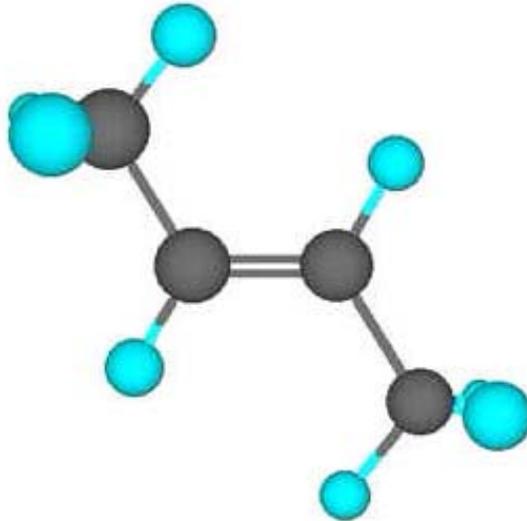


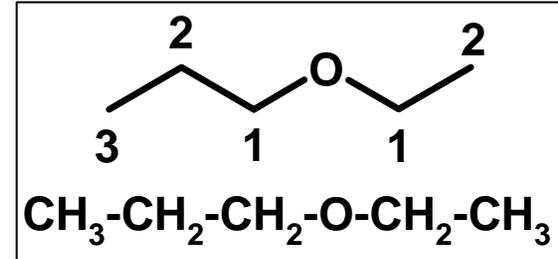
# ORGANISCHE CHEMIE



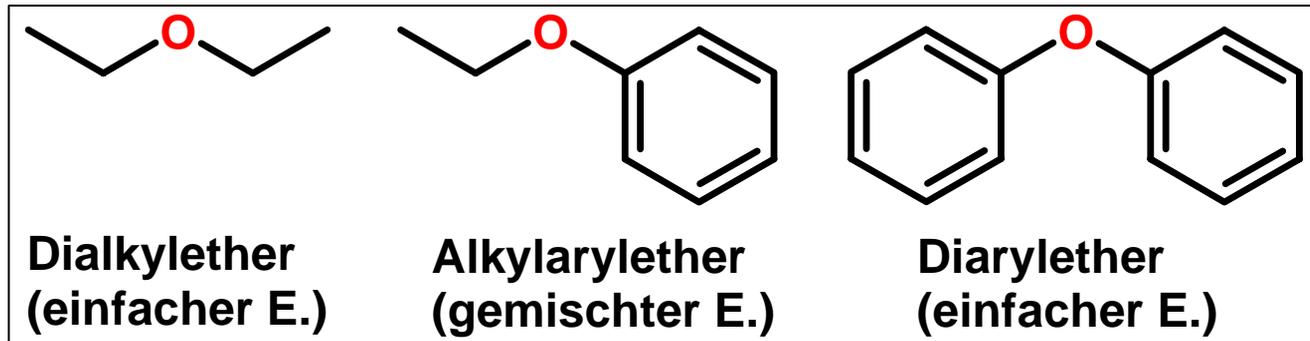
**Ether und Amine**

# Ether

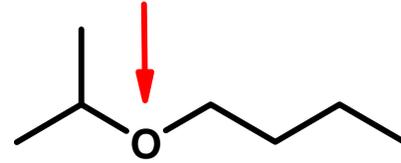
- allgemeine Formel  $R-O-R'$
- enthalten neben C und H auch O
- zwei Kohlenstoffsubstituenten am O



Ether werden in **einfache Ether** ( $R = R'$ ) und **gemischte Ether** ( $R \neq R'$ ) eingeteilt. Ist R eine Kohlenstoffkette, erhält man aliphatische Ether (Alkylether). Ist R ein Aromat, erhält man aromatische Ether (Arylether).

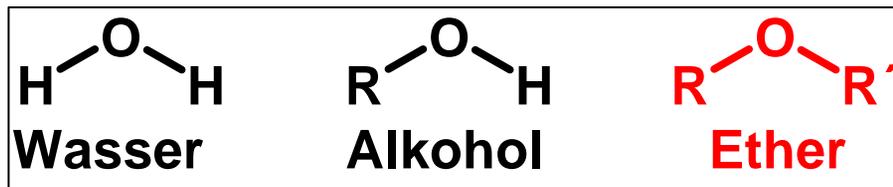


## Ether, R-O-R'



### Eigenschaften:

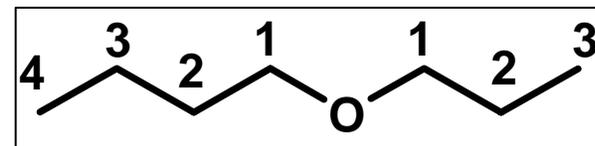
- **wenig polare** Verbindungen
- **nicht (oder wenig) mit Wasser** mischbar
- **bilden im Gegensatz zu den Alkoholen keine H-Brücken**
- **meist niedrige Siedepunkte**
- **hohe Flüchtigkeit und Brennbarkeit**
- **bilden hochexplosive Peroxide**
- **chemisch relativ inert (Lösungsmittel)**



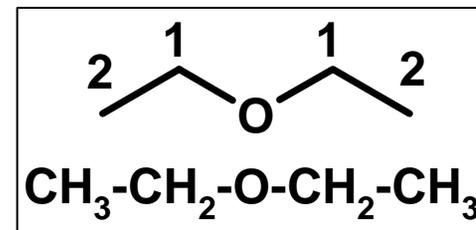
Ether leiten sich formal vom Wasser (H-O-H) ab, indem H durch organische Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt wird.

## Nomenklaturregeln für Ether

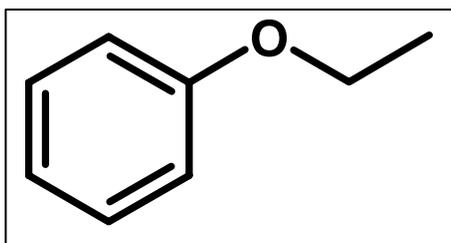
- 1) Benennung des Kohlenstoffgerüsts (Hauptkette, Seitenketten) analog zu Kohlenwasserstoffen, für beide "Seiten" des Ethers jeweils **Endung -yl**
- 2) Die Ether-C erhalten Position 1. **Endung -ether** anfügen
- 3) Bei identischen "Seiten" wird die Vorsilbe Di- verwendet.



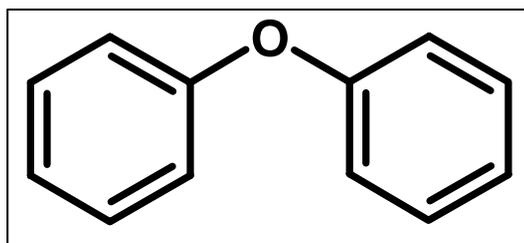
**Butyl-propylether**



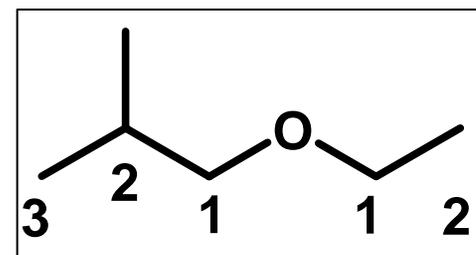
**Diethylether**



**Ethyl-phenylether**



**Diphenylether**



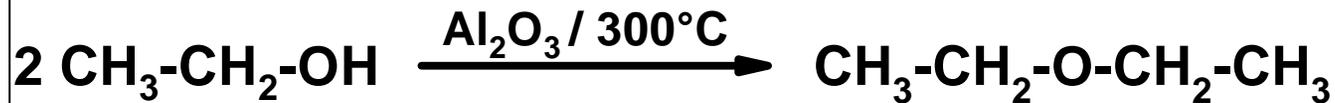
**Ethyl-(2-methylpropyl)ether**

## Herstellung von Ethern

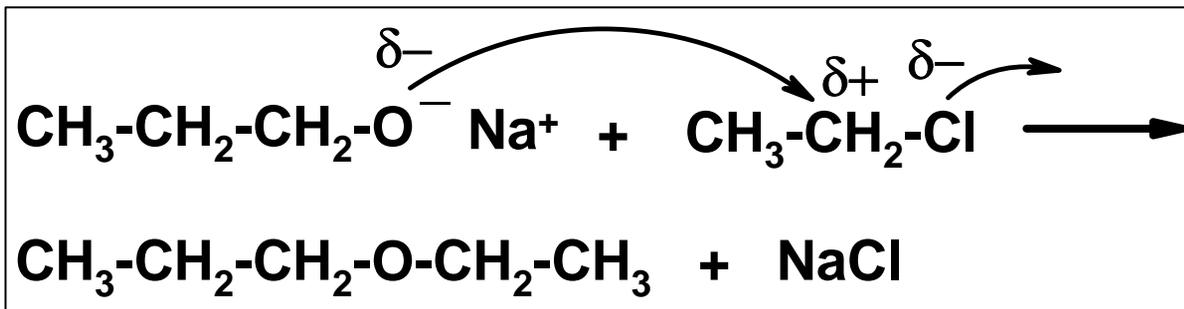
Ether werden aus Alkoholen durch Erhitzen mit starken Säuren hergestellt. Bei der Reaktion wird Wasser abgespalten.



### Technische Synthese von Diethylether



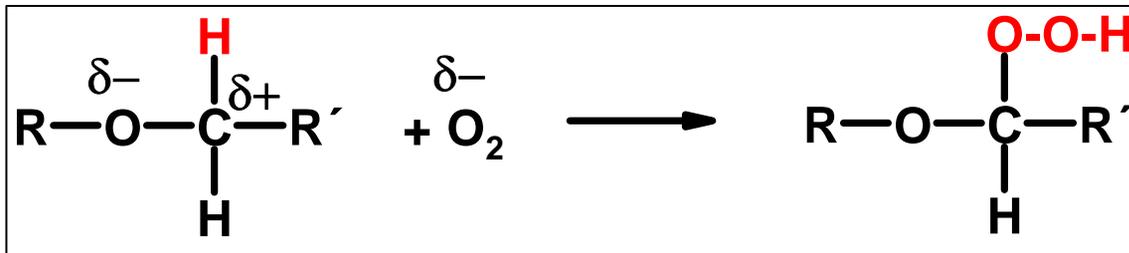
Eine generelle Umsetzung zur Etherherstellung (*Williamson-Synthese*) verwendet Halogenalkane und Alkoholate (aus Alkohol und Na-Metall). Es handelt sich um eine (nucleophile) Substitution.



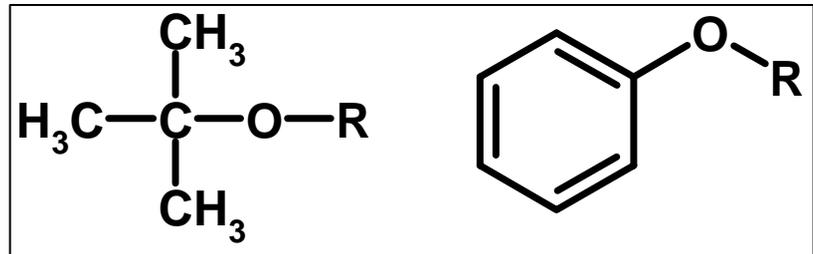
## Reaktionen der Ether: Peroxidbildung

- Ether reagieren unter Lichteinwirkung mit **Luftsauerstoff** zu extrem **explosiblen Etherperoxiden** (Autoxidation).
- Ether werden in dunklen Flaschen unter Luftausschluß aufbewahrt.
- Peroxide werden **durch Reduktionsmittel zerstört** ( $\text{FeSO}_4$ -Lösung).

Der Angriff von  $\text{O}_2$  erfolgt stets an einer aliphatischen C-H-Bindung am (positivierten) Nachbarkohlenstoff zum Ether-O.



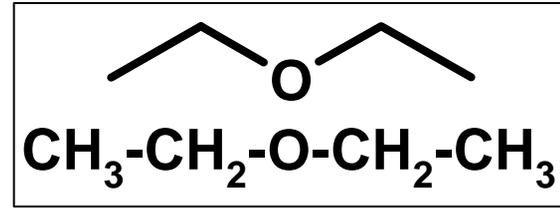
Ether, die keine C-H-Bindung in Nachbarschaft zum Ether-O haben, bilden keine Peroxide und sind daher stabil.



# Wichtige Ether

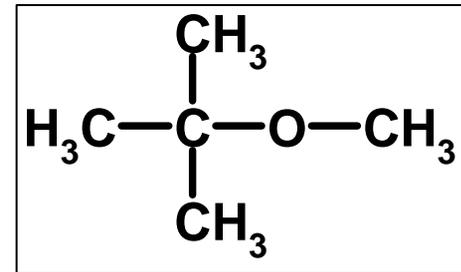
## Diethylether ("Ether")

- Siedepunkt 35°C
- Dämpfe schwerer als Luft (explosiv!)
- Lösungsmittel
- früher als Narkosemittel eingesetzt
- "Hoffmannstropfen" (Ether : Ethanol = 1:3)



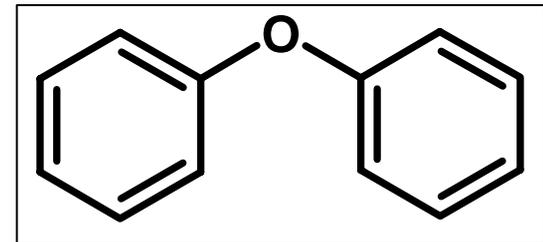
## tert-Butylmethylether

- (2-Methylprop-2-yl)-methylether
- Lösungsmittel
- bildet kaum Peroxide
- Antiklopfmittel im Benzin

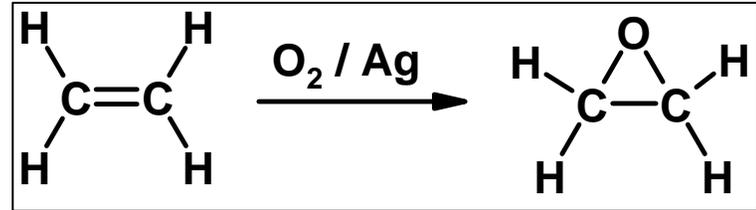


## Diphenylether

- hochsiedendes Lösungsmittel
- "Spritzen" von Orangen und anderen Citrusfrüchten



## Wichtige Ether

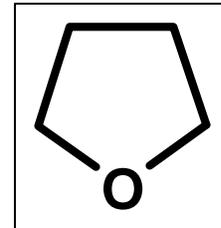


### Ethylenoxid

- technisch aus Ethen und Sauerstoff (Ag-Katalysator)
- giftiges, cancerogenes, mit Luft explosives Gas
- sehr reaktiv (Ringspannung)
- verwendet zur **Sterilisation und Fermentationshemmung**
- Ausgangsstoff für Polyethylenglycole
- Ausgangsstoff für Epoxyharze (Kleber, Farben)

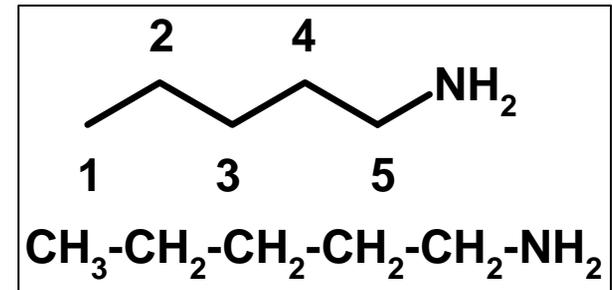
### Tetrahydrofuran (THF)

