

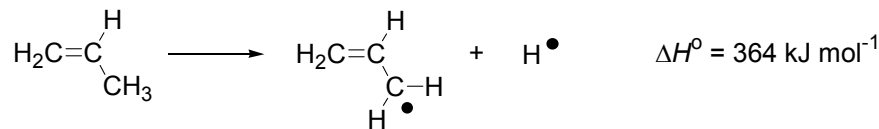
Delokalisierte π -Systeme

Unsere Welt erscheint uns farbig. Dies hängt mit der Eigenschaft von Molekülen zusammen, Licht unterschiedlicher Wellenlängen zu absorbieren. Oft beruht diese molekulare Eigenschaft auf der Anwesenheit größerer π -Systeme. Das heißt, drei oder mehr parallele p-Orbitale beteiligen sich am Überlapp. Die Elektronen in solchen Orbitalen werden daher von drei oder mehreren Atomzentren geteilt. Man sagt die Elektronen sind **delokalisiert**. Die spezielle Situation bei der Alternierung von Einfach- und Doppelbindungen ergibt **konjugierte Diene, Triene** etc. Diese Substanzen ermöglichen neue Arten von Reaktionen. Eine besondere Situation liegt ebenfalls im cyclischen Trien, genannt **Benzol** vor.

Überlapp von 3 benachbarten p-Orbitalen: Elektronen-Delokalisation im Allyl-System

Es stellt sich Frage welchen Effekt eine π -Bindung auf die unmittelbare Umgebung hat?

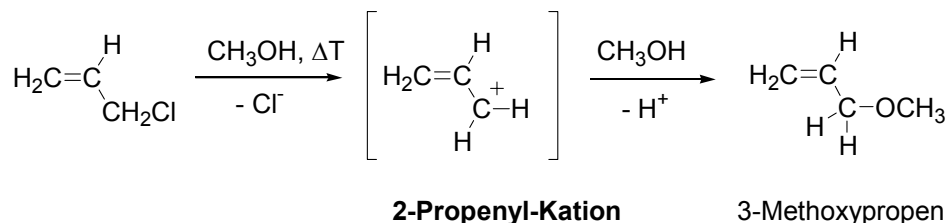
Beobachtung 1: Die primäre C-H-Bindung im Propen ist relativ schwach, und zwar nur 364 kJ mol^{-1} . Diese Bindung ist sogar schwächer als eine tertiäre C-H-Bindung. Offenbar ist das Propenylradikal durch die benachbarte π -Bindung stabilisiert.



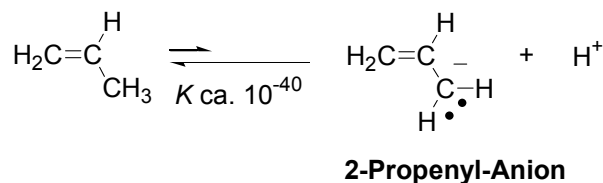
zum Vergleich:

	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$
ΔH°	389	395	410

Beobachtung 2: Im Unterschied zu primären Halogenalkanen, dissoziiert 3-Chlorpropen (Allylchlorid) relativ schnell unter Solvolyse-Bedingungen ($\text{S}_{\text{N}}1$). Als Intermediat wird das 2-Propenyl-Kation durchlaufen.



Beobachtung 3: Der pK_a von Propen liegt bei ungefähr 40 (relativ "sauer"). Zum Vergleich: Der pK_a von Propan beträgt ca. 50.

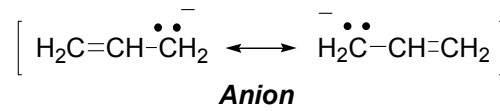


Delokalisierung stabilisiert 2-Propenyl (Allyl) Intermediate

Jedes der vorstehenden Intermediate besitzt ein reaktives Kohlenstoffzentrum - ein Radikal, ein Carbokation oder ein Carbanion, die sich alle neben dem π -System befinden. Der Grund der Stabilisierung hängt mit der Elektronendelokalisation zusammen. Jedes der Intermediate lässt sich durch ein Paar von Resonanzstrukturen beschreiben. Man nennt diese Systeme **Allyl-Radikal, Allyl-Anion oder Allyl-Kation**.

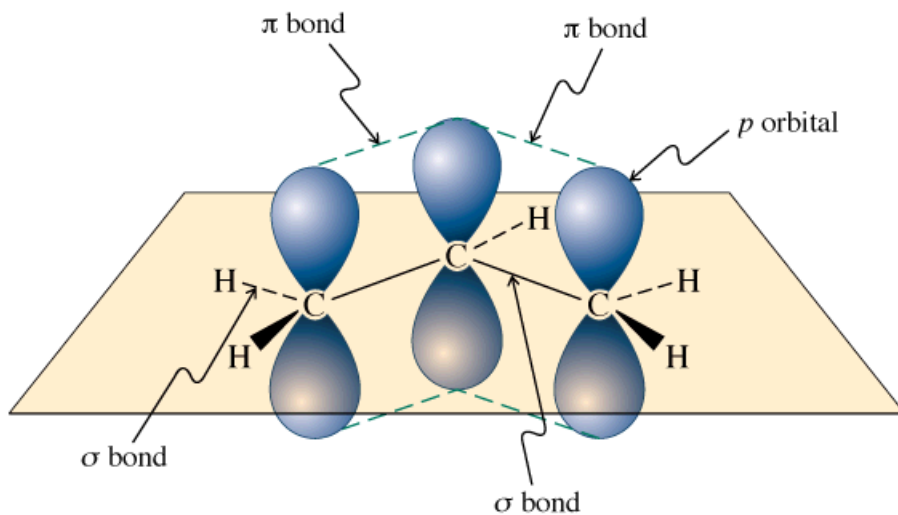


Hinweis: Resonanzformen sind keine Isomere

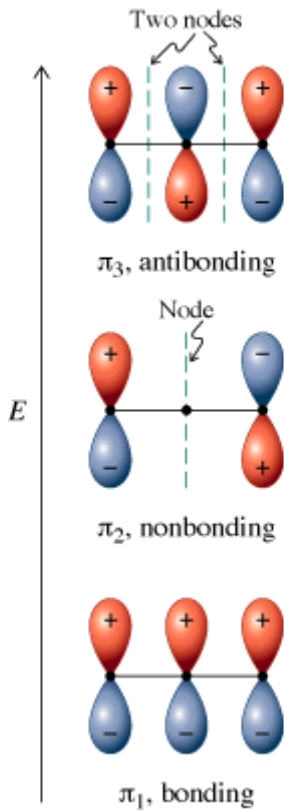


Molekülorbitalbetrachtung

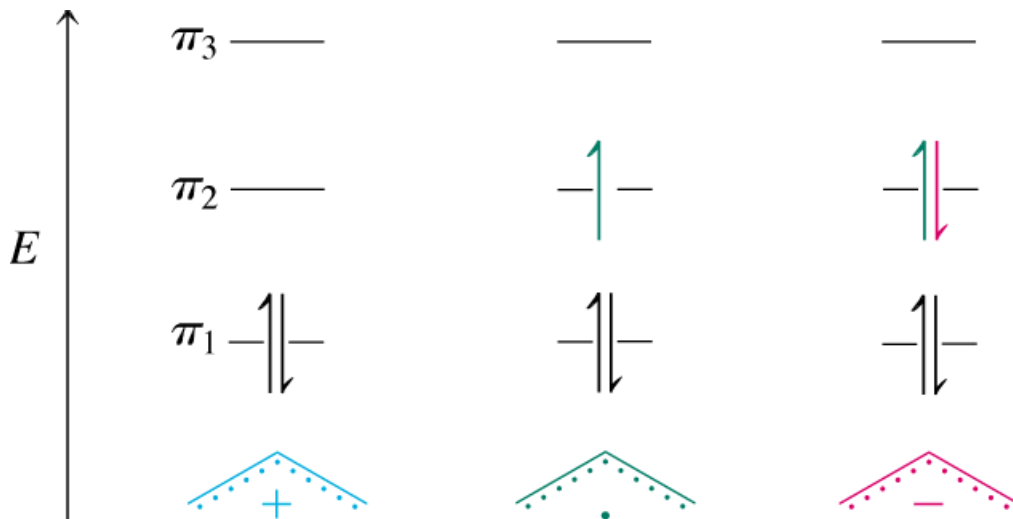
Die Stabilisierung des Allylsystems durch Resonanz lässt sich ebenfalls durch Molekülorbitalbetrachtung verstehen. Jedes der C-Atome ist sp^2 -hybridisiert und besitzt ein p-Orbital senkrecht zur Molekülebene. Die Struktur ist symmetrisch mit identischen C-C-Bindungslängen.



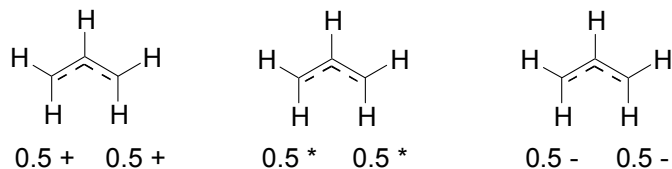
Betrachtet man nur die p-Atomorbitale können diese mathematisch zur 3 Molekülorbitalen kombiniert werden. Dieser Prozess ist analog zur Mischung (Kombination) von 2 p-AO zu einer π -Bindung, ausser dass nun 3 AO kombiniert werden. Von den 3 Molekülorbitalen ist nur π_1 bindend (0 Knoten). Eines (π_2) ist nichtbindend (gleiche Energie wie ein p-AO). Dieses hat eine Knotenebene. Das dritte Molekülorbital (π_3) ist antibindend und besitzt 2 Knotenebenen.



