

**MEHR  
ERFAHREN**



**TRAINING**

Gymnasium

Chemie 1



**STARK**

# Inhalt

## Vorwort

<b>Aromatische Kohlenwasserstoffe</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Benzol</b> .....	<b>2</b>
1.1 Kekulé-Struktur des Benzols .....	2
1.2 Bindungsverhältnisse im Benzol aus heutiger Sicht .....	4
1.3 Mesomerieenergie des Benzols .....	5
 1.4 Halogenierung des Benzols .....	6
1.5 Gewinnung und Verwendung von Benzol .....	7
1.6 Andere aromatische Verbindungen .....	9
<b>2 Derivate des Benzols: Phenol und Anilin</b> .....	<b>12</b>
 2.1 Phenol (Monohydroxybenzol) .....	12
 2.2 Vergleich der Acidität von Phenol, Alkanolen und Carbonsäuren .....	15
2.3 Anilin (Phenylamin) .....	18
 2.4 Vergleich der Basizität von Anilin, Ammoniak und aliphatischen Aminen .....	18
<b>Struktur und Eigenschaften von Farbstoffen</b> .....	<b>23</b>
<b>1 Molekülbau und Farbigeit</b> .....	<b>25</b>
1.1 Chromophore .....	27
1.2 Auxochrome, Antiauxochrome .....	28
<b>2 Azofarbstoffe</b> .....	<b>33</b>
 2.1 Herstellung von Azofarbstoffen .....	33
2.2 Azofarbstoffe als Indikatoren .....	35
<b>3 Naturfarbstoffe</b> .....	<b>40</b>
3.1 Pigmente .....	40
3.2 Carotinoide .....	41
3.3 Chlorophylle .....	42
3.4 Textilfärbung .....	45

<b>Kunststoffe</b> .....	<b>49</b>
 <b>1 Herstellung von Kunststoffen</b> .....	<b>50</b>
1.1 Radikalische Polymerisation .....	51
1.2 Polykondensation .....	54
1.3 Polyaddition .....	56
<b>2 Struktur, Eigenschaften und Verwendung von Kunststoffen</b> .....	<b>61</b>
2.1 Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen .....	61
2.2 Verarbeitung und Verwendung von Kunststoffen .....	62
2.3 Abfallproblematik .....	64
2.4 Kohlenstofffasern und Silikone als moderne Werkstoffe .....	65
<b>Fette und Tenside</b> .....	<b>71</b>
 <b>1 Fette</b> .....	<b>72</b>
1.1 Aufbau von Fetten .....	72
1.2 Physikalische Eigenschaften der Fette .....	75
1.3 Chemische Eigenschaften der Fette .....	77
1.4 Bedeutung der Fette als Nahrungsmittel und nachwachsende Rohstoffe .....	80
<b>2 Tenside</b> .....	<b>87</b>
2.1 Bau und Eigenschaften der Seifen .....	87
2.2 Nachteile wässriger Seifenlösungen .....	91
2.3 Synthetische Tenside .....	92
<b>Kohlenhydrate und Stereoisomerie</b> .....	<b>95</b>
 <b>1 Molekülchiralität und optische Aktivität</b> .....	<b>98</b>
1.1 Spiegelbildisomerie .....	98
1.2 Optische Aktivität .....	100
1.3 Enantiomere und Diastereomere .....	102
<b>2 Monosaccharide</b> .....	<b>104</b>
2.1 Glucose .....	104
2.2 Fructose .....	109
<b>3 Disaccharide</b> .....	<b>114</b>
3.1 Disaccharide mit 1,4-Verknüpfung – Maltose und Cellobiose .....	114
3.2 Disaccharid mit 1,2-Verknüpfung – Saccharose .....	118
<b>4 Polysaccharide</b> .....	<b>122</b>
4.1 Stärke – Amylose und Amylopektin .....	122
4.2 Cellulose .....	123
4.3 Eigenschaften der Polysaccharide .....	124

<b>Aminocarbonsäuren und Proteine</b> .....	<b>127</b>
<b>1 Aminocarbonsäuren</b> .....	<b>128</b>
1.1 Optische Aktivität der $\alpha$ -Aminocarbonsäuren .....	129
1.2 Zwitterionische Struktur der $\alpha$ -Aminocarbonsäuren – Isoelektrischer Punkt .....	130
<b>2 Polypeptide und Proteine</b> .....	<b>136</b>
2.1 Peptidbindung, Aminosäuresequenz (Primärstruktur) .....	136
2.2 Konformation der Proteine .....	138
2.3 Einteilung und Funktion der Proteine .....	142
<b>Reaktionsgeschwindigkeit und Enzymkatalyse</b> .....	<b>145</b>
<b>1 Reaktionsgeschwindigkeit</b> .....	<b>146</b>
1.1 Durchschnitts- und Momentangeschwindigkeit .....	148
1.2 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit .....	149
1.3 Katalysatoren .....	150
<b>2 Enzyme</b> .....	<b>154</b>
2.1 Wirkungsweise von Enzymen .....	154
2.2 Abhängigkeit der Enzymaktivität von äußeren Faktoren .....	155
2.3 Verwendung von Enzymen .....	159
<b>Lösungen</b> .....	<b>163</b>
<b>Stichwortverzeichnis</b> .....	<b>217</b>

