Karlsruher Institut für Technologie

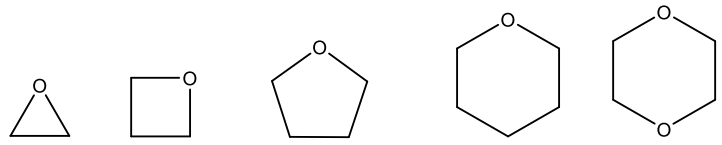
Organische Chemie I – Teil 13

Stefan Bräse
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

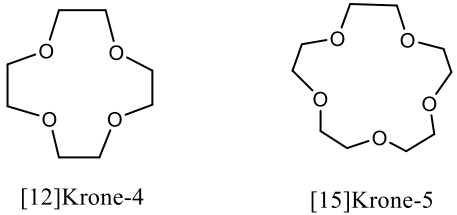
Nachtrag

Cyclische Ether

- Beide ans O-gebundene C-Atome stammen aus der gleichen C-Kette → Ringschluss
- Heterocyclen
- Beispiele:



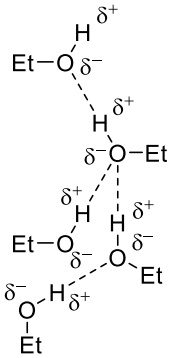
- Komplexe Beispiele: Kronenether
  - Abfolge von Ethylenoxyeinheiten (-CH_2CH_2O-):



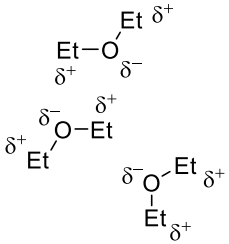
Wiederholung

Phys. Eigenschaften I

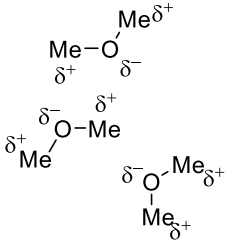
- Alkohole: Wasserstoff-Brückenbindungen
  - als Donoren und/oder Akzeptoren
- Ether: Wasserstoff-Brücken-Akzeptoren



Sdp.: 78 °C
Schmp.: –114,5 °C



Sdp.: 35 °C
Schmp.: –116 °C



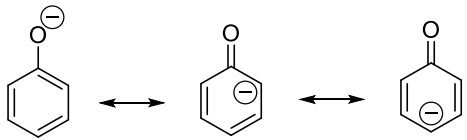
Sdp.: -25 °C
Schmp.: –141,5 °C

Wiederholung

Phys. Eigenschaften II

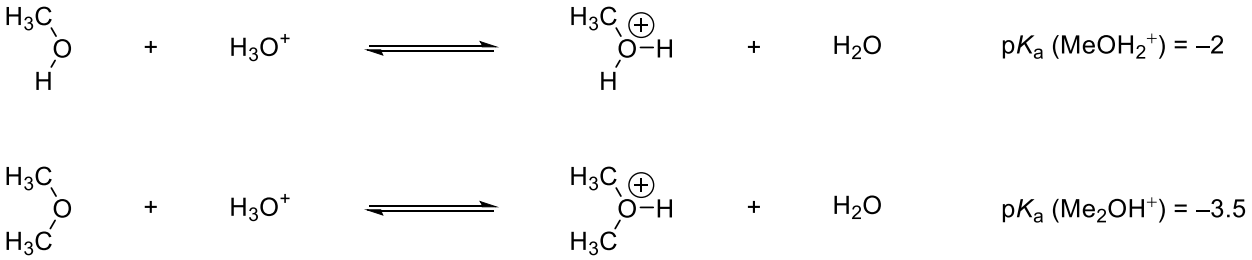
- Alkohole:
  - Mäßig sauer
  - pK_a-Wert ≈ 16

- H_3CCH_2OH $pK_a = 15.9$
- F_3CCH_2OH $pK_a = 12.4$ induktiver Effekt (-I) zieht Ladung aus der Base ab
- $(H_3C)_3COH$ $pK_a = 18$ induktiver Effekt (+I)
- C_6H_5OH $pK_a = 9.9$ Resonanzstabilisierung der Base

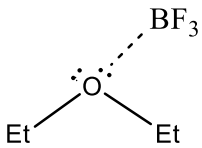


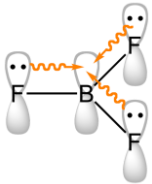
Phys. Eigenschaften III

- Alkohole & Ether:
  - Mäßig basisch



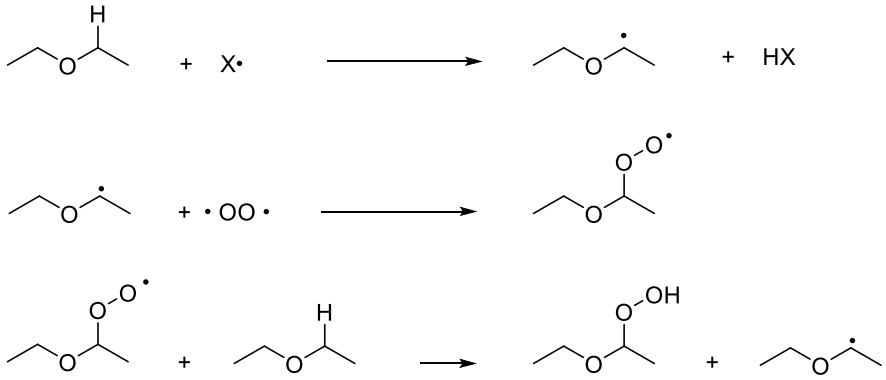
  - Wichtig: Umsetzung mit Lewis-Säuren für Lagerfähigkeit:





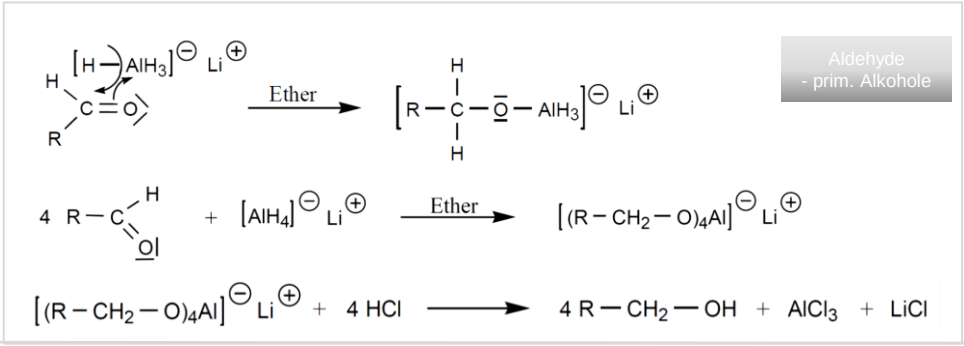
Phys. Eigenschaften IV

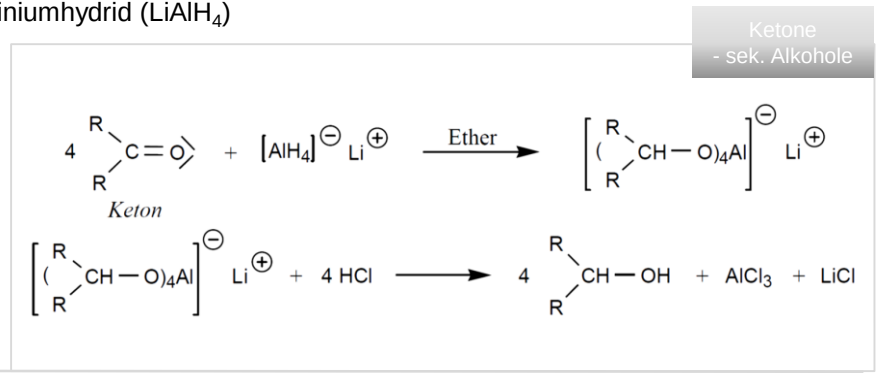
- Diethylether:
  - Narkotisierend
  - Schwerer als Luft
  - Beim längeren Stehen an Licht und Luft bilden sich hochexplosive Peroxide → nicht in der Industrie verwendet
  - Ersatz: *tert*-Butylmethylether – bildet keine Peroxide



Synthese von Alkoholen I

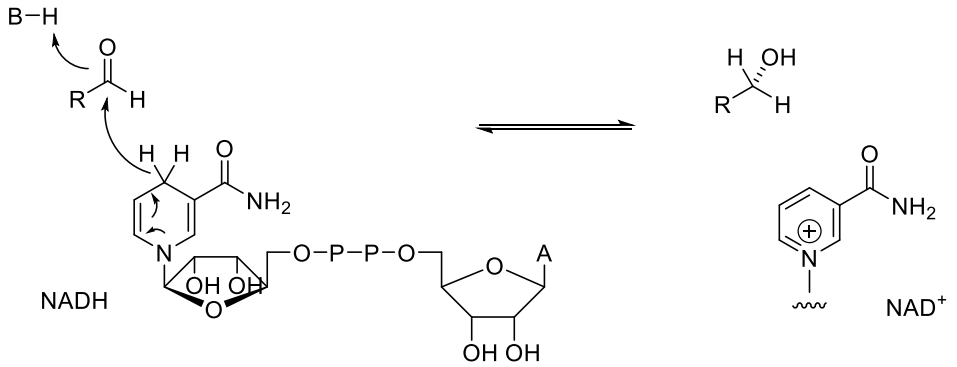
- Möglichkeiten:
  - Ethanol: technisch durch Gärung: $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Hefe}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$
  - Addition von Wasser an Alkene nach Markownikoff
  - Anti-Markownikoff-Addition über die Hydroborierung
  - Substitution (Hydrolyse) von Alkylhalogeniden und analogen Verbindungen
  - Reduktion von Sauerstoff-Verbindungen höherer Oxidationsstufe (z.B. von Aldehyden Ketonen, Carbonsäureestern):
    - Reduktionsmittel, z. B. Natriumborhydrid ($NaBH_4$) oder Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$)

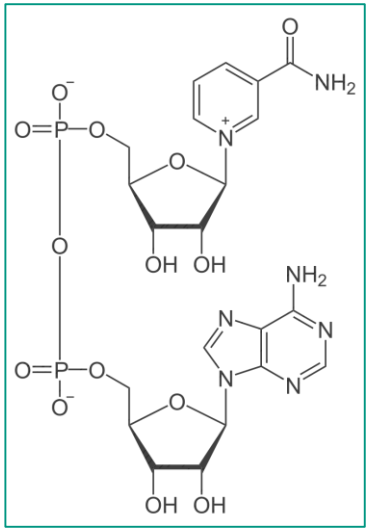




Synthese von Alkoholen II

- Beispiel der Natur:
  - Hydridübertragungs-Reagens: NADH (in einem Enzym-Komplex)

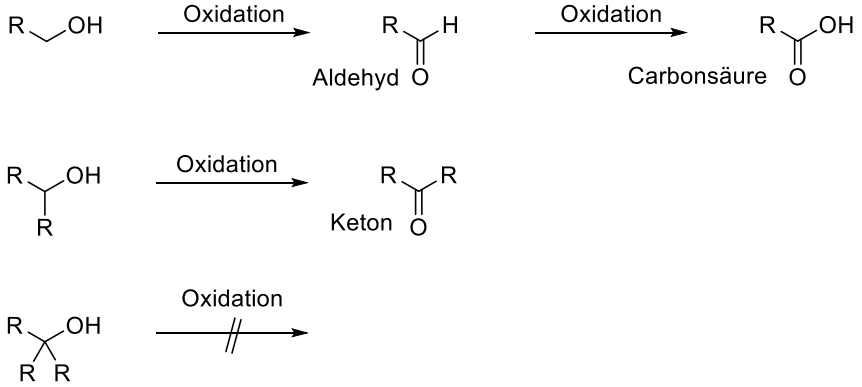




NAD⁺

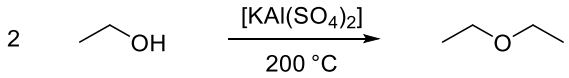
Reaktionen von Alkoholen

- Oxidationen:
  - Prim. Alkohole zur Carbonsäure
  - Sek. Alkohole zum Keton
  - Tert. Alkohole nicht oxidierbar
  - Typische Oxidationsmittel:
    - $KMnO_4$
    - Chromate: CrO_3, $K_2Cr_2O_7$
    - DMSO

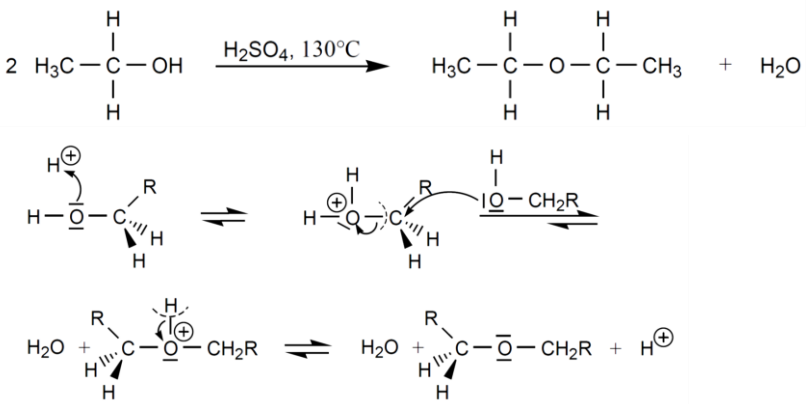


Synthese von Ethern I

- Symmetrische Ether:
  - Dehydratisierung von Alkoholen (an Katalysatoren)

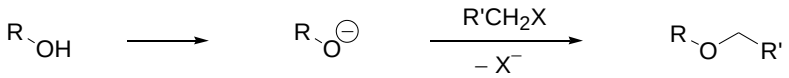


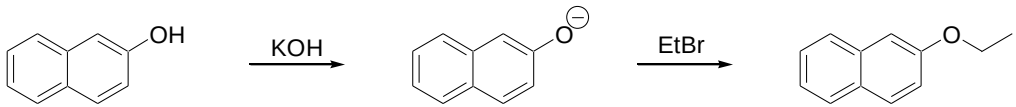
  - Dehydratisierung von Alkoholen über saure Katalysatoren



Synthese von Ethern II

- Unsymmetrische Ether:
  - Williamson Ethersynthese



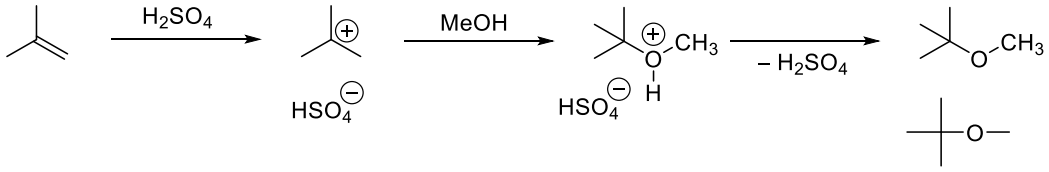


2-Naphthol
β-Naphthol

2-Ethoxynaphthalin
(Nerolin)

Synthese von Ethern II

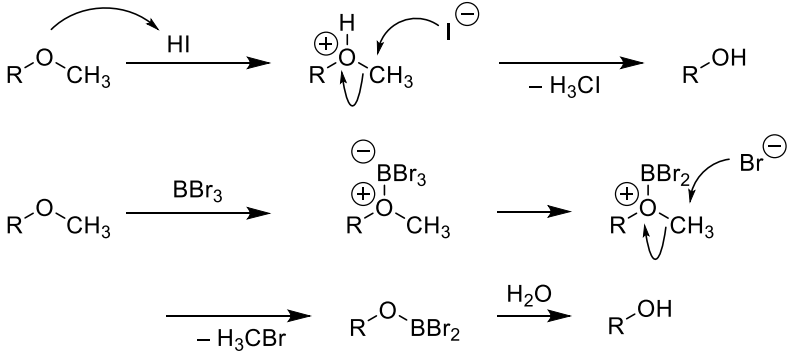
- Unsymmetrische Ether:
  - Elektrophile Addition von Alkoholen an Olefine



(+)-(-)-Ether
DRIVERON®
MTBE – Methyl-*tert*-butylether

Etherspaltung

- Mit sehr starken Lewissäuren oder
- Säuren in Gegenwart guter Nucleophile
- S_N2-Mechanismus
- z.B.: mit HI oder BBr_3



Fragen?