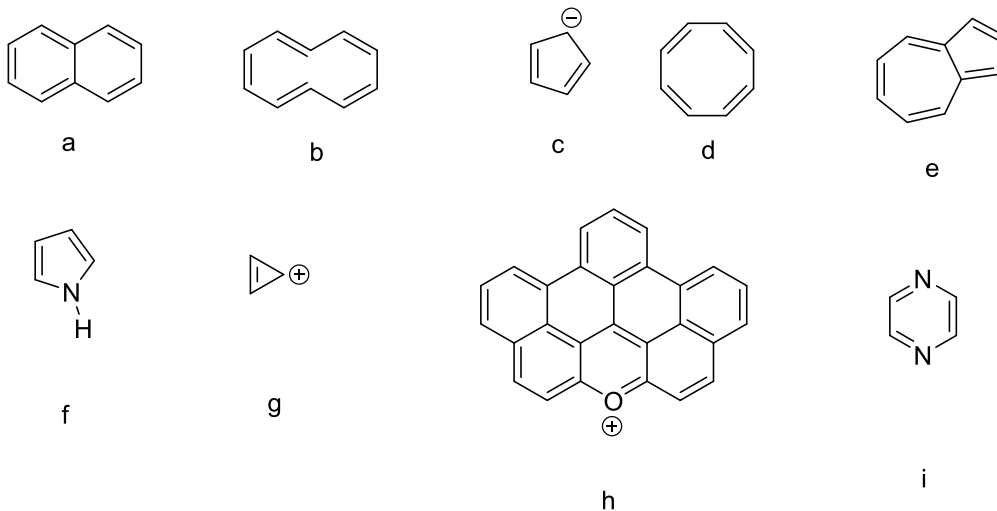


Aromaten

Aromaten bilden in der organischen Chemie eine bedeutende, außerordentlich formenreiche und zahlreiche Stoffgruppe. Es gibt vier Kriterien die erfüllt sein müssen, wenn ein Molekül zu den Aromaten zählen will. Hier noch mal eine kurze Wiederholung:

1. Das Molekül muss planar sein
2. Das Molekül muss einen Ring bilden
3. Es dürfen nur sp^2 hybridisierte C- Atome bzw. Heteroatome vorkommen die in direkter Nachbarschaft stehen (Konjugation)
4. Die Anzahl der Elektronen N muss der Hückel-Regel ($N = 4n + 2$, $n = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$) genügen

An sich ganz einfach aber es gibt doch einige Fallstricke:



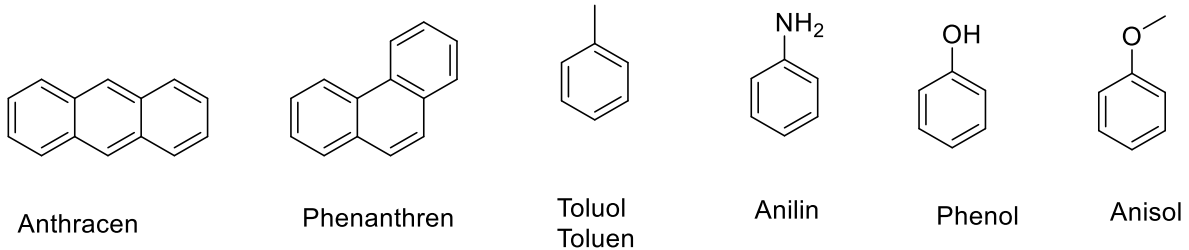
Aufgabe 1: Finden Sie heraus welche der obigen Moleküle Aromaten sind und welche nicht. Für die Namen der jeweiligen Verbindungen könnte es in der Klausur Zusatzpunkte geben

Der Formenreichtum der Aromaten liegt auch darin, dass das Phänomen der Aromatizität zu einer thermodynamischen Stabilisierung des Moleküls führt und die Aromaten sich sozusagen in einer stabilen energetischen Senke befinden. Deshalb kommen Aromaten auch in großer Mannigfaltigkeit in der Natur vor. Das hat wiederum dazu geführt, dass zahlreiche aromatische Moleküle bereits in der Frühzeit der Chemie entdeckt und mit Namen versehen wurden. Für viele solche Moleküle gibt es einen Handelsnamen und auch einen IUPAC Namen aber verwendet wird oft noch der historische Name. Ein typisches Beispiel ist das Benzen:

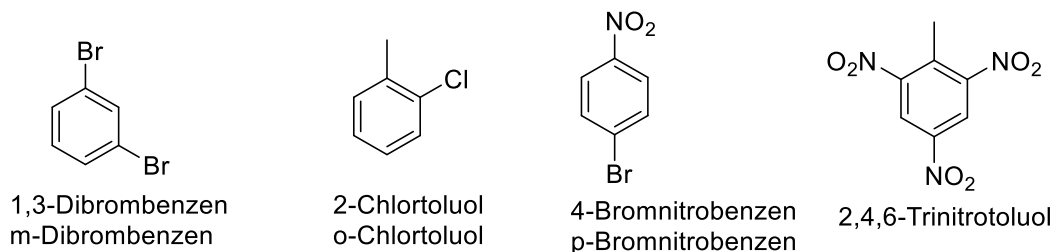
- 17. Jh. Entdeckung durch Glauber „liebliches Oleum“
- 1825 Faraday – „Pheno“
- 1833 Mitscherlich – „Benzin“
- 1843 Liebig – „Benzol“
- IUPAC – „Benzen“

Natürlich ist Benzol aus heutiger Sicht falsch, denn die Endung ol ist für Alkohole reserviert aber raten Sie mal was auf meiner Flasche im Labor steht.

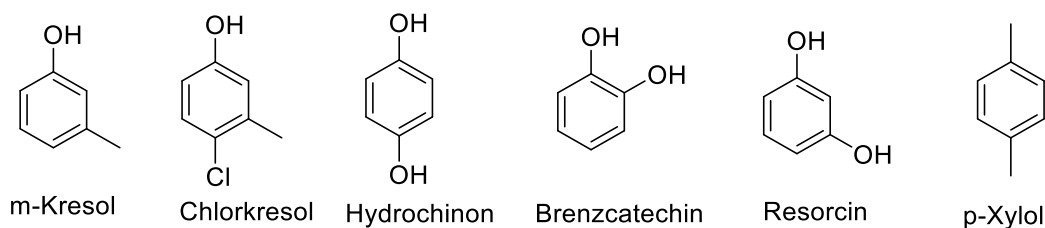
Aber es geht noch weiter. Auch substituierte Aromaten wurden schon zeitig entdeckt und mit Namen versehen. Dem konnte sich auch die IUPAC nicht verschließen und hat diese Trivialnahmen zur Basis der Nomenklatur gemacht. Hier gibt es also wieder mal Lernstoff in Form von Grundkörpern und Namen:



Ist kein Trivialname vorhanden, wird einfach der Name des Substituenten vorangestellt, z. B. Brombenzen oder Nitrobenzen. Wenn ein zusätzlicher Substituent eingeführt wird, kann man durchnummerieren (kleine Zahlen!) oder man benutzt die Ausdrücke **ortho**, **meta** und **para** um die Position festzulegen.



Ein Problem gibt es, wenn zwei Trivialnamen aufeinander fallen, aber die Lösung ist hier recht einfach. Man generiert einen neuen Trivialnamen! Entweder wie bei Kresol oder Xylol mit o,m,p oder gleich für jedes Molekül was neues wie bei den Dihydroxybenzolen.



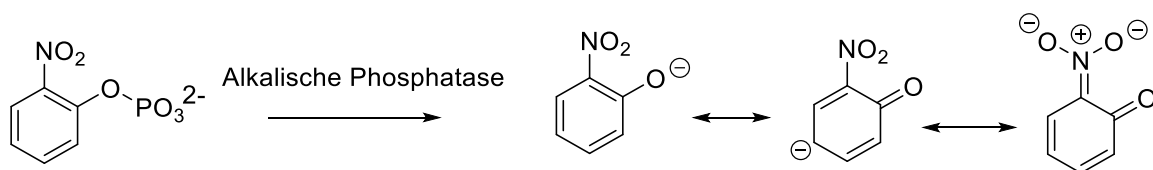
Es gibt zahlreiche aromatische Naturstoffe und technische Chemikalien die Sie auch benutzen ohne es zu wissen oder zu hinterfragen. Deshalb ist

Aufgabe 2: Recherchieren Sie folgende Substanzen und machen Sie sich deren Vorkommen klar: Camazulen, Eugenol, Thymol, Pyranin, Vanillin

Hinweis: Chemie ist eine Wissenschaft der Formelbilder und nicht des Wortes. Natürlich nutzen wir im Gespräch auch die Namen der Verbindungen. Wenn Sie aber eine Chemikalie kaufen wollen und im Katalog oder in einer Datenbank suchen, gibt es damit meist Probleme. Dafür gibt es als Lösung die CAS Nummer. Das ist eine international gültige Zahlenfolge die Chemikalien eindeutig und sprach- und kontextfrei kennzeichnet. Vom oben abgebildeten Chlorkresol gibt es noch drei weitere Isomere. Das Chlorkresol, so wie es abgebildet ist hat die CAS Nr. [59-50-7]. Auf Chemikalienflaschen finden Sie diese Zahlenfolge meist in eckigen Klammern aber immer mit dieser Struktur aus drei

durch Bindestriche getrennten Ziffernfolgen. Wikipedia ist zwar bei manchen Stichworten ziemlich umstritten aber in Bezug auf chemische Angaben sehr genau und gut und daher eine zuverlässige Informationsquelle. Unsere Uni-Bibliothek bietet auch den Zugang zu den Datenbanken Reaxys und Scifinder. Dort können Sie zur Chemikaliensuche auch die Strukturformel eingeben. Versuchen Sie es ruhig einmal, ist gar nicht so schwer.

Aromaten zeigen ein sehr spezielles Verhalten in chemischen Reaktionen. Dies basiert auf der Wechselwirkung zwischen den Elektronenpaaren. Man hat schon sehr zeitig herausgefunden, dass sich die Elektronenpaare nicht einzelnen Doppelbindungen zuordnen lassen. So sind z.B. alle Bindungen gleich lang und so wie wir es schreiben, sollte es ja kurze Doppelbindungen und etwas längere Einfachbindungen geben. Ja mehr noch, die Elektronen im Ring können auch mit benachbarten Elektronen von Substituenten wechselwirken und diese mit in das System an Doppelbindungen einbeziehen. Man bezeichnet diesen Effekt als Mesomerie. Davon sind keine Einfachbindungen betroffen und es erfolgen auch keine Veränderungen am eigentlichen Gerüst des Moleküls. Alles bleibt schön wo es ist, mit Ausnahme der π -Elektronen des Aromaten und benachbarter n- oder π -Elektronen der Substituenten. Bitte beachten! Dafür gibt es auch einen eigenen Reaktionspfeil der nur für die Mesomerie verwendet werden darf. Sie sollten sich auch vergewissern, dass die Ladungen erhalten bleiben, denn die können nicht so einfach verschwinden. In Ihrer späteren Praxis wird Ihnen z. B. die folgende Reaktion begegnen:



Der Ausgangsstoff ist farblos. Das Enzym spaltet den Phosphatrest ab und es entsteht ein Phenolat-Anion. Die negative Ladung kann durch Mesomerie über das ganze Molekül verteilt werden, was zu einer deutlichen Farbvertiefung führt, die Sie mit bloßem Auge oder auch spektroskopisch verfolgen können. Das funktioniert nicht nur mit Phosphat sondern auch mit anderen Substrat/Enzym Kombinationen. Sie bestimmen damit Enzymaktivitäten und Enzymkinetiken. Gleichzeitig ist die Mesomerie ein wichtiges Grundprinzip für Farbstoffe. Je länger die Konjugation desto längerwellig und energieärmer ist auch das Licht das absorbiert wird. Zu guter Letzt spielt die Mesomerie auch eine große Rolle bei der elektrophilen Substitution am Aromaten selber. Das angreifende Reagenz ist positiv oder zumindest partiell positiv geladen. Es wird natürlich im Molekül am Ort der höchsten Elektronendichte angreifen und genau das bekommen Sie heraus wenn Sie in der Lage sind die Mesomeriemöglichkeiten des Aromaten aufzuzeichnen.

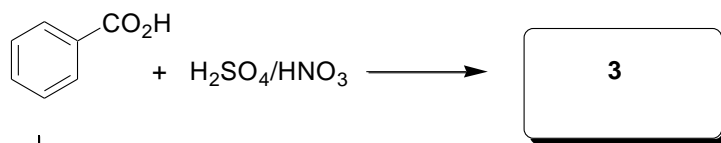
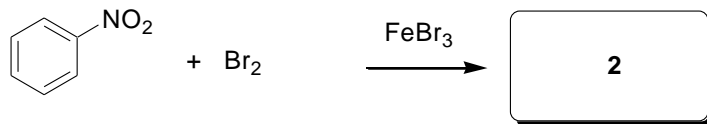
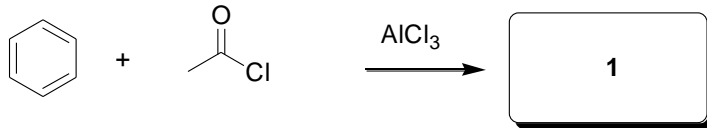
Aufgabe 3:

Führen Sie eine Nitrierung folgender Aromaten mit Nitriersäure durch und bestimmen Sie welches Produkt gebildet wird an Hand der Mesomerie der Ausgangsaromaten (Phenol, Nitrobenzol, Anilin, Toluolsulfonsäure, 1-Naphthol). Machen Sie sich klar was das angreifende Reagenz ist.

Aufgabe 4: Schreiben Sie alle möglichen mesomeren Grenzformeln von 4-Nitroanilin auf.

Aufgabe 5: Warum ist Malachitgrün grün und Kristallviolett violett obwohl sie doch fast die gleiche Formel haben?

Aufgabe 6. Geben Sie die Produkte folgender Umsetzungen an.



Viel Spaß beim Lösen der Aufgaben

D. Weiß