

Alkohole

Alkohole sind uns vom Begriff her wohl bekannt: Mit Alkoholen wird desinfiziert (Karboll), geheizt und gereinigt (Brennspiritus) und enteist (Glykol) – und zu guter Letzt wird Alkohol auch noch getrunken. Die Zubereitung von alkoholischen Getränken ist denn auch schon lange bekannt. Schon vor den alten Ägyptern wussten die Menschen, dass bestimmten Fruchtsäften oder Getreide-Wasser-Gemischen nach einiger Zeit der Lagerung in geschlossenen Behältern eine wundersame Umwandlung widerfährt. Heute wissen wir, dass der Zucker in diesen Pflanzen unter Luftabschluss mithilfe von Hefepilzen zu Alkohol umgewandelt wird (vgl. Projekt Bierbrauen).

Was sind Alkohole chemisch?

Alkohole sind organische Verbindungen mit der funktionellen Gruppe **-OH** (= *Hydroxyl*).

Nomenklatur der Alkohole

- (1) Länge der C-Kette (mit OH-Gruppe!) und entsprechenden Alkannamen bestimmen. \Rightarrow Alkan
- (2) Alkohole lassen sich von den Alkanen ableiten: Hinzufügen des Suffix' -ol. \Rightarrow Alkanol
- (3) Stellung x und Anzahl y der Hydroxylgruppen bestimmen den genauen Namen. \Rightarrow x -Alkan- y -ol

Die Trivialnamen für die bekanntesten Alkohole werden teilweise immer noch verwendet, z. B.:

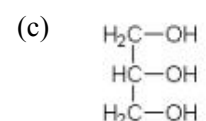
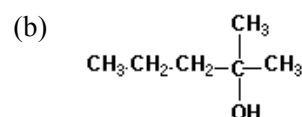
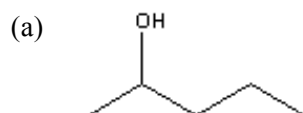
Ethanol = Ethylalkohol

Methanol = Methylalkohol

Primäre Alkohole	Sekundäre Alkohole	Tertiäre Alkohole
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad -\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad -\text{C}- \end{array}$
1-Butanol	2-Butanol (sek. Butanol)	2-Methyl-2-propanol (tert. Butanol)

Einwertiger Alkohol	Zweiwertiger Alkohol	Dreiwertiger Alkohol
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$
2-Butanol	1,3-Butandiol	1,2,4-Butantriol

Aufgaben: Benenne folgende Moleküle und bestimme die Wertigkeit der Alkohole (einwertig, zweiwertig, dreiwertig) sowie die Position der OH-Gruppe (prim. / sek. / tert. Alkohol):



Einfluss der funktionellen Gruppe auf physikalische Eigenschaften

Alkohole unterscheiden sich von den zugrunde liegenden einfachen Kohlenwasserstoffen formal durch den Ersatz eines H-Atoms durch die -OH-Gruppe. Die C–O–H-Bindung weist folgende Charakteristik auf:

Versuch 1: Vergleich des Aggregatzustandes von Propan und 1-Propanol einerseits sowie Dodecan und Dodecanol andererseits.

Erkläre deine Beobachtung auf Teilchenebene.

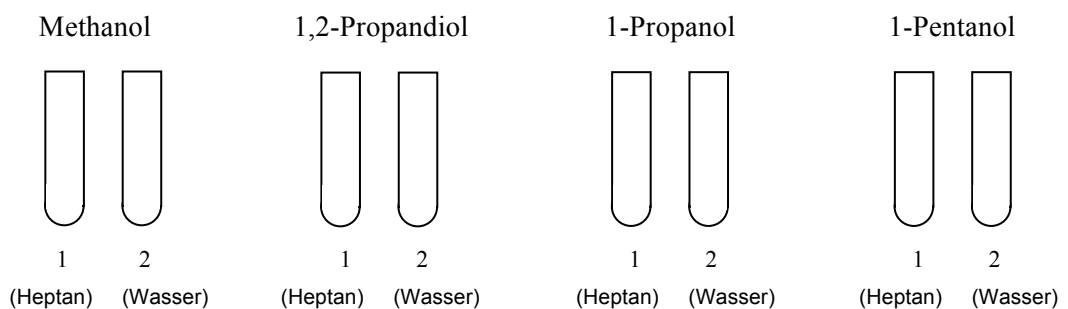
Welche Kräfte wirken zwischen Alkoholmolekülen einerseits und Alkanmolekülen andererseits? Gemeinsamkeiten, Unterschiede? Erstelle für jeden Stoff eine Skizze mit je 2 Molekülen (Skelettformel) und kennzeichne die zwischenmolekularen Kräfte.

Versuch 2: Vergleich der Löslichkeit von Methanol, 1,2-Propandiol, 1-Propanol und 1-Pentanol in Heptan (RG 1) respektive Wasser (RG 2).

Jeweils ins RG 1 zuerst einige Tropfen mit Sudan III (roter lipophiler Farbstoff) eingefärbtes Heptan vorgeben, dann bis rund 1 cm Füllhöhe mit nicht eingefärbten Heptan füllen. Ins RG 2 ebenfalls 1 cm hoch dest. Wasser vorgeben.


Nun in jedes RG von den entsprechenden Stoffen (gemäss unterer Abbildung) 1 cm hoch dazugeben.

Zeichne allfällige Phasengrenzen direkt in die Abbildung ein.

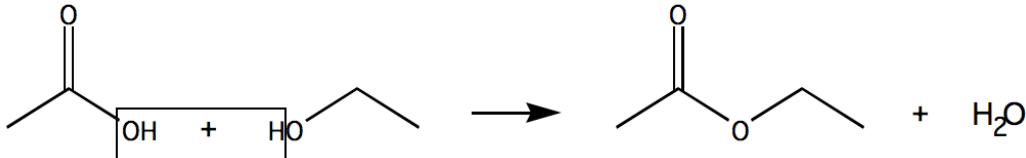


Interpretiere deine Beobachtungen auf Teilchenebene. Erstelle dazu für jeden Stoff ein Skizze (Rückseite S. 1/2) mit je 2 Molekülen (Skelettformel) und kennzeichne die zwischenmolekularen Kräfte (ZMK) zwischen jeweils gleichen und jeweils verschiedenen Molekülen. Vergleiche dann diese ZMK untereinander und erkläre damit das Mischen oder Nicht-Mischen.

Wichtige Alkohole

Name (Trivialname)	Strukturformel	Eigenschaften, Verwendung
Methanol (Methylalkohol, Holzgeist)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> Smp. $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $64.5\text{ }^{\circ}\text{C}$; leichtbewegliche, brennfähige, brennend schmeckende Flüssigkeit; irreversibler Sehschaden (bei Vergiftung); Verwendung als Treibstoff; Lösungsmittel für Fette, Öle; einer der grössten und wirtschaftlichsten Syntheserohstoffe (z.B. Ausgangsstoff zur Herstellung von Formaldehyd); Herstellung: Addition von H_2 an CO oder CO_2 – diese stammen aus der Kohlevergasung oder werden aus Erdgas und schweren Rückstandsölen gewonnen. Entsteht auch bei Erhitzen von Holz unter Luftabschluss.
Ethanol (Ethylalkohol, Weingeist, "der" Alkohol)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> Smp. $-114.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $78\text{ }^{\circ}\text{C}$; brennend schmeckende, leicht entzündliche, hygroskopische Flüssigkeit; Verwendung in alkoholischen Getränken zu Genusszwecken (anregend, in kleinen Mengen, berauschend in grösseren Mengen); als Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze und Duftstoffe; zum Konservieren und Desinfizieren; Brennspritus; entsteht durch Vergärung von zucker-/stärkehaltigen Substanzen durch Hefezellen; technische Herstellung durch Addition von Wasser an Ethen.
2-Propanol (Isopropanol, Isopropylalkohol)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> Smp. $-89.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $82\text{ }^{\circ}\text{C}$; aromatisch riechende Flüssigkeit; Lösungsmittel für Öle, Gummilösungen, Alkaloide, Harze; für antiseptische Lösungen (Desinfektionsmittel); Extraktionsmittel; als Ethanol-Ersatz in Kosmetik und Pharmazie; als Zusatz zum Fahrzeugbenzin gegen Vergaservereisung; zur Herstellung von Aceton, Glycerin, Seife.
1,2,3-Propantriol (Glycerin, Glycerol, Ölsüss)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> Smp. $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $290\text{ }^{\circ}\text{C}$; viskose, geruchlose, süss schmeckende, hygroskopische Flüssigkeit; unlöslich in Benzin, Benzol, und fetten Ölen; als Gefrierschutzmittel im Blut von arktischen Laufkäfern; Verwendung als Feuchthaltemittel für Tabak und Kaugummi; beim Verschlucken grösserer Mengen ($> 50\text{ ml}$): Rauschzustand mit Kopfschmerzen, Nierenschmerzen und blutige Durchfälle; zur Herstellung von Sprengstoffen (Nitroglycerin/Dynamit), Zellophan.
1,2-Ethandiol (Glykol, Ethylenglykol)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> Smp. $-11.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $198\text{ }^{\circ}\text{C}$; viskose, süss schmeckende, stark hygroskopische Flüssigkeit; Verwendung als Enteisungsmittel, Frostschutzmittel, Zusatz zu Bremsflüssigkeiten; zur Herstellung von Polyestern (z.B. PET), Lösungsmitteln.
1,2-Propandiol (Propylen-glykol)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> Smp. $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $188\text{ }^{\circ}\text{C}$; hygroskopisch, viskos und fast geruchlos; Verwendung als Lösungsmittel und Feuchtigkeitshalter in Druck- und Stempelfarben; für Klebstoffe oder Bindemittel für Beschichtungsstoffe; zur Herstellung von Harzen; Ausgangsmaterial für Lackrohstoffe.
1-Dodecanol (Dodecanylalkohol)		<ul style="list-style-type: none"> Smp. $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $259\text{ }^{\circ}\text{C}$, angenehm blumenartig riechende, farblose Blättchen (Kristalle); unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Mineralöl, Pflanzenöl und Ether; zur Herstellung von Creme-, Puder- und Seifenparfüm.

Einige chemische Reaktionen von Alkoholen

Oxidation, (vollständige Ox.)	<p>Verbrennung von Alkoholen: Vollständige Oxidation (analog zur Methanverbrennung):</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
Reduktion (Deprotonierung)	<p>Die OH-Gruppe reagiert mit Alkalimetallen (z. B. Na) gleich wie Wasser, nämlich unter Abspaltung von Wasserstoff:</p> $2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- + \text{H}_2(\text{g})$ <p style="text-align: center;">Ethanol Natriumethanolat</p>
Protonierung	<p>Die OH-Gruppe wird durch starke Säuren protoniert:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+ + \text{HSO}_4^-$ <p style="text-align: center;">Ethanol als Base</p>
Elimination	<p>Die OH-Gruppe kann infolge Protonierung durch Schwefel- oder Phosphorsäure oder andere Katalysatoren direkt als H₂O abgespalten werden, wodurch in der Folge eine C=C-Doppelbindung – ein Alken – entsteht:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{Erhitzen}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Ethanol Ethen</p>
Substitution	<p>Mit HCl oder HBr kann die OH-Gruppe substituiert werden, wobei die Hydroxylgruppe zuerst durch die Säure (im Beispiel HCl) protoniert wird (vgl. oben) und dann als H₂O abgespalten wird (= Elimination, vgl. oben). Am Schluss bindet noch der Säurerest (im Beispiel Cl⁻) ans positiv geladene Alkyl-Ion. Es entstehen also Wasser und Halogenalkane.</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Ethanol Chlorethan</p>
Etherbildung	<p>2 Moleküle Alkohol bilden unter geeigneten Bedingungen einen so genannten Ether, wobei 1 Molekül H₂O abgespalten wird. Als Konkurrenzreaktion (es liegen Gleichgewichtsreaktionen vor!) erfolgt gleichzeitig die Bildung von Alkenen:</p> $2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Ethanol Diethylether (Ethoxyethan)</p>
Esterbildung	<p>Ein Alkohol (R-CH₂OH) und eine Carbonsäure (R-COOH) reagieren unter Hitzeeinwirkung und Anwesenheit von starken Säuren (Protonierung!) unter Abspaltung von Wasser (= Kondensation) zu einem Ester (vgl. später im CP):</p> 

Stufenweise Oxidation von Alkoholen: Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren

Oxidation von Alkoholen: Abspaltung von Wasser nach Aufnahme von Sauerstoff

Kohlenstoffatome, die eine funktionelle Gruppe tragen, sind in der Regel gewissermassen aktiviert: Denn C-Atome, die eine OH-Gruppe tragen, sind positiv polarisiert und lassen sich leichter oxidieren als andere. Bei der Oxidation wird die formale Ladung, d. h. die Oxidationszahl dieses C-Atoms, erhöht. Die Elektronen werden dabei vom C-Atom auf das Sauerstoffatom verschoben, gleichzeitig werden H-Atome abgespalten.

Bsp.: Langsame Oxidation von Methanol zu Formaldehyd

Dehydrierung: Alkohole werden unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff und Abspaltung von 1 Molekül Wasser oxidiert.
Formal jedoch wird bei dieser Reaktion nur H₂ abgespalten, was man als Dehydrierung bezeichnet.

Übersicht über die Oxidationsprodukte bei Alkoholen

Alkohole reagieren mit Hilfe geeigneter Katalysatoren direkt mit Sauerstoff oder mit geeigneten Oxidationsmitteln unter stufenweiser Oxidation gemäss folgendem Schema:

Alkohol	Oxidationsprodukt: Bei der Oxidation entstehen neue funktionelle Gruppen.	
primärer A. (Bsp.: Ethanol)	Aldehyd Weiteroxidation →	Carbonsäure (*)
sekundärer A. (Bsp.: 2-Propanol)	Keton keine Weiteroxidation (*)	
tertiärer A. (Bsp.: 2-Methyl-2-propanol)	keine Oxidation (*)	

(*) In allen Fällen ist die vollständige Oxidation zu H₂O und CO₂ durch Verbrennung möglich (vgl. S. 4).

Nachtrag: Oxidationszahl bei organischen Molekülen*Die Oxidationszahl von C in organischen Verbindungen*

Organische Moleküle sind im Allgemeinen relativ grosse Moleküle, d.h., sie bestehen aus vielen Atomen. Auch bei diesen Teilchen kann man die Oxidationszahl eines jeden Atoms bestimmen. Die bindenden Elektronenpaare werden dabei formal dem elektronegativeren Bindungspartner zugeteilt.

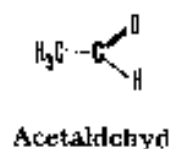
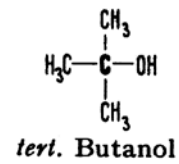
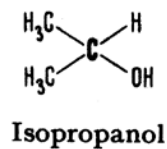
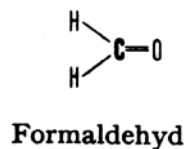
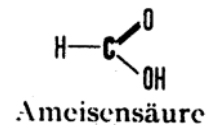
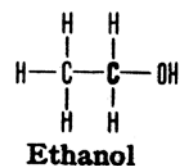
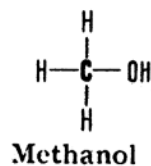
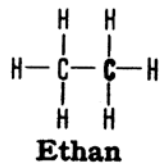
Es gelten die im Grundlagenfach besprochenen Regeln (vgl. GF-Skript, Teil F, S.3/4). Sauerstoff hat in organischen Verbindungen fast ausschliesslich die Oxidationszahl $-II$, Wasserstoff $+I$. Die Oxidationszahl von Kohlenstoff ist von der funktionellen Gruppe respektive von den konkreten Atomen abhängig, welche am betrachteten C-Atom gebunden sind.

Methan

Aceton

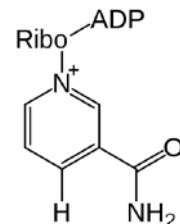
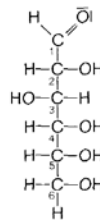
Essigsäure

Aufgabe 1: Bestimme die Oxidationszahl von C (fett gedruckt) in den folgenden Verbindungen:



Aufgabe 2: Bestimme die Oxidationszahl

- von jedem C-Atom im Glucosemolekül (links)
- von jedem Atom im Molekül NAD^+ (rechts); ergänze zuerst die nicht gezeichneten H-Atome.



Es zeigt sich bei den obigen Beispielen klar, dass die Oxidationszahl etwas rein Formales ist. Das die OH-Gruppe tragende C-Atom hat zum Beispiel in primären, sekundären und tertiären Alkoholen nicht dieselbe Oxidationszahl. Konstant ist jedoch die Änderung der Oxidationszahl für eine bestimmte chemische Reaktion:

Primäre Alkohole (z.B. Ethanol) \rightarrow Aldehyde (z.B. Acetaldehyd) \rightarrow Carbonsäure (z.B. Essigsäure)

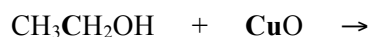
Primärer Alkohol (z.B. Methanol) \rightarrow Aldehyd (z.B. Formaldehyd) \rightarrow Carbonsäure (z.B. Ameisensäure)

Sekundäre Alkohole (z.B. 2-Propanol) \rightarrow Ketone (z.B. Aceton)

Versuch 3: Oxidation von Ethanol zu Ethanal (Acetaldehyd)

Beschicke ein Mini-Becherglas (5 ml) mit ca. 2.5 ml Ethanol. Oxidiere ein dünnes Kupferblech in der Bunsenflamme (CuO entsteht) und tauche es noch heiss in die Flüssigkeit im Becherglas. Wiederhole den Vorgang mehrmals. Beobachtung am Kupferblech? Geruch (Flüssigkeit)?

Formuliere die Reaktionsgleichung. Warum handelt es sich dabei um einen Redoxvorgang bzw. um eine oxidative Dehydrierung? Bestimme die relevanten Oxidationszahlen.



Der charakteristische Geruch muss vom leicht flüchtigen stammen.

Versuch 4: Die Oxidation von Alkoholen hängt von der Struktur ab!

☞ In drei kleine RG (10 x 100mm) je 1 Tropfen Schwefelsäure/Kaliumdichromat-Lösung geben, anschliessend ca. 10 Tropfen des zu prüfenden Alkohols (gemäss unten stehender Tabelle) dazugeben. Ganz leicht erwärmen – jeweils nur eine Sekunde in die Flamme halten.

Die Dichromatlösung wird gelb-grün, falls eine Oxidation stattfindet. Kaliumdichromat: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Zu prüfender Alkohol	Projektionsformel	Beobachtung / Oxidation (ja/nein)
primärer Alkohol 1-Butanol		
sekundärer Alkohol 2-Butanol		
tertiärer Alkohol 2-Methyl-2-propanol (tert. Butanol)		

Versuche die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit mithilfe von positiven und negativen induktiven Effekten (+I, -I) zu begründen. Zur Erinnerung: Induktive Effekte geben Ladungsverschiebungen aufgrund von Elektronegativitätsunterschieden innerhalb eines Moleküls wieder. Substituenten, die stärker elektronenanziehend, d.h. elektronegativer sind als Wasserstoff, besitzen einen -I-Effekt

Gib also die Richtung der induktiven Effekte mit Pfeilen am C-Atom mit der Hydroxylgruppe wieder. Erkläre die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit in Worten.

Nachweis von Aldehyden

Für Aldehyde gibt es spezielle Nachweisreaktionen, die mehr oder weniger spezifisch auf die funktionelle Gruppe ansprechen. Die Reaktionen beruhen auf der *Oxidierbarkeit der Aldehyde*, diese sind deshalb *Reduktionsmittel*.

I. Tollens-Reaktion (Silberspiegel)	Reduktion von Ag^+ zu Ag $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \Rightarrow \text{Ag}$ ammoniakalische Silbernitratlösung farblos (gelöst) silbriger Belag
II. Fehling-Reaktion	Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ alkalische Kupfersulfatlösung blau (gelöst) orangefarbener Niederschlag

Ketone reagieren unter diesen Bedingungen – d. h. mit den obigen Stoffen – nicht.

Versuch 5: Nachweisreaktion I für Aldehyde – Silberspiegel (Tollens Reaktion)

☞ 10 Tropfen Silbernitratlösung (1 %) in ein kleines sauberes, trockenes RG (10 x 100 mm) geben.

1 Tropfen Natronlauge (2 M) hinzufügen.

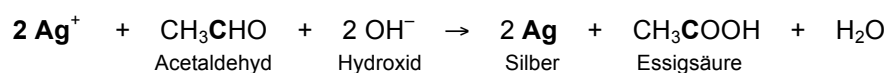
Tropfenweise verdünnte Ammoniaklösung (5 %) zugeben, bis die entstandene Trübung eben verschwindet (nach jedem Tropfen schütteln!). Zum Schütteln kann das RG mit einem Plastikstopfen verschlossen werden.

3 Tropfen gekühlte frisch angesetzte Acetaldehydlösung (10 %) zugeben. Schütteln.

Erwärmen in einem Becherglas (100 ml) mit heissem Wasser (Dreifuss/Drahtnetz oder Heizgerät). Beobachtung?

Studiere die folgende Reaktionsgleichung und den Reaktionsmechanismus. Bestimme die Oxidationszahlen der fett markierten Atome. Lege im Lückentext mithilfe dieser Oxidationszahlen dar, welcher Stoff oxidiert/reduziert wird.

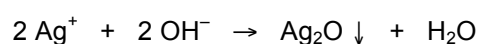
Erklärung: Bei korrekt durchgeführtem Versuch bildet sich ein mehr oder weniger schöner Silberspiegel (hauchdünne Schicht elementaren Silbers auf der Glasoberfläche):



Die Silberionen werden zu elementarem Silber Die Elektronen kommen vom Aldehyd, welches zur Carbonsäure (hier Essigsäure) wird.

Reaktionsmechanismus

Ammoniak-Lösung wirkt alkalisch, so dass die Silberionen (in Silbernitrat) mit den Hydroxidionen (in Natronlauge) Silberoxid bilden, welches schwer löslich ist und als schwarzer Niederschlag ausfällt:



Dieser Niederschlag von Ag_2O kann, mithilfe einer Ammoniak-Lösung, als Silberdiamin-Komplex wieder gelöst werden:



Der Silberdiamin-Komplex reagiert nun mit dem Aldehyd:



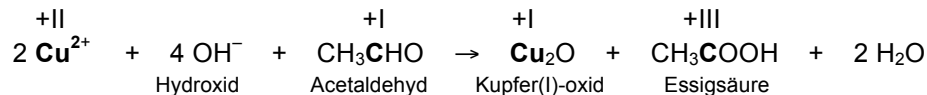
Bemerkung: Nicht alle Aldehyde ergeben Silberspiegel. Häufiger beobachtet man die Entstehung einer schwarzen Trübung. Diese Reaktion ist nicht spezifisch, sie geht auch mit mehrwertigen Alkoholen. Ein Silberspiegel lässt sich auch mit Traubenzucker (Glucose) erzeugen. Glucose (in der Kettenform, vgl. S. 6) trägt nämlich ebenfalls die Carbonylgruppe an einem endständigen C.

Versuch 6: Nachweisreaktion II für Aldehyde – Fehling-Reaktion

☞ *Versetze ein Gemisch aus 3 Tropfen Kupfersulfatlösung (5%) und 10 Tropfen verd. Natronlauge (2M) mit 7 Tropfen Acetaldehydlösung (10%) und 7 Tropfen dest. Wasser.*

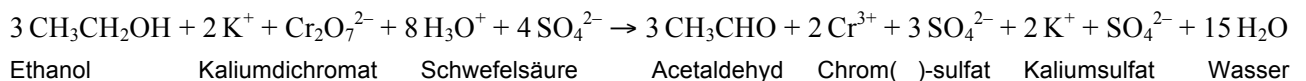
Erwärme das RG im heissen Wasser. Beobachtung?

Erklärung: Bei korrekt durchgeführtem Versuch beobachtet man eine Farbänderung von blau über grün nach orange. Die im Fehling-Reagenz enthaltenen zweiwertigen Cu^{2+} -Ionen werden zu einwertigen Cu^+ -Ionen reduziert, wobei sich unlösliches rotes Cu_2O niederschlägt. Die Elektronen kommen vom Aldehyd, welches zur Carbonsäure (hier Essigsäure) oxidiert wird:



Nachtrag: Alco-Test

Der Alkoholnachweis in der Atemluft (Blastest) beruht auf der Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd mit Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in saurem Milieu (Schwefelsäure). Dabei verfärbt sich das orange Kaliumdichromat nach grün (= Reduktion). Chrom verändert seine Oxidationsstufe, was mit einer Farbänderung einhergeht. Das Ausmass der Grünfärbung ist ein Mass für den Alkoholgehalt der Atemluft.



Während gewisse billige Geräte zur Bestimmung des Alkoholgehalts der Atemluft noch auf dem gleichen kolorimetrischen Messprinzip basieren, bestimmen die Geräte der Polizei den Alkoholgehalt elektrochemisch.¹

Aufgabe 1: Bestimme die Oxidationszahl von allen relevanten Atomen in der Alco-Test-Reaktion. Welche Atome welcher Moleküle werden oxidiert beziehungsweise reduziert?

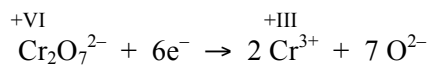
¹ In dem Sensor befinden sich eine Messelektrode, eine Gegenelektrode und eine geringe Menge von Elektrolyt. Der Elektrolyt und das Elektrodenmaterial sind so gewählt, dass der zu analysierende Alkohol an der Katalysatorschicht der Messelektrode elektrochemisch oxidiert wird. Dabei fließen die bei der Reaktion an der Elektrode frei werdenden Elektronen über die Anschlussdrähte als Strom in die Geräteelektronik ab. Der gemessene Strom ist also ein Mass für die Alkoholkonzentration. Der elektrochemische Sensor spricht sehr spezifisch auf Alkohol an. So kann zum Beispiel Aceton, das in der Atemluft von Diabetikern oder bei Hungerkuren vorkommt, das Messergebnis nicht verfälschen, da die Gruppe der Ketone an den Elektroden nicht reagiert.

Tipp zum Bestimmen der Teilreaktionen für kompliziertere Reaktionen

- Oxidationszahlen bestimmen – jedoch nur für Atome, wo sichtbar neue Bindungen gebildet oder bestehende Bindungen gelöst wurden; also z.B. nicht für SO_4^{2-} , K^+ oder $\sim\text{OH}$ (in der Formel von Wasser, wie auch in Ethanol vorkommend und damit sich nicht verändernd) in der Reaktion für den Alco-Test.
- Schreibe zuerst die oxidierte und reduzierte Spezies (hier also z.B. $3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{CHO} + ? \text{e}^-$ heraus und bestimme die Anzahl transferierte Elektronen und was rein formal noch fehlt (z.B. H^+), so dass die *Atombilanz* und die *Ladungsbilanz* (zentral!) stimmt.
Vergiss nicht die stöchiometrischen Koeffizienten zu beachten (im obigen Fall z.B. '3').



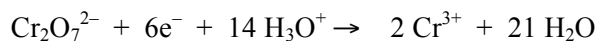
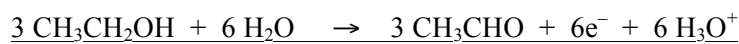
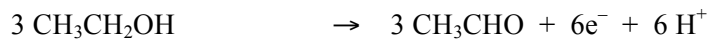
| Entzug von 2e^- ($-I$ zu $+I$) und Abspaltung von 2 H pro C-Atom. Damit die Ladungsbilanz stimmt, schreibt man H^+ ($2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{neutral}$; wie links in der Reaktionsgleichung: Das Ethanolmolekül ist ungeladen).



| Zufuhr von 3e^- ($+VI$ zu $+III$) pro Cr-Atom und Abspaltung von 7 O. Damit die Ladungsbilanz stimmt, schreibt man O^{2-} ($2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{O}^{2-} = +6 -14 = -8$ wie links in Reaktionsgleichung: $-2 -6 = -8$).

- Versuche nun als nächstes diese formalen 'Ergänzungen' (z.B. H^+) durch Addition von weiteren formalen 'Einheiten' (z.B. H_2O) in Formeln umzuwandeln, die in der Gesamtreaktion auch auftreten. Es ist egal, ob diese Stoffe links oder rechts in der Gleichung für die Gesamtreaktion auftreten. So kann man zum Beispiel H^+ durch Addition von H_2O in H_3O^+ überführen. Die Stoffe H_2O und H_3O^+ kommen ja in der Gesamtreaktion vor, H^+ jedoch nicht!

Achtung: Die Addition erfolgt natürlich immer auf beiden Seiten der Gleichung der Teilreaktion. Es soll ja eine Gleichung sein!

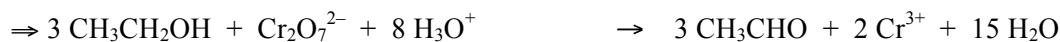
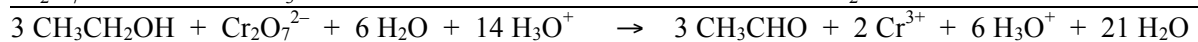
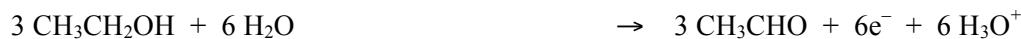


| + 6 H_2O (man will ja das in der Gesamtreaktion nicht vorkommende H^+ entfernen, und das entstehende H_3O^+ kommt vor.)

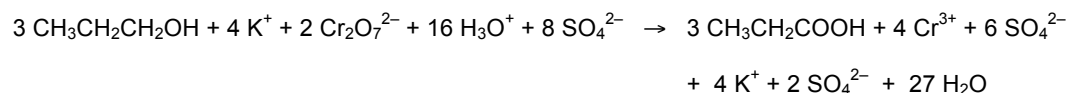
| + 14 H^+ (man will ja das nicht vorkommende O^{2-} entfernen.)

| + 14 H_2O (man will ja das in der Gesamtreaktion nicht vorkommende H^+ entfernen, und das entstehende H_2O kommt vor.)

- Am Schluss erfolgt die Kontrolle: Die Summe der 2 Teilreaktionen muss die Gesamtreaktion ergeben.



Aufgabe 2: Formuliere die Teilreaktionen für die Reaktion von 1-Propanol mit Kaliumdichromat in saurer Lösung zur Carbonsäure:



Die funktionelle Gruppe der Aldehyde und Ketone

Aldehyde und Ketone tragen die Carbonylgruppe als funktionelle Gruppe. Typisch ist – wie schon bei der Hydroxylgruppe der Alkohole – die starke Polarisierung dieser Bindung: Das C-Atom ist positiv, das O-Atom negativ polarisiert! Im Gegensatz zu Alkoholen können Aldehyd- respektive Keton-Moleküle unter sich aber keine Wasserstoffbrücken bilden, da ein durch ein O-, F- oder N-Atom stark positiv polarisiertes H-Atom fehlt.

Das Carbonyl-C-Atom ist gegenüber dem die Hydroxylgruppe tragenden C-Atom eines korrespondierenden Alkohols oxidierter.

¹

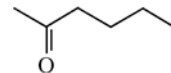
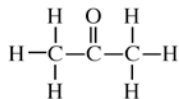
Physikalische Daten von einigen Aldehyden und Ketonen

Verbindung	Formel	Molmasse [g/mol]	Sdt. [°C]	Smt. [°C]	Löslichkeit in Wasser
Formaldehyd	HCHO	30	-21	-92	∞
Acetaldehyd	CH ₃ -CHO	44	21	-121	∞
Propionaldehyd	CH ₃ -CH ₂ -CHO	58	49	-81	löslich
Aceton	CH ₃ -CO-CH ₃	58	56	-95	∞
2-Butanon	CH ₃ -CO-CH ₂ -CH ₃	72	80	-86	26 g / 100 g

Nomenklatur

Die systematische Nomenklatur der Aldehyde und Ketone folgt dem gleichen System wie bei den Alkoholen.² Allerdings sind hier die Trivialnamen noch stark verbreitet. Die systematische Nomenklatur ist zu bevorzugen. Die Carbonylgruppe hat Priorität und muss eine möglichst tiefe Nummer erhalten.

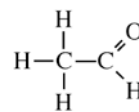
Ketone: Alkanon Bsp.: Propanon (Dimethylketon, Aceton) 2-Hexanon (= Methylbutylketon)



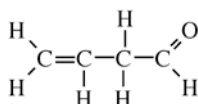
Aldehyde: Alkanal Bsp.: Methanal (Formaldehyd)



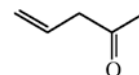
Ethanal (Acetaldehyd)



Bsp.: 3-Butenal



4-Penten-2-on (ein Keton)



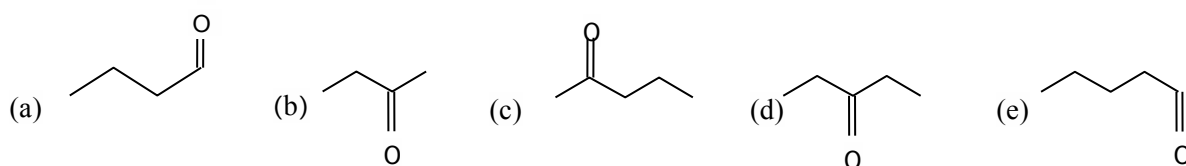
Wie ersichtlich können Ketone auch unter Angabe der am Carbonyl-C-Atom gebundenen Kohlenwasserstoffgruppen (Betrachtung als Substituenten) mit dem Stammnamen Keton bezeichnet werden. Treten in organischen Molekülen mehr als eine funktionelle Gruppe auf (z.B. Carbonylgruppe und C=C-Doppelbindung), wird die Position der Carbonylgruppe direkt vor dem Suffix '-al' respektive '-on' angegeben.

¹ vgl. S. 6. Allgemein gilt für organische Verbindungen: Jede Abgabe von H-Atomen entspricht einer Oxidation, jede Aufnahme von H-Atomen entspricht einer Reduktion.

² vgl. S. 1.

Aufgaben

(1) Wie heissen die folgenden Moleküle?



(2) Zeichne in Projektionsformeln:

(a) 1,2-Butandiol (b) 3-Buten-1-ol (c) 2-Methyl-2-butanol (d) Propanal

(3) Formuliere die Reaktionen zur Darstellung von (i) 2-Pentanon (vergleiche dazu die Tabelle, Seite 5), (ii) 1,2-Cyclohexadion (vgl. S. 5) und (iii) Methylpropylether (vgl. S. 4) aus Alkoholen.

(4) Welche Verbindungen entstehen bei der Oxidation der folgenden Stoffe?

(a) 1-Propanol (b) 2-Butanol (c) 2-Methyl-2-pentanol (d) Propanal

(5) Beurteile und begründe unter Visualisierung von zwischenmolekularen Kräften und hydro- bzw. lipophilen Molekülteilen die Mischbarkeit von 2-Propanon (Aceton) mit (i) Wasser, (ii) Benzin.

(6) Bearbeite auf der Website unter Lernhilfen die weiteren Nomenklatur-Aufgaben (Alkohole, Ether).

Beispiele von Aldehyden und Ketonen

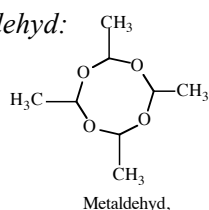
Formaldehyd (Methanal):

In Form von Formalin (35 %ige Formaldehyd-Lösung) Verwendung als Desinfektionsmittel (Spital) und Konservierungsmittel (Tierpräparate) – die Wirkung beruht auf der Gerinnung von Eiweissen (eben auch die der Bakterien). Verwendung als Vernetzungsmittel zur Herstellung von Kunststoffen (Phenoplaste) und bei der Produktion von Spanplatten; Innenraumgift (aus Spanplatten und Tabakrauch stammend).

Acetaldehyd (Ethanal):

Charakteristischer Geruch, entsteht beim Altern von Wein.

Metalddehyd:



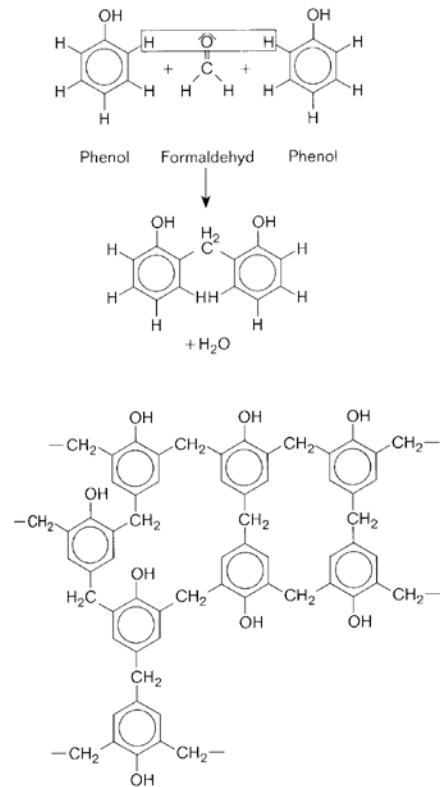
In Schneckenkörnern und Meta (Trockenspiritus).

4 Moleküle Ethanal können polymerisieren zum Tetramer. Dieser Stoff ist fest und relativ stabil.

Giftig für Mensch und Tier (Nervengift: tödliche Dosis bei ca. 4 g für Erwachsene). Schnecken werden stark angezogen und fressen es. Sie verlieren darauf Flüssigkeit und sterben.

Aceton (Propanon):

Vielseitiges Lösungsmittel.

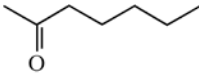


Formaldehyd als Vernetzungsmittel

Das Polymer Phenoplaste entsteht durch Polykondensation: Die Phenolmoleküle (Monomer 1) werden über Formaldehyd-Moleküle (Monomer 2) vernetzt und polymerisieren unter Abspaltung von Wasser.

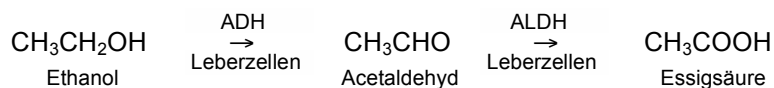
Aldehyde und Ketone, darunter viele aromatische, sind häufig Bestandteile von Früchten und Blüten sowie Gemüse. Meist nur in geringen Mengen vorkommend, sind sie aber wesentlich und oft charakteristisch für Aroma und Geruch:

Substanz	Struktur	Eigenschaft
Anisaldehyd		Geruch nach Cumarin in Anis, Sternanis und Fenchelöl enthalten
Vanillin		Hauptbestandteil der natürlichen Vanille Weinfässer aus europäischer Eiche geben an den darin gelagerten Wein ebenfalls Vanillin ab, welches zum Wein Aroma beiträgt.
Benzaldehyd		Geruch und Geschmack nach bitteren Mandeln. Aus Kirsch-, Pflaumen- und Aprikosenkernen gewonnenes Öl, (Bittermandelöl) enthält ca. 90 % Benzaldehyd.
Carvon		Oil of Spearmint (eine Minzenart) bekannt als Kaugummiaroma
Butandion		flüchtige, gelbliche Flüssigkeit mit Käse ähnlichem Geruch entsteht beim Sauerwerden von Rahm, gibt der Butter das charakteristische Aroma

2-Heptanon		charakteristischer Geruch nach Knoblauch
------------	---	--

Repetition: Alkoholabbau im Körper

Der Abbau von Ethanol erfolgt in Leberzellen und wird zu 90 % durch die Enzyme Alkoholdehydrogenase (ADH) und Aldehyddehydrogenase (ALDH) katalysiert:



Neben der bekannten Wirkung von Ethanol auf das Grosshirn (Störung des Gleichgewichtssinns, des Tiefensehens, Enthemmung) ist Ethanol auch stark zelltoxisch (Hirnzellen sterben ab). Das Abbauprodukt Acetaldehyd ist ebenfalls stark toxisch und bewirkt den Kater. Die Essigsäure erst ist harmlos und wird dem Zitronensäurezyklus zugeführt und zu CO_2 und Wasser abgebaut.

Etwas zur Kinetik des Abbaus: Sowohl ADH als auch ALDH benötigen für diese Tätigkeit einen 'Helfer' in Form des Coenzym NAD^+ , das dabei in NADH umgewandelt wird¹. Das NADH muss anschliessend wieder zu NAD^+ reoxidiert werden, um erneut beim Alkoholabbau helfen zu können. Wegen der dafür benötigten Zeit wird die Abbaugeschwindigkeit des Alkohols konzentrationsunabhängig und linear auf durchschnittlich 0.1 ‰ bis 0.2 ‰ (0.05–0.1 mg/l Atemluft) pro Stunde reduziert, während bei allen anderen Giften (Drogen) der Abbau konzentrationsabhängig und exponentiell (also in Halbwertszeiten) stattfindet. Diese konstante Abbaugeschwindigkeit ermöglicht nach abgeschlossener Resorption, also wenn kein neuer Alkohol mehr hinzukommt, die Rückrechnung auf die ursprünglich aufgenommene Alkoholmenge. Die in einem polizeilichen Alkoholtest ermittelte Atemluftkonzentration von z. B. 0.25 mg/l (d. h. 0.25 mg Ethanol pro Liter Atemluft) entspricht einer Blutkonzentration von 0.5 ‰ (0.5 mg Ethanol pro g Blut).

Der Abbau von Ethanol geht also mit der Bildung von NADH einher. NADH kurbelt die Fettsäuresynthese in den Leberzellen an. Alkoholiker entwickeln deshalb früher oder später eine 'Fettleber', die sich zur Leberzirrhose² ausweiten kann.

Alkoholkonsum in Verbindung mit Verwendung von Schlafmitteln wie die Barbitursäure ist gefährlich, da der Abbau von Ethanol gehemmt ist.

Alkoholkonsum der werdenden Mutter führt zur geistigen und körperlichen Retardierung des Embryos (z. B. erkennbar an 'Balkonstirn', 'Steckdosennase' des Kleinkinds).

Da Alkohol die Blutgefässe erweitert, führt Alkoholkonsum in kalten Tagen zu einem kurzfristigen Wärmegefühl. Da durch die stärkere Durchblutung jedoch sehr viel Wärme an die kalte Luft abgegeben wird, hat man schnell kälter als noch zuvor.

3–6 ‰ Ethanol im Blut gelten als tödlich. Für Frauen sind das 30 g, für Männer 30–60 g reinen Ethanol im Blut. Bei einem durchschnittlichen Menschen mit 75 kg Körpergewicht und einer durchschnittlichen Körperwasserkonzentration von 56 % ergibt sich diese Blutalkohol-Konzentration, wenn die Person 160–320 g reinen Alkohol zu sich nimmt. Diese Menge entspricht dem Konsum von 4–8 Liter Bier oder 0.5–1 Liter Spirituosen (40 Vol.-%) oder 2–4 Liter Wein. Die unterschiedliche individuelle Alkoholverträglichkeit lässt sich neben dem Körpergewicht/-grösse (Verdünnungseffekt bei grösserem Körpervolumen) durch Gewöhnung (Alkoholiker haben eine stets hohe Konzentration von ADH, ALDH) durch Umweltfaktoren wie Rauchen, Diät, Medikamente erklären. Genetische Faktoren wirken ebenfalls: unterschiedlicher Stoffwechsel (Metabolismus), unterschiedlich effiziente ADH-Varianten (so genannte Isoenzyme). Die Abbaugeschwindigkeit ist jedoch bei Alkoholikern immer etwa gleich schnell wie bei Nicht-Alkoholikern

¹ NAD = Nicotinamidadeninucleotid.

² Bei einer Leberzirrhose wird Lebergewebe zerstört und in Bindegewebe umgewandelt (→ Narben). Wenn viel funktionsfähiges Gewebe fehlt, wird die Leistung des Organs eingeschränkt.