- cyclischer Ether
- wichtiges Lösungsmittel
- leichte Peroxidbildung

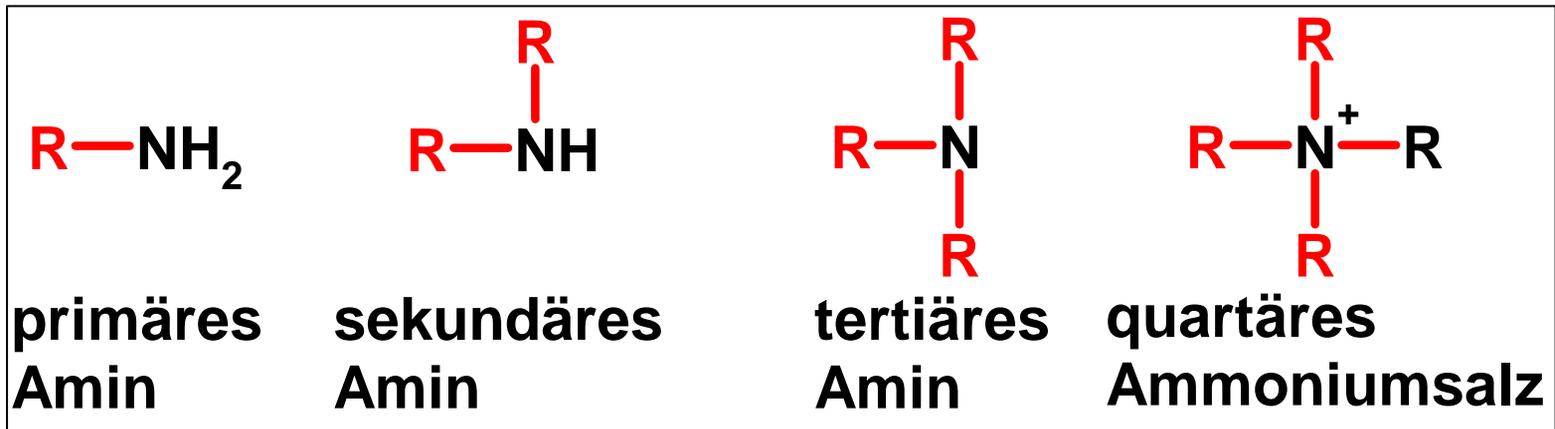


# Amine

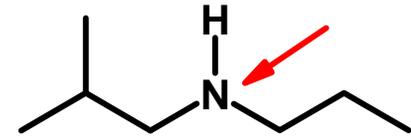
- allgemeine Formel  $R-NH_2$
- funktionelle Gruppe:  $-NH_2$  (Aminogruppe)
- enthalten neben C und H auch N



Die Einteilung der Amine erfolgt nach der Anzahl der Reste am Stickstoff.

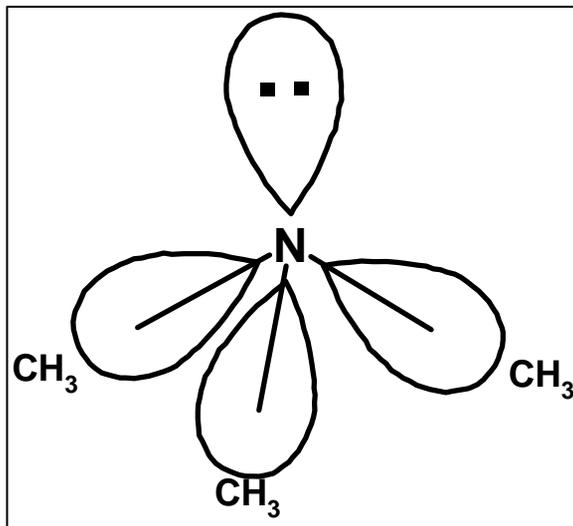


## Amine, $\text{RNH}_2$ / $\text{R}_2\text{NH}$ / $\text{R}_3\text{N}$

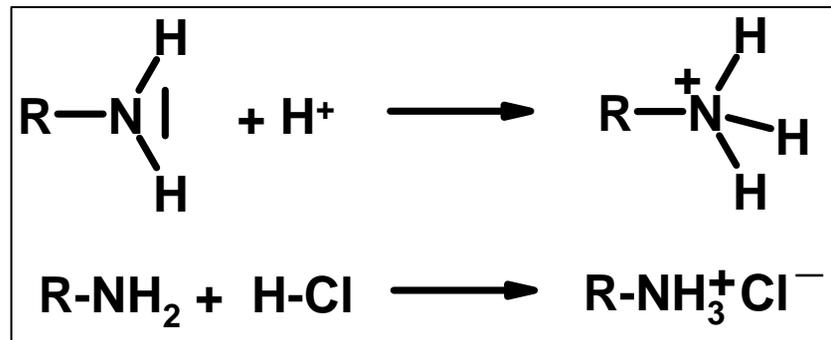


Amine leiten sich vom Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) ab. Wasserstoff wird durch organische Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt.

$\text{NH}_3$  und Amine lassen sich mit vier  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitalen am N beschreiben, die in die Ecken eines Tetraeders gerichtet sind. Drei Ecken sind von H (oder R) besetzt, eine Ecke vom freien Elektronenpaar. Dieses ist für den basischen (nucleophilen) Charakter der Amine verantwortlich.

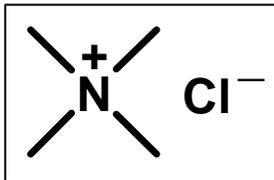


Amine sind Basen (Elektronenpaar-donatoren / Protonenakzeptoren), sie bilden mit Säuren Ammoniumsalze.

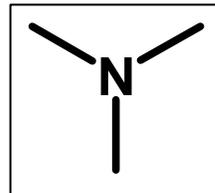


# Nomenklaturregeln für Amine

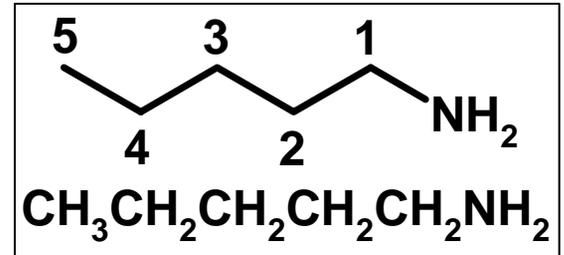
- 1) Benennung des Kohlenstoffgerüsts (Hauptkette, Seitenketten) analog zu Kohlenwasserstoffen, für alle Gruppen **Endung -yl**
- 2) Endung **-amin**
- 3) Bei identischen Gruppen werden die Vorsilben di- / tri- / tetra- verwendet.
- 4) Alternativ ist die Bezeichnung als **“Aminoalkan”** möglich



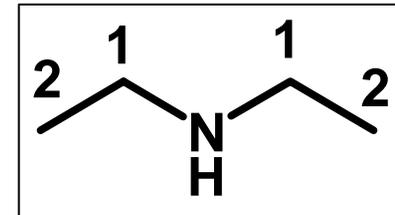
**Tetramethylammonium-  
chlorid**



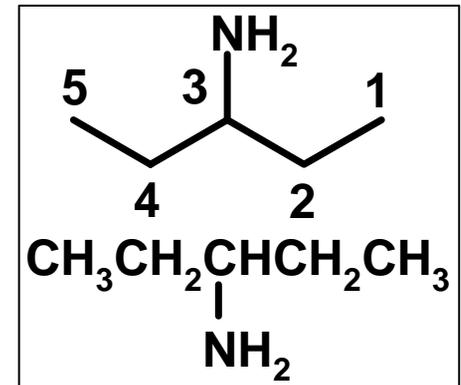
**Trimethylamin**



**1-Pentylamin  
(1-Aminopentan)**

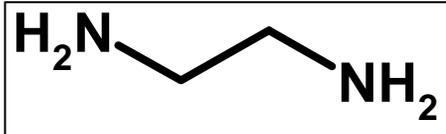


**Diethylamin**

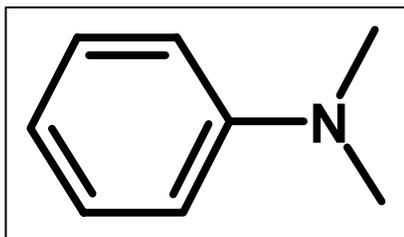


**3-Pentylamin  
(3-Aminopentan)**

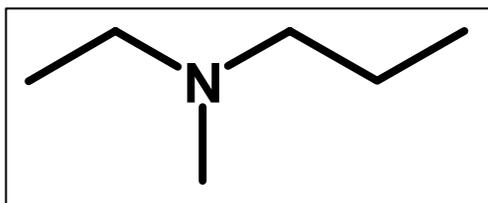
# Nomenklatur von Aminen



1,2-Diaminoethan



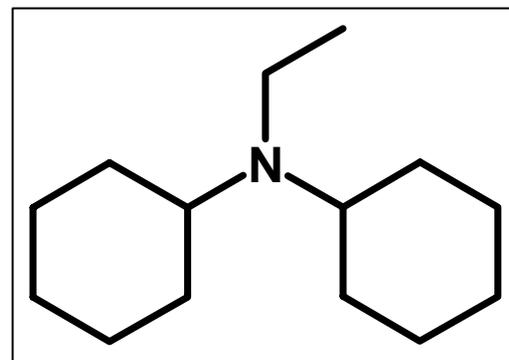
*N,N*-Dimethylanilin  
(Dimethyl-phenylamin)



Ethyl-methyl-propylamin



2-Aminoethanol

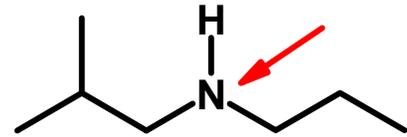


Dicyclohexyl-ethylamin

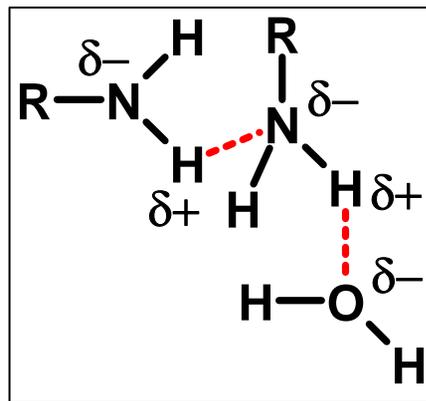


1-Amino-2-propen

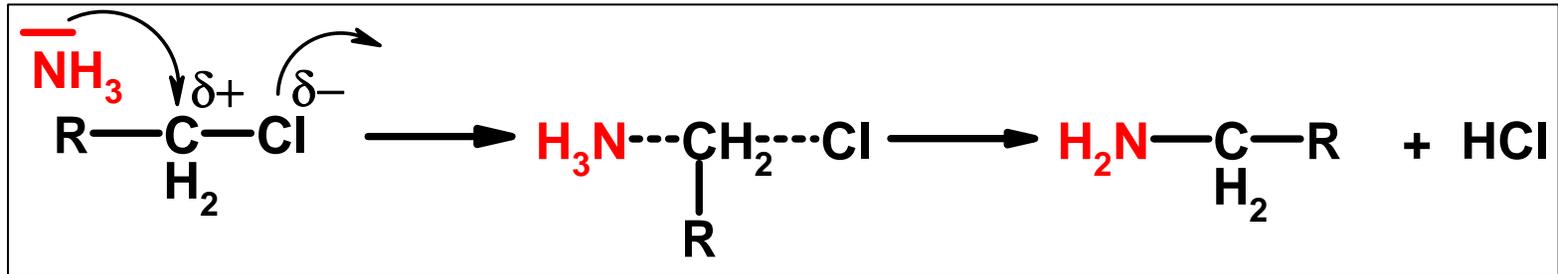
# Eigenschaften von Aminen



- **polare** Verbindungen (weniger polar als Alkohole)
- niedrigere Siedepunkte als Alkohole
- kurzkettige Amine sind mit Wasser mischbar
- intensiver, oft “fischartiger” Geruch
- Ausbildung von **Wasserstoffbrückenbindungen**
- **basische** Verbindungen, daher Salzbildung mit Säuren (Ammoniumsalze)

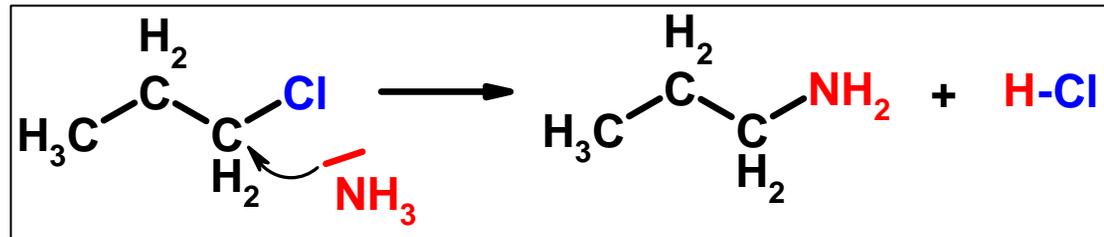


# Herstellung von Aminen: Substitution von Halogenalkanen



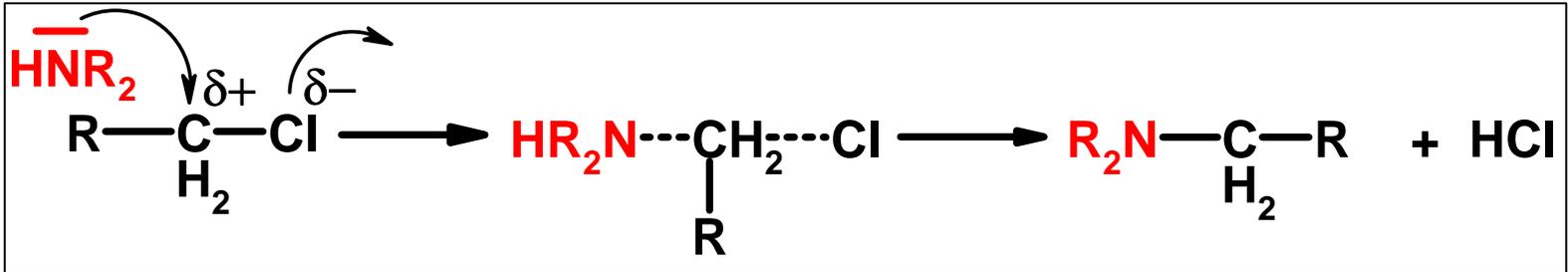
Durch nucleophile **Substitution ( $\text{S}_\text{N}$ )** an Halogenalkanen mittels **Ammoniak** sind primäre Amine allgemein herstellbar (**Alkylierung von Ammoniak**). Bei der Alkylierung von  $\text{NH}_3$  entstehen oft Stoffgemische aus primären, sekundären und tertiären Aminen.

1-Propylamin aus  
1-Chlorpropan



Das Produkt wird als Ammoniumsalz (Propylammoniumchlorid) erhalten.

## Herstellung von Aminen: Alkylierung (Substitution)



Durch nucleophile **Substitution ( $\text{S}_\text{N}$ )** an Halogenalkanen mittels **Aminen** sind sekundäre und tertiäre Amine herstellbar.

Die **Alkylierung von Aminen** verläuft analog zur Alkylierung von Ammoniak, die primäre Amine ergibt.

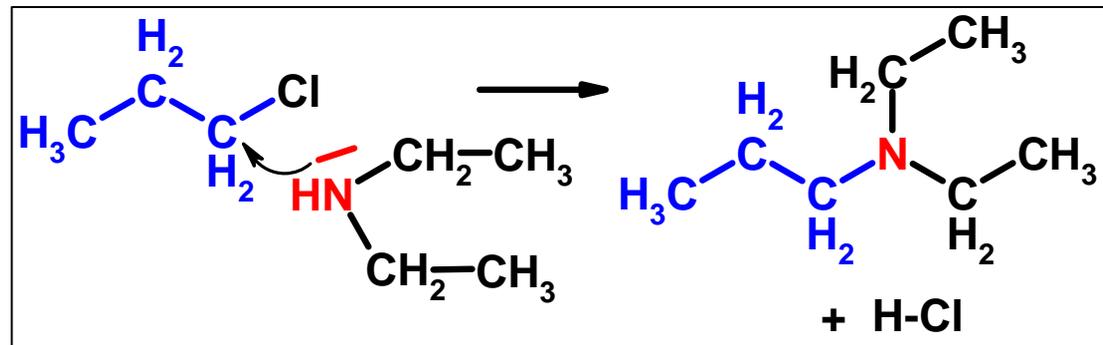
Ammoniak  $\Rightarrow$  primäre Amine

primäre Amine  $\Rightarrow$  sekundäre Amine

sekundäre Amine  $\Rightarrow$  tertiäre Amine

tertiäre Amine  $\Rightarrow$  quartäre Ammoniumsalze

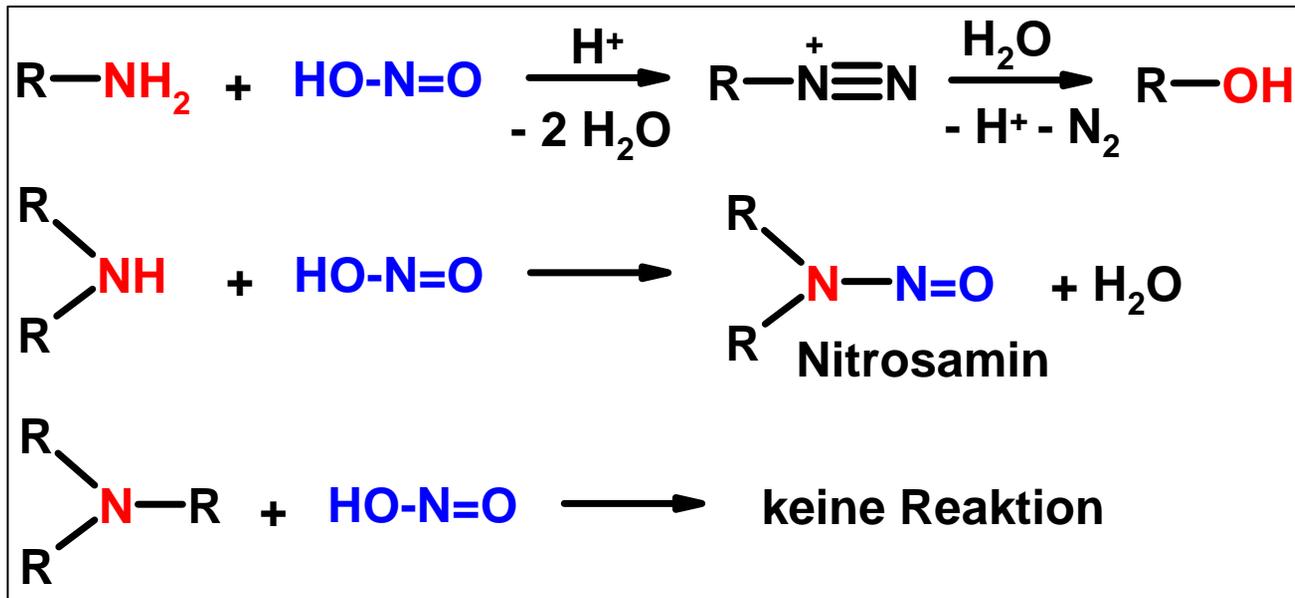
Diethyl-propylamin  
aus Diethylamin



## Reaktionen der Amine: Umsetzung mit salpetriger Säure

**Primäre Amine** reagieren mit wässriger  $\text{HNO}_2$  letztlich zu **Alkoholen**.  
**Tertiäre Amine** reagieren nicht.

**Sekundäre Amine** ergeben die stark **cancerogenen Nitrosamine**.  
Nitrosamine sind gelb gefärbte, ölige Verbindungen.



**Nitrosamine** entstehen oft ungewollt **in Nahrungsmitteln**. Die Aminogruppen von Aminosäuren können bei Anwesenheit von **Nitriten** (Salze der salpetrigen Säure, "Nitrit-Pökelsalz") Nitrosamine bilden.

# Wichtige Amine

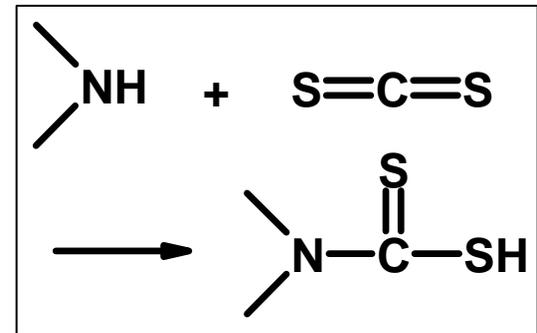


## Methylamin

- stechend riechendes Gas (Sdp.  $-6.5^\circ\text{C}$ )
- bildet mit dem giftigen Phosgen das hochgiftige Methylisocyanat  $\text{CH}_3\text{-N=C=O}$  (Ausgangsstoff für Insektizide, Bhopal-Gift)

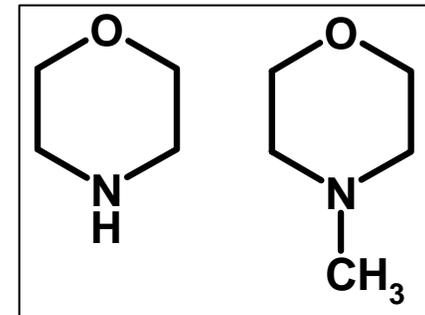
## Dimethylamin

- stechend riechendes Gas (Sdp.  $+7.5^\circ\text{C}$ )
- bildet mit Schwefelkohlenstoff Dimethyldithiocarbaminsäure, deren Salze als Fungizide verwendet werden (Ferbam, Ziram)



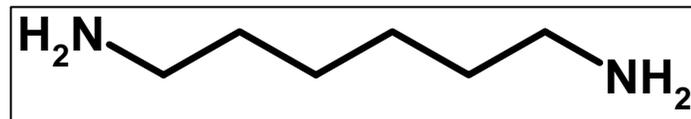
## Morpholin, N-Methylmorpholin

- cyclische Amine (N im Ring)
- organische Synthesechemie

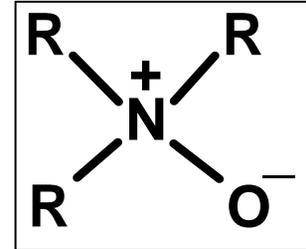


## 1,6-Diaminohexan (Hexamethyldiamin)

- Amin-Komponente von Polyamiden (Nylon)

