

2.5. Alkohole und Ether

2.5.1. Alkohole

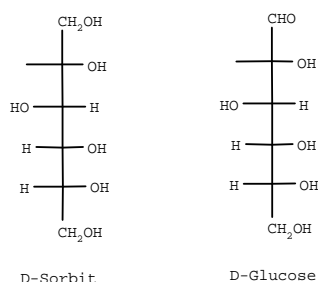
Alkohole mit entsprechenden Alkanen vergleichen (Geruch, Aggregatzustand)

Alkohole zeichnen sich durch **Hydroxylgruppen (OH-Gruppen)** aus und werden durch Anhängen der **Endung -ol oder die Vorsilbe Hydroxy-** an den Namen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs bezeichnet. Bausteine wie die OH-Gruppe oder auch Doppel- und Dreifachbindungen bestimmen die chemischen und physikalischen Eigenschaften des gesamten Moleküls und werden daher oft als **funktionelle Gruppen** bezeichnet.

Beispiele:

Summenformel	IUPAC-Name	Trivialname	Verwendung	Sp in °C
CH ₃ OH	Methanol	Holzgeist	LM	65
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	Weingeist	Genußmittel, LM	78
C ₃ H ₇ OH	1-Propanol	Propylalkohol	Desinfektionsmittel	97
	2-Propanol	Isopropanol	LM für Kosmetika	82
C ₄ H ₉ OH	1-Butanol	Butylalkohol		118
	2-Butanol	sek-Butanol		100
	2-Methyl-1-propanol	Isobutanol		108
	2-Methyl-2-propanol	tert-Butanol		83
C ₆ H ₁₃ OH	1-Hexanol			156
C ₂ H ₄ (OH) ₂	1,2-Propandiol	Glykol	Frostschutzmittel (giftig!)	197
C ₃ H ₅ (OH) ₃	1,2,3-Propantriol	Glycerin	Feuchtigkeitsspeicher in Cremes	290
C ₆ H ₈ (OH) ₆	1,2S,3R,4R,5R,6-Hexanhexol	D-Sorbit	Zuckerersatz	

Fischer-Projektionen von D-Sorbit (Zuckerersatz) und D-Glucose (Traubenzucker)



Bemerkungen:

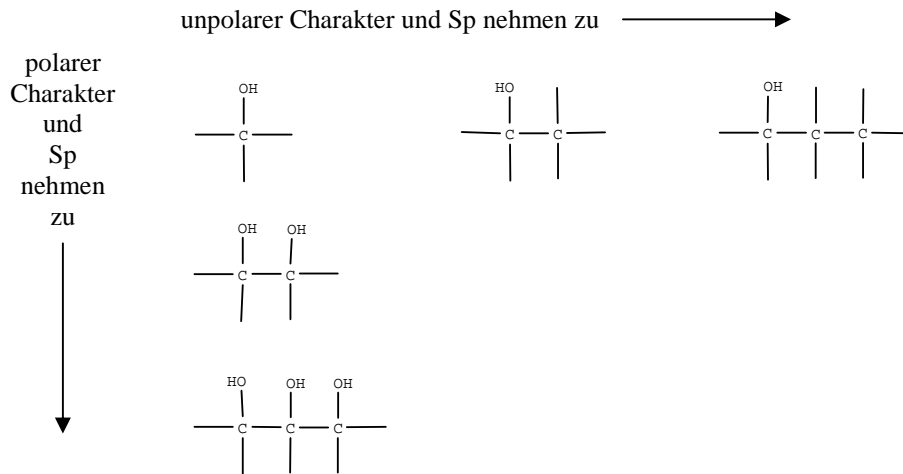
1. Die **Wertigkeit** eines Alkohols bezeichnet die Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül. Einwertige Alkohole heißen **Alkanole** und bilden eine **homologe Reihe** mit der Summenformel C_nH_{2n+1}OH. Zwei-, drei- und höherwertige Alkohole werden **Diole**, **Triole** und **Polyole** genannt.
2. Nach der **Erlenmeyer-Regel** kann dabei ein C-Atom nicht mehr als eine OH-Gruppe tragen, da die n, n-Diole schnell zu entsprechenden **Carbonylverbindungen** kondensieren: R-C(OH)₂-R → R-CO-R + H₂O.
3. Je nach Art des C-Atoms, an das die OH-Gruppe gebunden ist, unterscheidet man zwischen **primären**, **sekundären** und **tertiären** Alkoholen.

