

## 3.5 Hydratisierung

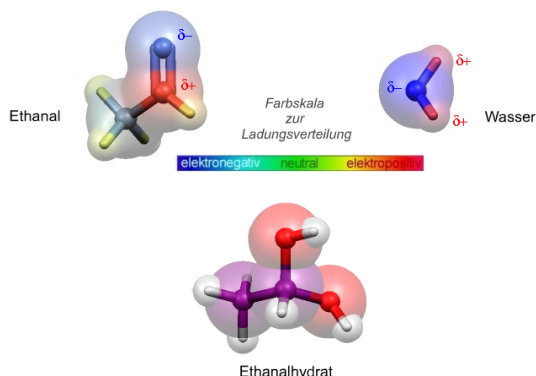


Abbildung: Aldehyde reagieren mit Wasser.

Aldehyde, wie hier Ethanal, addieren Wasser an die polare C=O- Doppelbindung. Die Reaktion beginnt mit der Anlagerung des negativ polarisierten Sauerstoffatoms des Wassermoleküls an das Carbonylkohlenstoffatom. Das hierbei entstehende Zwitterion stabilisiert sich unter Wanderung eines Protons zum Aldehydhydrat.

Bringt man das gasförmige Methanal (=Formaldehyd) in Wasser, so reagiert dieses fast vollständig zum Aldehydhydrat. Hierbei wird Wasser an die C=O- Doppelbindung addiert. Die bei dieser **Hydratisierung** entstehende wässrige Lösung wird als Formalin bezeichnet.

Die **Hydratisierung** ist eine chemische Reaktion bei der Wasser mit einem Molekül reagiert. Anmerkung: Im Formalin, der wässrigen Lösung von Formaldehyd (=Methanal), liegt der Aldehyd zu 100% in hydratisierter Form vor. Beim Acetaldehyd (= Ethanal) sind dies 58%.

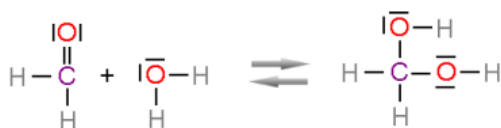


Abb. Gleichgewichtsreaktion zwischen Wasser und Formaldehyd in Strukturformeln.

Macht man dasselbe Experiment mit Ethanal, so ist in der hier entstehenden wässrigen Lösung nur noch etwa jedes zweite Ethanal-molekül hydratisiert, bei in Wasser gelöstem Aceton nur noch jedes tausendste. Die Ursache liegt dabei in den, die Addition hemmenden, sterischen und induktiven Effekten der Methylgruppen.

Im chemischen Gleichgewicht ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion (Bildung des Hydrates) gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion (Zerfall des Hydrates).

Da in der Reihe  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{HRC}=\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$  die Bildung des Hydrates und damit die Geschwindigkeit der Hinreaktion durch die Methylgruppen stark behindert wird, liegen beim Aceton fast ausschließlich Acetonmoleküle und nicht deren Hydrate vor.

Anmerkung:

Dass Aceton aber dennoch mit Wasser reagiert, lässt sich durch Lösen in Wasser, dessen Sauerstoffatome radioaktiv markiert sind, nachweisen. Da das Wasser aus dem Hydrat sowohl von der radioaktiven, als auch von der nicht markierten Hydroxygruppe abgespalten werden kann, erhält man auf diese Weise ein radioaktiv markiertes Aceton.

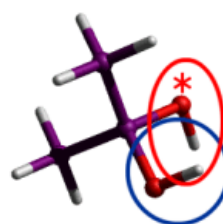


Abbildung: Wird aus dem radioaktiv markierten Acetonhydrat das Wasser im blauen Kreis abgespalten, so bildet sich radioaktiv markiertes Aceton. Bei der rot umrandeten Abspaltung bildet sich das radioaktive Wasser zurück.

Aldehydhydrate sind instabil, d. h. beim Eindampfen der wässrigen Lösungen entweicht wieder der Aldehyd. Das obige Gleichgewicht verschiebt sich dabei also nach links.

Ein Beispiel für ein beständiges Hydrat ist das **Chloralhydrat**. Hier stabilisieren die -I-Effekte der Chloratome das Hydrat.

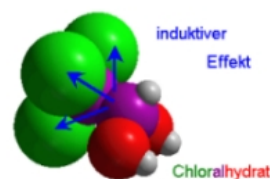


Abbildung: Induktive Effekte im **Chloralhydrat**. Im Gegensatz zu den Hydraten des Methanals oder Ethanals, die sich beim Isolieren zersetzen, kristallisiert **Trichlorethanal** nur in Form seines Hydrates aus. Es wurde früher medizinisch als Schlafmittel eingesetzt.

## 3.6 Hydratisierung - Mechanismus

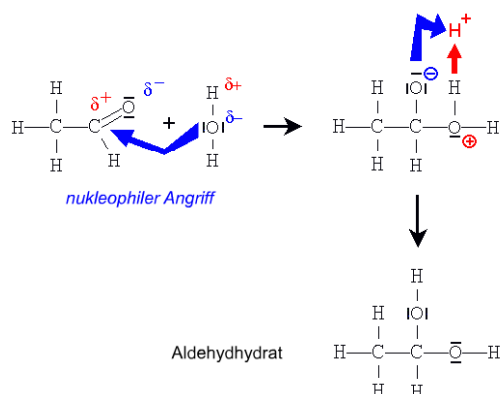


Abbildung: Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Aldehydhydraten

Bitte wiederholt anhand der Darstellung in Strukturformeln:

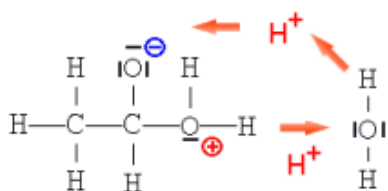
Aldehyde bilden mit Wasser **Hydrate**.

**Hydrate** sind Verbindungen, bei denen Wasser ein Teil des Moleküls ist.

Bei der Hydratisierung lagert sich das Sauerstoffatom des Wassers nukleophil an das Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe an.

Die Zwischenstufe stabilisiert sich unter **Wanderung eines Protons** zum Aldehydhydrat.

Neben der dargestellten, intramolekularen Protonenwanderung gibt es auch die Möglichkeit, dass das Zwitterion ein Proton an das Wasser abgibt bzw. ein Proton aus dem Wasser oder dem so entstandenen Hydronium-Ion aufnimmt.



Wasser als Carrier für Protonen.

## 3.7 Halbacetale

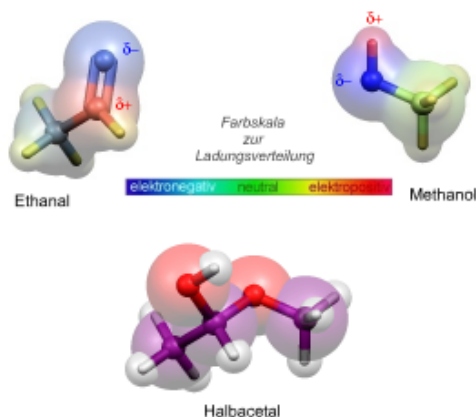
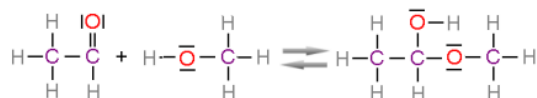


Abbildung: Aldehyde reagieren mit Alkoholen zu Halbacetalen.

Da man **Alkanole** als Alkylderivate des Wassers auffassen kann, reagieren diese dementsprechend mit Carbonylgruppen. Die hierbei entstehenden **Halbacetale** sind jedoch noch instabiler als die Aldehydhydrate. Sie zerfallen unter Rückbildung der Edukte.



Gleichgewichtsreaktion zwischen Ethanal und Methanol in Strukturformeln.

Bedingt durch den **+I-Effekt** der Alkyle ist das Sauerstoffatom in den Alkanolen weniger negativ als das O-Atom im Wassermolekül. Alkanole sind deshalb, im Vergleich zu Wasser, weniger nukleophil.

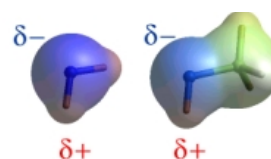


Abbildung: Vergleich der Ladungsverteilungen im Wasser- bzw. Methanolemolekül.

Da der Additionsvorgang somit erschwert ist, liegt das Gleichgewicht im Vergleich zu den entsprechenden Aldehydhydraten noch mehr auf der Seite der Edukte.

Betrachtet man die Reaktionsgleichung aus energetischer Sicht, so entsteht aus 2 Molekülen **ein Halbacetalmolekül**. Während der Reaktion nimmt also die Ordnung zu, d. h. die Entropie ab. Da Reaktionen in Richtung zunehmender Entropie bevorzugt ablaufen, ist die Bildung der Edukte energetisch bevorzugt.