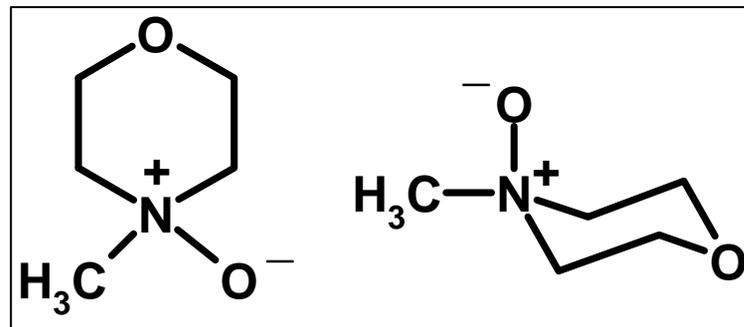


## Tertiäre Aminoxide



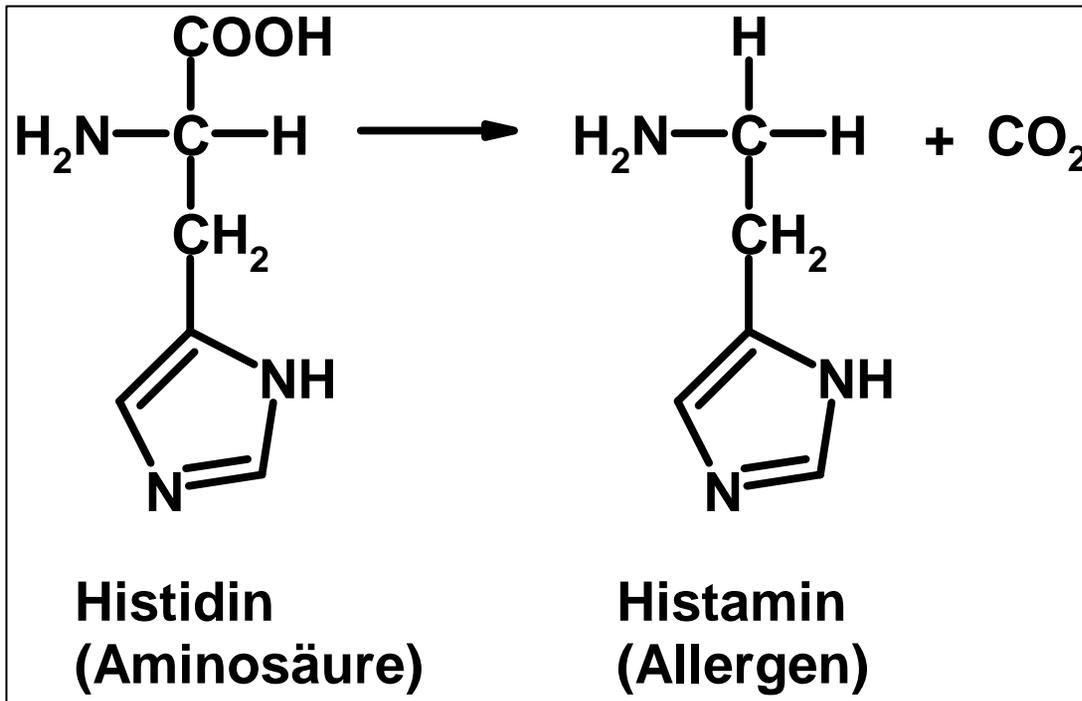
Aminoxide von tertiären Aminen sind sehr polare Verbindungen, die gleichzeitig eine positive und negative Ladung tragen (“Zwitterionen”). Verschiedene Aminoxide sind in Fischen enthalten, auf der Zersetzung zu den entsprechenden Aminen beruht der typische Fischgeruch.

*N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO), das Aminoxid von *N*-Methylmorpholin, ist in der Lage, Cellulose direkt aufzulösen. Die Lösung lässt sich zu Fasern ausspinnen (Lenzinger Lyocell-Verfahren), das Lösungsmittel wird zurückgewonnen. Es werden keine weiteren umweltschädigenden Reagenzien (wie z.B. beim Viskoseverfahren) benötigt.



# Biogene Amine

Biogene Amine entstehen im Körper aus Aminosäuren durch **Decarboxylierung** (Verlust von  $\text{CO}_2$ ). Sie haben **Hormonwirkung** oder sind **Transmittersubstanzen**.

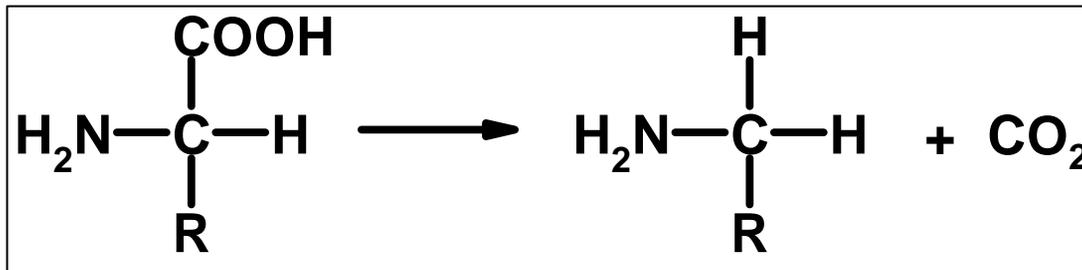


## Histamin

- aus der Aminosäure Histidin
- starkes Allergen (“Antihistaminika”)

# Biogene Amine

Weitere Beispiele für biogene Amine:  
Tyramin, Tryptamin, Serotonin, Dopamin, Adrenalin



## Cadaverin: 1,5-Diaminopentan

- aus der Aminosäure Lysin
- entsteht bei Verwesung  
("Leichengift")
- extrem geruchsintensiv



## Putrescin: 1,4-Diaminobutan

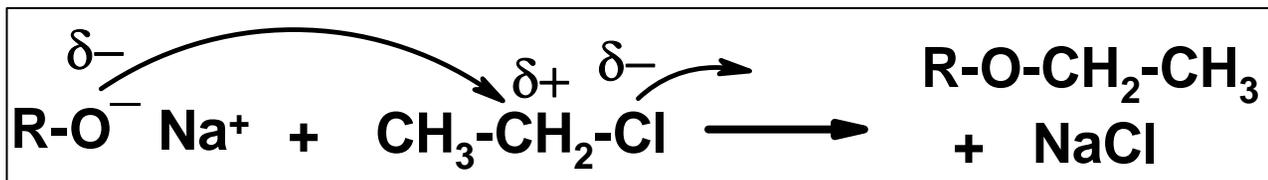
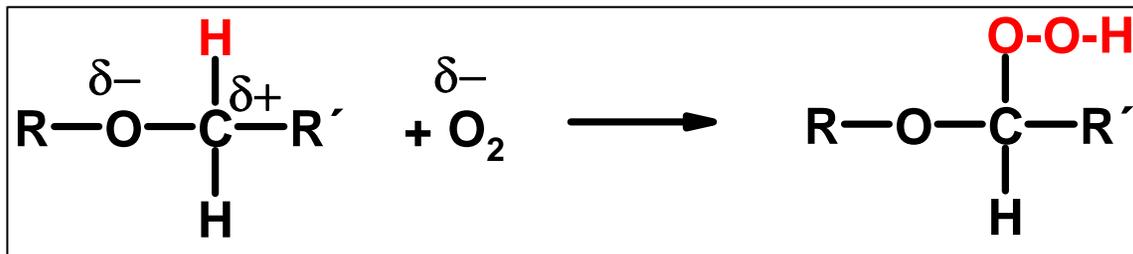
- aus der Aminosäure Ornithin
- entsteht bei der Verwesung
- extrem geruchsintensiv



# Behandelte Stoffklassen und Reaktionsmechanismen

## Ether:

- Peroxidbildung
- Substitution



# Behandelte Stoffklassen und Reaktionsmechanismen

## Amine: Substitution, Reduktion

