

Finalprüfung SwissChO 2015

Korrekturversion

Total: 120 Punkte

Deutsch
(Englisch)

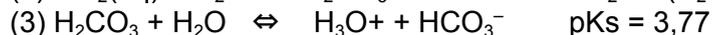
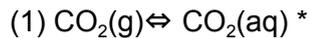
Aufgabe 1 – Gleichgewichte

4 p

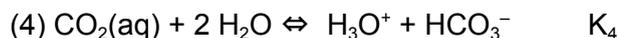
Zu einer wichtigen Aufgabe des menschlichen Blutsystems gehört der Gastransport. Dadurch werden die Zellen mit Sauerstoff versorgt, das dort entstehende Kohlenstoffdioxid wird zur Lunge transportiert, wo der Gasaustausch mit der eingeatmeten Luft stattfindet. Der Gehalt an Kohlenstoffdioxid beeinflusst den pH-Wert des Blutes maßgeblich. In der Literatur findet man für den pH-Wert von Blut im Körper häufig zwei Werte, 7,40 und 7,37.

a) Ordnen Sie diese Werte sauerstoffarmem bzw. sauerstoffreichem Blut zu und begründen Sie Ihre Zuordnung kurz.

Für die Pufferung im Blut seien die folgenden Gleichgewichte verantwortlich:



Da die Einstellung des Gleichgewichts (2) kinetisch gehemmt ist und viel langsamer abläuft als (1) und (3), wird in Zellen durch das Enzym Carboanhydrase gelöstes CO_2 direkt in HCO_3^- umgesetzt:



b) Berechnen Sie K_4 . (Wasser kann vernachlässigt werden)

Im Blut mit dem pH-Wert 7,40 wurde $c(\text{HCO}_3^-) = 24,0 \text{ mmol/L}$ bestimmt.

c) Bestimmen Sie $c(\text{CO}_2(\text{aq}))$ im Gleichgewicht in diesem Blut.

(Falls S

ie b) nicht lösen konnten, nehmen Sie hier und später $K_4 = 8,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.)

d) Berechnen Sie den CO_2 -Partialdruck, der im Mittel in der Lunge herrscht.

(Falls Sie c) nicht lösen konnten, nehmen Sie hier $c(\text{CO}_2(\text{aq})) = 2 \text{ mmol/L}$ im Blut mit $\text{pH} = 7,40$.)

*Es gelte das Henrysche Gesetz mit $K_H = 3,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol/(L atm)}$

Lösung

a) reich an $\text{O}_2 \Rightarrow$ arm an $\text{CO}_2 \Rightarrow$ weniger sauer \Rightarrow höherer pH Wert = 7,40 0,5p
arm an $\text{O}_2 \Rightarrow$ reich an $\text{CO}_2 \Rightarrow$ stärker sauer \Rightarrow niedrigerer pH Wert = 7,37 0,5p

b)

$$(2) + (3) = 4 \Rightarrow K_4 = K_2 \cdot 10^{-\text{p}K_s} = 4,68 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3,77} = 7,95 \cdot 10^{-7} \quad 1\text{p}$$

$$\text{c) } K_4 = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2(\text{aq}))} \Rightarrow c(\text{CO}_2(\text{aq})) = \frac{10^{-7,40} \cdot 24 \cdot 10^{-3}}{7,95 \cdot 10^{-7}} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{CO}_2(\text{aq})) = 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L (mit } K_4 = 8,7 \cdot 10^{-7}: 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L)} \quad 1\text{p}$$

$$\text{d) } K_H = \frac{c(\text{CO}_2(\text{aq}))}{p(\text{CO}_2)} \Rightarrow p(\text{CO}_2) = \frac{1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{3,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol/(L atm)}}$$

$p(\text{CO}_2) = 3,53 \cdot 10^{-2} \text{ atm} = 0,0358 \text{ bar}$ (ca 4% der ausgeatmeten Luft)

1p
10

Aufgabe 2 – Komplexe

p

In den letzten Jahren wurden viele Halogen-Platinate mit verschiedenen Halogen-Liganden synthetisiert.

Ausgehend von dem oktaedrischen Komplex-Ion $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ kann man die Bromliganden schrittweise durch Chlorliganden substituieren. Dabei werden die Komplexe $[\text{PtBr}_5\text{Cl}]^{2-}$, $[\text{PtBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{PtBr}_3\text{Cl}_3]^{2-}$, $[\text{PtBr}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{PtBrCl}_5]^{2-}$ und $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ gebildet.

a) Einige dieser Komplexe können als verschiedene Stereoisomere vorliegen. Zeichnen Sie sie.

b) Welche dieser Komplexe sind chiral?

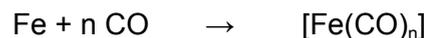
c) Bestimmen Sie die Oxidationszahl von Pt im Ion $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ und geben Sie die Elektronenkonfiguration der 5d-, 6s- und 6p-Orbitale von Pt mit dieser Oxidationszahl an.

Bindungen zwischen einem Metallzentrum und seinen Liganden werden oft als dative kovalente Bindungen bezeichnet, da sie normalerweise zwischen gefüllten Liganden-Orbitalen und leeren Valenzorbitalen des Metallzentrums ausgebildet werden. Diejenigen Komplexe, in denen alle Valenzorbitale des Metallzentrums, nämlich (n-1)d, ns und np, mit zwei Elektronen besetzt sind, sind besonders stabil. In diesem Fall befinden sich N Elektronen in den Valenzorbitalen des Metallatoms und man spricht von der N-Elektronenregel (ähnlich zur Oktettregel, wenn keine d-Elektronen beteiligt sind).

d) Welchen Wert hat N?

e) Erfüllen die oben aufgelisteten Halogen-Platinate diese N-Elektronen Regel?

Metall-Carbonyl Komplexe sind Übergangsmetall-Komplexe mit Kohlenmonoxid-Liganden. Sehr gut bekannte Metallcarbonyl-Komplexe sind z.B. die Eisencarbonyl-Komplexe. Sie können durch Reaktion von fein gepulvertem Eisen und CO hergestellt werden.



f) Bestimmen Sie den Wert für n, mit dem der Komplex die N-Elektronen Regel erfüllt.

g) Zeichnen Sie die Konfiguration dieses Komplexes.

Bestrahlt man diesen Komplex mit UV Licht, so entsteht aus $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$ ein zweikerniger Carbonyl-Komplex $[(\text{CO})_3 \text{Fe}-\mu(\text{CO})_3-\text{Fe}(\text{CO})_3]$ und ein Gas. " $\mu(\text{CO})_3$ " bedeutet, dass es drei verbrückte CO-Moleküle gibt, d.h. die CO Moleküle werden von beiden Metallzentren „geteilt“.

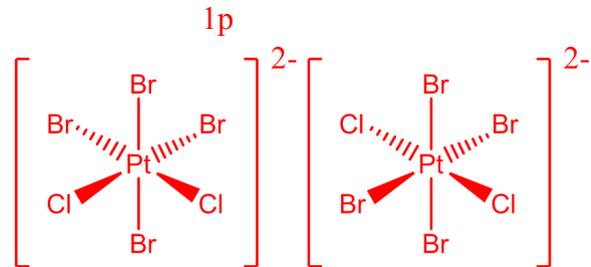
h) Geben die Gleichung für diese Reaktion an.

i) Zeichnen Sie die Strukturformel für $[(\text{CO})_3 \text{Fe}-\mu(\text{CO})_3-\text{Fe}(\text{CO})_3]$.

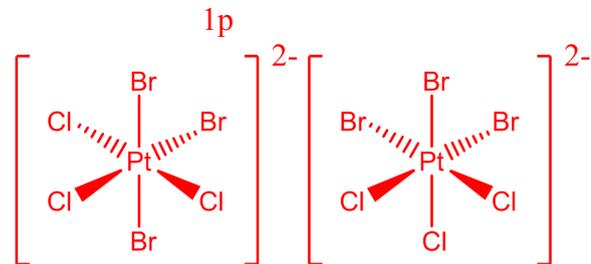
Lösung

a)

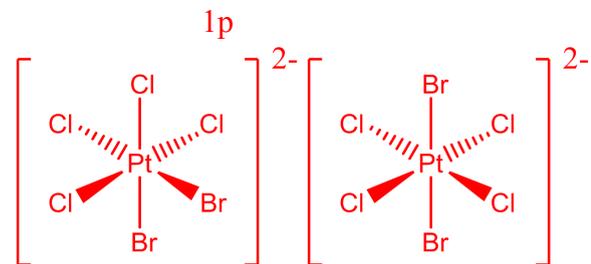
Cis and trans $[\text{PtBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$ $[\text{PtBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$:



Mer and fac $[\text{PtBr}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ $[\text{PtBr}_3\text{Cl}_3]^{2-}$:



Cis and trans $[\text{PtBr}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ $[\text{PtBr}_2\text{Cl}_4]^{2-}$:



(names not needed)

b) None

0,5

p

c)

Oxidation number: $6 \cdot (+1) + 2 \cdot (-1) = +4$

0,5p

Electron configuration: $5d^6 6s^0 6p^0$ $5d^6 6s^0 6p^0$
0,5p

d)

$(5+1+3) \cdot 2 = 18$ electrons

1p

e)

$6 \text{ electrons} + 6 \cdot 2 = 18$ Yes

0,5p

f)

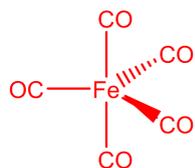
Oxidation number: 0

Number of electrons on Fe: 8

10 more are needed n=5

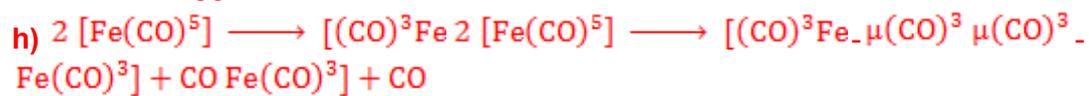
0,5p

g)



give full points if geometry is consistent with n given above

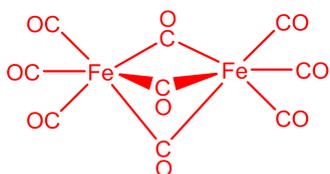
1 p



(Give full points if equation is consistent with value for n)

1p

i)



it is not yet clear whether or not there is a metal-metal bond between the two iron atoms; therefore both solutions, with or without such a bond, are correct

1,5p

Aufgabe 3 – der harmonische Oszillator

9p

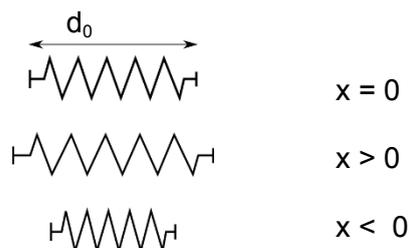
Die klassische Mechanik kann die meisten Phänomene, denen wir im täglichen Leben begegnen, zufrieden stellend erklären. Im Gegensatz dazu muss man für die Beschreibung von Prozessen im mikroskopisch kleinen Massstab berücksichtigen, dass die Energie quantisiert sein kann.

Das einfachste Beispiel, um diesen Unterschied zu illustrieren, ist der eindimensionale harmonische Oszillator, in dem die potenzielle Energie eines Systems quadratisch zunimmt, wenn sich die Geometrie des Systems um den Abstand x vom Gleichgewichtsabstand d_0 verändert.

$$V(x) = kx^2 \quad k > 0$$

k ist eine systemspezifische Konstante.

In der klassischen Mechanik können Federn ziemlich gut durch einen harmonischen Oszillator beschrieben werden (s. untenstehende Figur). Dasselbe gilt auch in der Quantenmechanik für kovalente Bindungen, solange die Abweichungen der Bindungslängen vom Gleichgewichtsabstand klein sind.



Eine klassische Feder kann jegliche Abweichung x besitzen und daher sind alle Energien $E_{\text{pot}} > 0$ erlaubt. Bei einem quantenmechanischen Oszillator hingegen sind nicht alle Energien erlaubt und nur bestimmte Energiezustände sind möglich; man sagt die Energie ist quantisiert.

Die Energiezustände E_n eines quantisierten harmonischen Oszillators mit $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ sind das Ergebnis einer längeren Herleitung. Die resultierende Formel zur Berechnung von E_n lautet:

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

dabei ist h die Plancksche Konstante und ν ist spezifisch für das untersuchte System.

Für kovalente Bindungen beschreiben diese Energiezustände den Schwingungszustand der Bindung und ν hängt zu einem grossen Teil von den an der Bindung beteiligten Elementen ab.

a) Zeichnen Sie eine Skizze für der Funktion $V(x)$ und kennzeichnen Sie darin die Energien E_0, E_1, E_2, E_3 und E_4 mit horizontalen Linien.

b) Ein quantisierter harmonischer Oszillator weist immer eine von 0 verschiedene Energie auf, genannt Nullpunktsenergie, sogar bei $T = 0$ K. Geben Sie den Ausdruck für die Nullpunktsenergie eines solchen harmonischen Oszillators an.

Die Vibrationsschwingung einer kovalenten Bindung kann in guter Näherung durch eine harmonische Potentialmulde beschrieben werden. Der momentane Energiezustand n eines harmonischen Oszillators kann in den Zustand $n+1$ durch ein Photon der richtigen Wellenlänge angeregt werden.

c) Die Vibration von Cl_2 wurde experimentell zu $\nu = 1,678 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Welche Wellenlänge λ (in nm) und welche Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) hat das Photon, das für den Übergang von n nach $n+1$ absorbiert wird?

Bei einer bestimmten Temperatur $T > 0$ K gibt es genügend thermische Energie, so dass sich ein System manchmal in einem angeregten Vibrationszustand mit $n > 0$ befindet. Es kann nützlich sein, den Besetzungszustand eines jeden Energiezustands vorausszusagen, da dies Einblicke in die Reaktivität gewähren kann.

Der Besetzungszustand eines Energielevels (dies entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass das System sich in diesem Zustand befindet) ist durch folgende Formel gegeben:

$$p_m = \frac{e^{-E_m/k_B T}}{Q}$$

mit

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$$

k_B ist die Boltzmann Konstante und die Formel für E_n ist weiter oben angegeben.

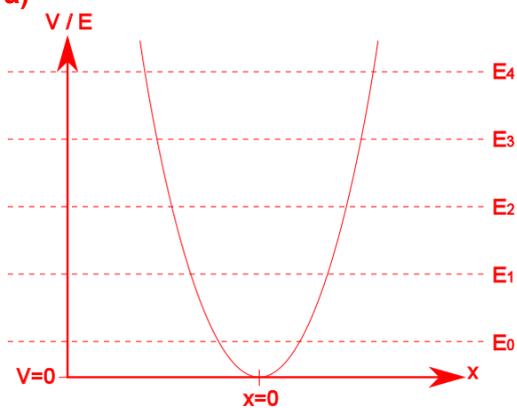
d) Unter Berücksichtigung von $a^{bc} = (a^b)^c$ und $\sum_{n=0}^{\infty} a \cdot b^n = \frac{a}{1-b}$ if $0 < b < 1$,

vereinfachen Sie den Ausdruck für Q so, dass in dem Ausdruck keine Summe mehr enthalten ist.

e) Berechnen Sie mit Hilfe dieser Formel die Wahrscheinlichkeit, mit der Cl_2 sich bei $T = 273 \text{ K}$ nicht im Vibrationsgrundzustand befindet.

Lösung

a)



Criteria for correction:

- Approximately quadratic
- Minimum at $x=0$
- Energies approximately equidistant
- Distance between minimum and E_0 is approximately half of $E_1 - E_0$

2p

b)

$$n = 0 \rightarrow E_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

1p

c)

$$E_{n+1} - E_n = h\nu = \text{energy of a photon}$$

$\rightarrow \nu = \text{frequency of the photon}$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = 1.787 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 559.7 \text{ cm}^{-1}$$

0,5p

1,5p

d)

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\nu(n+\frac{1}{2})}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar\nu}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\nu \cdot n}{k_B T}}$$

$$= e^{-\frac{\hbar\nu}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\hbar\nu}{k_B T}} \right)^n = \frac{e^{-\frac{\hbar\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\nu}{k_B T}}}$$

2p

e)

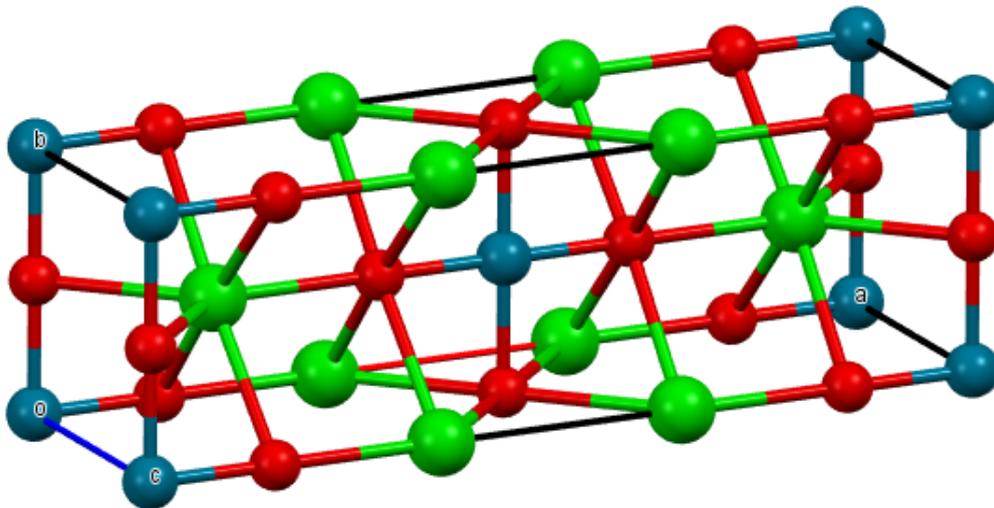
2p

$$1 - p_0 = 1 - \frac{e^{-\frac{\hbar\nu}{2k_B T}}}{Q} = 1 - \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu}{k_B T}} \right) = e^{-\frac{\hbar\nu}{k_B T}} = 0.0523 = 5.23\%$$

Aufgabe 4 – Kristallographie

7p

Die Massenanalyse eines synthetisierten Kristalls hat als Summenformel Ba_2PdO_3 ergeben. Unten abgebildet ist die gemessene Kristallstruktur. Dabei bedeutet 0 der Ursprung des Koordinatensystems und a , b und c die jeweiligen Gitterparameter.



Zusätzlich gegeben sind folgende gemessenen Parameter

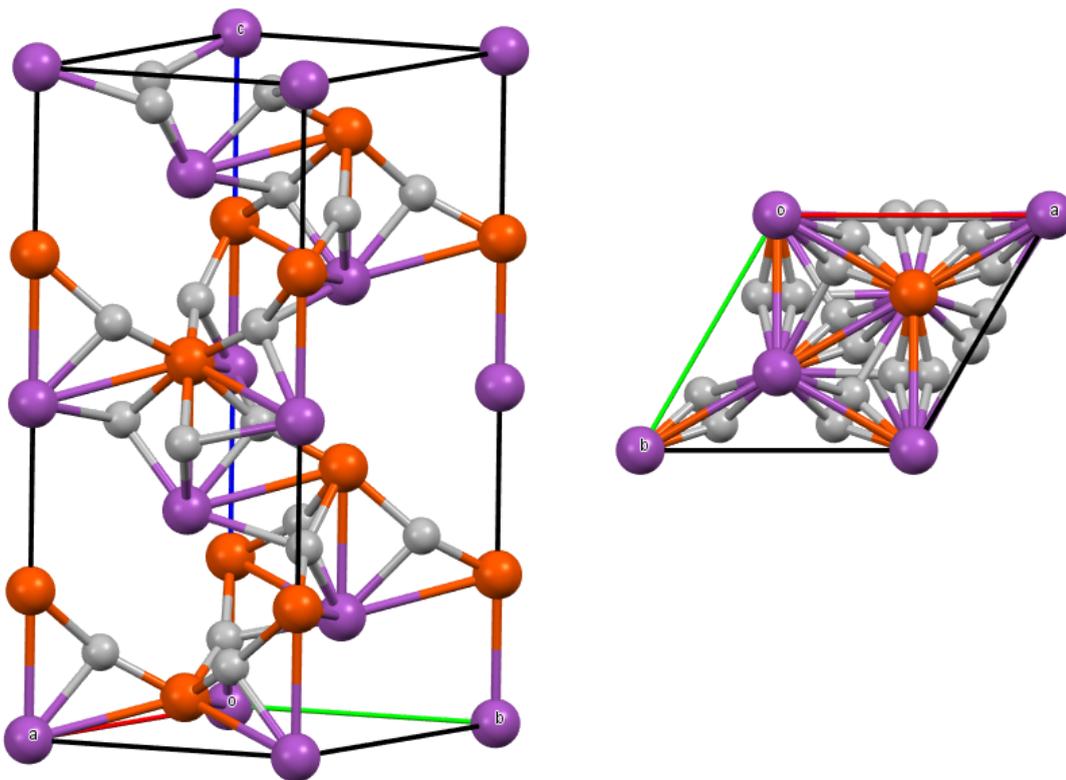
a	13.335 Å
b	4.08 Å
c	3.8362 Å
α	90°
β	90°
γ	90°

- Identifiziere die roten, blauen und grünen Atome mit denjenigen der Summenformel (Ba , Pd und O). Begründe deine Antwort.
- Bestimme das Kristallsystem und die Zentrierung (z.B. flächenzentriert etc.)

c) Berechne die Dichte des Kristalls.

