

# ALDEHYDE

# &

# KETONE

---

Referat über die Carbonylverbindungen: Aldehyde und Ketone

Patrick König und Robert Bozsak | LK C<sub>2</sub> | Sigmund-Schuckert-Gymnasium

# GLIEDERUNG

---

## 1. Allgemeiner Vergleich der Aldehyde & Ketone

- Struktur
- Nomenklatur / Beispiele
- Entstehung
- Physikalische Eigenschaften
- Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln
- Reaktivität

## 2. Additionsreaktionen mit Aldehyden & Ketonen

- Nucleophile Addition
  - Addition von Wasser, Ammoniak und Alkanolen
  - Aldoladdition

## 3. Literatur und Quellen

## 4. Fragen und Antworten

# ALLGEMEINER VERGLEICH

	Aldehyde	Ketone
Struktur	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$ Carbonylkohlenstoffatom + H-Atom + aliphatischer oder aromatischer Rest	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{R}^2 \end{array}$ Carbonylkohlenstoffatom + 2 organische Reste
Nomenklatur	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ aliphatische Aldehyde: • Name des Alkans + „-al“ (Alkanal) • Carbonyl-C-Atom -> 1 • Beispiel: Methanal (Formaldehyd)	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{(Aceton)} \end{array}$ Ketone: • Name des Alkans + „-on“ (Alkanon) / Reste + keton • Carbonyl-C-Atom -> niedrigste Ziffer
Entstehung	<b>Oxidation von primären Alkoholen</b> $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_7\text{C}_3-\text{C}-\text{O}^- \\   \\ \text{H} \end{array} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_7\text{C}_3-\text{C}-\text{H} \end{array} + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+$ Butan-1-ol <span style="margin-left: 150px;">Butanal</span>	<b>Oxidation von sekundären Alkoholen</b> $\begin{array}{c}   \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{Oxidation}} \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2 \end{array}$

