

5 Chemie aromatischer Verbindungen

Benzol wurde 1825 von Faraday entdeckt. Obwohl das Verhältnis C:H = 1:1 stark ungesättigten Charakter anzeigte, reagierte es weder mit Br₂ noch mit KMnO₄ wie gewöhnliche Alkene. Es muss besondere Eigenschaften besitzen.

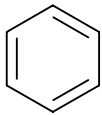
5.1 Aromatizität

Hückel-Regel (Erich Hückel, 1931): Planare, cyclisch konjugierte π -Systeme (Monocyclen) mit $(4n+2)$ π -Elektronen ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) sind besonders stabil (aromatisch).

Cyclisch konjugierte π -Systeme mit $4n$ π -Elektronen sind destabilisiert (antiaromatisch).

Nichtplanare Systeme, in denen die Überlappung zwischen den einzelnen π -Systemen so stark gestört ist, dass sie sich wie gewöhnliche Alkene verhalten, nennt man nichtaromatisch.

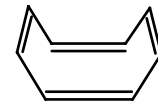
Ungeladene Kohlenwasserstoffe



6 π -Elektronen
 $4n+2$ für $n = 1$
aromatisch



4 π -Elektronen
 $4n$ für $n = 1$
antiaromatisch



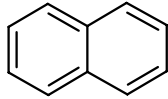
8 π -Elektronen
 $4n$ für $n = 2$
nichtaromatisch,
kaum Überlappung
zwischen den π -Bindungen

Tetra(*tert*-butyl)cyclobutadien 1978 von G. Maier hergestellt (Rechteck mit Kantenlängen 1.53 und 1.44 Å).

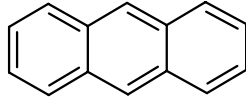
Der Grundkörper des Cyclobutadiens ist durch Matrixisolationstechnik bei 10 K herstellbar. Oberhalb 10 K erfolgt Dimerisierung.

Cyclooctatetraen wurde erstmals von R. Willstätter in 13 Stufen aus Pseudo-pelletierin hergestellt: Gelbes Öl, das sich wie ein Olefin verhält und keine Ähnlichkeit mit Benzol zeigt.

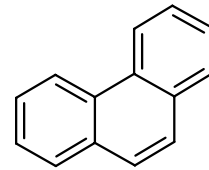
Mehrkernige Aromaten (auch kondensierte Aromaten genannt): Zwei oder mehr Benzolringe teilen sich zwei oder mehr Kohlenstoffe.



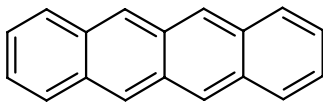
Naphthalin



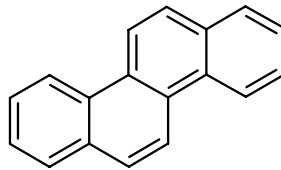
Anthracen



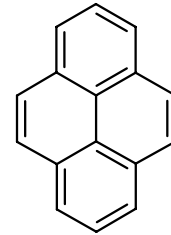
Phenanthren



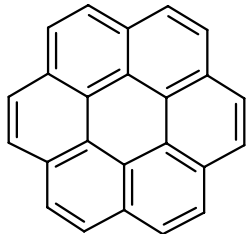
Tetracen



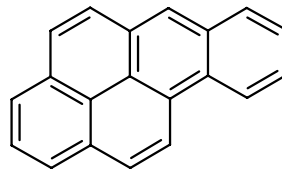
Chrysen



Pyren



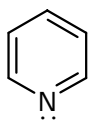
Coronen



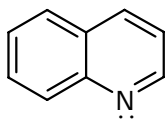
Benzpyren
(Carcinogen, Aktivierung in der Leber)

Heterocyclen sind cyclische Verbindungen, in denen mindestens ein C-Atom durch ein Nichtkohlenstoff-Atom ersetzt ist. Wenn sie der Hückel-Regel folgen, liegen heteroaromatische Verbindungen vor.

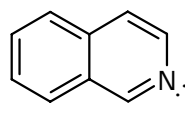
Elektronenarme Heteroaromaten



Pyridin

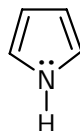


Chinolin

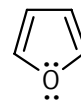


Isochinolin

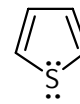
Elektronenreiche Heteroaromaten



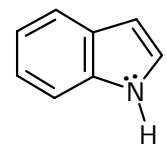
Pyrrol



Furan



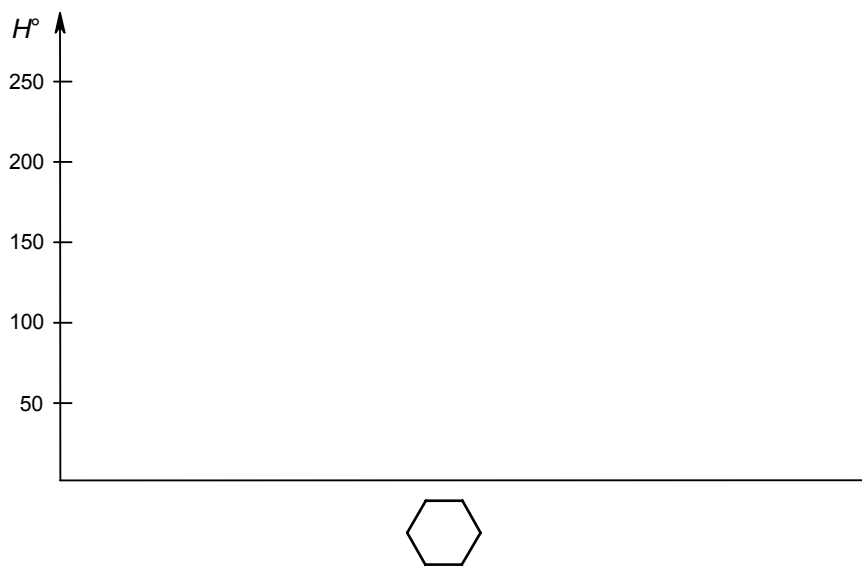
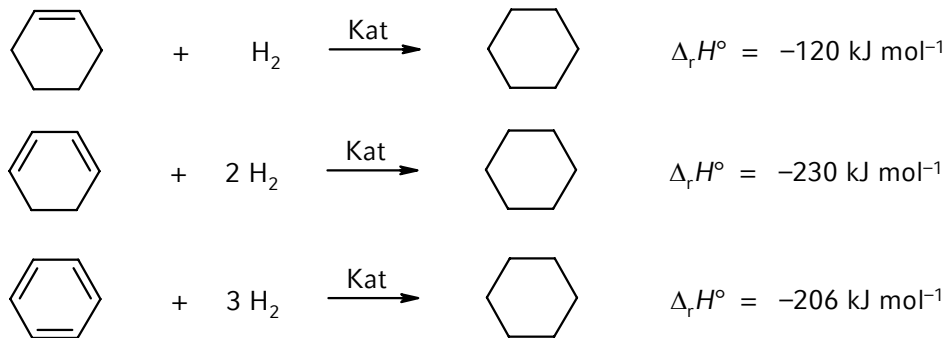
Thiophen



Indol

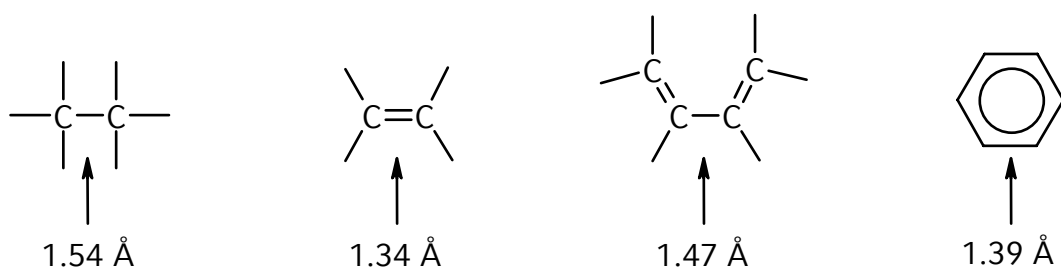
Erklärung der Elektronendichteverteilung durch Resonanzstrukturen und Orbitalmodelle.

Ein Hinweis auf die besondere Stabilität des Benzols ergibt sich aus dessen **Hydrierwärme**.



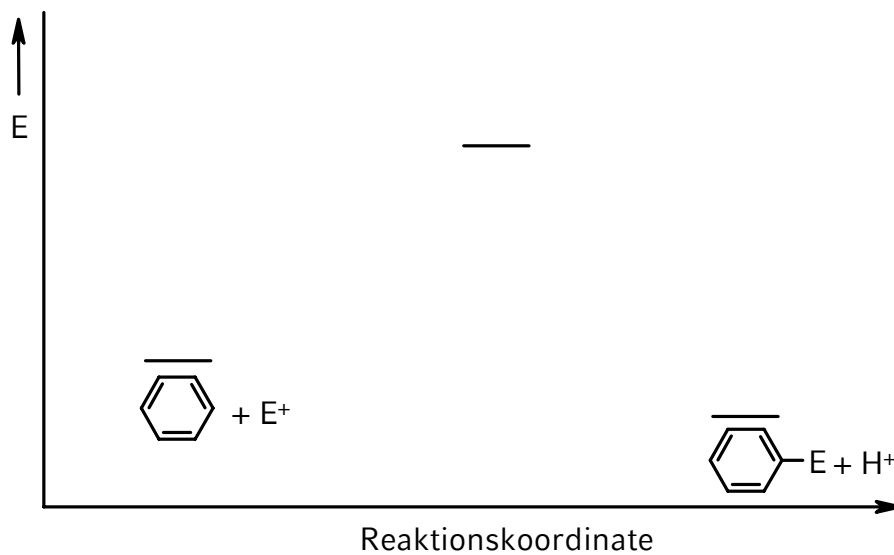
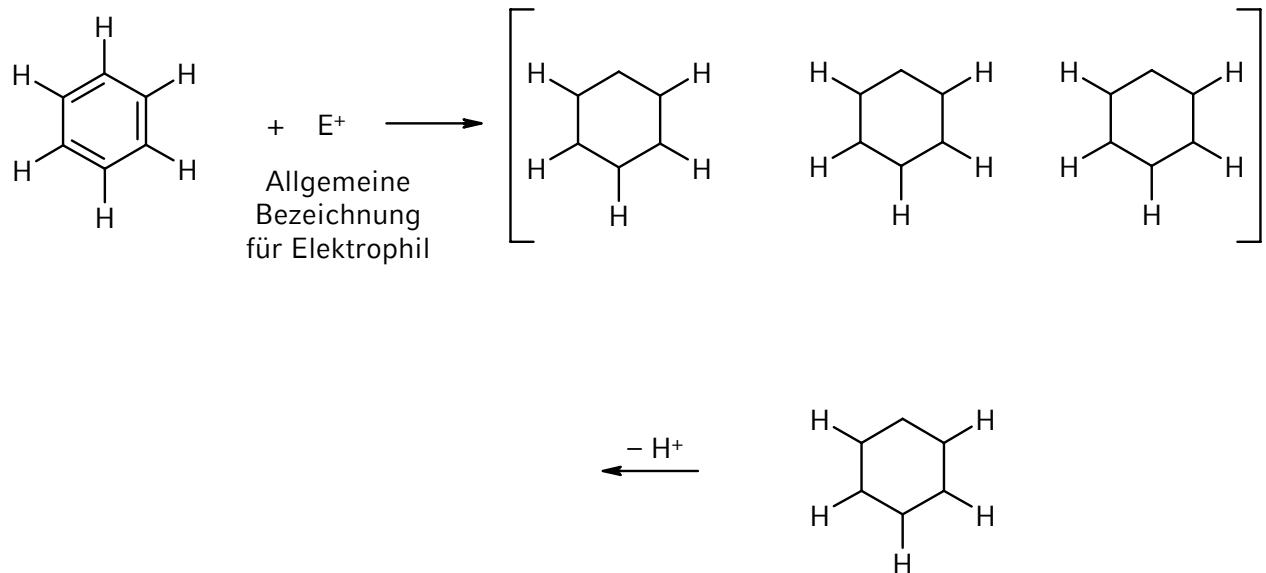
Die molare Hydrierwärme des Benzols ist mit -206 kJ mol^{-1} um 154 kJ mol^{-1} geringer als für 3 mol Cyclohexen ($3 \times -120 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es handelt sich somit um ein besonders stabilisiertes System. Je nach Bezugssystem (dessen Wahl nicht eindeutig ist) wird als Resonanzenergie bzw. aromatische Stabilisierungsenergie ein Betrag von 120 bis 160 kJ mol^{-1} angegeben. Dieser aromatische Zustand ist so günstig, dass er nur ungerne aufgegeben wird, was die geringe Tendenz zu Additionsreaktionen erklärt.