2.5.2. Physikalische Eigenschaften

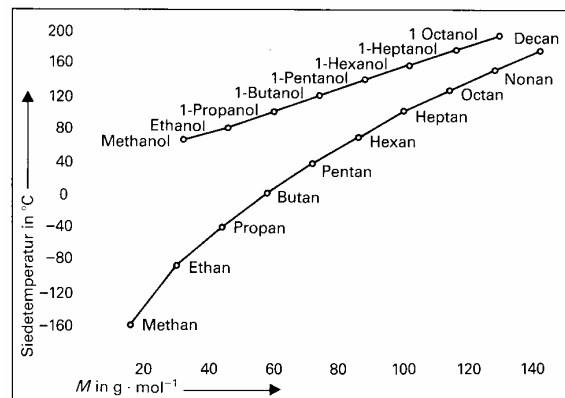
Ethanol und Butanol in mit CuSO₄ angefärbtes Wasser, Benzin und Wasser-Benzin-Mischung geben und schütteln. Beobachtung?

Vergleich von Glycerin und Paraffin anhand Löslichkeit und Geruch

Die physikalischen Eigenschaften der Alkohole werden durch die **polare OH-Gruppe** und den **unpolaren Alkylrest** bestimmt. Mit zunehmender **Länge des Restes R** werden die **van-der-Waals-Kräfte** stärker, wodurch die **Siedepunkte** zunehmen und die **Wasserlöslichkeit** abnimmt. Mit zunehmender **Zahl der OH-Gruppen** nimmt die **Zahl der H-Brücken** pro Molekül zu, wodurch sowohl die **Siedepunkte** als auch die **Wasserlöslichkeit** zu ansteigen:



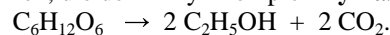
Durch den zunehmenden Einfluss des unpolaren Alkylrestes nähern sich die Siedetemperaturen der **Alkanole** mit wachsender Kettlänge wieder denen der **Alkane**:



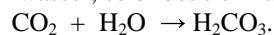
2.5.3. Herstellung von Ethanol durch alkoholische Gärung

*Alkoholische Gärung von Apfelsaft mit Hefe und anschließender Destillation
Geruch, Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit untersuchen*

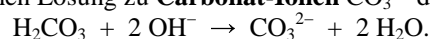
Ethanol C₂H₅OH entsteht in zuckerhaltigen Lösungen unter anaeroben Bedingungen aus Fructose oder Glucose als Ausscheidungsprodukt von Hefepilzen, die den Enzymkomplex **Zymase** besitzen (**alkoholische Gärung**):



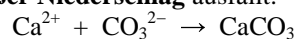
Das dabei entstehende CO₂ wird in **Gärröhrchen** nachgewiesen, die mit Kalkwasser (gesättigte Ca(OH)₂-Lösung) gefüllt sind. Strömt CO₂ durch Kalkwasser, so bildet sich zunächst mit Wasser **Kohlensäure**: H₂CO₃:



Die Kohlensäure wird in der basischen Lösung zu **Carbonat-Ionen** CO₃²⁻ deprotoniert:



Die Carbonat-Ionen bilden mit den Calcium-Ionen **Calciumcarbonat**, das nur schwer löslich ist und schon bei geringen Konzentrationen an CO₂ als **weißer Niederschlag** ausfällt:



Für **technische Zwecke** wird Ethanol durch **elektrophile Addition von Wasser an Ethen** synthetisiert und vorwiegend als Lösungsmittel verwendet. Das in der technischen Chemie verwendete Ethanol wird durch Zugabe von **Vergällungsmitteln** wie Methanol oder Aceton ungenießbar gemacht. Dadurch wird die Verarbeitung zu alkoholischen Getränken verhindert, denn das dafür verwendete Ethanol unterliegt einer hohen Besteuerung. Vergällter Alkohol wird als **Brennspiritus** bezeichnet. Bei der Destillation eines Ethanol/Wasser-Gemisches erhält man ein **Azeotrop** aus 95,6 % Ethanol und 4,4 % Wasser, welches schon bei 78,2°C siedet. Reiner Alkohol siedet dagegen erst bei 78,4°C und kann daher nicht durch Destillation entfernt werden. Um wasserfreien, „**absoluten**“ **Alkohol** technisch darzustellen, setzt man vorher **Benzol** (!) zu. Bei der Destillation geht zunächst bei 64,9°C ein ternäres Gemisch Benzol-Alkohol-Wasser über, das das gesamte Wasser enthält, dann folgt bei 68,2°C ein binäres Gemisch Benzol-Alkohol und schließlich bei 78,4°C der absolute Alkohol.

2.5.4. Eigenschaften von Ethanol und Methanol

Elementarnachweise

1. *Verbrennung von Ethanol im Standzylinder mit Nachweis von Wasserstoff (Kondenswasser) und Kohlenstoff (Trübung von Kalkwasser). CO₂-Nachweis vorher mit Atemluft durchführen*
Der **Nachweis von C- und H-Atomen** gelingt wie bei den Alkanen durch die Verbrennung zu Kohlendioxid und Wasser: $C_2H_5OH + 3,5 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$. Die Reaktionsprodukte können durch Trübung von Kalkwasser und als Kondenswasser nachgewiesen werden.
2. *Reaktion von Ethanol mit Magnesium und Nachweis von Sauerstoff durch Bildung von weißem, basischen MgO (Vorher MgO als Vergleichssubstanz durch Verbrennung an der Luft herstellen)*
Der **Nachweis von O-Atomen** im Alkoholmolekül erfolgt durch Reaktion mit Magnesium unter Luftabschluß: $C_2H_5OH + Mg \rightarrow 2 C + 3 H_2 + MgO$. Kohlenstoff C ist als schwarzer wasserunlöslicher Belag zu erkennen. H₂ lässt sich nur zu Beginn des Versuches mit der typischen blauen Flamme bestätigen. Das weiße Magnesiumoxid MgO kann durch basische Reaktion mit Wasser nachgewiesen werden: $MgO + H_2O \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2 OH^-(aq)$.
3. *Reaktion von Ethanol mit Natrium und Knallgasprobe zum Nachweis der OH-Gruppe (Vorher Reaktion von Wasser mit Na als Vergleich durchführen)*
Der **Nachweis der Hydroxylgruppe** gelingt durch die Reaktion mit Natrium unter Bildung von H₂, das durch die Knallgasprobe nachgewiesen werden kann: $2 C_2H_5OH + 2 Na \rightarrow 2 C_2H_5O^-Na^+ + H_2$. Diese Reaktion zeigt auch Wasser aber nicht die ebenfalls wasserstoffhaltigen Alkane.

Physiologische Wirkung von Ethanol

Ethanol wird in der **Leber** zu **Ethanal** (Acetaldehyd) oxidiert, welches die Eiweißsynthese in den Zellen hemmt und langfristig zu den folgenden Symptomen führt:

1. **Leberzirrhose** (Absterben von Leberzellen durch Eiweißmangel)
2. **Schnapsnase** und trockene rissige Haut (Absterben von Hautzellen durch Eiweißmangel)
3. **Zitternde Hände** (Absterben von Nervenzellen durch Eiweißmangel)
4. **Aufschwemmungen** in Gesicht und Gelenken (Eiweißmangel im Blut führt zu Wasserübertritt in die zwischenzellulären Räume)

Herstellung und Eigenschaften von Methanol

Methanol CH₃OH entsteht durch **trockene Destillation** von Holz (als Holzgeist) neben H₂, CO und C₂H₄. Die industrielle Synthese erfolgt durch katalysierte Addition von H₂ an CO unter hohen Drücken: $CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH$. Dabei verwendet man das **Synthesegas** aus der **Kohlevergasung** $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$.

