

2.4. Aromaten

2.4.1. Benzol

Benzol: Herstellung und Eigenschaften

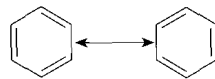
Der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff ist das **Benzol** C_6H_6 . Es bildet sich bei der **Verkokung von Steinkohle** und wird aus den dabei entstehenden Rohgasen und teerigen Produkten gewonnen. Große Mengen erhält man auch aus dem **Erdöl**. Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch (Sp 80,1 °C; Fp 5,5 °C; $\rho = 0,8789 \text{ g/cm}^3$ bei 20 °C). In Wasser ist es nur sehr wenig, in Ethanol und Benzin in jedem Verhältnis löslich. Benzol bzw. seine Dämpfe sind sehr giftig und nachgewiesenermaßen krebserregend! Es wird in der Leber über Phenol (s.u.) zu **Chinonen** $O=C_6H_4=O$ oxidiert, welche als starke Elektrophile mit DNA, RNA und Proteinen reagieren und u.A. durch Störung der Reifung der Knochenmarkszellen **myelotische Leukämie** auslösen. Benzol besitzt als **Ausgangsstoff** für Farbstoffe, Kunststoffe, synthetische Waschmittel, pharmazeutische Präparate und Insektizide für die chemische Industrie große Bedeutung. Daneben dient es als **Zusatz für Motorenkraftstoffe** zur Verringerung der Klopfneigung (daher die Saugrüssel an der Tankstelle) und als gutes **Lösungsmittel** für Fette und Wachse u.a. in chemischen Reinigungen (!).

2.4.2. Der aromatische Zustand

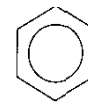
Aufgrund der Summenformel C_6H_6 müsste Benzol wie ein stark ungesättigter Kohlenwasserstoff reagieren. Es lassen sich jedoch weder mit Brom noch mit Kaliumpermanganat reaktionsfähige Doppelbindungen nachweisen. Der Grund für dieses überraschende Reaktionsverhalten liegt in der **Mesomeriestabilisierung der Doppelbindungen**. Das Benzolmolekül bildet ein ebenes Sechseck, dessen Bindungsabstände alle gleich groß sind und zwischen den Bindungslängen für Einfach- und Doppelbindungen liegen. Es lassen sich zwei völlig gleichberechtigte mesomere Grenzformen angeben, die übereinander gelegt die tatsächliche Elektronenverteilung beschreiben. Die π -Elektronen sind demnach gleichmäßig über alle C-Atome verteilt (**delokalisiert**) und können nicht mehr einer einzelnen Bindung zugeordnet werden!



Verteilung der π -Elektronen



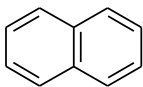
mesomere Grenzformen



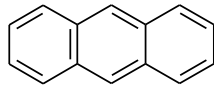
Kurzschreibweise

Die gleichmäßige Verteilung der π -Elektronen über das ganze Molekül durch Mesomerie mit mindestens zwei völlig gleichberechtigten Grenzstrukturen ist der Grund für die chemische Stabilität der Aromaten und das Kennzeichen des **aromatischen Zustandes**. Er tritt immer dann auf, wenn sich in **ebenen Ringsystemen Einfach- und Doppelbindungen abwechseln**, so dass jede Einfachbindung durch Mesomerie in eine Doppelbindung umgewandelt werden kann.

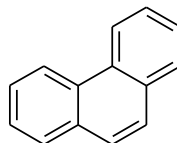
Die Moleküle vieler Natur- und Farbstoffe weisen solche miteinander verbundene Benzolringe auf. In den Molekülen von **Heteroaromaten** sind neben C-Atomen noch andere Atome im Ring vorhanden. In den Molekülen des **Thiophens**, **Furans** und **Pyrrols** ist ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms am delokalisierten π -Elektronensystem beteiligt. In **Cyclooctatetraen** dagegen ist die Mesomerie durch die Faltung des Moleküls in Wannenform behindert



