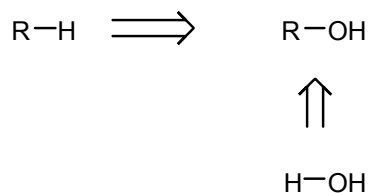


## Alkohole und Phenole

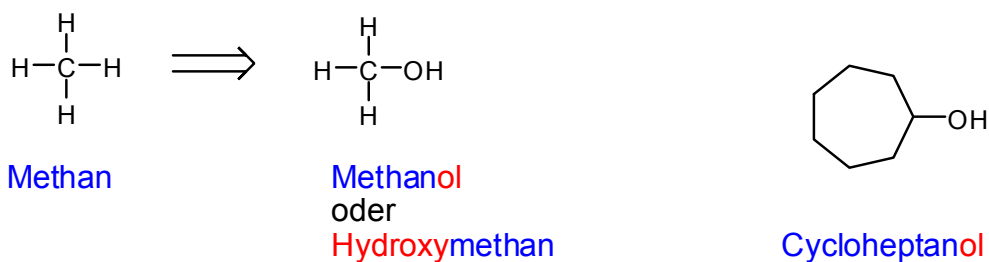
Übersicht, Nomenklatur

Bisher hauptsächlich **Kohlenwasserstoffe**, jetzt immer mehr **funktionalisierte Verbindungen**:

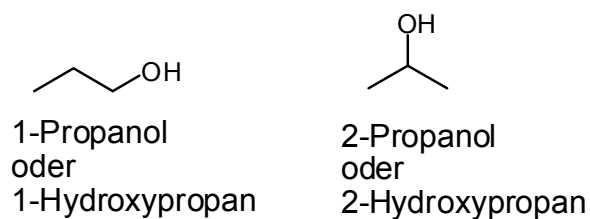


OH **Hydroxylgruppe**, aber

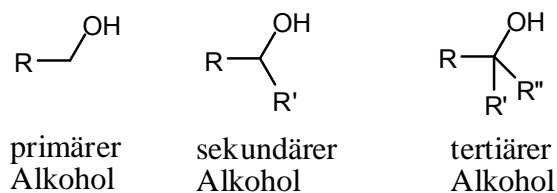
### - Nomenklatur



### - Konstitutionsisomerie

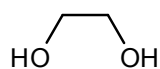
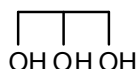


Wie in anderen Fällen unterscheidet man:



**Mehrwertige Alkohole:**

Verbindungen mit zwei oder mehr OH-Gruppen

1,2-Ethandiol  
oder  
Glycol  
oder  
Ethylenglycol1,2,3-Propantriol  
oder  
Glycerin**Physikalische Eigenschaften, Wasserstoffbrückenbindung**

Siedepunkte/Schmelzpunkte

Siedepunkt regelmäßig zunehmend (**Homologie**):ab C<sub>12</sub> festNormale **primäre Alkohole** (n-Alkanole) C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>O

			<u>Sdp. [°C]</u>
C <sub>1</sub>	Methanol	H <sub>3</sub> C-OH	65
C <sub>2</sub>	Ethanol	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -OH	78
C <sub>3</sub>	Propanol	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	97
C <sub>4</sub>	Butanol	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	118
C <sub>5</sub>	Pentanol	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	138
C <sub>6</sub>	Hexanol	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	156
C <sub>7</sub>	Heptanol	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	175
C <sub>8</sub>	Octanol	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	195
⋮			
			<b>(Schmp.)</b>
C <sub>16</sub>	Hexadecanol	H <sub>3</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	49

Verzweigungsgrad: Abnahme Siedepunkt

### **Isomerie der Alkohole**

		Sdp. [°]
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Propanol bzw. 1-Hydroxypropan ( <i>n</i> -Propylalkohol)	97
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2-Propanol (Isopropylalkohol)	82
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Butanol ( <i>n</i> -Butylalkohol)	118
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2-Butanol ( <i>sec</i> -Butylalkohol)	99
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Methylpropanol (Isobutylalkohol)	108
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,1-Dimethylethanol ( <i>tert</i> -Butylalkohol)	83

## Siedepunkte der Alkohole anormal hoch

Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Verbindungen mit ähnlicher **Molmasse**

Bezeichnung	Struktur	Molmasse	Dipolmoment [D]	Siedepunkt [°C]
<i>n</i> -Pentan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	72	0	36
Diethylether	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	74	1.18	35
1-Chlor-propan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	79	2.10	47
Butyraldehyd	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	72	2.72	76
1-Butanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	74	1.63	118
Propionsäure	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	74	1.68	141

Grund: **Wasserstoffbrückenbindung**



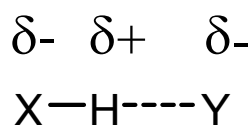
Wasser und Alkohole bis  $\text{C}_3$   
beliebig mischbar

Stärke der **Wasserstoffbrückenbindung**:

**Bindungsenergie** O-H...O = 12 kJ/mol

Vergleich C-H = 413 kJ/mol

Allgemein H-Brücke:



X, Y müssen elektronegative Elemente sein (O, N), C-H keine H-Brücke

Je acider X-H und je basischer Y, desto stärker (aber nur, wenn noch kein Protonenübergang!)

