

IChO 2016

Theorieaufgaben und Lösungen · Tiflis, Georgien · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2016/

Aufgabe 1: Stickstofffluoride

Stickstofftrifluorid ist eine überraschend stabile Verbindung, die erstmals durch Schmelzflusselektrolyse eines Gemisches aus Ammoniumfluorid und Fluorwasserstoff hergestellt wurde.

1.1 An welcher Elektrode bildet sich Stickstofftrifluorid? Geben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Elektrodenhalbreaktion zur Bildung von NF_3 an.

Interessanterweise sind die verwandten Verbindungen Fluoramin (NH_2F) und Difluoramin (NHF_2) sehr instabil; die Zersetzung der beiden Reinstoffe kann sogar explosionsartig verlaufen. Dies ist gefährlich, da sie bei der Elektrolyse als Nebenprodukte entstehen.

1.2 Welche der Verbindungen NF_3 , NHF_2 oder NH_2F kondensiert voraussichtlich bei der niedrigsten Temperatur?

Die N–F-Bindungslängen in diesen Molekülen wurden zu 136, 140 und 142 pm bestimmt. Die Änderung der Bindungslängen lässt sich mit einem einfachen elektrostatischen Modell erklären, das die Partialladungen an den Atomen berücksichtigt.

1.3 Ordnen Sie die N–F-Bindungslängen (136, 140, 142 pm) den Molekülen zu.

Leitet man NHF_2 durch eine Lösung von KF in HF , so lässt sich eine binäre Stickstoff-Fluor-Verbindung als Gemisch zweier geometrischer Isomere erhalten.

1.4 Geben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Bildung der binären Stickstoff-Fluor-Verbindung an.

Das Tetrafluorammonium-Ion (NF_4^+) und das entsprechende Salz können aus NF_3 mit elementarem Fluor in Gegenwart eines geeigneten Reagenzes entstehen.

1.5 Schlagen Sie ein geeignetes Reagenz vor und geben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung an.

NF_4^+ -Ionen bilden mit einer Reihe von Anionen stabile Salze. Diese sind sehr feuchtigkeitsempfindlich, da das NF_4^+ -Ion unter Bildung von NF_3 und O_2 hydrolysiert. Interessanterweise bildet sich Stickstofftrifluorid stets quantitativ, während die Sauerstoffmenge aufgrund von Nebenreaktionen häufig geringer ist als erwartet.

1.6 Geben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Hydrolyse von NF_4^+ an. Geben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für eine mögliche Nebenreaktion an, die das theoretisch erwartete Stoffmengenverhältnis $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ verringern kann.

Tetrafluorammoniumsalze wurden auf ihre Eignung als feste Raketentreibstoffe untersucht, da sie beim Erhitzen NF_3 und F_2 freisetzen. Eines dieser Salze hat einen Fluorgehalt von $65.6 \text{ m/m}\%$, der bei der Zersetzung vollständig in NF_3 und F_2 überführt wird. Bei der Zersetzung entsteht die 2.5-fache Stoffmenge an F_2 im Vergleich zu NF_3 .

1.7 Bestimmen Sie die Formel des betreffenden Salzes.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1 Stickstofftrifluorid, NF_3 , $\text{FN}(\text{F})\text{F}$, bildet sich an der **Anode**:



- 1.2 Stickstofftrifluorid, NF_3 , $\text{FN}(\text{F})\text{F}$, kondensiert bei der niedrigsten Temperatur.
- 1.3 Die Bindungslängen sind:

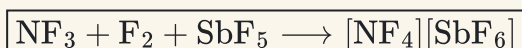
Molekül	Name	SMILES	N–F-Bindungslänge
NF_3	Stickstofftrifluorid	$\text{FN}(\text{F})\text{F}$	136 pm
NHF_2	Difluoramin	FNF	140 pm
NH_2F	Fluoramin	NF	142 pm

- 1.4



Das Produkt ist Distickstoffdifluorid (Difluordiaz), das als **cis**-(*Z*)-Isomer $\text{F}/\text{N}=\text{N}\backslash\text{F}$ und **trans**-(*E*)-Isomer $\text{F}/\text{N}=\text{N}/\text{F}$ vorliegt.

- 1.5 Ein geeignetes Reagenz ist **Antimonpentafluorid**, SbF_5 , $\text{F}[\text{Sb}](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$:

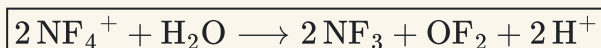


Das Salz ist Tetrafluorammoniumhexafluoroantimonat(V), $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot \text{F}[\text{Sb}^-(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}]$.

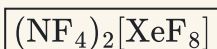
- 1.6 Hauptreaktion der Hydrolyse:



Bei einer möglichen Nebenreaktion bildet sich **Sauerstoffdifluorid**, OF_2 , FOF :



- 1.7



Es handelt sich um **Bis(tetrafluorammonium)octafluoroxenat(VI)**. Sein ionischer SMILES lautet $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot [\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot [\text{Xe}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$.

Lösung

1.1 — Elektrode und Halbreaktion

Stickstoff hat im Ammonium-Ion die Oxidationszahl -3 und in Stickstofftrifluorid die Oxidationszahl $+3$. Bei seiner Umwandlung werden daher sechs Elektronen pro Stickstoffatom abgegeben:



Die Oxidation erfolgt an der **Anode**, die in dieser Elektrolysezelle die positive Elektrode ist.

Durch Bilanzierung von Stickstoff, Fluor, Wasserstoff und Ladung erhält man eine zweckmäßige Halbreaktion für die fluoridhaltige Schmelze:



Die Gesamtladung beträgt auf beiden Seiten -6 . Die sieben Fluorid-Ionen liefern drei Fluoratome für Stickstofftrifluorid und vier für Fluorwasserstoff.

Die weiteren Spezies sind Ammonium, NH_4^{+} , $[\text{NH}_4^{+}]$; Fluorid, F^{-} , $[\text{F}^{-}]$; und Fluorwasserstoff, HF , $[\text{H}]\text{F}$.

1.2 — Niedrigste Kondensationstemperatur

Bei gleichem Druck kondensiert die Verbindung mit den schwächsten zwischenmolekularen Anziehungskräften voraussichtlich bei der niedrigsten Temperatur.

Fluoramin und Difluoramin enthalten $\text{N}-\text{H}$ -Bindungen und können zwischenmolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Stickstofftrifluorid besitzt keinen Wasserstoffbrückendonator, sodass dieser Beitrag zur zwischenmolekularen Assoziation entfällt.

Somit hat NF_3 die niedrigste zu erwartende Kondensationstemperatur.

Alle drei Moleküle besitzen am Stickstoff drei Bindungen und ein freies Elektronenpaar, woraus sich eine **trigonal-pyramidale Anordnung um den Stickstoff** ergibt; ihre SMILES geben diese Geometrie nicht an.

1.3 — Zuordnung der Bindungslängen

Fluor zieht Bindungselektronen stärker an als Stickstoff, während Stickstoff sie stärker anzieht als Wasserstoff.

Wird ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch Fluor ersetzt, so wird der Stickstoff daher zunehmend positiv geladen. Im angegebenen elektrostatischen Modell verstärkt dies die Anziehung zwischen Stickstoff und den negativ polarisierten Fluoratomen und verkürzt die $\text{N}-\text{F}$ -Bindung.

Folglich gilt

$$r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NF}_3) < r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NHF}_2) < r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NH}_2\text{F}),$$

woraus sich folgende Zuordnung ergibt:

$r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NF}_3) = 136 \text{ pm},$
$r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NHF}_2) = 140 \text{ pm},$
$r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NH}_2\text{F}) = 142 \text{ pm}.$

1.4 — Bildung des binären Fluorids

Das Produkt ist **Distickstoffdifluorid**, N_2F_2 , mit der Bindungsfolge $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$. Seine Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung ermöglicht zwei geometrische Isomere:

- **cis-(Z)-Difluordiazen**, $\text{F}/\text{N}=\text{N}\backslash\text{F}$: Die Fluoratome liegen auf derselben Seite der Doppelbindung.
- **trans-(E)-Difluordiazen**, $\text{F}/\text{N}=\text{N}/\text{F}$: Die Fluoratome liegen auf gegenüberliegenden Seiten.

Beide Strukturen sind planar. Die Stereochemie ihrer Doppelbindung wird durch die Schrägstriche in den SMILES codiert.

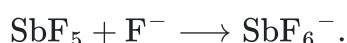
Durch Vereinigung zweier Difluoraminmoleküle unter Abspaltung zweier Fluorwasserstoffmoleküle erhält man



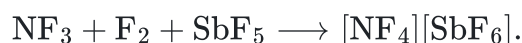
Beide Seiten enthalten zwei Stickstoff-, zwei Wasserstoff- und vier Fluoratome.

1.5 — Bildung eines Tetrafluorammoniumsalzes

Ein starker Fluorid-Ionen-Akzeptor kann das bei der Fluorierung gebildete Gegenanion stabilisieren. **Antimonpentafluorid**, SbF_5 , ist geeignet, da es Fluorid unter Bildung von Hexafluoroantimonat(V) aufnimmt:



Die Gesamtreaktion mit Difluor, F_2 , FF , lautet



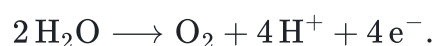
Das Produkt enthält:

- **Tetrafluorammonium**, NF_4^+ , $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$, mit **tetraedrischer** Geometrie.
- **Hexafluoroantimonat(V)**, SbF_6^- , $\text{F}[\text{Sb}^-](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$, mit **oktaedrischer** Geometrie.

Der SMILES des Reagenzes stellt eine monomere SbF_5 -Einheit dar, deren Molekülgeometrie trigonal-bipyramidal ist. Durch Punkte getrennte ionische SMILES geben die Ionen an, aus denen das Salz besteht, ohne die Kristallpackung festzulegen.

1.6 — Hydrolyse und verringerte Sauerstoffausbeute

Stickstoff geht von der Oxidationszahl +5 in NF_4^+ zur Oxidationszahl +3 in NF_3 über und nimmt dabei zwei Elektronen pro Stickstoffatom auf. Wasser liefert diese Elektronen durch Oxidation zu Disauerstoff:



Die entsprechende Reduktion des Stickstoffs lautet



Durch Kombination dieser Halbreaktionen und Zusammenfassen zweier Fluorid-Ionen mit zwei Protonen zu Fluorwasserstoff erhält man

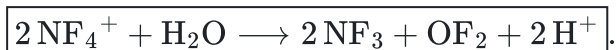


Dabei ist Wasser H_2O , o; Disauerstoff ist O_2 , o=o; und das Wasserstoff-Ion ist H^+ , [H+].

Das theoretische Stoffmengenverhältnis beträgt daher

$$\left(\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{NF}_3)} \right)_{\text{main}} = \frac{1}{2}.$$

Eine mögliche konkurrierende Reaktion fluoriert Wasser zu **Sauerstoffdifluorid**, OF_2 , FOF :



Bei dieser Reaktion geht Sauerstoff von der Oxidationszahl -2 zur Oxidationszahl $+2$ über und gibt dabei die vier Elektronen ab, die zur Reduktion zweier Tetrafluorammonium-Ionen erforderlich sind. Sauerstoffdifluorid ist ein **gewinkeltes Molekül**.

Beide Reaktionswege erzeugen ein Stickstofftrifluoridmolekül pro Tetrafluorammonium-Ion, doch die Nebenreaktion erzeugt keinen molekularen Sauerstoff. Sie erhält daher die quantitative Bildung von NF_3 aufrecht, während sie das beobachtete Verhältnis $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ unter $1 : 2$ senkt.

1.7 — Identifizierung des Salzes

Pro Mol gebildetem Stickstofftrifluorid enthalten die Produkte

$$3 + 2(2.5) = 8$$

Mol Fluoratome. Das Salz enthält somit **acht Fluoratome pro Stickstoffatom**.

Mit den üblichen molaren Atommassen $M(\text{F}) = 19.00$ und $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$ beträgt die Masse des Salzes, die einem Mol Stickstoffatome entspricht,

$$\frac{8(19.00)}{0.656} = 231.7 \text{ g}.$$

Nach Abzug von Stickstoff und Fluor beträgt die auf den verbleibenden Bestandteil entfallende Masse

$$231.7 - 14.01 - 8(19.00) = 65.7 \text{ g}$$

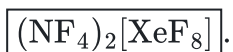
pro Mol Stickstoffatome.

Das Doppelte dieses Wertes ist

$$2(65.7) = 131.4 \text{ g mol}^{-1},$$

was mit Xenon, $M(\text{Xe}) = 131.29 \text{ g mol}^{-1}$, übereinstimmt. Somit kommt auf zwei Tetrafluorammonium-Kationen ein Xenonat.

Pro Formeleinheit sind sechzehn Fluoratome vorhanden. Acht gehören zu den beiden Kationen, sodass acht im Dianion verbleiben:

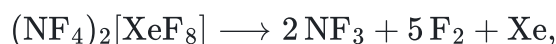


Das Anion ist **Octafluoroxenat(VI)**, XeF_8^{2-} , $[\text{Xe}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})$. Xenon hat die Oxidationszahl $+6$, denn

$$x + 8(-1) = -2 \implies x = +6.$$

Das Anion besitzt eine **quadratisch-antiprismatische Koordinationsgeometrie**, die durch seinen SMILES nicht codiert wird.

Die ausgeglichene Zersetzungsgleichung lautet



wobei elementares Xenon den SMILES $[\text{Xe}]$ hat. Daraus ergibt sich

$$\frac{n(\text{F}_2)}{n(\text{NF}_3)} = \frac{5}{2} = 2.5.$$

Schließlich gilt

$$M_{\text{Salz}} = 2(14.01) + 131.29 + 16(19.00) = 463.31 \text{ g mol}^{-1},$$

und

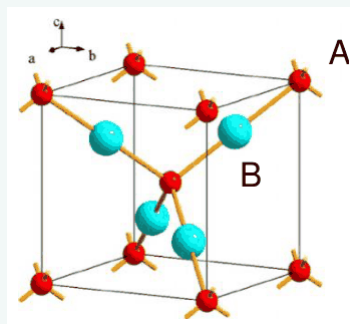
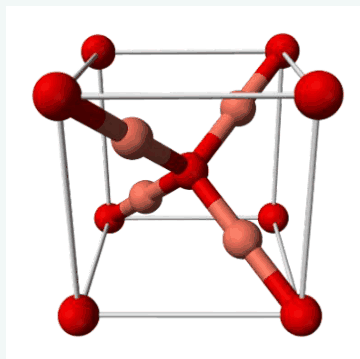
$$w_{\text{F}} = \frac{16(19.00)}{463.31} \times 100\% = 65.6148\% \approx \boxed{65.6\%}.$$

Beide experimentellen Bedingungen sind erfüllt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Kupfer(I)-oxid

Eines der ersten Materialien, die in der Festkörperelektronik verwendet wurden, war rotes Kupfer(I)-oxid. Heute besteht erneut Interesse daran, da es ein ungiftiger und preiswerter Bestandteil von Solarzellen sein könnte.



Die beiden obigen Abbildungen zeigen die kubische Elementarzelle des Cu_2O -Kristalls. Die Gitterkonstante der Struktur beträgt 427.0 pm.

2.1.1 Welche der Atome (A oder B) sind Kupferatome?

Welche Grundstruktur (kubisch-primitiv, kubisch-flächenzentriert, kubisch-raumzentriert, Diamantstruktur) bilden die A-Atome, und welche Struktur bilden die B-Atome?

Welche Koordinationszahlen haben die Atome?

2.1.2 Berechnen Sie die kleinsten O—O-, Cu—O- und Cu—Cu-Abstände in der Struktur.

2.1.3 Welche Dichte hat reines Kupfer(I)-oxid?

Ein häufiger Defekt in diesem Kristall besteht darin, dass einige Kupferatome fehlen, während das Sauerstoffgitter unverändert bleibt. Die Zusammensetzung einer solchen Kristallprobe wurde untersucht; dabei wurde festgestellt, dass 0.2% aller Kupferatome die Oxidationsstufe +2 aufweisen.

2.2 Wie viel Prozent der regulären Kupferplätze sind in der Kristallprobe unbesetzt? Welchen Wert hat x in der Verhältnisformel Cu_{2-x}O des Kristalls?

Kupfer(I)-oxid ist in Wasser unlöslich. Es ist in trockener Luft stabil, doch Luftfeuchtigkeit katalysiert eine Umwandlung (Reaktion 1). Wird Kupfer(I)-oxid in verdünnter Schwefelsäure gelöst, entsteht ohne Gasentwicklung eine blaue Lösung, die einen Niederschlag enthält (Reaktion 2). Bei Verwendung heißer, konzentrierter Schwefelsäure bleibt kein Niederschlag zurück, es bildet sich jedoch ein Gas mit charakteristischem Geruch (Reaktion 3). Dasselbe Gas entsteht, wenn der Niederschlag aus Reaktion 2 in heißer, konzentrierter Schwefelsäure gelöst wird.

2.3 Stellen Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Reaktionen (1–3) auf.

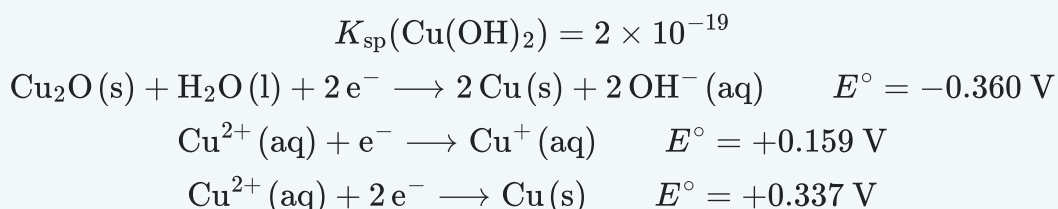
Kupfer(I)-oxid kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Das Erhitzen von Kupfer an der Luft ist eine gängige Methode zur Synthese des Halbleiters Cu_2O . In einer reinen Sauerstoffatmosphäre können die drei kupferhaltigen Spezies (Cu(s) , $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ oder CuO(s)) grundsätzlich ineinander umgewandelt werden.

Nehmen Sie an, dass die für 10^5 Pa angegebenen Werte von $\Delta_f H^\circ$ und S° temperaturunabhängig sind:

Verbindung	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Cu(s)	0	65
$\text{O}_2(\text{g})$	0	244
CuO(s)	-156	103
$\text{Cu}_2\text{O(s)}$	-170	180

2.4. Bestimmen Sie die Temperaturbereiche, sofern vorhanden, in denen Kupfer und seine Oxide zwischen 500 und 1500 K in einer Sauerstoffatmosphäre bei 10^5 Pa thermodynamisch stabil sind.

Wichtige Daten sind für 298 K angegeben. Verwenden Sie diese Temperatur in den folgenden Berechnungen:



Eine Möglichkeit zur Herstellung von Cu_2O ist die anodische Oxidation von Kupfer. Die Elektrolyse einer wässrigen basischen Lösung (z. B. NaOH) mit einer Kupferanode und einer Platinkathode kann zur Bildung von Kupfer(I)-oxid auf der Anode führen.

2.5 Stellen Sie die Teilreaktionsgleichungen für die Elektrodenprozesse bei der anodischen Herstellung von Cu_2O in einer NaOH -Lösung mit einer Platinkathode und einer Kupferanode auf.

Eine weitere Möglichkeit ist die elektrolytische Reduktion von Kupfer(II)-Ionen in Lösung.

2.6.1 Stellen Sie die Teilreaktionsgleichung für den Kathodenprozess auf, bei dem in saurem Medium Cu_2O entsteht.

Wir verwenden eine $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ -Lösung und führen die Elektrolyse mit Platinelektroden durch.

2.6.2 Welchen maximalen pH-Wert darf diese Lösung haben, damit die Kupfer(II)-Konzentration bei $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ gehalten werden kann?

Ist der pH-Wert zu niedrig, wird die Reduktion zu metallischem Kupfer gegenüber der Bildung von Kupfer(I)-oxid bevorzugt.

2.6.3 Bei welchem minimalen pH-Wert ist die kathodische Herstellung von Cu_2O in einer Cu^{2+} -Lösung ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$) noch möglich?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1.1: B ist Kupfer; A ist Sauerstoff.** A bildet ein kubisch-raumzentriertes Teilgitter; B bildet ein kubisch-flächenzentriertes Teilgitter. Kupfer hat die Koordinationszahl **2** mit linearer Koordination; Sauerstoff hat die Koordinationszahl **4** mit tetraedrischer Koordination.

- **2.1.2:**

$$d_{\text{O}-\text{O}} = 369.8 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu}-\text{O}} = 184.9 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu}-\text{Cu}} = 301.9 \text{ pm}$$

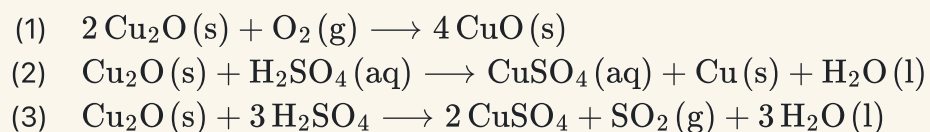
- **2.1.3:**

$$\rho = 6.104 \text{ g cm}^{-3} \approx 6.10 \text{ g cm}^{-3}$$

- **2.2:** Der berechnete Anteil unbesetzter Kupferplätze beträgt $0.1996\% \approx 0.20\%$.

$$x = 0.003992 \approx 0.004, \quad \text{Cu}_{1.996}\text{O}$$

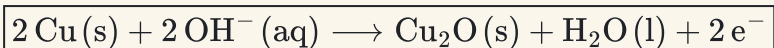
- **2.3:**



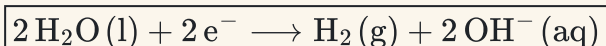
Reaktion 1 wird durch Luftfeuchtigkeit begünstigt; bei Reaktion 3 wird heiße, konzentrierte Schwefelsäure verwendet.

- **2.4:** Sei $T_* = 1479.17 \text{ K}$. CuO ist für $500 \text{ K} \leq T < T_*$ stabil; bei T_* koexistieren beide Oxide; Cu_2O ist für $T_* < T \leq 1500 \text{ K}$ stabil. Metallisches Kupfer hat unter den angegebenen Bedingungen **keinen thermodynamischen Stabilitätsbereich**.

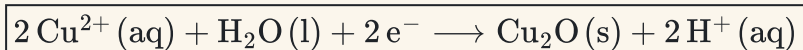
- **2.5:** Kupferanode:



Platinkathode:



- **2.6.1:**



- **2.6.2:** $\text{pH}_{\text{max}} = 5.15$.

- **2.6.3:** $\text{pH}_{\text{min}} \approx 2.71$, der Grenzwert, bei dem der Potenzialbereich für die selektive Oxidherstellung verschwindet.

Lösung

Die im Folgenden verwendeten molekularen und ionischen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

Spezies	SMILES
Wasser, H_2O	<chem>O</chem>
Disauerstoff, O_2	<chem>O=O</chem>
Diwasserstoff, H_2	<chem>[H][H]</chem>
Schwefelsäure, H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Schwefeldioxid, SO_2	<chem>O=S=O</chem>
Kupfer(I)-Ion, Cu^{+}	<chem>[Cu+]</chem>
Kupfer(II)-Ion, Cu^{2+}	<chem>[Cu+2]</chem>
Wasserstoffion, H^{+}	<chem>[H+]</chem>
Hydroxidion, OH^{-}	<chem>[OH-]</chem>
Sulfation, SO_4^{2-}	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Natriumion, Na^{+}	<chem>[Na+]</chem>

Die ionische Zusammensetzung von Kupfer(II)-sulfat wird durch den SMILES [Cu+2].[O-]S(=O)(=O)[O-] dargestellt, die von Natriumhydroxid durch [Na+].[OH-]. Formale ionische Darstellungen der Formeleinheiten von Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid und Kupfer(II)-hydroxid lauten entsprechend [Cu+].[Cu+].[O-2], [Cu+2].[O-2] und [Cu+2].[OH-].[OH-]. Diese Darstellungen mit unverbundenen Komponenten beschreiben weder die Hydratation noch die ausgedehnten Festkörperstrukturen. Die Koordinationsgeometrie des Oxids wird weiter unten ausdrücklich beschrieben.

Verwenden Sie für numerische Berechnungen die Standardkonstanten $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ sowie die molaren Atommassen $M(\text{Cu}) = 63.55$ und $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$. Nähern Sie für die Berechnungen in wässriger Lösung die Aktivitäten durch die auf 1 mol dm^{-3} bezogenen Konzentrationen an und setzen Sie bei 298 K $\text{p}K_w = 14.00$.

2.1.1 — Zuordnung der Atome, Teilgitter und Koordination

Die A-Atome besetzen die acht Ecken und das Raumzentrum. Ihre Anzahl pro Elementarzelle beträgt daher

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

Vier B-Atome liegen vollständig innerhalb der Elementarzelle, sodass

$$N_B = 4.$$

Das Verhältnis $B : A = 2 : 1$ ergibt zusammen mit der Zusammensetzung Cu_2O , dass **B Kupfer und A Sauerstoff ist**.

Die Anordnung von A an den Ecken und im Raumzentrum ist kubisch-raumzentriert. Die B-Positionen bilden ein kubisch-flächenzentriertes Teilgitter, das gegenüber dem konventionellen Ursprung einer fcc-Zelle verschoben ist.

Ein geeigneter Satz von Bruchkoordinaten ist

$$\begin{aligned} \text{O} : & \quad (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \\ \text{Cu} : & \quad \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \right). \end{aligned}$$

Jedes Kupferatom liegt auf halber Strecke zwischen zwei Sauerstoffatomen entlang einer Raumdiagonalen. Seine beiden Sauerstoffnachbarn liegen auf einer Geraden, woraus sich die **Koordinationszahl 2 und ein Koordinationswinkel von 180°** ergeben.

Jedes Sauerstoffatom hat vier nächste Kupfernachbarn, die in Richtung jeder zweiten Ecke eines Würfels liegen. Diese bilden ein regelmäßiges Tetraeder, woraus sich die **Koordinationszahl 4** mit Winkeln von ungefähr 109.47° ergibt.

2.1.2 — Kürzeste Atomabstände

Sei $a = 427.0 \text{ pm}$.

Im kubisch-raumzentrierten Sauerstoffteilgitter ist der kürzeste Abstand derjenige von einer Ecke zum Raumzentrum:

$$d_{\text{O-O}} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a = \boxed{369.8 \text{ pm}}.$$

Kupfer liegt auf halber Strecke einer solchen Verbindung zwischen Ecke und Zentrum:

$$d_{\text{Cu-O}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \boxed{184.9 \text{ pm}}.$$

Zwei nächstgelegene Kupferplätze unterscheiden sich entlang zweier Achsen jeweils um eine halbe Zellkante:

$$d_{\text{Cu-Cu}} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \boxed{301.9 \text{ pm}}.$$

2.1.3 — Dichte

Pro Elementarzelle liegen vier Kupferatome und zwei Sauerstoffatome vor, entsprechend $Z = 2$ Formeleinheiten von Cu_2O .

$$M(\text{Cu}_2\text{O}) = 2(63.55) + 16.00 = 143.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

Da

$$a = 427.0 \text{ pm} = 4.270 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

beträgt das Volumen der Elementarzelle

$$V_{\text{cell}} = a^3 = 7.78545 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Damit gilt

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} = \frac{2(143.10)}{(6.022 \times 10^{23})(7.78545 \times 10^{-23})} = \boxed{6.104 \text{ g cm}^{-3}}.$$

2.2 – Kupferleerstellen

Sei $f = 0.002$ der Anteil der tatsächlich vorhandenen Kupferatome, die als Kupfer(II) vorliegen. Die mittlere Oxidationsstufe der besetzten Kupferplätze beträgt

$$(1 - f)(+1) + f(+2) = 1 + f = 1.002.$$

Für ein Sauerstoffatom in Cu_{2-x}O verlangt die Elektroneutralität

$$(2 - x)(1.002) = 2.$$

Daraus folgt

$$x = 2 - \frac{2}{1.002} = \frac{0.004}{1.002} = \boxed{0.003992 \approx 0.004}.$$

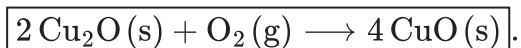
Pro Sauerstoffatom gibt es zwei reguläre Kupferplätze. Der prozentuale Anteil unbesetzter Plätze beträgt folglich

$$\frac{x}{2} \times 100\% = \frac{0.002}{1.002} \times 100\% = \boxed{0.1996\% \approx 0.20\%}.$$

Jedes Kupfer(II)-Ion trägt gegenüber Kupfer(I) eine zusätzliche positive Ladung bei und gleicht damit ein fehlendes Kupfer(I)-Ion aus. Der kleine Unterschied zwischen 0.2000% und 0.1996% ergibt sich aus den unterschiedlichen Bezugsgrößen: besetzte Kupferplätze gegenüber allen regulären Kupferplätzen.

2.3 – Reaktionen von Kupfer(I)-oxid

In feuchter Luft oxidiert Sauerstoff Kupfer(I) zu Kupfer(II). Wasser begünstigt die Reaktion, ohne in der Nettogleichung verbraucht zu werden:



In verdünnter Schwefelsäure disproportioniert Kupfer(I):



Ein Kupfer(I)-Zentrum wird zu Kupfer(II) oxidiert, während ein anderes zu metallischem Kupfer reduziert wird. Die hydratisierten Kupfer(II)-Ionen sind für die blaue Farbe der Lösung verantwortlich, und metallisches Kupfer ist das feste Produkt. Unter Einbeziehung der Protonierung des Oxids ergibt sich



Heiße, konzentrierte Schwefelsäure wirkt als Oxidationsmittel. Beide Kupferatome erreichen die Oxidationsstufe +2, während Schwefel von +6 zu +4 reduziert wird, wobei Schwefeldioxid entsteht:



Dies erklärt auch, warum sich der Kupferniederschlag aus Reaktion 2 in heißer, konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung desselben Gases löst:



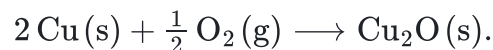
2.4 — Thermodynamische Stabilitätsbereiche

Beim angegebenen Sauerstoffdruck gilt

$$p_{\text{O}_2} = p^\circ = 10^5 \text{ Pa},$$

und die reinen Feststoffe haben die Aktivität eins. Folglich sind die freien Reaktionsenthalpien gleich ihren Standardwerten.

Betrachten wir zunächst die Oxidation von Kupfer zu Kupfer(I)-oxid:



Die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie betragen

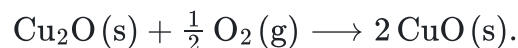
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -170 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta_r S^\circ &= 180 - 2(65) - \frac{1}{2}(244) = -72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\Delta_r G^\circ = -170 + 0.072T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dieser Wert ist im gesamten Bereich von 500–1500 K negativ: Er reicht von -134 bis -62 kJ mol^{-1} . Metallisches Kupfer ist daher im gesamten gefragten Intervall gegenüber Oxidation instabil.

Zum Vergleich der beiden Oxide verwenden wir



Für diese Reaktion gilt

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2(-156) - (-170) = -142 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta_r S^\circ &= 2(103) - 180 - \frac{1}{2}(244) = -96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\Delta_r G^\circ = -142 + 0.096T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Das Gleichgewicht zwischen den Oxiden liegt vor, wenn dieser Ausdruck null ist:

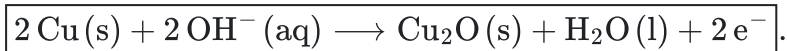
$$T_* = \frac{142}{0.096} = \boxed{1479.17 \text{ K}}.$$

Unterhalb von T_* ist die Oxidation zu CuO begünstigt; oberhalb von T_* ist die Rückreaktion begünstigt.

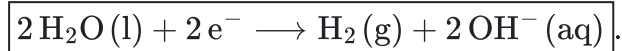
Temperatur	Thermodynamisch stabile kupferhaltige Phase
$500 \text{ K} \leq T < T_*$	CuO(s)
$T = T_*$	CuO(s) und Cu ₂ O(s) koexistieren
$T_* < T \leq 1500 \text{ K}$	Cu ₂ O(s)

2.5 — Anodische Herstellung von Kupfer(I)-oxid

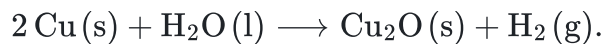
An der Kupferanode wird Kupfer von der Oxidationsstufe 0 zu +1 oxidiert. Durch Umkehrung der angegebenen Teilreaktion für die Oxidreduktion ergibt sich



An der Platinkathode wird Wasser zu Wasserstoff reduziert:



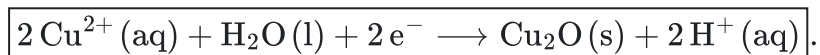
Die Addition der beiden Teilreaktionen ergibt den gesamten elektrolytischen Prozess:



2.6.1 — Kathodische Bildung von Kupfer(I)-oxid in saurem Medium

Zwei Kupfer(II)-Ionen nehmen jeweils ein Elektron auf, sodass zwei Kupfer(I)-Zentren entstehen.

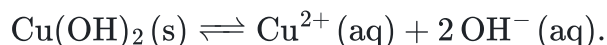
Wasser liefert den Sauerstoff des Oxids; durch Ausgleichen des Wasserstoffs in saurer Lösung ergibt sich



Die Gesamtladung beträgt auf beiden Seiten +2.

2.6.2 — Maximaler pH-Wert vor der Fällung von Kupfer(II)-hydroxid

Die Grenzbedingung ist die Sättigung bezüglich Kupfer(II)-hydroxid:



Damit gilt

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

Bei $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ gilt

$$[\text{OH}^-]_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-19}}{0.100}} = \sqrt{2 \times 10^{-18}} = 1.414 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daher gilt

$$\text{pOH} = -\log_{10}(1.414 \times 10^{-9}) = 8.8495,$$

$$\text{pH}_{\text{max}} = 14.00 - 8.8495 = 5.1505 \approx 5.15.$$

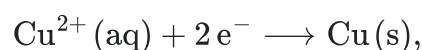
Oberhalb dieses pH-Werts verhindert die Fällung, dass die Konzentration des gelösten Kupfer(II) beim angegebenen Wert bleibt.

2.6.3 — Minimaler pH-Wert für die kathodische Oxidherstellung

Bei 298 K definieren wir den Nernst-Koeffizienten

$$s = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

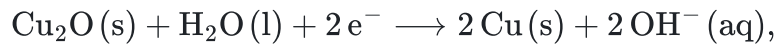
Für die direkte Abscheidung von Kupfer,



beträgt das Gleichgewichtsreduktionspotenzial bei der angegebenen Konzentration

$$E_m = 0.337 + \frac{s}{2} \log_{10}(0.100) = 0.337 - \frac{s}{2} = \boxed{0.3074 \text{ V}}.$$

Für die Reduktion von Kupfer(I)-oxid zu Kupfer,



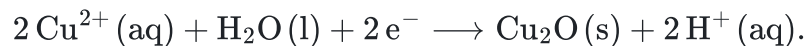
ergibt die Nernst-Gleichung

$$E_o = -0.360 - \frac{s}{2} \log_{10}[\text{OH}^-]^2 = -0.360 - s \log_{10}[\text{OH}^-].$$

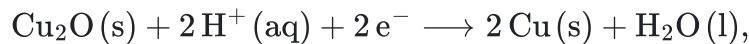
Mit $\log_{10}[\text{OH}^-] = \text{pH} - 14.00$ folgt

$$E_o = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}) = 0.4678 - 0.05913 \text{ pH}.$$

Um die Bedingung für die Oxidabscheidung herzuleiten, bezeichne E_f das Gleichgewichtsreduktionspotenzial für



Die Addition dieser Reaktion zur in saurer Form geschriebenen Oxidreduktion,



ergibt



Da sich die freien Enthalpien addieren und jede der beiden Teilreaktionen zwei Elektronen überträgt, gilt

$$-2FE_f - 2FE_o = -4FE_m,$$

also

$$E_f = 2E_m - E_o.$$

Die selektive Oxidabscheidung wird möglich, wenn ihr Abscheidungspotenzial positiver ist als das Potenzial für die direkte Metallabscheidung:

$$E_f > E_m.$$

Mit der obigen Beziehung ist dies gleichbedeutend mit

$$E_m > E_o.$$

Der pH-Grenzwert erfüllt daher

$$0.337 - \frac{s}{2} = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}_{\min}).$$

Durch Umstellen ergibt sich

$$\text{pH}_{\min} = 14.50 - \frac{0.697}{s} = 14.50 - \frac{0.697}{0.0591296} = \boxed{2.7123 \approx 2.71}.$$

An dieser Grenze stimmen die Potenziale für die Metallabscheidung, die Oxidabscheidung und die Reduktion des Oxids zum Metall überein. Knapp oberhalb davon ermöglicht ein endliches Elektrodenpotenzialintervall die Oxidabscheidung ohne direkte Kupferabscheidung.

Die Kombination dieses Grenzwerts mit Teil 2.6.2 ergibt das thermodynamische Betriebsintervall

$$\boxed{2.71 < \text{pH} \leq 5.15},$$

wobei der obere Endpunkt dem Beginn der Sättigung bezüglich Kupfer(II)-hydroxid entspricht.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Bestimmung von Iod in iodiertem Speisesalz

Iodmangel ist in Georgien ein besonderes Problem, da das Land in einer Region liegt, deren Böden und Gewässer iodarm sind. Iodmangel lässt sich wirksam und kostengünstig verhindern, indem Speisesalz mit kleinen Mengen Iod angereichert wird. Daher sind Methoden zur Bestimmung des Iodgehalts von Salz wichtig. Nach den geltenden Vorschriften in Georgien muss iodiertes Speisesalz zwischen 25 - 55 ppm Iod enthalten (1 ppm = 1 mg Iod/kg Salz).

Das meiste Salz wird durch Zusatz von Kaliumiodat (KIO_3) iodiert. Der Iodatgehalt von Salzproben lässt sich durch iodometrische Titration bestimmen. Bei einem typischen Verfahren werden 10.000 g einer Probe iodierten Speisesalzes in 100 cm^3 wässriger HCl ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) gelöst, der 1.0 g KI zugesetzt wurde. Anschließend wird die Lösung mit wässriger Natriumthiosulfatlösung ($c = 0.00235 \text{ mol dm}^{-3}$) unter Verwendung von Stärke als Endpunktindikator titriert; hierfür werden 7.50 cm^3 der Maßlösung benötigt.

3.1.1 Stellen Sie eine ausgeglichene Nettoionengleichung für die Reaktion von Iodat mit überschüssigem Iodid in saurer Lösung auf.

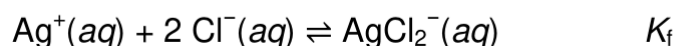
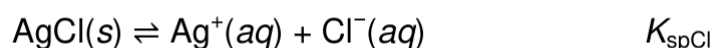
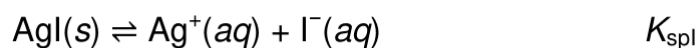
3.1.2 Stellen Sie eine ausgeglichene Nettoionengleichung für die Reaktion auf, die bei der Titration mit Thiosulfat stattfindet.

3.1.3 Berechnen Sie den Iodierungsgrad dieser Salzprobe in ppm.

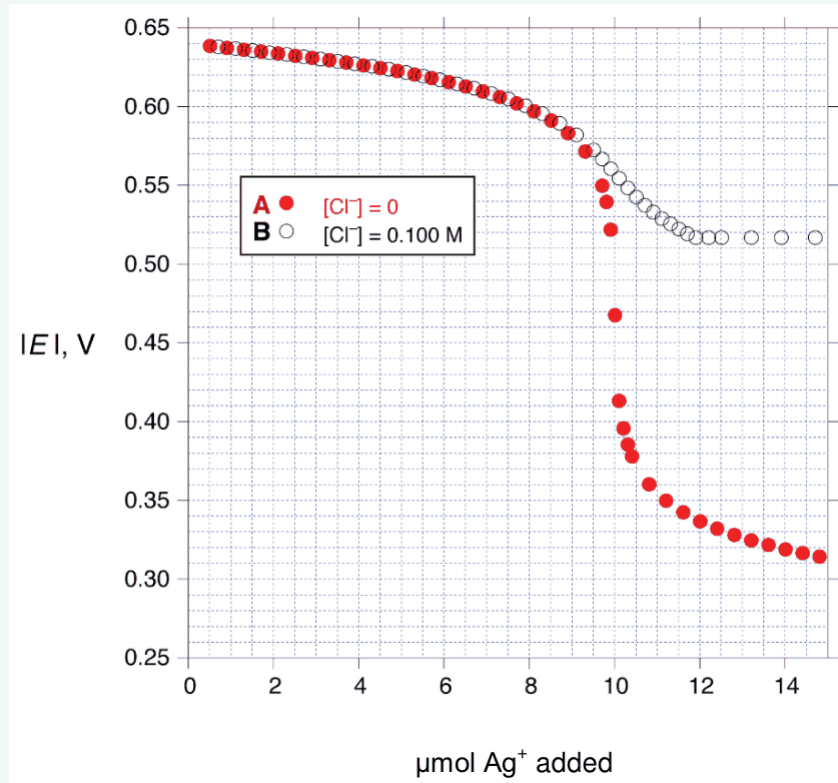
Ein weniger häufig verwendeter Zusatz zur Iodierung von Salz ist Kaliumiodid, das sich nicht ohne Weiteres durch iodometrische Titration bestimmen lässt.

Eine mögliche Methode zur Bestimmung von Iodid in Gegenwart von Chlorid ist die potentiometrische Titration. In Gegenwart großer Mengen Chlorid ist diese Methode jedoch nicht sehr präzise. Bei diesem Verfahren wird ein Silberdraht in die zu untersuchende Lösung (die Iodid und Chlorid enthält) eingetaucht, und der Lösung werden nach und nach Silberionen zugesetzt. Das Potential des Silberdrahts wird gegen eine Referenzelektrode gemessen, die aus einem Silberdraht in einer Lösung von AgNO_3 ($c = 1.000 \text{ mol dm}^{-3}$) besteht. Die gemessenen Potentiale sind negativ; angegeben werden ihre Absolutbeträge. Die zu untersuchende Lösung hat ein Volumen von 1.000 dm^3 (Sie dürfen annehmen, dass sich dieses bei der Zugabe von Silberionen nicht ändert), und es gilt $t = 25.0^\circ \text{C}$.

Die Ergebnisse dieses Experiments werden durch drei Gleichgewichte bestimmt: die Löslichkeit von AgI(s) [K_{spI}] und AgCl(s) [K_{spCl}] sowie die Bildung von $\text{AgCl}_2^-(\text{aq})$ [K_f]. (Auch Iodid bildet mit Silber Komplexe; dies kann jedoch bei den sehr niedrigen Iodidkonzentrationen in diesem Experiment vernachlässigt werden.)



Nachfolgend sind die Ergebnisse zweier Experimente dargestellt, in denen das beobachtete Potential in Abhängigkeit von der zugesetzten Stoffmenge an Silberionen gemessen wurde. Experiment **A** (ausgefüllte Kreise) wurde mit 1.000 dm^3 einer Iodidlösung der Konzentration $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ durchgeführt, die keine Chloridionen enthielt. Experiment **B** (offene Kreise) wurde mit 1.000 dm^3 einer Lösung durchgeführt, deren Iodidkonzentration $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ und deren Chloridkonzentration $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ betrug.



zugesetzte $\mu\text{mol Ag}^+$	$ E $, V, Exp. A	$ E $, V, Exp. B
1.00	0.637	0.637
3.00	0.631	0.631
5.00	0.622	0.622
7.00	0.609	0.610
9.00	0.581	0.584
10.0	0.468	0.558
11.0	0.355	0.531
12.0	0.337	0.517
13.0	0.327	0.517
15.0	0.313	0.517

3.2.1 Wählen Sie geeignete Messdaten aus den Experimenten aus und berechnen Sie damit das Löslichkeitsprodukt von AgI , (K_{spI}).

3.2.2 Wählen Sie geeignete Messdaten aus den Experimenten aus und berechnen Sie damit das Löslichkeitsprodukt von AgCl , (K_{spCl}).

3.2.3 Wählen Sie geeignete Messdaten aus den Experimenten aus und berechnen Sie damit K_f . Für diese Berechnung benötigen Sie möglicherweise die Werte von K_{spI} oder K_{spCl} . Falls Sie die Berechnungen in **3.2.1** oder **3.2.2** nicht durchführen konnten, dürfen Sie ohne Punktabzug die willkürlich gewählten Werte $K_{spI} = 1.00 \times 10^{-15}$ und $K_{spCl} = 1.00 \times 10^{-9}$ verwenden.

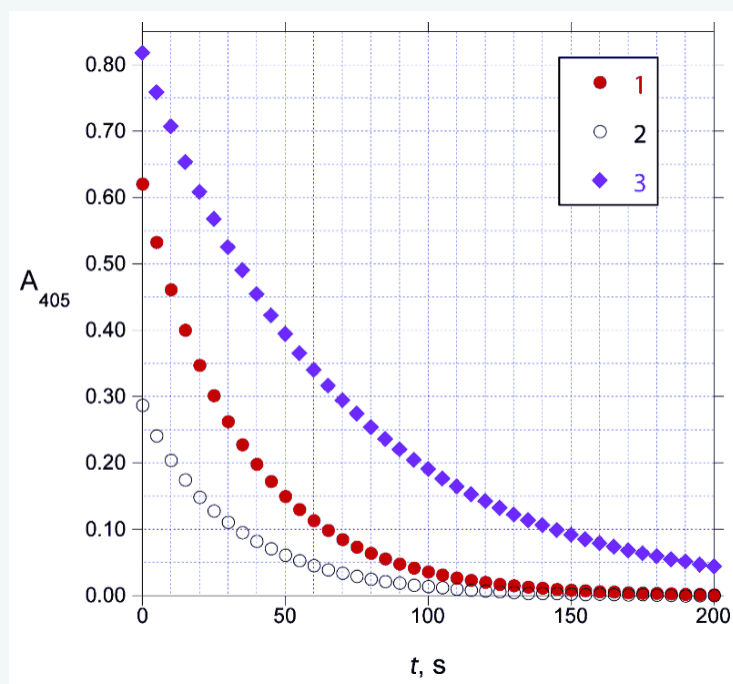
Eine für die Praxis besser geeignete analytische Methode, die durch die Anwesenheit von Chlorid nicht beeinträchtigt wird, nutzt die Sandell-Kolthoff-Reaktion. Dabei reagiert H_3AsO_3 mit $Ce(IV)$ in saurer Lösung unter Bildung von $Ce(III)$; diese Reaktion wird durch Iodidionen stark katalysiert.

