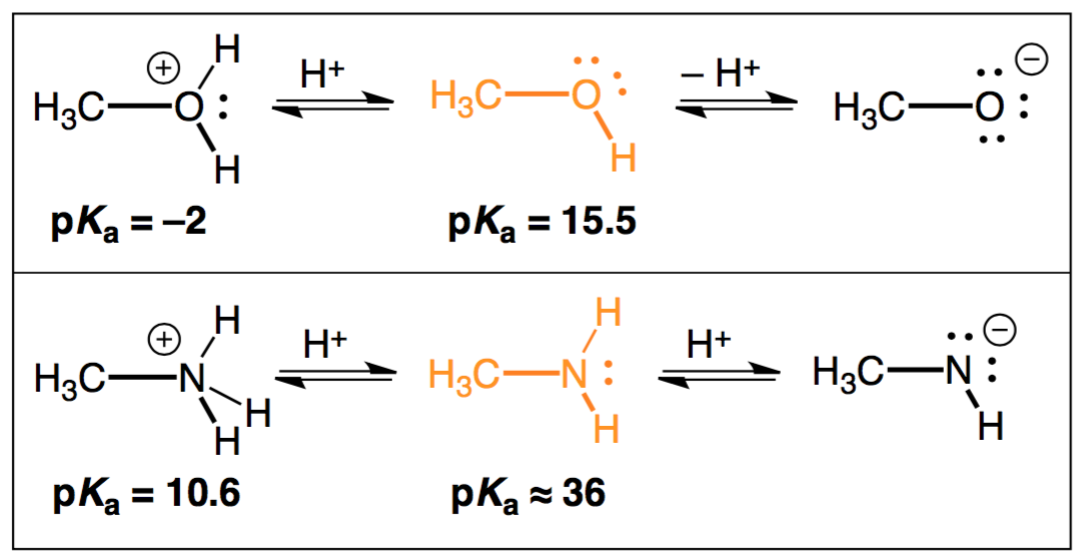
# Kapitel 8 – alkohole, amine und thiole

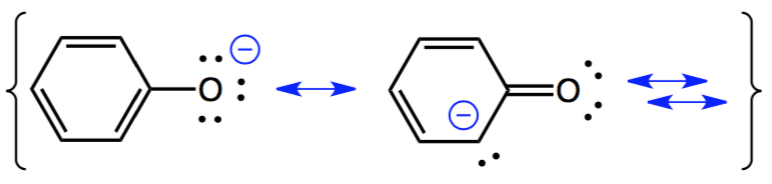
Niedere Alkohole, Thiole und Amine sind **permanente Dipole**, **protisch** und **gut wasserlöslich**, da sie H-Brücken-Donoren und –Akzeptoren sind.

1° und 2° Amine sowie Alkohole sind zudem **amphoter** (gleichzeitig Brønsted-Säure und –Base).

## hertellungsmethoden von alkoholen

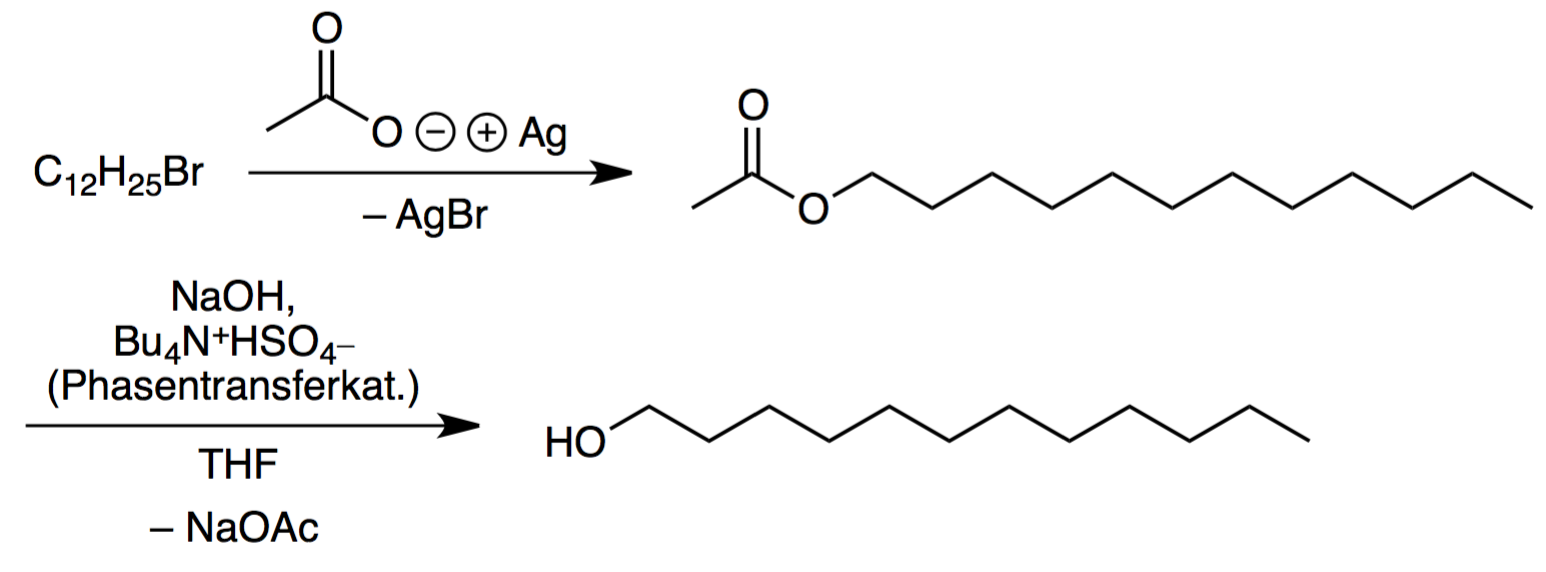


**Thiole sind saurer als Alkohole**, da OH-Bindungen weniger stark polarisiert, kürzer und damit stärker sind als SH.

**Thiophenole** (Cyklen, mit π-System) sind wiederum **acider als offenkettige Thiole**, da die negative Ladung der konj. Base besser stabilisiert ist.

