Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen TO

CC BY NC SA
↓: laborberufe.de

1. Grundlegende Aufgaben

1.0 a) Ergänzen Sie das Aufoxidationsschema Alkoholen mit milden Oxidationsmitteln am Beispiel der C_4-Alkohole. Geben Sie hierfür die systematischen Namen und die Strukturformeln/Skelettformeln an.

Butan-1-ol	*Oxidation* →	……	*Oxidation* →	……
Butan-2-ol	*Oxidation* →	……	~~*Oxidation* →~~	xxx
2-Methyl-propan-2-ol	~~*Oxidation* →~~	xxx		

b) Nennen Sie zwei geeignete milde Oxidationsmittel (incl. Formel)

1.1 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!

a) Herstellung von Ethanal aus einem Alkanol mit Sauerstoff (mit Ag als Katalysator)

b) Herstellung von Ethanal aus einem Alkanol mit Kupfer(II)-oxid (CuO)

c) Herstellung von Cyclohexanon aus einem Alkanol mit einer sauren MnO_4^--haltigen Lösung. Hinweis: MnO_4^-wird dabei zu Mn^{2+}reduziert. Das Einrichten erfolgt mit H^+ und H_2O.

Oxidationszahlen an Summenformeln ermitteln

Regel 1. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome (Z) entspricht immer der Teilchenladung. Bei neutralen Verbindungen ergibt die Summe der Oxidationszahlen aller Atome also immer Z = 0. Beispiele:

H_2O: (+I) + (+I) + (-II) = 0 C_2H_6: 2 · (-III) + 6 ·(+I) = 0

SO_4^{2-}: (+VI) + 4 ·(-II) = -2 Ag^+: +I = +1 (⇒ **OZ = Ionenladung!)**

Regel 2. Das Fluor hat in Verbindungen die Oxidationszahl – I.

Regel 3. Metalle haben positive Oxidationszahlen. Bei Metallen der 1.,2. und 3. Hauptgruppe entspricht sie der Hauptgruppennummer.

Regel 4. Wasserstoff hat in Verbindungen die Oxidationszahl: + I.

Regel 5. Sauerstoff hat in Verbindungen die Oxidationszahl – II.

Regel 6. Halogene haben in Verbindungen die Oxidationszahl – I.

Regel 7. Bei Mehrdeutigkeit der oberen Regeln bekommt das elektronegativere Element die kleinstmögliche, das elektropositive die größtmögliche OZ. Sie ergeben sich aus der Stellung im PSE und der Oktettregel.

1.2 Alcotest: Zur Schätzung des Alkoholgehalts kann ein *Alcoteströhrchen* benutzt werden. Es ist mit orangefarbenen Dichromat ($Cr_2O_7^{2-}$) gefüllt. Je mehr Ethanol die Atemluft enthält, desto mehr vom orangefarbenen Dichromat ($Cr_2O_7^{2-}$) 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: Das Einrichten erfolgt mit H^+ und H_2O.

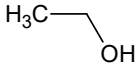
1.3 Die TOLLENS-Probe und die FEHLING-Probe sind Nachweisreaktionen für *Aldehyde*. Allerdings zeigt auch Methansäure, HC(O)OH, ein positives Testergebnis. Begründen Sie mit der Molekülstruktur und Formulieren Sie die Nachweisreaktionen. (Hinweis: Unter alkalischen Bedingungen wird das Methanoat ($HCOO^-$)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

1.4*[Acetalbildung: Nur auf L-Anweisung] 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 R_1-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 BaWü1997)*

C_2H_2		$H_2C{=}O$
I	II	III

a) Sortieren Sie die drei Verbindungen unter Angabe ihrer systematischen Namen nach aufsteigendem Siedepunkt.

b) Versetzt man eine der Verbindungen wird mit einer alkalischer Ag^+-haltiger Salzlösung, so kann man die Bildung eines Silberspiegels beobachten. Formulieren Sie hierzu die Reaktionsgleichung.

c) Eine der Verbindungen reagiert in Gegenwart von Säure als Katalysator unter anderem zu einem Ether. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

d) II kann aus I gewonnen werden über eine *Hydrierung* mit anschließender *Hydratisierung* gewonnen werden. Geben Sie bei Reaktionen an. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der zweiten Reaktion (incl. Namen) und benennen Sie auch den zusätzlich benötigten Ausgangsstoff.

2.2 *Notieren Sie die ausführliche Strukturformel und die Skelettformel zu folgenden Verbindungen*

a) 3,4-Dimethylpentanal b) 2,3-Dihydroxypropanal c) Propenal (Acrolein) d) Cyclohexanon

2.3 Ordnen Sie die Siedepunkte zu: -12 °C, -1 °C, 35 °C, 80 °C, 118 °C: Butanon, Diethylether, Butanol, 2-Methylpropan,

2.4 Welche Produktgruppe erwartet man bei der katalytischen Hydrierung von Alkanalen, welche bei Alkanonen?

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.

1.0

MERKE:

primäres Alkanol $\xrightarrow{\text{Oxidation}}$ *Alkanal* $\xrightarrow{\text{Oxidation}}$ *Alkansäure*

sekundäres Alkanol $\xrightarrow{\text{Oxidation}}$ *Alkanon* $\xrightarrow{\text{Oxidation}}$ *XXX* (*nicht möglich*)

tertiäres Alkanol $\xrightarrow{\text{Oxidation}}$ *XXX* (*nicht möglich*)

Eine Aufoxidation ist nur möglich, wenn am sauerstofftragenden C-Atom zumindest ein H-Atom gebunden ist. Das H-Atom wird bei der Aufoxidation abgespalten. Ist kein H-Atom an dem C-Atom vorhanden, beispielsweise bei den tertiären Alkoholen, so ist eine Aufoxidation nicht möglich,

- Butan-1-ol kann zu Butanal aufoxidiert werden. Butanal kann weiter zur Butansäure aufoxidiert werden.
- Butan-2-ol kann zu Butanon aufoxidiert werden. Weitere Oxidation ist ohne C-C-Bindungsbruch nicht möglich!
- 2-Methyl-propan-2-ol kann ohne C-C-Bindungsbruch nicht aufoxidiert werden!

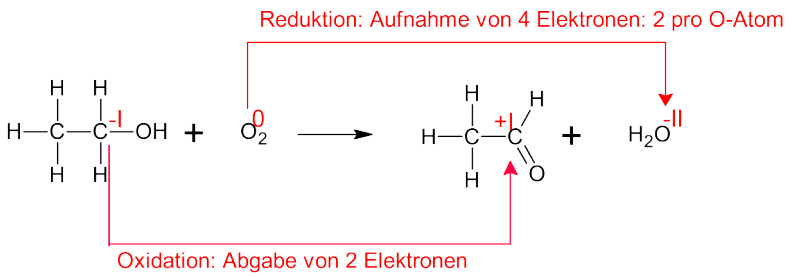
b) Kupfer(II)-oxid: CuO bzw. die darin enthaltenen Cu^{2+}-Ionen. Werden zu elementarem Kupfer reduziert.

Silberionen: Ag^{+} : Werden zu elementarem Silber reduziert.

1.1 Redoxreaktionen einrichten

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

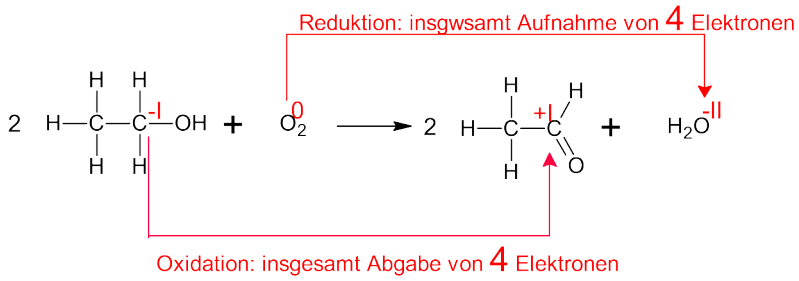
Schritt 1: Zuerst notiert man, welche Stoffe in der Redoxreaktion reagieren und ermittelt die Oxidationszahlen und bestimmt welcher Stoff Oxidiert wird, also Elektronen abgibt.



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 handelt ($O^{2-} + 2\,H^{+} \rightarrow H_2O$)

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 multipiziert 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:

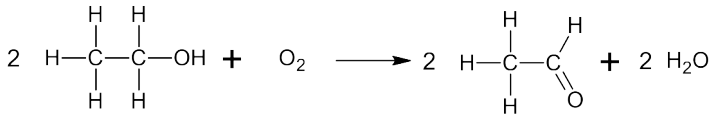


Schritt 3: Nun erfolgt der Ladungs- und Atomausgleich. Es dürfen zum vollständigen Einrichten der Reaktionsgleichung beliebig viele H^+ und H_2O auf jeder Seite ergänzt werden. Am Ende muss die Reaktionsgleichung richtig eingerichtet sein (d.h. die Gesamtladung auf der rechten und linken Seite ist dieselbe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

