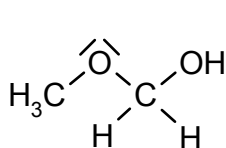


## Vorlesung 31

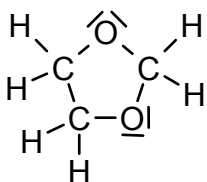
Als **Ether** bezeichnet man Verbindungen, bei denen zwei Alkyl- oder Arylgruppen durch ein einzelnes Sauerstoffatom verknüpft sind  $R-O-R'$ . R und R' können gleich (symmetrische Ether) oder verschieden (unsymmetrische Ether) sein.



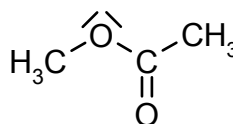
Von Ethern spricht man nicht, wenn eines der direkt an den Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome weitere Heteroatome trägt.



kein Ether!  
Halbacetal



kein Ether!  
Cyclisches Acetal

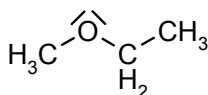


kein Ether!  
Ester

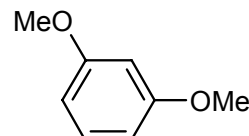
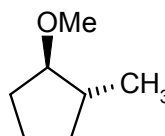
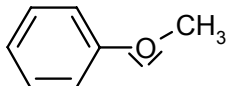
**Nomenklatur:** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 348, 4. Aufl., S. 397-398; Hart, S. 282; Buddrus, S. 263-265)

Die beiden Alkyl- oder Arylgruppen werden in alphabetischer Reihenfolge angegeben, gefolgt von der Endung Ether. Dieses Vorgehen ist nur bei einfachen Resten praktikabel.

Nach der systematischen Nomenklatur werden Ether als alkoxysubstituierte Alkane betrachtet, wobei der kleinere Rest als Teil der Alkoxygruppe angesehen wird, während der größere den Stammnamen bildet.



Ethylmethylether  
Methoxyethan



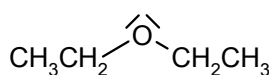
Wegen der Abwesenheit von Wasserstoffbrücken besitzen Ether deutlich niedrigere Siedepunkte als die entsprechenden Alkohole. Sie sind in der gleichen Größenordnung wie die der entsprechenden Alkane.

## Siedepunkte / °C

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-42	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	-23	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	11	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	82
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	34	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	117
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	69	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	64	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	138

Wegen ihrer niedrigen Siedepunkte, ihres guten Lösungsvermögens und ihrer Reaktionsträgheit werden Ether häufig als Lösungsmittel eingesetzt.

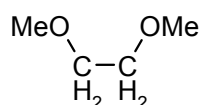
Viel verwendet werden



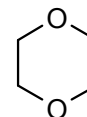
Diethylether  
Ethoxyethan  
Sdp. 35 °C



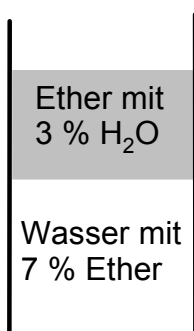
Tetrahydrofuran (THF)  
Oxacyclopentan  
Sdp. 65 °C  
Mit Wasser mischbar



Glykoldimethylether (Glyme)  
1,2-Dimethoxyethan  
Sdp. 85 °C  
Mit Wasser mischbar



1,4 Dioxan  
1,4-Dioxacyclohexan  
Sdp. 101 °C  
Mit Wasser mischbar



Verteilungsgleichgewicht Wasser/Diethylether bei 20 °C

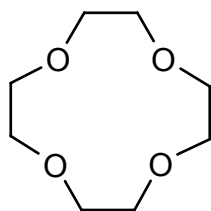
**Versuch:** Extraktion von Iod aus Iodwasser. Die rotbraune Etherphase befindet sich oben.

Diethylether wird häufig zur Extraktion organischer Stoffe aus wässriger Lösung verwendet. Diethylether wurde früher als Narkotikum verwendet.