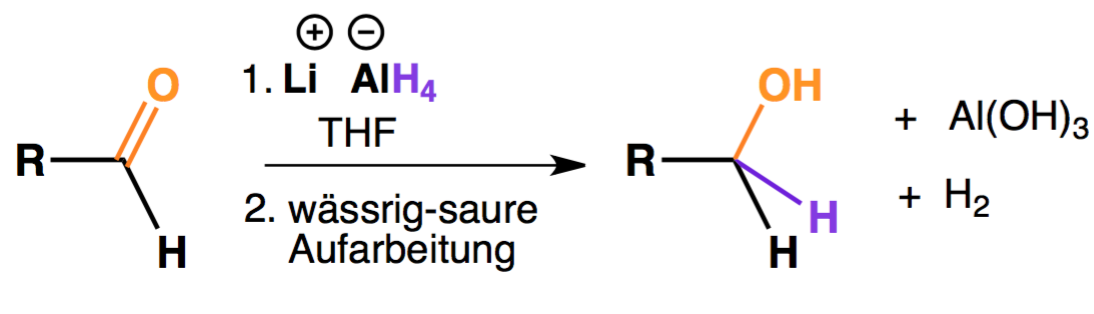
¨

* **SN-Reaktion** von Alkylhalogeniden mit AcO- oder OH und **anschliessende Verseifung**: SN1 für °3, und SN2 für 1° und 2°-Alkohole.

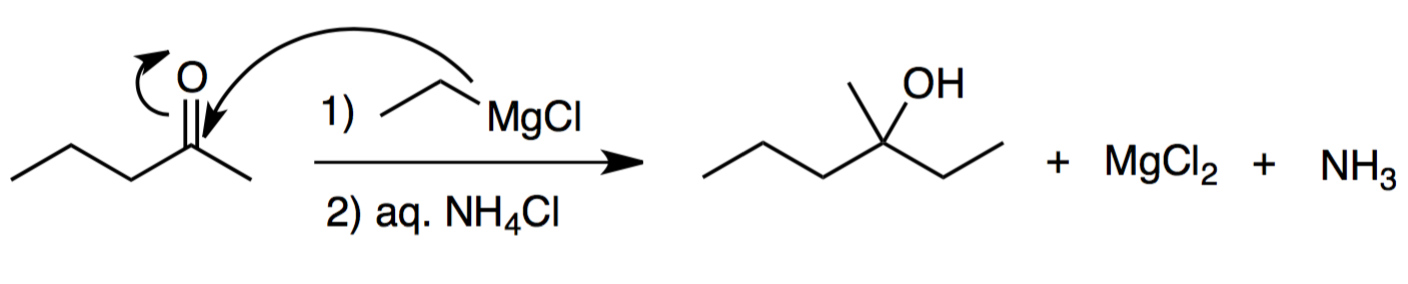


* **Reduktion** (hier: **elektrophile Addition von H**) **von Aldehyden/Ketonen und Carbonsäurederivaten**. Nur für 2° und 3° Alkohole.

## Allgemeines



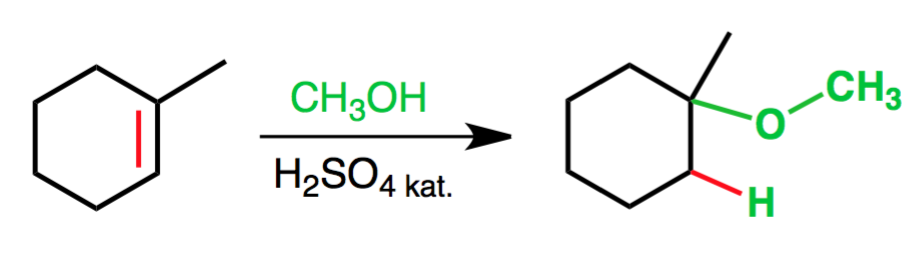
* **Nukleohpile Addition** von Grignard- oder Organolithiumverbindungen an Carbonyle (für alle Carbonyltypen: 1°, 2° und 3°):

****

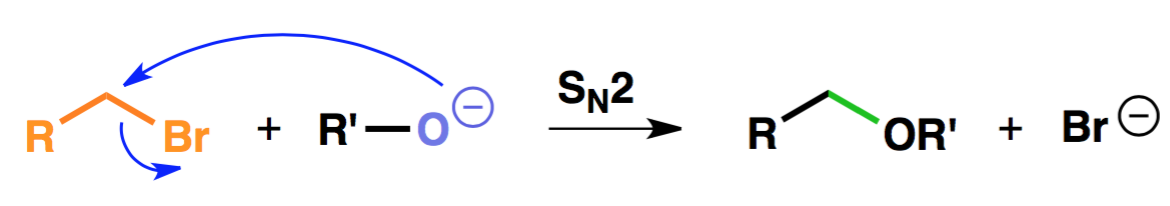
* **Reduktion von Carbonyl- und Carboxygruppen**.

