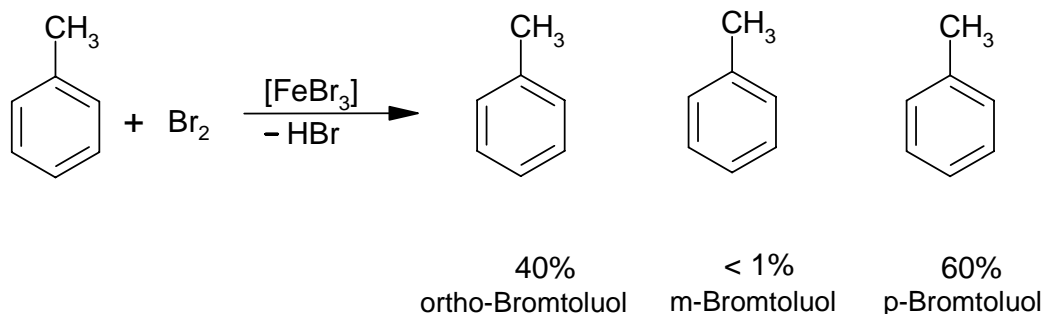
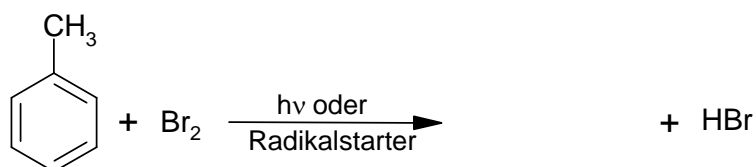


Vorlesung 28

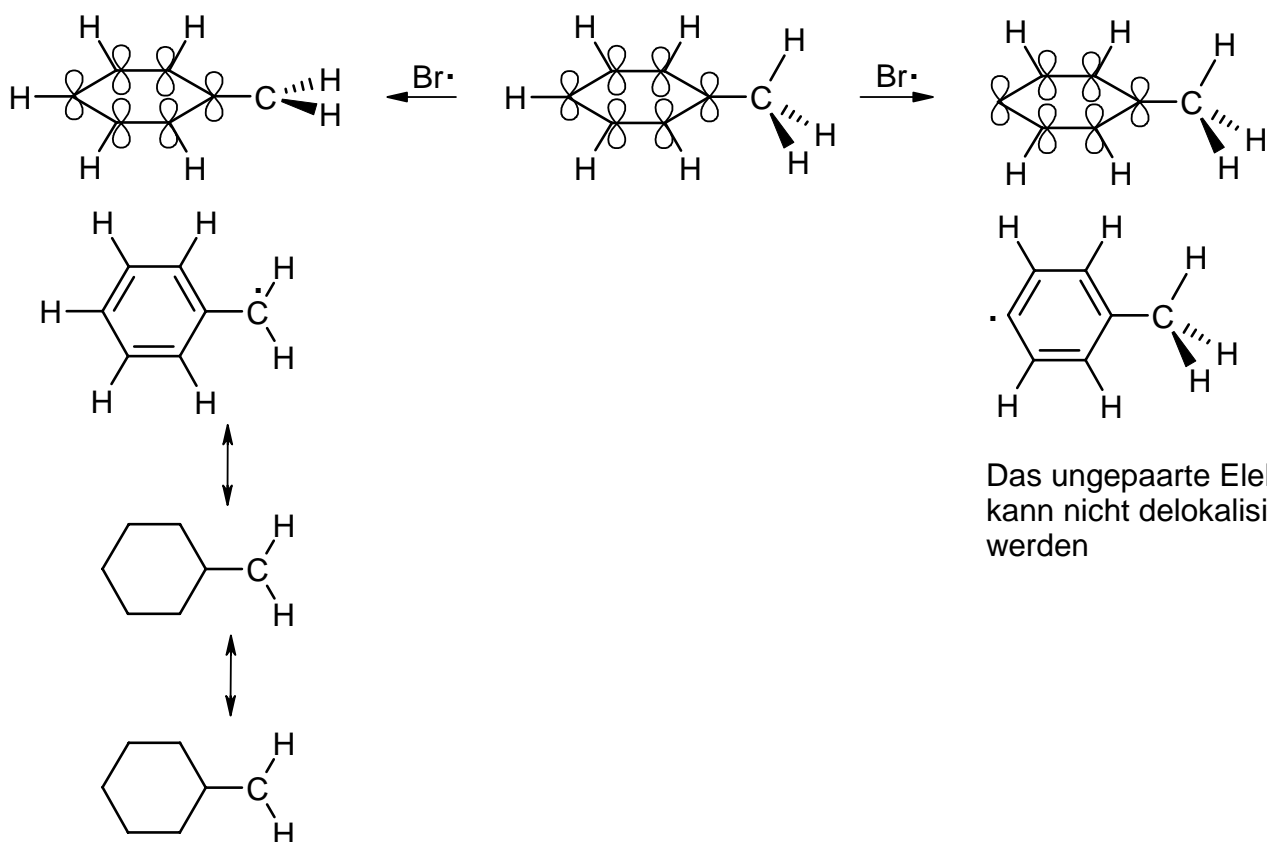
Konkurrenz zwischen Kern- und Seitenketten-Halogenierung bei Alkylbenzolen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1076-1077, 4. Aufl., S. 1151-1153)



