

**MEHR
ERFAHREN**

ABITUR-TRAINING

Gymnasium

Chemie 2

Baden-Württemberg

Naturstoffe · Aromaten
Kunststoffe

STARK



**MEHR
ERFAHREN**

ABITUR-TRAINING

Gymnasium

Chemie 2

Baden-Württemberg

Naturstoffe · Aromaten
Kunststoffe



STARK

Inhalt

Vorwort

Naturstoffe	1
1 Kohlenhydrate und optische Aktivität	2
1.1 Molekülchiralität und optische Aktivität	2
 1.2 Monosaccharide	6
1.3 Disaccharide	14
1.4 Polysaccharide	17
 Zusammenfassung	21
 Aufgaben	24
 2 Aminocarbonsäuren und Proteine	30
2.1 Aminosäuren als Bausteine der Proteine	30
2.2 Peptide	39
2.3 Aufbau- und Strukturprinzipien von Proteinen	42
2.4 Enzyme	47
 Zusammenfassung	50
 Aufgaben	52
3 Nucleinsäuren – der Speicher genetischer Information	58
3.1 Bausteine der Nucleinsäuren	58
3.2 Die Primärstruktur der DNA	60
3.3 Ein Modell der DNA	61
 Zusammenfassung	62
 Aufgaben	62
Aromatische Verbindungen	63
 1 Benzol und der aromatische Zustand	64
1.1 Der Begriff der „Aromatizität“	64
1.2 Eigenschaften und Struktur von Benzol	64
1.3 Die Bindungsverhältnisse im Benzolmolekül	66
1.4 Mesomerie und Mesomerieenergie	67
1.5 Die Hückel-Regel	69
 1.6 Reaktionsverhalten von Benzol	70
 Zusammenfassung	73
 Aufgaben	74

2	Weitere wichtige aromatische Verbindungen	77
2.1	Nitrobenzol und Anilin	77
2.2	Benzolsulfonsäure	78
 2.3	Aromaten mit aliphatischen Seitenketten	79
2.4	Mehrkernige Aromaten und Heteroaromaten	85
	Zusammenfassung	87
	Aufgaben	88
3	Gesundheitsgefährdung durch Chemikalien	95
3.1	Die toxikologische Forschung	95
3.2	Grenzwerte der WHO	96
3.3	Sicherheitsdatenblätter und Gefahrstoffverordnung	96
3.4	Die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) und andere Grenzwerte	97
	Zusammenfassung	98
	Aufgaben	98
Kunststoffe		103
1	Die Geschichte der Kunststoffe	104
2	Wichtige Syntheseverfahren	105
2.1	Kunststoffsynthese durch Polymerisation	105
2.2	Kunststoffsynthese durch Polykondensation	111
2.3	Kunststoffsynthese durch Polyaddition	117
 	Zusammenfassung	119
	Aufgaben	120
3	Der Zusammenhang zwischen den Eigenschaften und der Struktur von Kunststoffen	133
3.1	Eigenschaften und Struktur der thermoplastischen Kunststoffe	133
3.2	Eigenschaften und Struktur duroplastischer Kunststoffe	135
3.3	Eigenschaften und Struktur der Elastomere	135
	Zusammenfassung	136
	Aufgaben	137
4	Verarbeitung von Kunststoffen	138
4.1	Herstellung duroplastischer Formteile	138
4.2	Verarbeitung thermoplastischer Werkstoffe	138
4.3	Verarbeitung von Textilfasern	139
4.4	Herstellung geschäumter Werkstoffe	141
	Zusammenfassung	142
	Aufgaben	142

5	Verwertung von Kunststoffabfällen	144
5.1	Werkstoffliches Recycling	145
5.2	Rohstoffliche Verwertung	146
5.3	Energetische Verwertung	147
	Zusammenfassung	148
	Aufgaben	149
Lösungen		151
Anhang		227
Stichwortverzeichnis		231

Autoren: Dr. Karl-Eugen Maubetsch und Helmut Moll

Besonderer Dank gilt Christoph Maubetsch für zahlreiche Anregungen, Hinweise und fachliche Ratschläge sowie der Redaktion des Stark Verlags für die tatkräftige Unterstützung bei der Erstellung des Manuskripts.



Im Hinblick auf eine eventuelle Begrenzung des Datenvolumens wird empfohlen, dass Sie sich beim Ansehen der Videos im WLAN befinden. Haben Sie keine Möglichkeit, den QR-Code zu scannen, finden Sie die Lernvideos auch unter:

<http://qrcode.stark-verlag.de/84732V>

Vorwort

Liebe Schülerin, lieber Schüler,

in drei klar strukturierten Kapiteln deckt dieser Trainingsband Chemie 2 das im Pflichtbereich der Abiturprüfung verlangte Grundwissen zu den Themen „**Naturstoffe**“, „**Aromatische Verbindungen**“ und „**Kunststoffe**“ vollständig, anschaulich und leicht verständlich ab.

Damit ist Ihnen dieses Buch eine wertvolle Hilfe bei der effektiven Vorbereitung sowohl auf das Abitur als auch auf Klausuren und für den **unterrichtsbegleitenden Einsatz** in der gesamten Kursphase geeignet.

Anhand prägnanter **Beispiele**, einprägsamer **Merksätze**, übersichtlicher **Abbildungen** und knapper **Zusammenfassungen** wird das prüfungsrelevante Wissen leicht nachvollziehbar dargestellt und erläutert.

Eine Vielzahl von **Aufgaben** im Anschluss an jede thematische Einheit ermöglicht Ihnen die **Anwendung, Wiederholung, Einübung und Vertiefung** des erworbenen Wissens. Anhand der vollständigen **Lösungen**, die Sie am Ende des Buches finden, können Sie Ihren Lernerfolg direkt überprüfen.

Das umfassende **Stichwortverzeichnis** erlaubt Ihnen das schnelle Auffinden der wichtigsten Begriffe.

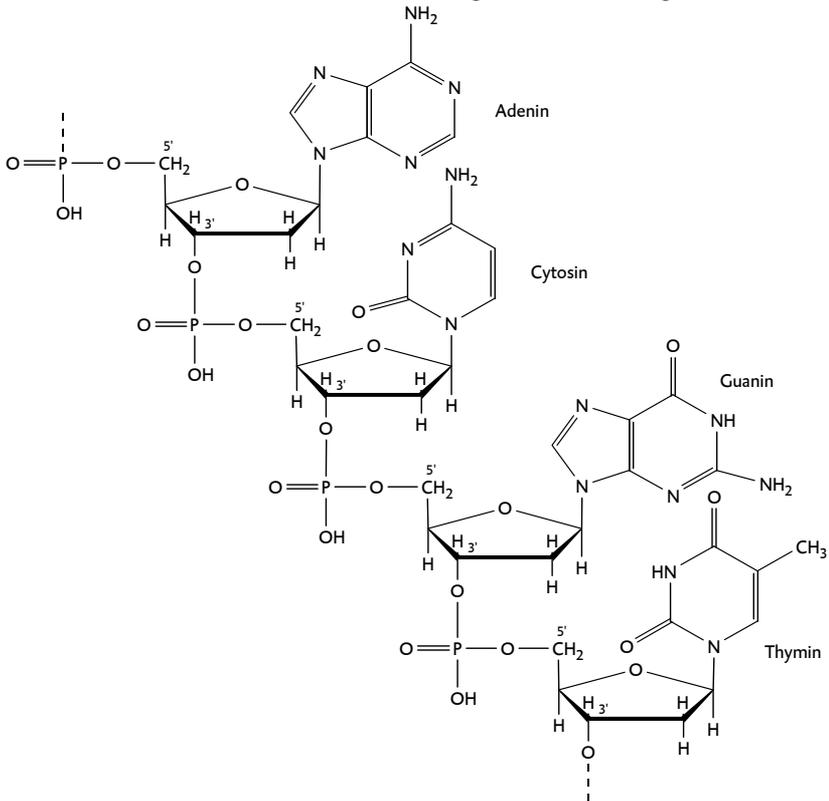
Zu ausgewählten Themenbereichen gibt es **Lernvideos**, in denen wichtige chemische Zusammenhänge dargestellt werden. An den entsprechenden Stellen im Buch befindet sich ein QR-Code, den Sie mithilfe Ihres Smartphones oder Tablets scannen können – Sie gelangen so schnell und einfach zum zugehörigen Lernvideo.



Viel Erfolg bei Ihren Prüfungen wünschen Ihnen das Autorenteam und der Stark Verlag.

3.2 Die Primärstruktur der DNA

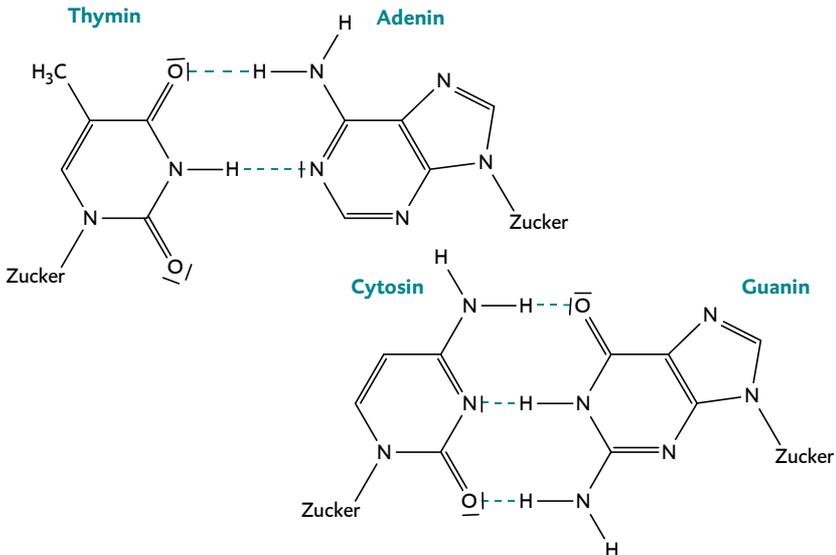
Pentosen enthalten Hydroxylgruppen (–OH) als funktionelle Gruppen, die mit Phosphorsäure unter Wasserabspaltung zu Estern reagieren können. Diese Kondensationsreaktion findet im Falle der Bildung der Nucleinsäuren sowohl am dritten als auch am fünften Kohlenstoffatom des Zuckers statt. Auf diese Weise entsteht eine lange Kette, in der Zuckermoleküle und Phosphatreste über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Jeweils an das Kohlenstoffatom C 1 des Zuckers wird eine der vier organischen Basen gebunden:



Die Enden der DNA-Kette sind nicht identisch: An einem Ende befindet sich ein Phosphat-Rest, am anderen Ende ein Zuckermolekül. Die DNA-Kette besitzt deshalb eine definierte **Richtung**, die man durch Angabe der Position der veresterten Sauerstoffatome, etwa mit 5' → 3' beschreibt. Die Verlängerung der Kette kann nur am 3'-Ende durch Anhängen eines neuen Nucleotids erfolgen.

3.3 Ein Modell der DNA

WATSON und CRICK stellten im Jahr 1952 ihr Modell der **Sekundärstruktur** der DNA vor. Dieses Modell erfüllt alle Anforderungen, die an eine Substanz gestellt werden müssen, welche die genetische Information tragen soll. Demnach liegen bei der DNA zwei parallel verlaufende Molekülfäden vor, abwechselnd aus Zucker und Phosphat aufgebaut, deren anhängende Basen über Wasserstoffbrückenbindungen in ihren Positionen gehalten werden. Da die beiden Zucker-Phosphatketten immer im gleichen Abstand und immer parallel aneinander liegen, kann immer nur eine „kurze“ Pyrimidin-Base mit einer „langen“ Purin-Base paaren. Die Anzahl der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen ist ebenfalls unterschiedlich, sodass sich definierte Basenpaare ergeben: Adenin tritt mit Thymin über zwei, Cytosin mit Guanin über drei Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung:



Aus diesen Bindungsverhältnissen ergibt sich zwangsläufig die **gegenläufige** Orientierung der beiden Zucker-Phosphat-Ketten des Doppelstranges.

Die Röntgenstrukturanalyse der DNA führte zu einer weiteren wichtigen Erkenntnis: Die beiden parallel nebeneinander liegenden Zucker-Phosphat-Stränge sind miteinander verdrillt, sodass ein schraubig gewundener Doppelstrang, die so genannte **DNA-Doppelhelix**, entsteht. Je 10,5 Basen-Paaren bilden eine Windung. Diese räumliche Anordnung ist die **Tertiärstruktur** der DNA.



Zusammenfassung

1. Die Stickstoffbasen sind heterozyklische Ringsysteme. Sie sind Pyrimidin- und Purin-Derivate. Die Stammverbindung **Pyrimidin** ist ein Sechsring mit zwei Stickstoffatomen. Die Stammverbindung **Purin** besteht aus einem Pyrimidinring und einem Fünfring mit ebenfalls zwei Stickstoffatomen (Imidazolring). Purinbasen sind Adenin und Guanin; zu den Pyrimidinbasen gehören Cytosin und Thymin, Uracil ist am Aufbau der Ribonukleinsäure (RNA) beteiligt.
2. **Nucleoside** sind Verbindungen aus den Stickstoffbasen (Purin- oder Pyrimidin-Derivate) und einer Pentose.
3. **Nucleotide** enthalten zusätzlich eine oder mehrere Phosphorsäure-Gruppen. Nucleotide sind die Bausteine der Nukleinsäuren und als solche Träger der **genetischen Information**. In den Zellen sind sie auch Überträger chemischer Energie.
4. Nukleinsäuren sind Polymere aus Nucleotiden. Diese sind über Phosphodiester-Gruppen zwischen den Hydroxylgruppen an den Positionen 5 und 3 einer Pentose mit den jeweils nächsten Pentosen verbunden.
Die **DNA** besteht aus einer **Doppelhelix**. Desoxyribose-Phosphat-Sequenzen wechseln ab und bilden das Rückgrat. Die Basen sind über ein Stickstoffatom glykosidisch an die Zuckerbausteine gebunden und stehen sich in bestimmten Paaren gegenüber: Adenin und Thymin bzw. Guanin und Cytosin. Diese **komplementäre Basenpaarung** erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen. DNA kommt überwiegend in den Chromosomen im Zellkern vor.

Aufgaben



51. Welcher Stoffgruppe gehören Ribose und Desoxyribose an? Charakterisieren und vergleichen Sie die beiden Moleküle.
52. Was versteht man unter organischen Basen, Nucleosiden und Nucleotiden? Zeichnen Sie die Strukturformel eines Nucleotids mit der Base Adenin.
53. Beschreiben Sie den Aufbau der DNA. Berücksichtigen Sie dabei die Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur.

Aromatische Verbindungen



Nach der Umweltkatastrophe, die am 10. Juli 1976 durch den Pflanzenschutzmittelhersteller Icmesa im norditalienischen SEVESO verursacht wurde, reinigt ein Arbeiter in einem Schutzanzug ein Auto, das die mit „Dioxin“ (TCDD) verseuchte, gesperrte Zone verlässt.

1 Benzol und der aromatische Zustand

1.1 Der Begriff der „Aromatizität“

Schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts war eine große Zahl von Substanzen meist pflanzlicher Herkunft bekannt, die wegen ihres charakteristischen Geruchs als „**aromatische** Verbindungen“ bezeichnet wurden. Hierzu zählte man z. B. Vanillin, Wintergrünöl, Cumarin und Bittermandelöl. Aus diesen Naturstoffen wurden Verbindungen wie z. B. Benzoesäure, Zimtsäure, Anilin und Phenol isoliert und charakterisiert. Der strukturelle Aufbau dieser aromatisch riechenden Naturstoffe und ihre systematische Beziehung zu anderen bekannten Kohlenwasserstoffen blieb jedoch lange Zeit unklar.

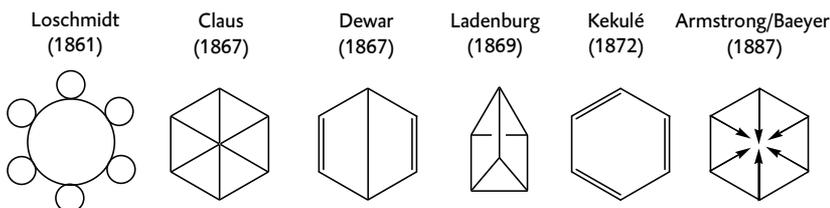
Erste chemische Analysen zeigten, dass die damals bekannten aromatischen Verbindungen einen „Kern“ aus **sechs Kohlenstoffatomen** besitzen, wie er auch in dem von FARADAY im Jahre 1825 im Leuchtgas entdeckten **Benzol** enthalten ist. Von Benzol ausgehend gelang es, aromatische Verbindungen synthetisch herzustellen. Da Benzol sehr charakteristische Eigenschaften zeigt, wurden alle Stoffe, die sich vom Benzol ableiten lassen und in ihren Eigenschaften dem Benzol gleichen ebenfalls „aromatisch“ genannt, ohne Rücksicht darauf, ob sie einen besonderen Geruch besitzen oder nicht.

1.2 Eigenschaften und Struktur von Benzol

Vorschläge zur Struktur des Benzolmoleküls

Die chemische Analyse durch Faraday ergab, dass Benzol aus sechs Kohlenstoffatomen und sechs Wasserstoffatomen aufgebaut ist, also die **Summenformel C_6H_6** besitzt. Alle Kohlenstoff- und alle Wasserstoffatome sind den Analysen zufolge außerdem untereinander **chemisch gleichwertig**.

Die Anordnung der Bausteine im Benzolmolekül aber blieb lange Zeit rätselhaft. In der zweiten Hälfte des 19. Jh. wurden verschiedenste, aus heutiger Sicht teils „abenteuerliche“ Vorschläge zur Struktur des Benzols gemacht:



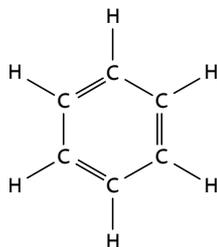
Benzol ist eine krebserregende farblose, lichtbrechende, leicht entzündliche Flüssigkeit mit aromatischem Geruch, die mit stark rußender Flamme verbrennt. Die Dichte der Flüssigkeit ist mit $0,879 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ geringer als die von Wasser, die Dämpfe sind schwerer als Luft. In Wasser ist Benzol nicht löslich, es ist jedoch in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzin leicht löslich. Die Flüssigkeit siedet bei $80,1 \text{ }^\circ\text{C}$ und kristallisiert bei $5,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Benzol ist im **Erdöl** enthalten. Größere Mengen fallen bei der Herstellung von Koks aus Steinkohle an. Ein heute wichtiges Verfahren ist die Extraktion aus Pyrolysebenzin.

Aus dem Verhältnis der Zahl der Wasserstoffatome zur Zahl der Kohlenstoffatome folgerte man, dass es sich bei Benzol um eine **ungesättigte** Verbindung handeln müsse. Eine Addition von Halogenatomen an die Doppelbindungen sollte demnach gelingen, tatsächlich aber wird z. B. Bromwasser von Benzol nicht entfärbt. Unter Anwesenheit von wasserfreiem Eisenchlorid (FeCl_3) oder wasserfreiem Aluminiumchlorid (AlCl_3) erhält man aus Benzol und Brom stattdessen Verbindungen wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$. Statt Additions- laufen also **Substitutionsreaktionen** ab. Bei diesen Substitutionen entsteht immer nur ein einziges **Mono**substitutionsprodukt, während stets drei isomere **Di**-substitutionsprodukte, eine ortho-, meta- bzw. para-Form bekannt sind.

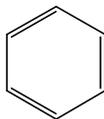


Die Ringstruktur von Kekulé

Diese und weitere analytische Befunde mussten anhand der Strukturformel für das Benzolmolekül erklärbar sein, was deren Aufklärung zunächst sehr erschwerte. KEKULÉ schlug 1872 eine **Ringstruktur** mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen vor. In diesem Ringmolekül bildet jedes der sechs Kohlenstoffatome mit den zwei benachbarten Kohlenstoffatomen und einem Wasserstoffatom je eine Einfachbindung. Außerdem besitzt das Molekül sechs Elektronen, die einem **System aus Doppelbindungen** zuzuordnen sind:

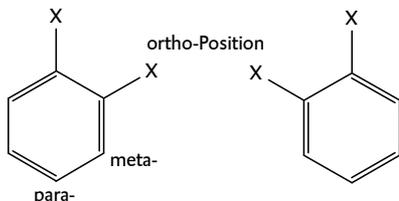


Kurzform:

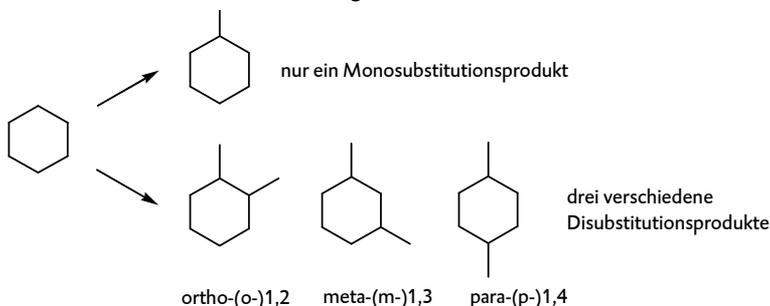


Dieser Strukturformel widerspricht allerdings nicht nur das zuvor beschriebene, für eine ungesättigte Verbindung **untypische Verhalten** des Benzols. Auch warf die Bestimmung der **C–C-Bindungslänge**, die zwischen der einer C–C-Einfach- und C=C-Doppelbindung liegt, sowie die Hydrierungsenergie

des Benzolmoleküls, die geringer ist, als man es bei Vorhandensein dreier Doppelbindungen erwartet (siehe S. 68), neue Fragen auf. Schließlich ließ die Beobachtung, dass es immer nur ein einziges ortho- bzw. meta- oder para-Disubstitutionsprodukt des Benzols gibt, Zweifel an der Richtigkeit von Kekulé's Formel aufkommen.

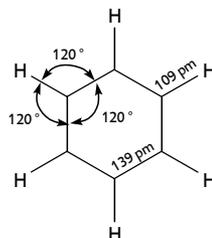


Durch die zusätzliche Annahme eines schnellen „Platzwechsels“ von Einfach- und Doppelbindungen erklärte Kekulé die **Gleichwertigkeit** aller sechs Bindungen im Ring und konnte so die von ihm postulierte Benzolformel mit seinen Versuchsergebnissen in Einklang bringen. So lassen sich etwa die bei den Mono- und Disubstitutionen auftretenden, verschiedenen Zahlen an Isomeren mit der Annahme einer ringförmigen Struktur mit **gleichwertigen** Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen sehr gut deuten:



1.3 Die Bindungsverhältnisse im Benzolmolekül

Nach der heute anerkannten Vorstellung beschreibt man das Benzolmolekül als ein ebenes (**planares**), gleichseitiges Sechseck, in dem alle C–C-Bindungslängen mit 139 pm und alle Bindungswinkel mit 120° einheitlich sind. Die Kohlenstoffatome, die die Ecken des Sechsecks bilden, sind durch Einfachbindungen miteinander verbunden. Eine weitere Einfachbindung bildet jedes Kohlenstoffatom mit je einem Wasserstoffatom.



Pro Kohlenstoffatom verbleibt damit noch ein Elektron, das für eine weitere Atombindung genutzt werden könnte. Diese sechs Elektronen lassen sich im Benzolmolekül keinem der Ringkohlenstoffatome zuweisen, sondern liegen **gleichmäßig verteilt** über das Molekül vor. Man spricht von einem **delokalisierten π -Elektronensystem**, dessen Ladungsverteilung als „Ladungswolke“ gezeichnet wird, die ober- und unterhalb der Ringebene liegt:

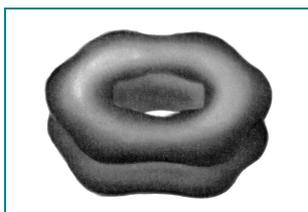
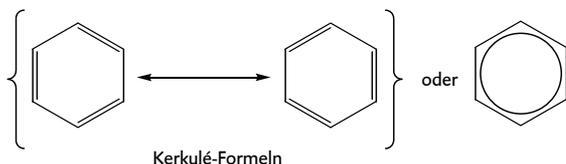


Abb. 14: Delokalisation der π -Elektronen; Ladungswolke ober- und unterhalb der Ringebene des Benzolmoleküls

1.4 Mesomerie und Mesomerieenergie

Zeichnerische Darstellung der Bindungsverhältnisse

Kann man die Elektronenverteilung in einem Molekül nicht durch eine einzige Strukturformel exakt darstellen, so hat man es mit dem Phänomen der **Mesomerie** zu tun. Die Elektronenverteilung im Molekül lässt sich dann nur durch Einsatz mehrerer **mesomerer Grenzformeln**, z. B. mit den so genannten Kekulé-Strukturen, angenähert umschreiben. Die in der Realität vorliegende Elektronenverteilung wird dadurch nicht korrekt wiedergegeben, da die Elektronen gleichmäßig über alle Bindungszentren **delokalisiert** sind. Mesomere Grenzformeln symbolisiert man durch geschweifte Klammern und Mesomeriepfeile, die man nicht mit den Pfeilen für chemische Gleichgewichte verwechseln darf.

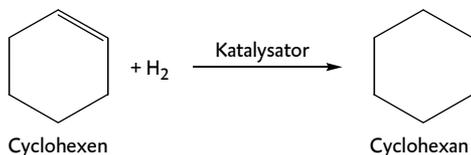


Die mesomeren Grenzformeln kommen in der Realität nicht vor. Benzol ist also **kein Gemisch** aus den beiden gezeigten Molekülformen. Vielmehr ist die Elektronenverteilung in allen Benzolmolekülen gleich und entspricht einem „Zwischenzustand“ zwischen den zeichnerisch darstellbaren Grenzstrukturen. Für das Benzolmolekül ist daher auch das in der vorangegangenen Abbildung rechts gezeigte Symbol üblich, in dem die Elektronen nach einem Vorschlag von ROBINSON als Kreis in den Sechsring eingezeichnet werden.

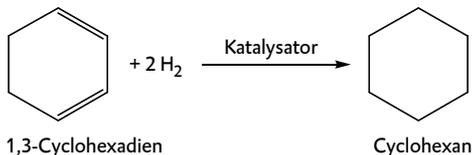
Energetische Aspekte des mesomeren Zustandes

Wie bereits erwähnt, ist die Hydrierungsenergie des Benzolmoleküls geringer als man es bei Vorhandensein dreier Doppelbindungen erwarten würde. Die tatsächliche Bindungssituation stellt also einen **energieärmeren** und damit stabileren Zustand dar, als jede der beiden zuvor gezeigten Grenzstrukturen. Das Ausmaß dieser **Mesomeriestabilisierung** lässt sich abschätzen, indem man die für Benzol experimentell ermittelbare Hydrierungsenthalpie mit der für das hypothetische Cyclohexatrien theoretisch zu erwartenden Hydrierungsenthalpie vergleicht. Dazu geht man schrittweise vor, indem man die Zahl der Doppelbindungen erhöht.

- Bei der Hydrierung von **Cyclohexen** werden $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ frei gesetzt:



- Wenn man **1,3-Cyclohexadien** zu Cyclohexan hydriert, erwartet man dementsprechend einen Energiebetrag von $240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tatsächlich misst man jedoch nur $232,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



- Hydriert man schließlich **Benzol** zu Cyclohexan, so beträgt die Hydrierungsenthalpie $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, nicht $360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wie es für das hypothetische Cyclohexatrien zu erwarten wäre.

Das Benzolmolekül ist also um etwa $151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energieärmer als ein hypothetisches Cyclohexatrien-Molekül. Dies ist mit der Delokalisation der Elektronen über die sechs Kohlenstoffatome des Ringes zu begründen. Der energetisch günstige Effekt einer Delokalisation von Elektronen zeigt sich bereits im 1,3-Cyclohexadien-Molekül, wenn auch – aufgrund der geringeren räumlichen Ausdehnung – weniger deutlich.

Die folgende Grafik fasst das Ergebnis der Hydrierungsreaktionen zusammen:

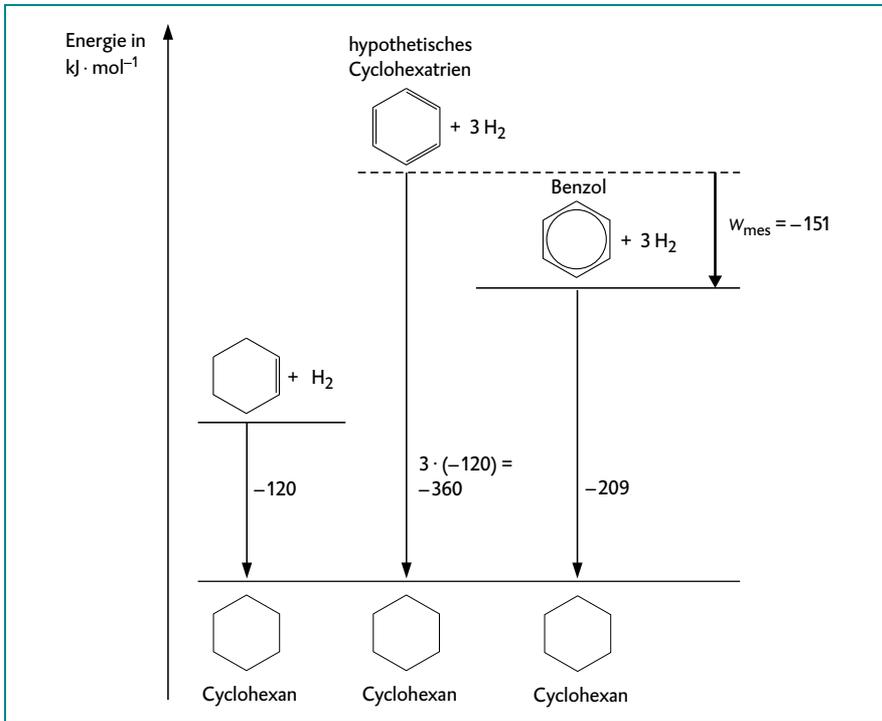


Abb. 15: Mesomerieenergie des Benzols

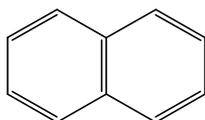
1.5 Die Hückel-Regel

Wie auf Seite 64 bereits erläutert, bezeichnete man in der organischen Chemie Stoffe pflanzlicher Herkunft früher als „aromatisch“, wenn sie einen angenehmen Duft aufwiesen. Später erkannte man, dass in vielen dieser Stoffe „Abkömmlinge“ des Benzolmoleküls vorliegen, und beschränkte die Bezeichnung daher auf Substanzen, die sich von Benzol ableiten und ihm in ihren chemischen Eigenschaften ähnlich sind.

Eine allgemeiner anwendbare Definition des **aromatischen Zustands** liefert die von HÜCKEL im Jahr 1931 aufgestellte Regel:

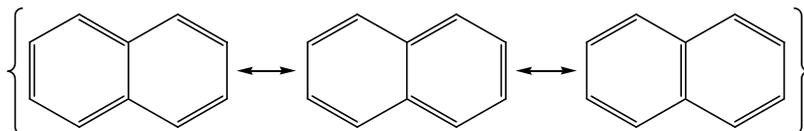
Aromatische Verbindungen weisen **ebene**, zyklische Moleküle mit ringförmig geschlossenen Elektronenwolken aus **$4n + 2$ Elektronen** ($n = 0, 1, 2, 3 \dots$) auf.

Ein erster Hinweis auf das Vorliegen eines delokalisierten π -Elektronensystems mit $4n + 2$ Ringelektronen ist immer dann gegeben, wenn man Grenzformeln aufstellen kann, bei denen Einfachbindungen mit Doppelbindungen im Ringsystem abwechseln. Dann spricht man von einem **konjugierten System**. Ein von Benzol abgeleitetes Beispiel für ein ausgedehnteres konjugiertes System ist das Naphthalinmolekül. Dort sind zwei Benzolringe so miteinander verbunden, dass zwei Kohlenstoffatome beiden Ringen gleichzeitig angehören (siehe S. 86):

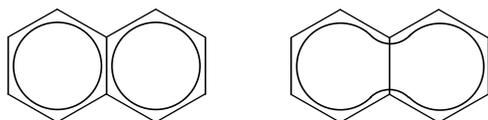


Naphthalin

Die Anzahl der Ringelektronen beträgt 10 und folgt damit der Hückel-Regel. Das über beide Ringe delokalisierte Elektronensystem ist durch zwei weitere mesomere Grenzstrukturen darstellbar:



Hier darf man die Elektronen allerdings **nicht mit zwei Kreisen** symbolisieren, denn dies würde das Vorhandensein von 12 π -Elektronen suggerieren. Alternativ kann man aber die rechts gezeigte Darstellung verwenden:



1.6 Reaktionsverhalten von Benzol

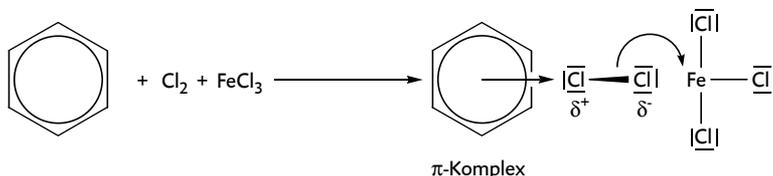
Bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse wurde bereits festgehalten, dass das Reaktionsverhalten von Benzol nicht mit dem der reaktionsfähigen Alkene vergleichbar ist, die leicht Elektrophile wie Halogene an ihre Doppelbindungen addieren oder z. B. Kaliumpermanganat-Ionen reduzieren (Baeyer'sche Probe). Statt elektrophiler Additionsreaktionen laufen an aromatischen Verbindungen **elektrophile Substitutionsreaktionen** ab. Substitutionen sind charakteristische Reaktionen aromatischer Verbindungen und ein weiteres Kriterium für ihre „Aromatizität“ (siehe S. 69).



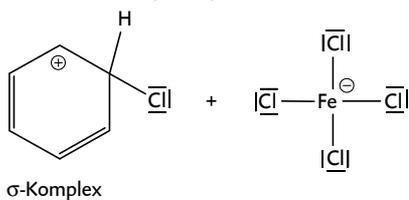
Mechanismus der elektrophilen Substitution an Benzol: Halogenierung mit Chlor

Der Ablauf einer elektrophilen Substitution an Benzol kann anhand einer **Halogenierung**, z. B. mit Chlor, exemplarisch gezeigt werden. Um bei Raumtemperatur eine Substitutionsreaktion zu erreichen, müssen die elektrophilen Eigenschaften des Reaktionspartners durch den Einsatz eines **Katalysators** verbessert werden, da die Elektronendichte im aromatischen Ring für die notwendige Polarisierung und damit für die Bildung eines Elektrophils allein nicht ausreicht.

1. Im **ersten** Reaktionsschritt tritt der elektronenreiche Ring in lose Wechselwirkung mit dem Halogenmolekül. Eisen(III)-chlorid begünstigt die Bildung dieses Übergangszustandes, den man als **π -Komplex** bezeichnet:



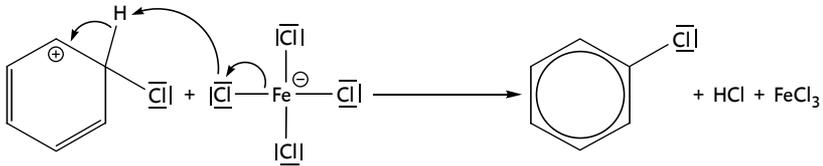
2. Anschließend wird eine σ -Bindung zwischen dem positiv geladenen Chlorion und einem Kohlenstoffatom des Benzolrings gebildet, der stofflich fassbare, mesomeriestabilisierte **σ -Komplex** entsteht. Die heterolytische Spaltung des Chlormoleküls wird durch die Komplexbildung mit dem Katalysator erleichtert. Im Folgenden ist nur eine der drei möglichen mesomeren Grenzformeln gezeigt:



Die Bildung der Einfachbindung im σ -Komplex erfolgt durch zwei Elektronen des delokalisierten Systems, wodurch der aromatische Zustand aufgehoben wird. Der σ -Komplex ist deshalb trotz der Mesomeriestabilisierung **energiereicher** als das Ausgangsmolekül Benzol. Dieser Reaktionsschritt erfordert daher viel Aktivierungsenergie und ist der langsamste, die **Geschwindigkeit** der Gesamtreaktion **bestimmende** Schritt.

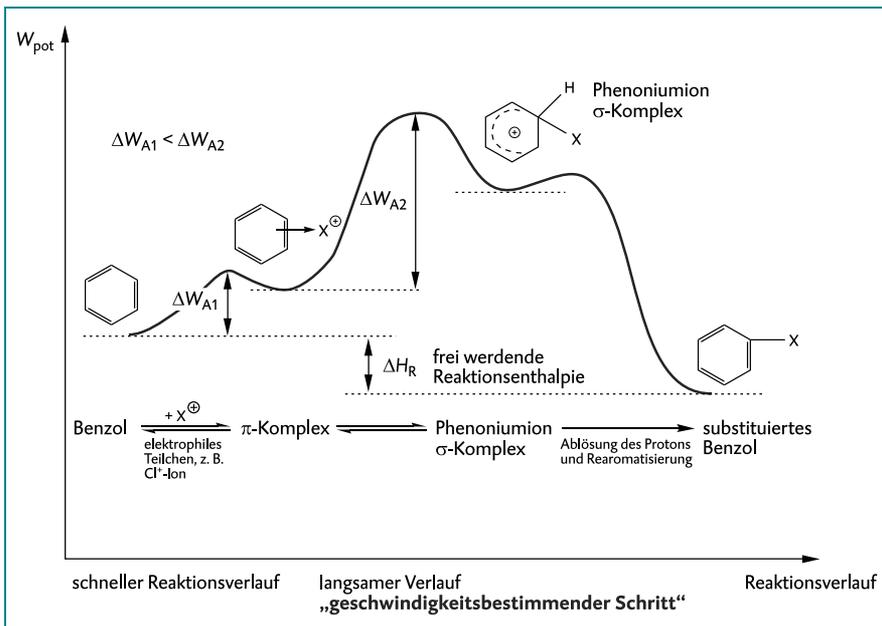
3. Im letzten, schnellen Reaktionsschritt bildet sich ein weiterer Übergangszustand, indem unter heterolytischer Bindungsspaltung ein Proton vom Ring abgespalten wird. Die Reaktionsprodukte Chlorbenzol und Chlorwasserstoff entstehen. Außerdem wird der Katalysator zurückgebildet.

Dieser Reaktionsschritt ist begünstigt, da das **aromatische System** dabei wiederhergestellt wird.



Die Erhaltung des stabilen **aromatischen Zustands** ist bei Aromaten ein wichtiges Argument für die Bevorzugung von **Substitutionsreaktionen** gegenüber Additionen.

Diese Tendenz drückt auch der Verlauf eines Energiediagramms für die elektrophile Substitution am Benzolring aus:





Zusammenfassung

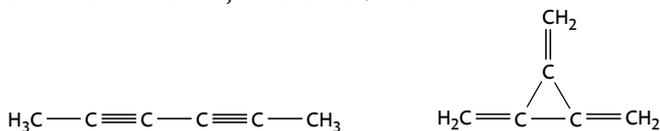
1. **Benzol** gehört zu den giftigen und krebserregenden Gefahrstoffen. Benzol ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, die mit stark **rußender** Flamme verbrennt, was einen Hinweis auf den ungesättigten Charakter gibt. Nachweisreaktionen auf **Doppelbindungen** mit Brom und mit Kaliumpermanganat in wässriger Soda-Lösung (Baeyer'sche Probe) verlaufen mit Benzol allerdings negativ. Alle Wasserstoffatome sind chemisch gleichwertig. Es gibt nur **ein Monosubstitutions-** sowie **drei Disubstitutionsprodukte** von Benzol. Das Benzolmolekül ist stabiler (energieärmer) als das hypothetische Cyclohexatrienmolekül.
2. In der Vergangenheit gab es verschiedene Vorschläge für eine Strukturformel, die den **Bindungszustand im Benzolmolekül** erklären sollte. Diese Formeln geben jedoch die gleichmäßige Bindungsverteilung nicht wieder. Zur zeichnerischen Darstellung wird heute noch die Formulierung von KEKULÉ verwendet. Er schlug ein **ebenes, gleichseitiges Sechseck** mit je drei sich abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen vor. Die **Delokalisierung der π -Elektronen** wird durch mesomere Grenzformeln oder – nach einem Vorschlag von ROBINSON – durch einen Kreis im Zentrum des Sechsecks symbolisiert.
3. Verbindungen, die aus **ebenen, ringförmigen** Molekülen bestehen, bei denen eine **Delokalisierung** der Elektronen über die Ringstruktur möglich ist, werden **aromatisch** genannt. Die Anzahl der π -Elektronen beträgt nach der **Hückel-Regel** $4n + 2$. ($n = 0, 1, 2 \dots$)
4. **Kondensierte aromatische Verbindungen** sind aus mehreren Ringen aufgebaut, wobei benachbarte Ringe jeweils zwei gemeinsame Kohlenstoffatome aufweisen. Vertreter sind z. B. Naphthalin und Anthracen.
5. Im Gegensatz zu den Alkenen, die bevorzugt Additionsreaktionen eingehen, laufen bei aromatischen Verbindungen bevorzugt **Substitutionsreaktionen** ab. Dabei wird ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder einen Rest ersetzt. Der aromatische Charakter des Ringsystems bleibt erhalten. Das π -Elektronensystem angreifende, positiv geladene Teilchen fungiert als Elektrophil, anschließend wird ein Proton vom Benzolring abgespalten. Zur Bildung bestimmter elektrophiler Teilchen müssen **Katalysatoren** eingesetzt werden. Bei den Umsetzungen von Benzol mit Chlor oder Brom sind dies z. B. Aluminiumchlorid bzw. Eisenbromid.
6. Der **Mechanismus** der elektrophilen Substitution verläuft zunächst über einen Anlagerungskomplex (**π -Komplex**). Danach folgt die Bildung eines positiv geladenen Zwischenproduktes (**σ -Komplex**, z. B. Phenoniumion). Durch die Abspaltung eines Protons wird der **aromatische Zustand wieder hergestellt**. Die Reaktion des Protons mit der Base führt zur **Rückbildung des Katalysators**.

Aufgaben



54. Das farblose Benzol löst sich kaum in Wasser, dagegen sehr gut in Benzin. Die Flüssigkeit verbrennt mit stark rußender Flamme. Anders als z. B. das 1,3,5-Hexatrien reagiert Benzol nicht unter sofortiger Umsetzung mit Brom. Auch die Baeyer'sche Probe auf Doppelbindungen mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung verläuft negativ. Geben Sie mögliche Schlussfolgerungen aus diesen experimentellen Befunden an. Formulieren Sie für die Umsetzung von 1,3,5-Hexatrien mit Brom eine Reaktionsgleichung und geben Sie den Reaktionstyp an.

55. Begründen Sie, weshalb die folgenden Strukturen mit der Summenformel C_6H_6 die experimentellen Befunde, die sich anhand der Verbindung Benzol ermitteln lassen, nicht abbilden können.



56. Bei der Namensgebung für Benzol setzt sich mehr und mehr die Bezeichnung *Benzen* bzw. *Benzene* durch. Der Chemiker MITCHERLICH nannte die Substanz noch „Benzin“, im Jahr 1834 gab ihr der Chemiker LIEBIG dann den Namen „Benzol“. Diskutieren Sie diese Namen.

Mitcherlich gewann Benzol aus Benzoesäure. Machen Sie zu diesem Syntheseweg einen Vorschlag und formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Benzol lässt sich aus Ethin H_2C_2 bei Temperaturen zwischen 400 und 500 °C herstellen. Ein technisches Verfahren ist die katalytische Dehydrierung aus Hexan. Formulieren Sie für beide Vorgänge eine Reaktionsgleichung.

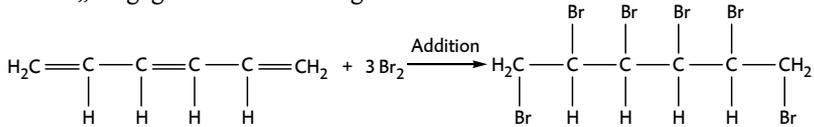
57. Außer KEKULÉ haben noch andere Forscher für Benzol Strukturformeln vorgeschlagen. DEWAR z. B. stellte 1867 die rechts gezeigte Formel auf.



Geben Sie für diese Formel zwei weitere mesomere Grenzstrukturen an. Erläutern Sie zwei experimentelle Sachverhalte, die darlegen, dass die von Dewar vorgeschlagene Struktur den Bindungszustand im Benzol nicht wiedergibt. Berücksichtigen Sie dabei auch die Mono- und Disubstitutionsprodukte. Welcher Reaktionstyp wäre beim Dewar-Benzol bei einer Umsetzung mit Brom bevorzugt zu erwarten?

58. Beschreiben Sie, welche Konsequenzen die Delokalisierung der Elektronen im Sechsring des Benzols im Hinblick auf die Kekulé-Formeln hat.

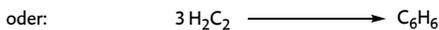
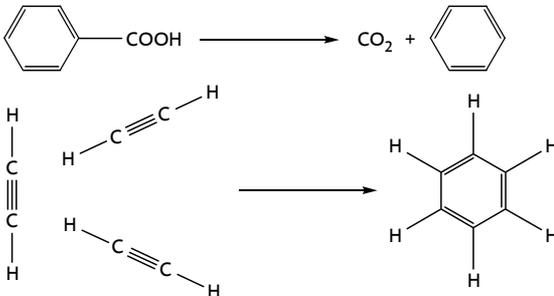
54. Das Lösungsmittel Benzin besteht aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dies sind unpolare Substanzen. Wasser ist ein polares Lösungsmittel. Aus der Löslichkeit in Benzin folgt, dass Benzol aus unpolaren Molekülen besteht. Aus der rußenden Flamme kann gefolgert werden, dass das Verhältnis Kohlenstoff:Wasserstoff zugunsten des Kohlenstoffs verschoben ist; Benzol ist eine ungesättigte Verbindung. Die negativen Nachweise auf Doppelbindungen deuten darauf hin, dass die Reaktionen des Benzols nicht denjenigen eines Cyclohexatriens entsprechen. Sie zeigen einen „ausgeglichene Bindungscharakter“.

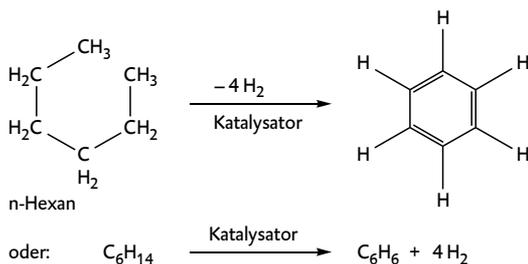


1,3,5-Hexatrien

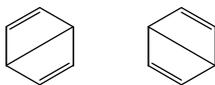
55. Bei Benzol verlaufen die Addition von Brom und die Baeyer'sche Probe auf Doppelbindungen negativ. Bei den angegebenen Verbindungen sind die Reaktionen positiv. Die Substitutionsreaktionen bei Benzol zeigen, dass alle Kohlenstoffatome gleichwertig sind. Dies ist bei den gegebenen Formeln nicht der Fall.
56. Benzin ist die Bezeichnung für eine Mischung von Kohlenwasserstoffen. Die Endung „-in“ deutet auf ungesättigte Verbindungen mit einer Dreifachbindung zwischen Kohlenstoffatomen hin. Die Endung „-ol“ weist ebenfalls auf eine Stoffklasse hin, auf die der Alkanole. Die Substanz Benzol ist aber ein Reinstoff. Die Endung „-en“ ist ein Hinweis auf ungesättigte Verbindungen mit Doppelbindungen. Hier reihen sich die Kerkulé-Formeln ein.

Abspaltung von CO_2 durch Erhitzen (Decarboxylierung):

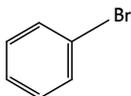




57. Dewar-Formeln:

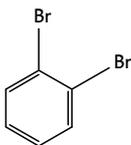


Die Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzol ergibt nur ein Monosubstitutionsprodukt, z. B.:

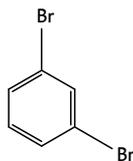


Brombenzol

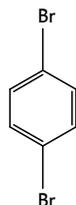
Aus dieser Tatsache folgt die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome. In der Dewar-Formel gibt es unterschiedlich gebundene Wasserstoffatome, die nicht gleichwertig sind. Es müsste daher zwei unterscheidbare Monosubstitutionsprodukte geben. Die Substitution von zwei Wasserstoffatomen liefert bei Benzol drei Produkte:



ortho-Dibrombenzol

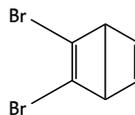
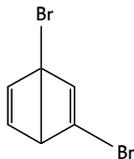
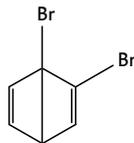
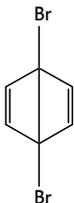


meta-Dibrombenzol



para-Dibrombenzol

Bei der Dewar-Form gibt es sechs Disubstitutionsprodukte, z. B.:



Der hier erwartete Reaktionstyp ist der einer Additionsreaktion.



© **STARK Verlag**

www.stark-verlag.de

info@stark-verlag.de

Der Datenbestand der STARK Verlag GmbH ist urheberrechtlich international geschützt. Kein Teil dieser Daten darf ohne Zustimmung des Rechteinhabers in irgendeiner Form verwertet werden.

STARK



© **STARK Verlag**

www.stark-verlag.de
info@stark-verlag.de

Der Datenbestand der STARK Verlag GmbH ist urheberrechtlich international geschützt. Kein Teil dieser Daten darf ohne Zustimmung des Rechteinhabers in irgendeiner Form verwertet werden.

STARK