

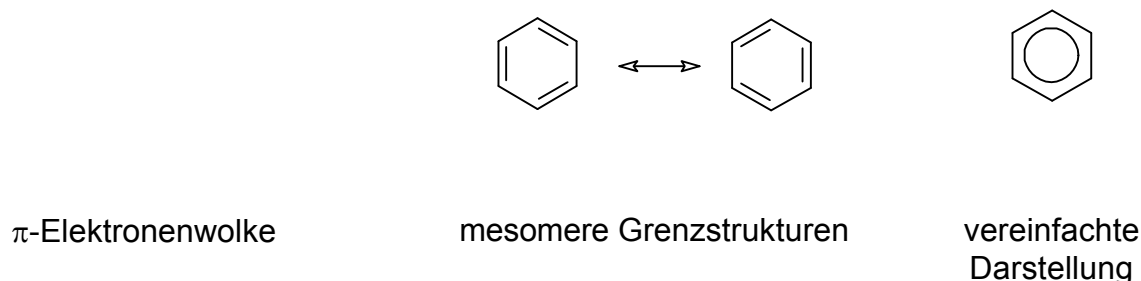
1.4. Aromaten

Aromaten sind ungesättigte, homo- oder heterocyclische Kohlenwasserstoffverbindungen mit einem delokalisierten, d.h. mesomeren, Bindungssystem.

Der Name stammt von jenen Substanzen, die früher vorwiegend aus Pflanzen extrahiert wurden und einen aromatischen Geruch verströmten.

Charakteristisch für die aromatischen Verbindungen ist ein Kohlenstoff-Sechsring, der Benzenkern, dessen Atome auf eine besondere Art verbunden sind:

- Der Benzenkern hat die Summenformel C_6H_6 . Diese ist nur bei 3 sich mit Einfachbindungen abwechselnden, konjugierten, Doppelbindungen im 6-Ring möglich.
- Die sechs C-Atome sind durch σ -Bindungen mit je zwei benachbarten C-Atomen und einem H-Atom verbunden. Die verbleibenden sechs π -Elektronen bilden eine über alle sechs C-Atome gleichmässig verteilte, zweiteilige Elektronenwolke über und unter der Molekül-ebene.



Mit dieser Struktur lassen sich die folgenden besonderen Eigenschaften des Benzens und der Aromaten erklären:

- *Stabilität gegenüber Additionen trotz dem ungesättigten Charakter.*
- *Die Bindungen zwischen den 6 C-Atomen sind alle gleichwertig (gleichlang).*
- *Von zweifach substituierten Benzenringen gibt es keine Stellungsisomeren.*

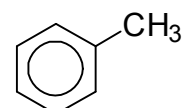
Einteilung

Die Aromaten werden anhand ihrer Strukturen in vier Gruppen unterteilt:

Benzoide Aromaten

Dazu gehört Benzen selbst und jene Aromaten, die einen einzelnen Benzenring als wesentlichen Bestandteil aufweisen.

Beispiele:



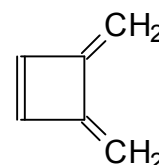
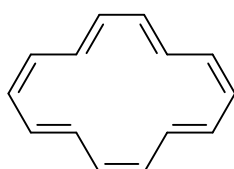
Nichtbenzoide Aromaten

Mesomeriestabilisierte Kohlenwasserstoffringe, deren Grundstruktur nicht der Benzenring ist. Bei Ringen mit weniger als 6 C-Atomen ist die Ringspannung gross. Mit zunehmender Ringgrösse nimmt der aromatische Charakter ab.

Ein ringförmig geschlossenes delokalisiertes π -Elektronensystem können nur Ringe aufweisen, die

- *eben sind und*
- *(4n + 2) π -Elektronen aufweisen (n = 0, 1, 2, 3, ...)*

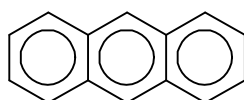
Beispiele:



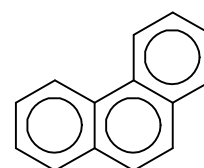
Polycyclische Aromaten

Kondensierte Aromaten bestehen aus mehreren Benzenringen, die linear oder gewinkelt über eine Seite verknüpft sind. Solche Polycyclen sind chemisch reaktiver als Benzen und zeigen Tendenz zu Additionsreaktionen.

Beispiele:



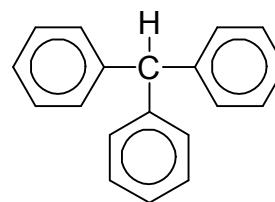
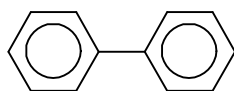
linear, tricyclisch



angular, tricyclisch

Nichtkondensierte Aromaten bestehen aus Benzenringen, die über C-C-Bindungen miteinander verknüpft sind.

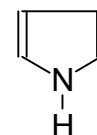
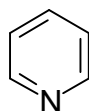
Beispiele:



Aromatische Heterocyclen

Heteroaromaten enthalten mindestens ein Heteroatom. In Fünfringen ist ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms am Mesomerie-system beteiligt.

Beispiele:

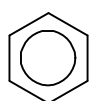


Nomenklatur

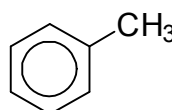
Die Nomenklatur der aromatischen Verbindungen folgt speziellen Regeln. Es gibt eine ganze Reihe von erlaubten Trivialnamen, von denen die weiteren Derivate abgeleitet sind.

Die Stellung der Substituenten wird durch möglichst kleine Ziffern festgelegt. Bei zwei Substituenten galt früher auch für die Stellung 1,2- die Bezeichnung **ortho o-**, für die Stellung 1,3- **meta m-** und für die Stellung 1,4- **para p-**.

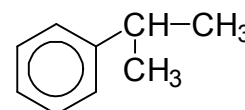
Die wichtigsten Stammbezeichnungen sind:



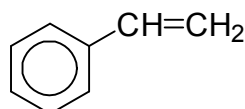
Benzen



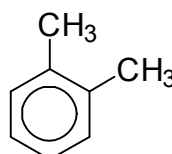
Toluen



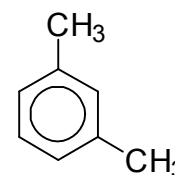
Cumen



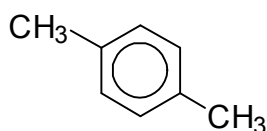
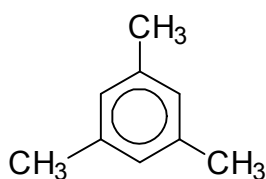
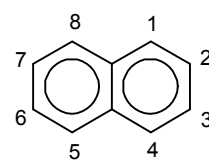
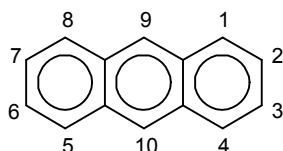
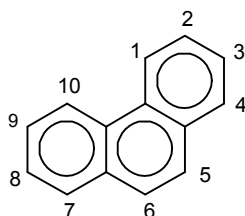
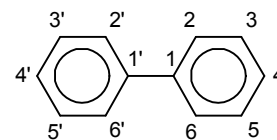
Styren



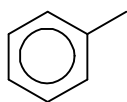
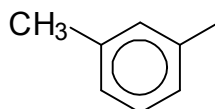
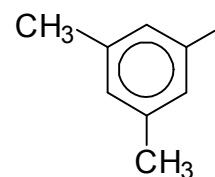
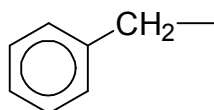
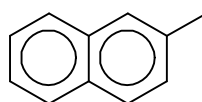
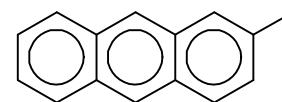
1,2-Xylen



1,3-Xylen

*1,4-Xylen**Mesitylen**Naphthalen**Anthracen**Phenantren**Biphenyl*

Einbindige aromatische Substituenten tragen die Silbe **-yl**:

*Phenyl-**3-Tolyl-*
3-Methylphenyl-*3,5-Xylyl-*
3,5-Dimethylphenyl-*Benzyl-*
Phenylmethyl-*2-Naphthyl-**2-Anthryl-*

Vorkommen, Gewinnung

Erdöl enthält viele verschiedene Aromaten, jedoch meist in zu geringen Mengen für eine wirtschaftliche Gewinnung (mit Ausnahme von indonesischem Erdöl).

Viele natürliche Aromastoffe sind aromatische Verbindungen.

Eine wichtige natürliche Quelle ist der Steinkohlenteer, der beim Erhitzen von Steinkohle unter Luftabschluss nebst Koks und Kokereigas anfällt. Die Aromaten werden bei der Reinigung des Kokereigases und bei der Rektifikation des Steinkohlenteers gewonnen.

Siedebereich	Fraktion	Zusammensetzung
bis 180°C	Leichtöl	Benzen, Toluol, Xylene
bis 230°C	Mittelöl	Xylene, Naphtalen, Pyridin, Phenole, Kresole, Xylenole
bis 270°C	Schweröl	Naphtalen, Alkylnaphtalene Biphenyl, Naphtole
bis 360°C	Anthracenöl	Anthracen, Phenantren
über 360°C	Teerpech	

Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Aromaten entsprechen etwa denen der Alkane gleicher Molmasse. Aromaten sind oft von süßlichem, aromatischem Geruch.

Die kondensierten Aromaten sind kristalline, sublimierbare, lipophile Verbindungen.

Benzoldämpfe sind giftig. Sie werden vom menschlichen Organismus über die Atemwege und die Haut aufgenommen und wirken blutbildverändernd.

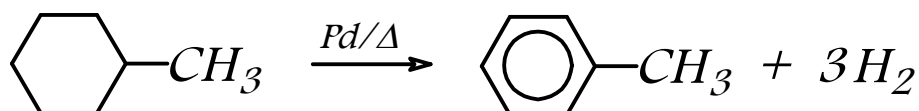
Die alkylsubstituierten Benzole sind weniger toxisch. Anthracen und kompliziertere Ringsysteme sind krebserregend (cancerogen).

Herstellung

Aromaten können großtechnisch durch katalysierte Aromatisierung aliphatischer und alicyclischer Kohlenwasserstoffe aus Erdöldestillaten synthetisiert werden.

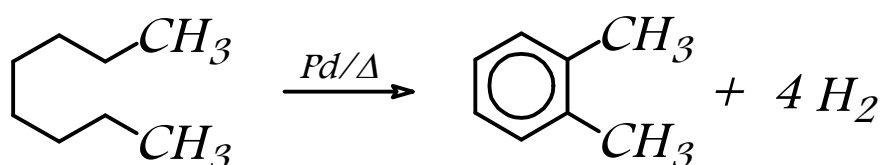
Dehydrierung von Cycloalkanen

Beispiel: Dehydrierung von Methylcyclohexan

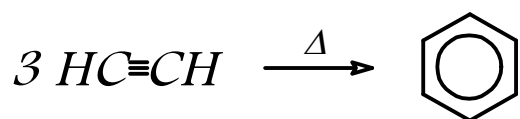


Dehydrocyclisierung von n-Alkanen

Beispiel: Herstellung von 1,2-Xylen aus n-Octan



Cyclisierung von Ethin (ohne wirtschaftliche Bedeutung)



Verwendung

Benzen findet Verwendung als Ausgangsmaterial für Nitrobenzen, Anilin, Phenol, Styrol, Kunstfasern, waschaktive Stoffe, Heilmittel, Insektizide, Farbstoffe usw.

Wegen seiner starken Giftigkeit wird Benzen als Lösemittel nicht mehr verwendet.

Als Zusatz im bleifreien Benzin erhöht es dessen Klopfestigkeit.

Naphtalen und Anthracen werden vorallem zu Farbstoffen weiterverarbeitet.

Xylole werden zu Dicarbonsäuren verarbeitet, die als Komponenten für Polyesterharze dienen.

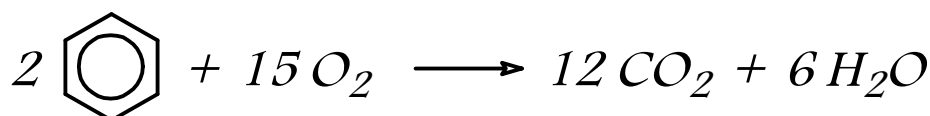
Eine weitere Verwendung finden Aromaten im Brennstoff- und Schmierstoffsektor.

Reaktionen

Alle Aromaten brennen mit russender Flamme. Aromaten sind chemisch beständig gegen Additionen (Mesomerie), während Substitutionen von H-Atomen am Kern leichter erfolgen als bei Alkanen und Alkenen.