Methanol wird in der Leber zu **Methanal (Formaldehyd)** CH₂O oxidiert, welches die Eiweißsynthese in den Nervenzellen hemmt und durch Schädigung des Sehnervs zur **Erblindung** führt.

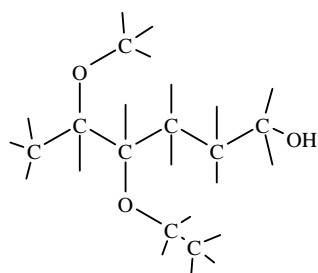
2.5.5. Ether

Löslichkeit und Geruch von Diethylether untersuchen

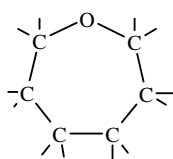
Ether sind **Isomere** der Alkanole und besitzen ebenfalls die Summenformel $C_nH_{2n+2}O$. Das O-Atom trennt die Kette in zwei **Alkylreste**, deren Namen vor die Bezeichnung **-ether** gesetzt werden:

Name	Formel	Siedepunkt /°C	isomerer Alkohol	Siedepunkt /°C
Dimethylether	CH_3OCH_3	-24,8	Ethanol C_2H_5OH	78,1
Methylethylether	$CH_3OC_2H_5$	7,4	Propanol C_3H_7OH	97,2
Diethylether	$C_2H_5OC_2H_5$	34,5	Butanol C_4H_9OH	117,7
Methylpropylether	$CH_3OC_3H_7$	39,1	Butanol C_4H_9OH	117,7

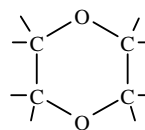
Bei mehreren Etherbrücken verwendet man auch die Vorsilbe **Alkoxy-**, um den Rest R-O- zu bezeichnen. Bei cyclischen Ethern geht man vom Namen des entsprechenden Cycloalkans aus und bezeichnet die Etherbrücken -O- durch die Vorsilbe **Oxa-**:



5-Methoxy-4-Methoxy-1-Hexanol



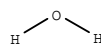
Oxacycloheptan



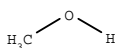
1-3-Dioxacyclohexan

Vergleich der physikalische Eigenschaften von Alkoholen und Ethern

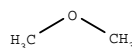
Alkohole und Ether sind formal **Substitutionsprodukte des Wassers**. In Alkoholen bzw. Ethern sind ein bzw. beide Wasserstoffatome des Wassers durch einen aliphatischen Rest ersetzt. Aufgrund der **polaren C-O-** und **O-H-Bindungen** sind Alkohole und Ether **Dipolmoleküle**:



Wasser



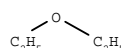
Methanol



Dimethylether



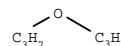
Ethanol



Diethylether

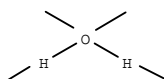


Propanol

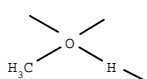


Dipropylether

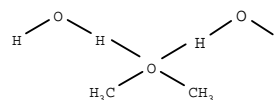
Die Siedepunkte und die Wasserlöslichkeit nehmen mit der Zahl der H-Brücken pro Molekül ab:



4 H-Brücken



3 H-Brücken



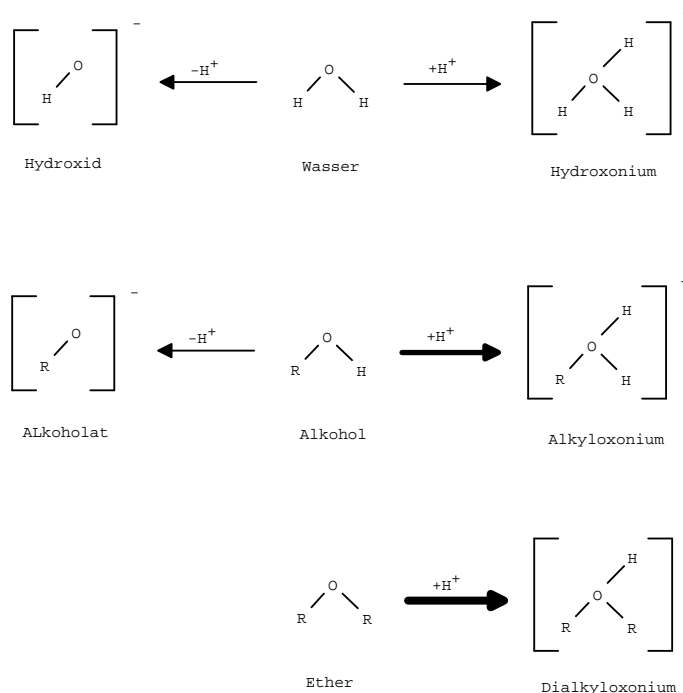
2 H-Brücken mit HOH oder ROH
0 H-Brücken mit ROR

Die **physikalischen** Eigenschaften der Ether ähneln bis auf die geringe Wasserlöslichkeit und leicht erhöhte Siedetemperaturen denen der Alkane. Die chemischen Eigenschaften sind ebenfalls ähnlich: Ether reagieren nicht mit Laugen oder Oxidationsmitteln. Nur durch **starke Säuren** (s.u.) lassen sich Ether **spalten**. **Etherdämpfe** sind z.B. durch elektrische Funken (Transport im Fahrstuhl!) sehr leicht entflammbar. Darüberhinaus bildet Ether beim Stehenlassen an der Luft und im Licht **hochexplosive Peroxide**.

2.5.6. Nukleophile Substitution S_n mit Alkoholen

Basizität der Alkohole und Ether

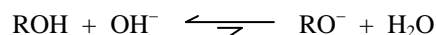
Mit steigendem +I-Effekt der aliphatischen Reste wächst die Bereitschaft, ein Proton aufzunehmen und der basische Charakter nimmt zu:



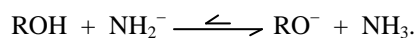
Nukleophile Substitution S_n mit dem Alkoholat-Ion

Das O-Atom in **Wasser** H–O–H ist trotz seiner negativen Polarisierung ein sehr schwaches Nucleophil. Entfernt man ein Proton, so erhält man mit dem Hydroxid-Ion H–O[−] ein aufgrund seiner hohen Basizität und Elektronendichte sehr starkes Nucleophil, das fast alle anderen Heteroatome aus einem C-Atom verdrängen kann.

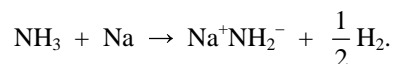
Das O-Atom in **Alkoholen** R–O–H ist durch den +I-Effekt der Alkylgruppe(n) nur wenig stärker nucleophil als das O-Atom in Wasser. Seine Nucleophilie lässt sich durch Deprotonierung zum **Alkoholat** R–O[−] ebenfalls sehr stark erhöhen. Das Alkoholat-Ion ist noch stärker nucleophil als OH[−] und kann dieses aus einem C-Atom verdrängen. Da es aber gleichzeitig basischer als OH[−] ist, lässt es sich nicht aus Natronlauge und Alkohol herstellen:



Das Gleichgewicht dieser **Säure-Base-Reaktion** liegt stark auf der rechten Seite, d.h., das gebildete Alkoholat reagiert mit Wasser sofort wieder zu Alkohol. Nur mit Amidinen und unter vollständiger Abwesenheit von Wasser lassen sich Alkohole deprotonieren:



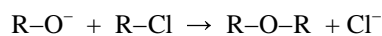
Natriumamid NaNH₂ erhält man durch eine **Redoxreaktion** aus gasförmigem NH₃ und Natrium:



In der Praxis erhält man auch Alkoholate durch die entsprechende **Redoxreaktion** aus wasserfreiem Alkohol und Natrium. Gleichzeitig dient diese Reaktion als einfacher **Nachweis der OH-Gruppe**:



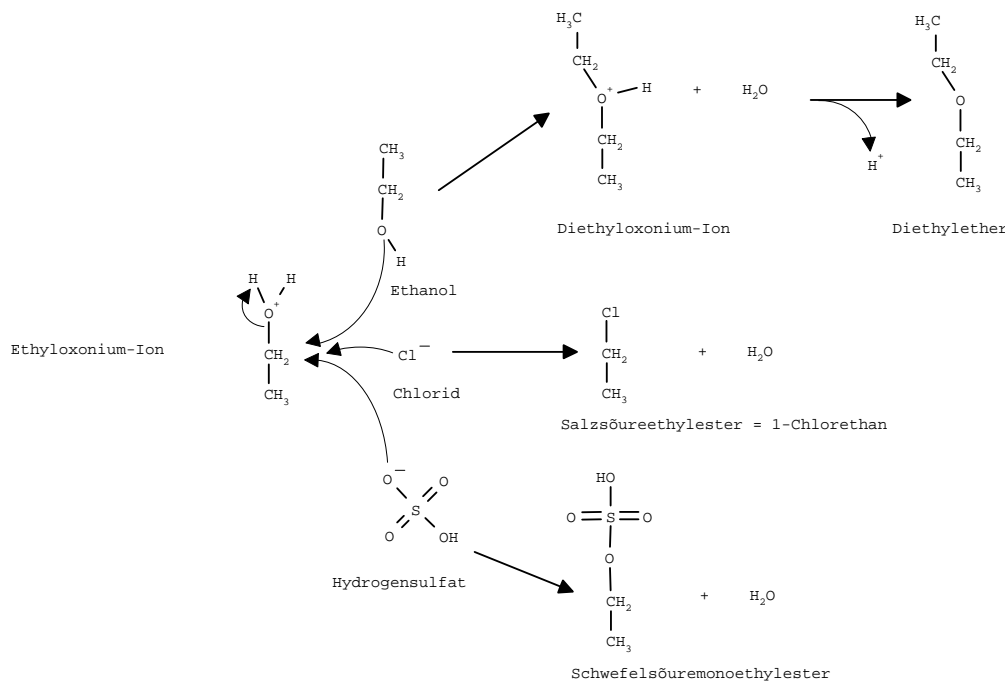
Beim Eindampfen der Lösung erhält man salzartige Stoffe, die **Natriumalkoholate**. Sie reagieren mit **Chloralkanen** zu **Ethern**, wobei in einer **nucleophilen Substitution** das Chlorid-Ion durch das Alkoholat-Ion ersetzt wird:



Nukleophile Substitution S_n mit dem Alkyloxoniumion

Am positiv polarisierten C-Atom in Alkoholen R-O-H kann das OH⁻-Ion durch stärkere Nucleophile ersetzt werden. Da es nur wenige Nucleophile (z.B. RO⁻) gibt, die stärker als OH⁻ sind, hat diese Reaktion kaum eine praktische Bedeutung. Die positive Polarisierung des C-Atoms lässt sich jedoch erhöhen, wenn der Alkohol durch eine starke Säure (z.B. HCl oder H₂SO₄) zum **Alkyloxoniumion** protoniert wird. Dabei wird aus der OH-Gruppe die sehr schwach nucleophile und leicht ersetzbare H₂O-Gruppe:

Alkyloxonium-Ionen werden auch durch schwache Nucleophile wie z.B. die nicht protonierten Alkohole ROH selbst oder den anorganischen Säurerest SO₄²⁻ oder Cl⁻ angegriffen, wobei die Wassergruppe ersetzt wird:



Das bei der Reaktion mit einem zweiten Molekül Ethanol entstandene **Dialkyloxonium-Ion** ist extrem sauer und gibt ein Proton an die Säure ab, wobei wieder ein **Ether** entsteht.

In Konkurrenz dazu wird mit dem Säureanion ein **Säureester** gebildet, was bei Verwendung von Salzsäure zur **Chloralkanen** führt. Bei Verwendung von H₂SO₄ erhält man zunächst den **Schwefelsäuremonoalkylester**, aber wie das Hydrogensulfat selbst so sauer ist, dass er in wässriger Lösung auch das 2. Proton abgibt und durch einen Alkylrest ersetzt, so dass man bei entsprechendem Überschuss an Alkohol **Schwefelsäuredialkylester** erhält.

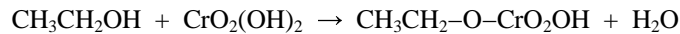
Die Etherbildung wird durch **Temperaturerhöhung** begünstigt, während die Bildung der Säureester durch **Säureüberschuß** herbeigeführt werden kann. Beide Reaktionsvarianten werden in großem Maßstab in der organischen Synthese angewandt.

Durch **sehr starke Säuren** wie Iodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure lassen sich Ether auch wieder **spalten**. Zunächst entsteht dabei ein **Dialkyloxoniumion**, das dann durch das Säureanion nucleophil substituiert wird.

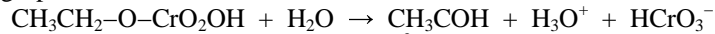
Methanol und **Ethanol** lassen sich durch die Bildungsgeschwindigkeit ihrer **Borsäureester** unterscheiden. Während der Borsäuretrimethylester bereits beim Erhitzen von Methanol mit Borax (bildet bei Zugabe von Säuren Borsäure: Na₂B₄O₇ · 10 H₂O + H₂SO₄ → 4 H₃BO₃ + Na₂SO₄ + 5 H₂O) entsteht, wird der entsprechende Borsäuretriethylester erst nach Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure gebildet. Beide Ester verbrennen mit einer charakteristischen **grünen Flamme**.

Mechanismus der Oxidation mit Kaliumdichromat (Alcotest)

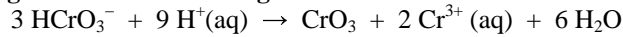
Die Oxidation von Alkoholen im Labor wird häufig mit **orangem** Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ oder Chrom(VI)-oxid CrO_3 in Schwefelsäure durchgeführt. Als eigentliches Oxidationsmittel bildet sich dabei die frei nicht beständige **gelbe** Chromsäure H_2CrO_4 , die im ersten Schritt der Oxidation mit dem Alkohol zu einem instabilen **Chromsäureester** reagiert:



Im zweiten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird in einer **β -Eliminierung** aus dem Ester ein Proton und die $HCrO_3^-$ -Gruppe abgespalten:

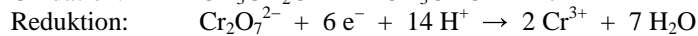
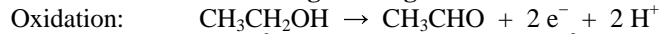


Durch **Disproportionierung** entstehen schließlich **grüne** Cr^{3+} -Ionen:



Um eine Weiteroxidation des gebildeten Aldehyds zu verhindern, kann man in einigen Fällen die Reaktionstemperatur so hoch wählen, dass der Aldehyd sofort abdestilliert.

zusammenfassende Redoxgleichungen:



Während die Oxidation mit Kaliumdichromat nur in saurer Lösung gelingt, können Alkohole durch **Kaliumpermanganat** $KMnO_4$ sowohl in saurem als auch in basischem Medium oxidiert werden.