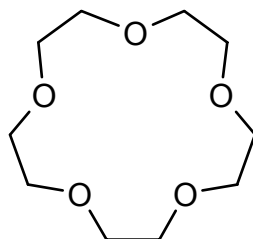
Narkosemittel müssen leicht verdampfbar, im Blut transportierbar und im lipophilen Gewebe des Gehirns löslich sein. Außer Diethylether wurde früher auch Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) eingesetzt. Heute verwendet man neben dem klassischen Narkosemittel Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) vor allem Halothan ( $\text{CF}_3\text{CHBrCl}$ ) sowie Enfluran  $\text{CF}_2\text{H}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CHClF}$  (Hart S. 291).

**Versuche:** Demonstration der Gefahren beim Umgang mit Ether. Brandgefahr, weil sich Etherdämpfe wegen ihrer hohen Dichte (Molmassen: Diethylether: 74, Stickstoff: 28) am Boden oder im Spülbecken ansammeln.

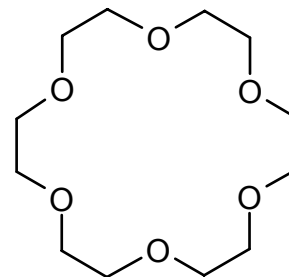
**Kronenether** sind in der Lage, anorganische Kationen zu komplexieren und auf diese Weise Salze, wie KCN, KF oder  $\text{KMnO}_4$  in organischen Solventien löslich zu machen ( $\text{K}^+$  wird vor allem durch 18-Krone-6 komplexiert). Wirt-Gast-Wechselwirkung.



12-Krone-4



Krone

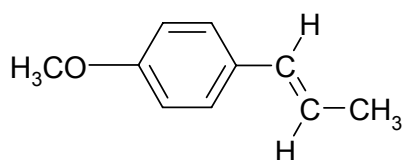


Krone

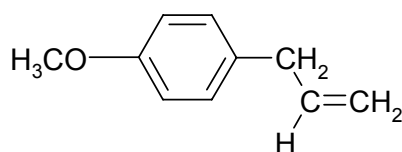
Verschiedene Antibiotika (Monesin, Nonactin) wirken als **ionophore**. Indem sie Natrium oder Kaliumionen durch die unpolare Zellmembran schleusen, stören sie den Konzentrationsgradienten dieser Ionen an der Zellmembran.

**Versuch:** Löslichkeit von  $\text{KMnO}_4$  in Dichlormethan bei Zugabe von 18-Krone-6

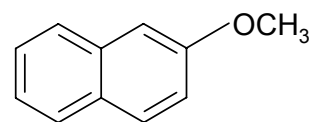
Höhere aromatische Ether sind bekannte Aromastoffe



Anethol  
(Anis)



1-Methoxy-4-(2-propenyl)-benzol  
bzw. Estragol  
(Geruchsträger der Gewürznelke)

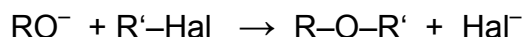


Nerolin  
(Riechstoff in Parfümerie)

Die **Herstellungsmethoden und die Reaktionen der Ether** lassen sich im wesentlichen durch die in Vorlesung 11 behandelten Prinzipien der nucleophilen Substitutionen verstehen ( $\text{S}_\text{N}2$  und  $\text{S}_\text{N}1$ -Reaktionen).

