

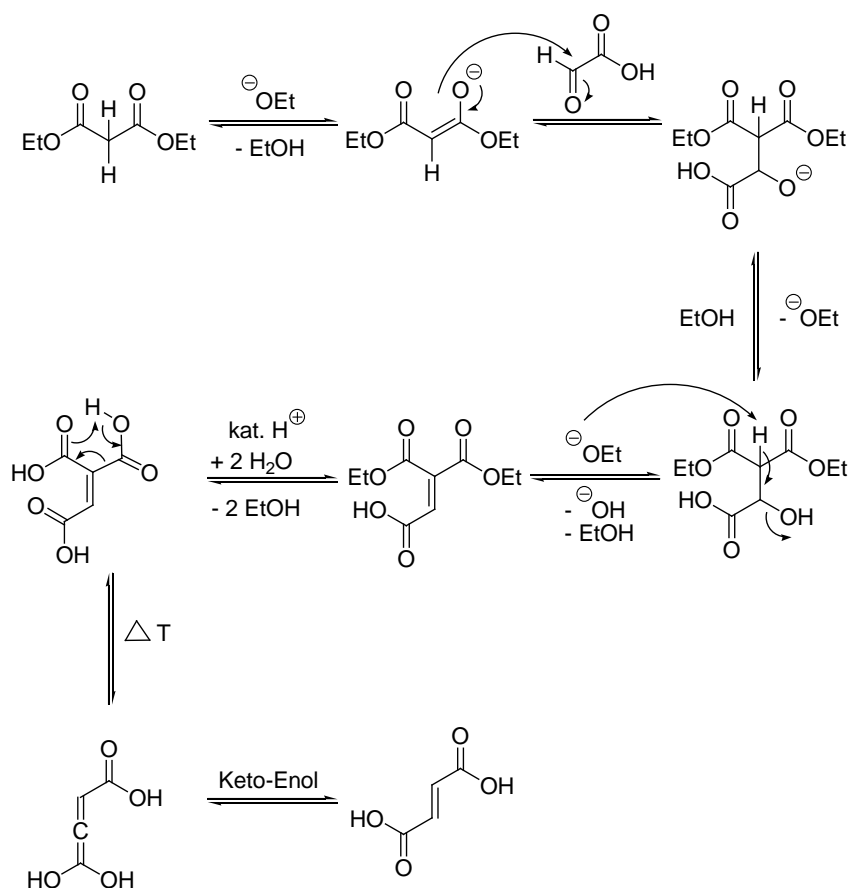
Lösung Beispiel 1 Oligocarbonsäuren

a, b, c)

A	C ₄ H ₆ O ₄		Butandisäure	Succinate
B	C ₄ H ₄ O ₄		(Z)-Butendisäure	Maleate
C	C ₄ H ₂ O ₄	HOOC—C≡C—COOH	Butindisäure	
D	C ₄ H ₄ O ₄		(E)-Butendisäure	Fumarate
E	C ₄ H ₄ Br ₂ O ₄		2,3-Dibrombutandisäure	

d) Eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak ist tiefblau. Sie wirkt stark reduzierend.

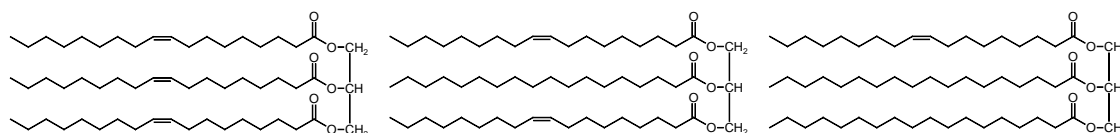
e, f)



Lösung Beispiel 2 Fette und Öle

- a) Das Fettsäuremuster gibt über die durchschnittliche Verteilung der Fettsäuren in den Triglyceriden einer Fettsorte Auskunft. Da Glycerin bis zu drei unterschiedliche Fettsäurereste binden kann, variiert die Zusammensetzung eines Fettes.

Beispielsweise könnte ein Fett X aus folgenden drei Fettmolekülen bestehen:



3 x Ölsäure

2 x Ölsäure, 1 x Stearinsäure

1 x Ölsäure, 2 x Stearinsäure

Bei einer Gleichverteilung dieser drei Fettmoleküle im Fett X, würde sich als Fettsäuremuster von X durchschnittlich 66,7 % Ölsäure und 33,3 % Stearinsäure ergeben.