Vergleich der Bindungslängen



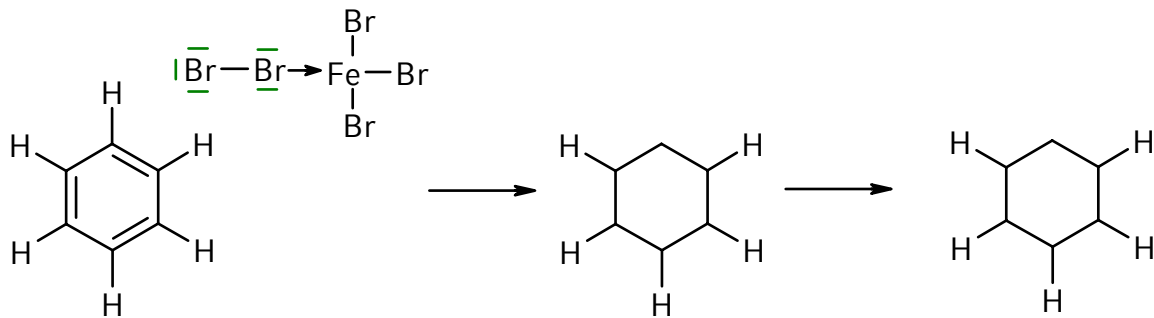
5.2 Elektrophile aromatische Substitutionen

Wie bei Alkenen und Alkinen liegt in Benzol ein π -System vor, das durch Elektrophile angegriffen werden kann.

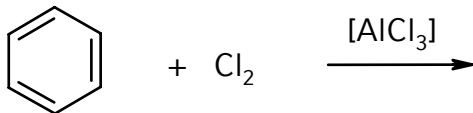
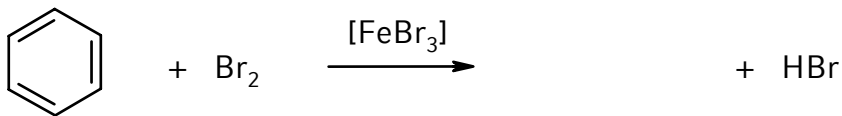


Elektrophile Halogenierungen

Cl_2 und Br_2 sind zu schwache Elektrophile, um an Benzol angreifen zu können. Daher wird die Elektrophilie dieser Halogene durch den Zusatz von Lewis-Säuren (FeHal_3 , AlHal_3) erhöht.



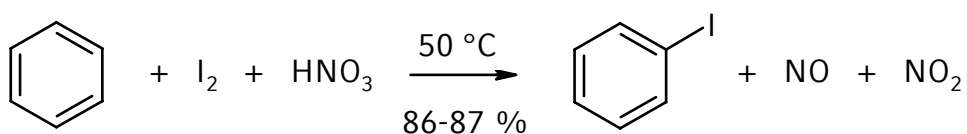
Bruttogleichung in Kurzschreibweise



Elektronenreiche Aromaten lassen sich ohne Zusatz von Lewis-Säure bromieren und chlorieren.

Die direkte Umsetzung von Benzol mit F_2 ist stark exotherm und verläuft explosionsartig (nicht kontrollierbar).

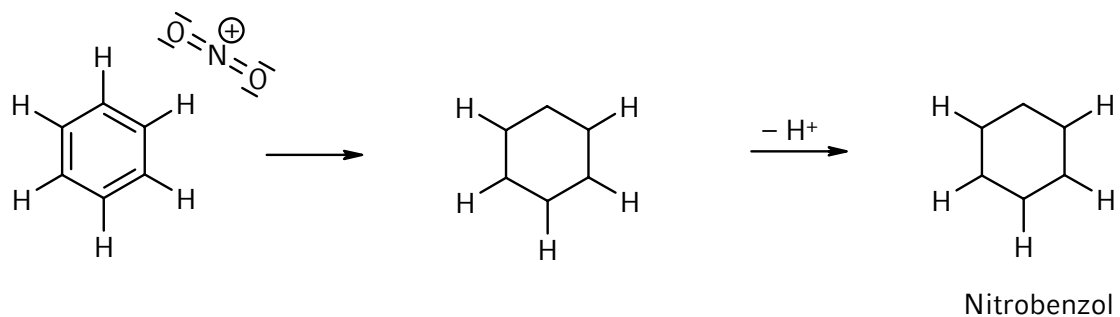
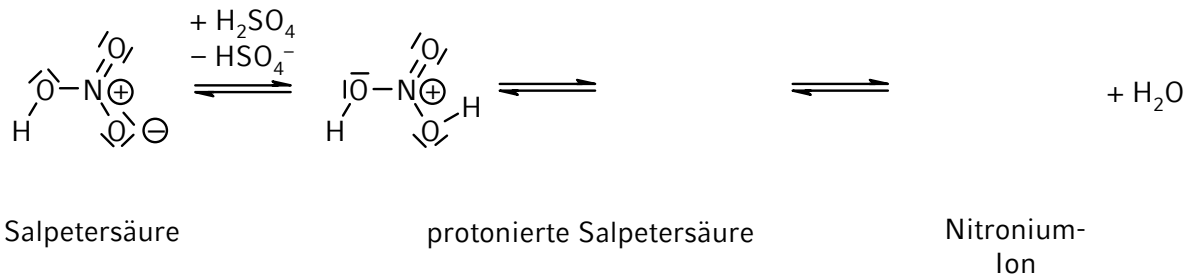
Die Lewis-Säure-katalysierte Iodierung mit I_2 ist thermodynamisch ungünstig und daher auf diesem Weg nicht möglich. Analogie zu den radikalischen Halogenierungen von Alkanen!



HNO_3 oxidiert das freigesetzte HI und verschiebt so das Gleichgewicht.

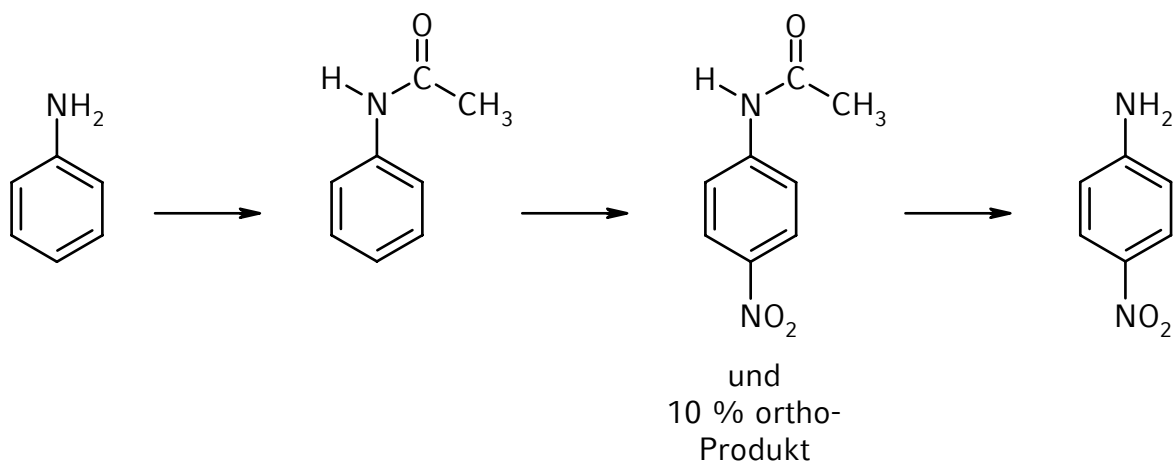
Elektrophile Nitrierung

Das aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure (die Mischung heißt Nitriersäure) gebildete Nitronium-Ion ist ein starkes Elektrophil, das bei Nitrierungen als Elektrophil fungiert.



Wegen der oxidierenden Wirkung von Salpetersäure Probleme bei der Nitrierung aromatischer Aldehyde, von Alkylarylketonen und Aminen.

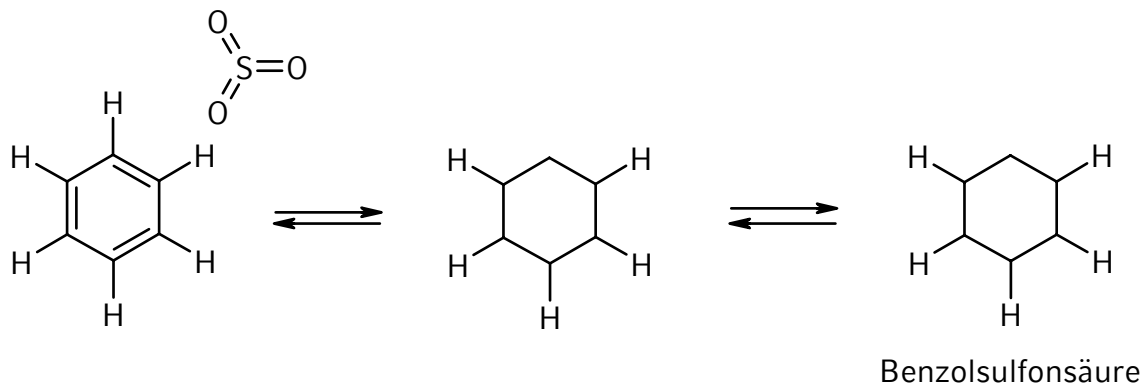
Ausweg: Schützen der Aminogruppe durch Acylierung



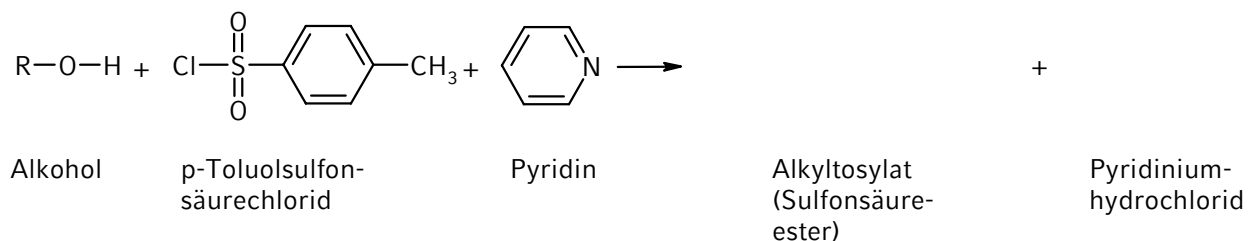
Elektrophile Sulfonierung

Da konzentrierte Schwefelsäure nicht mit Benzol reagiert, wird zur Sulfonierung rauchende Schwefelsäure („Oleum“) verwendet.

