

## 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](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite [www.chids.de](http://www.chids.de) weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

## Einleitung

Kennzeichnend für Aldehyde: Carbonylgruppe am endständigen C-Atom

Nomenklatur: IUPAC: Endung -al (z.B. Methanal, Ethanal usw.),  
viele Aldehyde sind jedoch unter Trivialnamen bekannt  
(s. Folie 1).

Technisch wichtige Aldehyde: Formaldehyd (zur Herstellung von  
Phenoplasten, Aminoplasten)  
Acetaldehyd (wichtiges Zwischenprodukt bei techn.  
Darstellung von Essigsäure)

Wichtigster arom. Aldehyd: Benzaldehyd

## Physikalische Eigenschaften:

Schmelz- und Siedepunkte liegen höher als bei Kohlenwasserstoffen  
ähnlicher Molmasse, niedriger als bei Alkoholen ähnlicher Molmasse.  
Grund: Durch die polare Carbonylgruppe sind die Wechselwirkungen  
zwischen den Molekülen zwar nicht so stark wie die Wasserstoffbrücken  
bei Alkoholen, aber stärker als bei reinen Kohlenwasserstoffen.  
Aldehyde bis zu fünf C-Atomen sind in Wasser löslich, dabei werden  
nicht nur H-Brücken gebildet, sondern auch Additionsprodukte  
(Hydrate, instabil, nicht isolierbar).

In prinzipiell gleicher Weise wie die Hydratbildung verläuft die  
Anlagerung von  $\text{NH}_3$  an Aldehyde. Das Reaktionsprodukt ist ebenfalls in  
den meisten Fällen nicht stabil, zerfällt jedoch nicht wieder in  
die Ausgangskomponenten (wie bei Hydraten), sondern stabilisiert  
sich in anderer Weise. (Folie 2)

Stabile Produkte ergeben in beiden Fällen nur polychlorierte oder  
-fluorierte Aldehyde.

Versuch 1: Addition von  $\text{NH}_3$ 

In einen Zweihalskolben gibt man einige Spatel NaOH-Plättchen,  
dazu läßt man aus einem Tropftrichter mit Ausgleichsrohr 25%ige  
 $\text{NH}_3$ -Lösung so zutropfen, daß ein gleichmäßiger Ammoniakstrom  
entsteht. Der Ammoniak wird zur Trocknung durch ein U-Rohr geleitet,  
das mit NaOH-Plättchen gefüllt ist und danach in ein Acetaldehyd/  
Ether Gemisch (ca. 1:1), das zwecks Kühlung in einem Eisbad steht.  
Es bildet sich kristallisiertes Aldehydammoniakat (weiß), das sich  
nach einiger Zeit wieder zersetzt.

## Darstellung der Aldehyde

Aldehyde sind die primären Oxidationsprodukte der Alkohole und daher auch aus diesen darstellbar. Schwierigkeiten hierbei: Aldehyde oxidieren sehr leicht weiter zu Carbonsäuren und müssen daher aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden (i.a. durch Destillation). Eine zweite Möglichkeit der Darstellung ist die Reduktion von Säurehalogeniden, die aber prinzipiell mit denselben Schwierigkeiten verbunden ist.

Durch katalytische Dehydrierung von Alkohol an heißem Kupferdraht entsteht durch Oxidation nur der Aldehyd (auch techn. Darstellung).

### Versuch 2: Dehydrierung von Ethanol

In einem Erlenmeyerkolben werden einige ml Ethanol erwärmt, so daß sich der Kolben mit Ethanoldampf füllt. Dann wird ein Kupferdraht, der vorher zum Glühen gebracht wurde, in den Kolben gesenkt.

Ergebnis: die Oxidschicht am Kupferdraht verschwindet.

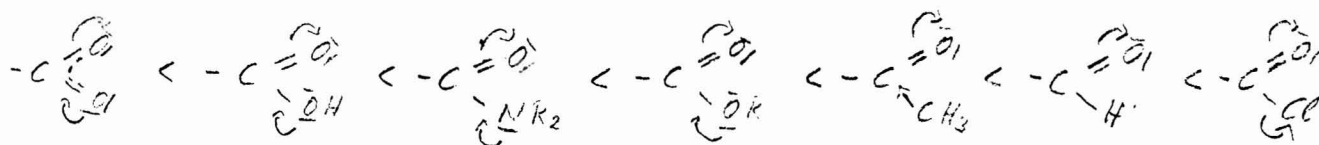
Zum Nachweis des entstandenen Acetaldehyds wird fuchsin-schweflige Säure zugesetzt. (s. Folie 3)

## Chemische Eigenschaften und Reaktionen

Das chemische Verhalten der Aldehyde wird durch ihre funktionelle Gruppe, die Carbonylgruppe, bestimmt. Aus der Polarität dieser Gruppe ergeben sich folgende Eigenschaften:

1. Die polare Doppelbindung kann nucleophile Reagenzien addieren. Dabei ist die sterische Hinderung relativ gering, da die Elektronenpaare der  $C=O$ -Gruppe senkrecht zur Bindungsebene stehen. (Die Carbonylgruppe ist  $sp^3$ -hybridisiert, d.h. planar gebaut, die Bindungswinkel betragen  $180^\circ$ ) Daher kann der Angriff eines Nucleophils leichter erfolgen.
2. Durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs wird auch das in  $\alpha$ -Stellung stehende C-Atom noch polarisiert, so daß eine gewisse Acidität an diesem C-Atom vorhanden ist. Aus diesem Grund können Carbonylverbindungen Carbanionen ausbilden und selbst als Nucleophil reagieren.
3. Aldehyde lassen sich sowohl oxidieren als auch reduzieren, da die Carbonylgruppe im Aldehyd eine mittlere Oxidationsstufe darstellt.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion mit einer Carbonylverbindung ist um so größer, je mehr die Carbonylgruppe polarisiert ist. Für verschiedene Carbonylverb. läßt sich folgende Reaktivitätsreihe aufstellen:



Nach den Säurehalogeniden stellen also Aldehyde die reaktionsfähigsten Carbonylverbindungen dar, - die am wenigsten reaktionsfähige Verbindung ist das Säureanion, das praktisch keine Carbonylreaktion mehr zeigt, da der Elektronenzug des einen Sauerstoffs durch das freie Elektronenpaar des anderen vollständig kompensiert wird.

Die unterschiedliche Reaktivität von Aldehyden und Ketonen zeigt

### Versuch 3: Bildung eines Silberspiegels (Folie 4)

Man versetzt 4% Silbernitratlösung tropfenweise mit so viel 10%  $\text{NH}_3$ -Lösung, daß sich der zuerst auftretende Niederschlag gerade wieder löst. Die so hergestellte Lösung wird auf zwei Reagenzgläser verteilt. Zu dem einen gibt man einige Tropfen Acetaldehyd, zu dem anderen einige Tropfen Aceton. Die Reagenzgläser stellt man erschütterungsfrei in ein mit heißem Wasser gefülltes Becherglas. Ergebnis: mit Acetaldehyd: Silberspiegel an der Glaswand  
mit Aceton: keine Reaktion

Im folgenden werden einige Beispiele für Reaktionen von Aldehyden gegeben.

#### 1. Addition von nucleophilen Reagenzien

Die Addition von nucleophilen Reagenzien ist eine typische Reaktion der Carbonylverbindungen. Durch die Polarisierung der Carbonylgruppe wird der Angriff eines Nucleophils erleichtert.

### Versuch 4: Bisulfitaddition (Folie 5)

a) Benzaldehyd wird mit  $\text{NaHSO}_4$ -Lösung versetzt.

Es bildet sich eine feste, weiße Masse.

b) Benzaldehyd wird zunächst mit 2n HCl, dann mit  $\text{NaHSO}_4$ -Lsg. versetzt

Es erfolgt keine Reaktion, eine Emulsion wird gebildet.

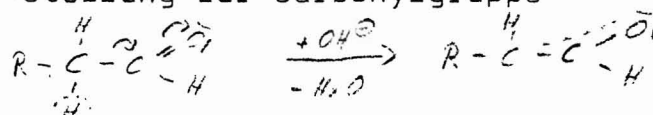
Die pH-Abhängigkeit der Reaktion zeigt, daß das angreifende Nucleophil das  $\text{SO}_3^-$ -Ion sein muß. In stärker saurer Lösung findet sie nicht statt, bzw. läßt sich aus dem gebildeten Salz der Aldehyd wieder in Freiheit setzen. Daher wird die Reaktion in der präparativen Chemie häufig zur Abtrennung von **Aldehyden** aus Reaktionsgemischen verwendet.

## 2. Reaktionen mit C-H-aciden Verbindungen

Bei der Reaktion von Carbonylverbindungen mit C-H-aciden Verbindungen ist im Gegensatz zur vorher beschriebenen Reaktion ein Katalysator nötig, um die Reaktion überhaupt zu ermöglichen.

C-H-acide Verbindung: Verbindung, die von vornherein keine nucleophilen Eigenschaften besitzt, durch starke Basen aber in ein Anion übergehen kann, dessen Nucleophilie dann groß genug ist, um an die Carbonylgruppe addiert zu werden.

Carbonylverbindungen können C-H-acide Verbindungen sowohl addieren als auch selbst als solche reagieren. Voraussetzung zum zweiten: H-Atom in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe



Nach der Abspaltung des Protons durch eine starke Base kann der Sauerstoff mit den verbleibenden Elektronen in Konjugation treten und so das Anion stabilisieren. Dies erklärt auch, daß dieselbe Reaktion mit dem H-Atom der Aldehydgruppe nicht möglich ist.

### Versuch 5: Aldolkondensation (Folie 6)

Acetaldehyd wird mit einigen Tropfen konz. NaOH versetzt:

heftige Reaktion, in deren Verlauf sich zunächst zwei Moleküle Acetaldehyd addieren zum Aldol (Name). Soll die Reaktion auf dieser Stufe angehalten werden, so muß man eine schwache Base, z.B.

$\text{K}_2\text{CO}_3$  verwenden. Bei Anwendung starker Basen wird in einem weiteren Reaktionsschritt Wasser abgespalten, es entsteht Crotonaldehyd.

Anschließend erfolgt Polymerisation zu Aldehydharzen.

Aldoladdition verallgemeinert: Umsetzungen von Aldehyden und Ketonen mit sich selbst oder anderen Aldehyden und Ketonen.

### Versuch 6:

4ml Aceton, 8 ml Benzaldehyd, 20ml Ethanol werden gemischt, anschließend 4ml 10% NaOH zugegeben. Das Gemisch läßt man einige Zeit schwach sieden, nach dem Abkühlen wird dann ein Niederschlag sichtbar. Saugt man diesen ab und kristallisiert ihn aus Ethanol um, so erhält man hellgelbe Kristalle. (Dibenzalaceton)

Aceton wirkt hier zweimal als C-H-acide Verbindung (an beiden  $\alpha$ -ständigen H-Atomen). (Reaktionsmechanismus s. Folie 7/8)

Theoretisch sind nach dem ersten Reaktionsschritt zwei Reaktionen möglich:

1. Das Carbanion lagert sich mit dem Kohlenstoff an den Aldehyd an,
2. Das Carbanion lagert sich mit einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs an den Aldehyd an.

Die zweite Möglichkeit tritt jedoch praktisch nicht auf, da hier die Reaktionsenthalpie wesentlich höher ist als bei 1., die Reaktion ist also thermodynamisch gesteuert.

### 3. Oxidation und Reduktion von Aldehyden

Bei dem folgenden Versuch liegen ähnliche Reaktionsbedingungen vor wie bei der Aldoladdition, allerdings besitzt der Aldehyd kein H-Atom am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff.

#### Versuch 7: Cannizzaro-Reaktion

1. Formaldehyd wird mit einigen Tropfen verd. NaOH und einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und im Wasserbad erhitzt: Nach einiger Zeit entfärbt sich die Lösung.
2. Benzaldehyd wird mit konz. NaOH versetzt und etwas erhitzt: es entsteht festes Na-benzoat.

Reaktionsmechanismus (s. Folie 8): Der erste Reaktionsschritt, die Anlagerung eines Hydroxidions an die Aldehydgruppe, erfolgt schnell und reversibel. Geschwindigkeitsbestimmend ist daher der Übergang des Hydridions auf ein zweites Molekül Aldehyd, der direkt erfolgt, d.h. das Hydridion tritt in der Lösung nicht frei auf (nachgewiesen durch Reaktionen mit  $D_2O$ ). In einem weiteren Reaktionsschritt tauschen dann die entstandene Carbonsäure und das Alkoholatanion ein Proton aus, es entstehen die stabileren Produkte Alkohol und Säureanion.

Die Entfärbung im ersten Versuch beruht auf der Bildung von Ameisensäure, die die Natronlauge neutralisiert.

Die sog. gekreuzte Cannizzaro-Reaktion kann als Syntheseverfahren angewandt werden. Dabei wird Formaldehyd mit einem anderen Aldehyd umgesetzt, es entsteht Formiat und der dem anderen Aldehyd entsprechende Alkohol. Die Reaktion wird zur Reduktion von Aldehyden ausgenutzt. Ist jedoch die Möglichkeit zu einer Aldolreaktion gegeben, so findet diese zunächst statt, da die Geschwindigkeit größer ist; erst nach Ersatz aller  $\alpha$ -ständigen H-Atome (durch  $CH_2OH$ )

tritt dann mit weiterem Formaldehyd die Cannizzaro-Reaktion ein. Es handelt sich bei der Cannizzaro-Reaktion um eine Disproportionierung, d.h. der Aldehyd wird gleichzeitig oxidiert und reduziert.

Bestimmung von Oxidationszahlen in organischen Verbindungen:

1. Elektronenpaarbindungen zwischen gleichen Atomen werden geteilt.
2. Die Elektronen von polarisierten Bindungen werden zum stärker elektronegativen Atom gezählt.

(s. Folie 9)

Für primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole erhält man so z.B. verschiedene Oxidationszahlen. Die Änderung der Oxidationszahl in einer bestimmten Reaktion ist jedoch konstant.

Beispiel für eine reine Oxidation eines Aldehyds: Versuch 3.

Beispiel für eine Reduktion eines Aldehyds: Reaktion mit Grignard-Verbindungen.

Verwendung von Aldehyden

#### Versuch 8:

Kaliumdichromatlösung wird mit etwas konz.  $H_2SO_4$  und einigen Tropfen Alkohol versetzt und einige Zeit erhitzt. Dabei färbt sich das Gemisch grün.

Dieser Versuch findet praktische Verwendung im Alkohol-Test der Polizei. Die auftretende Farbveränderung beruht darauf, daß der Alkohol durch  $K_2Cr_2O_7$  zu Aldehyd oxidiert wird und dabei Chrom vom sechswertigen in den dreiwertigen Zustand übergeht. (Reaktionsmechanismus s. Folie 10)

Eine andere Reaktion, die praktische Bedeutung hat, ist die Umsetzung von Formaldehyd mit Phenol. Man erhält dabei die sog. Phenoplaste, die zu den ältesten technisch hergestellten Kunststoffen gehören. (Bakelit ist z.B. ein Phenoplast)

Diese Reaktion verläuft sowohl Säure- als auch Basenkatalysiert.