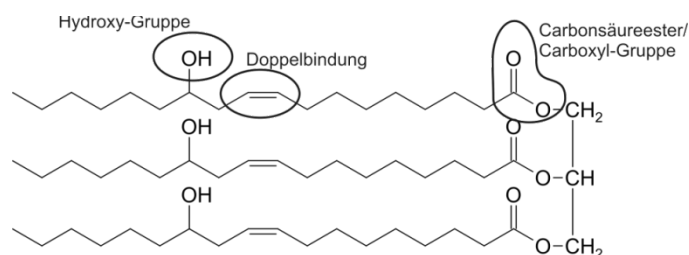
Anmerkung: Fettmoleküle können auch weniger als drei Fettsäurereste binden. Viele andere sinnvolle Lösungen sind möglich!

b)

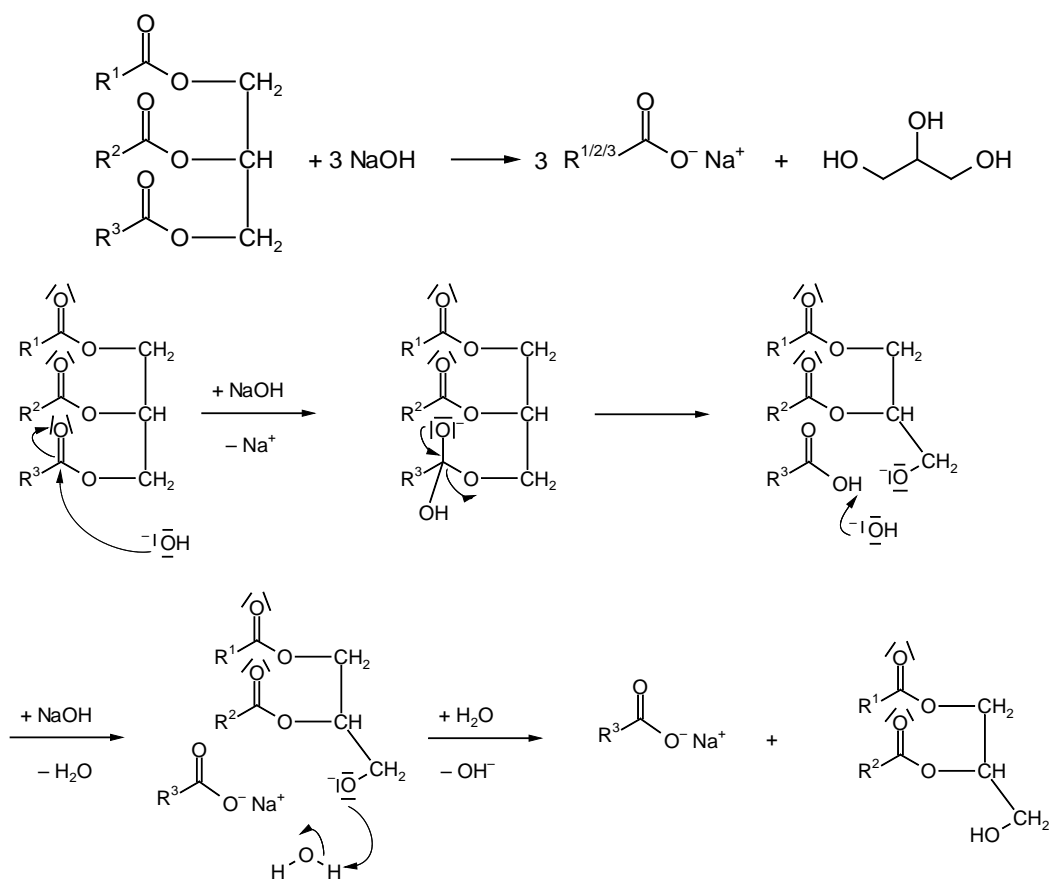
Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$		10 : 0
Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$		18 : 2
Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$		18 : 3
Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$		22 : 1

- c) Zwischen den Fettsäureresten der Fettmoleküle herrschen van-der-Waals-Wechselwirkungen. Diese intermolekularen Kräfte sind umso stärker, je besser sich die Moleküle aneinander annähern können. Fettsäurereste mit gesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen können eine weitgehend lineare Anordnung einnehmen, so dass eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen gewährleistet ist (diese Fette sind fest, vgl. n-Alkane). Die Doppelbindungen in den Fettsäureresten ungesättigter natürlicher Fette sind zumeist cis-konfiguriert, wodurch eine lineare, gestreckte Anordnung nicht möglich ist. Die Wechselwirkungen sind intra- und intermolekular geringer, diese Fette sind daher flüssig.

d)



e)



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 =$ beliebiger Alkyl- oder Alkenylrest einer Fettsäure

Die Deprotonierung der Carbonsäure durch Hydroxid-Ionen ist nahezu irreversibel, so dass die Reaktion in Richtung des Carboxylats abläuft.

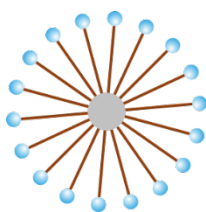
- f) Der Angriff der Base ist bei einem langkettigen Ester erschwert.
- g) Ein Tensid besitzt eine **hydrophobe** und eine **hydrophile** Gruppe, die voneinander **räumlich getrennt** sind. Damit haben Tenside die Fähigkeit, sich an der Grenzfläche von Lösungen anzureichern und die **Oberflächenspannung** bzw. Grenzflächenspannung der Lösung zu erniedrigen.

Gibt man ein Tensid in Wasser, so reichert es sich an allen Grenzflächen an. Sind alle Grenzflächen besetzt, so hat das Tensid nur noch die Möglichkeit mit sich selbst Molekülverbände (**Micellen**) zu bilden. Dies sind zumeist kugelige Aggregate, bei denen die hydrophoben Teile nach innen zeigen und die hydrophilen Teile zur Wassergrenzfläche ausgerichtet sind. Bei Erhöhung der Tensid-Konzentration lagern sich die Kugeln zu Stäbchen und bei sehr hoher Konzentration zu Blöcken zusammen.

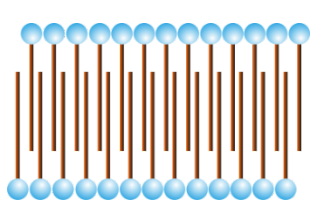


Tensidmolekül

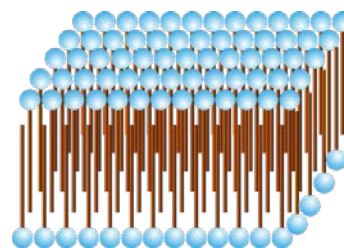
Lösung der Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 – Säurederivate



Kugelmicelle



Stabmicelle



Blockmicelle

Tenside reichern sich auch an Schmutzpartikeln an und umschließen diese mit ihren Micellen. Die Schmutzablösung ist zumeist ein physikalischer Vorgang, aber manchmal auch chemisch: z. B. oxidative Zerstörung von Schmutzteilen.

h) Seifen gehören zu den Anion-Tensiden.

Es gibt vier Arten von Tensiden.

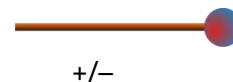
Anion-Tenside: hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist mit einer hydrophilen, negativ geladenen Gruppe verbunden



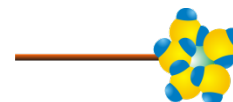
Kation-Tenside: hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist mit einer hydrophilen, positiv geladenen Gruppe verbunden



Ampho-Tenside: hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist mit einer sowohl negativ als auch positiv geladenen Gruppe verbunden



Nichtionogene Tenside (Niotenside): hydrophober Rest wird durch eine Anhäufung zur Hydratisierung befähigter ungeladener Polyglykolether-Gruppen wasserlöslich.



Beispiele von Tensiden

Anion-Tenside

Bezeichnung	Formel
Seifen	$R-CH_2-COONa$
Alkylbenzolsulfonate (ABS, LAS)	
Alkansulfonat (AS)	
α -Olefinsulfonate (AOS)	$R-CH=CH-CH_2-SO_3Na$
Estersulfonate (ES)	
Fettalkoholsulfate (FAS)	$R-CH_2-O-SO_3Na$
Fettalkoholethersulfate (FAES)	$R-O-[CH_2-CH_2-O]_n-SO_3Na$

Kation-Tenside

Bezeichnung	Formel
Distearyldimethylammoniumchlorid (DSDMAC)	$\begin{array}{c} \text{H}_{37}\text{C}_{18} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{N}^+ \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{H}_{37}\text{C}_{18} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Cl}^- \end{array}$
Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{N}^+ \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{H}_{25}\text{C}_{12} \quad \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Cl}^- \end{array}$
Esterquats (EQ)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---C---R} \\ \\ \text{H}_3\text{C---N}^+\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH} \\ \\ \text{Cl}^- \quad \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---C---R} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$

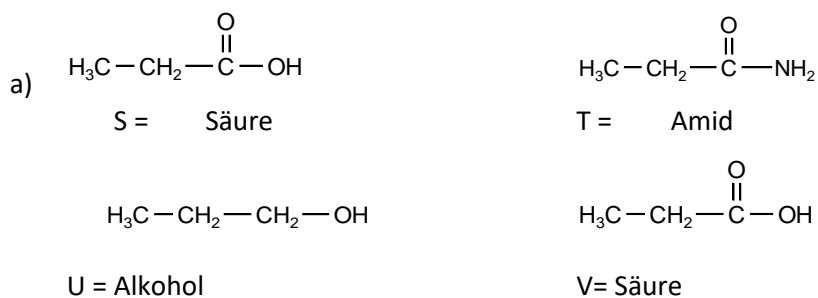
Ampho-Tenside

Bezeichnung	Formel
Betaine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R---N}^+ \text{---CH}_2\text{---COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">$\text{R} = \text{C}_{12} - \text{C}_{18}$</p>
Sulfobetaine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R---N}^+ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---SO}_3^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">$\text{R} = \text{C}_{12} - \text{C}_{18}$</p>

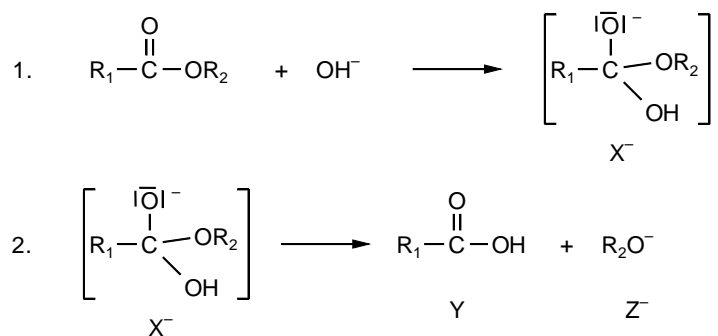
Nichtionische Tenside

Bezeichnung	Formel
Fettalkoholpolyglykoether (FAE)	$\text{R---O---(CH}_2\text{---CH}_2\text{O)}_n\text{---H}$
Alkylphenolpolyglykoether (APE)	$\text{R---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---O---(CH}_2\text{---CH}_2\text{O)}_n\text{---H}$
Fettalkoholpolyethylenglykolpolypropylenglykoether	$\text{R---(CH}_2\text{---CH}_2\text{O)}_n\text{---(CH}_2\text{---} \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{---O)}_m\text{---H}$
Fettsäureethanolamide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---N} \begin{array}{l} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH} \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH} \end{array} \end{array}$

Lösung Beispiel 3 Reaktionen von Estern

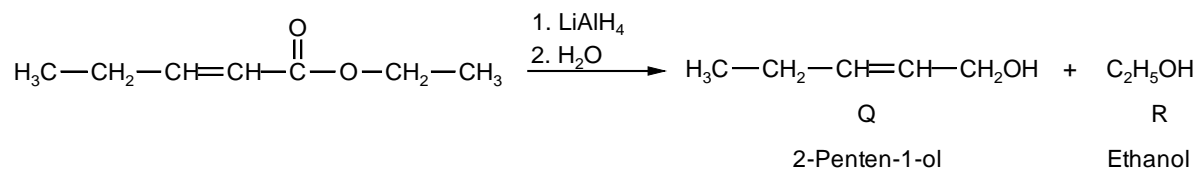


b)



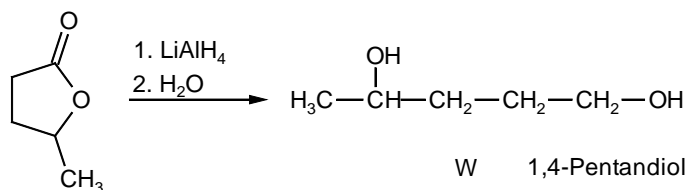
c) Die isotopenmarkierten Sauerstoffatome sollten nur in der alkoholischen Abgangsgruppe des Esters und nicht im Säureteil zu finden sein.

d)



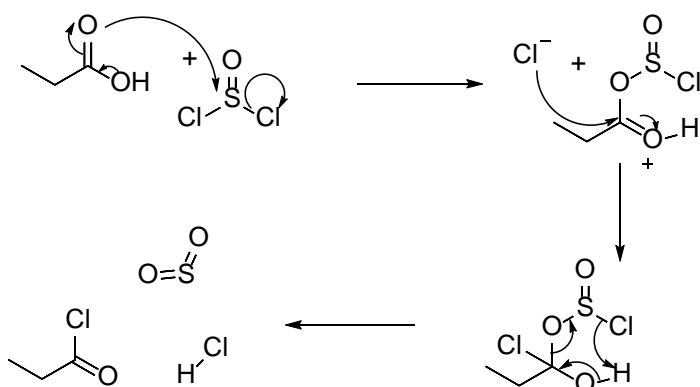
Anmerkung: Lithiumaluminiumhydrid greift die C=C-Doppelbindung nicht an.

e)



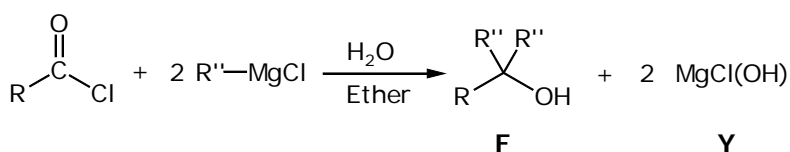
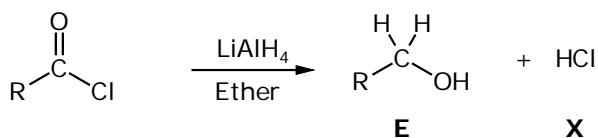
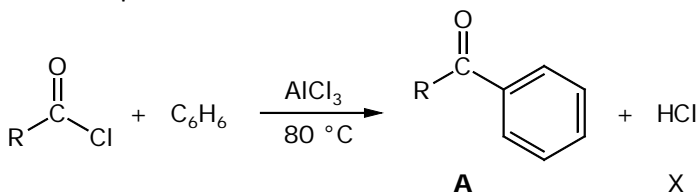
Lösung Beispiel 4

Reaktionen von Säurechloriden



a) Säurechloride können durch Chlorierung der Säure mit Thionylchlorid (SOCl₂) hergestellt werden. Nach demselben Mechanismus verläuft die Chlorierung mit PCl₅.

b) Reaktionsprodukte aus Säurechloriden



c) Synthese zweier Amide

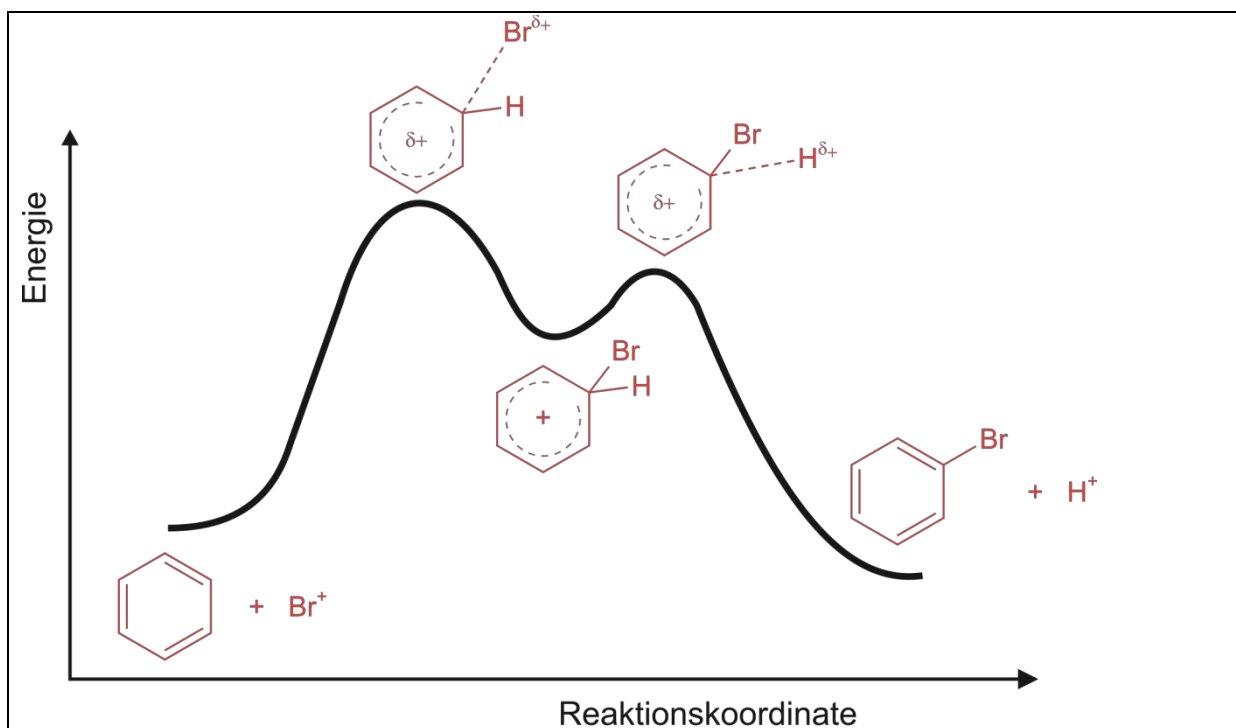
- c) Formulieren Sie für Reaktion ii) die Reaktionsgleichung für die Bildung des Elektrophils aus dem Reagenz und dem Katalysator. Unter welchem Namen ist das Gemisch aus Reagenz und Katalysator bekannt?



Nitriersäure

Dargestellt ist das Energiediagramm einer elektrophilen aromatischen Substitution von Benzol mit Brom.

- d) Zeichnen Sie in das Energiediagramm die Ausgangsverbindungen, das instabile Intermediat sowie das Endprodukt einer Monobromierung ein. Verwenden Sie jeweils, wenn möglich, Strukturformeln. Beschreiben Sie die Bindungssituation an den beiden Energiemaxima.

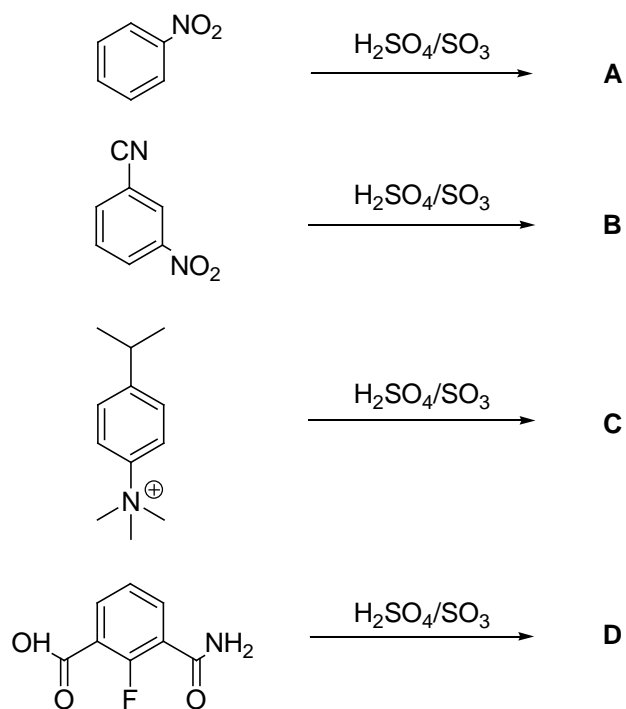


An den Maxima findet eine Annäherung des Elektrophils bzw. eine Abwanderung des Protons statt. In diesem Falle ist eine Bindung zwar noch vorhanden, diese ist aber schwächer als eine normale Bindung.

Anmerkung: Die beiden Übergangszustände an den Maxima sind nicht gefordert!

Befinden sich an dem zu substituierenden Aromaten bereits eine oder mehrere funktionelle Gruppen, haben diese einen dirigierenden Einfluss auf die weitere Substitution. In der folgenden Abbildung ist das Schema der Sulfonierung vier verschiedener Aromaten dargestellt:

Lösung der Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 – Säurederivate



e) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **D**. Falls Produktgemische zu erwarten sind, geben Sie das Hauptprodukt an.

A	B	C	D
