

## 13. Aldehyde und Ketone

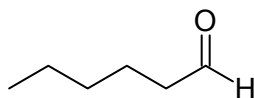
### Übersicht

#### - *Nomenklatur*

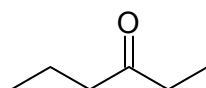
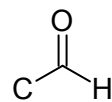


n-Hexan

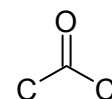
ad14-01.cw2



Hexanal

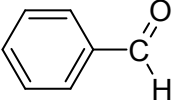
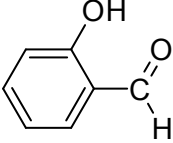
Ethyl-propyl-keton  
Hexan-3-on

Aldehyd

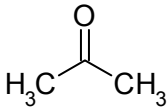
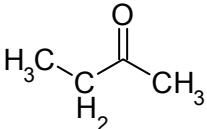
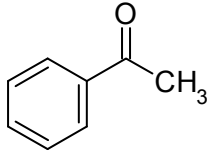
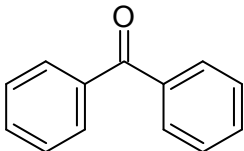


Keton

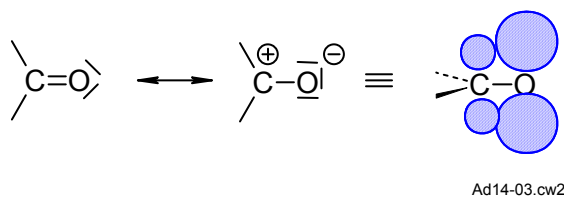
## Aldehyde

<b>Aliphatische Aldehyde</b> (Alkanale) $C_nH_{2n}O$	<b>Ungesättigte und aromatische Aldehyde</b>	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p><b>Methanal</b> (Formaldehyd)</p> <p>Sdp. ~ 21°C</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p><b>Propenal</b> (Acrolein)</p> <p>Sdp. + 52°C</p>	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2=\text{CH}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p><b>2-Butenal</b> (Crotonaldehyd)</p> <p>Sdp. + 104°C</p>
$\text{H}_3\text{C}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p><b>Ethanal</b> (Acetaldehyd)</p> <p>Sdp. + 20°C</p>	 <p><b>Benzaldehyd</b></p> <p>Sdp. + 179°C</p>	 <p><b>Salicylaldehyd</b></p> <p>Sdp. + 197°C</p>
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p><b>Propanal</b> (Propionaldehyd)</p> <p>Sdp. + 48°C</p>		

## Ketone

		Sdp. [°C]	Schmp. [°C]
	<b>Aceton</b> (Propanon)	+ 56	-95
	<b>Methylethylketon</b> (Butanon)	+ 80	-86
	<b>Acetophenon</b>	+ 202	+ 20
	<b>Benzophenon</b>	+ 306	+ 48

## - Struktur



## - Physikalische Eigenschaften

Vergleich der **physikalischen Eigenschaften**  
von **Verbindungen** mit ähnlicher **Molmasse**

Bezeichnung	Struktur	Molmasse	Dipolmoment [D]	Siedepunkt [°C]
n-Pentan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	72	0	36
Diethylether	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	74	1.18	35
1-Chlor-propan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	79	2.10	47
Butyraldehyd	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	72	2.72	76
1-Butanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	74	1.63	118
Propionsäure	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	74	1.68	141

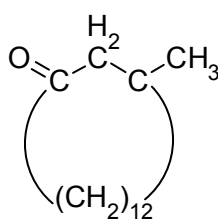
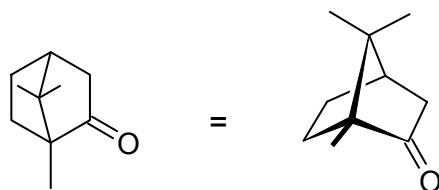
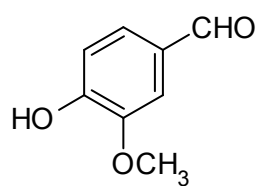
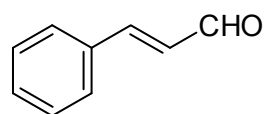
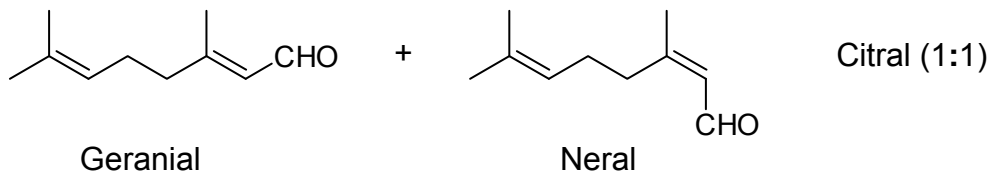
CO-Gruppe Dipol => **Siedepunkte**

O ist **H-Brücken-Akzeptor**, Konsequenz

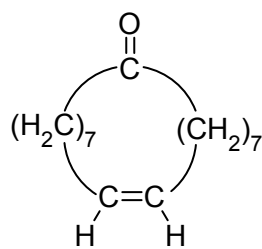
$\text{H}_2\text{CO}$ ,  $(\text{CH}_3)\text{HCO}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  löslich in Wasser

- Geruch: häufig angenehm

### Wichtige natürliche *Aldehyde* und *Ketone*



Muscon  
(3-Methyl-cyclopentadeca-1-on)

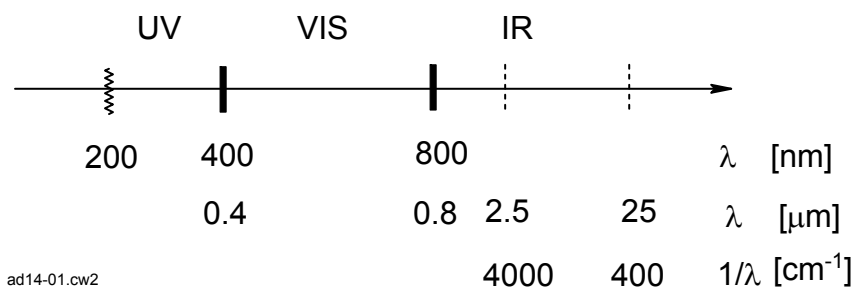


Zibeton  
(9-Cyclohepten-1-on)

## IR-Spektroskopie (Spektroskopie II)

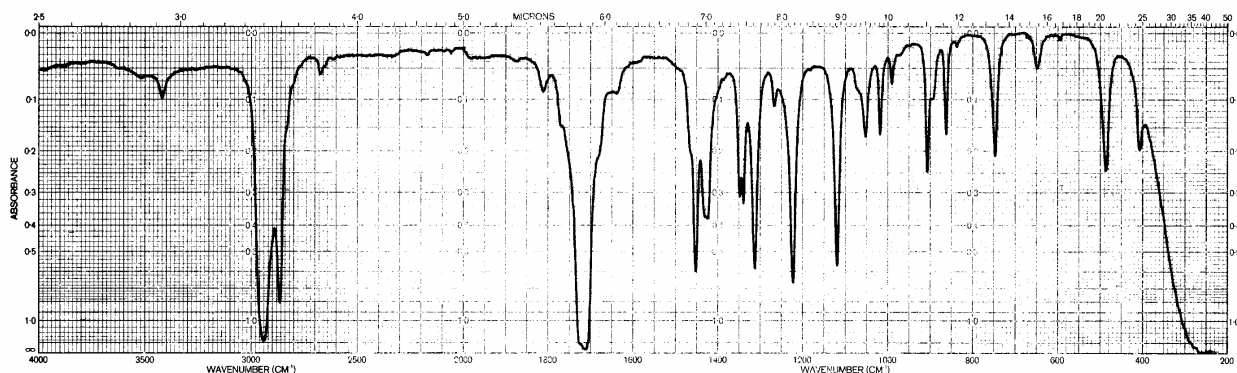
Bisher als spektroskopische Methode **UV-VIS** (Anregung der **Elektronen**, günstig für **konjugierte  $\pi$ -Systeme**) und NMR (**Kernspin**, für NMR-aktive Kerne) behandelt, jetzt:

**IR-Spektroskopie**: Anregung von **Schwingungen** der Kerne

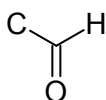


Besonders charakteristisch: **Streckschwingungen** von C-H und C=O-Gruppen:

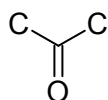
### IR-Spektrum von Cyclohexanon



Charakteristische Unterschiede zwischen **Aldehyden** und **Ketonen**:



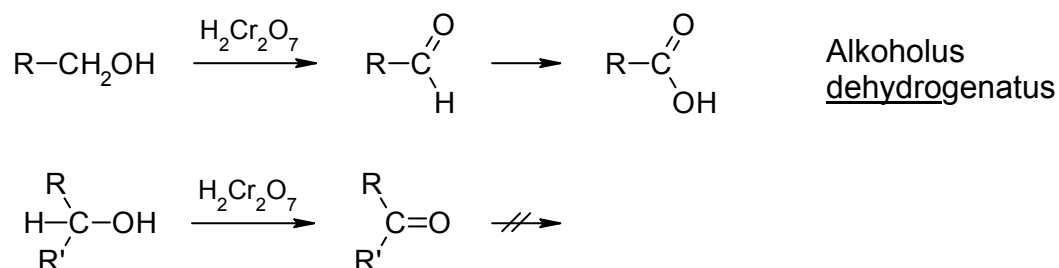
1720-1740  $\text{cm}^{-1}$



1705-1726  $\text{cm}^{-1}$

## Oxidation, Reduktion

Bereits bei **Alkoholen** behandelt:

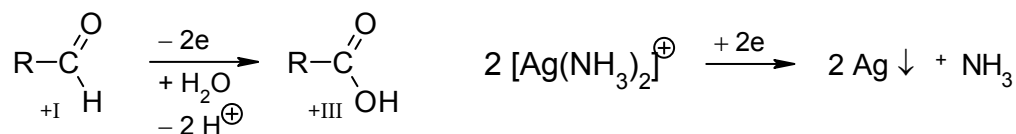


Ad14-02.cw2

**Oxidation** von **Alkoholen** wichtigste **Methode** zur **Synthese** von **Aldehyden** und **Ketonen**.

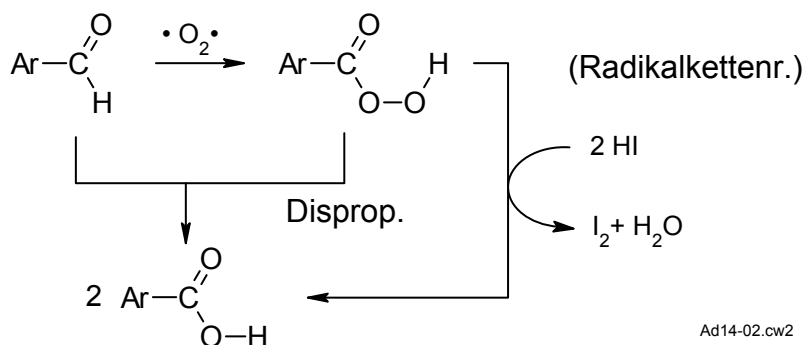
Die **Oxidation** von **Aldehyden** zu **Carbonsäuren** verläuft sehr leicht:

a) Methode von **Tollens**:



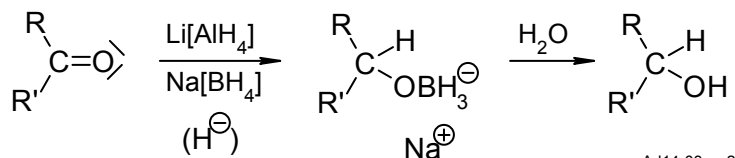
Ad14-02.cw2

b) **Autoxidation** Arylaldehyde



Ad14-02.cw2

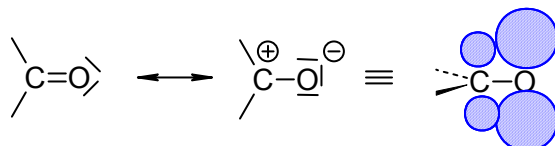
Umgekehrt **Reduktion** von der Carbonylgruppe ebenfalls möglich



Ad14-03.cw2

## Additionen an die CO-Gruppe

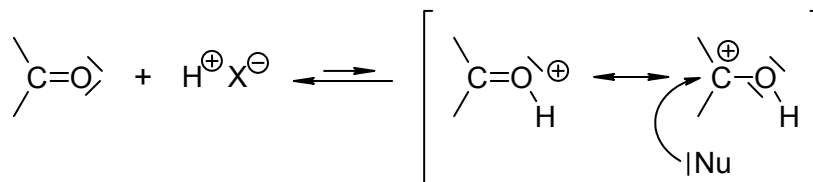
Die **Carbonylgruppe** ist stark polarisiert, deshalb leicht Angriff von **Nukleophilen** am C-Atom:



Ad14-03.cw2

Allgemein sind **Aldehyde** reaktiver als **Ketone**, aufgrund des **sterischen Effektes** und des **+I-Effektes** der **Alkylgruppe**.

In der Regel **Katalyse** durch **Säuren** oder **Basen**. **Säuren** aktivieren die **Carbonylgruppe**:

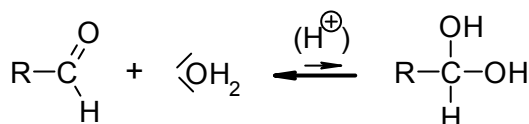


Ad14-03.cw2

**Basen** erzeugen durch **Deprotonierung Nukleophile** aus **konjugierten Säuren**.

### a) Hydratbildung

Allgemein:



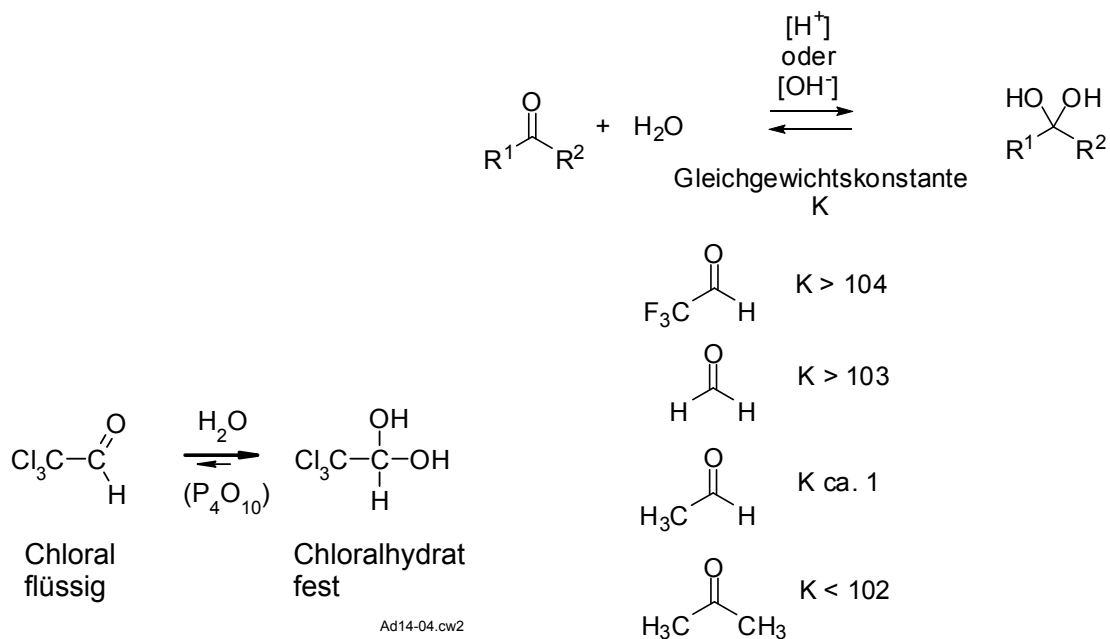
Ad14-03.cw2

Hydrat  
(geminale Hydroxyverbindung)

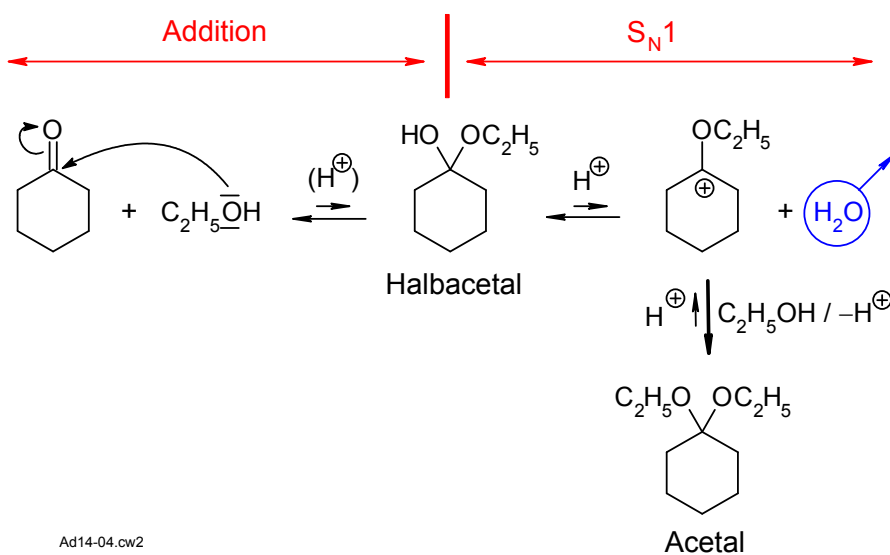
- **Erlenmeyer-Regel**: Verbindungen mit 2 OH am gleichen C-Atom instabil



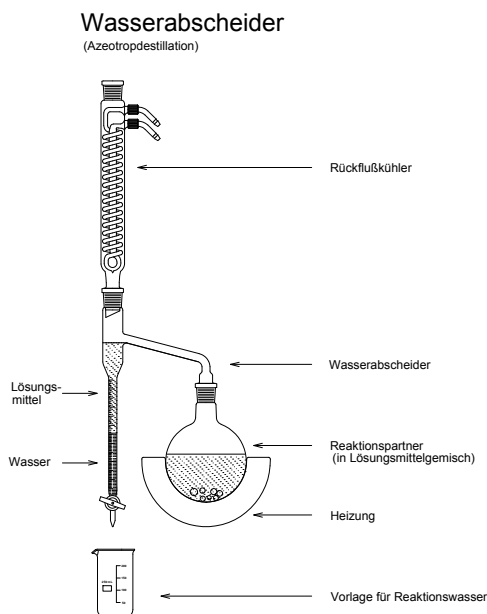
- Ausnahme: bei R mit starkem **-I-Effekt**