Auf der nächsten Seite ist die Kristallstruktur von BiFeO_3 gegeben. Die Bismutatome sind violett, die Eisenatome orange und die Sauerstoffatome grau gefärbt. Die gemessenen Parameter sind:

a	5.5877 Å
b	5.5877 Å
c	13.867 Å
α	90°
β	90°
γ	120°



d) Bestimme die Dichte von BiFeO_3

Lösung

a)

Man zählt, wie viele Mal die jeweilige Atomsorte in der Einheitszelle vorkommt.

1,5p

$$\text{Rot: } n_{\text{rot}} = 2 \cdot 1 + 2 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{4} = 6$$

$$\text{Blau: } n_{\text{blau}} = 1 \cdot 1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$$

$$\text{Grün: } n_{\text{grün}} = 2 \cdot 1 + 8 \cdot \frac{1}{4} = 4$$

Aufgrund der Verhältnisse können die roten Atome dem Sauerstoff, die blauen Atome dem Palladium und die grünen Atome dem Barium zugeordnet werden.

b) Es ist ein orthorhombisches Kristallsystem. Die Zentrierung ist innen zentriert bzw. raumzentriert.

1p

c)
Die

$$m = 4 \cdot m(\text{Ba}) + 2 \cdot m(\text{Pd}) + 6 \cdot m(\text{O}) = (4 \cdot 137.33 + 2 \cdot 106.42 + 6 \cdot 16.00) \cdot 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ = 1.425 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$$

$$V = a \cdot b \cdot c = 13.335 \cdot 4.08 \cdot 3.8362 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 = 2.09 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

Damit ergibt sich eine Dichte ρ von

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.425 \cdot 10^{-24} \text{ kg}}{2.09 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3} = 6.83 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} = 6.83 \text{ g cm}^{-3}$$

Anzahl vorhandener Atome wurde schon in a) berechnet

1p für V, 1p für ρ

d) Wir betrachten hier nur die Eisenatome, um die Summenformel der Einheitszelle zu bestimmen.

$$n_{\text{Fe}} = 4 \cdot 1 + 4 \cdot \frac{1}{3} + 4 \cdot \frac{1}{6} = 6$$

Damit erhält man Summenformel für die Einheitszelle $\text{Bi}_6\text{Fe}_6\text{O}_{18}$. Damit sind Masse und Volumen der Einheitszelle gegeben durch

$$m = 6 \cdot m(\text{Bi}) + 6 \cdot m(\text{Fe}) + 18 \cdot m(\text{O}) = (6 \cdot 208.98 + 6 \cdot 55.85 + 18 \cdot 16.00) \cdot 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ = 3.117 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$$

$$V = a \cdot (b \cdot \sin(120^\circ)) \cdot c = 5.5877 \cdot 5.5877 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 13.867 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 = 3.750 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

Damit ergibt sich eine Dichte ρ von

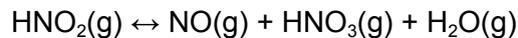
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{3.117 \cdot 10^{-24} \text{ kg}}{3.750 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3} = 8.31 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} = 8.31 \text{ g cm}^{-3}$$

Punkte: 0,5p für Summenformel
1p für V
1p für ρ

Aufgabe 5 - Thermodynamik

12p

Wir betrachten folgende Reaktion



Alle Gase werden als ideal betrachtet. Thermodynamische Daten sind in der Tabelle unten gegeben. Das Zeichen ° bedeutet Standardbedingungen (1 bar, 298.15 K).

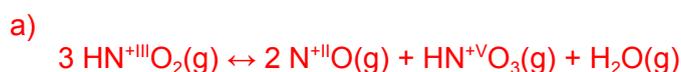
- Gleiche oben stehende Reaktion stöchiometrisch aus und gib die Oxidationszahlen aller Atome an. Welcher Reaktionstyp liegt vor? Zeichne die Geometrien von HNO_2 und HNO_3 nach dem VSEPR-Modell.
- Auf welche Seite verändert sich das Gleichgewicht, wenn
 - der Druck erhöht wird?
 - die Temperatur erhöht wird?
 - mehr HNO_2 dazugegeben wird?
 - H_2O aus dem Gasgemisch entfernt wird?
- Berechne die Gleichgewichtskonstante K° bei Raumtemperatur und 500 K
- Wie gross ist die Standardreaktionsenthalpie für den Zerfall von NO in die Elemente nach $2 \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$? Was bedeutet das für die oben stehende Reaktion?
- Wir haben 6.0g gasförmiges NO bei Raumtemperatur und bei 1 bar Druck. Welches Volumen nimmt das NO ein?

Die Beziehung zwischen der inneren Energie U und der Enthalpie H lautet $H = U + p \cdot V$ und in differentieller Form $dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$. Für die beiden weiteren Teilaufgaben gilt ein konstanter Druck von $p = 1 \text{ bar}$. Ferner gilt: $\Delta Q = n C_p \Delta T$

- Wir erhitzen das Gas aus e) isobar mit einer Leistung von 10 W für 10 s. Wie gross ist die Änderung der inneren Energie ΔU ?

	$\Delta_f H^\circ$ [kJ mol ⁻¹]	S° [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]	C_p [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
HNO_2	-79.5	254.1	
NO	91.3	210.8	29.9
HNO_3	-133.9	266.9	
H_2O	-241.8	188.8	

Lösung



0,5 OxZ
0,5p

Gleichung

H hat immer +I, O immer -II. Es ist eine Disproportionierungsreaktion. HNO_2 ist gewinkelt und HNO_3 trigonal planar.

1,5p

b)

- Zu den Edukten
- $\Delta_r H^\circ = 45.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, endotherm, zu den Produkten
- Zu den Produkten
- Zu den Produkten

je 0,5p

c)

$$\Delta_r H^\ominus = 2 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{NO}) + \Delta_f H^\ominus(\text{HNO}_3) + \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - 3 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{HNO}_2)$$

$$\Delta_r H^\ominus = 45400 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = 2 \cdot S^\ominus(\text{NO}) + S^\ominus(\text{HNO}_3) + S^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - 3 \cdot S^\ominus(\text{HNO}_2)$$

$$\Delta_r S^\ominus = 115 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$K^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ominus - T \cdot \Delta_r S^\ominus}{R \cdot T}\right)$$

$$K^\ddagger(298.15 \text{ K}) = 1.13 \cdot 10^{-2}$$

$$K^\ddagger(500 \text{ K}) = 18.4$$

ΔH 1p

ΔS 1p

$K^\#$ 1p

d)

$$\Delta_r H^\circ = -2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}) = -182.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

0,5p

Die Reaktionsenthalpie ist sehr stark exotherm. Da gleich viele Gasteilchen auf beiden Seiten der Gleichung sind, können wir annehmen, dass die Entropieänderung klein ist, entsprechend ist die Reaktion stark exergon. Dies bedeutet dass HNO_2 nicht stabil ist, da NO auf der rechten Seite der ersten Reaktionsgleichung immer weiter abgebaut wird und das Gleichgewicht deshalb nach rechts verschoben wird.

0,5p

e)

1 p

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \Leftrightarrow V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p}$$

$$V = \frac{6 \text{ g} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{30 \text{ g mol}^{-1} \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0.050 \text{ m}^{-3} = 50 \text{ l}$$

f)

1p für C_p , 1p für ΔU , 0,5 p für 72J

f) Ausgetauschte Wärme ΔQ entspricht der ausgetauschten Enthalpie

$$\Delta Q = P \cdot t = 100 \text{ J}$$

Es gilt: $dp = 0$. Integration von $dH = dU + p \cdot dV$ ergibt

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$\Leftrightarrow \Delta Q = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$\Leftrightarrow \Delta Q = \Delta U + n \cdot R \cdot \Delta T \Leftrightarrow \Delta U = \Delta Q - n \cdot R \cdot \Delta T$$

Aufgabe 6 - Elektrochemie

7p

6.1

Eine Lösung **A** mit pH = 4 enthalte Mn^{2+} - Ionen ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) und MnO_4^- - Ionen ($c = 0,004 \text{ mol/L}$).

Taucht man eine Platinelektrode hinein, entsteht die Halbzelle A.

Die alkalische Lösung **B** enthalte Kaliumchromat ($c = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) über einem Bodensatz von Ag_2CrO_4 . Taucht man eine Silberelektrode ein, entsteht Halbzelle B.

Die Halbzellen werden mit einer Salzbrücke verbunden und die Zellspannung bei 25°C gemessen: $0,573 \text{ V}$.

