

**1. Grundlegende Aufgaben**
**1.1** Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichungen!

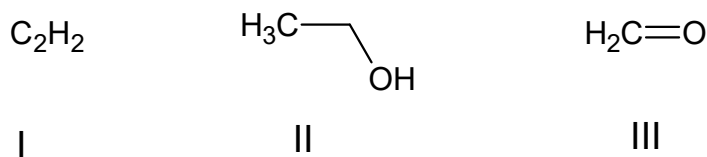
- Herstellung von Ethanal aus einem Alkanol mit Sauerstoff (mit Ag als Katalysator)
- Herstellung von Cyclohexanon aus einem Alkanol mit einer sauren  $\text{MnO}_4^-$ -haltigen Lösung. Hinweis:  $\text{MnO}_4^-$  wird dabei zu  $\text{Mn}^{2+}$  reduziert. Das Einrichten erfolgt mit  $\text{H}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

**1.2 Alcotest:** Zur Schätzung des Alkoholgehalts kann ein Alcoteströhrchen benutzt werden. Es ist mit orangefarbenen Dichromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) gefüllt. Je mehr Ethanol die Atemluft enthält, desto mehr vom orangefarbenen Dichromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) wird in grünes  $\text{Cr}^{3+}$  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: Das Einrichten erfolgt mit  $\text{H}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

**1.3** Jedermann weiß, dass die TOLLENS-Probe und FEHLING-Probe Nachweisreaktionen für Aldehyde sind. Allerdings zeigt auch Methansäure,  $\text{HC(O)OH}$ , ein positives Testergebnis. Begründen Sie mit der Molekülstruktur und Formulieren Sie die Nachweisreaktionen. (Hinweis: Unter alkalischen Bedingungen wird das Methanoat ( $\text{HCOO}^-$ ) zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Zum Ausgleich der H- und O-Bilanz dürfen beliebig  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^-$  ergänzt werden).

**1.4** 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.

**1.5** Formaldehyd (Methanal) kann an die Doppelbindung Wasser addieren. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Hydratisierung in Strukturformeln an. Welcher Faustregel widerspricht die Existenz des Produkts?

**2. Weitere Aufgaben und übergreifende Aufgaben**
**2.1** Gegeben sind folgende Verbindungen (*inspiriert durch Abitur GK, TG BaWü 1997*)


- Sortieren Sie die drei Verbindungen unter Angabe ihrer systematischen Namen nach aufsteigendem Siedepunkt.
- Versetzt man eine der Verbindungen wird mit einer alkalischen Silber-(I)-Salzlösung, so kann man die Bildung eines Silberspiegels beobachten. Formulieren Sie hierzu die Reaktionsgleichung.
- Eine der Verbindungen reagiert in Gegenwart von Säure als Katalysator unter anderem zu einem Ether. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
- II kann aus I gewonnen werden. Geben Sie den Reaktionsmechanismus als Namen an und benennen Sie auch den zusätzlich benötigten Ausgangsstoff.

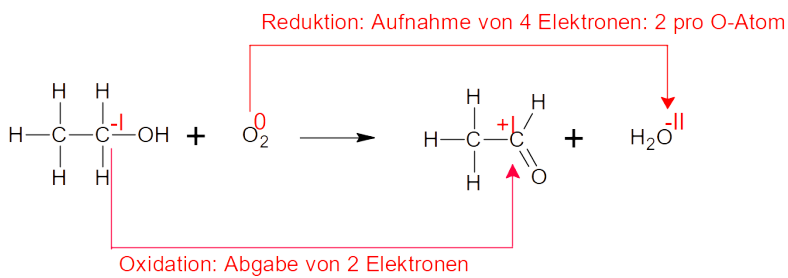
## Musterlösungen

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:

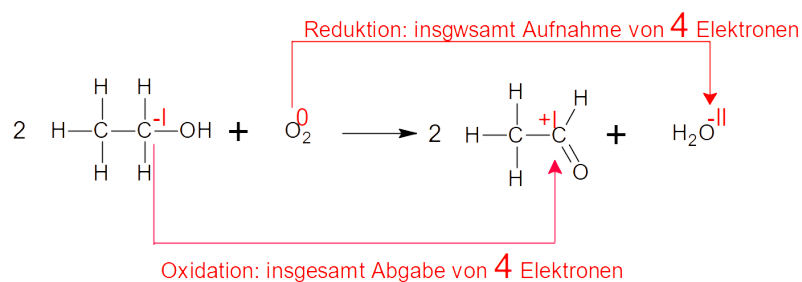
**Schritt 1:** Zuerst notiert man, welche Stoffe in der Redoxreaktion reagieren und ermittelt die Oxidationszahlen und bestimmt welcher Stoff Oxidiert wird, also Elektronen abgibt.



**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:

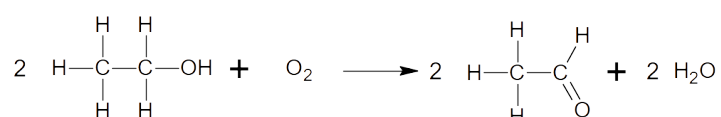


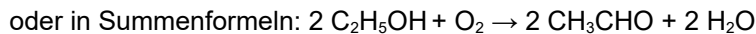
**Schritt 3:** Nun erfolgt der Ladungs- und Atomausgleich. Es dürfen zum vollständigen Einrichten der Reaktionsgleichung beliebig viele  $H^+$  und  $H_2O$  auf jeder Seite ergänzt werden. Am Ende muss die Reaktionsgleichung richtig eingerichtet sein (d.h. die Gesamtladung auf der rechten und linken 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:

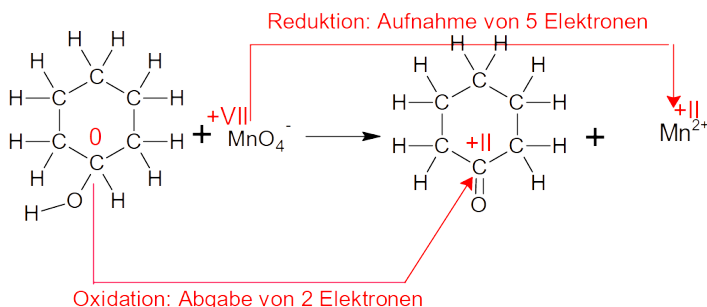




### Aufgabe 1 b)

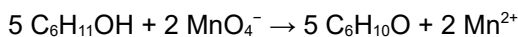
Es wird das gleiche 3-schrittige Verfahren angewandt, wie in Aufgabe 1a) Details: siehe dort!

Schritt 1:

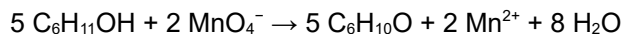


**Schritt 2:** zur Erleichterung in Summenformeln: Cyclohexanol:  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$  Cyclohexanon:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$

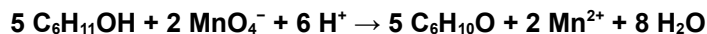
Damit die Elektronenzahlen identisch sind wird die Oxidation mit 5 multipliziert und die Reduktion mit 2 multipliziert



**Schritt 3:** Ausgleichen der H und O-Atombilanz sowie der Ladungsbilanz. **Tip1:** Zuerst auf der Seite wo x O-Atome fehlen, diese als  $\text{H}_2\text{O}$  ergänzen. Bei unserem Beispiel: Da auf der rechten Seite 8 O-Atome fehlen, werden dort auf 8  $\text{H}_2\text{O}$  ergänzt.



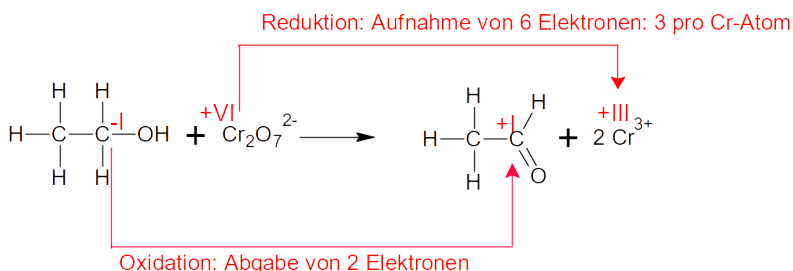
**Tip2:** Anschließend zählt man wie viel H fehlen und ergänzt auf der entsprechenden Seite in Form von  $\text{H}^+$ :



### Nr. 2 Alcotest

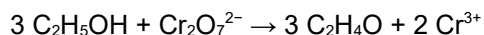
Schritt 1:

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

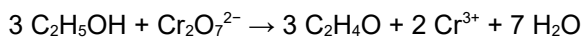


**Schritt 2:** Die Reduktion wird mit 3 multipliziert, damit die abgegebene und aufgenommene  $e^-$ -Zahl dieselbe ist (hier: 6)

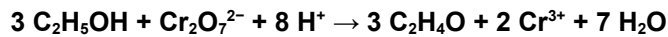
zur Erleichterung gerne auch in Summenformeln: Ethanol:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; Ethanal:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$



**Schritt 3:** Zuerst werden auf der Seite wo 7 O-Atome fehlen, 7  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ergänzt:



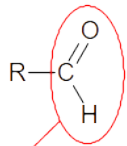
Anschließend werden auf der anderen Seite die passende Anzahl an H<sup>+</sup> ergänzt:



### 3. Positive Aldehydnachweise mit Methansäure

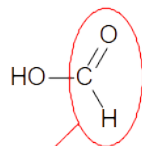
Die Aldehydnachweise TOLLENS-Probe (Silberspiegelprobe) und FEHLING-Probe verlaufen positiv, wenn die entsprechenden Testsubstanzen eine Aldehydgruppe (-CHO) besitzen. Eine solche tritt bei allen Aldehyden auf und auch bei der Methansäure:

Alkanale (Aldehyde)



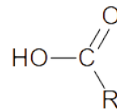
Aldehydgruppe

Methansäure (Ameisensäure)



Aldehydgruppe

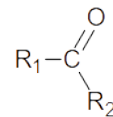
andere Alkansäuren



R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> sind Alkylreste (Kohlenwasserstoffreste)

besitzen keine Aldehydgruppe

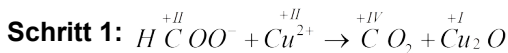
Alkanone (Ketone)



besitzen keine Aldehydgruppe

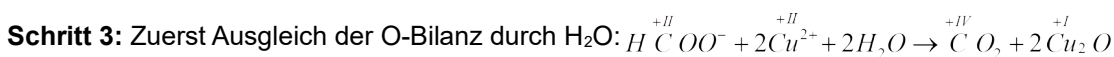
**Merke:** Nur Verbindungen, die unmittelbar an der Carbonylgruppe ein H-Atom besitzen, also über eine Aldehydgruppe verfügen, lassen sich zu Carbonsäuren, R-COOH (bzw. im alkalischen Medium zu deren Säurerestion -COO<sup>-</sup>) aufoxidieren:

#### Fehling-Probe



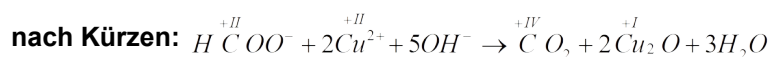
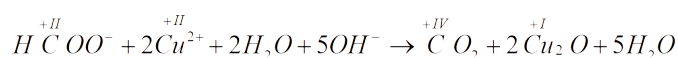
**Schritt 2:** die Reduktion von Cu<sup>2+</sup> zu CuO wird mal 2 genommen. Dadurch werden insgesamt 2 Elektronen

aufgenommen, also so viel, wie bei der Oxidation auch abgegeben werden.  $\overset{+II}{\text{H}} \overset{+II}{\text{C}} \overset{+II}{\text{O}} \overset{+II}{\text{O}}^- + 2\overset{+II}{\text{Cu}}^{2+} \rightarrow \overset{+IV}{\text{C}} \overset{+IV}{\text{O}}_2 + 2\overset{+I}{\text{Cu}}_2 \text{O}$

