

Deutsch-Referat

Alkohole

Benjamin Sahler

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung in die Organische Chemie

2. Alkohole

2.1. Einführung

2.1.1 Eigenschaften und chemischer Aufbau

2.2. Nomenklatur

2.2.1. von einwertigen Alkoholen

2.2.2. von mehrwertigen Alkoholen

2.3. Synthese

2.4. Reaktionen

2.4.1. Basizität und Acidität

2.4.2. Reaktionen von Alkoholen in Gegenwart von Säuren

2.4.3. Esterbildung

2.4.4. Darstellung von Halogenalkanen

2.4.5. Redox-Reaktion

2.4.6. Reaktionen von Diolen

3. Text- und Bildnachweiß

4. Glossar

1. Einführung in die Organische Chemie

Die *Organische Chemie* ist die Chemie des Kohlenstoffs. Alle Verbindungen des Kohlenstoffes fallen unter die Organische Chemie mit Ausnahme des Kohlenstoffes selbst als Element, der Wasserstofffreien Chalkogenide (CO , CO_2 , CS_2) und deren Derivate (H_2CO_3), der salzartigen und metallischen Carbide, sowie Metallcarbonyle.

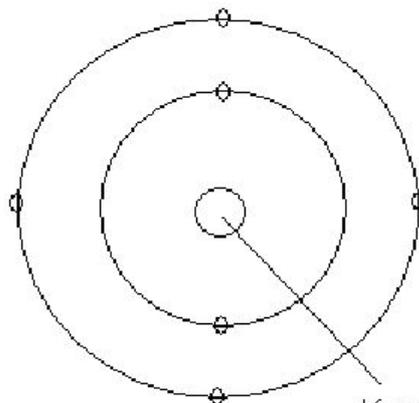
Der Begriff *Organische Chemie* hat seinen Ursprung von dem schwedischen Chemiker Jöns Jacob Freiherr von Berzelius um 1806. Nach Schriften zu Folge, ist der Begriff *Organische Chemie* schon auf den Dichter und Philosoph Novalis um 1800 zurückzuführen. Verständlicherweise wurde damals die Bezeichnung damals auf solche chemische Verbindungen beschränkt, die allein durch den lebenden Organismus aufgebaut werden konnten. Nach dem aber schon 1816 Döbereiner und dann später Wöhler (1828) gelungen ist, Harnstoff aus Ammoniumcyanat zu synthetisieren, wurden kurz darauf viele organische Verbindungen, die damals nur durch Isolierung aus tierischen oder pflanzlichen Produkten gewonnen werden konnten, labortechnisch synthetisiert.

Heute umfasst die *Organische Chemie* weitaus mehr als 7 Millionen Verbindungen, wobei der Hauptanteil der Verbindungen mit 90% nur aus Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) in wechselnden Mengenverhältnissen ausmacht. Die Anzahl der anorganischen Verbindungen liegt im Verhältnis zu den organischen Verbindungen bei knappen 2%. Dieser große Unterschied an Verbindungen ist auf den Kohlenstoff zurückzuführen:

Der Kohlenstoff kann beliebig oft mit sich selbst verbinden. Kein anderes Element hat diese besondere Eigenschaft so stark ausgeprägt. Silicium kann sich zwar auch miteinander verbinden, doch der große Atomradius lässt nur begrenzt viele Atome zu einer stabilen Molekülbindung zu.

Das Bohr'sche Atommodell erklärt wieso der Kohlenstoff diese Eigenschaft aufweist:

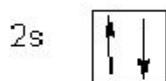
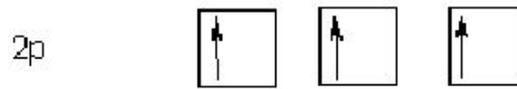
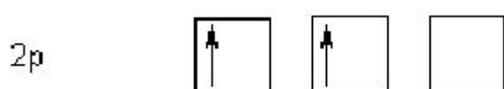
Der Kohlenstoff besitzt insgesamt 6 Elektronen, wobei 2 Elektronen sich auf der innersten Schale (K-Schale) und die restlichen 4 Elektronen auf der äußersten Schale (L-Schale) befinden. In der Chemie geht der Kohlenstoff daher eine 4-fache Atombindung ein. Der Atomradius ist relativ klein und die Anziehungskräfte des Kerns auf die Valenzelektronen ist sehr stark.



Kern (6 Protonen, 6 Neutronen)

Doch nach Bohr ist die räumliche Struktur eines Kohlenstoffatoms in einem Molekül nicht genau definiert. Mit Hilfe der Orbitaltheorie kann man sich die geometrische Anordnung verständlich machen:

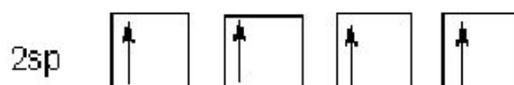
Der Kohlenstoff besitzt ein vollbesetztes 1s-Orbital, ein vollbesetztes 2s-Orbital und $2s_x$ - und $2s_y$ -Orbital mit je einem Elektron des gleichen Spins. Dies würde bedeuten, dass es statt 4 Valenzelektronen doch nur 2 besitzt, doch dies würde nicht mit dem Bohr'schen Atommodell übereinstimmen. Die Lösung ist eine sp^3 -Hybridisierung, d. h. das 2s-Elektronenpaar wird durch Energie gespalten und ein Elektron "hüpft" vom s-Orbital in das nächsthöhere p-Orbital. Nun haben wir folgende Konfiguration: 1s-Orbital vollbesetzt, 2s-Orbital mit einem Elektron, $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbital mit je einem Elektron des gleichen Spins. Den Zustand nennt man **angeregten Zustand des Kohlenstoffs**. Dieser Zustand ist sehr energiereich und daher auch instabil, daher wird ein Zwischenzustand erreicht, indem das 2s-Orbital und die drei 2p-Orbitale sich auf ein gleiches Energieniveau lassen. Diesen Zustand nennt man **hybridisierten Zustand**. In diesem Falle ist es eine **sp^3 -Hybridisierung**. Die Winkelspanne bei einer 4-fach Bindung beträgt: 97° und somit ist diese geometrische Form ein Tetraeder.



