

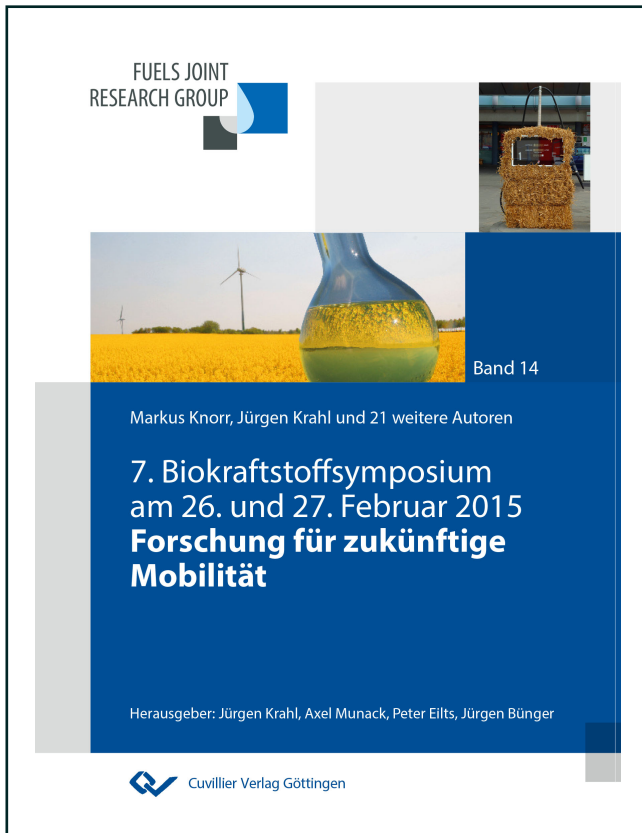


Markus Knorr (Autor)

Jürgen Krahl (Autor)

Forschung für zukünftige Mobilität

7. Biokraftstoffsymposium am 26. und 27. Februar 2015



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7162>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



Kraftstoffdesign



Aromatenchemie 150 Jahre nach Kekulé: Aus der Ebene in den dreidimensionalen Raum

Henning Hopf

Technische Universität Braunschweig

Institut für Organische Chemie

Hagenring 30

D-38106 Braunschweig

Germany

h.hopf@tu-bs.de

Abstract

In zwei großen Abschnitten werden wichtige Trends der Aromatenchemie seit Etablierung der Sechsringsformel für Benzol durch Kekulé vor 150 Jahren an Hand ausgewählter Beispiele vorgestellt.

Im ersten Abschnitt wird der Weg vom Benzol zu den Nanographenen und zum Graphen nachvollzogen. Es wird gezeigt, dass die Kekulé-Phase der Aromatenchemie abgeschlossen ist.

Der zweite Abschnitt stellt exemplarisch den Weg von der Ebene in den dreidimensionalen Raum vor, wobei die Beispiele u. a. aus dem Bereich der Helicen- und Cyclophan-Chemie stammen. Gürtelförmige Aromaten und aromatische Schalenmoleküle illustrieren das Gebiet von aromatischen Molekülen, die über innere und äußere Oberflächen verfügen.

Einleitung

Im Jahre 1825 entdeckte Michael Faraday im Stadtgas von London das Benzol (**1**, Schema 1). Zwar war rasch klar, dass es sich hierbei um eine sehr kohlenstoffreiche organische Verbindung handelte, doch ihre Strukturaufklärung gelang lange nicht. Dafür war weniger das technische Können der damaligen Chemiker verantwortlich, sondern vor allen Dingen, dass es noch keine Strukturtheorie der Organischen Chemie gab. Erst nachdem Kekulé diese formuliert hatte, konnte er auch einen Strukturvorschlag für den neuen Kohlenwasserstoff machen, der bis heute gültig: Benzol besitzt die Struktur eines regelmäßigen Sechsecks (eine Hexagons) und diese Struktur ist im Laufe der Zeit zu einer der Ikonen der Chemie insgesamt geworden, vielleicht nur noch übertroffen von dem Wassermolekül.

Benzol und von ihm abgeleitete „aromatische“ Verbindungen bildeten die Basis der phänomenalen Entwicklung der Organischen Chemie in Deutschland – ob in ihrer akademischen oder industriellen Ausprägung. Der Grund hierfür war, dass die meisten der

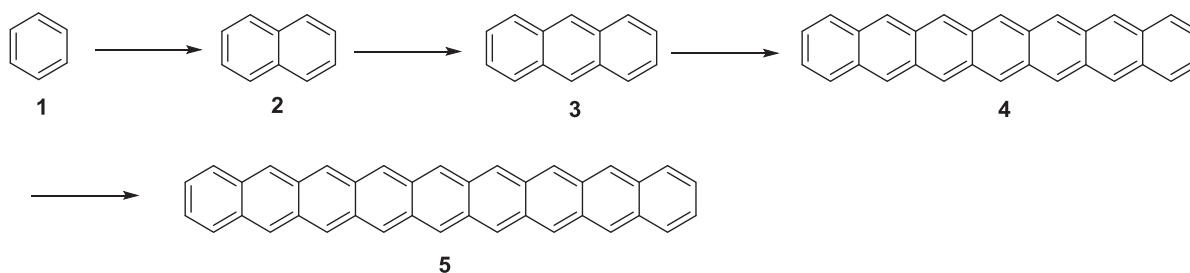


kommerziell interessanten Farbstoffe Aromatenabkömmlinge sind. Aus der Farbenchemie entwickelte sich die (industrielle) Pharmaindustrie und zu Beginn des 20. Jahrhunderts stammten die meisten Farbstoffe und Pharmaka aus Deutschland: das Land war zur „Apotheke der Welt“ geworden.

Lineare Acene

Schon früh wurde erkannt, dass Benzol sich vorzüglich als „molekularer Baustein“ zum Aufbau komplizierter Strukturen eignet. Es gleicht ja in seiner Struktur einer Sechseckfliese, und es stellte sich die Frage, wie man aus dieser „Fliese“ größere chemische Strukturen aufbauen kann. Der Aromatenchemiker glich (und gleicht) also einem Fliesenleger, der im Prinzip eine unendlich große Fläche „belegen“ kann.

Die einfachste Möglichkeit, mit dem Benzol zu „bauen“, besteht in der sogenannten linearen Annelierung, bei der einzelne Benzolsechsecke entlang einer gerade Linie miteinander „verschmolzen“ werden. So entsteht formal aus Benzol das Naphthalin (**2**), das Anthracen (**3**) usw. - die „linearen $[n]$ Acene“ (Schema 1).



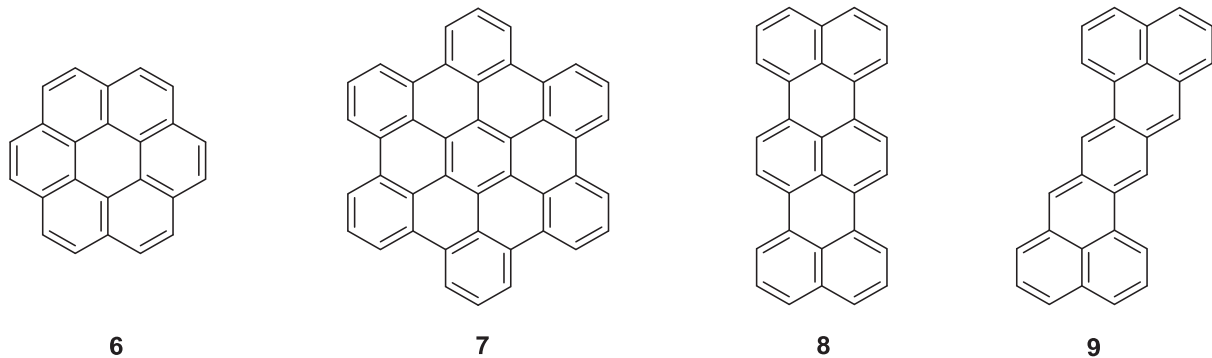
Schema 1: Die linearen $[n]$ Acene.

Die Kohlenwasserstoffe **1-3** sind alle „alte“ Verbindungen, so wurden **2** und **3** – wie der Startbaustein **1** - schon im 19. Jahrhundert beschrieben und man kann vermuten, dass mit ihnen schon wesentlich früher gearbeitet wurde, sind sie doch, wie das Benzol, Bestandteile des Steinkohlenteers.

In der Chemie ist es immer von großem Interesse, die Frage zu beantworten, wann ein bestimmtes Konzept, ein bestimmter Strukturparameter, eine bestimmte Synthesemethode seine oder ihre Grenzen erreicht. Auf den obigen Fall angewandt: Wie lang kann man ein lineares Acen verlängern? Hierbei handelte es sich um ein formal einfaches, in der Synthesepaxis jedoch sehr schwieriges Problem. Schon frühere Syntheschemiker hatten gefunden, dass die linearen Acene mit steigender Ringzahl immer instabiler (= reaktiver) werden und es immer schwieriger wird, sie überhaupt herzustellen oder gar zu handhaben. Heute wissen wir, dass mit dem jüngst von Bettinger und Mitarbeitern synthetisierten Nonacen (**5**) die Grenze erreicht sein dürfte, einem Molekül, das sich nur unter speziellen Bedingungen (Matrixmethoden bei sehr tiefen Temperaturen) erzeugen und beobachten lässt. Lineare Acene haben besondere elektronischen Eigenschaften, die sie für die moderne Materialforschung von sehr großem Interesse machen (Anwendungen in der Elektrooptik, Solarzellen u.v.a.m).

Polykondensierte Aromaten (PAKs, PAHs)

Schon früh wurde erkannt, dass man mit einer steigenden Zahl von Benzolbausteinen, nicht nur eine Linie, sondern auch eine ganze Fläche „belegen“ kann und zahlreiche polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs, oder Englisch: PAHs) wurden bereits im 19. Jahrhundert synthetisiert. Schema 2 zeigt einige typische Moleküle, bei denen die obige Linearstruktur „in die Breite“ gegangen ist.



Schema 2: Eine Kleinstauswahl von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs).

Kohlenwasserstoffe **6** (Coronen) und Hexabenzocoronen (**7**) sind seit 1958 bekannt, Terrylen (**8**) seit 1956 und Heptazethren (**9**) seit 1962. Inzwischen sind Aberhunderte derartiger PAKs synthetisiert worden, von denen einige vor allen Dingen wegen ihrer Carcinogenität studiert werden (sie sind u.a. Bestandteile des Zigarettenrauchs). Außerdem sind viele PAKs und ihre Derivate wegen ihrer umwelttoxischen Eigenschaften und ihrer ubiquitären Verbreitung in der Biosphäre problematisch.

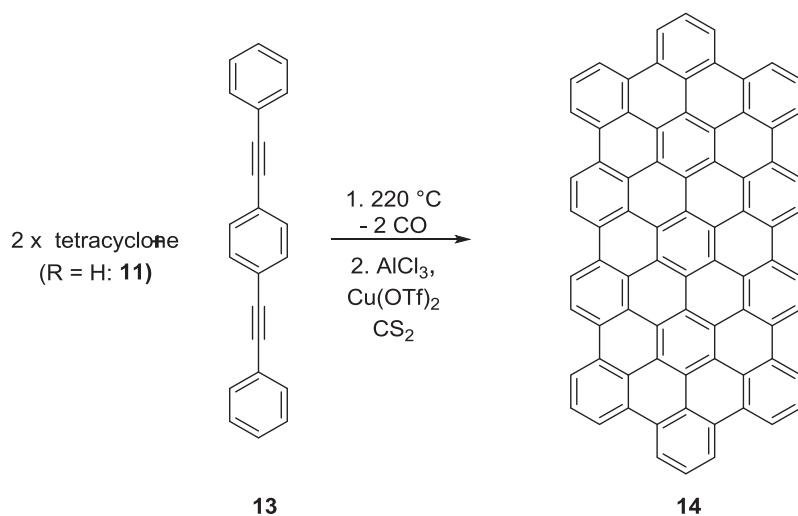
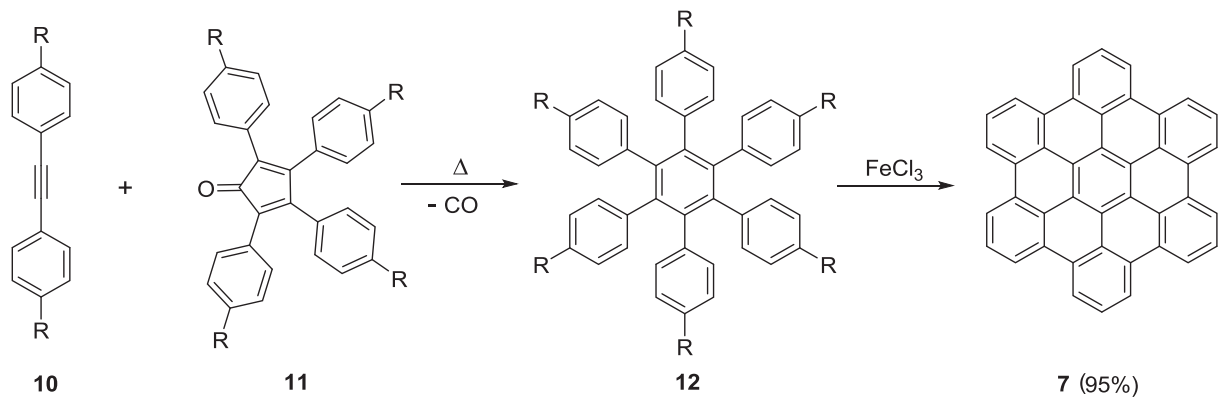
Nanographene

Auch für die PAKs stellt sich wieder die Frage nach den strukturellen Grenzen dieser Substanzklasse: Kann man wirklich eine „unendlich große“ Fläche mit (kondensierten) Sechsringen belegen? Oder bescheidenen gefragt: Wie groß ist die Zahl der Benzolringe in den größten bekannten PAKs?

Es ist vor allen Dingen die Arbeitsgruppe von K. Müllen, die sich dieser Frage gewidmet hat. Sehr große PAKs stellen gewissermaßen Teilstrukturen des Graphens (s.u.) dar und werden deshalb als „Nanographene“ bezeichnet. Zur Herstellung dieser Substanzen mussten völlig neue Synthesemethoden entwickelt werden, von denen Schema 3 eine Sequenz zusammenfasst, durch die ein aus 27 einzelnen Sechsringen bestehender Kohlenwasserstoff, das Nanographen **14** gewonnen werden konnte. Zunächst wurde jedoch anhand einer Modellreaktion, bei der der bereits oben vorgestellte Kohlenwasserstoff **7** hergestellt wurde, der neue Zugang zu PAKs „geübt“:

Im ersten Schritt, einer Diels-Alder-Addition reagieren das Dienophil **10**, im einfachsten Falle: Tolan (R = H), mit dem Dien **11** (für R = H: Trivialname Tetracyclon) zu einem hier nicht

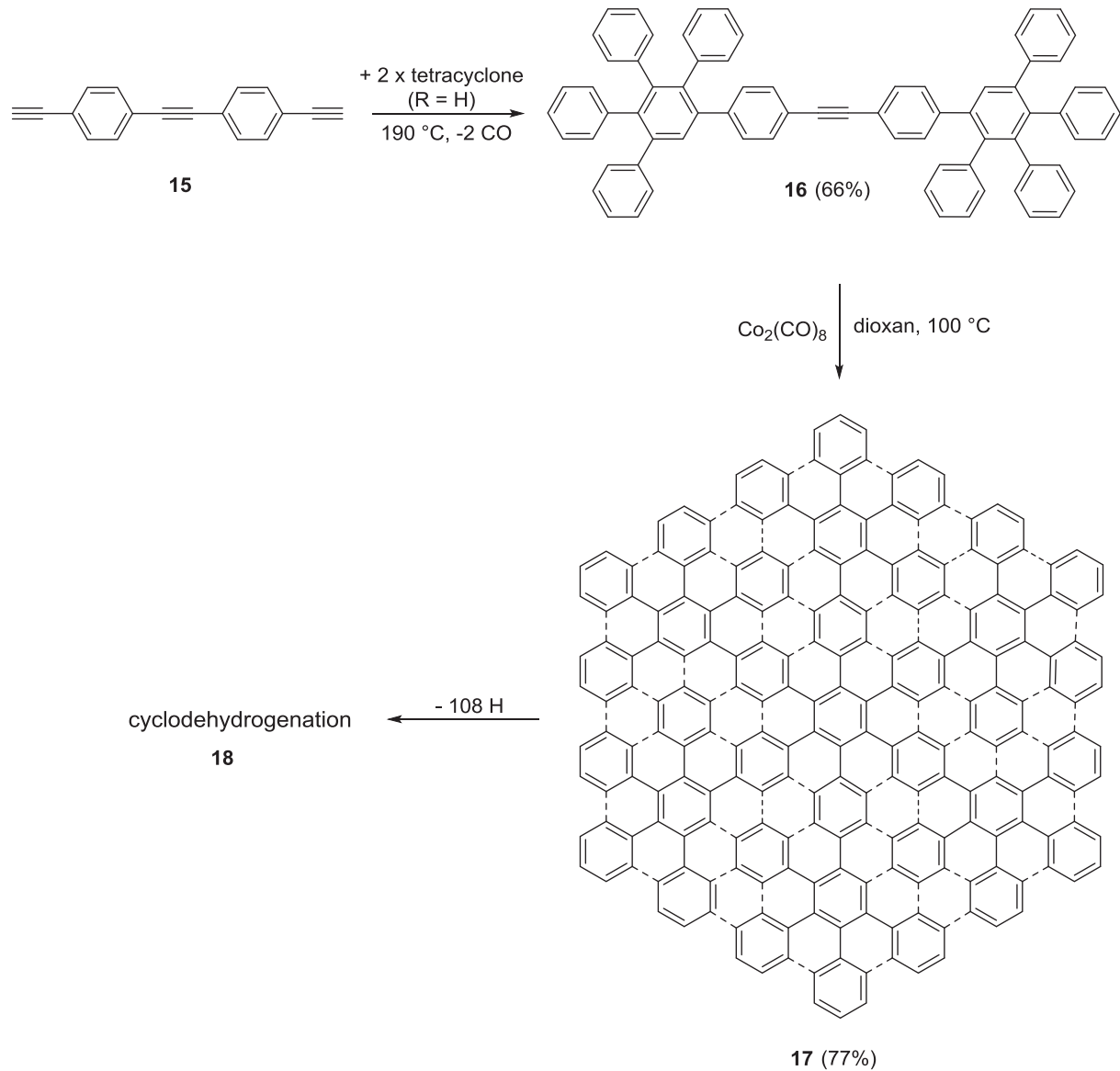
gezeigten Primäraddukt, aus dem beim Erhitzen Kohlenmonoxid (CO) abgespalten wird. Dadurch entsteht das hexasubstituierte Benzolderivat **12**, aus dem durch eine anschließende Cyclisierungsreaktion, der sog. Scholl-Reaktion, das Zielmolekül **7** erhalten wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, ein Synthesziel, das in früheren Versuchen, **7** herzustellen, nie erreicht wurde. Überträgt man nun diese Schrittfolge auf das Diacetylen **13** – quasi ein doppeltes Tolan – so erhält man mit zwei Äquivalenten Tetracyclon (**11**, R = H), den gewünschten Kohlenwasserstoff **14**. Man beachte, dass es sich bei dieser Sequenz um eine Aufbaureaktion handelt, bei der aus kleineren Molekülteilen immer größere erhalten werden („bottom-up approach“).



Schema 3: Der neue Weg von Müllen zu großen PAKs.

Wie weit man dieses „Aufbauprinzip“ tatsächlich treiben kann, zeigt in überragender Weise die Synthese des $C_{222}H_{42}$ -Kohlenwasserstoffs **18** (Schema 4). Hier wird zunächst das Triin **15** als Dienophil-Komponente eingesetzt, das zwei unterschiedlich reaktionsfreudige Typen von Dreifachbindungen besitzt. Wird es mit zwei Äquivalenten Tetracyclon (**11**, R = H) umgesetzt, gehen die terminalen Dreifachbindungen die gewünschten Diels-Alder-Additionen, während die „innere“ Dreifachbindung den Angriff überlebt. Der C_{74} -Kohlenwasserstoff **16**, der dabei (nach Decarbonylierung des Primäraddukts) entsteht, wurde anschließend einer katalytischer Trimerisierung in Gegenwart eines Co-Katalysators unterzogen und liefert dabei den Kohlenwasserstoff **17**, in dem bereits alle Kohlenstoffatome des Endprodukts enthalten sind:

Insgesamt 222! Jedoch enthält die Verbindung noch zu viele Wasserstoffatome (und zu wenige C-C-Bindungen). Die Abspaltung von 108 H-Atomen führt dann zur Zielverbindung **18** ($C_{222}H_{42}$). Im Inneren besteht das faszinierende Molekül ausschließlich aus aromatischen Kohlenstoffatomen, die an der Peripherie durch H-Atome abgesättigt sind.



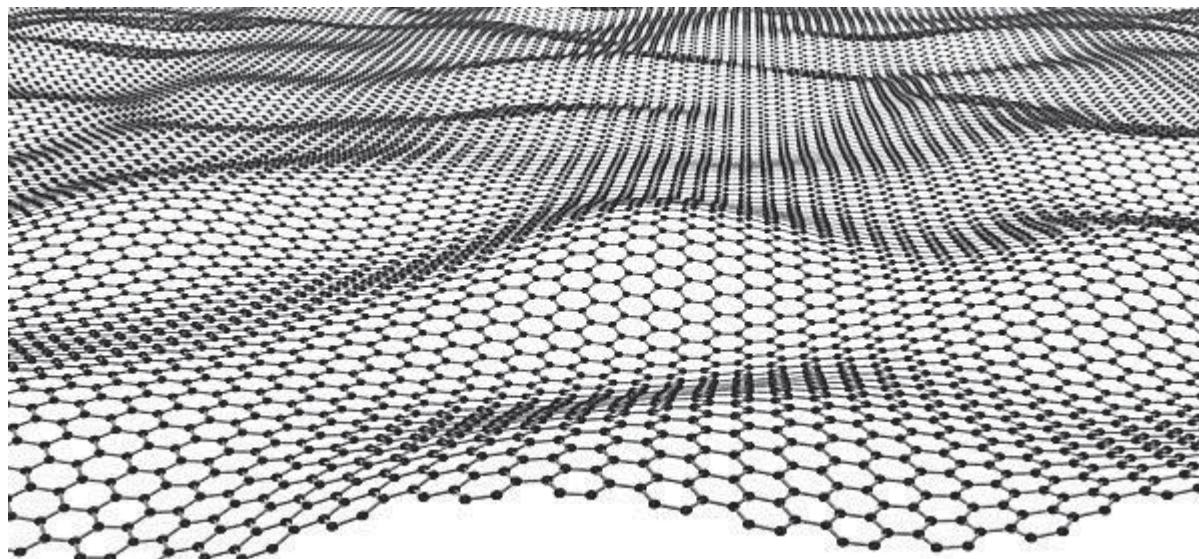
Schema 4: Auf dem Wege zu Substrukturen des Graphens: die Nanographene.

Graphen

Die letzte Frage aus dem riesigen Gebiet der planaren Aromaten (PAKs), die wir jetzt noch beantworten müssen, lautet: Lassen sich Strukturen wie **18** auch in die „Unendlichkeit“ erweitern? Die Antwort lautet: Ja – und sie wurde von Nicht-Synthesechemikern gegeben. Wie man seit sehr langer Zeit weiß, besitzt Graphit eine lagige Struktur in der die einzelnen Ebenen über einander gestapelt sind. Es sind diese Ebenen, die z. B. beim Schreiben mit einem Bleistift auf das Papier übertragen werden. Gelänge es, eine einzige Ebene gezielt abzutragen, hätte man es mit einem unendlich ausgedehnten polykondensiertem aromatischen



Kohlenwasserstoff zu tun (dessen Enden allerdings irgendwie abgesättigt sein müssten, zum Beispiel durch Wasserstoffatome wie im Molekül 18).



Schema 5: Das Graphen – dargestellt als „gewellte Landschaft“.

Tatsächlich gelang es den Physikern A. Geim und K. Novoselov und ihren Mitarbeitern diese neue Kohlenstoff-Modifikation („zweidimensionaler Kohlenstoff“) herzustellen, eine Leistung, die mit der Verleihung des Nobelpreises im Jahre 2010 gewürdigt wurde. Die Verfahren zur Gewinnung dieses unendlichen, planaren Aromaten, der sozusagen die Krönung des oben erwähnten „Aufbau-Prinzips“ darstellt, sind bis heute überwiegend nicht-chemischer Natur. Sie erfolgen z.B. durch Abbau der Graphitlagen mittels Laserablation, stellen also einen top-down approach dar. Auch durch adhäsive Kräfte lassen sich Graphene gewinnen, indem man z.B. durch einen selbstklebenden Film (wie Tesafilm) eine Lage nach der anderen von einem Graphitkristall „abzieht“.

Die hier in großer Kürze nachgezeichnete Geschichte des Weges vom Benzol zum Graphen schließt ein wichtiges Kapitel der Organischen Chemie ab. Auch wenn man sicher noch nicht jeden beliebigen kondensierten Aromaten herstellen kann, kennt man doch im Prinzip die Methoden, die man zu diesem Zwecke benutzen könnte. In anderen Worten: die Kekulé-Phase der Aromatenchemie ist abgeschlossen – auch wenn ganz große PAKs keineswegs völlig eben sein müssen. Je größer ein Molekül wird, desto flexibler wird es im Allgemeinen – Schema 5 trägt dieser Tatsache Rechnung.

Wenn man aber die Ebene verlässt, muss der nächste *Schritt in die dritte Dimension* erfolgen.

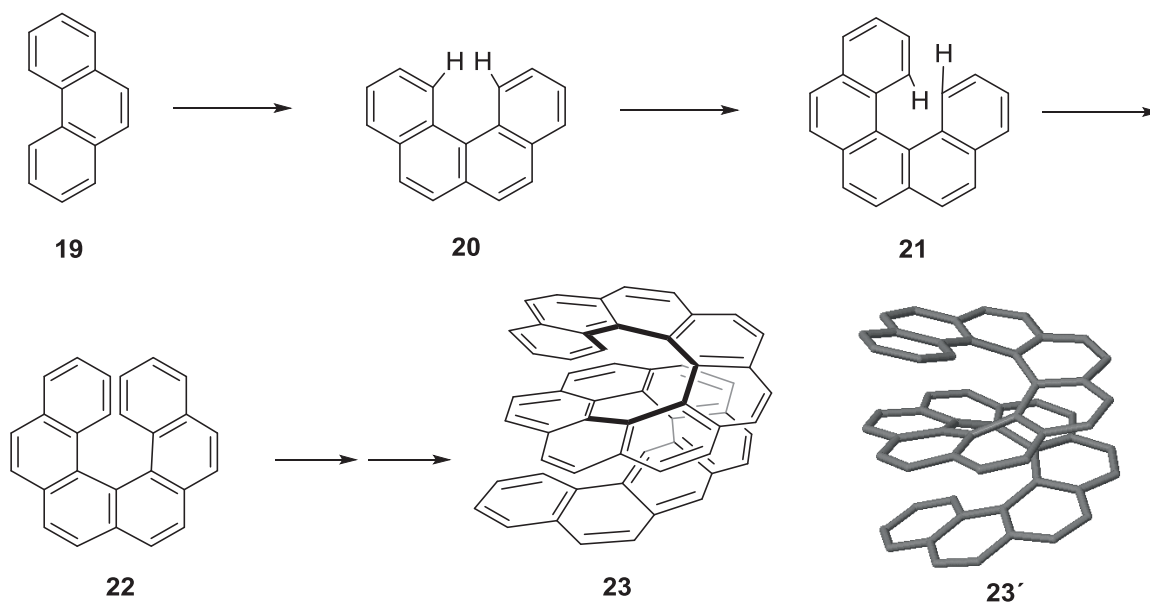
Dreidimensionale Aromaten

Angulare Annelierung und Helicene

In Schema 1 wurde gezeigt, wie man aus Benzol (**1**) zu den linearen $[n]$ Acenen gelangt. Bei der „Kondensation“ des dritten Sechsrings haben wir jedoch eine Möglichkeit unterschlagen: statt den Ring entlang einer Linie anzufügen, hätten wir auch „um die Ecke“ gehen können. Und wären so zum Phenanthren (**19**, Schema 6), einem gleichfalls im 19. Jahrhundert (1872)



erstmalig aus dem Steinkohlenteer gewonnenen *angular annelierten* Kohlenwasserstoff gelangt.



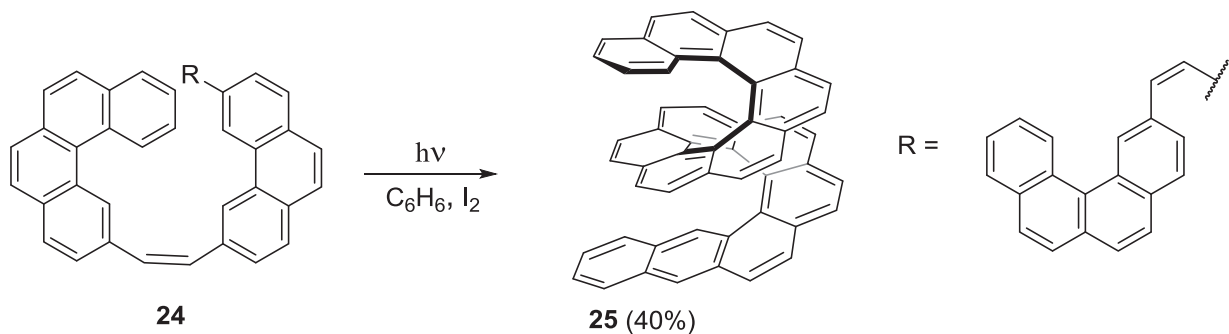
Schema 6: Aus einem planaren Molekül wird eine Spirale: die Helicene.

Mit den beiden Möglichkeiten der linearen und der angularen Annelierung bieten sich nun zahllose Möglichkeiten des „Weiterbauens“. An den Kohlenwasserstoff **19** könnte beispielweise ein vierter Sechsring auf vier unterschiedliche Arten gebunden werden. Eine dieser Möglichkeiten führt zu dem U-förmigen Molekül **20**, dem 3,4-Benzophenanthren, einem vor etwa 100 Jahren erstmalig synthetisierten polykondensierten Aromaten. In **20** sind zwei der insgesamt 12 Wasserstoffsubstituenten dieses Systems besonders herausgehoben. Man erkennt in der Strukturformel, dass man diese beiden Atome – will man von den üblichen Bindungslängen und –winkeln nicht signifikant abweichen – gerade noch „unterbringen“ kann: sie kommen sich räumlich „ins Gehege“. Diese sterische Hinderung ist in dem nächst höheren Benzologen, dem Dibenzo[*c,g*]phenanthren (**21**) noch größer geworden, so dass man das Molekül praktisch nicht mehr „korrekt“ zeichnen kann (wohlwissend, dass graphische Darstellung eines Moleküls und tatsächliche Struktur zweierlei Dinge sind). In **22** ist das noch schlimmer geworden – die beiden H-Atome müssten – wäre das Molekül (bei dem es sich im Übrigen *nicht* um Coronen, **6**, Schema 2 handelt!) – praktisch denselben Raum einnehmen: eine physische Unmöglichkeit. Die H-Substituenten beginnen sich also auszuweichen, eines wird nach oben, eines nach unten gelenkt und wir erhalten einen nicht-planaren polykondensierten Kohlenwasserstoff: das [6]- oder Hexahelicen. Der Trivialname deutet bereits an, dass wir es nun mit schraubenförmigen Strukturen zu tun haben. Auch **20** und **21** sind bereits helikal konfiguriert, besonders wenn ihre H-Atome durch Substituenten (z. B. Alkylgruppen) ersetzt sind.

Auch hier wieder unsere bereits mehrfach gestellte Frage: Wie weit kann man dieses Spiel treiben, wie viele Benzolringe lassen sich in eine Helicen-Struktur einbauen? Abschließend beantwortet ist diese Frage zwar noch nicht, aber bis zum [16]Helicen findet man in der Literatur einzelne Vertreter; Schema 6 zeigt mit **23** und **23'** das [14]Helicen in unterschiedlicher Darstellung. Aus sterischen Gründen dürfte die Darstellung noch höherer

Helicene kaum scheitern – aber bei der Synthese derartiger Verbindungen treten häufig banale praktische Probleme auf: z.B. werden die höheren Helicene (und viele andere „große Aromaten“) immer schlechter löslich, um schließlich unlöslich zu werden.

Eine beliebte Methode, die höheren Helicene herzustellen, wurde von belgischen Chemikern (Martin et al.) entwickelt. Hierbei nutzt man die Beobachtung aus, dass *cis*-Stilben (*cis*-Diphenylethen) bei der Bestrahlung in Gegenwart eines Oxidationsmittels wie Iod in sehr guten Ausbeuten zu Phenanthren (**19**) cyclisiert. Angewandt auf das komplexe Phenanthren-Derivat **24** entsteht bei Bestrahlung durch oxidative Cyclisierung ein [13]Helicene (**25**, Schema 7). Man beachte, dass bereits das Startmolekül über drei angular annelierte Untereinheiten verfügt. Weiterhin zeigt die Abbildung, dass zur Erzeugung einer Windung 6-7 Benzolringe erforderlich sind – in Einklang mit unseren aus Formel **22** gezogenen Erwartungen.



Schema 7: Darstellung von [13]Helicene (**25**) durch Photocyclisierung.

Bekanntlich können Schrauben rechts- oder linksgängig sein. Das ist auch bei den Helicenen der Fall, deren „Schrauben“ sich entweder „gegen“ oder „mit“ dem Uhrzeiger verfolgen lassen. Helicene sind also chiral und tatsächlich begleitete die Gewinnung der reinen Enantiomeren von Anfang an die Forschung auf diesem Gebiet. Zahlreiche optisch aktive Helicene (und Heterohelicene) sind heute bekannt.

Stapelung von Benzolringen: die Cyclophane

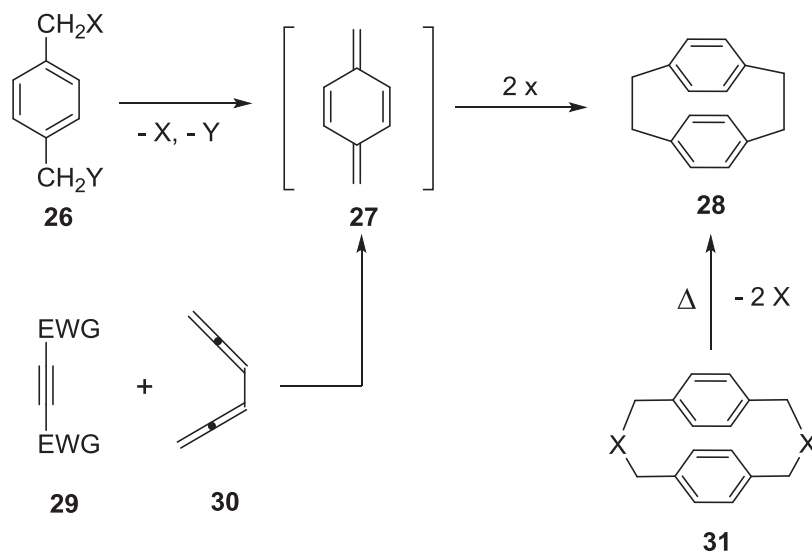
Zu dreidimensionalen Aromaten müsste man auch gelangen, wenn man Benzolringe (oder andere Aromaten oder polykondensierte Aromaten) einfach übereinander stapelt: Besteht nicht Graphit auch aus gestapelten Graphenebenen?

Leider ist dem nicht so. Zwar kristallisiert Benzol (Schmelzpunkt 5.5 °C) in Form sehr schöner Kristalle, dieser aber haben keine Stapelstruktur – vielmehr stehen die Benzolringe einer Ebene senkrecht auf einer zweiten und sind gerade *nicht* parallel angeordnet. Überdies geht diese Struktur beim Schmelzen oder Auflösen in einem Lösungsmittel verloren. In stapelförmigen Aromaten müssen also die Benzolringe parallel angeordnet sein und diese Struktur muss beim Lösen erhalten bleiben. Diese Bedingungen werden von den [2.2]- (oder allgemeiner: [m.n]Paracyclophanen) erfüllt. Prototyp ist hier das bereits seit 1949 bekannte [2.2]Paracyclophan (**28**, Schema 8). Das zweilagige organische Molekül kann als Schwestermolekül der Metallocene (z.B. Ferrocen) betrachtet werden, den wichtigsten Sandwich-Systemen der Anorganischen Chemie.



Zwar gibt es inzwischen zahllose Wege zu **28** und seinen Derivaten, diese lassen sich jedoch fast alle auf die im Schema 8 zusammengefassten Routen zurückführen.

Danach bietet sich zunächst *p*-Xylol (**26**, X = Y = H) als Ausgangsmaterial an.



Schema 8: Unterschiedliche Wege zur Herstellung von [2.2]Paracyclophanen (**28**).

In der Tat wurde **28** erstmals 1949 durch Brown und Farthing durch Hochtemperaturpyrolyse von *p*-Xylol erhalten – wenngleich in schlechten Ausbeuten. Dennoch ist diese Route zu **27** und dessen anschließende Dimerisierung zu **28** bis heute sehr wichtig geblieben. Für den Fall von X = H und Y = N(CH₃)₃OH ist dessen Hofmann-Eliminierung auch die Methode der Wahl für die technische Synthese von **28**. Der Kohlenwasserstoff ist das Ausgangsmaterial für das technisch bedeutsame Polymer *Parylen*, das vor allen Dingen für Beschichtungen verwendet wird. Das lagige Molekül **28** ist ein gespanntes System (Spannungsenergie ca. 30 kcal/mol) und es ist eine gute Strategie es aus einer Vorstufe herzustellen, die bereits selbst ein Phan ist (parallele Benzolringe!), aber noch ungespannt. Solche Verbindungen lassen sich durch **31** repräsentieren, mit X z.B. SO₂. Die damit vorgenommene Sulfon-Pyrolyse liefert dann ohne Probleme das Zielmolekül **28**. Da zum Aufbau von **31** zahllose Benzolderivate genutzt werden können, lassen sich auf diesem Wege auch viele Derivate von **28** gewinnen.

Einen ganz anderen Weg schlägt die von Hopf und Mitarbeitern 1972 gefundene Route zu funktionalisierten [2.2]Paracyclophanen ein. Hierbei wird eine Diels-Alder-Addition von Dienophilen genutzt, die elektronenziehende Gruppe tragen (**29**, EWG = CHO, CO₂CH₃, CN, CF₃ u.v.a.m.) und die mit dem ungewöhnlichen Dien **30** umgesetzt werden. Dadurch entsteht wieder eine *p*-Xylylen-Zwischenstufe (**27** mit den Substituenten von **29**), die dann zu den Phanderivaten **28** dimerisiert. Diese Methode ist das Verfahren der Wahl bei der Gewinnung hochfunktionalisierter Cyclophane und stellt den in der Organischen Chemie sehr seltenen Fall dar, dass in einer Eintopfreaktion in einem Schritt sechs C-C-Bindungen gebildet werden.