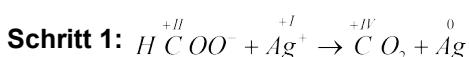


Die so aufgestellte Reaktion ist jetzt auf dem Papier richtig. In der Realität entsteht in der alkalischen Umgebung, nicht wirklich H<sup>+</sup>, sondern es reagiert mit OH<sup>-</sup> zu H<sub>2</sub>O: 5 H<sup>+</sup> + 5 OH<sup>-</sup> → 5 H<sub>2</sub>O. Wir müssen die Reaktion also noch an alkalische Bedingungen anpassen. => **H<sup>+</sup> durch die gleiche Anzahl an H<sub>2</sub>O ersetzen und auf der anderen**

**Seite die gleiche Anzahl OH<sup>-</sup> ergänzen.**



#### Tollens-Probe (Silberspiegelprobe)

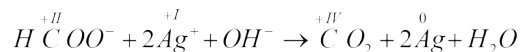


**Schritt 2:** die Reduktion von  $\text{Ag}^+$  zu  $\text{Ag}$  wird mal 2 genommen. Dadurch werden insgesamt 2 Elektronen aufgenommen, also so viel, wie bei der Oxidation auch abgegeben werden.  $\overset{+II}{\text{HCOO}^-} + 2\overset{+I}{\text{Ag}^+} \rightarrow \overset{+IV}{\text{CO}_2} + 2\overset{0}{\text{Ag}}$

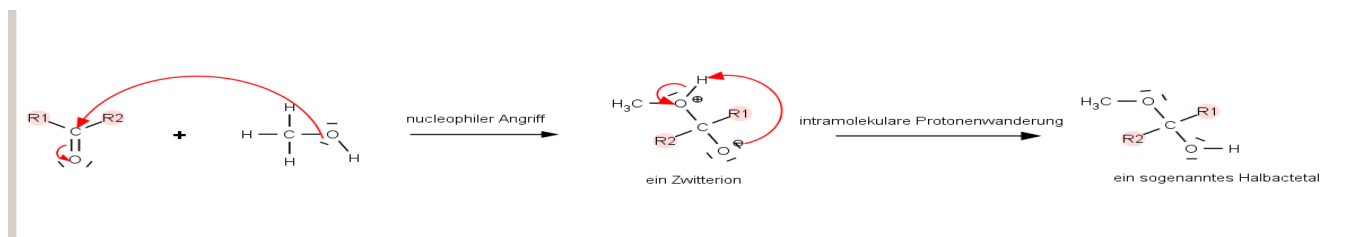
**Schritt 3:** Die O-Bilanz ist schon ausgeglichen.

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

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

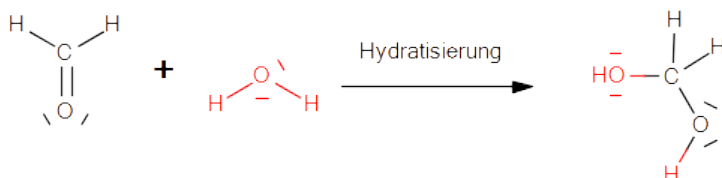


#### 4. Nucleophiler Angriff an eine Carbonylgruppe



#### Nr. 5 Hydratisierung von Methanal

Hydratisierung: Addition von  $\text{HOH}$  an eine Doppelbindung.



**Übrigens:** Der Mechanismus ist ziemlich leicht. Es handelt sich um eine nucleophile Addition von  $\text{H}_2\text{O}$  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.