
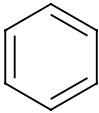
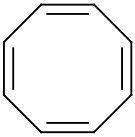


6. Aromaten

6.1 Aromatizität

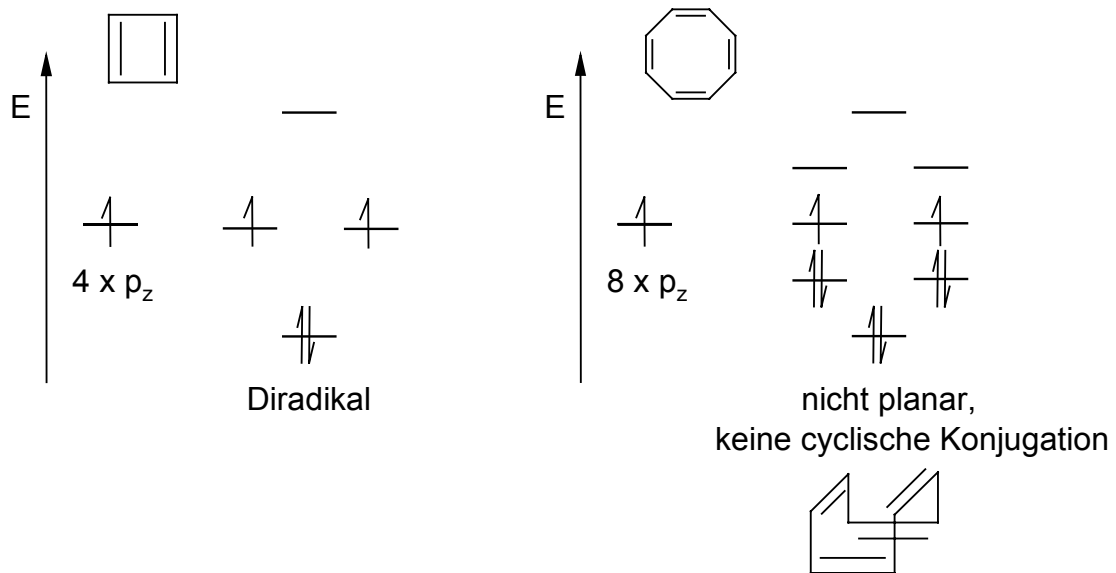
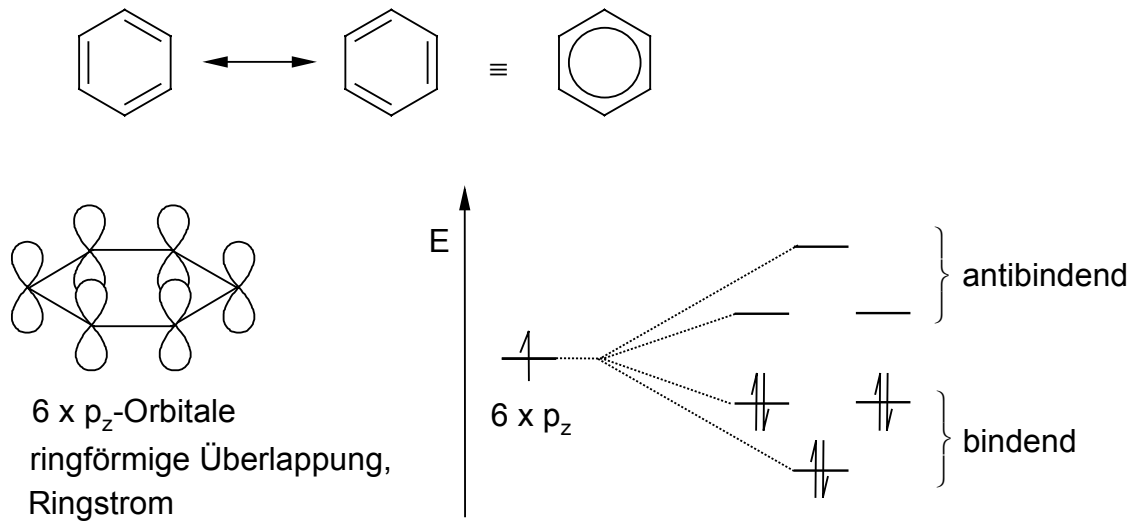
Benzol ist eine Verbindung mit der Summenformel C_6H_6 . Als erster postulierte *Kekule* (1865/67) eine dreifach ungesättigte Sechsringsformel, in der die sechs CH-Gruppen abwechselnd durch C–C-Einfach- und C–C-Doppelbindungen miteinander verknüpft sind. Durch Strukturuntersuchungen wurde jedoch belegt, dass die C-Atome des Benzolmoleküls D_{6h} -Symmetrie aufweisen, also in einem ebenen, gleichseitigen Sechseck angeordnet sind, dessen Kantenlänge 139.7 pm beträgt. Die Bindungslänge liegt somit zwischen den Werten für eine Einfachbindung (147.6 pm) und einer Doppelbindung (133.8 pm) sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome.

Vergleicht man die chemischen Eigenschaften von Benzol mit denen von Cyclobutadien und Cyclooctatetraen, so nimmt Benzol offensichtlich eine Sonderstellung ein: Cyclobutadien ist sehr reaktiv und kann unter normalen experimentellen Bedingungen nicht existieren. Cyclooctatetraen ist ein Alken und zeigt für die Olefine typischen Reaktionen, z. B. elektrophile Additionen. Benzol dagegen ist kein Olefin. Mit Elektrophilen reagiert es unter Substitution eines Wasserstoffatoms.