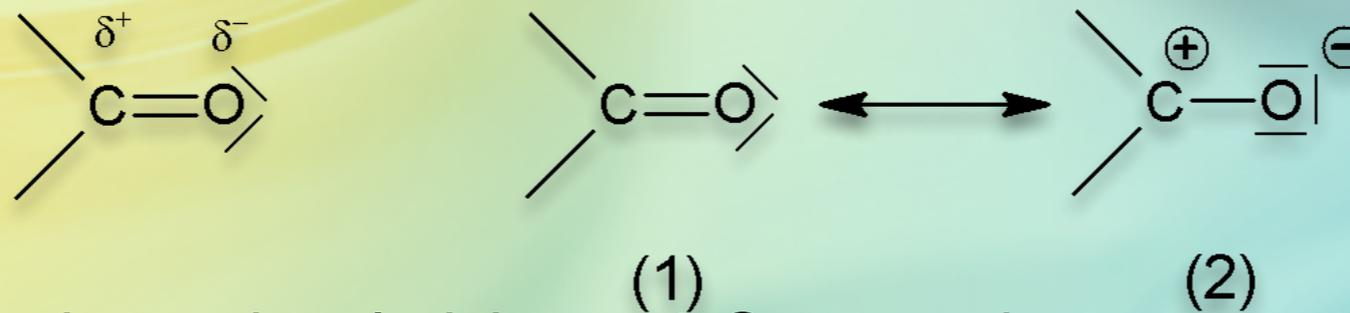
# ALLGEMEINER VERGLEICH

	Aldehyde	Ketone
physikalische Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> <li>keine pos. polarisierten H-Atome -&gt; keine H-Brückenbindungen untereinander vorhanden</li> <li>C-O ΔEN: 1,0 -&gt; Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (z.B. mit Wasser)</li> <li>niedermolekulare Vertreter sind wasserlöslich</li> <li>Siedetemperaturen: Alkane &lt; Aldehyde / Ketone &lt; Alkanole</li> </ul>	
Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aldehyde lassen sich zu Carbonsäuren oxidieren</li> <li>Dabei wird das H-Atom am Carbonyl-C-Atom abgespalten</li> <li>Beispiel:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Fehling-Probe</b></li> </ul> </li> </ul> <p>Wässrige Kupfer(II)-sulfat-Lösung („Fehling I“) + NaOH mit Kaliumnatriumtartrat („Fehling II“) -&gt; bei Erhitzen in alkalischer Lösung werden die Cu<sup>2+</sup>-Ionen zu Cu<sub>2</sub>O, vom Aldehyd, reduziert.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ketone besitzen kein H-Atom am Carbonyl-C-Atom</li> <li>Ein Oxidation kann nur unter Spaltung der C-C Bindung oxidiert werden</li> <li><b>Ketone können nicht durch die Fehlingprobe oxidiert werden und sind somit leicht von den Aldehyden zu unterscheiden</b></li> </ul> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> <math display="block">  \begin{array}{l}  \overset{+1}{\text{H}} \\    \\  \text{R}-\text{C}=\text{O} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{R}-\overset{+3}{\text{C}}\overset{\text{OH}}{\text{O}} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \\  \\  \overset{+2}{2\text{Cu}^{2+}} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\overset{+1}{\text{Cu}^+} \\  \overset{+1}{2\text{Cu}^+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \overset{+1}{\text{Cu}_2\text{O}} + \text{H}_2\text{O} \\  \\  \overset{+1}{\text{H}} \\    \\  \text{R}-\text{C}=\text{O} + \overset{+2}{2\text{Cu}^{2+}} + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{R}-\overset{+3}{\text{C}}\overset{\text{OH}}{\text{O}} + \overset{+1}{\text{Cu}_2\text{O}} + 2\text{H}_2\text{O} \\  \text{Kupfer(I)-oxid (rot)}  \end{array}  </math> </div>

# ADDITIONSREAKTIONEN

Chemisches Verhalten maßgeblich durch Carbonylgruppe bestimmt, sie bietet einen Angriffspunkt für die **nucleophile Addition**:

- **Voraussetzung**

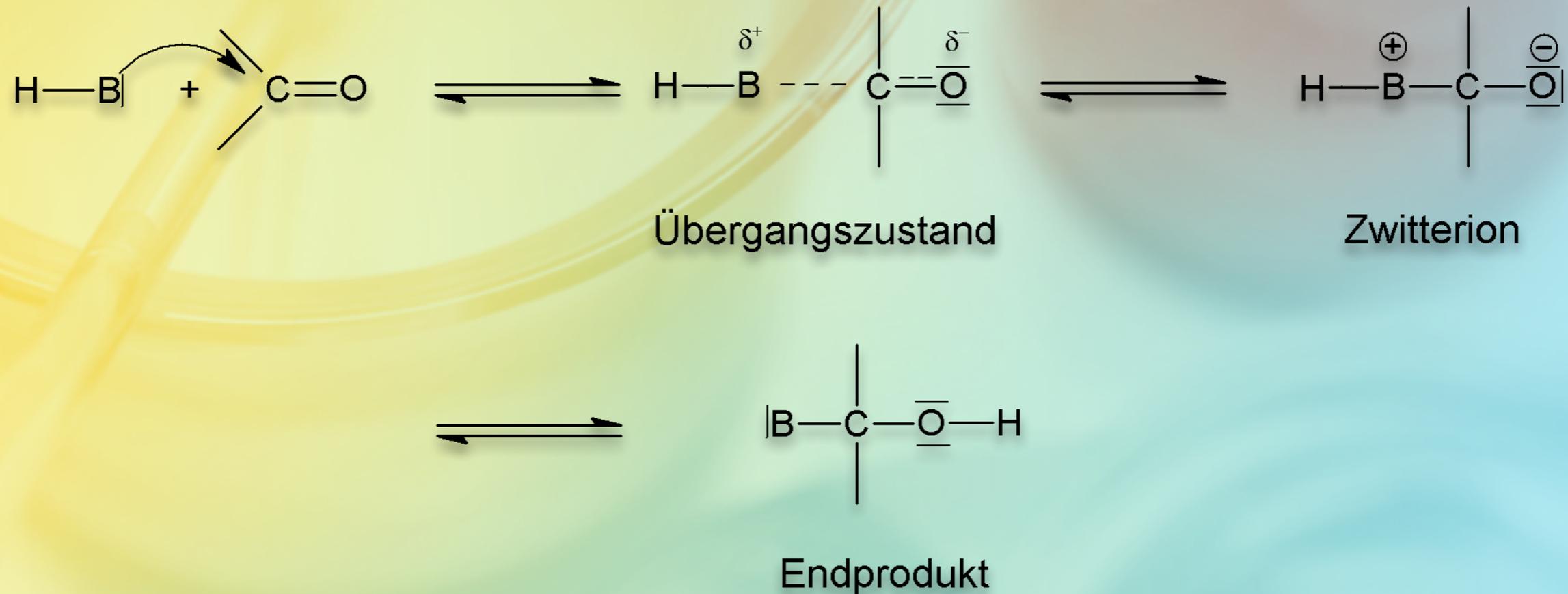


Die Carbonylgruppe ist stark polarisiert  $\rightarrow$  2 Grenzstrukturen

Die 2. Grenzstruktur zeigt, dass die **nucleophile Addition am Carbonylkohlenstoffatom bevorzugt abläuft.**

