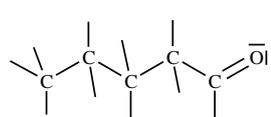


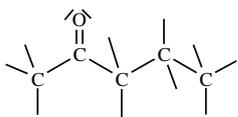
2.6. Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen

Aufgabe 1: Benennung

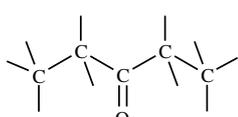
Benenne die folgenden Verbindungen:



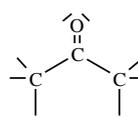
a)



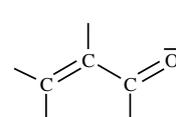
b)



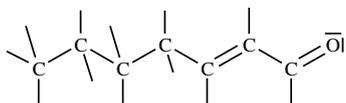
c)



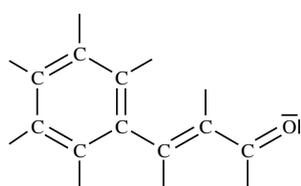
d)



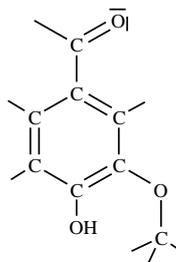
e) Acrolein
(krebserregendes Zersetzungsprodukt aus überhitztem Fritierfett)



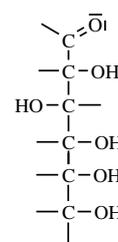
f) Blätteraldehyd
(Aromastoff in Olivenöl, Äpfeln und grünen Blättern, lockt u.a. Heuschrecken an)



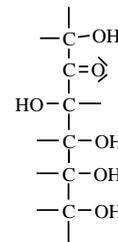
g) Zimtaldehyd
(wirkt ähnlich wie Koffein als natürliches Insektizid in der Rinde des Zimtbaumes)



h) Vanillin
(wirkt als natürliches Fungizid in Vanilleschoten und Gewürznelken)



i) Glukose
(Traubenzucker)



j) Fructose
(Fruchtzucker)

Aufgabe 2: Physikalische Eigenschaften

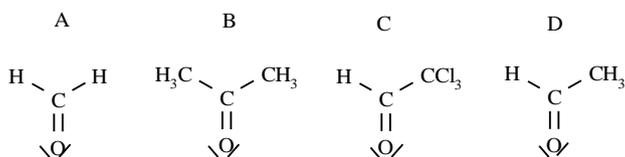
Ordne die drei Verbindungen Dimethylether, Ethanol und Ethanal nach Siedepunkten und Wasserlöslichkeit und begründe anhand der zwischenmolekularen Kräfte.

Aufgabe 3: Nucleophile Addition von Wasser an die C=O-Doppelbindung

- Formuliere den Mechanismus der nucleophilen Addition von Wasser an Aceton.
- Die Geschwindigkeit der Reaktion aus c) ist stark vom pH-Wert der Lösung abhängig. Saures Medium erhöht zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit. Wird der pH-Wert der Lösung jedoch zu niedrig, dann nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab. Erkläre diese Beobachtung.

Aufgabe 4: Nucleophile Addition von Wasser an die C=O-Doppelbindung

Gegeben sind folgende Verbindungen:



- Benenne die Verbindungen B und D mit systematischen Namen, und gib die jeweilige Stoffklasse an.
- Alle vier Stoffe können mit Wasser unter Säurekatalyse reagieren. Erkläre den Mechanismus dieser Reaktion an einem Beispiel mit Strukturformeln.
- Ordne die Stoffe nach steigender Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser, und begründe die Reihenfolge.
- Bei der Reaktion von Stoff B mit radioaktiv markiertem Wasser (H_2^{18}O) können nach gewisser Zeit auch die nebenstehenden Moleküle nachgewiesen werden: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ Stoff B
 \parallel
 ^{18}O
war vor der Reaktion nicht markiert. Erkläre diesen Befund.

Aufgabe 5: Nucleophile Addition von Alkoholen an die C=O-Doppelbindung

Dichlorethanal reagiert mit Methanol zu einer Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$. Formuliere die Reaktionsgleichung mit Strukturformeln und benenne den Reaktionsmechanismus.

Aufgabe 6: Polyaddition der C=O-Doppelbindung

Frisch destillierter Acetaldehyd polymerisiert mit konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung zum Trimeren **Paraldehyd** (2,4,6-Trimethyl-1,3,5-Trioxacyclohexan), einer öligen, bei 124°C siedenden Flüssigkeit, die sich nicht mehr in Wasser löst (Abtrennung durch Zugabe von Wasser) und als relativ sicheres **Schlaf- und Beruhigungsmittel** „Paral“ (LD 50: 2,7 g/kg!) Verwendung findet. Bei noch tieferen Temperaturen bildet sich das Tetramere **Metaldehyd** (2,4,6,8-Tetramethyl-1,3,5,7-Tetraoxacyclooctan), ein bei 112°C sublimierender Feststoff, der als **Schnecken Gift** „Schneckenkorn“ (LD 50 0,2 g/kg!) und **Trockenspiritus** „Esbit“ Verwendung findet. Esbit enthält auch **Ketten und Ringe** aus 5 – 6 Molekülen Acetaldehyd. Formuliere die Reaktionsgleichungen für die Herstellung von Paraldehyd und Metaldehyd aus Acetaldehyd.

