



Allgemeine Informationen

Anleitung

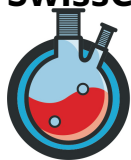
- Schreibe deinen Namen auf jedes Blatt.
- Du hast drei Stunden Zeit, um die Aufgaben zu lösen. Warte auf das **START-Signal**, bevor du beginnst.
- Schreibe alle Berechnungen leserlich.
- Gib klar an, falls du Annahmen triffst.
- Lege deine Blätter am Ende der Prüfung in den dafür vorgesehenen Umschlag. Verschliesse den Umschlag nicht.
- Beende deine Arbeit sofort, wenn das **STOP-Signal** gegeben wird.
- Verlasse deinen Platz nur, wenn du die Erlaubnis dazu erhalten hast.
- Es können nur Antworten berücksichtigt werden, die **auf den Fragebögen** stehen. Du kannst die Rückseite benutzen, wenn du mehr Platz benötigst.
- Diese Prüfung besteht aus **10** Aufgaben.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

Good luck!



Physikalische Konstanten und Formeln

Konstanten

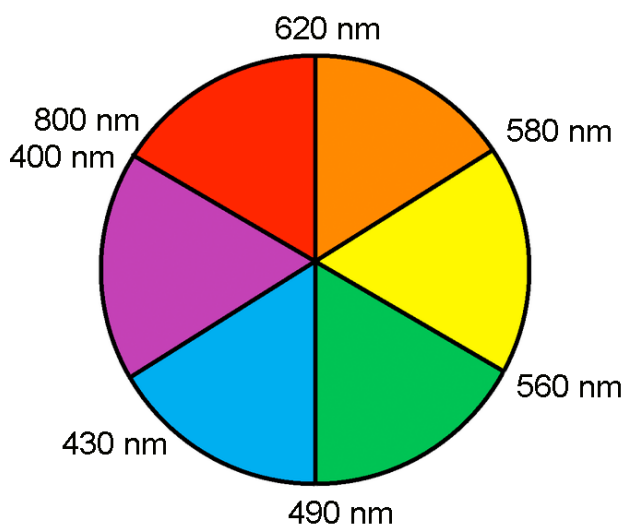
Planck-Konstante	$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Boltzmann-Konstante	$k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementarladung	$e = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R = 8.314\,462 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Masse eines Protons	$m_{p^+} = 1.672\,621\,923\,69 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masse eines Neutrons	$m_{n^0} = 1.674\,927\,498\,04 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Einheit der Atommasse	$u = 1.660\,539\,066\,60 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Faraday-Konstante	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Standarddruck	$p_0 = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$
Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Absoluter Nullpunkt	$0 \text{ K} = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$
Ängström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Pi (π)	$\pi \approx 3.141592$
Eulersche Zahl	$e \approx 2.718281$



Formeln und Gleichungen

Ideales Gasgesetz	$pV = nRT = Nk_B T$
Gibbs-Energie	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Beziehung zwischen ΔG und K	$\Delta G = -RT \ln(K)$
Reaktionsquotient Q für die Reaktion $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Beziehung zwischen ΔG und ΔE_{cell}	$\Delta_r G^\circ = -nF \Delta E_{\text{cell}}^\circ$
Nicht-Standard ΔG	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$
Nernstsche Gleichung	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln(Q)$
Elektrischer Strom	$I = \frac{q}{t}$
Arrhenius-Gesetz	$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$
Lambert-Beer-Gesetz	$A = \epsilon L c = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$
Puffergleichung	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energie eines Photons	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Halbwertszeit für eine Reaktion erster Ordnung	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$
Aktivität einer radioaktiven Probe	$A = kN$
Oberfläche einer Kugel	$A = 4\pi R^2$
Volumen einer Kugel	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten und aller Konzentrationen wird die Standardkonzentration $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$ verwendet. Wenn in der Aufgabe nicht anders angegeben, sind alle Gase in dieser Prüfung als ideal anzusehen.





Periodensystem der Elemente

Periodic Table of Elements

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31															17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [210]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Ac [227]	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97			
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]			

SwissChO Final Exam 2024

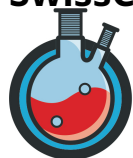


**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**

CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

G0-5

German (German Version)

**Bewertungsbogen****NICHT VOM TEILNEHMENDEN AUSZUFÜLLEN**

Name des Teilnehmenden: _____

Aufgabe	Titel	Maximale Punkte	Erreichte Punkte	Seiten
Q1	Verschiedene Verbrennungen	25.0 pt		4
Q2	Kristallklare Chemie	14.0 pt		3
Q3	Starke Säuren und ihre Eigenheiten	16.0 pt		3
Q4	Facettenreiche Chloroxide	21.0 pt		4
Q5	Die Macht des Kerns	19.0 pt		4
Q6	Chemische Zeitreise: Frémy's Salz	21.0 pt		5
Q7	Über Amine	20.5 pt		5
Q8	Probleme mit Wasserstoff	19.0 pt		4
Q9	Ein Ring	24.0 pt		5
Q10	Totalsynthese von (+)-Roseophilin	25.0 pt		4
Insgesamt		204.5 pt		41



Verschiedene Verbrennungen

(25.0 pt)

Verbrennung mit Sauerstoff

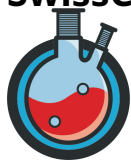
Kohlenwasserstoff-Brennstoffe in Motoren, Kraftwerken und Sprengstoffen werden zu CO_2 und H_2O verbrannt, um die beste Ausbeute an Wärmeenergie zu erzielen. In Raketen hingegen wird die beste Leistung erzielt, wenn die Verbrennungsreaktion zu CO , N_2 , H_2O , HF und HCl ausgeglichen ist. RP-1, ein kerosinähnlicher Raketentreibstoff, wurde in der ersten Stufe der Saturn-V-Rakete mit flüssigem Sauerstoff verbrannt.

- 1.1** **Schreibe** eine Gleichung für die Verbrennung von Cyclododecan ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}$) mit O_2 in einem Raketentriebwerk, wobei Cyclododecan ein Modell für RP-1 ist. 2.0 pt

Eine häufig verwendete Kombination aus Treibstoff und Oxidationsmittel (z. B. bei der Proton-M-Rakete) besteht aus unsymmetrischem Dimethylhydrazin (UDMH, $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$) und Distickstofftetroxid N_2O_4 .

- 1.2** **Notiere** eine Gleichung für die Verbrennung von UDMH mit N_2O_4 in einem Raketenmotor. 2.0 pt

Sowohl Raketentreibstoffe als auch Sprengstoffe können oft nicht auf externe Oxidationsmittel wie atmosphärischen Sauerstoff zurückgreifen, sondern müssen diese selber mitbringen. Solche Verbindungen enthalten sowohl Treibstoff als auch Oxidationsmittel in einer Verbindung. Zu diesen Verbindungen gehören vor allem Alkylnitrates, die ausschließlich aus einem Kohlenwasserstoffteil bestehen, an den eine oder mehrere Nitratgruppen ($\text{R}-\text{ONO}_2$) gebunden sind. Sie weisen eine ausgeglichene oder positive Sauerstoffbilanz auf, was bedeutet, dass sie ohne zusätzlichen Sauerstoff verbrannt werden können oder sogar Sauerstoff freisetzen. Die beste Leistung bei minimalen



Korrosionsproblemen wird erzielt, wenn die Reaktion zu Verbrennungsprodukten entsprechend dem Verwendungszweck ausgeglichen ist.

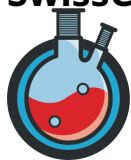
- 1.3** **Finde** und **zeichne** jeweils das kleinstmögliche Alkylnitrat mit einer neutralen Sauerstoffbilanz für die Verwendung als Sprengstoff und als Raketentreibstoff. **Schreibe** ausserdem separat die beiden Gleichungen für die Verbrennungen der beiden Stoffe auf. 6.0 pt

Sprengstoff:

Treibstoff:

Isopropylnitrat (Propan-2-yl-nitrat) wird durch die Reaktion von Isopropanol (Propan-2-ol) mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure hergestellt. Wenn diese Reaktion nicht sorgfältig durchgeführt wird, erhält man anstelle des gewünschten Nitrats große Mengen von N_2O_4 und ein organisches Nebenprodukt, das aus dem Alkohol stammt.

- 1.4** **Zeichne** die Struktur des Nebenprodukts und **stelle** eine Gleichung auf, die vollständig zum unerwünschten Nebenprodukt, N_2O_4 und ggf. weiteren Nebenprodukten führt. 2.0 pt



Verbrennung mit Fluor

Im Prinzip muss das Oxidationsmittel in einer Verbrennungsreaktion nicht unbedingt Sauerstoff sein, sondern kann auch ein Halogen wie Fluor sein. Zwischen 1950 und 1980 wurden zahlreiche Experimente zur Verwendung von Fluor und fluorierten Verbindungen als Raketentreibstoffe durchgeführt.

- 1.5 **Zeichne** die Struktur von NF_3 , ClF_3 und ClF_5 , einschließlich der freien Elektronenpaare, und **nenne** die richtige VSEPR-Geometrie. 6.0 pt

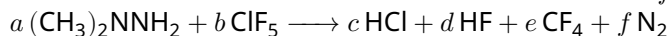
Verbindung	Struktur	Geometrie
NF_3		
ClF_3		
ClF_5		

Die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen mit fluorhaltigen Oxidationsmitteln stellt eine Reihe von Herausforderungen dar. Betrachten wir nun die Verbrennung von UDMH mit ClF_5 .



1.6 Bestimme alle stöchiometrischen Koeffizienten $a - f$.

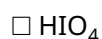
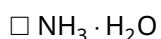
3.0 pt

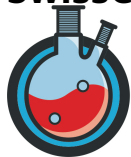


$a = \rule{1cm}{0.4pt}, b = \rule{1cm}{0.4pt}, c = \rule{1cm}{0.4pt}, d = \rule{1cm}{0.4pt}, e = \rule{1cm}{0.4pt}, f = \rule{1cm}{0.4pt}$

Man sieht leicht, dass eine grosse Menge Oxidationsmittel benötigt wird, was nicht sehr effizient ist. Darüber hinaus ist CF_4 ein sehr schlechtes Treibstoffabgas. Gute Abgasprodukte sind sehr leichte, ein- oder zweiatomige Gase, die bei ihrer Bildung viel Energie freisetzen. Es ist daher zwingend notwendig, einen sauerstoffhaltigen Zusatzstoff zu finden, der nicht mit ClF_3 oder ClF_5 reagiert und die anderen Bedingungen erfüllt.

1.7 Wähle den geeigneten Zusatzstoff aus der folgenden Liste aus und **schreibe** 4.0 pt
eine ausgeglichene Verbrennungsreaktion mit UDMH und ClF_3 auf.
Mögliche Kandidaten sind:





Kristallklare Chemie

(14.0 pt)

Korund (Al_2O_3) ist ein häufig vorkommendes, hartes und farbloses Mineral. Seine Kristallstruktur ist durch eine hexagonale Packung gegeben, d.h. jedes Al-Ion ist oktaedrisch von sechs Oxid-Ionen umgeben. Korund hat eine Dichte von $\rho = 3.87 \text{ g cm}^{-3}$. Kristallographisch wurde das Volumen seiner Einheitszelle zu $V_{\text{Zelle}} = 262.26 \text{ \AA}^3$ bestimmt.

- 2.1** **Gib** die Oxidationsstufe und die Elektronenkonfiguration jedes Ions in Korund an. 2.0 pt

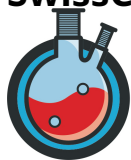
Al-Ion in Al_2O_3 :
Oxidationszustand: _____

Elektronenkonfiguration: _____

O-Ion in Al_2O_3 :
Oxidationszustand: _____

Elektronenkonfiguration: _____

- 2.2** Gehe davon aus, dass Korund ein vollständig ionischer Festkörper ist. 2.0 pt
Vergleiche die Radien der beiden Ionen und **erkläre** deine Überlegungen.



- 2.3** Bestimme die Anzahl der Al_2O_3 -Einheiten N_{Zelle} , die pro Einheitszelle enthalten sind. 3.0 pt

$N_{\text{Zelle}} =$ _____

Der Rubin ist ein roter Edelstein, der fast vollständig aus Korund besteht. Die Färbung von Rubinen entsteht durch die Substitution einiger Al-Ionen im Kristallgitter durch Cr-Ionen in der gleichen Oxidationsstufe. Daher kann die Zusammensetzung von Rubin als $\text{Al}_{2-\alpha}\text{Cr}_\alpha\text{O}_3$ geschrieben werden. In einem bestimmten Rubin ist eines von 62 Al-Ionen durch Cr-Ionen ersetzt worden.

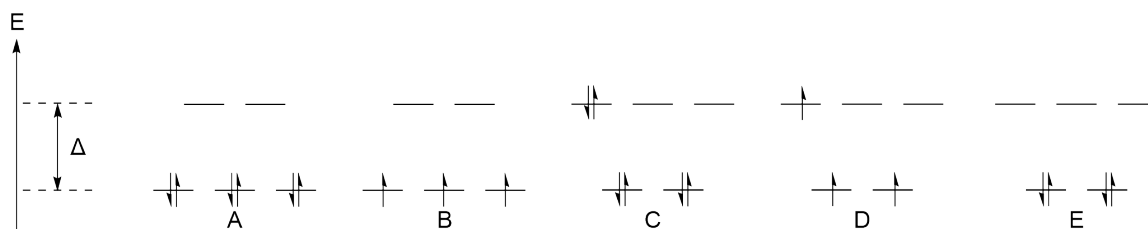
- 2.4** Bestimme α und den Massenanteil von Cr (%w/w) für diese Probe. 2.0 pt

$\alpha =$ _____, Massenanteil: _____ %w/w

Die Cr-Ionen in Rubin sind von der gleichen geometrischen Anordnung von Oxid-Ionen umgeben wie die Al-Ionen. Nachfolgend sind verschiedene Kristallfeldaufspaltungen dargestellt, alle mit der gleichen



Aufspaltungsenergie Δ .



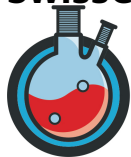
2.5 Ordne die richtige Feldaufspaltung der Cr-Ionen in Rubin einer der 2.0 pt
Aufspaltungen A - E zu.

☐ A ☐ B ☐ C ☐ D ☐ E

In Rubin ist die Aufspaltungsenergie $\Delta = 2.32 \text{ eV}$.

2.6 Berechne die Wellenlänge λ des Lichts in nm, die für diesen Übergang 3.0 pt
verantwortlich ist. **Erkläre**, ob dieser Übergang eine plausible Ursache für die
Färbung des Rubins ist.

$\lambda = \text{_____ nm}$



Starke Säuren und ihre Eigenheiten

(16.0 pt)

Salpetersäure

Salpetersäure, HNO_3 , ist nicht nur eine starke Säure, sondern bei hohen Konzentrationen auch ein starkes Oxidationsmittel. Bei Konzentrationen über ca. 65 % (Gewichtsprozent %w/w) sind zwei Hauptformen üblich. Weisse rauchende Salpetersäure, WRSS, und rote rauchende Salpetersäure, RRSS. Während WRSS fast ausschließlich aus HNO_3 und etwas Wasser besteht, enthält RRSS neben Wasser und HNO_3 auch nennenswerte Mengen an N_2O_4 .

Eine Probe von 1.57 g RRSS wird großzügig mit Wasser verdünnt. Dann wird ein Überschuss an Formaldehyd (H_2CO) hinzugefügt, welches mit dem gesamten in der Probe vorhandenen N_2O_4 reagiert. Bei dieser Reaktion entstehen Ameisensäure (HCOOH , $\text{p}K_a = 3.76$) und NO . Das NO ist in diesem Versuch nicht mehr relevant. Die Probe wird dann mit zwei Indikatoren und 1.4 mol L^{-1} NaOH -Lösung titriert. Der erste Indikatorübergang wird nach 14.78 mL beobachtet. Der zweite Übergang mit Phenolphthalein erfolgt nach Zugabe von weiteren 2.68 mL NaOH .

3.1 Wähle einen Indikator aus, mit dem der erste Indikatorübergang beobachtet werden kann. 1.0 pt

- ☐ Methylenblau (pH 7)
- ☐ Phenolphthalein (pH 9,1)
- ☐ Bromphenolblau (pH 3,8)
- ☐ Thymolblau (pH 2,0)

3.2 Berechne die Zusammensetzung der Probe in Gewichtsprozenten (%w/w). 3.0 pt

Bei der Titration einer 1.97 g schweren Probe von WRSS wird der Endpunkt mit 1.4 mol L^{-1} NaOH bei 23.0 mL erreicht. Dieses Ergebnis erscheint auf den ersten Blick ungewöhnlich.



- 3.3 **Berechne** den Massenanteil von HNO_3 als Gewichtsprozent (%w/w) in der Probe. 2.0 pt

- 3.4 **Wähle** die Spezies aus, die für das ungewöhnliche Ergebnis verantwortlich ist, und **berechne** ihr Verhältnis zu HNO_3 in der Probe. Andere Spezies sind nicht enthalten. 3.0 pt

☐ $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ☐ N_2O_4 ☐ N_2O_5 ☐ $\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$

Verhältnis HNO_3 : Spezies _____



Gemischte Säuren

Die Nitrierungschemie ist ein relativ altes Gebiet der organischen Chemie. Klassischerweise wird ein aromatischer Ring mit einer Mischung aus H_2SO_4 und HNO_3 nitriert.

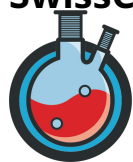
Der Aktivierungsschritt der Reaktion erzeugt die aktive Spezies, die dann den Nitrierungsschritt durchführt.

3.5 **Stelle** eine ausgeglichene Gleichung auf, die diesen Aktivierungsschritt zeigt, **2.0 pt**
und **zeichne** die Struktur der aktiven Spezies.

Führt man eine Reihe von Nitrationsversuchen mit reinem HNO_3 und H_2SO_4 mit steigendem Wassergehalt durch, so ist ein plötzlicher Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten, wenn die Schwefelsäure 15 % Wasser (%w/w) oder mehr enthält.

3.6 **Erkläre** diesen Rückgang der Reaktivität. **2.0 pt**

Diesem Effekt kann man entgegenwirken, indem man dem Reaktionsgemisch Wasser entzieht.



- 3.7** **Entscheide** für alle nachstehend vorgeschlagenen Methoden, ob sie Wasser aus einer Nitrierungsreaktion entfernen können, ohne den Reaktionsfortschritt stark zu beeinträchtigen. 3.0 pt

Methode	Wirksam	Nicht wirksam
MgSO ₄	☐	☐
Ac ₂ O (Essigsäureanhydrid)	☐	☐
P ₂ O ₅	☐	☐
gesättigte NaCl-Lösung	☐	☐
azeotrope Destillation mit Toluol	☐	☐
H ₂ SO ₄	☐	☐



Facettenreiche Chloroxide

(21.0 pt)

In der Natur ist das Element 17 - Chlor - am häufigsten in seiner einfachen anionischen Form als Chloridmineralien anzutreffen. Chlor ist jedoch in der Lage, Verbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen zu bilden, wie z.B. NaClO. Bleiche, auch bekannt als Javelwasser (benannt nach dem Pariser Stadtteil, in dem es erstmals industriell hergestellt wurde), ist eine gängige Haushaltschemikalie, die aus einer sehr basischen Lösung von 15 %w/w NaClO und 0,5 %w/w NaCl besteht. In dieser Zusammensetzung hat Bleiche eine Dichte von $\rho = 1.21 \text{ g mL}^{-1}$.

4.1 Bestimme die molare Konzentration von NaClO und NaCl in Bleiche.

2.0 pt

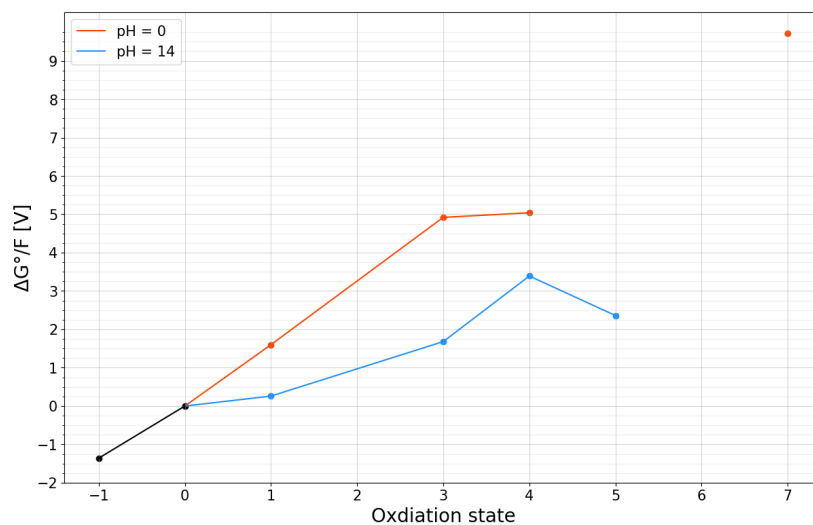
$c_{\text{NaClO}} = \text{_____ mol L}^{-1}$, $c_{\text{NaCl}} = \text{_____ mol L}^{-1}$

Die folgende Tabelle enthält verschiedene Standard-Reduktionspotenziale von chlorhaltigen Stoffen bei pH = 0 und pH = 14 bei 25 °C.

Reduktion (Ionen in protonierter Form dargestellt)	E_{red}° bei pH = 0 / V	E_{red}° bei pH = 14 / V
$\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{HCl}$	1.36	1.36
$\text{HClO} \longrightarrow \text{HCl}$	1.48	0.81
$\text{HClO}_2 \longrightarrow \text{HCl}$	1.57	0.76
$\text{ClO}_2 \longrightarrow \text{HCl}$	1.28	0.95
$\text{HClO}_4 \longrightarrow \text{HClO}_3$	1.19	0.36
$\text{HClO}_3 \longrightarrow \text{HCl}$	1.45	0.62



- 4.2** Ergänze die fehlenden Datenpunkte von Cl(V) bei pH = 0 und Cl(VII) bei pH = 14 im untenstehenden Frost-Diagramm. **Gib** die Werte von $\frac{\Delta G^\circ}{F}$ in Volt für diese beiden Spezies **an**. 4.0 pt



$\frac{\Delta G^\circ}{F}(\text{Cl(V)}, \text{pH}=0) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ V}, \frac{\Delta G^\circ}{F}(\text{Cl(VII)}, \text{pH}=14) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ V}$



- 4.3** **Gib an**, ob hypochlorige Säure (HClO) durch Zugabe von starker Säure zu Bleichmittel gewonnen werden kann. **Gib** die entsprechende(n) chemische(n) Gleichung(en) an. 2.0 pt

Du arbeitest in einem Labor, das mit verschiedenen Mineralien und Metallpulvern arbeitet. Eines Tages verschüttet du etwas rotes Realgar-Pulver (As_4S_4) auf deinen Lieblings-Laborkittel, aus dem es nicht mehr herausgeht. Nach einigem Überlegen und Recherchieren greifst du zu Bleichmittel, um den Fleck zu entfernen. Deine Nachforschungen ergeben, dass zu den Produkten der Reaktion zwischen Realgar und Bleichmittel Schwefel- und Arsensäure (H_3AsO_4) gehören, die sich leicht auswaschen lassen.

- 4.4** **Schreibe** eine vollständig ausgeglichene chemische Gleichung für die stattfindende Reaktion auf. 3.0 pt

An einem anderen Tag arbeitest du mit einer Mischung aus Metallpulvern (Au, Rh, Pd, Ir, Cu, Rh). Leider verschüttet du erneut etwas von dem Pulver auf denselben Laborkittel. Du erinnerst dich an den vorherigen Vorfall und wendest Bleichmittel an, um die Metalle zu ihren Oxiden/Hydroxiden zu oxidieren. Diese können dann in einer Lösung aus verdünnter Säure ausgewaschen werden. Eine Tabelle mit den Reduktionspotentialen der Metalle bei $\text{pH} = 14$ und 25°C ist unten angegeben.

Reduktionsreaktion	$E_{\text{red}}^\circ / \text{V}$
$\text{Cu(II)} \longrightarrow \text{Cu}$	0.34
$\text{Ru(II)} \longrightarrow \text{Ru}$	0.46
$\text{Rh(III)} \longrightarrow \text{Rh}$	0.83.
$\text{Pd(II)} \longrightarrow \text{Pd}$	0.95
$\text{Ir(III)} \longrightarrow \text{Ir}$	1.15
$\text{Au(I)} \longrightarrow \text{Au}$	1.69



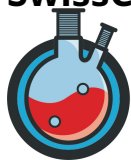
- 4.5** Wähle aus, welche Metalle durch NaClO unter Standardbedingungen bei pH = 3.0 pt
14 oxidiert (oder nicht oxidiert) werden.

Metal	Oxidiert	Nicht oxidiert
Cu	☐	☐
Ru	☐	☐
Rh	☐	☐
Pd	☐	☐
Ir	☐	☐
Au	☐	☐

Interessanterweise werden unter realen Bedingungen mehr Metalle durch Bleiche oxidiert als erwartet.

- 4.6** Gib an, welche(s) andere(s) Metall(e) ebenfalls durch Bleiche mit den 3.0 pt
Konzentrationen aus **4.1** oxidiert wird/werden. **Hinweis:** Wenn du die
Konzentrationen der Spezies in **4.1** nicht bestimmen konntest, dann verwende
das Verhältnis $\frac{c_{\text{NaCl}}}{c_{\text{NaClO}}} = 0.04$.

Da du mit den Ergebnissen nicht zufrieden bist, greifst du zu einer sauren Lösung von HClO_2 : HCl im
Molverhältnis 100 : 1. Du experimentierst auch mit Wärme.



- 4.7** **Berechne** die minimale Temperatur in K, bei der das Reduktionspotential der im Text angegebenen Mischung größer ist als das aller Metalle im Pulver. 4.0 pt

$T = \rule{1.5cm}{0.4pt}$ K

Vielleicht ist es an der Zeit, einen neuen Laborkittel zu kaufen...



Die Macht des Kerns

(19.0 pt)

Hinweis: Diese Aufgabe befasst sich mit Radiochemie und Isotopen. Um die volle Punktzahl zu erreichen, gib jedes Element als definiertes Isotop an, mit der Anzahl Protonen und der gerundeten Masse wie ${}^4_2\text{He}$.

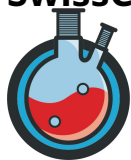
Als eines der so genannten transuranischen Elemente kommt Californium in der Natur nicht vor. Stattdessen müssen Cf-Isotope hergestellt werden. Ein direkter Weg zu einem leichten Californiumisotop ist der Beschuss von ${}^{238}\text{U}$ mit ${}^{12}\text{C}$, was zur Bildung eines Californiumisotops unter Freisetzung von sechs Neutronen führt.

- 5.1** **Schreibe** die Gleichung zur Herstellung von Californium aus Uran durch Beschuss mit Kohlenstoff, wie oben beschrieben. 2.0 pt

- 5.2** Das Californium-Isotop ${}^{242}\text{Cf}$ zeigt sowohl α - als auch β^- -Zerfallsarten. **Schreibe** die Gleichgewichtsgleichungen für beide Zerfallsarten **auf**. 4.0 pt

 α : β^- :

Nehmen wir eine Masse von $50.4\ \mu\text{g}$ von reinem ${}^{252}\text{Cf}$ mit einer Halbwertszeit von 2,645 Jahren an.



- 5.3** **Berechne** die Anzahl der Zerfälle pro Sekunde der Probe, unter der Annahme, dass sie 100% rein ist. 3.0 pt

$A =$ _____ Bq

- 5.4** **Berechne** anhand des oben ermittelten Wertes die Restaktivität nach 264 Tagen. 2.0 pt

Hinweis: Wenn du in Aufgabe **5.4** keine Lösung erhalten hast, kannst du $A = 1$ TBq als Anfangsaktivität verwenden.

$A =$ _____ Bq

Bei der Spaltung zerfällt ^{252}Cf nicht in zwei gleiche Teile, sondern in ein leichtes und ein schweres Fragment. Dabei werden einige überschüssige Neutronen und eine beträchtliche Menge an Energie freigesetzt.

Betrachten wir die Reaktion: $^{252}\text{Cf} \longrightarrow ^{99}\text{Mo} + ^{151}\text{Ba} + 2\ ^1_0\text{n}$



5.5 **Berechne** die Energie, die pro Spaltvorgang auf diesem Zerfallspfad freigesetzt wird. 3.0 pt

Berechne außerdem die Temperatur, die eine 3 kg Probe Wasser bei 25 °C erreicht, wenn die gesamte Energie von 10 µg von ^{252}Cf , die wie oben gezeigt zerfällt, in Wärme umgewandelt und ins Wasser abgegeben wird.

Einige nützliche Zahlen:

Exakte Massen: ^{252}Cf : 252.0816 u, ^{99}Mo : 98.9077 u, ^{151}Ba : 150.9508 u, n: 1.0087 u

Physikalische Daten zu Wasser: $C_p = 4184 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, $\Delta H_{\text{vap}} = 2257 \text{ J kg}^{-1}$, $\Delta H_{\text{fus}} = 333 \text{ J kg}^{-1}$

$E =$ _____ J

$T =$ _____ °C

^{151}Ba zerfällt dann schnell durch eine Reihe identischer Zerfälle in ein stabiles Isotop mit der Masse von 151 u und einem Protonen/Neutronen-Verhältnis von 0,72.

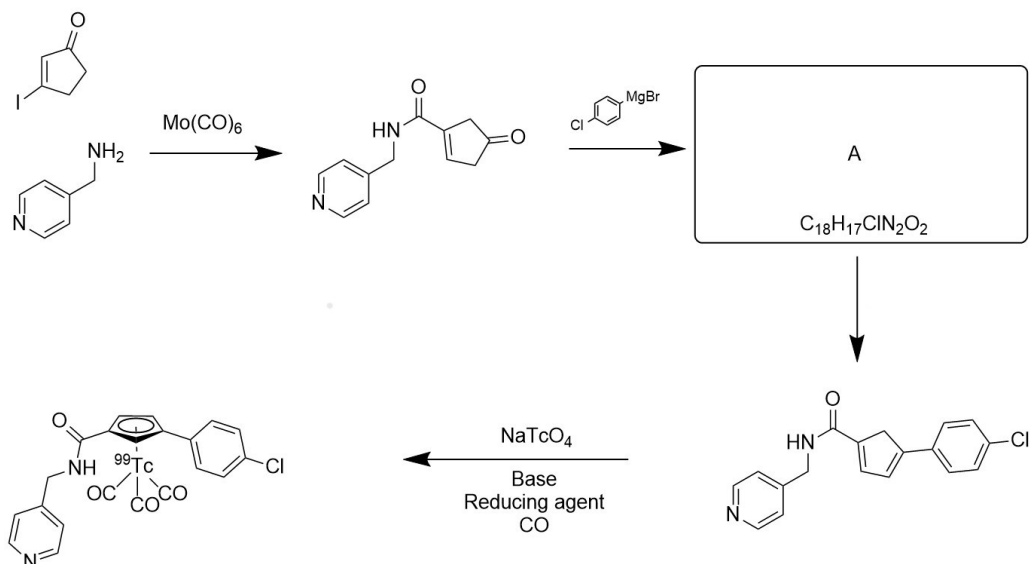
5.6 **Gib** die Zerfallsart sowie das erreichte stabile Isotop an .

2.0 pt

Zerfallsart: _____

Isotop: _____

^{99}Mo kann chemisch aus den Spaltprodukten als MoO_4^- -Salz extrahiert werden. Es zerfällt dann in das metastabile ^{99m}Tc (Halbwertszeit 6 h), das ein Photon ausstößt, um das langlebige ^{99}Tc zu erreichen. Dieser Zerfall ist für die Diagnostik sehr nützlich. Zu diesem Zweck hat die Forschungsgruppe von Roger Alberto an der Universität Zürich eine Verbindung synthetisiert, an die Tc angehängt werden kann. Die letzten Schritte der Synthese sind unten dargestellt.

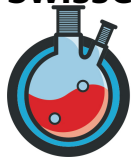


5.7 **Zeichne** die Struktur von A.

2.0 pt

5.8 **Erkläre**, warum die zur Deprotonierung des Cyclopentadienrings erforderliche Base viel schwächer sein kann als eine, die normalerweise zur Deprotonierung einer allylischen Position erforderlich ist.

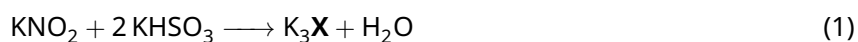
1.0 pt



Chemische Zeitreise: Frémys Salz

(21.0 pt)

Beim Stöbern in den alten und verstaubten Chemiebüchern deiner örtlichen Bibliothek liest du auf einer stark vergilbten und verblassten Seite von einer merkwürdigen Verbindung namens "Frémys Salz". Angeblich handelt es sich um ein anorganisches Kaliumsalz mit interessanten Eigenschaften. Leider ist ein großer Teil der Seite im Laufe der Jahre, in denen das Buch verstaubt ist, unlesbar geworden. Da dein Interesse geweckt ist, gehst du in dein Labor, um eine Probe herzustellen und die Struktur und die Eigenschaften des Salzes zu bestimmen. Das synthetische Schema aus dem Buch ist unten abgebildet.

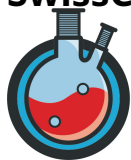


K_3X ist ein Zwischenprodukt bei der Bildung von Frémys Salz (K_2Y). Es wird festgestellt, dass **X** eine symmetrische, trianionische Spezies ist, die nur endständige Sauerstoffatome enthält.

6.1 **Schreibe** die Summenformel von **X** auf und **zeichne** seine Lewis-Struktur. 3.0 pt

Summenformel: _____

Die zweite Reaktion ergibt eine Lösung von Frémys Salz (K_2Y) durch die Oxidation von K_3X . Das Buch erklärt, dass bei dieser Reaktion die Konnektivität des Moleküls unverändert bleibt.



- 6.2** **Zeichne** anhand der Reaktion (2) die Struktur von **Y**. **Gib an**, was an den elektronischen Eigenschaften von **Y** besonders ist. 2.0 pt

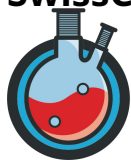
Du führst die im Buch beschriebene Reaktion durch und stellst fest, dass deine Lösung eine tiefviolette Farbe behält, obwohl das gesamte Permanganat verbraucht ist. Dies muss die Farbe von Frémys Salz sein. Während du deine Lösung abkühlst, um das kristalline Produkt zu erhalten, beobachtest du, dass sich ein orangefarbener Feststoff **Z** langsam aus der Lösung abscheidet, während die violette Farbe verblasst. Die Elementaranalyse von **Z** ergibt Folgendes:

Element	K	N	S	O
%w/w von Z	29.1	5.2	24.0	41.7

- 6.3** **Bestimme** das molare Verhältnis aller Elemente in der Verbindung **Z** und **gib an**, ob es mit dem des Frémys Salz übereinstimmt. 3.0 pt

K : N : S : O = _____ : _____ : _____ : _____

Im Buch gibt es einen Abschnitt über die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen, aber nur der Titel ist gerade noch lesbar, aber du möchtest mehr wissen. Natürlich besorgst du dir einen unglaublich starken Neodym-Magneten und führst Tests mit K_2Y und **Z** durch. Bei deinen Experimenten stellst du fest, dass die violette Verbindung K_2Y magnetisch angezogen wird, während **Z** durch ein Magnetfeld



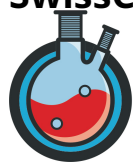
leicht abgestoßen wird.

- 6.4** **Erkläre** die magnetischen Eigenschaften von K_2Y und **Z** und was man über ihre elektronischen Strukturen sagen kann. 2.0 pt

- 6.5** **Schlage** zwei mögliche Strukturen für **Z** vor. 2.0 pt

Du bist verblüfft von der lebhaften violetten Färbung einer Lösung von Frémys Salz. Selbst bei Zugabe eines kleinen Kristalls des orangefarbenen **Z** in reichlich Wasser wird die Lösung fast schwarz gefärbt. Weil dich das fasziniert, untersuchst du die spektroskopischen Eigenschaften der Lösung. Du misst das Verhältnis der Intensitäten der die Probe verlassenden Strahlung I zu der einfallenden Strahlung I_0 der folgenden Lösungen der Verbindungen in einer Küvette der Länge $l = 1$ cm bei $\lambda = 475$ nm.

$[K_2Y] / \text{mol L}^{-1}$	5.30×10^{-5}	9.50×10^{-5}	2.15×10^{-4}	3.75×10^{-4}	4.55×10^{-4}	4.85×10^{-4}
$\frac{I_0}{I}$	1.26	1.53	2.58	5.28	7.51	8.61

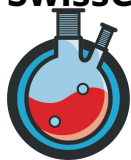


- 6.6 **Bestimme** den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ in $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ für K_2Y bei dieser Wellenlänge. 3.0 pt

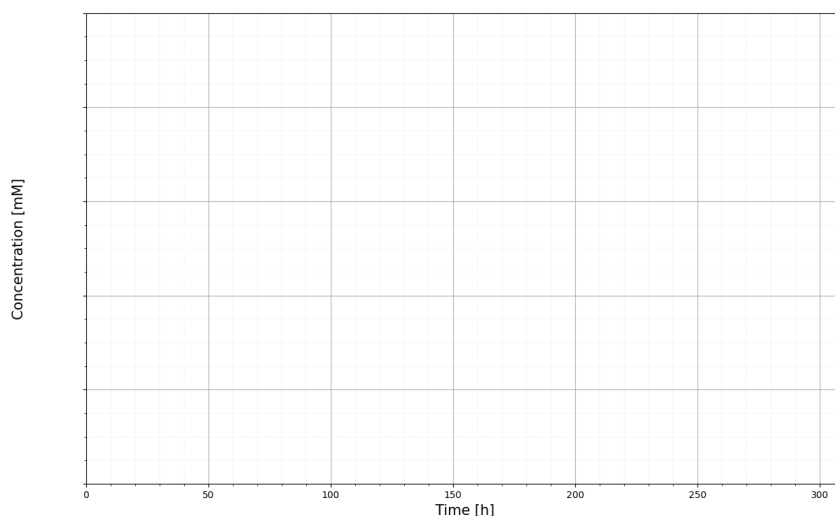
$\epsilon =$ _____ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

Zufrieden mit den Experimenten des Tages verlässt du das Labor und kehrst nach ein paar Tagen zurück. Zu deinem Schrecken stellst du fest, dass die dunkelviolette Färbung deutlich verblasst ist. Frémys Salz scheint etwas instabil zu sein. Du nimmst dieselbe Probe in den nächsten Tagen zu verschiedenen Zeitpunkten auf und erhältst die folgenden Daten:

t / h	0	24	48	100	200	300
A	0.963	0.806	0.674	0.459	0.219	0.104



- 6.7 **Zeichne** im untenstehenden Diagramm die Konzentration von Frémys Salz als Funktion der Zeit auf. **Hinweis:** Wenn du ϵ in 6.6 nicht bestimmen konntest, verwende $\epsilon' = 2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. 3.0 pt



- 6.8 **Bestimme** die gesamte empirische Ordnung der Zersetzungsreaktion von Frémys Salz sowie die Geschwindigkeitskonstante k . 3.0 pt

Ordnung: _____, k = _____



Über Amine

(20.5 pt)

Amine sind in der medizinischen Chemie allgegenwärtig. Sie sind nützlich, um ein Arzneimittelmolekül als protoniertes und damit lösliches Salz in Lösung zu bringen, bieten wichtige sterische und elektronische Wechselwirkungen mit einem Zielmolekül und sind außerdem sehr vielseitig einsetzbar, um Fragmente miteinander zu verbinden.

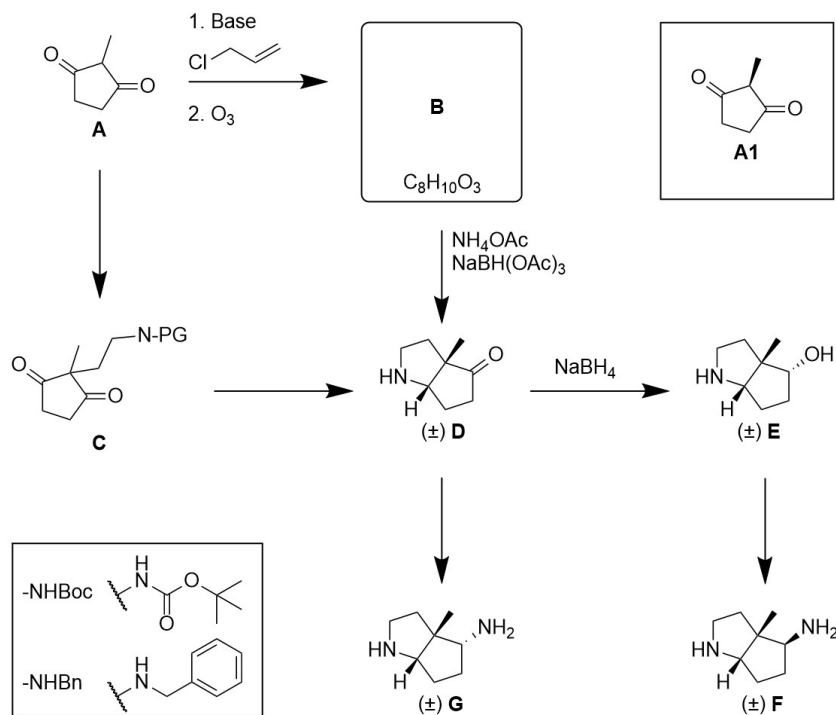
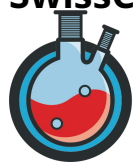
Zu den vielseitigsten Werkzeugen der Aminchemie gehören zwei Reaktionen: die reduktive Aminierung und die Staudinger-Reaktion.

1. Bei der reduktiven Aminierung handelt es sich um eine Reaktionsfolge, die aus der Kondensation eines Ketons oder Aldehyds mit einem Amin zu dem jeweiligen Imin besteht, das dann zum Amin reduziert wird, in der Regel mit $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ oder $\text{NaBH}_3(\text{CN})$. NaBH_4 kann zwar für die Reaktion verwendet werden, aber es reduziert auch die Carbonylverbindungen, wodurch die Reaktion weit weniger wirtschaftlich und ertragreich ist.

2. Die Staudinger-Reaktion ist eine Reduktion einer Azid-Gruppe zu einem Amin mit PPh_3 und Wasser. Dabei wird zunächst ein stark N-nukleophiles Iminophosphoran-Zwischenprodukt $\text{R}-\text{N}=\text{PR}_3$ gebildet, aus dem das Amin durch Hydrolyse freigesetzt wird.

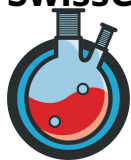
7.1 Bei der Staudinger-Reaktion gibt es zwei Aspekte, die sie sehr stark auf die Seite der Produkte treiben. **Nenne** beide. 2.0 pt

Die hier besprochenen Verbindungen sind Bausteine für potenziell sehr wirksame Hemmstoffe verschiedener Kinasen, einer sehr großen und wichtigen Enzymklasse.



7.2 **Zeichne** die Struktur von **B**.