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,491 \text{ V}$$

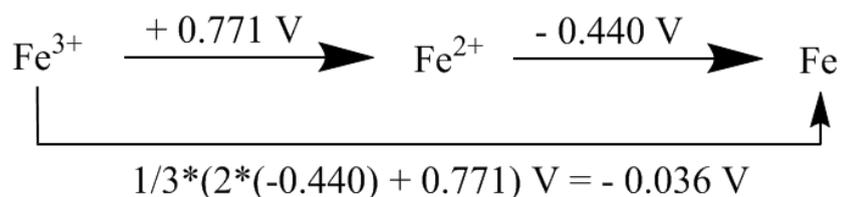
$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$$

- Wie gross ist das Potenzial der Halbzelle B?
- Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberchromat.

6.2

Bei Elementen, die in mehreren Oxidationszahlen vorkommen, ist es manchmal nicht einfach, das Potential eines bestimmten Redox-Paares zu messen. In diesem Fall kann man mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpie ΔG° aus zwei E° Werten den gesuchten dritten E° Wert berechnen, da nicht die Normalpotenziale additiv sind, sondern nur die freien Reaktionsenthalpien.

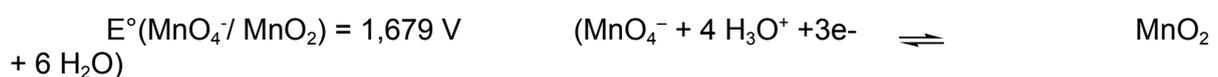
Grafisch kann man dies anschaulich in einem so genannten Latimer-Diagramm darstellen, hier am Bsp. von Fe^{3+} , Fe^{2+} und Fe .



Mangan

in vielen unterschiedlichen Oxidationszahlen vor. Man findet in Tabellen

kommt



$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0,564 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,491 \text{ V}$$

c) Bestimmen Sie $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ und $E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)$ mit Hilfe eines Latimer-Diagramms.

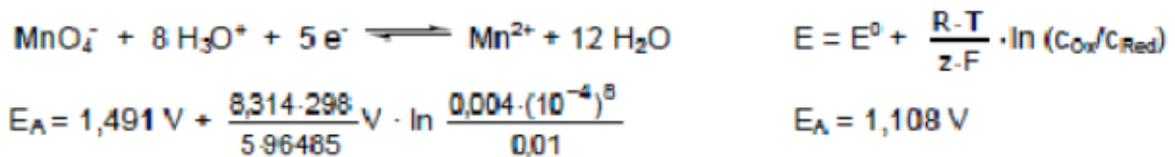
Lösung

6.1

a) Es gilt $\Delta E = E_{\text{acceptor}} - E_{\text{donator}}$ bzw. mit den obigen Angaben: $0,573 = E_A - E_B$

E_A lässt sich mit der Nernstschen Gleichung für eine Halbzelle berechnen. 1p

Potential der Halbzelle A:



$$E_B = E_A - \Delta E = 1,108 - 0,573 = 0,535 \text{ V} \quad 1\text{p}$$

Damit lässt sich die Konz. an Ag^+ in der Halbzelle B berechnen:

$$0,535 = 0,800 + 0,059/1 \log (c(\text{Ag}^+)/1)$$

$$c(\text{Ag}^+) = 0,322 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad 1\text{p}$$

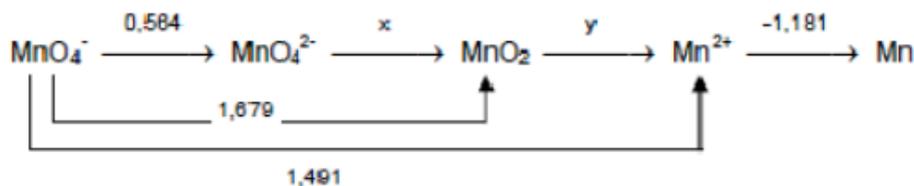
b)

Das Löslichkeitsprodukt für Silberchromat lautet $K_L = c(\text{Ag}^+)^2 c(\text{CrO}_4^{2-})$ 1p

$$K_L = (0,322 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 0,829 \cdot 10^{-11}$$

6.2

Diagramm 1p



$$1 \cdot 0,564 + 2 \cdot x = 3 \cdot 1,679 \quad x = 2,2365 \quad E^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 2,2365 \text{ V}$$

$$3 \cdot 1,679 + 2 \cdot y = 5 \cdot 1,491 \quad y = 1,209 \quad E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,209 \text{ V}$$

(zum gleichen Ergebnis führt $0,564 + 2 \cdot 2,2365 + 2 \cdot y = 5 \cdot 1,491$)

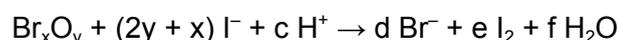
Aufgabe 7 - Bromoxide**11p**

Bei der Ozonisierung einer Lösung von Brom in Trichlorfluormethan bei -78 °C entsteht ein gelb-orange gefärbtes Bromoxid **A**. Wird diese Verbindung von -78 °C auf -5 °C erwärmt, entstehen unter Freisetzung von Sauerstoff zwei andere Bromoxide, ein goldgelbes Oxid **B** und tief braunes Oxid **C**.

Die allgemeine Formel für ein Bromoxid lautet Br_xO_y .

a) Geben Sie die Oxidationszahl von Brom in Br_xO_y in Abhängigkeit von x und y an.

Die Reaktion dieser Oxide mit Iodidionen in saurer Lösung wurde für die Analyse dieser Oxide benutzt:



b) Bestimmen Sie die stöchiometrischen Faktoren c bis f ebenfalls in Abhängigkeit von x und y.

Das entstandene Iod wurde mit Thiosulfatlösung ($c = 0,065\text{ mol/L}$) bestimmt, das entstandene Bromid durch Titration mit Silbernitratlösung ($c = 0,020\text{ mol/L}$). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

	V Thiosulfat $c = 0,065\text{ M}$	V Silbernitrat $c = 0,020\text{ M}$
Oxid A	10,3	6,7
Oxid B	17,7	14,4
Oxid C	8,74	14,2

c) Geben Sie die Gleichungen der bei den beiden Titrations ablaufenden Reaktionen an.

d) - Berechnen Sie die Anzahl Mol der bei den drei Reaktionen entstandenen Bromid- bzw. verbrauchten Iodid-Ionen.

- Berechnen Sie damit x und y.

- Bestimmen Sie dann die Formeln der Oxide **A**, **B** und **C**.

e) Geben Sie die Gleichungen der Reaktionen von **A**, **B** und **C** mit Iodidionen an. Es dürfen auch nicht-ganzzahlige Koeffizienten auftreten.

f) Zeichnen Sie für die Bromoxide A, B und C eine Lewis-Strukturformel. Im Falle von möglichen mesomeren Grenzstrukturen ist eine Struktur ausreichend. (Tipp: Substituieren Sie ggf. die Wasserstoffatome der entsprechenden Brom-Sauerstoffsäuren.)

Lösung

a) Oxidationszahl von Br: $2y/x$ 0,5p

b) $\text{Br}_x\text{O}_y + (2y + x) \text{I}^- + 2y \text{H}^+ \rightarrow x \text{Br}^- + \frac{1}{2}(2y+x) \text{I}_2 + y \text{H}_2\text{O}$ 4 x 0,5p

c) $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 0,5p
 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgBr}(\text{s})$ 0,5p

d) $\text{mol I}^- = V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$
 $\text{mol Br}^- = V(\text{AgNO}_3) \cdot c(\text{AgNO}_3)$

es gilt: $2y + x = \text{mol I}^-$ und $x = \text{mol Br}^-$
 y lässt sich berechnen mit: $2y + \text{mol Br}^- = \text{mol I}^-$

je y 1p

Oxid	mmol I^-	mmol Br^-	y	$y : x$	Formel
A	0,67	0,134	0,268	2	BrO_2
B	1,1505	0,288	0,431	1,5	Br_2O_3
C	0,568	0,284	0,142	0,5	Br_2O

je Formel 0,5p

e)

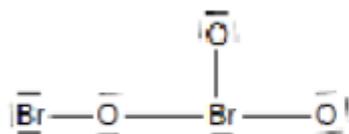
Oxid A: $\text{BrO}_2 + 5 \text{I}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^- + 2,5 \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (oder alles x2)

Oxid B: $\text{Br}_2\text{O}_3 + 8 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Br}^- + 4 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

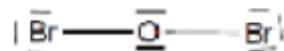
Oxid C: $\text{Br}_2\text{O} + 4 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Br}^- + 2 \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

je Gleichung 0,5p

f)



entspricht einem Brombromat



entspricht einem Bromhypobromit

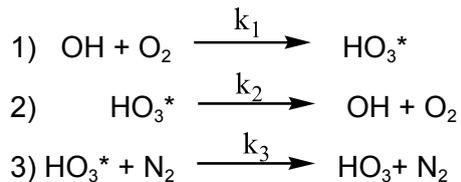
je Struktur 0,5p

Aufgabe 8 – Kinetik

9p

Das OH Radikal spielt eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie. Es ist sehr instabil und deshalb auch sehr kurzlebig. Da es mit vielen Luftschadstoffen reagiert und dabei oft als die erste Stufe zu deren Entfernung agiert, wird es auch als „Reinigungsmittel der Troposphäre“ bezeichnet. Es spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Entfernung einiger Treibhaus-Gase wie Methan und Ozon.

Es kann ebenso mit O_2 reagieren, wobei das HO_3 Radikal entsteht. Die Reaktion zwischen O_2 und OH wurde näher untersucht und der folgende Mechanismus für die Bildung von HO_3 vorgeschlagen:



HO_3^* stellt dabei einen angeregten Zustand von HO_3 dar. Für die folgenden Berechnungen betrachten Sie HO_3^* und HO_3 als zwei verschiedene chemische Verbindungen.

a) Geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz für jede Elementarreaktion an.

Im Prinzip genügt das Geschwindigkeitsgesetz der dritten Gleichung um die Bildungsgeschwindigkeit von HO_3 anzugeben. $[HO_3^*]$ ist jedoch schwierig zu bestimmen, weshalb man die Bildungsgeschwindigkeit von HO_3 als Funktion von $[OH]$, $[O_2]$ und $[N_2]$ angibt.

Dazu kann man die steady-state Näherung verwenden. Diese besteht darin, dass man die Konzentration der Zwischenverbindung, in unserem Fall von HO_3^* , als konstant annimmt,

$$\text{also } \frac{d[HO_3^*]}{dt} = 0, \quad \frac{d[HO_3]}{dt} = 0.$$

b) Drücken Sie, ausgehend von den Geschwindigkeitsgesetzen aus Aufgabe a), $\frac{d[HO_3^*]}{dt}$ als Funktion von OH , O_2 , N_2 und HO_3^* aus.

c) Setzen Sie dann diesen Ausdruck in die steady-state Näherung $\frac{d[HO_3^*]}{dt} = 0$ ein und geben Sie die Konzentration von HO_3^* als Funktion von $[OH]$, $[O_2]$ und $[N_2]$ an.

d) Jetzt können Sie diesen Ausdruck in das Geschwindigkeitsgesetz für die dritte Gleichung einsetzen und so die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit von HO_3 angeben.

e) Wenn man annimmt, dass k_2 verschwindend klein ist, vereinfacht sich der Ausdruck in d). Wie lautet der vereinfachte Ausdruck?

Lösung

a)

$$v_1 = k_1[OH][O_2]$$

3p

$$v_2 = k_2[HO_3^*]$$

$$v_3 = k_3[HO_3^*][N_2]$$

b)

$$\frac{d[HO_3^*]}{dt} = +v_1 - v_2 - v_3 = k_1[OH][O_2] - k_2[HO_3^*] - k_3[HO_3^*][N_2]$$

1p

c)

$$k_1[OH][O_2] = [HO_3^*](k_2 + k_3[N_2])$$

2p

$$[HO_3^*] = \frac{k_1[OH][O_2]}{k_2 + k_3[N_2]}$$

d)

$$v_3 = k_3[HO_3^*][N_2] = k_3 \frac{k_1[OH][O_2][N_2]}{k_2 + k_3[N_2]}$$

2p

e) $v_3 = k_1 [OH] [O_2]$

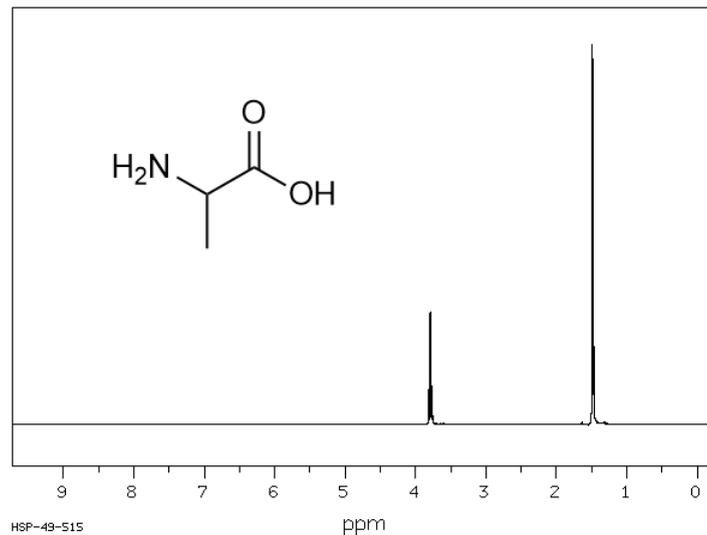
1p

Aufgabe 9 - NMR

11p

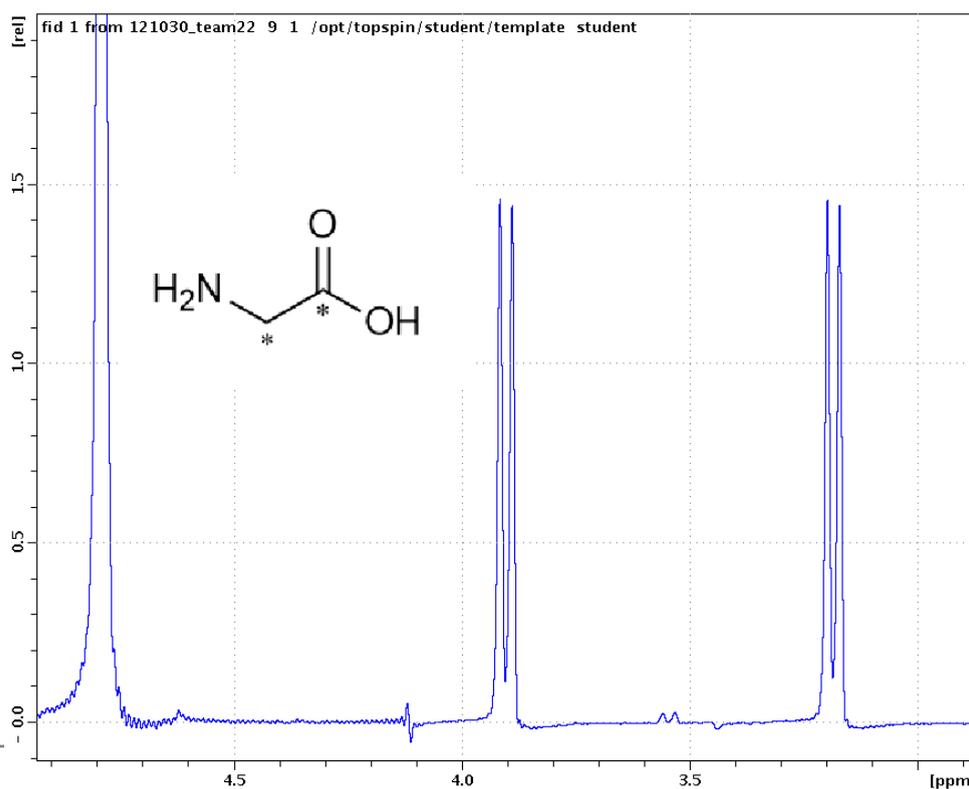
Unten gegeben ist das ^1H -NMR Spektrum der Aminosäure Alanin in D_2O mit unterdrücktem Lösungsmittelpeak. Das Integralverhältnis beträgt 1:3.

a) Von welchen ^1H -Atomen in Alanin kommen die sichtbaren Signale (mit Begründung)?



b) In dieser Abbildung ist das Aufspaltungsmuster nicht deutlich sichtbar. Wie würden die Aufspaltungsmuster aussehen, wenn man den Bereich zwischen $\delta = 1$ ppm und $\delta = 4$ ppm vergrößern würde?

c) Wenn man nur die Strukturformel anschauen würde, welche Anzahl an Signalen würde man erwarten? Wie kommt das oben gezeigte Spektrum zustande?

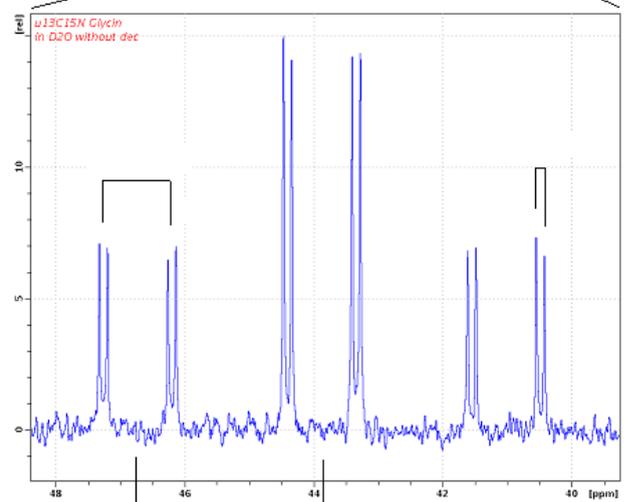
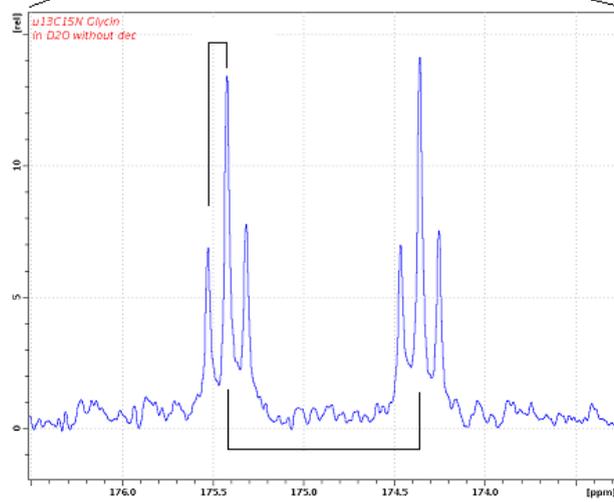
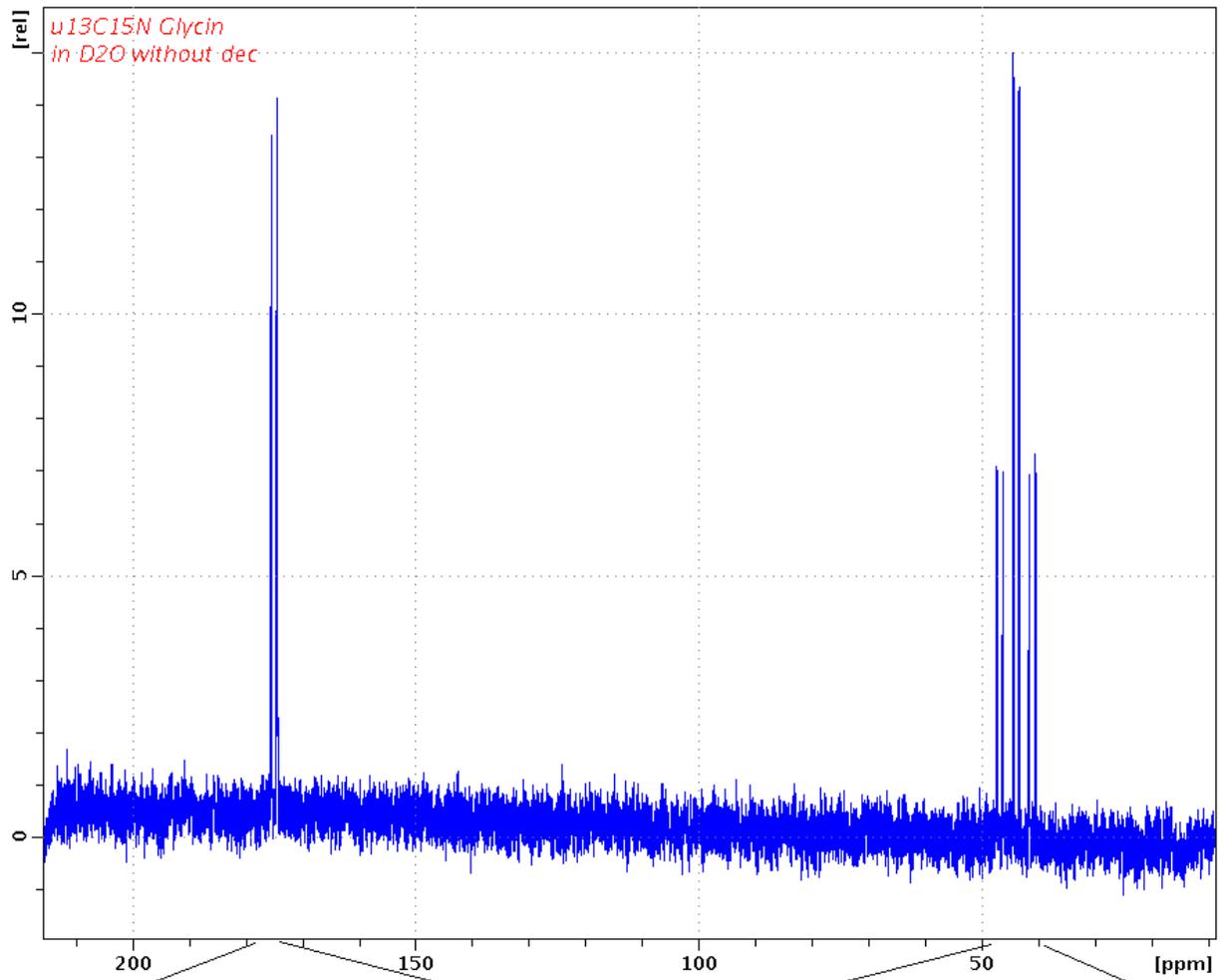