3.3.1 Stellen Sie ausgeglichene Nettoionengleichungen für die Reaktion von $Ce(IV)$ mit H_3AsO_3 in saurer Lösung sowie für Reaktionen von $Ce(IV)$ mit einer iodhaltigen Spezies und von H_3AsO_3 mit einer iodhaltigen Spezies auf, die die Katalyse der Gesamtreaktion durch Iodid plausibel erklären könnten.

Die Reaktion von $Ce(IV)$ mit H_3AsO_3 lässt sich durch Messung der Extinktion bei 405 nm verfolgen, da $Ce(IV)$ orange ist und bei 405 nm deutlich absorbiert, während die anderen Edukte und Produkte farblos sind und nicht nennenswert absorbieren. Es wurden drei Versuche durchgeführt, alle in $0.50 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$ bei $25.0^\circ C$ mit den folgenden Anfangskonzentrationen:

Versuch	$[H_3AsO_3]_0, (\text{mol dm}^{-3})$	$[Ce(IV)]_0, (\text{mol dm}^{-3})$	$[I^-]_0, (\text{mol dm}^{-3})$
1	0.01250	0.00120	$1.43 \cdot 10^{-6}$
2	0.00625	0.00060	$1.43 \cdot 10^{-6}$
3	0.01250	0.00120	$7.16 \cdot 10^{-7}$

Ein Analytiker startete die Reaktionen durch Mischen der Reagenzien in einer Küvette. Nach einer kurzen, unterschiedlich langen Verzögerung wurden die Extinktionsmessungen begonnen, wobei die erste Messung bei $t = 0 \text{ s}$ aufgezeichnet wurde. Die erhaltenen Daten sind nachfolgend dargestellt:



t, s	$A_{405}, \text{Versuch 1}$	$A_{405}, \text{Versuch 2}$	$A_{405}, \text{Versuch 3}$
0	0.621	0.287	0.818
20	0.348	0.149	0.608
40	0.198	0.083	0.455
60	0.113	0.046	0.340
80	0.064	0.025	0.254
100	0.037	0.014	0.191

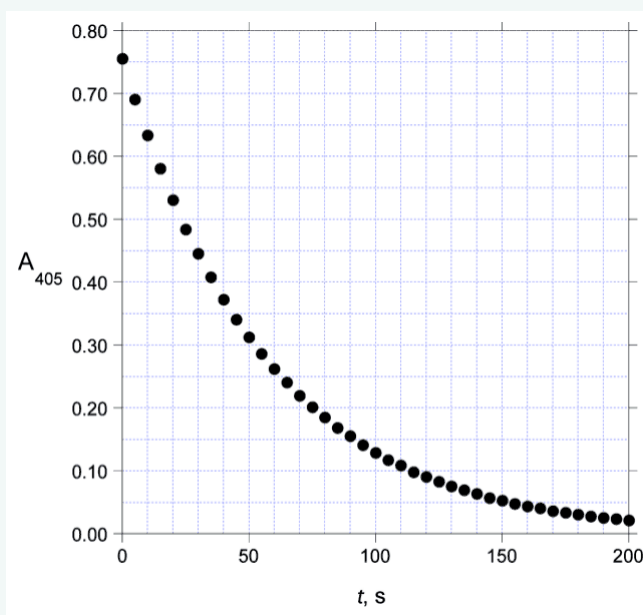
Unter diesen Bedingungen ($0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$, 25.0°C) lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion schreiben als

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p$$

wobei m , n und p ganze Zahlen sind.

3.3.2. Bestimmen Sie die Werte von m , n und p und berechnen Sie den Wert von k (geben Sie unbedingt die Einheiten an).

Eine 1.000 g schwere Probe iodierten Speisesalzes wird in Wasser gelöst, sodass 10.00 cm^3 Lösung entstehen. Ein Aliquot von 0.0500 cm^3 dieser Lösung wird zu einer Mischung aus 1.000 cm^3 $0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_3\text{AsO}_3$ in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ und 0.800 cm^3 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ gegeben. Dieser Mischung werden 0.200 cm^3 $0.0120 \text{ mol dm}^{-3} \text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ zugesetzt, und die Extinktion bei 405 nm wird bei 25.0°C in Abhängigkeit von der Zeit gemessen:



t, s	A_{405}
0	0.756
20	0.531
40	0.373
60	0.262
80	0.185

$t, \text{ s}$	A_{405}
100	0.129

3.3.3. Berechnen Sie den Iodierungsgrad dieser Salzprobe in ppm.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

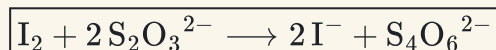
Antworten

Die Namen der Spezies und ihre SMILES sind in den entsprechenden Lösungsteilen angegeben. Für die nachfolgenden Gleichgewichtskonstanten wird die Konzentrationskonvention verwendet.

• **3.1.1**



• **3.1.2**



• **3.1.3** 37.3 ppm lod.

• **3.2.1**

$$K_{\text{spI}} \approx 1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

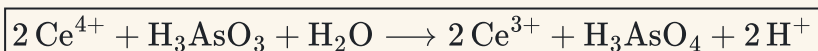
• **3.2.2**

$$K_{\text{spCl}} \approx 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

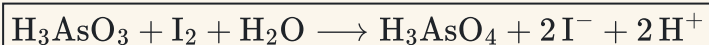
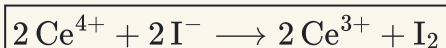
• **3.2.3**

$$K_f \approx 1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

• **3.3.1** Gesamtreaktion:



Ein plausibler Katalysezyklus lautet:



• **3.3.2**

$$m = 0, \quad n = 1, \quad p = 1$$

$$k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit als Verbrauchsgeschwindigkeit von Cer(IV), $-d[\text{Ce}^{4+}]/dt$, definiert.

• **3.3.3** Ungefähr 46 ppm lod.

Lösung

Für die numerischen Berechnungen wird $M(\text{I}) = 126.90 \text{ g mol}^{-1}$ verwendet. Bei 25.0°C gilt $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$.

Die nachfolgenden SMILES geben die Konnektivität oder die ionische Zusammensetzung an. Sie bilden weder die Solvation in Wasser noch Kristallgitter oder die in Worten beschriebenen Elektronenübertragungen ab.

3.1.1

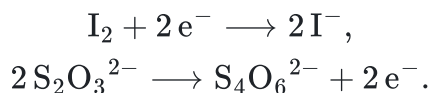
Iodat enthält Iod in der Oxidationsstufe $+5$, während Iodid Iod in der Oxidationsstufe -1 enthält. Beide bilden molekulares Iod, dessen Oxidationsstufe null ist. Somit nimmt ein Iodation die fünf Elektronen auf, die von fünf Iodidionen abgegeben werden. Der Ausgleich von Sauerstoff und Wasserstoff in saurer Lösung ergibt



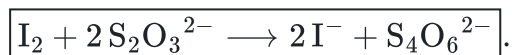
Die Spezies sind Iodat, IO_3^- , $[\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$; Iodid, I^- , $[\text{I}-]$; Proton, H^+ , $[\text{H}+]$; molekulares Iod, I_2 , II ; und Wasser, H_2O , o .

3.1.2

Iod wird zu Iodid reduziert, während zwei Thiosulfationen zu einem Tetrathionat oxidiert werden:



Die Addition dieser Teilreaktionen ergibt



Thiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, hat die SMILES $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$. Tetrathionat, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, hat die SMILES $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{SSS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$.

3.1.3

Ein Mol Iodat erzeugt drei Mol Iod, von denen jedes zwei Mol Thiosulfat verbraucht. Daher gilt

$$n(\text{IO}_3^-) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{6}.$$

Die verbrauchte Stoffmenge an Thiosulfat beträgt

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00235 \text{ mol dm}^{-3})(7.50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.7625 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Somit gilt

$$n(\text{IO}_3^-) = 2.9375 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Jedes Iodation enthält ein Iodatom. Das ursprünglich im Salz enthaltene Iod hat daher die Masse

$$m_{\text{I}} = (2.9375 \times 10^{-6})(126.90) = 3.7277 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.37277 \text{ mg}.$$

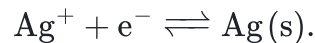
Das als Reagenz zugesetzte Iodid wird nicht zum ursprünglich in der Probe enthaltenen Iod gezählt. Daher gilt

$$\text{Iodierungsgrad} = \frac{0.37277 \text{ mg}}{0.010000 \text{ kg}} = \boxed{37.3 \text{ ppm}}.$$

Dieser Wert liegt innerhalb des angegebenen Bereichs von 25–55 ppm.

3.2.1

Für die Silberelektrode gilt



Das Silber(I)-Ion hat die SMILES [Ag+]; elementares Silber wird als [Ag] dargestellt.

Die beiden Elektroden haben dasselbe Standardelektrodenpotential, das bei der Subtraktion ihrer Potentiale wegfällt. Bei einer Referenzkonzentration von $1.000 \text{ mol dm}^{-3}$ gilt

$$E = 0.05916 \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1.000 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Da der angegebene Wert $|E| = -E$ ist, gilt

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-|E|/0.05916} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Wir wählen Experiment A bei einer zugesetzten Silberstoffmenge von $10.0 \mu\text{mol}$. Die anfängliche Iodidstoffmenge beträgt ebenfalls

$$(1.000 \text{ dm}^3)(1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}) = 10.0 \mu\text{mol}.$$

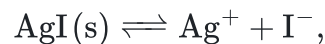
Dies ist somit der Äquivalenzpunkt. Es liegen keine Chloridkomplexe vor, und aus den gleichen analytischen Stoffmengen von Silber und Iodid folgt

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-].$$

Mit $|E| = 0.468 \text{ V}$ erhält man

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.468/0.05916} = 1.23 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Für das Lösungsgleichgewicht



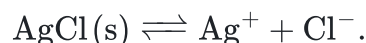
erhalten wir

$$K_{\text{spI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (1.23 \times 10^{-8})^2 = 1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Silber(I)-iodid, AgI, hat die SMILES [Ag+] . [I-] zur Angabe der ionischen Zusammensetzung; diese stellen sein Kristallgitter nicht dar.

3.2.2

In Experiment B wird das Potential bei $|E| = 0.517 \text{ V}$ konstant. Dieses Plateau zeigt die Fällung von Silberchlorid an:



Die hohe Chloridkonzentration bleibt annähernd bei $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$, sodass die Koexistenz mit festem Silberchlorid die Konzentration der freien Silberionen festlegt.

Aus dem Plateaupotential folgt

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.517/0.05916} = 1.82 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Folglich gilt

$$K_{\text{spCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.82 \times 10^{-9})(0.100) = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Chlorid hat die SMILES [Cl-]. Silber(I)-chlorid, AgCl, hat die SMILES [Ag+] . [Cl-] zur Angabe der ionischen Zusammensetzung.

3.2.3

Wir wählen Experiment B bei einer zugesetzten Silberstoffmenge von $10.0 \mu\text{mol}$, bei der $|E| = 0.558 \text{ V}$ gilt. Die Konzentration der freien Silberionen beträgt

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.558/0.05916} = 3.70 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Zu diesem Zeitpunkt ist noch kein Silberchlorid ausgefallen, denn

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \approx 3.70 \times 10^{-11} < K_{\text{spCl}}.$$

Festes Silberiodid liegt vor, sodass gilt

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{\text{spI}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.51 \times 10^{-16}}{3.70 \times 10^{-10}} = 4.08 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

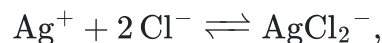
Die Gesamtstoffmengen von Silber und Iodid sind gleich. Bei der Subtraktion ihrer Stoffbilanzen fällt der Silberiodidniederschlag weg, und es bleibt

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-].$$

Daher gilt

$$[\text{AgCl}_2^-] = 4.08 \times 10^{-7} - 3.70 \times 10^{-10} \approx 4.07 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Für



lautet die Bildungskonstante

$$K_f = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2}.$$

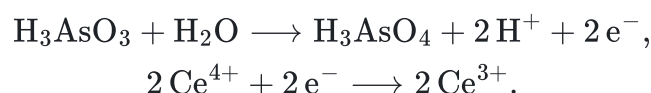
Das im Komplex gebundene Chlorid ist gegenüber $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ vernachlässigbar, sodass gilt

$$K_f = \frac{4.07 \times 10^{-7}}{(3.70 \times 10^{-10})(0.100)^2} = \boxed{1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}}.$$

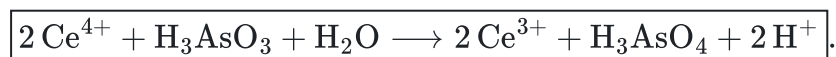
Der Komplex ist Dichloridoargentat(I), AgCl2-, mit den SMILES [Cl-]->[Ag+]<- [Cl-], die koordinative Bindungen darstellen. Seine Koordinationsgeometrie ist linear; diese Geometrie wird durch die SMILES nicht angegeben.

3.3.1

Arsen wird von +3 zu +5 oxidiert und gibt dabei zwei Elektronen ab. Jedes Cer(IV)-Ion nimmt ein Elektron auf:



Die Gesamtreaktion lautet daher



Die hier eingeführten Spezies sind:

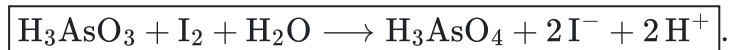
Spezies	Name	SMILES
H_3AsO_3	Arsenige Säure	<chem>O[As](O)O</chem>
H_3AsO_4	Arsensäure	<chem>O=[As](O)(O)O</chem>
Ce^{4+}	Cer(IV)-Ion	<chem>[Ce+4]</chem>
Ce^{3+}	Cer(III)-Ion	<chem>[Ce+3]</chem>

Die Sauerstoffatome um das Arsen sind in arseniger Säure trigonal-pyramidal und in Arsensäure annähernd tetraedrisch angeordnet.

Ein plausibler Katalysezyklus besteht aus der Oxidation von Iodid durch Cer(IV),



gefolgt von der Reduktion von Iod durch arsenige Säure,



Bei der Addition dieser Reaktionen fallen sowohl Iod als auch Iodid weg, und man erhält wieder die Gesamtreaktion. Iodid wird regeneriert und kann daher als Katalysator wirken. Diese ausgeglichenen Schritte beschreiben einen plausiblen Redoxzyklus; sie müssen keine Elementarreaktionen sein.

3.3.2

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt

$$A_{405} = \varepsilon l [\text{Ce}^{4+}],$$

sodass die Extinktion direkt proportional zur Cer(IV)-Konzentration ist.

Arsenige Säure liegt in erheblichem Überschuss vor. Selbst bei vollständigem Verbrauch von Cer(IV) würde in Versuch 1 nur der Anteil

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]_0}{2[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0} = \frac{0.00120}{2(0.01250)} = 0.0480$$

der arsenigen Säure verbraucht, also 4.80%. Derselbe Anteil gilt für die anderen Versuche. Ihre Konzentration kann daher bei der Bestimmung der Reaktionsordnungen als annähernd konstant behandelt werden.

Die Auftragungen von $\ln A_{405}$ gegen die Zeit ergeben annähernd Geraden. Somit nimmt die Cer(IV)-Konzentration nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ab:

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Ce}^{4+}], \quad \ln A_{405}(t) = \ln A_{405}(0) - k_{\text{obs}}t.$$

Daraus folgt

$$n = 1.$$

Die unterschiedlich lange Verzögerung vor der ersten Messung beeinflusst den Achsenabschnitt, nicht die Steigung. Daher darf der gemessene Wert $A_{405}(0)$ nicht mit der Extinktion unmittelbar nach dem Mischen gleichgesetzt werden.

Lineare Ausgleichsrechnungen unter Verwendung aller sechs Punkte ergeben:

Versuch	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
1	2.820×10^{-2}
2	3.007×10^{-2}
3	1.455×10^{-2}

Beispielsweise ergeben die Endpunkte von Versuch 1 im Wesentlichen dasselbe Ergebnis:

$$k_{\text{obs},1} = \frac{\ln(0.621/0.037)}{100 \text{ s}} = 2.820 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Mit $n = 1$ gilt

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m [\text{I}^-]^p.$$

Die Versuche 1 und 2 haben dieselbe Iodidkonzentration. Bei Halbierung der Konzentration der arsenigen Säure bleibt k_{obs} annähernd unverändert. Da die Reaktionsordnungen ganzzahlig sind, gilt

$$\boxed{m = 0}.$$

Die Versuche 1 und 3 haben dieselben Anfangskonzentrationen an arseniger Säure und Cer(IV). Bei Halbierung der Iodidkonzentration halbiert sich k_{obs} annähernd:

$$\frac{k_{\text{obs},1}}{k_{\text{obs},3}} \approx 1.94, \quad \frac{[\text{I}^-]_{0,1}}{[\text{I}^-]_{0,3}} \approx 2.00.$$

Daher gilt

$$\boxed{p = 1}.$$

Das Geschwindigkeitsgesetz, bezogen auf die Verbrauchsgeschwindigkeit von Cer(IV), lautet

$$\boxed{-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k[\text{Ce}^{4+}][\text{I}^-]}.$$

Die einzelnen Schätzwerte für k sind

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{0.02820}{1.43 \times 10^{-6}} = 1.97 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_2 &= \frac{0.03007}{1.43 \times 10^{-6}} = 2.10 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_3 &= \frac{0.01455}{7.16 \times 10^{-7}} = 2.03 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Diese stützen den repräsentativen Wert

$$\boxed{k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

3.3.3

Bei der unbekannten Probe nimmt die Extinktion ebenfalls exponentiell ab. Aus den Endpunkten ergibt sich

$$k_{\text{obs,sample}} = \frac{\ln(0.756/0.129)}{100 \text{ s}} = 1.768 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Da $k_{\text{obs}} = k[\text{I}^-]$ gilt, folgt

$$[\text{I}^-]_{\text{mixture}} = \frac{1.768 \times 10^{-2}}{2.0 \times 10^4} \approx 8.84 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Das gesamte Reaktionsvolumen schließt das Aliquot der Salzlösung ein:

$$V_{\text{mixture}} = 0.0500 + 1.000 + 0.800 + 0.200 = 2.050 \text{ cm}^3.$$

Somit beträgt die Iodidstoffmenge im Aliquot

$$n_{\text{aliquot}} = (8.84 \times 10^{-7})(2.050 \times 10^{-3}) \approx 1.81 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

Das Aliquot entspricht dem Anteil 0.0500/10.00 der Stammlösung, sodass die ursprüngliche 1.000 g schwere Salzprobe folgende Stoffmenge enthält:

$$n_{\text{I}} = n_{\text{aliquot}} \frac{10.00}{0.0500} \approx 3.62 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Ihre Iodmasse beträgt daher

$$m_{\text{I}} = (3.62 \times 10^{-7})(126.90) \approx 4.60 \times 10^{-5} \text{ g} = 0.0460 \text{ mg}.$$

Schließlich gilt

$$\text{Iodierungsgrad} = \frac{0.0460 \text{ mg}}{0.001000 \text{ kg}} \approx \boxed{46 \text{ ppm}}.$$

Auch diese Probe liegt innerhalb des vorgeschriebenen Bereichs von 25–55 ppm.

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 4: Kinetik: Wasseraufbereitung und Abbau von Arzneimitteln

Anwendung kinetischer Untersuchungen in der Wasseraufbereitung

Industrielle Abfälle sind eine wesentliche Ursache für Wasserverschmutzung, und zur Auslegung von Verfahren zur Abwasserbehandlung werden kinetische Untersuchungen im Labor durchgeführt. 1,4-Dioxan, meist einfach als Dioxan ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) bezeichnet, ist ein industrielles Lösungsmittel und Nebenprodukt und ein bedeutender Wasserschadstoff. Es kann mit Oxidationsmitteln wie Peroxodisulfat, Ozon oder Wasserstoffperoxid zu ungefährlichen chemischen Stoffen oxidiert werden.

Die bei der kinetischen Untersuchung der Oxidation von Dioxan mit Kaliumperoxodisulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) als Oxidationsmittel und AgNO_3 als Katalysator bei $T = 303.15 \text{ K}$ erhaltenen Daten sind nachstehend angegeben. Die Reaktion wurde durch Bestimmung des nicht umgesetzten Peroxodisulfats verfolgt. Die bei dieser Untersuchung verwendete Konzentration von AgNO_3 betrug $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$.

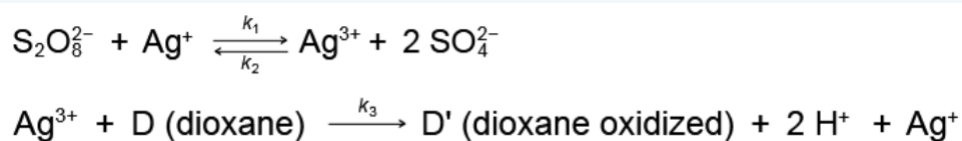
Versuch	Dioxan / mmol dm^{-3}	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / mmol dm^{-3}	Anfangsgeschwindigkeit / $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	0.0100	2.50	$1.661 \cdot 10^{-2}$
2	0.0100	5.10	$3.380 \cdot 10^{-2}$
3	0.00500	13.8	$9.200 \cdot 10^{-2}$
4	0.0110	13.8	$9.201 \cdot 10^{-2}$

In vielen Ländern ist die zulässige Höchstkonzentration von Dioxan im Trinkwasser auf $0.35 \mu\text{g dm}^{-3}$ festgelegt.

Eine Wasserprobe enthält anfangs Dioxan in einer Konzentration von $40.00 \mu\text{g dm}^{-3}$. Nehmen Sie an, dass zur Oxidation von 1 mol Dioxan 1 mol Peroxodisulfat benötigt wird. Die bei dieser Untersuchung verwendete Konzentration von AgNO_3 betrug $1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$.

4.1.1. Berechnen Sie die Zeit in Minuten, die der Oxidationsprozess bei 303.15 K andauern muss, um die zulässige Dioxankonzentration zu erreichen, wenn die Anfangskonzentration von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ beträgt. Nehmen Sie an, dass das aus den obigen Daten erhaltene Geschwindigkeitsgesetz unter diesen Bedingungen gültig ist.

Für die Oxidation von Dioxan mit Peroxodisulfat wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Misra und Ghosh (1963) schlugen den folgenden Mechanismus vor:



4.1.2 Leiten Sie unter der Annahme eines quasistationären Zustands für Ag(III) das Geschwindigkeitsgesetz für die Oxidation von Dioxan her.

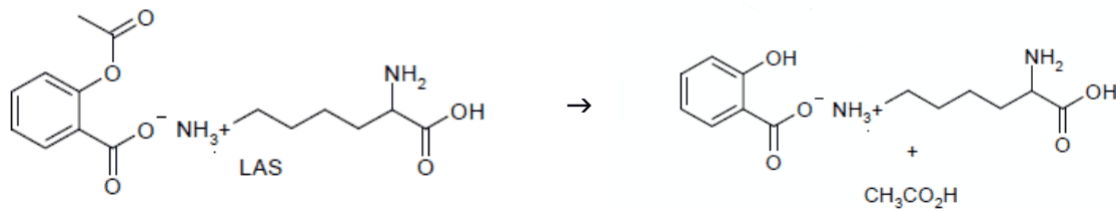
4.1.3 Welche der folgenden Aussagen ist/sind richtig?

