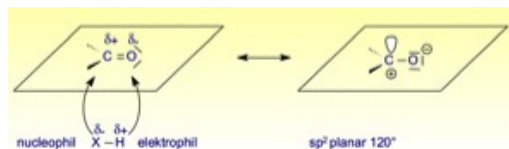


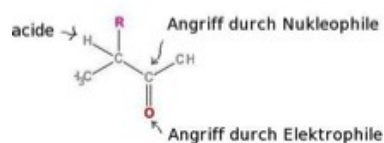
Carbonyle

Als Carbonyle werden im Allgemeinen Aldehyde (Alkanale) und Ketone (Alkanone) bezeichnet. Das chemische Verhalten solcher Moleküle wird durch ihre C=O-Doppelbindungen dominiert. Auch Carbonsäuren, Ester und Aldole besitzen eine Carbonylfunktion (C=O-Doppelbindung). Bei diesen Molekülen sind jedoch noch andere funktionelle Gruppen vorhanden, die das Reaktionsgeschehen beeinflussen. Deswegen zeigen Sie zum Teil andere Reaktionsverläufe (z.B. ist Basenkatalyse bei Carbonsäuren und Estern nicht möglich). Die unten beschriebenen Reaktionsmechanismen beziehen sich auf Aldehyde und Ketone und sind für andere Carbonyle nur zum Teil zutreffend. Eine Gemeinsamkeit aller Reaktionen an Carbonylen ist jedoch der Angriff eines Nucleophils an das elektrophile Carbonylkohlenstoffatom und der damit verbundene Übergang von einer trigonalen Struktur zu einer tetraedrischen Zwischenstufe.

Aufgrund der Doppelbindung sind C- und O-Atom sp^2 -hybridisiert und planar. Durch den $-I$ -Effekt des Sauerstoffs ist die Bindung permanent polarisiert (der elektroneivere Sauerstoff zieht die Elektronen der Bindung stark an): Das C-Atom ist elektrophil (elektronenarm) und kann von Nucleophilen angegriffen werden. Der $-I$ -Effekt kann durch eine Resonanzstruktur (Mesomerie) verdeutlicht werden:



Die Carbonylgruppe kann am Sauerstoffatom (freie Elektronenpaare) elektrophil und am Kohlenstoffatom (Elektronenmangel) nucleophil angegriffen werden. Daneben kann an dem der Carbonylgruppe benachbarten C-Atom (α -C-Atom) ein H-Atom durch eine Base abgespalten werden (C-H-Acidität, wichtig für Aldol-Reaktion!).



Je nachdem, bei welchem pH-Wert die Reaktion an Aldehyden und Ketonen durchgeführt wird, ändert sich der Reaktionsmechanismus.

1. Im Neutralen oder Basischen (geeignet bei starken Nucleophilen)

Im Basischen findet zuerst ein Angriff des Nucleophils auf das C-Atom statt. Als Zwischenprodukt entsteht ein sp^3 -hybridisiertes Alkoxid-Ion. Dieses wird durch ein Proton (meist aus dem Lösungsmittel) in das endgültige Produkt umgewandelt.

2. Im Sauren (geeignet für schwach basische Nucleophile)

Im Sauren findet zuerst ein Angriff eines Protons auf die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs statt. Die protonierte Carbonylgruppe wird dann von einem Nucleophil angegriffen. Diese zweite Reaktion zieht das Gleichgewicht auf die Seite des Produkts.

Bei Reaktionen an C=O-Doppelbindungen spricht man häufig von nucleophilen Additionen. Dabei können Sauerstoff-, Schwefel-, Kohlenstoff- und Stickstoff-Nucleophile addiert werden. Ausserdem ist auch eine katalytische Hydrierung möglich. Im Allgemeinen verhalten sich Ketone gegenüber Nucleophilen etwas weniger reaktiv als Aldehyde. Dies liegt zum einen daran, dass der Carbonylkohlenstoff in Ketonen durch 2 organische Reste sterisch stärker abgeschirmt ist, als in Aldehyden, wo es nur einen organischen Rest gibt. Im Laufe der Reaktion ändert sich die Hybridisierung von sp^2 nach sp^3 , dabei nähern sich die Randgruppen einander an. Bei den Aldehyden ist eine der Gruppen klein (H), wodurch hierbei weniger Spannung auftritt als bei den Ketonen (2 grosse Alkylreste). Zum anderen ist dieses Verhalten elektronisch zu begründen. Die Alkylgruppen der Ketone wirken elektronenschiebend (+I), wodurch die positive Partialladung des Carbonylkohlenstoffes zum Teil neutralisiert und somit die Reaktivität gegenüber Nucleophilen herabgesetzt wird.

Wichtige Reaktionen sind [mit Hinweis zu Folien im Vorlesungsskript]:

- a. Bildung von Hydraten [82/130]
- b. Bildung von Acetalen und Thioacetalen [83/130, 86/130]
- c. Reaktion mit Ammoniak und Aminen (Imine, Enamine) [84/130]
- d. Bildung von Cyanhydrinen [89/130]
- e. Oxidationen und Reduktionen (Dehydrierungen und Hydrierungen) [87/130]
- f. Grignard-Reaktion [88/130]
- g. Aldolreaktion [90-97/130] *siehe Tutorium Aldolreaktion*

Für die Erarbeitung des Themas Carbonylverbindungen können folgende Folien des Vorlesungsskriptes 2011 nützlich sein:

Teil 1

62/130;	63/130;	64/130;	75/130;	78/130;	79/130;	80/130;
81/130;	82/130;	83/130;	84/130;	85/130;	86/130;	87/130;
87/130;	88/130;	89/130;	90/130;	117/130;	123/130;	