Oben gegeben ist das ^1H -NMR Spektrum von doppelt ^{13}C markiertem Glycin (gekennzeichnet mit einem Stern), gemessen in einer 200 MHz NMR-Maschine. Das Signal bei 4.8 ppm stammt vom Lösungsmittel D_2O .

- d) Wie kommt das Aufspaltungsmuster im Bereich zwischen 3.0 und 4.9 ppm zustande?
- e) Bestimme die Kopplungskonstanten und gib an, zwischen welchen Atomen die Kopplungen sind (mit Begründung).

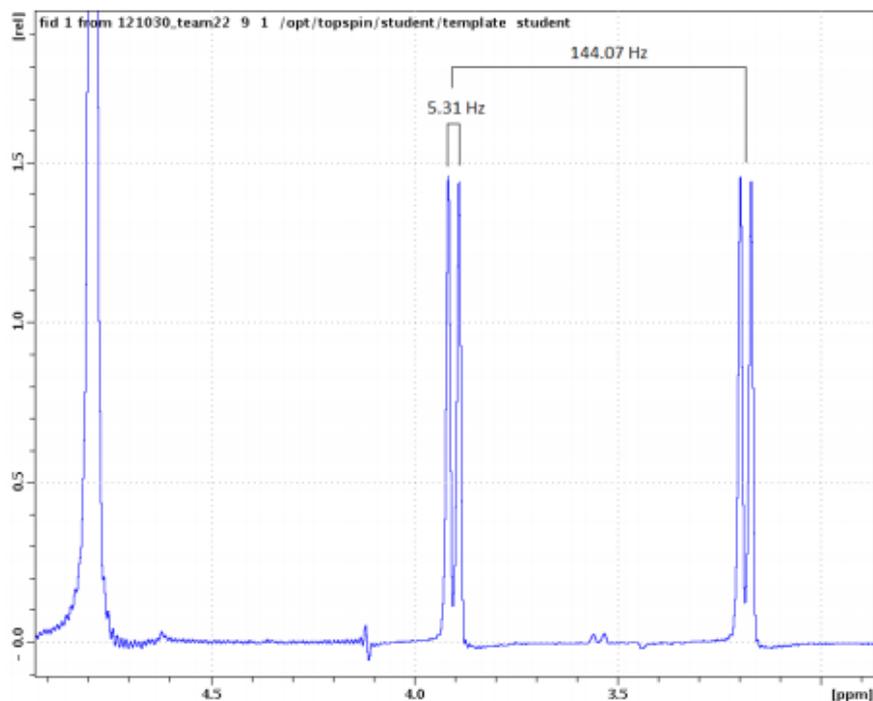
Auf der **nächsten** Seite ist das ^{13}C -NMR Spektrum ohne Breitbandentkopplung des markierten Glycins gegeben. Zusätzlich ist noch das Stickstoffatom durch ^{15}N ($I = \frac{1}{2}$) markiert.

- f) Von welchen C-Atomen kommen die beiden Signale jeweils (mit Begründung)?
- g) Bestimme die Kopplungskonstanten der in den unteren Bildern angegebenen Kopplungen. Finde heraus zwischen welchen Atomen diese Kopplungen sind. Verwende dazu auch die Ergebnisse aus e).
Beachte dass ein Magnet, der in ^1H -Atomen eine Frequenz von 200 MHz induziert bei ^{13}C -Atomen eine Frequenz von $200 \text{ MHz} \cdot \gamma_{\text{C}}/\gamma_{\text{H}} = 50 \text{ MHz}$ induziert. (γ : gyromagnetisches Verhältnis).



Lösung

- Das Signal bei 3.8 ppm gehört zum C_{α} , das Signal bei 1.5 ppm zur CH_3 Gruppe. Die Integrale 1:3 passen und die Verschiebung von 3.8 ppm passt zu einem CH neben einem Heteroatom.
- Man sähe für das Signal bei 3.8 ppm ein Quartet aufgrund der benachbarten CH_3 Gruppe und für das Signal bei 1.5 ppm ein Dublet aufgrund der benachbarten CH Gruppe.
- Nur aufgrund der Strukturformel würde man 4 Signale erwarten. Einerseits liegen Aminosäuren als Zwitterionen vor, deshalb sollte man das H der Säuregruppe nicht sehen. Andererseits werden in D_2O austauschbaren H-Atome durch Deuteriumatome ersetzt, weshalb man auch die H der Aminogruppe nicht sieht.
- Es ist ein Dublet von einem Dublet. Die erste grosse Aufspaltung kommt vom C_{α} , die zweite kleine Aufspaltung kommt vom C_{Carbonyl} . Diese Ordnung kommt aufgrund des Abstandes von einer bzw. zwei Bindungen zustande.
- Die Kopplungskonstanten werden bestimmt durch $\Delta[\delta] \cdot 200 \text{ MHz}$ und man bekommt.



- Aufgrund der typischen chemischen Verschiebungen kann man 175 ppm $\rightarrow C_{\text{Carbonyl}}$ und 44 ppm $\rightarrow C_{\alpha}$ zuweisen.

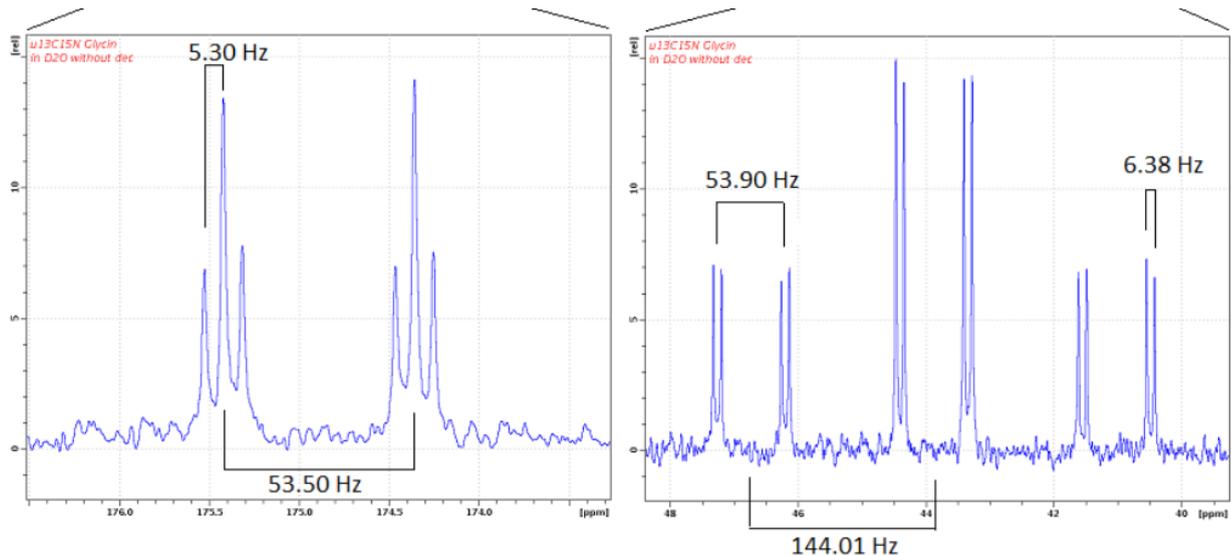
Punkte a) - f):

- 1p für Zuordnung, 0,5p für Begründung
- 1p
- 1p
- 1p
- 0,5p für Berechnung und 1p für Begründung
- 1p Zuordnung und 0,5p Begründung

g) Man kann wieder mit $\Delta[\delta] \cdot 200 \text{ MHz}$ die Kopplungskonstanten bestimmen. Die beiden Kopplungen mit Kopplungskonstanten 53.50 Hz und 53.90 Hz gehören zur gleichen Kopplung, der Unterschied kommt durch die nicht genügend genaue verwendete Auswertungsmethode.

C_{Carbonyl} bei 175 ppm : Man sieht das Triplet des CH_2 mit einer Kopplungskonstanten von 5.3 Hz , diese Kopplung wurde schon im $^1\text{H-NMR}$ gefunden. Deshalb muss die zweite sichtbare Kopplung (das Dublet) durch die $C_{\alpha}\text{-}C_{\text{Carbonyl}}$ Bindung zustande kommen.