# ADDITIONSREAKTIONEN

- Ablauf der nucleophilen Addition:



(1) Das Nucleophil lagert sich an das pos. polarisierte Carbonyl-C-Atom an (Bindungswinkel  $120^\circ \rightarrow 109,5^\circ$ )

(2) Protonenwanderung

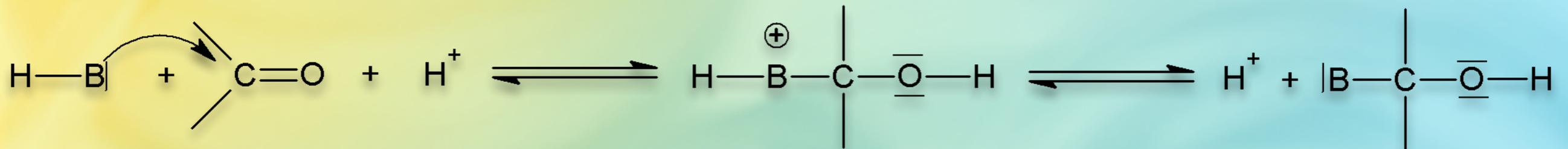
# ADDITIONSREAKTIONEN

- **Reaktivität:**

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt maßgeblich von der positiven Partialladung am Carbonyl-C-Atom ab.

Je stärker die positive Ladung, desto höher die Reaktionsgeschwindigkeit.

- Reste mit **-I- und -M-Effekt** erhöhen die Reaktivität der Carbonylgruppe
- **Säuren** katalysieren die Reaktion



- (1) Nucleophile Addition, wobei sich ein freies Proton (Säure) an das negative O-Atom bindet
- (2) Abspaltung eines Protons

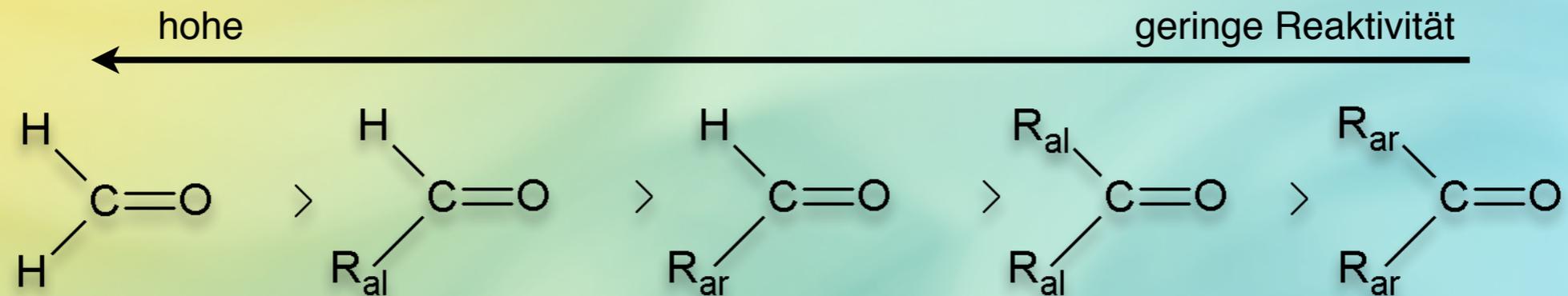
# ADDITIONSREAKTIONEN

- **sterische Effekte**

Im Übergangszustand ändern sich die Bindungswinkel:

Trigonale Carbonylgruppe ( $120^\circ$ )  $\rightarrow$  tetraedrisch gebautes Additionsprodukt ( $109,5^\circ$ )

Durch die Verengung der Bindungswinkel, rücken die Gruppen am C-Atom näher zusammen und behindern sich dadurch räumlich unterschiedlich stark.



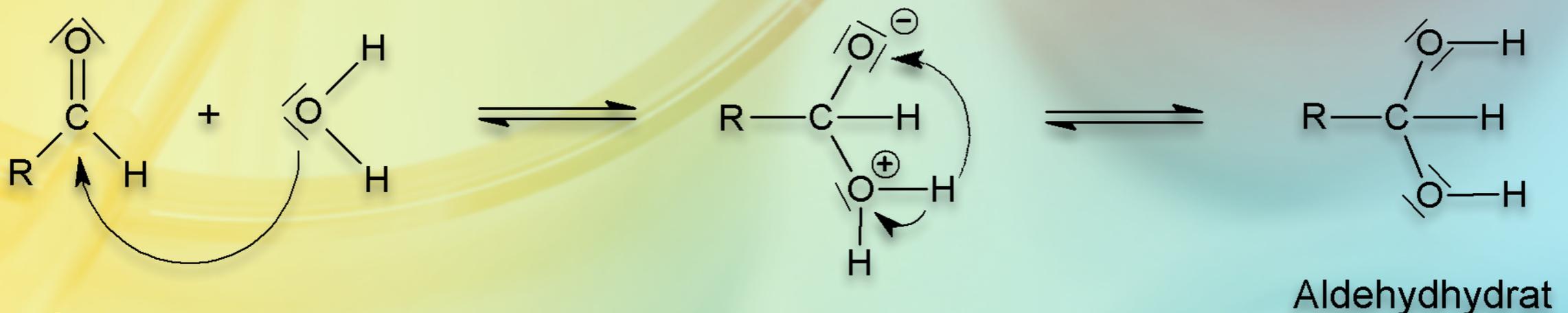
al = aliphatisch

ar = aromatisch

# ADDITIONSREAKTIONEN

## Additionsreaktionen mit Basen

- Addition von Wasser (Hydratbildung)



Gleichgewichtsreaktion abhängig von sterischen und elektrischen Faktoren

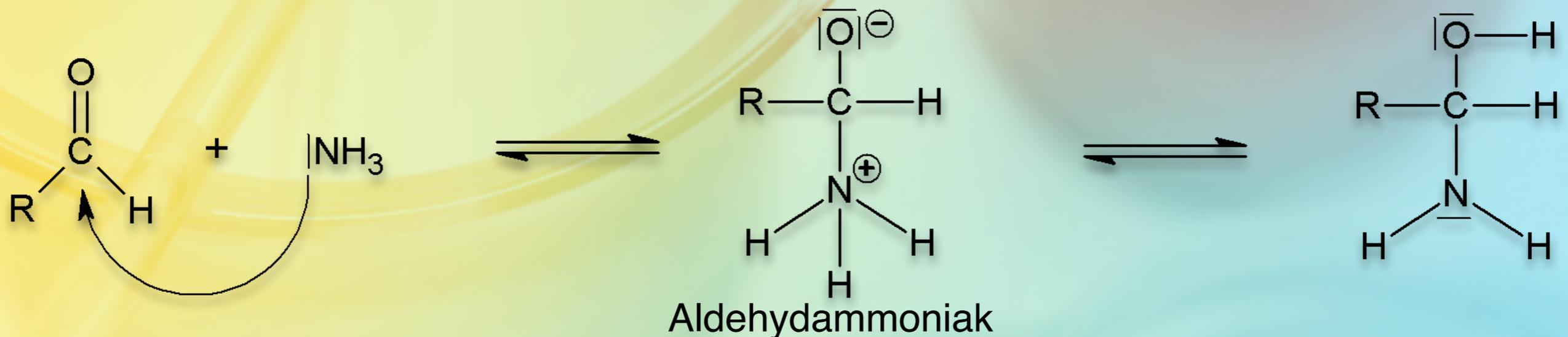
Gebildete Hydrate sind energiereich, so dass das Gleichgewicht meist auf der Seite der Edukte liegt

Einige gebildete Hydrate (wie z.B. Methanalhydrat) widersprechen der Erlenmeyer-Regel

# ADDITIONSREAKTIONEN

## Additionsreaktionen mit Basen

- Addition von Ammoniak



(1) Anlagerung des  $\text{NH}_3$ -Moleküls an das Carbonyl-C-Atom

(2) intramolekulare Protonenwanderung

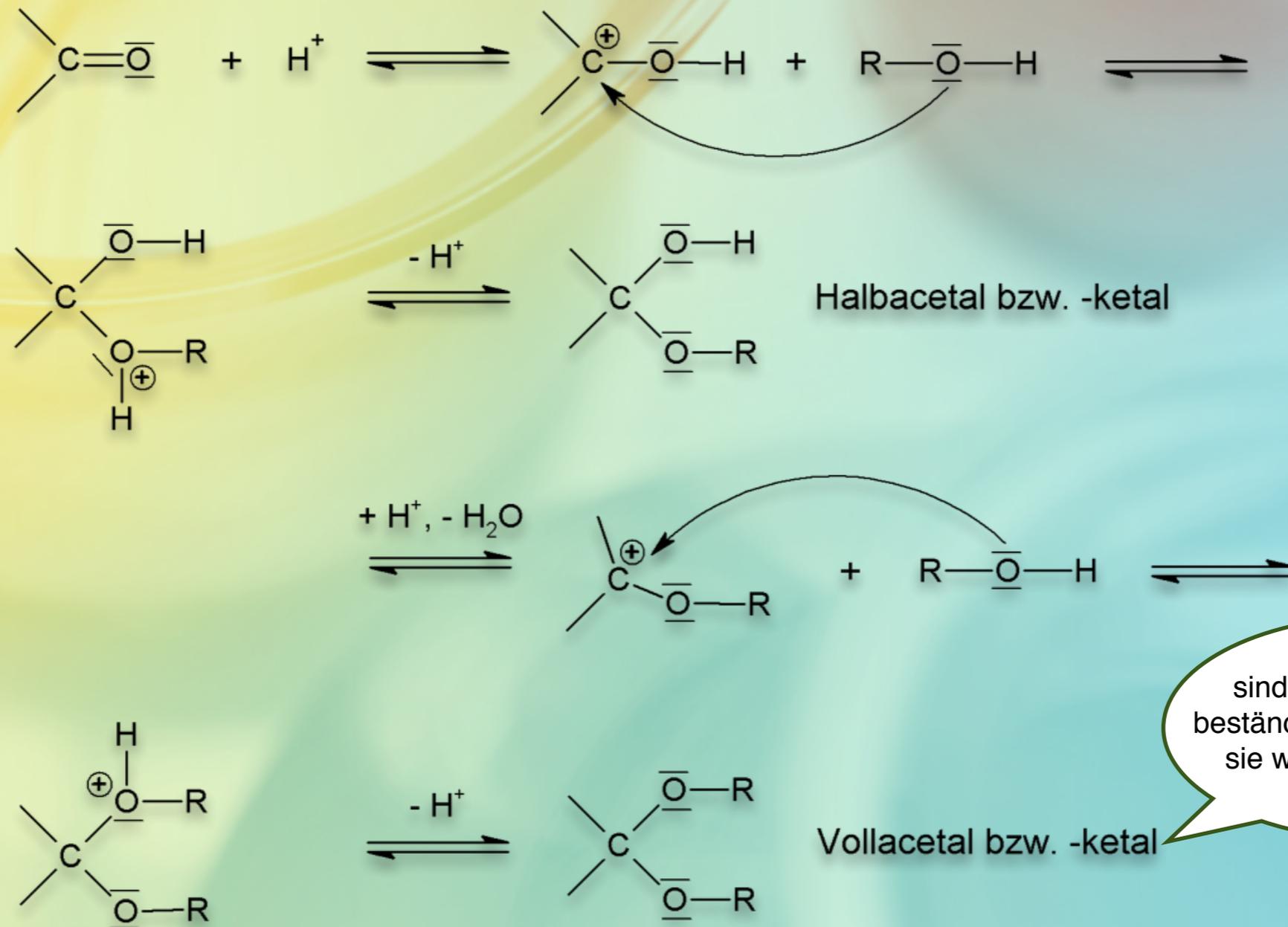
Aldehydammoniak sind meist instabil und reagieren weiter.

# ADDITIONSREAKTIONEN

## Additionsreaktionen mit Basen

### • Addition von Alkanol (Acetalisierung)

säurekatalysiert

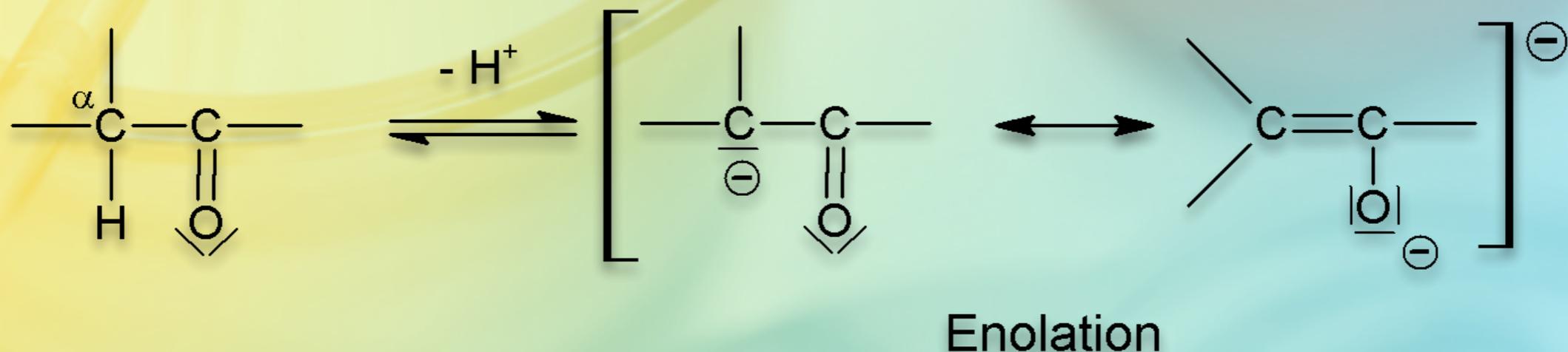


Vollacetale sind gegenüber Basen beständig; in Säuren werden sie wieder in die Edukte gespalten

# ADDITIONSREAKTIONEN

Die Carbonylgruppe bietet nicht nur einen Angriffspunkt für die nucleophile Addition, sie erhöht außerdem die **Acidität** (Bestreben zur Abspaltung eines Protons) des H-Atoms am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom.

Mithilfe einer Base lässt sich das Proton abspalten.



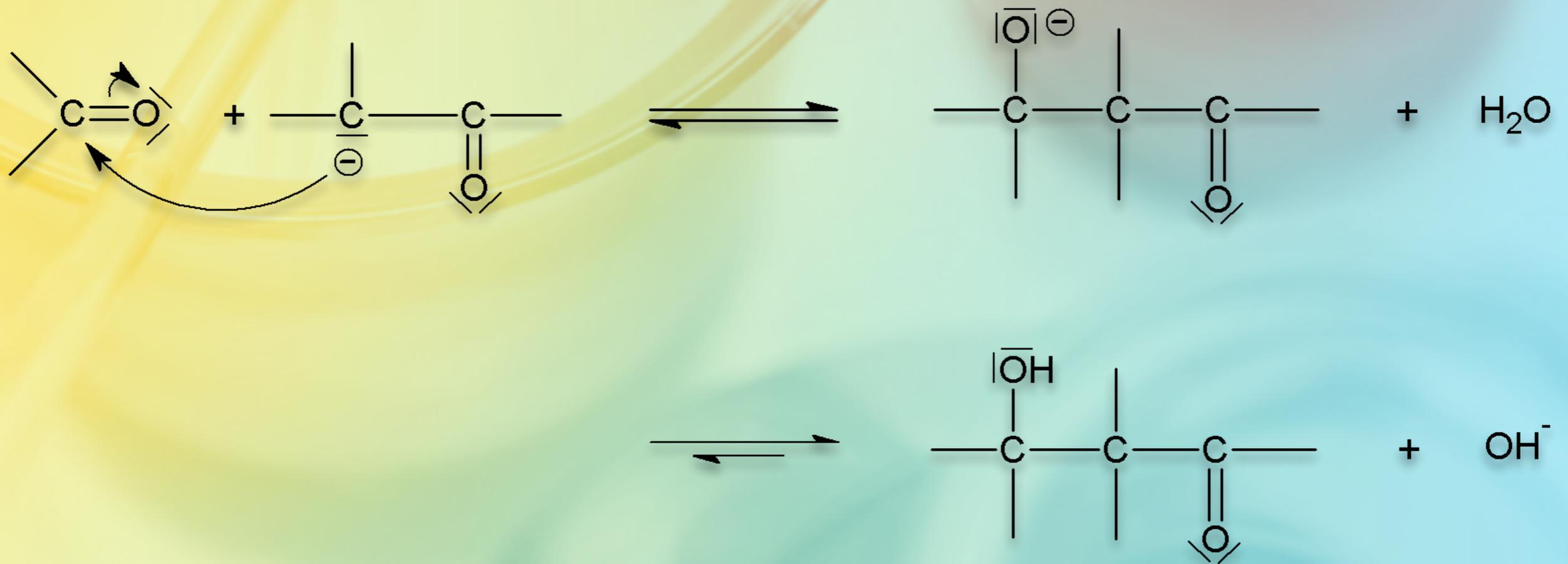
Das entstehende Enolation ist mesomeriestabilisiert und nucleophil.

