

Kapitel 08: Carbonylverbindungen: Alkanale (Aldehyde) und Ketone

Freies Lehrbuch der organischen Chemie von H. Hoffmeister und C. Ziegler
(unter GNU Free Documentation License, Version 1.2 (GPL)).

Die jeweils aktuellste Fassung finden Sie unter: <https://hoffmeister.it/index.php/chemiebuch-organik>

Inhalt

Kapitel 08: Carbonylverbindungen: Alkanale (Aldehyde) und Ketone.....	1
Inhalt.....	2
Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen.....	3
a) Die Reaktion von Kupferoxid mit Ethanol.....	3
Bestimmen von Oxidationszahlen in organischen Molekülen.....	3
b) Die Reaktion von Butanol mit Kaliumdichromat (theoretischer Versuch).....	4
1. Darstellung von Aldehyden aus primären Alkoholen.....	4
2. Darstellung von Ketonen aus sekundären Alkoholen.....	4
3. Darstellung mit tertiären Alkoholen.....	4
Wiederholung: Schritte zum Erstellen der Redoxreaktionsgleichungen.....	6
Schrittweise Lösung der Redoxreaktion am Beispiel: Ethanol wird zu Ethanal oxidiert.....	7
Was sind Aldehyde?.....	8
Nomenklatur.....	8
Verwendung und Vorkommen von Aldehyden.....	9
Vergleich.....	10
Schmelz- und Siedepunkte im Vergleich.....	10
Polare C=O Bindung der Carbonylverbindungen:.....	11
Reaktionen der Aldehyde.....	12
a) Nukleophile Additionen an Aldehyden.....	12
b) Addition von Wasser an Aldehyde und Ketone - Hydratbildung.....	12
c) Addition von Alkohol an Aldehyde und Ketone - Halbacetalbildung.....	12
d) Addition von Halbacetalen an Aldehyde und Ketone - Acetalbildung.....	13
e) Aldolreaktion.....	13
Typische Reaktionen von Glycerin.....	15
a) Oxidation zum Aldehyd.....	15
b) Oxidation zum Keton.....	15
Was sind Ketone?.....	16
Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Kaliumpermanganat.....	17
Aceton.....	18
Nachweisreaktionen für Aldehyde.....	19
a) Silberspiegelprobe (Tollensreaktion).....	19
b) Die Fehlingprobe.....	20
c) Schiffsche Probe und Unterscheidung von Methanal, Ethanal und Propanon.....	21
Zusatzinformationen.....	21
Die katalytische Oxidation bzw. Dehydrierung von Ethanol zu Ethanal.....	22
Polymerisationsreaktionen von Aldehyden.....	23
a) Polyaddition von Formaldehyd.....	23
b) Polyaddition von Acetaldehyd.....	23
c) Polyaddition zu Aldehydharzen mit konzentrierter Natronlauge (Aldoladdition).....	23
d) Polyaddition von Ethanal zu 3-Hydroxybutanal (Aldol)– die Aldolreaktion.....	24
e) „Aldolkondensation“ / Aldolbildung.....	24
f) Die Phenolharzbildung (Polykondensation).....	24
g) Härtung von Eiklar durch Methanal.....	25
Klausurvorbereitung 2. Klausur.....	26

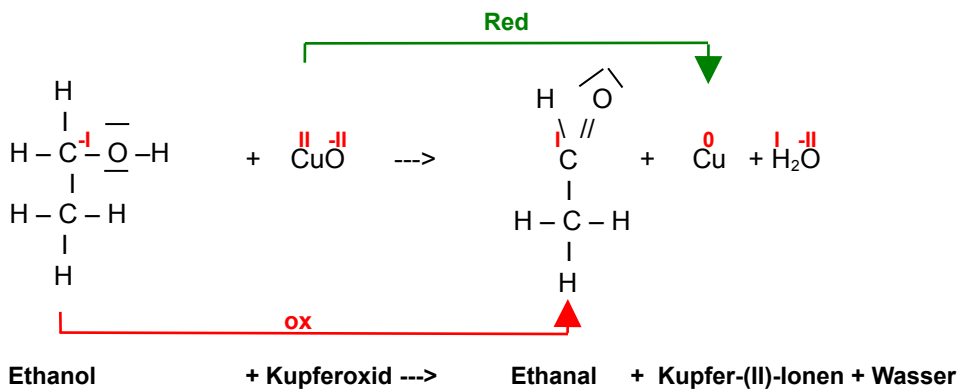
Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen

a) Die Reaktion von Kupferoxid mit Ethanol

V: Frisch oxidiertes (noch heißes) CuO wird in Ethanol/ Spiritus gegeben

B: Das schwarze Kupferoxid wird wieder rötlich/ kupferfarben, aromatischer Geruch

S: Es hat sich Kupfer gebildet => es fand eine Reduktion von CuO statt. Reduktionen laufen aber immer zusammen mit Oxidationen ab (=Redoxreaktionen). Wer wurde also oxidiert?
=> Ethanol muss oxidiert worden sein.

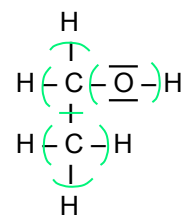


Kupferoxid wird zu Kupfer reduziert, d.h. die Fläche des schwarzen Blechs, das mit Alkohol in Berührung kommt, wird wieder blank. Die bei dieser Reduktion aufgenommenen Elektronen werden vom Ethanol abgegeben, welches so zu Ethanal oxidiert.

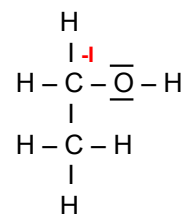
Es ist das Aldehyd „Ethanal“ entstanden. Aldehyde entstehen durch Oxidation von primären Alkoholen. Werden sie weiter oxidiert, so entstehen aus Aldehyden Carbonsäuren.

Bestimmen von Oxidationszahlen in organischen Molekülen

1. Zur Bestimmung von Oxidationszahlen werden in organischen Verbindungen zuerst alle Bindungen hinsichtlich der Elektronegativitätsdifferenzen untersucht und dann dem jeweils elektronegativeren Bindungspartner die Bindungselektronen „zugeteilt“.



2. Die Anzahl der Bindungselektronen, die nach der vorherigen Zuordnung „noch mit einem Atom in Kontakt“ sind, wird gezählt und mit der Stellung (also der Hauptgruppennummer) im PSE verglichen. Im Falle des oberen Kohlenstoffs (siehe Beispiel) sind ihm 5 Elektronen zugeordnet, d.h. im Vergleich zur Stellung im PSE (4. HG) hat er ein (negatives) Elektron zu viel => die Oxidationszahl ist **-1**.



Aufgaben

1. Bestimme nach dieser Methode alle Oxidationszahlen in CO₂, C₆H₁₂O₆, Isobutanol und einer Aminosäure Deiner Wahl.

Zusatzinformationen: <https://de.wikipedia.org/wiki/Oxidationszahl>

b) Die Reaktion von Butanol mit Kaliumdichromat (theoretischer Versuch)

Material: 3 Reagenzgläser oder Erlenmeyerkolben, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-2-Propanol (tertiärer Alkohol), schwefelsaure Kaliumdichromatlösung

Tipp: Alkohole auf ca. 40°C im Wasserbad vorwärmen

Vom Butanol gibt es drei verschiedene Isomere. Man bezeichnet sie als primäres, sekundäres und tertiäres Butanol. Reagieren sie bei Redoxreaktionen unterschiedlich?

1. Darstellung von Aldehyden aus primären Alkoholen

V1: In einem Erlenmeyerkolben werden 10ml 1-Butanol (=primäres Butanol) mit 3ml schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung versetzt. Dann wird das Gemisch leicht erwärmt.

B1: Farbumschlag von orange nach grün

2. Darstellung von Ketonen aus sekundären Alkoholen

V2: In einem Erlenmeyerkolben werden 10ml 2-Butanol (=sekundäres Butanol) mit 3ml schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung versetzt. Dann wird das Gemisch leicht erwärmt.

B2: Farbumschlag von orange nach grün, anderer Geruch als bei V1

3. Darstellung mit tertiären Alkoholen

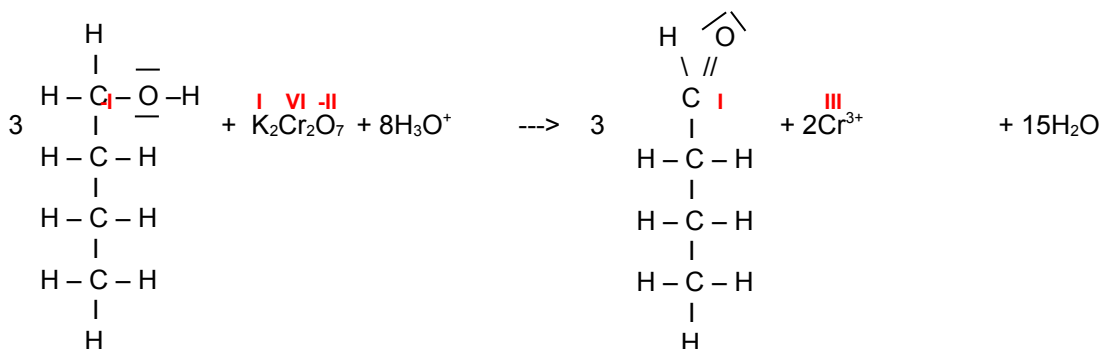
V3: In einem Erlenmeyerkolben werden 10ml 2-Iso-Butanol (=tertiäres Butanol) mit 3ml schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung versetzt. Dann wird das Gemisch leicht erwärmt.