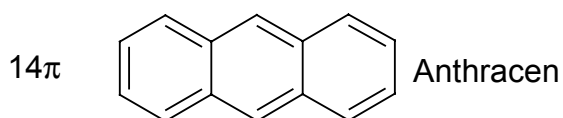
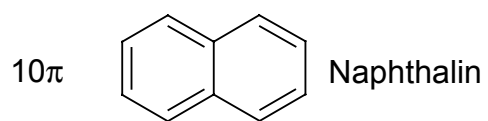
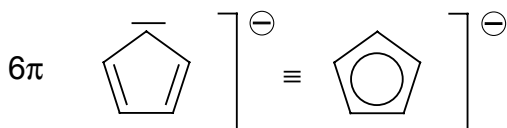
		
Cyclobutadien	(Cyclohexatrien) Benzol	Cyclooctatetraen
instabil existiert nicht	sehr stabil wenig reaktiv	existiert reaktiv, wie ein Alken
4π -Elektronen	6π -Elektronen	8π -Elektronen

Das Benzol kann als *mesomeres System* verstanden werden, das durch die beiden Kekule-Formeln hinreichend genau beschrieben wird. Die π -Elektronen bilden das für Benzol und seine Derivate charakteristische π -Elektronensextett, das die Stabilität und die besonderen Eigenschaften dieser Stoffklasse bedingt. Noch präziser kann das π -Elektronensextett nach einem Vorschlag von Robinson (1925) durch einen *Kreis im Ring* symbolisiert werden.

Die Anwendung der *Molekülorbital-Theorie* (LCAO) auf Benzol führt zu π -Bindungsorbitalen, welche sich über mehr als zwei Kohlenstoffatome erstrecken. Allgemein lässt sich der Begriff der *Aromatizität* auch auf andere *cyclisch-kongugierte π -Elektronensysteme* übertragen. Es gilt hier die *Hückel-Regel*, die als Spezialfall der *Hund-Regel* aufgefasst werden kann.



andere Aromaten:



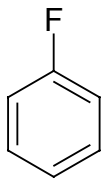
Hückel-Regel:

Stabilität (Aromatizität) bei $4n+2 \pi$ -Elektronen ($n = 0,1,2 \dots$)

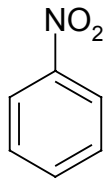
Antiaromatizität bei $4n \pi$ -Elektronen ($n = 1,2,3\dots$)

6.2 Nomenklatur

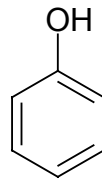
Aus historischen Gründen existiert eine vielfältige Trivialnamenkultur:



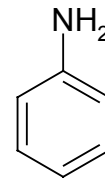
Fluorbenzol



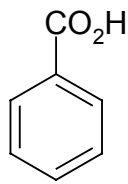
Nitrobenzol



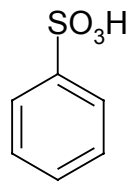
(Hydroxybenzol)
"Phenol"



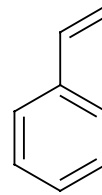
(Aminobenzol)
"Anilin"



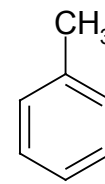
"Benzoessäure"



"Benzolsulfon-
säure"



"Styrol"



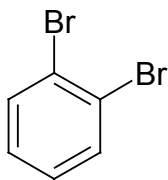
"Toluol"

Ph \equiv C₆H₅- (\equiv \bigcirc -) \equiv Phenyl

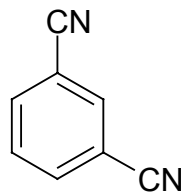
Benzol \rightarrow benzene (engl.)

Toluol \rightarrow toluene (engl.)

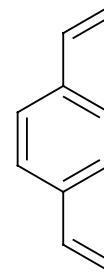
Styrol \rightarrow styrene (engl.)



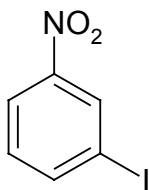
1,2-Dibrombenzol
ortho



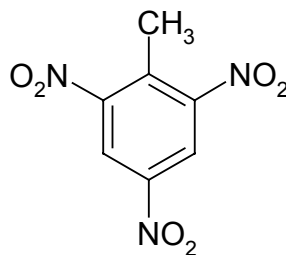
1,3-Dicyanobenzol
meta



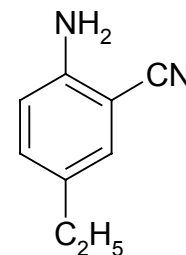
1,4-Divinylbenzol
para



1-Iod-3-nitrobenzol



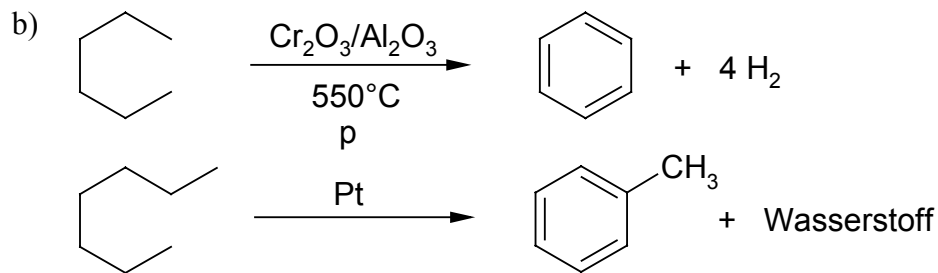
2,4,6-Trinitrotoluol
(TNT)



2-Cyano-4-ethylanilin

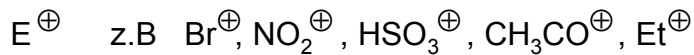
6.3 Darstellung

a) Es gibt viele spezielle Synthesemethoden für Aromaten. Die wichtigste Basis für die Darstellung aromatischer Verbindungen ist jedoch die Petrochemie. Erdöl enthält Benzol, Toluol und Xylole in signifikanten Mengen, die durch Rohölfractionierung sowie Extraktionsverfahren gewonnen werden können. Ergänzend wird der steigende Benzolbedarf (Antiklopfmittel) auch durch katalytische Dehydrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen gedeckt:

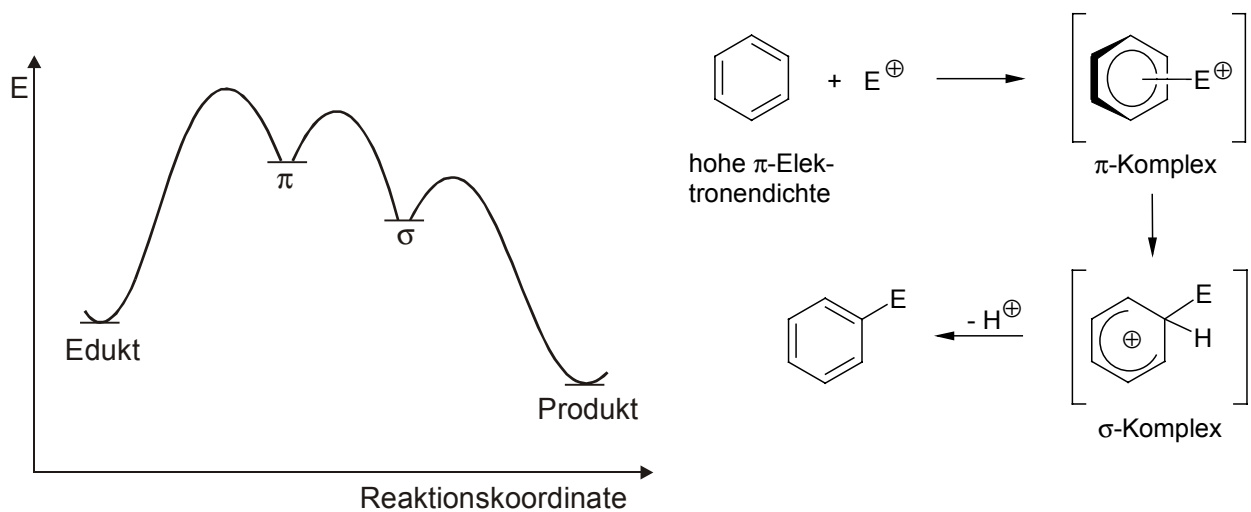


Produktion 1995 in Mio Tonnen:	Benzol	Toluol
USA	7.2	2.4
BRD	3.0	0.53

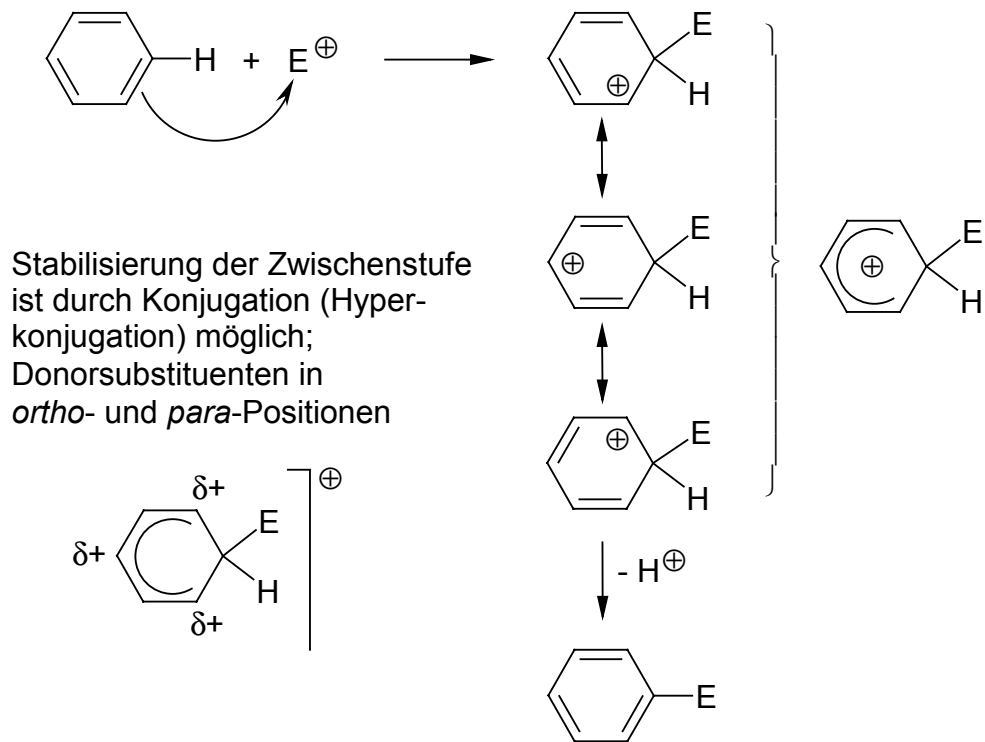
6.4 Elektrophile Substitution am Aromaten



Elektronenmangelverbindung, Elektronensextett, Lewis-Säure



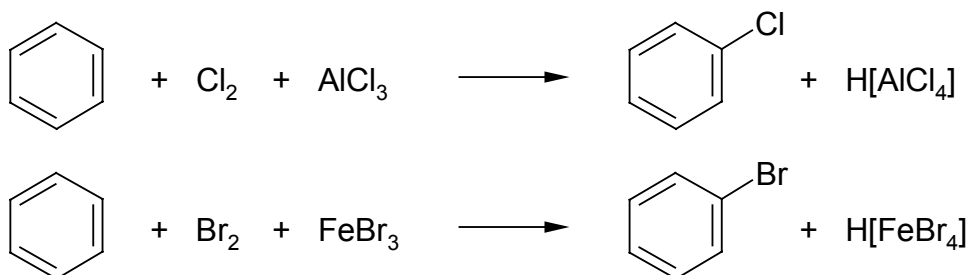
Die wichtigste Zwischenstufe ist der σ -Komplex



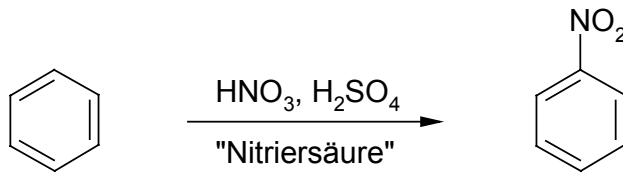
6.5 Beispiele für S_E -Reaktionen (was ist E^\oplus ?)

6.5.1 Halogenierung

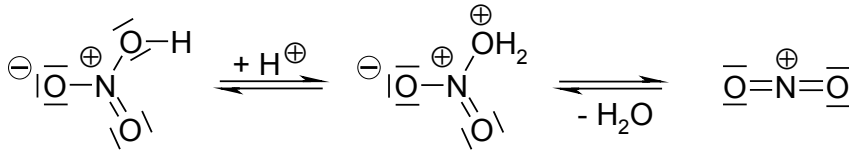
Benzol reagiert nicht spontan mit Cl_2 und Br_2 (es ist ja kein Alken!); als Katalysator dient eine Lewis-Säure, z. B. $AlCl_3$ oder $FeBr_3$.



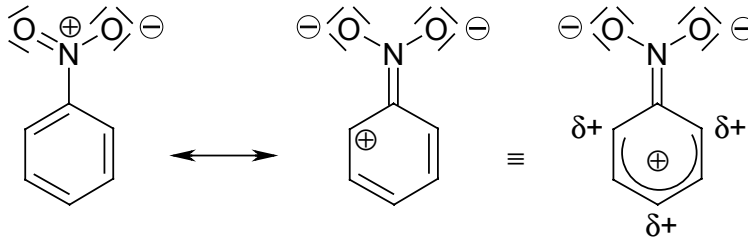
6.5.2 Nitrierung



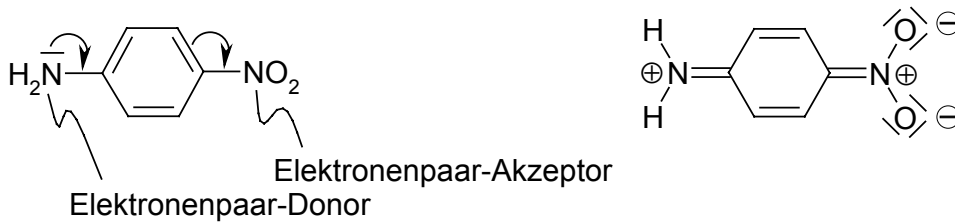
Elektrophil $E^\oplus = \text{NO}_2^\oplus$ (Nitronium-Ion), das in Nitriersäure gebildet wird:



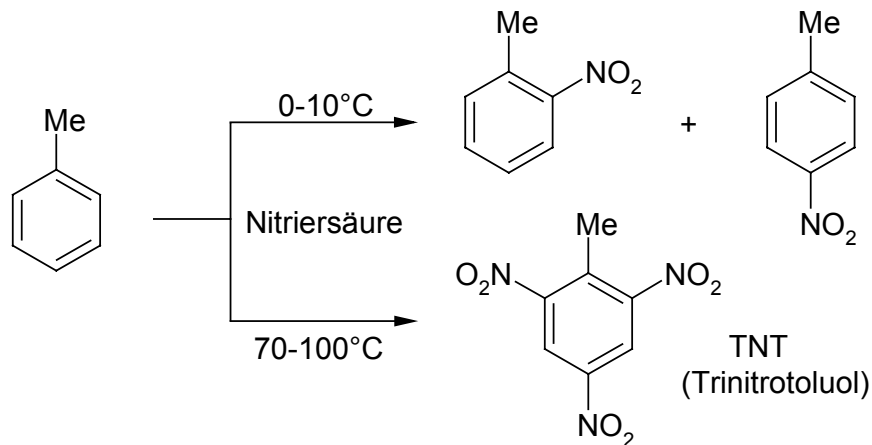
Nitrobenzol



para-Nitroanilin: Donor-Akzeptor-Substitution
ausgeprägter Dipol, gelb



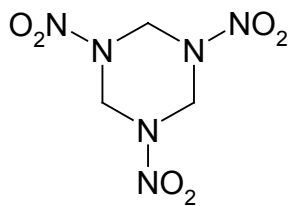
Sprenstoffe:



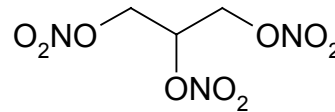
Prinzip eines Sprengstoffes:

- Vorhandensein eines intramolekularen Oxidationsmittel, meistens N(+V) oder N(+III),
- intramolekulares Reduktionsmittel: Kohlenstoff in organischen Verbindungen oder N(-III),
- Funktionelle Gruppen, die viel Sauerstoff enthalten (NO₂),
- gasförmige Produkte resultieren in einem großem Volumengewinn bei der Initialzündung.

Andere Sprengstoffe:



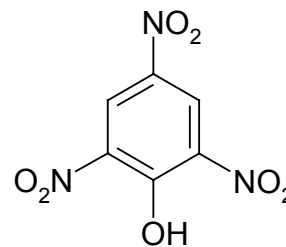
Trimethyltrinitramin
"RDX", "Hexogen"



Glycerintrinitrate
"Nitroglycerin"



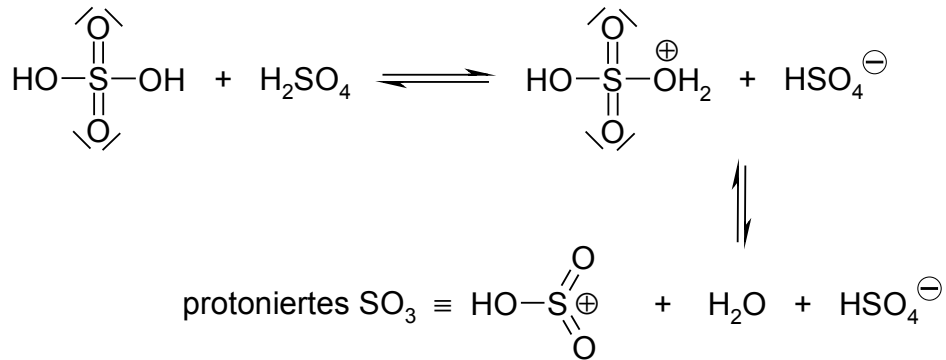
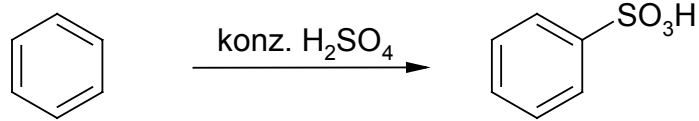
Ammoniumnitrat



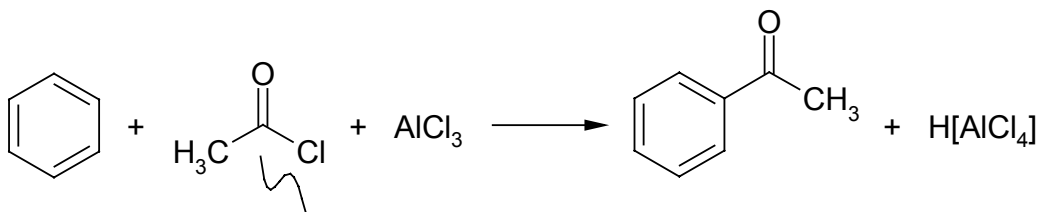
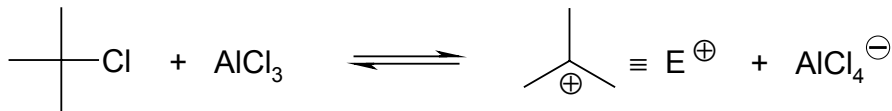
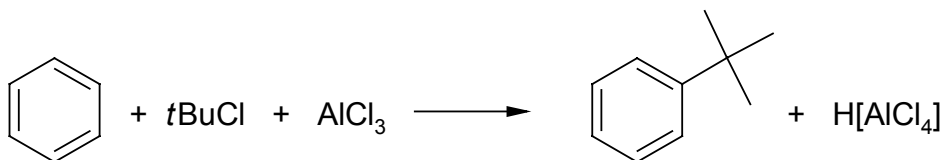
Pikrinsäure

Lagerfähige Stoffe werden erhalten, wenn die Brisanz durch Verdünnung in einer Matrix gedämpft wird. *Plastiksprengstoff* ist 80% RDX in 20% eines Polymers; bei *Dynamit* handelt es sich um Nitroglycerin in Kieselgur. Wegen seines hohen Stickstoffgehaltes ist Ammoniumnitrat ein sehr vorteilhafter Stickstoffdünger. Infolge seiner Explosionsgefährlichkeit wird er heutzutage nur im Gemisch mit Zuschlägen, z. B. CaCO₃, gehandelt. Bei Bränden größerer NH₄NO₃-Mengen haben sich in chemischen Fabriken schon mehrmals Explosionsunfälle ereignet. In Ludwigshafen-Oppau (BASF) explodierten 1921 4500 t NH₄NO₃; hierbei entstand ein Krater von 165 m Länge, 96 m Breite und 18.5 m Tiefe; es wurden 509 Personen getötet und 1917 verletzt; die Explosion war noch in 360 km Entfernung vernehmbar. Am 16.04.1947 explodierten die Ladungen zweier Schiffe im Hafen von Texas-City (USA). Die Explosion forderte 500 Todesopfer, etwa 1/3 der Stadt wurde völlig zerstört. Mischungen von NH₄NO₃ und TNT werden zur Herstellung von Bomben verwendet.