## b) Acetalbildung

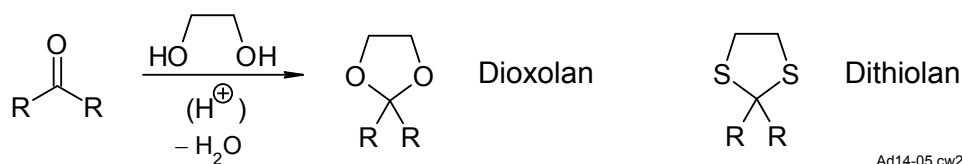


Wichtige Punkte:  
**Wasserabscheidung**

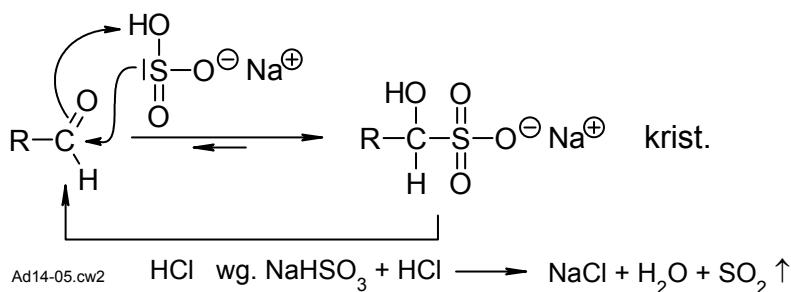


- Entfernung von H<sub>2</sub>O notwendig
- **Hydrolyse** mit H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>
- Beständigkeit gegen **Basen**

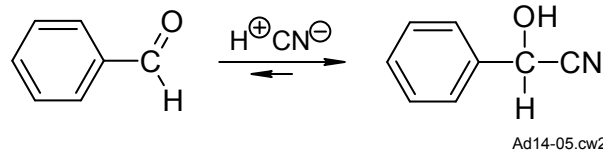
**Cyclische Acetale** sind besonders stabil:



### b) **Bisulfit-Addukte**

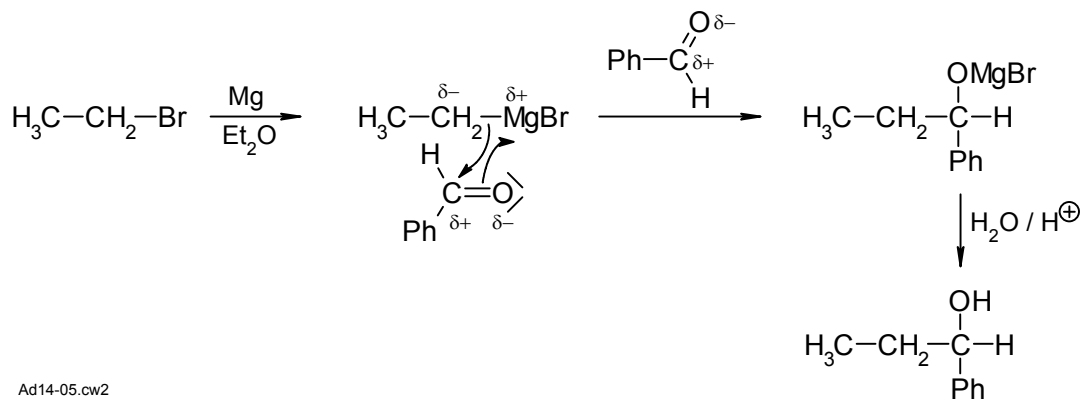


### c) **Cyanhydrin-Bildung**

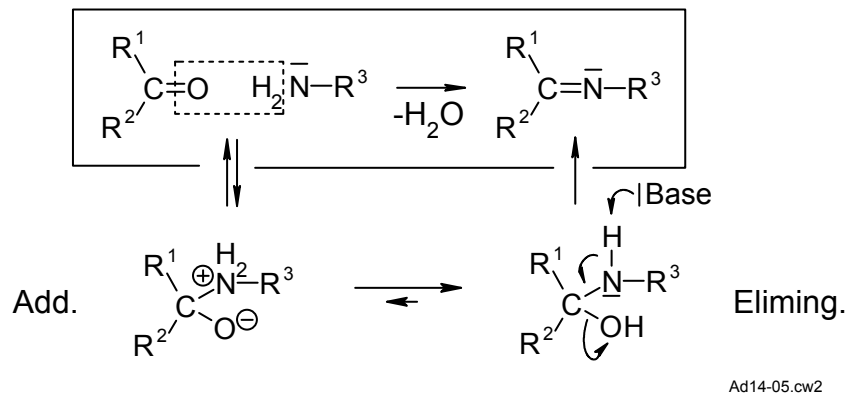


Wichtig: **Reversibilität**

#### d) **Addition** von **Grignard-Verbindungen**

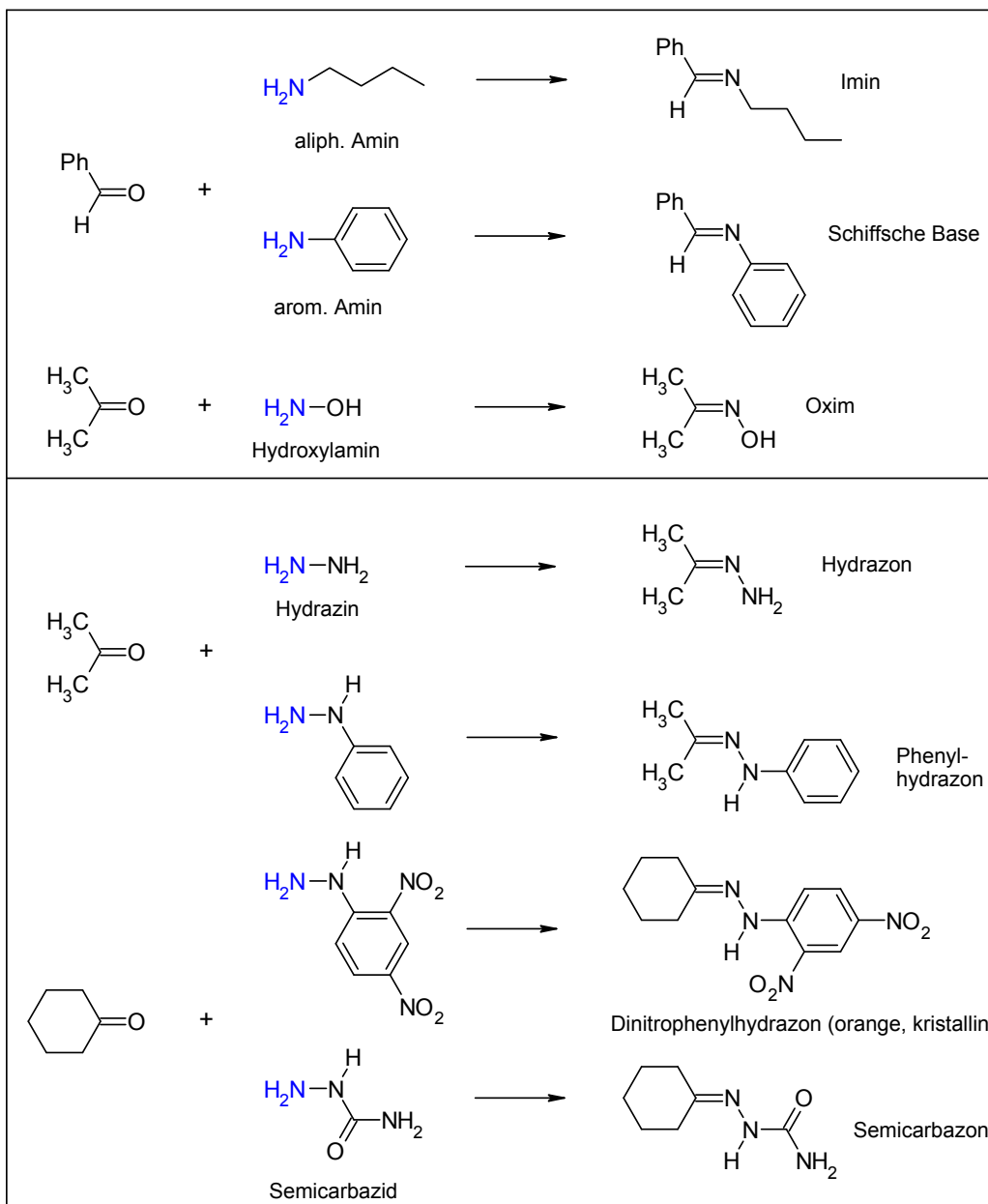


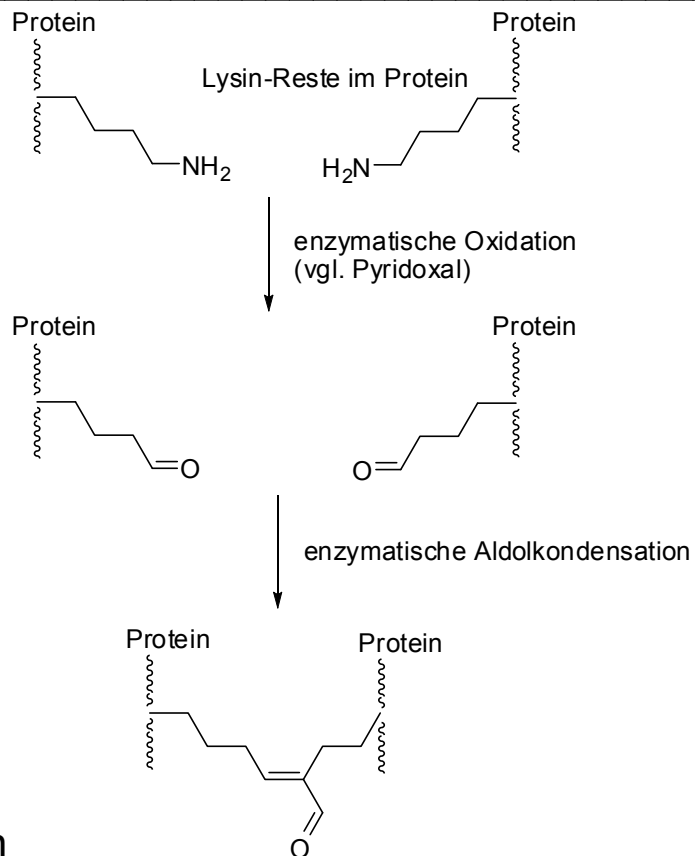
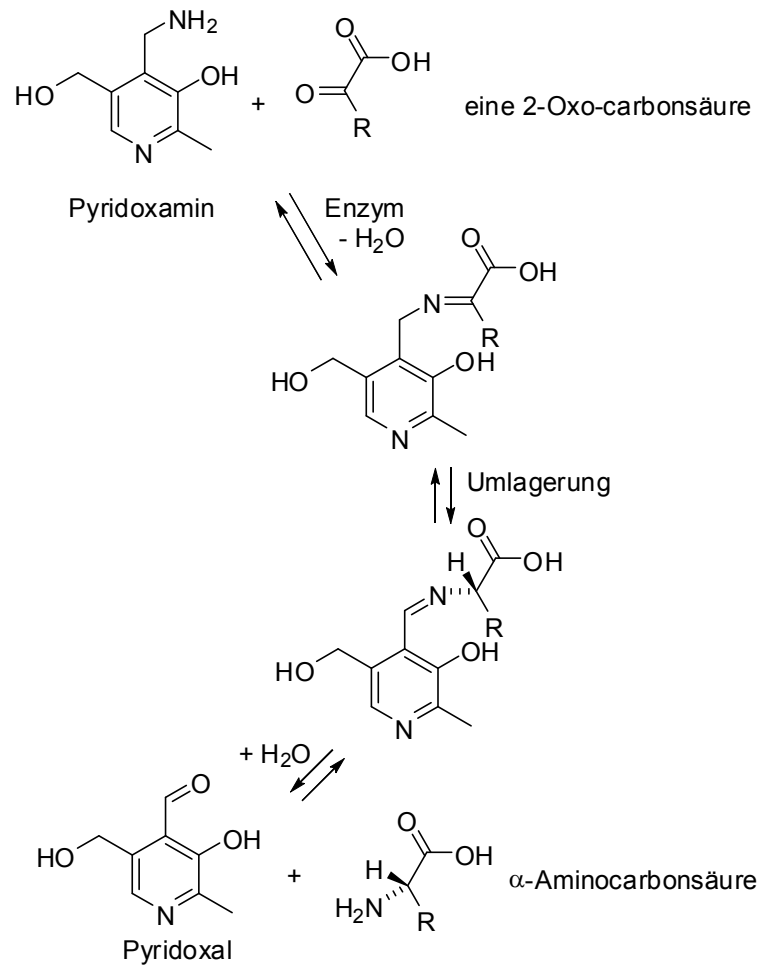
#### e) **Kondensationsreaktionen**



**Kondensation = Addition + Eliminierung**

Beispiel:

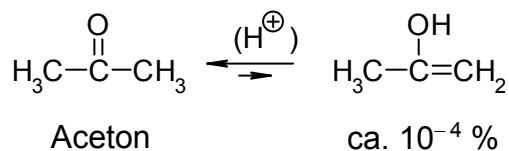




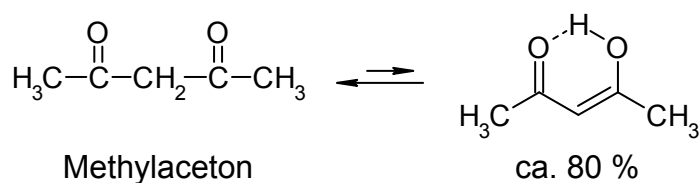
Collagen

f) Reaktionen neben der Carbonylgruppe  
 Der **-M-Effekt** der CO-Gruppe hat starke Auswirkungen auf benachbarte C-H-Bindungen.

α) **Keto-Enol-Tautomerie**



aber

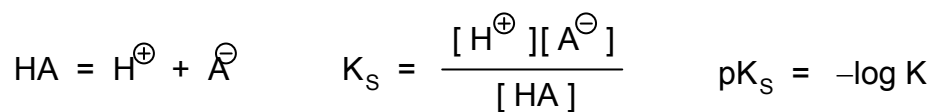


Ad14-06.cw2

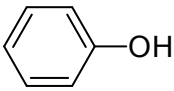
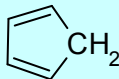
- **Enolbildung** durch **Säuren** und **Basen** katalysiert
- **Enol** ist ein schwaches **Nukleophil**
- C-C-Verknüpfungen in Wasser möglich

## β) CH-Acidität: Enolatbildung

### Azidität organischer Verbindungen

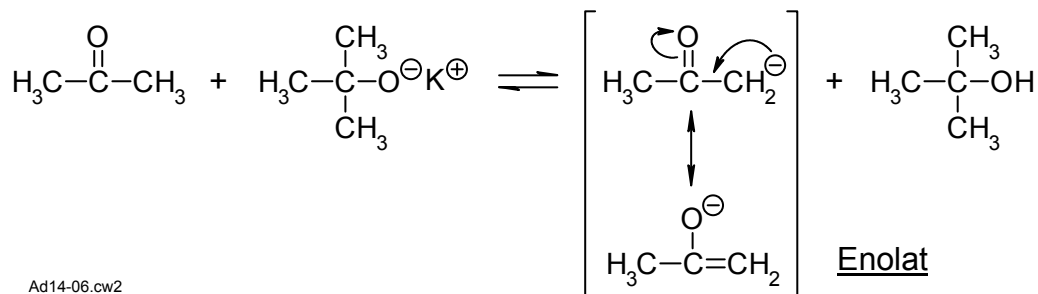


Org08-01.CW3

$\text{H}_3\text{O}^+$	-2				
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	5			$\text{Ph}-\text{NH}_3^+$	<b>4.6</b>
		$\text{H}_2\text{S}$	7		
	10			$\text{NH}_4^+$	<b>9.2</b>
		$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}$	11	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3^+$	<b>10.6</b>
				$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_3$	11
$\text{H}_2\text{O}$	15.7			$(\text{EtOOC})_2\text{CH}_2$	13
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	16				16
$\text{H}_3\text{CH}_2-\text{OH}$	17				
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{OH}$	18			$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$	20
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH}$	19			$\text{HC}\equiv\text{CH}$	25
				$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	31
				$\text{NH}_3$	33
				$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	44
				$\text{CH}_4$	50

Zahlenwerte nach T.H. Lowry, K.S. Richardson, Mechanism and Theory in Organic Chemistry, 2. Aufl.

Ergo **Enolatbildung** mit  $\text{OH}^-$ ,  $\text{t-Bu-O}^-$  und  $\text{H}_2\text{N}^-$  möglich:



Ad14-06.cw2

**Enolat** ist starkes **ambidentes (ambivalentes) Nukleophil**

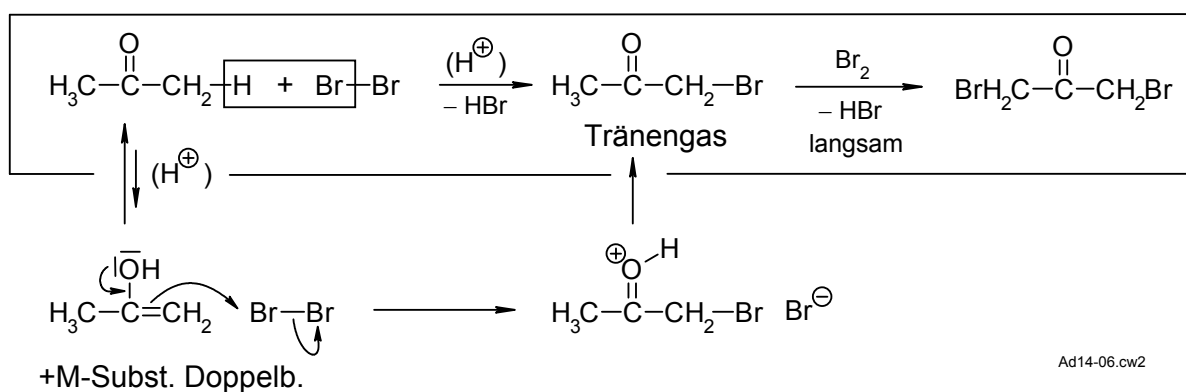
### g) Halogenierung

**Produkte** abhängig von **Reaktionsbedingungen**:

Säure-katalysiert  
via Enol  
Monohalogenierung

Base-katalysiert  
via Enolat  
Polyhalogenierung

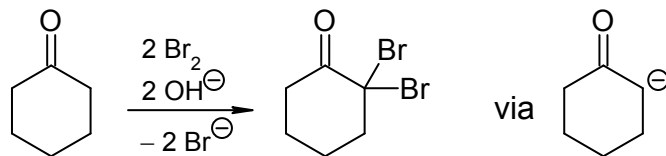
### Säure-Katalyse



Ad14-06.cw2

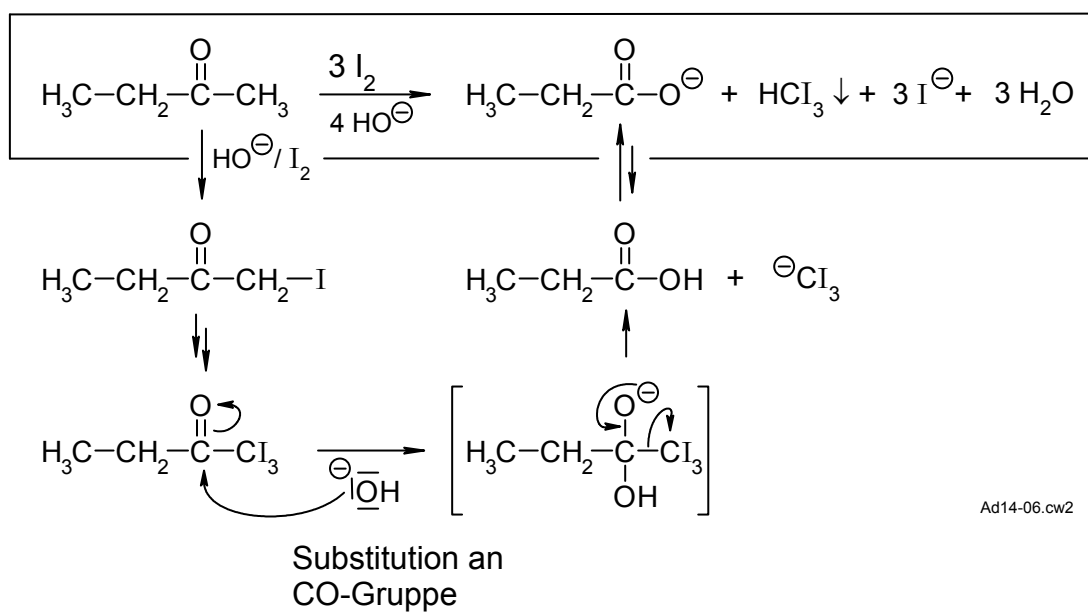


## Basen-Katalyse



Ad14-06.cw2

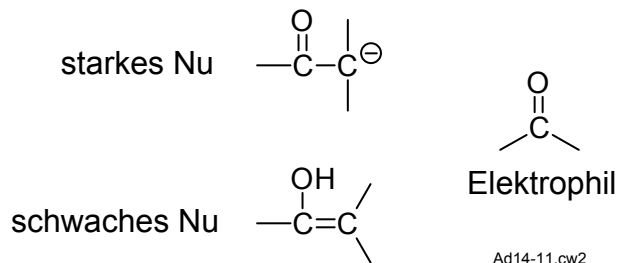
## Iodoform-Probe bei Methylketonen



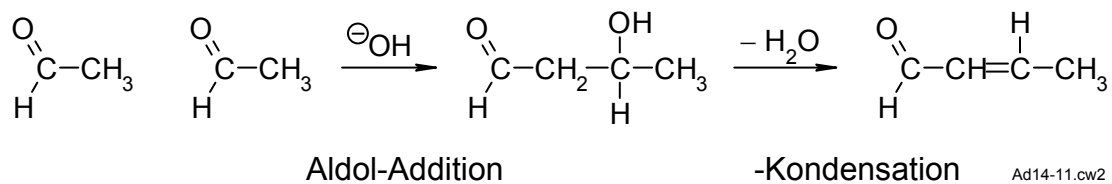
Ad14-06.cw2

## Aldol-Reaktion

Wichtigste Reaktion der **organischen Chemie**

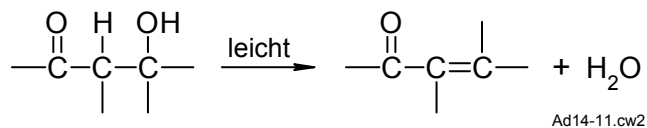


zu unterscheiden:

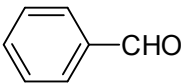
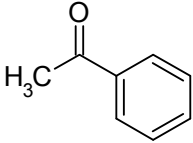
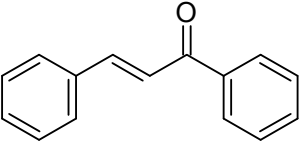
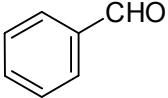
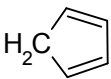
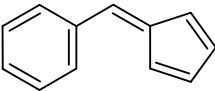




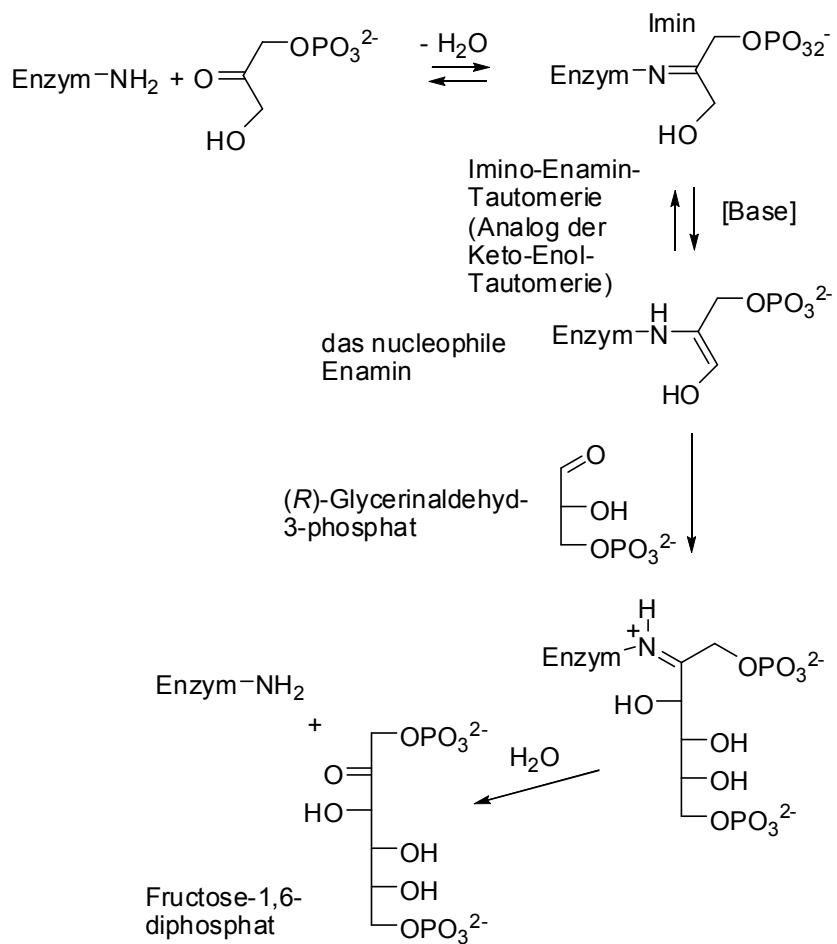
Merke:



## Beispiele zur Aldolreaktion

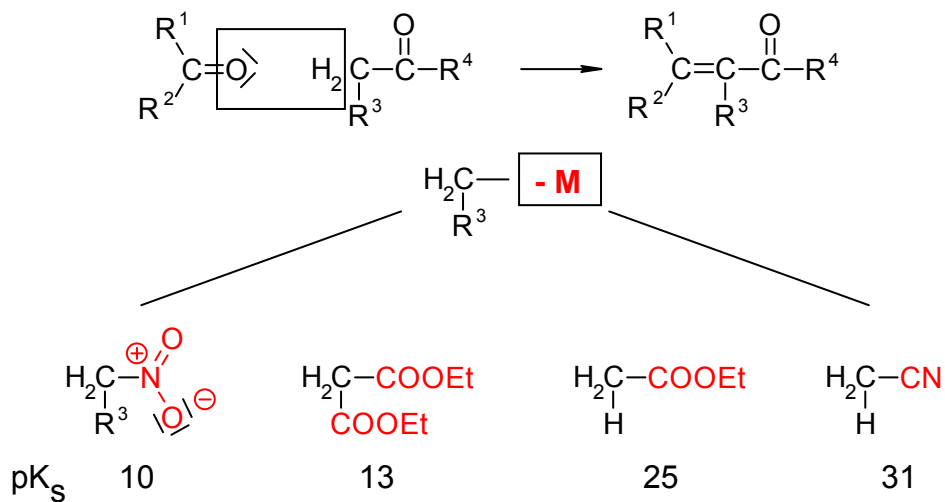
Carbonyl-komponente	+	Methylen-komponente	→	Produkt
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHO}$	+	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHO}$	→	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHO} \\   \\ \text{OH} \end{array}  $ <p style="text-align: center;">3-Hydroxy-2-methyl-1-pentanal</p>
	+		→	 <p style="text-align: center;">Benzylidenacetophenon</p>
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	+	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	→	$  \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}  $ <p style="text-align: center;">Diacetonalkohol</p>
$\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$	+	$\text{H}_2\text{C}(\text{COOR})_2$	→	$  \begin{array}{c} \text{COOR} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C} \\   \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{COOR} \end{array}  $ <p style="text-align: center;">Ethyliden-malonsäure-diester</p>
	+		→	 <p style="text-align: center;">Phenylfulven</p>

