

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

289

Experimentalvortrag vom 16. 6. 83

Alkohole

Aurepet Basth

Betreuer:

Dr. I. Gerster, Dr. Bullemith

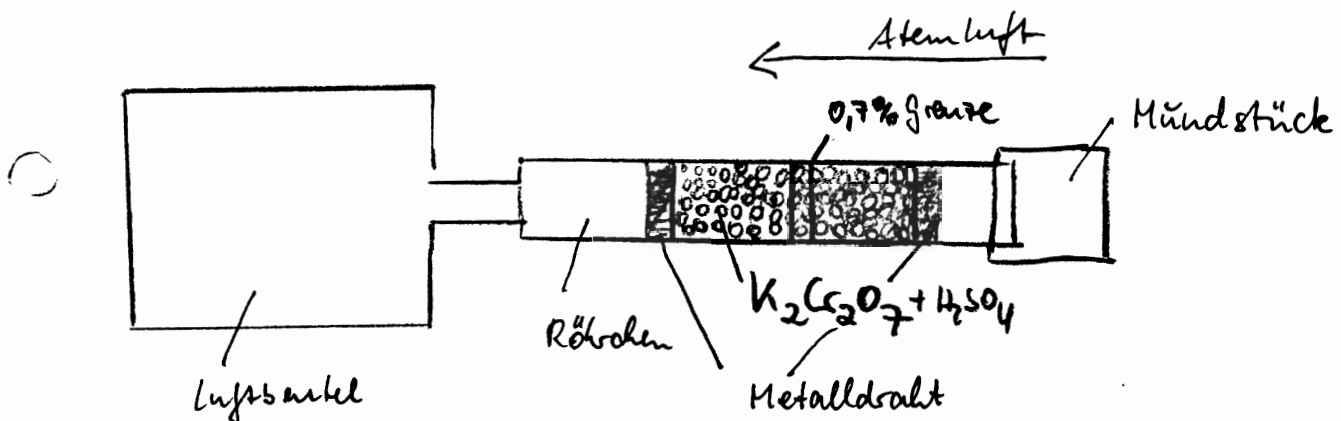
Gliederung

- 1.0 Alkoholtest
- 1.1. Klassifizierung der Alkohole
- 1.2. funktionelle Gruppe
- 1.3. chemisches Verhalten der Alkohole
- 2.0 Herstellung der Alkohole
- 2.1. Bedingung
- 2.2. Reaktion
- 2.3. Fraktionierte Destillation und Nachweis des abdestillierten EtOH durch Jodoformprobe nach Lieben
- 3.0. Reaktionen der Alkohole
- 3.1. Esterbildung
- 3.2. Alkylhalogenide mit Lucas-Reagenz
- 3.3. Bildung von Acrolein
- 3.4. Oxidationsreaktionen

Alkohole

1.0. Alcoltest : Alcoltest röhren d. Polizei zum halbquantitativen Nachweis der Blutalkoholmenge.

Versuchsaufbau



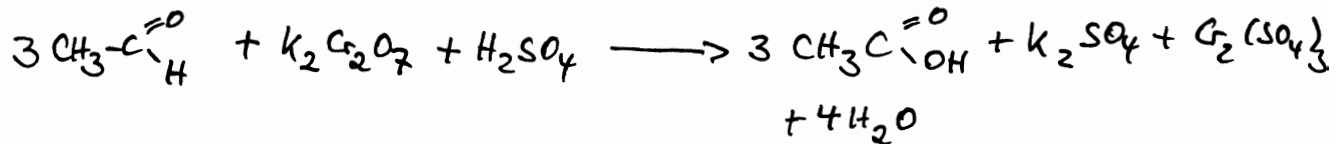
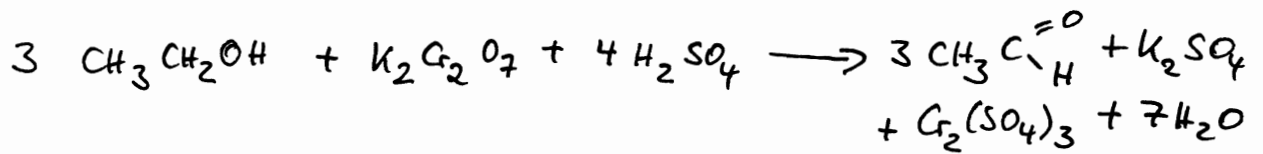
Jeder fürchtet die unangenehme Frage eines Polizeibeamten, wenn man nach mäßigem Alkoholgenuss mit dem Auto nach Hause fährt und angehalten wird. Haben Sie was getrunken?

Wieviel?

Versuch: Eine Versuchsperson hat 1/2 Stunde vor dem Vortrag 2 Glas Schnaps getrunken und wird jetzt versucht mit einem Zug den Beutel mit Atemluft zu füllen.

Der Alcoltest ist eine halbquantitative Bestimmung des Blutalkohols, wobei der mit der Luft ausgeatmete gasförmige Alkohol in Acetaldehyd umgewandelt wird

Reaktionsgleichung:



Nach diesem einführenden Versuch wollen wir zunächst klären, was Alkohole sind und eine Klassifizierung vornehmen.

1.1. Klassifizierung von Alkoholen

Ersetzt man ein Wasserstoffatom eines Alkans (gesättigte Kohlenwasserstoffe) durch eine Hydroxygruppe, ergibt sich die Formel des Alkohols.

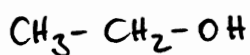
Wir haben daher die allgemeine Formel R-OH .

Dabei kann R eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe sein,

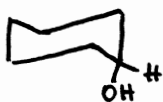
H-Atom durch andere Substituenten ersetzt werden oder ungesättigte

Verbindungen darstellen.

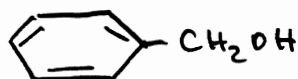
2. B.



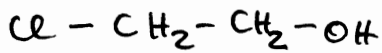
Ethanol



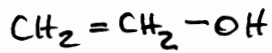
Cyclohexanol



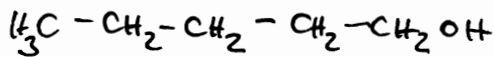
Benzylalkohol



2-Chlorethanol



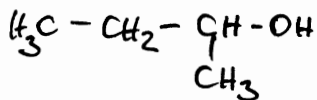
Man unterscheidet zudem primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Das hängt davon ab, ob eine, zwei oder drei Alkylgruppen am Kohlenstoffatom verknüpft sind, der die Hydroxygruppe trägt.



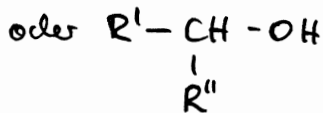
allgemein: $\text{R} - \text{CH}_2\text{OH}$

1-Pentanol

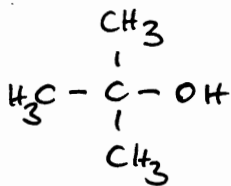
primärer Alkohol



2-Pentanol

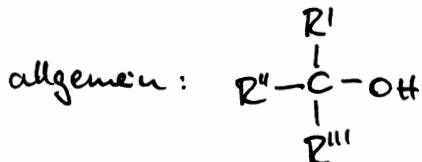


sekundärer Alkohol



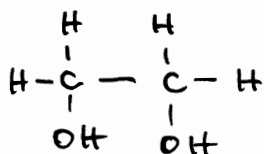
tert. Butanol

neo Butylalkohol



tert. Alkohol.

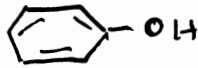
Alkohole, die 2, 3 oder mehr Hydroxygruppen besitzen werden als Di-, Tri-, Polyole bezeichnet.



Glykol ist ein Diol

Sitzt die OH-Gruppe an einer Arylgruppe, also direkt am Benzolring, so handelt es sich um Phenole.

Sie gehören nicht zu den Alkoholen, sind saurer und haben aufgrund ihrer Mesomerieeffekte ein anderes chemisches Verhalten.



Geminale Diole $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})_2$ sind aufgrund der beiden endständigen OH-Gruppen an einem C-Atom und bilden wegen der Erlenmeyerregel α - β ungesättigte Verbindungen unter H_2O Abspaltung.

1.2. Nachweis der funktionellen Gruppe mit Ceriv Ammoniumnitrat

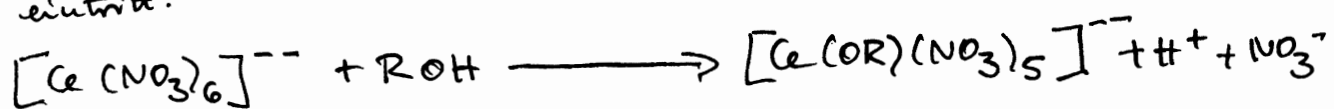
Reagenzien: 200g Cerammoniumnitrat $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ werden in 500ml 2N Salpetersäure gelöst.

H_2O , zu prüfende Substanz oder Lösung

0,5 ml Reagenz werden mit 3 ml Aqua dest verdünnt und 4-5 Tropfen der zu prüfenden Substanz hinzugeben.

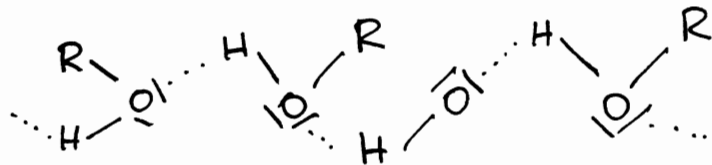
Bei Anwesenheit von Alkohol färbt sich die Lösung rot. Phenole geben eine braun bis grünlich-braune Farbe.

Die intensiv rote Farbe rührt daher, daß der Alkohol unter Verdrängung einer NO_3^- -Gruppe in den Cerkomplex eintritt.



1.3. chemisches Verhalten der Alkohole

Im Gegensatz zu anderen Kohlenwasserstoffe, die unpolar oder beinahe unpolar sind weisen Alkohole wegen der eben nachgewiesenen funktionellen OH-Gruppe eine hohe Polarität auf. Der Wasserstoff ist stark an das elektro-negative Sauerstoff gebunden, deswegen selbst stark positiv polarisiert, so dass es eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom des Nachbarmoleküls einzugehen vermag.



Mit steigender C-Atomzahl in den Alkoholmolekülen steigt der Siedepunkt, nimmt aber mit zunehmender Verzweigung wieder ab.

Löslichkeitsverhalten: Niedermolekulare Alkohole sind nahezu unbegrenzt mit Wasser mischbar, höhere Alkohole hingegen nicht, vermischen sich aber in Alkanen mit ähnlicher Molekülgröße.

Acidität des Alkohols siehe Folie 8

2.0. Herstellung der Alkohole

Herstellungsverfahren siehe Folie

Alkoholische Gärung als eine Möglichkeit der Alkoholderstellung.

Gärung ist ein durch Mikroorganismen bewirkter fermentativer (enzymatischer) Abbau der Kohlehydrate

Man unterscheidet zwei Gärungstypen

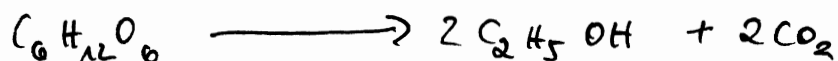
- aerobe Gärung, die in Abwesenheit von Luftsauerstoff verläuft \Rightarrow Fäulnis
- aerobe Gärung, die in Gegenwart von Luftsauerstoff stattfindet \rightarrow z.B. alkoholische Gärung.

Die alkoholische Gärung hat große technische Bedeutung, da alle alkoholischen Getränke durch bestimmte "Heferasen" hergestellt werden.

Der wohl bekannteste Alkohol ist der Ethylalkohol oder Trinkalkohol.

Man stellt ihn durch Gärung von Monosacchariden oder Disacchariden dar. Die alkoholische Gärung war bereits im Altertum bekannt, aber erst allmählich im 19. Jahrhundert verschaffte man sich einige Klarheiten über den so kompliziertesten Prozess.

Gesamtgleichung der alkoholischen Gärung



Bei dieser Gärung gibt es eine Reihe von Zwischenstufen, die unter Einwirkung spezifischer Fermente gebildet werden. Das Fermentgemisch wird als Zymase bezeichnet. Neben der Zymase sind noch verschiedene Coenzyme beteiligt, ferner Aktivatoren (z.B. anorg. Bestandteile wie Hg^{2+}) und natürlich ATP.

Monosaccharide werden direkt vergoren, während Disaccharide entweder direkt vergoren oder durch hydrolytische Substanzen zu vergärbaren Monosacchariden gespalten werden. Polysaccharide + Dextrine werden durch Amylasen in einfache Kohlenhydrate überführt.

Rohstoffe für die alkoholische Gärung sind stärkehaltige Produkte wie Roggen, Gerste, Weizen, Mais → also fast sämtliche Getreidearten, Kartoffeln, Malz, Obst

Nebenprodukte: Acetaldehyd, Propanol, Butanol
Pentanol und Fuselöle

Günstige Wachstumsbedingungen $30-37^{\circ}C$

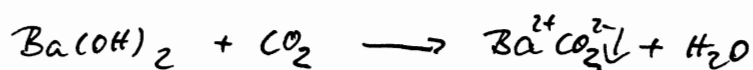
Günstiger pH-Wert für die Gärflüssigkeit $4,5-5,7$

Hohe KH -Konzentrationen hemmen das Hefewachstum
Zu hoher Alkoholgehalt wirkt sich ebenfalls nachteilig auf das Hefewachstum aus.

Nährlösung: H_3PO_4 , K^+ , Mg^{2+} , $Fe^{2+/3+}$, verschiedene Spurenelemente, Vitamine.

1. Herumgeben eines Ansatzes alkoholischer Lösung aus Rohzucker + Hefe. Gärungsröhrchen

Nachweis des CO_2 durch $Ba(OH)_2$



2.3. Fraktionierte Destillation eines Alkoholaufgusses.

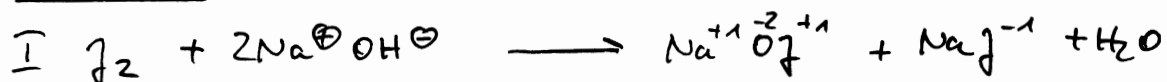
Hinweis auf die Gefahren des Alkohols auf Folie.

Nachweis von EtOH durch Jodoformprobe nach Fieser (Haloform Reaktion) mit Destillat.

Chemikalien: EtOH, 1M NaOH, 1,5 Jodlösung

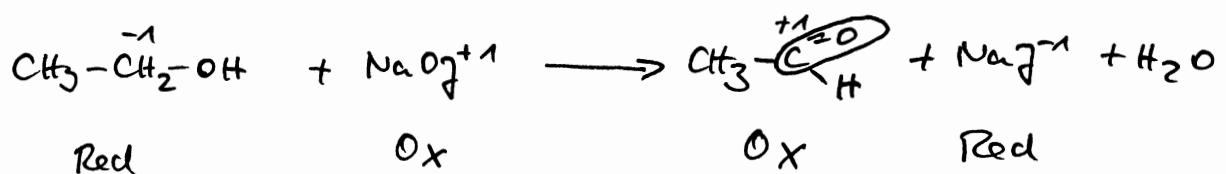
Durchführung: 12 Tropfen EtOH $\hat{=}$ ca. 1 ml EtOH werden mit 10 ml NaOH versetzt und auf 60°C erwärmt. Dazu geben wir 1,5M Jodlösung bis gelber Niederschlag entsteht.

Reaktion:

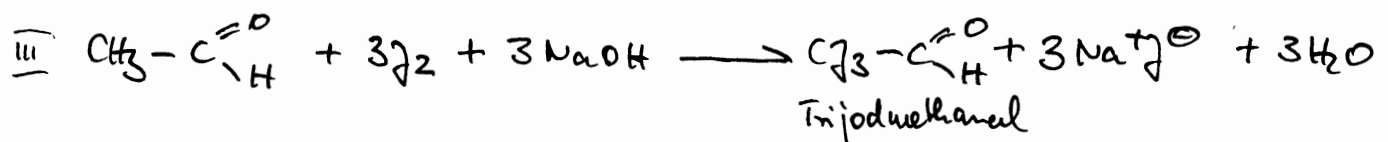


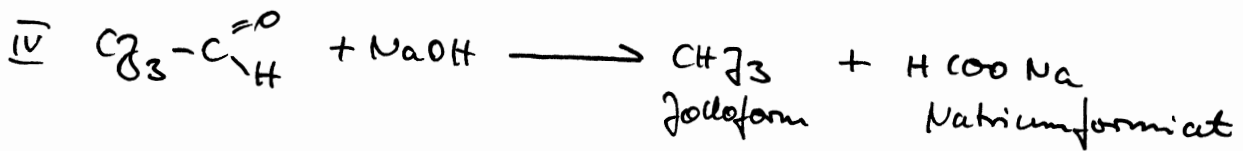
Disproportionierung von I_2 zu Hypoiodid und Natriumiodid

II Reaktion des Alkohols mit dem Hypoiodid zu Acetaldehyd

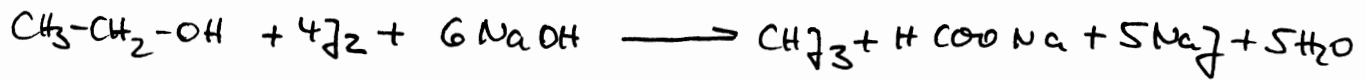


Oxogruppe hat einen starken -I-Effekt, der die Wasserstoffatome der Methylgruppe leicht durch die Jodatome ersetzen kann. Es entsteht Trijodäthanal, das durch Natriumhydroxidlösung in einer Decarboxylierungsreaktion in Trijodmethan (Jodoform) und Natriumformiat gespalten werden kann.





Gesamtgleichung



Nochmals wichtig für den Nachweis von Jodoform nach Lieben ist die Aldehydgruppe!!

3.0. Reaktionen der Alkohole

3.1. Darstellung von Borsäureestern!

Versuch:

In drei Porzellanschalen werden je 2g Borsäure (H_3BO_3) mit 5ml Methanol, Ethanol und Ethanol (H_2SO_4 versetzt).

Nach leichtem Erwärmen entzündet man die Produkte

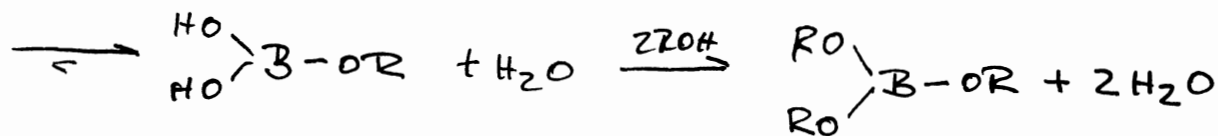
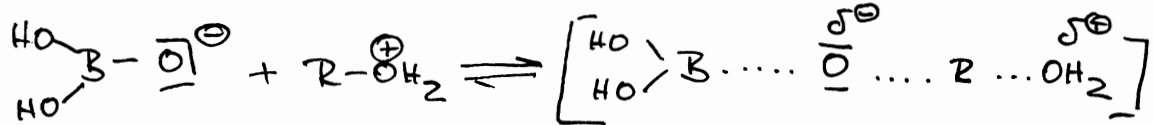
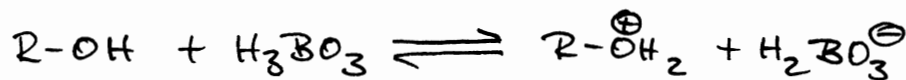
Schale 1 $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MeOH}$ brennt mit grüner Flamme

Schale 2 $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{EtOH}$ brennt mit gelber Flamme

Schale 3 $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{EtOH} | \text{H}_2\text{SO}_4$ brennt mit grün umrandeter Flamme

Ergebnis: In Schale 1 und Schale 3 sind in einer Substitutionsreaktion Borsäureethyl- bzw. Borsäuremethylester entstanden. Der Versuch bietet die Möglichkeit der Unterscheidung von Methanol und Ethanol und läuft nach einer $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion ab, obwohl an dem Reaktionsmechanismus noch ein Zweifel anzumelden sind.

Möglicher Reaktionsmechanismus:



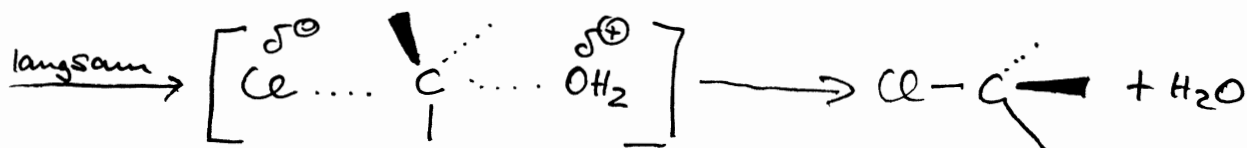
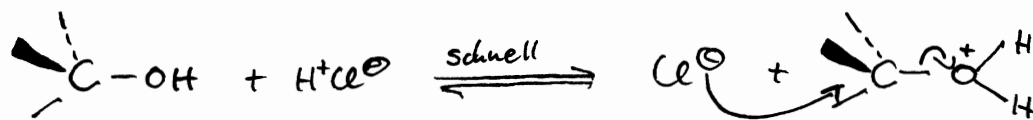
3.2. Bildung von Alkylhalogeniden mit Lucas Reagenz

Mit dem Lucas Reagenz, einer Mischung aus gleichen Mengen wasserfreiem $ZnCl_2$ (136g) und 105g HCl -Lsg (conc) kann man primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole identifizieren.

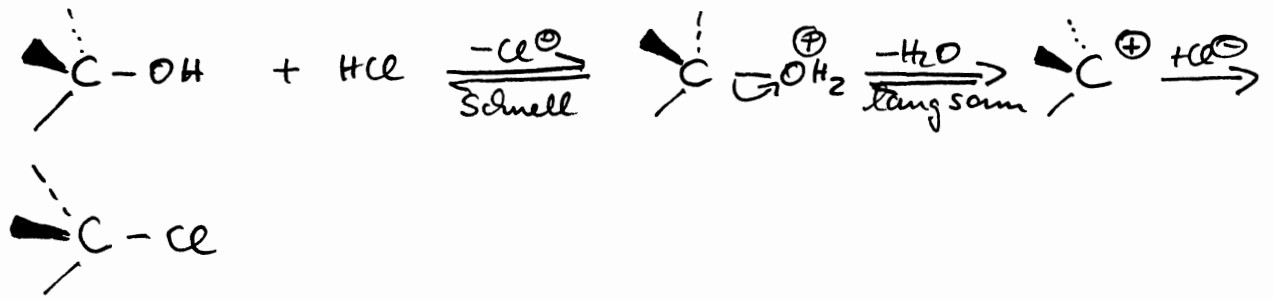
Dazu erwärmt man auf einem Wasserbad $40^\circ C$ 3 Reagenzgläser mit je 20ml Propanol, sek. Butanol und tert. Butanol und gibt die doppelte Menge an Lucas Reagenz hinzu.

Beobachtung: Der tert. Butanol trübt sich sofort und bildet zwei Phasen aus. Das gleiche Verhalten zeigt der sek. Alkohol nach einigen Minuten und der primäre Alkohol zeigt mit Lucas Reagenz eine klare Lösung.

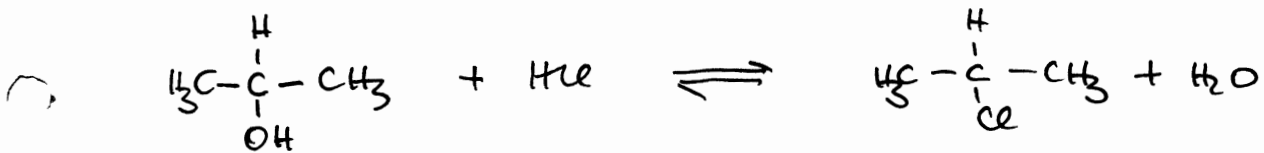
Reaktionsmechanismus: S_N2 -Mechanismus



SN1 Mechanismus



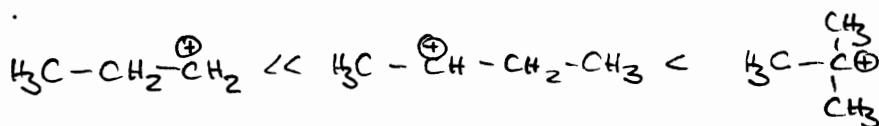
z.B.



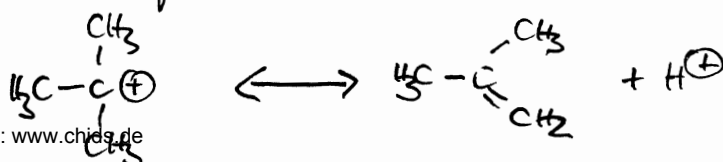
Der Reaktionsmechanismus läuft am wahrscheinlichsten nach einem SN1 Mechanismus ab, wobei nicht zunächst ein intermediäres Carbenium Ion bildet und in einem 2. schnellen Reaktionsschritt das Carbenium-Ion mit dem nucleophilen Chloridion zum Alkylhalogenid reagiert.

ZnCl₂ eine schwache Lewis-Säure dient als Katalysator, da die Nucleophilie des Chloridsions vergleichsweise gering gegenüber dem Bromid- bzw. Jodidions ist.

Der tert. Butylalkohol reagiert deswegen am schnellsten, weil das intermediäre Carbeniumion durch 3 +I-Effekte gut stabilisiert ist.



Zusätzlich kommt noch der Hyperkonjugationseffekt, der sich wie folgt formulieren lässt



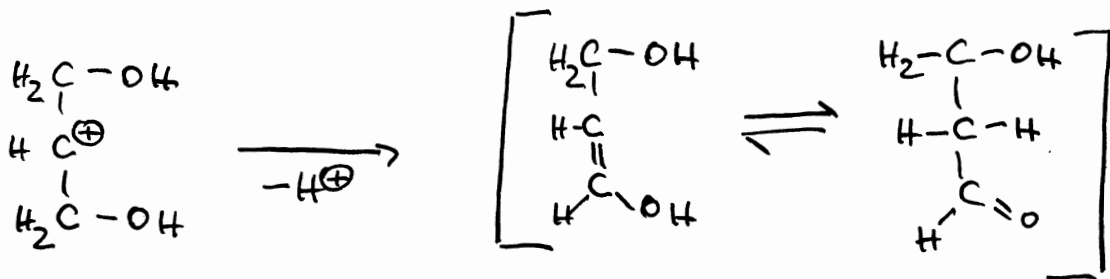
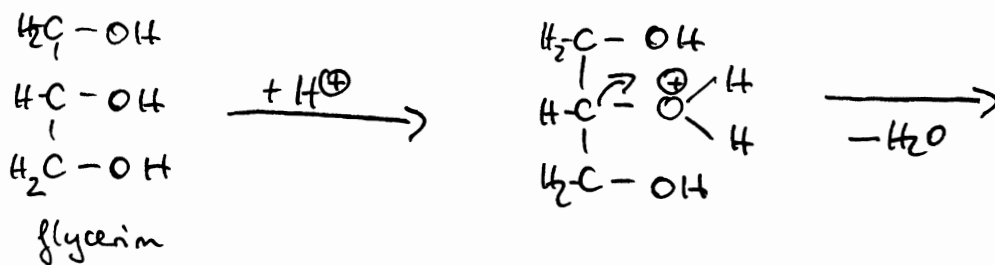
3.3. Nachweis von Glycerin durch Bildung von Acrolein

Versuchsaufbau im Abzug, da Acrolein giftig

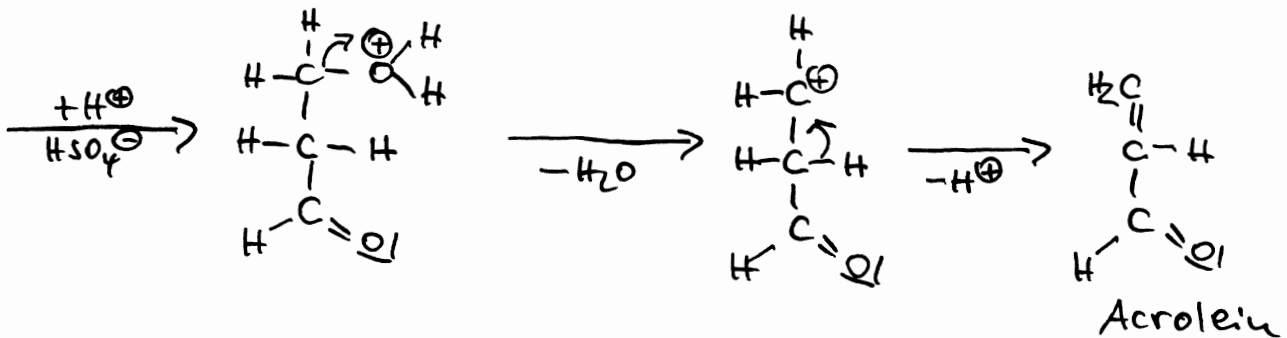
In einem Reagenzglas wird eine 2cm hohe Schicht Kaliumhydrogensulfat bis sich weißer Nebel bildet. Zugabe von 3 Tropfen Glycerin (Vorsicht Spritzgefahr) ist wieder zu erhitzen. Auffangen des Gases im Becherglas mit H_2O .

Acrolein ist ein starkend riechendes Gas. geschmolzenes Alkalimetallhydrogensulfat wirkt auf Glycerin wasserentziehend

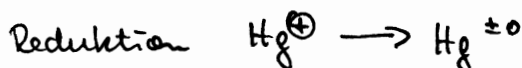
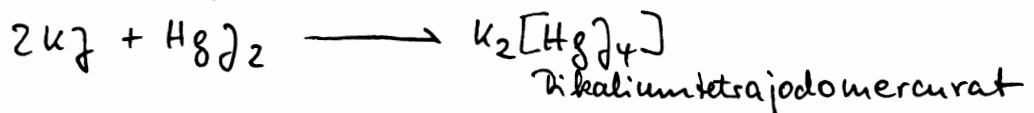
Reaktionsmechanismus



Carbeniumion



Nachweis: Neflers Reagenz

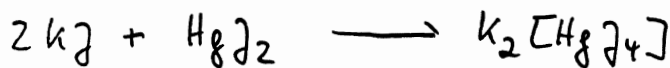


Oxidation Aldehyd zur Carbonsäure

Es handelt sich hierbei um eine Dehydratisierungsreaktion, bzw. um eine säurekatalysierte Eliminierungsreaktion. Der Angriff des Protons dürfte an der sekundären Hydroxygruppe hervorgerufen sein, da das entstehende sekundäre Carbeniumion besser stabilisiert ist.

Nefless Reagenz

6g $HgCl_2$ in 50ml H_2O , 7,4g KJ zu den 50ml H_2O geben. Das ausfallende rote Quecksilberjodid HgI_2 wird filtriert, chlorfrei gewaschen und in einer Lösung von 5g KJ in wenig H_2O gelöst.



+ 20g $NaOH$ in wenig H_2O lösen auf 100 ml auffüllen

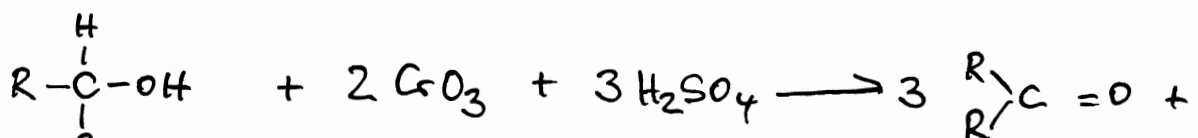
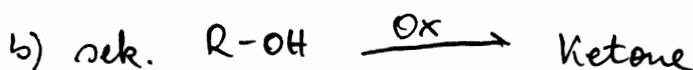
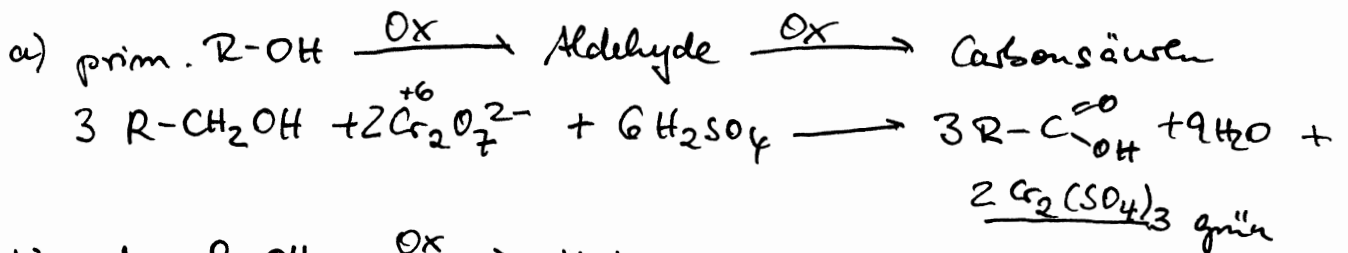
3.4. Unterschiedliche Oxidation von prim., sekundären und tertiären Alkoholen

Zunächst dazu einen Versuch

zu Ethanol, Isopropanol und tertiäres Butanol

wird je etwas schwefelsaure Dichromatlösung gegeben

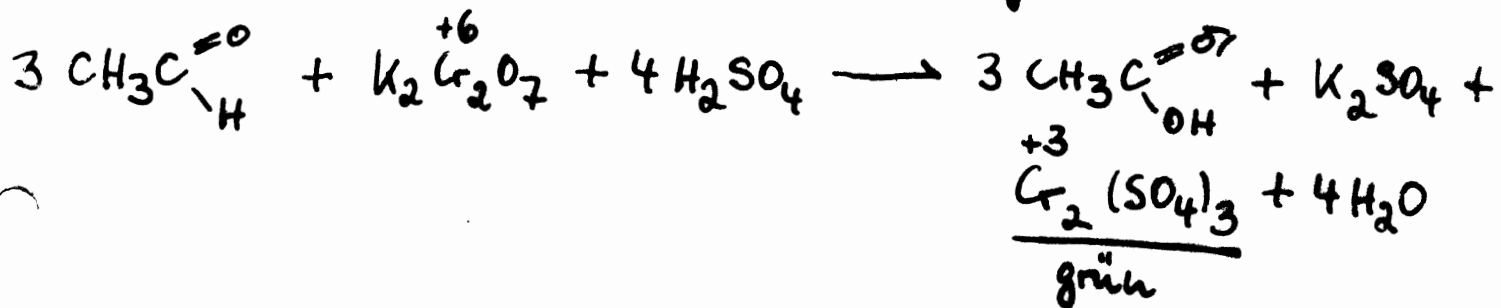
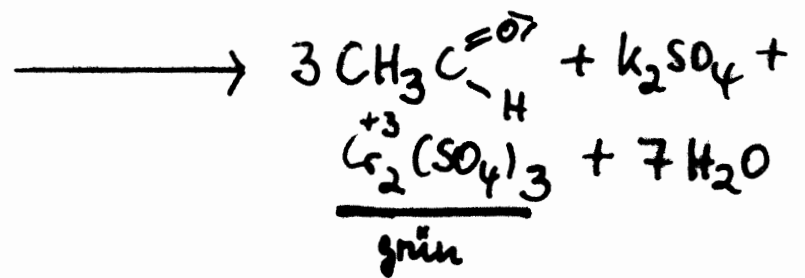
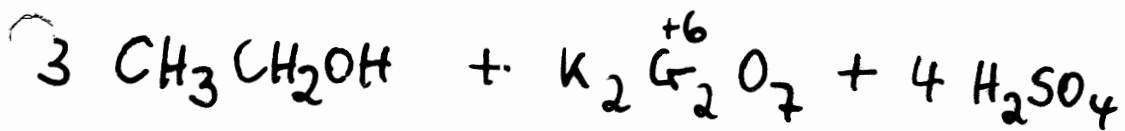
Ethanol und Isopropanol verfärbten sich durch Reduktion des Chroms blaugrün während das tertiäre Butanol nicht oxidiert wird und die Farbe des 6-wertigen Chroms erhält.



tertiäre Alkohole $K_2Cr_2O_7/H^+$ keine Reaktion

①

Alkoholtest



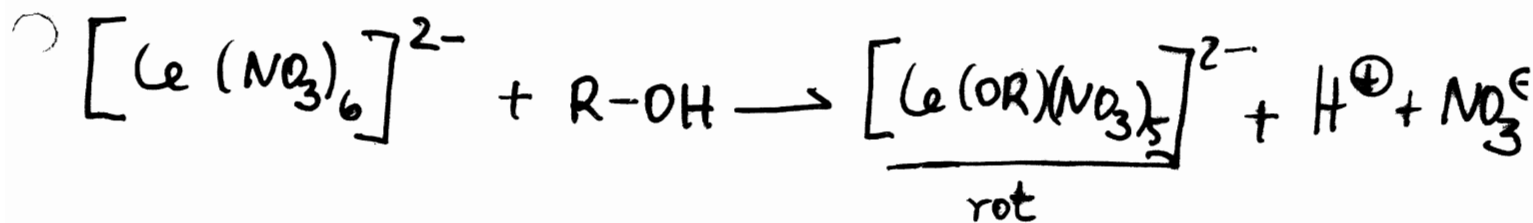
Klassifizierung von Alkoholen

②

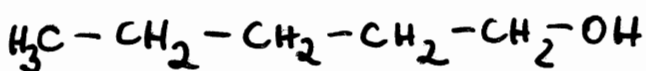
Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome eines Alkans durch Hydroxygruppe.

Allgemeine Formel: $R-OH$

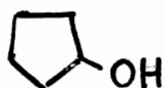
Nachweis



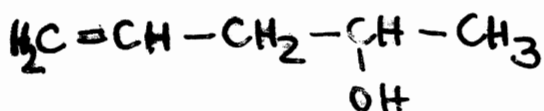
R = Alkyl, cyclisch,



1-Pentanol

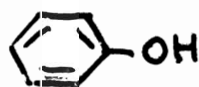


Cyclopentanol

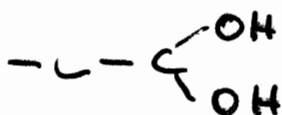


4-Penten-2-ol

Ausnahmen:



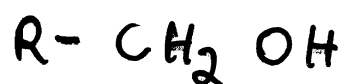
Phenol



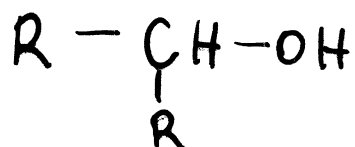
gemminales Diol

Unterscheidung

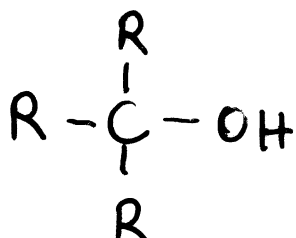
③



primär



sekundär

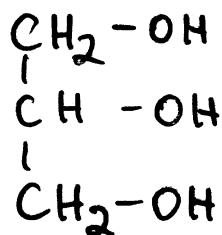


tertiär

Zahl der Hydroxygruppen:

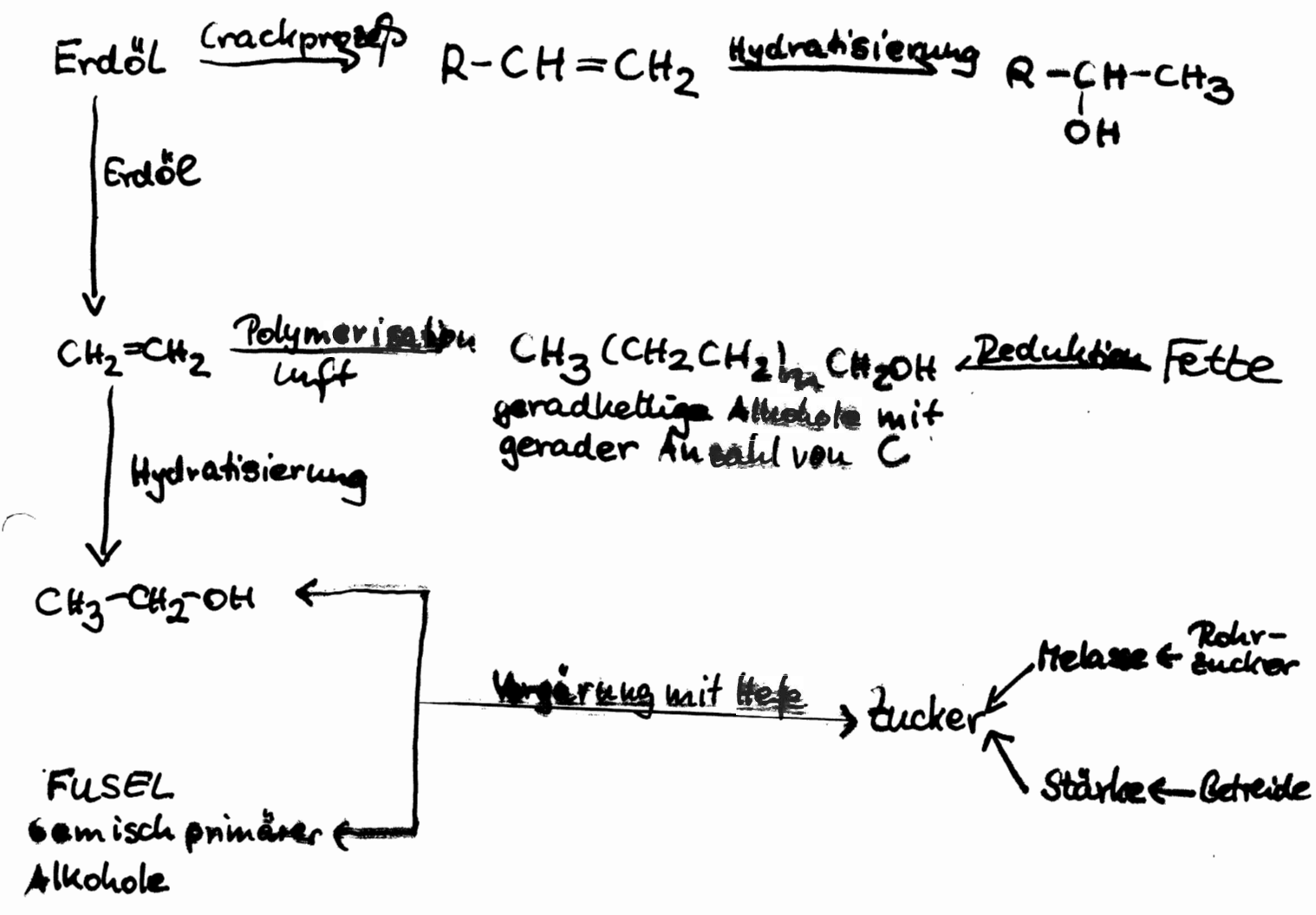


Diol



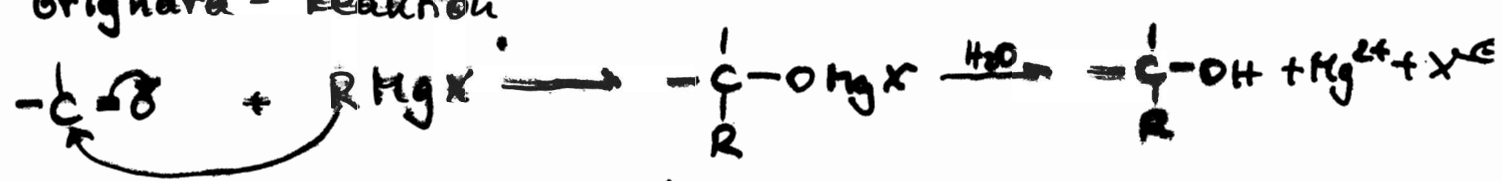
Triol

Herstellung von Alkoholen



Sonstige Reaktionen

1. Grignard-Reaktion



2. Hydrolyse von Alkylhalogeniden



3. Aldolkondensation

4. Reduktionen Carbonylverbindungen Säuren und Estern.

Die alkoholische Gärung als eine Möglichkeit der Alkoholderstellung

- enzymatischer Abbau von KH durch Mikroorganismen

Monosaccharide → direkte Vergärung

Disaccharide → hydrolysierende Substanzen → Monosaccharide

Polysaccharide

Dextrine

→ Amylase

einfache KH

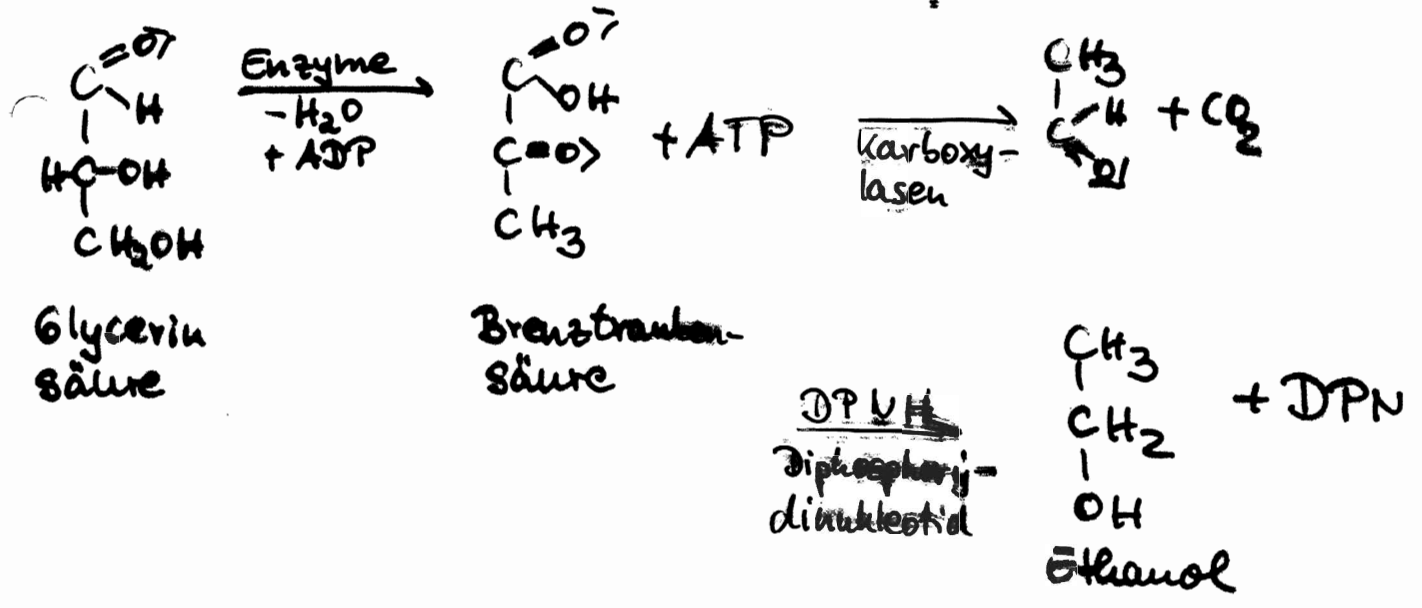
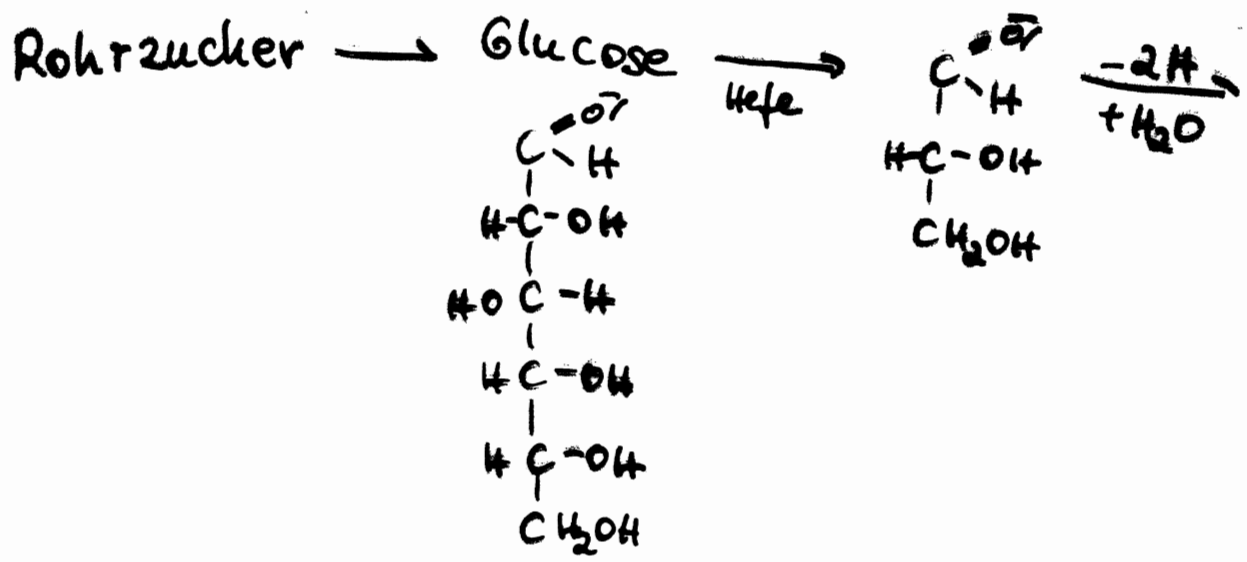
- Rohstoffe : z.B. Getreide, Obst, Zuckerrohr

- Wachstumsbedingungen : 30 - 37 °C

- pH-Wert : 4,5 - 5,7

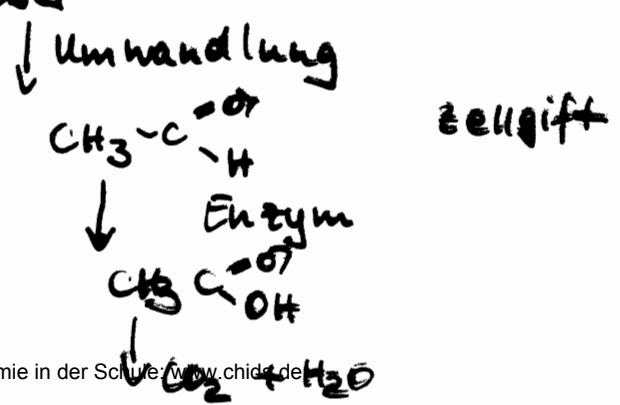
- Einwirkungen auf das Hefewachstum
a) zu hohe Zuckerkonzentration
b) zu hoher Alkoholgehalt.

- Nährlösung: Hg^+ , K^+ , Na^+ , HTa_4^{2-} ,



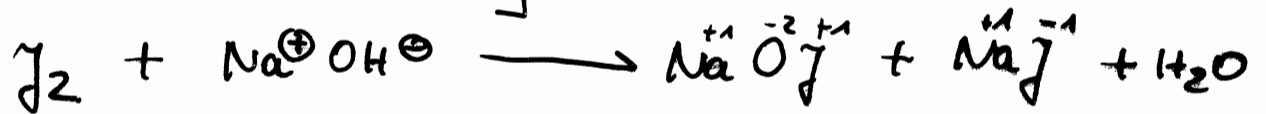
Nebenprodukte : Glycerin
Acetaldehyd
Fuselöle

Alkohol (getrunken) \rightarrow Magen \rightarrow Darm \rightarrow Blutbahn \rightarrow Leber

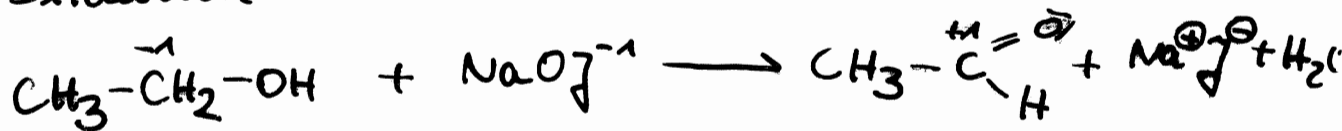


Nachweis von Ethanol durch Jodoformprobe nach Lieben! (Haloformprobe) (4)

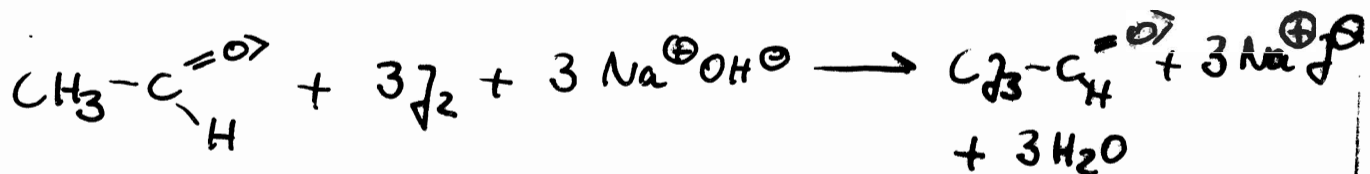
① Disproportionierung



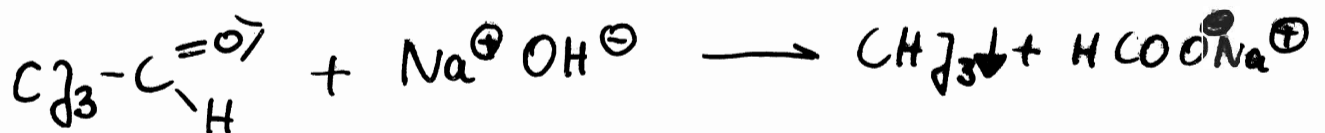
② Oxidation



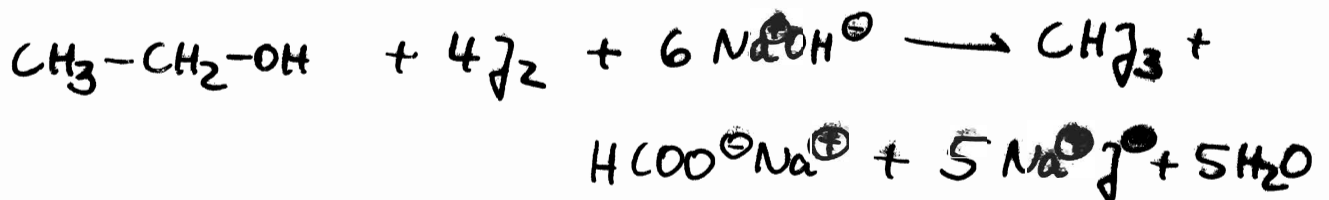
③ Halogen Substitution



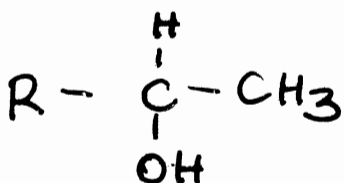
④ C-C Spaltung



→ Gesamtgleichung

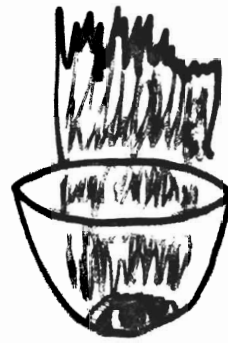


positiv:



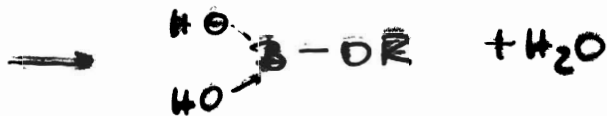
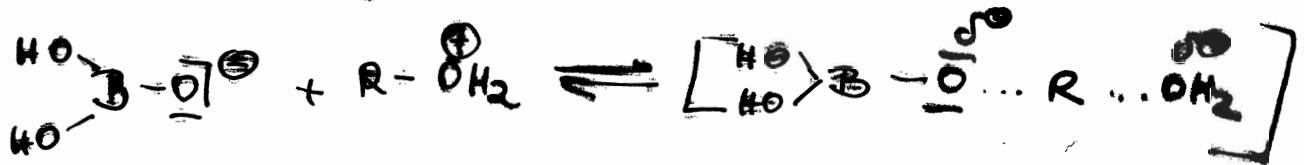
Darstellung von Borsäureester

9



- Borsäure
- EtOH
- MeOH
- H₂SO₄ conc

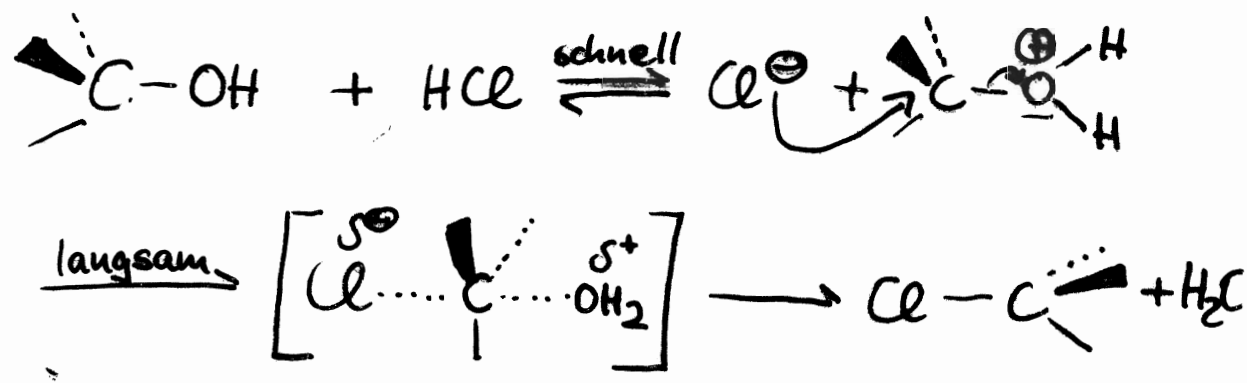
Reaktionsmechanismus nach S_N2



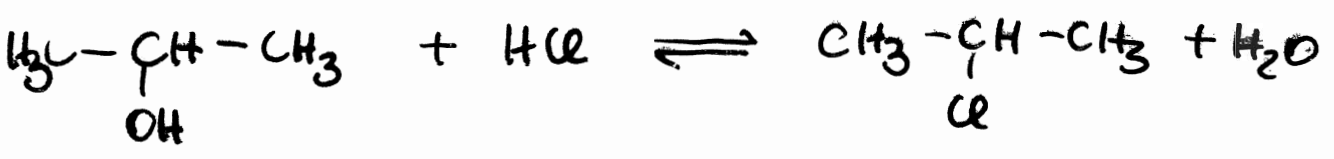
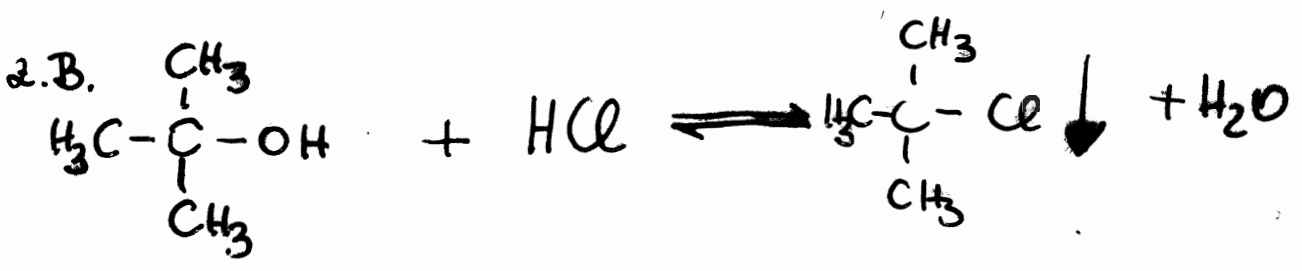
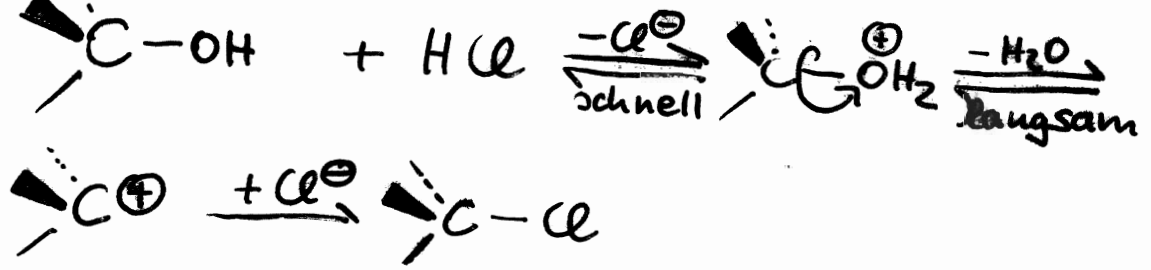
Bildung von Alkylhalogeniden mit Lukas-Reagen

Lukas-Reagenz: $HCl + ZnCl_2$

S_N2



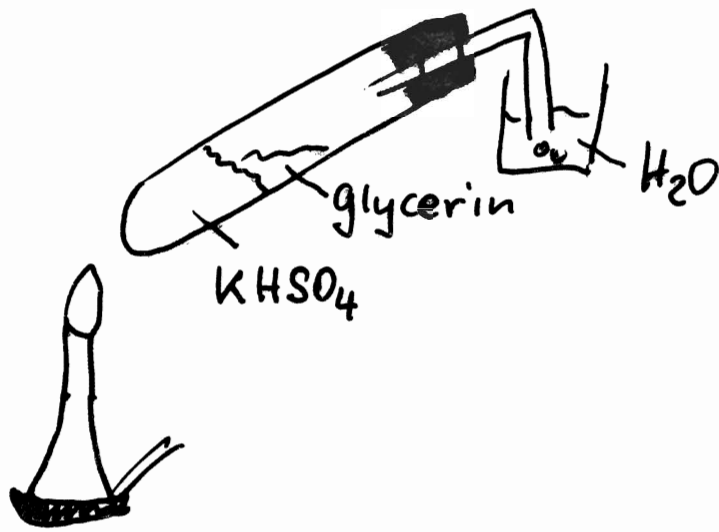
S_N1



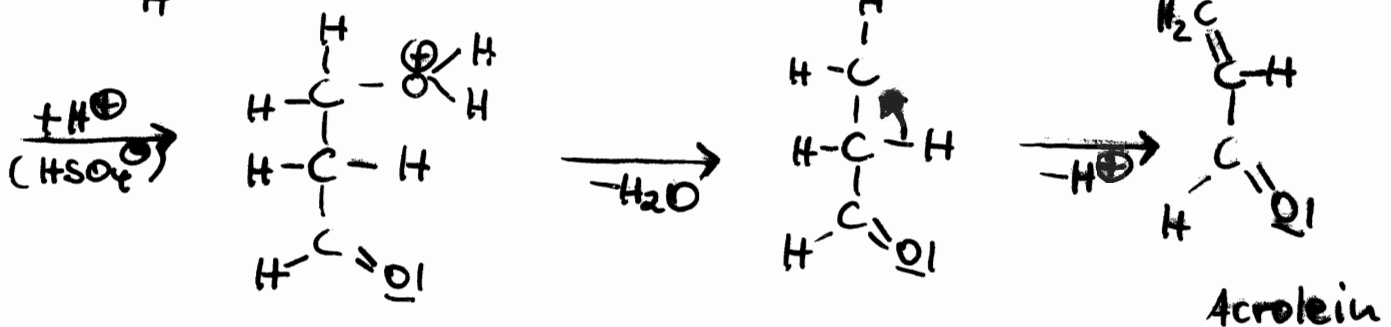
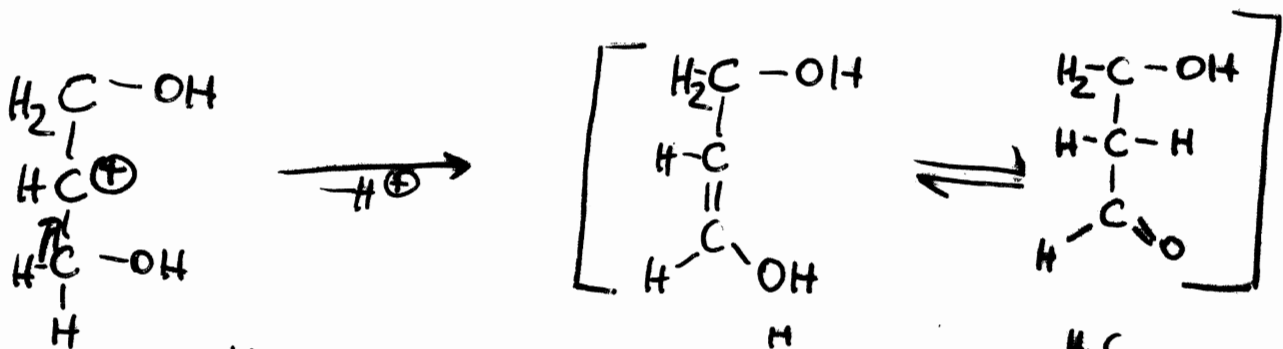
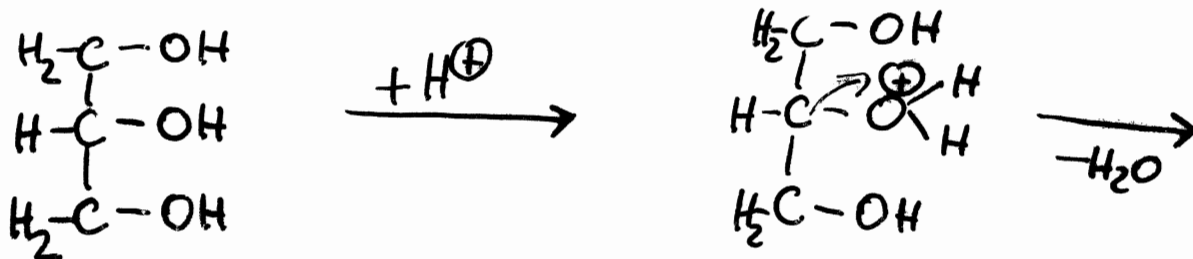
Reaktionsgeschwindigkeitszunahme: prim, sek, tert.

$ZnCl_2$: Katalysator

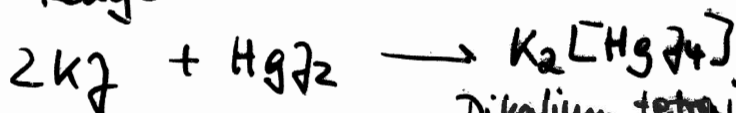
Nachweis von Glycerin durch Bildung von Acrolein.



Reaktionsmechanismus:



Nachweis: Neplers Reagenz:



Dikalium tetraiodomercurat

Reduktion

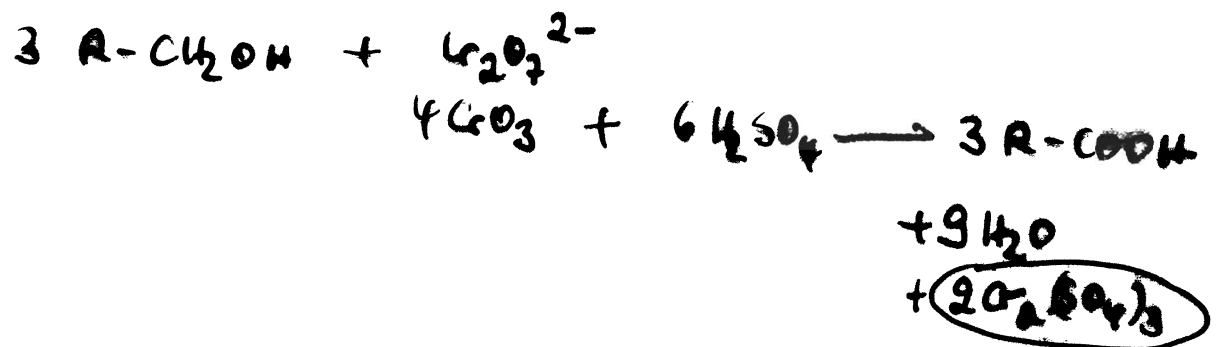


oxidation

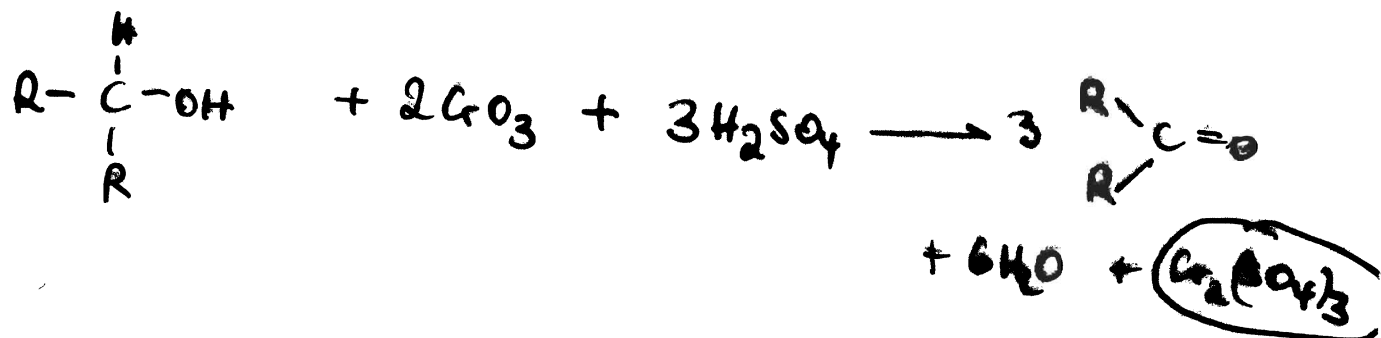
Aldehyd zur Carbonsäure

Unterschiedliche Oxidation von primären, sekundären und tertiären Alkoholen.

a) prim. R-OH $\xrightarrow{\text{Ox}}$ Aldehyde $\xrightarrow{\text{Ox}}$ Carbonsäuren



b) sek. Alkohole $\xrightarrow{\text{Ox}}$ Ketone



c) tert. Alkohole $\xrightarrow{\text{Ox}}$

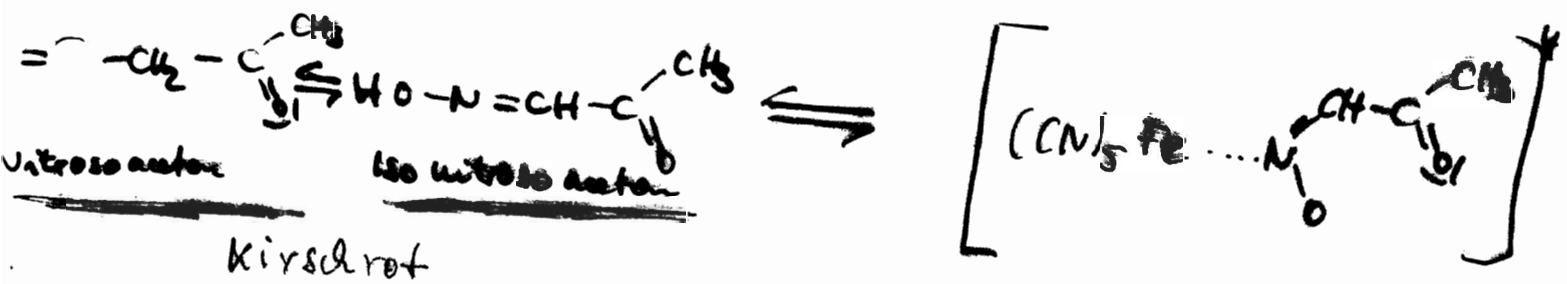
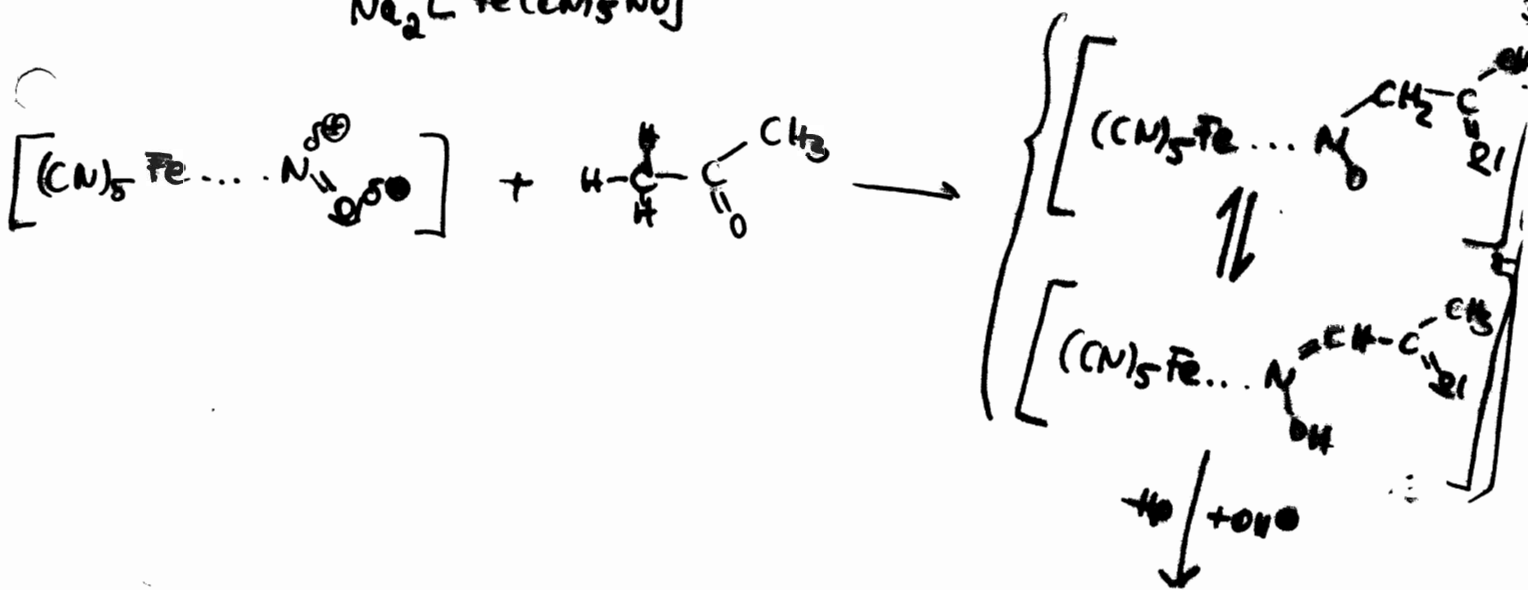
gibt gelb-rot gefärbte Chromsäureester

sek. Alkohole \xrightarrow{Ox} Ketone



Prüfung des Acetons mit Legal'oliver Probe:

Reagenzien: Nitroprussid - Natrium
 Dinatrium - pentacyano - nitrosyl - ferrid (II)
 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$



Carbonyl-Verbindung: Aldol-Kondensation mit Anion der CH-acid
 Keton Komponente
 Fe ändert Oxidationsstufe nicht

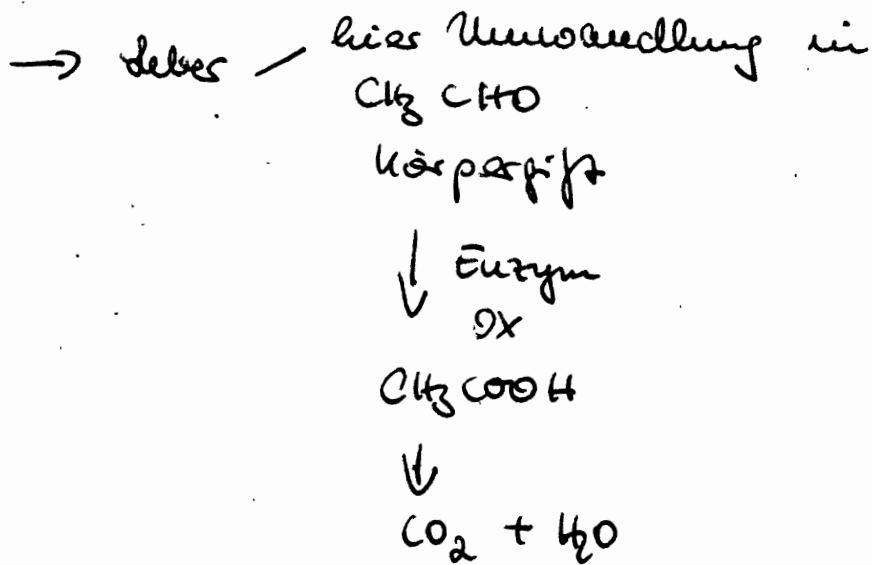
Alkalische Hydrolyse zerstört Komplex bei 100°C

Gefahren des Alkoholgenusses:

a) Physiologische Wirkung des Alkohols

Alkohol \rightarrow Magen \rightarrow Darm \rightarrow Blutbahn

1.) schwerverdauliche Nahrungsmittel (Fette) verzögern den Übergang in die Blutbahn



Energieumsatz \rightarrow

1g Alkohol	-	30kJ
1g Fett		39kJ

- \rightarrow Alkohol führt zu erhöhter RR-Erhöhung
- \rightarrow Zuführung großer Menge zu roter, trockener, heißer Haut \rightarrow Schwapschweiss
- \rightarrow erhöhte Wärmeabgabe schützt vor Kälteeinwirkung (Erkältungskrankheiten) bei längerer Kälteeinwirkung aber zum Erfrieren bed.
- \rightarrow Atmung gesteigert
- \rightarrow herntreibend
- \rightarrow Bei ungedecktem Magenschleimhaut kommt es zu Sauerwindel, Übelkeit, Rötlichkeit