KKK-Regel:
Katalysator,
Kälte,
Kern



SSS-Regel:
Sonne,
Siedehitze,
Seitenkette



Steinkohle ist im Lauf von Jahrtausenden durch anaeroben Abbau von Cellulose und anderen organischen Materialien entstanden. Steinkohle ist nicht reiner Kohlenstoff, sondern ein komplexes Gemisch organischer Stoffe, die außer C und H auch O, S und N enthalten. (Vollhardt, 3. Aufl., S. 764-765)

Beim Erhitzen unter Luftausschluss auf 1200 °C werden diese Stoffe chemisch verändert und aus dem zurückbleibenden Koks herausgetrieben.

Versuch: Erhitzen von Steinkohle im Eisenrohr: Nachweis des dabei entweichenden brennbaren Gases (enthält H₂, CH₄, CO, N₂) und des Steinkohleteers.

Dieser sog. Kokerei-Prozess spielte bei der industriellen Entwicklung in der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts eine wichtige Rolle, denn durch Destillation des Steinkohleteers (ca. 5 Gewichtsprozent der Steinkohle) wurde eine Vielzahl aromatischer Verbindungen erhalten:

Destillation des Steinkohleteers

Leichtöl (80-160 °C): Benzol, Toluol, Xylol, Pyridin, Pyrrol

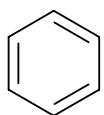
Mittelöl (160-230 °C): Phenol, Naphthalin

Schweröl (230-270 °C): Biphenyl, Indol, Chinolin, Isochinolin

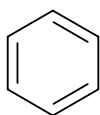
Anthracenöl (270-360 °C): Anthracen, Phenanthren

Teerpech (Destillationsrückstand): Chrysen, Tetracen, Pyren, Benzpyren, Coronen

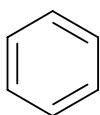
Die Bedeutung der Kohle als Rohstoff ist in den letzten Jahren ständig gesunken. Die BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) werden heute hauptsächlich aus Erdöl gewonnen. Der Bedarf an mehrkernigen Aromaten sowie vielen der oben erwähnten Heteroaromaten wird immer noch überwiegend aus Kohle gedeckt.



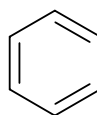
Benzol



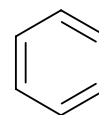
Toluol



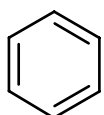
ortho-Xylol



meta-Xylol



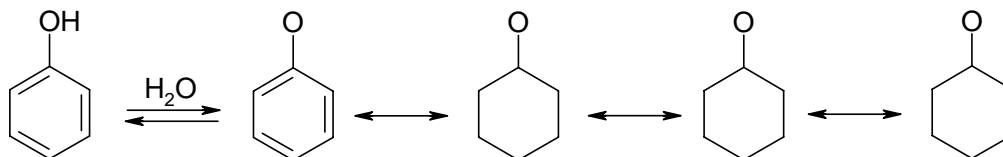
para-Xylol



Unter **Phenolen** versteht man Benzol-Derivate mit einer Hydroxygruppe am aromatischen Ring. Einfache Vertreter lassen sich ebenfalls aus dem Steinkohleteer isolieren.