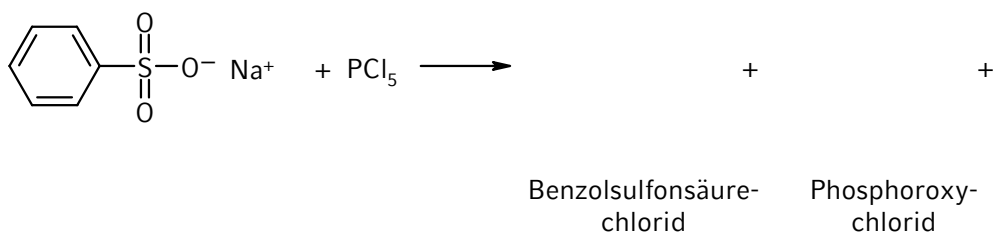
Als Elektrophil fungiert das in rauchender Schwefelsäure vorliegende SO_3 bzw. HSO_3^+ . Sulfonierungen sind reversibel. Daher häufig thermodynamische Produktkontrolle (bei Sulfonierung substituierter Benzole) sowie Möglichkeit zum Ersatz der SO_3H -Gruppe durch Wasserstoff beim Erhitzen aromatischer Sulfonsäuren mit wässriger Schwefelsäure.



Sulfonsäurechloride hatten Sie schon kennengelernt, um die schlechte Abgangsgruppe OH in primären und sekundären Alkoholen in eine gute Abgangsgruppe umzuwandeln.



Sie lassen sich beispielsweise aus Natriumbenzolsulfonat mit PCl_5 herstellen.

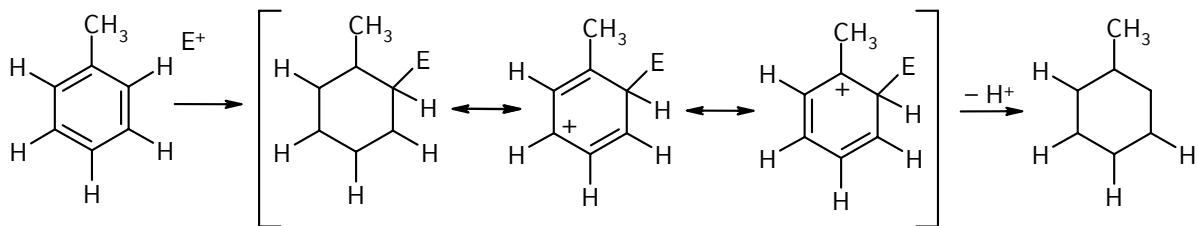


Elektrophile Substitution substituierter Benzole

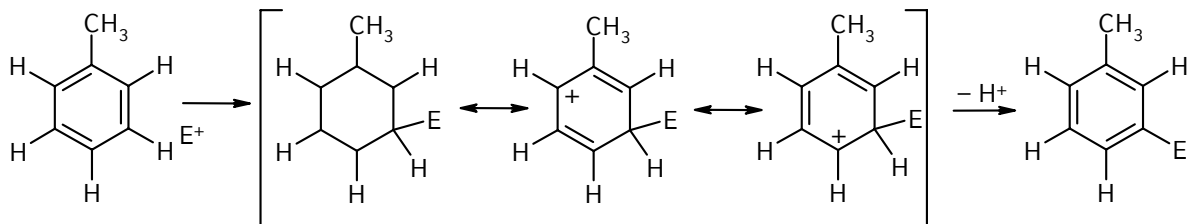
Vor der Besprechung weiterer elektrophiler Substitutionen, befassen wir uns mit dem Einfluss, den ein am Benzol bereits vorhandener Substituent auf die Geschwindigkeit und Orientierung des Angriffs eines Elektrophils hat.

- Elektrophiler Angriff auf Toluol

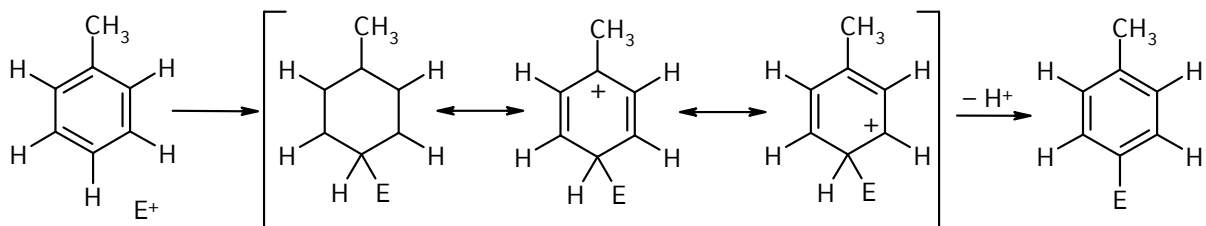
ortho-Angriff



meta-Angriff:

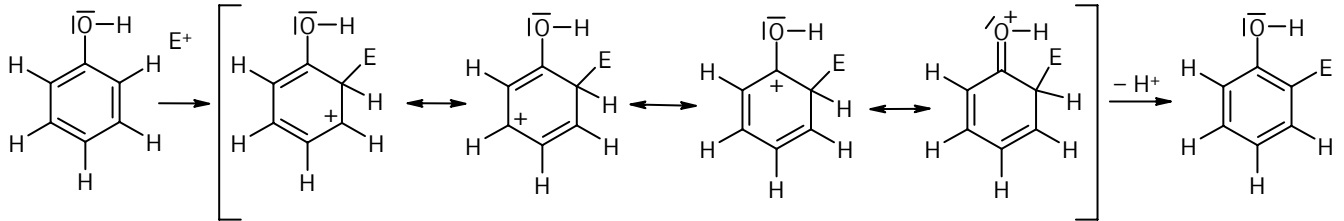


para-Angriff:

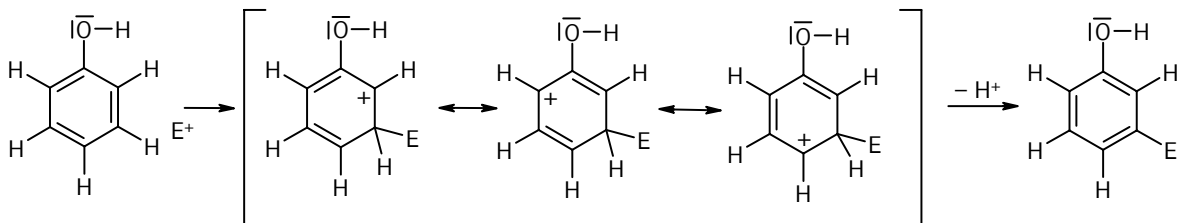


- Elektrophiler Angriff auf Phenol (= Hydroxybenzol)

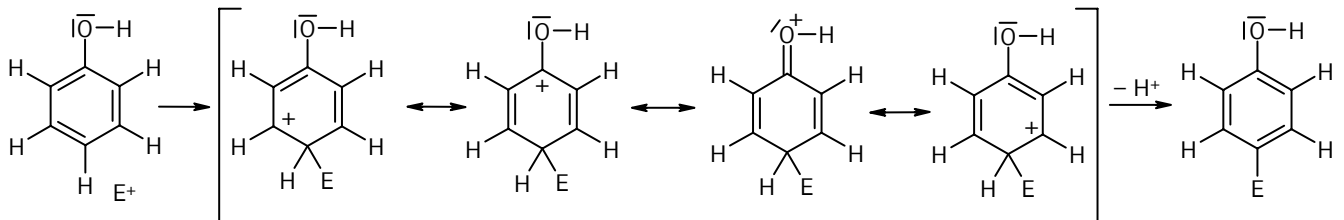
ortho-Angriff



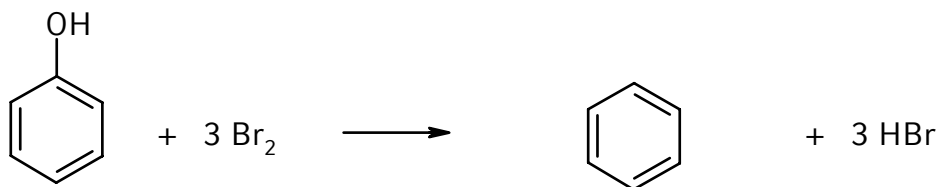
meta-Angriff



para-Angriff

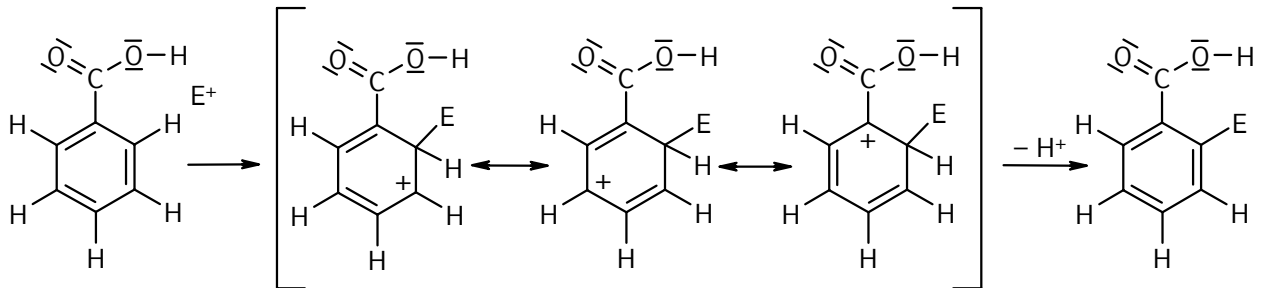


Die Bromierung von Phenol erfordert keinen Katalysator und liefert 2,4,6-Tribromphenol

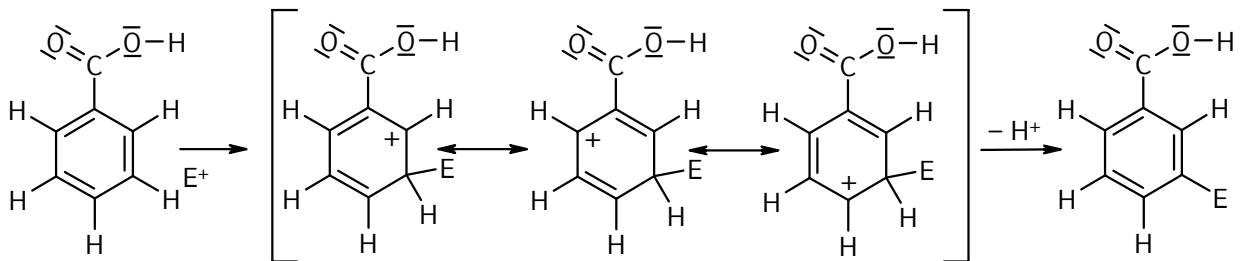


- Elektrophiler Angriff auf Benzoesäure (Benzolcarbonsäure)

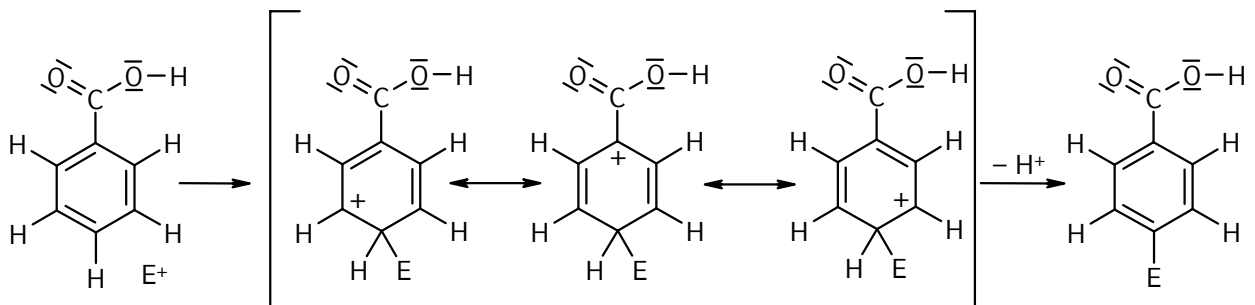
ortho-Angriff



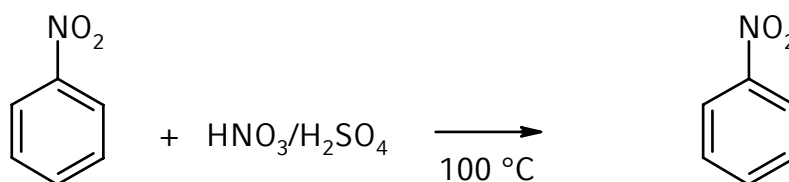
meta-Angriff



para-Angriff



Die Nitrierung von Nitrobenzol erfordert scharfe Bedingungen (rauchende HNO_3 in konzentrierter H_2SO_4 bei $100\text{ }^\circ\text{C}$) und liefert m-Dinitrobenzol.