Normalzustand des Kohlenstoffes

Angeregter Zustand des Kohlenstoffes

2p



2s

Hybridisierter Zustand des Kohlenstoffes

Die Tatsache dass sich der Kohlenstoff so oft mit sich selbst verbinden kann und in den verschiedensten Konstitutionen macht einem sehr schnell verständlich wieso die Anzahl an Verbindungen so rasant gegenüber den anorganischen Verbindungen gestiegen ist und jährlich bei ~ 300 000 neue Verbindungen stets weiter steigt.

Durch die Flexibilität des Kohlenstoffs mit sich selbst und andere Atome zu verbinden, können bei höher C-Atomanzahl auch unterschiedliche Konstitutionen der Atome im Molekül auftreten, die sich nicht nur in der räumlichen Anordnung unterscheiden, sondern auch in ihren Eigenschaften. Für diese Art der Chemie ist das Teilgebiet *Stereochemie* zuständig. Zur *Stereochemie* fallen zum Beispiel die *Isomerie*, die vorwiegend auftritt.



Reihenförmig



Verzweigt

Organische Verbindungen bestehen vorwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Verbindungen wie CCl_4 (Tetrachlorkohlenstoff/Tetrachlormethan) sind die Ausnahmefälle, welche noch keine genauere Zuordnung erhalten haben, ob es nun anorganisch oder organisch ist. Weitere Elemente die in organischen Verbindungen vorkommen sind: Sauerstoff (O), Schwefel (S), Stickstoff (N), Phosphor (P) sowie Alkalimetalle, Halogene und vereinzelt auch Metalle. Die anderen Elemente kommen nur sehr rar in den organischen Verbindungen vor und sind deswegen nicht unbedingt erwähnenswert.

Die einfachsten organischen Verbindungen sind lineare Kohlenwasserstoffe. Die allgemeine Bezeichnung für gesättigte lineare Kohlenwasserstoffe sind Alkane, für ungesättigte lineare Kohlenwasserstoffe sind Alkene und Alkine.

Die Alkane weisen eine homologe Reihe auf die sich wie folgt beschreibt:



Die *Organische Chemie* ist auf solchen homologen Reihen wie die der Alkane aufgebaut und bis auf ein paar einzelne Verbindungsgruppen (wie Fette und Seifen) lassen sich kurz mit solchen Formeln erklären.

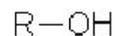
Die Benennung (Nomenklatur) der organischen Verbindungen ist einheitlich geregelt durch die Organisation *IUPAC* (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) und hat ihren Sitz in Wien/Österreich. Doch sehr große und komplizierte Verbindungen bekommen umgangssprachliche Namen (Trivialnamen) die meistens auf die Eigenschaften zurück zu führen sind oder die sich eingebürgert haben. Bezeichnungen in der Biochemie wie Alanin oder Valin bei den Aminosäuren sind nicht genau, werden aber von IUPAC empfohlen.

2. Alkohole

2.1 Einführung

2.1.1 Eigenschaften und chemischer Aufbau

Alkohole sind Kohlenstoffverbindungen mit einer oder mehreren OH-Gruppen.



Allgemein

Diese OH-Gruppe gibt der Verbindung nicht wie erwartet einen basischen Charakter, sondern einen leicht sauren. Dies ist zurück zu führen auf die relative starke Bindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom des Alkohols, der im Vergleich zu den anorganischen Basen mit den Metallionen eine sehr schwache Bindung hat und somit spaltet sich die ganze OH-Gruppe ab.

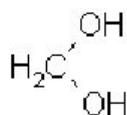


Alkohole sind auf Grund ihrer polaren OH-Gruppe wasserlöslich. Die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Man kann auch sagen:

Die Hydrophilie wirkt sich um so geringer aus, je länger der Kohlenwasserstoff-Rest ist.

Dann bestimmt nämlich der lipophile (hydrophobe) organische Rest das Lösungsverhalten. Bei den höheren Alkoholen ist die gegenseitige Anziehungskraft der Alkohol-Moleküle durch die van der Waals-Kräfte größer, als die Wirkung der H-Brücken zwischen den Alkohol- und Wasser-Molekülen und daher nimmt fällt die Löslichkeit bis auf Null. Die Schmelz- und Siedepunkte liegen relativ hoch, dafür ist die Assoziation der Alkoholmoleküle über Wasserstoffbrückenbindung verantwortlich. Die ersten Alkohole sind im Gegensatz zu den Alkanen flüssig und erst ab ca. C₁₃ fest, wachsähnlich und nur noch in organischen Lösungsmittel lösbar. Die Alkohole zwischen C₄ und C₁₂ sind ölige Flüssigkeiten. Alle Alkohole sind geruchlos.

Mehrwertige Alkohole haben eine bessere Löslichkeit in Wasser als die Einwertigen Alkohole mit gleicher Kohlenstoffkette. Die OH-Gruppen liegen an einzelne C-Atome und nicht mehrere an einem (*Erlenmeyer-Regel*). Die Ausnahme liegt bei der Hydratbildung von Formaldehyd. (Reaktion wird später genauer Erklärt)

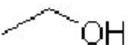
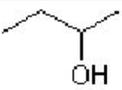
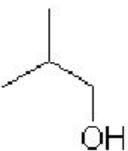
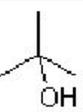


Hydrat des Formaldehyds
(Methandiol)

2.2 Nomenklatur

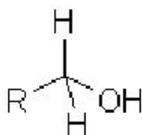
2.2.1 Einwertige Alkohole

Alkohole werden nach IUPAC mit der Endung –ol am Stammalkan benannt. Die Variation mit Hydroxy- vor dem Stammalkan gibt es zwar auch, wird aber weniger bei den Alkoholen verwendet, sondern findet eher sein Einsatzgebiet in der Aromatenchemie (Phenolen). Die Endung –alkohol nach dem Alkylrest ist auch möglich. Beispiel: Methanol → Methylalkohol.

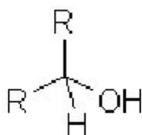
Name	Summenformel	Strukturformel	Smp./ °C	Sdp./ °C
Methanol	CH ₃ OH	H ₃ C–OH	-98	65
Ethanol	C ₂ H ₅ OH		-115	78
n-Propanol	C ₃ H ₇ OH		-127	97
2-Propanol	C ₃ H ₇ OH		-89	82
n-Butanol	C ₄ H ₉ OH		-90	117
2-Butanol	C ₄ H ₉ OH		-115	102
2-Methylpropanol	C ₄ H ₉ OH		-108	108
t-Butanol	C ₄ H ₉ OH		+26	82

Man unterscheidet auch noch unter folgenden Alkoholen:

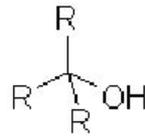
Primärer Alkohol: die OH-Gruppe liegt an dem C-Atom, welches noch 2 Wasserstoffatome besitzt.



Sekundärer Alkohol: die OH-Gruppe liegt an dem C-Atom, welches noch ein Wasserstoffatom besitzt.



Tertiärer Alkohol: die OH-Gruppe liegt an dem C-Atom, welches kein Wasserstoff mehr besitzt.

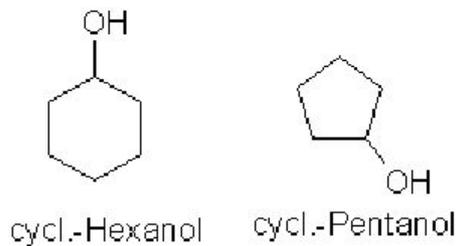


Es können auch bei Alkoholen homologe Reihen gebildet werden, ausgehend von den Alkanen:



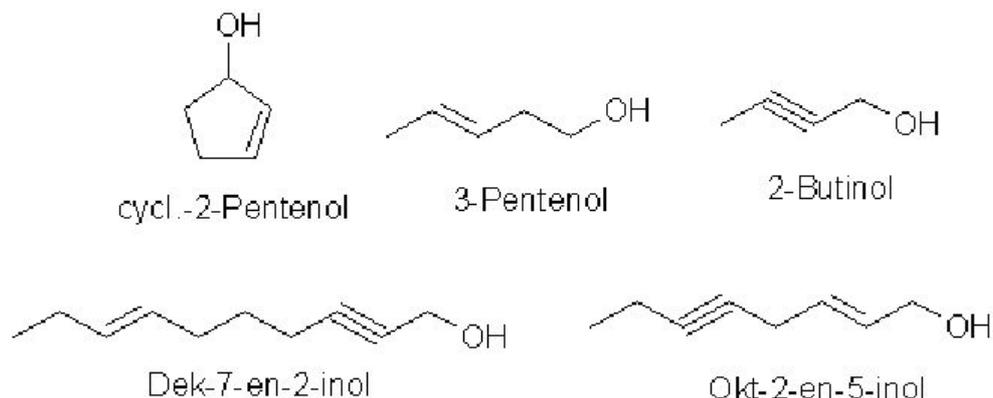
Es können sich nicht nur kettenförmige Alkohole bilden, sondern auch Cyclische. Die Nomenklatur bei cyclischen Alkoholen ist der, der kettenförmigen (alicyclischen) Alkohole. Ihnen wird vor den Alkohol noch das Präfix *cycl.* Angehängt.

Beispiel:



Natürlich gibt es nicht nur gesättigte Alkohole, sondern auch ungesättigte Alkohole, (cyclisch und alicyclisch). Die Nomenklatur der ungesättigten Alkohole ist ein bisschen komplizierter als der der gesättigten Alkohole. Die Stammverbindung wird von der Alkoholgruppe aus ermittelt. Die Anordnung der Suffixe wird nach folgender Ordnung angegeben: Doppelbindung (-en), Dreifachbindung (-in), Hydroxygruppe (-ol). Bei den cyclischen ungesättigten Alkohole ist diese Regelung ebenso und dem Präfix *cycl.* Vorangestellt.

Beispiel:



2.2.2 Mehrwertige Alkohole

Die Nomenklatur der mehrwertigen Alkohole ist gleich der wie der einwertigen Alkohole nur mit der Änderung, dass in Anzahl der OH-Gruppen noch in den Namen hineinfließen müssen. Nach IUPAC gilt folgende Regelung:

Alkankette + Anzahl der OH-Gruppen (griechisch) + Endung -ol

Beispiel: Ethandiol (Glycol, Ethan-1,2-diol, Ethylenglycol) $C_2H_4(OH)_2$

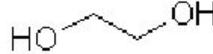
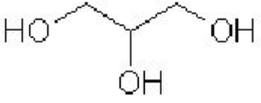
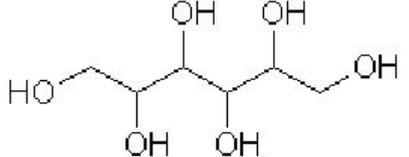


Die Stammverbindung ist hier die Ethankette. Somit geht hervor, dass man Anfangs Ethanol hat, allerdings muss man nun noch die 2 OH-Gruppen in dem Namen vermerken: Ethandiol. Sehr oft wird noch die Stellung hinzugeschrieben wie Ethan-1,2-diol, ist aber nicht notwendig, da nach der *Erlenmeyer-Regel* es keine andere Schreibweise dafür gibt.

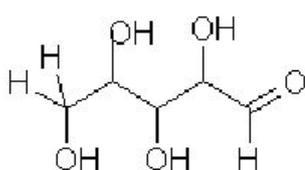
Allgemein werden mehrwertige Alkohole immer nach der Anzahl der OH-Gruppen benannt: Diole (mit 2 OH-Gruppen), Triole (mit 3 OH-Gruppen) usw.

Meistens werden ihre Trivialnamen verwendet, die ihren Ursprung aus ihren Eigenschaften haben.

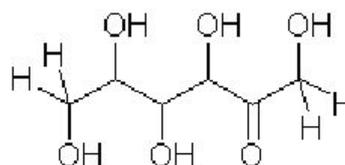
Die wichtigsten mehrwertigen Alkohole:

Name	Summenformel	Strukturformel	Smp./°C	Sdp./°C
Glycol	$C_2H_4(OH)_2$		-13	198
Glycerin	$C_3H_5(OH)_3$		+18	290
Sorbit	$C_6H_8(OH)_6$		112	295

Auch Kohlenhydrate sind mehrwertige Alkohole mit einer Aldehyd- bzw. Keton-Gruppe:



Ribose

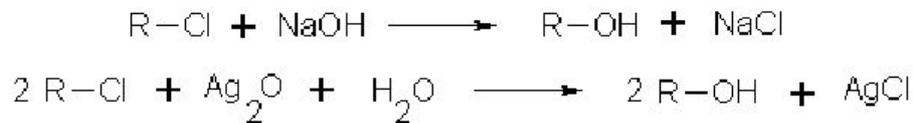


Fructose

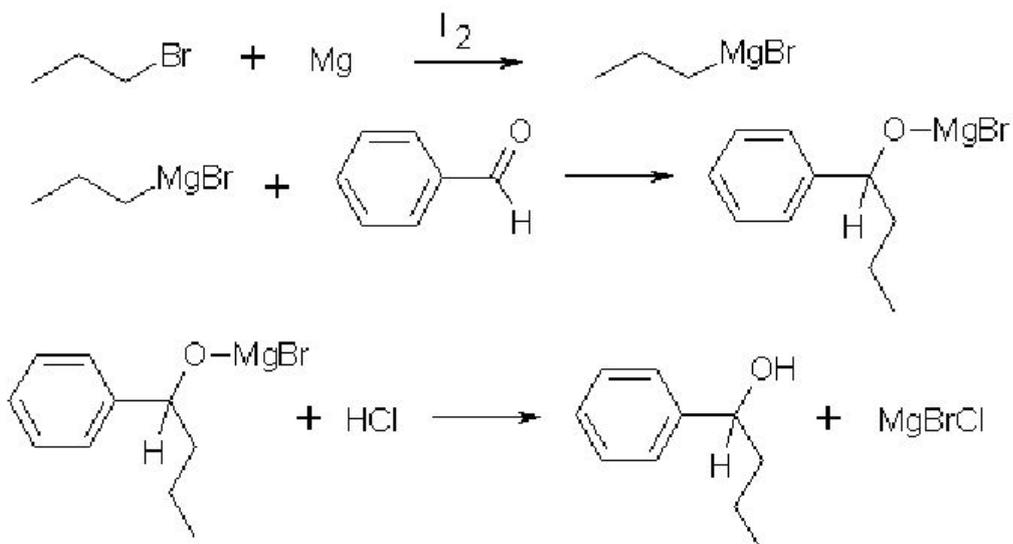
2.3 Synthese

Es gibt viele Synthesevorgänge um einfache Alkohole zu gewinnen.

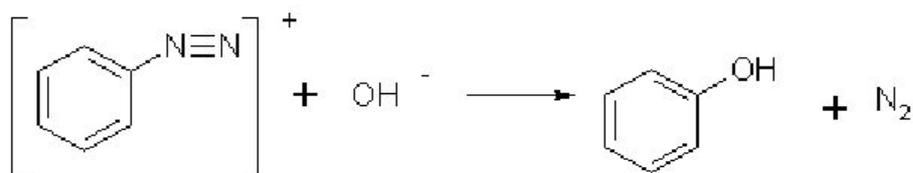
- **Hydrolyse von Halogenalkanen mit einer Lauge oder Ag_2O :**



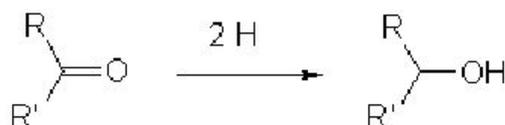
- **Grignard-Reaktion mit Carbonyl-Verbindungen:**



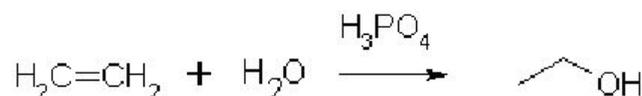
- **Verkochung aliphatischer Diazoniumsalze:**



- **Reduktion von Ketonen oder Aldehyden:**



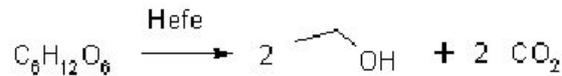
- **Anlagerung von Wasser an Olefine (Additionsreaktion):**



Darüber hinaus werden die einfachen Alkohole oft nach speziellen Verfahren gewonnen:

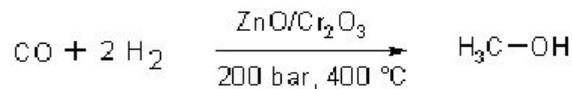
- **Ethanolgewinnung durch Gärung:**

Bei der alkoholischen Gärung werden Poly-, Di – oder Monosaccharide (Stärke, Zucker) mit Hilfe der in Hefe vorhandenen Enzyme zu Ethanol abgebaut.



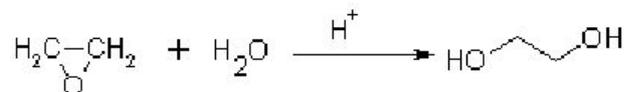
Als Ausgangsmaterialien dienen z. B. stärkehaltige Produkte wie Kartoffeln, Melasse, Reis oder Mais. Die Stärke wird durch das Enzym Diastase in Maltose, Maltose durch das Enzym Maltase in Glucose umgewandelt. Die Vergärung der Glucose zu Ethanol und Kohlendioxid erfolgt dann in Gegenwart von Hefe, die den Enzymkomplex Zymase enthält. Nach Abschluss des Vergärungsprozesses besitzt das Reaktionsgemisch einen Volumengehalt von ca. 20% Ethanol, das durch Destillation bis auf 95,6% angereichert werden kann.

- **Methanolgewinnung mit Synthesegas:**

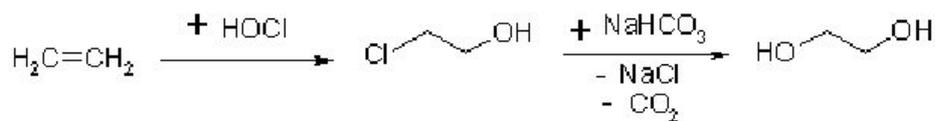


Die Herstellung von mehrwertigen Alkoholen ähnelt denen der einfachen Alkoholen. Daher nur einige Beispiele zu der Synthese von Ethandiol und Glycerin (Propantriol):

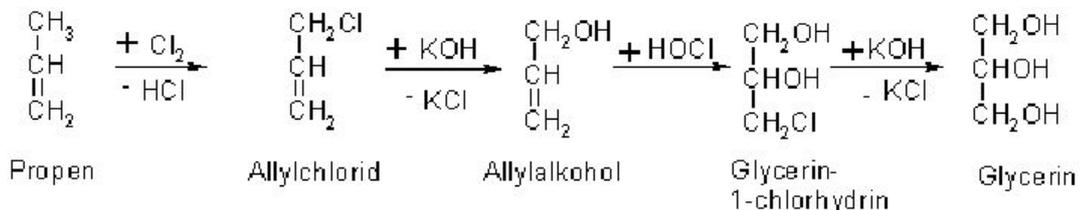
- **Synthese von Ethandiol durch Reduktion mit Wasser:**



- **Herstellung von Ethandiol durch Hypochlorige Säure und Hydrolyse:**



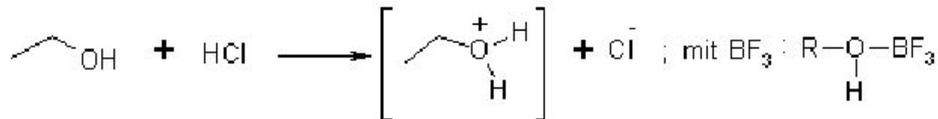
- **Herstellung von Glycerin aus Propen:**



2.4 Reaktionen

2.4.1 Basizität und Acidität

Alkohole sind etwas schwächere Säuren als Wasser und ihrer Basizität etwa genauso stark. Mit starken Säuren bilden sich Alkyloxonium-Ionen: Dies ermöglicht erst die nucleophilen Substitutions-Reaktionen bei Alkoholen, da OH- eine schlechte Abgangsgruppe ist. Analog wirken Lewis-Säuren wie ZnCl_2 oder BF_3 :



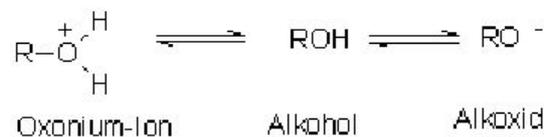
Mit Alkalimetallen bilden sich salzartige Alkoholate, wobei das H-Atom der OH-Gruppe ersetzt wird:



Mit Halogenalkanen entstehen aus Alkoholaten Ether (*Williamson-Synthese*):



Die OH-Gruppe der Alkohole vermag also analog zu H_2O sowohl als Protonen-Donator als auch als Protonen-Akzeptor zu fungieren:



Die Acidität der Alkohole nimmt in der Reihenfolge

primär – sekundär – tertiär

ab. Ein Grund hierfür ist, dass die sperrigen Alkyl-Gruppen die Hydratisierung mit H_2O -Molekülen behindern, die das Alkoholat-Anion stabilisiert. Die Wirkung des +I-Effektes der Alkyl-Gruppen ist umstritten. Infolge seiner relativ kleinen Methyl-Gruppe ist Methanol eine etwa so starke Säure wie Wasser, während der einfachste aromatische Alkohol, das Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$, mit $\text{pK}_s = 9,95$ eine weitaus stärkere Säure darstellt. Der Grund ist in der Mesomeriestabilisierung des Phenolat-Anions zu sehen.

2.4.2. Reaktionen von Alkoholen in Gegenwart von Säuren

Die Reaktion von Säuren mit Alkoholen kann je nach den Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Produkten führen. Dabei wird in der funktionellen Gruppe C-O-H entweder die C-O-Bindung oder die O-H-Bindung gespalten.

- **Eliminierung:**

In einer Eliminierungsreaktion können durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäure Alkene gebildet werden.

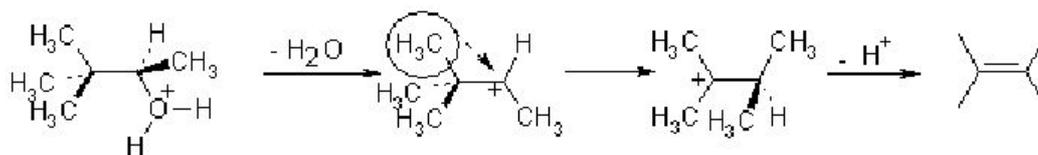
Die β -Eliminierung von Alkoholen ist eine wichtige Methode zur Herstellung von Alkenen.

Verschieden substituierte Alkohole reagieren wie folgt:

Substitutionsgrad		Säure	Temperatur	Mechanismus
Primär	CH ₃ CH ₂ OH	95% H ₂ SO ₄	160 °C	E2
Sekundär	(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	60% H ₂ SO ₄	120 °C	E2/E1
Tertiär	(CH ₃) ₃ C-OH	20% H ₂ SO ₄	90 °C	E1

Die Reaktivitätsunterschiede machen sich in den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen deutlich bemerkbar. Oft treten Umlagerungen von Carbenium-Ionen, sogenannte *Wagner-Meerwein-Umlagerung*, ein.

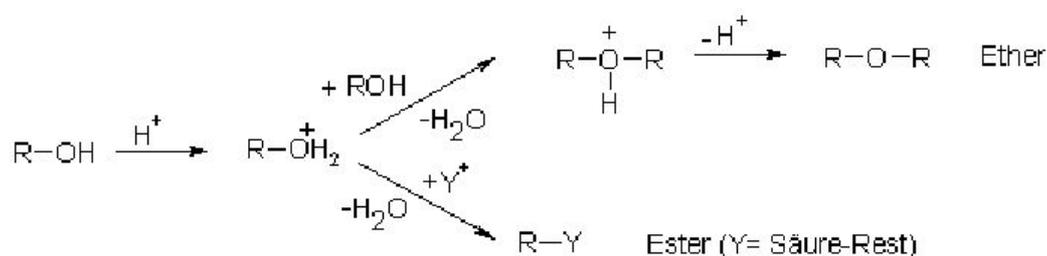
Beispiel: 3,3-Dimethyl-2-butanol \rightarrow 2,3-Dimethyl-2-buten



In der Regel wird das stabilere Carbenium-Ion gebildet.

- **Substitutionen**

In einer Substitutions-Reaktion können zwei verschiedene Produkte erhalten werden:



Bei einem Überschuss an Alkohol bilden sich Ether.

Bei einem Überschuss an Säuren erhalten wir Ester.

2.4.3. Esterbildung

Esterbildung kann unter 2 verschiedenen Arten entstehen. Entweder durch die Spaltung der C-O-Bindung oder durch die Spaltung der O-H-Bindung.

- **Esterbildung unter Spaltung der C-O-Bindung**

Bei Reaktionen mit Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren oder tertiären Alkoholen wird die C-O-Bindung gespalten, d. h. die Esterbildung verläuft über ein Alkyloxoniumion, das vom Säure-Anion nucleophil angegriffen wird.

Dieser Mechanismus könnte auch beschrieben werden als Abspaltung von H₂O aus dem Oxoniumion und Angriff des so gebildeten tertiären Carbeniumions an der Säure, z. B. der Carboxylgruppe bei den Carbonsäuren. Zu beachten dabei ist, dass die Esterhydrolysen und ihre Umkehrung u. a. keine S_N2-Reaktionen sind.

Säuren mit mehreren Hydroxyl-Gruppen können mehrmals mit Alkohol reagieren.

- **Esterbildung unter Spaltung der O-H-Bindung**

Die Veresterung primärer und sekundärer Alkohole mit Carbonsäuren verläuft insbesondere auch über die Spaltung der O-H-Bindung des Alkohols. Angreifendes Agens ist die protonierte Carbonsäure, deren OH-Gruppe im zweiten Schritt verloren geht.

Der Nachweis des Mechanismus gelingt massenspektroskopisch nach Markierung mit ¹⁸O. Die säurekatalysierte Veresterung ist eine reversible Reaktion, wobei das Gleichgewicht z. B. durch Entfernen des gebildeten Wassers in Richtung auf die Produkte hin verschoben werden kann.

2.4.4 Darstellung von Halogen-Verbindungen

Eine wichtige Reaktion, bei der die C-O-Bindung gespalten wird, ist auch die Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoff oder Phosphorhalogeniden zu Halogenalkanen. An dieser Reaktion soll noch einmal die Verwandtschaft der Alkohole mit Wasser verdeutlicht werden:

Die nucleophile Substitution von –OH durch –Hal verläuft bei den meisten primären Alkoholen nach einem S_N2-, bei Benzyl- und Allylalkoholen nach einem S_N1-Mechanismus.

2.4.5. Redox-Reaktionen

Mit Alkoholen sind auch Redox-Reaktionen möglich, wobei sie je nach Stellung der Hydroxyl-Gruppe zu verschiedenen Produkten oxidiert werden, die alle eine Carbonyl-Gruppe enthalten:

Die Oxidationsprodukte Aldehyd, Keton und Carbonsäure lassen sich durch Reduktion wieder in die entsprechenden Alkohole überführen. Da lediglich die funktionelle Gruppe abgewandelt wird, bleibt das Grundgerüst des Moleküls erhalten.

2.4.6. Reaktionen von Diolen

Bei Diolen gibt es 3 verschiedene Arten von Reaktionen: *Umlagerung*, *Cyclisierungen* und *Glycol-Spaltung*.

- Umlagerung

Die säurekatalysierte Dehydratisierung von 1,2-Glycolen führt zu einem umgelagerten Keton. Die Reaktion ist vom Typ einer *Wagner-Meerwein-Umlagerung*.

Das 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol (*Pinakol*) wird an einer OH-Gruppe protoniert; unter Wasserabspaltung bildet sich ein Carbeniumion. Bei unsymmetrischen Glycolen wird bevorzugt die Gruppe protoniert, die zum stabileren Carbeniumion führt. Dieses stabilisiert sich durch eine nucleophile 1,2-Umlagerung. Nach Abspaltung eines Protons erhält man 3,3-Dimethyl-2-butanon (*Pinakolon*).

- Cyclisierungen

Diole wie 1,4-Butandiol werden bei der säurekatalysierten Dehydratisierung in cyclische Ether überführt. Es handelt sich dabei um den intramolekularen nucleophilen Angriff einer OH-Gruppe:

- Glycol-Spaltung

C-C-Bindungen mit benachbarten OH-Gruppen lassen sich in der Regel oxidativ spalten. Geeignete Oxidationsmittel sind *Bleitetraacetat* (*Methode nach Criegee*) oder *Periodsäure* (*nach Malaparde*). Beide Verfahren haben präparativ große Bedeutung. Die Reaktionen verlaufen vermutlich über cyclische Ester.

3. Text- und Bildnachweiß

Verwendete Bücher:

- Basiswissen Chemie
Latscha & Klein
Springer Verlag
- Organische Chemie Grundwissen
Mentor Verlag
- Römpp

Verwendete Programme:

Für Bilder:

- ISIS-Draw

Für den Text:

- Römpp CD

4. Glossar

Acidität

1. Allg.: Bez. für die Fähigkeit einer Verb., an Wasser-Mol. Protonen (Wasserstoff-Ionen) abzugeben. Speziell: Maß für den Säuregehalt od. die Säurestärke einer Lsg., ausgedrückt durch die üblichen Konz.-Maße (Normalität, Molarität, Molalität usw.) für die gelöste Säure bzw. durch den pH-Wert der Lösung. Die A. kann in einem großen Bereich mit sog. Hammett-Indikatoren gemessen werden.

Physiolog.: Die A. des Magensaftes beim Gesunden (= Norm-A.) ist durch einen Gehalt an 0,4–0,5% freier Salzsäure gekennzeichnet (ergibt pH-Werte zwischen 1 u. 2); hierdurch wird die Verdauung der Eiweißstoffe durch das Enzym Pepsin ermöglicht. Übersäuerung wird als Super- od. Hyperacidität, Säuremangel als Sub- od. Anacidität bezeichnet; beide Störungen der Norm-A. führen zu Verdauungsstörungen, vgl. a. Gastr... u. Ulc... Ein bekanntes Übel ist das Sodbrennen, das man meist mit Antacida zu bekämpfen sucht. An der Regulierung der Magensaftsekretion sollen auch die Prostaglandine beteiligt sein.

2. Unter der A. einer Base versteht man die Anzahl der Hydroxid-Gruppen eines Basen-Mol., die bei der Neutralisation u. Salzbildung durch Säurereste ersetzbar sind. Deshalb wurde früher meist von einsäurigen, zweisäurigen u. mehrsäurigen Basen gesprochen.

3. Vor allem in der englischsprachigen Lit. wird unter (potentieller) A. („acidity“ im Gegensatz zu „acid capacity“) einer Verb. häufig ihr Gehalt an neutralisierbaren Wasserstoff-Atomen (acider Wasserstoff, vgl. aktiver Wasserstoff) im Mol. verstanden; entsprechend kennt man auch acide Kohlenwasserstoffe. Vgl. auch Elektrolytische Dissoziation, Ionen, Massenwirkungsgesetz, Maßanalyse, Säure-Base-Begriff, Säure-Basen-Gleichgewicht. Gegensatz: Basizität.

Basizität

1. Allg. Bez. für die Fähigkeit einer anorg. od. org. Verb., als Protonenakzeptor bzw. Elektronenpaardonator (als Base) zu wirken. – 2. Maß für die Basenstärke (Konz. der Hydroxid-Ionen) einer Lsg., ausgedrückt durch die üblichen Konz.-Maße (Normalität, Molarität, Molalität usw.), durch den pH bzw. durch den pK-Wert. Unter der B. einer Säure (Basigkeit) verstand man früher die Anzahl der H-Atome eines Säuremol., die bei der Neutralisation u. Salzbildung durch Metallatome ersetzbar sind (ein-, zwei- u. mehrbasige Säuren). – 3. Vor allem in der englischsprachigen Lit. wird mit (potentieller) B. („basicity“ im Gegensatz zu „basic capacity“) einer Verb. häufig ihr Gehalt an neutralisierbaren Hydroxy-Gruppen im Mol. verstanden. – Gegensatz: Acidität.

Berzelius

Jöns Jacob Freiherr von (1779–1848), Prof. für Chemie, Stockholm. Arbeitsgebiete: Atomgewichtsbest., Tab. der Atomgew. mit Sauerstoff als Bezugselement (O=100), Begründung der Elementaranalyse, Entdeckung von Selen, Silicium, Thorium, Zirkonium, Aufstellung einer dualist. elektrochem. Theorie u. des Isomeriebegriffs, Isolierung der Fleischmilchsäure (1808), des Caseins u. Fibrins (1812), Einführung der heutigen chem. Zeichensprache u. des Begriffs der „Org. Chemie“.

Hybridisierung

(von lat.: hybrida = Mischling). 1. In der Chemie ist H. ein von Pauling eingeführter Begriff. Hierunter versteht man eine Linearkombination von Atomorbitalen (AOs) am gleichen Atom. Es entstehen sog. Hybridorbitale, d.h. orthogonale, gerichtete AOs. Z.B. lassen sich aus einem 2s-Orbital u. drei 2p-Orbitalen vier äquivalente zueinander orthogonale sp^3 -Hybridorbitale konstruieren, die nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet sind (Tetraederwinkel: $109,47^\circ$). Diese tetragonalen Hybridorbitale haben die folgende mathematische Form:

Das Höhenlinienbild eines sp^3 -Hybridorbitals s. Abb. 13 unter chem. Bindung. In analoger Weise werden ein 2s- u. ein 2p-Orbital zu zwei digonalen sp -Hybridorbitalen kombiniert, die miteinander einen Winkel von 180° bilden. Die Linearkombination von einem 2s- u. zwei 2p-Orbitalen führt zu drei äquivalenten sp^2 -Hybridorbitalen:

In diesem Falle handelt es sich um trigonale Hybrid-AOs, die nach den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (in der xy-Ebene) gerichtet sind u. damit Winkel von 120° miteinander bilden.

Hybridorbitale lassen sich auch unter Beteiligung von d-Orbitalen bilden; einige wichtige Möglichkeiten sind in der Tab. aufgeführt.

Bei der H. handelt es sich um keinen physik. Effekt; sie ist vielmehr lediglich ein Hilfsmittel in der theoretischen Beschreibung der Elektronenstruktur eines Mol. Sie wurde von Pauling im Rahmen der VB-Theorie (s.a. chemische Bindung) eingeführt. Zur Beschreibung der 4 äquivalenten CH-Bindungen im CH_4 -Mol. verwendet man z.B. 4 Singulett-gekoppelte Zweielektronen-Funktionen, aufgebaut aus jeweils einem am C-Kern lokalisierten sp^3 -Hybridorbital u. einem an einem der 4 Protonen lokalisierten 1s-Orbital. Einen festen Platz im Begriffsrepertoire des Chemikers hat die H. v.a. bei qual. Anw. der VB-Theorie. Der Zusammenhang mit lokalisierten Molekülorbitalen ist bei chemische Bindung dargestellt.

2. In der Molekularbiologie versteht man unter H. die Vereinigung zweier komplementärer Nucleinsäure-Stränge zu einem Doppelstrang; durch H. prüft man, ob – bei synthetisierten Polynucleotiden – die Basenfolge korrekt ist, vgl. Desoxyribonucleinsäuren.

3. In der Biologie bedeutet H. die Verschmelzung (Kreuzung) der Erbanlagen (Chromosomen) zweier Organismen zwecks Züchtung von Erbfolgern (Hybride, Bastarde) mit erwünschten Eigenschaften.

IUPAC

Abk. von International Union of Pure and Applied Chemistry (Internat. Union für Reine u. Angewandte Chemie); Sekretariat: Bank Court Chambers, 2–3 Pound Way, Cowley Centre, GB-Oxford OX4 3YF. Die 1919 als Nachfolgeorganisation der International Association of Chemical Societies gegr. Ges. hat sich folgende Ziele gesetzt: Gewährleistung der dauerhaften Zusammenarbeit zwischen den verschiedenen Chemischen Ges. u. Akademien, Koordination aller wissenschaftlichen u. techn. Kräfte u. Hilfsmittel, Förderung der reinen u. angewandten Chemie auf allen Gebieten, bes. durch Abhalten von Konferenzen (im zweijährigen Turnus), Kongressen u. Symposien, Zusammenarbeit mit Schwesterges. (wie IUPAP, IUB etc), die ebenso wie IUPAC Mitglieder der ICSU sind. Eine sehr wesentliche Aufgabe ist die Erarbeitung internat. gültiger Nomenklaturen u. Terminologien, z.T. in Zusammenarbeit mit der ISO. Neben Fragen der chem. Nomenklatur werden z.B. auch chem. Symbole u. Konstanten festgelegt u. Analysenmeth. vereinheitlicht. Ferner wird die Forschung auf sämtlichen Gebieten der Chemie gefördert u. koordiniert.

Finanziell wird die IUPAC von den Mitgliedern getragen, den 44 National Adhering Organizations, z.B. Akademien der Wissenschaft, nationale Chemische Gesellschaften od. in der BRD der Deutsche Zentralausschuß für Chemie. Zu den Mitgliedern gehören ferner Firmen der Chem. Ind. (z.Z. etwa 180, aus der BRD 16). Weitere Mittel kommen von der UNESCO, nationalen Vereinigungen u. Einzelpersonen. Publikationen: Nomenklaturen der Org. Chemie (sog. Blaues Buch), der Anorg. Chemie (sog. Rotes Buch) u. der Physik. Chemie (sog. Grünes Buch), Sitzungsberichte (Comptes Rendus), ferner die Zeitschriften Pure and Applied Chemistry u. Chemistry International (früher: IUPAC Information Bulletin). Hinweise auf die IUPAC-Veröffentlichungen u. -Aktivitäten enthalten auch die Organe der jeweiligen chem. Ges., z.B. Nachr. Chem. Techn. Lab. für die Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Wöhler

Friedrich (1800–1882), Prof. für Chemie, Berlin, Kassel, Göttingen. Arbeitsgebiete: Iodcyan, Cyansäure u. deren Isomerie mit Knallsäure, Hydrochinon, Acetylen, Calciumcarbid (aus Zink-Calcium u. Kohle), Phosphor (aus Knochen), Benzoesäure, Benzoyl-Radikal, Überlegungen über Substitutions-Reaktionen, katalyt. Zerlegung von Amygdalin, Harnsäure-Deriv., Metalloxide als Kontaktkörper für katalyt. Reaktionen, Arbeiten bei hohen Temp. u. Drücken (Bombenrohr), Silane, Reinherst. von Aluminium, Beryllium u. Yttrium. Die Herst. von „organischem“ Harnstoff aus „anorganischem“ Ammoniumcyanat (1828) betrachtet man häufig als einen Markstein in der Geschichte der Chemie u. W. als Kronzeugen gegen den Vitalismus, obwohl zu Wöhlers Zeit die Grenze zwischen org. u. anorg. Chemie anders verlief, vgl. organische Chemie.