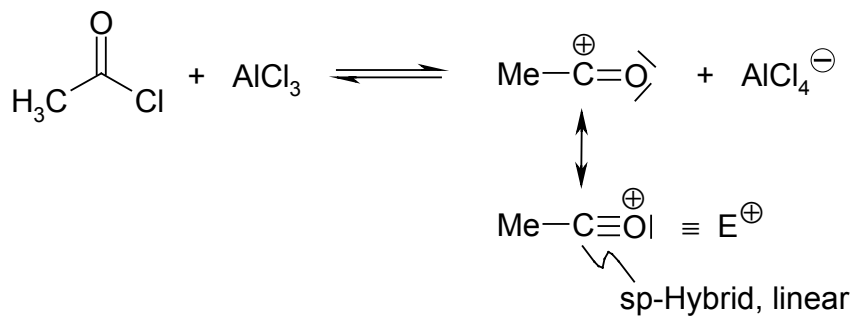
6.5.3 Sulfonierung



6.5.4 Friedel-Crafts-Alkylierung und -Acylierung

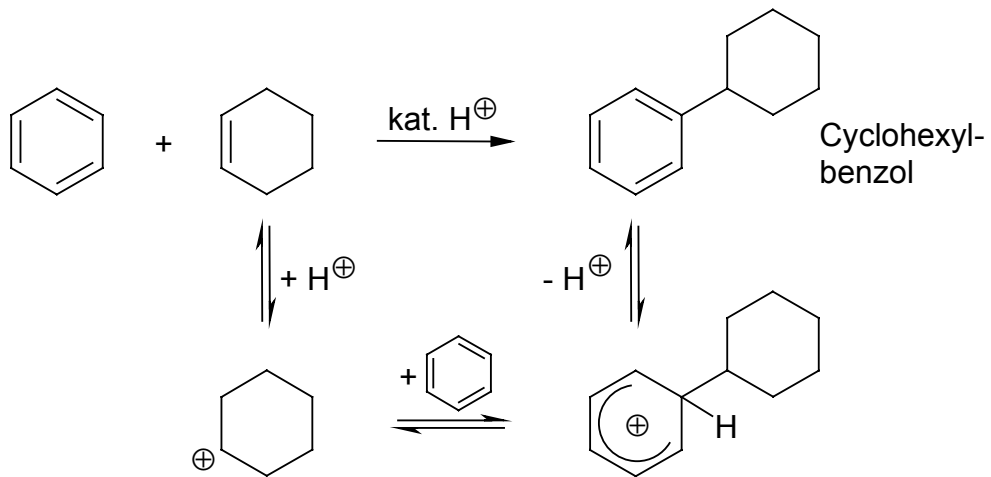


Carbonsäurechlorid
(in diesem Fall: Essigsäurechlorid \equiv Acetylchlorid)

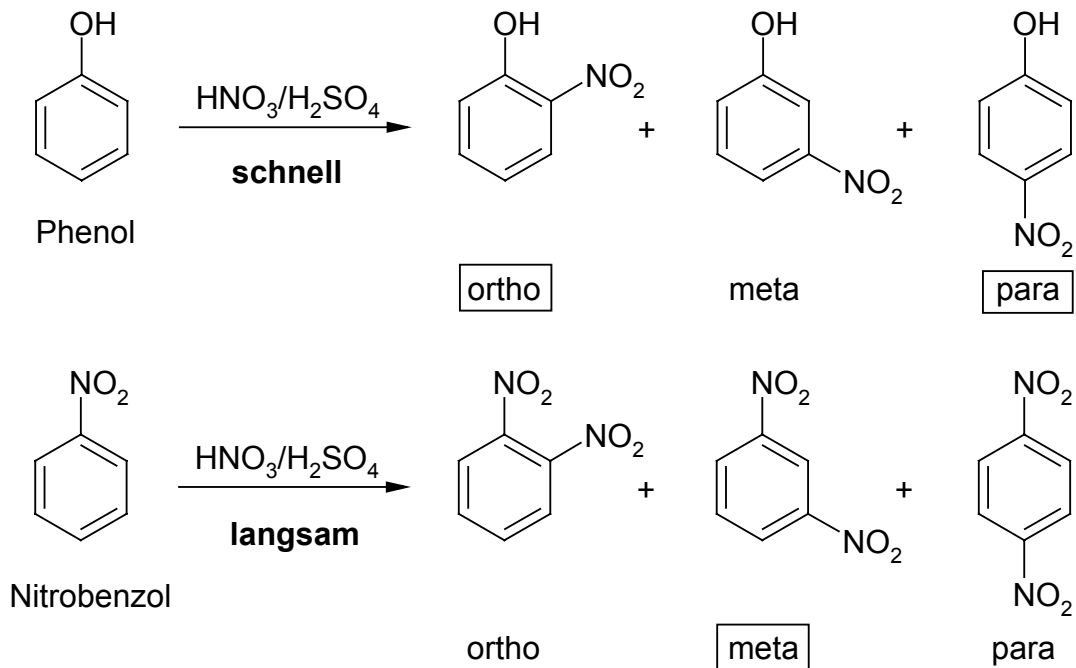


Es handelt sich hierbei um eine wichtige Reaktion zum Aufbau von C–C-Bindungen!

Varianten:



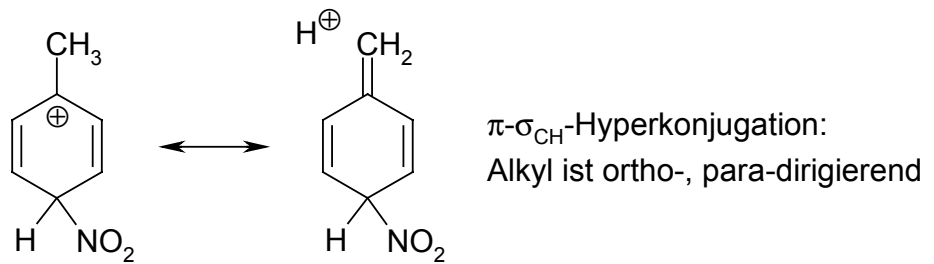
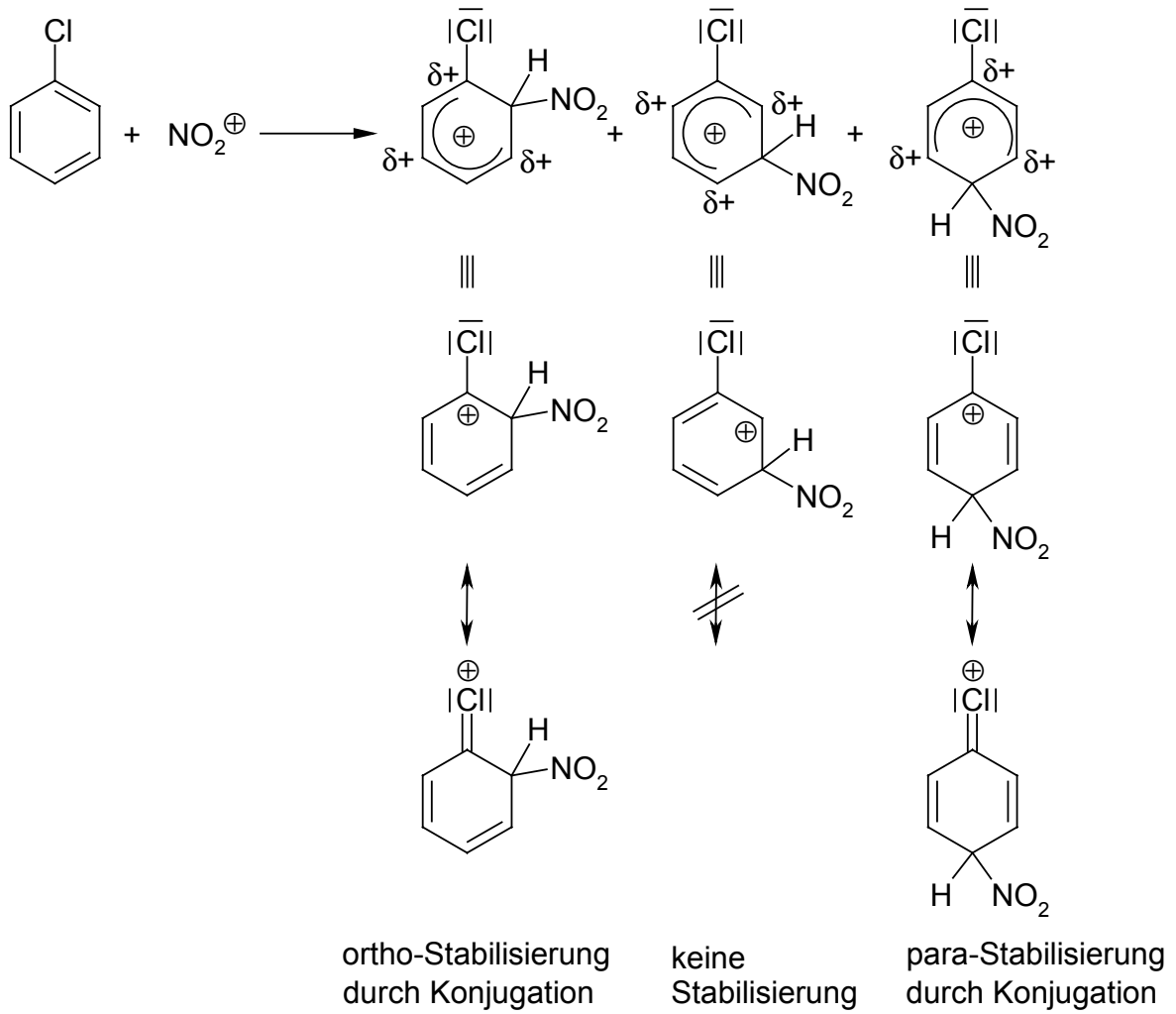
6.6 Die Regiochemie der Zweitsubstitution



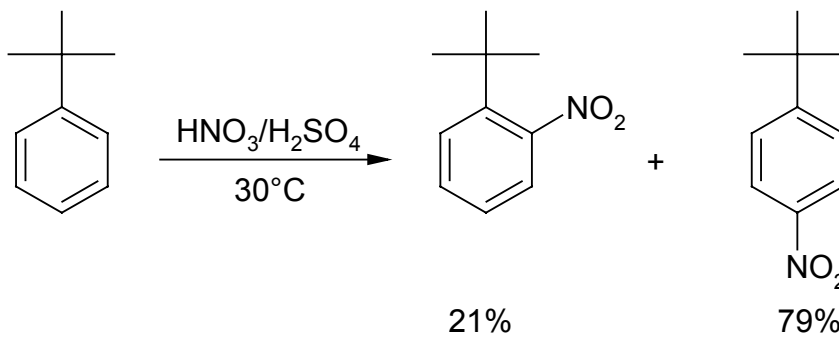
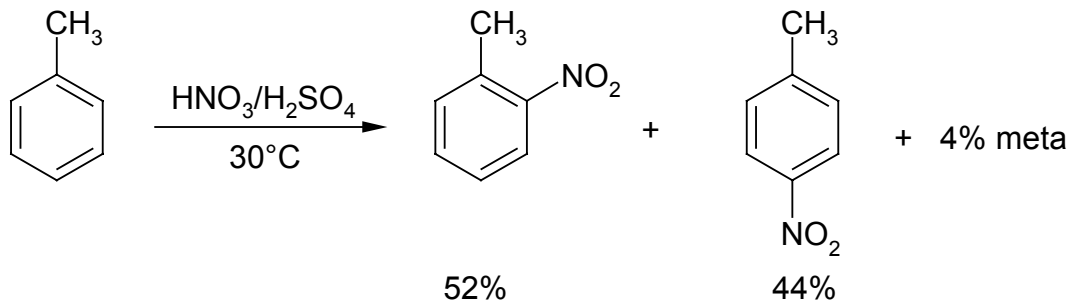
Experimenteller Befund:

- | | |
|--|--|
| <p>-OH</p> <ul style="list-style-type: none"> • ist <i>ortho</i>- und <i>para</i>-dirigierend • die Zweitsubstitution ist relativ schnell • -OH ist ein Elektronenpaar-Donor • dies gilt auch für
-NH₂, -OR, -Cl, -Br, -I, -CH₃, -CH=CH₂ | <p>-NO₂</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>meta</i>-dirigierend • relativ langsam • -NO₂ ist ein Elektronenpaar-Akzeptor • dies gilt auch für
-CN, -CO₂H, -CHO, -COCH₃ |
|--|--|

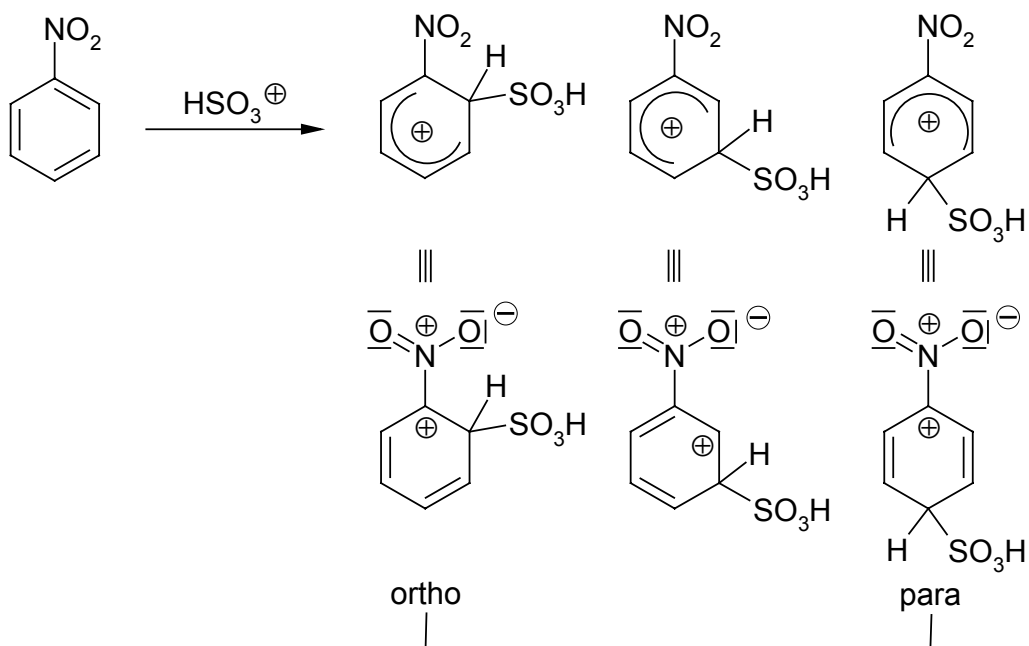
Erklärung:



zusätzliche sterische Effekte:



Akzeptorsubstituenten:



zwei Grenzstrukturen mit positiven Ladungen
 nebeneinander:
 extra Destabilisierung
meta: keine Destabilisierung durch Akzeptor-Erstsubstituenten
 (aber auch keine Stabilisierung)
 → relativ langsame Reaktion