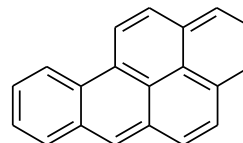
Naphthalin



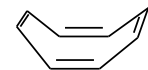
Anthracen



Phenanthren



Benzopyren



Cyclooctatetraen
(nicht aromatisch)



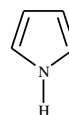
Pyridin



Thiophen



Furan



Pyrrol

Übungen: Aufgaben zu Aromaten Nr 1

2.4.3. Entstehung und Verwendung von Kohle

Kohle entsteht durch **Zersetzung pflanzlicher Stoffe unter Luftabschluss und hohem Druck** der darüber liegenden Sedimente im Laufe von vielen Millionen Jahren. Dabei entweichen nach und nach alle flüchtigen Anteile der Pflanzen. Die Kohlenwasserstoffketten- und -Ringe lagern sich aneinander an, so dass unter Abgabe von Wasserstoff über die Zwischenstufen Benzol, Naphtalin, Anthracen, Benzpyren, usw. schließlich **Graphit** entsteht. Mit zunehmendem Alter der Kohle nehmen Dichte, Kohlenstoffgehalt und Brennwert und leider auch die Tiefe der Lagerstätten zu.

Brennstoff	Alter in Jahren	C-Gehalt
Holz	0	50 %
Torf	1000	60 %
Braunkohle	5 Mio	70 %
Steinkohle	300 Mio	80 %
Anthrazit	350 Mio	95 %

Der Kohlungsprozess lässt sich durch künstliche Erhöhung des Druckes und der Temperatur unter Luftausschluss beschleunigen. Z.B. gewinnt der Köhler auf diese Weise **Holzkohle** durch Schwelbrand im Kohlenmeiler. **Koks** entsteht durch Erhitzen von Steinkohlestaub auf 1000 °C unter Luftabschluss. Im Vergleich zu Erdöl hat Kohle wegen der fehlenden H-Atome (→ exotherme Bildung von Wasser) einen geringeren Brennwert und lässt sich schwieriger handhaben (In der Industrie wird fast nur **Kohlestaub** verwendet). Da die Kohlevorräte aber weitaus ergiebiger sind als die Erdölvorräte, versucht man Kohle durch **Kohleverflüssigung** (Reaktion mit **Wasserstoff** bei 500 °C und 300 bar zu Kohlenwasserstoffen) oder **Kohlevergasung** (Reaktion mit **Wasserdampf** bei 1000 °C zu Synthesegas CO + H₂) zu veredeln. Diese Technologien sind schon früh in der früheren DDR und Südafrika entwickelt worden, um die politische und wirtschaftliche Abhängigkeit von den Erdöl produzierenden Staaten zu verringern.

Übungen: Aufgaben zu Aromaten Nr. 2

2.4.4. Elektrophile Substitution S_E an Aromaten

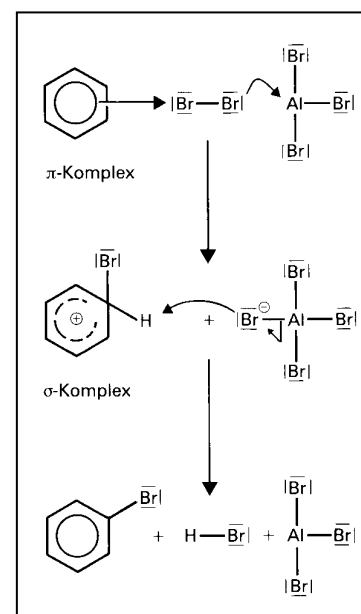
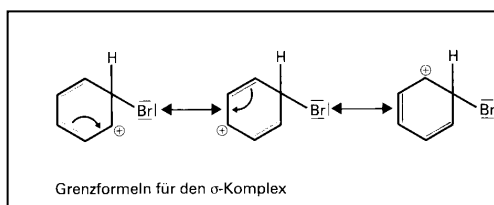
Je 10 ml Hexan, Hexen und Benzol in 100 ml Erlenmeyerkolben geben und jeweils 1 Tropfen Brom (Abzug!) aus der Pipette direkt in die Flüssigkeit einfließen lassen. Beobachtung? Anschließend Hexan auf OHP stellen und Benzol mit **frisch reduzierten Eisenspänen oder Eisenwolle** (nicht Pulver!) versehen. Alle drei Ansätze mit feuchtem Indikatorpapier **direkt über der Flüssigkeitsoberfläche** untersuchen.

