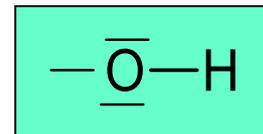


Hydroxylderivate

Alkohole und Phenole. Säure-Base-Eigenschaften. Reaktionen mit Bruch der C-H- und der C-O-Bindungen.

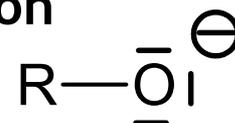
Alkohole: Grundlagen, Nomenklatur

Alkohole: R-OH; funktionelle Gruppe: Hydroxy-Gruppe



Benennung: **Endung -ol**

Salze der Alkohole: Alkoholate mit dem Alkoholation



Primäre Alkohole: haben die Hydroxy-Gruppe an einem primären C-Atom gebunden; Ein prim. C-Atom ist mit nur einem weiteren C-Atom verbunden!

Sekundäre Alkohole: haben die -OH Gruppe an einem sekundären C-Atom gebunden und

Tertiäre Alkohole: an einem tertiären C-Atom.

Einwertige Alkohole: haben eine Hydroxy-Gruppe;

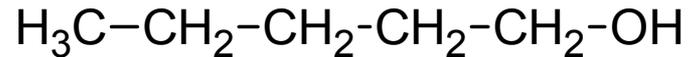
Zwei-, dreiwertige Alkohole: haben zwei, drei Hydroxy-Gruppen...

Homologe Reihe der Alkanole

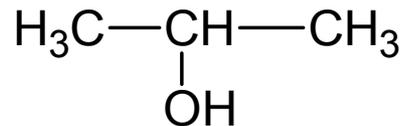
Methanol (Methylalkohol)	$\text{H}_3\text{C-OH}$
Ethanol (Ethylalkohol)	$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-OH}$
Propan-1-ol (Propylalkohol)	$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
Propan-2-ol (Isopropylalkohol)	$\text{H}_3\text{C-CH(OH)-CH}_3$
Butan-1-ol (Butylalkohol)	$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
Butan-2-ol (<i>sec</i> -Butylalkohol)	$\text{H}_3\text{C-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$

Alkohole

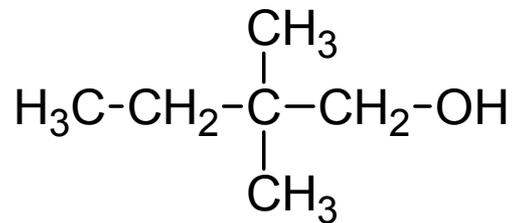
Benennen Sie die folgenden Verbindungen:



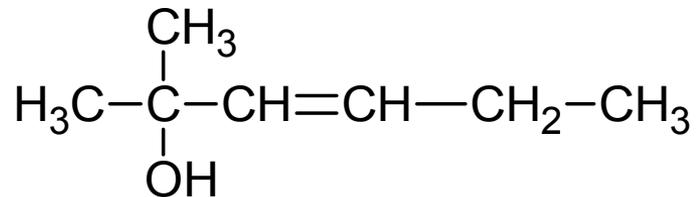
Pentan-1-ol



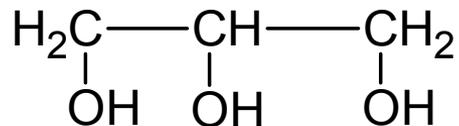
Propan-2-ol



2,2-Dimethylbutan-1-ol



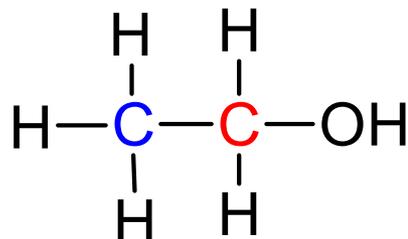
2-Methylhex-3-en-2-ol



Propan-1,2,3-triol
(Trivialname: Glycerin)

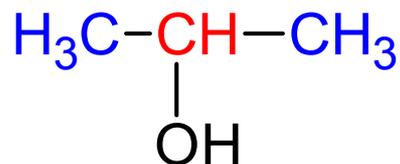
Alkohole

Zeichnen Sie die Strukturformel des einfachsten primären, sekundären und tertiären Alkohols.

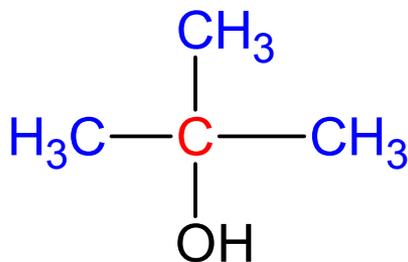


Ethanol ist der einfachste primäre Alkohol. Die -OH Gruppe ist an einem **primären C-Atom** gebunden, das mit nur **einem weiteren C-Atom** verbunden ist.

Methanol $\text{CH}_3\text{-OH}$ nimmt eine Sonderstellung ein und ist weder ein primärer, sekundärer noch ein tertiärer Alkohol. Methanol kann aber wie ein primärer Alkohol zu einem Aldehyd und weiter zu einer Carbonsäure oxidiert werden!



Propan-2-ol ist der einfachste sekundäre Alkohol. Das **sekundäre C-Atom** ist mit **zwei weiteren C-Atomen** verbunden.



2-Methylpropan-2-ol ist der einfachste tertiäre Alkohol. Das **tertiäre C-Atom** ist mit **drei weiteren C-Atomen** verbunden.

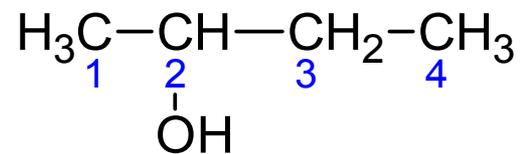
Alkohole : Übung

Isomerie ist die Erscheinung, dass bei gleicher Summenformel verschiedene Strukturen existieren können. Wie viele Konstitutionsformeln gibt es für einen Alkohol mit der Summenformel $C_4H_{10}O$? Zeichnen Sie die Strukturformeln und benennen Sie die Verbindungen.

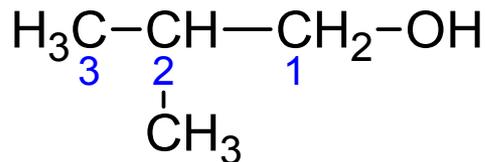
Es gibt vier Konstitutionen mit dieser Molekülformel:



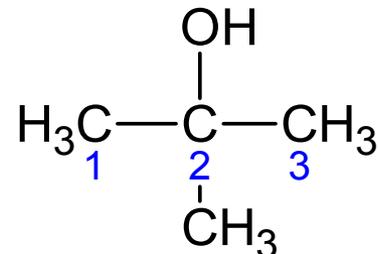
Butan-1-ol oder 1-Butanol



Butan-2-ol / 2-Butanol



2-Methyl-1-propanol



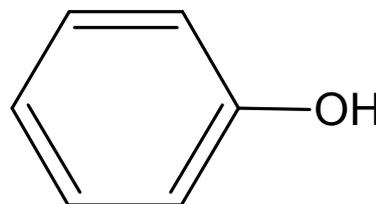
2-Methyl-2-propanol

Beachten Sie: Butan-2-ol hat am C_2 -Atom ein asymmetrisches C-Atom. Hier tritt zusätzlich eine Spiegelbild-Isomerie auf, so dass es von diesem Alkohol zwei Enantiomere (Spiegelbildisomere) gibt!

Phenole: Grundlagen

Phenole: Hydroxy-Gruppen sind direkt an einen Benzolring gebunden.

Phenol = Phen-ol
bzw. Benzenol

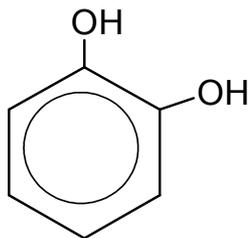


oder C_6H_5-OH

Salze des Phenols: Phenolate mit dem Phenolation $C_6H_5-\overset{\ominus}{\underset{|}{O}}H$

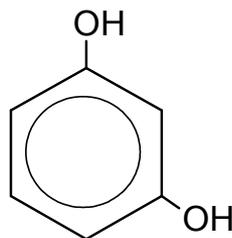
Einwertige Phenole enthalten eine Hydroxy-Gruppe, mehrwertige entsprechend mehrere.

Für eine Reihe von Phenolen sind **Trivialnamen** gebräuchlich.
Wie lautet ihr systematischer Name nach den IUPAC-Regeln?



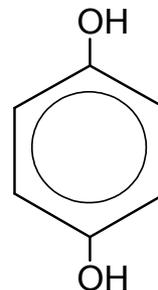
Brenzcatechin =

Benzen-1,2-diol



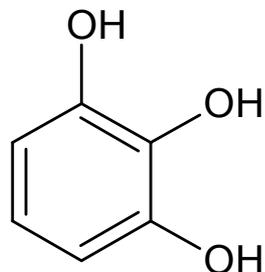
Resorcin =

Benzen-1,3-diol



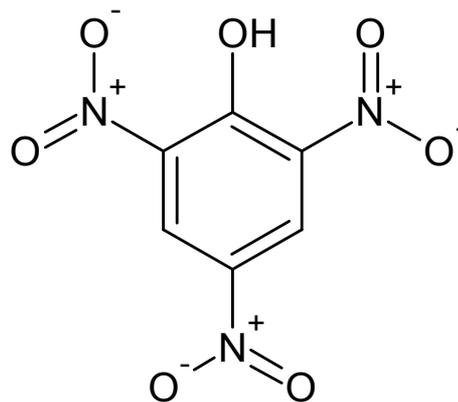
Hydrochinon =

Benzen-1,4-diol



Pyrogallol

Benzen-1,2,3-triol



Pikrinsäure

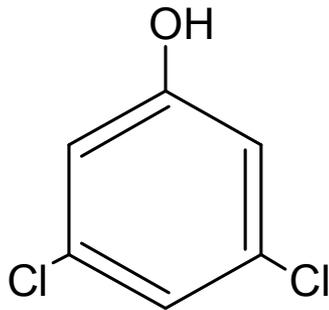
2,4,6-Trinitrophenol

Phenole: Übung

Benennen Sie die folgenden Verbindungen:

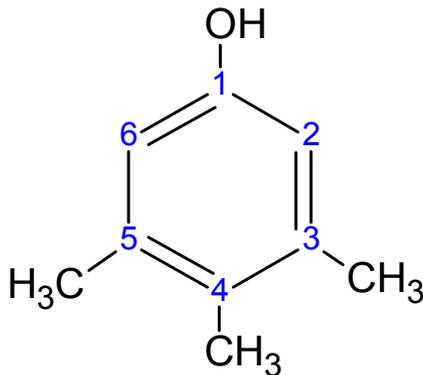


Kalium-phenolat



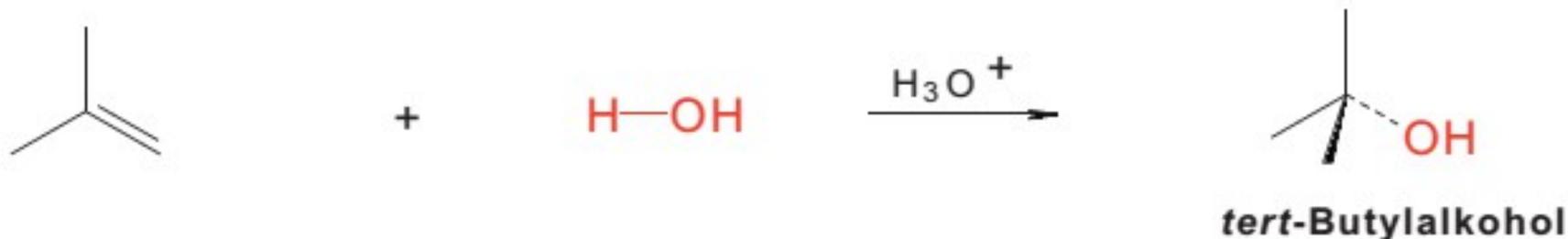
3,5-Dichlorphenol

Erstellen Sie die Strukturformel von 3,4,5-Trimethylphenol.



Darstellung von Alkoholen

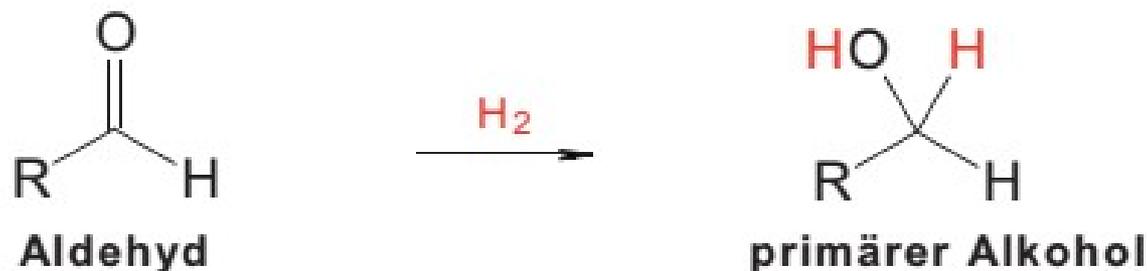
1. Aus **Alkenen** durch Anlagerung (Addition) von Wasser:

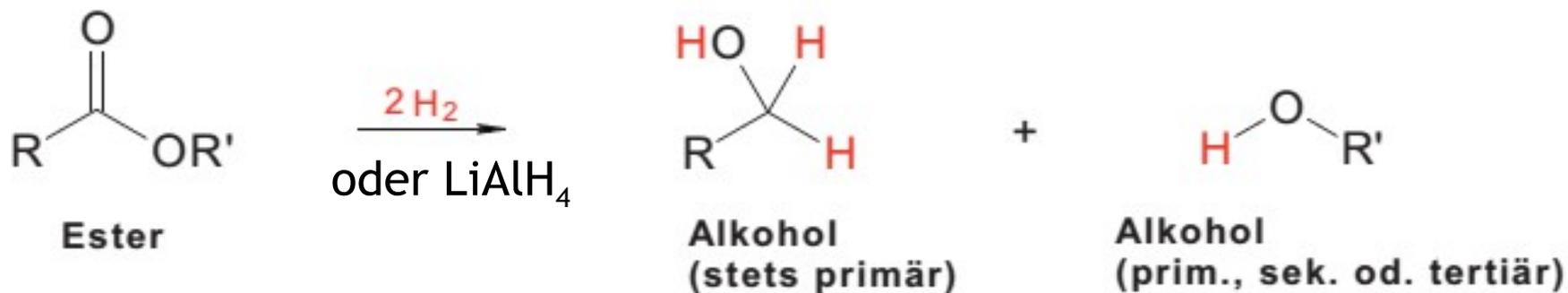


2. Aus **Alkylhalogeniden** durch Substitution mit Hydroxiden:



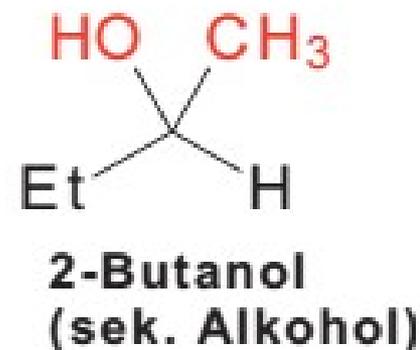
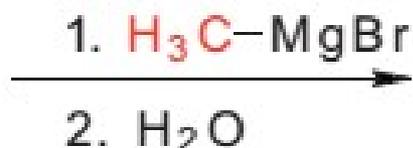
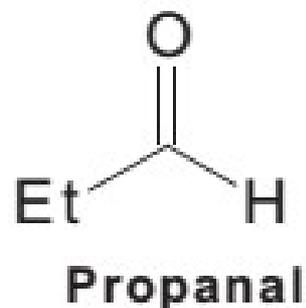
3. Aus **Carbonylverbindungen** durch Reduktion:



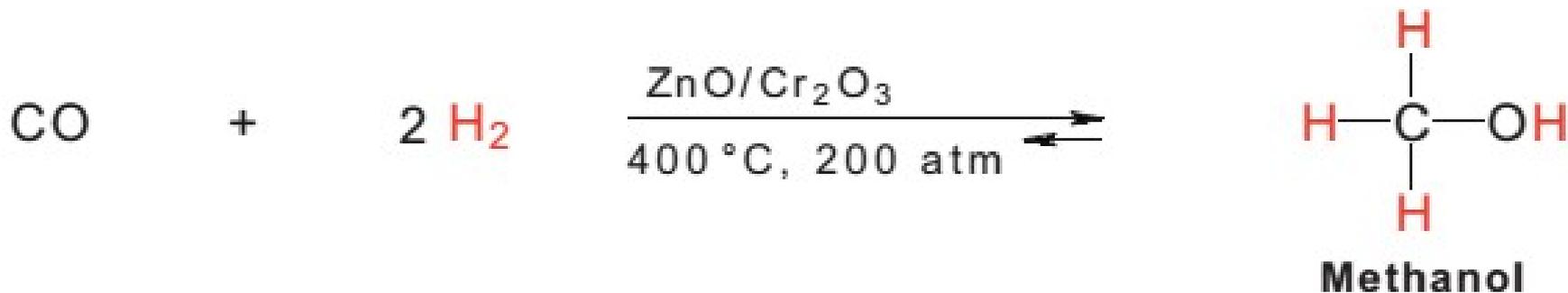


Als **Reduktionsmittel** kann - wie in den Formeln gezeigt - molekularer Wasserstoff verwendet werden, sofern dieser durch feinverteilte Metalle wie **Raney-Nickel**, **Platin** oder **Palladium** aktiviert ist. Im Laboratorium wird die Reduktion meistens **mit komplexen Hydriden** wie LiAlH_4 , NaBH_4 u. a. durchgeführt.

4. Aus **Carbonylverbindungen** und Grignardverbindungen:



5. Darstellung von Alkoholen in der **Industrie**.



Reaktionen von Alkoholen

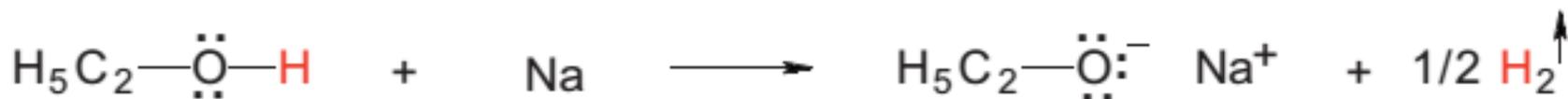
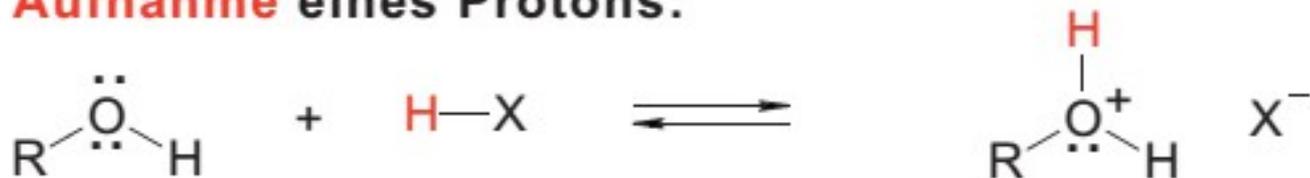
1. Acidität von Alkoholen. Alkoholate.

Alkohole sind wie Wasser schwache *Brønstedt*-Säuren: pK_a von Ethanol 15,9; pK_a von Wasser 15,7.

Abgabe eines Protons:



Aufnahme eines Protons:

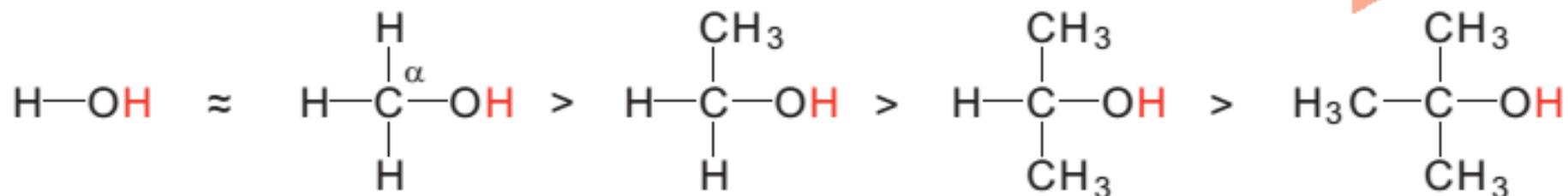


Ethanol

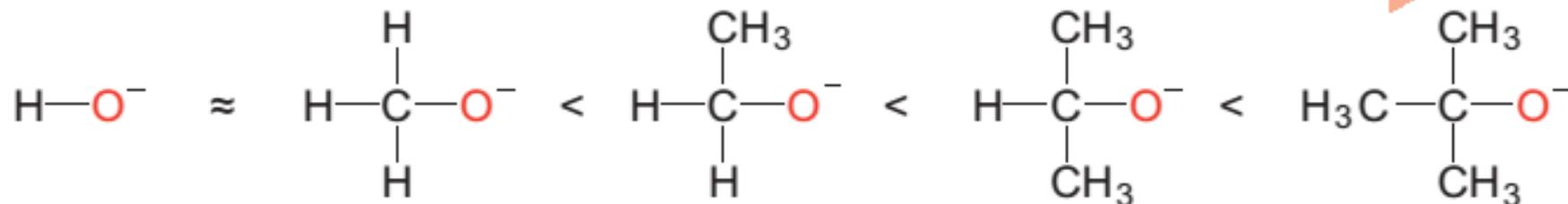
Na-ethanolat

Methanol die stärkste Säure und
tert-Butylalkoholat die stärkste Base.

