

Vorlesung 35

Aldehyde und Ketone

Beiden Substanzklassen gemeinsam ist die Carbonylgruppe

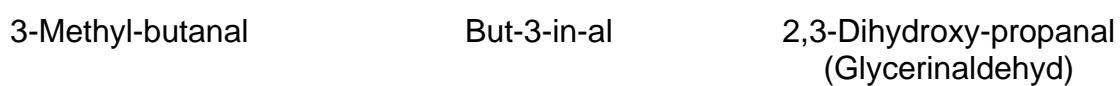


Nomenklatur (Vollhardt, 3. Aufl., S. 782-783, 4. Aufl., S. 857-859; Hart S. 304-305; Buddrus, S. 436-437)

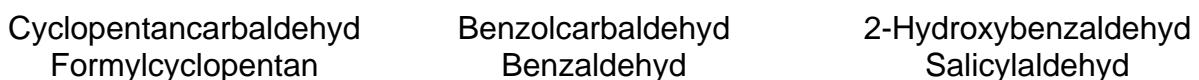
Aldehyde werden durch die Endung „-al“ an den Stamm gekennzeichnet. Daneben werden Trivialnamen verwendet, die Sie ebenfalls kennen müssen.



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



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



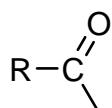
Ketone werden durch die Endung „-on“ an den Stamm bezeichnet. Trivialnamen werden durch Anhängen des Worts Keton an die Namen der Alkyl- und Arylgruppen, die an die Carbonylgruppe gebunden sind, gebildet.

Propanon
(Aceton)
(Dimethylketon)

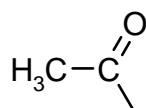
Pentan-3-on
(Diethylketon)

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

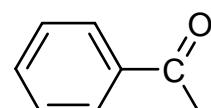
Gebräuchliche Präfixe



Alkanoyl-
Acyl-



Acetyl-



Benzoyl

1-Phenylethanon
Methylphenylketon
Acetophenon

Diphenylmethanon
Diphenylketon
Benzophenon

3-Hydroxycyclohexanon

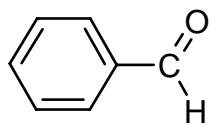
Physikalische Eigenschaften

Vergleich der Siedepunkte/°C

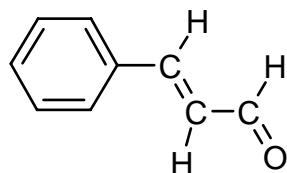
Aldehyde	Ketone	Alkohole
HCHO -21		CH ₃ OH 65
CH ₃ CHO 21		CH ₃ CH ₂ OH 78
CH ₃ CH ₂ CHO 49	CH ₃ COCH ₃ 56	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH 97
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO 76	CH ₃ CH ₂ COCH ₃ 80	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH 118
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO 102	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COCH ₃ 102	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH 138

Die Mischbarkeit mit Wasser sinkt bei zunehmender Kettenlänge. Bis C₃ sind Alkohole, Aldehyde und Ketone vollständig mit Wasser mischbar (Ausnahme: Propanal; 20 g sind in 100 ml H₂O löslich).

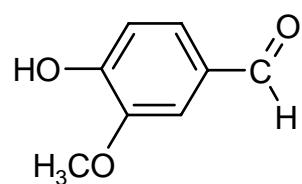
Natürlich vorkommende Aldehyde und Ketone



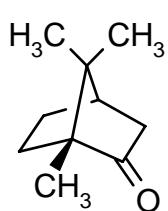
Benzaldehyd
(Bittermandelöl)



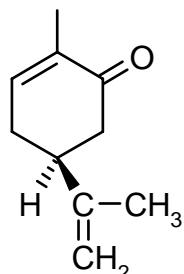
Zimtaldehyd
(Zimtaroma)



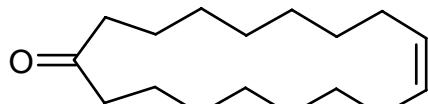
Vanillin
(Vanillearoma)



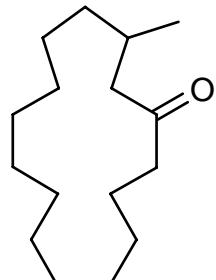
(+)-Campher
(im asiatischen Campherbaum)
Verwendung für Celluloid



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



Zibeton (C_{17})
(Sexuallockstoff der Zibetkatze)



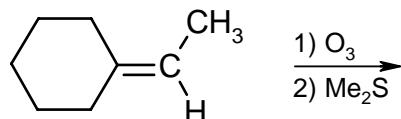
Muscon (C_{15})
(Moschus-Riechstoff)

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

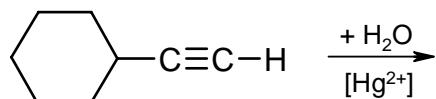
Einige Herstellungsmethoden für Aldehyde und Ketone haben Sie früher schon kennengelernt.

Wiederholung:

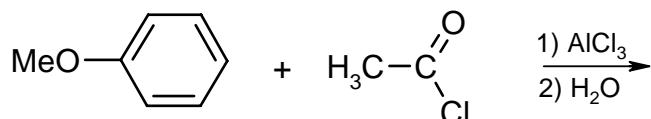
a) Ozonolyse von Alkenen



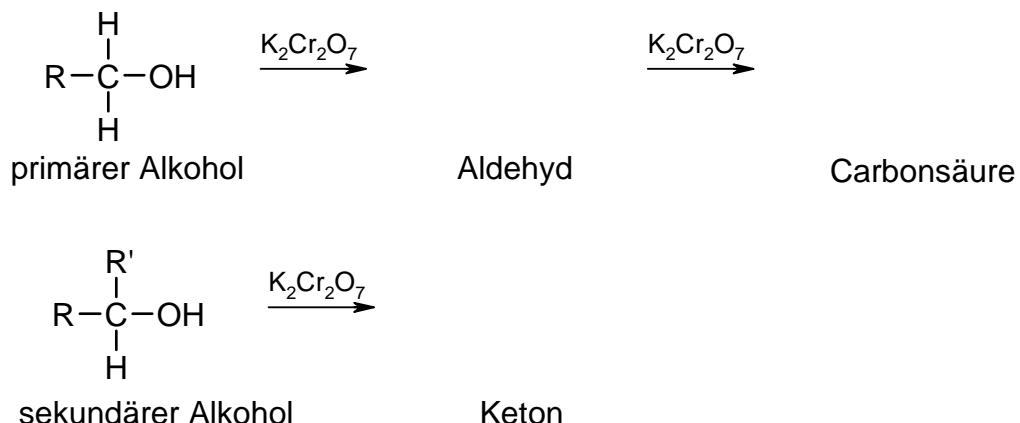
b) Hg^{2+} - oder besser Au^+ -katalysierte Addition von Wasser an Alkine



c) Friedel-Crafts-Acylierung



d) Oxidation von Alkoholen

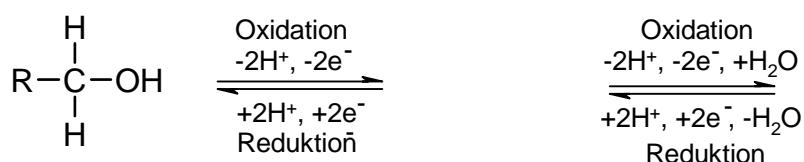


In Gegenwart von Wasser werden Aldehyde durch Cr(VI) zu Carbonsäuren weiteroxidiert.

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 Fuchsinschweifiger Säure.

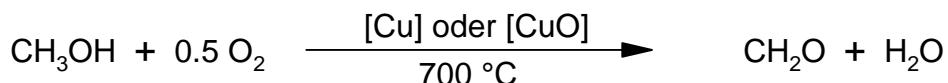
Später lernen Sie Oxidationsmittel kennen (Pyridinchlorochromat bzw. Dimethylsulfoxid/Oxalylchlorid), die unter wasserfreien Bedingungen Alkohole selektiv zu Aldehyden oxidieren.

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 Luftsauerstoff an einem Katalysator.

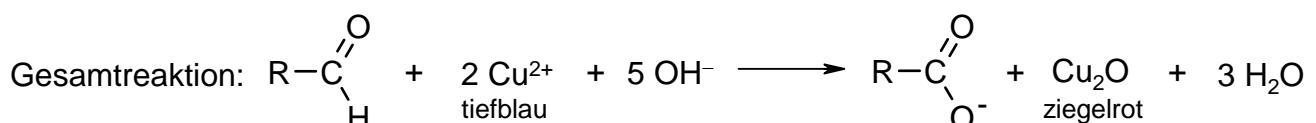
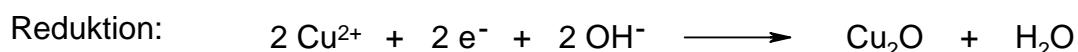
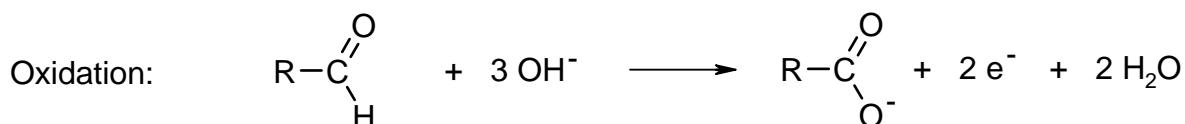
Versuch: Die technische Synthese von Formaldehyd wird unter Verwendung einer erhitzten Kupferspirale als Katalysator demonstriert.

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

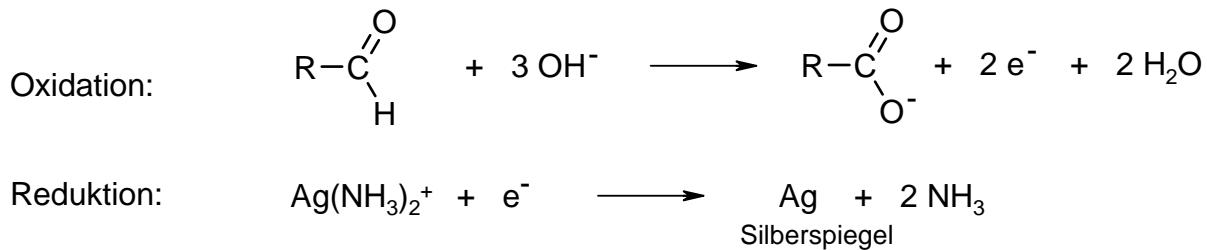
Versuch: Fehling Nachweis: Versetzen einer alkalischen wässrigen Lösung von CuSO_4 und $\text{KNa}\text{-tartrat}$ (verhindert die Ausfällung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$) mit Acetaldehyd

Fehling 1: CuSO_4 -Lösung

Fehling 2: NaOH und Kaliumnatriumtartrat-Lösung



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



Versuch: Herstellung eines Silberspiegels durch Reduktion von 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