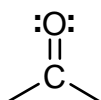


## Vorlesung 35

### Aldehyde und Ketone

Beiden Substanzklassen gemeinsam ist die Carbonylgruppe



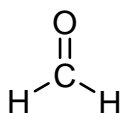
Carbonylgruppe

Aldehyd

Keton

**Nomenklatur** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 782-783, 4. Aufl., S. 857-859; Hart S. 304-305; Buddrus, S. 436-437)

**Aldehyde** werden durch die Endung „-al“ an den Stamm gekennzeichnet. Daneben werden Trivialnamen verwendet, die Sie ebenfalls kennen müssen.



Methanal  
(Formaldehyd)

Ethanal  
(Acetaldehyd)

Propanal  
(Propionaldehyd)

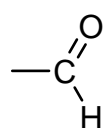
Butanal  
(n-Butyraldehyd)

Bei der Nummerierung hat die Aldehydgruppe Vorrang vor Mehrfachbindungen und Hydroxylgruppen.

3-Methyl-butanal

But-3-in-al

2,3-Dihydroxy-propanal  
(Glycerinaldehyd)

Die Gruppierung  kann durch das Suffix „-carbaldehyd“ oder das Präfix „Formyl-“ bezeichnet werden.

Cyclopentancarbaldehyd  
Formylcyclopentan

Benzolcarbaldehyd  
Benzaldehyd

2-Hydroxybenzaldehyd  
Salicylaldehyd

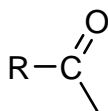
**Ketone** werden durch die Endung „-on“ an den Stamm bezeichnet. Trivialnamen werden durch Anhängen des Worts Keton an die Namen der Alkyl- und Arylgruppen, die an die Carbonylgruppe gebunden sind, gebildet.

Propanon  
(Aceton)  
(Dimethylketon)

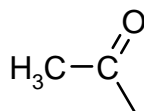
Pentan-3-on  
(Diethylketon)

But-3-en-2-on  
(Methylvinylketon)

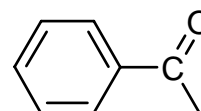
Gebräuchliche Präfixe



Alkanoyl-  
Acyl-



Acetyl-



Benzoyl

1-Phenylethanon  
Methylphenylketon  
Acetophenon

Diphenylmethanon  
Diphenylketon  
Benzophenon

3-Hydroxycyclohexanon

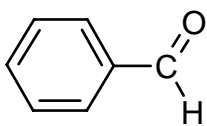
## Physikalische Eigenschaften

Vergleich der Siedepunkte/°C

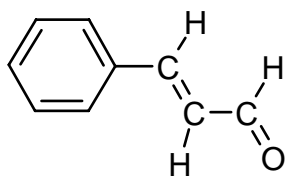
Aldehyde	Ketone	Alkohole
HCHO -21		CH <sub>3</sub> OH 65
CH <sub>3</sub> CHO 21		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH 78
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO 49	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> 56	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH 97
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO 76	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> 80	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH 118
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO 102	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> 102	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH 138

Die Mischbarkeit mit Wasser sinkt bei zunehmender Kettenlänge. Bis C<sub>3</sub> sind Alkohole, Aldehyde und Ketone vollständig mit Wasser mischbar (Ausnahme: Propanal; 20 g sind in 100 ml H<sub>2</sub>O löslich).

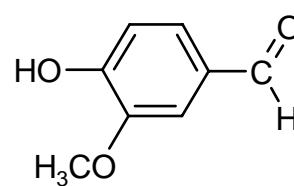
## Natürlich vorkommende Aldehyde und Ketone



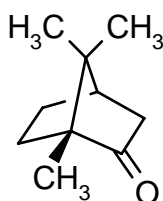
Benzaldehyd  
(Bittermandelöl)



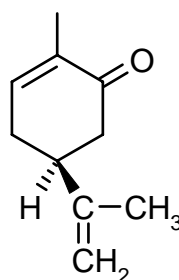
Zimtaldehyd  
(Zimtaroma)