B3: kein Farbumschlag => keine Reaktion!

Schlussfolgerungen V1-V3:

Primäre und sekundäre Alkohole reagieren mit Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$). Es bildet sich dabei das grüne K_2CrO_4 (Kaliumchromat). Unter diesen Reaktionsbedingungen findet keine Reaktion bei tertiären Alkoholen statt.

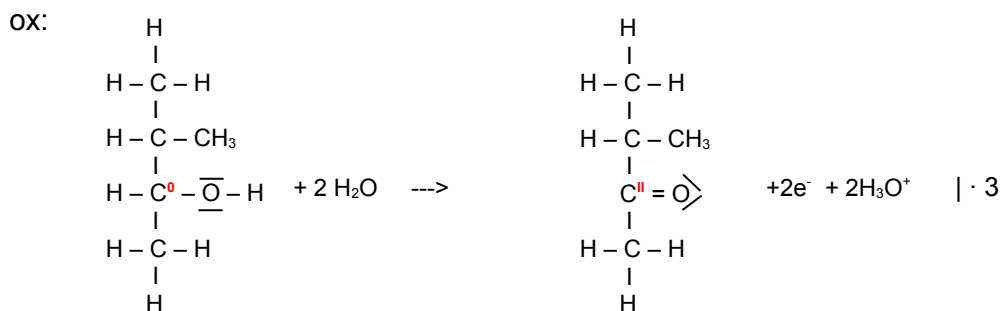
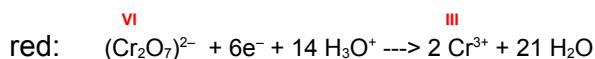
S1: Die orange Reagenzlösung färbt sich aufgrund der entstehenden Cr^{3+} - Ionen grün. Der primäre Alkohol wird zum Aldehyd oxidiert.



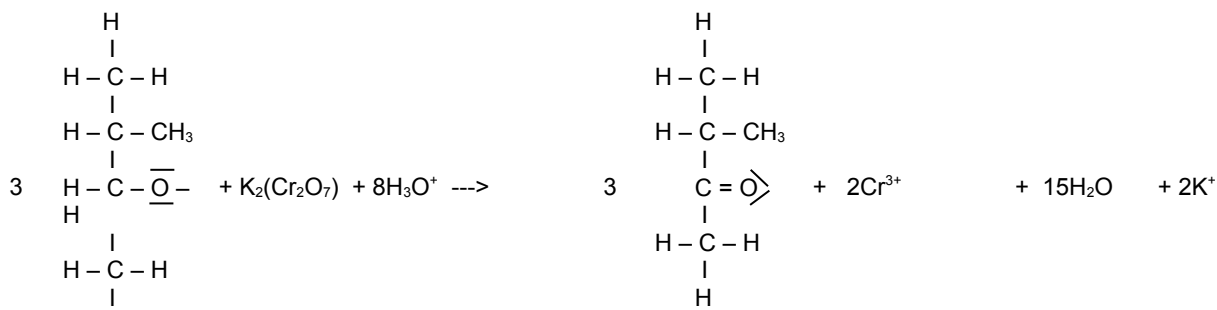
1-Butanol + Kaliumdichromat + Oxoniumionen \longrightarrow Butanal + Chrom-(III)-Ionen + Wasser

HA: 2. Gleichung lösen!

S2: Die Reagenzlösung färbt sich aufgrund der entstehenden Cr^{3+} -Ionen grün.
Der sekundäre Alkohol wird zum Keton oxidiert.



Gesamtgleichung:



2-Butanol + Kaliumdichromat + Oxoniumionen \longrightarrow Butanon + Chrom-(III)-Ionen + Wasser + Kaliumionen

Aldehyde und Ketone können durch „Dehydrierung“ von Alkoholen erhalten werden
(so kamen sie früher zu ihrem Namen: **Al**coholus **dehydro**genatus = Aldehyd).

**Primäre Alkohole oxidieren mit dem passenden Partner zu entsprechenden Aldehyden, sekundäre Alkohole oxidieren zu ihren entsprechenden Ketonen.
Tertiäre Alkohole lassen sich nicht auf diesem Wege oxidieren.**

Verbindungen mit einer C=O-Doppelbindung werden Carbonylverbindungen genannt.

Zusatzinformationen

- saure Kaliumdichromatlösung ist ein gutes Nachweismittel für Hydroxidgruppen
- Auch tertiäre Alkohole können oxidiert werden - aber nur mit etwas mehr Gewalt. Dabei müssen dann C – C -Bindungen gespalten werden. Es entstehen Kohlenstoffdioxid und Wasser.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Aldehyde>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Keton>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumdichromat>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumchromat>

Wiederholung: Schritte zum Erstellen der Redoxreaktionsgleichungen

Die folgenden Schritte sollen für Dich ein Rezept darstellen, nach dem Du vorgehen kannst, wenn Du in Zukunft Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen aufstellst. Bei einfachen Aufgaben kannst Du den Schritt 5 & 6 überspringen.

Eine kleine Warnung für alle Schnellrechner:

Überspringst einen Schritt, wird das Ergebnis in der Regel falsch sein!

1. Unvollständige Gleichung aus dem Experiment aufstellen (Ausgangsstoffe \rightarrow Produkten)
2. Oxidationszahlen ermitteln (Oxidation und Reduktion bestimmen)
3. Teilgleichungen aufstellen.
4. Anzahl der jeweils aufgenommenen oder abgegebenen e^- ermitteln.
5. Ladungsausgleich herstellen (auf beiden Seiten muss die Ladungszahl gleich sein!):
 - in alkalischer Lösung mit $(OH)^-$ (=Hydroxidionen)
 - in saurer Lösung durch $(H_3O)^+$ (=Oxoniumionen)
6. Stoffbilanz mit Wasser aufstellen und ausgleichen
7. Elektronenanzahl der Teilgleichungen untereinander durch Multiplikation ausgleichen
8. Teilgleichungen „addieren“ und so die gesamte Gleichung aufstellen. Fast fertig!
9. Überlegen, ob Energie benötigt oder freigesetzt wird
10. Überprüfung der Gleichung durch Probe
(Dazu zählt man wie oft jedes Element und jede Ladung auf beiden Seiten vorkommt - die Zahlen müssen immer gleich sein!)

Tipps:

1. Nur Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und die Elemente der 7. HG kommen als zweiatomiges Element vor: $\Rightarrow H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2$ (es gibt also niemals Fe_2 oder Al_4 als Element!)
2. Überlege Dir immer gut, ob die Formel, die Du gerade erstellt hast, überhaupt logisch ist und sie Dir bekannt vorkommt. Ein einfaches Zusammenzählen aller Atome ist nämlich nur sehr selten die richtige Lösung: z.B. verbrennt $CH_4 + O_2$ nicht zu CH_4O_2 , sondern zu $CO_2 + H_2O$ (Kohlenstoffdioxid und Wasser).

Wenn ein Element, ein Ion oder ein Molekül e^- **AUF**nimmt ist das eine **RED**uktion.

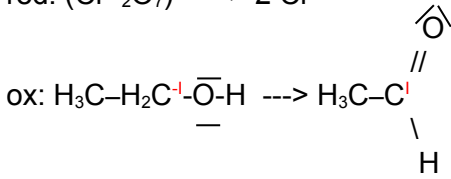
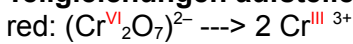
Wenn ein Element, ein Ion oder ein Molekül e^- **AB**gibt ist es eine **OX**idation.