Elektronische Substituenteneffekte

Die bei der Zweitsubstitution beobachteten elektronischen Effekte werden i. A. in zwei Kategorien eingeteilt:

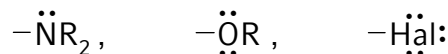
- 1. Induktive Effekte** beruhen auf der unterschiedlichen Elektronegativität der an einer Bindung beteiligten Atome und wirken über das σ -Gerüst.

Induktiv elektronenziehend sind z.B. Halogene, O, N

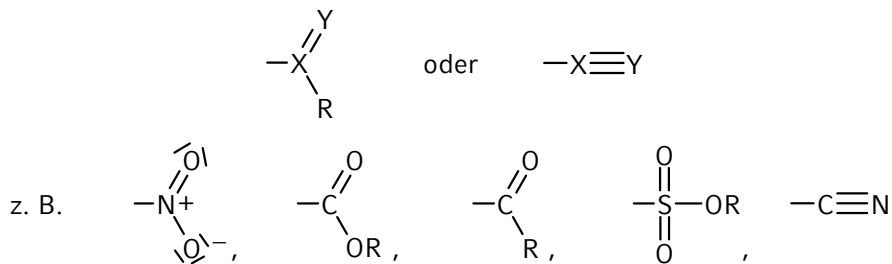
Induktiv elektronenschiebend sind z.B. Alkylgruppen

- 2. Mesomere Effekte (= Resonanzeffekte)** wirken über das π -System.

Mesomer elektronenschiebend sind Gruppen mit freiem Elektronenpaar:



Mesomer elektronenziehend sind folgende Gruppierungen, bei denen Y ein elektronegatives Element ist.



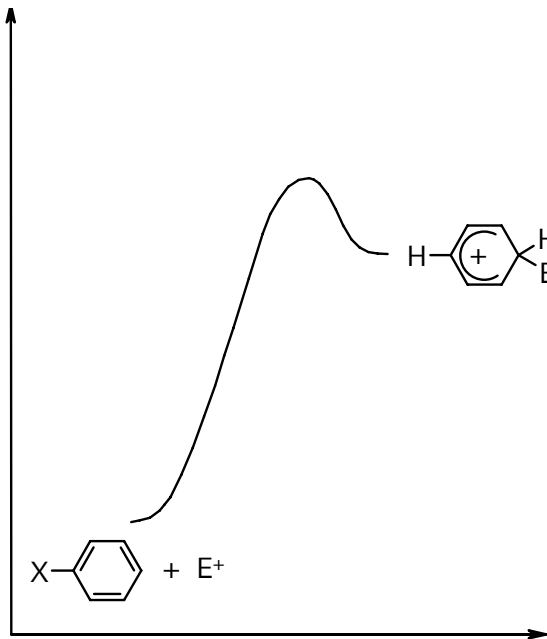
Mesomere Effekte von O und N übertreffen i. A. deren induktive Effekte.

Daraus ergeben sich für die dirigierende Wirkung von Substituenten bei der elektrophilen Substitution folgende Regeln:

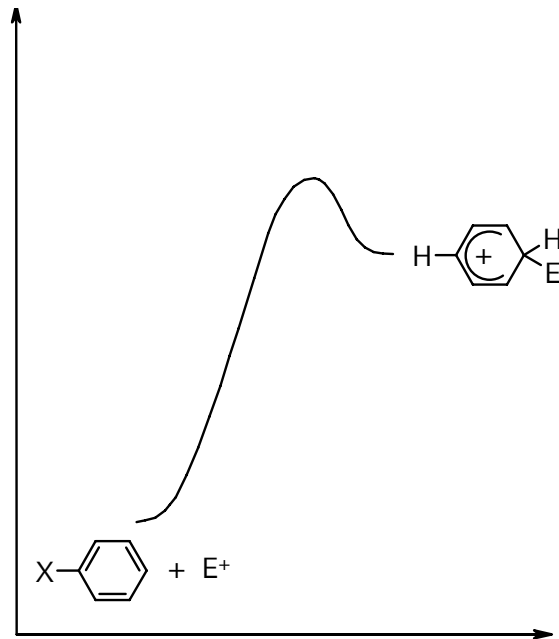
<i>ortho</i> - und <i>para</i> -dirigierend	<i>meta</i> -dirigierend
stark aktivierend	stark deaktivierend
$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, \quad -\ddot{\text{N}}\text{R}_2, \quad -\ddot{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Me},$ $-\ddot{\text{O}}\text{Ph}, \quad -\ddot{\text{O}}\text{H}, \quad -\ddot{\text{O}}\text{R}, \quad -\ddot{\text{O}}:^{\ominus}$ -1.47, -1.74, -0.60, -0.53, -0.59, -0.8, -2.5	$-\text{NO}_2, \quad -\text{CF}_3, \quad -\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3, \quad -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OH},$ 0.79, 0.61, 0.41, 0.42
schwach aktivierend	
Alkyl, Phenyl, $-\ddot{\text{F}}:$, -0.3, -0.21, -0.075	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OR}, \quad -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{R}, \quad -\text{SO}_3\text{H}, \quad -\text{C} \equiv \text{N}$ 0.49, 0.47, 0.55, 0.66
schwach deaktivierend	
$-\ddot{\text{Cl}}:, \quad -\ddot{\text{Br}}:, \quad -\ddot{\text{I}}:$, 0.11, 0.15, 0.13	

In Fortgeschrittenen-Vorlesungen werden Sie die Hammett-Brown Substituentenparameter σ_p^+ kennenlernen, die die Stärke des aktivierenden (σ_p^+ , negativ) bzw. deaktivierenden Effekts (σ_p^+ , positiv) angeben. Um Ihnen eine Vorstellung über die relative Größe dieser Effekte zu vermitteln, sind diese Zahlen unter den jeweiligen Substituenten angegeben.

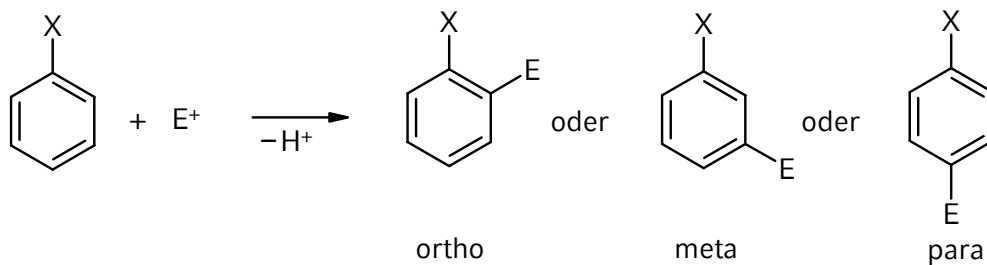
Effekt von Elektronendonoren



Effekt von Elektronenakzeptoren



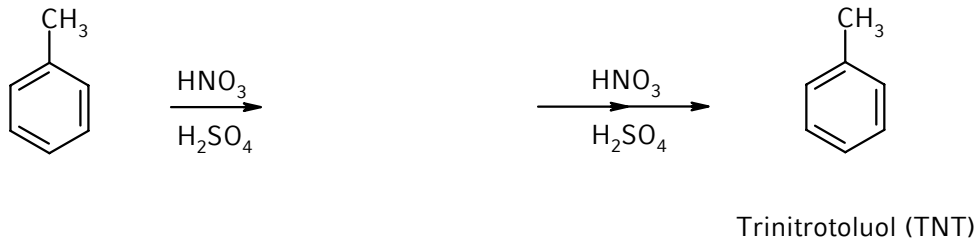
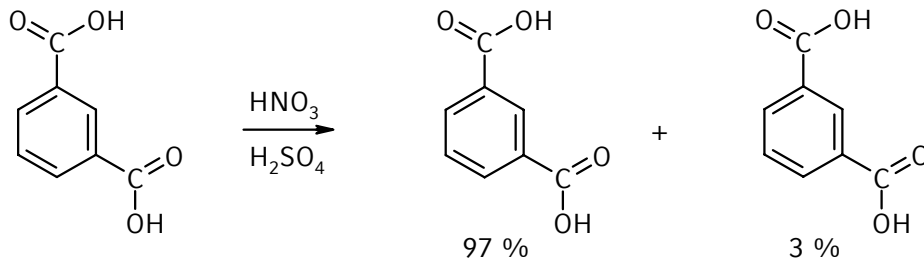
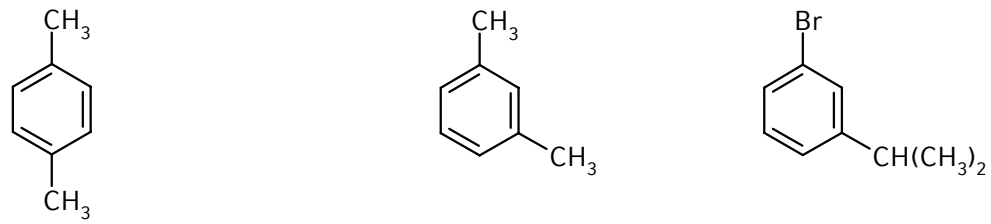
Sieht man von der Sonderrolle der Halogen-Substituenten ab, lassen sich die Substituenteneffekte auf die Zweit-Substitution in folgender Weise zusammenfassen:



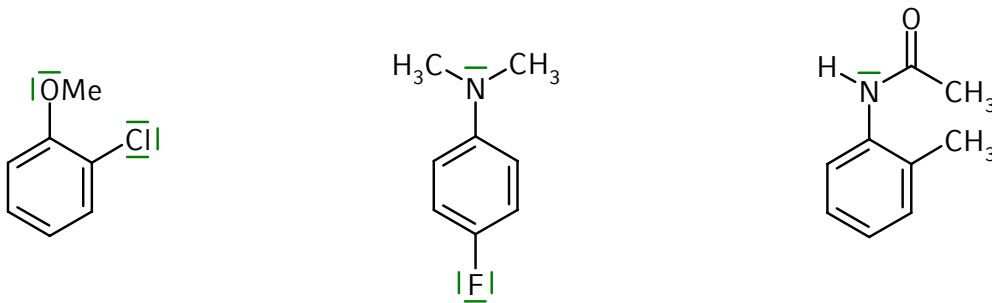
Elektronendonoren beschleunigen die Reaktion und dirigieren in ortho- und para-Position.

Elektronenakzeptoren verlangsamen die Reaktion und dirigieren in meta-Position.

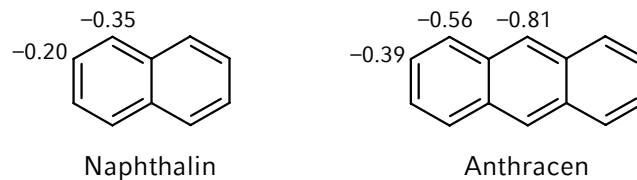
Substitution mehrfach substituierter Benzole



Bei konkurrierenden Substituenten-Effekten gewinnt der stärkere Donor:



Kondensierte Aromaten (mit σ^+_{Aren})

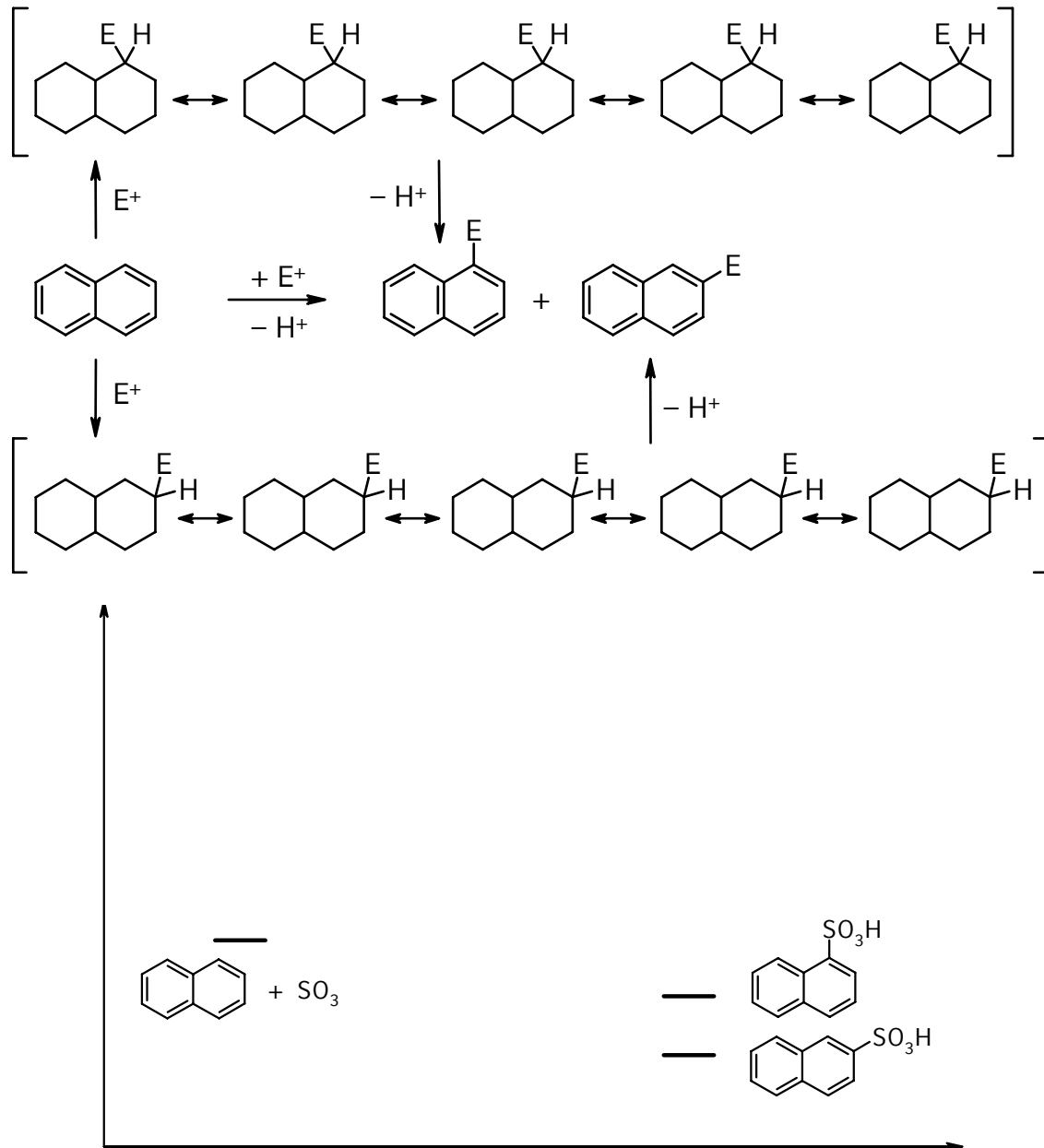


Höhere Reaktivität als bei Benzol.

Kinetische und thermodynamische Kontrolle

am Beispiel der Sulfonierung des Naphthalins

Elektrophile Substitution des Naphthalins:

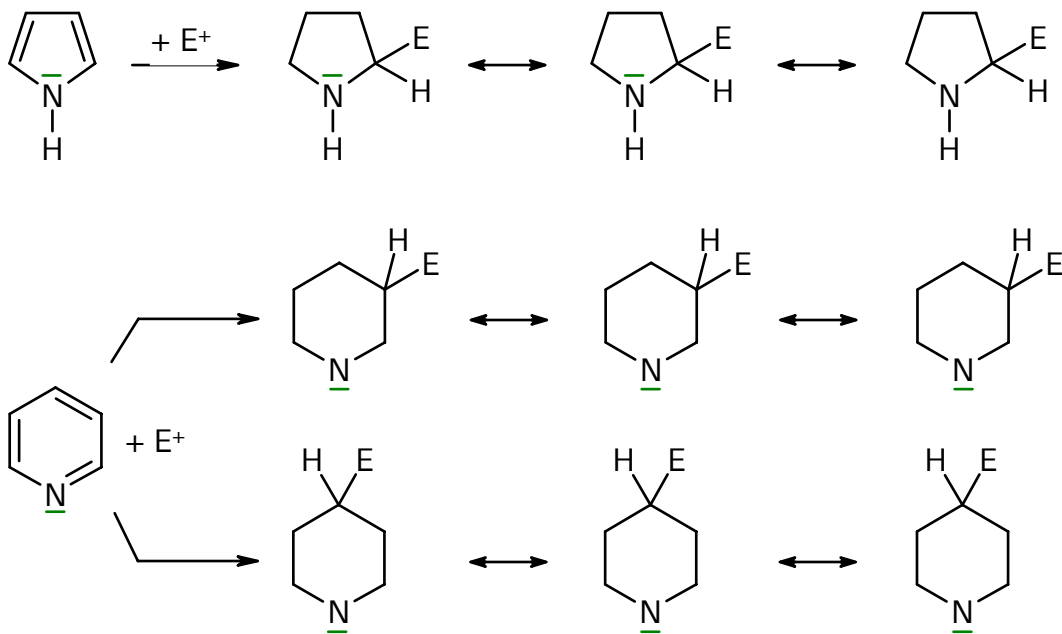
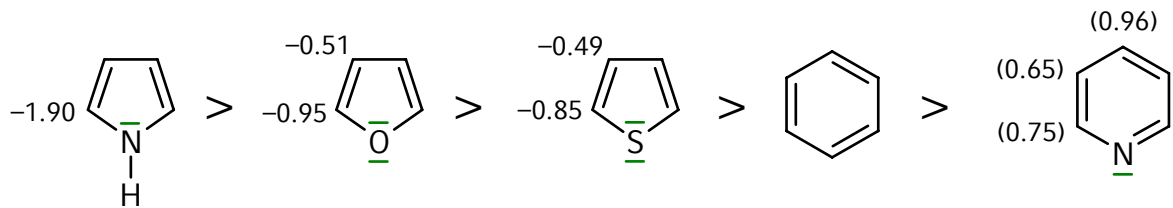


Kinetische Reaktionssteuerung (bzw. kinetische Produktkontrolle): Das Produktverhältnis entspricht dem Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit dem die unterschiedlichen Produkte gebildet werden.

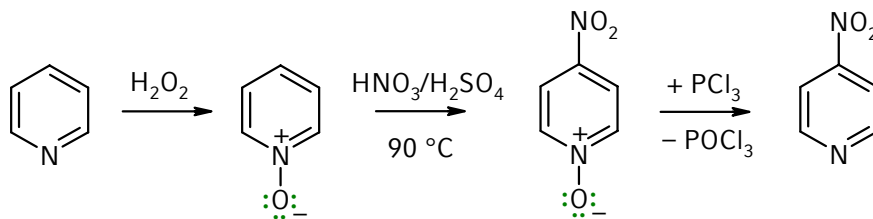
Thermodynamische Produktsteuerung (bzw. thermodynamische Produktkontrolle): Das Produktverhältnis wird durch die relative Stabilität der Produkte bestimmt. Liegt vor, wenn die Reaktion reversibel ist oder wenn es einen anderen Prozess gibt, der eine Umwandlung der Reaktionsprodukte ineinander ermöglicht.

Heteroaromaten

Reaktivitätsreihe (mit σ^+_{Aren}):

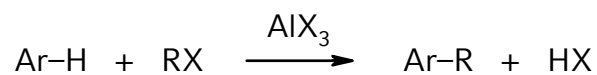


Pyridin-N-oxid kann als aktivierte Form des Pyridins eingesetzt werden.

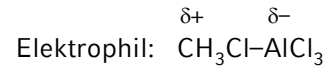
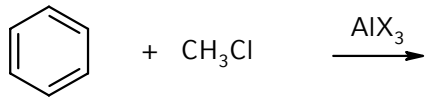
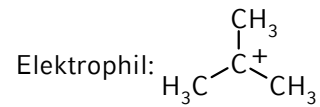
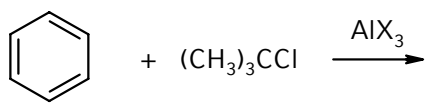


Friedel-Crafts-Alkylierungen

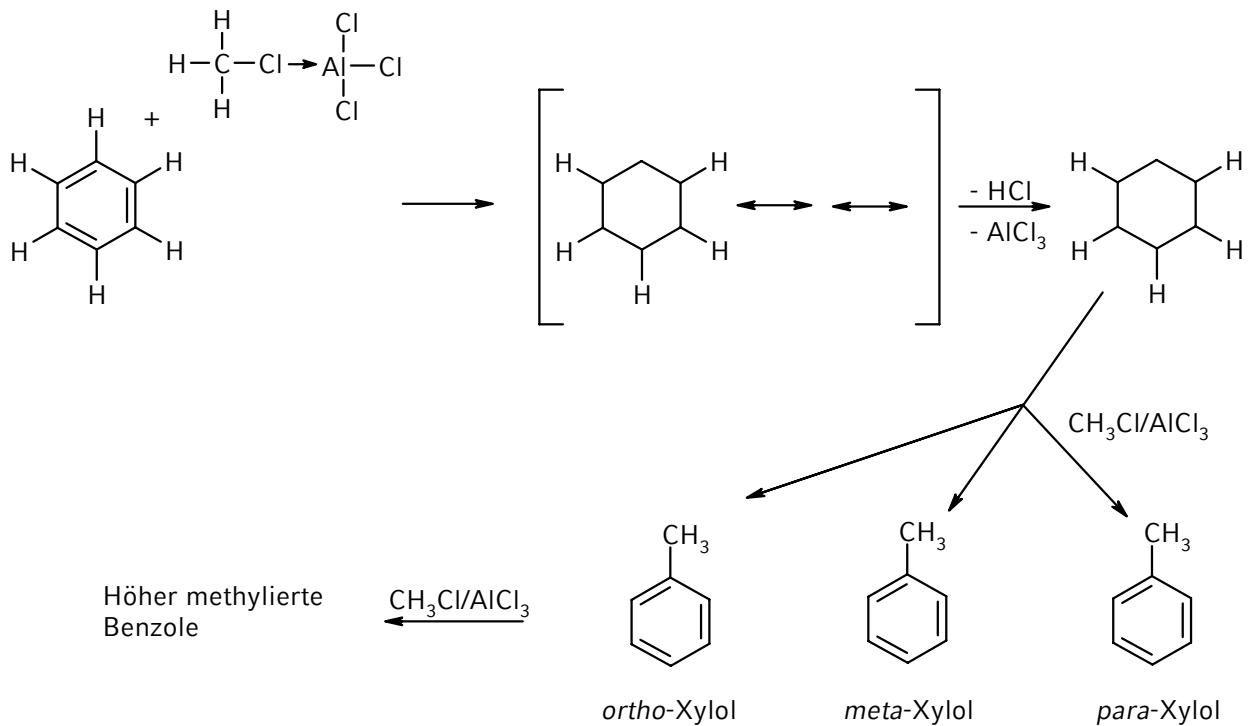
In Gegenwart katalytischer Mengen von Lewis-Säuren (z.B. AlCl_3) reagieren Alkylhalogenide mit Benzol unter Bildung von Alkylbenzolen.



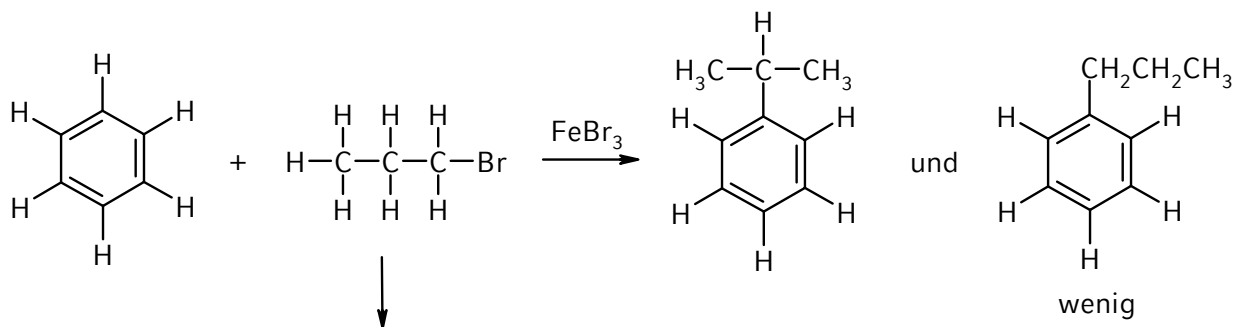
Analogie zu $\text{S}_{\text{N}}1$ - und $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen (in beiden folgenden Reaktionen ist Benzol das Nucleophil).



Beispiel: Methylierung von Benzol:

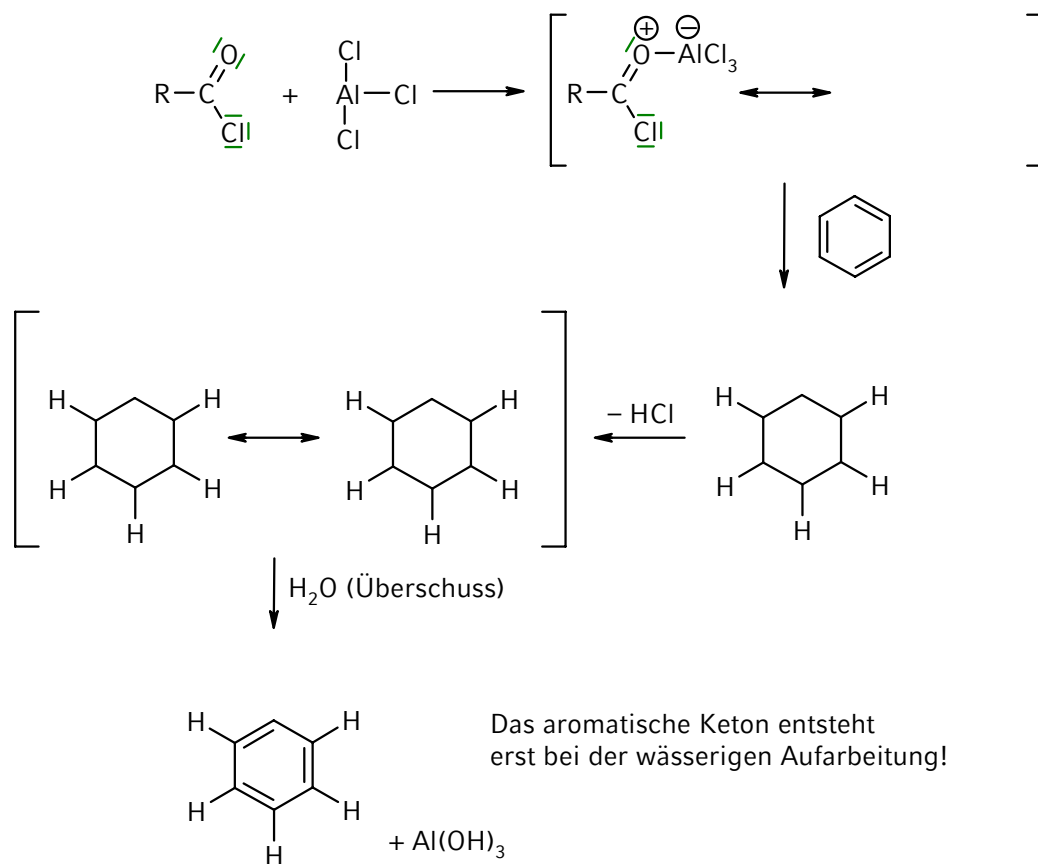


Probleme: Da Alkylbenzole nucleophiler sind als Benzol, kommt es häufig zu Mehrfachalkylierungen. Weiterhin sind Lewis-Säure induzierte Umlagerungen der als Reaktanten eingesetzten Alkylhalogenide möglich.

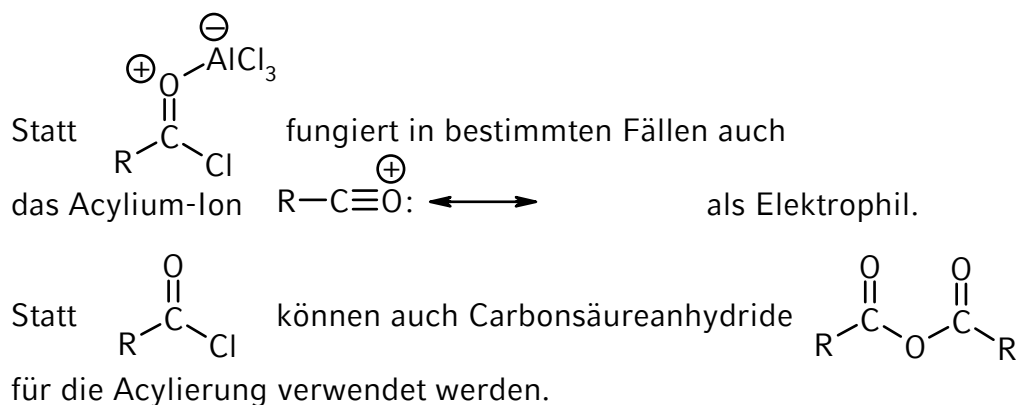


Friedel-Crafts Acylierungen

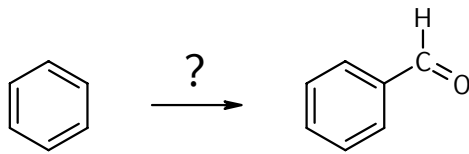
Carbonsäurechloride reagieren in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Lewis-Säure (z.B. AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2) mit Benzol unter Bildung aromatischer Ketone. Da die Produkte (Ketone) eine höhere Affinität zur Lewis-Säure besitzen als die Reaktanten (Säurechloride), ist das Reaktionsprodukt ein Keton-Lewis-Säure-Komplex, der erst bei der wässrigen Aufarbeitung zerstört wird (Umweltprobleme durch Salzfracht!). Die in mehr als einem Äquivalent benötigte Lewis-Säure besitzt somit die Funktion eines Reagenzes nicht eines Katalysators. Die Natur des Elektrophils hängt vom System und den Reaktionsbedingungen ab.



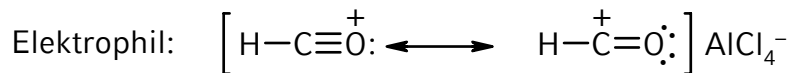
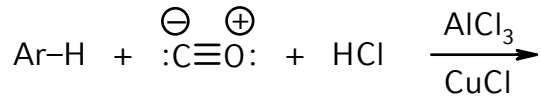
- Selektive Monosubstitution, da Zweitsubstitution langsamer bzw. unmöglich.
- Akzeptor-substituierte Aromaten (Ar-NO_2 , Ar-CN) lassen sich nicht acylieren.



Formylierungen (Darstellung aromatischer Aldehyde)

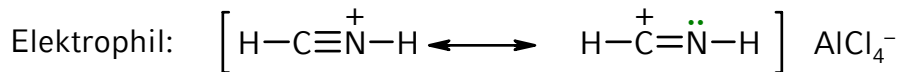
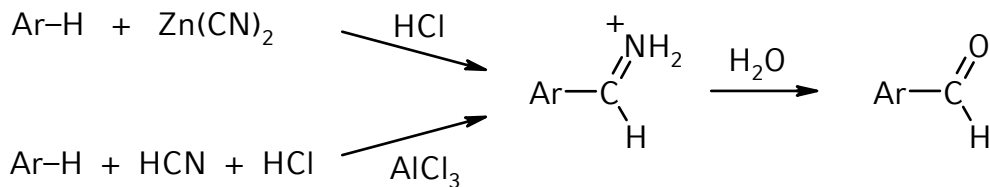


- **Gattermann-Koch-Synthese** (Formylierung von Benzol und Alkylbenzolen)



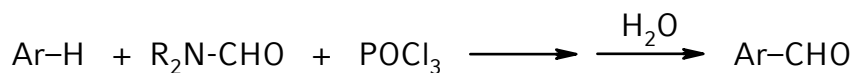
- **Gattermann-Reaktion**

(Formylierung von Phenol, Phenolettern, vielen Heterocyclen)

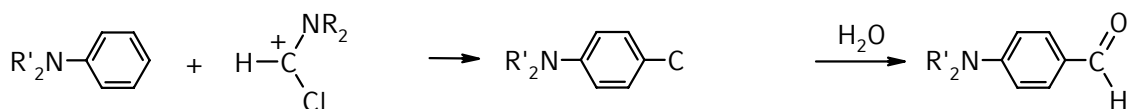
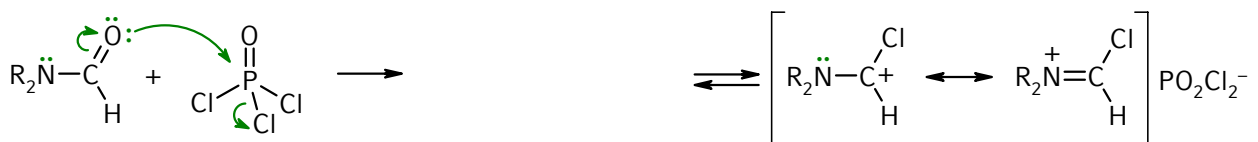


- **Vilsmeier-Formylierung**

(nur reaktionsfähige Aromaten: Polycyclen, Phenole, Phenolettern, Amine)



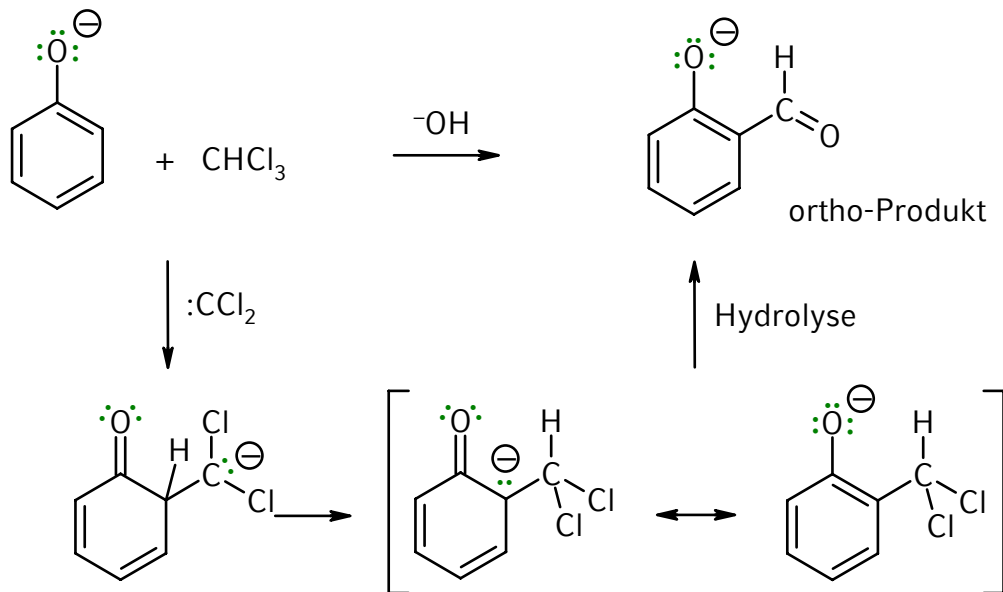
Reagens:



Als Elektrophil kann auch $\text{R}_2\ddot{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow{\text{POCl}_3} \text{R}_2\ddot{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}_2\ddot{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ fungieren.

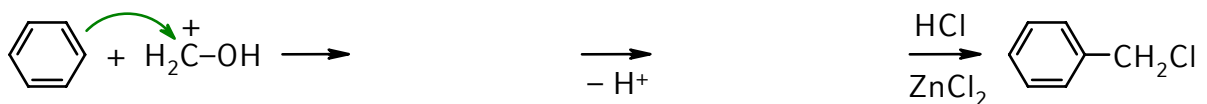
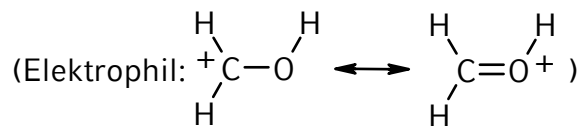
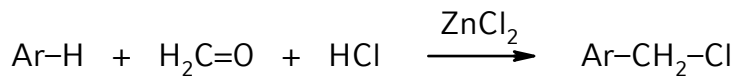
- **Reimer-Tiemann-Formylierung**

(Phenol und einige heterocyclische Aromaten, z.B. Pyrrol oder Indol)



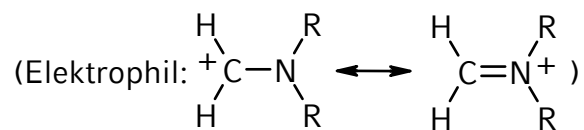
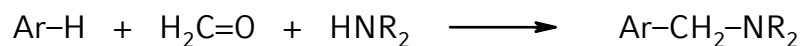
Hydroxyalkylierungen bzw. Haloalkylierungen

Als Elektrophile dienen protonierte Aldehyde oder Ketone.



Synthese von Triarylmethanen und Triarylmethanol aus Aldehyden bzw. Diarylketonen.

Aminoalkylierungen

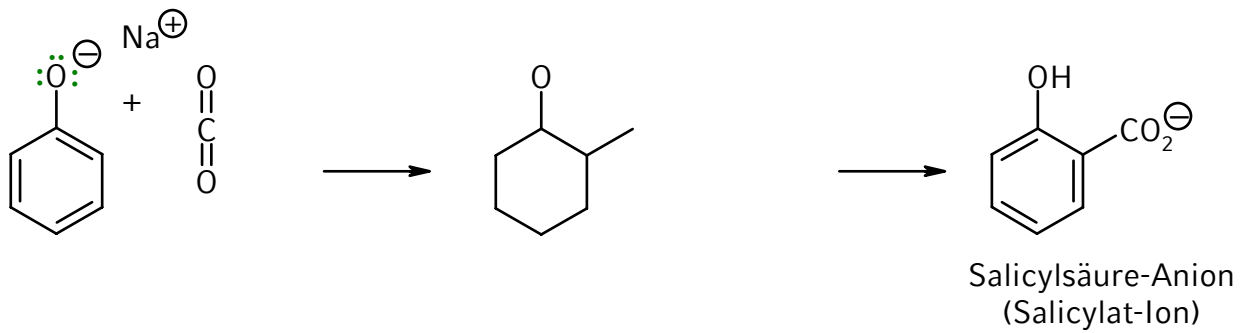


Wichtige Reaktion für elektronenreiche Aromaten (Amine, Heterocyclen).

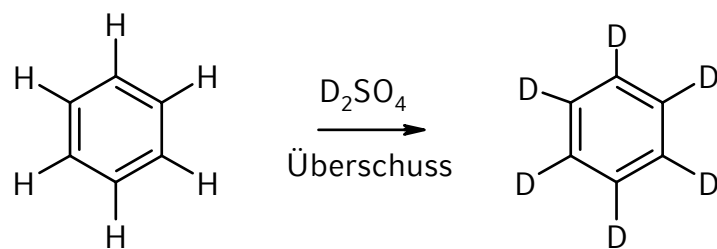
Einzelheiten: s. Carbonyl-Reaktionen

Carboxylierung nach Kolbe-Schmitt

Erhitzen von Phenol mit CO_2 , NaHCO_3 , H_2O unter Druck

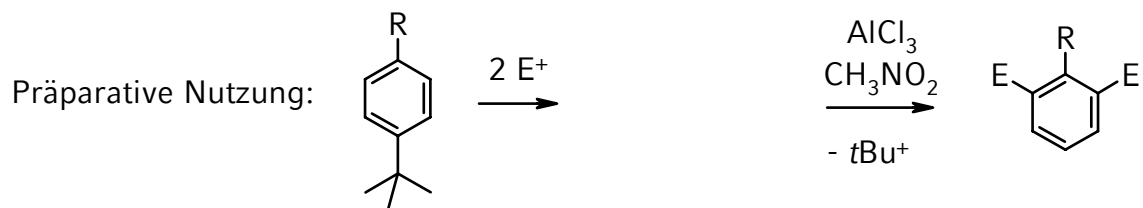
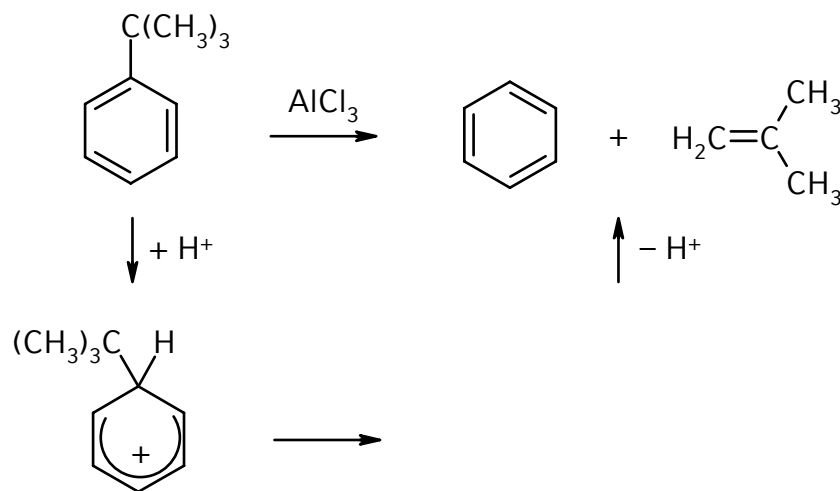


H/D-Austausch



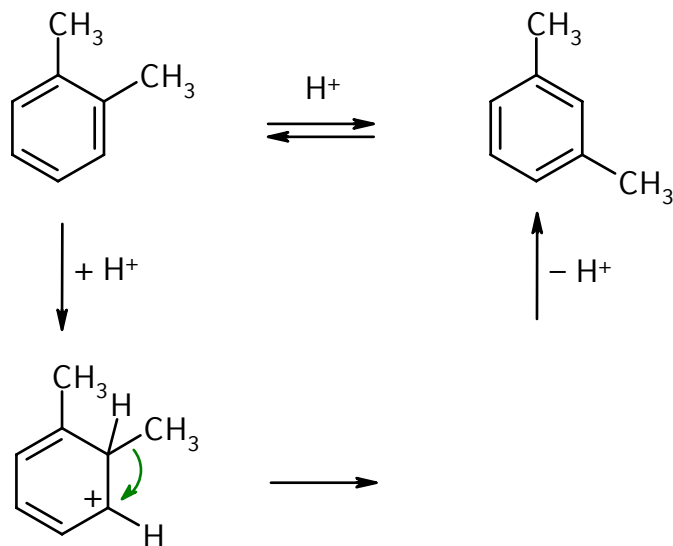
Ipsso-Substitutionen

Angriff auf einen bereits substituierten Kohlenstoff.

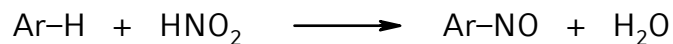


($t\text{Bu}^+$ wird z. B. durch Überschuss von Benzol abgefangen)

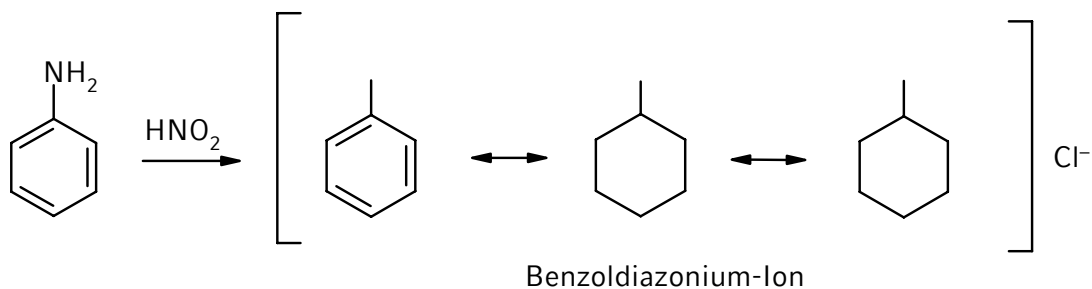
Umlagerung von ortho-Xylol zu meta-Xylol



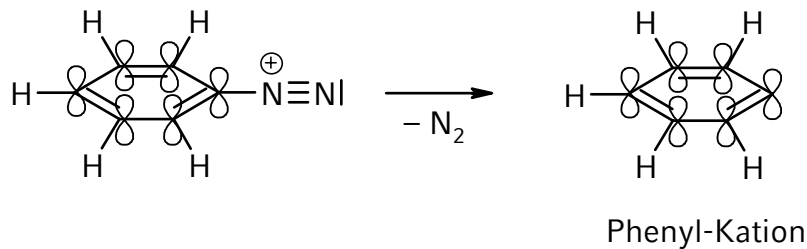
Nitrosierung



- Salpetrige Säure (HNO_2) wird in situ aus NaNO_2 und einer starken Säure (z. B. HCl) hergestellt.
- Als Elektrophil agiert NO^+ (manchmal NOCl , N_2O_3)
- NO^+ ist mindestens 10^{14} mal weniger reaktiv als NO_2^+ , sodass es nur mit elektronenreichen Aromaten reagiert (z. B. tert. Amine, Phenole)
- Primäre und sekundäre Amine werden von NO^+ am Stickstoff angegriffen.



