

Aromaten

aus Wikipedia, der freien Enzyklopädie

Aromaten (*aromatische Verbindungen*) sind zyklische organische Verbindungen mit einer bestimmten elektronischen Struktur. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden sich aufgrund dieser spezifischen Bindungsstruktur deutlich von den Aliphaten. Zur Unterscheidung zwischen Aromat und Aliphate dienen die Aromatizitätskriterien.

Aromatizitätskriterien

[Bearbeiten]

Historische Definitionen

- Aromaten sind dem Benzol verwandte Verbindungen mit oft angenehmem, aromatischem Geruch. Von diesem typischen "Duft" kommt die Bezeichnung Aromat.

Diese Definition ist natürlich zu unpräzise (da subjektiv) und antiquiert (da bei Aromaten mit hohem Molekulargewicht oder stark polaren Substituenten kein Geruch wahrnehmbar ist).

- Aromaten sind mehrfach ungesättigte Verbindungen, die gegenüber der Addition an der Doppelbindung relativ reaktionsträge sind und die stattdessen relativ leicht direkt an einer Doppelbindung eine Substitution eingehen.

Diese Namensbestimmung, die eine experimentelle Unterscheidung erlaubt, war beispielsweise im 20. Jahrhundert gültig, schon bevor die Struktur- und Bindungsverhältnisse geklärt waren. Heute wird in der Regel eine allgemeinere Definition über die elektronische Struktur bevorzugt. Die angegebenen Eigenschaften - kurz: Substitution statt Addition - sind natürlich dennoch charakteristische und sehr wichtige Merkmale.

- Das Bindungssystem der Aromaten zeigt eine besondere Stabilität, die zum Beispiel durch den Vergleich der Hydrierungsenthalpie als Resonanzenergie bestimmt werden kann.
- Die Resonanzfrequenz der Wasserstoffatome im Kernresonanzexperiment ist charakteristisch (kleine oder gar negative delta-Werte, physikalische Eigenschaft!).

Definition der Aromaten

Notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzungen für einen Aromaten:

- Ein zyklisches Molekül, das heißt es hat mindestens einen Ring, der in vielen Fällen ein Benzolring ist.
- Ein vollständig über den Ring konjugiertes Doppelbindungs-System.
Das sind entweder
 - mehrere Doppelbindungen, die bei Kohlenwasserstoffen jeweils durch genau eine Einfachbindung getrennt sind (Im Sonderfall der Arine kann auch eine Dreifachbindung auftreten.) oder
 - eine oder mehrere Doppelbindungen, die durch positiv oder negativ geladene Kohlenstoffatome oder durch Heteroatome getrennt sind.

Gleichbedeutend und kürzer lautet diese Bedingung:

- alle Atome des Rings sind sp^2 -hybridisiert (*Siehe auch:* Orbital).

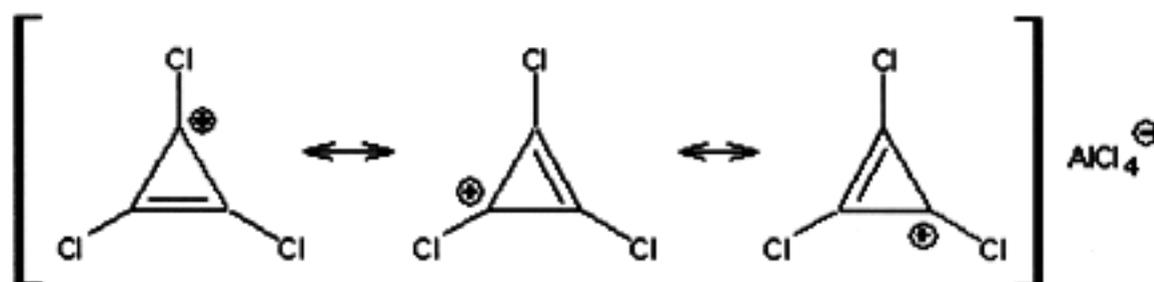
Ein Aromat liegt dann vor, wenn auch die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

- Das Doppelbindungssystem ist planar; in Ausnahmefällen sind leichte Abweichungen von der Ebene gestattet. Zum Beispiel ist in einigen Cyclophanen die Benzoleinheit in einem Winkel von bis zu 30° bootförmig deformiert.
- Die Zahl der delokalisierten Elektronen muss der Hückel-Regel genügen, das heißt im konjugierten Elektronensystem müssen 2 oder 6 oder 10 oder 14... Elektronen vorliegen:

Die Hückel-Regel wird meist durch die Formel $(4n + 2)$ n-Elektronen ($n = 0,1,2,3\dots$), delokalisiert über alle Ringatome des Systems, wiedergegeben. Zyklisch konjugierte n-Systeme mit $4n$ n-Elektronen ($n = 1,2,3\dots$) heißen Antiaromaten

Die Grundstruktur vieler aromatischer Verbindungen ist das Benzol C_6H_6 . (Die Hückel-Regel ist hier mit $n=1$ erfüllt: Benzol besitzt 6 π -Elektronen.) Das Benzol wird daher als einer der einfachsten aromatischen Kohlenwasserstoffe angesehen - insbesondere da die besonderen Eigenschaften aromatischer Verbindungen am Benzol und dessen Derivaten entdeckt wurde. Benzol ist gegenüber einem hypothetischen (das heißt nicht herstellbaren) Cyclohexatrien mit lokalisierten Doppelbindungen stabiler und damit weniger reaktiv.

Da laut Hückel-Regel auch ein planares, zyklisch konjugiertes System mit $2n$ -Elektronen als Aromat gilt, sind auch Cyclopropenium-Salze Aromaten:



Dieses Molekül ist deutlich kleiner als Benzol, da hier $n = 0$ ist, während beim Benzol $n = 1$ ist.

Reaktionen von Aromaten

Additionsreaktionen am Aromatenkern sind nur schwer zu erreichen. Überwiegend herrschen Substitutionsreaktionen vor, beispielsweise (radikal. Addition)

- Elektrophile, aromatische Substitution (zum Beispiel Sulfonierung, Nitrierung) **Seitenkettenbromierung**
- Nukleophile, aromatische Substitution (selten)

Für die Zweitsubstitution am Aromaten gelten spezielle Regeln, die von den bereits vorhandenen Substituenten abhängig sind.

Einteilung der Aromaten

Kriterien

Es gibt eine gewaltige Zahl (mehrere Millionen sind bekannt) verschiedenster aromatischer Verbindungen. Sie können nach verschiedenen Kriterien in Gruppen eingeteilt werden:

- Wie alle chemische Verbindungen, bei denen zwischen organisch (enthält Kohlenstoffatome) und anorganisch unterschieden wird, können auch die Aromaten entsprechend in **organisch** und **anorganisch** unterteilt werden. Ein **anorganischer Aromat** ist beispielsweise das Borazol $B_3N_3H_6$, das sich formal vom Benzol C_6H_6 ableiten lässt, indem man die Kohlenstoffatome abwechselnd durch Stickstoffatome oder Boratome ersetzt.
- Ringsysteme, die nur aus Kohlenstoffatomen bestehen, nennt man **Carbocyclen**. Benzol C_6H_6 und Naphthalin $C_{10}H_8$ gehören demnach zu den Carbocyclen. Heteroaromaten enthalten dagegen wie alle **Heterocyclen** im Ringsystem selbst andere Atome wie etwa Stickstoff, zum Beispiel im Aromaten Pyridin C_5H_5N . (Pyridin leitet sich formal vom Benzol ab, indem eine C-H -Atomgruppe durch N ersetzt wird.)
- Carbocyclische Aromaten (=mit Kohlenstoffatom-Aromatengerüst) können in (aromatische) **Kohlenwasserstoffe** und substituierte Aromaten unterteilt werden (entsprechend der Einteilung der organischen Verbindungen). Benzol C_6H_6 und Toluol $C_6H_5-CH_3$ sind Kohlenwasserstoffe, Phenol C_6H_5-OH und Trinitrotoluol TNT $C_6H_2(NO_2)_3(CH_3)$ sind daraus durch Substitution abgeleitete Verbindungen.
- Es weitere Einteilung erfolgt nach der **Zahl der aromatischen Zyklen**: Die einfachste aromatische Verbindung, das Benzol besteht aus genau einem Ring. Naphthalin $C_{10}H_8$ ist ein Bicyclus, es enthält zwei aromatische Ringe.
- Aromaten mit mehreren Ringen können eingeteilt werden in solche, bei denen die Ringe **gemeinsame Atome** haben (kondensierte oder annelierte Ringe), wie im Naphthalin $C_{10}H_8$, oder solche, mit separaten (isolierten) Ringen, beispielsweise Biphenyl $C_6H_5-C_6H_5$.
- Eine weitere Einteilung kann nach der **Zahl der Ringatome** des aromatischen Systems erfolgen. Typisch sind sechs Ringatome, etwa beim Benzol C_6H_6 . Um einen geschlossenen Ring zu bilden, sind mindestens drei Atome nötig, und dementsprechend existieren Aromaten mit drei, vier, fünf - etwa beim $C_5H_5^-$ Cyclopentadien-Anion, sieben oder mehr Atomen.
- Nach der Ladung des aromatischen Systems, zum Beispiel ist das Cyclopentadien-Anion einfach negativ geladen.

Beispiele aromatischer Verbindungen

Kohlenwasserstoffe

Aromatische Kohlenwasserstoffe werden **Arene** genannt. Beispiele dafür sind:

- Benzol C_6H_6
- Toluol (Methylbenzol) $C_6H_5-CH_3$
- Xylol (Dimethylbenzol) $CH_3-C_6H_4-CH_3$
- Mesitylen (Trimethylbenzol) $C_6H_3(CH_3)_3$

Kohlenwasserstoffe mit mehreren Ringen werden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe genannt, das sind zum Beispiel:

- Naphthalin $C_{10}H_8$ (2 Ringe; zwei mal Sechsring)
- Azulen $C_{10}H_8$ (2 Ringe; Fünf-/Siebenring)
- Anthracen $C_{14}H_{10}$ (3 Ringe)

Aromatische Ionen

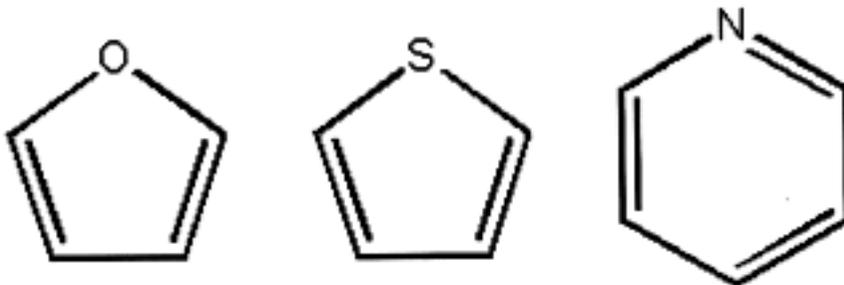
- Cyclopentadienyl-Anion



Vom Benzol durch Substitution abgeleitete Derivate

- Phenol C_6H_5-OH
- Nitrobenzol $C_6H_5-NO_2$
- Anilin (Aminobenzol) $C_6H_5-NH_2$
- Chlorbenzol C_6H_5-Cl
- Hydrochinon $HO-C_6H_4-OH$
- Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

Heteroaromaten



v.l.n.r.: Furan, Thiophen, Pyridin

- Furan C_4H_4O (Fünfring mit Sauerstoffatom)
- Thiophen C_4H_4S (Fünfring mit Schwefelatom)
- Pyridin C_5H_5N (Sechsring mit Stickstoffatom)
- Pyrrol C_4H_4NH (Fünfring mit Stickstoff- und Wasserstoffatom)

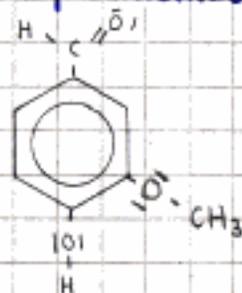
Antiaromaten

- Cyclobutadien

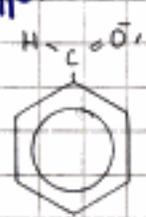
Aromatische Kohlenwasserstoffe

- besitzen einen Phenylrest / Benzylrest
- haben einen angenehmen aromatischen Geruch

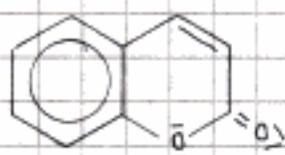
Bsp. Aromastoffe:



Vanillin



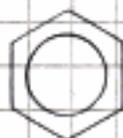
Benzaldehyd
(Bittermandelöl)



Cumarin (Waldmeister)

Benzol

Eigenschaften:



- bei RT flüssig
- flüchtig
- wasserunlöslich (unpolar)
- farblos
- arom. Geruch
- Smp 5°C / Sdp 80°C
- cancerogen
- lichtbrechend
- stark rußende Flamme \rightarrow hoher C Gehalt

Verwendung:

- Extraktionsmittel (Fette / Wachse)
- enthalten in Benzin (hochwertiger Kraftstoffzusatz) bis 5%
- früher: Reinigungs / Lösungsmittel
- Ausgangsstoff für Syntheseprodukte (Medikamente, Phenol, Kunststoff)

Geschichte / Struktur

1825 - von Faraday aus öligem Kondensat isoliert

1834 - Benzoesäure wird als strukturverwandt erkannt
 \rightarrow Name Benzol (Benzoesäure Oleum)

- Qualitative Analyse von Mitscherlich ergibt nur C und H enthalten.

Quantitative Analyse:

a) Verhältnisformelermittlung (10g Benzol \rightarrow CO_2 / H_2O)

$$m(\text{H}_2\text{O}) - f = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$m(\text{CO}_2) - \frac{V}{\text{ideales } V} = \text{mol}$$

$$m(\text{C}) = m(\text{CO}_2) \cdot \frac{M(\text{C})}{M(\text{CO}_2)}$$

$$m(\text{H}) = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{M(\text{H})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$m(\text{O}) = 10 - (m(\text{C}) + m(\text{H}))$$

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})}$$

Gewinnung / Vorkommen:

- in Erdöl, Steinkohlenteer, Kohereigasen
- synthetische Gewinnung aus Erdöl (aus 100kg 1kg Benzol)

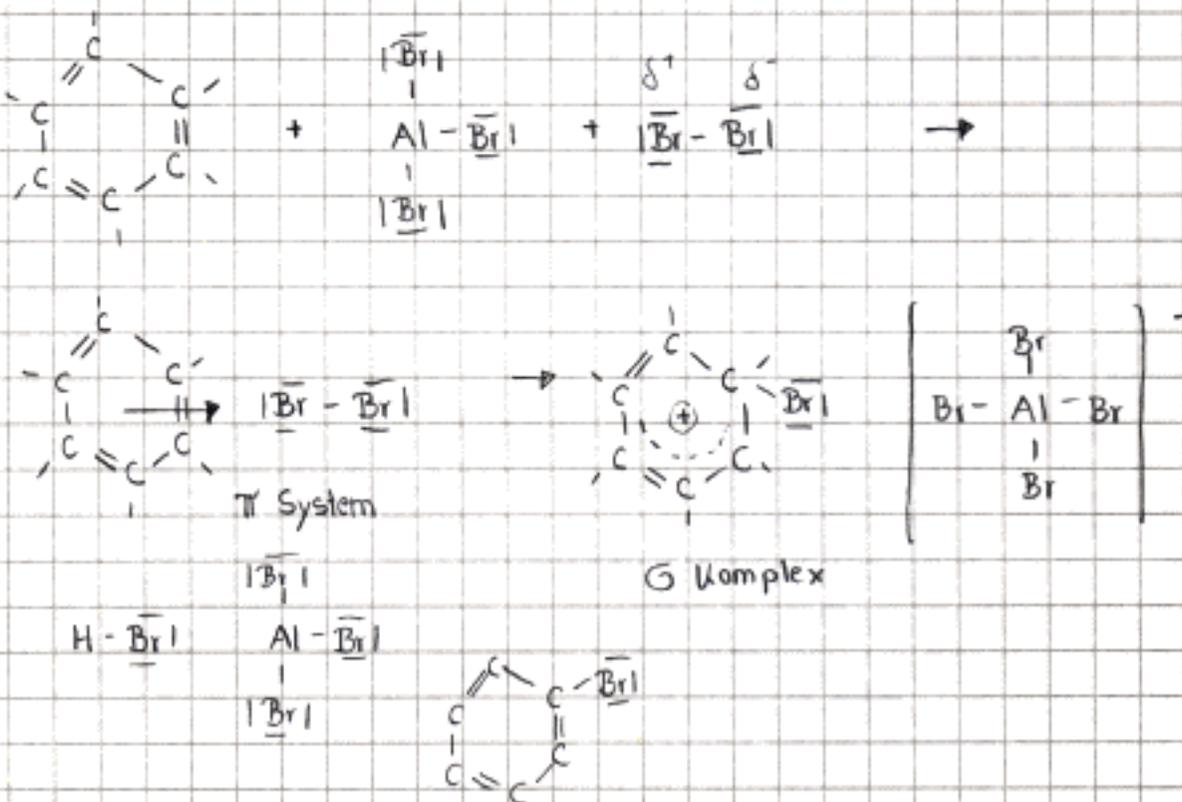
b) Verdampfungsmethode: Summenformel

67 ml → 234 mg
 1 ml → 3,5 mg
 22,4 ml → 78 mg
 mmol

$M = 78 \frac{g}{mol}$ $(12 \frac{g}{mol} + 1 \frac{g}{mol}) = 13 \frac{g}{mol}$ $78 : 13 = 6$

↑
anzahl d. wenigsten

c) Struktur des Benzols

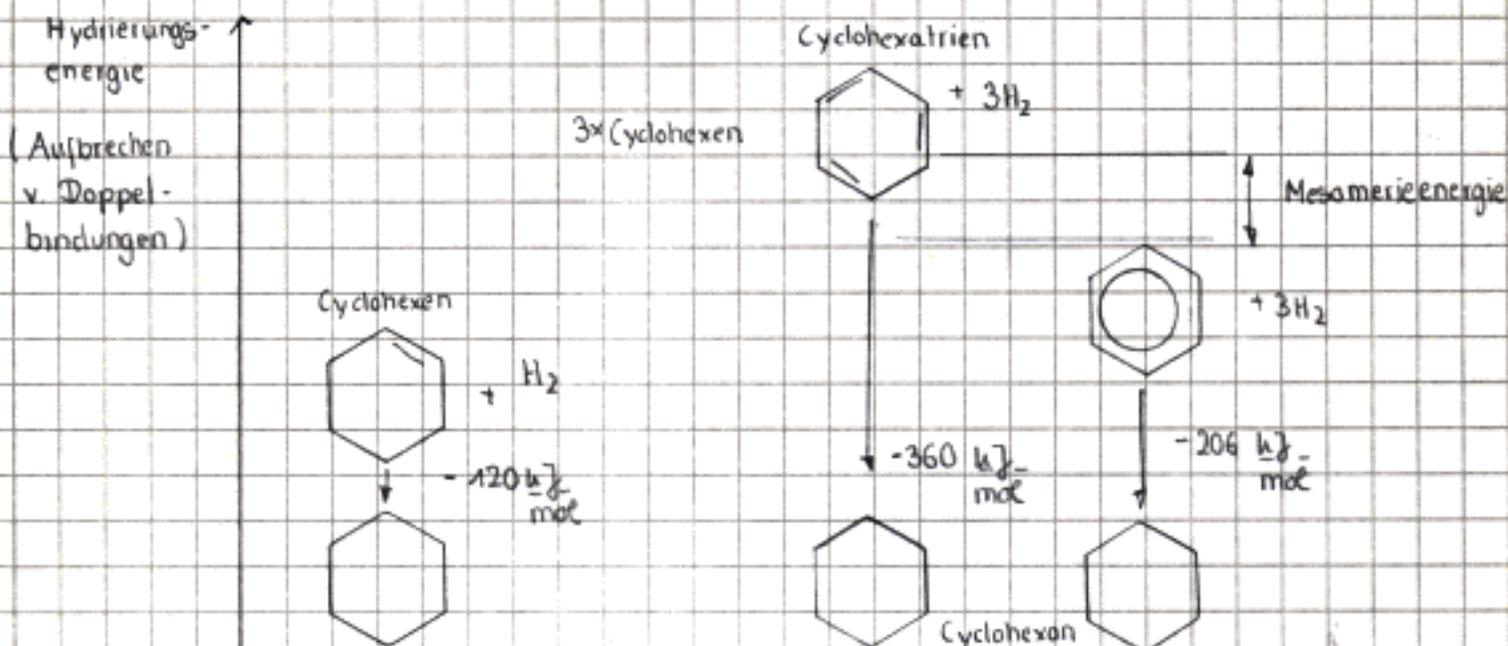


elektrophile Substitution

- Polarisierung → π -Komplex (Nucleophil/Elektrophil)
- σ Komplex (Phenoniumion) sp^3 hybridisiertes C-Atom
 → Unterbrechung der delocalisierung
- Abspalten eines p^+ da sich arom. Zustand zurückbilden kann (energetisch stabiler)

V: Reaktion v. Benzol mit Brom (s. Blatt)

V: Hydrierungsreaktion (s.B.) Benzol \neq Cyclohexatrien



reaktionsgeschw

• Es kommen keine offenkettigen Strukturen oder Fünfringe (zu hohe Spannung / Doppelbind nach außen) in Frage

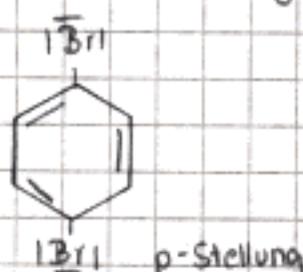
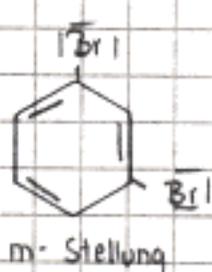
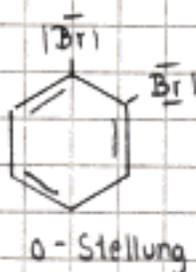
↳ nicht nur 1 Produkt

→ die Bindungen im Ring verhalten sich anders als normale Doppelbindungen

→ Vermutung Sechsring da bei Bromierung immer nur ein Produkt entsteht

2. Substitution

3 Produkte statt 4 / reaktionsträger als Alken / Subst reakt



1865 : Kekulé postuliert eine hexagonale Struktur

Bindungsverhältnisse

- planar
- C-C Bindung länger als C=C
- Winkel C-C-H C=C-H unterschiedlich

→ Annahme: alle Bindungen sind gleichwertig 139 pm → (Diagramm) „oszillierende“ / delokalisierte π Bindungen (3 Produkte)

Grenzstrukturen



mesomerer Grundzustand (energieärmer)



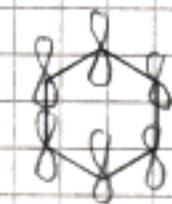
Benzol

Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse:

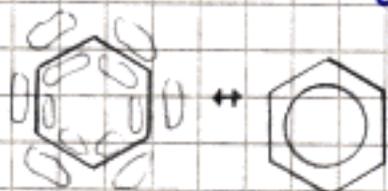
- planar (alle Bind. in einer Ebene)
- alle Bindungen gleich lang
- alle Bindungswinkel 120°

Orbitalmodell

alle C sp^2 hybrid.
→ energetisch günstiger



- C-Atome sind durch e^- Paar stationär verknüpft
- π Bindungen (6 p-Orbitale die senkrecht stehen) überlappen → e^- frei im Ring beweglich
- e^- bewegen sich ober / unterhalb der Bindungsebene frei



Definition:

- Aromate sind ebene, cyclische Moleküle, bei denen alle Ringatome in ein $(4n+2) - \pi$ Elektronensystem einbezogen sind, sodass eine Delokalisation der πe^- möglich ist.
- Aromaten sind mesomeriestabilisiert (reaktionsträge, stabil)

Giftigkeit v. Benzol

- Schwindel / Erbrechen / Bewusstlosigkeit
- lethale Dosis 20.000 ppm 5-10 Min
- Aufnahme über Haut (fettlös.)
- Schäden Knochenmark, Leber, Niere, Leukämie

Klopffestigkeit

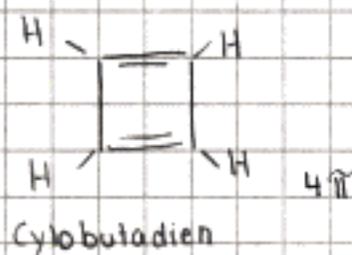
- früher Bleizusatz (aber Kat)
- heute Methanol / Benzol / metallorg. Verbind
- 92 - 92% Iso Octon 8% n-Heptan

Herstellung

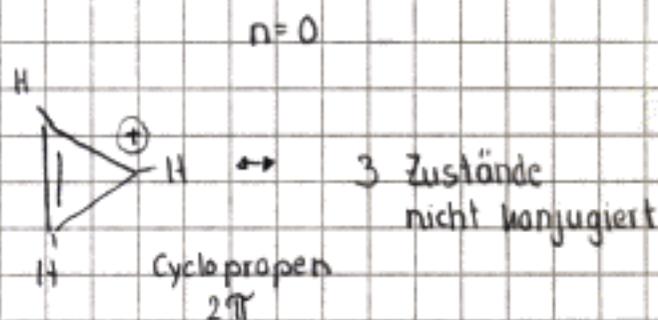
- Entwässern + destillieren der Steinwöhle → Pech (schwarzer Rückstand aus hochmolekul. cycl. Kohlenwasserstoffen u. Ruß)
→ flüssiges Produkt
Benzol wird extrahiert
 - Kohle heute unter 5% Benzol heute aus Erdöl (aromatenreichen Fraktionen) bevorzugt Reformbenzin USA (bei Isomeris. u. Dehydr. v. Alkylcycloalkanen) (bei Cyclisierung v. Alkanen an Kats)
 - In EU Pyrolysebenzin (fällt beim Cracken und Erzeugung v. Alkenen an)
 - An Tankstelle: 1,0% max 5%
- Aufarbeitung v. Erdöl s. Blatt

Hückel Regel:

$$(4n+2)$$

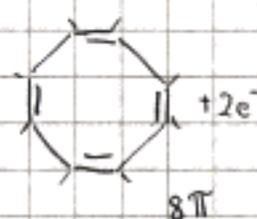


- Bindungswinkel
- Hückel!
- nicht eben / relativ



Hückelaromat aber nicht möglich

Cyclooctatetraen



$n=2$ Hückelaromat



Dianion

Benzol: Gewinnung - Verwendung - Giftigkeit

Gewinnung und Verwendung:

Benzol gehört zu den wichtigsten Grundstoffen der chemischen Industrie. Bis 1955 deckte die Produktion aus Steinkohlenteer den Bedarf in Deutschland. Der Steinkohlenteer wurde entwässert und anschließend destilliert. Neben Pech erhielt man flüssige Produkte, aus denen sich durch Extraktion Benzol gewinnen ließ. Aus 100 kg eingesetzter Steinkohle konnte so 1 kg Benzol hergestellt werden.

Der Anteil der Kohle als Rohstoffquelle für Benzol ist inzwischen auf unter 5 % gesunken. Überwiegend wird Benzol heute aus Erdöl gewonnen. Allerdings lohnt sich eine direkte Isolierung der darin enthaltenen geringen Mengen nicht. Bei der Erdölraffination entstehen jedoch aromatenreiche Fraktionen. In den USA dient bevorzugt *Reformatbenzin* als Quelle für die Gewinnung von Aromaten. Diese bilden sich beim **Reformieren** durch Isomerisierung und Dehydrierung von Alkylcycloalkanen oder durch Cyclisierung von Alkanen an Katalysatoren. In Westeuropa und Japan isoliert man die Aromaten dagegen aus *Pyrolysebenzin*, wie es beim **Cracken** zur Erzeugung von Alkenen anfällt.

Gebräuchliche Ottokraftstoffe dürfen nach geltenden EU-Bestimmungen bis zu 5 % Benzol enthalten. Mit seiner hohen Octanzahl verbessert Benzol die Klopfestigkeit. An deutschen Zapfsäulen tankt der Kraftfahrer derzeit Benzin, das maximal 1,9 % Benzol enthält. Wegen des giftigen Benzols dürfen die Dämpfe nicht eingeatmet werden und es sollte auch kein Benzin zur Reinigung von Kleidung oder Maschinenteilen verwendet werden.

Benzol wird als Extraktionsmittel für Fette und Wachse sowie als Lösungsmittel insbesondere für Kunststoffe eingesetzt. In der chemischen Industrie dient Benzol als Grundstoff zur Herstellung aromatischer Zwischenprodukte. Über 80 % des Benzols werden zu Styrol, Phenol und Adipinsäure verarbeitet, die dann wiederum als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Kunststoffen dienen.

Klopfestigkeit und Octanzahl

Das Kraftstoff-Luft-Gemisch soll am höchsten Punkt des Kolbens gezündet werden. Da sich das Gemisch beim Verdichten erwärmt, ist eine vorzeitige Zündung möglich, was als „Klopfen“ hörbar ist. Dies führt zu erhöhtem Kraftstoffverbrauch und zu geringerer Leistungsfähigkeit sowie stärkerer Abnutzung des Motors. Um das Klopfen zu verhindern, setzt man Stoffe hinzu, die es klopfester machen sollen. Früher verwendete man dazu Tetraethylblei (bleihaltiges Benzin). Heute benutzt man als Antiklopfmittel Methanol, Benzol und metallorganische Verbindungen. Die Octanzahl ist ein Maß für die Klopfestigkeit. Eine Octanzahl von 92 bedeutet, dass der Stoff dieselbe Klopfestigkeit besitzt wie ein Gemisch aus 92% Iso-Octan und 8% n-Heptan.

Giftigkeit von Benzol:

Physiologisch wirkt Benzol bei längerem Einatmen als starkes Gift, das zu Schwindel, Erbrechen und Bewusstlosigkeit führt. 20.000 ppm für 5 bis 10 Minuten wirken tödlich. Die Flüssigkeit wird durch die Haut aufgenommen und verursacht auf diesem Wege schwere Vergiftungen.

Die Wirkung beruht auf der leichten Löslichkeit von Fetten in Benzol. Chronische Vergiftungen rufen Schädigung des Knochenmarks, der Leber und der Nieren sowie Leukämie hervor. Benzol wirkt cancerogen.

Aufarbeitung von Erdöl:

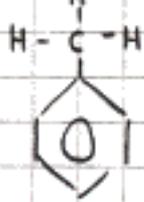
- Fraktionierte Destillation
- Cracken: Langkettige Kohlenwasserstoffmoleküle werden in kurzkettige gespalten (durch Hitze oder mit Hilfe von Katalysatoren)
- Reformieren: wasserstoffreiche, ketten- oder ringförmige Kohlenwasserstoffmoleküle werden durch Dehydrierung in ungesättigte Verbindungen überführt
- Raffinieren: Reinigung der Kohlenwasserstoffe von unerwünschten Bestandteilen (z.B. Schwefel durch Reaktion mit Wasserstoff)

Pech:

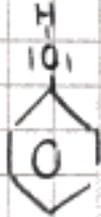
zähflüssiger bis fester, brauner bis schwarzer Rückstand, der bei der Destillation von Erdöl und Teer anfällt und aus einer Mischung von hochmolekularen cyclischen Kohlenwasserstoffen und rußartigen Bestandteilen besteht.

3.2 Derivate des Benzols

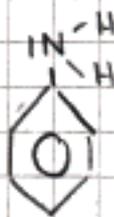
Bsp. Toluol



Phenol



Anilin



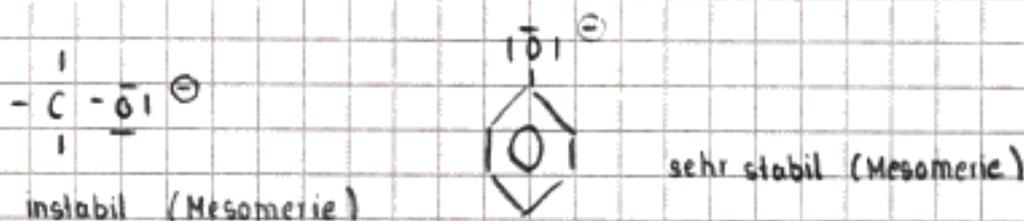
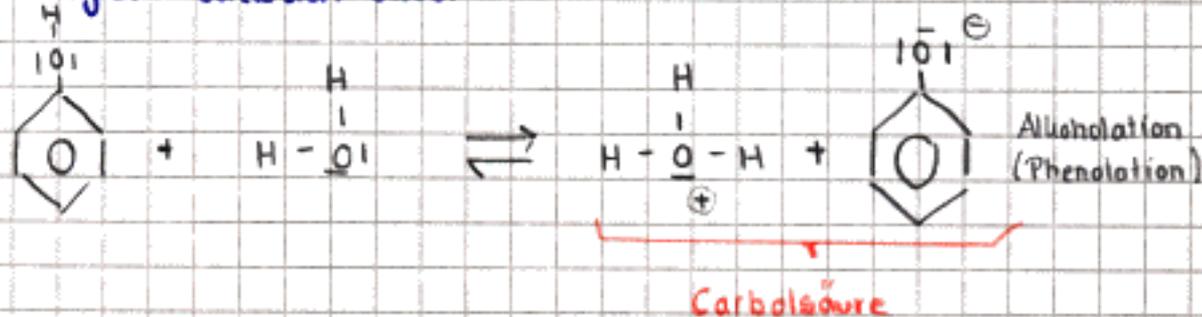
Nitrobenzol



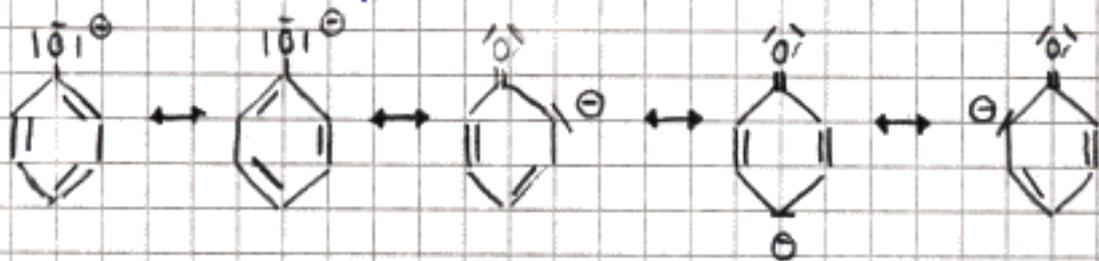
5.2.1. Phenol

Eigenschaften:

- fest (kristallin)
- weißlich
- Löslichkeit in Wasser mäßig / gut in Alkohol
- reagiert schwach sauer
- Smt 41 °C
- Sp 181 °C
- 10g lethale Dosis



Mesomerie: Grenzformen des Phenolations:



Umlappen der e⁻ Paare

Regeln zum Erstellen v. Grenzformeln:

- Verschieben der e⁻ Paare zur nächsten Position
- Anzahl Valenze⁻ gleichbleibend

Verwendung

- Phenol gut löslich in alkal. Lösungen
- Farbstoffe
- Insektizide; Herbizide
- Arzneistoff
- Holzschutzmittel
- Sprengstoffe

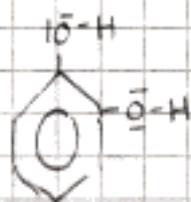
Phenol $\hat{=}$ Hydroxy-Derivat des Benzol

: phainin : kuchen

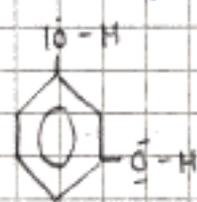
: α Hydroxylgruppe

\rightarrow Phenylrest (Benzolring + R)

Dihydroxybenzol



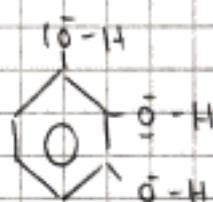
1,2 Dihydroxybenzol
ortho



1,3
meta



1,4
para



1,2,3 Trihydroxybenzol

Brenzcatechin

Resorcin

Hydrochinon

Pyrogallol

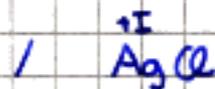
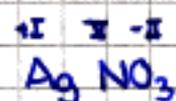
Verwendung:

- in (Natur) Heilmitteln
- in der Kunststoffchemie / Farbstoffe
- Brenzcatechin / Hydrochinon als Reduktionsmittel (Photochemie)

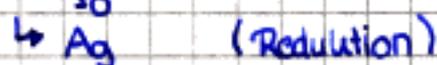
Tollensprobe mit Hydrochinon

Aldehyde / reduz. funkt. Gruppe

- Silbernitrat + verd. Natronlauge \rightarrow Niederschlag
- mit Pipette NH_3 bis sich Niedersch. auflöst
- Hydrochinonlösung zugeben in Wasserbad



Hydrochinon
Reduktionsmittel



\Rightarrow Silberhalogenide werden zu Silber reduziert

Nachweisreaktion für aromatische Hydroxyverbindungen

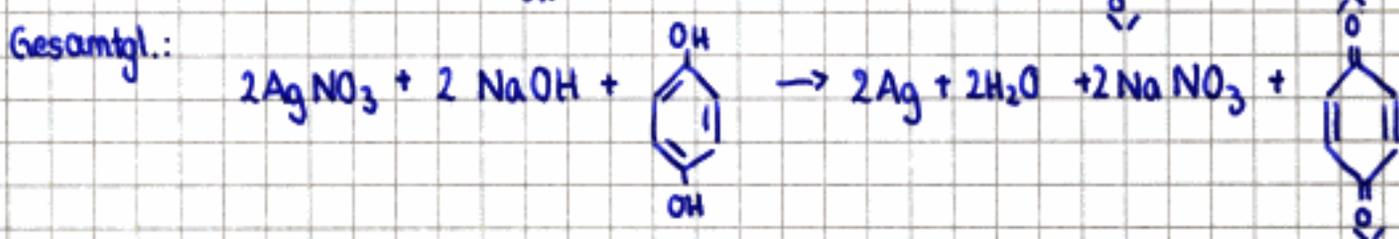
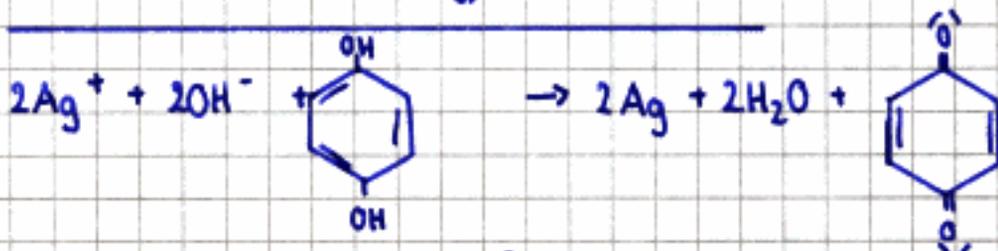
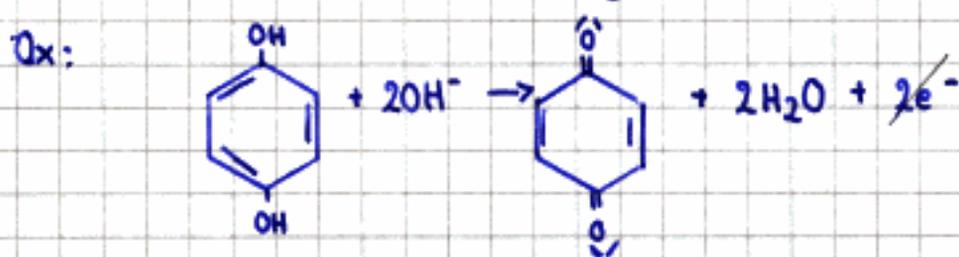
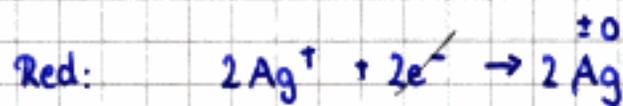
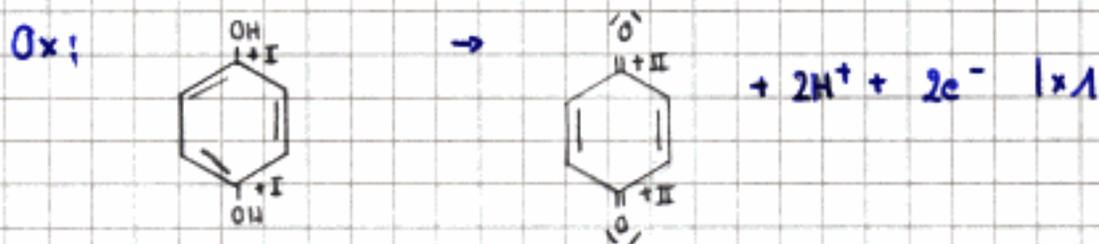
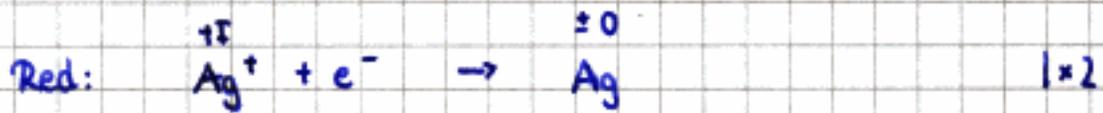
\rightarrow Eisen (III) chloridlösung + Phenol
+ Hydrochinon
+ Ethanol

B: a) } Farbveränderung
b) }

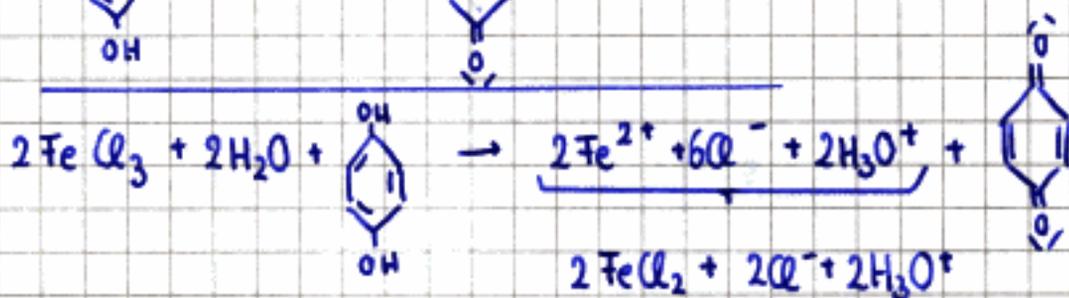
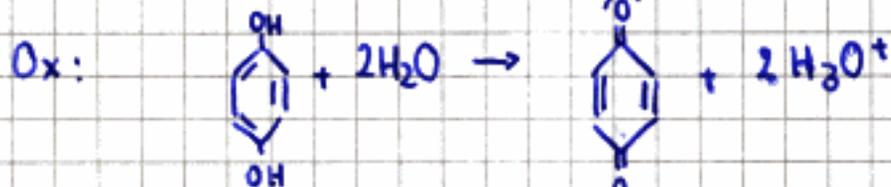
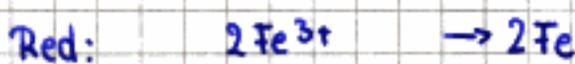
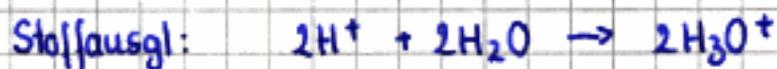
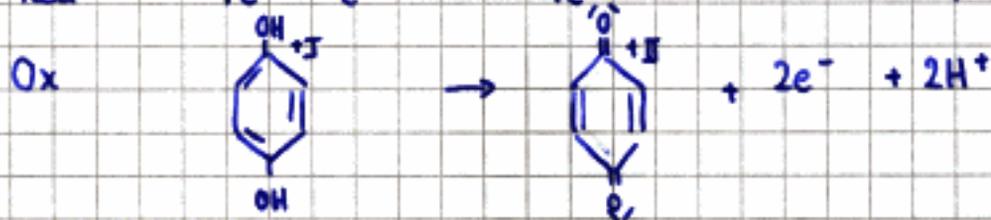
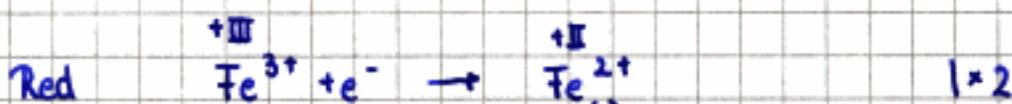
a) keine Farbveränderung (Gegenbeweis)

E: a) } es bildet sich Eisen-Enolatkomplex (rot-violett)
b) }

Fehling



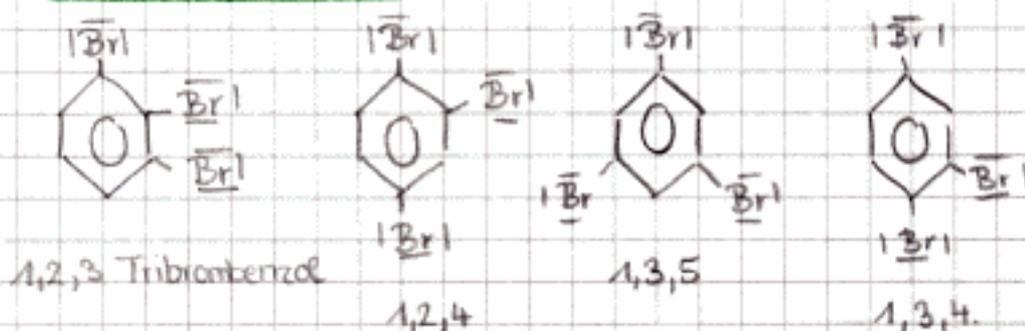
Nachweis mit FeCl_3



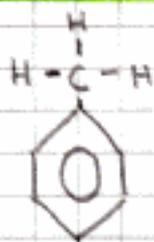
Phenole (Di u. Tri)

- lassen sich leicht oxidieren (Reduktionsmittel)
- Pyralol dient zur Adsorption v. O_2 aus Gasgemischen
- Hydrochinon in heißem H_2O gut löslich
- Hydrochinonlag. färbt sich durch Autooxidation an der Luft langsam braunrot
- In vielen Pflanzen finden sich Phenole (komplizierte) (Gerbstoffe / Blütenfarben)
- Herstellung v. Kunststoffen, Farbstoffen, Heilmitteln
- Hydroch. / Brenzlaut. als fotogr. Entwickler

Tribrombenzole



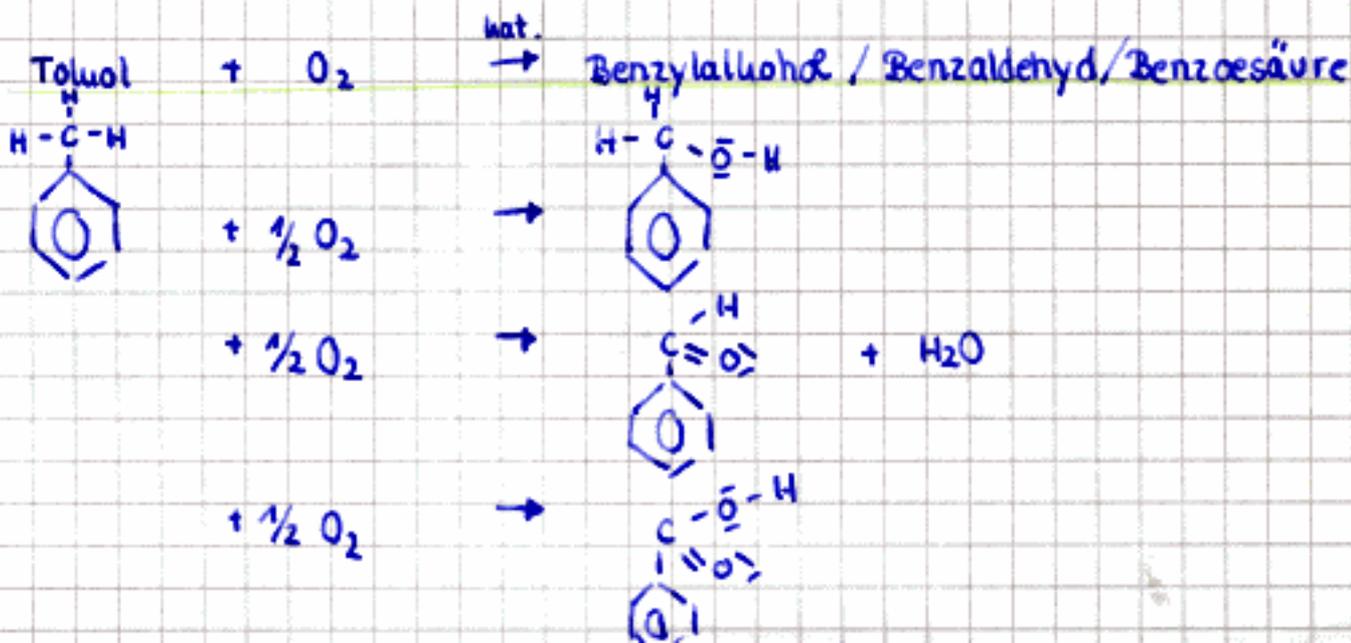
TOLUOL (Methylbenzol)



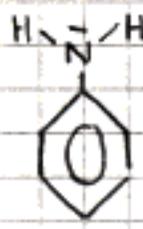
- bei RT flüssig
- farblos
- unpolar (keine OH-Gruppe)
nicht lösl. in H_2O
- Sdt. $111^\circ C$

Verwendung:

- Saccharin (Zuckerersatz)
- TNT
- Benzoesäure (Konservierung)
- Farbstoffherstellung / Lösungsmittel



1.



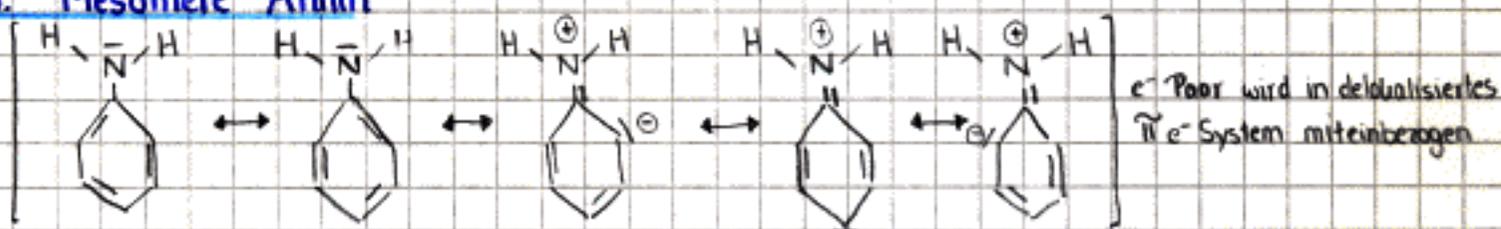
- St 184°C
- unang. Geruch

2. Eigenschaften:

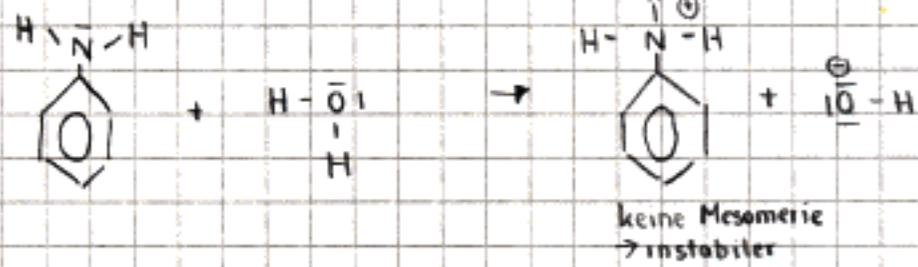
- oxidiert roten Blutfarbstoff und verhindert O₂-Transport
- aufnehmen von Anilin über die Haut; Einatmen; Schlucken
- blaufärbung Haut / Schwindel; Atemnot Lähmung oder Tod
- cancergen
- wird an Luft leicht bräunlich

- Aufgrund des freien e⁻ Paares basische Eigensch. stark
- bildet mit Säuren wasserl. Salze
- farblos / leicht ölig

3. Mesomere Anilin



4. Anilin + Wasser → Anilin-Kation + Hydroxidion



5. Verwendung

- Ausgangsstoff für Farbstoffsynthese / Kunststoffe
- Herstellung von Kautschuk
- Herstellung von Medikamenten
- LCD's (Liquid Crystal Displays)

6. Wo spielen Flüssigkristalle eine Rolle

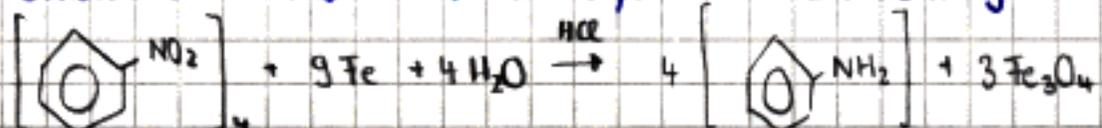
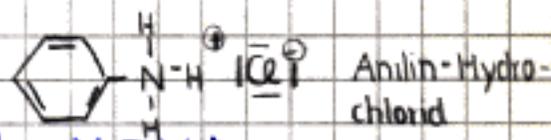
- Uhren → niedriges Gewicht
- Messinstrumente → minimale Fertigungskosten
- Rechner

7. Eigenschaft der Flüssigkristalle ausschlaggebend für LED's

- Fernordnung in versch. Richtungen nicht gleichwertig
- ↳ Lichtgeschwindigkeit
- ↳ Durchlässigkeit für polarisiertes Licht richtungsabhängig

Sonstiges

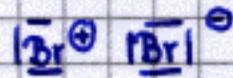
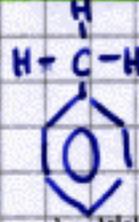
- mit starken Säuren Bildung wasserl. Salze
- basenstärke aromat. Amine geringer als aliphat. da +M-Effekt zu geringerer e⁻ Dichte am NH₂-Rest führt
- Reduktion v. Nitrobenzol mit Eisenspänen u. H-Cl zu Anilin (Chlorbenzol + Phenol (Ammonolyse) Entwicklung: Benzol + NH₃)



Benzol



Toluol



elektrophil

5.2.3

a) Induktive Effekt: Substituenten verschieben die e^- -Dichte.

+ I-Effekt: Elektronenschiebend (Elektronendichte im Ring wird erhöht)

- I-Effekt: Elektronenziehend (Elektronendichte im Ring wird vermindert)

b) Mesomerer Effekt: (Wechselwirkung v. freien e^- -Paaren)

+ M-Effekt: Elektr. dichte im Ring wird erhöht

- M-Effekt: Elektrdichte nimmt ab (weniger Energie stabiler)

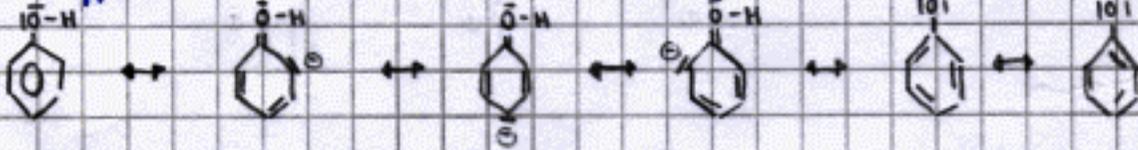
Phenol: +M > -I

1. Heftigkeitsreihe der Reaktionen mit Brom von:

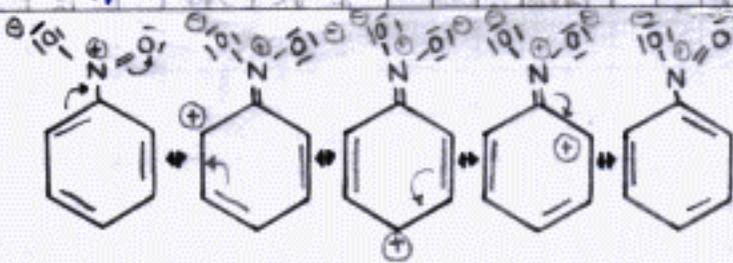
Benzol, Toluol, Phenol, Nitrobenzol, Chlorbenzol

Chlorbenzol, Nitrobenzol, Phenol, Benzol, Toluol

2. M-Effekt der OH-Gruppe bei Phenol



3. M-Effekt bei Nitrobenzol



Anilin



DIE ZWEITSUBSTITUTION

Einfluss der Erstsustituenten:

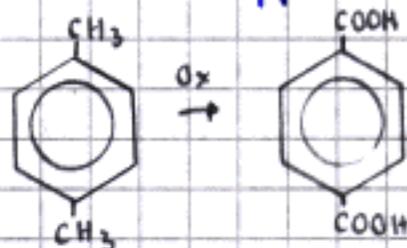
Allgemein: erhöhte Elektronendichte im Ring \rightarrow erhöhte Reaktivität

Erstsustituent	Effekte	Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu Benzol	Dirigiert nach
-CH ₃	+I	leicht erhöht	o,p
-OH	+M > -I	erhöht	o,p
-O ⁻	+I und +M	stark erhöht	o,p
-NH ₂	+M > -I	erhöht	o,p
-Cl / -Br	-I > +M	kleiner	o,p
-F	-I = +M	ca. gleich	o,p
-COR	-I und -M	kleiner	m
-NO ₂	-I und -M	kleiner	m

Phenol: Säureeigenschaft

→ erhöhte Tendenz p^+ zu übertragen

- als Anion stabilisiert (Mesomerie)
- durch Delokalisierung eines e^- Paares (im Ring) erhöhte Stabilität
- +M Effekt erhöht die Polarisierung der OH-Gruppe
- +M > -I Effekt



Terephthal säure

Xylole - Dimethylbenzole

- xylole = Holz
- ortho / metha / para Stellung

- farblos
- ähnl. Sdt um 140°

Styrol

- Sdt 146° Ausgangsstoff für Polystyrol



Anilin Aminobenzol

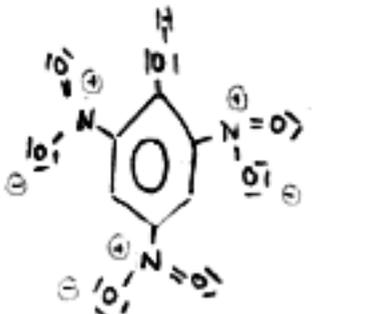
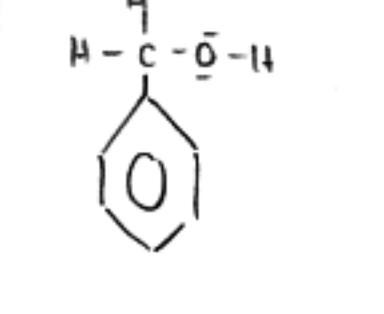
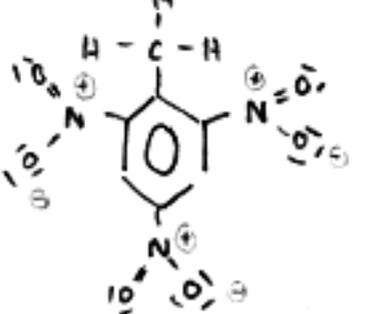
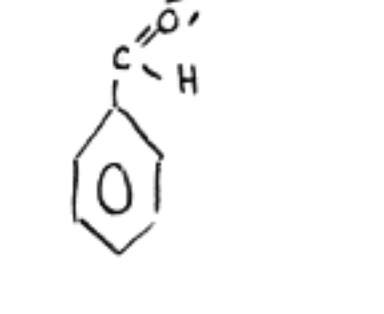
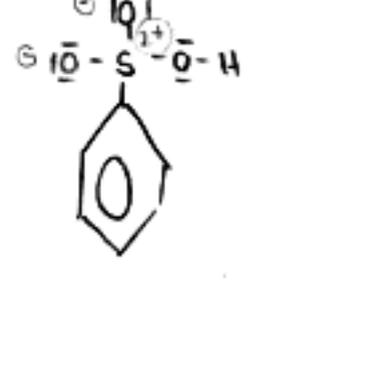
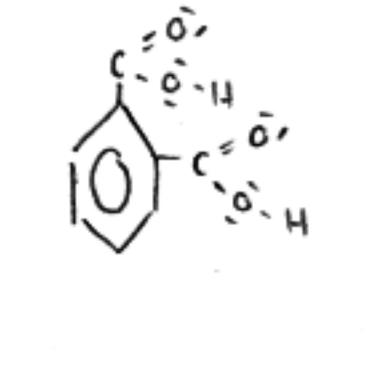
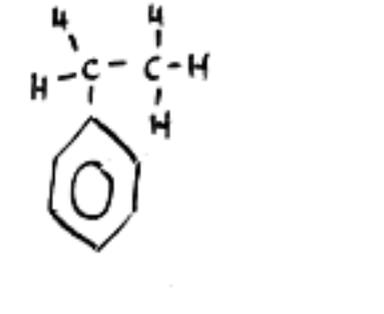
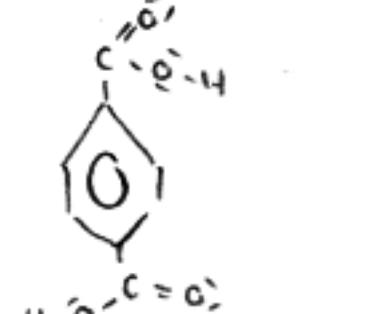
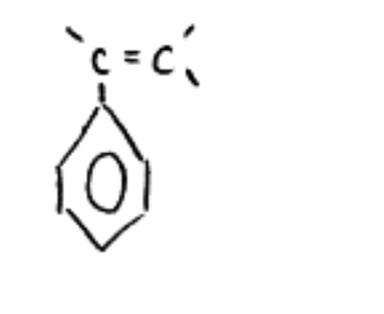
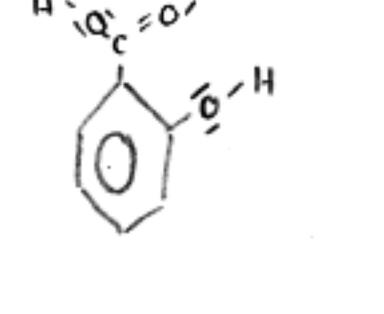
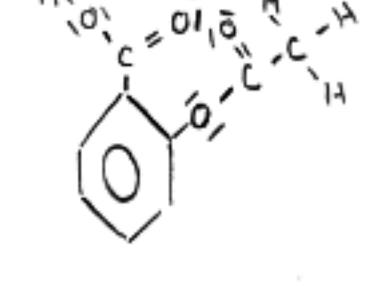
Herstellung: katalytische Hydrierung von Nitrobenzol

Basischer Charakter: weniger basisch +M-Effekt

- niedrige e^- Dichte am N-Atom
- +M > -I

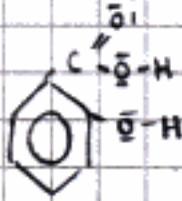
- primäre / sekundäre aliphat. Amine basischer als Ammoniak da +M der Alkylgruppe
- tertiäre: sterische Hinderung → weniger basisch

Weitere Benzol-Derivate

Name + Verwendung:	Strukturformel	Name + Verwendung:	Strukturformel
Pikrinsäure 2,4,6-Trinitrophenol <ul style="list-style-type: none"> • Indikator 		Benzylalkohol Phenylmethanol <ul style="list-style-type: none"> • in Jasmin- und Nelkenöl enthalten, wird für Aromen und Kosmetika verwendet 	
TNT 2,4,6-Trinitrotoluol <ul style="list-style-type: none"> • Sprengstoff 		Benzaldehyd Phenylmethanal <ul style="list-style-type: none"> • verleiht Backerzeugnissen und Seifen aromatischen Geruch 	
Benzolsulfonsäure <ul style="list-style-type: none"> • Zwischenprodukt bei organischen Synthesen; durch Einführung von Natriumsulfonatgruppen werden Farbstoffe und Pharmazeutika wasserlöslich gemacht. 		Phthalsäure 1,2-Benzoldicarbon-säure <ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von Farbstoffen und Kunststoffen, Weichmacher für Kunststoffe 	
Ethylbenzol <ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von Styrol 		Terephthalsäure 1,4-Benzoldicarbon-säure <ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von Kunstfasern 	
Styrol Phenylethen <ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von Polystyrol (Kunststoff) 		Salicylsäure 2-Hydroxybenzoe-säure <ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von Aspirin und Konservierungsstoffen 	
Cumol 2-Phenylpropan <ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von Phenol und Aceton • Antiklopfmittel im Flugbenzin 		Aspirin Essigsäuresalicylsäure-ester <ul style="list-style-type: none"> • Medikament 	

5.5. Aspirin (Acetylsalicylsäure) - ein Benzolderivat in der Medizin

- Wirkung:
- blutverdünnung
 - Betäubung
 - HI; Schlaganfall ...



Geschichte:

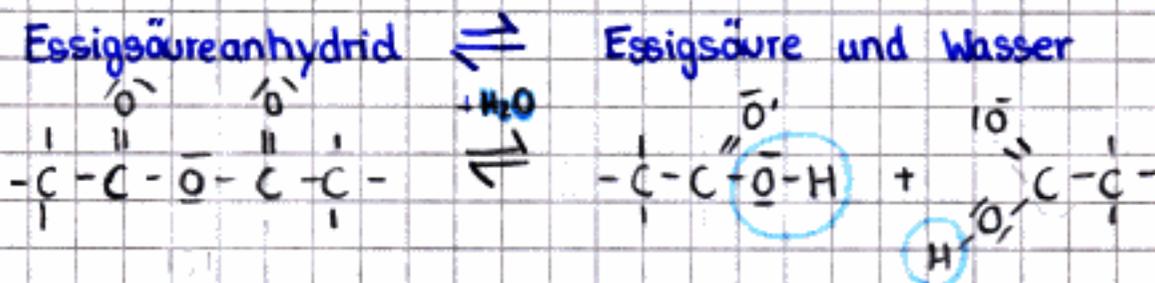
- Vorstufe aus Weidenrinde (Hippokrates)
- kristallin
- Weide (Salix)
 - ↳ Im Körper in Salicyls. umgewandelt
- 1859 Synthese v. Salicylsäure (2-Hydroxybenzylsäure)

- Nachteil: Brechreiz, Verätzungen
- Felix Hoffmann (1897) „veredelt“ die Salicylsäure mit Essigsäure → Acetylsalicylsäure (ASS)
- März 1899 kommt Aspirin auf den Markt
 - 40 000 t pro Jahr

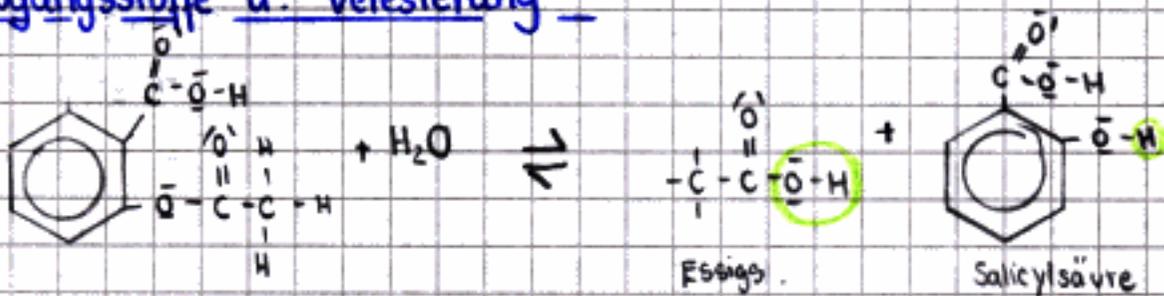
Name: Acetylsalicylsäure
salix lat. Weide

Salicylsäure auch in Spirsträuchern (Spiraea)
Aspirin

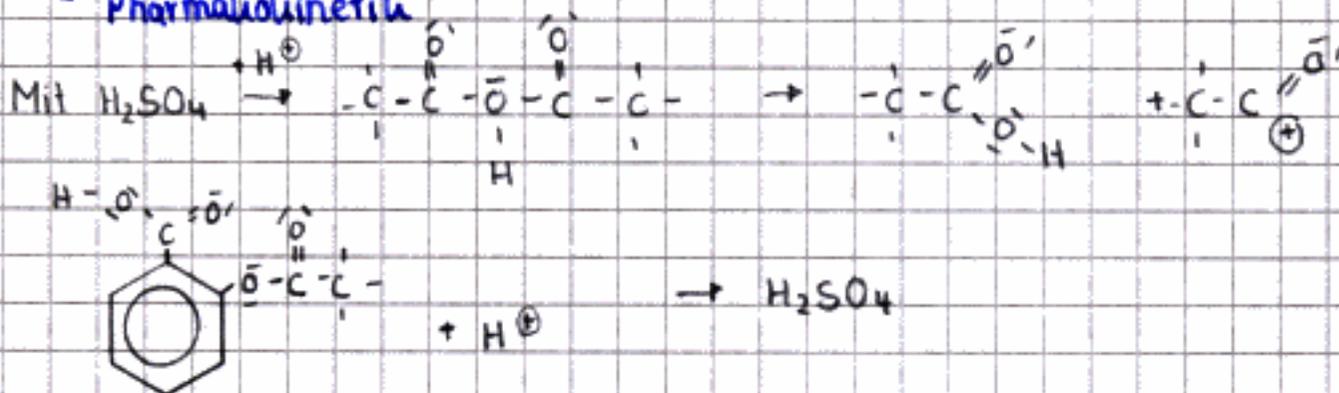
Reaction: schnellere Reaktion durch Essigsäureanhydrid (da Nat zu teuer)



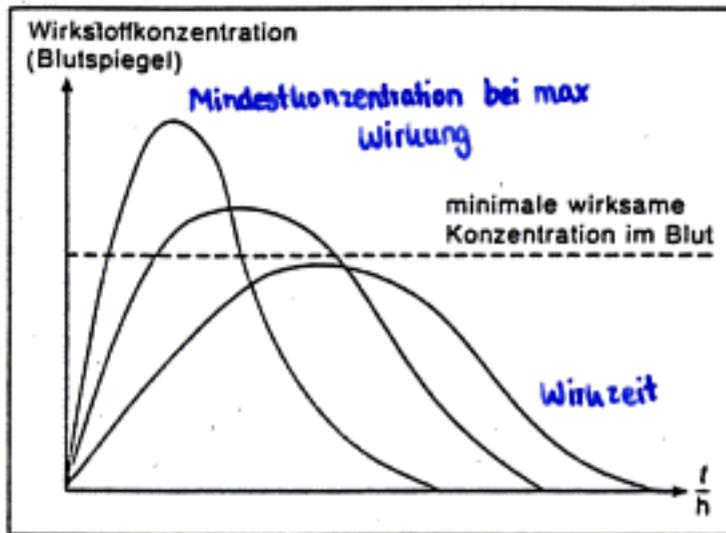
Ausgangsstoffe u. Veresterung



- Synthese v. Aspirin
- Identifikation durch DC
- Nebenwirkungen von ASS
- Pharmakokinetik



Pharmakokinetik



Blutspiegelkurven bei unterschiedlicher Dosierung
Zeitl. Änderung der Konzentration

Jeder kennt die Dosierungsvorschriften von Medikamenten auf den Beipackzetteln. Diese Angaben beruhen auf Ergebnissen der Pharmakokinetik.

Die Pharmakokinetik eines Wirkstoffes läßt sich aus dessen Konzentration im Harn oder Blut ermitteln. Diese Konzentration ergibt sich aus dem Wechselspiel von Aufnahme (Resorption) und Verteilung des Wirkstoffes, seiner biologischen Veränderung (Metabolismus) im Körper und der Ausscheidung (Exkretion). Die zeitliche Änderung der Konzentration stellt man in einer Blutspiegelkurve dar. Ist die Resorptionsgeschwindigkeit eines Wirkstoffes zu klein oder wird dieser Stoff zu schnell ausgeschieden, so erreicht man die Mindestkonzentration für seine Wirksamkeit nicht. Die Dosis muß erhöht werden.

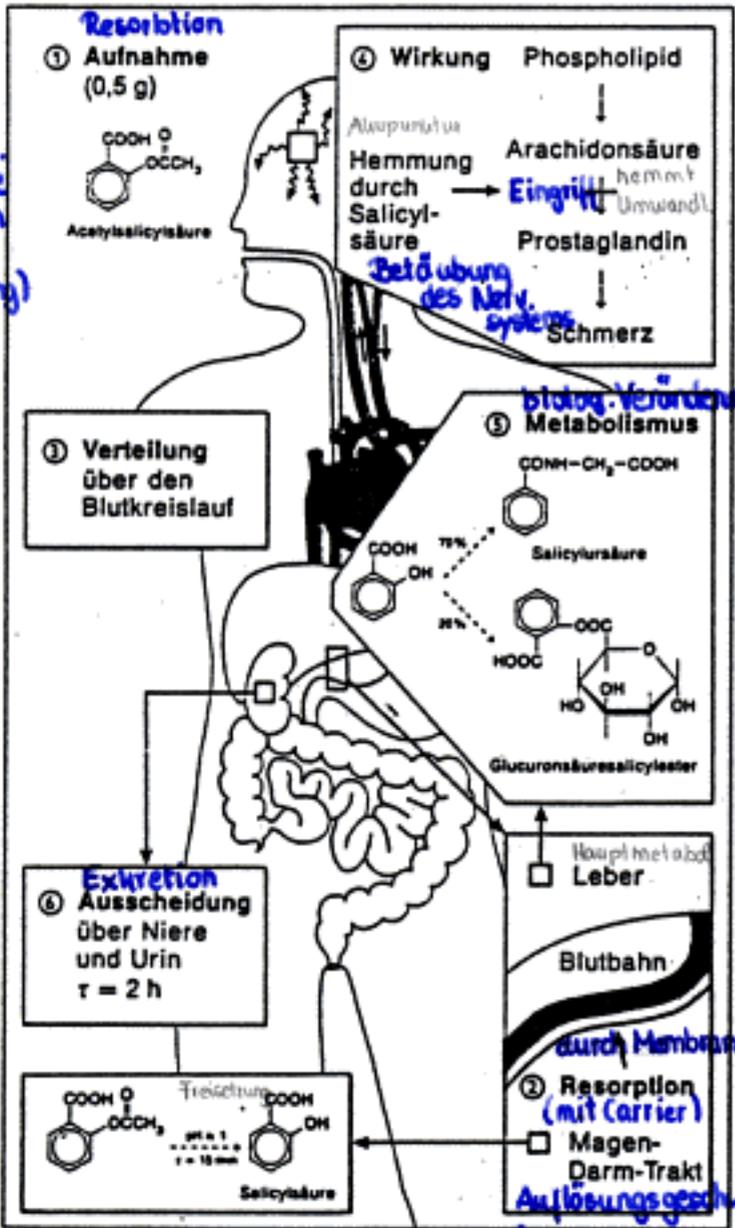
Der Vorgang der Resorption hängt ganz wesentlich davon ab, wie der Wirkstoff dem Körper zugeführt wird. Dies kann entweder über Magen und Darm, über die Schleimhäute, über die Atemwege oder durch Injektion in die Blutbahn erfolgen. Durch Spritzen läßt sich oft auch die unerwünschte Veränderung des Wirkstoffes im Bereich von Magen, Darm und Leber vermeiden. So muß Insulin gespritzt werden, da es bei oraler Aufnahme als Peptid im Darm enzymatisch abgebaut wird.

Die Resorption eines Stoffes erfordert die Diffusion durch eine Membran. Bei vielen Wirkstoffen werden für diesen Membrantransport zusätzliche Hilfsstoffe, sogenannte Carrier, eingesetzt. Solche Trägerstoffe werden teilweise auch vom Körper selbst produziert. Bei den Vitaminen B₁, B₂, und C stehen sie jedoch nur in begrenzter Menge zur Verfügung. So ist eine Vitamin-Dosis über die resorbierbare Menge hinaus sinnlos.

Der Diffusionsprozeß setzt voraus, daß der Wirkstoff gelöst vorliegt. Die Auflösungsgeschwindigkeit läßt sich über die Korngröße steuern. Für eine lange Wirkungs-dauer sind Depot-Arzneimittel entwickelt worden. Dabei werden mikrokristalline Suspensionen unter die Haut gespritzt, oder es können Wirkstoffe in durchlässige Kunststoffmembranen eingebettet werden.

Auch der pH-Wert beeinflusst die Aufnahme eines Stoffes. Im Magen mit einem pH-Wert von 1 bis 2 können schwache Säuren gut aufgenommen werden. Sie liegen dort hauptsächlich als neutrale Moleküle vor, die leichter durch die hydrophoben Körpermembranen gelangen als hydrophile Ionen. Schwache Basen werden dagegen im Magen protoniert, sie liegen dann als Ionen vor. Sie können besser im Dünndarm bei einem pH-Wert zwischen 6 und 8 resorbiert werden. Zugeführte Nahrung kann die Wirkung eines Arzneimittels ebenfalls beeinträchtigen. So bilden Calcium-Ionen aus Milchprodukten eine schwerlösliche Verbindung mit Salicylsäure und machen diese unwirksam.

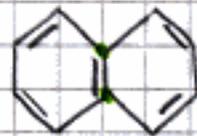
Die Pharmakokinetik untersucht auch, ob ein Wirkstoff die natürliche Schranken zum Gehirn, zur Placenta und zur Muttermilch durchdringen kann. Traurige Berühmtheit hat hier das Präparat Contergan erlangt. Seine Einnahme während der Schwangerschaft hat zu den tragischen Contergan-Mißbildungen geführt.



Aspirin im menschlichen Körper

5.3 KONDENSIERTE (Mehrkernige) AROMATEN (Polyzyklisch)

Bsp.



→ Bildung eines gemeinsamen delokalisierten Systems

→ als aromatisches System bezeichnet man heute Stoffe, deren Moleküle ein stabiles Ringsystem mit delokalisierten e^- enthalten.

→ Stabil nur bei bestimmter e^- Anzahl (z.B. auch nicht planar)

Hückel-Regel: Alle zyklischen konjugierten Systeme mit ebenem π System mit $4n+2$ π Elektronen haben aromatischen Charakter

↳ nicht bei allen

Bsp. Naphthalin



10 π Elektronen (Hückel-Regel erfüllt)

Eigenschaften:

• weißer Feststoff

Verwendung:

• Moltenkugeln

Kondensierten Aromaten:

- stark fluoreszierend in UV-Licht

Fluoreszenz / Phosphoreszenz

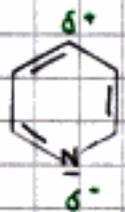
5.4. Heteroaromaten (Heterocyclen)

1 oder mehrere C-Atome des Rings sind durch andere Atome ersetzt (S; O; N; P)

① Strukturformeln



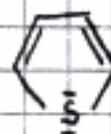
Azulen



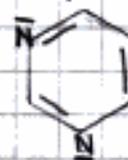
Pyridin



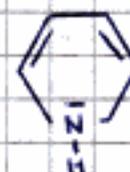
Furan



Thiophen



Pyrimidin



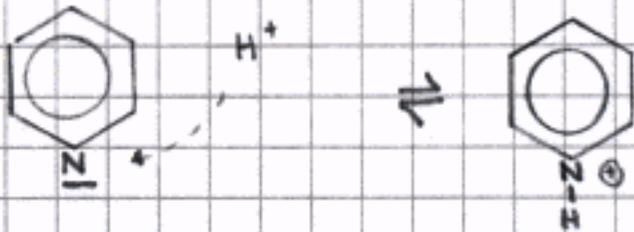
Pyrrol

② Der aromatische Charakter des Furans ist weniger ausgeprägt als bei Thiophen, da das Sauerstoffatom im Furan stärker elektronegativer ist und sein e^- Paar stärker an sich bindet (es wird nicht so leicht in ein π - e^- System einbezogen)

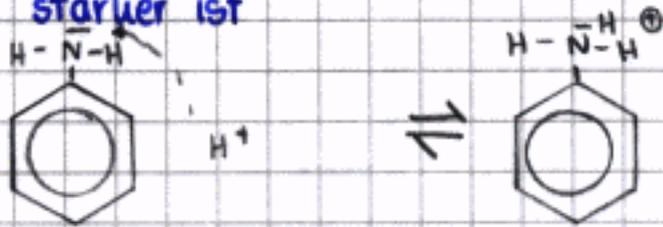
③ Wasserlöslichkeit v. Pyridin:

π -e⁻ System ist nicht gleichmäßig verteilt, da N mit seiner hohen Elektronegativität die e⁻ stärker anzieht
↳ Pyridin ist also ein Dipolmolekül und deshalb in polaren Stoffen (Wasser löslich)

④ Pyridin reagiert als Base



→ schwächer als bei Anilin da e⁻ ziehender Charakter des Rings stärker ist



⑤ Ableiten von Pyridin und Purin DNA

↳ Pyridin: Thymin / Uracil / Cytosin

↳ Purin: Guanin / Adenin

⇒ sie bilden sich gegenüberstehende Basenpaare und damit das menschl. Gen

⑥ ATP - Adenosintriphosphat

Bestandteile:

Adenin + Ribose + Phosphate

Gebrauch: in Enzymen und als Energieüberträger des Zellstoffwechsels

→ bei Hydrolyse wird Energie frei die in der lebenden Zelle genutzt wird

Alkaloide:

⑦ heterocyclische Verbindungen meist mit starken physiol. Wirkungen (Drogen)

↳ Stickstoffhaltige basische Stoffe

↳ bilden mit Säuren Salze

↳ aus Tiersekreten / Pflanzen

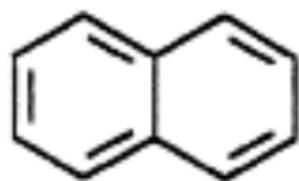
Bsp. Chinin, Nicotin, Coffein

„Alkali-Ähnlich“

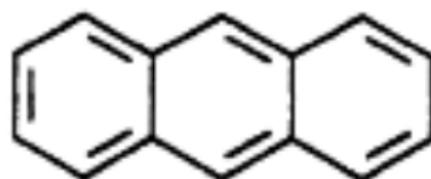
⑧ Voraussetzungen in denen heterocycl. Verb. arom. Charakter besitzen:

• Wenn ein Atom mit freien e⁻ Paar eingeführt wird

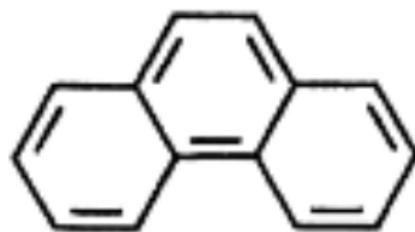
↳ π -e⁻ System



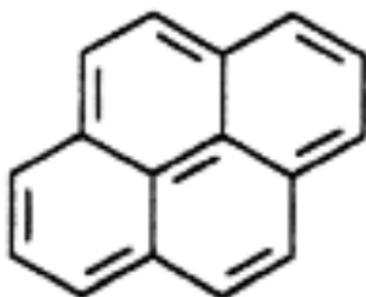
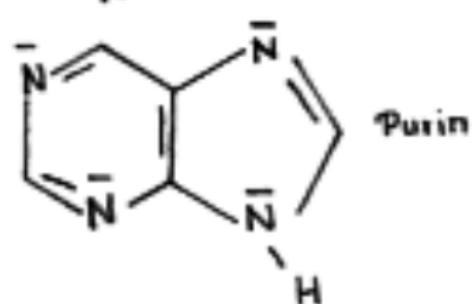
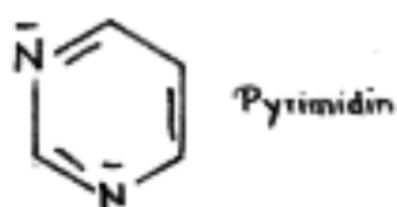
Naphthalin



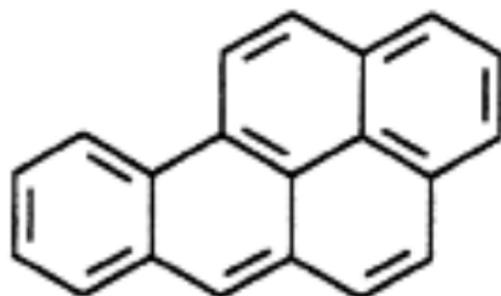
Anthracen



Phenantren



Pyren



Benzpyren

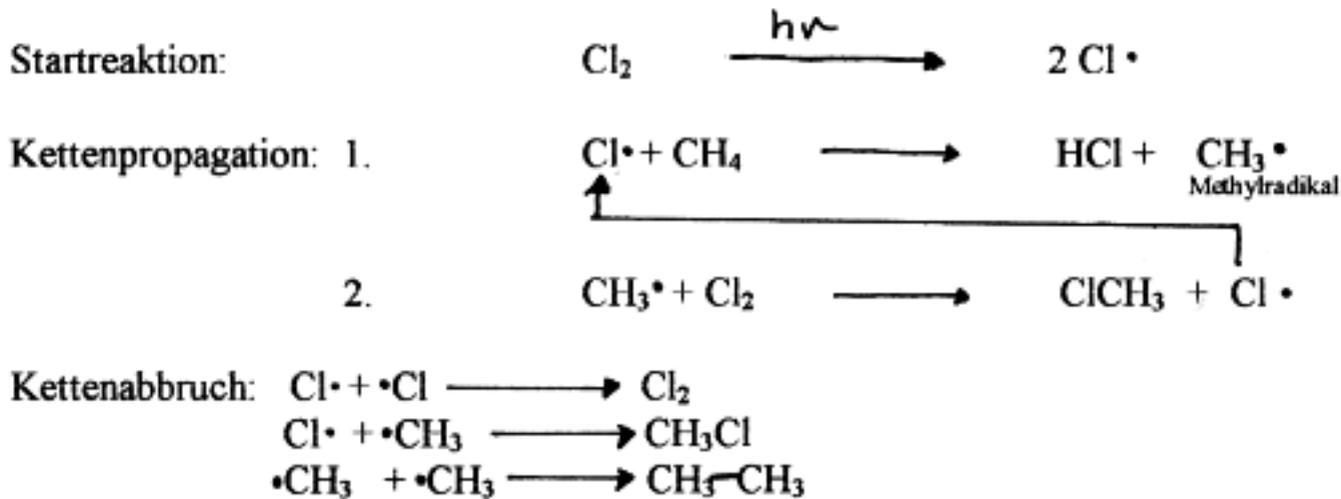
Vorkommen:

- Steinkohlenteer
- Kondensat des Tabakrauches
- Auspuffgase von Verbrennungsmotoren
- Kondensat von Fichtennadeln

ADDITIONS- UND SUBSTITUTIONSREAKTIONEN

RADIKALISCHE SUBSTITUTION AN ALIPHATEN

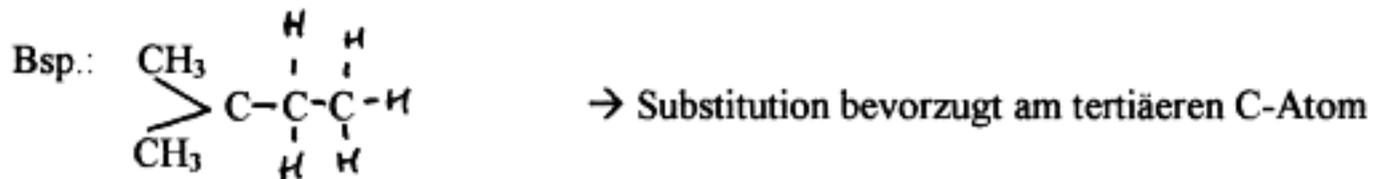
Chlorierung von Methan:



Stabilität von Alkyradikalen:

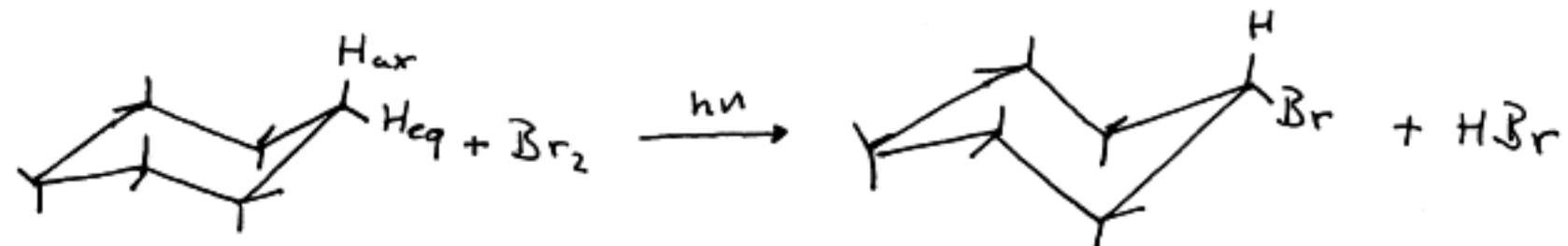
Tert. > Sek. > Prim (+I-Effekt der Alkylgruppen)

→ Regioselektivität der radikalischen Substitution an Aliphaten:



Reaktivität der Halogenradikale: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$
Selektivität nimmt ab ←

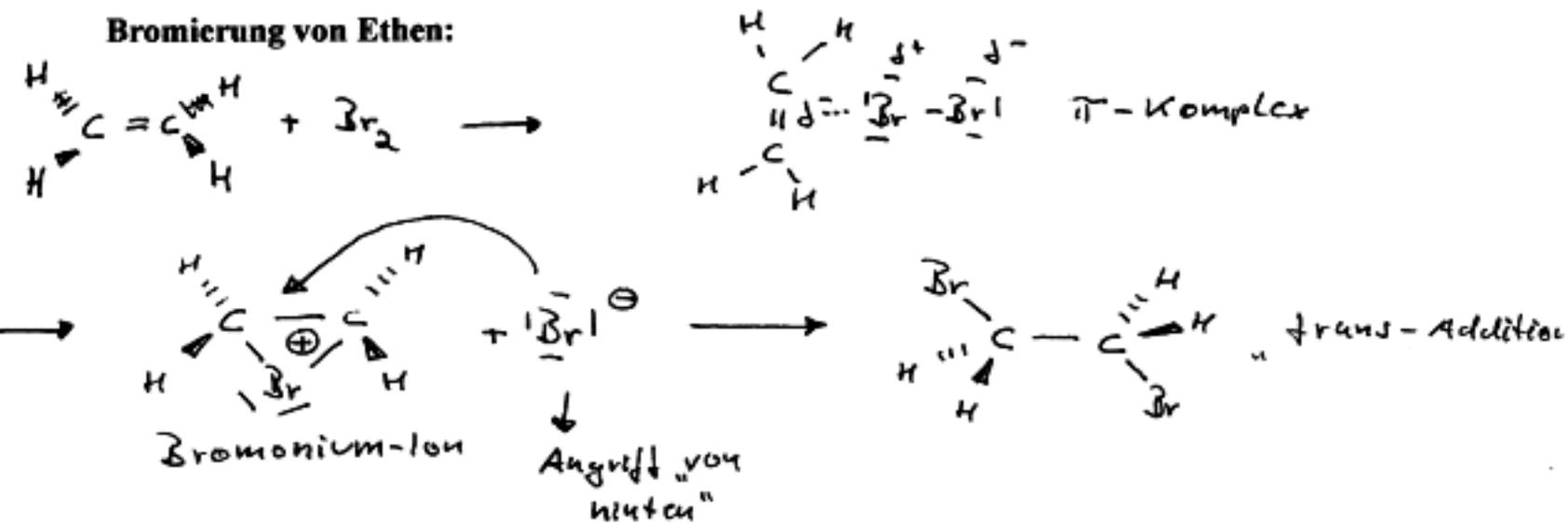
Radikalische Bromierung von Cyclohexan:



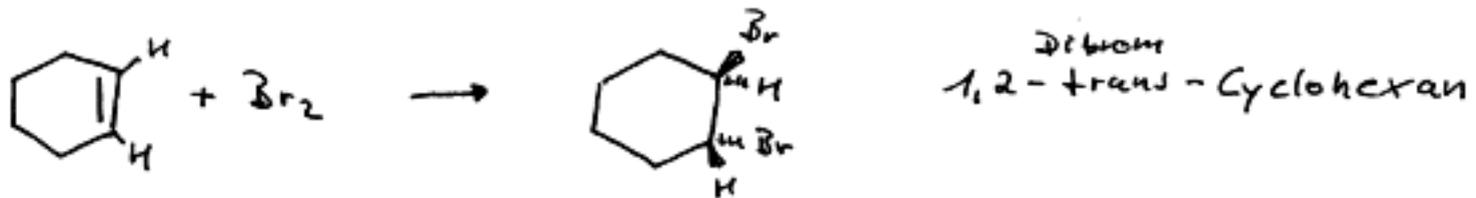
→ Substituent in equatorialer Stellung stabiler

ELEKTROPHILE ADDITION AN C=C-BINDUNGEN

Bromierung von Ethen:



Bromierung von Cyclohexen:

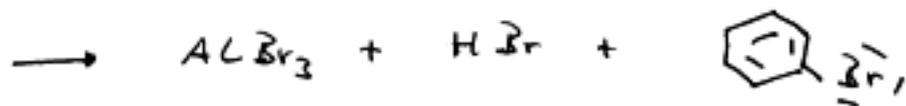
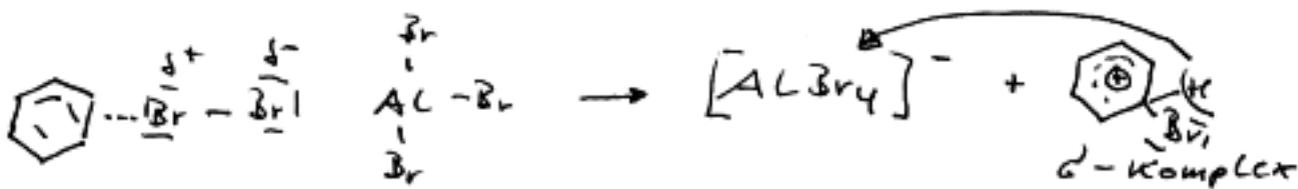
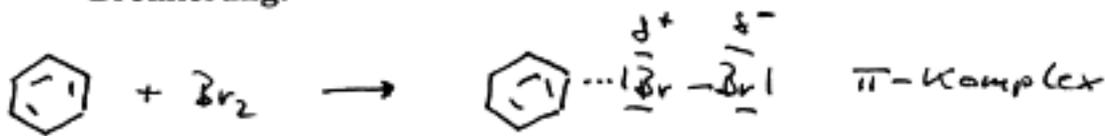


Zunächst entsteht das 1,2-diaxiale-Isomer, das sich dann in das stabilere 1,2-diequatorale Isomer umlagert:

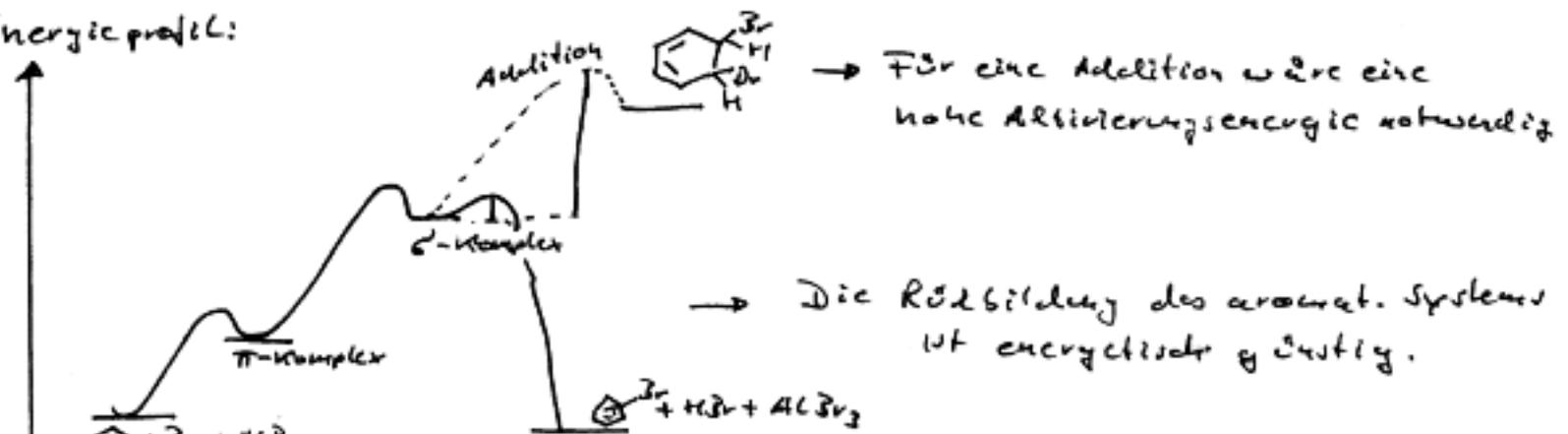


ELEKTROPHILE SUBSTITUTION AM BENZOL

Bromierung:

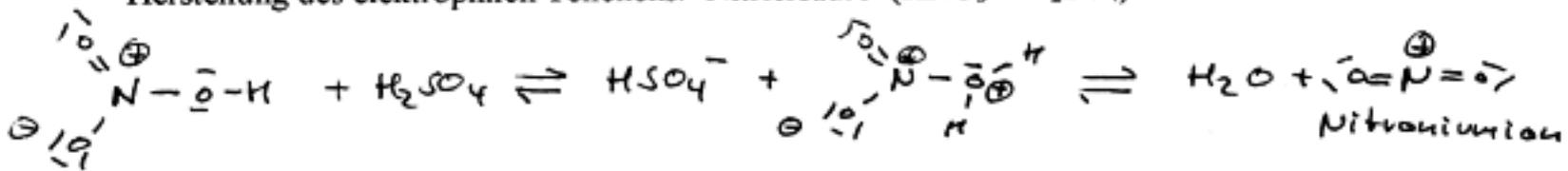


Energieprofil:

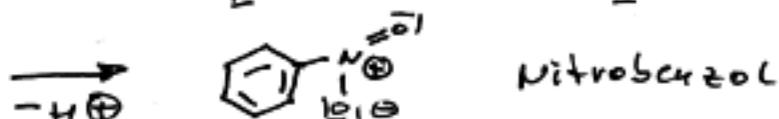
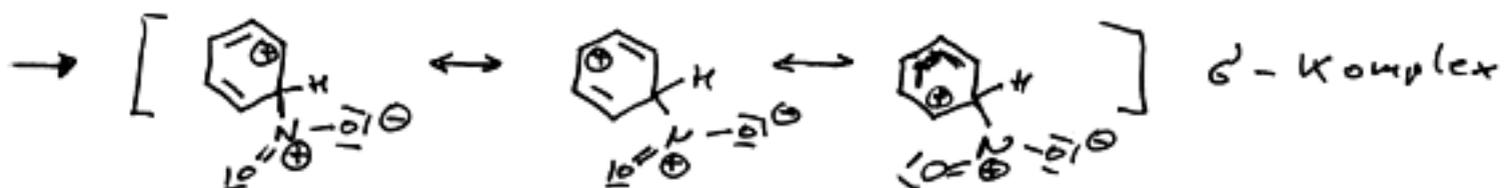
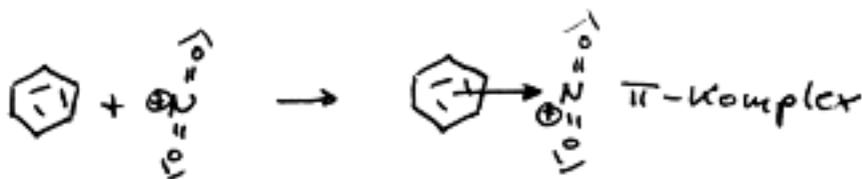


Nitrierung von Benzol:

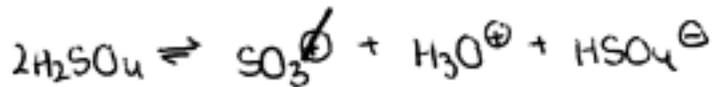
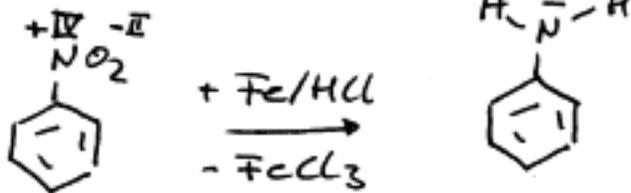
Herstellung des elektrophilen Teilchens: Nitriersäure ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$)



Reaktionsmechanismus:

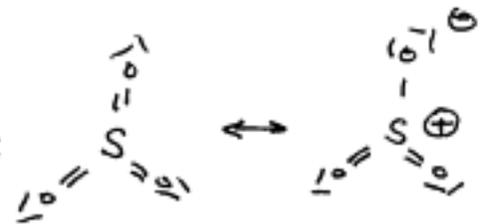


Herstellung von Anilin:

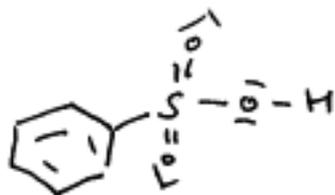
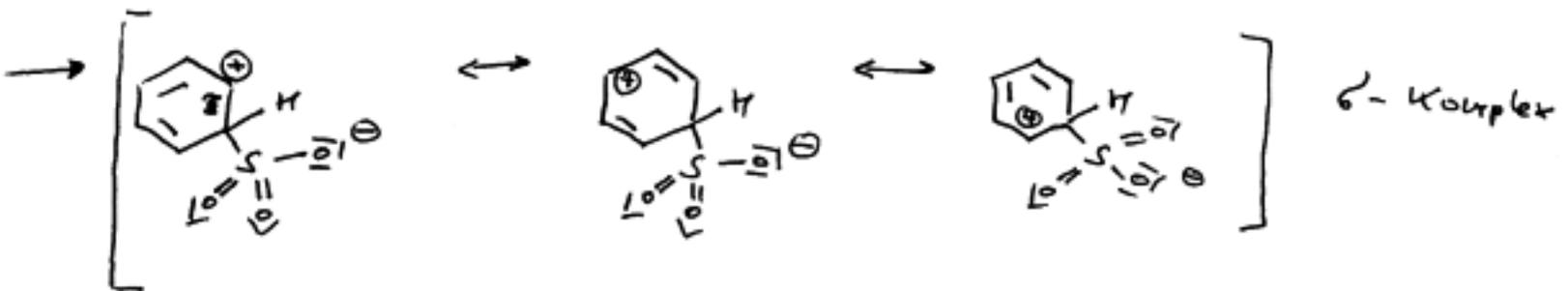
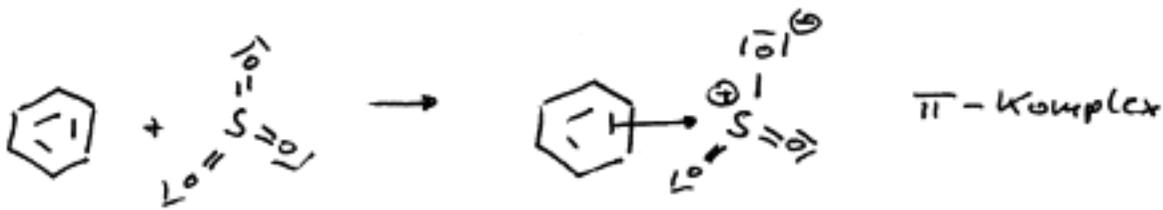


Sulfonierung von Benzol:

Benzol + rauchende Schwefelsäure / elektrophiles Teilchen:



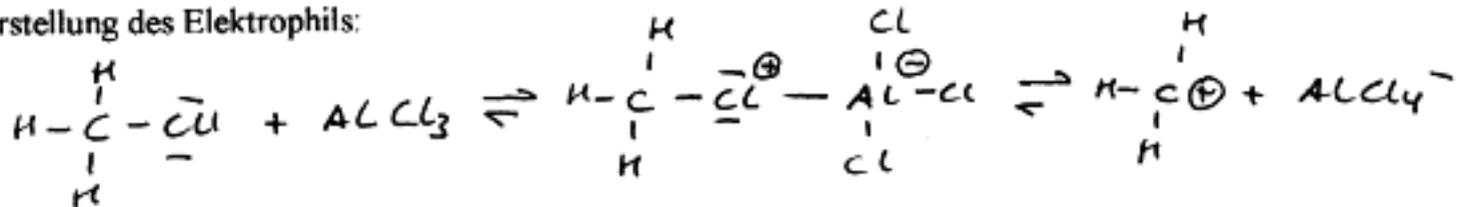
Reaktionsmechanismus:



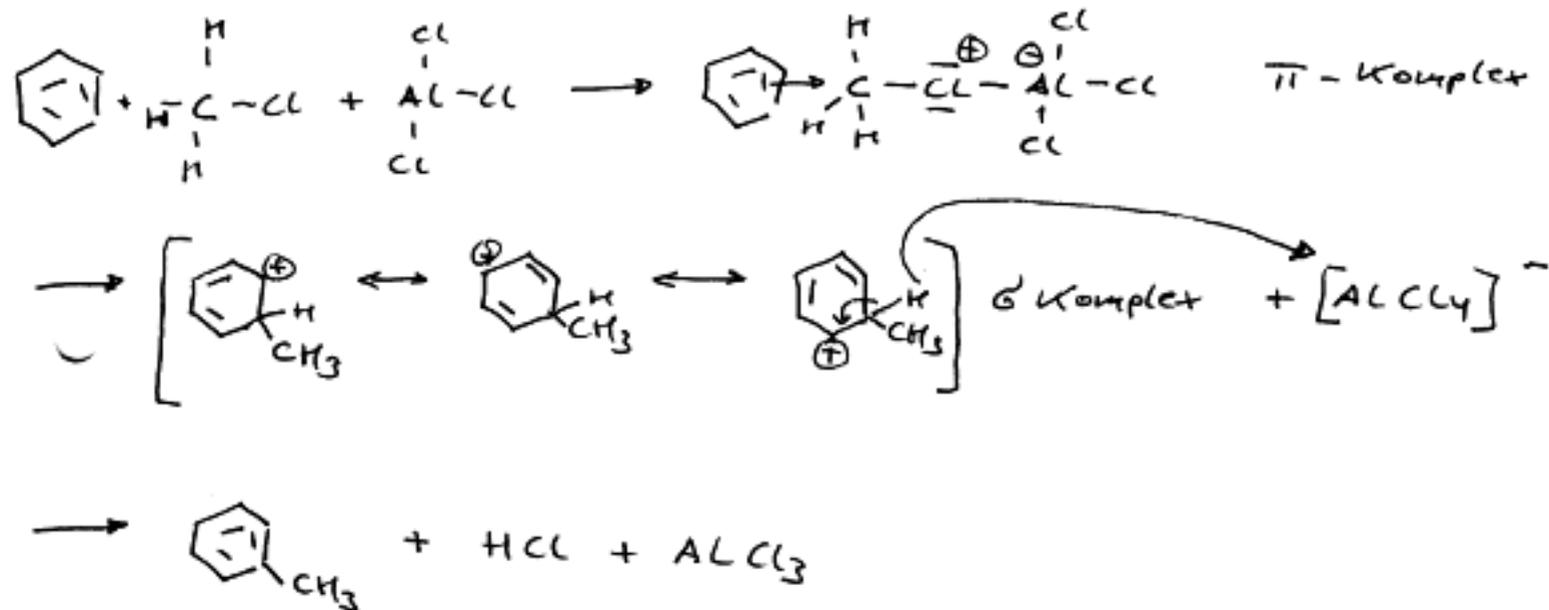
Benzolsulfonsäure

Fiedel-Crafts-Alkylierung:

Herstellung des Elektrophils:



Reaktionsmechanismus:



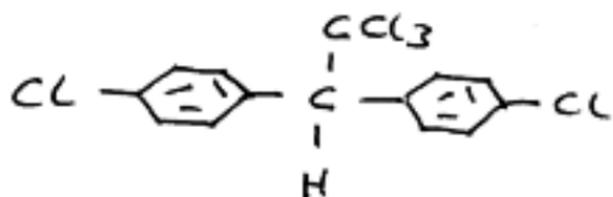
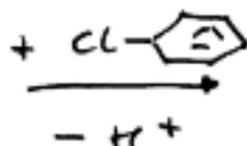
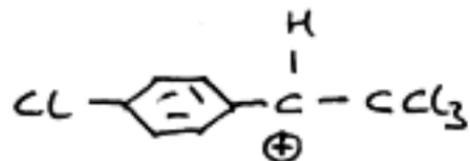
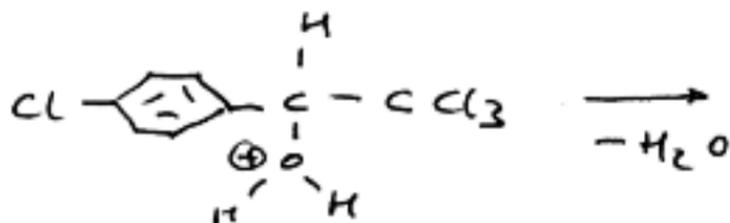
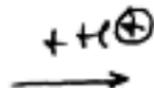
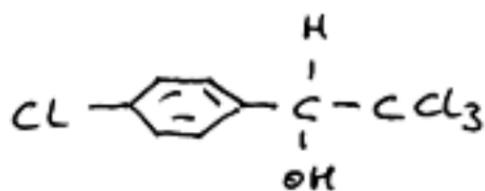
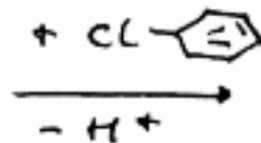
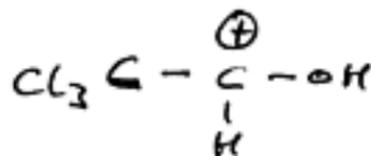
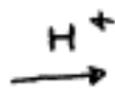
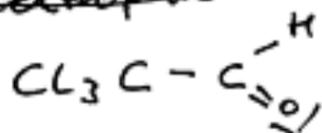
Analog: Herstellung von Ethylbenzol mit $\text{ClCH}_2\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_3$

Herstellung von Styrol:



PUFFER: DDT-SYNTHESE

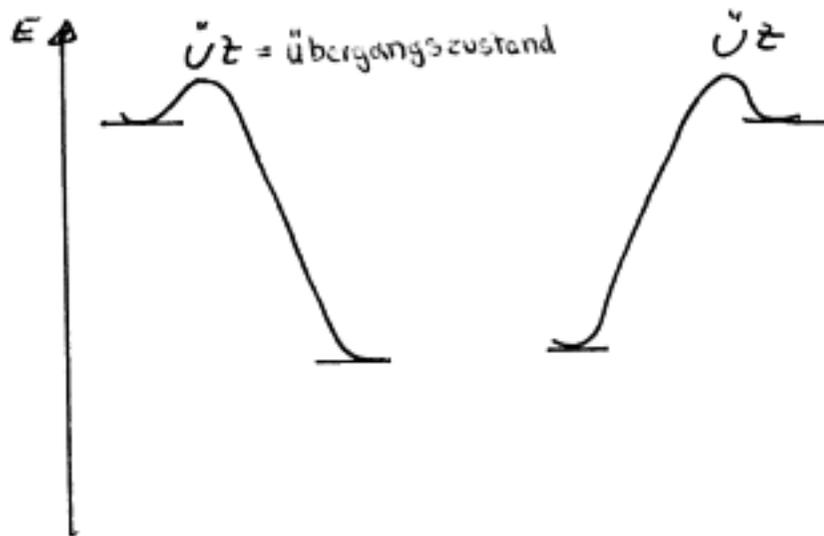
~~Electrophil:~~



Dichloro diphenyl trichloromethyl methane
DDT

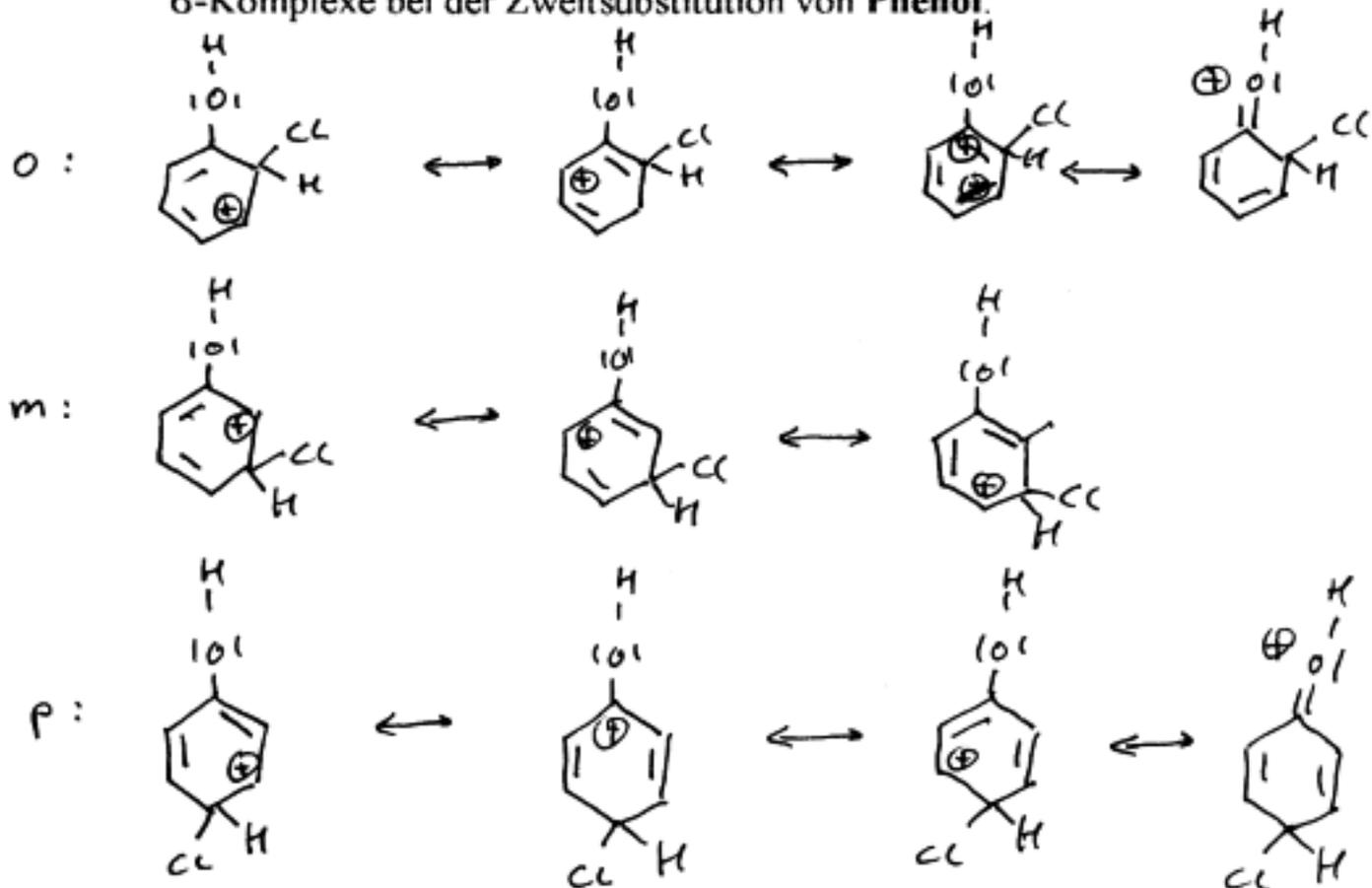
DAS HAMMOND POSTULAT

Bei exothermen Reaktionen gleicht der ÜZ stark den Edukten, bei endothermen den Produkten.



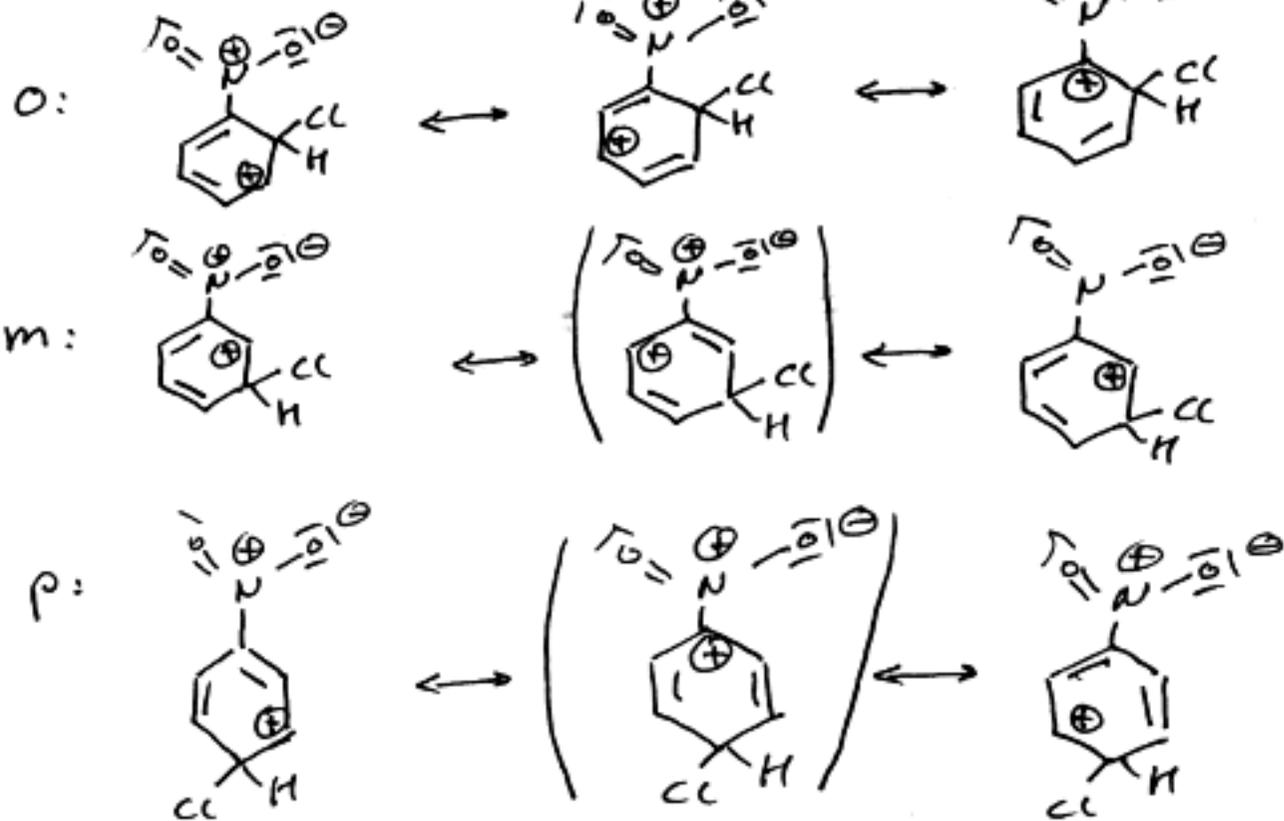
EINFLUSS DES ERSTSUBSTITUENTEN

σ -Komplexe bei der Zweitsubstitution von Phenol:



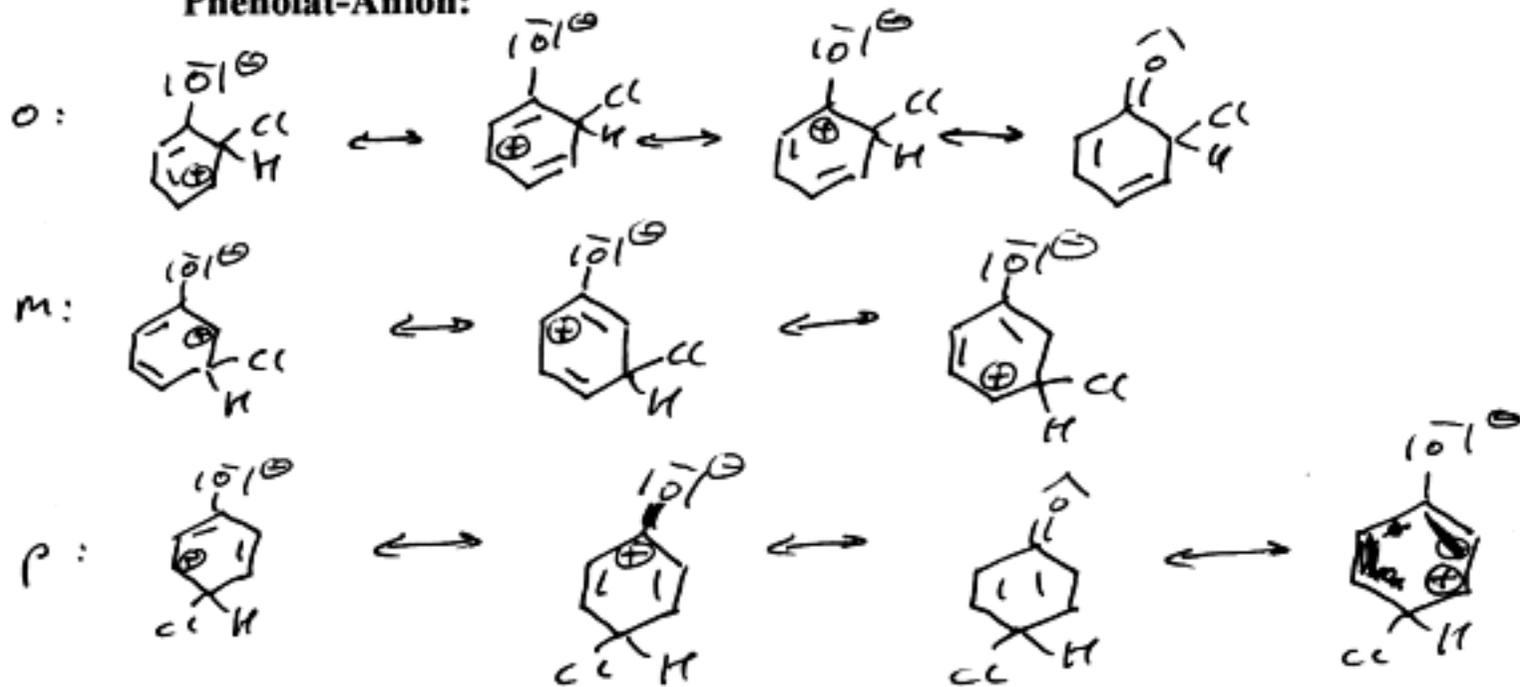
→ Die σ -Komplexe für o- und p- Stellung sind stabiler als für m, da mehr mesomere Grenzformeln vorliegen.

Nitrobenzol:

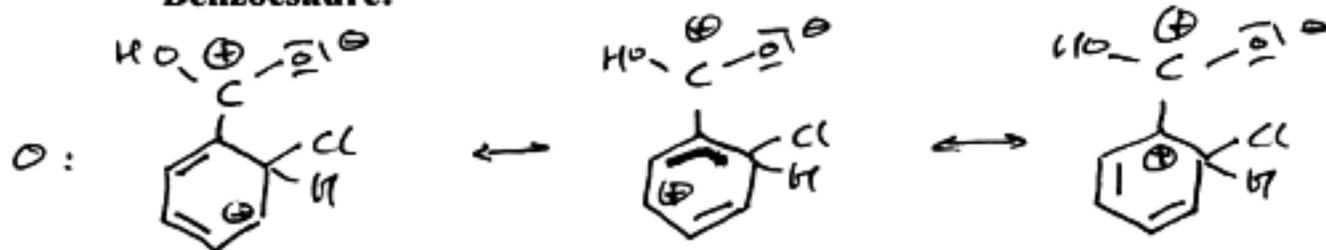


EVT:

Phenolat-Anion:



Benzoessäure:



usw.

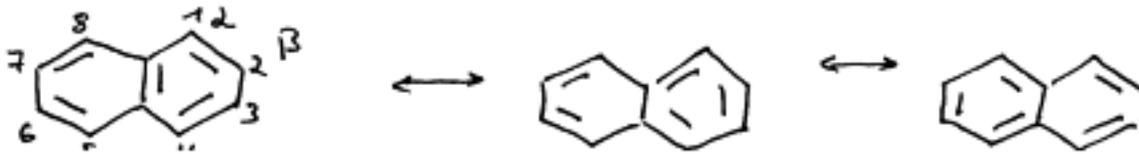
MEHRKERNIGE AROMATE

Naphthalin

- 1832 von Garden im Steinkohleteer entdeckt
- charakteristischer Geruch nach Mottenkugeln
- Smp. 80°C

- wasserunlöslich

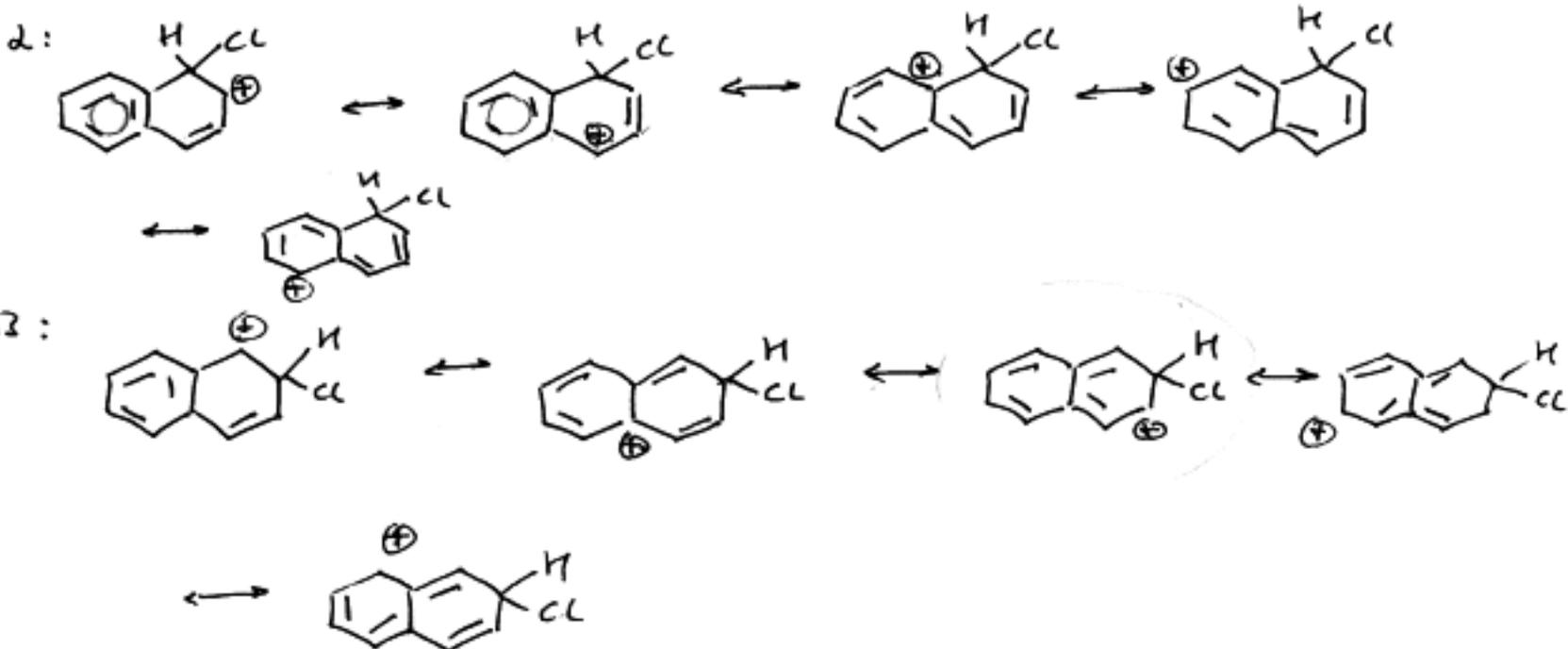
Struktur:



→ beide Kerne gleichwertig

Elektrophile Substitution:

An α -Stellung günstiger als an β :

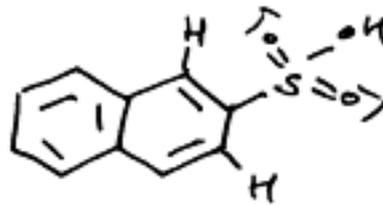
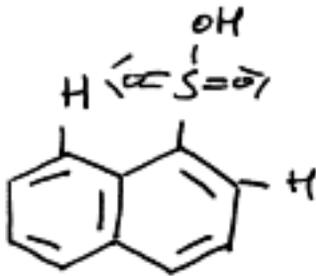


→ Delokalisierung der positiven Ladung über beide Kerne: Reaktivität größer als bei Benzol
weniger delokal. Energie geht bei Bildung des G Komplexes verloren.

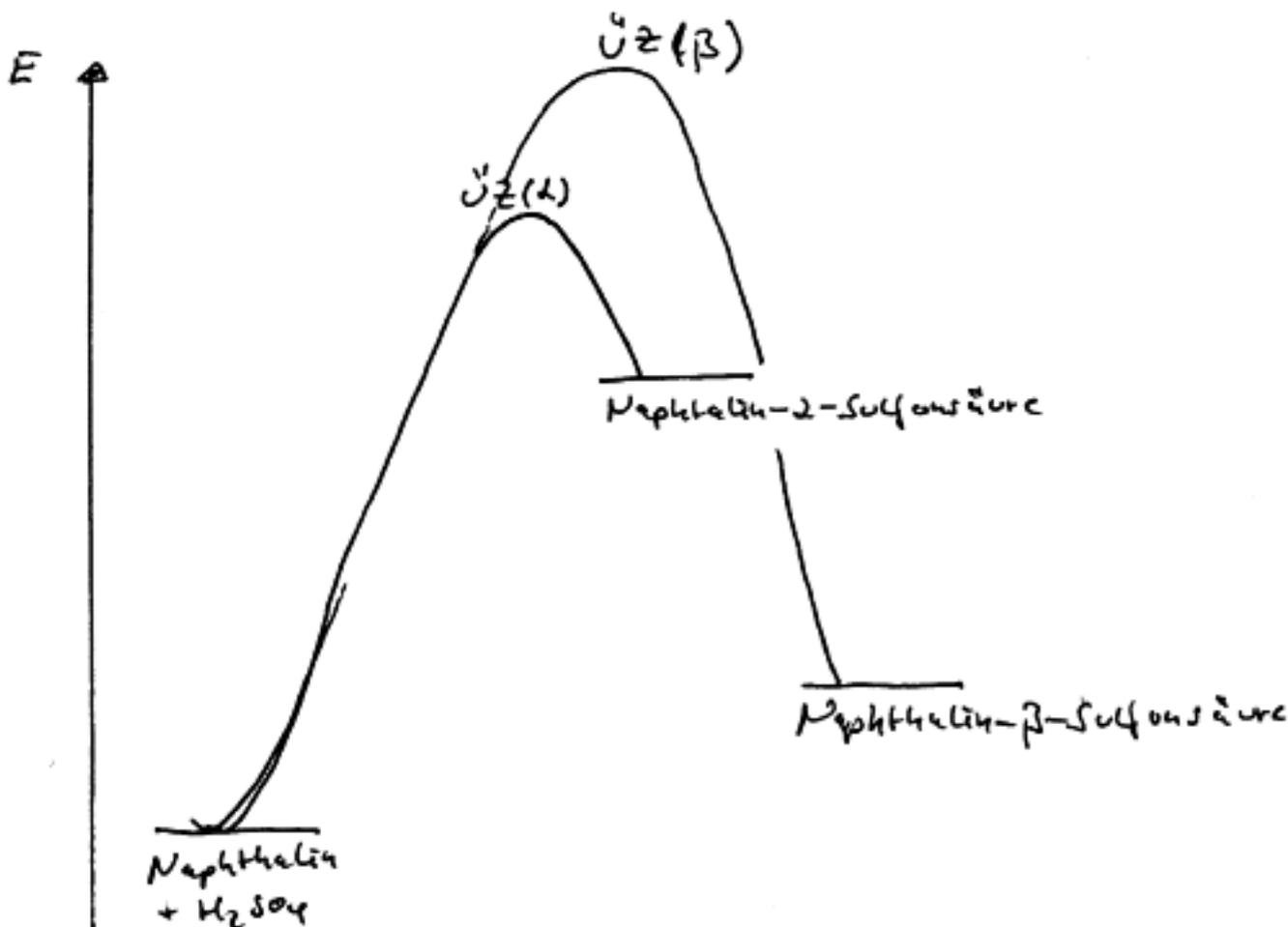
Sulfonierung:

Bei 80°C → α

bei über 160°C → β



→ α ist sterisch benachteiligt

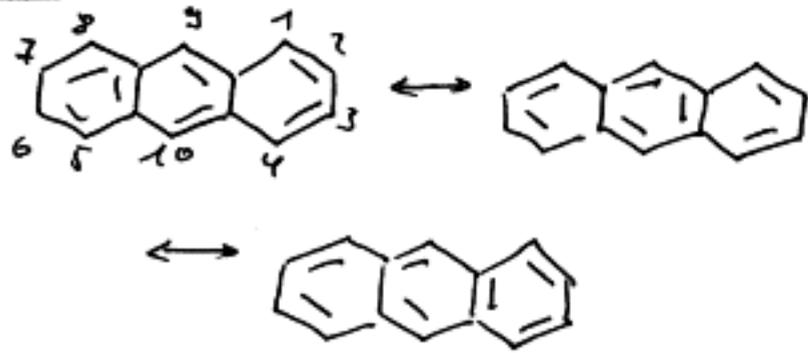


Bei niedriger Temperatur: kinetisch kontrollierte Reaktion (α bildet sich schneller: kleinere Aktivierungsenergie)

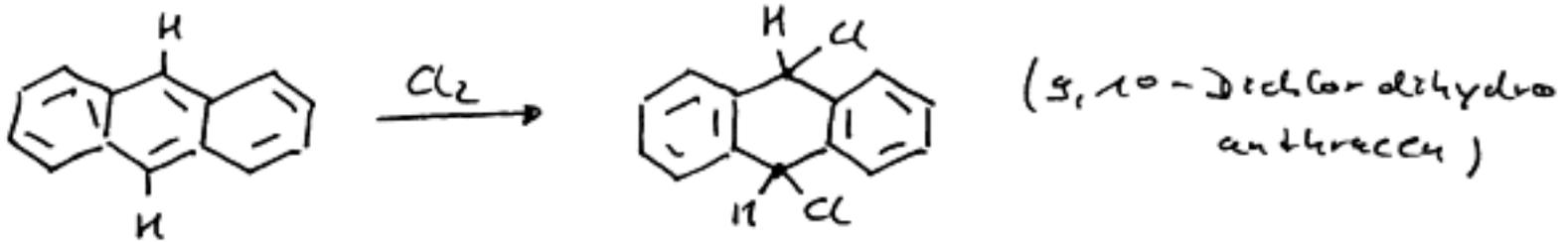
Bei hohen Temperaturen: thermodynamisch kontrollierte Reaktion (es bildet sich das stabilere Produkt: β)

Anthracen

- 1832 im Steinkohleteer entdeckt
- Smp. 218°C
- Flourisziert im UV-Licht
- Gleichwertige Ringe
- Monosubstitution: 3 Isomere (α, β , meso)

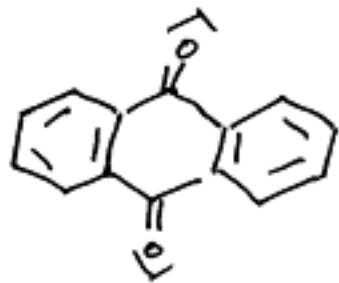


- Reaktivität: Neigung zu Additionen an 9 und 10
Bsp: Chlorierung:

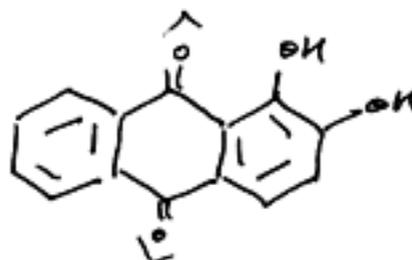


→ es bilden sich zwei aromatische Systeme

wichtiger Ausgangsstoff für Farbstoffe (Anthrachinon-Farbstoffe)



Anthraquinon

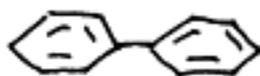


Alizarin

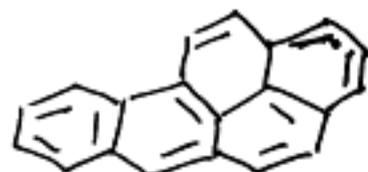
Weitere mehrkernige Aromaten



Phenathren

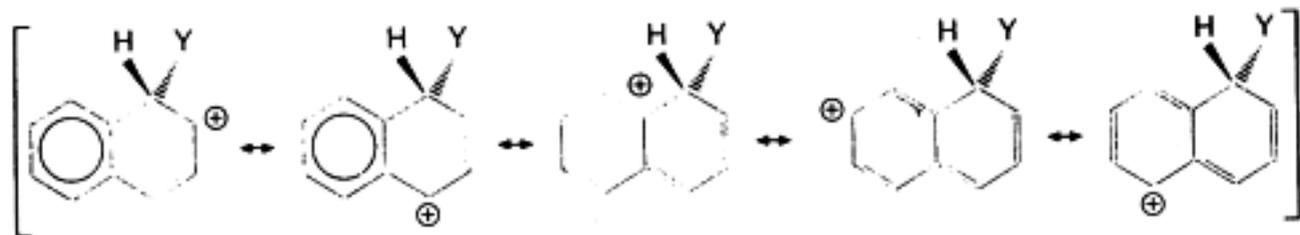


Biphenyl

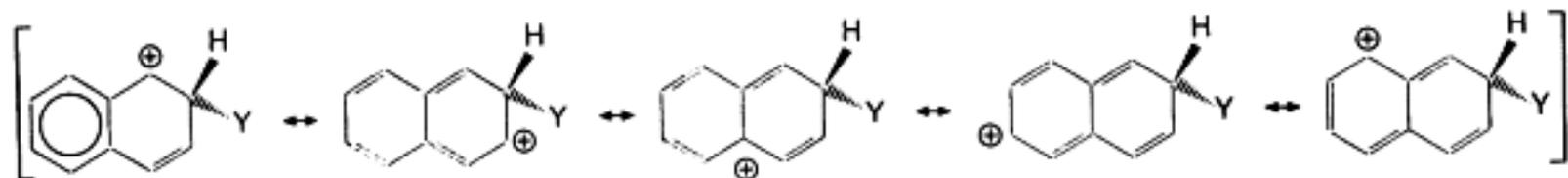


3,4 - Benzpyren

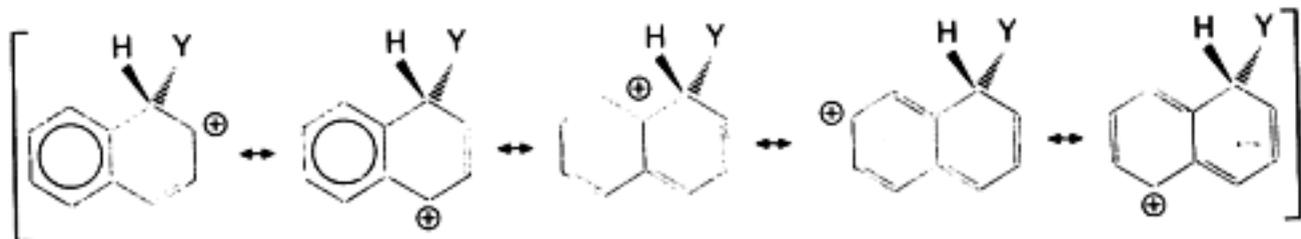
(a) Substitution in α -Stellung



(b) Substitution in β -Stellung



(a) Substitution in α -Stellung



(b) Substitution in β -Stellung

