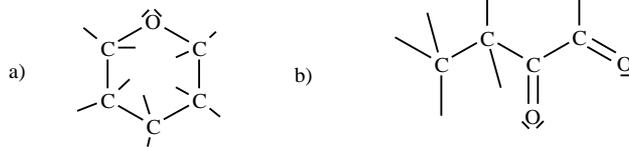


2.6. Fragen zu Aldehyden und Ketonen

Struktur und Benennung

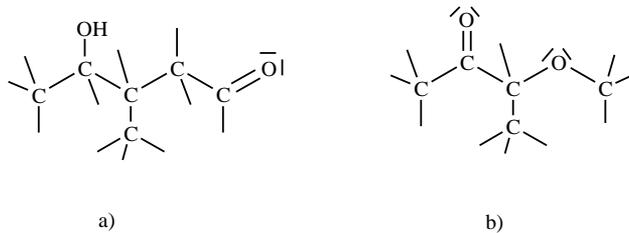
Zeichne die Strukturformeln von Oxacyclohexan und 2-Oxobutanal

Lösung



Struktur und Benennung

Benenne die folgenden Moleküle:

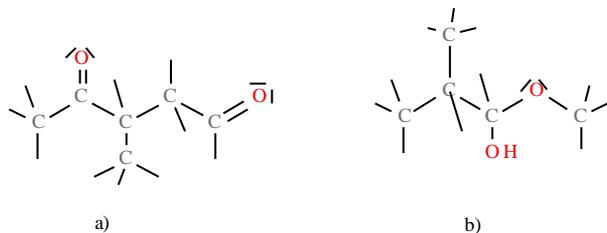


Lösung:

a) R-3-Methyl-R-4-Hydroxypentanal und b) 4-Oxa-S-3-Methylpentan-2-on

Struktur und Benennung (2)

Benenne die folgenden Moleküle:



Lösung:

a) R-3-Methyl-4-Oxopentanal und b) 4-Oxa-S-3-Hydroxy-2-Methylpentan

Aufgabe 3 (16)

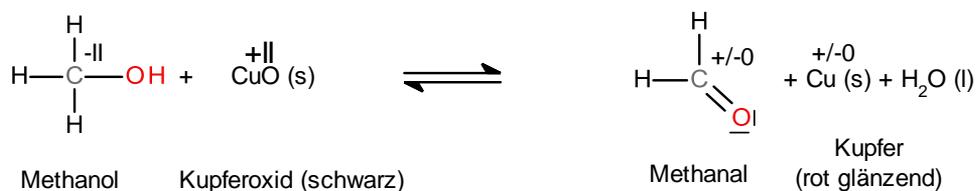
Beschreibe die folgenden beiden Reaktionen durch eine Reaktionsgleichung mit Strukturformeln. Benenn alle Edukte und Produkte, gib alle Oxidationszahlen an, kennzeichne die Elektronenübertragung und gib Oxidations- bzw. Reduktionsmittel an.

a) Oxidation von Methanol mit heißem Kupferoxid CuO

b) Oxidation von Methanal mit warmer Fehling-Lösung $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{OH}^{-}(\text{aq})$

Lösungen

Teil a)

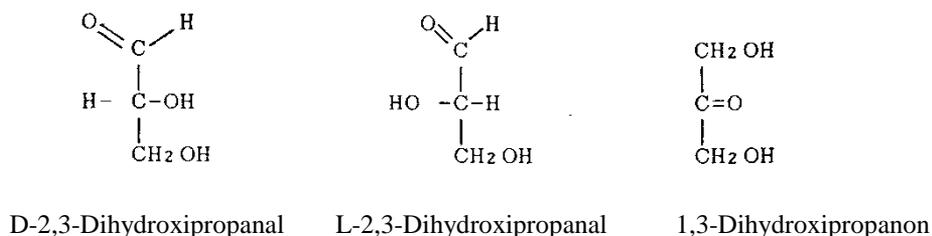


Oxidation: $\text{C}^{-II} \rightarrow \text{C}^{\pm 0} + 2\text{e}^{-}$

Reduktion: $\text{Cu}^{+II} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{\pm 0}$

Lösung

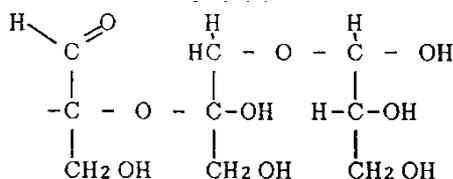
a)



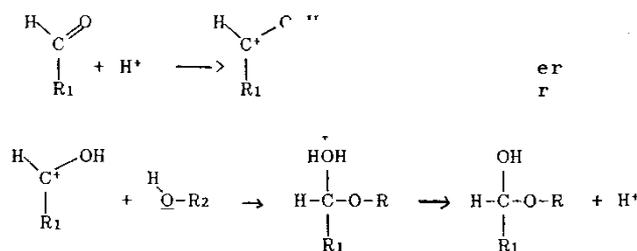
b) Polarimetrie: Dihydroxypropanon zeigt keine optische Aktivität, ein asymmetrisches C-Atom fehlt. Die Drehwinkel der beiden Glycerinaldehyde unterscheiden sich durch entgegengesetztes Vorzeichen, es handelt sich um optische Isomere.



d) Halb- und Vollacetale, z.B.



e) Der nukleophile Angriff an das Carbonyl-C-Atom wird durch Protonierung des Carbonyl-O-Atoms erleichtert:



Oxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen und Carbonsäuren mit Folgereaktionen

Propanol-1 wird mit konzentrierter Chromsäure H_2CrO_4 versetzt und erwärmt. Beschreibe fünf mögliche Reaktionen mit Reaktionsgleichungen. Gib dabei die Strukturformeln und Namen aller Edukte und Produkte sowie den Reaktionstyp an. Hinweis: Chromsäure ist sowohl eine starke Säure, die mit Wasser H_3O^+ bildet, als auch ein starkes Oxidationsmittel, das zu Chromtrioxid Cr_2O_3 und Wasser H_2O reduziert wird.

Oxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen und Carbonsäuren und Folgereaktionen

Elektronenübertragungsreaktionen an Alkanolen können u.a. zu Alkanonen und Carbonsäuren führen. Drei Alkanole mit der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ werden untersucht und zunächst mit den Buchstaben X, Y und Z bezeichnet:

Reaktionen: Alle drei Alkanole reagieren mit heißem Kupfer-II-oxid. Aus X und Z erhält man dabei über Zwischenprodukte Carbonsäuren. Aus Y erhält man direkt ein Alkanon.

Siedepunkte: X siedet bei 118°C , Y bei 108°C und Z bei 100°C .

- Ordne den Buchstaben X, Y und Z die Strukturformeln der Alkanole zu, und benenne diese nach den Nomenklaturregeln. Begründe die vorgenommene Zuordnung. (4)
- Erkläre und verallgemeinere das oben beschriebene Reaktionsverhalten der Alkanole ohne Angabe von Reaktionsgleichungen. (2)
- Erkläre, wie und warum sich die oben angegebenen Alkanole in den Siedepunkten von den jeweils beschriebenen Reaktionsprodukten (Carbonsäuren bzw. Alkanon) unterscheiden. (3)
- Die aus den obigen Reaktionen hervorgegangenen Carbonsäuren werden mit Natriumhydrogencarbonat versetzt, wobei Gasentwicklung beobachtet wird. Formuliere für eine der Carbonsäuren die Reaktionsgleichung und benenne alle Stoffe. (4)
- Formuliere eine Reaktionsgleichungen mit Strukturformeln für die Reaktion des Alkanols Y mit Kupfer-II-oxid und zeige in geeigneter Weise, dass eine Redoxreaktion stattgefunden hat. (2)

Lösung

- a) Auswahl und Zuordnung: Y = 2-Butanol, X = 1-Butanol, Z = 2-Methyl-1-propanol, denn: X und Z müssen prim. Alkohole sein, da zu Carbonsäuren oxidierbar. X = 1-Butanol, da höherer Siedepunkt als Z; Z = 2-Methyl-1-propanol. Die zwischenmolekularen Kräfte nehmen mit zunehmender Verzweigung ab. (3)
- b) Begründung und Verallgemeinerung: 1-Butanol und 2-Methylpropanol sind primäre Alkanole. 2-Butanol ist ein sekundäres Alkanol. (1)
Primäre Alkanole werden von CuO über die entsprechenden Alkanale zu Carbonsäuren oxidiert. (1)
Sekundäre Alkanole werden zu Alkanonen oxidiert. Ohne Zerstörung der C-Kette ist keine Weiteroxidation möglich.
- c) Alkanole können wegen der OH-Gruppen untereinander Wasserstoffbrücken ausbilden \Rightarrow rel. hohe Siedepunkte; Carbonsäuren können wegen der Carboxylgruppen wesentlich stärkere H-Brücken ausbilden als Alkanole, (\Rightarrow Dimerisierung, außerdem ist die Molekülmasse hier deutlich höher als bei den Alkanolen) \Rightarrow höhere Siedepunkte; Butanon hat kein Wasserstoffatom, das an ein Sauerstoffgebunden ist, hat also keine Fähigkeit zur Ausbildung von H-Brücken \Rightarrow niedrigster Siedepunkt. (3)
- d) $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH (Butansäure) + NaHCO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^- \text{ (Butanoat) + H}_2\text{CO}_3 \text{ (Kohlensäure) + Na}^+$ und $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (Kohlendioxid) + H}_2\text{O}$ (2)
- e) $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-C}^{\pm 0}\text{HOH-CH}_3 + \text{Cu}^{\text{II}}\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{C-CH-C}^{\text{II}}\text{O-CH}_3 + \text{Cu}^{\pm 0} + \text{H}_2\text{O}$ (2)

Identifizierung funktioneller Gruppen

In einem Laborschrank stehen drei Chemikalienflaschen, die je eine farblose Flüssigkeit A, B und C enthalten. Alle Flaschen tragen ein Etikett mit derselben Summenformel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Die drei Flüssigkeiten haben folgende Siedetemperaturen: A: $+100^\circ\text{C}$, B: $+83^\circ\text{C}$, C: $+35^\circ\text{C}$

- a) Es sind insgesamt sieben verschiedene Strukturisomere mit dieser Summenformel möglich. Gib sechs von diesen Strukturformeln an und benenne die Verbindungen.
- b) Zur weiteren Untersuchung werden die drei Verbindungen A, B und C jeweils mit einer sauren (H^+) Lösung von gelben Dichromat-Ionen ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) versetzt. Dabei macht man folgende Beobachtungen:
1. In dem Reaktionsgemisch, das Verbindung A enthält, bilden sich grüne Cr^{3+} -Ionen und Wasser H_2O . Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich ein Stoff A* abdestillieren, der eine Siedetemperatur von $+79^\circ\text{C}$ hat und mit Fehling-Lösung nicht reagiert.
 2. die Reaktionsgemische, die Verbindung B bzw. C enthalten, verfärben sich nicht; es findet keine Reaktion statt.
- Ordne den Verbindungen A, B und C jeweils eine der möglichen Strukturformeln aus a) zu und begründe.
- c) Formuliere die Reaktionsgleichung für die Oxidation der Verbindung A mit Kaliumdichromatlösung. Gib die Oxidationszahlen aller C-Atome an, markiere den Elektronenübergang durch Pfeile und benenne alle Verbindungen.
- d) Erkläre die unterschiedlichen Siedetemperaturen von A und A*.

Lösung

- a) 1-Butanol, Butan-2-ol, 2-Methyl-Propan-2-ol, 2-Methyl-Propan-1-ol, Diethyl-Ether, Methyl-Ethyl-Ether, 2-Methoxy-Propan.
- b) A muss ein sekundärer Alkohol sein, da es sich oxidieren lässt, das Oxidationsprodukt aber nicht mehr weiter oxidierbar ist \Rightarrow A = Butan-2-ol.
B muss ein tertiärer Alkohol sein, da es sich nicht oxidieren lässt und die Siedetemperatur für Ether viel zu hoch ist \Rightarrow B = 2-Methyl-Propan-2-ol
C muss einer der Ether sein, z.B. C = Diethylether.
- c) $3 \text{CH}_3\text{C}^{\pm 0}\text{HOHCH}_2\text{CH}_3 + 2 (\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_7)^{2-} + 12 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{C}^{\text{II}}\text{OCH}_2\text{CH}_3 + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
- d) siehe Skript