- A) Das auf dem in **4.1.2** angegebenen Mechanismus beruhende Geschwindigkeitsgesetz stimmt bei sehr hohen Dioxankonzentrationen mit den experimentellen Daten in **4.1.1** überein.
- B) Das auf dem in **4.1.2** angegebenen Mechanismus beruhende Geschwindigkeitsgesetz stimmt bei sehr niedrigen Dioxankonzentrationen mit den experimentellen Daten in **4.1.1** überein.
- C) Die Einheit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante ist bei sehr hohen Dioxankonzentrationen $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- D) Die Einheit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante ist bei sehr niedrigen Dioxankonzentrationen $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Abbau von Arzneimitteln – ein kinetischer Überblick

Kinetische Untersuchungen sind wichtig für die Bestimmung der Haltbarkeit eines Arzneimittels. Verschiedene chemische Reaktionen können die Haltbarkeit von Arzneimitteln beeinflussen, und die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen hängen von Bedingungen wie pH-Wert, Temperatur und Luftfeuchtigkeit ab.

Lysinacetylsalicylat (LAS) wird unter dem Handelsnamen Aspegic als schmerzstillendes und entzündungshemmendes Arzneimittel verschrieben. Bei der Hydrolyse von LAS entstehen Lysinsalicylat und Essigsäure.



Die Hydrolyse von LAS kann über drei verschiedene Reaktionswege ablaufen: (a) säurekatalysiert, (b) unkatalysiert und (c) basenkatalysiert.

Wenn $[LAS]$ die Konzentration von LAS zum Zeitpunkt t bezeichnet, lässt sich die Gesamtgeschwindigkeit der Hydrolysereaktion wie folgt schreiben:

$$-\frac{d[LAS]}{dt} = k_H[LAS][H^+] + k_O[LAS] + k_{OH}[LAS][OH^-]$$

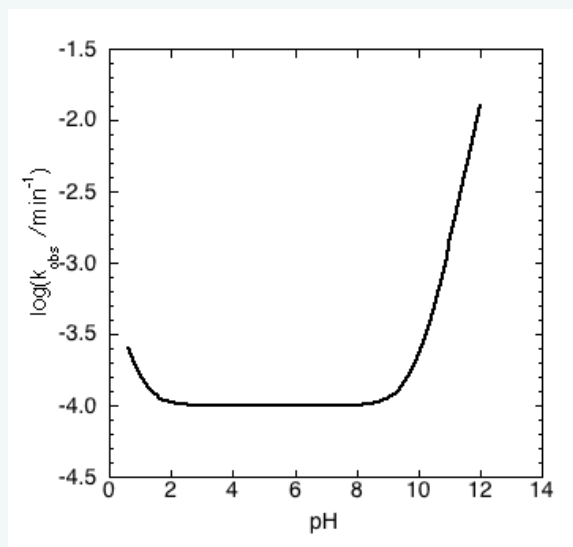
Dabei sind k_H , k_O und k_{OH} die Geschwindigkeitskonstanten des säurekatalysierten, des unkatalysierten beziehungsweise des basenkatalysierten Reaktionswegs der Hydrolyse. Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante ist wie folgt definiert:

$$-\frac{d[LAS]}{dt} = k_{obs}[LAS]$$

4.2.1 Geben Sie einen Ausdruck für k_{obs} in Abhängigkeit von k_H , k_O , k_{OH} und $[H^+]$ an.

Die Hydrolyse von LAS wurde bei 298.15 K und verschiedenen pH-Werten (0.50 bis 13.0) durchgeführt. Eine sehr niedrige Anfangskonzentration von LAS stellte sicher, dass sich der pH-Wert im Verlauf der Reaktion nicht änderte.

Das folgende Diagramm zeigt die pH-Abhängigkeit der Hydrolyse von LAS.



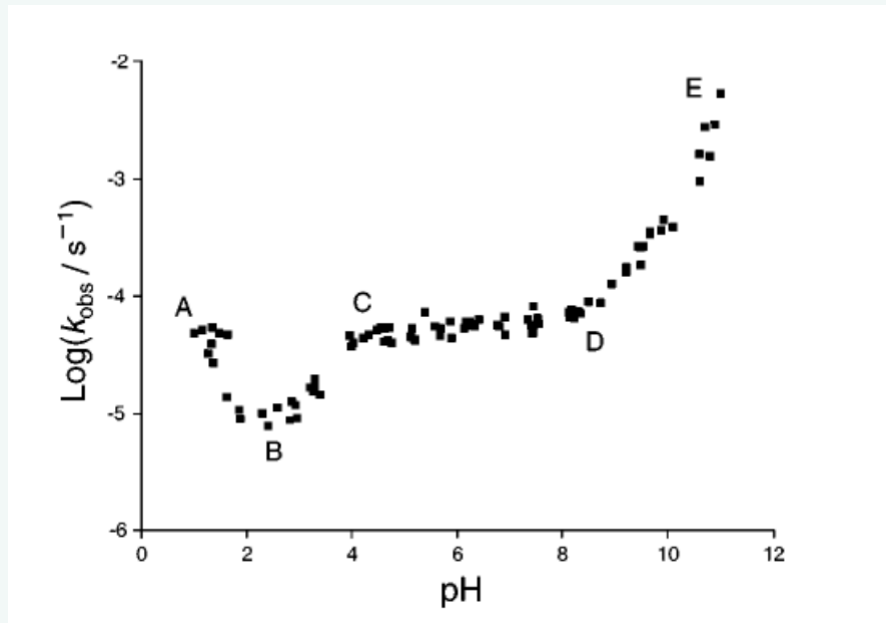
4.2.2 Welche der folgenden Aussagen ist/sind richtig?

- A) $k_{obs} \approx k_O$ bei pH = 12
- B) $k_{obs} \approx k_O$ bei pH = 5.0
- C) Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt, wenn der pH-Wert von 0.50 auf 1.0 geändert wird.
- D) Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt, wenn der pH-Wert von 10 auf 12 geändert wird.

4.2.3 Berechnen Sie mithilfe des Diagramms und der nachstehenden Daten k_H , k_0 und k_{OH} . Achten Sie darauf, die Einheiten anzugeben.

pH	1.300	5.300	12.180
$\log(k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1})$	-3.886	-4.000	-1.726

Acetylsalicylsäure, besser bekannt als Aspirin, ist ein Arzneimittel, das häufig zur Linderung von Fieber, Schmerzen und Entzündungen eingesetzt wird. Wie bei LAS kann auch die Hydrolyse von Aspirin je nach pH-Wert über verschiedene Reaktionswege ablaufen. Das pH-Geschwindigkeitsprofil der Aspirinhydrolyse bei 333.15 K ist nachstehend dargestellt:



Im Folgenden sind mögliche Reaktionen für die Hydrolyse von Aspirin dargestellt. Je nach pH-Wert überwiegen eine oder mehrere dieser Reaktionen.

- I. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+$
- II. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- III. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- IV. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- V. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- VI. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$

4.3.1 Geben Sie anhand des pH-Geschwindigkeitsprofils und der oben angegebenen Reaktionen an, welche der folgenden Aussagen richtig ist/sind. ($\text{p}K_a$ von Aspirin = 3.57 bei 333.15 K)

- a) Im Bereich C-D überwiegt Reaktion IV
- b) Im Bereich C-D überwiegt Reaktion V
- c) Im Bereich D-E überwiegt Reaktion VI
- d) Im Bereich A-B überwiegt Reaktion II

Es wurde bestätigt, dass die Auftragung von k_{obs} gegen den pH-Wert für die Hydrolyse von Aspirin bei einem bestimmten pH-Wert ein Minimum aufweist. Bei 290.15 K wurden die folgenden Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen I, II und III bestimmt:

k_{H} (Reaktion I)	k_0 (Reaktion II)	k_{OH} (Reaktion III)
$1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$	$2.29 \times 10^{-4} \text{ day}^{-1}$	$3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$

Für das Ionenprodukt des Wassers bei 290.15 K kann 1.0×10^{-14} angenommen werden.

4.3.2 Berechnen Sie unter der Annahme, dass nur die Reaktionen I, II und III ablaufen, den pH-Wert am Minimum.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Hier bezeichnet D Dioxan, und es gilt $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

- **4.1.1:** $t \approx 14.2 \text{ min}$.
- **4.1.2:**

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3 [D]}.$$

- **4.1.3:** A und C.
- **4.2.1:**

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^]}.$$

- **4.2.2:** B und D.
- **4.2.3:**

$$k_{\text{H}} \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad k_{\text{OH}} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

- **4.3.1:** b und c.
- **4.3.2:** $\text{pH}_{\text{min}} \approx 2.40$.

Lösung

Die im Folgenden verwendeten chemischen Spezies sind hier aufgeführt. Nicht miteinander verbundene SMILES-Komponenten stellen die Ionen eines Salzes dar. Die Lysinsalze behalten die in der Aufgabenstellung gezeichnete Protonierungsform bei; die Zeichnung legt die Stereochemie des Lysins nicht fest.

Spezies	SMILES
1,4-Dioxan	O1CCOCC1
Kaliumperoxodisulfat	[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
Peroxodisulfat-Ion	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]

Spezies	SMILES
Silber(I)-nitrat	<chem>[Ag+] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>
Silber(I)-Ionen	<chem>[Ag+]</chem>
Silber(III)-Ionen	<chem>[Ag+3]</chem>
Sulfat-Ionen	<chem>[O-] S (=O) (=O) [O-]</chem>
Wasserstoff-Ionen (Proton)	<chem>[H+]</chem>
Wasser	<chem>O</chem>
Oxonium-Ionen	<chem>[OH3+]</chem>
Hydroxid-Ionen	<chem>[OH-]</chem>
Lysinacetylsalicylat (LAS)	<chem>CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)[O-] . [NH3+] CCCCC(N)C(=O)O</chem>
Lysinsalicylat	<chem>O=C([O-])c1ccccc1O . [NH3+] CCCCC(N)C(=O)O</chem>
Acetylsalicylsäure (Aspirin)	<chem>CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)O</chem>
Acetylsalicylat-Ionen	<chem>CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)[O-]</chem>
Salicylsäure	<chem>O=C(O)c1ccccc1O</chem>
Salicylat-Ionen	<chem>O=C([O-])c1ccccc1O</chem>
Essigsäure	<chem>CC(=O)O</chem>
Acetat-Ionen	<chem>CC(=O)[O-]</chem>

4.1.1

Das empirische Geschwindigkeitsgesetz bei der angegebenen Katalysatorkonzentration wird wie folgt angesetzt:

$$r = k_{\text{app}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m [D]^n.$$

In den Versuchen 1 und 2 ist die Dioxankonzentration gleich, daher gilt

$$m = \frac{\ln(3.380/1.661)}{\ln(5.10/2.50)} = 0.9965 \approx 1.$$

In den Versuchen 3 und 4 ist die Peroxodisulfatkonzentration gleich, daher gilt

$$n = \frac{\ln(9.201/9.200)}{\ln(0.0110/0.00500)} \approx 0.$$

Die Reaktion ist somit erster Ordnung bezüglich Peroxodisulfat und nullter Ordnung bezüglich Dioxan:

$$r = k_{\text{app}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].$$

Mit den Daten aus Versuch 1 ergibt sich

$$k_{\text{app}} = \frac{1.661 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{2.50 \text{ mmol dm}^{-3}} = 6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Die anderen Versuche ergeben nahezu übereinstimmende Werte. Sowohl bei den kinetischen Experimenten als auch bei der Wasserprobe zur Aufbereitung wird

$$[\text{AgNO}_3] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

verwendet, sodass die empirische Konstante unter der genannten Annahme unmittelbar anwendbar ist.

Mit $M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \approx 88.1 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$[D]_0 = \frac{40.00 \times 10^{-6} \text{ g dm}^{-3}}{88.1 \text{ g mol}^{-1}} = 4.54 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[D]_f = \frac{0.35 \times 10^{-6}}{88.1} = 3.97 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die vorgegebene 1:1-Stöchiometrie liefert die Endkonzentration von Peroxodisulfat:

$$\begin{aligned} f &= [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - ([D]_0 - [D]_f) \\ &= 5.0 \times 10^{-6} - 4.50 \times 10^{-7} \\ &= 4.55 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Die Integration des Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung für den Verbrauch von Peroxodisulfat ergibt

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_f} = k_{\text{app}} t.$$

Daraus folgt

$$t = \frac{\ln(5.0 \times 10^{-6} / 4.55 \times 10^{-6})}{6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \approx 14.2 \text{ min.}$$

4.1.2

Das Zwischenprodukt Ag^{3+} wird durch die Hinreaktion des ersten Schritts gebildet und durch dessen Rückreaktion sowie durch die Oxidation von Dioxan verbraucht. Die Gleichung für seinen quasistationären Zustand lautet

$$\frac{d[\text{Ag}^{3+}]}{dt} = k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+] - k_2[\text{Ag}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]^2 - k_3[\text{Ag}^{3+}][D] \approx 0.$$

Das Quadrat der Sulfatkonzentration ergibt sich aus den beiden Sulfat-Ionen im rückwärts ablaufenden Elementarschritt. Umformen ergibt

$$[\text{Ag}^{3+}] = \frac{k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[D]}.$$

Dioxan wird im zweiten Schritt verbraucht, woraus folgt:

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_3[\text{Ag}^{3+}][D].$$

Somit gilt

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3 [D]}.$$

Unter derselben Quasistationaritätsnäherung ist die Nettogeschwindigkeit des Peroxodisulfatverbrauchs gleich dieser Geschwindigkeit.

4.1.3

Bei sehr hoher Dioxankonzentration gilt

$$k_3[D] \gg k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

also

$$r \approx k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+].$$

Dies entspricht nullter Ordnung bezüglich Dioxan und erster Ordnung bezüglich Peroxodisulfat und stimmt bei konstanter Katalysatorkonzentration mit den experimentellen Daten überein. **A ist richtig.**

Der Koeffizient in diesem Grenzfall des mechanistisch hergeleiteten Geschwindigkeitsgesetzes ist k_1 . Seine Einheit folgt unmittelbar aus dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$[k_1] = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^2} = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Somit **ist C richtig**. Der in 4.1.1 bei konstanter Katalysatorkonzentration verwendete Koeffizient ist dagegen $k_{\text{app}} = k_1[\text{Ag}^+]$ mit der Einheit einer inversen Zeit.

Bei sehr niedriger Dioxankonzentration gilt

$$k_3[D] \ll k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

und

$$r \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}.$$

Dies sagt eine Abhängigkeit erster Ordnung von Dioxan voraus, also **ist B falsch**.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarschritte haben die Einheiten

$$[k_1] = [k_3] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad [k_2] = \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}.$$

Folglich hat der Koeffizient $k_1 k_3 / k_2$ im dargestellten Geschwindigkeitsgesetz für niedrige Dioxankonzentrationen die Einheit s^{-1} . Wird die Sulfatkonzentration konstant gehalten und in diesen Koeffizienten einbezogen, wird seine Einheit zu $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$. Somit **ist D falsch**, wenn im Grenzfall des mechanistisch hergeleiteten Geschwindigkeitsgesetzes die Silberkonzentration explizit enthalten ist.

A und C

4.2.1

Die Konstante der unkatalysierten Reaktion, in der Aufgabenstellung auch als k_0 angegeben, wird mit k_0 bezeichnet. Ausklammern von [LAS] ergibt

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-].$$

Da

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]},$$

lautet der gesuchte Ausdruck

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}} K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$$

Bei konstantem pH-Wert sind alle drei Beiträge konstant, sodass der Verbrauch von LAS einer Kinetik erster Ordnung folgt.

4.2.2

Bei pH 12 weist der ansteigende alkalische Kurvenast auf einen großen basenkatalysierten Beitrag hin, sodass $k_{\text{obs}} \neq k_0$: **A ist falsch**.

Bei pH 5.0 liegt die Kurve auf dem nahezu horizontalen Plateau, auf dem die unkatalysierte Hydrolyse dominiert: **B ist richtig**.

Eine Erhöhung des pH-Werts von 0.50 auf 1.0 verringert $[\text{H}^+]$ und den säurekatalysierten Beitrag. Das Diagramm zeigt eine abnehmende Geschwindigkeitskonstante: **C ist falsch**.

Eine Erhöhung des pH-Werts von 10 auf 12 erhöht $[\text{OH}^-]$ und den basenkatalysierten Beitrag: **D ist richtig**.

B und D

4.2.3

Bei 298.15 K verwenden wir

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}}(1.300) &= 10^{-3.886} = 1.30017 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \\ k_{\text{obs}}(5.300) &= 10^{-4.000} = 1.00000 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \\ k_{\text{obs}}(12.180) &= 10^{-1.726} = 1.87932 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

Bei pH 5.300 liefert das Plateau

$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$

Bei pH 1.300 ist der Hydroxidbeitrag vernachlässigbar, der unkatalysierte Beitrag muss jedoch berücksichtigt werden:

$$k_{\text{H}} \approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{H}^+]}.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} k_{\text{H}} &\approx \frac{1.30017 \times 10^{-4} - 1.00000 \times 10^{-4}}{10^{-1.300}} \\ &= 5.989 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$k_{\text{H}} \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$

Bei pH 12.180 gilt

$$[\text{OH}^-] = 10^{12.180-14.000} = 1.51356 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Der säurekatalysierte Beitrag ist vernachlässigbar, sodass

$$\begin{aligned} k_{\text{OH}} &\approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{OH}^-]} \\ &= \frac{1.87932 \times 10^{-2} - 1.00000 \times 10^{-4}}{1.51356 \times 10^{-2}} \\ &= 1.23505 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$k_{\text{OH}} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Die Lösung des Gleichungssystems aus allen drei Gleichungen unter Berücksichtigung sämtlicher Beiträge ergibt dieselben angegebenen Ergebnisse.

4.3.1

Aspirin und seine konjugierte Base stehen über folgendes Gleichgewicht miteinander in Beziehung:

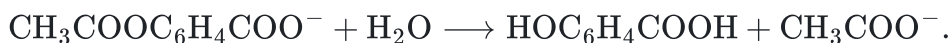


Somit gilt

$$\frac{[\text{Acetylsalicylat}]}{[\text{Aspirin}]} = 10^{\text{pH}-3.57}.$$

Unterhalb des $\text{p}K_{\text{a}}$ überwiegt neutrales Aspirin; oberhalb davon überwiegt zunehmend Acetylsalicylat.

Im **Bereich C–D** liegt das Substrat hauptsächlich als Acetylsalicylat vor, und die Geschwindigkeit ist annähernd unabhängig vom pH-Wert. Dies spricht für Reaktion V, seine Hydrolyse durch Wasser:



An Reaktion IV sind Oxonium-Ionen beteiligt; sie würde bei steigendem pH-Wert zu einer abnehmenden Geschwindigkeit führen, sobald das anionische Substrat überwiegt. Daher **ist a falsch und b richtig**.

Im **Bereich D–E** steigt die Geschwindigkeit mit dem pH-Wert stark an. Das Substrat liegt weiterhin als Acetylsalicylat vor, während die Hydroxidkonzentration zunimmt. Dies spricht für Reaktion VI:



Daher **ist c richtig**.

Im **Bereich A–B** liegt Aspirin hauptsächlich in neutraler Form vor, und die Geschwindigkeit nimmt ab, wenn die Lösung weniger sauer wird. Dies ist charakteristisch für die säurekatalysierte Reaktion I:



Reaktion II, die Hydrolyse von neutralem Aspirin durch Wasser, würde in diesem Bereich einen annähernd pH-unabhängigen Beitrag liefern. Daher **ist d falsch**.

In allen drei dargestellten Hydrolysegleichungen bleiben die Anzahl der Atome und die Ladung erhalten.

b und c

4.3.2

Für das vorgegebene Modell, das nur die Reaktionen I, II und III enthält, gilt

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^]}.$$

Sei $h = [\text{H}^+] > 0$. Am Minimum gilt

$$\frac{dk_{\text{obs}}}{dh} = k_{\text{H}} - \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^2} = 0.$$

Daraus folgt

$$h_{\min} = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}} K_{\text{w}}}{k_{\text{H}}}}.$$

Die stationäre Stelle ist ein Minimum, da

$$\frac{d^2 k_{\text{obs}}}{dh^2} = \frac{2k_{\text{OH}} K_{\text{w}}}{h^3} > 0.$$

Einsetzen ergibt

$$\begin{aligned} h_{\min} &= \sqrt{\frac{(3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1})(1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6})}{1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}}} \\ &= 3.9975 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\text{pH}_{\min} = -\log_{10}(3.9975 \times 10^{-3}) = 2.3982 \approx 2.40.$$

An diesem Minimum sind die säure- und basenkatalysierten Beiträge gleich groß. Die Konstante k_0 verändert die minimale Geschwindigkeit, nicht aber den zugehörigen pH-Wert.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Ägyptisch Blau und Chinesisch Blau

Vor 5500 Jahren lernten die Menschen im alten Ägypten erstmals, ein blaues Pigment zu synthetisieren. Heute kennen wir dieses Pigment als Ägyptisch Blau. Etwa 2000 Jahre später war im alten China ein anderes Pigment weit verbreitet, das heute als Chinesisch Blau bezeichnet wird. Die beiden Pigmente haben eine ähnliche Struktur, unterscheiden sich jedoch in ihrer elementaren Zusammensetzung.



Mit Ägyptisch Blau überzogene Uschebti-Figuren aus einem ägyptischen Pharaonengrab und ein bei Alibaba angebotener Seifenspender in Chinesisch Blau

Das antike Herstellungsverfahren für diese Pigmente lässt sich in einem modernen Labor leicht nachvollziehen.

Gehen Sie bei den Mengenbetrachtungen davon aus, dass alle Verbindungen in dieser Aufgabe rein sind und die Ausbeuten quantitativ sind.

Zur Herstellung von Ägyptisch Blau werden 10.0 g des Minerals **A** mit 21.7 g SiO_2 und 9.05 g des Minerals **B** über längere Zeit auf 800 – 900°C erhitzt. Dabei werden 16.7 dm³ eines Gemisches aus zwei gasförmigen Produkten freigesetzt (das Volumen wird bei 850°C und einem Druck von 1.013×10^5 Pa (1.013 bar) gemessen). Es werden 34.0 g des Pigments erhalten. Weitere Produkte entstehen nicht. Beim Abkühlen des Gasgemisches kondensiert eine seiner Komponenten. Wird das verbleibende Gas weiter auf 0°C abgekühlt, verringert sich sein Volumen auf 3.04 dm³.

5.1.1 Berechnen Sie die Masse des Gasgemisches, das beim Erhitzen von **A** mit **B** und SiO_2 entsteht.

5.1.2 Bestimmen Sie die quantitative Zusammensetzung dieses Gasgemisches.

Werden 10.0 g des Minerals **A** mit 21.7 g SiO_2 in Abwesenheit von **B** erhitzt, entstehen 8.34 dm³ gasförmige Produkte bei einer Temperatur von 850°C und einem Druck von $1.013 \cdot 10^5$ Pa (= 1.013 bar). Mineral **A** enthält nur ein Metall.

5.1.3 Berechnen Sie die molare Masse und bestimmen Sie die Formel des Minerals **B**. Hinweis: Es handelt sich um einen wasserunlöslichen ionischen Feststoff, der kein Kristallwasser enthält.