Zusatzinformationen:

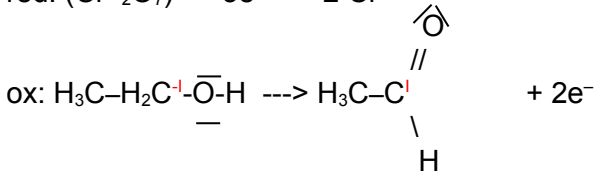
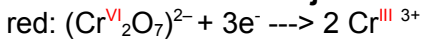
<https://de.wikipedia.org/wiki/Redoxreaktion>

Schrittweise Lösung der Redoxreaktion am Beispiel: Ethanol wird zu Ethanal oxidiert

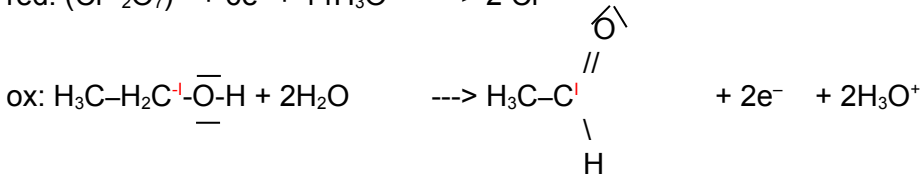
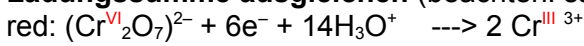
- Ausgangsstoffe und Endstoffe aufstellen:** $(\text{Cr}^{\text{VI}}_2\text{O}_7)^{2-}$, Ethanol \rightarrow Ethanal, Cr^{3+}
- Oxidationszahlen bestimmen**
- Teilgleichungen aufstellen, Oxidations- und Reduktionsschritt bestimmen**



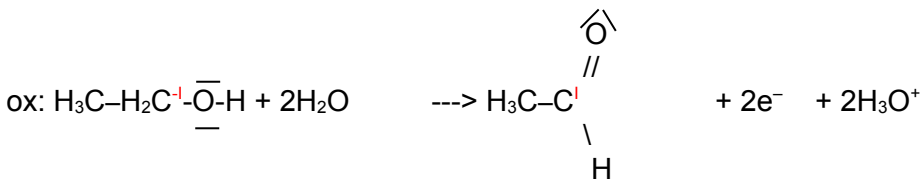
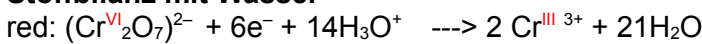
- Elektronenanzahl der jeweils aufgenommenen oder abgegebenen e^- ermitteln**



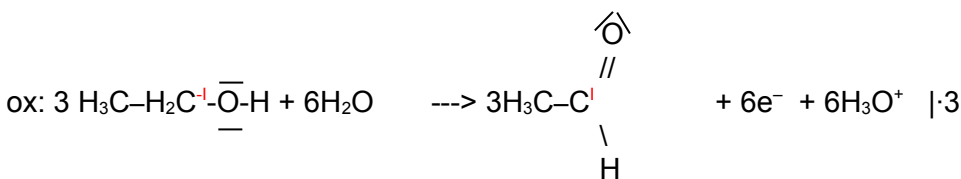
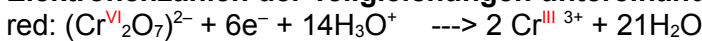
- Ladungssumme ausgleichen** (beachten: saures Milieu ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$) oder alkalisch ($\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$)?)



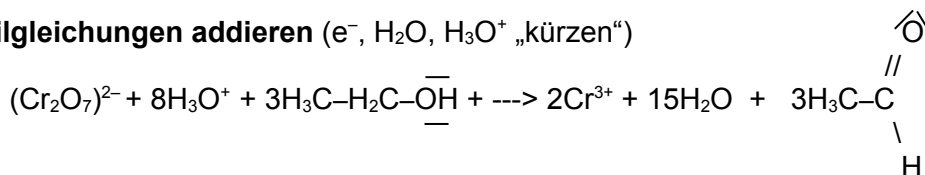
- Stoffbilanz mit Wasser**



- Elektronenzahlen der Teilgleichungen untereinander ausgleichen**



- Teilgleichungen addieren** (e^- , H_2O , H_3O^+ „kürzen“)



- Überlegen, ob Energie benötigt oder freigesetzt wird**

Die Reaktion ist minimal exotherm!

- Probe**

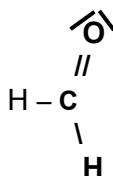
Cr: $2/2$, H: $24 + 18/30 + 12$ (Summe: 42), O: $7+8+3/15+3$ (Summe: 18)

Was sind Aldehyde?

Aldehyde (auch Alkanale genannt) sind Verbindungen, welche als funktionelle Gruppe mindestens eine endständige Carbonylgruppe besitzen. Diese wird dann auch als Aldehydgruppe bezeichnet. Natürlich existieren auch Mehrfachaldehyde - diese tragen Aldehydgruppen z.B. an zwei offenen Enden der Kohlenstoffkette.

Der Name „Aldehyd“ leitet sich als Kurzform von lateinisch alcohol(us) und dehydrogenatus ab (dehydrierter Alkohol).

Die Aldehydgruppe am Beispiel des einfachsten Aldehyds:



Methanal (=Formaldehyd)

Durch ihre funktionelle Gruppe sind Aldehyde recht reaktiv.

- Doppelbindungen sind reaktiver als Einfachbindungen. Bei Aldehyden ist die polare Doppelbindung (durch das elektronegative Sauerstoffatom) besonders reaktiv für Additionsreaktionen. Die Polarisierung der Doppelbindung aktiviert also die Doppelbindung noch stärker. Sie ist somit ein guter Ansatzpunkt für nukleophile Additionen.
- Die Polarisierung der Doppelbindung wirkt sich ebenfalls auf die C-H Bindung aus (-I-Effekt). Die Folge ist eine Zunahme der Azidität. (Ein Elektronenmangel am Kohlenstoff wird teilweise durch eine Verlagerung der C-H Bindung kompensiert. Dadurch wird die C-H Bindung stärker polarisiert und somit geschwächt: => Ein Proton (H⁺) kann leichter abgegeben werden.
=> Aldehyde reagieren leicht sauer!
- Bei Aldehyden gibt es oft eine Keto- und Enolform (Keto-Enol-Isomerie)¹.

Nomenklatur

Aldehyde werden durch den Namen des Alkans und der Endung -al bezeichnet² (Methan ---> Methanal, Ethan ---> Ethanal usw.). Möchte man die Aldehydgruppe nicht als Endung kennzeichnen, sondern voranstellen, so wird das Wort „Formyl-“ verwendet.

Da viele Aldehyde den Menschen bereits lange bekannt sind, haben sie zusätzlich oft noch ihre historisch entstandenen Trivialnamen. Man sollte die ersten drei zumindest mal gehört haben, da sie scheinbar unausrottbar sind ;-)

Diese Trivialnamen leiten sich von der weiteroxidierten Form des Aldehyds (der Carbonsäure) ab. Für Methanal ist die oxidierte Form Methansäure (lat. acidum formicum) => Formaldehyd. Für Ethanal ist die oxidierte Form Ethansäure (lat. acidum aceticum => Acetaldehyd usw.

IUPAC-Bezeichnung	Trivialnamen	Siedepunkt in °C	Summenformel ³
Methanal	Formaldehyd	-19,5	CH ₂ O
Ethanal	Acetaldehyd	21	CH ₃ CHO
Propanal	Propionaldehyd/ Propylaldehyd	48	C ₂ H ₅ CHO
Butanal	Butyraldehyd	75	C ₃ H ₇ CHO
Pentanal	Valeraldehyd/ Amylaldehyd	103	C ₄ H ₉ CHO
Hexanal	Capronaldehyd/ Hexaldehyd	131	C ₅ H ₁₁ CHO
Heptanal	Oeanantaldehyd/ Heptaldehyd	153	C ₆ H ₁₃ CHO
Octanal	Caprylaldehyd/ Octylaldehyd	171	C ₇ H ₁₅ CHO
Nonanal	Pelargonaldehyd/ Nonylaldehyd	193	C ₈ H ₁₇ CHO

¹ Siehe auch Keto-Enol-Tautomerie

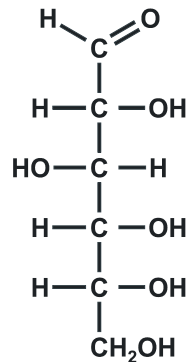
² also im Grunde entsprechend den Alkoholen

³ Die allgemeine Summenformel ist C_nH_{2n+1}CHO

Verwendung und Vorkommen von Aldehyden

- Vor allem Formaldehyd (=Methanal) wird als Ausgangsstoff in der chemischen Industrie häufig verwendet (Ausgangsstoff u.a. für die Herstellung von Kunststoffen, Lösungsmitteln, Farbstoffen, Parfums und Medikamenten).
- Da es giftig ist und außerdem im Verdacht steht krebserregend zu sein, wird es als reines Produkt nicht mehr verwendet. Man findet es teilweise auch heute noch in Desinfektionsmitteln (die so genannte Formalinlösung) und als Flüssigkeit in organischen, biologischen Präparaten.
- Die Giftigkeit des Formaldehyds kommt u.a. dadurch zustande, dass es ein starkes Reduktionsmittel ist.
- Teilweise findet man Formaldehyd auch immer noch in neu erworbenen Kleidungsstücken! Es soll einem Befall mit Schädlingen in Lagerhäusern der wärmeren Zonen vorbeugen. Aus diesem Grunde ist es immer empfehlenswert neue Kleidung vor dem Tragen gut zu waschen (v.a. billige Kleidungsstücke!).
- Aldehyde spielen im menschlichen Stoffwechsel eine wichtige Rolle als Zwischenprodukt. Ethanal entsteht z.B. im Verlauf der Abbaureaktion in der Leber. Es ist maßgeblich für den „Kater“ verantwortlich.
- Aldehyde bilden untereinander keine Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Letztlich muss noch erwähnt werden, dass Zucker entweder Aldehyde (oder Ketone) sind:



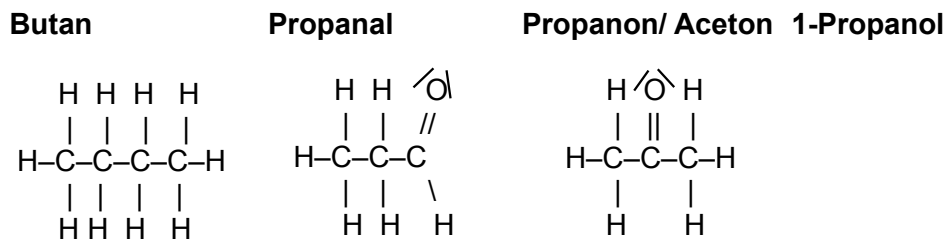
Glucose (Traubenzucker)

<https://de.wikipedia.org/wiki/Aldehyde>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Formaldehyd>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Ethanal>

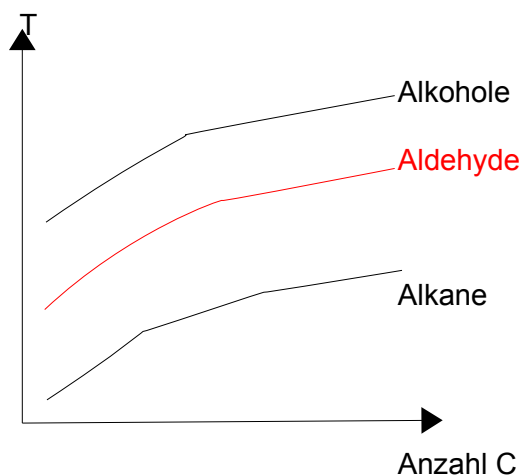
Vergleich



Molare Masse	58u	58u	58u	60u
Wasserlöslichkeit	0,001mol/l	1,3 mol/l	fast vollständig mischbar	vollständig mischbar
Siedepunkt	-1°C	49°C	56°C	97°C

- Kurzkettige Aldehyde und Ketone sind gut wasserlöslich. Ursache ist die polare C=O Bindung und ein verhältnismäßig kurzkettiger unpolarer Kohlenstoffkettenteil.
- Carbonylverbindungen bilden untereinander keine Wasserstoffbrückenbindungen aus. (Alkohole schon). Es fehlt dazu das an das O gebundene H.
=> der Siedepunkt der Carbonylverbindungen liegt deutlich tiefer als der, der Alkohole.
- Carbonylverbindungen mit längeren Kohlenwasserstoffresten sind wasserunlöslich und ähneln in ihren Eigenschaften den Alkanen.

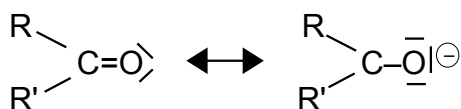
Schmelz- und Siedepunkte im Vergleich



Polare C=O Bindung der Carbonylverbindungen:

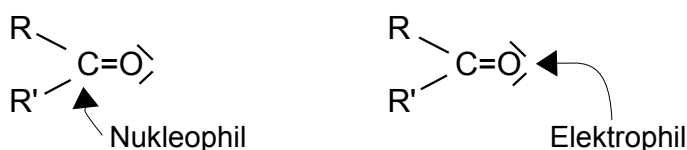
Die Doppelbindung zwischen dem Sauerstoff und dem Kohlenstoffatom ist, im Gegensatz zur C=C Doppelbindung, eine stark polare Bindung. Der Sauerstoff hat die höhere Elektronegativität und ist somit partial negativ geladen.

Eine zweite Ursache ist ein Effekt, den man als Mesomerie bezeichnet. Die elektronenziehende Wirkung des partialnegativen Sauerstoffs bringt die Elektronen der Doppelbindung dazu umzuklappen:



Man spricht nun von zwei möglichen Grenzstrukturen. Die Wahrheit liegt vermutlich die meiste Zeit irgendwo in der Mitte.

Da nun also eine Grenzstruktur richtige Ladungen aufweist, folgt daraus, dass am negativen Sauerstoffatom nur elektrophile Teilchen angreifen und am positiven Kohlenstoff nur nucleophile Teilchen.



Nuclephiler Angriff am positiven Kohlenstoff

Elektrophiler Angriff am negativen Sauerstoff

Tipp: Die Polarität der Verbindung ermöglicht bessere Hydratisierung (Hydrathüllenbildung), welches der wesentliche Schritt für die Reaktion ist.

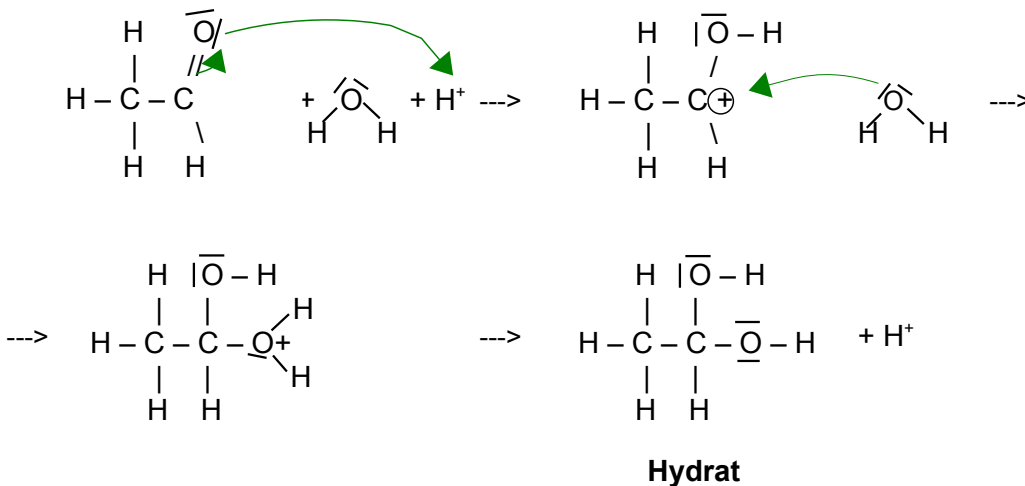
Reaktionen der Aldehyde

a) Nukleophile Additionen an Aldehyden

- Ein nukleophiles Teilchen mit seinen freien Elektronenpaaren (z.B. ein Molekül wie H₂O) wird durch die C=O Doppelbindung angezogen und bindet an den Kern des Kohlenstoffatoms (da dieser elektropositiver ist). Der Sauerstoff bekommt durch das Anbinden eine negative Ladung. Liegen freie Protonen vor (also bei Reaktionen in Wasser oder im sauren Milieu) findet dann eine Verbindung zwischen dem negativen Sauerstoff und einem Proton statt (OH-Bildung aus der Carbonylgruppe).
- Oxidation von Aldehyden zur entsprechenden Carbonsäure (wichtige Nachweisreaktion).

b) Addition von Wasser an Aldehyde und Ketone - Hydratbildung

Mischt man Aldehyde (z.B. Ethanal) mit Wasser, bilden sich sogenannte Aldehydhydrate. Diese Reaktion gelingt besser, wenn sie im leicht Sauren stattfindet:

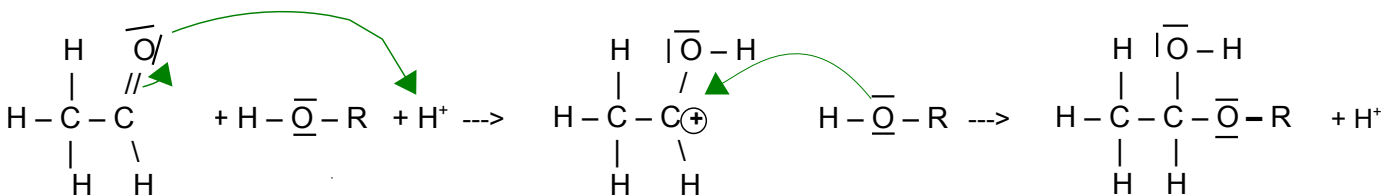


Nach der Protonierung der Carbonylgruppe greift das Wassermolekül als Nucleophil mit dem freien Elektronenpaar seines Sauerstoffatoms den elektrophilen Carbonylkohlenstoff an. Ein Proton wird abschließend wieder abgespalten.

c) Addition von Alkohol an Aldehyde und Ketone - Halbacetalbildung

Die Reaktion funktioniert im Grunde wie die Vorherige, nur dass statt Wasser ein Alkohol verwendet wird.

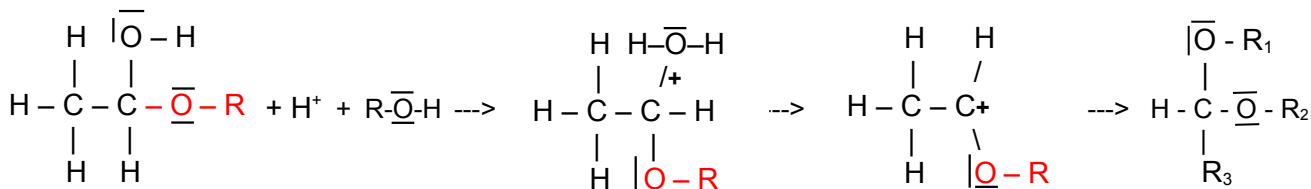
Aldehyd + Alkohol + H⁺ ---> Übergangszustand + Alkohol ---> Halbacetal



d) Addition von Halbacetalen an Aldehyde und Ketone - Acetalbildung

Halbacetal + Alkohol ---> Acetal + Wasser

Beispiel: Ringschluss bei Zuckermolekülen (Zucker sind Aldehyde!)

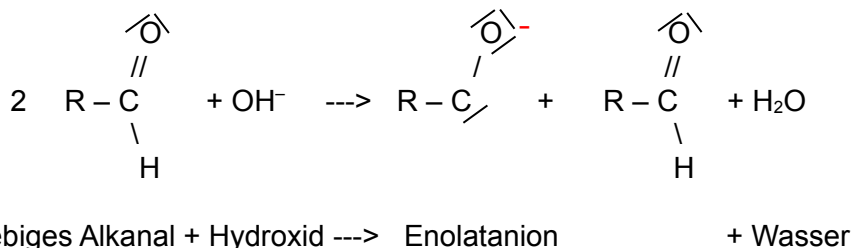


Halbacetal: -CH(OH)(OR)

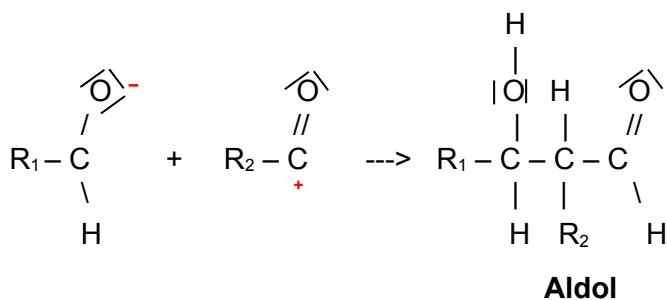
Vollacetal: -CH(OR)(OR')

e) Aldolreaktion

Gibt man zu Aldehyden eine Base, so reagiert diese durch Abspaltung in der Regel mit dem aziden Wasserstoff zu Wasser.



Das Enolat anion reagiert sofort mit einem zweiten Alkanal weiter:



Das gebildete Aldol ist also ein Kondensationsprodukt aus Alkohol und Aldehyd. Dies ist eine Möglichkeit neue C-C Bindungen zu bilden, bzw. Moleküle zu verknüpfen.

Gemischte Aldolreaktion (LK)

Aromatische Aldehyd (z.B. Benzaldehyd), welche keine C-H-aciden H-Atome besitzt können mit weiteren C-H-aciden Aldehyd reagieren. Dabei entsteht ein „gemischtes“ Aldol!

Ein typisches Beispiel für eine solche Reaktion ist die Bildung des Duftstoffes „Zimtaldehyd“ (Knoevenagel-Kondensation).

Nachweise von Aldehyden

- Tollensprobe
- Fehlingprobe
- Schiffsche Probe

Zusatzinformationen:

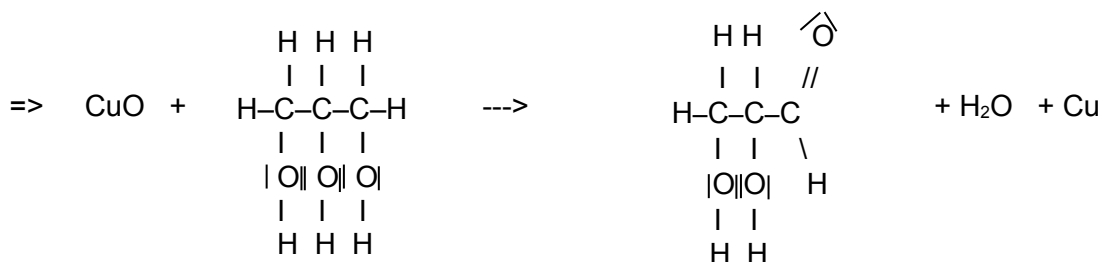
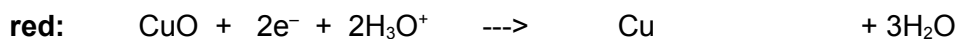
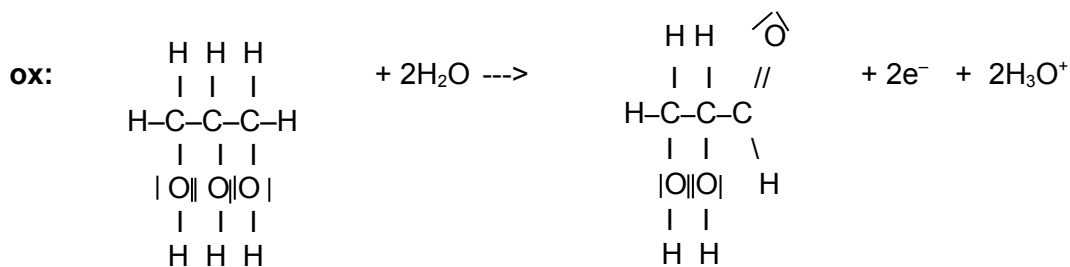
<https://de.wikipedia.org/wiki/Aldehydhydrate>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Acetale>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Aldol-Reaktion>

Typische Reaktionen von Glycerin

a) Oxidation zum Aldehyd



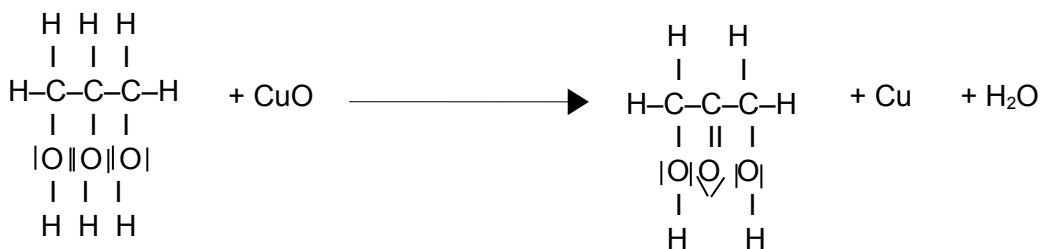
Kupferoxid + Glycerin

---> 2,3 Di-Hydroxy-1-Propanal + Wasser + Kupfer

b) Oxidation zum Keton

Glycerin

1,3 Di-Hydroxy-2 Propanon



Was sind Ketone?

In Ketonen liegt ebenfalls eine Carbonylgruppe vor. Der Sauerstoff ist wieder mit einer Doppelbindung an einen Kohlenstoff gebunden. Der Kohlenstoff ist allerdings sekundär, d.h. er hat zwei Kohlenstoffnachbarn.

Die Ketongruppe:



Ketone entstehen durch Oxidation sekundärer Alkohole. Sie werden auch **Alkanone** genannt. Das einfachste Keton ist Propanon (=Aceton).

Die Verwendung der Ketone entspricht überwiegend der Verwendung der Aldehyde (für chemische Industrie, Medizin-, Kosmetik- und Parfüm-Industrie).

Nomenklatur

Ketone haben den Alkanen entsprechende Namen mit der Endung -on.
(Propan ---> Propanon usw.)

Eigenschaften

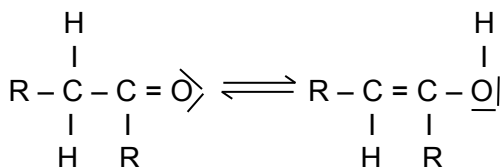
- Ketone geringer Kettenlänge sind leicht polar und somit in Wasser löslich
- Kurzkettige Ketone sind dünnflüssige, farblose Flüssigkeiten.
- Eine weitergehende Oxidation von Ketonen zur Carbonsäure ist nicht möglich. Dies ist der chemische Unterscheidungshinweis zu den Aldehyden (welche die Carbonsäuren bilden können).
- Wenn Ketone oxidieren, dann nur unter Aufbrechen einzelner C–C Bindungen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser
- Das C, welches mit der Ketongruppe verbunden ist, wird durch seine Nachbarn mit einem +I-Effekt stabilisiert.
- Ketone zeigen eine niedrigere Reaktionsfreudigkeit im Vergleich zu den Aldehyden
- Ketone riechen in der Regel angenehmen und fruchtig.

Herstellung

- Neben der Oxidation von sekundären Alkoholen ist die wichtigste Herstellungsmethode für aromatische Ketone die Friedel-Crafts-Acylierung. (LK)

Reaktionen

- Auch Ketone (so wie Aldehyde) zeigen Additions- und Kondensationsreaktionen.
- Gleichgewichtsreaktion der Ketone mit ihrer tautomeren Form, den Enolen (Keto-Enol-Tautomerie)



Wichtige Vertreter der Ketone

Aceton, Cyclohexanon, Absinthol, Himbeerketon, Mycosporin

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Keton>

Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Kaliumpermanganat

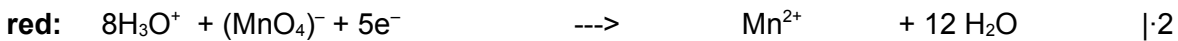
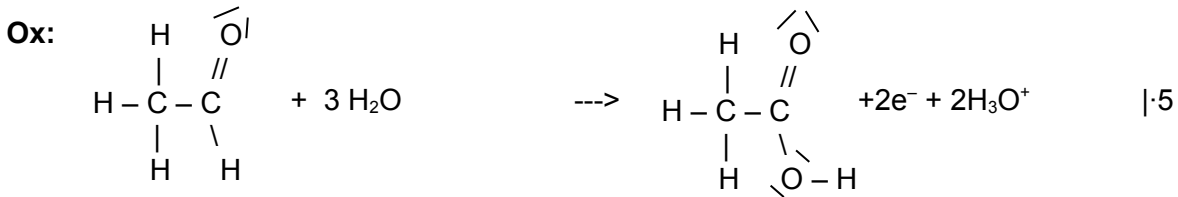
Material: Ethanol, Propanon, schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung.

V: Im Reagenzglas gibt man zu wenig Ethanal bzw. Propanon schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung, leicht erwärmen.

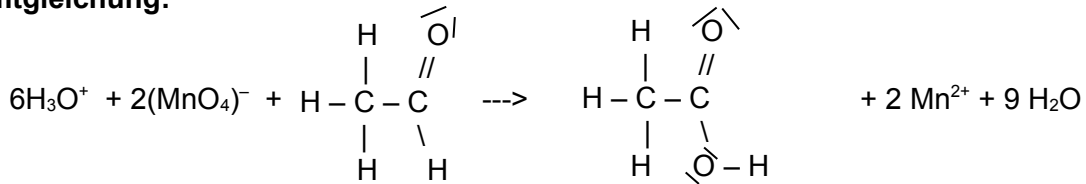
B: Essiggeruch, es entsteht zuerst ein brauner Niederschlag, dann eine farblose Lösung.

S: Der Ansatz mit Ethanal entfärbt sich unter Bildung von Essigsäure und anfänglichem braunen MnO₂ Niederschlag. Dann bilden sich farblose Mn²⁺-Ionen.

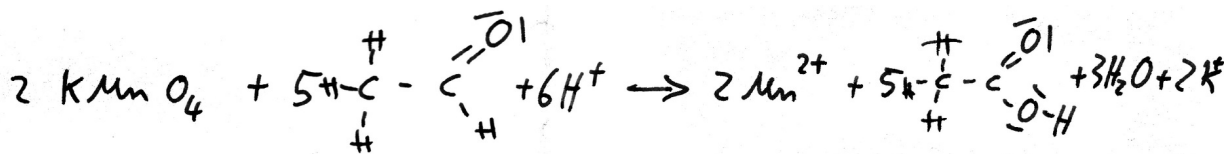
Aldehyde lassen sich im Gegensatz zu Ketonen mit schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung zu Carbonsäuren oxidieren.



Gesamtgleichung:



Wer nur mit H⁺ ausgeglichen hat:



Aufgaben:

1. Propanon geht unter diesen Bedingungen keine Redoxreaktion ein. Warum eigentlich nicht?

Aceton

Propanon ist das einfachste Keton. Es liegt bei Raumtemperatur als farblose, aromatisch riechende und leicht flüchtige Flüssigkeit vor. Es hat eine sehr geringe Viskosität - es ist also sehr dünnflüssig. Sein Trivialname ist Aceton. Viele organische Stoffe, welche häufig verwendet werden, haben Trivialnamen, welche vor allem im Laboralltag und in der Bevölkerung recht üblich sind.

Verwendung:

- als Lösungsmittel für fettlösliche Stoffe
- als Reinigungsmittel (z.B. früher in Nagellackentferner)
- als Ausgangsstoff für andere chemische Synthesen
- Lösungs- und Extraktionsmittel für Harze, Fette und Öle
- Aceton löst ein Vielfaches seines eigenen Volumens an Acetylen
- Ausgangsstoff u.a. für die Aldoladditionen und Aldolkondensationen.
- Zusammen mit Wasserstoffperoxid ist Aceton eines der Ausgangsstoffe für die Herstellung des Sprengstoffes Acetonperoxid.
- In den USA und anderen Ländern wird Aceton in geringer Menge (1:2000 - 1:5000) Autokraftstoffen (Benzin und Diesel) zugefügt.

Weitere Eigenschaften:

- Die Dämpfe sind leicht entzündlich und bildet mit Luft ein explosives Gemisch. Die hohe Flüchtigkeit ist auf den niedrigen Siedepunkt zurückzuführen (56°C).
- Aceton kann in jedem Verhältnis mit Wasser gemischt werden. Weiterhin ist es mit den meisten organischen Lösungsmitteln ebenfalls mischbar.
- Das Acetonmolekül zeigt Keto-Enol-Tautomerie
- Sein pKs-Wert beträgt 20.
- In alkalischer Umgebung bildet zwei Acetonmoleküle Dimere (Diacetonalkohol).

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Aceton>

Nachweisreaktionen für Aldehyde

a) Silberspiegelprobe (Tollensreaktion)

V: Herstellen der Nachweisreagenz (Tollensreagenz): In ein fettfreies RG werden einige Tropfen Silbernitratlösung (AgNO_3) und so viel verdünnte Ammoniaklösung getropft, bis sich der anfangs gebildete weiße Niederschlag wieder auflöst. Evtl. kann noch etwas OH^- zugefügt werden.

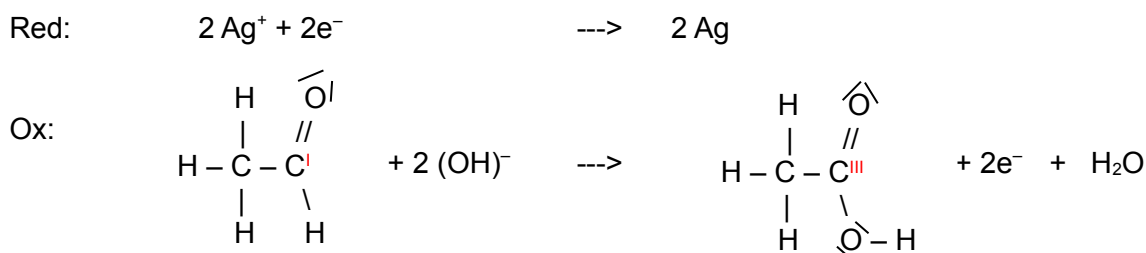
Zu dieser klaren Lösung werden 2ml eines Aldehyds (z.B. Propanal, für einen schönen Silberspiegel kann man auch eine Spatelspitze Glucose in 1ml Wasser nehmen) zugegeben.

Beide Lösungen werden vermischt und in ein Becherglas mit fast kochendem Wasser gestellt ($T > 70^\circ\text{C}$). Das RG nicht bewegen!

B: An der Glaswand bildet sich nach ca. 5min. ein Silberspiegel.

S: Die Silberanionen werden durch das Aldehyd (bzw. der „Aldehydform“ der offenen Form der Glucose) zu elementarem Silber reduziert. Das Aldehyd reagiert zur Carbonsäure (aus Glucose entsteht Gluconat.⁴).

Die Funktionsweise⁵ der Tollensreaktion am Beispiel des Ethanals (Redoxreaktion)



Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Silberspiegelprobe>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Tollensprobe>

4 Zusatzinformationen Silberspiegelprobe: Beim Zutropfen des Ammoniaks ist der entstehende braune Niederschlag Silberhydroxid (AgOH). Er verschwindet unter Bildung des Silberdiamminkomplexes ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$).

5 Hier ist die vereinfachte Form dargestellt. In Wirklichkeit liegt als Edukt der Silberamminkomplex vor $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

b) Die Fehlingprobe

V: In je einem RG wird 1ml Propanal bzw. Aceton gefüllt. Man gibt 2ml Fehling I und 2ml Fehling II - Lösung hinzu. (1:1) hinzu und erhitzt unter dauerndem Schütteln bis zum Sieden.

Hinweis: **Fehling 1:** verdünnte CuSO_4 Lösung
(z.B. 7g Kupfersulfatpentahydrat auf 100 ml Wasser)

Fehling 2: alkalische Kaliumnatriumtartrat-Lösung
(10g NaOH in 50 ml Wasser auflösen und darin 34g Kaliumnatriumtartrat-tetrahydrat ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) auflösen und dann auf 100ml auffüllen).

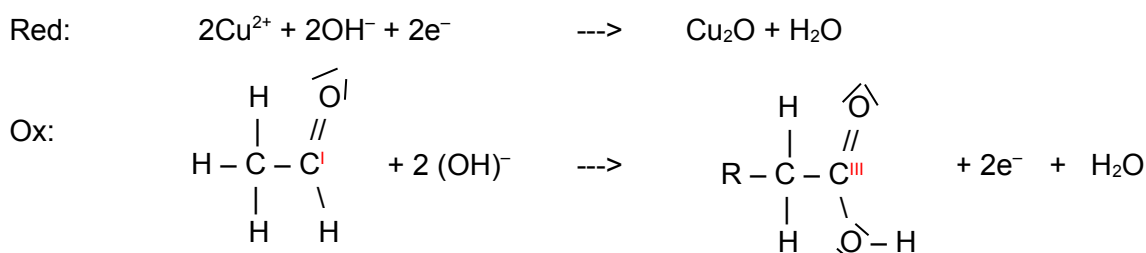
Vorsicht beim Erhitzen. Siedeverzug und Entzündungsgefahr!

B: Propanol und Fehlingreagenz färbt sich nach dem Erhitzen von tiefblau (klare Lösung) zu ziegelrot (trübe Lösung). Aceton und Fehlingreagenz reagieren nicht!

S: Cu^{2+} Ionen sind blau gefärbt. Cu^+ Ionen liegen im Tartratkomplex⁶ in einer roten Farbe vor. (freie Cu^+ -Ionen sind eher grün!) => **es findet also eine Redoxreaktion statt!**

Die Aldehydgruppe reduziert das Cu(II) -Ion der Fehlingschen Lösung zu rotem Cu(I) -oxid⁷. Mit Ketonen ist diese Reaktion nicht möglich, da diese nicht weiter oxidiert werden können.

Die Fehlingreaktion ist ein Nachweis für Aldehyde. Er funktioniert nicht mit Ketonen. Eine leichte Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen ist so möglich.



Da man sich im alkalischen Milieu befindet, kommt es zu einer Abgabe des Protons der Carbonsäure (=Protolyse).

**Hinweise:**

- Die Zugabe von Fehlinglösung 2 ist nicht für die Reaktion erforderlich. Es bildet sich aber aus den rötlichen Kupferionen ein deutlich sichtbarer Farbkomplex, als ohne Fehling-2 Lösung. Somit dient diese vor allem der Farbverstärkung.
- Die Fehlingreaktion funktioniert auch mit Alkoholen, da auch diese oxidiert werden können und so Elektronen für eine Kupferionenreduktion bereitstellen können.

Zusatzinformation:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Fehling-Probe>

⁶ Tartrate sind die Salze der Weinsäure. Siehe auch Kapitel Carbonsäuren.

⁷ Bemerkung: Die Gelbfärbung zu Beginn der Reaktion kommt vom bereits gebildeten Cu(I) -Oxid

c) Schiffsche Probe und Unterscheidung von Methanal, Ethanal und Propanon

Die schiffsche Probe wurde erstmals von Hugo Schiff durchgeführt. Sie ist ein Nachweis von Aldehyden.

Prinzip des Nachweises:

Farblose Fuchsinchweflige Säure (=Schiffsches Reagenz) färbt sich durch die Reaktion mit Aldehyden rosa bis violett.

Fuchsinchweflige Säure entsteht bei der Reaktion des Farbstoffes Fuchsin mit Schwefeldioxid-Lösung. Bei dieser Reaktion entfärbt sich die Lösung, da nur Fuchsin farbig ist, aber nicht die Fuchsinchwefelige Säure. Liegt nun ein Aldehyd vor, kommt es zur Reaktion und Fuchsin wird wieder freigesetzt.

Vorsicht, Aldehyde der Haut reagieren auch mit fuchsinchwefeliger Säure => Flecken auf der Haut!

Durchführung des Nachweises:

0,2g Fuchsin werden in 100 cm³ Wasser aufgelöst und dann nach und nach so lange wässrige schwefelige Säure zugefügt bis Entfärbung eintritt.

V: Die frisch hergestellte Fuchsinchweflige Säure wird auf drei Reagenzgläser verteilt und jeweils 1 ml Methanal, Ethanal und Propanon zugefügt
Schiffs Reagenz nicht erhitzen! Es tritt gasförmiges SO₂ aus und dadurch wird Fuchsin wieder freigesetzt
=> Erhitzen führt zur Farbreaktion auch ohne Aldehyde.

B: Die Reagenzgläser mit Methanal und Ethanal färben sich rot bis violett
Das Reagenzglas mit Propanon zeigt keine Farbreaktion

S: Die Schiffs Reagenz weist Aldehyde über eine Farbänderung nach. So ist eine Unterscheidung von Ketonen möglich, da diese nicht oxidiert werden können.

Zusatzinformationen

https://de.wikipedia.org/wiki/Schiffsche_Probe

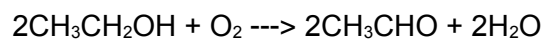
Die katalytische Oxidation bzw. Dehydrierung von Ethanol zu Ethanal**Material:**

Erlenmeyerkolben, Ethanol, spiralige Kupferdrahtwendel (z.B. Elektrodraht ohne Isolierung)

V: Ein Erlenmeyerkolben wird am Boden mit Ethanol befüllt. Das Ethanol wird leicht erwärmt und eine schon glühende Kupferdrahtwendel wird an einen Glimmspan in den Kolben gehängt.

B: Die Drahtwendel glüht periodisch auf, ein schwacher Aldehydgeruch wird deutlich

S: Am heißen Kupferdraht findet die Oxidation von Ethanol zu Ethanal statt. (HH)



Polymerisationsreaktionen von Aldehyden

a) Polyaddition von Formaldehyd

Material:

Formalin (auch Formol, ist eine 35-40%-ige wässrige Lösung von Methanal), Porzellanschälchen

Durchführung:

- 2 ml Formalin werden in einem Porzellanschälchen gelinde erwärmt oder über Nacht stehen gelassen

Ergebnis:

- Formaldehyd (und auch Acetaldehyd) neigt zur Polyaddition
- Entfernt man aus Formalin das Wasser, so bleibt ein fester Rückstand (Paraformaldehyd) zurück
- Zusammensetzung Paraformaldehyd: kettenförmiges Polymer $(\text{CH}_2\text{O})_n$
- Beim Erhitzen bildet sich der monomere Formaldehyd zurück

b) Polyaddition von Acetaldehyd

Material: Erlenmeyerkolben, frisch bereiteter Acetaldehyd, konzentrierte Schwefelsäure

Durchführung:

- Erlenmeyerkolben mit 3 ml Acetaldehyd füllen.
- Unter Kühlung (nicht zu stark) 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugeben ---> längeres Stehen
- Auch diese Reaktion ist umkehrbar

Ergebnis:

- Es bildet sich das trimere und ringförmig gebaute Paraldehyd
- Gleichgewichtsreaktion!!

Tipps und Tricks:

- Wird zu viel konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, kommt es zur Zersetzung des Aldehyds und zur Verkohlung (Kohlenstoffbildung)

c) Polyaddition zu Aldehydharzen mit konzentrierter Natronlauge (Aldoladdition)

Material: Ethanal, konz. Natronlauge (7 NaOH-Plätzchen + 5 ml Wasser, gut schütteln), Eisbad

Durchführung:

- Zu 2 ml Ethanal im Reagenzglas werden insgesamt 10-15 Tropfen konz. NaOH vorsichtig zugegeben
- Glas auf keinen Fall in der Hand halten!
- Anschließend ins Eisbad stellen
- Viskositätsvergleich mit reinem Ethanal!
- Es scheiden sich gelb- bis rotbraune Aldehydharze ab

Ergebnis:

- manchmal färbt sich nur die Lösung braun
- es bilden sich Aldehydharze mit unterschiedlicher Zusammensetzung

Tipps und Tricks:

- Schutzbrille!!!
- Die Reaktion ist exotherm und verläuft meist mit großer Heftigkeit ---> Teile des Reaktionsgemisches können aus dem Reagenzglas herausgerissen werden!!
- Den Aldehyd nicht zu stark vorkühlen

d) Polyaddition von Ethanal zu 3-Hydroxybutanal (Aldol)– die Aldolreaktion

Material: Ethanal, verdünnte Natronlauge

Durchführung:

- Reagenzglas mit 0,5 ml Ethanal in 2 ml Wasser gelöst
- Zugabe von 1 ml stark verd. NaOH
- Gemisch färbt sich gelb

Ergebnis:

- Es bildet sich unter Aldoladdition zunächst das gelbliche Aldol, später Aldehydharze

Reaktionsmechanismus:

e) „Aldolkondensation“ / Aldolbildung

Material: Ethanal, Natrium, Eisbad

Durchführung:

- 3 ml reines Ethanal im Reagenzglas im Eiswasser etwas vorkühlen
- ein kleines Stück entrindetes Natrium zugeben
- es entwickelt sich sofort ein farbloses Gas (Wasserstoff) und die Lösung trübt sich etwas
- nimmt man das Reagenzglas aus dem Eisbad heraus, beobachtet man eine stärkere Gasentwicklung ---> sofort wieder kühlen
- nach einiger Zeit wird die Gasentwicklung träger
- Die Lösung wird zunehmend zäher
- Es erfolgt Aldolbildung ohne Verfärbung
- Bei längerem Stehenlassen kommt es zur zunehmenden Verharzung und Braunfärbung

Ergebnis:

- Mit Natrium reagiert Ethanal (in seiner tautomeren Form = Vinylalkohol) und bildet Natriumvinylat $\text{CH}_2=\text{CHONa}$
- Natriumvinylat katalysiert zunächst die Dimerisation des Ethanals zum Aldol
- Später bilden sich höhere Polyadditionsprodukte

f) Die Phenolharzbildung (Polykondensation)

Material: Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol), Formaldehyd, konzentrierte Salzsäure, konzentrierte Natronlauge

Durchführung:

- Reagenzglas mit 4 Spatelspitzen Resorcin füllen und in 3 ml Formaldehyd lösen (evtl. erwärmen)
- Ansatz dann in 2 Reagenzgläser aufteilen
- Konz. HCl bzw. konz. NaOH zutropfen
- Ansatz mit HCl: rosa/violettes Harz
- Ansatz mit NaOH: gelbbraunes Harz

Ergebnis:

- Durch Polykondensation, die durch NaOH bzw. HCl katalysiert wird, entstehen unter Wasserabspaltung makromolekulare Kunstharze

Tipps und Tricks:

- Die Reaktionen können sehr heftig und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ablaufen ---> mit keinen Mengen arbeiten
- Reaktionsgefäße nie auf Zuschauer, Schüler oder sich selbst richten!!!!

g) Härtung von Eiklar durch Methanal

Material: Hühnereiklar, Methanal, 2 Petrischalen

Durchführung:

- Zu Eiklar etwas Methanal zugeben ---> Eiklar trübt sich und wird zäh (im Gegensatz zur Blindprobe)
- Die Reaktion kann auch auf dem Overheadprojektor durchgeführt werden

Ergebnis:

- Das Eiklar gerinnt, da sich Methanal mit Eiweißmolekülen unter Kondensation verbindet ---> es entstehen höhermolekulare, schwerlösliche Verbindungen
- => Verwendung von Methanal zum Konservieren und Härten anatomischer Präparate
=> schädigende Wirkung von Methanal auf den menschlichen Körper

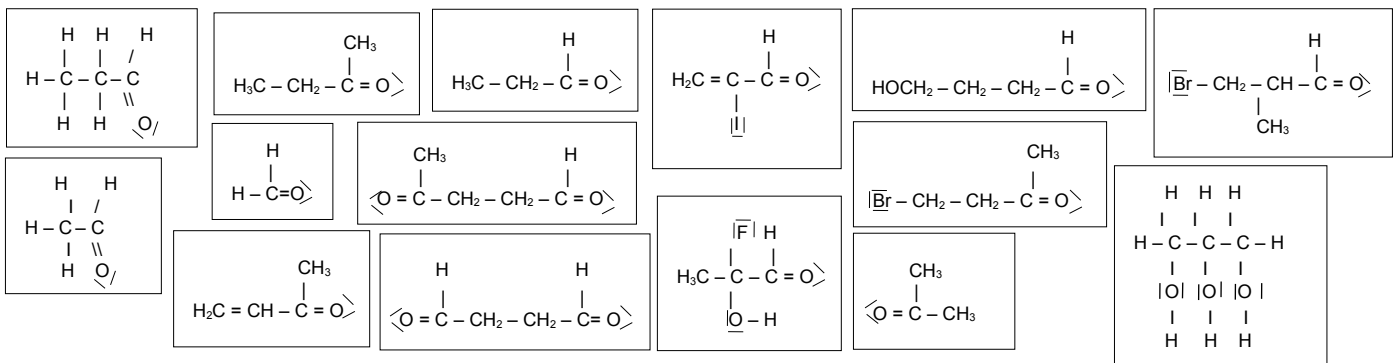
Klausurvorbereitung 2. Klausur

Nukleophile Substitution

1. Nenne gute Nukleophile.
2. Stelle SN1 und SN2 an selbst gewählten Beispielen gegenüber. Nenne dann jeweils eine Beispielreaktion. Formuliere in Worten die Unterschiede.
3. Vervollständige für SN2: Die Bindung zur _____ wird in dem Maße gelöst, wie sich die Bindung zum _____ bildet.
4. Wann spricht man bei der nukleophilen Substitution von einer bimolekularen Reaktion?
5. Erstelle den Mechanismus: $(\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + \text{HOH}$
6. Erstelle zu SN1 und SN2 jeweils ein vollständiges Energiediagramm.

Carbonylverbindungen

7. Was sind Carbonylverbindungen? Welche Gruppen kennst Du? Nenne Eigenschaften.
8. Nenne Verwendungszwecke für Ketone und Aldehyde.
9. Welches sind typische Reaktionen von Aldehyden/ Ketonen?
10. Wiederhole die Regeln der Nomenklatur. Welche Besonderheiten gibt es bei Alkoholen, Aldehyden und Ketonen zu beachten?
11. Kennst Du Trivialnamen? Schreibe die Konstitutionsformeln von Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton auf.
12. Benenne die folgenden Struktur- und Halbstrukturformeln:



13. Welche drei prinzipiellen reaktiven Positionen gibt es prinzipiell in Aldehyden und Ketonen?
14. Vervollständige die Tabelle.

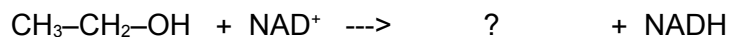
Name	funktionelle Gruppe	Endung	Bezeichnung als zus. Substituent
	-COOH		
Aldehyd			
		-on	
			Hydroxy
Amin			Amino

15. Wiederhole die Regeln zur Bestimmung von Oxidationszahlen, vor allem an organischen Verbindungen. Erstelle dann eine Tabelle mit den Oxidationszahlen der folgenden Verbindungen.

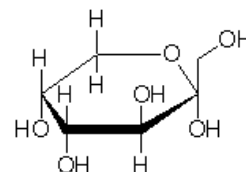
Methan	Propan	Butan	Propen
Methanol	Propanol	Butanol	tert.-Butanol
Methanal	Propanal	Butanal	Aceton
	Propanon	Butanon	Dimethylketon
Methansäure	Propansäure	Butansäure	Essigsäure

16. Stelle die vollständige Oxidation eines beliebigen primären Alkohols mit der eines sekundären (in allen Schritten, also mit allen Produkten, wie z.B. Aldehyd, Keton, Carbonsäure, CO₂) gegenüber.
17. Wiederhole die Dir aus dem Unterricht bekannten Redoxreaktionen.
18. Beschreibe die Reaktion von Kupferoxid mit Ethanol.
19. Wie oxidieren tertiäre Alkohole? Nenne alle Produkte!
20. Nenne Möglichkeiten primäre Alkohole von sekundären im Labor zu unterscheiden. Begründe mit den passenden Reaktionsgleichungen.
21. Alkoholstoffwechsel der Leber:
Im menschlichen Körper wird in der Leber Ethanol durch das Enzym Alkoholdehydrogenase im Zusammenspiel mit dem Coenzym Nicotinamidadenindinucleotid (NAD⁺) oxidiert.

a) Bestimme das fehlende Produkt. Tipp: Es ist leicht giftig und verursacht Kopfschmerzen.



- b) Das Produkt aus a) wird in einem weiteren Schritt weiter oxidiert und dann letztlich ausgeatmet. Erstelle auch diese Reaktionsgleichung. Erkläre den Geruch der sogenannten „Fahne“.
22. Zucker können sowohl in der kettenförmigen Form, als auch in Ringform auftreten. Wie wirkt sich dies auf Nachweise aus? Glucose zeigt eine positive Fehlingprobe. Was erwartest Du für Fructose? Erkläre anhand der Formel.



Fructose

23. Was sind Ether? Nenne Eigenschaften und Verwendung.
24. Wiederhole die anderen Reaktionsmechanismen.
25. Erkläre, wie sich Siedepunkte von Alkanen, Alkanolen und Alkanalen gleicher Kohlenstoffkettenlänge verhalten?
26. Vergleiche entsprechend die Löslichkeit von Alkanen, Alkanolen und Alkanalen in Wasser. Erkläre dabei auch, welche Vorgänge beim Lösungsvorgang eine Rolle spielen und inwiefern die Verbindungen diese Vorgänge ermöglichen.