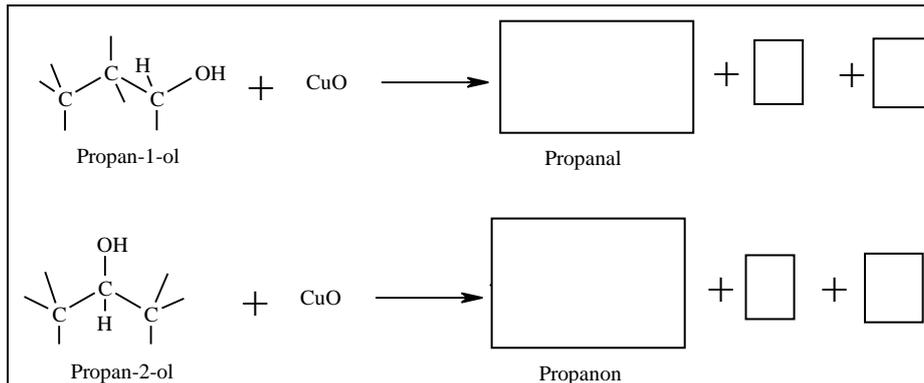


2.6. Aldehyde und Ketone

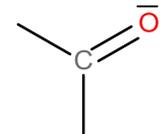
2.6.1. Herstellung und Benennung

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
_____ (Formaldehyd) 	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°C , wasserlöslich (Formalin). Hemmt die Eiweißsynthese in den Nerven, besonders im _____nerv, daher giftig, _____erregend.
_____ (Acetaldehyd)	Durch Oxidation von _____ in der _____	Herstellung von Farb- und Arzneistoffen	Sp 21°C , wasserlöslich, giftig (_____zirrrose, Kater), _____erregend
Phenylmethanal (Benzaldehyd, Bittermandelöl)	In bitteren _____ in Verbindung mit der giftigen _____säure	Herstellung von Farbstoffen, _____stoff in Parfüms	Sp 179°C , nicht wasserlöslich, mindergiftig

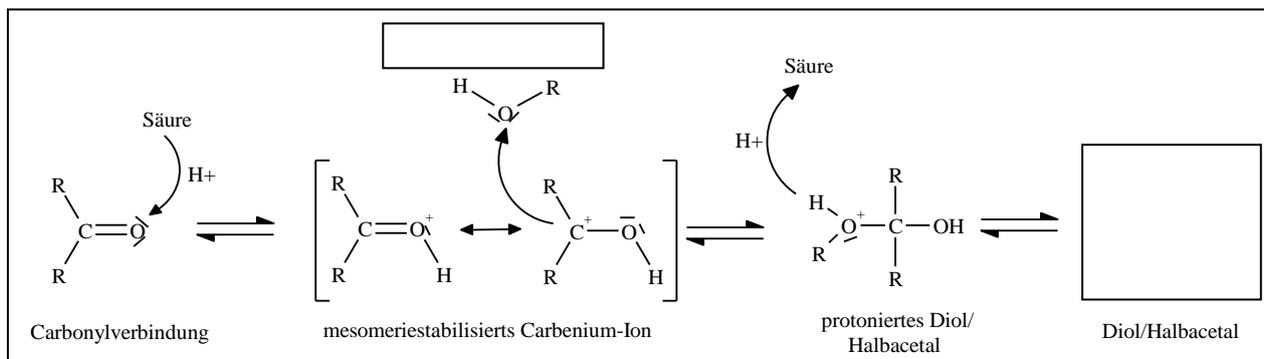
_____ (Aceton)	In Atemluft bei _____, Fasten (Erwachsene) oder _____ (Kleinkinder)	Lösungsmittel für _____lacke und Ethin zum Schweißen	Sp 56°C, wasserlöslich, typischer Geruch, mindergiftig
--------------------------	---------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------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

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.

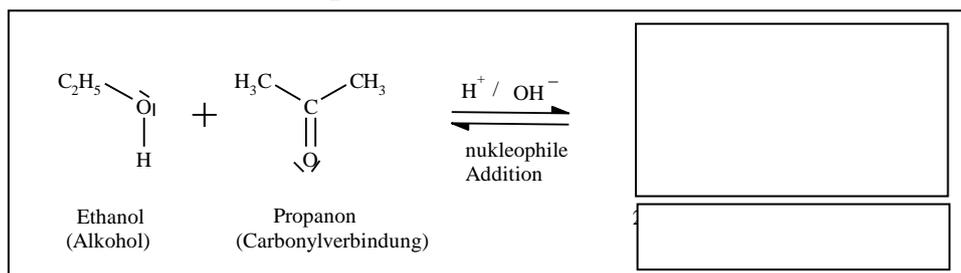
2.6.3. Nukleophile Addition an die C=O-Doppelbindung

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

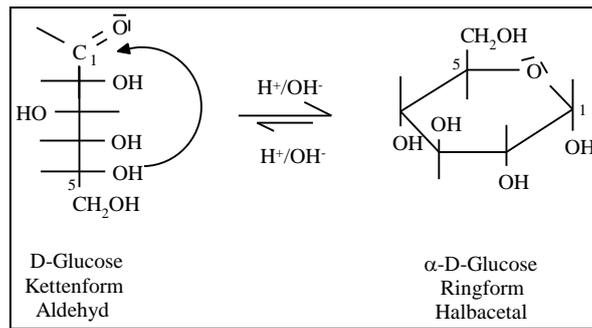


Die _____ von _____ HOH führt zu **Diolen**, die nach der _____-Regel instabil sind und nur in wässrigen Lösungen von Methanal und Ethanal beständig sind. Die _____ von _____ ROH führt zu **Halbacetalen**, die für die Ringbildung bei Zuckern verantwortlich sind:

Beispiel 1: Addition von Ethanol an Propanon

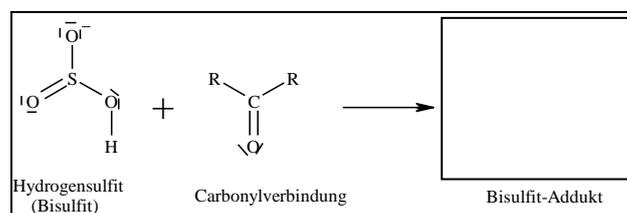


Beispiel 2: Ringbildung bei Glucose (Traubenzucker):



Beispiel 3: Schiffsche Probe

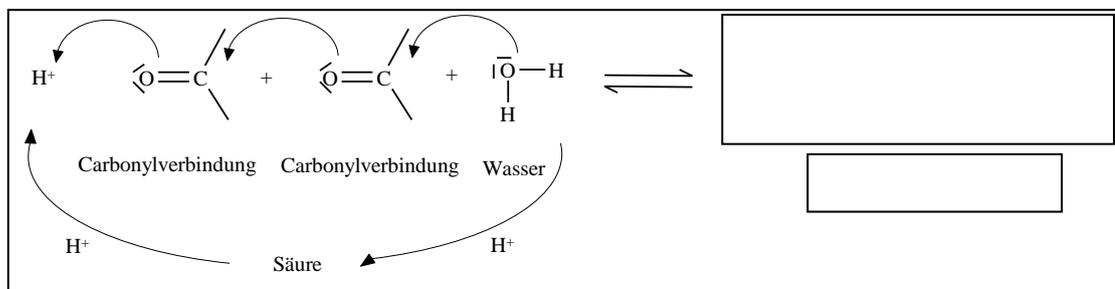
Die **Addition von Hydrogensulfit** HSO_3^- ist eine typische Reaktion der $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung und wird beim Nachweis von Carbonylgruppen mit **fuchsin-schwefliger Säure** ausgenutzt:



Die fuchsin-schweflige 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:

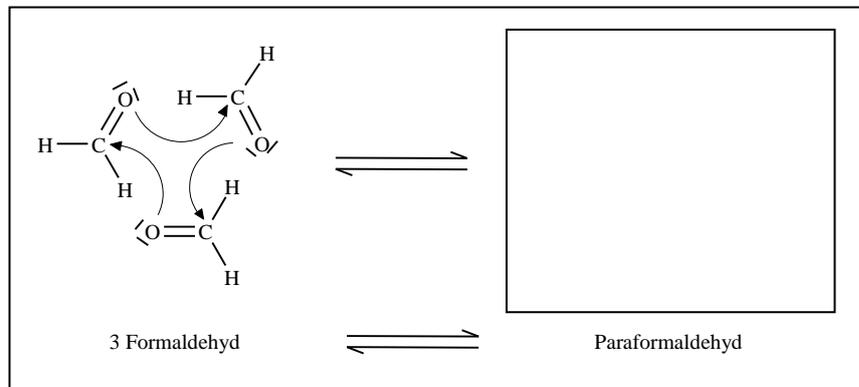


Beispiel 1:

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

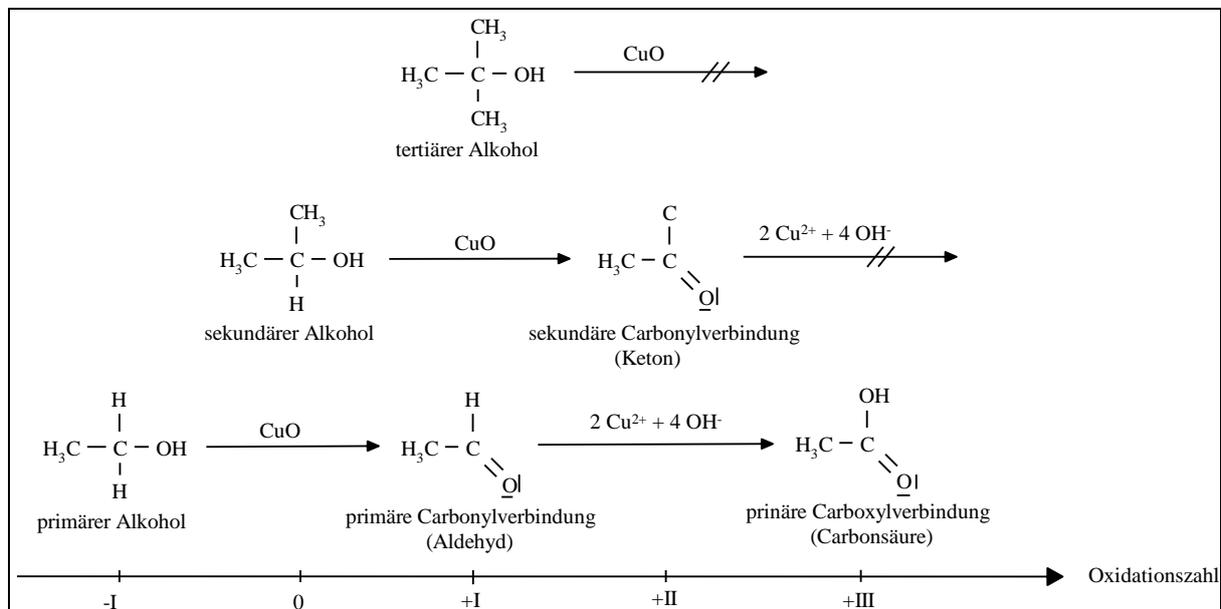
Beispiel 2:

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



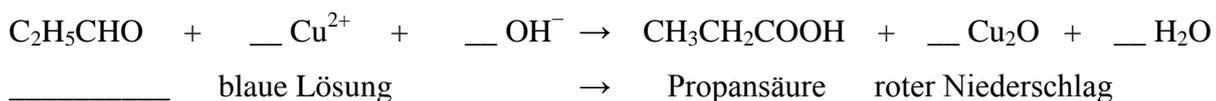
2.6.5. Oxidation zu Carbonsäuren

Primäre und **sekundäre** Alkohole können durch **starke Oxidationsmittel** wie z.B. **Chromsäure** H_2CrO_4 (**Alcotest**) oder heißes **Kupferoxid** 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 Ag^+ (**Tollens**) oder Cu^{2+} (**Fehling**) zu **Carbonsäuren** oxidieren. An _____ ist keine Oxidation mehr möglich:

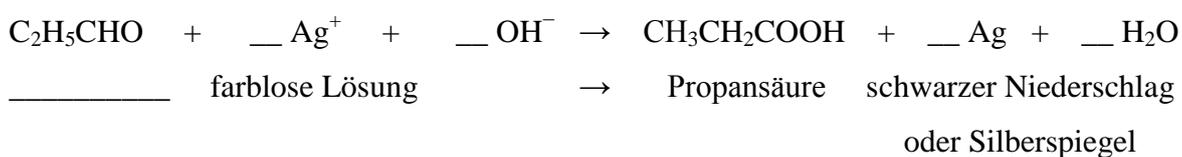


Ergänze jeweils die Oxidationszahlen und kennzeichne die Elektronenübergänge mit Pfeilen.