## herstellung von ethern

* **Säurekatalysierte elektrophile Addition** von ROH an Alkene (nach Markownikow):



* **Williamsonsche Ethersynthese** (**nukleophile Substitution** von Alkylhalogeniden, -tosylaten, Dialkylsulfaten oder Alkoholaten mit RO):



## herstellung von aminen

* **Verseifung/Reduktion von Amiden**
* **Reduktive Aminierung von Aldehyden/Ketonen**
* **Gabriel-Synthese**

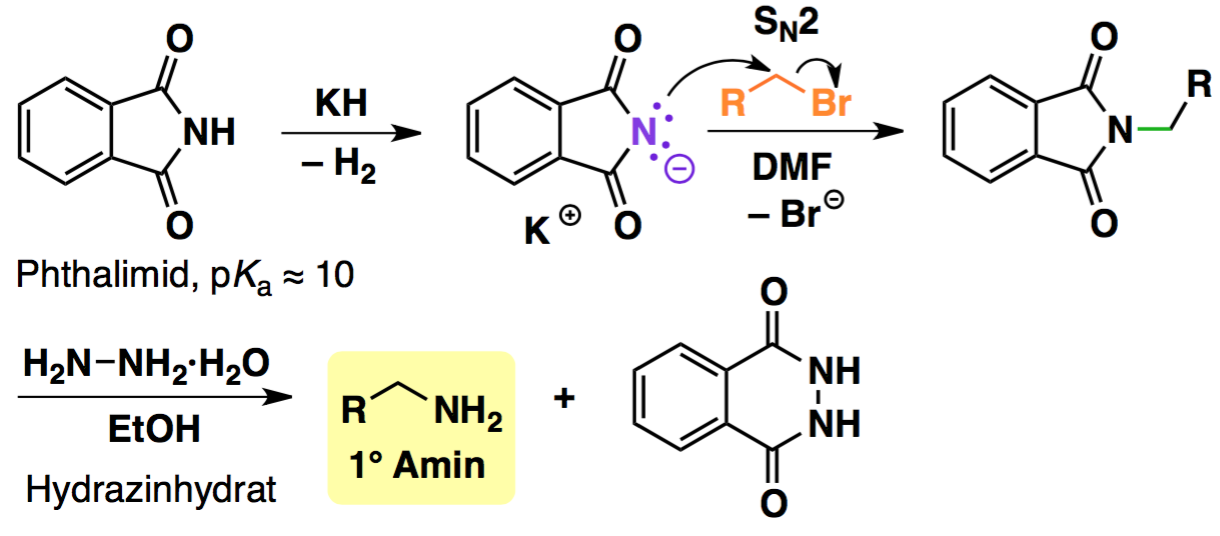
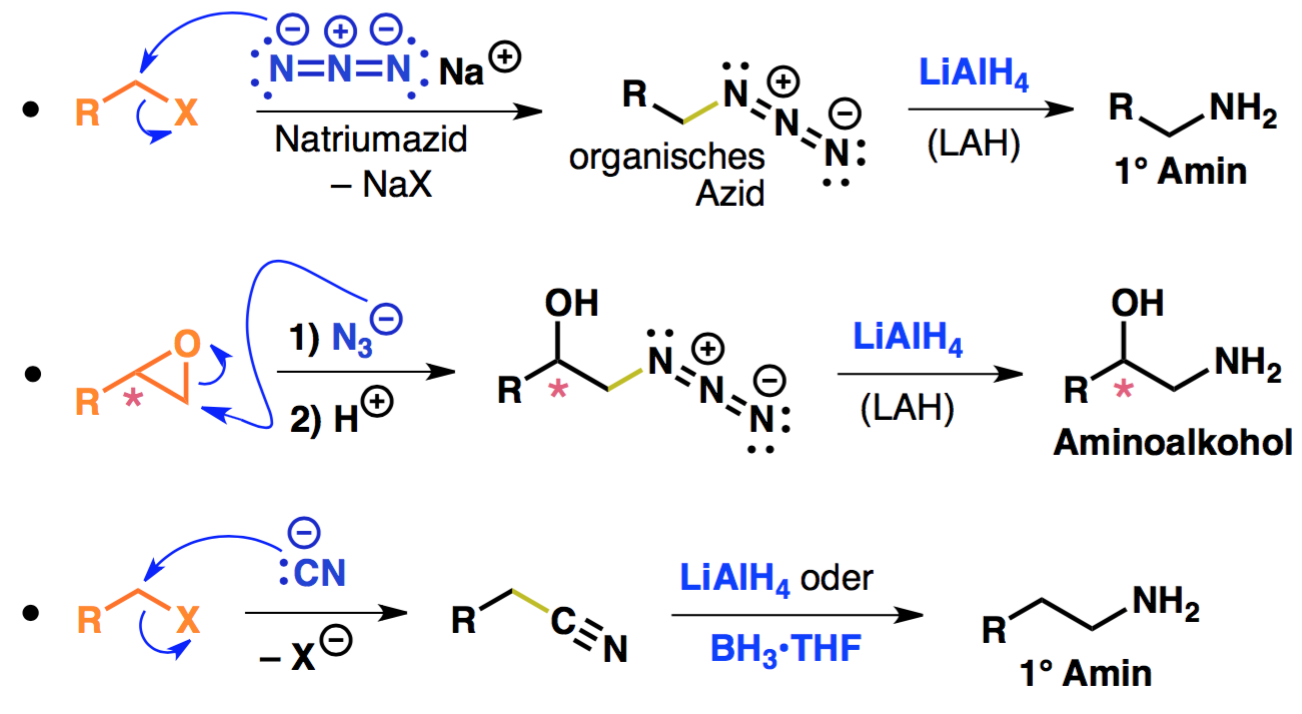
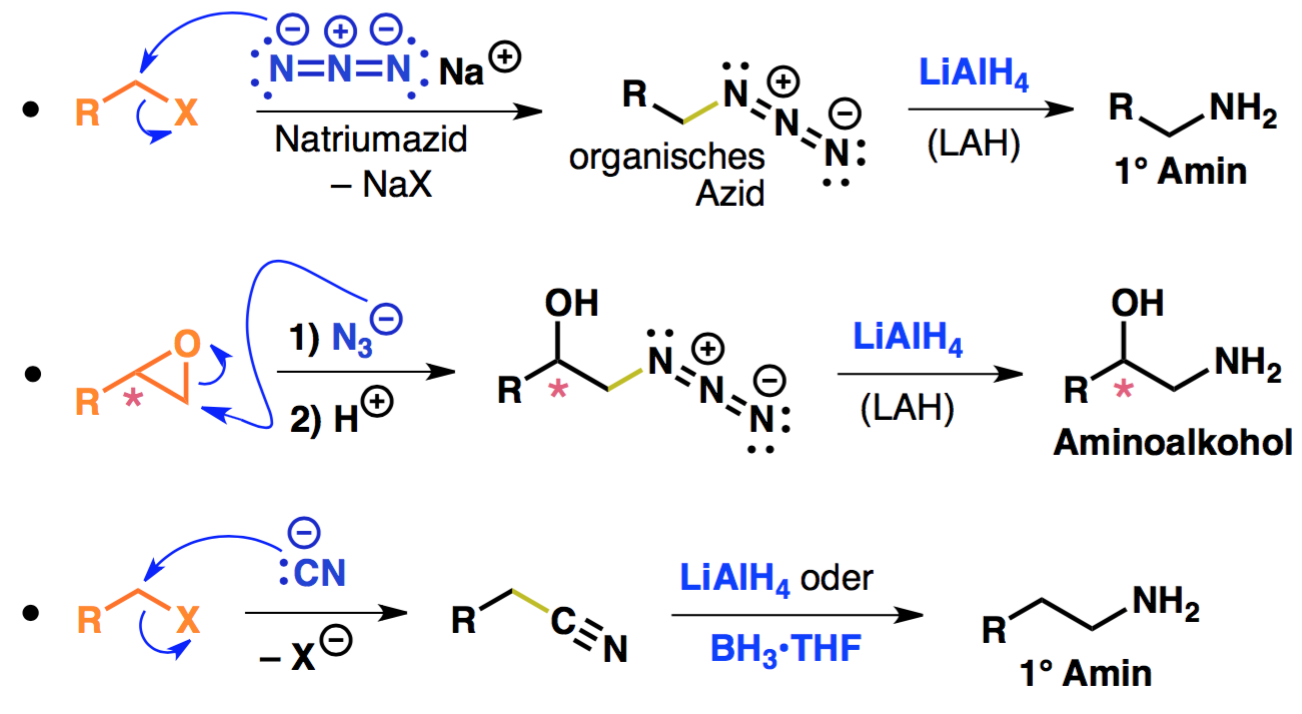
****