**Autor:** Michael Hünten



# Vorwort

Liebe Schülerin, lieber Schüler,

dieser Trainingsband unterstützt Sie dabei, sich **zentrale Themen** der Oberstufe schnell und sicher anzueignen und zu vertiefen. Die gut verständlich aufbereiteten und klar strukturierten Kapitel

- **Aromatische Kohlenwasserstoffe**
- **Struktur und Eigenschaften von Farbstoffen**
- **Kunststoffe**
- **Fette und Tenside**
- **Kohlenhydrate und Stereoisomerie**
- **Aminocarbonsäuren und Proteine**
- **Reaktionsgeschwindigkeit und Enzymkatalyse**

ermöglichen Ihnen eine optimale Vorbereitung auf alle anstehenden Klausuren und das Abitur.

Der Aufbau des Buches gliedert sich in einen **Theorie-** und einen **Aufgabenteil**. Anhand zahlreicher **Abbildungen**, anschaulicher **Beispiele** und prägnanter **Zusammenfassungen** am Ende eines jeden Kapitels werden die theoretischen Grundlagen leicht nachvollziehbar vermittelt.

Zahlreiche **Aufgaben** mit unterschiedlichem Schwierigkeitsgrad, die sich an jede theoretische Einheit anschließen, bieten Ihnen eine Möglichkeit, das erworbene Wissen sofort anzuwenden. Die **ausführlichen Lösungen** zu allen Aufgaben, die Sie am Ende des Buches finden, dienen der eigenständigen Lernkontrolle.

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.



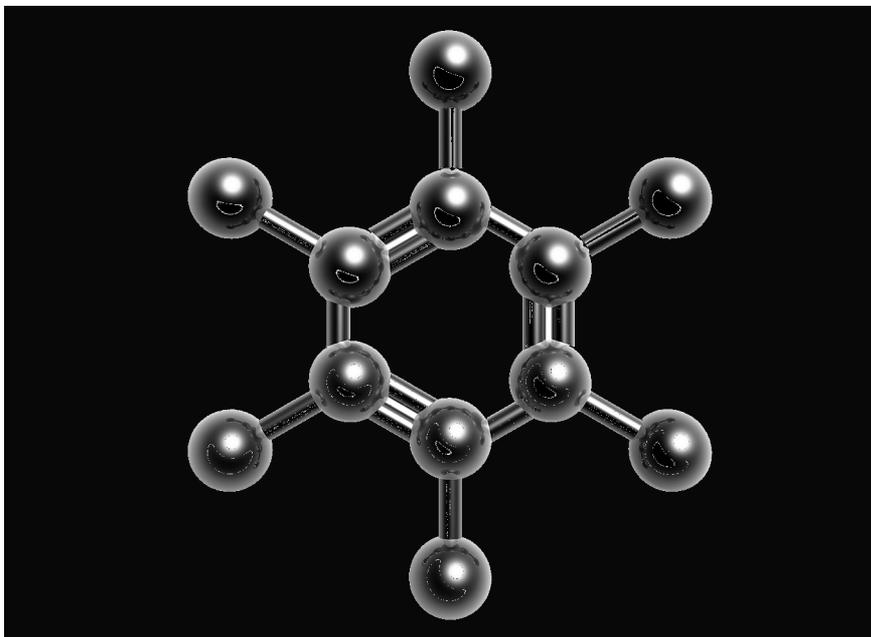
Viel Erfolg mit diesem Band wünscht Ihnen

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Hünten'.

Michael Hünten



# Aromatische Kohlenwasserstoffe



Benzol ist der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff. Die exakte Struktur des Benzol-Moleküls blieb den Forschern lange Zeit ein Rätsel.

Neben den aliphatischen und cyclischen Verbindungen bilden die **Aromaten** eine weitere große Substanzklasse in der organischen Chemie. Ursprünglich wurden alle wohlriechenden organischen Verbindungen, die aus pflanzlichen Naturstoffen gewonnen wurden (z. B. Vanillin, Cumarin), als aromatische Verbindungen zusammengefasst.

Der klassische Vertreter der Aromaten ist das **Benzol**, von dessen Grundgerüst sich viele dieser wohlriechenden Verbindungen ableiten lassen. Alle Verbindungen, die in ihren charakteristischen Eigenschaften dem Benzol ähneln, werden als Aromaten bezeichnet, auch wenn sie den typischen aromatischen Geruch nicht besitzen.