#### Versuch 9:

1. In einem Reagenzglas wird Phenol in Formaldehyd gelöst, anschließend tropft man vorsichtig etwas konz. HCl zu.

Es erfolgt eine heftige Reaktion, das Reaktionsprodukt ist

nach einiger Zeit fest.

2. In einem Reagenzglas wird Phenol in Formaldehyd gelöst, anschließend wird konz. Natronlauge zugegeben.

Das Reaktionsprodukt wird nur bei sehr langem Erhitzen fest.

Bei der säurekatalysierten Reaktion wird durch ein Proton zunächst der Formaldehyd aktiviert. Es entsteht ein Carboniumion, das eine elektrophile Substitution am Benzolkern eingeht.

Bei der basenkatalysierten Reaktion wird das Phenol aktiviert, indem durch das Hydroxidion ein Proton abgespalten wird. Anschließend erfolgt ebenfalls eine elektr. Subst. am Aromaten.

Bei beiden Reaktionen bilden sich dann Hydroxymethylphenole.

Bei der Umsetzung im alk. Medium entstehen über mehrfach hydroxymethylierte Phenole zunächst lineare Polykondensate mit freien Methylolgruppen. Durch Erhitzen bilden sich dann dreidimensional vernetzte Makromoleküle, die in keinem Lösungsmittel mehr löslich und nicht mehr schmelzbar sind (sog. Duroplaste). (s. Folie 11)

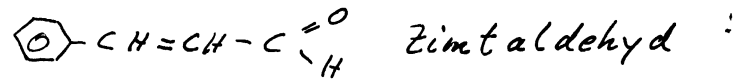
Bei der Kondensation in stark saurem Milieu entstehen oft blasig aufgetriebene, fast völlig ausgehärtete Produkte, die praktisch nicht verwendet werden können.

Unter der Wirkung geringer Säuremengen entstehen noch weitgehend lineare Makromoleküle, die als Imprägnierungsmittel und Lacke Verwendung finden.

Verwendet man zur Kondensation sulfonierte Phenole oder Phenole, die zusätzlich Carboxylgruppen tragen, so entstehen saure Harze, die als Kationenaustauscher Verwendung finden. Auch durch nachträgliche Sulfonierung von ausgehärteten Phenolharzen lassen sich Kationenaustauscher herstellen.

Zur Gewinnung von Anionenaustauschern werden Aminophenole als Kondensationskomponenten verwendet.

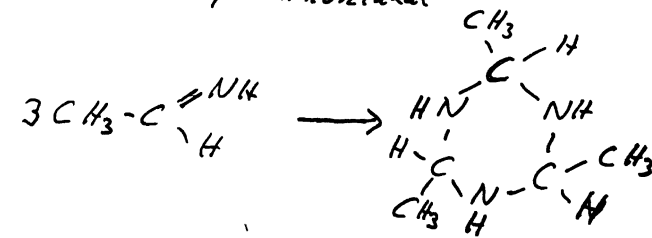
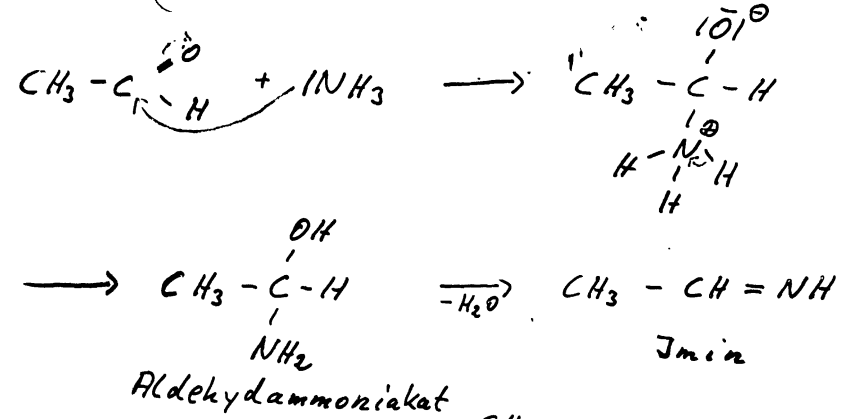
## Nomenklatur:



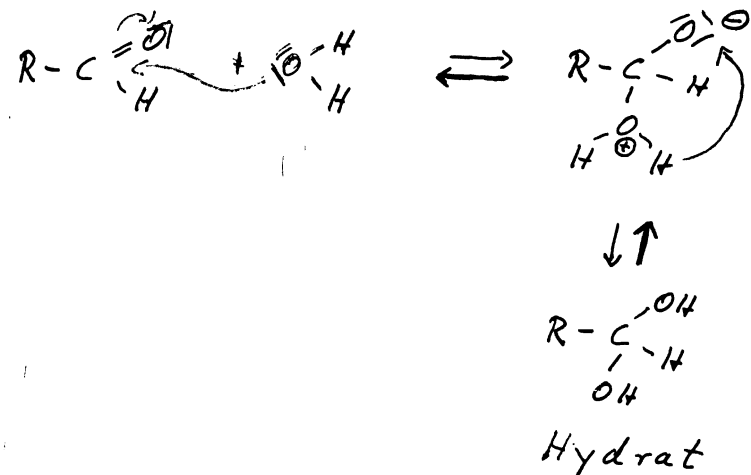
## Schmelz- und Siedepunkte

	Sdp.
n-Butyraldehyd (M=72)	76°C
n-Pentanal (M=72)	35°C
n-Butanol (M=74)	118°C

## Addition von $\text{NH}_3$ :



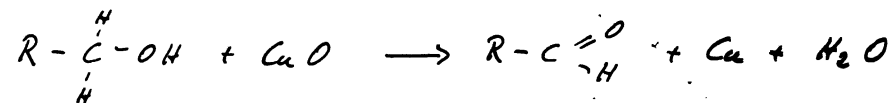
## Hydratbildung



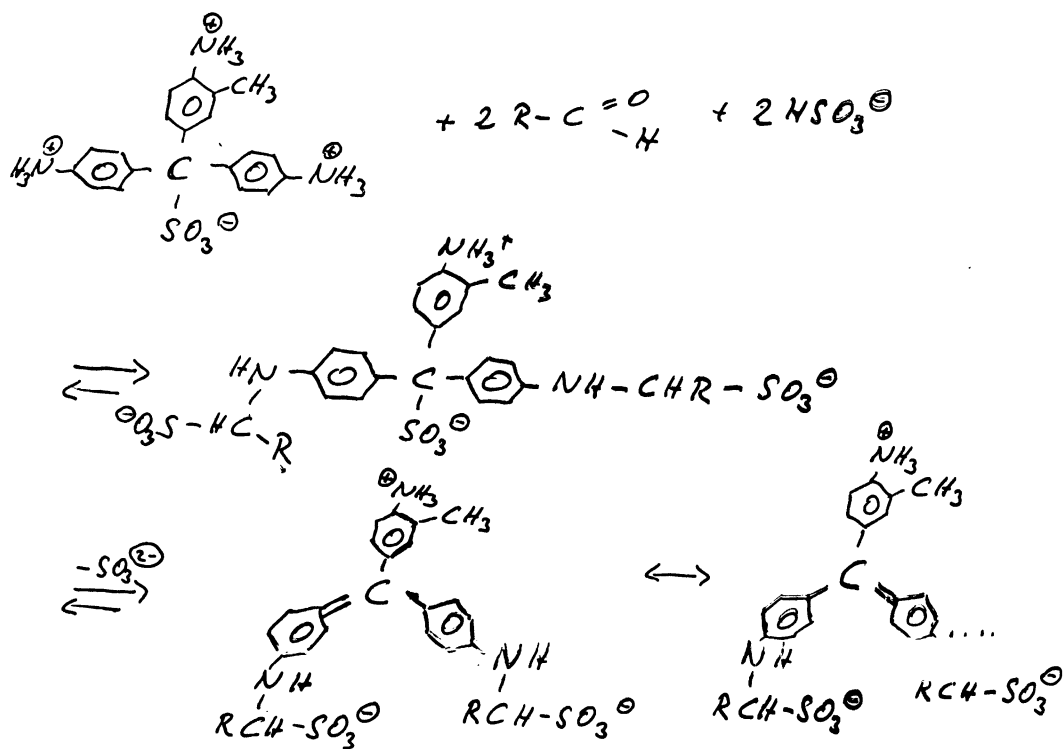
### Darstellung von Aldehyden

(3)

katalytische Dehydrierung:

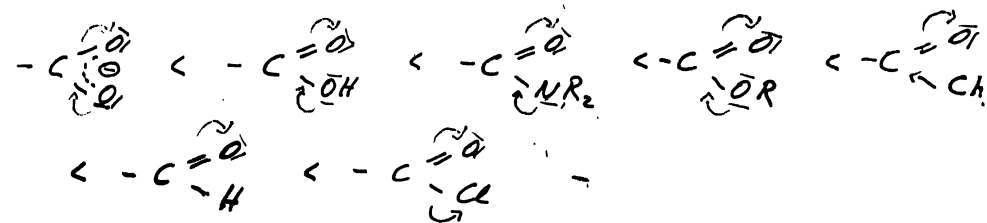


### Aldehydnachweis mit fuchsin-schwefliger Säure

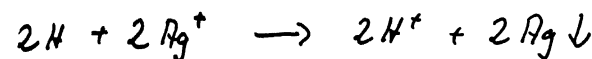
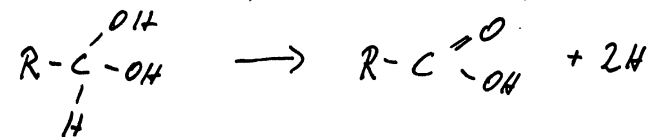
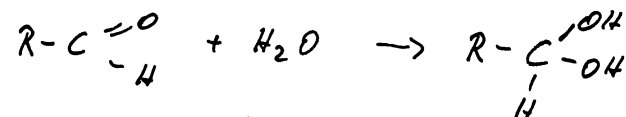
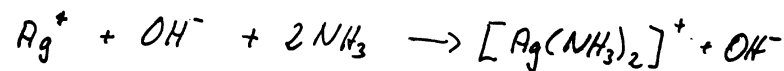