Lineare Geometrie X-H-Y am besten.

## Synthese von *Alkoholen*

a) Durch **Addition**

Alkene aus Petrochemie vielfältig verfügbar, daher Addition von Wasser direkt oder indirekt besonders wichtig

Ausgangsmaterial Olefine:

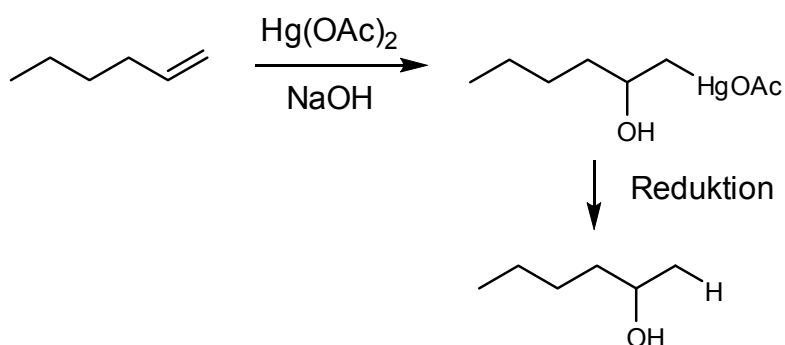


günstig aufgrund der Regioselektivität.

Säurekatalysierte **Hydratisierung**: unsauber

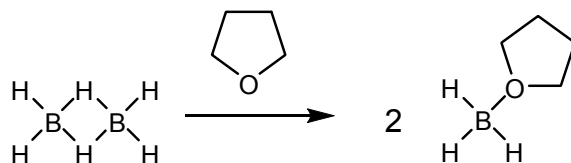
Siehe Kapitel Alkene

Oxymercurierung: "sauber"

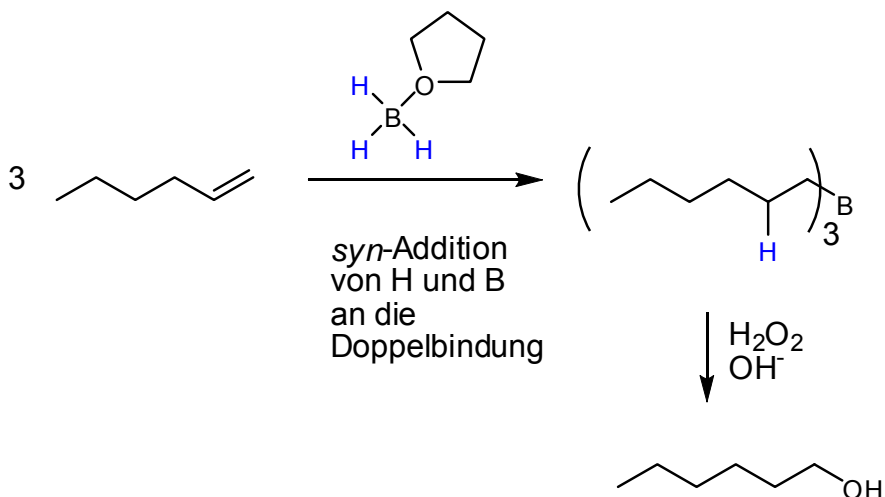


## Hydroborierung/Oxidation

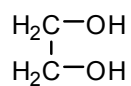
Reagens:



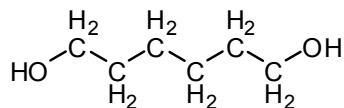
Reaktion:



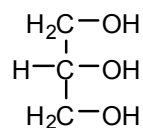
## Polyalkohole



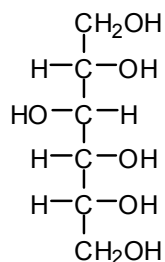
Ethylenglykol  
Sdp. 197°C



1,6-Hexandiol  
Schmp. 42°C, Sdp. 250°C



Glycerin  
Sdp. 290°C



D-Sorbit  
Schmp. 97°C

Diole wurden schon besprochen

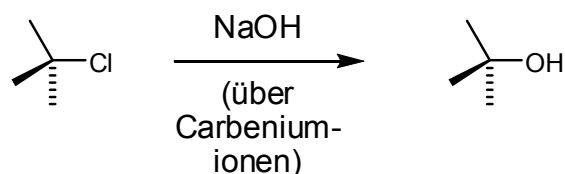
Reaktionen:  $\text{KMnO}_4$  oder  $\text{OsO}_4$  und **Epoxidierung/Hydrolyse**

b) Durch **nukleophile Substitution**

**$S_N$ -Reaktion** bereits ausführlich besprochen. Wichtig vor allem zur Umwandlung von **Alkylhalogeniden**

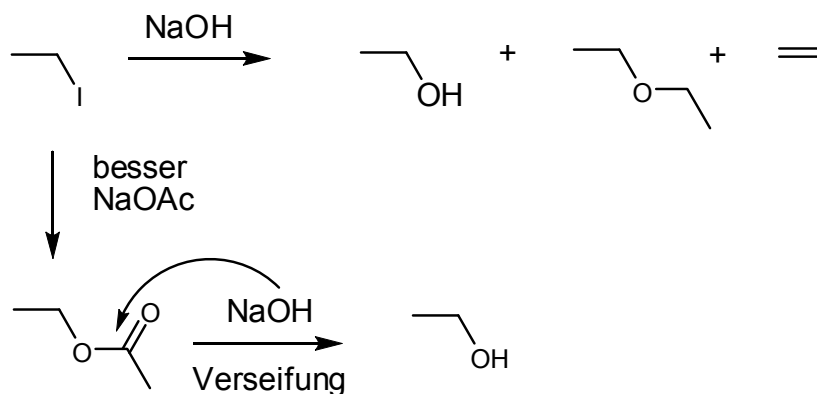
Besonders wichtig zur Herstellung von **Alkoholen**

**$S_N1$ -Typ**



**$S_N2$ -Typ**

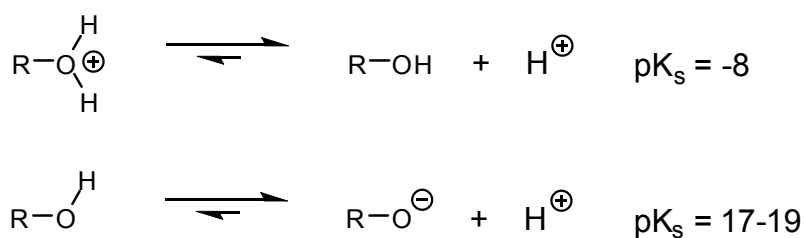
geht nur gut bei primären Halogenverbindungen, aber OH-schlecht



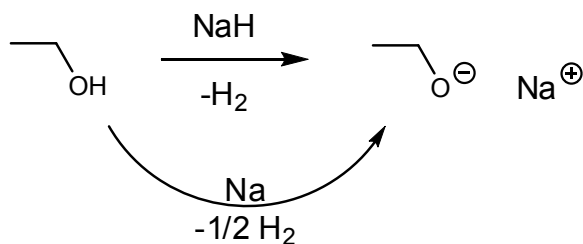
## Reaktionen der **Alkohole**

a) **Acidität/Basizität**

Analog zum Wasser sind **Alkohole** sowohl schwache Säuren als auch Basen



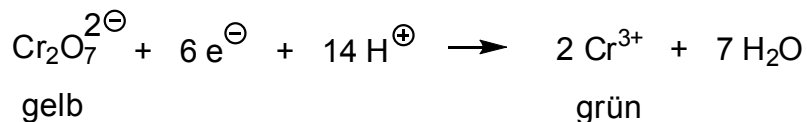
praktisch:



## b) Oxidation

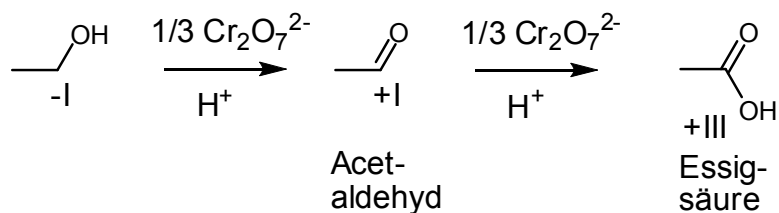
(Brennbarkeit, z.B. Flambieren)

Wichtigstes Ox-Mittel: Chromsäure



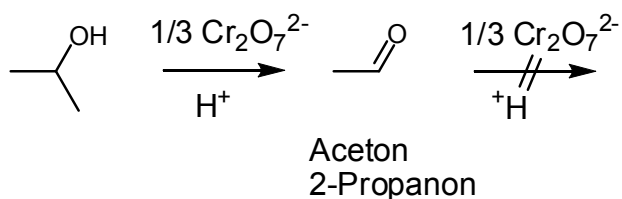
Wichtiger Unterschied:

- Primäre R-OH, Aldehyd, Carbonsäure  
Versuche



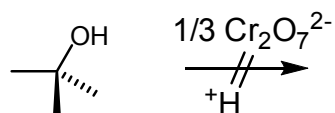
Früher Polizei Alkohol-Teströhrchen (Kieselgel, Chromsäure)

- Sek. R-OH, Keton



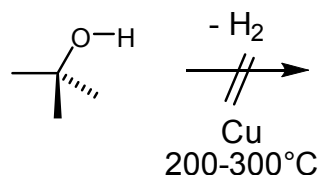
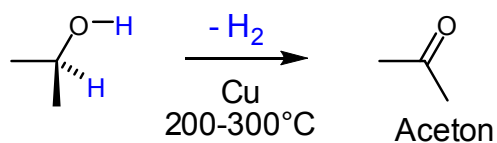
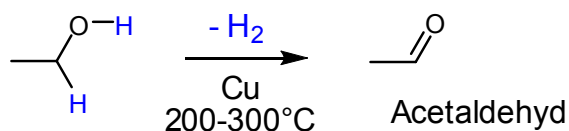
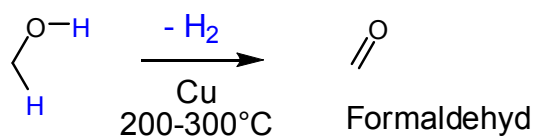


- Tert. R-OH: keine Reaktion



### c) *Katalytische Dehydrierung*

Technisch wichtig: Cu-Kontakt

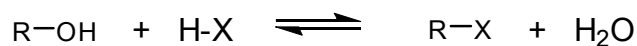


### d) Reaktionen mit Mineralsäuren

Allgemein Reaktionsmodus einer **Veresterung**:

- Halogenwasserstoff: Aktivierung des Alkohol

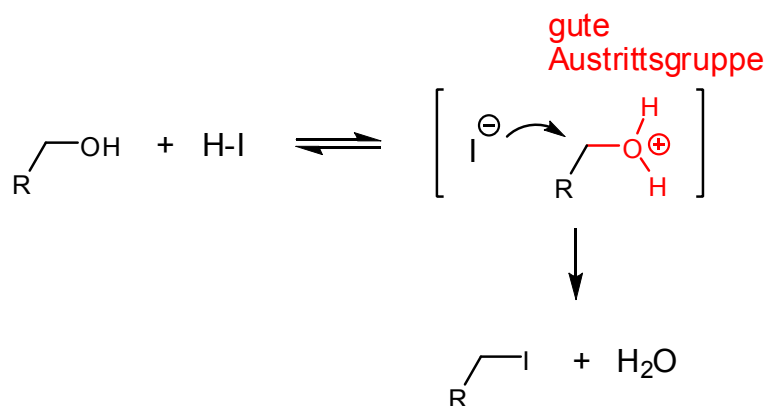
Bruttoreaktion:



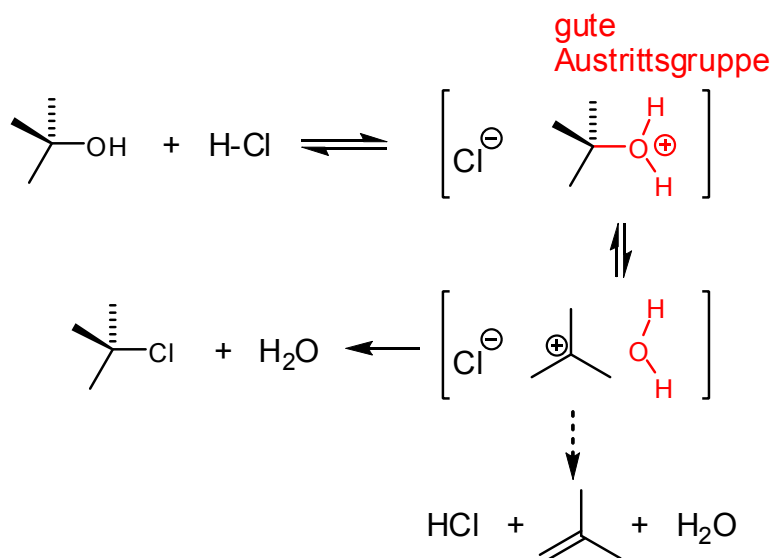
Formal eine **Veresterung**: Alkohol + Säure  $\rightarrow$  Ester + Wasser

Mechanismus  **$S_N1$**  oder  **$S_N2$** , je nach Alkohol.

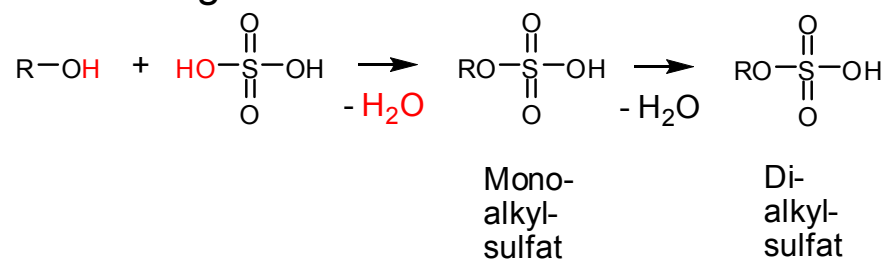
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{R-CH}_2\text{OH}$ :  **$S_N2$**  (HF) < HCl < HBr < HI



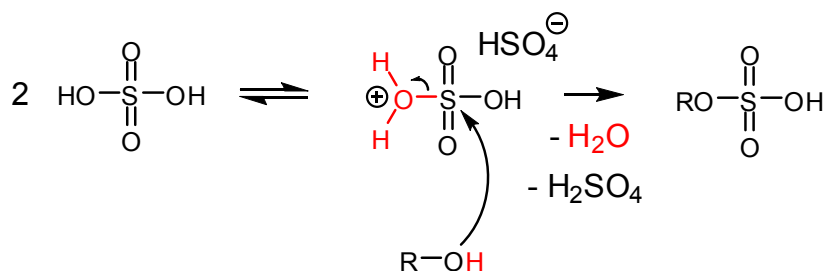
$\text{R}_3\text{C-OH}$ :  **$S_N1$**



Aktivierung der Säure

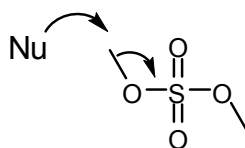


Mechanismus:



Nukleophile Substitution am Schwefel

Wichtige Verb.: Dimethylsulfat, ein **Alkylierungsmittel**



Vorsicht! Giftig und krebserregend, Aufnahme durch die Haut möglich

Analoge Reaktionen mit:

$\text{HNO}_3$

$\text{HNO}_2$

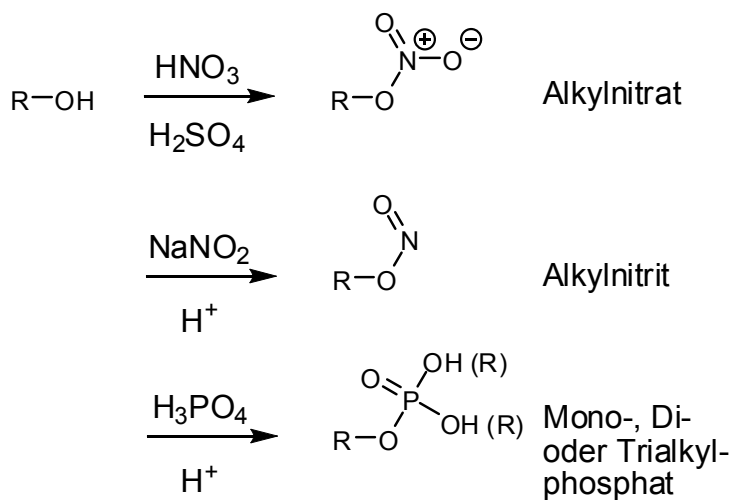
$\text{H}_3\text{PO}_4$

Aktive Spezies:

$\text{NO}_2^+$

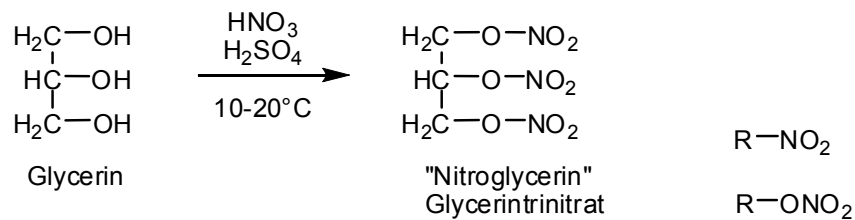
$\text{NO}^+$

Nitronium-Ion Nitrosyl-Ion



Teilstruktur der Nukleinsäuren

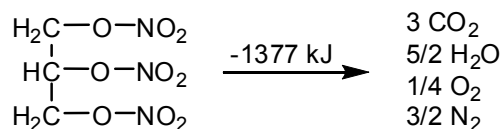
Besonders bekannt:



Eigenschaften:

Erweiterung Blutgefäße (*Angina pectoris*)

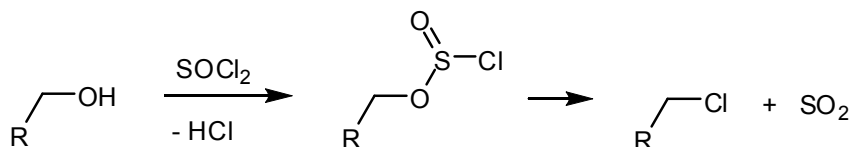
Zerfall von Nitroglycerin



"Nitroglycerin" explosiv auf Schlag und Erhitzen

"Nitroglycerin" im Gemisch mit Kieselgur (Diatomeen-Erde) ergibt Dynamit

**Reaktion mit Thionylchlorid**



Sehr saubere Reaktion

## Wichtige Alkohole

### a) Methanol

$\text{CH}_3\text{OH}$ , Sdp.  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , Lösungsmittel,

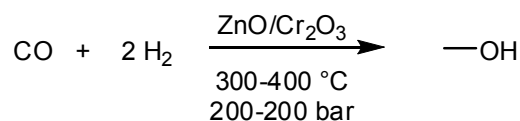
Gift: dosis letalis 6-8 g, bei geringerer Dosis Erblinden möglich

### Industrielle Herstellung

- historisch ("Holzgeist"):

1  $\text{m}^3$  Holz gibt bei Erhitzen unter Luftabschluss etwa 12 l Methanol

- heute



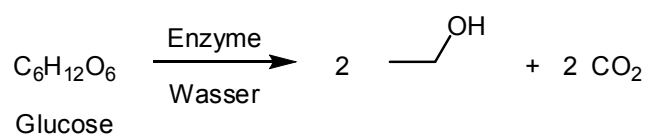
### b) Ethanol

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Sdp.  $78.3\text{ }^\circ\text{C}$ , Vergällung mit Petrolether oder Pyridin

Azeotrop  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 96 : 4$ , Sdp.  $78.2\text{ }^\circ\text{C}$

### Industr. Herstellung

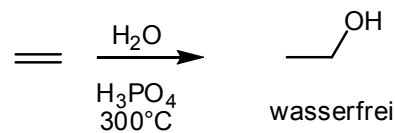
- biotechnologisch ("Weingeist"):



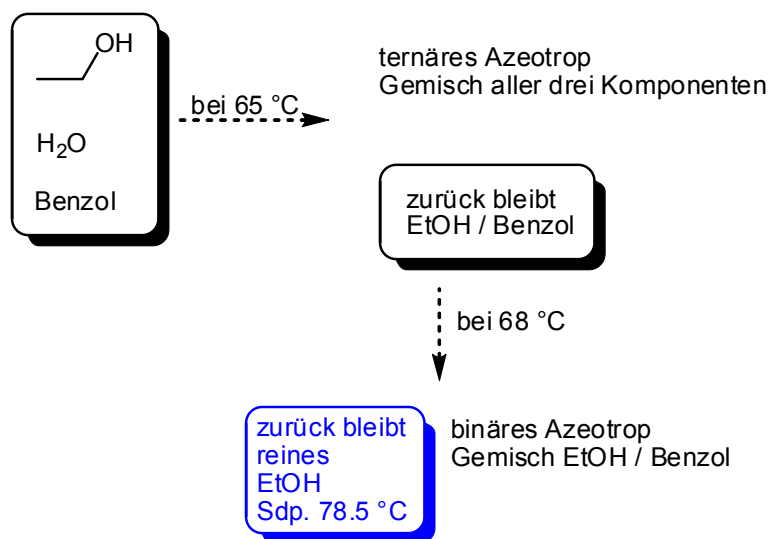
## Alkoholgehalt verschiedener Getränke

Vollbier	3 - 4 Vol %
Starkbier	~ 5 Vol %
Apfelwein	5 - 6 Vol %
Traubenwein	8 - 13 Vol %
Dessertwein	16 - 20 Vol %
Liköre	20 - 40 Vol %
Branntwein	32 - 55 Vol %

- aus Erdöl:



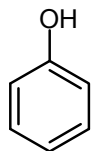
## Entwässerung



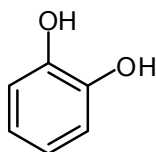


## Phenole

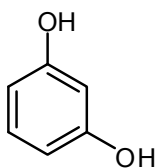
### Übersicht



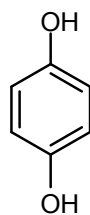
Phenol



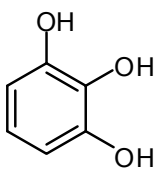
Brenzkatechin



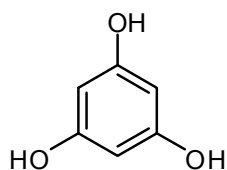
Resorcin



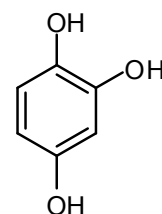
Hydrochinon



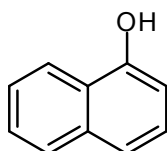
Pyrogallol



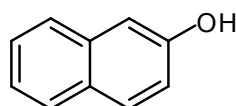
Phloroglucin



Hydroxyhydrochinon



1-Naphthol



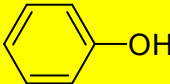
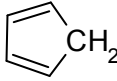
2-Naphthol



## Azidität organischer Verbindungen

$$HA = H^{\oplus} + A^{\ominus} \quad K_S = \frac{[H^{\oplus}][A^{\ominus}]}{[HA]} \quad pK_S = -\log K$$

Org08-01.CW3

$H_3O^+$	-2				
$H_3\tilde{C}COOH$	5			$Ph-NH_3^+$	4.6
		$H_2S$	7	$NH_4^+$	9.2
	10			$H_3\tilde{C}NH_3^+$	10.6
$HOOH$	11.6	$C_2H_5\tilde{S}H$	11	$O_2\tilde{N}CH_3$	11
				$(EtOOC)_2C$	13
				$H_2$	
$H_2O$	<b>15.7</b>				
$H_3\tilde{C}OH$	16				16
$H_3CH_2\tilde{C}OH$	17				
$(H_3C)_2H\tilde{C}OH$	18				
$(H_3C)_3\tilde{C}OH$	19				
				$H_3\tilde{C}C\tilde{O}CH_3$	20
				$HC\equiv CH$	25
				$N\equiv\tilde{C}CH_3$	31
		$NH_3$	33		
				$H_2C=CH_2$	44
				$CH_4$	50

Zahlenwerte nach T.H. Lowry, K.S. Richardson, Mechanism and Theory in Organic Chemistry, 2. Aufl.

