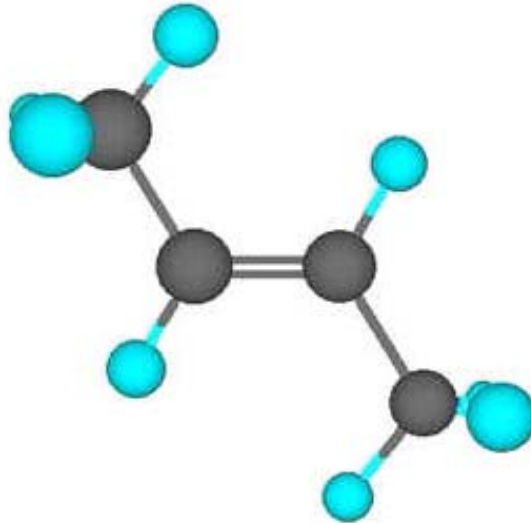


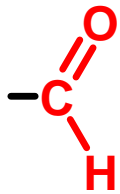
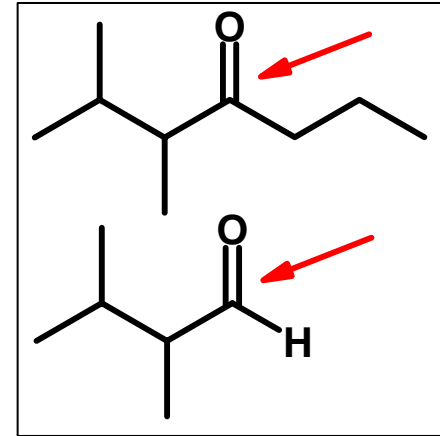
ORGANISCHE CHEMIE



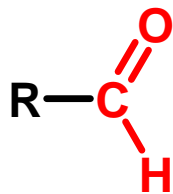
Aldehyde und Ketone

Aldehyde und Ketone

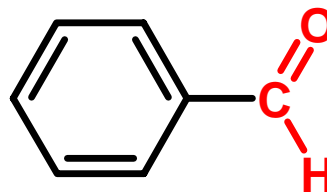
- Carbonylverbindungen
- funktionelle Gruppe: $C=O$
(Carbonylgruppe, Ketogruppe, Oxogruppe)
- $C=O$ mit H verknüpft: Aldehyd
- $C=O$ mit 2 C-Resten: Keton



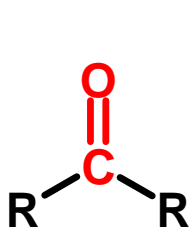
Aldehyd-Gruppe



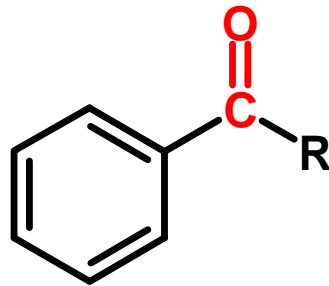
Aliphatischer Aldehyd



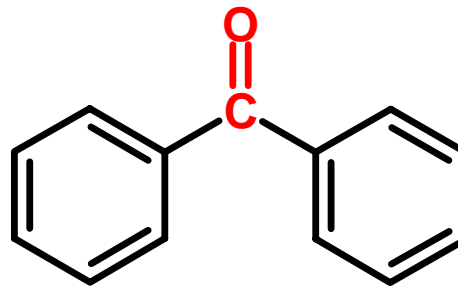
Aromatischer Aldehyd



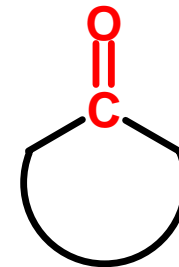
Aliphatisches Keton



Alkylarylketon



Arylketon

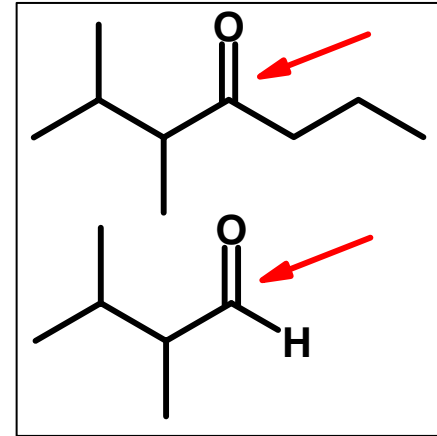


Cyclisches Keton

Aldehyde und Ketone

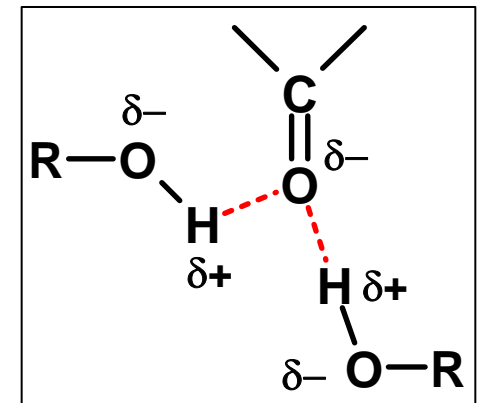
Eigenschaften:

- relativ **polare** Verbindungen
- weit verbreitet in der Natur
- große Stoffvielfalt
- niedere Aldehyde und Ketone sind **mit Wasser gut oder teilweise mischbar**
- Die stark polare C=O-Gruppe bestimmt die Reaktivität.
- Siedepunkte liegen niedriger als bei den entsprechenden Alkoholen.



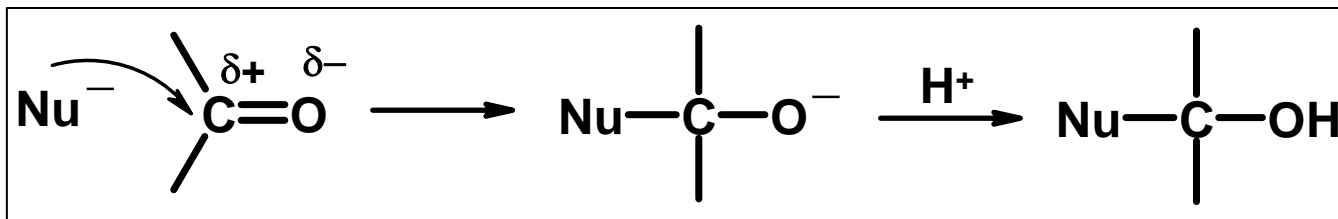
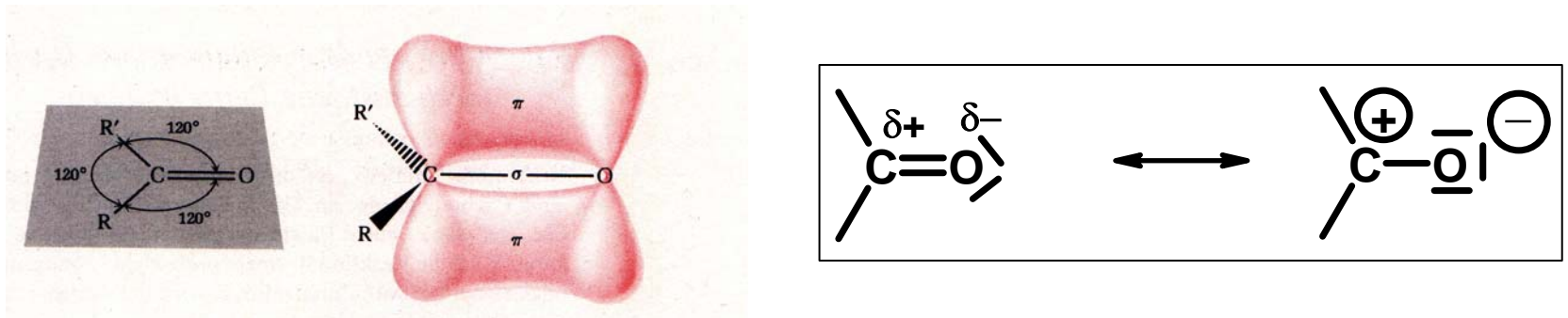
Wasserstoffbrückenbindung:

- Stoffe mit acidem Wasserstoff (Wasser, Alkohole, Säuren) bilden zum stark negativierten O in den Carbonylverbindung H-Brücken aus.
- Dies bewirkt die Löslichkeit niederer C=O-Verbindungen in Wasser.



Die Carbonylgruppe

- sp^2 -Hybridisierung am Kohlenstoff
- trigonale Geometrie am C (Bindungswinkel 120°)
- **Doppelbindung zwischen C und O**
- $sp^2_{(C)}-p_{(O)}$ - σ -Bindung und $p_{(C)}-p_{(O)}$ - π -Bindung
- Bindungslänge C=O: 124 pm (C-OH: 143 pm)
- Die C=O-Bindung ist **stark polarisiert** (C positiv, O negativ).
- Carbonylverbindungen werden in fast allen Reaktionen **am positivierten Kohlenstoff nucleophil angegriffen**.

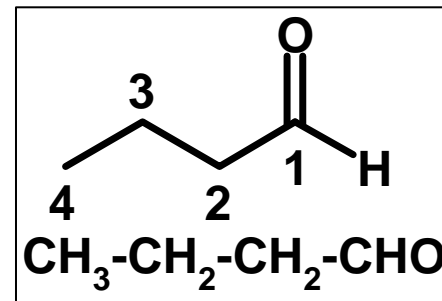


Nomenklaturregeln für Aldehyde

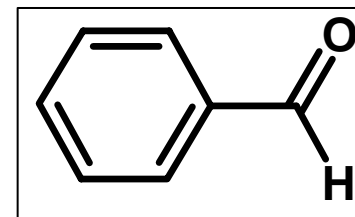
1) Benennung des Kohlenstoffgerüsts (Hauptkette, Seitenketten) analog zu Kohlenwasserstoffen (Alkanen / Alkenen / Alkinen), **Endung -al**

2) -CHO als Substituent:
-carbaldehyd

3) aromatische Aldehyde werden als **Benzaldehyd**-Derivate benannt



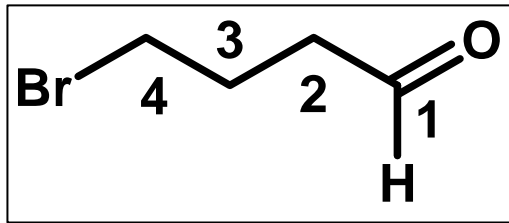
Butanal



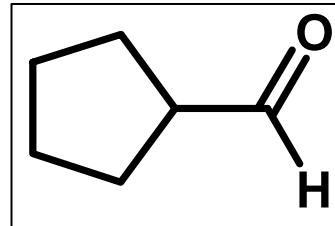
Benzaldehyd

| Name | Trivialname | Zahl C | Formel |
|-------------|--------------------|---------------|--|
| Methanal | Formaldehyd | 1 | H-CHO |
| Ethanal | Acetaldehyd | 2 | $\text{CH}_3\text{-CHO}$ |
| Propanal | Propionaldehyd | 3 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ |
| Butanal | Butyraldehyd | 4 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$ |

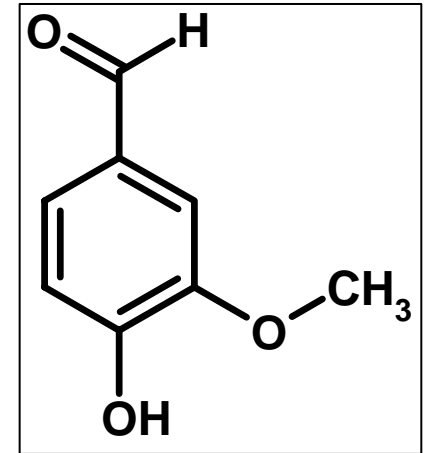
Nomenklatur von Aldehyden



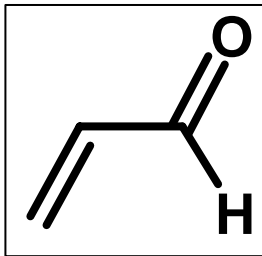
4-Brom-butanal



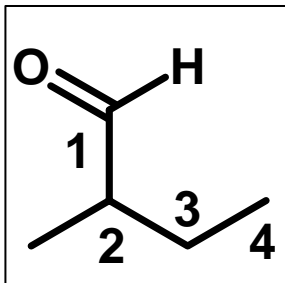
Cyclopentan-
carbaldehyd



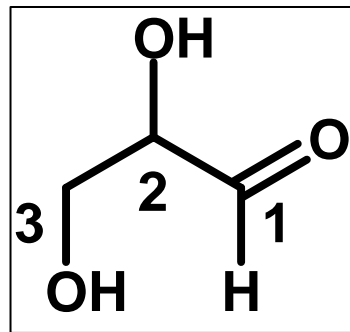
4-Hydroxy-3-methoxy-
benzaldehyd (Vanillin)



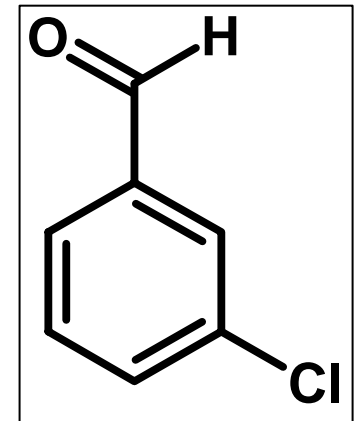
2-Propenal (Acrolein)



2-Methyl-butanal



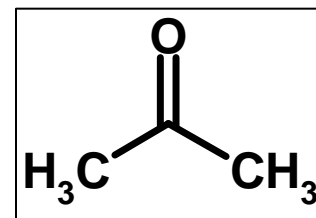
2,3-Dihydroxy-
propanal



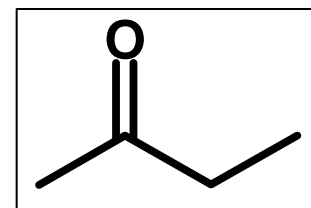
3-Chlorbenzaldehyd
(meta-Chlorbenzaldehyd)

Nomenklaturregeln für Ketone

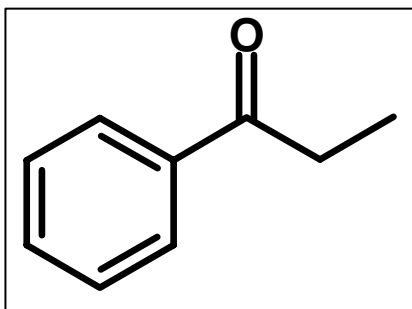
- 1) Übliche Benennung des C-Gerüsts, Position der Ketogruppe mit (möglichst kleiner) Zahl, **Endung -on**
- 2) Bezeichnung der an C=O gebundenen Reste (alphabetisch), **Endung -keton**
- 3) Angabe als Substituent: Präfix **-keto** oder **-oxo**



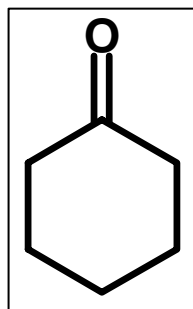
**Propanon
(Aceton)**



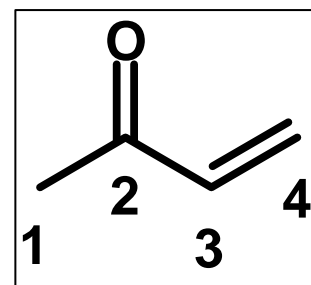
**Butanon /
Ethylmethylketon**



Ethylphenylketon

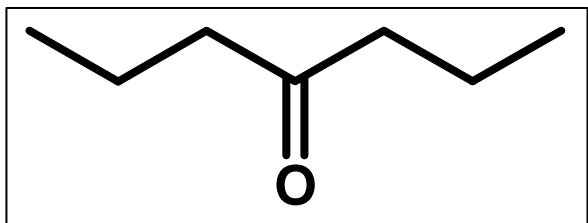


Cyclohexanon

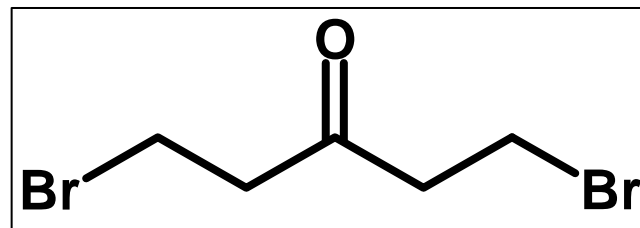


3-Buten-2-on

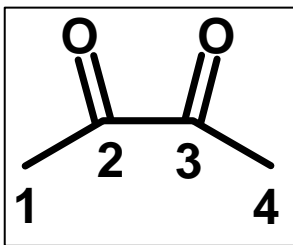
Nomenklatur von Ketonen



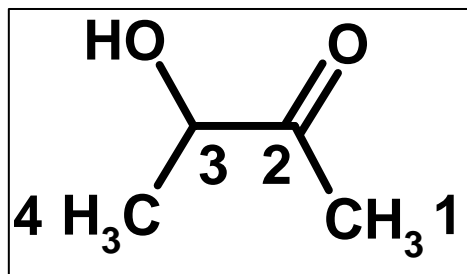
Dipropylketon
(4-Heptanon, 4-Oxoheptan)



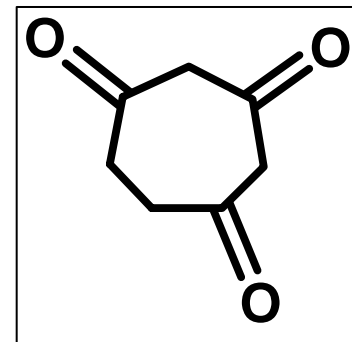
1,5-Dibrom-3-pentanon



Butandion
(Butan-2,3-dion)



3-Hydroxy-2-butanon

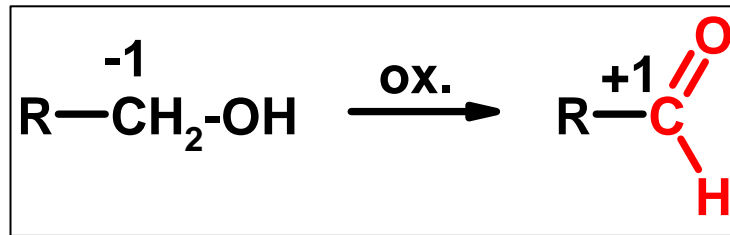


1,3,5-Cycloheptan-trion

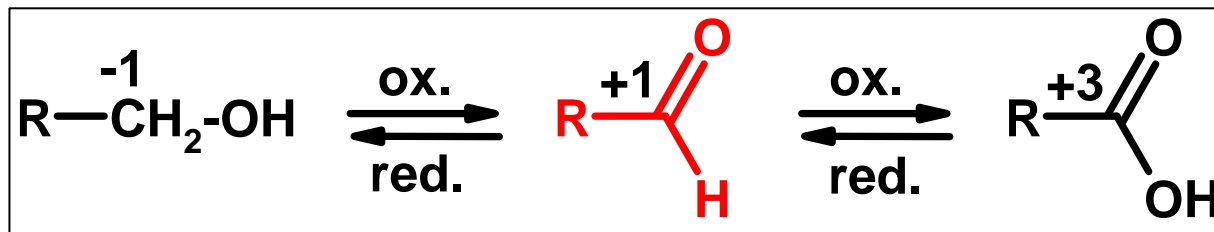
Herstellung von Aldehyden: Oxidation von primären Alkoholen

Primäre Alkohole werden zu Aldehyden oxidiert.

Als Oxidationsmittel verwendet man z.B. Chrom-(VI)-oxid (CrO_3) oder Mangandioxid (MnO_2).



Aldehyde stehen im Oxidationsgrad zwischen Alkoholen und Carbonsäuren. Die Oxidation von Alkoholen geht leicht bis zur Säurestufe.



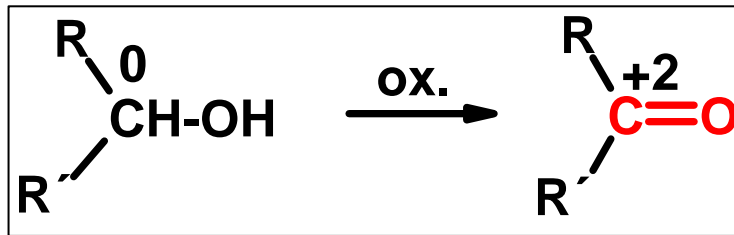
Aldehyd = Alkohol dehydrogenatus

Herstellung von Ketonen

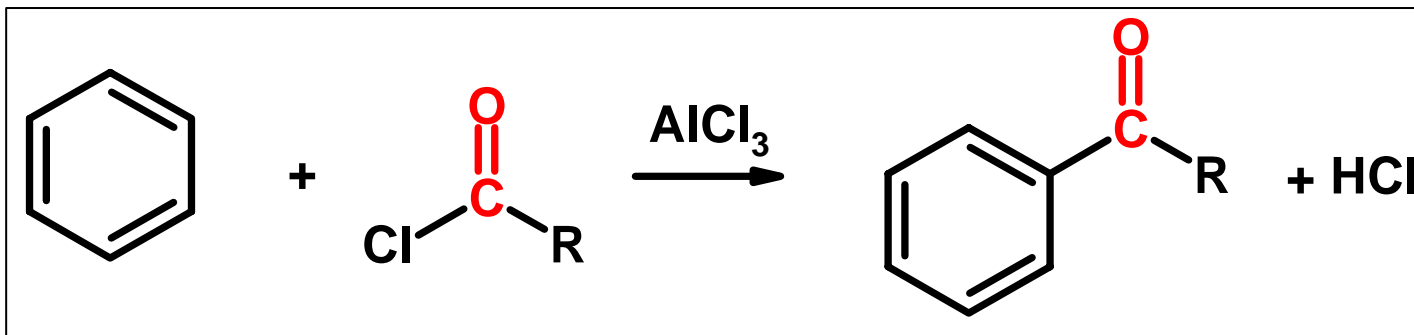
Oxidation von sekundären Alkoholen

Sekundäre Alkohole werden zu Ketonen oxidiert.

Als Oxidationsmittel verwendet man $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 oder MnO_2 .

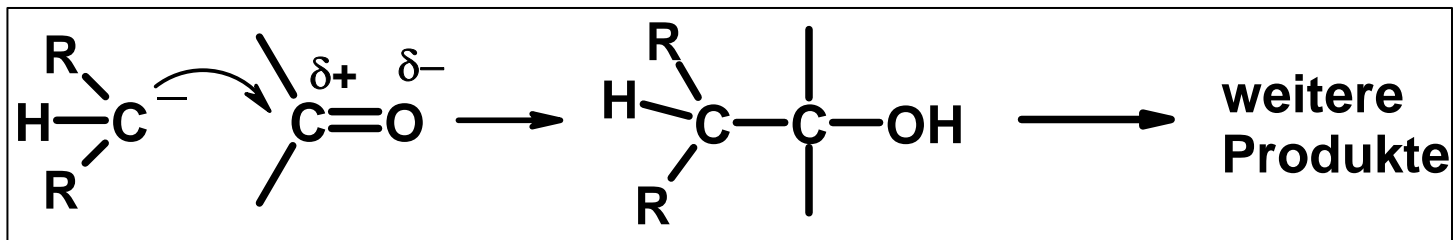
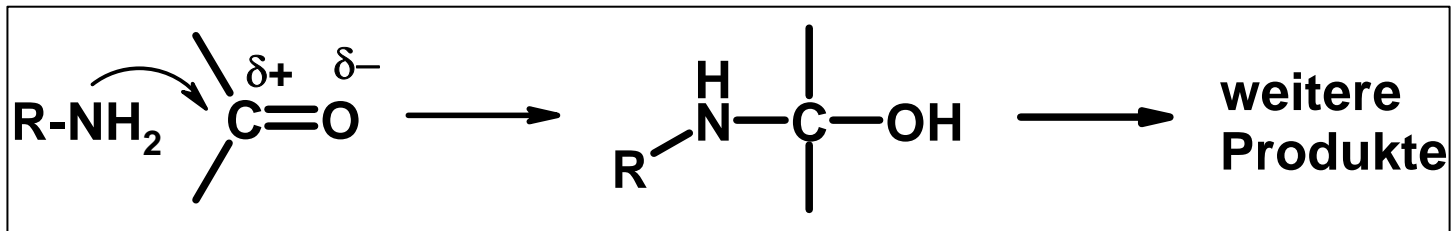
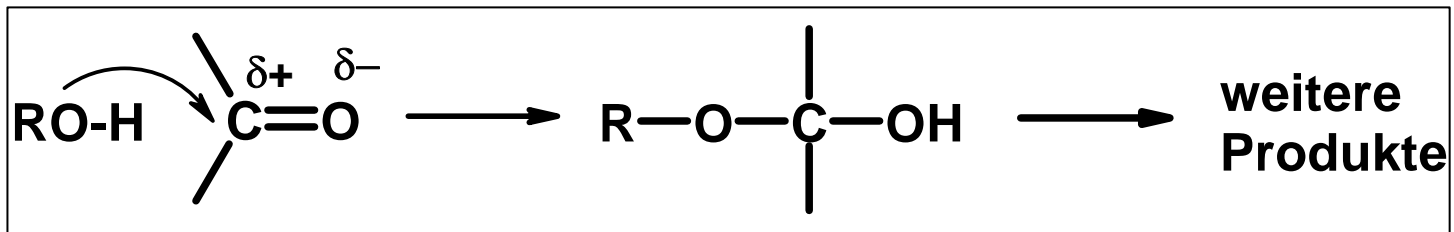


Aromaten werden durch Säurechloride ($R-COCl$) am Ring substituiert (elektrophile Substitution, Acylierung). Es entstehen **Arylalkylketone**.



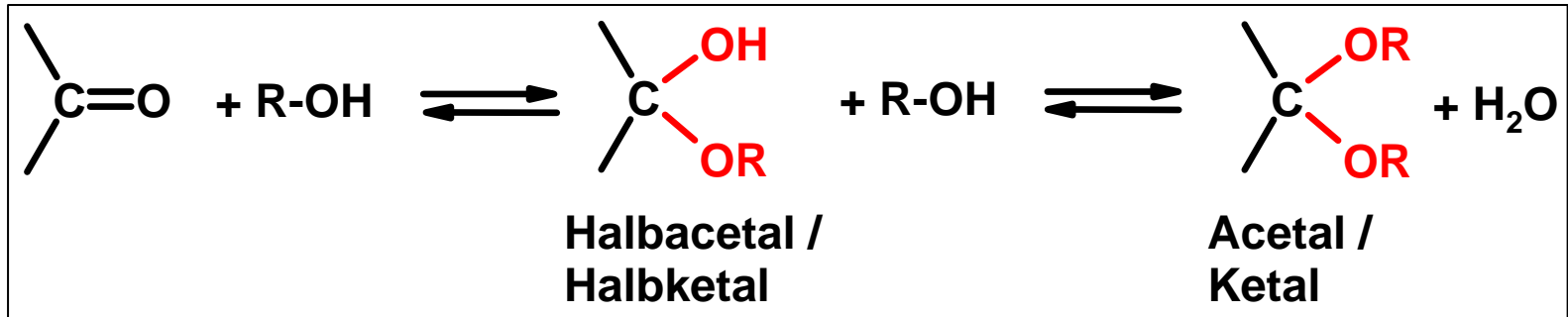
Aldehyde / Ketone: Reaktion mit Nucleophilen

Carbonylverbindungen reagieren mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Nucleophilen. Das **negativierte Nucleophil greift am positivierten Carbonylkohlenstoff** an. Die Primärprodukte entstehen quasi durch Addition an die C-O-Doppelbindung.

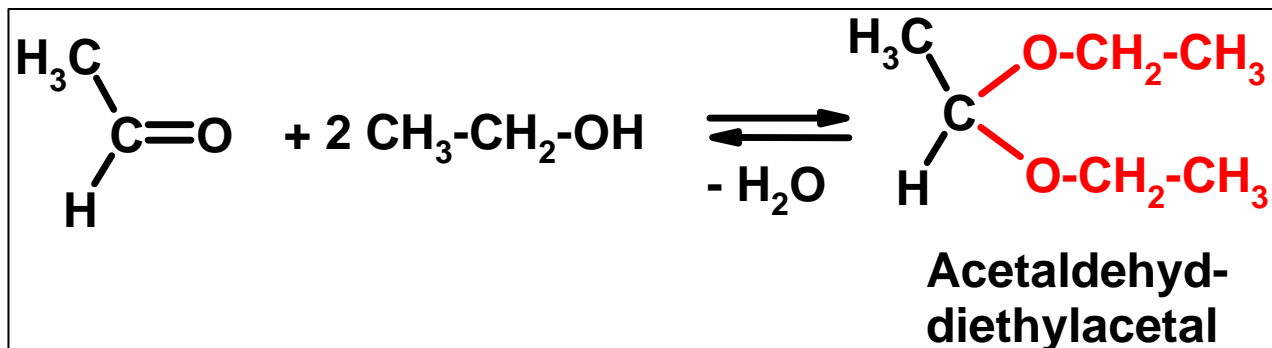


Aldehyde / Ketone: Reaktion mit Alkoholen

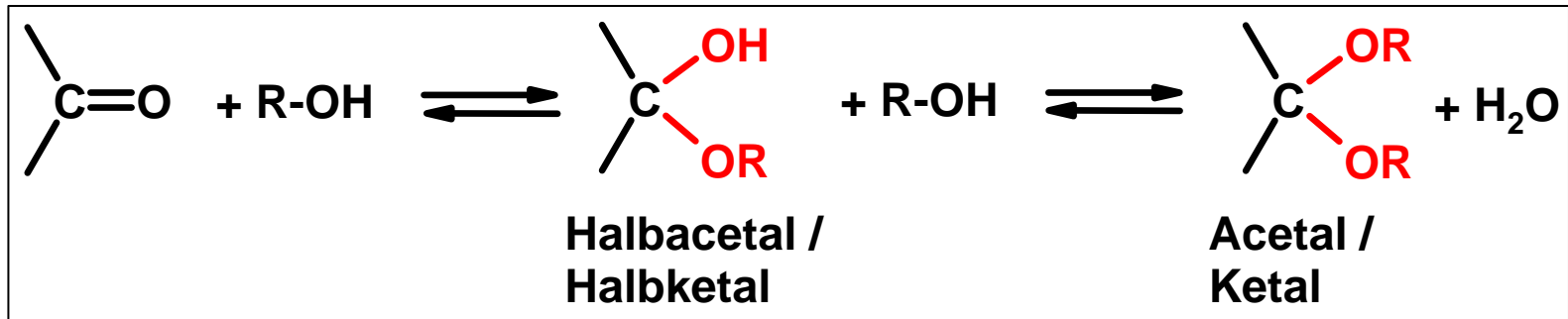
Carbonylverbindungen reagieren mit **Alkoholen** zuerst zu **Halbacetalen / Halbketalen**, danach zu **Acetalen / Ketalen**.



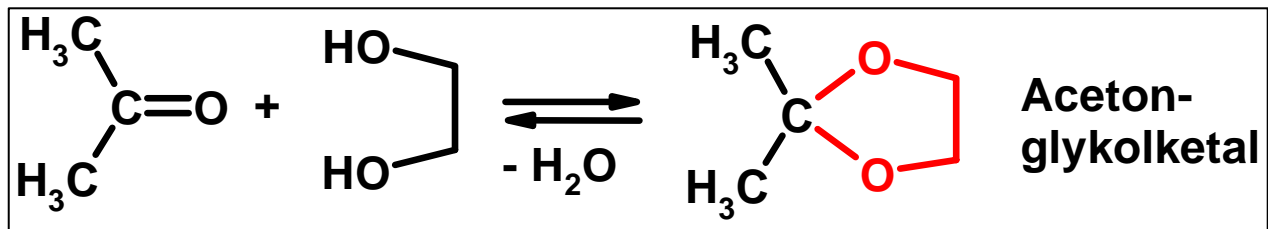
Acetale / Ketale sind im Basischen stabil, werden aber durch starke Säuren wieder gespalten.



Aldehyde / Ketone: Reaktion mit Alkoholen

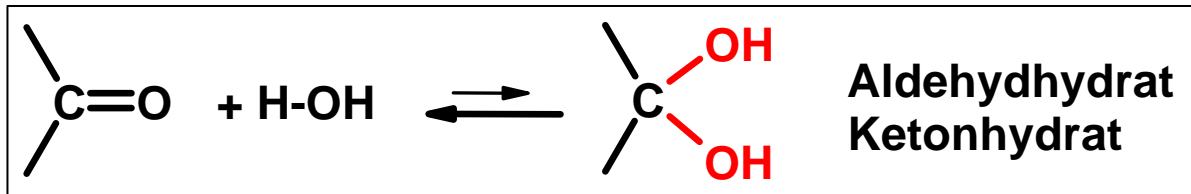


Wird als Alkohol ein **Diol** (z.B. 1,2-Ethandiol) eingesetzt, entstehen sehr **stabile cyclische Acetale / Ketale**.

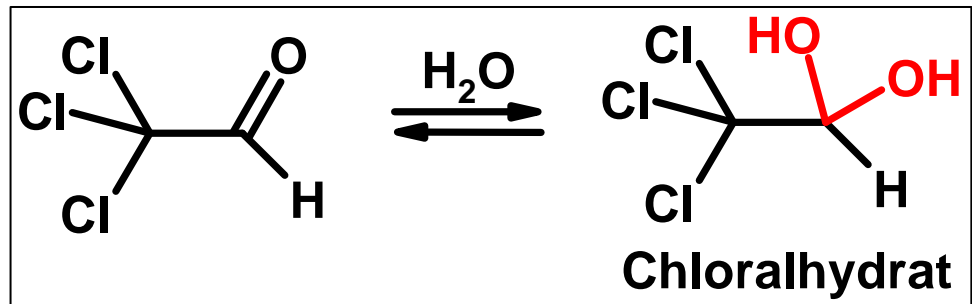
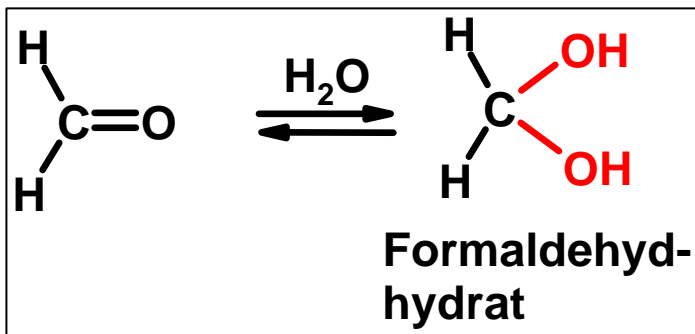


Aldehyde / Ketone: Reaktion mit Wasser

Carbonylverbindungen reagieren mit **Wasser** reversibel zu **Aldehydhydraten / Ketonhydraten**. Das Gleichgewicht liegt bis auf wenige Ausnahmen auf Seite der Ausgangsstoffe.

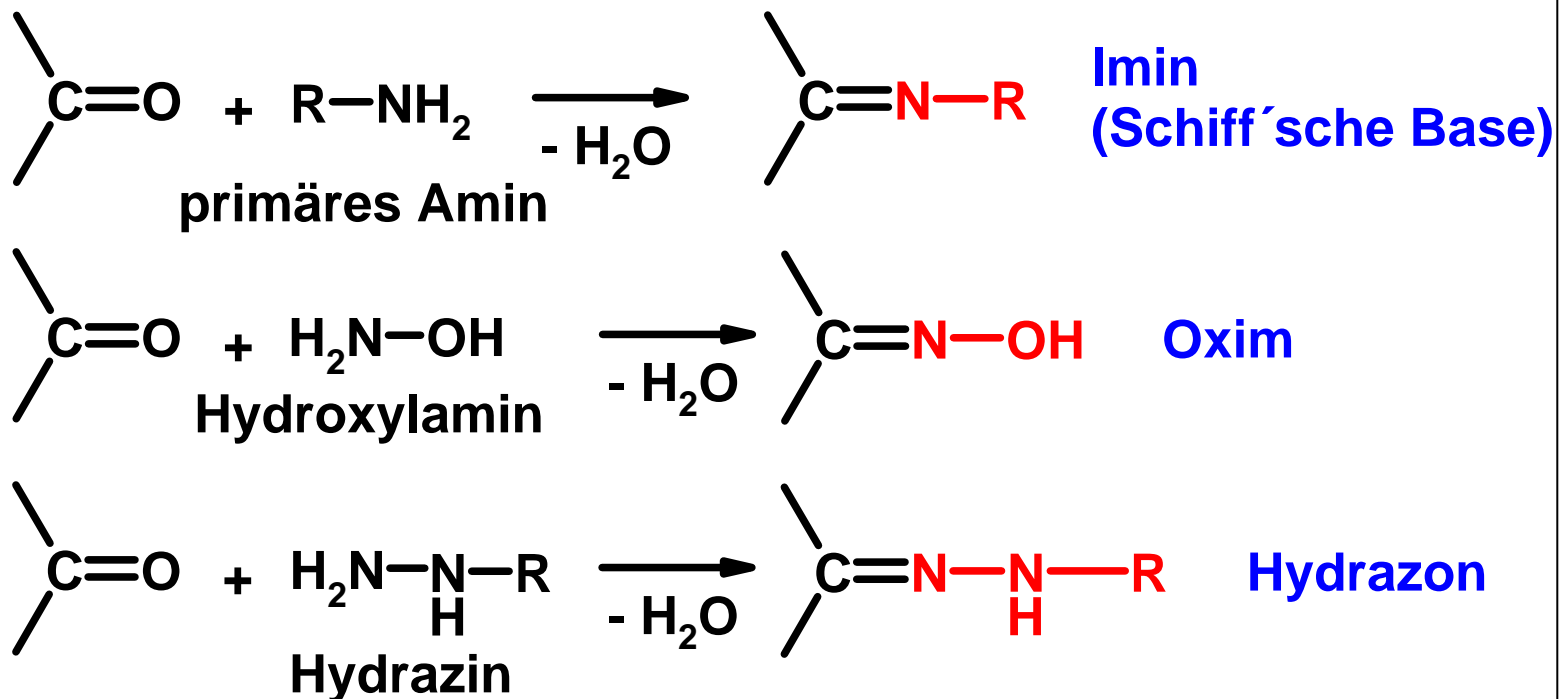
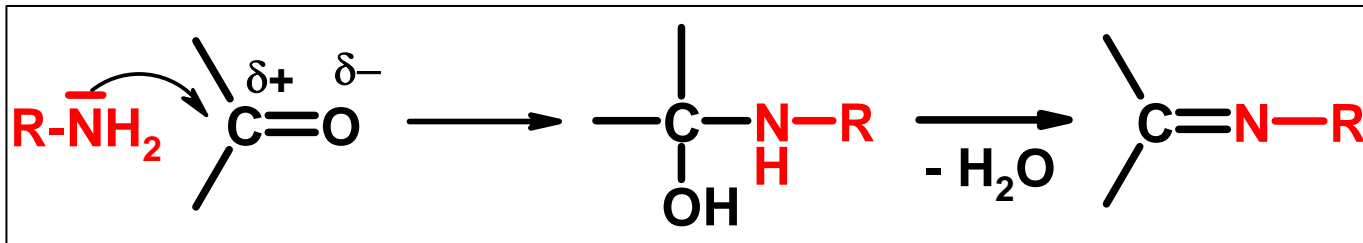


Stabile Hydrate bilden z.B. **Formaldehyd** und **Chloral** (1,1,1-Trichloracetaldehyd.) Chloralhydrat wird als Narkotikum in der Tiermedizin verwendet.

