

(no title)

Ingo Blechschmidt

4. März 2007

Inhaltsverzeichnis

0.1	Alkohole	1
0.1.1	Alkohole im Überblick	2
0.1.2	Eigenschaften der Alkohole	4
0.1.3	Oxidierbarkeit von Alkoholen	6
0.1.4	Oxidationsprodukte der Alkohole	9
0.1.5	[Physikalische] Eigenschaften der Oxidationsprodukte der Alkohole (im Vergleich)	9
0.1.6	Chemische Eigenschaften der Oxidationsprodukte der Alkohole	10
0.1.7	[Übersicht]	11
0.1.8	Phenol – ein besonderer Alkohol	11
0.1.9	Carbonylverbindungen	14
0.1.10	Carbonsäuren	19
0.1.11	Ester	23
0.1.12	Sauerstoffhaltige Verbindungen im Überblick	29

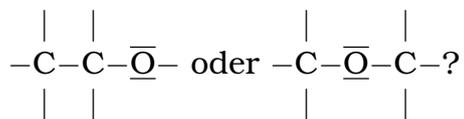
25.01.2006

0.1 Alkohole

Alkohole enthalten neben den Elementen C und H auch O. Sie „leiten“ sich aber dennoch von den Kohlenwasserstoffen „ab“.

Beispiel: C₂H₆O als Summenformel

Strukturformel:



Versuch

[Zugabe von Natrium zu Wasser und C₂H₆O]

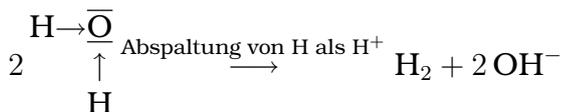
Beobachtung

[Jeweils] exotherme Reaktion unter Gasentwicklung (H₂)

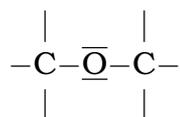
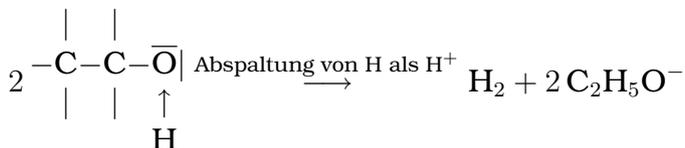
Folgerung



Da vergleichbares Reaktionsprinzip, muss auch die Verbindung vergleichbar zu Wasser sein.



(leichte Abspaltung, da Bindung bereits polar!)



Keine polare [H-]Bindung; unwahrscheinlich als Struktur

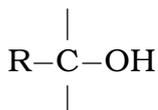
28.01.2006

0.1.1 Alkohole im Überblick

Alkohole leiten sich formal von den einfachen Kohlenwasserstoffen ab. Es existiert ebenfalls eine homologe Reihe.

Formel	Bezeichnung
CH ₄ O	Methanol
C ₂ H ₆ O	Ethanol
C ₃ H ₈ O	Propanol
C ₄ H ₁₀ O	Butanol

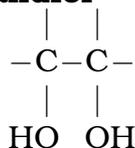
Formel:



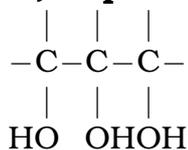
OH: Hydroxigruppe [ist eine] funktionelle Gruppe, ändert die Eigenschaften

Mehrwertige Alkohole [besitzen] mehr als eine OH-Funktion im Molekül. Beispiele:

Ethandiol



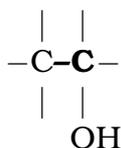
(1,2,3-)Propantriol



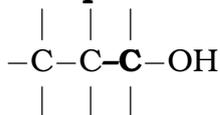
Primäre Alkohole

[C-Atom mit OH-Gruppe bindet genau ein C-Atom]

[prim-Ethanol]



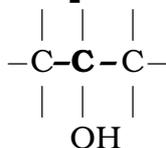
prim-Propanol



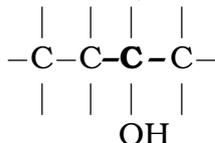
Sekundäre Alkohole

[C-Atom mit OH-Gruppe bindet genau zwei C-Atome]

[sek-Propanol]



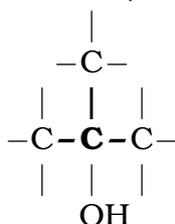
sek-Butanol, 2-Butanol, Butan-2-ol



Tertiäre Alkohole

[C-Atom mit OH-Gruppe bindet genau drei C-Atome]

tet-Butanol, 2-Methylpropan-2-ol



Die OH-Funktion ändert (je nach Lage im Molekül) die Eigenschaften eines Moleküls.

30.01.2006

[Zwei OH-Gruppen an einem C-Atom sind normalerweise nicht stabil, weil wegen der Elektronegativität des Sauerstoffs „zu wenig“ Elektronen verfügbar wären (es findet eine „zu starke“ Polarisierung statt)]

0.1.2 Eigenschaften der Alkohole

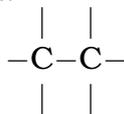
Die Eigenschaften der Alkohole sind durch das Vorhandensein „einer“ OH-Funktion bestimmt.

Löslichkeit

Ethanol ist im Vergleich zu Ethan in Wasser löslich (hydrophil).

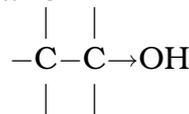
Erklärung: Ethanol ist ein polares Molekül:

Ethan



Keine e^- -Verschiebung;
keine Polarität

Ethanol



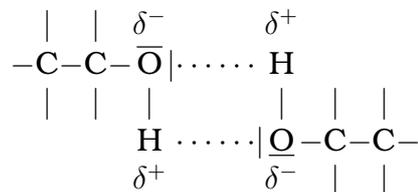
e^- -Verschiebung; Polarität \rightarrow Lösbarkeit im polaren Lösungsmittel H_2O (Umhüllung des [gesamten] Moleküls mit Wasserteilchen möglich)

2Achtung: Je länger die C-Kette, desto mehr dominiert der unpolare Teil \rightarrow Löslichkeit sinkt [ab C_{10} überhaupt keine Löslichkeit mehr]

Siedepunkt/Schmelzpunkt

Im Vergleich zu Alkanen sind Siedepunkt/Schmelzpunkt **deutlich** erhöht.

Es wird folglich mehr Energie benötigt, um Moleküle voneinander zu trennen.



[Voraussetzung für Wasserstoffbrückenbindung: stark negativ polarisiertes Atom mit freien Elektronenpaaren und H-Atom]

Wasserstoffbrücken als sehr starke Wechselwirkung zwischen Molekülen sorgen für hohe Siedepunkte/Schmelzpunkte.

[Die Wasserstoffbrückenbindung ist deshalb so stark, weil sie a) deutlich lokalisiert und b) permanent ist.]

Viskosität

Durch Wasserstoffbrücken werden Alkohole viskoser als vergleichbare Alkane.

Brennbarkeit

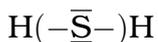
Ethanol brennt mit nicht rußender blauer Flamme.

\rightarrow C : O-Anteil; C schon teilweise oxidiert!