Aufgabe 7: Oxidation zu Carbonsäuren

Formuliere die Reaktionsgleichung für die folgenden Redoxreaktionen. Gib die Oxidationszahlen aller C-Atome an, markiere den Elektronenübergang durch Pfeile und benenne das Endprodukt.

- Fehling-Probe mit Butanal
- Tollens-Probe mit Pentanal
- Oxidation von Butan-2-ol mit heißem Kupfer II-oxid CuO
- Oxidation von Butan-1-ol mit heißem Kupfer II-oxid CuO (Zwei Schritte!)

Aufgabe 8: Identifizierung funktioneller Gruppen

Vier Bechergläser A, B, C, und D enthalten die folgenden Verbindungen mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$: Hexanal, trans-Hex-2-en-6-ol, Cyclohexanol und Oxacycloheptan. Beschreibe anhand von Reaktionsgleichungen, durch welche Experimente sich die vier Verbindungen identifizieren lassen.

Aufgabe 9: Identifizierung funktioneller Gruppen

Drei Verbindungen A, B und C haben die Formel $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Um sie zu identifizieren, werden die folgenden Experimente durchgeführt:

- Bei Zugabe von Natriummetall zeigt A keine Reaktion, während bei B und C Wasserstoff entsteht.
 - Beim Erwärmen mit einer sauren (H^+) Lösung von violetten Permanganat-Ionen (MnO_4^-) zeigt A keine Reaktion, während bei B und C braunes Mangandioxid (MnO_2) und Wasser (H_2O) entstehen.
 - Die Reaktionsprodukte aus 2. werden mit Fehling-Lösung erwärmt. B zeigt keine Reaktion, während bei C rotes Kupfer-I-oxid entsteht.
- Gib die Strukturformeln und die Namen der drei Verbindungen an.
 - Formuliere die Reaktionsgleichung für die Reaktionen 1. - 3. der Verbindung C. Gib die Oxidationszahlen aller C-Atome an, markiere den Elektronenübergang durch Pfeile und benenne alle Verbindungen.

Aufgabe 10: Identifizierung funktioneller Gruppen

- Gib die Strukturformeln und die Namen von vier Verbindungen A, B, C und D der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ an, die außerdem die folgenden Eigenschaften haben sollen:
Verbindung A trägt eine primäre alkoholische Gruppe
Verbindung B trägt eine sekundäre alkoholische Gruppe
Verbindung C reduziert Silberionen
Verbindung D ist eine ringförmige Verbindung
- Mit den vier Verbindungen A, B, C und D werden die folgende Experimente durchgeführt:
 - Zugabe von Bromwasser
 - Zugabe von Kupfer-II-oxid und ErwärmenErkläre anhand je einer Reaktionsgleichung, wie sich die vier Verbindungen bei diesen Reaktionen verhalten.
- Verbindung A soll mit Verbindung B zur Reaktion gebracht werden. Formuliere dazu die Reaktionsgleichungen und erkläre die Reaktionsmechanismen.

2.6. Lösungen zu den Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen

Aufgabe 1: Benennung

a) Pentanal, b) Pentan-2-on, d) Pentan-3-on, d) Cyclohexanon, e) Propenal, f) Hexe-2-enal, g) 3-Phenylpropenal, 3-Hydroxy-2-Methoxy-Phenylmethanal, i) 2R, 3S, 4R, 5R 6 Pentahydroxyhexanal j) 1, 3S, 4R, 5R 6 Pentahydroxyhexan-2-on

Aufgabe 2: Physikalische Eigenschaften

Die Van-der-Waals-Kräfte sind bei allen drei Molekülen ungefähr gleich, aber die Polarität und damit die Dipol-Dipol-Kräfte und die Siedepunkte steigen in der Reihe Dimethylether (schwer zugängliche schwach polare O-C-Bindungen in der Mitte des Moleküls, Sp $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) < Ethanal (leicht zugängliche schwach polare O=C-Doppelbindung am Rande des Moleküls, Sp $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) < Ethanol (leicht zugängliche stark polare O-H-Bindung, Sp $78\text{ }^{\circ}\text{C}$) an

Aufgabe 3: Nukleophile Addition von Wasser an die C=O-Doppelbindung

- a) siehe Skript
 b) Bei zu kleinen pH-Werten wird nicht nur das Carbonyl-O-Atom, sondern auch das Wasser selber zunehmend protoniert. H_3O^+ ist nicht mehr nukleophil.

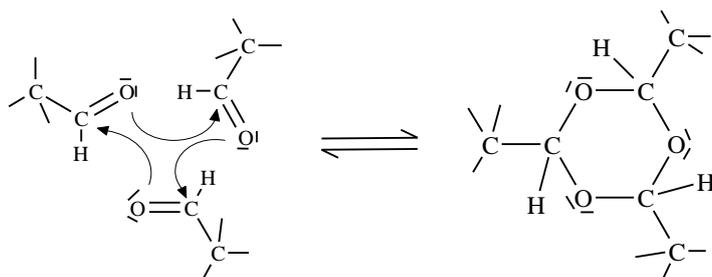
Aufgabe 4: Nukleophile Addition von Wasser an die C=O-Doppelbindung

- a) a) = Methanal, b) = Propanon, c) = Trichlorethanal, d) = Ethanal
 b) Protonierung des Carbonyl-O-Atoms und anschließende nukleophile Addition von Wasser
 c) b) < d) < c) < a) wegen zunehmendem -I-Effekt der Reste
 d) Addition von H_2^{18}O und anschließende Eliminierung von H_2O

Aufgabe 5: Nukleophile Addition von Alkoholen an die C=O-Doppelbindung

Protonierung des Carbonyl-O-Atoms und anschließende nukleophile Addition von Methanol führt zum Halbacetal 1,1-Dichlor-2-Hydroxy-3-Oxa-Butan.

Aufgabe 6: Polyaddition der C=O-Doppelbindung



Acetaldehyd

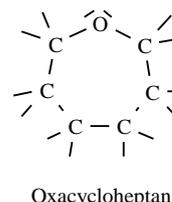
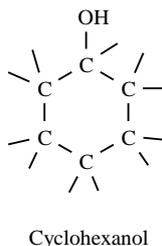
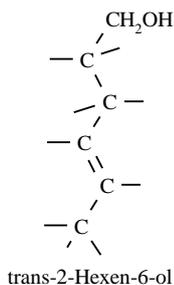
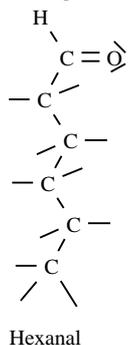
Paraldehyd

(Metaldehyd entsprechend mit 4 Monomeren)

Aufgabe 7: Oxidation zu Carbonsäuren

- a) $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}^{+1}\text{HO} + 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{C}^{+3}\text{OOH}$ (Butansäure) + $\text{Cu}^{+1}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}^{+1}\text{HO} + 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{C}^{+3}\text{OOH}$ (Pentansäure) + $2\text{Ag}^{+0} + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{\pm 0}\text{HOHCH}_3 + \text{CuO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{+1}\text{OCH}_3$ (Butanon) + $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^{-1}\text{H}_2\text{OH} + \text{CuO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^{+1}\text{HO}$ (Butanal) + $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^{+1}\text{HO} + \text{CuO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^{+3}\text{OOH}$ (Butansäure) + Cu

Aufgabe 8: Identifizierung funktioneller Gruppen



1. Zugabe von Bromwasser: trans-2-Hexen-2-ol führt zur Entfärbung (elektrophile Addition an die Doppelbindung)
2. Fehling- oder Tollens-Probe: Hexanal reduziert Cu^{2+} - oder Ag^+ -Ionen
3. Zugabe von Natrium: Cyclohexanol oxidiert Na und bildet dabei Wasserstoff
Oxacyclohexan reagiert bei keinem der drei Experimente

Aufgabe 9: Identifizierung funktioneller Gruppen

- a) A = Methylethylether, B = 2-Propanol, C = 1-Propanol
- b) $2 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 2 \text{Na} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{ONa} (\text{Natriumpropanolat}) + \text{H}_2$
 $3 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 2 \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} (\text{Propanal}) + 2 \text{MnO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + 2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} (\text{Propansäure}) + \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Aufgabe 10: Identifizierung funktioneller Gruppen

- a) A = trans-2-Penten-1-ol, B = trans-3-Penten-2-ol, C = Pentanal, D = Oxacyclopentan
- b) Brom wird an die C=C-Doppelbindung von A und B addiert:
 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} (\text{trans-2-Penten-1-ol}) + \text{Br}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{OH} (2, 3\text{-Dibrompentan-1-ol})$
 Die anderen beiden Verbindungen zeigen keine Reaktion.
 Primäre bzw. sekundäre Alkanole werden durch Kupfer-II-oxid zu Alkanalen bzw. Alkanonen oxidiert:
 $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH} + \text{CuO} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{CHO} (\text{trans-2-Pentenal}) + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
 (→ Säubern von korrodierten Kupferdrahtnetz mit heißem Spiritus)
 Alkanale werden durch Kupfer-II-oxid zu Carbonsäuren oxidiert:
 $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH} + 2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_5\text{H}_9\text{COOH} (\text{Propansäure}) + \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 (→ Fehling-Probe)
- c) Bildung eines Ethers (nukleophile Substitution mit H_2SO_4 über Oxoniumionen)
 Bildung eines Halb- bzw. Vollacetals (nukleophile Addition an die C=O-Doppelbindung spezifisch säurekatalysiert)