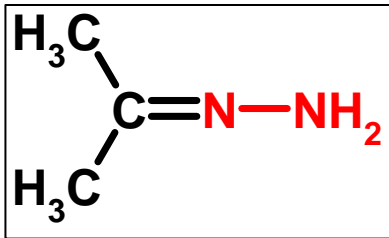
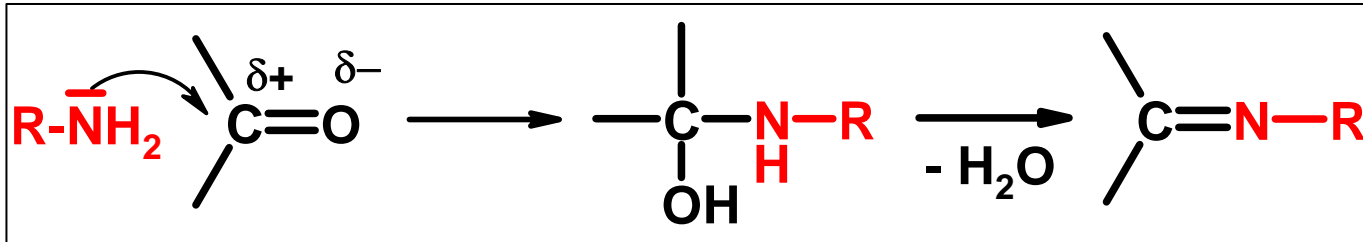


Aldehyde / Ketone: Reaktion mit Amin-Derivaten

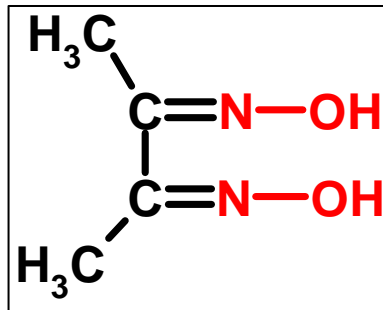
Carbonylverbindungen reagieren mit verschiedenen Aminogruppen unter **Addition an die Doppelbindung**, gefolgt von **Wasserabspaltung**.



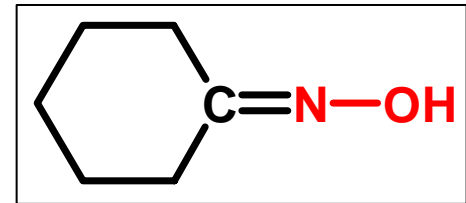
Aldehyde / Ketone: Reaktion mit Amin-Derivaten



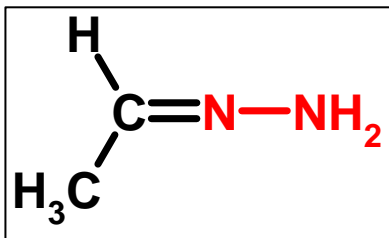
Acetonhydrazon



Butandion-dioxim



Cyclohexanonoxim

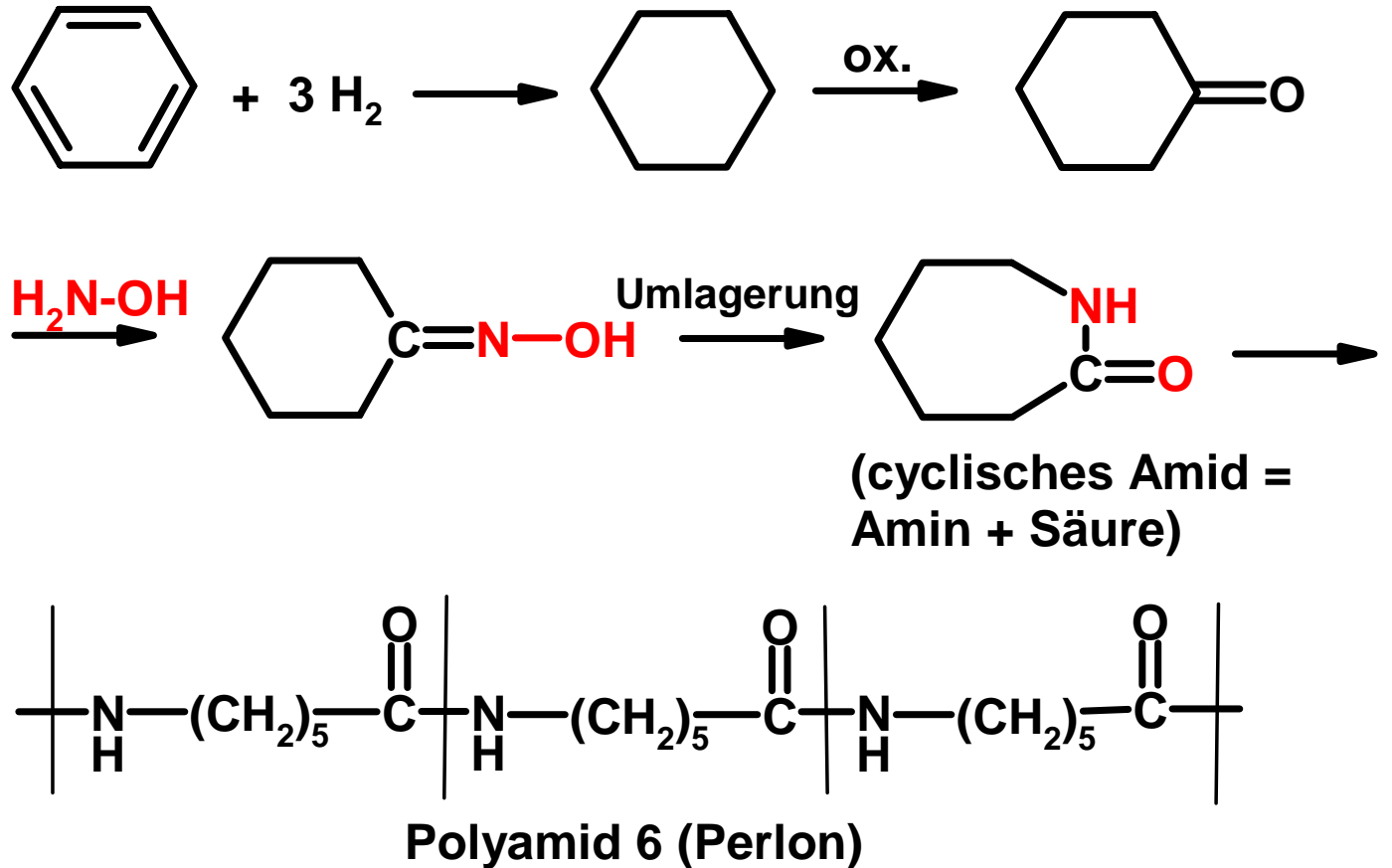


Acetaldehydhydrazon

- "Diacetyldioxim"
- Reagenz zum Nachweis von Schwermetallen (Ni)

- wichtiges Zwischenprodukt
- Ausgangsstoff für Polyamide (Perlon)

Perlon aus Cyclohexanon-Oxim

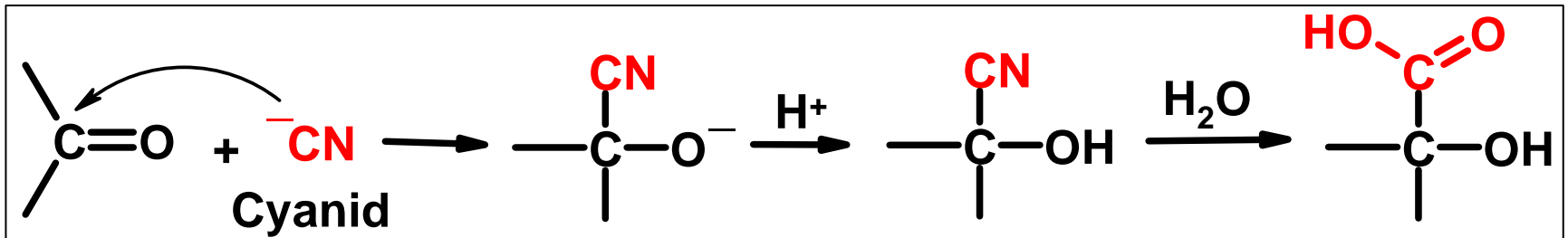


Polyamide sind wichtige Kunststoffe und chemisch sehr widerstandsfähig.

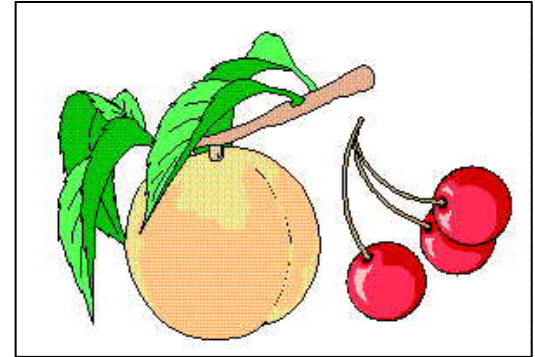
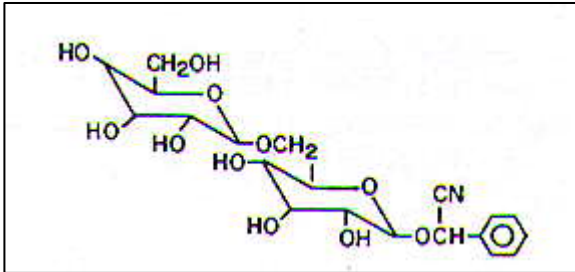
Aldehyde / Ketone: Cyanhydrine

Carbonylverbindungen addieren **Cyanide** (CN-) bzw. **Blausäure** (H-CN) unter Bildung von **Cyanhydrinen**. Cyanid und Blausäure reagieren als C-Nucleophil.

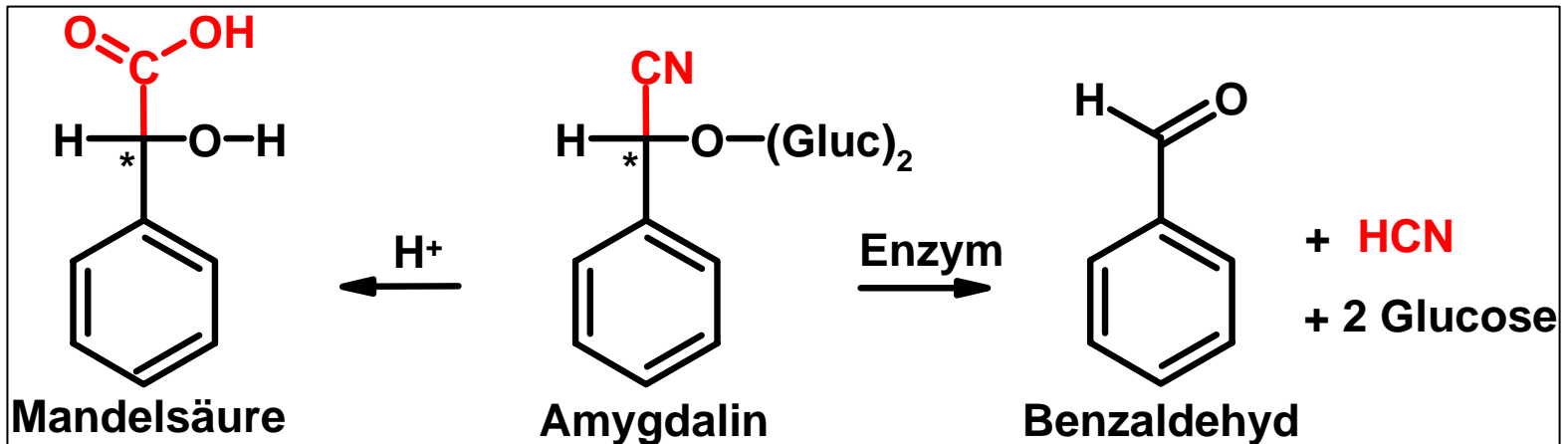
Cyanhydrine können zu **α -Hydroxycarbonsäuren** verseift werden.



Aldehyde / Ketone: Cyanhydrine



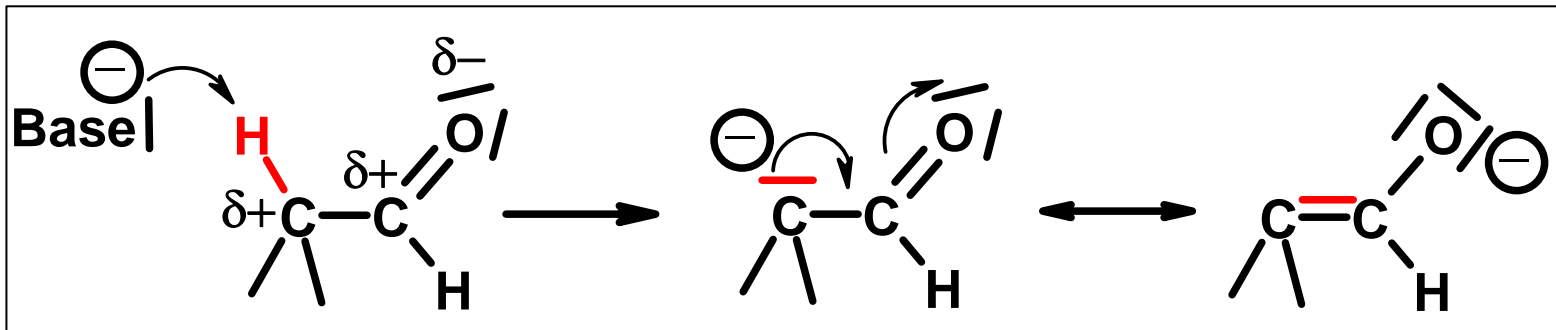
Amygdalin ist das Cyanhydrin des Benzaldehyds. Es ist in Bittermandeln und Steinobstkernen enthalten und wird enzymatisch in Benzaldehyd und HCN gespalten oder zu (-)-Mandelsäure verseift.



Acute intoxication and death had been reported in children following ingestion of apricot seeds which are capable of releasing 217mg of cyanide per 100 g of moist seeds.

Aldehyde / Ketone: Aldol-Reaktion

Die Aldolreaktion ist eine der wichtigsten organischen Reaktionen zur **Knüpfung von C-C-Bindungen**, besonders auch im **Zellstoffwechsel**. Es reagieren **zwei Aldehyde** (Ketone) zu Produkten, die eine Aldehyd- und eine Alkoholgruppe tragen (daher Ald-ol).