Abnahme der Acidität

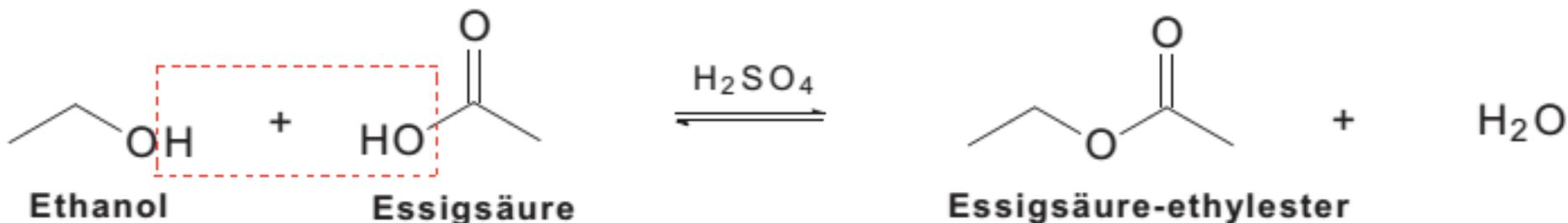


Zunahme der Basizität

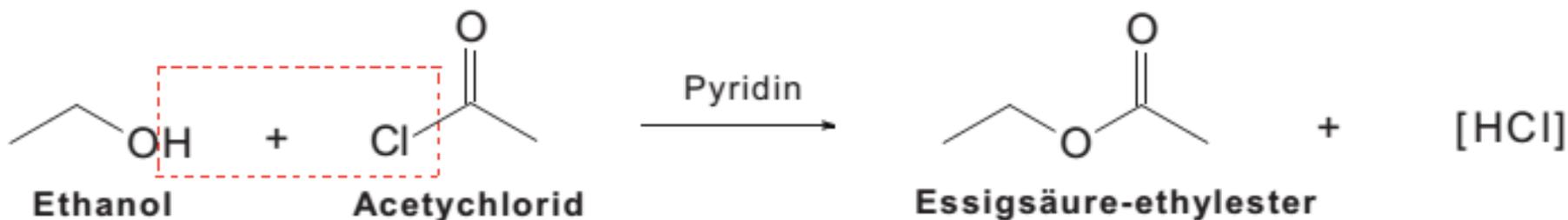


2. Veresterung von Alkoholen

A. Alkohole reagieren mit Carbonsäuren **zu Estern** und Wasser.

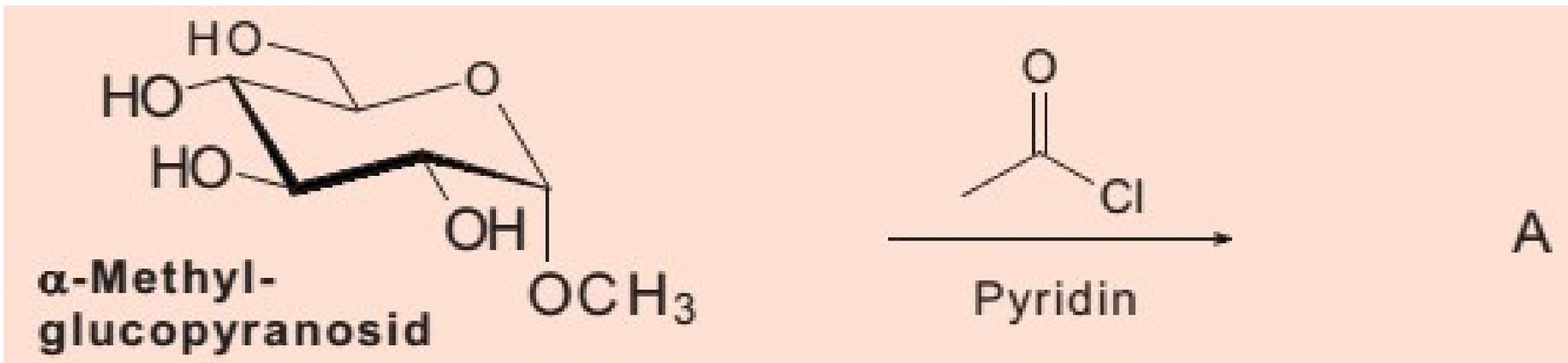


B. Alkohole werden auch mit **Carbonsäurechloriden** oder **-anhydriden** verestert.



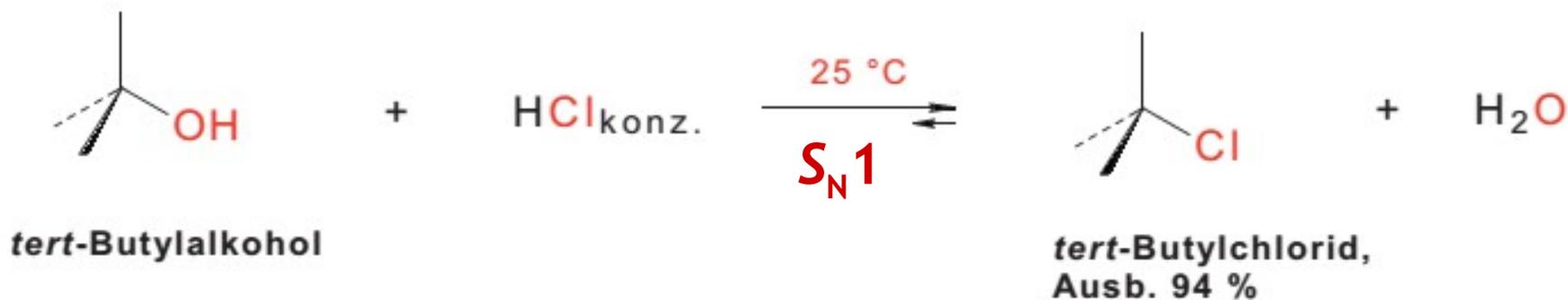
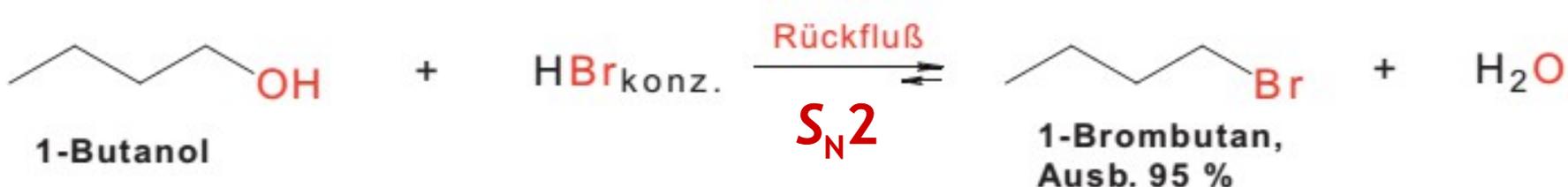
■ Aufgabe:

α -Methyl-glucopyranosid wird mit 4 mol Acetylchlorid in Pyridin umgesetzt. Welche Struktur besitzt **A**?



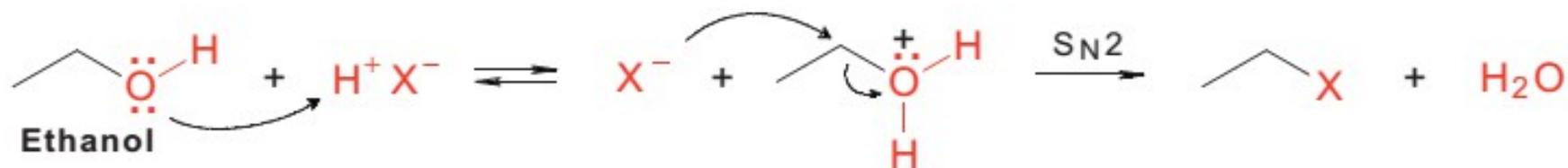
3. Umwandlung von Alkoholen in Alkylhalogenide

Umwandlung durch **Halogenwasserstoff**. Die Reaktion mit tertiären Alkoholen S_N1 verläuft schon bei Raumtemperatur:

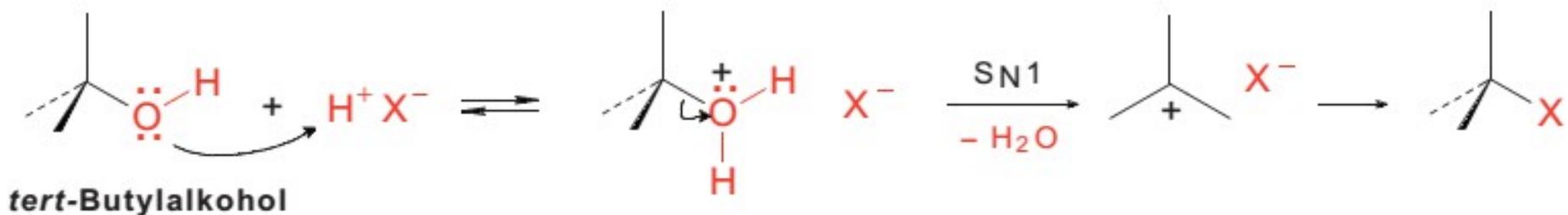


Mechanismus S_N2 und S_N1

Addition von H^+ und Substitution nach S_N2 :

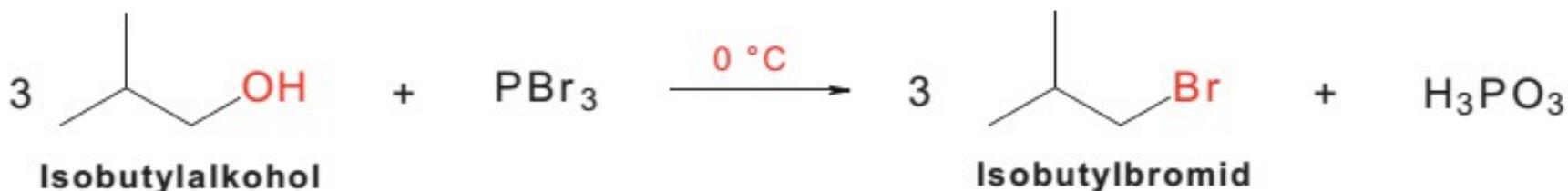
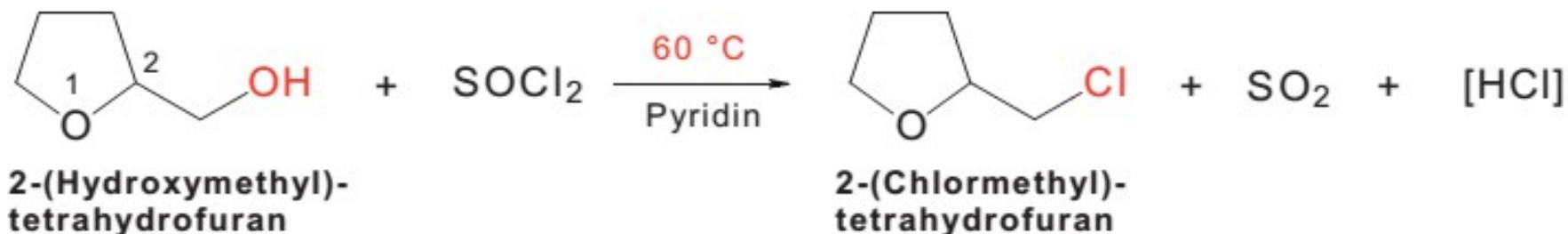


Addition von H^+ und Substitution nach S_N1 :



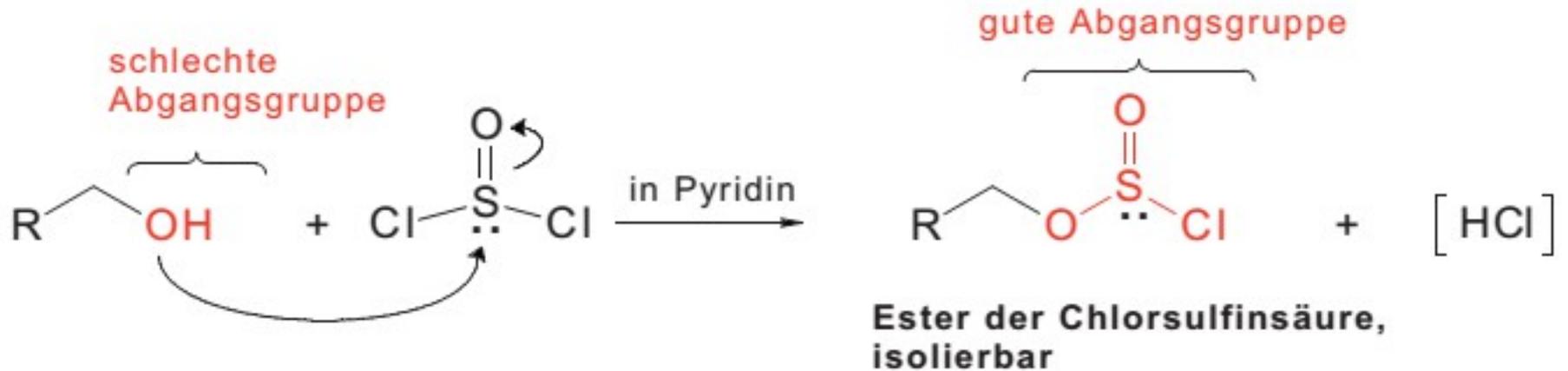
Umwandlung durch anorganische Säurehalogenide

Anorganische Säurechloride wie Thionylchlorid (SOCl_2), Phosphortrihalogenide (PX_3), Phosphorpentachlorid (PCl_5) und andere können verwendet werden.