Figure : Gabriel-Synthese

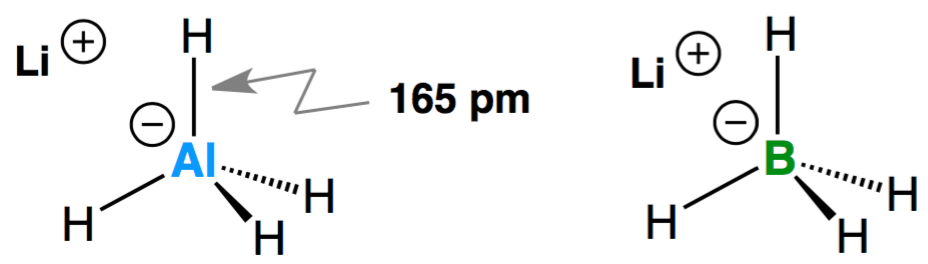
**Weitere Synthesen** (SN2, dann Reduktion)**:**

****

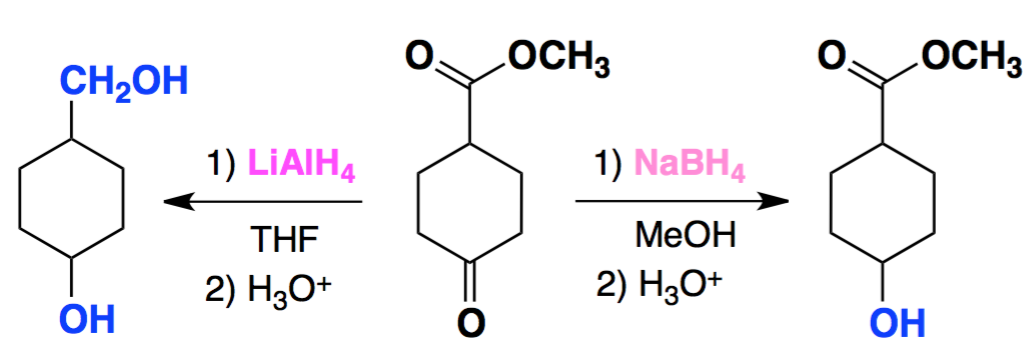
## Reduktionen von carbonylverbindungen mit metallhydriden

Die häufigsten Hydrid-Reduktionsmittel sind...

* **Li+[AlH4]-**: sehr reaktiv (insb. mit H2 und protischen LM), schwach selektiv, etherische trockene LM
* **Na+[BH4]-** (Natriumborhydrid): weniger reaktiv, aber selektiver, protische LM