### 1 Benzol

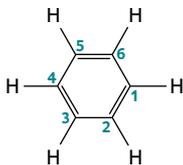
Benzol ist eine wasserklare, charakteristisch riechende Flüssigkeit mit der Summenformel  $C_6H_6$ .

Benzol wirkt sowohl bei akuter als auch bei chronischer Belastung sehr **toxisch** und kann Krebs erzeugen.

Zunächst bereitete es große Schwierigkeiten, die Bindungsverhältnisse im Benzol-Molekül zu verstehen.

#### 1.1 Die Kekulé-Struktur des Benzols

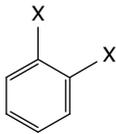
Kekulé schlug für das Benzol eine Cyclohexa-1,3,5-trien-Struktur vor, d. h. einen Ring aus sechs Kohlenstoff-Atomen mit drei lokalisierten Doppelbindungen zwischen dem 1. und 2., dem 3. und 4. sowie dem 5. und 6. Kohlenstoff-Atom. In dieser Struktur sind alle sechs Kohlenstoff-Atome vierbindig. Allerdings kann die Kekulé-Struktur des Benzols nicht alle experimentellen Befunde erklären.



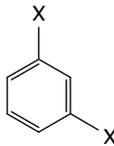
Sind die Doppelbindungen, wie im gezeigten Molekül, durch jeweils eine Einfachbindung getrennt, spricht man von **konjugierten Doppelbindungen**.

Eine Reihe von experimentellen Befunden stehen im Einklang mit der Cyclohexa-1,3,5-trien-Struktur:

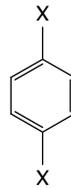
- Die vollständige katalytische Hydrierung von Benzol liefert Cyclohexan ( $C_6H_{12}$ ).
- Der Ersatz eines Wasserstoff-Atoms des Benzols durch ein einwertiges Atom X, z. B. ein Halogen-Atom, führt zu **einem Monosubstitutionsprodukt**  $C_6H_5X$ . Da die Substitution jedes der sechs Wasserstoff-Atome zur gleichen Verbindung führt, müssen alle Wasserstoff-Atome gleichwertig sein.
- Der Ersatz zweier Wasserstoff-Atome liefert **drei isomere Disubstitutionsprodukte**  $C_6H_4X_2$ , die sich in der relativen Stellung der Substituenten unterscheiden.



1,2-Stellung  
ortho-



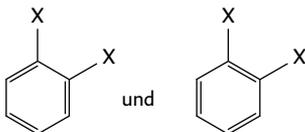
1,3-Stellung  
meta-



1,4-Stellung  
para-

Es gibt aber auch experimentelle Befunde, die im Widerspruch zur Cyclohexa-1,3,5-trien-Struktur stehen:

- Es existiert **nur ein 1,2-Disubstitutionsprodukt**  $C_6H_4X_2$ . Nach Kekulé's Theorie müssten aber zwei Isomere mit folgenden Formeln vorkommen:



Die Tatsache, dass diese Isomere nicht isoliert werden können, erklärte Kekulé mit einem fortwährenden Platzwechsel zwischen Einfach- und Doppelbindungen (Oszillationstheorie, 1872). Demnach sollten die beiden 1,2-Disubstitutionsprodukte in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht existieren und nicht einzeln fassbar sein.

- Die für das Benzol typische Reaktionsart ist die **Substitution** und nicht, wie für ungesättigte Verbindungen zu erwarten wäre, die Addition.
- Die **Hydrierungsenthalpie** des Benzols ist kleiner als dies für ein Cyclohexatrien zu erwarten wäre (vgl. S. 5).

- Durch Röntgeninterferenzuntersuchungen wurde festgestellt, dass alle C–C-Bindungen gleich lang sind. Die gemessene Länge liegt zwischen der einer Einfach- und einer Doppelbindung.

Heute geht man davon aus, dass die Doppelbindungen im Benzol-Molekül nicht zwischen jeweils zwei Atomen lokalisiert sind, sondern dass das zweite Elektronenpaar jeder Doppelbindung, die  $\pi$ -Elektronen, über alle sechs Kohlenstoff-Atome **delokalisiert** sind.

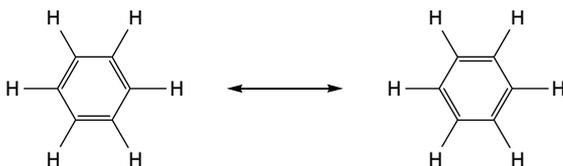
## 1.2 Bindungsverhältnisse im Benzol aus heutiger Sicht

Das Benzol-Molekül ist eben gebaut. Die Kohlenstoff-Atome sind in Form eines regulären Sechsecks angeordnet. Sämtliche Bindungswinkel betragen  $120^\circ$  und die C–C-Bindungslänge liegt, wie bereits erwähnt, zwischen der einer Einfach- und einer Doppelbindung.