## Enamine etc.



## Aldolanaloge Reaktionen

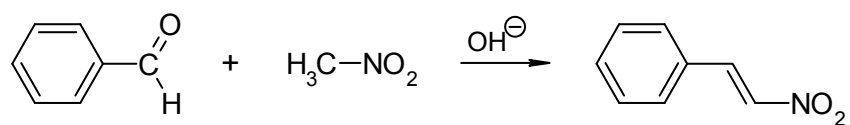
**Aldolkondensation** brutto:



Ad14-03.cw2

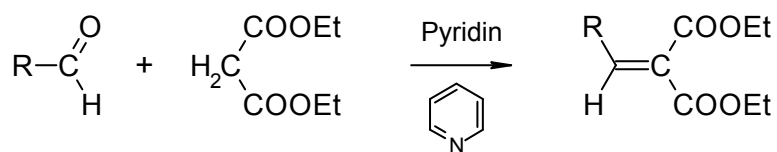
Beispiele:

α) **Henry-Reaktion**



Ad14-03.cw2

**Knoevenagel-Reaktion**

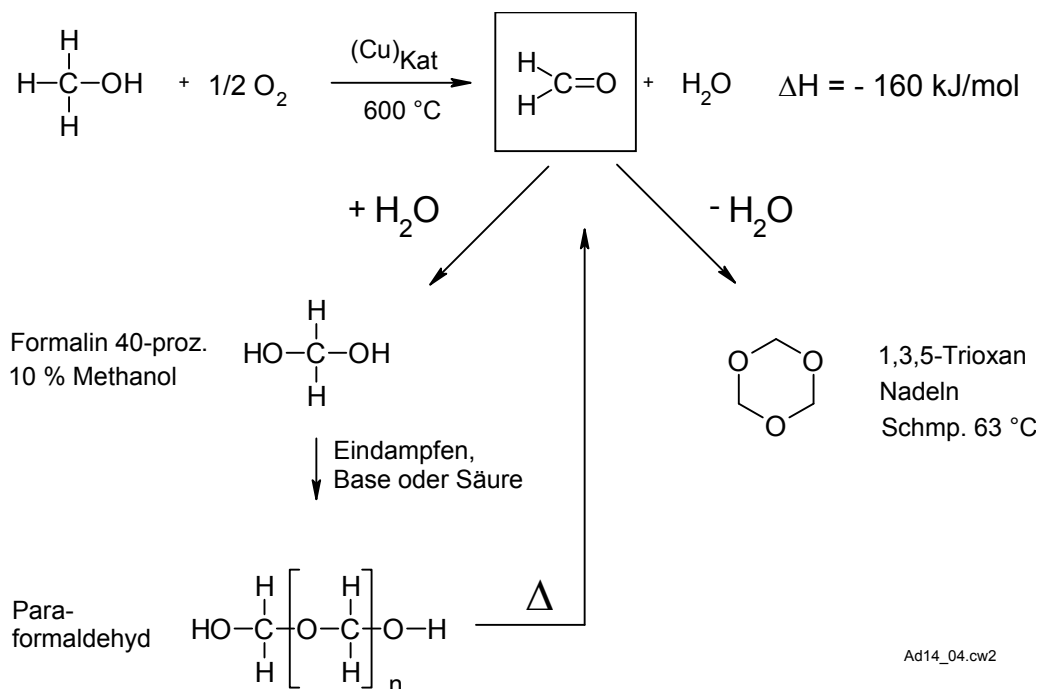


Ad14-03.cw2

## Wichtige Aldehyde und Ketone

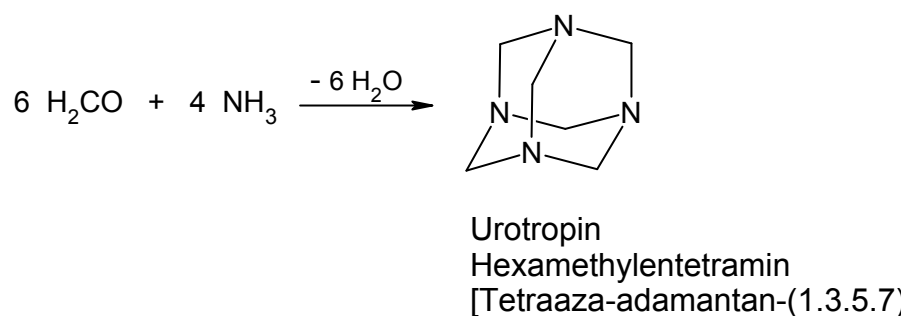
### a) Formaldehyd

#### Herstellung



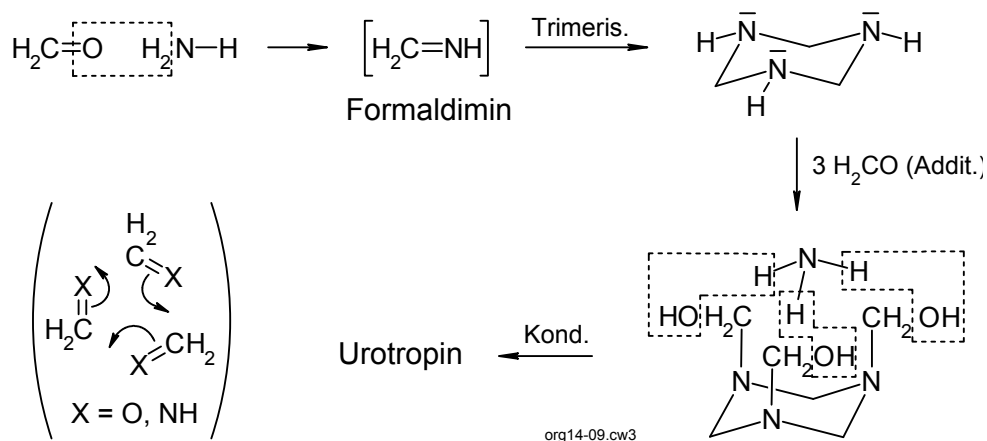
Vorkommen im Rauch von Zigaretten und Holz (Räuchern)

### Urotropin

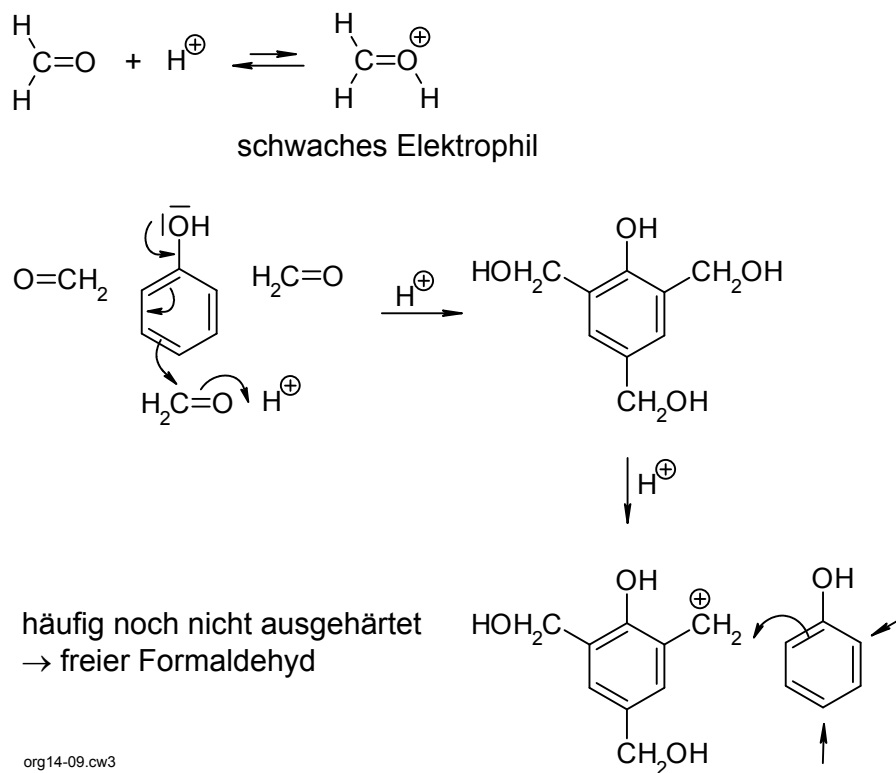


Hinweis Willstätter Gasmasken

## Zwischenstufen:

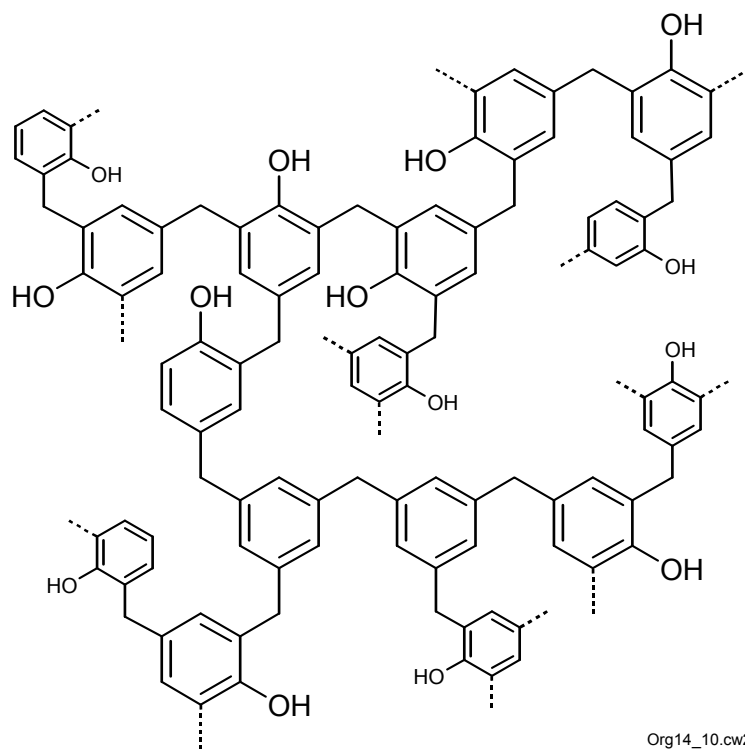


## Kunstharze/Hydroxymethylierung (Baekeland 1909)



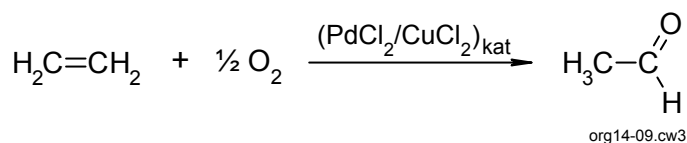
**Kunststoffe** sehr hart (**Duroplaste**), **Bakelit** (**phenol-Formaldehyd-Kunstharze**, **Phenoplaste**)