Fehling:



Tollens/Silberspiegel:



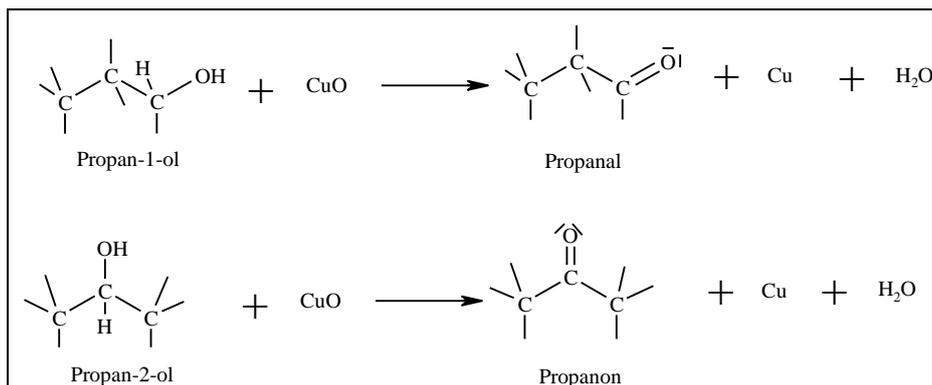
2.6. Aldehyde und Ketone

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 **α -Kohlenstoffatom** bezeichnet

Beispiele zur Herstellung:



Die wichtigsten Carbonylverbindungen

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

Name	Vorkommen/Entstehung	Verwendung	Eigenschaften/Wirkung
Methanal (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°C , wasserlöslich (Formalin). Hemmt die Eiweißsynthese in den Nerven, besonders im Sehnerv, daher giftig, (LD 50: 1,9 g/kg), krebserregend.
Ethanal (Acetaldehyd)	Durch Oxidation von Ethanol in der Leber	Herstellung von Farb- und Arzneistoffen	Sp 21°C , wasserlöslich, giftig (Leberzirrhose, Kater), krebserregend
Phenylmethanal (Benzaldehyd, Bittermandelöl)	In bitteren Mandeln in Verbindung mit der giftigen Blausäure	Herstellung von Farbstoffen, Aromastoff in Parfüms	Sp 179°C , nicht wasserlöslich, mindergiftig
Propanon (Aceton)	In Atemluft bei Diabetes, Fasten oder Fieber	Lösungsmittel für (Nagel)lacke und Ethin zum Schweißen	Sp 56°C , wasserlöslich, typischer Geruch, mindergiftig

Übungen: Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen Nr. 1

2.6.2. Physikalische Eigenschaften.

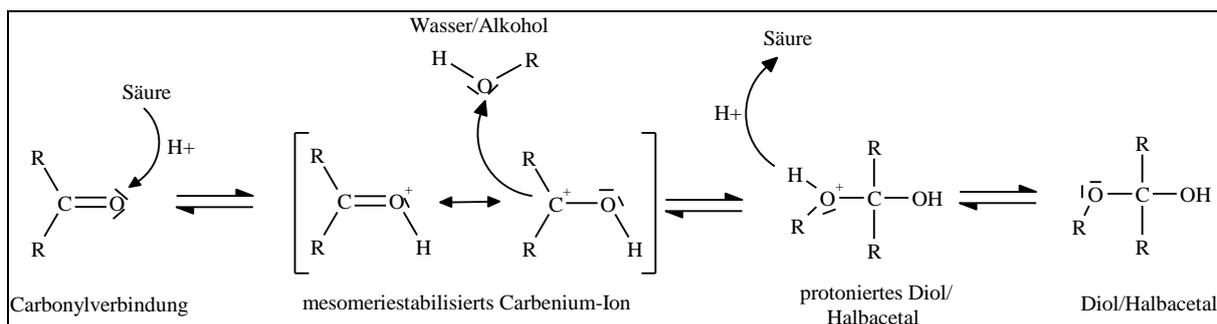
Geruch und Wasserlöslichkeit von Aldehyden und Ketonen untersuchen, elemente I S. 287 unten