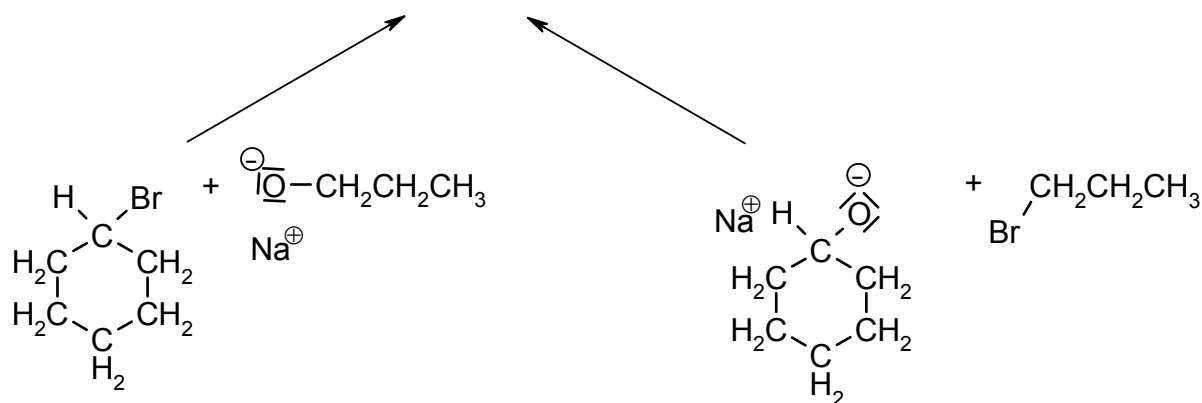
## Williamsonsche Ethersynthese

(Vollhardt, 3. Aufl., S. 351-353 Mitte, 4. Aufl., S. 401-404 oben; Hart, S. 288; Buddrus, S. 265-267)



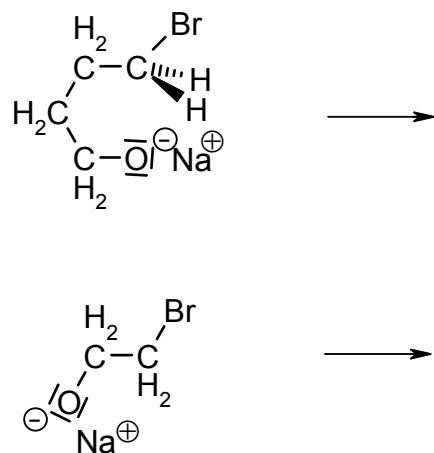
- Diese  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ist möglich mit  $\text{RO}^-$  = Alkoholat ( $\text{AlkylO}^-$ ) oder Phenolat ( $\text{ArylO}^-$ ).
- $\text{R}'$  = Methyl oder primärer Alkylrest.
- $\text{R}' \neq \text{tert. Alkyl}$  oder Aryl (Ausnahme: Arylreste, die sich durch elektronenziehende Substituenten für die nucleophile aromatische Substitution nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus eignen, vgl. Vorlesung 30)

Beispiele für die Williamsonsche Ethersynthese

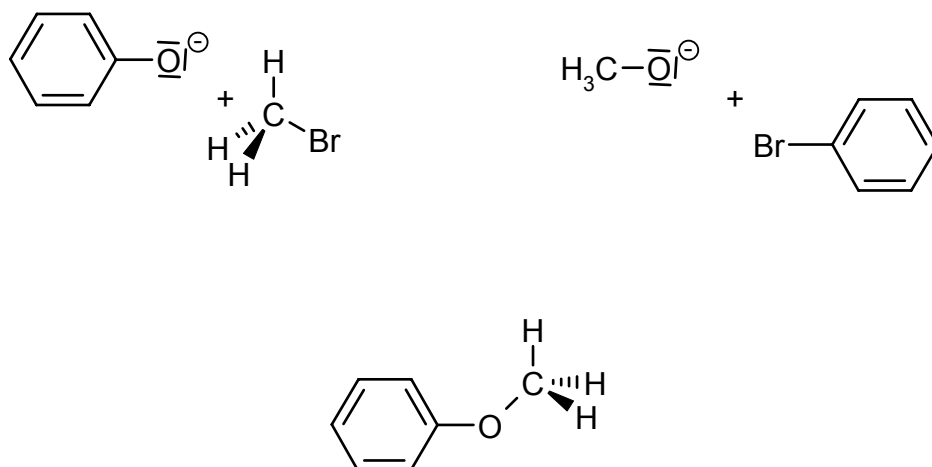


Welcher Weg ist bevorzugt?

Analog entstehen auch cyclische Ether.

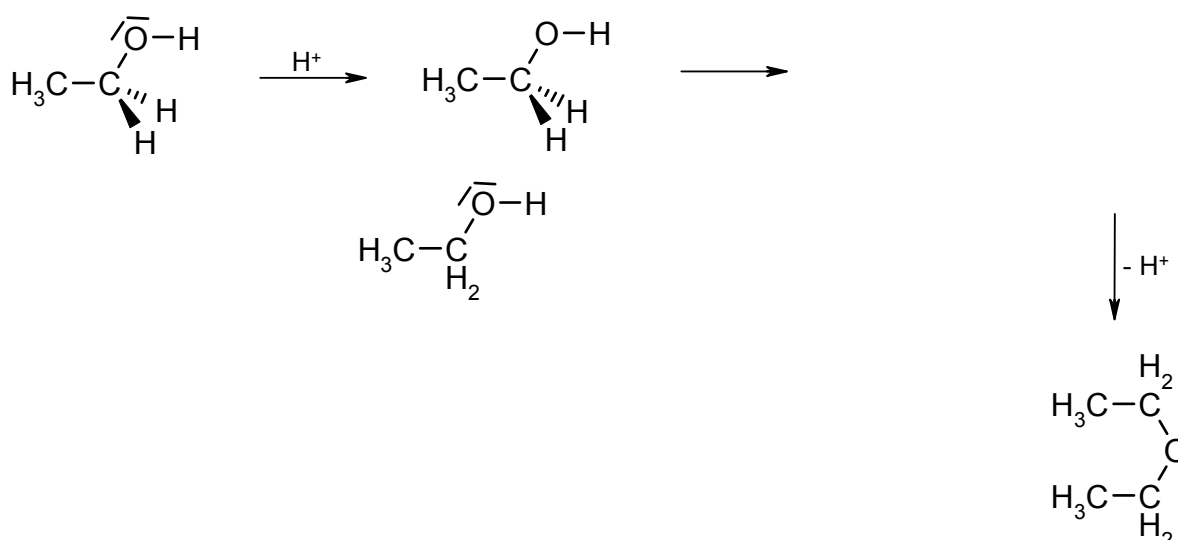


Für die Herstellung von Methylphenylether (= Anisol) ist nur einer der nachfolgenden Wege gangbar:

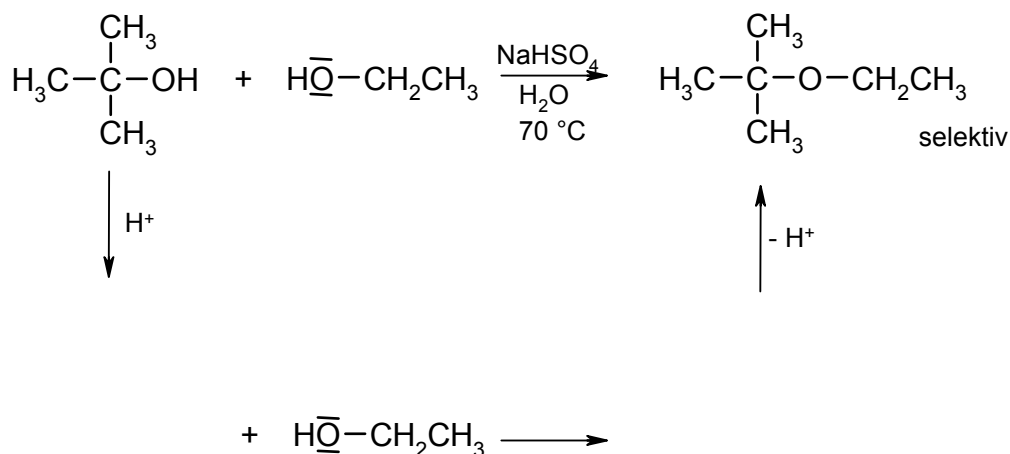


Die **Etherbildung aus Alkoholen und Mineralsäuren** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 354-357, 4. Aufl., S. 406-410; Buddrus, S. 265) verläuft über die Protonierung der OH-Gruppe, wodurch die schlechte Abgangsgruppe  $\text{HO}^-$  in die gute Abgangsgruppe  $\text{H}_2\text{O}$  überführt wird. Als Nucleophil fungiert entweder ein zweites Alkohol-Molekül oder das Anion der Mineralsäure, wobei intermediäre Ester entstehen. Im letzteren Fall entsteht ein Substrat, das eine gute Abgangsgruppe enthält, so dass die Etherbildung in einer Folgereaktion des Mineralsäureesters (Alkylhalogenid oder Alkylsulfat) mit dem Alkohol erklärt werden kann.

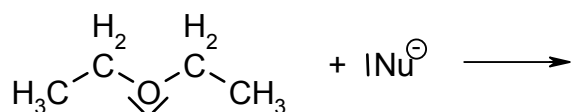
**Versuch:** Beim Erhitzen von Ethanol mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Diethylether, der abdestiliert werden kann (niedriger Siedepunkt!)



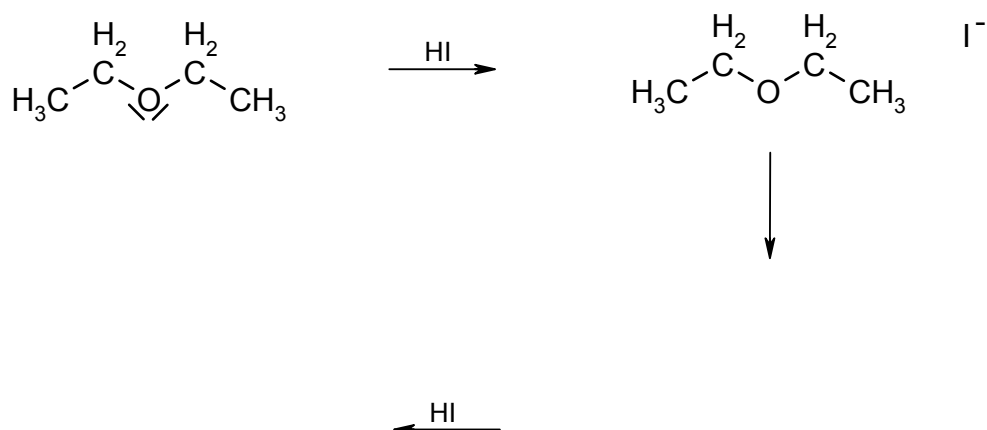
Gemischte Ether können auf diese Weise nur in bestimmten Fällen hergestellt werden.



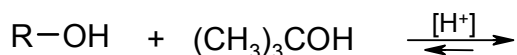
Ether sind gegenüber Nukleophilen reaktionsträge.



Zur **Etherspaltung** muss die schwache Abgangsgruppe  $\text{RO}^-$  in eine gute Abgangsgruppe überführt werden, was beispielsweise durch Protonierung und intermediäre Erzeugung von Oxonium-Ionen gelingt (Vollhardt, 3. Aufl., S. 357-358, 4. Aufl., S. 407 unten -408; Buddrus, S. 269-270).

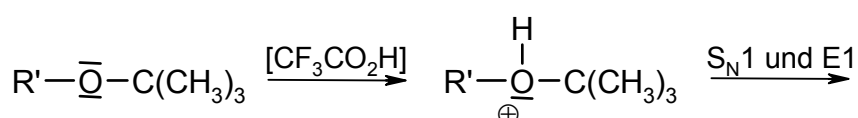


*tert*-Butylether werden unter milden Bedingungen durch  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  gespalten. Daher eignen sich *tert*-Butylether als Schutzgruppen für Alkohole.



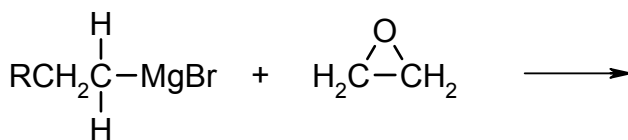
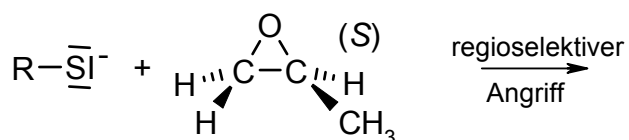
In dem Rest R können nun synthetische Transformationen vorgenommen werden, die in Anwesenheit einer Hydroxygruppe nicht gelingen (z. B. Umsetzungen mit Grignard-Reagenzien)

Anschließend erfolgt Abspaltung des modifizierten Rests R' mit verdünnter Säure.

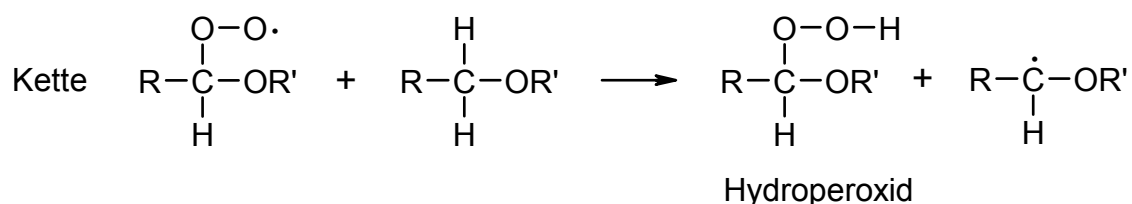
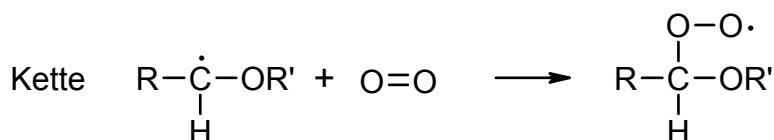
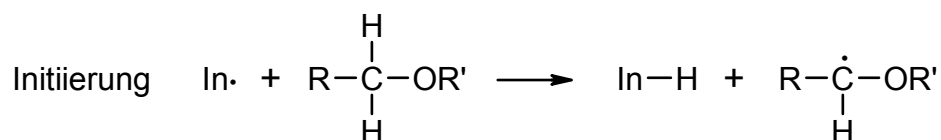


(Schutzgruppentechnik s. *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 356 unten bzw. S. 361, 4. Aufl., S. 409 bzw. S. 410)

**Epoxide** (Oxirane), deren Herstellung aus Alkenen in Vorlesung 19 besprochen wurde, (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 522-523, 4. Aufl., S. 589-590) sind ebenfalls cyclische Ether. Wegen ihrer Ringspannung reagieren sie auch ohne Säurekatalyse mit Nucleophilen (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 358 Mitte – 359 Mitte, 4. Aufl., S. 410-411); *Buddrus*, S. 275-278).

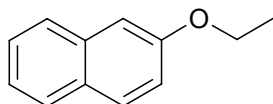
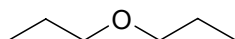


**Etherperoxide** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 357, 4. Aufl., 407-408 oben; Buddrus, S. 268)

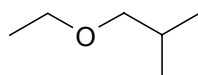
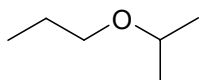


Hydroperoxide sind deutlich schwerer flüchtig als die Ether, aus denen sie hervorgehen (Wasserstoff-Brücken) und reichern sich daher beim Destillieren von Ethern im Rückstand an. Explosionsgefahr! Vor Etherdestillationen sollten Sie daher immer mit Teststreifen die Abwesenheit von Peroxiden sicherstellen. Falls der Test positiv ausfällt, können die Peroxide durch Schütteln mit wässriger Eisen(II)sulfat-Lösung reduziert werden. Vor der Destillation muss erneut mit Teststreifen der Peroxid-Gehalt überprüft werden.

**Übung A31-1.** Schlagen Sie möglichst einfache Synthesen für die folgenden Ether vor! Verwenden Sie Alkohole und/oder Alkylhalogenide als Ausgangsmaterialien.

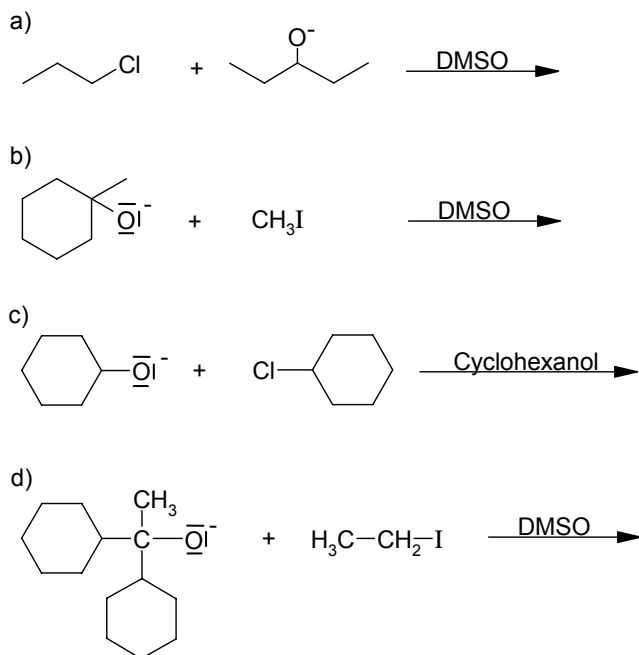


**Übung B31-1.** Schlagen Sie möglichst einfache Synthesen für die folgenden Ether vor! Verwenden Sie Alkohole und/oder Alkylhalogenide als Ausgangsmaterialien.

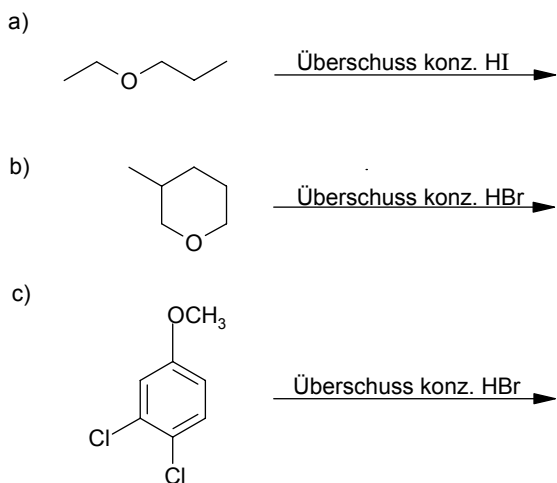




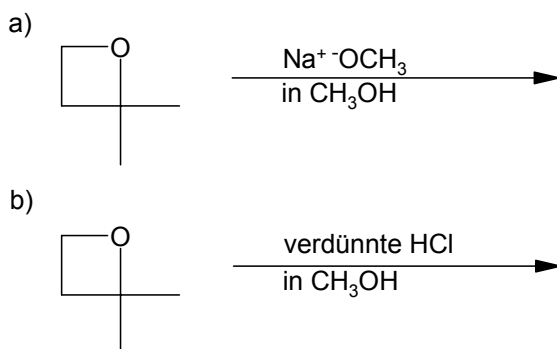
**Übung A31-2.** Beim Versuch der Ether-Synthese nach Williamson tritt mitunter Eliminierung anstelle der erwarteten  $S_N2$ -Reaktion ein. Nur Methylhalogenide und primäre Alkylhalogenide reagieren meist glatt im Sinne der  $S_N2$ -Reaktion. Was sind die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen?



**Übung A31-3.** Ergänzen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen!



**Übung B31-2.** Ergänzen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen!

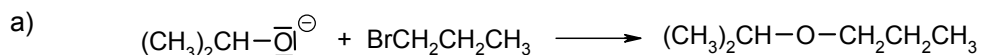


**Übung B31-3.** Formulieren Sie die Entstehung eines Polyethers bei der Alkoholat-induzierten Polymerisation von Ethylenoxid (  $\triangle^{\circ}$  )!

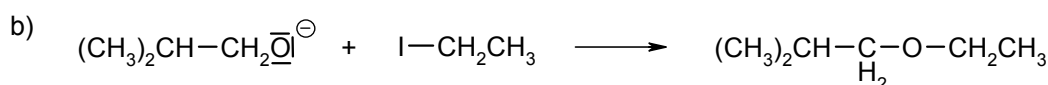
**Übung B31-4.** Erklären Sie, warum vernetzte Polymere entstehen, wenn ein Bisepoxid mit Alkoholat behandelt wird!

**Übung B31-5.** Diisopropylether tendiert mehr, *tert*-Butylmethylether weniger als Diethylether zur Peroxidbildung mit Luftsauerstoff. Erklären Sie den Unterschied am Mechanismus dieser Reaktion!

### Lösung zu Übungen B31-1.

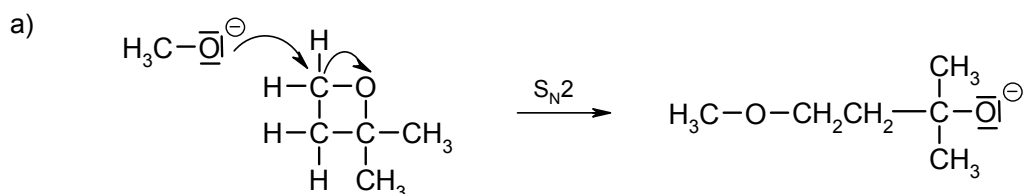


Die Reaktion von Propan-1-olat mit 2-Brompropan ist weniger günstig, weil die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion an einem sekundären C-Atom ablaufen müsste.

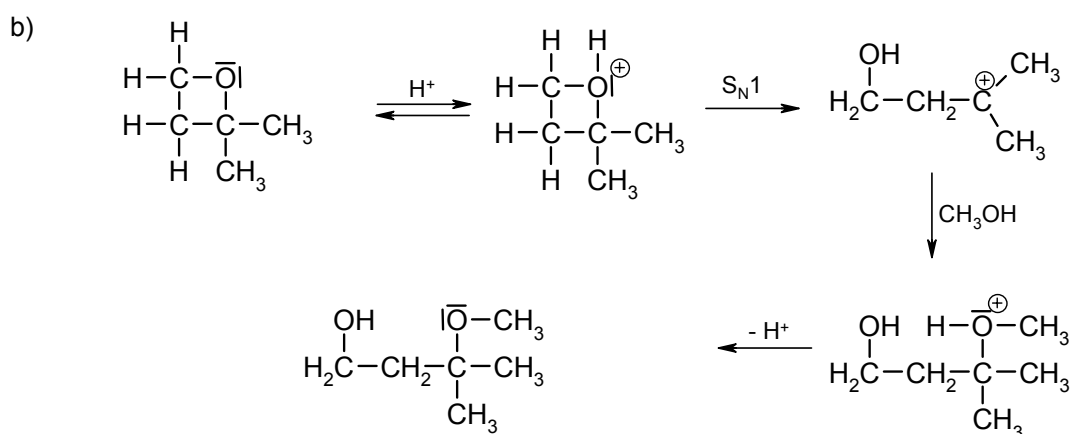


Wegen sterischer Hinderung ist die andere Kombination weniger günstig.

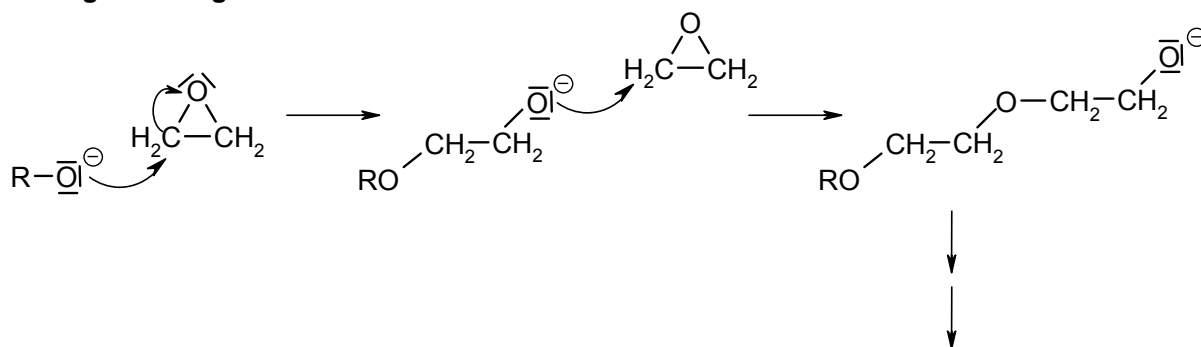
### Lösung zu Übungen B31-2:



Rückseitenangriff auf den primären Kohlenstoff. Wegen der Ringspannung reagiert dieser Ether mit einem Nucleophil auch ohne Säurekatalyse.



### Lösung zu Übung B31-3:



### Lösung zu Übung B31-4:

siehe Vollhardt, 3. Aufl., S. 362, 4. Aufl., S. 414; Hart S. 519

### Lösung zu Übung B31-5:

