

**Aldehyde und Ketone****1978/IV**

2. Tertiäres Butylchlorid (2-Chlor-2-methylpropan) wird hydrolysiert.
- 2.1 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Hydrolyse in Wasser und benennen Sie die Reaktionsprodukte. 3 BE
- 2.2 Wird die Hydrolyse in wässrigem Äthanol durchgeführt, so entstehen zusätzlich die Verbindungen mit folgenden Formeln:  
 $(\text{CH}_3)_3\text{COC}_2\text{H}_5$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ .
- 2.2.1 Benennen Sie diese Verbindungen. 6 BE
- 2.2.2 Beschreiben Sie die Mechanismen für die Bildung von  $(\text{CH}_3)_3\text{COC}_2\text{H}_5$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ . 10 BE
- 3.1 Propanal und 2,2-Dimethylpropanal werden jeweils gesondert mit Kalilauge versetzt. Bei der 2. Umsetzung läuft eine Cannizzaro-Reaktion ab. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen und benennen Sie die Produkte. 8 BE
- 3.2 Welche anderen, Ihnen bekannten Verbindungen, zeigen auch die Cannizzaro-Reaktion? 2 BE
- 3.3 Leiten Sie aus der Molekülstruktur das unterschiedliche Verhalten der beiden Verbindungen in 3.1 ab. 4 BE

**1979/II**

1. Ein unverzweigter gesättigter Aldehyd mit der Molekülmasse 72 u ist isomer mit einem Keton und einem ungesättigten sekundären Alkohol, der kein Enol darstellt (die Hydroxylgruppe befindet sich also nicht an einem Kohlenstoffatom der Doppelbindung).
- 1.1 Um welche Verbindungen handelt es sich? (Formeln mit Benennungen entsprechend den Nomenklaturregeln)
- 1.2. Zeigen Sie die Reaktionen auf (mit Formelgleichungen), mit denen man die gegebenen drei Reinstoffe identifizieren kann. Als Reagenzien stehen Natronlauge,, Jod in Kaliumiodid und saure Kaliumdichromatlösung zur Verfügung. Stellen Sie Ihre Ergebnisse kurz tabellarisch zusammen.

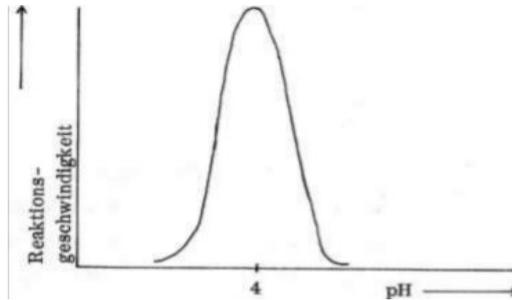
**1981/III/3**

3. Gegeben sind die folgenden Carbonylverbindungen:  
 a) Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ; b) 2,2-Dimethylpropanal; c) Propanal.  
 Eine für bestimmte Aldehyde und Ketone typische Reaktion führt unter dem Einfluss verdünnter Basen zu Verbindungen, die in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe eine Hydroxylgruppe tragen.
- 3.1 Stellen Sie die Strukturformeln der obengenannten Stoffe a, b und c auf.
- 3.2 Welche der genannten Verbindungen reagiert (oder reagieren) auf die beschriebene Weise?  
 Erläutern Sie Ihre Behauptung.
- 3.3.1 Formulieren Sie den Mechanismus dieser basenkatalysierten Reaktion mit Strukturformeln.
- 3.3.2 Begründen Sie jeden Schritt des Reaktionsmechanismus

**1983/IV/1**

1. Eine Verbindung hat die empirische Formel  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ; die Molekülmasse ist 90 u. Untersuchungen zur Strukturermittlung lieferten folgende Ergebnisse:  
 a) Positiver Verlauf der Iodoformprobe.  
 b) Nach Reaktion mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung Grünfärbung.  
 c) Rottfärbung von Lackmuslösung.
- 1.1 Leiten Sie aus obigen Angaben die Strukturformel der Verbindung ab!  
 Begründen Sie Ihr Vorgehen! 6BE
- 1.2 Formulieren Sie die Gleichungen für den Ablauf der Reaktionen 1 a) und 1 b), und benennen Sie die organischen Verbindungen! 10BE

2. Eine für Carbonylverbindungen typische Reaktion ist die nucleophile Addition.
- 2.1 Stellen Sie die Strukturformelgleichung für die Reaktion von Ethanal mit Ammoniak auf, und benennen Sie das Reaktionsprodukt! 2BE
- 2.2 Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist stark abhängig vom pH-Wert der Lösung; das folgende Diagramm stellt dies schematisch dar:



Beschreiben Sie den Kurvenverlauf, und geben Sie eine genaue Erklärung! 7BE

### 1986/III/2

- 2.2 Beschreiben Sie die Zubereitung und Zusammensetzung einer gebrauchsfertigen Fehlingschen Lösung!  
Um welche Reaktionsart handelt es sich beim positiven Verlauf der Fehlingschen Probe?  
Erstellen Sie die Reaktionsgleichung!  
Benützen Sie dabei für den organischen Reaktionspartner eine allgemeine Formel unter Vernachlässigung der Komplexbildung! 3

### 1987/III/1.4

- 1.2 Zur Ermittlung der Summenformel werden 0,120 g der organischen Substanz vollständig oxidiert. Dabei entstehen 0,265 g Kohlenstoffdioxid und 0,143 g Wasser. Stellen Sie durch Berechnung die Summenformel auf!  
Der Gang der Berechnung muß klar ersichtlich sein. [Ergebnis: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O] 6
- 1.3 Die Summenformel, die in Aufgabe Nr. 1.2 zu ermitteln war, trifft für mehrere isomere Verbindungen zu. Geben Sie die möglichen Strukturformeln an, und benennen Sie diese entsprechend den Nomenklaturregeln! 5
- 1.4 Die organische Substanz reagiert mit Natriummetall unter Wasserstoffentwicklung, die Iodoformprobe verläuft positiv.  
Leiten Sie aus den Versuchsergebnissen ab, welche der in Aufgabe 1.3 geforderten Verbindungen vorliegt!  
Formulieren Sie die Gleichungen für den Ablauf der beiden Reaktionen! 7

### 1987/III/3

- 3 Die Knüpfung von C,C-Einfachbindungen ist ein wichtiges Problem in der präparativen organischen Chemie. Sie erfolgt u. a. bei der
- Einführung einer aliphatischen Seitenkette am Benzolring,
  - Synthese von 3-Hydroxybutanal aus Ethanal,
  - Synthese von Polyethen (Polyethylen).
- Stellen Sie die Reaktionsmechanismen für die drei Synthesen unter Mitverwendung von Strukturformeln dar! 21

### 1988/IV/2

- 2 Die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe bestimmt das chemische Verhalten der Alkanale.
- 2.1 Erläutern Sie die Bindungsverhältnisse in der Carbonylgruppe und die Auswirkungen auf die Reaktivität der Alkanale! 7

- 2.2 Beschreiben Sie eine experimentelle Möglichkeit für die Darstellung von Propanal, und stellen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung auf! 3
- 2.3 Formulieren Sie jeweils die Gleichung für die Reaktion von Ethanal
- a) mit verdünnter Kalilauge,
- b) mit ammoniakalischer Silbernitratlösung!
- Benennen Sie jeweils den ablaufenden Reaktionstyp! 5

**1989/II/4**

- 4 Aus Trichlorethanal (Chloral) kann man das sog. Chloralhydrat herstellen, das in der Medizin als Schlafmittel Verwendung findet.
- 4.1 Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus mit Strukturformeln! 4
- 4.2 Erläutern Sie die Bedeutung der Substituenten am zweiten Kohlenstoffatom für den Ablauf der Reaktion und die Stabilität des Endproduktes! 4

**1990/II/2.1**

- 2 In der folgenden Tabelle sind fünf geradkettige Carbonylverbindungen mit den Summenformeln  $C_2H_4O$ ,  $C_3H_6O$  und  $C_4H_8O$  angegeben:

Carbonylverbindung	A	B	C	D	E
Fehlingsche Probe	-	+	+	-	+
Schiffsche Probe (= Reaktion mit fuchsin-schwefeliger Säure)	-	+	+	-	+
Iodoform-Probe	+	-	-	+	+
Siedepunkt (+ °C)	56	49	76	80	20

(+: Reaktion erfolgt; -: Reaktion bleibt aus)

- 2.1 Ordnen Sie den genannten Verbindungen A, B, C, D und E anhand der Angaben in der Tabelle die entsprechenden Strukturformeln zu, und begründen Sie Ihre Entscheidung! 10
- 2.2 Formulieren Sie den Ablauf der Iodoformreaktion mit einer der unter Nummer 2.1 bestimmten Verbindungen! 4

**1990/IV/2**

- 2 Gegeben sind die folgenden Carbonylverbindungen:  
a) Benzaldehyd  $C_6H_5CHO$ ; b) 2,2-Dimethylpropanal; c) Propanal.
- 2.1 Stellen Sie die Strukturformeln der unter Nummer 2 genannten Stoffe auf! 2
- 2.2 Eine dieser Verbindungen zeigt die Aldolreaktion.
- 2.2.1 Geben Sie an, welche der unter Nummer 2 genannten Verbindungen diese Reaktion zeigt, und begründen Sie Ihre Aussage! 2
- 2.2.2 Formulieren Sie den Mechanismus dieser basenkatalysierten Reaktion mit Strukturformeln! 6
- 2.2.3 Begründen Sie jeden Schritt des Reaktionsmechanismus! 6

**1991/II/1**

- 1 Die qualitative Elementaranalyse einer Verbindung X ergab, daß sie nur die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält.  
Bei der vollständigen Oxidation von 14,00 g der Verbindung X entstanden 31,68 g Kohlenstoffdioxid und 13,05 g Wasser.

In einem weiteren Analyseschritt wurde festgestellt, daß eine Stoffportion der Verbindung X mit der Masse  $m(X) = 100 \text{ mg}$  bei einer Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $0,935 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  ein Volumen von  $44,9 \text{ cm}^3$  einnimmt.

- 1.1 Berechnen Sie die Summenformel der Verbindung X!  
Der Gang der Berechnung muß klar ersichtlich sein [Ergebnis:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ]  
Geben Sie die Strukturformeln der möglichen nichtzyklischen Isomeren ohne C,C-Doppelbindung an, und benennen Sie die Verbindungen! 9
- 1.2 Mit den unter Nummer 1.1 ermittelten Isomeren wird die Iodoformprobe durchgeführt.
  - 1.2.1 Beschreiben Sie die Durchführung der Versuche, und geben Sie die Beobachtungen an! 3
  - 1.2.2 Stellen Sie den Verlauf der zum Iodoform führenden Reaktion mit Strukturformeln dar! 5

### 1993/II/2

- 2 Carbonylverbindungen können Additionsreaktionen eingehen.
  - 2.1 Formulieren Sie die Summengleichung für die Reaktion von Trichlorethanal mit Ammoniak! 2
  - 2.2 Begründen Sie, weshalb sich die Additions geschwindigkeit von Ammoniak in der Reihenfolge Ethanal, Methanal, Trichlorethanal erhöht! 4

### 1994/IV/3

- 3 Gegeben sind die folgenden Carbonylverbindungen:  
(A) Benzaldehyd ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ), (B) 2,2-Dimethylpropanal,  
(C) Propanal.
  - 3.1 Stellen Sie die Strukturformeln der Moleküle der obengenannten Stoffe auf!  
Geben Sie an, mit welchem dieser Stoffe ein Aldol gebildet werden kann, und begründen Sie Ihre Entscheidung! 4
  - 3.2 Erläutern Sie den Ablauf der Aldolbildung unter Mitverwendung von Strukturformeln!  
9

### 1995/II/2

- 2 Die Fehling-Probe ist ein häufig verwendeter Nachweis der leichten Oxidierbarkeit bestimmter organischer Stoffe.  
In getrennten Versuchen wird mit den vier folgenden Verbindungen die Fehling-Probe durchgeführt:
  - a) Hexanal;
  - b) 2-Hexanon (Hexan-2-on);
  - c) Glucose;
  - d) 1-Hydroxy-2-hexanon (1-Hydroxyhexan-2-on).
  - 2.1 Erläutern Sie unter Mitverwendung der Strukturformeln der genannten Verbindungen die Ergebnisse der vier Fehling-Proben! 6
  - 2.2 Formulieren Sie ohne Berücksichtigung der Komplexbildung die Redoxgleichung für eine positiv verlaufende Fehling-Reaktion der Aufgabe 2.1! 4

### 1995/III/4

- 4 Mit der Summenformel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  lassen sich verschiedene isomere Verbindungen angeben, die sich deutlich in physikalischen und chemischen Eigenschaften voneinander unterscheiden.
  - 4.1 Stellen Sie die Strukturformeln für die Moleküle von vier offenkettigen Isomeren mit der Summenformel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  auf, in denen zwei C,C-Einfachbindungen enthalten sind und ein Kohlenstoff-Atom maximal eine Hydroxylgruppe bindet. Von Enantiomerenpaaren ist jeweils nur ein Enantiomer wiederzugeben.  
Benennen Sie die Verbindungen! 4

- 4.2 Die vier von Ihnen unter Nr. 4.1 formulierten Verbindungen befinden sich als Reinstoffe in vier verschiedenen Gefäßen. Dabei ist nicht bekannt, welches Gefäß welche Substanz enthält.  
Stellen Sie tabellarisch die Ergebnisse geeigneter Nachweismethoden zur Unterscheidung der verschiedenen Isomeren zusammen, und leiten Sie aus den Analyseergebnissen die Identifizierung ab! 6

**1996/II/2.3**

- 2.3 Formulieren Sie anhand eines frei gewählten Beispiels den Verlauf der Aldol-addition! 3

**1998/III/2**

- 2 Nucleophile Reaktionen spielen in vielen Bereichen der organischen Chemie eine wichtige Rolle, so auch bei Additionen an Carbonylverbindungen.
- 2.1 In getrennten Versuchen werden Ethanal, Propanon und Trichlorethanal mit Wasser zur Reaktion gebracht.
- 2.1.1 Beschreiben Sie für die Reaktion zwischen Ethanal und Wasser den Reaktionsmechanismus unter Mitverwendung von Strukturformeln! 4
- 2.1.2 Vergleichen Sie die Auswirkungen einer leichten Ansäuerung des Reaktionsgemisches bei der Addition von Wasser bzw. Ammoniak an Ethanal! 4
- 2.1.3 Vergleichen Sie die Geschwindigkeiten der Additionsreaktionen von Ethanal, Propanon und Trichlorethanal mit Wasser und begründen Sie Ihre Aussagen! 3
- 2.2 Die nucleophile Addition ist ein Bestandteil der Aldolreaktion. Formulieren Sie diesen Reaktionsschritt an einem selbstgewählten Beispiel mit Strukturformeln! 3
- 2.3 Auch bei der säurekatalysierten Veresterung von Carbonsäuren und bei der elektrophilen Addition an Alkene ist jeweils ein nucleophiler Reaktionsschritt enthalten. Formulieren Sie diese Reaktionsschritte an selbstgewählten Beispielen mit Strukturformeln! 3

**1999/II/3**

Aromastoffe gehören unterschiedlichen Stoffgruppen an. So ist für das Kakaoaroma das 5-Methyl-2-phenylhex-2-enal mitverantwortlich, während das Aroma von Wein u. a. durch höhere Alkohole und verschiedene Ester bestimmt wird.

- 3.1 5-Methyl-2-phenylhex-2-enal entsteht durch Wasserabspaltung aus 3-Hydroxy-5-methyl-2-phenylhexanal. Dieses Hydroxyalkanal kann aus zwei unterschiedlichen Stoffen, die der gleichen Verbindungsklasse angehören, synthetisiert werden. Schreiben Sie die Strukturformeln der Eduktmoleküle, die für diese Synthese benötigt werden und benennen Sie den Reaktionstyp! 4

**2001/I**

- 3.4 Ethanal reagiert in alkalischem Milieu zu einem Aldol.  
Erläutern Sie unter Mitverwendung von Strukturformeln den Mechanismus dieser Reaktion! 6

**2002/IV/3**

- 3 Carbonylverbindungen sind wichtige Ausgangsstoffe in der präparativen organischen Chemie.
- 3.1 Gegeben sind die folgenden Aldehyde:  
(A) Benzaldehyd ( $C_6H_5CHO$ ), (B) 2,2-Dimethylpropanal, (C) Propanal.  
Eine für bestimmte Aldehyde und Ketone typische Reaktion führt unter dem Einfluss verdünnter Laugen zu Verbindungen, die in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe eine Hydroxygruppe tragen.
- 3.1.1 Stellen Sie die Strukturformeln der unter Nr.3.1 genannten Stoffe A, B und C auf! Geben Sie an, welcher der genannten Stoffe auf die beschriebene Weise reagiert, und begründen Sie Ihre Aussage! 3
- 3.1.2 Formulieren Sie die Einzelschritte dieser basenkatalysierten Reaktion mit Strukturformeln! 4

- 3.2 Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Ammoniak steigt vom Ethanal über Methanal zum Trichlorethanal an.  
Begründen Sie diesen Befund! 5
- 3.3 Mit Propanal, Propanon und Hydroxypropanon wird in getrennten Versuchen die Fehling-Probe durchgeführt.  
Erörtern Sie unter Mitverwendung von Strukturformeln das Redoxverhalten der gegebenen Carbonylverbindungen und stellen Sie eine Redoxgleichung auf! 8

**2007/B1**

- 1.2 Zur Synthese der Verbindung A (3-Phenyl-2-propenal) wird Benzaldehyd (Phenylmethanal) im Alkalischen mit Ethanal zur Reaktion gebracht. In einem ersten Reaktionsschritt entsteht ein Zwischenprodukt B, das bei starkem Erhitzen Wasserabspaltet und somit zu A weiterreagiert.  
Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung des Zwischenproduktes B unter Verwendung von Strukturformeln! [7 BE]

**2008/B2**

1. 1939 entdeckte der Schweizer Chemiker Paul Hermann Müller die insektizide Wirkung des Giftstoffs DDT.

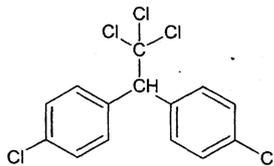


Abb. 1: Strukturformel von DDT

Die Synthese von DDT geht von den Substanzen Chlorbenzol und Chloralhydrat (2,2,2-Trichlorethan-1,1-diol) aus, die unter dem wasserentziehenden Einfluss konzentrierter Schwefelsäure bei 80 °C zu DDT reagieren. Die Herstellung von Chloralhydrat erfolgt in mehreren Schritten. Zunächst wird Ethanal mit Chlor unter dem Einfluss von UV-Licht umgesetzt. Über Mono- und Dichlorethanal entsteht hierbei Trichlorethanal. Dieses Produkt reagiert mit Wasser weiter zu Chloralhydrat.

- 1.1. Formulieren Sie den Mechanismus für die oben beschriebene Bildung von Monochlorethanal, benennen Sie die Einzelschritte und den Gesamtmechanismus! 5 BE
- 1.2. Geben Sie die Strukturformelgleichung für die Reaktion von Trichlorethanal mit Wasser an und benennen Sie den zugrunde liegenden Reaktionstyp! Vergleichen Sie die Reaktivität von Trichlorethanal und Ethanal gegenüber Wasser und begründen Sie Ihre Aussage! 7 BE
- 1.3. Formulieren Sie die Strukturformelgleichung für die Synthese von DDT aus Chloralhydrat und Chlorbenzol! 3 BE

**2009 /B1**

- 1.2 Als weitere Komponenten des Erdbeeraromas lassen sich die folgenden fünf Carbonylverbindungen nachweisen: 3-Methylbutan-2-on, Ethanal, 2-Methylprop-2-enal, Hex-4-enal, Benzaldehyd (Phenylmethanal).  
Die Tabelle zeigt das Reaktionsverhalten dieser Verbindung.

Carbonylverbindung	Fehling`sche Probe	Entfärbung von Bromwasser bei Raumtemperatur	Bildung eines Aldols mit Methal

A	+	-	-
B	+	-	+
C	+	+	+
D	+	+	-
E	-	-	+

1.2.1 Zeichnen Sie die Strukturformeln der genannten Carbonylverbindungen und ordnen Sie ihnen die Buchstaben A bis E zu! Geben Sie an, welche Strukturmerkmale der Verbindungen ein positives Ergebnis der jeweiligen Reaktion bedingen! [9 BE]

1.2.2 Formulieren Sie mit einem der oben genannten Beispiele den Mechanismus der Aldoladdition! [5 BE]

### 2010 B1

1 Für das Aroma von Erdbeeren sind zahlreiche Inhaltsstoffe ursächlich. Dazu zählen unter anderem Ethanal, Propanal, Propenal, Butanal, Heptanal, Methylantranilat (Anthranilsäuremethylester).

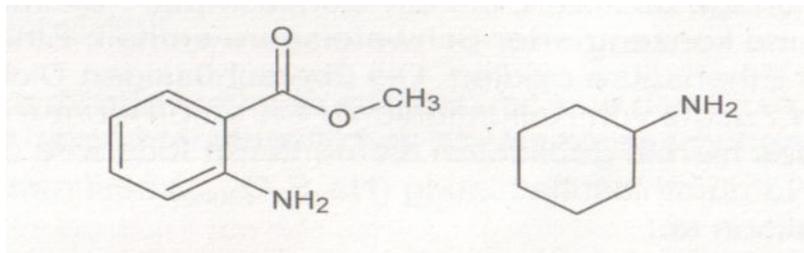


Abb. 1: Strukturformeln von Methylantranilat (links) und Cyclohexylamin (rechts)

1.1 Die gesättigten unter den oben genannten Aldehyden lassen sich aufgrund ihrer Siedetemperaturen und ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Wasser unterscheiden.

Ordnen Sie diese Stoffe nach ihrer Siedetemperatur und ihrer Wasserlöslichkeit und begründen Sie Ihre Aussage! [6 BE]

1.2 Einer der oben angegebenen Aldehyde reagiert mit Brom bei niedriger Temperatur in einem abgedunkelten Reaktionsgefäß. Hierbei entstehen zwei zueinander enantiomere Produkte.

Formulieren Sie unter Verwendung von Strukturformeln den Mechanismus für diese Reaktion! Begründen Sie mithilfe von Projektionsformeln das Vorliegen von Enantiomerie! [8 BE]

1.3 Methylantranilat weist funktionelle Gruppen auf, die charakteristische chemische Reaktionen ermöglichen.

1.3.1 Ordnen Sie die drei Stoffe Anilin, Methylantranilat und Cyclohexylamin (s. Abb. 1) nach steigender Basizität und begründen Sie Ihre Aussage unter Mitverwendung mesomerer Grenzstrukturen! [8 BE]

1.3.2 Bei der Bromierung von Methylantranilat entstehen unter anderem folgende Monobromierungsprodukte:

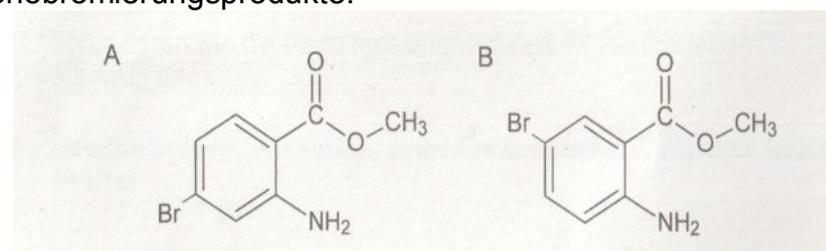


Abb. 2: Strukturformeln zweier Monobromierungsprodukte von Methylantranilat

Begründen Sie mithilfe mesomerer Grenzstrukturen der jeweiligen Zwischenstufen, welcher der beiden Stoffe bevorzugt gebildet wird! [7 BE]