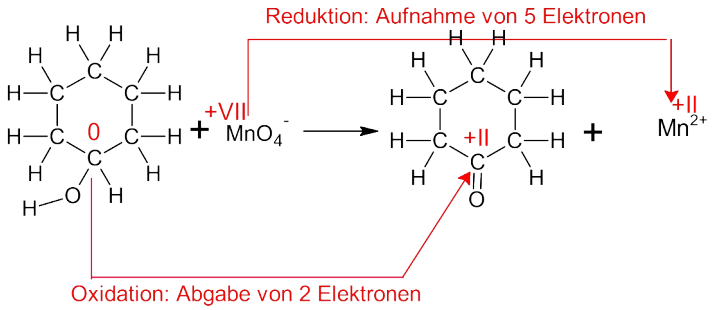


oder in Summenformeln: $2\ C_2H_5OH + O_2 \rightarrow 2\ CH_3CHO + 2\ H_2O$

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: $C_6H_{11}OH$ Cyclohexanon: $C_6H_{10}O$

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

$5\ C_6H_{11}OH + 2\ MnO_4^- \rightarrow 5\ C_6H_{10}O + 2\ Mn^{2+}$

Schritt 3: Ausgleichen der H und O-Atombilanz sowie der Ladungsbilanz. **Tipp1:** 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.

$$5\ C_6H_{11}OH + 2\ MnO_4^- \rightarrow 5\ C_6H_{10}O + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

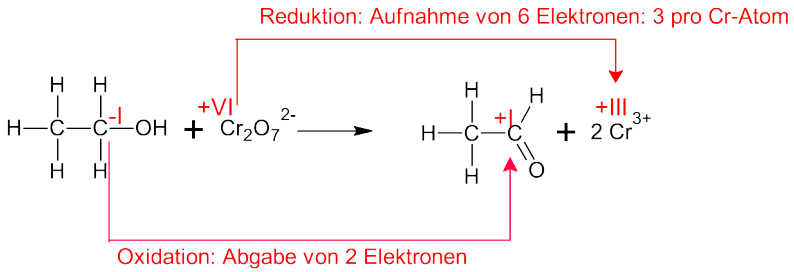
Tipp2: Anschließend zählt man wie viel H fehlen und ergänzt auf der entsprechenden Seite in Form von H^+:

$$\mathbf{5\ C_6H_{11}OH + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ \rightarrow 5\ C_6H_{10}O + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O}$$

Nr. 2 Alcotest

Schritt 1:

Tipp: Haben Sie Schwierigkeiten beim Finden der richtigen Oxidationszahlen? Dann lesen Sie auf der Anleitung aus der TO1: http://laborberufe.de/to_ch/Ermittlung_von_OZ_anhand_Summenformel_TO.pdf



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: C_2H_5OH; Ethanal: C_2H_4O

$$3\ C_2H_5OH + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 3\ C_2H_4O + 2\ Cr^{3+}$$

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

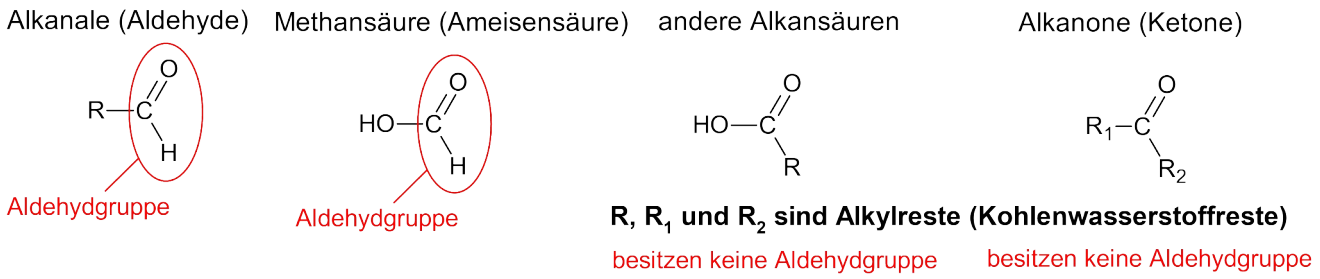
$$3\ C_2H_5OH + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 3\ C_2H_4O + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

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

$$\mathbf{3\ C_2H_5OH + Cr_2O_7^{2-} + 8\ H^+ \rightarrow 3\ C_2H_4O + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O}$$

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:



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

<u>Fehling-Probe</u>

Schritt 1: $H\overset{+II}{C}OO^- + \overset{+II}{Cu}^{2+} \rightarrow \overset{+IV}{C}O_2 + \overset{+I}{Cu}_2O$

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. $H\overset{+II}{C}OO^- + 2\overset{+II}{Cu}^{2+} \rightarrow \overset{+IV}{C}O_2 + 2\overset{+I}{Cu}_2O$

Schritt 3: Zuerst Ausgleich der O-Bilanz durch H_2O: $H\overset{+II}{C}OO^- + 2\overset{+II}{Cu}^{2+} + 2H_2O \rightarrow \overset{+IV}{C}O_2 + 2\overset{+I}{Cu}_2O$

Ausgleich der H-Bilanz (erstmal durch H^+) . $H\overset{+II}{C}OO^- + 2\overset{+II}{Cu}^{2+} + 2H_2O \rightarrow \overset{+IV}{C}O_2 + 2\overset{+I}{Cu}_2O + 5H^+$

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 <u>ersetzen</u> und auf der anderen Seite die gleiche Anzahl OH^- <u>ergänzen</u>.**

$$H\overset{+II}{C}OO^- + 2\overset{+II}{Cu}^{2+} + 2H_2O + 5OH^- \rightarrow \overset{+IV}{C}O_2 + 2\overset{+I}{Cu}_2O + 5H_2O$$

nach Kürzen: $H\overset{+II}{C}OO^- + 2\overset{+II}{Cu}^{2+} + 5OH^- \rightarrow \overset{+IV}{C}O_2 + 2\overset{+I}{Cu_2}O + 3H_2O$

<u>Tollens-Probe (Silberspiegelprobe)</u>

Schritt 1: $H\overset{+II}{C}OO^- + \overset{+I}{Ag}^+ \rightarrow \overset{+IV}{C}O_2 + \overset{0}{Ag}$

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. $H\overset{+II}{C}OO^- + 2\overset{+I}{Ag}^+ \rightarrow \overset{+IV}{C}O_2 + 2\overset{0}{Ag}$

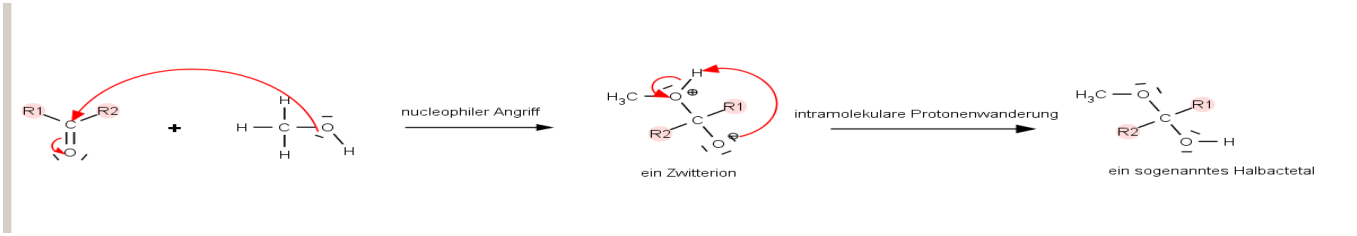
Schritt 3: Die O-Bilanz ist schon ausgeglichen.

Zum Ausgleich de H-Bilanz erstmal H^+ ergänzen. $H\overset{+II}{C}OO^- + 2\overset{+I}{Ag}^+ \rightarrow \overset{+IV}{C}O_2 + 2\overset{0}{Ag} + H^+$

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: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$. Wir müssen die Reaktion also noch an alkalische Bedingungen anpassen. => **H^+ durch die gleiche Anzahl an H_2O <u>ersetzen</u> und auf der anderen Seite die gleiche Anzahl OH^- <u>ergänzen</u>.**

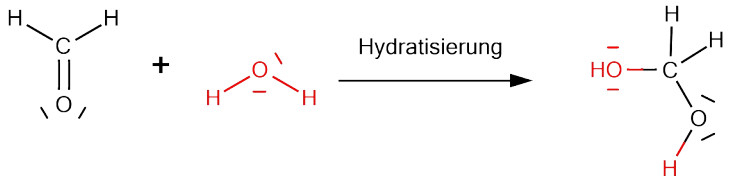
$$H\overset{+II}{C}OO^- + 2\overset{+I}{Ag}^+ + OH^- \rightarrow \overset{+IV}{C}O_2 + 2\overset{0}{Ag} + H_2O$$

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 Zwillings-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.