Tropft man Brom zu Cyclohexen, so erfolgt eine schnelle Reaktion, dagegen erhält man bei Zugabe von Brom zu Benzol nur eine rotbraune Lösung. Obwohl das Benzolmolekül mit dem π-Elektronensystem eine hohe negative Ladungsdichte aufweist, die einen elektrophilen Angriff erleichtern sollte, erfolgt zunächst keine Reaktion. Erst bei Zugabe von Aluminium oder Eisen entfärbt sich die Lösung von Brom in Benzol, wobei Bromwasserstoff und Brombenzol entstehen. Es läuft also eine **Substitution** und keine Addition ab.

Mechanismus der elektrophilen Substitution Halogenierung am Beispiel Brom und Benzol

1. Schritt: elektrophiler Angriff auf das π-System

Wie bei der elektrophilen Addition bildet auch das Benzolmolekül zunächst einen **π-Komplex** mit dem Brommolekül. Die heterolytische Spaltung des Brommoleküls in Br⁺ und Br⁻ gelingt hier aber erst bei Zugabe eines **elektrophilen Katalysators**, der die Polarisierung des Br₂-Moleküls unterstützt. Er besteht aus FeBr₃ bzw. AlBr₃, welches sich in der Lösung aus dem zugegebenem Fe bzw. Al mit Brom bildet und in Benzol teilweise molekular (!!) gelöst vorliegt. Das Br⁺ kann sich nun elektrophil an ein C-Atom addieren. Da dieses C-Atom sp³-hybridisiert ist und nun vier σ-Bindungen besitzt, heißt das gebildete Carbenium-Ion **σ-Komplex**. Der **σ-Komplex** ist infolge der Delokalisierung der positiven Ladungen **mesomeriestabilisiert**. Das übrige Br⁻ bildet mit dem gelösten AlBr₃ einen AlBr₄⁻-Komplex. (Tetrabromoaluminat)



2. Schritt: nukleophiler Angriff auf den σ-Komplex

Der positiv geladene σ-Komplex reagiert unter Abgabe eines Protons mit dem AlBr₄⁻. Es entstehen Brombenzol, Bromwasserstoff und Aluminiumbromid

Reaktivität der Halogene

Die Reaktivität steigt von Iod zu Fluor stark an: Iod reagiert nur teilweise (Gleichgewichtsreaktion), Fluor hingegen explosionsartig. Der Grund liegt wie bei der radikalischen Substitution in der wachsenden Stabilität der C-Halogen-Bindung.

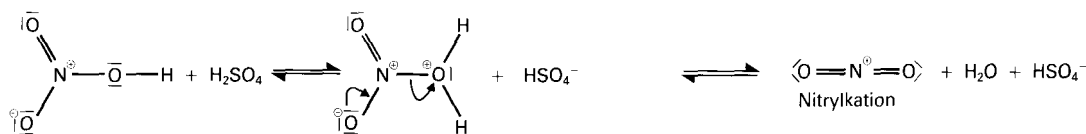
Elektrophile Addition als Konkurrenzreaktion

Der σ -Komplex könnte auch wie bei der elektrophilen Addition an Alkene ein Bromidion addieren. Bei dieser Reaktion entstünde dann ein Dibromcyclohexadien, bei dem sich das π -Elektronensystem nur über vier Kohlenstoffatome erstrecken würde. Dadurch würde der besonders energiearme aromatische Zustand nicht mehr erreicht, so dass diese Reaktion keine nennenswerte Konkurrenz zur Substitution darstellt. Die charakteristische Reaktion des Benzols und anderer Aromaten ist die elektrophile Substitution. Damit ist die elektrophile Substitution auch ein weiteres Kriterium für den aromatischen Zustand.