## Eigenschaften

Im allgemeinen kristallin aufgrund der Planarität und H-Brücken

**Azidität** sehr hoch im Vergleich zu Wasser und Alkoholen

H<sub>2</sub>O pKs 16

MeOH pKs 17

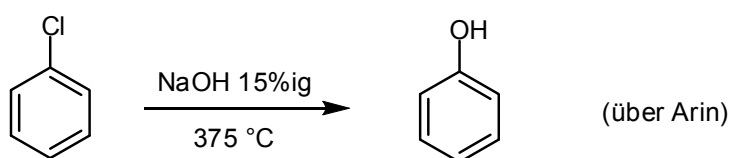
PhOH pKs 10

## Herstellung

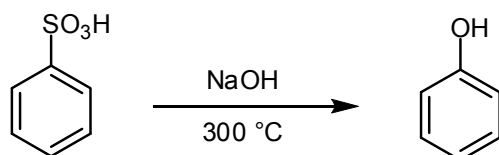
Folie

- Extraktion von Steinkohlenteer

- **Dow-Prozess:**

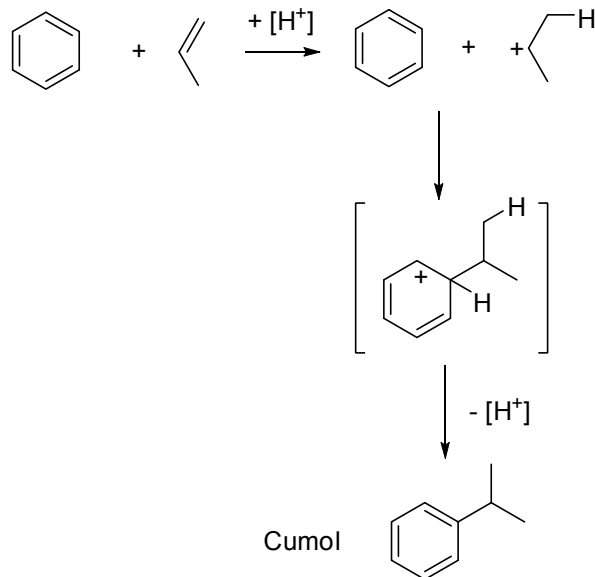


- Alkalischemelze mit Sulfonsäuren:



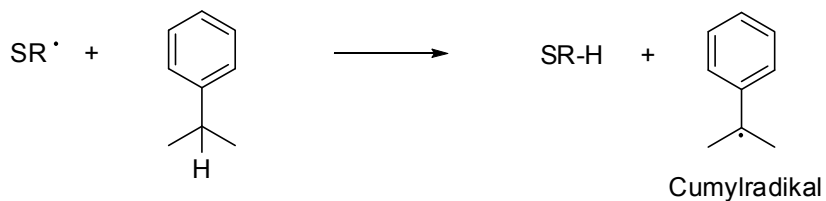
## - Hock-Verfahren Cumol

Beispiel für eine elektrophile aromatische Alkylierung:  
Cumol

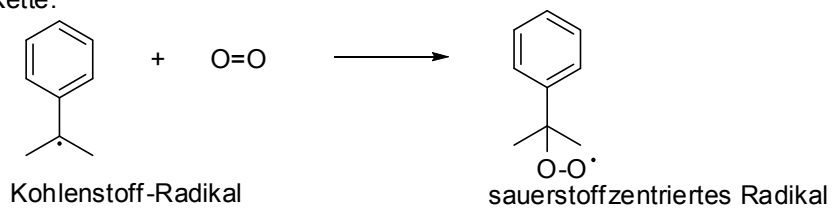


## Cumol-hydroperoxid

Start:

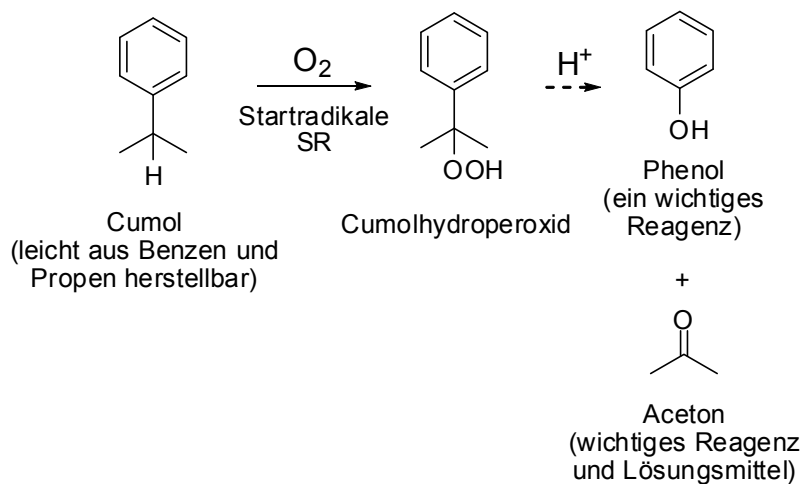


Kette:



Abbruch: Rekombination der Radikale,  
insbesondere die Dimerisierung des Cumylradikals

## Mechanismus der Umwandlung des Hydroperoxids später

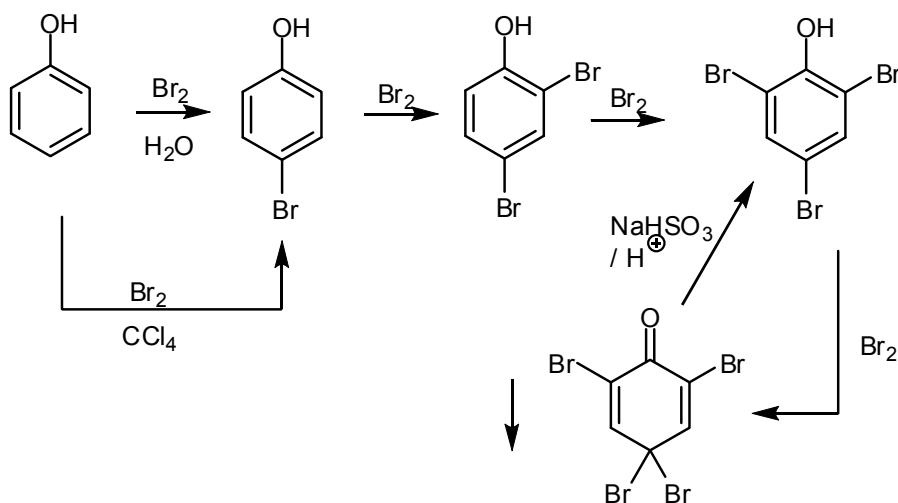


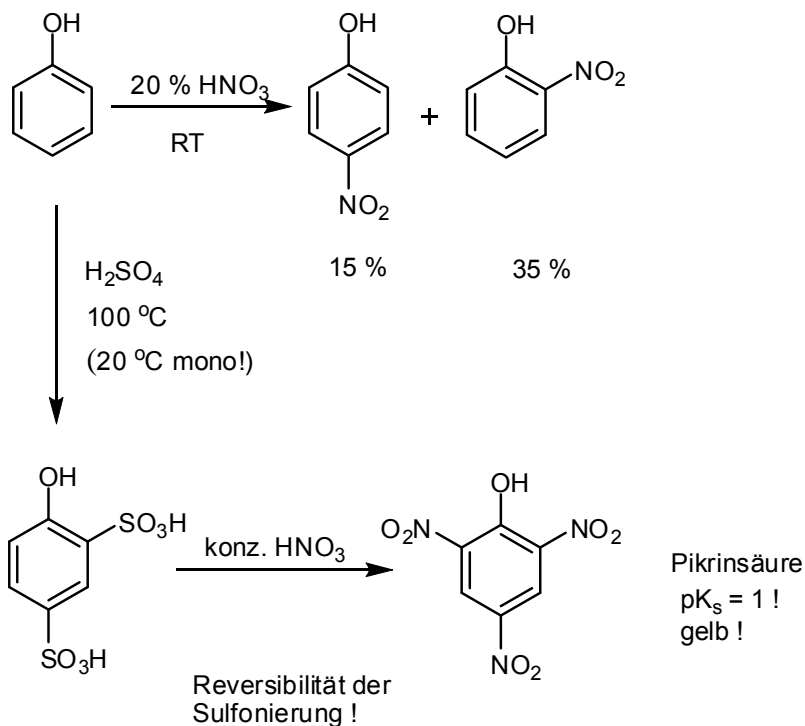
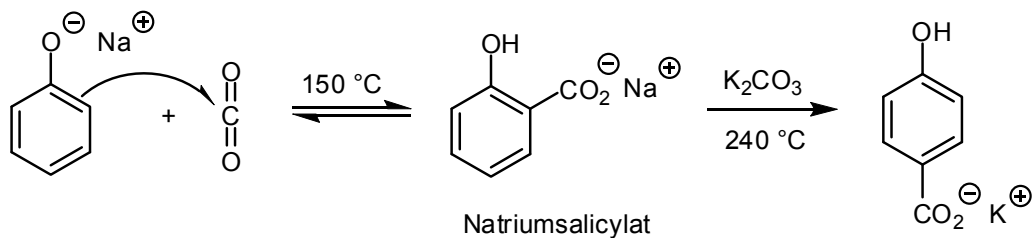
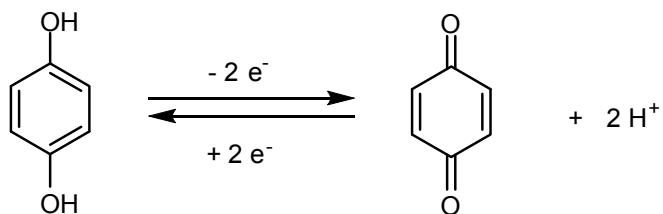
## Reaktionen

- leicht elektrophil angreifbar und oxidierbar
- Phenolat reaktiver als Phenol

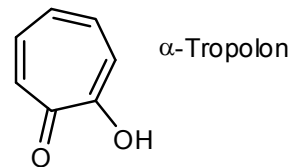
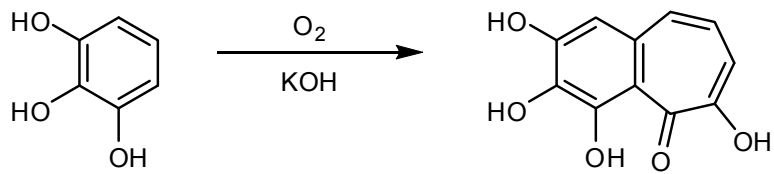
### a) Elektrophile Substitution

Bromierung:



**Nitrierung:****Carboxylierung/ *Kolbe-Synthese*****b) Oxidation zu Chinonen**

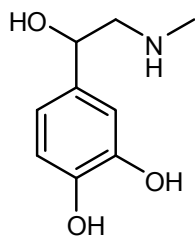
## Bildung von Purpurogallin:



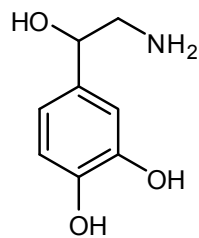
## c) Komplexbildung/Oxydation

Mit  $\text{FeCl}_3$  charakteristische Farben

## Vorkommen



Adrenalin



Noradrenalin