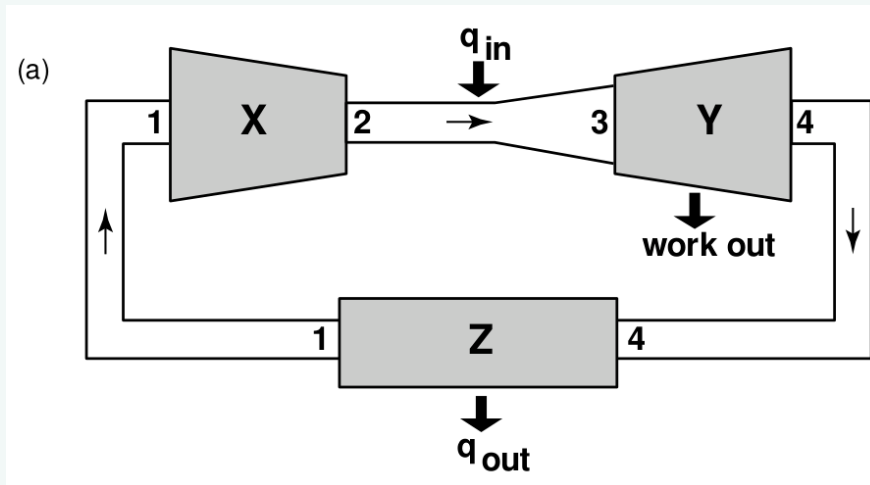
2.1 Berechnen Sie ΔG^0 der Reaktion bei 298K unter der Annahme, dass sich die Gase ideal verhalten.

2.2 Berechnen Sie ΔH^0 und ΔS^0 der Reaktion unter der Annahme, dass sie sich mit der Temperatur nicht wesentlich ändern.

Hinweis: Falls Sie ΔH^0 nicht berechnen können, verwenden Sie für die weiteren Berechnungen $\Delta H^0 = 30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Neigung von N_2O_4 , reversibel zu NO_2 zu dissoziieren, eröffnet die Möglichkeit seiner Verwendung in fortschrittlichen Energieerzeugungssystemen. Ein vereinfachtes Schema eines solchen Systems ist unten in Abbildung (a) dargestellt. Zunächst wird „kühles“ N_2O_4 in einem Kompressor (X) komprimiert ($1 \rightarrow 2$) und erwärmt ($2 \rightarrow 3$). Ein Teil des N_2O_4 dissoziiert zu NO_2 .

Das heiße Gemisch wird in einer Turbine (Y) entspannt ($3 \rightarrow 4$), wodurch sowohl die Temperatur als auch der Druck sinken. Anschließend wird das Gemisch in einer Wärmesenke (Z) weiter abgekühlt ($4 \rightarrow 1$), um die Rückbildung von N_2O_4 zu begünstigen. Diese Rekombination senkt den Druck und erleichtert dadurch die Kompression des N_2O_4 , mit der ein neuer Kreisprozess beginnt. Es wird angenommen, dass alle diese Prozesse reversibel ablaufen.



Um die Vorteile der Verwendung reversibel dissoziierender Gase wie N_2O_4 zu verstehen, konzentrieren wir uns auf den Schritt $3 \rightarrow 4$ und betrachten eine ideale Gasturbine, die mit 1 mol Luft arbeitet (die wir als inertes, nicht dissoziierendes Gas annehmen). Während der reversiblen adiabatischen Expansion in der Turbine wird keine Wärme ausgetauscht.

2.3 Geben Sie die Gleichung zur Berechnung der vom System verrichteten Arbeit $w(\text{air})$ während der reversiblen adiabatischen Expansion von 1 mol Luft im Schritt $3 \rightarrow 4$ an. Nehmen Sie an, dass $C_{v,m}(\text{air})$ (die isochore molare Wärmekapazität von Luft) konstant ist und sich die Temperatur von T_3 auf T_4 ändert.

2.4 Schätzen Sie das Verhältnis $w_{\text{N}_2\text{O}_4}/w_{\text{air}}$ ab, wobei $w_{\text{N}_2\text{O}_4}$ die vom Gas während des reversiblen adiabatischen Expansionsprozesses $3 \rightarrow 4$ verrichtete Arbeit ist, wenn der Kreisprozess mit 1 mol N_2O_4 arbeitet; T_3 und T_4 sind dieselben wie in Teil 2. Setzen Sie für den Zustand 3 die Bedingungen $T_3 = 440 \text{ K}$ und $p_3 = 12.156 \text{ bar}$ an und nehmen Sie an, dass:

- (i) das Gas im Zustand 3 seine Gleichgewichtszusammensetzung aufweist;
- (ii) $C_{v,m}$ für das Gas denselben Wert wie für Luft hat;
- (iii) die adiabatische Expansion in der Turbine so abläuft, dass die Zusammensetzung des Gasgemisches ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$) bis zum Abschluss der Expansion unverändert bleibt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** $\Delta G_{298}^\circ = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.2:** $\Delta H^\circ = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- **2.3:** Bei der Interpretation als Expansionsarbeit eines geschlossenen Systems gilt

$$w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4),$$

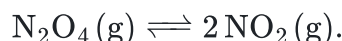
wobei vom Gas verrichtete Arbeit positiv gezählt wird.

- **2.4:** $w(\text{N}_2\text{O}_4)/w(\text{air}) \approx 1.92$.

Lösung

2.1 — Standard-Gibbs-Energie der Dissoziation

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Die beteiligten Spezies sind Distickstofftetraoxid, $\text{O}=[\text{N}+](\text{O}-)[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$, und Stickstoffdioxid, $\text{O}=[\text{N}+](\text{O}-)$. Stickstoffdioxid ist ein Radikal mit einer ungeraden Elektronenzahl; seine SMILES-Darstellung gibt eine Lewis-Grenzstruktur wieder und stellt die mesomere Delokalisierung nicht dar.

Wir verwenden

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

Sei α der Anteil der ursprünglichen $n_0 = 1.00 \text{ mol N}_2\text{O}_4$, der dissoziiert. Im Gleichgewicht gilt

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0(1 - \alpha), \quad n(\text{NO}_2) = 2n_0\alpha,$$

also

$$n_{\text{tot}} = n_0(1 + \alpha).$$

Aus der idealen Gasgleichung folgt daher

$$\alpha = \frac{pV}{n_0RT} - 1.$$

Bei 298 K gilt

$$\alpha_{298} = \frac{(1.190 \text{ bar})(24.44 \text{ dm}^3)}{(1.00 \text{ mol})(0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} - 1 = 0.173875.$$

Die Partialdrücke betragen

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} p = 0.352527 \text{ bar},$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p = 0.837473 \text{ bar}.$$

Die dimensionslose Gleichgewichtskonstante ist

$$K_p = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\circ]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p}{p^\circ}.$$

Damit ergibt sich

$$K_p(298) = \frac{(0.352527)^2}{0.837473} = 0.148393.$$

Folglich gilt

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p(298) = -(8.314)(298) \ln(0.148393) \text{ J mol}^{-1},$$

$$\boxed{\Delta G_{298}^{\circ} = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.2 — Standardenthalpie und Standardentropie der Dissoziation

Bei 348 K ergibt dieselbe Rechnung

$$\alpha_{348} = \frac{(1.886)(24.44)}{(1.00)(0.08314)(348)} - 1 = 0.593139,$$

und somit

$$K_p(348) = \frac{4(0.593139)^2}{1 - (0.593139)^2} \frac{1.886 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 4.09463.$$

Für ein temperaturunabhängiges ΔH° lautet die integrierte van-'t-Hoff-Gleichung

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Daraus folgt

$$\Delta H^{\circ} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(4.09463/0.148393)}{\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{348 \text{ K}}} = 57207.8 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\boxed{\Delta H^{\circ} = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Mit $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ ergibt sich

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G_{298}^{\circ}}{298 \text{ K}} = \frac{(57207.8 - 4726.93) \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}},$$

$$\boxed{\Delta S^{\circ} = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.$$

Die Dissoziation ist endotherm und erhöht die Entropie, was mit der Umwandlung eines Gasmoleküls in zwei übereinstimmt.

2.3 — Adiabatische Expansionsarbeit

Für vom Gas verrichtete Arbeit sei $w > 0$. Für ein geschlossenes System lautet der erste Hauptsatz

$$\Delta U = q - w.$$

Da die Expansion adiabatisch ist, gilt $q = 0$, also $w = -\Delta U$. Für eine feste Stoffmenge eines idealen Gases mit konstanter molarer Wärmekapazität gilt

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_4 - T_3).$$

Für $n = 1.00 \text{ mol}$ Luft ergibt sich

$$\boxed{w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4)}.$$

Während der Expansion sinkt die Temperatur, sodass diese Arbeit positiv ist.

2.4 — Arbeitsverhältnis für das dissoziierende Gas

Zunächst berechnen wir die Gleichgewichtskonstante im Zustand 3:

$$\ln \frac{K_p(440)}{K_p(298)} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{440 \text{ K}} \right).$$

Mit den obigen ungerundeten Ergebnissen erhält man

$$K_p(440) = 0.148393 \exp \left[\frac{57207.8}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{440} \right) \right] = 255.690.$$

Sei α_3 der Dissoziationsgrad bei $p_3 = 12.156$ bar. Aus dem in 2.1 hergeleiteten Gleichgewichtsausdruck folgt

$$K_p(440) = \frac{4\alpha_3^2}{1 - \alpha_3^2} \frac{p_3}{p^\circ}.$$

Auflösen ergibt

$$\alpha_3 = \sqrt{\frac{K_p(440)}{K_p(440) + 4p_3/p^\circ}} = \sqrt{\frac{255.690}{255.690 + 4(12.156)}} = 0.916634.$$

Ausgehend von 1.00 mol N_2O_4 enthält das Gemisch im Zustand 3 somit

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.083366 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 1.833268 \text{ mol},$$

und

$$n_3 = (1.00 \text{ mol})(1 + \alpha_3) = 1.916634 \text{ mol}.$$

Die Zusammensetzung bleibt während der Expansion unverändert, sodass die Reaktion während $3 \rightarrow 4$ keinen Beitrag zur Änderung der inneren Energie leistet. Bei gleicher molarer Wärmekapazität und gleicher Temperaturänderung wie für Luft gilt

$$w_{(\text{N}_2\text{O}_4)} = n_3 C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4).$$

Daher gilt

$$\frac{w_{(\text{N}_2\text{O}_4)}}{w_{(\text{air})}} = \frac{n_3}{1.00 \text{ mol}} = 1 + \alpha_3,$$

$$\boxed{\frac{w_{(\text{N}_2\text{O}_4)}}{w_{(\text{air})}} = 1.916634 \approx 1.92}.$$

Die größere Arbeit ergibt sich aus der höheren Zahl an Gasmolekülen, die durch die Dissoziation entstehen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Silberverbindungen in hohen Oxidationsstufen

Die Chemie des Silbers wird von Ag(I) -Verbindungen dominiert. Verbindungen des Silbers in höheren Oxidationsstufen (von +2 bis +5) sind aufgrund ihrer Instabilität gegenüber Reduktion nicht sehr zahlreich. Silberverbindungen in hohen Oxidationsstufen sind sehr reaktiv und können aus Ag(I) -Verbindungen durch elektrochemische Oxidation oder durch chemische Oxidation mit starken Oxidationsmitteln synthetisiert werden.

Bei einigen durch Ag^+ katalysierten Oxidationen mit Peroxydisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) lässt sich ein schwarzer Feststoff (**A**) mit der Zusammensetzung AgO isolieren.

3.1 Wählen Sie das zutreffende magnetische Verhalten von **A**, falls es als $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ vorliegt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass das Gitter von **A** zwei nicht äquivalente Ag-Atomplätze (zu gleichen Anteilen) enthält, von denen der eine als Ag1 und der andere als Ag2 bezeichnet wird. Ag1 weist eine lineare Koordination durch O-Atome (O–Ag–O) auf, Ag2 eine quadratisch-planare Koordination durch O-Atome. Alle O-Atome haben in der Struktur äquivalente Umgebungen. Daher sollte **A** als $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ und nicht als $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ beschrieben werden.

3.2. Ordnen Sie Ag1 und Ag2 ihre Oxidationszahlen zu.

3.3 Welche Koordinationszahl haben die O-Atome im Gitter von **A**?

3.4 Wie viele Ag^{I} und Ag^{III} sind im Gitter von **A** an ein O-Atom gebunden?

3.5 Sagen Sie das magnetische Verhalten von **A** voraus. Kreuzen Sie unten das zutreffende Kästchen an.

3.6 Die Verbindung **A** kann auch beim Erwärmen einer Lösung von Ag^+ mit Peroxydisulfat entstehen. Geben Sie die Gleichung für die Bildung von **A** an.

Unter den kristallographisch charakterisierten Silberoxiden ist wahrscheinlich am überraschendsten, dass die Verbindung **A** kein $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ ist. Thermochemische Kreisprozesse sind hilfreich, um diese Tatsache zu verstehen. Einige Standardenthalpieänderungen (bei 298 K) sind aufgeführt:

Atom	Standardbildungsenthalpie (kJ mol ⁻¹)	1. Ionisierung (kJ mol ⁻¹)	2. Ionisierung (kJ mol ⁻¹)	3. Ionisierung (kJ mol ⁻¹)	1. Elektronenaffinität (kJ mol ⁻¹)	2. Elektronenaffinität (kJ mol ⁻¹)
Cu (g)	337.4	751.7	1964.1	3560.2		
Ag (g)	284.9	737.2	2080.2	3367.2		
O (g)	249.0				-141.0	844.0

Verbindungen	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ (s)	-24.3
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ (s)	-157.3

Der Zusammenhang zwischen der Gitterdissoziationsenergie (U_{lat}) und der Gitterdissoziationsenthalpie (ΔH_{lat}) für Gitter aus einatomigen Ionen lautet: $\Delta H_{\text{lat}} = U_{\text{lat}} + nRT$, wobei n die Anzahl der Ionen in der Formeleinheit ist.

3.7 Berechnen Sie U_{lat} bei 298 K für $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ und $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$. Nehmen Sie an, dass es sich um ionische Verbindungen handelt.

Die Gitterdissoziationsenergien einer Reihe von Verbindungen lassen sich mit dieser einfachen Formel abschätzen:

$$U_{\text{lat}} = C \times \left(\frac{1}{V_m} \right)^{1/3}$$

Dabei ist V_m (nm³) das Volumen der Formeleinheit und C (kJ nm mol⁻¹) eine empirische Konstante, die für jeden Gittertyp mit Ionen bestimmter Ladungen einen bestimmten Wert hat.

Die Volumina der Formeleinheiten einiger Oxide wurden aus kristallographischen Daten als Quotient aus dem Volumen der Elementarzelle und der Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet und sind nachfolgend aufgeführt:

Oxide	V_m (nm ³)
Cu ^{II} O	0.02030
Ag ^{III} ₂ O ₃	0.06182
Ag ^{II} Ag ^{III} ₂ O ₄	0.08985

3.8 Berechnen Sie U_{lat} für die hypothetische Verbindung Ag^{II}O. Nehmen Sie an, dass Ag^{II}O und Cu^{II}O denselben Gittertyp haben und dass $V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_m(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$ gilt.

3.9 Schätzen Sie durch Aufstellen eines geeigneten thermodynamischen Kreisprozesses oder auf andere Weise die Enthalpieänderung für die Festkörperumwandlung von Ag^{II}O zu 1 Mol Ag^IAg^{III}O₂ ab.

Hinweis: Verwenden Sie $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3180.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 8310.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, falls Sie $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$ in Teil 3.8) nicht berechnen können.

3.10 Geben Sie an, welche Verbindung (Ag^{II}O oder Ag^IAg^{III}O₂) thermodynamisch stabiler ist. (Kreuzen Sie das entsprechende Kästchen an.)

3.11 Wird Ag^IAg^{III}O₂ in wässriger HClO₄-Lösung gelöst, entsteht zunächst eine paramagnetische Verbindung (**B**), die sich anschließend langsam unter Bildung einer diamagnetischen Verbindung (**C**) zersetzt. Geben Sie die Gleichungen für die Bildung von **B** und **C** an, wobei **B** und **C** die einzigen silberhaltigen Verbindungen sind, die bei diesen Reaktionen entstehen.

Die Oxidation von Ag⁺ mit starken Oxidationsmitteln in Gegenwart geeigneter Liganden kann zur Bildung von Silberkomplexen in hohen Oxidationsstufen führen. Ein Komplex **Z** wird nach den folgenden Verfahren synthetisiert und analysiert:

Eine wässrige Lösung, die 0.500 g AgNO₃ und 2 cm³ Pyridin ($d = 0.982 \text{ g cm}^{-3}$) enthält, wird unter Rühren zu einer eiskalten wässrigen Lösung von 5.000 g K₂S₂O₈ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird gelb, anschließend entsteht ein orangefarbener Feststoff (**Z**), dessen Masse nach dem Trocknen 1.719 g beträgt.

Die Elementaranalyse von **Z** ergibt für die Elemente C, H und N Massenanteile von 38.96 %, 3.28 % bzw. 9.09 %.

0.6164 g **Z** werden zu wässriger NH₃-Lösung gegeben. Die Suspension wird bis zur Bildung einer klaren Lösung gekocht, wobei der Komplex vollständig zerstört wird. Die Lösung wird mit überschüssiger wässriger HCl angesäuert; die entstandene Suspension wird filtriert und der Feststoff gewaschen und (im Dunkeln) getrocknet. Dabei erhält man 0.1433 g eines weißen Feststoffs (**D**). Das Filtrat wird gesammelt und mit überschüssiger BaCl₂-Lösung versetzt, wobei 0.4668 g (nach dem Trocknen) eines weißen Niederschlags (**E**) erhalten werden.

3.12 Bestimmen Sie die Verhältnisformel von **Z** und berechnen Sie die prozentuale Ausbeute der Darstellung.

3.13 Ag(IV)- und Ag(V)-Verbindungen sind äußerst instabil und kommen nur in wenigen Fluoriden vor. Daher kann die Bildung ihrer Komplexe mit organischen Liganden in Wasser ausgeschlossen werden. Zur Bestätigung der Oxidationszahl des Silbers in **Z** wurde das effektive magnetische Moment (μ_{eff}) von **Z** bestimmt; es beträgt 1.78 BM. Bestimmen Sie mithilfe der Spin-only-Formel die Anzahl der ungepaarten Elektronen in **Z** und die Molekülformel von **Z**. (**Z** enthält einen einkernigen Komplex mit nur einer Spezies von Ag und nur einer Ligandenart in der Ligandensphäre.)

3.14 Geben Sie alle chemischen Gleichungen für die Darstellung und die Analyse von **Z** an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Namen und SMILES-Darstellungen sind in der Lösung angegeben.

- **3.1: Paramagnetisch**, mit einem ungepaarten Elektron pro Ag^{II} , $4d^9$.
- **3.2:** Ag1: **+1**; Ag2: **+3**.
- **3.3:** Koordinationszahl des Sauerstoffs: **3**.
- **3.4:** Jeder Sauerstoff ist an **ein** Ag^{I} und **zwei** Ag^{III} gebunden.
- **3.5: Diamagnetisch**.
- **3.6:**



- **3.7:**

$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **3.8:**

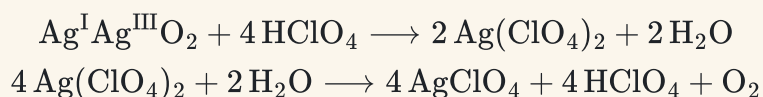
$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **3.9:** Für $2 \text{Ag}^{\text{II}}\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{s})$ gilt

$$\Delta H = -655.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

pro Mol Produkt. Mit den zugelassenen Ersatzwerten ergibt sich $-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- **3.10:** $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ ist der begünstigte Feststoff.
- **3.11:** **B** ist Silber(II)-perchlorat, $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$; **C** ist Silber(I)-perchlorat, AgClO_4 :

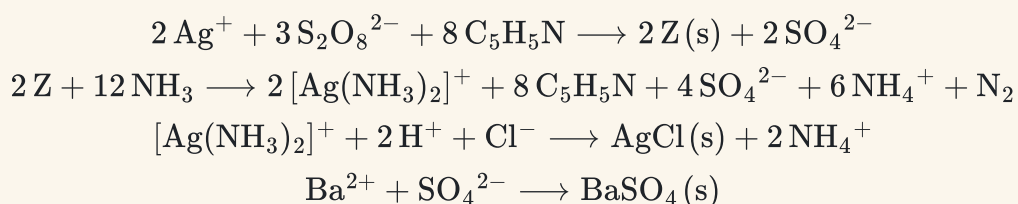


- **3.12:** Verhältnisformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2$. Prozentuale Ausbeute: **94.7%**.
- **3.13: Ein ungepaartes Elektron**; Silber hat die Oxidationszahl **+2**:



Tetrakis(pyridin)silber(II)-peroxydisulfat.

- **3.14:** Die wesentlichen Gleichungen für Darstellung und Analyse lauten:



Überschüssiges Ammoniak und freigesetztes Pyridin werden beim Ansäuern ebenfalls protoniert.

Lösung

3.1 — Hypothetisches Silber(II)-oxid

Neutrales Silber hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$. Seine hier relevanten Ionen haben daher die Konfigurationen

$$\text{Ag}^+ : 4d^{10}, \quad \text{Ag}^{2+} : 4d^9, \quad \text{Ag}^{3+} : 4d^8.$$

Ein d^9 -Ion besitzt zwangsläufig ein ungepaartes Elektron. Hypothetisches Silber(II)-oxid ist daher **paramagnetisch**. Wählen Sie auf dem Antwortbogen die Option „paramagnetisch“.

Das Spin-only-Moment eines isolierten d^9 -Zentrums wäre

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM}.$$

3.2 — Oxidationsstufen der beiden Silberplätze

Der lineare, zweifach koordinierte Platz ist charakteristisch für d^{10} -Silber(I), während quadratisch-planare Koordination d^8 -Silber(III) stabilisiert. Somit gilt

$$\boxed{\text{Ag1} = +1, \quad \text{Ag2} = +3.}$$

Die Ladungsbilanz bestätigt die Zuordnung:

$$(+1) + (+3) + 2(-2) = 0.$$

3.3 — Koordinationszahl des Sauerstoffs

Eine Formeleinheit von $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ enthält ein zweifach koordiniertes Silber(I) und ein vierfach koordiniertes Silber(III). Sie enthält folglich

$$2 + 4 = 6$$

Silber–Sauerstoff-Kontakte, die auf zwei äquivalente Sauerstoffatome verteilt sind. Daher gilt

$$\boxed{\text{CN}(\text{O}) = \frac{6}{2} = 3.}$$

3.4 — Arten der Silbernachbarn um den Sauerstoff

Die zwei Silber(I)–Sauerstoff-Kontakte pro Formeleinheit ergeben

$$\frac{2}{2} = 1$$

Silber(I)-Nachbarn pro Sauerstoff. Die vier Silber(III)–Sauerstoff-Kontakte ergeben

$$\frac{4}{2} = 2$$

Silber(III)-Nachbarn pro Sauerstoff.

Somit ist jeder Sauerstoff an **ein Silber(I)- und zwei Silber(III)-Zentren** gebunden. Die gegebenen Informationen legen diese Nachbarzahlen fest, geben jedoch die Bindungswinkel am Sauerstoff nicht an.

3.5 — Magnetismus des tatsächlich vorliegenden Oxids

Silber(I) hat die Konfiguration $4d^{10}$, bei der alle Elektronen gepaart sind. Quadratisch-planares Silber(III) hat die Konfiguration $4d^8$: Seine vier energetisch tiefer liegenden d -Orbitale sind doppelt besetzt, und das energetisch höchste $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist leer.

Beide Plätze sind daher diamagnetisch, also ist **A diamagnetisch**. Kreuzen Sie das Kästchen „diamagnetisch“ an.

Strukturell lässt es sich als ausgedehntes Gitter mit linearen $\text{O}-\text{Ag}^{\text{I}}-\text{O}$ -Einheiten und quadratisch-planaren $\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_4$ -Koordinationsseinheiten beschreiben, die über die Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind.

3.6 — Bildung von A mit Peroxydisulfat

Bei der Bildung einer Formeleinheit wird eines von zwei Silber(I)-Ionen zu Silber(III) oxidiert, wobei zwei Elektronen freigesetzt werden:



Peroxydisulfat nimmt diese Elektronen auf:



Die Addition der Teilreaktionen ergibt



3.7 — Gitterdissoziationsenergien

Wir verwenden einen Born–Haber-Kreisprozess:

$$\Delta H_f^\circ(\text{Feststoff}) = \Delta H^\circ(\text{Elemente} \rightarrow \text{gasförmige Ionen}) - \Delta H_{\text{lat}}.$$

Die Energie, die benötigt wird, um ein gasförmiges Oxidion aus Sauerstoff in seinem Standardzustand zu bilden, entspricht



mit der Gesamtenthalpie

$$249.0 - 141.0 + 844.0 = 952.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Mit $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gilt

$$RT = 2.4776 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{bei } 298 \text{ K}.$$

Für $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ sind die gasförmigen Ionen Ag^+ , Ag^{3+} und zwei O^{2-} . Ihre Bildung erfordert

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ions}}^\circ &= 2(284.9) + [737.2 + (737.2 + 2080.2 + 3367.2)] + 2(952.0) \\ &= 9395.6 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\Delta H_{\text{lat}} = 9395.6 - (-24.3) = 9419.9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Pro Formeleinheit liegen vier Ionen vor, also

$$U_{\text{lat}} = 9419.9 - 4RT = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Für $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ erfordert die Bildung von gasförmigem Cu^{2+} und O^{2-}

$$337.4 + 751.7 + 1964.1 + 952.0 = 4005.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Somit gilt

$$\Delta H_{\text{lat}} = 4005.2 - (-157.3) = 4162.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Pro Formeleinheit liegen zwei Ionen vor:

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4162.5 - 2RT = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dies sind positive Dissoziationsenergien; die Gitterbildung hat das entgegengesetzte Vorzeichen.

3.8 — Geschätzte Gitterenergie des hypothetischen Silber(II)-oxids

Die vorgegebene Volumendifferenz ergibt

$$V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 0.08985 - 0.06182 = 0.02803 \text{ nm}^3.$$

Da für die beiden $2 + / 2 -$ -Oxide derselbe Gittertyp angenommen wird, haben sie dieselbe Konstante C . Daher gilt

$$\frac{U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})}{U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})} = \left[\frac{V_m(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})}{V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})} \right]^{1/3}.$$

Einsetzen ergibt

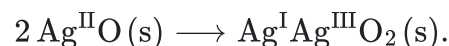
$$\begin{aligned} U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) &= 4157.5449 \left(\frac{0.02030}{0.02803} \right)^{1/3} \\ &= \boxed{3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Die entsprechende empirische Konstante beträgt näherungsweise

$$C = 1134.1 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

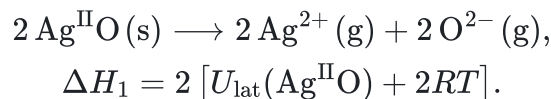
3.9 — Enthalpie der Disproportionierung im Festkörper

Die ausgeglichene Umwandlung, bei der ein Mol A entsteht, lautet



Wir stellen den folgenden Kreisprozess auf.

Zunächst werden die zwei hypothetischen Oxid-Formeleinheiten dissoziiert:



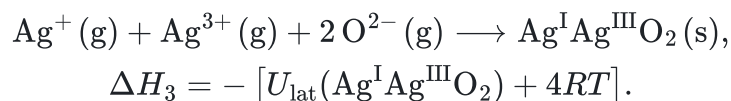
Anschließend werden die gasförmigen Silber(II)-Ionen disproportioniert:



Ein Ion nimmt ein Elektron auf, wodurch die zweite Ionisierung umgekehrt wird; das andere gibt bei der dritten Ionisierung ein Elektron ab. Daher gilt

$$\Delta H_2 = I_3 - I_2 = 3367.2 - 2080.2 = 1287.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Schließlich wird das gemischtvalente Gitter gebildet:



Die RT -Terme heben sich auf:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) + (I_3 - I_2) - U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) \\ &= 2(3733.6009) + 1287.0 - 9409.9897 \\ &= \boxed{-655.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Die zusätzliche Stabilisierung des gemischtvalenten Gitters überwiegt somit den Energieaufwand für die Disproportionierung der gasförmigen Ionen.

Werden stattdessen die zugelassenen Ersatzwerte verwendet, ergibt sich

$$\Delta H = 2(3180.0) + 1287.0 - 8310.0 = \boxed{-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

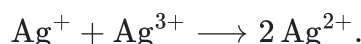
3.10 — Relative Stabilität

Wählen Sie $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$.

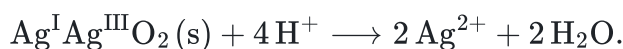
Seine Bildung aus zwei Formeleinheiten des hypothetischen $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ ist stark exotherm. Dies ist die Aussage zur Stabilität, auf die der thermochemische Vergleich abzielt. Streng genommen würde ein vollständiger Vergleich der Gibbs-Energien auch die Entropieänderung erfordern; die Schlussfolgerung setzt voraus, dass Entropieeffekte im Festkörper diesen großen Enthalpievorteil nicht umkehren.

3.11 — In Perchlorsäure gebildete Silberverbindungen

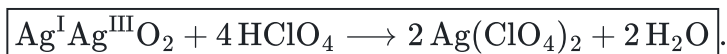
Beim Lösen können Silber(I) und Silber(III) zu Silber(II) komproportionieren:



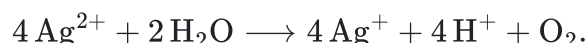
Gleichzeitig werden Oxidionen zu Wasser protoniert. Die Gesamtgleichung in Ionenschreibweise lautet



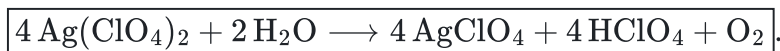
Somit ist **B Silber(II)-perchlorat**, $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$, das paramagnetisches $4d^9$ -Silber enthält:



Silber(II) oxidiert anschließend Wasser und wird zu diamagnetischem $4d^{10}$ -Silber(I) reduziert:



Daher ist **C Silber(I)-perchlorat**, AgClO_4 :



Diese Formeln beschreiben die Salze in wässriger Lösung, ohne den Silberionen eine bestimmte Hydratationszahl zuzuordnen.

3.12 — Verhältnisformel und prozentuale Ausbeute

Der weiße Chloridniederschlag **D** ist Silber(I)-chlorid, AgCl . Daher gilt

$$n(\text{Ag}) = n(\text{AgCl}) = \frac{0.1433}{143.32} = 9.9986 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Der weiße Bariumniederschlag **E** ist Bariumsulfat, BaSO_4 . Beim vollständigen Aufschluss wird der Schwefel in Sulfat überführt, also

$$n(\text{S}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{0.4668}{233.40} = 2.0000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Für die 0.6164 g schwere Probe ergibt die Elementaranalyse

$$n(\text{C}) = \frac{0.6164(0.3896)}{12.01} = 1.9996 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = \frac{0.6164(0.0328)}{1.008} = 2.0057 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n(\text{N}) = \frac{0.6164(0.0909)}{14.01} = 3.9993 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die Massen von Silber und Schwefel betragen

$$m(\text{Ag}) = (9.9986 \times 10^{-4})(107.87) = 0.107855 \text{ g},$$

$$m(\text{S}) = (2.0000 \times 10^{-3})(32.07) = 0.064140 \text{ g}.$$

Ordnet man die verbleibende Masse dem Sauerstoff zu, erhält man

$$\begin{aligned}m(\text{O}) &= 0.6164 - 0.6164(0.3896 + 0.0328 + 0.0909) \\ &\quad - 0.107855 - 0.064140 \\ &= 0.128007 \text{ g},\end{aligned}$$

also

$$n(\text{O}) = \frac{0.128007}{16.00} = 8.0004 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die Verhältnisse lauten folglich:

Element	Stoffmenge in der Probe (mmol)	Verhältnis zu Silber	Zugeordnete ganze Zahl
C	19.996	19.999	20
H	20.057	20.060	20
Ag	0.99986	1	1
N	3.9993	3.9999	4
O	8.0004	8.0015	8
S	2.0000	2.0003	2

Somit gilt

Verhältnisformel von Z: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2$.

Die molare Masse der Formeleinheit beträgt näherungsweise 616.4 g mol^{-1} .

Die anfängliche Stoffmenge an Silber beträgt

$$n_0(\text{Ag}) = \frac{0.500}{169.88} = 2.9433 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Wie in den Teilen 3.13–3.14 gezeigt wird, benötigt jede Formeleinheit vier Pyridinmoleküle und insgesamt $3/2$ Peroxydisulfationen. Die verfügbaren Stoffmengen betragen

$$\begin{aligned}n_0(\text{Pyridin}) &= \frac{2(0.982)}{79.10} = 0.02483 \text{ mol}, \\ n_0(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) &= \frac{5.000}{270.34} = 0.01850 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Diese übersteigen die jeweils benötigten Mengen von 0.01177 und 0.004415 mol . Silbernitrat ist daher das limitierende Reagenz.

Die theoretische Produktmasse beträgt

$$m_{\text{theor}} = (2.9433 \times 10^{-3})(616.4) = 1.814 \text{ g}.$$

Daraus folgt

$$\text{Ausbeute} = \frac{1.719}{1.814} \times 100 = 94.7\%.$$

3.13 — Magnetisches Moment und Koordinationsformel

Die Spin-only-Formel für n ungepaarte Elektronen lautet

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}.$$

Das gemessene Moment ergibt

$$n(n+2) = 1.78^2 = 3.1684.$$

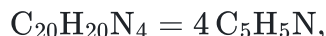
Die physikalisch passende ganze Zahl ist

$$\boxed{n = 1},$$

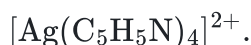
für die der Spin-only-Wert 1.73 BM beträgt, nahe am beobachteten Wert von 1.78 BM.

Unter den relevanten Oxidationsstufen des Silbers hat Silber(I) die Konfiguration d^{10} , Silber(II) d^9 und Silber(III) d^8 . Ein ungepaartes Elektron kennzeichnet **Silber(II)**.

Der organische Anteil der Verhältnisformel ist



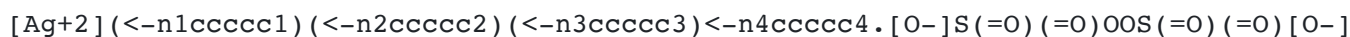
was vier neutralen Pyridinliganden entspricht. Das Komplexkation lautet daher



Die verbleibende Zusammensetzung ist S_2O_8 . Zwei Sulfationen würden ein 4+-Kation erfordern; ein Peroxydisulfat besitzt die benötigte 2--Ladung. Somit gilt



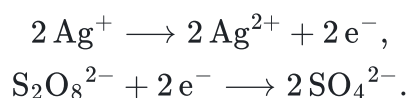
Der Name lautet **Tetrakis(pyridin)silber(II)-peroxydisulfat**. Eine SMILES-Darstellung mit Koordinationsbindungen ist:



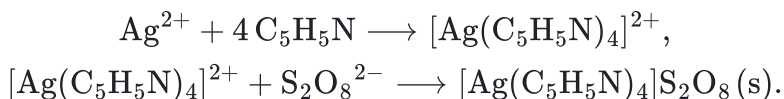
Die vier Pyridinmoleküle binden über ihre Stickstoffatome. Das Peroxydisulfat-Gegenion enthält eine S—O—O—S-Verknüpfung. Diese SMILES-Darstellung erfasst die Koordinationsbindungen und Formalladungen; sie legt die Geometrie am Metallzentrum nicht fest. Die gegebenen Daten bestimmen die genauen Bindungswinkel nicht unabhängig.

3.14 — Gleichungen für Darstellung und Analyse

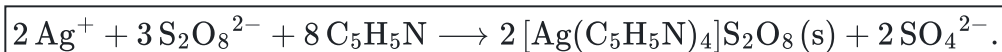
Bei der Darstellung liefert die Oxidation zweier Silber(I)-Ionen die beiden Elektronen, die ein Peroxydisulfat aufnimmt:



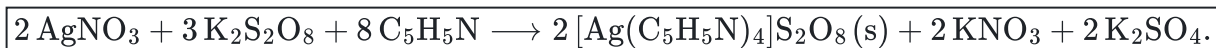
Koordination und Salzbildung werden dargestellt durch



Die Gesamtgleichung für die Darstellung lautet daher

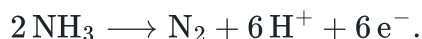


Unter Einbeziehung der Gegenionen der Reagenzien ergibt sich



Beim heißen ammoniakalischen Aufschluss wird Silber(II) zu Silber(I) reduziert, Peroxydisulfat zu Sulfat reduziert und Pyridin verdrängt. Nimmt man die Oxidation von Ammoniak zu Stickstoff als Reaktionsweg des Aufschlusses an, so nimmt jede Formeleinheit drei Elektronen auf: eines am Silber und zwei am Peroxydisulfat.

Die Teilreaktion der Ammoniakoxidation lautet



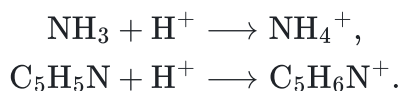
Für zwei Formeleinheiten liefert dies genau die sechs benötigten Elektronen. Zusätzliches Ammoniak koordiniert Silber(I) und nimmt die freigesetzten Protonen auf. Die zusammengefasste Gleichung lautet



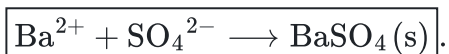
Beim Ansäuern wird Ammoniak durch Protonierung aus dem Silberkomplex entfernt, und Chlorid fällt Silber(I) aus:



Die zusätzlichen Säure-Base-Reaktionen lauten



Schließlich wird durch Zugabe von Bariumchlorid Sulfat ausgefällt:



Diese Gleichungen erklären, warum mit den analytischen Niederschlägen ein Silberatom und zwei Schwefelatome pro Formeleinheit von Z erfasst werden.

Namen und SMILES der verwendeten Spezies

Für ionische Feststoffe geben die nachstehenden, durch Punkte getrennten SMILES ionische Formeleinheiten an, keine ausgedehnten Kristallstrukturen. SMILES codieren keine magnetischen Spinzustände. Koordinationspfeile kennzeichnen die Koordination vom Donor zum Metall.

Spezies oder Name	SMILES
Silber(I)-, Silber(II)- und Silber(III)-Ionen	[Ag+], [Ag+2], [Ag+3]
Kupfer(II)-Ion	[Cu+2]
Oxidion	[O-2]
Einfach geladenes atomares Sauerstoffanion, O ⁻	[O-]
Proton, Chloridion	[H+], [Cl-]
Kaliumion, Bariumion	[K+], [Ba+2]
A , Silber(I,III)-oxid	[Ag+] . [Ag+3] . [O-2] . [O-2]
Hypothetisches Silber(II)-oxid	[Ag+2] . [O-2]
Kupfer(II)-oxid	[Cu+2] . [O-2]
Sulfation	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Peroxydisulfation	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
Perchloration	[O-]Cl(=O)(=O)=O
Nitration	[O-][N+](=O)[O-]
B , Silber(II)-perchlorat	[Ag+2] . [O-]Cl(=O)(=O)=O . [O-]Cl(=O)(=O)=O
C , Silber(I)-perchlorat	[Ag+] . [O-]Cl(=O)(=O)=O
D , Silber(I)-chlorid	[Ag+] . [Cl-]
E , Bariumsulfat	[Ba+2] . [O-]S(=O)(=O)[O-]
Silbernitrat	[Ag+] . [O-][N+](=O)[O-]

Spezies oder Name	SMILES
Kaliumperoxydisulfat	<chem>[K+] . [K+] . [O-] S(=O) (=O) OOS(=O) (=O) [O-]</chem>
Kaliumnitrat	<chem>[K+] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>
Kaliumsulfat	<chem>[K+] . [K+] . [O-] S(=O) (=O) [O-]</chem>
Bariumchlorid	<chem>[Ba+2] . [Cl-] . [Cl-]</chem>
Pyridin	<chem>n1ccccc1</chem>
Pyridiniumion	<chem>[nH+] 1ccccc1</chem>
Ammoniak, Ammoniumion	<chem>N, [NH4+]</chem>
Diamminsilber(I)-Ion	<chem>N->[Ag+]<-N</chem>
Wasser	<chem>O</chem>
Disauerstoff	<chem>O=O</chem>
Distickstoff	<chem>N#N</chem>
Perchlorsäure	<chem>OC1(=O) (=O) =O</chem>
Chlorwasserstoff	<chem>Cl</chem>

Das Diamminsilber(I)-Ion weist eine lineare $N-Ag-N$ -Koordination auf. Die angegebenen linearen und quadratisch-planaren Geometrien in A müssen ebenfalls in Worten ergänzend zu seiner ionischen SMILES-Darstellung angegeben werden.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Zeisesches Salz

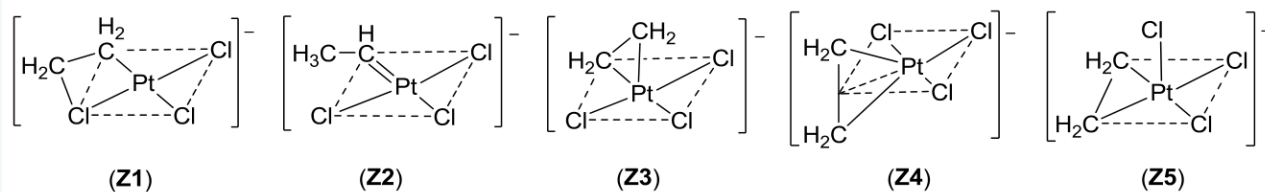
Das Zeisesche Salz, $K[PtCl_3C_2H_4]$, war eine der ersten beschriebenen metallorganischen Verbindungen. W. C. Zeise, Professor an der Universität Kopenhagen, stellte diese Verbindung 1827 her, indem er $PtCl_4$ mit siedendem Ethanol umsetzte und anschließend Kaliumchlorid zugab (Methode 1). Diese Verbindung lässt sich auch durch Erhitzen eines Gemischs aus $K_2[PtCl_6]$ und Ethanol unter Rückfluss herstellen (Methode 2). Das im Handel erhältliche Zeisesche Salz wird üblicherweise aus $K_2[PtCl_4]$ und Ethen hergestellt (Methode 3).