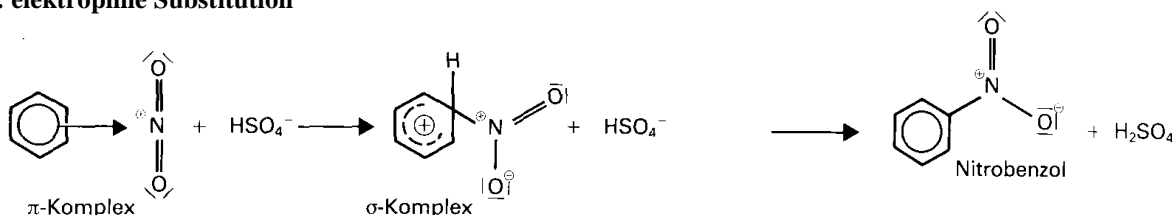
Nitrierung

Das sehr giftige, nach Bittermandeln riechende **Nitrobenzol** wird aus Benzol und einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnen. Das elektrophile Teilchen ist bei dieser Reaktion das **Nitrylkation** NO_2^+ , das sich durch Abspaltung eines Wassermoleküls aus einem protonierten Salpetersäuremolekül bilden kann:

1. Schritt: Bildung des Nitrylkations



2. Schritt: elektrophile Substitution



Nitrobenzol dient als Ausgangsstoff für die Synthese von **Aminobenzol** (Anilin)

Sulfonierung

Mit rauchender Schwefelsäure reagiert Benzol zur **Benzolsulfonsäure**. Als elektrophile Teilchen wirkt hier das **Schwefeltrioxidmolekül** SO_3 , das in rauchender Schwefelsäure enthalten ist. Das Schwefelatom des Schwefeltrioxidmoleküls weist eine stark positive Teilladung auf. Die Benzolsulfonsäure ist aufgrund der SO_3H -Gruppe eine wasserlösliche, starke Säure, die als Zwischenprodukt zur Herstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln dient. Benzolsulfonate, bei denen jeweils ein Wasserstoffatom des Benzolrings durch einen langen Alkylrest ersetzt ist, sind wichtige **anionische Tenside**.

Alkylierung

Mit Chloralkanen reagiert Benzol unter Zusatz des elektrophilen Katalysators AlCl_3 zu **Phenylalkanen**. Der Katalysator bewirkt eine noch stärkere Polarisierung der polaren C-Cl-Bindung, so dass das positivierte C-Atom als elektrophiles Teilchen wirken kann. Die wichtigsten Phenylalkane sind Methylbenzol (Toluol \rightarrow Benzoesäure), Phenylethan (Ethylbenzol \rightarrow Styrol) und Cumol (2-Phenylpropan \rightarrow Phenol), die in großen Mengen als Zwischenprodukte für technische Synthesen eingesetzt werden:

Übungen: Aufgaben zu Aromaten Nr. 3 und 4

2.4.5. Einige wichtige Aromaten

Phenylethen (Styrol)

Vorkommen: Steinkohleteer

Herstellung Technisch durch Anlagerung von Benzol an Ethen in Gegenwart von AlCl_3 zu Phenylethan, das bei 600 °C am ZnO-Kontakt zu Phenylethen dehydriert wird.

