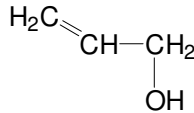
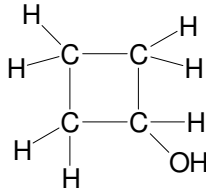
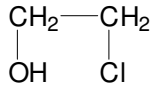


☞ Benenne:



☞ Zeichne Strukturen für: 2-Propanol, Cyclopentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol,

Einteilung der Hydroxyverbindungen nach Strukturmerkmalen:

Da es sehr viele verschiedene gibt, ist es praktisch, sie nach der Struktur in Gruppen einzuteilen. Sehen

wir uns das an Hand einiger Alkohole an:

Einteilung nach der Zahl der OH-Gruppen im Molekül:

EINWERTIG: eine OH-Gruppe im Molekül, z.B. Methanol CH_3OH , Ethanol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ oder Propanol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$.

ZWEIWERTIG: zwei OH-Gruppen im Molekül, z.B. Ethandiol (*Glykol*): $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

DREIWERTIG (BZW. MEHRWERTIG): drei (bzw. mehr als drei), z.B.

Propantriol (*Glycerin*): $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{OH}$, oder der bekannte Zuckeraustauschstoff *Sorbit* vom „zuckerfreien“ Kaugummi: es ist ein Hexanhexol.

Einteilung nach dem C, das die OH-Gruppe trägt:

Man unterscheidet prinzipiell (also nicht nur bei Alkoholen) vier Arten von Kohlenstoffatomen: primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre. An einem primären C-Atom hängt immer nur *ein* weiteres C-Atom. Beispiel: die beiden C-Atome im Ethanol. An einem sekundären C-Atom hängen zwei andere C-Atome, Beispiel: das C #2 im Propanol. An einem tertiären C-Atom hängen daher drei weitere C-Atome, an einem quartären vier (und damit reicht 's ja wohl).

☞ Beschrifte *alle* C-Atome in den nebenstehenden Formeln mit passenden Zeichen aus der Auswahl: \square , \square , \square und \square :

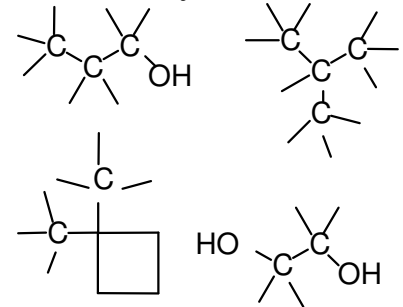
☞ Entsprechend ist ein PRIMÄRER ALKOHOL einer, bei dem die OH-Gruppe an einem C-Atom sitzt, z.B. Ethanol,

☞ ein SEKUNDÄRER ALKOHOL ist ...

z.B. ...

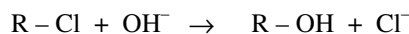
☞ , ein TERTIÄRER ALKOHOL ist ...

z.B. ...

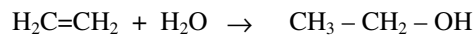


Herstellung von Alkoholen.

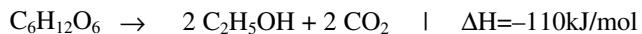
Ein guter allgemeiner Weg ist die Substitution des Halogenatoms in einem Halogen-KW durch das Hydroxidion, eine nukleophile Substitution (S_N):



Praktisch kocht man die Halogenverbindung mit einer Lauge. Ebenso wichtig wie interessant ist die Herstellung speziell von ETHANOL, hier gibt es eine PETROCHEMISCHE und eine BIOTECHNOLOGISCHE Herstellung. Die petrochemische ist eine Addition:



Die BIOTECHNOLOGISCHE Herstellung geht von Zucker aus:



Man geht entweder direkt von *zuckerhaltigen* Ausgangsmaterialien aus, welche man gären lässt – das führt zu Produkten wie Wein, Obstbränden, Met, Palmwein, ...

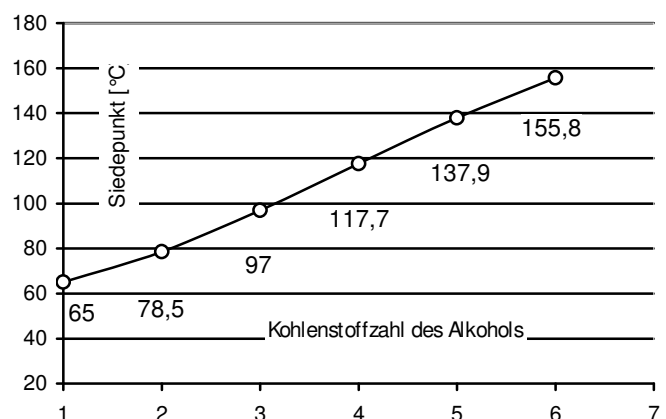
Oder Polysaccharide *stärkehaltiger* Pflanzenteile wie Kartoffelknollen, Getreidekörner werden enzymatisch in Zucker gespalten und diese dann vergoren: Produkte wie „Weingeist“ (bei uns aus Kartoffeln), Bier, Wodka, Whiskey, Reis„wein“, ...

Die Brutto-Reaktionsgleichung für die Gärung von Zuckerlösungen (hier Glucose) lautet:

Von diesem ΔH lebt die Germ (hochdeutsch Hefe), vom CO_2 (und vom Ethanol) der Germteig.

Physikalische Eigenschaften der Alkohole.

Zwei Eigenschaften fallen besonders auf: Geringe Flüchtigkeit und gute Wasserlöslichkeit. Die Siede-



(20) SAUERSTOFFVERBINDUNGEN.

punkte steigen offenbar gleichmäßig an – abhängig von der Molekülgröße. Das ist ja nicht sehr überraschend. Die FLÜCHTIGKEIT ist viel geringer als bei Alkanen vergleichbarer Molekülmasse:

Molekül	Molekülmasse	Siedepunkt
Propan	44,1u	$t_b = -42,1^\circ\text{C}$;
Ethanol	46,1u	$t_b = +78,3^\circ\text{C}$

Überhaupt ist das erste bei Raumtemperatur flüssige Alkan erst das Pentan mit $t_b = 36,1^\circ\text{C}$, während *kein* Alkohol bei Raumtemperatur ein Gas ist.