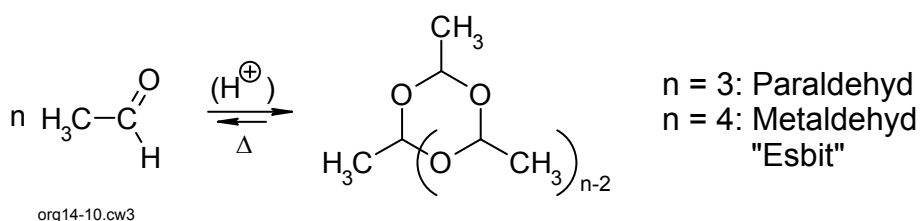
## β) Acetaldehyd

Herstellung: **Wacker-Verfahren**



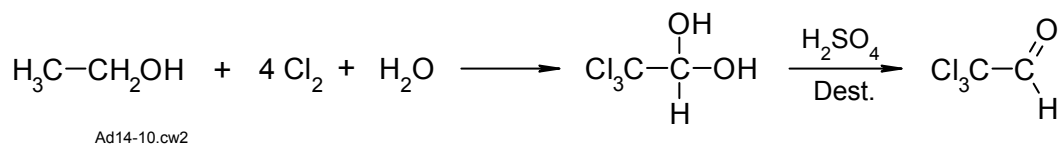
## Oligomerisierung

Tetramer: **Metalddehyd** ("Esbit")



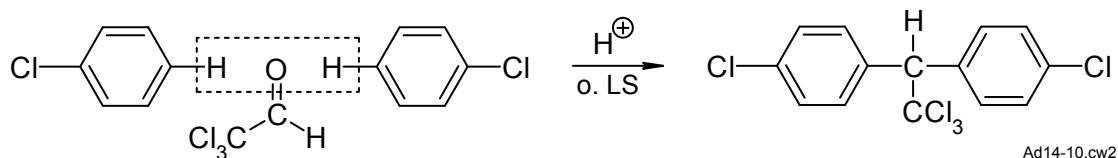
## γ) Chloral

Bei Zusatz von Base entsteht **Chloroform** (Reaktion analog **Iodoform-Probe**)

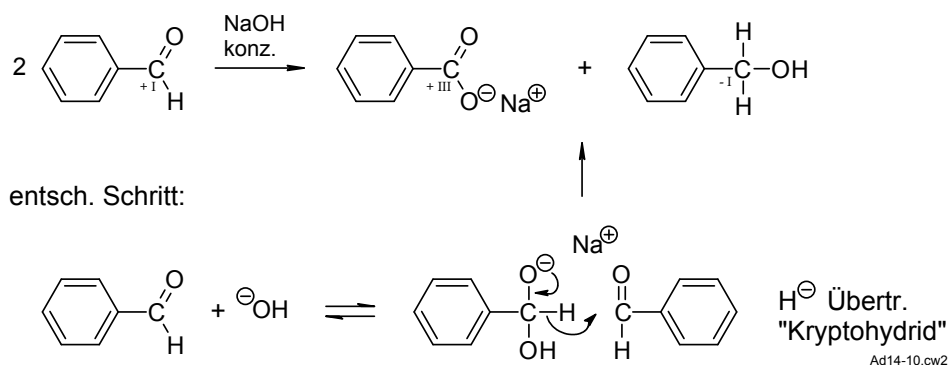


Chloralhydrat mildes Schlafmittel (Veterinärmedizin)

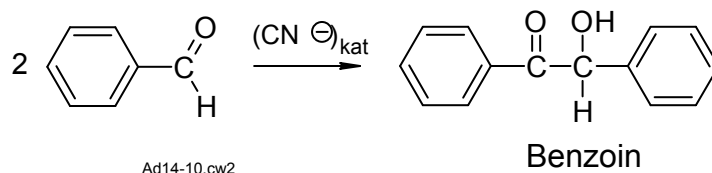
## DDT



## δ) Benzaldehyd **Cannizzaro-Reaktion**



## **Benzoin-Addition**



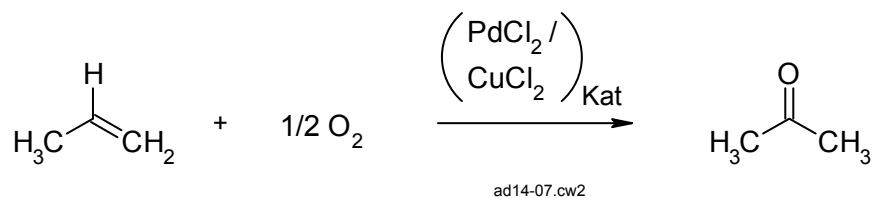
## ε) Aceton

Flüssigkeit, Sdp. 56°C, wichtiges **Lösungsmittel** und **Zwischenprodukt**

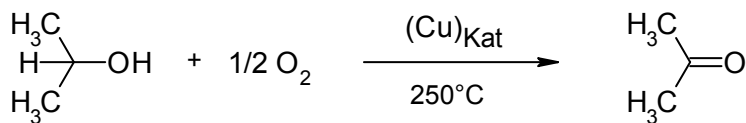
Herstellung:

**Cumol-Verfahren** (siehe oben)

**Wacker-Prozeß**

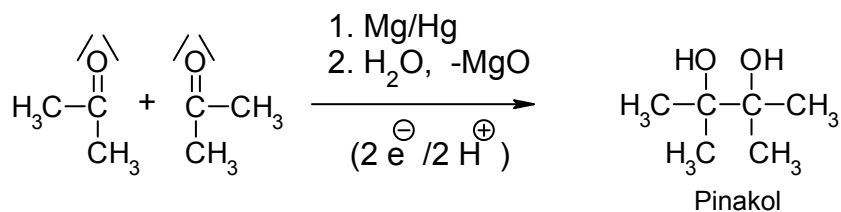
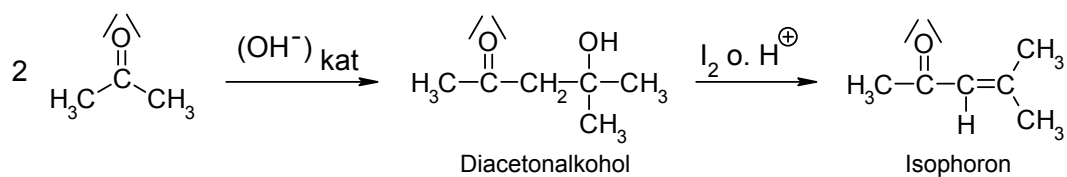


