

# Organische Chemie

# Organische Chemie

Johannes Fink



IKC UNI LEOBEN

i

Skriptum zum Gebrauch für die Vorlesung Organische Chemie,  
zur Verwendung ab WS 2007/08  
Ersetzt die Version von 1993

Stand: 3. Oktober 2007  
Version 1.1, wird noch überarbeitet  
Version mit Hyperlinks

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Hinweise für die Erarbeitung des Stoffes . . . . .	1
1.1.1	Aufbau des Skriptums . . . . .	1
1.1.2	Gliederung . . . . .	2
1.1.3	Gliederung des Hauptteils . . . . .	2
1.2	Besonderheiten des Faches . . . . .	3
1.3	Ausbildungsziele . . . . .	4
1.4	Geschichtliches . . . . .	4
1.5	Namen und Formelschreibweise . . . . .	6
1.5.1	Genfer Nomenklatur . . . . .	8
1.5.2	Formelschreibweise . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Energie- und Rohstoffbasis der chemischen Industrie</b>	<b>13</b>
2.1	Energiesituation . . . . .	13
2.2	Rohstoffsituation . . . . .	14
2.3	Grundbausteine . . . . .	14
2.3.1	Synthesegas . . . . .	14
2.3.2	Ammoniak . . . . .	19
2.3.3	Blausäure . . . . .	19
2.3.4	Direkte Rohstoffe aus Kohle . . . . .	20
2.3.5	Direkte Rohstoffe aus Erdöl und Erdgas . . . . .	21
2.4	Grundchemikalien . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Alkane</b>	<b>26</b>
3.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	26
3.1.1	Drehbarkeit . . . . .	27

3.2	Nomenklatur . . . . .	27
3.2.1	Unverzweigte Alkane . . . . .	27
3.2.2	Verzweigte Alkane . . . . .	27
3.2.3	Cycloalkane . . . . .	29
3.2.4	Spiroverbindungen . . . . .	29
3.2.5	Radikale und Reste . . . . .	30
3.2.6	Mehrwertige Reste . . . . .	30
3.3	Eigenschaften . . . . .	30
3.3.1	Summenformel . . . . .	30
3.3.2	Homologe Reihe . . . . .	31
3.3.3	Isomerie . . . . .	31
3.3.4	Schmelzpunkte und Siedepunkte . . . . .	32
3.3.5	Löslichkeit . . . . .	32
3.3.6	Ringspannung . . . . .	32
3.4	Wichtige Vertreter . . . . .	33
3.5	Herstellung . . . . .	36
3.6	Reaktionen . . . . .	36
3.6.1	Übersicht . . . . .	36
3.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	41

## 4 Alkene 47

4.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	47
4.1.1	Besonderheiten bei konjugierten Doppelbindungen . . . . .	48
4.2	Nomenklatur . . . . .	48
4.2.1	Konfigurationsisomere . . . . .	49
4.2.2	Isolierte Doppelbindungen . . . . .	49
4.2.3	Konjugierte Doppelbindungen . . . . .	49
4.2.4	Kumulierte Doppelbindungen . . . . .	50
4.2.5	Reste . . . . .	50
4.3	Eigenschaften . . . . .	51
4.3.1	Schmelzpunkte und Siedepunkte . . . . .	51
4.3.2	Löslichkeit . . . . .	51
4.3.3	Geruch . . . . .	51
4.3.4	<i>cis-trans</i> -Isomere . . . . .	51
4.4	Wichtige Vertreter . . . . .	51
4.4.1	Ethen . . . . .	51
4.4.2	Propen . . . . .	53
4.4.3	1,3-Butadien . . . . .	53

4.4.4	Isopren . . . . .	54
4.5	Herstellung . . . . .	54
4.6	Reaktionen . . . . .	54
4.6.1	Übersicht . . . . .	54
4.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Alkine</b>	<b>74</b>
5.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	74
5.2	Nomenklatur . . . . .	74
5.3	Eigenschaften . . . . .	75
5.4	Wichtige Vertreter . . . . .	75
5.4.1	Acetylen . . . . .	75
5.5	Herstellung . . . . .	77
5.6	Reaktionen . . . . .	77
5.6.1	Übersicht . . . . .	77
5.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	81
<b>6</b>	<b>Aromaten</b>	<b>82</b>
6.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	82
6.1.1	Clar-Regel bei polycyclischen Aromaten . . . . .	83
6.1.2	Hückel-Regel . . . . .	84
6.2	Nomenklatur . . . . .	84
6.3	Eigenschaften . . . . .	86
6.4	Wichtige Vertreter . . . . .	86
6.4.1	Benzol . . . . .	86
6.4.2	Toluol . . . . .	86
6.4.3	<i>o</i> -Xylol . . . . .	86
6.4.4	<i>m</i> -Xylol . . . . .	88
6.4.5	<i>p</i> -Xylol . . . . .	88
6.4.6	Cumol . . . . .	88
6.4.7	Pseudocumol . . . . .	88
6.4.8	Durol . . . . .	89
6.4.9	Naphthalin . . . . .	89
6.4.10	Anthracen . . . . .	89
6.4.11	Styrol . . . . .	89
6.4.12	Höhere Alkylbenzole . . . . .	90
6.4.13	Nitrobenzol . . . . .	90
6.5	Herstellung . . . . .	90

6.5.1	Gewinnung aus Kohle . . . . .	92
6.5.2	Gewinnung aus Erdöl . . . . .	93
6.6	Reaktionen . . . . .	95
6.6.1	Übersicht . . . . .	95
6.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Heterocyclen</b>	<b>105</b>
7.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	105
7.2	Nomenklatur . . . . .	105
7.3	Eigenschaften . . . . .	107
7.3.1	Pharmazeutika . . . . .	107
7.4	Wichtige Vertreter . . . . .	107
7.5	Herstellung . . . . .	108
7.6	Reaktionen . . . . .	109
7.6.1	Übersicht . . . . .	109
<b>8</b>	<b>Halogenkohlenwasserstoffe</b>	<b>110</b>
8.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	110
8.2	Nomenklatur . . . . .	110
8.2.1	Chlorfluorkohlenwasserstoff-Nomenklatur . . . . .	111
8.2.2	Bromchlorfluorkohlenwasserstoff-Nomenklatur . . . . .	111
8.3	Eigenschaften . . . . .	111
8.3.1	Dipolmoment . . . . .	111
8.3.2	Löslichkeit . . . . .	112
8.3.3	Reaktivität . . . . .	112
8.4	Wichtige Vertreter . . . . .	112
8.4.1	Chlorfluoralkane . . . . .	112
8.4.2	Bromfluoralkane . . . . .	115
8.4.3	Allylchlorid . . . . .	115
8.5	Herstellung . . . . .	115
8.5.1	Chlormethan . . . . .	116
8.5.2	Hexachlorcyclopentadien . . . . .	116
8.5.3	Ethylchlorid . . . . .	116
8.5.4	Vinylchlorid . . . . .	116
8.5.5	1,2-Dichlorethan . . . . .	116
8.5.6	1,1,1-Trichlorethan . . . . .	117
8.5.7	Trichlorethylen und Tetrachlorethylen . . . . .	117
8.6	Reaktionen . . . . .	117

8.6.1	Übersicht . . . . .	117
8.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	119

## 9 Alkohole 121

9.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	121
9.2	Nomenklatur . . . . .	121
9.2.1	Salze . . . . .	122
9.3	Eigenschaften . . . . .	122
9.3.1	Dipolmoment . . . . .	122
9.3.2	Wasserstoffbrückenbindung . . . . .	123
9.3.3	Siedepunkte . . . . .	123
9.3.4	Löslichkeit . . . . .	123
9.4	Wichtige Vertreter . . . . .	123
9.4.1	Methanol . . . . .	123
9.4.2	Ethanol . . . . .	125
9.4.3	<i>i</i> -Propanol . . . . .	125
9.4.4	Ethylenglykol . . . . .	126
9.4.5	Propylenglykol . . . . .	126
9.4.6	Allylalkohol . . . . .	126
9.4.7	Glycerin . . . . .	126
9.5	Herstellung . . . . .	127
9.6	Reaktionen . . . . .	127
9.6.1	Übersicht . . . . .	127
9.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	129

## 10 Phenole 133

10.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	133
10.2	Nomenklatur . . . . .	133
10.3	Eigenschaften . . . . .	134
10.3.1	Acidität . . . . .	134
10.4	Wichtige Vertreter . . . . .	134
10.4.1	Phenol . . . . .	134
10.4.2	Bisphenol-A . . . . .	136
10.4.3	Höhere Alkylphenole . . . . .	136
10.4.4	<i>o</i> -Kresol . . . . .	136
10.4.5	<i>m</i> -Kresol . . . . .	136
10.4.6	<i>p</i> -Kresol . . . . .	137
10.4.7	Brenzkatechin . . . . .	137



10.4.8	Hydrochinon . . . . .	137
10.4.9	Resorcin . . . . .	137
10.5	Herstellung . . . . .	137
10.6	Reaktionen . . . . .	138
10.6.1	Übersicht . . . . .	138
10.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	138
<b>11</b>	<b>Ether</b>	<b>141</b>
11.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	141
11.2	Nomenklatur . . . . .	141
11.2.1	Substitutionsnomenklatur . . . . .	141
11.3	Eigenschaften . . . . .	142
11.4	Wichtige Vertreter . . . . .	143
11.4.1	Ethylenoxid . . . . .	143
11.4.2	Propylenoxid . . . . .	143
11.4.3	Epichlorhydrin . . . . .	144
11.4.4	Tetrahydrofuran . . . . .	144
11.4.5	1,4-Dioxan . . . . .	144
11.4.6	Morpholin . . . . .	144
11.4.7	Methyl- <i>tert</i> -butylether . . . . .	145
11.5	Herstellung . . . . .	145
11.6	Reaktionen . . . . .	145
11.6.1	Übersicht . . . . .	145
11.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	148
<b>12</b>	<b>Aldehyde und Ketone</b>	<b>152</b>
12.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	152
12.2	Nomenklatur . . . . .	153
12.2.1	Aldehyde . . . . .	153
12.2.2	Ketone . . . . .	153
12.3	Eigenschaften . . . . .	153
12.3.1	Dipolmoment . . . . .	153
12.3.2	Löslichkeit . . . . .	154
12.3.3	Keto-Enol-Tautomerie . . . . .	154
12.3.4	Geruch . . . . .	154
12.4	Wichtige Vertreter . . . . .	154
12.4.1	Formaldehyd . . . . .	154
12.4.2	Acetaldehyd . . . . .	156

12.4.3	Aceton . . . . .	156
12.4.4	Methylisobutylketon . . . . .	156
12.4.5	Keten . . . . .	157
12.4.6	Acrolein . . . . .	157
12.5	Herstellung . . . . .	157
12.6	Reaktionen . . . . .	158
12.6.1	Übersicht . . . . .	158
12.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	161
<b>13</b>	<b>Chinone</b>	<b>170</b>
13.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	170
13.2	Nomenklatur . . . . .	170
13.3	Eigenschaften . . . . .	171
13.4	Wichtige Vertreter . . . . .	171
13.4.1	Anthrachinon . . . . .	171
13.5	Herstellung . . . . .	171
13.6	Reaktionen . . . . .	173
13.6.1	Übersicht . . . . .	173
13.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	173
<b>14</b>	<b>Amine</b>	<b>175</b>
14.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	175
14.2	Nomenklatur . . . . .	176
14.3	Eigenschaften . . . . .	176
14.4	Wichtige Vertreter . . . . .	176
14.4.1	Methylamine . . . . .	178
14.4.2	Ethylenimin . . . . .	178
14.4.3	Ethylendiamin . . . . .	178
14.4.4	Hexamethylendiamin . . . . .	178
14.4.5	Anilin . . . . .	178
14.4.6	Diaminotoluol . . . . .	178
14.5	Herstellung . . . . .	178
14.5.1	Alkylierung von Ammoniak . . . . .	179
14.5.2	Addition von Ammoniak an Doppelbindungen . . . . .	179
14.5.3	Reduktion von Nitroverbindungen . . . . .	179
14.6	Reaktionen . . . . .	180
14.6.1	Übersicht . . . . .	180
14.6.2	Spezielle Reaktionen . . . . .	182

<b>15 Carbonsäuren und Anhydride</b>	<b>185</b>
15.1 Bindungsverhältnisse . . . . .	185
15.2 Nomenklatur . . . . .	185
15.3 Eigenschaften . . . . .	186
15.3.1 Acidität . . . . .	186
15.3.2 Wasserstoffbrücken . . . . .	186
15.3.3 Löslichkeit . . . . .	187
15.3.4 Salze . . . . .	187
15.4 Wichtige Vertreter . . . . .	187
15.4.1 Carbonsäuren . . . . .	187
15.4.2 Carbonsäureanhydride . . . . .	193
15.5 Herstellung . . . . .	195
15.6 Reaktionen . . . . .	195
15.6.1 Übersicht . . . . .	195
15.6.2 Spezielle Beispiele . . . . .	200
<b>16 Carbonsäureester</b>	<b>204</b>
16.1 Bindungsverhältnisse . . . . .	204
16.2 Nomenklatur . . . . .	204
16.3 Eigenschaften . . . . .	205
16.4 Wichtige Vertreter . . . . .	205
16.5 Herstellung . . . . .	206
16.6 Reaktionen . . . . .	206
16.6.1 Übersicht . . . . .	206
16.6.2 Spezielle Beispiele . . . . .	209
<b>17 Carbonsäureamide</b>	<b>211</b>
17.1 Bindungsverhältnisse . . . . .	211
17.2 Nomenklatur . . . . .	211
17.3 Eigenschaften . . . . .	212
17.4 Wichtige Vertreter . . . . .	212
17.4.1 Formamid . . . . .	213
17.4.2 <i>N,N</i> -Dimethylformamid . . . . .	213
17.4.3 Acrylamid . . . . .	213
17.4.4 Fettsäureamide . . . . .	213
17.4.5 Peptide und Proteine . . . . .	214
17.5 Herstellung . . . . .	214
17.6 Reaktionen . . . . .	214

17.6.1	Übersicht . . . . .	214
17.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	215

## **18 Nitrile** **216**

18.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	216
18.2	Nomenklatur . . . . .	216
18.3	Eigenschaften . . . . .	217
18.4	Wichtige Vertreter . . . . .	217
18.4.1	Acetonitril . . . . .	217
18.4.2	Acrylnitril . . . . .	218
18.4.3	Adipodinitril . . . . .	219
18.5	Reaktionen . . . . .	219
18.5.1	Übersicht . . . . .	219
18.5.2	Spezielle Beispiele . . . . .	219

## **19 Carbonsäurehalogenide** **222**

19.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	222
19.2	Nomenklatur . . . . .	222
19.3	Eigenschaften . . . . .	222
19.4	Wichtige Vertreter . . . . .	223
19.5	Herstellung . . . . .	223
19.6	Reaktionen . . . . .	224
19.6.1	Übersicht . . . . .	224
19.7	Spezielle Beispiele . . . . .	226
19.7.1	Hydrolyse . . . . .	226
19.7.2	Alkoholyse . . . . .	226
19.7.3	Aminolyse . . . . .	226
19.7.4	Arndt-Eistert-Reaktion . . . . .	227
19.7.5	Dehydrochlorierung . . . . .	227
19.7.6	Rosenmund-Reduktion . . . . .	227

## **20 Kohlensäurederivate** **228**

20.1	Nomenklatur . . . . .	228
20.2	Eigenschaften . . . . .	228
20.2.1	Kohlensäure . . . . .	228
20.2.2	Monosubstitutionsprodukte der Kohlensäure . . . . .	228
20.2.3	Disubstitutionsprodukte der Kohlensäure . . . . .	229
20.3	Wichtige Vertreter . . . . .	229

20.3.1	Phosgen . . . . .	230
20.3.2	Harnstoff . . . . .	230
20.3.3	Chlorkohlensäureester . . . . .	231
20.3.4	Melamin . . . . .	231
20.3.5	Gykolcarbonat . . . . .	231
20.4	Herstellung . . . . .	232
<b>21</b>	<b>Kohlenhydrate</b>	<b>233</b>
21.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	233
21.2	Nomenklatur . . . . .	233
21.3	Eigenschaften . . . . .	234
21.4	Wichtige Vertreter . . . . .	234
21.4.1	Glucose . . . . .	234
21.4.2	Cellulose . . . . .	235
21.4.3	Stärke . . . . .	236
21.4.4	Abgewandelte Naturstoffe . . . . .	236
<b>22</b>	<b>Peroxide</b>	<b>240</b>
22.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	240
22.2	Nomenklatur . . . . .	240
22.3	Eigenschaften . . . . .	241
22.4	Wichtige Vertreter . . . . .	241
22.5	Herstellung . . . . .	242
22.6	Reaktionen . . . . .	242
22.6.1	Übersicht . . . . .	242
<b>23</b>	<b>Schwefelverbindungen</b>	<b>244</b>
23.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	244
23.2	Nomenklatur . . . . .	244
23.3	Eigenschaften . . . . .	244
23.3.1	Katalysatorgifte . . . . .	244
23.3.2	Geruch . . . . .	245
23.4	Wichtige Vertreter . . . . .	245
23.4.1	<i>n</i> -Butylmercaptan . . . . .	246
23.4.2	<i>n</i> -Dodecylmercaptan . . . . .	246
23.4.3	Cystein . . . . .	246
23.4.4	Dimethylsulfoxid . . . . .	246
23.4.5	Sulfolan . . . . .	246

23.4.6	Sulfolen . . . . .	247
23.5	Herstellung . . . . .	247
<b>24</b>	<b>Phosphorverbindungen</b>	<b>248</b>
24.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	248
24.2	Nomenklatur . . . . .	248
24.3	Eigenschaften . . . . .	250
24.4	Wichtige Vertreter . . . . .	252
24.4.1	Nucleinsäuren . . . . .	252
24.5	Herstellung . . . . .	255
24.6	Reaktionen . . . . .	256
24.6.1	Übersicht . . . . .	256
24.6.2	Alkylierung . . . . .	256
24.6.3	Oxidation . . . . .	256
24.6.4	Veresterung . . . . .	257
24.6.5	Amidisierung . . . . .	258
24.6.6	Friedel-Crafts-Reaktion . . . . .	258
24.6.7	Olefinbildung . . . . .	259
24.6.8	Quaternisierung . . . . .	259
24.6.9	Wittig Reaktion . . . . .	259
<b>25</b>	<b>Metallorganische Verbindungen</b>	<b>261</b>
25.1	Bindungsverhältnisse . . . . .	261
25.2	Nomenklatur . . . . .	261
25.3	Eigenschaften . . . . .	261
25.4	Wichtige Vertreter . . . . .	262
25.4.1	Grignard-Verbindungen . . . . .	262
25.4.2	Bleitetraethyl . . . . .	262
25.4.3	Aluminiumtriethyl . . . . .	263
25.4.4	Organosiliciumverbindungen . . . . .	263
25.5	Herstellung . . . . .	263
25.6	Reaktionen . . . . .	264
25.6.1	Übersicht . . . . .	264
25.6.2	Spezielle Beispiele . . . . .	264
<b>26</b>	<b>Biotechnologie</b>	<b>265</b>
26.1	Beispiele . . . . .	266
26.1.1	Ethanol . . . . .	266

26.1.2	Essigsäure . . . . .	266
26.1.3	Aceton . . . . .	266
26.1.4	Propylenoxid . . . . .	266

## **27 Toxizität organischer Verbindungen** **268**

27.1	Beurteilung der Toxizität . . . . .	268
27.1.1	MAK-Wert . . . . .	268
27.1.2	TRK-Wert . . . . .	269
27.1.3	BAT-Wert . . . . .	269
27.2	Beispiele . . . . .	269
27.2.1	Halogenverbindungen . . . . .	269
27.2.2	Isocyanate . . . . .	269
27.2.3	Aromaten . . . . .	270
27.2.4	Nitrile . . . . .	271
27.2.5	Ethandiol und Propandiol . . . . .	271
27.2.6	Fumarsäure und Maleinsäure . . . . .	271

## **28 Methoden in der organischen Chemie** **272**

28.1	Synthesemethoden . . . . .	272
28.2	Trennmethoden . . . . .	272
28.2.1	Destillation und Rektifikation . . . . .	272
28.2.2	Extraktivdestillation . . . . .	273
28.2.3	Azeotropdestillation . . . . .	273
28.2.4	Flüssig-Flüssig-Extraktion . . . . .	274
28.2.5	Kristallisation durch Ausfrieren . . . . .	274
28.2.6	Adsorption an Festkörpern . . . . .	274
28.3	Analytische Methoden . . . . .	275
28.3.1	Selektive Reaktionen . . . . .	275
28.3.2	Derivatisierung . . . . .	275
28.3.3	Mischschmelzpunkt . . . . .	276
28.3.4	Molmassenbestimmung . . . . .	276
28.3.5	Kernmagnetische Resonanz . . . . .	277
28.3.6	Infrarotspektroskopie . . . . .	278
28.3.7	Massenspektroskopie . . . . .	279
28.3.8	Chromatographische Methoden . . . . .	280

<b>29 Dokumentation in der Chemie</b>	<b>281</b>
29.1 Lehrbücher . . . . .	281
29.1.1 Umweltchemie . . . . .	281
29.1.2 Allgemeine organische Chemie . . . . .	282
29.1.3 Toxikologie . . . . .	282
29.1.4 Praktikumsbücher Organische Analytik . . . . .	282
29.1.5 Geochemie . . . . .	282
29.1.6 Erdöl . . . . .	283
29.2 Enzyklopädien . . . . .	283
29.2.1 Winnacker-Küchler . . . . .	283
29.2.2 Ullmann . . . . .	283
29.2.3 Kirk-Othmer . . . . .	283
29.2.4 Mark-Overberger . . . . .	283
29.2.5 Römpf . . . . .	284
29.2.6 Houben-Weyl . . . . .	284
29.3 Handbücher . . . . .	284
29.3.1 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie . . . . .	284
29.3.2 Chemical Abstracts . . . . .	285
29.3.3 Literaturschnelldienst des Deutschen Kunststoff Institutes	286
29.3.4 Chemisches Zentralblatt . . . . .	286
29.3.5 Patente . . . . .	286
29.3.6 Science Citation Index . . . . .	286
29.4 Datenbanken . . . . .	287
29.4.1 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie . . . . .	287
29.4.2 Chemical Abstracts . . . . .	288
29.4.3 Patente . . . . .	290
29.4.4 Science Citation Index . . . . .	290
29.4.5 Umwelt-Datenbank . . . . .	290
29.5 Software . . . . .	290
<b>30 Chemische Bindung organischer Stoffe</b>	<b>291</b>
30.1 Kovalente Bindung . . . . .	291
30.2 Mesomerie . . . . .	291
30.3 Hybridierung . . . . .	293
30.4 Stereochemie . . . . .	294
30.4.1 Dreidngmodelle . . . . .	294
30.4.2 Kalottenmodelle . . . . .	294
30.4.3 Projektionsformeln . . . . .	294



30.4.4	Isomere . . . . .	295
30.4.5	Konfigurationsisomere . . . . .	298
30.4.6	Stereoselektive Synthesen . . . . .	303
30.5	Reaktionsmechanismen . . . . .	304
30.5.1	Polarität von Lösungsmitteln . . . . .	304
30.5.2	Beeinflussung der Ladungsdichte an Kohlenstoffatomen . . . . .	304
30.5.3	Carboniumionen . . . . .	305
30.5.4	Nukleophile Substitution bei Aliphaten . . . . .	306
30.5.5	Eliminierung . . . . .	309
30.5.6	Metallkatalysierte Hydrierung an Alkene . . . . .	311
30.5.7	Elektrophile Addition an Doppelbindungen . . . . .	311
30.5.8	Additions-Eliminations-Mechanismen . . . . .	312
30.5.9	Elektrophile Substitution bei Aromaten . . . . .	312
30.5.10	Photochemie . . . . .	314
30.5.11	Radikalkettenreaktionen . . . . .	316
<b>31</b>	<b>Organische Geochemie</b>	<b>318</b>
31.1	Umfang des Fachgebietes Geochemie . . . . .	318
31.2	Methodik in der Geochemie . . . . .	319
31.2.1	Analytische Methoden . . . . .	319
31.3	Sedimentation von organischem Material . . . . .	320
31.4	Bildungspotential für fossile Brennstoff-Lagerstätten . . . . .	320
31.5	Reifung organischen Materials . . . . .	321
31.5.1	Diagenese . . . . .	321
31.5.2	Katagenese . . . . .	322
31.5.3	Metagenese . . . . .	322
31.5.4	Metamorphose . . . . .	322
31.6	van Krevelen-Diagramm . . . . .	322
31.7	Molekulare Fossilien . . . . .	323
31.8	geochemische Reifeparameter . . . . .	325
31.8.1	Methylphenanthren-Index . . . . .	325
31.8.2	Carbon-Preference-Index . . . . .	325
31.8.3	Pristan-Phytan-Verhältnis . . . . .	325
31.8.4	Aromaten-Aliphaten-Verhältnis . . . . .	326
31.9	Anwendungsbeispiele . . . . .	326
31.9.1	Geochronologie . . . . .	326
31.9.2	Korrelation von Muttergestein und Speichergestein . . . . .	327
31.9.3	Bestimmung der Maturität . . . . .	327

31.10 Erdöl . . . . .	328
31.10.1 Geschichtliches . . . . .	328
31.10.2 Klassifizierung von Erdöl und verwandten Materialien . . . . .	328
31.10.3 Trennung von Erdölbestandteilen . . . . .	335
31.10.4 Zusammensetzung von bituminösen Anteilen . . . . .	337
31.10.5 Chemische Verfahren für die Sondenbehandlung . . . . .	339

# 1

---

# Einleitung

---

## 1.1 HINWEISE FÜR DIE ERARBEITUNG DES STOFFES

### 1.1.1 Aufbau des Skriptums

Der Stoff wurde als Grundkurs für organische Chemie entsprechend den Bedürfnissen der montanistischen Studienrichtungen:

- Angewandte Geologie
- Erdölwesen
- Industrieller Umweltschutz
- Kunststofftechnik
- Werkstoffwissenschaften

ausgewählt. Der Grundkurs wird als ein und dieselbe Vorlesung für diese Fächer abgehalten. Es ist nicht sinnvoll, für jede Studienrichtung einen separaten Grundkurs abzuhalten, weil sich der überwiegende Teil des Stoffes überschneiden würde. Dagegen wird in Form von Supplementen für die einzelnen Studienrichtungen besonders ausgewählter Stoff hervorgehoben. Die Abgrenzung dieser Supplemente fällt schwer, weil sich etwa Kunststofftechniker und Werkstoffwissenschaftler dem industriellen Umweltschutz kaum entziehen werden können. Andererseits wird z.B. von einem Geologen nicht nur die Beherrschung der Grundlagen der organischen Geochemie verlangt, sondern auch die Fähigkeit zum interdisziplinären Dialog, z.B. bei der Beurteilung der Standorte von Deponien. Der Erdöltechniker hingegen kommt mit Kunststoffen nicht nur als Werkstoffe, angefangen vom

Schutzhelm bis zur Hydraulikdichtung in Berührung, sondern auch mit den Chemikalien zur Sondenbehandlung, unter denen sich auch Kunststoffe befinden. Chemische Substanzen, Reaktionen und Synthesen, die außerhalb des Interesses für die genannten Fachrichtungen liegen, wurden weggelassen. Das sind zum Teil für das Gesamtgebiet der organischen Chemie sehr bedeutende Teilgebiete, z.B. Arzneimittel, Lebensmittelchemie und das Grenzgebiet zur Biochemie. Ferner wird in vielen Fällen auf eine detaillierte Darstellung von Reaktionsmechanismen und auf Information über die Beweisführung, mit welcher das heute gesicherte Wissen der organischen Chemie zusammengetragen wurde, verzichtet.

## 1.1.2 Gliederung

### 1.1.3 Gliederung des Hauptteils

Der Stoff im Hauptteil ist in Kapitel, die allgemeinen Stoff behandeln und in Kapitel, die die Substanzklassen beschreiben, gegliedert. Die Untergliederung der allgemeinen Kapitel erfolgt entsprechend den individuellen Erfordernissen. Dazu gehören die Kapitel über Dokumentation in der organischen, Methoden der organischen Chemie, Stereochemie, *etc.* Die Kapitel über die Substanzklassen sind immer in folgende Unterabschnitte gegliedert: Substanzklasse Bezeichnung der Substanzklasse. Die Anordnung der Substanzklassen entspricht der herkömmlicher Texte ungefähr nach steigender Priorität der Substanzklasse.

#### 1.1.3.1 Bindungsverhältnisse

Hier werden die für die Substanzklasse charakteristischen Bindungen, Bindungsabstände und sonstige Besonderheiten festgehalten.

#### 1.1.3.2 Nomenklatur

Beschreibung der Regeln für das Benennen von Verbindungen dieser Substanzklasse. Eigenschaften Physikalische Eigenschaften, chemische Eigenschaften, Geruch, *etc.*

#### 1.1.3.3 Wichtige Vertreter

In einer Tabelle werden wichtige Vertreter genannt, zusammen mit einigen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt. Von diesen Verbindungen werden die Formelbilder mit den gebräuchlichsten Namen der Substanzen angegeben. Ferner

werden einige wichtige Verbindungen in Unterkapiteln genauer behandelt. Herstellung, Verwendung und besondere Reaktionen werden angegeben. Wenn eine Substanz zu mehreren Substanzklassen zugeordnet werden kann, dann ist sie in der Regel bei der Substanzklasse mit der höheren Priorität behandelt. Acrolein  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$  mit einer Doppelbindung und einer Carbonylfunktion ist beispielsweise bei den Aldehyden beschrieben und nicht bei den Alkenen.

#### 1.1.3.4 Herstellung

Im Unterkapitel Herstellung werden allgemeine Methoden zur Herstellung kurz erwähnt. Dieses Kapitel ist knapp gehalten. Der Text ist so ausgerichtet, daß die einzelnen Methoden zur Umwandlung von Verbindungen hauptsächlich in dem Kapitel Reaktionen *was sie tun* und nicht im Kapitel Herstellung *woher sie kommen* beschrieben werden. Nach diesem Prinzip können Doppelgleisigkeiten vermieden werden. Dieses Kapitel dient als Hinweis, wo die entsprechenden Querverbindungen gefunden werden können.

#### 1.1.3.5 Reaktionen

**Übersicht.** Es folgt eine Übersicht über die einzelnen Reaktionen dieser Substanzklasse und daran anschließend eine Erläuterung dieser Reaktionen an Hand von konkreten Beispielen. Dieser Abschnitt kann mehrfach weiter untergliedert sein. Bei der Auswahl der Beispiele wurden großtechnisch hergestellte Produkte besonders berücksichtigt. Wenn Verbindungen aus zwei verschiedenen Substanzklassen reagieren, werden diese Reaktionen immer bei der Substanzklasse mit der höheren Priorität behandelt. So findet man die Veresterung im Abschnitt Carbonsäuren und nicht bei den Alkoholen.

## 1.2 BESONDERHEITEN DES FACHES

Der erste Einstieg in die organische Chemie bereitet erfahrungsgemäß Schwierigkeiten, weil man sich zunächst eine verhältnismäßig große Menge von Fakten aneignen muß, bevor man sich im Gebiet durch methodische Schlußfolgerungen selbständig bewegen kann. Es ist ungefähr so, wie bei dem Erlernen einer natürlichen Sprache, bei der man Grammatik und Vokabel lernen muß, um sprechen zu können. In dieser Weise steht die organische Chemie im Gegensatz etwa zur physikalischen Chemie und noch viel mehr zur Mathematik, die sich leichter in einer hierarchischen Systematik darstellen lassen. Die organische Chemie ist dagegen

in gleichwertigen Ebenen verzahnt, das heißt bei der Behandlung einer Substanzklasse ist die Kenntnis der Eigenschaften einer weiteren Substanzklasse, die erst an späterer Stelle dargestellt wird, notwendig. Eine gleichzeitige schrittweise Behandlung aller Substanzklassen ist aber aus systematischen Gründen nicht möglich. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, die Arbeitsunterlage beim Lernen des Stoffes zunächst einmal *quer* zu lesen und erst im zweiten Anlauf in die Tiefe zu steigen. In der Einleitung ist aus diesem Grund eine kurze Übersicht über die einzelnen Substanzklassen gegeben.

### 1.3 AUSBILDUNGSZIELE

Ziel dieses Skriptums ist es nicht, eine Vorbereitung für die Entwicklung organischer Produkte durch Synthese sicherzustellen. Das wird dem voll ausgebildeten Chemiker überlassen bleiben. Dagegen soll ein Gefühl für die Logistik der chemischen Industrie und ein Einblick in die zum Teil tief verschachtelten Abhängigkeiten und in die inneren Zwänge, die von der Notwendigkeit der Produktion chemischer Produkte ausgehen, vermittelt werden. Wichtig erscheint weiterhin, durch das Erlernen des gebotenen Stoffes, die Fähigkeit des interdisziplinären Dialoges mit den Spezialisten für das Fach — den Chemikern. Das betrifft sowohl die Beratung beim Einsatz der von der chemischen Industrie zur Verfügung gestellten Produkte und die Beurteilung des Inhaltes dieser als auch die korrekte Formulierung der eigenen Probleme gegenüber den Spezialisten, welche eventuell die Basis zu neuen Lösungen von Problemen darstellen können.

### 1.4 GESCHICHTLICHES

Im Prinzip hat die Verwertung von Wissen, das man heute in das Gebiet der organischen Chemie einordnen würde, eine sehr lange Tradition. Beispiele dafür sind die Herstellung von Arzneien, Genußmitteln, die Techniken zur Haltbarmachung von Lebensmitteln und die Techniken zum Einfärben von Textilien. Es fehlte allerdings lange Zeit hindurch an systematisch zusammengetragendem und nach den heutigen Vorstellungen interpretiertem Wissen.

Zunächst mußten alte alchemistische Anschauungen überwunden werden und das moderne Gedankengebäude der allgemeinen Chemie aufgebaut werden. Das Gebiet der organischen Chemie verselbständigte sich im 19. Jahrhundert. Die Unterscheidung zwischen anorganischer und organischer Chemie rührt daher, daß man früher glaubte, daß für die Herstellung von organischen, in der belebten Natur vorkommenden Verbindungen eine besondere geheimnisvolle Kraft (*vis vitalis*)

notwendig sei. Wichtige Entdeckungen in der organischen Chemie finden sich in der angeschlossenen Zeittafel. Für eine ausführlichere Darstellung muß auf die Literatur verwiesen werden.

Hinter dem Aufschwung der organischen Chemie im 19. Jahrhundert steckte nicht nur wissenschaftliche Neugier, sondern auch industrielles Interesse. Nachdem in den Städten Gaswerke entstanden, in denen Kohle in Leuchtgas umgewandelt wurde, erkannte man, daß sich aus den Produktionsabfällen dieses Prozesses wertvolle Produkte gewinnen lassen. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden zahlreiche Firmen gegründet (Bayer, 1863, Hoechst, 1863, BASF, 1865). Das Hauptinteresse bestand zunächst in der Herstellung von künstlichen Farbstoffen und in der Agrarchemie. Bald darauf wurden auch Arzneimittel hergestellt und später Kunststoffe. Rohstoffbasis war zunächst die Kohle, zuerst die Abfallprodukte aus der Gaserzeugung, später das Acetylen, das aus Kohle über Calciumcarbid hergestellt wurde.

Nach dem 2. Weltkrieg wurde die Kohle als Rohstoffbasis weitgehend durch das Erdöl mit Ethylen als chemisches Basisprodukt verdrängt. Heute ist die organische Chemie das umfangreichste Teilgebiet der Chemie, wobei sinnvollerweise eine Aufspaltung in weitere Untergebiete vorgenommen wurde. In der umfangreichsten chemischen Datenbank, den Chemical Abstracts sind derzeit mehr als zehn Millionen verschiedene chemische Substanzen gespeichert, wobei wöchentlich 9.000 bis 16.000 neue Einträge erfolgen. Zum überwiegenden Teil handelt es sich dabei um organische Substanzen. Das Gebiet der Chemie der Kunststoffe wurde erst im 20. Jahrhundert eine eigenständige Disziplin, als die Vorstellung von der hochmolekularen Natur von Kunststoffen allgemein akzeptiert wurde.

Die Kunststoffchemie begreift allerdings nicht nur den hochpolymeren Grundstoff, sondern auch niedermolekulare Zusatzstoffe wie Weichmacher, Flammhemmer, Lichtschutzstabilisatoren, Antioxidantien, Verarbeitungshilfsstoffe, u.s.w. Das Gebiet der makromolekularen Chemie dagegen beschäftigt sich mit hochmolekularen Stoffen, zu denen neben den Kunststoffen auch Biopolymere und abgewandelte Naturstoffe zu zählen sind.

Eine detailliertere Übersicht über die historische Entwicklung findet man bei Seymour. Eine chronologische Zusammenfassung wichtiger Eckpunkte finden sich in den Tabellen 1.1 und 1.2.

Die Daten beziehen sich in den meisten Fällen nicht auf das Jahr der Entdeckung, sondern auf das Datum der kommerziellen Reife. Beispielsweise entdeckte Goodyear die Vulkanisation des Gummis bereits 1839, doch vergingen weitere fünf Jahre, um seine Erfindung zu perfektionieren. Staudinger studierte die Eigenschaften von Polystyrol und Polyacetalen bereits um 1920. Angaben in der

**Tabelle 1.1:** Zeittafel organische Chemie

Jahr	Ereignis	Entdecker
1737	Harnstoff aus menschlichem Urin	Rouelle
1772	Untersuchungen über die Oxidation	Lavoisier
1807	Berzelius bezeichnet aus lebenden Organismen stammende Stoffe als organische Verbindungen	Berzelius
1828	Synthese von Harnstoff aus Ammoncyanat	Wöhler
1840	Experimente über die künstliche Düngung	Liebig
1856	Synthese des ersten Teerfarbstoffes	Perkin
1865	Kekulé stellt die Formel für den Benzolring auf	Kekulé
1874	Van't Hoff und Le Bel begründen die Stereochemie	Van't Hoff, Le Bel
1901	Synthese des ersten Indanthrenfarbstoffes	Bohn
1911	Pregl führt die Mikroanalyse ein	Pregl
1936	Hochdruckchemie des Acetylens	Reppe

Literatur unterscheiden sich demnach auch geringfügig zufolge der persönlichen Einschätzung der kommerziellen Reife von Seiten des jeweiligen Autors <sup>1</sup>.

## 1.5 NAMEN UND FORMELSCHREIBWEISE

In diesen Unterlagen werden die gebräuchlichsten Namen benutzt, egal ob diese Trivialnamen sind oder systematische Namen. Auch Namen, die im Sinne systematischer Namen unvollständig oder fälschlicherweise benutzt werden, werden verwendet, wenn sie etabliert sind. Auf Synonyme wird in Klammern hingewiesen. Trivialnamen sind historisch zustande gekommene Namen für chemische Verbindungen, die auch jetzt in vielen Fällen gebräuchlich sind. Oft beziehen sie sich auf einen in der Natur vorkommenden Stoff aus dem die Verbindung zum ersten Mal isoliert wurde oder auf sonstige besondere Merkmale der Substanz. Trivialnamen müssen gelernt werden wie die Elemente einer natürlichen Sprache. Achtung auf die oft beträchtlichen Unterschiede der Trivialnamen in fremden Sprachen. Beispiele: Essigsäure: kommt im Essig vor, Harnstoff: aus

<sup>1</sup>Seymour, R. B., History of Polymer Science and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York, 1982

Bovey, F. A, Winslow, F. H., Macromolecules, An Introduction to Polymer Science, Academic Press, New York, 1979, S. 20



**Tabelle 1.2:** Zeittafel Kunststoffchemie

Jahr	Kunststoff	Erfinder
1827	monomeres Styrol aus Storaxbalsam	Bonastre
1839	erste Beobachtung der Styrolpolymerisation	Simon
1844	Vulkanisation von Gummi	Goodyear
1846	Nitrocellulose	Schönbein
1847	erster synthetischer Polyester aus Glycerin und Weinsäure	Berzelius
1861	Graham begründet die Kolloidchemie	Graham
1868	Celluloid	Hyatt
1869	Regenerat-Cellulose	Chardonnet
1872	erste Beobachtung von harzartigen Produkten aus Phenol und Formaldehyd	Baeyer
1879	Polymerisation von Ethen zu Schmierölen	Balsun
1907	Phenol-Formaldehyd Harze	Baekeland
1912	Cellophan	Brandenberger
1922	Staudinger führt den Begriff <i>Makromolekül</i> ein	Staudinger
1927	Polyacrylate	Röhm
1927	Polyvinylchlorid	Klatte, Semon
1930	Polystyrol	Staudinger
1934	Kuhn entwickelt die Vorstellung vom Fadenmolekül	Kuhn
1936	Polyvinylacetat	
1938	Nylon	Carothers
1941	Hochdruckpolyethylen	Fawcett, Gibson
1942	Ungesättigte Polyesterharze	
1943	Perlon	Schlack
1943	Polyurethane	Bayer
1943	Silikone	Rochow, Hyde, Andrianov
1943	Teflon	Plunkett
1944	Polyethylenterephthalat	Whinfield, Dickson
1947	Epoxyharze	Castan
1950	Polyacrylnitril Fasern	Ziegler
1956	Niederdruckpolyethylen	
1956	Polyoxymethylen	Staudinger, McDonald
1956	Polypropylen	Natta
1962	Polyimidharze	
1964	Ionomere	Rees
1964	Polyphenylenoxid	Hay
1970	Polybutylenterephthalat	
1971	Polyphenylensulfid	
1977	Polyacetylen	Heeger, Diarmid

Urin isoliert, Toluol: aus einem Harz, daß nahe des Ortes Tolu aufgefunden wurde, Prehnit: kristallisiert wie das in Südafrika vorkommende Mineral Prehnit, das von einem Hauptmann von Prehn entdeckt wurde, Anilin: spanisch für Indigo (Anil).

### 1.5.1 Genfer Nomenklatur

Mit dem Anwachsen der bekannten organischen Verbindungen wurde der Bedarf einer systematischen Nomenklatur immer dringender. In einer Konferenz in Genf im Jahre 1891 wurden von 38 Teilnehmern Empfehlungen für die systematische Benennung organischen Verbindungen herausgegeben. Es handelt sich dabei um eine künstliche Sprache. Diese Sprache wurde allerdings nicht komplett neu erfunden, dagegen wurden bisher häufig verwendete Trivialnamen in das System aufgenommen. Heute sind bei der Benennung von organischen Verbindungen die Empfehlungen der IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), CAS (Chemical Abstracts Service) und die Empfehlungen des Beilstein Institutes maßgeblich.

### 1.5.2 Formelschreibweise

Die in der anorganischen Chemie übliche Angabe der Summenformeln ist in der organischen Chemie nicht ausreichend, weil in vielen Fällen eine große Zahl von chemischen Verbindungen mit der selben Summenformel bekannt ist. Dagegen genügt es meistens, die Strukturformel, in zweidimensionaler Form, anzuschreiben. Diese ist eine Projektion der Verknüpfung der einzelnen Atome, die tatsächlich im dreidimensionalen Raum gegeben ist, in einer idealisierten Form in die Ebene. Das Gebiet, das sich genauer mit der räumlichen Anordnung der Atome zueinander beschäftigt, nennt man die Stereochemie. Strukturformeln in der Ebene. Bei der Schreibweise der chemischen Formeln bedeutet ein Strich die beiden Elektronen, die das jeweilige Atom mit dem Nachbarn verbinden (Einfachbindung). Die Doppelbindung (4 Elektronen) wird durch einen Doppelstrich '=' symbolisiert und die Dreifachbindung durch einen Dreifachstrich. Ein Punkt bedeutet ein ungepaartes Elektron (Radikal). Ladungen an den Atomen werden mit '+' und '-' angeschrieben, manchmal, besonders in der organischen Chemie, in einem Kreis. Nicht lokalisierte Elektronen werden durch eine Linie über den in Frage Bereich (ein Ring bei Benzol) symbolisiert, die in manchen Fällen auch strichliert ist. Die Atome selbst, die durch die Bindung aneinander gekettet werden, schreibt man mit ihren herkömmlichen Symbolen an. Meistens werden Wasserstoffatome und die Bindungen

**Tabelle 1.3:** Konventionen für die Abkürzungen bestimmter Gruppen

Abkürzung	Name
CHO	Aldehyd
CO	Keton
COOH	Carbonsäure
CN	Nitril
R	aliphatischer Rest
Ar, $\Phi$	Aromatischer Rest <sup>a</sup>

<sup>a</sup>  $\Phi$  für Phenyl

zu diesen zur Abkürzung überhaupt nicht ausgeschrieben, aber auch die Kohlenstoffatome werden weggelassen, so daß unter Umständen eine Strukturformel das Aussehen einer geknickten und verästelten Linie haben kann.

Heteroatome, das sind andere als Wasserstoff und Kohlenstoff, werden dagegen immer angeschrieben. Strukturformeln zur Veranschaulichung der räumlichen Lage In manchen Fällen schreibt man die Bindungen in Keilform oder perspektivisch so an, daß eine bestimmte räumliche Vorstellung erweckt wird. Es gibt spezielle Konventionen zur Darstellung der räumlichen Verhältnisse. Näher darauf wird im Kapitel Stereochemie darauf eingegangen. Strukturformeln in der Zeile In Druckschriften besteht oft das Bemühen, die Struktur organischer Moleküle mit den Mitteln, die eine Schreibmaschine zu Verfügung stellt, darzustellen. Dabei sind folgende Regeln zu beachten: Die an ein Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome werden ausgeschrieben. Wiederholungen werden mit einem nachgestellten und tiefgestellten Index gekennzeichnet.

Die Bindung zum nächsten Kohlenstoffatom wird oft ausgeschrieben. An Stelle der Doppelbindung = schreibt man auch gelegentlich den Doppelpunkt ':'. Gruppen werden oft in Klammern gestellt. Für bestimmte Gruppen gibt es Abkürzungen, die Reihenfolge der Symbole darf nicht vertauscht werden. Damit können in bestimmten Grenzen einfache Verbindungen eindeutig angeschrieben werden. Konventionen für die Abkürzungen bestimmter Gruppen sind in den Tabelle 1.3 und 1.4 zusammengefaßt.

Das flüssige Lesen dieser Formeln erfordert einige Übung. Die Natur von organischen Stoffen Im Gegensatz zur anorganischen Chemie, bei der wenige aber völlig unterschiedliche chemische Elemente miteinander verbunden sind, sind in der organischen Chemie zum Aufbau chemischer Verbindungen in der Hauptsache die chemischen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, ferner Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Fluor, Brom, Phosphor und Schwefel beteiligt. Andere chemische Elemente

**Tabelle 1.4:** Beispiele für die Schreibweise mit der Schreibmaschine

Schreibweise	Name
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Ethen
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Propan
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	Methylethylether
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	Aceton
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	Glycerin
$\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Trimethylolpropan

spielen so gut wie keine Rolle. Trotzdem sind in der organischen Chemie wesentlich mehr chemische Verbindungen bekannt als in der anorganischen Chemie.

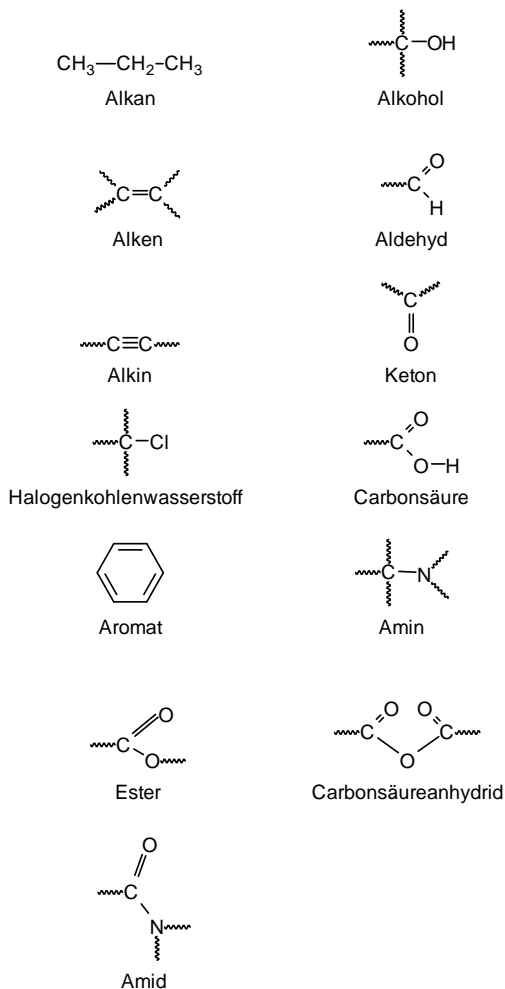
Der in die organische Chemie nicht Eingeweihte (Computer) würde mit Sicherheit viele tatsächlich existierende chemische Verbindungen anschreiben, wenn folgende Regeln beachtet werden:

1. Das Kohlenstoffatom ist vierbindig, das Wasserstoffatom ist einbindig, das Sauerstoffatom ist zweibindig, das Stickstoffatom ist dreibindig.
2. Um eine Struktur anzuschreiben, muß man die Elementsymbole anschreiben und diese durch Striche, welche die einzelnen Bindungen symbolisieren, verbinden.
3. Dabei müssen von einem Elementsymbol genau so viele Striche ausgehen, wie es die oben angegebene Bindigkeit fordert.
4. Soweit es die Bindigkeit erlaubt, dürfen auch doppelte und dreifache Striche zwischen den Elementsymbolen gezogen werden. Um dem Charakter der organischen Chemie Rechnung zu tragen, müßte man noch eine Anmerkung machen:
5. Es sollen ungefähr gleich viele bis doppelt so viele Wasserstoffatome wie Kohlenstoffatome im Molekül enthalten sein, die anderen Atome sollen eher selten auftreten.

Umgekehrt sind diese Regeln ausreichend, um nahezu die ganze strukturelle Vielfalt in der organischen Chemie ausreichend zu beschreiben. Nur wenige Substanzklassen lassen sich nicht auf diese Weise eindeutig in ihrer Konfiguration<sup>2</sup> beschreiben. Übersicht über die einzelnen Substanzklassen Die charakteristischen

<sup>2</sup>Braun, D., Grundzüge der Chemie der Kunststoffe, in Kunststoffhandbuch Band I, Grundlagen, Vieweg, R. und Braun, D., (Hsg.), Carl Hanser Verlag, München, 1975, S. 9. *Konfiguration* ist ein Terminus technicus und bezieht sich auf die Verknüpfung der Atome in einem Molekül unter Vernachlässigung der räumlichen Abstände zueinander

Merkmale für einzelne wichtige Substanzklassen sind in der Abbildung 1.1 dargestellt.



**Abbildung 1.1:** Strukturelle Merkmale wichtiger Substanzklassen: Alkan, Alken, Alkin, Aromat (für den aromatischen Zustand ist nach wie vor auch die Schreibweise von abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen üblich), Halogenid, Alkohol, Aldehyd, Keton, Carbonsäure, Ester, Carbonsäureanhydrid, Amid, Amin, Peroxid

---

# Energie- und Rohstoffbasis der chemischen Industrie

---

## 2.1 ENERGIESITUATION

Der weltweite Primärenergieverbrauch betrug 1985 9.36 Mrd. t Steinkohleneinheiten. Dieser Verbrauch teilt sich, wie in Tabelle 2.1 wiedergegeben, auf.

**Tabelle 2.1:** Aufteilung des Primärenergiebedarfes 1985

Anteil	Zweck
38 %	für Transport und Verkehr
32 %	für Industrie
30 %	für Haushalt und Landwirtschaft

Der Verbrauch wurde 1985 mit folgenden Anteilen durch die verschiedenen Energieträger gedeckt, wie in Tabelle 2.2 angegeben.

**Tabelle 2.2:** Abdeckung des Verbrauches durch verschiedene Energieträger

Anteil	Herkunft
41 %	Erdöl
32 %	Kohle
22 %	Erdgas
3 %	Wasserkraft
2 %	Kernenergie und sonstige Energieträger

**Tabelle 2.3:** Energiereserven aus verschiedenen Energieträgern

Energieträger	Mrd. t SKE
Steinkohle	690
Braunkohle	167
Kernbrennstoffe	80
Erdöl	136
Ölschiefer	1359
Erdgas	116

Die chemische Industrie ist nach der Eisen- und Stahlindustrie mit 8 % der zweitgrößte Energieverbraucher.

Dem Verbrauch stehen folgende bei dem heutigen Stand der Technologie sicher nutzbare Energiereserven aus verschiedenen Energieträgern gegenüber. Die Daten sind in Tabelle 2.3 zusammengefaßt.

## 2.2 ROHSTOFFSITUATION

Ab 1950 begann die chemische Industrie bei organischen Produkten die Rohstoffbasis von der Kohle auf das Erdöl und Erdgas umzustellen. Diese Umstellung ist heute weitgehend abgeschlossen. Kohle wird heute nur noch zur Gewinnung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff durch Vergasungsprozesse und für die Herstellung von Carbid benötigt. Das aus Carbid gewinnbare Acetylen wird zum Schweißen verwendet und für einige spezielle Zwischenprodukte. Weiterhin werden aus Kohle noch Benzol und mehrkernige Aromaten gewonnen. Erdöl und Erdgas bilden mit 96 % der gesamten organischen Rohstoffbasis den bei weitem größeren Anteil. In Anbetracht der begrenzten Vorräte an Erdöl und Erdgas ist die chemische Industrie daran interessiert, daß diese Produkte bevorzugt als Rohstoff, denn als Energieträger verwendet würden.

## 2.3 GRUNDBAUSTEINE

### 2.3.1 Synthesegas

Als Synthesegas bezeichnet man ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff<sup>1</sup>. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid ist je nach Herkunft des

<sup>1</sup>Ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff für die Synthese von Ammoniak wird ebenfalls als Synthesegas bezeichnet



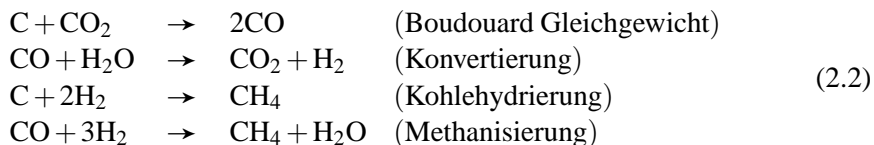
Synthesegases unterschiedlich. Für unterschiedliche Anwendungen werden auch unterschiedliche Gehalte an Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid benötigt.

### 2.3.1.1 Herstellung aus Kohle

Heute werden ca. 12 % des Synthesegases aus Kohle hergestellt, der Rest aus Erdöl. Dieser Anteil lag vor der Erdölkrise bei einem Tiefstand bei 3 % und ist im Steigen begriffen. Bei der Herstellung von Synthesegas aus Kohle laufen folgende Hauptreaktionen ab:



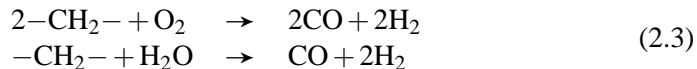
Die Teiloxidation ist exotherm mit  $-250 \text{ kJ/mol}$ , die heterogene Wassergasreaktion ist endotherm mit  $+120 \text{ kJ/mol}$ . Die Prozeßwärme der ersten Reaktion kann für den Wärmeverbrauch der zweiten Reaktion genutzt werden. Die Erzeugung von Synthesegas wird bei ca.  $1000^\circ\text{C}$  durchgeführt. Daneben laufen noch folgende Reaktionen ab:



Der Anteil an Wasserstoff im Synthesegas kann durch Favorisieren der Konvertierungsreaktion (mehr Zusatz von Wasser) erhöht werden. Dabei wird ein erhöhter Anteil der Kohle zu Kohlendioxid verbrannt. Bei den technischen Verfahren sind das 30-40 % des eingesetzten Kohlenstoffes.

### 2.3.1.2 Herstellung aus Erdöl

Beim Einsatz von Erdöl statt Kohle erhält man von vornherein ein Synthesegas, das wasserstoffreicher ist, als das bei Kohle:



$-\text{CH}_2-$  steht dabei für einen gesättigten Kohlenwasserstoff. Tatsächlich können Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlichem Gehalt an Wasserstoff eingesetzt

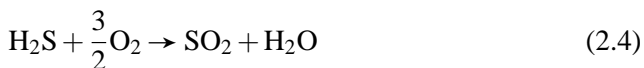
werden, nämlich alle Kohlenwasserstoffe, vom Methan bis zum Heizöl schwer, bzw. Erdölrückständen.

Es laufen prinzipiell dieselben weiteren Reaktionen wie bei der Synthesegas-erzeugung aus Kohle ab.

### 2.3.1.3 *Reinigung des Synthesegases*

Synthesegas enthält Verunreinigungen, welche in fossilen Brennstoffen anzutreffen sind, nämlich Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Kohlen-  
sulfoxid ( $\text{COS}$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ). Diese sauren Gase können durch basische Verbindungen ausgewaschen werden z.B. Druckwäschen mit Pottasche Lösungen, Diethanolamin, oder einfach Druckwäsche mit Methanol oder Adsorption in Molsieben<sup>2</sup>.

Schwefelwasserstoff wird im allgemeinen zur Hälfte zu Schwefeldioxid oxidiert und unter Abgabe von Wasser zu elementarem Schwefel umgesetzt. Das Wasser wird mit Glykol aus dem Gasgemisch entfernt<sup>3</sup>.



Dieses Verfahren eignet sich auch für die Entschwefelung von Erdgas.

### 2.3.1.4 *Einstellung des Verhältnisses Wasserstoff zu Kohlenmonoxid des Synthesegases*

Die Einstellung des Verhältnisses Wasserstoff zu Kohlenmonoxid ist schon bei der Vergasung durch den Zusatz von Wasser möglich. Die Einstellung nach dem Reinigungsschritt hat den Vorteil, daß man Katalysatoren verwenden kann, die ansonsten durch den Schwefel, der als *Katalysatorgift* bekannt ist, unwirksam werden würden. Mit speziellen Konvertierungskatalysatoren (Fe-Cr-Oxid, bzw. Cu-Zn-Oxid) kann man den Anteil des Kohlenmonoxids auf 3–4 % senken. Auf diese Weise kann man ein Synthesegas, aus dem reiner Wasserstoff hergestellt werden kann, herstellen.

---

<sup>2</sup>Molsiebe sind mikroporöse Substanzen, in deren Poren manche Verbindungen besonders leicht Platz finden und dort absorbiert werden

<sup>3</sup>Claus-Verfahren

### 2.3.1.5 Abtrennung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff

**Selektive Absorption.** Kohlenmonoxid kann durch CuCl-Lösungen selektiv absorbiert werden, wobei sich ein Cu-CO-Komplex bildet. Die Absorption wird bei erhöhtem Druck begünstigt. Durch Temperaturerhöhung und Entspannung wird der Komplex wieder zerstört, wobei das Kohlenmonoxid wieder freigesetzt wird.

**Tiefemperaturzerlegung.** Nach dem Linde-Verfahren werden aus dem Gasgemisch bei  $-180^{\circ}\text{C}$  Kohlenmonoxid und Methan auskondensiert. Kohlenmonoxid und Methan können durch Tiefemperaturdestillation getrennt werden. Wasserstoff wird nicht verflüssigt. Das Verfahren setzt einige Reinigungsschritte voraus, da Spuren von Kohlendioxid, *etc.* ausfrieren würden und die Anlage verstopfen würden.

### 2.3.1.6 Reaktionen von Synthesegas

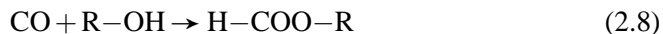
Für eine Reihe von Reaktionen braucht das Synthesegas nicht in seine Komponenten aufgetrennt werden, sondern kann als Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxid verwendet werden:

**Erzeugung von Methanol.** Methanol ist ein Grundprodukt der chemischen Industrie das nach



erzeugt wird. Das Verfahren der BASF wird bei  $320\text{--}380^{\circ}\text{C}$  und ca. 350 bar mit  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  als Katalysator durchgeführt.

**Ameisensäure.** Ameisensäure wird durch direkte Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasser hergestellt. Ebenso können Ameisensäureester durch Umsetzung mit Alkoholen gewonnen werden.



Der Prozeß wird in Gegenwart von Basen, wie NaOH, die das Hydratisierungsgleichgewicht nach rechts verschieben bei  $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$  und 8–30 bar durchgeführt.

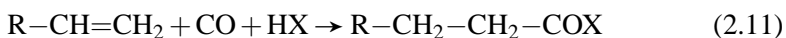
**Hydroformylierung.** Bei der Hydroformylierung wird ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff 1:1 an eine Doppelbindung addiert:



Dabei kann sich ein *n*-Aldehyd und ein *i*-Aldehyd bilden. Die Bildung des *n*-Aldehydes ist dabei begünstigt.

### 2.3.1.7 Kohlenmonoxid

**Reppe-Carbonylierung.** Bei der Reppe-Carbonylierung wird an eine vinyliche Doppelbindung in Gegenwart von Kohlenmonoxid eine Verbindung des Typs HX angelagert.



X: -OH, -OR, -OOC-R, -NH-R, -S-R.

Durch die Reppe-Carbonylierung sind Ester, Thioester, Carbonsäureanhydride, Carbonsäureamide zugänglich.

**Phosgen.** Phosgen wird bei 150°C auf Aktivkohle aus Kohlenmonoxid und Chlor hergestellt.



### 2.3.1.8 Wasserstoff

Die alternative Erzeugung erfolgt durch Elektrolyse. Die Quellen für die Erzeugung von Wasserstoff finden sich in Tabelle 2.4.

Wasserstoff wird in der chemischen Industrie in der Hauptsache für die Gewinnung von Ammoniak verwendet. Eine Übersicht über die Verwendung von Wasserstoff gibt Tabelle 2.5.

**Tabelle 2.4:** Erzeugung von Wasserstoff

Methoden	Anteil [%]
Erdöl- und Erdgasspaltung	78
Kohlevergasung	18
Elektrolyse	4

**Tabelle 2.5:** Verwendung von Wasserstoff

Produkt	Anteil [%]
Ammoniak Synthese	50
Mineralöl Veredelung	30
Methanol Synthese	10
Total (2003): 450 Mrd. m <sup>3</sup>	

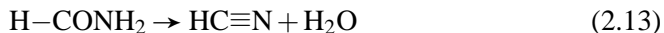
### 2.3.2 Ammoniak

Ammoniak wird durch direkte Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff hergestellt. Es war dies die erste großtechnische Synthese der chemischen Industrie nach heute geltenden Gesichtspunkten <sup>4</sup>.

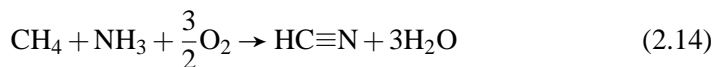
### 2.3.3 Blausäure

Blausäure wird durch Dehydratisierung von Formamid oder durch oxidative Aminierung von Methan hergestellt. Formamid selbst wird durch Umsetzung von Methylformiat mit Ammoniak hergestellt, Methylformiat selbst durch Carbonylierung mit Methanol.

Die Dehydratisierung von Formamid wird im Vakuum bei 400°C mit Eisenphosphat oder Aluminiumphosphat durchgeführt.



Die oxidative Aminierung des Methans wird mit Pt/Rh Katalysatoren drucklos bei 100°C durchgeführt:



<sup>4</sup>Haber-Bosch-Verfahren, Fritz Haber (1868–1934), Nobelpreis 1918, Carl Bosch (1874–1940), Nobelpreis 1931

### **2.3.4 Direkte Rohstoffe aus Kohle**

Abgesehen von Acetylen, das aus Carbid aus Kohlenstoff hergestellt werden kann, werden einige in der Kohle vorkommenden organischen Substanzen direkt genutzt. Diese Produkte sind eigentlich biogenen Ursprungs und wurden durch den Inkohlungsprozeß zu den heute gewinnbaren Substanzen verändert. Bei manchen dieser Produkte ist die ursprüngliche Struktur noch deutlich erkennbar. Aus der Kohle werden diese Produkte in der Kokerei abgetrennt.

#### **2.3.4.1 Inkohlung**

Unter Inkohlungsprozeß versteht man die Umwandlung von organischem Material biogenen Ursprungs in geologischen Zeiträumen. Eine Stoffbilanz lehrt, daß organisches Material aus Tieren für den Inkohlungsprozeß nur eine untergeordnete Rolle spielen kann, vielmehr spielt pflanzliches Material die Hauptrolle.

Zu Beginn des Umwandlungsprozesses unterliegt organisches Material zunächst einem mikrobiellem Abbau. Was davon überbleibt wird von verschiedenen Sedimenten überdeckt und wandelt sich unter anaeroben Bedingungen unter dem Einfluß von Druck und Temperatur weiter um. Dabei spielen Dehydratisierung, Aromatisierung und Disproportionierung eine Rolle.

Der überwiegende Anteil des organischen Materials findet sich als Kerogen. Unter Kerogen versteht man ein vernetztes organisches Material, das in geringen Mengen in Sedimentgesteinen vorkommt. Nur ein geringer Anteil des organischen Materials ist in Kohlelagerstätten zusammengefaßt.

Oberhalb einer bestimmten Temperatur, ca. 50°C, die über längere Zeiträume herrschen muß, können sich aus dem organischen Material flüssige Abbauprodukte bilden, nämlich Erdöl, Erdpech. Unter stärkerem Einfluß von Temperatur bilden sich auch nennenswerte Mengen an Erdgas.

Die Rolle der tektonischen Beanspruchung während des Inkohlungsprozesses ist ungeklärt. Der Fortschritt der Inkohlung, auch Maturität genannt, wird soweit möglich durch die Reflexion des Vitrinites gemessen. Vitrinit ist ein Bestandteil der Kohle<sup>5</sup>. Durch die stürmische Entwicklung der analytischen Chemie komplexer organischer Stoffgemische werden bestimmte organische Stoffe, deren biogener Ursprung noch erkennbar ist, zur Charakterisierung der Reife organischer Sedimente herangezogen, z.B. das Verhältnis von Phythan zu Pristan<sup>6</sup>. Auch der

<sup>5</sup>Maceral in Anlehnung an den Begriff Mineral bei anorganischen Stoffen

<sup>6</sup>Phytol, von dem Phythan und Pristan Abbauprodukte sind, ist ein Bestandteil des Chlorophylls

**Tabelle 2.6:** Massenbilanz im Kohlenstoffkreislauf

Produktivität g/(m <sup>2</sup> *Jahr)		Produktion 10 <sup>10</sup> t/Jahr		Massenanteile in der Biosphäre 10 <sup>10</sup> t	
terrestrisch	marin	terrestrisch	marin	terrestrisch	marin
800	150	11.5	5,5		
Phytomasse				180	0.4
Zoomasse				0.1	0.1
Summe (Biomasse)				180	0.5
Bestandsabfälle (totes Material)				1	1000

**Tabelle 2.7:** Massenbilanz im Kohlenstoffkreislauf

Massenanteile in der Geosphäre	
Sedimentärer organischer Kohlenstoff	10 <sup>16</sup> t <sup>a</sup>
Akkumulationsrate, jetzt	40 * 10 <sup>6</sup> t/Jahr <sup>b</sup>

<sup>a</sup> in ca. 109 Jahren akkumuliert

<sup>b</sup> d.i. 0.05 % der jährlichen Primärproduktion

sogenannte Methylphenanthren-Index wird zur Beurteilung der Reife herangezogen<sup>7</sup>.

Eine Theorie von Gould<sup>8</sup>, nachdem sich die Lagerstätten fossiler Brennstoffe aus anorganischem Material gebildet hätten, wird von einer Gruppe von Geochemikern heftig attackiert. Die Massenbilanz im Kohlenstoffkreislauf ist in den Tabellen 2.6 und 2.7 zusammengefaßt.

### 2.3.4.2 Rohstoffe aus Kohle

Folgende organische Produkte aus der Kohle dienen auch noch heute als Rohstoffbasis: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, und Carbazol.

## 2.3.5 Direkte Rohstoffe aus Erdöl und Erdgas

### 2.3.5.1 Bildung des Erdöls und des Erdgases

Erdöl und Erdgas sind durch die Zersetzung organischer Stoffe, in der Hauptsache phytischer im litoralen Bereich entstanden. Im Gegensatz zu Kohle können

<sup>7</sup>Phenanthrene aus dem Sterangerüst

<sup>8</sup>einer der Begründer der Theorie des Urknalls

**Tabelle 2.8:** Zusammensetzung von Rohöl nach hauptsächlichlichen chemischen Verbindungsklassen, Bezeichnung von Komponenten des Rohöls in der Petrochemie und nähere systematische chemische Beschreibung

Petrochemie	Chemie
Paraffine	<i>n</i> -Alkane bis C <sub>40</sub>
Naphthene	Cycloalkane
Aromaten	Benzol, Toluol, Xylol

**Tabelle 2.9:** Zusammensetzung von Rohöl, Komponenten in geringeren Mengen

Substanzklasse	Menge	Beispiel
Schwefelverbindungen	< 5 % S	Mercaptane, Thiophen
Stickstoffverbindungen	0.1 – 0.2 % N	Carbazol-, Pyrrol-, Pyridinderivate
Sauerstoffverbindungen	< 1 % O	Naphthensäuren
Metallverbindungen	5 – 1500 ppm	Vanadium-, Nickelverbindungen

die Lagerstätten heterothon sein, d.h., man findet das Erdöl anderswo, als wo es ursprünglich gebildet wurde. Man unterscheidet zwischen Muttergestein und Speichergestein.

Erdöl und Erdgas ist in porösem Gestein angesammelt, das von undurchlässigen Schichten eingeschlossen ist. Die Gewinnung erfolgt heutzutage durch Bohrungen.

### 2.3.5.2 Zusammensetzung des Erdöls

Die Zusammensetzung des Erdöls kann je nach Herkunft beträchtlich schwanken. In Tabelle 2.8 sind die hauptsächlichlichen chemischen Verbindungsklassen in Rohöl wiedergegeben. Tabelle 2.9 illustriert Nebenbestandteile des Erdöls. Unterschiede in der Zusammensetzung entsprechend Herkunft bzw. Typ werden in Tabelle 2.10 aufgezeigt.

Man unterscheidet zwischen paraffinischen, hochnaphthenischen und aromatischen Rohölen. Neben den Kohlenwasserstoffen enthält das Rohöl noch Schwefel-Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen, ferner Metallverbindungen.

Wie in Tabelle 2.11 gezeigt, unterscheidet sich auch die Zusammensetzung des Erdgases in Abhängigkeit von der Herkunft.



**Tabelle 2.10:** Zusammensetzung von Rohöl verschiedener Herkunft

Ursprung	Paraffin [%]	Naphthene [%]	Aromaten [%]	Asphaltene [%]
Borneo	39			
Typ				
Paraffinisch	40	48	10	2
Paraffinisch-Naphthenisch	36	45	14	5
Durchschnittliches Rohöl	30	49	15	6
Naphthenisch	12	75	10	3
Gemischt Asphaltisch	8	42	27	23
Asphalt	5	15	20	60

**Tabelle 2.11:** Zusammensetzung von Erdgas verschiedener Herkunft

Vorkommen	Massenanteil von Alkanen [%]			
	Methan	Ethan	Propan	Butan
Ekofisk	91	6		
Algerien	87	9	3	
Iran	75	13	7	3
Saudiarabien	48	19	12	5

### 2.3.5.3 Aufbereitung des Rohöls

Ebenso wie bei der Kohle werden aus Erdöl und Erdgas bestimmte organische Substanzen direkt als Ausgangsprodukte für die Synthese weiterer Substanzen genutzt. Die einzelnen Komponenten werden zunächst destillativ in Fraktionen mit bestimmten Siedepunktsbereichen getrennt, was die Aufgabe der Raffinerien ist. Man unterscheidet verschiedene Fraktionen aus Rohöl, wie in Tabelle 2.12 dargestellt.

Im Gegensatz zur Situation bei der Kohle schließt sich bei der Veredelung des Erdöls und des Erdgases ein viel weitreichenderer chemischer Veredelungsprozess an, der als Petrochemie zu einem eigenen Industriezweig verselbständigt hat.

### 2.3.5.4 Raffinerietypen

**Heizölraffinerien.** Die einfachsten Raffinerien sind die sogenannten Heizölraffinerien. Sie haben eine Rohölestillation, Reformieranlage, Entschwefelungsanlage, Gasnachverarbeitung wie Trocknung.

**Tabelle 2.12:** Fraktionen aus Rohöl

Bezeichnung	Siedebereich TBP <sup>a</sup> [°C]
Flüssiggas	0.5
Leichtbenzin	0.5–65
Schwerbenzin	65–175
Kerosin	175–225
Gasöl	225–350
Rückstand	> 350

<sup>a</sup> TBP steht für true boiling point

**Vollraffinerien.** Vollraffinerien haben darüber hinaus noch weitere Benzinveredelungsanlagen, z.B. Cracker, Oligomerisierung, Isomerisierung und Alkylierung.

**Verbund von Raffinerien mit Petrochemie.** Moderne Raffinerien arbeiten oft im Verbund mit einem Petrochemiewerk. Folgende organische Produkte aus Erdöl, dienen als direkte Rohstoffbasis: Methan, Ethan, Propan, Butan, Benzol, Toluol, und Naphthalin.

## 2.4 GRUNDCHEMIKALIEN

As den Grundbausteinen werden in einfachen Reaktionen eine Reihe von Grundchemikalien in großtechnischen Verfahren hergestellt. Einige Produktionsdaten dieser wichtigen Chemikalien sind nicht zugänglich. Einen Überblick über die Mengen dieser Chemikalien gibt Tabelle 2.13, soweit zugänglich.

**Tabelle 2.13:** Weltproduktion von Industriechemikalien

Chemikalie	Jahr	Mio t
Aceton	2004	5
Acetylen	2004	0.39
Acrylamid	2004	0.45
Acrylnitril	2005	5
Adipinsäure	2006	2.8
Ameisensäure	2004	0.44
Ammoniak	2005	110
Anilin	2003	2.7
Benzol	2005	48
Biodiesel	2006	7
Blausäure	2004	1.8
1,4-Butandiol	2004	1.4
Caprolactam	2006	4
Cyclohexan	2005	5
Cyclopentadien	2005	0.2
Dimethylformamid	2005	0.5
Epichlorohydrin	2003	0.9
Essigsäure	2002	6.7
Ethen	2004	104
Ethylbenzol	2001	23
Formaldehyd	2003	24
Glycerin	2004	1
Harnstoff	2006	57
Isopren	2004	0.7
Keten	2002	0.47
Maleinsäure anhydrid	2004	1.6
Methylethylketon	2003	1.3
Methylmethacrylat	2002	2
Phenol	2004	8
Phosgen	2002	5
Propylenoxid	2001	4.8
Styrol	2006	26
Vinylacetat	2003	4
Vinylchlorid	2006	30

# 3

---

## Alkane

---

Alkane sind gesättigte Kohlenwasserstoffe. Sie bestehen nur aus Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen, die über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind.

### 3.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die Bindungsverhältnisse bei Alkanen sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

**Tabelle 3.1:** Bindungsverhältnisse bei Alkanen

Bindung	Abstand [nm]	[kJ]
C–C	0.154	375
C–H	0.100	428

Das Kohlenstoffatom ist vierbindig,  $sp^3$ -hybridisiert und bildet zu den Nachbarn, entweder ein weiteres Kohlenstoffatom oder ein Wasserstoffatom einen Tetraederwinkel von  $109^\circ$ . Im einfachsten Fall des Methans  $CH_4$  sitzt also das Kohlenstoffatom im Zentrum eines Tetraeders und die Wasserstoffatome sitzen in den Ecken.

### 3.1.1 Drehbarkeit

Um die C–C Einfachbindung besteht freie Drehbarkeit<sup>1</sup>. Eine bestehende Verknüpfung verschiedener Atome kann also in unterschiedlicher räumlicher Anordnung vorliegen (→ Konformation, Abschnitt 30.4.4.2)

## 3.2 NOMENKLATUR

Alkane<sup>2</sup> werden in offenkettige (acyclische) Alkane und cyclische Alkane unterteilt. Offenkettige Alkane nennt man auch Paraffine<sup>3</sup>. Sie werden weiter unterteilt in unverzweigte und verzweigte Alkane.

Ringförmige Verbindungen werden als Cycloalkane bezeichnet. In der Petrochemie ist noch die (veraltete) Bezeichnung Naphthene<sup>4</sup> gebräuchlich.

### 3.2.1 Unverzweigte Alkane

Man benennt eine lineare Kette durch den Stammnamen und die Endung *an*. Der Stammname gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Verbindung an. Die Stammnamen sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

Die ersten vier Stammnamen sind Trivialnamen, die weiteren leiten sich von den griechischen Zahlen ab. Die entsprechende Verbindung erhält die Nachsilbe *an* für gesättigt. Manchmal stellt man noch das Präfix *n* für normal vor, um zu verdeutlichen, daß es sich um eine lineare Kette handelt.

### 3.2.2 Verzweigte Alkane

Man sucht im Kettengerüst die längste Hauptkette heraus und benennt diese wie bei den unverzweigten Alkanen. Die einzelnen Kohlenstoffatome werden durchnummeriert, so daß die Stellen mit den Verzweigungen möglichst niedrige Nummern bekommen. Die Seitenketten werden wie eine Hauptkette benannt, aber mit der Endung *yl* an Stelle von *an*. Der Name der Verbindung ergibt sich durch Nennung

---

<sup>1</sup>Die Energieunterschiede der einzelnen räumlichen Anordnungen sind im Vergleich zum Energieinhalt der Verbindung durch thermische Energie bei Raumtemperatur in der gleichen Größenordnung, so daß praktisch freie Drehbarkeit besteht

<sup>2</sup>Zusammenfassend werden Alkane, Alkene und Alkine als aliphatische (*lat.* fettartig) Verbindungen im Gegensatz zu den aromatischen Verbindungen (wohlriechend) bezeichnet

<sup>3</sup>*lat.* parum affinis mit der Bedeutung *reaktionsträg*

<sup>4</sup>Von Naphtha für Rohöl, altbabylonisch *napatu* für Leuchten, *pers.* naft = Erdöl

**Tabelle 3.2:** Stammmamen organischer Verbindungen

Anzahl der Kohlenstoffatome	Stammname
1	meth
2	eth
3	prop
4	but
5	pent
6	hex
7	hept
8	oct
9	non
10	dec
11	undec

**Tabelle 3.3:** Zahlenpräfixe

Anzahl	Name
1	-
2	di
3	tri
4	tetra
5	penta
6	hexa
7	hepta
alle	per

der Position der Verzweigung, der Seitenkette und der Hauptkette, z.B. 2-Methylheptan.

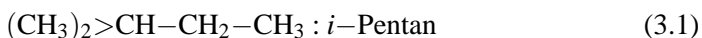
Ist die Hauptkette mehrfach verzweigt, so geht man analog vor, z.B. für die Verbindung 3-Ethyl-2-methyl-decan. Die Seitenketten werden alphabetisch genannt, ethyl kommt vor methyl, obwohl ethyl die höhere Positionsnummer hat. Identische Seitenketten werden mit einem Zahlenpräfix zusammengefaßt, z.B. 2,2-Dimethylhexan. Ist die Seitenkette selbst verzweigt, so geht man bei der Benennung rekursiv vor. Dabei muß aber die Verzweigungsstelle die Positionsnummer 1 bekommen. Eine Zusammenfassung der Zahlenpräfixe findet sich in Tabelle 3.3. Liegen an einem Atom mehrere komplizierter aufgebaute Seitenketten vor, so verwendet man Multiplikationspräfixe. Eine Zusammenfassung der Multiplikationspräfixe findet sich in Tabelle 3.4.

**Tabelle 3.4:** Multiplikationspräfixe

Anzahl	Name
1	-
2	bis
3	tris
4	tetrakis

### 3.2.2.1 *i-* und *neo*-Alkane

Wenn eine einfache Verzweigung am Kettenende vorliegt, bezeichnet man aus historischen Gründen eine Verbindung mit dem Präfix *iso* oder *i*:



Die doppelte Verzweigung am Kettenende wird mit dem Präfix *neo* bezeichnet:



### 3.2.3 Cycloalkane

Cycloalkane werden mit dem Präfix *cyclo* gekennzeichnet, z.B. Cyclohexan für den 6-Ring.

Bei Verbindungen mit mehreren Ringen im Kettengerüst zählt man zunächst die Anzahl der Kohlenstoffatome ab und bildet den Stammmamen. Im nächsten Schritt bestimmt man die Brückenkopfatome, das sind die Atome, von denen die Ringe den Ausgangspunkt bilden. Man gibt die Zahl der Ringe durch ein Zahlenpräfix an und zwischen eckigen Klammern die Zahl der Kohlenstoffatome zwischen den Brückenkopfatomen, getrennt durch Punkte. So benennt man das Norbornan als Bicyclo[2.2.1]heptan.

### 3.2.4 Spiroverbindungen

Einen Sonderfall bilden die Spiroverbindungen, bei denen zwei Ringe von einem Kohlenstoffatom ausgehen. Sie werden durch das Präfix *spiro* bezeichnet. In eckigen Klammern gibt man wieder die Anzahl der Kohlenstoffatome der beiden Ringe zwischen dem Brückenkopfatom an.

### 3.2.5 Radikale und Reste

Seitenketten auf *yl* sind auch als solche existente Spezies, wenn sie auch in der Regel instabil sind. Für Nomenklaturzwecke bezeichnet man sie als Reste, z.B. Methylrest  $-\text{CH}_3$ . Bezieht man sich auf eine tatsächlich existente Spezies, so bezeichnet man die Struktur als Radikal<sup>5</sup>, Methylradikal für  $\cdot\text{CH}_3$ . Um zu verdeutlichen, daß es sich um ein Radikal handelt, symbolisiert man das ungepaarte Elektron als Punkt  $\cdot$ .

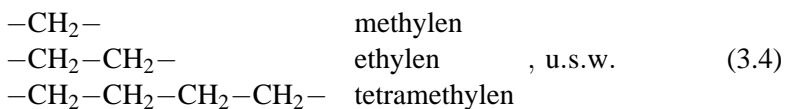
Man unterscheidet zwischen primären, sekundären und tertiären Radikalen, nämlich wenn an dem Kohlenstoffatom, an dem das ungepaarte Elektron sitzt, nur *ein* weiteres Kohlenstoffatom, *zwei* weitere oder *drei* weitere Kohlenstoffatome gebunden sind. Solche Radikale unterscheiden sich in der Reaktivität bzw. Stabilität.

### 3.2.6 Mehrwertige Reste

Für bestimmte Reste, die mit Doppelbindungen an das weitere Kettengerüst gebunden sind gebraucht man das Postfix *yliden*.



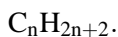
Längere Ketten, bei denen die Bindung jeweils am Ende des Restes erfolgt, bezeichnet man als *ylen*-Reste.



## 3.3 EIGENSCHAFTEN

### 3.3.1 Summenformel

Ein unverzweigtes Alkan mit  $n$  Kohlenstoffatomen hat die grundlegende Formel  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CH}_3$ . Die Summenformel für ein Alkan mit  $n$  Kohlenstoffatomen ist also



<sup>5</sup>leider wird diese Differenzierung nicht immer konsequent befolgt



**Tabelle 3.5:** Anzahl der Isomeren bei Alkanen

Verbindung	
Propan	1
Butan	2
Pentan	3
Hexan	5
Heptan	10
Octan	18
Nonan	36
Decan	75
Eicosan (C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> )	366319

Verzweigte Alkane haben dieselbe Summenformel wie unverzweigte Alkane. Bei einer Verzweigungsstelle fehlt ein Wasserstoffatom gegenüber einem unverzweigten Alkan. Dieses Wasserstoffatom findet sich dafür aber in der Endgruppe dieser Verzweigung wieder.

Andererseits ist die Summenformel für ein Cycloalkan mit  $n$  Kohlenstoffatomen, weil die Endgruppen CH<sub>3</sub> fehlen und an Stelle dieser die –CH<sub>2</sub>– Gruppe auftritt: C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>.

### 3.3.2 Homologe Reihe

Eine Reihe von Verbindungen, die sich nur um eine –CH<sub>2</sub>– Gruppe unterscheiden, nennt man eine homologe Reihe.

### 3.3.3 Isomerie

Auf den Begriff der Isomerie wird im Abschnitt 30.4 → Stereochemie genauer eingegangen. Bei verzweigten Alkanen wächst die Anzahl der verschiedenen Verbindungen mit gleicher Summenformel stark an mit der Zahl der Kohlenstoffatome, weil man die Verzweigungen an die verschiedensten Stellen legen kann und in die Seitenketten selbst wieder Verzweigungen legen kann. Anzahl der Isomeren bei Alkanen ist in Tabelle 3.5 wiedergegeben.

Die Berechnung der Anzahl von Isomeren ist ein Problem aus der Graphentheorie<sup>6</sup> und keineswegs trivial. Beim Butan (C<sub>4</sub>) sind zwei Isomere denkbar und

<sup>6</sup>György Pólya, ungarischer Mathematiker(1887–1985), Kombinatorische Anzahlbestimmungen für Gruppen, Graphen und chemische Verbindungen, Collected Papers, Volume IV, Giancarlo Rota (Hsg.) S. 308 ff., MIT Press, Cambridge, Mass. 1984

**Tabelle 3.6:** Verbrennungswärme pro Methylengruppe in Cycloalkanen

Ringgröße	[kJ/(mol Methylengruppe)]
3	697
4	686
5	664
6	659
7	663
8	663
9	664
$\infty$	659

bekannt, beim Pentan ( $C_5$ ) drei Isomere, beim Eicosan ( $C_{20}$ ) sind bereits 366319 Isomere denkbar.

### 3.3.4 Schmelzpunkte und Siedepunkte

Alkane bis 4 Kohlenstoffatome sind bei Raumtemperatur gasförmig. Ab Pentan sind sie flüssig. Höhere Alkane sind wachsartig.

### 3.3.5 Löslichkeit

Auf Grund ihrer unpolaren Struktur sind Alkane gut löslich in unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln, wie Ether, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Benzol. Sie sind dagegen unlöslich in stark polaren Substanzen wie Wasser.

### 3.3.6 Ringspannung

Bei Cycloalkanen treten in bestimmten Fällen aus sterischen Gründen Spannungen auf. Diese Spannungen äußern sich in einem erhöhten Energieinhalt, den man indirekt beobachten kann, indem man die Verbrennungswärme mißt. Aus der Verbrennungswärme kann man auf Grund der Erhaltung der Energie auf den Energiebedarf für die Bildung der Verbindung aus den Elementen schließen. Verbrennungswärmen finden sich in Tabelle 3.6.

Für die erhöhten Energieinhalte sind folgende zu unterscheidende Spannungen verantwortlich:

- Baeyer-Spannung,
- Pitzer-Spannung,
- van der Waals-Spannung.

**Tabelle 3.7:** Beispiele wichtiger Vertreter von unverzweigten Alkanen

No.	Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
1	Methan	-184	-164
2	Ethan	-171	-93
3	Propan	-190	-45
4	Butan	-135	0
5	Pentan	-131	36
6	Hexan	-93	69
7	Heptan	-90	98
8	Octan	-57	126
9	Nonan	-54	150
10	Decan	-32	173

### 3.3.6.1 Baeyer-Spannung

Bei kleinen Ringen macht sich die erforderliche Abweichung vom Tetraederwinkel des Kohlenstoffgerüsts bemerkbar.

### 3.3.6.2 Pitzer-Spannung

Durch die Ringbildung kann nicht die energetisch günstigste Konformation eingenommen werden. Die an den Ring gebundenen Wasserstoffatome liefern darüber hinaus einen Beitrag zu einer Torsion. Cyclopentan wäre in einer planaren Form nahezu spannungsfrei. Der Cyclopentanring ist aber wegen der Torsionsspannung, hervorgerufen durch die Wasserstoffatome, nicht planar.

### 3.3.6.3 van der Waals-Spannung

Es existiert eine transannulare<sup>7</sup> Wechselwirkung, die über benachbarte Kohlenstoffatome hinausgeht. Aus diesem Grund steigt die Spannung bei größeren Ringen über den Normalwert für unendliche Ringgröße an.

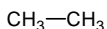
## 3.4 WICHTIGE VERTRETER

Wichtige Vertreter finden sich in den Tabellen 3.7 und 3.8 und in den Abbildungen 3.1 und 3.2. Cycloalkane sind in Tabelle 3.9 wiedergegeben.

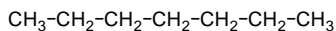
<sup>7</sup>lat. anullus für Ring, vgl. das mathematische Symbol für Null



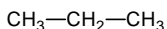
Methan



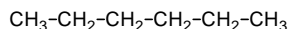
Ethan



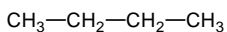
Heptan



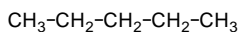
Propan



Hexan



Butan



Pentan

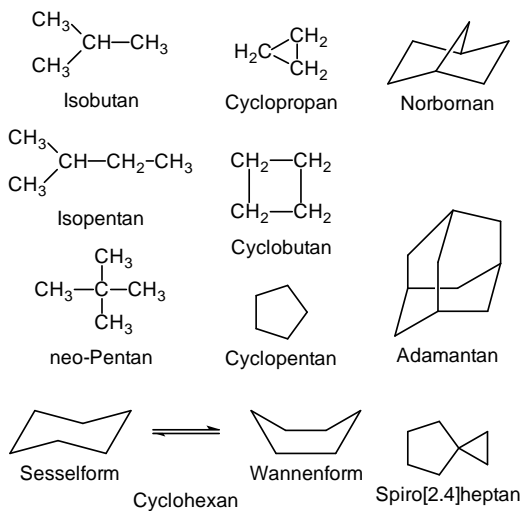
**Abbildung 3.1:** Unverzweigte Alkane**Tabelle 3.8:** Beispiele wichtiger Vertreter von verzweigten Alkanen

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
<i>i</i> -Butan	-160	-12
<i>i</i> -Pentan	-158	30
<i>neo</i> -Pentan	-19	9
<i>i</i> -Octan	-109	118
2,4,4-Trimethylpentan <sup>a</sup>	-107	98

<sup>a</sup>fälschlicherweise als Isooctan bezeichnet

**Tabelle 3.9:** Beispiele wichtiger Cycloalkane

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
ein Ring		
Cyclopropan	-127	35
Cyclobutan	-80	11
Cyclopentan	-93	49
Cyclohexan	6	81
Cycloheptan	-12	118
zwei Ringe		
<i>cis</i> -Decalin	-51	193
<i>trans</i> -Decalin	-32	187
Tetralin	-35	207
Norbornan	85	-
mehr als zwei Ringe		
Adamantan	270 <sup>a</sup>	
Spiroverbindungen		
Spiro[2.4]heptan		

<sup>a</sup> sublimiert**Abbildung 3.2:** Verzweigte Alkane und Cycloalkane

**Tabelle 3.10:** Methoden zur Herstellung von Alkanen

Methoden
Pyrolytische Disproportionierung von Erdölen in Alkane und Alkene
Reduktion von Alkenen
Reduktion von Aldehyden nach Clemmensen oder Wolff-Kishner
Aus Carbonsäure durch elektrolytische Reduktion (Kolbe-Synthese)

## 3.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Alkanen finden sich in Tabelle 3.10.

## 3.6 REAKTIONEN

### 3.6.1 Übersicht

#### 3.6.1.1 Spaltung zu kleineren Molekülen (Cracken)

Bei der Spaltungsreaktion werden Ketten in kleinere Bruchstücke zerlegt, es bilden sich Ketten mit ungesättigten Enden nach einem Disproportionierungsmechanismus. Der Reaktionsmechanismus ist im Detail kompliziert und wird vereinfacht am Beispiel thermisches Cracken erläutert.

#### 3.6.1.2 Isomerisierung und Cyclisierung

Unter Isomerisierung versteht man meist die Bildung von verzweigten Ketten aus linearen Ketten. Unter Cyclisierung versteht man die Bildung von Ringen aus linearen oder verzweigten Ketten. Der Mechanismus ist kompliziert. Einige Teilschritte sind beim Beispiel thermisches Cracken wiedergegeben.

#### 3.6.1.3 Hydrierung

Cycloalkane können unter Ringöffnung zu den entsprechenden  $n$ -Alkanen hydriert werden. Die Bedingungen der Hydrierung sind um so schonender, je höher die Ringspannung ist. Das wird in Tabelle 3.11 illustriert.

#### 3.6.1.4 Dehydrierung

Die Dehydrierung verläuft nach folgendem Mechanismus:

**Tabelle 3.11:** Hydriertemperaturen von Cycloalkanen mit Nickel als Katalysator

Verbindung	Temperatur [°C]
Cyclopropan	80
Cyclobutan	180
Cyclopentan	300



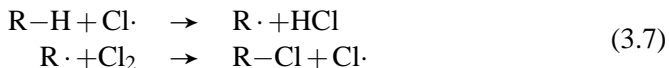
Als Katalysatoren können prinzipiell Hydrierungskatalysatoren wie Platin oder Nickel verwendet werden. Bei cyclischen Alkanen mit 6-Ringen im Gerüst entstehen durch wiederholte Dehydrierung Aromaten.

### 3.6.1.5 Chlorierung

Die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen ist eine radikalische Substitution, die als Kettenreaktion über freie Radikale abläuft. Die Kettenreaktion beginnt mit dem Startschritt, bei dem Chlor in Radikale zerfällt.



Der Startschritt kann durch Licht oder durch Wärme eingeleitet werden. Die Chlornradikale greifen nun den Kohlenwasserstoff an:



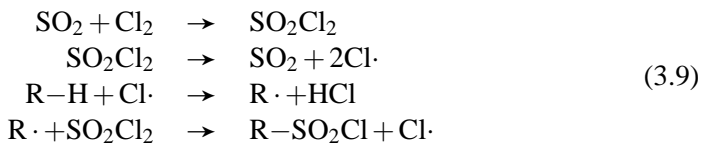
Auf diese Weise verläuft die Propagation. Ferner finden Abbruchreaktionen statt, die zu Nebenprodukten führen:



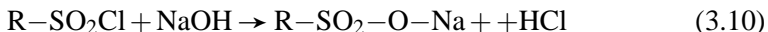
Der Mechanismus wurde vereinfacht dargestellt. Ein Beispiel für die Chlorierung von Methan findet sich im Abschnitt Reaktionsmechanismen, Radikalkettenreaktionen.

### 3.6.1.6 Sulfochlorierung

Alkane werden durch  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  bzw. durch ein Gemisch aus Schwefeldioxid und Chlor im UV-Licht schon bei Raumtemperatur zu Alkylsulfochloriden umgesetzt, die mit Natronlauge zu Alkylsulfonaten hydrolysiert werden. Die Reaktion ist eine Radikalkettenreaktion.

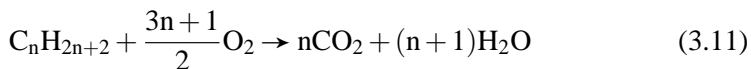


Es finden ähnliche Abbruchreaktionen wie bei der Chlorierung statt. Das Hauptprodukt, nämlich ein Sulfonsäurechlorid wird anschließend mit Lauge zu einem Salz der entsprechenden Sulfonsäure<sup>8</sup> hydrolysiert:



### 3.6.1.7 Oxidation

Alle Kohlenwasserstoffe sind brennbar. Die Bruttoreaktion der vollständigen Verbrennung verläuft nach



Die Reaktion ist stark exotherm, worauf der hohe Heizwert von Erdgas und Erdöl zurückzuführen ist. Bei der Verbrennung läuft eine außerordentlich komplexe Serie von Radikalreaktionen ab. Höhere Alkane bilden zum Teil vor der eigentlichen Oxidation flüchtige Crackprodukte.

Man unterscheidet zwischen *mageren* und *fetten* Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen, je nachdem, ob ein stöchiometrischer Überschuß oder Unterschuß von Sauerstoff vorhanden ist.

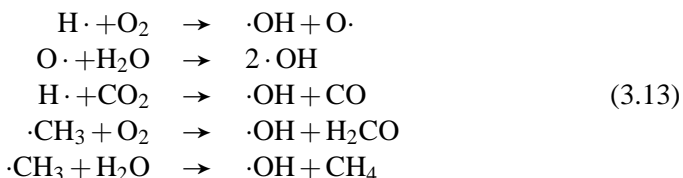
<sup>8</sup>Sulfonsäuren  $-\text{SO}_3\text{H}$  sollen nicht mit Schwefelsäureestern  $-\text{O}-\text{SO}_2\text{OH}$  verwechselt werden



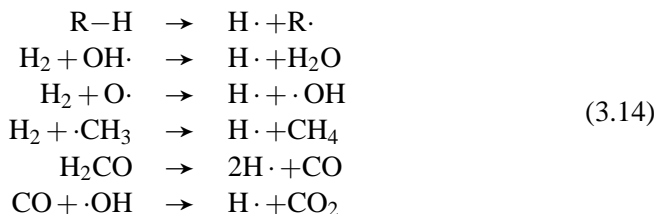
**Magere Gemische.** Bei mageren Gemischen mit Sauerstoffüberschuß dominieren Hydroxyl-Radikale die Reaktion, die mit Alkanen unter Bildung von Wasser reagieren:



Hydroxyl-Radikale werden unter anderem durch folgende Elementarreaktionen gebildet:



**Fette Gemische.** Bei fetten Gemischen mit einem Überschuß von Kohlenwasserstoff überwiegt die Bildung von Wasserstoff:



**Verzweigte Kettenreaktion.** Atomarer Wasserstoff tendiert zu verzweigten Kettenreaktionen. Darunter versteht man Elementarreaktionen, bei denen sich die Anzahl der Radikale vermehrt:



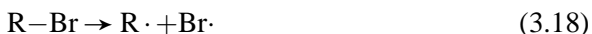
Unter Verlust eines Wasserstoffradikals werden zwei neue Radikale gebildet. Durch eine mehrfache Abfolge solcher Teilschritte kann sich die Zahl der reaktiven Spezies lawinenartig vermehren, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit plötzlich stark ansteigt, wobei man das Erscheinungsbild einer Explosion beobachtet. Im

Gegensatz zur thermischen Explosion<sup>9</sup> geht diese Art der Explosionsreaktion nicht mit einer zuvor beobachtbaren starken Erhitzung des Reaktionsgemisches einher.

**Flammhemmung.** Eine Reihe von Flammhemmern wirkt durch Flammenvergiftung. Dabei werden vor allem die hochreaktiven Wasserstoffradikale, die sich durch verzweigte Kettenreaktionen lawinenartig vermehren können, abgefangen:



Brom enthaltende organische Stoffe setzen Bromwasserstoff oder Bromradikale bei erhöhten Temperaturen frei:



Ebenso ist die gute Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes im Tetralöschler zu sehen. Dabei bildet sich aber auch hochgiftiges Phosgen, weswegen man auf andere Verbindungen ausweicht<sup>10</sup>:



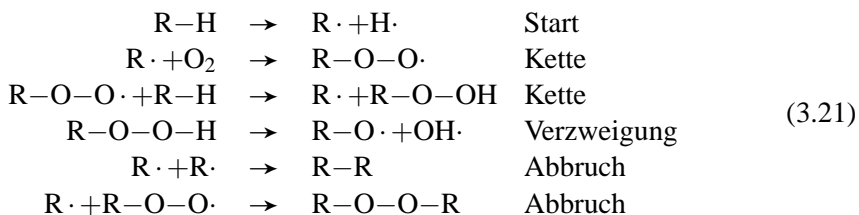

---

<sup>9</sup>Das Erscheinungsbild der thermischen Explosion ist in einem bloßen starken Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Überhitzung zu sehen, welche durch eine mangelnde Abfuhr der Reaktionswärme hervorgerufen wird.

<sup>10</sup>vereinfachter Reaktionsmechanismus

### 3.6.1.8 Autoxidation

Unter Autoxidation versteht man eine langsame Oxidation, die bei niedrigeren Temperaturen abläuft als die Oxidation. Die Autoxidation ist vor allem für Alterungsvorgänge in Gegenwart von Luft, zumeist in Kombination mit Licht verantwortlich. Die Autoxidation läuft nach einem Radikalkettenmechanismus ab:



Bei tertiären Radikalen  $\text{R}\cdot$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 2 Zehnerpotenzen größer als bei primären Radikalen. Bei der Autoxidation bilden sich thermisch labile Peroxide.

**Inhibierung.** Der Fortschritt der Autoxidation kann durch eine Katalyse der Verzweigungsreaktion durch Redoxsysteme<sup>11</sup> (beschleunigt werden. Durch die Natur der Verzweigungsreaktion verläuft die Autoxidation unter Selbstbeschleunigung.

## 3.6.2 Spezielle Beispiele

### 3.6.2.1 Spaltung zu kleineren Molekülen (Cracken)

Im Erdöl ist eine große Zahl an gesättigten Verbindungen vorhanden, die sich grundsätzlich als primäre Rohstoffe für die chemische Industrie eignen würden. Problematisch ist die Vielzahl an Isomeren, die bei höhermolekularen Verbindungen vorhanden sind. Man ist im Normalfall daran interessiert, Synthesen mit definierten einheitlichen Substanzen durchzuführen und nicht mit Gemischen von Isomeren, weil sich einheitliche Substanzen leichter reinigen lassen<sup>12</sup>. Aus diesem Grund wird das unübersichtliche Gemisch des Erdöls zunächst in kleinere Moleküle zerlegt, die in der Folge zum Aufbau von größeren Molekülen unter definierten

<sup>11</sup>ähnlich wie bei der Flammhemmung

<sup>12</sup>Uneinheitliche Substanzen können die Reinigung erschweren, z.B. durch die Bildung von Mischkristallen oder Azeotropen

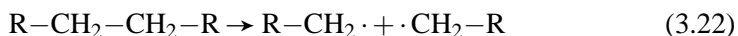
Bedingungen herangezogen werden. Aus Ölen verschiedener Herkunft mit unterschiedlicher Zusammensetzung kann man durch die Wahl der Prozeßparameter in gewissen Grenzen die Anteile Spaltprodukte kontrollieren und so eine bestimmte gleichbleibende Qualität herstellen.

Bei erhöhter Temperatur und oder durch Zusatz von Katalysatoren findet eine Spaltung von Alkanen statt, die einer Depolymerisation analog ist. Allerdings finden vielfältige Nebenreaktionen statt.

Dabei werden durch Destillation vorgetrennte Gemische von Alkanen aus dem Erdöl eingesetzt. Man unterscheidet zwischen thermischem Cracken, katalytischem Cracken und hydrierendem Cracken. Diese Einteilung ist irreführend, denn ohne Katalysatoren kommt nur das thermische Cracken aus.

**Homolytische Spaltung.** Bei Cracken entstehen definierte niedermolekulare gasförmige Produkte und flüssige Produkte, die man als Crackbenzin oder Pyrolysebenzin bezeichnet.

**Thermisches Cracken.** Nachstehend werden für das thermische Cracken typische Reaktionsfolgen gezeigt. Bei diesem Verfahren wird im ersten Schritt eine C-C Bindung eines Kohlenwasserstoffes homolytisch <sup>13</sup> gespalten, so daß freie Radikale entstehen.



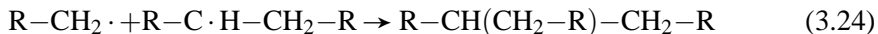
Diese Alkylradikale können von weiteren Alkanen (intermolekular) aber auch vom selben Molekül (intramolekular) Wasserstoff übertragen.



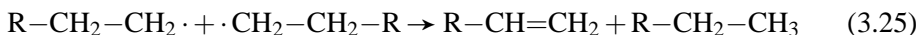
Auf diese Weise stabilisieren sich die gespaltenen Ketten durch Übertragung. Die sekundären Radikale können mit anderen Radikalen rekombinieren, was zu verzweigten Produkten führt:

---

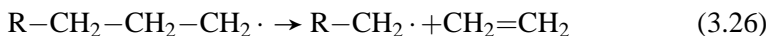
<sup>13</sup>unter einer homolytischen Spaltung versteht man die Spaltung einer Bindung *in der Mitte* im Gegensatz zur heterolytischen Spaltung, bei der die Bindungselektronen sich ungleichmäßig auf die Fragmente verteilen, was zu einer Bildung von Ionen führt



Ferner ist eine Stabilisierung durch Disproportionierung möglich.



Ethen und Propen entstehen durch  $\beta$ -Spaltung von primären und sekundären Radikalen:



Diese beiden Reaktionen spielen die eigentliche Rolle für die Herstellung von ungesättigten Verbindungen. Je höher die Temperatur ist, desto mehr wird die Bildung von Produkten mit kürzeren Kettenlängen favorisiert.

Eine Abart des thermischen Crackens ist die Reaktion unter Zugabe von Wasserdampf, der den Partialdruck der Produkte herabsetzen soll. Mit zunehmenden Dampfgehalt steigt die Ausbeute an Alkenen. Je nach Temperaturbelastung unterscheidet man beim Steamcracking zwischen low severity Cracken bei Temperaturen unter 800°C und high severity Cracken bei Temperaturen bis 900°C. Die Verbindungen werden dieser Temperatur nur sehr kurze Zeit ausgesetzt (0,5–1 sec.). Die Verteilung der Produkte beim high severity Cracken von Naphtha ist in Tabelle 3.12 wiedergegeben. Die Zusammensetzung des C<sub>4</sub>-Schnittes beim high severity Cracken von Naphtha ist in Tabelle 3.13 wiedergegeben.

In der flüssigen Fraktion, dem Crackbenzin befinden sich hohe Anteile an Aromaten, die daraus auch gewonnen werden. Die Zusammensetzung von Crackbenzin findet sich in Tabelle 3.14.

**Katalytisches Cracken.** Beim katalytischen Cracken und beim Hydrocracken laufen prinzipiell ähnliche Reaktionen, wenn auch wahrscheinlich durch das Katalysatorbett bedingt, mit einer anderen Natur der aktiven Zentren, ab. So sollte man sich an Stelle der Radikale Ionen denken. Durch wiederholten Ablauf der

**Tabelle 3.12:** Verteilung der Produkte beim high severity Cracken von Naphtha

Produkt	Anteil [%]
Methan, Wasserstoff	16
Ethen	35
Propen	15
C <sub>4</sub> -Schnitt <sup>a</sup>	9
höhere Schnitte	25

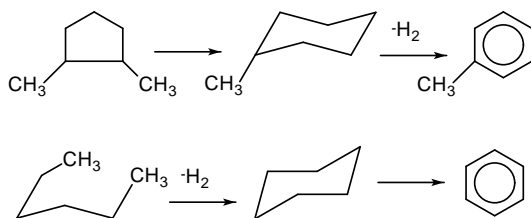
<sup>a</sup>unter C<sub>4</sub>-Schnitt versteht man die Summe aller Produkte mit 4 Kohlenstoffatomen im Molekül. Es ist das ein Anteil, der nach einer destillativen Trennung nicht aufgetrennt anfällt. Die Trennung erfolgt mit besonderen Methoden

**Tabelle 3.13:** Zusammensetzung des C<sub>4</sub>-Schnittes beim high severity Cracken von Naphtha

Produkt	Anteil [%]
1,3-Butadien	47
<i>i</i> -Buten	22
1-Buten	14
<i>trans</i> -2-Buten	6

**Tabelle 3.14:** Zusammensetzung von Crackbenzin

Verbindung	Anteil [%]
Benzol	40
Toluol	20
Xylol	5
Ethylbenzol	3
Rest: höhere Aromaten und Aliphaten	



**Abbildung 3.3:** Reaktionsbeispiele beim Reformierprozeß: Isomerisierung von Dimethylcyclopentanen zu Methylcyclohexan, Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Toluol, Cyclisierung von *n*-Hexan zu Cyclohexan, und Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol

oben dargestellten Grundreaktionen in verschiedenen Abarten entstehen schließlich verschiedene beim katalytischen Cracken cyclische Produkte und Aromaten. Als Katalysatoren verwendet man beim katalytischen Cracken heute saure Aluminiumsilikate mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Hydrocracken.** Bei Zusatz von Wasserstoff, wie es beim Hydrocracken geschieht, entstehen praktisch keine ungesättigte Produkte (Alkene) und ringförmige Verbindungen, weil dieser hydrierend wirkt. Durch Isomerisierungsreaktion entstehen vorzugsweise verzweigte Alkane. Es können auch die Rückstände von hoch siedenden Destillaten des Erdöls verwendet werden. Hydrocracken wendet Co/Mo und saure Katalysatoren wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an, bei Temperaturen von 270–450°C und Drücken von 80–200 bar.

### 3.6.2.2 Isomerisierung Cyclisierung und Dehydrierung (Reforming)

Aus dem Trennprozeß des Rohöls erhält man paraffinische Rohöle. Diese bestehen aus *n*-Alkanen und verzweigten Alkanen. Weiterhin erhält man naphthenische Rohöle. Diese bestehen hauptsächlich aus Cycloalkanen.

Paraffine und Naphthene sind als Kraftstoffe für Motoren ungeeignet, weil die Octanzahl zu niedrig ist. Diese Rohölypen werden durch sogenanntes Reforming veredelt, wobei chemisch gesehen Isomerisierungen, Cyclisierungen und Dehydrierungsreaktionen (zu Aromaten) stattfinden. Das Produkt des Reformierprozesses heißt Reformatbenzin. Das Ausgangsgemisch wird bei 450–550°C und 15–70 bar mit Platinkatalysatoren dem Reformierprozeß unterworfen. Reaktionsbeispiele beim Reformierprozeß sind in Abbildung 3.3 illustriert. Eine typische Zusammensetzung von Reformatbenzin findet sich in Tabelle 3.15.

**Tabelle 3.15:** Zusammensetzung von Reformatbenzin

Verbindung	Anteil [%]
Benzol	3
Toluol	13
Xylole	18
Ethylbenzol	5
Rest: höhere Aromaten und Aliphaten	

**Tabelle 3.16:** Ausbeute von Chlormethanen bei der Chlorierung von Methan

Produkt	Ausbeute [%]
Chlormethan $\text{CH}_3\text{-Cl}$	37
Methylenchlorid $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	41
Chloroform $\text{CHCl}_3$	19
Tetrachlorkohlenstoff $\text{CCl}_4$	3

### 3.6.2.3 Chlorierung von Methan

Methan kann mit elementarem Chlor zu Chlormethan, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff chloriert werden. Die Reaktion ist stark exotherm und wird bei 400–500°C durchgeführt. Bei der Chlorierung von Methan entsteht ein Gemisch aus allen vier möglichen chlorierten Produkten. Die Anteile an den verschiedenen Chlormethanen bei der Chlorierung von Methan sind in Tabelle 3.16 wiedergegeben. Eine höhere Ausbeute an höher chlorierten Produkten kann durch eine Rückführung der niederchlorierten Produkte erreicht werden.

### 3.6.2.4 Sulfochlorierung

Lineare *n*-Alkane mit 12–18 Kohlenstoffatomen werden durch Sulfochlorierung und nachfolgender Hydrolyse zu den entsprechenden Sulfonsäuren umgesetzt. Solche Moleküle bestehen aus einem unpolaren Kohlenwasserstoff-Rest, der hydrophob ist, und aus der polaren hydrophilen Sulfonsäuregruppe. Auf Grund dieser Doppelfunktion wirken solche Verbindungen als Mittler zwischen hydrophoben und hydrophilen Substanzen, die sich ansonsten nicht mischen oder emulgieren würden und sind dadurch grenzflächenaktiv. Sie finden als Tenside für Waschmittel Verwendung. Die Bedeutung hat inzwischen zugunsten von nichtionischen Tensiden mit geringer Schaumbildung abgenommen.



# 4

---

## Alkene

---

Charakteristisch für Alkene ist die C=C Doppelbindung.

### 4.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Das Kohlenstoffatom der Doppelbindung ist  $sp^2$ -hybridisiert. Die Doppelbindung C=C besteht aus einer  $\sigma$ -Bindung und einer  $\pi$ -Bindung.

Die Bindungswinkel betragen sämtlich  $120^\circ$ , weswegen das Molekül planar aufgebaut ist. Der Bindungsabstand der C=C Doppelbindung ist mit 0.134 nm kürzer als der Bindungsabstand der C–C Einfachbindung (0.154 nm). Im Gegensatz zur Einfachbindung ist die Doppelbindung nicht mehr frei drehbar. Die Bindungsabstände bei Doppelbindungen sind in Tabelle 4.1 und in der Abbildung 4.1 zusammengefaßt.

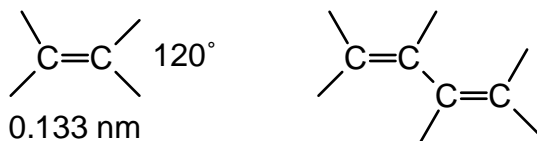
Aus diesem Grund können bei vicinal<sup>1</sup> substituierten Alkenen an der Doppelbindung zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren unterschieden werden. Das einfachste

---

<sup>1</sup>lat. vicinal für benachbart

**Tabelle 4.1:** Bindungsabstände bei Doppelbindungen

Bindung	Abstand [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
C=C	0.134	595
=C–H	0.106	436
=C–C=	0.148	–
<u>C=C</u> –C=	0.137	–



**Abbildung 4.1:** Bindungsverhältnisse der Doppelbindung, Besonderheiten bei konjugierten Doppelbindungen

Beispiel ist das *cis*-2-Buten und das *trans*-2-Buten.

## 4.1.1 Besonderheiten bei konjugierten Doppelbindungen

### 4.1.1.1 *cis-trans*-Isomerie bei substituierten Alkenen

Beim 1,3-Butadien zeigen weder die C–C Einfachbindung noch die beiden C=C Doppelbindungen die üblichen Werte von 0.154 bzw. 0.133 nm. Dagegen ist die C–C Einfachbindung im Butadien etwas kürzer als normal und die C=C Doppelbindung etwas länger. Es ist dies ein Beispiel von  $\rightarrow$  Mesomerie, Abschnitt 30.2. Die Doppelbindungen haben zu einem Teil den Charakter von Einfachbindungen und die Einfachbindung erhält zu einem Teil den Charakter einer Einfachbindung. Die Strichformel für Butadien läßt sich durch folgende Grenzstrukturen<sup>2</sup> anschreiben.

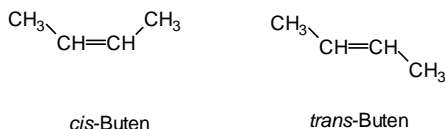
## 4.2 NOMENKLATUR

Man bezeichnet Alkene zusammenfassend auch als Olefine<sup>3</sup>, für Ethen, weil es mit Chlor oder Brom ein öliges Produkt ergibt. Die systematische Benennung erfolgt wie bei den Alkanen, nur hängt man an den Stammnamen die Endung *en*. Die ältere noch gebräuchliche Bezeichnungsweise ist das Postfix *ylene*, z.B. Ethylen für Ethen. Die Lage der Doppelbindung wird durch eine Positionsnummer, die dem Stammnamen vorangestellt wird, bezeichnet. Die Positionsnummer bezieht sich immer auf das Kohlenstoffatom mit der niedrigeren Nummer<sup>4</sup>. Moleküle mit zwei,

<sup>2</sup>für Grenzstrukturen verwendet man den Doppelpfeil ' $\leftrightarrow$ ', zur Verdeutlichung, daß es sich hier um keine chemische Reaktion handelt.

<sup>3</sup>von franz. *gaz oléfiant*

<sup>4</sup>notwendigerweise werden durch die Doppelbindung zwei Atome mit (im Regelfall) aufeinanderfolgenden Positionsnummern verknüpft



**Abbildung 4.2:** Beispiel für *cis-trans*-Isomerie: *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten

drei, *etc.* Doppelbindungen bezeichnet man als Diene, Triene, u.s.w.

### 4.2.1 Konfigurationsisomere

Unsymmetrisch substituierte Alkene zeigen die Eigenschaft der *cis-trans*-Isomerie. Man bezeichnet die Isomeren als *cis*-Isomere, wenn die größeren Substituenten auf derselben Seite der Doppelbindung liegen, andernfalls als *trans*-Isomere. Man benutzt das Präfix *cis* und *trans* dem Namen durch einen Bindestrich getrennt vorge setzt. Diese Präfixe haben in Registern keinen Einfluß auf die alphabetische Reihung. Beispiel für *cis-trans*-Isomerie finden sich in der Abbildung 4.2.

Nach einer neueren Nomenklatur verwendet man für die *trans*-Isomeren das Präfix *E*- und für die *cis*-Isomeren das Präfix *Z*-<sup>5</sup>.

### 4.2.2 Isolierte Doppelbindungen

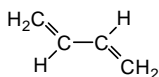
#### 4.2.2.1 *cis-trans*-Isomerie bei substituierten Alkenen

Isolierte Doppelbindungen sind solche, die weiter entfernt als zwei Kohlenstoffatome auseinander liegen. Sie üben fast keine Wechselwirkungen aufeinander aus, daher der Name.

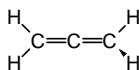
### 4.2.3 Konjugierte Doppelbindungen

Konjugierte Doppelbindungen sind voneinander durch eine und genau eine Einfachbindung getrennt. Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen zeigen besondere Eigenschaften. Ein Beispiel für ein konjugiertes Doppelbindungssystem zeigt Abbildung 4.3.

<sup>5</sup>E für entgegengesetzt und Z für zusammen



**Abbildung 4.3:** Ein konjugiertes Doppelbindungssystem bei 1,3-Butadien



**Abbildung 4.4:** Allen als Beispiel für die kumulierte Doppelbindung

## 4.2.4 Kumulierte Doppelbindungen

Kumulierte Doppelbindungen gehen von einem gemeinsamen Kohlenstoffatom aus, das dann keine weiteren Wasserstoffatome oder sonstige Gruppen mehr binden kann. Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen haben ebenfalls besondere Eigenschaften, spielen aber nicht eine so Rolle, wie Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen. Das einfachste Beispiel für eine kumulierte Doppelbindung ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

## 4.2.5 Reste

Reste mit bestimmten Strukturen haben, weil häufig vorkommend, besondere Bezeichnungen erhalten. Die Numerierung beginnt erforderlichenfalls dort, wo sie an eine Hauptkette angebunden sind. Die speziellen Bezeichnungen für wichtige ungesättigter Reste finden sich in Tabelle 4.2.

**Tabelle 4.2:** Bezeichnungen wichtiger ungesättigter Reste

Bezeichnung	Struktur
Vinyl	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$
Allyl	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Propenyl	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$
Vinyliden	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$

## 4.3 EIGENSCHAFTEN

### 4.3.1 Schmelzpunkte und Siedepunkte

Die Schmelzpunkte und Siedepunkte sind ungefähr den der korrespondierenden Alkane gleich.

### 4.3.2 Löslichkeit

Die Löslichkeit der Alkene in polaren organischen Lösungsmitteln ist etwas größer als die der entsprechenden Alkane.

### 4.3.3 Geruch

Alkene haben einen sehr eigenartigen durchdringenden Geruch.

### 4.3.4 *cis-trans*-Isomere

*cis-trans*-Isomere unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkten, Kochpunkten, Dipolmoment und in der chemischen Reaktivität oft beträchtlich. Infolge ihrer Polarität sieden die *cis*-Isomeren höher als die *trans*-Isomeren. Die *cis*-Isomeren schmelzen aber wegen der geringeren Symmetrie<sup>6</sup> des Kristallgitters tiefer.

## 4.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Alkene sind in Tabelle 4.3 und in Abbildung 4.5 wiedergegeben.

### 4.4.1 Ethen

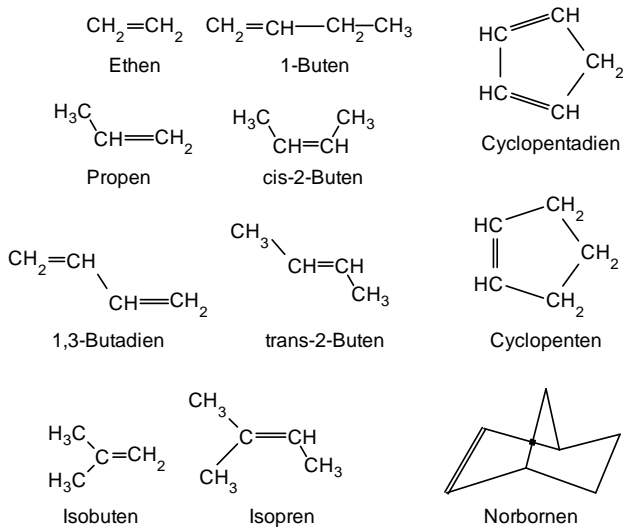
Ethen ist derzeit der wichtigste organische Grundstoff der chemischen Industrie. Die heutige Bedeutung hat es durch die Umstellung der chemischen Industrie von der Kohlebasis (Acetylen als organischer Grundstoff) auf Erdöl und Erdgas, erhalten. Es wird durch Pyrolyse von Leichtbenzin oder durch Dehydrierung von Ethan aus Erdgas gewonnen. Mengenmäßig bedeutende Produkte aus Ethen sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt.

---

<sup>6</sup>dadurch sind weniger intermolekulare Kontakte möglich und damit weniger Nebenvalenzbindungen möglich

**Tabelle 4.3:** Beispiele wichtiger Alkene

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Ethen	-169	-104
Propen	-185	-48
1,3-Butadien	-109	-4
<i>i</i> -Buten	-140	-7
1-Buten	-185	-6
<i>cis</i> -2-Buten	-139	4
<i>trans</i> -2-Buten	-105	1
Isopren (2-Methyl-1,3-butadien)	-146	34
Cyclopenten	-135	83
1,3-Cyclopentadien	-85	40
2-Norbornen	44	96
Allen	-136	-34

**Abbildung 4.5:** Wichtige Vertreter von Alkenen

**Tabelle 4.4:** Ethen-Stammbaum: mengenmäßig bedeutende Produkte aus Ethen

Produkt
Polyethylen
Ethylbenzol
Styrol
Bleitetraethyl
Dichlorethan
Vinylchlorid
Ethanol
1,2-Ethandiol → Polyesterfasern
Ethencyanhydrin → Acrylsäureester
Essigsäure
Vinylacetat
Ethylcellulose

**Tabelle 4.5:** Verwendung von Propen

Produkt	Anteil [%]
Polypropen	30
Acrylnitril	17
Propylenoxid	10
Isopropanol	7
Cumol	7
Total (2002): 60 Mio t.	

#### 4.4.2 Propen

Nach Ethen hat Propen eine große Bedeutung als  $C_3$ -Grundbaustein. Es wird ähnlich wie Ethen aus Erdöl und Erdgas gewonnen. Wichtige Produkte, die aus Propen gewonnen werden, sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt.

#### 4.4.3 1,3-Butadien

Butadien (Vinylethylen) ist ein farbloses Gas mit einem mildem, aromatischen Geruch. Butadien ist brennbar und polymerisiert leicht, deswegen wird dem Butadien meist ein Stabilisator, zum Beispiel 4-tert-Butylbrenzcatechin (TBC) beigefügt. Butadien wird durch Wasserstoffabspaltung aus dem  $C_4$ -Schnitt durch Cracken hergestellt.

**Tabelle 4.6:** Methoden zur Herstellung von Alkenen

<hr/> Methode <hr/>
Dehydratisierung von Alkoholen
Dehydrierung von Alkanen
Wittig-Reaktion von Phosphoryliden
Hofmann-Eliminierung von quartären Aminen

#### 4.4.4 Isopren

Ethen reagiert mit Propen zu 2-Methylbuten. 2-Methylbuten wird an Chromoxid-Aluminiumoxid-Katalysatoren zum Isopren dehydriert. Von Isopren leiten sich formal viele Naturstoffe her, z.B. Steroide und Terpene.

### 4.5 HERSTELLUNG

Alkene werden großtechnisch durch verschiedene Crackreaktionen aus Erdöl und Erdgas hergestellt. Methoden zur Herstellung von Alkenen finden sich in Tabelle 4.6.

### 4.6 REAKTIONEN

Alkene sind reaktiver als Alkane. Das wird verursacht durch:

1. geringere Stabilität der Doppelbindung
2. besondere räumliche Lage der  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung
3. hohe Ladungsdichte an der Doppelbindung

#### 4.6.1 Übersicht

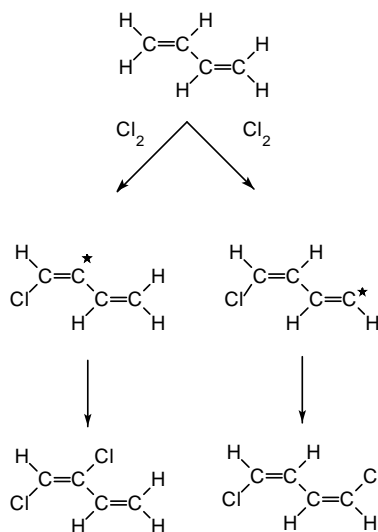
##### 4.6.1.1 Additionen an die Doppelbindung

Es können verschiedene Elektrophile an die Doppelbindung addiert werden: Wasser, Chlorwasserstoff, Alkohole. Es handelt sich dabei meist um die sogenannte elektrophile Addition ( $\rightarrow$  Reaktionsmechanismen, Abschnitt 30.5).

**Besonderheiten bei konjugierten Dienen.** Bei der 1,2-Addition<sup>7</sup> verhält sich das Doppelbindungssystem *normal*, das heißt an eine Doppelbindung wird in her-

<sup>7</sup>eigentlich n, n+1-Addition





**Abbildung 4.6:** Radikalische Addition von Chlor an 1,3-Butadien: 1,2-Addition, 1,4-Addition

kömmlicher Weise addiert, während die andere Doppelbindung an dem Prozeß nicht beteiligt ist.

Bei der 1,4-Addition<sup>8</sup> sind beide Doppelbindungen beteiligt und es entsteht ein 1,4-Additionsprodukt. Dieser Prozeß kommt durch mesomeriestabilisierte Zwischenprodukte zustande. Die 1,4-Addition kann sowohl über einen ionischen Mechanismus als auch über einen radikalischen Mechanismus<sup>9</sup> ablaufen. Die radikalische 1,2-Addition und 1,4-Addition ist in Abbildung 4.6 gezeigt.

**Hydrierung.** Alkene lassen sich an Platinkatalysatoren, Palladiumkatalysatoren, aber auch Nickel zu den entsprechenden Alkanen hydrieren. Die Hydrierung erfolgt als heterogene Reaktion als *cis*-Addition (→ Reaktionsmechanismen, metallkatalysierte Hydrierung).

**Hydratisierung.** Die Anlagerung von Wasser wird mit sauren Katalysatoren, z.B. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> durchgeführt.

<sup>8</sup>eigentlich n, n+3-Addition

<sup>9</sup>dabei tritt als Zwischenprodukt ein Allylradikal auf

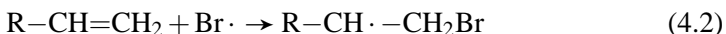
## Alkoholyse.

**Hydrocyanierung.** Durch die Addition von Blausäure an Alkene entstehen Nitrile. Die Reaktion läuft mit Nickel Katalysatoren anti-Markovnikov, d.h., es bilden sich endständige Nitrile.

**Hydrochlorierung.** Die Doppelbindung vermag auch Chlorwasserstoff zu addieren. Im Dunklen und bei tiefer Temperatur läuft die Reaktion als elektrophile Addition ab, bei hohen Temperaturen und Licht als Radikalkettenreaktion.

Die Reaktion läuft bei 30–90°C und 3–5 bar mit Aluminiumtrichlorid ab und ist schwach exotherm.

**Allgemeines zur Radikalkettenreaktion von Halogenwasserstoffen.** Die Radikalkettenreaktion verläuft bei Addition von Verbindungen vom Typ HX anti-Markovnikov<sup>10</sup>. Das kommt daher, weil sich im ersten Schritt nach Addition von X· die stabilsten Radikale bilden, mit denen in der Folge ein Wasserstoffradikal recombiniert.



Sekundäre Radikale sind stabiler als primäre Radikale daher bildet sich kaum ein primäres Radikal:



Bei der Addition von reaktiveren Radikalen verläuft die Addition aber nur zu geringem Teil unter dem Gesichtspunkt der Bildung des stabilsten Radikals, weil diese am Kohlenstoff geradezu wüten. Die Produktverteilung ist dann eher statistisch.

<sup>10</sup>(Владимир Василевич Марковников, russ. Chemiker (22. Dezember 1838, Nischny Novgorod – Moskau, 1904)

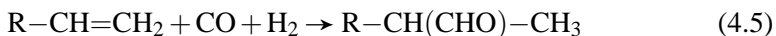
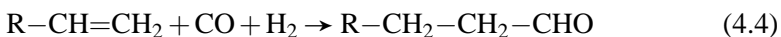
**Tabelle 4.7:** Reaktionspartner HX bei der Carbonylierung

Rest X	Rest X
–OH	–O–R
–S–R	–NH–R
–OOC–R	

**Chlorierung.** Durch Addition von Chlor entstehen vicinale Dichloralkane. Bei 1,3-konjugierten Dienen entsteht ein Gemisch aus einem 1,2-Dichloralken und einem 1,4-Dichlor-2-alken.

**Oxychlorierung.** Bei der Oxychlorierung setzt man ein Gemisch aus Luft bzw. Sauerstoff und Chlorwasserstoff ein und erreicht damit eine ähnliche Wirkung wie beim Einsatz von Chlor.

**Hydroformylierung.** Unter Hydroformylierung ( $\rightarrow$  Synthesegas, Abschnitt 2.3.1) oder Oxo-Synthese versteht man die Addition eines Gemisches aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Alkene.



Dabei kann sich ein *n*-Aldehyd und ein *i*-Aldehyd bilden. Die Bildung des *n*-Aldehydes ist dabei begünstigt. Die Reaktion läuft bei 100–200°C und 200–450 bar ab. Als Katalysatoren verwendet man Kobalt-, Rhenium- oder Rutheniumverbindungen.

Die bei der Oxo-Synthese entstehenden Aldehyde nennt man zusammenfassend Oxo-Aldehyde. Die Folgeprodukte dieser Aldehyde, nämlich Alkohole und Carbonsäuren bezeichnet man als Oxo-Alkohole und Oxo-Carbonsäuren.

**Carbonylierung.** Verwandt mit der Hydroformylierung ist die Carbonylierung von Alkenen mit Kohlenmonoxid einem protischen Nucleophil HX. Verschiedene protische Nucleophile finden sich in Tabelle 4.7. Die Carbonylierung verläuft nach folgendem Mechanismus:

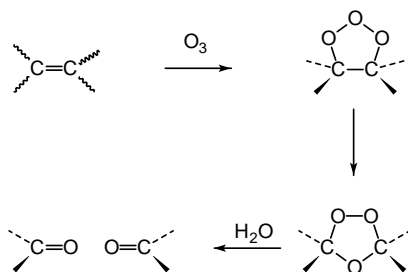
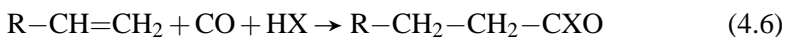


Abbildung 4.7: Ozonolyse von Doppelbindungen



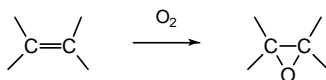
**Hydrocarbonylierung.** Bei der Hydrocarbonylierung, auch Reppe-Verfahren genannt, wird ein Alken mit Kohlenmonoxid und Wasser zu einem Alkohol umgesetzt.



Das Kohlenmonoxid kann sich nicht nur, wie im Formelbild gezeigt, in der 1-Stellung, sondern auch in der 2-Stellung anlagern, wodurch sich verzweigte Produkte bilden.

**Ozonolyse.** Durch Reaktion mit Ozon bildet sich zunächst ein instabiles Primäronid, das sich zum eigentlichen Ozonid umlagert. Durch anschließende Hydrolyse mit Lauge werden Ozonide in die Aldehyde gespalten. Dabei wird Wasserstoffperoxid frei. Dieses oxydiert die Aldehyde zu den Carbonsäuren auf. In Gegenwart von naszierendem Wasserstoff<sup>11</sup> läßt sich das verhindern. Die Ozonolyse von Doppelbindungen ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Die Reaktion hat eine gewisse Bedeutung bei der Strukturaufklärung der Lage von Doppelbindungen.

<sup>11</sup>z.B. aus Zink und Salzsäure sich frisch bildender Wasserstoff, *lat.* in statu nascendi, ist besonders aggressiv, weil atomar



**Abbildung 4.8:** Epoxidierung und weitere Reaktionen mit Epoxiden

**Epoxidierung.** Alkene können durch Direktoxidation mit Luft an Silberkatalysatoren zu Epoxiden umgesetzt werden. Ferner übertragen peroxidische Verbindungen, wie Hydroperoxide oder Persäuren Sauerstoff selektiv an die olefinische Doppelbindung. Hydroperoxide gehen dabei in Alkohole über, Persäuren in Säuren. Die Epoxidierungsreaktion ist in Abbildung 4.8 gezeigt.

**Addition von Ammoniak.** An Doppelbindungen kann Ammoniak mit Kobaltsalzen als Katalysator addiert werden.

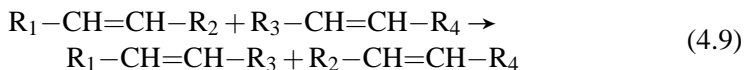


#### 4.6.1.2 Oligomerisierungen

Die Oligomerisierung kann als der Beginn einer Polymerisation aufgefaßt werden. Die Mechanismen sind nicht einheitlich, für Details vgl. unten.

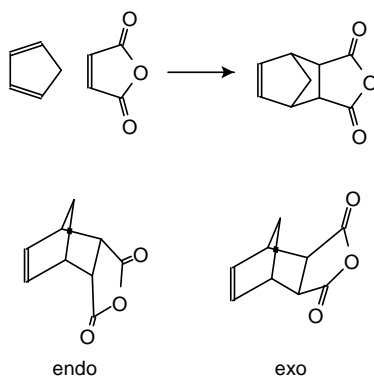
#### 4.6.1.3 Metathese

Unter Metathese versteht man die Umordnung von Doppelbindungen in Form einer Gleichgewichtsreaktion nach folgendem Schema:



Als Katalysatoren werden Salze bzw. Oxide von Wolfram, Molybdän oder Rhenium verwendet. Bei homogener Katalyse stellt sich das Gleichgewicht schon bei Raumtemperatur ein, heterogene Katalysatoren benötigen eine Reaktionstemperatur bis zu 500°C. Das aktive Zwischenprodukt ist ein Übergangsmetall-Carben-Komplex.





**Abbildung 4.9:** Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid zu *exo*-5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid und *endo*-5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid

Cyclische Alkene bilden bei der Metathese Polymere oder Makrocyclen<sup>12</sup>.

#### 4.6.1.4 Cyclisierungen von Dienen

**Diels-Alder-Reaktion.** Die Diels-Alder-Reaktion ist eine 2,4-Cycloaddition. Dabei addiert eine Doppelbindung<sup>13</sup> (ein sogenanntes Dienophil) an ein konjugiertes Dien<sup>14</sup> unter Bildung eines Cyclohexenringes. Die Diels-Alder-Reaktion ist stereospezifisch im Hinblick auf das Dienophil; ein *cis*-substituiertes Dien ergibt auch im Ring cisoid stehende Substituenten, ein *trans*-substituiertes Dien ergibt im Ring dagegen transoid stehende Substituenten.

Bei cyclischen Dienen und bei unsymmetrischer Substitution des Diens muß man zwischen einem *endo*-Addukt und einem *exo*-Addukt unterscheiden, vgl. Abbildung 4.9.

Meist entsteht ein Gemisch aus *exo*- und *endo*-Addukt mit dem *endo*-Addukt als Hauptprodukt.

<sup>12</sup>Makrocyclen sind große Ringe

<sup>13</sup>die Doppelbindung wird vorzugsweise durch elektronenanziehende Substituenten aktiviert, an Stelle der Doppelbindung kann auch eine Dreifachbindung reagieren, die dann zu einem 1,4-Cyclo-dien reagiert

<sup>14</sup>oft auch ein cyclisches konjugiertes Dien

Der Mechanismus wird als eine Mehrzentrenreaktion formuliert<sup>15</sup>, die Bindungen formieren sich gleichzeitig neu. Radikalische Zwischenprodukte treten dabei nicht auf.

#### 4.6.1.5 Direktoxidation

**Oxidation der Doppelbindung.** Alkene können zu Ketonen bzw. zu Aldehyden durch Direktoxidation mit Luftsauerstoff oxidiert werden.

**Oxidation in Allylstellung.** Auch die Oxidation in Allylstellung ist möglich. Dabei können Alkohole, Hydroperoxide entstehen. In weiterer Folge werden Aldehyde, Ketone oder Carbonsäuren gebildet.

**Ammonoxidation in Allylstellung.** Unter Ammonoxidation versteht man die Oxidation aktivierter Methylgruppen mit Ammoniak, die zu Nitrilgruppen führt. Die Ammonoxidation ist nur bei solchen Alkenen anwendbar, bei denen die oxidative Dehydrierung als Nebenreaktion nicht ablaufen kann. Von den isomeren Butenen ist beispielsweise nur *i*-Buten einsetzbar, weil bei allen anderen Butenen die Oxydehydrierung zu Butadien eintritt.

#### 4.6.1.6 Substitution in Allylstellung

**Heißchlorierung.** Oberhalb von 300°C tritt die Addition von Chlor an die Doppelbindung zurück, zugunsten einer Substitution in der Allylstellung. Die Reaktion ist vom Typ einer radikalischen Substitution. Die im Startschritt gebildeten Chloratome abstrahieren in der Allylstellung besonders leicht Wasserstoffatome (Bildung von HCl), weil sich dadurch mesomeriestabilisierte Allylradikale bilden können. Diese rekombinieren mit weiteren Chloratomen zu der in Allylstellung substituierten Verbindung.

### 4.6.2 Spezielle Beispiele

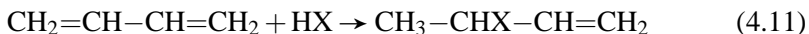
#### 4.6.2.1 Additionen an die Doppelbindung

**Besonderheiten bei konjugierten Dienen.**

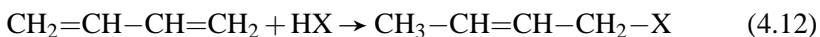
---

<sup>15</sup>auch konzertierte Reaktion genannt

**1,2-Addition** Bei konjugierten Dienen ist eine 1,2-Addition möglich. Dabei benimmt sich die betreffende Doppelbindung wie eine isolierte Doppelbindung.



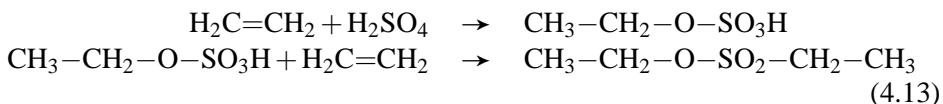
**1,4-Addition** Bei der 1,4-Addition sind beide Doppelbindungen des konjugierten Doppelbindungssystems beteiligt und formal wird dabei eine Doppelbindung um eine Position verschoben und die andere Doppelbindung verschwindet.



**Hydrierung.** Die Hydrierung kommt sehr oft als Grundschrift in der Synthese vor. Konkrete Beispiele für die Hydrierung sind die partielle Hydrierung von 1,5,9-Cyclododekatrien und die Hydrierung von Sulfolen zu Sulfolan.

### Addition von Wasser und Alkoholen.

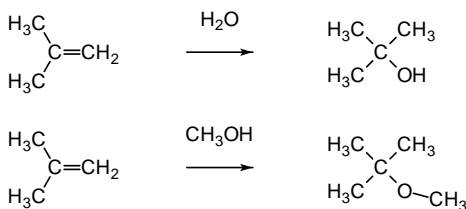
**Ethen** Durch Addition von Wasser an Ethen erhält man Ethanol. Bei 300°C und 70 bar und kurzer Verweilzeit können Nebenprodukte wie Diethylether und Oligomere des Ethens hintangehalten werden. Es werden hohe Anforderungen an die Reinheit des Ethens gestellt. Aus diesem Grund ist der ältere Prozeß der Ethanolherstellung über die Schwefelsäureester noch konkurrenzfähig.



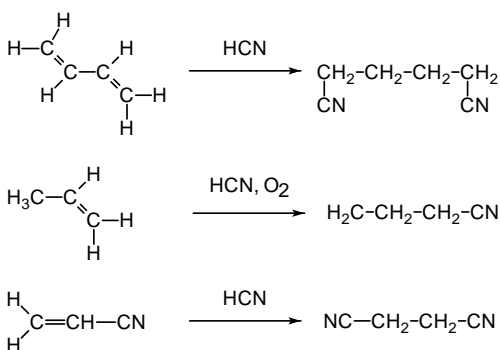
Beide Schwefelsäureester des Ethanol werden anschließend in verdünnter Schwefelsäure zu Ethanol hydrolysiert.

**Propen** Die Hydrolyse von Propen wird analog zu den Reaktionen bei Ethen durchgeführt. Die Addition von Wasser erfolgt entsprechend der Regel von Markownikov, wodurch *i*-Propanol entsteht.





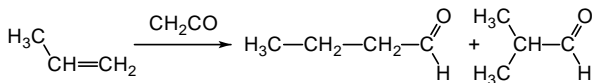
**Abbildung 4.10:** Addition von Wasser an *i*-Buten unter Bildung von *tert*-Butanol, Addition von Methanol an *i*-Buten unter Bildung von Methyl-*tert*-butylether (MTBE)



**Abbildung 4.11:** Hydrocyanierung von Butadien zu Adipodinitril, Ammonoxidation von Propen zu Acrylnitril, Hydrocyanierung von Acrylnitril zu Bernsteinsäuredinitril

***i*-Buten** Man verwendet kein reines *i*-Buten, sondern den C<sub>4</sub>-Schnitt vom thermischen Cracken. Durch Behandeln mit halbkonzentrierter Schwefelsäure wird das darin enthaltene *i*-Buten selektiv in *tert*-Butanol umgewandelt und dieser gleichzeitig vom *i*-Buten befreit. *i*-Buten kann durch die Umkehrung dieser Reaktion (Dehydratisierung) im Bedarfsfall wieder rein zurückgewonnen werden. Auch Methanol reagiert selektiv mit dem C<sub>4</sub>-Schnitt bei 30–100°C zu Methyl-*tert*-butylether, wie in Abbildung 4.10 gezeigt.

**Hydrocyanierung.** Adipodinitril wird durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien technisch gewonnen. Durch Hydrocyanierung von Acrylnitril entsteht Bernsteinsäuredinitril. Beispiele für die Hydrocyanierung sind in Abbildung 4.11 wiedergegeben.

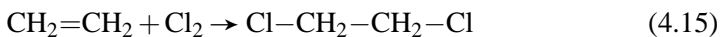


**Abbildung 4.12:** Oxo-Synthese von Propen zu *n*-Butyraldehyd und *i*-Butyraldehyd

**Hydrochlorierung.** Chlorethan wird durch Hydrochlorierung von Ethen bei ca. 100°C in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid kommerziell hergestellt.

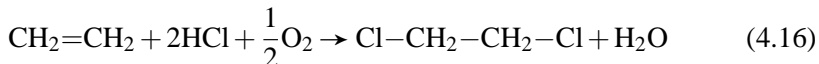


**Chlorierung.** 1,2-Dichlorethan kann aus Ethen durch direkte Anlagerung von Chlor hergestellt werden.



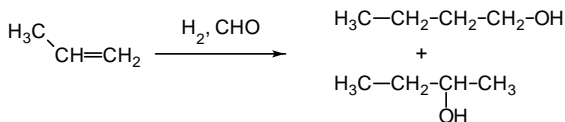
Die Chlorierung erfolgt in flüssiger Phase bei 40–70°C und 5 bar. Als Katalysator verwendet man Eisentrichlorid, Kupferchlorid oder Antimonchlorid. Die Chlorierung verläuft nach dem Mechanismus einer elektrophilen Addition.

**Oxychlorierung.** Ethen reagiert mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff zu 1,2-Dichlorethan.

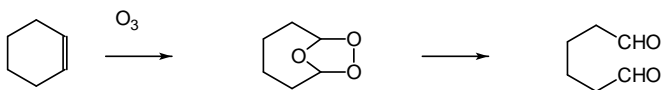


Als Katalysator dient Kupferchlorid, die Reaktion wird bei 220°C und 2–4 bar durchgeführt.

**Hydroformylierung.** Propen wird mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu einem Gemisch aus *n*-Butanal (*n*-Butyraldehyd) und 2-Methylbutanal (*i*-Butyraldehyd) umgesetzt. Das Prinzip der Oxo-Synthese ist in Abbildung 4.12 illustriert.

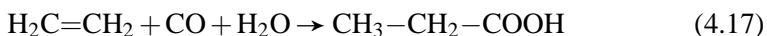


**Abbildung 4.13:** Herstellung von *n*-Butanol und *i*-Butanol durch Hydrocarboxylierung



**Abbildung 4.14:** Adipinaldehyd aus Cyclohexan über Ozonolyse durch reduktive Spaltung des Ozonides, Adipinsäure aus Cyclohexan über Ozonolyse durch reduktive Spaltung des Ozonides

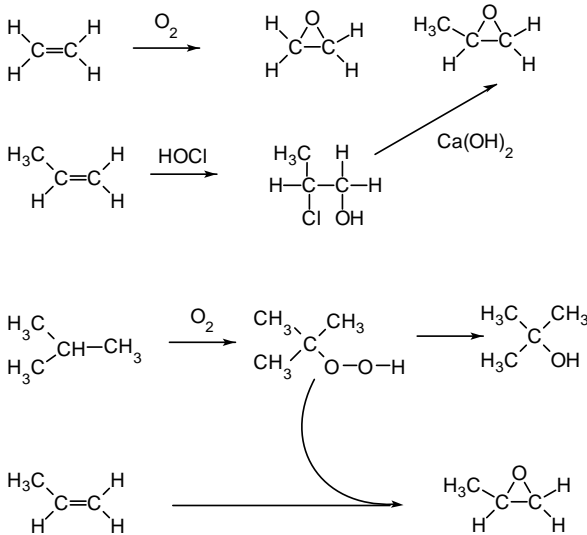
**Carboxylierung.** Ethen wird mit Nickelpropionat bei 300°C und 200 bar zu Propionsäure umgesetzt.



**Hydrocarboxylierung.** Durch die Hydrocarboxylierung von Propen erhält man *n*-Butanol und *i*-Butanol. Bei 90–110°C und 10–15 bar entsteht ein Gemisch aus 85 % *n*-Butanol und 15 % *i*-Butanol. Die Hydrocarboxylierung ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

**Ozonolyse.** Aus Cyclohexen kann über ein Ozonid und oxidative Spaltung des Ozonides Adipinsäure hergestellt werden. Durch Spaltung des Ozonides unter reduktiven Bedingungen erhält man Adipinaldehyd. Die Ozonolyse ist in Abbildung 4.14 gezeigt.

**Epoxidierung.** Ethen kann zu Ethylenoxid (Oxiran) umgewandelt werden. Heute wird an Stelle von Luft reiner Sauerstoff verwendet. Das alte Verfahren zur Herstellung von Oxiran nach dem Chlorhydrinverfahren wird wegen der starken Belastung des Abwassers beim Ethen kaum mehr durchgeführt, spielt aber für die Synthese von Propylenoxid eine Rolle. Einige Epoxidierungsreaktionen finden sich in Abbildung 4.15.



**Abbildung 4.15:** Oxidation von Ethen zu Oxiran durch Direktoxidation, Herstellung von Propylenoxid nach dem Chlorhydrinverfahren, Indirekte Oxidation von Propen mit aus Isobutan gebildetem *tert*-Butylhydroperoxid

Die Epoxidierung des Propens über das Chlorhydrin geht in zwei Stufen vor sich. In der ersten Stufe wird eine wäßrige Lösung von Chlor, in der sich ein Gleichgewicht zwischen Salzsäure und unterchloriger Säure eingestellt hat, addiert. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes ist notwendig, da ansonsten Chlor an Propen zu 1,2-Dichlorpropan addiert. Die Reaktion erfolgt bei 20–35°C und 2–3 bar. Das so entstandene Gemisch aus 1-Chlor-2-hydroxypropan und 2-Chlor-1-hydroxypropan wird mit Kalkmilch oder Natriumhydroxid zu Propylenoxid dehydrochloriert.

Da die Herstellung von Propylenoxid über Chlorhydrine mit Abwasserproblemen verbunden ist, versucht man, die indirekte Oxidation von Propylen zu forcieren. Dabei werden verschiedene Substanzen zunächst in Peroxide übergeführt, die dann die Bildung des Epoxides von Propen herbeiführen können. Knapp die Hälfte des Propylenoxides wird nach solchen Verfahren hergestellt.

Bei Isobutan als Ausgangsprodukt für das Peroxid wird dieses zuerst mit Luft zu *tert*-Butylhydroperoxid oxidiert. Bei der Reaktion mit Propen entsteht Propylenoxid und *tert*-Butanol. Es werden Katalysatoren auf der Basis von Molybdän verwendet, bei Temperaturen von 90–130°C und 15–65 bar.

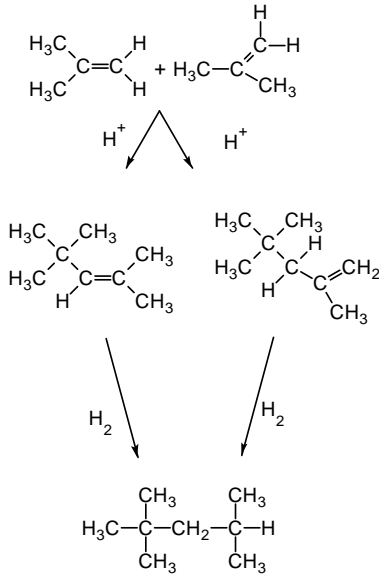
#### 4.6.2.2 Oligomerisierung

Die Dimerisation von *i*-Buten liefert mit Schwefelsäure oder sauren Ionenaustauschern die beiden isomeren 2,4,4-Trimethylpentene. Hydrierung erhält man 2,4,4-Trimethylpentan, welches fälschlicherweise als Isooctan bezeichnet wird, vgl. Abbildung 4.16. Die Reaktion wird bei 100°C und 20 bar durchgeführt. Tatsächlich entsteht ein Gemisch aus 75 % Dimer und 25 % Trimer.

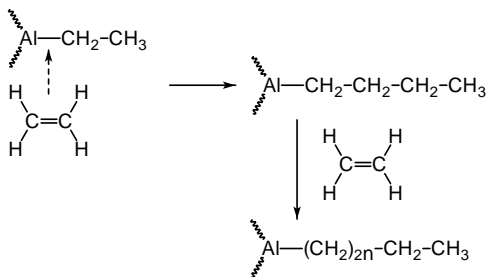
#### 4.6.2.3 Oligomerisierung von Ethen

Unverzweigte lineare 1-Alkene (=  $\alpha$ -Olefine) können durch die Oligomerisierung von Ethen nach Ziegler hergestellt werden. Die Reaktion wird in zwei Stufen durchgeführt. Bei 90°C und 100 bar erfolgt eine Insertion von Ethen in Triethylaluminium. In dieser Phase hängt ein längerer Alkylrest am Aluminium. Bei höherer Temperatur wird einer Verdrängungsreaktion ein Gemisch von Ethenoligomeren mit verschiedenem Polymerisationsgrad unter Rückbildung des Katalysators freigesetzt. Der Mechanismus der Oligomerisierung von Ethen wird in Abbildung 4.17 gezeigt.

Naturgemäß bilden sich hier nur Ketten mit geradzahligem Kohlenstoffanzahl. Die Verteilung der Kettenlängen bei der Ethen-Oligomerisierung ist in Tabelle 4.8



**Abbildung 4.16:** Dimerisierung von *i*-Buten zu den beiden Isomeren 2,4,4-Trimethylpentenen und Hydrierung zu 2,4,4-Trimethylpentan



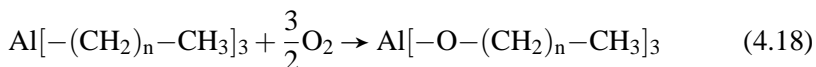
**Abbildung 4.17:** Oligomerisation von Ethen zu linearen Alkenen mit endständigiger Doppelbindung. Oben: Insertionsreaktion, unten Verdrängungsreaktion

**Tabelle 4.8:** Verteilung der Kettenlängen bei der Ethen-Oligomerisierung

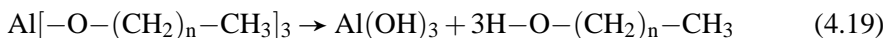
Kohlenstoffanzahl	Menge [%]
4	5
6, 8, 10	50
12, 14	30
16, 18	12
20 und größer	3

wiedergegeben.  $\alpha$ -Olefine werden als Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate<sup>16</sup> für Waschmittel verwendet.

**Alfolprozeß.** Der Alfolprozeß dient zur Herstellung von primären unverzweigten Alkoholen mit geradzahligem Kohlenstoffatomzahl. Man oligomerisiert Ethan mit Aluminiumtriethyl nach Ziegler. Die dabei entstehenden Aluminiumtrialkyle werden mit trockener Luft zu den Aluminiumalkoxylaten oxidiert:



Diese Alkoholate werden mit Wasser zu den Alkoholen hydrolysiert.



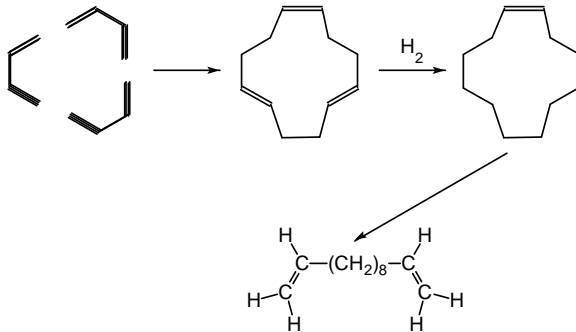
#### 4.6.2.4 Metathese

$\alpha,\omega$ -Diene können durch Metathese von Cycloalkenen hergestellt werden. Diese Verbindungen sind als Vernetzer bei der Polymerisation von Alkenen und Zwischenprodukt bei der Herstellung bifunktioneller Verbindungen. Ein technisch wichtiges Beispiel für die Metathese Reaktion findet sich in Abbildung 4.18.

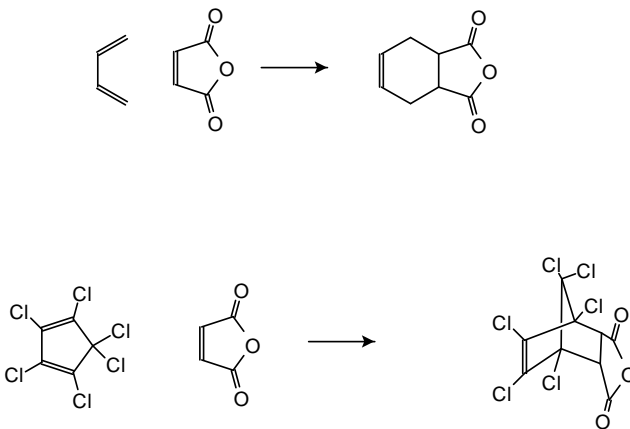
#### 4.6.2.5 Cyclisierungen von Dienen

**Diels-Alder-Reaktion.** Butadien und Maleinsäureanhydrid reagieren nach Diels-Alder zu Tetrahydrophthalsäureanhydrid, vgl. Abbildung 4.19.

<sup>16</sup>siehe Friedel-Crafts Reaktion

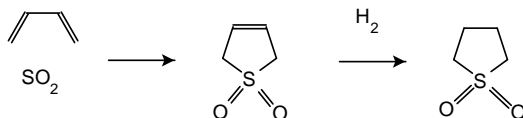


**Abbildung 4.18:** Herstellung von 1,11-Dodekadien durch Cyclotrimerisierung von Butadien, partieller Hydrierung des Zwischenproduktes 1,5,9-Cyclododekatrien zu Cyclododecadien und anschließender Metathese Reaktion



**Abbildung 4.19:** Technisch wichtige Beispiele von Diels-Alder-Reaktionen: Herstellung von Tetrahydrophthalsäureanhydrid, HET-Säureanhydrid



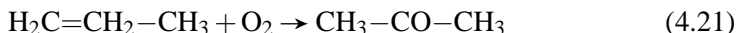


**Abbildung 4.20:** Synthese von Sulfolan aus Butadien und Schwefeldioxid, Cyclisierung zu Sulfolen und Hydrierung zu Sulfolan

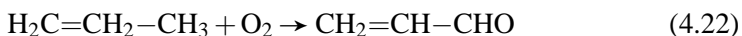
Analog zur Diels-Alder-Reaktion kann Butadien zum Sulfolen cyclisiert werden und durch nachfolgende Hydrierung zum Sulfolan reduziert werden, wie in Abbildung 4.20 gezeigt. Sulfolan wird zur Extraktivdestillation und zur Gasreinigung verwendet.

#### 4.6.2.6 Direktoxidation

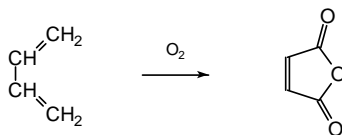
**Oxidation der Doppelbindung.** Acetaldehyd wird durch Direktoxidation von Ethen mit Luftsauerstoff bei 120°C und 3 bar hergestellt. Als Katalysator wird Palladiumchlorid mit Kupferchlorid verwendet. Die Direktoxidation des Propens liefert ganz analog dazu Aceton.



**Oxidation in Allylstellung.** Die Direktoxidation des Propens führt zu Acrolein oder zu Acrylsäure. Die Acrylsäure wird dabei in einem Zweistufen-Verfahren hergestellt, weil sich die einzelnen Reaktionsschritte in der Kinetik unterscheiden. Für den ersten Schritt sind energiereichere Reaktionsbedingungen erforderlich als für den zweiten. Diese würden bei der zweiten Stufe<sup>17</sup> die Ausbeute erniedrigen. In der ersten Stufe wird Propen bei 300°C zu nur zu Acrolein oxidiert.

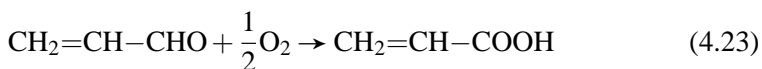


<sup>17</sup>wegen vermehrter Nebenreaktionen

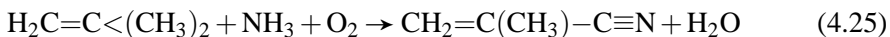
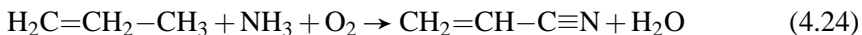


**Abbildung 4.21:** Maleinsäureanhydrid durch Oxidation von Buten

Die Reaktionsprodukte werden in einen zweiten Reaktor geleitet, wo sie bei etwas niedriger Temperatur zu Acrylsäure weiter oxidiert werden.



**Ammonoxidation in Allylstellung.** Ammonoxidation von Propen führt zu Acrylnitril, Isobuten ergibt Methacrylnitril. Die Ammonoxidation des Propens wird bei 450°C und einem Katalysator von Wismuttrioxid/Molybdäntrioxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ ) durchgeführt<sup>18</sup>.



Pro 100 kg Acrylnitril bilden sich 30–40 kg Acetonitril und 140–180 kg Blausäure. Acetonitril wird als selektives Lösungsmittel verwendet. Die Blausäure wird für verschiedene Zwecke weiter verwendet, z.B. für die Cyanhydrierung von Carbonylgruppen oder für die Hydrocyanierung.

**Oxidation von Buten.** Die Oxidation von Buten zu Maleinsäureanhydrid gewinnt zunehmend an Bedeutung für die technische Herstellung an Stelle der Oxidation von Benzol, vgl. Abbildung 4.21.

<sup>18</sup>Sohioverfahren

#### 4.6.2.7 Substitution in Allylstellung

**Heißchlorierung.** Aus Propen wird mit einem Unterschuß an Chlor bei 500–510°C Allylchlorid gebildet.



# 5

---

## Alkine

---

### 5.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Alkine sind linear aufgebaut. Der lineare Aufbau beruht auf der  $sp$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome an der Dreifachbindung. Die Dreifachbindung besteht aus einer  $sp$ - $sp$ - $\sigma$ -Bindung und zwei  $p$ - $p$ - $\pi$ -Bindungen, dadurch ergibt sich eine zylindrische Symmetrie um die  $C\equiv C$ -Bindungsachse. Die C-H Bindungen sind  $sp$ - $s$ - $\sigma$ -Bindungen.

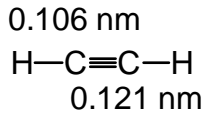
Die Bindungsabstände bei der Dreifachbindung sind in Tabelle 5.1 und in der Abbildung 5.1 zusammengefaßt.

### 5.2 NOMENKLATUR

Kohlenwasserstoffe mit Dreifachbindungen nennt man allgemein Alkine. Der systematische Name wird durch Anhängen des Suffixes *in* an den Stammnamen des Kohlenstoffgerüsts gebildet. Die Positionsnummer der Dreifachbindung wird dem Stammnamen oder dem Suffix getrennt durch Bindestriche vorgestellt. Gruppen mit der Dreifachbindung erhalten zusätzlich die Endung *yl*, z.B. Ethinyl für den

**Tabelle 5.1:** Bindungsabstände bei Acetylen

Bindung	Abstand [nm]	kJ
H-C	0.106	-
C $\equiv$ C	0.121	830



**Abbildung 5.1:** Bindungsverhältnisse bei Acetylen

**Tabelle 5.2:** Beispiele wichtiger Alkine

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Acetylen (Ethin)	-84	- (subl.)
Vinylacetylen (3-Buten-1-in)	-	2

Acetylenrest.

## 5.3 EIGENSCHAFTEN

Alkine unterscheiden sich nicht stark bezüglich Dichte, Schmelzpunkt und Siedepunkt von Alkanen bzw. Alkenen mit gleichem Kohlenstoffgerüst.

Die Dreifachbindung ist weniger reaktiv gegenüber elektrophilen Reagenzien als die Doppelbindung, aber reaktiver gegenüber nukleophilen Reagenzien. Die Dreifachbindung ist auch leichter hydrierbar als die Doppelbindung. Wasserstoffatome an der Dreifachbindung sind sauer. Deshalb vermag Acetylen Salze zu bilden. Diese Salze der Schwermetalle sind sehr explosiv.

## 5.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Alkine sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

### 5.4.1 Acetylen

Acetylen ist ein farbloses narkotisch wirkendes Gas von etherähnlichem Geruch. Es löst sich in Wasser verhältnismäßig gut<sup>1</sup>. Es ist gegenüber den Elementen thermodynamisch instabil. Verflüssigtes Acetylen explodiert heftig bei Stoß oder bei Erhitzen. In Gemischen mit Luft ist es äußerst explosiv.

Wegen der hohen Flammentemperaturen<sup>2</sup> von Acetylen-Sauerstoff-Gemischen

<sup>1</sup> 1,2 g/l bei 20°C und 1 bar

<sup>2</sup> 2800°C

**Tabelle 5.3:** Verwendung von Acetylen

Produkt	Anteil [%]
Vinylchlorid	30
1,4-Butandiol	10
Vinylacetat	10
Acetylenruß	10
Gesamt: 0.4 Mio t.	

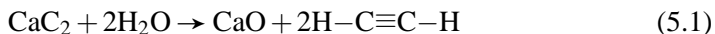
wird Acetylen als Schweißgas verwendet. Die Verbrennungswärme ist geringer als die von Ethan oder Ethen, die Flammentemperatur ist aber trotzdem höher, weil weniger Wasser aufgeheizt werden muß. Wegen der Explosionsgefahr kommt das Schweißgas nicht als verflüssigtes Acetylen in den Handel, sondern in einer Lösung in Aceton<sup>3</sup> als Dissous-Gas. Das Aceton selbst ist in den Stahlflaschen an Kieselgur adsorbiert.

Die Bedeutung des Acetylens ist nach der Umstellung der chemischen Industrie von der Kohlebasis auf die Erdölbasis stark zurückgegangen. Bei einigen Produkten konnte sich Acetylen als Rohstoff dennoch behaupten. Das hat folgende Gründe:

1. Es werden nur geringe Mengen benötigt. Der Umstieg auf ein anderes Verfahren wäre mit unverhältnismäßig hohen Kosten verbunden.
2. Der Anteil an Acetylen im Molekül ist klein, z.B. bei Vinylethern, und bei Vinylestern. Somit schlagen sich die Kosten, die vom Acetylen herrühren, nicht wesentlich zu Buche.
3. Es fehlen wirtschaftliche Alternativverfahren, z.B. bei Butandiol, oder bei Acetylenruß.

Einen Überblick über die Verwendung von Acetylen gibt Tabelle 5.3.

Acetylen wird klassisch durch die Hydrolyse von Calciumcarbid hergestellt. Calciumcarbid wird aus Kohle und Kalk gewonnen.



Acetylen kann durch thermische Verfahren aus den verschiedensten Kohlenwasserstoffen vom Methan bis zum Rohöl hergestellt werden. Dabei werden die Bindungen der organischen Substanzen unspezifisch gespalten. Beim Abkühlen bildet sich bevorzugt Acetylen.

<sup>3</sup>bei 12 bar löst Aceton das dreihundertfache an Acetylen

**Tabelle 5.4:** Methoden zur Herstellung von Alkinen

Methoden
Carbidmethode für Acetylen
Lichtbogenverfahren für Acetylen
zweifache Dehydrochlorierung von vicinalen Dichloralkanen

Beim Lichtbogenverfahren werden die Kohlenwasserstoffe durch einen elektrischen Lichtbogen geblasen, wobei im Zentrum 20,000°C erreicht werden. Die Verweilzeit in der Brennerzone beträgt nur einige Millisekunden. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Durchgang durch den Lichtbogen rasch durch Eindüsen von Wasser auf 200°C abgekühlt. Acetylen wird abgetrennt und die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe werden rückgeführt.

## 5.5 HERSTELLUNG

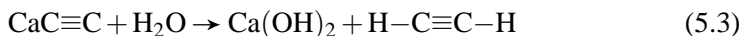
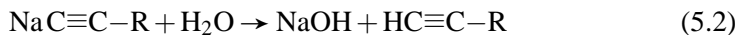
Alkine werden aus Erdöl und Erdgas hergestellt. Methoden zur Herstellung von Alkinen finden sich in Tabelle 5.4.

## 5.6 REAKTIONEN

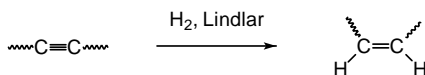
### 5.6.1 Übersicht

#### 5.6.1.1 Bildung von Salzen

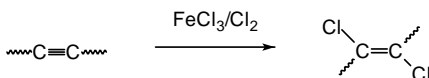
Auf Grund des sauren Charakters von Acetylen bildet es z.B. mit Silber, Kupfer, Natrium, Calcium, Salze. Die Alkali- und Erdalkalisalze hydrolysieren schon mit Wasser.



Die Salze von Schwermetallen sind in trockenem Zustand explosiv und hydrolysieren erst mit verdünnter Mineralsäure.



**Abbildung 5.2:** Hydrierung von Alkinen mit Lindlar-Katalysatoren zu *cis*-substituierten Alkenen



**Abbildung 5.3:** Chlorierung von Alkinen zu *trans*-Dichloralkenen mit Eisentrichlorid als Katalysator

### 5.6.1.2 Hydrierung

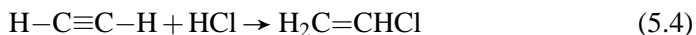
Mit Lindlar-Palladium können Alkine zu Alkenen hydriert werden. Dabei bilden sich *cis*-substituierte Alkene, vgl. Abbildung 5.2. Ein Lindlar-Katalysator ist ein Katalysator zur stereospezifischen Hydrierung von Alkinen zu Alkenen. Beim Lindlar-Katalysator wird Palladium als Katalysator und Calciumcarbonat als Trägerstoff eingesetzt. Um die weitere Hydrierung zum Alkan zu verhindern, wird Bleiacetat oder Bleioxid als Katalysatorgift eingesetzt. Dadurch wird die Reaktivität soweit gemindert, so daß das Alken nicht weiter reagiert.

### 5.6.1.3 Elektrophile Addition

Alkine sind weniger reaktiv als die entsprechenden Alkene.

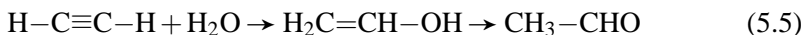
**Chlorierung.** Mit Eisentrichlorid können Alkine chloriert werden, es entstehen *trans*-Dichloralkene, vgl. Abbildung 5.3.

**Hydrochlorierung.** Mit Quecksilber-(I)-chlorid als Katalysator wird an Acetylen bei 170°C Chlorwasserstoff unter Bildung von Vinylchlorid addiert.

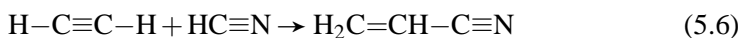




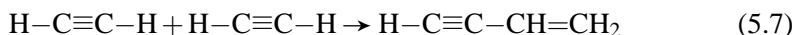
**Hydratisierung.** Die Addition von Wasser an Acetylen liefert den instabilen Vinylalkohol, der sich sofort in Acetaldehyd umwandelt. Die Reaktion wird mit Quecksilbersulfat und Schwefelsäure bei 75°C durchgeführt.



**Hydrocyanierung.** Die Addition von Cyanwasserstoff an Acetylen mit Kupfer-I-chlorid bei Temperaturen über 70°C führt zum Acrylnitril<sup>4</sup>.



**Dimerisierung nach Nieuwland.** An Acetylen kann auch an ein weiteres Acetylen-Molekül addiert werden. Dabei entsteht Vinylacetylen:



#### 5.6.1.4 Reppe-Synthesen

Die von W. Reppe<sup>5</sup> entdeckten Synthesen sind grundlegende Aufbaureaktionen der Acetylenchemie. Es sind dies Carbonylierung, Cyclisierung, Ethinylierung und Vinylierung.

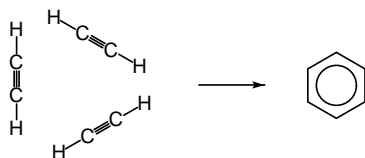
**Carbonylierung.** Durch Addition von Kohlenmonoxid in Gegenwart von Wasser oder Alkoholen an Acetylen werden Acrylsäure bzw. deren Ester hergestellt<sup>6</sup>. Das Verfahren wird in absehbarer Zeit bedeutungslos werden, weil zur Zeit eine Umstellung auf die Propen-Oxidation im Gange ist.



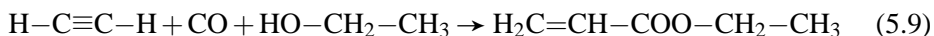
<sup>4</sup>Acrylnitril wird heute durch Ammonoxidation von Propen gewonnen

<sup>5</sup>Walter Reppe 1892–1969

<sup>6</sup>Reppe-Carbonylierung



**Abbildung 5.4:** Cyclisierung von Acetylen



Eine analoge Umsetzung mit Ammoniak führt zum Acrylamid <sup>7</sup>.



**Cyclisierung.** Acetylen trimerisiert bei 400–500°C zu Benzol. Die Reaktion ist in Abbildung 5.4 skizziert. Daneben bildet sich das tetramere Styrol.

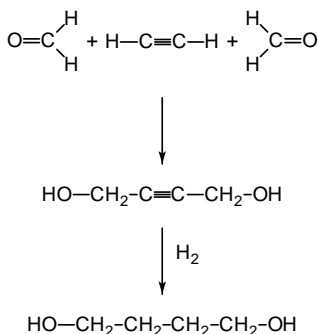
**Ethinylierung von Formaldehyd.** Formaldehyd kann an Acetylen mit Kupfereacetylid bei 110°C und 5–20 bar unter Bildung von Butindiol angelagert werden.



**Vinylierung.** An Acetylen lassen sich eine Reihe von protischen Verbindungen <sup>8</sup> anlagern, dabei bilden sich Vinylverbindungen.

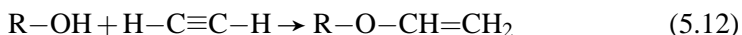
<sup>7</sup> Acrylamid wird heute allerdings durch Hydrolyse von Acrylnitril hergestellt

<sup>8</sup> protische Verbindungen sind solche, die Protonen abspalten können, z.B. Alkohole, Mercaptane, Amine, Amide

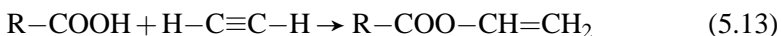


**Abbildung 5.5:** Butandiol durch Ethinylierung von Formaldehyd

**Vinylether** Eine Reihe von Vinylethern werden durch Addition von Alkoholen an Acetylen hergestellt. Man setzt dabei das Kaliumalkoholat des entsprechenden Alkohols als Katalysator zu. Die Reaktion läuft bei 150°C und 5 bar ab.



**Vinylester** Analog können Vinylester mit Carbonsäuren hergestellt werden:



## 5.6.2 Spezielle Beispiele

### 5.6.2.1 Herstellung von Butandiol durch Ethinylierung von Formaldehyd

Butandiol wird aus Acetylen und Formaldehyd gewonnen. In der ersten Stufe der Reaktion entsteht Propargylalkohol, der weiter zu 1,4-Butindiol reagiert. Butindiol wird in der zweiten Stufe zu Butandiol hydriert, vgl. Abbildung 5.5.

# 6

---

## Aromaten

---

### 6.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Der typische Vertreter von Aromaten ist das Benzol. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols bilden ein regelmäßiges Sechseck in der Ebene. An jedem Kohlenstoffatom ist ein Wasserstoffatom gebunden. Die Wasserstoffatome liegen in der Ebene des Kohlenstoffringes und bilden mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung einen Winkel von  $120^\circ$ . Die Bindungsverhältnisse bei Aromaten sind in Tabelle 6.1 und in Abbildung 6.1 dargestellt.

Benzol kann durch die einfache Strukturformel eines sechsgliedrigen Ringes mit durchkonjugierten Doppelbindungen (1,3,5-Cyclohexatrien) nicht richtig beschrieben werden, wie schon Kekulé aus der Nicht-Existenz zweier isomerer Substitutionsprodukte des Typs 1,2-Di-X-1,3,5-cyclohexatrien und 2,3-Di-X-1,3,5-cyclohexatrien schloß<sup>1</sup>.

Vielmehr liegt hier ein Fall von Mesomerie<sup>2</sup> vor, bei dem die einzelnen Bindungen im Ring eine Mischung aus Einfach- und Doppelbindung sind und einander

---

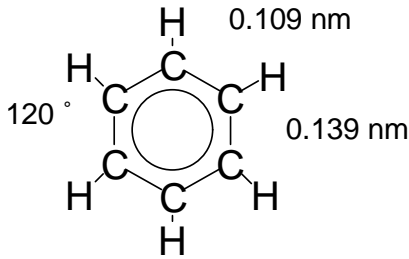
<sup>1</sup>Kekulé vermutete, daß die Doppelbindungen nicht festliegen, sondern schnell im Ring wandern

<sup>2</sup>Arndt und Ingold 1922

**Tabelle 6.1:** Bindungsabstände bei Benzol

Bindung	Abstand [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
C–C	0.139	540
C–H	0.109	427

---



**Abbildung 6.1:** Bindungsverhältnisse beim Benzol

in den Eigenschaften völlig gleichartig sind.

Die Kohlenstoffatome liegen in  $sp^2$ -Hybridisierung vor, nämlich  $sp^2-sp^2-\sigma$ -Bindungen zwischen Kohlenstoff Bindungen untereinander und Kohlenstoff-Wasserstoff. Die 6 p-Orbitale überlappen nicht paarweise<sup>3</sup>, sondern die Elektronen sind gleichmäßig über und unter der Ringebene längs der Kohlenstoffatome verteilt. Dieser besondere Bindungszustand der aromatischen Bindung wird durch das Symbol eines Sechseckes mit einem Inkreis<sup>4</sup> an Stelle der konjugierten Doppelbindungen symbolisiert.

### 6.1.1 Clar-Regel bei polycyclischen Aromaten

Der Benzol-Ring kann auch Bestandteil eines anderen aromatischen Ringes sein, das heißt, zumindest zwei Kohlenstoffatome des Benzols sind Mitglieder eines anderen aromatischen Ringes. Dieser Fall ist beim Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, *etc.* verwirklicht. Das Ringsystem ist um so aromatischer, je mehr unabhängige Elektronensextette<sup>5</sup> mit klassischen Strichformeln angeschrieben werden können. Danach ist Phenanthren stabiler als das isomere Anthracen.

<sup>3</sup> paarweise wie bei lokalisierten Doppelbindungen des hypothetischen 1,3,5-Cyclohexatriens

<sup>4</sup> weil Sechsringe in der Mehrzahl aromatisch sind schreibt man manchmal bei Cyclohexanderivaten in den Sechsring ein *H*, für hydriert, zur Vernachlässigung, daß man hier den Kreis für einen aromatischen Ring nicht vergessen hat

<sup>5</sup> drei durchkonjugierte Doppelbindungen in einem Ring, die nicht Bestandteil des anderen Ringes sind

**Tabelle 6.2:** Aromaten entsprechend der Hückel-Regel

N	Verbindung
0	Cyclopropenyl-Kation
1	Cyclopentadienyl-Anion
1	Benzol
1	Cycloheptatrienyl-Kation
2	Cyclooctatetracen-Dianion
3	[14]-Annulen

### 6.1.2 Hückel-Regel

Auf Grund von quantenmechanischen Überlegungen kann man voraussagen, daß Ringe mit konjugierten Doppelbindungen dann aromatisch sind, wenn sie  $4N + 2$   $\pi$ -Elektronen enthalten ( $N = 0, 1, 2, \dots$ ).  $N = 1$  trifft dabei auf das Benzol zu. Es sind ferner Verbindungen bzw. Ionen bekannt, die im Sinne der Hückel-Regel Aromaten<sup>6</sup> sind und tatsächlich ungewöhnliche Stabilität zeigen. Alle diese Verbindungen sind planar, haben hohe Mesomerisierungsenergie und delokalisierte  $\pi$ -Bindungen. Es kann sich dabei nicht immer um neutrale Moleküle handeln, bei Anionen werden die betreffenden Elektronen zur Etablierung des aromatischen Zustandes benötigt, bei Kationen wandern die aromatischen Elektronen in die positiven Löcher hinein, was durch dementsprechende Mesomerie-Formeln gezeigt werden kann. Verschiedene Aromaten sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt und in Abbildung 6.2 skizziert.

Das Cyclopropenyl-Kation tritt in Massenspektren als intensives Bruchstück auf, Das Cyclopentadienyl-Anion kann mit zweiwertigem Eisen Salze bilden, die als Sandwichverbindungen bekannt sind. Der aromatische Charakter wird bei  $n > 1$  schon wieder weniger ausgeprägt.

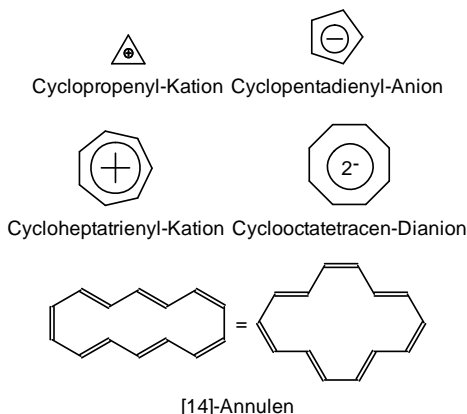
## 6.2 NOMENKLATUR

Aromatische Kohlenwasserstoffe werden eingeteilt in Benzol und substituierte Benzole und weiter in kondensierte aromatische Benzole und nichtbenzoide aromatische Kohlenwasserstoffe.

Aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffe nennt man auch Arene. Eine Reihe von Trivialnamen sind in Gebrauch.

Bei einfacher Substitution des Benzolrings wird die aliphatische Gruppe als

<sup>6</sup>nichtbenzoide Aromaten



**Abbildung 6.2:** Nichtbenzoide Aromaten: Cyclopropenyl-Kation, Cyclopentadienyl-Anion, Cycloheptatrienyl-Kation, Cyclooctatetracen-Dianion, [14]-Annulen

**Tabelle 6.3:** Nomenklatur bei zweifacher Substitution des Benzols

Positionen	Präfix	abgekürzt für
1,2	<i>o</i> -	ortho
1,3	<i>m</i> -	meta
1,4	<i>p</i> -	para

Rest betrachtet z.B. Methylbenzol für Toluol. Bei zweifacher Substitution benützt man Positionsnummern indem man den Ring durchnumeriert, aber auch spezielle alphanumerische Präfixe. Die spezielle Nomenklatur für Zweifach-Substitution ist in Tabelle 6.3 zusammengefaßt.

Beispielsweise wird *p*-Xylol als 1,4-Dimethylbenzol oder *p*-Dimethylbenzol bezeichnet. Es werden auch Trivialnamen verwendet, z.B. *m*-Ethylbenzol für 3-Ethyl-1-methyl-benzol<sup>7</sup>.

Höherkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe haben konventionsgemäß eine feste Numerierung der Positionen im Ring, z.B. Naphthalin<sup>8</sup>, oder Inden.

Bei Naphthalin wird die Position 1 auch mit  $\alpha$  und die Position 2 mit  $\beta$  bezeichnet.

<sup>7</sup>Die Methylgruppe kommt hierarchisch vor der Ethylgruppe und erhält die niedrigere Nummer. Die Reihung der Substituenten im Namen erfolgt dagegen nach dem Alphabet

<sup>8</sup>die Positionen am Brückenkopf können nicht substituiert werden, deshalb bekommen diese beiden Atome gar keine Positionsnummern. Aus diesem Grund werden hier bei Vorliegen von 10 Kohlenstoffatomen nur die Positionsnummern von 1 bis 8 gegeben

## 6.3 EIGENSCHAFTEN

Durch die Mesomerie unterscheiden sich die Bindungen des aromatischen Kerns grundlegend von den Alkanen und den Alkenen, wodurch die Einordnung in eine besondere Substanzklasse begründet wird.

Die Hydrierwärme von Benzol zu Cyclohexan (209 kJ/mol) ist beträchtlich kleiner als die Hydrierwärme von 3 isolierten Doppelbindungen ( $3 \times 120 \text{ kJ/mol} = 360 \text{ kJ/mol}$ ). Aus diesem Grund ergibt sich eine durch Mesomerie hervorgerufene Stabilisierungsenergie von 151 kJ/mol für das Benzolmolekül im Vergleich zum hypothetischen 1,3,5-Cyclohexatrien.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe<sup>9</sup> finden sich im Steinkohlenteer aber auch in Pyrolyseprodukten organischer Materialien und sind zum Teil hoch karzinogen.

## 6.4 WICHTIGE VERTRETER

Wichtige Vertreter von Aromaten sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt. Formelbilder von wichtigen Aromaten finden sich in Abbildung 6.3.

### 6.4.1 Benzol

Benzol ist in Crackbenzinen in größerem Anteil enthalten, wenig jedoch in Reformbenzinen. Benzol kann aus Toluol hergestellt werden. Daneben fällt Benzol aus dem Steinkohlenteer an.

### 6.4.2 Toluol

Toluol wird vorwiegend aus Reformbenzinen gewonnen. Aus Toluol wird, wenn es im Überschuß anfällt, Benzol entweder durch Dealkylierung mit Wasserstoff oder durch Oxidation zu Benzoesäure und Decarboxylierung hergestellt.

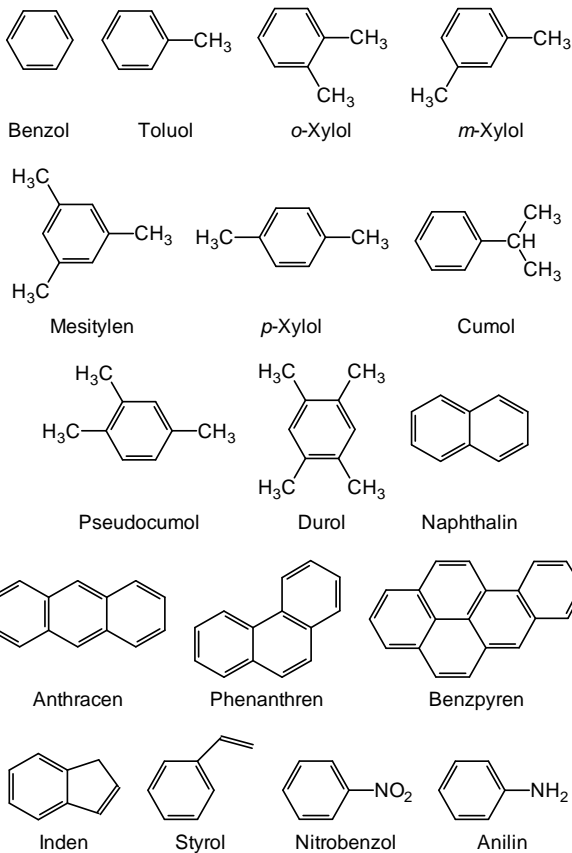
### 6.4.3 *o*-Xylol

Aus *o*-Xylol wird durch Oxidation der Seitenketten über Phthalsäure Phthalsäureanhydrid hergestellt.

---

<sup>9</sup>Graphit ist der Grenzfall eines unendlich ausgedehnten polycyclischen Kohlenwasserstoffes - Diamant besitzt dagegen die Tetraederstruktur aliphatischer Kohlenwasserstoffe





**Abbildung 6.3:** Formelbilder von wichtigen Aromaten

**Tabelle 6.4:** Beispiele wichtiger Aromaten

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Benzol	6	80
Toluol	-95	111
<i>o</i> -Xylol	-25	144
<i>m</i> -Xylol	-48	139
<i>p</i> -Xylol	13	138
Cumol	-96	152
Mesitylen	-15	175
Pseudocumol	-61	170
Durol	81	190
Naphthalin	80	218
Anthracen	217	351
Phenanthren	101	332
Benzpyren	177	310
Inden	-2	181
Styrol	-31	145
Nitrobenzol	6	210
Anilin	-6	184

#### 6.4.4 *m*-Xylol

*m*-Xylol wird für die Herstellung von Isophthalsäure verwendet. Es wird, wenn in ungenügender Menge vorhanden durch Isomerisierung von *o*-Xylol und *p*-Xylol gewonnen.

#### 6.4.5 *p*-Xylol

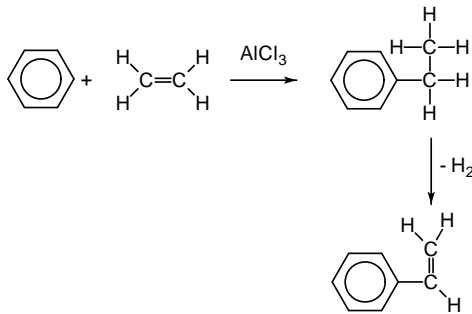
Aus *p*-Xylol wird durch Oxidation der beiden Methylgruppen Terephthalsäure hergestellt.

#### 6.4.6 Cumol

Cumol hat eine Bedeutung als Einsatzprodukt beim Hock-Prozeß, bei dem es zu Phenol und Aceton oxidiert wird. Es wird durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit Propen hergestellt.

#### 6.4.7 Pseudocumol

Pseudocumol wird zu Trimellithsäureanhydrid oxidiert.



**Abbildung 6.4:** Synthese des Styrols aus Benzol und Ethen. 1.: Friedel-Crafts-Alkylierung  
2.: Dehydrierung des Ethylbenzols zu Styrol

## 6.4.8 Durol

Durol wird zu Pyromellithsäureanhydrid oxidiert, welches eine Komponente für Polyimidharze ist.

## 6.4.9 Naphthalin

Ca. 35 % des Naphthalins kommen aus der Erdölproduktion, der Rest wird aus Kohle hergestellt. Es ist dies eines der wenigen Produkte, die noch überwiegend auf Kohlebasis hergestellt werden. Naphthalin wird für Farbstoffe, Pharmazeutika, Insektizide und für die Lösemittel Tetralin und Decalin (Tetrahydronaphthalin) verwendet.

## 6.4.10 Anthracen

Anthracen kommt im Steinkohlenteer vor. Anthracen dient fast ausschließlich zur Oxidation zu Anthrachinon, welches ein Zwischenprodukt für die Herstellung von Farbstoffen ist.

## 6.4.11 Styrol

Styrol wird durch Dehydrierung von Ethylbenzol bei 550–600°C hergestellt. Ein älteres Verfahren, das mit radikalischer Seitenketten-Chlorierung des Ethylbenzols und nachfolgender Dehydrochlorierung arbeitete, wird nicht mehr verwendet. Die Synthese des Styrols findet sich in Abbildung 6.4.

**Tabelle 6.5:** Methoden zur Herstellung von Aromaten

<hr/> Methode <hr/>
Dehydrierungsreaktionen
Pyrolysereaktionen
Reforming
Cracken

Styrol wird für Polymerisate verwendet. Beim Herstellungsprozeß muß man besonders achtgeben, daß keine Divinylverbindungen<sup>10</sup> eingeschleppt werden. Sie würden beim Polymerisationsprozeß durch Gelbildung unbrauchbare Polymerisate ergeben.

### 6.4.12 Höhere Alkylbenzole

Höhere Alkylbenzole werden durch Friedel-Crafts-Alkylierung von  $\alpha$ -Olefinen mit 10–14 Kohlenstoffatomen hergestellt. Sie sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von Waschmitteln. Dazu werden sie sulfoniert. Lange Zeit wurde ein Oligomeres von Propen (Tetrapropen) hauptsächlich eingesetzt. Dieses ist aber durch die starke Verzweigung nur schwer biologisch abbaubar. Aus diesen Gründen werden jetzt lineare Alkene verwendet.

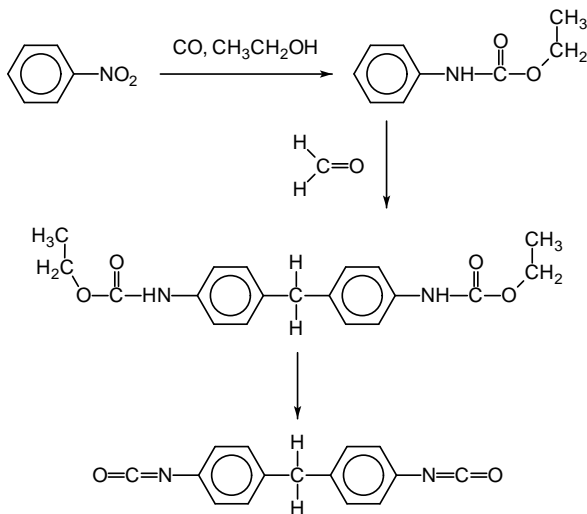
### 6.4.13 Nitrobenzol

Nitrobenzol wird zur Herstellung von Anilin verwendet. Eine Synthese von Diisocyanaten ohne Verwendung von Phosgen aus Nitrobenzol wird technisch durchgeführt. Nitrobenzol wird mit Kohlenmonoxid und Ethanol zum Phenylurethan umgesetzt. In der zweiten Stufe wird am aromatischen Kern mit Formaldehyd eine Hydroxyalkylierung durchgeführt. Dabei entsteht 4,4'-Diphenylmethan-*N,N'*-diethylurethan. Durch Erhitzen auf 250°C gewinnt zerlegt sich das Urethan in Ethanol und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Die Synthese von Diphenylmethandiisocyanat zeigt Abbildung 6.5. Analoge Synthesen wurden für Toluylendiisocyanat ausgearbeitet.

## 6.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Aromaten finden sich in Tabelle 6.5. Aromaten

<sup>10</sup>Divinylverbindungen rühren von mehrfacher Ethylierung und nachfolgender Dehydrierung her.



**Abbildung 6.5:** Synthese von Diphenylmethandiisocyanat aus Nitrobenzol

**Tabelle 6.6:** Verwendung von Aromaten

Aromat	Anteil [%]
Benzol	36
Toluol	16
Xylole	18
Ethylbenzol	25
Naphthalin	5
Total: ca. 75 Mio t. (2005)	

**Tabelle 6.7:** Typische Zusammensetzung von Rohbenzol

Aromat	Anteil [Vol-%]
Benzol	65
Toluol	18
Xylole, Ethylbenzol	8
Rest: mehrkernige Aromaten	

werden ausschließlich aus Erdöl und Kohle gewonnen. Einen Überblick über die Verwendung von Aromaten gibt Tabelle 6.6.

### 6.5.1 Gewinnung aus Kohle

Steinkohle enthält Aromaten in polymerer Form, die durch den Verkokungsprozeß bei 1000–1400°C depolymerisiert werden. Die Verkokungsprodukte werden in drei Hauptfraktionen aufgetrennt, nämlich Rohgas, Kokereiwasser und Kokereiteer.

#### 6.5.1.1 Rohgas

Aus dem Rohgas werden die Aromaten durch Gaswäsche abgetrennt. Die Gaswäsche erfolgt mit höhersiedenden Kohlenwasserstoffen. Die Aromaten werden durch Abdestillieren wieder abgetrennt. Ein anderes Verfahren ist die Adsorption an Aktivkohle. Hier werden die adsorbierten Produkte ausgedämpft. Das gereinigte Produkt nennt man Rohbenzol. Die typische Zusammensetzung von Rohbenzol findet sich in Tabelle 6.7.

#### 6.5.1.2 Kokereiwasser

Kokereiwasser enthält 0.3 % Phenole, die mit Benzol extrahiert werden können.

#### 6.5.1.3 Kokereiteer

Kokereiteer wird fraktioniert destilliert. Die typische Zusammensetzung des Kokereiteers findet sich in Tabelle 6.8.

Eine weitergehende Trennung des Destillates erfolgt durch Kristallisation oder durch Extraktion.

**Tabelle 6.8:** Zusammensetzung des Kokereiteers

Substanz	Anteil [%]
Benzol, Toluol, Xylole	3
Phenole	3
Naphthalin	10
Methylnaphthaline	8
Anthracen, Phenanthren	30
Rest: Pech	

## 6.5.2 Gewinnung aus Erdöl

Aromaten werden aus Reformatbenzin abgetrennt. Auch Crackbenzin kann für die Gewinnung von Aromaten eingesetzt werden. Es muß gegebenenfalls von Alkenen durch Hydrierung befreit werden, die ansonsten polymerisieren würden. Bei der Hydrierung werden auch Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff enthaltende Verbindungen hydrierend entfernt.

Für die Abtrennung von Aromaten aus Reformatbenzin bzw. Pyrolysebenzin sind Destillationsverfahren nicht geeignet. Cyclohexan ergibt mit Benzol oder Toluol azeotrope Gemische<sup>11</sup>. Weiterhin haben die Xylole zur geringe Differenzen im Siedepunkt, so daß sie durch Destillation wirtschaftlich nicht weiter aufgetrennt werden können. Aus diesen Gründen beschränkt sich die Destillation auf die Abtrennung von sogenannten Schnitten. Zur Auftrennung werden spezielle Trennverfahren verwendet.

### 6.5.2.1 Azeotropdestillation

Bei der Azeotropdestillation setzt man zur Erhöhung der Flüchtigkeit der Alkane und Cycloalkane stark polare Hilfsstoffe wie Aceton oder Methylalkohol zu, die die Flüchtigkeit der Alkane erhöhen. Die Aromaten bleiben im Sumpf zurück.

### 6.5.2.2 Extraktivdestillation

Durch Zusatz von Dichlorbenzol, Trichlorbenzol u.a. wird die Differenz der Siedepunkte erhöht. Der Hilfsstoff bleibt im Gegensatz zur Azeotropdestillation im

<sup>11</sup>Voraussetzung für den Erfolg einer destillative Trennung ist, daß Dampf und Flüssigkeit eine unterschiedliche Zusammensetzung haben. Bei manchen Gemischen mit einem bestimmten Mischungsverhältnis hat der Dampf dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit. An diesem, sogenannten azeotropen Punkt kann eine An- oder Abreicherung einer Komponente des Gemisches nicht erreicht werden.

Sumpf zurück.

### 6.5.2.3 *Flüssig-Flüssig-Extraktion*

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion arbeitet im Gegenstrom mit zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Man verwendet Extraktionskolonnen. Das Lösemittel für Aromaten wird am Kopf der Kolonne zugeführt und fließt nach unten. Von unten nach oben perlt das aufzutrennende Aromaten-Aliphaten-Gemisch, von dem die Aromaten bevorzugt in das Lösemittel übergehen. Wenn die aufsteigende Phase oben angekommen ist, sollten die Aromaten vollständig herausgelöst sein und man kann oben die Aliphaten abscheiden. Die Aromaten werden zusammen mit dem Lösemittel unten abgezogen. Die Abtrennung der Aromaten vom Lösemittel kann durch Destillation erfolgen.

Zur Erhöhung des Trenneffektes wird das abzutrennende Gemisch nicht ganz unten eingeführt, sondern in der Mitte. Ein Teil der bereits abgetrennten Aromaten wird dem Gemisch wieder zugeführt (Rücklaufprinzip), damit man von vornherein mit einer höheren Konzentration an Aromaten mit der Extraktion beginnt, wodurch diese unten noch reiner anfallen. Zur praktischen Durchführung der Flüssig-Flüssig-Extraktion verwendet man oligomere Ethylenglykole mit Wasser als Lösemittel bei 130–150°C und 5–7 bar oder Dimethylsulfoxid mit Wasser bei 20–40°C und 1 bar.

### 6.5.2.4 *Kristallisation durch Ausfrieren*

Die Hauptanwendung der Kristallisation unterhalb der Raumtemperatur ist die Trennung der Xylol-Isomeren. Zuvor destilliert man Aromatengemische, wobei man ein Gemisch der C<sub>8</sub>-Isomeren, nämlich *o*-Xylol, *m*-Xylol, *p*-Xylol, und Ethylbenzol erhält. In einer speziellen Destillationsanlage wird *o*-Xylol und Ethylbenzol abgetrennt, so daß noch ein Gemisch aus *p*-Xylol und *m*-Xylol übrig bleibt. Durch Kühlen auf -20 bis -70°C in mehreren Stufen scheidet sich *p*-Xylol als Festkörper ab.

### 6.5.2.5 *Adsorption an Festkörpern*

Für die Adsorption an Festkörpern kann man Aktivkohle oder Molsiebe verwenden.



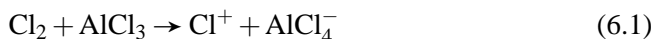
## 6.6 REAKTIONEN

### 6.6.1 Übersicht

#### 6.6.1.1 Reaktionen am Kern

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind wesentlich stabiler als Alkene. In der Hauptsache erfolgt eine elektrophile Substitution unter Beibehaltung des aromatischen Zustandes. Die nukleophile Substitution kommt wegen der hohen Elektronendichte am Kern nur bei wenigen Reaktionen vor. Ebenso sind Additionsreaktionen bzw. Oxidationsreaktionen unter Aufhebung des aromatischen Zustandes seltenere Reaktionsmechanismen.

**Chlorierung.** Die Chlorierung am Kern erfolgt entweder mit Chlor oder mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff (als Oxychlorierung). Als Katalysatoren verwendet man Kupferchlorid oder Eisentrichlorid oder Aluminiumtrichlorid. Diese Lewisäuren erleichtern die Ausbildung des angreifenden Elektrophils, nämlich des Chlor-Kations durch Komplexbildung:



**Sulfonierung.** Die Sulfonierung wird je nach Reaktivität des Aromaten mit einem Überschuß an Oleum<sup>12</sup> oder konzentrierter Schwefelsäure bei 110–150°C durchgeführt. Das angreifende Elektrophil ist Schwefeltrioxid.



**Nitrierung.** Bei der Nitrierung verwendet man die sogenannte Nitriersäure, ein Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure. Besonders reaktionsfähige Aromaten können auch mit Salpetersäure nitriert werden. Angreifendes Agens ist das Nitrosylkation, das durch Protolyse der Salpetersäure durch die Schwefelsäure und deren wasserentziehende Wirkung entsteht.

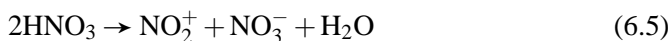


<sup>12</sup>Oleum ist eine Lösung von Schwefeltrioxid in konzentrierter Schwefelsäure

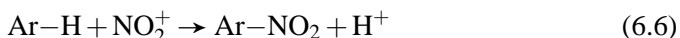
Andererseits drängt die Schwefelsäure durch die Bindung des Wassers die Bildung des Nitrations zurück, das oxidierend wirkt:



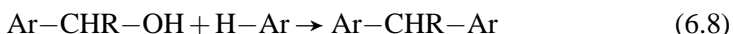
Ferner zeigt Salpetersäure selbst in geringerem Maß eine Autoprotolyse:



Die Nitrierung läuft nach dem Muster einer elektrophilen Substitution:



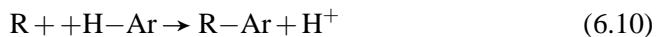
**Hydroxyalkylierung.** Die Hydroxyalkylierung von Aromaten mit Aldehyden oder Ketonen liefert über die entsprechenden Methylolverbindungen Dimere, die über eine Methylengruppe verknüpft sind.



**Alkylierung.** Unter der Alkylierung von Aromaten <sup>13</sup> versteht man die Einführung von Seitenketten am aromatischen Kern. Als Katalysatoren verwendet man Aluminiumtrichlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) und andere Lewissäuren wie  $\text{HF} \times \text{BF}_3$ . Auch Schwefelsäure ist geeignet. Die Seitenketten können in Form von Alkenen oder Alkylhalogeniden eingesetzt werden. Diese Lewissäuren helfen bei der Bildung eines Carbokations, das das angreifende Elektrophil ist.



<sup>13</sup>Friedel-Crafts-Alkylierung



Durch Friedel-Crafts-Alkylierung kann man Arene herstellen.

**Acylierung.** Analog zur Alkylierung setzt man bei der Friedel-Crafts-Acylierung an Stelle von Alkylhalogeniden Acylhalogenide<sup>14</sup> ein. Angreifendes Agens ist dabei das Acylkation. Im Gegensatz zur Alkylierung müssen hier stöchiometrische Mengen an Lewis-Säure verwendet werden. Die Friedel-Crafts-Acylierung bietet die Möglichkeit zur Herstellung von aromatisch-aliphatischen Ketonen.

**Isomerisierung und Transalkylierung von Seitenketten.** Die Isomerisierung von Seitenketten kann unter Crackbedingungen oder durch Friedel-Crafts-Reaktion erfolgen. Die Friedel-Crafts-Reaktion ist eine Reaktion die zwar den Regeln der dirigierenden Substituenten gehorcht, welche kinetische Hintergründe haben. Läßt man das Reaktionsgemisch aber equilibrieren, dann bilden sich als Hauptprodukte die thermodynamisch stabilsten Isomeren. Das können bei disubstituierten Verbindungen die *m*-Isomeren sein.

Bei der Transalkylierung wandern die Seitenketten nicht nur am selben Molekül herum, sondern werden auch zwischen zwei Kernen übertragen.

**Hydrierung.** Die Hydrierung ist mit einem Verlust des energetisch begünstigten aromatischen Zustandes verbunden und erfordert deshalb energische Reaktionsbedingungen. Als Katalysatoren verwendet man Nickel- oder Platin-Katalysatoren bei Drücken von ca. 20 bar und Temperaturen von 200°C.

**Addition von Halogen.** Die Addition von Chlor oder Brom ist unter den Bedingungen einer Radikalreaktion möglich. Dabei wird das Halogen mit ultraviolettem Licht in Radikale gespalten, an den aromatischen Kern addieren.



---

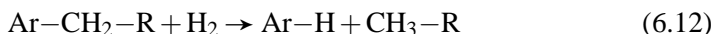
<sup>14</sup>Carbonsäurechloride

**Addition von Chlor an den aromatischen Kern.** Bei der Addition von Chlor an den aromatischen Kern wird der aromatische Zustand aufgehoben.

**Oxidation.** Durch Oxidation des Kerns entstehen aus Aromaten Chinone. Chinone werden als Polymerisationsinhibitoren für die Lagerung von Monomeren zugesetzt. Eine weitergehende Oxidation führt zu den Anhydriden bestimmter Dicarbonsäuren.

### 6.6.1.2 Reaktionen an der Seitenkette

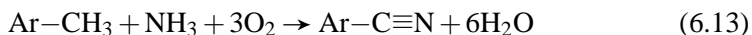
**Hydrodealkylierung.** Der hydrierende Abbau von Seitenketten ist allgemein anwendbar zur Gewinnung des unsubstituierten aromatischen Kerns. Die Hydrodealkylierung wird rein thermisch bei 550–800°C oder bei 500–650°C mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Drücken von 30–100 bar durchgeführt.



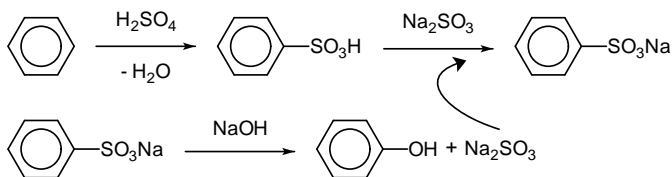
**Oxidation.** Bei Oxidation von (aliphatischen) Seitenketten gewinnt man die Benzolcarbonsäuren. Die Oxidation kann heterogen in der Gasphase oder homogen in der Flüssigphase erfolgen.

Bei der schonenden Oxidation erhält man Hydroperoxide, die in Phenol und Aldehyd bzw. Keton aufgespalten werden.

**Ammonoxidation.** Wie bei aliphatischen Verbindungen kann man endständige Methylgruppen durch Ammonoxidation zu Nitrilgruppen oxidieren.



Der Sauerstoff wird bei bestimmten Verfahren nicht als freier Sauerstoff zur Verfügung gestellt, sondern durch Reduktion von katalytisch wirkenden Oxiden, wie Vanadiumpentoxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), die anschließend in einer getrennten Reaktion mit Luftsauerstoff wieder regeneriert werden.



**Abbildung 6.6:** Synthese von Phenol durch Sulfonierung von Benzol, Neutralisieren der Benzolsulfonsäure und Umsetzen mit Natriumhydroxid zum Phenolat-Ion

## 6.6.2 Spezielle Beispiele

### 6.6.2.1 Reaktionen am Kern

**Chlorierung.** Bei der Chlorierung bzw. Oxychlorierung von Benzol wird Chlorbenzol mit *o*-Dichlorbenzol und *p*-Dichlorbenzol hergestellt. Für die Herstellung von Phenol wird das Chlorbenzol anschließend mit 10 % Natronlauge oder mit Sodälösung hydrolysiert. Die Hydrolyse erfolgt bei 360–390°C und 280–300 bar. Als Nebenprodukt fällt Diphenylether an.

**Sulfonierung.** Durch Sulfonierung von Benzol erhält man Benzolsulfonsäure. Diese wird in technischen Verfahren mit Natriumsulfit neutralisiert. Dabei erhält man Natriumhydrogensulfit. Das Sulfonsäuresalz wird in einer weiteren Stufe mit Natronlauge zum Phenolat-Ion und Natriumsulfit gespalten. Dieses Natriumsulfit wird oben wieder zur Neutralisation der Benzolsulfonsäure eingesetzt. Das Phenolat-Ion selbst wird mit dem Natriumhydrogensulfit, das aus der ersten Stufe entsteht und zusätzlichem Schwefeldioxid und Wasser (schwefelige Säure) zum Phenol angesäuert, vgl. Abbildung 6.6.

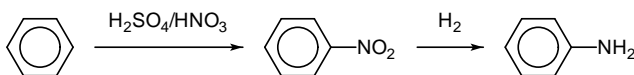
In einer analogen Reaktion kann man Resorcin herstellen.

**Nitrierung.** Benzol wird bei 50°C mit Nitriersäure<sup>15</sup> zu Nitrobenzol nitriert. Als Nebenprodukt tritt *m*-Dinitrobenzol auf.

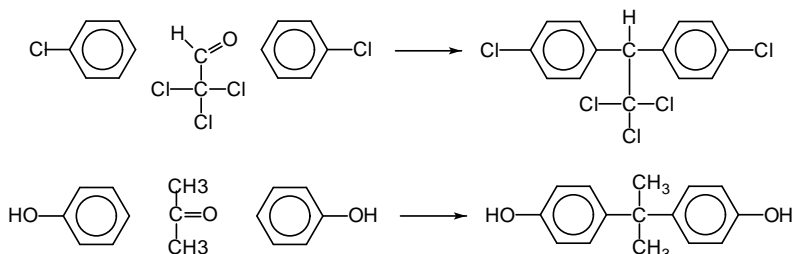
Zur Herstellung von Anilin wird Nitrobenzol an Nickelsulfid-Katalysatoren bei 300°C in der Gasphase hydriert. Die Synthese von Anilin zeigt Abbildung 6.7.

Toluol kann wegen des aktivierenden Einflusses der Methylgruppe unter milderen Bedingungen als Benzol nitriert werden. Dabei entsteht ein Isomerengemisch von 60 % *o*-Nitrotoluol, 35 % *p*-Nitrotoluol und 5 % *m*-Nitrotoluol. Das *m*-Isomere

<sup>15</sup>ein Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure



**Abbildung 6.7:** Nitrierung von Benzol zu Nitrobenzol und anschließende Hydrierung zu Anilin



**Abbildung 6.8:** Synthese von DDT aus Chloral und Chlorbenzol, Synthese von Bisphenol-A aus Aceton und Phenol

wird durch Destillation abgetrennt. Für die weitere Nitrierung verwendet man ein das Gemisch aus *o*-Nitrotoluol und *p*-Nitrotoluol und erhält dabei ein Gemisch aus 2,4-Dinitrotoluol und 2,6-Dinitrotoluol im Verhältnis 80:20.

Die Hydrierung der Dinitrotoluole zu den Diaminotoluolen erfolgt z.B. mit Eisen und wässriger Salzsäure<sup>16</sup> oder mit Wasserstoff an Raney-Nickel<sup>17</sup> in flüssiger Phase. Gasphasenverfahren konnten sich wegen der leichten Zersetzung, die als Explosion wahrgenommen wird, nicht durchsetzen.

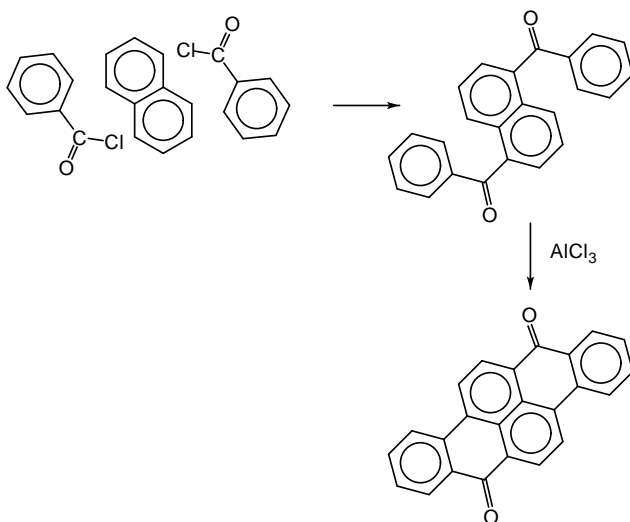
**Hydroxyalkylierung.** Beispiele für die Hydroxyalkylierung sind die Synthese von 1,1-Bis(*p*-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan (DDT) aus Chlorbenzol und Chloral oder nach dem gleichem Prinzip die Synthese von Bisphenol-A aus Aceton und Phenol.

Phenol-Formaldehyd Harze werden durch Kondensation von Formaldehyd auf diese Weise hergestellt, wie in Abbildung 6.8 gezeigt.

**Alkylierung.** Technisch wichtig ist die Synthese von Ethylbenzol aus Ethen. Die Reaktion wird bei 85–95°C durchgeführt. Als Katalysator verwendet man Alumi-

<sup>16</sup>dabei bildet sich *naszierender Wasserstoff*

<sup>17</sup>Raney-Nickel ist feinst verteiltes Nickel



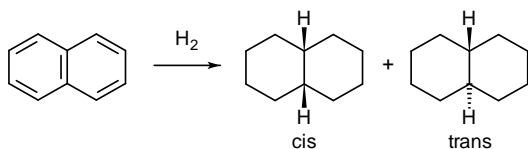
**Abbildung 6.9:** Synthese von CI Vat Yellow aus Naphthalin und Benzoesäurechlorid

niumtrichlorid, den klassischen Katalysator für Friedel-Crafts-Reaktionen. Benzol wird im Überschuß vorgelegt, um mehrfache Alkylierungen hintanzuhalten. Trotzdem werden ca. 15 % Diethylbenzole gebildet. Durch Dehydrierung von Ethylbenzol an Eisenoxid bei 580°C gewinnt man Styrol.

**Acylierung.** Die Friedel-Crafts-Acylierung hat für die Synthese bestimmter Farbstoffe eine gewisse Bedeutung. Als Beispiel ist die Synthese eines Farbstoffes in Abbildung 6.9 gezeigt.

**Isomerisierung und Transalkylierung von Seitenketten.** Bei der Gewinnung von *p*-Xylol aus dem Isomerengemisch wird im zurückgebliebenen an *p*-Xylol verarmte Isomerengemisch durch Isomerisierung wieder erneut *p*-Xylol erzeugt.

**Hydrierung.** Durch die Hydrierung von Benzol wird in technischen Verfahren Cyclohexan hergestellt. Die neuen Verfahren zur Hydrierung erfordern ein sehr reines Benzol mit weniger als 1 ppm Schwefel, ansonsten würden die Platin- bzw. Nickel-Katalysatoren vergiftet. Cyclohexan ist u.a. eine Vorstufe für die Herstellung von Nylon.



**Abbildung 6.10:** Hydrierung von Naphthalin über Tetrahydronaphthalin zu *cis*-Decahydronaphthalin und *trans*-Decahydronaphthalin

Bei polycyclischen Aromaten kann man Zwischenstufen isolieren, so wird Naphthalin über 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (= Tetralin) zu Decahydronaphthalin hydriert. Dabei entstehen das *cis*-Isomere und das *trans*-Isomere. Die Verhältnisse sind in Abbildung 6.10 illustriert.

**Addition von Halogen.** Durch Addition von Chlor mit UV-Licht an Benzol entsteht Hexachlorcyclohexan. Hexachlorcyclohexan wird als Insektizid verwendet. Von den 8 möglichen Isomeren ist nur das  $\gamma$ -Isomere (Lindan) mit einer *aaaaee*-Bindung<sup>18</sup> der Chlor-Atome an den Ring wirksam, mit einer geringen Toxizität für Säugetiere.

**Oxidation.** Anthracen wird mit Chromtrioxid in flüssiger Phase bei 50–105°C zu Anthrachinon oxidiert. Durch Oxidation von Benzol an Vanadiumpentoxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) wird großtechnisch Maleinsäureanhydrid hergestellt. Benzol wird mit Luft vermischt und bei 450°C und 2 bar wegen der stark exothermen Reaktion in Rohrbündelreaktoren mit bis zu 13000 Röhren mit Außenkühlung, oxidiert. Als Zwischenprodukt entsteht dabei *p*-Benzochinon, das prinzipiell isolierbar ist. Phthalsäureanhydrid kann analog dazu aus Naphthalin hergestellt werden<sup>19</sup>. Die Reaktionen der Oxidation sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

### 6.6.2.2 Reaktionen an der Seitenkette

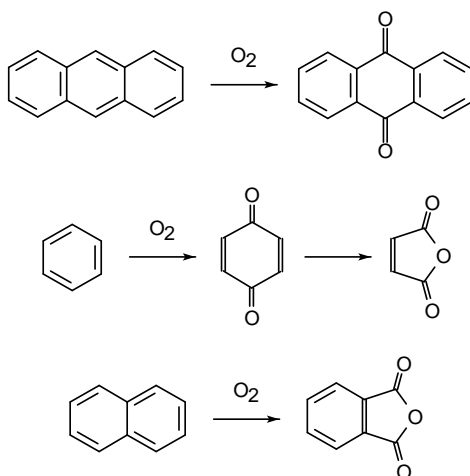
**Hydrodealkylierung.** Technische Verwendung der Hydrodealkylierung findet das Verfahren zur Herstellung von Benzol ( $\Phi$ ) aus Toluol:



<sup>18</sup> a: axial = aus der Ringebene heraus, e: äquatorial = in der Ringebene

<sup>19</sup>bis 1960 wurde Phthalsäureanhydrid ausschließlich aus Naphthalin hergestellt. Jetzt wird Phthalsäureanhydrid hauptsächlich aus *o*-Xylol hergestellt.





**Abbildung 6.11:** Oxidation von Anthracen zu Anthrachinon, Oxidation von Benzol zu Maleinsäureanhydrid über *p*-Benzochinon, Oxidation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid

Nebenprodukte sind dabei Biphenyl und Fluoren.

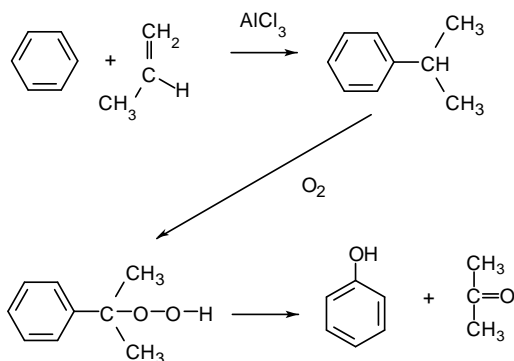
**Oxidation.** Durch die Oxidation von Toluol mit Luft in flüssiger Phase am Siedepunkt in Gegenwart von Kobaltsalzen kann Benzoesäure hergestellt werden.

Die Synthese der drei Benzoldicarbonsäuren *o*-Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure erfolgt in Analogie zur Oxidation aus den entsprechenden Xylole.

*o*-Phthalsäure dehydratisiert dabei zu Phthalsäureanhydrid. Als Katalysator wird Vanadiumpentoxid verwendet. Im Gegensatz zur Gewinnung von *o*-Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin geht kein organisches Material als Kohlendioxid verloren. Damit wird bei einem geringeren Sauerstoffbedarf auch weniger Reaktionswärme frei, die abgeführt werden muß.

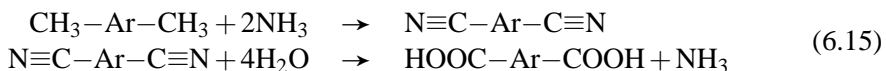
Beim Hock-Prozeß erhält man aus Cumol durch Oxidation mit Luft zunächst Cumolhydroperoxid, das sich durch Säurekatalyse mit 1–2 % Schwefelsäure in Phenol<sup>20</sup> und Aceton umwandelt. Der Hock-Prozeß ist in Abbildung 6.12 dargestellt.

<sup>20</sup>90 % des Phenols werden so hergestellt



**Abbildung 6.12:** Herstellung von Phenol nach dem Hock-Prozeß: Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit Propen, Oxidieren von Cumol zum Cumolhydroperoxid, Umlagerung und Spaltung zu Phenol und Aceton

**Ammonoxidation.** *p*-Xylol wird durch Ammonoxidation in *p*-Benzoessäuredinitril übergeführt. Durch Hydrolyse des Dinitrils wird Terephthalsäure unter Rückgewinnung des Ammoniaks hergestellt.



*o*-Xylol kann analog zu Phthalodinitril oxidiert werden.

---

# Heterocyclen

---

## 7.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Heteroatome, die mehrbindig sind, also Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, können an Stelle von Kohlenstoff Bestandteile von Ringen sein.

Als Besonderheit stellen diese Heteroatome bei bestimmten ungesättigten Ringen ihre nichtbindenden Elektronen für den aromatischen Zustand zur Verfügung. Der aromatische Zustand ist weniger ausgeprägt als beim Benzol.

## 7.2 NOMENKLATUR

Heterocyclen haben vorzugsweise Trivialnamen. Daneben ist die Heterocyclen-Nomenklatur anwendbar. Die Heterocyclen-Nomenklatur ist so gewählt, daß eine Reihe von Heterocyclen die bereits vergebenen Trivialnamen beibehalten<sup>1</sup>.

Die Heterocyclen-Nomenklatur für Ringe mit Stickstoff findet sich in Tabelle 7.1, die Heterocyclen-Nomenklatur für Ringe ohne Stickstoff findet sich in Tabelle 7.2. Die Regeln für die Präfixe finden sich in Tabelle 7.3.

Einige Verbindungen, z.B. cyclische Carbonsäureanhydride, werden nach der Genfer Nomenklatur wie cyclische Ether behandelt, die benachbart an beiden Seiten dieser Etherbrücke eine Carbonylgruppe tragen (2,5-Oxolandion für Bernstein säureanhydrid).

---

<sup>1</sup> eine neuere ixan-ixin-Variante für den 6-Ring, nach der aus dem vertrauten Dioxan ein Dioxixin, würde wurde hier nicht berücksichtigt, weil sie sich noch nicht durchgesetzt hat

**Tabelle 7.1:** Heterocyclen-Nomenklatur : Ringe mit Stickstoff

Ringgröße	ungesättigt	gesättigt
3	irin	iridin
4	et	etidin
5	ol	olidin
6	in	ixan
7	epin	epan

**Tabelle 7.2:** Heterocyclen-Nomenklatur: Ringe ohne Stickstoff

Ringgröße	ungesättigt	gesättigt
3	iren	iran
4	et	etan
5	ol	olan
6	in	an
7	epin	epan

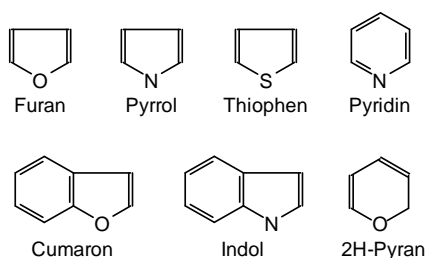
<sup>a</sup>Arthur Rudolf Hantzsch (1857–1935)

**Tabelle 7.3:** Präfixe für Heteroatome

Atom	Präfix
N	Az
O	Ox
S	Thi

**Tabelle 7.4:** Beispiele wichtiger Heterocyclen mit aromatischem Charakter

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Furan	–	32
Pyrrrol	–23	130
Thiophen	–30	87
Pyridin	–32	115
Cumaron	–	173
Indol	52	253
2H-Pyran	–	–

**Abbildung 7.1:** Wichtige Heterocyclen

## 7.3 EIGENSCHAFTEN

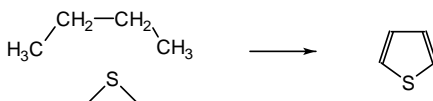
Bei den sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclen ist die Aromatizität beim Pyridin, im Vergleich zum Benzol nicht so stark ausgeprägt. In der Reihe der aromatischen Heterocyclen mit fünf Gliedern nimmt der aromatische Charakter vom Thiophen über Pyrrrol zum Furan stark ab. Die Substitution ist an bestimmten Stellen bevorzugt, weil die Moleküle polarisiert sind.

### 7.3.1 Pharmazeutika

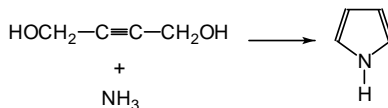
Die Zahl der bekannten Verbindungen, die Heterocyclen enthalten nimmt rasch zu, weil in dieser Substanzklasse eine Reihe als Arzneimittel wirksam sind. Viele Aromastoffe enthalten ebenfalls Heterocyclen.

## 7.4 WICHTIGE VERTRETER

In Tabelle 7.4 und in Abbildung 7.1 sind einige wichtige Vertreter angegeben.



**Abbildung 7.2:** Synthese von Thiophen aus Butan und Schwefel

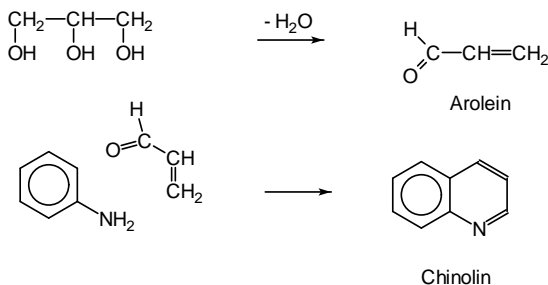


**Abbildung 7.3:** Synthese von Pyrrol aus Butindiol und Ammoniak

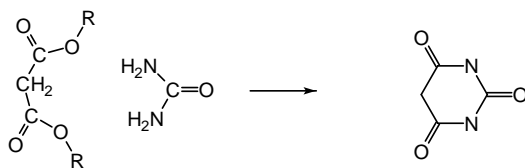
Beim 2H-Pyran sind die Doppelbindungen in den Positionen 2 und 4. Beim 4H-Pyran sind die Doppelbindungen in den Positionen 2 und 5.

## 7.5 HERSTELLUNG

Zur Herstellung von Heterocyclen sind eine Reihe von speziellen Verfahren ausgearbeitet worden. Einige Methoden zur Herstellung von Heterocyclen finden sich in den Abbildungen 7.2, 7.3, 7.4 und 7.5.



**Abbildung 7.4:** Synthese von Chinolin mit Glycerin unter Reduktion von Nitrobenzol nach Skraup [Zdenko Hans Skraup (1850–1910)]



**Abbildung 7.5:** Barbitursäure aus Harnstoff und Malonsäureester

## 7.6 REAKTIONEN

Die Reaktionen der Heterocyclen sind z.T. sehr speziell, so daß es nicht möglich ist erscheint, in einer Übersicht allgemeine typische Reaktionen anzugeben.

### 7.6.1 Übersicht

Generell gelten für Heterocyclen mit einem aromatischen Charakter, daß sie für Aromaten typische Reaktionen eingehen können, während andere heterocyclischen Verbindungen am Heteroatom typische Reaktionen z.B. für die Ringöffnung eingehen können. Bei entsprechenden offenkettigen Verbindungen würden diese Reaktionen zu einer Spaltung des Moleküls führen.

Eine Reihe von Reaktionen, aber auch die entsprechenden Verbindungen selbst, die strenggenommen eigentlich zu den Heterocyclen gehören, sind aus diesem Grund an anderer Stelle behandelt<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>Dazu gehören Oxiran, Tetrahydrofuran, Piperidin

# 8

---

## Halogenkohlenwasserstoffe

---

### 8.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die Bindungsverhältnisse bei den Halogenkohlenwasserstoffen sind in Tabelle 8.1 dargestellt. Die niedrige Bindungsenergie beim Allylchlorid reflektiert die Mesomeriestabilisierung des Allylradikals. Die Bindungswinkel unterscheiden sich nur geringfügig von den der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

### 8.2 NOMENKLATUR

Es gilt die normale Nomenklatur, nach der das Halogen als Substituent betrachtet wird, mit der Positionsangabe desselben, z.B. 1,2-Dichlorethan. Einfache Halogenide können als die Ester der entsprechenden Mineralsäure aufgefaßt werden und als Halogenide betrachtet werden, z.B. Ethylchlorid für 1-Chlorethan.

**Tabelle 8.1:** Bindungsabstände und Bindungsenergien bei Kohlenstoff-Halogen-Bindungen

Bindung	Abstand [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
C–F	0.143	483
C–Cl	0.177	349
C–Br	0.191	281
C–J	0.228	202
H <sub>2</sub> C=CH–CH <sub>2</sub> –Cl	0.177	286



**Tabelle 8.2:** Dipolmoment bei Kohlenstoff-Halogen-Bindungen

Bindung	Dipolmoment [Debye]
C–F	2.69
C–Cl	2.05
C–Br	2.02
C–J	1.93

Trivialnamen sind selten, z.B. Chloroform für Trichlormethan und Bromoform für Tribrommethan.

Für aromatische Halogenkohlenwasserstoffe ist zwar der Sammelbegriff Arylhalogenide gebräuchlich, die einzelnen Verbindungen werden substitutiv bezeichnet, als Chlorbenzol und nicht Phenylchlorid.

### 8.2.1 Chlorfluorkohlenwasserstoff-Nomenklatur

Die offizielle Abkürzung für Chlorfluorkohlenwasserstoff ist FKW<sup>1</sup>. Für die Benennung der niedrigen Chlorfluorkohlenwasserstoffe wurde ein Zahlencode entwickelt. Die erste Zahl bedeutet die um 1 vermehrte Zahl der Wasserstoffatome, die zweite Zahl bedeutet die Anzahl der Fluoratome. Die restlichen Atome sind Chloratome. Damit wird CFC<sub>3</sub> als FKW 11 bezeichnet.

### 8.2.2 Bromchlorfluorkohlenwasserstoff-Nomenklatur

Für Bromchlorfluorkohlenwasserstoffe gilt die Halon-Nomenklatur. Der Halon-Code gibt mit 4 Ziffern der Reihe nach die Zahl der Kohlenstoffatome, Fluoratome, Bromatome und Jodatome an. Halon 2420 bezeichnet also CF<sub>2</sub>Br–CF<sub>2</sub>Br, Halon 1310 CF<sub>3</sub>Br. Die Nomenklatur ist nur für einfache Verbindungen eindeutig anwendbar.

## 8.3 EIGENSCHAFTEN

### 8.3.1 Dipolmoment

Die Kohlenstoff-Halogen-Bindung ist auf Grund der unterschiedlichen Elektronegativität polar und zeigt ein Dipolmoment. Das Dipolmoment nimmt vom Fluor zum Jod hin ab, vgl. Tabelle 8.2.

<sup>1</sup> oft werden die Abkürzungen CFKW, FCKW verwendet

### 8.3.2 Löslichkeit

Halogenkohlenwasserstoffe sind in Wasser nahezu unlöslich<sup>2</sup>, lösen bzw. mischen sich aber leicht mit Kohlenwasserstoffen, Ethern, Alkoholen und anderen organischen Verbindungen.

Besondere Bedeutung als Lösemittel haben Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff<sup>3</sup>, Trichlorethylen (Textilreinigung) und Perchlorethylen (Textilreinigung).

### 8.3.3 Reaktivität

Halogenkohlenwasserstoffe unterscheiden sich wesentlich in ihrer Reaktivität, je nachdem ob das Halogenatom in  $sp^2$ -Hybridisierung (an eine C=C Doppelbindung bzw. an einen aromatischen Ring) oder in  $sp^3$ -Hybridisierung an ein Kohlenstoffatom (an eine C-C Einfachbindung) gebunden ist.

Weiterhin spielt die Stärke der Bindung eine Rolle. Aus diesem Grund sind wegen der hohen Bindungsenergie der C–F Bindung Fluorkohlenwasserstoffe vergleichsweise inert, auf der anderen Seite sind Jod-Verbindungen nicht sehr stabil. Die Stabilität nimmt entsprechend der Bindungsstärke vom Fluor zum Jod hin ab.

## 8.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Vertreter von Halogenkohlenwasserstoffen sind in Tabelle 8.3 und Abbildung 8.1 dargestellt.

### 8.4.1 Chlorfluoralkane

Chlorfluoralkane (Frigene) wurden früher in großem Maß wegen ihrer hohen chemischen und thermischen Beständigkeit, sowie Ungiftigkeit für verschiedene Zwecke verwendet. Eine Übersicht über die Verwendung von Chlorfluoralkanen gibt Tabelle 8.4.

Den niedermolekularen Frigenen werden negative Auswirkungen auf die Ozonschicht nachgesagt. Sie zerstören die Ozonschicht in folgendem vermuteten Mechanismus:

---

<sup>2</sup>die geringe Löslichkeit in Wasser erscheint aber toxikologisch relevant

<sup>3</sup>früher gerne in Feuerlöschern verwendet. Es bildet sich aber im Brandfall das hochgiftige Phosgen

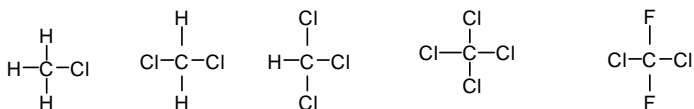
**Tabelle 8.3:** Beispiele wichtiger Halogenkohlenwasserstoffe

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Chlormethan CH <sub>3</sub> -Cl	-98	-24
Methylenchlorid CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-97	40
Chloroform CHCl <sub>3</sub>	-64	61
Tetrachlorkohlenstoff CCl <sub>4</sub>	-23	77
Dichlordifluormethan CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
(Frigen 12)	-158	-30
Ethylchlorid	-138	12
1,2-Dichlorethan	-35	83
Vinylchlorid	-154	-14
1,1,1-Trichlorethan		
Vinylidenchlorid	-122	37
Trichlorethylen	-73	87
Tetrachlorethylen (Perchlorethylen)	-24	121
Tetrafluorethen	-142	-46
Allylchlorid	-135	-45
1,2,2-Trichlor-1,1,2-trifluorethan		
(Frigen 113)	-36	48
Chlorbenzol	-45	132
Hexachlorcyclopentadien	-10	239 <sup>a</sup>

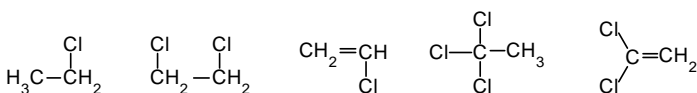
<sup>a</sup> 753 mm Hg

**Tabelle 8.4:** Verwendung von Chlorfluoralkanen

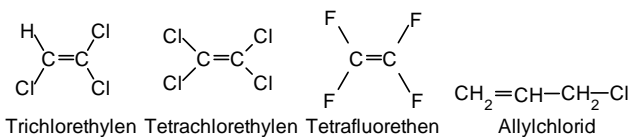
Verwendung
Treibmittel
Sprühmittel
Schaummittel
Kältemittel
Lösemittel für die chemische Reinigung



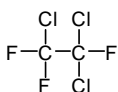
Chlormethan Methylenchlorid Chloroform Tetrachlorkohlenstoff Dichlordifluormethan



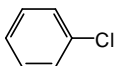
Ethylchlorid 1,2-Dichlorethan Vinylchlorid 1,1,1-Trichlorethan Vinylidenchlorid



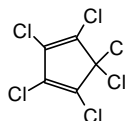
Trichlorethylen Tetrachlorethylen Tetrafluorethen



1,2,2-Trichlor-1,1,2-trifluorethan



Chlorbenzol



Hexachlorcyclopentadien

**Abbildung 8.1:** Wichtige Halogenkohlenwasserstoffe

**Tabelle 8.5:** Methoden zur Gewinnung von Halogenkohlenwasserstoffen

Methode
Halogenierung von Kohlenwasserstoffen
Hydrochlorierung von Alkenen
nukleophile Substitution von Alkoholen
Etherspaltung mit Halogenwasserstoffsäuren



Wesentlich ist die Anwesenheit von Chlor im Molekül. Reine Fluoralkane sollen am Abbau des Ozons nicht beteiligt sein. Aus diesen Gründen wurde die Verwendung der Frigene stark zurückgedrängt. Nur im medizinischen Bereich, wo man durch die Substitution durch brennbare Stoffe ein nicht vertretbares Risiko eingehen will behaupten sie sich noch zum Teil.

### 8.4.2 Bromfluoralkane

Brom(Chlor)fluoralkane werden als Feuerlöschmittel eingesetzt. Halothane, Hoechst, ist ein Inhalationsnarkotikum:  $\text{F}_3\text{C}-\text{CHClBr}$ .

### 8.4.3 Allylchlorid

Allylchlorid wird hauptsächlich zur Herstellung von Epichlorhydrin verwendet. Es wird ferner zur Gewinnung von Allylalkohol und letztlich zur Gewinnung von Glycerin verwendet.

## 8.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Halogenkohlenwasserstoffen finden sich in Tabelle 8.5.

### 8.5.1 Chlormethan

Chlormethan wird aus Methanol durch Substitution gewonnen.

### 8.5.2 Hexachlorcyclopentadien

Hexachlorcyclopentadien (Perchlorpentadien) wird durch Chlorierung von Cyclopentadien unter Licht hergestellt.

### 8.5.3 Ethylchlorid

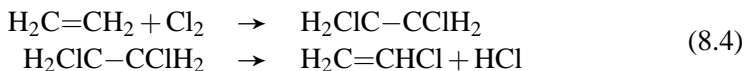
Ethylchlorid wird durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Ethen erzeugt.



Ethylchlorid wird in rückläufigem Maß für Bleitetraethyl verwendet und zur Herstellung von Ethylcellulose.

### 8.5.4 Vinylchlorid

Vinylchlorid wurde früher durch Anlagerung von Chlorwasserstoff aus Acetylen bei 120°C hergestellt. Als Katalysator verwendet man Quecksilberchlorid ( $\text{HgCl}_2$ ) auf Aktivkohle. Diese Route wurde heutzutage weitgehend zugunsten von Ethen als Ausgangsbasis über 1,2-Dichlorethan hergestellt.



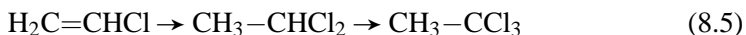
Oft wird auch eine Kombination der Ethen-Route und der Acetylen-Route verwendet. Der bei der Ethen-Route freiwerdende Chlorwasserstoff wird anschließend in der Acetylen-Route verwertet.

### 8.5.5 1,2-Dichlorethan

1,2-Dichlorethan ist das Zwischenprodukt bei der Herstellung von Vinylchlorid über die Ethen-Route. Es wird durch Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Vinylchlorid dehydrochloriert.

### 8.5.6 1,1,1-Trichlorethan

1,1,1-Trichlorethan wird vorzugsweise aus Vinylchlorid durch Addition von Chlorwasserstoff zu 1,1-Dichlorethan und nachfolgende Chlorierung in der Gasphase hergestellt.



Es dient als Kaltreiniger für Metalle und Textilien.

### 8.5.7 Trichlorethylen und Tetrachlorethylen

Trichlorethylen und Tetrachlorethylen werden heute nebeneinander durch kombinierte Chlorierungsreaktionen und Dehydrochlorierungsreaktionen aus 1,2-Dichlorethan hergestellt. Die Reaktion geht bei 350–450°C, katalysiert durch Kupfer-, Eisen- oder Aluminiumchlorid, von statten.

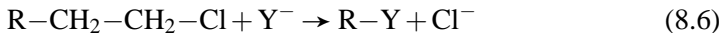
Trichlorethylen wird als Lösemittel für Fette, Wachse und Öle verwendet, ferner für die Synthese von Monochloressigsäure.

## 8.6 REAKTIONEN

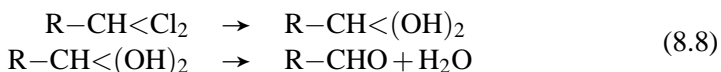
### 8.6.1 Übersicht

#### 8.6.1.1 Substitution

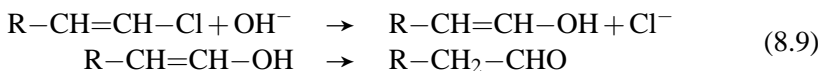
Durch nukleophile Substitution kann das Chlor an Kohlenstoff-Einfachbindungen durch eine Reihe von anderen Gruppen ersetzt werden. In Konkurrenz dazu läuft die Eliminierung ab.



**Hydrolyse.** Durch die Umsetzung von Chlorverbindungen mit Wasser entstehen die entsprechenden Alkohole. Geminale<sup>4</sup> Chloratome ergeben bei der Hydrolyse instabile *gem*-Hydroxyverbindungen, die zu Aldehyden dehydratisieren.



Vinylisches Chlor ergibt ein Enol, das ebenfalls zu einer Carbonylgruppe tautomerisiert.



**Chlorierung.** Chlorverbindungen können in der Regel bis zu den Perchlorverbindungen nachchloriert werden, d.h. eventuell noch vorhandene Wasserstoffatome werden durch Chloratome ersetzt. Dabei wird Chlorgas verwendet. Der Wasserstoff wird als Chlorwasserstoff abgeführt.

**Aminolyse.** Durch Umsetzung mit Ammoniak erhält man Amine.

### 8.6.1.2 *Eliminierung: Dehydrochlorierung*

Unter Dehydrochlorierung versteht man die Abspaltung von Chlorwasserstoff. Diese Reaktion kann zum Aufbau von Molekülen dienen oder zur Einführung von Doppelbindungen im Molekül.

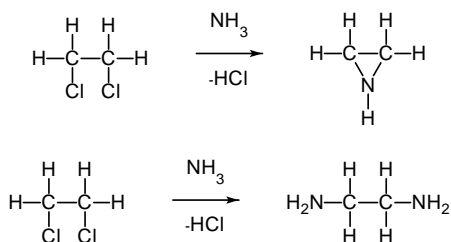
### 8.6.1.3 *Fluorierung von Chlorkohlenwasserstoffen*

Die direkte Fluorierung von Alkanen ist stark exotherm. Die heftige Reaktion ist nur bei tiefen Temperaturen und durch Verdünnen des Fluors mit Helium beherrschbar.

Fluorkohlenwasserstoffe werden aus diesen Gründen meist nicht unmittelbar aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen hergestellt, sondern durch Fluorierung der entsprechenden chlorierten Verbindungen. Es gibt allerdings einstufige Prozesse, bei denen das als eine Eintopfreaktion geschieht.

<sup>4</sup>Geminal bedeutet, daß zwei Chloratome an einem Kohlenstoffatom sitzen



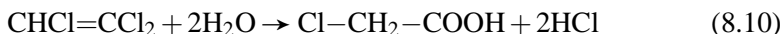


**Abbildung 8.2:** Ethylenimin aus 1,2-Dichlorethan, 1,2-Diaminoethan aus 1,2-Dichlorethan

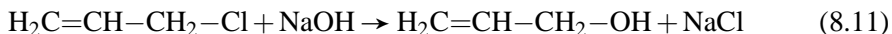
## 8.6.2 Spezielle Beispiele

### 8.6.2.1 Substitution

**Hydrolyse.** Ein interessantes Beispiel ist die Hydrolyse von vinylichen Dichlorverbindungen. Nach einem Verfahren von Rhone-Poulenc wird Trichlorethylen bei 130–140°C mit 75 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Monochloressigsäure hydrolysiert.



Allylalkohol wird durch Hydrolyse von Allylchlorid mit 5–10 % Natronlauge bei 150°C und 13 bar gewonnen.



**Chlorierung.** Chlorverbindungen werden stufenweise chloriert. Chlorverbindungen mit Wasserstoffatomen können nachchloriert werden.

**Aminolyse.** Aus 1,2-Dichlorethan wird durch Umsetzung mit Ammoniak Ethylenimin und mit überschüssigem Ammoniak bei ca. 180°C 1,2-Diaminoethan hergestellt. Die Synthese ist in Abbildung 8.2 gezeigt.

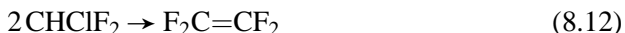
### 8.6.2.2 *Eliminierung: Dehydrochlorierung*

Die Dehydrochlorierung von 1,2-Dichlorethan liefert Vinylchlorid. Die Spaltung wird bei 500–600°C und 25–35 bar in Nickel-Chrom-Spezialstählen. Es muß hochreines 1,2-Dichlorethan verwendet werden, weil Verunreinigungen die Thermolyse inhibieren können.

Als Alternative zur Wiederverwertung des dabei anfallenden Chlorwasserstoffes für die Oxychlorierung<sup>5</sup> wurden Verfahren entwickelt, diesen zu Chlor aufzuoxidierten.

Bevor die Verfahren zur Addition an Chlor an Ethen vollständig ausgearbeitet waren, wurde in einer Übergangszeit die Addition von Chlor an Ethen mit anschließender Thermolyse zu Vinylchlorid und die Einbringung des dabei freiwerdenden Chlorwasserstoffes in Acetylen, wobei ebenfalls Vinylchlorid entsteht, also die Kombination der Ethen und der Acetylen-Route durchgeführt.

Chlordifluormethan kann zu Tetrafluorethen durch Dehydrochlorierung dime-riert werden, welches der Rohstoff für Polytetrafluorethen ist.



Bei der technischen Durchführung leitet man Chlordifluormethan bei 600–800°C durch ein Platinrohr. Nebenprodukte sind Hexafluorpropen und andere. Im Gegensatz zu den meisten anderen Fluorverbindungen ist Tetrafluorethen giftig.

### 8.6.2.3 *Fluorierung von Chlorkohlenwasserstoffen*

Durch Reaktion von Fluorwasserstoff mit Tetrachlorkohlenstoff entsteht ein Gemisch aus Dichlordifluormethan (Freon 12) und Trichlorfluormethan (Freon 11):



---

<sup>5</sup>Bei der Oxychlorierung des Ethens zu 1,2-Dichlorethan wird Chlorwasserstoff verwendet. Das gebräuchliche Verfahren ist allerdings die Addition von Chlor an Ethen. Chlorwasserstoff könnte ferner in die Acetylen-Route zur Gewinnung von Vinylchlorid eingebracht werden.

# 9

---

## Alkohole

---

Alkohole kann man sich als organische Derivate des Wassers vorstellen, wobei ein Wasserstoffatom des Wassers durch einen organischen Rest ersetzt ist.

### 9.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die O–H Bindung ist ähnlich wie beim Wasser mit  $107^\circ$  abgewinkelt und frei drehbar. Die Bindungsabstände und die Bindungsenergien bei der alkoholischen Hydroxyl Gruppe sind in Tabelle 9.1 gezeigt.

### 9.2 NOMENKLATUR

Kennzeichnend für Alkohole ist die Hydroxylgruppe –OH, die an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden ist. Verbindungen mit der Hydroxylgruppe an aromatischen Kohlenstoffatomen haben deutlich unterschiedliche Eigenschaften und werden als Phenole kategorisiert. Einfache Alkohole benennt man mit dem Namen

**Tabelle 9.1:** Bindungsabstände bei der alkoholischen Hydroxyl Gruppe

Bindung	Abstand [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
C–O	0.143	360
O–H	0.096	366

des Kohlenwasserstoffes <sup>1</sup> und dem Suffix *ol*. Die Positionsnummer der Hydroxylgruppe wird erforderlichenfalls vor dem Namen oder vor dem Suffix getrennt durch Bindestriche eingefügt.

Auch die Vorsilben *n* und *i* werden verwendet, z.B. *n*-Propanol für 1-Propanol und *i*-Propanol <sup>2</sup> für 2-Propanol. Auch die Benennung als Gruppe auf *yl* mit dem Suffix *alkohol* ist gebräuchlich, z.B. Ethylalkohol, *i*-Propylalkohol. Trivialnamen sind häufig in Gebrauch. Bei der Substitutionsnomenklatur verwendet man für die Hydroxylgruppe das Präfix *hydroxy*, z.B. 2-Hydroxypropan für Isopropanol. Man unterscheidet primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, je nachdem ob die Hydroxylfunktion an ein primäres, ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Man gibt das als Präfix an: *sec*-Butanol für 2-Hydroxybutan. Komplizierter aufgebaute Alkohole können als Derivat des Methanols (Carbinol) aufgefaßt werden. Man denkt sich die Wasserstoffatome des Methanols durch Gruppen ersetzt, z.B. für 2-Methyl-2-propanol = Trimethylcarbinol<sup>3</sup> (= *tert*-Butylalkohol = 2-Methyl-2-hydroxypropan). Alkohole mit zwei und mehr Hydroxylgruppen am Molekül werden als mehrwertige Alkohole bezeichnet und zwar in den speziellen Fällen als Dirole, Triole, . . . , Polyole.

Vicinale Dirole werden als Glykole nach dem einfachsten Vertreter dem Glykol (= 1,2-Ethandiol = 1,2-Dihydroxyethan) bezeichnet. Die CH<sub>2</sub>-OH Gruppe wird auch als Methylol Gruppe abgekürzt, z.B. 1,1,1-Trimethylolpropan für 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan.

## 9.2.1 Salze

Die Salze von Alkoholen nennt man Alkoholate, z.B. Kaliummethyolat.

## 9.3 EIGENSCHAFTEN

### 9.3.1 Dipolmoment

Auf Grund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffes sind die C—O und die O—H Bindungen stark polarisiert und Alkohole haben daher ein großes Dipolmoment.

<sup>1</sup>Stammname + *an*, *en*, *etc*.

<sup>2</sup>spricht *Isopropanol* als Trivialname, der Name wäre als systematischer Name unsinnig, weil es kein Isopropan gibt

<sup>3</sup>Die Carbinol Nomenklatur ist aber erst bei komplizierteren Substanzen gebräuchlich

### 9.3.2 Wasserstoffbrückenbindung

Über die nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs bilden Alkohole intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit Bindungsenergien von ca. 20 kJ/mol. Die Wasserstoffbrückenbindungen bleiben zum Teil noch im Gaszustand erhalten, wie man aus Bestimmungen der Dampfdichte<sup>4</sup> folgern kann.

### 9.3.3 Siedepunkte

Durch die Wasserstoffbrückenbindungen erklären sich die zu Kohlenwasserstoffen vergleichsweise hohen Siedepunkte.

### 9.3.4 Löslichkeit

Auf Grund der nahen strukturellen Verwandtschaft zu Wasser sind die niedrigen Alkohole bis zum Propanol mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Höhere Alkohole sind nur mehr begrenzt mit Wasser mischbar, so lösen sich von Butanol nur mehr 8 g in 100 ml Wasser und vom Octanol 0.05 g in 100 ml Wasser. Mehrwertige Alkohole sind bis zu höheren Molekülgrößen in Wasser löslich.

## 9.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Alkohole finden sich in Tabelle 9.2 und Abbildung 9.1.

### 9.4.1 Methanol

Methanol wird aus Synthesegas hergestellt. Auf Grund der polaren Hydroxylgruppe lässt sich Methanol mit Wasser in jedem Verhältnis mischen. Methanol verbrennt mit blauer, fast unsichtbarer Flamme und bildet mit Luft explosionsfähige Gemische. Durch Veresterung von Methanol mit Rapsöl wird Biodiesel gewonnen. Methanol wird einerseits als Zusatz zu Vergaserkraftstoffen benutzt, um die Klopfestigkeit zu erhöhen, kann aber auch direkt als Kraftstoff genutzt werden.

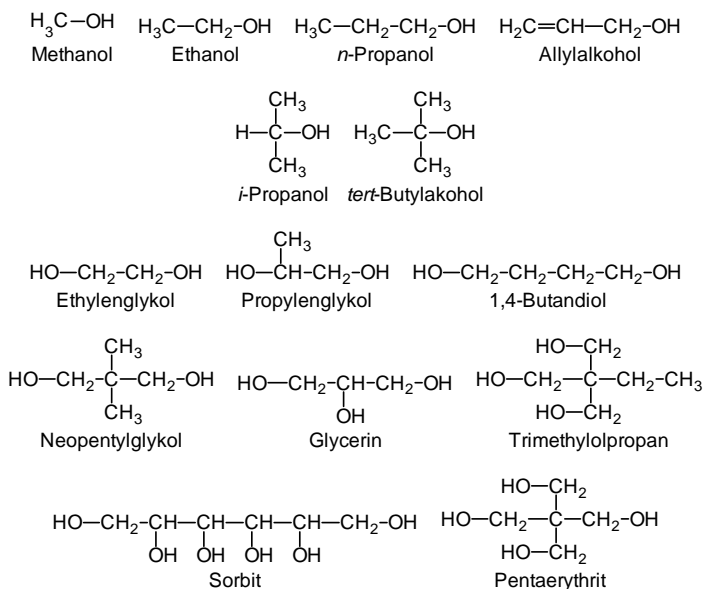
Methanol ist ein starkes Nervengift, welches bevorzugt den Sehnerv schädigt. Es wird in der Netzhaut zu Formaldehyd oxidiert. Wird Methanol getrunken, kann es zum Erblinden führen. Methanol selbst ist nicht giftig, wohl aber der durch die

---

<sup>4</sup>Durch die Bestimmung Dampfdichte kann man die Molmasse von Gasen nach der idealen Gasgleichung bestimmen. Man misst das Volumen einer bestimmten Masse ( $w$ ) einer Substanz, die man verdampft und erhält die Molzahl aus der idealen Gasgleichung  $pV = n \cdot R \cdot T$ . Daraus erhält man die Molmasse nach  $Mn = w$

**Tabelle 9.2:** Beispiele wichtiger Alkohole

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Methanol	97	65
Ethanol	115	78
<i>n</i> -Propanol	126	97
<i>i</i> -Propanol	86	83
<i>tert</i> -Butylalkohol	23	83
Allylalkohol		
1,4-Butandiol	21	230
Ethylenglykol	17	197
Propylenglykol	59	188
Glycerin	18	290
Trimethylolpropan	58	
Neopentylglykol	130	206
Pentaerythrit	253	
Sorbit	98	— <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zersetzung**Abbildung 9.1:** Wichtige Vertreter von Alkoholen

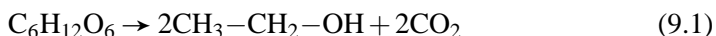
**Tabelle 9.3:** Verwendung von Methanol

Anwendung	Anteil [%]
Formaldehyd	45 %
Essigsäure	10 %
Methylhalogenide	5 %
Methyl- <i>tert</i> -butylether	8 %
Dimethylterephthalat	4 %
Methylmethacrylat	4 %
Lösungsmittel	6 %
Total: 1997: ca. 32 Mio t.	

Alkoholdehydrogenase (ADH) gebildete Formaldehyd. Deshalb gibt man bei einer akuten Methanolvergiftung über mehrere Tage große Mengen an Ethanol, um die ADH kompetitiv zu hemmen (*medizinischer Vollrausch*). Eine Übersicht über die Verwendung von Methanol gibt Tabelle 9.3.

## 9.4.2 Ethanol

Ethanol entsteht in der Natur durch die alkoholische Gärung nach der Bruttogleichung:



Früher wurde Ethanol aus Acetylen durch Anlagerung von Wasser über Acetaldehyd und Reduktion des Acetaldehyds hergestellt. Heute wird Ethanol durch Hydratisierung von Ethen unter hohem Druck technisch hergestellt. Die Fermentation gewinnt allerdings an Bedeutung. Der physiologische Ethanol-Gehalt des Blutes beträgt 0.002–0.003 %. Reines Ethanol ist für viele Organismen ein starkes Gift. Aus diesem Grund dient er als Konservierungsmittel und Desinfektionsmittel. Die Hauptmenge des Ethanols wird für Genußzwecke verbraucht. Ferner ist Ethanol ein Lösemittel für Lacke, Fette und Öle und der Grundstoff für Essenzen. Auf Grund seines hohen Heizwertes ist er auch als Motorentreibstoff interessant.

## 9.4.3 *i*-Propanol

Die erste technische Herstellung von *i*-Propanol erfolgte 1920 durch Wasseranlagerung von Propen (Standard Oil, New Jersey). Es ist dies das erste Beispiel für die Herstellung einer Chemikalie aus einem Raffinerieprodukt. *i*-Propanol kann durch

Reduktion von Aceton hergestellt werden, hauptsächlich wird es aber durch Hydatisierung von Propen hergestellt. *i*-Propanol wird andererseits zu Aceton oxidiert unter gleichzeitiger Gewinnung von Wasserstoffperoxid. Ferner ist es Zwischenprodukt für Amine, Glycerin, Ester, Ether. Isopropanol wird als Lösemittel für Lacke, Einreibemittel, Kosmetika und als Desinfektionsmittel<sup>5</sup> verwendet.

#### 9.4.4 Ethylenglykol

Ethylenglykol wird aus Ethen über Ethylenoxid hergestellt. Es wird als Korrosionsschutzmittel in Kühlflüssigkeiten verwendet. Ethylenglykol ist gesundheitsschädlich. Die Hauptaufnahmewege sind über das Verdauungssystem und die Haut. Ethylenglykol wirkt reizend auf Schleimhäute.

Ethylenglykol zersetzt sich ab 165°C und setzt dabei unter anderem Glykolaldehyd, Glyoxal, Acetaldehyd, Methan, Formaldehyd, Kohlenstoffmonooxid und Wasserstoff frei.

Beim Glykolwein Skandal im Jahr 1985 mischten einige österreichische Winzer ihrem Wein nicht Glykol sondern Diethylenglykol bei.

#### 9.4.5 Propylenglykol

Propylenglykol wird als Frostschutzmittel, Bremsflüssigkeit und zur Herstellung von Kunstharzen und Lackharzen verwendet. Propylenglykol ist auch in Lösungsmitteln und Hygieneartikeln wie Hautcremes, Zahnpasta und Deos als Feuchthaltemittel und Weichmacher enthalten. Im Gegensatz zu Ethylenglykol gilt es als ungiftig. Es ist allerdings antimikrobiell wirksam.

#### 9.4.6 Allylalkohol

Allylalkohol läßt sich aus Allylchlorid, Propylenoxid, Acrolein herstellen. Bevorzugtes Verfahren ist die alkalische Hydrolyse von Allylchlorid. Ein weiteres gebräuchliches Verfahren ist die Isomerisierung von Propylenoxid.

#### 9.4.7 Glycerin

Glycerin wurde ursprünglich als Produkt der Fettverseifung gewonnen. Die synthetischen Waschmittel schränkten die Seifensiederei ein und Glycerin stand nicht

---

<sup>5</sup>weniger leicht flüchtig als Ethanol



**Tabelle 9.4:** Methoden zur Herstellung von Alkoholen

Methoden
Addition von Wasser an Alkene
Reduktion von Carbonylverbindungen
Hydrolyse von Alkylhalogeniden
Grignard-Reaktion
Cannizzaro-Reaktion
Meerwein Ponndorf Reaktion
Hydrolyse von Epoxiden
Hydrolyse von Carbonsäureestern
Hydrogenolyse von Carbonsäureestern

mehr in ausreichender Menge zur Verfügung. Heute wird der größte Anteil über Epichlorhydrin hergestellt.

## 9.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Alkoholen finden sich in Tabelle 9.4.

## 9.6 REAKTIONEN

### 9.6.1 Übersicht

#### 9.6.1.1 Salzbildung

Alkohole sind zu schwach sauer um in wässriger Lösung eine meßbare Verschiebung des pH Wertes hervorrufen zu können. Andererseits reagieren sie mit Alkalimetallen und Erdalkalimetallen unter Wasserstoff Entwicklung zu Alkoholaten.

#### 9.6.1.2 Nukleophile Substitution

Die Hydroxylgruppe kann durch eine nukleophile Substitution durch verschiedene andere Gruppen ausgetauscht werden. Technisch wichtig ist die Herstellung von Chloriden und Aminen.

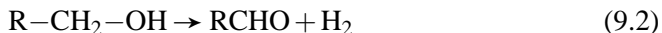
#### 9.6.1.3 Oxidation

Primäre Alkohole können durch Oxidation zu Aldehyden, sekundäre Alkohole zu Ketonen oxidiert werden. Bei primären Alkoholen geht die Reaktion oft bis zur

entsprechenden Carbonsäure weiter, weil der Aldehyd leichter oxidiert wird als der Alkohol. Ketone werden dagegen nicht so leicht weiter oxidiert.

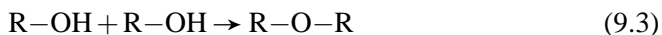
#### 9.6.1.4 Dehydrierung

Alkohole können durch Dehydrierung zu Aldehyden oxidiert werden.



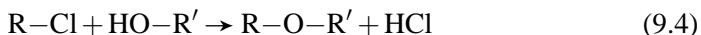
#### 9.6.1.5 Etherbildung

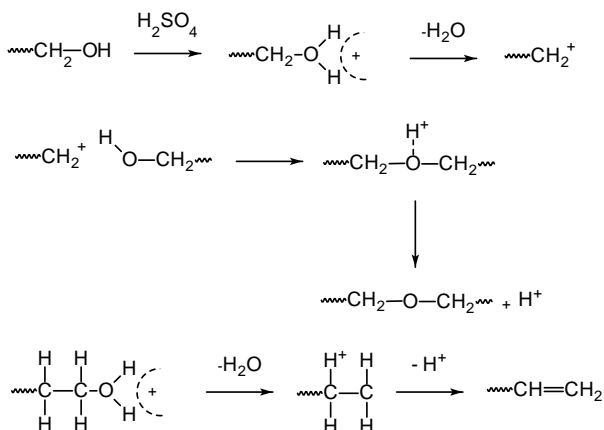
Unter dem Einfluß von Mineralsäuren erfolgt unter Abspaltung von Wasser die Bildung von Ethern.



Bei zu hoher Temperatur überwiegt die Dehydratisierung des Alkohols zu einem Olefin. Tertiäre Alkohole dehydratisieren besonders leicht zu den entsprechenden Alkenen. Die Etherbildung läuft nach dem Mechanismus einer nukleophilen Substitution ab. Zuerst wird durch Protonierung des Alkohols und Abspaltung von Wasser ein Carbokation gebildet, an das sich der Sauerstoff eines weiteren Molekül Alkohols mit seiner nukleophilen Kraft anlagert. Die Reaktion wird komplettiert durch die Abspaltung eines Protons. Die Reaktionen sind in Abbildung 9.2 festgehalten.

Ether mit unterschiedlichen Resten sind prinzipiell durch die Umsetzung eines Gemisches von zwei verschiedenen Alkoholen herstellbar, doch bildet sich hier im ungünstigsten Fall ein Gemisch aus vier verschiedenen Ethern. Die gezielte Synthese von gemischten Ethern erfolgt besser nach der Methode von Williamson, bei der ein Gemisch aus einem Alkylchlorid und einem Alkohol säurekatalysiert umgesetzt wird.





**Abbildung 9.2:** Mechanismus der Etherbildung aus Alkoholen: Protonierung des Alkohols zu einem Oxonium Ion. Abspaltung von Wasser und Ausbildung eines Carbokations. Anlagerung von Alkohol an das Carbokation. Abspaltung eines Protons. Nebenreaktion: Bildung von Olefinen durch Eliminierung

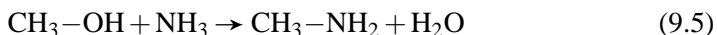
### 9.6.1.6 Carbonylierung

Durch Anlagerung von Kohlenmonoxid an Alkohole entstehen die um ein Kohlenstoffatom längeren Carbonsäuren. Als Katalysator kann man Kobaltjodid verwenden. Es wird angenommen, daß sich Kobalttetracarbonyl  $\text{Co}(\text{CO})_4$  bildet, welches der eigentliche Katalysator ist. Der Carbonylierung geht eine Substitution des Alkohols unter Bildung eines Jodids voraus. Im nächsten Schritt lagert sich das Jodid an  $\text{Co}(\text{CO})_4$  an. Schließlich erfolgt die Insertion des koordinativ gebundenen Kohlenmonoxids. In ähnlicher Weise wirken Rhodiumverbindungen.

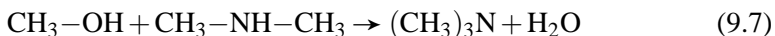
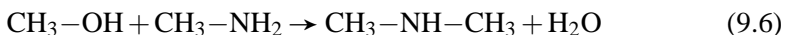
## 9.6.2 Spezielle Beispiele

### 9.6.2.1 Nukleophile Substitution

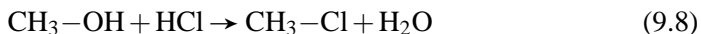
Methanol wird durch Umsetzung mit Ammoniak zu Methylamin umgesetzt. Als Katalysator benutzt man Aluminiumoxid. Die Reaktion läuft bei  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  und  $15\text{--}30$  bar ab. Der Druck übt auf das Gleichgewicht kaum einen Einfluß aus.



Die Reaktion bleibt nicht auf der Stufe des Methylamins stehen, durch einen Überschuß an Methanol kann man Dimethylamin und Trimethylamin herstellen.



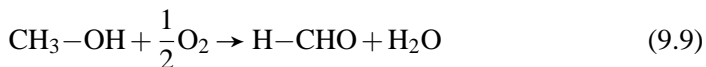
Zur Herstellung von Methylchlorid wird Methanol mit Chlorwasserstoff behandelt. Man arbeitet in der flüssigen Phase bei 100–150°C mit geringem Überdruck ohne Katalysatoren oder in der Gasphase mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



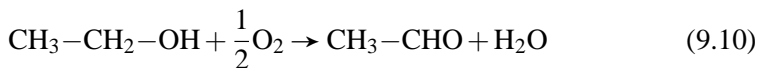
Als Nebenprodukt entsteht etwas Dimethylether<sup>6</sup>.

### 9.6.2.2 Oxidation

Methanol kann mit Luftüberschuß und  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  Katalysatoren bei 350–450°C zu Formaldehyd oxidiert werden.



In gleicher Weise kann Ethanol zu Acetaldehyd oxidiert werden.

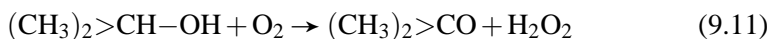


Ethanoldämpfe werden dabei bei 450–550°C über Drahtnetze aus Silber geleitet. Die Direktoxidation von Isopropanol zu Aceton unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Direktoxidation von Ethanol spielt noch eine Rolle, wird aber durch das Cumolverfahren<sup>7</sup> verdrängt. Ferner wurde eine Oxidation des Isopropanols zu

<sup>6</sup>Die gezielte Herstellung von Ethern aus Alkoholen und Alkylchloriden nennt man Williamson Synthese

<sup>7</sup>Benzol wird mit Propen umgesetzt mit den Endprodukten Aceton und Phenol (Hock-Prozeß)

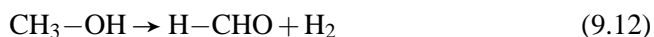
Aceton in flüssiger Phase ausgearbeitet. Dazu wird Isopropanol mit kleinen Mengen Wasserstoffperoxid bei 90–140°C und 3–4 bar mit Sauerstoff durch eine Radikalreaktion oxidiert.



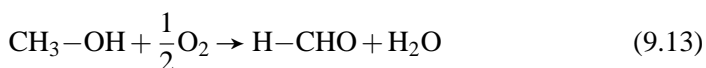
Das Verfahren wurde mit der hauptsächlichen Absicht zur Gewinnung von Wasserstoffperoxid entwickelt<sup>8</sup>.

### 9.6.2.3 Dehydrierung

Methanol wird bei 600–700°C an Silber Katalysatoren zu Formaldehyd dehydriert. Die Reaktion ist endotherm.



Um die Temperatur aufrecht zu erhalten setzt man Luft zu, wobei eine teilweise Oxidation vor sich geht.



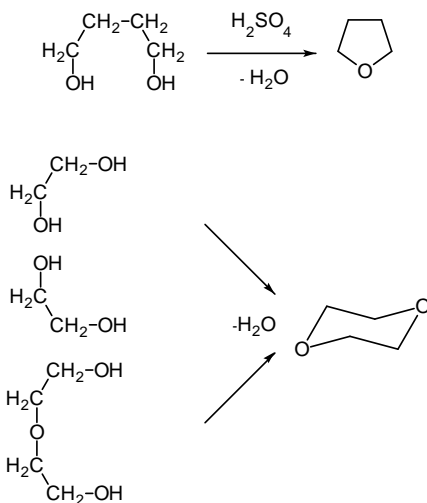
*sec*-Butanol wird zu Ethylmethylketon dehydriert, analog dazu erhält man aus Isopropanol Aceton. Als Katalysatoren benutzt man Zinkoxid oder Kupferoxid.

### 9.6.2.4 Etherbildung

1,4-Butandiol kann zu Tetrahydrofuran dehydratisiert werden. Die Wasserabspaltung wird mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure durchgeführt. Das mit Säure versetzte Butandiol wird erhitzt, wobei das gebildete Tetrahydrofuran herausdestilliert. Das so verbrauchte Butandiol wird durch kontinuierliche Zugabe ersetzt. Ethylenglykol bzw. Diethylenglykol liefert bei einer analogen Reaktion 1,4-Dioxan, vgl. Abbildung 9.3.

---

<sup>8</sup>Wasserstoffperoxid wird jetzt durch die Hydrierung von Anthrachinon zu Anthrahydrochinon hergestellt.



**Abbildung 9.3:** Bildung von cyclischen Ethern: Tetrahydrofuran aus 1,4-Butandiol, 1,4-Dioxan aus Ethylenglykol und Diethylenglykol

### 9.6.2.5 Carbonylierung

Essigsäure wird durch Hochdrucksynthese aus Methanol und Kohlenmonoxid hergestellt.



# 10

---

## Phenole

---

Phenole sind ähnlich wie die Alkohole durch eine Hydroxylgruppe charakterisiert, die aber direkt an ein aromatisches Kohlenstoffgerüst gebunden sein muß.

### 10.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die Bindungsabstände und die Bindungsenergie bei der phenolischen Hydroxyl-Gruppe sind in Tabelle 10.1 zusammengestellt.

Die Bindungsenergie der C–O Bindung ist bei Phenolen auf Grund der  $sp^2$ -Hybridisierung wesentlich größer als bei Alkoholen.

### 10.2 NOMENKLATUR

Aromatisch gebundene –OH Gruppen machen die Substanzklasse der Phenole aus, nach deren einfachstem Vertreter sie benannt werden, Trivialnamen überwiegen.

Phenole, die sich vom Naphthalin ableiten, nennt man Naphthole. Die Salze der Phenole werden mit der Endsilbe *at* bezeichnet, z.B. Natriumphenolat.

**Tabelle 10.1:** Bindungsabstände bei der phenolischen Hydroxyl-Gruppe

Bindung	Abstand [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
C–O		460
O–H		

**Tabelle 10.2:** Beispiele wichtiger Phenole

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Phenol	43	182
Bisphenol-A	158	220 (4 mm Hg)
<i>o</i> -Kresol	31	191
<i>m</i> -Kresol	12	202
<i>p</i> -Kresol	35	202
4-Methyl-2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	70	–
Brenzkatechin	104	245
Hydrochinon	172	285
Resorcin	110	281
Pyrogallol	133	309

## 10.3 EIGENSCHAFTEN

### 10.3.1 Acidität

Phenole sind in wäßriger Lösung deutlich sauer, daher der alte Name Carbonsäure für Phenol. Die erhöhte Acidität von Phenolen im Vergleich zu Alkoholen ist auf eine Mesomeriestabilisierung des Phenolat-Ions zurückzuführen, wobei die negative Ladung im Kern delokalisiert wird. Aus diesem Grund sind Phenole auch bei der elektrophilen Substitution reaktiver als nicht substituierte Benzole.

## 10.4 WICHTIGE VERTRETER

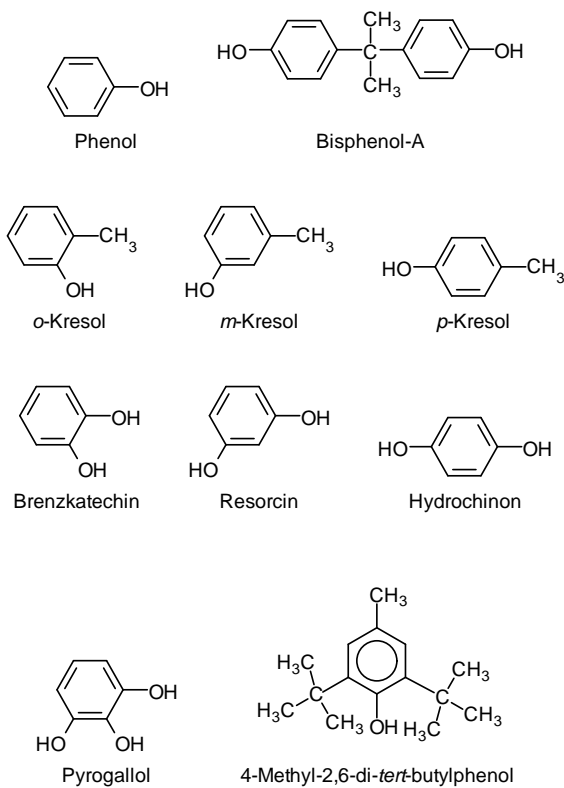
Beispiele wichtiger Phenole finden sich in Tabelle 10.2 und in Abbildung 10.1.

### 10.4.1 Phenol

Phenol ist das zweitgrößte Folgeprodukt des Benzols nach Cumol. Es wird zu einem geringen Teil aus Steinkohlen- und Braunkohlenteer isoliert, zum größeren Teil aus Benzol synthetisiert. 2004 wurden ca. 8 Mio t. Phenol hergestellt. Mehr als 90 % des synthetischen Phenols werden nach dem Cumol-Verfahren<sup>1</sup> hergestellt. Eine Übersicht über die Verwendung von Phenol gibt Tabelle 10.3.

<sup>1</sup> auch Hock-Prozeß genannt, nach den Entdeckern Hock und Lang (1944)





**Abbildung 10.1:** Wichtige Vertreter für Phenole

**Tabelle 10.3:** Verwendung von Phenol

Verbindung	Anteil [%]
Phenolharze	40
Bisphenol-A	20
$\epsilon$ -Caprolactam	10
Anilin, Chlorphenole, <i>etc.</i>	20
Total: 1.5 Mio t.	

**Tabelle 10.4:** Verwendung von Bisphenol-A

Verbindung	Anteil [%]
Epoxid Harze	80
Polycarbonate	
Polysulfone	
Polyarylester	

**Tabelle 10.5:** Verwendung von höheren Alkylphenolen

Verwendung
Waschmittel
Emulgatoren
Bohröl-Zusätze
Antioxidantien

## 10.4.2 Bisphenol-A

Bisphenol-A wird durch Carbonylierung von Phenol mit Aceton hergestellt. Eine Übersicht über die Verwendung von Bisphenol-A gibt Tabelle 10.4.

## 10.4.3 Höhere Alkylphenole

Höhere Alkylphenole werden durch Friedel-Crafts-Alkylierung von  $\alpha$ -Olefinen an Phenol erhalten. Bedeutung haben *i*-Octylphenole, *i*-Nonylphenole und *i*-Dodecylphenole. Eine Übersicht über die Verwendung von höheren Alkylphenolen gibt Tabelle 10.5.

## 10.4.4 *o*-Kresol

*o*-Kresol wird für die Herstellung von Herbiziden und Insektiziden verwendet.

## 10.4.5 *m*-Kresol

*m*-Kresol wirkt stärker antiseptisch als Phenol, ist aber weniger giftig. Eine industrielle Synthese von Menthol geht vom *m*-Kresol aus. Zuerst wird *m*-Kresol mit Propen in einer Friedel-Crafts-Alkylierung isopropyliert. Das daraus entstandene Thymol wird zum Menthol hydriert. Menthol ist ein Terpen, das natürlich vorkommt. Man kann die Umkehrung dieser Synthese als den Prozeß sehen, der durch die Inkohlung organischen Materials in geologischen Zeiträumen vor sich geht, was letztlich zum Auftreten von *m*-Kresol im Steinkohlenteer führt.

**Tabelle 10.6:** Verwendung von Brenzkatechin

Verwendung
Pflanzenschutzmittel
Pharmazeutika
Geschmacks- und Geruchsstoffe

**Tabelle 10.7:** Verwendung von Hydrochinon

Verwendung
photographischer Entwickler
Antioxidans
Polymerisationsinhibitor

### 10.4.6 *p*-Kresol

*p*-Kresol dient nach Alkylierung mit *i*-Buten als 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT, Jonol) als Antioxidans für Kunststoffe, Schmieröle und Nahrungsmittel.

### 10.4.7 Brenzkatechin

Eine Übersicht über die Verwendung von höheren Brenzkatechin gibt Tabelle 10.6.

### 10.4.8 Hydrochinon

Eine Übersicht über die Verwendung von höheren Hydrochinon gibt Tabelle 10.7.

### 10.4.9 Resorcin

Resorcin kann ebenso wie Brenzkatechin in Analogie zum Hockprozeß<sup>2</sup> aus *m*-Diisopropylbenzol hergestellt werden. Die klassische Methode ist die Sulfonierung von Benzol zu *m*-Benzoldisulfonsäure und Überführung in Resorcin in der Alkalischmelze. Eine Übersicht über die Verwendung von höheren Resorcin gibt Tabelle 10.8.

## 10.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Phenolen finden sich in Tabelle 10.9.

<sup>2</sup>Phenol-Synthese

**Tabelle 10.8:** Verwendung von Resorcin

Verwendung
Haftvermittler bei Reifen (Resorcin-Formaldehyd Harze)
Farbstoffe
Pharmazeutika

**Tabelle 10.9:** Methoden zur Herstellung von Phenolen

Methode
Umlagerung von aromatischen Hydroperoxiden
Hydrolyse von Diazoniumsalzen
Alkalischemelze von aromatischen Sulfonsäuren

## 10.6 REAKTIONEN

### 10.6.1 Übersicht

#### 10.6.1.1 Alkylierung

Phenole können mit Alkylhalogeniden zu Phenolethern alkyliert werden. Für Methylphenylether benutzt man vorteilhafterweise Dimethylsulfat. Mit Epoxiden bilden sich  $\beta$ -Hydroxyphenylether. Man arbeitet im alkalischen Medium, weil das Phenolat-Ion reaktiver ist.

#### 10.6.1.2 Oxidation

Phenole können mit starken Oxidationsmitteln wie Chromtrioxid unter Aufhebung des aromatischen Zustandes zu Chinonen oxidiert werden. Leichter gelingt die Oxidation von zweiwertigen *o*- oder *p*-Phenolen.

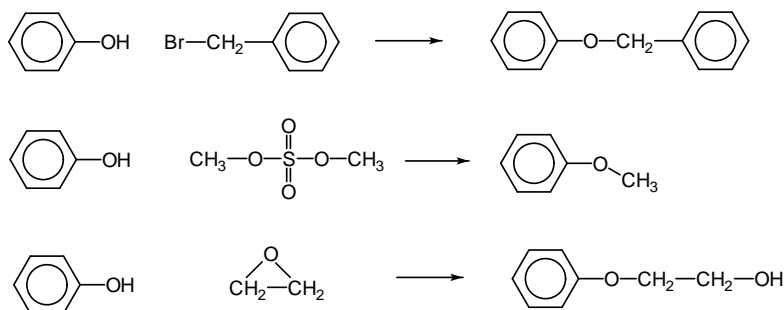
### 10.6.2 Spezielle Beispiele

#### 10.6.2.1 Alkylierung

Beispiele für die Alkylierungsreaktion werden in Abbildung 10.2 gezeigt.

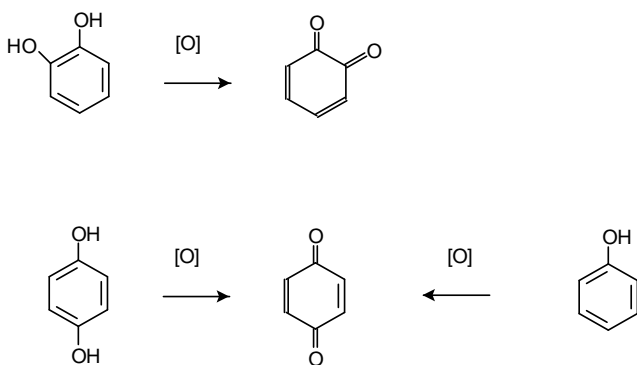
#### 10.6.2.2 Oxidation

Durch die Oxidation von Phenol oder Hydrochinon mit Chromtrioxid entsteht *p*-Benzochinon, die Oxidation von Brenzkatechin liefert *o*-Benzochinon. Die Oxi-



**Abbildung 10.2:** Bildung von Benzylphenylether aus Benzylbromid und Phenol (Phenolat ion), Bildung von Anisol aus Dimethylsulfat und Phenol, Bildung von 2-Phenoxyethanol aus Phenol und Oxiran

dition von Phenol und Hydrochinon wird in Abbildung 10.3 gezeigt.



**Abbildung 10.3:** Bildung von *o*-Benzochinon aus Brenzkatechin und *p*-Benzochinon aus Phenol oder Hydrochinon

# 11

---

## Ether

---

### 11.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Für Ether charakteristisch ist das mit beiden Valenzen an verschiedene organische Reste geknüpfte Sauerstoffatom. Die Bindungswinkel unterscheiden sich nicht stark von denen bei Wasser bzw. bei Alkoholen.

### 11.2 NOMENKLATUR

Im Gegensatz zu den Alkoholen werden aliphatische, aliphatisch-aromatische und aromatische Ether gemeinsam behandelt. Sie werden durch die Nennung der beiden an den Sauerstoff gebundenen Gruppen und der Endung *ether* benannt, z.B. Diethylether, Methyl-*tert*-butylether.

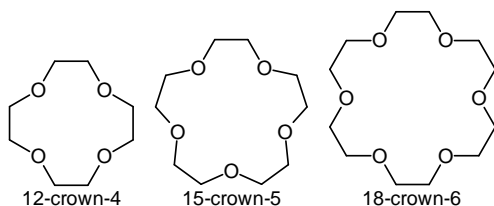
#### 11.2.1 Substitutionsnomenklatur

Einfachere Ether können auch nach Substitutionsnomenklatur benannt werden. Für einzelne spezielle Gruppen benutzt man Abkürzungen, die in Tabelle 11.1 zusammengestellt sind.

So würde Methylethylether als Methoxyethan bezeichnet werden, dies Substitutionsnomenklatur ist tatsächlich nur bei komplizierteren Verbindungen gebräuchlich.

**Tabelle 11.1:** Abkürzungen für Ether-Gruppen

Formel	Gruppe
$\text{CH}_3\text{-O-}$	Methoxy
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$	Ethoxy
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-}$	Phenoxy

**Abbildung 11.1:** Kronenether

### 11.2.1.1 Cyclische Ether

Cyclische Ether können nach der Heterocyclen-Nomenklatur benannt werden, z.B. 1,4-Dioxan oder Oxiran. Dreiring-Ether (Oxirane) werden oft als Epoxide bezeichnet.

### 11.2.1.2 Kronenether

Kronenether sind cyclische Ether, die aus aneinander gebundenen 1,2-Diethern bestehen. Kronenether besitzen die Fähigkeit zur Komplexierung von Kationen unter Bildung sogenannter Coronate. Im Falle von Metallkationen wird die Komplexierung durch attraktive Wechselwirkung der negativ polarisierten Sauerstoffe mit den Kationen erreicht. Kronenether sind in Abbildung 11.1 gezeigt.

## 11.3 EIGENSCHAFTEN

Die meisten Ether sind relativ reaktionsträge. Sie werden daher oft als Lösemittel in der präparativen organischen Chemie verwendet. Etherdämpfe sind farblos, und auch schwerer als Luft. Sie sammeln sich also an tiefgelegenen Stellen, z.B. in einem Labor. Gemische von Diethylether und Luft sind zwischen 2–36 Vol% explosiv. Ether bilden mit Luftsauerstoff hochexplosive Peroxide.



**Tabelle 11.2:** Beispiele wichtiger Ether

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Offenkettige Ether		
Diethylether	-116	35
Methyl- <i>tert</i> -butylether	-109	55
Epoxide (3-Ring-Ether)		
Ethylenoxid	-112	11
Propylenoxid	-112	34
Epichlorhydrin	-57	115
Cyclische Ether		
Tetrahydrofuran	-108	66
1,4-Dioxan	12	101
Morpholin	-7	129

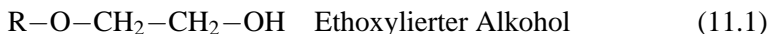
## 11.4 WICHTIGE VERTRETER

Wichtige Vertreter von Ethern sind in Tabelle 11.2 und in Abbildung 11.2 zusammengestellt.

### 11.4.1 Ethylenoxid

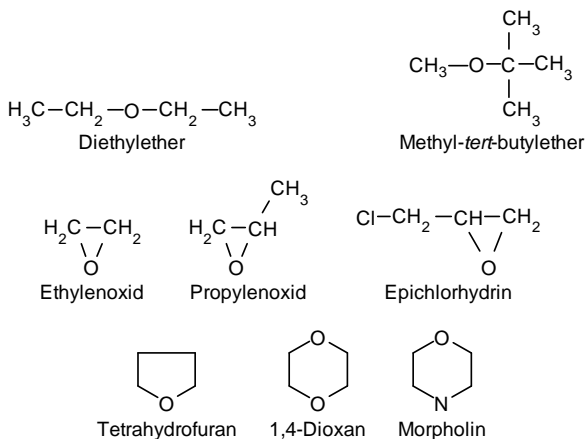
Ethylenoxid wird zur Ethoxylierung von Fettalkoholen, Alkylphenolen und Fettsäuren verwendet.

Ethoxylierte Fettalkohole werden als nichtionische Tenside mit geringer Schaumbildung verwendet.



### 11.4.2 Propylenoxid

Propylenoxid wird nach dem Chlorhydrin-Verfahren hergestellt. Es wird vor allem für Propylen glykol und Polypropylen glykol verwendet, für nichtionische Tenside, ferner für die Synthese von Allylalkohol und Glycerin. 70 % des Propylenoxides werden als Polyole für Polyurethane resp. Polyurethanschaumstoffe verwendet.



**Abbildung 11.2:** Wichtige Vertreter von Ethern

### 11.4.3 Epichlorhydrin

Epichlorhydrin wird zur Herstellung von Bisphenol-A-Glycidylethern, die Ausgangsprodukte für Epoxid Harze sind, verwendet.

### 11.4.4 Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran ist ein Lösemittel für Polyvinylchlorid. Weiterhin ist es ein Zwischenprodukt bei der Polyamid-, Polyester- und Polyurethan-Herstellung.

### 11.4.5 1,4-Dioxan

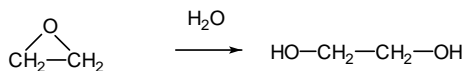
1,4-Dioxan ist ein Lösemittel für Celluloseester und Celluloseether. Es bildet Komplexe mit Schwefeltrioxid und ist in der präparativen Chemie von Interesse.

### 11.4.6 Morpholin

Morpholin wird für optische Aufheller, zur Herstellung von Vulkanisationshilfsmitteln für die Kautschuk- und Gummiindustrie und zur Herstellung von Pharma- und Pflanzenschutzwirkstoffen verwendet.

**Tabelle 11.3:** Methoden zur Herstellung von Ethern

<hr/> Methode <hr/>
Alkylierung von Alkoholen bzw. mit Alkylhalogeniden intermolekulare Dehydratierung von Alkoholen Alkoxylierung von Phenolen

**Abbildung 11.3:** Hydrolyse von Epoxiden

### 11.4.7 Methyl-*tert*-butylether

Methyl-*tert*-butylether (MTBE) hat eine hohe Klopfestigkeit und wird zur Erhöhung der Oktanzahl an Stelle von Bleiverbindungen eingesetzt. Es handelt sich um den Ether, der weltweit in den größten Mengen produziert wird<sup>1</sup>.

## 11.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Ethern finden sich in Tabelle 11.3.

## 11.6 REAKTIONEN

### 11.6.1 Übersicht

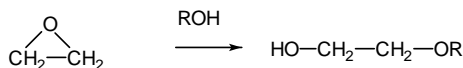
#### 11.6.1.1 Reaktionen von Epoxiden

**Ringöffnung bei Epoxiden.** Alle Reaktionen der Epoxidgruppe sind von einer Ringöffnung begleitet. Die Öffnung des Ringes läuft unter Säurekatalyse aber auch unter Basenkatalyse<sup>2</sup> wegen der Ringspannung des Dreiringes besonders leicht ab.

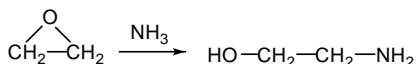
**Hydrolyse.** Bei der Hydrolyse entstehen Glykole. Die Reaktion ist in Abbildung 11.3 gezeigt.

<sup>1</sup>1985: 2.7 Mio t.

<sup>2</sup>im Gegensatz zu offenkettigen Ethern



**Abbildung 11.4:** Alkoholyse von Epoxiden



**Abbildung 11.5:** Aminolyse von Epoxiden

**Alkoholyse.** Durch die Reaktion von Epoxiden mit Alkoholen ergeben sich  $\beta$ -Hydroxyether, vgl. Abbildung 11.4.

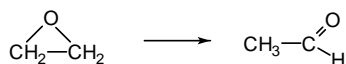
**Aminolyse.** Die Aminolyse liefert Aminoalkohole, wie in Abbildung 11.5 dargestellt.

**Isomerisierung.** Epoxide können sich bei erhöhten Temperaturen zu den isomeren Aldehyden umwandeln. Die Isomerisierung ist in Abbildung 11.6 gezeigt.

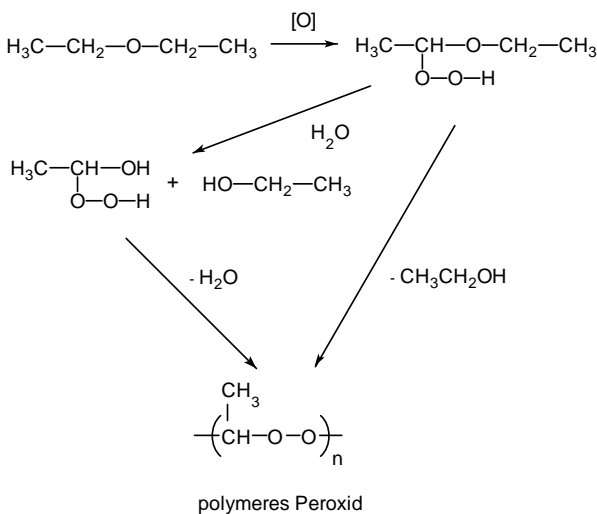
### 11.6.1.2 Reaktionen von offenkettigen Ethern

**Etherspaltung.** Ether werden durch Halogenwasserstoffsäuren hoher Konzentration und bei höheren Temperaturen zu den Alkoholen oder Alkylhalogeniden aufgespalten. Man nimmt an, daß im ersten Schritt die Etherbrücke protoniert wird. Das Halogenanion reagiert dann als Nukleophil mit dem Oxonium-Ion in einer Umkehrung der Williamson-Synthese.

Als Folgereaktion kann eine nukleophile Substitution des primär gebildeten Alkohols auftreten, wodurch man zwei Moleküle Alkylhalogenid heraus bekommt.



**Abbildung 11.6:** Isomerisierungsreaktion von Epoxiden



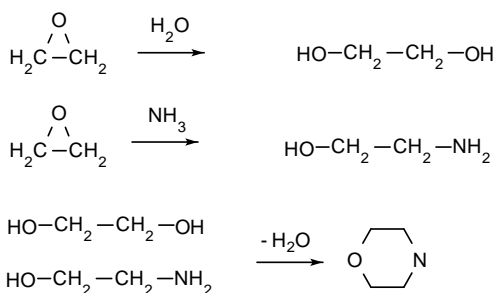
**Abbildung 11.7:** Mechanismus der Bildung von Peroxiden bei Ethern

**Autoxidation.** Bei längerem Stehenlassen von Ethern an der Luft und durch Licht entstehen bei Ethern Peroxide<sup>3</sup>, die beim Abdampfen heftige Explosionen verursachen können.

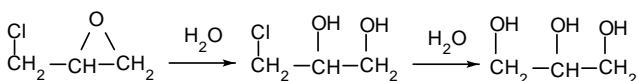
Die Gefahr ist vor allem bei niedrig siedenden Ethern gegeben. Peroxide sind schwerer flüchtig als der Ether, aus dem sie gebildet wurden und reichern sich bei der Destillation im Sumpf an. Werden die letzten Reste des Ethers abgedampft, so bleibt fast reines Peroxid zurück und die Temperatur im Sumpf erhöht sich. Nun beginnt sich das angereicherte Peroxid in einer thermischen Explosion zu zersetzen.

Bei höher siedenden Ethern ist die Gefahr einer Peroxid-Explosion geringer, wenn sich das Peroxid schon während der Destillation, also in verdünnter Lösung, weitgehend zersetzen kann und sich dadurch am Ende nicht mehr anreichert. Für die Bildung von Peroxiden wird ein Mechanismus wie in Abbildung 11.7 dargestellt, angenommen.

<sup>3</sup>die meisten Peroxide beginnen sich bei 60–120°C zu zersetzen



**Abbildung 11.8:** Hydrolyse von Ethylenoxid zu Glykol, Diethylenglykol und höheren Glykolen, Aminolyse zu den Aminoethanolen, Synthese von Morpholin durch Dehydratisierung



**Abbildung 11.9:** Synthese von Glycerin durch Hydrolyse von Epichlorhydrin

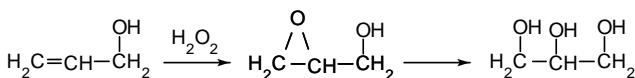
## 11.6.2 Spezielle Beispiele

### 11.6.2.1 Reaktionen von Epoxiden

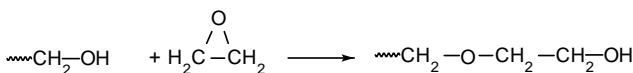
**Hydrolyse.** Ethylenglykol, oft kurz als Glykol bezeichnet wird durch Umsetzen von Ethylenoxid mit Wasser in Gegenwart von Schwefelsäure bei 150°C und 20–40 bar hergestellt. Daneben entstehen 9 % Diethylenglykol und weitere höhere Glykole. Durch Unterschuß von Wasser kann man die Ausbeute an höheren Glykolen noch erhöhen. Nach dem gleichen Mechanismus entsteht Propylenglykol aus Propylenoxid. Die ringöffnenden und ringschließenden Reaktionen sind in Abbildung 11.8 dargestellt,

Durch die Hydrolyse von Epichlorhydrin entsteht über das Zwischenprodukt 1-Chlor-2,3-Dihydroxypropan durch stufenweise Hydrolyse Glycerin. Die Reaktion wird unter Druck bei Temperaturen bis 200°C mit 10 % wäßriger Natronlauge durchgeführt. Bei dieser Synthesemethode fällt das Chlor als wertloses Calciumchlorid (nämlich bei der Herstellung des Allylchlorids nach dem Hypochlorit-Verfahren) und hier als Natriumchlorid an. Die Herstellung von Glycerin ist in Abbildung 11.9 wiedergegeben.

Es sind deshalb Anstrengungen unternommen worden Glycerin ohne Einsatz



**Abbildung 11.10:** Synthese von Glycerin aus Allylalkohol über das Glycid und Hydrolyse

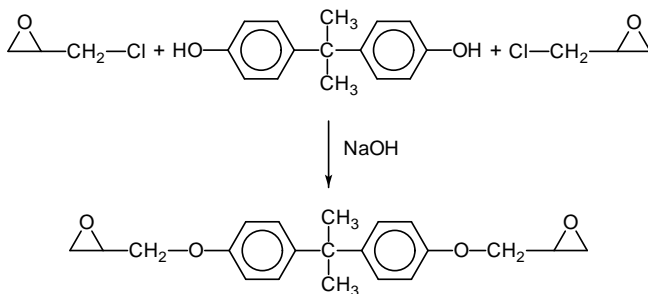


**Abbildung 11.11:** Ethoxylierung von Fettalkoholen

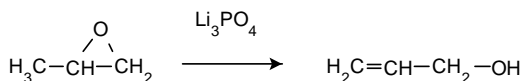
von Chlor herzustellen. Eine Syntheseroute geht daher vom Allylalkohol aus, der mit Wasserstoffperoxid zum Glycid epoxidiert wird und anschließend hydrolysiert wird, vgl. Abbildung 11.10. Allylalkohol dabei wird mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Wolframtrioxid bei 60–70°C behandelt.

**Alkoholyse.** Längerkettige Alkohole reagieren mit Ethylenoxid zu ethoxylierten Alkoholen, welche als Waschmittel verwendet werden. Die Ethoxylierung von Fettalkoholen ist in Abbildung 11.11 gezeigt.

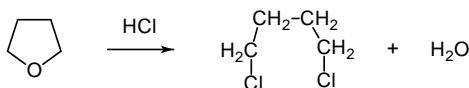
Epichlorhydrin reagiert mit Bisphenol-A basenkatalysiert zu einem Chlorhydrinether. Daraus wird ebenfalls durch die Wirkung der Base Chlorwasserstoff abgespalten. Dadurch entsteht ein Bisglycidylether. Durch eine Wiederholung dieser Reaktion entstehen längerkettige Ether mit endständigen Epoxidgruppen. Diese sind die Vorkondensate für Epoxid Harze, vgl. Abbildung 11.12.



**Abbildung 11.12:** Reaktion von Bisphenol-A mit Epichlorhydrin zu Bisglycidylethern



**Abbildung 11.13:** Isomerisierung von Propylenoxid zu Allylalkohol



**Abbildung 11.14:** 1,4-Dichlorbutan aus Tetrahydrofuran

**Aminolyse.** Mit wäßrigem Ammoniak reagiert Ethylenoxid zu Aminoethanolen. Es werden alle theoretisch möglichen Aminoethanole, nämlich das Ethanolamin, das Diethanolamin und das Triethanolamin gebildet. Die Mengenverhältnisse kann man durch das Verhältnis von Ammoniak und Ethylenoxid steuern. Diethanolamin wird zu Morpholin dehydratisiert.

**Isomerisierung.** Durch eine Isomerisierung von Propylenoxid kann Allylalkohol hergestellt werden. Als Katalysator verwendet man Lithiumphosphat ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ). Die Isomerisierung kann in der Gasphase oder in der flüssigen Phase durchgeführt werden. Bei der Durchführung in der flüssigen Phase wird Lithiumphosphat in hochsiedenden Alkylbenzolen fein suspendiert. Propylenoxid wird bei  $280^\circ\text{C}$  durchgeleitet und zu 60 % zu Allylalkohol isomerisiert. Die Isomerisierung von Propylenoxid ist in Abbildung 11.13 gezeigt.

### 11.6.2.2 Reaktionen von offenkettigen Ethern

**Etherspaltung.** Durch Kochen von Tetrahydrofuran mit Chlorwasserstoffsäure erhält man 1,4-Dichlorbutan, vgl. Abbildung 11.14. Aus 1,4-Dichlorbutan kann man weiter durch Substitution des Chlors mit Cyanid zum Adipodinitril kommen. Adipodinitril ist Zwischenprodukt bei der Produktion von Nylon-66.

**Autoxidation.** Die Autoxidation von Ethern ist in der Regel eine unerwünschte weil gefährliche Reaktion. Zuweilen verwendet man aber in Bindemitteln für Farben aber bewußt solche Komponenten, weil durch die Autoxidation der Trock-



nungsprozeß beschleunigt wird. Aus diesem Grund wird in Polyester Diethylenglykol und Triethylenglykol einkondensiert.

# 12

---

## Aldehyde und Ketone

---

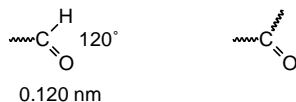
### 12.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Kennzeichnend für Aldehyde und Ketone ist die C=O Doppelbindung, welche bei Aldehyden endständig ist und sich bei Ketonen zwischen zwei Kohlenstoffresten befindet. Das Carbonyl-Kohlenstoffatom ist  $sp^2$ -hybridisiert. Die C=O Doppelbindung besteht aus einer s-p- $\sigma$ -Bindung und einer s-p- $\pi$ -Bindung. Die Carbonylgruppe ist planar und bildet mit den übrigen Bindungen einen Winkel von  $120^\circ$ .

Die Bindungsabstände bei Aldehyden sind in Tabelle 12.1 und Abbildung 12.1 zusammengefaßt.

**Tabelle 12.1:** Bindungsabstände bei Aldehyden

Bindung	Abstand [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
C-H	0.108	
C=O	0.120	630



**Abbildung 12.1:** Bindungsverhältnisse in Aldehyden (links) und Ketonen (rechts).

## 12.2 NOMENKLATUR

### 12.2.1 Aldehyde

Aldehyd ist ein Kunstname, gebildet aus alcohol dehydrogenatus<sup>1</sup>. Aldehyde werden mit dem Stammnamen des Kohlenwasserstoffes und der Endung *al* benannt, z.B. Ethanal.

Viele Trivialnamen werden aus dem lateinischen Stammname der Säure, zu der Aldehyde oxidiert werden können und der Endung *aldehyd* gebildet, z.B. Acetaldehyd für Ethanal<sup>2</sup>.

### 12.2.2 Ketone

Ketone werden mit der Positionsangabe der Carbonylgruppe als Präfix, dem Stammnamen des Kohlenwasserstoffes und dem Suffix *on* bezeichnet. In älterer Schreibweise wird die Position in Klammern der Endung nachgestellt, z.B. Butanon<sup>3</sup>. Weiterhin können die an der Carbonylgruppe gebundenen Gruppen auf *yl* mit dem Suffix *keton* verbunden werden, z.B. Methylethylketon für Butanon<sup>4</sup>.

Gebräuchlich ist vor allem Behandlung der Carbonylgruppe als Substituent: Position + *oxo* + Stammname + Endung: 2-Oxobutan für Butanon.

## 12.3 EIGENSCHAFTEN

### 12.3.1 Dipolmoment

Die Carbonylgruppe ist polar, weswegen die Aldehyde und Ketone höher schmelzen und sieden als unpolare Verbindungen gleicher Molmasse. Die Bildung von

<sup>1</sup>dehydrierter Alkohol. Tatsächlich können Aldehyde so aus Alkoholen hergestellt werden.

<sup>2</sup>von *lat.* acidum aceticum für Essigsäure

<sup>3</sup>Die Bezeichnung 2-Butanon oder Butanon-(2) ist hier nicht notwendig, da es aus Symmetriegründen nur *ein* Butanon gibt.

<sup>4</sup>Es wird hier gegen die Regel der alphabetischen Anordnung der Gruppen (korrekter Ethylmethylketon) verstoßen

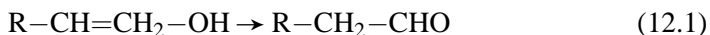
Wasserstoffbrücken *untereinander* ist nicht möglich. Aus diesem Grund liegen die Schmelzpunkte und die Siedepunkte wesentlich niedriger als die der entsprechenden Alkohole und der Carbonsäuren.

### 12.3.2 Löslichkeit

Niedrige Aldehyde und Ketone sind löslich in, bzw. mischbar mit Wasser. Dabei bilden sich mit Wasser nicht nur Wasserstoffbrücken, sondern auch Additionsprodukte von Wasser an die Carbonylgruppe in Form von geminalen Diolen (Hydratbildung). Ab fünf Kohlenstoffatomen sinkt die Wasserlöslichkeit. Aromatische Aldehyde und Ketone sind praktisch unlöslich in Wasser.

### 12.3.3 Keto-Enol-Tautomerie

Durch Wanderung von Wasserstoff in Form einer Gleichgewichtsreaktion ergibt sich eine tautomere Form, nämlich das Enol. Von wenigen Ausnahmen abgesehen liegt das Gleichgewicht vollkommen auf Seiten der Carbonylverbindung. Aus diesem Grund wandeln sich Enole als hypothetische Produkte bei einer Reaktion sofort in die entsprechenden Carbonylverbindungen um.



### 12.3.4 Geruch

Niedere Aldehyde riechen unangenehm stechend. Manche, besonders die aromatischen Aldehyde, riechen angenehm *aromatisch* und werden als Geruch- und Aromastoffe verwendet.

## 12.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Aldehyde und Ketone sind Tabelle 12.2 und in Abbildung 12.2 zusammengestellt.

### 12.4.1 Formaldehyd

Formaldehyd wird durch katalytische Oxidation von Methanol mit Luftsauerstoff hergestellt. Eine 38 % Lösung in Wasser kommt als Formalin in den Handel.

Tabelle 12.2: Beispiele wichtiger Aldehyde und Ketone

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Formaldehyd	-92	-21
Acetaldehyd	-121	20
Propionaldehyd	-81	49
<i>n</i> -Butyraldehyd	-99	76
Acrolein	-88	52
Crotonaldehyd	-69	104
Benzaldehyd	-26	178
Zimtaldehyd	-7	254
Keten	-56	-56
Aceton	-94	56
Methylethylketon	-86	80
Cyclohexanon	-47	155
Chloral	<sup>a</sup>	

<sup>a</sup> Chloral kommt als Hydrat  
in den Handel Fp.: 57°C

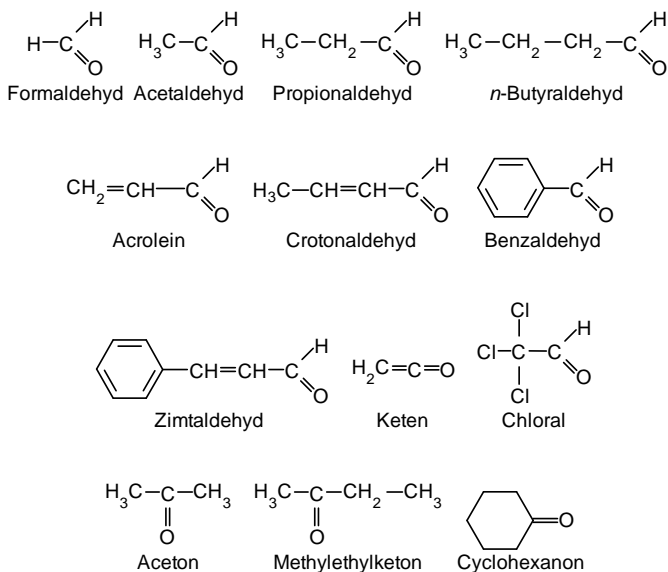
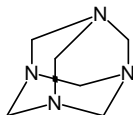


Abbildung 12.2: Formelbilder wichtiger Vertreter von Aldehyden und Ketonen

Formaldehyd polymerisiert leicht zu Paraformaldehyd bzw. trimerisiert zu Trioxan. Durch Erhitzen kann man aus diesen Produkten wieder Formaldehyd zurückgewinnen. Mit Ammoniak reagiert Formaldehyd zu Hexamethylentetramin (Urotropin), das die Adamantanstruktur besitzt. Urotropin dient zur Härtung von Phenol-Formaldehyd Harzen, wird zur Desinfektion der Harnwege verwendet<sup>5</sup>. Es besitzt die Adamantan-Struktur.



Hexamethylentetramin

Formaldehyd ist Ausgangsprodukt für Polyoxymethylen, Phenol-Formaldehyd Harze und Harnstoff-Formaldehyd Harze.

### 12.4.2 Acetaldehyd

Acetaldehyd wird durch katalytische Dehydrierung von Ethanol, Oxidation von Ethen, Addition von Wasser an Acetylen hergestellt. Acetaldehyd trimerisiert säurekatalysiert zu Paraldehyd. Durch Erhitzen kann man aus diesem Produkt wieder Acetaldehyd zurückgewinnen. Acetaldehyd ist ein Zwischenprodukt bei der Synthese von Essigsäure.

### 12.4.3 Aceton

Aceton wird hergestellt aus Benzol und Propen über Cumol und Oxidation, wobei auch Phenol entsteht (Hock-Prozeß). Aceton ist ein wichtiges Lösungsmittel, Ausgangsprodukt für die Synthese von Bisphenol-A, Methylmethacrylat. In Tabelle 12.3 ist die hauptsächliche Verwendung von Aceton zusammengefaßt.

### 12.4.4 Methylisobutylketon

Methylisobutylketon wird als Lösungsmittel in der Lackindustrie verwendet, ferner als Lösungsmittel zur Extraktion von Niob- und Tantalzeren, zum Entparaffinieren von Mineralölen, für die Flüssig-Flüssig-Extraktion, und auch anderes mehr.

<sup>5</sup>daher der Trivialname

**Tabelle 12.3:** Verwendung von Aceton

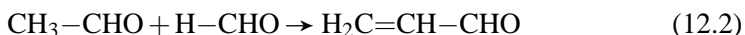
Verbindung	Anteil [%]
Methylmethacrylat	30
Methylisobutylketon	10
Bisphenol-A	10
Total (2004): 5 Mio t.	

### 12.4.5 Keten

Keten kann als das innere Anhydrid der Essigsäure aufgefaßt werden und wird auch aus dieser durch Dehydratisierung hergestellt. Ferner wird es durch Pyrolyse von Aceton gewonnen. Mit Essigsäure entsteht dabei Essigsäureanhydrid, mit Alkoholen entstehen Essigsäureester, z.B. mit Ethanol Ethylacetat.

### 12.4.6 Acrolein

Die klassische Synthese für Acrolein ist die Aldolkondensation von Acetaldehyd mit Formaldehyd:



Heute wird Acrolein durch Oxidation von Propen hergestellt.



Acrolein kann zu Allylalkohol reduziert werden und ist Ausgangsprodukt für Glycerin.

## 12.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen finden sich in Tabelle 12.4.

**Tabelle 12.4:** Methoden zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen

Methode
Aus Alkenen durch Hydroformylierung durch Addition von Kohlenmonoxid und Wasserstoff
Addition von Wasser an Acetylen bzw. Alkine
Durch Oxidation von Alkoholen
Durch Reduktion von Carbonsäurechloriden nach Rosenmund
Durch Formylierung von Aromaten (vgl. Synthese von Bisphenol-A, wobei anstelle von Formaldehyd Aceton verwendet wird)
Hydrolyse von geminalen Dihalogeniden
Hydrolyse von Vinylethern

## 12.6 REAKTIONEN

### 12.6.1 Übersicht

Aldehyde und Ketone sind sehr reaktionsfähig. Ihre Reaktivität beruht auf drei Grundreaktionen, nämlich: Additionen an die Carbonylgruppe<sup>6</sup>, Reaktionen am  $\alpha$ -C-Atom zur Carbonylgruppe und Oxidations- und Reduktionsreaktionen.

#### 12.6.1.1 Additionen an die Carbonylgruppe

Diese Additionsreaktionen sind oft gefolgt von einer Elimination von Wasser.

#### 12.6.1.2 Reaktionen am $\alpha$ -C-Atom zur Carbonylgruppe

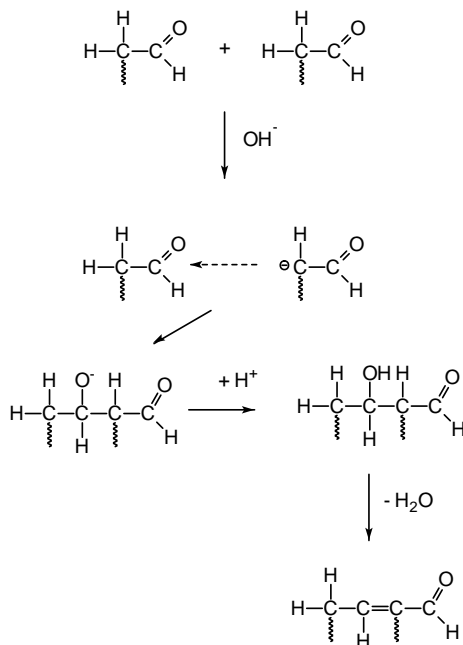
Das  $\alpha$ -C-Atom ist durch den elektronenanziehenden Effekt der Carbonylgruppe polarisiert und kann, wenn daran Wasserstoffatome anhängig sind, unter dem Einfluß von Basen Carbanionen bilden, die als Nukleophil wirken können. Diese Carbanionen können ihrerseits wieder an die Carbonylgruppe addieren.

#### 12.6.1.3 Aldolkondensation

Carbonylverbindungen mit Wasserstoffatomen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom sind acid, das heißt, sie können durch Einwirkung von Basen zu Carbanionen umgewandelt

<sup>6</sup>besonders mit Stickstoff-Derivaten können Additionen von Eliminierungen gefolgt sein, was den Eindruck einer Substitution der Doppelbindung erweckt ( $C=O \rightarrow C=N$ )





**Abbildung 12.3:** Allgemeines Prinzip der Aldolkondensation

werden. Bei der Aldolkondensation<sup>7</sup> wird eine Carbonylverbindung mit Wasserstoffatomen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in Gegenwart von Basen umgesetzt. Das dabei entstehende Carbanion eines Moleküls addiert an die Carbonylgruppe eines anderen Moleküls unter Bildung eines  $\beta$ -Hydroxyaldehyds bzw. -ketons. Es erfolgt verhältnismäßig leicht die Abspaltung von Wasser, weil sich dadurch eine zur Carbonylgruppe konjugierte Doppelbindung ausbilden kann.

Verwendet man ein Gemisch aus zwei Carbonylverbindungen oder ein unsymmetrisch substituiertes Keton, so sind prinzipiell vier verschiedene Aldole denkbar. Eine derartige Reaktionsführung wird in der Praxis vermieden, wenn man die verschiedenen Produkte nicht gut trennen kann. Das allgemeine Prinzip der Aldolkondensation ist in Abbildung 12.3 gezeigt.

<sup>7</sup>Aldol ist eine Zusammensetzung aus *Aldehyd* und *Alkohol*. Die Aldolkondensation ist zunächst eine Addition. Meist wird im Anschluß daran Wasser abgespalten, so daß die Bezeichnung *Kondensation* sich rechtfertigt

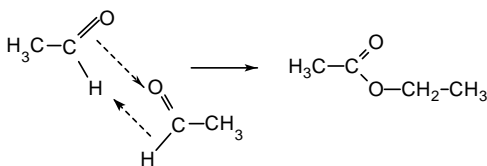
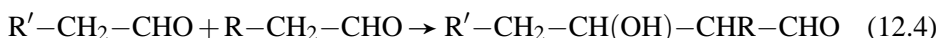


Abbildung 12.4: Mechanismus der Claisen-Tischtschenko-Reaktion



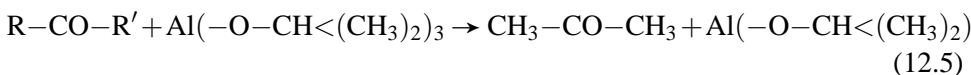
#### 12.6.1.4 Oxidations- und Reduktionsreaktionen

Die Carbonylgruppe stellt eine mittlere Oxidationsstufe dar und kann zur Carboxylgruppe oxidiert werden, oder zur Hydroxylgruppe reduziert werden.

**Canizzarro-Reaktion.** Eine besondere Stellung nimmt dabei die Cannizzaro-Reaktion ein, bei der basenkatalysiert zwei Moleküle Aldehyd in die entsprechende Carbonsäure und den Alkohol umgewandelt werden.

**Claisen-Tischtschenko-Reaktion.** Enolisierbare aliphatische Aldehyde können sich analog zu einer Cannizzaro-Reaktion umsetzen, wenn als Katalysatoren Aluminiumalkoholate eingesetzt werden, die zu schwach basisch sind, um eine Aldolkondensation einzuleiten. Es entsteht dabei aus zwei Molekülen Aldehyd unmittelbar ein Ester. Der Mechanismus der Claisen-Tischtschenko-Reaktion findet sich in Abbildung 12.4.

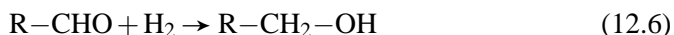
**Meerwein-Ponndorf-Reaktion.** Ketone werden mit Aluminiumisopropylat zu den entsprechenden Alkoholen reduziert.



Das Alkoholat wird mit wässriger Mineralsäure gespalten.

**Oxidation.** Durch starke Oxidationsmittel wie Salpetersäure kann man auch Ketone zu den Carbonsäuren aufspalten. Cyclische Ketone liefern dabei Dicarbonsäuren.

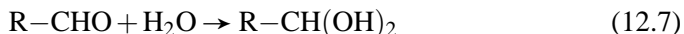
**Reduktion.** Die Carbonylgruppe kann mit Wasserstoff zu einer Hydroxylgruppe reduziert werden.



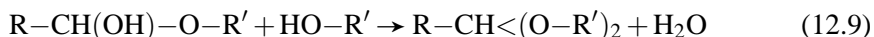
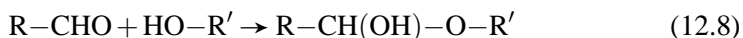
## 12.6.2 Spezielle Beispiele

### 12.6.2.1 Additionen an die Carbonylgruppe

**Hydrate und Acetale.** Mit Wasser bilden Carbonylverbindungen Hydrate. In den meisten Fällen sind diese Hydrate nicht isolierbar. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösungen bilden sich die Carbonylverbindungen zurück. Nur bei Carbonylverbindungen mit elektronenanziehenden Gruppen am  $\alpha$ -C-Atom (z.B. Chloralhydrat) sind die Hydrate stabil.



Die Addition eines Alkohols an einen Aldehyd liefert zunächst ein Halbacetal, das mit einem weiterem Molekül Alkohol das Acetal bildet. Die analoge Reaktion bei Ketonen liefert sogenannte Ketale. Die Reaktion verläuft unter Säurekatalyse in Form einer reversiblen Reaktion. Offenkettige Halbacetale sind instabil und können nicht als solche isoliert werden, dagegen sind Acetale und Ketale stabil und inert gegenüber Basen.

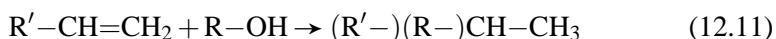


**Cyclische Acetale.** Glykole bilden cyclische Acetale und Ketale. Cyclische Halbacetale bei Zuckern ( $\rightarrow$  Cellulose, Abschnitt 21.4.2) sind stabil.

Bei Polyoxymethylen können die Endgruppen, die von ihrer Natur Halbacetale sind, mit Alkoholen verkappt werden. Das führt zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität.



**Gemischte Acetale.** Gemischte Acetale sind durch Addition von Alkoholen an Vinylether zugänglich.

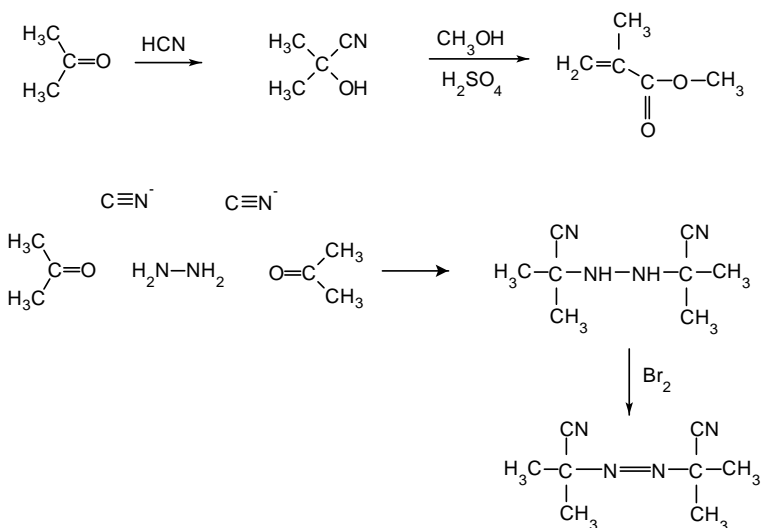


**Bisulfit-Addition.** Natriumhydrogensulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) wird von vielen Carbonylverbindungen addiert. Wenn man den Aldehyd in einer gesättigten wäßrigen Lösung von  $\text{NaHSO}_3$  suspendiert, so scheidet sich das Additionsprodukt kristallin ab. Auf diese Weise können aus Reaktionsgemischen Carbonylverbindungen selektiv extrahiert werden. Da die Reaktion reversibel ist, kann die Carbonylverbindung zurückgewonnen werden.

**Cyanhydrine.** Durch die Addition von Blausäure entstehen  $\alpha$ -Hydroxynitrile, auch als Cyanhydrine bezeichnet. Tatsächlich ist das reaktive Agens nicht die Blausäure, sondern das Cyanidion.

Das Additionsprodukt von Blausäure an Aceton, Acetoncyanhydrin ist ein Zwischenprodukt bei der Synthese von Methylmethacrylat. Unter dem Einfluß von Schwefelsäure wird unter Abspaltung von Wasser die Doppelbindung gebildet. Das Wasser wird gleichzeitig zur partiellen Hydrolyse des Nitrils zum Amid verbraucht. Tatsächlich fällt das Amid als Methacrylsäureamidsulfat an. Die Reaktion läuft bei  $80-140^\circ\text{C}$  ab. Durch Zusatz von Methanol wird der Ester gebildet, wobei Ammonhydrogensulfat anfällt. Die Synthesen von Methylmethacrylat und Azoisobutyronitril sind in Abbildung 12.5 gezeigt.

Die Synthese von Azoisobutyronitril geht ebenfalls von Aceton aus das mit Blausäure und Hydrazinhydrat versetzt wird. Die entsprechende Hydrazoverbindung wird mit Brom zur Azoverbindung oxidiert.



**Abbildung 12.5:** Synthese von Methylmethacrylat. Synthese von Azoisobutyronitril

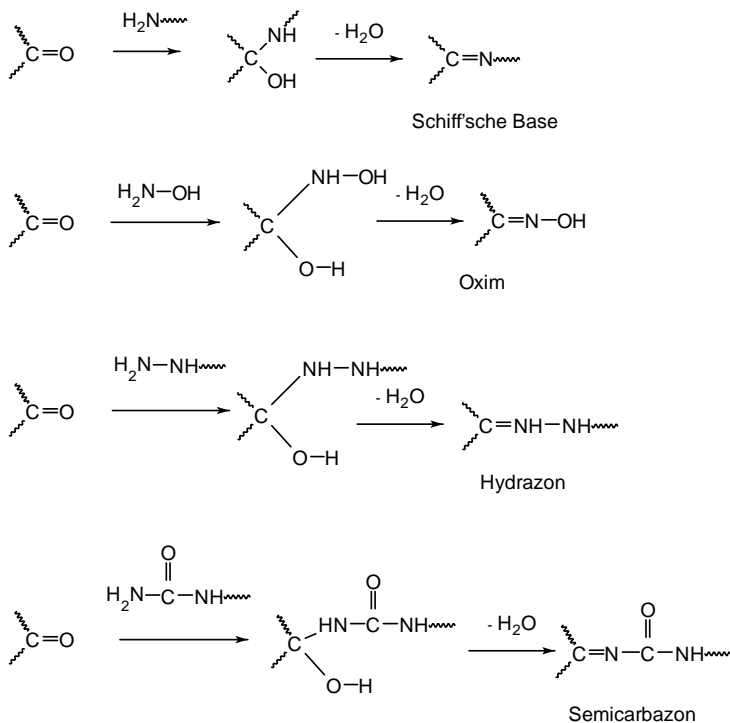
**Aminosäuren.** Bei der Synthese von  $\alpha$ -Aminosäuren nach Strecker wird in einer Eintopfreaktion Cyanid an die Carbonylgruppe addiert. Die Hydroxylgruppe wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Ammoniak durch diesen substituiert. Das Nitril wird durch Zusatz von Mineralsäure vollkommen zur Carbonsäure hydrolysiert.

**Addition von Acetylen.** Acetylen kann an Carbonylverbindungen addiert werden. Durch zweimalige Addition von Formaldehyd mit Kupferacetylid als Katalysator entsteht 1,4-Butindiol.



**Oxime.** Die Addition von Hydroxylamin unter Abspaltung von Wasser liefert Oxime. Technisch wichtig ist Cyclohexanonoxim. Dieses kann mit Schwefelsäure zum Caprolactam umgewandelt werden<sup>8</sup>. Caprolactam ist das Ausgangsprodukt

<sup>8</sup>Beckmann-Umlagerung

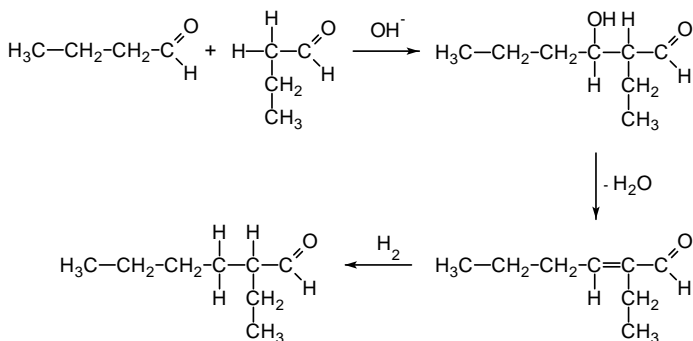


**Abbildung 12.6:** Additions- Eliminierungsreaktionen an der Carbonylgruppe: Schiff'sche Basen, Oxime, Hydrazone, Semicarbazone

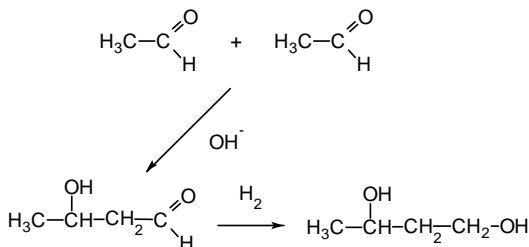
für die ringöffnende Polymerisation zum Nylon-6 (Perlon).

**Hydrazone, Semicarbazone.** Hydrazin aber auch substituierte Hydrazine, z.B. *N*-Phenylhydrazin oder Semicarbazid können an die Carbonylgruppe addiert werden, wobei sich im zweiten Schritt Wasser abspaltet. Diese Addukte kristallisieren in den meisten Fällen gut und haben scharfe Schmelzpunkte. Sie können zur Charakterisierung von Carbonylverbindungen durch Derivatisierung herangezogen werden. Das trifft auch für Oxime zu. Additions- Eliminierungsreaktionen an der Carbonylgruppe sind in Abbildung 12.6 zusammengestellt.

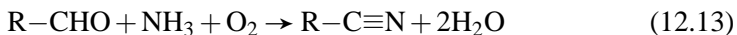
**Nitrile.** Nitrile können technisch durch Umsetzung von Aldehyden mit Ammoniak hergestellt werden. Die Reaktion läuft bei 200°C mit Thorium-Katalysatoren ab.



**Abbildung 12.7:** Aldolkondensation: Synthese von 2-Ethylhexanol aus Butanal



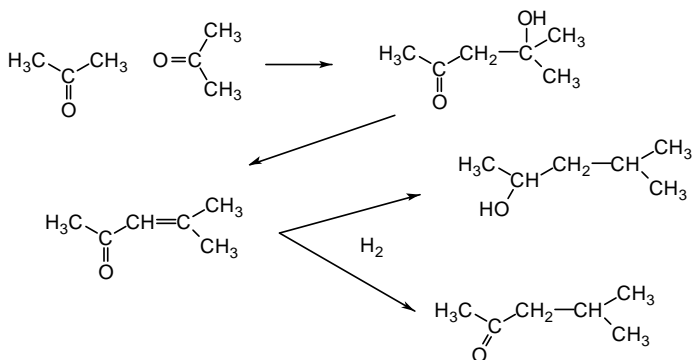
**Abbildung 12.8:** Aldolkondensation: Synthese von 1,3-Butandiol aus Acetaldehyd



### 12.6.2.2 Reaktionen am $\alpha$ -C-Atom zur Carbonylgruppe

Beispiele für die Aldolkondensation sind in den Abbildungen 12.7 und 12.8 gezeigt. Wenn man zwei Reaktanten verwendet, von denen einer keinen Wasserstoff am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom trägt, so können nur zwei Produkte entstehen. In der Regel ist auf Grund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten ein bestimmtes Produkt das Hauptprodukt.

Durch die Aldolkondensation kommt man aus kleinen Bausteinen sehr schnell zu hochwertigen größeren Produkten. Beispiele sind die Synthese von 2-Ethylhexanol aus Butanal. 2-Ethylhexanol wird mit Phthalsäureanhydrid zur Herstellung



**Abbildung 12.9:** Aldolkondensation von Aceton. Wasserabspaltung des Diacetonalkohols zu Mesityloxid. Hydrierung zu Methylisobutylketon und 4-Methyl-2-pentanol

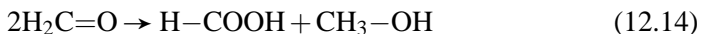
von Weichmachern verestert. Butanal kann durch Aldolkondensation von Acetaldehyd durch Abspaltung von Wasser aus dem entsprechenden Aldol und Crotonaldehyd und Hydrieren hergestellt werden.

1,3-Butandiol wird als Komponente für Polyester benötigt. Früher wurde daraus durch die Abspaltung von Wasser 1,3-Butadien gewonnen.

Die Aldolkondensation von Aceton liefert den Diacetonalkohol. Dieser reagiert unter Wasserabspaltung bei 100°C zum Mesityloxid. Dieses wird zu Methylisobutylketon und weiter zu 4-Methyl-2-pentanol hydriert, vgl. Abbildung 12.9.

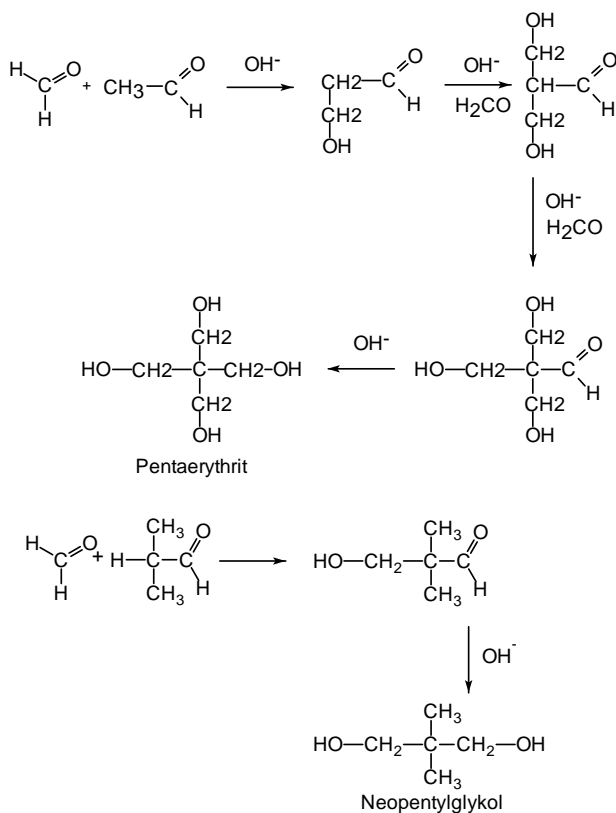
### 12.6.2.3 Oxidations- und Reduktionsreaktionen

**Cannizzaro-Reaktion.** Die Cannizzaro-Reaktion besteht in einer Disproportionierung zweier Moleküle einer Carbonylverbindung zu einem Alkohol und einer Carbonsäure unter dem Einfluß von Basen. Die Carbonylverbindung darf keine Wasserstoffatome am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom tragen, weil ansonsten eine Aldolkondensation einsetzt.



Man setzt daher für die Cannizzaro-Reaktion bevorzugt Formaldehyd ein, der auf Grund seiner Reaktivität zur Säure oxidiert wird. Bei der Umsetzung von Acetaldehyd mit Formaldehyd unter Basenkatalyse findet dreimal hintereinander eine Aldolkondensation statt, bis das ursprünglich zum Acetaldehyd gehörige

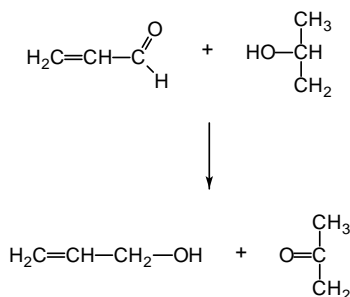




**Abbildung 12.10:** Pentaerythrit durch dreifache Aldolkondensation von Formaldehyd und Acetaldehyd und nachfolgende Cannizzaro-Reaktion. Neopentylglykol durch einfache Aldolkondensation von Formaldehyd an *i*-Butyraldehyd und Cannizzaro-Reaktion

$\alpha$ -Kohlenstoffatom vollständig mit Methylolgruppen substituiert ist. Die Reaktion geht mit überschüssigem Formaldehyd als Cannizzaro-Reaktion weiter unter Reduktion der Aldehydgruppe des Addukts. Damit entsteht Pentaerythrit. Pentaerythrit wird für die Herstellung von Carbonsäureestern (Alkydharze) aber auch als Pentaerythritnitrat für Sicherheitssprengstoffe verwendet. Die Synthesen von Pentaerythrit und Neopentylglykol werden in Abbildung 12.10 gezeigt.

Trimethylolpropan ist preiswerter als Glycerin und verdrängt dieses zum Großteil. Neopentylglykol ist eine Komponente zum Aufbau von Polyestern, Schmiermitteln. Die Veresterung wird durch sterische Hinderung erschwert, dafür sind die einmal gebildeten Ester besonders stabil.



**Abbildung 12.11:** Meerwein-Ponndorf-Reaktion zur Gewinnung von Allylkohol aus Acrolein und Isopropanol unter Gewinnung von Aceton als weiteres Produkt

**Claisen-Tischtschenko-Reaktion.** In Ländern, wo Ethanol teuer ist, z.B. durch Besteuerung, wird Ethylacetat nicht, wie sonst üblich, durch die Veresterung von Essigsäure mit Ethanol, sondern durch Claisen-Tischtschenko-Reaktion<sup>9</sup> aus Acetaldehyd hergestellt. Bei der Claisen-Tischtschenko-Reaktion findet im Prinzip eine Disproportionierung des Aldehydes zu einer Alkoholfunktion und einer Carbonsäurefunktion statt, welche man zusammen in einem Estermolekül wiederfindet.



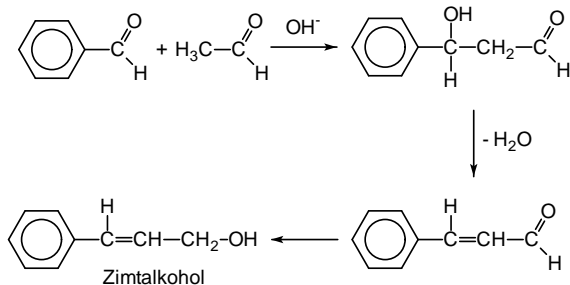
Als Katalysator dient Aluminiummethylat in einem Gemisch aus Ethanol und Ethylacetat. Die Reaktion wird bei 0–5°C durchgeführt.

**Meerwein-Ponndorf-Reaktion.** Bei 400°C wird in technischen Verfahren mit Magnesiumoxid-/Zinkoxid Katalysatoren Acrolein mit Isopropanol zu Allylkohol und Aceton umgesetzt, vgl. Abbildung 12.11. Auch die technische Herstellung von Zimtalkohol läuft über eine Meerwein-Ponndorf-Reaktion<sup>10</sup> ab. Die Synthese von Zimtaldehyd zeigt Abbildung 12.12.

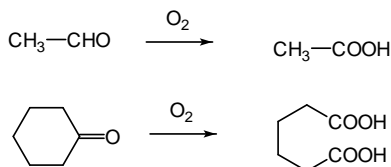
**Oxidation.** Aldehyde lassen sich leicht zu Carbonsäuren oxidieren. Manche Aldehyde reagieren schon beim Stehenlassen an Luft zu Carbonsäuren. Die Oxidation von Acetaldehyd liefert Essigsäure, Butanal kann auf diese Weise zu Buttersäure

<sup>9</sup>Ludwig Claisen (1851–1930), Вячеслав Евгениевич Тищенко, russ. Chemiker (St. Petersburg, 1861–1941)

<sup>10</sup>Hans Lebrecht Meerwein (1879–1965)



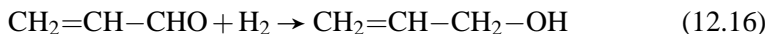
**Abbildung 12.12:** Synthese von Zimtaldehyd durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd. Reduktion des Zimtaldehyds durch Meerwein-Ponndorf-Reaktion



**Abbildung 12.13:** Oxidation von Acetaldehyd zu Essigsäure. Oxidation von Cyclohexanon zu Adipinsäure

umgewandelt werden. Technisch wichtige Oxidationsreaktionen werden in Abbildung 12.13 gezeigt. Durch Oxidation von Cyclohexanon mit Salpetersäure entsteht Adipinsäure, welche für Nylon-6,6 verwendet wird.

**Reduktion.** Durch Reduktion von Acrolein mit Wasserstoff erhält man Allylkohol.



# 13

---

## Chinone

---

### 13.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Chinone sind als cyclische durchkonjugierte Diketone aufzufassen. 1,3-Diketone existieren nicht. Nur Naphthochinone und Anthrachinone, *etc.* haben ein echtes  $\pi$ -Elektronensextett. Chinone sind als im allgemeinen nicht als aromatische Verbindungen anzusehen.

### 13.2 NOMENKLATUR

Der Name für die Chinone leitet sich von der Chinasäure<sup>1</sup> (1,3,4,5-Tetrahydroxycyclohexancarbonsäure) ab. Durch Dehydratisierung und Oxidation bildet sich *p*-Benzochinon.

Das einfachste Chinon leitet sich vom Benzol ab, an welchem formal in der 1-Stellung und in der 4-Stellung (also in der *para*-Stellung) Carbonylgruppen gebunden sind. Solche Chinone bezeichnet man als *p*-Chinone. Daneben gibt es *o*-Chinone, bei denen die Carbonylgruppen in 1,2-Stellung gebunden sind.

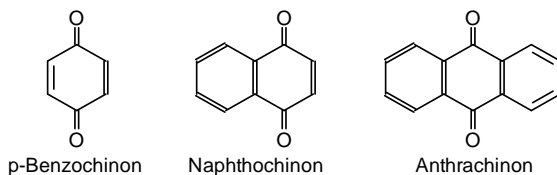
Die Namen für Chinone werden in der Regel vom aromatischen Kohlenstoffgerüst hergeleitet, aus dem sie formal gebildet werden können, z.B. Naphthochinon aus Naphthalin.

---

<sup>1</sup>kommt in der Chinarinde vor, aber auch in Kaffeebohnen, Heu, u.a.

**Tabelle 13.1:** Beispiele wichtiger Chinone

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
<i>p</i> -Benzochinon	113	subl.
Naphthochinon	121	subl.
Anthrachinon	284	379

**Abbildung 13.1:** Wichtige Chinone

### 13.3 EIGENSCHAFTEN

Chinone weisen konjugierte Doppelbindungen auf und lassen sich leicht zu den entsprechenden Phenolen reduzieren.

### 13.4 WICHTIGE VERTRETER

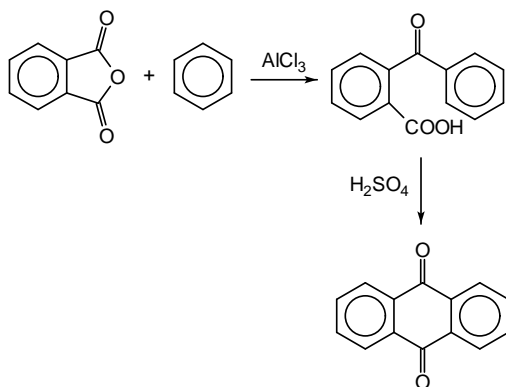
Beispiele wichtiger Chinone finden sich in Tabelle 13.1 und Abbildung 13.1.

#### 13.4.1 Anthrachinon

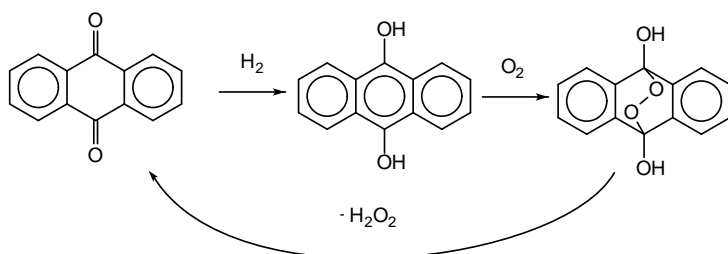
Anthrachinon kann durch eine Friedel-Crafts-Acylierung von Phthalsäureanhydrid hergestellt werden, vgl. Abbildung 13.2. Anthrachinon kann zur Herstellung von Wasserstoffperoxid verwendet werden, vgl. Abbildung 13.3. Durch katalytische Hydrierung entsteht das Anthrahydrochinon. Anthrahydrochinon ist instabil. Es oxidiert in Gegenwart von Luft zum Peroxid, das unter Rückbildung von Anthrachinon Wasserstoffperoxid abspaltet.

### 13.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Chinonen finden sich in Tabelle 13.2.



**Abbildung 13.2:** Anthrachinon durch Friedel-Crafts-Acylierung von Phthalsäureanhydrid



**Abbildung 13.3:** Katalytische Hydrierung von Anthrachinon zu Anthrahydrochinon, Oxidation zum Peroxid und Abspaltung von Wasserstoffperoxid

**Tabelle 13.2:** Methoden zur Gewinnung von Chinonen

---

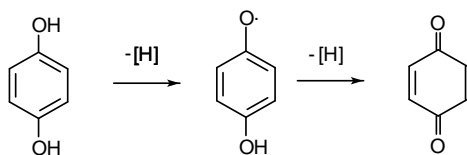
Methode

---

Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Friedel-Crafts-Acylierung mit aromatischen Dicarbonsäureanhydriden

---



**Abbildung 13.4:** Redoxreaktionen von Chinonen zu Phenolen über Semichinone

## 13.6 REAKTIONEN

### 13.6.1 Übersicht

#### 13.6.1.1 Reduktion

Chinone lassen sich leicht zu den entsprechenden Phenolen reduzieren. Das Reaktionsschema für die stufenweise Hydrierung bzw. Dehydrierung erklärt, warum Chinone als Radikalfänger wirksam sind und auf diese Weise als Stabilisatoren für Monomere und Polymere verwendet werden können. Dabei spielt das Semichinon als vergleichsweise stabiles Radikal eine Rolle. Redoxreaktionen von Chinonen illustriert Abbildung 13.4.

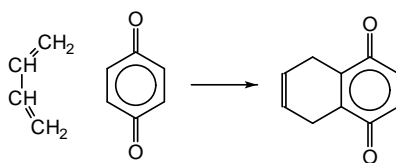
#### 13.6.1.2 Diels-Alder-Reaktion

*p*-Chinone verhalten sich gegenüber 1,3-Dienen wie Dienophile und gehen eine Diels-Alder-Reaktion ein.

### 13.6.2 Spezielle Beispiele

#### 13.6.2.1 Diels-Alder-Reaktion

*p*-Benzochinon verhält sich gegenüber 1,3-Dienen wie ein Dienophil und liefert in einer Diels-Alder-Reaktion Tetrahydronaphthochinon, vgl. Abbildung 13.5.



**Abbildung 13.5:** Tetrahydronaphthoquinon durch Diels-Alder-Reaktion von *p*-Benzoquinon und Butadien



# 14

---

## Amine

---

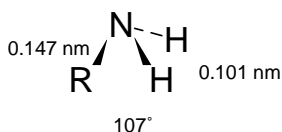
Amine sind die entsprechenden Stickstoffanaloga zu den Alkoholen und Ethern. Unterscheide sind vor allem durch die Dreiwertigkeit des Stickstoffes und seine Basizität in dieser Oxidationsstufe begründet.

### 14.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die Valenzen gehen vom Stickstoffatom weg wie die Kanten von der Spitze einer Pyramide, weil Das Stickstoffatom ein nichtbindendes Elektronenpaar trägt, vgl. Abbildung 14.1. Der Winkel ist ca.  $107^\circ$ . Bei den Bindungen handelt es sich um  $sp^3$ -s-Bindungen. Die Bindungen können bei Raumtemperatur umklappen<sup>1</sup>, weil die Energie des Übergangszustandes mit 88 kJ/mol verhältnismäßig niedrig ist. Aus diesem Grund können bei unsymmetrisch substituierten Stickstoffatomen keine Enantiomeren<sup>2</sup> isoliert werden. Das trifft nicht zu, wenn das Stickstoffatom z.B.

<sup>1</sup>genau so, wie es bei einem Regenschirm nicht passieren sollte

<sup>2</sup>Enantiomere sind optische Antipoden, mit einer Symmetrie wie Bild und Spiegelbild



**Abbildung 14.1:** Bindungsverhältnisse bei Aminen

Bestandteil eines Ringsystems ist, also wenn eine sterische Hinderung vorliegt.

## 14.2 NOMENKLATUR

Man betrachtet Amine als organische Substitutionsprodukte des Ammoniaks und setzt die Namen der organischen Reste vor die Bezeichnung *amin*, z.B. Ethylamin.

Besonders bei komplizierteren Aminen sind eine Reihe von Trivialnamen gebräuchlich, weil diese schon früh als besonders biologisch wirksam erkannt wurden. Weil sie als auffallende Eigenschaft eine alkalische Reaktion zeigen, wurden diese unter dem übergeordneten Name Alkaloide zusammengefaßt. Dazu gehören Genußmittel wie Coffein, Hygrin (Cocastrauch), Piperin (Pfefferstrauch), Arzneimittel, wie Atropin (Tollkirsche, pupillenvergrößernd) Papaverin (Mohn, gegen Husten), aber auch Gifte und Drogen wie Nikotin (Tabakpflanze, Schädlingsbekämpfungsmittel), Morphin (Mohn), Lupinin (nicht gekochte Bohnen).

Eine ganze Reihe dieser Verbindungen sind cyclisch mit dem Stickstoff im Ring und sind aus diesen Gründen zu den Heterocyclen zu rechnen.

Die Substanzklasse der Vitamine ist chemisch nicht einheitlich und hat ihren Namen aus historischen Gründen behalten.

Amine werden in primäre, sekundäre und tertiäre Amine eingeteilt, je nachdem, ob am Stickstoff ein, zwei oder drei organische Reste hängen.

## 14.3 EIGENSCHAFTEN

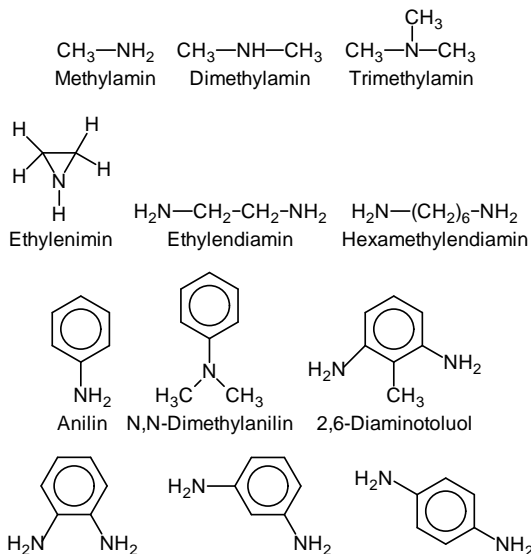
Amine sind analog zu Ammoniak basisch. Auf Grund der Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, liegen die Siedepunkte höher als bei Alkanen mit vergleichbarer Molmasse. Amine sind gut in Wasser löslich, weil sie auch mit Wasser Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Die Wasserlöslichkeit nimmt mit zunehmender Größe der organischen Reste ab. Niedere Amine riechen stechend. Höhere Amine riechen nach Fisch. Tatsächlich ist ein Amin für den Geruch, der bei der beginnenden Verwesung von Fisch entsteht, verantwortlich.

## 14.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Amine finden sich in Tabelle 14.1 und Abbildung 14.2.

**Tabelle 14.1:** Beispiele wichtiger Amine

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Methylamin	-92	-7.5
Dimethylamin	-96	7.5
Trimethylamin	-117	3
Ethylenimin	-	56
Ethylendiamin	8	117
Hexamethylendiamin	39	196
Anilin	-6	184
<i>N,N</i> -Dimethylanilin	3	194
2,6-Diaminotoluol	104	-
<i>o</i> -Phenylendiamin	104	252
<i>m</i> -Phenylendiamin	63	287
<i>p</i> -Phenylendiamin	142	267

**Abbildung 14.2:** Wichtige Vertreter für Amine

### 14.4.1 Methylamine

Die drei Methylamine Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von Lösungsmitteln, Pharmazeutika und Detergentien. Die größte Bedeutung hat das Dimethylamin als Zwischenprodukt für *N,N*-Dimethylformamid.

### 14.4.2 Ethylenimin

Ethylenimin wird hauptsächlich zu Polyethylenimin verarbeitet, das in der Papierindustrie als Verarbeitungshilfsmittel verwendet wird. Es wird aus 1,2-Dichlorethan durch Umsetzung mit Ammoniak hergestellt.

### 14.4.3 Ethylendiamin

Ethylendiamin wird aus 1,2-Dichlorethan hergestellt. Es ist ein Zwischenprodukt für Vernetzer für Kautschuk, Pharmaka und für den Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)

### 14.4.4 Hexamethylendiamin

Hexamethylendiamin findet neben der Verwendung als Baustein für Nylon-6,6 auch Verwendung als Komponente für Diisocyanate<sup>3</sup>.

### 14.4.5 Anilin

Anilin ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der Chemie der Aromaten. Eine Übersicht über die Verwendung von Anilin gibt Tabelle 14.2.

### 14.4.6 Diaminotoluol

Die Diaminotoluole werden im Isomerengemisch zur Herstellung von Diisocyanaten verwendet.

## 14.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Aminen finden sich in Tabelle 14.3.

---

<sup>3</sup>Diisocyanate sind Komponenten für Polyurethane

**Tabelle 14.2:** Verwendung von Anilin

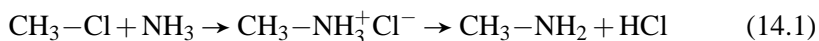
Produkte	Anteil [%]
Isocyanate	60
Vulkanisationsbeschleuniger	25
Farbstoffe	
Hydrochinon	
Pharmazeutika	
Pestizide	
Total ca. 2.7 Mio t. (2003)	

**Tabelle 14.3:** Methoden zur Herstellung von Aminen

Methode
Alkylierung mit Ammoniak von Halogeniden
Reduktion von Nitroverbindungen
Addition von Ammoniak an Doppelbindungen
Reduktion von Carbonsäureamiden

### 14.5.1 Alkylierung von Ammoniak

Ammoniak kann mit primären und sekundären Alkylhalogeniden alkyliert werden.



Dabei entsteht als Zwischenstufe ein Salz.

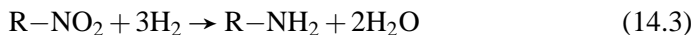
### 14.5.2 Addition von Ammoniak an Doppelbindungen

An Doppelbindungen kann Ammoniak mit Kobaltsalzen als Katalysator addiert werden.



### 14.5.3 Reduktion von Nitroverbindungen

Besonders aromatische Amine werden durch die Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen mit Wasserstoff oder Eisen in Gegenwart von Mineralsäuren hergestellt.

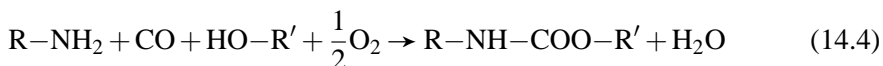


## 14.6 REAKTIONEN

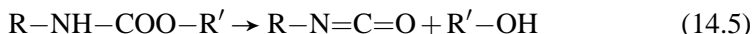
### 14.6.1 Übersicht

#### 14.6.1.1 Oxidative Carbonylierung

Die Aminogruppe kann mit Kohlenmonoxid und Alkoholen in Gegenwart von Sauerstoff zu Urethanen umgesetzt werden. Als Katalysator wird Palladium verwendet.



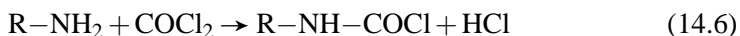
Durch Thermolyse kann man das Urethan in das Isocyanat überführen, wobei man den Alkohol zurückgewinnt. Das ist die Umkehrung der Addition von Alkoholen an Isocyanate.



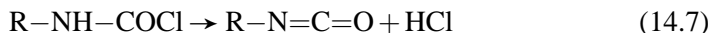
Bei der Synthese von Isocyanaten mit Phosgen geht im Gegensatz dazu das gesamte Chlor als Chlorwasserstoff verloren.

#### 14.6.1.2 Phosgenierung

Durch Reaktion mit Phosgen bilden sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Isocyanate. In der ersten Stufe entsteht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Carbaminsäurechlorid:



Das Carbaminsäurechlorid kann durch Erhitzen weiteren Chlorwasserstoff abspalten, wobei sich ein Isocyanat bildet:



### 14.6.1.3 Diazotierung

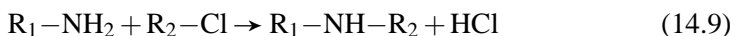
Primäre aliphatische und aromatische Amine reagieren mit salpetriger Säure zu Diazonium-Salzen.



Die Diazonium-Salze aliphatischer Amine spalten sofort molekularen Stickstoff ab und liefern als Endprodukt das mit X substituierte Alkan. Aromatische Diazoniumsalze können isoliert werden und sind Ausgangsprodukte für vielseitige Synthesen. Besonders bei der Synthese von Farbstoffen kommen Diazotierungsschritte und Azokupplungen vor.

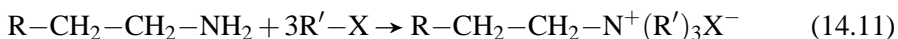
### 14.6.1.4 N-Alkylierung und N-Acylierung

Durch Reaktion mit Alkyl-Halogeniden, Aryl-Halogeniden bzw. Carbonsäurehalogeniden entstehen höhere Amine<sup>4</sup> bzw. Amide.



### 14.6.1.5 Eliminierung nach Hofmann

Amine werden zunächst mit Alkylhalogeniden alkyliert. Dabei entstehen letztlich quartäre Ammoniumsalze.



<sup>4</sup>aus einem primären ein sekundäres Amin, aus einem sekundären Amin wird ein tertiäres

Das quartäre Ammoniumsalz wird anschließend mit Silberhydroxid in ein Hydroxid übergeführt.



Durch anschließendes Erhitzen wird unter Abspaltung von Wasser ein Alken gebildet.



## 14.6.2 Spezielle Reaktionen

### 14.6.2.1 Oxidative Carbonylierung

Aus Anilin gewinnt man durch Umsetzung mit Ethanol und Kohlenmonoxid *N*-Phenylethylurethan.

### 14.6.2.2 Phosgenierung

Hexamethyldiamin, Diaminotoluol<sup>5</sup> werden durch Phosgenierung zum Hexamethylendiisocyanat umgewandelt. Die Synthesen von Toluylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat werden in Abbildung 14.3 gezeigt.

### 14.6.2.3 Diazotierung

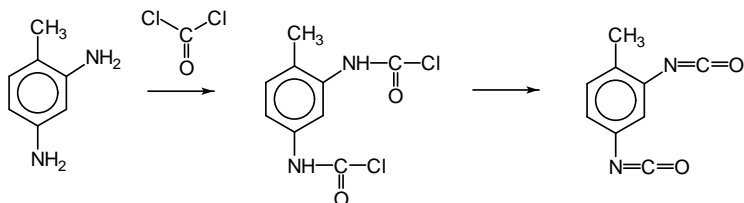
Ein Beispiel für eine Diazotierung und Azokupplung gibt Abbildung 14.4.

### 14.6.2.4 Eliminierung nach Hofmann

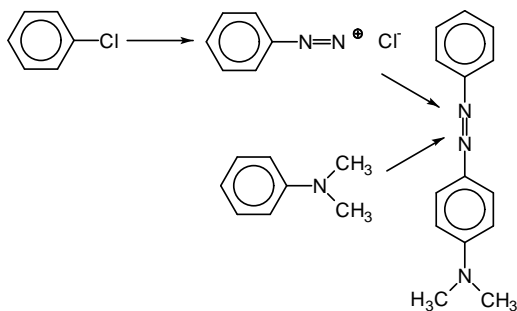
Propylamin liefert durch Hofmann-Eliminierung Propen. Man alkyliert mit Methylchlorid, weil das dabei entstehende quartäre Amin nur vom Propylrest Wasser abspalten kann.

<sup>5</sup>im Isomerengemisch als 2,4-Diaminotoluol und 2,6-Diaminotoluol

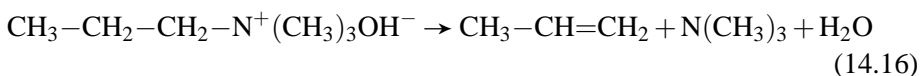
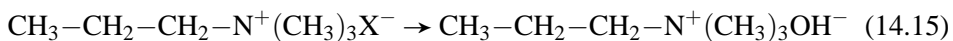
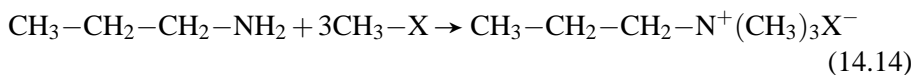




**Abbildung 14.3:** Synthese von Toluylendiisocyanat; Hexamethyldiisocyanat durch Phosgenierung von Diaminotoluol, bzw. Hexamethyldiamin



**Abbildung 14.4:** Beispiel für eine Diazotierung und Azokupplung



---

# Carbonsäuren und Anhydride

---

## 15.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

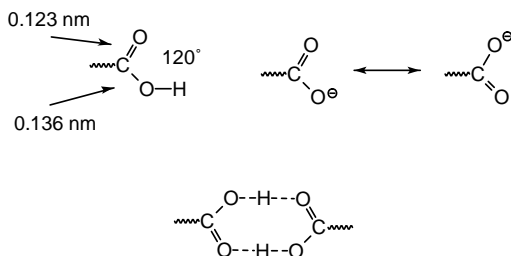
Der Kohlenstoff in der Carboxylgruppe ist  $sp^2$ -hybridisiert. Die Bindungswinkel ausgehend vom Kohlenstoffatom betragen jeweils  $120^\circ$ . Die  $-O-H$  Gruppe ist gewinkelt. Die Bindungsabstände bei Carbonsäuren sind in Tabelle 15.1 zusammengefaßt.

## 15.2 NOMENKLATUR

Trivialnamen sind häufig. Man sucht die längste Kette einschließlich der  $COOH$ -Gruppe heraus und hängt *säure* an den Namen des Kohlenstoffgerüsts, z.B. Ethansäure für Essigsäure. Oft benennt man den Rest, der an der Carboxylgruppe hängt und hängt die Endung *carbonsäure* an, Methylcarbonsäure für Essigsäure. Die Positionen werden von der Carboxylgruppe aus beginnend mit 1 numeriert oder man verwendet griechische Buchstaben beginnend mit  $\alpha$  vom Rest. So erhält bei der Essigsäure die Methylgruppe die Bezeichnung 2 oder  $\alpha$ . Phenylcarbonsäuren werden als Benzoesäuren bezeichnet. Mehrere Carboxylgruppen im Molekül werden *di*,

**Tabelle 15.1:** Bindungsabstände bei Carbonsäuren

Bindung	Abstand [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
C=O	0.123	629
C-O	0.136	340



**Abbildung 15.1:** Mesomeriestabilisiertes Carbonsäureanion. Dimere Carbonsäuren durch Wasserstoffbrückenbindung

*tri*, u.s.w. gekennzeichnet.

Salze der Carbonsäuren werden zumeist nach dem lateinischen Namen der Carbonsäure und der Endung *at* bezeichnet, z.B. Natriumacetat für das Natriumsalz der Essigsäure.

Unvollständige Reste von Säuren werden zum Teil mit den lateinischen Namen und durch *oyl* abgekürzt, z.B. Acetyl- für den Essigsäurerest bzw. Benzoyl- für den Benzoesäurerest.

## 15.3 EIGENSCHAFTEN

### 15.3.1 Acidität

Carbonsäuren sind sauer. Die Acidität rührt daher, weil durch die Abspaltung des Protons sich eine mesomeriestabilisierte Struktur gebildet wird. Dabei kann auf Grund der Symmetrie nicht entschieden, an welchem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe sich die negative Ladung befindet. Die Acidität hängt von der Natur der Reste ab. Chloressigsäure ist wesentlich stärker sauer als Essigsäure. Die mesomeren Formen werden in Abbildung 15.1 gezeigt.

### 15.3.2 Wasserstoffbrücken

Carbonsäuren dimerisieren durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Bindungen sind verhältnismäßig stabil und werden auch in der Gasphase nicht vollständig zerstört.

### 15.3.3 Löslichkeit

Niedere Carbonsäuren sind mit Wasser mischbar bzw. in Wasser löslich. Bei höheren Carbonsäuren überwiegen die Eigenschaften des Kohlenstoffgerüsts und diese sind nicht mehr in Wasser löslich.

### 15.3.4 Salze

Salze von niederen Carbonsäuren sind in Wasser löslich, in organischen Lösungsmitteln nicht löslich. Bei Salzen von höheren Carbonsäuren ist eine gewisse Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gegeben und man benutzt diese Tatsache um z.B. Metallkatalysatoren in organische Phasen einzubringen (Cobaltoctat). Der Schmelzpunkt liegt oft über der Zersetzungstemperatur des Salzes.

## 15.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Carbonsäuren finden sich in Tabelle 15.2 und in den Abbildungen 15.2 und 15.3. Carbonsäureanhydride sind in der Abbildung 15.4 zusammengestellt.

### 15.4.1 Carbonsäuren

#### 15.4.1.1 Ameisensäure

Ameisensäure wird durch Hydratisierung von Kohlenmonoxid  $\rightarrow$  Synthesegas, Abschnitt 2.3.1, hergestellt. Die Verwendung von Ameisensäure ist in Tabelle 15.3 zusammengestellt,

#### 15.4.1.2 Essigsäure

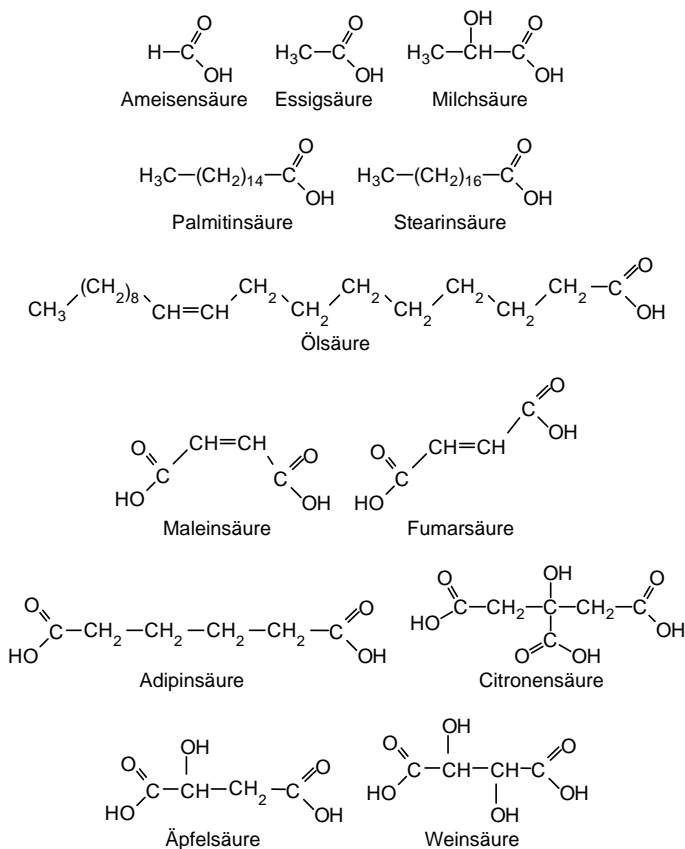
Essigsäure ist eine farblose, flüssige, ätzende, typisch nach Essig riechende Carbonsäure. Wässrige Lösungen der Essigsäure werden Essig genannt. Die Salze der Essigsäure werden als Acetate bezeichnet. Technisch wird Essigsäure durch Reaktion von Methanol mit Kohlenmonoxid unter Druck hergestellt. Die Verwendung der Essigsäure ist in Tabelle 15.4 skizziert.

**Tabelle 15.2:** Beispiele wichtiger Carbonsäuren

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Monocarbonsäuren		
Ameisensäure	8	100
Essigsäure	16	116
Milchsäure	–	–
Palmitinsäure (Hexadecansäure)	61	–
Ölsäure ( <i>cis</i> -9-Octadecensäure)	13	194
Stearinsäure (Octadecansäure)	67	
Benzoessäure	122	249
Dicarbonsäuren		
Adipinsäure	152	
Fumarsäure	299	
Citronensäure	152	
D(-)-Äpfelsäure	100	
D(-)-Weinsäure	172	
L(+)-Weinsäure	172	
D,L-Weinsäure	210	
Orthophthalsäure	210	
Isophthalsäure	341	
Terephthalsäure	>300	
Trimellithsäure		
(1,2,4-Benzoltricarbonsäure)	165	
Pyromellithsäure		
(1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure)	281	
Anhydride		
Acetanhydrid	–73	138
Maleinsäureanhydrid	54	200
Phthalsäureanhydrid	131	284
Trimellithsäureanhydrid	229	
Pyromellithsäureanhydrid	165	–
1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäureanhydrid	283	397

**Tabelle 15.3:** Verwendung von Ameisensäure

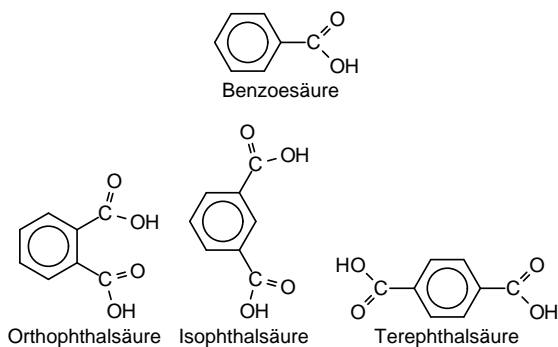
Verwendung
Formiate
Textilindustrie
Lederindustrie
Desinfektion von Fässern
Konservierung von Lebensmitteln
Beizmittel



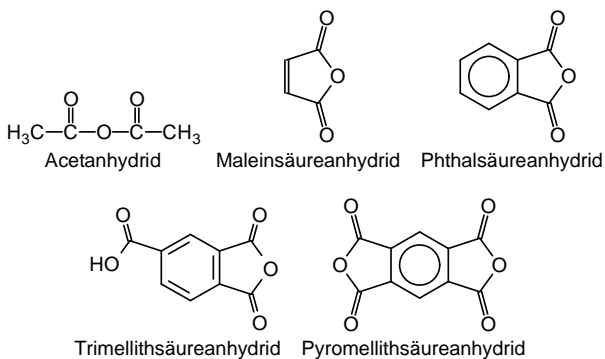
**Abbildung 15.2:** Wichtige aliphatische Carbonsäuren

**Tabelle 15.4:** Verwendung von Essigsäure

Produkt	Anteil [%]
Vinylacetat	50
Celluloseacetat	16
Acetanhydrid, Acetamid	15



**Abbildung 15.3:** Wichtige aromatische Carbonsäuren



**Abbildung 15.4:** Wichtige Carbonsäureanhydride



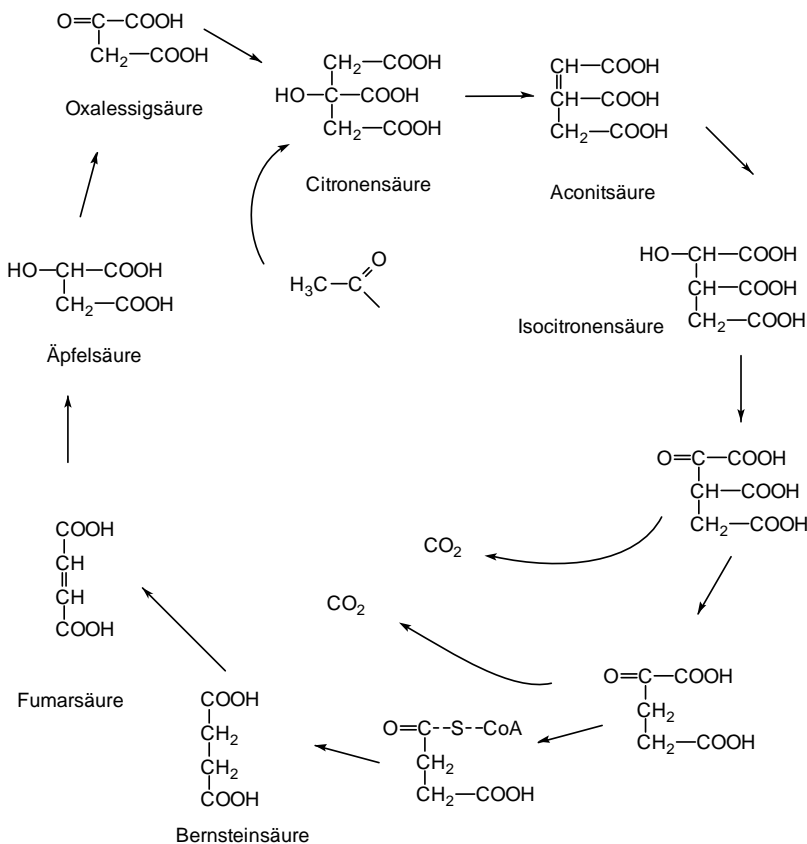


Abbildung 15.5: Citronensäurezyklus

### 15.4.1.3 Fumarsäure

Fumarsäure findet sich in vielen Pflanzen, u.a. im Erdrauch<sup>1</sup>, sie entsteht in biologischen Systemen aus Bernsteinsäure im Citronensäurezyklus. Der Citronensäurezyklus ist in Abbildung 15.5 gezeigt. Der Citronensäurezyklus ist für den oxidativen Stoffwechsel verantwortlich. Eingebracht wird eine Acetylgruppe, die biochemisch mit Acetylcoenzym-A über eine Serie von Reaktionsschritten zu Kohlendioxid abgebaut wird. Dabei wird Energie frei, die als chemische Energie, und zwar als ein Triphosphat, gespeichert wird. Technisch wird Fumarsäure durch Isomerisierung von Maleinsäure hergestellt. Einen Überblick über die Verwendung von

<sup>1</sup>lat. fumaria officinalis, daher der Name

**Tabelle 15.5:** Verwendung von Fumarsäure

Verwendung
Alkydharze
Polyester
Säuerungsmittel für Lebensmittel
Arzneimittel
Antioxidans

**Tabelle 15.6:** Genußsäuren im Lebensmittelverkehr

Verbindung als Genußsäure
Citronensäure
Essigsäure
Äpfelsäure
Weinsäure
Milchsäure

Fumarsäure gibt Tabelle 15.5.

#### 15.4.1.4 Citronensäure

Citronensäure ist die wichtigste unter den sogenannten Genußsäuren zur Einstellung des sauren Geschmacks in Lebensmitteln. Genußsäuren im Lebensmittelverkehr sind in Tabelle 15.6 zusammengestellt.

#### 15.4.1.5 Isophthalsäure

Isophthalsäure kommt in geringen Mengen im Lignit vor. Kommerziell wird sie durch Oxidation von *m*-Xylol hergestellt.

Mehr als die Hälfte der Isophthalsäure wird für Polyester verwendet. Kupferisophthalat wird für Algizide und Fungizide verwendet.

Isophthalsäuredichlorid wird für Aramide<sup>2</sup> verwendet.

#### 15.4.1.6 Terephthalsäure

Terephthalsäure wird durch Oxidation von *p*-Xylol hergestellt. Die Reaktion bleibt aber auf der Stufe der *p*-Methylbenzoesäure stehen. Aus diesem Grund wird die Carboxylgruppe mit Methanol verestert und in Methanol als Lösungsmittel die

<sup>2</sup>aromatische Polyamide

zweite Methylgruppe oxidiert. Dabei bildet sich gleich das Dimethylterephthalat. Der Rohester wird durch Destillation gereinigt und mit Methanol als Lösungsmittel zweimal umkristallisiert.

Ohne die Veresterung wäre es problematisch, reine Terephthalsäure von der *p*-Methylbenzoesäure abzutrennen. Für Polymerisationsprozesse wären aber geringe Mengen von Monocarbonsäure allerdings äußerst störend, weil sie als Kettenstopper wirken.

Terephthalsäure wird zur Veresterung mit hauptsächlich Ethylenglykol, ferner 1,4-Butandiol und 1,4-Dimethylolcyclohexan verwendet. In vielen Verfahren setzt man gleich die Ester unter Umesterung mit dem gewünschten Alkohol ein.

Zur Herstellung von Polyethylenterephthalat wird Dimethylterephthalat zunächst mit einem Überschuß an Ethylenglykol zu Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat kondensiert (Primärveresterung). In der zweiten Stufe wird dieses unter Abdestillieren von Ethylenglykol zu Polyethylenterephthalat kondensiert. Eine Variante der Herstellung ist das Umsetzen von Terephthalsäure mit Ethylenoxid zu Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat.

## 15.4.2 Carbonsäureanhydride

### 15.4.2.1 Maleinsäureanhydrid

Maleinsäureanhydrid hydrolysiert in warmen Wasser zu Maleinsäure. In Diels-Alder-Reaktionen tritt es als reaktives Dienophil in Erscheinung. Wie für ungesättigte Verbindungen typisch geht Maleinsäureanhydrid leicht Additionsreaktionen an der Doppelbindung ein.

Maleinsäureanhydrid ist ein industrielles Zwischenprodukt. Es dient vor allem der Herstellung ungesättigter Polyester sowie zur Synthese von Tensiden, Insektiziden, Herbiziden, Fungiziden, *etc.* Ein Teil wird zu 1,4-Butandiol und zu Tetrahydrofuran reduziert. Die Verwendung von Maleinsäureanhydrid findet sich in Tabelle 15.7.

Maleinsäureanhydrid wird durch Oxidation von Benzol hergestellt. Alternative Verfahren sind die Oxidation von Buten und Butan.

### 15.4.2.2 Phthalsäureanhydrid

Phthalsäureanhydrid löst sich wenig in kaltem Wasser, Ethanol und Diethylether, dagegen gut in Estern, Ketonen, Halogenkohlenwasserstoffen und Benzol.

Technisches oder in nicht vollkommen dicht schließenden Gefäßen gelagertes Phthalsäureanhydrid kann einen beträchtlichen Anteil an Phthalsäure enthalten, da

**Tabelle 15.7:** Verwendung von Maleinsäureanhydrid

Verbindung	Anteil [%]
ungesättigte Polyesterharze	50
Alkydharze	
Fumarsäure	25
Maleinsäureester als Weichmacher	
Bernsteinsäureanhydrid	
Weinsäure	

**Tabelle 15.8:** Verwendung von Phthalsäureanhydrid

Verbindung	Anteil [%]
Weichmacher	
ungesättigte Polyesterharze	
Alkydharze	

das Anhydrid mit der Luftfeuchtigkeit langsam zur Säure umgesetzt wird. Phthalsäureanhydrid wird wie in Tabelle 15.8 zusammengefaßt verwendet. Der mengenmäßig größte Teil von Phthalsäureanhydrid wird als Ausgangsstoff für die Herstellung von Weichmachern eingesetzt. Als Rohstoff für Kunstharze findet Verwendung als Bestandteil von Oberflächenbeschichtungen für Holz. Weiterhin ist es ein Rohstoff bei der Herstellung von Farbstoffen oder Farbpigmenten. Einen Überblick über die Verwendung von Phthalsäureanhydrid gibt Tabelle 15.8. Die Veresterung von Phthalsäureanhydrid mit 2-Ethylhexanol erfolgt zweistufig über den Halbester zum Dicarbonsäureester. Die erste Stufe verläuft schon bei 120°C beim Aufschmelzen des Anhydrids im Alkohol. Für die zweite Stufe wurden früher Veresterungskatalysatoren, wie *p*-Toluolsulfonsäure, eingesetzt. Die Temperatur darf aber nicht 160°C übersteigen, weil ansonsten Nebenreaktionen, wie Dehydratisierung, auftreten. Eine neuere Entwicklung sind aprotische Katalysatoren wie Zinnoxalat, die, ohne die Nebenreaktionen zu begünstigen, eine Erhöhung der Veresterungsgeschwindigkeit auch bei hohen Temperaturen mit sich bringen. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches scheidet sich das Zinnoxalat wieder ab und kann so leicht entfernt werden.

#### 15.4.2.3 Trimellithsäureanhydrid

Trimellithsäureanhydrid dient zur Herstellung von Kunstharzen, Klebstoffen, Weichmachern, Bindemitteln für wasserverdünnbare Lacke und hochtemperatur-

**Tabelle 15.9:** Methoden zur Herstellung von Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden

Methode
Carbonsäuren
Oxidation von aromatischen Seitenketten
Oxidation von Paraffinen
Oxidation von Alkenen
Oxidation von Aldehyden
Oxidation von Ketonen
Oxidative Spaltung von Ozoniden
Hydrolyse von Carbonsäureestern
Hydrolyse von Carbonsäureamiden
Hydrolyse von Nitrilen
Carbonsäureanhydride
aus Keten und Carbonsäuren
aus Carbonsäuren und Carbonsäurehalogeniden
Oxidation von Aromaten am Kern

beständigen Polyimiden.

#### 15.4.2.4 *Pyromellithsäureanhydrid*

Pyromellithsäureanhydrid wird durch Oxidation von Durol hergestellt. Es ist ein Härter für Epoxid Harze und hat weiter ähnliche Verwendungen wie Trimellithsäureanhydrid aufzuweisen.

## 15.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden finden sich in Tabelle 15.9.

## 15.6 REAKTIONEN

### 15.6.1 Übersicht

#### 15.6.1.1 *Salzbildung*

Durch Neutralisieren von Carbonsäuren mit Basen gewinnt man die entsprechenden Salze. Man verwendet dazu vorteilhaft Carbonate oder die Hydroxide, weil

die dabei freigesetzte Kohlensäure bzw. das Wasser leicht entfernt werden kann. Kobalt, Blei, Zink und Calciumsalze längerkettiger Carbonsäuren werden als Sikkative für Lacke verwendet. Man bezeichnet die Salze von längerkettigen Carbonsäuren auch als Metallseifen.

Mit Ammoniak bilden sich die Ammonsalze. Durch Erhitzen der Ammonsalze bilden sich unter Abspaltung von Wasser Carbonsäureamide.

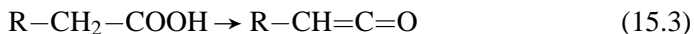


### 15.6.1.2 Dehydratisierung

Die intermolekulare Dehydratisierung von Carbonsäuren, das heißt die Abspaltung von Wasser aus zwei Molekülen Carbonsäure, ergibt Anhydride.



Carbonsäuren mit Wasserstoff am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom können intramolekular Wasser abspalten. Dabei werden Ketene<sup>3</sup> gebildet.

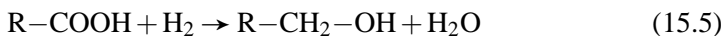


Die klassische Methode zur Herstellung von Estern besteht in der Reaktion von Carbonsäuren und Alkoholen. Das Reaktionswasser wird z.B. durch Auskochen mit Toluol entfernt.



### 15.6.1.3 Hydrierung

Carbonsäuren können zu den Alkoholen hydriert werden.

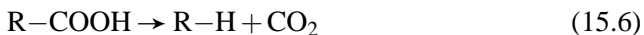


Dabei können primäre Alkohole gewonnen werden.

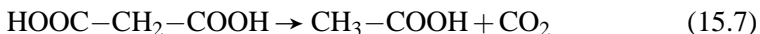
<sup>3</sup>Die Substanzklasse der Ketene wurde von Hermann Staudinger (1881–1965) Nobelpreis 1953, einem Wegbereiter der Polymerchemie, entdeckt.

### 15.6.1.4 Decarboxylierung

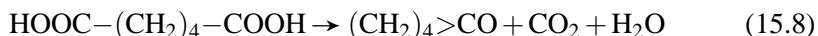
Bestimmte Carbonsäuren decarboxylieren leicht unter Abspaltung von Kohlendioxid zu den korrespondierenden Alkanen:



Die Decarboxylierung erfordert Temperaturen um 300°C. Bei Dicarbonsäuren gelingt die Decarboxylierung schon bei Temperaturen um 100–150°C.



Dabei können in bestimmten Fällen bei kombinierter Dehydratisierung auch cyclische Ketone entstehen.



### 15.6.1.5 Kondensationen

Unter Kondensationsreaktionen versteht man den Zusammenschluß zweier Moleküle unter Abspaltung eines kleineren Teiles, der aus beiden ursprünglichen Molekülen herrührt. Zumeist wird Wasser abgespalten.

**Veresterung.** Carbonsäuren reagieren mit Alkoholen unter Abspaltung von Wasser zu Estern. Die Reaktion wird durch Säuren katalysiert. Aus Untersuchungen mit Isotopen ( $^{17}\text{O}$ ) weiß man, daß dabei die C-O Bindung des Alkohols intakt bleibt. Der Sauerstoff des abgespaltenen Wassers rührt also von der Carboxylgruppe her. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht. Um das Gleichgewicht auf die Seite des Esters zu verschieben, entfernt man bei der technischen Durchführung der Reaktion das Wasser aus dem System<sup>4</sup>, oder man setzt Wasser bindende Mittel wie Schwefelsäure zu.

---

<sup>4</sup>durch Abdestillieren

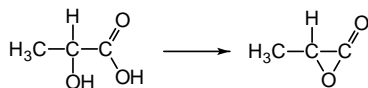


Abbildung 15.6: Lactone, Milchsäure

**Amid-Bildung.** Mit Ammoniak oder organischen Aminen bilden Carbonsäuren in einer zur Veresterung analogen Reaktion Carbonsäureamide.



**Lactone.** Lactone sind innere Ester. Die Hydroxylgruppe und die Carboxylgruppe hängen am selben Molekül. Dadurch werden bei der Veresterung Ringe gebildet. Voraussetzung ist ein polyfunktionelles Molekül, eine Hydroxycarbonsäure. Die Lactonbildung von Milchsäure wird in Abbildung 15.6 gezeigt.

Am beständigsten sind Lactone, die einen Fünf-Ring ausbilden können, sogenannte  $\gamma$ -Lactone. Eine Reihe von Lactonen können Allergien hervorrufen, andere werden für Arzneimittel genutzt.

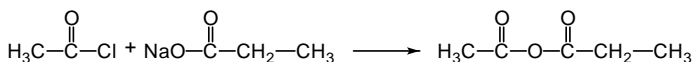
**Lactame.** Lactame sind innere Amide. Die Aminogruppe und die Carboxylgruppe hängen am selben Molekül. Bei der Bildung des Amids werden also wie bei Lactonen Ringe gebildet.

**Lactame, Caprolactam**  $\beta$ -Lactame bilden den Grundkörper für eine Gruppe von Antibiotika. Caprolactam ist der monomere Grundstoff für Perlon.

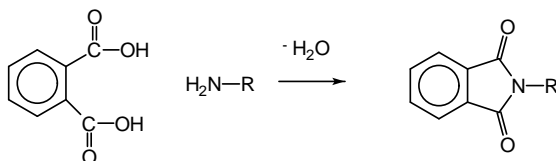
### 15.6.1.6 Umsetzung zu Carbonsäurehalogeniden

Unter den denkbaren Carbonsäurehalogeniden haben die Carbonsäurechloride die größte Bedeutung. Die Umsetzung von Carbonsäuren zu Carbonsäurehalogeniden





**Abbildung 15.7:** Synthese eines gemischten Carbonsäureanhydrides aus einem Carbonsäurechlorid und einem Salz



**Abbildung 15.8:** Imide aus Dicarbonsäuren und einem primären Amin

ist formal eine Veresterung mit den Halogenwasserstoffsäuren. Sie gelingt allerdings nicht direkt, sondern durch Umsetzen von energiereich gebundenem Halogen, z.B. durch Reaktion mit Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid oder Phosphor-pentachlorid.

Carbonsäurehalogenide sind reaktiver als die korrespondierenden Carbonsäuren und werden hauptsächlich als Zwischenprodukte für Synthesen verwendet. Es gelingt, gemischte Anhydride durch Reaktion eines Carbonsäurechlorides A mit dem Salz der Carbonsäure B herzustellen, vgl. Abbildung 15.7.

### 15.6.1.7 Bildung von Carbonsäureamiden

Carbonsäureamide können aus Carbonsäuren und Ammoniak, bzw. primären und sekundären Aminen hergestellt werden. Das Reaktionswasser wird vorteilhafterweise entfernt, um das Gleichgewicht in die gewünschte Richtung zu verschieben.



### 15.6.1.8 Bildung von Carbonsäureimiden

Analog zur Bildung von Carbonsäureamiden können Dicarbonsäuren Imide bilden. In der ersten Stufe bildet sich dabei die Imidocarbonsäure. Die Synthese von Imiden aus Dicarbonsäuren zeigt Abbildung 15.8.

**Tabelle 15.10:** Verwendung von Metallseifen

Verwendung	Beispiel
Arzneimittel gegen Hautschäden	Zinkundecylenat
Farbbindemittel	
Flotationsmittelzusatz	
Gleitmittel	Zinksterat
Hydrophobierungsmittel	
Knetmassen	Zinkoleat
Korrosionsschutz	
Rieselhilfen	
Schmiermittelzusatz	
Schnellschleiflacke	
Sikkative	Cobaltnaphthenat
Spachtelmassen	
Textilkonservierung	Kupfernaphthenat
Trennmittel	
Zementzusatz	Calciumsterat <sup>a</sup>

<sup>a</sup> erhöht die Beständigkeit von Straßenbeton gegen Salzwasser

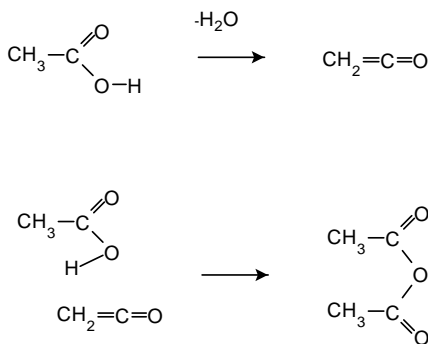
## 15.6.2 Spezielle Beispiele

### 15.6.2.1 Salzbildung

**Metallseifen.** Höhere Carbonsäuren werden vorzugsweise mit den Carbonaten neutralisiert, um sogenannte Metallseifen zu bilden. Metallseifen schmelzen zwischen 15 und 200°C. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gering meist erfolgt eine Quellung und Gelbildung. Sie sind in vielen Fällen oberflächenaktiv. Metallseifen werden für die verschiedensten Anwendungszwecke verwendet. Die Verwendung von Metallseifen sind in Tabelle 15.10 zusammengestellt.

### 15.6.2.2 Dehydratisierung

Essigsäureanhydrid (= Acetanhydrid) wird durch Addition von Keten an Essigsäure gebildet. Keten kann als das innere Anhydrid der Essigsäure aufgefaßt werden, denn es wird durch intramolekulare Abspaltung von Wasser aus Essigsäure gebildet, vgl. Abbildung 15.9.



**Abbildung 15.9:** Bildung von Keten aus Essigsäure. Addition von Essigsäure an Keten

### 15.6.2.3 Decarboxylierung

Durch Decarboxylierung von Benzoesäure erhält man Phenol. Die Reaktion wird in der Schmelze bei 220°C bei geringem Überdruck durch Durchleiten eines Wasserdampf-Luft Gemisches decarboxyliert.

### 15.6.2.4 Kondensationen

**Veresterung.** Aus Phthalsäureanhydrid wird durch Veresterung mit 2-Ethylhexanol in großen Mengen Dioctylphthalat<sup>5</sup> hergestellt. Die Synthese von Dioctylphthalat zeigt Abbildung 15.10.

**Lactone.** Cumarin ist in den Blättern in vielen Pflanzen enthalten, wobei es an Zuckern glykosidisch gebunden ist. Beim Verletzen von Pflanzen oder beim Welken wird die Bindung gespalten, wodurch der typische Duft von Heu freigesetzt wird. Synthetisch gewinnt man Cumarin in einer Perkin-Reaktion<sup>6</sup> aus Salicylaldehyd mit Acetanhydrid. Die Synthese von Cumarin zeigt Abbildung 15.11.

**Lactame.** Caprolactam wird aus Cyclohexan durch Oxidation zum Cyclohexanon, Oximierung und Beckmann-Umlagerung hergestellt, vgl. Abbildung 15.12.

<sup>5</sup>korrekter Name: Di-(2-ethylhexyl)-phthalat

<sup>6</sup>1868 William Henry Perkin (sen.) (1838–1907) Entdecker des ersten Teerfarbstoffes Mauvein, sein Sohn William Henry Perkin (jun.) (1860–1929) war ebenfalls ein bedeutender organischer Chemiker

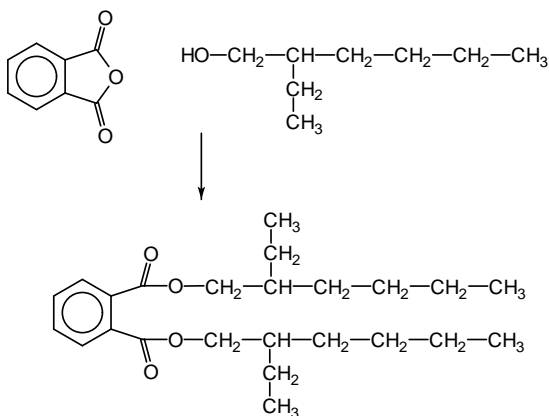


Abbildung 15.10: Synthese von Dioctylphthalat

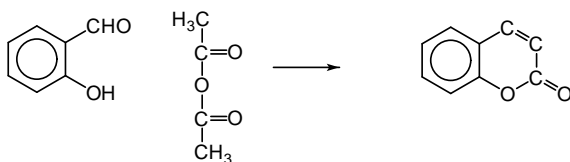


Abbildung 15.11: Synthese von Coumarin

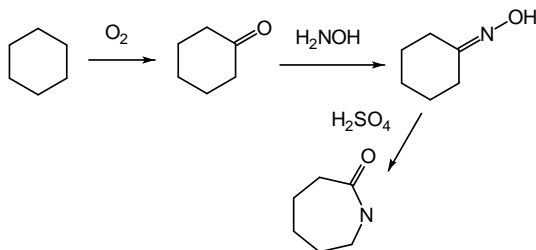
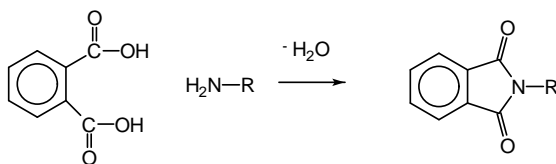


Abbildung 15.12: Herstellung von Caprolactam



**Abbildung 15.13:** Herstellung von Phthalimid

### 15.6.2.5 Umsetzung zu Carbonsäurehalogeniden

Die sogenannte Schotten-Baumann-Reaktion wird zur Derivatisierung von Carbonsäuren verwendet. Dabei kocht man Carbonsäuren mit Thionylchlorid mit Pyridin als Katalysator, wobei sich das Carbonsäurehalogenid bildet. Dieses wird durch Zugabe von wässrigem Ammoniak zum Amid umgewandelt. Das Amid kann über den Schmelzpunkt charakterisiert werden, wodurch man auf die Carbonsäure schließen kann.

### 15.6.2.6 Bildung von Carbonsäureamiden

Formamid wird durch Umsetzung von Methylformiat mit Ammoniak hergestellt, Methylformiat selbst durch Carbonylierung mit Methanol.



### 15.6.2.7 Bildung von Carbonsäureimiden

Phthalimid wird durch Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Ammoniak hergestellt. In der ersten Stufe bildet sich die Amidocarbonsäure, die durch Wasserentzug zum Imid cyclisiert wird, vgl. Abbildung 15.13. Phthalimid wird zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, Farbstoffen und Ionenaustauscherharzen verwendet.

# 16

---

## Carbonsäureester

---

Carbonsäureester sind Kondensationsprodukte aus Carbonsäuren und Alkoholen, wobei sich Wasser abspaltet. Nicht immer werden sie tatsächlich aus diesen Grundkomponenten hergestellt.

### 16.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die Bindungsverhältnisse bei Carbonsäureestern sind analog zu den Carbonsäuren. Allerdings entfällt die Möglichkeit der Mesomerie.

### 16.2 NOMENKLATUR

Der Begriff Ester wurde 1850 von Gmelin<sup>1</sup> aus dem Begriff Essigether abgeleitet. Carbonsäureester werden nach den sie konstituierenden Carbonsäuren und Alkoholen benannt. Man benennt sie unter Angabe der Carbonsäure, dem Rest des Alkohols (Radikal) und dem Suffix *ester*, so Essigsäureethylester für den Ester der durch Kondensation aus Essigsäure und Ethanol entsteht.

Eine andere Möglichkeit ist, den Ester formal als "organisches Salz" des betreffenden Alkohol-Restes aufzufassen, z.B. Ethylacetat für Essigsäureethylester.

---

<sup>1</sup>Leopold Gmelin (1788–1853), entstammt einer Chemiker Familie

**Tabelle 16.1:** Beispiele wichtiger Carbonsäureester

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Methylformiat	−100	32
Ethylacetat	−84	76
Vinylacetat	−93	72
Methylmethacrylat	−48	100
Di-(2-ethylhexyl)-phthalat	−50	216 (7 torr)
Diocyladipinat	−	247

### 16.3 EIGENSCHAFTEN

Ester zeigen nicht mehr die Summe der Eigenschaften von Alkohol und Säure. Durch den Verlust der Säuregruppe sind sie nicht mehr sauer. Weiterhin können sie nicht wie die Alkohole Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Dadurch liegen, bezogen auf die Molmassen die Siedepunkte der Ester tiefer als die Siedepunkte von Carbonsäuren oder Alkoholen mit gleicher Anzahl an Atomen. Ester sind nach wie vor polar und damit gute Lösemittel.

Eine Reihe von Estern zeichnet sich durch einen angenehmen Geruch aus, weswegen sie als Aromastoffe zugesetzt werden, bzw. in natürlich vorkommenden Stoffen als Aromastoffe wirken.

### 16.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Carbonsäureester finden sich in Tabelle 16.1 und Abbildung 16.1.

#### 16.4.0.8 Ethylacetat

Ethylacetat wird aus Essigsäure und Ethanol mit sauren Katalysatoren hergestellt. Es wird als Lösemittel für Polyvinylacetat (UHU-Kleber) verwendet.

#### 16.4.0.9 Methylformiat

Methylformiat (= Ameisensäuremethylester) wird aus Kohlenmonoxid und Methanol bei 70°C und 20–200 bar hergestellt. Als Katalysator dient Natriummetholat. Es ist ein Zwischenprodukt für Insektizide (Kornkäfer)

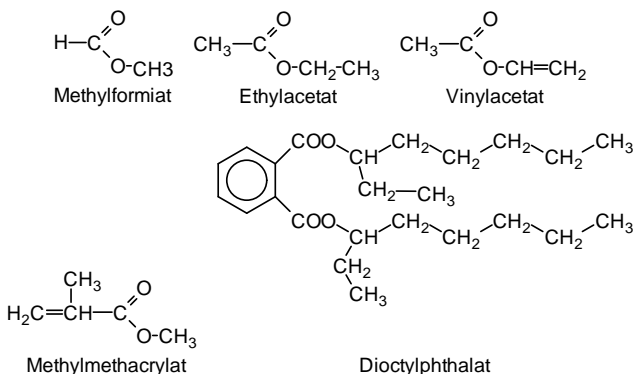


Abbildung 16.1: Beispiele wichtiger Ester

Tabelle 16.2: Methoden zur Herstellung von Estern

Methode
aus Carbonsäuren und Alkoholen
aus Keten und Alkoholen
aus Aldehyden durch Claisen-Tischtschenko-Reaktion

### 16.4.0.10 Fette

Fette sind Ester des Glycerins von längerkettigen gesättigten oder auch ungesättigten Carbonsäuren.

## 16.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Estern finden sich in Tabelle 16.2.

## 16.6 REAKTIONEN

### 16.6.1 Übersicht

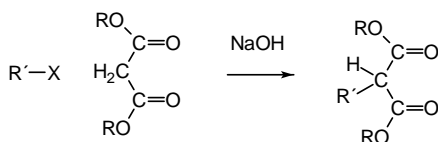
#### 16.6.1.1 Esterkondensationen

Bestimmte Ester können ähnlich wie bei Aldehyden der Aldolkondensation am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom unter dem Einfluß von Basen ein Proton abspalten. Das so entstandene Carbanion kann nun eine Reihe von verschiedenen Folgereaktionen



**Tabelle 16.3:** Verschiedene Varianten von Esterkondensationen

Variante	Reaktionspartner
Alkylierung bei Malonestern	Reaktion mit Alkylhalogeniden
Knoevenagel-Kondensation	Addition an eine Carbonylgruppe
Michael-Addition	Addition an ein aktiviertes Alken
Claisen-Kondensation	Substitution an der Carboxylgruppe
Dieckmann-Kondensation	Intramolekulare Variante der Claisen-Kondensation bei Diestern

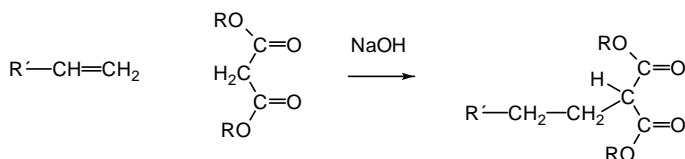
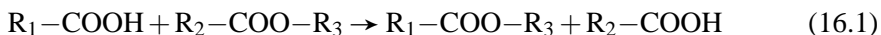
**Abbildung 16.2:** Malonestersynthese

eingehen. Verschiedene Varianten von Esterkondensationen finden sich in Tabelle 16.3.

Die Malonestersynthese ist in Abbildung 16.2 dargestellt, das Prinzip der Michael-Addition findet sich in Abbildung 16.3, die Claisen-Kondensation in Abbildung 16.4, und die Dieckmann-Kondensation illustriert Abbildung 16.5.

### 16.6.1.2 Umesterung

Bei der Umesterung setzt man einen Überschuss an Ester mit einer Carbonsäure um und erhält so den Ester der betreffenden Carbonsäure.

**Abbildung 16.3:** Michael-Addition

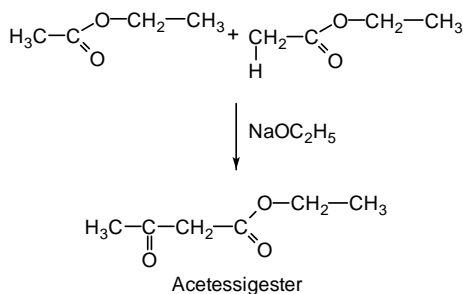


Abbildung 16.4: Claisen-Kondensation

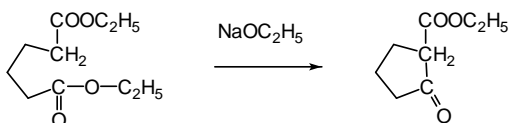
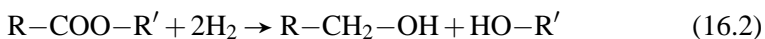


Abbildung 16.5: Dieckmann-Kondensation

### 16.6.1.3 Hydrogenolyse

Durch Reaktion mit Wasserstoff und Kupferchromit<sup>2</sup> können Ester zu den Alkoholen hydriert werden.

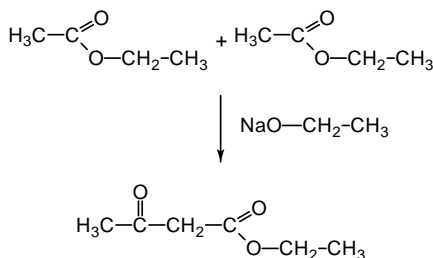


### 16.6.1.4 Aminolyse

Durch Behandeln von Carbonsäureestern mit Ammoniak oder organischen Aminen werden Carbonsäureamide gebildet.



<sup>2</sup>Adkins-Katalysator



**Abbildung 16.6:** Acetessigsäureethylester durch Claisen-Kondensation von Essigsäureethylester

Mit Ammoniak bilden sich primäre Amide, mit organischen Aminen sekundäre und tertiäre Amide.

## 16.6.2 Spezielle Beispiele

### 16.6.2.1 Esterkondensationen

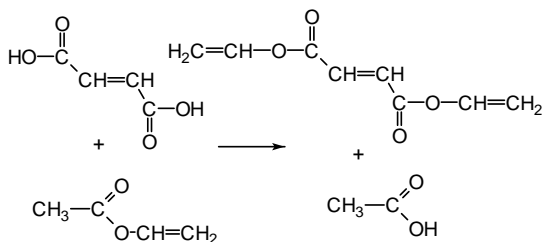
Stellvertretend sei in Abbildung 16.6 die Claisen-Kondensation für Essigsäureethylester gezeigt. Dabei entsteht Acetessigsäureethylester.

### 16.6.2.2 Umesterung

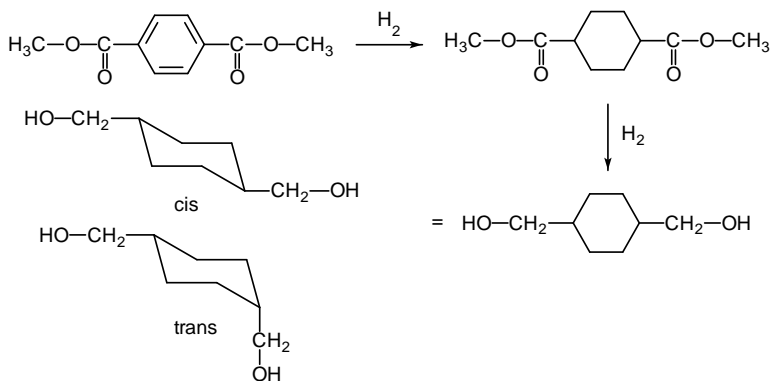
Durch Umesterung von Vinylacetat in Gegenwart von Carbonsäuren läßt sich die Vinyl-Gruppe unter vergleichsweise schonenden Bedingungen auf die betreffende Carbonsäure übertragen, vgl., Abbildung 16.7. Vinylester wären ansonsten nicht so einfach zugänglich.

### 16.6.2.3 Hydrogenolyse

Dimethylterephthalat wird in einem ersten Schritt zu 1,4-Cyclohexandicarbonsäuredimethylester hydriert. Im zweiten Schritt führt man die Hydrogenolyse des Dicarbonsäureesters durch und erhält so 1,4-Dimethylolcyclohexan wird ein Isomerengemisch aus *cis*-1,4-Dimethylolcyclohexan und *trans*-1,4-Dimethylolcyclohexan gewonnen. Die Hydrogenolyse von 1,4-Cyclohexandicarbonsäuredimethylester zeigt Abbildung 16.8.



**Abbildung 16.7:** Herstellung von Divinylfumarat durch Umestern von Fumarsäure mit Vinylacetat



**Abbildung 16.8:** Hydrogenolyse von 1,4-Cyclohexandicarbonsäuredimethylester

---

# Carbonsäureamide

---

Charakteristisch für Carbonsäureamide ist die Amidgruppe  $-\text{CO}-\text{N}<$ .

## 17.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

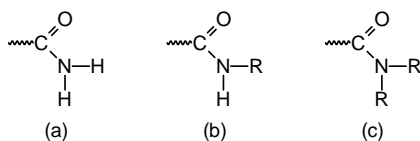
Die Bindungsverhältnisse sind ähnlich wie bei den Estern, nur daß man an Stelle der C–O Einfachbindung eine C–N Bindung vorliegen hat.

## 17.2 NOMENKLATUR

Carbonsäureamide werden nach der entsprechenden Carbonsäure benannt, mit dem Suffix *amid*. Manchmal sind die lateinischen Bezeichnungen der Säuren üblich, z.B. Formamid für das Carbonsäureamid der Ameisensäure ( $\text{H}-\text{CONH}_2$ ).

Man unterscheidet zwischen primären, sekundären und tertiären Carbonsäureamiden, je nachdem, ob an dem Stickstoff vom virtuellen Carbonsäurerest keine, eine oder zwei weitere organische Reste gebunden sind, vgl. Abbildung 17.1. Bei sekundären und tertiären Carbonsäureamiden gibt man zwangsläufig die jeweiligen organischen Reste an, mit denen die Wasserstoffatome des Stickstoffs substituiert sind. Den Bezeichnungen für die organischen Reste stellt man noch N– vor, um zu verdeutlichen, daß diese an den Stickstoff gebunden sind, z.B. *N,N*-Dimethylformamid für  $\text{H}-\text{CON}<(\text{CH}_3)_2$ .

Sekundäre Carbonsäureamide, die durch bestimmte Amine gebildet werden, haben spezielle Namen, so nennt man Carbonsäureamide, die mit Anilin gebildet werden, Carbonsäureanilide.



**Abbildung 17.1:** Primäre (a), sekundäre (b) und tertiäre (c) Carbonsäureamide

**Tabelle 17.1:** Beispiele wichtiger Carbonsäureamide

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Formamid	3	210
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	-61	153
Acrylamid	84	125 (25 mm Hg)

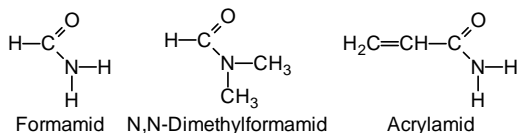
Im Prinzip kann der aminische Stickstoff bei Dicarbonsäuren auch an die beiden Carboxylgruppen gebunden sein. Solche Verbindungen bezeichnet man als Imide.

### 17.3 EIGENSCHAFTEN

Amide können Wasserstoffbrücken bilden, aus diesem Grund liegen die Schmelzpunkte vergleichsweise hoch.

### 17.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Carbonsäureamide finden sich in Tabelle 17.1 und Abbildung 17.2.



**Abbildung 17.2:** Wichtige Carbonsäureamide

### 17.4.1 Formamid

Formamid wird durch Behandlung von Methylformiat mit Ammoniak bei 80–100°C und 4–6 bar hergestellt.



Auf Grund seiner hohen Dielektrizitätskonstante (110)<sup>1</sup> ist es ein gutes nicht-wäßriges Lösemittel für verschiedene anorganische Salze. Es kommt natürlich im interstellaren Raum vor.

### 17.4.2 *N,N*-Dimethylformamid

*N,N*-Dimethylformamid wird aus Ameisensäuremethylester und Dimethylamin hergestellt. Es bildet mit vielen Verbindungen Komplexe und ist ein universelles Lösemittel für verschiedene Kunstharze bzw. Kunststoffe. In der Petrochemie wird es zur selektiven Extraktion von Acetylen, Butadien, Benzol verwendet.

### 17.4.3 Acrylamid

Acrylamid wird durch Hydrolyse von Acrylnitril hergestellt. Acrylamid findet mit zunehmender Bedeutung Verwendung als Monomeres für Polyacrylamide. Diese Polymere sind wasserlöslich und werden als Flockungsmittel bei der Wasseraufbereitung, Erzflotation verwendet. Weitere Anwendungsgebiete sind neben dem Lack- und Kunstharzsektor die tertiäre Erdölförderung. Methylolacrylamide sind Vernetzungsmittel.

### 17.4.4 Fettsäureamide

Fettsäureamide sind in der Regel primäre Amide und werden durch Reaktion von Fettsäuren mit trockenem Ammoniak bei ca. 200°C hergestellt. Als Säuren werden Hexadecansäure und Octadecansäure eingesetzt. Sie werden als Haftmittel für Kunststoffe und zum wasserdichten Imprägnieren von Textilien verwendet.

Ferner werden sie als Emulgatoren, Weichmacher, Eindickmittel, Germicide und Gelierer für spezielle Anwendungen benötigt.

---

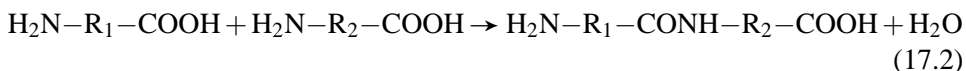
<sup>1</sup>wesentlich höher als Wasser

**Tabelle 17.2:** Methoden zur Herstellung von Carbonsäureamiden

Methode
Hydrolyse von Nitrilen aus Carbonsäurehalogeniden durch Aminolyse aus Carbonsäureanhydriden durch Aminolyse aus Carbonsäureestern durch Aminolyse Beckmann-Umlagerung

### 17.4.5 Peptide und Proteine

Peptide und Proteine sind chemisch gesehen Polyamide, und zwar solche von Aminosäuren. Sie bilden sich durch eine intermolekulare Kondensation.



Die Reaktion kann oftmals wiederholt werden, so daß sich Polymere ergeben. Trotz des hochpolymeren Charakters haben verschiedene Proteine bzw. Peptide eine ganz bestimmte festgelegte Sequenz der einzelnen Aminosäuren.

## 17.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Carbonsäureamiden finden sich in Tabelle 17.2.

## 17.6 REAKTIONEN

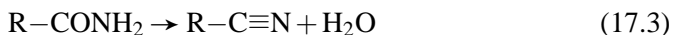
### 17.6.1 Übersicht

#### 17.6.1.1 Hydrolyse

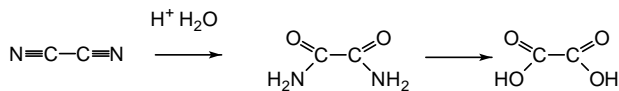
Carbonsäureamide können zu den Carbonsäuren hydrolysiert werden.

#### 17.6.1.2 Dehydratisierung

Durch Erhitzen von Carbonsäureamiden findet unter Abspaltung von Wasser die Bildung von Nitrilen statt.







**Abbildung 17.3:** Oxalsäure über das Oxalsäurediamid durch Hydrolyse von Dicyan

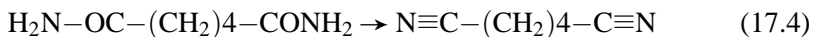
## 17.6.2 Spezielle Beispiele

### 17.6.2.1 Hydrolyse

Carbonsäureamide entstehen als Zwischenprodukte bei der Hydrolyse von Nitrilen, vgl. Abbildung 17.3.

### 17.6.2.2 Dehydratisierung

Adipinsäurediamid wird über das Ammonsalz großtechnisch zum Adipodinitril dehydratisiert.



# 18

---

## Nitrile

---

Charakteristisch für Nitrile ist die  $-\text{C}\equiv\text{N}$  Gruppe.

### 18.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die Bindungsverhältnisse bei Nitrilen sind in Tabelle 18.1 angegeben. Wie beim Acetylen ist die  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  Bindung linear.

### 18.2 NOMENKLATUR

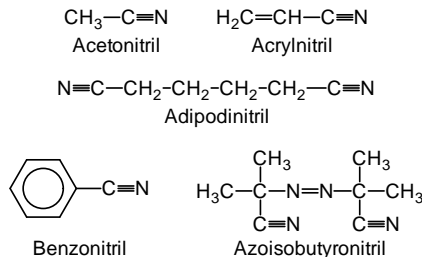
Formal kann man Nitrile als Ester der Blausäure auffassen, ähnlich wie organische als Ester der Halogenwasserstoffsäuren aufgefaßt werden können. In diesem Sinn benennt man sie im nach der Substitutionsnomenklatur nach dem Gerüst des organischen Restes und nach der damit verbundenen Cyanidgruppe als Cyanide, z.B. Methylcyanid für  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ . Auf der anderen Seite werden Nitrile nach der betreffenden Carbonsäure benannt, in die sie durch Anlagerung von Wasser übergehen, als Esigsäurenitril, oder mehr gebräuchlich Acetonitril für Methylcyanid.

**Tabelle 18.1:** Bindungsabstände bei Nitrilen

Bindung	Abstand [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
$-\text{C}\equiv\text{N}$	0.120	900

**Tabelle 18.2:** Beispiele wichtiger Nitrile

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Acetonitril	-48	82
Azoisobutyronitril	102	–
Acrylnitril	1	295
Adipodinitril	-83	77
Benzonitril	-13	188

**Abbildung 18.1:** Wichtige Vertreter von Nitrilen

## 18.3 EIGENSCHAFTEN

Obwohl Nitrile sich von Cyaniden herleiten, sind sie bedeutend weniger giftig als anorganische Cyanide. Anorganische Cyanide greifen in die Atmungskette ein, indem sie wichtige Schwermetalle komplexieren, wodurch es zu einer inneren Erstickung kommt. Dagegen werden organische Cyanide in der Hauptsache nicht nach einer Substitution abgebaut, wobei Cyanid frei werden würde, sondern sie addieren Wasser, wodurch Carbonsäureamide entstehen.

## 18.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Nitrile finden sich in Tabelle 18.2 und in Abbildung 18.1. Methoden zur Gewinnung von Nitrilen sind in Tabelle 18.3 angegeben.

### 18.4.1 Acetonitril

Acetonitril ist ein gebräuchliches Lösungsmittel. Es dient zur zur Extraktion von Butadien. Bei starkem Erhitzen und im Brandfall entstehen giftige Gase wie Cyanwasserstoff und Stickoxide, mit Luft entstehen explosionsfähige Gemische. Es

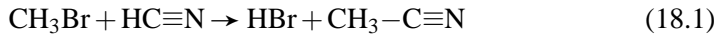
**Tabelle 18.3:** Methoden zur Gewinnung von Nitrilen

durch	aus
Wasserabspaltung	aus Carbonsäureamiden
nukleophile Substitution mit Cyanid	aus Halogeniden
nukleophile Substitution mit Cyanid	aus Aldehyden
durch Umsetzung mit Ammoniak	Cyanhydrinsynthese

**Tabelle 18.4:** Verwendung von Acrylnitril

Verbindung	Anteil [%]
Acrylfasern	73
Acrylnitril-Butadien-Styrol	12
Nitril-Kautschuk	3
Adipodinitril	6
Gesamt (2005): 5 Mio t.	

wird durch nucleophile Substitution von B. Brommethan mit Blausäure oder Natriumcyanid hergestellt.



### 18.4.2 Acrylnitril

Acrylnitril wird hauptsächlich durch Ammonoxidation von Propen hergestellt. Das frühere Verfahren, nämlich die Addition von Blausäure an Acetylen hat nur noch historisches Interesse. Acrylnitril wird zum Großteil für Kunststoffe verwendet. Durch die aktivierte Doppelbindung lassen sich viele Substanzklassen an diese addieren, z.B. Alkohole, Amine, Aldehyde. Die Reaktion bezeichnet man als Cyanethylierung. Sie hat Bedeutung auf dem Pharma- und Farbstoffsektor. Die Cyanethylierung an Cellulose hat für die Modifizierung von Cellulose und Stärke eine gewisse Bedeutung. Die partielle Hydrolyse zum Acrylamid wird in größerem Maßstab genutzt. Einen Überblick über die Verwendung von Acrylnitril gibt Tabelle 18.4.

Acrylnitril kann radikalisch polymerisiert werden und wird zu Fasern verarbeitet. (Orlon<sup>TM</sup>, Du Pont, Dralon<sup>TM</sup>, Bayer). Durch Hochtemperaturpyrolyse von Polyacrylnitril erhält man Kohlefasern.

### 18.4.3 Adipodinitril

Adipodinitril wird hauptsächlich durch Hydrocyanierung von Butadien hergestellt. Dabei wird Blausäure an einen Nickelkatalysator an die Doppelbindungen des Butadiens addiert. Weitere Verfahren beruhen auf der Dimerisierung von Acrylnitril.

Adipodinitril ist ein Zwischenprodukt der Polyamidherstellung. Es wird einerseits zu Hexamethyldiamin hydriert. Andererseits kann durch Hydrolyse der Nitrilgruppen Adipinsäure hergestellt werden. Beide Produkte werden für die Herstellung von Nylon-6,6 verwendet.

## 18.5 REAKTIONEN

### 18.5.1 Übersicht

#### 18.5.1.1 Hydrierung

Nitrile können durch Hydrierung zu den Aminen umgesetzt werden.



#### 18.5.1.2 Reduktive Dimerisierung

Die reduktive Dimerisierung ist speziell auf Acrylnitril beschränkt und wird im Abschnitt spezielle Beispiele behandelt.

#### 18.5.1.3 Hydrolyse

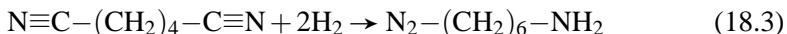
Nitrile werden durch säurekatalysierte Wasseranlagerungen über die Amide zu den Carbonsäuren verseift.

### 18.5.2 Spezielle Beispiele

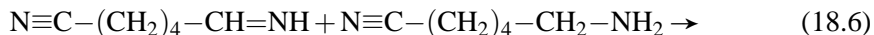
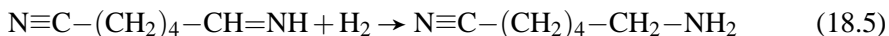
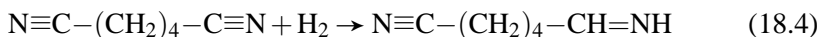
#### 18.5.2.1 Hydrierung

Für die Herstellung von Hexamethyldiamin wird Adipodinitril vollständig hydriert. Die Reaktion wird bei 100 - 130°C und bei 600–650 bar als Hochdrucksynthese an Kobalt/Kupferkatalysatoren durchgeführt. Man mischt Ammoniak bei um die Nebenreaktion zu Polyaminen und Hexamethylenimin zurückzudrängen. Diese

Produkte können sich über das zunächst entstehende Aldimin durch Addition eines Amins unter Abspaltung von Ammoniak bilden.

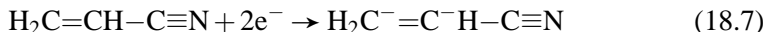


Nebenreaktion bei der Synthese von Hexamethyldiamin: Dimerisierung

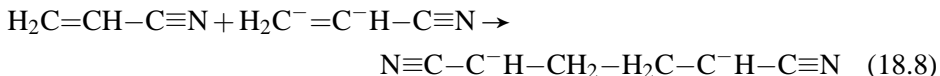


### 18.5.2.2 Reduktive Dimerisierung

Die Dimerisierung von Acrylnitril zu Adipodinitril ist eines der wenigen technischen Verfahren, bei dem ein Syntheseschritt durch einen elektrochemischen Prozeß bewerkstelligt wird. Der Prozeß wird folgendermaßen gedeutet: An der Kathode bildet sich zunächst das Dianion des Acrylnitrils:

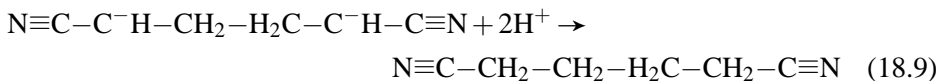


Weiteres Acrylnitril addiert elektrophil<sup>1</sup>, wobei sich die Ladung symmetrisch verteilt:



<sup>1</sup>Die Kohlenstoffatome in Nachbarschaft zur Nitrilgruppe sind durch den elektronenanziehenden Effekt dieser positiv polarisiert

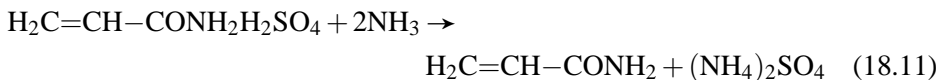
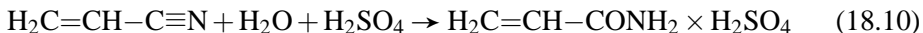
Aus dem Wasser im Reaktionsmedium sind Protonen verfügbar, die das Dianion durch Ladungsausgleich absättigen:



Als Kathode wird Graphit, als Anode Magnetit verwendet. Eine Emulsion aus Wasser mit einem quaternärem Amin als Leitsalz und einer organischen Phase aus Acrylnitril und Adipodinitril wird durch das Elektrodensystem gepumpt. Das Leitsalz schirmt die Kathode so stark ab, daß keine Elektrolyse des Wassers erfolgt.

### 18.5.2.3 Hydrolyse

Die Hydrolyse von Acrylnitril<sup>2</sup> wird genutzt, um Acrylsäure herzustellen. Durch partielle Verseifung erhält man Acrylamid.



<sup>2</sup>aus Propen durch oxidative Aminierung

# 19

---

## Carbonsäurehalogenide

---

Carbonsäurehalogenide leiten sich von Carbonsäuren ab, wobei die  $-OH$  Gruppe der Carboxylgruppe durch ein Halogen ersetzt ist.

### 19.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die Bindungsverhältnisse sind bei Carbonsäurehalogeniden ähnlich wie bei den Carbonsäuren.

### 19.2 NOMENKLATUR

Carbonsäurehalogenide sind nach den ihnen entsprechenden Carbonsäuren benannt, wobei die Natur des Halogens noch spezifiziert wird, z.B. Essigsäurechlorid oder Benzoessäurebromid, bzw. gebräuchlicher nach dem unvollständigen Säurerest Acetylchlorid oder Benzoylchlorid.

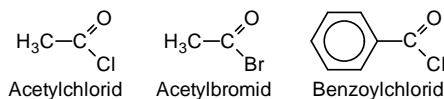
### 19.3 EIGENSCHAFTEN

Carbonsäurechloride sind vergleichsweise reaktiv. Die niedrigen Carbonsäurechloride haben einen stechenden Geruch. An der Luft rauchen sie, weil sie mit der Luftfeuchtigkeit bereits hydrolysieren. Die Siedepunkte liegen wesentlich tiefer als die der entsprechenden Carbonsäuren, weil den Carbonsäurehalogeniden die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbindung fehlt.



**Tabelle 19.1:** Beispiele wichtiger Carbonsäurehalogenide

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Acetylchlorid	-112	52
Acetylbromid	-96	77
Benzoylchlorid	-1	197

**Abbildung 19.1:** Wichtige Vertreter von Carbonsäurehalogeniden

## 19.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Carbonsäurehalogenide finden sich in Tabelle 19.1 und Abbildung 19.1.

## 19.5 HERSTELLUNG

Carbonsäurechloride können nicht in der Art eine nukleophile Substitution des Hydroxylteiles der Carboxylgruppe durch den Austausch von Chlorid synthetisiert werden, sondern man muß das Chlor über energiereichere Moleküle einbringen, wie mit Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ), Phosphoroxychlorid ( $\text{POCl}_3$ ) oder Phosphorpen-tachlorid ( $\text{PCl}_5$ ). Die Reaktivität steigt in der angegebenen Reihenfolge. Thionylchlorid ist aber zu bevorzugen, weil es nur gasförmige Nebenprodukte hinterläßt, wodurch die Reinigung des Endproduktes erleichtert wird. Methoden zur Herstellung von Carbonsäurehalogeniden finden sich in Tabelle 19.2.

**Tabelle 19.2:** Methoden zur Gewinnung von Carbonsäurehalogeniden

Methode
Carbonsäuren mit Thionylchlorid
Carbonsäuren mit Phosphoroxychlorid
Carbonsäuren mit Phosphorpentachlorid
Aromatische Carbonsäurehalogenide durch partielle Verseifung von Trichlormethylaromaten

## 19.6 REAKTIONEN

Carbonsäurehalogenide sind vor allem im Labor interessante Zwischenprodukte für Synthesen.

### 19.6.1 Übersicht

#### 19.6.1.1 Hydrolyse

Schon durch Stehenlassen an der Luft bilden sich durch die Feuchtigkeit die Carbonsäuren wieder zurück.



#### 19.6.1.2 Alkoholyse

Mit Alkoholen bilden sich in glatter Reaktion Carbonsäureester.



Man setzt wertvolle Alkohole ein, die unter den Bedingungen einer Veresterung von Carbonsäuren und Alkohol nur Produkte mit geringen Ausbeuten ergeben würden.

#### 19.6.1.3 Aminolyse

Bei der Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Aminen werden Amide gebildet. Verwendet man an Stelle eines organischen Amines Ammoniak, so erhält man ein primäres Amid. Tertiäre Amine reagieren nicht, katalysieren aber die Reaktion<sup>1</sup>.



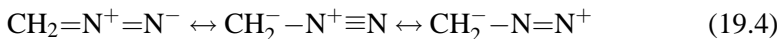
---

<sup>1</sup>indem sie den Halogenwasserstoff binden

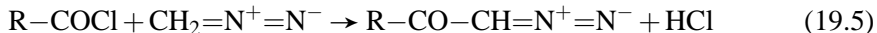
Viele Carbonsäureamide und Carbonsäureanilide haben einen für die Substanz charakteristischen Schmelzpunkt, welcher zur Identifizierung<sup>2</sup> unbekannter Carbonsäuren herangezogen wurde.

#### 19.6.1.4 Arndt-Eistert-Reaktion

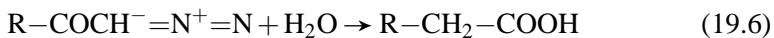
Diazomethan ist hochreaktiv. Die Formel kann nur unter Zuhilfenahme von mesomeren Grenzstrukturen angeschrieben werden. Es gibt ein ringförmiges Isomeres, das unter dem Namen Diazirin bekannt ist. Diazirin weist aber vollkommen andere physikalische und chemische Eigenschaften auf. Diazomethan ist bei Raumtemperatur ein gelbes, explosives Gas und riecht ähnlich wie feuchtes Laub.



Durch die Umsetzung mit Diazomethan kann man die Kette einer Carbonsäure um ein Kohlenstoffatom verlängern.

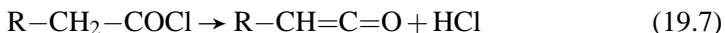


Durch eine Umlagerung und Wasseranlagerung erhält man die um ein Kohlenstoffatom verlängerte Carbonsäure:



#### 19.6.1.5 Dehydrochlorierung

Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff erhält man aus Carbonsäurechloriden Ketene.



<sup>2</sup>Man stellt z.B. von einer unbekannteren Säure das Amid und das Anilid her. Wenn die Schmelzpunkte (aus Tabellen) beider Derivate übereinstimmen, so ist die Wahrscheinlichkeit für die Identität sehr hoch.

### 19.6.1.6 Rosenmund-Reduktion

Carbonsäurechloride können mit speziellen Katalysatoren selektiv zu den zugehörigen Aldehyden reduziert werden.



## 19.7 SPEZIELLE BEISPIELE

### 19.7.1 Hydrolyse

Schon durch Stehenlassen an der Luft bilden sich durch die Feuchtigkeit die Carbonsäuren wieder zurück.



### 19.7.2 Alkoholyse

Mit Alkoholen bilden sich in glatter Reaktion Carbonsäureester.



Man setzt wertvolle Alkohole ein, die unter den Bedingungen einer Veresterung von Carbonsäuren und Alkohol nur Produkte mit geringen Ausbeuten ergeben würden.

### 19.7.3 Aminolyse

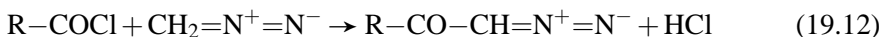
Bei der Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Aminen werden Amide gebildet. Verwendet man an Stelle eines organischen Amines Ammoniak, so erhält man ein primäres Amid. Tertiäre Amine reagieren nicht, katalysieren aber die Reaktion.



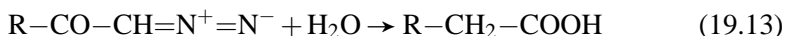
Viele Carbonsäureamide und Carbonsäureanilide haben einen für die Substanz charakteristischen Schmelzpunkt, welcher zur Identifizierung unbekannter Carbonsäuren herangezogen wurde.

#### 19.7.4 Arndt-Eistert-Reaktion

Durch die Umsetzung mit Diazomethan kann man die Kette einer Carbonsäure um ein Kohlenstoffatom verlängern.

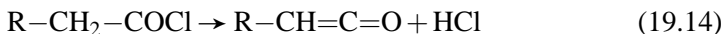


Durch eine Umlagerung und Wasseranlagerung erhält man die um ein Kohlenstoffatom verlängerte Carbonsäure:



#### 19.7.5 Dehydrochlorierung

Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff erhält man aus Carbonsäurechloriden Ketene.



#### 19.7.6 Rosenmund-Reduktion

Carbonsäurechloride können mit speziellen Katalysatoren selektiv zu den zugehörigen Aldehyden reduziert werden.



---

## Kohlensäurederivate

---

### 20.1 NOMENKLATUR

Die Derivate der Kohlensäure treten in so vielfältiger Gestalt auf, so daß eine einheitliche Nomenklatur nicht sinnvoll erscheint.

### 20.2 EIGENSCHAFTEN

#### 20.2.1 Kohlensäure

Die Kohlensäure selbst ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) ist das Hydrat des Kohlendioxids, welches selbst als Anhydrid der Kohlensäure aufgefaßt werden kann. Kohlensäure ist eine starke Säure, durchaus vergleichbar mit anderen Mineralsäuren, doch ist sie in wäßriger Lösung als solche nur zu 0.1 % enthalten. Der Rest liegt als physikalisch gelöstes Kohlendioxid vor<sup>1</sup>.

#### 20.2.2 Monosubstitutionsprodukte der Kohlensäure

Die Monosubstitutionsprodukte der Kohlensäure sind in der Regel instabil, sie spalten Kohlendioxid ab. Monosubstitutionsprodukte der Kohlensäure werden in Tabelle 20.1 gezeigt.

---

<sup>1</sup>deshalb kann man Sodawasser unbeschadet genießen, Schwefelsäure dagegen nicht

**Tabelle 20.1:** Monosubstitutionsprodukte der Kohlensäure

Verbindung	Formel
Chlorameisensäure	Cl-COOH
Carbaminsäuren	R-NH-COOH
Carbamate (Salze der Carbaminsäuren)	R-NH-COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>
Kohlensäuremonoester	R-O-COOH

**Tabelle 20.2:** Disubstitutionsprodukte der Kohlensäure

Produkt	
Phosgen	Cl-CO-Cl
organische Carbonate	R-OCOO-R
Harnstoff (Diamid der Kohlensäure)	H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub>
Urethan (Esteramid der Kohlensäure)	R-O-CONH <sub>2</sub>
Chlorameisensäureester	ClCO-O-R
Cyansäure	HO-C≡N
Isocyansäure	H-N=C=O
Cyanamid (Nitrilamid der Kohlensäure)	H <sub>2</sub> N-C≡N
Cyanursäure (Trimere Cyansäure)	
Melamin (Triamid der Cyanursäure)	

### 20.2.3 Disubstitutionsprodukte der Kohlensäure

Disubstitutionsprodukte der Kohlensäure sind dagegen bemerkenswert stabil. Disubstitutionsprodukte der Kohlensäure werden in Tabelle 20.2 gezeigt.

## 20.3 WICHTIGE VERTRETER

Einige wichtige Kohlensäurederivate sind in Tabelle 20.3 und in Abbildung 20.1 zusammengestellt.

**Tabelle 20.3:** Beispiele wichtiger Kohlensäurederivate

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Glykolcarbonat	238	–
Melamin (2,4,6-Triaminotrazin)		
Harnstoff	133	–
Phosgen	–	8

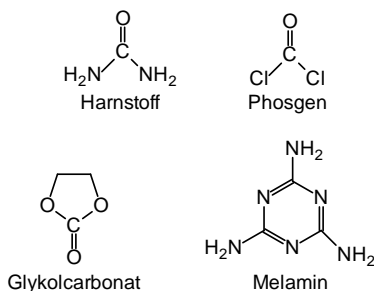


Abbildung 20.1: Wichtige Vertreter von Kohlensäurederivaten

### 20.3.1 Phosgen

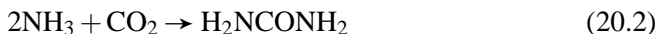
Phosgen kann aus Chlorform oder Tetrachlorkohlenstoff unter dem Einfluß von Licht und Luft entstehen. Aus diesem Grund werden Tetrachlorkohlenstoff-Feuerlöcher als gefährlich angesehen.

Technisch wird Phosgen durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Chlor über Aktivkohle hergestellt.



### 20.3.2 Harnstoff

Harnstoff ist das Ausscheidungsprodukt des Stickstoff-Stoffwechsels bei Säugetieren<sup>2</sup>. Der Mensch scheidet ca. 30 g/Tag im Urin aus. Harnstoff wird durch direkte Umsetzung von Kohlendioxid mit Ammoniak hergestellt.



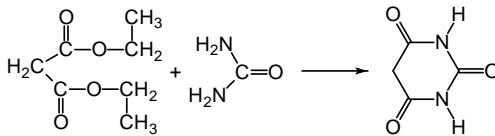
Harnstoff wird als Dünger verwendet, ferner für Harnstoff-Formaldehyd Harze, welche als Spanplattenleime verwendet werden.

Durch Umsetzen mit Malonsäurediethylester erhält man ein cyclisches Diamid, welches fälschlicherweise als Barbitursäure<sup>3</sup> bezeichnet wird. Derivate der

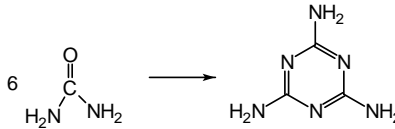
<sup>2</sup>nicht bei Vögeln

<sup>3</sup>weil die Methylene-Gruppen so acid sind





**Abbildung 20.2:** Synthese von Barbitursäure

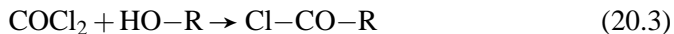


**Abbildung 20.3:** Trimerisierung von Harnstoff zu Melamin

Barbitursäure sind wirksame Schlafmittel. Die Synthese von Barbitursäure wird in Abbildung 20.2 gezeigt.

### 20.3.3 Chlorkohlensäureester

Chlorkohlensäureester werden durch Umsetzen von Phosgen mit dem entsprechenden Alkohol hergestellt.



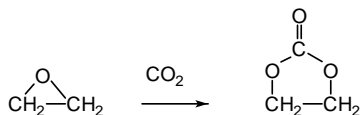
### 20.3.4 Melamin

Melamin wird durch Trimerisierung von Harnstoff in der Schmelze hergestellt, vgl. Abbildung 20.3.

### 20.3.5 Glykolcarbonat

Glykolcarbonat wurde ursprünglich aus Phosgen und Ethylenglykol hergestellt. Nunmehr wird es aus Ethylenoxid und Kohlendioxid hergestellt, wie in Abbildung 20.4 gezeigt.

Glykolcarbonat ist ein Lösungsmittel für Polymere und Harze. Es findet bei der Herstellung von Polyacrylnitril Verwendung.



**Abbildung 20.4:** Herstellung von Glykolcarbonat

## 20.4 HERSTELLUNG

Das Gebiet der Kohlensäurederivate ist so heterogen, daß einzelne Herstellungsmethoden bei den Vertretern besprochen wurden. Das selbe gilt auch für Reaktionen.

---

## Kohlenhydrate

---

### 21.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Kohlenhydrate haben die Summenformel  $C_n(H_2O)_n$ , wovon sich allerdings lediglich ihr Name ableitet. Der Sauerstoff offenbart sich tatsächlich größtenteils als Hydroxylgruppe, ferner als Carbonylgruppe und Ethergruppe.

### 21.2 NOMENKLATUR

Die kennzeichnende Endung für Kohlenhydrate ist *ose*, wobei zumeist ein Trivialname vorangestellt ist.

Je nachdem, ob die Carbonylgruppe von Kohlenhydraten an einem endständigen Kohlenstoffatom oder in der Mitte der Kette sitzt, spricht man von Aldosen oder Ketosen.

In Lösung bildet die Carbonylgruppe meist ein intramolekulares Halbacetal. Bildet sich dabei ein fünfgliedriger Ring aus, so spricht man von einer Furanose, bildet sich ein aber ein sechsgliedriger Ring aus so spricht man von einer Pyranose. Die Einteilung der Kohlenhydrate geht ferner nach dem Polymerisationsgrad, man unterscheidet zwischen Monosacchariden, Disacchariden, Trisacchariden und Polysacchariden.

**Tabelle 21.1:** Beispiele wichtiger Kohlenhydrate

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Monosaccharide		
Glucose	150	
Fructose	119	
Galactose	168	
Disaccharide		
Lactose		
Maltose		
Saccharose		
Polysaccharide		
Cellulose		
Stärke		
Glykogen		

## 21.3 EIGENSCHAFTEN

Prinzipiell sind Monosaccharide Moleküle mit den Funktionalitäten der Hydroxylgruppe und der Carbonylgruppe und sie zeigen auch die typischen Eigenschaften dieser Funktionalitäten. Durch die starke Tendenz zur Wasserstoffbrückenbindung sind sie nicht verdampfbar, in den meisten Fällen nicht einmal unzersetzt schmelzbar. Dagegen zeigen sie eine große Wasserlöslichkeit. Sie weisen einen süßen Geschmack auf.

In biologischen Systemen werden sie als chemische Energiespeicher verwendet. Der biologische Aufbau erfolgt durch die Photosynthese.

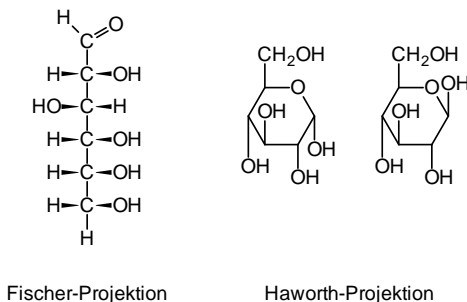
Kohlenhydrate vermögen zum Teil hochmolekulare Substanzen zu bilden.

## 21.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Kohlenhydrate zeigt Tabelle 21.1.

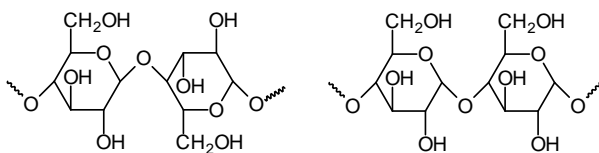
### 21.4.1 Glucose

Glucose ist das wichtigste Monosaccharid. Die sterischen Verhältnisse von Glucose sind in der Fischer-Projektion und in der Haworth-Projektion in Abbildung 21.1 gezeigt. Glucose liegt üblicherweise nicht offenkettig vor, sondern in Form eines Halbacetals.



Fischer-Projektion

Haworth-Projektion

**Abbildung 21.1:** Glucose in der Fischer-Projektion und in der Haworth-Projektion**Abbildung 21.2:** Cellulose, Stärke

## 21.4.2 Cellulose

Cellulose und Stärke sind in Abbildung 21.2 illustriert. Cellulose, die Gerüstsubstanz von Pflanzen ist  $\beta$ -1,4-glykosidisch verknüpfte Glucose. Von der Stärke unterscheidet sie sich nur in der Stereochemie der Verknüpfung. Es ist das mengenmäßig am häufigsten auftretende Kohlenhydrat (natürlicher globaler Zuwachs 109 t/a). Im Holz sind die Celluloseketten zu Fibrillen verdickt, wobei diese vom hydrophoben Lignin<sup>1</sup> ummantelt sind.

### 21.4.2.1 Holzaufschluß

Der chemische Aufschluß von Holz, etwa zur Gewinnung von Papier beruht im wesentlichen in einer Abtrennung des Lignins von der Cellulose. Man unterscheidet zwischen dem (älteren) Sulfitverfahren und dem Sulfatverfahren.

<sup>1</sup>Lignin ist ein Polymeres des Coniferylalkohols: 1-Hydroxy-2-methoxy-(4-hydroxy-1-propenyl)-benzol

**Sulfitverfahren.** Beim Sulfitverfahren wird das Lignin mit schwefelsauren Bisulfitlösungen herausgelöst. Das Lignin wird dabei hydrolytisch gespalten, sulfoniert und als Ligninsulfonat in Lösung gebracht.

**Sulfatverfahren.** Beim Sulfatverfahren wird ein Gemisch von Natronlauge zu Natriumsulfid 3:1 verwendet, um das Lignin selektiv zu entfernen. Hier tritt vor allem eine Spaltung der ligninischen Etherbrücken auf.

### 21.4.3 Stärke

Stärke ist das Assimilationsprodukt der grünen Pflanzenzelle. Im Inneren eines Stärkekörnchens befindet sich Amylose. Amylose ist  $\alpha$ -1,4-glykosidisch verknüpfte Glucose.

### 21.4.4 Abgewandelte Naturstoffe

#### 21.4.4.1 Viskose

Regenerierte Cellulose wird durch Lösen und Verspinnen zu Fasern als Viskose Rayon in den Handel gebracht. Mit Schwefelkohlenstoff und Lauge werden die Hydroxylgruppen der Cellulose in Xantogenate umgewandelt.



Dabei entsteht eine dickflüssige gelb bis dunkelrote Lösung, die eigentliche *Viskose*.

Die Reaktion kann durch Zusatz von Mineralsäure rückgängig gemacht werden, was auch tatsächlich hinter der Spinn Düse, welche in ein Bad aus verdünnter Schwefelsäure und Zinksulfat eintaucht, geschieht.

#### 21.4.4.2 Cellophan

Im Gegensatz zur Faserherstellung wird die Viskose durch Schlitzdüsen in ein saures Fällbad zu einem Film verarbeitet. Dieser Film wird gewaschen, gebleicht und mit Ethylenglykol oder Glycerin weichgemacht.

**Tabelle 21.2:** Verwendung von Cellulosenitrat

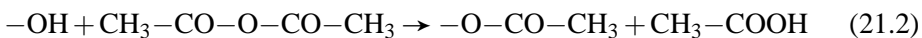
Stickstoffgehalt [%]	Verwendung
13	rauchloses Pulver
11	Nitrolacke

### 21.4.4.3 Celluloseester

**Cellulosenitrat.** Die Veresterung der Hydroxylgruppen mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure führt zu Cellulosenitrat. Der gebräuchliche Name Nitrocellulose ist nicht zutreffend und als Trivialname zu betrachten. Je nach Ausmaß der Veresterung der Hydroxylgruppen findet Cellulosenitrat unterschiedliche Anwendung. Die Verwendung von Cellulosenitrat findet sich in Tabelle 21.2.

Cellulose mit 20–30 % Campher bezeichnet man als Celluloid. Die früheren Verwendungen für Textilien, photographische Filme, sind wegen der extremen Brennbarkeit nicht mehr aktuell. Eine bestimmte Bedeutung besteht für Haar- und Kammschmuck, Tischtennisbälle.

**Celluloseacetate.** Aus hochwertigen Zellstoffen können durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid Celluloseacetate verschiedenen Acetatgehaltes hergestellt werden. Dabei werden die Hydroxylgruppen der Cellulose acetyliert.



Die Reaktion wird technisch mit Essigsäure oder Methylenchlorid bis zum Cellulosetriacetat (auch als primäres Acetat bezeichnet) durchgeführt. Lösungen von Cellulosetriacetat in Methylenchlorid/Ethanol Gemischen können zu Fasern versponnen werden. Acetatfasern werden in der Hauptsache für Zigarettenfilter verwendet. Mit Triphenylphosphat als Weichmacher wird Cellulosetriacetat für photographische Filme verwendet.

Sekundäres Celluloseacetat (Cellulosediacetat) wird aus Cellulosetriacetat durch teilweise Hydrolyse hergestellt. Technische Bedeutung haben sekundäre Celluloseacetate für Chemiefasern (Acetatseide). Sekundäres Celluloseacetat mit 25–35 % Weichmachern (vornehmlich Dimethylphthalat) wird als Acetylcelluloid bezeichnet.

Mit 20–30 % Weichmacher kann Celluloseacetat thermoplastisch verarbeitet werden. Es war das erste Patent (1919, A. Eichengrün) für technisch verwendete

Spritzgußmassen.

**Cellulosepropionat.** Bei Cellulosepropionat handelt es eigentlich um Celluloseacetopropionat, also einem Mischester der Cellulose mit Essigsäure und Propionsäure. Es hat geringere Bedeutung als Celluloseacetat und Celluloseacetobutyrat.

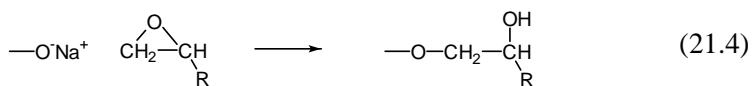
**Celluloseacetobutyrat.** Celluloseacetobutyrat enthält 20 % Essigsäure und 45 % Buttersäure<sup>2</sup> mit Weichmachergehalten von ca. 3 %. Als Weichmacher werden organische Phosphate, Phthalate oder Adipate verwendet. Celluloseacetobutyrat wird für gegossene Folien und thermoplastische Spritzgußmassen verwendet. Auch Lacke werden daraus hergestellt.

**Celluloseether.** Man unterscheidet zwischen einfachen Ethern und Mischethern. Die Herstellung erfolgt nach zwei verschiedenen Prinzipien.

1. Umsetzung mit Chloriden (Methylcellulose, Carboxymethylcellulose):



2. Umsetzung mit Epoxiden (Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose):



In Abhängigkeit von der Natur des Substituenten und des Ausmaßes der Substitution kann man die Löslichkeit in weiten Grenzen einstellen.

**Methylcellulose.** Methylcellulose enthält ca. 30 % Methoxygruppen. Sie wird vielfältig verwendet, vgl. Tabelle 21.3.

**Carboxymethylcellulose.** Carboxymethylcellulose wird als Thixotropierungsmittel zu Spülungsflüssigkeiten in der Tiefbohrtechnik eingesetzt.

<sup>2</sup>chemisch gebunden als Ester



**Tabelle 21.3:** Verwendung von Methylcellulose

Verwendungszweck
Bindemittel
Verdickungsmittel
Flockungsmittel
Klebstoffe
Emulgatoren
Schutzkolloid
Filmbildner

**Hydroxyethylcellulose.** Hydroxyethylcellulose wird für Papierleime, Tapetenkleister verwendet.

**Hydroxypropylcellulose.** Hydroxypropylcellulose wird in der Nahrungsmittelindustrie als Verdickungsmittel und als Bindemittel verwendet.

# 22

---

## Peroxide

---

Kennzeichnend für Peroxide ist die Nachbarschaft von zwei Sauerstoff-Atomen, gebunden durch eine Einfachbindung.

### 22.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die peroxidische Bindung ist wenig stabil. Deshalb zersetzen sich Peroxide bei mäßig erhöhten Temperaturen. Die Bindungsabstände bei Peroxiden werden in Tabelle 22.1 gezeigt.

### 22.2 NOMENKLATUR

Ähnlich wie bei Ethern bezeichnet man die Peroxid Gruppierung als solche und gibt die anhängenden Reste an. Es existieren eine Reihe von verschiedenen Grundtypen bzw. Abarten, die in Tabelle 22.2 zusammengestellt sind.

**Tabelle 22.1:** Bindungsabstände bei Peroxiden

Bindung	Abstand [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
–O–O–	0.148	145

**Tabelle 22.2:** Grundtypen für Peroxide

Typ	Formelbild
Hydroperoxide	R–O–OH
Dialkylperoxide	R–O–O–R
Diarylperoxide	Ar–O–O–Ar
Diacylperoxide (aromatisch)	Ar–COO–OOC–Ar
Perester (aliphatisch-aromatisch)	Ar–COO–O–R
Peroxyketale	(R <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> C(–O–O–R <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>

**Tabelle 22.3:** Wichtige Vertreter von Peroxiden

Name	Halbwertszeit bei 110°C [h]
Dibenzoylperoxid	0.13
1,1-Di- <i>tert</i> -butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan	1.8
<i>tert</i> -Butylperoxybenzoat	7.8
Dicumylperoxid	25
<i>tert</i> -Butylcumylperoxid	30
Di- <i>tert</i> -butylperoxid	75

## 22.3 EIGENSCHAFTEN

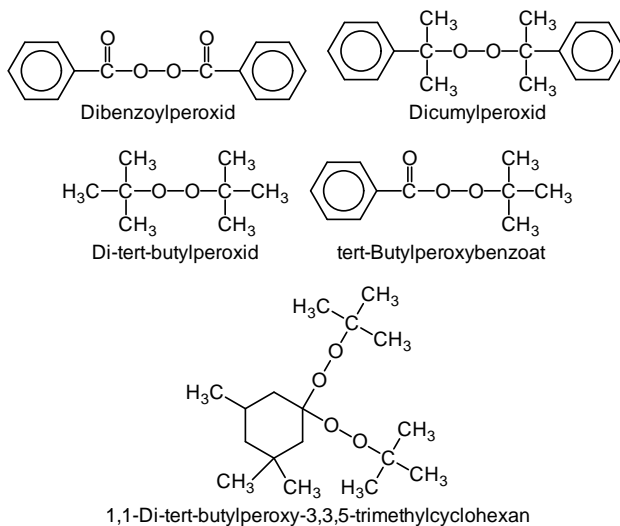
Peroxide sind thermisch labil und können sich bei erhöhter Temperatur explosionsartig zersetzen.

## 22.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Peroxide finden sich in Tabelle 22.3 und Abbildung 22.1. Eine Übersicht über die Verwendung von Peroxiden gibt Tabelle 22.4.

**Tabelle 22.4:** Verwendung von Peroxiden

Peroxid	Verwendung	Zersetzung°C
<i>tert</i> -Butylcumylperoxid	Vernetzungsmittel bei Kabelanwendungen	180
Dibenzoylperoxid	Vernetzungsmittel für Silikonkautschuk	
Di- <i>tert</i> -butylperoxid	Vernetzungsmittel	190
Dicumylperoxid	Vernetzungsmittel	170
<i>tert</i> -Butylperoxybenzoat	Silikonkautschuk, EVA, EPDM	140
1,1-Di- <i>tert</i> -butylperoxy-3,3,5-Trimethylcyclohexan	Vernetzungsmittel	150



**Abbildung 22.1:** Wichtige Peroxide

**Tabelle 22.5:** Methoden zur Gewinnung von Peroxiden

<p>Methode</p>
<p>verschiedene Alkylierungsreaktionen mit Wasserstoffperoxid aus Carbonsäurechloriden durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid durch Oxidation von verschiedenen organischen Verbindungen</p>

## 22.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Peroxiden finden sich in Tabelle 22.5.

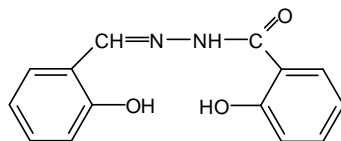
## 22.6 REAKTIONEN

### 22.6.1 Übersicht

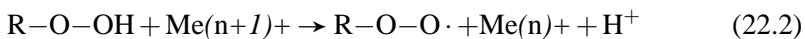
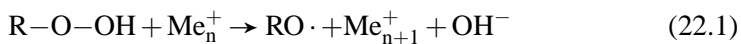
#### 22.6.1.1 Autoxidation

#### 22.6.1.2 Katalytischer Zerfall von Hydroperoxiden

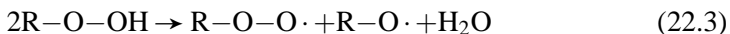
Hydroperoxide entstehen ungewollt bei der Autoxidation organischer Verbindungen ( $\rightarrow$  Alkane, Abschnitt 3).



**Abbildung 22.2:** Komplexbildner zu Hintanhaltung der Autoxidation



mit der Brutto-Reaktion:



Diese Reaktion macht man sich einerseits zur Beschleunigung des Zerfalls von Peroxiden für die Härtung von Kunststoffen zunutze, andererseits ist die Reaktion bei bestimmten Materialien, in denen sich metallische Verunreinigungen befinden<sup>1</sup> unerwünscht, und man kann in diesen Fällen Komplexbildner zugeben, die solche Redoxreaktionen unterbinden. Ein solcher Komplexbildner ist in Abbildung 22.2 gezeigt.

<sup>1</sup>Es genügen Spuren

---

# Schwefelverbindungen

---

## 23.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Schwefel kann im Vergleich zu Sauerstoff in höheren Oxidationsstufen eingebunden werden. Die Bindung ist schwächer als die der entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

## 23.2 NOMENKLATUR

Schwefelverbindungen haben oft zu dem mit dem Schwefel verwandten Sauerstoff ein Pendant. Man kann also Verbindungen des Schwefels durch einfaches Austauschen des Elementsymbols O durch S formal ableiten. Man setzt in diesen Fällen einfach dem Verbindungsnamen das Präfix *Thio-* vor, z.B. Thioether für Verbindungen des Typs  $R-S-R$ , Thiocarbonsäuren für  $-CO-SH$ . Daneben sind eine Reihe von speziellen Bezeichnungen gebräuchlich. Sauerstoffverbindungen und Schwefelverbindungen sind in Tabelle 23.1 gegenübergestellt.

## 23.3 EIGENSCHAFTEN

### 23.3.1 Katalysatorgifte

Sie sind Katalysatorgifte und müssen weitgehend aus Rohchemikalien entfernt werden. Die meisten Schwefelverbindungen werden an Katalysatoren selektiv adsorbiert, was diese unwirksam macht. Aus diesem Grund werden sie als Katalysa-

**Tabelle 23.1:** Gegenüberstellung von Sauerstoffverbindungen und Schwefelverbindungen

Sauerstoff Gruppe	Schwefel Name	Gruppe	Name
–OH	Alkohol	–SH	Thiol, Mercaptan <sup>a</sup>
–O–	Ether	–S–	Thioether
–COOH	Carbonsäure	–CSSH	Dithiocarbonsäure
–	>S=O	Sulfoxid	
–	–SO <sub>2</sub> –OH	Sulfonsäure	
–	–SO <sub>2</sub> –	Sulfon	
–	–O–CSSH	Xanthogensäure <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> von *lat.* Quecksilber einfangend

<sup>b</sup> eigentlich Kohlensäurederivat

**Tabelle 23.2:** Beispiele wichtiger Schwefelverbindungen

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
<i>n</i> -Butylmercaptan	–116	98
<i>n</i> -Dodecylmercaptan	–	266
Cystein	220	–
Dimethylsulfoxid	19	189
Sulfolan	27	285
Sulfolen	65	–

torgifte bezeichnet. Im Erdöl und im Erdgas sind in geringen Mengen Schwefelverbindungen enthalten. Für die weitere Veredelung ist es notwendig, diese möglichst weitgehend zu entfernen, um die Lebensdauer der für die Umsetzungen erforderlichen Katalysatoren nicht unnötig zu verkürzen.

### 23.3.2 Geruch

Niedere Schwefelverbindungen mit hohem Dampfdruck haben ein äußerst unangenehmen Geruch.

## 23.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Schwefelverbindungen finden sich in Tabelle 23.2 und Abbildung 23.1.

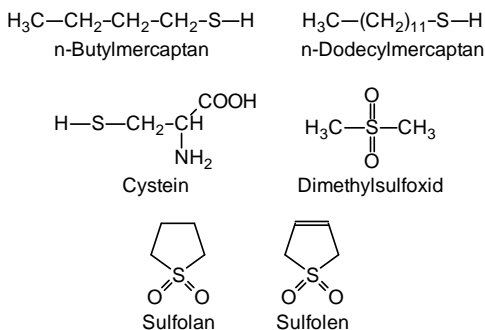


Abbildung 23.1: Wichtige Schwefelverbindungen

### 23.4.1 n-Butylmercaptan

n-Butylmercaptan wird zur Gasodorierung verwendet. Es kommt natürlich zusammen mit anderen Schwefelverbindungen im Sekret des Stinktiers vor.

### 23.4.2 n-Dodecylmercaptan

n-Dodecylmercaptan wird als Regler für die Kettenlänge bei der radikalischen Polymerisation verwendet.

### 23.4.3 Cystein

Cystein ist eine nichtessentielle Aminosäure. Auf Grund der radikaleinfangenden Eigenschaften der  $-\text{SH}$  Gruppe eignet es sich als Arzneimittel bei Strahlenschäden, Vergiftungen, aber auch gegen Haarausfall.

### 23.4.4 Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid ist ein gutes Lösungsmittel und wird in der petrochemischen Industrie und in der Textilindustrie verwendet.

### 23.4.5 Sulfolan

Sulfolan ist ein industrielles Lösemittel, z.B. für die Extraktion von Aromaten aus Gemischen mit Aliphaten, für das Herauslösen von sauren Gasen, *etc.*



**Tabelle 23.3:** Methoden zur Gewinnung von Schwefelverbindungen

Methode
Sulfochloride: Sulfochlorierung
Sulfonsäuren: durch Sulfonierung von Aromaten
Mercaptane: Durch Alkylierung von Hydrogensulfiden
Thioether: Alkylierung von Natriumsulfid

### 23.4.6 Sulfolen

Sulfolen wird durch Reaktion von Butadien mit Schwefeldioxid hergestellt.

Sulfolen ist Ausgangsprodukt für die Herstellung von Sulfolan, für Weichmacher für Synthesekautschuk, hydraulische Flüssigkeiten, Insektizide.

## 23.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von Schwefelverbindungen finden sich in Tabelle 23.3.

---

# Phosphorverbindungen

---

Die organische Chemie der Phosphorverbindungen ist vergleichsweise vielfältig, und zum Teil der Chemie der Stickstoffverbindungen analog.

## 24.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Phosphor steht in der dritten Periode des Periodensystems. Für die Bindungsverhältnisse spielen bereits die 3-d Elektronen eine Rolle. Die Oktettregel gilt nicht mehr, die Wertigkeit wird durch koordinative Bindungen mitbestimmt. Die Bindungsabstände bei Organophosphorverbindungen sind in Tabelle 24.1 zusammengestellt.

## 24.2 NOMENKLATUR

Phosphor kommt in den Wertigkeitsstufen von -3 bis +5 vor. Die überwiegende Anzahl von organischen Phosphorverbindungen enthält Sauerstoff, diese Verbindungen bilden die Basis für eine systematische Nomenklatur. Zu fast allen Sauerstoffverbindungen existieren die Schwefel enthaltenden Analogen, die durch die Vorsilbe *Thio* kenntlich gemacht werden. Eine Übersicht über einige Substanzklassen von Phosphorverbindungen gibt Tabelle 24.2.

Bei den Verbindungen, bei denen ein organischer Rest (R) direkt an den Phosphor gebunden ist, kann dieser auch durch Wasserstoff ersetzt sein. Zu den esterartigen Verbindungen von Phosphorsäure sind auch die Ester der verschiedenen Po-

**Tabelle 24.1:** Bindungsabstände bei Organophosphorverbindungen

Bindung	Abstand [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]
P–C	0.187	272
P–C	0.187	272
P–Cl	0.202	317
P–F		489
P–H		317
P–J		183
P–N		280
P–O		254–330
P–P	0.224	
P–S	0.209	
P=O	0.155	
P=O	0.155	560–643
P=S	0.195	

**Tabelle 24.2:** Übersicht über einige Substanzklassen von Phosphorverbindungen

Formel	Verbindungstyp
$R_3P$	Phosphane
$>P-P<$	Diphosphane
$R_3P=O$	Phosphanoxide
$R_2>P-OR'$	Phosphinigsäurederivate
$R-P<(OR')_2$	Phosphonigsäurederivate
$R-O-P<(OR')_2$	Phosphorigsäurederivate
$R_3P^+X^-$	Phosphoniumsalze
$R_2(P=O)-OR'$	Phosphinsäurederivate
$R-(P=O)<(OR')_2$	Phosphonsäurederivate
$R-O-(P=O)<(OR')_2$	Phosphorsäurederivate
$R_5P$	Pentaorganophosphorverbindungen
$-[N=P(X)_2]_n-$	Phosphazene

lyphosphorsäuren<sup>1</sup> mit der Gruppierung P—O—P hinzuzurechnen. Ester der Phosphorsäure werden analog wie bei den Estern der Carbonsäuren nach einer Nomenklatur, bei der das hypothetische Salz der entsprechenden Phosphorsäure angesprochen wird benannt, z.B., Diphenylphosphit für Phosphorigsäuretriphenylester, den Triphenylester der phosphorigen Säure.

Ferner sind organische Phosphorverbindungen die sich von Amiden und Halogeniden der Phosphorsäure ableiten, bekannt.

Phosphor kann auch ein konstituierendes Element in Heterocyclen sein.

### 24.3 EIGENSCHAFTEN

Auf Grund Heterogenität der Substanzklasse der Phosphorverbindungen lassen sich keine allgemeinen Eigenschaften angeben. Eine Reihe von organischen Phosphorverbindungen sind starke Nervengifte, weil sie wichtige Enzyme blockieren. Organische Pyrophosphate wirken als Cholinesterase Hemmer<sup>2</sup>. Organische Phosphorsäurefluoride sind besonders giftig. Andererseits spielen Phosphorverbindungen in biologischen Systemen als Nucleinsäuren eine wesentliche Rolle.

Die Hydrolyse von Polyphosphorsäuregruppen setzt beträchtliche Mengen an Energie frei. Bei biochemischen Vorgängen laufen vielfach die eigentlichen (gewünschten) Reaktionen in Begleitung mit der Hydrolyse von Diphosphaten und Triphosphaten ab. Auf diese Weise können Gleichgewichte aus energetischen Gründen in die gewünschte Richtung verschoben werden. Die P—O Bindung wird also als chemischer Energiespeicher genutzt.

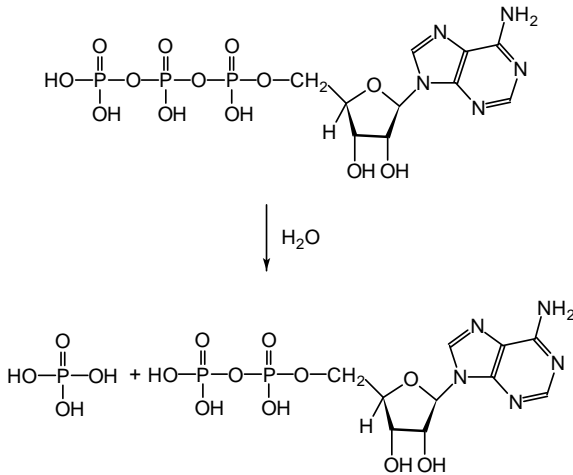
Aus thermodynamischen Gründen läuft eine chemische Reaktion nur dann freiwillig in Richtung der Produkte ab, wenn die freie Gibbs'sche Energie DG dabei negativ ist. Die Triebkraft ist um so höher, je größer dieser negative Zahlenwert ist. Die Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP) zu Adenosindiphosphat (ADP), bei welcher eine P—O—P Bindung aufgespalten wird, ist eine zentrale energieliefernde Reaktion in biologischen Systemen<sup>3</sup>.



<sup>1</sup>siehe anorganische Chemie

<sup>2</sup>bei der Reizleitung in den motorischen Nerven wird Acetylcholin  $[\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{OH}^-$  gebildet. Diese wird nach Ende des Reizes innerhalb von 0.1 ms von der Cholinesterase zu Cholin und Essigsäure hydrolysiert. Ein Blockieren dieses Enzyms führt zu einer vollkommenen Entgleisung der Reizleitung des Nervensystems.

<sup>3</sup>Lippmann und Kalckar 1941



**Abbildung 24.1:** Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP) zu Adenosindiphosphat (ADP)

Die Hydrolyse von Adenosintriphosphat zu Adenosindiphosphat zeigt Abbildung 24.1. Ist diese Reaktion nun mit einer anderen Reaktion, mit positiver freier Gibbs'scher Energie gekoppelt, so ist die Energie für die gesamte Reaktion immer noch negativ, z.B.:



Gesamte Reaktion  $\Delta G = -22 \text{ kJ/mol}$ .

Die hier nicht näher bestimmte Reaktion kann sehr allgemein interpretiert werden. Beispielsweise können A und B verschiedene Konformationen eines Proteins sein, was für die Kontraktion von Muskeln eine Rolle spielt.

Ein ruhender Mensch verbraucht in 24 Std. ca. 40 kg. ATP. Dieser Wert steigt bei körperlicher Betätigung bis auf 0.5 kg/min. an. Es ist klar, daß dem Organismus ATP nicht von außen zugeführt werden kann, sondern, daß es offenbar in biologischen Systemen regeneriert werden muß. Das geschieht durch eine Rückreaktion die entweder mit Oxidationsreaktionen gekoppelt ist oder bei Pflanzen mit der Photosynthese. Die Gesamtheit der Reaktionen nennt man den ATP-ADP-Cyclus.

**Tabelle 24.3:** Beispiele wichtiger Organophosphorverbindungen

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Tributylphosphin	-	150 (50 mm Hg)
Trioctylphosphin	-	284 (50mm Hg)
Trioctylphosphinoxid	50	201 (2 mm Hg)
Phosphorigsäurediethylester	-	50 (2 mm Hg)
Phosphorsäuretriethylester	-	156
Trikresylphosphat	-	265 (10 mm Hg)
Hexamethylphosphorsäuretriamid	7	239 (40 mm Hg)
Hexachlorcyclotriphosphazen	113	-

## 24.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Organophosphorverbindungen finden sich in Tabelle 24.3 und Abbildung 24.2.

### 24.4.1 Nucleinsäuren

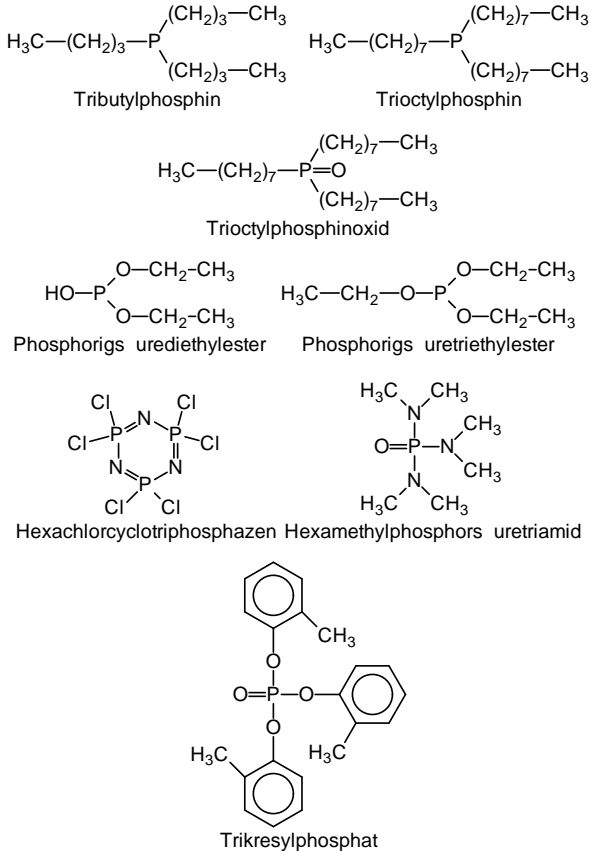
Nucleinsäuren sind Biopolymere, bei denen die Hauptkette aus einem Phosphorsäureester der Orthophosphorsäure und einem Zucker, einer Pentose gebildet wird. Von den drei Funktionalitäten der Phosphorsäure sind zwei verestert, die dritte liegt als Anion vor. Bei der Pentose werden zwei Hydroxylfunktionen für den Aufbau der Kette verwendet und zwar die Hydroxyle in den Positionen 3 und 5. Die Kette der Nucleinsäure ist also linear. Nach der Natur der Pentose, entweder Ribose oder 2-Deoxyribose unterscheidet man zwischen Ribonucleinsäuren und Deoxyribonucleinsäuren. Weiterhin tragen die Nucleinsäuren in der 1-Stellung der Pentose noch eine Stickstoff-Base. Der Ausschnitt aus einer Ribonucleinsäure wird in Abbildung 24.3 gezeigt.

#### 24.4.1.1 Biologische Funktion von Nucleinsäuren

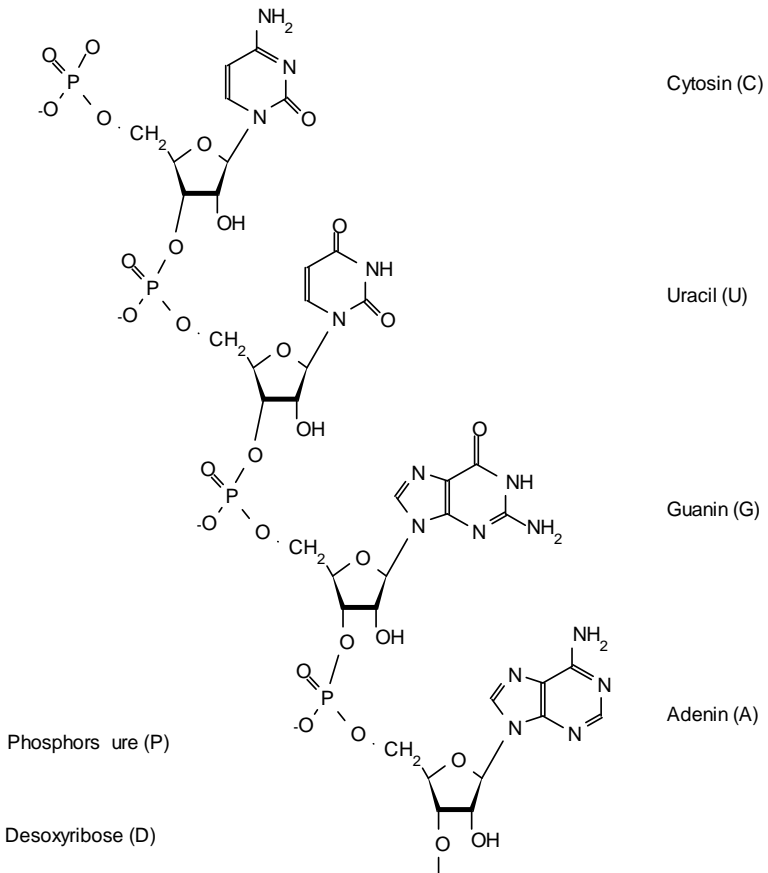
Nucleinsäuren konstituieren die Chromosomen im Zellkern. Die Nucleinsäuren sind für die Reproduktion des Erbmaterials bei der Zellteilung verantwortlich<sup>4</sup>. In einem biologischen System bilden sie eine Doppelhelix, die über zwei Basenpaare durch Wasserstoffbrückenbindung miteinander gekoppelt<sup>5</sup> sind.

<sup>4</sup>Watson und Crick, Nobelpreis 1961

<sup>5</sup>wie die Sprossen einer Leiter



**Abbildung 24.2:** Beispiele wichtiger Organophosphorverbindungen



**Abbildung 24.3:** Ausschnitt aus einer Ribonucleinsäure mit den Basen Cytosin, Uracil, Guanin und Adenin



Nur bestimmte, sogenannte komplementäre Basen können sich auf Grund der Molekülgeometrie miteinander paaren, z.B. Cytosin und Guanin. Bei der Zellteilung öffnet sich ein kleiner Teil der Doppelhelix. Monomere Bausteine von Nucleinsäuren<sup>6</sup> mit einer komplementären Base können sich an die betreffende an die Kette gebundene Base anlagern, und zwar nur in genau der gleichen Anordnung wie bei den dazugehörigen geöffneten Kettensegmenten der anderen Kette. Die einzelnen Bausteine werden durch eine Knüpfung der Phosphatbindung in dieser Lage fixiert. Wenn auf diese Weise die gesamte ursprüngliche Doppelhelix abgearbeitet wird, so entsteht auf diese Weise eine neue Doppelhelix mit der selben Basensequenz wie bei der Kette, von der transkribiert wurde.

Die Basensequenz trägt die genetische Information für die Reihenfolge, in der ihrerseits wieder Proteine aus den einzelnen Aminosäuren aufgebaut werden sollen.

#### 24.4.1.2 *Intumeszierende Flammschutzmittel*

Polyhydroxyverbindungen mit Phosphorsäure oder Estern werden für intumeszierende Flammschutzmittel<sup>7</sup> auf Phosphatbasis verwendet, die vor allem für Lacke verwendet werden.

Bei der thermischen Belastung wird Phosphorsäure freigesetzt, die Hydroxyverbindungen dehydriert. Dadurch wird ein kohleartiges Material gebildet, das durch die niedermolekularen Zersetzungsprodukte (Wasser, Kohlendioxid) gebläht wird. Die Wirkung der Phosphorverbindung ist unspezifisch. Wichtig ist, daß die intumeszierende Wirkung schon unterhalb der Temperatur beginnt, bei sich das zu schützende Substrat selbst zersetzt.

Für intumeszierende Flammschutzmittel werden Ammoniumpolyphosphat, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Tributylphosphat verwendet.

## 24.5 HERSTELLUNG

Phosphorpentoxid ist ein wichtiger Ausgangsstoff für organische Phosphorverbindungen. Methoden zur Herstellung von Phosphorverbindungen finden sich in Tabelle 24.4. Verwendung von Phosphorpentoxid ist in Tabelle 24.5 zusammengestellt.

---

<sup>6</sup>Nucleotid

<sup>7</sup>intumeszierende Flammschutzmittel bilden bei thermischer Beanspruchung voluminöse schwammartige Massen, die das darunter liegende Material vor weiterer thermischer Belastung schützen.

**Tabelle 24.4:** Methoden zur Gewinnung von Phosphorverbindungen

Methode
aus Alkoholen bzw. Phenolen mit Phosphorpentoxid

**Tabelle 24.5:** Verwendung von Phosphorpentoxid

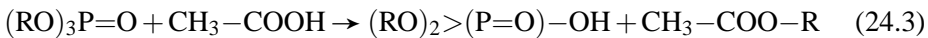
Produkt	Anteil [%]
Phosphoroxychlorid	33
Acrylester	13
oberflächenaktive Stoffe	10
Vernetzung von Asphalt (erhöht den Erweichungspunkt)	10
Sonstiges (Trockenmittel)	

## 24.6 REAKTIONEN

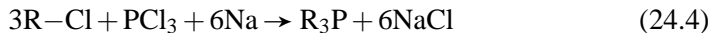
### 24.6.1 Übersicht

### 24.6.2 Alkylierung

Trialkylphosphite eignen sich zur Veresterung von Carbonsäuren.



Trialkylphosphine werden durch Alkylierung von Phosphortrichlorid mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Natrium hergestellt:

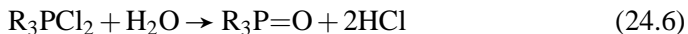


Tributylphosphin, Trioctylphosphin werden als Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen (zusammen mit Titan- und Aluminiumtrichlorid) und andere petrochemische Prozesse verwendet.

### 24.6.3 Oxidation

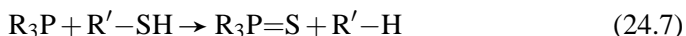
Phosphine können leicht zu den Phosphinoxiden oxidiert werden.





Trioctylphosphinoxid wird zur selektiven Extraktion von Metallsalzen, z.B. Uranverbindungen benützt.

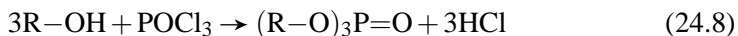
Durch Reaktion mit Mercaptanen entstehen die entsprechenden Thiophosphane:



Diese Reaktion wird zur Entschwefelung von petrochemischen Rohprodukten benützt.

#### 24.6.4 Veresterung

Ester der *ortho*-Phosphorsäure stellt man durch Einwirken von Alkoholen auf Phosphoroxychlorid her:

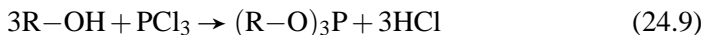


Der entstehende Chlorwasserstoff wird durch eine organische Base, z.B. ein tertiäres Amin, gebunden oder abgezogen. Technisch wichtig sind vor allem die aromatische Phosphorsäureester z.B. Trikresylphosphat.

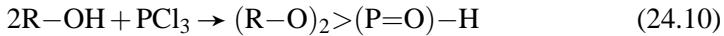
Die Orthophosphate werden als Hydraulikflüssigkeiten, Stabilisatoren für Schmieröle, oberflächenaktive Stoffe, Weichmacher für Kunststoffe, als Zwischenprodukte für Pestizide und Medikamente verwendet. Einige Trialkylphosphate lösen besonders gut Nitrate, besonders Uranylnitrat und werden zur Extraktion von Uranverbindungen verwendet.

1,2-Diole bilden bei der Veresterung cyclische Ester.

Analog dazu werden Phosphorigsäureester mit Phosphortrichlorid hergestellt:

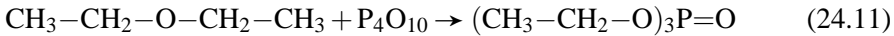


In Abwesenheit von Basen bilden sich Alkylphosphonate:



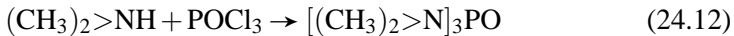
Diese Ester von Alkylphenolen, z. B: Kresol werden als Additive für Schmieröle für den Korrosionsschutz verwendet, als Flammschutzmittel für Polymere oder Wärmeaustauscher-Flüssigkeiten.

Größere Mengen an Phosphorsäuretriethylester werden durch Reaktion von Phosphorpentoxid<sup>8</sup> mit Diethylether hergestellt:

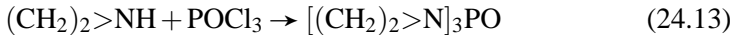


### 24.6.5 Amidisierung

Dimethylamin reagiert mit Phosphoroxychlorid zu Hexamethylphosphorsäuretriamid. Diese Verbindung wird als industrielles Lösungsmittel verwendet, unter anderem zum Verspinnen von Acrylfasern und Kevlar.



Durch Reaktion von Ethylenimin mit Phosphoroxychlorid wird APO hergestellt.

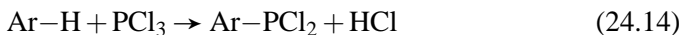


Die Abkürzung APO steht für den falschen Namen Tris-(aziridiny)-phosphinoxid. Tatsächliche ist die Verbindung ein Phosphorsäureamid und ein häufig verwendetes Flammschutzmittel für Textilien auf der Basis von Cellulose.

### 24.6.6 Friedel-Crafts-Reaktion

Phosphortrichlorid kann unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion (mit Aluminiumtrichlorid als Katalysator) die Rolle eines Acylchlorides übernehmen:

<sup>8</sup>Anhydrid der Orthophosphorsäure



### 24.6.7 Olefinbildung

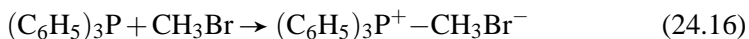
Ester von Oxo-Säuren des Phosphors, mit einem Wasserstoff in  $\beta$ -Stellung bilden bei der Pyrolyse Olefine:



Aus diesem Grund ist Orthophosphorsäure als Katalysator für die Veresterung<sup>9</sup> nur bedingt geeignet, weil in einer Nebenreaktion der Alkohol mit der Phosphorsäure verestert und sich in der Folge das Olefin ausbildet. Dagegen kann die Reaktionsfolge zur Herstellung von Olefinen ausgenutzt werden.

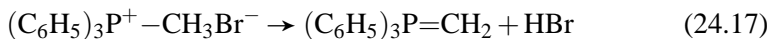
### 24.6.8 Quaternisierung

Trialkylphosphine bzw. Triarylphosphine können mit Alkylhalogeniden zu quaternären Salzen reagieren:



### 24.6.9 Wittig Reaktion

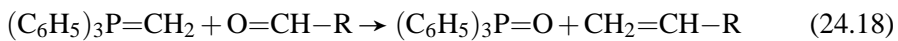
Bei der Wittig Reaktion<sup>10</sup> wird ein quaternäres Phosphoniumsalz durch Abspaltung von Halogenwasserstoff zum eigentlichen Wittig-Reagenz umgewandelt:



Das Wittig-Reagenz vermag mit Aldehyden oder Ketonen die Methylidengruppe auszutauschen:

<sup>9</sup>von Carbonsäuren und Alkoholen

<sup>10</sup>G. Wittig, Nobelpreis 1979



Die Bedeutung der Wittig Reaktion liegt in der Synthese von Naturstoffen.

---

## Metallorganische Verbindungen

---

Unter metallorganischen Verbindungen im engeren Sinne versteht man solche, bei denen kovalente Bindungen zwischen dem Metall und dem Kohlenstoff auftreten. Salze von Carbonsäuren oder Alkoholen zählt man nicht zu den metallorganischen Verbindungen.

### 25.1 BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Bei einer Reihe von metallorganischen Verbindungen treten Mehrzentrenbindungen auf. Die bindenden Elektronen sind nämlich über drei Atome verteilt, anders als bei der klassischen Bindung.

### 25.2 NOMENKLATUR

Die organischen Reste bei metallorganische Verbindungen können als formal als Salze angesehen werden und werden auf *yl* dem Namen des Metalls angefügt. Eine andere Möglichkeit ist, den Namen des Metalles vorzustellen.

### 25.3 EIGENSCHAFTEN

Die Eigenschaften variieren abhängig vom kovalenten Charakter der Metall-Kohlenstoffbindung. Metallorganische Verbindungen mit Kalium oder Natrium gehören zu den reaktionsfähigsten Verbindungen, die man kennt. Sie entzündeten sich an der Luft spontan.

**Tabelle 25.1:** Beispiele wichtiger Organometallischer Verbindungen

Name	Fp. [°C]	Kp. [°C]
Tetraethylsilan	-82.5	153
Tetraethylblei	-136	84 (15 mm Hg)
Tetraethylzinn	-112	181

Andere metallorganische Verbindungen sind reaktionsträger, wie z.B. Bleitetraethyl.

## 25.4 WICHTIGE VERTRETER

Beispiele wichtiger Organometallischer Verbindungen finden sich in Tabelle 25.1.

### 25.4.1 Grignard-Verbindungen

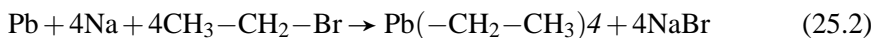
Unter Grignard-Verbindungen versteht man Verbindungen vom Typ R-Mg-X, wobei X ein Halogen ist. Sie bilden sich schon bei leichtem Erwärmen von Alkylhalogeniden in etherischer Lösung mit metallischem Magnesium.



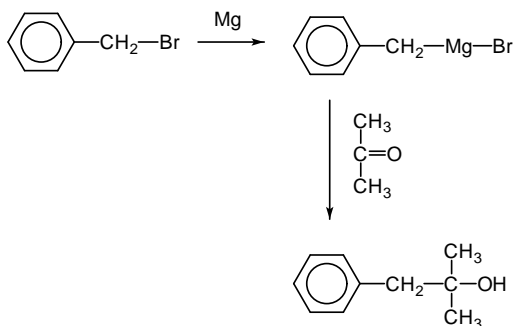
Grignard-Verbindungen werden im Labormaßstab für die Synthese von sekundären Alkoholen verwendet. Dabei setzt man den Alkohol mit einem Aldehyd oder Keton um, um so sekundäre oder tertiäre Alkohole zu erhalten. Die Synthese eines tertiären Alkohols über eine Grignard-Verbindung zeigt Abbildung 25.1.

### 25.4.2 Bleitetraethyl

Bleitetraethyl wurde früher als Antiklopfmittel durch Reaktion von Ethylbromid in einer Blei-Natrium-Legierung hergestellt.







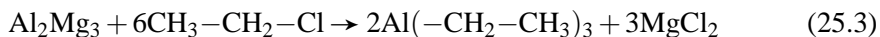
**Abbildung 25.1:** Synthese eines tertiären Alkohols über eine Grignard-Verbindung

**Tabelle 25.2:** Methoden zur Gewinnung von metallorganischen Verbindungen

Methoden
Reaktion von Alkylhalogeniden mit Metallen

### 25.4.3 Aluminiumtriethyl

Aluminiumtriethyl ist ein Katalysator für den Alfolprozeß und für die Polymerisation von Olefinen. Es wird aus einer Aluminium-Magnesium-Legierung mit Ethylchlorid hergestellt:

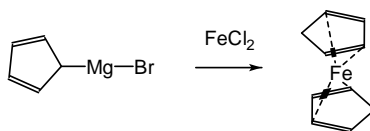


### 25.4.4 Organosiliciumverbindungen

Verbindungen, wie Dimethylsiliziumdichlorid, werden durch direkte Reaktion von Silizium mit Methylchlorid her. Diese Verbindungen besitzen Interesse für die Herstellung von Silikonen.

## 25.5 HERSTELLUNG

Methoden zur Herstellung von metallorganischen Verbindungen finden sich in Tabelle 25.2.



**Abbildung 25.2:** Herstellung von Ferrocen aus Eisendichlorid mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid

## 25.6 REAKTIONEN

### 25.6.1 Übersicht

Die meisten Reaktionen sind mit Ausnahme der Polyinsertion zur Herstellung von Polyethylen, Polypropylen nach Ziegler-Natta<sup>1</sup> technisch nicht von Bedeutung.

### 25.6.2 Spezielle Beispiele

#### 25.6.2.1 Herstellung von Ferrocen

Ferrocen ist der wirksamste Rauchunterdrücker<sup>2</sup>.

Ferrocen wird hergestellt durch die Reaktion von Eisendichlorid mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid, vgl. Abbildung 25.2.

Ferrocen ist von seiner Struktur her interessant. Es zählt zu den Sandwichverbindungen<sup>3</sup>. Zwischen den beiden Cyclopentadien-Ringen, die das Brot darstellen, sitzt das Eisen als Einlage. Ferrocen hat eher schon salzartigen Charakter, auf Grund der großen Stabilität des Cyclopentadienyl-Anions.

<sup>1</sup>Karl Ziegler, Giulio Natta (1903–1979) Nobelpreis 1963

<sup>2</sup>als Zusatz bei Flammenschutzmitteln

<sup>3</sup>der Name ist treffend gewählt

---

# Biotechnologie

---

Es ist seit längerer Zeit ein Traum mancher chemischer Verfahrenstechniker, eine Synthese von Industriechemikalien in wäßrigem Milieu bei gemäßigten Temperaturen und Drücken durchzuführen. Die Natur führt das seit langer Zeit vor, und zwar nicht nur mit wasserlöslichen Substanzen, sondern auch mit typischen als Werkstoff interessanten Stoffen. Beispiele dafür sind der Naturkautschuk<sup>1</sup>, Seide, und andere mehr. Die Synthese von diesen Vorbildern ähnlichen Stoffen erfolgt mit der klassischen organischen Synthese mit vergleichsweise roher Gewalt, was Temperaturen und Drücke anlangt.

Ferner ist die Synthese von komplizierteren Arzneimitteln mit Biotechnologie interessant, die durch die Anwendung biotechnischer Methoden wesentlich kostengünstiger bzw. erst überhaupt entsprechend der Nachfrage für den klinischen Einsatz herstellbar sein würden.

Die Methodik dieser Technologien wird zum Teil mit genetisch veränderten Mikroorganismen durchgeführt, was in breiten Kreisen Angst und Mißtrauen hervorruft.

---

<sup>1</sup>weniger bekannt ist, daß die Styraceen, eine Pflanzengattung aus der Familie der Sukkulenten, Polystyrol synthetisieren. Styrol wurde zum ersten Mal aus diesen Naturharzen durch Pyrolyse gewonnen.

## 26.1 BEISPIELE

### 26.1.1 Ethanol

Ethanol wird in einigen Ländern biosynthetisch hergestellt. Das Verfahren der Vergärung von Glucose mit Hefe als Enzym ist seit langem bekannt.

### 26.1.2 Essigsäure

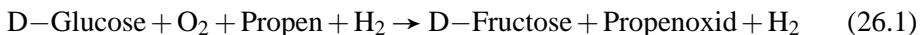
Essigsäure wird durch aerobe Fermentation aus Ethanol hergestellt. Essigsäure verbrennt an der Luft vollständig zu Wasser und Kohlenstoffdioxid. Unedle Metalle wie Magnesium, Calcium, Zink oder Eisen lösen sich in verdünnter Essigsäure unter Bildung wasserlöslicher Acetate und Freisetzung von Wasserstoff auf. Mit Kupfer reagiert die Essigsäure in Gegenwart von Sauerstoff zu Kupferacetat, d.i. *Grünspan*.

### 26.1.3 Aceton

Aceton kommt in Mengen bis 10 % bei der Vergärung<sup>2</sup> stärkehaltiger Produkte vor. Nachdem die Produktion nach dieser Methode in den USA und Südafrika eingestellt wurde, soll sie noch in Rußland Verwendung finden.

### 26.1.4 Propylenoxid

Für die biosynthetische Herstellung von Propylenoxid bereits technische Versuchsanlagen aufgebaut. Der Cetus-Prozeß basiert auf vier Stufen. In der ersten Stufe wird D-Glucose enzymatisch an immobilisierten Enzymen oxidativ dehydriert unter Bildung von Wasserstoffperoxid. Propen wird in Gegenwart von Kaliumbromid enzymatisch zu Propenoxid oxidiert. Nach der Hydrierung an einem Palladiumkatalysator fällt, herrührend von der Glucose D-Fructose an. Der gesamte Prozeß verläuft nach folgender Bruttogleichung:



---

<sup>2</sup>Bacillus macerans

Der Prozeß ist derzeit<sup>3</sup> noch nicht wirtschaftlich durchführbar, obwohl die biosynthetische Herstellung von Wasserstoffperoxid Preisvorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren besitzt.

---

<sup>3</sup>Stand 1988

---

## Toxizität organischer Verbindungen

---

Das Verständnis der Toxizität chemischer Stoffe setzt sensible Kenntnisse der Biochemie voraus. Zunächst muß ein Verständnis für die Stoffwechselfvorgänge in Organismen vorhanden sein, und weiterhin die Kenntnis der Abbauewege eines bestimmten chemischen Produktes zur Beurteilung der Toxizität. Das Verständnis für eine Giftwirkung kann daraus hervorgehen, wenn man weiß, wie die normalen Stoffwechselfvorgänge durch das Beisein des betreffenden Stoffes gestört werden.

### 27.1 BEURTEILUNG DER TOXIZITÄT

#### 27.1.1 MAK-Wert

Der MAK-Wert steht für maximale Arbeitsplatzkonzentration. Diese maximale Konzentration einer bestimmten Chemikale führt nach dem jeweiligen Kenntnisstand bei einer Arbeitszeit von 40 Wochenstunden auch bei langjähriger Exposition zu keinen bleibenden Schäden. Die MAK-Werte werden laufend von einer nationalen Kommission neu festgesetzt und können in verschiedenen Ländern verschieden hoch sein.

### 27.1.2 TRK-Wert

Für eine Reihe von krebserregenden Stoffen wird kein MAK-Wert angegeben. Dagegen können sogenannte technische Richtkonzentrationen empfohlen werden.

### 27.1.3 BAT-Wert

Der BAT-Wert steht für Biologischen Arbeitsstofftoleranzwert. Im Gegensatz zum MAK-Wert, wo die Konzentration des betreffenden Stoffes selbst vor Ort gemessen wird, wird beim BAT-Wert ein biologisches Abbauprodukt des Stoffes bei exponierten Personen gemessen, z.B. die Konzentration im Harn oder im Blut. Diese Messung läßt Rückschlüsse auf das Ausmaß der Exposition durch eine bestimmte Chemikalie zu.

## 27.2 BEISPIELE

### 27.2.1 Halogenverbindungen

#### 27.2.1.1 Vinylchlorid

Die technische Produktion von Polyvinylchlorid wurde bereits 1931 durch IG-Farben aufgenommen. Die karzinogene Wirkung von Vinylchlorid wurde erst 30 Jahre später erkannt. Vinylchlorid kann bei chronischer Intoxikation die sonst seltenen Angiosarkome der Leber hervorrufen. Aus diesem Grund wurden Höchstwerte von 1 ppm Monomeres in Lebensmittelverpackungen festgelegt.

### 27.2.2 Isocyanate

Isocyanate sind besonders heimtückisch, weil man gegen sie sensibilisiert werden kann. Der Organismus bildet nach einer Latenzzeit von einigen Monaten Antikörper, wenn man leicht erhöhten Konzentrationen ausgesetzt wird. Während dieser Zeit bemerkt man keine Unverträglichkeit oder Reizung. Die Antikörper bleiben längere Zeit aktiv. Auf diese Weise kann eine einmal sensibilisierte Person Astmaanfälle bei der Exponierung mit Konzentrationen bekommen, die ansonsten als ungefährlich gelten.

## 27.2.3 Aromaten

### 27.2.3.1 Benzol

Benzol ist stark toxisch, akut wegen seiner narkotischen Wirkung, chronisch wegen der Schädigung durch des Knochenmarks, was zu Leukämie führt. Resorbiertes Benzol wird unverändert durch die Atemluft ausgeschieden, oder nach Metabolisierung durch den Harn. Dabei wird in erster Stufe ein Epoxid gebildet, das in verschiedene Phenolderivate umgewandelt wird. Das Benzol-Epoxid wird für die karzinogene Wirkung verantwortlich gemacht.

### 27.2.3.2 Toluol, Xylol

Toluol und die isomeren Xylol sind narkotisch wirksamer als Benzol, weisen aber nicht die chronische Toxizität des Benzols auf. Der Grund liegt in einem andersartigen Metabolismus. Toluol wird in der Seitenkette zu Benzoesäure oxidiert, die dann als Hippursäure<sup>1</sup>

im Harn ausgeschieden wird.

### 27.2.3.3 Styrol

Styrol gilt als karzinogenverdächtig. Es konnte allerdings nicht bewiesen werden, daß das Styrol selbst dafür verantwortlich ist. Andererseits weiß man, daß Styrol im Körper über Styroloxid mit dem Ausscheidungsprodukt Phenyllessigsäure im Harn abgebaut wird. Im Styroloxid (ein Epoxid) vermutet man die tatsächliche Gefährlichkeit. Der Metabolismus von Benzol, Toluol und Styrol wird in Abbildung 27.1 gezeigt.

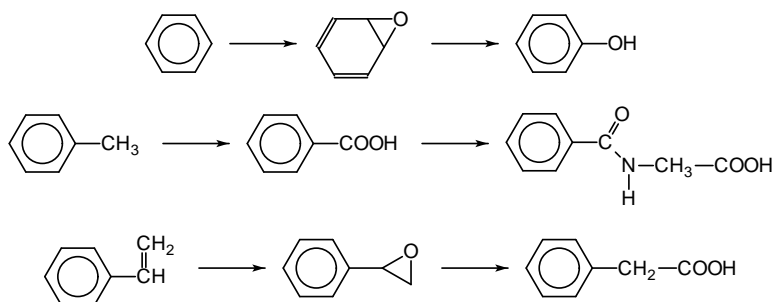
### 27.2.3.4 Polycyclische Aromaten

In Teeren verschiedener Provenienz sind eine Reihe von polycyclischen Aromaten vorhanden, von denen einige besonders karzinogen sind. Als karzinogen wirksamer Anteil des Steinkohlenteers ist Benzo[a]pyren, vgl. Abbildung 27.2, erkannt worden.

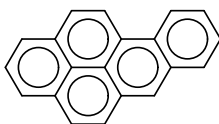
---

<sup>1</sup>Hippursäure kommt im Harn von Pferden vor





**Abbildung 27.1:** Metabolismus von Benzol, Toluol und Styrol



**Abbildung 27.2:** Benzo[a]pyren

#### 27.2.4 Nitrile

Nitrile können als organische Cyanide aufgefaßt werden. Sie sind aber wesentlich weniger giftig als die Blausäure, welche die Atmungskette unterbricht, weil sie zu Amidien hydrolysiert werden können und nicht das Cyanid-Ion abspalten.

#### 27.2.5 Ethandiol und Propandiol

Ethandiol ist ein leichtes Gift, weil es zu im Körper auf der Oxalsäureroute abgebaut wird. Propandiol wird dagegen nach der Glycerinroute abgebaut und kann für kosmetische Zwecke verwendet werden.

#### 27.2.6 Fumarsäure und Maleinsäure

Fumarsäure ist ein wesentlicher Bestandteil des sogenannten Citronensäurezyklus. Die isomere Maleinsäure, die sich nur durch eine *cis-trans*-Isomerie von der Fumarsäure unterscheidet, kommt im Stoffwechsel nicht vor und ist gesundheitsschädlich.

---

# Methoden in der organischen Chemie

---

## 28.1 SYNTHESEMETHODEN

Die Synthesemethoden im Labor unterscheiden sich grundlegend von den Methoden bei der Synthese im technischen Maßstab. Im Labor bevorzugt man die Synthese in flüssiger Phase, während bei der Synthese im technischen Maßstab die Umsetzungen nach Möglichkeit in der Gasphase durchgeführt werden. Die technische Synthese bevorzugt kontinuierliche Verfahren. Während man im Labor trachtet, eine möglichst hohe Ausbeute bei einer bestimmten Reaktion zu erhalten, ist das bei technischen Synthesen zweitrangig. Man setzt oft nur bis zu 20 % um und führt die nicht umgesetzten Einsatzchemikalien nach Abtrennung der Produkte wieder in den Reaktor zurück. Wenn man nämlich nur zu kleinen Umsätzen geht, ist die Tendenz zu Nebenreaktionen kleiner und man handelt sich nicht die Probleme der Abtrennung von Nebenprodukten ein.

## 28.2 TRENNMETHODEN

### 28.2.1 Destillation und Rektifikation

Bei der Destillation werden Verbindungen verdampft. Nicht flüchtiges Material bleibt dabei zurück. Der Dampf wird kondensiert. Das Kondensat ist damit vom nicht flüchtigen Anteil getrennt und damit gereinigt.

Bei Gemischen, deren Einzelkomponenten eine unterschiedliche Flüchtigkeit<sup>1</sup> aufweisen, ist die Zusammensetzung des Dampfes eine andere als die der Flüssigkeit, die verdampft. Die leichter flüchtige Komponente ist im Dampf angereichert. Aus diesem Grund erhält man, wenn man den Dampf wieder kondensiert, eine Flüssigkeit, in der die leichter flüchtigen Komponenten angereichert sind. Bei entsprechend großen Unterschieden der Flüchtigkeit kann man dadurch eine Komponente aus dem Gemisch mit großer Reinheit herausdestillieren.

Sind die Unterschiede der Flüchtigkeit nicht hoch, so kann man den Prozeß des Verdampfens und Kondensierens oftmals wiederholen. Bei jedem Verdampfungs-Kondensationsschritt erhält man eine immer größere Anreicherung einer Komponente. Diesen Prozeß nennt man Rektifikation.

In der Praxis führt man die Rektifikation nicht so durch, indem man eine Destillation durchführt, das angereicherte Produkt nochmals destilliert, u.s.w., sondern man schaltet eine große Anzahl von solchen Einheiten hintereinander, die in der Praxis als eine sogenannte Kolonne ausgeführt sind.

Auf diese Weise kann man noch Substanzgemische, bei denen die Unterschiede in den Siedepunkten bei 2°C auseinanderliegen auftrennen.

### 28.2.2 Extraktivdestillation

Die Extraktivdestillation ist eine Flüssig-Gas-Gegenstromverteilung. Durch eine Kolonne strömt das Lösungsmittel, das eine bestimmte Komponente eines gasförmigen Gemisches bevorzugt aufnehmen soll von oben nach unten ein. Von unten nach oben wird ein gasförmiges Gemisch geleitet, aus dem bestimmte Komponenten bevorzugt in der entgegen strömenden Flüssigkeit aufgenommen werden. Das Lösungsmittel wird im Sumpf der Kolonne abgezogen und die darin aufgenommenen Komponenten werden durch Erwärmen ausgetrieben. Das abgereicherte Lösungsmittel kann wieder in den Gegenstrom zurückgeführt werden.

### 28.2.3 Azeotropdestillation

Bei der Azeotropdestillation setzt man einen Hilfsstoff zu, der mit den zu entfernenden Komponenten ein niedrig siedendes Azeotrop bildet.

---

<sup>1</sup>unterschiedlicher Dampfdruck

### 28.2.4 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Das Prinzip der Flüssig-Flüssig-Extraktion ist die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. In der Praxis ist die eine Flüssigkeit ein Gemisch aus mehreren Komponenten, in der sich eine Komponente befindet, die extrahiert werden soll. Die andere Flüssigkeit wird mit diesem Gemisch in Kontakt gebracht, wobei sich die gewünschte Komponente löst. Der Rest bleibt als nicht mischbare Flüssigkeit zurück und kann als abgereicherte Phase getrennt werden. In der Praxis läuft die Flüssig-Flüssig-Extraktion als Gegenstromverteilung<sup>2</sup>.

### 28.2.5 Kristallisation durch Ausfrieren

Kühlt man ein Gemisch von Substanzen unterhalb des Gefrierpunktes, so können sich entweder Mischkristalle ausscheiden, oder eine Komponente kann rein auskristallisieren.

Wenn Meerwasser teilweise gefriert, so ist das Eis Süßwasser. Bei Gemischen organischer Substanzen scheidet sich auch häufig eine Komponente angereichert aus. Durch Wiederholung dieses Prozesses gelingt es, Stoffe zu trennen.

### 28.2.6 Adsorption an Festkörpern

Kocht man eine durch geringe Mengen von Farbstoffen verunreinigte Substanz in einem Lösungsmittel mit Aktivkohle, so wird nach Abfiltrieren der Aktivkohle die Lösung oft farblos. Der Grund dafür liegt darin, daß der Farbstoff in den Poren der Aktivkohle bevorzugt adsorbiert wird. Nach diesem Prinzip ist eine Stofftrennung möglich.

Auch Spuren von gasförmigen Verunreinigungen können an Stoffen mit entsprechender Porenstruktur<sup>3</sup> adsorbiert werden. Wichtig ist, daß die Porengröße eine derartige Größe hat, so daß die Moleküle möglichst gut hineinpassen. Der Feststoff kann in vielen Fällen durch Erhitzen im Vakuum wieder regeneriert werden, das heißt, die adsorbierten Moleküle werden unter diesen Bedingungen wieder desorbiert.

---

<sup>2</sup>Aus diesen Ideen heraus wurde von Martin und Synge die Flüssigkeitschromatographie entwickelt, wobei die grundlegende Neuerung war, nicht beide Phasen strömen zu lassen, sondern eine an einem Trägermaterial zu immobilisieren.

<sup>3</sup>Molsiebe oder Zeolithe

## 28.3 ANALYTISCHE METHODEN

Die organische Analytik ist in den letzten Jahren durch Entwicklung auf dem Gebiet der instrumentellen Analytik außerordentlich verfeinert worden und hat in verschiedenen Bereichen, z.B. Umweltanalytik besonders an Bedeutung gewonnen.

### 28.3.1 Selektive Reaktionen

Es sind eine Reihe von chemischen Reaktionen bekannt, die spezifisch für funktionelle Gruppen sind und aus diesem Grund für die qualitative Analytik herangezogen werden können. Das Ergebnis der Analyse ist zumeist eine Verfärbung, die auch unter günstigen Umständen durch Messung der Farbintensität zur Quantifizierung<sup>4</sup> herangezogen werden kann. Einige wenige davon sind nachstehend zur Illustration vorgestellt.

#### 28.3.1.1 *Beilstein Test (organisches Chlor)*

Erhitzt man organisches Material, das Chlor enthält, auf einem Kupferdraht in der Flamme eines Bunsenbrenners, so wird beim Pyrolysieren Chlor frei, das seinerseits mit dem Kupfer flüchtige Chloride ergibt. Dadurch färbt sich die Flamme grün.

#### 28.3.1.2 *Bromaddition (Olefine)*

Schüttelt man eine Verbindung mit olefinischen Doppelbindungen mit Bromwasser, so entfärbt sich dieses, weil Brom an die Doppelbindung addiert wird.

#### 28.3.1.3 *Peroxide*

Peroxide oxidieren Eisen-(II)-Salze. Das dadurch entstehende Eisen-(III)-Salz wird durch Zugabe von Ammoniumthiocyanat ( $\text{NH}_4\text{CNS}$ ) verifiziert, mit dem es eine tiefrote Farbe liefert.

### 28.3.2 Derivatisierung

Früher, als die instrumentelle Analytik noch nicht wie heute entwickelt war, wurden, wenn neue Verbindungen synthetisiert wurden, von diesem Derivate (Reak-

---

<sup>4</sup>Kolorimetrie Kakac, B, Vejdelek, Z. J., Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen, Verlag Chemie 1974

tionsprodukte) hergestellt. Dabei sammelte sich im Verlauf der Zeit eine gewisse Erfahrung an, welche Derivate besonders leicht herzustellen sind und welche zum Zwecke der Reinigung leicht umkristallisieren. Diese Derivate wurden zu meist durch den Schmelzpunkt charakterisiert. Im Verlauf der Zeit sammelte sich dadurch eine große Menge an Datenmaterial an, das tabelliert wurde.

Bei einer unbekanntem Verbindung bestimmte man zunächst durch qualitative organische Analyse die Substanzklasse und stellte dann mehrere verschiedene Derivate her, von denen der Schmelzpunkt gemessen wurde. Stimmen verschiedene Derivate in ihren Eigenschaften ein, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Verbindung nicht die vermutete ist.

Als Beispiel seien Derivate für Carbonsäuren genannt:

1. Amide
2. Anilide

### 28.3.3 Mischschmelzpunkt

Reine organische Verbindungen zeigen in der Regel einen scharfen Schmelzpunkt. Verunreinigte Verbindungen zeigen eine Depression des Schmelzpunktes. Mischt man bei einer unbekanntem Verbindung die vermutete Verbindung aus anderer Herkunft<sup>5</sup> zu, so wird sie, wenn es sich wirklich um dieselbe Verbindung handelt nicht *verunreinigt* und der Schmelzpunkt ändert sich nicht. Andernfalls sinkt der Schmelzpunkt beträchtlich ab. Die Methode des Mischschmelzpunktes ist sehr einfach und gilt als sehr sicher.

### 28.3.4 Molmassenbestimmung

#### 28.3.4.1 Dampfdichte

Die Bestimmung der Molmasse erfolgte bei flüchtigen Substanzen durch die Bestimmung der Dampfdichte. Durch die Bestimmung Dampfdichte kann man die Molmasse von Gasen nach der idealen Gasgleichung bestimmen. Man mißt das Volumen einer bestimmten Masse ( $w$ ) einer Substanz, die man verdampft und erhält die Molzahl aus der idealen Gasgleichung.

$$pV = nRT \quad (28.1)$$

$p$ : Druck [Pa]

$V$ : Volumen: [m<sup>3</sup>]

$n$ : Molzahl [mol]

---

<sup>5</sup>aus dem Chemikalienlager

R: Gaskonstante [ $\text{JK mol}^{-1}$ ]

T: Temperatur [K]

Daraus erhält man die Molmasse nach

$$Mn = w \quad (28.2)$$

M: Molmasse [ $\text{kg mol}^{-1}$ ]

w: Masse [kg]

#### 28.3.4.2 Massenspektrometrie

Mit der Massenspektrometrie kann man bei unzersetzt verdampfbaaren Verbindungen günstigen Fällen ebenfalls die Molmasse messen.

#### 28.3.4.3 Kryoskopie

Bei nicht flüchtigen Substanzen wird die Molmasse durch Bestimmung der Erniedrigung des Schmelzpunktes im Gemisch mit einer geeigneten Substanz bestimmt. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes einer derartigen Substanz bei Zugabe kleiner Mengen der zu untersuchenden Substanz ist von der molaren Menge an Zugabe und nicht von der Massen-Menge abhängig<sup>6</sup>.

Für die Depression des Schmelzpunktes gilt

$$\Delta T = Kc. \quad (28.3)$$

$\Delta T$ : Schmelzpunktsdepression [K]

K: Kryoskopische Konstante, ist u.a. der Schmelzwärme proportional.

Aus diesen Größen kann man analog wie bei der Dampfdichte die Molmasse einer Substanz bestimmen.

In der Praxis wählt man Kampfer, der eine hohe kryoskopische Konstante aufweist, und oberhalb der Raumtemperatur schmilzt.

### 28.3.5 Kernmagnetische Resonanz

Mit der kernmagnetischen Resonanz erhält man Information über die Struktur organischer Verbindungen.

Kerne mit einem magnetischen Dipolmoment ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) richten sich im magnetischen Feld in einer bestimmten Richtung aus. Es sind mehrere Zustände mit

<sup>6</sup>auch das Volumen eines idealen Gases verhält sich so

unterschiedlichen Energien möglich. Durch Einstrahlen eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes kann bei bestimmten Frequenzen ein Übergang des magnetischen Dipols von einem Energiezustand in den anderen erzwungen werden. Dabei wird Energie absorbiert.

Diese Resonanzfrequenzen<sup>7</sup> sind charakteristisch für das Magnetfeld, dem der Kern direkt ausgesetzt ist. Bei der Aufnahme eines Kernresonanzspektrums trägt man die Intensität der absorbierten elektromagnetischen Strahlung in Abhängigkeit von der Frequenz (bezogen auf die Stärke des Magnetfeldes und relativ zu einer Standardverbindung) auf.

Durch unterschiedliche chemische Bindung herrscht nämlich um den Kern herum eine unterschiedliche Elektronendichte, welche für eine unterschiedliche Abschirmung des äußeren Magnetfeldes sorgt. Auf diese Weise kommt es z.B. bei aliphatisch und aromatisch gebundenen Protonen zu unterschiedlichen Resonanzfrequenzen.

Das Ausmaß der Energieabsorption des elektromagnetischen Feldes ist direkt proportional der Anzahl der betreffenden Kerne<sup>8</sup>.

Durch die nähere Umgebung mit anderen Kernen ergibt sich durch Koppelung eine weitere Aufspaltung der Resonanzfrequenz und damit eine Feinstruktur des Signals<sup>9</sup>. Auf diese Art erhält man weiter noch Information über die Nachbarschaft des betreffenden Kernes.

Die kernmagnetische Resonanz Spektroskopie hat sich zum vor allen anderen Methoden ausgezeichneten Instrument bei der Strukturaufklärung komplizierter organischer Verbindungen entwickelt.

### 28.3.6 Infrarotspektroskopie

Durch die Wärmebewegung sind in einem Molekül die einzelnen Atome nicht starr miteinander verbunden, sondern schwingen gegeneinander. Die Eigenfrequenzen hängen von der Stärke der einzelnen Bindungen ab. Es sind mehrere Zustände mit verschiedenen Energien möglich. Beim Einstrahlen von Infrarotem Licht kann dieses absorbiert werden, indem sich der Zustand der Molekülschwingung ändert.

Die Absorptionsfrequenzen sind charakteristisch für bestimmte Bindungstypen und können zur Strukturaufklärung und zur Analytik herangezogen werden.

---

<sup>7</sup>hängen unter anderem von der Stärke des äußeren Magnetfeldes ab

<sup>8</sup>ferner von der Relaxationszeit des Zustandes

<sup>9</sup>vergleichbar mit einer Schwebung



### 28.3.7 Massenspektroskopie

Bei der Massenspektroskopie wird eine Substanz zunächst verdampft und dann im Hochvakuum ionisiert, z.B. durch Bombardement mit Elektronen. Dabei entstehen hauptsächlich positive Ionen, weil die Elektronen bei einem inelastischen Stoß ein weiteres Bindungselektron aus dem Molekül herausschlagen.



Eine Anlagerung von Elektronen ist selten. Die organischen Ionen werden aus der Ionisierungszone durch ein elektrisches Feld herausgezogen und weiter nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung abgetrennt.

Auf diese Weise erhält man das Massenspektrum, wenn man den gemessenen Ionenstrom als Funktion vom Verhältnis Masse zu Ladung (= Massenzahl,  $m/e$ ) aufträgt. Da in der Regel nur einfach geladene Teilchen auftreten, kann man auf diese Weise die Zusammensetzung von Substanzgemischen ermitteln. Beispielsweise liefert Luft Signale bei den Massenzahlen 18 (Wasser), 28 (Stickstoff) 32 (Sauerstoff), 44 (Kohlendioxid) annähernd im Verhältnis der Häufigkeit des entsprechenden Bestandteiles.

Bei organischen Verbindungen kommt aber noch dazu, daß sich diese zum Teil zersetzen und unter Beibehaltung der Ladung einen Teil des Moleküls abspalten. Diese Erscheinung nennt man Fragmentierung.

Im Massenspektrum sieht man nicht nur die Signale der Substanz selbst, sondern auch die Signale der Fragmentionen. Dadurch wird das Massenspektrum unübersichtlich.

Bei reinen Substanzen kann man sich diese Fragmentierungen zur Aufklärung der Struktur zunutze machen, weil verschiedene Substanzklassen in ganz charakteristischer Weise Bruchstücke abspalten. Bei Methylestern mit einer Molmasse von  $M$  bemerkt man immer das Bruchstück von  $M-\text{CH}_3$  und das Bruchstück von  $M-\text{CO}_2-\text{CH}_3$ , weil die Molekülionen die Methylgruppe und die Carboxylgruppe verlieren. So kann man über charakteristische Differenzen der Fragmentionen Einblicke in die Struktur einer Verbindung erhalten.

Die Massenspektroskopie als analytisches Instrument war in der Petrochemie verbreitet bevor die (technisch einfachere) Gaschromatographie entwickelt wurde.

Bei komplizierteren Substanzgemischen kann man das Gemisch vor der massenspektrometrischen Untersuchung auftrennen. Kommerziell erhältlich sind Gaschromatographen, die das aufgetrennte Gemisch direkt in des Massenspektrometer einleiten.

### 28.3.8 Chromatographische Methoden

Chromatographische Trennmethoden wurden, wie der Name sagt, zuerst für die Auftrennung von Gemischen von Farben entdeckt. Im einfachsten Fall<sup>10</sup> wird in ein Glasrohr (Fachausdruck: Säule) eine pulverisierte unlösliche Substanz eingefüllt und mit einem Lösemittel für das zu trennende Substanzgemisch getränkt. Das aufzutrennende Substanzgemisch wird oben auf die Säule geschüttet und in der Folge wird durch die Säule das Lösemittel langsam durchströmen lassen. Die einzelnen Komponenten des Substanzgemisches wandern verschieden schnell und werden so aufgetrennt. Das kommt daher, weil sie verschieden stark an dem Pulver<sup>11</sup> adsorbiert<sup>12</sup> werden, wodurch sie immobilisiert sind und nicht mit dem Lösemittel mitwandern können.

Die Methode, die hier in den Grundzügen erklärt wurde, ist in den verschiedensten Varianten ausgearbeitet worden, wobei man anstelle der wandernden Flüssigkeit ein Gas verwenden kann (Gaschromatographie), oder den Trenneffekt durch Immobilisieren der Substanz in einer weiteren Flüssigkeit, mit der das Pulver getränkt ist, erzielen kann. Bei Verwendung einer Flüssigkeit als strömendes Medium darf sich die zum Tränken verwendete Flüssigkeit mit der strömenden Flüssigkeit selbstverständlich nicht mischen, ansonsten würde sie aus der Säule herausgewaschen.

Die Substanz verteilt sich dann zwischen den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten, weswegen für diese Art der Chromatographie auch die Bezeichnung Verteilungschromatographie gebräuchlich ist.

Historisch ist die Verteilungschromatographie aus der Trennmethode der Gegenstromverteilung entwickelt worden. Bei dieser Methode strömen in einer Apparatur (ohne das Pulver) zwei nicht mischbare Flüssigkeiten gegeneinander. Man kam nun auf die Idee, nur eine Flüssigkeit strömen zu lassen, was die Geburtsstunde der Verteilungschromatographie war.

---

<sup>10</sup>M. Tswett (1872–1919)

<sup>11</sup>stationäre Phase, weil es nicht wandert

<sup>12</sup>daher auch die Bezeichnung Adsorptionschromatographie

---

# Dokumentation in der Chemie

---

Das Fachgebiet der Chemie ist unter den Naturwissenschaften wohl das Gebiet, in dem das Wissen in der übersichtlichsten Weise dokumentiert ist. Ende des 19. Jahrhunderts machte sich in Ohio eine Gruppe von Chemikern die Aufgabe zum Ziel, sämtliches chemisches Wissen, das auf der Welt in einzelnen Fachzeitschriften publiziert wird, zu sichten und in Kurzfassungen in Form der Chemical Abstracts herauszugeben. Etwas früher - Zeitalter der Enzyklopädisten - begann Beilstein<sup>1</sup>, alle in der Literatur beschriebenen organischen chemischen Verbindungen in Handbuchform zu dokumentieren. Den Vorläufer dafür bildet Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie.

## 29.1 LEHRBÜCHER

### 29.1.1 Umweltchemie

Korte, F., Lehrbuch der ökologischen Chemie, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1992

Kümmel, R., Papp, S., Umweltchemie., 2. Aufl. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1990

---

<sup>1</sup>Friedrich Konrad Beilstein (1838–1906)

### 29.1.2 Allgemeine organische Chemie

Hellwinkel, D., Die systematische Nomenklatur in der organischen Chemie, 2. Aufl. Springer, Heidelberg, 1978

Breitmaier, E., Jung, G., Organische Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978

Schrader, B., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie 2. Aufl. Walter de Gruyter, Berlin 1985

Beyer, H., Lehrbuch der organischen Chemie S. Hirzel Verlag, Leipzig (eine Reihe von Auflagen)

### 29.1.3 Toxikologie

Wirth, W., Gloxhuber, C., Toxikologie Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1985

Lefaux, R., Chemie und Toxikologie der Kunststoffe, Krauskopf-Verlag, Mainz, 1966

### 29.1.4 Praktikumsbücher Organische Analytik

In diesen Büchern stehen Hinweise für das praktische Arbeiten im Labor.

Tietze, L. F., Eicher, Th., Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1991

Vogel's Textbook of Organic Chemistry, 4. Aufl. Longman, London, 1978

Organikum, VEB Verlag der Naturwissenschaften, Berlin (eine Reihe von Auflagen) Hünig, S., Märkl, G., Sauer, J., Inegriertes organisches Praktikum, Verlag Chemie, Weinheim 1979

Kakac, B., Vejdelek, Z. J., Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen, Verlag Chemie Weinheim 1974

### 29.1.5 Geochemie

Hollerbach, A., Grundlagen der organischen Geochemie, Springer Verlag, Heidelberg 1985

Pflug, H. D., Die Spur des Lebens. Paläontologie - chemisch betrachtet. Evolution Katastrophen Neubeginn. Springer Verlag, Heidelberg 1984

## 29.1.6 Erdöl

Signaturen der Bibliothek des Institutes für Tiefbohrtechnik:

Brownstein, A., M., Trends in Petrochemical Technology Sign.: 383 Collins, A. G., Geochemistry of Oilfield Waters, Elsevier Amsterdam, 1975 Sign.: 542.1

Darley, M. C. M., Gray, G. R., Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids Sign.: 627 Gidley, J. L. (Ed.), Recent Advances in Hydraulic Fracturing, Society of Petroleum Engineers, Richardson, 1989 Sign.: 653.4

SPE Reprint Series No. 24: Surfactant Polymer chemical Flooding I,II, Society of Petroleum Engineers, Richardson, 1988 Sign.:

Speight, J. G., The Chemistry and Technology of Petroleum, 2. Ed., Marcel Dekker Inc., New York 1991

Tissot, B. P., Welte, D. H., Petroleum Formation and Occurrence, Springer Verlag, Heidelberg 1978

## 29.2 ENZYKLOPÄDIEN

### 29.2.1 Winnacker-Küchler

Chemische Technologie in 7 Bänden, Carl Hanser Verlag, München.

Die Bände 5 bis 7 behandeln die organische Technologie.

### 29.2.2 Ullmann

Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie in 36 Bänden, Verlag Chemie, Weinheim. Das Werk<sup>2</sup> erscheint seit 1985 in englischer Sprache mit Beiträgen von über 1500 Autoren.

### 29.2.3 Kirk-Othmer

Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, 3. Aufl. 1984 in 24 Bänden.

### 29.2.4 Mark-Overberger

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark, H., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. (Hsg.), 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York 1985.

---

<sup>2</sup>begründet von Fritz Ullmann (1875-1939)

## 29.2.5 Römpp

Römpps Chemie-Lexikon, 8. Aufl., Neumüller, O. A. (Hsg). Franck'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1983 in 6 Bänden

Römpp Chemie Lexikon, 9. Aufl., Falbe, J., Regitz, M. (Hsg). Georg Thieme Verlag Stuttgart in 6 Bänden Römpp Lexikon Biotechnologie, Dellweg H., Schmid, R. D., Trommer, W. E., (Hsg), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1992

Römpp Lexikon Umwelt, Hulpke, H., Koch, H., Wagner, R. (Hsg), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1992.

## 29.2.6 Houben-Weyl

Methoden der Organischen Chemie, seit 1952 bei Georg Thieme, Stuttgart. Das Werk wird laufend ergänzt, derzeit sind knapp 90 Bände erschienen.

## 29.3 HANDBÜCHER

### 29.3.1 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie

Die erste von Beilstein<sup>3</sup> selbst verfaßte Auflage im Jahr 1881 war 2200 Seiten stark und beschrieb 15 000 organische Verbindungen.

Beilsteins's Handbuch der organischen Chemie ist eine Zusammenstellung der bekannten Verbindungen in einer bestimmten Sortierordnung, so daß man, wenn man das Beilstein-System beherrscht, ohne ein Register die gesuchte Verbindung an einem bestimmten Platz finden würde. Die Verbindungen werden in folgende Hauptgruppen eingeteilt:

1. acyclische Verbindungen
2. isocyclische Verbindungen
3. heterocyclische Verbindungen

Innerhalb dieser Hauptgruppen werden die Verbindungen in funktionslose Verbindungen und in Verbindungen mit funktionellen Gruppen eingeteilt.

Zu den funktionslosen Verbindungen gehören die Kohlenwasserstoffe aber auch Kohlenwasserstoffe mit nichtfunktionellen Substituenten, wie  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $\dots -NO_2$ , *etc.* Als funktionelle Gruppen werden die Hydroxylgruppe, Carbonylgruppe, Carboxylgruppe und andere mehr angesehen.

<sup>3</sup>Friedrich Konrad Beilstein Фёдор Фёдорович Беилстеин, deutsch russ. Chemiker (St. Petersburg 17. 2. 1838–St. Petersburg 18. 10. 1906

Die Verbindungen werden an der Stelle registriert, wo sie auf Grund des Merkmals mit der höchsten Priorität hinkommen würden. Also Benzoesäure zu den Isocyclen und Barbitursäure zu den Heterocyclen, obwohl letztere keine Säure ist. Für jede Verbindung ist ein Artikel angelegt, in dem die Einträge findet:

1. Konstitution
2. Natürliches Vorkommen und Gewinnung
3. Herstellung, Reinigung
4. Struktur
5. Physikalische Eigenschaften
6. Chemisches Verhalten
7. Analytik
8. Salze und Additionsverbindungen

Die vierte Auflage des Handbuches erscheint seit 1918. Das Gesamtwerk gliedert sich in 27 Bände bzw. Bandgruppen, der Wissensstand wird Ergänzungswerken ergänzt. Im Augenblick sind ca. 180 Einzelbände erschienen.

Derzeit ist das 5. Ergänzungswerk in Arbeit, mit einer Dokumentation der Literatur bis 1979. Dieser zeitliche Rückstand ist durch das explosionsartige Anwachsen der Literatur nach dem 2. Weltkrieg begründet. Im Beilstein Institut in Frankfurt/Main sind mehr als 100 Chemiker tätig, die aus der Originalliteratur Auszüge herstellen und die Daten kritisch sichten.

### 29.3.2 Chemical Abstracts

Die Chemical Abstracts sind eine Referatesammlung. Seit 1907 werden von einer Reihe von einschlägigen Zeitschriften aus aller Welt von jedem darin erschienenen Fachbeitrag eine Kurzfassung angelegt, die fortlaufend in Abständen von 14 Tagen als Abstract-Band herauskommen. 1978 hatte die Redaktion ca. 1200 Mitarbeiter. Die Bände selbst sind in Sektionen nach Sachgebieten gegliedert. Zu den einzelnen Themen gibt es ausführliche Stichwortverzeichnisse.

Die Indextbände sind in drei Hauptbände gegliedert:

1. einen allgemeinen Index (General Subject Index) 2. einen Index der Verbindungsnamen (Compound Name Index) 3. Index der Summenformeln (Formula Index)

Ferner gibt es einen Index, in dem Synonyme und Suchhilfen, dokumentiert sind, den Index Guide und spezielle Index Bände, wie Ring-Index mit Formelbildern zum Nachschlagen komplizierter Strukturen.

Während man im Beilstein Daten über einzelne Verbindungen direkt findet, erfährt man in Chemical Abstracts, in welchem Journal darüber geschrieben wurde. Andererseits findet man in den Registern des Beilstein nur die Substanzen selbst und nicht allgemeine Stichwörter.

### **29.3.3 Literaturschnelldienst des Deutschen Kunststoff Institutes**

Der Literaturschnelldienst des Deutschen Kunststoff Institutes ist ähnlich wie die Chemical Abstracts als Referate Sammlung aufgebaut, aber eben auf das Sachgebiet Kunststoff beschränkt.

### **29.3.4 Chemisches Zentralblatt**

Das Chemische Zentralblatt ist das deutsche Gegenstück zu den Chemical Abstracts, es wurde in den sechziger Jahren eingestellt, ist hier aber erwähnt, für den Fall, daß man in Bibliotheken zu einer Literatursuche über ältere Literatur gezwungen ist, in denen die Chemical Abstracts nicht vorhanden sind, wohl aber das Chemische Zentralblatt.

### **29.3.5 Patente**

In den Patentämtern stehen eine Reihe von Indexbänden zur Verfügung in denen Patentschriften gesucht werden können und Patente direkt eingesehen werden können.. Die Patente selbst sind nach einer internationalen Klassifizierung, einem Code, bestehend aus Buchstaben und Nummern geordnet, so daß man zu einem Sachgebiet die Patentliteratur schnell überschauen kann, wenn sie zu diesem Thema nicht zu umfangreich ist.

### **29.3.6 Science Citation Index**

Der Science Citation Index hat sich zur Aufgabe gemacht, die Arbeiten zu sammeln, die in den Originalarbeiten zitiert werden.

Man kann in den Bänden eine Arbeit nachschlagen und findet dann heraus, wer von den Epigonen diese Originalarbeit zitiert wird. Auf diese Weise kann man ermitteln, welche Forscher oft zitiert werden.

Der Science Citation Index ist eine der Grundlagen zur Ermittlung der wissenschaftlichen Qualifikation bestimmter Forscher, denn die wichtigen Originalarbeiten werden von anderen Forschern zitiert. Unter anderem ist der Science Citation Index auch eine Entscheidungshilfe für die Vergabe von Nobelpreisen.



Abgesehen davon eignet sich der Science Citation Index auch für die Suche von fachspezifischen Themen und zwar so:

Interessiert man sich für ein bestimmtes Thema, so muß man zunächst eine wichtige Arbeit zu diesem Thema beschaffen, die allerdings nicht ganz neu sein zu braucht. Im nächsten Schritt sieht man nach, wer aller diese Arbeit zitiert hat und bekommt so die Arbeiten, die sich mit diesem grundlegenden Gebiet beschäftigt haben, indem man von der Annahme ausgeht, daß die anderen Fachkollegen diese wichtige Arbeit kennen.

Auf diese Weise kann man Arbeiten finden, die von den Referenten der Abstract-Zeitschriften nicht mit den Stichwörtern belegt wurden, nach denen man in den Referateblättern gesucht hat.

## 29.4 DATENBANKEN

Eine Reihe der Handbücher existiert bereits auf Computerdatenbanken. Zum Teil wird man über eine Datenleitung zu einem Großcomputer verbunden, zum Teil sind die Daten auf Compact Disk erhältlich, hier zumeist jahrweise gespeichert.

In der Datenbank findet man exakt das, was man sucht und nicht mehr. Das führt dazu, daß man bei einer Suche sein Wissen nur in einem engen Bereich erweitert.

Andererseits ist bei Datenbanken die Möglichkeit gegeben eine Reihe von Stichwörtern miteinander zu verknüpfen, was eine gezielte Suche sehr erleichtert. Im Gegensatz dazu findet man in einem gedruckten Index in der Regel nicht mehr als zwei Untereinträge, wie etwa:

Benzol

Eigenschaften

Brechungsindex

Siedepunkt

Synthese

Nebenprodukte

aus Acetylen

### 29.4.1 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie

Analog zur gedruckten Version ist Beilstein eine Stoffdatenbank. Es gibt eine Reihe von Suchfeldern in die man nicht nur Substanznamen und Zahlen eingeben kann, sondern auch Bereiche.

s BP>240

in den Computer eingetippt, bedeutet: suche eine Verbindung mit einem Siedepunkt (Boiling Point) größer als 240°C. Die Treffer kann man direkt am Schirm anzeigen lassen, bzw. ausdrucken lassen.

## 29.4.2 Chemical Abstracts

Die Chemical Abstracts sind in drei Datenbanken gespeichert, nämlich in einem Registry File, einem CA File und CAOLD File.

### 29.4.2.1 Registry File

Im Registry File sind alle beschriebenen Verbindungen nach Struktur, Summenformeln und nach verschiedenen Namen gespeichert, zusammen etwa 10 Millionen Verbindungen. Weiß man den offiziellen Namen nicht, was bei , so kann man einen Teil des Namens und die Summenformel eingeben und erhält so die gewünschte Information.

Ferner kann man auf dem Computerschirm die Struktur einzeichnen und kann damit die Suche durchführen.

Diese Möglichkeit ist besonders dann interessant, wenn man sich für Teilstrukturen interessiert. Beispielsweise könnte man in der Arzneimittelforschung darin interessiert sein, welche bekannten Verbindungen in einem Ring die Gruppierung N–C–S–C=C haben.

In der Datenbank sind die Verbindungen mit einem Code nach der Graphentheorie abgespeichert, der eine derartige Suche zuläßt.

### 29.4.2.2 CA File

Die Chemical Abstracts sind als Datenbank gespeichert. Bei Arbeiten die vor 1967 erschienen sind, kann es sein, daß die Kurzfassung nicht verfügbar ist. Ein Beispiel des Protokolls einer Suche gibt Tabelle 29.1.

Man kann jedes dieser Suchfelder extra verknüpfen. Will man nur englische Arbeiten dann tippt man ein: s 12 and ENG/LA (LA steht für den Feld Code Englisch)

### 29.4.2.3 CAOLD File

Im CAOLD File stehen Arbeiten vor 1967 in der selben Art wie im CA-File, jedoch oft nur als Fragmente.

Tabelle 29.1: Beispiel einer Suche

Suche	Kommentar
=> <u>s casein</u> L1 9184 CASEIN	Suche das Stichwort CASEIN 9184 mal gefunden und den Suchbegriff L1 vergeben
=> <u>s l1 and adhesive</u> 46420 ADHESIVE L2 107 L1 AND ADHESIVE	Suche l1 (für CASEIN) und das Stichwort adhesive 46420 mal ADHESIVE gefunden 107 mal CASEIN zusammen mit ADHE- SIVE
=> <u>d bib abs l2 1-3</u> 14 ANSWER 1 OF 3 COPYRIGHT 1993 ACS AN CA118(6):40524k TI Manufacture of casein-type adhesives without filtration AU Watanabe, Naminobu; Sasayama, Koji CS Kanebo NSC K. K. LO Japan SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp. PI JP 04202580 A2 23 Jul 1992 Heisei AI JP 90-339664 30 Nov 1990 IC ICM C09J011-00 ICS B01F007-26 SC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses) DT P CO JKXXAF PY 1992 LA Japan AN CA118(6):40524k AB Casein-type adhesives are manufd. using a mixer comprising a reversed co- ne-shaped rotor bearing pins on the top and around the peripheral surface in a spi- ral pattern and a reversed cone-shape ca- sing, where the adhesive liq. components and water-sol. adhesive powder are poured to the mixer through a top opening, mixed together in the space formed by the rotor	zeige von den 107 Literaturstellen die er- sten drei im Format bibliographische Da- ten (bib) und die Kurzfassung (abstract) es folgt jetzt die erste Antwort; die ver- schiedenen Felder sind die ersten beiden Buchstaben am Beginn der Zeile  Titel  Autoren Corporate Source → Firma  Sektion in Chemical Abstracts Patent  Erscheinungsjahr Sprache

### 29.4.3 Patente

Patente sind ebenfalls über eine Datenbank abfragbar, allerdings nur die neuesten.

### 29.4.4 Science Citation Index

Der Science Citation Index ist ebenfalls als Datenbank erhältlich und funktioniert ähnlich wie die gedruckte Version. Wertvoll ist es, wenn man Treffer gefunden hat, sich auch noch verwandte Arbeiten anzuzeigen lassen, und zwar mit einem Feld Related Records.

### 29.4.5 Umwelt-Datenbank

Die Umweltdatenbank (ULI) beinhaltet umweltrelevante Daten und hat derzeit (2006) ca. 500,000 Einträge.

## 29.5 SOFTWARE

Für das Zeichnen von Strukturformeln gibt es eine Reihe von Softwarepaketen. Vgl. dazu Zusammenstellungen wie:

<http://dragon.klte.hu/~gundat/rajzprogramok/dprog.html>

[http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/Chemie\\_Software.htm](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/Chemie_Software.htm)

---

# Chemische Bindung organischer Stoffe

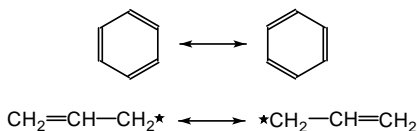
---

## 30.1 KOVALENTE BINDUNG

Die meisten Bindungen, die bei organischen Stoffen auftreten, sind kovalent. Eine kovalente Einfachbindung besteht aus einem Paar von Elektronen, das zwei Atomen gemeinsam angehört. Eine rein kovalente Bindung gibt es nur zwischen Atomen des gleichen Elements, also  $\text{H}-\text{H}$ ,  $\text{F}-\text{F}$ , *etc.* Wenn zwei unterschiedliche Atome kovalent miteinander verknüpft sind, ist die Elektronenladung nicht gleichmäßig zwischen den beiden Atomkernen verteilt. Die beiden Atome teilen sich dann das gemeinsame Elektronenpaar nicht gleichmäßig. Ein Atom wird die Elektronen immer etwas stärker zu sich ziehen als das andere. Dieses beruht auf der unterschiedlichen Elektronegativität der verschiedenen Atome. Die Atomabstände in Molekülen und Komplexen mit kovalenter Bindung können durch Analyse der Rotationsspektren ermittelt werden.

## 30.2 MESOMERIE

Es kommt vor, daß die übliche Darstellung der Bindungsverhältnisse mit Strichen, Doppelstrichen, Ladungen die tatsächlichen Bindungsverhältnisse nicht zufriedenstellend darstellen kann. Das Molekül oder ein bestimmter Ausschnitt benimmt



**Abbildung 30.1:** Mesomere Strukturen des Benzols und des Allylradikals.

sich so, als hätte die reaktive Spezies einmal diese und einmal jene Struktur<sup>1</sup>. Offenbar sind die herkömmlichen Mittel zur Darstellung der tatsächlichen Struktur nicht ausreichend. Mesomerie bezieht sich immer auf die Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen, also auf die Bindungen konstituierenden Elektronen und hat nichts mit Umlagerungen wie Tautomerie zu tun.

Der klassische Ausweg aus diesem Dilemma ist es, für ein und dieselbe Verbindung mehrere Strukturen hinzuschreiben mit der unterlegten Vorstellung, daß die tatsächliche Struktur ein Mittelding zwischen diesen Strukturen sei. Die als Formelbild dargestellten Strukturen werden als Grenzstrukturen aufgefaßt und als solche<sup>2</sup> bezeichnet. Das heißt aber nun nicht, daß die tatsächliche Struktur zwischen den verschiedenen Darstellungen sehr schnell hin und her wechselt, sondern es bedeutet das Unvermögen, die tatsächliche Struktur mit herkömmlichen Formelsymbolen darzustellen.

Ein anderer Weg zur Darstellung von mesomeren Strukturen ist die Abwendung von den gewohnten Formelbildern, wobei man die Bindungen durch punktierte Linien ergänzt.

Ein einfaches Beispiel ist das Allylradikal, das sich als Hybrid zweier Grenzstrukturen auffassen läßt:

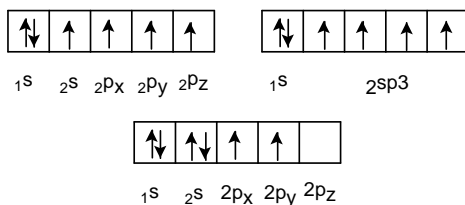


Das berühmteste Beispiel von Mesomerie ist das Benzol, vgl. Abbildung 30.1. Für Formelbilder in Grenzstrukturen verwendet man immer den Doppelpfeil.

Generell gilt, daß Verbindungen mit mesomerem Charakter immer stabiler (energieärmer) sind, als die entsprechenden Grenzstrukturen. Aus diesem Grund ist das Allylradikal für ein besonders reaktionsträge.

<sup>1</sup> in der Physik tritt als berühmtes Analogon dazu der Welle-Teilchen-Dualismus auf

<sup>2</sup> auch Resonanzstrukturen, wobei man fälschlicherweise an ein Hin- und Herschaukeln erinnert wird



**Abbildung 30.2:** Belegung der Orbitale im Kohlenstoffatom: Grundzustand, angeregter Zustand, hybridisierter Zustand

### 30.3 HYBRIDIERUNG

Das s-Orbital und die p-Orbitale aus gleichen Schalen können sich im Hinblick auf die Energie und die Geometrie so vermischen, daß dadurch gleichartige Orbitale neuer Art entstehen. Die Belegung der Orbitale im Kohlenstoffatom zeigt Abbildung 30.2.

## 30.4 STEREOCHEMIE

Die Stereochemie beschäftigt sich mit der räumlichen Anordnung der einzelnen Atome in einem Molekül.

### 30.4.1 Dreidingmodelle

Die Dreidingmodelle sind kleine Polyeder für die Atomkerne mit Löchern die in Richtung der Bindungen des betreffenden Atoms zeigen. In diese Löcher werden Stäbchen gesteckt mit Längen, die der Bindungslänge einer bestimmten Bindung entsprechen. Auf diese Art können Moleküle zusammengesteckt werden. Dreidingmodelle sind sehr anschaulich, was die Struktur von Molekülen betrifft. Sie geben allerdings die Wirkungsbereiche der einzelnen Bindungen nicht richtig wieder. In dieser Hinsicht sind Kalottenmodelle wirklichkeitstreuer, wenn auch mit dem Nachteil, daß man die Struktur schwerer erkennen kann.

### 30.4.2 Kalottenmodelle

Kalottenmodelle wurden von Stuart und Briegleb eingeführt. Sie sind Kugeln in der Größenordnung der *Reichweite*<sup>3</sup> der Bindungskräfte. Kalottenmodelle geben die Elektronenverteilung wieder, sind aber zum Erkennen von Strukturen unanschaulich.

### 30.4.3 Projektionsformeln

Chemische Strukturen sind im allgemeinen dreidimensional. Weil man in einem Buch bzw. auf Papier dreidimensionale Strukturen nicht darstellen kann, greift man zum Hilfsmittel der Projektionsformel.

#### 30.4.3.1 Newman-Projektion

Bei der Newman-Projektion, vgl. Abbildung 30.3, blickt man in der Richtung der Achse einer Bindung auf das Molekül und blickt dadurch auf zwei übereinanderliegende Kohlenstoffatome, ein vorderes und ein hinteres. Um diese Achse mit den beiden Kohlenstoffatomen im Zentrum wird ein Kreis gezogen. Die Bindungen die vom vorderen Kohlenstoffatom ausgehen, werden bis zum Mittelpunkt des Kreises durchgezogen, die hinteren erst vom Rand des Kreises weiter nach außen.

<sup>3</sup>der Fachausdruck lautet Wirkungsradius



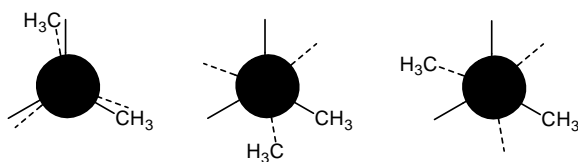


Abbildung 30.3: Newman-Projektion

### 30.4.3.2 Fischer-Projektion

Die Fischer-Projektion<sup>4</sup> veranschaulicht man sich am besten so: Man wickelt die Hauptkette auf eine Farbauftragswalze. Die Substituenten an den Kohlenstoffatomen stehen dann sämtlich nach außen. Dann walzt man das Molekül senkrecht auf die Bildebene auf und zwar auf der Rückseite des Bildes. Die Substituenten werden dann durch das Bild durchgedrückt und stehen nach vorne heraus. Die Hauptkette liegt bei der Fischer-Projektion in der Bildebene und würde real von Bindung zu Bindung immer nach hinten aus dem Bild auswandern. Beispiele für die Fischer-Projektion finden sich in Abbildung 30.4.

### 30.4.3.3 Natta-Projektion

Im Gegensatz zur Fischer-Projektion legt man bei der Natta-Projektion eine Kohlenstoffkette in die Bildebene, wobei sie eine Zick-Zack-Linie bildet. An jedem Kohlenstoffatom steht jeweils ein Substituent schräg nach vorne und ein Substituent schräg nach hinten.

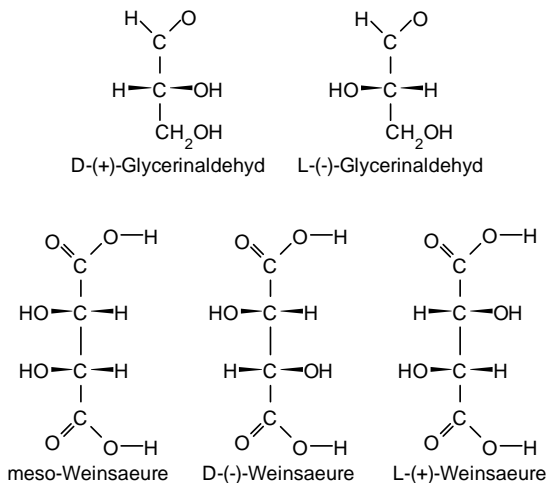
### 30.4.3.4 Haworth-Projektion

Die Haworth-Projektion ist eine anschaulich stilisierte, perspektivische Darstellung von Ringen, die in der Kohlenhydratchemie gerne verwendet wird. Die Haworth-Projektion von Glucose zeigt Abbildung 30.5.

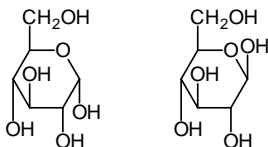
## 30.4.4 Isomere

Isomere sind Moleküle mit gleicher Summenformel mit unterschiedlichen Eigenschaften. Man unterscheidet zwischen Konstitutionsisomerie und Stereoisomerie.

<sup>4</sup>Emil Fischer (1852–1919), Nobelpreis 1902



**Abbildung 30.4:** Fischer-Projektion von D-(+)-Glycerinaldehyd und L-(-)-Glycerinaldehyd. Fischer-Projektion von Isomeren der Weinsäure: *meso*-Weinsäure; D-(-)-Weinsäure; L-(+)-Weinsäure



**Abbildung 30.5:** Haworth-Projektion von Glucose

### 30.4.4.1 Konstitutionsisomerie

Unter Konstitution versteht man die Verknüpfungsweise der Atome nach den für Graphen geltenden Regeln. Die meisten mit der Schreibmaschine dargestellten Formeln sind Konstitutionsformeln. Damit kann man mit verhältnismäßig wenig Hintergrundwissen in vielen Fällen eine vollständige Information über den Molekülbau ableiten.

Die Konstitutionsisomerie unterteilt sich weiter in eine Skelettisomerie und eine Stellungsisomerie.

**Skelettisomerie.** Unter Skelettisomerie versteht man die Verknüpfung des Kohlenstoffgerüsts, z.B. *n*-Pentan, *i*-Pentan.

**Stellungsisomerie.** Die Stellungsisomerie oder Positionsisomerie betrifft die Stellung von Substituenten, z.B. 1-Brombutan, 2-Brombutan.

**Funktionsisomerie.** Verbindungen mit gleicher Summenformel können aus verschiedenen funktionellen Gruppen aufgebaut sein, z.B. Ethanol und Dimethylether.

**Tautomerie.** Tautomerie ist eine dynamische Strukturisomerie, eine Verbindung wandelt sich unter Aufbrechen von  $\sigma$ -Bindungen in eine andere um. Bekannt ist die Keto-Enol-Tautomerie, die durch Wanderung von Protonen hervorgerufen wird, z.B. bei Acetaldehyd, dessen Enol-Form instabil ist.



### 30.4.4.2 Stereoisomerie

**Konformationsisomerie.** Unter Konformation versteht man die räumlichen Lagen der einzelnen Atome zueinander, die sich einstellen können, ohne irgendwelche chemische Bindungen aufzutrennen, oder in angeregte Zustände überführen zu müssen. Konformere des Butans werden in Abbildung 30.6 gezeigt.

Die Konformere des Butans beruhen auf der geringen Energiebarriere beim Drehen um die C-C Einfachbindung. In der Regel werden bereits bei Raumtemperatur durch die thermische Energie die einzelnen Konformere ineinander übergeführt.

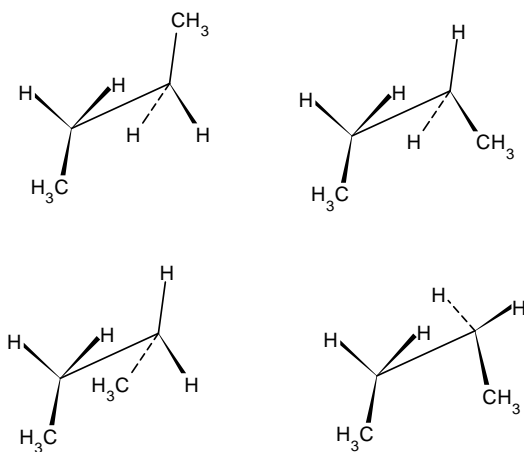


Abbildung 30.6: Konformere des Butans

### 30.4.5 Konfigurationsisomere

Unter Konfiguration versteht man die Art der Verknüpfung der einzelnen Atome untereinander, wobei auf Konformere keine Rücksicht genommen wird. Eine Änderung der Konfiguration kann nur unter Auftrennung (und nachfolgendes Zusammenfügen) von chemischen Bindungen erfolgen.

#### 30.4.5.1 *cis-trans-Isomerie*

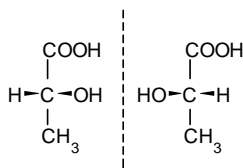
Bei unsymmetrisch substituierten Doppelbindungen können *cis*- und *trans*-Isomere existieren, die unterschiedliche Eigenschaften haben. Bekannt ist das Paar Fumarsäure (*trans*-Butendicarbonsäure), Maleinsäure (*cis*-Butendicarbonsäure). Fumarsäure kann kein intramolekulares Anhydrid bilden und hat einen von Maleinsäure unterschiedlichen Schmelzpunkt.

Wird die freie Drehbarkeit der Einfachbindung in einem Ring gehindert, so beobachtet man auch dort Isomere, z.B. *cis*-Decalin und *trans*-Decalin<sup>5</sup>.

#### 30.4.5.2 *Inversionsisomere*

Inversionsisomere sind Konfigurationsisomere, die sich nur durch Öffnen einer  $\sigma$ -Bindung ineinander überführen lassen. D- und L-Milchsäure sind dazugehörig.

<sup>5</sup>definitionsgemäß ist Decalin auch Inversionsisomeres



**Abbildung 30.7:** D-Milchsäure und L-Milchsäure in der Fischer-Projektion

ge Beispiele, vgl. Abbildung 30.7.

### 30.4.5.3 Optische Isomerie

Verbindungen, die mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können, bezeichnet man als chirale<sup>6</sup> Moleküle. Für solche Verbindungen kann man immer Strukturen konstruieren<sup>7</sup>, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Ein solches Paar bezeichnet man als Enantiomere oder optische Antipoden. Jedes Enantiomere ist für sich im Prinzip optisch aktiv, wenn auch manchmal die optische Aktivität unmeßbar klein ist<sup>8</sup>. Optische Antipoden sind bis auf die Drehung des polarisierten Lichtes in ihren Eigenschaften ähnlich. Mit chiralen Molekülen selbst reagieren sie aber unterschiedlich schnell, was in der Biochemie eine wesentliche Rolle spielt.

**Asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome.** Der häufigste Fall optischer Aktivität ist bei asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatomen<sup>9</sup>, kurz asymmetrische Kohlenstoffatome genannt, gegeben. Auf Grund der tetraedrischen Struktur kann ein asymmetrisches Kohlenstoffatom mit seinem Spiegelbild durch Drehen und Wenden nicht zur Deckung gebracht werden.

**Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur.** Zur Dokumentation der Konfiguration an asymmetrischen Kohlenstoffatomen benutzt man die Nomenklatur nach Ingold und Cahn. Man ordnet die Substituenten an dem Kohlenstoffatom zunächst nach fallenden Prioritäten.

<sup>6</sup>gr.  $\chi\epsilon\iota\rho$  = Hand

<sup>7</sup>die auch tatsächlich existieren

<sup>8</sup>wenn sich die Substituenten sehr ähnlich sind

<sup>9</sup>die Verbindung enthält genau ein asymmetrisches Kohlenstoffatom

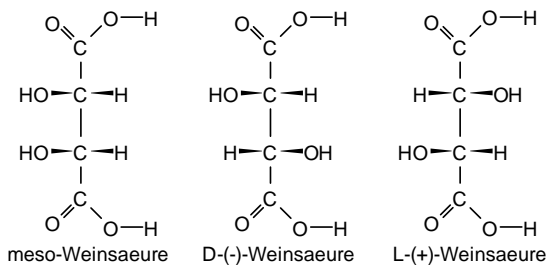


Abbildung 30.8: Weinsäure

Die Werte für die Prioritäten sind die Ordnungszahlen der Atome. Sind an einem Kohlenstoffatom mehrere Atome mit gleicher Priorität gebunden, so ermittelt man die für die Rangordnung dieser Atome die Prioritäten der an diesen Atomen gebundenen Atomen. Ethyl hat also eine höhere Priorität als Methyl.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom wird so gedreht, daß die Gruppe mit der niedrigsten Priorität am weitesten vom Beobachter entfernt ist. Von den drei übrigen Gruppen sucht man die mit der niedrigsten Priorität und geht zu der Gruppe mit der nächst höheren Priorität. Bewegt man sich dabei im Uhrzeigersinn, so bekommt das Molekül das Präfix R-, andernfalls das Präfix S-. Diese Präfixe sagen nichts über die tatsächliche Drehung des Lichtes aus.

**Meso-Isomere.** Es gibt Verbindungen mit mehr als einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, die nicht optisch aktiv sind, weil sie eine Symmetrieebene haben, z.B. *meso*-Weinsäure<sup>10</sup>.

**Racemische Gemische.** Racemische Gemische nennt man Gemische zu gleichen Teilen aus optischen Antipoden. Jedes Molekül ist für sich optisch aktiv, die optische Aktivität mittelt sich aber heraus. Die Formelbilder der isomeren Weinsäuren finden sich in Abbildung 30.8. Die Eigenschaften von Weinsäure sind in Tabelle 30.1 dokumentiert. Racemische Gemische entstehen oft aus chiralen Verbindungen durch sterisch unspezifische Synthesen.

Racemate können durch verschiedene Methoden gespalten werden. Am einfachsten, wenn die beiden optischen Antipoden getrennt auskristallisieren, durch händisches Aussortieren der Kristalle<sup>11</sup>. Ferner durch biochemische Spaltung, wo-

<sup>10</sup> von gr.  $\mu\epsilon\sigma\sigma$  = Mitte

<sup>11</sup> Louis Pasteur spaltete so das erste bekannte Racemat

**Tabelle 30.1:** Eigenschaften von Weinsäure

Isomeres	spezifische Drehung $[\alpha]_{20D}$	Fp. [°C]
meso-Weinsäure	0	146
D(-)-Weinsäure	-12.7	171–174
L(+)-Weinsäure	+12.7	171–174
Racemat	0	206

bei man sich zunutze macht, daß bestimmte Enzyme eines der Antipoden bevorzugt angreifen und umsetzen.

**Optische Aktivität.** Chirale Moleküle vermögen die Ebene von linear polarisiertem Licht zu drehen. Linear polarisiertes Licht sollte man sich aus zwei zirkular polarisierten Lichtstrahlen überlagert veranschaulichen, die sich in entgegengesetzten Drehsinn durch das Medium bewegen.

Verbindet man die Substituenten eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bei optischen Antipoden immer in der selben Reihenfolge, so bewegt man sich einmal im Sinne einer Rechtsschraube und das andere Mal im Sinne einer Linksschraube, unabhängig von der Lage des Moleküls.

Diese besondere Art der Symmetrie ist für die optische Aktivität maßgeblich. Denn auf diese Weise wird zirkular polarisiertem Licht ein unterschiedlicher Widerstand entgegengesetzt, wenn es sich gewissermaßen mit den Schraubengängen oder dagegen bewegen muß. Unabhängig von der Lage des Moleküls<sup>12</sup> durchlaufen rechts-zirkular polarisierter und links-zirkular polarisierter Strahl beim Durchgang eine Region unterschiedlicher optischer Dichte und kommen damit mit unterschiedlicher Phasenverschiebung heraus. Dadurch wird die Ebene des resultierenden Strahles gedreht.

Die Drehung ist proportional der Konzentration der optisch aktiven Substanz, der durchlaufenen Wegstrecke. Man gibt bei Lösungen daher die Proportionalitätskonstante, die spezifische Drehung an.

$$\alpha = 100[\alpha]cd$$

$\alpha$  gemessene Drehung [°]

$[\alpha]$  spezifische Drehung [°m<sup>2</sup>/g]

c: Konzentration [g/dm<sup>3</sup>]

d: Wegstrecke der Küvette [dm]

<sup>12</sup>in Lösung sind die Moleküle statistisch verteilt

Optische Antipoden drehen notwendigerweise um den gleichen Betrag, aber in die entgegengesetzte Richtung. Die Drehrichtung wird erforderlichenfalls durch (+) für rechts und (-) für links<sup>13</sup> dem Namen der Substanz vorangestellt.

**Relative Konfiguration.** Die Drehrichtung und auch die Bezeichnungen R- und S- der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur sagen nichts über den Zusammenhang mit der tatsächlichen Richtung der Drehung eines optisch aktiven Moleküls aus. Lange Zeit war die absolute Konfiguration nicht bekannt.

Dagegen konnte die relative Konfiguration durch die willkürliche Annahme einer Konfiguration einer bestimmten Bezugssubstanz auf Grund von Umwandlungen einzelner Substanzen ineinander durch Reaktionen, bei denen man über den stereochemischen Verlauf gut Bescheid wissen zu glaubte, gut etabliert werden. Als Bezugssubstanz wurde von Wohl und Freudenberg 1917 Glycerinaldehyd gewählt, wobei dem rechtsdrehenden (+)-Glycerinaldehyd willkürlich die D-Konfiguration<sup>14</sup> zugeordnet wurde, weil in der Fischer-Projektion die Hydroxylgruppe nach rechts gerichtet ist.

**Ältere D,S-Nomenklatur.** Verbindungen, die sich vom D-Glycerinaldehyd ableiten, werden als D-Verbindungen bezeichnet, die sich vom L-Glycerinaldehyd ableiten, werden als L-Verbindungen bezeichnet.

**Absolute Konfiguration.** Erst 1951 konnte Bijvoet<sup>15</sup> durch Röntgenfeinstrukturanalyse an Einkristallen die absolute Konfiguration nachweisen. Dabei stellt sich heraus daß Wohl und Freudenberg intuitiv die richtige Zuordnung gewählt hatten.

Nach der neueren Nomenklatur von Cahn-Ingold-Prelog ist also D-Glycerinaldehyd als R-Glycerinaldehyd zu bezeichnen.

#### 30.4.5.4 Cyclohexan

Sesselform, Wannenform, axiale und equatoriale Stellung der Substituenten werden in Abbildung 30.9 gezeigt.

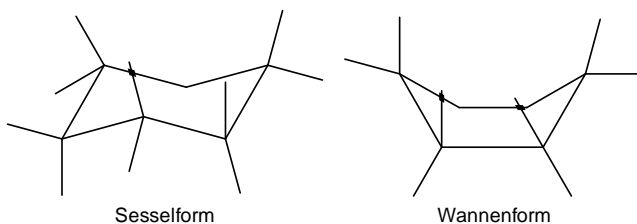
---

<sup>13</sup>vom Beobachter aus betrachtet

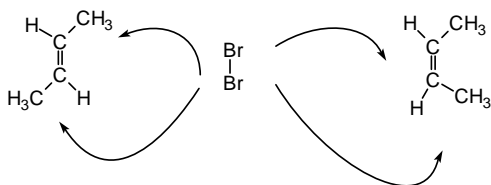
<sup>14</sup>lat. dextro = rechts

<sup>15</sup>Johannes Martin Bijvoet (1892–1980)





**Abbildung 30.9:** Cyclohexan, Sesselform, Wannenform



**Abbildung 30.10:** Bildung verschiedener Stereoisomeren aus den isomeren 2-Butenen bei der Bromaddition

### 30.4.6 Stereoselektive Synthesen

Nach Eliel versteht man darunter solche Reaktionen, bei denen aus stereochemisch unterschiedlichen Reaktanten stereochemisch unterschiedliche Produkte entstehen. Bei der Bromaddition an *trans*-2-Buten entsteht *meso*-2,3-Dibrombutan, an *cis*-2-Buten entsteht (+)-2,3-Dibrombutan und (-)-2,3-Dibrombutan, also gleiche Mengen der optischen Antipoden, vgl. Abbildung 30.10.

**Tabelle 30.2:** Dielektrizitätskonstanten

Verbindung	$\epsilon$ [-], 20°C
Hexan	1.89
Benzol	2.28
Tetrachlorkohlenstoff	2.24
Diethylether	4.34
Chlorbenzol	5.71
Pyridin	12.5
Propanol	22.2
Aceton	21.5
Ethanol	25.8
Methanol	33.6
Dimethylsulfoxid	46.7
Ameisensäure	58.5
Wasser	80.4
Formamid	109.0

## 30.5 REAKTIONSMEECHANISMEN

### 30.5.1 Polarität von Lösungsmitteln

Für manche Reaktionen spielt die Polarität des Lösungsmittels eine gewisse Rolle. Die Polarität kann man über die Dielektrizitätskonstante beurteilen. Die Dielektrizitätskonstanten einiger organischer Verbindungen finden sich in Tabelle 30.2.

### 30.5.2 Beeinflussung der Ladungsdichte an Kohlenstoffatomen

Die Ladungsdichte an Kohlenstoffatomen kann durch induktive und mesomere Effekte der Substituenten beeinflusst werden. Mesomere Effekte können im Gegensatz zu induktiven Effekten über mehrere Kohlenstoffatome hinwegwirken. Die Wirkung von induktiven und mesomeren Effekten kann entgegengesetzt sein.

#### 30.5.2.1 Induktive Effekte

–*I* Effekt. Substituenten mit einer höheren Elektronegativität ziehen von dem Kohlenstoffatom zum Teil die negative Ladung ab. Dadurch wird das Kohlenstoffatom positiv polarisiert und einem nukleophilen Angriff leichter zugänglich.

**Tabelle 30.3:** Beispiele für induktive und mesomere Effekte

Substituent	I-Effekt	M-Effekt
–H	0	
Alkyl	+	
–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+	+
–F	–	+
–Cl	–	+
–Br	–	+
–OH	–	+
–OR	–	+
–C≡N		–
–SO <sub>3</sub> H		–
=C<R <sub>2</sub>	–	
–NO <sub>2</sub>	–	–
–COO–R	–	–
–COOH	–	–
–CHO	–	–
–O–COO–R		+
–NH <sub>2</sub>	–	+
–NHCO–R		+

**+I Effekt.** Umgekehrt als beim  $-I$  Effekt bewirken elektropositive Substituenten eine Erhöhung der negativen Partialladung am Kohlenstoffatom. Es wird dadurch reaktiver für einen elektrophilen Angriff.

### 30.5.2.2 Mesomere Effekte

Wenn ein Substituent freie Elektronenpaare trägt, so können diese sich an der Mesomerie, z.B. beim Benzol, beteiligen. Wird die Elektronendichte der Elektronenpaare am Substituenten herabgesetzt so spricht man von einem  $+M$ -Effekt, andernfalls von einem  $-M$ -Effekt. Beispiele für induktive und mesomere Effekte finden sich in Tabelle 30.3.

### 30.5.3 Carboniumionen

Unter Carboniumionen<sup>16</sup> versteht man Ionen mit einer positiven Ladung an einem Kohlenstoffatom. Die Reaktivität von Carboniumionen findet sich in Tabelle 30.4.

<sup>16</sup>auch als Carbo-Kationen bezeichnet

**Tabelle 30.4:** Carboniumionen geordnet nach steigender Stabilität

Bezeichnung -Ion
Methyl-
primäres-
sekundäres-
tertiäres-
Allyl-
Benzyl-
Diphenylmethyl-
Triphenylmethyl- (wird auch als Trityl-Ion bezeichnet)

Die Stabilität und damit die Reaktivität wird auch durch verschiedene Substituenten in Nachbarschaft der Ladung beeinflusst.

### 30.5.4 Nukleophile Substitution bei Aliphaten

Substituierte Alkane, wie Halogenalkane, Alkohole, Amine, können diese Gruppen in Gegenwart von sogenannten nukleophilen Reagenzien austauschen. Voraussetzung ist dabei, daß die Abgangsgruppe selbst die Züge eines Nukleophils trägt.

#### 30.5.4.1 Nukleophile Gruppen

Nukleophile können neutrale oder negative Ionen sein, die ein nichtbindendes Elektronenpaar tragen. Unter Nukleophilie versteht man die Reaktivität einer bestimmten Gruppe für eine Bildung einer chemischen Bindung an einem Carbokation. Einen Überblick über die Nukleophilie gibt Tabelle 30.5.

Die Nukleophilie ist abhängig von der Natur der Lösungsmittel, die Reihenfolge kann sich bei bestimmten Lösemitteln ändern.

#### 30.5.4.2 Ambidente Ionen

Ambidente<sup>17</sup> Ionen sind solche, die an mehreren Stellen als Nukleophil wirken können. Das Cyanid-Ion kann sowohl mit dem Stickstoff- als auch mit dem Kohlenstoffatom als nukleophiles Agens angreifen, wobei sich einmal ein Isonitril ( $-\text{N}^+ \equiv \text{C}^-$ ), das andere Mal ein Nitril ( $-\text{C} \equiv \text{N}$ ) bildet. Ebenso kann das Nitrosyl-Anion  $\text{NO}_2^-$  mit dem Sauerstoff unter Bildung von Nitriten ( $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ , Sal-

<sup>17</sup>gr. zwei-zählig

**Tabelle 30.5:** Nukleophile geordnet nach steigender nukleophiler Kraft

Gruppe/Ion	Reaktionsprodukt
Cyanid	Isonitril
Cyanid	Nitril
Jodid	Jodid
Alkaliamid ( $\text{NaNH}_2$ )	Amin
Ammoniak	Amin
primäres Amin	Amin
sekundäres Amin	Amin
tertiäres Amin	Amin
Hydroxy-	Alkohol
Alkoxy-	Ether
Bromid	Bromid
Chlorid	Chlorid
Carboxyl-Ion	Ester
Wasser	Alkohol
Fluorid	Fluorid
Nitrit	Nitrit
Nitrit	Nitroverbindung

petrigsäureestern) oder mit dem Stickstoff unter Bildung von Nitroverbindungen  $-\text{NO}_2$  reagieren.

Nach der Regel von Kornblum wird unter den Bedingungen einer  $\text{S}_{\text{N}}1$  das Atom mit der größeren Elektronegativität angreifen (N bei  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  und O bei  $\text{NO}_2$ ), während unter  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Bedingungen (siehe unten) das Atom mit der größeren nukleophilen Kraft angreift. Durch Begünstigung der entsprechenden Reaktionsbedingungen kann man also bei ambidenten Ionen die Natur der Produkte steuern.

### 30.5.4.3 Solvolyse

Wenn das Nukleophil gleichzeitig das Lösungsmittel ist, dann spricht man von Solvolyse. Für die Terminologie, vgl. Tabelle 30.6.

### 30.5.4.4 Reaktionsmechanismus

Die nukleophile Substitution ist eine ionische Reaktion. Je nach dem Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion unterscheidet man zwischen einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ - und einem  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus. In vielen Fällen ist eine strenge Einteilung nicht möglich, vielmehr sind diese Mechanismen idealisierte Grenzfälle.

**Tabelle 30.6:** Solvolyse

Solvens	Bezeichnung
Wasser	Hydrolyse
Methanol	Methanolyse
Ethanol	Ethanolyse
Essigsäure	Acetolyse

Die nukleophile Substitution erfolgt prinzipiell nicht in der Gasphase, weil dort die Spaltung in Radikale wahrscheinlicher ist als die Bildung von Ionen.

**$SN_1$ -Mechanismus.** Die Reaktionsgeschwindigkeit gehorcht einem Zeitgesetz 1. Ordnung:

$$v_{Br} = k * [\text{Substrat}] \quad (30.3)$$

Dieses Gesetz erklärt sich so, daß die Bildung eines Carbokations allein für die Geschwindigkeit der Reaktion<sup>18</sup> verantwortlich ist. Der  $SN_1$ -Mechanismus wird in polaren und protischen Lösungsmitteln begünstigt, weil sich dort durch die besondere Solvatationskraft leichter Ionen ausbilden. Die Natur des Nukleophils und die Konzentration sollte im Idealfall des  $SN_1$ -Mechanismus keine Rolle spielen. Das Carbokation ist planar aufgebaut, und in einem nächsten schnellen Schritt greift das Nukleophil an das Ion an. Dabei kann es von beiden Seiten her angreifen. Man beobachtet bei unsymmetrischen Verbindungen, die eine optische Aktivität aufweisen, dann einen Verlust der optischen Aktivität, weil sich ein Gemisch aus unsymmetrischen Produkten ergibt, die jeweils eine optische Aktivität in entgegengesetzter Richtung aufweisen, wodurch sich die Drehung des linear polarisierten Lichtes herausmittelt. Faktoren, die die  $SN_1$ -Reaktion begünstigen sind in Tabelle 30.7 zusammengefaßt.

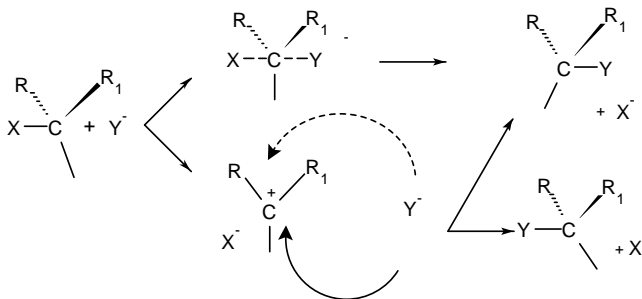
**$SN_2$ -Mechanismus.** Die Reaktionsgeschwindigkeit gehorcht einem Zeitgesetz 2. Ordnung:

$$v_{Br} = k * [\text{Reaktant}] * [\text{Nukleophil}] \quad (30.4)$$

<sup>18</sup>bei mehrstufigen Reaktionen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den langsamsten Teilschritt dominiert

**Tabelle 30.7:** Faktoren, die die  $SN_1$ -Reaktion begünstigen

Faktor
niedrige Konzentration des Nucleophils
schwache Nucleophilie
Lösungsmittel mit hoher Polarität
stabile Carbokationen im Übergangszustand, z. B. Allylkationen
Katalyse durch Kationen wie $Ag^+$ , $Hg^{2+}$ , $H^+$

**Abbildung 30.11:** Verlauf der nukleophilen Substitution: oben  $SN_2$ -Mechanismus, unten  $SN_1$ -Mechanismus

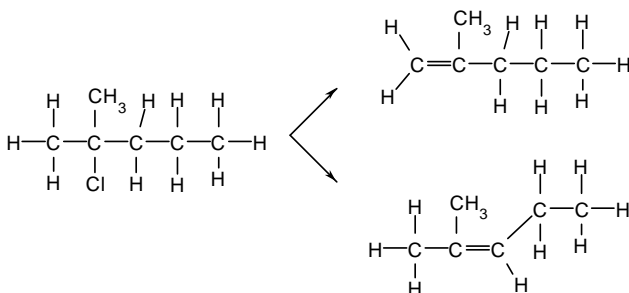
Am Übergangszustand sind also das Substrat und das Nucleophil in gleicher Weise beteiligt. Es kommt zu keiner echten Trennung in Ionen, sondern zu einem Übergangszustand, bei dem die abgehende Gruppe und das Nucleophil locker gebunden sind. Als Folge davon kann aus sterischen Gründen das Nucleophil nur von einer Seite her angreifen, weil die Abgangsgruppe den Angriff auf ihrer Seite blockiert. Diese Gegebenheit äußert sich bei optisch aktiven Molekülen in einer Umkehrung der Konfiguration am reaktiven Kohlenstoffatom, wodurch das Reaktionsprodukt ebenfalls optisch aktiv ist. Man sagt auch, die Reaktion läuft unter Inversion ab (Walden'sche Umkehr). Der Mechanismus ist in Abbildung 30.11 illustriert. Faktoren, die die  $SN_1$ -Reaktion begünstigen sind in Tabelle 30.7 zusammengefasst.

### 30.5.5 Eliminierung

Die nukleophile Substitution konkurriert mit einer Eliminierung, besonders dann, wenn das Nucleophil stark basisch ist. Vom Übergangszustand aus, dem Carbokation, kann am ein  $\beta$ -Kohlenstoffatom befindliches Wasserstoffatom abgespalten

**Tabelle 30.8:** Faktoren, die die  $SN_2$ -Reaktion begünstigen

Faktor
hohe Konzentration des Nucleophils
starke Nucleophilie
Lösungsmittel mit niedriger Polarität



**Abbildung 30.12:** Mechanismus der Elimination als Konkurrenz zur nukleophilen Substitution: Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 2-Chlor-2-methylbutan unter Bildung von 2-Methyl-1-buten (Hofmann-Produkt) und 2-Methyl-2-buten (Saytzev-Produkt)

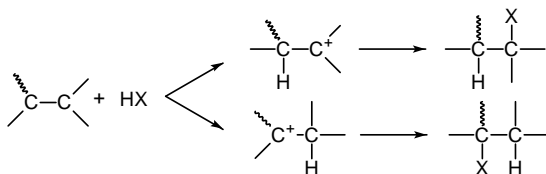
werden. Dabei bildet sich eine Doppelbindung aus. Ist der Substituent in einer sekundären Position (2-Stellung) so stehen zwei  $\beta$ -Kohlenstoffatome zur Verfügung. Dadurch können sich bei unsymmetrischen Substraten verschiedenartige Produkte durch Elimination bilden. Der Mechanismus der Elimination ist in Abbildung 30.12 gezeigt.

Das Alken mit der größeren Zahl von an der Doppelbindung anhängenden Alkylgruppen bezeichnet man als das Saytzev-Produkt, das andere als das Hofmann-Produkt.

Analog zur Substitution kann eine Eliminierung über ein mehr oder minder freies Carbokation nach einem  $E_1$ -Mechanismus oder über einen Komplex, an dem die Base und die (von Wasserstoff ungleiche) Abgangsgruppe beteiligt ist, ablaufen ( $E_2$ -Mechanismus). Die Eliminierung nach  $E_2$  verläuft stereospezifisch, d.h. Abgangsgruppe und Base<sup>19</sup> gehen über eine transoide Stellung ab.

<sup>19</sup>die Base unter Wasserstoff-Einfang





**Abbildung 30.13:** Allgemeiner Mechanismus der elektrophilen Addition an Doppelbindungen, Addition des Typs H–X

### 30.5.6 Metallkatalysierte Hydrierung an Alkene

Bei der Katalyse der Hydrierung durch Metalle wird die Bindung des Wasserstoffes durch die Adsorption an das Metall *aufgeweicht*<sup>20</sup>. Ein zu hydrierendes Molekül kann sich zwangsläufig durch den Charakter der heterogenen Reaktion nur immer von einer bestimmten Seite an den Wasserstoff annähern. Aus diesem Grund erfolgt die Hydrierung stereospezifisch als *cis*-Addition. Als Katalysatoren verwendet man Platin-, Palladium- oder Nickelkatalysatoren, die durch bestimmte Prozeduren aktiviert werden. Feinst verteiltes Nickel<sup>21</sup> wird durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit Nickel und Auflösen des Aluminiums mit Natronlauge hergestellt. Feinst verteilte Metalle sind auf Grund ihrer großen Oberfläche außerordentlich reaktiv. An Luft können sie im trockenen Zustand pyrophor sein. Ohne Katalysator können Doppelbindungen nicht hydriert werden.

In Abwesenheit von Wasserstoff kann man mit denselben Katalysatoren Dehydrierungen ausführen, weil die Reaktion eigentlich über ein Gleichgewicht geht.

### 30.5.7 Elektrophile Addition an Doppelbindungen

Bei der Addition eines Elektrophils an eine Doppelbindung wird zuerst ein positives Ion oder ein Teil eines Moleküls mit positiver Partiaalladung an die Doppelbindung addiert. Dabei bildet sich ein Carboniumion. Sind mehrere Carboniumionen mit unterschiedlicher Struktur möglich, so bildet sich das stabilere Carboniumion. Das ist der Ausgangspunkt zur Regel von Markovnikov. Den Mechanismus der elektrophilen Addition an Doppelbindungen zeigt Abbildung 30.13.

Je nach Reaktionsbedingungen und der Natur der Reaktanten bildet sich das Ion rasch, oder ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das kann man bei der

<sup>20</sup>delokalisiert

<sup>21</sup>Raney-Nickel

Verfolgung der Reaktionskinetik der Reaktion feststellen. Denn unter Annahme bestimmter detaillierter Mechanismen kann man eine Reaktionsordnung<sup>22</sup> von 1 oder 2 erwarten.

Die Addition läuft nicht meist stereospezifisch ab, weil sich das Carboniumion im Verlauf der Reaktion drehen kann.

### 30.5.7.1 Addition an konjugierte Diene

Auf Grund der besonderen Eigenschaften der Bindung in konjugierten Dienen<sup>23</sup> können an der Addition beide Doppelbindungen beteiligt sein. Es kann neben dem üblichen Fall der 1,2-Addition auch die 1,4-Addition ablaufen.

## 30.5.8 Additions-Eliminations-Mechanismen

Insbesondere Substitutionen an C=O Doppelbindungen laufen im eigentlichen Sinn nach einem Additions-Eliminationsmechanismus ab. Darunter versteht man eine zweistufige Reaktion bei der im ersten Schritt an die Doppelbindung addiert wird und im zweiten Schritt eine Eliminierungsreaktion vor sich geht.

## 30.5.9 Elektrophile Substitution bei Aromaten

### 30.5.9.1 Allgemeiner Mechanismus

Zunächst lagert sich das Elektrophil in einer lockeren  $\pi$ -Komplex (Ladungsübertragungskomplex) an die Elektronen des Benzols an. In der Folge bildet sich ein ionischer Zwischenzustand unter vorübergehender Aufhebung des aromatischen Zustandes aus ( $\sigma$ -Komplex). Die Reaktion wird komplettiert durch den Abgang eines Protons. Der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Umwandlung des Ladungsübertragungskomplexes in den  $\sigma$ -Komplex.

### 30.5.9.2 Zweitsubstitution

Ist ein Benzolring bereits substituiert, so steht für die Zweitsubstitution die *o*-, *m*- und die *p*-Stellung zur Verfügung. Man erhält nun nicht eine Verteilung der zweit-substituierten Produkte nach statistischen Regeln, sondern es werden, nach der Na-

---

<sup>22</sup>Unter der Reaktionsordnung versteht man die Summe der Exponenten in der Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit.  $-dc/dt = kc^2$  wäre eine Reaktion zweiter Ordnung

<sup>23</sup>die Doppelbindungen haben zum Teil den Charakter einer Einfachbindung und die Einfachbindung hat Doppelbindungscharakter

**Tabelle 30.9:** Ausbeuten bei der Nitrierung verschiedener substituierter Benzole

Reaktant	% - <i>o</i>	% - <i>m</i>	% - <i>p</i>
Toluol	56.5	3.5	40
Chlorbenzol	29.6	0.9	69.5
Nitrobenzol	6.5	93.2	0.3
Ethylbenzoat	28.3	68.4	3.3
Trifluormethylbenzol	0	100	0

**Tabelle 30.10:** Ausbeuten bei der Chlorierung verschiedener substituierter Benzole

Reaktant	% - <i>o</i>	% - <i>m</i>	% - <i>p</i>
Toluol	74.4	2.2	23.1
Nitrobenzol	17.6	80.9	1.5
Trifluormethylbenzol	15.7	80.2	4.1

tur des ersten Substituenten, bestimmte Stellen bevorzugt substituiert. Diesen Effekt nennt man die dirigierende Wirkung des ersten Substituenten. Die dirigierende Wirkung illustrieren Tabelle 30.9 und Tabelle 30.10.

Man sieht, daß Toluol, unabhängig von der Art der Reaktion (Nitrierung oder Chlorierung) in der Hauptsache *o*-Chlortoluol bzw. *o*-Nitrotoluol liefert und kein *m*-Produkt, während Nitrobenzol und Trifluormethylbenzol hauptsächlich das *m*-Substitutionsprodukt liefern.

Man kann die verschiedenen Substituenten in nach der dirigierenden Wirkung in Gruppen zusammenfassen, wie in Tabelle 30.11 gezeigt. Daneben aktivieren oder deaktivieren verschiedene Substituenten den Kern für eine weitere Substitution, wie in Tabelle 30.12 angegeben.

Diese Befunde können durch induktive und mesomere Effekte der Substituen-

**Tabelle 30.11:** Dirigierende Wirkung von Substituenten für die Zweitsubstitution

Substituent	dirigiert in
-F, -Cl, -Br, -J	<i>o, p</i>
-OH, -OR	<i>o, p</i>
-NH <sub>2</sub> , -NH-R, -NR <sub>2</sub>	<i>o, p</i>
-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -R	<i>o, p</i>
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	<i>m</i>
-NO <sub>2</sub>	<i>m</i>
-SO <sub>3</sub> H	<i>m</i>
-CF <sub>3</sub> , -CCl <sub>3</sub>	<i>m</i>

**Tabelle 30.12:** Relative Reaktivität verschiedener substituierter Benzole für die Nitrierung

Verbindung	relative Reaktivität
Benzol	1
Toluol	24
Benzylchlorid	0.3
Chlorbenzol	0.03
Nitrobenzol	$1.0 \times 10^{-6}$
Naphthalin	313

ten gedeutet werden. Die Substituenten können nämlich durch diese Effekte beim Übergangszustand der Reaktion von bestimmten Positionen am Kern Ladungen abziehen bzw. hineinpumpen, so daß diese für eine elektrophile Substitution deaktiviert, respektive aktiviert werden. Man kann sich die Situation durch mesomere Grenzstrukturen veranschaulichen. Die mesomeren Grenzstrukturen bei Anilin zeigt Abbildung 30.14.

Bei Anilin beteiligt sich das Elektronenpaar des Stickstoffes an der aromatischen Struktur, indem es Elektronen in die *o*- und *p*-Stellung einbringt. Die Elektronendichte der *m*-Stellung bleibt unverändert. Dadurch werden die *o*-Stellung und die *p*-Stellung für eine elektrophile Substitution aktiviert.

Umgekehrt zieht die Nitrogruppe aus dem Benzolring negative Ladung ab und deaktiviert diesen für eine elektrophile Substitution. Die *m*-Stellung ist dabei nicht betroffen. Aus diesem Grund wird man eine Substitution am ehesten noch in der *m*-Stellung erwarten.

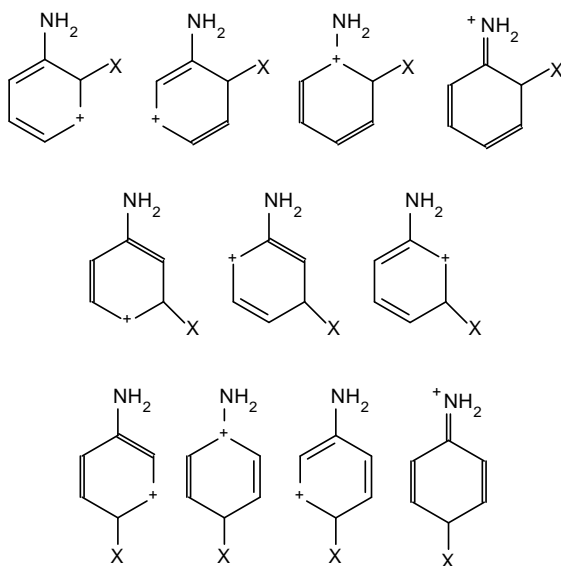
Auf Grund solcher Modellvorstellungen, die allerdings nicht immer ganz streng gelten, kann man nicht nur die dirigierende Wirkung von Substituenten für die Zweitsubstitution verstehen, sondern auch die Aktivierung oder die Desaktivierung des Ringes, was sich in einer Zunahme oder in einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu nicht substituierten Benzol äußert.

Sind bereits zwei oder mehr Substituenten vorhanden, so gelten diese Regeln sinngemäß, indem sich diese Effekte überlagern. Allerdings können weitere Effekte wie erhöhter Raumbedarf (sterische Hinderung) das Bild beeinflussen.

### 30.5.10 Photochemie

Für die photochemische Aktivierung gelten folgende Grundregeln:

1. Nur das absorbierte Licht kann eine photochemische Veränderung hervorru-



**Abbildung 30.14:** Mesomere Grenzstrukturen bei Anilin (+*M*-Effekt)

**Tabelle 30.13:** Umrechnung der Energien bei photochemischen Prozessen

	eV	nm	kJ/mol
eV	1	1234	100
kJ/mol	0.01	<sup>a</sup>	1

<sup>a</sup>die Wellenlänge ist der Energie  
verkehrt proportional

fen<sup>24</sup>. 2. Ein Primärschritt einer photochemischen Reaktion wird durch ein Lichtquant hervorgerufen<sup>25</sup>. Die Umrechnung der Energien bei photochemischen Prozessen zeigt Tabelle 30.13. Die Energie eines Lichtquants in eV und die Wellenlänge in nm sind folgendermaßen miteinander verknüpft:

$$E \times \lambda = 1234 \quad (30.5)$$

<sup>24</sup>Gesetz von Grothuss und Draper, 1818

<sup>25</sup>Gesetz von Stark (1908) und Einstein (1912)

### 30.5.11 Radikalkettenreaktionen

Radikalkettenreaktionen lassen sich in drei grundlegende Schritte einteilen, nämlich Startreaktion, Propagation und Abbruch.

#### 30.5.11.1 Startreaktion

Hier werden Radikale gebildet, die an sich instabil sind und bis zur Desaktivierung eine Reihe von weiteren Reaktionen eingehen.

#### 30.5.11.2 Propagation

Beim Propagationsschritt findet eine Folge von radikalischen Reaktionen statt, wobei das Radikal in irgendeiner Form weitergegeben wird. Bei Polymerisationsreaktionen ohne Nebenreaktionen reflektiert die Anzahl solcher Propagationsschritte die Kettenlänge des Polymeren.

#### 30.5.11.3 Abbruch

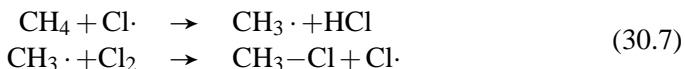
Bei der Abbruchreaktion werden die Radikale wieder desaktiviert.

#### 30.5.11.4 Chlorierung von Methan als Beispiel einer Radikalkettenreaktion

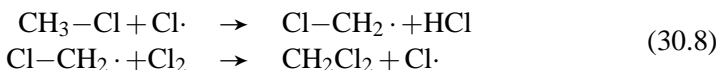
**Startreaktion.** Durch Einfluß von Licht wird molekulares Chlor in zwei Chlorradikale gespalten:



**Propagation.** Bildung von Methylchlorid aus Methan:



Bildung von Methylenechlorid aus Methylchlorid:

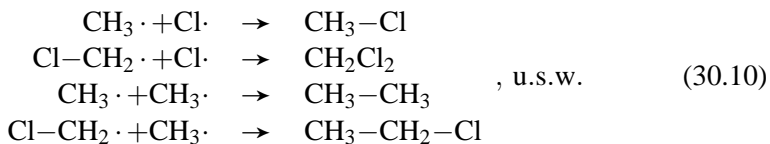


Die Bildung von Trichlormethan und Tetrachlormethan erfolgt analog.

**Abbruch.** Die Abbruchreaktion kann eine Umkehrung der Startreaktion sein:



Aber auch andere Abbruchreaktionen sind möglich:



Auf diese Weise entstehen als Nebenprodukte nicht nur die verschiedenen Chlormethane, sondern auch verschieden stark chlorierte zweiatomige Verbindungen.

---

## Organische Geochemie

---

### 31.1 UMFANG DES FACHGEBIETES GEOCHEMIE

Die organische Geochemie ist ein Teilgebiet der Geochemie, die ihrerseits als ein Teilgebiet der Geologie angesehen wird. Das Fachgebiet der Geochemie wurde von Schönbein<sup>1</sup> gegründet. Die Geochemie befaßt sich mit der Analyse von Gesteinen, Umwandlung von Lagerstätten und Erzen, geochemische Prospektion, Geochronologie.

Die Geochemie hat auch Einflüsse auf andere Gebiete der Chemie, z.B. die Hochdruckchemie, da sie u.a. mit Fragen nach Hochdruckmodifikationen verschiedener Minerale konfrontiert ist.

Ferner bildet sie das Bindeglied zur sogenannten Kosmochemie und hat weiterhin gemeinsame Abschnitte mit Umweltchemie und ökologischer Chemie. Untergebiete der Geochemie sind

1. Biogeochemie
2. Paläobiochemie
3. organische Geochemie

Die Wirkungsbereiche der Geochemie sind in Tabelle 31.1 zusammengefaßt.

---

<sup>1</sup>Christian Friedrich Schönbein (1799–1868)



**Tabelle 31.1:** Örtliche Wirkungsbereiche der Geochemie

Sphäre	Bereich [km]	Erläuterung
Atmosphäre	0-60	Oberbegriff
Troposphäre	0-11	Wetter
Stratosphäre	11-50	Lage des Ozonloches
Mesosphäre	50-80	Gase z.T. ionisiert
Thermosphäre oder Ionosphäre	80-1000	
Exosphäre	>1000	freier Weltraum
Hydrosphäre	0 - -10	Seen, Meere
Erdkruste	0 - -16	
Lithosphäre	-0 - -1200	Silikate
Chalkosphäre	-1200 - -2900	Oxide
Siderosphäre	-2900 - -5100	Eisen, Nickel, Silizium

## 31.2 METHODIK IN DER GEOCHEMIE

### 31.2.1 Analytische Methoden

#### 31.2.1.1 *Ultimate-Analysis*

Unter der Bezeichnung Ultimate-Analysis versteht man in der Geochemie eine Elementaranalyse. Die Elementaranalyse eines organischen Sedimentgesteins auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff kann Aufschlüsse auf den Type des Kero-gens liefern.

#### 31.2.1.2 *Rock-Eval-Analyse*

Die Rock-Eval-Analyse ist nichts anderes als ein Erhitzen eines organischen Sedi-mentes unter Sauerstoff. Dabei oxidiert der Kohlenstoff zu Kohlendioxid, welches quantitativ untersucht wird. So kann man auf den Gehalt an organischen Mate-rial schließen. carbonatische Gesteine, die beim Erhitzen ebenfalls Kohlendioxid freisetzen, müssen zuvor mit Salzsäure behandelt werden.

#### 31.2.1.3 *Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie*

Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie erlaubt die Untersu-chung von molekularen Fossilien. Das aufzutrennende Gemisch wird durch Ex-traktion oder schonende Pyrolyse gewonnen und in einem Gaschromatographen

mit einer Kapillarsäule hoher Trennschärfe in die einzelnen Komponenten<sup>2</sup> aufgetrennt. Die einzelnen Substanzen werden mit dem angeschlossenen Massenspektrometer analysiert und auf Grund des Massenspektrums identifiziert.

#### **31.2.1.4 Kernmagnetische Resonanz**

Mit kernmagnetischer Resonanz wird in der Regel das Verhältnis von Aromaten und Aliphaten bestimmt.

#### **31.2.1.5 Andere Methoden**

Eine Reihe von Untersuchungsmethoden wurden für organische Sedimente bzw. Kohlen und Öl vorgeschlagen, wie Infrarotspektroskopie, Differentialthermoanalyse, Heizwert, *etc.*

### **31.3 SEDIMENTATION VON ORGANISCHEM MATERIAL**

Organische Substanz sedimentiert üblicherweise fein verteilt zusammen mit anorganischen Sedimentbildnern. Das heißt, die organische Substanz ist in der Regel ein Nebenbestandteil von Sedimenten. Das Sedimentieren kann im Wasser oder in der Luft als Transportmittel erfolgen.

Man unterscheidet zwischen aquatischen und terrestrischen Ablagerungen.

### **31.4 BILDUNGSPOTENTIAL FÜR FOSSILE BRENNSTOFF-LAGERSTÄTTEN**

Auf Grund der Bilanz der Produktion von organischem Material kommen für Lagerstätten von fossilen Brennstoffen zum weitaus größeren Teil organische Materialien aus Pflanzen und nicht aus Tieren in Frage.

Organische Sedimente werden durch Ablagern von abgestorbener organischer Substanz gebildet. Die einzelnen chemischen Bestandteile sind allerdings unterschiedlich stabil. Kohlenhydrate und Proteine können durch Mikroorganismen leicht verwertet werden und erleben aus diesem Grund die Einlagerung in Sedimente oft gar nicht. Ein wesentlicher Faktor ist, wie rasch die abgestorbene Substanz in Regionen mit Sauerstoffmangel kommt, denn dieser wird von den Mikroorganismen benötigt.

---

<sup>2</sup>man kann routinemäßig ohne weiteres gegen 200 verschiedene Substanzen auftrennen

**Tabelle 31.2:** Kohlenstoff auf der Erde

Ort	Menge [t]	Bemerkung
Atmosphäre	1012	als Kohlendioxid
Biosphäre	1012	
Sedimente	1016	
fossile Brennstoffe	1013	0.1 % der Sedimente

Es kommt vor, daß sich rezentes organisches Material mit fossilem organischem Material, das durch Erosion freigesetzt wurde bei der Neubildung von Sedimenten vermengt. Die Verteilung des Kohlenstoffes auf der Erde findet sich in Tabelle 31.2.

Der weitaus größte Teil des organischen Materials ist amorph in feinverteilter Form in einer anorganischen Matrix eingebettet. Nur ein geringer Teil kommt als Kohle-, Erdöl-, Erdgaslagerstätten vor. Von dem in fein verteilter Form vorkommenden organischen Bestandteilen sind 10 % mit organischen Lösungsmitteln extrahierbar. Der größte Teil ist ein vernetztes Geopolymer mit einer komplexen Zusammensetzung, das man Kerogen nennt.

Erdöllagerstätten können sich nur aus einem Sediment (Muttergestein<sup>3</sup>) bilden., das genügend reif ist und das einen bestimmten Gehalt an organischem Material enthalten hat. Dafür gibt es folgende Richtlinien: Ein unreifes Kerogen deutet auf eine nicht erfolgte Erdölbildung hin. Hoffnungsgebiet für Erdöllagerstätten sind Gehalte an Kerogen von 0.5–1 % in Sedimenten, je nach Art des Sedimentes.

Ferner kommt es auf die Art des Kerogens an, ein wasserstoffarmes Kerogen (Kerogen Typ III) kommt als Ausgangsmaterial für Erdöl nicht in Frage.

## 31.5 REIFUNG ORGANISCHEN MATERIALS

Unter Reifung werden einige Stadien des Reifens zusammengefaßt, nämlich Diagenese, Katagenese Metagenese und Metamorphose. Organisches Material beginnt unmittelbar nach dem Absterben zu verrotten.

### 31.5.1 Diagenese

Bei der Diagenese wird zunächst das organische Material biochemisch abgebaut. Biogene Polymere, wie Proteine und Kohlenhydrate werden zum Großteil in Koh-

<sup>3</sup>im Verlauf geologischer Perioden fließt das Öl aus dem Muttergestein ab und sammelt sich im günstigen Fall in einer Entfernung bis zu ca. 30 km in einem Speichergestein an

lendioxid, bzw. in Ammoniak abgebaut und tragen so nichts mehr für den Aufbau von Lagerstätten bei. Schwerer abbaubare Komponenten bleiben erhalten und werden einer Polykondensationsreaktion unterworfen. Die Polykondensation geht bis zu vernetzten Polymeren, welche unlöslich sind. Der Prozeß der Diagenese endet definitionsgemäß mit einem Geopolymer (Kerogen) mit einer Vitritreflexion von 0.5. Ferner ist das Ende der Diagenese dort erreicht, wann man nur mehr geringe Mengen an Huminsäuren extrahieren kann.

### 31.5.2 Katagenese

An die Diagenese schließt die Katagenese an, die im wesentlichen ein thermischer Abbau des Kerogens ist. Dabei wird aus dem Kerogen Öl und Gas. Wenn die geologischen Bedingungen nicht dementsprechend sind, so kann dieser Reifungsprozeß ausbleiben. Es wird eine Vitritreflexion von ca. 2 % erreicht.

### 31.5.3 Metagenese

Im Prozeß der Metagenese schreitet der thermische Abbau so weit fort, daß eventuell gebildetes Öl in Gas umgewandelt wird und das Geopolymer weitgehend sauerstoff-frei und wasserstoff-frei wird, also carbonisiert. Dabei wird eine Vitritreflexion von ca. 4 % erreicht.

### 31.5.4 Metamorphose

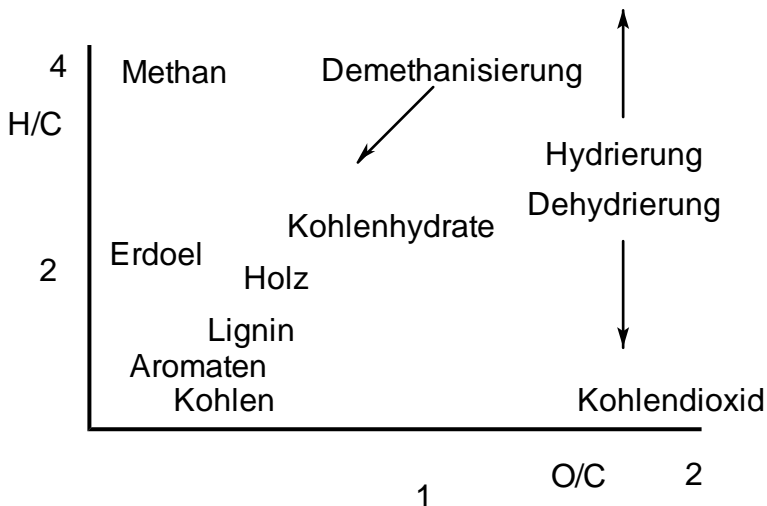
Mit dem Stadium der Metamorphose beginnt sich der Kohlenstoff in Graphit umzuwandeln.

## 31.6 VAN KREVELEN-DIAGRAMM

Die Vorgänge bei der Inkohlung sind im Detail sehr komplex. Sie lassen sich im van Krevelen-Diagramm aber abstrakt und anschaulich darstellen, vgl. Abbildung 31.1.

Man trägt auf der Ordinate das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff auf und auf der Abszisse das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff. Das Diagramm endet nach oben beim Methan mit 4 und nach rechts beim Kohlendioxid mit 2.

In das Diagramm selbst trägt man alle möglichen Verbindungen, angefangen von rezenten organischen Verbindungen bis zu fossilen Kohlen, Ölen, *etc.* ein. Man kennt nun den Verlauf der Inkohlung und kann diesen durch Pfeile einzeichnen.



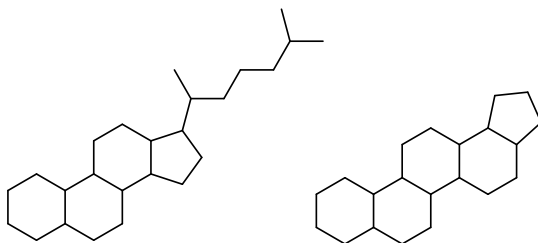
**Abbildung 31.1:** van Krevelen-Diagramm

Im van Krevelen-Diagramm entspricht nun eine Bewegung in einer bestimmten Richtung einer bestimmten Reaktion, ein Wandern nach oben entspricht z.B. einer Hydrierung, ein Wandern nach links unten einer Wasserabspaltung, u.s.w.

Auf diese Weise kann man die beim Inkohlungsprozeß relevanten chemischen Reaktionen herauslesen.

### 31.7 MOLEKULARE FOSSILIEN

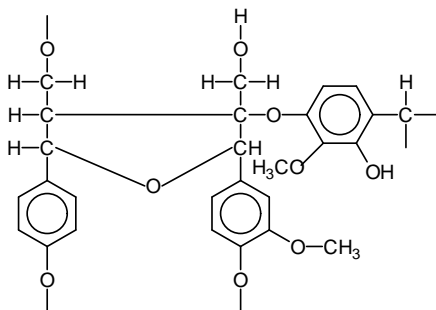
Unter molekularen Fossilien, auch geochemische Fossilien versteht man solche Moleküle, die bereits abgebaut sind, deren biogene Herkunft aber noch klar erkennbar ist. In der englischen Literatur nennt man solche Verbindungen auch Biomarker. Einige molekulare Fossilien sind in Abbildung 31.2 und Tabelle 31.3 zusammengestellt.



**Abbildung 31.2:** Molekulare Fossilien, Sterangerüst (links), Hopangerüst (rechts) man erkennt deutlich die Zusammengehörigkeit mit Phenanthrenen

**Tabelle 31.3:** Beispiele für molekulare Fossilien

biogene Vorläufer	fossile Überreste
Chlorophyll	Porphyrine
Pristan	
Phytan	
Sterane	
Hopane	Phenanthrene
Lignin	Phenole
Fettsäuren	ungeradzahlige Alkane



**Abbildung 31.3:** Ausschnitt aus Lignin

## 31.8 GEOCHEMISCHE REIFEPARAMETER

Der klassische petrographische Reifeparameter ist die Reflexion des Vitrinites. Vitrinit ist ein Maceral der Kohlen<sup>4</sup>. In jüngerer Zeit wurden andere, namentlich geochemische Reifeparameter entwickelt, die dieser Methode assistieren sollen.

### 31.8.1 Methylphenanthren-Index

Ein Maß für den Fortschritt der Inkohlung sind die Verhältnisse der verschiedenen Methylphenanthrene.

### 31.8.2 Carbon-Preference-Index

Unter dem Carbon-Preference-Index versteht man das Verhältnis der Mengen von Alkanen mit geradzahligem Anzahl an Kohlenstoffatomen zu den Mengen von Alkanen mit geradzahligem Anzahl an Kohlenstoffatomen in einem bestimmten Bereich der Kohlenstoffanzahl. Im einfachsten Fall wäre das  $CPI = 2 * C_{29} / (C_{28} + C - 30)$ .

Der Grundgedanke zur Bildung dieses Verhältnisses ist, daß von Pflanzen direkt in den ersten Schritten der Diagenese ungeradzahlige Kohlenwasserstoffe hinterlassen werden. Der Aufbau von Fettsäuren erfolgt nämlich immer in Elementarschritten von zwei Kohlenwasserstoffen, deswegen findet man in der Natur Fettsäuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen. Beim Abbau werden solche Fettsäuren zunächst decarboxyliert, wodurch sich Kohlenwasserstoffe mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen ergeben.

Junge organische Sedimente beinhalten bevorzugt Kohlenwasserstoffe mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen. Aus diesem Grund haben sie einen hohen Carbon-Preference-Index.

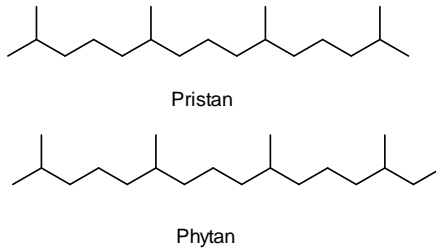
Im weiteren Verlauf der Reifung verändert sich das Bild, weil ein statistischer weiterer Abbau erfolgt und man findet eine größere Menge an geradzahligen Kohlenwasserstoffen. Dadurch sinkt der CPI. Der Carbon-Preference-Index ist somit ein Maß für die Reifung eines organischen Sedimentes.

### 31.8.3 Pristan-Phytan-Verhältnis

Phytan ist ein Abbauprodukt des Phytols, ein Seitenkettenalkohol des Chlorophylls. Durch im Verlauf der Inkohlung wird davon ein Kohlenstoffatom abgespal-

---

<sup>4</sup>Maceral ist das organische Gegenstück zum Mineral



**Abbildung 31.4:** Phytan und Pristan

ten, worauf sich Pristan bildet, vgl. Abbildung 31.4. Das Verhältnis dieser beiden Substanzen ist ein Maß für den Fortschritt der Inkohlung.

Tissot Welte 112 Hollerbach 39

### 31.8.4 Aromaten-Aliphaten-Verhältnis

Im Verlauf des Inkohlungsprozesses aromatisiert das organische Material immer mehr. Aus diesem Grund kann die Bestimmung des Aromaten-Aliphaten-Verhältnisses einen Hinweis auf den Maturitätsgrad geben.

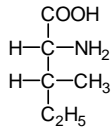
## 31.9 ANWENDUNGSBEISPIELE

### 31.9.1 Geochronologie

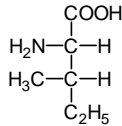
Aminosäuren treten in lebenden Organismen nur in einer bestimmten absoluten Konfiguration auf. Im Verlauf geologischer Perioden beginnt das abgestorbene Material zu isomerisieren, das heißt man findet immer mehr von der enantiomeren Form, die ursprünglich nicht vorhanden war. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist temperaturabhängig. Man kann aus dem Fortschritt der Umwandlung entweder die Paläotemperatur oder das Alter ermitteln. Einer der Parameter sollte bekannt sein, z.B. aus der Stratigraphie, *etc.*

Aus dem Verhältnis der Isomeren kann man das Alter bis ca. 700,000 Jahre ermitteln. Die Radiokarbonmethode erlaubt Datierungen nur bis zu ca. 50,000 Jahre. Isomere von Isoleucin sind in Abbildung 31.5 dargestellt.

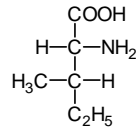




D-Isoleucin



L-Isoleucin



D-Alloisoleucin

**Abbildung 31.5:** Fischer-Projektion der Isomeren von Isoleucin

### 31.9.2 Korrelation von Muttergestein und Speichergestein

Durch Analyse der Extrakte verschiedener Muttergesteine und Speichergesteine mit Gaschromatographie kann man je nach Ähnlichkeit der Chromatogramme nach einer Korrelationsanalyse Beziehungen zwischen einzelnen Gesteinen herstellen.

### 31.9.3 Bestimmung der Maturität

Durch die verschiedenen geochemischen Inkohlungsparameter kann man die Reife eines Gesteines bestimmen. Diese Aussagen sind im Zusammenhang von weiteren geologischen Informationen wertvoll für die Prospektion.

**Tabelle 31.4:** Zeittafel der Nutzung von Erdölprodukten durch den Menschen

Jahr	Ereignis
–3800	Asphalt als Abdichtung für Schilfboote
–3000	Asphalt als Mörtel bei den Sumerern
–1500	Öllampen
671	Griechisches Feuer
1600	Bedeutung von Naphtha als Brennstoff erkannt
1854	erstes Ölbergwerk in Polen
1859	Entdeckung von Erdöl in Nordamerika
1859	erste Raffinerie in Nordamerika

**Tabelle 31.5:** Einteilung von Erdöl und verwandten Materialien <sup>a</sup>

Verbindung
Erdgas
Rohöl
Schweröl
Mineral Wachs (Ozokerit)
Bitumen
Asphaltit
Asphaltoid
Migrabitumen
Bituminöses Gestein
Bituminöser Sand
Kerogen

<sup>a</sup> Die Bezeichnungsweise ist in der Literatur nicht einheitlich

## 31.10 ERDÖL

### 31.10.1 Geschichtliches

Eine Zeittafel der Nutzung von Erdölprodukten durch den Menschen findet sich in Tabelle 31.4.

### 31.10.2 Klassifizierung von Erdöl und verwandten Materialien

Einteilung von Erdöl und verwandten Materialien wird in Tabelle 31.5 gezeigt.

Die einzelnen Gruppen werden noch weiter in Maceral-Untergruppen eingeteilt, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

### 31.10.2.1 Erdgas

Erdgas ist das natürlich vorkommende Gas, das auch zusammen mit Rohöl vorkommt. Die Hauptkomponente ist Methan, daneben kommen auch noch Ethan, Propan und Butan vor. Kohlendioxid ist ebenfalls häufig beigemischt. Ferner finden sich manchmal in Spuren Helium.

### 31.10.2.2 Rohöl

Unter Rohöl versteht man ein weites Spektrum von verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit unterschiedlichen Beimengungen an Schwefel- Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen. Verbindungen, die Metalle, wie Nickel und Vanadium enthalten sind ebenfalls beigemischt.

### 31.10.2.3 Schweröl

Der Begriff Schweröl wird häufig für ein Rohöl höherer Dichte mit 934 bis 1000 kg/m<sup>3</sup> verwendet. Der Gehalt an Schwefel liegt oft höher als 2 %. Schweröl ist in der Farbe dunkler als normales Rohöl und kann fast schwarz sein. Im Gegensatz zum sehr schweren Öl ist es noch mit den herkömmlichen Methoden der Erdölfördertechnik noch förderbar.

Extra heavy Oils sind nicht mehr förderbar ohne weitgehende thermische Belastung. In Teersanden sind in der Regel Schweröle abgelagert.

### 31.10.2.4 Mineral Wachs

Mineral Wachs<sup>5</sup> besteht vorwiegend aus *n*-Alkanen (Paraffin), ist gelb bis dunkelbraun und schmilzt zwischen 60°C und 95°C.

### 31.10.2.5 Bitumen

Bitumen sind viskose bis spröde Massen mit einem Gehalt an anorganischen Materialien nicht größer als 50 %. Der Begriff Bitumen wird auch im Zusammenhang mit Kohlen verwendet.

---

<sup>5</sup> sollte nicht mit Montanwachs verwechselt werden, welches aus Braunkohle herrührt

### 31.10.2.6 Asphaltit

Asphaltite sind bituminöse Substanzen, die sich vom Bitumen durch ihren großen Anteil an in *n*-Pentan unlöslichem Material auszeichnen. Diesen Anteil nennt man Asphaltene.

### 31.10.2.7 Asphaltoid

Asphaltoide sind bituminöse Substanzen und im Gegensatz zu Asphaltiten in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

### 31.10.2.8 Migrabitumen

Unter Migrabitumen versteht man ein sekundäres Bitumen, das aus organischem Material durch Diagenese und Katagenese gebildet wurde.

### 31.10.2.9 Bituminöses Gestein und Bituminöser Sand

Bituminöses Gestein und Bituminöser Sand enthalten etwa bis 20 % bituminöses Material.

### 31.10.2.10 Kerogen

Kerogen ist ein komplex zusammengesetztes organisches Material, das zum Großteil in organischen Lösemitteln nicht löslich ist.

Man unterteilt das Kerogen in drei Hauptgruppen, Typ I, Typ II und Typ III.

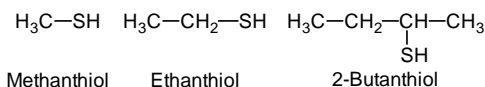
**Kerogen Typ I.** Unter Kerogen Typ I versteht man ein aliphatenreiches Kerogen mit einem Verhältnis von  $H/C > 1.5$ , mit geringem Anteil an Sauerstoff. Dieser Kerogentyp hat ein hohes Potential zur Bildung von Erdöl.

**Kerogen Typ II.** Das Kerogen Typ II kommt aus den Überresten von Phytoplankton und Zooplankton. Es liegt mit seinen Verhältnissen an Wasserstoff zu Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlenstoff zwischen Kerogen Typ I und Kerogen Typ III.

**Kerogen Typ III.** Kerogen Typ III hat einen geringen Anteil an Wasserstoff ( $H/C < 1$ ), verhältnismäßig viel Sauerstoff ( $O/C > 0.2$ ). Es ist das Typische Kohlen-Kerogen.

**Tabelle 31.6:** Übersicht über die Kohlenwasserstoffarten im Rohöl von Ponca

Verbindungsklasse	Menge [%]
<i>n</i> -Alkane	12
<i>i</i> -Alkane	30
Cyclopentane	13
Cyclohexane	8
einkernige Aromaten	20
mehrkernige Aromaten	3
aromatisch-cycloaliphatische Verbindungen	4
Bicyclische Aliphaten	1

**Abbildung 31.6:** Schwefelverbindungen im Erdöl

### 31.10.2.11 Chemische Zusammensetzung von Erdöl

In den Tabellen 31.6, 31.7, 31.8, und 31.9 ist zur Illustration die Zusammensetzung eines Rohöles von Ponca wiedergegeben.

**Kohlenwasserstoffe.** Das Rohöl hat einen Anteil an Aromaten von ca. 25%.

**Schwefelverbindungen.** Wichtige Schwefelverbindungen sind in Tabelle 31.10 und in Abbildung 31.6 zusammengefaßt.

**Sauerstoffverbindungen.** Sauerstoffverbindungen kommen in verschiedenen Formen vor, nicht flüchtige Rückstände können bis zu 8 % Sauerstoff enthalten. Über die Struktur dieser hochmolekularen Sauerstoffverbindungen ist wenig bekannt. Die niedermolekularen Sauerstoffverbindungen sind cycloaliphatische Carbonsäuren und werden als Naphthensäuren zusammengefaßt. Die Gehalte an Naphthensäuren variieren von 0.01 % bis 1.1 %. Naphthensäuren werden in Abbildung 31.7 gezeigt. Die alkalischen Extrakte von Rohöl enthalten auch Anteile von verschiedenen Phenolen.

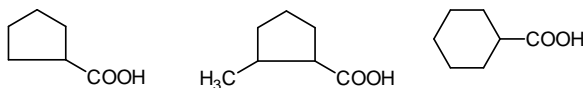
**Stickstoffverbindungen.** Die Stickstoffverbindungen in Rohöl werden mehr oder weniger willkürlich untergliedert in basische und nichtbasische Verbindungen. Zu

**Tabelle 31.7:** Paraffine im Rohöl von Ponca

Verbindung	Menge [%]
<i>n</i> -Hexan	1.8
2-Methylpentan	0.4
3-Methylpentan	0.3
2,2-Dimethylbutan	0.04
2,3-Dimethylbutan	0.08
<i>n</i> -Heptan	2.3
3-Methylhexan	0.5
3-Ethylpentan	0.05
2,3-Dimethylpentan	0.1
<i>n</i> -Octan	1.9
2-Methylheptan	
2,2-Dimethylhexan	0.01
2,3-Dimethylhexan	0.06
2,4-Dimethylhexan	0.06
2,5-Dimethylhexan	0.06
3,3-Dimethylhexan	0.03
2-Methyl-3-ethylpentan	0.04
2,2,3-Trimethylpentan	0.004
2,3,3-Trimethylpentan	0.006
2,3,4-Trimethylpentan	0.005

**Tabelle 31.8:** Cycloparaffine im Rohöl von Ponca

Verbindung	Menge [%]
Cyclopentan	0.05
Methylcyclopentan	0.9
Cyclohexan	0.7
Ethylcyclopentan	0.2
Methylcyclohexan	1.6
1,1-Dimethylcyclopentan	0.2
...	...

**Abbildung 31.7:** Naphthensäuren

**Tabelle 31.9:** Aromaten im Rohöl von Ponca

Verbindung	Menge [%]
Benzol	0.2
Toluol	0.5
Ethylbenzol	0.2
<i>o</i> -Xylol	0.3
<i>m</i> -Xylol	0.5
<i>p</i> -Xylol	0.1
...	...
Naphthalin	0.06

**Tabelle 31.10:** Schwefelverbindungen in einem texanischen Rohöl

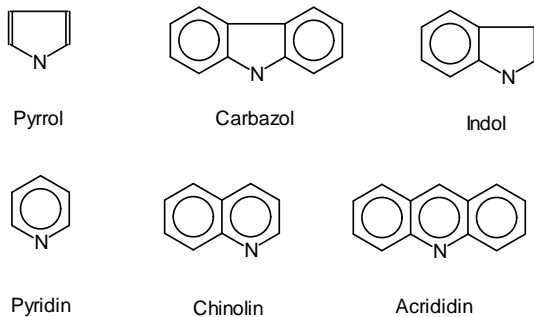
Verbindung	Menge [ppm]
Methanthiol	24
Ethanthiol	53
2-Butanthiol	38
...	...

den basischen Verbindungen gehören alle Arten von substituierten Pyridinen wie Pyridin selbst, Chinolin, ferner Indol, vgl. Abbildung 31.8. Zu den nichtbasischen Stickstoffverbindungen gehört das Pyrrol und verwandte Verbindungen.

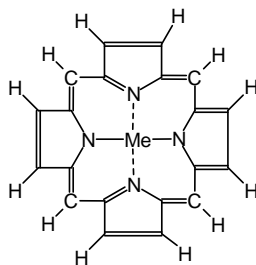
**Porphyrine.** Die Porphyrine, vgl. Abbildung 31.9, werden hier gesondert von den Stickstoffverbindungen behandelt, weil sie nicht nur wegen des Stickstoffes interessant sind, sondern auch Metalle durch koordinative Bindung als solche in organischer Phase solubilisieren können. In der Regel sind nämlich Metallsalze in organischem Medium nicht löslich. Durch das Auffinden von Phorphyrin-Systemen in organischen Sedimenten<sup>6</sup> wurde das Konzept des molekularen Fossils entwickelt. Porphyrin-Systeme sind nämlich in Pflanzen im Chlorophyll enthalten. Man nahm an, daß sich das Porpyhyrin-System durch Abbau von pflanzlichen Chlorophyll gebildet hat. Dabei wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß zum Zeitpunkt des Absterbens des organischen Materials die biologische Evolution soweit entwickelt war, daß das Chlorophyll bereits die heutige Struktur und die heutige Funktion erfüllte.

Das ursprünglich im Zentrum des Systems gebundene Magnesium wurde im Verlauf der Zeit gegen ein anderes Metallion, vorzugsweise Vanadium oder Nickel

<sup>6</sup> Alfred Treibs (1890–1983) Treibs, A. Annalen , 509, 103 (1934)



**Abbildung 31.8:** Stickstoffverbindungen in Rohöl



**Abbildung 31.9:** Porphyrin-System



**Tabelle 31.11:** Fraktionen aus Rohöl

Bezeichnung	Siedebereich TBP <sup>a</sup> [°C]
Flüssiggas	0-5
Leichtbenzin	0.5-65
Schwerbenzin	65-175
Kerosin	175-225
Gasöl	225-350
Rückstand	> 350

<sup>a</sup> True Boiling Point

ausgetauscht. Der Seitenkettenalkohol des Chlorophylls, das Phytol findet ebenfalls als molekulares Fossil, nämlich als Phytan wieder.

### 31.10.3 Trennung von Erdölbestandteilen

#### 31.10.3.1 Destillation

Durch verschiedene Destillationsverfahren, wie Rektifizierung, Extraktivdestillation, azeotrope Destillation können die flüchtigen Komponenten des Erdöls von den nicht flüchtigen Bestandteilen abgetrennt werden. Bei der Destillation unter Normaldruck trennt man in verschiedene Fraktionen nach dem Siedebereich ab, vgl. Tabelle 31.11.

#### 31.10.3.2 Fraktionierung

Der nicht flüchtige Rückstand aus der Destillation kann durch Behandeln mit verschiedenen Lösemitteln weiter in verschiedene Fraktionen aufgetrennt werden. Dabei trennt man im einfachsten Fall nach der Zugabe eines bestimmten Lösemittels immer den unlöslichen Anteil vom löslichen Anteil ab, und versetzt den löslichen Anteil dann mit einem Lösungsmittel von anderer (besserer) selektiver Lösekraft, wobei sich eine bestimmte Fraktion ausscheidet.

Für das Abtrennen gibt es eine Reihe von standardisierten Vorschriften. Ein einfaches Trennschema wird in Tabelle 31.12 gezeigt.

Bei Fraktioniermethoden kann auch ein bestimmter Bestandteil chemisch verändert werden, indem man mit einer chemisch reaktiven Substanz behandelt. Die Prozedur nach ASTM D-2007 behandelt Öle mit sukzessiv konzentrierterer Schwefelsäure, wobei die einzelnen Komponenten je nach Reaktivität sulfoniert werden. Ein Trennschema, die Rostler-Sternberg-Trennung, findet sich in Tabelle 31.13.

**Tabelle 31.12:** Trennschema zur Fraktionierung von nicht flüchtigen Erdöl-Anteilen

Fraktion	Lösemittel	löslich	unlöslich
Rückstand	<i>n</i> -Hexan	Maltene	Asphaltene
Maltene	<i>i</i> -Butanol/ Cyclohexan	Öl	Hart-Harze
Öl	Aceton/Methylenchlorid	Öl	Wachse
Öl	<i>i</i> -Butanol	Öl	Weich-Harze

**Tabelle 31.13:** Trennschema zur Fraktionierung von nicht flüchtigen Erdöl-Anteilen mit Schwefelsäure

Fraktion	Agens	löslich	unlöslich
Rückstand	<i>n</i> -Pentan	Deasphalтиerte Öle	Asphaltene
Deasphalтиerte Öle	85 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Öl	Stickstoffbasen
Öl	97 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Öl	Acidaffine 1
	Oleum	Paraffine	Acidaffine 2

### 31.10.3.3 Fraktionierung mit Molekularkomplexen

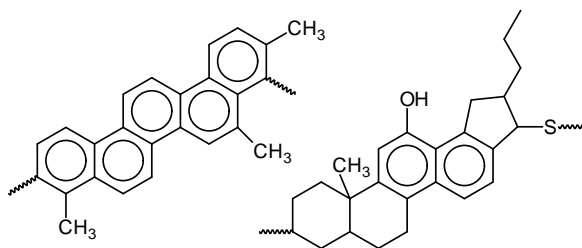
Bestimmte Kohlenwasserstoffe bilden mit Harnstoff und Thioharnstoff kristalline Komplexe. Diese Reaktion kann dazu ausgenutzt werden, um z.B. Paraffine von Naphthenen abzutrennen. Harnstoff und Thioharnstoff sind in Abbildung 31.10 gezeigt.

### 31.10.3.4 Clathrat-Verbindungen

Diese Art der Addukt-Bildung nennt man Clathrate oder Käfigeinschlußverbindungen<sup>7</sup>, weil die Ketten der Alkane in röhrenartigen Hohlräumen, welche die Harnstoffkristalle bilden, eingeschlossen sind.

<sup>7</sup>lat. clatratus für vergittert

**Abbildung 31.10:** Harnstoff und Thioharnstoff



**Abbildung 31.11:** Idealisierte Struktur von monomeren Grundeinheiten von Asphaltene

### 31.10.4 Zusammensetzung von bituminösen Anteilen

Die bituminösen Rückstände können durch verschiedene Fraktioniermethoden in verschiedene Anteile aufgetrennt werden.

#### 31.10.4.1 Asphaltene

Asphaltene sind aromatische Polymere mit Molmassen von 2,500 bis 300,000 g/mol. Die Größen variieren nach der Methode der Molmassenbestimmung. Die höchsten Werte wurden mit der Ultrazentrifuge erhalten, die niedrigeren mit Dampfdruckosmometrie und Ebullioskopie. Wahrscheinlich ist die Uneinheitlichkeit der Molmassenverteilung sehr hoch. Die Struktur von Asphaltene wird in Abbildung 31.11 gezeigt.

Zur Annahme dieser Strukturen kommt man aus der Analyse von Pyrolyseprodukten von Asphaltene, die als Bruchstücke die Struktur des ganzen reflektieren.

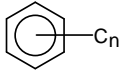

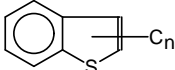
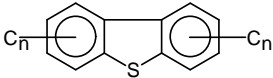
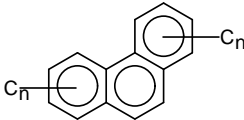
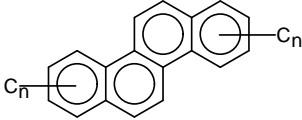
Durch die Pyrolyse erhält man verschiedene aliphatisch-aromatische Verbindungen mit aliphatischen Resten verschiedener Kettenlänge.

#### 31.10.4.2 Harze

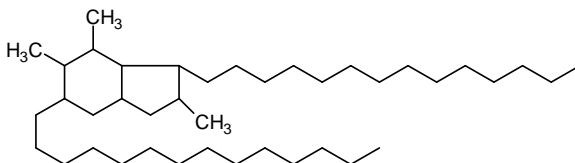
Harze sind Polymere mit cycloaliphatischen Strukturen. Die Molmassen sind bedeutend kleiner als die der Asphaltene, nämlich im Bereich von 800 bis 1000 g/mol.

Ursprünglich wurde angenommen, daß die Harze aus langen Paraffinketten mit naphthenischen Ringen bestehen. Das geht aus der Analyse der Pyrolyseprodukte aus Asphaltene hervor, die in Tabelle 31.14 zusammengefaßt sind. Die vermutete Struktur von bituminösen Harzen wird in Abbildung 31.12 gezeigt.

**Tabelle 31.14:** Pyrolyseprodukte aus Asphaltenen

Verbindungstyp	n <sup>a</sup>	Formelbild
Alkylbenzol	1–7	
Alkyl-naphthalin	1–4	
Benzothiophen	1–3	
Dibenzothiophen	1	
Phenanthren	1	
Chrysen	1	

<sup>a</sup> Anzahl aliphatische Kohlenstoffatome

**Abbildung 31.12:** Idealisierte vermutete Struktur von bituminösen Harzen

Neuere Untersuchungen mit Infrarotspektroskopie zeigen, daß auch Pyrrol oder Indol-Strukturen eingebaut sein dürften. Ferner gelingt die Acetylierung, so daß man annimmt, daß auch Ester- und Säurefunktionen anwesend sein dürften.

### 31.10.5 Chemische Verfahren für die Sondenbehandlung

Prinzipiell zielen alle Verfahren darauf ab, die Mobilität des Öls zu erhöhen. Die Einteilung in primäre Methoden, sekundäre Methoden und tertiäre Methoden zur Förderung trifft nicht immer zu, denn nach der primären Förderung, die eruptiv oder durch bloßes Pumpen erfolgt, schließt sich nicht immer die sekundäre Förderung an, die in einer Injektion z.B. von Wasser besteht, sondern man arbeitet gleich mit chemischen Methoden, die unter den Begriff tertiäre Förderung fallen. Man faßt in der englischen Literatur einige dieser Methoden unter *enhanced oil recovery* zusammen.

Unter die chemischen Methoden, die hier ausschließlich behandelt werden sollen, fallen Polymerfluten, Fluten mit oberflächenaktiven Substanzen und Fluten mit alkalischen Substanzen.

Methoden zur verbesserten Entölung sind

1. Wasserfluten,
2. Fluten mit mischbaren Gasen,
3. Fluten mit nicht mischbaren Gasen,
4. Dampflluten,
5. Polymerfluten,
6. Alkalisches Fluten,
7. Tensidfluten,
8. Fluten mit Lösungsmitteln, und
9. In-situ-Combustion.

#### 31.10.5.1 Polymerfluten

Die Effizienz des konventionellen Wasserflutens kann durch den Zusatz von Polymeren erheblich gesteigert werden. Man setzt wasserlösliche Polymere zu und zwar sowohl natürliche, wie abgewandelte Cellulose, als auch voll synthetische, wie Polyacrylamide.

### **31.10.5.2 Tensidfluten**

Beim Tensidfluten wird die Erhöhung der Mobilität durch eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung erreicht, welcher der Tensidzusatz bewirkt. Beim Durchwandern eines Öltröpfchens einer Pore mit unterschiedlichem Durchmesser wird der Öltropfen deformiert und nimmt zeitweise eine längliche Gestalt an, wodurch das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen vergrößert wird. In Anwesenheit des Tensids wird bei dieser Deformation weniger Energieaufnahme verlangt, wodurch der Tropfen leichter durchrutscht.

### **31.10.5.3 Alkalifluten**

Beim Alkalifluten werden anorganische Alkalien dem Injektionswasser zugesetzt. Dadurch erhöht sich die Ölausbeute nach einem der folgenden Mechanismen:

Erniedrigung der Grenzflächenspannung spontane Emulgierung Änderung der Benetzbarkeit Dabei kommt es zur spontanen Bildung von Emulgatoren aus dem Rohöl selbst, weil die Naphthensäuren durch das Alkali neutralisiert werden und auf diese Art wie Metallseifen wirken.

### **31.10.5.4 In-situ-Verbrennung**

Bei der In-situ-Verbrennung, die zumeist bei Ölen mit niedriger Dichte angewandt wird, wird Luft injiziert, worauf ein Teil des Öls oxidiert. Dadurch wird Wärme frei, die durch die Temperaturerhöhung die Viskosität des Öls erniedrigt. Auf diese Art kann man das Öl leichter ausbeuten.

Man unterscheidet zwischen Vorwärts- und Rückwärts-Verbrennung, je nachdem, ob sich heiße Front mit der Luftströmung oder in entgegengesetzter Richtung bewegt.

Neben dem rein physikalischen Effekt der Erniedrigung der Viskosität durch die Erhöhung der Temperatur findet auch ein thermooxidativer Abbau statt. Dieser ist ebenfalls für eine Erniedrigung der Viskosität verantwortlich. Andererseits kann durch solche Vorgänge parallel eine Vernetzung erfolgen, die dann zu einer Erhöhung der Viskosität führt.