Die WASSERLÖSLICHKEIT ist bei den kleinen Molekülen (C_1 bis C_3) perfekt – alkoholische Getränke gibt es von Nullkommajosef bis zum 80%igen Rum.

Der Grund für diese beiden Phänomene: Alkoholmoleküle sind POLAR. Es ergibt sich ein Dipolmoment etwa von der abgebildeten Gestalt: Deshalb „picken“ die Moleküle mit den entgegengesetzt geladenen Teilen aneinander. Je größer das Molekül ist (Abb.: Decanol), desto weniger ausgeprägt ist der Effekt

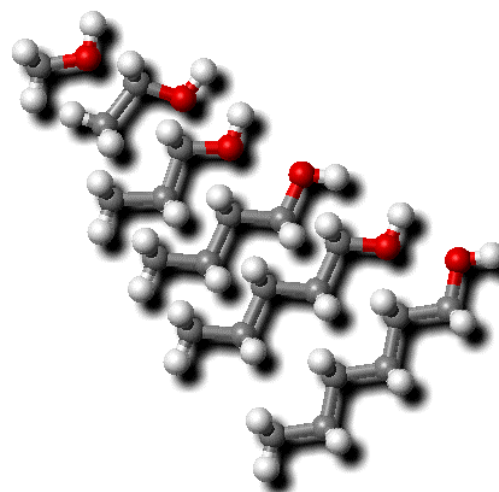


– ein großer KW-Rest überwiegt dann den ausgeprägten polaren Teil des Moleküls mit der OH-Gruppe. Dazu kommt noch: Da wir ein

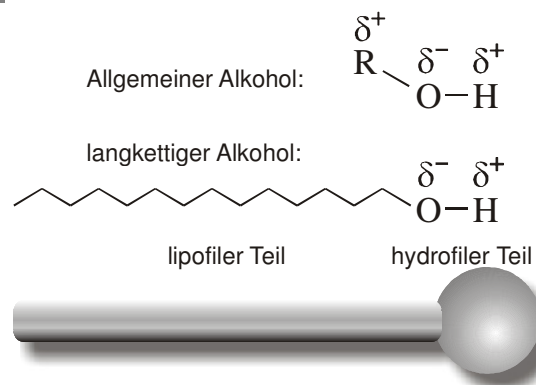
H-Atom am Sauerstoff haben, kommt es zur Bildung von WASSERSTOFFBRÜCKEN, ganz ähnlich, wie wir sie bei den Wassermolekülen hatten (Abb.). diese Kräfte behindern das Verdampfen, daher die (im Vergleich zu KW) geringere Flüchtigkeit.

Außerdem beobachten wir (wieder im Vergleich zu den KW) eine bessere Mischbarkeit mit Wasser, weil sich Wasserstoffbrücken auch zwischen Wasser- und Alkoholmolekülen ausbilden können. Die Moleküle der **Tabelle** als Grafik:

Name	Formel	t_b [$^\circ\text{C}$]	Wasserlöslichkeit
Methanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	65,0	völlig mischbar
Ethanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	78,0	völlig mischbar
1-Propanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	97,0	völlig mischbar
1-Butanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	117,7	7,9 [g/100g]
1-Pentanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	137,9	2,7 [g/100g]
1-Hexanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	155,8	0,59 [g/100g]



Zusammengefasst: Alkoholmoleküle üben aufeinander starke Kräfte aus, die einerseits durch die Polarität der Moleküle, andererseits durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu erklären sind.



Wie schon erwähnt, nimmt die Wasserlöslichkeit mit zunehmender

Größe des Rests ab – dieser Rest ist ja unpolar *und* unfähig, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Andererseits sind Moleküle, deren Teile verschiedene Eigenschaften haben (also hier: Hydroxygruppe und KW-Rest) oft in Natur und Technik von Bedeutung:

TENSIDE (Reinigungsmittel), EMULGATOREN und die BAUSTEINE DER ZELLMEMBRAN (z.B. Cholesterin oder Lecithin, siehe Biochemieskript): Wir unterscheiden immer einen hydrophoben (lipofilen) Teil, ein „Fettschwänzchen“ (ein längerer KW-Rest)

und einen hydrophilen Teil, ein „Wasserköpfchen“. Mit dieser Struktur halten sich solche Moleküle verständlicherweise am liebsten an Grenzflächen zwischen wässrig und fettig auf.

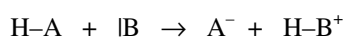
Übersicht über die Reaktionen der Hydroxyverbindungen:

Während die physikalischen Eigenschaften von Alkoholen und Phenolen ähnlich sind, gibt es bei den chemischen Unterschieden: Grundsätzlich haben wir es zu tun mit

- (1) sauren und basischen Eigenschaften sowie
- (2) Oxidations- und Reduktionsvorgängen.

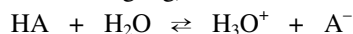
Verhalten als Säuren und Basen

Bei den Säuren- und Baseneigenschaften ging's (z.B. in der 7.Klasse) immer um die Übertragung von Protonen: Zwei allgemeine Teilchen reagieren:



(20) SAUERSTOFFVERBINDUNGEN.

Darin bedeutet $\boxed{\text{H-A}}$ eine allgemeine Säure (englisch **acid**), $\boxed{\text{B}}$ eine allgemeine **Base** (der | bedeutet ein nichtbindendes Elektronenpaar, das haben Basen so an sich!). Bei der Säure-Basen-Reaktion entsteht ein Säureanion A^- und eine protonierte Base H-B^+ (das vorher nichtbindende Elektronenpaar stellt jetzt die Bindung her zum Wasserstoffatom). Eigentlich wurde bloß ein positiv geladenes Wasserstoffatom, ein **PROTON**, übertragen, daher kann man den Vorgang auch als **PROTOLYSE** (Protonenübertragung) bezeichnen. Reagiert Wasser als Base, dann schaut die Reaktionsgleichung so aus:



Dafür gibt es einen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K :
Wenn man nun K mit der Konzentration des Wassers multipliziert, so erhält man die Säurekonstante K_A (vgl. S. 42). Je größer K_A , desto stärker die Säure. Aus K_A lässt sich nun $\text{p}K_A$ berechnen:

$$K = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{HA}}}$$

$$\text{p}K_A = -\log K_A$$

Je *kleiner* der $\text{p}K_A$ -Wert, umso stärker die Säure (besonders stark: Säuren mit negativem $\text{p}K_A$ -Wert).

Was, bitte, hat das alles mit Hydroxyverbindungen zu tun? Alkohol ist doch (nach der Alltagserfahrung) keine Säure?

(a) Saure Eigenschaften der R-O-H:

Versuch: Einige Kristalle Hydroxybenzen (Phenol) werden auf ein mit destilliertem Wasser befeuchtetes Indikatorpapier gelegt.

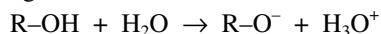
☞ Beobachtung: ...

☞ Der Geruch erinnert mich an ...

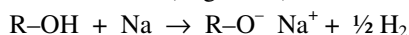
Während Phenol schon mit Wasser genug Hydroniumionen produziert, um ein Indikatorpapier zu verfärben, muss man bei Alkoholen wie Ethanol schon mit wesentlich stärkeren Basen auffahren, um ihnen ein Proton zu „entreißen“:

Versuch: Wir werfen ein Stückchen metallisches Natrium in ein Gefäß mit einigen ml wasserfreiem Ethanol: Wasserstoffentwicklung. Nach Verdunsten des restlichen Alkohols bleibt eine weiße, salzartige Kruste zurück: ein sogenanntes **NATRIUMALKOXID** (in unserem Fall: Natriumethoxid, von Ethanol).

Die Reaktionsgleichungen für beide Vorgänge: Hier ein Phenol und Wasser:

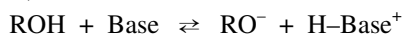


(R-O^- heißt Phenoxidion). Und hier für einen Alkohol (allgemein) und Natrium:

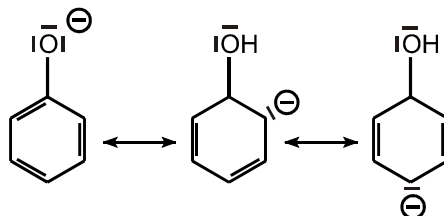


($\text{R-O}^- \text{Na}^+$ heißt allgemein Natriumalkoxid, von Alkanol).

Der Grund, warum Phenole saurer sind als Alkohole: Schuld ist natürlich wieder einmal der Benzenring: Grundsätzlich besteht Gleichgewicht zwischen der Molekülform der OH-Verbindung und der ionisierten Form: je mehr die ionisierte Form stabilisiert wird, desto mehr Ionen. Klein ist die Stabilität, wenn das Anion die Protonen stark anzieht:



Das ist bei den einfachen Alkoholen der Fall, weil die Minusladung überwiegend „am O pickt“. Bei den Phenolen hingegen kann sich die Minusladung „über den Benzenring verteilen“, was man durch folgende Grenzformeln veranschaulichen kann:

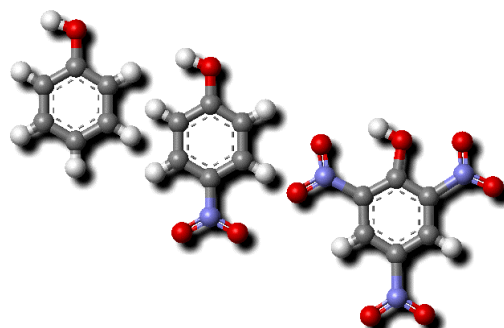


Zusammenfassung: Das Elektron der Anionenladung wird Teil eines Elektronen-Systems, welches den ganzen Benzenring einbezieht.

Hier Tabelle, die $\text{p}K_A$ -Werte verschiedener **HYDROXYVERBINDUNGEN** angibt.

Name der Hydroxyverbindung	Formel	$\text{p}K_A$
Wasser	H_2O	15,7
Methanol	CH_3OH	15,5
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15,9
2-Methyl-2-propanol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18
2,2,2-Trifluorethanol	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12,4
Hydroxybenzen (Phenol) → Abb.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10,0
4-Nitro-hydroxybenzen → Abb.	$\text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$	7,2
2,4,6-Trinitrohydroxybenzen ^{*)} → Abb.	☞...	0,25

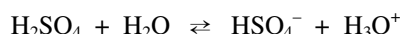
^{*)} Trivialname: Pikrinsäure.



Fluoratome und Nitrogruppen ziehen Elektronenladung (wegen der hohen Elektronegativität der Atome) stark zu sich hin – und damit aus der OH-Bindung ab – das Proton kann leichter abgehen. Man nennt das einen **INDUKTIVEN EFFEKT**. Bei aromatischen Systemen kann sich die Ladung des Anions verteilen (durch Mesomerie), damit wird das Anion stabilisiert – das nennt man den **MESOMEREN EFFEKT**. Man bedenke – wir haben hier erstmals in der Organischen Chemie einigermaßen stabile Ionen – zwar nicht als Produkte interessant, aber als reaktionsfähige Zwischenprodukte für Synthesen allemal!

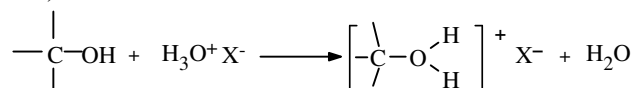
(b) Basische Eigenschaften der R-O-H:

Schon beim Wasser haben wir einst gelernt, dass es je nach Partner die Rolle der Säure oder der Base spielen kann. Gegenüber einer starken Säure verhält es sich als Base:



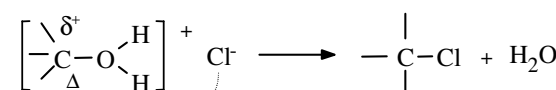
Ganz ähnlich verhält sich eine Hydroxyverbindung –im folgenden Abschnitt gezeigt am Beispiel eines Alkohols. Erinnern wir uns an die Definition für **BASEN**: Sie sind **PROTONENACCEPTOREN**. Mit welcher Stelle könnte ein Alkohol ein positiv geladenes Wasserstoffatom anziehen? Wohl mit einer negativ polarisierten, also mit δ^- ...

Da Hydroxyverbindungen keine starken Basen sind, muss ihnen eine starke Säure ein Proton „aufzwingen“ (wie dem Wassermolekül die Schwefelsäure):

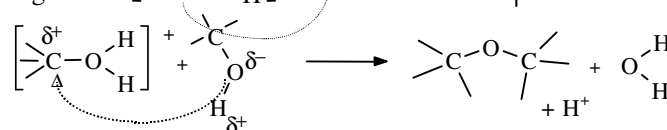


Die eckige Klammer bedeutet, dass die Plusladung nicht genau zu lokalisieren ist, das Molekül $[\text{C-OH}_2]^+\text{X}^-$ wird als Oxoniumsalz bezeichnet, $[\text{C-OH}_2]^+$ als **OXONIUMION**. Dieses reaktionsfähige Produkt kann sich nun auf zwei Arten stabilisieren:

(α) Das Oxoniumion kann am positiv polarisierten, daher elektrophilen Kohlenstoff das **Anion der Säure** (Cl^- bei Salzsäure) aufnehmen, so entstehen Halogenverbindungen:



(β) Das Oxoniumion kann von einem anderen Alkoholmolekül nukleophil angegriffen werden (d.h. von dessen Sauerstoffatom): So wird die Gruppe der Ether zugänglich – wenn man von Ethanol ausgeht, bekommt man Ethoxyethan („Narkoseäther“):

**Kleiner Exkurs zum Thema Ether:**

Ether-Eigenschaften: Ether sind relativ flüchtig, weil sie keine aktiven Wasserstoffbrücken machen können – sie haben ja kein H-Atom am Brücken-O! (Siehe Tabelle). Ihre Wasserlöslichkeit ist auch nicht so gut wie die der Alkohole – Ethoxyethan löst sich nur zu wenigen Prozenten im Wasser. Andererseits löst sich Ethoxyethan in Ethanol durch die Ausbildung von *passiven* Wasserstoffbrücken. Chemische Eigenschaften: Für den Chemiker interessant sind die Ether, weil sie relativ reaktionsträge sind – man kann sie daher (genauer: die niedermolekularen) als Lösungsmittel für Reaktionsgemische verwenden, sie werden sich „dort nicht einmischen“. Weiterer Vorteil: sie lassen sich wegen ihrer großen Flüchtigkeit wieder leicht aus dem Gemisch entfernen (durch Destillation!).

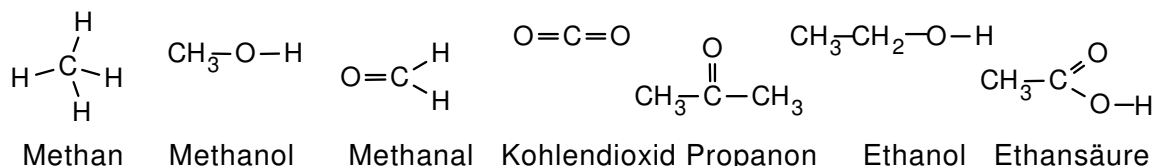
Stoff	Δ	Stoffart:	Strukturformel	t_b [°C]	Molekülmasse [u]
1-Butanol	...		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	118	74
Ethoxyethan	...		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	35	74
Pentan	...		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36	72

Die Oxidation der Hydroxyverbindungen

Zunächst die **REDUKTION** (nur ganz kurz): sie führt zum entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Viel wichtiger ist die **OXIDATION** – beginnen wir mit einer Wiederholung: sie lässt sich am besten an den **OXIDATIONSZAHLEN** ablesen. Die Oxidationszahl (kurz OZ) gibt an, wie viele Bindungselektronen zweier Bindungspartner zum betreffenden Atom hingezogen werden (sie ist also nur für polare Bindungen sinnvoll anzuwenden). Typisches Beispiel: Wasser: Hier hat das Sauerstoffatom je ein Elektron aus je einer O-H-Bindung zu sich gezogen, es hat daher zwei Elektronen bei sich, die ihm nicht gehören – ergibt $\text{OZ}=-2$. Einem H-Atom wurde (vom Sauerstoffatom) ein Elektron „weggezogen“, ihm fehlt dieses Elektron, daher $\text{OZ}=+1$.

Δ Weitere Beispiele:



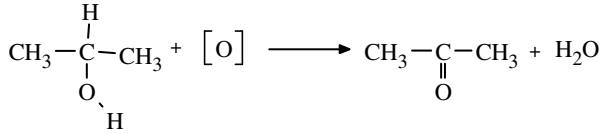
Wenn man die C-H-Bindung als unpolar betrachtet, dann ergeben sich aus ihr keine Beiträge zur OZ („nur die Sauerstoffatome stören den Frieden“). Man sollte erkennen, daß in einer Hydroxyverbindung das C-Atom, an dem die OH-Gruppe hängt, stets die $\text{OZ}=+1$ hat, ebenso das H-Atom der Hydroxygruppe. Das Sauerstoffatom hat in den hier vorkommenden Verbindungen stets die $\text{OZ}=-2$. Wie schaut 's bei den Ethern aus? Δ Bestimme die OZ der Kohlenstoffatome im Methoxymethan $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$.

Daraus ergibt sich die Verwandtschaft zwischen Hydroxyverbindungen und Ethern! Nun zu Methanal und Propanon – beide sind Oxoverbindungen, in beiden hat das C-Atom der Oxogruppe die $\text{OZ}=+2$. In der Ethansäure fanden wir das C-Atom der Säuregruppe mit $\text{OZ}=+3$, im CO_2 schließlich war die OZ des C-Atoms $+4$, höher oxidiert kann ein Kohlenstoffatom nicht sein!

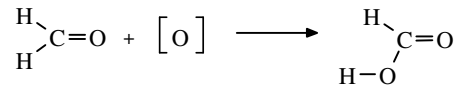
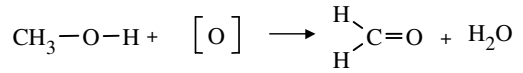
(20) SAUERSTOFFVERBINDUNGEN.

(a) Oxidation von Alkoholen:

Aus einem PRIMÄREN ALKOHOL wird so die Oxoverbindung ALDEHYD (hier Methanal oder *Formaldehyd*), bei weiterer Oxidation kommt man zur CARBONSÄURE (hier METHANSÄURE oder *Ameisensäure*). [O] steht für ein Sauerstoffatom aus einem Oxidationsmittel (im Versuch beispielsweise Kupferoxid oder Chromsäure). Die Reaktion kann, vorsichtig durchgeführt, bei der Stufe des Aldehyds enden, während mit starken



oxidation nur unter C-C-Bindungsspaltung möglich!



Oxidationsmitteln immer die Säure erhalten wird.

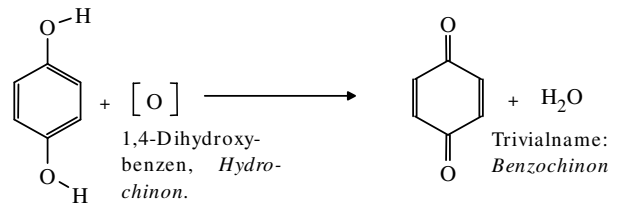
Aus einem SEKUNDÄREN ALKOHOL entsteht entsprechend bei Oxidation ein KETON. Eine weitere Oxidation nur möglich ist, wenn C-C-Bindungen gebrochen werden. Und was ist mit einem TERTIÄREN ALKOHOL? Wie beim Keton ist hier eine O-

(b) Nun zu den Phenolen:

Hier ergibt sich das Dilemma, daß eine Oxogruppe nicht mit dem Benzenring vereinbar ist, weil sonst das betreffende C-Atom fünf Bindungen eingehen müsste.

☞ Mach' eine Formelskizze! Trotzdem lassen sich bestimmte Phenole leicht oxidieren:

Versuch: Wir wollen die drei (isomeren) Dihydroxybenzene durch Luft-O₂ zu oxidieren. Als Katalysator verwenden wir OH⁻Ionen.



☞ Versuche, analoge Gleichungen für das 1,2- und das 1,3-Dihydroxybenzen aufzustellen!

Du wirst festgestellt haben, daß eine der beiden Gleichungen „nicht geht“. Beim 1,3-Isomer kann sich durch Oxidation kein konjugiertes (=energiearmes) System ausbilden. Daher findet diese Oxidation auch nicht merklich statt (unter unseren Bedingungen). Die beiden anderen Isomeren können als Fotoentwickler dienen, weil sie Silberionen zu Silber reduzieren können. Aber auch biochemisch spielen Phenole eine wichtige Rolle – auch hier geht es um Redoxprozesse: Gefragt sind Moleküle, welche Elektronen aufnehmen und abgeben, kurz übertragen können:

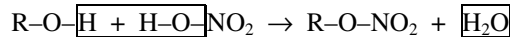
Der eingeklammerte (umfangreiche!) Rest ist natürlich lipofil und dient der Verankerung in der (in ihrer Mitte „fetten“) Zellmembran. Den Mechanismus der Elektronenübertragung findest Du auf einem OT. Eine Rolle spielt das in Pflanzen (Plastochinone) bei der Fotosynthese, in Deinem Körper gibt es Ubichinone im Energiestoffwechsel – sie heißen so, weil sie *ubique* gefunden werden.

Versuch: Nachweis von Phenolen: geht klassisch mit Eisenchloridlösung (FeCl₃) – verschiedene Phenole ergeben verschiedene Farbtöne.

Versuch: Phenole kommen in natürlichen Materialien vor: das Braunwerden von (beispielsweise angeschnittenem) Obst ist eine Oxidation von Phenolen, die durch Zugabe eines „Sauerstoff-Fängers“ wie Ascorbinsäure („Vitamin C“) unterbleibt.

Veresterung von Hydroxyverbindungen.

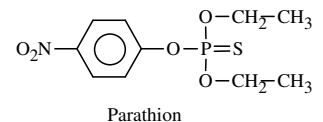
Die VERESTERUNG ist eine chem. Reaktion zwischen einer Hydroxyverbindung und einer Säure. So etwas hatten wir doch schon? Nun, das hier ist wieder eine KONDENSATION!



Alkohol + Salpetersäure → Alkylnitrat + Wasser

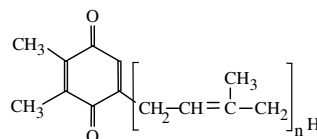
☞ Versuche eine analoge Veresterung (ebenfalls mit Salpetersäure) mit Propantriol als Reaktionsgleichung anzuschreiben: das Produkt ist bekannt unter dem Namen Nitroglycerin. Ähnliche Ester entstehen auch mit Schwefelsäure (Sulfate), Phosphorsäure (Phosphate) und natürlich auch mit Carbonsäuren (Siehe weiter unten bei Säurederivaten). Typisch für alle Ester ist die Sauerstoffbrücke!

Biochemisch wichtig sind Phosphate, Diphosphate u. Triphosphate (z.B. ATP = Adenosin-triphosphat, das Molekül, in dem die Energie steckt und polymere Nucleinsäuren wie beispielsweise RNA und DNA). Weniger *bio* ist das Pestizid Parathion (früher bekannt als E 605) – es ist auch für Warmblüter stark giftig.

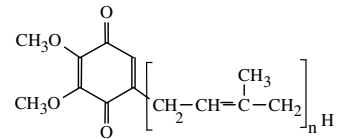


Eigenschaften und Verwendung der ROH

Eine Eigenschaft ist leicht zu merken: gesundheits-schädlich bis giftig sind sie alle, die einfachen Alkohole und Phenole! Ethanol hat ein nicht zu unterschätzendes Suchtpotential: in Österreich soll es 330 000 Alkoholabhängige und 900 000 Alkoholsuchtgefährdete geben, so wie 8 000 Todesopfer/Jahr. Im



Gruppe der Plastochinone, n=9 ist üblich.



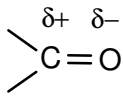
Gruppe der Ubichinone, n=10 ist üblich.

Vergleich dazu: 20 000 von illegalen Drogen Abhängige, 110 000 Medikamentensüchtige, 56 000 pathologische Spieler, 50 000 Internet-Abhängige und 2 000 000 Raucher. (QUELLE: ANTON PROKSCH INSTITUT, SN 3.6.04, p21).

Erst ab den dreiwertigen sind die Alkohole erträglich – *Glycerin* (1,2,3-Propantriol) ist ein in Lebewesen vorkommendes Molekül (Baustein im Fettstoffwechsel).

Einwertige Alkohole dienen vor allem als Lösungsmittel: Ethanol, 2-Propanol, das sehr giftige Methanol, Butanol, ...

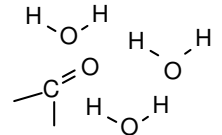
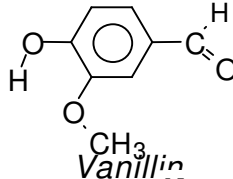
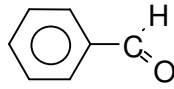
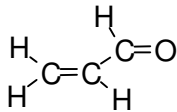
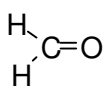
Oxoverbindungen:



ist die OXOGRUPPE (früher *Carbonylgruppe*). Die Bindung zwischen C und O ist polar. Das positiv polarisierte (δ^+) C-Atom ist Teilhaber einer Doppelbindung und neigt daher zu Additionsreaktionen nach nucleophilem Angriff. Das Sauerstoffatom ist negativ polarisiert (δ^-), es ist passiv zur H-Brückenbindung fähig (warum nicht aktiv?). Oxoverbindungen sind zwar weniger flüchtig als Kohlenwasserstoffe, aber flüchtiger als Hydroxyverbindungen (weil diese untereinander Wasserstoffbrücken machen können, jene nicht), siehe die neben stehenden Daten.

☞ Zeichne eine H-Brücke ein:

Daraus folgt: niedermolekulare Oxoverbindungen sind perfekt bis gut wasserlöslich (z.B. *Aceton*, *Formaldehyd*). Nachfolgend einige bekannte Aldehyde:



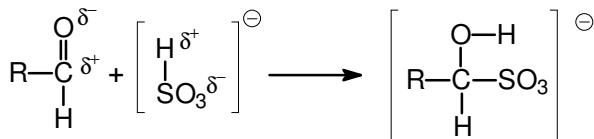
Methanal ist der zu Tränen reizende Stoff im Zigarettenrauch, kommt auch als Konservierungsmittel in Kosmetika vor, Bestandteil von Lacken und Kunstharzen etc. Propenal ist der carcinogene Stoffe in

Methanal Propenal Benzaldehyd,

zu heißem Fett. Benzaldehyd erzeugt „Mandelgeruch“.

Chemischen Reaktionen der Aldehyde:

Ihre leichte Oxidierbarkeit ist schon bekannt; charakteristisch ist auch die Addition an die Oxogruppe, hier wird das Hydrogensulfid-Ion addiert:



Im Produkt ist der Aldehyd in ein negativ geladenes Komplexion eingebaut, er ist dadurch wasserlöslich und leicht von anderen (unpolaren) organischen Stoffen abtrennbar!

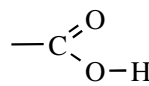
Nachweis von Aldehyden:

Für Aldehyde gibt es eine große Zahl von einfachen Nachweisreaktionen, die zwei folgenden nutzen die leichte Oxidierbarkeit der Aldehyde zur Carbonsäure, wobei das Nachweismittel reduziert wird:

Versuch „Silberspiegel“ (Nachweis nach Tollens): komplexe Form gebracht (mit Ammoniaklösung) und mit elementares (metallisches) Silber scheidet sich aus.

Versuch Nachweis nach Fehling: Kupferionen (Cu^{2+}) werden mit einem Aldehyd erwärmt: Reduktion zu rotem Cu_2O (enthält Cu^+).

Der Fehlingstest wurde vor allem zum Nachweis von Glucose (Traubenzucker) in der Medizin verwendet. Glucose hat die Formel: $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CHO}$, ist also gleichzeitig ein mehrwertiger Alkohol und ein Aldehyd (☞ Unterstreiche die Aldehydgruppe!).



Silberionen (Ag^+) werden in eine komplexe Form gebracht und

in eine komplexe Form gebracht und

Beispiele für Oxoverbindungen:

Methanal (*Formaldehyd*) wird technisch vielseitig verwendet als Grundstoff für Kunstharze (z.B. in Spanplatten), Bestandteil von Lacken und Klebern, Bestandteil der Pflegeleichtausrüstung von Textilien, Konservierungsstoff (z.B. für Körperpflegemittel und Kosmetika), Desinfektionsmittel, Hilfsstoff in der Papierindustrie, ...

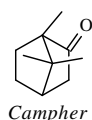
Methanal ist ein stark reizendes Gas (Augenbrennen durch Zigarettenrauch wird durch ihn verursacht) und ist ziemlich sicher krebserzeugend. Im Labor verwendet wird eine wässrige Lösung (*Formalin*).

Propenal (*Acrolein*) entsteht beim starken Erhitzen von Glycerin und ebenso Fetten. Es ist giftig und krebserzeugend. Vorsicht vor lange oder hoch erhitztem Fett (übler Geruch!).

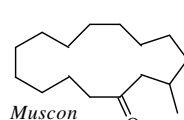
Viele Aldehyde haben einen angenehmen Geruch: eine Komposition mit synthetischen Aldehyden führte 1921 zu einem der berühmtesten Parfums der Welt: **CHANEL N°5**. Es begründete eine Dynastie von Parfums mit „Aldehydnote“: in der Parfumerie werden die unverzweigt kettenförmigen Aldehyde mit 9 bis 18 C-Atomen eingesetzt: so riecht Tridecanal „trocken, leicht fruchtig, mit blumig wachsigem Akzenten und erinnert ein wenig an Ambra und Weihrauch...“. Weitere „duftende“ Aldehyde sind *Benzaldehyd* und *Vanillin* (siehe Formelbild oben).

Zwei Ketone, die interessante Duftstoffe sind:

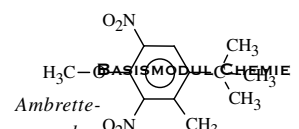
83



Campher



Muscon



Ambrette-moschus

Campher kommt natürlich in der Rinde des Campherbaumes (China) vor. Es vertreibt Insekten, wirkt aber auch gefäß-erweiternd („Wick-Salbe“).

Muscon ist ein natürlicher Bestandteil von Moschus (tierisches Drüsensekret, dient in Parfums zum Fixieren flüchtiger Duftkomponenten). *Ambrettemoschus* ist ein synthetischer Moschus-Ersatzstoff – es ist gar kein Keton (Abb.)!

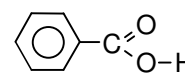
Carbonsäuren.

Schon die einfachen Carbonsäuren (das sind die mit *einer* funktionellen Gruppe, der Säuregruppe –COOH) zählen zu den wichtigsten Verbindungen der organischen Chemie. Es gibt aber auch welche, die noch eine zweite (dritte, ...) funktionelle Gruppe tragen. Außerdem sollten wir uns bei den Derivaten der Carbonsäuren zumindest noch die ESTER näher ansehen. Charakteristisch für die Carbonsäuren ist die Carbonsäuregruppe (alter Name Carboxylgruppe). Mit der Schreibweise –COOH soll hervorgehoben werden, dass die beiden Sauerstoffatome verschieden sind.

Nomenklatur der Carbonsäuren:

Trivialnamen werden hier besonders oft verwendet. Nach den IUPAC-Regeln hingegen gibt es zwei Möglichkeiten der Benennung:

Entweder Stamm und Endung -säure: die *Essigsäure* (CH₃COOH) heißt dann Ethansäure. Manchmal zählt man das Kohlenstoffatom der Säuregruppe nicht zum Stamm und wählt dann (für den Molekülteil –COOH) die Endung -carbonsäure, damit hieße die *Essigsäure* „Methancarbonsäure“ (ist bei so einfach gebauten Säuren unpraktisch). Praktisch ist diese Nomenklatur aber für die *Benzoësäure* – die heißt dann leicht ver-



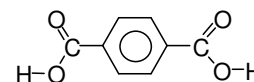
ständig Benzencarbonsäure (Abb.). Hat man aber zwei Säuregruppen im Molekül, so fügt man die Silbe »di« ein: *Oxalsäure* („*Kleesäure*“) heißt dann Ethandisäure: HOOC – COOH.

Die Einteilung der Carbonsäuren erfolgt sinnvoll nach dem Rest:

GESÄTTIGTE CARBONSÄUREN haben, wie der Name eigentlich schon verrät keine C-C-Mehrfachbindungen und die meisten Naturstoffe unter ihnen haben keine Verzweigungen im Rest. (Tabelle nächste Seite).

UNGESÄTTIGTE CARBONSÄUREN haben entsprechend C-C-Mehrfachbindung(en): die einfachste ist die Propensäure: CH₂ = CH-COOH. (Technisch heißt sie *Acrylsäure*).

Aromatische Carbonsäuren haben einen aromatischen Rest wie die bereits erwähnte *Benzoësäure* oder die hier abgebildete 1,4-Benzendicarbonsäure (*Terephthalsäure*), Ausgangsstoff für Polyester wie das Material für Leichtflaschen (PETP).



Wichtige Carbonsäuren, ihre Namen und physikalischen Eigenschaften:

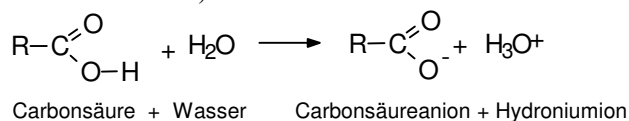
C	Trivialname	Wortherkunft	IUPAC-Name	t _b [°C]	t _m [°C]	Wasserlöslichkeit
1	<i>Ameisensäure</i>	-, lat. formica	Methansäure	101	8	völlig mischbar
2	<i>Essigsäure</i>	-, lat. acetum	Ethansäure	118	17	völlig mischbar
3	<i>Propionsäure</i>	Milch, gr. protos pion	Propansäure	141	-22	völlig mischbar
4	<i>Buttersäure</i>	-, gr. butyros	Butansäure	164	-8	völlig mischbar
5	<i>Valeriansäure</i>	Baldrian, lat. valere	Pentansäure	185,5	-34	2,5 g/100g (<i>Isovalerians.</i>)
6	<i>Capronsäure</i>	Ziegenbock, lat. caper	Hexansäure	205	-1,5	1,0 g/100g
7	<i>Oenanthsäure</i>	...	Heptansäure	222-245	-9	wenig löslich
8	<i>Caprylsäure</i>	...	Octansäure	240	17	0,06 g/100g
9	<i>Pelargonsäure</i>	...	Nonansäure	253-255	12-15	unlöslich
10	<i>Caprinsäure</i>	...	Decansäure	270	31	0,01 g/100g
16	<i>Palmitinsäure</i>	im Palmöl gefunden	Hexadecansäure		62	unlöslich
18	<i>Stearinsäure</i>	gr. stear = Talg	Octadecansäure		70	unlöslich
7	<i>Benzoësäure</i>	Benzoëharz	Benzencarbonsäure	249	122	0,4 g/100g (6,8 bei 95°C)

Dass die niedermolekularen Carbonsäuren flüchtig sein müssen, sagt uns schon unser Geruchssinn. Sie sind aber offenbar noch weniger flüchtig als die Alkohole (Tabelle links): Ursachen für dieses Verhalten: Säuren sind einerseits polar und können andererseits Wasserstoffbrücken machen, sind also in ihren physikalischen Eigenschaften mit den Hydroxyverbindungen zu vergleichen. Ihre Polarität ist aber noch größer (warum?). Carbonsäuren können sogar sogenannte Dimere (mit zwei Wasserstoffbrücken) bilden. Man denkt dabei meistens an die bereits angeführten Alkansäuren und stellt gute Wasserlöslichkeit für die niedermolekularen fest (siehe Tabelle weiter oben) – also so lange, wie der KW-Rest im Molekül nicht zu sehr überwiegt (ähnlich wie bei den Alkoholen).

Propanol	M= 60u	t _b = 97°C
Ethansäure	M= 61u	t _b = 118°C.

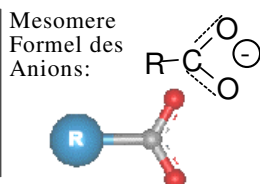
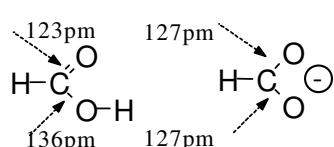
Warum sind Carbonsäuren so sauer?

Eigentlich haben wir die Grundlagen schon bei den sauren Eigenschaften der Hydroxyverbindungen gelernt. Die Carbonsäuren sind aber noch viel saurer, was wieder an den beiden erwähnten Effekten liegt. Zunächst jedoch die Säure-Basen-Reaktion mit Wasser (Wasser ist die Base):



Nun die beiden Effekte: (Abb. unten)

Der INDUKTIVE EFFEKT ist leicht erklärt – in der Säure ziehen zwei Sauerstoffatome aus dem Bindungselektronenpaar der O-H-Bindung Elektronendichte ab. Bitte selbst skizzieren! Chemiker sagen: das (welches?) Gleichgewicht verlagert sich nach links. Der induktive Effekt wird verstärkt durch weitere elektronegative Atome im Molekül und nimmt



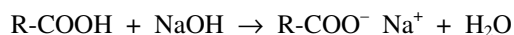
ab mit zunehmender Größe des KW-Rests (vgl. die Tabelle unten und nächste Seite).

Der MESOMERE EFFEKT betrifft wieder das ANION (vgl. Phenol): Alles, was die Konzentration des Anions erhöht, erhöht auch die Menge der Hydroniumionen und damit den sauren Charakter. Anionen gibt es *dann* viele, wenn sich die Protonen nicht „auf sie stürzen“. Das

ist wiederum der Fall, wenn die Ladung nicht auf ein Atom konzentriert ist, sondern mesomer über einen größeren Molekülbereich verteilt. Tatsächlich weiß man aus Messungen am Methansäuremolekül (links) und am Methansäureanion (Mitte), dass im Ion die Bindungen völlig gleichartig (gleich lang, gleich stark) sind. Tatsächlich verteilt sich die Ladung also zumindest über drei Atome (Abb. oben).

Insgesamt kann man sich vorstellen, dass bei einer Säure wie Essigsäure etwa jedes 1000ste Molekül als Anion vorliegt, übliche Carbonsäuren sind also eher schwach – trotzdem Vorsicht vor konzentrierten (besonders den flüchtigen!) Säuren.

Durch Reaktion mit einer Base erhält man aber leicht 100% Anionen:



Das Produkt nennt man ein SALZ (wie sonst könnte es wohl heißen?). Der Name wird nach IUPAC kombiniert aus: Name des Kations + Stamm der Carbonsäure + Endung (-at oder -oat): z. B. so:

Natrium + ethan + oat = Natriumethanoat (üblicher Name: *Natriumacetat*).

Da ein Salz aus Ionen besteht, welche fest zusammenhalten, ist es auch weniger flüchtig als die entsprechende freie Säure: das lässt sich zur Geruchsunterdrückung bei den unangenehm riechenden niederen Carbonsäuren verwenden (schwache, daher ungefährliche Base dazugeben: NaHCO_3). Ähnlich kann man basische Düfte (Fisch) mit Säuren (z.B. welche? ...) bekämpfen.

Die bekanntesten Salze von allen sind aber die Natrium- und Kaliumsalze der Fettsäuren, die sogenannten SEIFEN. Ein Aluminiumsalz der Essigsäure findet sich in einem bekannten, kühlenden Gel gegen Insektenstiche & Sonnenbrand.

Bedeutung der Carbonsäuren:

☞ Ethansäure ist ein wichtiger Rohstoff für halbsynthetische Fasern (Celluloseacetat), auch zur Produktion von Rauschgift und Aspirin[®], zum Entkalken und Reinigen (da kann man auch Methansäure oder Citronensäure nehmen).

☞ *Fruchtsäuren* spielen eine wichtige Rolle in der Lebensmittelindustrie (wieder besonders die Citronensäure) und sind auch in Kosmetika modern geworden.

☞ *Milchsäure* und wieder *Essig* sind die wichtigsten „biologischen“ Konservierungsstoffe (*Sorbinsäure* hingegen ist viel wirksamer).

☞ *Fettsäuren* sind ernährungsphysiologisch sehr wichtig. Sie helfen, fettlösliche Vitamine im Körper aufzunehmen, die ungesättigten Fettsäuren sind selbst Vitamine, vor allem aber sind sie bekanntlich sehr nahrhaft!

Die „Säuerlichkeit der Säuren“ in Zahlen (je < pK_A , desto stärker die Säure) findest Du in der Tabelle:

IUPAC-Name:	Formel	K_A	pK_A
Methansäure (<i>Ameisensäure</i>)	HCOOH	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,68
Ethansäure (<i>Essigsäure</i>)	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Propansäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
Butansäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
2-Chlorethansäure	ClCH_2COOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,82
2,2-Dichlorethansäure	Cl_2CHCOOH	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
2,2,2-Trichlorethansäure	Cl_3CCOOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70