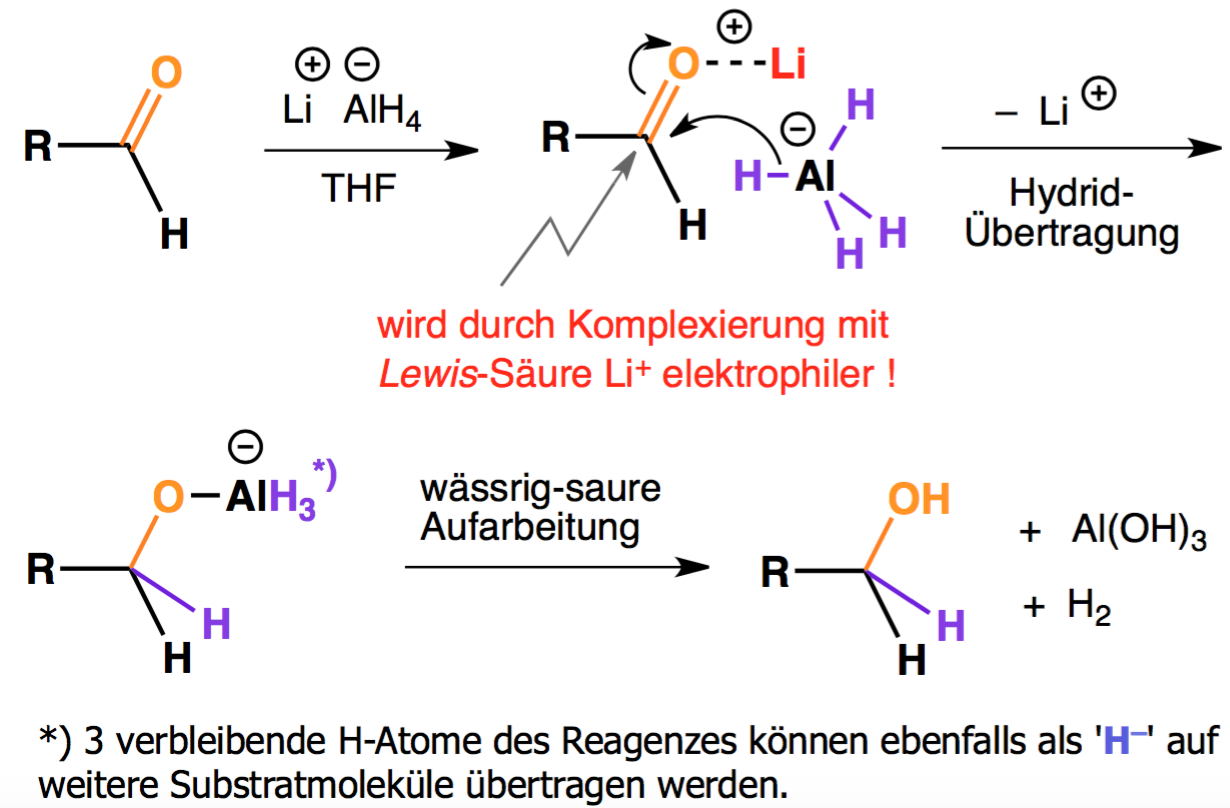


**Anmerkung**: Anstelle von Li+ können auch andere Kationen verwendet werden (z.B. Na+ oder K+)



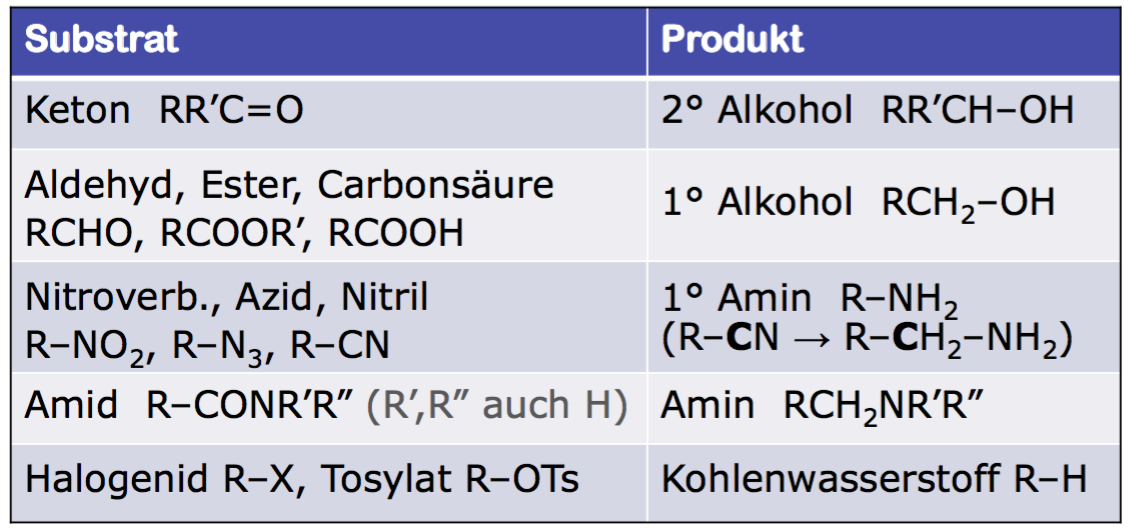
Bei der Hydrid-Übertragung wird formal ein H übertragen (Reduktion).

### hydrid-übertragung mit LiAlH4

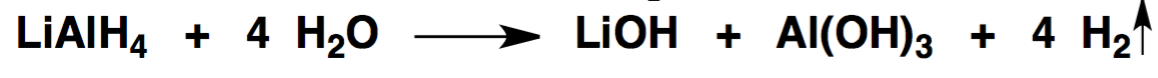


Das **Hydrid-Ion** (Nukleophil) wird an die Carbonylgruppe geführt, die gleichzeitig durch das Li+ (Lewis-Säure) aktiviert und so elektrophiler wird.

Das AlH4- überträgt dabei ein H-Atom und wird nach saurer Aufarbeitung (mit H3O+) abgespalten. Zurück bleibt hier ein 1°-Alkohol.



Reaktion mit protischem LM (Wasser) 🡪 gasförmiger Wasserstoff entweicht (explosiv!):



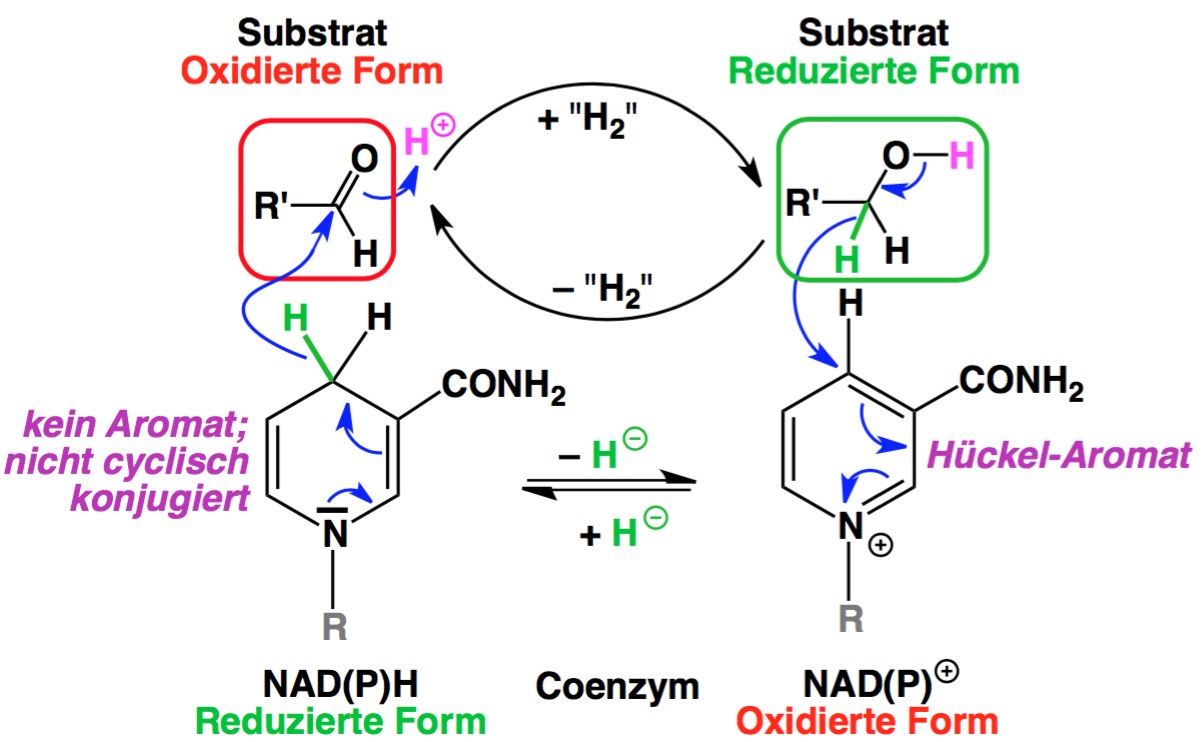
### hydrid-übertragung mit NaBH4

Da es weniger stark mit H2 reagiert, können hier protische LM wie z.B. Wasser, Alkohole usw. verwendet werden.

## biochemische redox-reaktionen mit nad(p)H/NAd(P)+

**N**icotinamid-**A**denin-**D**inucleotid-(Phosphate) sind die wichtigsten biologischen **Reduktionsmittel** (Reduktion von Aldehyd zu Alkohol). Ihre oxidierte Form NADP+ resp. NAD+ sind ihrerseits **gute Oxidationsmittel**.

Die Reaktion beruht ebenfalls auf der Addition von H-Atomen wie bei der Hydridübertragung.

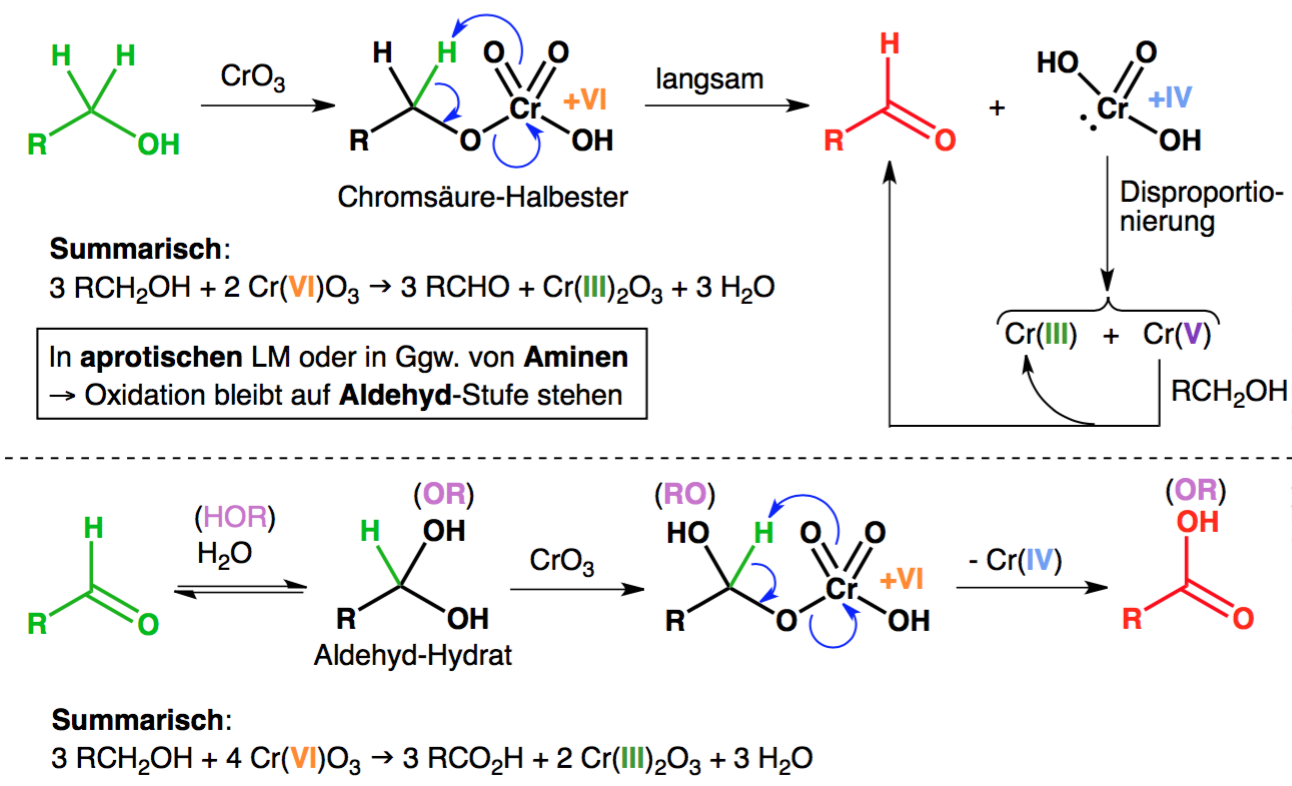


Das H-Atom wird sehr leicht übertragen, da die resultierende protonierte Verbindung aromatisch ist.

