

Vorlesung 13/14. Alkohole

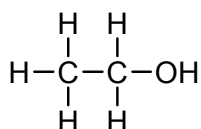
(Vollhardt, 3. Aufl., S. 283-301, 4. Aufl., S. 325-345; Hart, S. 248-268; Buddrus, S. 235-260)

Charakteristische funktionelle Gruppe ist die Hydroxy-Gruppe (OH-Gruppe)

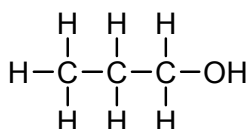
Nomenklatur:

- a) Endung –ol an den Namen des Alkans
- b) Längste Kette wählen, die die OH-Gruppe trägt
- c) OH-Gruppe trägt möglichst niedrige Nummer

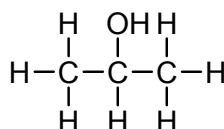
Beispiele:



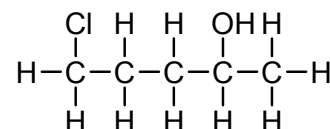
Ethanol



Propan-



Propan-



-pentan-

Homologe Reihen:

Alkan-1-ole: Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Butan-1-ol, Pentan-1-ol, ...

Alkan-2-ole: Propan-2-ol, Butan-2-ol, Pentan-2-ol, ...

Cycloalkane: Cyclopropanol, Cyclobutanol, Cyclopentanol, ...

Vergleich der Siedepunkte von Alkanen und Alkan-1-olen

CH ₄	–162 °C	CH ₃ –OH	65 °C
C ₂ H ₆	–89 °C	C ₂ H ₅ –OH	78 °C
C ₃ H ₈	–42 °C	C ₃ H ₇ –OH	97 °C
C ₄ H ₁₀	0 °C	C ₄ H ₉ –OH	117 °C
C ₅ H ₁₂	36 °C	C ₅ H ₁₁ –OH	138 °C
C ₆ H ₁₄	69 °C	C ₆ H ₁₃ –OH	157 °C

Wegen der Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen sind die Siedepunkte der Alkanole deutlich höher als die vergleichbarer Alkane.

Mit zunehmender Kettenlänge steigt der Flammpunkt an

Versuch: Brennbarkeit von Alkoholen

Methanol (Flammpunkt: 11 °C): blassblaue Flamme

Ethanol (Flammpunkt: 8 °C): gelb gerandete Flamme

Pentan-1-ol (Flammpunkt: 48 °C): schwerer entzündbar, gelbe Flamme

Oktan-1-ol (Flammpunkt: 81 °C): längeres Erhitzen nötig, gelbe Flamme

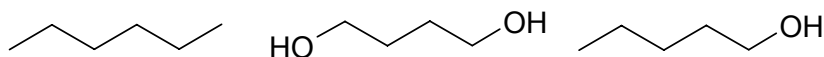
Die Eigenschaften der Alkohole werden vom hydrophoben Alkylrest und der hydrophilen OH-Gruppe bestimmt.

Methanol, Ethanol und Propanol sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar.
Höhere Alkohole sind in Wasser unlöslich.

Versuch: Ethanol ist mit Wasser (angefärbt durch Methyleneblau) mischbar.
Pentanol extrahiert Brom aus wässriger Phase (Zweiphasengemisch, obere Phase braun).

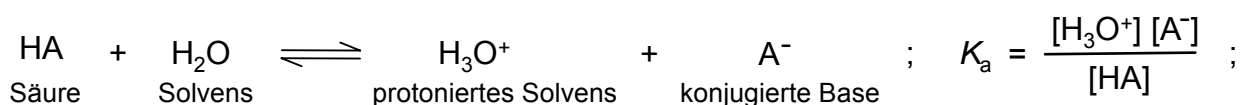
Übung A13-1. Ordnen Sie die folgenden Verbindungen