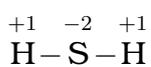
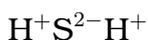
0.1.3 Oxidierbarkeit von Alkoholen

Grundlage: Oxidationszahl (gedachte Ladungszahl $\rightarrow e^-$ an Atom)

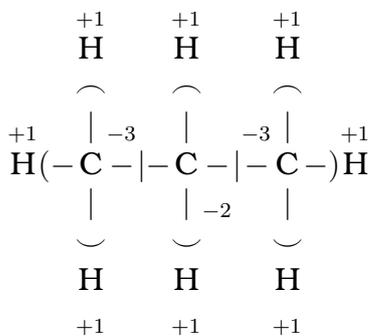
Beispiel: H_2S



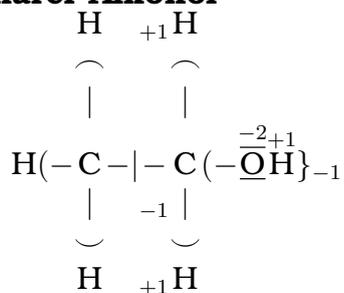
Vorstellung als „Ionen“:



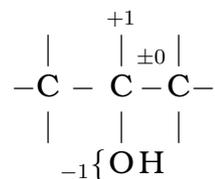
Für Kohlenstoffverbindungen gilt:



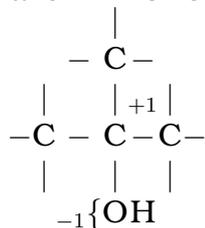
Primärer Alkohol



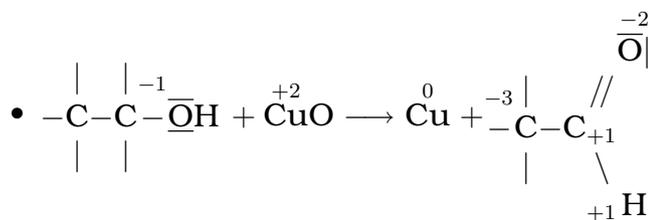
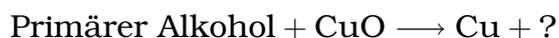
Sekundärer Alkohol



Tertiärer Alkohol



Versuch



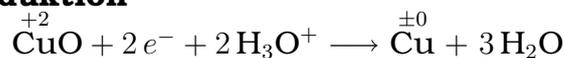
Primäre Alkohole sind bereit, e⁻ abzugeben. Sie werden dabei zu sog. Aldehyden.

08.02.2006

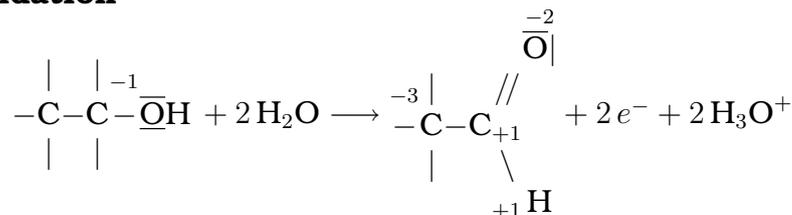
Exkurs: Aufstellen von Redoxgleichungen

1. Teilgleichungen mit Oxidationszahlen
2. e⁻-Ausgleich → Bestimmung, ob Oxidation oder Reduktion
3. Ladungsausgleich
4. Stoffausgleich
5. e⁻-Bilanzausgleich → Redoxgleichung [Gesamtgleichung]

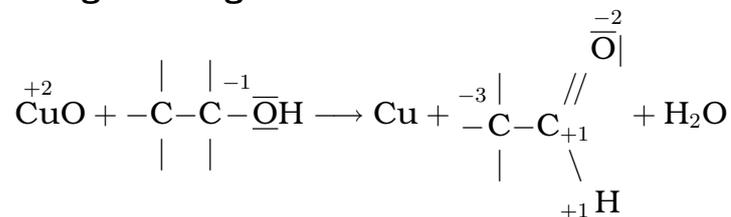
- Reduktion



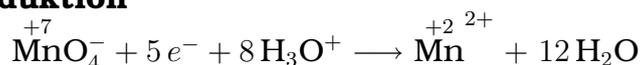
Oxidation



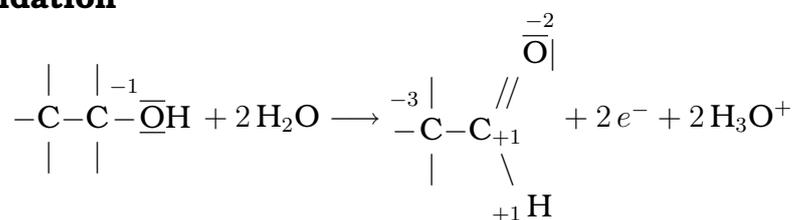
Gesamtgleichung



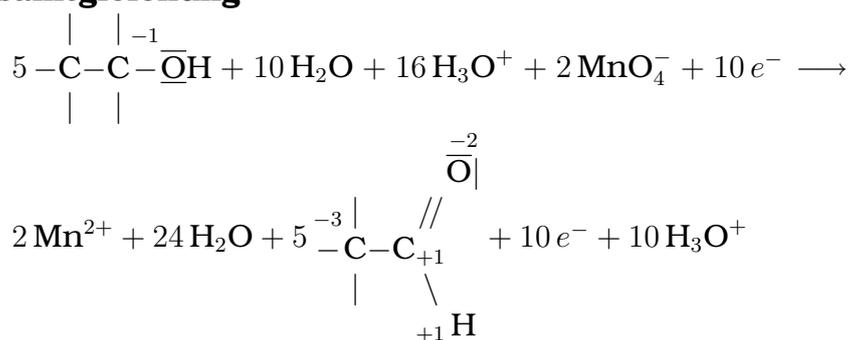
- Reduktion



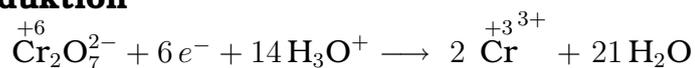
Oxidation



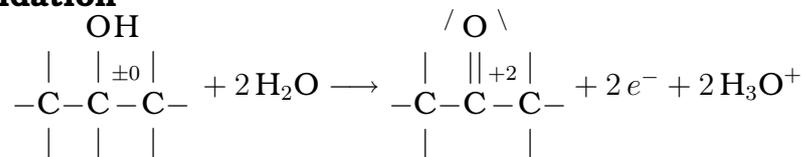
Gesamtgleichung



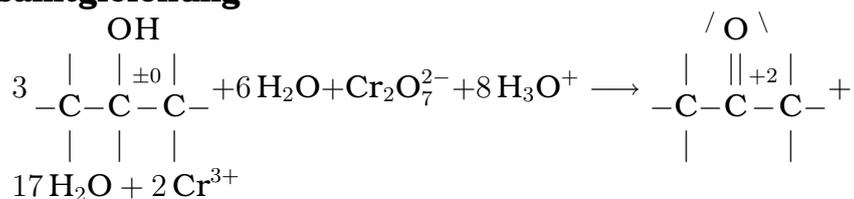
- Reduktion

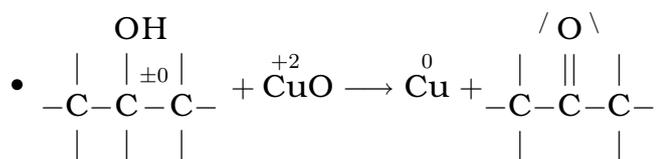


Oxidation



Gesamtgleichung





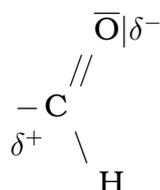
Sekundäre Alkohole sind bereit, e^- abzugeben. Sie werden dabei zu sog. Ketonen.

13.02.2006

0.1.4 Oxidationsprodukte der Alkohole

- Primärer Alkohol $\xrightarrow{\text{Ox.}}$ Aldehyd

Mit funktioneller Gruppe:



Name: Stammname-al

- Sekundärer Alkohol $\xrightarrow{\text{Ox.}}$ Keton

Mit funktioneller Gruppe (Carbonylgruppe [auch Ketofunktion]):



Name: Stammname-on

0.1.5 [Physikalische] Eigenschaften der Oxidationsprodukte der Alkohole (im Vergleich)

Siedepunkt/Schmelzpunkt

Siedepunkt/Schmelzpunkt bei Aldehyden und Ketonen vergleichbar (durch ähnliche Polarität der funktionellen Gruppe).

Im Vergleich zu Alkoholen niedrigerer Siedepunkt/Schmelzpunkt, da nur Polarität, aber keine Wasserstoffbrücken.

[Je länger die Kette, desto mehr V.d.W.-Kräfte, desto höhere Siedepunkte/Schmelzpunkte]

Löslichkeit

Niedrigere Vertreter sind aufgrund der polaren Gruppen in Wasser löslich; durch längere Kohlenstoffketten sinkt die Löslichkeit in Wasser, während sie in Benzin zunimmt.

Viskosität

Die Viskosität nimmt mit steigender Kettenlänge zu [V.d.W.-Kräfte!], ist aber nicht so stark wie bei den Alkoholen.

15.02.2006

0.1.6 Chemische Eigenschaften der Oxidationsprodukte der Alkohole

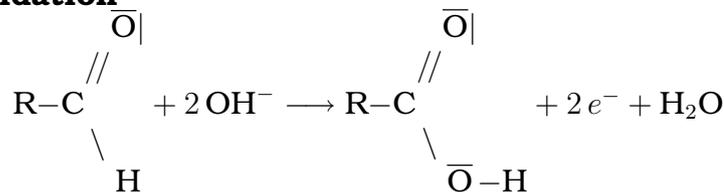
Aldehyde

a) mit ammoniakalischer Silbernitratlösung

Reduktion



Oxidation

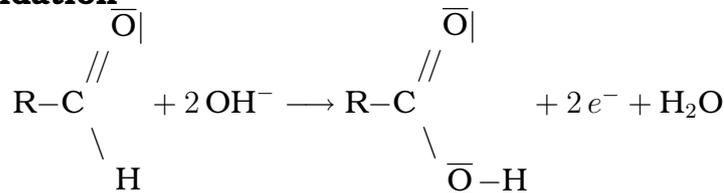


b) mit Fehling I- und II-Lösung

Reduktion



Oxidation



→ Aldehyde lassen sich oxidieren!

16.02.2006

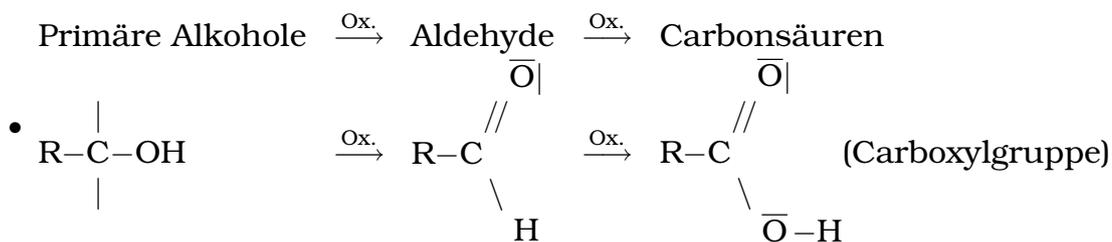
Ketone

Ketone lassen sich weder durch die sog. **Fehlingprobe** noch durch eine **Silberspiegelprobe** weiter oxidieren.

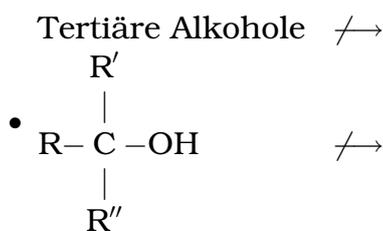
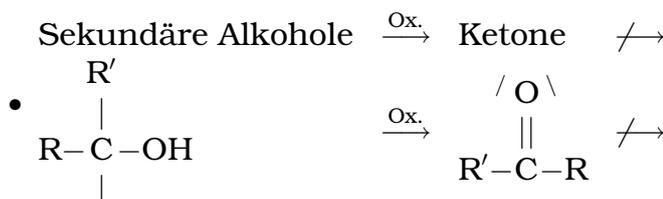
Damit gilt: Die Fehlingprobe und die Silberspiegelprobe sind spezifische Nachweisreaktionen für Aldehydfunktionen.

[Die Fehlingprobe ist bei ziegelrotem Ausschlag (Cu_2O) positiv. Die Silberspiegelprobe ist bei silbernem Niederschlag (Ag) positiv.]

0.1.7 [Übersicht]



[Wenn man Aldehyde haben will, darf man primäre Alkohole nur mäßig oxidieren – oxidiert man zu stark, erhält man Carbonsäuren.]

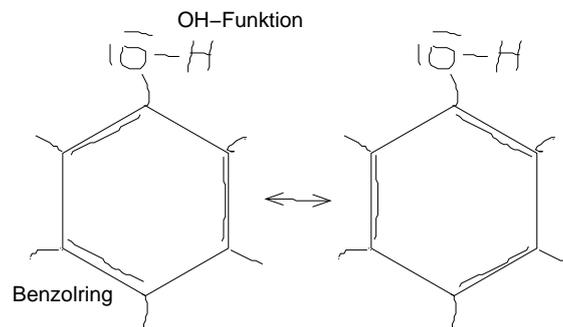


[Oxidiert man tertiäre Alkohole (mit einem sehr starken Oxidationsmittel), so zerfällt das Ding.]

→ Unterscheidungsmöglichkeit von Alkoholen und deren Oxidationsprodukten!

0.1.8 Phenol – ein besonderer Alkohol

Aromatisierter Alkohol → Mesomeriestabilisierung

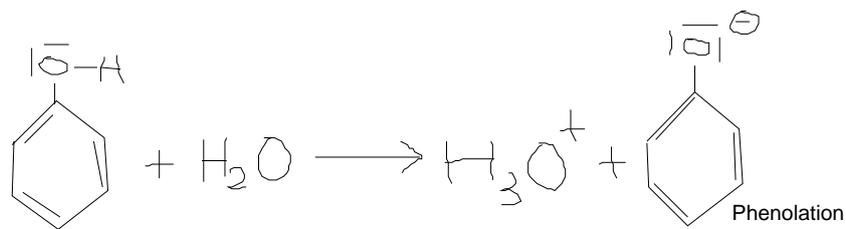


20.02.2006

Aromatischer Alkohol mit mesomeren Grenzformeln → nicht oxidierbar!

reagiert sauer → Protonendonator

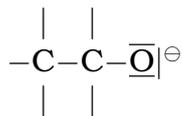
Erklärung:



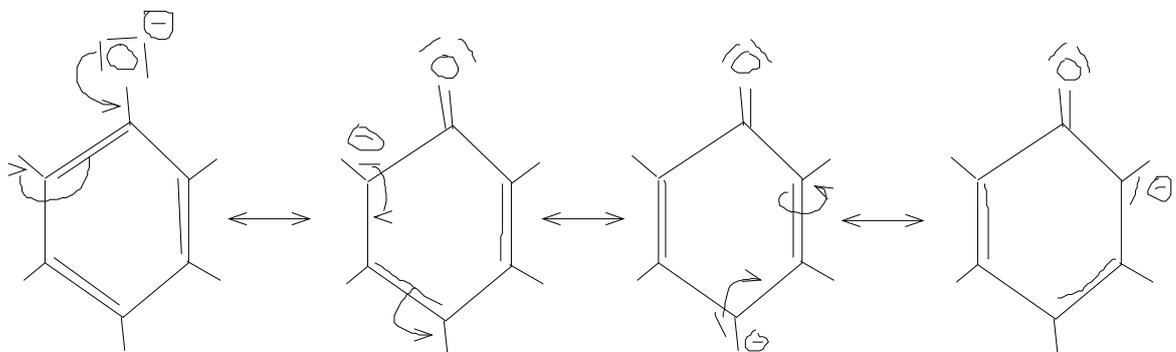
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{H}_2\text{O} \not\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$ (Ethanoation)

Warum gibt Phenol leichter ein Proton ab als andere Alkohole?

[Beim Ethanoation ist die] negative Ladung lokalisiert [ungut]:



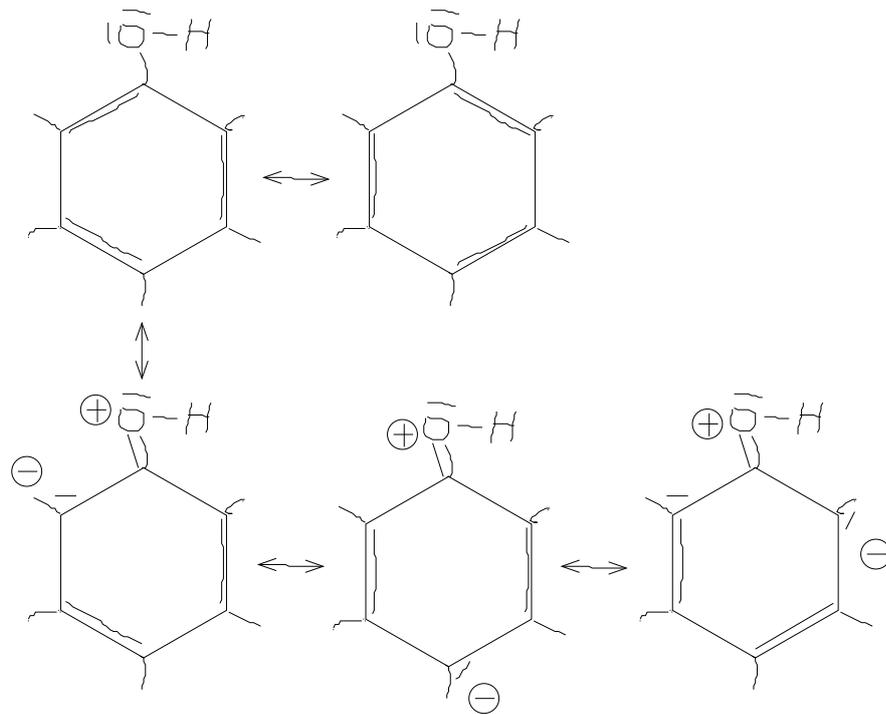
[Beim Phenolation dagegen ist die] negative Ladung über das gesamte Molekül delokalisiert [und] damit energetisch günstiger:



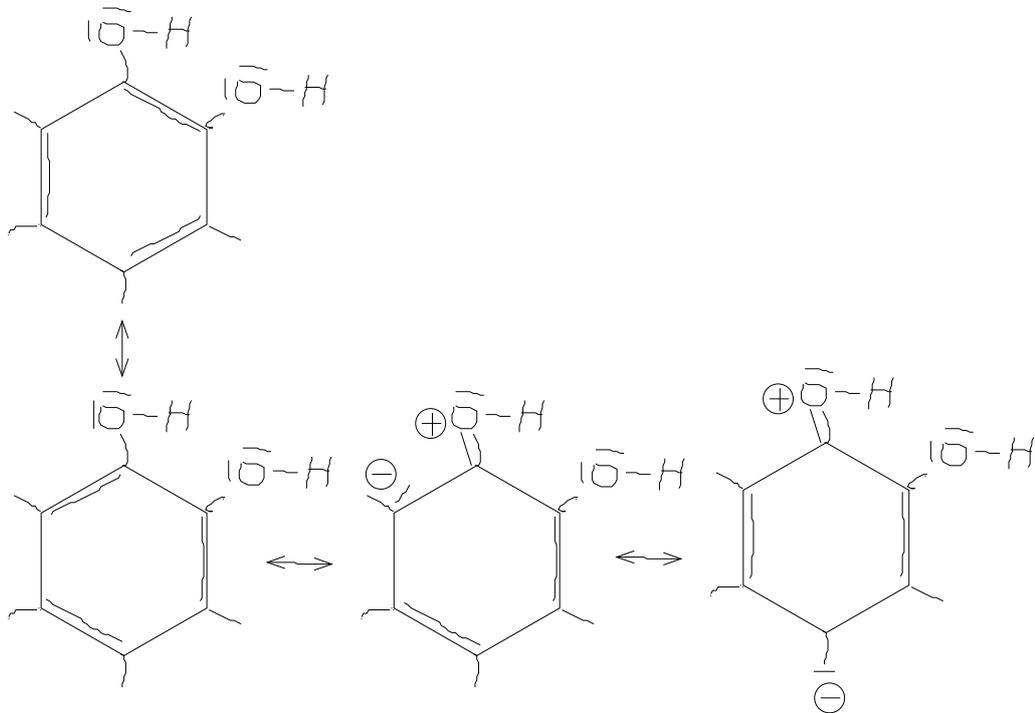
Es reagiert leicht sauer (gibt Proton nicht sehr leicht ab).