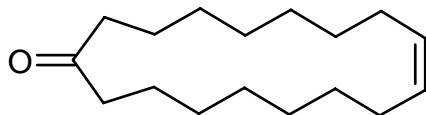
Vanillin  
(Vanillearoma)



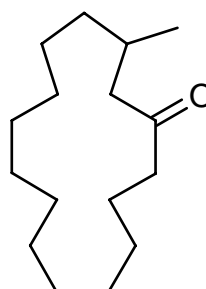
(+)-Campher  
(im asiatischen Campherbaum)  
Verwendung für Celluloid



Carvon  
(S-(+)-Form riecht nach Kümmel)  
(R-(-)-Form riecht nach Minze)



Zibeton (C<sub>17</sub>)  
(Sexuallockstoff der Zibetkatze)



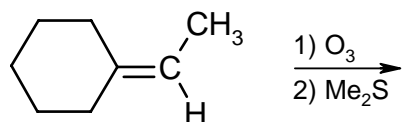
Muscon (C<sub>15</sub>)  
(Moschus-Riechstoff)

**Übung B35-1.** Bezeichnen Sie diese sieben Verbindungen nach der systematischen Nomenklatur!

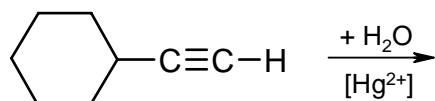
**Einige Herstellungsmethoden** für Aldehyde und Ketone haben Sie früher schon kennengelernt.

Wiederholung:

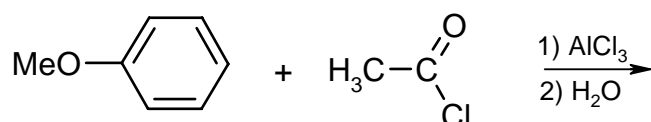
a) Ozonolyse von Alkenen



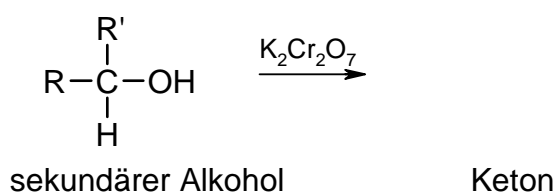
b)  $\text{Hg}^{2+}$ - oder besser  $\text{Au}^+$ -katalysierte Addition von Wasser an Alkine



c) Friedel-Crafts-Acylierung



d) Oxidation von Alkoholen

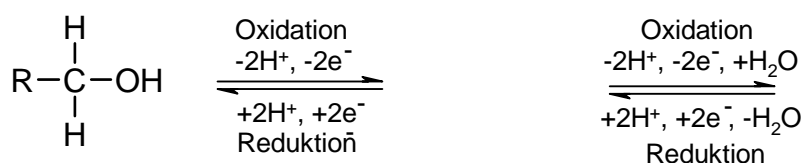


In Gegenwart von Wasser werden Aldehyde durch  $\text{Cr(VI)}$  zu Carbonsäuren weiteroxidiert.

**Versuch:** Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in schwefelsaurer Lösung. Die Weiteroxidation zu Essigsäure wird durch Abdestillieren des niedrig siedenden Aldehyds verhindert. Nachweis des Acetaldehyds mit Fuchsin-schwefliger Säure.

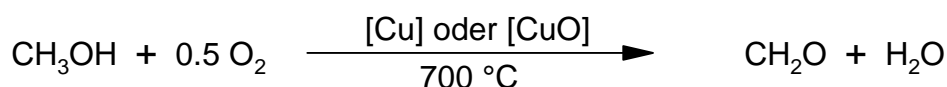
Später lernen Sie Oxidationsmittel kennen (Pyridinchlorochromat bzw. Dimethylsulfoxid/Oxalylchlorid), die unter wasserfreien Bedingungen Alkohole selektiv zu Aldehyden oxidieren.

Allgemein:



Aldehyd = **Alcohol dehydrogenatus**

### Beispiele für die Herstellung und Umwandlung von Aldehyden durch Reduktionen und Oxidationen



Industrielle Darstellung von Formaldehyd durch Oxidation von Methanol mit Luft-sauerstoff an einem Katalysator.