C_{α} bei 44 ppm : Man sieht das Triplet des CH_2 mit einer Kopplungskonstanten von 144 Hz und das Dublet der $C_{\alpha}\text{-}C_{\text{Carbonyl}}$ Bindung mit einer Kopplungskonstanten von 53.9 Hz . Deshalb muss die dritte sichtbare Kopplung (das kleine Dublet) durch die $C_{\alpha}\text{-}N$ Bindung zustande kommen.



Bei der Bestimmung der Kopplungskonstanten kann man eine Toleranz von 10% für die gesamte Punktzahl verwenden.

C=O bei 175 ppm : Triplet Kopplung $5,3 \text{ Hz}$ 1p und Dubletkonstante $53,50 \text{ Hz}$	0,5p	
$\alpha\text{-C-Atom}$: Triplet $144,01 \text{ Hz}$	1p	total max. 3,5p
Dublet $\text{C}\alpha\text{-CO}$ Kopplung $53,9 \text{ Hz}$	0,5p	
Dublet $\text{C}\alpha\text{-N}$ Kopplung $6,38 \text{ Hz}$	0,5p	

Aufgabe 10 - Strukturbestimmung

3p

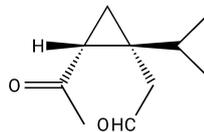
Thujen, welches in vielen Pflanzenölen, z.B. im abendländischen Lebensbaum, vorkommt, hat die Summenformel $C_{10}H_{16}$ und ist ein Monoterpen.

Was sagen Ihnen die folgenden Informationen über die Struktur von Thujen?

· Thujen reagiert sofort mit einem Äquivalent von $KMnO_4$ in wässriger Lösung, wobei die violette Farbe verschwindet und sich ein brauner Niederschlag bildet. Weiteres $KMnO_4$ wird nicht entfärbt.

· Die Hydroborierung-Oxidation von Thujen ergibt die Verbindung $C_{10}H_{18}O$, genannt Thujylalkohol. Dieser zeigt im 1H NMR Spektrum unter anderem ein einzelnes H-Atom bei $\delta = 3,40$ ppm.

· Die Ozonolyse von Thujen ergibt



a) Zeichnen Sie Struktur von Thujen und markieren Sie die chiralen Atome.

b) Zeichnen Sie die Struktur von Thujylalkohol.

Lösung

a)

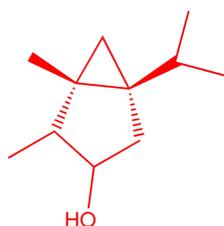
2p

- Die Summenformel ergibt drei DB-Äquivalente, die Reaktion mit Permanganat 1 DB
→ Molekül enthält 2 Ringe und eine DB
- die Hydroborierung ergibt einen sekundären Alkohol (NMR)



Thujen

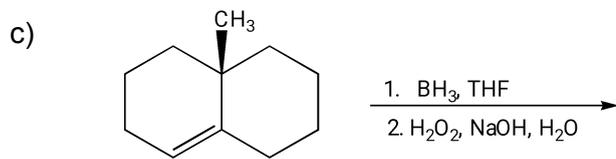
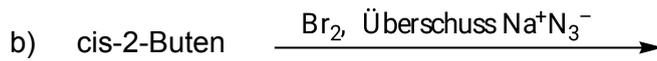
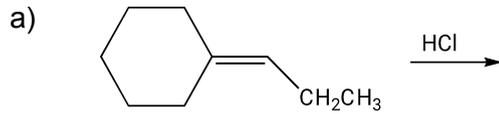
b)



Aufgabe 11 - Einige organische Reaktionen

15p

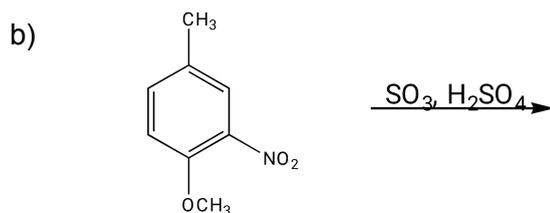
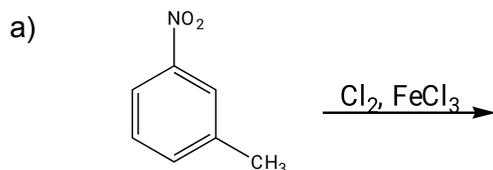
11.1 Geben Sie die Produkte an, die Sie für die folgenden Reaktionen erwarten und berücksichtigen Sie dabei die Stereochemie.



11.2 Welche Produkte (Strukturformeln) sind bei der Reaktion von 2-Methyl-1-penten mit den folgenden Reagenzien jeweils zu erwarten:

- a) D₂, Pd/C
- b) HBr + Peroxid
- c) OsO₄, dann H₂S
- d) Iodchlorid (I-Cl)
- e) meta-Chlorperbenzoesäure (m-CPBA)

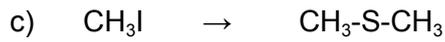
11.3 Welche Hauptprodukte (Strukturformeln) erwarten Sie bei den folgenden Reaktionen?



11.4. Wie können die folgenden Umwandlungen ermöglicht werden?



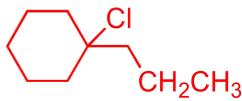
b)



Lösung

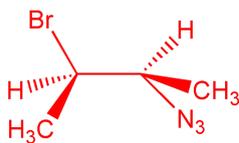
11.1

a)



1p

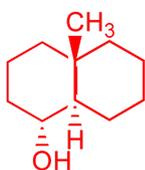
b)



und Enantiomeres

+ Enantiomer 1p
0,5p

c)



anti-Markownikow und syn Addition

anti-Markownikow 1p

für syn-Addition 0,5p

11.2

a)



radikalische Addition

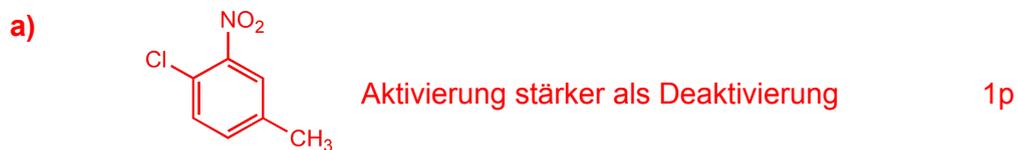
b)





Punkte: a) 1 b) 1 c) 1 d) 1 e) 1 total max. 5p

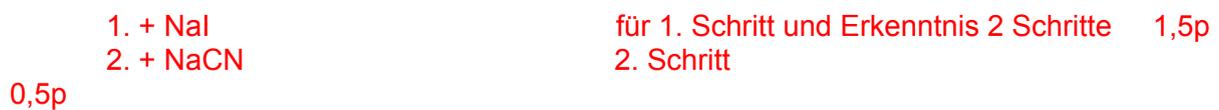
11.3



11.4



b) in zwei Schritten, da keine Umkehr, jedoch $\text{S}_{\text{N}}2$ verlangt → doppelte Umkehr

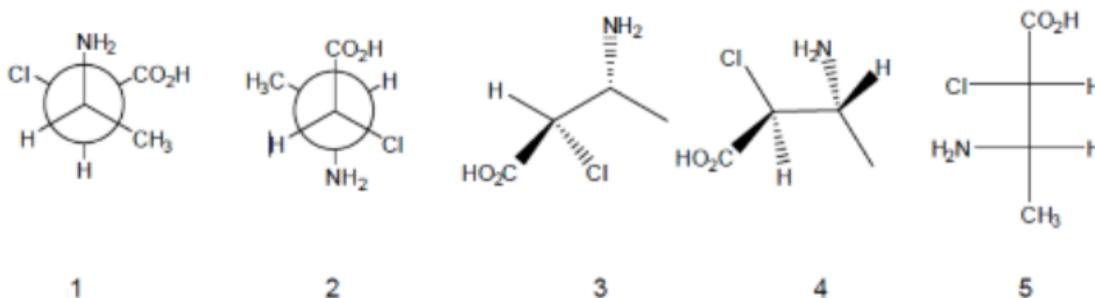


Aufgabe 12 - Stereochemie

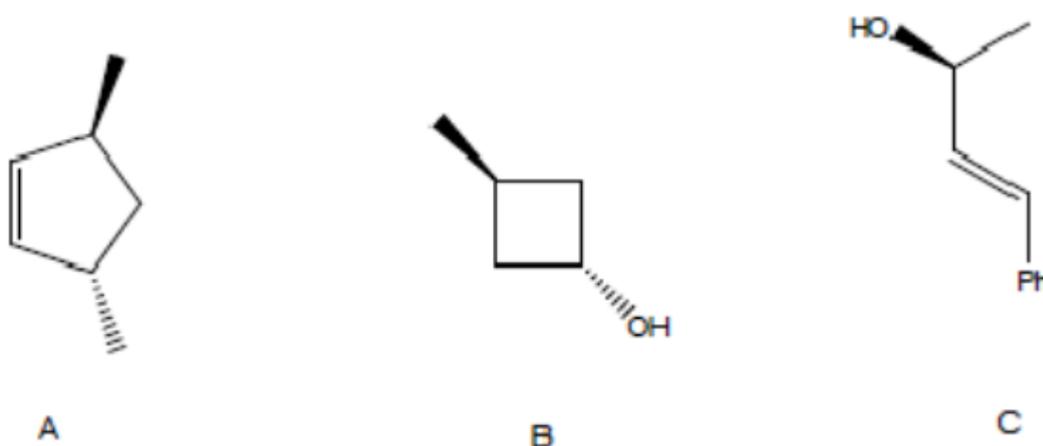
9p

a) Bestimmen Sie für jede der folgenden Abbildungen von 2-Chlor-3-aminobutansäure die absolute Konfiguration der beiden asymmetrischen C-Atome nach den CIP-Regeln. Geben Sie Ihre Antwort in der Form "(2*S*, 3*R*)" und machen Sie die Nummerierung der Kohlenstoffkette deutlich!

Welche Verbindungen sind Enantiomere?



Gegeben sind die folgenden Moleküle



b) Wie viele andere Stereoisomere existieren jeweils von den Verbindungen A bis C? Zeichnen Sie diese jeweils so, dass die räumliche Struktur gut erkennbar ist.

Lösung

a) 2-Chlor-3-Aminobutansäure

Verbindung 1: (2*R*, 3*R*)

Verbindung 4: (2*S*, 3*R*)

Verbindung 2: (2*R*, 3*S*)

Verbindung 3: (2*R*, 3*R*)

Verbindung 5 (2*S*, 3*S*)

1 = 3, und 5 sind Enantiomere

2 und 4 sind Enantiomere

Punkte: R/S Zuordnung in 1,3 und 5 je 1p; in 3 und 4 je 0,5p

max. 4p

Enantiomere: 1=3, und 5 1p; 2 und 4 0,5p

max. 1,5p

b)

In der Lösung sind die in der Aufgabe abgebildeten jeweiligen Stereoisomere noch einmal mit aufgeführt. Die Anzahl der verlangten anderen Isomere reduziert sich dadurch jeweils um 1:

Verbindung A: 2 andere

1p

Verbindung B: 2 andere

1p

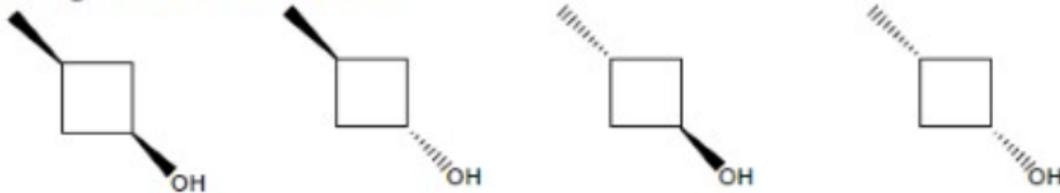
Verbindung C: 3 andere

1,5p

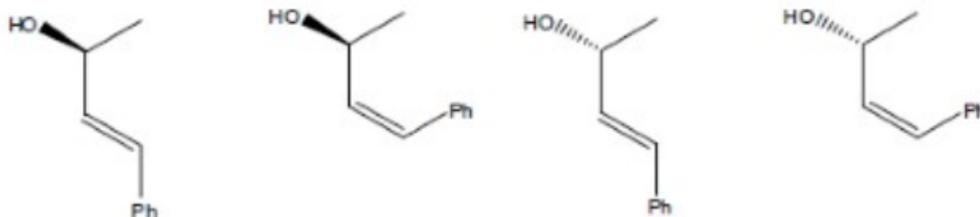
Verbindung A: 3 Stereoisomere



Verbindung B: 3 Stereoisomere



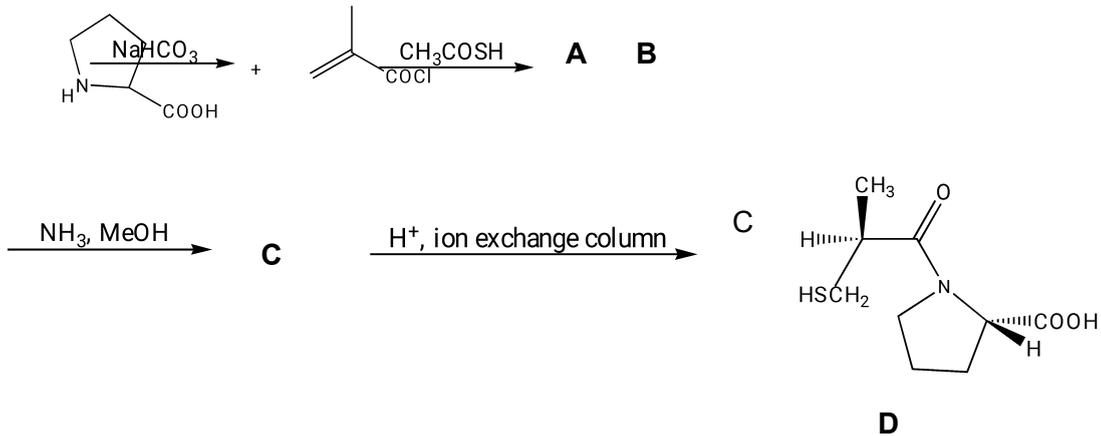
Verbindung C: 4 Stereoisomere



Aufgabe 13 - Synthese eines Medikaments

5p

Verbindung **D** ist ein Medikament gegen Bluthochdruck mit einer relativ einfachen Molekülstruktur. Es kann auf dem folgenden Weg synthetisiert werden:

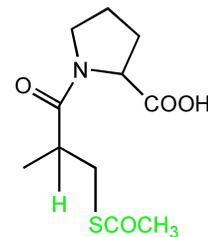
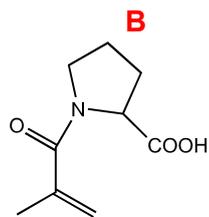


a) Geben Sie die Strukturformeln für **A**, **B** und **C** an.

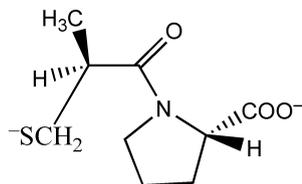
b) Geben Sie die R- bzw. S-Konfigurationen der chiralen C-Atome in Verbindung **D** an.

Lösung

a) **A**



C



Punkte: **A** 1p

B 1,5p

C 1,5p

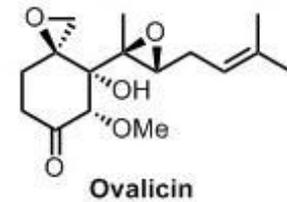
b) **S** (Seitenketten-C-Atom) und **S** (Ring-C-Atom)

je 0,5p

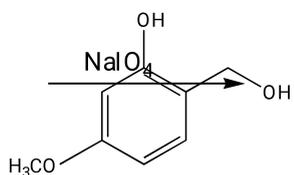
Aufgabe 14 - Synthese von Ovalicin

8p

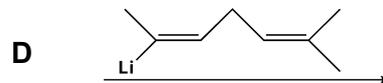
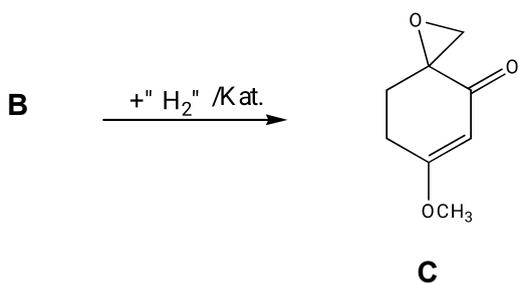
Ovalicin ist ein Sesquiterpen, das aus Kulturen des Pilzes *Pseudorotium ovalis* Stolk extrahiert werden kann. Es zeigt antibiotische, antitumorale und immunsuppressive Eigenschaften, warum es eingehenden biochemischen Untersuchungen unterzogen wurde. Schon bald nach der Entdeckung der Eigenschaften gab es daher auch verschiedene Ansätze Ovalicin zu synthetisieren. Der folgende Syntheseweg wurde 1984 von Corey (Harvard) entwickelt.



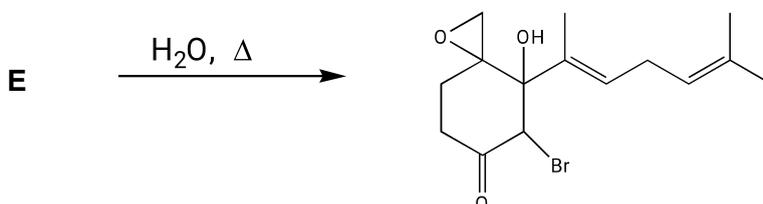
Die Strukturen sind im Folgenden ohne die stereochemischen Details wieder gegeben.



B, B ist ein Cyclohexadienderivat und enthält die folgenden funktionellen Gruppen: eine Ketogruppe, ein Epoxid und die Methoxygruppe.



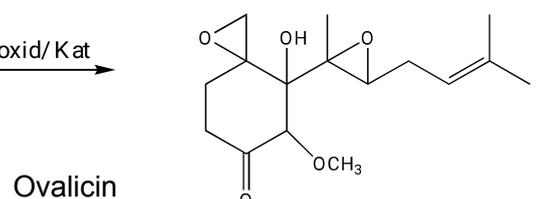
D $\xrightarrow{\text{N-Bromsuccinimid/Methanol}}$ **E**, ein α -Brom-Ketal, das durch Reaktion an der Ring-DB entsteht.



F $\xrightarrow{\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}}$ **G**, ein Oxim $\xrightarrow[\text{-HBr}]{\text{CH}_3\text{OH}}$ **H**

H $\xrightarrow{\text{Hydrolyse}}$ **I**

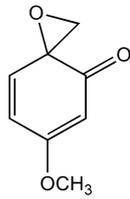
I $\xrightarrow{\text{tert. Butylhydroperoxid/Kat}}$



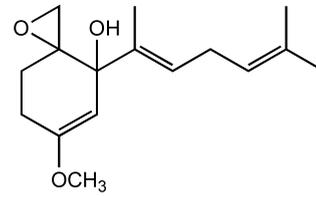
Geben Sie die Strukturformeln (ohne Stereochemie) von **B**, **D**, **E**, **G**, **H** und **I** an.

Lösung

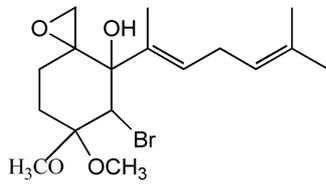
B



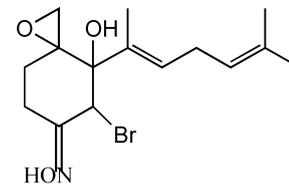
D



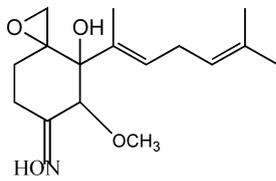
E



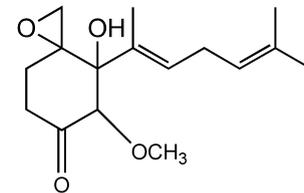
G



H



I



Punkte: B: 1,5p

D: 1p

E: 1,5p

G: 1,5p

H: 1,5p

I: 1p