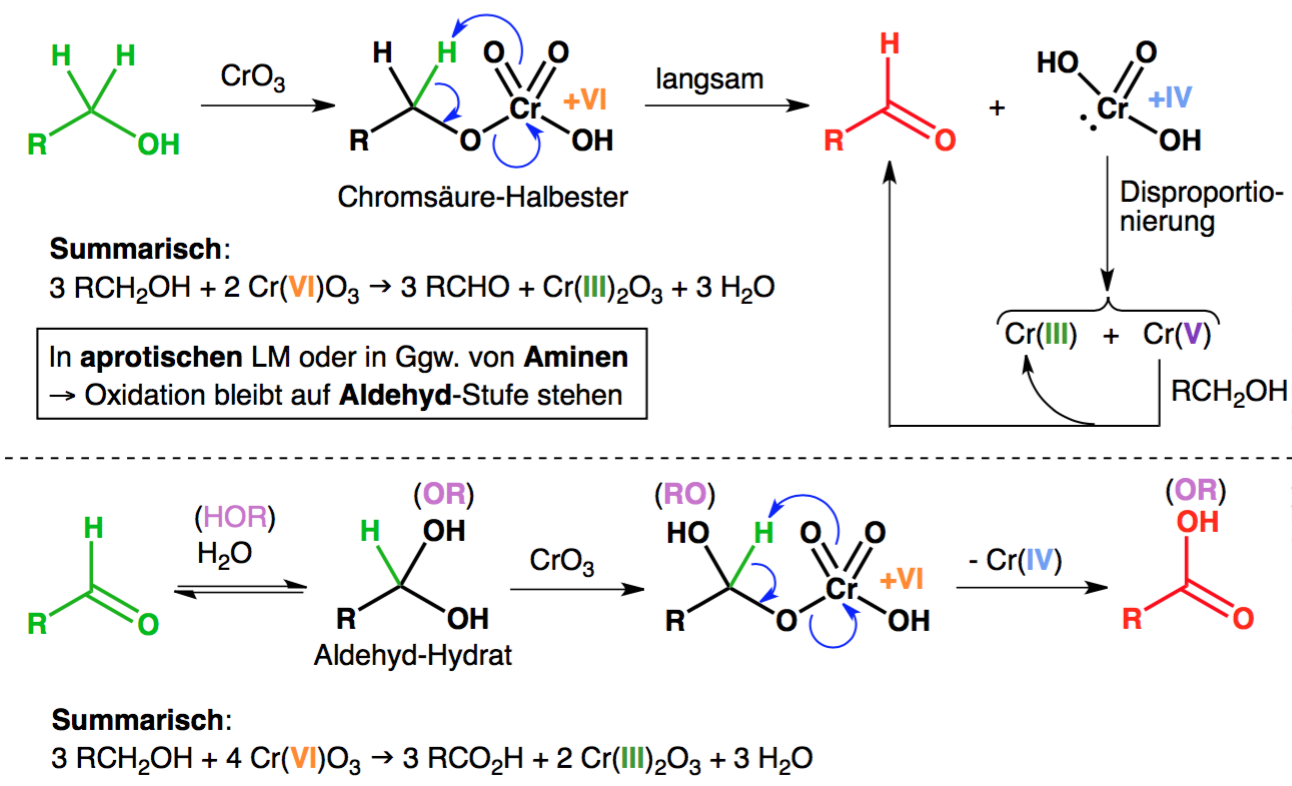
## oxidation von alkoholen mit Cr(VI)

* **LM**: Wasser und Aceton oder Wasser und Essigsäure

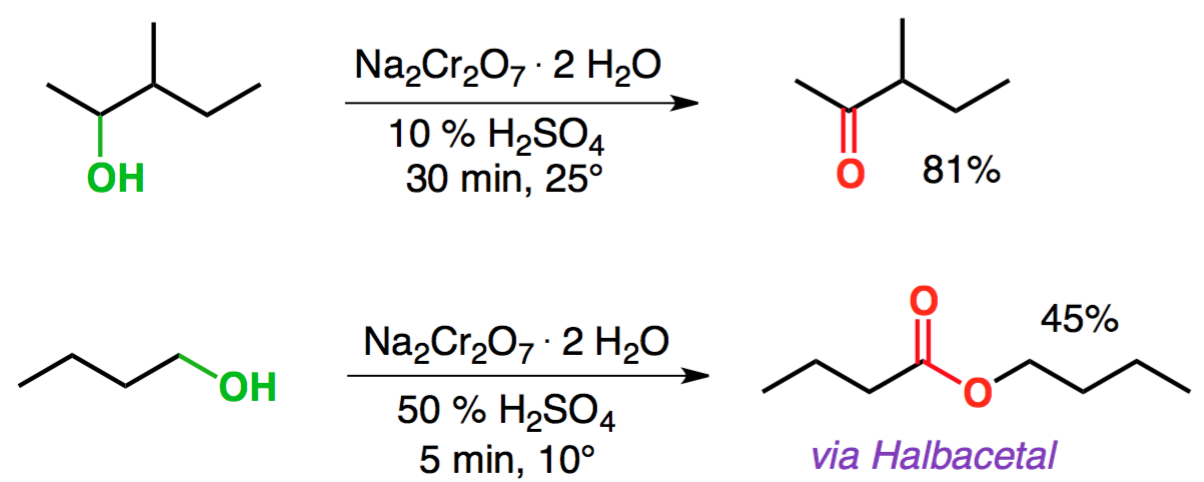
In **aprotischem LM** und in Gegenwart von **Aminen**: Produkt ist **Aldehyd**.



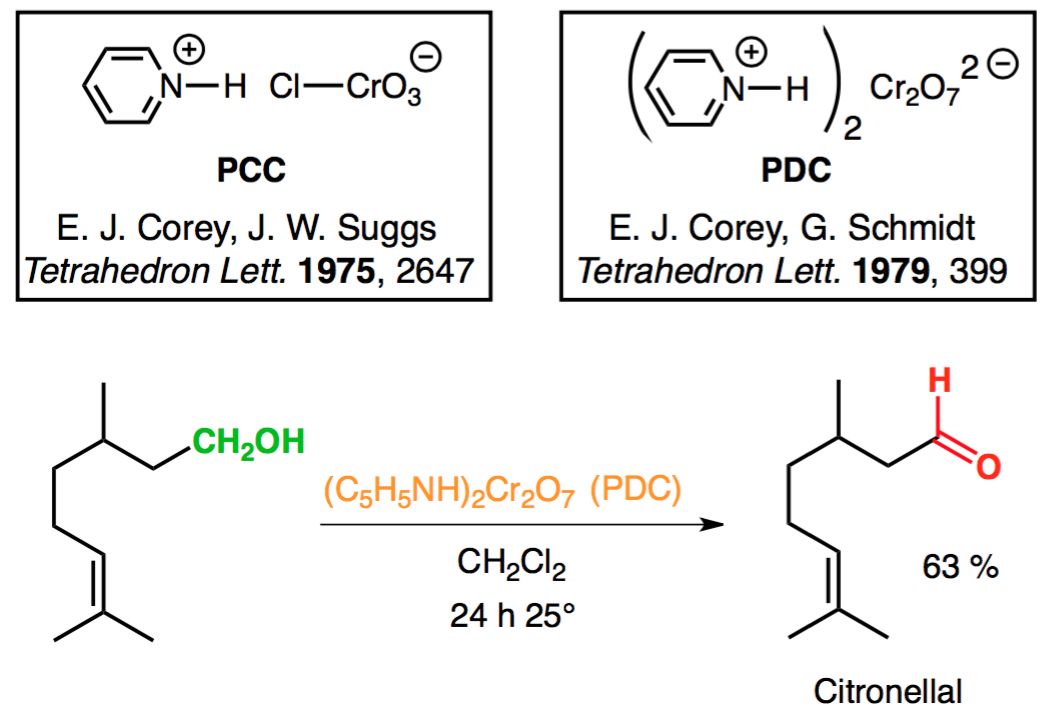
In **Wasser** (protisch) wird Aldehyd zu **Carbonsäure** weiteroxidiert:



Beispiele:



Für die gezielte Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden wird oft **PCC** (Pyridiniumchlorchromat) oder **PDC** (Pyridiniumdichromat) verwendet.

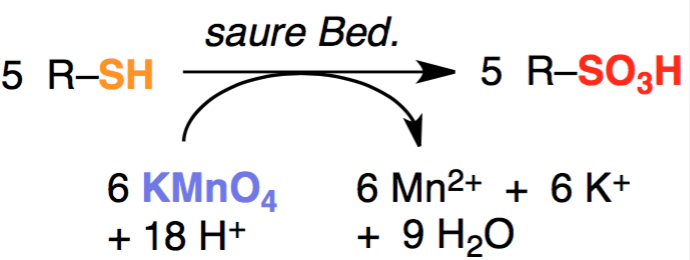


## thiole und sulfide

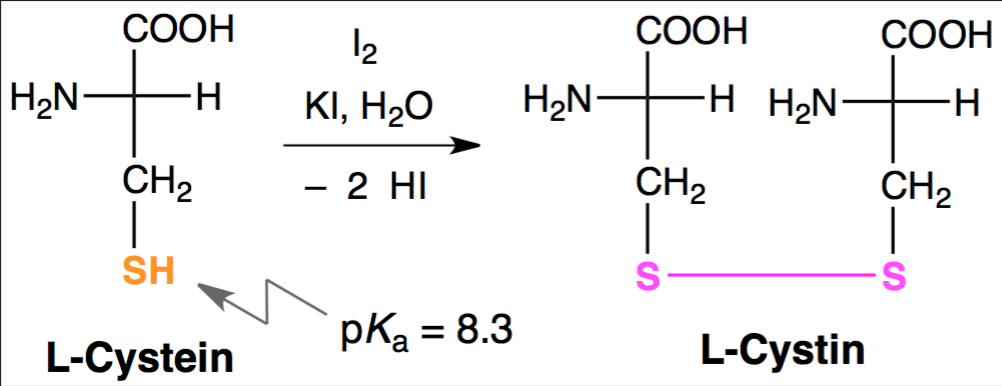
Sind wie bereits angemerkt **saurer als Alkohole**, da die SH- gegenüber der OH-Bindung stärker polarisiert und länger ist. Thiole sind also auch **gute weiche Nukleophile**.

Thiole werden **leicht oxidiert**:

* **Stufenweise** Oxidation durch stärkere Oxidationsmittel (HNO3, KMnO4) zu **Sulfonsäuren**.



* Oxidation zu **Disulfiden** unter **milden Bedindungen** (O2, I2) (🡪 wichtige Bestandteile der Sekundär- und Tertiärstruktur von Proteinen!)



* Stufenweise **Oxidation** über Sulfoxide zu **Sulfonen.**