- nach dem Siedepunkt
- nach zunehmender Löslichkeit in Wasser

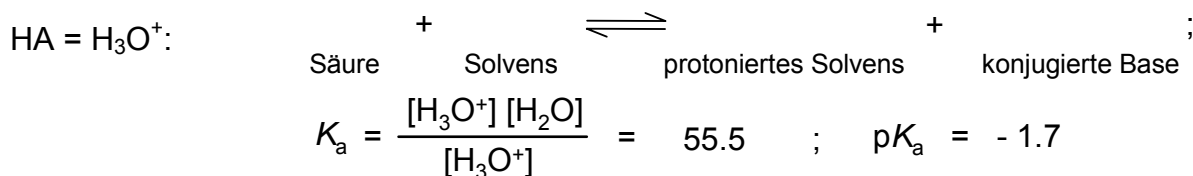
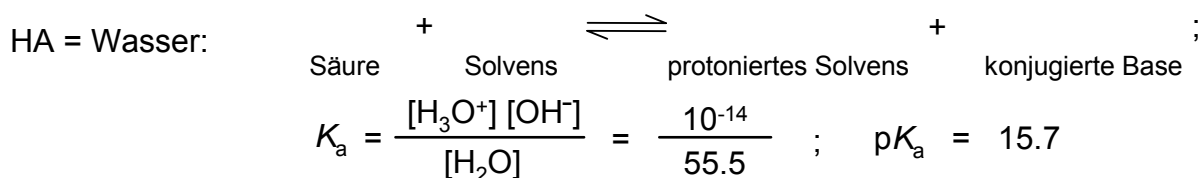


Wiederholung aus der Grundvorlesung „Anorganische Chemie“:

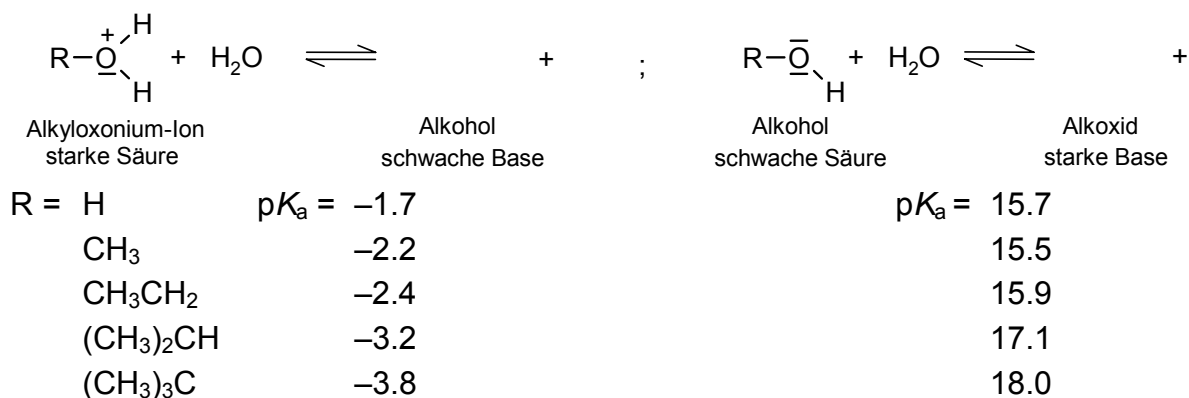
Definition des pK_a -Werts



Die Konzentration des Lösungsmittels wird bei der Berechnung von K_a nicht einbezogen!

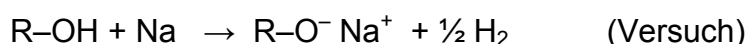


Alkohole können als Säuren und Basen reagieren



Erklärung durch Solvation (vgl. *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 290, 4. Aufl., S. 332)

Typische Reaktion der Alkohole mit Natrium: Herstellung von Alkoxiden



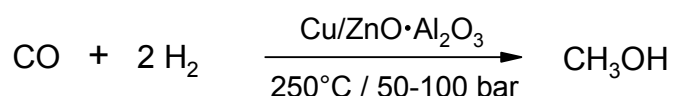
Übung A13-2. Formulieren Sie die Reaktion von Cyclohexanol mit metallischem Natrium!
Welches Produkt erhalten Sie, wenn Sie anschließend 1-Brom-butan zusetzen und erwärmen?

Besprechung einzelner Alkohole

Methanol (Methylalkohol)

Herstellung: Früher (vor allem 19. Jahrhundert) durch trockene Destillation von Buchenholz gewonnen (Boyle, 1661) → Holzkohle, 5% Essigsäure, 2% Methanol (Holzgeist!), 8% Teer, Holzgas (Wasser, Wasserstoff, CO, CO₂).

Heute ist Methanol das preisgünstigste organische Lösungsmittel, da es technisch aus Synthesegas hergestellt wird.



Die angegebenen Katalysatoren beziehen sich auf den ICI-Prozess. Andere Katalysatoren erfordern andere Temperatur- und Druckverhältnisse.

Aus Synthesegas können je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte erhalten werden.

Methanol ist durch Destillation wasserhaltiger Lösungen in 99% Reinheit gewinnbar. Zur Herstellung von absolutem Methanol wird metallisches Magnesium zugesetzt und abdestilliert.



Übung A13-3. Warum kann zur Absolutierung von Methanol Magnesium nicht durch Natrium ersetzt werden?

Eigenschaften:

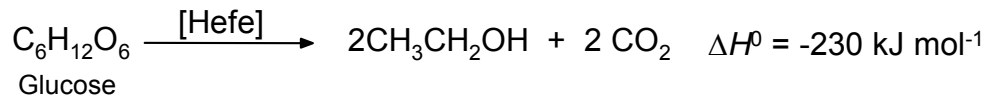
Methanol ist mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar. Im Organismus wird es zu Formaldehyd (Methanal) und Ameisensäure (Methansäure) oxidiert (Alkoholdehydrogenase), worauf seine Giftwirkung beruht; CH₂O blockiert Hexokinase der Netzhaut; HCO₂H schädigt Sehnerv. Die tödliche Dosis von Methanol beträgt 25 g.

Verwendung:

Rohstoff für technische Synthesen C₁-Chemie (Formaldehyd, Methylierungsmittel)

Ethanol (Ethylalkohol, häufig einfach als „Alkohol“ bezeichnet)

Herstellung durch alkoholische Gärung



Versuch: Herstellung eines Weinbrands durch alkoholische Vergärung von Glucose mit Hefe und anschließende Destillation

Maquer: Chemisches Lexikon 1766

„Von der geistigen Gährung“

”Der Saft von allen Früchten, aller zuckerhaften Materien aus dem Pflanzenreiche, aller Saamen und mehlichten Körner [Stärke!], wenn sie mit einer zureichenden Menge Wasser eingerührt werden, sind die geschicktesten Materien zur geistigen Gährung. Wenn man diese Säfte in Gefäßen, die nicht allzufest zugemacht sind, in einen mäßigen Grad der Wärme setzt, so fangen sie nach einiger Zeit an, trübe zu werden. Es entsteht unvermerkt eine kleine Bewegung in ihren Theilen, welche ein kleines Zischen veranlasset...” usw.

Jetzt ist die Rede von Geruch und Gasen (den „dünnen Dünsten“):

”Bisher hat noch niemand diese Dünste gesammelt, um derselben Natur zu untersuchen. Sie sind nur durch ihre bösen Wirkungen bekannt. Sie sind so stark und tödlich, daß ein Mensch, wenn er unbedachtsamerweise in einen verschlossenen Ort gehet, darinnen viel gährende Säfte sind, plötzlich nieder fällt und stirbt, als wenn er wäre ermordet worden”

Die giftigen dünnen Dünste sind CO₂. 50 Jahre nach *Maquer* wurde die Stöchiometrie der alkoholischen Gärung von *Gay-Lussac* erkannt.

Enzymsysteme der Hefe wirken als Katalysator (Biokatalysator).

Die Reaktion verläuft über viele Einzelschritte.

Erklärung des Wirkungsprinzips des Katalysators.

Alkoholgehalte alkoholischer Getränke

Produkte mit Alkoholgehalten oberhalb von 14% sind keine Primärerzeugnisse, da bei hohen Alkoholgehalten die Enzyme der Hefen nicht mehr arbeiten.

Höherprozentige Getränke werden durch Destillation der Primärprodukte gewonnen.

Bierherstellung

1) Malzbereitung:

Durch Einweichen wird Gerste zum Keimen gebracht. Dabei wird durch die hydrolytisch wirkenden Enzyme eine teilweise Spaltung der Stärke in nicht gärungsfähige Dextrine und gärungsfähige Maltose erreicht.

Trocknen des Grünmalzes (Darren)

2) Vollständige Spaltung der Stärke durch Amylasen (Enzyme) in Zucker und Dextrine durch Versetzen des Malzes mit Wasser (Maischen) und Erhitzen. Zusatz von Hopfen zur Aromatisierung und Konservierung.

3) Zusatz von Hefe führt zur Gärung (Abbau des Zuckers zu Ethanol und CO₂)

Eine sehr gute Beschreibung (interaktiv) findet man unter www.foodnews.ch

Anreicherung von Ethanol durch Destillation gelingt bis zu einem Ethanolgehalt von 95.6%, da das Azeotrop Ethanol: Wasser = 95.6:4.4 bei 78.2 °C siedet.

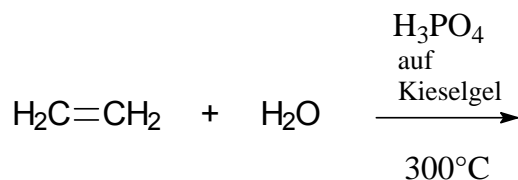
(Sdp. reines Ethanol: 78.4 °C)

Absolutieren mit CaO; Restwasser durch Auflösen von Magnesium und Destillation entfernen.

Vergällung mit Pyridin und Butanon

Zur technischen Herstellung von Alkohol (Industriealkohol) geht man von verschiedenen Stärke- und Cellulose-haltigen Rohstoffen aus, die nach Verzuckerung vergoren werden (Treibstoff aus nachwachsenden Rohstoffen)

Ethanol auf petrochemischer Basis

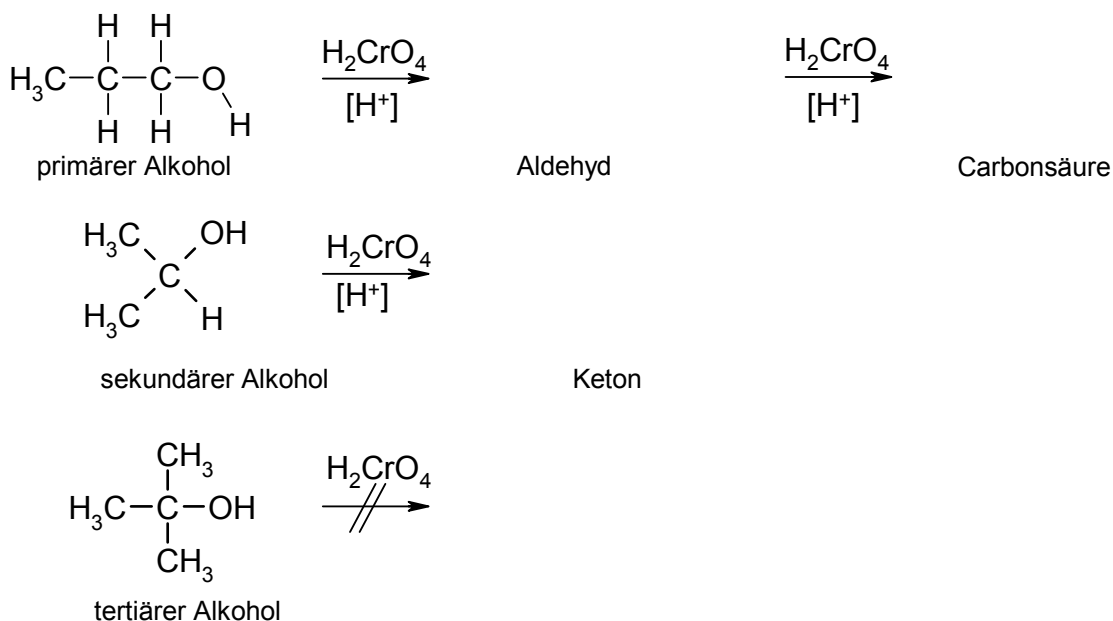


Propan-1-ol ist giftiger und berauschender als Ethanol

Propan-2-ol (Isopropanol, Isopropylalkohol) für Rasierwasser und Einreibungen verwendet
C₅–Alkohole kommen in Fuselölen vor, die aus Eiweißstoffen in den stärkehaltigen Materialien entstehen: 3-Methyl-butan-1-ol, 2-Methyl-butan-1-ol.

Stark gesundheitsschädigend: Kopfschmerzen

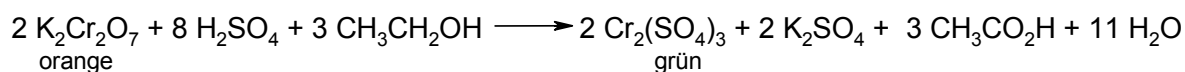
Chemisch lassen sich **prim., sek. und tert. Alkohole** durch ihr Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln wie Chromsäure unterscheiden (**Versuch** auf Overhead-Projektor)



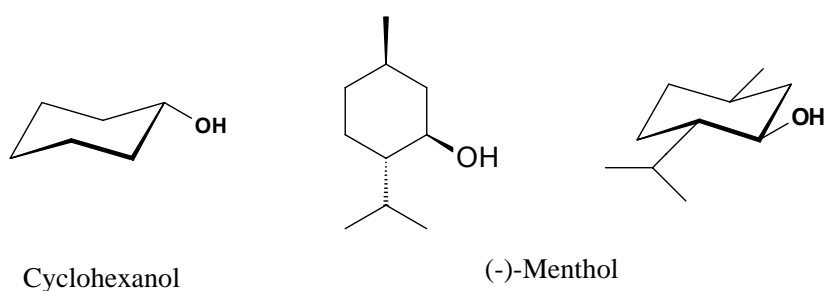
Cr(VI)-Verbindungen sind toxisch und krebserregend.

Versuch: Prinzip des Alkotest-Röhrchens: Farbumschlag von orange ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) nach grün (Cr^{3+}) (Vollhardt, 3. Aufl., S. 301, 4. Aufl., S. 345).

Das Testverfahren beruht auf dem Erfahrungswert, dass in 1ml Blut soviel Ethanol enthalten ist, wie in 2100 ml Atemluft.



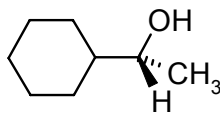
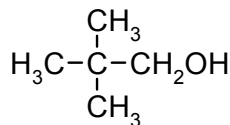
Cyclische Alkohole:



(-)-Menthol: Schmp. 43°C, $[\alpha]_D^{20}$: -49° (in EtOH), Pfefferminzgeruch, desinfizierend, krampflösend, erzeugt angenehmes Kältegefühl, Zahncreme, Likör, Kaugummi, Süßwaren.

Übung A13-4

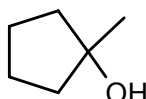
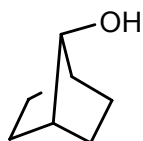
- a) Welche der folgenden Alkohole sind primär, sekundär und tertiär?



- b) Was entsteht aus diesen Alkoholen beim Behandeln mit einem Oxidationsmittel (z.B. Kaliumdichromat)?

Übung B13-1

- a) Welcher der beiden Alkohole ist primär, sekundär oder tertiär?



- b) Benennen Sie diese Alkohole nach der systematischen Nomenklatur
c) Was entsteht aus diesen Alkoholen beim Behandeln mit einem Oxidationsmittel (z.B. Kaliumdichromat) ?

Mehrwertige Alkohole:

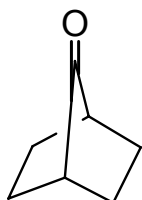
Glykol (Ethylenglykol), Ethan-1,2-diol: *glycys* = süß, Sdp. 197°C, Schmp. -11.5°C, H-Brücken! Süß schmeckend, stark hygroskopisch. Mischbar mit Wasser, 1:1-Gemisch = Glysantin (Schmp. -40°C). Toxisch → Oxalsäure, Nierenschäden

Glycerin: HOCH₂CHOHCH₂OH, Sdp. >290°C (Zers.), Schmp. 18.2°C. Zähflüssig, hygroskopisch, süß. Als Glycerid in Fetten mit Fettsäuren verestert. Zum Befeuchten von Nahrungsmitteln, Kosmetik, Pharmazie, Farbbänder, Druckfarben. Im Blut von Insekten als Gefrierschutzmittel: Hornissen -14°C, arktische Laufkäfer überleben damit -85°C.

Versuche: Viskosität von Glycerin, Glycerin + KMnO₄!

Lösungen zu Übung B13-1

- a) sekundär, tertiär
b) Bicyclo[2.2.1]heptan-7-ol; 1-Methylcyclopentanol
c)



; der tertiäre Alkohol reagiert nicht