Die Carbonylgruppe ist aufgrund der **leichten Polarisierbarkeit** der π -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

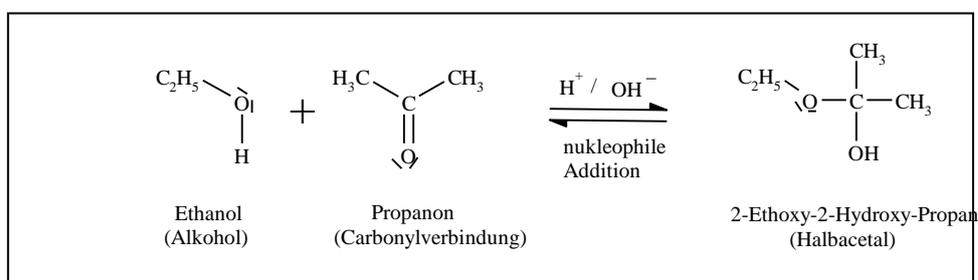
Die **Protonierung des Carbonyl-O-Atoms durch Säuren** führt zur Anlagerung (**Addition**) **nukleophiler Teilchen** an das positivierete Carbonyl-C-Atom:



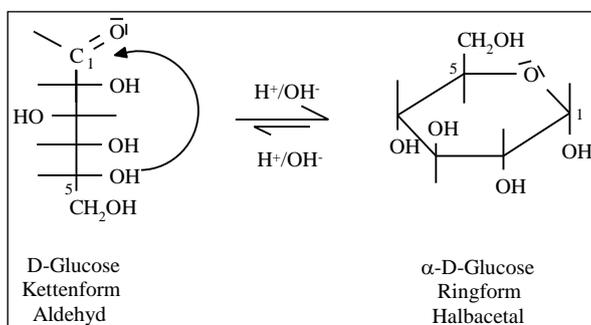
Die **Addition von Wasser HOH** führt zu **Diolen**, die nach der Erlenmeyer-Regel instabil sind und nur in wässrigen Lösungen von Methanal und Ethanal beständig sind.

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

Beispiel 1: Addition von Ethanol an Propanon



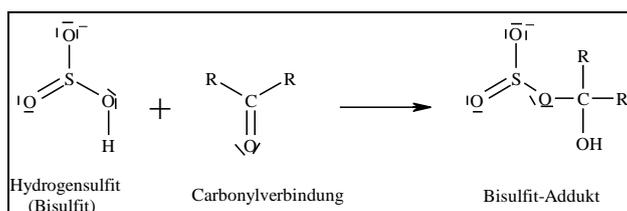
Beispiel 2: Ringbildung bei Glucose (Traubenzucker):



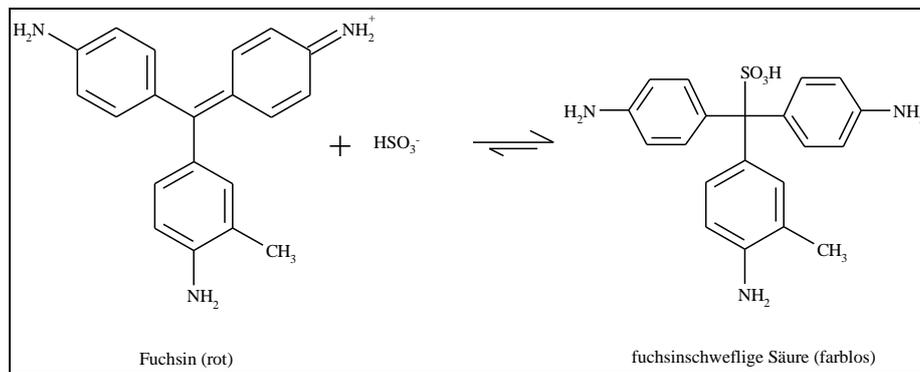
Schiffsche Probe mit Ethanal, elemente I S. 285 unten. **Schiff-Reagenz:** 0,2 g Fuchsin in 1000 ml Wasser lösen, 15 ml einer 38%-igen NaHSO₃ dazu und nach etwa 10 Minuten unter Umrühren etwa 10ml konzentrierte HCl, bis Entfärbung eintritt.

Beispiel 3: Schiffsche Probe

Die **Addition von Hydrogensulfit HSO₃⁻** 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 HSO₃⁻ 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:

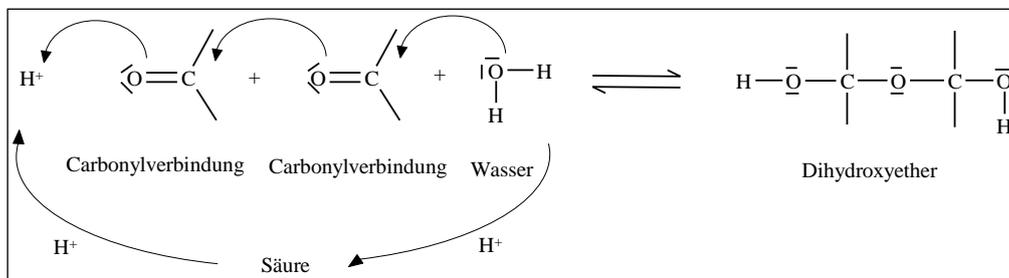


Übungen: Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen Nr. 3 - 5

2.6.4. Polyaddition der C=O-Doppelbindung

Paraformaldehyd, Esbit, Schneckenkorn zeigen, Herstellung von Paraldehyd aus frisch destilliertem Acetaldehyd mit 3 Tropfen frischer konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung (**Vorsicht: heftige Reaktion!**)

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

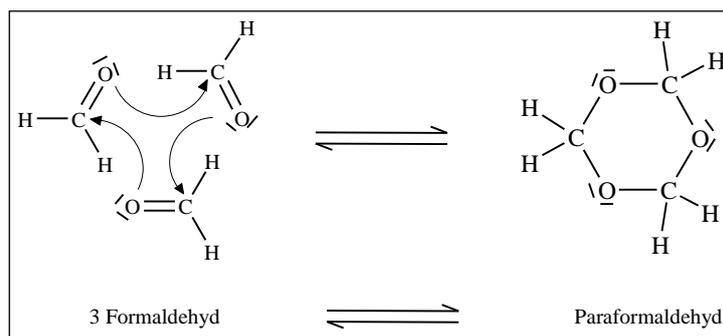


Beispiel 1:

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:



Übungen: Aufgaben zu Aldehyden und Ketonen Nr. 6

2.6.5. Oxidation zu Carbonsäuren

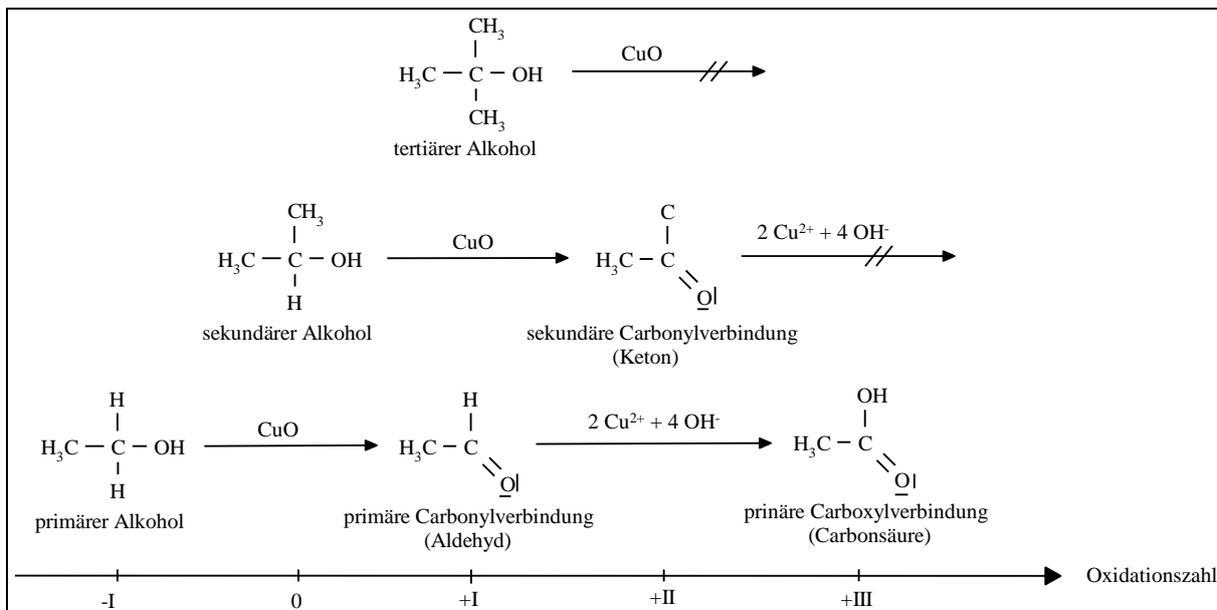
Fehling I: 7 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O ; **Fehling II:** 35 g $\text{NaK}(\text{COO})_2$ und 10 g NaOH in 100 ml H_2O

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

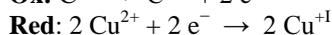
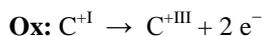
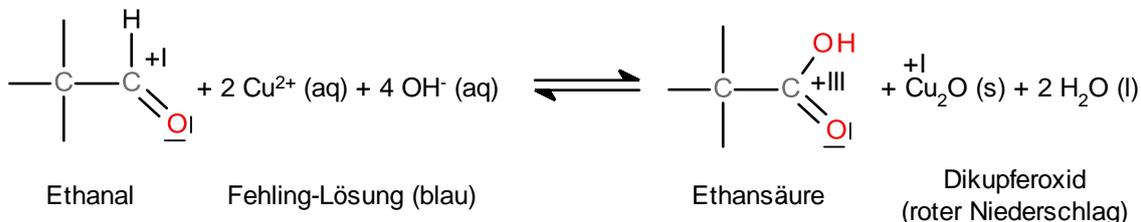
Tollens: 0,1 m $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$; 0,85 g AgNO_3 in 50 ml Wasser, konz NH_3 dazu, bis sich der weiße Nd von AgOH wieder auflöst,

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

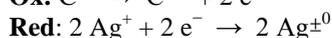
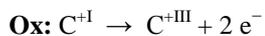
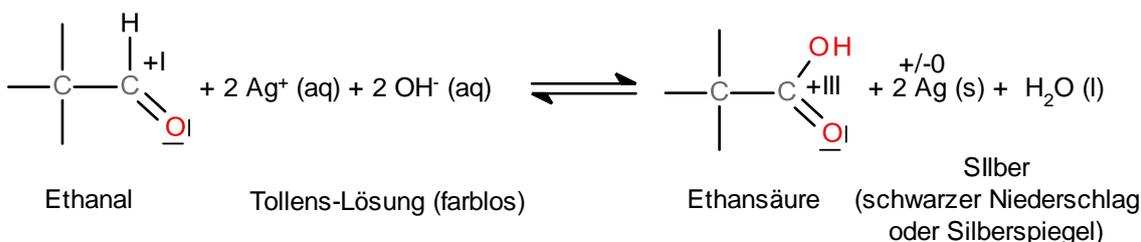
Primäre und **sekundäre** Alkohole können durch **starke Oxidationsmittel** wie z.B. **Chromsäure** H_2CrO_4 (Alcotest) oder heißes **Kupferoxid** CuO zu Carbonylverbindungen **oxidiert** werden. An **tertiären** Alkoholen ist dagegen keine Oxidation mehr möglich. Im Unterschied dazu lassen sich **Aldehyde** schon durch schwache Oxidationsmittel wie z.B. basische Lösungen mit Ag^+ (**Tollens**) oder Cu^{2+} (**Fehling**) zu **Carbonsäuren** oxidieren. An **Ketonen** ist keine Oxidation mehr möglich:



Fehling



Tollens



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