2.0 pt



- 7.3** Wähle für alle unten aufgeführten Reagenzien aus, ob sie geeignet sind, um **C** aus **A** zu erhalten. Die N-PG-Gruppe in **C** kann $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{NHBn}$, $-\text{NHBoc}$ sein. 2.0 pt

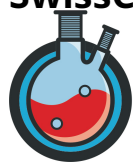
Reagenz	geeignet	nicht geeignet
$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$, NaOH	☐	☐
$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHBoc}$, HCl	☐	☐
$\text{Br}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}_3$, NaH	☐	☐
$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHBn}$, NaH	☐	☐

- 7.4** Wähle für alle nachstehenden Bedingungen aus, ob sie geeignet sind, um **C** in **D** umzuwandeln, und zwar im Hinblick auf die von dir gewählte N-PG-Gruppe. 2.0 pt

Bedingung	geeignet	nicht geeignet
$\text{NaBH}(\text{OAc})_3$	☐	☐
$\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, anschliessend H_2 , Pd/C	☐	☐
HCl anschliessend $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$	☐	☐
PPh_3 anschliessend $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$	☐	☐

- 7.5** Die Verbindung **D** wird als racemisches Gemisch erhalten. **Bestimme** die absolute Konfiguration an der quaternären Position gemäss den CIP-Regeln des im oben stehenden Schema gezeichneten Enantiomers. 2.0 pt

Konfiguration: _____

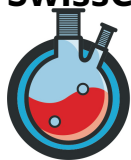


- 7.6 **Erläutere**, warum **A1** nicht zur selektiven Synthese eines Enantiomers von **D** verwendet werden kann. **Veranschauliche** deine Antwort nach Möglichkeit mit einer Zeichnung. 2.0 pt

- 7.7 Sowohl bei der Reduktion des Ketons zu **E** als auch bei der reduktiven Aminierung zu **G** entsteht die gleiche Konfiguration. Dies geschieht ganz offensichtlich wegen der sterischen Bedingungen. **Zeichne** eine Struktur, die dies veranschaulicht. 3.0 pt

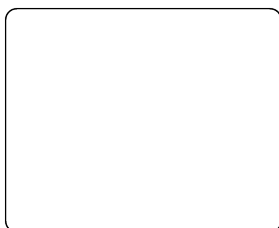
- 7.8 **Benenne** die stereochemische Beziehung zwischen **F** und **G**. 1.5 pt

Die Diamin-Zentren **F** und **G** können anschliessend an den Stickstoffatomen funktionalisiert werden, um aktive Verbindungen zu erhalten.

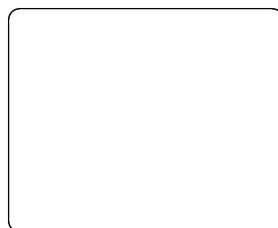


- 7.9** **Zeichne** die Struktur der Verbindung, die entsteht, wenn man Essigsäure CH_3COOH zu einer Lösung von **G** gibt und reagieren lässt. 1.0 pt

- 7.10** Gibt man Ethylsulfonylchlorid (EtSO_2Cl) zu einer Lösung von **F**, so erhält man ein Haupt- und ein Nebenisomer, die aus der Lösung kristallisieren. **Zeichne** die Strukturen beider Isomere in die entsprechenden Kästchen ein. 3.0 pt



Hauptprodukt



Nebenprodukt



Probleme mit Wasserstoff

(19.0 pt)

Verflüssigter Wasserstoff ist ein vielversprechender potenzieller Energieträger für Anwendungen wie Wasserstoffbrennstoffzellen. Im industriellen Maßstab kann die Kühlung von Wasserstoff ein Problem darstellen, die im Folgenden untersucht wird. Das zugrunde liegende Phänomen ist die Umwandlung zwischen zwei energetisch unterschiedlichen Zuständen von Diwasserstoff ($\text{H}-\text{H}$): Para- und Orthowasserstoff. Nachstehend findest du eine Tabelle mit den thermodynamischen Daten von Wasserstoff.

Siedepunkt	20.3 K
Verdampfungsenthalpie ($\Delta H_{\text{vap}}^\circ$)	0.90 kJ mol ⁻¹
Standard-Bildungsenthalpie von Parawasserstoff (g) ($\Delta_f H_{\text{para}}^\circ$)	0.00 kJ mol ⁻¹
Standard-Bildungsenthalpie von Orthowasserstoff (g) ($\Delta_f H_{\text{ortho}}^\circ$)	1.46 kJ mol ⁻¹
Dichte von flüssigem H_2 beim Siedepunkt ($\rho_{\text{H}_2(l)}$)	0.071 g cm ⁻³
Durchschnittliche Wärmekapazität ($C_p(\text{H}_{2(g)})$)	24.9 J mol ⁻¹ K ⁻¹

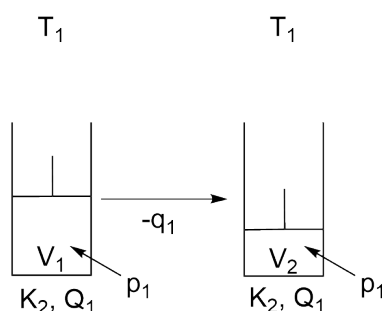
Das Gleichgewicht der beiden Zustände des Wasserstoffs (Spin-Isomere) ist temperaturabhängig. Allerdings ist die Umwandlung zwischen den beiden Spin-Isomeren kinetisch sehr langsam. Um zwischen dem Gleichgewichtszustand und dem aktuellen Zustand (außerhalb des Gleichgewichts) zu unterscheiden, wird ein Reaktionsquotient eingeführt. Der Reaktionsquotient Q ist der gleiche mathematische Ausdruck wie die Gleichgewichtskonstante K .

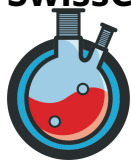
$$Q = K = \frac{[\text{H}_2]_{\text{ortho}}}{[\text{H}_2]_{\text{para}}}$$

Der Unterschied zwischen K und Q besteht darin, dass für K die Gleichgewichtskonzentrationen verwendet werden, während für Q die aktuellen Konzentrationen verwendet werden (die von den Gleichgewichtskonzentrationen abweichen können).

Wir haben $V_0 = 10.0$ L reines Wasserstoffgas bei 298.15 K (bei K_1) in einem vollkommen isolierten Kolben und dieses unter konstantem Atmosphärendruck (p_1) auf seinen Siedepunkt (T_1) abgekühlt. Dadurch ergibt sich ein Volumen von $V_1 = 0.68$ L an Wasserstoffgas mit einer neuen Gleichgewichtskonstante K_2 , der Inhalt liegt aber immer noch bei Q_1 .

Der Wasserstoff ist nun kondensiert, die Temperatur bleibt jedoch konstant bei T_1 .





- 8.1** **Bestimme** das Volumen V_2 in mL des verflüssigten Wasserstoffs im Inneren des Kolbens. 2.0 pt

$V_2 =$ _____ mL

- 8.2** **Berechne** die Wärmemenge q_1 in J, die dem Wasserstoff bei diesem Phasenübergang entzogen wird. 2.0 pt

$q_1 =$ _____ J

Nun beginnen die Probleme: Anfang des 20. Jahrhunderts stellten Physiker fest, dass Wasserstoff in zwei energetisch unterschiedlichen Zuständen existiert, die von der Spin-Ausrichtung der Protonenkerne abhängen. Es gibt Parawasserstoff mit antiparalleler Ausrichtung ($\uparrow\downarrow$) der Kernspins und Orthowasserstoff mit paralleler Ausrichtung ($\uparrow\uparrow$) der Kernspins.

Bei 25 °C beträgt die Gleichgewichtskonstante der zwei Zustände $K_1 = \frac{p(\text{H}_{2\text{ortho}})}{p(\text{H}_{2\text{para}})} = 3.00$.

- 8.3** **Bestimme** ΔS° in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ für die Umwandlung zwischen den beiden Zuständen bei $T_0 = 298.15 \text{ K}$. 3.0 pt

$\Delta S^\circ =$ _____ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Am Siedepunkt von Wasserstoff verschiebt sich das Gleichgewicht nach $K_2 = 0.002$. Dieser Wert kann

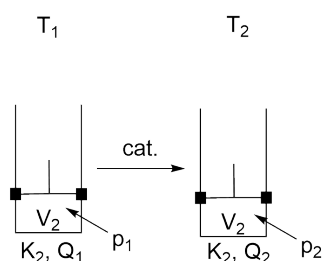


für kleine Werte von $T < 50 \text{ K}$ als konstant angesehen werden. Die Umwandlung zwischen den beiden Zuständen ist kinetisch sehr langsam und dauert einige Tage.

8.4 Berechne die Enthalpieänderung ΔH des flüssigen Wasserstoffs beim Übergang von K_1 zu K_2 in J. 4.0 pt

$$\Delta H = \text{_____ J}$$

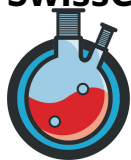
Aufgrund der raschen Abkühlung und der langsamen Zustandsänderung ist der Inhalt des Kolbens immer noch derselbe wie bei $T_0 = 298.15 \text{ K}$ (Q_1). Du hast die Zugabe eines extrem starken Katalysators geplant, der das Gemisch sofort wieder in sein Gleichgewicht ($Q_2 = K_2$) bringen kann. Vor der Zugabe des Katalysators wurde der Kolben sicher arretiert (wie durch die schwarzen Quadrate im Schema angedeutet), so dass das Volumen jederzeit konstant bei V_2 bleibt.



Wir müssen nun prüfen, wie hoch der maximale Druck im Inneren des Kolbens sein wird und ob der Kolben bersten könnte ($p > 10 \text{ MPa}$). Durch den Druckaufbau im Inneren des Kolbens werden der Siedepunkt und ΔH_{vap} ansteigen. Da wir uns jedoch nur für den höchstmöglichen Druck interessieren, können die gleichen Werte für Siedepunkt und ΔH_{vap} verwendet werden. Aus demselben Grund kann auch C_p anstelle von C_V verwendet werden. Der Kolben ist vollständig isoliert, d. h. die gesamte Energie bleibt im Kolben.



- 8.5 **Begründe**, warum die Annahmen, dass der Siedepunkt und ΔH_{vap} konstant bleiben, für die Berechnung des maximal möglichen Drucks im Kolben gültig sind. 3.0 pt



8.6 **Berechne** die Temperatur T_2 in K und den maximalen Druck p_2 in MPa im Inneren des Kolbens nach Zugabe des Katalysators. Du kannst die oben genannten Annahmen machen und davon ausgehen, dass der Katalysator kein Volumen hat. 5.0 pt

Hinweis: Wenn du V_2 in 8.3 nicht bestimmen konntest, kannst du $V_2' = 10 \text{ mL}$ verwenden und wenn du ΔH in 8.7 nicht bestimmen konntest, kannst du $\Delta H' = -450 \text{ J}$ verwenden.

Gib an, ob der Kolben bei diesem Druck zu bersten droht.

$T_2 =$ _____ K, $p_2 =$ _____ MPa

☐ Kolben wird bersten

☐ Kolben wird nicht bersten



Ein Ring

(24.0 pt)

Hinweis: Reagenzien werden über einem Reaktionspfeil angezeigt und, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben, wird nur 1 Äquivalent zugegeben. Lösungsmittel werden unter dem Reaktionspfeil angezeigt und sind in einem großen Überschuss vorhanden (>10 Äq.). In Textform lautet der allgemeine Ausdruck "Reagenzien in Lösungsmittel".

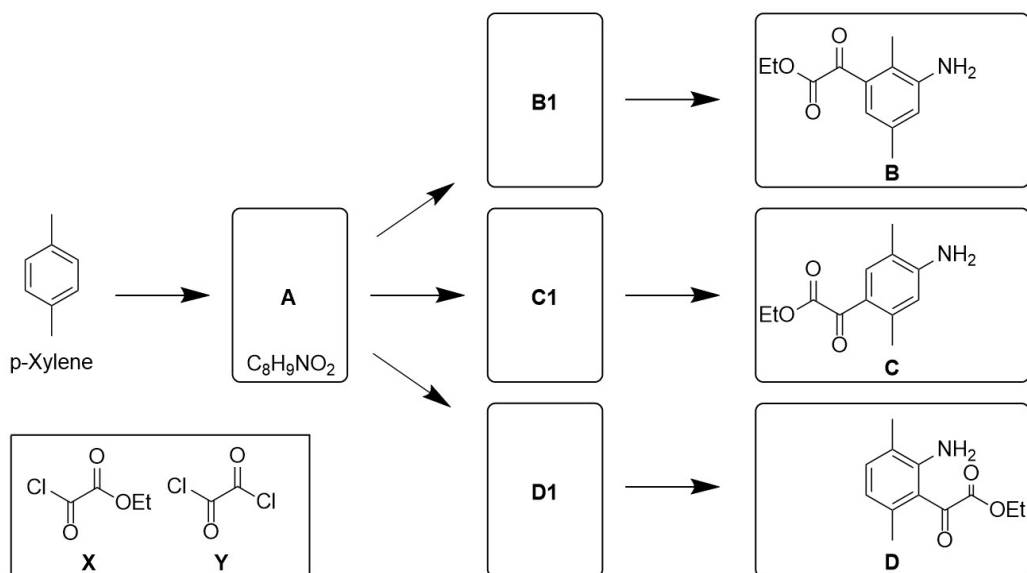
Benzol, Toluol und Xylole - oft mit BTX abgekürzt - sind eine Gruppe von aromatischen Verbindungen von grosser Bedeutung. Sie gehörten zu den ersten Verbindungen, die in reiner Form aus Erdöldestillaten isoliert werden konnten, und heutzutage in einem Massstab von 40 Millionen Tonnen jährlich produziert werden (Stand 2010).

Ein BTX-Gemisch kann durch die katalytische Methylierung von Benzol gewonnen werden. Das rohe Reaktionsgemisch enthält eine C_6 -Verbindung (Benzol), eine C_7 -Verbindung (Toluol) und vier C_8 -Verbindungen. Dabei handelt es sich um *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylol (1,2-, 1,3- bzw. 1,4-Dimethylbenzol) sowie um eine vierte Verbindung, die gelegentlich als "viertes Xylol" bezeichnet wird, da sie dieselbe Summenformel C_8H_{10} hat und einen aromatischen Kern aufweist.

9.1 **Zeichne** die Struktur des "vierten Xylols".

2.0 pt

Xylole zeigen trotz ihrer relativ einfachen Struktur eine grosse chemische Vielfalt und sind in der Industrie und im täglichen Leben über die Verwendung als Lösungsmittel hinaus allgegenwärtig.

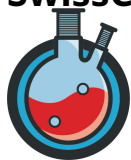


9.2 Wähle für alle nachstehenden Bedingungen aus, ob sie geeignet sind, *p*-Xylol in **A** umzuwandeln oder nicht. 2.0 pt

Bedingungen	geeignet	nicht geeignet
N_2O_5 in CH_2Cl_2	☐	☐
HNO_3 in H_2SO_4	☐	☐
NO_2BF_4 in MeCN	☐	☐
HNO_3 in Ac_2O	☐	☐

9.3 Zeichne alle möglichen Isomere von **A**.

1.0 pt



- 9.4** Wähle eine in der vorherigen Aufgabe **9.3** gezeichnete Struktur aus, **zeichne** sie und **bestimme** die Anzahl der NMR-Signale, die im ^1H -NMR beobachtet werden können. 1.0 pt

Anzahl Signale: _____

- 9.5** Aus dem Ausgangsstoff **A** lassen sich in wenigen Schritten die Produkte **B**, **C** und **D** herstellen. **Ordne** die unten angegebenen Bedingungen den richtigen Produkten zu. 3.0 pt

Hinweis: Unter 1. stehen die Reagenzien für den Schritt, der zu den Zwischenprodukten **B1**, **C1** und **D1** führt, unter 2. diejenigen, die zum Endprodukt führen.

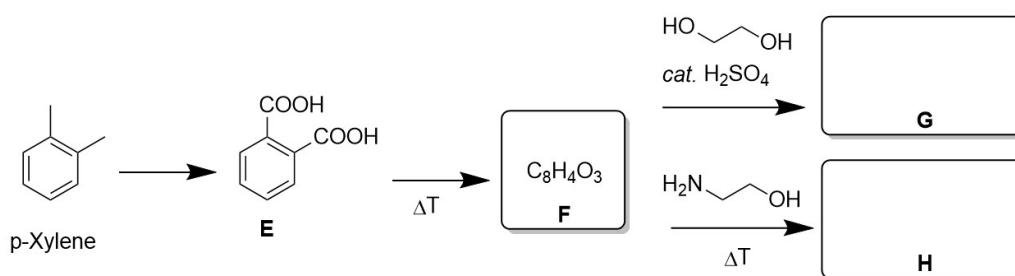
Hinweis: Pd/V/C bezeichnet einen Palladium-Vanadium-Katalysator, der aromatische Nitrogruppen selektiv zu Aminen reduziert und Ketone, Ester, und andere funktionelle Gruppen unverändert lässt.

Bedingungen	Produkte (B/C/D)
1. H_2 , Pd, V/C anschliessend NaH, Y ; 2. AlCl_3 , anschliessend NaOEt in EtOH	
1. X , AlCl_3 ; 2. H_2 , Pd, V/C	
1. H_2 , Pd, V/C, anschliessend NaH, X ; 2. X , AlCl_3 anschliessend NaOEt in EtOH	

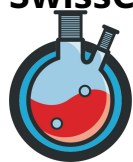


9.6 **Zeichne** die Strukturen der Zwischenprodukte **B1**, **C1** und **D1**.

9.0 pt



9.7 Betrachtet man die pK_s -Werte von **E**, so ist die zweite Deprotonierungsstufe etwa eine pK_a -Einheit höher als bei den 1,3- und 1,4-Disäuren. **Zeichne** eine Struktur, die den Grund für diesen Unterschied veranschaulicht. 1.0 pt

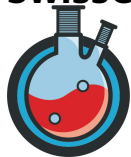


9.8 **Zeichne** die Struktur von **F**.

1.0 pt

9.9 Das Produkt **G** ist eine polymere Verbindung. **Zeichne** die Struktur der sich wiederholenden Einheit. 2.0 pt

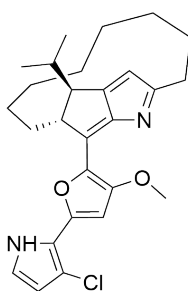
9.10 Wird die Reaktion nicht mit Ethylenglykol, sondern mit Ethanolamin durchgeführt, so erhält man das Produkt **H**, das kein Polymer, sondern ein Molekül mit einer Molekülmasse unter 200 u ist. **Zeichne** die Struktur von **H**. 2.0 pt



Totalsynthese von (+)-Roseophilin

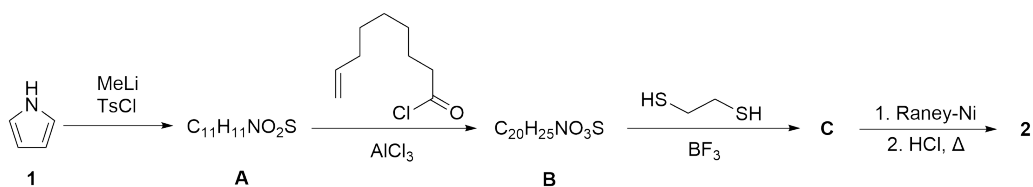
(25.0 pt)

(+)-Roseophilin ist ein von dem Bakterium *Streptomyces griseoviridis* produziertes Antibiotikum, das auf seine Antitumoraktivität hin untersucht wird. Die Untersuchung von Roseophilin und verwandten Verbindungen hat zur Entwicklung von Obatoclax geführt, einem experimentellen Medikament mit potenzieller Wirksamkeit gegen Leukämie und Lungenkrebs.



(+)-Roseophilin

Die in dieser Aufgabe untersuchte Synthese von (+)-Roseophilin basiert auf dem Syntheseweg von P. G. Harran, ausgehend von Pyrrol (**1**), das in **2** umgewandelt wird, wobei unter anderem Raney-Nickel verwendet wird, ein vielseitiges Reagenz, das Sulfide zu Alkanen reduzieren kann.





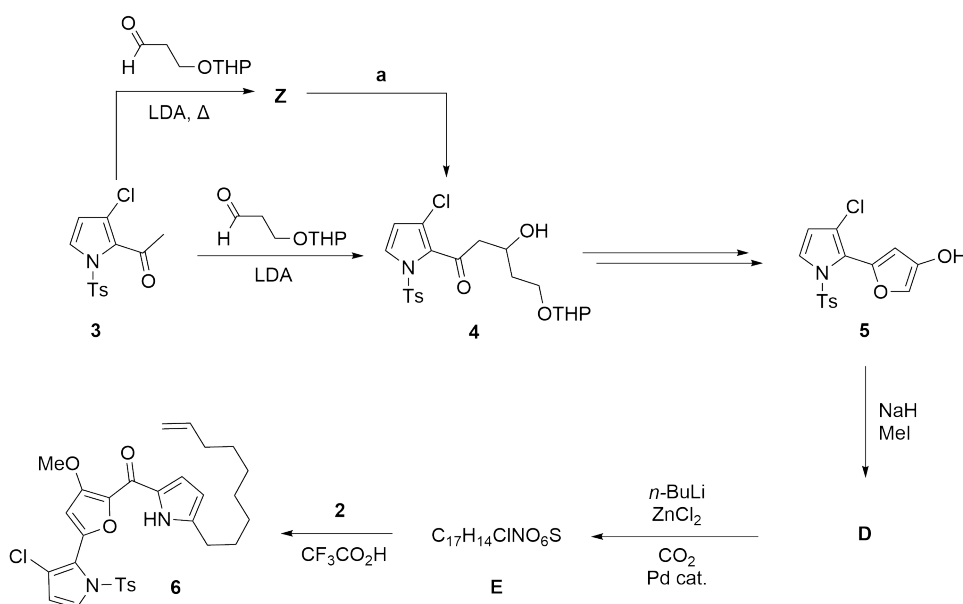
10.1 **Zeichne** die Strukturen von **A**, **B** und **C**. **Hinweis:** **C** enthält zwei Fünfringe.

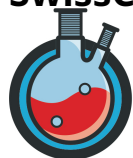
6.0 pt

10.2 **Benenne** die Reaktion, die zwischen **A** und **B** abläuft.

1.0 pt

Bei der Synthese wird das substituierte Pyrrol **3** modifiziert und schließlich mit dem Fragment **2** kombiniert, um **6** zu erhalten - das fast vollständige Grundgerüst von Roseophilin.





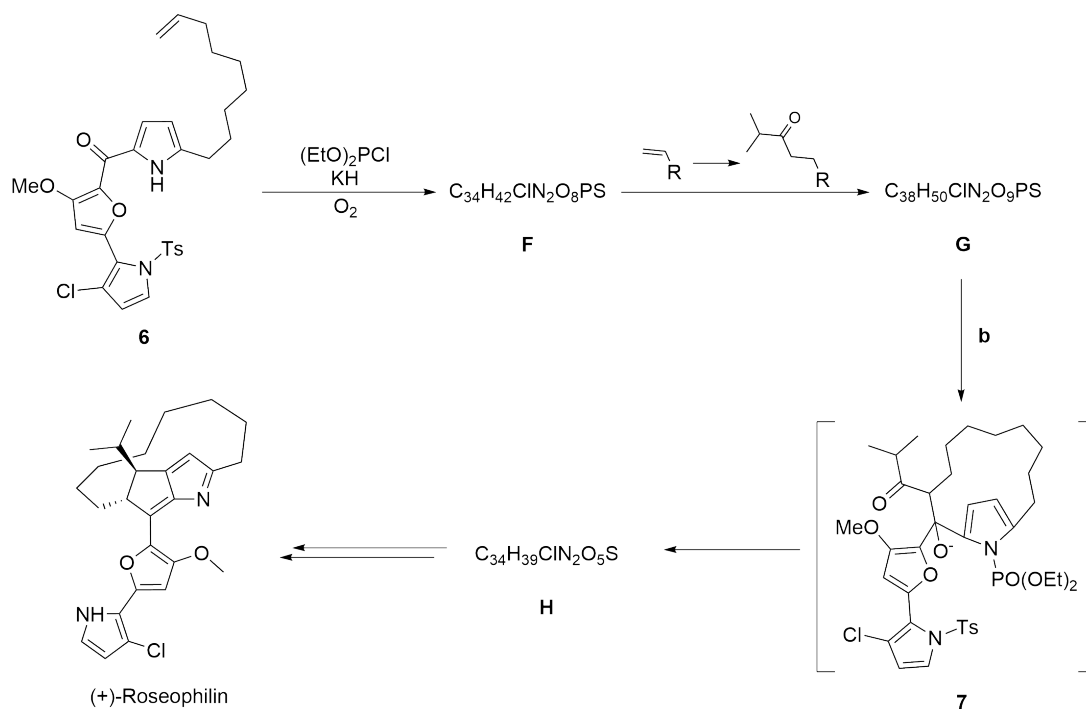
In den Schritten **3** bis **6** werden bewährte Reagenzien untersucht und Organozinkverbindungen verwendet, die den Kohlenstoff in ein starkes Nukleophil verwandeln, ähnlich wie Grignard-Reagenzien.

- 10.3** Erhitzt man die Reaktion von **3** zu **4**, so bildet sich ein anderes Produkt (**Z**). 2.0 pt
Zeichne die Struktur dieses Produkts.

- 10.4** **Schlage** Bedingungen **a vor**, um **Z** in **4** umzuwandeln. Du kannst die THP-Gruppe unter angemessenen Bedingungen von **a** als stabil betrachten. 1.0 pt

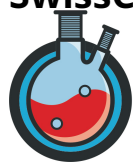
- 10.5** **Zeichne** die Strukturen von **D** und **E**. 4.0 pt

In den letzten Schritten der Totalsynthese wird **6** weiter umgewandelt und durchläuft eine Olefinmetathese von **F** zu **G** (wie über dem Pfeil dargestellt). **G** wird dann mit **b** behandelt, um das Zwischenprodukt **7** zu erhalten, das zu **H** reagiert. In zwei letzten Schritten wird (+)-Roseophilin synthetisiert.



10.6 Zeichne die Strukturen von **F**, **G** und **H**.

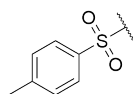
6.0 pt



10.7 Bestimme für die angegebenen Reagenzien, ob sie für die Bedingungen unter **b** geeignet sind oder nicht. 3.0 pt

Reagenz	geeignet	nicht geeignet
NaBH ₄	☐	☐
LDA	☐	☐
MeMgBr	☐	☐
OsO ₄	☐	☐
KO ^t Bu	☐	☐
Ferrocen (Fe(C ₅ H ₅) ₂)	☐	☐

10.8 Erkläre, was die treibende/n Kraft/Kräfte ist/sind bei der Reaktion von Zwischenprodukt **7** zu **H**. 2.0 pt



Ts



THP



LDA