Versuch: Violett-Färbung beim Versetzen von wässriger Phenol-Lösung mit FeCl_3 -Lösung

Versuch: Beim Einrühren von Phenol in blaue Lackmus-Lösung Farbumschlag nach rot: Wegen der Resonanzstabilisierung des Phenolat-Ions verhält sich Phenol in Wasser als schwache Säure ($\text{p}K_a = 10$).



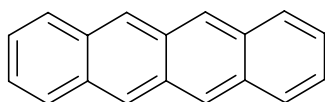
Versuch: Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) ist eine starke Säure ($\text{p}K_a = 1.02$). Beim Versetzen mit Natronlauge bildet sich das orange-rote Anion, das sich in die wässrige Lösung extrahieren lässt.

4-Methylphenol wurde als die Komponente im menschlichen Schweiß erkannt, die die Nervenzellen in den Fühlern der weiblichen Anopheles-Mücken stimuliert (Malaria-Übertragung): Chem. Unserer Zeit **2004**, 38, 88.

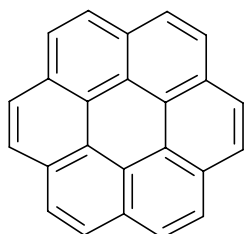
Übung B28-1. Phenol besitzt einen $\text{p}K_a$ -Wert von 10. *meta*-Nitrophenol und *para*-Nitrophenol besitzen $\text{p}K_a$ -Werte von 8.28 und 7.15. Begründen Sie dies mit Hilfe der Resonanzstrukturen der resultierenden Phenolat-Ionen und ordnen Sie die beiden $\text{p}K_a$ -Werte den jeweiligen Verbindungen zu!

Mehrkernige Aromaten: Zwei oder mehr Benzolringe teilen sich zwei oder mehr Kohlenstoffe (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 687-694, 4. Aufl., S. 764-767; *Hart*, S. 162-167)

Naphthalin

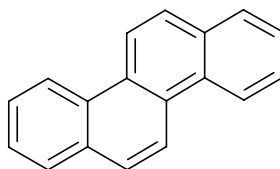


Tetracen

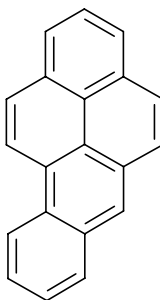


Coronen

Anthracen



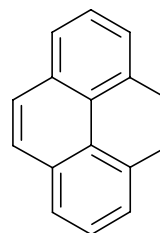
Chrysen



Benzpyren

(Carcinogen, Aktivierung in der Leber, vgl. *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 766-767, 4. Aufl., S. 839-841)

Phenanthren



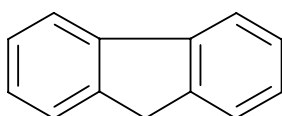
Pyren

Übung B28-2. Formulieren Sie alle möglichen Resonanzstrukturen Anthracens und Phenanthrens!

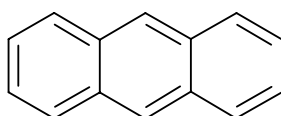
Lösungen: Vollhardt, 3. Aufl., S. 689 und 692, 4. Aufl., S. 766 und 767.

Übung C28-1. Die Standardbildungsenthalpie des Naphthalins beträgt $\Delta_f H^\circ(\text{g}) = 150 \text{ kJ mol}^{-1}$, die des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalins beträgt $\Delta_f H^\circ(\text{g}) = 26 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diskutieren Sie die daraus ableitbare Hydrierwärme für die Addition von 2 mol H_2 im Hinblick auf die „Aromatizität“ des zweiten Rings (vgl. mit Vollhardt, 3. Aufl., Abb. 15-3, S. 677, 4. Aufl., Abb. 15-3, S. 755).

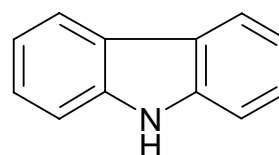
Versuch: Fluoreszenz aromatischer Verbindungen
Beim Bestrahlen mit UV-Licht fluoresziert Fluoren schwach blauviolett, Anthracen intensiv blaugrün und Carbazol stark blauviolett.



Fluoren

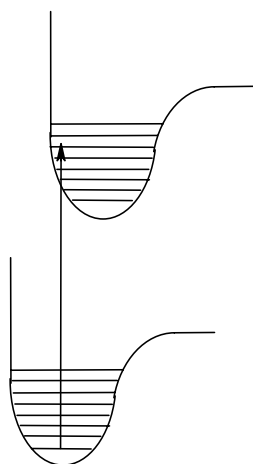


Anthracen



Carbazol

Erklärung: Durch Absorption von UV-Licht wird ein angeregter Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands erhalten. Durch Stöße mit Nachbarmolekülen wird Schwingungsenergie abgegeben und der Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands erreicht. Durch Strahlungsemission (von energieärmerem = längerwelligem Licht) wird der elektronische Grundzustand wieder erreicht.



Aromatische, Nichtaromatische und Antiaromatische Verbindungen

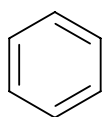
(Vollhardt, 3. Aufl., S. 697-705, 4. Aufl., S. 771-778)

Hückel-Regel: Planare, cyclisch konjugierte π -Systeme (Monocyclen) mit $(4n+2)$ π -Elektronen ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) sind besonders stabil (aromatisch).

Cyclen mit $4n$ π -Elektronen sind destabilisiert (antiaromatisch).

Nichtplanare Systeme, in denen die Überlappung zwischen den einzelnen π -Systemen so stark gestört ist, dass sie sich wie gewöhnliche Alkene verhalten, nennt man nichtaromatisch.

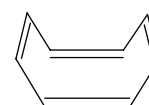
Ungeladene Kohlenwasserstoffe



$n = 1$
 6π -Elektronen
 $4n+2$ für $n=1$
 aromatisch



$n = 1$
 4π -Elektronen
 $4n$ für $n=1$
 antiaromatisch



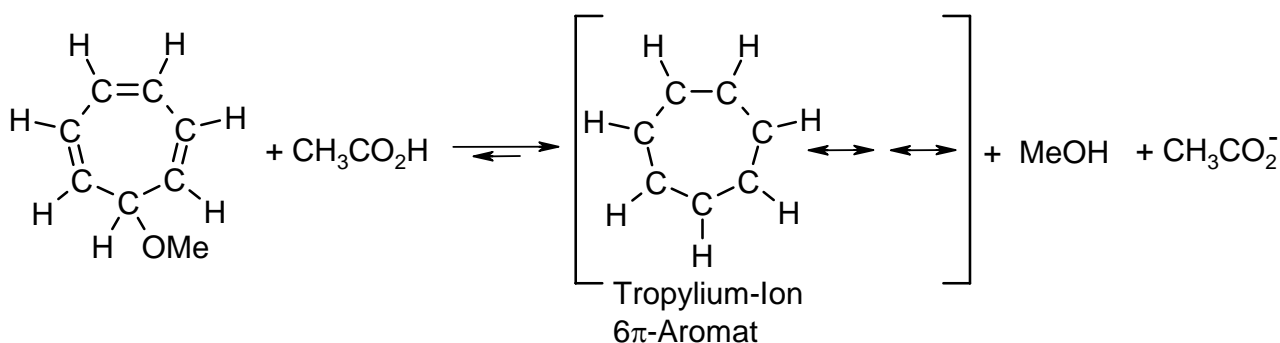
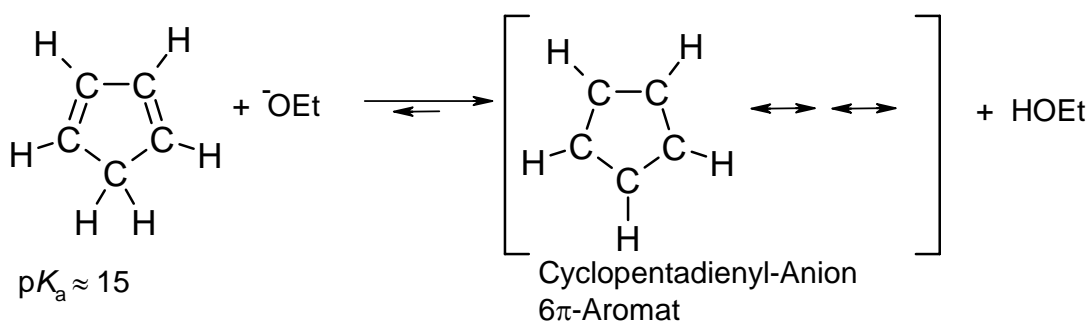
8π -Elektronen
 $4n$ für $n=2$
 nichtaromatisch,
 kaum Überlappung
 zwischen den π -Bindungen

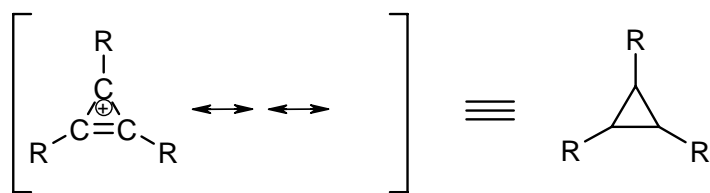
Tetra(*tert*-butyl)cyclobutadien 1978 von G. Maier hergestellt (Rechteck mit Kantenlängen 1.53 und 1.44 Å):

Der Grundkörper des Cyclo-butadiens ist durch Matrix-isolationstechnik bei 10 K herstellbar. Oberhalb 10 K erfolgt Dimerisierung.

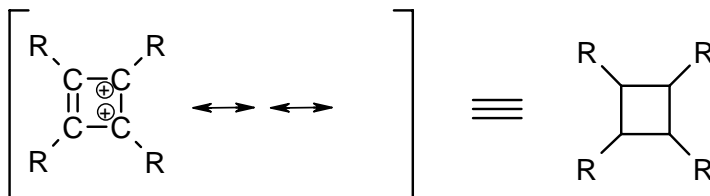
Cyclooctatetraen wurde erstmals von R. Willstätter in 13 Stufen aus Pseudo-pelletierin hergestellt: Gelbes Öl, das sich wie ein Olefin verhält und keine Ähnlichkeit mit Benzol zeigt.

Kohlenwasserstoff-Ionen

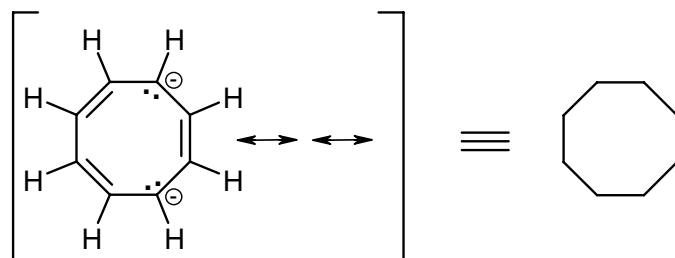




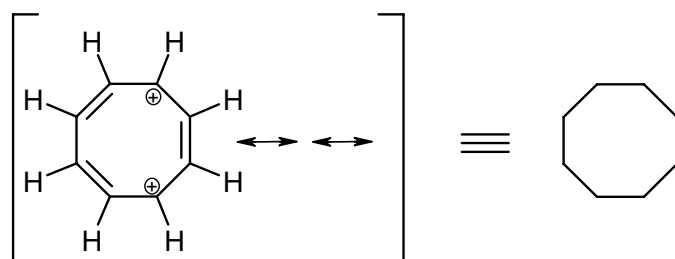
Cyclopropenylum-Ion



Cyclobutadien-Dikation

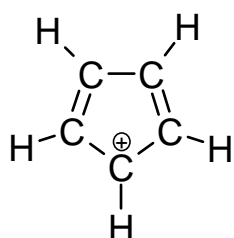


Cyclooctatetraen-Dianion

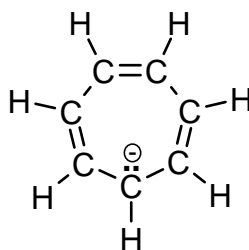


Cyclooctatetraen-Dikation

Nicht bekannt sind die folgenden Ionen



Cyclopentadienyl-
Kation

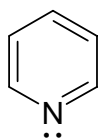


Cycloheptatrienyl-
Anion

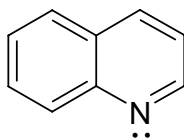
Übung C28-2. Halten Sie es für möglich, dass es salzartig aufgebaute Kohlenwasserstoffe C_nH_m gibt?
Antwort: K. Okamoto, K. Takeuchi, T. Kitagawa, Adv. Phys. Org. Chem. **1995**, 30, 173-221

Heterocyclen sind cyclische Verbindungen, in denen mindestens ein C-Atom durch ein Nichtkohlenstoff-Atom ersetzt ist. Wenn sie der Hückel-Regel folgen, liegen heteroaromatische Verbindungen vor.

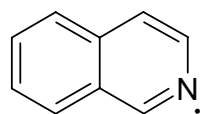
Elektronenarme Heteroaromaten



Pyridin



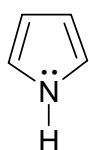
Chinolin



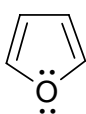
Isochinolin

Erklärung der Elektronendichteverteilung durch Resonanzstrukturen und Orbitalmodelle (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1254-1255 oben, 4. Aufl., S. 1336 unten -1337).

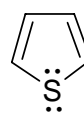
Elektronenreiche Heteroaromaten



Pyrrol



Furan



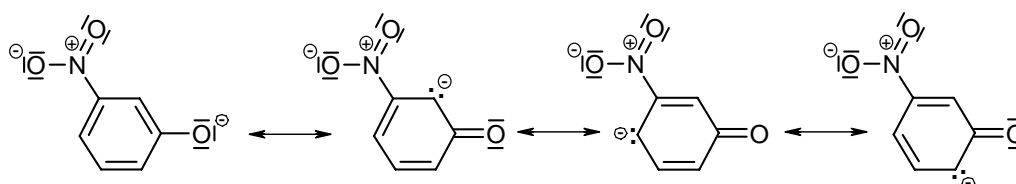
Thiophen

Erklärung der Elektronendichteverteilung durch Resonanzstrukturen und Orbitalmodelle (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1246 unten –1247, 4. Aufl., 1328-1329).

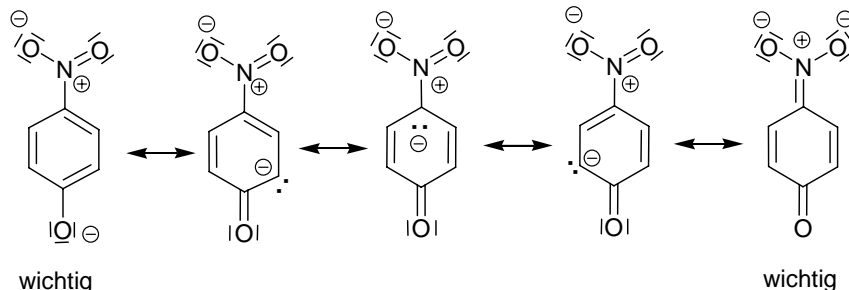
Versuch: Die Dämpfe von Pyrrol färben mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan feurrot (pyrros = feuerrot).

Übung B28-3. Zeichnen Sie Orbitalmodelle von Pyridin, Pyrrol, Furan und Thiophen, aus denen hervorgeht, dass hier jeweils aromatische 6π -Systeme vorliegen.

Lösung zu B28-1:

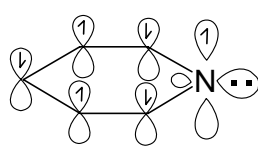


Durch den Elektronenzug der Nitrogruppe ist das m-Nitrophenolat-Ion besser stabilisiert als das Phenolat-Ion. Daher ist m-Nitrophenol acidischer ($pK_a = 8.28$).

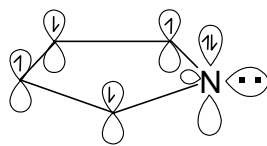


Die *para*-ständige Nitrogruppe kann durch Resonanz die negative Ladung noch besser stabilisieren, so dass p-Nitrophenol die acideste der drei Verbindungen ist.

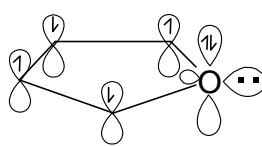
Lösung zu B28-3:



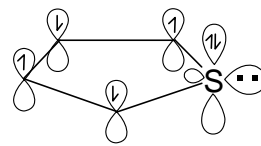
Pyridin



Pyrrol



Furan



Thiophen

Die Elektronen der 6π -Systeme sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die im senkrecht dazu stehenden Orbital in der Molekülebene befindlichen Elektronen, die nicht zum 6π -System gehören, sind durch Punkte gekennzeichnet.