Um **Chinesisch Blau** zu erhalten, werden anstelle des Minerals **B** 17.8 g des Minerals **C** eingesetzt (wobei die Mengen des Minerals **A** und von SiO_2 gegenüber der Herstellung von Ägyptisch Blau unverändert bleiben), und die Reaktion wird bei höheren Temperaturen durchgeführt. Neben dem Pigment entstehen dieselben gasförmigen Produkte in denselben Mengen wie bei der Herstellung von Ägyptisch Blau.

5.1.4 Bestimmen Sie die Formel des Minerals **C**.

5.1.5 Bestimmen Sie die Formeln von Ägyptisch Blau und Chinesisch Blau.

5.1.6 Bestimmen Sie die Formel des Minerals **A**.

Die Elementaranalyse einiger Proben von Chinesisch Blau zeigt Spuren von Schwefel. Dies führte zu dem Schluss, dass diese Proben unter Verwendung eines anderen häufig vorkommenden Minerals anstelle von **C** synthetisiert wurden.

5.2.1 Schlagen Sie eine Formel für das anstelle von **C** verwendete Mineral vor.

5.2.2 Könnte die Synthesetemperatur von Chinesisch Blau gesenkt werden, wenn dieses Mineral anstelle von **C** verwendet wird?

Wenn bei der Synthese von Chinesisch Blau eine geringere Menge Siliciumdioxid als im oben beschriebenen Verfahren eingesetzt wird, erhält man ein purpurfarbendes Pigment: Chinesisch Violett. Es wurde insbesondere zur Bemalung der berühmten Soldaten der Terrakotta-Armee verwendet.



Terrakotta-Armee aus Xi'an, China, und Rekonstruktion ihrer ursprünglichen Bemalung.

5.3 Geben Sie die Formel einer binären Verbindung an, die unter den für Chinesisch Violett erforderlichen Bedingungen entsteht und für die Farbänderung verantwortlich ist.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1.1:** $m_{\text{Gas}} = 6.75 \text{ g}$.
- **5.1.2:** Kohlenstoffdioxid, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, und Wasserdampf, H_2O , o. Ihre Stoffmengen betragen etwa 0.136 mol bzw. 0.0456 mol: ungefähr **75 Mol-% Kohlenstoffdioxid und 25 Mol-% Wasser**, entsprechend einem Stoffmengenverhältnis von 3 : 1.
- **5.1.3:** $\text{B} = \text{CaCO}_3$, Calciumcarbonat; $M_B \approx 1.00 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$.
- **5.1.4:** $\text{C} = \text{BaCO}_3$, Bariumcarbonat, das Mineral Witherit.
- **5.1.5:** Ägyptisch Blau: $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. Chinesisch Blau: $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$.
- **5.1.6:** $\text{A} = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, Malachit, Kupfer(II)-carbonathydroxid.
- **5.2.1:** BaSO_4 , Bariumsulfat, das Mineral Baryt.
- **5.2.2: Nein.** Baryt ist thermisch beständiger als Bariumcarbonat; die direkte Synthese würde stärkeres Erhitzen erfordern.
- **5.3:** Cu_2O , Kupfer(I)-oxid, eine rote binäre Phase.

Lösung

Die Minerale und Pigmente sind ausgedehnte kristalline Festkörper und keine diskreten Moleküle. Die nachstehenden Ionen-SMILES geben einzelne ionische Bestandteile an; sie beschreiben weder die Kristallgitter noch die Metall-Sauerstoff-Koordinationsgeometrien.

Verwenden Sie die ideale Gasgleichung mit

$$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{hot}} = 1123.15 \text{ K}, \quad T_{\text{cold}} = 273.15 \text{ K}.$$

5.1.1 — Masse des Gasmisches

Da das Pigment und die beiden Gase die einzigen Produkte sind, ergibt sich aus der Massenerhaltung

$$\begin{aligned}
 m_{\text{gas}} &= m_A + m_{\text{SiO}_2} + m_B - m_{\text{pigment}} \\
 &= 10.0 + 21.7 + 9.05 - 34.0 \\
 &= \boxed{6.75 \text{ g}}.
 \end{aligned}$$

5.1.2 — Identität und quantitative Zusammensetzung der Gase

Bei 850°C sind beide Produkte gasförmig:

$$n_{\text{total}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.013 \times 10^5)(16.7 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.18117 \text{ mol}.$$

Unter der Annahme, dass der Druck bei 0°C unverändert bleibt, beträgt die nach der Kondensation verbleibende Gasstoffmenge

$$n_{\text{remaining}} = \frac{(1.013 \times 10^5)(3.04 \times 10^{-3})}{(8.314)(273.15)} = 0.13560 \text{ mol}.$$

Damit betrug die ursprüngliche Stoffmenge der kondensierbaren Komponente

$$n_{\text{condensable}} = 0.18117 - 0.13560 = 0.04556 \text{ mol}.$$

Beim Erhitzen eines hydroxylgruppenhaltigen oder hydratisierten Minerals ist Wasser als kondensierbares Produkt zu erwarten. Ordnet man diese Komponente Wasser, H_2O , zu, ergibt sich für die molare Masse des verbleibenden Gases:

$$M_{\text{remaining}} = \frac{6.75 - (0.04556)(18.015)}{0.13560} = 43.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

Damit lässt sich das Gas als Kohlenstoffdioxid identifizieren, dessen molare Masse etwa 44.01 g mol^{-1} beträgt.

Komponente	Stoffmenge aus den Gasvolumina	Stoffmengenanteil
Kohlenstoffdioxid, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	0.136 mol	0.749
Wasserdampf, H_2O , O	0.0456 mol	0.251

Folglich gilt

$$\boxed{n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) \simeq 3 : 1}.$$

Die entsprechenden, aus den Gasvolumina berechneten Massen betragen ungefähr 5.97 g und 0.821 g. Ihre Summe, 6.79 g, weicht geringfügig vom gravimetrischen Ergebnis 6.75 g ab, was mit der Rundung der angegebenen Messwerte vereinbar ist.

5.1.3 — Molare Masse und Formel des Minerals B

Die allein aus **A** freigesetzte Gasstoffmenge beträgt

$$n_{\text{gas,A}} = \frac{(1.013 \times 10^5)(8.34 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.090475 \text{ mol}.$$

Der Beitrag von **B** beträgt daher

$$n_{\text{gas,B}} = 0.181167 - 0.090475 = 0.090692 \text{ mol}.$$

Diese Stoffmenge übersteigt den gesamten Wassergehalt des Gemisches; **B** kann daher kein einfaches Hydroxid sein, dessen einziges gasförmiges Zersetzungsprodukt Wasser ist. Ein wasserfreies Carbonat, das Kohlenstoffdioxid freisetzt, ist ein naheliegender Kandidat.

Für ein Mol Gas pro Mol Carbonat gilt

$$M_B = \frac{9.05}{0.090692} = 99.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Carbonatgruppe trägt etwa 60.01 g mol^{-1} bei, sodass für das Metall

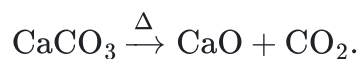
$$99.8 - 60.01 = 39.8 \text{ g mol}^{-1}$$

verbleiben. Dies entspricht Calcium mit 40.08 g mol^{-1} .

Somit gilt

$$\boxed{\mathbf{B} = \text{CaCO}_3}, \quad M(\text{CaCO}_3) = 100.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Zersetzung unter Oxidbildung lautet



Calciumcarbonat ist wasserunlöslich und benötigt kein Kristallwasser, was mit dem Hinweis übereinstimmt. Seine ionischen Bestandteile sind das Calciumion, Ca^{2+} , $[\text{Ca}+2]$, und das Carbonation, CO_3^{2-} , $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$.

5.1.4 — Formel des Minerals C

Beim Ersatz von **B** durch **C** bleiben beide Gasstoffmengen unverändert. Das entsprechende Carbonat liefert daher dieselbe Stoffmenge Kohlenstoffdioxid.

Mit der ermittelten Zusammensetzung von **B** ergibt sich

$$n_B = \frac{9.05}{100.09} = 0.09042 \text{ mol}.$$

Somit gilt

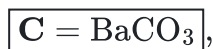
$$M_C = \frac{17.8}{0.09042} = 196.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

Nach Abzug des Carbonatanteils erhält man

$$196.9 - 60.01 = 136.9 \text{ g mol}^{-1},$$

was innerhalb der Genauigkeit der Daten Barium mit $137.33 \text{ g mol}^{-1}$ entspricht.

Daher ist



also Bariumcarbonat oder Witherit. Seine tabellierte molare Formelmasse beträgt ungefähr $197.34 \text{ g mol}^{-1}$.

Die entsprechende Reaktion unter Oxidbildung lautet



Das Bariumion, Ba^{2+} , hat den SMILES-Code $[\text{Ba}+2]$.

5.1.5 — Formeln der beiden blauen Pigmente

Die Stoffmengen von Calcium und Silicium in Ägyptisch Blau betragen

$$n(\text{Ca}) = 0.09042 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{21.7}{60.09} = 0.3611 \text{ mol}.$$

Somit gilt

$$n(\text{Si}) : n(\text{Ca}) \simeq 4 : 1.$$

Die blaue Farbe legt Kupfer(II) als verbleibendes Metall nahe. Überprüfen Sie diese Zuordnung, indem Sie die Zusammensetzung des Pigments in Oxidäquivalenten ausdrücken.

Das Calciumoxidäquivalent hat die Masse

$$m(\text{CaO}) = (0.09042)(56.08) = 5.07 \text{ g.}$$

Das verbleibende Oxidäquivalent hat daher die Masse

$$m_{\text{remaining oxide}} = 34.0 - 21.7 - 5.07 = 7.23 \text{ g.}$$

Handelt es sich dabei um Kupfer(II)-oxid, so gilt

$$n(\text{CuO}) = \frac{7.23}{79.55} = 0.0909 \text{ mol.}$$

Somit gilt

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cu}) : n(\text{Si}) = 0.09042 : 0.0909 : 0.3611 \simeq 1 : 1 : 4.$$

Calcium und Kupfer sind beide zweiwertig, während Silicium die Oxidationsstufe +4 besitzt. Der Ladungsausgleich erfordert daher zehn Sauerstoffatome:

$$2 + 2 + 4(4) - 2N_{\text{O}} = 0 \implies N_{\text{O}} = 10.$$

Folglich gilt

$$\boxed{\text{Ägyptisch Blau: CaCuSi}_4\text{O}_{10}}.$$

Ersetzt man Calcium durch dieselbe Stoffmenge Barium, erhält man

$$\boxed{\text{Chinesisch Blau: BaCuSi}_4\text{O}_{10}}.$$

Die Bildungsgleichungen aus den Oxidkomponenten lauten



Das Kupfer(II)-Ion, Cu^{2+} , hat den SMILES-Code `[Cu+2]`; das Oxidion, O^{2-} , hat den SMILES-Code `[O-2]`. Diese Darstellungen isolierter Ionen geben die ausgedehnten Silicatstrukturen nicht wieder.

5.1.6 — Formel des Minerals A

Die **A** zuzuschreibende Stoffmenge Kohlenstoffdioxid beträgt

$$n(\text{CO}_2)_A = 0.13560 - 0.09042 = 0.04518 \text{ mol.}$$

Das gesamte Wasser stammt aus **A**:

$$n(\text{H}_2\text{O})_A = 0.04556 \text{ mol.}$$

Diese Stoffmengen sind annähernd gleich. Die Kupferstoffmenge ist ungefähr doppelt so groß wie jede dieser beiden Stoffmengen:

$$n(\text{Cu}) : n(\text{CO}_2)_A : n(\text{H}_2\text{O})_A \simeq 2 : 1 : 1.$$

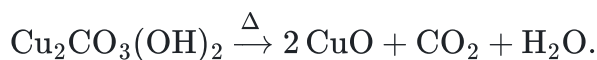
Dies entspricht zwei Kupfer(II)-Ionen, einem Carbonation und zwei Hydroxidionen pro Formeleinheit:



dem Mineral **Malachit**.

Das Hydroxidion, OH^- , hat den SMILES-Code $[\text{OH-}]$.

Seine Zersetzung lautet



Pro Mol Malachit entstehen zwei Mol gasförmige Produkte. Das unabhängige Experiment liefert daher

$$n_A = \frac{0.090475}{2} = 0.045237 \text{ mol},$$

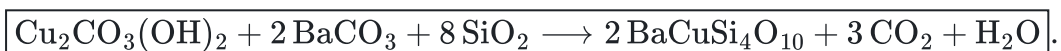
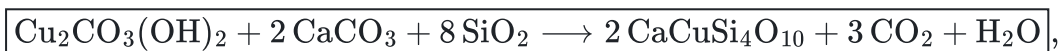
und

$$M_A = \frac{10.0}{0.045237} = 221.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dies stimmt überein mit

$$M(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2) = 2(63.55) + 60.01 + 2(17.008) = 221.13 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die vollständig ausgeglichenen Synthesegleichungen lauten



Beide geben unmittelbar das Verhältnis von Kohlenstoffdioxid zu Wasser von 3 : 1 wieder.

5.2.1 — Schwefelhaltiges Mineral

Das Ersatzmineral muss Barium liefern und Schwefel enthalten. Das häufig vorkommende Mineral, das diese Anforderungen erfüllt, ist **Baryt**, Bariumsulfat:



Sein Anion ist Sulfat, SO_4^{2-} , mit dem SMILES-Code $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$. Zurückgebliebenes sulfathaltiges Material kann die Schwefelspuren in den Pigmentproben erklären.

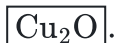
5.2.2 — Einfluss auf die Synthesetemperatur

Nein, nicht bei der beschriebenen direkten thermischen Synthese.

Bariumsulfat ist thermisch beständiger als Bariumcarbonat. Der Ersatz des Carbonats durch Sulfat erschwert die Umwandlung in das Bariumsilicatpigment und erfordert stärkeres Erhitzen statt einer niedrigeren Synthesetemperatur.

5.3 — Binäre Verbindung im Zusammenhang mit der violetten Farbe

Die erschlossene binäre Verbindung ist **Kupfer(I)-oxid**:



Bei ausreichend hoher Temperatur kann Kupfer(II)-oxid Sauerstoff freisetzen:



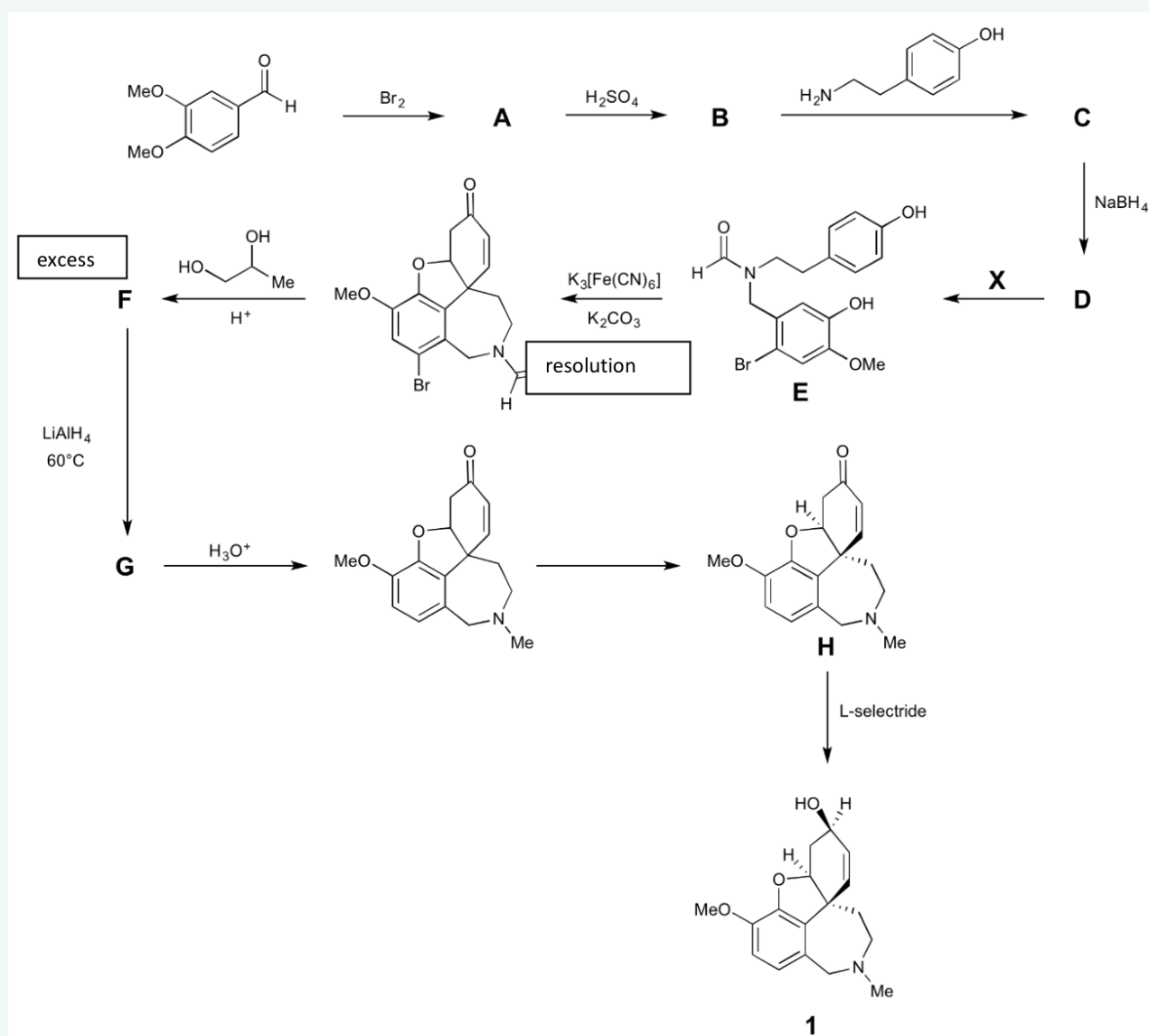
Wenn weniger Siliciumdioxid zur Verfügung steht, um Kupfer in die Silicatphase einzubauen, wird die Bildung einer separaten Kupferoxidphase möglich. Kupfer(I)-oxid ist rot; seine Anwesenheit neben einer blauen Phase kann zu einem violetten oder purpurfarbenen Erscheinungsbild beitragen.

Das Kupfer(I)-Ion, Cu^+ , hat den SMILES-Code $[\text{Cu}^+]$. Molekularer Sauerstoff, O_2 , hat den SMILES-Code $\text{O}=\text{O}$; diese Konnektivitätsnotation gibt seinen Triplett-Grundzustandsspin nicht an.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Synthese von Galantamin

Obwohl derzeit keine Heilung für die Alzheimer-Krankheit bekannt ist, stehen Medikamente zur Behandlung dieser neurodegenerativen Erkrankung zur Verfügung. Dazu gehören Acetylcholinesterase-Hemmer, zu denen beispielsweise Galantamin **1** zählt. Dieses Molekül kann aus dem Kaukasischen Schneeglöckchen, einer in Georgien heimischen Pflanze, isoliert werden; die für die Therapie benötigten großen Mengen erfordern jedoch einen Syntheseweg. Nachstehend ist der zur industriellen Herstellung von Galantamin verwendete Syntheseweg dargestellt.



Hinweise zur Synthese:

- Das ^1H -NMR-Spektrum von **A** zeigt 2 aromatische Protonen in *para*-Stellung zueinander.

- **C** ist unter wässrigen Bedingungen labil und wird daher nicht isoliert, sondern sofort mit NaBH_4 umgesetzt, um es in **D** umzuwandeln.

6.1.1 Schlagen Sie Strukturen für **A**, **B**, **C**, **D**, **F**, und **G** vor. Mit Ausnahme der letzten Umsetzung mit L-Selectrid ist keine der Reaktionen stereoselektiv. Daher muss die Stereochemie in Ihren Antworten nicht angegeben werden.

6.1.2 Geben Sie die Formel eines geeigneten Reagenzes **X** zur Umwandlung der Verbindung **D** in **E** an.

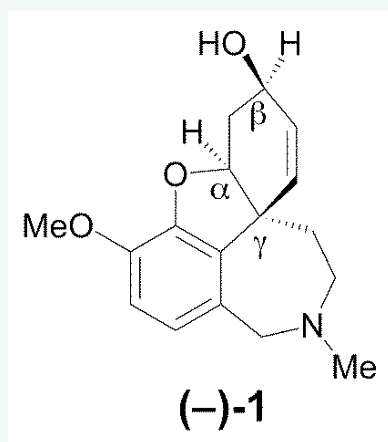
Die optische Drehung des durch Racematspaltung erhaltenen Materials betrug $-400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, während diejenige der enantiomerenreinen Verbindung bei Messung unter denselben Bedingungen $-415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ beträgt. Sie dürfen annehmen, dass die einzige optisch aktive Verunreinigung das andere Enantiomer ist.

Eine Möglichkeit zur Beschreibung der optischen Reinheit ist der Enantiomerenüberschuss (*ee*). Er ist als Differenz der prozentualen Anteile der Enantiomere in einem Gemisch definiert. Beispielsweise beträgt der *ee* in einem Gemisch aus 70% *R* und 30% *S* 40%.

6.2.1 Wie groß ist der Enantiomerenüberschuss der durch Racematspaltung im industriellen Syntheseweg erhaltenen Verbindung?

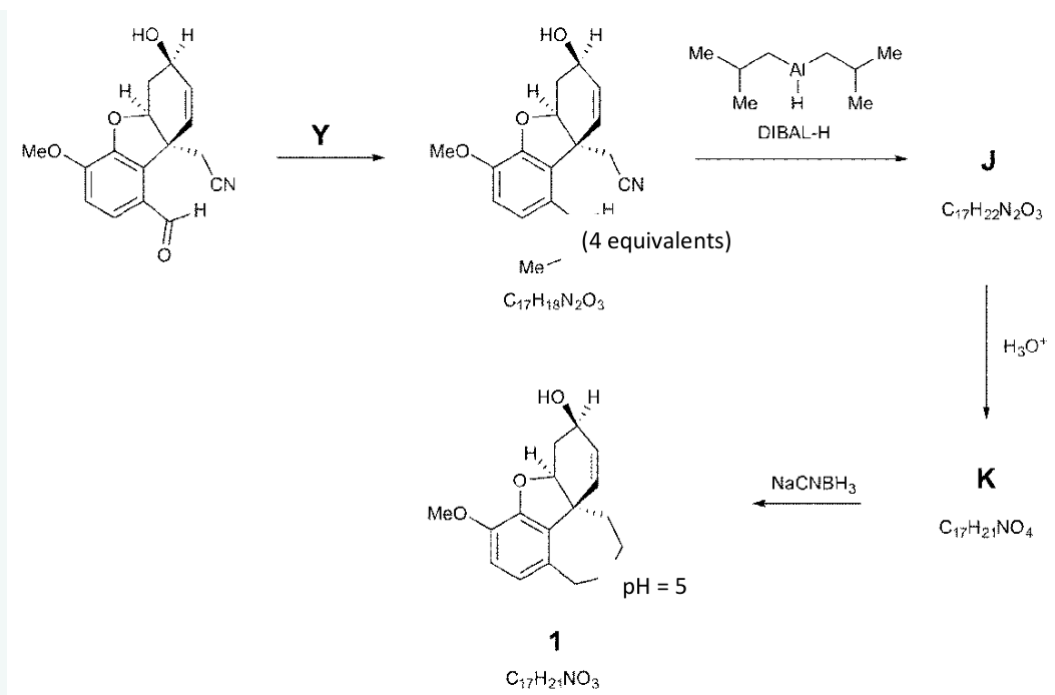
L-Selectrid ist ein handelsübliches Reagenz, das die letzte Reaktion stereoselektiv durchführt.

6.2.2 Ordnen Sie den markierten Stereozentren (α , β , γ) in **(-)-1** jeweils die Konfiguration *R* oder *S* zu.



6.2.3 Geben Sie die Formel eines Reagenzes an, das dieselbe Reaktion wie L-Selectrid durchführt und **H** in **1** umwandelt. Die Stereoselektivität brauchen Sie nicht zu berücksichtigen.

Bei einem alternativen Syntheseweg zu Galantamin wird der siebengliedrige Ring als letzter Ring gebildet.



6.3.1 Geben Sie die Formel der Verbindung **Y** an, mit der der erste Schritt dieses Synthesewegs durchgeführt werden kann.

6.3.2 Schlagen Sie Strukturen für **J** und **K** vor.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die Namen der nachstehend aufgeführten unbenannten polycyclischen Zwischenprodukte sind beschreibend; ihre SMILES geben die vollständigen Strukturen an.

• 6.1.1

Verbindung	Identifizierung	SMILES
A	2-Brom-4,5-dimethoxybenzaldehyd	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1OC</chem>
B	2-Brom-5-hydroxy-4-methoxybenzaldehyd	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1O</chem>
C	N-(2-Brom-5-hydroxy-4-methoxybenzyliden)-2-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-amin; die Schiff-Base aus B und Tyramin	<chem>COc1cc(Br)c(C=NCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
D	N-(2-Brom-5-hydroxy-4-methoxybenzyl)-2-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-amin	<chem>COc1cc(Br)c(CNCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>

Verbindung	Identifizierung	SMILES
F	Propan-1,2-diol-Ketal des abgebildeten bromierten N-Formylketons	<chem>COc1cc(Br)c2CN(C=O)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>
G	Narwedien-Propan-1,2-diol-Ketal: das debromierte N-Methyl-Analogon von F	<chem>COc1ccc2CN(C)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>

- **6.1.2** Ein geeignetes **X** ist **Ameisensäureethylester**, HCOOC_2H_5 , CCOC=O , unter Erwärmen.

- **6.2.1**

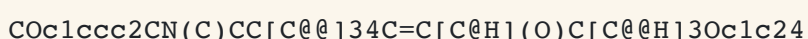
$$ee = 96.4\%$$

zugunsten des linksdrehenden Enantiomers.

- **6.2.2**

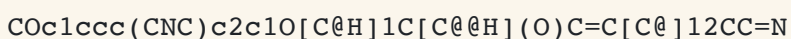
$$\alpha = S, \quad \beta = R, \quad \gamma = S.$$

(–)-Galantamin, mit diesen Konfigurationen:

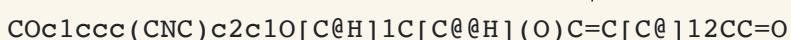


- **6.2.3 Natriumborhydrid**, NaBH_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$.
- **6.3.1 Y** ist **Methylamin**, CH_3NH_2 , CN .
- **6.3.2**

J — tricyclisches Aminoimin, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$: Der aromatische Substituent ist Methylaminomethyl, und der Substituent an γ ist 2-Iminoethyl.



K — tricyclischer Aminoaldehyd, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$: Der aromatische Substituent bleibt Methylaminomethyl, und der Substituent an γ ist 2-Oxoethyl.



Lösung

Die nachstehenden Hydridreduktionen sind als ausgeglichene Nettogleichungen für die organische Umsetzung einschließlich der Protonierung bei der Aufarbeitung angegeben. Ein Hydridäquivalent wird durch H^- , $[\text{H}^-]$, und ein Proton durch H^+ , $[\text{H}^+]$, dargestellt.

6.1.1 — Identifizierung von A, B, C, D, F und G

A: aromatische Bromierung. Die Ausgangsverbindung ist **Veratrumaldehyd**, auch 3,4-Dimethoxybenzaldehyd genannt, COc1ccc(C=O)cc1OC.

Nummeriert man den Ausgangsring so, dass das die Aldehydgruppe tragende Kohlenstoffatom die Position 1 einnimmt und die Methoxygruppen an den Positionen 3 und 4 stehen, befinden sich seine aromatischen Wasserstoffatome an den Positionen 2, 5 und 6. Die Wasserstoffatome an den Positionen 2 und 5 stehen para zueinander. Daher muss bei der Bromierung das Wasserstoffatom an Position 6 ersetzt werden.

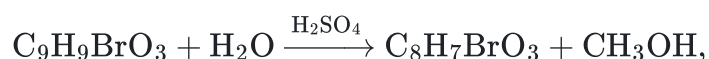
Eine Neunummerierung des Produkts zur Vergabe der niedrigsten Substituentenlokanten ergibt **2-Brom-4,5-dimethoxybenzaldehyd, A**. Seine verbleibenden aromatischen Wasserstoffatome befinden sich an den Positionen 3 und 6 und bilden wiederum ein para-ständiges Paar.

Brom, BrBr , liefert Bromwasserstoff, HBr , als Nebenprodukt der Substitution:



B: selektive O-Demethylierung. Schwefelsäure, H_2SO_4 , $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, spaltet einen Arylmethylether. Aus der Struktur von **E** geht hervor, welcher gespalten wird: Bezogen auf den Benzylsubstituenten steht seine phenolische Hydroxygruppe in meta-Stellung und seine verbleibende Methoxygruppe in para-Stellung.

Somit besitzt **B** eine Hydroxygruppe an Position 5 und eine Methoxygruppe an Position 4. Die Nettogleichung nach wässriger Aufarbeitung lautet



wobei Wasser durch O und Methanol durch CO dargestellt wird.

C: Iminbildung. Das Aminreagenz ist **Tyramin**, 2-(4-Hydroxyphenyl)ethan-1-amin, NCCc1ccc(O)cc1 .

Seine primäre Aminogruppe kondensiert mit der Aldehydgruppe von **B**, wobei Wasser abgespalten und die Schiff-Base **C** gebildet wird:



Die neue Verknüpfung ist eine Iminbindung zwischen dem ursprünglichen Aldehydkohlenstoff und dem Stickstoff des Tyramins. Die Iminbildung ist in Wasser reversibel, was erklärt, warum **C** nicht isoliert wird.

D: Reduktion des Imins. Natriumborhydrid überträgt Hydrid auf den Iminkohlenstoff; durch Protonierung entsteht das sekundäre Amin **D**:



Der aus der Aldehydgruppe stammende Kohlenstoff wird somit zu einer benzyllischen Methylengruppe, die an Stickstoff gebunden ist.

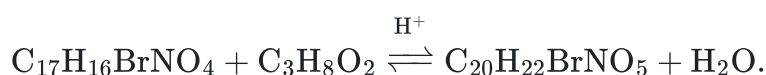
F: Schutz des cyclischen Ketons. Die vorgegebene oxidative Cyclisierung von **E** ergibt das **bromierte tetracyclische N-Formylketon**:



Seine Formel lautet $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4$. Die Oxidationshalbgleichung für die organische Verbindung lautet



Das gezeigte Diol ist **Propan-1,2-diol**, CC(O)CO . Unter Säurekatalyse reagieren seine beiden Hydroxygruppen mit dem cyclischen Keton zu **F**:



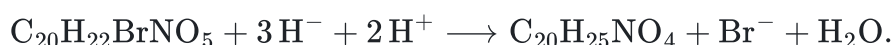
Um **F** zu zeichnen, behalten Sie das gesamte abgebildete Grundgerüst einschließlich Brom und N-Formylgruppe bei und ersetzen Sie die Ketongruppe durch ein cyclisches Ketal. Der ursprüngliche Carbonylkohlenstoff bindet an beide Sauerstoffatome des Diols, wodurch ein fünfgliedriger **4-Methyl-1,3-dioxolanring** entsteht. Dieser Ring hat mit dem sechsgliedrigen Ring nur den ursprünglichen Carbonylkohlenstoff gemeinsam: Es handelt sich um ein Spiroketal.

G: Amidreduktion und Debromierung. Überschüssiges **Lithiumaluminiumhydrid**, LiAlH_4 , $[\text{Li}^+]$, $[\text{AlH}_4^-]$, bewirkt bei der angegebenen Temperatur zwei Veränderungen:

1. Die N-Formylgruppe wird zur N-Methylgruppe; der Formylkohlenstoff bleibt erhalten.
2. Das am Aromaten gebundene Brom wird durch Wasserstoff ersetzt.

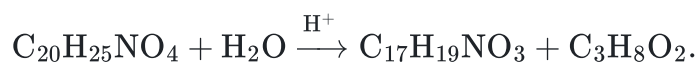
Das Ketal schützt das cyclische Keton während dieser Reduktionen. Somit besitzt **G** dasselbe Ketal wie **F**, jedoch eine N-Methylgruppe und kein Brom.

Die ausgeglichene Nettoumsetzung mit Bromid $[\text{Br}^-]$ als halogenhaltigem Produkt lautet



Die anschließende Säurebehandlung hydrolysiert das Ketal und bildet **Narwedine** zurück, das noch nicht durch Racematspaltung getrennte Keton vor **H**:

COc1ccc2CN(C)CCC3C=CC(=O)CC3Oc1c24



Dies bestätigt auch, dass **G** bereits debromiert und N-methyliert sein muss.

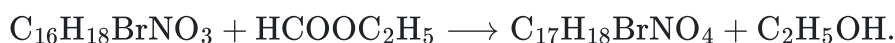
6.1.2 — Reagenz X

Der Vergleich von **D** und **E** zeigt, dass das sekundäre Amin eine Formylgruppe aufgenommen hat.

E ist **N-(2-Brom-5-hydroxy-4-methoxybenzyl)-N-[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]formamid**:

COc1cc(Br)cc(CN(C=O)CCc2ccc(O)cc2)cc1O

Ein geeignetes Reagenz ist **Ameisensäureethylester**, HCOOC_2H_5 , CCOC=O . Beim Erwärmen mit dem sekundären Amin entsteht durch nucleophile Acylsubstitution das Formamid unter Freisetzung von **Ethanol**, CCO :



6.2.1 — Enantiomerenüberschuss

Enantiomere besitzen unter identischen Bedingungen betragsgleiche spezifische Drehungen mit entgegengesetztem Vorzeichen. Wenn x der Stoffmengenanteil des linksdrehenden Enantiomers ist, gilt

$$[\alpha]_{\text{mix}} = x[\alpha]_{(-)} + (1 - x)[\alpha]_{(+)} = (2x - 1)[\alpha]_{(-)}.$$

Daraus folgt

$$ee = \left| \frac{[\alpha]_{\text{mix}}}{[\alpha]_{\text{pure}}} \right| \times 100\% = \frac{400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}}{415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}} \times 100\% = \boxed{96.4\%}.$$

Die entsprechenden Enantiomerenanteile sind

$$x_{(-)} = \frac{1 + 400/415}{2} = 0.98193, \quad x_{(+)} = \frac{1 - 400/415}{2} = 0.01807.$$

Somit enthält das Material ungefähr **98.2% linksdrehendes Enantiomer und 1.8% rechtsdrehendes Enantiomer**.

6.2.2 — Absolute Konfigurationen

Wenden Sie die Cahn–Ingold–Prelog-Regeln an und berücksichtigen Sie beim Vergleich von Doppelbindungen und aromatischen Bindungen die Duplikatatome.

Zentrum	Prioritäten, von der höchsten zur niedrigsten	Konfiguration
α	Ethersauerstoff; Kohlenstoff γ ; Methylengruppe in Richtung β ; Wasserstoff	<i>S</i>
β	Hydroxylsauerstoff; Alkenylkohlenstoff; gesättigte Methylengruppe in Richtung α ; Wasserstoff	<i>R</i>
γ	Sauerstofftragender Kohlenstoff α ; aromatischer Kohlenstoff; Alkenylkohlenstoff; Methylengruppe in Richtung Stickstoff	<i>S</i>

An α hat der Kohlenstoff γ eine höhere Priorität als die Methylengruppe, da er an drei Kohlenstoffatome gebunden ist, während die Methylengruppe an ein Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatome gebunden ist. Wenn das gestrichelt dargestellte Wasserstoffatom nach hinten weist, verlaufen die Prioritäten $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ gegen den Uhrzeigersinn: *S*.

An β hat der Alkenylpfad aufgrund der Duplikatomregel für Doppelbindungen eine höhere Priorität als der Pfad über die gesättigte Methylengruppe. Wenn Wasserstoff nach hinten weist, verläuft $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ im Uhrzeigersinn: *R*.

An γ hat der sauerstofftragende Pfad die höchste Priorität. Der aromatische Pfad hat eine höhere Priorität als der Alkenylpfad, der wiederum eine höhere Priorität als die gesättigte Seitenkette hat. Die gestrichelt dargestellte Seitenkette ist der Substituent mit der niedrigsten Priorität und weist nach hinten; $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ verläuft gegen den Uhrzeigersinn: *S*.

Somit gilt

$$(\alpha, \beta, \gamma) = (S, R, S).$$

6.2.3 — Alternatives Reduktionsmittel

Natriumborhydrid, NaBH_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$, reduziert das Keton zu einem Allylalkohol.

Das durch Racematspaltung erhaltene Keton **H**, **(–)-Narwedin**, ist



Die Nettogleichung der Reduktion lautet



Der Carbonylsauerstoff wird zum Alkoholsauerstoff, während die Kohlenstoff–Kohlenstoff–Doppelbindung erhalten bleibt. Ohne stereoselektive Steuerung muss die Reduktion nicht ausschließlich die erforderliche Konfiguration an β ergeben, was laut Aufgabenstellung zulässig ist.

6.3.1 — Identifizierung von Y

Im ersten Schritt wird ein aromatischer Aldehyd in ein **N-Methylimin** umgewandelt. Daher ist **Y Methylamin**, CH_3NH_2 , **CN**.

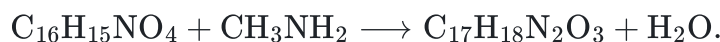
Der als Ausgangsverbindung eingesetzte **tricyclische Cyanoaldehyd** ist

COc1ccc(C=O)c2c1O[C@H]1C[C@@H](O)C=C[C@]12CC#N

Das entstehende **tricyclische N-Methylimin** ist

COc1ccc(C=NC)c2c1O[C@H]1C[C@@H](O)C=C[C@]12CC#N

Seine Bildung ist eine Kondensation:



Die Nitrilgruppe und die drei vorhandenen Stereozentren bleiben unverändert. Die *E/Z*-Geometrie des Imins ist nicht angegeben.

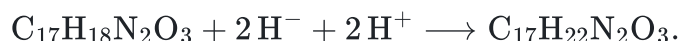
6.3.2 — Identifizierung von J und K

Bildung von J. Diisobutylaluminiumhydrid, DIBAL-H, besitzt in seiner monomeren Einheit die Konnektivität CC(C)C[AlH]CC(C)C, entsprechend der Darstellung des Reagenzes.

Die organischen Strukturen und Formeln erfordern zwei Reduktionen:

- Das zuvor gebildete N-Methylimin wird zur sekundären Methylaminomethylgruppe.
- Das Nitril wird zu einem endständigen primären Imin.

Bei jeder Umsetzung werden dem neutralen organischen Produkt zwei Wasserstoffatome hinzugefügt. Somit gilt



Folglich besitzt **J** einen Methylaminomethylsubstituenten am Aromaten und einen 2-Iminoethylsubstituenten am Brückenkopf:

COc1ccc(CNC)c2c1O[C@H]1C[C@@H](O)C=C[C@]12CC=N

Dies stellt das durch die Formel in der Aufgabenstellung vorgegebene neutrale organische Imin dar; die Koordination an Aluminium ist weggelassen.

Bildung von K. Saure Hydrolyse wandelt das endständige Imin in einen Aldehyd um. **K** behält alle 17 Kohlenstoffatome, enthält jedoch nur noch ein Stickstoffatom. Damit ist der bei der Hydrolyse abgespaltene Stickstoff als der endständige Iminstickstoff identifiziert; die N-Methylgruppe bleibt im Molekül erhalten.

Wird **K** in der in der Aufgabenstellung verwendeten neutralen Form geschrieben, ergibt die ausgeglichene Hydrolyse mit **Oxonium**, [OH3+], **Ammonium**, [NH4+]:



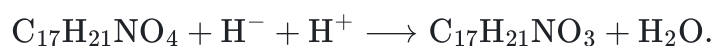
Somit ist **K**

COc1ccc(CNC)c2c1O[C@H]1C[C@@H](O)C=C[C@]12CC=O

Um die Struktur zu zeichnen, behalten Sie die Stereochemie und das tricyclische Grundgerüst der dargestellten Ausgangsverbindung bei. Setzen Sie eine Methylaminomethylgruppe an die ursprüngliche Position der aromatischen Aldehydgruppe und ersetzen Sie die ursprüngliche Cyanomethylseitenkette durch eine 2-Oxoethylseitenkette.

Ringschluss zu Galantamin. Das sekundäre Amin von **K** greift seine Aldehydgruppe intramolekular an. Die Bildung eines siebengliedrigen cyclischen Iminiums mit anschließender Reduktion durch **Natriumcyanoborhydrid**, NaCNBH3, [Na+].[BH3-]C#N, ergibt Galantamin.

Die Nettogleichung der reduktiven Aminierung lautet

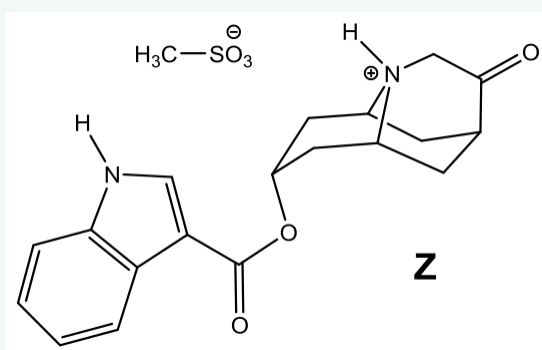


Der Aldehydkohlenstoff wird zur an Stickstoff gebundenen Methylengruppe im fertig gebildeten siebengliedrigen Ring. Die Konfigurationen an α , β und γ bleiben erhalten.

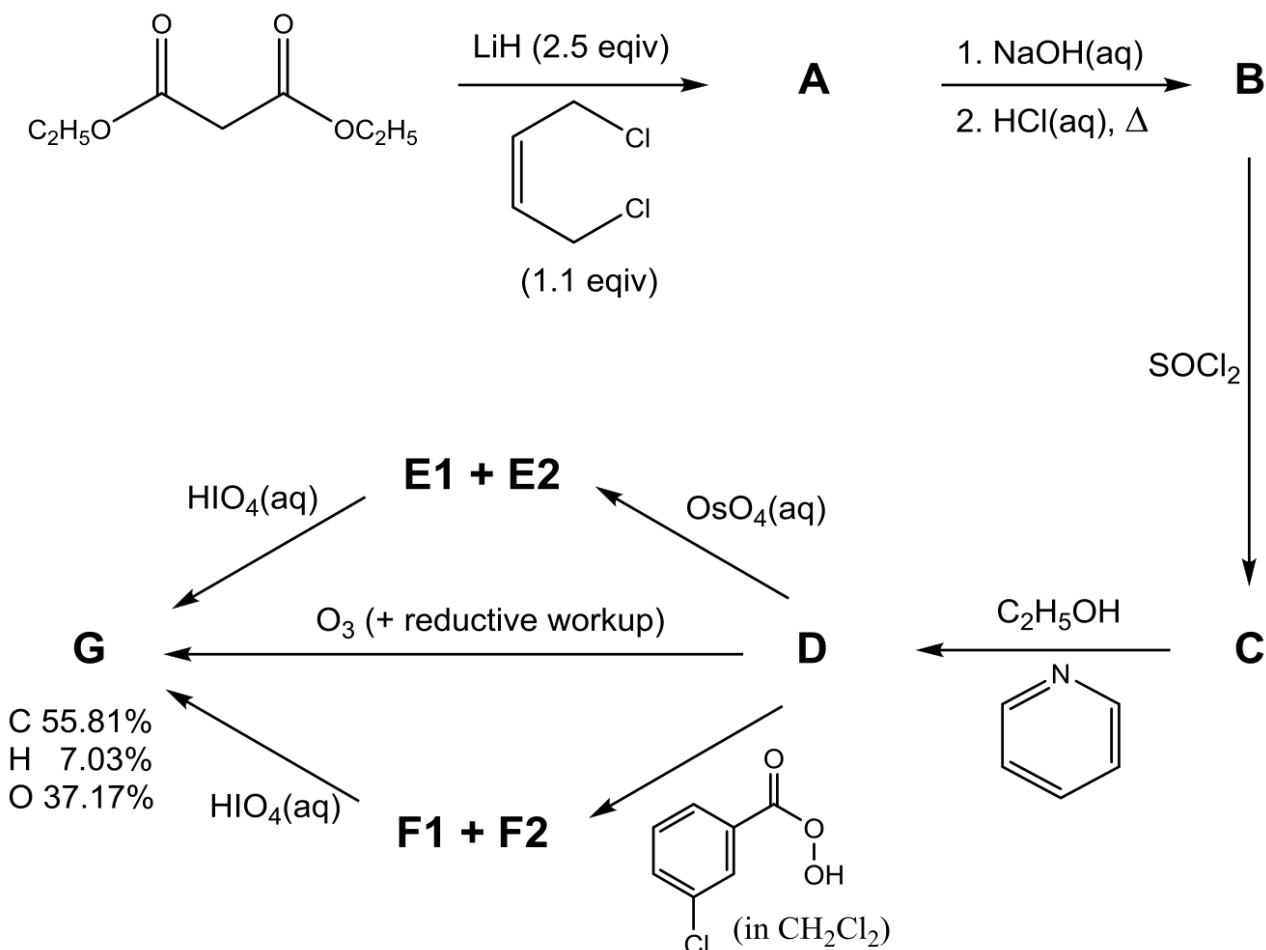
Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 7: Synthese von Dolasetronmesilat

Diese Aufgabe behandelt die Synthese von *Dolasetronmesilat*, **Z** (rechts abgebildet), einem Arzneistoff, der unter dem Handelsnamen *Anzemet* vertrieben und zur Behandlung von postoperativer Übelkeit und Erbrechen eingesetzt wird.



Die Synthese beginnt wie unten gezeigt.



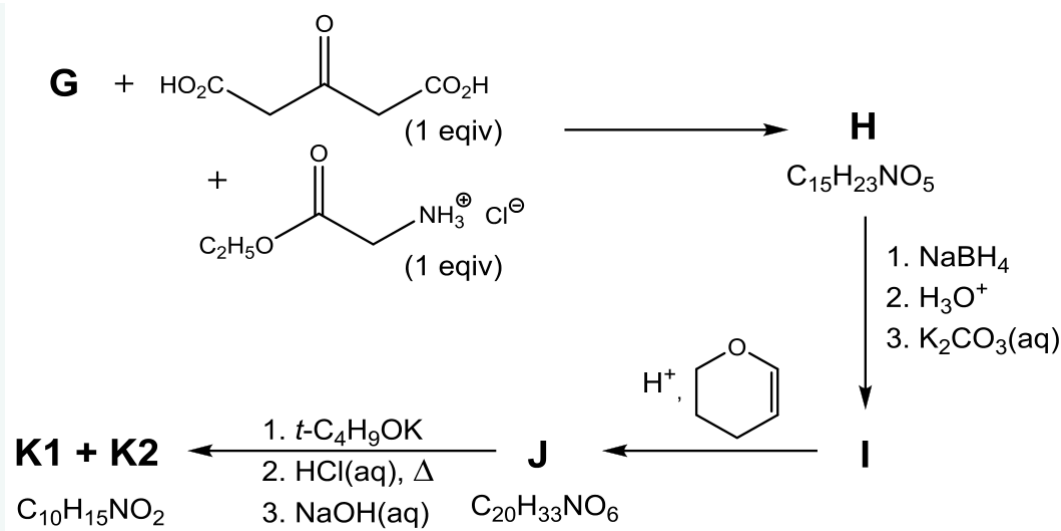
Zunächst wird die cyclische Verbindung **A** hergestellt, die ausschließlich C, H und O enthält.

