

Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen

1. Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichungen!

- Herstellung von Ethanal aus einem Alkanol mit Sauerstoff (mit Ag als Katalysator)
- Herstellung von Cyclohexanon aus einem Alkanol mit einer sauren MnO_4^- -haltigen Lösung. Hinweis: MnO_4^- wird dabei zu Mn^{2+} reduziert.

2. Alcotest: Zur Schätzung des Alkoholgehalts kann ein Alcoteströhrchen benutzt werden. Siehe Abbildung im Schulbuch auf S. 317 unten! Je mehr Ethanol die Atemluft enthält, desto mehr vom orangefarbenen Dichromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) wird in grünes Cr^{3+} überführt. Ethanol wird dabei zu Ethanal oxidiert. Es wird gemessen wie lang die Strecke der grünen Verfärbung ist. Je länger der grün Verfärbte Pulverbereich, desto mehr „Promille“ hat die Testperson. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Hinweis: Gehen Sie von sauren Reaktionsbedingungen aus.

3. Jedermann weiß, dass die TOLLENS-Probe und FEHLING-Probe Nachweisreaktionen für Aldehyde sind. Allerdings zeigt auch Methansäure, HC(O)OH , ein positives Testergebnis. Begründen Sie mit der Molekülstruktur und Formulieren Sie die Nachweisreaktionen. (Hinweis: Unter alkalischen Bedingungen wird das Methanoat (HCOO^-) zu CO_2 aufoxidiert. Zum Ausgleich der H- und O-Bilanz dürfen beliebig H_2O und OH^- ergänzt werden).

4. Carbonylverbindungen können nucleophil angegriffen werden. So kann die Hydroxylgruppe von Methanol sich an die Carbonylgruppe anlagern. Unmittelbar nach der nucleophilen Anlagerung kommt es zu einer intramolekularen Protonenwanderung, so dass keine Formalladungen auftreten. Formulieren Sie den Mechanismus mit $\text{R}_1\text{-C(O)-R}_2$ als Carbonyl.

5. Formaldehyd liegt in wässriger Lösung zum größten Teil „hydratisiert“ vor. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Hydratisierung in Strukturformeln an. Welcher Faustregel widerspricht die Existenz des Produkts?

Lösungen unter www.laborberufe.de

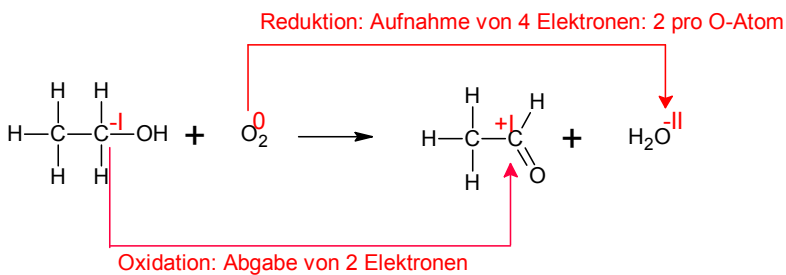
Musterlösungen

Wenn Sie Fehler finden oder Ihnen etwas nicht nachvollziehbar erscheint, bitte ich um eine kurze E-Mail. Diese Finden Sie unter „Kontakt“ auf der Webseite.

1. Redoxreaktionen einrichten

Am Beispiel der Aufgabe 1a) folgt eine allgemeine Vorgehensweise, wie wir sie auch in der Schule angewendet haben:

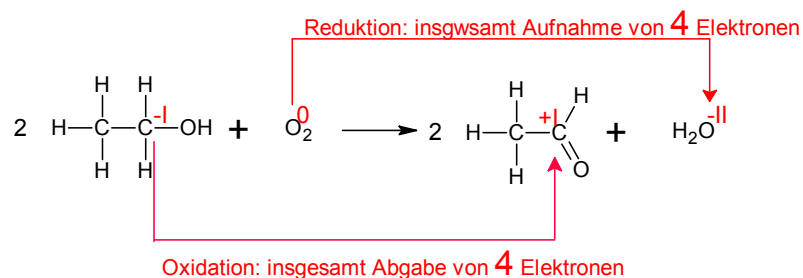
Schritt 1: Zuerst notiert man, welche Stoffe in der Redoxreaktion reagieren und ermittelt die Oxidationszahlen und bestimmt welcher Stoff Oxidiert wird, also Elektronen abgibt.



Frage: „Wie kommt man darauf, das Wasser entsteht? Dieser Stoff ist ja in der Aufgabenstellung nicht erwähnt!“

Antwort: Die vom Kohlenstoff abgegebenen e^- müssen von einem Reaktionspartner aufgenommen werden. Das kann nur O_2 sein. O nimmt dabei die typische Oxidationszahl -II an. Zusammen mit dem unbegrenzt zur Verfügung stehenden H^+ , kann es sich also nur um H_2O handeln ($O^{2-} + 2 H^+ \rightarrow H_2O$)

Schritt 2: Nun werden die beiden Redoxpaare (Ethanol/Ethanal und O_2 /Wasser) so multipliziert, dass die Anzahl der insgesamt abgegebenen Elektronen der Anzahl der insgesamt aufgenommenen Elektronen entspricht. Bei unserem Beispiel muss hierfür das Redoxpaar Ethanol/Ethanal mit 2 multipliziert werden. Bei der Oxidation von 2 Ethanolmolekülen zu 2 Ethanalmolekülen werden insgesamt 4 Elektronen abgegeben, die dann bei der Reduktion von 1 O_2 -Molekül wieder aufgenommen werden:

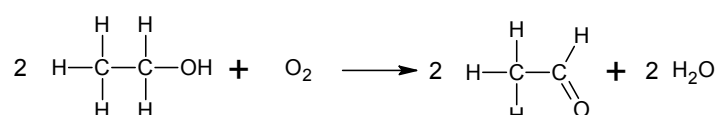


Schritt 3: Nun erfolgt der Ladungs- und Atomausgleich. Es dürfen zum vollständigen Einrichten der Reaktionsgleichung beliebig viele H^+ und H_2O auf jeder Seite ergänzt werden. Am Ende muss die Reaktionsgleichung richtig eingerichtet sein (d.h. die Gesamtladung auf der rechten und linken Seite ist dieselbe und die Atomzahlen rechts und links des Pfeils sind identisch).

Bei uns sind links des Pfeils verbaut: 4 O Atome, 12 H-Atome, 4 C-Atome. Gesamtladung: 0

Bei uns sind rechts des Pfeils verbaut: 3 O Atome, 10 H-Atome, 4 C-Atome. Gesamtladung: 0

Wir ergänzen auf der Seite wo ein O-Atom fehlt (also auf der Produktseite) ein H_2O -Molekül. Nun ist die Reaktionsgleichung richtig eingerichtet:

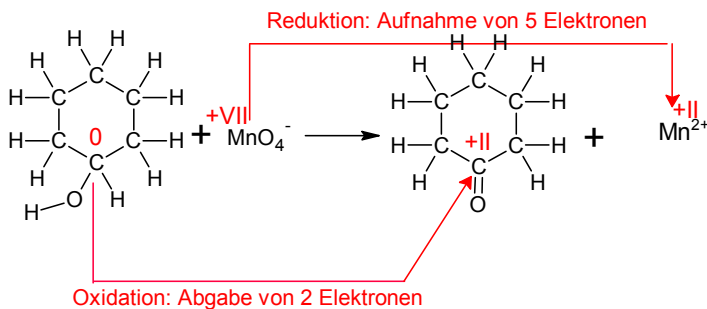


oder in Summenformeln: $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{CHO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Aufgabe 1 b)

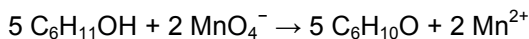
Es wird das gleiche 3-schrittige Verfahren angewandt, wie in Aufgabe 1a) Details: siehe dort!

Schritt 1:

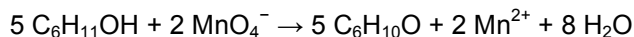


Schritt 2: zur Erleichterung in Summenformeln: Cyclohexanol: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ Cyclohexanon: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$

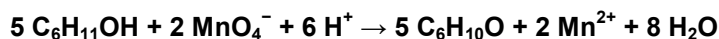
Damit die Elektronenzahlen identisch sind wird die Oxidation mit 5 multipliziert und die Reduktion mit 2 multipliziert



Schritt 3: Ausgleichen der H und O-Atombilanz sowie der Ladungsbilanz. **Tip1:** Zuerst auf der Seite wo x O-Atome fehlen, diese als H_2O ergänzen. Bei unserem Beispiel: Da auf der rechten Seite 8 O-Atome fehlen, werden dort auf 8 H_2O ergänzt.



