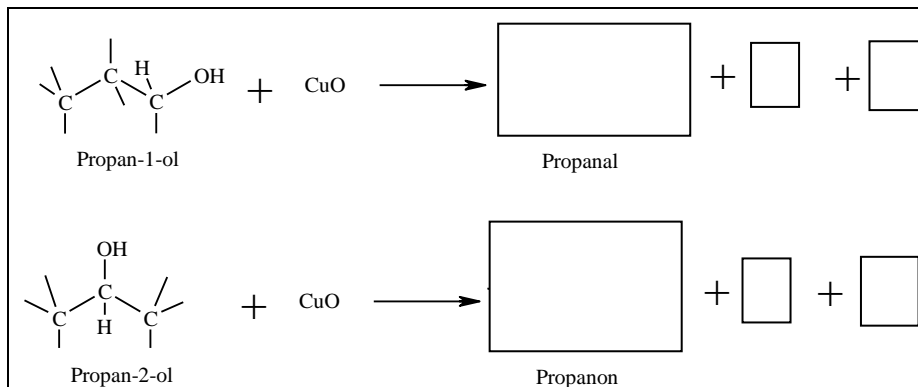


## 2.6. Aldehyde und Ketone

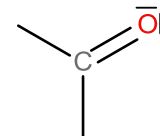
### 2.6.1. Herstellung und Benennung

**Aldehyde** bzw. **Ketone** entstehen durch Oxidation von **primären** bzw. **sekundären** \_\_\_\_\_ und enthalten eine **primäre** bzw. **sekundäre Carbonylgruppe** ( $>C=O$ ). 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 Formel	Vorkommen Entstehung	Verwendung	Eigenschaften Wirkung
_____ <b>(Formaldehyd)</b>  	Durch unvollständige Verbrennung z.B. in _____.  Durch Oxidation von _____ in der _____	Desinfektionsmittel z.B. beim Räuchern, Bindemittel in Spanplatten, Herstellung von Kunststoffen für z.B. Lichtschalter.	Sp $-21^{\circ}\text{C}$ , wasserlöslich (Formalin). Hemmt die Eiweißsynthese in den Nerven, besonders im _____nerv, daher giftig, _____erregend.
_____ <b>(Acetaldehyd)</b>	Durch Oxidation von _____ in der _____	Herstellung von Farb- und Arzneistoffen	Sp $21^{\circ}\text{C}$ , wasserlöslich, giftig (_____zirrrose, Kater), _____erregend
<b>Phenylmethanal</b> <b>(Benzaldehyd,</b> <b>Bittermandelöl)</b>	In bitteren _____ in Verbindung mit der giftigen _____säure	Herstellung von Farbstoffen, _____stoff in Parfüms	Sp $179^{\circ}\text{C}$ , nicht wasserlöslich, mindergiftig

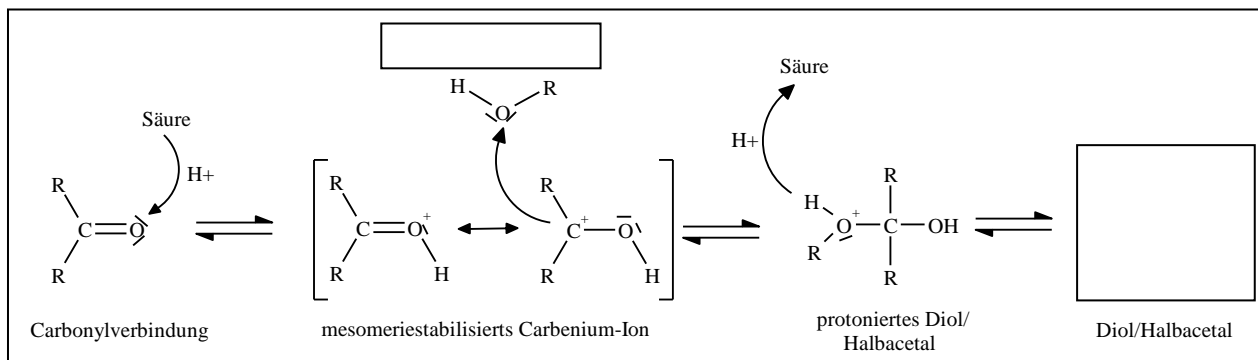
_____ <b>(Aceton)</b>	In Atemluft bei _____, Fasten (Erwachsene) oder _____ (Kleinkinder)	Lösungsmittel für _____lacke und Ethin zum Schweißen	Sp 56°C, wasserlöslich, typischer Geruch, mindergiftig
--------------------------	---------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------

### 2.6.2. Physikalische Eigenschaften.

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

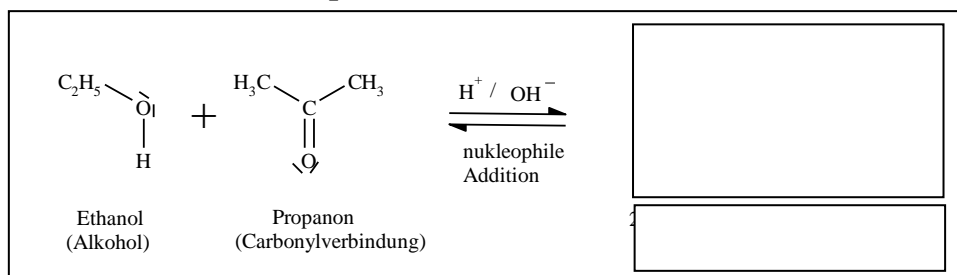
### 2.6.3. Nukleophile Addition an die C=O-Doppelbindung

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

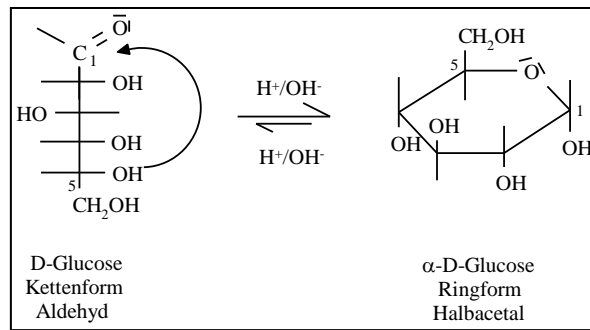


Die \_\_\_\_\_ von \_\_\_\_\_ HOH führt zu **Diolen**, die nach der \_\_\_\_\_-Regel instabil sind und nur in wässrigen Lösungen von Methanal und Ethanal beständig sind. Die \_\_\_\_\_ von \_\_\_\_\_ ROH führt zu **Halbacetalen**, die für die Ringbildung bei Zuckern verantwortlich sind:

### Beispiel 1: Addition von Ethanol an Propanon

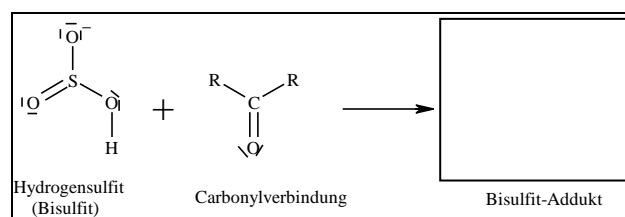


## Beispiel 2: Ringbildung bei Glucose (Traubenzucker):



## Beispiel 3: Schiffsche Probe

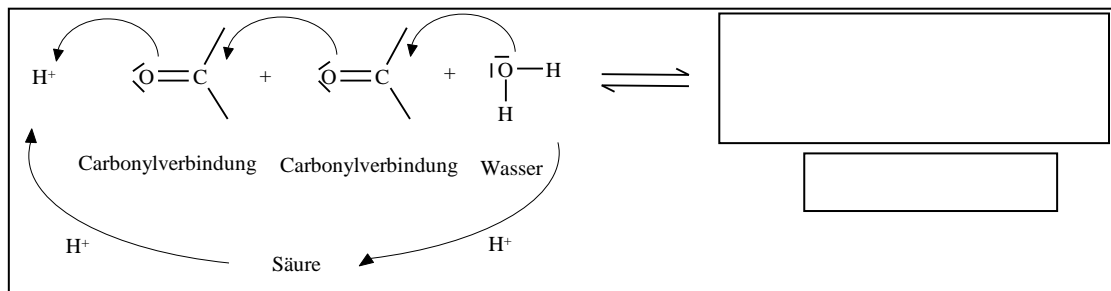
Die **Addition von Hydrogensulfit**  $\text{HSO}_3^-$  ist eine typische Reaktion der  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung und wird beim Nachweis von Carbonylgruppen mit **fuchsinschwefliger Säure** ausgenutzt:



Die fuchsinschweflige Säure entsteht durch Entfärbung des roten Farbstoffes **Fuchsin** mit Hydrogensulfit. Bei Zugabe von Carbonylverbindungen wird das Hydrogensulfit entfernt und der Farbstoff färbt sich wieder rot.

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

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

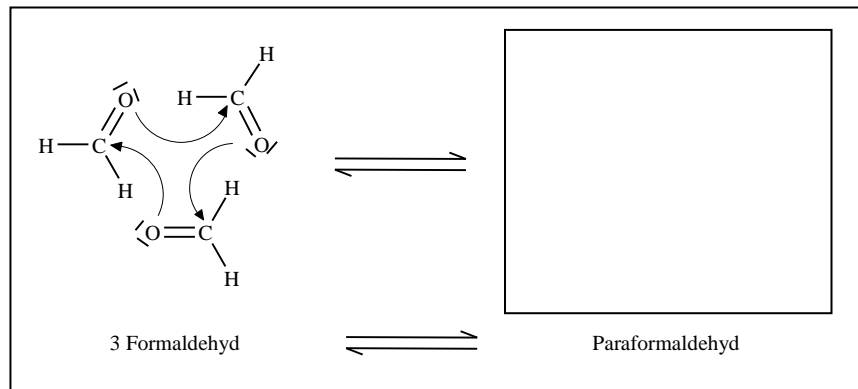


### Beispiel 1:

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

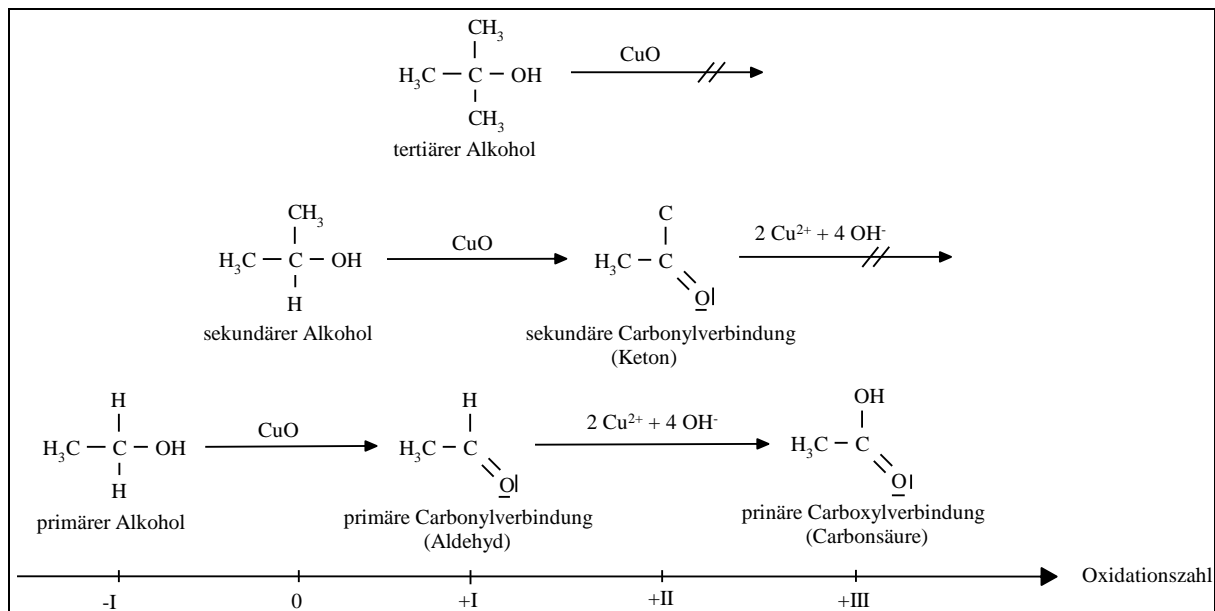
### Beispiel 2:

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



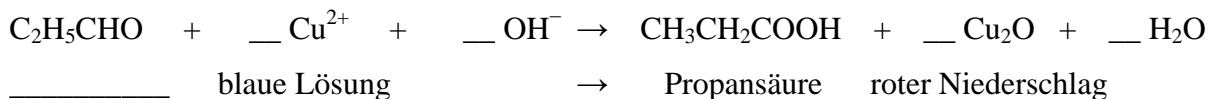
### 2.6.5. Oxidation zu Carbonsäuren

**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:

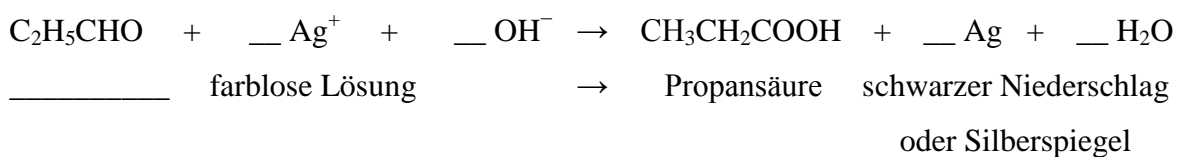


Ergänze jeweils die Oxidationszahlen und kennzeichne die Elektronenübergänge mit Pfeilen.

#### Fehling:



#### Tollens/Silberspiegel:



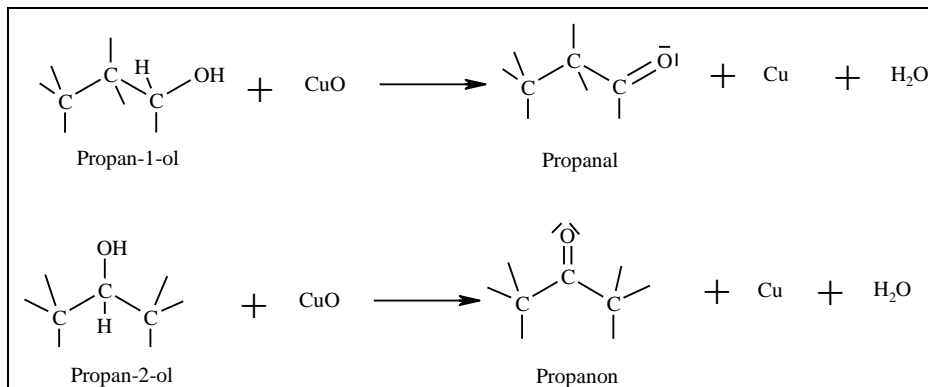
## 2.6. Aldehyde und Ketone

### 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 (Formaldehyd)</b>	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 (Acetaldehyd)</b>	Durch Oxidation von Ethanol in der Leber	Herstellung von Farb- und Arzneistoffen	Sp $21^\circ\text{C}$ , wasserlöslich, giftig (Leberzirrhose, Kater), krebserregend
<b>Phenylmethanal (Benzaldehyd, Bittermandelöl)</b>	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 (Aceton)</b>	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.

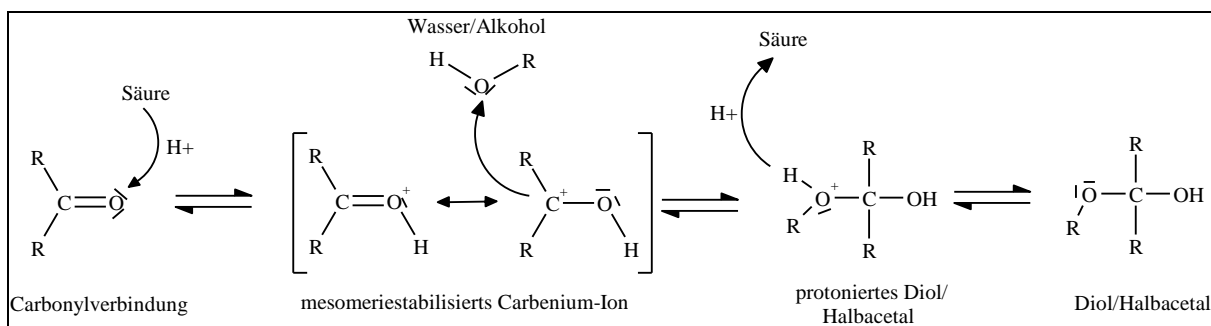
Geruch und Wasserlöslichkeit von Aldehyden und Ketonen untersuchen, elemente I S. 287 unten

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

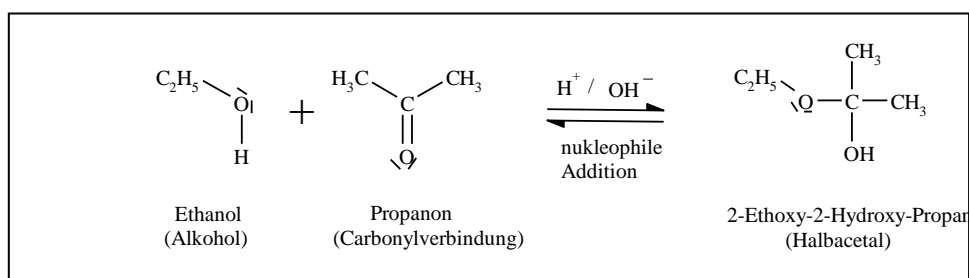
Die **Protonierung des Carbonyl-O-Atoms durch Säuren** führt zur Anlagerung (**Addition**) **nukleophiler Teilchen** an das positivierete Carbonyl-C-Atom:



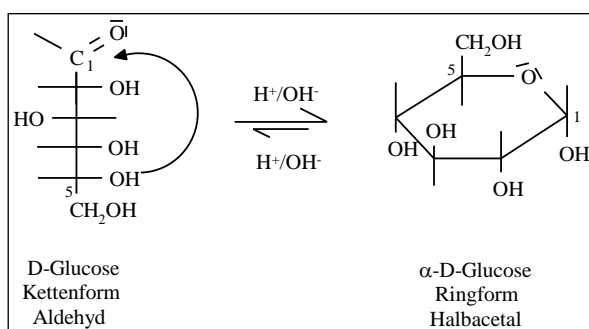
Die **Addition von Wasser HOH** führt zu **Diolen**, die nach der Erlenmeyer-Regel instabil sind und nur in wässrigen Lösungen von Methanal und Ethanal beständig sind.

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

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



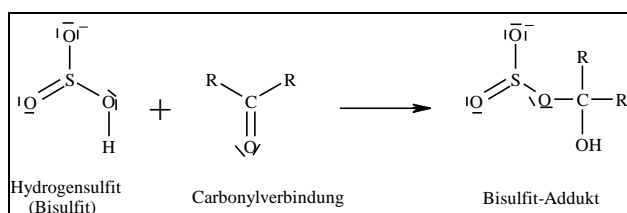
#### Beispiel 2: Ringbildung bei Glucose (Traubenzucker):



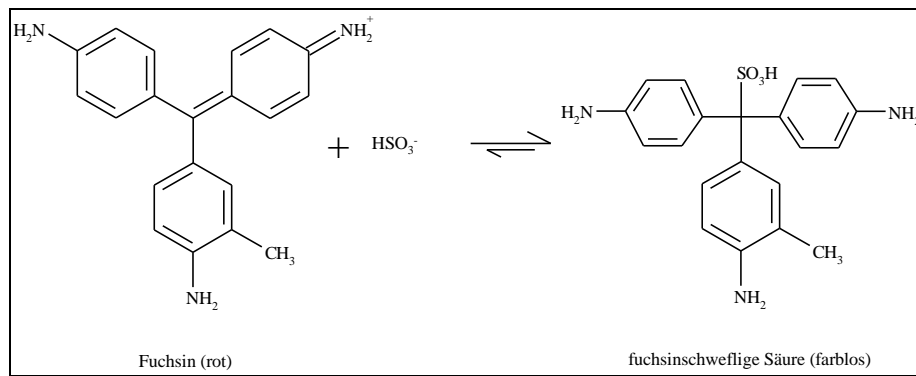
Schiffsche Probe mit Ethanal, elemente I S. 285 unten. **Schiff-Reagenz:** 0,2 g Fuchsin in 1000 ml Wasser lösen, 15 ml einer 38%-igen  $NaHSO_3$  dazu und nach etwa 10 Minuten unter Umrühren etwa 10ml konzentrierte  $HCl$ , bis Entfärbung eintritt.

#### Beispiel 3: Schiffsche Probe

Die **Addition von Hydrogensulfit  $HSO_3^-$**  ist eine typische Reaktion der  $C=O$ -Doppelbindung und wird beim Nachweis von Carbonylgruppen mit **fuchsin-schwefliger Säure** ausgenutzt:



Das farblose Schiff-Reagenz entsteht durch Addition von überschüssigem Hydrogensulfit  $HSO_3^-$  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:

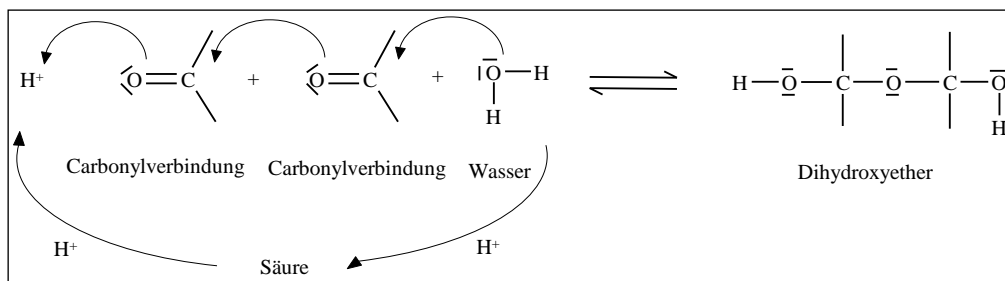


Übungen: Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen Nr. 3 - 5

## 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: t heftige Reaktion!**)

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

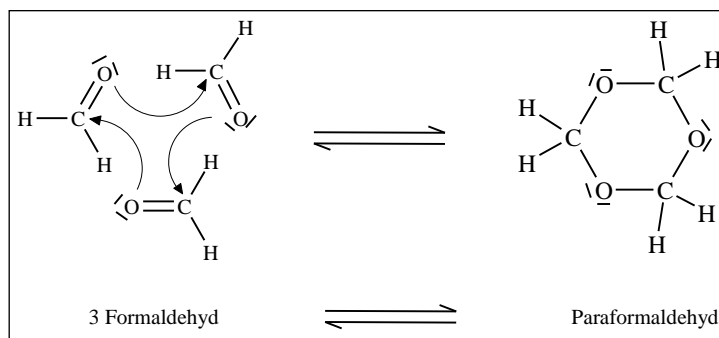


**Beispiel 1:**

**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:



Übungen: Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen Nr. 6

## 2.6.5. Oxidation zu Carbonsäuren

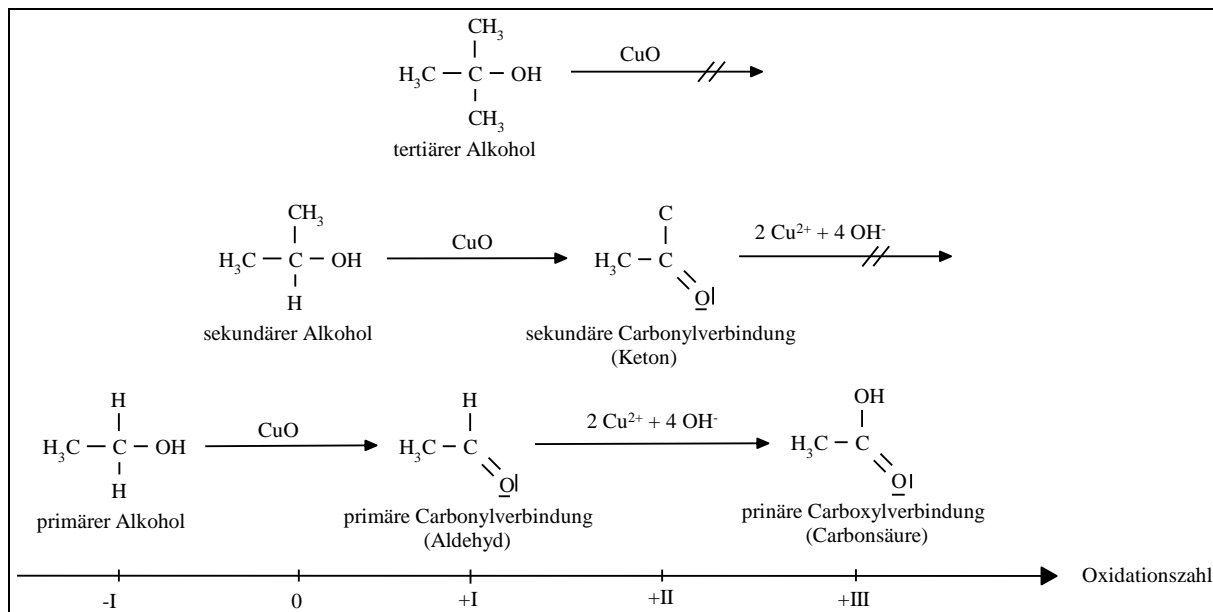
**Fehling I:** 7 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ; **Fehling II:** 35 g  $\text{NaK}(\text{COO})_2$  und 10 g  $\text{NaOH}$  in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$

**Durchführung:** 2 ml Fehling I + 2 ml Fehling II mit Aldehyd (am besten Ethanal oder Glucose) erwärmen

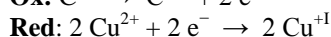
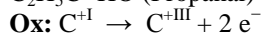
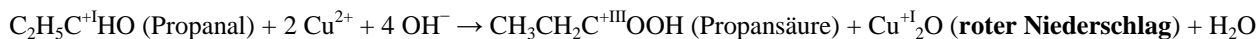
**Tollens:** 0,1 m  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ ; 0,85 g  $\text{AgNO}_3$  in 50 ml Wasser, konz  $\text{NH}_3$  dazu, bis sich der weiße Nd von  $\text{AgOH}$  wieder auflöst,

**Durchführung:** 5 ml Tollens + 1 NaOH-Plätzchen + 3 ml ges- Glucose-Lösung in **fabrikneuem** RG erwärmen.

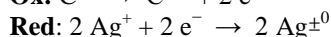
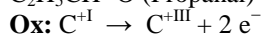
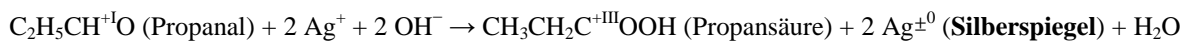
**Primäre** und **sekundäre** Alkohole können durch **starke Oxidationsmittel** wie z.B. **Chromsäure**  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (Alcotest) oder heißes **Kupferoxid**  $\text{CuO}$  zu Carbonylverbindungen **oxidiert** werden. An **tertiären** Alkoholen ist dagegen keine Oxidation mehr möglich. Im 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*