Es findet bevorzugt ein Angriff des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms statt, da die zweite Grenzstruktur zu einem instabilen Produkt führen würde.

# ADDITIONSREAKTIONEN

Das Enolation reagiert in der **Aldolreaktion** weiter.

Das Produkt enthält eine **Aldehyd-**, sowie eine Alkoholgruppe → **Aldolreaktion**



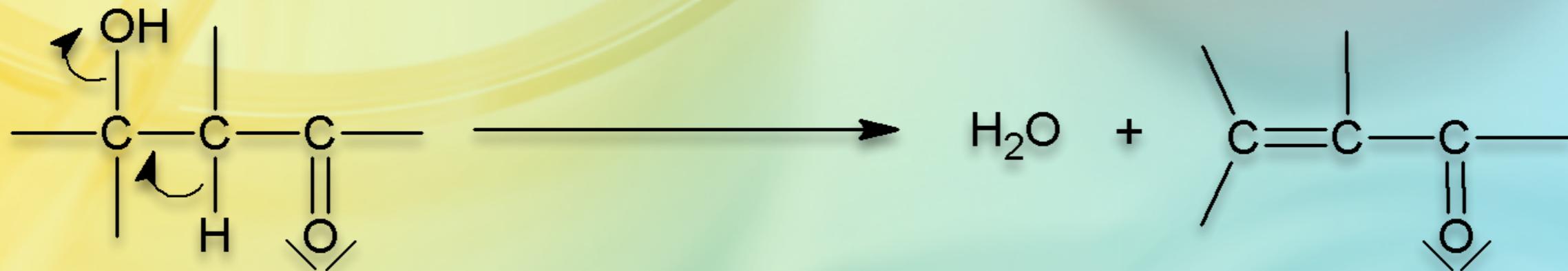
(1) Anlagerung des Carbanions an das Carbonyl-C-Atom

(2) Additionsprodukt weist hohe Basizität auf und entzieht einem H<sub>2</sub>O-Molekül ein Proton

(3) Endprodukt: Aldol

# ADDITIONSREAKTIONEN

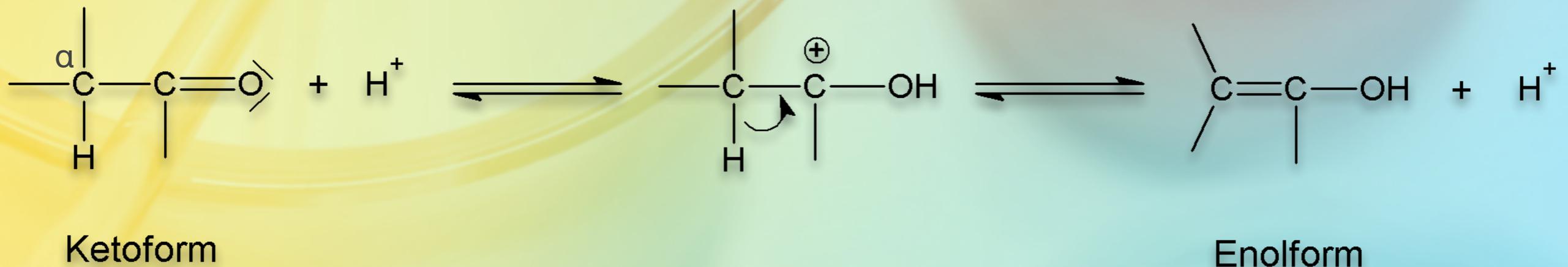
Besitzt das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ein weiteres H-Atom, so kommt es zu einer Weiterreaktion des Aldols. Nun ist eine **Dehydratisierung (Aldolkondensation)** durch Erhitzen bzw. im alkalischen Milieu möglich.



- (1) Heterolytische Abspaltung der OH-Gruppe, anschließend Aufnahme des abgespaltenen Protons
- (2) Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$

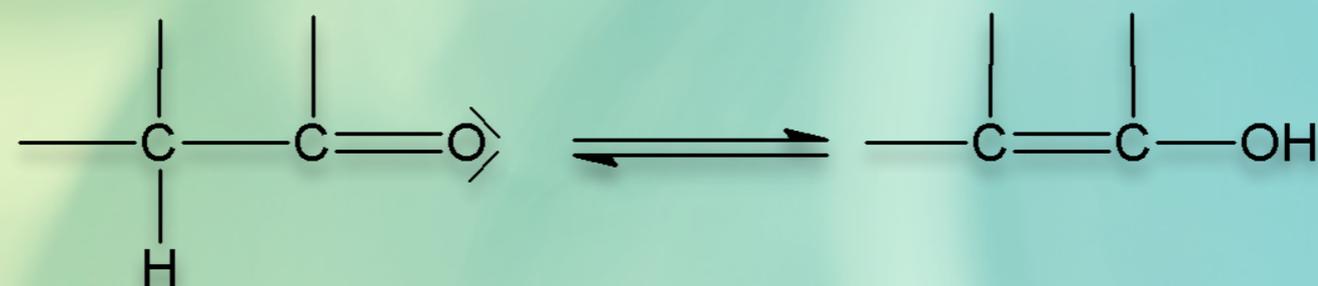
# ADDITIONSREAKTIONEN

Erfolgt die Aldolreaktion im sauren Milieu, so kommt es zuerst zur Bildung von **Enolen**. Dabei bilden sich aus den ursprünglichen Aldehyden/Ketonen (**Ketoform**) durch **Enolisierung** der C-H aciden Komponente in einer Gleichgewichtsreaktion Enole.



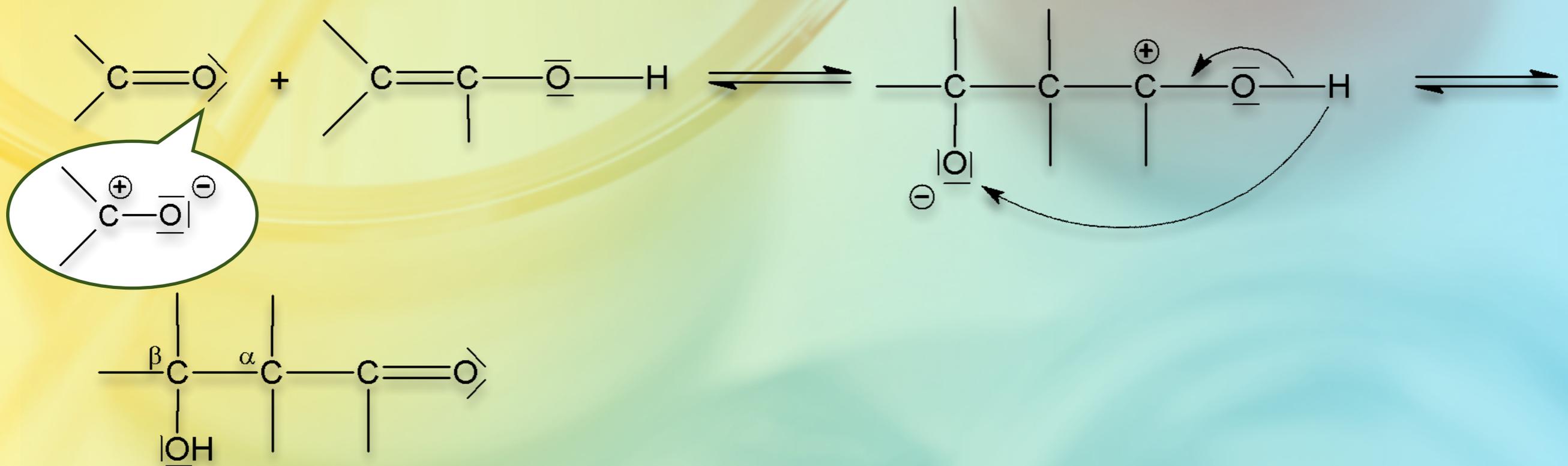
Das Enol beinhaltet eine Doppelbindung **-en** und eine Hydroxylgruppe **-ol** - **Enol**.

Die beiden Moleküle unterscheiden sich nur in der Lage des H-Atoms und sind somit **Tautomere**. Die vorliegende Tautomerie wird als **Keto-Enol-Tautomerie** bezeichnet.



# ADDITIONSREAKTIONEN

Im weiteren Verlauf der Aldolreaktion kommt es zur nucleophilen Addition des Enols an ein Carbonyl-C-Atom  $\rightarrow$   $\beta$  - Hydroxycarbonylverbindung



- (1) Nucleophile Anlagerung des Enols
- (2) intramolekulare Protonenwanderung
- (3) Endprodukt:  $\beta$  - Hydroxycarbonylverbindung

# LITERATUR & QUELLEN

---

- Hüntten, Pfenning, Pfenning: Abitur-Training Chemie 1, STARK-Verlag, 2008
- <http://de.wikipedia.org/>