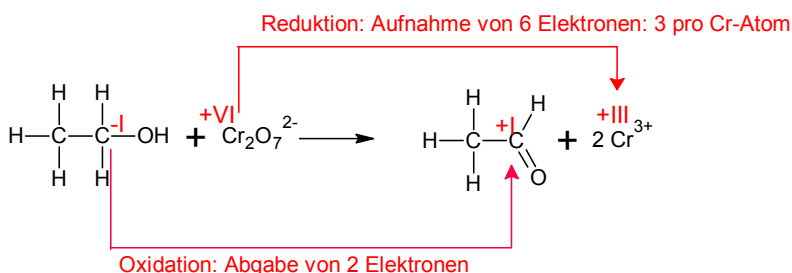
Tip2: Anschließend zählt man wie viel H fehlen und ergänzt auf der entsprechenden Seite in Form von H^+ :



Nr. 2 Alcotest

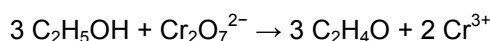
Schritt 1:

Tip: Haben Sie Schwierigkeiten beim Finden der richtigen Oxidationszahlen? Dann lesen Sie in unserem Schulbuch die Seiten 172 -173!

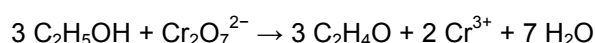


Schritt 2: Die Reduktion wird mit 3 multipliziert, damit die abgegebene und aufgenommene e^- -Zahl dieselbe ist (hier: 6)

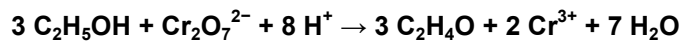
zur Erleichterung gerne auch in Summenformeln: Ethanol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; Ethanal: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$



Schritt 3: Zuerst werden auf der Seite wo 7 O-Atome fehlen, 7 H_2O -Moleküle ergänzt:



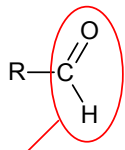
Anschließend werden auf der anderen Seite die passende Anzahl an H^+ ergänzt:



3. Positive Aldehydnachweise mit Methansäure

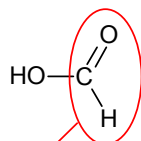
Die Aldehydnachweise TOLLENS-Probe (Silberspiegelprobe) und FEHLING-Probe verlaufen positiv, wenn die entsprechenden Testsubstanzen eine Aldehydgruppe ($-CHO$) besitzen. Eine solche tritt bei allen Aldehyden auf und auch bei der Methansäure:

Alkanale (Aldehyde)



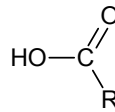
Aldehydgruppe

Methansäure (Ameisensäure)



Aldehydgruppe

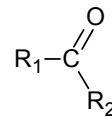
andere Alkansäuren



R, R₁ und R₂ sind Alkylreste (Kohlenwasserstoffreste)

besitzen keine Aldehydgruppe

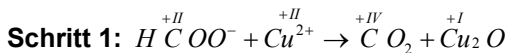
Alkanone (Ketone)



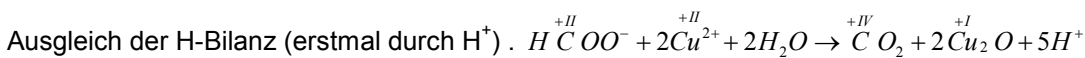
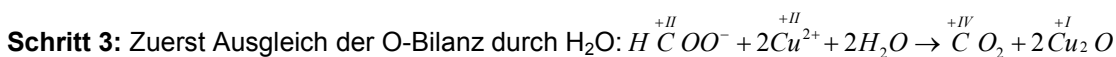
besitzen keine Aldehydgruppe

Merke: Nur Verbindungen, die unmittelbar an der Carbonylgruppe ein H-Atom besitzen, also über eine Aldehydgruppe verfügen, lassen sich zu Carbonsäuren, $R-COOH$ (bzw. im alkalischen Medium zu deren Säurerestion $-COO^-$) aufoxidieren:

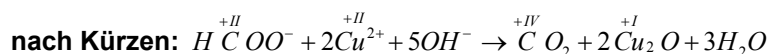
Fehling-Probe



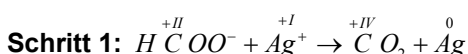
Schritt 2: die Reduktion von Cu^{2+} zu CuO wird mal 2 genommen. Dadurch werden insgesamt 2 Elektronen aufgenommen, also so viel, wie bei der Oxidation auch abgegeben werden. $H \overset{+II}{C} O O^- + 2Cu^{2+} \rightarrow \overset{+IV}{C} O_2 + 2\overset{+I}{Cu}_2 O$



Die so aufgestellte Reaktion ist jetzt auf dem Papier richtig. In der Realität entsteht in der alkalischen Umgebung, nicht wirklich H^+ , sondern es reagiert mit OH^- zu H_2O : $5 H^+ + 5 OH^- \rightarrow 5 H_2O$. Wir müssen die Reaktion also noch an alkalische Bedingungen anpassen. => **H^+ durch die gleiche Anzahl an H_2O ersetzen und auf der anderen Seite die gleiche Anzahl OH^- ergänzen.**



Tollens-Probe (Silberspiegelprobe)

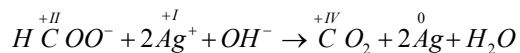


Schritt 2: die Reduktion von Ag^+ zu Ag wird mal 2 genommen. Dadurch werden insgesamt 2 Elektronen aufgenommen, also so viel, wie bei der Oxidation auch abgegeben werden. $\overset{+II}{\text{H}}\overset{+I}{\text{C}}\overset{+I}{\text{O}}\overset{0}{\text{O}}^- + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \overset{+IV}{\text{C}}\overset{0}{\text{O}}_2 + 2\text{Ag}$

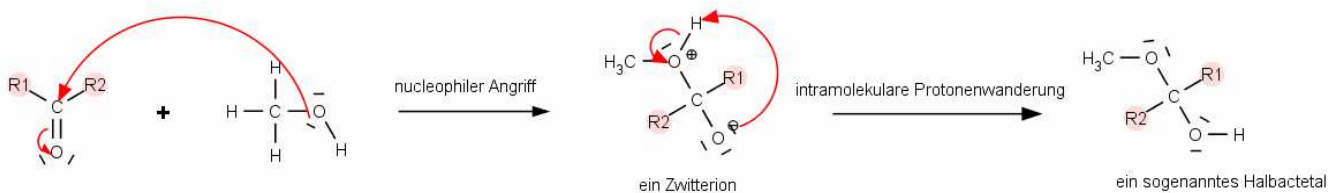
Schritt 3: Die O-Bilanz ist schon ausgeglichen.

Zum Ausgleich der H-Bilanz erstmal H^+ ergänzen. $\overset{+II}{\text{H}}\overset{+I}{\text{C}}\overset{+I}{\text{O}}\overset{0}{\text{O}}^- + 2\text{Ag}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \overset{+IV}{\text{C}}\overset{0}{\text{O}}_2 + 2\text{Ag} + \text{H}^+$

Die so aufgestellte Reaktion ist jetzt auf dem Papier richtig. In der Realität entsteht in der alkalischen Umgebung, nicht wirklich H^+ , sondern es reagiert mit OH^- zu H_2O : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Wir müssen die Reaktion also noch an alkalische Bedingungen anpassen. => H^+ durch die gleiche Anzahl an H_2O ersetzen und auf der anderen Seite die gleiche Anzahl OH^- ergänzen.

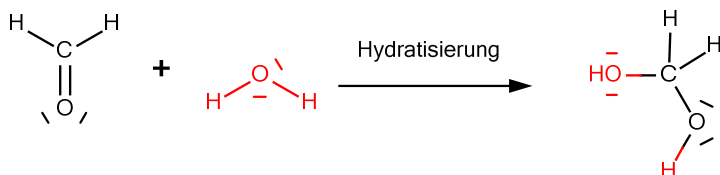


4. Nucleophiler Angriff an eine Carbonylgruppe



Nr. 5 Hydratisierung von Methanal

Hydratisierung: Addition von HOH an eine Doppelbindung.



Übrigens: Der Mechanismus ist ziemlich leicht. Es handelt sich um eine nucleophile Addition von H_2O an die Carbonylgruppe. Vgl. Aufgabe 4. Gute Übung: Notieren Sie den Mechanismus!

Das Produkt besitzt **geminale OH-Gruppen**, also Zwilling-OH-Gruppen, die am selben C-Atom gebunden sind. Die Verbindung stellt eine Ausnahme von der **Erlenmeyer-Regel** dar. Diese besagt nämlich, dass solche Moleküle in der Regel nicht stabil sind und deshalb meist nicht existieren oder zumindest sehr kurzlebig sind.