4.1 Stellen Sie für jede der oben genannten Methoden zur Herstellung des Zeiseschen Salzes die ausgeglichene Reaktionsgleichung auf. Dabei werden bei den Methoden 1 und 2 zur Bildung von 1 Mol Zeiseschem Salz 2 Mol Ethanol verbraucht.

4.2 Das Massenspektrum des Anions $[PtCl_3C_2H_4]^-$ zeigt eine Gruppe von Peaks mit Massenzahlen von 325–337 *au* und unterschiedlichen Intensitäten. Berechnen Sie die Massenzahl des Anions, das aus den Isotopen mit der jeweils größten natürlichen Häufigkeit besteht (verwenden Sie die unten angegebenen Daten).

Isotop	$^{192}_{78}Pt$	$^{194}_{78}Pt$	$^{195}_{78}Pt$	$^{196}_{78}Pt$	$^{198}_{78}Pt$	$^{35}_{17}Cl$	$^{37}_{17}Cl$	$^{12}_6C$	$^{13}_6C$	^1_1H
Natürliche Häufigkeit, %	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99

Einige der früher für das Anion des Zeiseschen Salzes vorgeschlagenen Strukturen waren:



In den Strukturen **Z1**, **Z2** und **Z5** liegen beide Kohlenstoffatome in derselben Ebene wie das gestrichelt gezeichnete Quadrat.

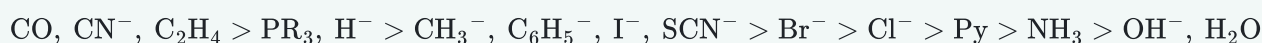
[Gehen Sie davon aus, dass diese Strukturen keinen fluktuierenden Prozess durchlaufen, bei dem zwei oder mehr Positionen ausgetauscht werden.]

Mithilfe der NMR-Spektroskopie konnte die Struktur des Zeiseschen Salzes als Struktur **Z4** bestimmt werden.

4.3 Geben Sie für jede Struktur **Z1 – Z5** in der folgenden Tabelle an, wie viele Wasserstoffatome sich in den jeweiligen unterschiedlichen Umgebungen befinden, wie viele unterschiedliche Umgebungen der Wasserstoffatome es gibt und wie viele unterschiedliche Umgebungen der Kohlenstoffatome es gibt.

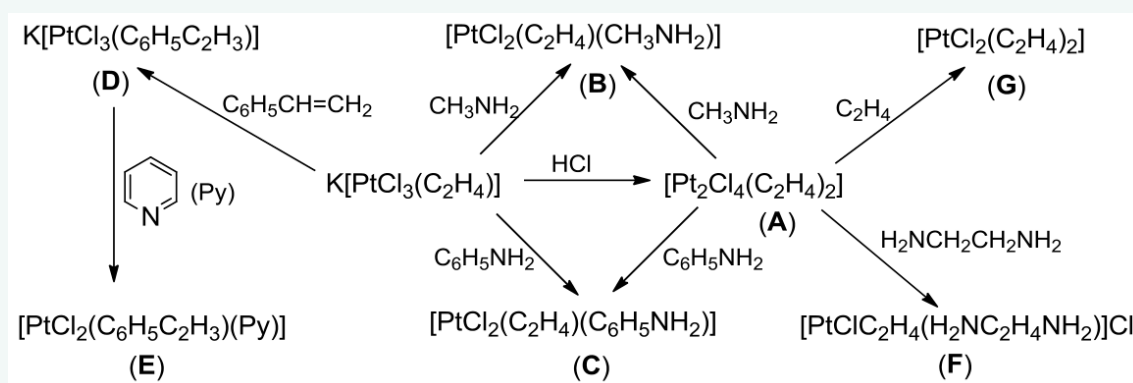
Struktur	Anzahl unterschiedlicher Umgebungen der Wasserstoffatome	Anzahl unterschiedlicher Umgebungen der Kohlenstoffatome
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

Bei Substitutionsreaktionen quadratisch-planarer Platin(II)-Komplexe lassen sich die Liganden nach ihrer Fähigkeit ordnen, eine Substitution in der zu ihnen *trans*-ständigen Position zu erleichtern (der *trans*-Effekt). Die Reihenfolge der Liganden lautet:



In der obigen Reihe hat ein links stehender Ligand einen stärkeren *trans*-Effekt als ein rechts stehender Ligand.

Einige Reaktionen des Zeiseschen Salzes und des Komplexes $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ sind unten dargestellt.



4.4 Zeichnen Sie die Struktur von **A**, wobei gegeben ist, dass das Molekül dieses Komplexes ein Symmetriezentrum, keine Pt-Pt-Bindung und kein verbrückendes Alken besitzt.

4.5 Zeichnen Sie die Strukturen von **B, C, D, E, F und G**.

4.6 Geben Sie die Triebkraft bzw. die Triebkräfte für die Bildung von **D** und **F** an, indem Sie eine oder mehrere der folgenden Aussagen auswählen (zum Beispiel i und ii):

- i) Bildung eines Gases,
- ii) Bildung einer Flüssigkeit,
- iii) *trans*-Effekt,
- iv) Chelateffekt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

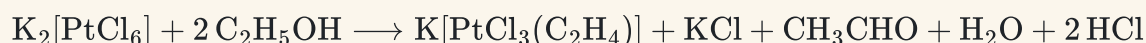
Antworten

• 4.1

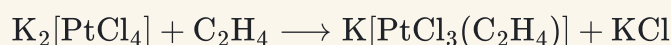
Methode 1:



Methode 2:



Methode 3:



- **4.2** Die Isotope sind ^{195}Pt , ^{35}Cl , ^{12}C und ^1H . Die **Massenzahl beträgt 328**, entsprechend einer Nominalmasse von 328 u.

• 4.3

Struktur	Anzahl der H-Umgebungen	H-Atome in jeder Umgebung	Anzahl der C-Umgebungen
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

- **4.4 A ist das Zeisesche Dimer**, $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$: Zwei Chloridbrücken verbinden die Pt-Atome. Jedes Pt trägt zusätzlich ein terminales Chlorid und ein terminales η^2 -Ethen. Die beiden Hälften gehen durch Inversion ineinander über; es gibt keine Pt-Pt-Bindung.
- **4.5** Alle Pt-Zentren weisen eine quadratisch-planare Anordnung von vier Ligandenpositionen auf. Jedes Alken ist über seine Doppelbindung koordiniert, η^2 .

Produkt	Formel	Erforderliche Anordnung
B	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{NH}_2)]$	Methylamin trans zu Ethen; Chloride zueinander trans-ständig

Produkt	Formel	Erforderliche Anordnung
C	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$	Anilin trans zu Ethen; Chloride zueinander trans-ständig
D	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)]$	Styrol besetzt die Alkenposition des Zeiseschen Salzes
E	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{Py})]$	Pyridin trans zu Styrol; Chloride zueinander trans-ständig
F	$[\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\text{Cl}$	Die beiden N-Donoren sind cis-ständig; Ethen und koordiniertes Chlorid sind cis-ständig
G	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	Ethenliganden zueinander trans-ständig; Chloride zueinander trans-ständig

Namen und SMILES sind unten bei den Erläuterungen zu den Strukturen angegeben.

- **4.6 D: nur i. F: iii und iv.**

Lösung

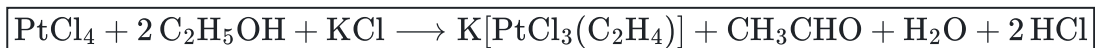
Die folgenden Koordinations-SMILES verwenden die Erweiterung für koordinative Bindungen $\rightarrow$ oder $\leftarrow$. Zwei koordinative Bindungen von Kohlenstoff zu Pt stellen ein η^2 -Alken dar, das **eine Ligandenposition** besetzt. Die erforderliche Koordinationsgeometrie wird in Worten angegeben, da diese Zeichenfolgen sie nicht codieren. SMILES von Formeleinheiten anorganischer Verbindungen geben deren Kristallstrukturen nicht an.

4.1 — Herstellung des Zeiseschen Salzes

Bei den Methoden 1 und 2 wird Platin von der Oxidationsstufe +4 zur Oxidationsstufe +2 reduziert. Von den beiden verbrauchten Ethanolmolekülen:

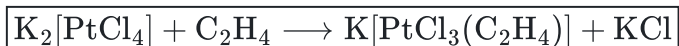
- wird eines zu Ethanal oxidiert und liefert dabei die beiden für diese Reduktion erforderlichen Elektronen.
- liefert eines durch Wasserabspaltung Ethen.

Damit lauten die ausgeglichenen Gesamtgleichungen:



In jeder Gleichung werden genau zwei Ethanolmoleküle pro Formeleinheit des Zeiseschen Salzes verbraucht. Beispielsweise finden sich die zwölf Wasserstoffatome des Ethanols zu viert im koordinierten Ethen, zu viert im Ethanal, zu zweit im Wasser und zu zweit im Chlorwasserstoff wieder.

Methode 3 ist eine Ligandensubstitution ohne Änderung der Oxidationsstufe des Platins: Ethen ersetzt ein koordiniertes Chlorid.



Die in diesen Gleichungen verwendeten Spezies sind:

Spezies	Name	SMILES
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	CCO
C ₂ H ₄	Ethen oder Ethylen	C=C
CH ₃ CHO	Ethanal oder Acetaldehyd	CC=O
H ₂ O	Wasser	O
HCl	Chlorwasserstoff	Cl
KCl	Kaliumchlorid	[K+] . [Cl-]
PtCl ₄	Platin(IV)-chlorid	[Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]
K ₂ [PtCl ₆]	Kaliumhexachloridoplatinat(IV)	[K+] . [K+] . [Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]
K ₂ [PtCl ₄]	Kaliumtetrachloridoplatinat(II)	[K+] . [K+] . [Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]
K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)]	Kaliumtrichlorido(η^2 -ethen)platinat(II), Zeisesches Salz	[K+] . Cl=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-1

4.2 — Isotopische Massenzahl

Wählen Sie das häufigste Isotop **jedes Elements** aus, statt nach der Häufigkeit gewichtete Atommassen zu verwenden:

Element	Ausgewähltes Isotop	Angegebene Häufigkeit
Pt	¹⁹⁵ Pt	33.8%
Cl	³⁵ Cl	75.8%
C	¹² C	98.9%
H	¹ H	99.99%

Die Summe der Massenzahlen ist

$$A = 195 + 3(35) + 2(12) + 4(1) = \boxed{328}.$$

Die Massenzahl ist dimensionslos; die entsprechende nominale Ionenmasse beträgt 328 u. Eine exakte Isotopenmasse lässt sich nicht allein aus Massenzahlen berechnen.

Das ausgewählte **isotopologe Trichlorido(η^2 -ethen)platinat(II)-Anion** hat den folgenden SMILES mit expliziter Isotopenkennzeichnung:

[1H][12C]1([1H])=[12C]([1H])([1H])->[195Pt+2](<-[35Cl-])(<-[35Cl-])(<-[35Cl-])<-1

4.3 — NMR-Umgebungen

Zählen Sie chemisch unterschiedliche Umgebungen, nicht die einzelnen Linien, die durch Spin-Spin-Kopplung entstehen. Durch Symmetrie ineinander überführbare Kerne haben in der üblichen achiralen NMR-Umgebung dieselbe chemische Verschiebung.

Zur Orientierung sind im Folgenden die Konnektivitäten der vorgeschlagenen Strukturen beschrieben. In den kovalenten SMILES für Z1–Z3 und Z5 dient die Formalladung des Pt der formalen SMILES-Buchführung und ist keine Aussage über seine Oxidationsstufe.

Struktur	Name oder Strukturbeschreibung	SMILES
Z1	Vorgeschlagenes Dichlorido(2-chlorethyl)platinat-Anion, über Kohlenstoff und Chlor chelatisiert	<chem>C1CC1->[Pt-]1(C1)C1</chem>
Z2	Vorgeschlagenes Trichlorido(ethyliden)platin-Anion mit einer $Pt=CHCH_3$ -Gruppe	<chem>CC=[Pt-](C1)(C1)C1</chem>
Z3	Vorgeschlagenes Trichlorido(ethan-1,2-diyl)platinat-Anion; ein Platinacyclopropan mit einem basalen und einem apikalen Kohlenstoffatom	<chem>C1C[Pt-]1(C1)(C1)C1</chem>
Z4	Trichlorido(η^2 -ethen)platinat(II), das Zeise-Anion	<chem>C1=C->[Pt+2](<-[C1-])(<-[C1-])(<-[C1-])<-1</chem>
Z5	Vorgeschlagenes Trichlorido(ethan-1,2-diyl)platinat-Anion; beide Kohlenstoffatome basal und ein Chlorid apikal	<chem>C1C[Pt-]1(C1)(C1)C1</chem>

Der Unterschied zwischen Z3 und Z5 ist geometrischer Natur und wird daher durch ihre identischen Konnektivitäts-SMILES nicht wiedergegeben.

- **Z1:** Die beiden Kohlenstoffatome haben unterschiedliche Konnektivitäten: Eines ist direkt an Pt gebunden, während das andere an das koordinierende Chlor gebunden ist. Daher ergeben sich **zwei Kohlenstoffumgebungen**. Eine Spiegelung an der Ebene des Schweratomgerüsts vertauscht die beiden Wasserstoffatome jeder Methylengruppe, sodass sich **zwei Wasserstoffumgebungen**, $2 + 2$, ergeben.
- **Z2:** Das Methyl-Kohlenstoffatom und das an Pt gebundene Methin-Kohlenstoffatom sind unterschiedlich. Die Methyl-Wasserstoffatome bilden die übliche Gruppe von drei äquivalenten Protonen, während sich das Methin-Wasserstoffatom davon unterscheidet. Somit gibt es **zwei Wasserstoffumgebungen**, $3 + 1$, und **zwei Kohlenstoffumgebungen**. Hier wird die gewöhnliche Mittelung innerhalb der Methylgruppe zugrunde gelegt; unterschiedliche Koordinationspositionen werden nicht vertauscht.
- **Z3:** Ein Kohlenstoffatom besetzt eine basale Position und das andere eine apikale Position, sodass die Kohlenstoffatome nicht äquivalent sind. Eine Spiegelebene durch Pt und die beiden Kohlenstoffatome vertauscht die beiden Wasserstoffatome an jedem Kohlenstoffatom. Somit gibt es **zwei Wasserstoffumgebungen**, $2 + 2$, und **zwei Kohlenstoffumgebungen**.
- **Z4:** Die C–C-Achse des Ethens steht senkrecht zur quadratischen Koordinationsebene. Die Symmetrioperationen vertauschen sowohl die beiden Kohlenstoffatome als auch die beiden Wasserstoffatome an jedem Kohlenstoffatom. Folglich sind **alle vier Wasserstoffatome äquivalent**, und **beide Kohlenstoffatome sind äquivalent**.
- **Z5:** Eine Symmetrieebene vertauscht die beiden Kohlenstoffpositionen, sodass es **eine Kohlenstoffumgebung** gibt. Das apikale Chlorid unterscheidet jedoch die beiden Seiten der Basalebene. Wasserstoffatome auf gegenüberliegenden Seiten sind nicht äquivalent, sodass sich **zwei Wasserstoffumgebungen**, $2 + 2$, ergeben.

Daraus folgt:

Struktur	H-Umgebungen	H-Atome pro Umgebung	C-Umgebungen
Z1	2	$2 + 2$	2
Z2	2	$3 + 1$	2

Struktur	H-Umgebungen	H-Atome pro Umgebung	C-Umgebungen
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

4.4 – Struktur von A

Jedes quadratisch-planare Pt-Zentrum besitzt einen Ethenliganden und benötigt daher drei Chloridkontakte. Die beiden Pt-Zentren benötigen insgesamt sechs Pt–Cl-Kontakte, aber A enthält nur vier Chloridatome.

Seien b die Anzahl der verbrückenden Chloride und t die Anzahl der terminalen Chloride. Dann gilt

$$b + t = 4, \quad 2b + t = 6,$$

also

$$b = 2, \quad t = 2.$$

Somit ist **A Di- μ -chlorido-bis[chlorido(η^2 -ethen)platin(II)]**, üblicherweise **Zeisesches Dimer** genannt.

SMILES:

Cl=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])<-[Cl-]->[Pt+2]3(<-[Cl-])(<-C=C->3)<-[Cl-]->2

So lässt es sich genau zeichnen:

1. Zeichnen Sie einen viergliedrigen Ring, dessen aufeinanderfolgende Eckpunkte Pt_1 , verbrückendes Cl_a , Pt_2 und verbrückendes Cl_b sind.
2. Fügen Sie an jedem Pt ein terminales Chlorid und ein terminales η^2 -Ethen an.
3. Ordnen Sie an Pt_1 Ethen trans zu Cl_a und das terminale Chlorid trans zu Cl_b an.
4. Ordnen Sie an Pt_2 Ethen trans zu Cl_b und das terminale Chlorid trans zu Cl_a an.

Das Zentrum des Rings ist dann ein Inversionszentrum. Die beiden Ethenliganden sind terminal und gehen durch Inversion ineinander über, ebenso die beiden terminalen Chloride. **Zeichnen Sie keine Pt–Pt-Bindung.**

Die ausgeglichene Nettobildungsreaktion lautet



Hier ist HCl die angegebene Reaktionsbedingung und wird in der Nettogleichung nicht verbraucht.

4.5 – Strukturen von B–G

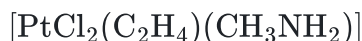
Ethen hat einen stärkeren trans-Effekt als Chlorid. Daher erfolgt die Substitution bevorzugt an der Chloridposition **trans zu Ethen**. In A ist dies eine verbrückende Pt–Cl-Bindung; ihre Spaltung ermöglicht es dem eintretenden Liganden, diese Position zu besetzen.

Die eintretenden molekularen Liganden sind:

Ligand	Name	SMILES
CH_3NH_2	Methylamin	CN
$C_6H_5NH_2$	Anilin	Nc1ccccc1
$C_6H_5CH=CH_2$	Styrol oder Ethenylbenzol	C=Cc1ccccc1
Py, C_5H_5N	Pyridin	n1ccccc1

Ligand	Name	SMILES
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	Ethan-1,2-diamin oder Ethylendiamin	NCCN

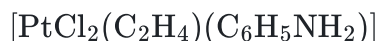
B — trans-Dichlorido(η^2 -ethen)(methylamin)platin(II)



SMILES: CN->[Pt+2]1(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->1

Zeichnen Sie Methylamin über N koordiniert **trans zu Ethen**. Die beiden Chloride besetzen die verbleibenden, zueinander trans-ständigen Positionen.

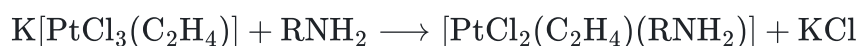
C — trans-Dichlorido(η^2 -ethen)(anilin)platin(II)



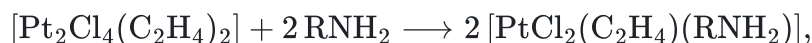
SMILES: c1ccccc1N->[Pt+2]2(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->2

Zeichnen Sie Anilin über sein Amino-N koordiniert **trans zu Ethen**, wobei die beiden Chloride zueinander trans-ständig sind.

Die beiden Herstellungswege für B und C werden durch die ausgeglichenen Gleichungen

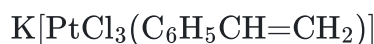


und



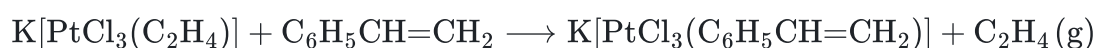
dargestellt, wobei $R = \text{CH}_3$ B und $R = \text{C}_6\text{H}_5$ C ergibt.

D — Kaliumtrichlorido(η^2 -styrol)platinat(II)

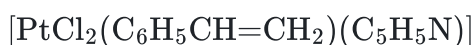


SMILES: [K+] . c1ccccc1C2=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-2

Ersetzen Sie das Ethen im Zeiseschen Salz durch Styrol, das über die beiden Kohlenstoffatome seiner **Vinyldoppelbindung** koordiniert ist. Der Phenylring ist nicht die koordinierende Gruppe. Die anderen drei Ligandenpositionen bleiben mit Chloriden besetzt.

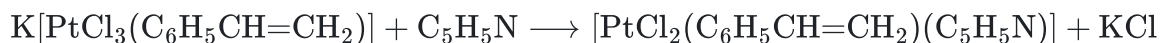


E — trans-Dichlorido(pyridin)(η^2 -styrol)platin(II)



SMILES: c1ccccc1C2=C->[Pt+2]<-2(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-n3ccccc3

Pyridin koordiniert über N an der Chloridposition **trans zu Styrol**. Die verbleibenden Chloride sind zueinander trans-ständig.



F — Chlorido(η^2 -ethen)(ethan-1,2-diamin- $\kappa^2 N, N'$)platin(II)-chlorid



SMILES: [Cl-] . C1=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])<-NCCN->2

Zeichnen Sie beide Stickstoffatome eines Ethylendiamins an **benachbarte Pt-Positionen** koordiniert, wodurch ein fünfgliedriger Pt–N–C–C–N-Chelatring entsteht. Ethen und das koordinierte Chlorid besetzen die beiden anderen benachbarten Positionen.

