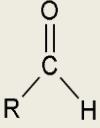
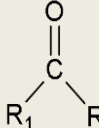
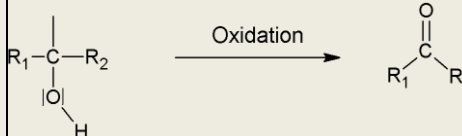


# Aldehyde und Ketone

## 1. Allgemeiner Vergleich

	Aldehyde	Ketone
<b>Struktur</b>	 <p>Aldehyd</p> <p>Carbonylkohlenstoffatom                      + H-Atom                      + aliphatischer oder aromatischer Rest</p>	 <p>Keton</p> <p>Carbonylkohlenstoffatom                      + 2 organische Reste</p>
<b>Nomenklatur</b>	<p>Aliphatische Aldehyde:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Name des Alkans + „-al“ (Alkanal)</li> <li>Carbonyl-C-Atom → Ziffer 1</li> <li>Beispiel: Methanal (Formaldehyd)</li> </ul>	<p>Ketone:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Name des Alkans + „-on“ (Alkanon) / Reste + „-keton“</li> <li>Carbonyl-C-Atom → niedrigste Ziffer</li> <li>Beispiel: Ethanon (Aceton)</li> </ul>
<b>Entstehung</b>	<p><b>Oxidation primärer Alkohole</b>                      (Abb. siehe STARK-Buch S. 175)</p>	<p><b>Oxidation sekundärer Alkohole</b></p> 
<b>Physikalische Eigenschaften</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Keine H-Stoffbrückenbindungen untereinander (keine pos. Polarisierten H-Atome vorhanden)</li> <li>C-O ΔEN: 1,0 → Dipol - Dipol WW</li> <li>Niedermolekulare Vertreter sind wasserlöslich</li> <li>Siedetemperaturen: Alkane &lt; Aldehyde / Ketone &lt; Alkanole</li> </ul>	
<b>Verhalten gegenüber schwachen Ox.-Mitteln</b>	<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: <b>Fehling Probe</b></li> </ul> <p>„Fehling I“ + NaOH mit „Fehling II“                      → beim Erhitzen in alkalischer Lösung werden die Cu<sup>2+</sup>-Ionen, vom Aldehyd, zu Cu<sub>2</sub>O reduziert. Das Aldehyd wird zu Carbonsäure oxidiert</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ketone besitzen kein H-Atom am Carbonyl C-Atom</li> <li>Eine Oxidation kann nur unter Spaltung der C-C-Bindung oxidiert werden</li> <li><b>Ketone können nicht (bsp. durch die Fehling Probe) oxidiert werden und sind somit leicht von den Aldehyden zu unterscheiden</b></li> </ul>

## 2. Additionsreaktionen

Das chemische Verhalten wird maßgeblich durch die funktionelle Gruppe, der Carbonylgruppe, bestimmt:

### 1. Sie bietet einen Angriff für die nucleophile Addition

#### 1.1 Allgemeine Informationen

##### a. Voraussetzung (Abb. siehe STARK-Buch S. 176)

Die Carbonylgruppe ist stark polarisiert → 2 Grenzstrukturen

Die 2. Grenzstruktur zeigt, dass die **nucleophile Addition am Carbonyl-C-Atom bevorzugt abläuft**

##### b. Ablauf der nucleophilen Addition (Abb. siehe STARK-Buch S. 176)

- (1) Das Nucleophil lagert sich an das pos. Polariserte Carbonyl-C-Atom an (im Übergangszustand: Bindungswinkel  $120^\circ \rightarrow 109,5^\circ$ )
- (2) Protonenwanderung

##### c. 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 Reaktionsgeschwindigkeit

→ Reaktion kann durch **Säuren** katalysiert werden

Säurekatalysierte Reaktion (Abb. siehe STARK-Buch S. 176)

- (1) Nucleophile Addition, wobei sich ein freies Proton an das negativ polarisierte O-Atom bindet (nun vollständige positive Ladung am Carbonyl-C-Atom)
- (2) Abspaltung eines Protons

##### d. Sterische Effekte

Im Übergangszustand ändern sich die Bindungswinkel:

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

Durch die Verengung der Bindungswinkel im Übergangszustand, rücken die Gruppen am Carbonyl-C-Atom näher zusammen und behindern sich dadurch räumlich gegenseitig unterschiedlich stark. (Abb. siehe STARK-Buch S. 177)

## 1.2 Additionsreaktionen mit Basen

### a. Addition von Wasser (Hydratbildung) (Abb. siehe STARK-Buch S. 177)

- (1) Nucleophile Addition
- (2) Protonenwanderung

Gebildete Hydrate sind energiereich (und somit instabil), so dass das Gleichgewicht meist auf der Seite der Edukte liegt.

Einige gebildete Hydrate (wie z.B. Methanalhydrat) widersprechen der Erlenmeyer-Regel (Moleküle mit mehr als einer OH-Gruppe sind instabil)

### b. Addition von Ammoniak (Abb. siehe STARK-Buch S.178)

- (1) Anlagerung des NH<sub>3</sub>-Moleküls an das Carbonyl-C-Atom
- (2) Intramolekulare Protonenwanderung

Aldehydammoniak sind meist instabil und reagieren weiter

### c. Addition von Alkohol (Acetalisierung) (Abb. siehe STARK-Buch S.179)

Säurekatalysierte Reaktion:

- (1) Anlagerung eines Protons an das Carbonyl-O-Atom
- (2) Anlagerung des Alkohols an das Carbonyl-C-Atom
- (3) Abspaltung eines Protons → Halbacetal bzw. -ketal
- (4) Anlagerung eines Protons an die verbleibende OH-Gruppe und anschließende Abspaltung als Wassermolekül → erneut positiv geladenes C-Atom
- (5) Nucleophiler Angriff des Alkohols
- (6) Abspaltung eines Protons → Vollacetal bzw. -ketal

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

## 2. Sie erhöht die Acidität des H-Atoms am $\alpha$ -Kohlenstoffatom

Mit Hilfe einer Base lässt sich das Proton abspalten.

Das entstehende **Enolat** ist mesomeriestabilisiert und nucleophil.

(Abb. siehe STARK-Buch S. 179)

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

Das Enolat reagiert in der **Aldolreaktion** (Produkt enthält eine **Aldehyd-**, sowie eine **Alkoholgruppe**) weiter:

(Abb. siehe STARK-Buch S.180)

- (1) Anlagerung des Carbanions an das Carbonyl-C-Atom
- (2) Additionsprodukt weist hohe Basizität auf und entreißt einem H<sub>2</sub>O-Molekül ein Proton
- (3) Endprodukt: Aldol

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.

(Abb. siehe STARK-Buch S. 180)

- (1) Heterolytische Spaltung der OH-Gruppe, anschließend Aufnahme des abgespaltenen Protons
- (2) Bildung von H<sub>2</sub>O

Erfolgt die Aldolreaktion im sauren Milieu, so kommt es zuerst zur Bildung von **Enolen**.

Dabei bildet sich aus den ursprünglichen Aldehyden/Ketonen (**Ketoform**) durch **Enolisierung** der C-H aciden Komponente in einer Gleichgewichtsreaktion Enole.

(Abb. siehe STARK-Buch S. 180)

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.

(Abb. siehe STARK-Buch S. 181)

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

(Abb. siehe STARK-Buch S. 181)

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

### 3. Literatur und Quellen

Hüntten, Pfenning, Pfenning: Abitur-Training Chemie 1, STARK-Verlag, 2008

<http://de.wikipedia.org/>