Reaktivitätsreihe:

(4)

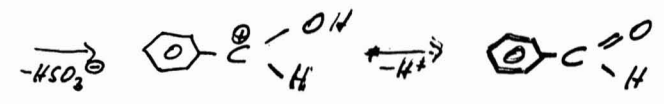
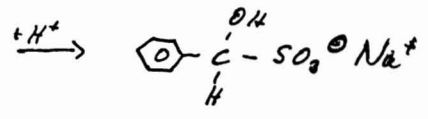
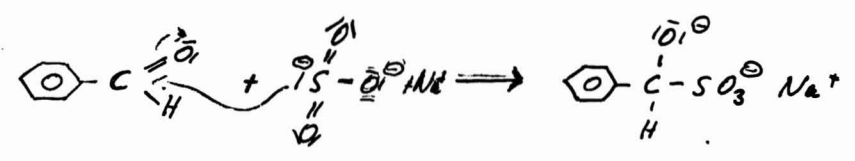


Oxidation durch ammoniakalische  $\text{AgNO}_3$ -Lsg.:



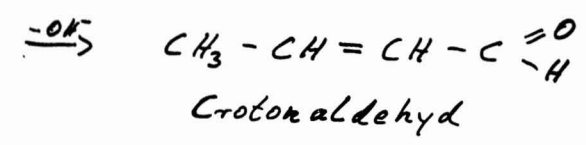
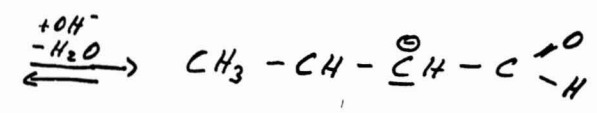
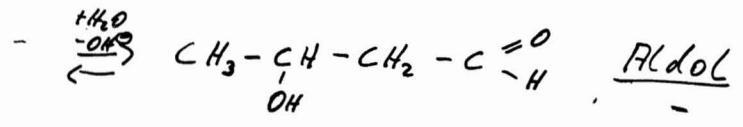
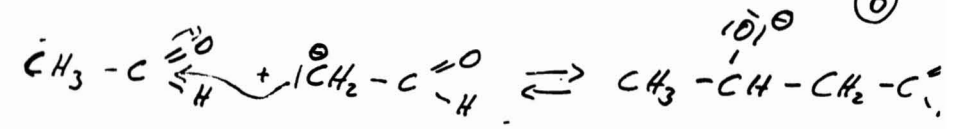
5

### Bisulfite addition:

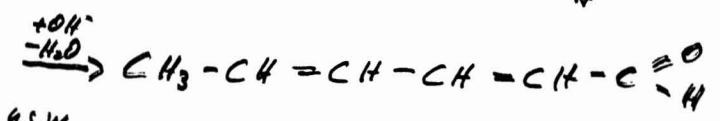
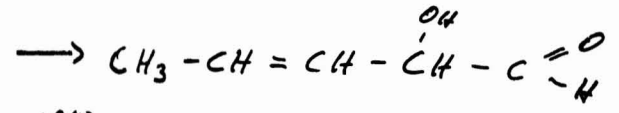
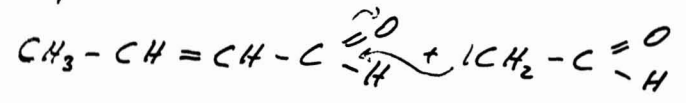


### Aldol condensation

6



### Polymerisation:

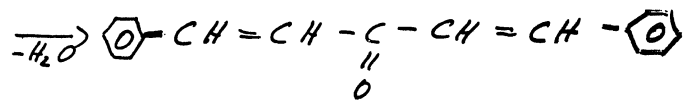
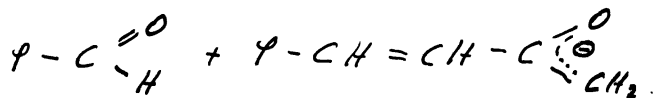
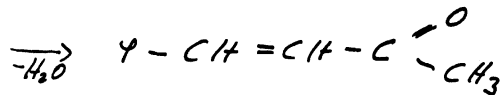
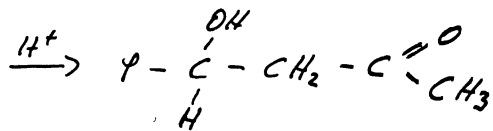
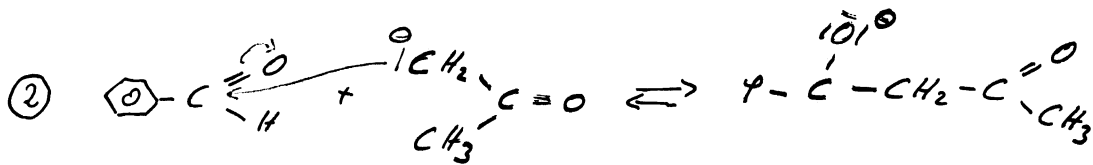
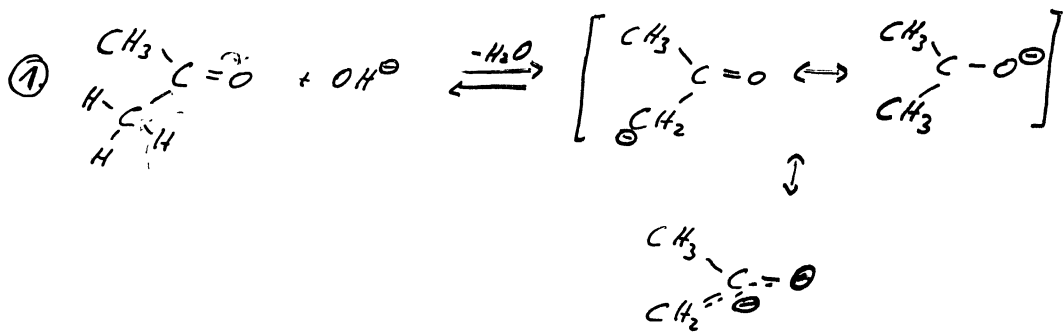


u.s.w.

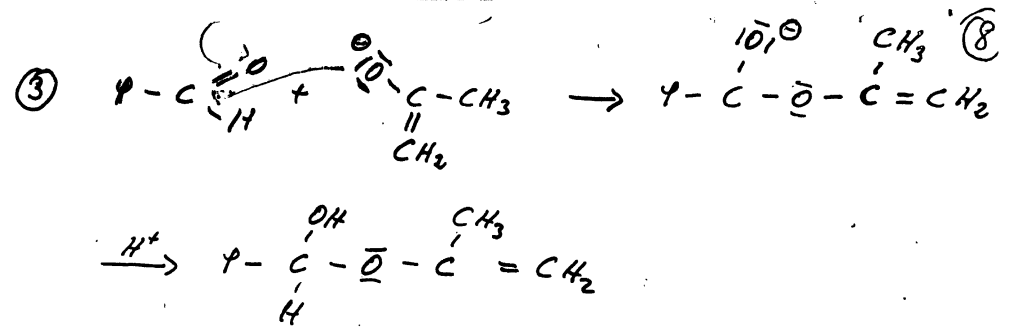
⇒ Aldehydkette

# Aldol-kondensation

(7)

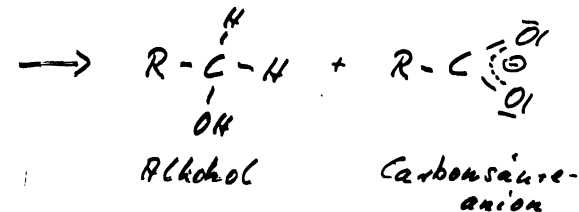
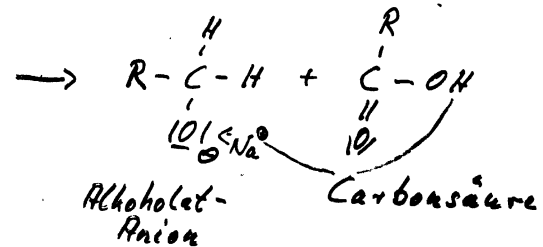
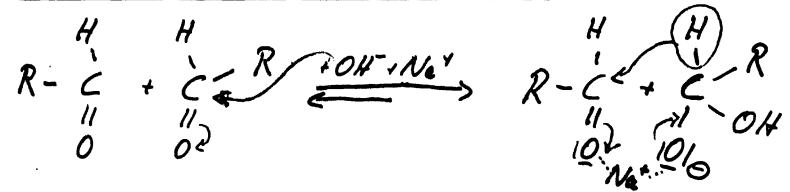


Dibenzalacetone

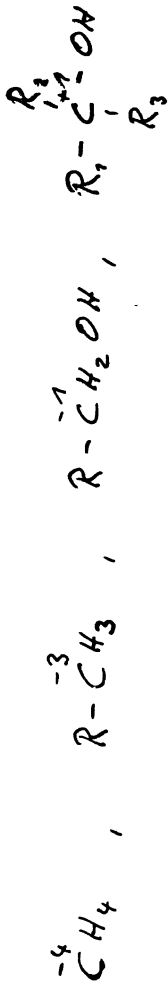


Reaktionsenthalpien: für ②:  $-17 \text{ kJ/mol}$   
für ③:  $+85 \text{ kJ/mol}$

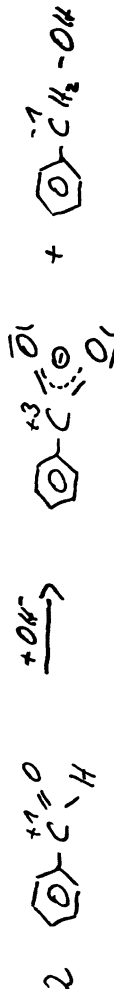
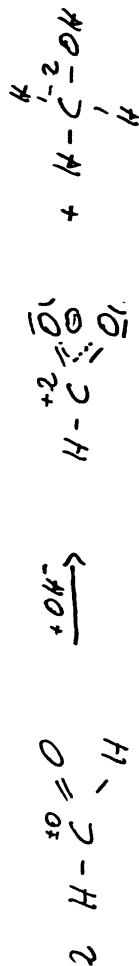
## Cannizzaro-Reaktion



Oxidationszahlen

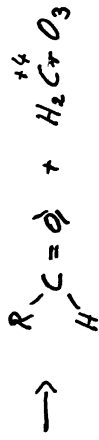
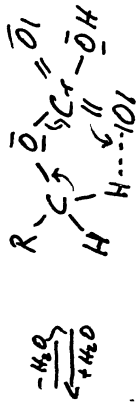
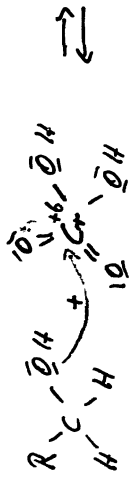


Oxidationszahlen bei der Cannizzaro-Reaktion

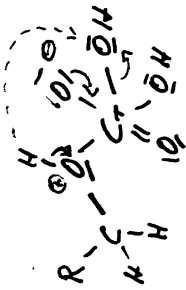


9

■ Oxidation mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



10

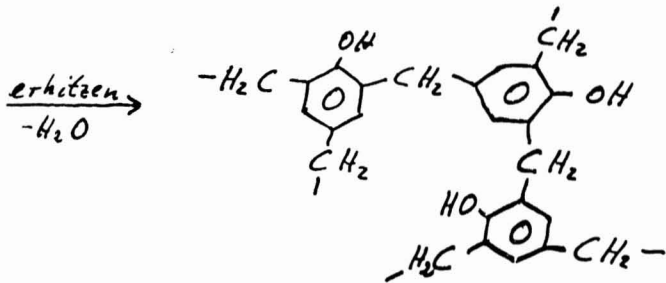
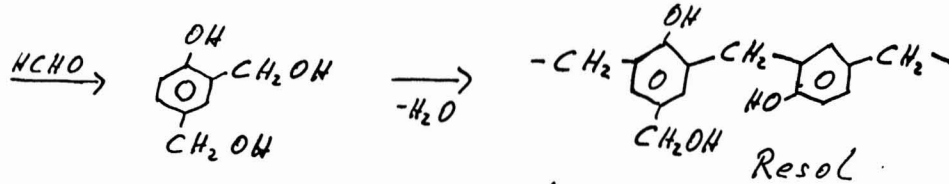
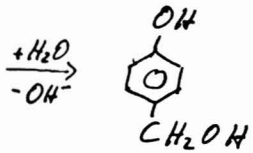
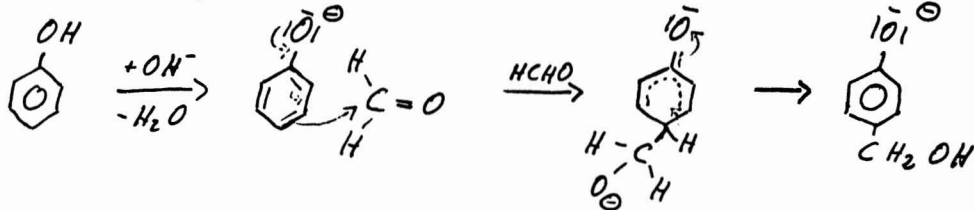


Im nächsten Reaktionschritt tritt entweder eine schnelle Disproportionierung in  $\text{Cr}^{+5}$  und  $\text{Cr}^{+3}$  auf, oder es bildet sich mit weiterem Alkohol wieder ein Ester, der unter Bildung von Aldehyd und  $\text{Cr}^{+2}$ -Verbindungen zerfällt.  $\text{Cr}^{+2}$  wird dann durch  $\text{Cr}^{+4}$  zu  $\text{Cr}^{+3}$  oxidiert.

# Bildung von Phenoplasten:

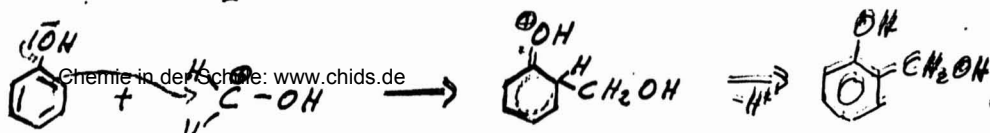
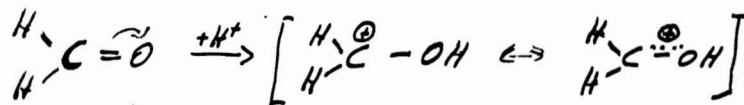
(11)

a) basenkatalysiert



dreidimensional vernetzte  
Makromoleküle  
"Duroplaste"

b) säurekatalysiert



## Literatur:

Christen, P.R.; Einführung in die org. Chemie

Morrison, R., Boyd, R.; Lehrbuch der org. Chemie  
Weinheim 1974

Sykes, P.; Reaktionsmechanismen der org. Chemie;  
Weinheim 1972