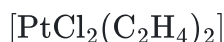
Damit gilt:

- Ein N-Donor steht trans zu Ethen.
- Der andere N-Donor steht trans zum koordinierten Chlorid.
- Das Komplexion hat die Ladung +1 und ein äußeres Chlorid als Gegenion.

Die ausgeglichene Reaktion lautet



G — trans-Dichloridobis(η^2 -ethen)platin(II)



SMILES: C1=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->2

Eintretendes Ethen ersetzt den verbrückenden Chloridkontakt trans zum ursprünglichen Ethen. Daher sind die **beiden Ethenliganden zueinander trans-ständig**, und die beiden Chloride sind zueinander trans-ständig.



4.6 — Triebkräfte

Bildung von D: nur i — Bildung eines Gases.

Styrol ersetzt koordiniertes Ethen, wobei C_2H_4 (g) freigesetzt wird. Das Entweichen von Ethen aus dem Reaktionsgemisch begünstigt die Bildung von D. Somit trifft auf diese Alken austauschreaktion nur **i** zu.

Bildung von F: iii und iv — trans-Effekt und Chelateffekt.

Der starke trans-Effekt des koordinierten Ethens erleichtert die Spaltung der dazu trans-ständigen Pt–Cl-Brücke. Ein Stickstoffatom des Ethylendiamins bindet an dieser Position. Das zweite Stickstoffatom bindet anschließend an einer benachbarten Position, ersetzt dabei einen weiteren Chloridkontakt und schließt den fünfgliedrigen Chelatring.

Somit **lenkt der trans-Effekt die Substitution**, und der **Chelateffekt begünstigt die Bindung beider N-Donoren desselben Liganden**. Im Sinne der Fragestellung treffen sowohl **iii als auch iv** zu.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 5: Säure-Base-Gleichgewichte in Wasser

Eine Lösung (**X**) enthält zwei schwache einprotonige Säuren (solche mit *einem* sauren Proton): HA mit der Säuredissoziationskonstante $K_{\text{HA}} = 1.74 \times 10^{-7}$ und HB mit der Säuredissoziationskonstante $K_{\text{HB}} = 1.34 \times 10^{-7}$. Die Lösung **X** hat einen pH-Wert von 3,75.

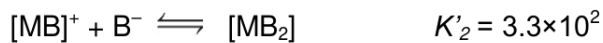
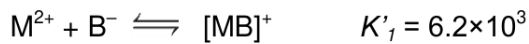
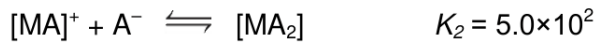
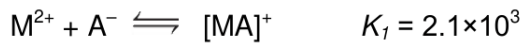
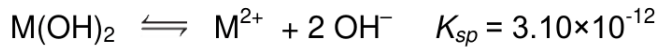
5.1 Zur vollständigen Titration von 100 cm^3 der Lösung **X** werden 100 cm^3 einer NaOH-Lösung ($c = 0.220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) benötigt. Berechnen Sie die anfängliche (Gesamt-)Konzentration ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) jeder Säure in der Lösung **X**.

Verwenden Sie gegebenenfalls sinnvolle Näherungen. [$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ bei 298 K]

5.2 Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung **Y**, in der die Konzentration von NaA anfangs $6.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ und die von NaB $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ betrug.

5.3 Durch Zugabe großer Mengen destillierten Wassers zur Lösung **X** entsteht eine sehr (unendlich) verdünnte Lösung, in der die Gesamtkonzentrationen der Säuren nahezu null sind. Berechnen Sie den prozentualen Dissoziationsgrad jeder Säure in dieser verdünnten Lösung.

5.4. Der Lösung **Y** wird eine Pufferlösung zugesetzt, um einen pH-Wert von 10,0 aufrechtzuerhalten. Nehmen Sie an, dass sich das Volumen der entstehenden Lösung **Z** nicht ändert. Berechnen Sie die Löslichkeit (in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) der Substanz $\text{M}(\text{OH})_2$ in **Z** und berücksichtigen Sie dabei, dass die Anionen A^- und B^- mit M^{2+} Komplexe bilden können:



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1:** Unter Verwendung der vollständigen Gleichgewichtsbilanzen ergibt sich

$$C_{\text{HA}} \approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{HB}} \approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die zulässige Näherung einer geringen Dissoziation ergibt 5.36×10^{-2} bzw. $1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

- **5.2:** $\text{pH} = 9.90$.
- **5.3:** $\text{HA} : 63.5\%, \quad \text{HB} : 57.3\%$.
- **5.4:** $s(\text{M}(\text{OH})_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

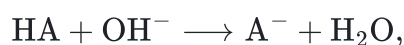
Lösung

Die Säuren, konjugierten Basen, Salze und Metallkomplexe sind nur durch allgemeine Symbole angegeben. Ihre chemischen Identitäten, eindeutigen SMILES und Koordinationsgeometrien lassen sich daraus nicht ableiten. Die im Folgenden verwendeten, ausdrücklich identifizierten Spezies sind Wasser O , das Oxoniumion $[\text{OH}_3^+]$, das Hydroxidion $[\text{OH}^-]$, das Natriumion $[\text{Na}^+]$ und Natriumhydroxid $[\text{Na}^+]$ $[\text{OH}^-]$.

Wir schreiben $K_A = K_{\text{HA}}$, $K_B = K_{\text{HB}}$ und $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

5.1 — Anfängliche Gesamtkonzentrationen

Beide Säuren sind einprotonig, daher lauten ihre Neutralisationsreaktionen



Somit entspricht die benötigte Stoffmenge an Hydroxid der gesamten Stoffmenge der beiden Säuren:

$$n_{\text{Säuren}} = (0.100 \text{ dm}^3)(0.220 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0220 \text{ mol}.$$

Wir definieren die analytischen Konzentrationen

$$C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-], \quad C_B = [\text{HB}] + [\text{B}^-].$$

Da das ursprüngliche Probenvolumen 0.100 dm^3 beträgt, gilt

$$C_A + C_B = 0.220 \text{ mol dm}^{-3}. \quad (1)$$

Die Säuregleichgewichte lauten

$$\begin{aligned} \text{HA} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-, & K_A &= \frac{h[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \\ \text{HB} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B}^-, & K_B &= \frac{h[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}. \end{aligned}$$

Aus dem angegebenen pH-Wert ergibt sich

$$h = 10^{-3.75} = 1.77828 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Kombination jedes Dissoziationsgleichgewichts mit der zugehörigen Stoffbilanz ergibt

$$[\text{A}^-] = \frac{K_A C_A}{h + K_A}, \quad [\text{B}^-] = \frac{K_B C_B}{h + K_B}.$$

Die Elektroneutralität erfordert

$$h = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-],$$

also

$$h - \frac{K_w}{h} = \frac{K_A C_A}{h + K_A} + \frac{K_B C_B}{h + K_B}. \quad (2)$$

Das Lösen von (1) und (2) ergibt

$$C_A = 0.0542179 \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_B = 0.1657821 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Damit gilt

$$\begin{aligned} C_{\text{HA}} &\approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \\ C_{\text{HB}} &\approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Für die zulässige Näherung gilt $h \gg K_A, K_B$, sodass jede Säure nur geringfügig dissoziiert ist und Hydroxid vernachlässigt werden kann. Gleichung (2) wird dann zu

$$h^2 \approx K_A C_A + K_B C_B.$$

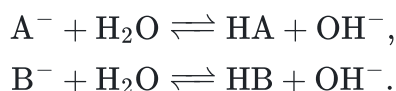
Mit $C_B = 0.220 - C_A$ erhält man

$$\begin{aligned} C_A &\approx \frac{10^{-7.50} - (1.34 \times 10^{-7})(0.220)}{1.74 \times 10^{-7} - 1.34 \times 10^{-7}} = 0.0535694 \text{ mol dm}^{-3}, \\ C_B &\approx 0.166431 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Der kleine Unterschied zur vollständigen Berechnung wird dadurch verstärkt, dass die beiden Säuredissoziationskonstanten nahe beieinanderliegen.

5.2 – pH-Wert der Lösung Y

Die Anionen unterliegen einer basischen Hydrolyse:



Ihre Basendissoziationskonstanten sind

$$K_{b,A} = \frac{K_w}{K_A} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-7}} = 5.7471 \times 10^{-8},$$
$$K_{b,B} = \frac{K_w}{K_B} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.34 \times 10^{-7}} = 7.4627 \times 10^{-8}.$$

Sei $x = [\text{OH}^-]$. Da die Hydrolyse nur in geringem Maße erfolgt, gilt

$$[\text{A}^-] \approx 0.0600 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{B}^-] \approx 0.0400 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Für beide Hydrolysereaktionen gilt dieselbe Hydroxidkonzentration:

$$[\text{HA}] \approx \frac{K_{b,A}(0.0600)}{x}, \quad [\text{HB}] \approx \frac{K_{b,B}(0.0400)}{x}.$$

Aus den Stoff- und Ladungsbilanzen ergibt sich

$$x = [\text{HA}] + [\text{HB}] + h \approx [\text{HA}] + [\text{HB}],$$

also

$$x^2 \approx K_{b,A}(0.0600) + K_{b,B}(0.0400).$$

Folglich gilt

$$x = \sqrt{(5.7471 \times 10^{-8})(0.0600) + (7.4627 \times 10^{-8})(0.0400)} = 8.0208 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Somit ist

$$\text{pOH} = 4.0958, \quad \text{pH} = 14.0000 - 4.0958 = 9.9042,$$
$$\boxed{\text{pH} = 9.90}.$$

Von jedem der beiden Anionen sind weniger als 0.1% protoniert, was die Näherung bestätigt.

5.3 — Dissoziation bei unendlicher Verdünnung

Wasser unterliegt der Autoprotolyse:



Wenn beide Säurekonzentrationen gegen null gehen, verschwinden ihre Beiträge zur Ladungsbilanz. Daher gilt

$$h \longrightarrow \sqrt{K_w} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Für jede der beiden Säuren beträgt der dissoziierte Anteil

$$\alpha = \frac{[\text{konjugierte Base}]}{[\text{Säure}] + [\text{konjugierte Base}]} = \frac{K_a}{K_a + h}.$$

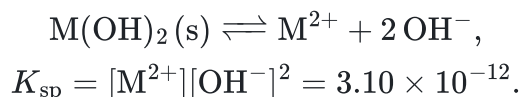
Damit ergibt sich

$$100\alpha_A = 100 \frac{1.74 \times 10^{-7}}{1.74 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{63.5\%},$$
$$100\alpha_B = 100 \frac{1.34 \times 10^{-7}}{1.34 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{57.3\%}.$$

Keiner der beiden prozentualen Grenzwerte beträgt 100%, da Wasser eine von null verschiedene Oxoniumionenkonzentration aufrechterhält, die mit den gegebenen Säuredissoziationskonstanten vergleichbar ist.

5.4 — Löslichkeit in der gepufferten Lösung Z

Das Lösungsgleichgewicht lautet



Bei dem konstant gehaltenen pH-Wert von 10,0 gilt

$$h = 1.00 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Damit ist die Konzentration der freien Metallionen festgelegt:

$$m = [\text{M}^{2+}] = \frac{3.10 \times 10^{-12}}{(1.00 \times 10^{-4})^2} = 3.10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \quad (3)$$

Die Komplexbildungsgleichgewichte lauten

Reaktion	Stufenweise Bildungskonstante
$\text{M}^{2+} + \text{A}^- \rightleftharpoons [\text{MA}]^+$	$K_1 = 2.1 \times 10^3$
$[\text{MA}]^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons [\text{MA}_2]$	$K_2 = 5.0 \times 10^2$
$\text{M}^{2+} + \text{B}^- \rightleftharpoons [\text{MB}]^+$	$K'_1 = 6.2 \times 10^3$
$[\text{MB}]^+ + \text{B}^- \rightleftharpoons [\text{MB}_2]$	$K'_2 = 3.3 \times 10^2$

Seien $a = [\text{A}^-]$ und $b = [\text{B}^-]$. Dann gilt

$$\begin{aligned} [[\text{MA}]^+] &= K_1 m a, & [[\text{MA}_2]] &= K_1 K_2 m a^2, \\ [[\text{MB}]^+] &= K'_1 m b, & [[\text{MB}_2]] &= K'_1 K'_2 m b^2. \end{aligned}$$

Bei der Komplexbildung werden beträchtliche Mengen beider Liganden verbraucht, sodass ihre freien Konzentrationen aus ihren Stoffbilanzen bestimmt werden müssen. Ohne Volumenänderung gilt

$$\begin{aligned} 0.0600 &= a + [\text{HA}] + [[\text{MA}]^+] + 2[[\text{MA}_2]], \\ 0.0400 &= b + [\text{HB}] + [[\text{MB}]^+] + 2[[\text{MB}_2]]. \end{aligned}$$

Die Faktoren zwei berücksichtigen die beiden Liganden in jedem neutralen Komplex. Da

$$[\text{HA}] = \frac{h}{K_A} a, \quad [\text{HB}] = \frac{h}{K_B} b,$$

werden die Bilanzen zu

$$\begin{aligned} 2K_1 K_2 m a^2 + \left(1 + \frac{h}{K_A} + K_1 m\right) a &= 0.0600, \\ 2K'_1 K'_2 m b^2 + \left(1 + \frac{h}{K_B} + K'_1 m\right) b &= 0.0400. \end{aligned}$$

Numerisch ergibt sich, wenn die Konzentrationen in mol dm^{-3} eingesetzt werden,

$$\begin{aligned} 651.0a^2 + 1.651575a - 0.0600 &= 0, \\ 1268.52b^2 + 2.922746b - 0.0400 &= 0. \end{aligned}$$

Die positiven Lösungen sind

$$a = 8.41526 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b = 4.58033 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Durch Einsetzen in die Ausdrücke für die Komplexbildung ergeben sich die nachstehend aufgeführten Konzentrationen der gelösten Metallspezies; für die Summation werden zusätzliche Stellen beibehalten.

Metallhaltige Spezies	Konzentration (mol dm ⁻³)
M ²⁺	0.000310000
[MA] ⁺	0.00547833
[MA ₂]	0.0230508
[MB] ⁺	0.00880340
[MB ₂]	0.0133064

Jede Spezies enthält ein Metallatom. Die Löslichkeit beträgt daher

$$\begin{aligned}
 s &= [\text{M}^{2+}] + [[\text{MA}]^+] + [[\text{MA}_2]] \\
 &\quad + [[\text{MB}]^+] + [[\text{MB}_2]] \\
 &= 0.0509489 \text{ mol dm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

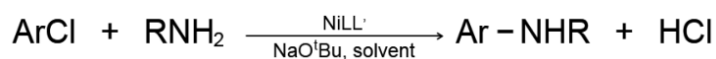
Somit gilt

$$s(\text{M}(\text{OH})_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 6: Chemische Kinetik

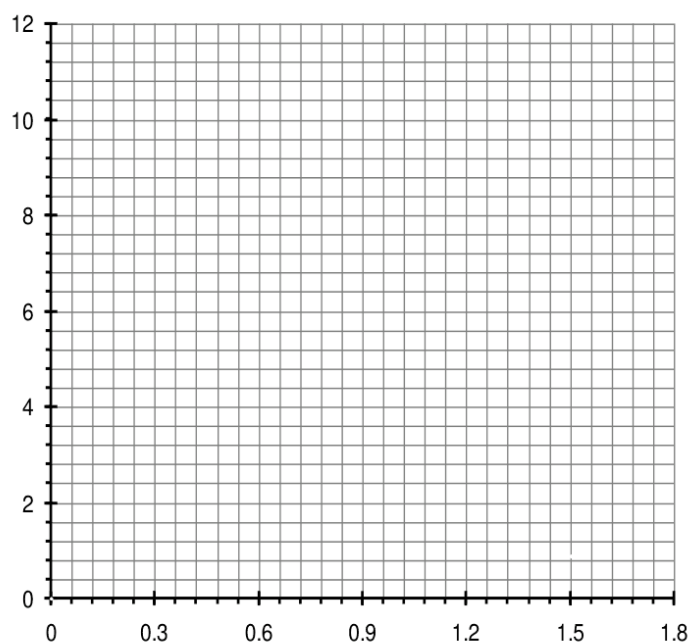
Die übergangsmetallkatalysierte Aminierung von Arylhalogeniden hat sich zu einer der leistungsfähigsten Methoden zur Synthese von Arylaminen entwickelt. Die Gesamtreaktion der nickelkatalysierten Aminierung eines Arylchlorids unter basischen Bedingungen lautet:



Darin ist NiLL' der Nickelkomplex-Katalysator. Die Reaktion verläuft über mehrere Schritte, an deren Elementarreaktionen der Katalysator, die Reaktanten und das Lösungsmittel beteiligt sein können.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich jedes Reaktanten wurde die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion von der Konzentration des jeweiligen Reagenzes untersucht, wobei alle anderen Reagenzien in großem Überschuss vorlagen. Einige kinetische Daten bei 298 K sind in den folgenden Tabellen angegeben. (Verwenden Sie bei Bedarf die Gitternetze.)

[ArCl] (mol dm ⁻³)	0.1	0.2	0.4	0.6
Anfangsgeschwindigkeit (mol dm ⁻³ s ⁻¹)	1.88×10^{-5}	4.13×10^{-5}	9.42×10^{-5}	1.50×10^{-4}

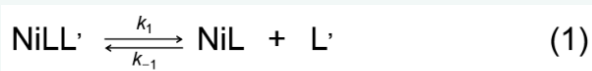


$[\text{NiLL}'] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	6×10^{-3}	9×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Anfangsgeschwindigkeit $\text{(mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}\text{)}$	4.12×10^{-5}	6.01×10^{-5}	7.80×10^{-5}	1.10×10^{-4}

$[\text{L}'] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.06	0.09	0.12	0.15
Anfangsgeschwindigkeit $\text{(mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}\text{)}$	5.8×10^{-5}	4.3×10^{-5}	3.4×10^{-5}	2.8×10^{-5}

6.1 Bestimmen Sie die Reaktionsordnungen bezüglich der Reagenzien unter der Annahme, dass sie ganzzahlig sind.

Zur Untersuchung des Mechanismus dieser Reaktion wurden mittels ^1H -, ^{31}P -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie die hauptsächlich in Lösung vorliegenden Übergangsmetallkomplexe identifiziert; die Anfangsgeschwindigkeiten wurden mittels Reaktionskalorimetrie gemessen. Ein Zwischenprodukt, $\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}$, lässt sich bei Raumtemperatur isolieren. Die ersten beiden Schritte der Gesamtreaktion umfassen die Dissoziation eines Liganden von NiLL' (Schritt 1) bei 50°C , gefolgt von der oxidativen Addition (Schritt 2) von Arylchlorid an NiL bei Raumtemperatur (rt):



6.2 Leiten Sie mithilfe der Quasistationaritätsnäherung einen Ausdruck für das Geschwindigkeitsgesetz der Bildung von $[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]$ her.

An den nächsten Schritten der Gesamtreaktion sind das Amin (RNH_2) und $^t\text{BuONa}$ beteiligt. Zur Bestimmung der Reaktionsordnungen bezüglich RNH_2 und $^t\text{BuONa}$ wurde die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion von den Konzentrationen dieser beiden Reagenzien untersucht, wobei die anderen Reagenzien in großem Überschuss vorlagen. Einige Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen angegeben.

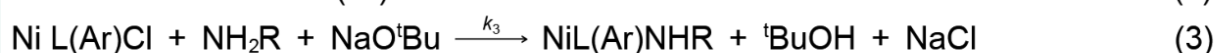
$[\text{NaO}^t\text{Bu}] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.2	0.6	0.9	0.12
Anfangsgeschwindigkeit $\text{(mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}\text{)}$	4.16×10^{-5}	4.12×10^{-5}	4.24×10^{-5}	4.20×10^{-5}

$[\text{RNH}_2] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.3	0.6	0.9	1.2
Anfangsgeschwindigkeit $\text{(mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}\text{)}$	4.12×10^{-5}	4.26×10^{-5}	4.21×10^{-5}	4.23×10^{-5}

6.3 Bestimmen Sie die Reaktionsordnung bezüglich jedes dieser Reagenzien unter der Annahme, dass sie jeweils ganzzahlig ist.

(Verwenden Sie bei Bedarf die Gitternetze)

Während eines Katalysezyklus können verschiedene Strukturen auftreten, die den Katalysator enthalten. Ein Schritt des Zyklus ist geschwindigkeitsbestimmend. Für die nickelkatalysierte Kupplung von Arylhalogeniden mit Aminen wird folgender Zyklus vorgeschlagen:



6.4 Leiten Sie mithilfe der Quasistationaritätsnäherung und der Stoffbilanzgleichung das Geschwindigkeitsgesetz für $d[\text{ArNHR}]/dt$ für den obigen Mechanismus in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des Katalysators $[\text{NiLL}']_0$ und den Konzentrationen $[\text{ArCl}]$, $[\text{NH}_2\text{R}]$, $[\text{NaO}^t\text{Bu}]$ und $[\text{L}']$ her.

6.5 Geben Sie die vereinfachte Form des Geschwindigkeitsgesetzes aus 6.4 unter der Annahme an, dass k_1 sehr klein ist.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1:** Erste Ordnung bezüglich ArCl , erste Ordnung bezüglich NiLL' und Ordnung -1 bezüglich L' .

- **6.2:**

$$\frac{d[\text{NiL(Ar)Cl}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}'] [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_2 [\text{ArCl}]}$$

- **6.3:** Nullte Ordnung sowohl bezüglich RNH_2 als auch bezüglich NaO^tBu .

- **6.4:**

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_3 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_4} \right)}$$

- **6.5:** Wenn k_1 so klein ist, dass $k_{-1} [\text{L}']$ den Nenner dominiert,

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}$$

Lösung

Die Gruppen Ar, R, L und L' sind nicht näher spezifiziert, sodass keine eindeutigen Molekülstrukturen und vollständigen molekularen SMILES zugeordnet werden können. Die folgenden Vorlagen mit Platzhaltern kennzeichnen die nachstehend verwendeten Spezies. Die mit Zuordnungsnummern versehenen Platzhalter [*:1], [*:2], [*:3] und [*:4] stehen jeweils für die nicht näher spezifizierten Arylfragmente, organischen Fragmente, Ligandenfragmente L und Ligandenfragmente L'.

Spezies	Name oder Beschreibung	SMILES oder schematische SMILES-Vorlage
ArCl	Arylchlorid	[*:1]Cl
RNH ₂ , auch als NH ₂ R geschrieben	Primäres Amin	[*:2]N
ArNHR	N-substituiertes Arylamin	[*:1]N[*:2]
L, L'	Nicht näher spezifizierte Liganden	[*:3], [*:4]
NiLL'	Nickelkatalysator mit beiden Liganden	[*:3]->[Ni]<- [*:4]
NiL	Nickelkomplex nach der Ligandendissoziation	[*:3]->[Ni]
NiL(Ar)Cl	Aryl-Chlorido-Nickel-Zwischenprodukt mit L	[*:3]->[Ni] ([*:1])Cl
NiL(Ar)NHR	Aryl-Amido-Nickel-Zwischenprodukt mit L	[*:3]->[Ni] ([*:1])N[*:2]
NaO ^t Bu	Natrium-tert-butanolat	[Na+] . [O-]C(C)(C)C
^t BuOH	tert-Butanol oder 2-Methylpropan-2-ol	CC(C)(C)O
NaCl	Natriumchlorid	[Na+] . [Cl-]
HCl	Chlorwasserstoff	[H]Cl

Die Nickelvorlagen zeigen lediglich die schematische Verknüpfung. Sie legen weder die Zähigkeit der Liganden noch die Oxidationsstufen des Metalls, die Konformation oder die Koordinationsgeometrie fest. Einzelne SMILES beschreiben auch nicht den Elektronenfluss des Mechanismus.

6.1 — Reaktionsordnungen bezüglich Arylchlorid, Katalysator und freiem Liganden

Bei konstanten übrigen Konzentrationen schreiben wir die Anfangsgeschwindigkeit als

$$r = Kc^n.$$

Für zwei Messungen gilt

$$n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln(c_2/c_1)}.$$

Aus der ersten und der letzten Messung jeder Tabelle ergibt sich:

Variiertes Reagenz	Konzentrationsverhältnis c_2/c_1	Geschwindigkeitsverhältnis r_2/r_1	Berechnetes n	Ganzzahlige Zuordnung
ArCl	6.00	7.98	1.16	+1
NiLL'	2.50	2.67	1.07	+1
L'	2.50	0.483	-0.795	-1

Beispielsweise gilt

$$n_{\text{ArCl}} = \frac{\ln[(1.50 \times 10^{-4}) / (1.88 \times 10^{-5})]}{\ln(0.6/0.1)} = 1.16.$$

Die Messwerte folgen keinen exakten Potenzgesetzen mit ganzzahligen Exponenten, ergeben jedoch unter der vorgegebenen Annahme ganzzahliger Reaktionsordnungen

$$n_{\text{ArCl}} = 1, \quad n_{\text{NiLL}'} = 1, \quad n_{\text{L}'} = -1.$$

Somit gilt unter den Messbedingungen

$$r \propto \frac{[\text{NiLL}'][\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

Die negative Reaktionsordnung bedeutet, dass die Zugabe von freiem Liganden die Reaktion hemmt.

6.2 — Quasistationäre Behandlung der ersten beiden Schritte

Wir definieren

$$c = [\text{NiLL}'], \quad x = [\text{NiL}], \quad a = [\text{ArCl}], \quad \ell = [\text{L}'].$$

Das Zwischenprodukt NiL wird durch Ligandendissoziation gebildet und durch erneute Ligandenassoziation sowie oxidative Addition verbraucht. Daher gilt

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c - k_{-1} x \ell - k_2 x a.$$

Die Anwendung der Quasistationaritätsnäherung auf NiL ergibt

$$0 \simeq k_1 c - (k_{-1} \ell + k_2 a) x,$$

also

$$x \simeq \frac{k_1 c}{k_{-1} \ell + k_2 a}.$$

Die Bildungsgeschwindigkeit des Aryl-Chlorido-Nickel-Zwischenprodukts entspricht der Geschwindigkeit von Schritt (2):

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = k_2 x a.$$

Folglich gilt

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}'][\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_2 [\text{ArCl}]}.$$

Hier ist $[\text{NiLL}']$ die Konzentration dieser spezifischen Katalysatorspezies; sie wurde noch nicht durch die erhaltene Gesamtkonzentration an Nickel ersetzt.

6.3 — Reaktionsordnungen bezüglich Amin und Base

Bei Variation der Basenkonzentration über die aufgeführten Werte ändert sich die Geschwindigkeit lediglich von 4.12×10^{-5} auf $4.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, was einer Änderung von etwa 3% entspricht.

Ebenso bleibt die Geschwindigkeit bei einer Vervierfachung der Aminkonzentration annähernd unverändert bei

$$r \simeq 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Somit hängt die Geschwindigkeit in den untersuchten Bereichen von keinem der beiden Reagenzien nennenswert ab. Die ganzzahligen Reaktionsordnungen lauten

$$n_{\text{RNH}_2} = 0, \quad n_{\text{NaO}^t\text{Bu}} = 0.$$

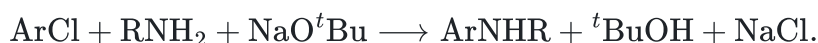
Nullte Ordnung bedeutet nicht, dass diese Reagenzien am Mechanismus unbeteiligt sind; ihre Konzentrationen bestimmen in diesem kinetischen Bereich nicht die Geschwindigkeit.

6.4 – Geschwindigkeitsgesetz des vollständigen Katalysezyklus

Zusätzlich zu den obigen Bezeichnungen definieren wir

$$y = [\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}], \quad z = [\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}], \\ n = [\text{NH}_2\text{R}], \quad b = [\text{NaO}^t\text{Bu}], \quad C_T = [\text{NiLL}']_0.$$

Die ausgeglichene Nettoreaktion, die sich durch Addition der Schritte (2)–(4) ergibt, lautet



Für den vollständigen Zyklus lauten die quasistationären Bilanzen der drei Zwischenprodukte

$$0 \simeq \frac{dx}{dt} = k_1c - k_{-1}\ell x - k_2ax + k_4z, \\ 0 \simeq \frac{dy}{dt} = k_2ax - k_3nby, \\ 0 \simeq \frac{dz}{dt} = k_3nby - k_4z.$$

Der Term $+k_4z$ in der ersten Gleichung ist wesentlich: Schritt (4) regeneriert NiL.

Die letzten beiden Gleichungen zeigen, dass die Reaktionsflüsse in Vorwärtsrichtung durch die Schritte (2), (3) und (4) gleich sind:

$$r = \frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = k_4z = k_3nby = k_2ax.$$

Daher gilt

$$y = \frac{k_2a}{k_3nb} x, \quad z = \frac{k_2a}{k_4} x.$$

Einsetzen von $k_4z = k_2ax$ in die erste quasistationäre Gleichung ergibt

$$k_1c = k_{-1}\ell x, \quad c = \frac{k_{-1}\ell}{k_1} x.$$

Jede Katalysatorspezies enthält ein Nickelatom, sodass sich aus der Erhaltung der Nickelmenge ergibt:

$$C_T = c + x + y + z.$$

Durch Einsetzen erhält man

$$C_T = x \left(\frac{k_{-1}\ell}{k_1} + 1 + \frac{k_2a}{k_3nb} + \frac{k_2a}{k_4} \right).$$

Auflösen nach x und Verwendung von $r = k_2ax$ ergibt

$$r = \frac{k_1k_2aC_T}{k_{-1}\ell + k_1 \left(1 + \frac{k_2a}{k_3nb} + \frac{k_2a}{k_4} \right)}.$$

Somit gilt

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_3 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_4} \right)}.$$

Für die Elementarschritte in der angegebenen Form lauten die Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten

$$\begin{aligned} &= [k_4] = \text{s}^{-1}, \\ [k_{-1}] &= [k_2] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \\ [k_3] &= \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Jeder Term im Nenner hat daher die Einheit s^{-1} , und die resultierende Geschwindigkeit hat die Einheit $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

6.5 — Grenzfall eines kleinen k_1

Bei konstanter, von null verschiedener Konzentration des freien Liganden lautet die erforderliche Näherungsbedingung

$$k_1 \left(1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right) \ll k_{-1} \ell.$$

Der Nenner in 6.4 vereinfacht sich dann zu $k_{-1} \ell$, sodass sich ergibt:

$$r \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

In diesem Grenzfall liegt der größte Teil des Nickels weiterhin als NiLL' vor, und es gilt

$$[\text{NiL}] \simeq \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0}{[\text{L}']}.$$

Das vereinfachte Geschwindigkeitsgesetz sagt genau die zugeordneten experimentellen Reaktionsordnungen voraus:

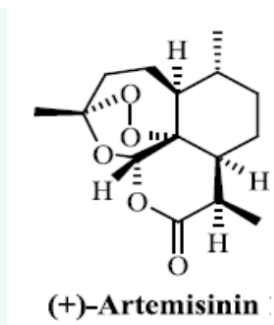
Reagenz	Vorhergesagte Reaktionsordnung
Arylchlorid	+1
Gesamter Nickelkatalysator	+1
Freier Ligand	-1
Amin	0
Natrium-tert-butanolat	0

Der effektive Koeffizient $k_1 k_2 / k_{-1}$ hat die Einheit s^{-1} .

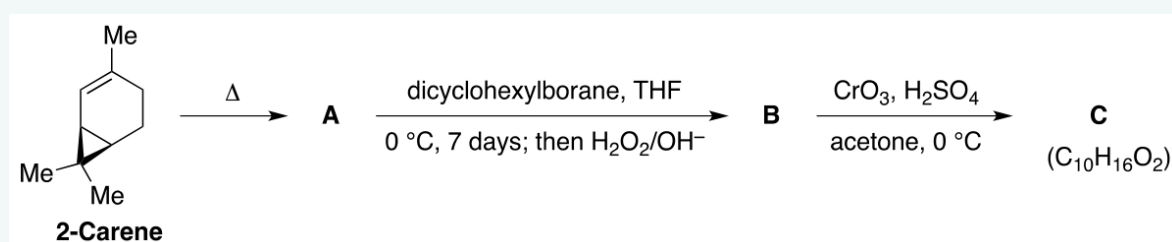
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Synthese von Artemisinin

(+)-Artemisinin, das aus *Artemisia annua* L. (Qinghao, *Compositae*) isoliert wird, ist ein hochwirksames Antimalariamittel, das gegen resistente Stämme von *Plasmodium* wirksam ist. Ein einfacher Syntheseweg zu Artemisinin ist nachstehend skizziert.

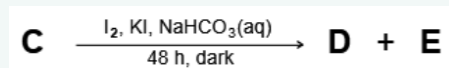


Zunächst wurde durch Pyrolyse von (+)-2-Caren der Cyclopropanring gespalten, wobei neben anderen Produkten (1R)-(+)-*trans*-Isolimonen **A** ($C_{10}H_{16}$) entstand. Dieses wurde anschließend einer regioselektiven Hydroborierung mit Dicyclohexylboran unterzogen, wodurch der gewünschte Alkohol **B** in 82% Ausbeute als Gemisch von Diastereomeren erhalten wurde. Im nächsten Schritt wurde **B** durch Jones-Oxidation in 80% Ausbeute in die entsprechende γ, δ -ungesättigte Säure **C** überführt.



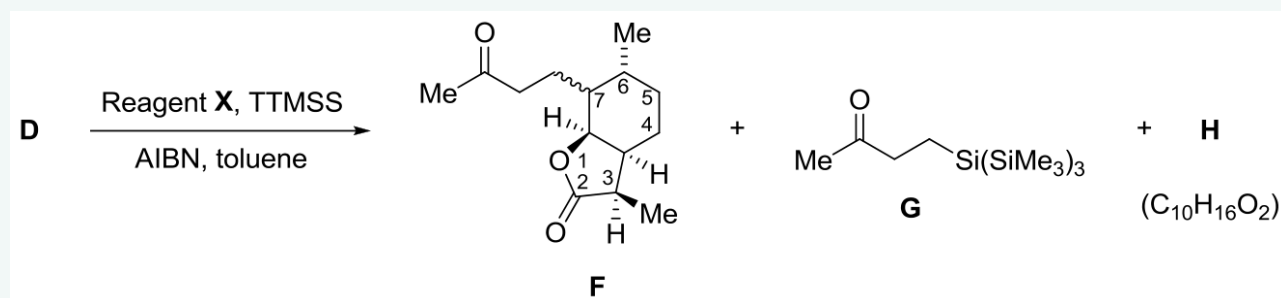
7.1 Zeichnen Sie die Strukturen (mit Stereochemie) der Verbindungen **A - C**.

Die Säure **C** wurde mit KI und I_2 in wässriger $NaHCO_3$ -Lösung einer Iodlactonisierung unterzogen, wobei die diastereomeren Iodlactone **D** und **E** (die sich nur in der Stereochemie an C_3 unterscheiden) in 70% Ausbeute erhalten wurden.



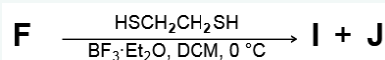
7.2 Zeichnen Sie die Strukturen (mit Stereochemie) der Verbindungen **D** und **E**.

Das Iodlacton **D** wurde unter Verwendung von Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS) und einer katalytischen Menge AIBN (Azobisisobutyronitril) unter Rückfluss in Toluol einer intermolekularen Radikalreaktion mit dem Keton **X** unterzogen. Dabei wurde das entsprechende alkylierte Lacton **F** in 72% Ausbeute als Gemisch von Diastereomeren erhalten, die sich nur in der Stereochemie an C_7 unterscheiden, zusammen mit der Verbindung **G** (~10%) und dem Reduktionsprodukt **H**, $C_{10}H_{16}O_2$ (<5%).



7.3 Zeichnen Sie die Strukturen (mit Stereochemie) der Verbindung **H** und des Reagenzes **X**.

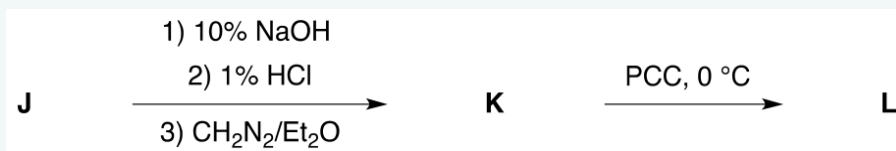
Die Ketogruppe von **F** reagierte mit Ethandithiol und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Dichlormethan (DCM) bei 0°C zu zwei Diastereomeren: den Thioketallactonen **I** und **J**, die in nahezu quantitativer Ausbeute (98%) erhalten wurden. Die Thioketalisierung erleichterte die Abtrennung des Hauptisomers **J**, in dem sich die Thioketalgruppe auf der der benachbarten Methylgruppe entgegengesetzten Seite des Rings befindet.



7.4 Zeichnen Sie die Strukturen (mit Stereochemie) der Verbindungen **I** und **J**.

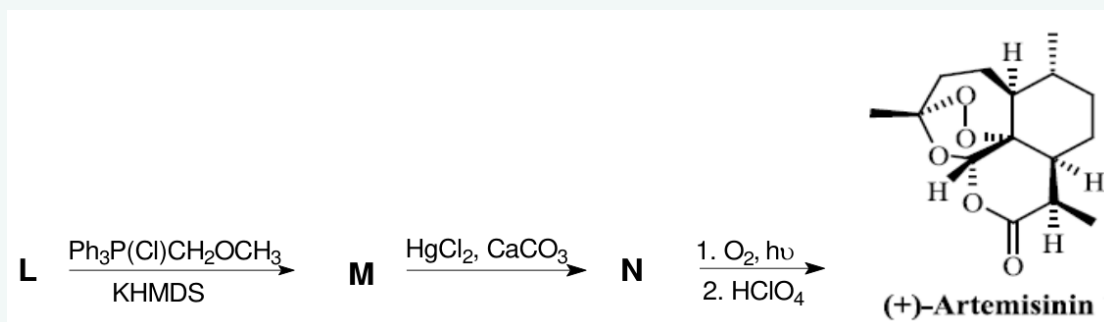
Das Isomer **J** wurde anschließend einer alkalischen Hydrolyse und danach einer Veresterung mit Diazomethan unterzogen, wodurch der Hydroxymethylester **K** in 50% Ausbeute erhalten wurde. Der Hydroxymethylester **K** wurde mit PCC (Pyridiniumchlorochromat) als Oxidationsmittel in Dichlormethan (DCM) in den Ketoester **L** überführt.

Eine zweidimensionale NMR-Untersuchung der Verbindung **L** zeigte, dass die beiden Protonen neben der neu gebildeten Carbonylgruppe *cis* zueinander stehen, und bestätigte die Struktur von **L**.



7.5 Zeichnen Sie die Strukturen (mit Stereochemie) der Verbindungen **K** und **L**.

Das Keton **L** wurde einer Wittig-Reaktion mit Methoxymethyltriphenylphosphoniumchlorid und KHMDS (Kaliumhexamethyldisilazid – eine starke, nicht nucleophile Base) unterzogen, wobei der gewünschte Methylvinylether **M** in 45% Ausbeute erhalten wurde. Die Entschüttung des Thioketals mit HgCl_2 und CaCO_3 ergab das Schlüsselintermediat **N** (80%). Schließlich wurde die Verbindung **N** durch Photooxidation mit anschließender saurer Hydrolyse mit 70 % HClO_4 in das Zielmolekül Artemisinin überführt.



7.6 Zeichnen Sie die Strukturen (mit Stereochemie) der Verbindungen **M** und **N**.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die nachstehenden Lactonnamen verwenden die in **F** gezeigte Benzofuran-Nummerierung. Alle angegebenen Stereozentren sind in den SMILES codiert.

- **7.1 – A, B und C**

A: (1R,4R)-*trans*-Isolimonen oder (1R,4R)-*p*-Mentha-2,8-dien.

C[C@H]1C=C[C@H](C(=C)C)CC1

B: Ein Gemisch der (2S)- und (2R)-Formen von 2-[(1R,4R)-4-Methylcyclohex-2-en-1-yl]propan-1-ol.

(2S): C[C@H]1C=C[C@H]([C@H](C)CO)CC1

(2R): C[C@H]1C=C[C@H]([C@@H](C)CO)CC1

C: Ein Gemisch der (2S)- und (2R)-Formen von 2-[(1R,4R)-4-Methylcyclohex-2-en-1-yl]propansäure.

(2S): C[C@H]1C=C[C@H]([C@H](C)C(=O)O)CC1

(2R): C[C@H]1C=C[C@H]([C@@H](C)C(=O)O)CC1

• 7.2 — D und E

D: (3R,3aS,6R,7R,7aR)-7-Iod-3,6-dimethylhexahydrobenzofuran-2(3H)-on.

C[C@H]1[C@@H](I)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

E: (3S,3aS,6R,7R,7aR)-7-Iod-3,6-dimethylhexahydrobenzofuran-2(3H)-on.

C[C@H]1[C@@H](I)[C@@H]2OC(=O)[C@@H](C)[C@@H]2CC1

• 7.3 — H und X

H: (3R,3aS,6R,7aS)-3,6-Dimethylhexahydrobenzofuran-2(3H)-on.

C[C@H]1C[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

X: Methylvinylketon oder But-3-en-2-on.

C=CC(C)=O

• 7.4 — I und J

I: (3R,3aS,6R,7R,7aS)-3,6-Dimethyl-7-[2-(2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl)ethyl]hexahydrobenzofuran-2(3H)-on. Seine Seitenkette und die Methylgruppe an C₆ stehen **cis** zueinander.

C[C@H]1[C@@H](CCC3(C)SCCS3)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

J: (3R,3aS,6R,7S,7aS)-3,6-Dimethyl-7-[2-(2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl)ethyl]hexahydrobenzofuran-2(3H)-on. Seine Seitenkette und die Methylgruppe an C₆ stehen **trans** zueinander.

C[C@H]1[C@H](CCC3(C)SCCS3)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

• 7.5 — K und L

K: Methyl-(2R)-2-[(1S,2S,3S,4R)-2-hydroxy-4-methyl-3-[2-(2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl)ethyl]cyclohexyl]propanoat.

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)[C@H](O)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

L: Methyl-(2R)-2-[(1S,3S,4R)-4-methyl-3-[2-(2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl)ethyl]-2-oxocyclohexyl]propanoat.

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)C(=O)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

• 7.6 — M und N

M: Methyl-(2R)-2-[(1S,3S,4R)-2-(methoxymethyliden)-4-methyl-3-[2-(2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl)ethyl]cyclohexyl]propanoat.

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)C(=COC)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

N: Methyl-(2R)-2-[(1S,3S,4R)-2-(methoxymethyliden)-4-methyl-3-(3-oxobutyl)cyclohexyl]propanoat.

C[C@H]1[C@H](CCC(C)=O)C(=COC)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

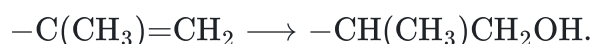
Lösung

7.1 — Ringöffnung, selektive Hydroborierung und Oxidation

Die Öffnung des Cyclopropanrings ergibt das *p*-Menthan-Gerüst von **A** mit einer internen Cyclohexen-Doppelbindung und einem Isopropenylsubstituenten. Aufgrund der angegebenen *trans*-Beziehung liegen die Methylgruppe am Ring und die Isopropenylgruppe auf entgegengesetzten Seiten. Zusammen mit der angegebenen *1R*-Konfiguration ergibt dies die oben aufgeführte (**1R,4R**)-Struktur.

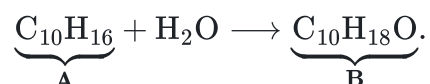
Verwenden Sie zum Zeichnen von **A** die Cyclohexan-Orientierung in **F**: Platzieren Sie die Methylgruppe oben hinter der Zeichenebene und die Isopropenylgruppe am gegenüberliegenden Ringkohlenstoffatom vor der Zeichenebene. Die interne Doppelbindung liegt an der linken Ringbindung, die in der späteren Lactonnummerierung $C_7 = C_{7a}$ entspricht.

Dicyclohexylboran hydroboriert bevorzugt die sterisch weniger gehinderte, terminale Doppelbindung. Bor bindet an deren terminales Kohlenstoffatom, und bei der oxidativen Aufarbeitung wird die C–B-Bindung unter Retention durch eine C–O-Bindung ersetzt. Die Umwandlung der Seitenkette lautet somit

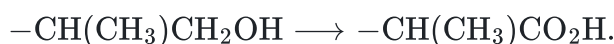


Wasserstoff und Bor addieren **syn**, doch durch die Addition kann jede der beiden Konfigurationen am neuen Stereozentrum der Seitenkette entstehen. Daher ist **B** das angegebene Gemisch zweier Diastereomere; die bereits vorhandenen Stereozentren des Rings bleiben unverändert.

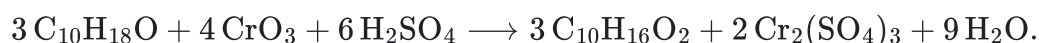
Die formale Nettobilanz der Hydratisierung lautet



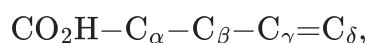
Das Jones-Reagenz oxidiert den primären Alkohol zu einer Carbonsäure:



Eine ausgeglichene Gleichung mit dem angegebenen Chromreagenz lautet



Dies ergibt **C** unter Beibehaltung der beiden Seitenkettenkonfigurationen. Zählt man vom Carboxylkohlenstoffatom aus nach außen, erhält man



sodass das verbleibende Alken im Ring zutreffend als γ , δ -**ungesättigt** bezeichnet wird.

7.2 — Iodlactonisierung

Das Carboxylat greift das näher gelegene Kohlenstoffatom der durch Iod aktivierten Ringdoppelbindung an. Dadurch entsteht ein **fünfgliedriges γ -Lacton**, wobei der Sauerstoff an das ehemalige γ -Kohlenstoffatom und das Iod an das ehemalige δ -Kohlenstoffatom gebunden ist.

Die Öffnung der Iodbrücke erfolgt von der entgegengesetzten Seite, sodass die neuen C–O- und C–I-Bindungen **anti** zueinander stehen. Die Seitenkette legt bereits die Seite fest, von der der intramolekulare Sauerstoffangriff erfolgt.

Bei Verwendung der Orientierung von **F** muss die Zeichnung Folgendes zeigen:

- Die Methylgruppe an C_6 liegt hinter der Zeichenebene.
- Beide Brückenkopfwasserstoffatome an C_{3a} und C_{7a} liegen hinter der Zeichenebene: Die Ringverknüpfung ist **cis**.
- Die C–O-Bindung des Lactons an C_{7a} zeigt zum Betrachter.
- Das Iod an C_7 liegt hinter der Zeichenebene.
- Die Methylgruppe an C_3 zeigt in **D** zum Betrachter und liegt in **E** hinter der Zeichenebene.

Die Identität von **D** wird durch die später in **F** gezeigte Stereochemie an C_3 festgelegt. Somit ist **D** das **3*R***-Isomer und **E** das **3*S***-Isomer.

Für jedes der beiden Epimere lautet die ausgeglichene Nettoreaktion



7.3 — Radikalische Kupplung und Reduktion

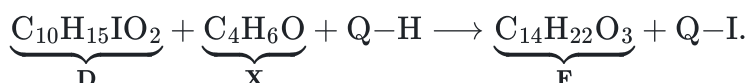
Die in **F** gezeichnete Seitenkette lautet



Sie entsteht durch Addition des Lactonradikals an das terminale Kohlenstoffatom von **Methylvinylketon**, **X**, $C=CC(C)=O$.

Ein Silylradikal abstrahiert Iod von **D**, wodurch ein Radikal an C_7 entsteht. Die Addition an **X** erzeugt ein Radikal neben dessen Carbonylgruppe; die anschließende Übertragung eines Wasserstoffatoms von TTMSS ergibt **F**. Das annähernd planare Radikal an C_7 erklärt, warum beide Konfigurationen an diesem Kohlenstoffatom erhalten werden.

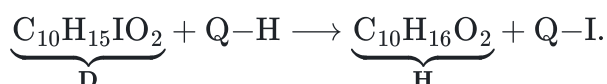
Mit der Schreibweise $Q = (Me_3Si)_3Si$ lautet die ausgeglichene Kupplung



Die beiden Formen von **F** sind die **7*R***- und **7*S***-Epimere von (3*R*,3*aS*,6*R*,7*aS*)-3,6-Dimethyl-7-(3-oxobutyl)hexahydrobenzofuran-2(3*H*)-on:

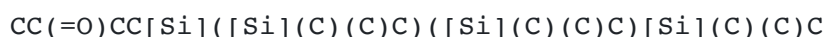
- **7*R***: $C[C@H]1[C@@H](CCC(C)=O)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1$
- **7*S***: $C[C@H]1[C@H](CCC(C)=O)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1$

Die direkte Übertragung eines Wasserstoffatoms auf das Lactonradikal erzeugt stattdessen **H**:



Somit entspricht **H** einfach **D**, in dem Iod durch Wasserstoff ersetzt ist. Das Kohlenstoffatom C_7 wird zu einer Methylengruppe, und alle anderen Stereozentren behalten ihre räumlichen Konfigurationen bei.

Das Nebenprodukt **G** bestätigt **X** unabhängig davon: Es handelt sich um 4-[Tris(trimethylsilyl)silyl]butan-2-on,



das durch die Nettoaddition des Silans an die Doppelbindung entsteht:



Der Wechsel von $7aR$ in **D** zu $7aS$ in **H** beruht auf einer Änderung der CIP-Prioritäten nach der Entfernung des Iods, **nicht auf einer Inversion an diesem Stereozentrum**.

7.4 — Thioketalbildung

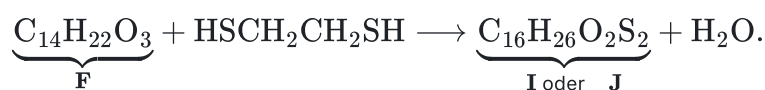
Ethan-1,2-dithiol, sccs, wandelt das Seitenkettenketon in ein cyclisches **1,3-Dithiolan** um. Die Lewis-Säure-Aktivierung der Carbonylgruppe ermöglicht den Angriff des Schwefels, gefolgt von Ringschluss und Wasserabspaltung.

Die Veränderung der Seitenkette lautet



wobei beide Schwefelatome im Produkt an dasselbe ehemalige Carbonylkohlenstoffatom gebunden sind und so den fünfgliedrigen Ring schließen.

Die ausgeglichene Kondensation lautet



Das Thioketalkohlenstoffatom ist kein neues Stereozentrum, da die beiden Wege durch den unsubstituierten Dithiolanring äquivalent sind. **I** und **J** behalten daher die bereits in **F** vorhandene Epimerie an C_7 bei.

Die angegebene räumliche Beziehung identifiziert **J**:

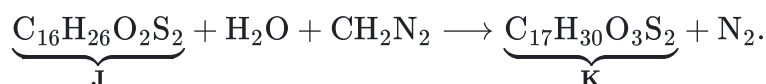
- Zeichnen Sie in **J** die geschützte Seitenkette an C_7 zum Betrachter hin, entgegengesetzt zur nach hinten gerichteten Methylgruppe an C_6 .
- Zeichnen Sie in **I** diese Seitenkette hinter der Zeichenebene, auf derselben Seite wie die Methylgruppe an C_6 .

Dies sind die in den Antworten angegebenen $7S$ - bzw. $7R$ -Strukturen.

7.5 — Lactonöffnung und Oxidation

Die alkalische Hydrolyse spaltet die **Acyl-Sauerstoff-Bindung** des Lactons. Sie ergibt daher ein Hydroxycarboxylat, ohne die Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem stereogenen Ringkohlenstoffatom zu spalten.

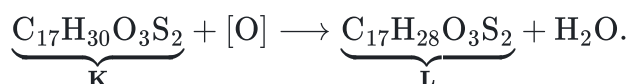
Nach dem Ansäuern wandelt Diazomethan, $\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$, die Carbonsäure in ihren Methylester um. Die Nettobilanz der organischen Umsetzung lautet



Öffnen Sie zum Zeichnen von **K** den fünfgliedrigen Lactonring von **J**:

- Ersetzen Sie die Verknüpfung zum Lactonsauerstoff am ehemaligen C_{7a} durch eine **zum Betrachter gerichtete OH-Gruppe**.
- Ersetzen Sie das Carbonylende des Lactons durch CO_2Me .
- Behalten Sie die Konfiguration des benachbarten methyltragenden Seitenkettenkohlenstoffatoms und aller Stereozentren des Rings bei.

PCC oxidiert diesen sekundären Alkohol zu einem Keton im Ring und ergibt so **L**. Mit $[O]$ als einem formalen Sauerstoffatomäquivalent, das vom Oxidationsmittel bereitgestellt wird, gilt

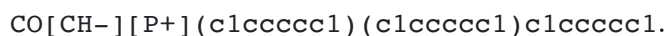


Nur das OH-tragende Stereozentrum verschwindet.

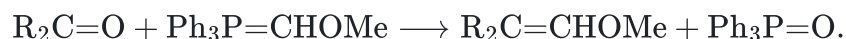
Die Wasserstoffatome an den beiden Kohlenstoffatomen beiderseits der neuen Carbonylgruppe – den ehemaligen C_{3a} und C_7 – zeigen beide hinter die Zeichenebene. Sie stehen daher **cis** zueinander, genau wie es die NMR-Beobachtung verlangt. Zur Erklärung des Ergebnisses ist keine Epimerisierung erforderlich.

7.6 – Wittig-Reaktion und Thioketalentschützung

KHMDS entfernt ein Proton vom Methoxymethylphosphoniumsalz und bildet dadurch **(Methoxymethylen)triphenylphosphoran**, das in seiner ladungsgetrennten Form wie folgt dargestellt wird:



Sein Kohlenstoffatom greift das Keton im Ring von **L** an. Beim Zerfall des Wittig-Zwischenprodukts wird der Carbonylsauerstoff durch $=\text{CHOMe}$ ersetzt, wodurch **M** entsteht:



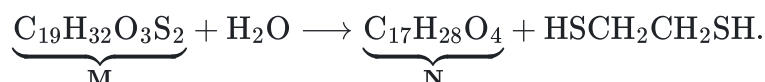
Das phosphorhaltige Produkt ist **Triphenylphosphinoxid**, $\text{O}=\text{P}(\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$.

Ersetzen Sie daher beim Zeichnen von **M** nur die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe im Ring von **L** durch eine exocyclische $\text{C}=\text{CH}-\text{OCH}_3$ -Gruppe. Der Methylester, das geschützte Seitenkettenketon und die vorhandenen Stereozentren bleiben wie in **L** dargestellt erhalten.

Die durch Quecksilber(II) unterstützte Entschützung stellt anschließend das Seitenkettenketon wieder her:



Dies ergibt **N**. Die formale Hydrolysebilanz, ohne Berücksichtigung der Bindung von Quecksilber an das schwefelhaltige Produkt, lautet

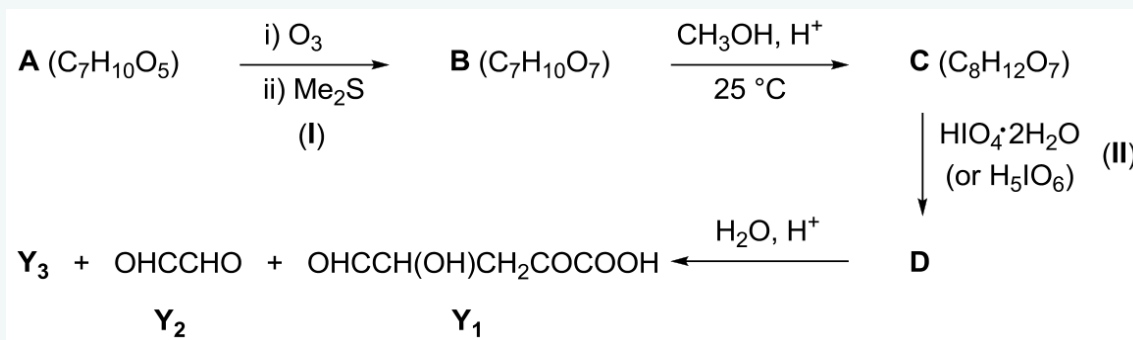


Der exocyclische Enolether und der Methylester bleiben in **N** erhalten und stehen für die abschließende Photooxidation und Säurebehandlung bereit.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 8: Sternanis

Illicium verum, allgemein als *Sternanis* bezeichnet, ist ein kleiner, immergrüner Baum, der im Nordosten Vietnams heimisch ist und dort angebaut wird. Die Früchte des *Sternanis* werden in der traditionellen vietnamesischen Medizin verwendet. Sie sind außerdem eine wesentliche Zutat für den Geschmack von „phở“, einer beliebten vietnamesischen Suppe. Aus den Früchten des *Sternanis* wird die Säure **A** isoliert. Die Konstitutionsformel von **A** wurde anhand der folgenden Reaktionsfolge ermittelt:

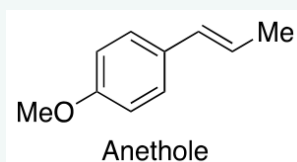


(I): Dieser Gesamtprozess führt zur Spaltung eines Alkens an der C=C-Bindung, wobei jedes der beiden Kohlenstoffatome eine Doppelbindung zu einem Sauerstoffatom bildet.

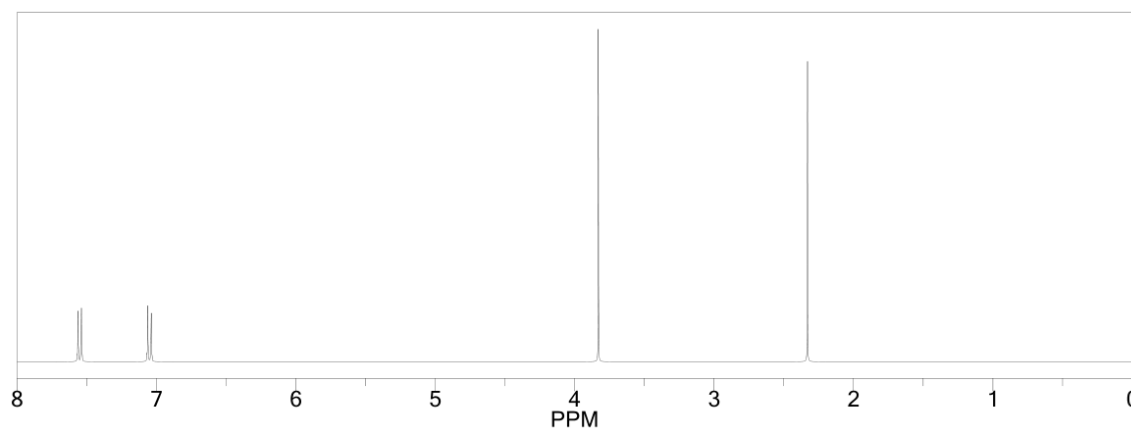
(II): Bei dieser oxidativen Spaltung von 1,2-Diolen wird die C(OH)–C(OH)-Bindung gespalten, und es entstehen die entsprechenden Carbonylverbindungen.

8.1 Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **Y**₁ und **Y**₂ und leiten Sie daraus die Strukturen von **Y**₃ und **A**, **B**, **C**, **D** ab. Dabei ist gegeben, dass **A** nur ein einziges olefinisches Wasserstoffatom enthält.

Anethol, ein Hauptbestandteil des Sternanisöls, ist ein kostengünstiger chemischer Ausgangsstoff für die Herstellung zahlreicher Arzneistoffe.



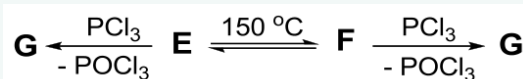
Die Behandlung von Anethol mit Natriumnitrit in Essigsäure liefert einen kristallinen Feststoff **E** (C₁₀H₁₀N₂O₃). Das IR-Spektrum von **E** zeigt, dass keine nichtaromatische C=C-Doppelbindung vorhanden ist. Das ¹H-NMR-Spektrum von **E** ist unten dargestellt.



8.2 Welche Unterschiede zwischen den Strukturen von **E** und Anethol lassen sich aus den ^1H -NMR-Daten ableiten? Wählen Sie eine der folgenden Aussagen aus.

- i) **E** enthält eine olefinische *cis*-C=C-Bindung, während diejenige in Anethol *trans*-konfiguriert ist.
- ii) **E** kann keine nichtaromatische C=C-Bindung enthalten.
- iii) **E** ist das Addukt von Anethol und N_2O_2 .
- iv) **E** ist das Addukt von Anethol und N_2O_3 .
- v) **E** enthält nicht wie Anethol zwei *trans*-ständige olefinische Protonen.

Beim mehrstündigen Erhitzen auf 150°C isomerisiert **E** teilweise zu **F**. Unter denselben Bedingungen liefert **F** das gleiche Gleichgewichtsgemisch wie **E**. Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid verlieren sowohl **E** als auch **F** ein Sauerstoffatom und ergeben die Verbindung **G**. Die Verbindungen **E** und **F** besitzen dieselben funktionellen Gruppen.



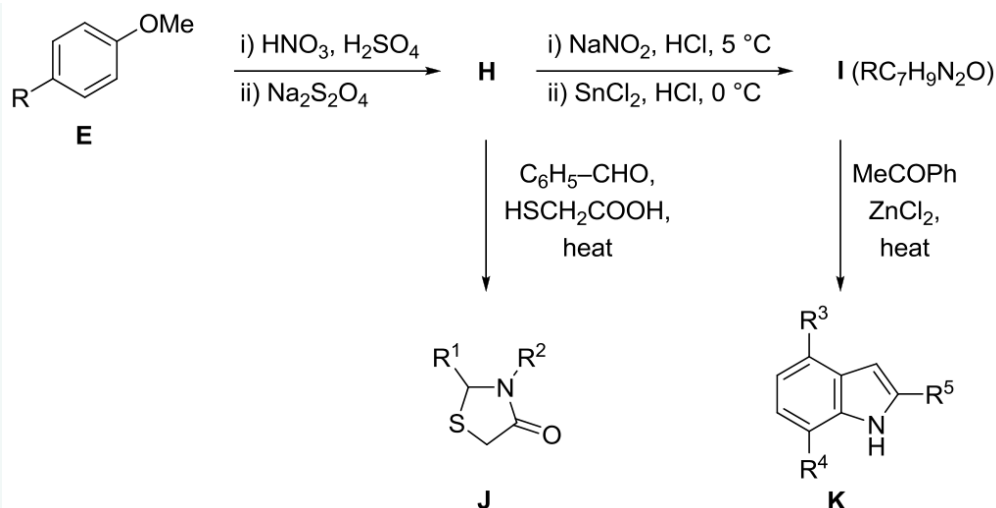
Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in **E**, **F** und **G** sind unten angegeben.

	E	F	G
$\text{CH}_3\text{—O}$	3.8 ppm	3.8 ppm	3.8 ppm
$\text{CH}_3\text{—C}$	2.3 ppm	2.6 ppm	2.6 ppm

8.3 Schlagen Sie Strukturen für **E**, **F** und **G** vor, unter der Annahme, dass sie KEINE dreigliedrigen Ringe enthalten.