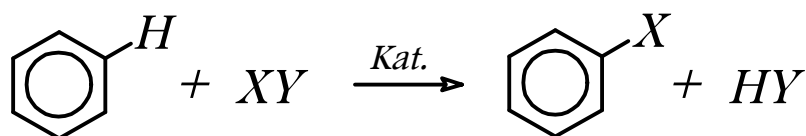
Verbrennung

Beispiel: Vollständige Verbrennung von Benzen mit Luftsauerstoff



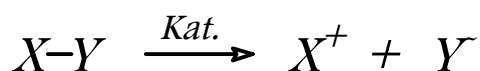
Substitutionsreaktionen am Kern

Kernsubstitutionen werden allgemein in der Kälte (Raumtemperatur) und in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt (KKK-Regel).

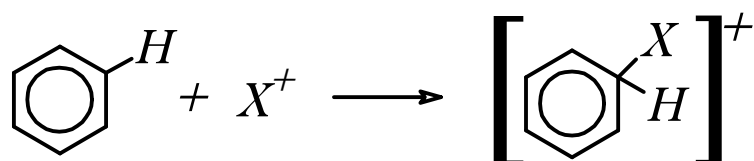


Dieser Reaktionstyp wird als **elektrophile Substitution** bezeichnet. Sie läuft in drei Schritten ab:

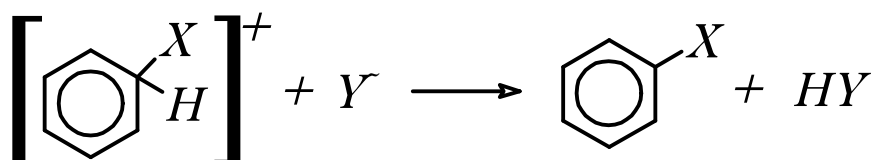
1. Der Katalysator bewirkt die Bildung des angreifenden elektrophilen Agens durch eine **heterolytische Spaltung** von XY.



2. Wegen der grossen Elektronendichte am Aromaten erfolgt die Anlagerung des elektrophilen Teilchens X^+ an ein Ringkohlenstoffatom unter Bildung eines mesomeriestabilisierten, positiv geladenen Komplexes.



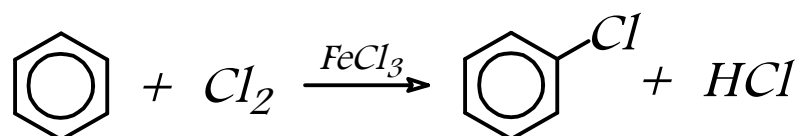
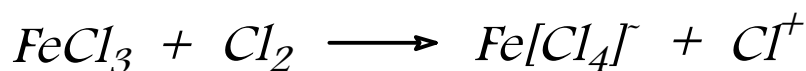
3. Durch Protonenabspaltung entsteht aus diesem Komplex das kernsubstituierte Molekül. Dabei fungiert das Anion Y^- als Protonenakzeptor.



Die wichtigsten elektrophilen Substitutionen sind:

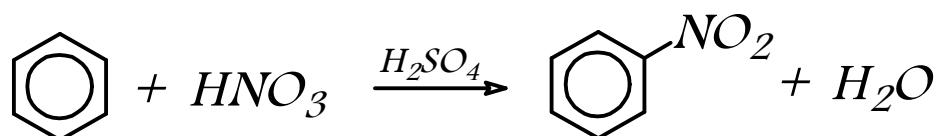
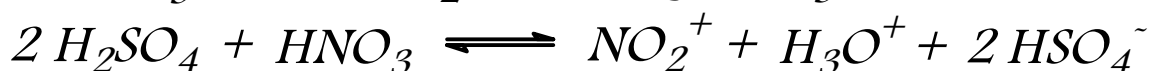
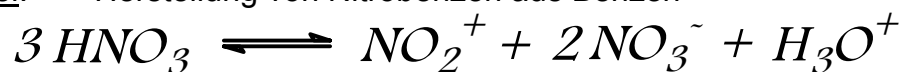
Halogenierung

Beispiel: Chlorierung von Benzen



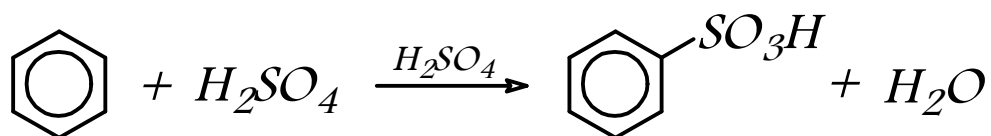
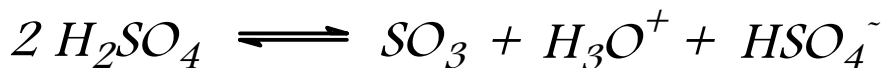
Nitrierung

Beispiel: Herstellung von Nitrobenzen aus Benzen



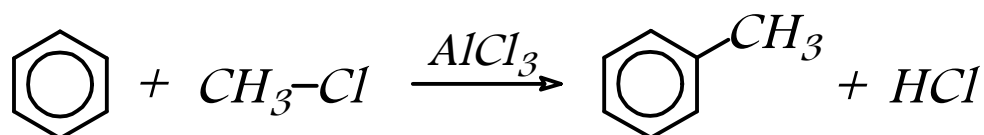
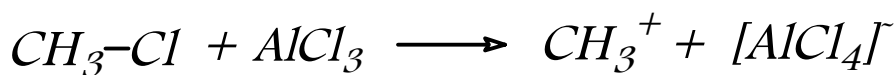
Sulfonierung

Beispiel: Sulfonierung von Benzen zu Benzensulfonsäure



Alkylierung nach Friedel-Crafts

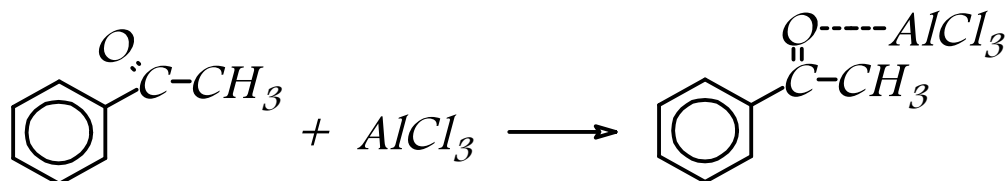
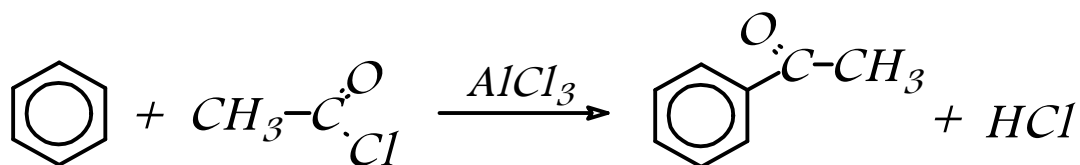
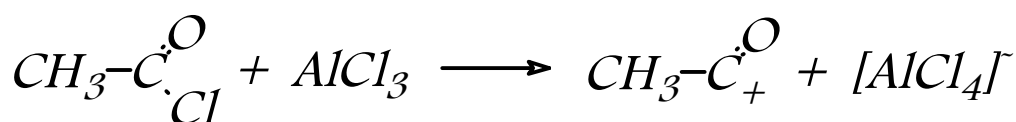
Beispiel: Herstellung von Toluol aus Benzen



Acylierung nach Friedel-Crafts

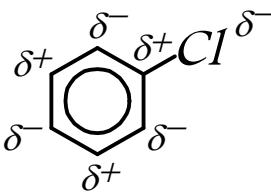
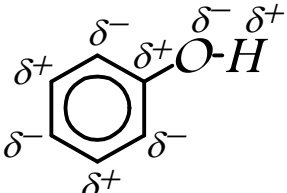
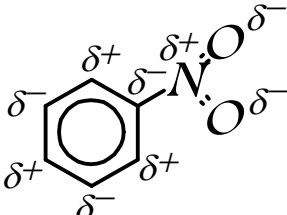
Der Katalysator Aluminiumchlorid bildet mit dem Reaktionsprodukt einen Komplex. Es muss deshalb in mindestens stöchiometrischer Menge eingesetzt werden.

Beispiel: Acetylierung von Benzen



Mehrfachsubstitution

Bei der Mehrfachsubstitution eines Aromaten bestimmt der bereits vorhandene Substituent die Position des zweiten Substituenten sowie die Geschwindigkeit der Zweitsubstitution. Dafür verantwortlich sind der **Induktionseffekt** und der **Mesomerieeffekt** des Erstsubstituenten auf das Mesomerie-system des Aromaten. Es sind dabei drei Fälle zu unterscheiden:

<p>1.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Der Substituent entzieht dem Mesomerie-system Elektronen. Er wirkt desaktivierend. • Der elektronegative Substituent polarisiert C_1 im Ring mit δ^+. Er dirigiert Stellung 2 und 4.
<p>2.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Die Atomgruppe erhöht die Elektrodichte im Mesomerie-system. Es wirkt aktivierend. • Das elektronegative Atom am Kern polarisiert C_1 im Ring mit δ^+. Es dirigiert Stellung 2 und 4.
<p>3.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Der Substituent entzieht dem Mesomerie-system Elektronen. Er wirkt desaktivierend. • Das weniger elektronegative Atom am Kern polarisiert C_1 mit δ^-. Es dirigiert Stellung 3.

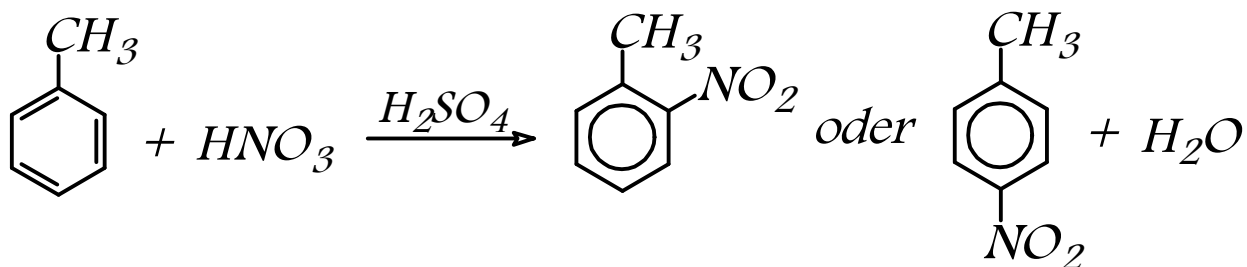
Substituenten 1. Ordnung

Sie lenken den neuen Substituenten in Stellung 2 und 4. Sie wirken aktivierend oder desaktivierend. (Das elektronegativste Atom der Gruppe sitzt an einem Ringkohlenstoffatom)

aktivierend: $\sim R$, $\sim Ar$, $\sim OH$, $\sim OR$, $\sim NH_2$, $\sim NHR$, $\sim OCOR$,
 $\sim NHCOR$

desaktivierend: $\sim Cl$, $\sim Br$, $\sim I$

Beispiel: Nitrierung von Toluol

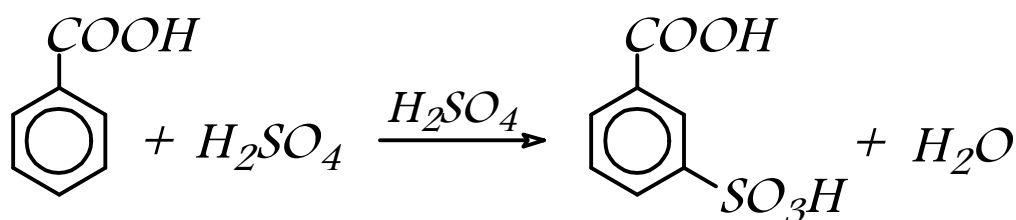


Substituenten 2. Ordnung

Sie lenken den neu eintretenden Substituenten in Stellung 3. Sie wirken immer desaktivierend. (Das elektronegativste Atom der Gruppe ist über ein weniger elektronegatives an ein Ringkohlenstoffatom gebunden.)

desaktivierend: $\sim\text{NO}_2$, $\sim\text{NH}_3^+$, $\sim\text{SO}_3\text{H}$, $\sim\text{CHO}$, $\sim\text{COOH}$,
 $\sim\text{COOR}$, $\sim\text{COR}$, $\sim\text{CN}$

Beispiel: Sulfonierung von Benzencarbonsäure



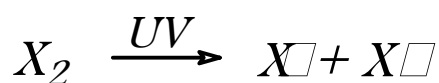
Bei Substitutionen am **Naphthalen** begünstigen Kälte und unpolare Lösemittel den Angriff in Stellung 1. Durch polare Lösemittel und hohe Temperaturen wird der Angriff in Stellung 2 bevorzugt.

Substitutionen an der Seitenkette

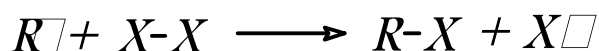
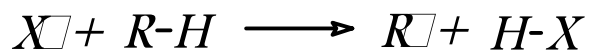
Die Seitenkettensubstitution alkylierter Aromaten erfolgt unter Einwirkung von Sonnenlicht (UV) und bei Siedehitze: **SSS-Regel**

Seitenkettensubstitutionen sind **Radikalreaktionen**. Es sind Kettenreaktionen und sie laufen über folgende Schritte ab:

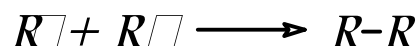
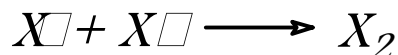
1. Startreaktion



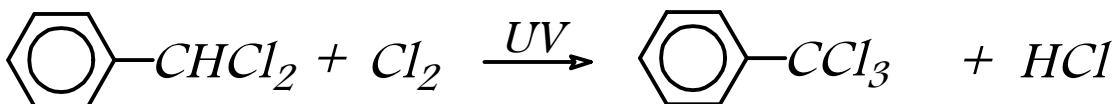
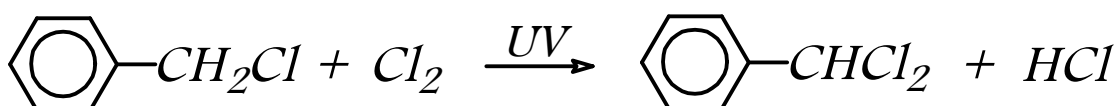
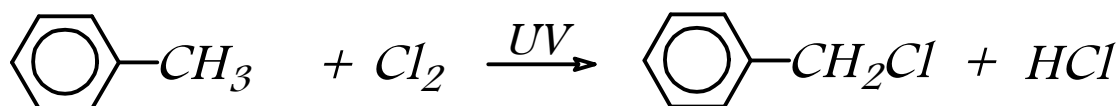
2. Kettenreaktion



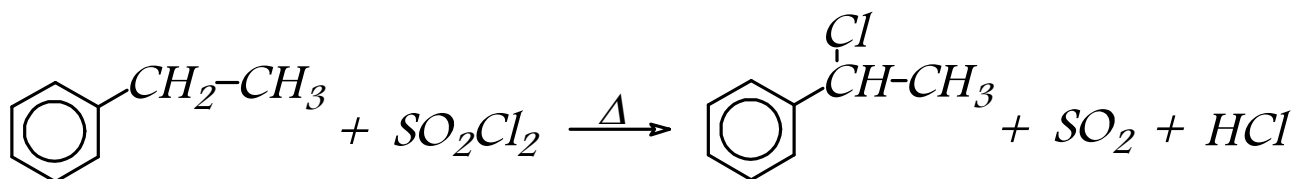
3. Kettenabbruch

**Halogenierung**

Bei der Seitenkettenchlorierung von Toluol können bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaktion alle möglichen Substitutionsprodukte erhalten werden.

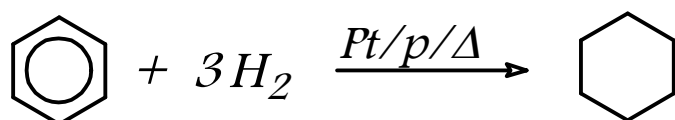


Die Halogenierung liefert vorzugsweise Produkte, die ein Halogenatom am ersten C-Atom der Seitenkette tragen. Für Chlorierungen werden auch Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 , Phosphorpen-tachlorid PCl_5 oder Phosgen COCl_2 eingesetzt.

**Additionsreaktionen am Kern**

Diese laufen nur unter sehr energischen Bedingungen ab (Katalysatoren, Siedehitze, Druck).

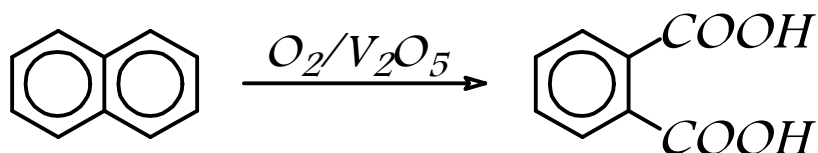
Beispiel: Hydrierung von Benzen



Oxidationen

Unsubstituierte Aromaten lassen sich nur unter sehr energischen Bedingungen oxidieren. In der Regel werden die Ringe dabei aufgespalten.

Beispiel: Katalytische Luftoxidation von Naphthalen zu 1,2-Benzendicarbonsäure



Die Seitenkette von alkylierten Aromaten lässt sich dagegen leichter mit starken Oxidationsmitteln in die Carboxylgruppe überführen.

Beispiel: Oxidation von 1,4-Xylen mit $KMnO_4$

