

Resümee

Amine können als formale C-Substitutionsprodukte des Ammoniaks (Ersatz von H-Atomen am Stickstoff durch Alkylgruppen) betrachtet werden. Sie sind durch das freie Elektronenpaar am N-Atom, genauso wie Ammoniak, gleichzeitig *Brönsted-* und *Lewis-Basen*, da sie sowohl Protonen binden, als auch wie Nucleophile reagieren können.

2.9 Carbonylverbindungen (I)

Lernziele

- ▶ Additionsreaktionen an das C-Atom einer C-O-Doppelbindung

Als Carbonylverbindungen bezeichnet man Kohlenstoffverbindungen, die eine C-O-Doppelbindung (eine so genannte Carbonylgruppe) enthalten. Wie in Gleichung 2.26 gezeigt, werden sie durch Oxidation von primären bzw. sekundären Alkoholen erhalten. Man unterscheidet zwischen *Aldehyden* (Oxidationsprodukte von primären Alkoholen) und *Ketonen* (Oxidationsprodukte von sekundären Alkoholen). Die Benennung erfolgt für Aldehyde durch die Endung *al* und für Ketone mit der Endung *on*, wobei als Präfix der Name des Alkans mit der gleichen C-Zahl verwendet wird (👁 Abb. 2.23).

Additionsreaktionen ▶ Carbonylverbindungen können – ähnlich wie Alkene – Additionsreaktionen eingehen. Allerdings unterscheidet sich die C-O-Doppelbindung in Carbonylverbindungen prinzipiell von der C-C-Doppelbindung in Alkenen durch die Tatsache, dass hier zwei Atome verschiedener Elektronegativität vorliegen, dass also eine Ladungsverschiebung der Bindungselektronen vom elektropositiveren C-Atom zum elektronegativeren O-Atom (👁 Abb. 2.12) gegeben ist. Demzufolge stellt das teilweise positiv geladenen C-Atom ein Zentrum dar, mit dem Lewis-Basen, also nucleophile Komponenten, in Wechselwirkung treten können (👁 Abb. 2.13). Das partiell negativ geladene O-Atom kann wiederum selbst mit elektrophilen Komponenten unter Bildung eines Oxa-Carbeniums reagieren (Gl. 2.34). Bindet ein Nucleophil an das Carbonyl-C-

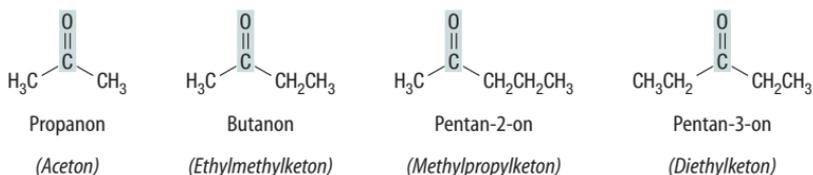
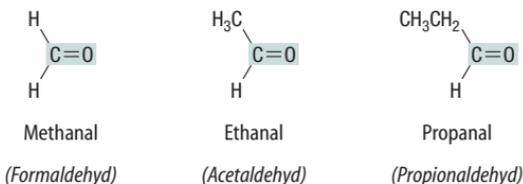
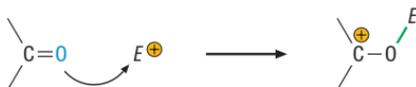
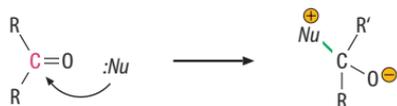


Abb. 2.23. Aldehyde und Ketone, Beispiele

Atom, so erfährt dieses erwartungsgemäß eine räumliche Umorientierung von einem trigonal-planaren zu einem tetraedrischen (vierbindigen) C-Atom (Gl. 2.35).



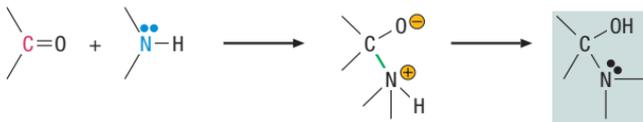
(Gl. 2.34. Addition des Carbonyl-O-Atoms an ein Elektrophil)



(Gl. 2.35. Addition eines Nucleophils an das Carbonyl-C-Atom)

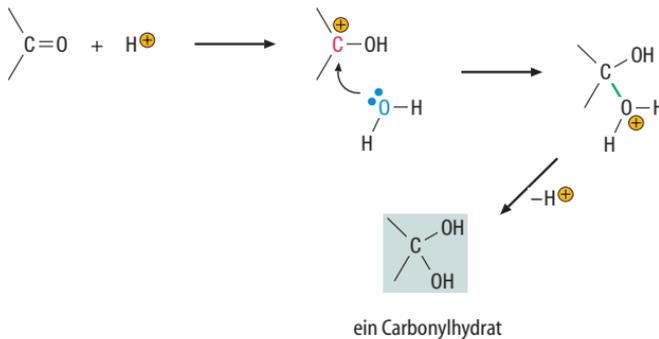
Wie schon in Kapitel 2.5 erläutert, korreliert die Reaktivität von nucleophilen Reagenzien in etwa mit deren Brönsted-Basenstärke, also in der Reihenfolge $[\text{HO}^-, \text{RO}^-] > [\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}] > [\text{HOH}, \text{ROH}]$. Da aber, wie in Kapitel 2.10 näher erklärt wird, Carbonylverbindungen in Gegenwart von starken Basen eine Deprotonierungsreaktion eingehen, können Hydroxyd- bzw. Alkoholat-Ionen im Allgemeinen *nicht*, Ammoniak und primäre bzw. sekundäre Amine aber durchaus, als Partner für nucleophile Additionen an Carbonylverbindungen eingesetzt werden. Das Reaktionsprodukt, das nach Ladungsausgleich durch Protonierung am (negativ ge-

ladenen) O-Atom und Deprotonierung am (positiv geladenen) N-Atom gebildet wird, bezeichnet man als ein N, O-Halbacetal (Gl. 2.36).



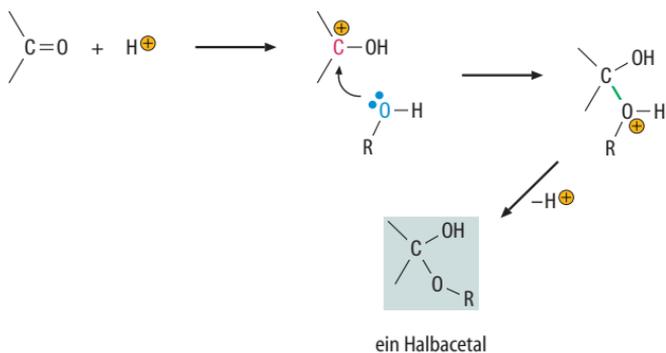
(Gl. 2.36. Addition eines N-Nucleophils an das Carbonyl-C-Atom)

Alkohole und Wasser sind deutlich weniger reaktive nucleophile Komponenten; dementsprechend verläuft deren Umsetzung mit Carbonylverbindungen nur sehr langsam. Eine Beschleunigung erreicht man, indem man durch Zugabe einer Brönsted-Säure die Carbonylverbindung zuerst am O-Atom protoniert. Das so gebildete Carbeniumion (s. Gl. 2.34) kann nun von Wasser bzw. einem Alkohol als Lewis-Base abgefangen werden. Die Reaktion mit Wasser ergibt – nach Protonenabgabe an ein geeignetes Akzeptormolekül – ein so genanntes **Carbonylhydrat** (Gl. 2.37), während die Umsetzung mit einem Alkohol zu einem **Halbacetal** führt (Gl. 2.38). Wird der Begriff „Halbacetal“ ohne Vorangabe von Atomen verwendet, so ist damit immer ein O, O-Halbacetal gemeint.



(Gl. 2.37. Bildung eines Carbonylhydrats unter Säurekatalyse)

Säurekatalysierte Reaktion ► Die hier in Spuren eingesetzte Säure wirkt als so genannter „Katalysator“: Sie beschleunigt die Gleichgewichtseinstellung, d. h. sowohl die Hin- wie die Rückreaktion, und geht in die Gesamt(massen)bilanz der Reaktion *nicht* ein (vgl. 1.8, Abb. 1.23). Aus den Gleichungen 2.37 und 2.38 wird auch ersichtlich, dass nicht unbedingt dasselbe H^+ -Teilchen, das im ersten Reaktionsschritt eingesetzt wird, auch im letzten Reaktionsschritt wieder abgespalten wird.



(Gl. 2.38. Bildung eines Halbacetals unter Säurekatalyse)

Ein ähnlicher, säurekatalysierter Additionsschritt wurde schon in Gleichung 2.13 bei der Wasseraddition an Alkene über ein Carbeniumion vorgestellt.

Hin- und Rückreaktion ► Für typische Carbonylverbindungen, wie sie in Abbildung 2.23 zusammengefasst sind, liegt das Gleichgewicht für solche Reaktionen überwiegend auf der Seite der Edukte, also der Carbonylverbindungen. Das heißt aber, dass solche Carbonylhydrate und Halbacetale, in Gegenwart von Brönsted-Säuren in wässriger Lösung, spontan zu den Carbonylverbindungen zurückreagieren. Eine Beschleunigung des Additionsschrittes – und damit eine Stabilisierung der Wasser- bzw. Alkoholaddukte – findet bei Carbonylverbindungen statt, in denen am zum Carbonyl-C-Atom benachbarten C-Atom ein oder mehrere H-Atome durch deutlich elektronegativere Atome, wie z. B. F, Cl oder O, ersetzt sind. Solche Atome bzw. Atomgruppen bewirken durch den stärkeren Elektronen-zug (im Vergleich zu Wasserstoff) eine Herabsetzung der Ladungsdichte am Carbonyl-C-Atom und damit gekoppelt, eine Erhöhung seiner Elektrophilie. Dieses Phänomen wird auch als „*induktiver Effekt*“ von Substituenten (s. auch Kap. 2.12, Carbonsäuren) bezeichnet.

Beispiele für solche Moleküle sind z. B. das *Chloral* (Trichlorethanal), das 1,1,1-Trifluoracetone oder der *Glycolaldehyd* (2-Hydroxyethanal), die alle stabile Hydrate bilden.

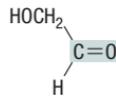
Das *Chloralhydrat* (2,2,2-Trichlorethan-1,1-diol) wird als Schlaf- bzw. Beruhigungsmittel verwendet (Abb. 2.24). Diese – im Gegensatz zu Gleichung 2.38 ohne Säurekatalyse – verlaufende Additionsreaktion von neutralen O-Nucleophilen an Carbonyl-C-Atome ist auch für das Ver-



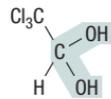
Chloral



1,1,1-Trifluoracetone



Glykonaldehyd

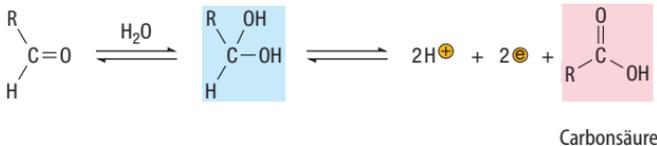


Chloralhydrat

Abb. 2.24. Carbonylverbindungen und Carbonylhydrate

ständnis von einfachen Kohlehydratbausteinen, den Sacchariden (s. Kap. 3.5), von Bedeutung.

Carbonylhydrate ► Hydrate bzw. Halbacetale stehen mit den jeweiligen Carbonylverbindungen im Gleichgewicht, wobei die Lage dieses Gleichgewichtes auch durch Folgereaktionen beeinflusst werden kann. So sind Aldehyd-Hydrate bei der Oxidation von Aldehyden in wässriger Lösung Zwischenstufen, die in Analogie zu primären bzw. sekundären Alkoholen (s. Gl. 2.26) eine Spaltung der C-H-Bindung eingehen können (Ketonhydrate verhalten sich hier wie tertiäre Alkohole, da sie keine entsprechende C-H-Bindung aufweisen). Somit können Aldehyde in wässriger Lösung leicht zu so genannten Carbonsäuren (s. Kap. 2.12) weiteroxidiert werden, während Ketone unter diesen selben Reaktionsbedingungen stabil sind (Gl. 2.39).



(Gl. 2.39. Reversible Oxidation eines Aldehyds zu einer Carbonsäure)

Resümee

Carbonylverbindungen enthalten eine C-O-Doppelbindung; weitere Substituenten am trigonalen C-Atom sind Kohlenstoffreste (ein Keton) oder mindestens ein H-Atom (ein Aldehyd). Auf Grund der Polarisierung der C-O-Bindung können nucleophile Reagenzien an das (elektrophile) C-Atom binden. So reagieren z. B. Alkohole – meistens in Gegenwart katalytischer Mengen einer *Brönsted-Säure* – mit Carbonylverbindungen zu Halbacetalen. Aldehyde können unter milden Bedingungen zu Carbonsäuren weiteroxidiert werden, während Ketone gegenüber den hier eingesetzten Oxidationsreagenzien stabil sind