Eine vereinfachte Struktur der Verbindung **E** ist unten dargestellt; die Gruppe R bleibt im gesamten restlichen Teil dieser Aufgabe unverändert. Die Verbindung **E** wird nitriert und anschließend mit Natriumdithionit zu **H** reduziert. Die Behandlung von **H** mit Natriumnitrit und Salzsäure bei $0\text{--}5^\circ\text{C}$ und die anschließende Reduktion mit Zinn(II)-chlorid liefern **I** ($\text{R—C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$). Eine Eintopfreaktion (Dreikomponentenreaktion) von **H**, Benzaldehyd und Thioglycolsäure ($\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) führt zur Bildung von **J**. Die Reaktion von **I** mit Methylphenylketon in Gegenwart von ZnCl_2 liefert **K**.

8.4 Geben Sie die Strukturen von **H**, **I**, **J** und **K** im folgenden Schema an:



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **8.1.** Die Strukturen sind unten angegeben. Die Stereochemie bleibt unbestimmt, da die Aufgabe die Konstitution festlegt.

Verbindung	Name	SMILES
Y₁	4-Hydroxy-2,5-dioxopentansäure	<chem>O=CC(=O)CC(=O)C(=O)O</chem>
Y₂	Glyoxal (Ethandial)	<chem>O=CC=O</chem>
Y₃	Methanol	<chem>CO</chem>
A	3,4,5-Trihydroxycyclohex-1-en-1-carbonsäure — die Konstitution der Shikimisäure	<chem>O=C(O)C1=CC(O)C(O)C(O)C1</chem>
B, offene Form	4,5,6-Trihydroxy-2,7-dioxoheptansäure	<chem>O=CC(=O)C(O)C(O)CC(=O)C(=O)O</chem>
B, cyclisches Halbacetal	3-(3,4,5-Trihydroxyoxolan-2-yl)-2-oxopropansäure	<chem>O=C(O)C(=O)CC1OC(O)C(O)C1O</chem>
C	3-(3,4-Dihydroxy-5-methoxyoxolan-2-yl)-2-oxopropansäure	<chem>O=C(O)C(=O)CC1OC(OC)C(O)C1O</chem>
D	4-(1-Methoxy-2-oxoethoxy)-2,5-dioxopentansäure	<chem>O=C(O)C(=O)CC(C=O)OC(OC)C=O</chem>

- **8.2. v)** E enthält nicht wie Anethol zwei *trans*-ständige olefinische Protonen.
- **8.3.** E und F sind die beiden N-Oxid-Regioisomere desselben substituierten Furoxans. *Furoxan* bezeichnet 1,2,5-Oxadiazol-2-oxid; *Furazan* bezeichnet 1,2,5-Oxadiazol.

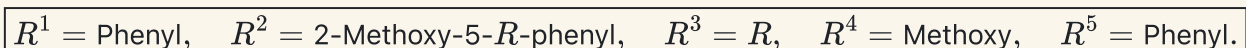
Verbindung	Name	SMILES
E	4-(4-Methoxyphenyl)-3-methylfuroxan	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+](=[O-])=C2C)cc1</chem>
F	3-(4-Methoxyphenyl)-4-methylfuroxan	<chem>COc1ccc(C2=[N+](=[O-])ON=C2C)cc1</chem>
G	3-(4-Methoxyphenyl)-4-methylfurazan	<chem>COc1ccc(C2=NON=C2C)cc1</chem>

In **E** befindet sich das N-Oxid neben dem Ringkohlenstoffatom, das die Methylgruppe trägt; in **F** befindet es sich neben dem Ringkohlenstoffatom, das die Arylgruppe trägt.

- **8.4.** Hier ist *R* **3-Methylfuroxan-4-yl**, mit dem SMILES-Ausdruck *C1=NO[N+]([O-])=C1C zur Kennzeichnung der Verknüpfungsstelle; * markiert die Bindung zum aromatischen Ring.

Verbindung	Name	SMILES
H	4-(3-Amino-4-methoxyphenyl)-3-methylfuroxan	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1N</chem>
I	4-(3-Hydrazinyl-4-methoxyphenyl)-3-methylfuroxan	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1NN</chem>
J	3-[2-Methoxy-5-(3-methylfuroxan-4-yl)phenyl]-2-phenyl-1,3-thiazolidin-4-on	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1N1C(=O)CSC1c1ccccc1</chem>
K	7-Methoxy-4-(3-methylfuroxan-4-yl)-2-phenyl-1H-indol	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)c2cc(-c3ccccc3)[nH]c12</chem>

Die Beschriftungen der gedruckten Strukturvorlagen lauten:

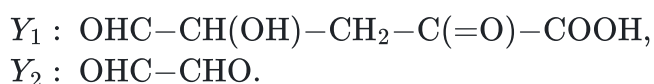


J besitzt ein neues Stereozentrum am C2 des Thiazolidinons; unter den angegebenen achiralen Bedingungen ist ein racemisches Produkt zu erwarten.

Lösung

8.1

Die ausdrücklich angegebenen Abbauprodukte sind



Somit enthält Y_1 fünf Kohlenstoffatome und Y_2 zwei. Zusammen erfassen sie alle sieben Kohlenstoffatome, die ursprünglich in A vorhanden waren. Das zusätzliche Kohlenstoffatom, das bei der Reaktion von B mit Methanol eingeführt wird, muss daher bei der Hydrolyse als **Y_3 , Methanol**, abgespalten werden.

Das wesentliche Strukturmerkmal von C ist sein **cyclisches Methylacetal**, das während der Periodatoxidation sowohl eine Aldehydgruppe als auch eine Hydroxygruppe schützt.

Durch Umkehrung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Spaltung, die Y_1 und Y_2 liefert, erhält man die offenkettige Struktur von B:



Die Aldehydgruppe reagiert intramolekular mit der vom Aldehydende aus gezählten dritten Hydroxygruppe. Dabei entsteht ein **fünfgliedriger Halbacetalring** aus vier Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom. Methanol wandelt anschließend die Halbacetal-Hydroxygruppe in eine Methoxygruppe um, wodurch C entsteht.

Folglich besitzt C:

- ein cyclisches Acetalkohlenstoffatom, das ein Wasserstoffatom und eine Methoxygruppe trägt;
- zwei benachbarte, ungeschützte sekundäre Hydroxygruppen;

- eine Seitenkette $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$.

Periodat spaltet die Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, die die ungeschützten Hydroxygruppen tragen. Die entstehende Struktur ist



also D. Ihre Acetalverknüpfung verbindet weiterhin die späteren Fragmente mit fünf beziehungsweise zwei Kohlenstoffatomen.

Die saure Hydrolyse stellt die Hydroxygruppe von Y_1 und die zweite Aldehydgruppe des Glyoxals wieder her und setzt dabei Methanol frei:



Um A zu rekonstruieren, kehrt man die Ozonolyse zu B um. Das Aldehydkohlenstoffatom an einem Ende und das Ketonkohlenstoffatom neben der Carboxygruppe waren die beiden Alkenkohlenstoffatome. Ihre erneute Verknüpfung ergibt einen sechsgliedrigen Ring.

Die Konstitution von A entspricht somit einem Cyclohexen mit:

- COOH am Alkenkohlenstoffatom C1;
- dem einzigen olefinischen Wasserstoffatom an C2;
- Hydroxygruppen an C3, C4 und C5;
- einer Methylengruppe an C6.

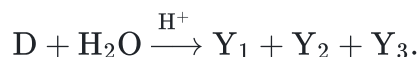
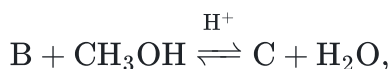
Dies ist die **Konstitution der Shikimisäure**.

Der Doppelbindungsäquivalentwert dient zur Kontrolle:

$$\text{DBE}(A) = \frac{2(7) + 2 - 10}{2} = 3,$$

wobei eine Carboxyl-Carbonylgruppe, eine Alkendoppelbindung und ein Ring jeweils ein Doppelbindungsäquivalent beitragen.

Unter Verwendung der Verbindungsbezeichnungen für die organischen Strukturen lauten die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen



Auch die Summenformeln stimmen durchgehend überein:



Ein Methylester allein würde den erforderlichen Schutz der benachbarten Hydroxygruppen nicht gewährleisten; der Abbau erfordert das oben beschriebene Methylacetal.

8.2

Der Ausgangsstoff ist **trans-Anethol**, auch (*E*)-Anethol, COc1ccc(/C=C/C)cc1.

Seine Seitenkette enthält zwei olefinische Wasserstoffatome. Bei E zeigt das dargestellte Spektrum stattdessen zwei Gruppen aromatischer Protonen sowie die Signale der Methoxygruppe und der an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppe. Zusammen mit der Summenformel entsprechen diese vier aromatischen Wasserstoffatomen und zwei Methylgruppen mit jeweils drei Wasserstoffatomen. Das ursprüngliche Paar olefinischer Protonensignale fehlt.

Die durch das Protonen-NMR-Spektrum gestützte Schlussfolgerung lautet daher

v) E enthält nicht wie Anethol zwei trans-ständige olefinische Protonen.

Aussage ii geht über das hinaus, was sich allein aus dem Protonen-NMR-Spektrum ableiten lässt: Eine Doppelbindung ohne Wasserstoffatome muss kein olefinisches Protonensignal erzeugen. Die IR-Beobachtung liefert die gesonderte Information über das Fehlen einer nichtaromatischen Alkendoppelbindung.

Auch die Aussagen iii und iv scheiden als Formeln einfacher Additionsprodukte aus. Die Addition von N_2O_2 oder N_2O_3 an Anethol würde die zwölf Wasserstoffatome erhalten, während E zehn besitzt.

8.3

Für E gilt

$$DBE(E) = \frac{2(10) + 2 + 2 - 10}{2} = 7.$$

Der Benzolring trägt vier Doppelbindungsäquivalente bei. Die verbleibenden drei lassen sich durch einen fünfgliedrigen Ring mit zwei Doppelbindungen erklären.

Neben den erhalten gebliebenen Methoxyphenyl- und Methylgruppen verbleiben zwei weitere Kohlenstoffatome, zwei Stickstoffatome und zwei Sauerstoffatome zur Bildung der umgewandelten Seitenketteneinheit. Ein **Furoxanring** erfüllt diese Bedingungen:

- seine Ringatomfolge ist O–N–C–C–N;
- seine Kekulé-Struktur besitzt zwei C=N-Bindungen;
- ein Stickstoffatom trägt ein exocyclisches N-Oxid-Sauerstoffatom;
- seine beiden Kohlenstoffatome tragen Methyl- und 4-Methoxyphenylsubstituenten.

Die SMILES-Ausdrücke in der Antwort zeigen das N-Oxid ausdrücklich als $N^+ - O^-$.

Die Entfernung des exocyclischen Sauerstoffatoms liefert das entsprechende **Furazan**, G. Da die Methyl- und Arylsubstituenten die beiden Stickstoffpositionen inäquivalent machen, ergibt die Oxidation an jedem der beiden Stickstoffatome ein anderes Furoxan. Dies sind E und F, und die Entfernung des jeweiligen N-Oxid-Sauerstoffatoms liefert dasselbe G.

Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen ermöglichen die Unterscheidung bei der Zuordnung. Bezogen auf G gilt

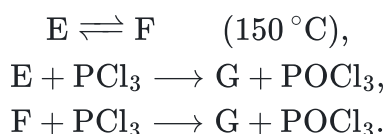
$$\Delta\delta_E = 2.3 - 2.6 = -0.3 \text{ ppm}, \quad \Delta\delta_F = 2.6 - 2.6 = 0.0 \text{ ppm}.$$

Nur in E ist die Methylgruppe merklich abgeschirmt. Dementsprechend wird E das N-Oxid neben dem methylgruppentragenden Kohlenstoffatom zugeordnet; F besitzt das N-Oxid neben dem arylgruppentragenden Kohlenstoffatom.

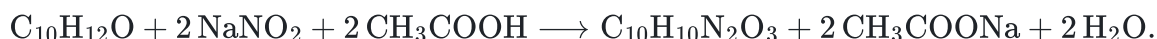
Für eine genaue Zeichnung nummeriert man den Furoxanring fortlaufend als O1–N2–C3–C4–N5, wobei N2 das exocyclische Sauerstoffatom trägt:

- **E:** Methyl an C3 und 4-Methoxyphenyl an C4.
- **F:** 4-Methoxyphenyl an C3 und Methyl an C4.
- **G:** der entsprechende Ring ohne das exocyclische N-Oxid-Sauerstoffatom.

Die thermische Umwandlung ineinander und die Desoxygenierungen lauten



Eine ausgeglichene Gesamtgleichung für die Bildung von E aus Anethol unter den angegebenen Nitrit/Essigsäure-Bedingungen lautet



Dies ist eine Gesamtstoffbilanz und kein mechanistischer Elementarschritt.

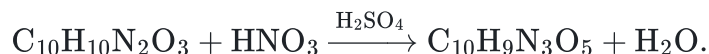
8.4

In diesem gesamten Teil bleibt *R* der oben identifizierte Furoxansubstituent. Für die folgenden Gleichungen bezeichne **Ar 2-Methoxy-5-*R*-phenyl**.

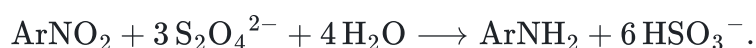
Bildung von H. Die Methoxygruppe dirigiert die elektrophile Nitrierung in ortho- und para-Stellung. Ihre para-Position ist durch *R* besetzt, und ihre beiden ortho-Positionen sind in E äquivalent. Die Nitrierung führt die Nitrogruppe daher in ortho-Stellung zur Methoxygruppe ein.

Das Zwischenprodukt ist **4-(4-Methoxy-3-nitrophenyl)-3-methylfuroxan**, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1[N+](=O)[O-].

Seine Bildung wird durch folgende ausgeglichene Gleichung beschrieben:



Dithionit reduziert die Nitrogruppe zu einer Aminogruppe und liefert H, gleichbedeutend mit **2-Methoxy-5-*R*-anilin**. Eine ausgeglichene Nettogleichung der Reduktion, in der das oxidierte Schwefelprodukt als Hydrogensulfit angegeben ist, lautet

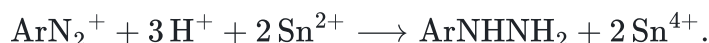


Bildung von I. Die Diazotierung ersetzt die Aminogruppe durch eine Diazoniumgruppe:



Das Zwischenprodukt ist das **2-Methoxy-5-*R*-benzoldiazonium-Ion**, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1[N+]#N.

Die Reduktion mit Zinn(II) liefert das Arylhydrazin I:



Die dargestellte organische Struktur ist das neutrale Hydrazin nach der Aufarbeitung. Seine Formel mit dem Substituenten R lautet korrekt



Bildung von J. Benzaldehyd, O=Cc1ccccc1, kondensiert zunächst mit H zum entsprechenden Imin.

Dieses Zwischenprodukt ist **N-Benzyliden-2-methoxy-5-*R*-anilin**, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1N=Cc1ccccc1.

Das Schwefelatom der **Thioglycolsäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CS}$, addiert an das Iminkohlenstoffatom. Die anschließende intramolekulare Amidbildung schließt den fünfgliedrigen Thiazolidin-4-on-Ring.

Daraus folgt:

- die aus Benzaldehyd stammende Phenylgruppe ist an C2 des Rings gebunden, also ist $R^1 = \text{Phenyl}$;
- die ursprüngliche Arylgruppe von H bleibt an Stickstoff gebunden, also ist $R^2 = 2\text{-Methoxy-5-}R\text{-phenyl}$;
- die Carboxygruppe der Thioglycolsäure wird zur Carbonylgruppe des Rings;
- ihre Methylengruppe wird zu C5 des Rings.

Die ausgeglichene Gesamtgleichung der Kondensation lautet



Das Produkt besitzt die Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Seinem neu gebildeten Stereozentrum C2 wird keine absolute Konfiguration zugeordnet.

Bildung von K. I reagiert mit **Acetophenon**, $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$, in einer **Fischer-Indolsynthese**.

Das anfängliche Kondensationsprodukt ist **Acetophenon-(2-methoxy-5-*R*-phenyl)hydrazon**, $\text{COC1CCC(C2=NO[N+]([O-])=C2C)CC1NN=C(C)C1CCCCC1}$. Seine geometrische Konfiguration wird durch die Aufgabe nicht festgelegt.

Während der Indolbildung:

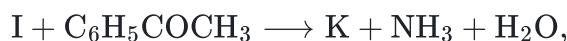
- wird das ursprünglich an den aromatischen Ring gebundene Stickstoffatom zum Indolstickstoff;
- wird das andere Stickstoffatom als Ammoniak abgespalten;
- wird das Carbonylkohlenstoffatom des Acetophenons zu C2 des Indols und behält die Phenylgruppe;
- wird das Methylkohlenstoffatom des Acetophenons zu C3 des Indols.

Eine Position ortho zur Hydrazingruppe ist durch Methoxy besetzt. Die Cyclisierung erfolgt daher an der anderen, unsubstituierten ortho-Position. Die Zuordnung der Atome des ursprünglichen aromatischen Rings zum Indol ergibt Methoxy an C7 und *R* an C4.

Somit erfordert die gedruckte Strukturvorlage



Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet

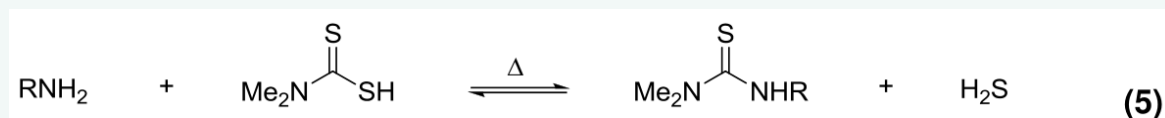
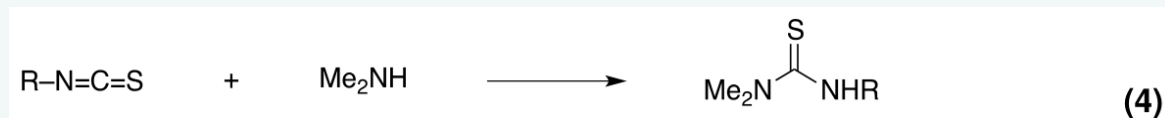
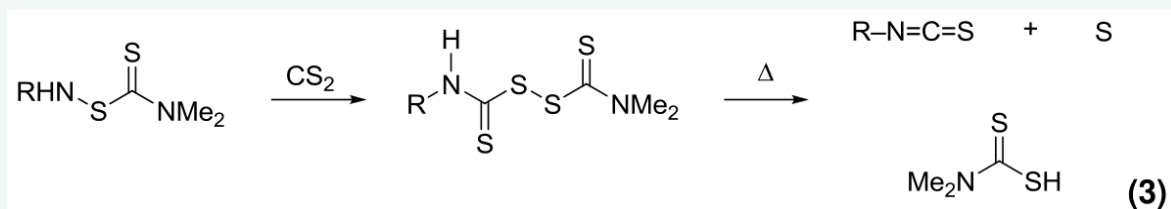
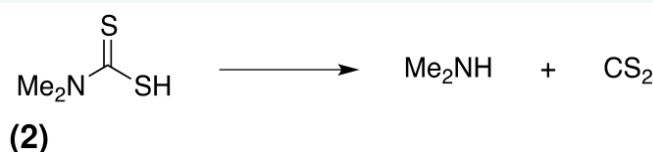
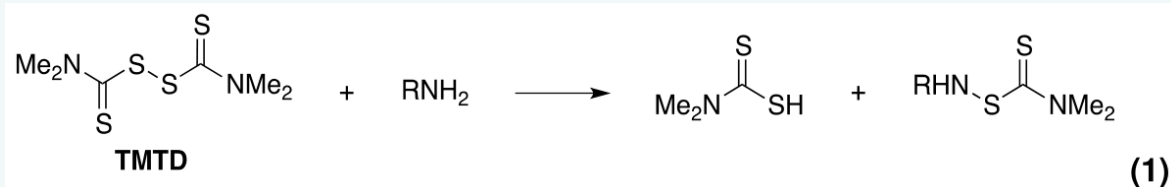


mit ZnCl_2 und Wärme. Die resultierende Summenformel, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$, stimmt mit der für K angegebenen Struktur überein.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

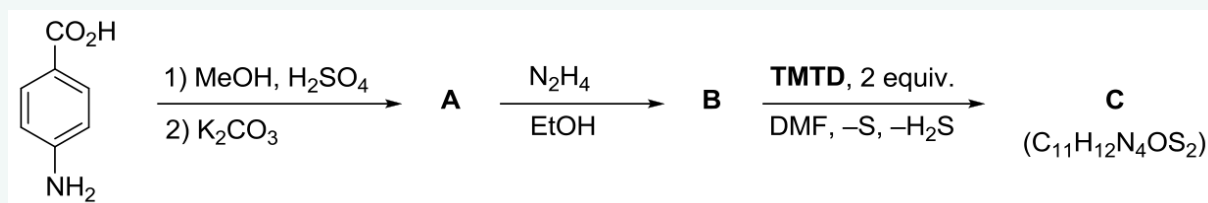
Aufgabe 9: Darstellung von Heterocyclen

Tetramethylthiuramdisulfid (**TMTD**) erweist sich zunehmend als nützliches Reagenz zur Darstellung zahlreicher Schwefel-Stickstoff-funktioneller Gruppen und Heterocyclen in der organischen Chemie. Die Reaktionen von **TMTD** mit primären Aminen sowie einige entsprechende Folgereaktionen der entstehenden Produkte sind in den folgenden Schemata dargestellt:

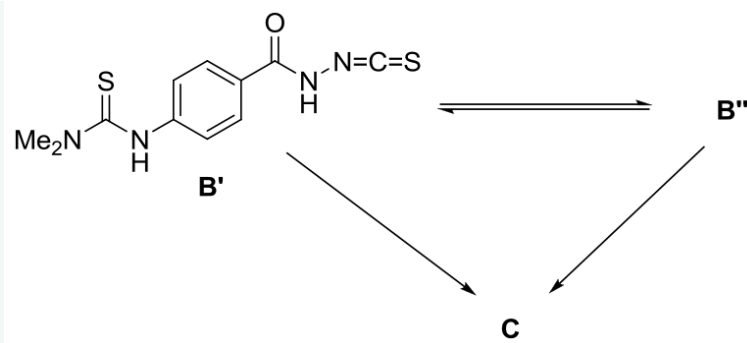


Ähnliche Umsetzungen von Benzohydraziden (mit einer nucleophilen NH_2 -Gruppe) und **TMTD** wurden ebenfalls beobachtet.

Im folgenden Syntheschema liefert die Thiocarbamoylierung eines Aroylhydrazins mit **TMTD**, ausgehend von *p*-Aminobenzoesäure, die Verbindung **C**, die einen heterocyclischen Molekülteil enthält.



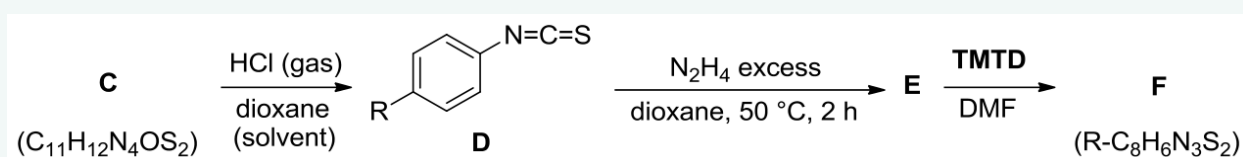
Bei der Bildung von **C** aus **B** wurde eine Zwischenstufe **B'** beobachtet. Diese Zwischenstufe tautomerisiert zu **B''**. **C** kann aus **B'** oder **B''** entstehen.



9.1 Geben Sie die Strukturen von **A**, **B** und **C** an.

9.2 Schlagen Sie eine Struktur für das Tautomer **B''** vor und geben Sie einen Mechanismus für die Bildung von **C** mit gebogenen Elektronenverschiebungspfeilen an.

Verbindung **C** wurde anschließend auf folgendem Weg in **F** überführt:



[Die Gruppe R bleibt im gesamten restlichen Teil der Aufgabe unverändert.]

9.3 Zeichnen Sie die Strukturen von **E** und **F**. (Ab hier brauchen Sie die Struktur der Gruppe R nicht mehr zu zeichnen.)

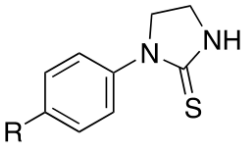
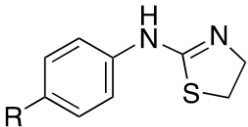
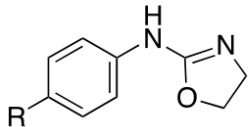
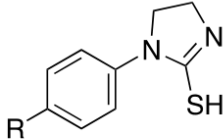
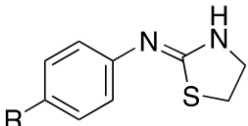
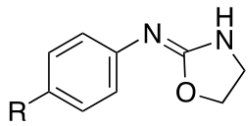
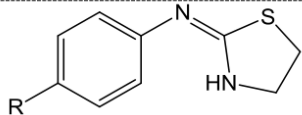
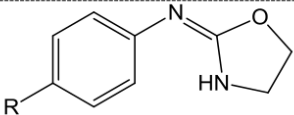
E wurde nur dann erhalten, wenn **D** langsam zu einer Lösung von überschüssigem N_2H_4 in Dioxan gegeben wurde. Wurde stattdessen N_2H_4 zur Lösung von **D** in Dioxan gegeben, entstand als Hauptnebenprodukt **D'** ($\text{R}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$).

9.4 Geben Sie die Struktur von **D'** an.

Leichtes Erwärmen von **D** mit Ethanolamin ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) in Dioxan für 2 Stunden lieferte **G** ($\text{R}-\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$).

9.5 Zeichnen Sie die Strukturformel von **G**.

9.6 Beim Erhitzen von **G** in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator können mehrere verschiedene fünfgliedrige heterocyclische Produkte entstehen:

H ₁	H ₂	H ₃
		
H ₄	H ₅	H ₆
		
H ₇	H ₈	
		

i) Zeichnen Sie 2 Strukturen mit unterschiedlichen Summenformeln.

ii) Zeichnen Sie 2 Strukturen, die Konstitutionsisomere sind.

iii) Zeichnen Sie 2 Strukturen, die Stereoisomere sind.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Für **C** und **F** zeigen die folgenden Strukturen das **Thiol-Tautomer**; ihre Thion-Tautomere sind in der Lösung angegeben. In den nachfolgenden abgekürzten SMILES steht jedes * für dieselbe unveränderte Gruppe **R**.

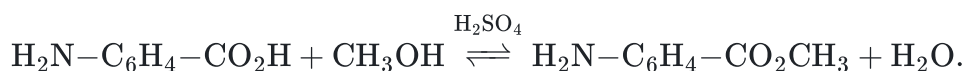
- **9.1 – A:** Methyl-4-aminobenzoat: COC(=O)c1ccc(N)cc1.
- **9.1 – B:** 4-Aminobenzohydrazid: NNC(=O)c1ccc(N)cc1.
- **9.1 – C:** 5-[4-(3,3-Dimethylthioureido)phenyl]-1,3,4-oxadiazol-2-thiol: CN(C)C(=S)Nc1ccc(-c2nnc(S)o2)cc1.
- **9.2 – B'':** Das Imidsäure-Tautomer von **B'**, N-Isothiocyanato-4-(3,3-dimethylthioureido)benzimidssäure. Eine für die Cyclisierung geeignete Geometrie ist: CN(C)C(=S)Nc1ccc(/C(O)=N/N=C=S)cc1. Der intramolekulare Angriff des Sauerstoffs am Isothiocyanat-Kohlenstoff liefert nach anschließender Protonenübertragung **C**.
- **9.3 – E:** 4-(4-R-Phenyl)thiosemicarbazid: *c1ccc(NC(=S)NN)cc1.

- **9.3 — F:** 5-[(4-R-Phenyl)amino]-1,3,4-thiadiazol-2-thiol: *c1ccc(Nc2nnc(S)s2)cc1.
- **9.4 — D':** 1,2-Bis[N-(4-R-phenyl)carbamothioyl]hydrazin: *c1ccc(NC(=S)NNC(=S)Nc2ccc(*)cc2)cc1.
- **9.5 — G:** 1-(2-Hydroxyethyl)-3-(4-R-phenyl)thioharnstoff: *c1ccc(NC(=S)NCCO)cc1.
- **9.6(i): H₁ und H₃,** mit unterschiedlichen Summenformeln:
 - **H₁,** 1-(4-R-Phenyl)imidazolidin-2-thion: *c1ccc(N2CCNC2=S)cc1; Summenformel R–C₉H₉N₂S.
 - **H₃,** N-(4-R-Phenyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-amin: *c1ccc(NC2=NCCO2)cc1; Summenformel R–C₉H₉N₂O.
- **9.6(ii): H₁ und H₂,** Konstitutionsisomere:
 - **H₁** ist oben angegeben.
 - **H₂,** N-(4-R-Phenyl)-4,5-dihydro-1,3-thiazol-2-amin: *c1ccc(NC2=NCCS2)cc1.
 - Beide haben die Summenformel R–C₉H₉N₂S.
- **9.6(iii): H₅ und H₇,** geometrische Stereoisomere:
 - **H₅,** (Z)-N-(4-R-Phenyl)-1,3-thiazolidin-2-imin: *c1ccc(/N=C2\SCCN2)cc1.
 - **H₇,** (E)-N-(4-R-Phenyl)-1,3-thiazolidin-2-imin: *c1ccc(/N=C2/SCCN2)cc1.

Lösung

9.1 — Identifizierung von A, B und C

Das Ausgangsmaterial, 4-Aminobenzoesäure, ist Nc1ccc(C(=O)O)cc1. Methanol, CO, und Schwefelsäure, OS(=O)(=O)O, bewirken eine Fischer-Veresterung:



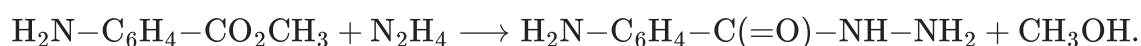
Die Aminogruppe und der von der Carboxylgruppe abgeleitete Substituent bleiben durchgehend in para-Stellung zueinander. Wasser ist O.

Kaliumcarbonat, [K+].[K+].[O-]C(=O)[O-], neutralisiert die Säure bei der Aufarbeitung und liefert den freien Aminoester **A**. Die Bilanzgleichung der Säureneutralisation lautet



Hier ist Kaliumsulfat [K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-] und Kohlenstoffdioxid O=C=O.

Hydrazin, NN, greift anschließend die Carbonylgruppe des Esters an. Durch nucleophile Acylsubstitution wird die Methoxygruppe durch eine Hydrazinogruppe ersetzt, wobei **B** entsteht:



Somit enthält **B** zwei primäre Aminogruppen: die aromatische Aminogruppe und die endständige Aminogruppe des Hydrazids.

TMTD, Tetramethylthiuramdisulfid, hat die SMILES-Schreibweise CN(C)C(=S)SSC(=S)N(C)C. Die angegebenen Umsetzungen erklären die beiden unterschiedlichen Modifikationen:

- Die aromatische Aminogruppe wird zu -NH-C(=S)-N(CH_3)_2.

- Die endständige Aminogruppe des Hydrazids wird zu einer Isothiocyanatgruppe, sodass $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ entsteht.

Das entstehende **B'** ist **N-Isothiocyanato-4-(3,3-dimethylthioureido)benzamid**, $\text{CN}(\text{C})\text{C}(=\text{S})\text{Nc1ccc}(\text{C}(=\text{O})\text{NN}=\text{C}=\text{S})\text{cc}1$, und entspricht genau der angegebenen Zwischenstufe.

Der Vollständigkeit halber liefern die angegebenen Reaktionen einen hinsichtlich der Atome bilanzierten Reaktionsweg zu **B'** und damit zu **C**. Am Hydrazid-Ende erzeugen die Reaktionen (1) und (3) das Isothiocyanat und zwei Moleküle **Dimethyldithiocarbaminsäure**, $\text{CN}(\text{C})\text{C}(=\text{S})\text{S}$. Ein Säuremolekül zerfällt gemäß Reaktion (2) und liefert den in Reaktion (3) benötigten Schwefelkohlenstoff; das andere überführt die aromatische Aminogruppe gemäß Reaktion (5) in den Thioharnstoff.

Nach dem Kürzen dieser Zwischenprodukte ergibt sich die ausgeglichene Nettogleichung



Der erste Reaktand ist **B**, und das erste Produkt ist **C**. Die Angabe „2 Äquiv.“ im experimentellen Schema bezeichnet die eingesetzte Reagenzmenge; die obige Gleichung beschreibt den minimalen Nettoverbrauch auf diesem Reaktionsweg.

Die niedermolekularen Produkte sind Dimethylamin, CNC , Schwefelwasserstoff, S , und elementarer Schwefel. Schwefelkohlenstoff ist $\text{S}=\text{C}=\text{S}$. Wie in der Aufgabenstellung bezeichnet S ein Atomäquivalent elementaren Schwefels; seine übliche molekulare Form, Octaschwefel, ist $\text{S}_1\text{SSSSSSS}_1$.

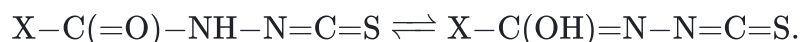
Die Cyclisierung von **B'** erzeugt einen fünfgliedrigen Ring, der den ursprünglichen Carbonylsauerstoff, die beiden Hydrazid-Stickstoffatome und die beiden beteiligten Kohlenstoffatome enthält. Dies ist der **1,3,4-Oxadiazol**-Ring in **C**.

Die Summenformel ergibt sich unmittelbar durch Addition seiner Strukturfragmente:



9.2 — Tautomer **B''** und Mechanismus der Elektronenverschiebung

Mit **X** sei die 4-(3,3-Dimethylthioureido)phenylgruppe bezeichnet. Die betreffende Tautomerisierung lautet



Hier handelt es sich um **Amid-Imidsäure-Tautomerie**: Der Acylstickstoff gibt sein Proton ab, der Sauerstoff nimmt dieses Proton auf, und die Carbonyl-Doppelbindung wird durch eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung ersetzt. Diese Umwandlung kann durch säure- oder basenunterstützte Protonenübertragung erfolgen.

Für die Cyclisierung bezeichnen wir den ursprünglichen Carbonylkohlenstoff mit C_a , das benachbarte Stickstoffatom mit N_a , das endständige Stickstoffatom mit N_b und den Isothiocyanat-Kohlenstoff mit C_b . Die Kette in **B''** lautet daher



Die genaue Abfolge der gebogenen Elektronenverschiebungspfeile ausgehend von **B''** ist:

- Ringschluss:** Zeichnen Sie einen Pfeil von einem freien Elektronenpaar des Hydroxylsauerstoffs zu C_b . Zeichnen Sie gleichzeitig einen Pfeil von der π -Bindung $\text{C}_b=\text{S}$ zum Schwefel. Dadurch entsteht der fünfgliedrige Ring mit der Atomreihenfolge



- Das entstehende **cyclische Oxonium–Thiolat–Zwitterion** hat die SMILES-Schreibweise CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NN=C([S-])[OH+]2)cc1. Der Sauerstoff trägt eine positive Ladung und weiterhin ein Wasserstoffatom; der exocyclische Schwefel trägt eine negative Ladung.
- Protonenübertragung:** Zeichnen Sie einen Pfeil vom negativ geladenen Schwefel zu dem an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff und einen Pfeil von der O–H-Bindung zurück zum Sauerstoff. Ein Protonenüberträger kann diese Übertragung vermitteln. Das Produkt ist das neutrale Oxadiazol-2-thiol **C**.

In der für **B'** angegebenen Konfiguration befinden sich der Hydroxylsauerstoff und die anschließende Stickstoffkette auf derselben Seite der Imidsäure-C=N-Bindung, was diesen fünfgliedrigen Ringschluss ermöglicht.

Auch die **direkte Bildung aus B'** ist möglich. Der Carbonylsauerstoff greift C_b an, während die π -Elektronen der $C_b=S$ -Bindung zum Schwefel verschoben werden. Das entstehende **von der Carbonylgruppe abgeleitete cyclische Oxonium–Thiolat** ist CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=[O+]C([S-])=NN2)cc1.

Die Übertragung des Protons der Acyl-N–H-Gruppe auf Schwefel, gefolgt vom Einbringen des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die $C_a - N_a$ -Bindung und der Verschiebung der π -Elektronen der $C_a = O$ -Bindung auf Sauerstoff, liefert dasselbe **C**.

Die Thiolform von **C** ist tautomer zu **5-[4-(3,3-Dimethylthioureido)phenyl]-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion**, CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NNC(=S)O2)cc1. In dieser Darstellung befindet sich das Proton am Ringstickstoff, und der exocyclische Schwefel ist über eine Doppelbindung an Kohlenstoff gebunden.

9.3 – Identifizierung von E und F

Ab hier steht **Ar** für die 4-R-Phenylgruppe. In der oben verwendeten Thiolardarstellung ist **R** der 5-Sulfanyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl-Substituent.

Chlorwasserstoff, **c1**, fördert die Spaltung der Dimethylthioharnstoffgruppe in **C**. Durch Protonierung wird das abgehende Dimethylamin als **Dimethylammoniumchlorid**, C[NH2+].C.[Cl-], abgefangen:



Somit ist **D 5-(4-Isothiocyanatophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-thiol**, S=C=Nc1ccc(-c2nnc(S)o2)cc1.

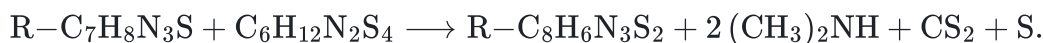
Hydrazin greift den elektrophilen Kohlenstoff des Isothiocyanats an. Durch Protonenübertragung entsteht das Thiosemicarbazid **E**, ohne dass ein kleines Molekül abgespalten wird:



Die Behandlung von **E** mit TMTD überführt seine endständige $-\text{NH}_2$ -Gruppe in $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$. Die Zwischenstufe ist **N-Isothiocyanato-N'-(4-R-phenyl)thioharnstoff**, *c1ccc(NC(=S)NN=C=S)cc1.

Diese Zwischenstufe cyclisiert analog zu **B'**, doch nun wird der ursprüngliche Thiocarbonyl-Schwefel zum Ringheteroatom. Das Produkt enthält daher einen **1,3,4-Thiadiazol**-Ring und ist somit **F**.

Eine hinsichtlich der Atome ausgeglichene Nettogleichung, in der die entstehende Dimethyldithiocarbaminsäure in ihrer zersetzten Form dargestellt ist, lautet



Die Summenformel von **F**, ohne das unveränderte R, lautet

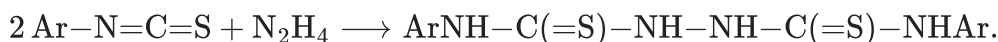


wie gefordert.

Das entsprechende Thion-Tautomer ist **5-[(4-R-Phenyl)amino]-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion**,
*c1ccc(NC2=NNC(=S)S2)cc1.

9.4 — Identifizierung von D' und Einfluss der Zugabereihenfolge

Beide Stickstoffatome des Hydrazins können mit Isothiocyanatmolekülen reagieren. Die Addition von zwei Äquivalenten **D** ergibt



Dies ist **D'**, das in den Antworten angegebene Bisaddukt.

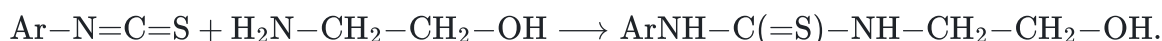
Seine Summenformel setzt sich aus zwei para-disubstituierten Phenylgruppen, zwei Thiocarbonyl-Kohlenstoffatomen und vier NH-Gruppen zusammen:



Wird **D** langsam zu überschüssigem Hydrazin gegeben, trifft ein zugegebenes Molekül **D** bevorzugt auf freies Hydrazin, wobei **E** entsteht. Wird Hydrazin zu einer an **D** reichen Lösung gegeben, kann das zunächst gebildete **E** über seine verbleibende endständige Aminogruppe erneut reagieren und **D'** bilden.

9.5 — Identifizierung von G

Ethanolamin, **2-Aminoethan-1-ol**, hat die SMILES-Schreibweise NCCO. Seine Aminogruppe greift den Isothiocyanat-Kohlenstoff leichter an als seine Hydroxylgruppe. Addition und Protonenübertragung liefern **G**:



Es gehen keine Atome verloren. Die Summenformel ohne R lautet folglich



9.6 — Einordnung der heterocyclischen Produkte

Der Katalysator, *p*-Toluolsulfonsäure, hat die SMILES-Schreibweise Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1.

Die Bildung der ausgewählten schwefelhaltigen Produkte lässt sich als Dehydratisierung bilanzieren:



Die Bildung des sauerstoffhaltigen Produkts **H₃** entspricht dagegen einer Abspaltung von Schwefelwasserstoff:



9.6(i): Unterschiedliche Summenformeln — H₁ und H₃.

H₁ enthält Schwefel und hat die Summenformel $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$. **H₃** enthält an dessen Stelle Sauerstoff und hat die Summenformel $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$. Ihre Summenformeln unterscheiden sich daher.

9.6(ii): Konstitutionsisomere — H₁ und H₂.

Beide haben die Summenformel $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$, unterscheiden sich jedoch in der Verknüpfung ihrer Atome:

- In **H₁** sind beide Stickstoffatome Ringglieder, und der Schwefel ist ein exocyclischer Thionschwefel.
- In **H₂** sind Schwefel und ein Stickstoffatom Ringglieder, während das Stickstoffatom mit dem Arylrest exocyclisch ist.

Sie sind daher Konstitutionsisomere.

9.6(iii): Stereoisomere — H_5 und H_7 .

Beide besitzen dieselbe Atomverknüpfung im Thiazolidinring und eine exocyclische $C=N-Ar$ -Bindung. Sie unterscheiden sich in der Konfiguration an dieser Doppelbindung.

Am Iminkohlenstoff hat Schwefel eine höhere CIP-Priorität als Stickstoff. Am Iminstickstoff hat die Arylgruppe eine höhere Priorität als die Position des freien Elektronenpaares. In den vorgegebenen Zeichnungen gilt:

- H_5 : Die Arylgruppe und der Ringschwefel befinden sich auf **derselben Seite** der exocyclischen Doppelbindung, woraus sich die **Z**-Konfiguration ergibt.
- H_7 : Sie befinden sich auf **gegenüberliegenden Seiten**, woraus sich die **E**-Konfiguration ergibt.

Die gerichteten Bindungszeichen in den SMILES der Antworten codieren diesen Unterschied.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.