

2.5. Alkohole und Ether

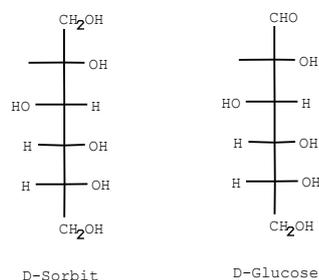
2.5.1. Alkohole

Alkohole zeichnen sich durch **Hydroxylgruppen** (**___-Gruppen**) aus und werden durch Anhängen der **Endung ___ oder die Vorsilbe Hydroxy-** an den Namen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs bezeichnet. Bausteine wie die OH-Gruppe oder z.B. _____ charakterisieren die _____ und physikalischen Eigenschaften des gesamten Moleküls und werden daher als **funktionelle Gruppen** bezeichnet.

Beispiele:

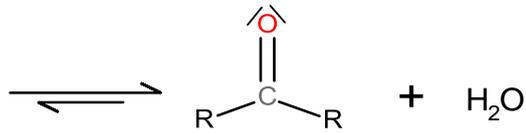
Summenformel	IUPAC-Name	Trivialname	Verwendung	Sp in °C
CH ₃ OH	Methanol	Holzgeist	LM	65
	Ethanol	Weingeist	Genussmittel, LM	78
C ₃ H ₇ OH	Propan-1-ol	Propylalkohol	Desinfektionsmittel	97
C ₃ H ₇ OH		Isopropanol	LM für Kosmetika	82
C ₄ H ₉ OH	Butan-1-ol	Butylalkohol		118
C ₄ H ₉ OH		sek-Butanol		100
C ₄ H ₉ OH		Isobutanol		108
C ₄ H ₉ OH		tert-Butanol		83
C ₆ H ₁₃ OH				156
C ₂ H ₄ (OH) ₂	Propan-1,2-diol	Glykol	Frostschutzmittel (giftig!)	197
C ₃ H ₅ (OH) ₃		Glycerin	Feuchtigkeitsspeicher in Cremes	290
C ₆ H ₈ (OH) ₆		D-Sorbit	Zuckerersatz	

Fischer-Projektionen von D-Sorbit (Zuckerersatz) und D-Glucose (Traubenzucker)



Bemerkungen:

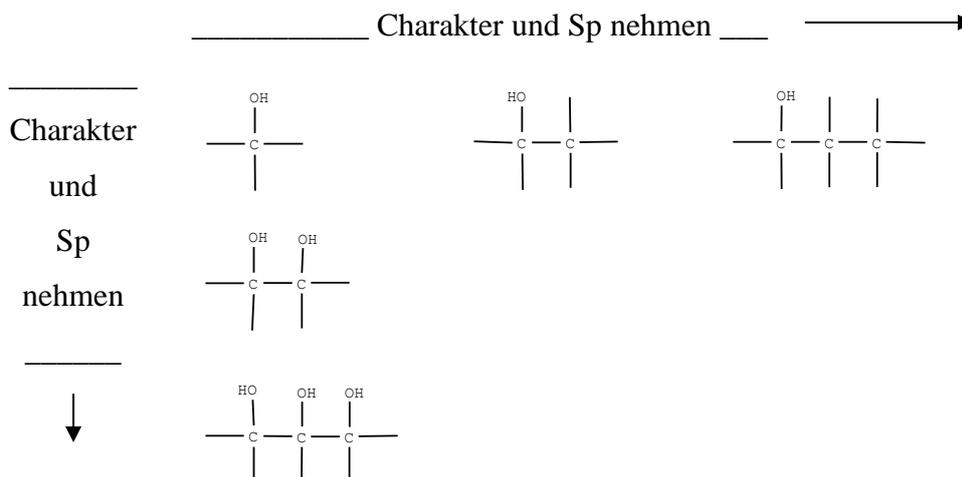
- Die **Wertigkeit** eines Alkohols bezeichnet die Anzahl der _____gruppen im Molekül. _____wertige Alkohole heißen **Alkanole** und bilden eine **homologe Reihe** mit der Summenformel C_nH_{2n+1}OH. _____-, drei- und höherwertige Alkohole werden **Diole**, _____ole und **Polyole** genannt.
- Nach der **Erlenmeyer-Regel** kann dabei ein C-Atom nicht mehr als eine OH-Gruppe tragen, da die n,n-Diole schnell zu entsprechenden **Carbonylverbindungen** kondensieren:



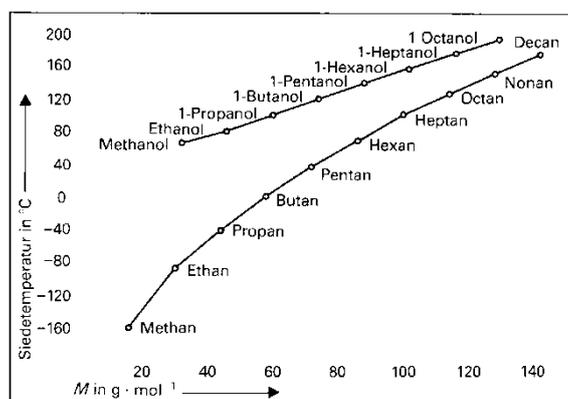
3. Je nach Art des C-Atoms, an das die OH-Gruppe gebunden ist, unterscheidet man zwischen _____, sekundären und _____ Alkoholen.

2.5.2. Physikalische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Alkohole werden durch die **polare ___-Gruppe** und den _____ **Alkylrest** bestimmt. Mit zunehmender **Länge des Restes R** werden die _____-**Kräfte** stärker, wodurch die _____**punkte** zunehmen und die _____**löslichkeit** abnimmt. Mit zunehmender **Zahl der OH-Gruppen** nimmt die **Zahl der ___-Brücken** pro Molekül zu, wodurch sowohl die _____ als auch die _____ zunehmen:



Durch den zunehmenden Einfluss des unpolaren Alkylrestes nähern sich die Siedetemperaturen der **Alkanole** mit wachsender Kettlänge wieder denen der _____:



2.5.3. Herstellung von Ethanol durch alkoholische Gärung

Ethanol C₂H₅OH entsteht in _____haltigen Lösungen unter anaeroben Bedingungen aus Fructose oder Glucose als Ausscheidungsprodukt von _____pilzen, die den Enzymkomplex **Zymase** besitzen (**alkoholische Gärung**):



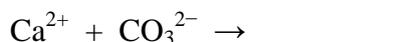
Das dabei entstehende _____ wird in **Gärröhrchen** nachgewiesen, die mit Kalklauge (gesättigte Ca(OH)₂-Lösung) gefüllt sind. Strömt CO₂ durch Kalklauge, so bildet sich zunächst mit Wasser **Kohlensäure**: H₂CO₃:



Die Kohlensäure wird in der _____ Lösung zu **Carbonat-Ionen** CO₃²⁻ deprotoniert:



Die Carbonat-Ionen bilden mit den Calcium-Ionen _____ **carbonat** (_____), das nur schwer löslich ist und schon bei geringen Konzentrationen an CO₂ als **weißer Niederschlag** ausfällt:



Für **technische Zwecke** wird Ethanol durch **elektrophile Addition** von _____ **an Ethen** synthetisiert und vorwiegend als Lösungsmittel verwendet. Das in der technischen Chemie verwendete Ethanol wird durch Zugabe von **Vergällungsmitteln** wie Methanol oder Aceton ungenießbar und _____ gemacht. Dadurch wird die Verarbeitung zu alkoholischen Getränken verhindert, denn das dafür verwendete Ethanol unterliegt einer hohen Besteuerung. Vergällter Alkohol wird als _____ bezeichnet.

2.5.4. Eigenschaften von Ethanol und Methanol

Physiologische Wirkung von Ethanol

Ethanol wird in der **Leber** zu **Ethanal** (Acetaldehyd) oxidiert, welches die Eiweißsynthese in den Zellen hemmt und langfristig zu den folgenden Symptomen führt:

1. **Leber** _____ (Absterben von Leberzellen durch Eiweißmangel)
2. _____ **nase** und trockene rissige Haut (Absterben von Hautzellen durch Eiweißmangel)
3. _____ **Hände** (Absterben von Nervenzellen durch Eiweißmangel)
4. _____ in Gesicht und Gelenken (Eiweißmangel im Blut führt zu Wasserübertritt in die zwischenzellulären Räume)

Herstellung und Eigenschaften von Methanol

Methanol CH_3OH entsteht durch **trockene Destillation** von Holz (als Holzgeist) neben **Synthesegas** (CO , H_2) und _____ C_2H_4 . Die industrielle Synthese erfolgt durch katalysierte Umsetzung des _____ gases unter hohen Drücken: $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow$ _____.

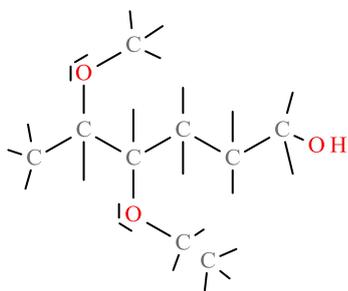
Methanol wird in der Leber zu **Methanal (Formaldehyd)** CH_2O oxidiert, welches die _____ synthese in den _____ zellen hemmt und durch Schädigung des _____ nervs zur **Erblindung** führt.

2.5.5. Ether

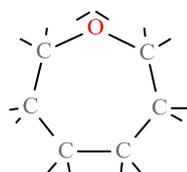
Ether sind **Isomere** der Alkanole und besitzen ebenfalls die Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$. Das O-Atom trennt die Kette in zwei **Alkylreste**, deren Namen vor die Bezeichnung **-ether** gesetzt werden:

Name	Formel	Sp /°C	isomerer Alkohol	Sp /°C
Dimethylether	CH_3OCH_3	-24,8	Ethanol	78,1
Methylethylether	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	7,4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97,2
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	34,5		117,7
Methylpropylether		39,1		117,7

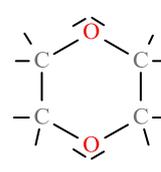
Bei mehreren Etherbrücken verwendet man auch die Vorsilbe **Alkoxy-**, um den Rest R-O- zu bezeichnen. Bei cyclischen Ethern geht man vom Namen des entsprechenden Cycloalkans aus und bezeichnet die Etherbrücken $-\text{O}-$ durch die Vorsilbe **Oxa-**:



5-Methoxy-4-Methoxy-1-Hexanol



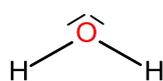
Oxacycloheptan



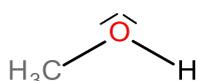
1-3-Dioxacyclohexan

Vergleich der physikalische Eigenschaften von Alkoholen und Ethern

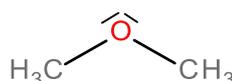
Alkohole und Ether sind formal **Substitutionsprodukte des Wassers**. In Alkoholen bzw. Ethern sind ein bzw. beide _____ atome des Wassers durch einen aliphatischen Rest ersetzt. Aufgrund der _____ C-O- und O-H-Bindungen sind Alkohole und Ether **Dipolmoleküle**:



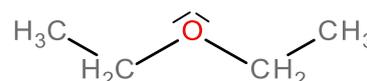
Wasser



Methanol

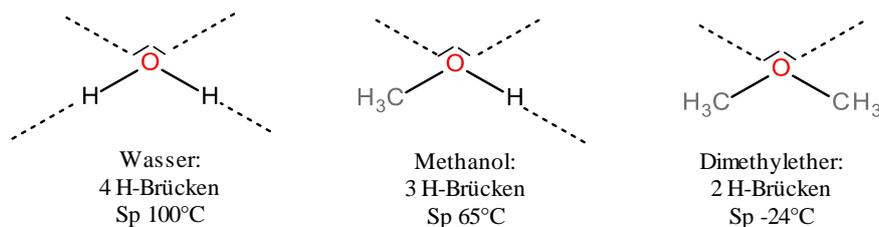


Dimethylether



Diethylether

Die Siedepunkte und die Wasserlöslichkeit nehmen mit der Zahl der ___-Brücken pro Molekül ___:



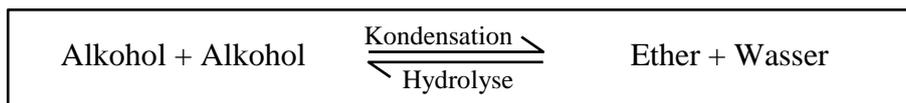
Die **physikalischen** Eigenschaften der Ether ähneln bis auf die geringe Wasserlöslichkeit und leicht erhöhte Siedetemperaturen denen der _____. Die chemischen Eigenschaften sind ebenfalls ähnlich:

Herstellung:

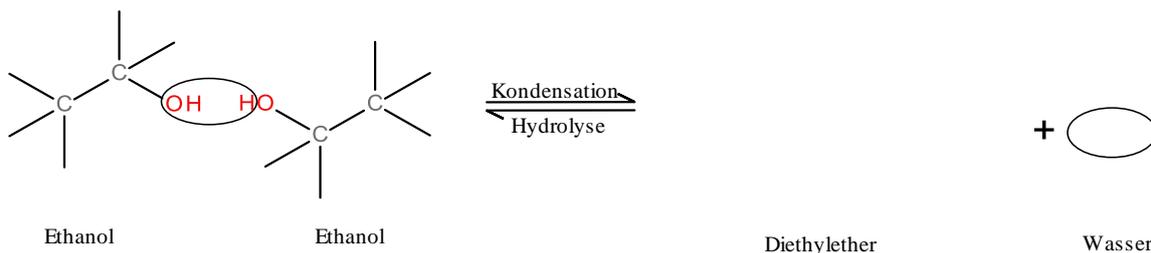
Zwei Alkoholmoleküle können unter **Abgabe** von Wasser zu einem Molekül Ether **kondensieren**.

Umgekehrt **hydrolysiert** das Ethermolekül unter **Aufnahme** von _____ wieder in zwei Alkoholmoleküle:

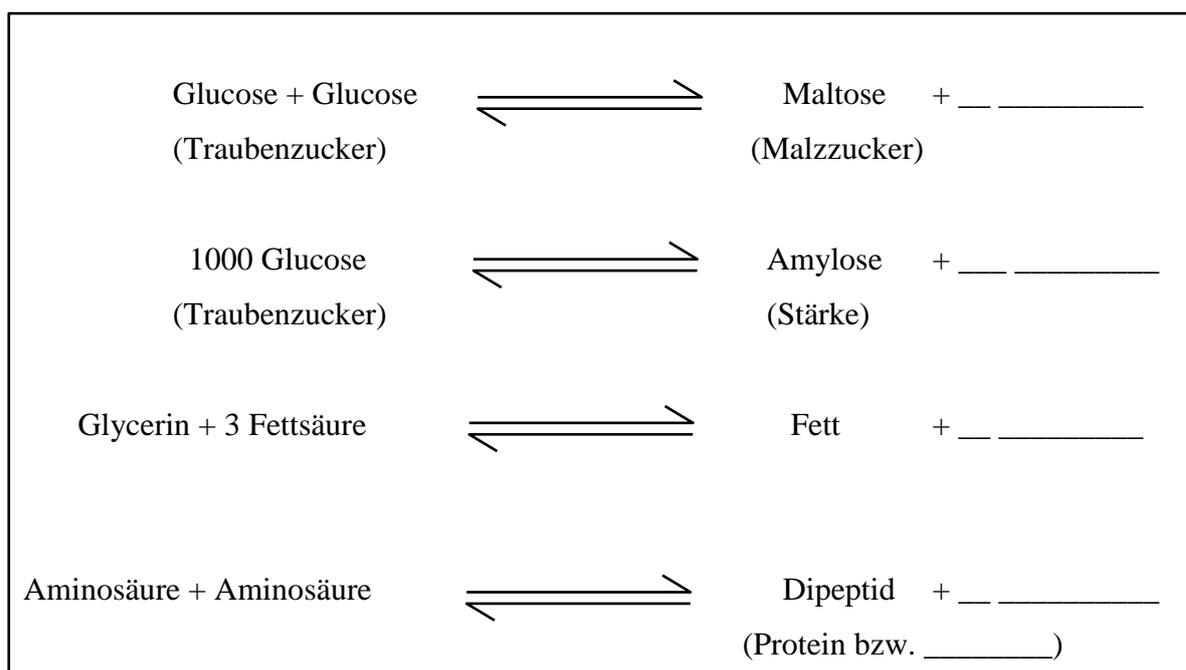
Kondensation = _____ zweier Moleküle unter _____ von Wasser
Hydrolyse = _____ eines Moleküls unter _____ von Wasser



Beispiel:



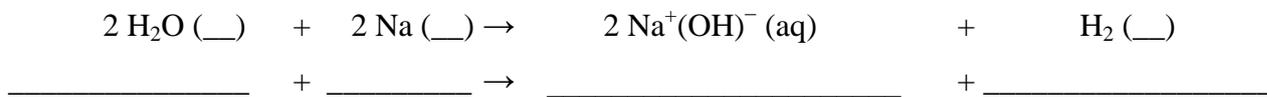
Weitere Beispiele:



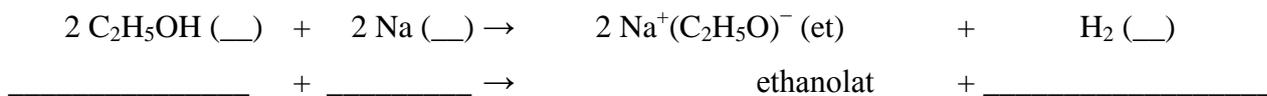
2.5.6. Nukleophile Substitution S_n mit Alkoholen

Deprotonierung der Hydroxylgruppe

Wasser kann Protonen abgeben und in geringem Maße als _____ reagieren. Dies gelingt z.B. durch die Reaktion mit _____ unter Bildung von _____-Ionen OH⁻ (Nachweis durch _____) und _____ H₂ (Nachweis durch _____):

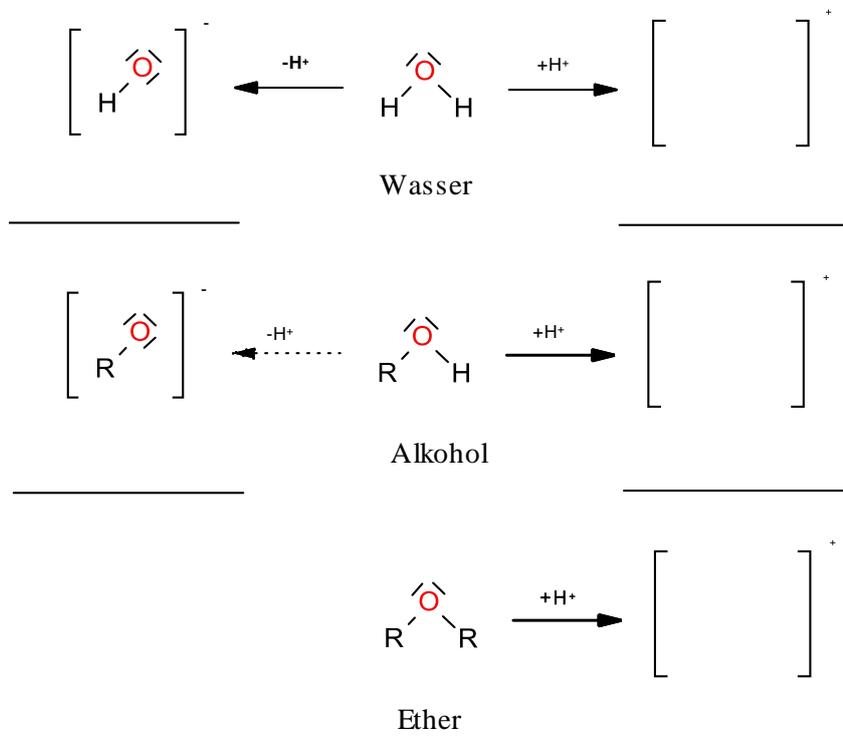


Diese Reaktion findet auch mit _____ statt: Auch Alkohole haben einen schwach _____ Charakter:



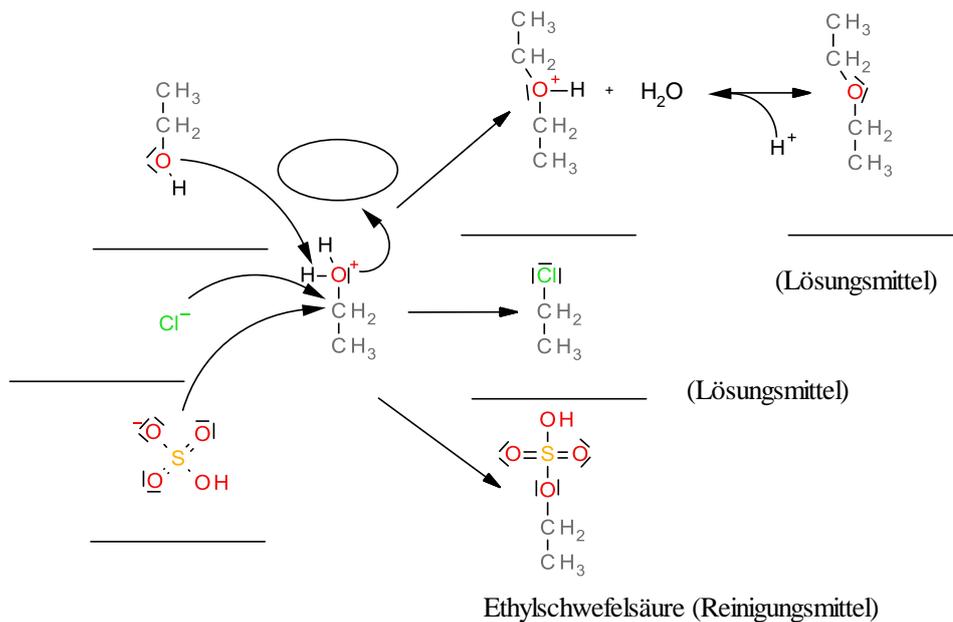
Protonierung der Hydroxylgruppe

Wasser kann auch _____ aufnehmen und reagiert dann als _____. Dabei bilden sich _____-Ionen H₃O⁺. **Alkohole** können ebenfalls _____ aufnehmen und bilden dabei **Alkyloxonium-Ionen ROH₂⁺**. Auch **Ether** können _____ aufnehmen und bilden dann **Dialkyloxonium-Ionen R₂OH⁺**:



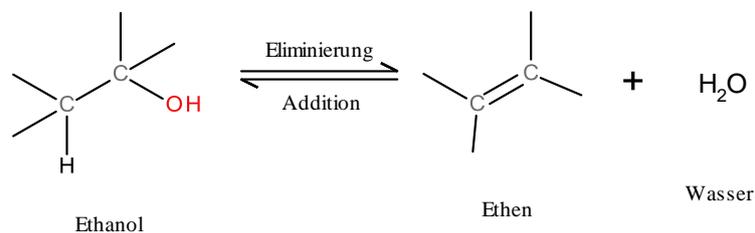
Nukleophile Substitution S_n mit Alkyloxonium-Ionen

Die Wassergruppe H₂O⁺ der _____-Ionen wird sehr leicht abgespalten und kann z.B. durch Alkohole ROH selbst oder anorganischen Säurereste SO₄²⁻ oder Cl⁻ ersetzt werden:

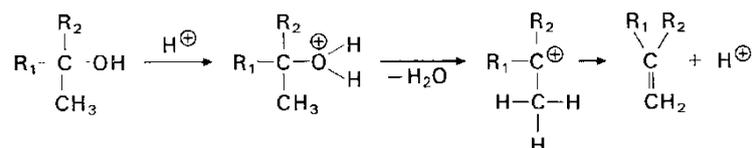


2.5.7. Eliminierung von Wasser aus Alkoholen

Die **Eliminierung** ist die **Umkehrung** der **elektrophilen Addition**:

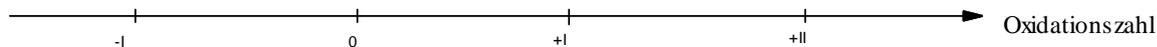
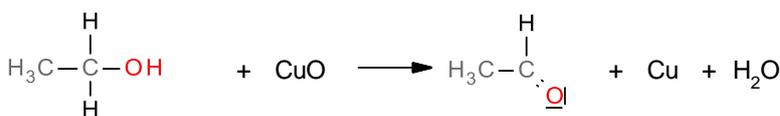
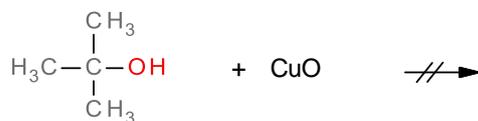


Die Eliminierung wird ebenso wie die Addition durch **starke Säuren katalysiert**, welche die _____gruppe protonieren. Die so gebildeten Alkyloxoniumionen spalten bei ausreichend hohen Temperaturen spontan _____ ab. Das dabei entstehende Carbenium-Ion stabilisiert sich durch Abgabe eines _____ und bildet eine _____bindung :



2.5.8. Oxidation der Alkohole zu Aldehyden und Ketonen

Primäre und _____ Alkohole können z.B. durch _____ zu Carbonylverbindungen **oxidiert** werden. An _____ Alkoholen ist dagegen keine Oxidation mehr möglich:



2.5. Alkohole und Ether

2.5.1. Alkohole

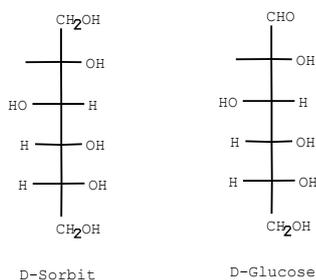
Alkohole mit entsprechenden Alkanen vergleichen (Geruch, Aggregatzustand)

Alkohole zeichnen sich durch **Hydroxylgruppen (OH-Gruppen)** aus und werden durch Anhängen der **Endung -ol oder die Vorsilbe Hydroxy-** an den Namen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs bezeichnet. Bausteine wie die OH-Gruppe oder auch Doppel- und Dreifachbindungen bestimmen die chemischen und physikalischen Eigenschaften des gesamten Moleküls und werden daher oft als **funktionelle Gruppen** bezeichnet.

Beispiele:

Summenformel	IUPAC-Name	Trivialname	Verwendung	Sp in °C
CH ₃ OH	Methanol	Holzgeist	LM	65
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	Weingeist	Genußmittel, LM	78
C ₃ H ₇ OH	Propan-1-ol	Propylalkohol	Desinfektionsmittel	97
	Propan-2-ol	Isopropanol	LM für Kosmetika	82
C ₄ H ₉ OH	Butan-1-ol	Butylalkohol		118
	Butan-2-ol	sek-Butanol		100
	2-Methyl-propan-1-ol	Isobutanol		108
	2-Methyl-propan-2-ol	tert-Butanol		83
C ₆ H ₁₃ OH	Hexan-1-ol			156
C ₂ H ₄ (OH) ₂	Propan-1,2-diol	Glykol	Frostschutzmittel (giftig!)	197
C ₃ H ₅ (OH) ₃	Propan-1,2,3-triol	Glycerin	Feuchtigkeitsspeicher in Cremes	290
C ₆ H ₈ (OH) ₆	1,2S,3R,4R,5R,6-Hexan-1,2,3,4,5,6-hexol	D-Sorbit	Zuckerersatz	

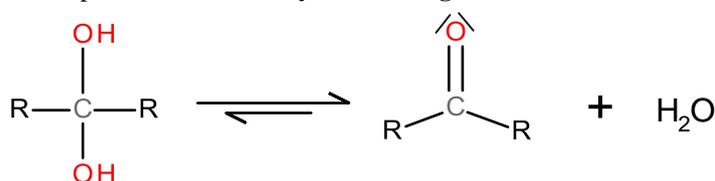
Fischer-Projektionen von D-Sorbit (Zuckerersatz) und D-Glucose (Traubenzucker)



Bemerkungen:

1. Die **Wertigkeit** eines Alkohols bezeichnet die Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül. Einwertige Alkohole heißen **Alkanole** und bilden eine **homologe Reihe** mit der Summenformel C_nH_{2n+1}OH. Zwei-, drei- und höherwertige Alkohole werden **Dirole**, **Triole** und **Polyole** genannt.

2. Nach der **Erlenmeyer-Regel** kann dabei ein C-Atom nicht mehr als eine OH-Gruppe tragen, da die n, n-Dirole schnell zu entsprechenden **Carbonylverbindungen** kondensieren:



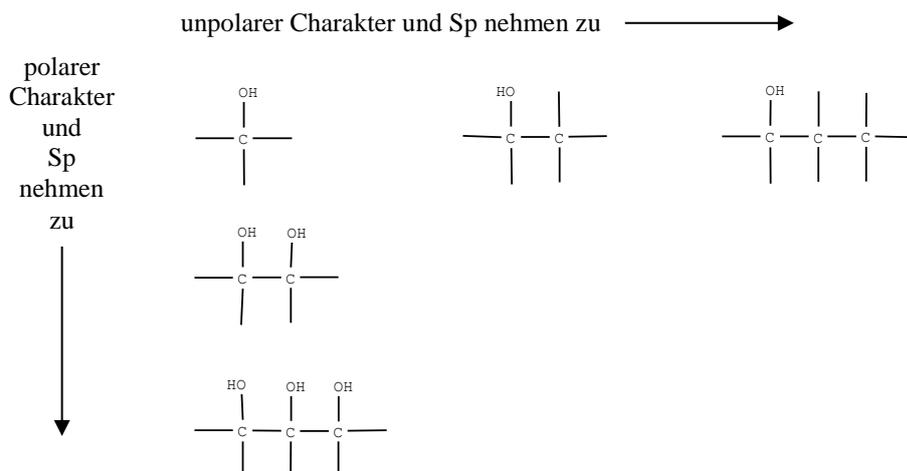
3. Je nach Art des C-Atoms, an das die OH-Gruppe gebunden ist, unterscheidet man zwischen **primären**, **sekundären** und **tertiären** Alkoholen.

2.5.2. Physikalische Eigenschaften

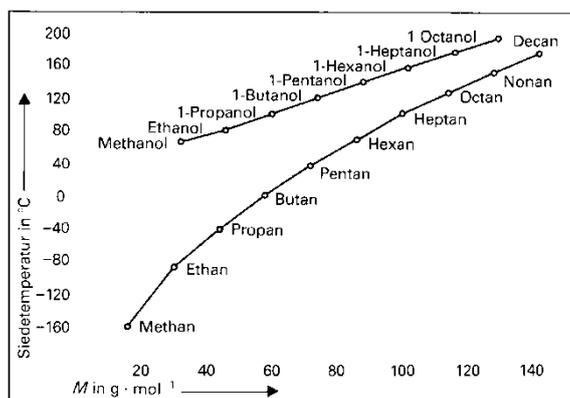
Ethanol und Butanol in mit CuSO₄ angefärbtes Wasser, Benzin und Wasser-Benzin-Mischung geben und schütteln. Beobachtung?

Vergleich von Glycerin und Paraffin anhand Löslichkeit und Geruch

Die physikalischen Eigenschaften der Alkohole werden durch die **polare OH-Gruppe** und den **unpolaren Alkylrest** bestimmt. Mit zunehmender **Länge des Restes R** werden die **van-der-Waals-Kräfte** stärker, wodurch die **Siedepunkte** zunehmen und die **Wasserlöslichkeit** abnimmt. Mit zunehmender **Zahl der OH-Gruppen** nimmt die **Zahl der H-Brücken** pro Molekül zu, wodurch sowohl die **Siedepunkte** als auch die **Wasserlöslichkeit** zu ansteigen:



Durch den zunehmenden Einfluss des unpolaren Alkylrestes nähern sich die Siedetemperaturen der **Alkanole** mit wachsender Kettlänge wieder denen der Alkane:



2.5.3. Herstellung von Ethanol durch alkoholische Gärung

Alkoholische Gärung von Apfelsaft mit Hefe und anschließender Destillation
Geruch, Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit untersuchen

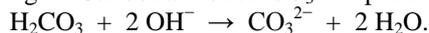
Ethanol C₂H₅OH entsteht in zuckerhaltigen Lösungen unter anaeroben Bedingungen aus Fructose oder Glucose als Ausscheidungsprodukt von Hefepilzen, die den Enzymkomplex **Zymase** besitzen (**alkoholische Gärung**):



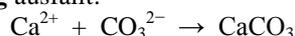
Das dabei entstehende CO₂ wird in **Gärröhrchen** nachgewiesen, die mit Kalkwasser (gesättigte Ca(OH)₂-Lösung) gefüllt sind. Strömt CO₂ durch Kalkwasser, so bildet sich zunächst mit Wasser **Kohlensäure**: H₂CO₃:



Die Kohlensäure wird in der basischen Lösung zu **Carbonat-Ionen** CO₃²⁻ deprotoniert:



Die Carbonat-Ionen bilden mit den Calcium-Ionen **Calciumcarbonat**, das nur schwer löslich ist und schon bei geringen Konzentrationen an CO₂ als **weißer Niederschlag** ausfällt:



Für **technische Zwecke** wird Ethanol durch **elektrophile Addition von Wasser an Ethen** synthetisiert und vorwiegend als Lösungsmittel verwendet. Das in der technischen Chemie verwendete Ethanol wird durch Zugabe von **Vergällungsmitteln** wie Methanol oder Aceton ungenießbar gemacht. Dadurch wird die Verarbeitung zu alkoholischen Getränken verhindert, denn das dafür verwendete Ethanol unterliegt einer hohen Besteuerung. Vergällter Alkohol wird als **Brennspiritus** bezeichnet. Bei der Destillation eines Ethanol/Wasser-Gemisches erhält man ein **Azeotrop** aus 95,6 % Ethanol und 4,4 % Wasser, welches schon bei 78,2°C siedet. Reiner Alkohol siedet dagegen erst bei 78,4°C und kann daher nicht durch Destillation entfernt werden. Um wasserfreien, „**absoluten**“ **Alkohol** technisch darzustellen, setzt man vorher **Benzol** (!) zu. Bei der Destillation geht zunächst bei 64,9°C ein ternäres Gemisch Benzol-Alkohol-Wasser über, das das gesamte Wasser enthält, dann folgt bei 68,2°C ein binäres Gemisch Benzol-Alkohol und schließlich bei 78,4°C der absolute Alkohol.

2.5.4. Eigenschaften von Ethanol und Methanol

Physiologische Wirkung von Ethanol

Ethanol wird in der **Leber** zu **Ethanal** (Acetaldehyd) oxidiert, welches die Eiweißsynthese in den Zellen hemmt und langfristig zu den folgenden Symptomen führt:

1. **Leberzirrhose** (Absterben von Leberzellen durch Eiweißmangel)
2. **Schnapsnase** und trockene rissige Haut (Absterben von Hautzellen durch Eiweißmangel)
3. **Zitternde Hände** (Absterben von Nervenzellen durch Eiweißmangel)
4. **Aufschwemmungen** in Gesicht und Gelenken (Eiweißmangel im Blut führt zu Wasserübertritt in die zwischenzellulären Räume)

Herstellung und Eigenschaften von Methanol

Methanol CH₃OH entsteht durch **trockene Destillation** von Holz (als Holzgeist) neben Synthesegas (CO, H₂) und **Ethen** C₂H₄. Die industrielle Synthese erfolgt durch katalysierte Umsetzung des **Synthesegases** unter hohen Drücken: CO + 2 H₂ → CH₃OH. Methanol wird in der Leber zu **Methanal (Formaldehyd)** CH₂O oxidiert, welches die Eiweißsynthese in den Nervenzellen hemmt und durch Schädigung des Sehnervs zur **Erbblindung** führt.

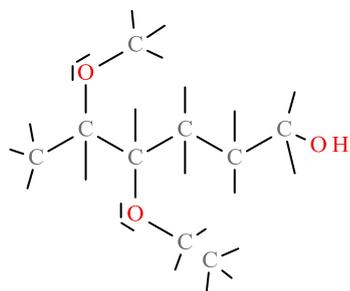
2.5.5. Ether

Löslichkeit und Geruch von Diethylether untersuchen

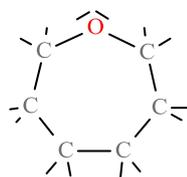
Ether sind **Isomere** der Alkanole und besitzen ebenfalls die Summenformel C_nH_{2n+2}O. Das O-Atom trennt die Kette in zwei **Alkylreste**, deren Namen vor die Bezeichnung **-ether** gesetzt werden:

Name	Formel	Siedepunkt /°C	isomerer Alkohol	Siedepunkt /°C
Dimethylether	CH ₃ OCH ₃	-24,8	Ethanol C ₂ H ₅ OH	78,1
Methylethylether	CH ₃ OC ₂ H ₅	7,4	Propanol C ₃ H ₇ OH	97,2
Diethylether	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	34,5	Butanol C ₄ H ₉ OH	117,7
Methylpropylether	CH ₃ OC ₃ H ₇	39,1	Butanol C ₄ H ₉ OH	117,7

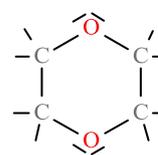
Bei mehreren Etherbrücken verwendet man auch die Vorsilbe **Alkoxy-**, um den Rest R-O- zu bezeichnen. Bei cyclischen Ethern geht man vom Namen des entsprechenden Cycloalkans aus und bezeichnet die Etherbrücken -O- durch die Vorsilbe **Oxa-**:



5-Methoxy-4-Methoxy-1-Hexanol



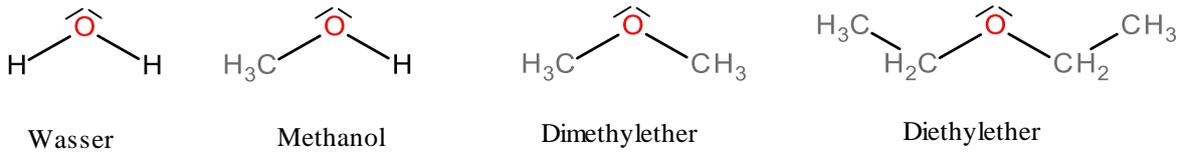
Oxacycloheptan



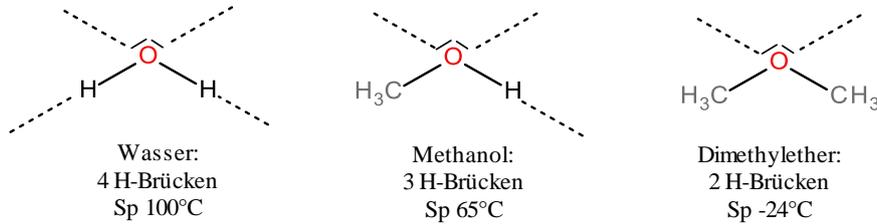
1-3-Dioxacyclohexan

Vergleich der physikalische Eigenschaften von Alkoholen und Ethern

Alkohole und Ether sind formal **Substitutionsprodukte des Wassers**. In Alkoholen bzw. Ethern sind ein bzw. beide Wasserstoffatome des Wassers durch einen aliphatischen Rest ersetzt. Aufgrund der **polaren C-O- und O-H-Bindungen** sind Alkohole und Ether **Dipolmoleküle**:



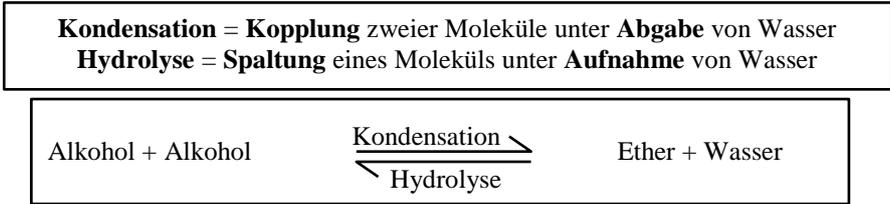
Die Siedepunkte und die Wasserlöslichkeit nehmen mit der Zahl der H-Brücken pro Molekül ab:



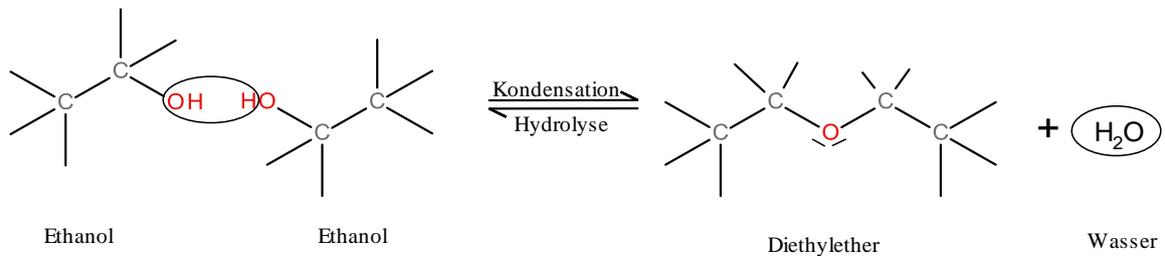
Die **physikalischen** Eigenschaften der Ether ähneln bis auf die geringe Wasserlöslichkeit und leicht erhöhte Siedetemperaturen denen der Alkane. Die chemischen Eigenschaften sind ebenfalls ähnlich: Ether reagieren nicht mit Laugen oder Oxidationsmitteln. Nur durch **starke Säuren** (s.u.) lassen sich Ether **spalten**. **Etherdämpfe** sind z.B. durch elektrische Funken (Transport im Fahrstuhl!) sehr leicht entflammbar. Darüber hinaus bildet Ether beim Stehenlassen an der Luft und im Licht **hochexplosive Peroxide**.

Herstellung:

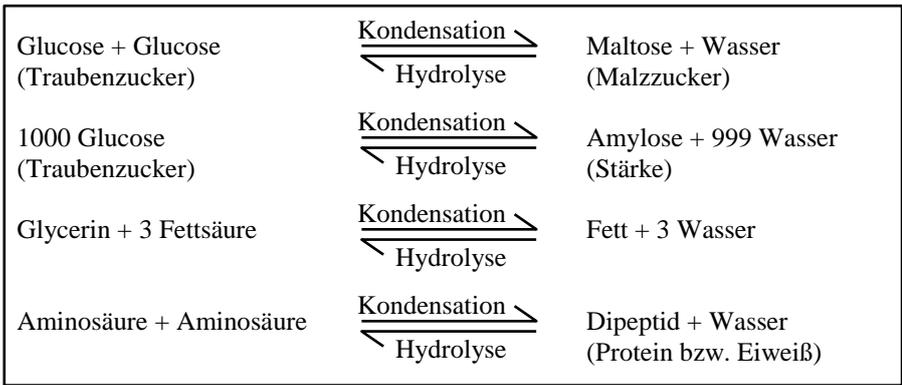
Zwei Alkoholmoleküle können unter **Abgabe** von Wasser zu einem Molekül Ether **kondensieren**. Umgekehrt **hydrolysiert** das Ethermolekül unter **Aufnahme** von H₂O wieder in zwei Alkoholmoleküle:



Beispiel:



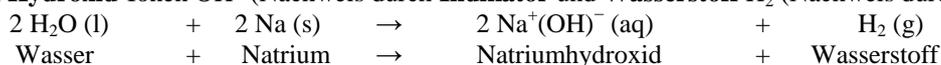
Weitere Beispiele:



2.5.6. Nukleophile Substitution S_n mit Alkoholen

Deprotonierung der Hydroxylgruppe

Wasser kann Protonen abgeben und in geringem Maße als **Säure** reagieren. Dies gelingt z.B. durch die Reaktion mit **Natrium** unter Bildung von **Hydroxid-Ionen** OH⁻ (Nachweis durch **Indikator** und **Wasserstoff** H₂ (Nachweis durch **Knallgasprobe**

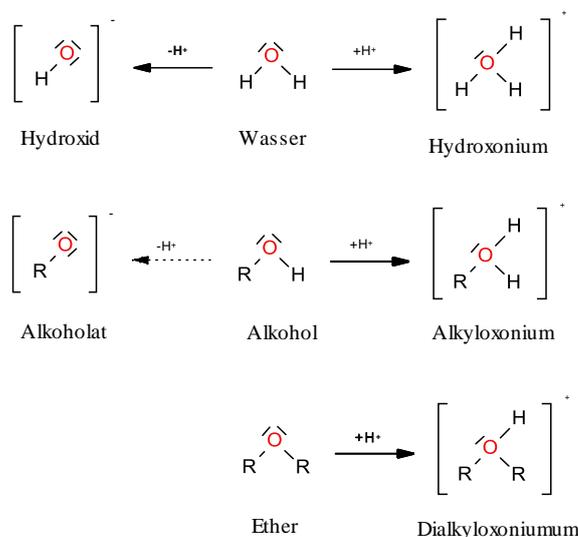


Diese Reaktion findet auch mit **Ethanol** statt: Auch Alkohole haben einen schwach **sauren** Charakter:



Protonierung der Hydroxylgruppe

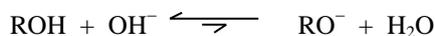
Wasser kann auch **Protonen** aufnehmen und reagiert dann als **Base**. Dabei bilden sich **Hydroxonium-Ionen** H₃O⁺. **Alkohole** können ebenfalls **Protonen** aufnehmen und bilden dabei **Alkyloxonium-Ionen** ROH₂⁺. Auch **Ether** können **Protonen** aufnehmen und bilden dann **Dialkyloxonium-Ionen** R₂OH⁺:



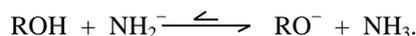
Nukleophile Substitution S_n mit dem Alkoholat-Ion

Das O-Atom in **Wasser** H-O-H ist trotz seiner negativen Polarisierung ein sehr schwaches Nukleophil. Entfernt man ein Proton, so erhält man mit dem Hydroxid-Ion H-O⁻ ein aufgrund seiner hohen Basizität und Elektronendichte sehr starkes Nukleophil, das fast alle anderen Heteroatome aus einem C-Atom verdrängen kann.

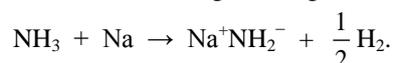
Das O-Atom in **Alkoholen** R-O-H ist durch den +I-Effekt der Alkylgruppe(n) nur wenig stärker nukleophil als das O-Atom in Wasser. Seine Nukleophilie lässt sich durch Deprotonierung zum **Alkoholation** R-O⁻ ebenfalls sehr stark erhöhen. Das Alkoholat-Ion ist noch stärker nukleophil als OH⁻ und kann dieses aus einem C-Atom verdrängen. Da es aber gleichzeitig basischer als OH⁻ ist, lässt es sich nicht aus Natronlauge und Alkohol herstellen:



Das Gleichgewicht dieser **Säure-Base-Reaktion** liegt stark auf der rechten Seite, d.h., das gebildete Alkoholat reagiert mit Wasser sofort wieder zu Alkohol. Nur mit Amiden und unter vollständiger Abwesenheit von Wasser lassen sich Alkohole deprotonieren:



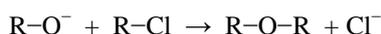
Natriumamid NaNH₂ erhält man durch eine **Redoxreaktion** aus gasförmigem NH₃ und Natrium:



In der Praxis erhält man auch Alkoholate durch die entsprechende **Redoxreaktion** aus wasserfreiem Alkohol und Natrium. Gleichzeitig dient diese Reaktion als einfacher **Nachweis der OH-Gruppe**:



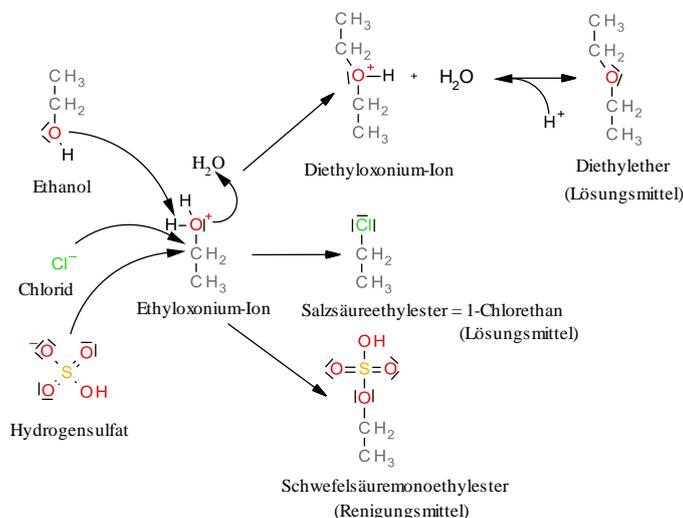
Beim Eindampfen der Lösung erhält man salzartige Stoffe, die **Natriumalkoholate**. Sie reagieren mit **Chloralkanen** zu **Ethern**, wobei in einer **nukleophilen Substitution** das Chlorid-Ion durch das Alkoholat-Ion ersetzt wird:



Nukleophile Substitution S_n mit dem Alkyloxoniumion

Am positiv polarisierten C-Atom in Alkoholen R-O-H kann das OH⁻-Ion durch stärkere Nucleophile ersetzt werden. Da es nur wenige Nucleophile (z.B. RO⁻) gibt, die stärker als OH⁻ sind, hat diese Reaktion kaum eine praktische Bedeutung. Die positive Polarisierung des C-Atoms lässt sich jedoch erhöhen, wenn der Alkohol durch eine starke Säure (z.B. HCl oder H₂SO₄) zum **Alkyloxoniumion** protoniert wird. Dabei wird aus der OH-Gruppe die sehr schwach nucleophile und leicht ersetzbare H₂O-Gruppe:

Alkyloxonium-Ionen werden auch durch schwache Nucleophile wie z.B. die nicht protonierten Alkohole ROH selbst oder den anorganischen Säurerest SO₄²⁻ oder Cl⁻ angegriffen, wobei die Wassergruppe ersetzt wird:



Das bei der Reaktion mit einem zweiten Molekül Ethanol entstandene **Dialkyloxonium**-Ion ist extrem sauer und gibt ein Proton an die Säure ab, wobei wieder ein **Ether** entsteht.

In Konkurrenz dazu wird mit dem Säureanion ein **Säureester** gebildet, was bei Verwendung von Salzsäure zur **Chloralkanen** führt. Bei Verwendung von H₂SO₄ erhält man zunächst den **Schwefelsäuremonoalkylester**, aber wie das Hydrogensulfat selbst so sauer ist, dass er in wässriger Lösung auch das 2. Proton abgibt und durch einen Alkylrest ersetzt, so dass man bei entsprechendem Überschuss an Alkohol **Schwefelsäuredialkylester** erhält.

Die Etherbildung wird durch **Temperaturerhöhung** begünstigt, während die Bildung der Säureester durch **Säureüberschuss** herbeigeführt werden kann. Beide Reaktionsvarianten werden in großem Maßstab in der organischen Synthese angewandt.

Durch **sehr starke Säuren** wie Iodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure lassen sich Ether auch wieder **spalten**. Zunächst entsteht dabei ein **Dialkyloxoniumion**, das dann durch das Säureanion nucleophil substituiert wird.

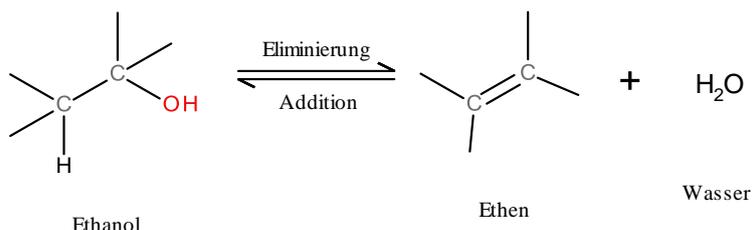
Methanol und **Ethanol** lassen sich durch die Bildungsgeschwindigkeit ihrer **Borsäureester** unterscheiden. Während der Borsäuretrimethylester bereits beim Erhitzen von Methanol mit Borax (bildet bei Zugabe von Säuren Borsäure: Na₂B₄O₇·10 H₂O + H₂SO₄ → 4 H₃BO₃ + Na₂SO₄ + 5 H₂O) entsteht, wird der entsprechende Borsäuretriethylester erst nach Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure gebildet. Beide Ester verbrennen mit einer charakteristischen **grünen Flamme**.

Zusammenfassung S_n mit Alkoholen

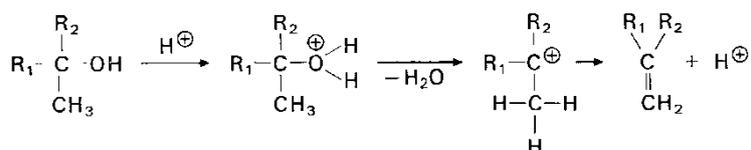
Halogenalkan	+	Hydroxid	→	Alkohol	+	Halogenid
R-X	+	OH ⁻	→	ROH	+	X ⁻
Alkyloxoniumion	+	Halogenid	→	Halogenalkan	+	Wasser
R-OH ₂ ⁺	+	X ⁻	→	R-X	+	H ₂ O
Alkyloxoniumion	+	Alkohol	⇌	symmetrische Ether	+	Hydroxonium
R-OH ₂ ⁺	+	HO-R	⇌	R-O-R	+	H ₃ O ⁺
Alkoholat	+	Halogenalkan	→	unsymmetrische Ether	+	Halogenid
R-O ⁻	+	X-R	→	R-O-R	+	X ⁻

2.5.7. Eliminierung von Wasser aus Alkoholen

Die **Eliminierung** ist die **Umkehrung** der **elektrophilen Addition**:



Die Eliminierung wird ebenso wie die Addition durch **starke Säuren katalysiert**, welche die Hydroxylgruppe protonieren. Die so gebildeten Alkyloxoniumionen spalten bei ausreichend hohen Temperaturen (Entropiegewinn!) auch ohne den Einfluss eines Nucleophils spontan Wasser ab. Das dabei entstehende Carbenium-Ion stabilisiert sich durch Abgabe eines Protons und bildet eine Doppelbindung („intramolekulare Substitution“):



Die säurekatalysierte Dehydratisierung von Alkoholen ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur **Alkengewinnung**. Im Gegensatz zur Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Halogenalkanen (s. 2.4.) handelt es sich hier um eine Reaktion mit unimolekularem Geschwindigkeitsgesetz (E_1 -Reaktion).

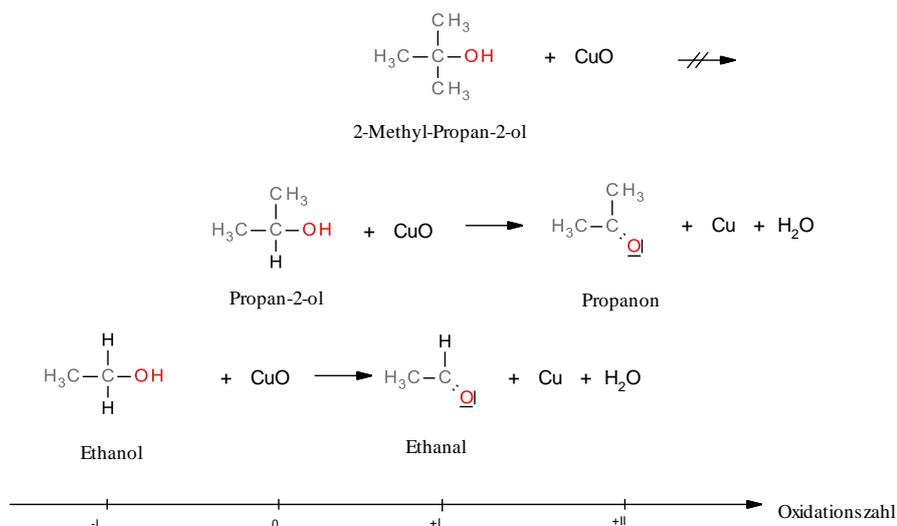
Zusammenfassung Eliminierung

Halogenalkan	mit	Base	→	Alken	+	Halogenwasserstoff
R-X	mit	OH^-	→	$\text{R}_1=\text{R}_2$	+	HX
Alkohol	mit	Säure	→	Alken	+	Wasser
R-OH	mit	H_3O^+	→	$\text{R}_1=\text{R}_2$	+	H_2O

2.5.8. Oxidation der Alkohole zu Aldehyden und Ketonen

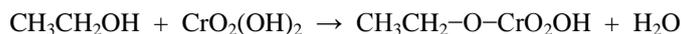
Oxidation von Ethanol mit glühendem CuO (15 mal!) und anschließender Fehling-Probe

Primäre und **sekundäre** Alkohole können z.B. durch **Kupferoxid** zu Carbonylverbindungen **oxidiert** werden. An **tertiären** Alkoholen ist dagegen keine Oxidation mehr möglich:

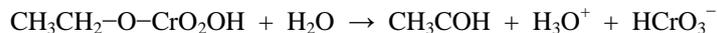


Mechanismus der Oxidation mit Kaliumdichromat (Alcotest)

Die Oxidation von Alkoholen im Labor wird häufig mit **orangem** Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ oder Chrom(VI)-oxid CrO_3 in Schwefelsäure durchgeführt. Als eigentliches Oxidationsmittel bildet sich dabei die frei nicht beständige **gelbe** Chromsäure H_2CrO_4 , die im ersten Schritt der Oxidation mit dem Alkohol zu einem instabilen **Chromsäureester** reagiert:



Im zweiten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird in einer **β -Eliminierung** aus dem Ester ein Proton und die $HCrO_3^-$ -Gruppe abgespalten:

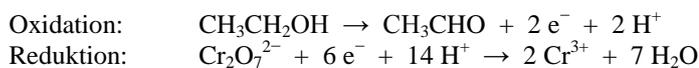


Durch **Disproportionierung** entstehen schließlich **grüne** Cr^{3+} -Ionen:



Um eine Weiteroxidation des gebildeten Aldehyds zu verhindern, kann man in einigen Fällen die Reaktionstemperatur so hoch wählen, dass der Aldehyd sofort abdestilliert.

zusammenfassende Redoxgleichungen:



Während die Oxidation mit Kaliumdichromat nur in saurer Lösung gelingt, können Alkohole durch **Kaliumpermanganat** $KMnO_4$ sowohl in saurem als auch in basischem Medium oxidiert werden.