Nach dem Aufbauprinzip können die π -Orbitale mit Elektronen aufgefüllt werden. Im Allylkation, mit 2 Elektronen ist nur das unterste, bindende MO besetzt. Für das Radikal bzw. das Anion werden 1 bzw. 2 weitere Elektronen in das nichtbindende Orbital (π_2) gefüllt. Insgesamt ist die totale π -Elektronenenergie jedes der Systeme geringer als bei 3 isolierten, nichtinteragierenden p-AO.



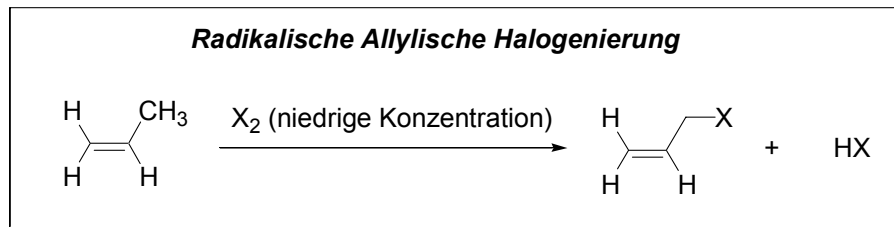
Die Resonanzdarstellungen der Allylspezies machen deutlich, dass hauptsächlich die terminalen C-Atome Träger der Ladungen bzw. des ungepaarten Elektrons sind. Dies ist konsistent mit der MO-Darstellung. Die drei Spezies unterscheiden sich lediglich in der Bestzung des MO π_2 , welches einen Knoten in der Mitte hat. Daher wird nur wenig des Elektronenmangels oder Überschusses an dieser Position auftreten.



Radikalische Allylische Halogenierung

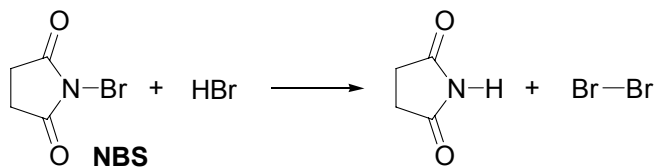
Eine Folge der Delokalisation ist, dass resonanzstabilisierte allylische Intermediate leicht erzeugt werden können.

Bsp.: Radikalische allylische Halogenierung

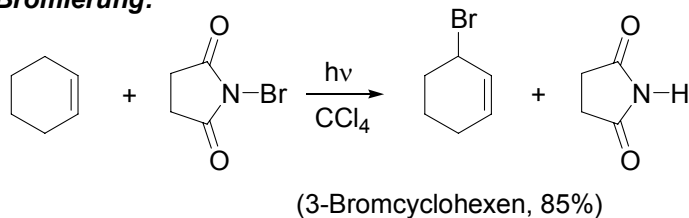


Häufiges Reagenz: NBS als Quelle von Brom

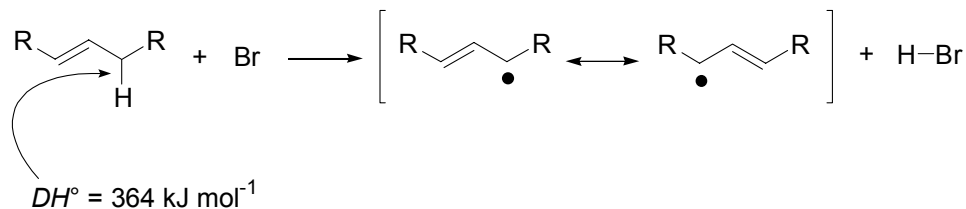
N-Brombutansuccinimid (NBS), suspendiert in CCl_4 ist eine Quelle geringer Mengen von Brom, durch Reaktion mit Spuren von HBr. NBS ist in CCl_4 nur in geringen Mengen löslich.



Bromierung:

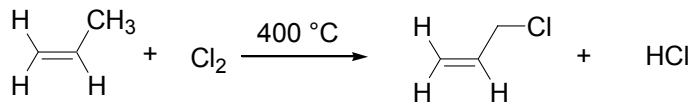


Das Brom reagiert mit dem Alken in einem Radikalkettenmechanismus. Der Prozess wird initiiert durch Licht oder Spuren von Radikalstartern, die für die Dissoziation von Br_2 in 2 Bromatome sorgen.



Das resonanzstabilisierte Radikal kann dann mit Br_2 an einem Ende des Allylsystems reagieren, wobei sich das Allylbromid bildet und ein Brom-Atom regeneriert wird.

Allylische Chlorierungen sind von großer industrieller Bedeutung, da Chlor sehr billig ist. So wird Allylchlorid (3-Chlorpropen) durch Gasphasenchlorierung von Propen bei 400°C gewonnen. Es spielt im Bereich der Polymerchemie eine große Rolle.



3-Chlorpropen (Allylchlorid)

Hinweis: Unsymmetrische allylische Radikale können zu isomeren Allylhalogeniden führen.

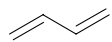
Hinweis: Allylhalogenide gehen leicht $\text{S}_{\text{N}}1$ und $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen ein.

Benachbarte Doppelbindungen: Konjugierte Diene

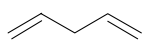
Allylsystem: Konjugation über 3 Atome. Erweiterung auf 4 Atome. In diesem Fall erhält man ein **konjugiertes Dien** (conjugatio, lateinisch, Vereinigung). In diesen Systemen beobachtet man ebenfalls Stabilisierung, wie man anhand der Hydrierwärmern messen kann. Die ausgedehnte Überlappung wirkt sich auf die elektronischen Spektren und die chemische Reaktivität aus.

Man muss die **konjugierten Diene**, bei denen 2 Doppelbindungen durch eine Einfachbindung getrennt sind, von nichtkonjugierten Isomeren unterscheiden, in denen die 2 π -Bindungen ein sp^2 -Atom teilen. Letztere nennt man **Allene**.

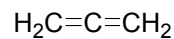
Die einfachsten konjugierten und nichtkonjugierten Diene



1,3-Butadien

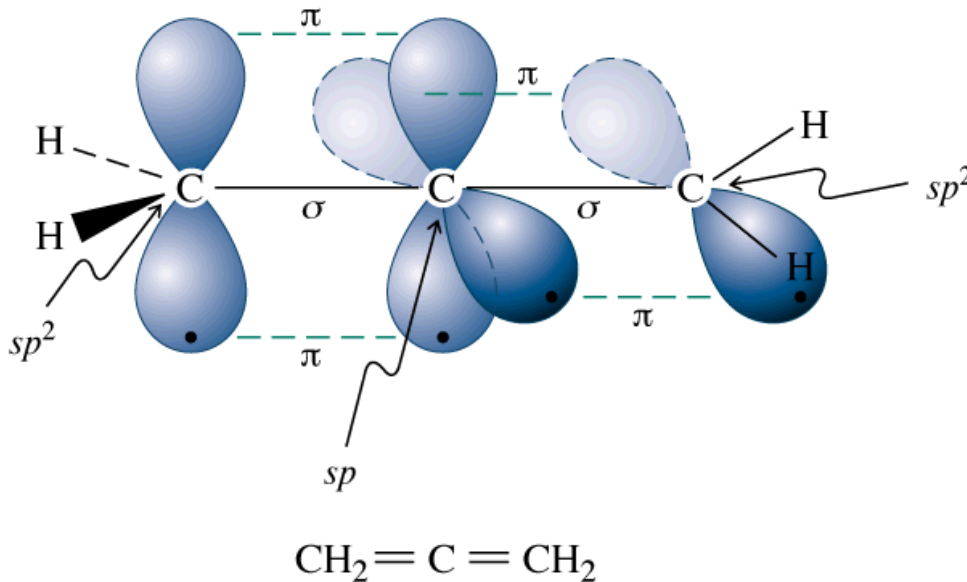


1,4-Pentadien



1,2-Propadien (Allen)

Abb.: π -Orbitale von Allen



Konjugierte Diene sind stabiler als die nichtkonjugierten Isomere

Ein terminales Alken ergibt ungefähr 127 kJ mol^{-1} **Hydrierwärme**. Bei nichtkonjugierten Diene sollte der Wert additiv sein. Dies ist in der Tat der Fall. Hydriert man dagegen 1,3-Butadien, wird **weniger Energie** frei! Der Unterschied beträgt ca. 14.6 kJ mol^{-1} . Dies beruht auf der stabilisierenden Wechselwirkung zwischen den beiden Doppelbindungen.