Verbindung **G** ist achiral und kann direkt aus **D** mit Ozon unter reduktiven Bedingungen hergestellt werden, oder über die Stereoisomere **E1** und **E2** mit OsO_4 , oder über die Stereoisomere **F1** und **F2** mit der gezeigten Persäure.

7.1 Bestimmen Sie die Verhältnisformel von **G** anhand der angegebenen Massenanteile in Prozent.

7.2 Geben Sie die Strukturen von **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** und **G** an.

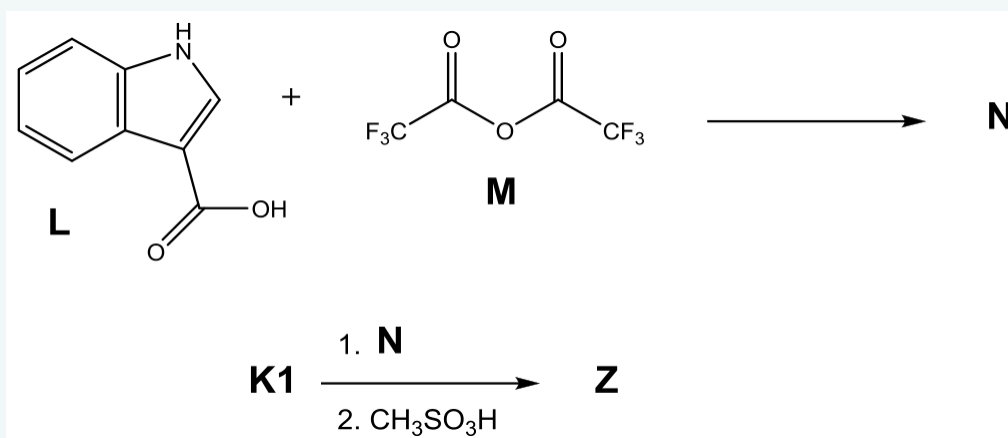
Verbindung **G** wird im nächsten Schritt der Synthese unter gepufferten Bedingungen zur Bildung von **H** eingesetzt (als Gemisch zweier achiraler Diastereoisomere). Die Reduktion von **H** mit NaBH_4 ergibt den Alkohol **I** (als Gemisch von vier achiralen Diastereoisomeren). **I** reagiert mit Dihydropyran unter Säurezusatz zu **J** (als Gemisch einer noch größeren Anzahl von Diastereoisomeren). **J** wird dann zunächst mit der Base *t*-Butoxid behandelt, anschließend mit Säure unter Rückfluss erhitzt und schließlich unter schwach basischen Bedingungen extrahiert. Dabei entsteht **K** als Gemisch zweier Diastereomere, **K1** (Hauptprodukt) und **K2** (Nebenprodukt). Diese konnten getrennt werden, und **K1** wurde für die letzten Schritte der Synthese verwendet.



7.3.1 Geben Sie die Strukturen von **H**, **I** und **J** an. Die verschiedenen gebildeten Diastereoisomere müssen nicht dargestellt werden.

7.3.2 Geben Sie die Strukturen der Diastereoisomere **K1** und **K2** an.

Im letzten Schritt der Synthese reagieren **L** und **M** zum Zwischenprodukt **N**. **N** reagiert dann mit **K1**, wobei nach der Extraktion das neutrale Amin erhalten wird, das bei Protonierung mit $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ die Zielverbindung ergibt.



7.4 Geben Sie die Struktur von **N** an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 7.1:** Die Verhältnisformel von **G** lautet $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$.
- 7.2:** Die Strukturen sind unten aufgeführt. Die Ziffernbezeichnungen innerhalb jedes **E**- bzw. **F**-Paares können vertauscht werden.

Verbindung	Name und stereochemische Beschreibung	SMILES
A	Diethylcyclopent-3-en-1,1-dicarboxylat	<chem>CCOC(=O)C1(C(=O)OCC)CC=CC1</chem>
B	Cyclopent-3-en-1-carbonsäure	<chem>O=C(O)C1CC=CC1</chem>

Verbindung	Name und stereochemische Beschreibung	SMILES
C	Cyclopent-3-en-1-carbonylchlorid	<chem>O=C(C1)C1CC=CC1</chem>
D	Ethylcyclopent-3-en-1-carboxylat	<chem>CCOC(=O)C1CC=CC1</chem>
E1	Ethyl-3,4-dihydroxycyclopentan-1-carboxylat; beide OH-Gruppen und der Estersubstituent stehen zueinander jeweils cis	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
E2	Ethyl-3,4-dihydroxycyclopentan-1-carboxylat; die OH-Gruppen stehen cis zueinander und beide trans zum Estersubstituenten	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@@H](O)C1</chem>
F1	Ethyl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan-3-carboxylat; Estersubstituent syn zur Sauerstoffbrücke des Epoxids	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
F2	Ethyl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan-3-carboxylat; Estersubstituent anti zur Sauerstoffbrücke des Epoxids	<chem>CCOC(=O)[C@@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
G	Ethyl-2-(2-oxoethyl)-4-oxobutanoat	<chem>CCOC(=O)C(CC=O)CC=O</chem>

- **7.3.1:** Die Stereochemie ist weggelassen, wie in der Aufgabenstellung gestattet.

Verbindung	Name	SMILES
H	Ethyl-9-(2-ethoxy-2-oxoethyl)-7-oxo-9-azabicyclo[3.3.1]nonan-3-carboxylat	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(=O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
I	Ethyl-9-(2-ethoxy-2-oxoethyl)-7-hydroxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan-3-carboxylat	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
J	Ethyl-9-(2-ethoxy-2-oxoethyl)-7-[(oxan-2-yl)oxy]-9-azabicyclo[3.3.1]nonan-3-carboxylat — der THP-Ether von I	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(OC3OCCCC3)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>

- **7.3.2:** Beide Produkte sind Stereoisomere von **5-Hydroxy-8-azatricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undecan-10-on**. „Anti“ und „syn“ beziehen sich im Folgenden auf die OH-Gruppe relativ zur Stickstoffbrücke des ursprünglichen bicyclischen Gerüsts.

Verbindung	Konfiguration	SMILES
K1, Hauptprodukt	Anti-OH -Isomer; seine Konfiguration am alkoholtragenden Zentrum entspricht derjenigen am estertragenden Zentrum in Z	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>
K2, Nebenprodukt	Syn-OH -Isomer; das Epimer von K1 am alkoholtragenden Zentrum	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>

- **7.4: N** ist das **gemischte Anhydrid aus 1H-Indol-3-carbonsäure und Trifluoressigsäure**:



Lösung

Für Redoxschritte, deren vollständige Aufarbeitung nicht angegeben ist, werden im Folgenden ausgeglichene Nettoreaktionsgleichungen der organischen Umsetzung verwendet. Dabei bezeichnet [O] ein Sauerstoffatom-Äquivalent und [H] ein Wasserstoffatom-Äquivalent.

7.1 — Verhältnisformel von G

Für eine Probe von 100 g ergibt sich unter Verwendung der üblichen molaren Atommassen:

Element	Masse	Molare Atommasse	Stoffmenge
Kohlenstoff	55.81 g	12.01 g mol ⁻¹	4.647 mol
Wasserstoff	7.03 g	1.008 g mol ⁻¹	6.97 mol
Sauerstoff	37.17 g	16.00 g mol ⁻¹	2.323 mol

Division durch die kleinste Stoffmenge ergibt

$$n_C : n_H : n_O = \frac{4.647}{2.323} : \frac{6.97}{2.323} : 1 \approx 2.00 : 3.00 : 1.00.$$

Somit gilt

$$\text{Verhältnisformel von G} = C_2H_3O.$$

Die unten ermittelte Molekülstruktur hat die Summenformel C₈H₁₂O₄, das Vierfache dieser Verhältnisformel.

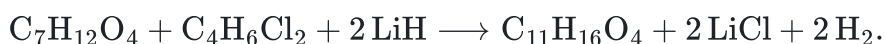
7.2 — Identifizierung von A–G

Bildung von A. Die Ausgangsstoffe sind Diethylmalonat, CCOC(=O)CC(=O)OCC, und (*Z*)-1,4-Dichlorbut-2-en, C1C/C=C\CC1.

Lithiumhydrid entfernt ein Proton von der Methylengruppe zwischen den beiden Estercarbonylgruppen. Das entstehende Kohlenstoffnucleophil verdrängt Chlorid aus einer endständigen Chlormethylgruppe. Die Deprotonierung des verbleibenden Malonatprotons ermöglicht eine zweite, intramolekulare Substitution an der anderen Chlormethylgruppe.

Das Malonat-Kohlenstoffatom und die Kette aus vier Kohlenstoffatomen bilden somit einen **fünfgliedrigen Ring**, wodurch **A** entsteht. Beide Estergruppen bleiben an dasselbe Ringkohlenstoffatom gebunden.

Die stöchiometrische Bilanz lautet



Die eingesetzten 2.5 Äquivalente LiH übersteigen die zwei Äquivalente, die für diese Nettoumsetzung benötigt werden.

A zu B. Beide Ester werden alkalisch hydrolysiert. Ansäuern ergibt Cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäure, O=C(O)C1(C(=O)O)CC=CC1. Dabei handelt es sich um eine substituierte Malonsäure, die beim Erhitzen eine Carboxylgruppe abspaltet und **B** ergibt.

Zusammenfassung von Hydrolyse, Ansäuern und Decarboxylierung:



B zu C. Thionylchlorid überführt die Carbonsäure in ihr Säurechlorid:

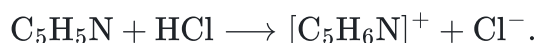


Somit ist **C** Cyclopent-3-en-1-carbonylchlorid.

C zu D. Ethanol ersetzt Chlorid am Acylkohlenstoffatom, wobei der Ethylester **D** entsteht:



Pyridin, n1cccc1, fängt die freigesetzte Säure als Pyridiniumchlorid, [Cl-].[nH+]1cccc1, ab:



D zu E1 und E2. Osmiumtetroxid addiert an die Alken-Doppelbindung unter Bildung eines cyclischen Osmat-Zwischenprodukts. Die Hydrolyse führt zu einer **syn-Dihydroxylierung**: Die beiden OH-Gruppen müssen auf derselben Seite des Rings liegen.

Die Addition von einer der beiden Seiten relativ zum Estersubstituenten ergibt:

- **E1:** den Estersubstituenten und beide OH-Gruppen auf derselben Seite;
- **E2:** beide OH-Gruppen auf der dem Estersubstituenten gegenüberliegenden Seite.

Zeichnen Sie zur Darstellung einen Cyclopentanring mit dem Ester an C1 und OH-Gruppen an C3 und C4. Stellen Sie die beiden OH-Bindungen durch gleichgerichtete Keile dar; verwenden Sie für die Esterbindung bei **E1** einen gleichgerichteten und bei **E2** einen entgegengesetzt gerichteten Keil. Beide Produkte sind achiral.

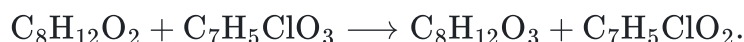
Die organische Nettobilanz lautet



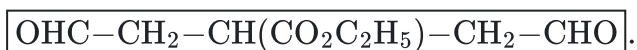
D zu F1 und F2. Die Persäure ist 3-Chlorperoxybenzoesäure, auch mCPBA genannt, O=C(OO)c1cccc(Cl)c1. Im angegebenen Lösungsmittel Dichlormethan überführt sie das Alken in ein **Epoxid**.

Die Sauerstoffübertragung von den beiden Seiten erzeugt die beiden Epoxidkonfigurationen in der Antworttabelle. Die Sauerstoffbrücke des Epoxids und der Estersubstituent stehen in **F1** syn und in **F2** anti zueinander.

Das Nebenprodukt ist 3-Chlorbenzoesäure, O=C(O)c1cccc(Cl)c1:



Bildung von G. Jedes Alken-Kohlenstoffatom in **D** trägt ein Wasserstoffatom. Die reduktive Ozonolyse überführt daher beide in Aldehydgruppen. Die Spaltung öffnet den fünfgliedrigen Ring und ergibt



Dies ist **G**, Ethyl-2-(2-oxoethyl)-4-oxobutanoat, CCOC(=O)C(CC=O)CC=O.

Das zentrale Kohlenstoffatom trägt zwei identische $-\text{CH}_2\text{CHO}$ -Substituenten und ist daher nicht stereogen; **G ist achiral**. Seine Summenformel lautet $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, in Übereinstimmung mit Teil 7.1.

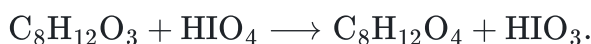
Die organische Nettobilanz der Ozonolyse lautet



Periodsäure spaltet bei beiden **E**-Isomeren die Bindung zwischen den beiden hydroxyltragenden Kohlenstoffatomen:



Die Epoxide **F1/F2** werden in wässriger Periodsäure ebenfalls gespalten, wobei eine Epoxidöffnung beteiligt ist. Ihre Gesamtbilanz lautet



Somit liefern alle drei Wege denselben Dialdehyd **G**.

7.3.1 — Strukturen und Bildung von H, I und J

Bildung von H. Die weiteren Reaktanden sind:

- 3-Oxopentandisäure, üblicherweise Acetondicarbonsäure genannt: $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$;
- Glycinethylesterhydrochlorid: $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}[\text{NH}_3^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

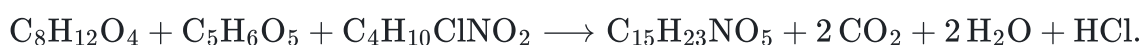
Es handelt sich um eine **Synthese eines bicyclischen Aminoketons vom Robinson–Schöpf-Typ**, die zwei Mannich-Kondensationen umfasst.

Die Verknüpfung der Atome lässt sich wie folgt nachvollziehen:

1. Das Stickstoffatom des Glycinethylesters wird mit beiden endständigen Aldehyd-Kohlenstoffatomen von **G** verknüpft.
2. Die beiden Methylen-Kohlenstoffatome beiderseits der Ketogruppe der Acetondicarbonsäure bilden Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen zu denselben, aus den Aldehydgruppen stammenden Kohlenstoffatomen.
3. Beide Carbonsäuregruppen der Acetondicarbonsäure werden als CO_2 abgespalten.
4. Das Stickstoffatom behält seinen $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Substituenten, und der ursprünglich in **G** vorhandene Ester bleibt erhalten.

Die entstehenden Brückenköpfe sind durch drei Wege mit drei, drei bzw. einem dazwischenliegenden Atom verbunden: das **9-Azabicyclo[3.3.1]nonan**-Gerüst von **H**.

Die Gesamtbilanz, bei der das Säureäquivalent getrennt von seiner Abfangreaktion durch den Puffer geschrieben wird, lautet



Dies ergibt die angegebene Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$.

Die beiden achiralen Diastereoisomere unterscheiden sich in der Orientierung des ringgebundenen Esters relativ zur Stickstoffbrücke.

H zu I. Natriumborhydrid reduziert das cyclische Keton zu einem sekundären Alkohol, wobei beide Ester erhalten bleiben:



Die beiden möglichen Konfigurationen am alkoholtragenden Zentrum ergeben zusammen mit den beiden bereits in **H** vorhandenen Konfigurationen die vier achiralen Diastereoisomere von **I**.

Die Aufarbeitung mit Säure und Carbonat liefert den in der Antworttabelle gezeigten freien Aminoalkohol.

I zu J. Die säurekatalysierte Reaktion mit 3,4-Dihydro-2H-pyran, C1=COCCC1, schützt den Alkohol als **Tetrahydropyranyl(THP)-Ether**.

Das Sauerstoffatom des Alkohols bindet an das Kohlenstoffatom neben dem Ringsauerstoff des Dihydropyrans. Dadurch entstehen ein Acetal-Kohlenstoffatom und zusätzliche Stereoisomere.

Es wird kein kleines Molekül abgespalten:



Die resultierende Summenformel stimmt mit der angegebenen Summenformel von **J** überein.

7.3.2 — Bildung und Stereochemie von **K1** und **K2**

Kalium-*tert*-butoxid fördert eine **intramolekulare Claisen- bzw. Dieckmann-Kondensation** zwischen den beiden Estergruppen.

Die Deprotonierung der an Stickstoff gebundenen —CH2CO2C2H5-Gruppe ergibt ein Enolat. Dessen Kohlenstoffatom greift die Carbonylgruppe des an den bicyclischen Ring gebundenen Esters an, und Ethoxid wird abgespalten. Die neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bildet den dritten Ring.

Eine Darstellung des entstehenden β -Ketoesters ohne Festlegung der Stereochemie lautet:

Ethyl-5-[(oxan-2-yl)oxy]-10-oxo-8-azatricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undecan-9-carboxylat,
O=C1C(C(=O)OCC)N2C3CC(OC4OCCCC4)CC2CC1C3.

Bezeichnet man dieses kurzlebige Zwischenprodukt als **Q**, so lautet seine organische Bilanz in neutraler Form nach der Protonierung



Das Erhitzen mit wässriger Säure bewirkt anschließend drei Umwandlungen:

- Hydrolyse des verbleibenden Ethylesters;
- Decarboxylierung der entstehenden β -Ketosäure;
- Abspaltung der THP-Schutzgruppe unter Wiederherstellung des Alkohols.

Bei der THP-Hydrolyse wird formal 5-Hydroxypentanal, O=CCCCO, freigesetzt, das mit seinem cyclischen Halbacetal im Gleichgewicht stehen kann. Die zusammengefasste Bilanz lautet



Somit lautet die organische Gesamtbilanz ausgehend von **J**



Die Extraktion unter basischen Bedingungen liefert das neutrale tertiäre Amin. Die Summenformel des Produkts,



stimmt mit der Aufgabenstellung überein.

Die Ketogruppe in **K** stammt aus der Esterkondensation. Der bei der vorherigen Borhydridreduktion gebildete Alkohol bleibt beim Schützen und Entschützen erhalten, sodass zwei Konfigurationen am alkoholtragenden Zentrum vorliegen:

- **K1:** OH anti zur ursprünglichen Stickstoffbrücke;
- **K2:** OH syn zu dieser Brücke.

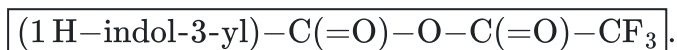
Verwenden Sie für die geforderten Zeichnungen dasselbe tricyclische Käfiggerüst für beide und invertieren Sie **nur das alkoholtragende Zentrum**. Die Zeichnung der Zielverbindung legt **K1** fest: Ersetzt man dessen OH-Wasserstoff durch die Indol-3-carbonylgruppe, erhält man die in **Z** gezeigte Esterorientierung. Die genauen Konfigurationen sind in den SMILES der Antworttabelle codiert.

7.4 — Struktur von N und Abschluss der Synthese

L ist 1H-Indol-3-carbonsäure, O=C(O)c1c[nH]c2ccccc12.

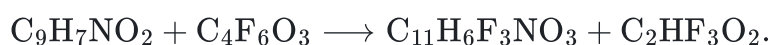
M ist Trifluoressigsäureanhydrid, O=C(OC(=O)C(F)(F)F)C(F)(F)F.

Die Carbonsäure reagiert mit dem Anhydrid zum aktivierten **gemischten Anhydrid N**:



Sein SMILES lautet O=C(OC(=O)C(F)(F)F)c1c[nH]c2ccccc12.

Das Nebenprodukt ist Trifluoressigsäure, O=C(O)C(F)(F)F. Die ausgeglichene Gleichung lautet

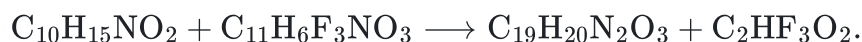


Das Sauerstoffatom der Alkoholgruppe von **K1** greift die vom Indol stammende Acylcarbonylgruppe von **N** an, und Trifluoracetat wird abgespalten. Nach der Extraktion erhält man dadurch neutrales

Dolasetron:

O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@@H](OC(=O)c4c[nH]c5ccccc45)C[C@H]2C[C@H]1C3.

Die Nettobilanz der Veresterung lautet



Schließlich protoniert Methansulfonsäure, CS(=O)(=O)O, das tertiäre Amin:



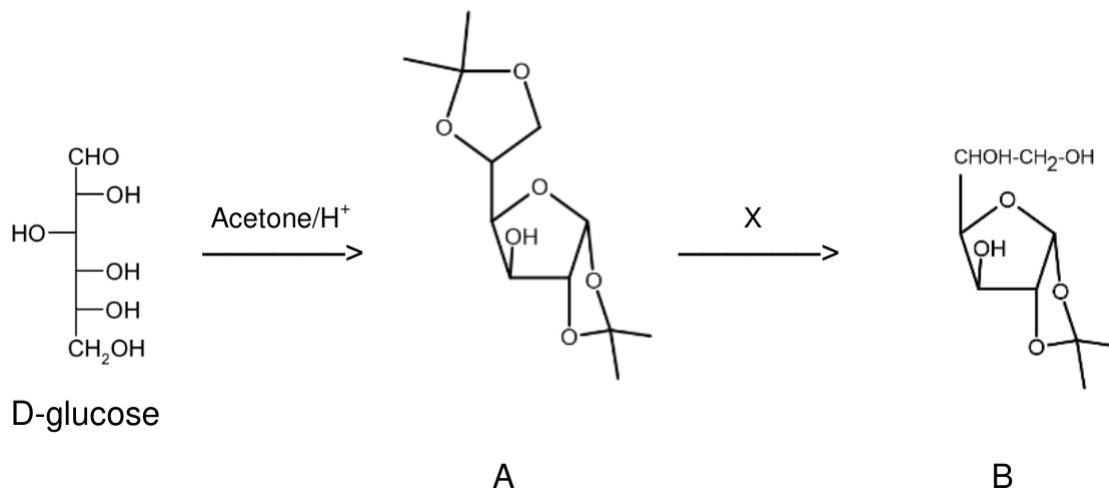
Das Produkt ist **Dolasetronmesilat, Z**:

CS(=O)(=O)[O-].O=C1C[N@H+]2[C@@H]3C[C@@H](OC(=O)c4c[nH]c5ccccc45)C[C@H]2C[C@H]1C3.

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

Aufgabe 8: Zuckerderivate aus D-Glucose

Ein exotisches, aber biologisch relevantes Zuckeranalogon lässt sich auf folgende Weise aus D-Glucose herstellen. Beim Erhitzen eines Gemisches aus D-Glucose und Aceton mit einigen Tropfen konzentrierter Säure entsteht ein Diacetonid **A**. Anschließend lässt sich **A** selektiv zu **B** hydrolysieren.



8.1.1 Welche der folgenden Aussagen ist richtig? (Kreuzen Sie die entsprechenden Kästchen an.)

- ☐ A ist ein α -Isomer.
- ☐ A ist weder α noch β .
- ☐ A ist ein β -Isomer.
- ☐ A ist ein Gemisch aus α - und β -Isomeren.

Tragen Sie Ihre gewählten Antworten auf die Fragen in das Antwortblatt ein.

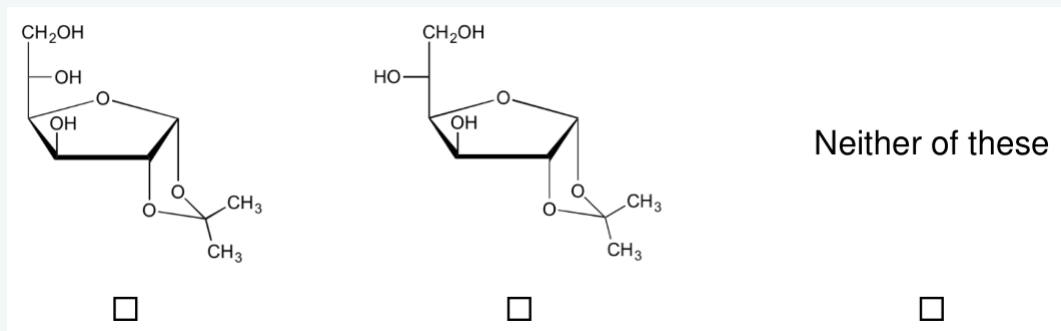
8.1.2 Welche der folgenden Aussagen ist richtig?

- ☐ Wir können Produkt **A** nur erhalten, wenn wir α -D-Glucose als Ausgangsstoff verwenden.
- ☐ Wir können Produkt **A** nur erhalten, wenn wir β -D-Glucose als Ausgangsstoff verwenden.
- ☐ Wir können Produkt **A** sowohl aus α - als auch aus β -D-Glucose als Ausgangsstoff erhalten.

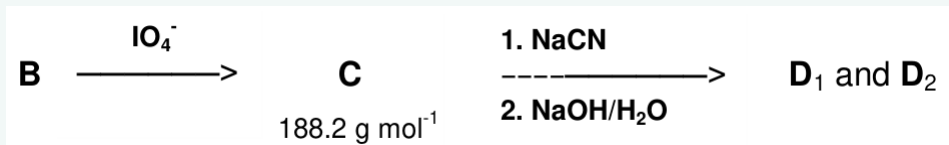
8.1.3 Welches dieser Reagenzien kann als **X** für die selektive Hydrolyse von **A** verwendet werden?

- ☐ 50%ige Essigsäure
- ☐ konzentrierte H_2SO_4
- ☐ HCl in Wasser (6 mol dm^{-3})
- ☐ wässrige NaOH -Lösung (1 mol dm^{-3})
- ☐ HCl in Essigsäure (6 mol dm^{-3})

8.1.4 Welche ist die stereochemisch korrekte Struktur der Verbindung **B**?



B wird mit Natriummetaperiodat behandelt, um **C** zu erhalten. **C** wird anschließend mit einer wässrigen Lösung von NaCN umgesetzt und danach mit 10%iger NaOH-Lösung erhitzt, wobei ein Gemisch aus zwei diastereomeren Verbindungen **D**₁ und **D**₂ entsteht. Diese Verbindungen lassen sich durch Säulenchromatographie trennen.



Die Reaktion von **D**₁ mit LiAlH₄, gefolgt vom Erhitzen mit 1M HCl-Lösung, liefert den Zucker **F**, der das Hydrolyseprodukt des am häufigsten vorkommenden natürlichen Polysaccharids ist.

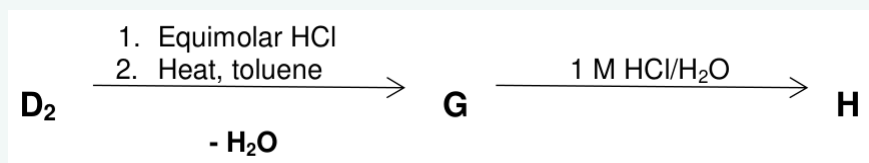


8.2.1 Zeichnen Sie die Strukturen von **C**, **D**₁, **D**₂, **E** und **F** einschließlich der stereochemischen Angaben. Stellen Sie **F** unter Verwendung des Ringgerüsts als das stabilere Isomer mit einem sechsgliedrigen Ring dar. Kennzeichnen Sie mit einer Wellenlinie, wenn die absolute Konfiguration an einem Kohlenstoffatom nicht bekannt ist.

8.2.2 Die Reaktionsfolge von Glucose zu **F** erscheint nicht sinnvoll. In manchen Fällen ist dies jedoch der wirtschaftlichste Weg zur Herstellung von **F**. In welchem Fall?

- ☐ ¹³C-Markierung am Kohlenstoffatom 6 von **F**
- ☐ ¹³C-Markierung am Kohlenstoffatom 5 von **F**
- ☐ ¹³C-Markierung am Kohlenstoffatom 1 von **F**
- ☐ ¹⁵O-Markierung an der glykosidischen OH-Gruppe von **F**
- ☐ Synthese eines seltenen Isomers von **F**

Die Neutralisation von **D**₂ mit HCl, gefolgt vom Erhitzen in Toluol, führt zur Wasserabspaltung und zur Bildung von **G**, das in wasserfreien Lösungsmitteln eine tricyclische Struktur aufweist. Beim Kochen von **G** in HCl-Lösung (*c* = 1 mol dm⁻³) entsteht **H** (C₆H₁₀O₇), ein natürliches Zuckerderivat mit einem sechsgliedrigen Ring. **H** ist ein Baustein von Heparin, einem gerinnungshemmenden Polysaccharid, das unser Körper produziert.



8.3.1 Zeichnen Sie die Struktur von **G** einschließlich der Stereochemie.

Zeichnen Sie **H** unter Verwendung des Ringgerüsts als das stabilere Isomer mit einem sechsgliedrigen Ring. Kennzeichnen Sie mit einer Wellenlinie, wenn die absolute Konfiguration an einem Kohlenstoffatom nicht bekannt ist.

8.3.2 Wie sind die Ringe von **G** miteinander verknüpft?

- ☐ beide Verknüpfungen cis,
- ☐ eine cis- und eine trans-Verknüpfung,

- ☐ beide Verknüpfungen trans.

8.3.3 Welche der folgenden Aussagen trifft auf **H** zu? (Sie können mehr als eine Option auswählen.)

- ☐ **H** ist ein reduzierender Zucker (reagiert mit Fehling-Reagenz)
- ☐ **H** ist eine Aldarsäure (Dicarbonsäurederivat einer Aldose)
- ☐ **H** ist eine Aldonsäure (α -Carboxylderivat einer Aldose)
- ☐ **H** ist eine Uronsäure (ω -Carboxylderivat einer Aldose)
- ☐ **H** ist eine Ketose
- ☐ **H** ist ein Lacton
- ☐ **H** ist ein D-Zucker
- ☐ **H** ist achiral
- ☐ **H** ist eine meso-Verbindung

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **8.1.1: A ist ein α -Isomer.** Es handelt sich um **1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose**.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H]3COC(C)(C)O3)[C@H](O)[C@H]2O1
- **8.1.2: Sowohl α -D-Glucose als auch β -D-Glucose können verwendet werden.** Ihre Pyranosestrukturen sind:
 - **α -D-Glucopyranose:** OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
 - **β -D-Glucopyranose:** OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.1.3: 50%ige wässrige Essigsäure,** CC(=O)O.
- **8.1.4: Die zweite, mittlere Struktur,** bei der die Hydroxygruppe an C5 nach **links** gezeichnet ist. **B ist 1,2-O-Isopropyliden- α -D-glucofuranose.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
- **8.2.1:**
 - **C: 1,2-O-Isopropyliden- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose,** der geschützte Zucker mit fünf Kohlenstoffatomen und einer Aldehydgruppe an C5.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H](C=O)[C@H](O)[C@H]2O1
 - **D₁: Natrium-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranuronat.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
 - **D₂: Natrium-1,2-O-isopropyliden- β -L-idofuranuronat,** das C5-Epimer von **D₁**.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
 - **E: 1,2-O-Isopropyliden- α -D-glucofuranose,** identisch mit **B**.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1

- **F: D-Glucopyranose**, mit einer **gewellten C1–OH-Bindung**, da die Reaktion die Einstellung des Anomerengleichgewichts ermöglicht.
SMILES, Anomer nicht festgelegt: OC[C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
Ihr überwiegendes Anomer ist **β-D-Glucopyranose**, dessen stabilste Sesselkonformation ${}^4C_1$ ist.
- **8.2.2: ${}^{13}\text{C}$ -Markierung am Kohlenstoffatom 6 von F.** Das Produkt ist **[6- ${}^{13}\text{C}$]-D-Glucose**.
Pyranose-SMILES, Anomer nicht festgelegt: O[13CH2][C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.3.1:**
- **G: 1,2-O-Isopropyliden-β-L-idofuranurono-6,3-lacton.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]3[C@H](OC(=O)[C@@H]3O)[C@H]2O1
- **H: L-Iduronsäure**, gezeichnet als **L-Idopyranuronsäure**, mit einer **gewellten C1–OH-Bindung**.
SMILES, Anomer nicht festgelegt: O=C(O)[C@@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.3.2: Beide Verknüpfungen sind cis.**
- **8.3.3: Anzukreuzen sind:**
- **H ist ein reduzierender Zucker.**
- **H ist eine Uronsäure.**

Lösung

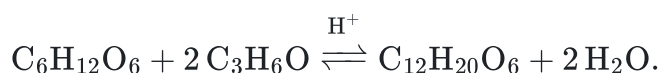
Die nachfolgende Nummerierung der Kohlenstoffatome folgt der ursprünglichen Glucosekette: C1 ist das reduzierende Kohlenstoffatom und C6 das endständige Kohlenstoffatom. Das ursprüngliche C6 wird später entfernt und durch das vom Cyanid gelieferte Kohlenstoffatom ersetzt. Die obigen SMILES geben die molekulare Konnektivität und Konfiguration an; Sesselkonformationen und die erforderlichen Zeichenkonventionen werden im Folgenden beschrieben.

8.1.1 — Konfiguration und Bildung von A

Das Produkt enthält einen fünfgliedrigen Glucofuranosering und zwei Isopropyliden-Schutzgruppen, die die Sauerstoffatome an C1/C2 und C5/C6 miteinander verbinden.

In der dargestellten Furanoseorientierung zeigen die Sauerstoffsubstituenten an C1 und C2 beide unter die Ringebene. Die anomere Konfiguration dieses D-Glucosederivats ist daher **α**. Die cis-Anordnung ermöglicht außerdem die Bildung des fünfgliedrigen 1,2-Acetonidrings.

Aceton, CC(=O)C, reagiert mit zwei Paaren von Hydroxygruppen unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser, O. Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet



Das Produkt $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ist **A**.

8.1.2 — Warum beide Ausgangsanomere geeignet sind

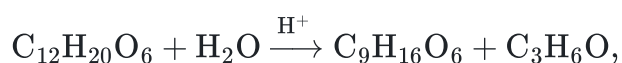
Die Säurekatalyse ermöglicht die Ringöffnung und die wechselseitige Umwandlung der Anomere und Ringformen der Glucose. Das offenkettige Zwischenprodukt ist **D-Glucose**, $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$.

Folglich kann jedes der beiden Ausgangsanomere die α -Glucofuranosekonfiguration liefern, die als **A** fixiert wird. Das Ausgangsanomer bestimmt das geschützte Produkt nicht eindeutig.

8.1.3 — Selektive Hydrolyse

Das endständige 5,6-Acetonid lässt sich unter hinreichend milden wässrig-sauren Bedingungen entfernen, während das 1,2-Acetonid erhalten bleibt. Das geeignete Reagenz ist **50%ige wässrige Essigsäure**.

Die ausgeglichene Umsetzung lautet



das heißt, **A** liefert **B** und Aceton.

Die stärker sauren Optionen sind für die beabsichtigte selektive Hydrolyse ungeeignet. Acetonide sind gegenüber wässrigen Basen stabil, daher ist Natriumhydroxid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, nicht das geeignete Reagenz.

8.1.4 — Auswahl der richtigen Darstellung von B

Die Hydrolyse eines Acetonids führt nicht zu einer Inversion an C5. Daher muss **B** die C5-Konfiguration der D-Glucose beibehalten.

In den beiden vorgeschlagenen Darstellungen befindet sich in der Projektion der Seitenkette C6 oben und C4 unten. Damit ist ihre vertikale Reihenfolge gegenüber der üblichen Fischer-Projektion der Glucose umgekehrt. Eine Drehung einer Fischer-Projektion um 180° erhält die Konfiguration, vertauscht aber links und rechts.

Wenn C6 oberhalb von C5 steht, muss sich die Hydroxygruppe an C5 daher **links** befinden. Damit ist die **zweite Struktur** auszuwählen.

8.2.1 — Strukturen von C, D₁, D₂, E und F

Bildung von C. Das einzige ungeschützte vicinale Diol in **B** ist die C5–C6-Einheit.

Natriummetaperiodat, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, spaltet diese Bindung. C5 wird zu einer Aldehydgruppe, während das ursprüngliche C6 als **Methanal**, $\text{C}=\text{O}$, abgespalten wird.

Die ausgeglichene Reaktion einschließlich **Natriumiodat**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, lautet



Somit behält **C** das geschützte Furanosegerüst bei, besitzt aber eine direkt an C4 gebundene Aldehydgruppe. Seine Summenformel stimmt mit der angegebenen molaren Masse überein:

$$M(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5) = 8(12.01) + 12(1.008) + 5(16.00) = 188.18 \text{ g mol}^{-1} \approx 188.2 \text{ g mol}^{-1}.$$

Behalten Sie beim Zeichnen von **C** die Furanosekonfiguration von **B** bei und ersetzen Sie dessen Seitenkette an C4 durch $-\text{CHO}$. C5 ist nun trigonal und besitzt keine Konfiguration.

Bildung von D₁ und D₂. Natriumcyanid, [Na⁺] · [C⁻]#N, greift die planare Aldehydgruppe an C5 von beiden Seiten an, wodurch zwei Konfigurationen an C5 entstehen. Die alkalische Hydrolyse wandelt die eingeführte Nitrilgruppe unter Freisetzung von **Ammoniak**, N, in ein Carboxylat um.

Für jedes der beiden Epimere lautet die ausgeglichene Gesamtumsetzung



Unter den angegebenen alkalischen Bedingungen liegen die Produkte als Natriumcarboxylate vor. Das hinzugefügte Cyanid-Kohlenstoffatom ist ihr **C6**.

Das am häufigsten vorkommende natürliche Polysaccharid ist Cellulose, deren Hydrolyse D-Glucose liefert. Daher ist **F** D-Glucose, und **D₁** muss das Epimer sein, das bei der Reduktion die D-Glucosekonfiguration ergibt. **D₂** besitzt die entgegengesetzte Konfiguration an C5.

Die zugrunde liegenden Konfigurationen lassen sich nach folgender Konvention der Fischer-Projektion festhalten: C1 oben und C6 unten.

Zentrum	D ₁ -Reaktionszweig: D-Glucosekonfiguration	D ₂ -Reaktionszweig: L-Idosekonfiguration
Sauerstoffs substituent an C2	Rechts	Rechts
Sauerstoffs substituent an C3	Links	Links
Sauerstoffs substituent an C4	Rechts	Rechts
Sauerstoffs substituent an C5	Rechts	Links

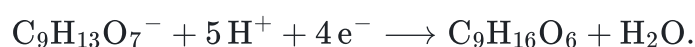
Die Konfigurationen an C1–C4 der geschützten Furanose bleiben unverändert. Da sich das D/L-Referenzzentrum an C5 ändert, wird die beibehaltene anomere Konfiguration in **D₁** als **α-D** und in **D₂** als **β-L** bezeichnet.

Verwenden Sie für die Zeichnungen der geschützten Furanosen die Orientierung aus der Aufgabenstellung:

- Ringsauerstoff oben, C1 rechts und C2–C3 entlang der unteren Kante.
- Die Acetonid-Sauerstoffatome an C1 und C2 zeigen unter die Ringebeine.
- Die Hydroxygruppe an C3 und die Seitenkette an C4 zeigen über die Ringebeine.
- **D₁** und **D₂** unterscheiden sich nur in der Konfiguration an C5 der Seitenkette.

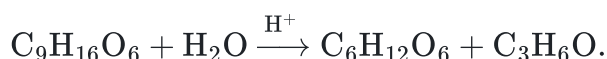
Reduktion zu E. Lithiumaluminiumhydrid, [Li⁺] · [AlH₄⁻], reduziert das Carboxylat an C6 zu einem primären Alkohol, ohne C5 zu verändern. Folglich ist **E identisch mit B**.

Eine ausgeglichene Reduktionshalbgleichung für das organische Anion lautet



Sie gibt die Netto-Redoxbilanz einschließlich der protonierenden Aufarbeitung wieder.

Hydrolyse zu F. Wässrige Salzsäure, [H⁺] · [Cl⁻], entfernt das verbleibende Acetonid:



Beim freigesetzten Zucker stellen sich Gleichgewichte zwischen den Ringgrößen und zwischen den Anomeren ein.

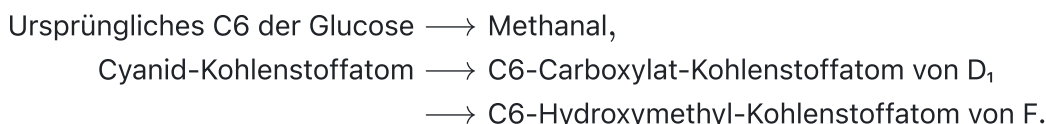
Um **F** als sechsgliedrigen Ring zu zeichnen, verwenden Sie die übliche Haworth-Orientierung der Glucopyranose: Ringsauerstoff oben rechts, C1 rechts und Nummerierung im Uhrzeigersinn über C2–C5. Zeichnen Sie:

- C2–OH nach **unten**;
- C3–OH nach **oben**;
- C4–OH nach **unten**;
- den Hydroxymethylsubstituenten an C5 nach **oben**;
- C1–OH mit einer **gewellten Bindung**.

Die anomere Konfiguration wird durch die Hydrolyse nicht festgelegt. Das überwiegende Anomer, β -D-Glucopyranose, nimmt die $^4C_1$ -Sesselkonformation ein, in der alle Hydroxygruppen und der Hydroxymethylsubstituent äquatorial stehen. SMILES legt diese Sesselkonformation nicht fest.

8.2.2 — Selektive Markierung von Kohlenstoffatom 6

Die Kohlenstoffatome lassen sich wie folgt verfolgen:

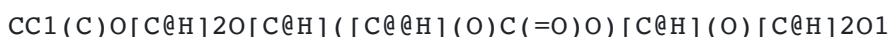


Die Verwendung von **Natrium- ^{13}C -cyanid**, $[\text{Na}^+] \cdot [^{13}\text{C}-]\#\text{N}$, liefert daher **[6- ^{13}C]-D-Glucose**.

Dieser Syntheseweg ersetzt nur ein einziges Kohlenstoffatom des Gerüsts durch das vom Cyanid gelieferte markierte Kohlenstoffatom und eignet sich daher zur selektiven **C6-Markierung**.

8.3.1 — Strukturen von G und H

Neutralisation und Lactonisierung. Ein Äquivalent Salzsäure wandelt **D₂** in **1,2-O-Isopropyliden- β -L-idofuranuronsäure** um:



Die ausgeglichene Neutralisation lautet



wobei Natriumchlorid als $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ dargestellt wird.

Das Erhitzen in **Toluol**, Cc1ccccc1 , fördert die intramolekulare Veresterung zwischen der Carboxylgruppe an C6 und der Hydroxygruppe an C3:

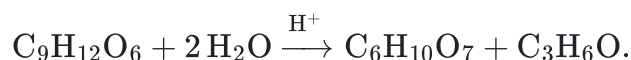


Dabei entsteht das **6,3-Lacton G**. Seine drei Ringe sind:

1. Der ursprüngliche fünfgliedrige Furanosering.
2. Der fünfgliedrige 1,2-Acetonidring.
3. Ein fünfgliedriges Lacton, das das ursprünglich an C3 gebundene Sauerstoffatom, gefolgt von C6, C5, C4 und C3, enthält.

Verbinden Sie in der Zeichnung das Sauerstoffatom an C3 mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom C6 und behalten Sie dabei alle vorhandenen Konfigurationen bei. Die Hydroxygruppe an C5 bleibt frei. Der stereochemische SMILES in den Antworten legt ihre Orientierung fest.

Hydrolyse zu H. Wässrige Säure hydrolysiert sowohl das Acetonid als auch das Lacton. Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet



Die entstehende Zuckersäure besitzt die L-Idosekonfiguration und eine Carboxylgruppe an C6: Es handelt sich um **L-Iduronsäure**.

Verwenden Sie für ihre Darstellung als sechsgliedrige **L-Idopyranuronsäure** dieselbe Haworth-Orientierung wie für **F**. Zeichnen Sie:

- C2–OH nach **unten**;
- C3–OH nach **oben**;
- C4–OH nach **unten**;
- den Carboxylsubstituenten an C5 nach **unten**;
- C1–OH mit einer **gewellten Bindung**.

Der Ringsauerstoff ist das ursprünglich an C5 gebundene Sauerstoffatom. Die gewellte Bindung spiegelt die Einstellung des Anomerengleichgewichts nach der Entschützung wider. Diese Haworth-Beschreibung legt die Konfiguration fest, ohne eine bestimmte Sesselkonformation zuzuweisen.

8.3.2 — Ringverknüpfungen in G

Acetonid und Furanose haben die **C1–C2-Bindung** gemeinsam. Ihre beiden Bindungen zu den Acetonid-Sauerstoffatomen liegen auf derselben Seite des Furanoserings, daher ist diese Verknüpfung **cis**.

Lacton und Furanose haben die **C3–C4-Bindung** gemeinsam. Das Sauerstoffatom an C3 und die Seitenkette an C4, die das Lacton bilden, liegen ebenfalls auf derselben Seite, daher ist diese Verknüpfung **cis**.

Somit sind **beide Verknüpfungen cis**.

8.3.3 — Eigenschaften von H

Vorgeschlagene Eigenschaft	Richtig?	Begründung
Reduzierender Zucker	Ja	Sein freies anomeres Halbacetal kann sich zu einem Aldehyd öffnen und mit Fehling-Reagenz reagieren.
Aldarsäure	Nein	Es besitzt nur eine Carboxylgruppe.
Aldonsäure	Nein	Seine Carboxylgruppe befindet sich an C6; C1 bleibt das reduzierende Ende.
Uronsäure	Ja	An der endständigen C6-Position des primären Alkohols befindet sich eine Carboxylgruppe.
Ketose	Nein	Seine offenkettige reduzierende Gruppe ist eine Aldehydgruppe.
Lacton	Nein	Das Lacton von G wurde hydrolysiert; der Pyranosering ist ein Halbacetal.

Vorgeschlagene Eigenschaft	Richtig?	Begründung
D-Zucker	Nein	Seine C5-Konfiguration ordnet es der L -Reihe zu.
Achiral	Nein	Es besitzt festgelegte Stereozentren und keine innere Symmetrie, die es achiral machen würde.
meso-Verbindung	Nein	Ihm fehlt die erforderliche innere Symmetrie.

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