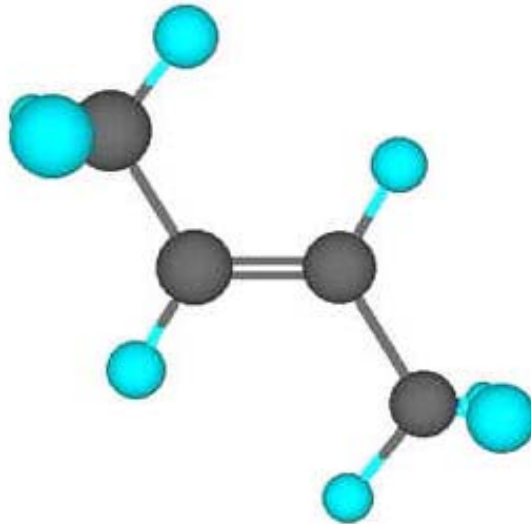


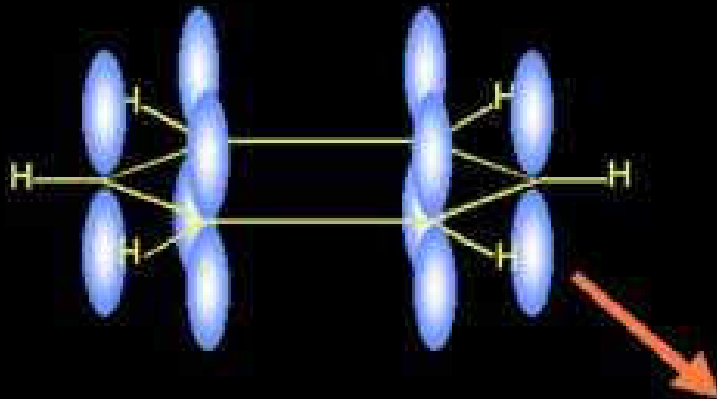
ORGANISCHE CHEMIE



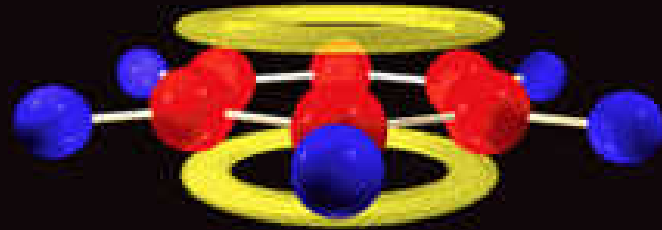
Aromatische Verbindungen

Aromatische Verbindungen

Aromatic hydrocarbons



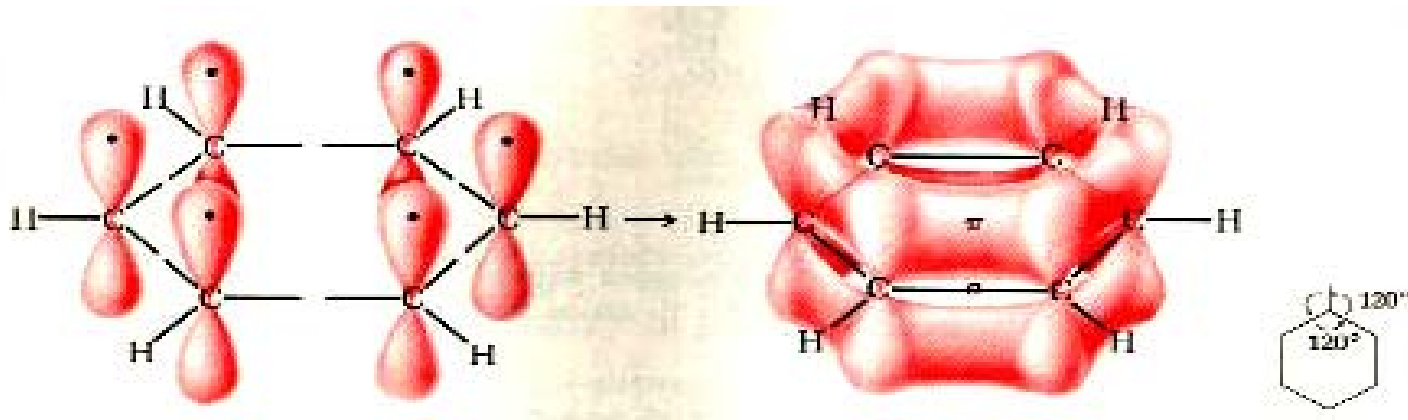
**Bonds blend together,
No exact double bonds.**



Aromatische Verbindungen

Grundkörper der Aromaten: Benzol

Die Kohlenstoffatome in Aromaten sind **sp^2 -hybridisiert**. Dabei entstehen aus einem 2s-Orbital und zwei 2p-Orbitalen ($2p_x$, $2p_y$) drei gleichwertige sp^2 -Hybridorbitale. Zwei davon binden die nächsten Kohlenstoffe im aromatischen Ring, eines ein H oder einen Substituenten, so daß **regelmäßiges Sechseck** entsteht.

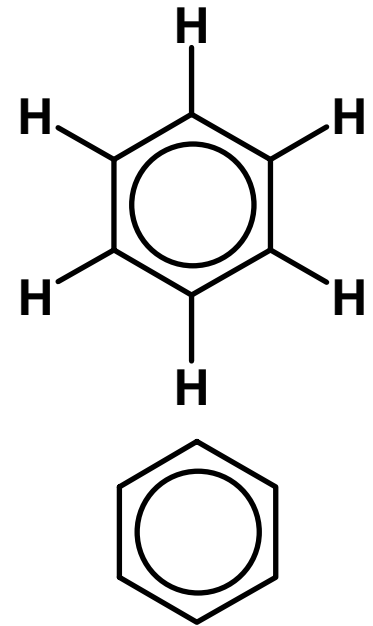


- Die sechs verbleibenden p_z -Orbitale überlappen zu einer “Elektronenwolke” (π -Elektronensextett). Die negativen Ladungen befinden sich ober- und unterhalb der Ringebene.
- Der **Bindungswinkel** in Aromaten beträgt 120° .
- Aromatische Bindungen sind **nicht frei drehbar**.

Aromaten

Damit eine aromatische Verbindung (Aromatizität) vorliegt, müssen vier Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Ringbildung
2. Vollständig konjugierte Doppelbindungen
3. Ebener Bau
4. $(4n+2)$ π -Elektronen (Hückel-Regel, $n= 0,1,2,3\dots$)

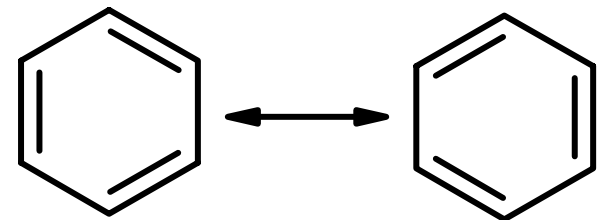


Bindungsverhältnisse im Aromaten

Aromatische Bindung: drei σ -Bindungen
ein π -Elektronensextett (Überlappung der sechs parallel stehenden $2p_z$ - Orbitale)

C-H-(Einfach)bindung im Aromaten: sp^2 -s- σ -Bindung

Alle **Aromaten** sind typische **Resonanzhybride** und Beispiele für **mesomere Strukturen (Resonanzstrukturen)**.

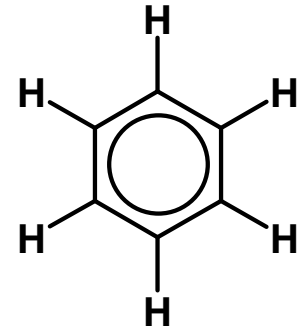
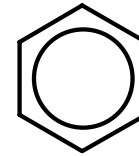


Mesomerie

Aromaten

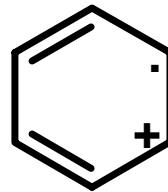
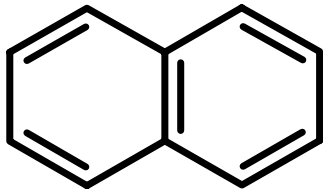
Viele **Aromen** aus Kräutern und Gewürzen enthalten aromatische Strukturen, daher die historische Bezeichnung.

- oft **Sechsringstrukturen** (Benzol-Grundkörper)
- enthalten **$(4n+2)$ delokalisierte π -Elektronen**
- chemisch relativ beständig
- größte Stoffvielfalt durch funktionelle Gruppen (Substituenten am Aromaten) möglich



Gehört eine C-C-Bindung zwei aromatischen Sechsringen, entsteht ein **mehrkerniger Aromat** ($n > 1$ in der Hückel-Regel).

Für die **Aromatizität** ist die **Anzahl der π -Elektronen** entscheidend, nicht die Zahl der Ringatome.



kein Aromat



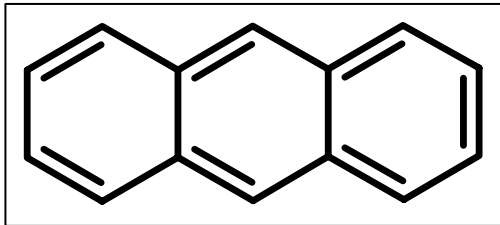
Aromat



Aromat

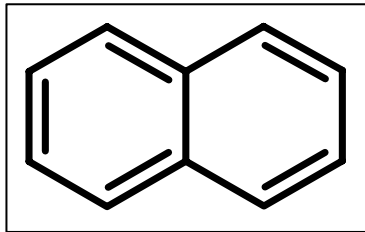
Wichtige mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe

- enthalten **zwei oder drei Aromatenringe**
- in der Hückelregel ($4n+2$) gilt $n > 1$, die π -Elektronen sind über mehrere Ringe verteilt
- werden aus **Steinkohlenteer** gewonnen ($\alpha\nu\theta\rho\alpha\xi$ = Steinkohle)



Anthracen

- wichtiger Ausgangsstoff für **Farbstoffe** (Anthrachinonfarben)

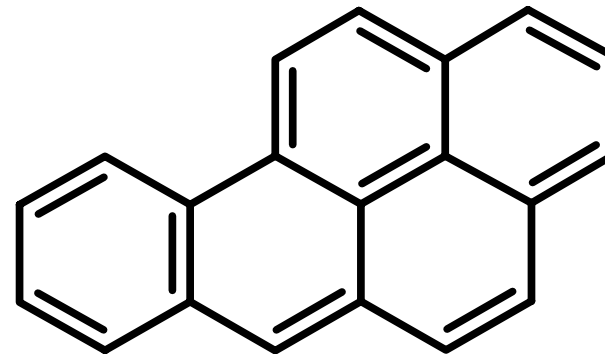
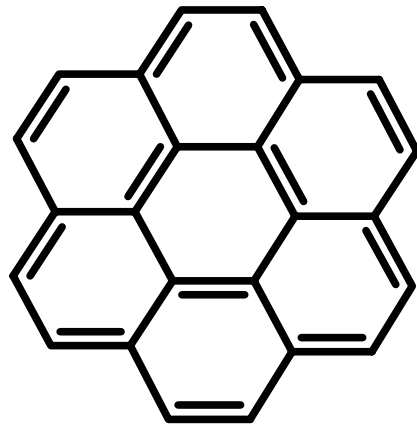
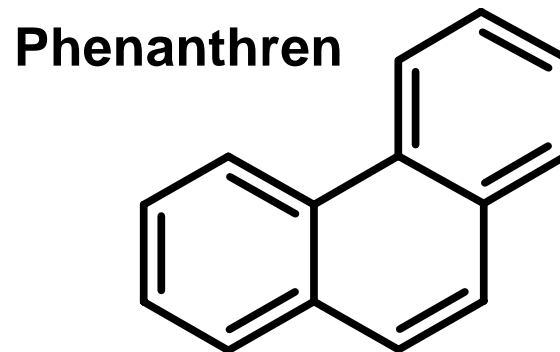
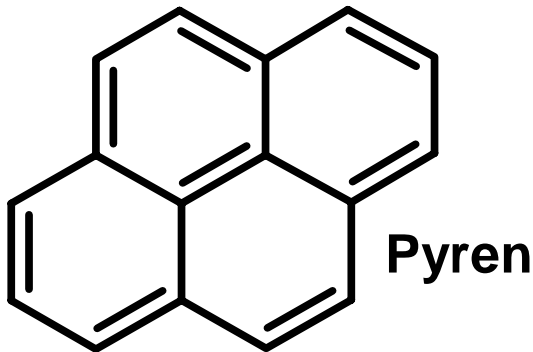


Naphthalen (Naphthalin)

- wichtiger Ausgangsstoff für **Farbstoffe** (Naphtholfarben)
- Bestandteil von **Mottenpulver**

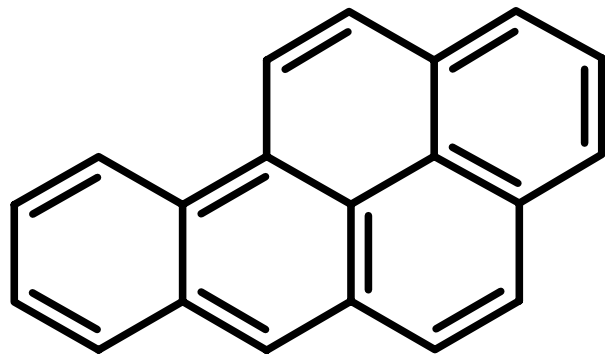
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

- enthalten **mehr als zwei Aromatenringe**
- viele sind (auch durch ihre Stoffwechselprodukte) stark **cancerogen**
- enthalten im Steinkohlenteer, Ruß und **Tabakrauch**
- entstehen beim **übermässigen Erhitzen von Speisen** (Grillen)



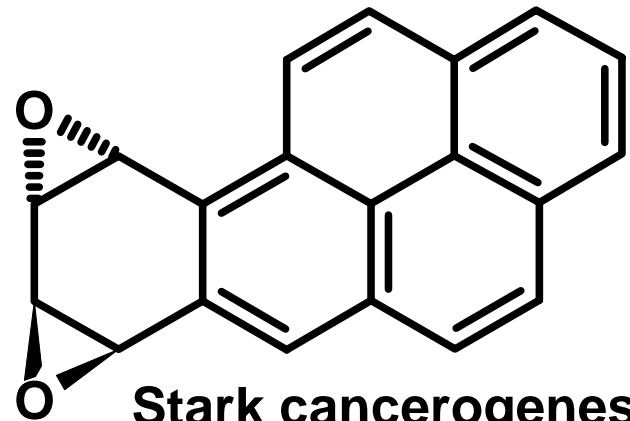
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

- PAK bilden in der Leber stark **cancerogene Stoffwechselprodukte**. Diese werden gebildet, um Fremdstoffe wasserlöslich zu machen, damit sie ausgeschieden werden können.



Benz[a]pyren

Leber-
Enzyme
→



Stark cancerogenes
Di-Epoxid

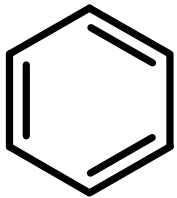
- Der Abbau von Benzol im Körper erfolgt ähnlich wie bei PAK, **Benzol ist daher auch cancerogen**.
- Methylbenzol (**Toluol**) wird dagegen zur ungiftigen, leicht wasserlöslichen **Benzoessäure** abgebaut, es ist kaum toxisch.

Nomenklatur von Aromaten

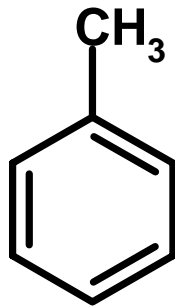
1) IUPAC-Nomenklatur für viele Grundkörper stammt von übernommenen Trivialnamen

2) Nomenklatur der **Seitenketten** und Substituenten wie bei Kohlenwasserstoffen

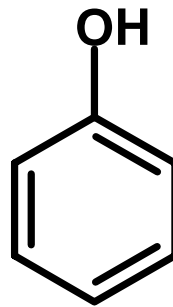
Hydroxybenzol = Phenol
Methylbenzol = Toluol
Aminobenzol = Anilin
Phenylethen = Styrol



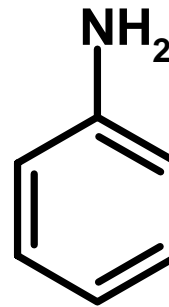
Benzol
= Benzen



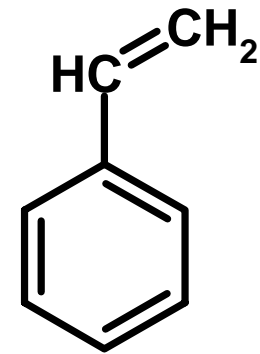
Toluol
= Toluol



Phenol

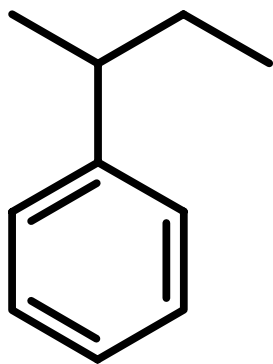
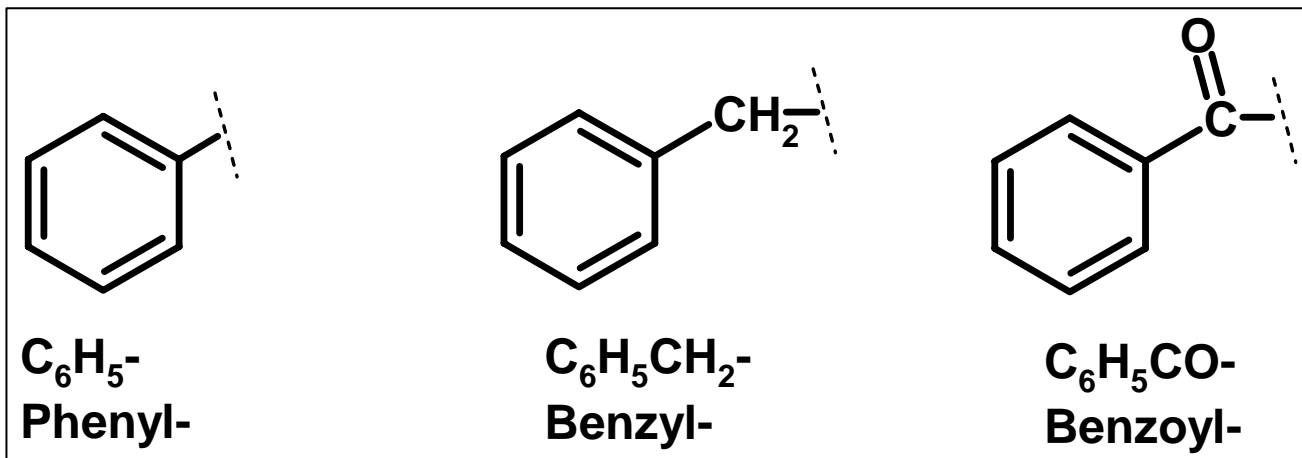


Anilin

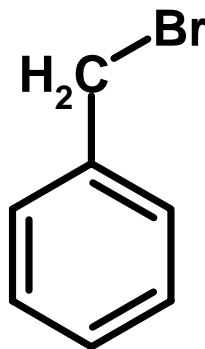


Styrol
= Styren

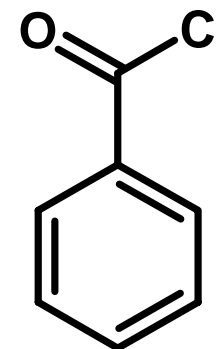
Auch für aromatische Gruppen existieren spezielle, von Trivialnamen abgeleitete Bezeichnungen: **Phenyl-**, **Benzyl-** und **Benzoyl-**.



2-Phenylbutan

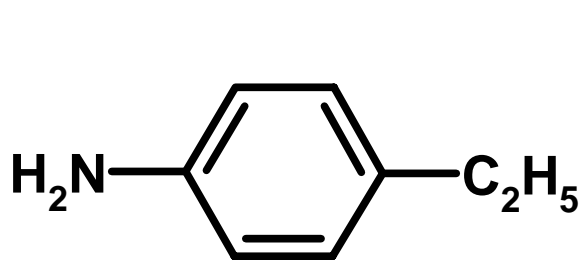
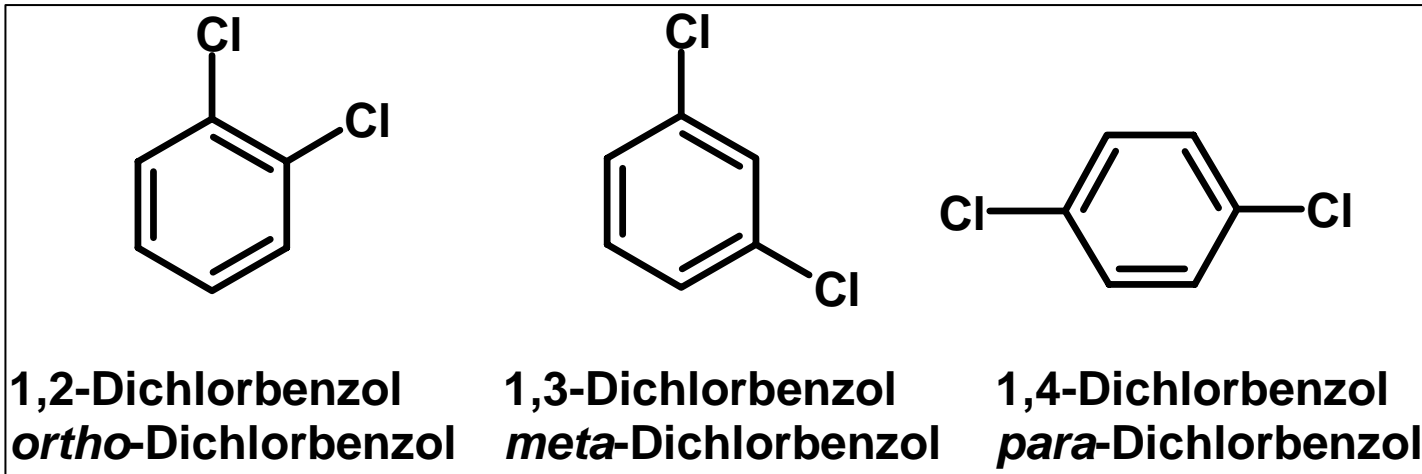


Benzylbromid

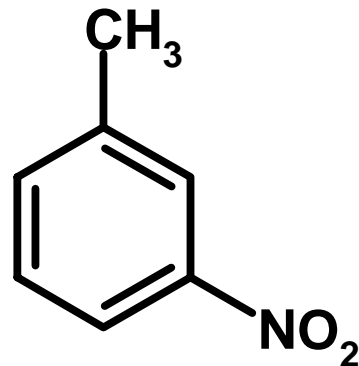


Benzoylchlorid

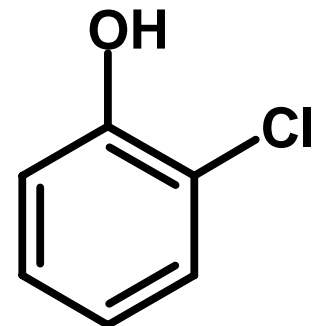
Die Stellung von **zwei Substituenten** im Benzol wird als **ortho-** (1,2), **meta-** (1,3) und **para-** (1,4) bezeichnet (**o-**, **m-**, **p-**).



***para*-Ethylanilin**
(4-Ethylanilin)



***meta*-Nitrotoluol**
(3-Nitrotoluol)

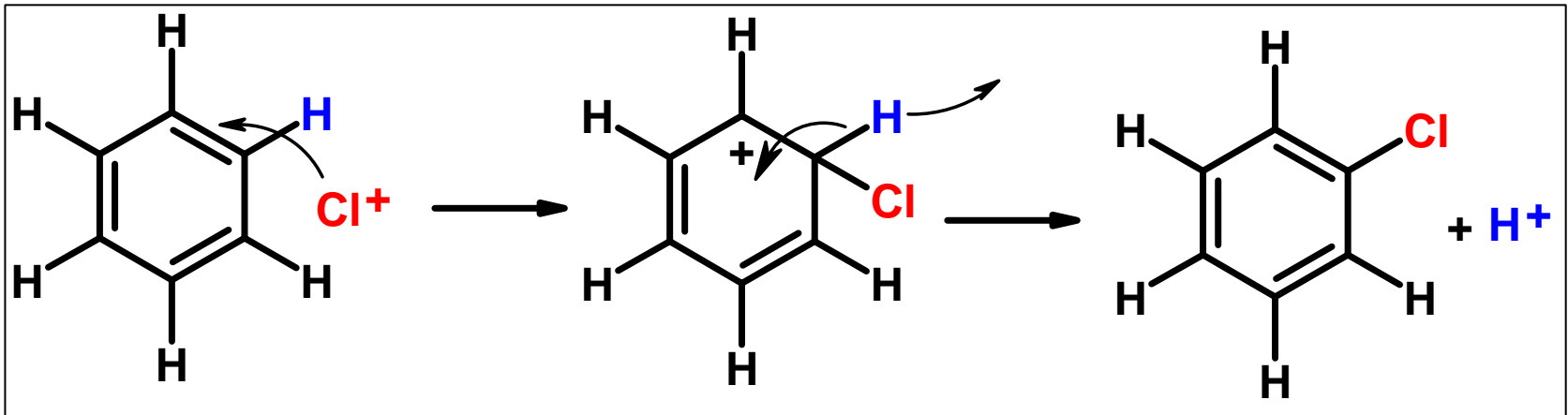


***ortho*-Chlorphenol**
(2-Chlorphenol)

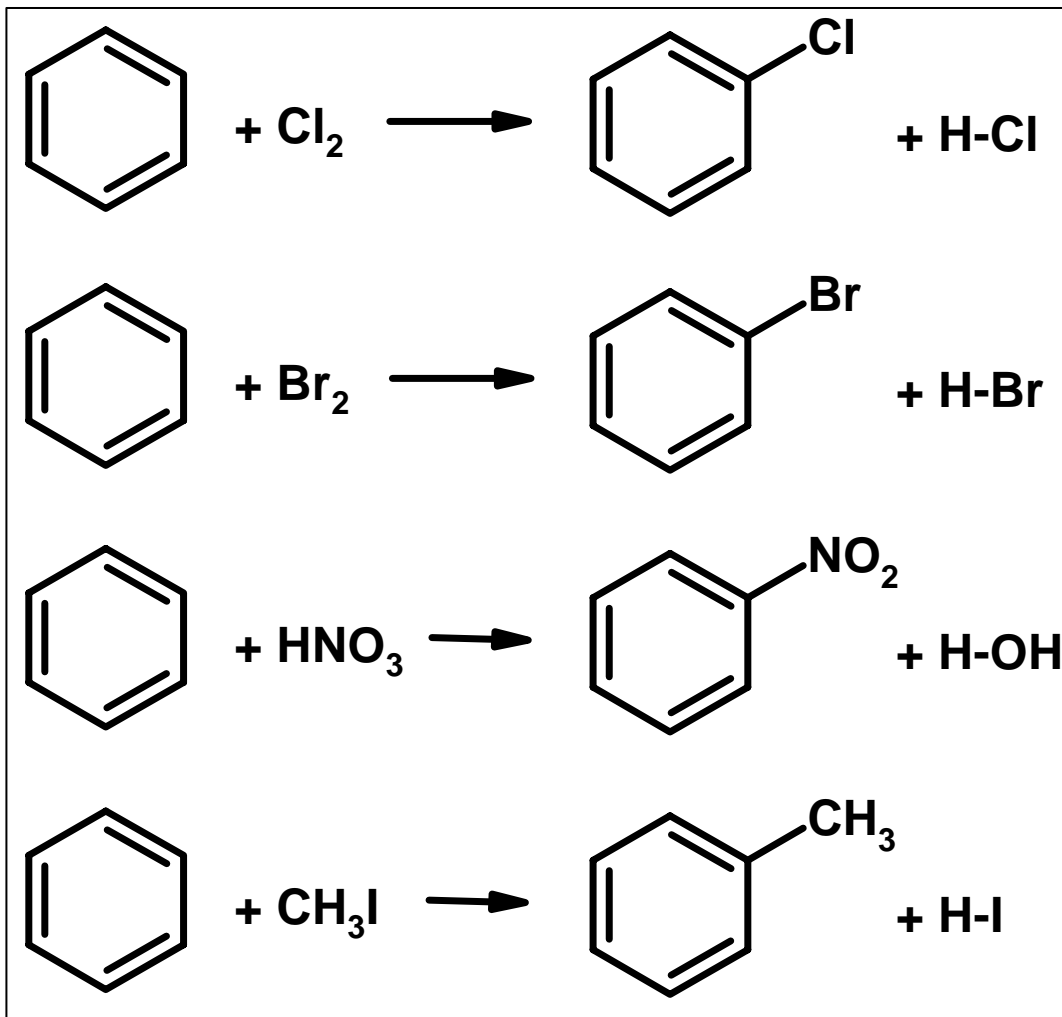
Reaktionen von Aromaten: Elektrophile Substitution (S_E)

Ein H am Aromaten wird durch einen Substituenten ersetzt.
Durch das π -Elektronensextett besitzen die Aromaten eine **relativ hohe Elektronendichte am Ring**, sie werden daher **elektrophil angegriffen**. Das angreifende Teilchen trägt eine positive Ladung.

Der Mechanismus der elektrophilen Substitution ist **zweistufig**:
1) Das Elektrophil bildet eine σ -Bindung mit einem Ring-C.
Es entsteht ein (durch Mesomerie stabilisiertes) **Kation**.
2) Durch **Abspaltung eines H** wird der **Aromat zurückgebildet** (Wiedergewinnung der Aromaten-Resonanzenergie).



Beispiele für elektrophile Substitutionen am Aromaten

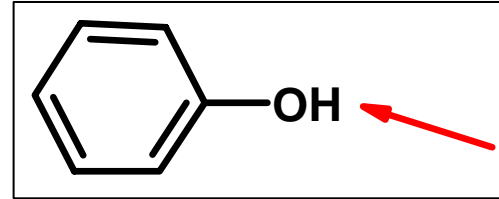


Die aktiven Elektrophile sind jeweils Kationen: Cl^+ , Br^+ , NO_2^+ , CH_3^+ , etc.

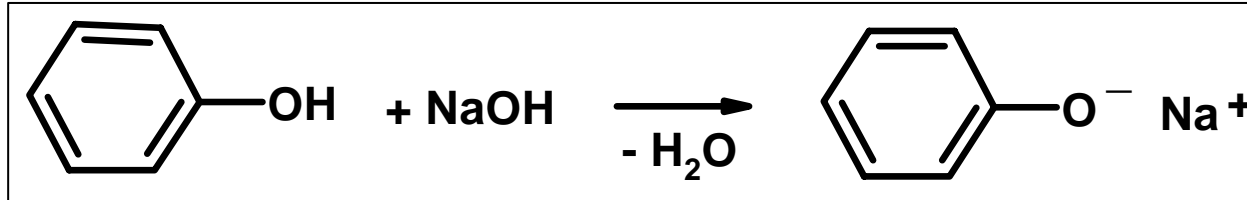
- Chlorierung (Halogenierung)
- Nitrierung
- Alkylierung

Als Katalysatoren werden **Lewis-Säuren** (Elektronenpaar-Akzeptoren) eingesetzt, z.B. FeCl_3 , AlCl_3 , FeBr_3 . Sie begünstigen die Entstehung der Elektrophile:
 $\text{AlCl}_3 + \text{Cl-Cl} \Rightarrow \text{AlCl}_4^- + \text{Cl}^+$.

Phenole

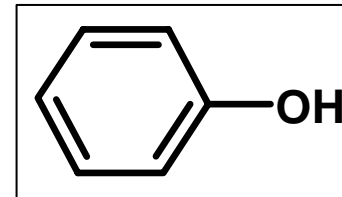


- **aromatische Hydroxyverbindungen**
- **stärker sauer als aliphatische Alkohole, aber immer noch relativ schwach sauer**
- **bilden mit starken Basen wasserlösliche Salze (Phenolate)**
- **bilden als Alkohole Ether und Ester**



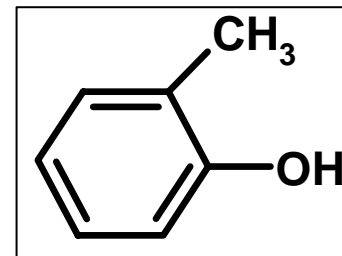
Phenol

- **giftig, löslich in Wasser**
- **bakterizide Wirkung (Desinfektionsmittel)**
- **Kunststoffherstellung (Phenoplaste)**
- **wichtige Grundchemikalie**



Kresol (Methylphenol)

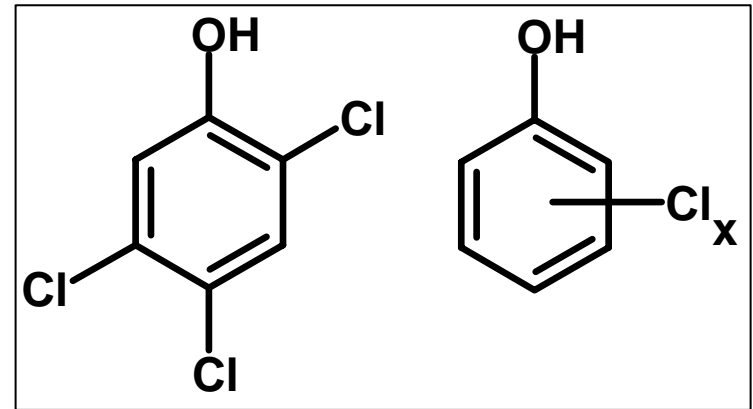
- **giftig, mäßig löslich in Wasser**
- **Desinfektionsmittel**



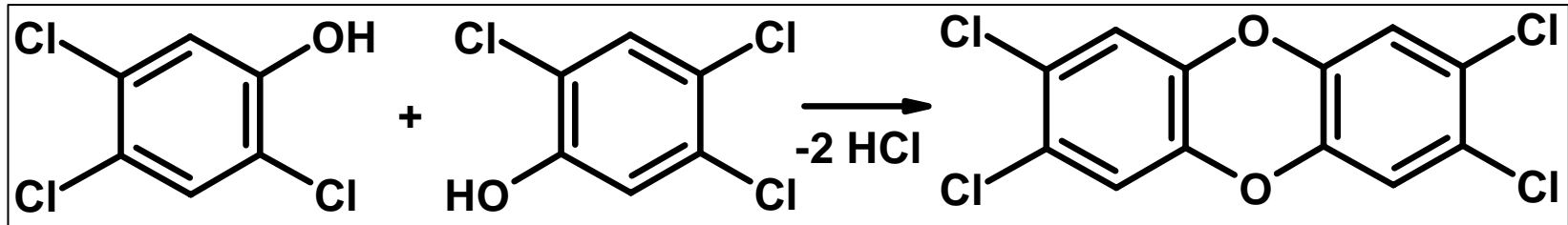
Chlorphenole und Dioxine

Polychlorierte Phenole

- enthalten neben der OH-Gruppe **1-5 Chloratome**
- Entstehen durch Chlorierung von Phenolen in vielen chemischen Prozessen, besonders bei
 - **Bleiche von Zellstoff** aus den Phenolen des Lignins,
 - **Herbizidherstellung**.
- biologisch schwer abbaubar



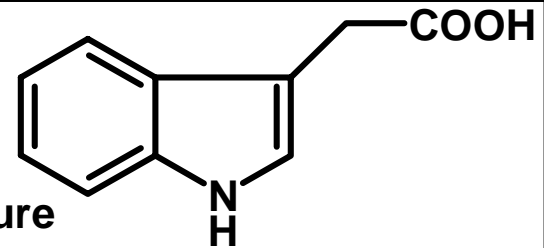
“Dioxine” (Beispiel: 2,3,7,8-Tetrachlorbenzodioxin, TCDD)



- Dioxine entstehen bei der **Verbrennung von chlorierten Verbindungen**, bes. leicht aus chlorierten Phenolen. Ihre Bildung kann durch Verbrennung bei hohen Temperaturen verhindert werden.
- Es existieren **75 verschiedene chlorierte Dioxine**.
- Dioxine sind **toxisch, stark teratogen** und kaum biologisch abbaubar.

Herbizide

Auxin
3-Indol-
essigsäure



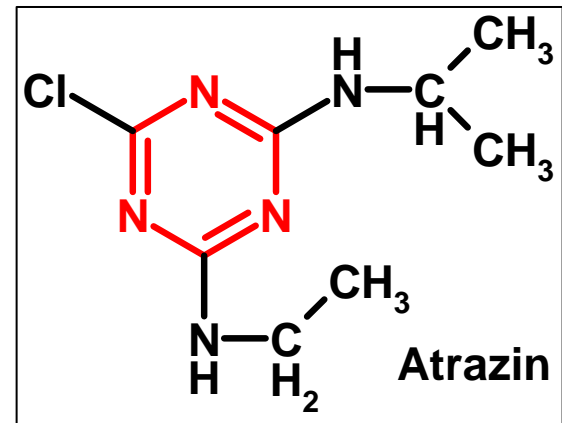
Herbizide sind anorganische oder organische Verbindungen, die als **Unkrautbekämpfungsmittel (Pflanzenschutzmittel, Pestizide)** eingesetzt werden. Sie wirken meist selektiv **gegen zweikeimblättrige (dikotyle) Schadpflanzen** durch **Hemmung von Stoffwechselfunktionen** (Atmung, Photosynthese, Wachstum). Wuchsstoffherbizide wirken ähnlich wie das natürliche Pflanzen-Wachstumshormon (Auxin) 3-Indoleessigsäure.

Triazin-Herbizide

- Beispiel: Atrazin
(für Getreide, Zuckerrohr, Ananas etc.)

Harnstoffderivat-Herbizide

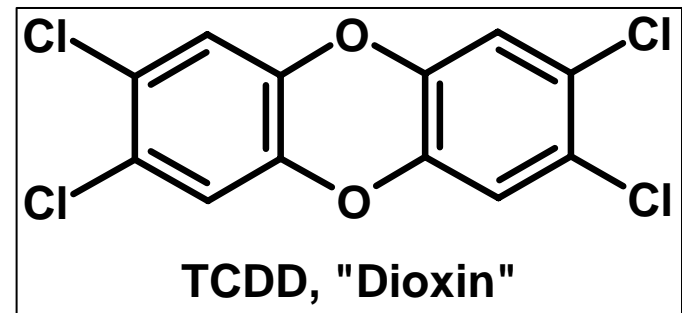
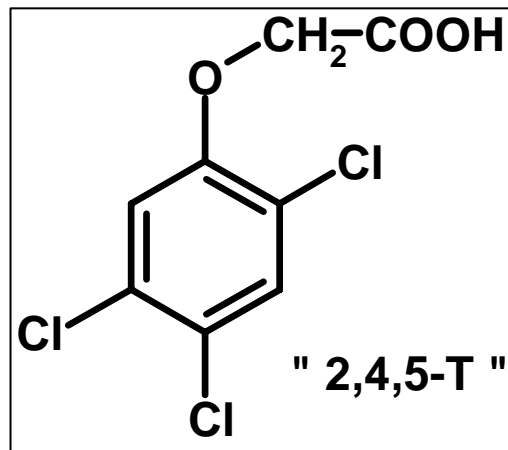
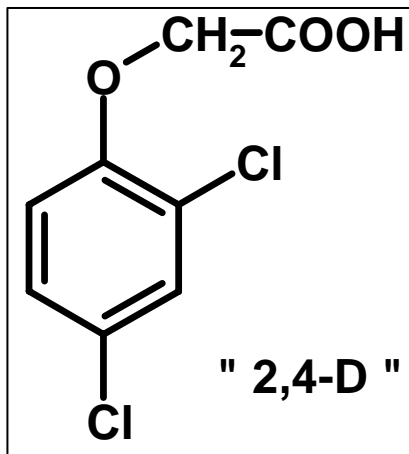
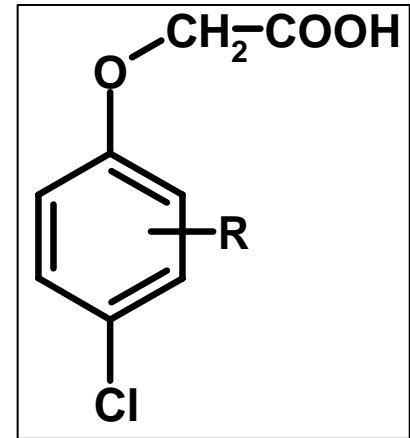
- sehr effektiv (5 g auf 1000 m²)
- Beispiel: Fluometuron (für Baumwolle, Zuckerrohr etc.)
- Beispiel: Chlorsulfuron (für Getreide, Nutzpflanzen allgemein)



Herbizide

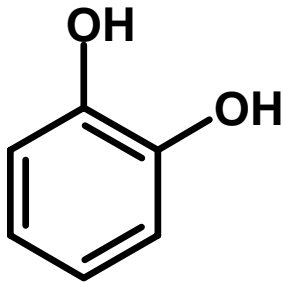
Phenoxyessigsäure-Herbizide

- **2,4-Dichlorphenoxyessigsäure** ("2,4-D")
- wichtigstes im Weizenanbau verwendetes Herbizid
- **2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure** ("2,4,5-T")
- Ester von 2,4-D und 2,4,5-T wurden im **Vietnamkrieg** in großen Mengen zur großflächigen Entlaubung abgeworfen ("Agent Orange")
- besonders 2,4,5-T enthielt das aus der Produktion stammende, hochgiftige und teratogene **2,3,7,8-Tetrachlorbenzodioxin, TCDD**, als Verunreinigung

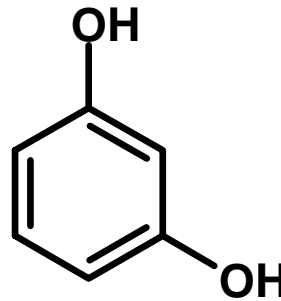


Zweiwertige Phenole

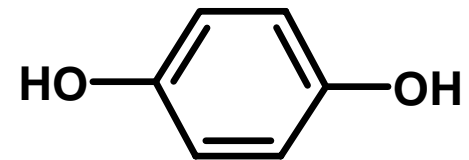
- zweiwertige Phenole sind sehr **oxidationsempfindlich** (Dunkelfärbung an der Luft, chinoide Oxidationsprodukte)
- Verwendung als **Antioxidantien** (Sauerstoff- und Radikalfänger)
- sind in vielen Naturstoffen enthalten



1,2-Dihydroxybenzol
Brenzcatechin

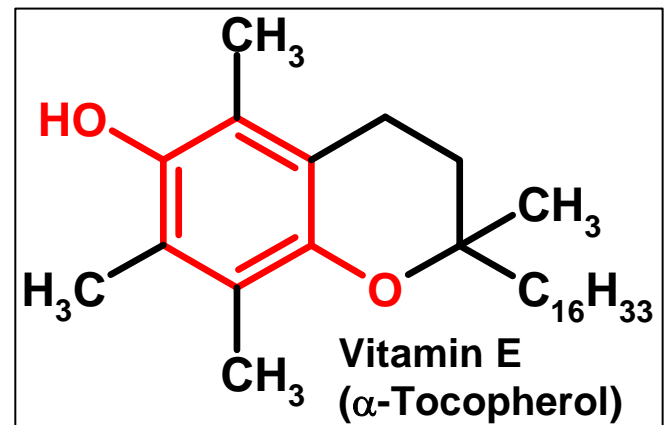


1,3-Dihydroxybenzol
Resorcin



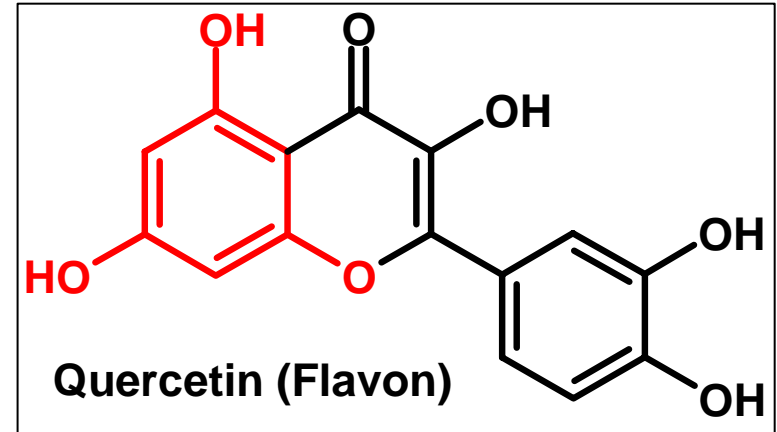
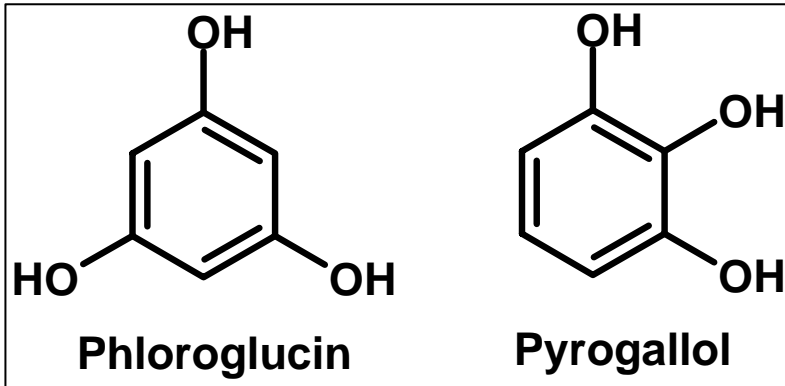
1,4-Dihydroxybenzol
Hydrochinon

- **Brenzcatechin** ist ein Bestandteil fotografischer Entwickler, **Resorcin** ein wirksames Antiseptikum.
- Die **Hydrochinonstruktur** ist z.B. im **Vitamin E** enthalten, das als Antioxidans in den Lipidmembranen wirkt.



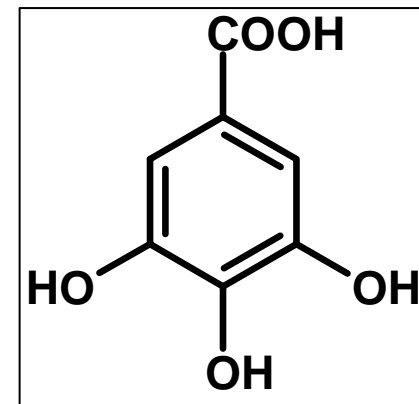
Dreiwertige Phenole

- Phenole mit drei OH-Gruppen
- in **Gerbstoffen** enthalten (Tannine)
- Bestandteil von **Blütenfarbstoffen** (Flavone, Anthocyane)



Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure)

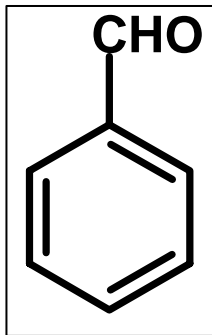
- ist in **Galläpfeln** enthalten
- **Gerbstoffe** (Tannine) enthalten Gallussäureester
- Fe-Komplexe der Gallussäure ergeben tief blaue oder schwarze Farben (“**Eisen-Gallus-Tinte**”)



Aromatische Aldehyde

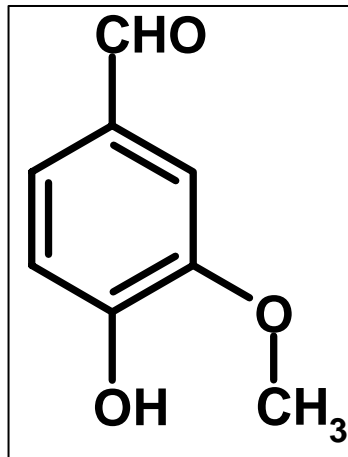
- funktionelle Gruppe: **C=O**
(Carbonylgruppe, Ketogruppe, Oxogruppe)
- wichtige Reaktionen: **Aldolkondensation**, Cannizzaro-Reaktion
- häufig intensiver Geruch oder Geschmack
- werden durch Luftsauerstoff leicht zu den entsprechenden Benzoesäuren oxidiert

Benzaldehyd



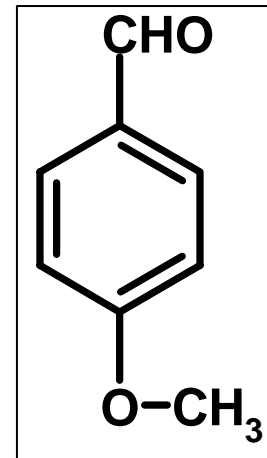
“Bittermandelaroma”

3-Methoxy-4-hydroxy-benzaldehyd



“Vanillin”

4-Methoxy-benzaldehyd

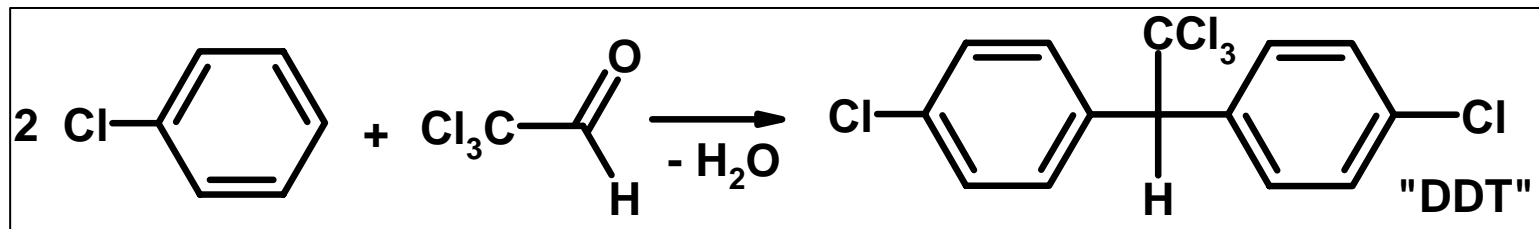


“Anisaldehyd”

Insektizide

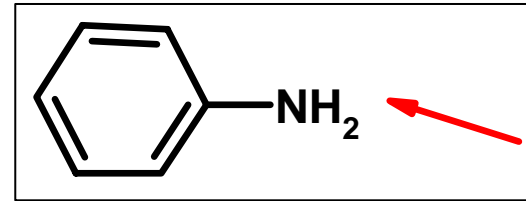
Insektizide machen nur 10-15% der verwendeten Pflanzenschutzmittel (Pestizide) aus. Die häufigsten Pestizide sind Herbizide (gegen Unkräuter) und Fungizide (gegen Pilze). Es sollten verstärkt **natürliche Insektizide**, z.B. die aus Chrysanthemen gewonnenen **Pyrethroide**, eingesetzt werden.

Dichlordiphenyltrichlorethan ("DDT")

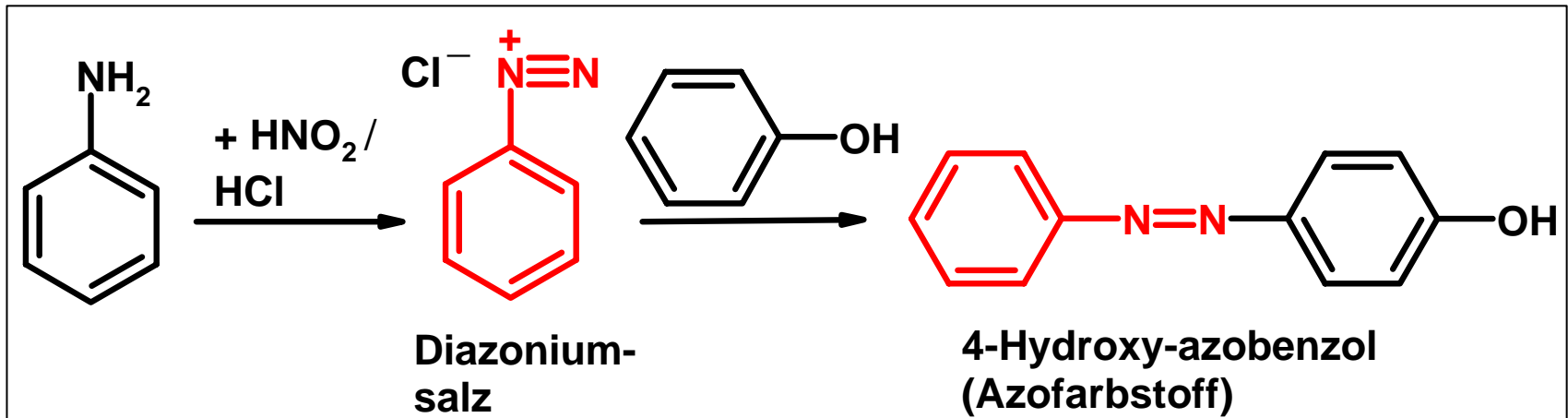


- **Kontaktgift** mit großer Breitenwirkung
- positiv: große Erfolge in der **Insektenbekämpfung** (Malaria)
- negativ: - in zu großen Mengen verwendet
 - **reichert sich im Fettgewebe an**
 - **schädlich besonders für Fische und Vögel**
 - **schwer abbaubar, verbleibt in der Nahrungskette**
- in Entwicklungsländern noch verwendet, Weltproduktion stark eingeschränkt

Aromatische Amine



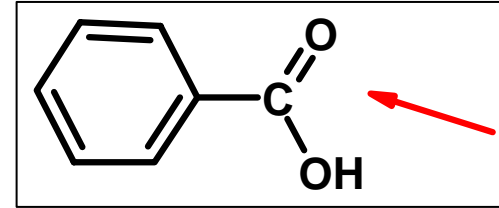
- Verhalten ähnlich den aliphatischen Aminen, geringere Basizität
- Umsetzung mit **salpetriger Säure** führt zu **Diazoniumsalzen**, die mit Phenolen oder aromatischen Aminen zu **Azofarbstoffen** gekuppelt werden (Azokupplung).



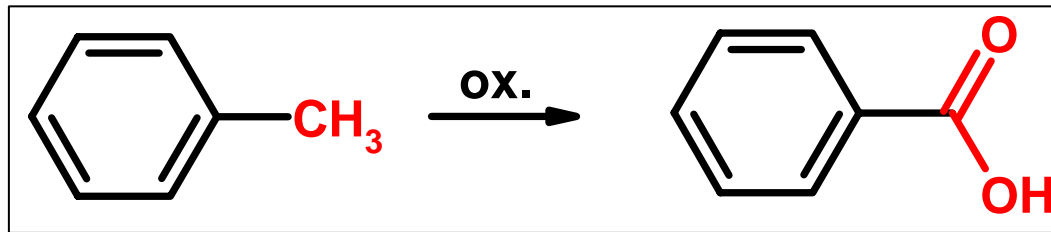
Anilin

- wichtigstes aromatisches Amin
- Einsatz in der **Farbenindustrie**
- hergestellt durch Reduktion von Nitrobenzol
- giftig, cancerogen
- Ausgangsstoff für die ersten **Azofarbstoffe** (Anilinfarbstoffe, **BASF**)

Aromatische Carbonsäuren



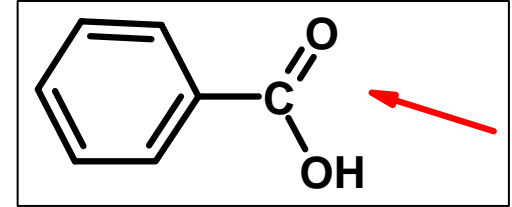
- Reaktionsverhalten **analog den aliphatischen Carbonsäuren** (Bildung von Säurederivaten, wie z.B. Estern, Amiden)
- etwas stärker sauer als aliphatische Säuren
- werden durch **Oxidation von Methylgruppen am Aromaten** mittels starker Oxidationsmittel hergestellt



Benzoessäure

- verwendet zur Konservierung von Lebensmitteln
- nur im sauren Milieu bakterizid
- Entgiftungsprodukt von Toluol im Stoffwechsel
- Benzoessäureester sind geruchsaktiv

Aromatische Carbonsäuren



Salicylsäure (*ortho*-Hydroxybenzoesäure)

- erstmals aus **Weidenrinde** isoliert
- stark fiebersenkend und schmerzlindernd, greift den Magen an
- der Essigsäureester ist eines der am häufigsten verwendeten **Schmerzmittel** (Acetylsalicylsäure, "ASS", "**Aspirin**")

para-Aminobenzoesäure ("PABA")

- wichtiger **Bakterienwuchsstoff**
- **Sulfonamide** sind wichtige Bakterioostatika ("Antibiotika"), die PABA im Bakterienstoffwechsel verdrängen
- PABA-Ester sind wichtige **Lokalanästhetika** (Procain, Novocain)