Hydroxyaldehyde bilden innermolekulare Halbacetale, die Lactole. Auch hier steht die offene Form mit der Ringform im Gleichgewicht, das jedoch, da keine Entropieänderung während der Reaktion eintritt, auf der Seite der Ringform liegt.

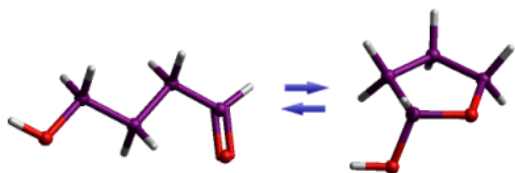


Abbildung: Gleichgewichtsreaktion zwischen einem Hydroxyaldehyd und seinem innermolekularen Halbacetal (=Lactol).

Viele Zucker wie z. B. die Glucose, der Traubenzucker, liegen hauptsächlich in der Halbacetalform vor.

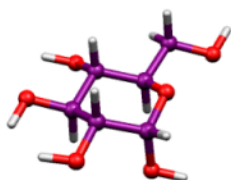


Abbildung: Glucose als Halbacetal

### 3.8 Halbacetale – Mechanismus

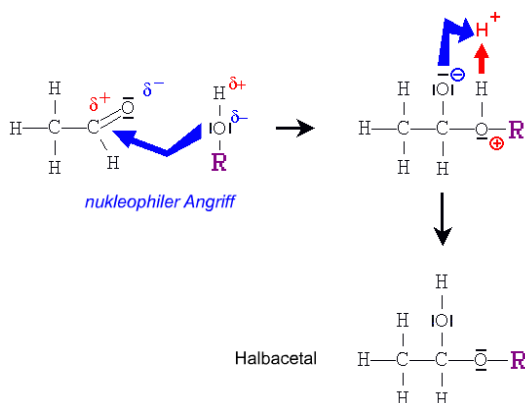


Abbildung: Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Halbacetalen

Bitte wiederholt anhand der Darstellung in Strukturformeln:

Bei der Halbacetalbildung lagern sich **Alkohole** R-O-H an die polare C=O - Doppelbindung von **Aldehyden** an.

Der Vorgang läuft nach demselben Prinzip wie die Hydratisierung eines Aldehydes ab. Das positiviert Kohlenstoff-Atom der Aldehydgruppe wird nukleophil vom negativierten Sauerstoff-Atom des Alkoholes angegriffen. Das dabei entstehende Zwitterion stabilisiert sich durch eine Protonenwanderung.

Ist **R = Methyl -CH<sub>3</sub>**, so bildet sich das **Halbacetal des Methanols**.

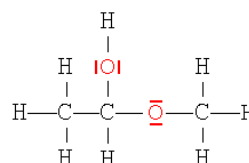


Abbildung: Halbacetal des Methanols.

### 3.9 Halbacetal der Glucose

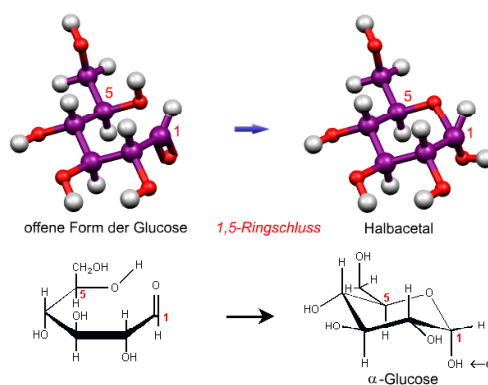


Abbildung: Glucose bildet ein innermolekulares Halbacetal.

**Glucose (=Traubenzucker)** besitzt sowohl eine **Aldehyd-**, als auch **5 Hydroxygruppen**.

Die Aldehydgruppe sitzt am ersten Kohlenstoffatom (C1).

Zwischen der Hydroxygruppe am C5 und der Aldehydgruppe am C1 bildet sich ein innermolekulares Halbacetal.

Glucose liegt in wässriger Lösung zu 99,8% in der halbacetalischen Ringform vor.

Nach dem Lösen der Doppelbindung kann die OH-Gruppe am C1 in der gewählten Darstellung nach oben ( $\beta$ -Glucose) oder nach unten ( $\alpha$ -Glucose) zeigen.