## Dehydrierung

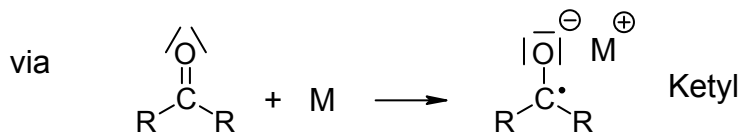


ad14-07.cw2

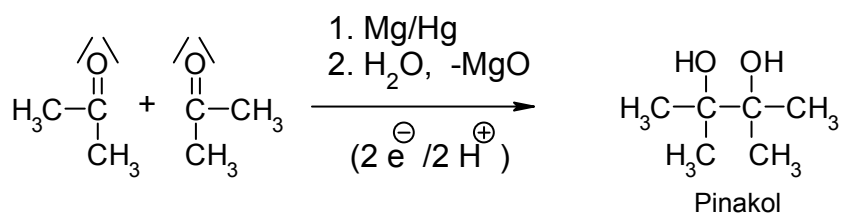
## Aldolreaktion



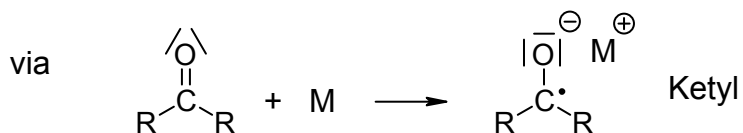
ad14-08c.cw2



## Pinakolbildung

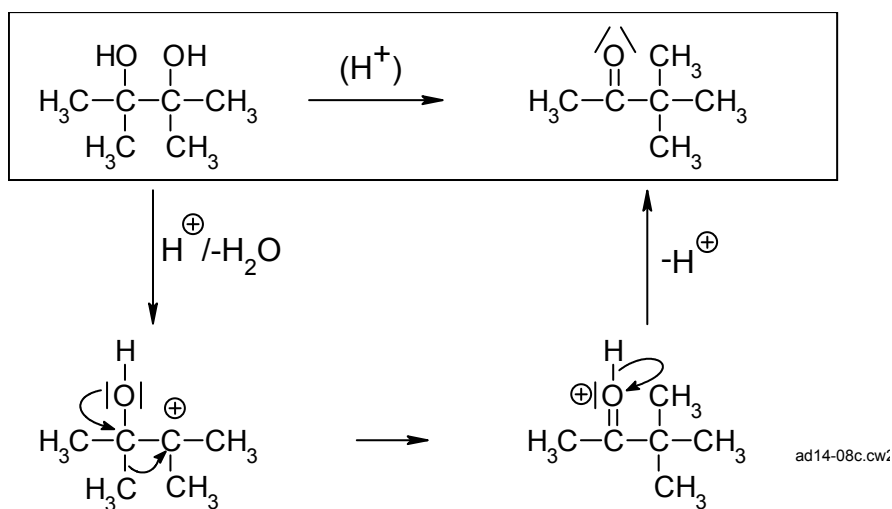


ad14-08c.cw2

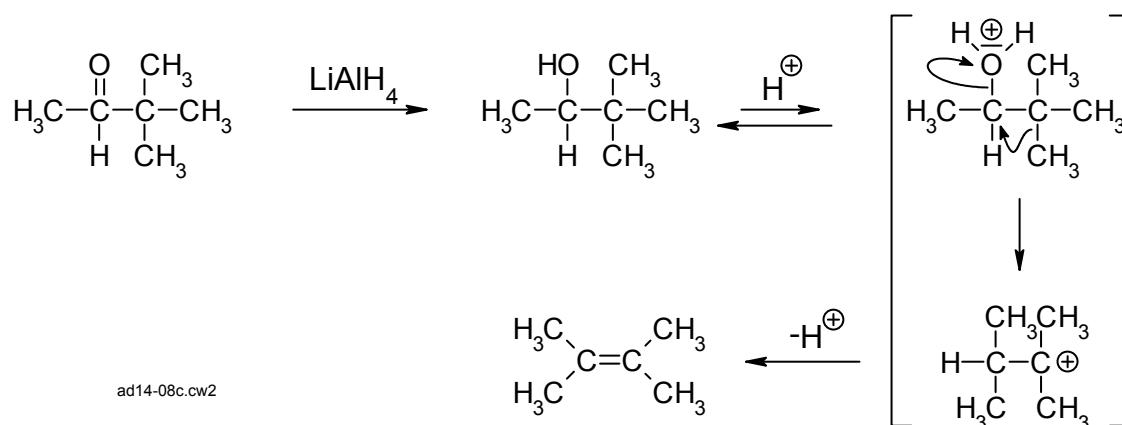


R = Aryl    =>    farbig

## Pinakol-Pinakolon-Umlagerung

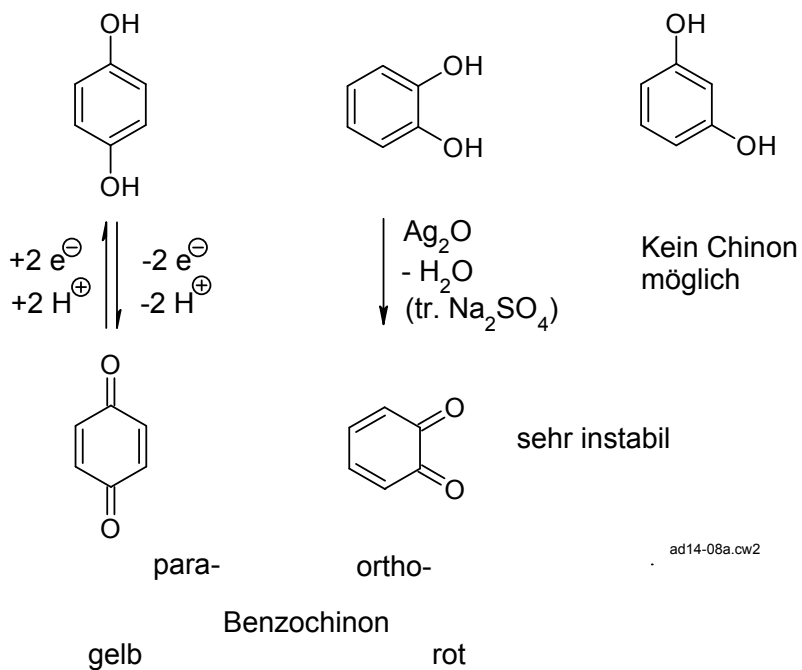


## Wagner-Meerwein-Umlagerung



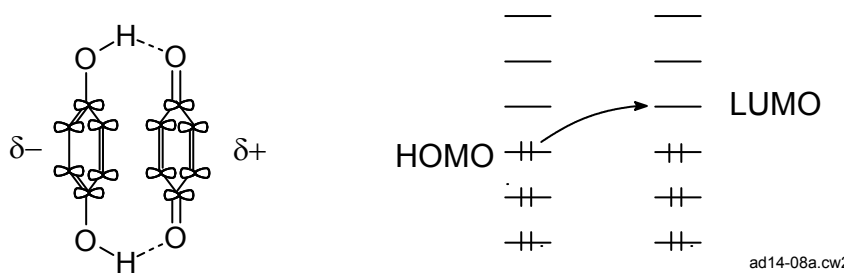
## Chinone

**Oxidation** von **Hydrochinon** war bereits dran:



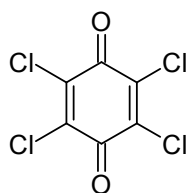
Hinweis Willstätter

**Chinhydrone** 1:1-Komplex aus **Chinon** und **Hydrochinon**,  
dunkelgrün bis schwarz:



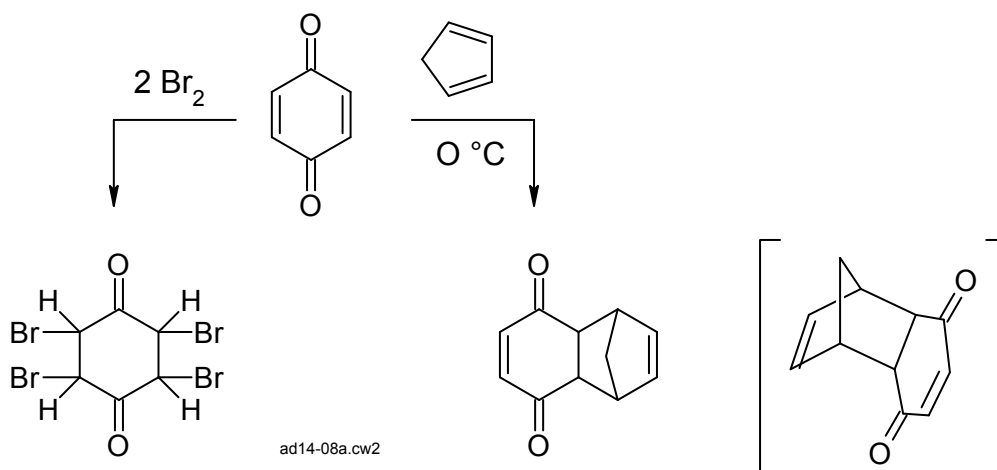
**Charge-Transfer-Komplex**

Oxidationspotential von **Chinonen** um so stärker, je mehr **-I-** und **-M-Substituenten**:

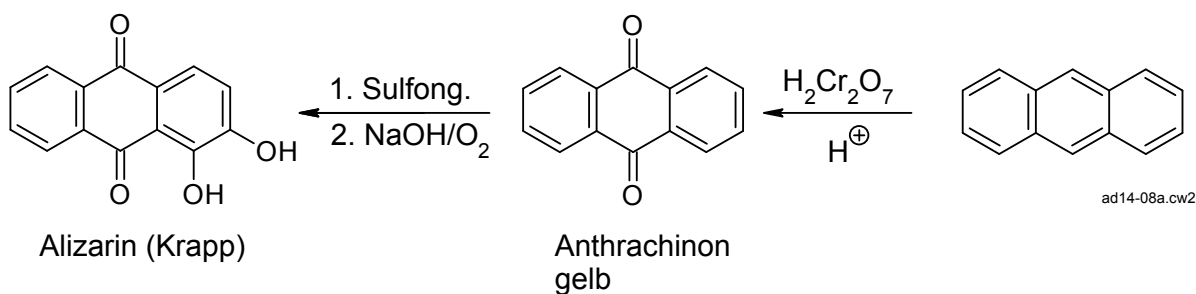


Chloranil  
starkes Oxidationsmittel

**Chinone** werden wegen Herstellung häufig im Kapitel **Aromaten** behandelt. Tatsächlich aber keinerlei **aromatischen Charakter**, sondern **Doppelbindung** mit **-M-Substituenten**, diese haben vielen Reaktionsmöglichkeiten, z.B.:



Weitere wichtige **Chinone**:



**Alizarin** ist ein guter **Komplexbildner**, mit  $\text{Al}^{3+}$  auf Faser rot (Metall-Beize)

**Chinone** auch in Biologie wichtig, z.B. **Vitamin K** spielt eine wichtige Rolle bei der Blutgerinnung:

