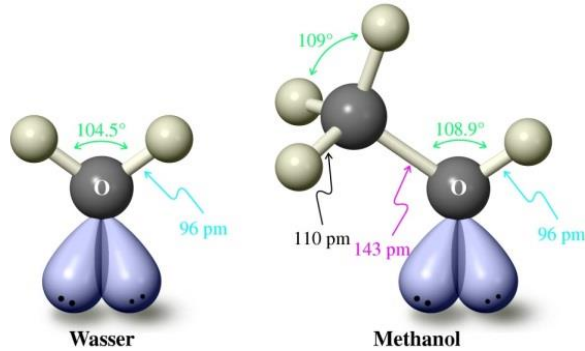
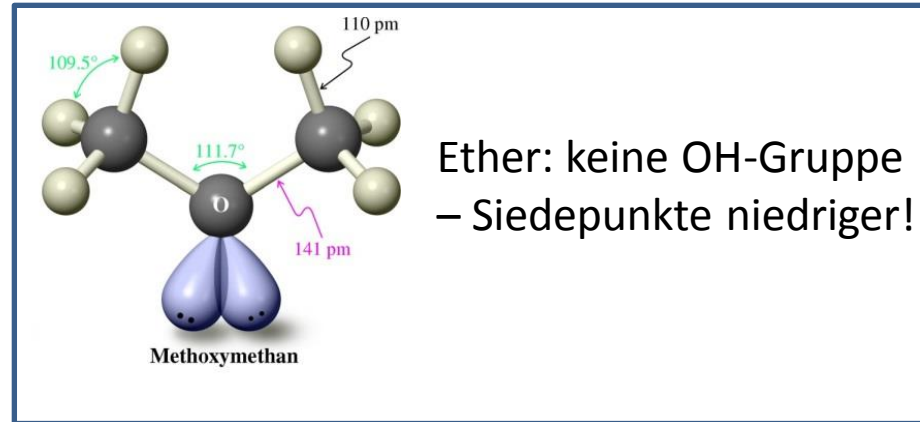


9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

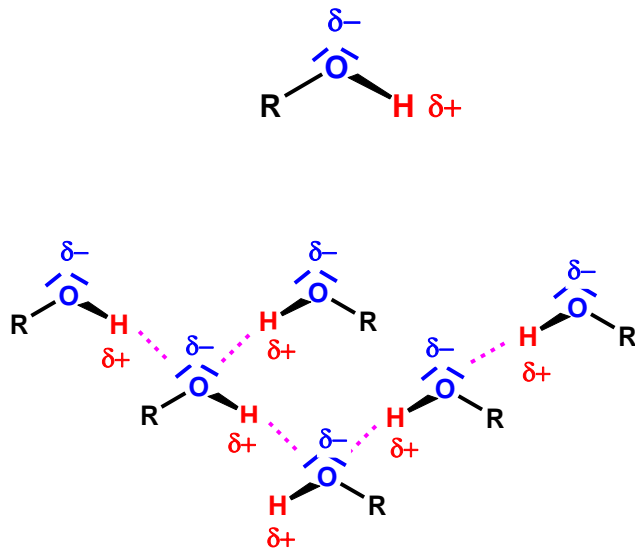
Alkohole ähneln in der Struktur der des Wassers



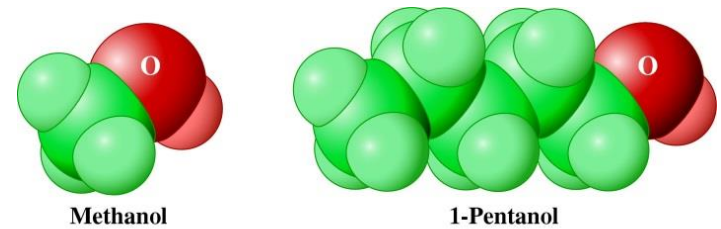
© 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
Vollhardt - Organische Chemie
ISBN: 9783527327546 Abb. 08-001



Selbstassoziation durch Wasserstoffbrücken-Bindungen



Wasserstoffbrücken erhöhen Siedepunkt



© 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
Vollhardt - Organische Chemie
ISBN: 9783527327546 Abb. 08-003

„Kurze Ketten“: hohe Löslichkeit in Wasser

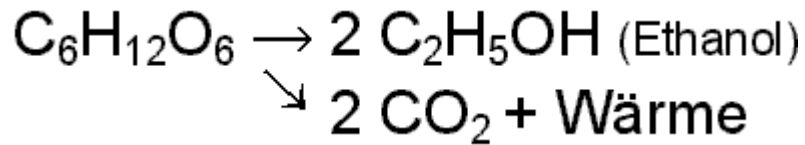
Methanol	∞
Ethanol	∞
Propanol	∞
Butanol	8 g / 100 ml
Pentanol	2,2 g / 100 ml

Längere Fettalkohole unlöslich

9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Einschub: Synthese von Ethanol

- Gärung / Fermentation
- (durch Hefen)



Limit: 15% (max. 25%) !



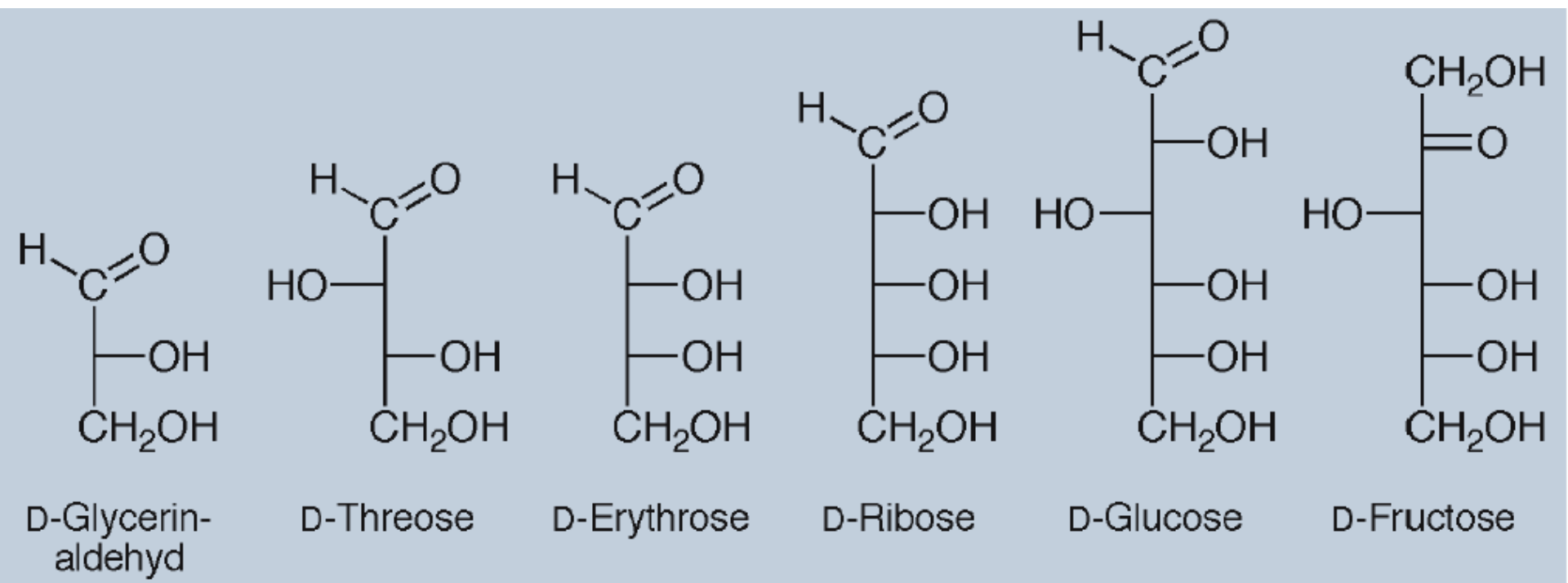
Schorschbräu our current world record **57** % alc

finis coronat opus.
(the end crowns the work)

Deutsch | Imprint | Terms | Mail to Schorschbräu | +49 9831 883250

Welcome to Schorschbräu – Home of the Strongest Beers in the Solar System

Kohlenhydrate



9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Einschub: Synthese von Ethanol

- Aufreinigung durch Destillation (bis 96%) : Siedepunkte: Wasser (100 °C), Ethanol (78,3 °C)
- Azeotrop (EtOH/H₂O) siedet bei 78,15 °C

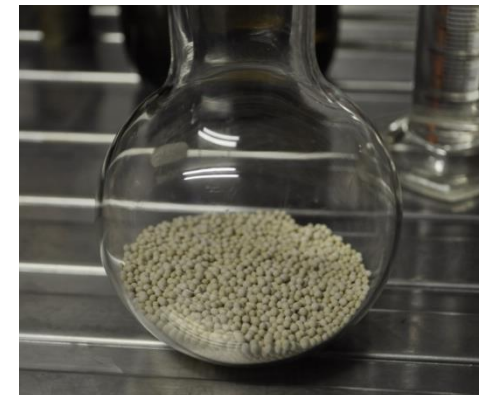
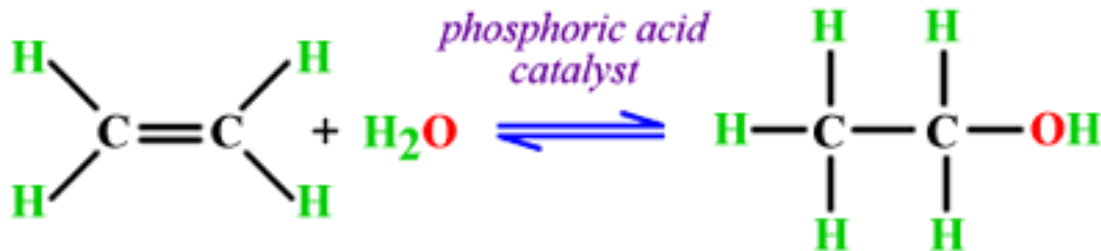
Azeotrop: aus zwei (oder mehr) Verbindungen bestehende Flüssigkeit, deren Dampfphase dieselbe Zusammensetzung hat wie die flüssige Phase. Das Gemisch hat einen konstanten Siedepunkt und lässt sich nicht durch einfache Destillation trennen; es verhält sich also wie ein Reinstoff.

Wie 100%? – wasserentziehende Mittel (Calciumoxid oder wasserfreies Calciumchlorid, Molekularsieb).



Limit: 96% !
(„azeotropes Gemisch“)

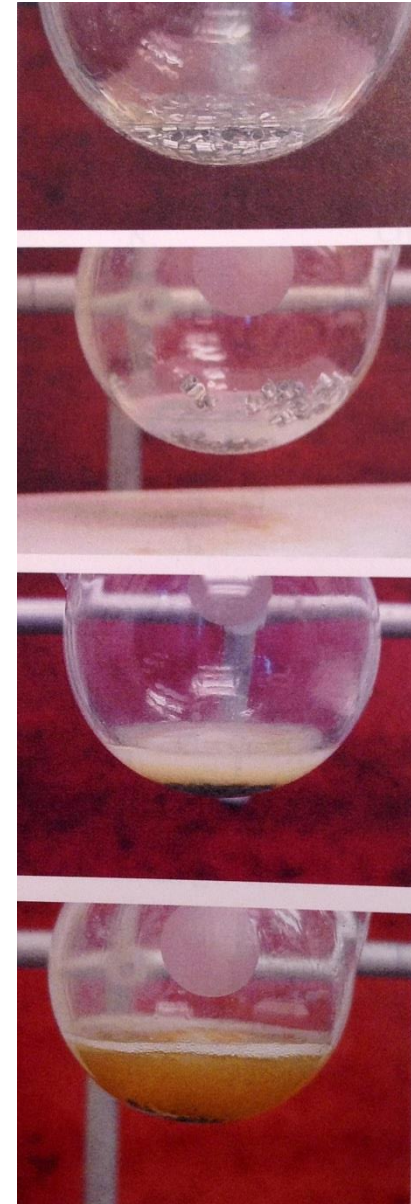
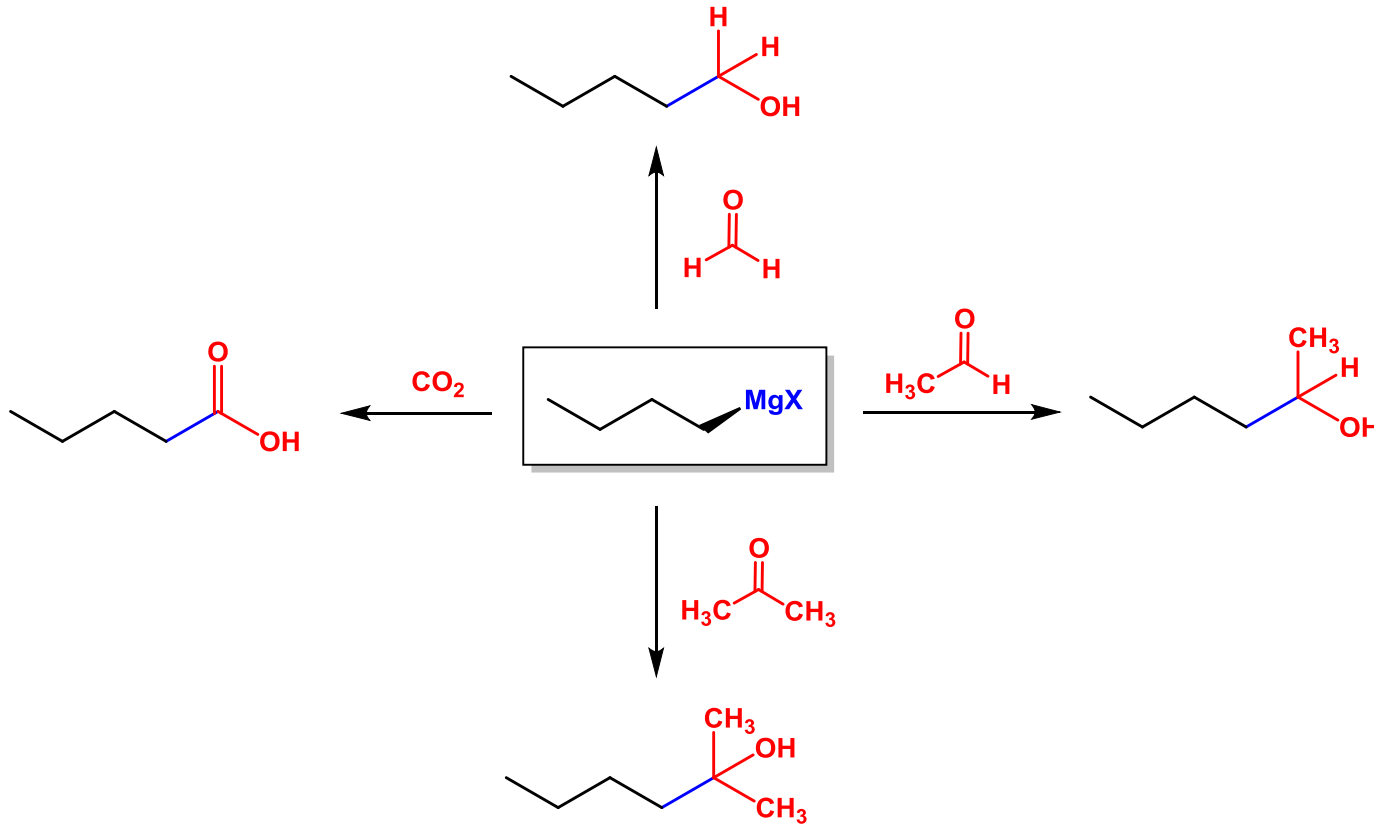
- Aus Ethen (Erdöl)



„Trocknung“ mit Molekularsieb

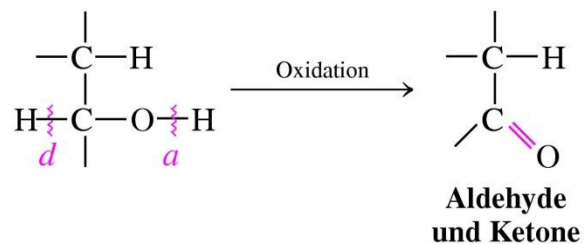
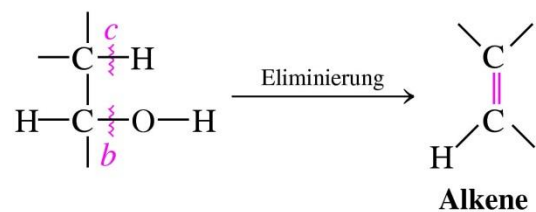
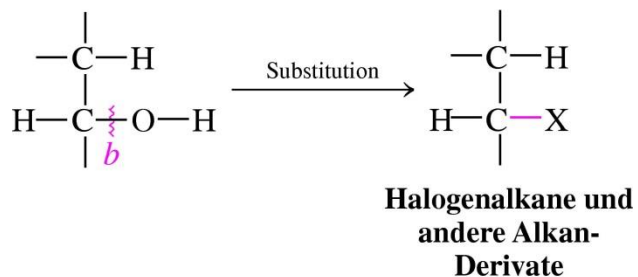
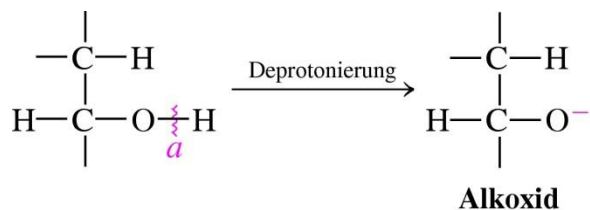
9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Herstellung von Alkoholen über Grignard-Verbindungen



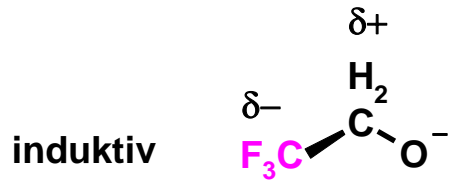
9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Reaktionen von Alkoholen



9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

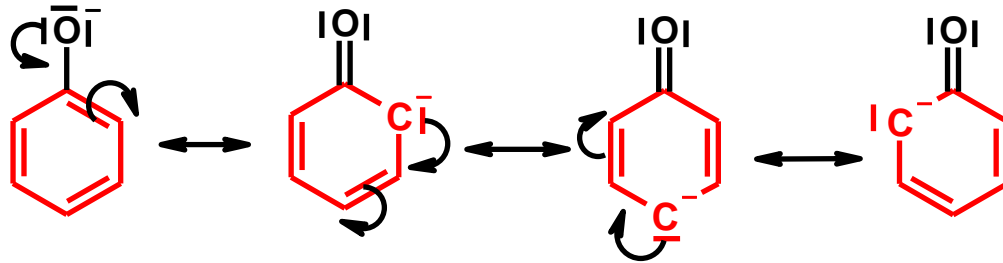
Stabilisierung von Alkoholaten und Phenolaten



pK_a

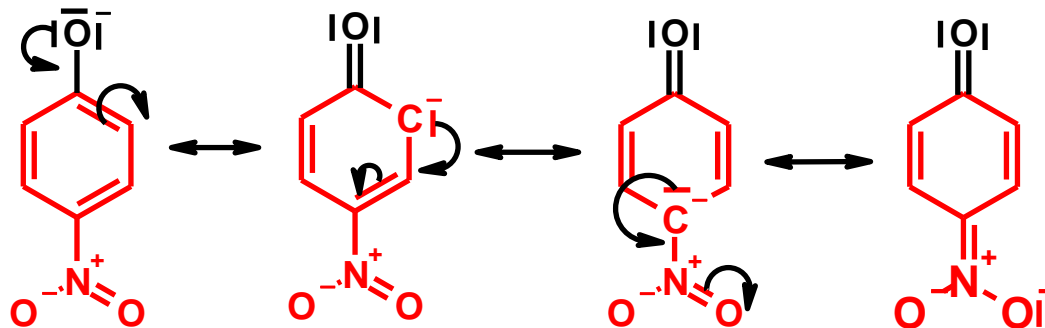
12.4

mesomer



10.0

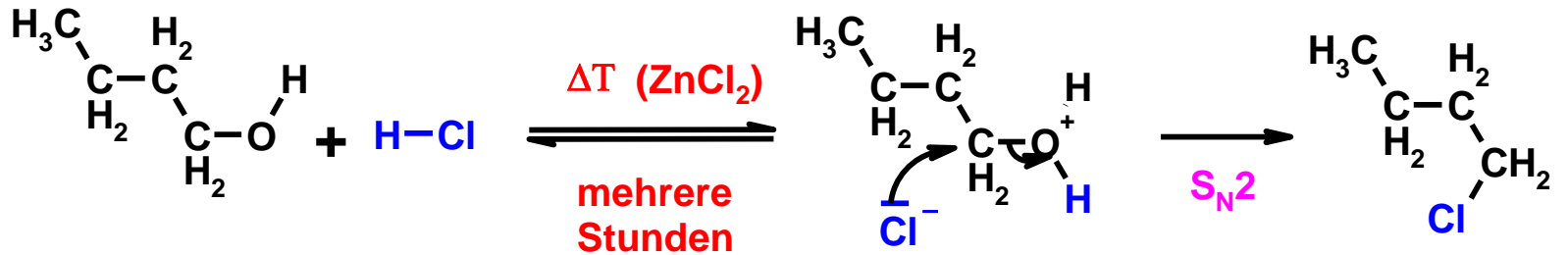
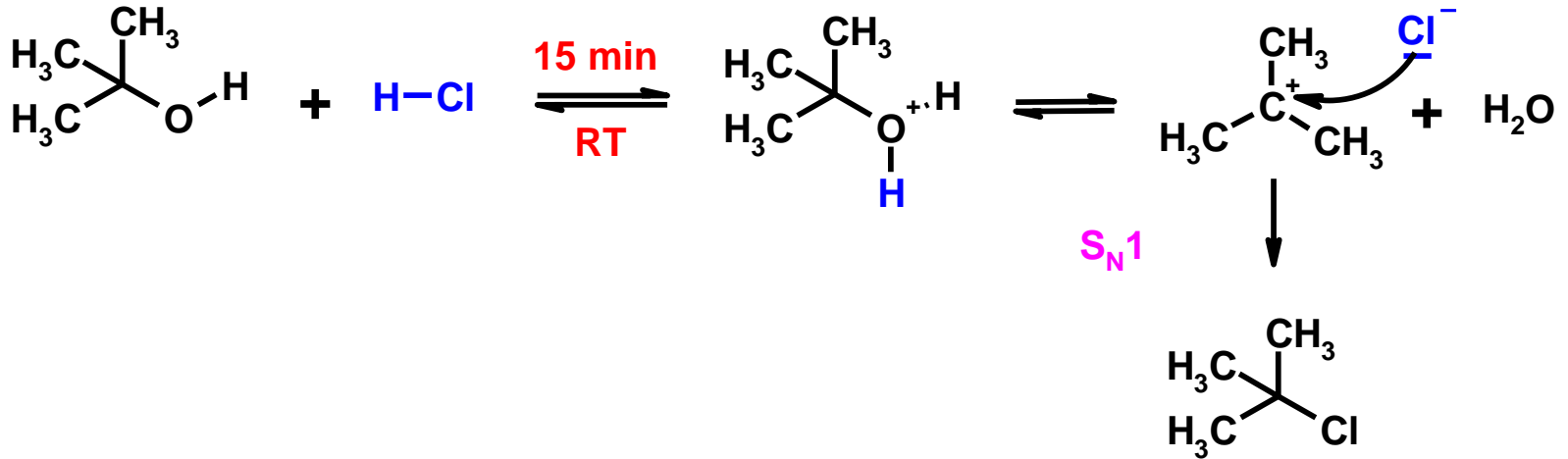
mesomer



7.2

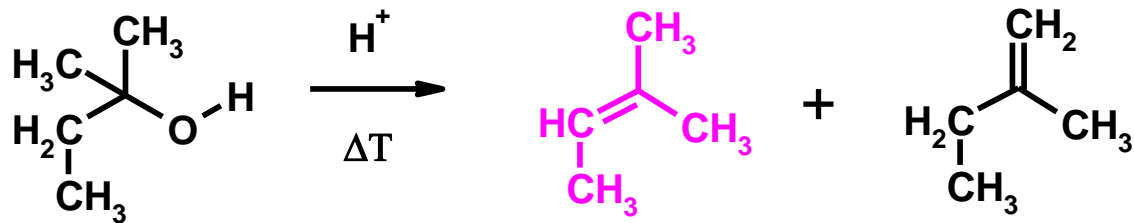
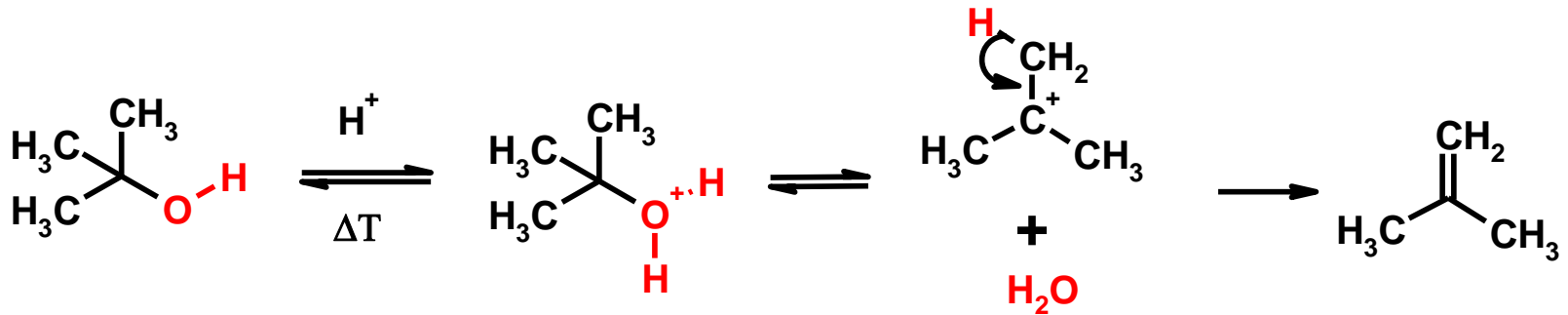
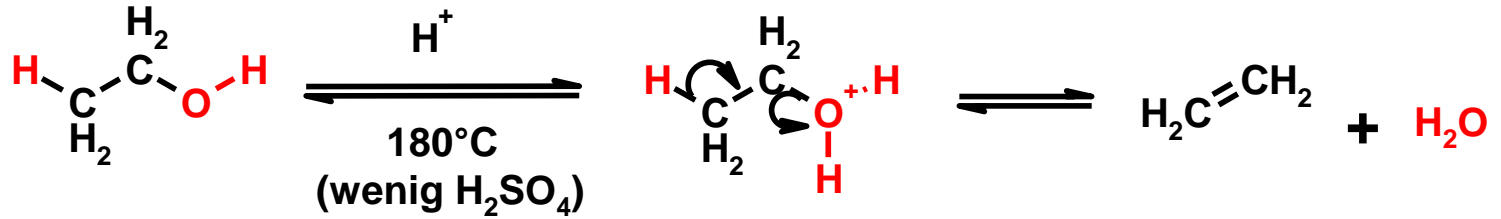
9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Alkylhalogenide aus Alkoholen



9 Alkohole, Ether und Schwefelanaologa

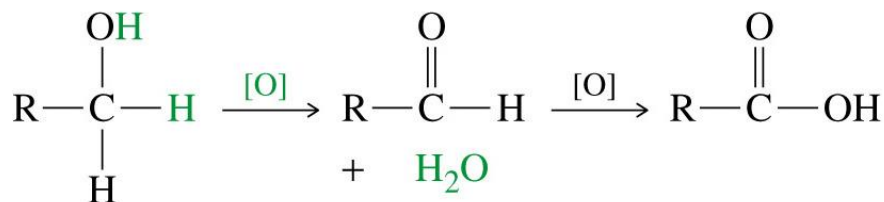
Saure Dehydratisierung von Alkoholen



Hauptprodukt

7 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

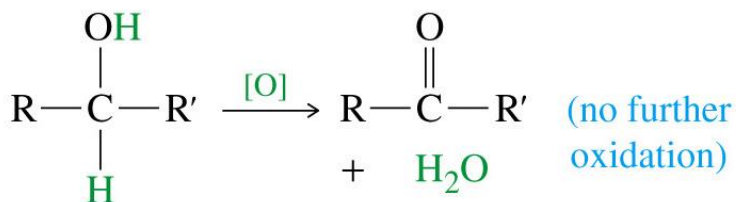
OXIDATION



primary alcohol
one bond to O

aldehyde
two bonds to O

carboxylic acid
three bonds to O



secondary alcohol
one bond to O

ketone
two bonds to O



tertiary alcohol
one bond to O

REDUCTION



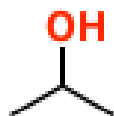
7 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

The bottom line

Starting material



Primary alcohol



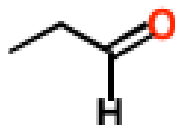
Secondary alcohol



Tertiary alcohol

"Weak" oxidant

PCC, DMP, Swern, etc



Aldehyde

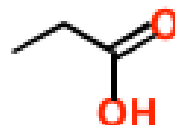


Ketone

No reaction

"Strong" oxidant

KMnO₄, H₂CrO₄ (or equivalent)



Carboxylic acid

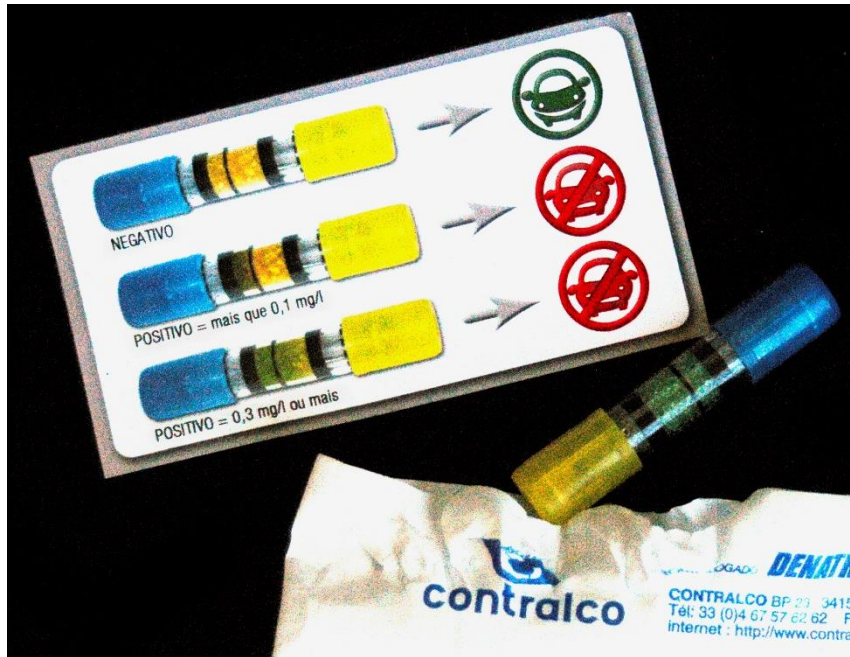


Ketone

No reaction

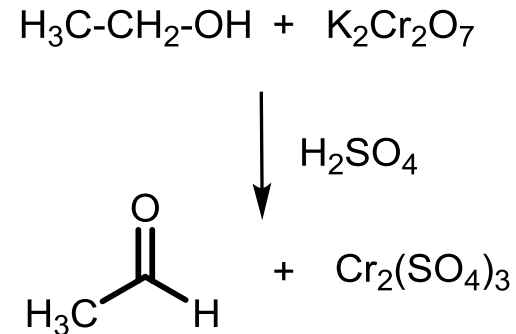
7 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Einschub: Atemalkoholtests



Früher:

- Röhrchen gefüllt mit Kaliumdichromat
- Alkohol im Atem führt zu Reduktion zu grünem Cr^{3+}

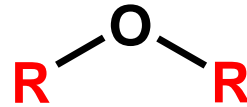
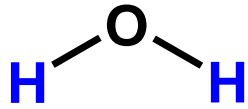


Heute:

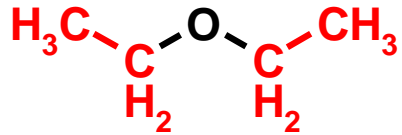
- Digitale Handmessgeräte.
- Grundlage: Halbleitersensor, elektrochemischer Sensor (Oxidation)
Infrarotsensor (Wechselwirkung der Hydroxygruppe mit Infrarotlicht)

9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

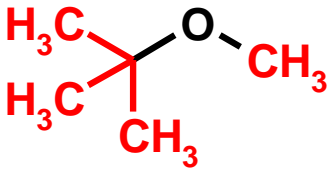
Bezeichnung von Ethern



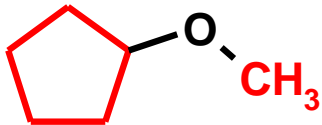
R = Alkyl, Aryl



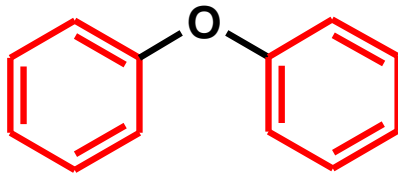
Diethylether



tert.-Butyl-methylether



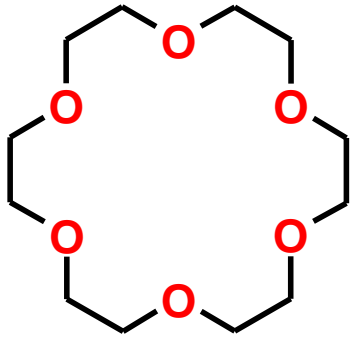
Cyclopentyl-methylether



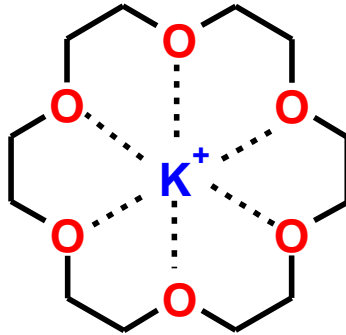
Diphenylether

9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

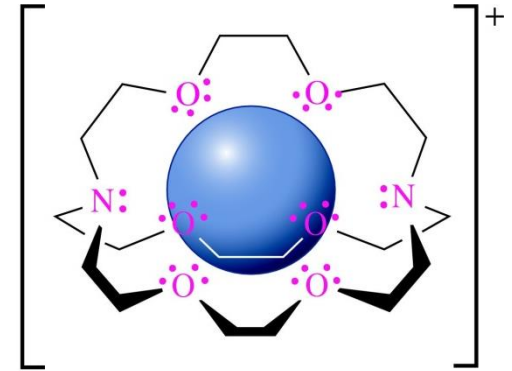
Kation-Komplexierung durch macrocyclische Polyether



[18]Krone-6



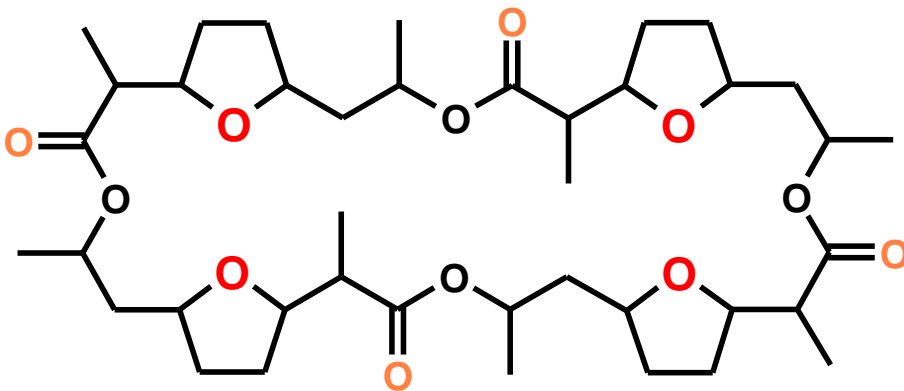
X^-



ein Kryptat

Bindungskonstante

$K = 10^{10}$ (!)



Nonactin

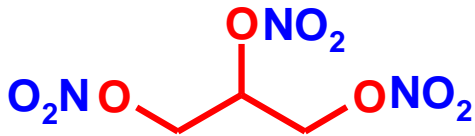
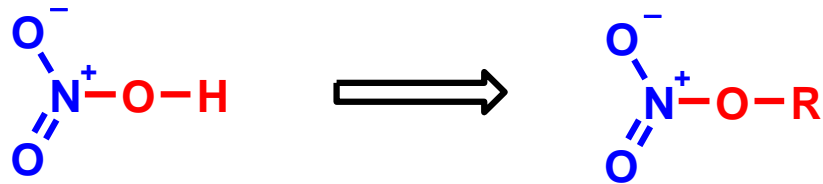
Ionophore: können Ionen durch hydrophobe Zellmembranen transportieren (Signalübertragung)

9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

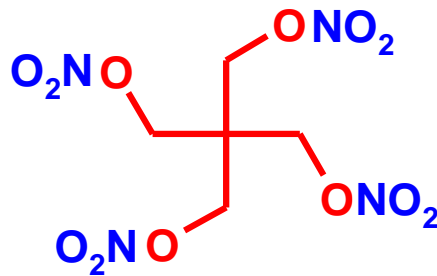
Ester anorganischer Säuren



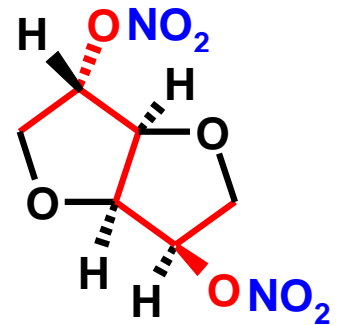
Salpetersäure-Ester



Glycerin-trinitrat
(Nitroglycerin)



Pentaerythrit-tetranitrat

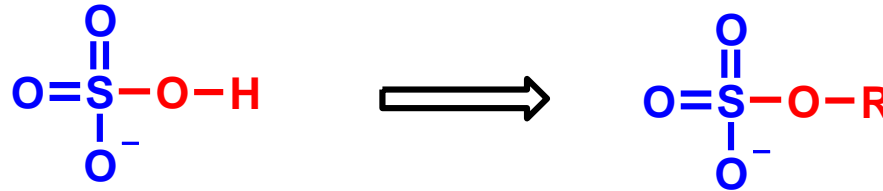


Isosorbid-dinitrat

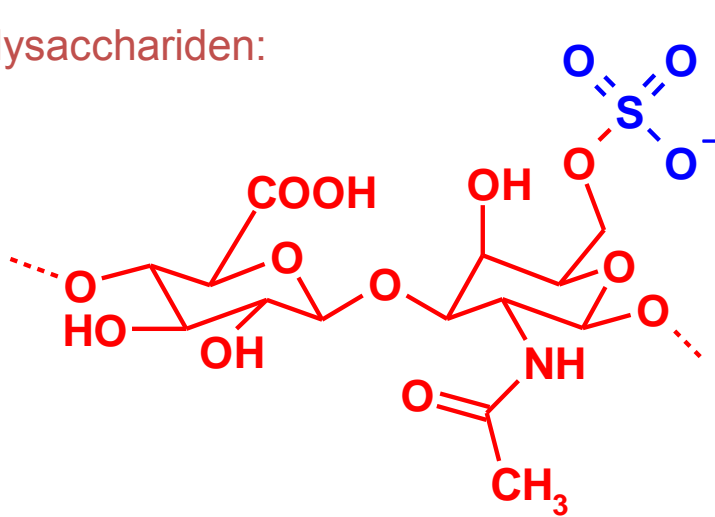
9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Ester anorganischer Säuren

Schwefelsäure-Ester

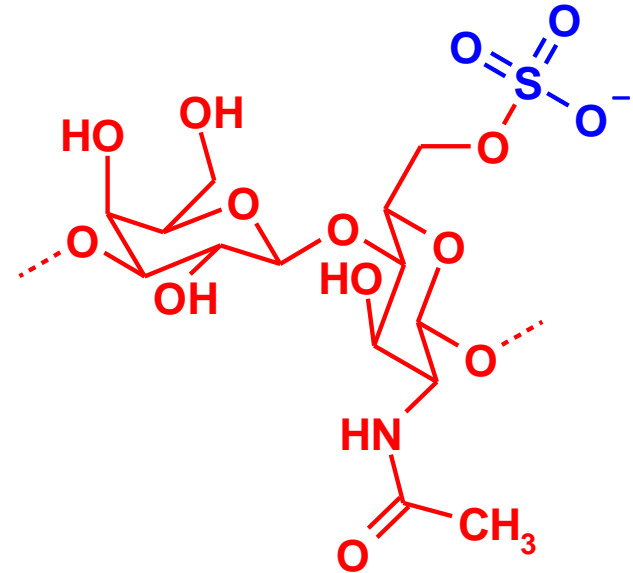


...mit Polysacchariden:



Chondroitin-6-sulfat

im Bindegewebe (besonders im Knorpel und in Synovia, auch Haut)



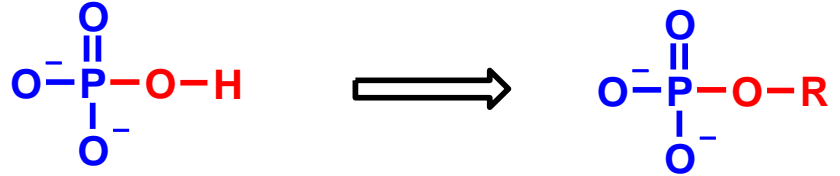
Keratansulfat

im Knorpel und Bandscheiben

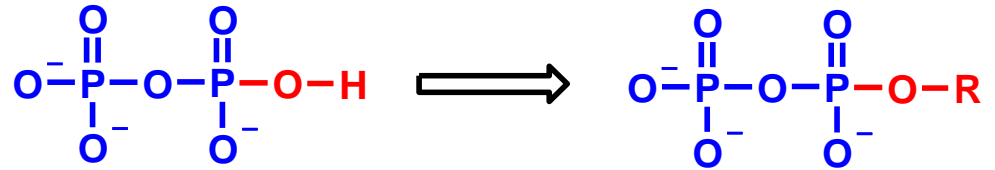
9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Ester anorganischer Säuren

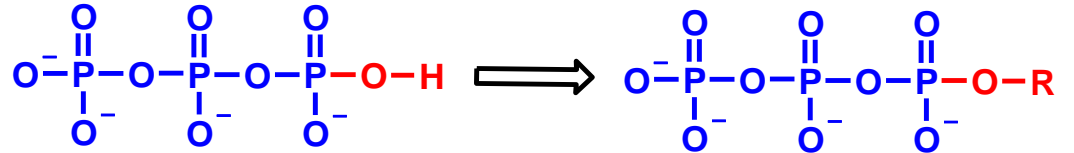
Phosphorsäure-Ester



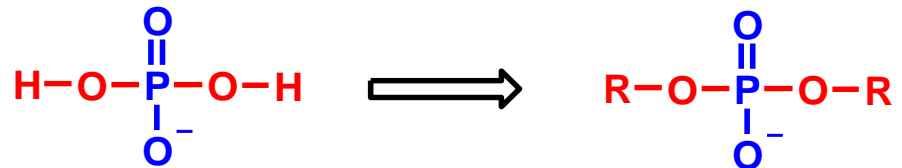
Diphosphorsäure-Ester



Triphosphorsäure-Ester

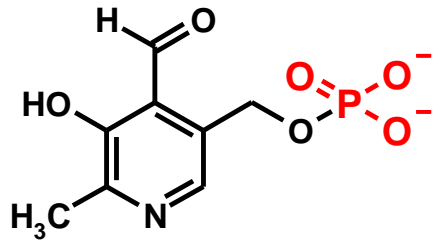


Phosphorsäure-Diester

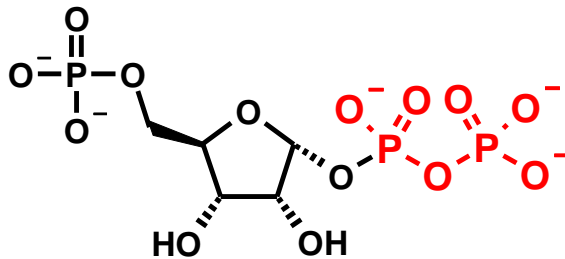


9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

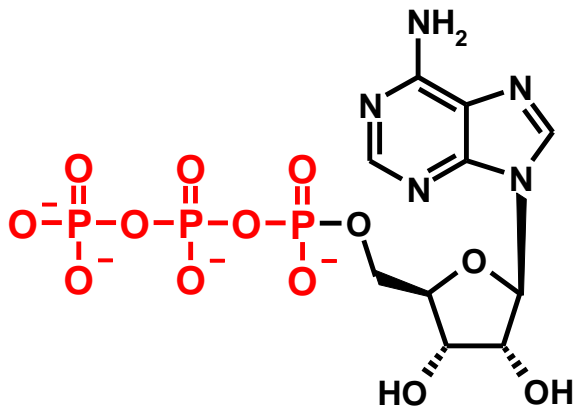
Beispiele für biologisch bedeutsame Mono-, Di- und Triphosphate



Pyridoxalphosphat
(Coenzym)



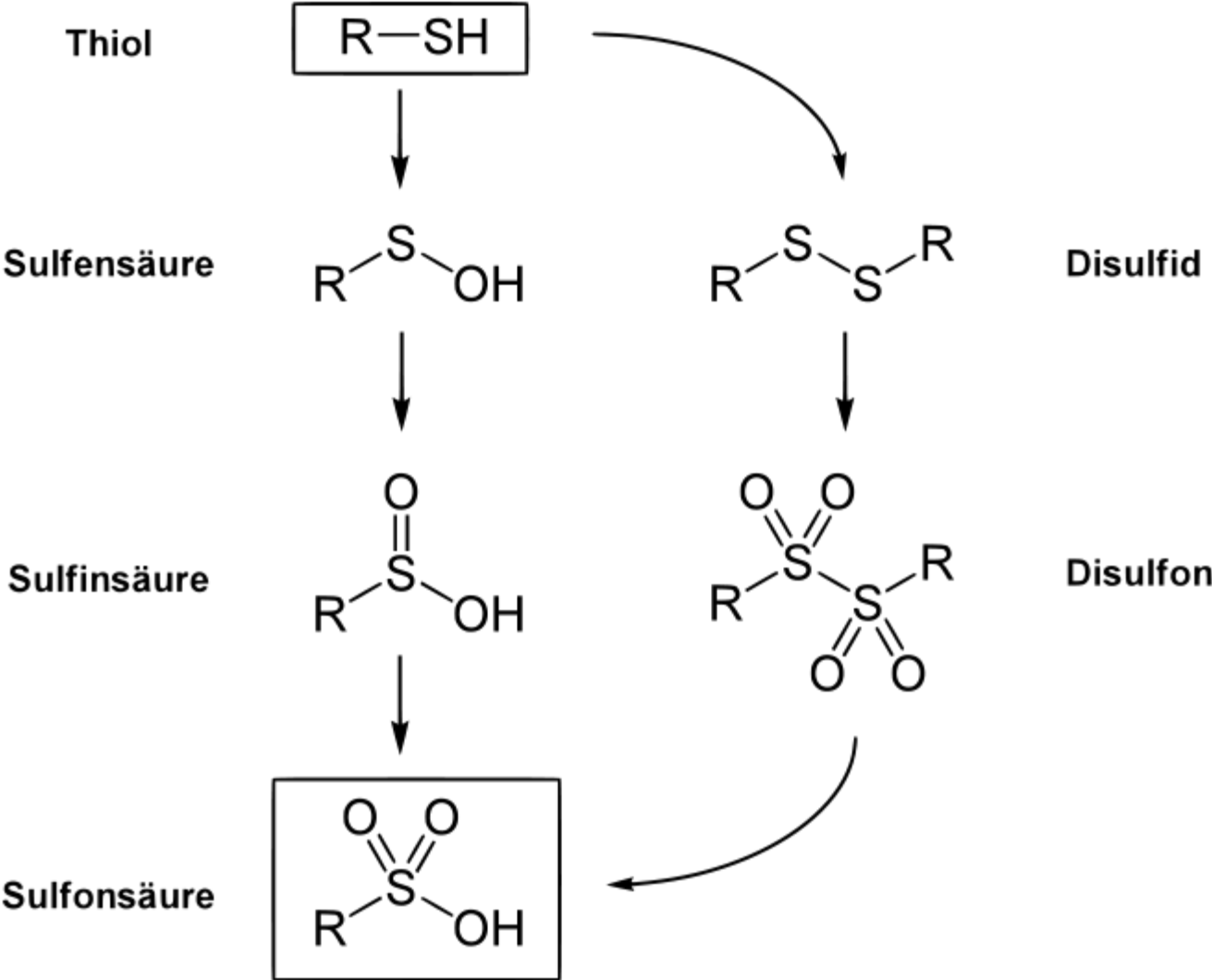
5-Phosphoribosyl-1-diphosphat
(Synthesebaustein)



Adenosin-5'-triphosphat (ATP)
(Energielieferant, Phosphorylierungsreagens)

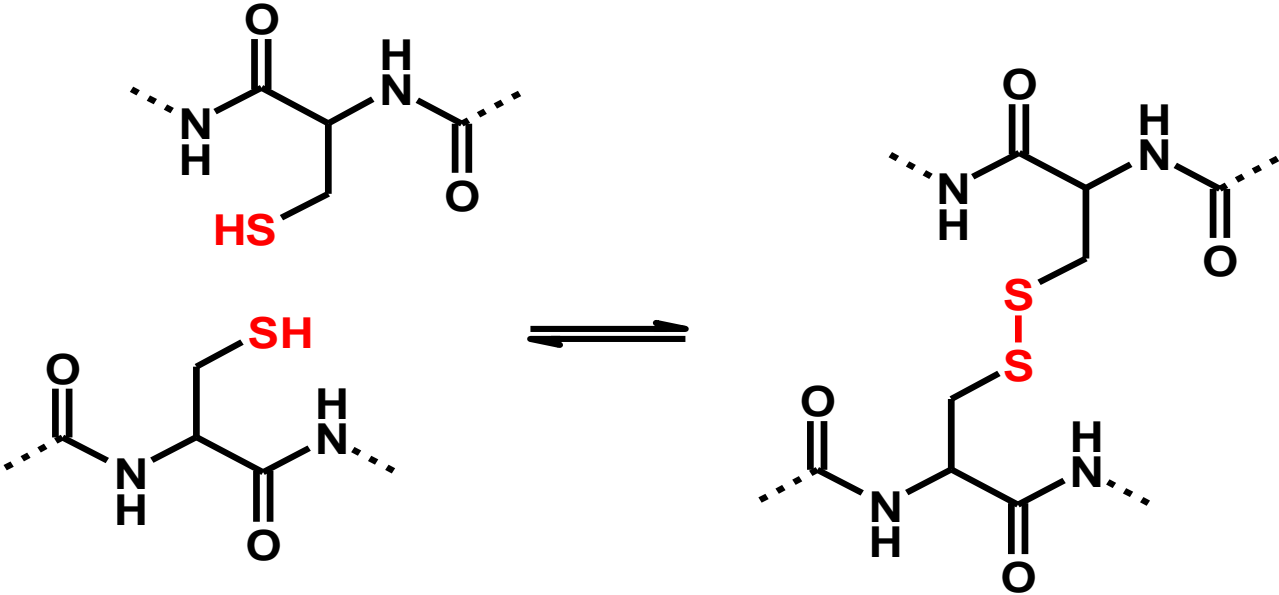
9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Stabilisierung von Proteinkonformationen durch Disulfid-Brücken



9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Stabilisierung von Proteinkonformationen durch Disulfid-Brücken



Cystein im Peptid

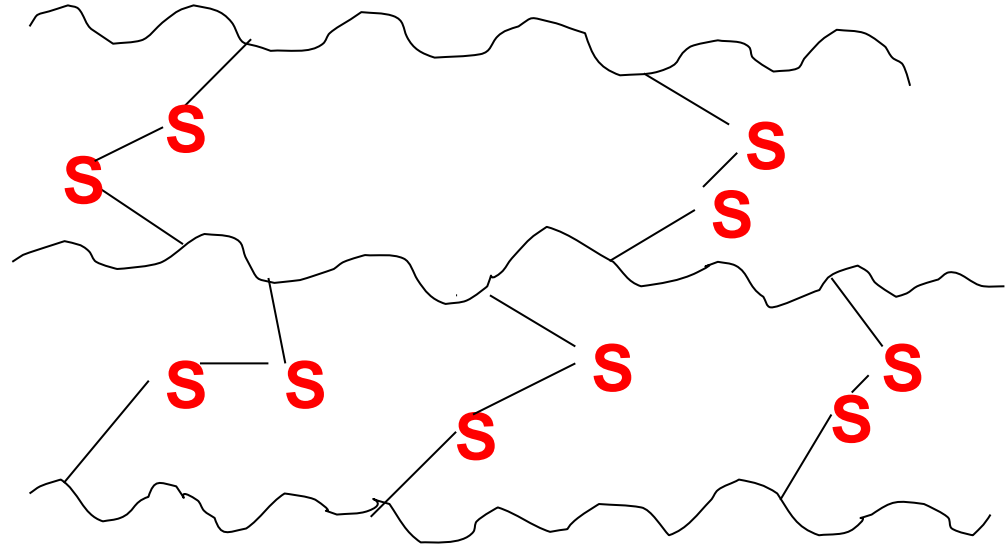
Disulfidbrücke

9 Alkohole, Ether und Schwefel-Analoga

Einschub: Keratine und Dauerwelle



<http://vignette4.wikia.nocookie.net/starwars/images/4/4f/Chewbacca-TFA.png/revision/latest?cb=20160106141736>



- Keratine: wasserunlösliche **Faserproteine** mit hohem Anteil an quervernetzenden **Disulfidbindungen** (Cystein)
- Hauptbestandteil von Haaren, Fingernägeln, Hörnern etc.
- Dauerwelle: Brechen und Neubildung von Disulfidbindungen (Kombination aus Hitze und Reagenzien wie Ammoniumthioglycolat)

