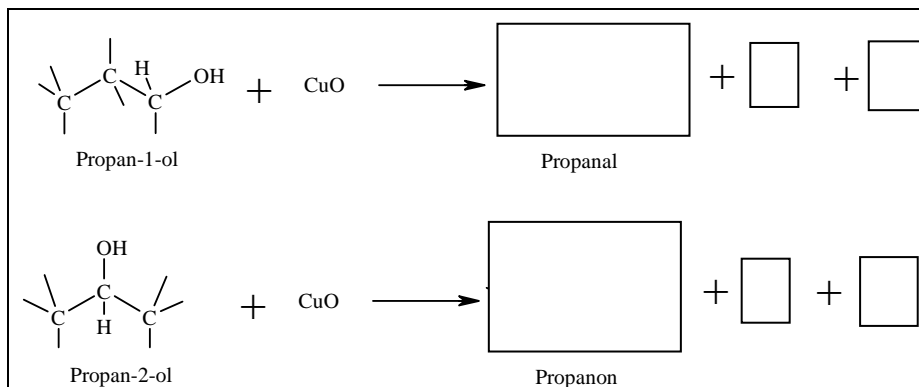


## 2.6. Aldehyde und Ketone

### 2.6.1. Herstellung und Benennung

- **Aldehyde** bzw. **Ketone** entstehen durch Oxidation von **primären** bzw. **sekundären Alkoholen** und enthalten eine **primäre** bzw. **sekundäre** \_\_\_\_\_ **gruppe** ( $>C=O$ ).
- Sie werden durch die Vorsilbe **Oxo-** oder die Nachsilben - \_\_\_ bzw. - \_\_\_ bezeichnet.
- **Einwertige** Aldehyde bzw. Ketone heißen \_\_\_\_\_ bzw. \_\_\_\_\_.
- Die **Nummerierung** der Kette beginnt bei der Aldehydgruppe.

**Beispiele zur Herstellung:**



**Die wichtigsten Carbonylverbindungen**

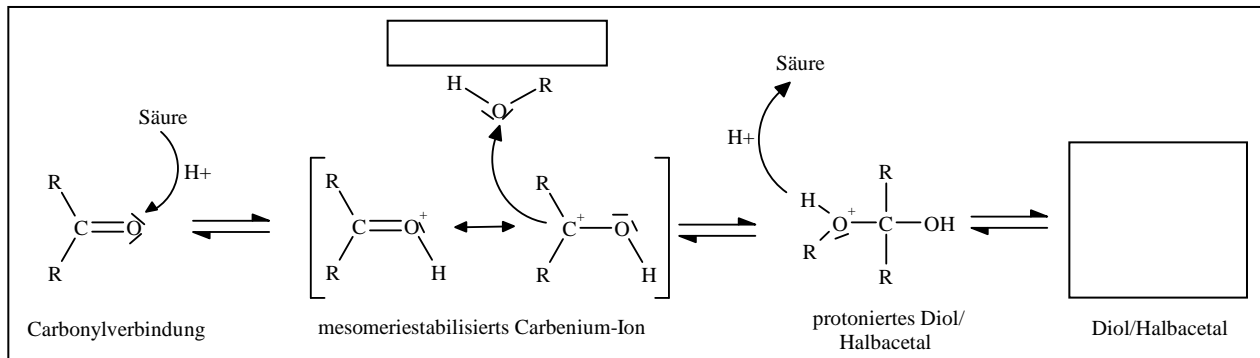
Name	Vorkommen/Entstehung	Verwendung	Eigenschaften/Wirkung
<b>Methanal</b> (Formaldehyd)			
<b>Ethanal</b> (Acetaldehyd)			
<b>Phenylmethanal</b> (Benzaldehyd, Bittermandelöl)			
<b>Propanon</b> (Aceton)			

### 2.6.2. Physikalische Eigenschaften.

Die Carbonylverbindungen haben einerseits eine polare  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung, andererseits fehlt ihnen die noch stärker polare  $\text{C}-\text{O}$ -Bindung. Insbesondere können sie untereinander keine  $\text{H}$ - $\text{O}$ - $\text{H}$  ausbilden. Ihre **Siedepunkte** und die **Löslichkeit in unpolaren Stoffen** liegen daher zwischen denen der  $\text{C}-\text{O}$  und der  $\text{C}=\text{O}$ . Da die Carbonylgruppen aber mit **anderen** OH-Gruppen  $\text{H}$ - $\text{O}$ - $\text{H}$  ausbilden können, lösen sich  $\text{C}=\text{O}$  Carbonylverbindungen ebenso gut wie Alkohole in **Wasser** und werden daher als wirksame **Lösungsmittel** für polare und unpolare Stoff eingesetzt.

### 2.6.3. Nukleophile Addition an die $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung

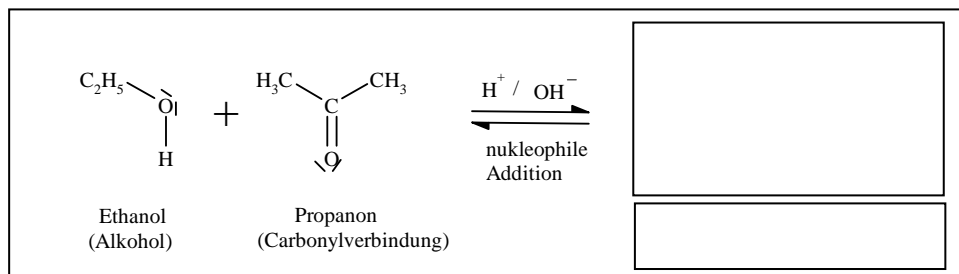
Die **Protonierung des Carbonyl-O-Atoms durch Säuren** führt zur Anlagerung ( $\text{H}^+$ ) **nukleophiler Teilchen** an das positivierete Carbonyl-C-Atom:



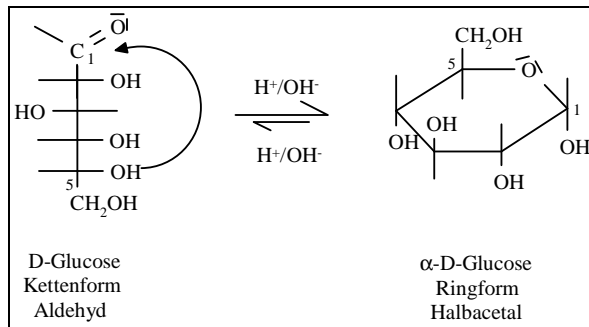
Die  $\text{H}$ - $\text{O}$ - $\text{H}$  von  $\text{H}_2\text{O}$  führt zu **Diolen**, die nach der  $\text{H}$ - $\text{O}$ - $\text{H}$ -Regel instabil sind und nur in wässrigen Lösungen von Methanal und Ethanal beständig sind.

Die  $\text{H}$ - $\text{O}$ - $\text{H}$  von  $\text{ROH}$  führt zu **Halbacetalen**, die für die Ringbildung bei Zuckern verantwortlich sind:

#### Beispiel 1: Addition von Ethanol an Propanon

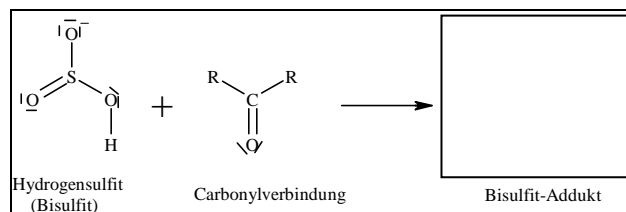


## Beispiel 2: Ringbildung bei Glucose (Traubenzucker):



## Beispiel 3: Schiffsche Probe

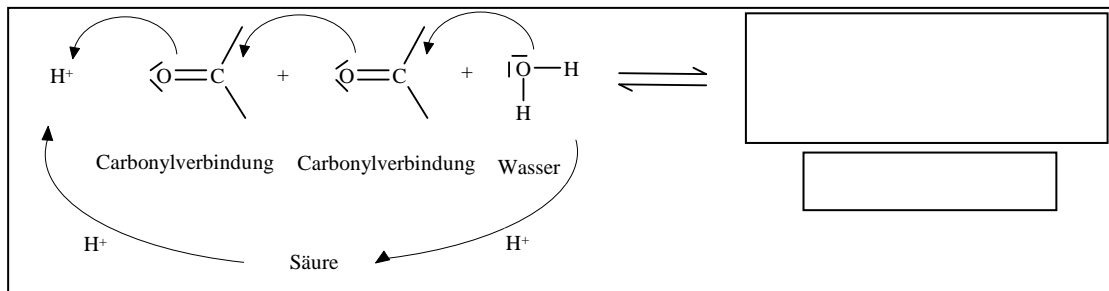
Die **Addition von Hydrogensulfit**  $\text{HSO}_3^-$  ist eine typische Reaktion der  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung und wird beim Nachweis von Carbonylgruppen mit **fuchsin** ausgeutzt:



Die fuchsin

## 2.6.4. Polyaddition der $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung

Zugabe von \_\_\_\_\_ beschleunigt die **ionische Polyaddition** der  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung:

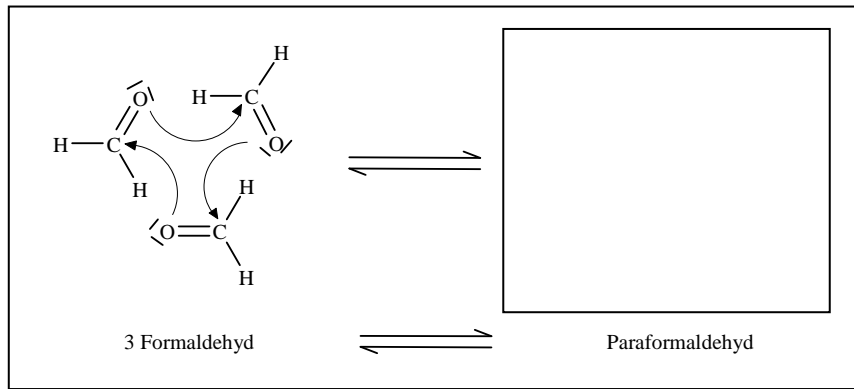


### Beispiel 1:

\_\_\_\_\_ sind hochwirksame **Tenside** und wichtigste Bestandteile von **Geschirrspülmitteln**.

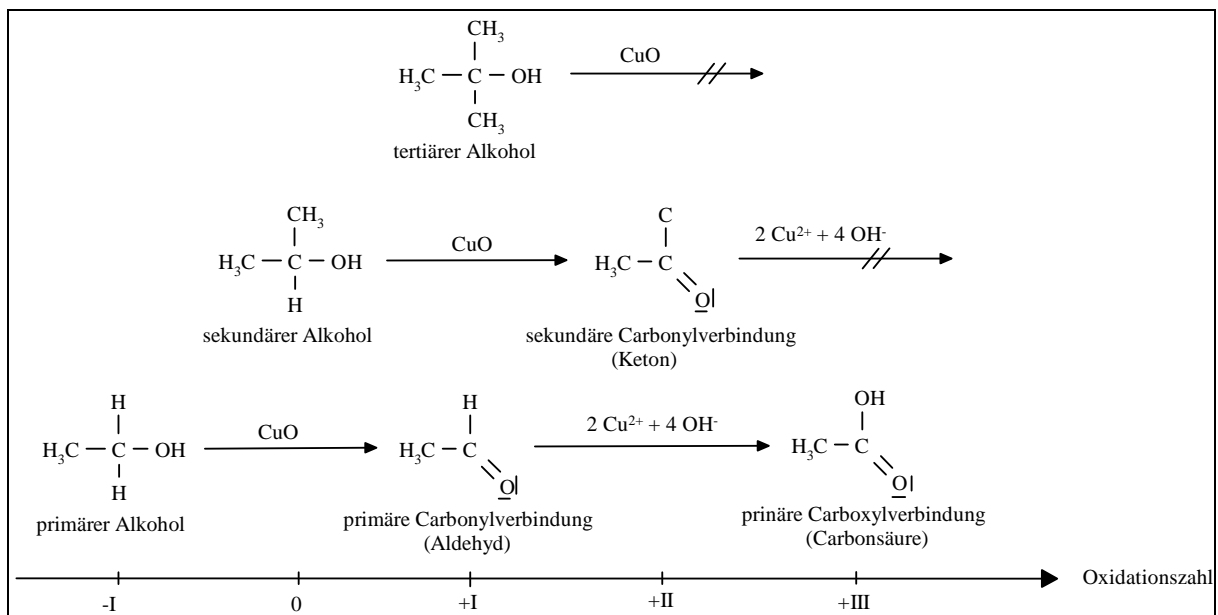
### Beispiel 2:

**Formaldehyd** polymerisiert beim Stehen lassen zu festem **Paraformaldehyd** (\_\_\_\_\_), der sich beim Erhitzen wieder auflöst und daher als „festes Formaldehyd“ eingesetzt wird:



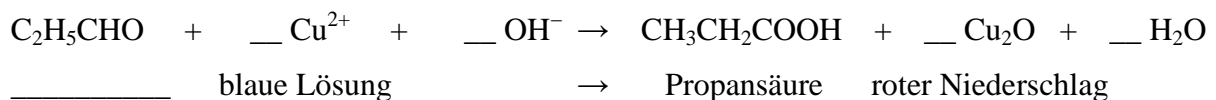
## 2.6.5. Oxidation zu Carbonsäuren

**Primäre** und **sekundäre** Alkohole können durch **starke Oxidationsmittel** wie z.B. **Chromsäure**  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (**Alcotest**) oder heißes **Kupferoxid**  $\text{CuO}$  zu \_\_\_\_\_ **oxidiert** werden. An \_\_\_\_\_ Alkoholen ist dagegen keine Oxidation mehr möglich. Im Unterschied dazu lassen sich \_\_\_\_\_ schon durch schwache Oxidationsmittel wie z.B. basische Lösungen mit  $\text{Ag}^+$  (**Tollens**) oder  $\text{Cu}^{2+}$  (**Fehling**) zu **Carbonsäuren** oxidieren. An \_\_\_\_\_ ist keine Oxidation mehr möglich:

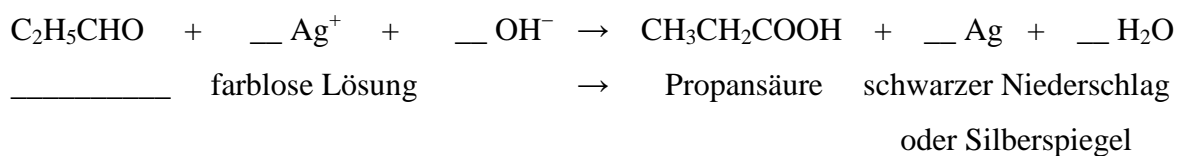


Ergänze jeweils die Oxidationszahlen und kennzeichne die Elektronenübergänge mit Pfeilen.

### Fehling:



### Tollens/Silberspiegel:



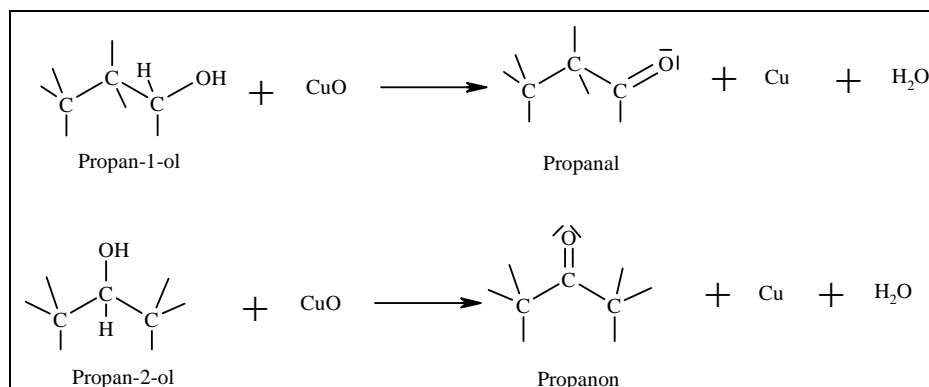
## 2.6. Aldehyde und Ketone

### 2.6.1. Herstellung und Benennung

elemente I S. 284 - 285

- Aldehyde bzw. Ketone entstehen durch Oxidation von **primären** bzw. **sekundären Alkoholen** und enthalten eine **primäre** bzw. **sekundäre Carbonylgruppe** ( $>C=O$ ).
- Sie werden durch die Vorsilbe **Oxo-** oder die Nachsilben **-al** bzw. **-on** bezeichnet.
- Einwertige Aldehyde bzw. Ketone heißen **Alkanale** bzw. **Alkanone**.
- Bei der **Nummerierung** der Ketten erhält das Carbonyl-C-Atom eine möglichst niedrige Ziffer.
- Das der Carbonylgruppe benachbarte C-2-Atom wird auch als  **$\alpha$ -Kohlenstoffatom** bezeichnet

**Beispiele zur Herstellung:**



**Die wichtigsten Carbonylverbindungen**

elemente I S. 286 – 287, Eigenschaften von Benzaldehyd aus Internet

Name	Vorkommen/Entstehung	Verwendung	Eigenschaften/Wirkung
<b>Methanal</b> (Formaldehyd)	Durch unvollständige Verbrennung in Rauch z.B. von Zigaretten	Desinfektionsmittel z.B. beim Räuchern, Bindemittel in Spanplatten und anatomischen Präparaten, Herstellung von Kunststoffen für z.B. Lichtschalter.	Sp $-21^{\circ}\text{C}$ , wasserlöslich (Formalin). Hemmt die Eiweißsynthese in den Nerven, besonders im Sehnerv, daher giftig, (LD 50: 1,9 g/kg), krebserregend.
<b>Ethanal</b> (Acetaldehyd)	Durch Oxidation von Ethanol in der Leber	Herstellung von Farb- und Arzneistoffen	Sp $21^{\circ}\text{C}$ , wasserlöslich, giftig (Leberzirrhose, Kater), krebserregend
<b>Phenylmethanal</b> (Benzaldehyd, Bittermandelöl)	In bitteren Mandeln in Verbindung mit der giftigen Blausäure	Herstellung von Farbstoffen, Aromastoff in Parfüms	Sp $179^{\circ}\text{C}$ , nicht wasserlöslich, mindergiftig
<b>Propanon</b> (Aceton)	In Atemluft bei Diabetes, Fasten oder Fieber	Lösungsmittel für (Nagel)lacke und Ethin zum Schweißen	Sp $56^{\circ}\text{C}$ , wasserlöslich, typischer Geruch, mindergiftig

Übungen: Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen Nr. 1

### 2.6.2. Physikalische Eigenschaften.

Geruch und Wasserlöslichkeit von Aldehyden und Ketonen untersuchen, elemente I S. 287 unten

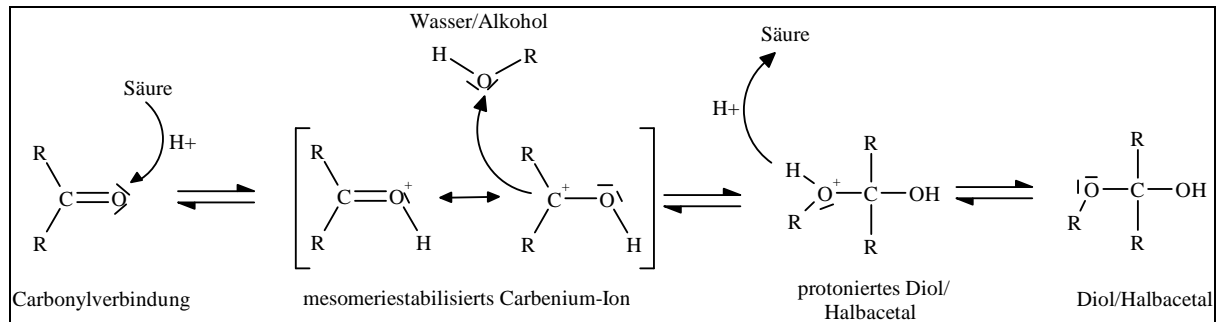
Die Carbonylgruppe ist aufgrund der **leichten Polarisierbarkeit** der  $\pi$ -Elektronen sogar stärker polar als die Hydroxylgruppe. Während das positive H-Atom der OH-Gruppe weit in den Raum ragt und H-Brücken zu negativ polarisierten Atomen ausbilden kann, wird das positive C-Atom der CO-Gruppe aber durch die benachbarten Alkylreste **abgeschirmt**, so dass die Dipol-Dipol-Kräfte zwischen Carbonylgruppen geringer sind als die zwischen Hydroxylgruppen. Dementsprechend liegen ihre **Siedepunkte und die Löslichkeit in**

**unpolaren Stoffen** zwischen denen der Alkane und der Alkohole. Da die Carbonylgruppen aber mit anderen OH-Gruppen Wasserstoffbrücken ausbilden können, lösen sich kurzkettige Carbonylverbindungen ebenso gut wie Alkohole in **Wasser** und werden daher als wirksame **Lösungsmittel** für polare und unpolare Stoff eingesetzt.

Übungen: Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen Nr. 2

### 2.6.3. Nukleophile Addition an die C=O-Doppelbindung

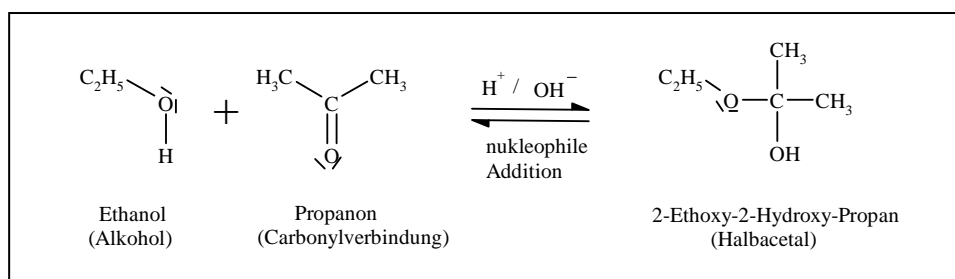
Die **Protonierung des Carbonyl-O-Atoms durch Säuren** führt zur Anlagerung (**Addition**) **nukleophiler Teilchen** an das positivierte Carbonyl-C-Atom:



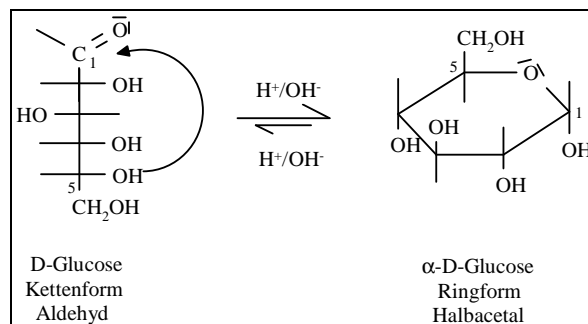
Die **Addition von Wasser HOH** führt zu **Diolen**, die nach der Erlenmeyer-Regel instabil sind und nur in wässrigen Lösungen von Methanal und Ethanal beständig sind.

Die **Addition von Alkoholen ROH** führt zu **Halbacetalen**, die für die Ringbildung von Zuckern verantwortlich sind.

#### Beispiel 1: Addition von Ethanol an Propanon



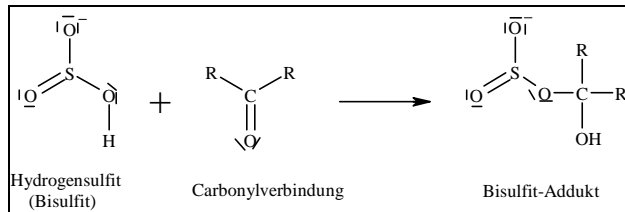
#### Beispiel 2: Ringbildung bei Glucose (Traubenzucker):



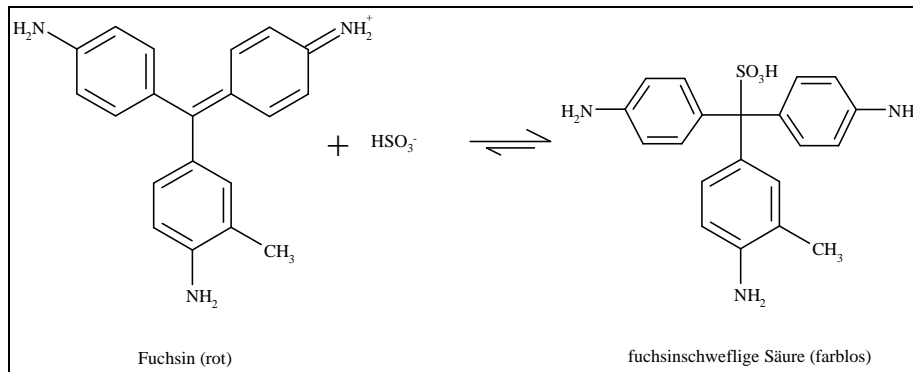
Schiffsche Probe mit Ethanal, elemente I S. 285 unten

#### Beispiel 3: Schiffsche Probe

Die **Addition von Hydrogensulfit HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>** ist eine typische Reaktion der C=O-Doppelbindung und wird beim Nachweis von Carbonylgruppen mit **fuchsinschwefliger Säure** ausgenutzt:



Das farblose Schiff-Reagenz entsteht durch Addition von überschüssigem Hydrogensulfit  $\text{HSO}_3^-$  an den roten Triphenylmethan-Farbstoff **Fuchsin**. Dabei wird die **Mesomerie** über das zentrale C-Atom blockiert und die Absorptionsbande in den UV-Bereich verschoben. Durch Addition an zugegebene Carbonylverbindungen wird das Hydrogensulfit verbraucht und der rote Farbstoff wieder hergestellt:

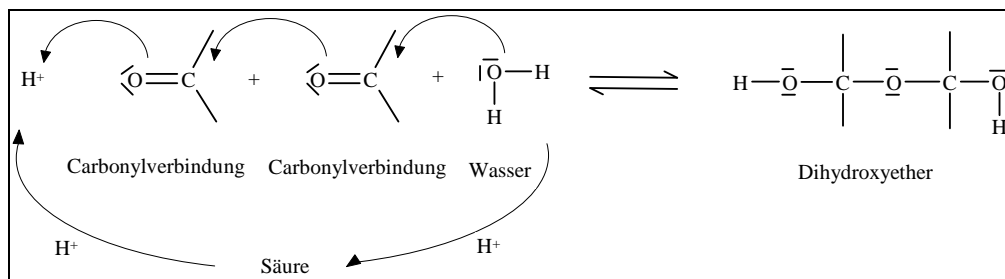


Übungen: Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen Nr. 3 - 5

## 2.6.4. Polyaddition der C=O-Doppelbindung

Paraformaldehyd, Esbit, Schneckenkorn zeigen, Herstellung von Paraldehyd aus frisch destilliertem Acetaldehyd mit 3 Tropfen frischer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Eiskühlung (**Vorsicht: heftige Reaktion!**)

**Zugabe von Säuren beschleunigt die ionische Polyaddition der C=O-Doppelbindung:**

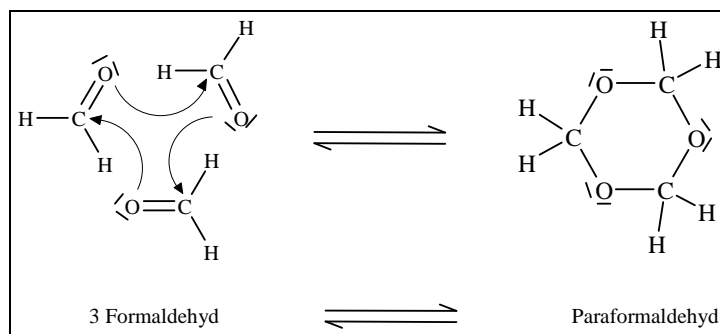


**Beispiel 1:**

**Polyhydroxyether** sind hochwirksame **Tenside** und wichtigste Bestandteile von **Geschirrspülmitteln**.

**Beispiel 2:**

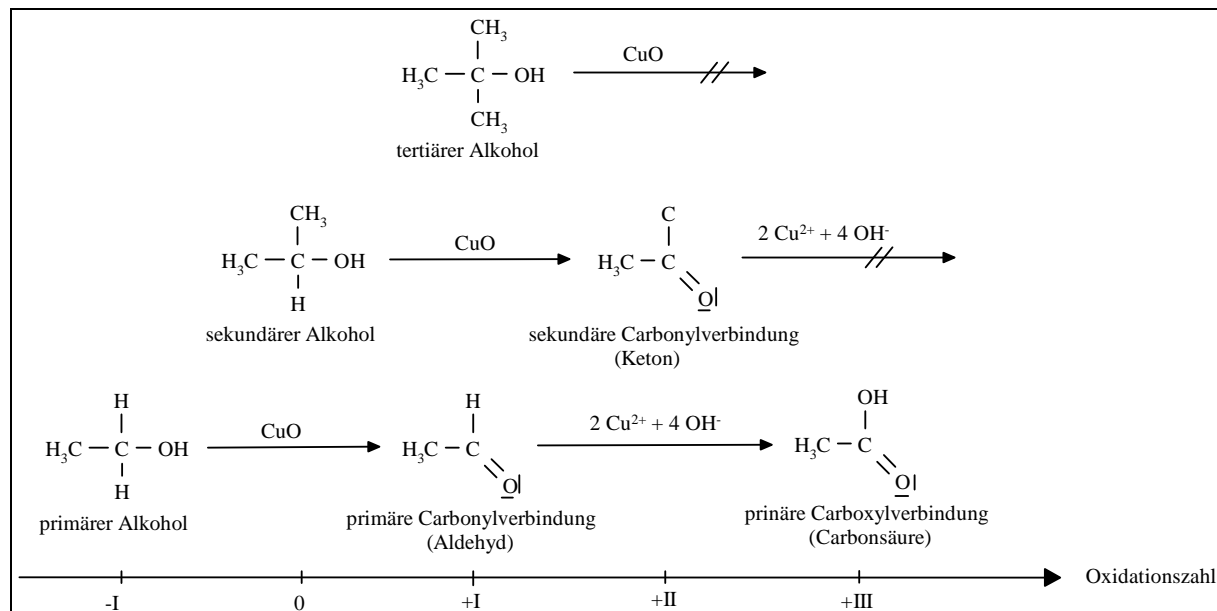
**Formaldehyd polymerisiert** beim Stehen lassen zu festem **Paraformaldehyd** (1,3,5-Trioxacyclohexan), der sich beim Erhitzen wieder auflöst und daher als „festes Formaldehyd“ eingesetzt wird:



## 2.6.5. Oxidation zu Carbonsäuren

Fehling- und Tollens-Probe mit Ethanal und Glucose, elemente I S. 288 und 289

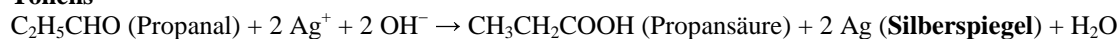
**Primäre** und **sekundäre** Alkohole können durch **starke Oxidationsmittel** wie z.B. **Chromsäure**  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (Alcotest) oder heißes **Kupferoxid**  $\text{CuO}$  zu Carbonylverbindungen **oxidiert** werden. An **tertiären** Alkoholen ist dagegen keine Oxidation mehr möglich. Im Unterschied dazu lassen sich **Aldehyde** schon durch schwache Oxidationsmittel wie z.B. basische Lösungen mit  $\text{Ag}^+$  (**Tollens**) oder  $\text{Cu}^{2+}$  (**Fehling**) zu **Carbonsäuren** oxidieren. An **Ketonen** ist keine Oxidation mehr möglich:



### Fehling



### Tollens



Übungen: Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen Nr. 7 - 10