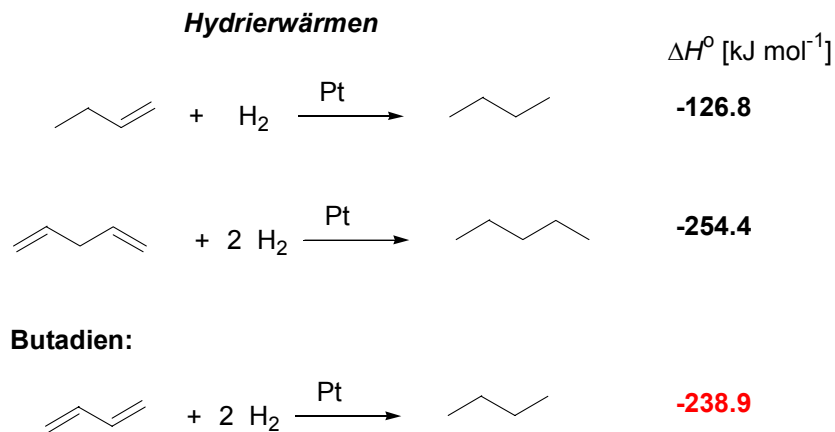
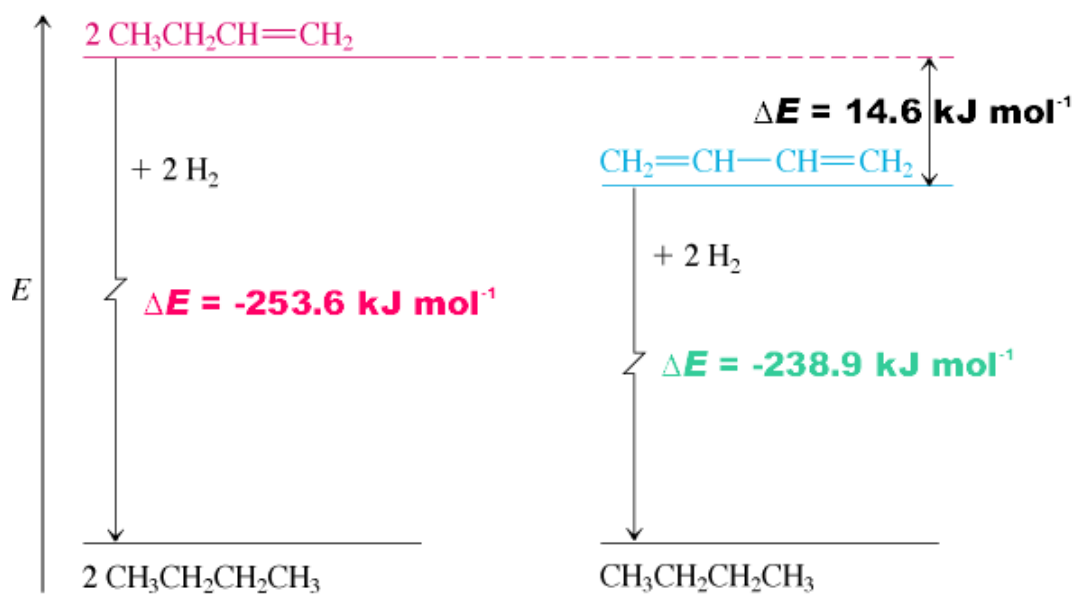
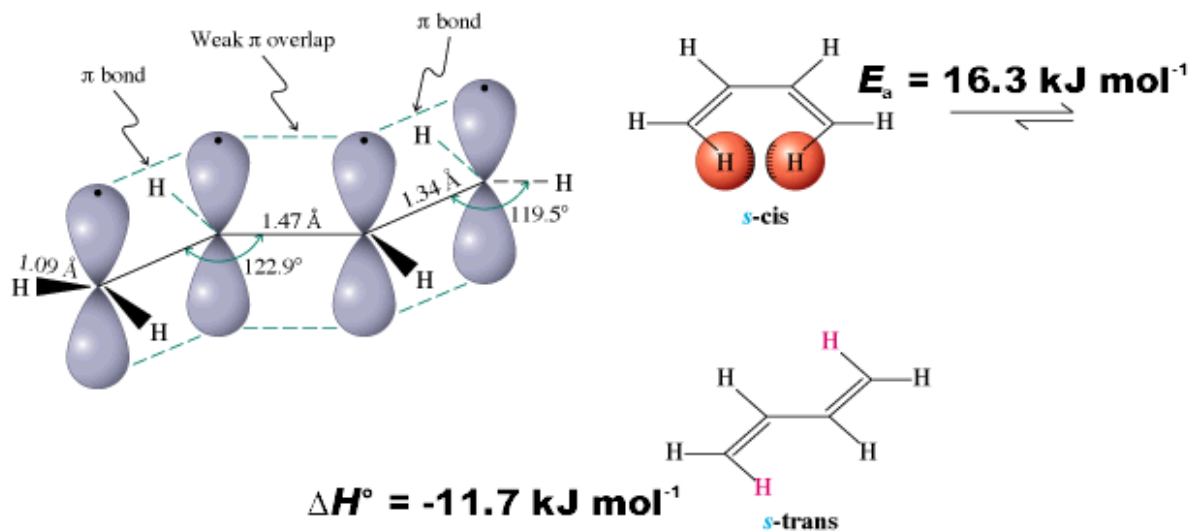


Abb.: Energiedifferenz der Hydrierung von 2 Molekülen 1-Buten und einem Molekül 1,3-Butadien zeigt deren relative Stabilität



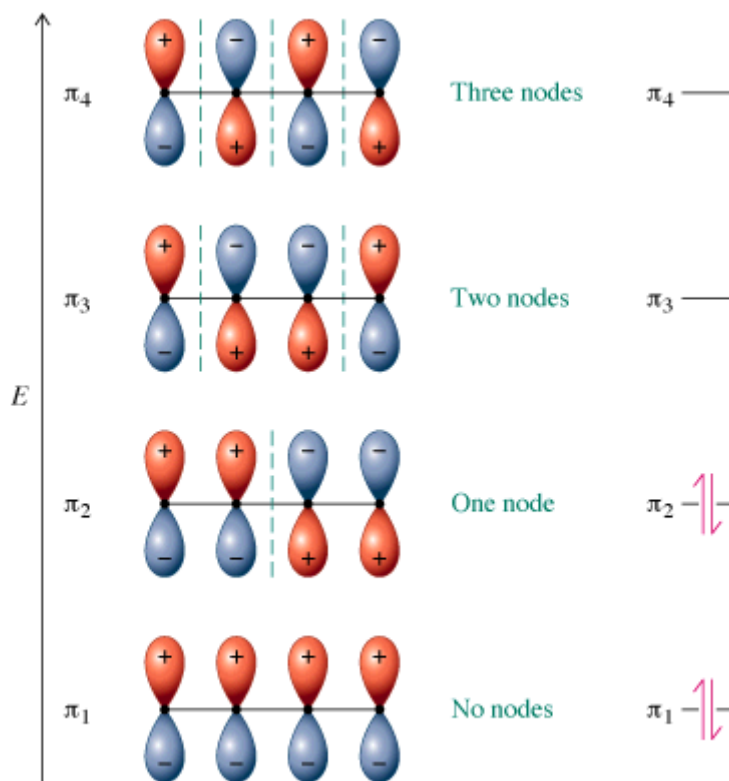
Die **Konjugation** resultiert aus dem Überlapp der π -Bindungen. Die π -Systeme sind senkrecht zur Molekülebene angeordnet. Dadurch können die **p-AO an C2 und C3 überlappen** und die Elektronen über alle vier C-Atome delokalisiert werden (die Wellenfunktion für ein Elektron erstreckt sich über das gesamte π -System). Die mittlere Bindung wird kürzer wegen der Überlappung. Als weitere Konsequenz steigt die **Rotationsbarriere**. Das Molekül kann **zwei koplanare Konformationen** einnehmen, die als **s-trans** und **s-cis** (s = single bond) bezeichnet werden. Wegen ungünstiger sterischer WW ist die s-cis-Form destabilisiert. Sie kann aber für bestimmte Reaktionen gut erreicht werden.

Abb.: Struktur von 1,3-Butadien. Die mittlere Bindung ist kürzer als eine Alkan Einfachbindung (154 vs. 147 pm). Butadien kann in zwei Konformeren existieren.



Die **elektronische Struktur** (des π -Systems) kann durch Konstruktion von **4 Molekülorbitalen aus 4 Atomorbitalen** erhalten werden. Da die 4 π -Elektronen nur die zwei bindenden Niveaus besetzen, ist die Energie des Gesamtsystems niedriger als die der Ausgangs-p-Atomorbitale.

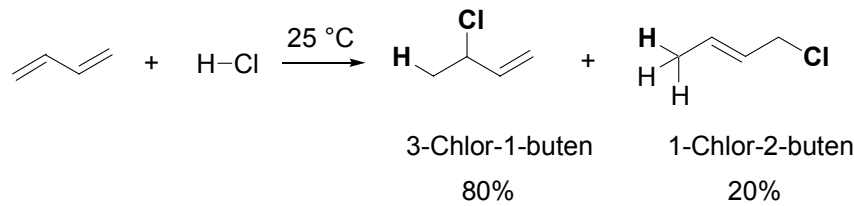
Abb.: π -Molekülorbital-Beschreibung von 1,3-Butadien. Die vier Elektronen sind in den bindenden Orbitalen π_1 und π_2 untergebracht.



Elektrophiler Angriff an konjugierte Diene

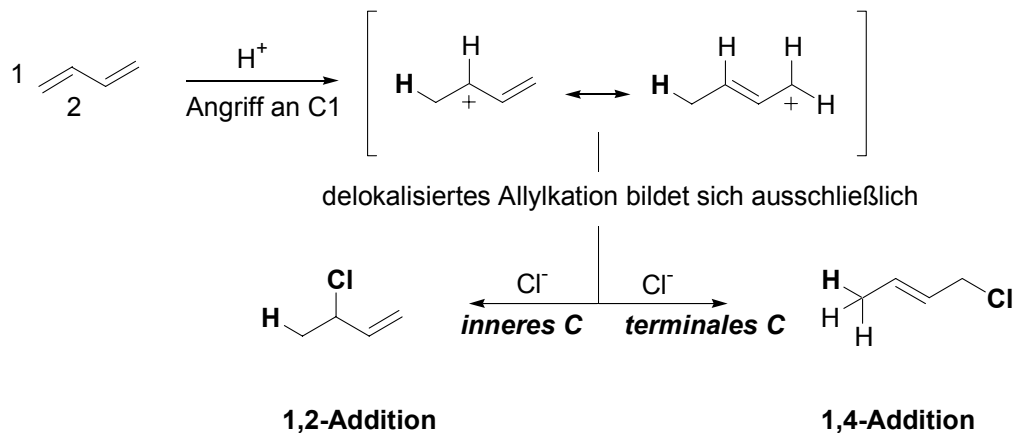
Obwohl konjugierte Diene thermodynamisch stabiler sind als Diene mit isolierten Doppelbindungen, sind konjugierte Diene in Wirklichkeit in Anwesenheit von Elektrophilen und anderen Reagenzien *kinetisch* reaktiver.

Bsp.: 1,3-Butadien reagiert rasch mit einem Mol gasförmigem HCl, wobei zwei isomere Produkte entstehen: **3-Chlor-1-buten** und **1-Chlor-2-buten**.



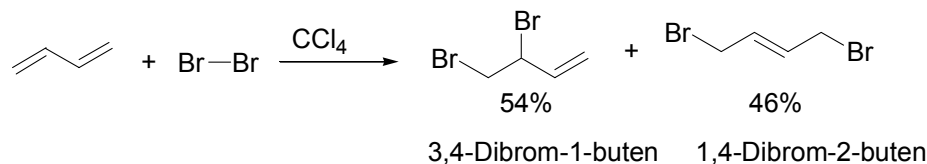
Die Bildung des ersten Produktes lässt sich leicht mit normaler Alken-Reaktivität verstehen. Und zwar kann **3-Chlor-1-buten** als das Produkt einer Markovnikov-Addition an eine der Doppelbindungen aufgefasst werden.

Die Bildung von **1-Chlor-2-buten** kann durch Betrachtung des Mechanismus verstanden werden. Protonierung an C1 ergibt das thermodynamisch begünstigte **Allylkation**.



Weiteres Beispiel: Bromierung von 1,3-Butadien

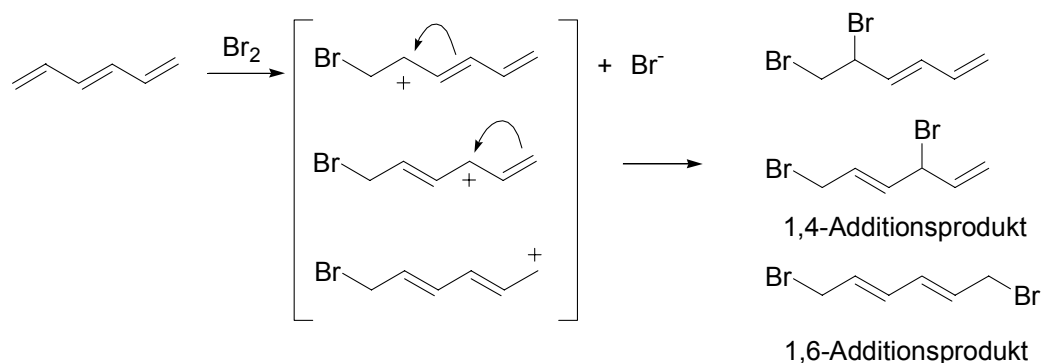
Man beobachtet praktisch ein 1:1-Gemisch von 1,2- und 1,4-Additionsprodukt.



Delokalisation über mehr als zwei π -Bindungen

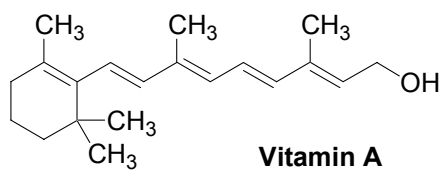
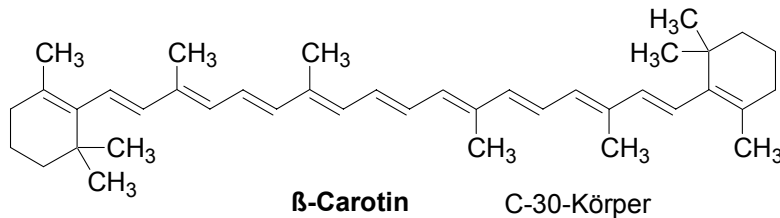
Sind mehr als 2 Doppelbindungen in Konjugation liegt ein **ausgedehntes π -System** vor. Ausgedehnte π -Systeme sind **thermodynamisch stabil**, aber **kinetisch reaktiv**. Ein Beispiel ist **1,3,5-Hexatrien**.

Diese Verbindung polymerisiert sehr leicht, insbesondere in der Gegenwart von Elektrophilen. Die erhöhte Reaktivität beruht auf der niedrigen Aktivierungsbarriere für elektrophilen Angriff, der über delokalisierte Carbokationen läuft. So ergibt die Addition von Brom zunächst ein **Pentadienyl-Kation**, welches sich durch **3 Resonanzstrukturen** beschreiben lässt.



Es entsteht ein Gemisch von **drei Additionsprodukten**, wobei das 1,6-Additionsprodukt thermodynamisch am stabilsten ist, da es ein **internes konjugiertes Diensystem** enthält.

Ausgedehnte π -Systeme findet man auch in der Natur. Ein Beispiel ist **β -Carotin**, eine orange Substanz, die den Karotten ihre Farbe verleiht. Die Verbindung dient als Futterzusatz, und zum Anfärben von Speisen (Margarine etc.). β -Carotin ist die biologische Vorstufe von Vitamin A (Carotin wird quasi in der Mitte gespalten).



Hinweis: Bestimmte π -Systeme können interessante Reaktionen, die über cyclische Übergangszustände verlaufen, eingehen (pericyclische Reaktionen). **Bsp.:** Diels-Alder Reaktion, Electrocyclische Reaktionen.

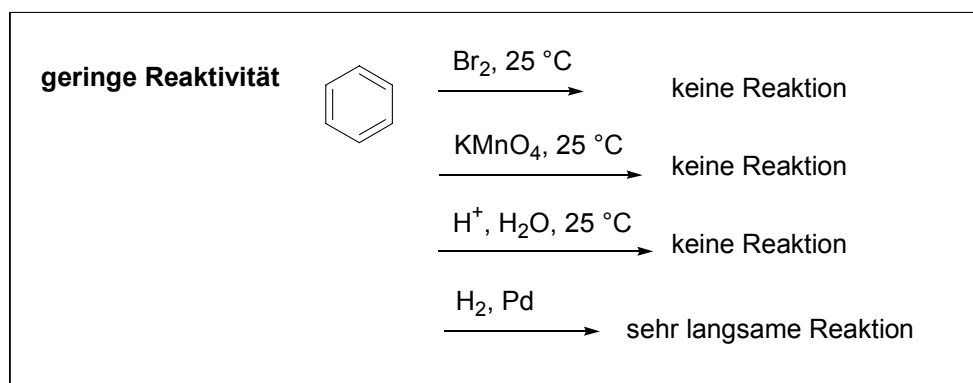
Benzol, ein konjugiertes cyclisches Trien ist dagegen ungewöhnlich stabil

Cyclische konjugierte Systeme repräsentieren Spezialfälle, da sie gewissermassen aus der Reihe fallen. Die bekannteste Verbindung dieser Art ist das cyclische Trien C_6H_6 , bekannt unter dem Namen **Benzol** (engl. Benzene). Im Unterschied zum Hexatrien, ist Benzol sowohl thermodynamisch als auch kinetisch außergewöhnlich stabil. Dies lässt sich an der Resonanzform erkennen. Es gibt zwei gleichwertige Lewis-Strukturen.



Resonanzformen des Benzols

Benzol geht ungern Additionsreaktionen, wie sie typisch sind für ungesättigte System, ein (katalytische Hydrierung, Hydratisierung, Halogenierung, Oxidation). In der Tat ist Benzol so unreaktiv, dass man es häufig als Lösungsmittel einsetzt.



Wie später klar wird, hängen die ungewöhnlichen Eigenschaften des Benzols mit der Zahl der π -Elektronen im Ring zusammen.

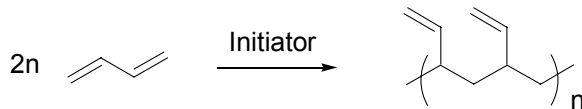
Polymerisation von konjugierten Systemen

Ähnlich wie einfache Alkene lassen sich konjugierte Diene polymerisieren. Die Elastizität der resultierenden Polymere führte zur Verwendung als synthetischer Gummi. Beispielsweise entsteht natürlicher Gummi (Kautschuk) aus einer aktivierten Form einer C-5-Einheit.

Vernetzte Polymere aus 1,3-Butadien

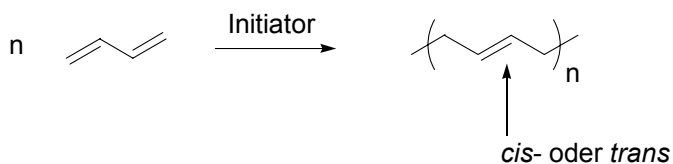
Wird 1,3-Butadien an C1 und C2 polymerisiert, bildet sich ein Polyethenylethen-Polymer.

