

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

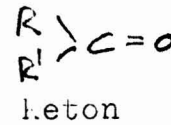
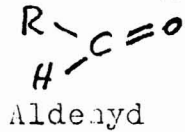
Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007



Einführung in die Chemie der Aldehyde und Ketone

Aldehyde besitzen die allgemeine Formel $RCHO$, Ketone die allgemeine Formel $RR'CO$. Die organischen Reste R bzw. R' können dabei aliphatisch oder aromatisch sein. Strukturformel:



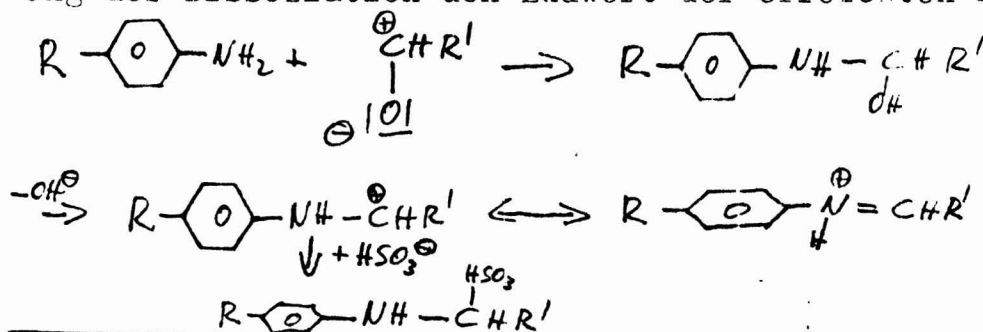
Aldehyde und Ketone enthalten die Carbonylgruppe $>C=O$ und werden häufig als Carbonylverbindungen bezeichnet. Die Carbonylgruppe ist in erster Linie für die chemischen Eigenschaften der Aldehyde und Ketone verantwortlich.

Die primäre Oxidation bzw. Dehydrierung der primären Alkohole führt zu den Aldehyden (Alkohol dehydrogenatus).

Die primäre Oxidation der sekundären Alkohole führt zu den Ketonen. Ausgehend von Ethanol erhält man den Acetaldehyd ($R = -CH_3$).

Ausgehend vom Isopropanol erhält man Aceton.

1. Versuch: Darstellung von Acetaldehyd aus Ethanol durch Oxidation mit $Cr_2O_7^{2-}$. Nachweis des Aldehyds mit fuchsin-schwefliger Säure. (Mechanismus: Die Versuche zeigen, daß sich zuerst zwei Aminogruppen des Fuchsin mit dem Aldehyd und schwefliger Säure in einem Mechanismus verbinden, der dem der Mannich-Reaktion ähnelt, worauf Abdissoziation von schwefliger Säure vom zentralen C-Atom und Bildung eines farbigen mesomeriestabilisierten Kations erfolgt. Steigerung der SO_2 -Konzentration erhöht die Anfangsgeschwindigkeit der Farbstoffentwicklung, vermindert aber infolge Zurückdrängung der Dissoziation den Endwert der erreichten Farbtintensität.)



2. Versuch: Darstellung von Aceton aus Propanol-2 durch Reduktion von CuO zu Cu . (Nachweis von Aceton durch Geruch)

3. Versuch: Darstellung von Aceton durch thermische Zersetzung von Ca -Acetat. Nachweis des Roh-Acetons durch alkalische verdünnte Na-prussiad-Lösung (LEGAL-Acetonprobe)

Zusammenfassung:

Durch Oxidation gelangt man zu Aldehyden RCHO mit aliph. Resten wenn primäre Alkohole oxidiert werden. Durch Oxidationen von Methylbenzolen (Toluol) mit Cl_2 und Wärme gelangt man über ArCHCl_2 durch Hydrolyse zu ArCHO . (Benzaldehyd).

Durch Oxidation sekundärer Alkohole erhält man zunächst aliph. Ketone, während die Herstellung aromatischer Ketone durch Friedel-Crafts-Acylierung hergestellt werden: Man versetzt reaktive Aromaten mit Säurechloriden. Dabei wird an den aromatischen Ring eine Acylgruppe RCO- angehängt, wobei ein arom. Keton entsteht:



Gemeinsamkeiten und Unterschiede im chemischen Verhalten der Aldehyde und Ketone

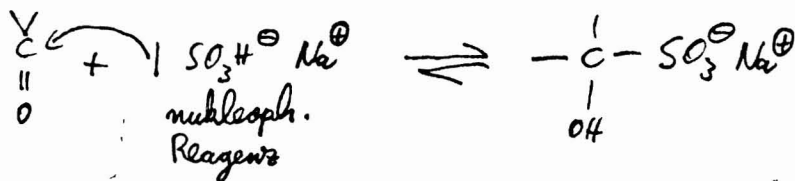
Um das chemische Verhalten der A. u. K. verstehen zu können, muß die Carbonylgruppe $>\text{C}=\text{O}>$ näher untersucht werden. Der Carbonylkohlenstoff ist mit drei anderen Atomen durch σ -Bindungen verknüpft. Dafür werden sp^2 -Orbitale benutzt und diese liegen in einer Ebene mit Winkeln von 120° . Das verbleibende p-Orbital dieses C-Atoms überlappt mit einem p-Orbital des O-Atoms unter Bildung einer π -Bindung. Das ergibt die Doppelbindung zwischen C und O. Diese Bindung ist polar, da O eine höhere EN hat als C. Die Carbonylgruppe ermöglicht einen nukleophilen Angriff für nukleophile Addition und erhöht die Acidität der H-Atome am α -C-Atom. Beide Effekte stimmen vollkommen mit der Struktur der Carbonylgruppe überein und sind auf die Fähigkeit des O-Atoms zurückzuführen, eine negative Ladung zu übernehmen.

4. Versuch: Addition von NaHSO_3 an Aceton und Benzaldehyd

5. Versuch: Addition von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin an Aceton und Propionaldehyd

Interessantes Verhalten von A. u. K.

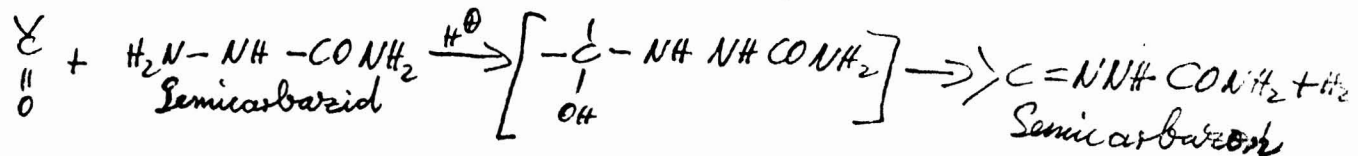
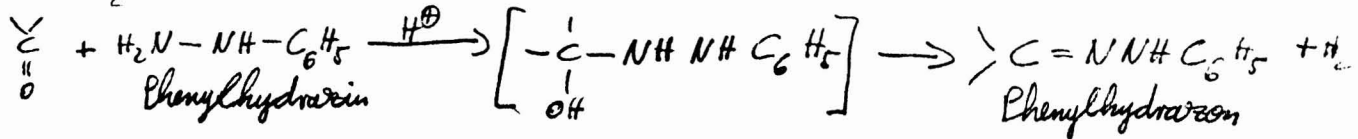
Erklärung: Die Addition beginnt mit dem Angriff des nukleophilen Hydrogensulfit-Anions auf den Carbonylkohlenstoff, dann (gleichzeitig) lagert sich ein Proton an den Carbonylsauerstoff an:



Dabei entstehen die Natriumsalze von Hydrogensulfonsäuren. Mit dieser Reaktion kann man Aldehyde bzw. Ketone aus Gemischen abtrennen.

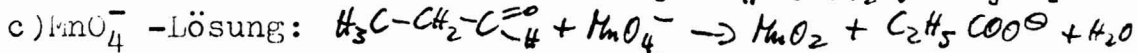
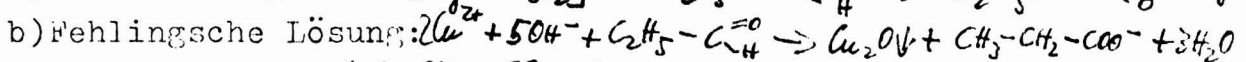
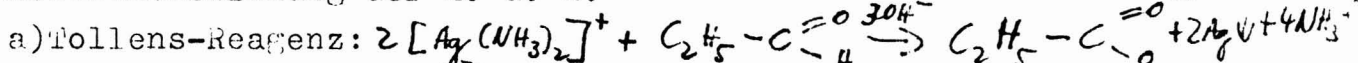
Addition basischer Stickstoffverbindungen:

Bestimmte mit Ammoniak verwandte N-Verbindungen addieren sich ebenfalls an die Carbonylgruppe. Dabei entstehen Derivate, die hauptsächlich zur Identifizierung der Aldehyde und Ketone führt. Diese Derivate enthalten eine $>C=N$ Doppelbindung, die bei Abspaltung von H_2O entsteht. z.B.:



Unterschiede im chemischen Verhalten der A. u. K.

Reduktionswirkung der A. u. K.



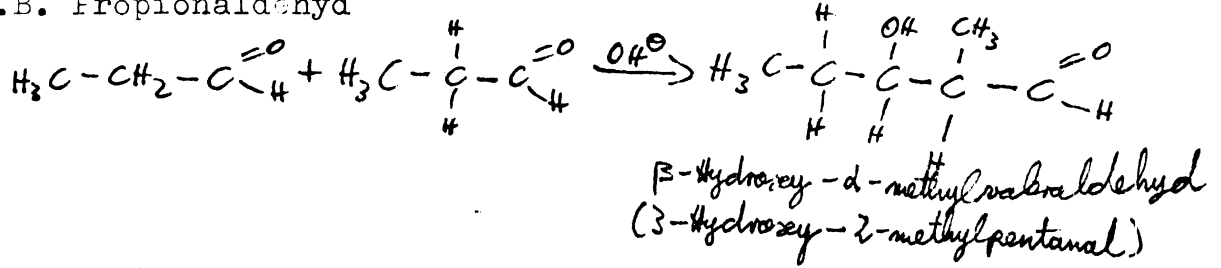
Erklärung: Aldehyde werden im Gegensatz zu Ketonen leicht zu Carbonsäuren oxidiert. In diesem Verhalten unterscheiden sich Aldehyde und Ketone am meisten voneinander, was direkt auf ihre unterschiedliche Struktur zurückgeht. Die Carbonylgruppe eines Aldehyds ist an ein H-Atom gebunden, nicht aber die eines Ketons. Bei der Oxidation wird, unabhängig vom genauen Mechanismus, dieses H-Atom abgespalten, sei es als Proton oder als Atom, die analoge Reaktion bei einem Keton, d.h. die Abspaltung einer Alkyl- bzw. Arylgruppe findet nicht statt. Zur Oxidation von Ketonen müssen C-C-Bindungen gespalten werden, das verläuft aber nur unter drastischen Reaktionsbedingungen.

Aldolkondensation: (ALDOL-Addition)

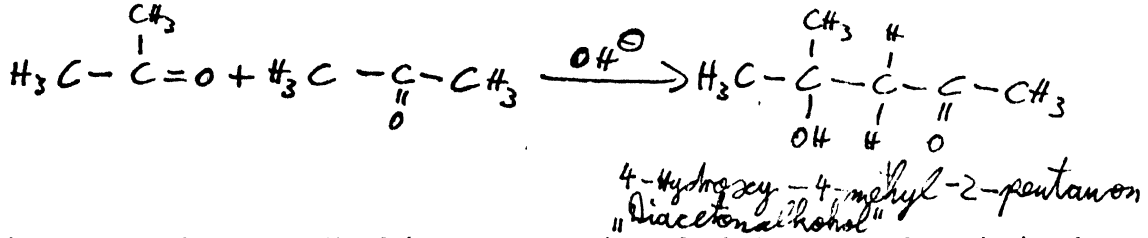
Die Carbonylgruppe bietet nicht nur einen Angriffspunkt für nucleophile Additionen, sondern sie erhöht die Acidität der mit dem α -C-Atom verbundenen H-Atome. Das bedeutet: in Gegenwart einer starken Base kann ein derartiges H-Atom abgespalten werden, wobei ein mesomerstabilisiertes Carbanion zurückbleibt: $-\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{H} + \text{OH}^- \rightleftharpoons -\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{O}^-)-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Dieses Carbanion ist sehr reaktiv und ermöglicht bei einer Carbonylgruppe einen nukleophilen Angriff am Carbonylkohlenstoff.

Zwei Moleküle eines Aldehyds oder Ketons können sich unter dem katalytischen Einfluss verdünnter Basen (Säuren) zu einem β -Hydroxyaldehyd oder β -Hydroxyketon vereinigen. Diese Reaktion heißt Aldol(kondensation). Dabei lagert sich stets ein Molekül eines Aldehyds (Ketons) so an ein zweites Molekül an, daß der α -Kohlenstoff des ersten an den Carbonylkohlenstoff des zweiten gebunden wird:

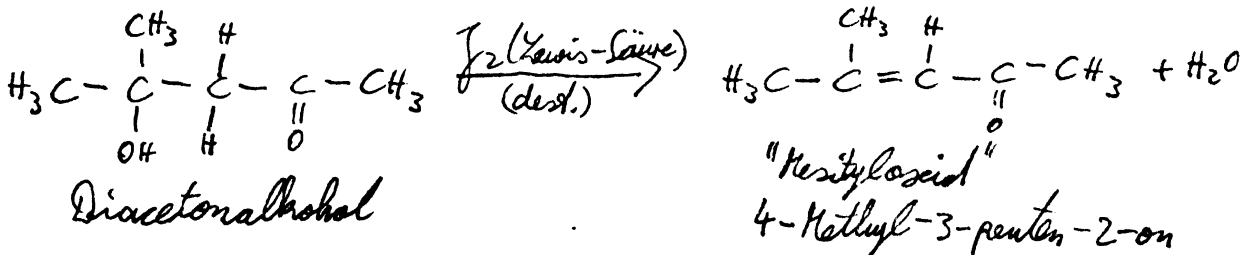
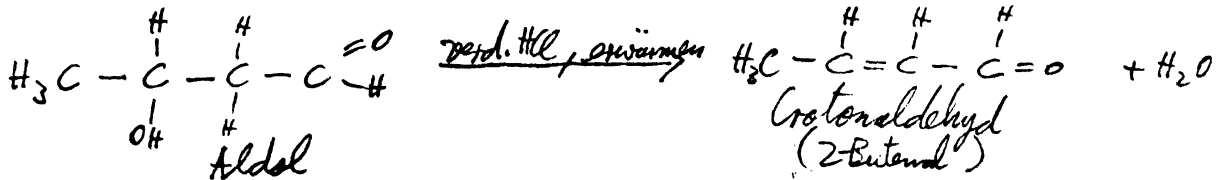
z.B. Propionaldehyd



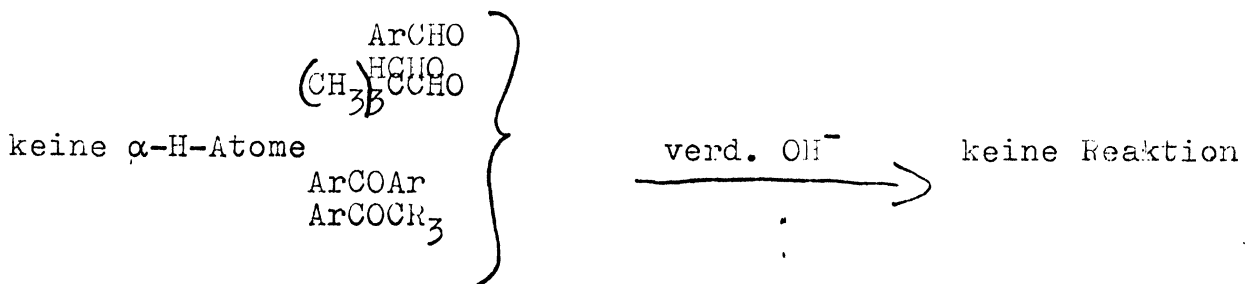
Aceton



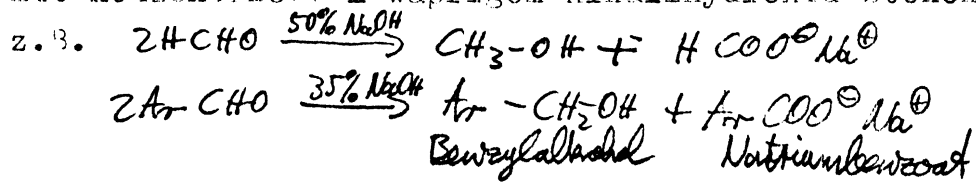
Die entstehenden Verbindungen sind leicht dehydratisierbar. Dabei entstehen meist α - β -ungesättigte Aldehyde (Ketone):



Enthält der Aldehyd oder das Keton kein α -H-Atom, so kann keine einfache Aldolkondensation stattfinden:



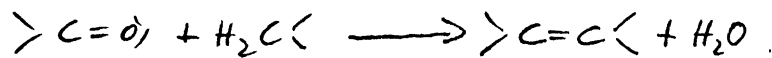
Aldehyde, die keine α -H-Atome enthalten, oxidieren und reduzieren sich in Gegenwart von konzentriertem Alkali selbst zu einem Gemisch aus einem Alkohol und dem Salz einer Carbonsäure. Bei dieser sog. Cannizzaro-Reaktion wird der Aldehyd bei Raumtemperatur mit konzentriertem wässrigem Alkalihydroxid stehen gelassen.



Gekreuzte Aldolkondensation:

Kondensation von Aceton mit Benzaldehyd:

Aldehyde und Ketone besitzen die Carbonylgruppe $>\text{C}=\text{O}$, die bei Kondensationsreaktionen eine $>\text{C}=\text{C}<$ Doppelbindung schaffen kann:



Zwei Moleküle Benzaldehyd reagieren mit einem Molekül Aceton:

