

Aldehyde und Ketone

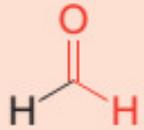
Carbonylverbindungen

Konstitution

Name
(Trivialname)

Siedepunkt
(°C)

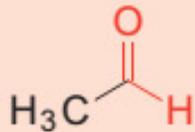
Löslichkeit
(g /100 g Wasser)



Methanal
(Formaldehyd)

-21

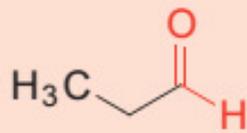
mischbar



Ethanal
(Acetaldehyd)

20

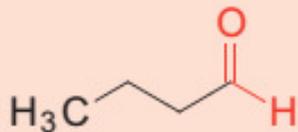
mischbar



Propanal
(Propionaldehyd)

49

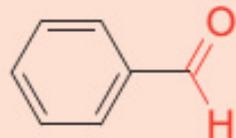
16



Butanal
(Butyraldehyd)

70

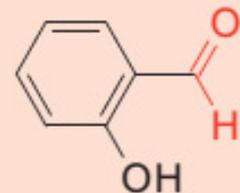
7



Benzaldehyd

178

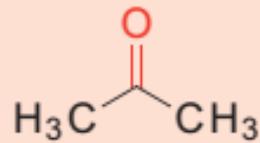
0,3



2-Hydroxybenzaldehyd
(Salicylaldehyd)

197

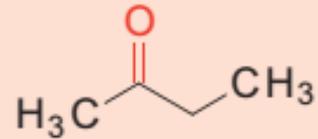
1,7



2-Propanon
(Aceton)

56

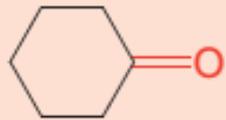
mischbar



2-Butanon oder
Ethyl-methyl-keton

80

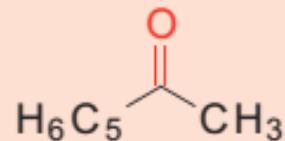
26



Cyclohexanon

157

wenig löslich



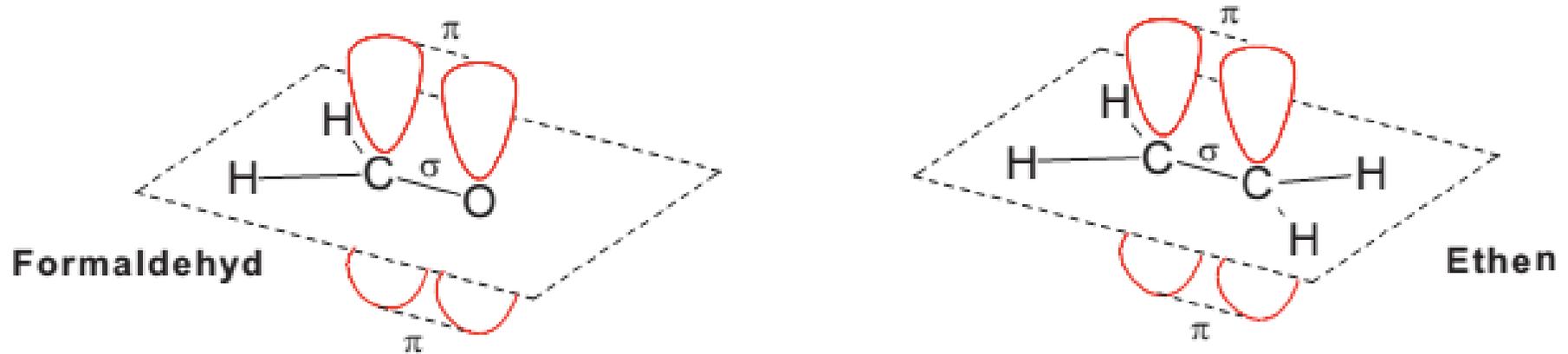
Methyl-phenyl-keton
(Acetophenon)

202

wenig löslich

Die Siedepunkte liegen höher als bei den jeweils zugrundeliegenden Alkanen, eine Folge des polaren Charakters der Carbonylgruppe. Niedermolekulare Aldehyde und Ketone sind in Wasser löslich, Ursache sind Wasserstoffbrücken gemäß $\text{C}=\text{O} \cdot \cdot \cdot \cdot \text{H}-\text{O}-\text{H}$.

π -Bindung in Aldehyden und Ketonen



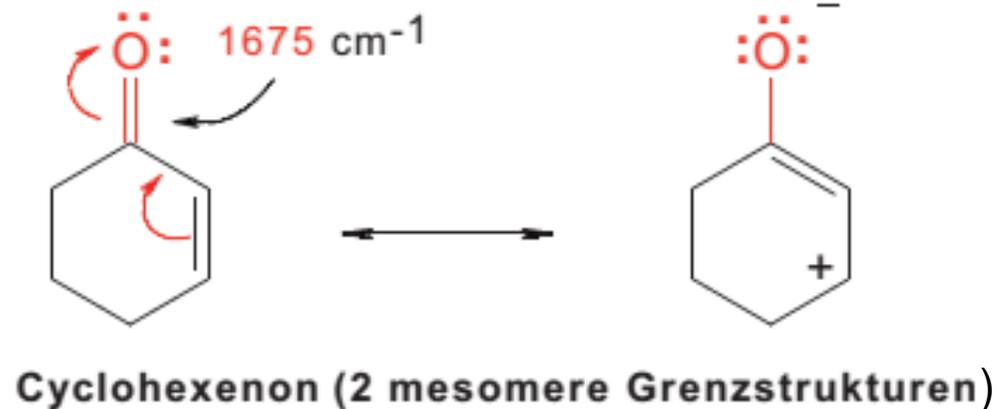
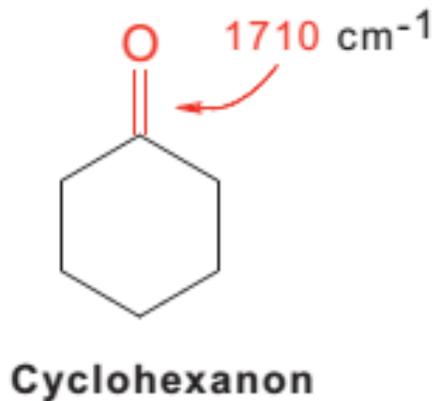
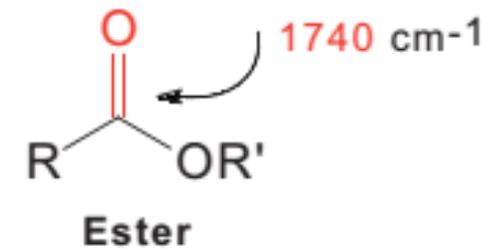
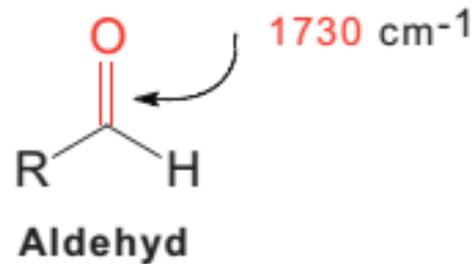
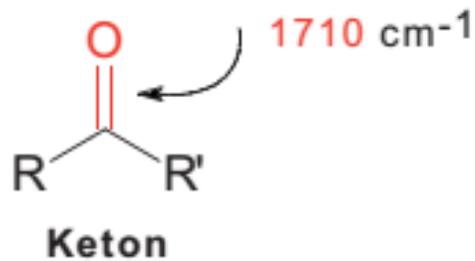
Trotz der strukturellen Parallelität besteht ein wesentlicher Unterschied: Die C=C-Bindung ist unpolar, **die C=O-Bindung dagegen ist polar.**



**Carbonylgruppe
(zwei mesomere Grenzstrukturen)**

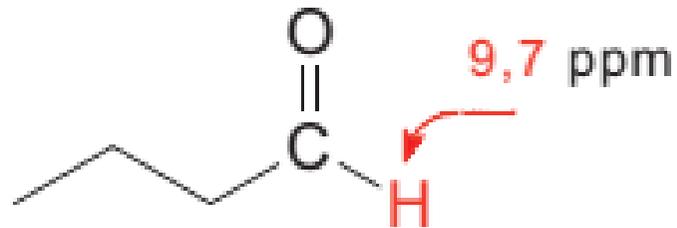
Spektren von Aldehyden und Ketonen

IR-Spektren: starke Banden um 1700 cm^{-1} – Streckschwingung der C=O-Bindung. Konjugation mit einer Doppelbindung – *Erniedrigung* der Schwingungsfrequenz um ca. 35 cm^{-1}

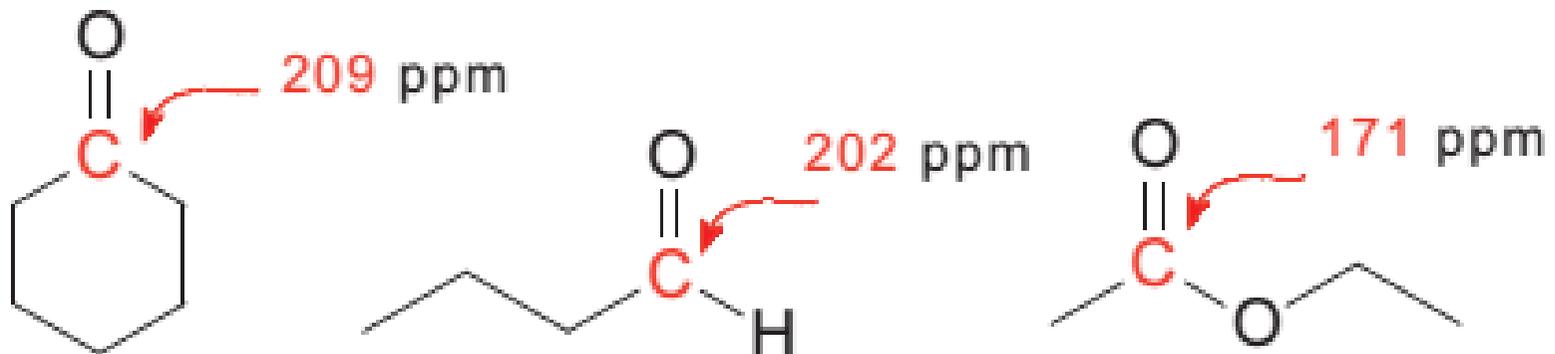


NMR-Spektren

Aldehyd – ein Signal bei ca. 9,5 ppm:



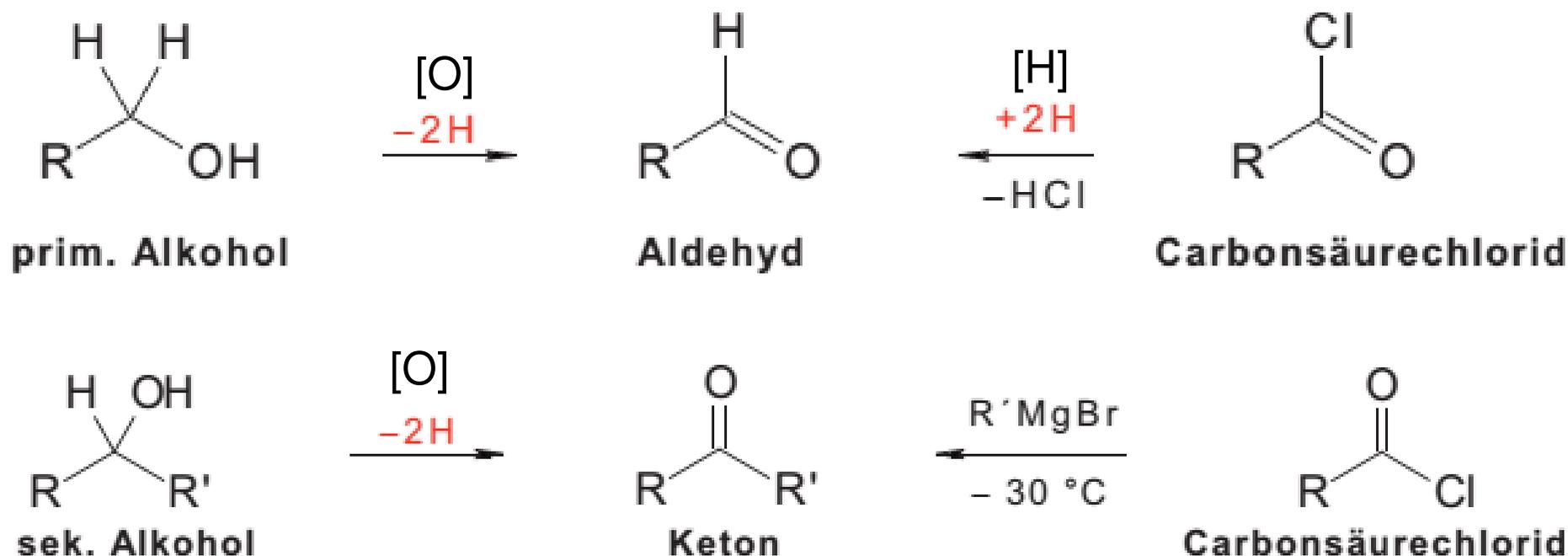
δ -Wert aus dem ^1H -NMR-Spektrum



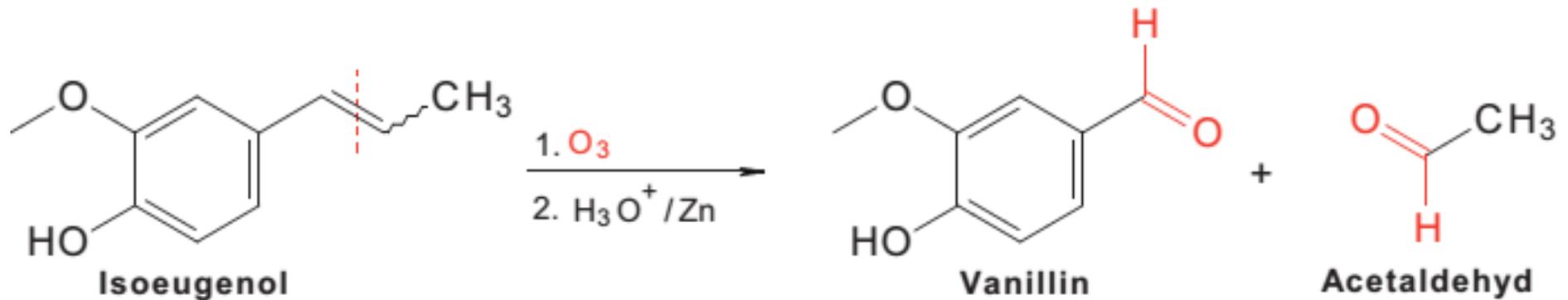
δ -Werte aus den ^{13}C -NMR-Spektren

Darstellung von Aldehyden und Ketonen

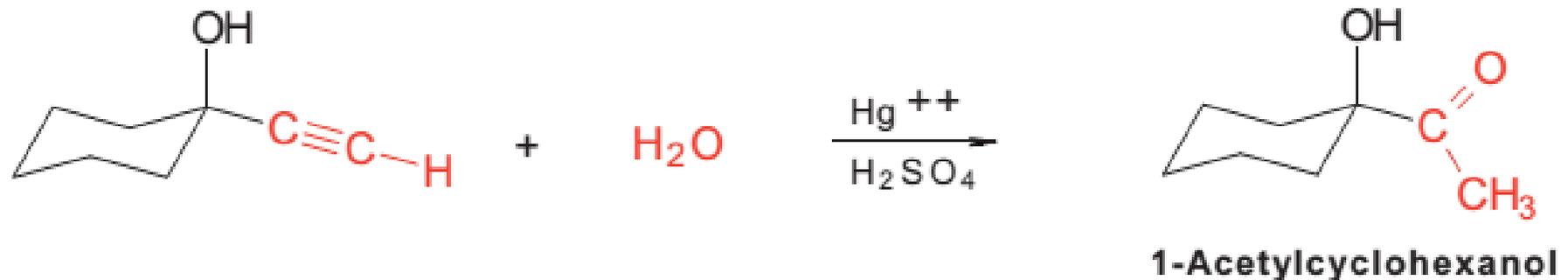
1. Durch Oxidation von prim. Alkoholen erhält man Aldehyde, von sek. Alkoholen → Ketone:



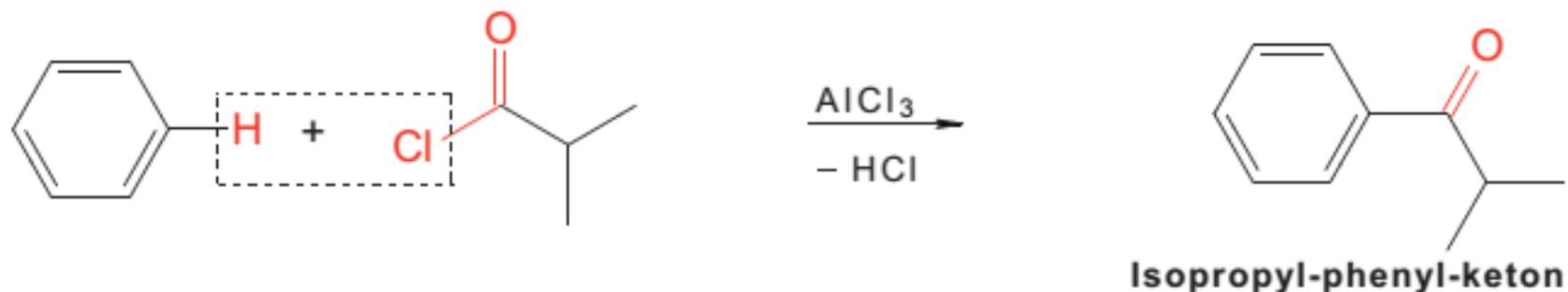
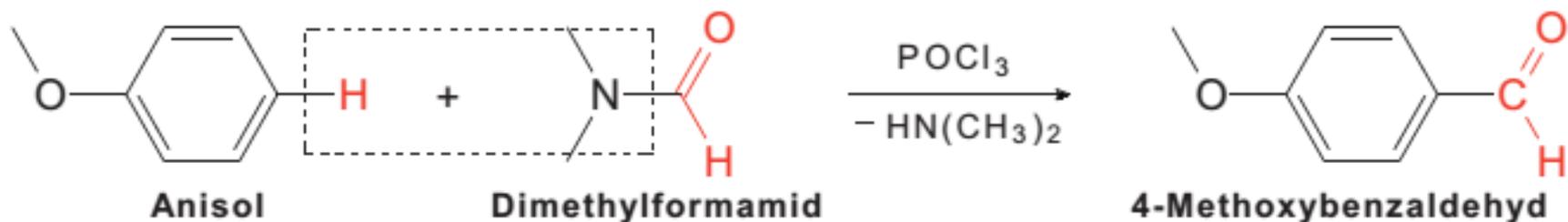
2. Aldehyde und Ketone aus Alkenen durch Ozonierung:



3. Ketone aus Alkinen durch Wasseraddition (Kutscherov):



4. Aromatische Aldehyde (Vilsmeier-Reaktion) und Ketone (Friedel-Crafts) durch Acylierung von Aromaten:

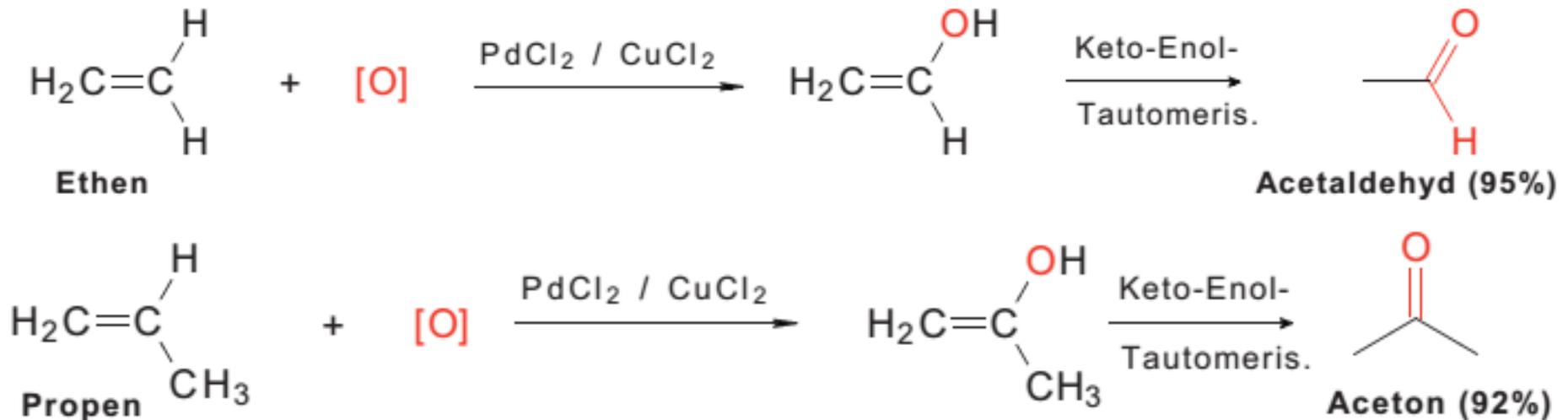


5. Technische Herstellung von Aldehyden und Ketonen.

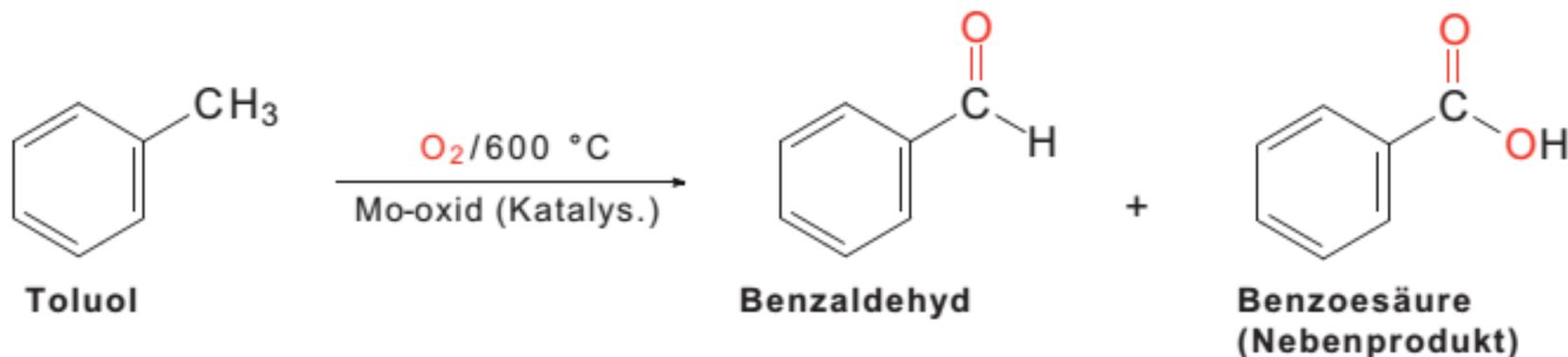
Formaldehyd: Durch Oxidation von Methan mit Luft bei 450 °C und 10-20 atm:

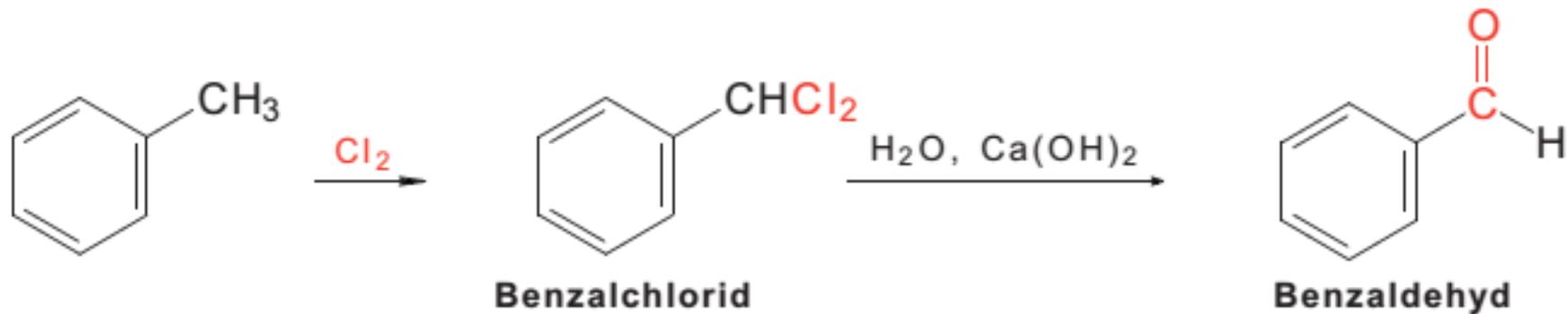


Acetaldehyd und *Aceton*: Aus Ethen oder Propen durch Oxidation an der Luft:



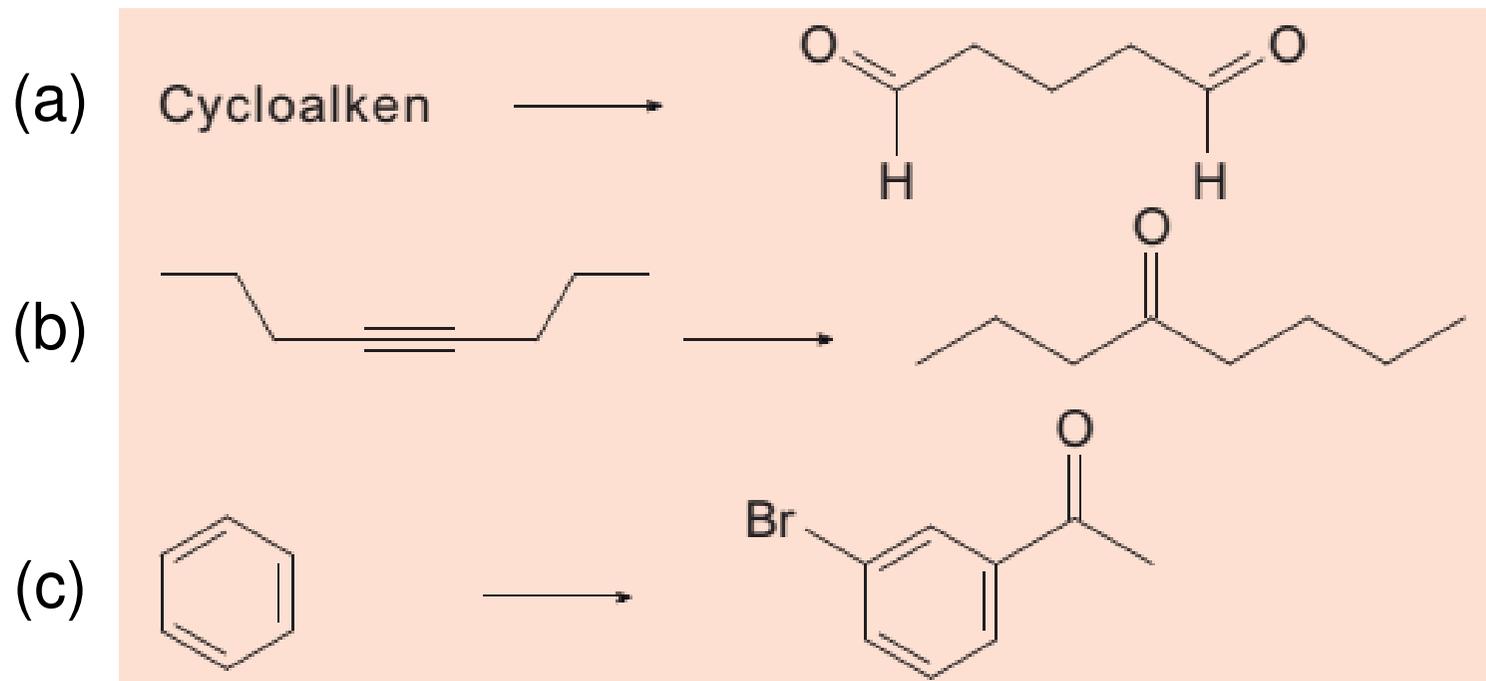
Benzaldehyd: Aus Toluol entweder durch katalytische Oxidation oder durch Chlorierung + Hydrolyse:





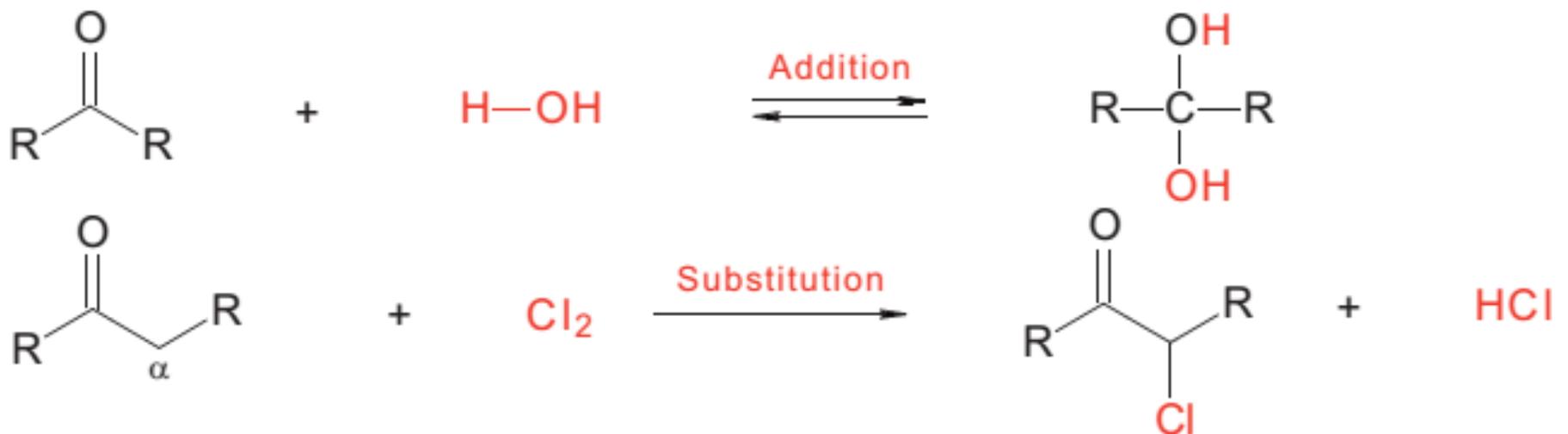
Aufgabe:

Wie gelingen folgende z.T. mehrstufigen Reaktionen?

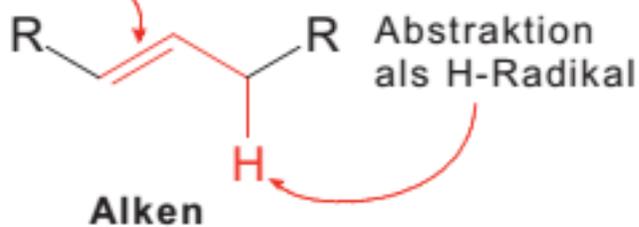


Nucleophile Additionen (A_N) an die Carbonylgruppe

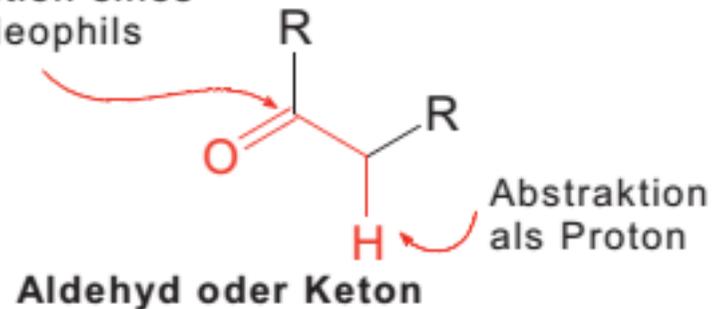
1. Reaktivität von Aldehyden und Ketonen:



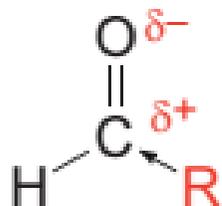
Addition eines Elektrophils



Addition eines Nucleophils

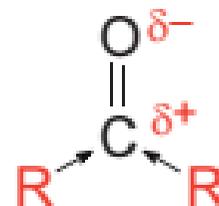


Reaktivität von Aldehyden und Ketonen (fortsetzung): Aldehyde sind reaktionsfähiger als Ketone.



Aldehyd

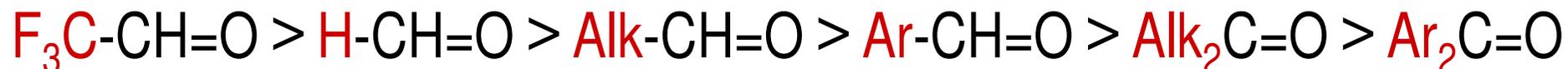
(mäßige Stabilisierung von δ^+)



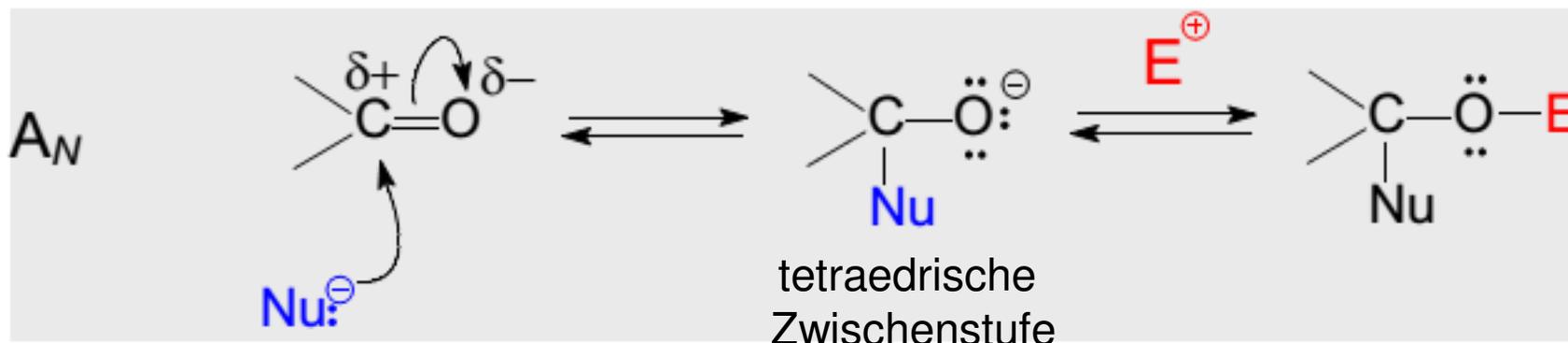
Keton

(beträchtliche Stabilisierung von δ^+)

Reaktivitätsabfall bei nucleophilen Additionen an die Carbonylgruppe:

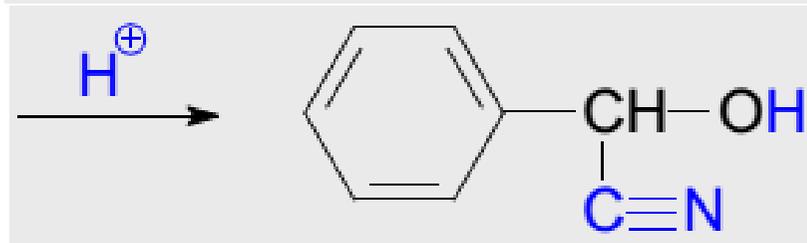
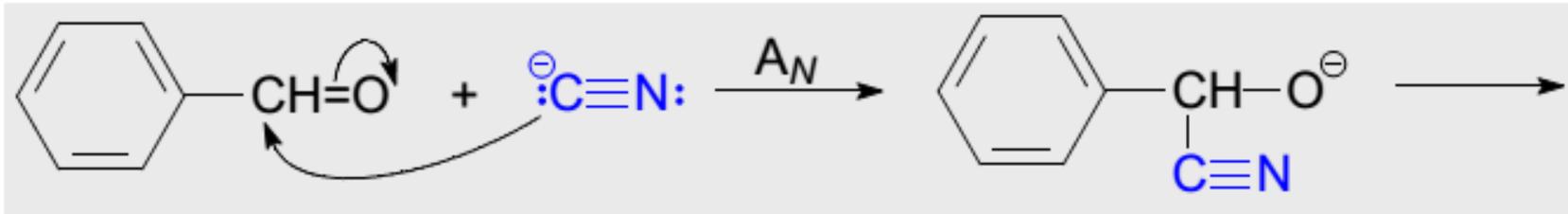


Nucleophile Addition (A_N) allgemein:



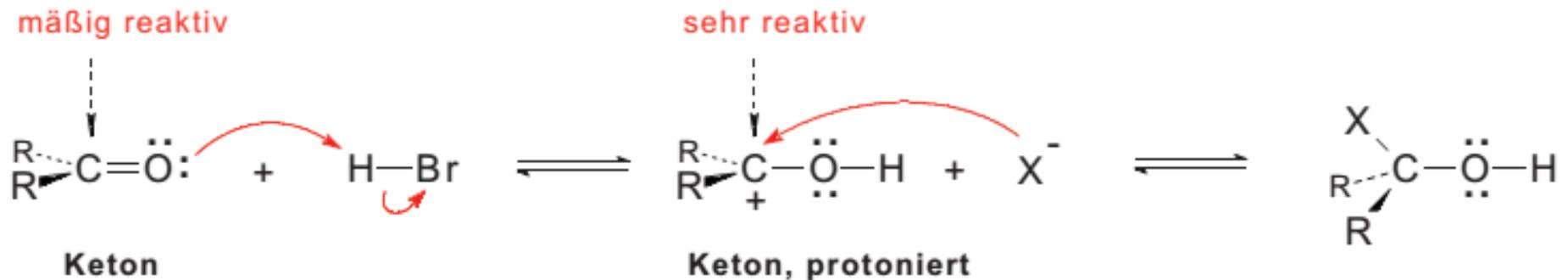
Nucleophile Additionen (A_N) (Fortsetzung)

2. Beispiel: Addition von Blausäure (Cyanwasserstoff):

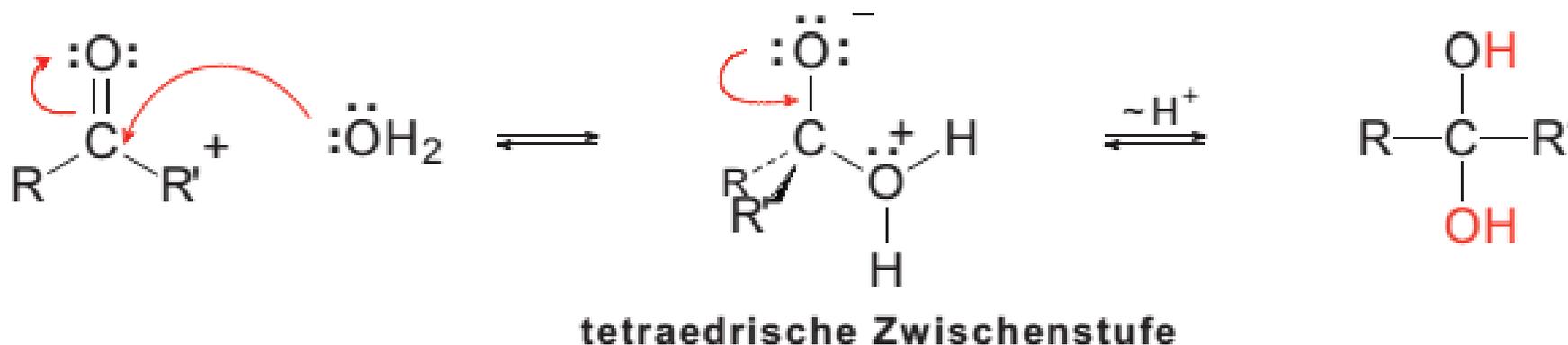
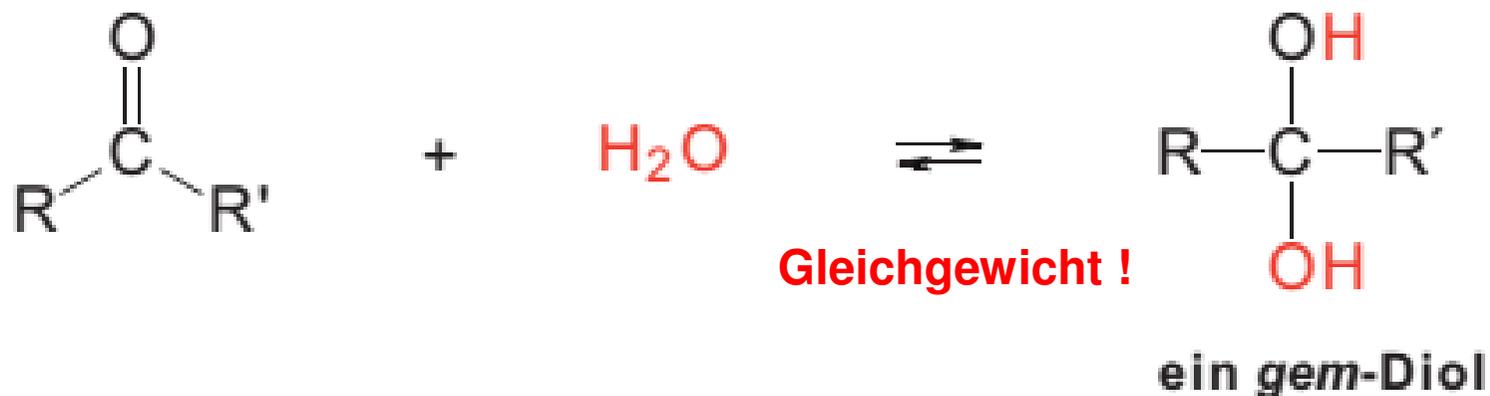


Mandelsäurenitril,
Benzaldehydcyanhydrin oder (IUPAC)
2-Hydroxy-2-phenylethannitril bzw.
2-Hydroxy-2-phenylacetonitril

Aktivierung durch Protonierung:

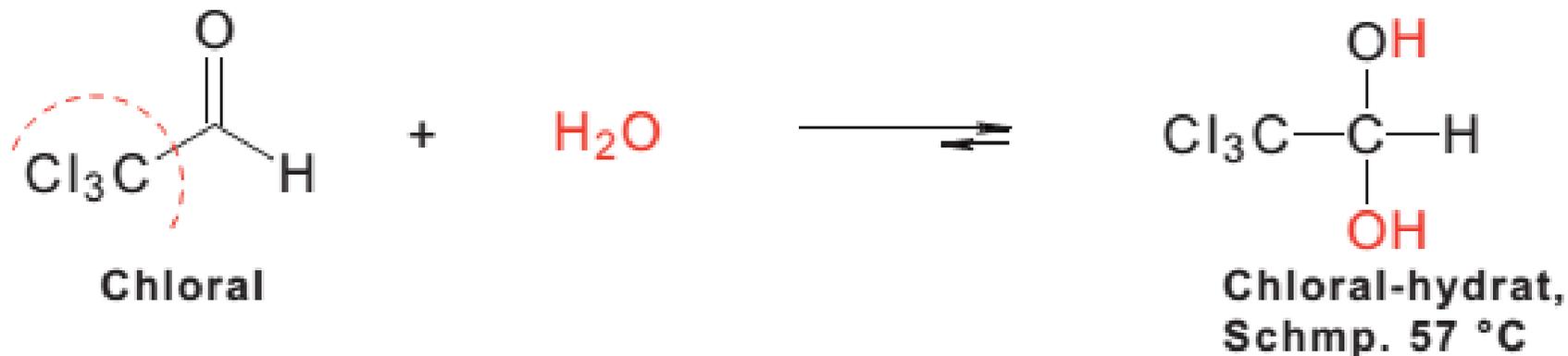


3. Addition von Wasser: **Hydrate** (*gem*-Diole)

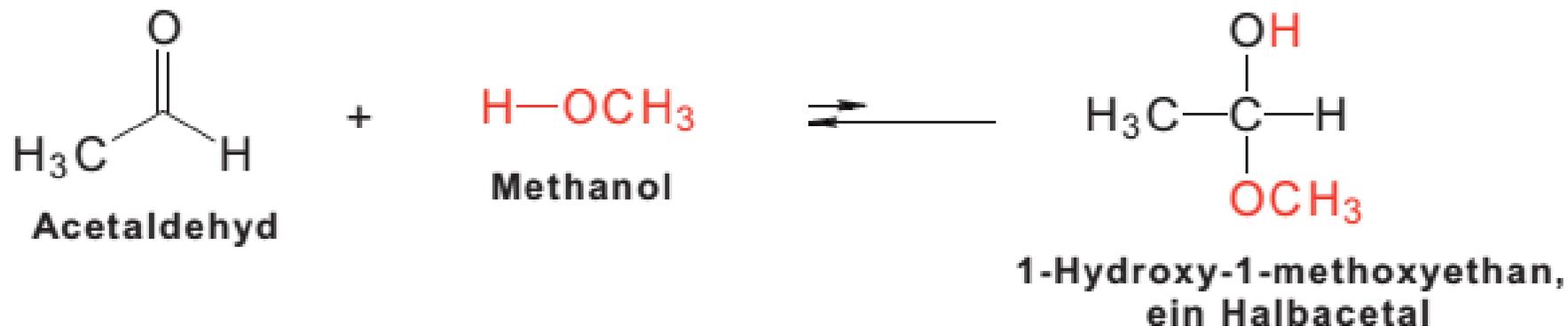


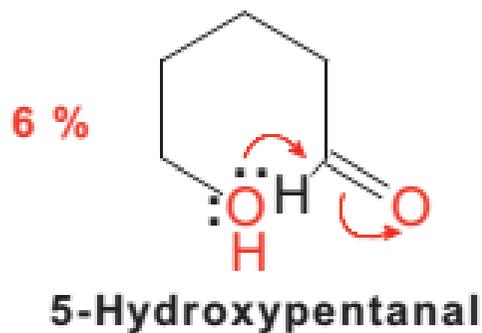
z. B. Formaldehyd wird durch Wasser fast vollständig in das Hydrat überführt; Aceton dagegen kaum (nur 0.2% Hydrat). Die Rückreaktion nennt man oft **Erlenmeyer-Regel**.

ein Kristallines Hydrat:

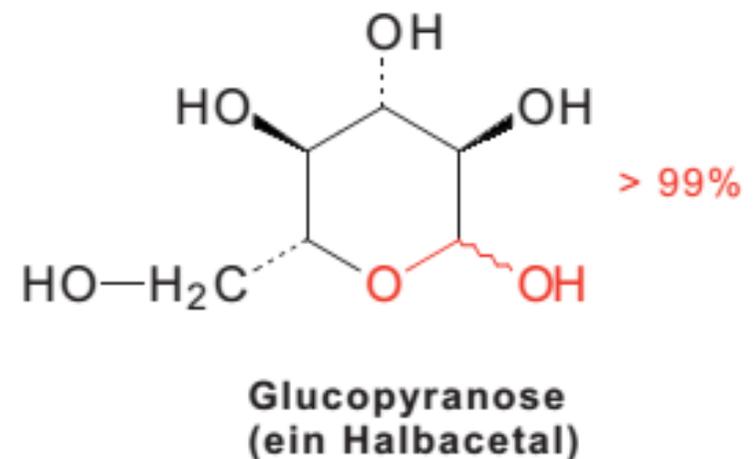
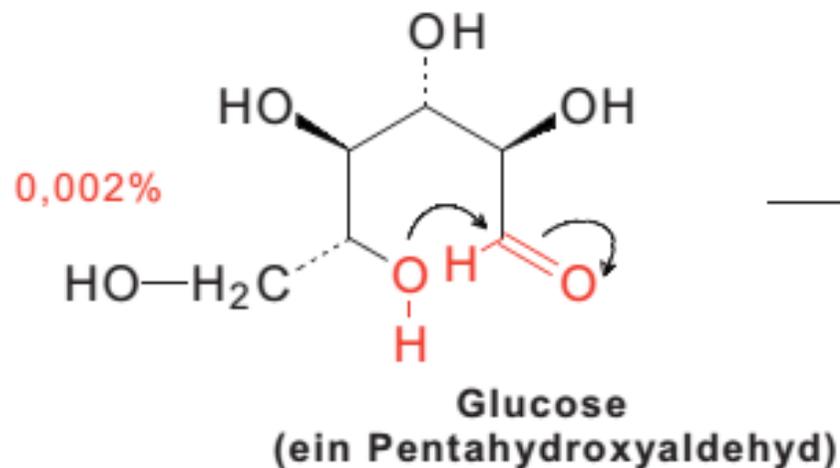


4. Addition von Alkoholen. **Halbacetale** und **Acetale**:

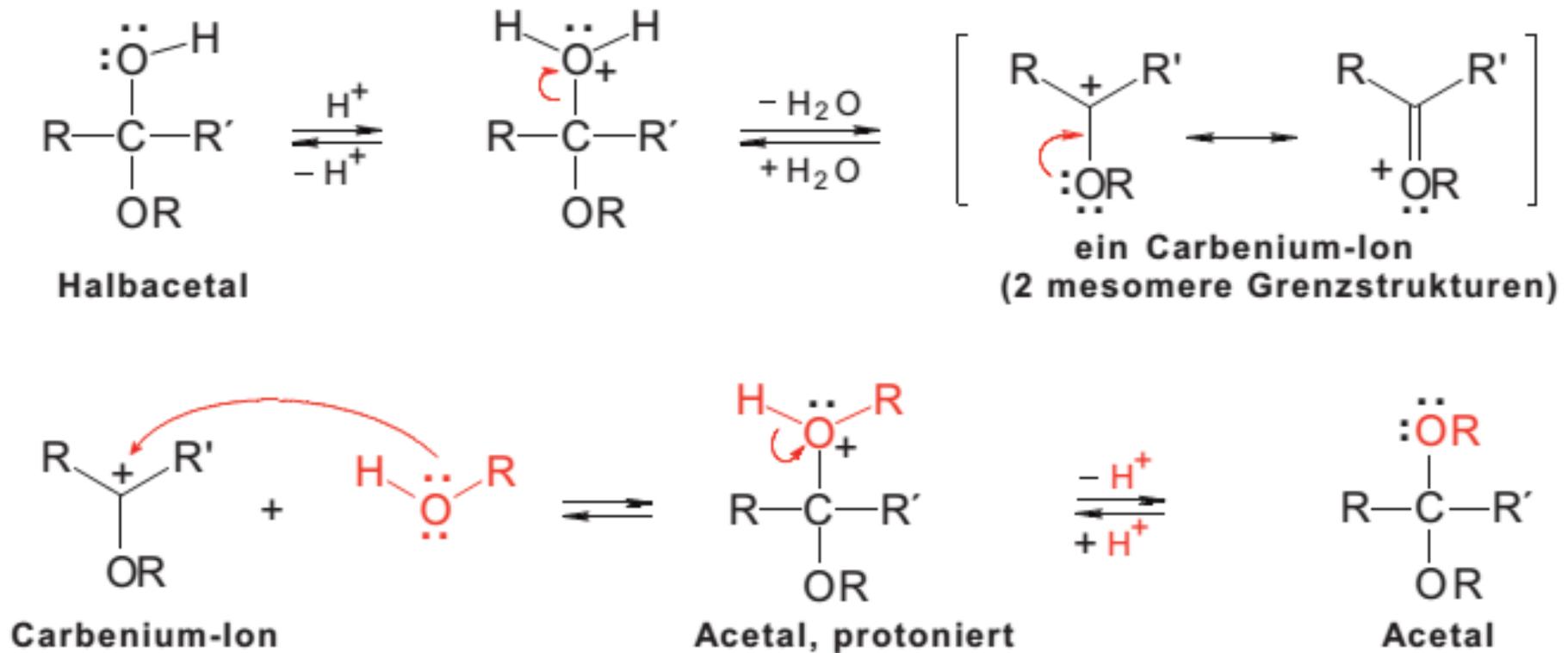




Cyclische Halbacetale treten besonders häufig bei Zuckern auf:

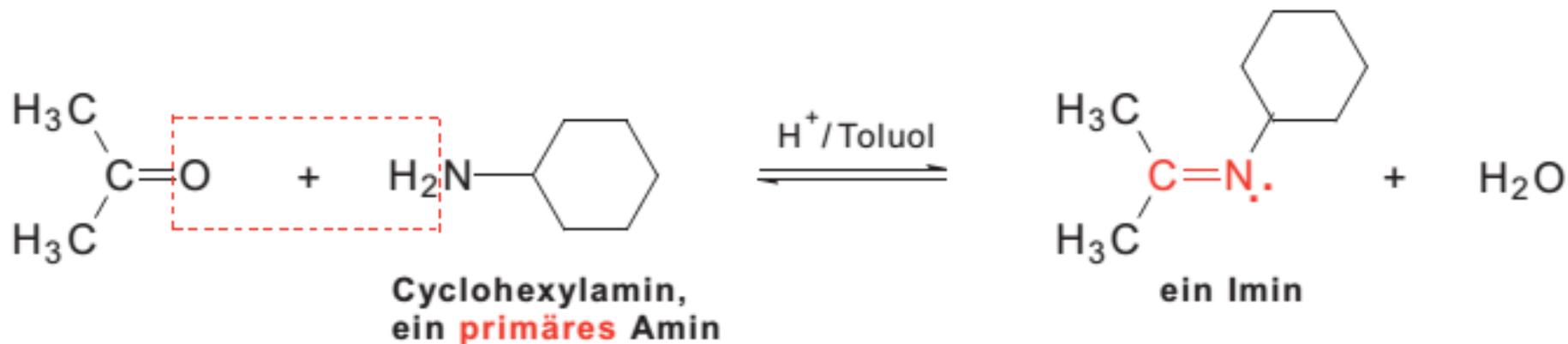


Die Acetalbildung aus dem Halbacetal erfolgt nach folgendem Mechanismus (H^+ -Katalyse):



Ein stabilisiertes Carbenium-Ion reagiert mit einem zweiten Alkoholmolekül zum protonierten Acetal und weiter zum freien Acetal.

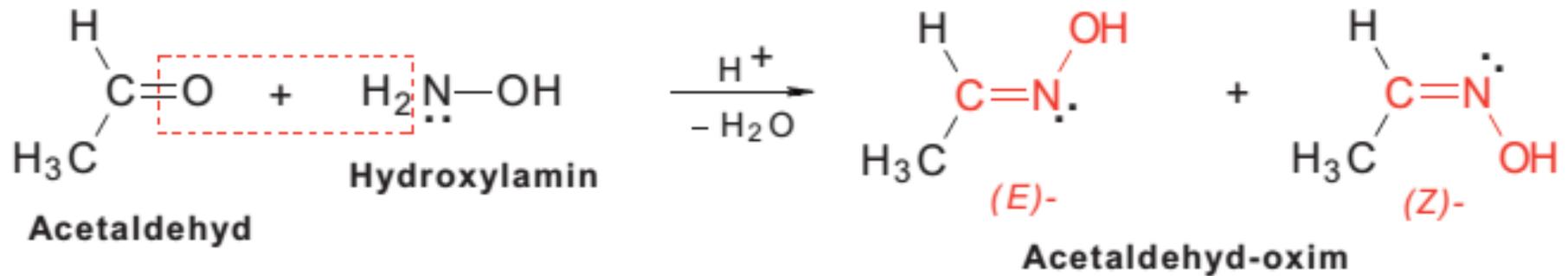
5. **Addition von Aminoverbindungen.** (a) Addition primärer Amine: man erhält **Imine**, auch **Schiffsche Basen** genannt:



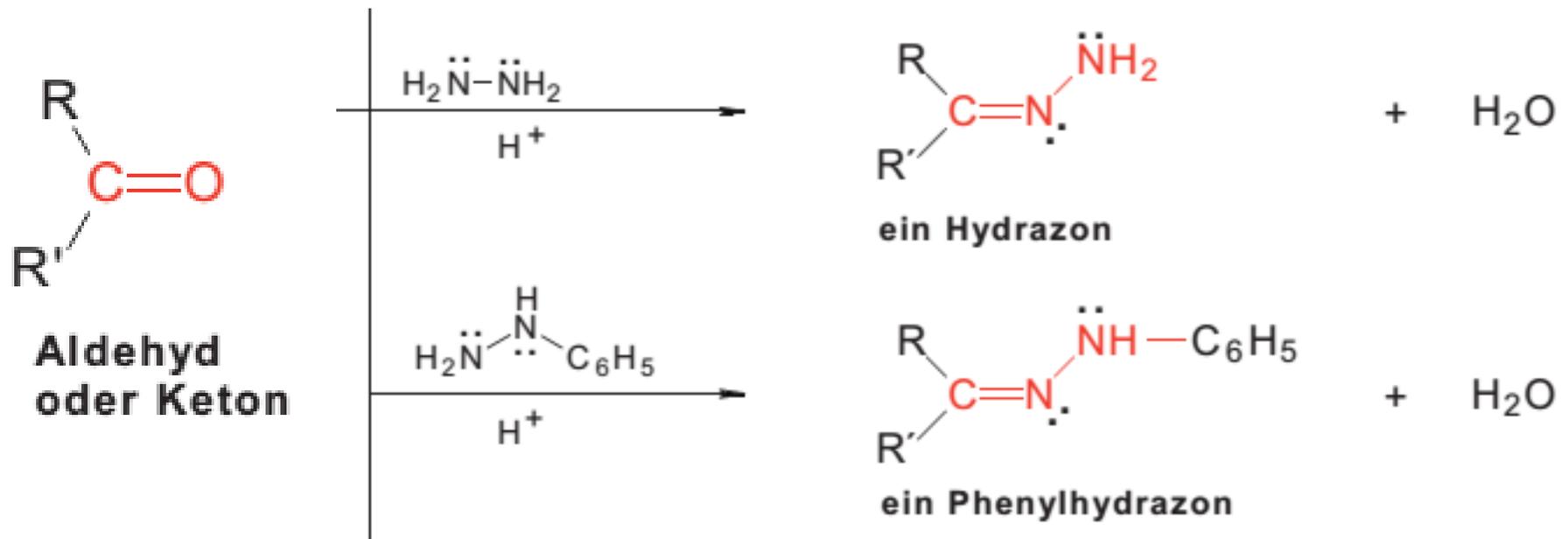
Addition weiterer primärer Aminoverbindungen – anorganische Verbindungen mit freien NH₂-Gruppen reagieren mit Aldehyden und Ketonen:



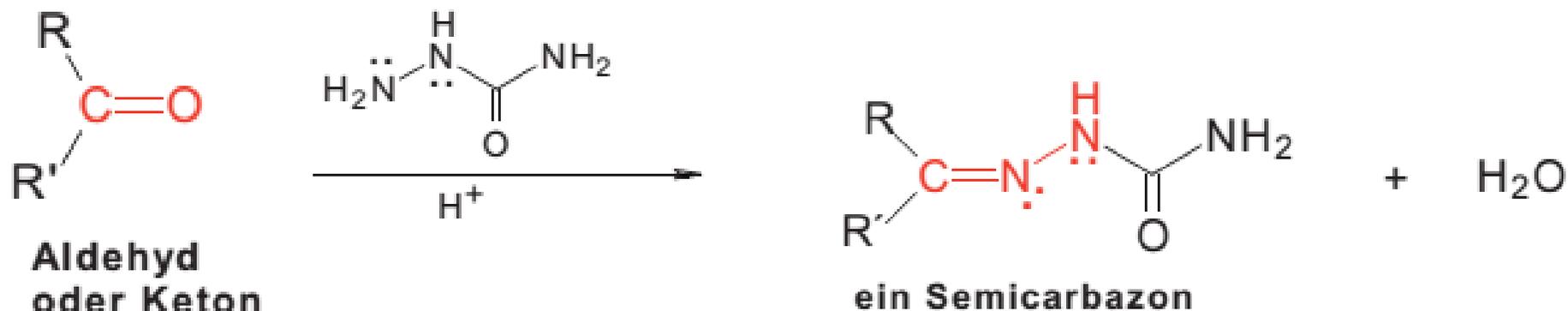
Beispiele: → Oxime:



→ Hydrazone:



→ Semicarbazone:

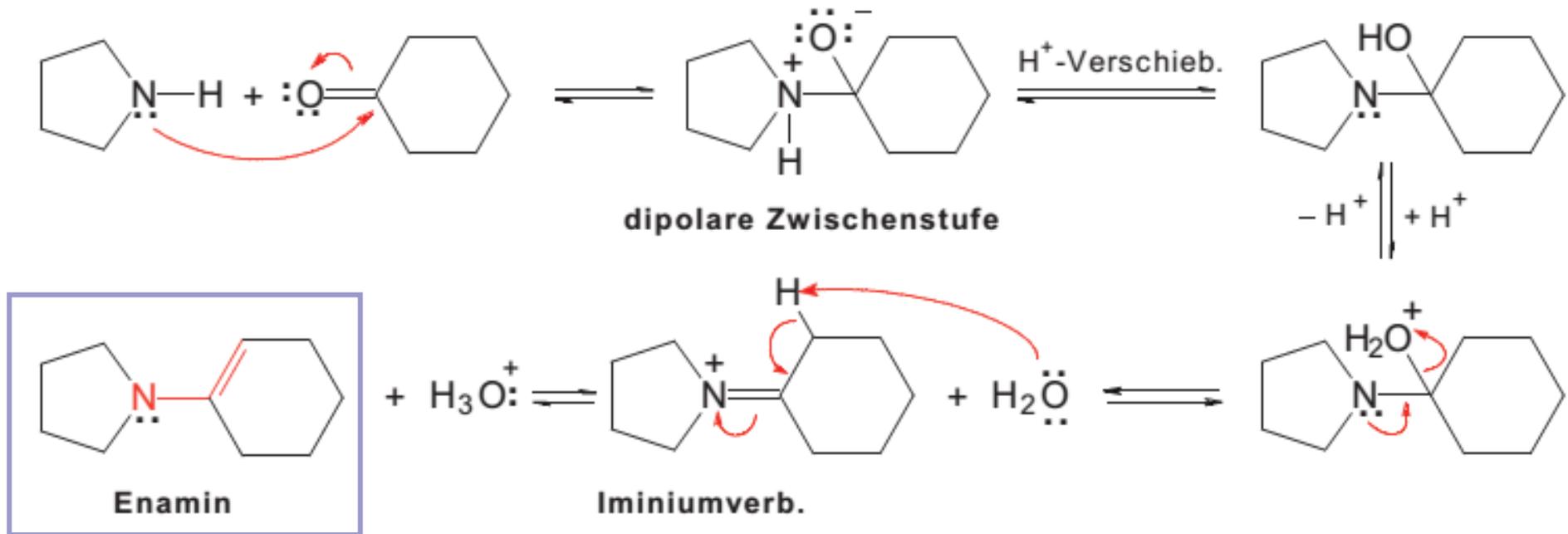


Iminderivate wie **Oxime** oder **Dinitrophenylhydrazone** kristallisieren sehr gut und haben scharfe Schmelzpunkte. Sie sind dadurch **zur Identifizierung und Charakterisierung** von Aldehyden oder Ketonen hervorragend geeignet.

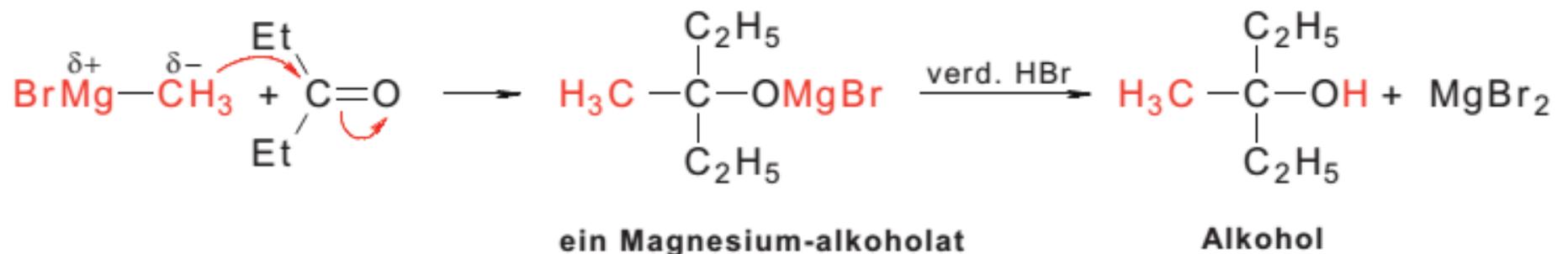
Aufgabe:

Weshalb reagiert bei der Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit $C_6H_5-NH-NH_2$ oder $H_2N-CO-NH-NH_2$ stets das endständige Hydrazin-N-Atom?

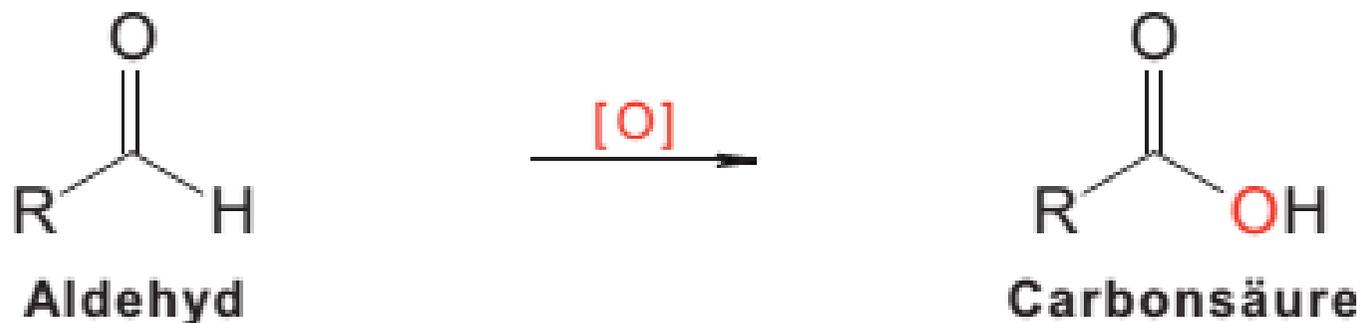
(b) Addition sekundärer Amine: $A_N \rightarrow$ Enamine.



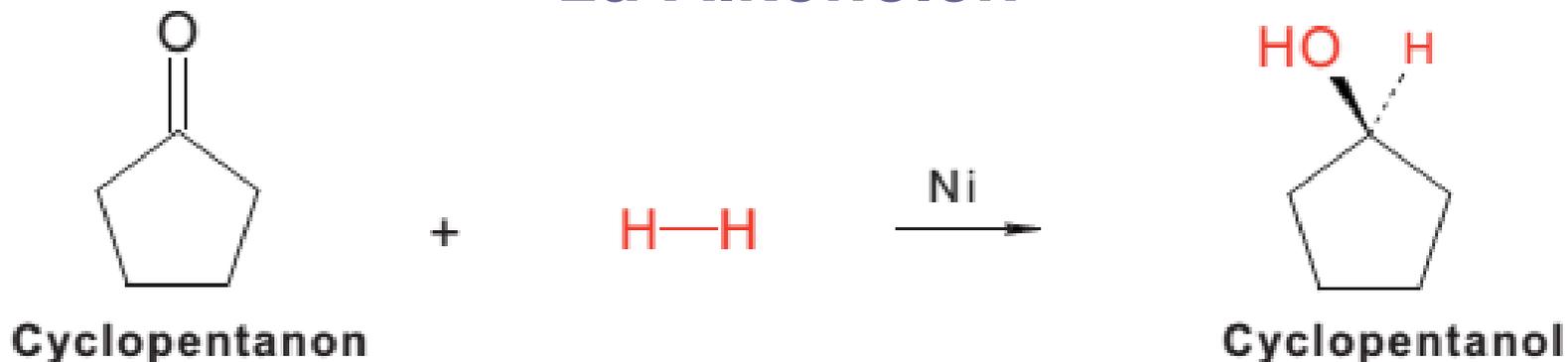
6. Addition (A_N) von metallorganischen Verbindungen
(**Grignard-Reaktion**):



Oxidation von Aldehyden und Ketonen zu Carbonsäuren

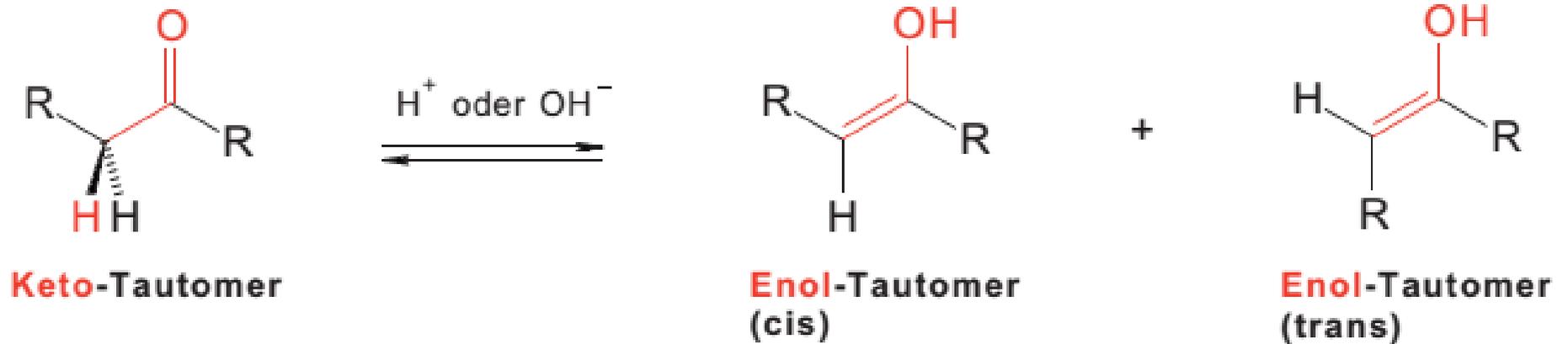


Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen

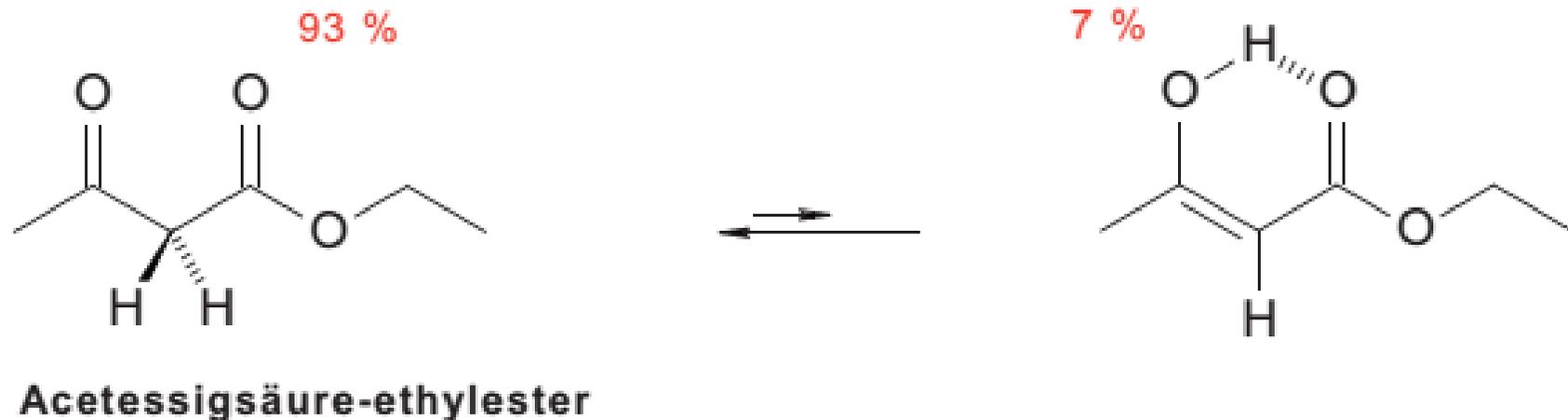


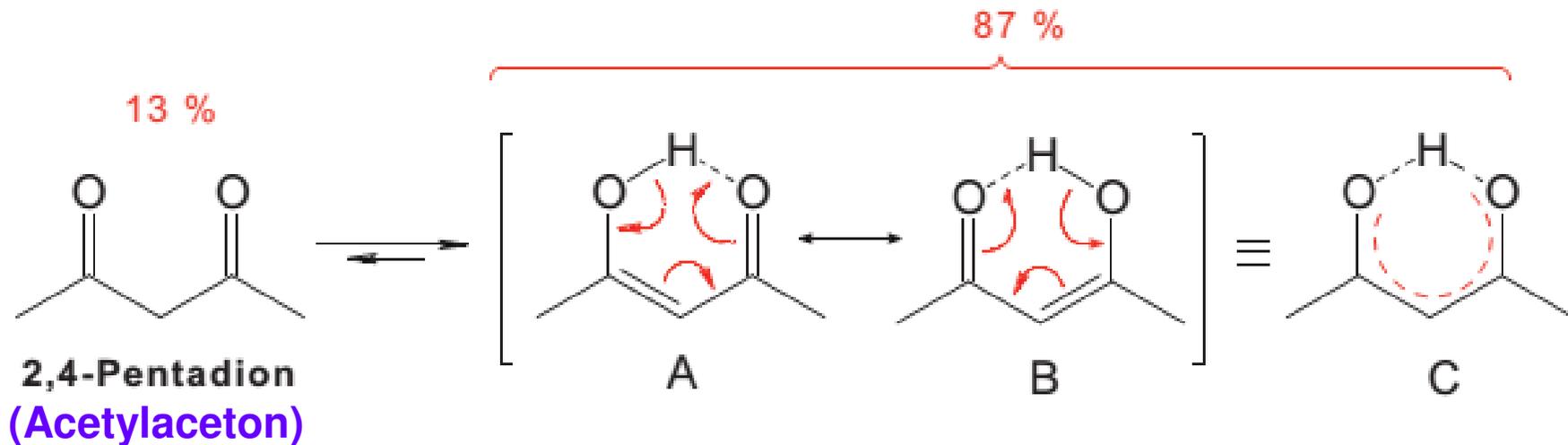
**Katalytisch mit Wasserstoff oder mit komplexen Hydriden
(LiAlH_4 , NaBH_4 u.a.)**

Keto-Enol-Tautomerie

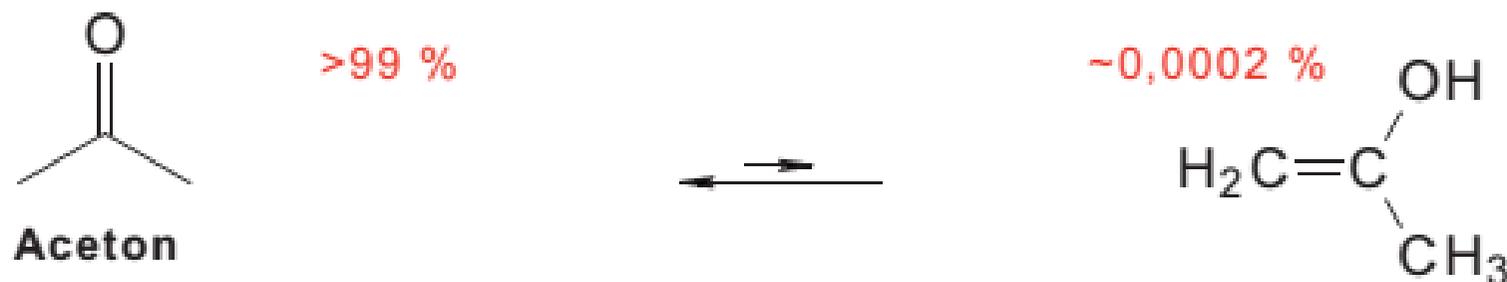


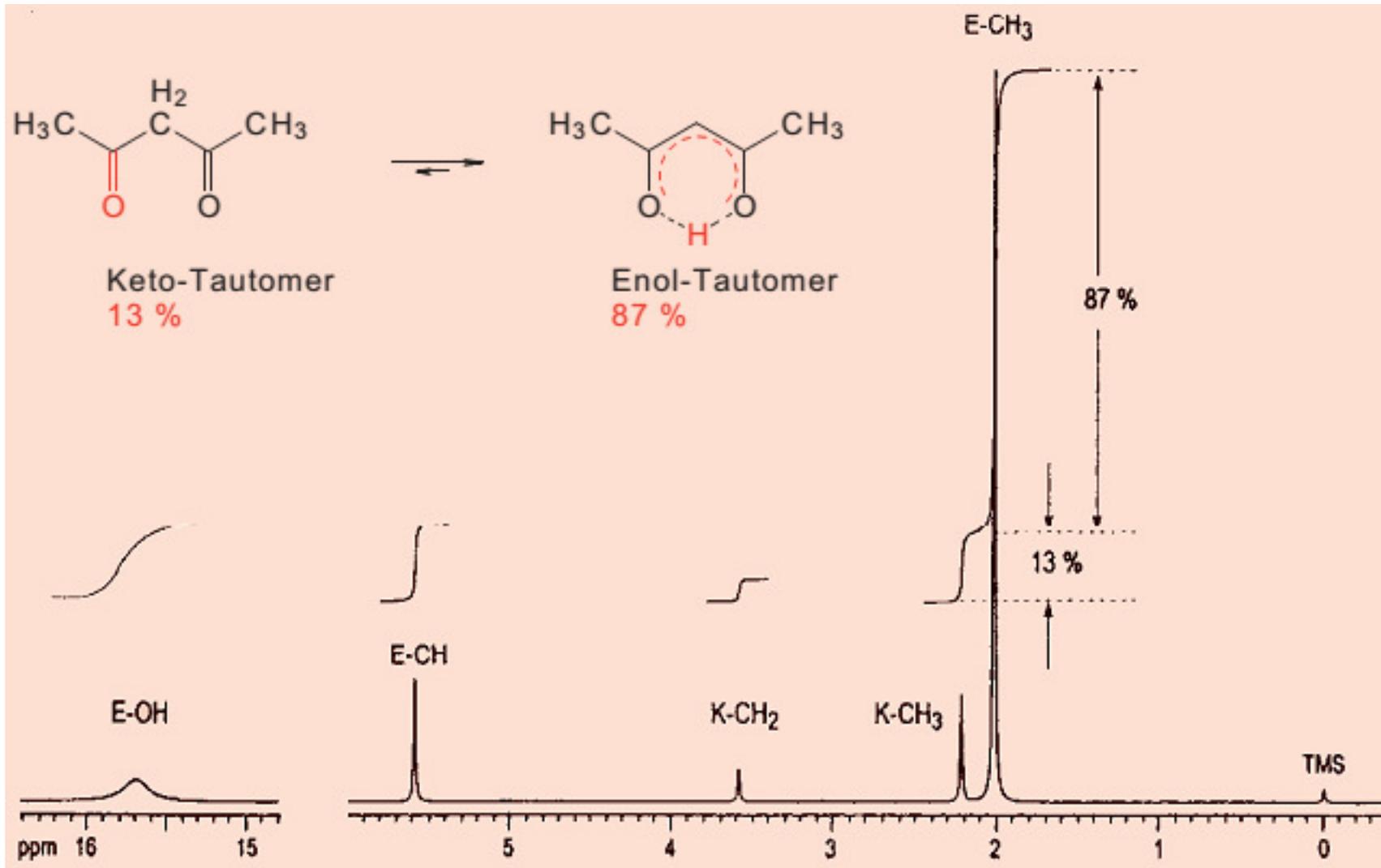
Besonders ausgeprägt beim Acetessigester und Acetylaceton:





Der höhere Prozentsatz an Enol in **Acetessigester** und **2,4-Pentandion** beruht auf zwei Gründen: (1) Die Doppelbindung des Enols wird durch die C=O-Doppelbindung stabilisiert, da beide Doppelbindungen in **Konjugation** zueinander stehen. (2) Im Enol kann sich eine **H-Brücke** ausbilden, die ebenfalls zur Stabilisierung beiträgt. Beim **Aceton** ist eine geringe Menge an Enol:

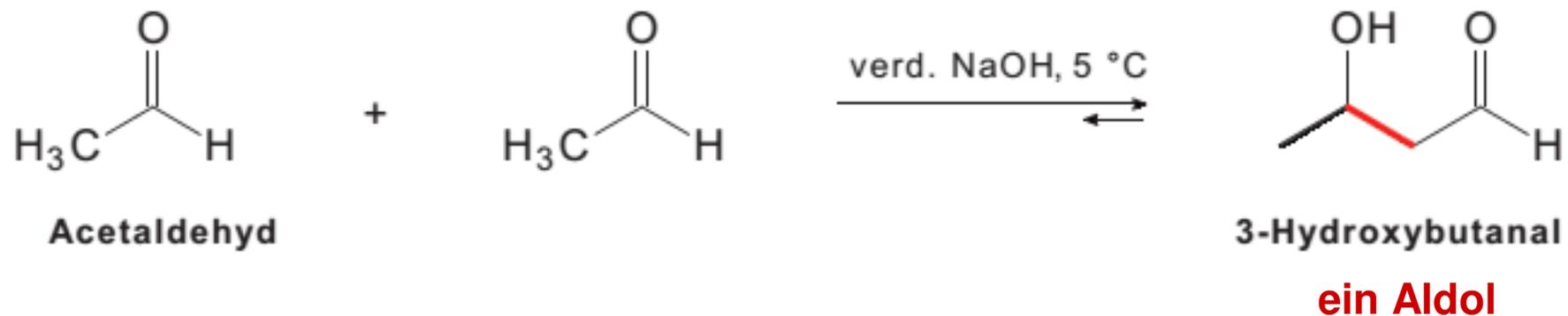




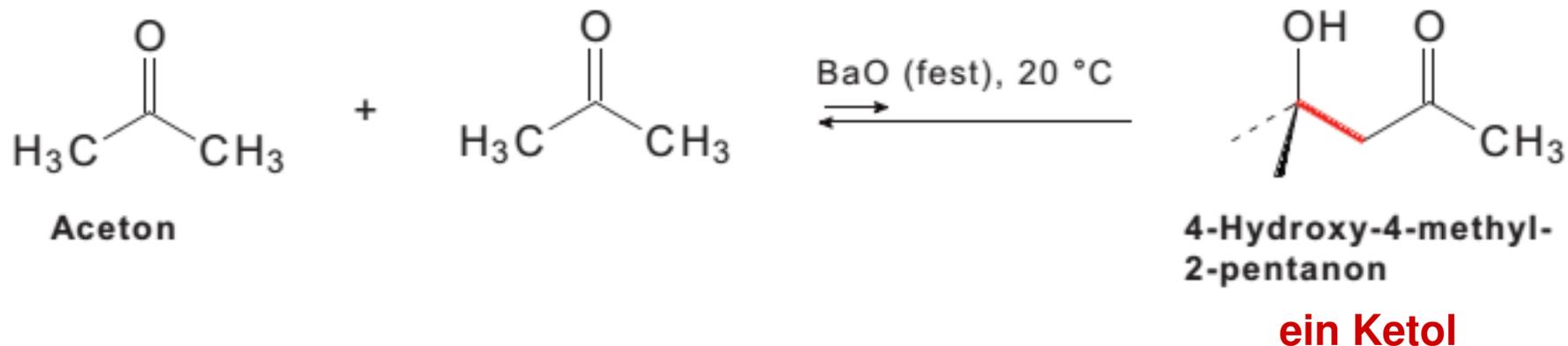
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz) von 2,4-Pentandion (Acetylaceton)
E = Enol, K = Ketoform

Aldoladdition und Aldolkondensation

(a) aus Acetaldehyd:



(b) aus Aceton:

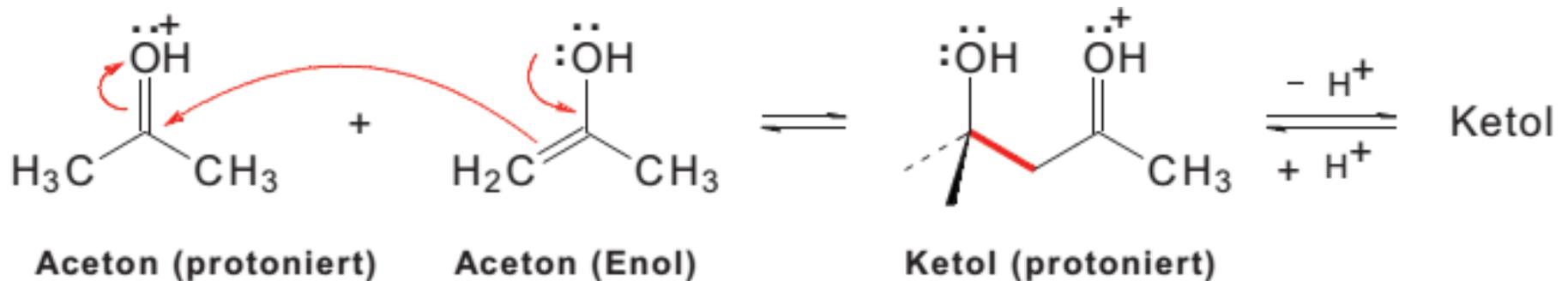


Mechanismus

Basenkatalysierte Addition:

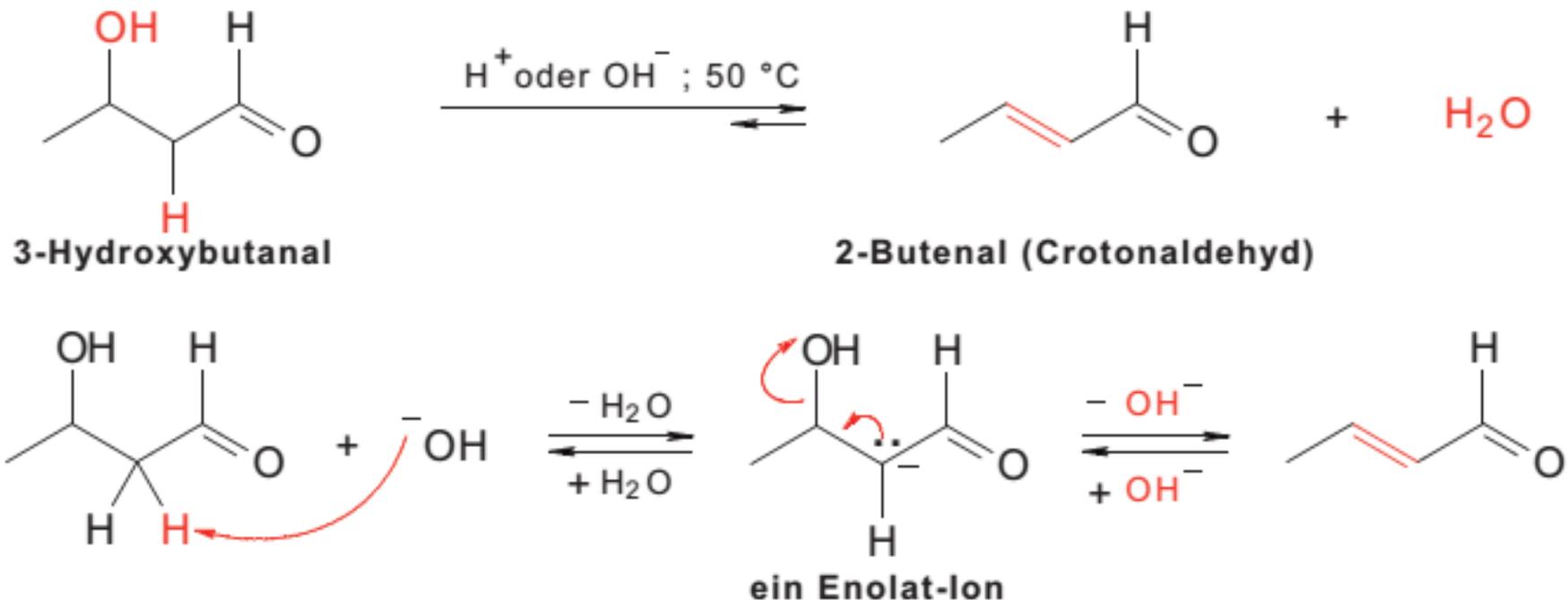


Protonenkatalysierte Aldoladdition:



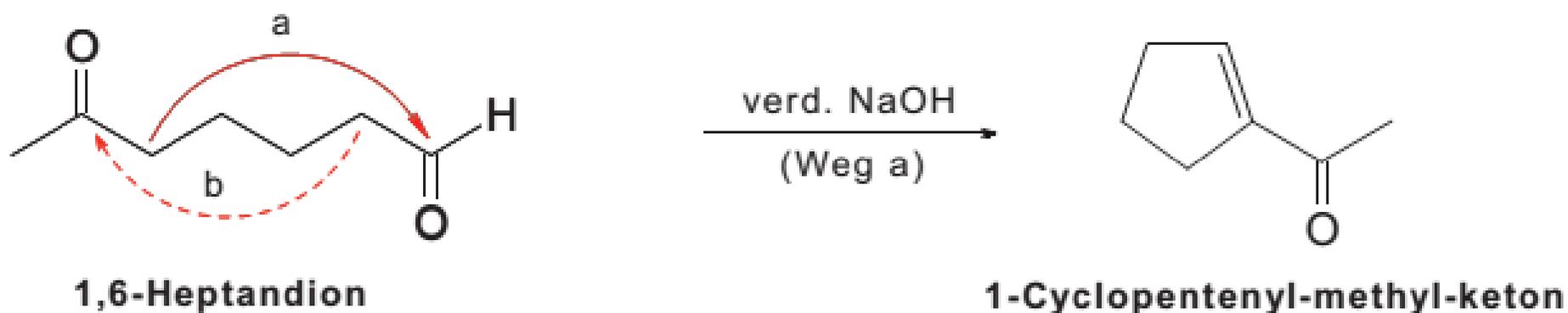
Aldoladditionen sind Gleichgewichtsreaktionen !

Aldole und Ketole verlieren bei erhöhter Temperatur leicht Wasser, wobei α,β -ungesättigte Aldehyde oder Ketone entstehen (**Crotonisierung**):



Treibende Kraft der Wasserabspaltung ist die Bildung eines **konjugierten Systems** ! Die Reaktion zweier Aldehyd- oder Ketonmoleküle unter Wasseraustritt heißt **Aldolkondensation**.

Intramolekulare Aldoladdition unter Bildung eines cyclischen Produkts:



Die Aldehydgruppe ist gegenüber einem nucleophilen Angriff reaktionsfähiger als die Ketogruppe (Weg **a**).

Intramolekulare Aldoladditionen verlaufen besonders glatt, wenn dabei **5-Ringe** oder **6-Ringe** entstehen.

Aufgabe:

Markieren Sie die Verknüpfungsstellen durch gestrichelte Linien und benennen Sie die Ausgangs-verbindungen, um die α , β -ungesättigten Ketone A – D durch basenkatalysierte intramolekulare Aldolkondensation herzustellen.