Infolge der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen lässt sich das Benzol-Molekül nicht durch eine Strukturformel allein beschreiben.

Ist die Elektronenverteilung in einem Molekül nicht durch eine Strukturformel zu erfassen, so liegt **Mesomerie** vor.

Die Elektronenverteilung im Molekül lässt sich dann nur durch **mesomere Grenzstrukturen** (oder Grenzformeln) umschreiben. Die mesomeren Grenzstrukturen werden durch Mesomeriepfeile miteinander verbunden.



Es muss betont werden, dass die mesomeren Grenzstrukturen in der Realität nicht vorkommen. Benzol ist kein Gemisch aus zwei Molekülsorten, die den Grenzstrukturen entsprechen und sich ineinander umwandeln können. Vielmehr ist die tatsächliche Elektronenverteilung in allen Benzol-Molekülen gleich und entspricht einem Zwischenzustand zwischen den darstellbaren Grenzstrukturen.

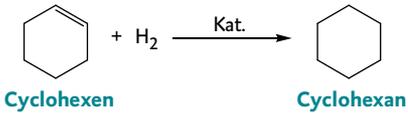
Für das Benzol-Molekül ist daher auch folgendes Symbol üblich:



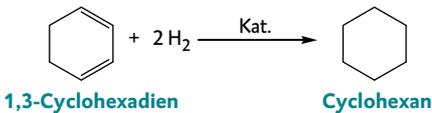
### 1.3 Mesomerieenergie des Benzols

Der tatsächliche Bindungszustand ist energieärmer und damit stabiler als jede Grenzstruktur. Das Ausmaß dieser **Mesomeriestabilisierung** lässt sich durch einen Vergleich der experimentell ermittelten mit der für ein Cyclohexatrien zu erwartenden **Hydrierungsenthalpie** abschätzen. Benzol besitzt eine niedrigere Hydrierungsenthalpie als dies für Cyclohexatrien zu erwarten wäre.

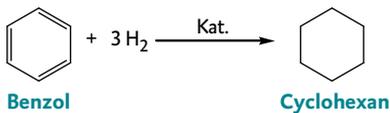
Bei der Hydrierung von Cyclohexen wird ein Energiebetrag von  $119,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  frei.



Hydriert man Cyclohexa-1,3-dien zu Cyclohexan, so sollte man die doppelte Menge frei werdender Energie erwarten. Bei experimenteller Bestimmung ergibt sich jedoch ein um  $7,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  geringerer Betrag von  $232,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



Hydriert man schließlich Benzol zu Cyclohexan, so beträgt die Hydrierungsenthalpie  $208,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und nicht  $3 \cdot 119,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , wie es für ein Cyclohexatrien zu erwarten wäre; die Differenz beträgt  $150,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



Um diesen Betrag ist Benzol aufgrund der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen energieärmer als eine hypothetische Verbindung mit Cyclohexatrienstruktur. Man bezeichnet diesen Betrag als die **Mesomerieenergie des Benzols**. Auch bei der Hydrierung von Cyclohexa-1,3-dien wird nicht der theoretisch erwartete Energiebetrag frei, da bereits bei dieser Verbindung eine gewisse Delokalisation der vier  $\pi$ -Elektronen möglich ist.

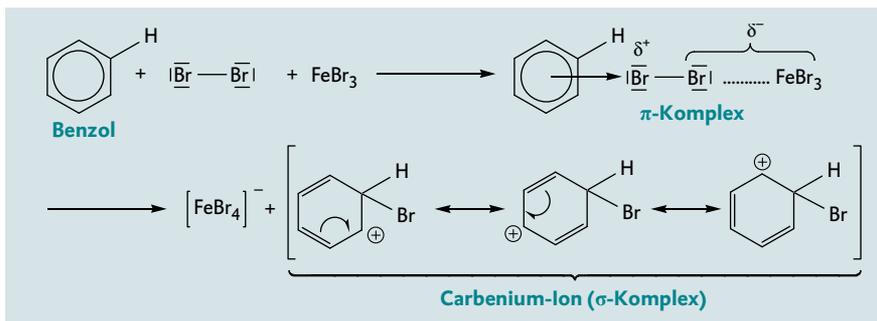


## 1.4 Halogenierung des Benzols

Benzol geht mit Halogenen wie Chlor oder Brom in Gegenwart eines Katalysators, z. B. wasserfreies Eisen(III)-bromid, **elektrophile Substitutionsreaktionen (S<sub>E</sub>)** ein. Eine Erwärmung des Reaktionsgemisches ist dabei nicht nötig. Nachfolgend werden die einzelnen Reaktionsschritte der Bromierung von Benzol näher beschrieben.

### 1. Schritt: Addition des Elektrophils

Obwohl die  $\pi$ -Elektronenwolke des Benzols infolge der Delokalisation stabilisiert wird, stellt sie doch einen Bereich **erhöhter Elektronendichte** dar, an dem das Benzol angegriffen werden kann. Da die Elektronendichte jedoch für eine wirksame Polarisierung des Brom-Moleküls nicht ausreicht, ist ein Katalysator nötig.



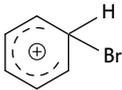
Bei der Bromierung tritt das Brom-Molekül zunächst in lose Wechselwirkung mit dem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem des Benzols; es bildet sich der  **$\pi$ -Komplex** aus. Unter dem katalytischen Einfluss des Eisen(III)-bromids kommt es zur heterolytischen Spaltung des Brom-Moleküls. Dabei wird das bindende Elektronenpaar dem einen Brom-Atom vollständig zugeordnet, was zur Bildung eines Brom-Kations  $\text{Br}^+$  und eines Brom-Anions  $\text{Br}^-$  führt. Das Brom-Kation greift das Benzol an der  $\pi$ -Elektronenwolke an und wird über ein  $\pi$ -Elektronenpaar an das Benzol gebunden. Teilchen, die bei einem Reaktionspartner an solchen elektronenreichen Stellen angreifen, werden als **Elektrophile** bezeichnet. Es entsteht ein **mesomeriestabilisiertes Carbenium-Ion ( $\sigma$ -Komplex)**. Das Brom-Anion (Bromid-Ion) lagert sich an das Eisen(III)-bromid zu  $[\text{FeBr}_4]^-$ .

Da für die Bindung des  $\text{Br}^+$ -Ions ein Elektronenpaar des  $\pi$ -Elektronensextetts benötigt wird, tritt im Ring des  $\sigma$ -Komplexes eine positive Ladung auf, die über den gesamten Ring delokalisiert ist; der  $\sigma$ -Komplex ist also mesomerie-

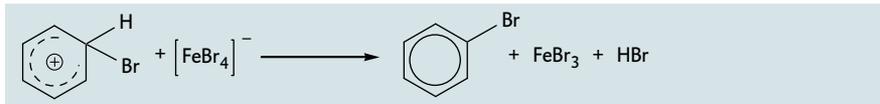
stabilisiert. Verschiebt man die  $\pi$ -Elektronenpaare innerhalb des Delokalisationsbereiches, so lassen sich die oben formulierten mesomeren Grenzstrukturen ableiten (Regeln zur Aufstellung von Grenzstrukturformeln siehe S. 13). In den mesomeren Grenzstrukturformeln befindet sich die positive Ladung immer an dem Kohlenstoff-Atom, von dem nur drei Bindungen ausgehen.

**Hinweis:** Beachten Sie dabei, dass jedes C-Atom, außer das C-Atom, an dem der elektrophile Angriff erfolgte, noch ein H-Atom bindet, das jedoch im Formelbild nicht eingezeichnet ist.

Diese **Delokalisation der positiven Ladung** wird in folgender Darstellung des Carbenium-Ions symbolisiert:



## 2. Schritt: Substitution und Rearomatisierung



Im abschließenden Reaktionsschritt wird vom  $\sigma$ -Komplex ein Proton abgespalten, wodurch sich das **energetisch günstige** aromatische  $\pi$ -Elektronensextett wieder zurückbilden kann. Das abgespaltene Proton wird von dem komplexen  $[\text{FeBr}_4]^-$ -Ion gebunden, das anschließend in Bromwasserstoff und Eisen(III)-bromid (Rückbildung des Katalysators) zerfällt. Das bei der elektrophilen Substitutionsreaktion gebildete Brombenzol unterscheidet sich vom Benzol darin, dass ein H-Atom durch ein Br-Atom ersetzt ist.

Die **Substitution** ist beim Benzol gegenüber der Addition bevorzugt, da sie zu einem **energieärmeren, stabileren** Endprodukt mit aromatischem  $\pi$ -Elektronensextett führt.

## 1.5 Gewinnung und Verwendung von Benzol

Während Benzol früher hauptsächlich durch Destillation von Steinkohleteer hergestellt wurde, gewinnt man heute den überwiegenden Teil bei der Aufbereitung von Erdöl zu Benzin.

Aufgrund seines **hydrophoben Charakters** kann Benzol als Extraktions- und Lösungsmittel für lipophile (fettähnliche) Substanzen verwendet werden. In weitaus größerem Maße wird Benzol allerdings als Ausgangsstoff für die Herstellung von Farbstoffen, Kunststoffen und Waschmitteln verwendet.

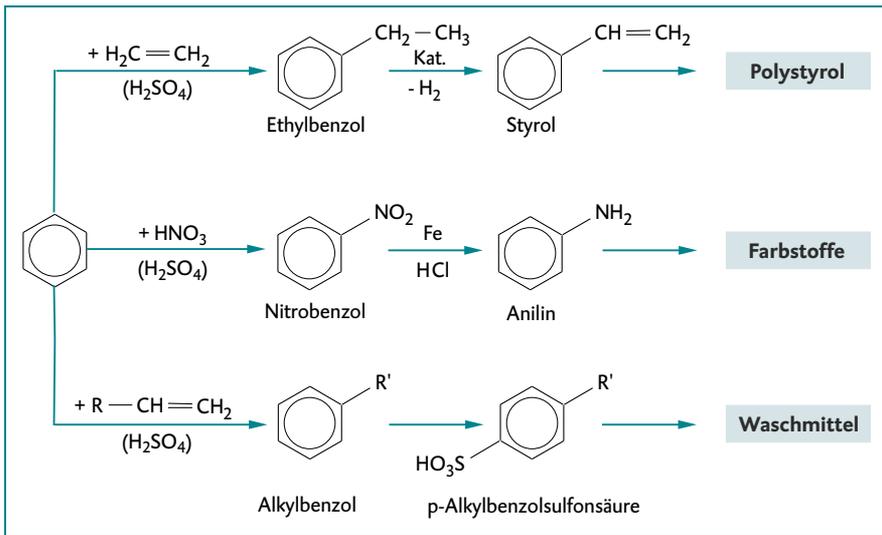


Abb. 1: Benzol als Ausgangsstoff für die Herstellung von Kunststoffen, Farbstoffen und Waschmitteln

Wegen seiner **Giftigkeit** sind beim Umgang mit Benzol strenge Sicherheitsvorkehrungen einzuhalten. Es besteht die Gefahr **ernster gesundheitlicher Schäden** beim Verschlucken oder bei direktem Hautkontakt. Einatmen von Benzoldämpfen kann zu Erbrechen, Schwindel und Bewusstlosigkeit führen. Als chronische Vergiftungserscheinungen können Schädigungen von Leber, Nieren und Knochenmark auftreten. Benzol wird als **kancerogen** eingestuft, das heißt, es kann Krebs erzeugen.

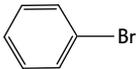
Auch im Benzin ist Benzol enthalten, nach EU-Vorschriften sind Konzentrationen bis maximal 5 % zulässig, in Deutschland nur Konzentrationen bis 1 %. Das Benzol steigert die Klopfestigkeit des Benzins, d. h., es trägt dazu bei, dass sich das Benzin-Luft-Gemisch im Kolben eines Motors nicht vorzeitig, also bevor die Zündkerze einen Zündfunken erzeugt, selbst entzündet. Daher sollte man beim Umgang mit Benzin Vorsicht walten lassen und beim Tanken das Einatmen von Benzindämpfen oder den Kontakt von Benzin mit der Haut vermeiden. Auch sollte man keinesfalls Benzin von der Tankstelle verwenden, um bestimmte Gegenstände von hydrophoben Verunreinigungen zu befreien.

## 1.6 Andere aromatische Verbindungen

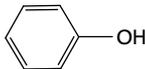
Neben Benzol gibt es eine Vielzahl weiterer Aromaten. Solche anderen aromatischen Verbindungen erkennt man daran, dass sie mindestens einen aromatischen Ring aus sechs Kohlenstoff-Atomen mit drei konjugierten Doppelbindungen (vgl. Benzol) enthalten.

Dem Benzol sehr ähnliche Aromaten erhält man, indem man ein Wasserstoff-Atom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt.

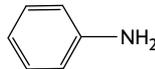
Beispiele



Brombenzol



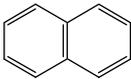
Hydroxybenzol  
(Phenol)



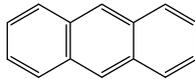
Aminobenzol  
(Anilin)

Auch Kohlenwasserstoffe, in denen Benzolringe über gemeinsame C-Atome miteinander verbunden sind, sind aromatisch. Solche größeren Systeme aus konjugierten Doppelbindungen bezeichnet man als **kondensierte Aromaten**.

Beispiele



Naphthalin

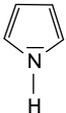


Anthracen

Naphthalin enthält 10, Anthracen 14 delokalisierte  $\pi$ -Elektronen.

In **heterocyclischen** Aromaten sind C-Atome durch Heteroatome (Nichtkohlenstoffatome), wie z. B. Stickstoff-Atome ersetzt. Sie bilden ebenfalls Ring-systeme aus, die aber nicht immer aus sechs Atomen bestehen müssen. Heterocyclische Aromaten besitzen ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, an dem neben den Elektronen der Doppelbindung auch ein freies Elektronenpaar der Heteroatome beteiligt sein kann.

Beispiele



Pyrrol



Pyrimidin

## Zusammenfassung

- **Aromatische Kohlenwasserstoffe** sind Verbindungen, in denen Atome ringförmig durch ein System **konjugierter Doppelbindungen** verbunden sind.
- In dem System aus konjugierten Doppelbindungen sind die  $\pi$ -Elektronen **delokalisiert**, wodurch die Stabilität der Moleküle erhöht ist (**Mesomeriestabilisierung**).
- Wegen der  $\pi$ -Elektronendelokalisation kann man für die Verbindung nur **mesomere Grenzstrukturen** (Grenzformeln) angeben.
- Die typische Reaktionsart des Benzols (und anderer Aromaten) ist die **elektrophile Substitution**.

- Aufgaben**
- a Erklären Sie, was man unter der Kekulé-Struktur des Benzols versteht.
    - b Nennen Sie die experimentellen Befunde, die im Einklang mit der Kekulé-Struktur des Benzols stehen.
    - c Welche Befunde sprechen gegen die Kekulé-Struktur?
  2. Erläutern Sie die Bindungsverhältnisse im Benzol.
  3. Erläutern Sie am Beispiel des Benzols, was man unter Mesomerie versteht.
  4. Beschreiben Sie die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Mesomerieenergie des Benzols.
  5. Inwiefern lassen die mesomeren Grenzstrukturen des Benzols erkennen, dass das Ausmaß der Mesomeriestabilisierung hoch sein dürfte?
  6. Gibt es von o-Dichlorbenzol verschiedene Isomere? Begründen Sie.
  7. Ethan reagiert mit Brom zu Monobromethan. Ethen reagiert mit Brom zu 1,2-Dibromethan. Benzol reagiert in Anwesenheit eines Katalysators mit Brom zu Monobrombenzol.
    - a Formulieren Sie die Summgleichungen dieser drei Reaktionen.
    - b Inwiefern lassen die Summgleichungen erkennen, ob es sich bei den Reaktionen um Substitutions- oder Additionsreaktionen handelt?
  8.
    - a Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die Reaktion von Benzol mit Brom in Anwesenheit eines Katalysators.
    - b Beschreiben Sie die Aufgabe des Katalysators bei dieser Reaktion.

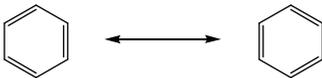


## Lösungen

1. a Unter der Kekulé-Struktur des Benzols versteht man eine Cyclohexatrien-(1,3,5)-Struktur. Danach entspricht das Benzol-Molekül einem Ring aus sechs Kohlenstoff-Atomen mit drei lokalisierten Doppelbindungen zwischen dem 1. und 2., dem 3. und 4. und dem 5. und 6. Kohlenstoff-Atom.
  - b
    - Die vollständige katalytische Hydrierung von Benzol liefert Cyclohexan.
    - Der Ersatz eines Wasserstoff-Atoms des Benzols durch einen Liganden X führt nur zu einem Monosubstitutionsprodukt  $C_6H_5X$ .
    - Der Ersatz zweier Wasserstoff-Atome liefert drei isomere Disubstitutionsprodukte  $C_6H_4X_2$ , die sich in der Stellung der Substituenten zueinander unterscheiden.
  - c
    - Es gibt nur ein ortho-1,2-Disubstitutionsprodukt  $C_6H_4X_2$ .
    - Durch Röntgeninterferenzuntersuchungen wurde festgestellt, dass alle C–C-Bindungen die gleiche Länge haben, die zwischen der einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt.
    - Die Hydrierungsenthalpie des Benzols ist kleiner, als dies für ein Cyclohexatrien-(1,3,5) zu erwarten wäre.
    - Um diesen Energiebetrag ist Benzol aufgrund der  $\pi$ -Elektronendelokalisation energieärmer als ein hypothetisches Cyclohexatrien.
    - Die für das Benzol typische Reaktionsart ist die Substitution und nicht, wie für ungesättigte Verbindungen zu erwarten wäre, die Addition.
  
2. Im Benzol bilden sechs Kohlenstoff-Atome ein reguläres Sechseck, in dem jedes C-Atom zwei benachbarte C-Atome und ein H-Atom bindet. Das Molekül ist eben gebaut; sämtliche Bindungswinkel betragen  $120^\circ$ . Zwischen den C-Atomen liegt ein System von konjugierten Doppelbindungen vor, d. h., Einfach- und Doppelbindungen wechseln sich ab. Die sechs  $\pi$ -Elektronen sind nicht einzelnen C-Atomen zugeordnet, sondern sind völlig symmetrisch über das gesamte Kohlenstoffgerüst verteilt.

Dieses delokalisierte  $\pi$ -Elektronensextett begründet den aromatischen Charakter des Benzols und erklärt, warum im Benzol die Bindungslänge zwischen allen C-Atomen gleich ist und zwischen der von Einfach- und Doppelbindung liegt.

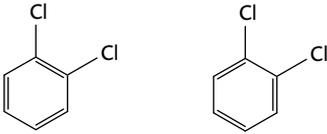
3. Ist die Elektronenverteilung in einem Molekül wie z. B. im Benzol nicht durch eine Strukturformel zu erfassen, so liegt Mesomerie vor. Die tatsächliche Elektronenverteilung im Molekül lässt sich dann nur durch mesomere Grenzstrukturen umschreiben. Die mesomeren Grenzstrukturen werden durch Mesomeriepfeile ( $\longleftrightarrow$ ) miteinander verbunden.



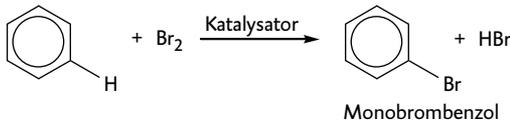
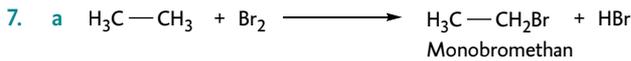
Die mesomeren Grenzstrukturen kommen nicht in der Realität vor; Benzol stellt also kein Gemisch aus zwei Molekülsorten dar, die den Grenzstrukturen entsprechen und sich ineinander umwandeln können. Vielmehr ist die tatsächliche Elektronenverteilung in allen Benzol-Molekülen gleich und entspricht einem Zwischenzustand zwischen den darstellbaren Grenzstrukturen.

4. Die Mesomerieenergie des Benzols entspricht der Differenz zwischen der theoretisch zu erwartenden Hydrierungsenthalpie eines hypothetischen Cyclohexatriens und der experimentell bestimmbaren Hydrierungsenthalpie des Benzols.  
Bei der Hydrierung von Cyclohexen, das eine Doppelbindung enthält, wird ein Energiebetrag von  $119,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  frei. Legt man dem Benzol die hypothetische Cyclohexatrienstruktur mit drei Doppelbindungen zugrunde, so müsste nun dreimal so viel Energie ( $359,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) frei werden. Hydriert man jedoch Benzol zu Cyclohexan, so beträgt die Hydrierungswärme nur  $208,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Benzol ist also aufgrund der  $\pi$ -Elektronendelokalisation um  $150,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  energieärmer als ein hypothetisches Cyclohexatrien.
5. Das Ausmaß der Mesomeriestabilisierung ist dann besonders groß, wenn es, wie im Falle von Benzol, möglich ist, zwei völlig energiegleiche mesomere Grenzstrukturen zu formulieren.

6. Da es im o-Dichlorbenzol-Molekül keine lokalisierten Doppelbindungen gibt, sondern ein mesomeres System mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen vorliegt, sind alle Bindungen zwischen den C-Atomen gleichwertig. Es existieren daher **keine** Isomere mit den folgenden Formeln:

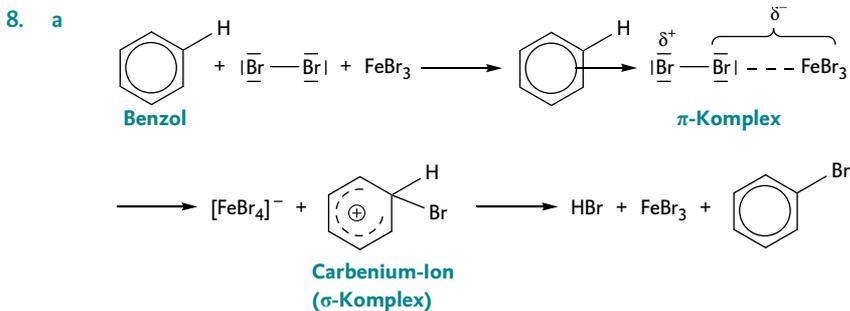


Die angegebenen Formeln sind mesomere Grenzstrukturen des o-Dichlorbenzols.



- b Die Reaktionen von Ethan und Benzol mit Brom verlaufen nach einem Substitutionsmechanismus. In Monobromethan und Monobrombenzol binden die C-Atome genauso viele Nachbaratome wie in den Edukten, nur sind in den Reaktionsprodukten Wasserstoff-Atome durch Halogen-Atome ersetzt.

Ethen reagiert mit Brom in einer Additionsreaktion. Die C-Atome in 1,2-Dibromethan binden zusätzlich zu den bereits im Ethen vorhandenen zwei H-Atomen unter Auflösung der Doppelbindung jeweils ein Brom-Atom.





© **STARK Verlag**

[www.stark-verlag.de](http://www.stark-verlag.de)

[info@stark-verlag.de](mailto: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**