1,2-Polymerisation von 1,3-Butadien



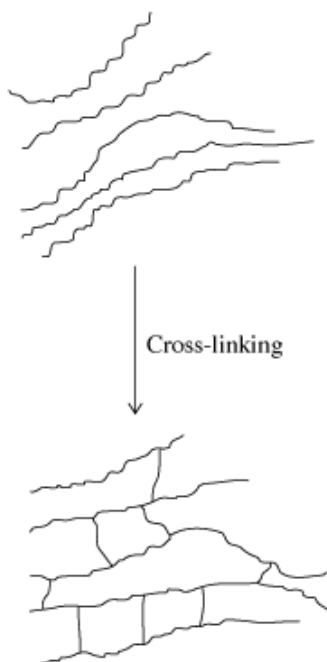
Alternativ kann die Polymerisation an C1 und C4 entweder *trans*-Polybutadiene, *cis*-Polybutadien oder ein Gemisch ergeben.

1,4-Polymerisation von 1,3-Butadien



Die Butadien-Polymerisation ist insofern speziell, als das Polymer selbst ungesättigt ist. Die Doppelbindungen in diesem Polymer können weiter für **Vernetzungsreaktionen** zwischen einzelnen Ketten herangezogen werden. Dies lässt sich durch Radikalstarter oder durch Bestrahlung erreichen. Die Vernetzung (cross-linking) erhöht die Dichte und die Härte. Ferner wird die Elastizität stark beeinflusst (Verschiebung von Ketten bewirkt ein Zuückschnappen, Verschiebung ist reversibel).

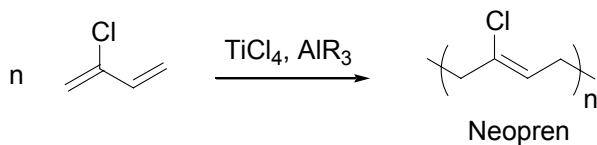
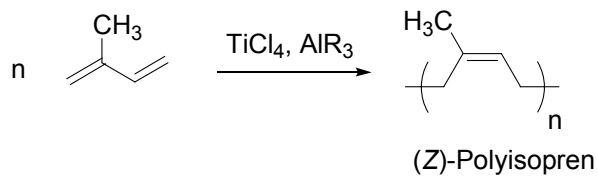
Abb.: Vernetzung von einzelnen Ketten bewirkt die Elastizität und auch Unlöslichkeit in organischen LM



Synthetischer Gummi aus Poly-1,3-dienen

Polymerisation von 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) durch einen sogenannten Ziegler-Natta-Katalysator (quasi kationische Polymerisation) resultiert in synthetischem Gummi, der fast

ausschließlich Z-Konfiguration aufweist. In ähnlicher Weise erhält man aus 2-Chlor-1,3-butadien Neopren (Surfanzüge), mit *trans*-Kettenbindungen. In USA werden pro Jahr mehr als 2.5-Millionen Tonnen hergestellt.

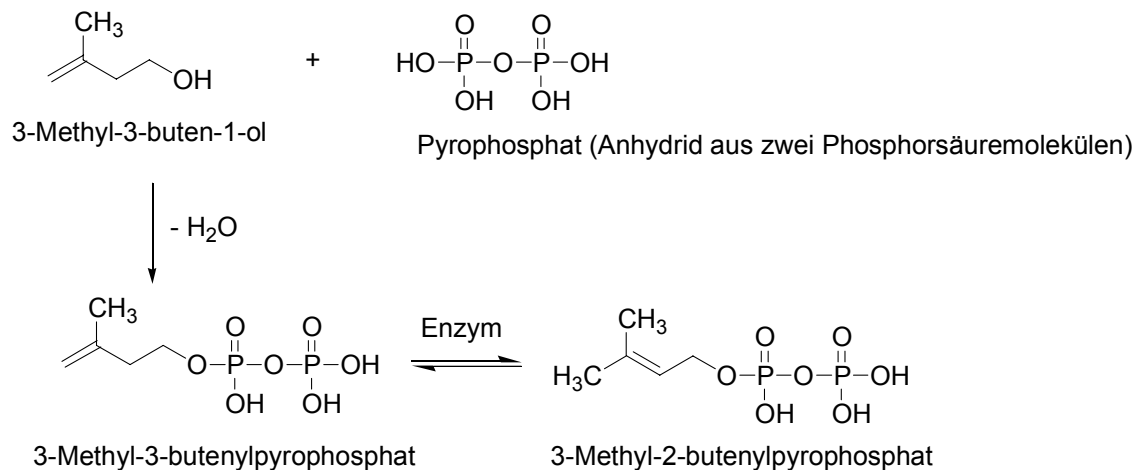


Natürlicher Gummi ist 1,4-polymerisiertes (Z)-Poly(2-methyl-1,3-butadien), ähnlich wie Polyisopren. Um die Elastizität zu erhöhen, wird das Polymer mit heißem Schwefel behandelt, wobei es zur **Vulkanisation**, d.h. Vernetzung kommt. Diese Reaktion zur Bildung von Schwefel-Brücken wurde 1839 von Goodyear entdeckt.

Weiterhin kennt man **Copolymere**, in denen 1,3-Butadien in Anwesenheit anderer Alkene polymerisiert wird. Durch Variation der einzelnen Monomere lassen sich die Eigenschaften des Endproduktes über einen weiten Bereich feintunen.

Bsp.: Copolymer bestehend aus **Acrylnitril**, **Butadien**, und **Styrol** (ABS). Das Dien verleiht Elastizität, das Acrylnitril Härte. Man erhält ein sehr vielseitig einsetzbares Material (Cameragehäuse, Sturzhelme, Stoszdämpfer etc.).

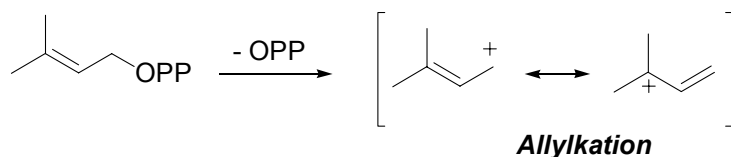
In **Pflanzen** wird das Polyisopren aus dem Baustein **3-Methyl-3-butenylpyrophosphat** (**Isopentenylpyrophosphat**) aufgebaut. Das Monomer ist ein anorganischer Ester gebildet aus Pyrophosphorsäure und Isopentenol. Mittels eines Enzyms kann eine Isomerisierung zu **3-Methyl-2-butenylpyrophosphat** stattfinden.



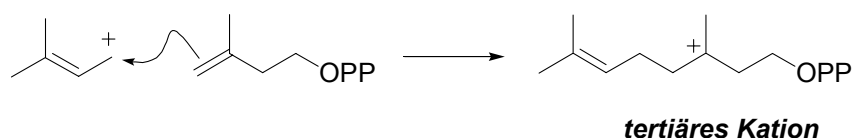
Obwohl die Folgeschritte enzymatisch kontrolliert sind, können sie leicht als Reaktionen von Kationen mit elektronenreichen Doppelbindungen gedeutet werden.

Mechanismus der natürlichen Gummi-Synthese

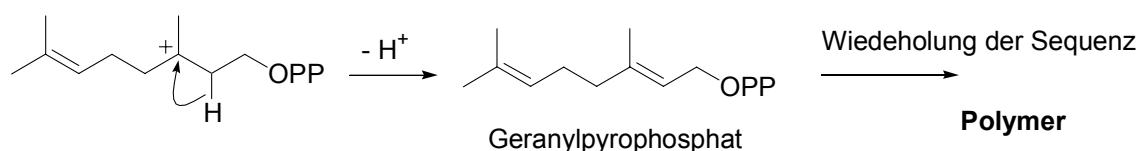
Schritt 1: Bildung eines stabilisierten Allylkations



Schritt 2: Elektrophiler Angriff



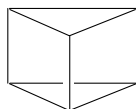
Schritt 3: Deprotonierung



Hinweis: aus Verbindungen wie Geraniol können Terpene etc. hergestellt werden. Und zwar durch intramolekulare Reaktionen (Cyclisierungsreaktionen).

Ungewöhnliche Stabilität des cyclischen Elektronen-Sextetts

Im 19. Jahrhundert wurde Walöl zum Betrieb von Lampen verwendet. 1825 erhielt Faraday durch Erhitzen von Walöl eine farblose Flüssigkeit mit dem Schmelzpunkt 5.5 °C und dem Siedepunkt von 80.1 °C. Als Verhältnisformel ergab sich CH, für die Summenformel C₆H₆. Aufgrund der ungewöhnlichen **Stabilität und Inertheit** gegenüber Reagenzien fand diese Verbindung, die man als **Benzol** bezeichnete, starkes Interesse. Man berechnet für diese Verbindung **4 DBE** (1 Ring, 3 Doppelbindungen). Diese Formel passt beispielsweise auf 1,3,5-Cyclohexatrien, eine Struktur, die erstmalig von Kekule und Loschmidt postuliert wurde. Alternativ wurden weitere Isomere vorgeschlagen.



Benzol

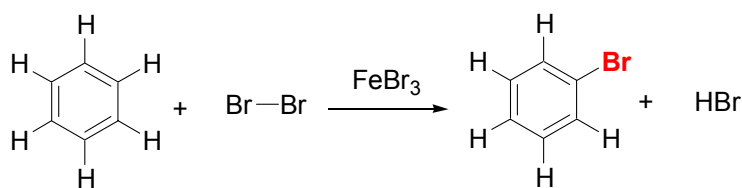
Dewar-Benzol

Ladenburg-Benzol

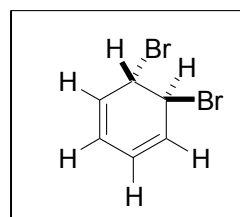
Benzvalen

Dewarbenzol, Prisman und Benzvalen wurden inzwischen dargestellt. Diese Verbindungen erwiesen sich als relativ instabil und isomerisieren in sehr exothermen Reaktionen zu Benzol.

Obwohl Benzol ziemlich inert ist, kann es schon Reaktionen eingehen. Beispielsweise, reagiert Benzol mit Brom, allerdings nur in Anwesenheit katalytischer Mengen einer **Lewis-Säure** wie Eisen(III)bromid, **FeBr₃**. Erstaunlicherweise kommt es **nicht zur Addition**, sondern **Substitution** unter Bildung von **Brombenzol**.

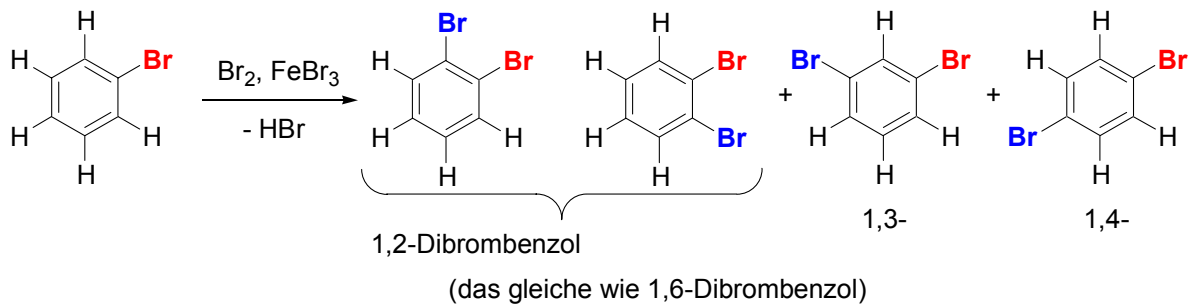


Benzol



Additionsprodukt bildet sich nicht!

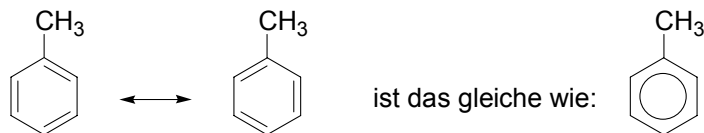
Weitere Reaktion mit Brom ergibt 3 isomere 1,2-, 1,3- und 1,4-Dibrombenzole.



Historisch war die Bildung von nur einem 1,2-Addukt verblüffend, da man bei einem Molekül mit Cyclohexatrien-Topologie auch ein 1,6-Dibrombenzol finden sollte. Kekule löste dieses Puzzle indem er vorschlug, Benzol als "oszillierende Cyclohexatrien-Isomere" aufzufassen. Heute weiss man, dass dies nicht ganz stimmt. Benzol ist tatsächlich eine einzelne Verbindung, die man in der Lewis-Darstellung als 2 äquivalente Cyclohexatrien-Resonanzformen beschreibt.

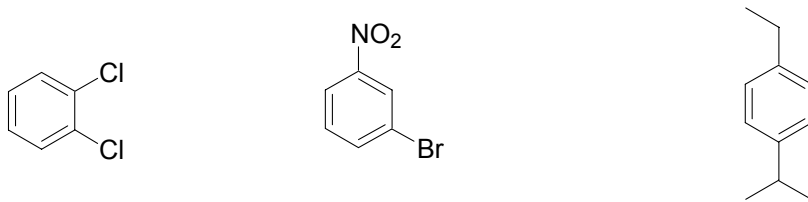
Zur Nomenklatur

Viele Derivate wurden als **aromatische Verbindungen** bezeichnet, wegen ihres starken Geruchs. Benzol wird als "die" aromatische Verbindung bezeichnet. Wann immer die Benzolstruktur gezeichnet wird, sollte sie als Paar von Resonanzformen aufgefasst werden. Oftmals wird der Benzolring auch als Sechsring mit einem Kreis in der Mitte gezeichnet (nicht zu empfehlen).



Name: Prefix (Vorsilbe) zum Namen Benzol

Es gibt drei mögliche **disubstituierte Benzole**. Diese Anordnungen werden durch die Prefixe 1,2- (**ortho**, oder **o-**, griech. gerade) für benachbarte Reste, 1,3- (**meta** oder **m-**, griech. versetzt) und 1,4- (**para**-, **p-**, griech. jenseits) gekennzeichnet. Reste werden in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet.



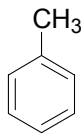
1,2-Dichlorbenzol
(*o*-Dichlorbenzol)

1-Brom-3-nitrobenzol
(*m*-Bromnitrobenzol)

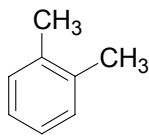
1-Ethyl-4(1-methylethyl)benzol
(*p*-Ethylisopropylbenzol)

Folgende Benzolderivate sind recht häufig und müssen gelernt werden:

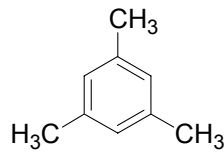
Wichtige Benzolderivate



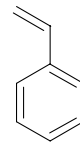
Methylbenzol
(Toluol)



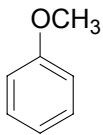
1,2-Dimethylbenzol
(o-Xylol)



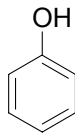
1,3,5-Trimethylbenzol
(Mesitylen)



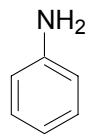
Ethenylbenzol
(Styrol)



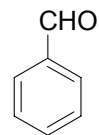
Methoxybenzol
(Anisol)



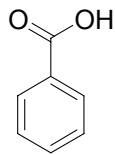
Benzenol
(Phenol)



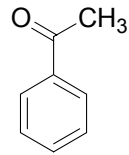
Benzenamin
(Anilin)



Benzolcarbaldehyd
(Benzaldehyd)

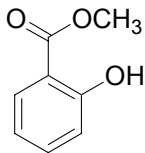


Benzolcarbonsäure
(Benzoessäure)

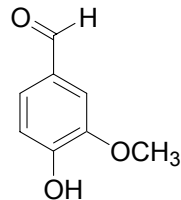


1-Phenylethanon
(Acetophenon)

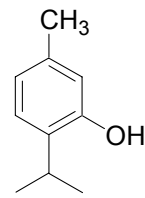
Aromatische Geschmacksstoffe:



Methyl 2-hydroxybenzoat
Methylsalicylat



4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd
(Vanillin, Vanillegeschmack)

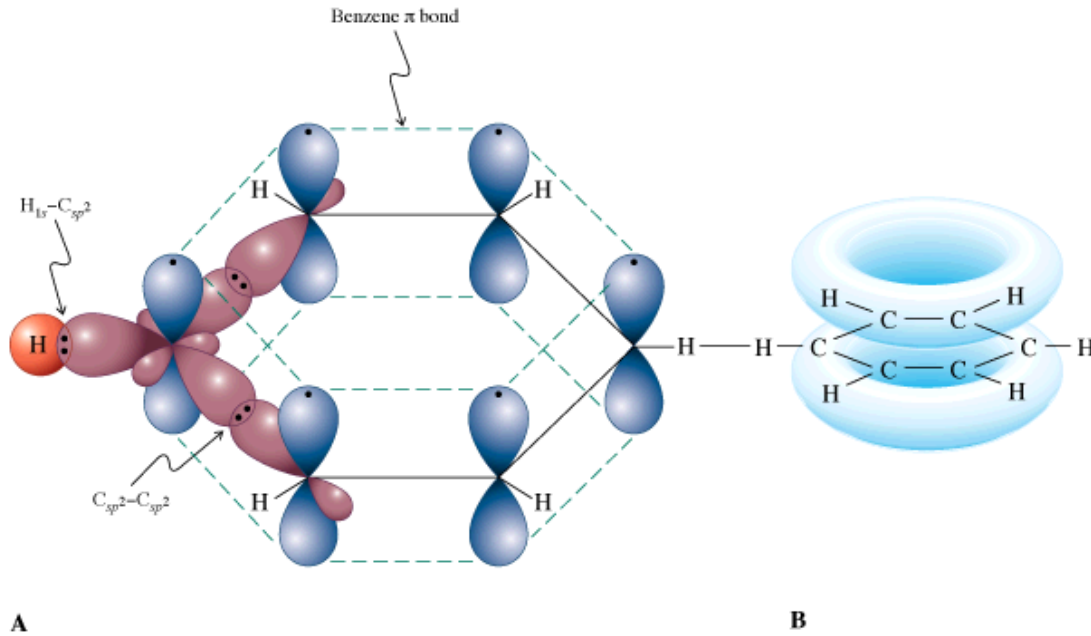


5-Methyl-2-(1-methylethyl)phenol
(Thymol, im Thymian)

Struktur und Resonanzenergie von Benzol: Aromatizität

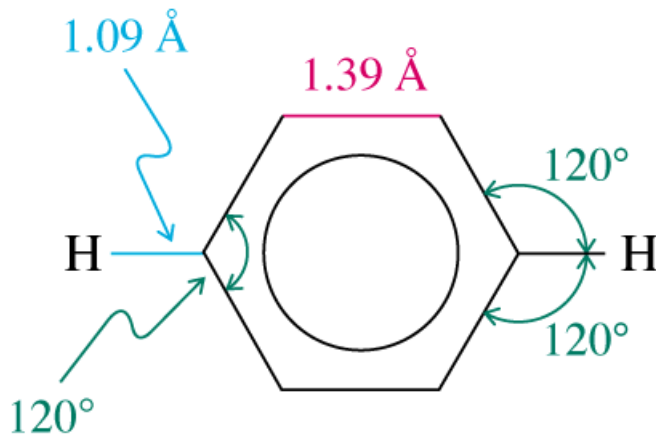
Das cyclische **6-Elektronen- π -System** bewirkt eine **spezielle Form einer substantiellen Resonanzenergie**. Alle C-Atome sind sp^2 -hybridisiert und jedes p-Orbital überlappt mit seinen 2 Nachbarn. Die delokalisierten Elektronen bilden eine π -Wolke oberhalb und unterhalb des Ringes.

Abb.: Orbitalbild der Bindungssituation in Benzol. Die σ -Orbitale sind für ein C-Atom gezeigt.



Entsprechend dieser Vorstellung sollte Benzol voll symmetrisch sein. In der Tat findet man keine Alternanz der Bindungslängen. Alle C-C-Bindungen sind gleich lang! **Die Bindungslänge von 139 pm liegt zwischen einer Einfachbindung (147 pm) und einer Doppelbindung (134 pm) im 1,3-Butadien.**

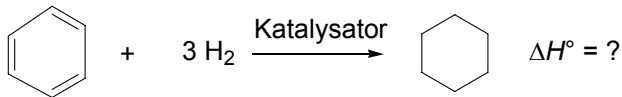
Abb.: Struktur von Benzol. Bindungswinkel = 120° .



Thermodynamische Stabilität: Hydrierwärmern

Zur Abschätzung der Stabilität des Benzols hydriert man Moleküle, die Cyclohexan ergeben. Da es 1,3,5-Cyclohexatrien nicht gibt, müssen hier berechnete Werte herangezogen werden. Die Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien ergibt weniger als $2 \times$ Cyclohexen, wegen der Resonanzstabilisierung des Diens. Somit ergibt sich ein Wert von $-330.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Hydrierung von „1,3,5-Cyclohexatrien“, in welchem die Elektronen nicht cyclisch delokalisiert sind.

Berechnete Hydrierwärme für 1,3,5-Cyclohexatrien



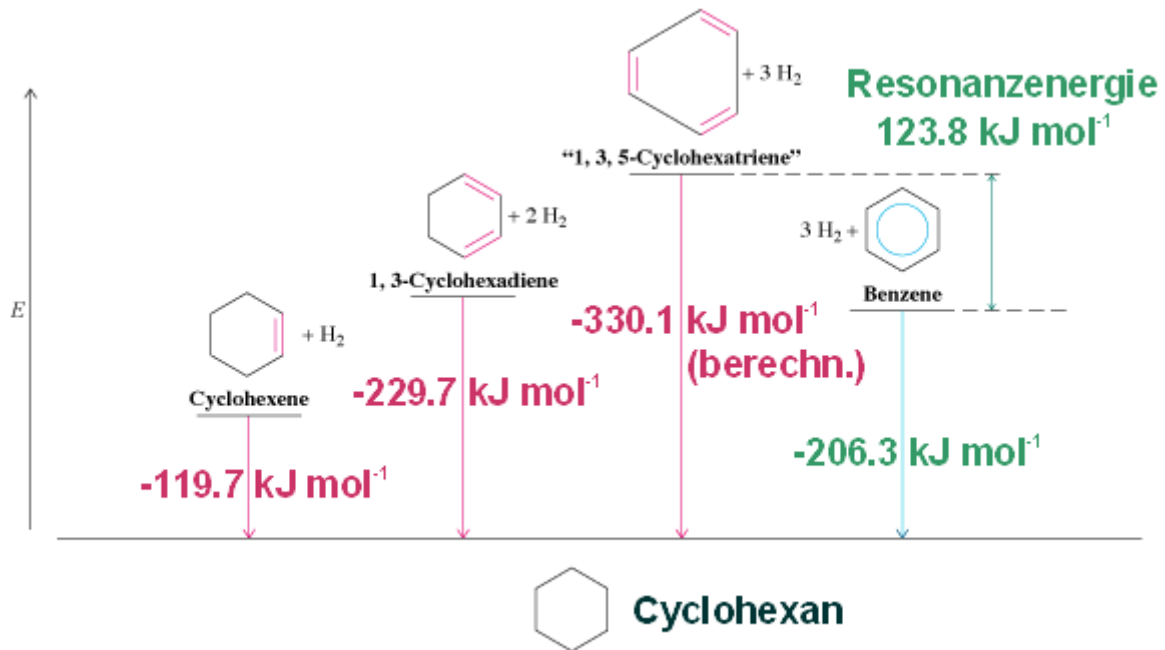
1,3-Cyclohexatrien

$$\Delta H^\circ = 3 \times (\text{Hydrierwärme Cyclohexen}) + 3 \times (\text{Korrektur für Dien-Resonanz})$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (3 \times -119.7) + (3 \times 9.6) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -359.0 + 28.9 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -330.1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Gemessen wird für Benzol ein Wert von $-206.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Differenz: $123.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dies ist die **Resonanzenergie für Benzol**. Bedingt durch die großen MO's (vgl. Teilchen im Kasten, großer Aufenthaltsraum). Andere Begriffe: **Delokalisierungsenergie**, **aromatische Stabilisierung**, **Aromatizität des Benzolringes**. D.h. heutzutage bezieht sich der Begriff **Aromatizität** auf eine **thermodynamische Eigenschaft** und nicht auf den Geruch.

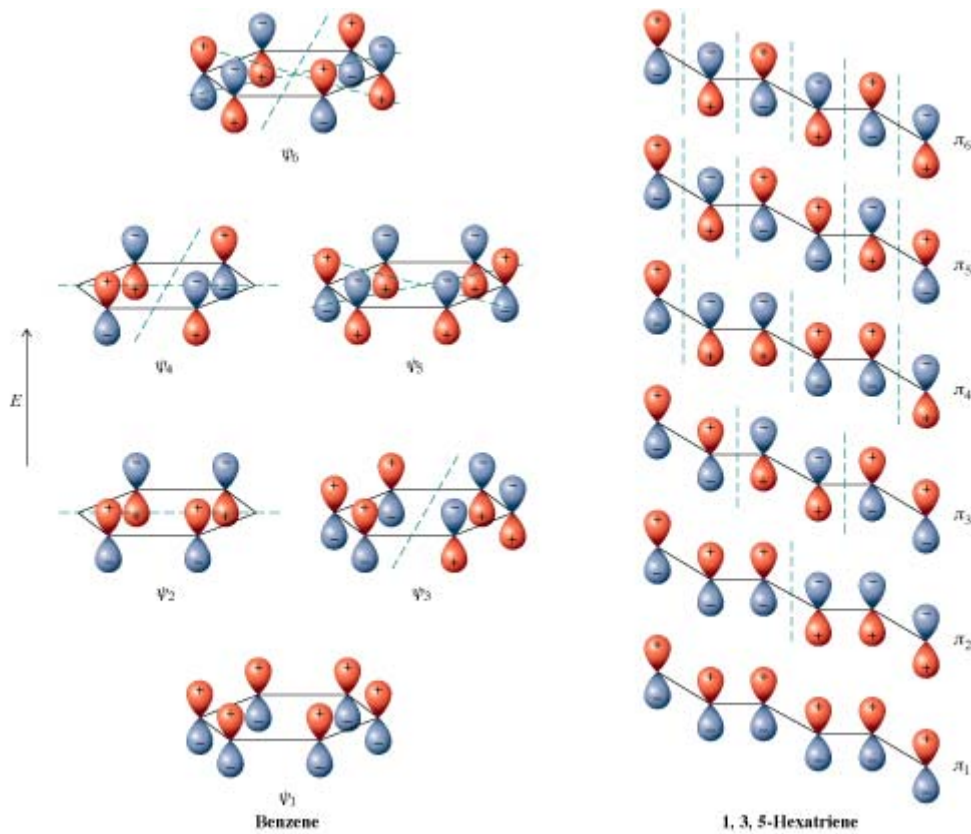
Abb.: Hydrierwärmen geben Aufschluss über die besondere Stabilität von Benzol. Aus den Hydrierwärmen von Cyclohexen und 1,3-Cyclohexadien lässt sich die Hydrierwärme von hypothetischem 1,3,5-Cyclohexatrien abschätzen.



π -Molekülorbitale im Benzol

Ein Vergleich der π -Molekülorbitale des Benzols und vom 1,3,5-Hexatrien zeigt, dass die Orbitalenergien und die Anordnung der Orbitale unterschiedlich sind. Beim Benzol findet man zwei Sätze entarteter Orbitale (gleiche Energie). Es sind jeweils die unteren 3 Orbitale besetzt (6 π -Elektronen).

Abb.: π -Molekülorbitale vom Benzol und Hexatrien. Günstige Überlappung (bindende Überlappung) tritt auf zwischen Lappen gleichen Vorzeichens.

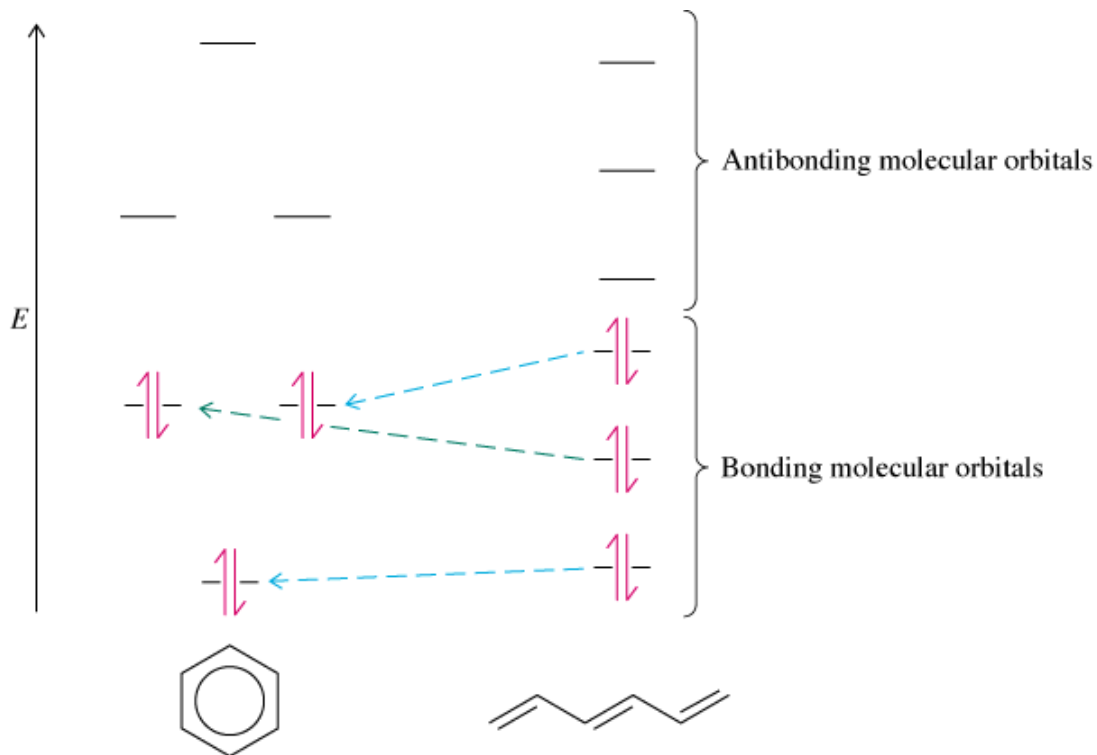


Warum ist das cyclische π -System stabiler?

Beim Übergang vom 1,3,5-Hexatrien-System zum Benzol werden zwei der bindenden Orbitale (π_1 und π_3) energetisch abgesenkt und eines (π_2) wird angehoben. Der Energieaufwand beim Anheben wird quasi durch das Absenken der beiden anderen **überkompensiert**.

Erklärung: Verknüpft man C1 und C6 überlappen die Enden günstig bei π_1 und π_3 , ungünstig bei π_2 .

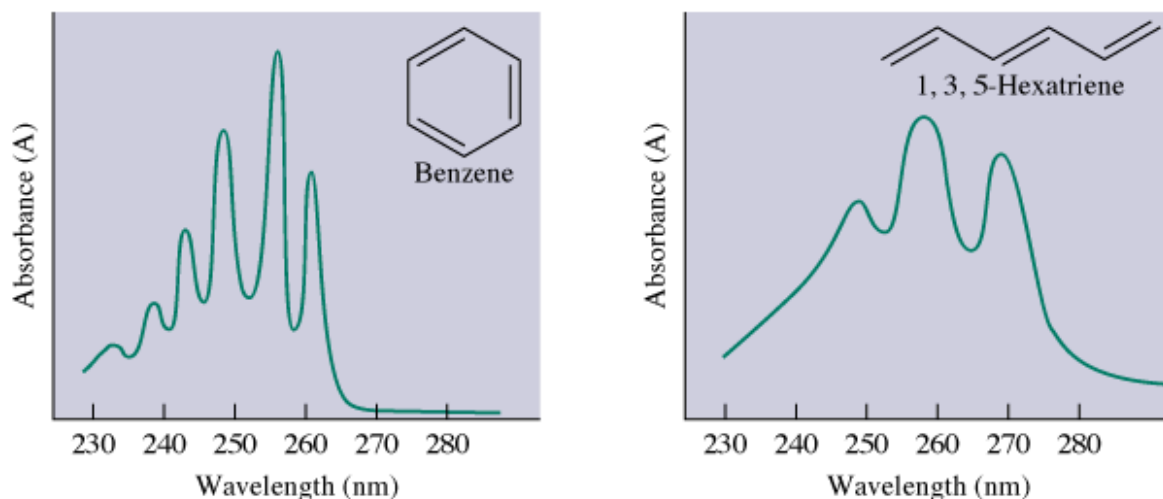
Abb.: Energieniveaus der π -Orbitale beim Benzol und Hexatrien. Im Benzol sind zwei besetzte Orbitale günstiger, eines ungünstiger positioniert. Als Nettoergebnis ergibt sich eine Stabilisierung des cyclischen 6- π -Elektronensystems.



Spektrale Charakteristika des Benzolringes

Die cyclische Delokalisierung im Benzolring führt dazu, dass der Energieabstand zwischen bindenden und antibindenden Orbitalen sehr groß wird. Vergleicht man die UV-Spektren von Benzol und Hexatrien erkennt man, dass für die Anregung von Benzol kürzere Wellenlängen erforderlich sind.

Abb.: Qualitativer Vergleich der UV-Spektren von Benzol mit Hexatrien. Die Extinktionskoeffizienten für die Absorptionen des Hexatriens sind größer. Daher wurde dieses Spektrum bei geringerer Konzentration aufgenommen.



Verwendung: Sonnenschutzcreme enthält Benzolderivate, die das Licht bei ca. 290 nm (UV-Strahlung) optimal absorbieren.

Hinweis: Besonders gut erkennt man den aromatischen Charakter des Benzols in den Kernresonanzspektren (chemische Verschiebung ändert sich).

Hinweis: Anellierte ungesättigte Verbindungen, wie Naphthalin zeigen ebenfalls noch aromatischen Charakter. Des weiteren gibt es Heteroaromaten.

Andere cyclische Polyene: Hückel-Regel

Um **aromatisch** zu sein, muss ein cyclisch konjugiertes System **$4n + 2$ π -Elektronen** enthalten ($n = 0, 1, 2, 3, \text{etc.}$). Cyclisch konjugierte Systeme mit **$4n$ π -Elektronen**, hingegen sind **antiaromatisch**. Diese Sätze sind als **Hückel-Regel**¹ bekannt.

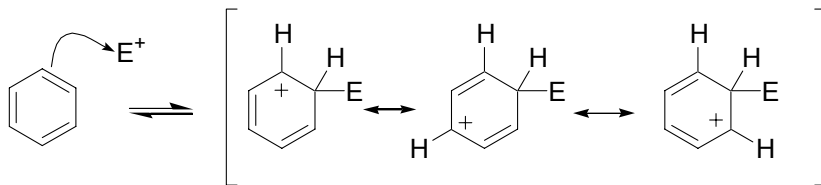
Synthese von Benzol-Derivaten: Elektrophile aromatische Substitution

Benzol kann mit Elektrophilen angegriffen werden. Im Unterschied zur Reaktion von Alkenen mit Elektrophilen reagiert Benzol unter **Substitution** (Ersatz eines H-Atoms durch ein Elektrophil). Der Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution hat zwei Schritte:

Schritt 1: Das kationische Elektrophil E^+ addiert sich an das π -System. Der erste Schritt ist allerdings thermodynamisch nicht begünstigt. Das sp^3 -hybridisierte C-Atom in der Zwischenstufe unterbricht die cyclische Konjugation. Es bildet sich ein kationisches, resonanzstabilisiertes **Pentadienyl-Kation**.

Schritt 2: Das kationische Intermediat verliert ein Proton, wobei der aromatische Ring regeneriert wird. Dieser Prozeß ist weitaus günstiger als eine Reaktion mit einem nucleophilen Zentrum. Die Abspaltung ist ebenfalls viel rascher.

Schritt 1: Elektrophiler Angriff



Schritt 2: Abspaltung eines Protons

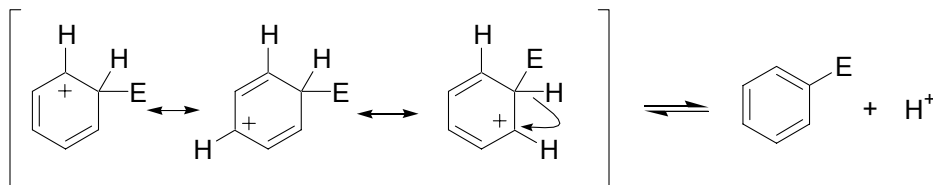
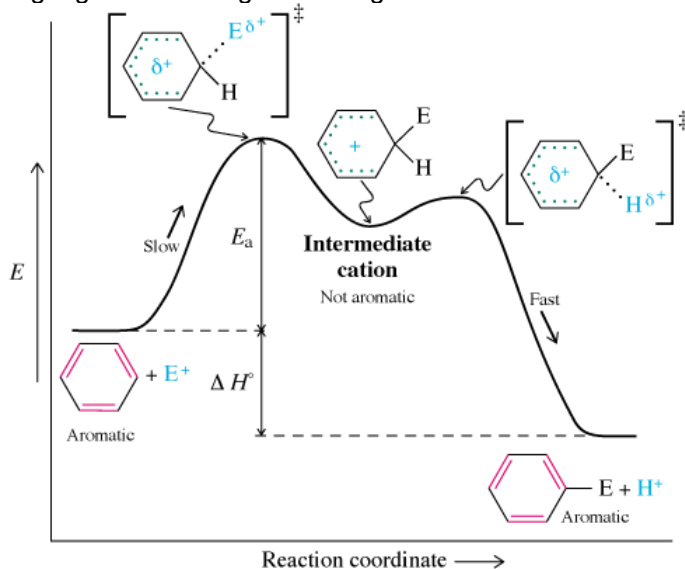


Abb.: Potentialenergiediagramm der Reaktion von Benzol mit einem Elektrophil. Der erste Übergangszustand ist geschwindigkeitsbestimmend.



¹ Erich Hückel, Universität Marburg, 1896-1984