Eigenschaften: Flüssigkeit mit S_p 146 °C, die bei Rt unter Lichteinfluss allmählich durch radikalische Polymerisation zu Polystyrol erstarrt. Die Radikale sind mesomeriestabilisiert:

Verwendung: Herstellung von Polystyrol

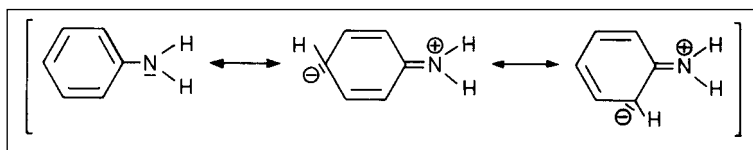
Übungen: Aufgaben zu Aromaten Nr. 5

Aminobenzol (Anilin)

Vorkommen: Steinkohleteer

Herstellung: Reduktion von Nitrobenzol (s.o.) mit Eisen oder Zink in verdünnter Salzsäure: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\text{III}}\text{O}_2 + 2 \text{Fe}^{\pm 0} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\text{III}}\text{H}_2 + \text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$

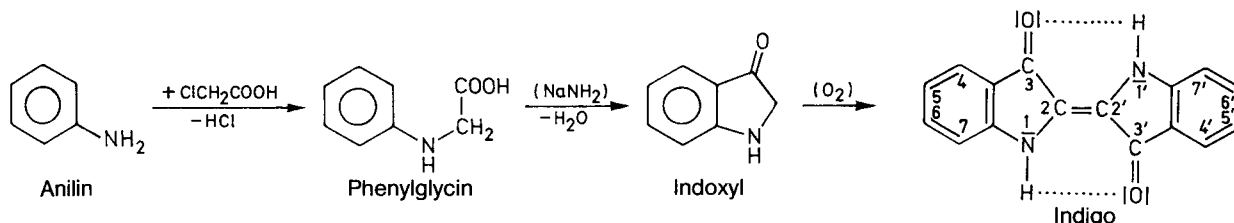
Eigenschaften: giftiges (MAK 19 mg/m³), farbloses, unangenehm riechendes Öl mit Sp 184 °C, das sich an der Luft infolge **Autoxidation** schnell braun färbt und in Wasser kaum löslich ist. Das einsame Elektronenpaar des N-Atoms beteiligt sich an der Mesomerie und bewirkt in o- und p- Stellung eine erhöhte Elektronendichte:



Daher werden bei elektrophilen **Zweitsubstitutionen** (nach vorheriger Maskierung der Aminogruppe durch Kondensation mit Ethansäure) zu Aminobenzolsulfonsäuren und Nitroanilinen auch vor allem o- und p-Isomere gebildet.

Aus dem gleichen Grund ist die **Basizität** der aromatische Amine nur sehr schwach ausgeprägt (pK_B 9,42).

Verwendung: Herstellung von Farbstoffen, z.B. Indigo nach der 1. Heumannschen Synthese (BASF 1890): Nach der Kondensation mit Chloressigsäure erfolgt der Ringschluß durch Kondensation in alkalischer Schmelze mit Natriumamid und dann Oxidation durch Stehenlassen an der Luft:

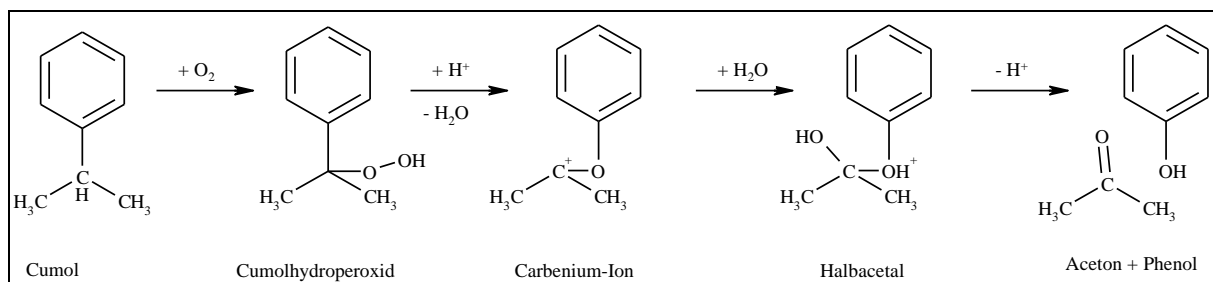


Übungen: Aufgaben zu Aromaten Nr 6

Hydroxybenzol (Phenol)

Vorkommen: Steinkohleteer

Herstellung (Hock-Synthese): Durch Addition von **Propen** an **Benzol** erhält man zunächst 2-Phenylpropan (**Cumol**). Dieses wird durch Luftsauerstoff zu Cumolhydroperoxid oxidiert, welches mit verdünnten Säuren isomerisiert und schließlich zu **Phenol** und **Aceton** gespalten wird. Die Synthese verläuft im Gegensatz zu älteren (vom Mechanismus her einfacheren) Synthesen unter einfachen Bedingungen und **ohne Nebenprodukte**:



Eigenschaften: Phenol ist giftig (MAK 19 mg/m³) und wird auch durch die Haut aufgenommen! Es bildet farblose Nadeln, Fp 41 °C, ist sublimierbar, in Wasser mäßig und in Alkohol gut löslich. Die einsamen Elektronenpaar des O-Atoms beteiligen sich wie beim Anilin an der Mesomerie und führen zu ähnlichen Eigenschaften: p- und o- Orientierung bei der Zweitsubstitution und **saurer Charakter** (pK_s = 10). Die Phenolate sind sehr viel besser in Wasser löslich.

Verwendung: Herstellung von Farb- und Kunststoffen (z.B. ε-Caprolactam → Nylon)

Übungen: Aufgaben zu Aromaten Nr. 7

Phenylmethansäure (Benzoessäure)

Vorkommen: In Pflanzen (Preiselbeeren) und Tieren (Milch) als **Konservierungsmittel**.

Herstellung: Oxidation von Toluol mit KMnO₄, CrO₃ oder Luftsauerstoff über die Zwischenstufen Benzylalkohol und Benzaldehyd

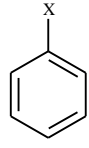
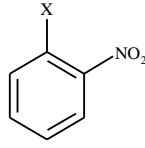
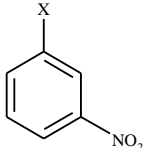
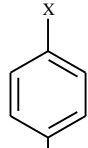
Eigenschaften: Fp 122 °C, sublimierbar, löslich in heißem Wasser und Alkohol, der pK_s = 4,21 liegt zwischen dem der Ameisensäure (pK_s = 3,77) und dem der Hexansäure (pK₂ = 4,86). Der Phenylring hat einerseits einen -m-, andererseits einen +I-Effekt! Benzoessäure hemmt das Wachstum von **Pilzen** (z.B. Hefe und Schimmel) stark, ist **Bakterien** aber weniger giftig und für **Pflanzen und Tiere** in kleinen Mengen ungiftig (LD₅₀ 1-2 g/kg). In der Niere wird es mit Glycin zu **Hippursäure** C₆H₅CO-NH-CH₂-COOH kondensiert und ausgeschieden. Den Softdrinks werden zunächst der besseren Löslichkeit wegen die (wirkungslosen!) **Salze** zugesetzt, die in den sauren Softdrinks sofort protoniert werden.

Verwendung: Jahresproduktion 600 000 t vor allem als **Konservierungsmittel** E 210 bzw. in Form der Salze E 211 - 213 in Softdrinks (Cola, Fanta).

Übungen: Aufgaben zu Aromaten Nr. 8

2.4.6. Elektrophile Zweitsubstitution

Die Reaktionsgeschwindigkeit und der Ort, an dem eine elektrophile Zweitsubstitution am Benzol erfolgt, sind von dem bereits vorhandenen Ersts substituenten abhängig:

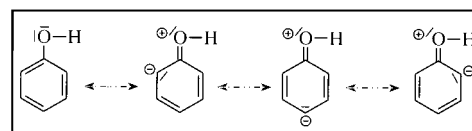
Ersts substituent X	ortho-Produkt	meta-Produkt	para-Produkt
 + HNO ₃			
X = -CH ₃	58 %	5 %	37 %
X = -NO ₂	6 %	91 %	1 %

Reaktivität und induktiver Effekt

Ersts substituenten beeinflussen die Reaktivität durch ihren **induktiven Effekt**. Substituenten mit +I-Effekt erhöhen die Elektronendichte im aromatischen Kern und erleichtern dadurch einen elektrophilen Angriff. Substituenten mit -I-Effekt vermindern die Elektronendichte und erschweren die Reaktion. Toluol wird daher schneller bromiert als Benzol, während Chlorbenzol langsamer reagiert.

Reaktivität und mesomerer Effekt

Obwohl die Hydroxylgruppe einen -I-Effekt hat, lässt sich Phenol ohne Katalysator bromieren. Der Grund für diese überraschende Reaktivität des Phenols ist die Beteiligung eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms am delokalisierten π-Elektronensystem, man spricht auch von einem **mesomeren Effekt**. Die mesomeren Grenzformeln des Phenols zeigen, daß die Elektronendichte im aromatischen Kern erhöht wird. Die OH-Gruppe hat also einen positiven mesomeren Effekt. Dieser +M-Effekt der OH-Gruppe ist stärker als ihr -I-Effekt, Phenol wird daher rasch substituiert. Substituenten wie die Nitrogruppe, bei denen das dem Kern benachbarte Atom durch eine Mehrfachbindung mit einem elektronegativeren Atom verbunden ist, vermindern durch einen -M-Effekt die Elektronendichte im Kern und erschweren damit eine Zweitsubstitution.



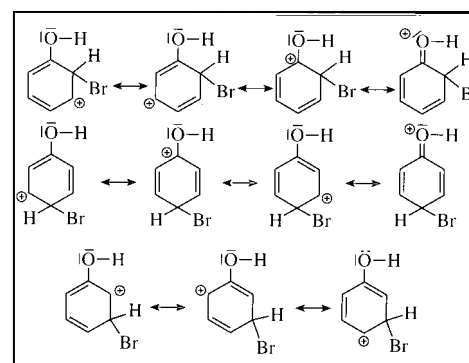
Mesomere Grenzformeln des Phenols

Orientierung und mesomerer Effekt

Bei der Bromierung von Phenol entstehen überwiegend o-Bromphenol und p-Bromphenol. Vereinfacht lässt sich der ortho/para-dirigierende Einfluß der OH-Gruppe mit Hilfe der **mesomeren Grenzformeln** des Phenols erklären. In diesen treten in ortho- und para-Stellung zur OH-Gruppe negative Formalladungen auf. Ein elektrophiler Angriff erfolgt daher bevorzugt dort.

Eine genauere Begründung geht von der **Stabilität der σ Komplexe** aus. Bei einer ortho- oder para-Substitution lassen sich für die σ-Komplexe je vier mesomere Grenzformeln angeben, bei einer meta-Substitution nur drei. Wegen der größeren Stabilität der σ-Komplexe erfolgt eine Zweitsubstitution überwiegend in ortho- und para-Stellung zur OH-Gruppe.

Substituenten mit -M-Effekt dirigieren die Zweitsubstitution in meta-Stellung. So entsteht bei der Bromierung von Nitrobenzol überwiegend m-Bromnitrobenzol. Dies lässt sich mit Hilfe der positiven Formalladungen erklären, die bei den mesomeren Grenzformeln des Nitrobenzols in ortho- und para-Stellung auftreten. Der Angriff eines Elektrophils ist dort mehr erschwert als in meta-Stellung. Der Vergleich der 3 möglichen σ-Komplexe zeigt, dass in diesem Fall der σ-Komplex bei einer meta-Substitution am stabilsten ist, so dass diese bevorzugt erfolgt.



Mesomere Grenzformeln für den σ-Komplex des Phenols bei Zweitsubstitution durch Brom in o-, m- und p-Stellung

Ersts substituent	I- und M-Effekte	Reaktivität im Vergleich zu Benzol	dirigiert nach
-OH, -OR, -NH ₂	-I < +M	viel größer	ortho und para
-R	+I	größer	
-Cl, -Br	-I > +M	geringer	
-NO ₂ , -CHO, -SO ₃ H, -COOH	-I, -M	viel geringer	meta