23.02.2006

- Mesomeriestabilisierung von Phenol



- Mesomeriestabilisierung von 1,2-Dihydroxybenzol

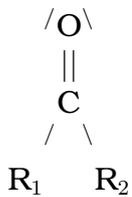


[Man kann beim Aufstellen mesomerer Grenzformeln eine negative Ladung nur an Substituenten setzen, welche H sind (Platzgründe: ansonsten zu große Reste)]

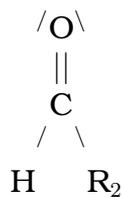
23.02.2006

0.1.9 Carbonylverbindungen

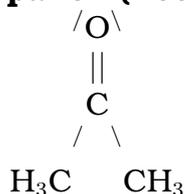
Funktionelle Gruppe:



1. Alkanale (Aldehyde)



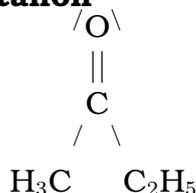
Propanon (Aceton)



Siedepunkt: 56 °C

[Verwendung:] Lösungsmittel, Tränengas

Butanon



b) Chemische Eigenschaften

nicht weiter oxidierbar → Unterscheidung von den Alkanalen

09.03.2006

3. Nucleophile Addition an die Carbonylgruppe

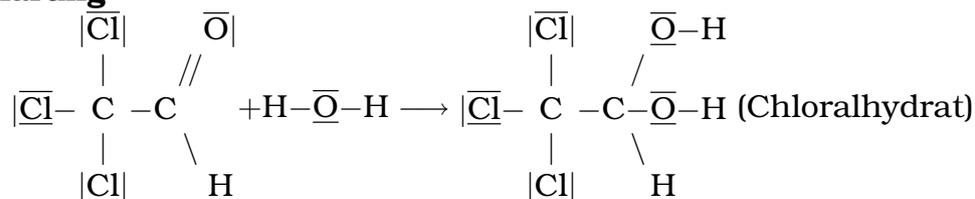
Versuch

Trichlorethanal + Wasser

Beobachtung

Feststoff entsteht.

Erklärung



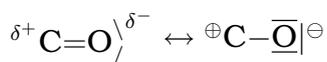
Die Addition[sbereitschaft] von Wassermolekülen an die Carbonylgruppe ist eine chemische Eigenschaft der Alkanale und Alkanone. Es bilden sich Hydrate.

14.03.2006

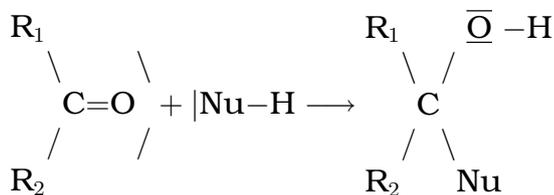
→ Typische gemeinsame Reaktion der Alkanale und Alkanone

15.03.2006

Starke Polarität der Carbonylgruppe aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffatoms

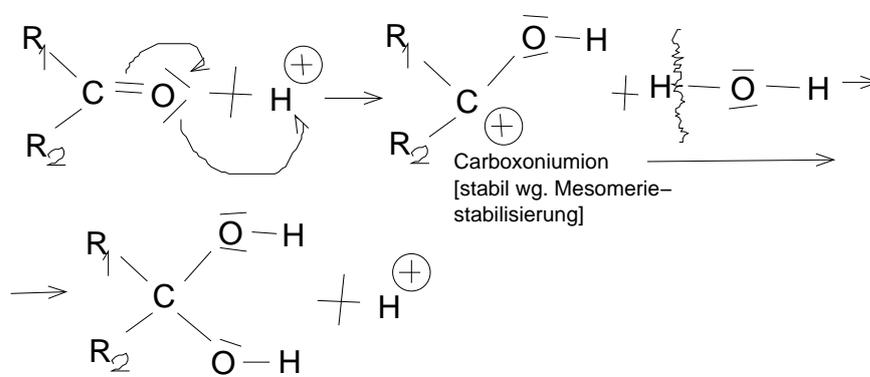


Allgemein:

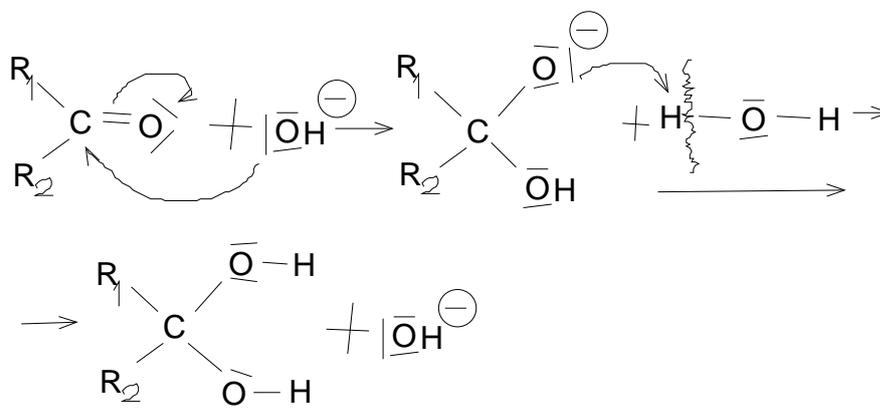


Nucleophile: Wasser, Ammoniak, Hydrogenchlorid, Blausäure (HCN), alle Alkanole (R- \bar{O} -H)

• **Säurekatalysierter Mechanismus**

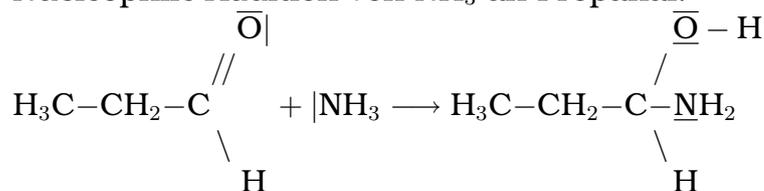


• **Basenkatalysierter Mechanismus**

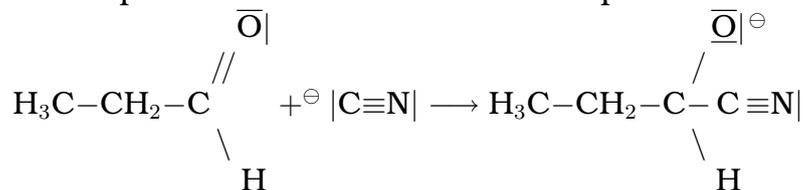


• **Beispiele:**

- Nucleophile Addition von NH₃ an Propanal:



- Nucleophile Addition von HCN an Propanal:

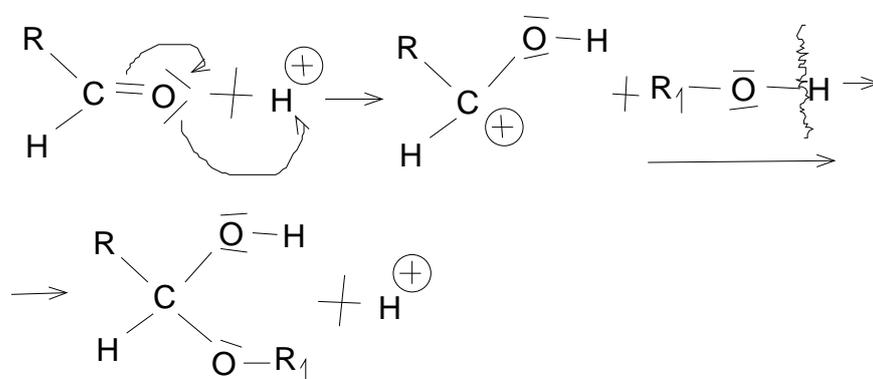


[zuvor: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N} \longrightarrow \text{H}^+ + {}^\ominus \text{C}\equiv\text{N}$, da Blausäure ja eine Säure ist]

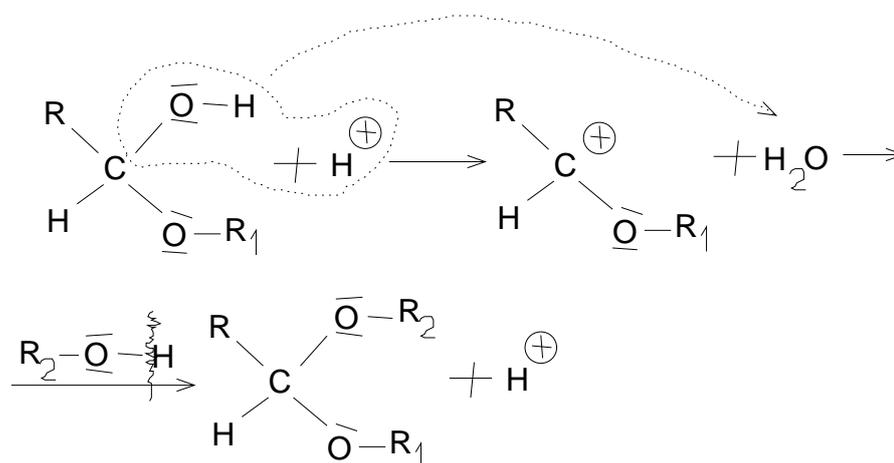
14.03.2006

• **Addition von Alkanalen**

(a) Halbacetalbildung



(b) Vollacetalbildung



• **Weitere Nachweise der Aldehydgruppe**

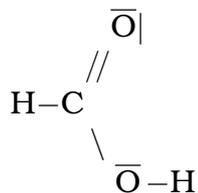
- Aldehyd + $\text{KMnO}_4 \longrightarrow$

[Aldehyde werden oxidiert, andere Moleküle – z.B. KMnO_4 – reduziert.]

15.03.2006

Vertreter

- Methansäure (Ameisensäure):



16.03.2006

a) Vorkommen

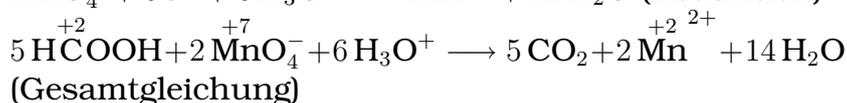
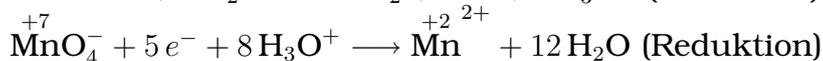
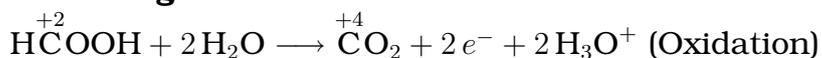
Ameisen, Brennnessel

b) Eigenschaften

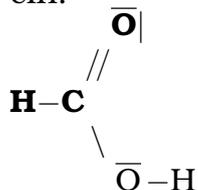
- Farblose Flüssigkeit
- Stechender Geruch
- Sauer
- **Versuch:** Ameisensäure + KMnO_4

Beobachtung: Braunfärbung und Gasentwicklung

Erklärung:



Die Ameisensäure nimmt aufgrund ihrer reduzierenden Wirkung eine Sonderstellung bei den Carbonsäuren ein.

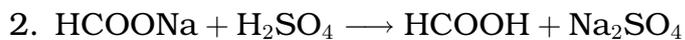


[Carbonylgruppe mit H statt C-Rest = Aldehyd (oxidierbar) statt Keton (nicht oxidierbar)]

- Löslich in Wasser
- Siedepunkt 100,7 °C

c) Darstellung

[Einschub:] **Versuch:** Zerlegung der Ameisensäure: $\text{HCOOH} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

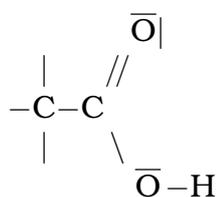


d) [Verwendung

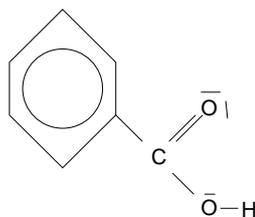
- Reinigungsmittel
- Zigarettenrauch
- Schädlingsbekämpfungsmittel]

15.03.2006

- Ethansäure (Essigsäure):



- Propansäure (Propionsäure): $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
- Butansäure (Buttersäure): $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
- Hexadecansäure (Palmitinsäure): $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$
- Benzolcarbonsäure (Benzoesäure):



- Octadecansäure (Stearinsäure): $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

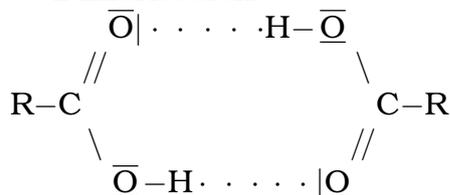
20.03.2006

Eigenschaften der Carbonsäuren

a) Physikalische Eigenschaften

- Siedepunkt: Höher als bei Alkanen und Alkanalen durch Wasserstoffbrückenbindungen.

→ Dimerisation



[Zwei Brücken → „Molekül bestehend aus zwei Submolekülen“; sehr starker Zusammenhalt]

06.05.2006

[Bei Alkanalen könnte es mit der Argumentation auch zur Dimerisation kommen – kommt es aber nicht (Chemie ist wie backen etc.).]

20.03.2006

- Löslichkeit: In Wasser nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Anzahl der Wasserstoffatome ab, in unpolaren Lösungsmitteln zu.

b) Chemische Eigenschaften

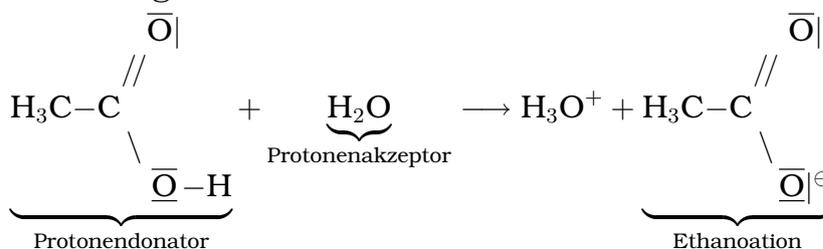
- Säurewirkung:

Versuch 1: Konzentrierte Essigsäure mit Magnesiumband [→ keine Reaktion]

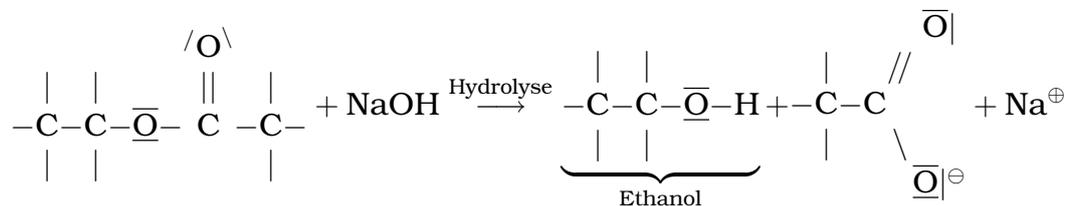
Versuch 2: Konzentrierte Essigsäure mit Magnesiumband und Wasser → Gasentwicklung/Mg-Band löst sich auf

[Konzentrierte Säuren können – ganz allgemein – niemals Metalle angreifen; Protonen alleine können das nicht. Nur wenn Wasser dazu kommt geht's: In diesem Fall kann das Proton, welches von der Säure abgegeben wird, mit dem Wasser zu H₃O⁺-Ionen reagieren, welche dann Metalle angreifen können.]