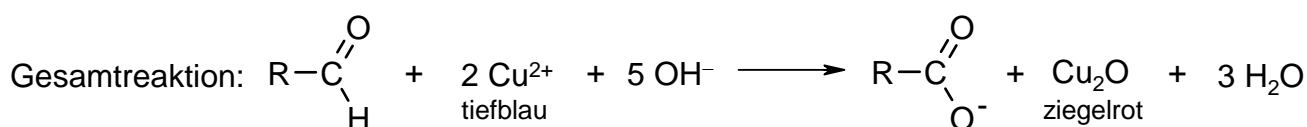
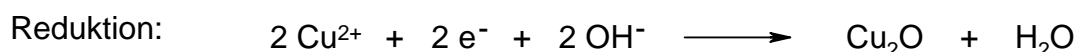
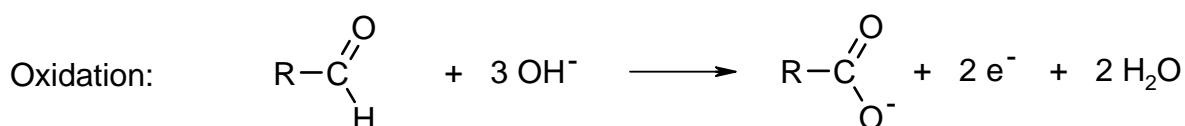
**Versuch:** Die technische Synthese von Formaldehyd wird unter Verwendung einer erhitzten Kupferspirale als Katalysator demonstriert.

Nachweise von Aldehyden durch ihre reduzierende Wirkung (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 819, 4. Aufl., S. 894)

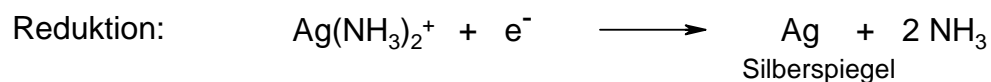
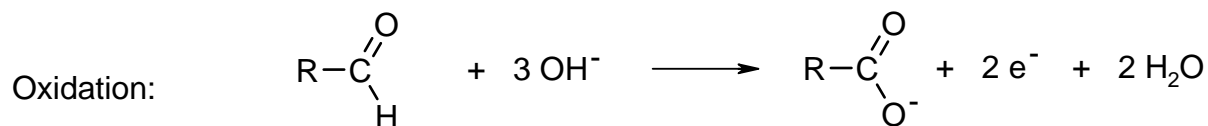
**Versuch:** Fehling Nachweis: Versetzen einer alkalischen wässrigen Lösung von  $\text{CuSO}_4$  und KNa-tartrat (verhindert die Ausfällung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) mit Acetaldehyd

Fehling 1:  $\text{CuSO}_4$ -Lösung

Fehling 2: NaOH und Kaliumnatriumtartrat-Lösung



**Versuch:** Tollens Nachweis: Ausfällung von metallischem Silber beim Versetzen einer ammoniakalischen Silbernitrat-Lösung mit Acetaldehyd



**Versuch:** Herstellung eines Silberspiegels durch Reduktion von  $\text{Ag}^+$  mit Aldehyden.

Dieses von Liebig 1856 eingeführte Verfahren hatte große wirtschaftliche Bedeutung, weil dadurch die bis dahin gebräuchlichen Quecksilberspiegel ersetzt wurden.

#### Lösung zu B35-1:

Benzaldehyd bzw. Benzolcarbaldehyd,

3-Phenyl-propenal,

4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd,

1,7,7-Trimethyl-bicyclo [2.2.1]heptan-2-on,

5-Isopropenyl-2-methyl-cyclohex-2-en-1-on

bzw. 2-Methyl-5-(1-methylvinyl)-cyclohex-2-en-1-on, Positionsangabe 1 ist entbehrlich,

Cycloheptadec-9-en-1-on, Positionsangabe 1 ist entbehrlich,

3-Methyl-cyclopentadecanon