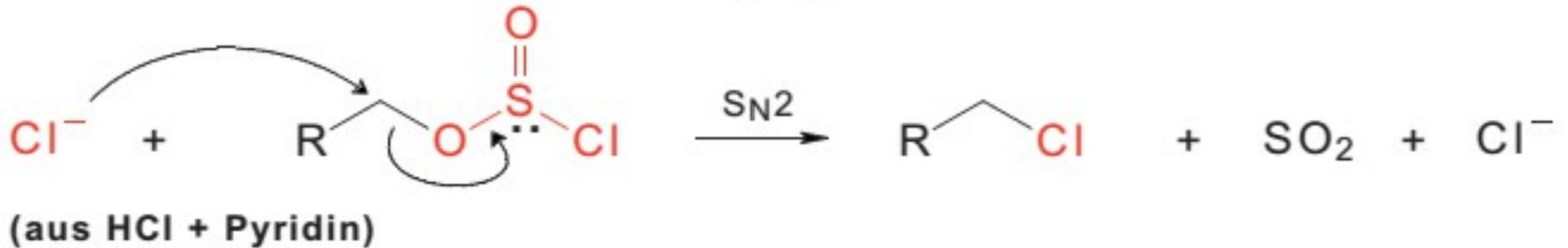


Mechanismus - S_Ni

Schritt 1: Bildung des anorganischen Esters

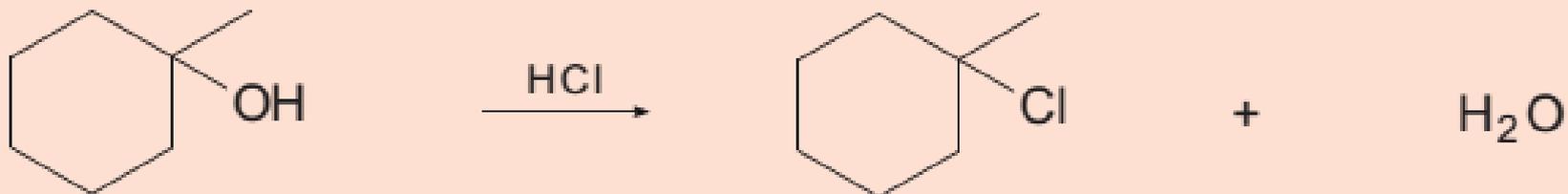


Schritt 2: Substitution der Estergruppe



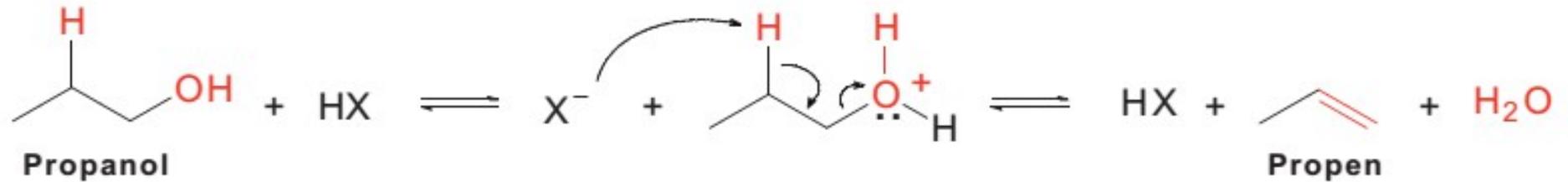
Aufgabe:

10. Formulieren Sie den Mechanismus folgender Reaktion.

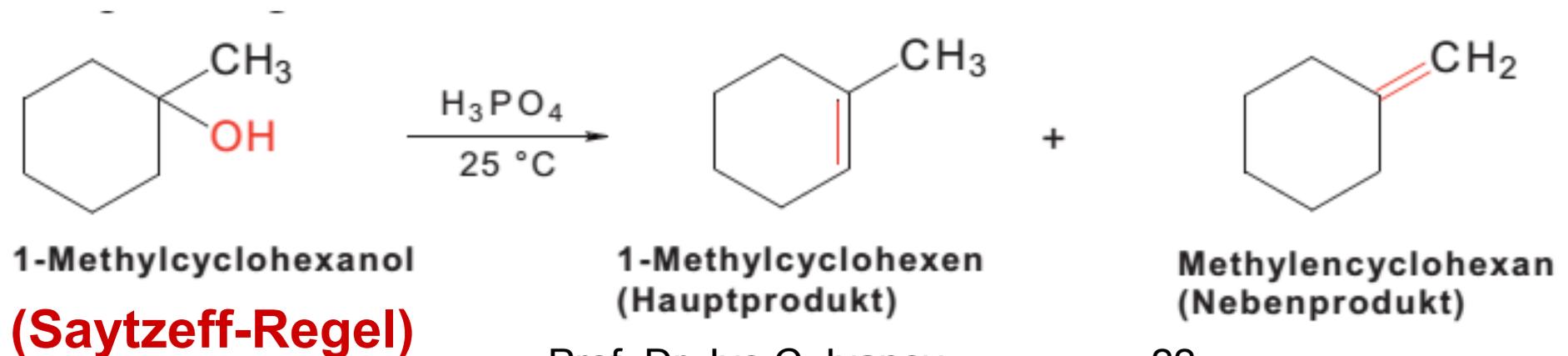
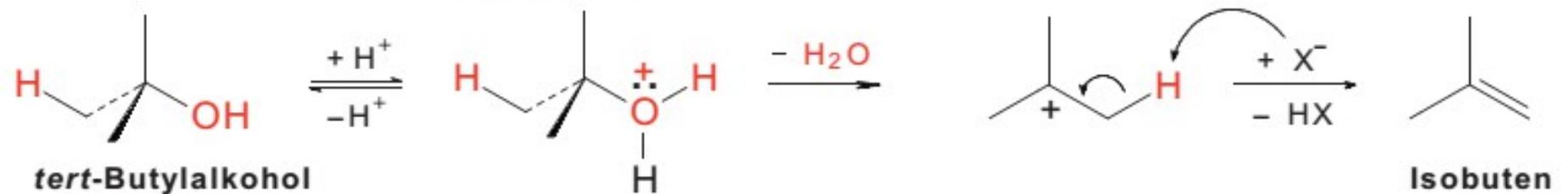


4. Dehydratisierung - Alkene

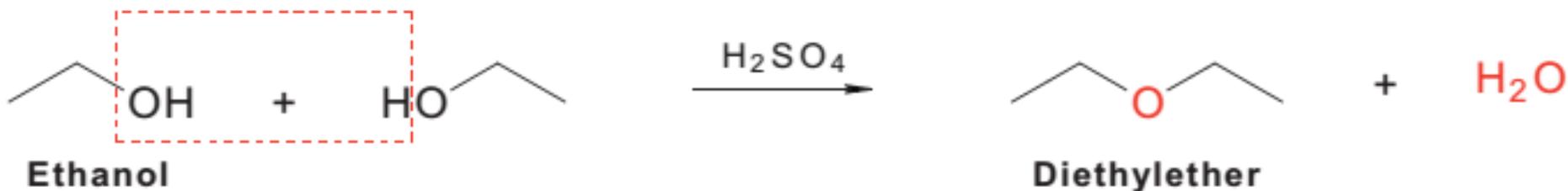
Dehydratisierung von **primären** Alkoholen nach E2:



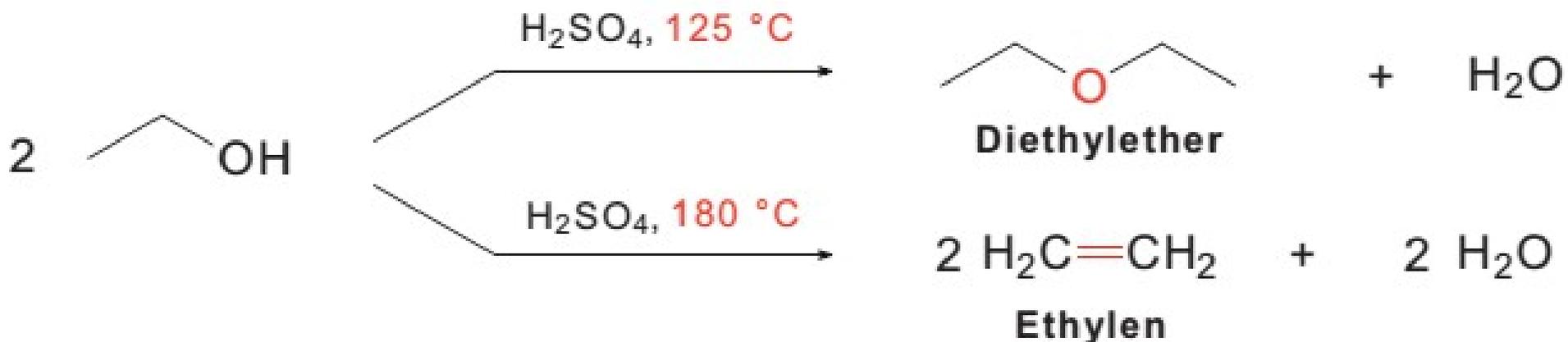
Dehydratisierung von **tertiären** Alkoholen nach E1:



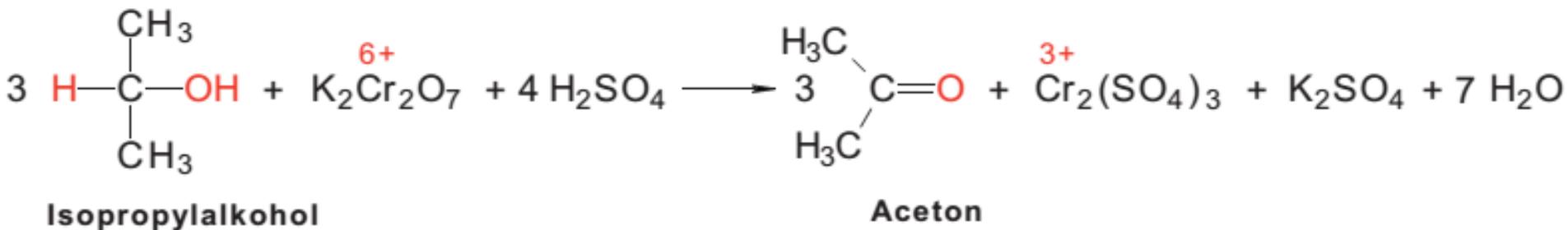
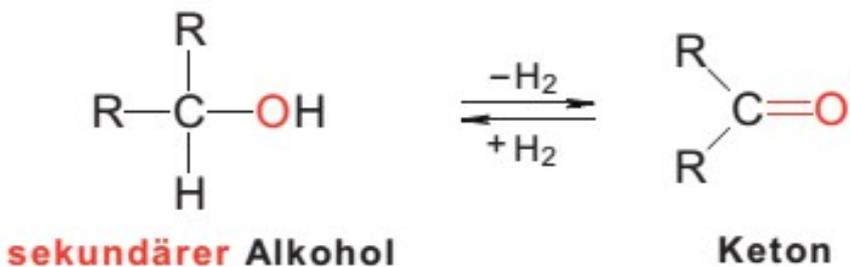
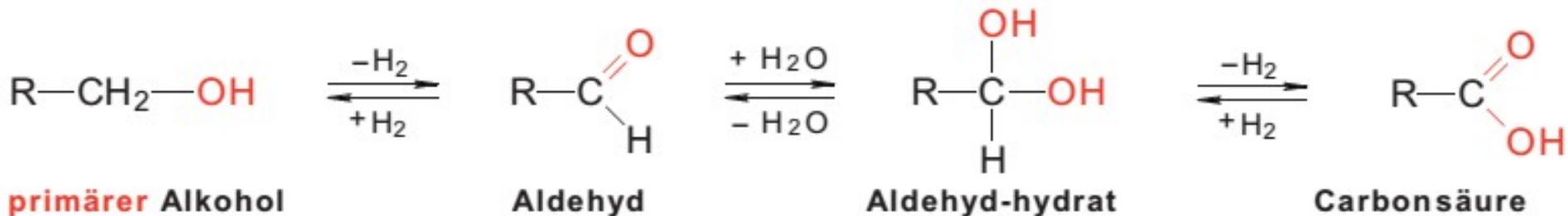
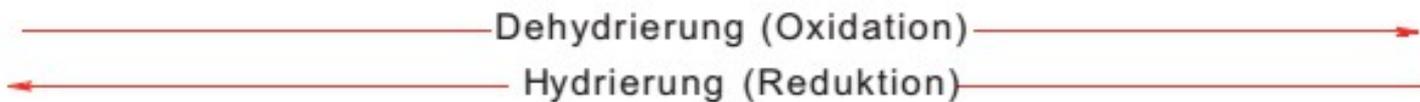
4. Dehydratisierung von Alkoholen zu Ethern



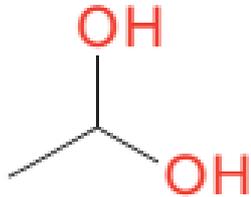
Parallelreaktionen:



5. Oxidation von Alkoholen



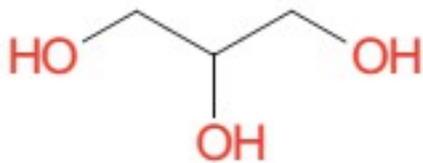
Mehrwertige Alkohole



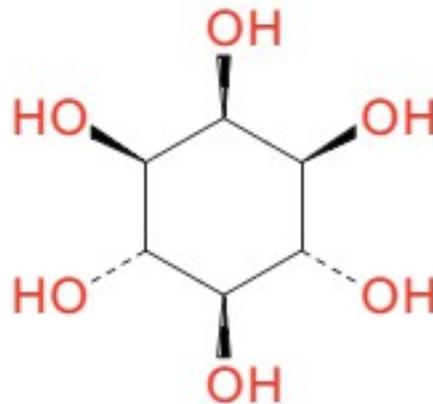
**1,1-Ethandiol,
unbeständig**



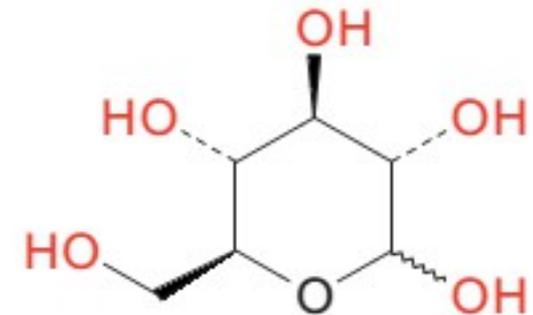
**1,2-Ethandiol,
beständig**



**1,2,3-Propantriol,
(Glycerin), Sdp. 290 °C**

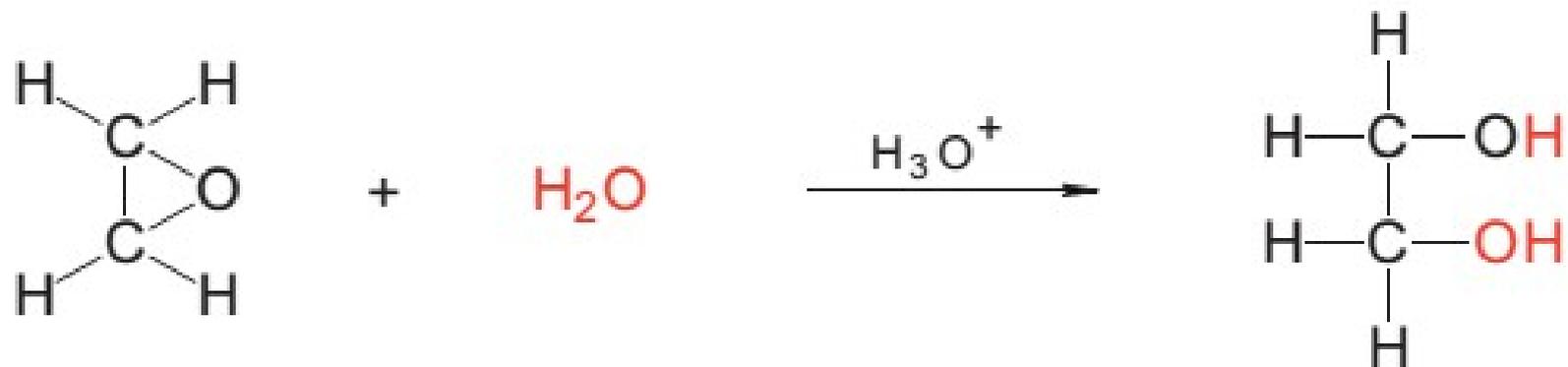


**1,2,3,4,5,6-Hexahydroxycyclohexan
(*myo*-Inosit), Wuchsstoff in Hefen**



**ein C₆-Zucker
(D-Glucose)**

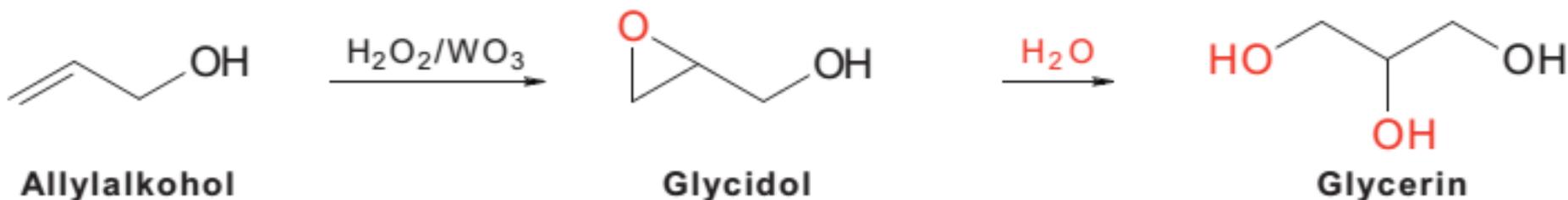
Darstellung



Ethylenoxid

Frostschutz ! Ethylenglykol

Glycerin wird durch Hydrolyse von Tier- oder Pflanzen**fett** oder **synthetisch** aus Allylalkohol gewonnen:

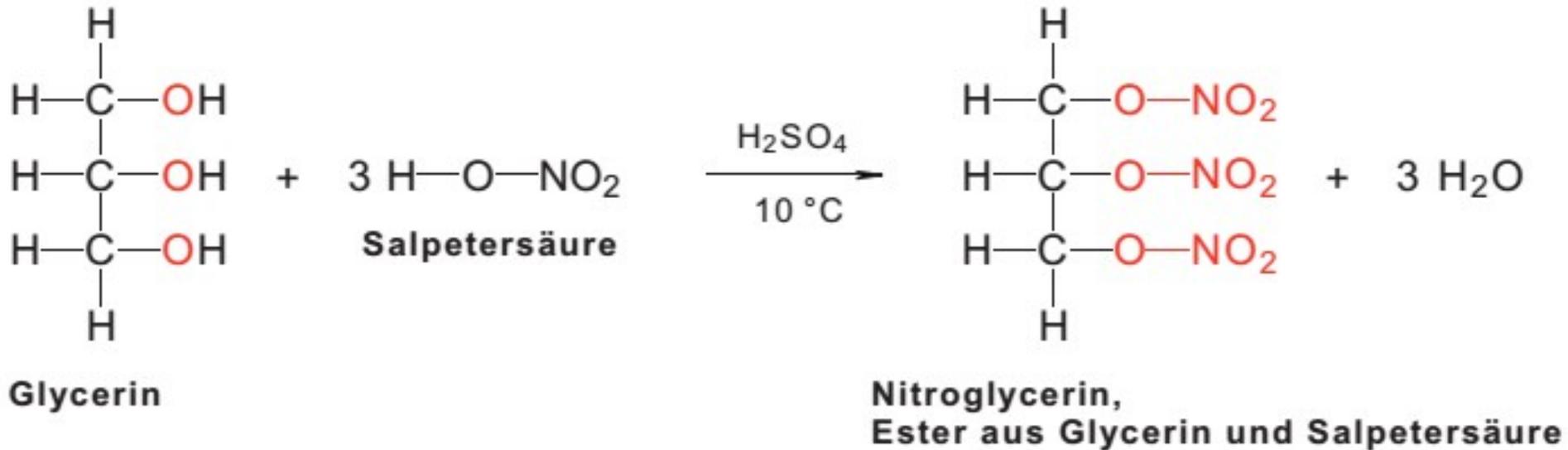


Allylalkohol

Glycidol

Glycerin

Dynamit (1886, Alfred Nobel) und die Nobelstiftung



Nitroglycerin ist ein farbloses Öl. Bei Schlag oder Stoß explodiert es heftig zu gasförmigen Produkten.

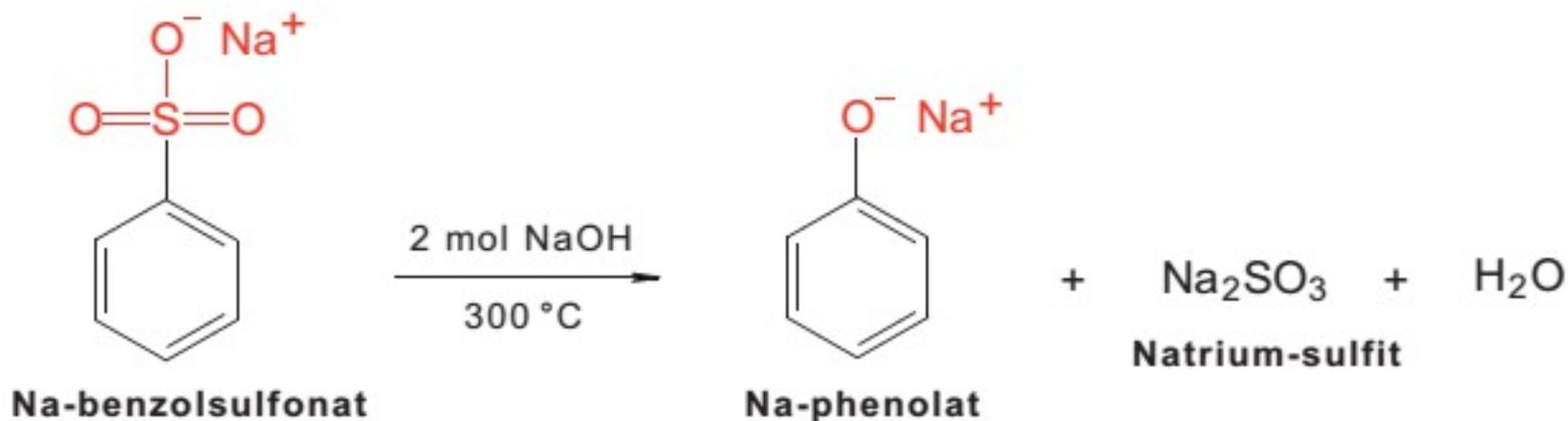
Phenole

Herstellung. Reaktionen mit Bruch der C-H- und der C-O-Bindungen.

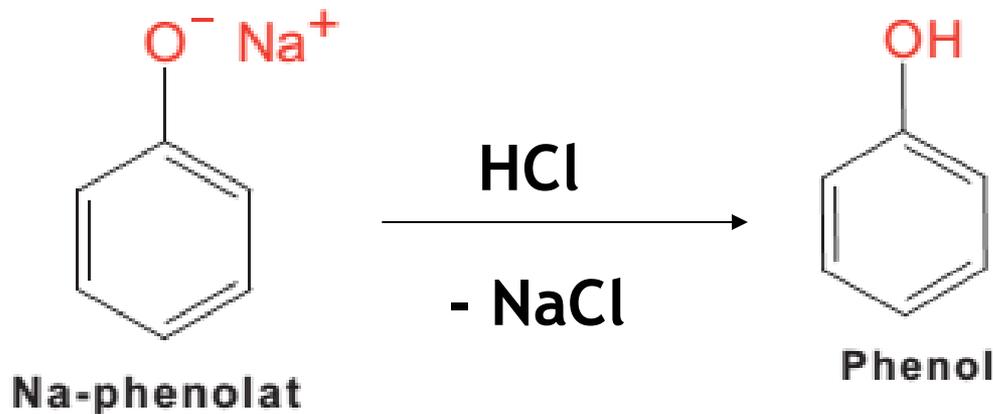
Zur Benennung von Phenolen verwendet man wie bei Alkoholen die Nachsilbe **-ol** oder die Vorsilbe **Hydroxy-**. Daneben werden auch Trivialnamen benutzt.

Herstellung.

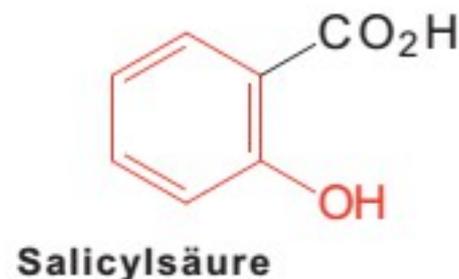
1. Aus Sulfonsäuren und Natriumhydroxid: S_N -arom.



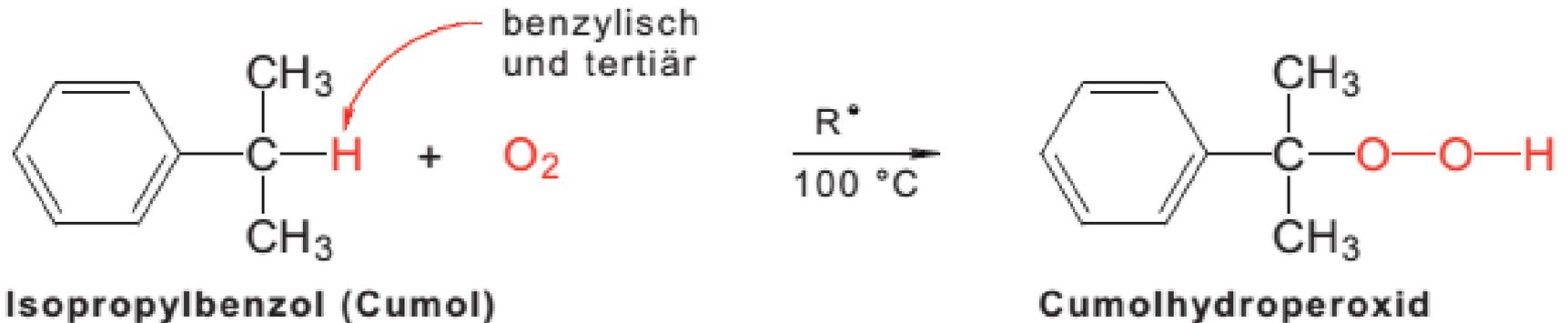
Dabei wird die Sulfonatgruppe **nucleophil substituiert**.
Es bildet sich zunächst **Na-phenolat**, welches durch Ansäuern ins
entsprechende **Phenol** überführt wird.



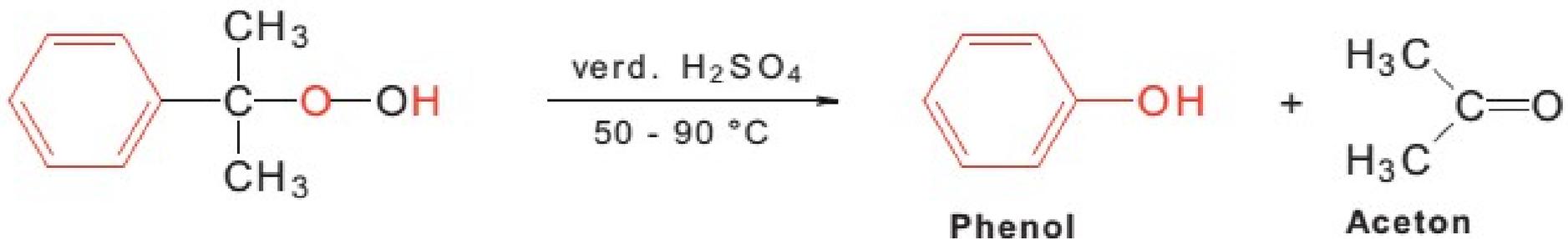
Aufgabe: Wie lautet der systematische Name von Salicylsäure?



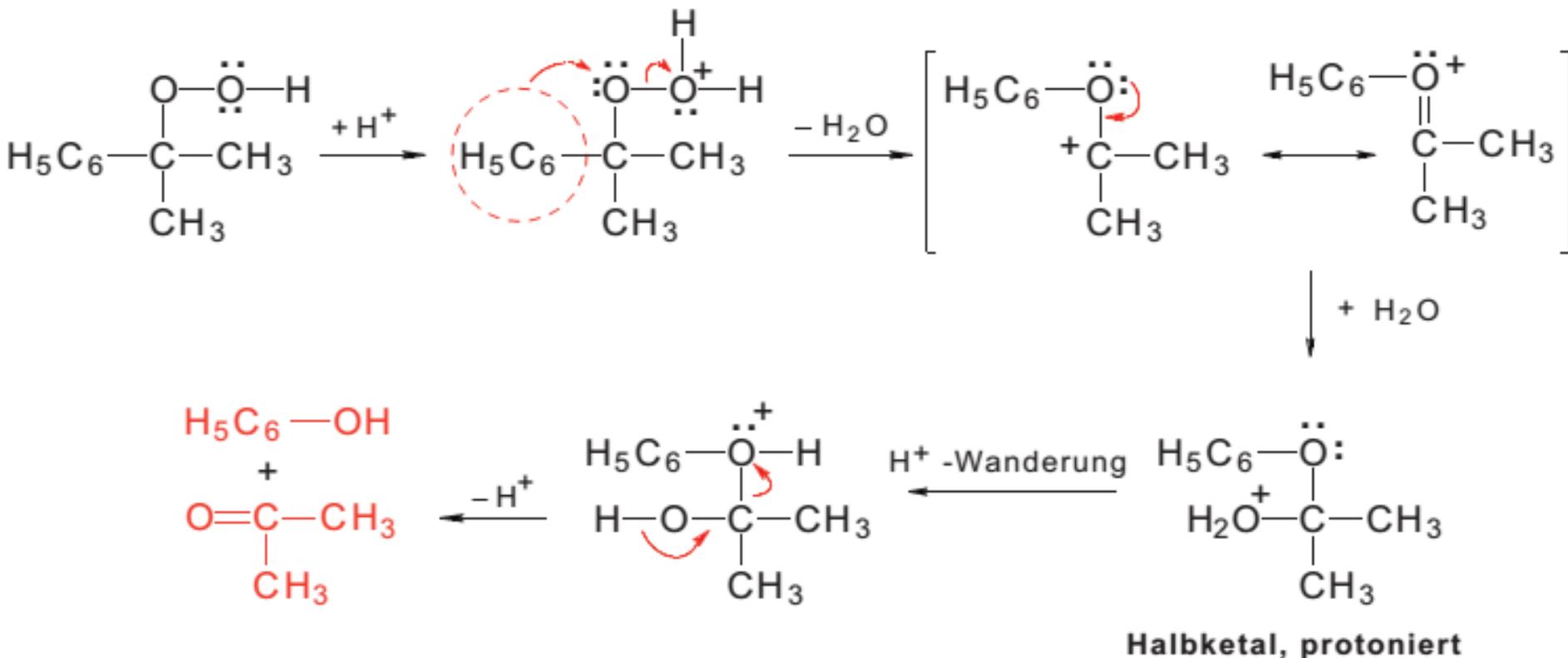
2. Phenol aus Isopropylbenzol (Cumol-Verfahren).
 Zunächst wird Isopropylbenzol (**Cumol**) mit Sauerstoff zu
 Cumolhydroperoxid radikalisch oxidiert:



Anschließend wird das Peroxid mit verd. Säure zu Phenol
 und Aceton umgelagert:



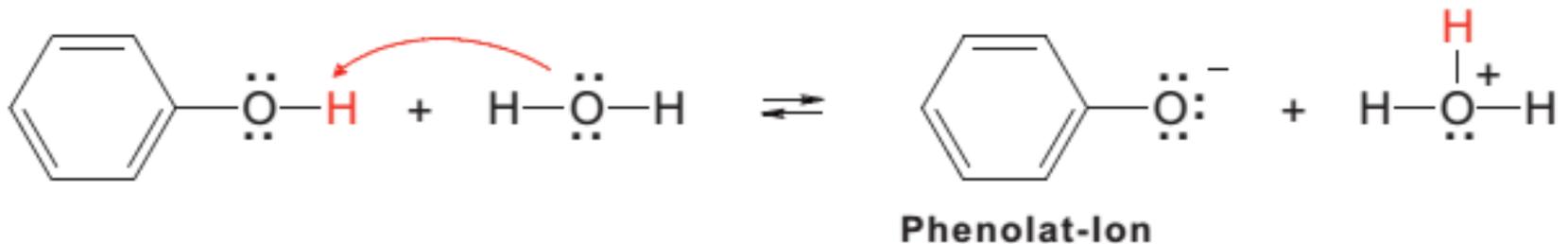
Mechanismus. Im zweiten Schritt addiert sich zunächst ein Proton an den endständigen Sauerstoff.



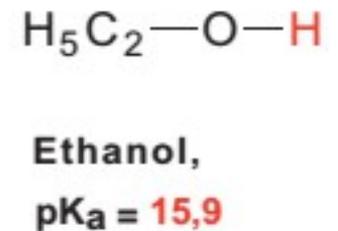
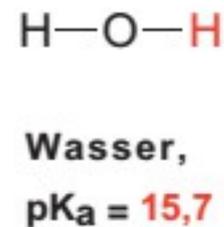
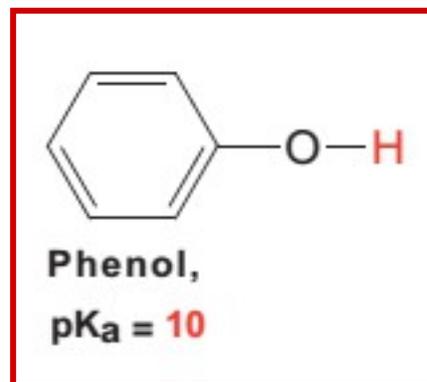
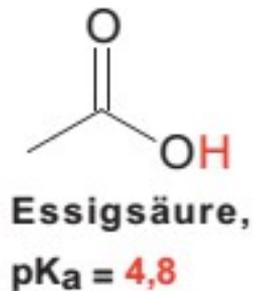
Triebkraft der Reaktion ist die Freisetzung des thermodynamisch stabilen Wassermoleküls.

Reaktionen von Phenolen

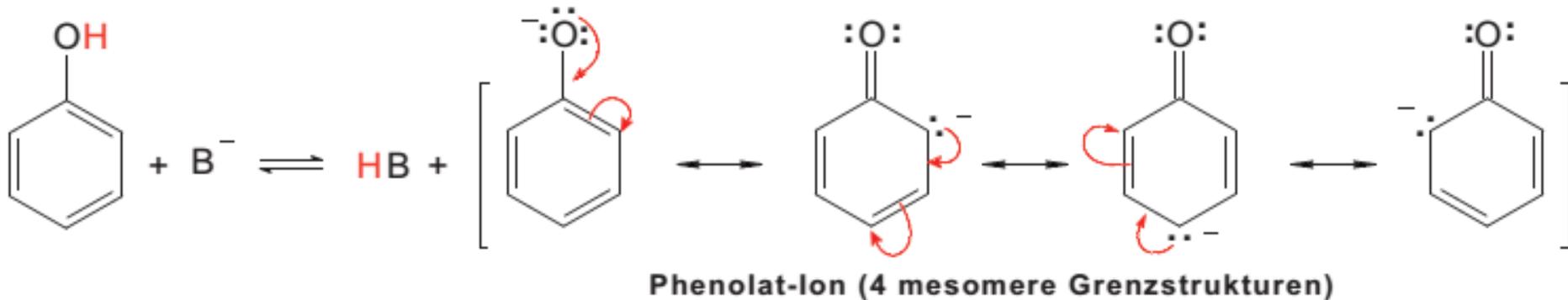
1. Acidität:



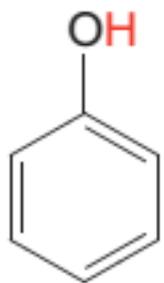
Phenole sind schwache Säuren.



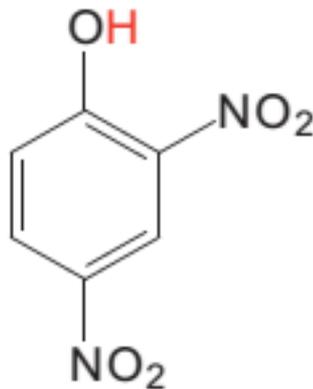
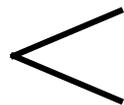
Delokalisierung der negativen Ladung im Phenolat-Ion:



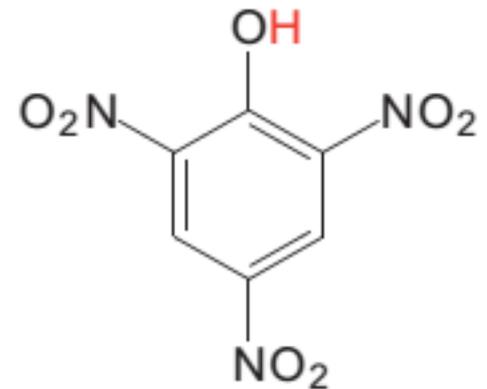
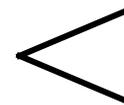
Wenn in *o*- oder *p*-Stellung elektronenanziehende Gruppen vorhanden:



Phenol
 $\text{pK}_a = 10$



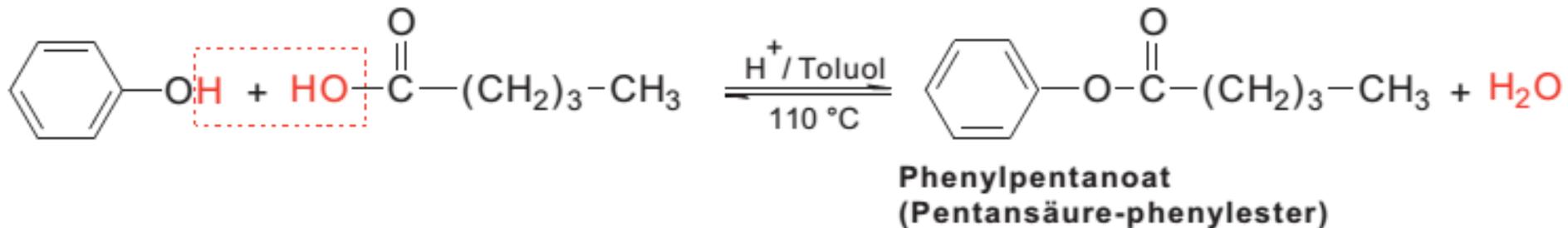
2,4-Dinitrophenol
 $\text{pK}_a = 4,1$



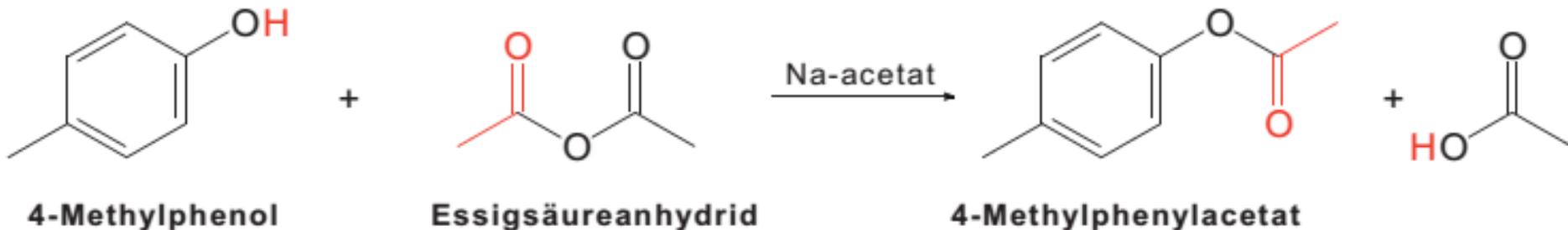
2,4,6-Trinitrophenol
(Pikrinsäure), $\text{pK}_a = 0,4$
sehr starke Säure!

Veresterung

(a) Phenol und Carbonsäure in Gegenwart von Schwefelsäure:

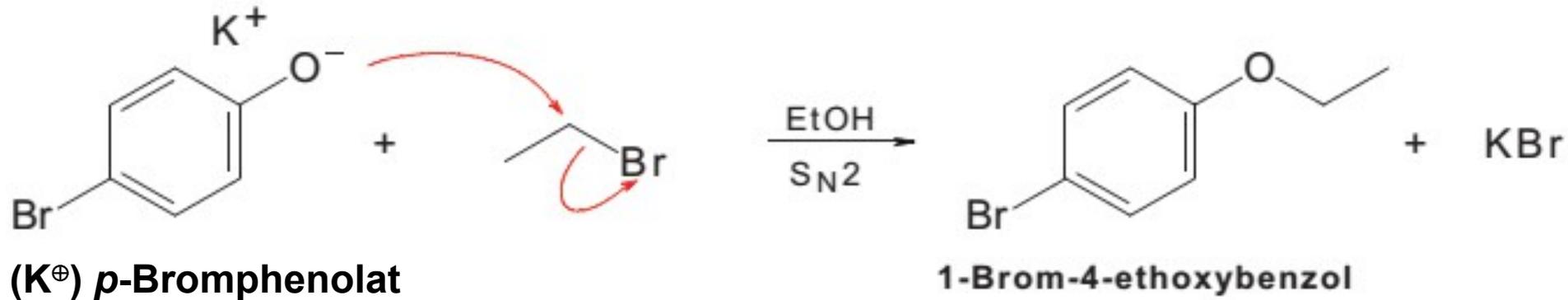


(b) Phenole mit Säureanhydriden und -chloriden:

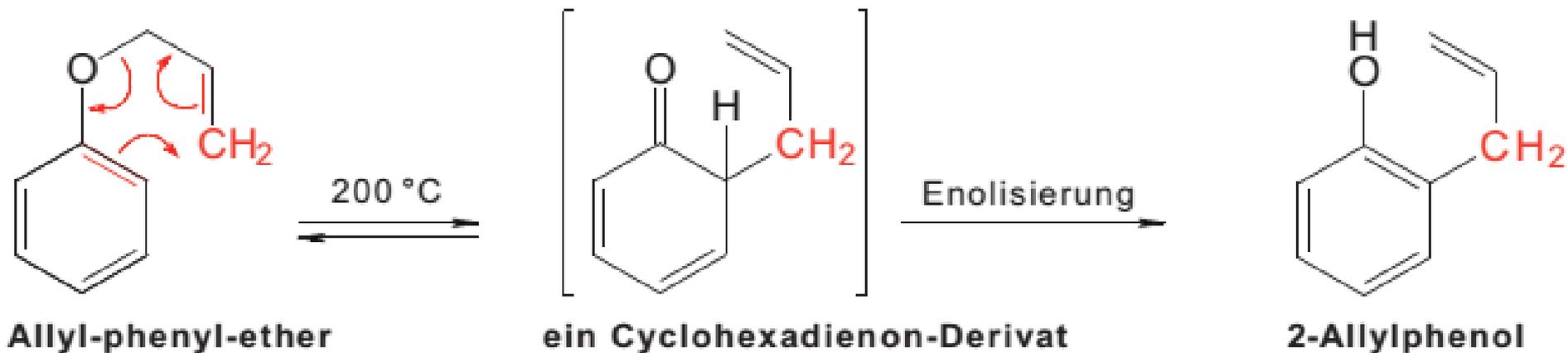


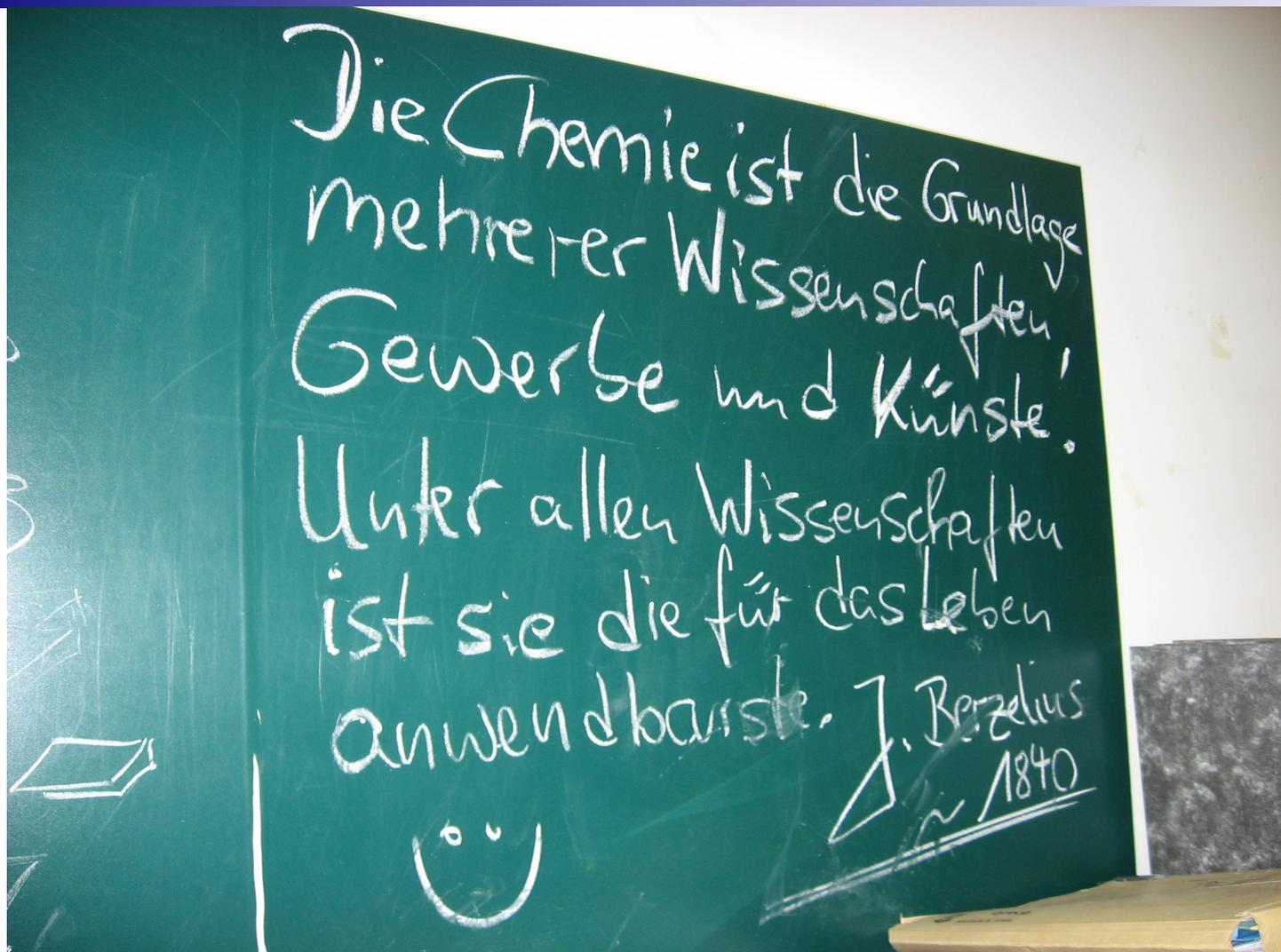
Veretherung von Phenolen

Phenolate mit Alkylhalogeniden oder -tosylaten:



Claisen-Umlagerung von Allyl-phenyl-ethern:

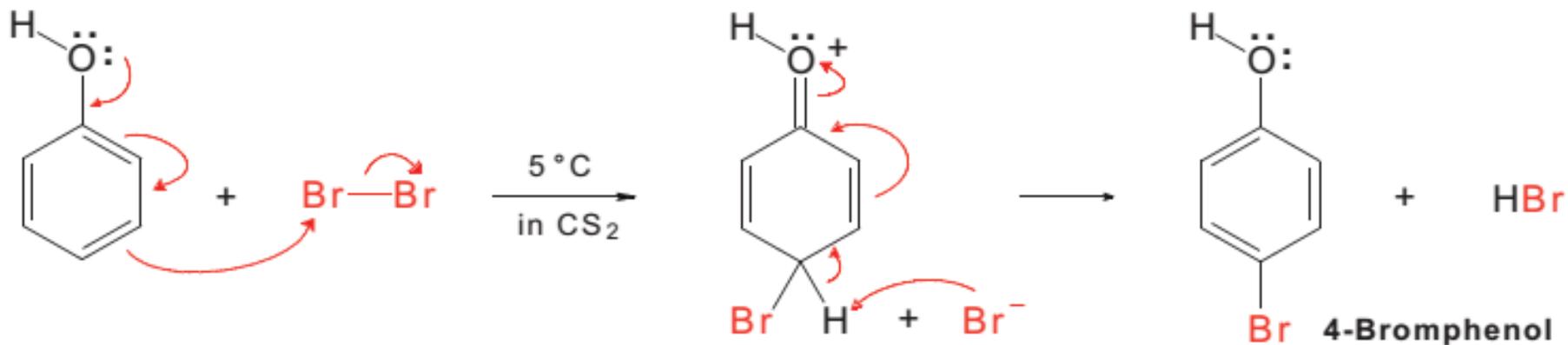




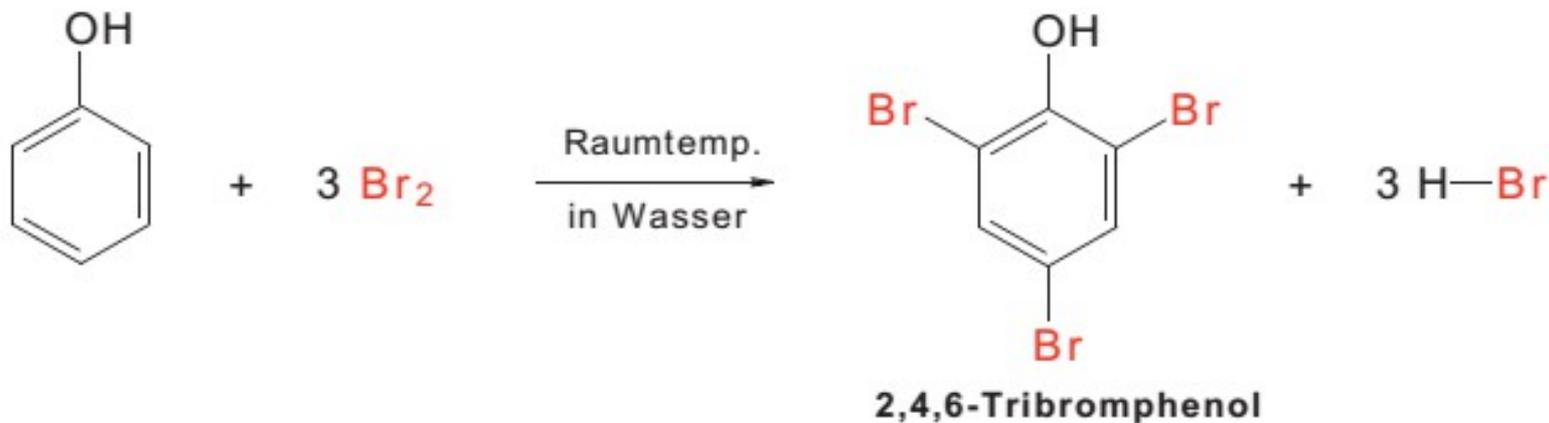
Jöns Jacob Berzelius (1779-1848)

Elektrophile Substitution am Benzolring von Phenolen

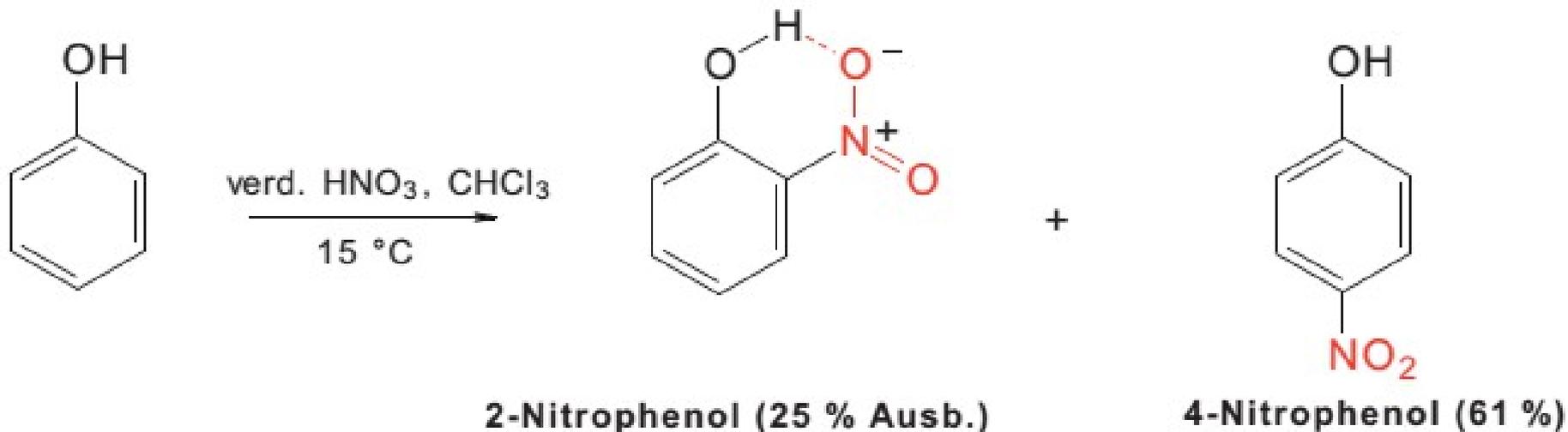
Bromierung (ohne Katalysator): bei 5 °C



in Wasser:

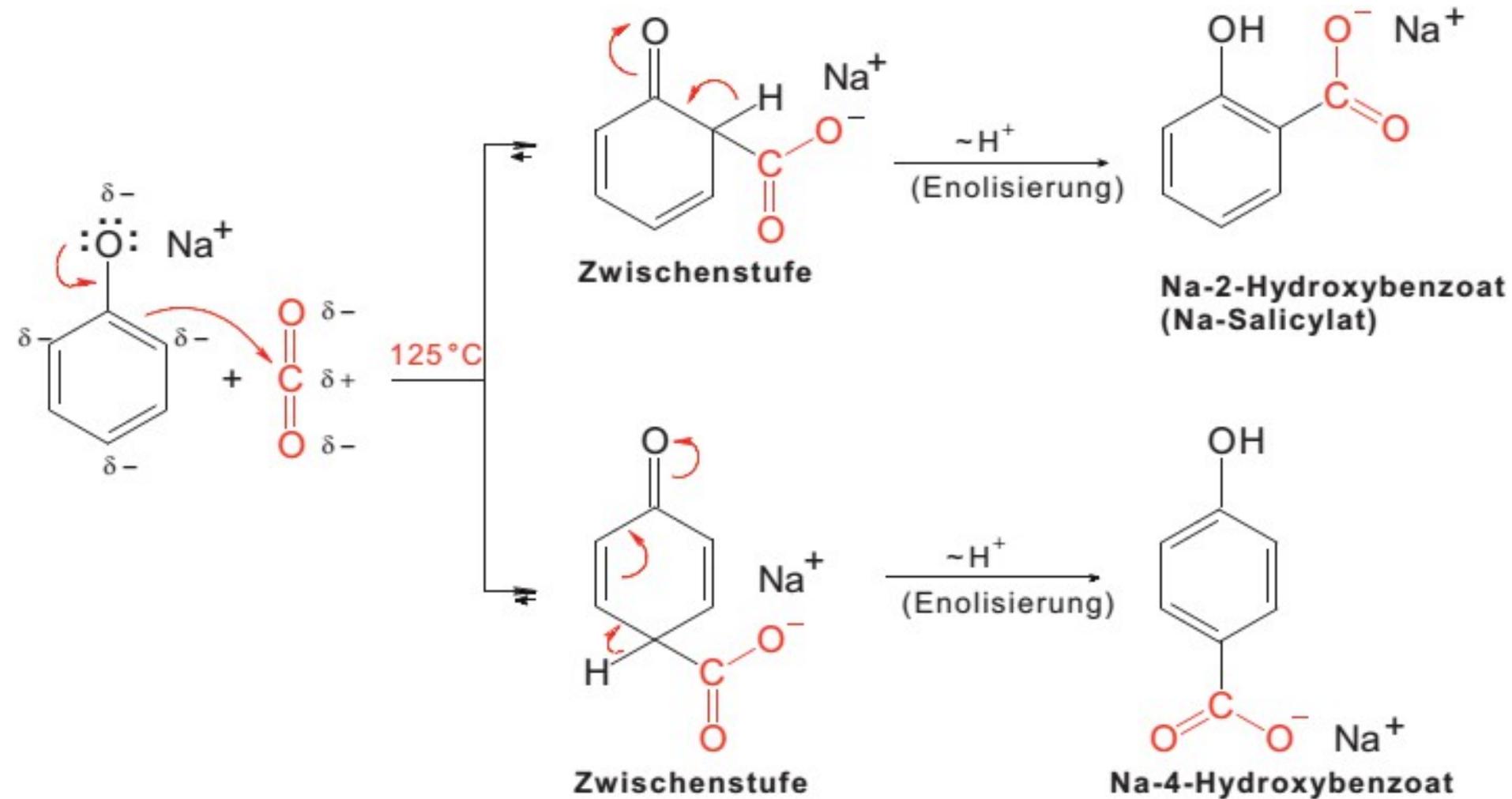


Nitrierung (nur mit verd. HNO_3):



Alkylierung und Acylierung nach **Friedel-Crafts** ist auch möglich (formulieren Sie die Reaktionen selbst).

Carboxylierung von Phenolen mit CO₂ (Kolbe-Schmitt-Reaktion)



Aufgabe:

Die Synthese von Pikrinsäure gelingt nicht auf direktem Wege aus Phenol und Salpetersäure (es entstehen Oxidationsprodukte des Phenols), sondern auf einem Umweg über **Chlorbenzol**. Was bedeuten A und B im Reaktionsschema? Um welche Art von Substitution handelt es sich jeweils?

