

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

399

Lehramtsvortrag II

Thema: Der aromatische Zustand

Inhalt

1. Einführung
2. Aromatische Systeme
 - 2.1. Darstellung von Benzol
 - 2.2. Resonanzstabilisierung
 - 2.3. Darstellung von Ferrocen
3. Aromatenreaktionen: Die elektrophile Substitution
 - 3.1. Nitrosierung von N,N Dimethylanilin
 - 3.2. Darstellung stabiler π -Komplexe
 - 3.3. Darstellung eines σ -Komplexes
4. Aromatenreaktionen: Die nucleophile Substitution
 - 4.1. Darstellung von 2,4 Dinitrophenylhydrazin

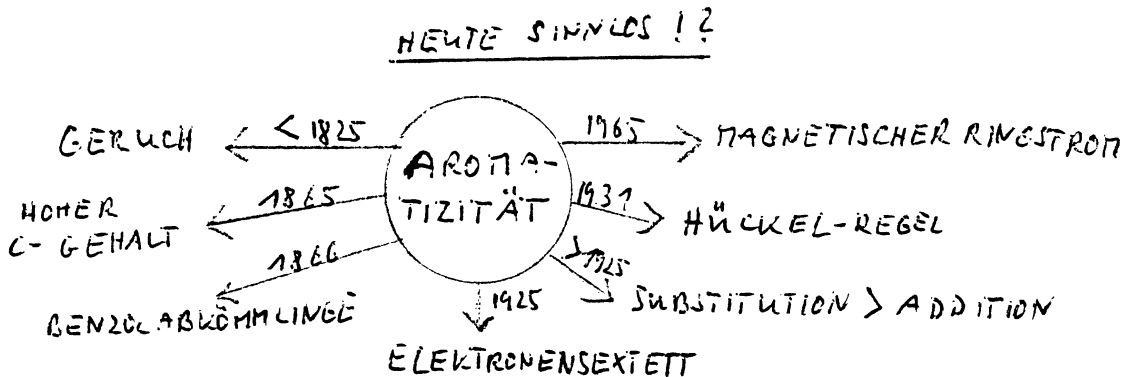
Vortragender: Claus Wehrmann SS 1989

Fachbereich: Chemie Lehramt

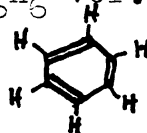
Dr.E. Gerstner, Dr. J. Butenuth

1. Einführung

Was bedeutet Aromatizität? Was soll heute unter dem Begriff verstanden werden? Anhand der Grafik wird der Wandel des Begriffes Aromatizität erläutert.



Benzol (Benzen), ein flüssiger Kohlenwasserstoff (Kp 80°C), wurde 1825 von Faraday aus dem Leuchtgas isoliert. Erst 1865 schlug Kekulé eine Strukturformel cyclischer Art für die Verbindung mit der Summenformel C_6H_6 vor:



Dieser Strukturvorschlag wurde aber schnell verworfen, weil keine Isomere des ortho-Dibrombenzols nachgewiesen werden konnten:



1872 postulierte Kekulé:

Alle Ringpositionen im Benzol sind gleichwertig
Der C-C Bindungsabstand im Benzol beträgt 139pm und liegt damit zwischen dem Bindungsabstand einer C-C Einfachbindung (154 pm) und einer C-C Doppelbindung (134 pm).

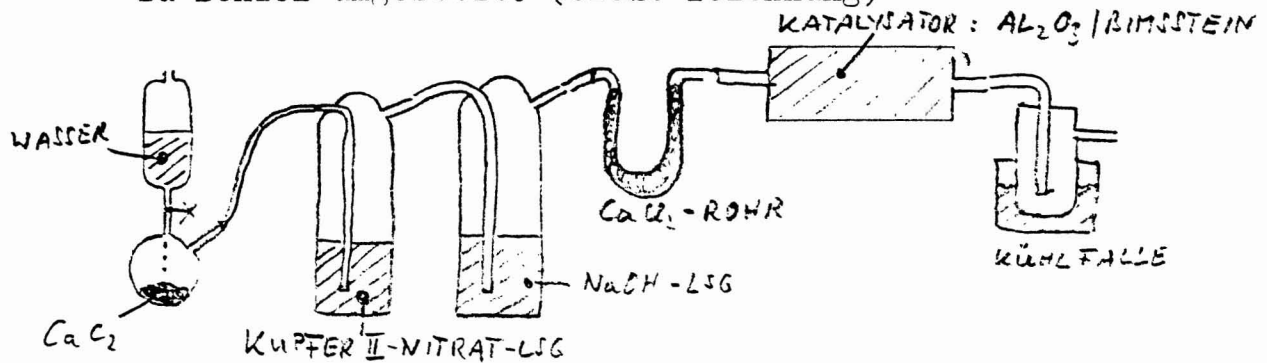


Daraus wurden die energetisch äquivalenten Kekulé-Resonanzstrukturen abgeleitet.

2. Aromatische Systeme

2.1. Darstellung von Benzol

Durch Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid wird Ethin dargestellt und am Katalysator (Aluminiumoxid) zu Benzol umgesetzt. (siehe Zeichnung)



Ethin ist gasförmig. Durch Kondensation bilden sich einige Tröpfchen Benzol in der Kühlfalle.

Der Nachweis eines entstandenen aromatischen Systems gelingt durch Umsetzung mit Methanal in einer elektrophilen Substitution.

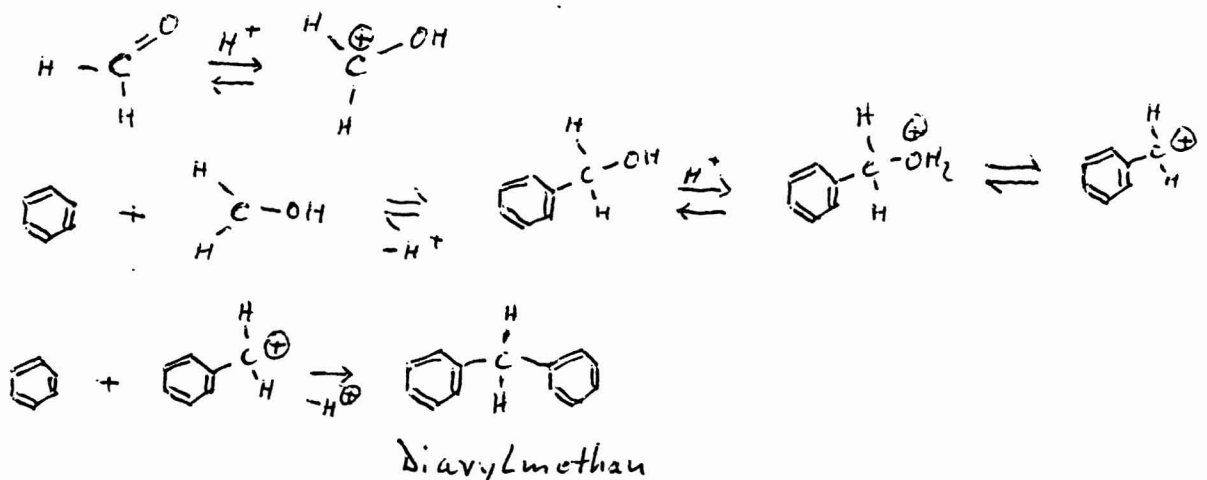
Umsetzung von Benzol mit Methanal (Farbreaktion).

Durch elektrophile Substitution von Formaldehyd an Benzol und anschließende Additions- und Kondensationsreaktionen kommt man über Diarylmethan und chinoiden Verbindungen zu dunkelgefärbten Produkten.

Vergleich von Toluol und Benzol

Versuchsvorschrift

2ml konz. H_2SO_4 werden mit 2 Tropfen Methanal versetzt und geschüttelt. Zu dieser Lösung wird der zu untersuchende Aromat gegeben (1 Tropfen).

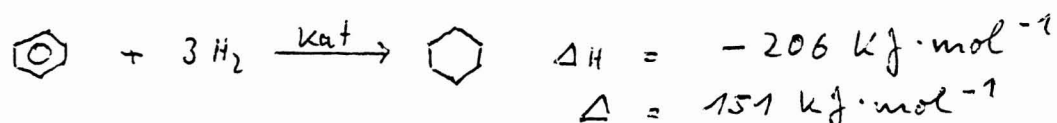


Der aromatische Zustand zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus. Woran liegt das?

Wenn man Cyclohexen hydriert, wird eine Energie von $\Delta H = -119 \text{ KJ/mol}$ frei.

Hydriert man nun ein hypothetisches, nichtkonjugiertes Cyclohexatrien, müsste eine Energie von $3 \times -119 \text{ KJ/mol}$ frei werden.

Experimentell wurden beim Benzol Hydrierungsenthalpien von $\Delta H = -206 \text{ KJ/mol}$ ermittelt. Die Differenz von 151 KJ/mol bezeichnet man als Resonanzenergie oder Stabilisierungsenergie des Benzols.



Durch diese Resonanzstabilisierung besitzt Benzol keinen olefinischen Charakter mehr.

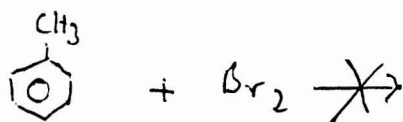
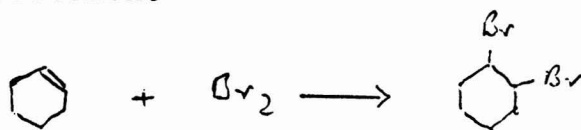
Experiment

Olefine sind reaktiv, sie entfärben Bromlösung.

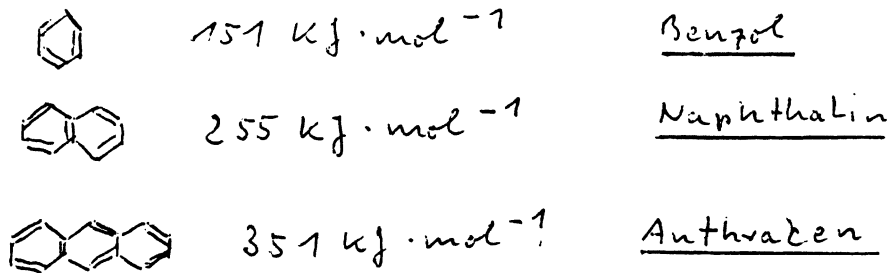
Aromaten (gilt nicht für reaktive Aromaten) sind stabiler, sie entfärben Bromlösung nicht.

Durchführung

Im Demonstrationsreagenzglas werden ca. 15ml wässrige Bromlösung und 15 ml Cyclohexen zusammengegeben und durchgeschüttelt. Innerhalb kurzer Zeit entfärbt sich die Bromlösung. Wird anstatt Cyclohexen Toluol genommen, bleibt die Farbe der Bromlösung bestehen.



Auch andere Polyene zeigen eine Resonanzstabilisierung

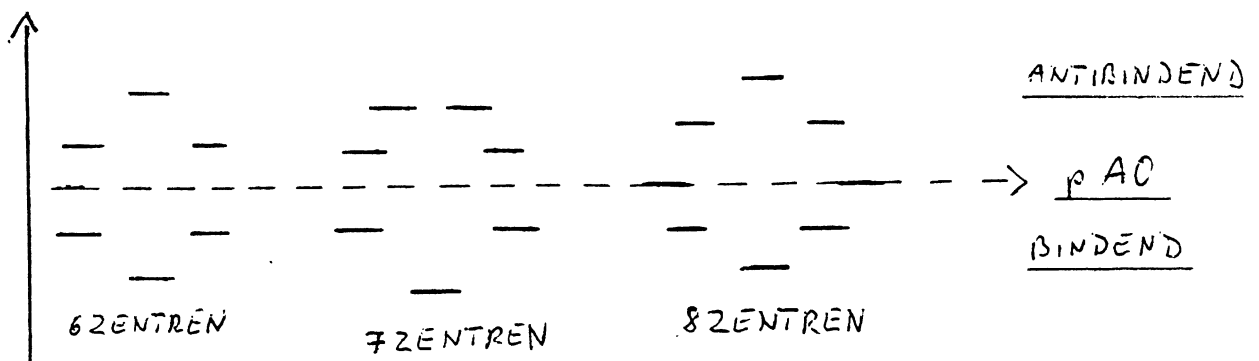
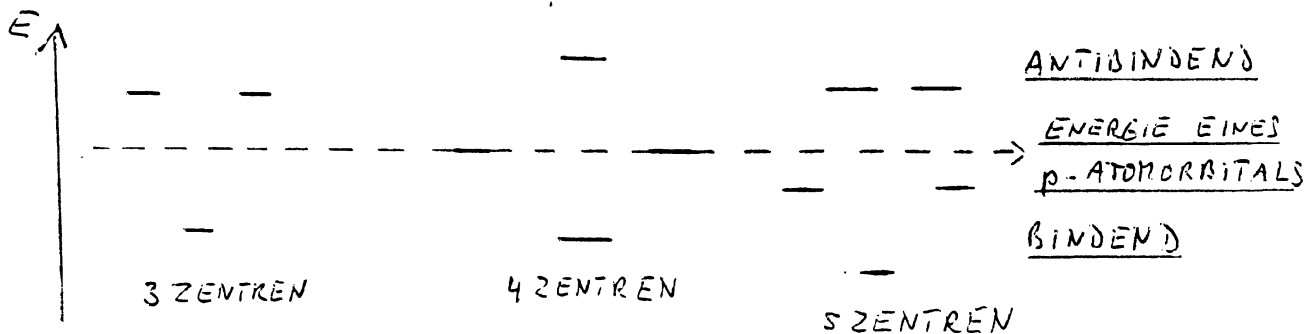


Wie ist nun diese besondere Stabilität des aromatischen Zustandes zu erklären?

Hückel stellte 1931 eine Regel auf:

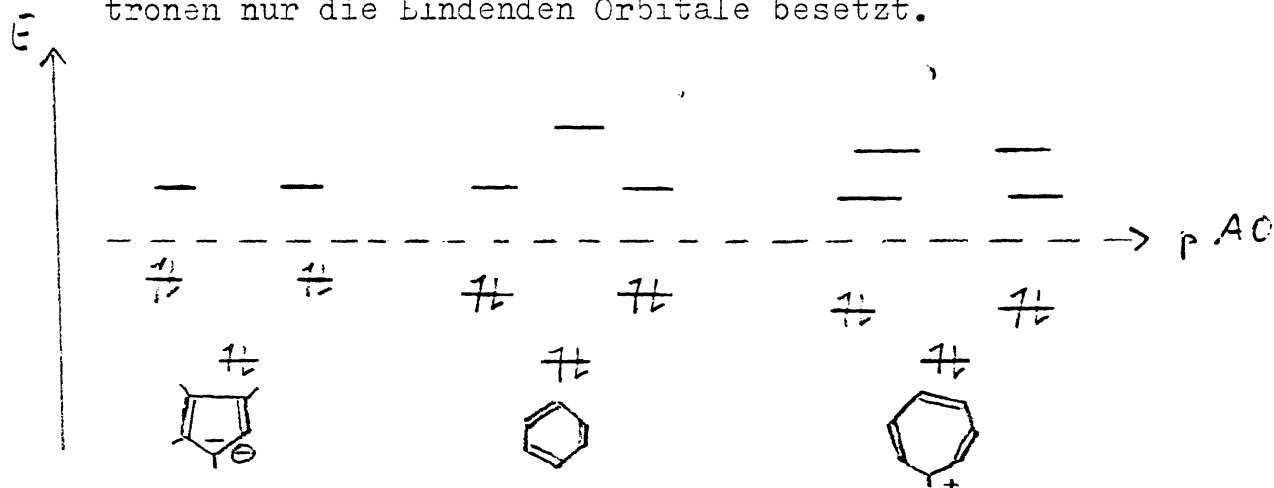
Diejenigen cyclisch konjugierten Polyene mit $(4n+2)$ Elektronen sind besonders stabil.

Nach dem Molekülorbital - Schema für 3 - 8 Zentren kommt man zu folgenden bindenden und antibindenden Orbitalen



Am Beispiel des Cyclopentadienylanions, des Benzols und des Tropyliumkations kann man den aromatischen Charakter mit der MO - Methode gut erklären.

Bei allen drei Beispielen werden durch die Elektronen nur die bindenden Orbitale besetzt.

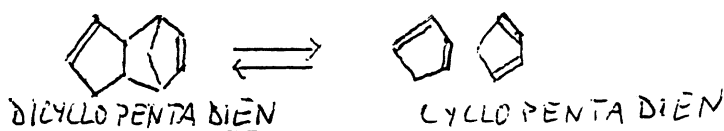


Cyclopentadien ist ein Olefin, es ist sehr reaktiv und reagiert mit Brom heftig.

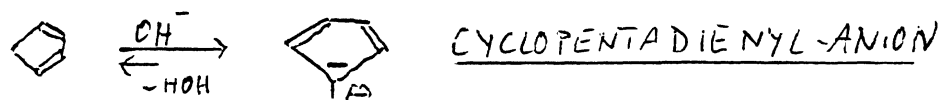
Experiment

Darstellung von Cyclopentadien aus Dicyclopentadien

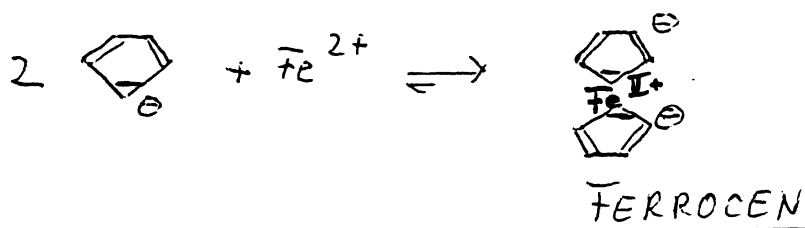
In einer Destillationsapparatur mit Kolonne werden 200 ml Dicyclopentadien mit dem Ölbad auf 180°C erhitzt und nur die Fraktion abgenommen, die bis 45°C übergeht.



Wird dem Cyclopentadien nun ein Proton entzogen, kommt man zum Cyclopentadienylanion, welches aromatischen Charakter hat.



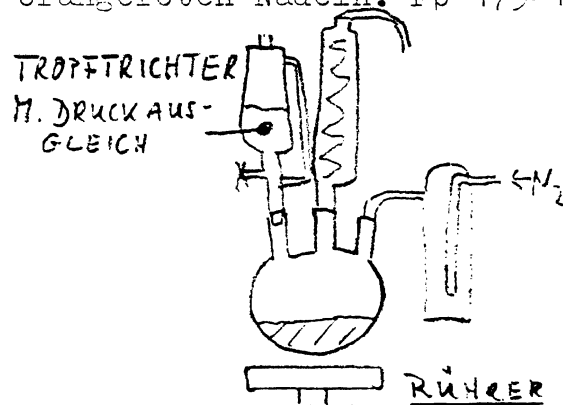
Im Ferrocen kann man die Stabilität des Cyclopentadienylanions gut demonstrieren.



Darstellung von Ferrocen (Dicyclopentadienyl-EisenII)

Cyclopentadien wird wie im vorigen Versuch beschrieben dargestellt. Es muß durch thermisches Cracken frisch dargestellt und sofort verwendet werden. Haltbar ist die Flüssigkeit nur bei -78°C .

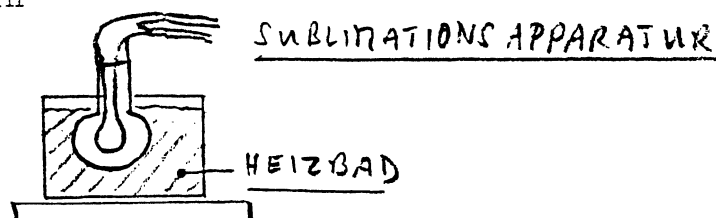
Zu einer Mischung von 120ml 1,2-Dimethoxyethan und 50 g fein zerriebener, getrockneter KOH im Dreihalskolben werden 11ml Cyclopentadien langsam mit dem Tropftrichter zugegeben. Gearbeitet wird unter N_2 -Atmosphäre. Innerhalb von 45 Minuten wird anschließend eine Lösung von 13 g EisenII-chlorid in 50ml Dimethylsulfoxid unter Rühren zugetropft. (Achtung, das EisenII darf nur wenig EisenIII enthalten) Aus der Lösung scheidet sich ein schmutzigbrauner Feststoff ab. Die Mischung wird auf 180ml 6 M HCL und 200g Eis gegeben und abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wird getrocknet und sublimiert. Er sublimiert in orangeroten Nadeln. Fp $173-174^{\circ}\text{C}$.



Ferrocen ist ein sog. Sandwich-Komplex, 1951 erstmals dargestellt. Er begründete eine eigene Substanzklasse, die Sandwichverbindungen. Der Komplex ist ungewöhnlich stabil und zersetzt sich erst bei 470°C .

Versuch: Sublimation von Ferrocen

2 g des Feststoffes aus dem vorigen Versuch werden in eine Sublimationsapparatur gegeben und langsam im Ölbad bis auf 200°C hochgeheizt. Bildung orangeroter Nadeln

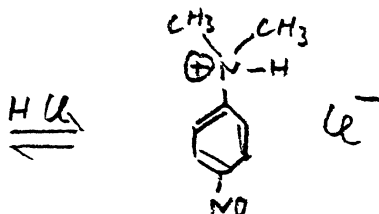
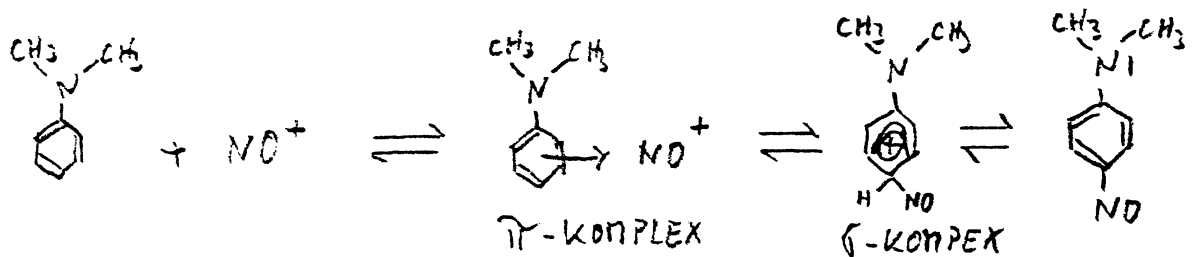
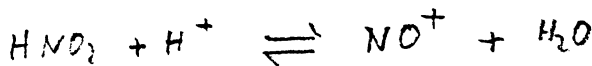
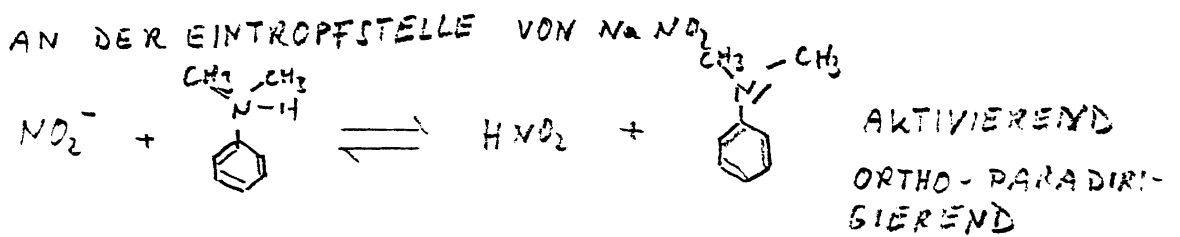
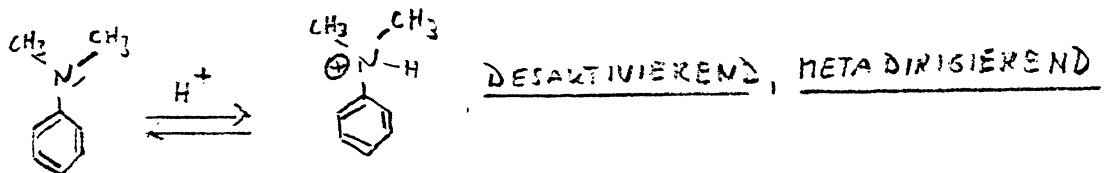


3. Aromatenreaktionen: Die elektrophile Substitution

Nun möchte ich Ihnen eine elektrophile Substitution im Experiment vorstellen. Die Nitrosierung von N,N-Dimethylanilin geht schnell und mit Farbänderung vonstatten.

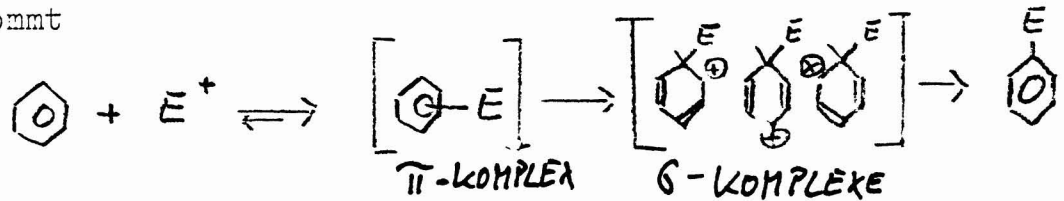
Versuch: Nitrosierung von N,N-Dimethylanilin

Im 25ml Becherglas löst man 10 mmol frisch destilliertes N,N-Dimethylanilin in 4 ml konz. HCl unter Zusatz von 10g Eis. Kp von N,N-Dimethylanilin 194°C. Dann tropft man langsam 12 mmol NaNO₂ in 3ml Wasser hinzu. An der Eintropfstelle entwickelt sich eine rotbraune Farbe, die bald verschwindet. Die Lösung färbt sich gelb. Die Temperatur darf nicht über 5°C steigen und es dürfen keine nitrosen Gase entstehen.



p-NITROSO-N,N-DIMETHYLANILIN-HYDROCHLORID

Als Zwischenschritte bei der elektrophilen Substitution an Aromaten muß man postulieren den π -Komplex, den σ -Komplex, so daß man zu folgendem Reaktionsschema kommt



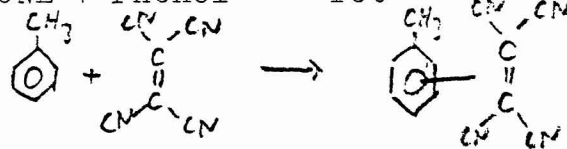
Im folgenden sollen einige π -Komplexe vorgestellt werden.

Versuch: Darstellung stabiler π -Komplexe

Einige Körner Tetracyanoethylen werden in 10 ml Ether gelöst und 1 ml Aromat hinzugegeben. Es entstehen farbige Lösungen.

TCNE + Toluol gelb

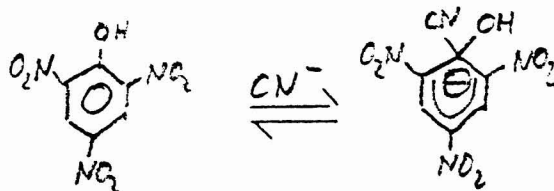
TCNE + Phenol rot



Versuch: Darstellung eines stabilen σ -Komplexes

0,5 g Pikrinsäure werden in halbkonzentrierten Ammoniak gelöst und tropfenweise eine Lösung von KCN in Wasser (0,1 mol/l) zugegeben. Es entsteht eine intensive rote Farbe.

Die Jaffe-Reaktion gehört zu den Meisenheimer Komplexen.



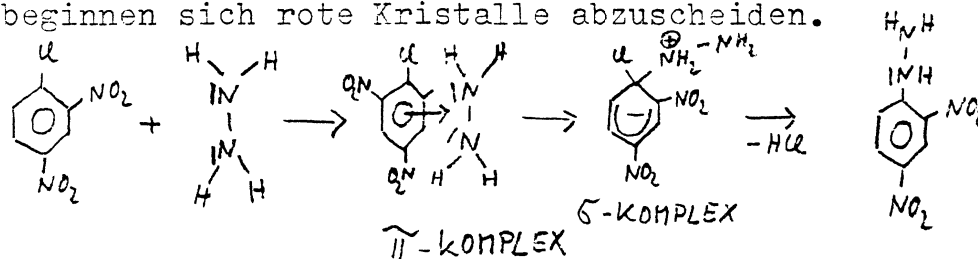
Die NO_2 - Substituenten haben eine elektronenziehende Wirkung, erniedrigen die Elektronendichte am Ring und begünstigen einen nucleophilen Angriff des $[\text{C}_6\text{H}_5\text{M}]^-$ Ions. Da OH^- eine schlechte Abgangsgruppe darstellt, ist der Komplex stabil.

4. Aromatenreaktionen: Die nucleophile Substitution

Die nucleophile Substitution am Aromaten ist weit weniger typisch als die elektrophile. Sie ist nur am aktivierten Aromaten relativ leicht möglich.

Versuch: Darstellung von 2,4 Dinitrophenylhydrazin

3g Dinitrochlorbenzol werden in 100ml Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 2 - 3 ml Hydrazin-hydratlösung versetzt. Unter Rühren färbt sich die Lösung sofort dunkelrot und nach 2-3 Minuten beginnen sich rote Kristalle abzuscheiden.



$-NO_2$ Substituenten sind Substituenten 2. Ordnung. Sie setzen die Basizität des Aromaten herab, d.h. sie verringern seine Elektronendichte. Damit begünstigen sie einen nucleophilen Angriff.

Günstig für die nucleophile Substitution ist weiterhin, wenn die Abgangsgruppe ein stabiles Anion bilden kann. In diesem Falle ist Cl^- ein stabiles Anion. Deshalb ist bei dieser Reaktion die S_NAr am Aromaten bei Raumtemperatur durchzuführen. Das Produkt kristallisiert nach kurzer Zeit aus.

Literatur

Christen, Vögele: Organische Chemie, Von den Grundlagen zur Forschung Bd I, 1989

Pine, Hendrickson, Cram, Hammond: Organische Chemie, Vieweg Verlag, Braunschweig 1987

Studienbücherei, Autorenkollektiv, Einführung in die theoretische organische Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1978

Günther Maier, Aromatisch - was heißt das eigentlich?, in: Chemie in unserer Zeit, 9. Jahrg. Nr.5, 1975

Ronald Breslow, Organische Reaktionsmechanismen, 1982

William L. Jolly, The Synthesis and Characterisation of Inorganic Compounds, Prentice Hall 1970

Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1984, 15. Auflage

Just, Hradetzky Chemische Schulexperimente, Frankfurt/M 1978

Mortimer, Chemie, 4. Auflage Georg Thieme Vlg., Stuttgart 1983