

### 2.7.1 Keto-Enol-Tautomerie

Wie vorne beschrieben, ist die Carbonylgruppe polarisiert. Diese Polarisation ist so stark, dass sie sich auf das  $\alpha$ -C-Atom (s. 2.1.1, S. 8) auswirkt: die C-H-Bindung ist dadurch stärker acide, als bei „normalen“ C-Atomen. Stärker acide bedeutet, dass es dem  $\alpha$ -C-Atom einer Carbonylgruppe leichter fällt ein  $H^+$  abzugeben. Durch diese  $H^+$ -Abgabe entsteht ein Anion, das aufgrund des freigewordenen Elektronenpaares und dessen gleichmäßiger Verteilung (= Delokalisation) zwischen dem  $\alpha$ -C und dem Carbonyl-O mesomeriestabilisiert ist (s. 1.2.5, S. 6).

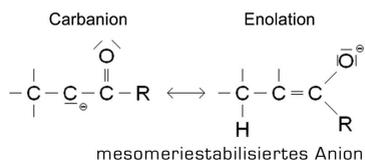


Abb. 32: Carbanion, Enolation

Gibt man zu diesem mesomeriestabilisierten Anion jetzt  $H^+$ -Ionen im Überschuss, hat es zwei Möglichkeiten ein  $H^+$  aufzunehmen:

1. Es lagert das  $H^+$ -Ion am  $\alpha$ -C Atom an. Daraus resultiert das ursprüngliche Aldehyd/Keton und die Bezeichnung **Ketoform**.
2. Es lagert das  $H^+$ -Ion am O an. Dann bildet sich die **Enolform** („En“ als Hinweis auf die C=C Doppelbindung und „ol“ für die entstandene Alkoholgruppe).



Abb. 33: Keto-Enol-Tautomerie

Diese beiden Formen nennt man Tautomere (= eine Untergruppe der Konstitutions-/Strukturisomere, s. 3.1, S. 25). Die Tautomere stehen miteinander im Gleichgewicht, das sich **sowohl säure- als auch basekatalysiert** langsam einstellt.

### Übrigens...

- Das klingt zwar erst mal alles furchtbar kompliziert, aber wenn man das ganze Drumherum und den komplizierten Ablauf ausblendet, wandert nur ein  $H^+$  vom  $\alpha$ -C-Atom zum Carbonyl-O, und dadurch lagert sich die Doppelbindung um.
- Im Physikum wird verlangt Keto-Enol-Paare zu erkennen. Zusätzlich solltet ihr wissen, dass eine Tautomerie überhaupt nur möglich ist bei Aldehyden, Ketonen und Enolen. Also Verbindungen mit einer C=O Doppelbindung, wobei am C-Atom außerdem eine OH-Gruppe sein muss.



### 2.7.2 Halbacetal- und Acetalbildung

Aldehyde und Ketone reagieren mit Alkoholen, wobei der Sauerstoff des Alkohols das elektrophile Zentrum (= das positiv polarisierte C-Atom der Carbonylgruppe) angreift. Hierbei entstehen Halbacetale und Halbketale.

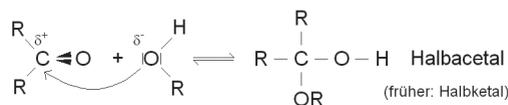
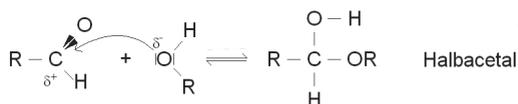


Abb. 34: Halbacetale

### Übrigens...

Früher nannte man die aus Aldehyden entstehenden Verbindungen Halbacetale und die aus Ketonen Halbketale, heute heißt einfach beides Halbacetal.

Greift ein weiteres Alkoholmolekül in der säurekatalysierten Folgereaktion nach Wasserabspaltung ein Halbacetal an, so entsteht daraus ein Acetal oder ein Ketal.