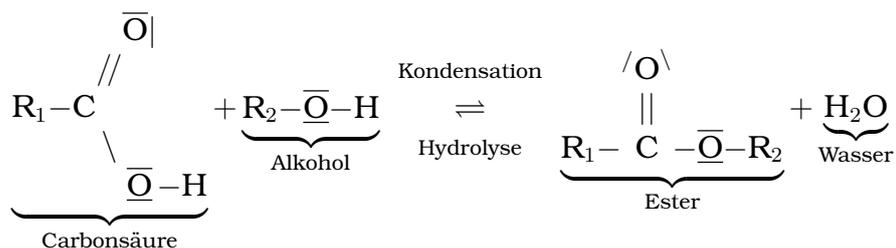
Erklärung:



Erklärung:



Allgemein:



[Gleichgewichtsverschiebung um gewünschte Stauffausbeite zu erhöhen]

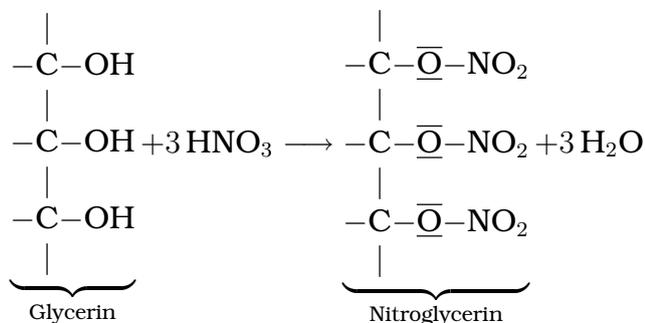
[Siedepunkt von Ester ungefähr genauso groß wie der von Alkanalen (XXX evtl. falsch!); keine Wasserstoffbrückenbindungen, aber Polarität]

23.03.2006

Verwendung

- Aromastoff
- Lösungsmittel
- Fette und Öle (Glycerinester mit höheren Carbonsäuren)
- Nitroglycerin

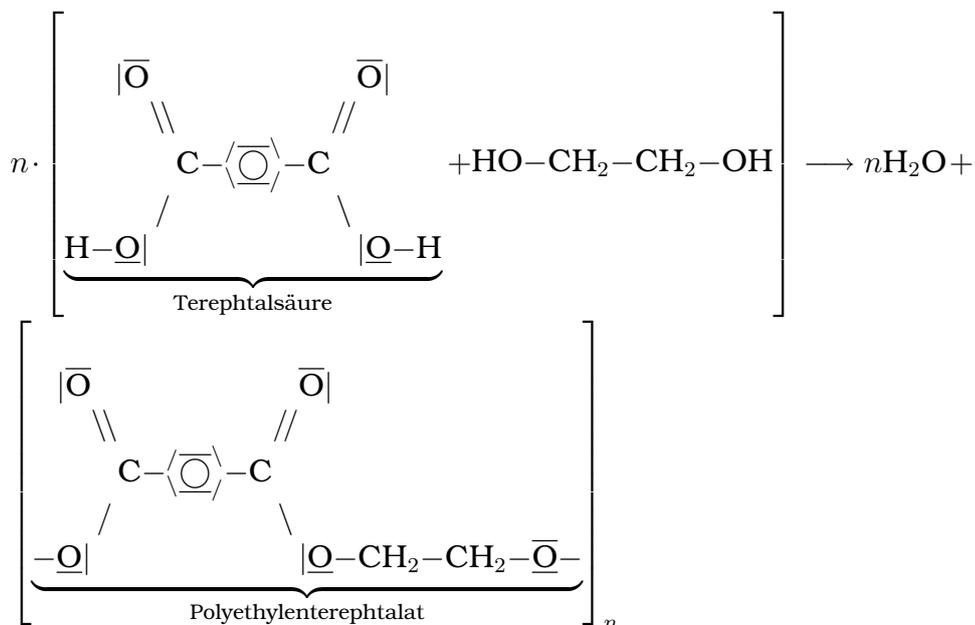
27.03.2006



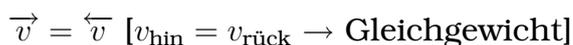
[Das $-\bar{O}-$ nennt man Etherbrücke.]

[Nitroglycerin ist in Wasser gelöst ok; es geht erst bei Erschütterungen hoch. Lagerung bei ca. -10 °C.]

• Kunststoffe



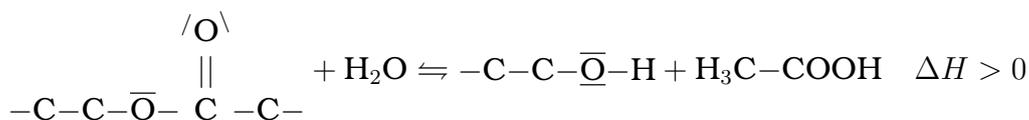
Estergleichgewicht



Beeinflussung [der] Reaktionsgeschwindigkeit:

- c
- T [Temperaturerniedrigung bevorzugt exotherme Reaktion]
- P [Druckerhöhung bevorzugt Reaktionsergebnis mit geringerer Teilchenzahl]
- Katalysator

Beispiel:



Das Gleichgewicht kann nach dem Prinzip von Le Chatelier beeinflusst werden (Prinzip des kleinsten Zwanges).

a) Konzentrationsänderung [Ziel: größere Esterausbeute]

- H₂O-Entzug
- Erhöhung [der] Alkanol[-Konzentration]

b) Temperaturerniedrigung

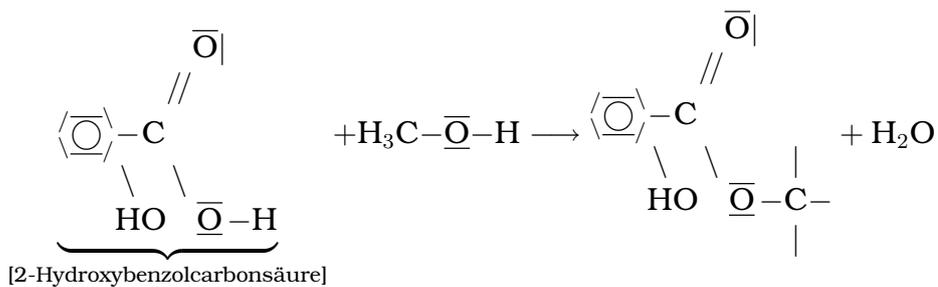
29.03.2006

Multifunktionelle Verbindungen

Versuch: Salicylsäure + Methanol

Beobachtung: Typischer Estergeruch

Erklärung:

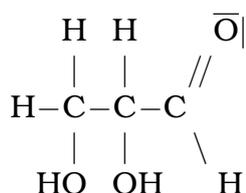


Mehrfunktionelle Verbindungen besitzen mehrere verschiedene funktionelle Gruppen.

[Eigentlich kann man das „verschieden“ im vorherigen Satz streichen – aber blablabla]

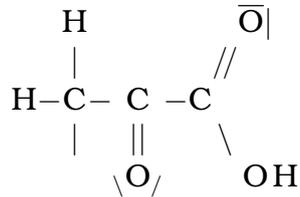
- Biologisch bedeutsame Verbindungen

a) Glycerinaldehyd (2,3-Dihydroxypropanal) **[immer das höchst-oxidierteste C ist Nummer 1!!]**



Vorkommen: Als Glycerinaldehydphosphat im Zuckerstoffwechsel (Glycolyse)

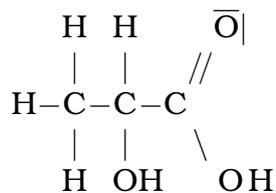
b) Brenztraubensäure (2-Ketopropansäure)



Vorkommen: Entsteht im Körper beim Zuckerstoffwechsel

- Alkoholische Gärung: $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2$ (anaerob)
- Atmung: $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (aerob)
- Milchsäuregärung:
 $\rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ [\rightarrow Muskelkater \leftarrow zu wenig Sauerstoff vorhanden]

c) Milchsäure (2-Hydroxypropansäure)

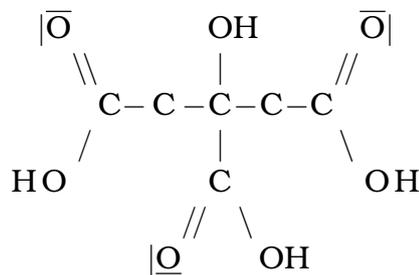


[Milchsäure] entsteht bei der Vergärung von Zucker durch bestimmte Bakterien.

Vorkommen: Schweiß, Blut, Muskel (Muskelkater)

Verwendung: Säuerungsmittel

d) Zitronensäure (3-Hydroxy-3-carboxy-1,5-dipentansäure)



[Zitronensäure] entsteht im Körper beim aeroben Abbau von Brenztraubensäure (Zitratzyklus).

Vorkommen: Früchte, Tabak, Wein

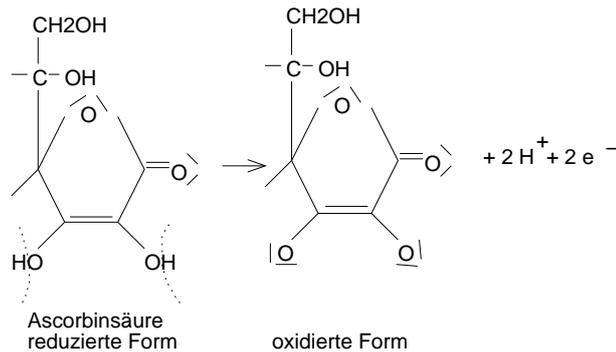
Verwendung: Reinigungs-, Säuerungsmittel

e) Ascorbinsäure (Vitamin C)

Versuch: Ascorbinsäure + Fehling-Lösung

Beobachtung: Rotfärbung

Erklärung:



Funktionelle Gruppen: Hydroxy, Ester

Eigenschaften: Reduzierende Wirkung, Säurewirkung

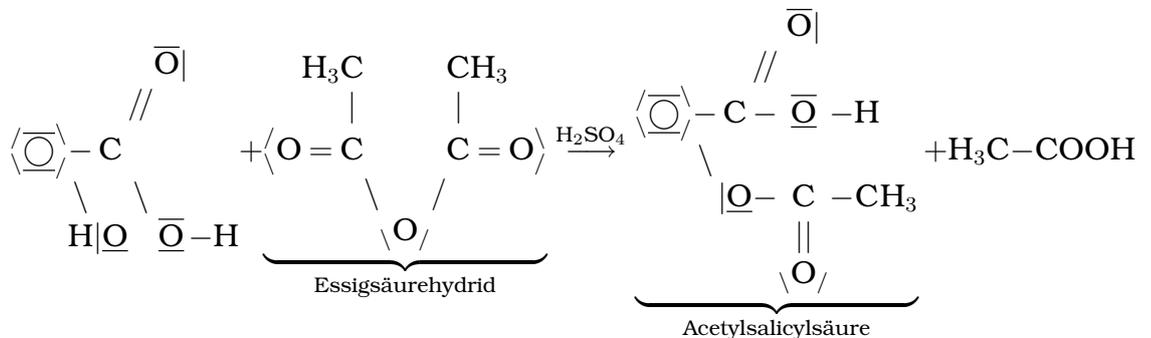
Nachweise:

- Fehlingprobe
 - Tillmans' Reagenz
- AscH2 + DCPIP -> AscOx + DCPIPH2

[Bei vielen Lebensmitteln als Antioxidans unter der Nummer E 300.]

f) Acetylsalicylsäure (ASS)

Darstellung:



0.1.12 Sauerstoffhaltige Verbindungen im Überblick

Verbindungs- klasse	Allgemeine Struktur	Funktionelle Gruppe	Beispiel
Alkanole	$R-\overline{O}H$	$-\overline{O}-H$ (Hydroxygruppe)	CH_3-OH (Methanol)
Ether	$R-\overline{O}-R_1$	$-C-\overline{O}-C-$ (Etherbrücke)	$CH_3-\overline{O}-CH_3$ (Dimethylether)
Alkanale	$R-C \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \\ H \end{array}$	$-C \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \\ H \end{array}$ (Carbonyl-/Aldehydgruppe)	$H-C \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \\ H \end{array}$ (Methanal)
Alkanone	$\begin{array}{l} R \\ \backslash \\ C=O \\ / \\ R_1 \end{array}$	$\begin{array}{l} -C \\ / \quad \backslash \\ // \quad \backslash \\ C=O \\ / \\ -C \\ / \quad \backslash \\ // \quad \backslash \end{array}$ (Carbonyl-/Ketogruppe)	$\begin{array}{c} /O\ \\ \quad \quad \\ -C-C-C- \\ \quad \end{array}$ (Propanon)
Carbonsäuren	$R-C \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \\ \overline{O}H \end{array}$	$-C \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \\ \overline{O}H \end{array}$ (Carboxygruppe)	$H-COOH$ (Methansäure)
Ester	$R-C \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \\ \overline{O}-R_1 \end{array}$	$-C \begin{array}{l} // \overline{O} \\ \backslash \\ \overline{O}-C- \end{array}$ (Estergruppe)	$\begin{array}{c} /O\ \\ \quad \quad \\ -C-\overline{O}-C- \\ \end{array}$ (Methylmethanoat)