Wasserstoffatome, die Carbonylgruppen benachbart sind (α -Stellung) sind acid (“**C-H-acid**”), d.h., sie können leicht als Proton an eine Base abgegeben werden. Dabei bleibt ein **Carbanion** zurück.

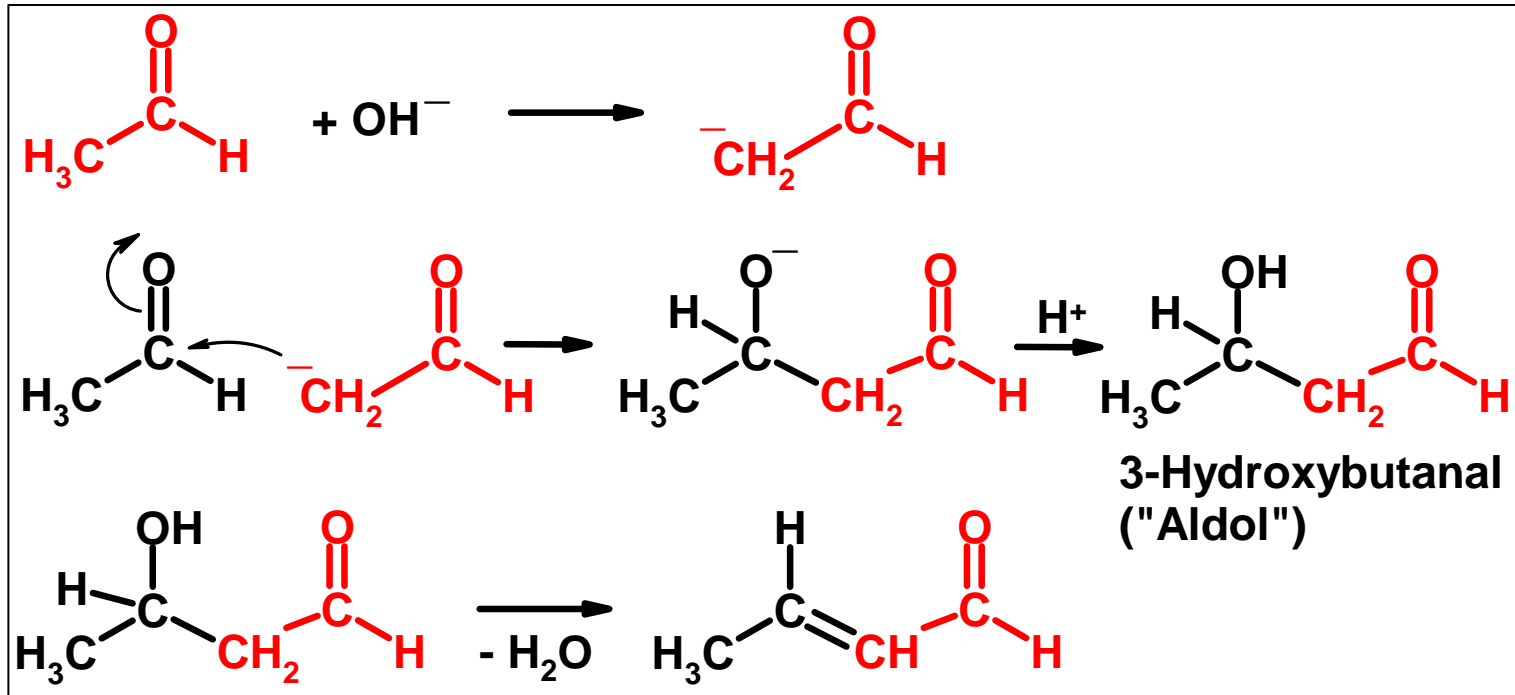
Die **Acidität vom α -Wasserstoff** beruht auf:

- dem induktiven Effekt der C=O-Nachbargruppe
- der großen Stabilität des entstehenden Carbanions (Mesomerie)

Aldehyde / Ketone: Aldol-Addition

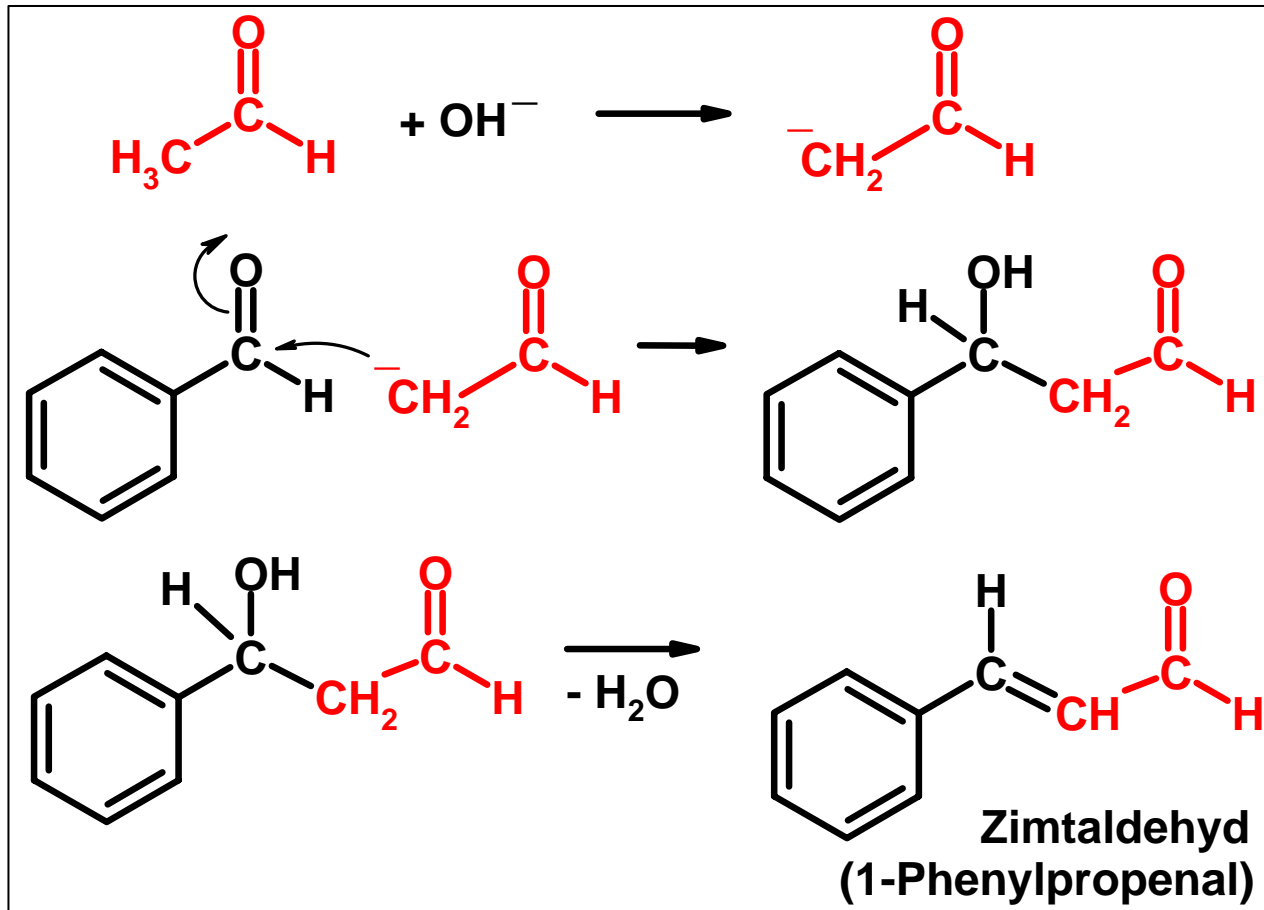
Die **Aldol-Addition** verläuft in zwei Schritten:

- **Abspaltung eines H⁺** in α -Stellung von Aldehyd 1
- **Addition des Carbanions** an die C=O-Gruppe von Aldehyd 2



Erfolgt als dritter Schritt die **Eliminierung von Wasser**, spricht man von einer **Aldol-Kondensation**.

Aldehyde / Ketone: Aldol-Addition

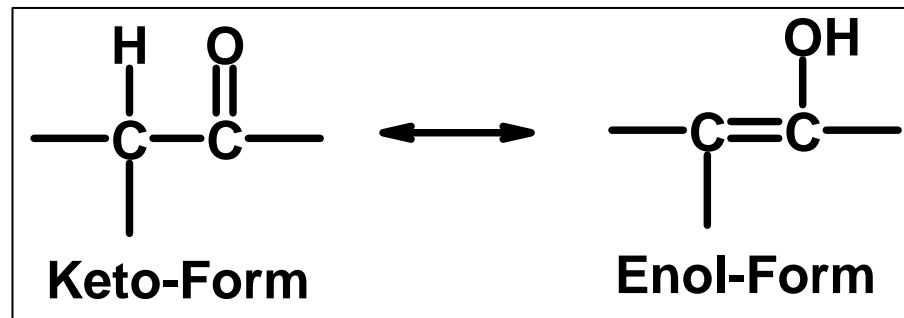


Bei der **Aldol-Kondensation** wird letztlich im Aldehyd 1 die Doppelbindung zum Sauerstoff durch eine Doppelbindung zum α -C im Aldehyd 2 ersetzt.

Eigenschaften von Aldehyden / Ketonen

Keto-Enol-Tautomerie

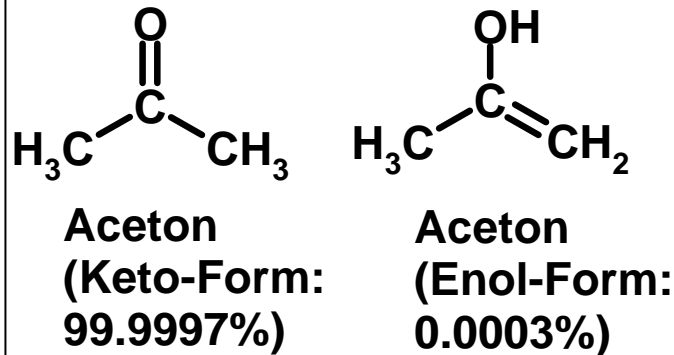
- Aldehyde und Ketone in der **Ketoform** liegen stets im **Gleichgewicht mit der Enolform** vor. Die Ketoform ist normalerweise stark bevorzugt.
- Das **Enol** enthält eine **OH-Gruppe (ol)** an einer **Doppelbindung (en)**.
- Man spricht von **Keto-Enol-Tautomerie** (Konstitutionsisomerie).
- Ketoform und Enolform (Tautomere) unterscheiden sich in der Position eines H und der Position der Doppelbindung.



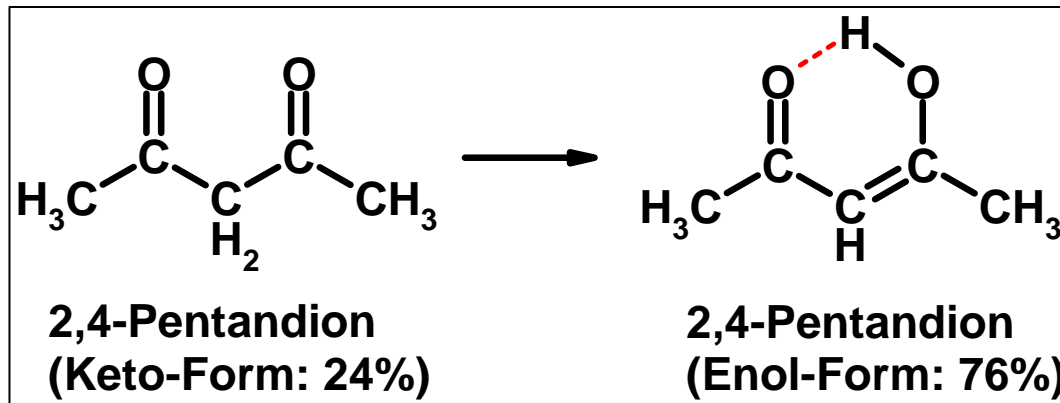
Das Gleichgewicht zwischen Ketoform und Enolform ist von der Temperatur und vom Lösungsmittel abhängig.

Eigenschaften von Aldehyden / Ketonen

Keto-Enol-Tautomerie



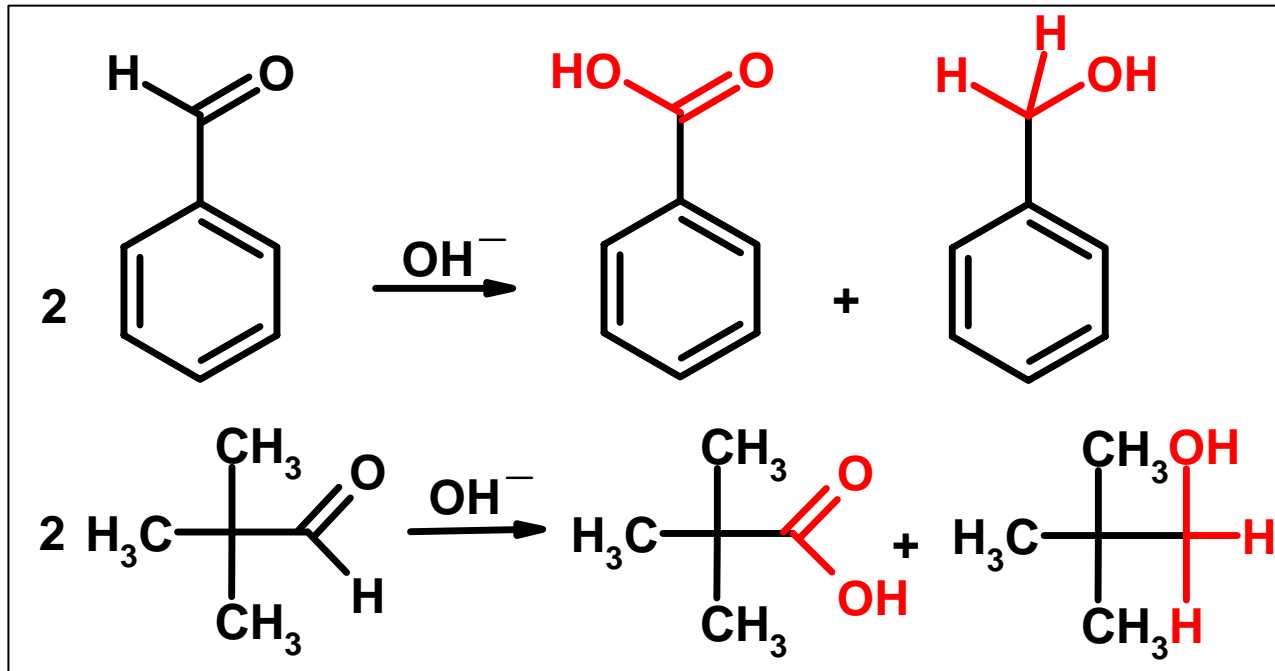
Einfach Aldehyde und Ketone liegen fast ausschließlich in der **Ketoform** vor.



Die **Enolform** von 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen ist durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert.

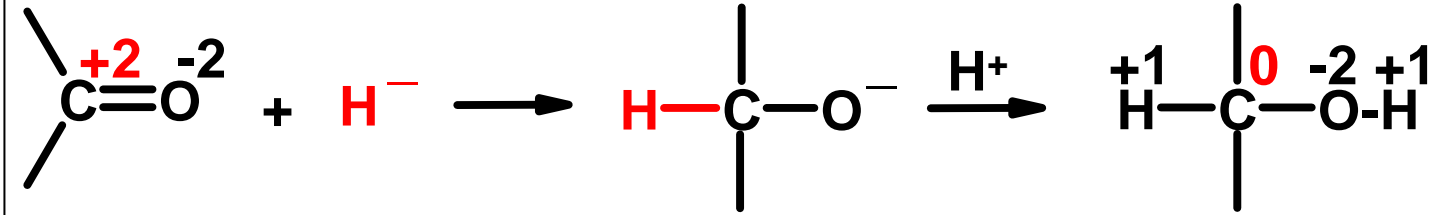
Aldehyde / Ketone: Cannizzaro-Reaktion

Aldehyde und Ketone, die kein acids H in α -Position haben, geben im basischen Milieu keine Aldol-Reaktion, sondern werden **gleichzeitig zur Säure oxidiert und zum Alkohol reduziert** (Disproportionierung).



Die Umsetzung heißt **Cannizzaro-Reaktion**.

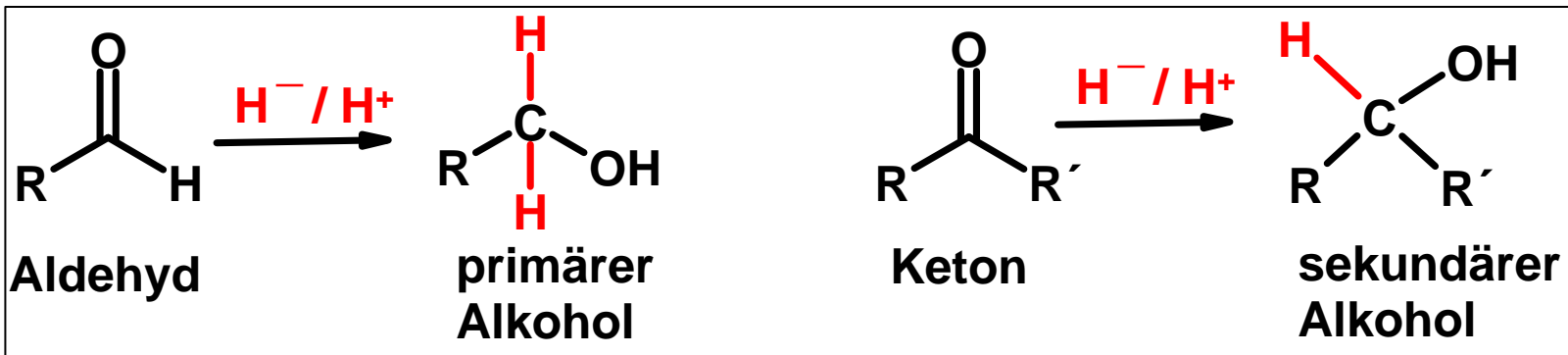
Reduktion von Aldehyden / Ketonen



Carbonylverbindungen (Aldehyde / Ketone) werden durch Hydridionen (H⁻) zu **Alkoholen reduziert**.

Als Reduktionsmittel verwendet man:

- **Metallhydride** (LiAlH₄, NaBH₄)
- **Wasserstoff mit Katalysatoren** (Pd, Pt, Ni)

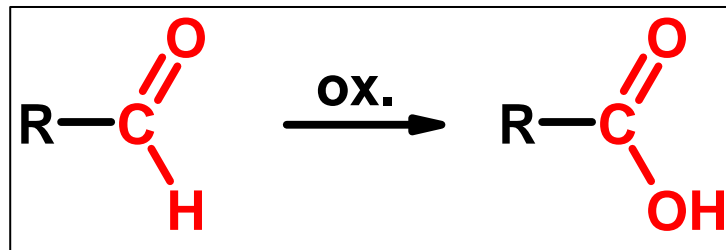


Aldehyde ergeben **primäre Alkohole**,
Ketone ergeben **sekundäre Alkohole**.

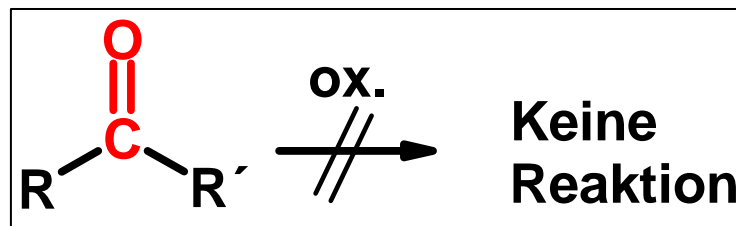
Oxidation von Aldehyden und Ketonen

Aldehyde werden sehr leicht zu Carbonsäuren oxidiert, wobei der Reaktionspartner reduziert wird.

Aldehyde haben daher eine ausgeprägte reduzierende Wirkung.



Ketone werden unter denselben Reaktionsbedingungen nicht oxidiert.
Oxidation zur Carbonsäure würde C-C-Bindungsspaltung erfordern.

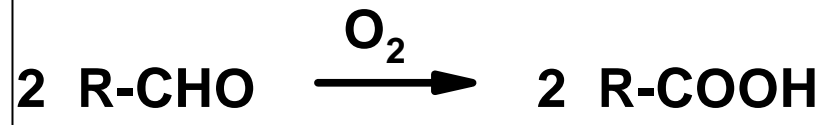


Durch Oxidation lassen sich Aldehyde einfach von Ketonen unterscheiden.

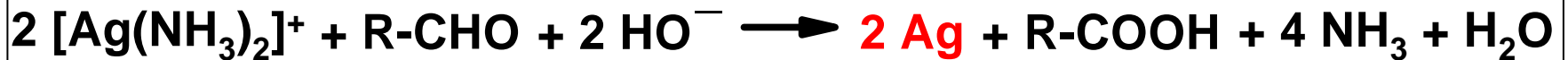
Oxidation von Aldehyden und Ketonen

Typische Oxidationsreaktionen von Aldehyden sind:

- **Autoxidation** (Reaktion mit Luftsauerstoff)
- **Oxidation durch Silbersalze** (Entstehung eines Silberspiegels)
- **Oxidation durch Kupfer(II)salze** (Reduktion zu rotem Cu_2O)



Die Silber-Probe mit Silberdiamminkomplexen weist Aldehyde nach.

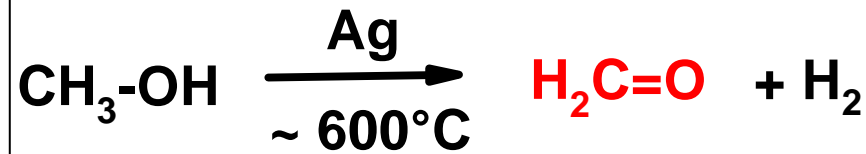


Aldehyd-Nachweis mit Fehling'scher Lösung

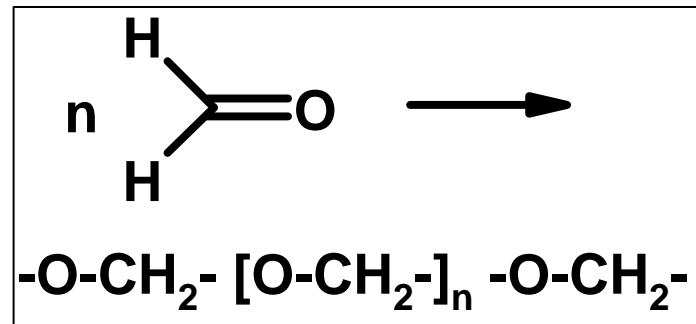
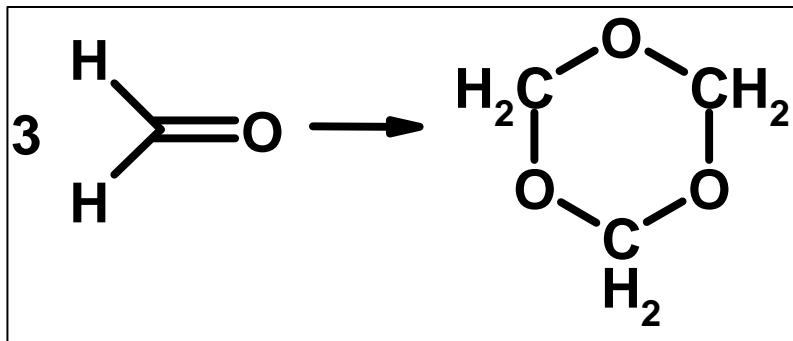


Wichtige Aldehyde: Formaldehyd (Methanal)

Formaldehyd wird technisch durch Dehydrierung von Methanol hergestellt.



- Monomerer Formaldehyd ist ein **giftiges, stechend riechendes, cancerogenes Gas** (Kp -21°C).
- Die wäßrige Lösung (37%) heißt **Formalin**.
- Beim Stehen bildet sich ein Trimer (Trioxan) oder der langkettige **Paraformaldehyd** (weiß, pulvrig), aus dem durch Erhitzen HCHO wieder freigesetzt werden kann.

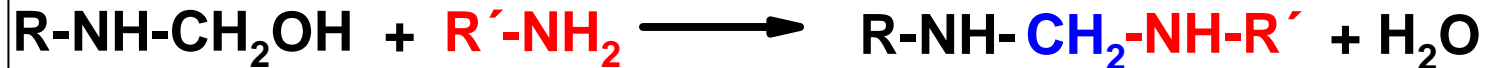


Formaldehyd (Methanal)

Formaldehyd wird in als **Konservierungsmittel** eingesetzt.



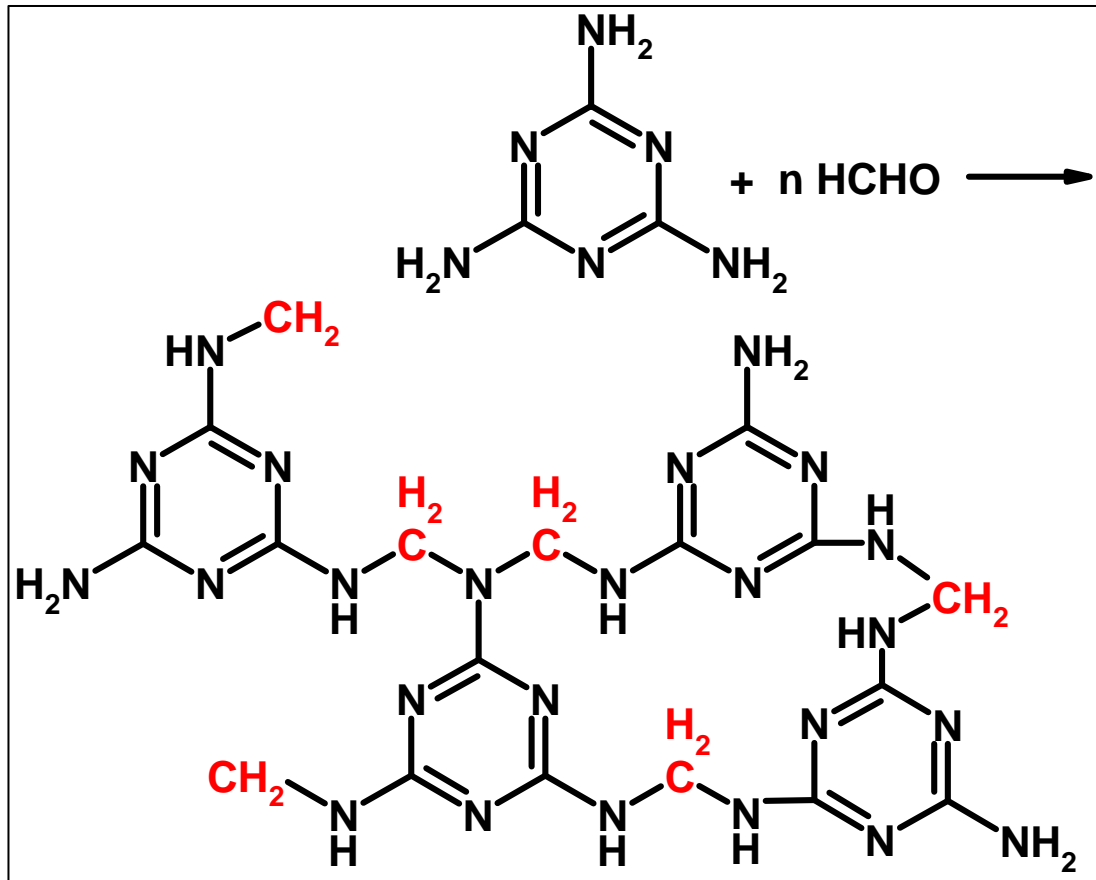
Formaldehyd reagiert mit den Aminogruppen von Proteinen. Es kommt zur **dreidimensionalen Vernetzung**, damit zur Härtung und Konservierung.



Formaldehyd verbleibt letztlich als **Methylengruppe** (-CH₂-) zwischen zwei Aminogruppen.

Formaldehyd (Methanal)

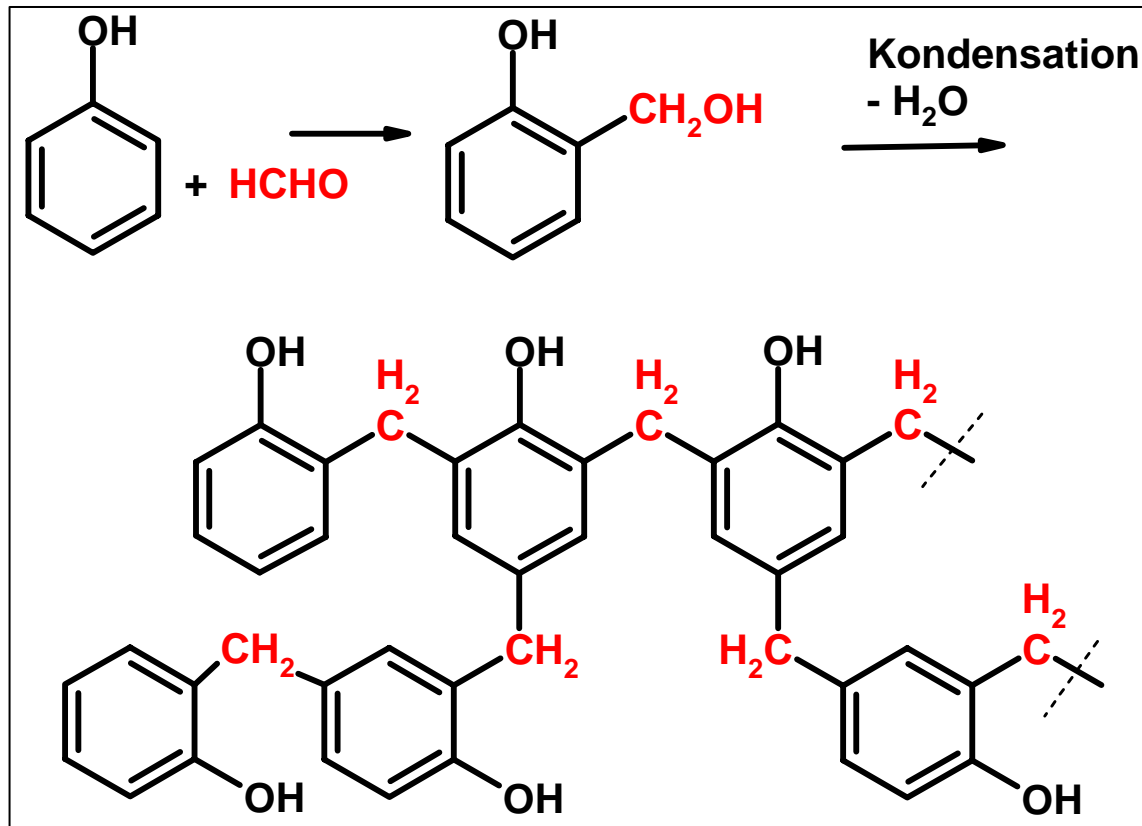
Formaldehyd wird in großen Mengen in der Kunststoffindustrie zur Herstellung von **Melaminharzen** eingesetzt. Formaldehyd vernetzt die Aminogruppen von Melamin, es entstehen **dreidimensionale Makromoleküle**. Melaminharze sind typische **Duroplaste** (Isolatoren, Gebrauchsgegenstände, Geschirr).



Formaldehyd (Methanal)

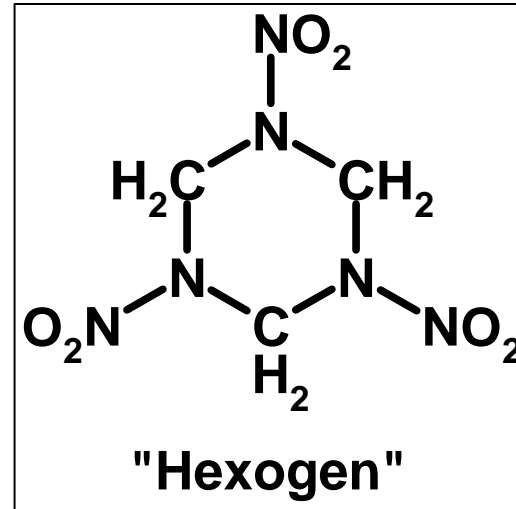
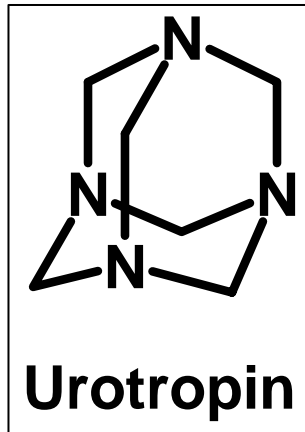
Formaldehyd wird in großen Mengen in der Kunststoffindustrie zur Herstellung von **Phenolharzen (Bakeliten)** eingesetzt.

Zuerst werden Phenole mit HCHO zu Hydroxymethylphenolen umgesetzt. Diese werden dann **zu dreidimensionalen Makromolekülen** kondensiert. Phenolharze sind typische **Duroplaste**.



Formaldehyd (Methanal)

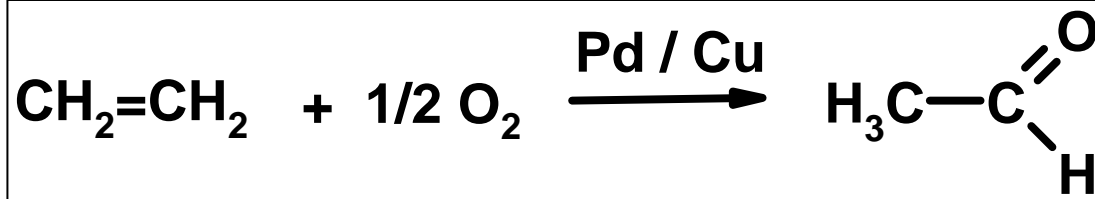
Mit **Ammoniak** reagiert Formaldehyd zu **Hexamethylentetramin** (Urotropin).



Die Stickstoffatome in Hexamethylentetramin bilden die Ecken eines Tetraeders, die CH₂-Gruppen liegen über den Seitenkanten.

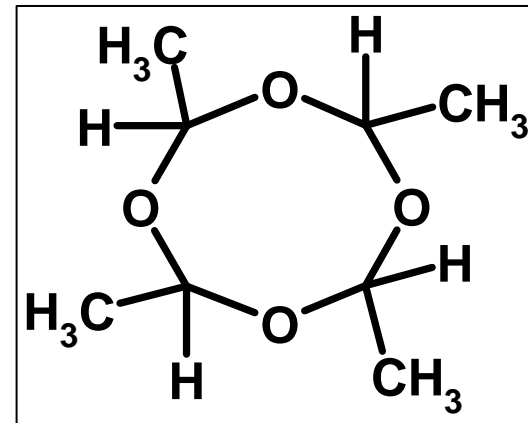
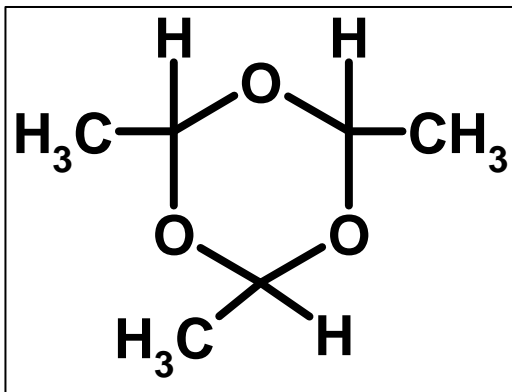
Urotropin wird zur Harnwegsdesinfektion verwendet.
Durch **Nitrierung** bildet sich der **Sprengstoff Hexogen**.

Acetaldehyd (Ethanal)



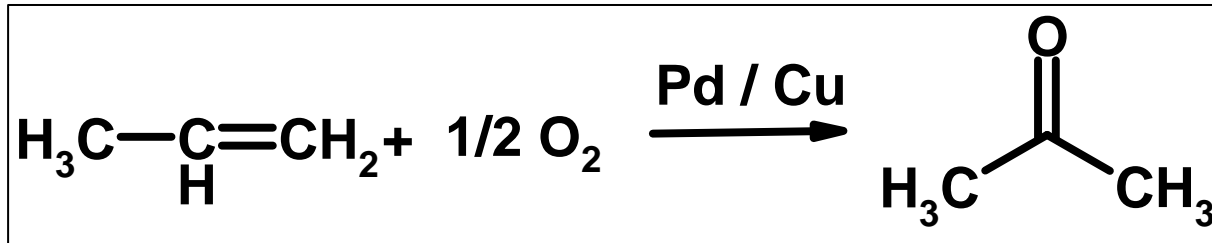
Acetaldehyd wird technisch durch Oxidation von Ethen an Katalysatoren hergestellt (Wacker-Prozeß).

- Acetaldehyd ist eine **giftige, stechend riechende, niedrig siedende Flüssigkeit** (Kp 28°C).
- Acetaldehyd wird meist zu Essigsäure weiteroxidiert oder durch Aldolreaktion weiter umgesetzt.
- Acetaldehyd bildet ein **Trimer** (Paraldehyd, Schlafmittel) und ein **Tetramer** (Metaldehyd, "Trockenspirit").



Aceton (Propanon)

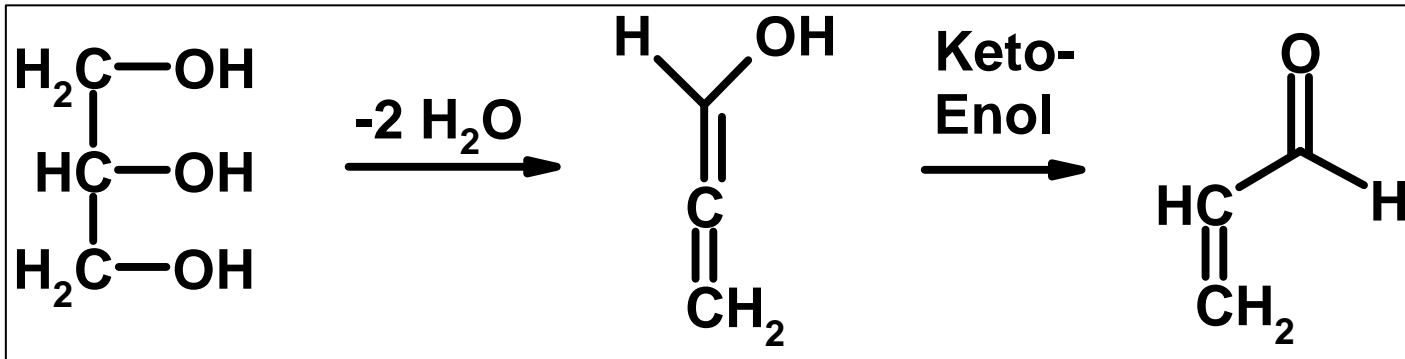
Aceton wird technisch durch **Oxidation von Propen** (Cu-Pd-Katalysator) hergestellt (Wacker-Prozeß).



- Aceton ist **eines der wichtigsten Lösungsmittel** (Industrie, Technik, Lacke, Farben).
- Aceton ist eine **farblose, brennbare Flüssigkeit**, in jedem Verhältnis **mit Wasser mischbar**.
- Bei **Diabetes** tritt Aceton im Harn auf.

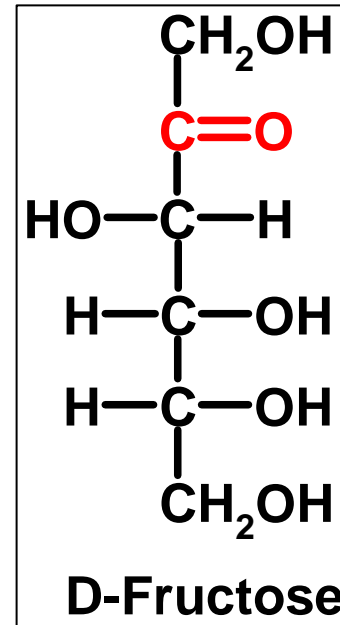
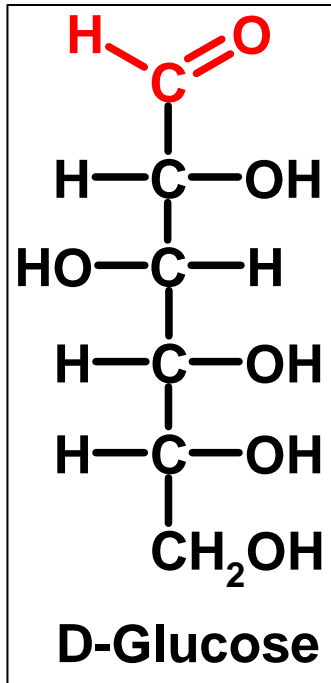
Acrolein (Propenal)

Acrolein ist eine stechend riechende Flüssigkeit.
Es entsteht **beim Überhitzen von Fett aus Glycerin**
(1,2,3-Propantriol).



Kohlenhydrate

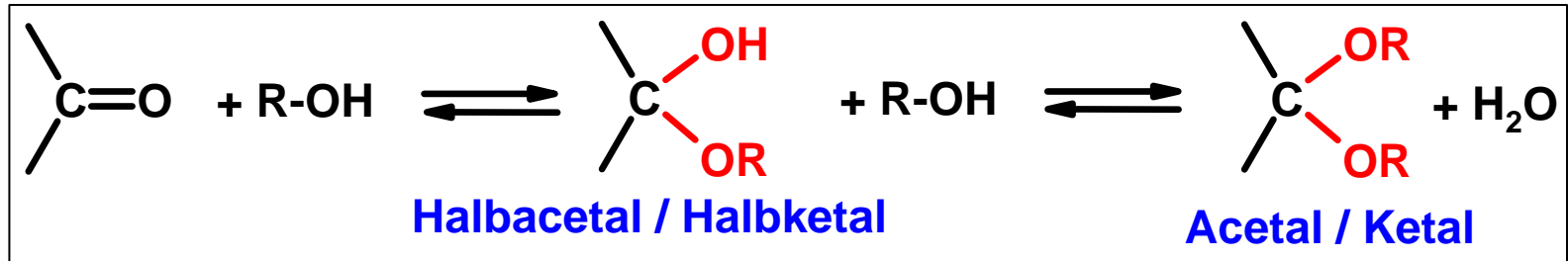
Alle **Zucker** als monomere Bausteine von Kohlenhydraten besitzen eine **Aldehydgruppe** oder eine **Ketogruppe**.



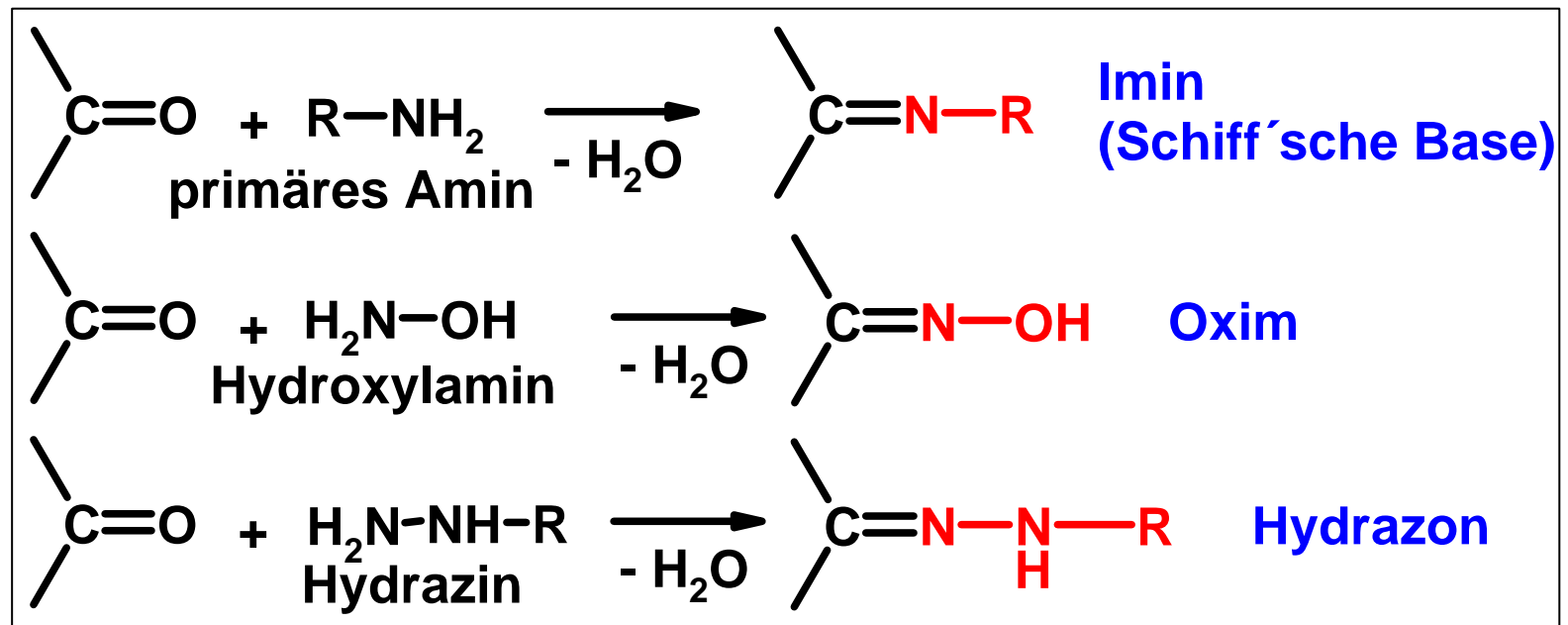
Zucker mit Aldehydgruppe (Aldosen) wirken reduzierend (werden oxidiert), Zucker mit Ketogruppe (Ketosen) sind nicht reduzierend.

Behandelte Stoffklassen und Reaktionsmechanismen

Aldehyde / Ketone: Addition von Alkoholen

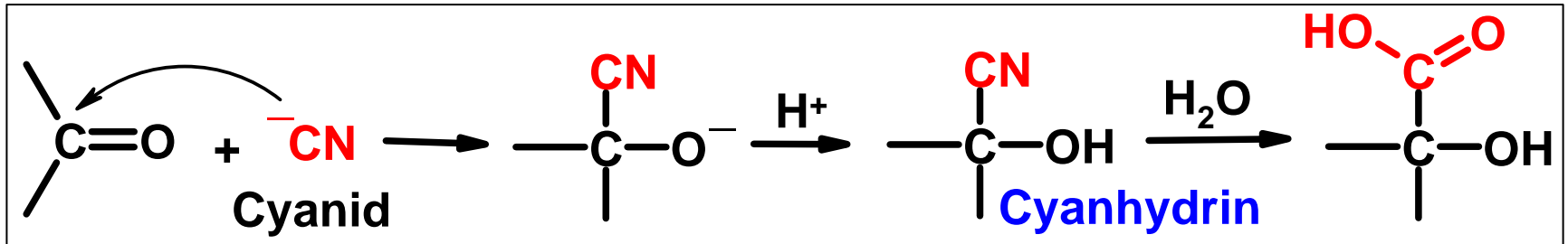


Aldehyde / Ketone: Addition von Amin-Verbindungen

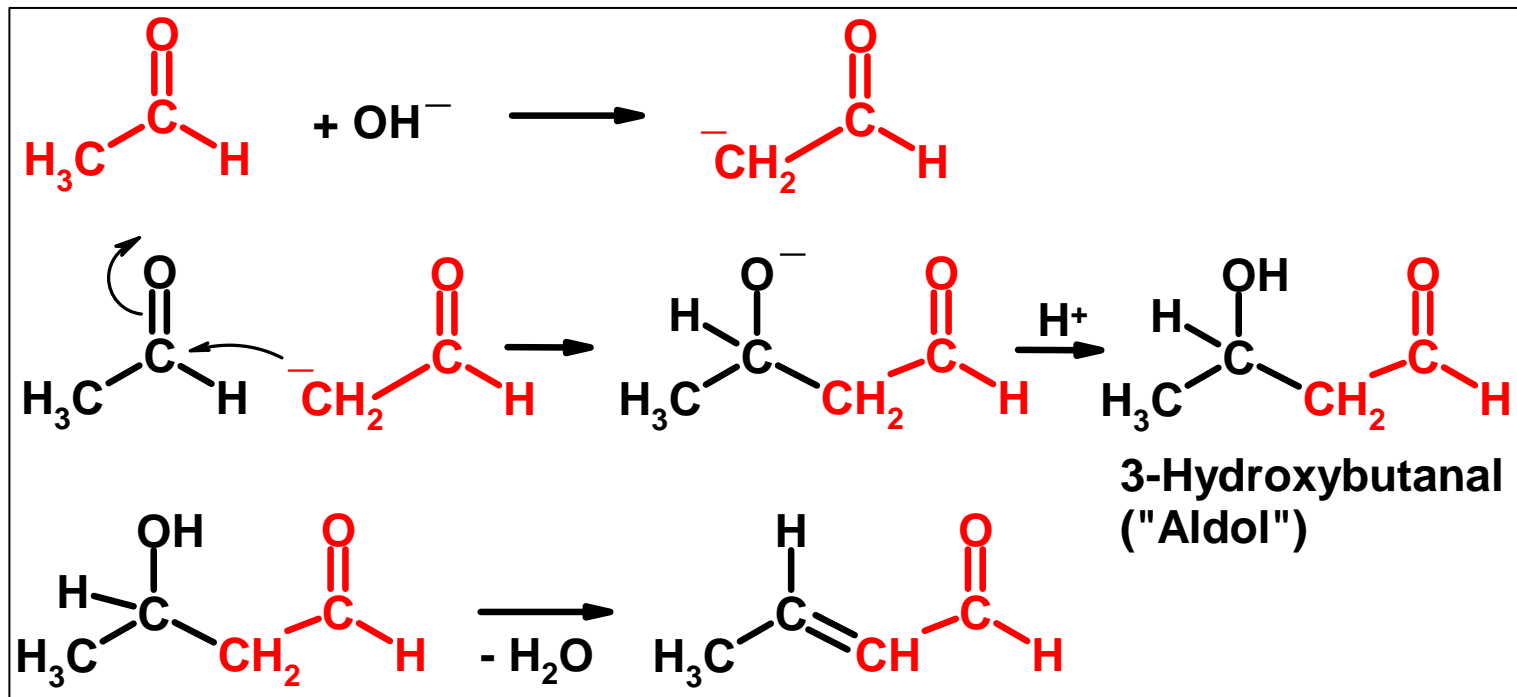


Behandelte Stoffklassen und Reaktionsmechanismen

Aldehyde / Ketone: Addition von Cyaniden

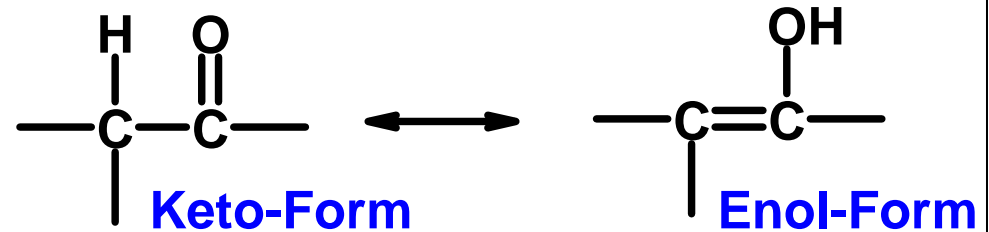


Aldehyde / Ketone: Aldoladdition / Aldolkondensation

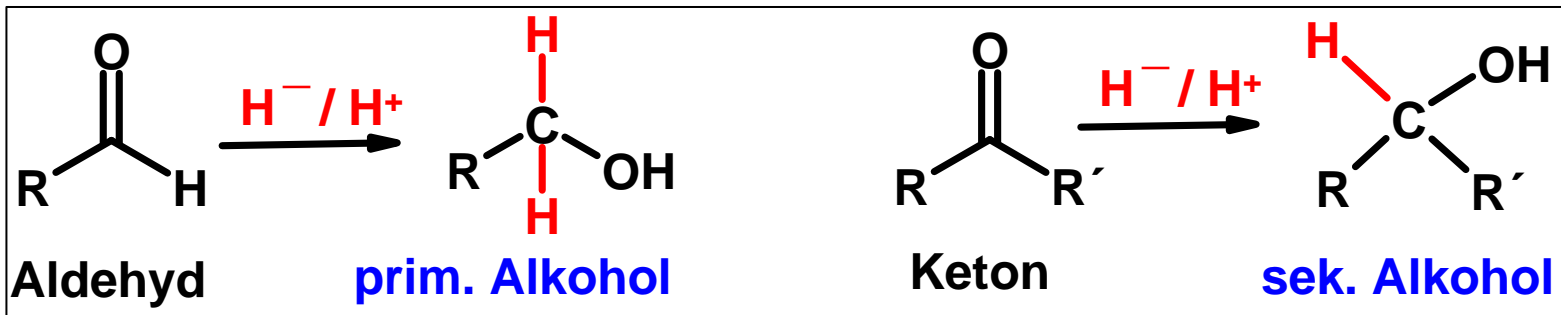


Behandelte Stoffklassen und Reaktionsmechanismen

Aldehyde / Ketone:
Keto-Enol-Tautomerie



Aldehyde / Ketone: Reduktion zu Alkoholen



Aldehyde: Oxidation zu Carbonsäuren