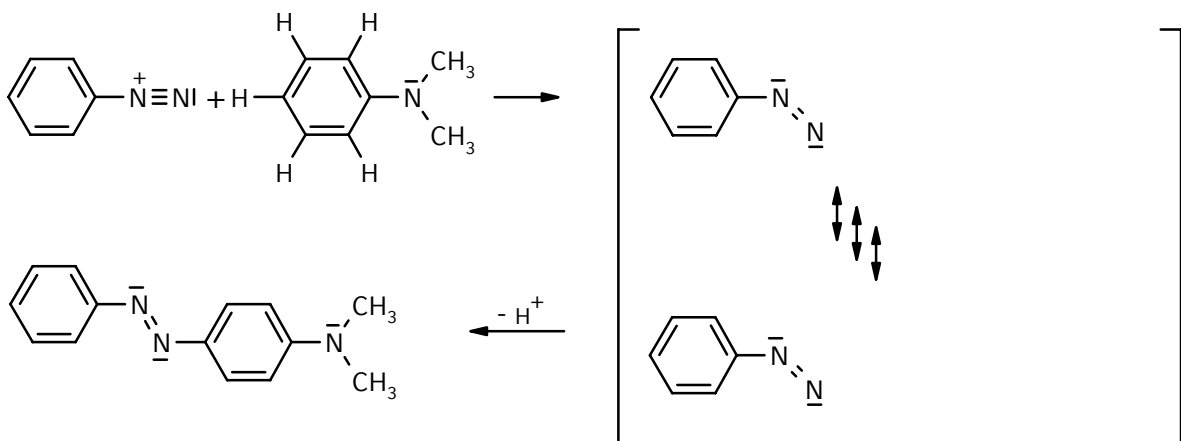
- Die Lösung muss unter $5\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten werden, um die Stickstoff-Abspaltung zu unterdrücken.
- Die im Vergleich zu Alkandiazonium-Ionen höhere Stabilität von Arendiazonium-Ionen ist dadurch bedingt, dass nucleophile Substitutionen an Aren-Derivaten im Allgemeinen ungünstig sind ($\text{S}_{\text{N}}1$ wie $\text{S}_{\text{N}}2$)



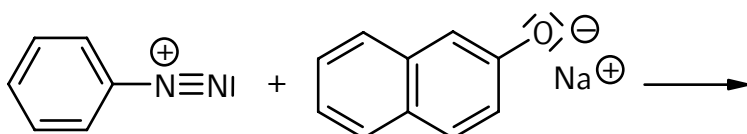
Der Zerfall des Benzoldiazonium-Ions führt zum Phenylkation, das nicht resonanzstabilisiert ist, weil das leere sp^2 -Hybridorbital senkrecht zum π -System des Benzolrings steht.

Azokupplungen

Diazonium-Ionen sind schwache Elektrophile, die nur an elektronenreichen Arenen (Phenolate und Aminoarene) angreifen können.

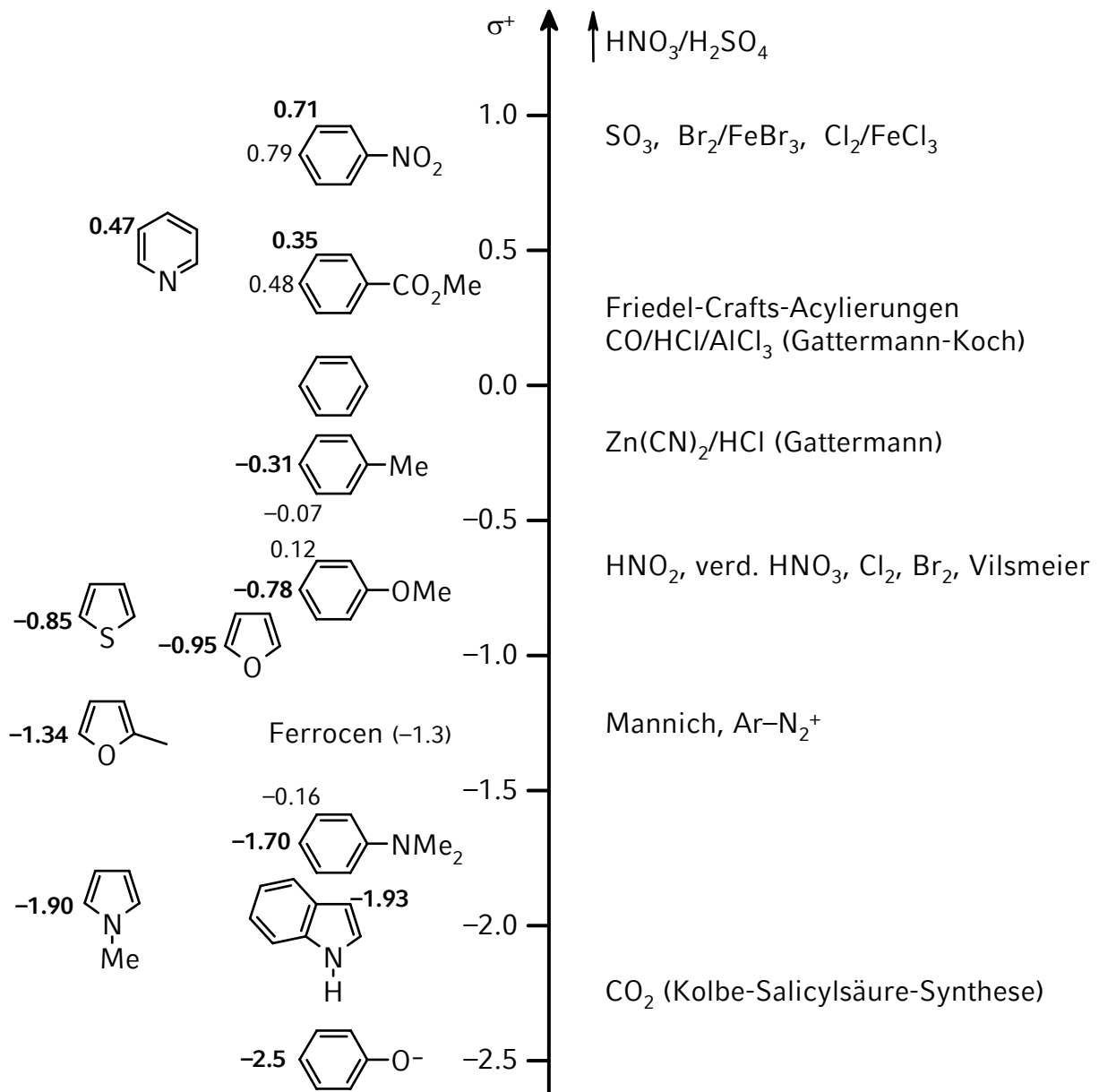


Naphtholorange durch Kupplung des Benzoldiazonium-chlorids mit β -Naphthol.



Warum gelingt diese Azokupplung weder im neutralen oder sauren Milieu noch im stark basischen Milieu?

Hammett-Brown-Substituentenparameter σ^+ und σ^+_{Aren}
zur Abschätzung möglicher elektrophiler aromatischer Substitutionen

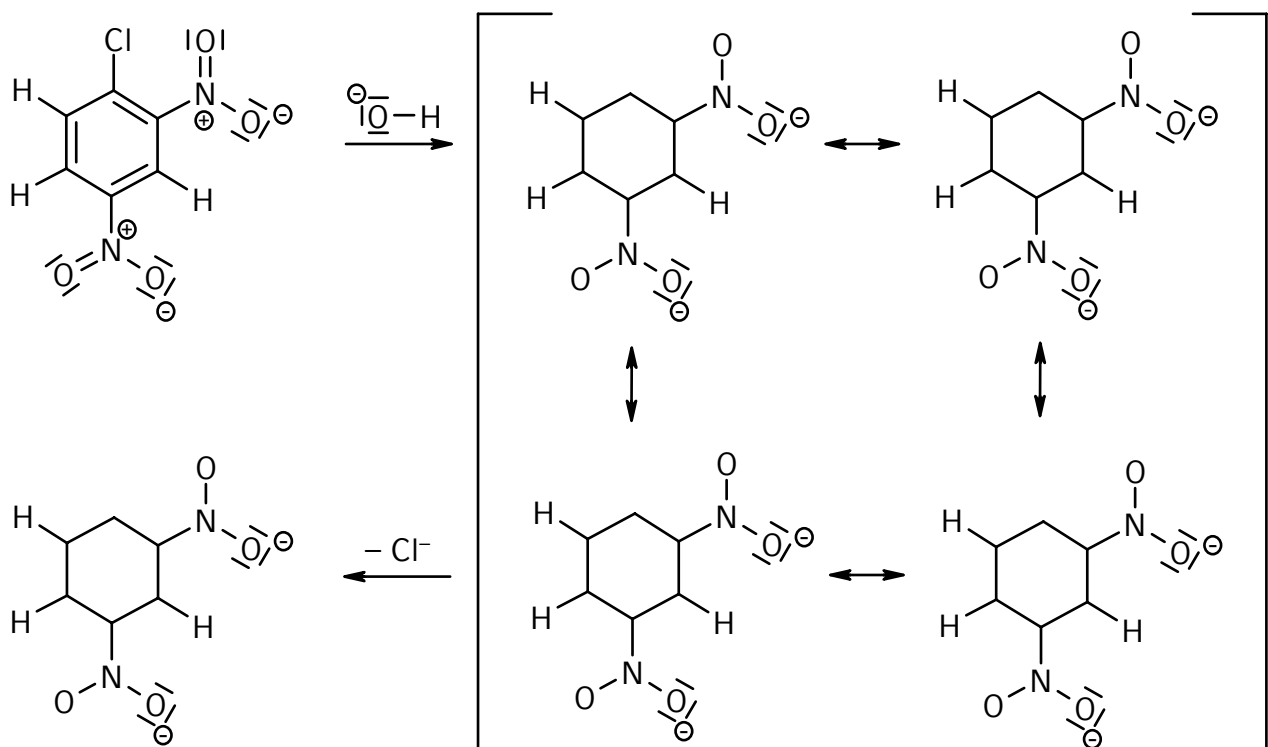


5.3 Nucleophile aromatische Substitutionen

Der Rückseitenangriff ist bei Arylhalogeniden nicht möglich. Da weiterhin Phenylkationen nicht resonanzstabilisiert sind, können Arylhalogenide weder S_N2 - noch S_N1 -Reaktionen eingehen und sind daher gegenüber Nucleophilen ziemlich reaktionsträge.

Additions-Eliminierungs-Mechanismus

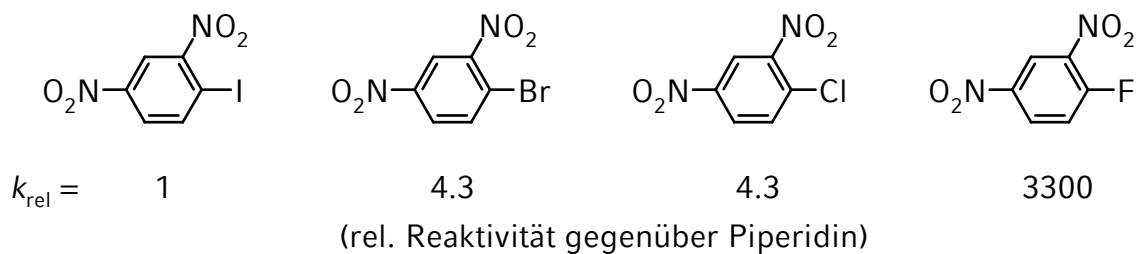
Wenn starke Elektronenakzeptoren am Benzolkern vorliegen (z. B. Nitrogruppen), kann ein Nucleophil in *o*- oder *p*-Stellung zu diesem Akzeptor addiert werden, und es bildet sich ein σ -Addukt (Meisenheimer-Komplex). Liegt an dieser Position eine gute Abgangsgruppe (z. B. Halogen) vor, kommt es zu einer nucleophilen Substitution.



Jakob Meisenheimer (1902):



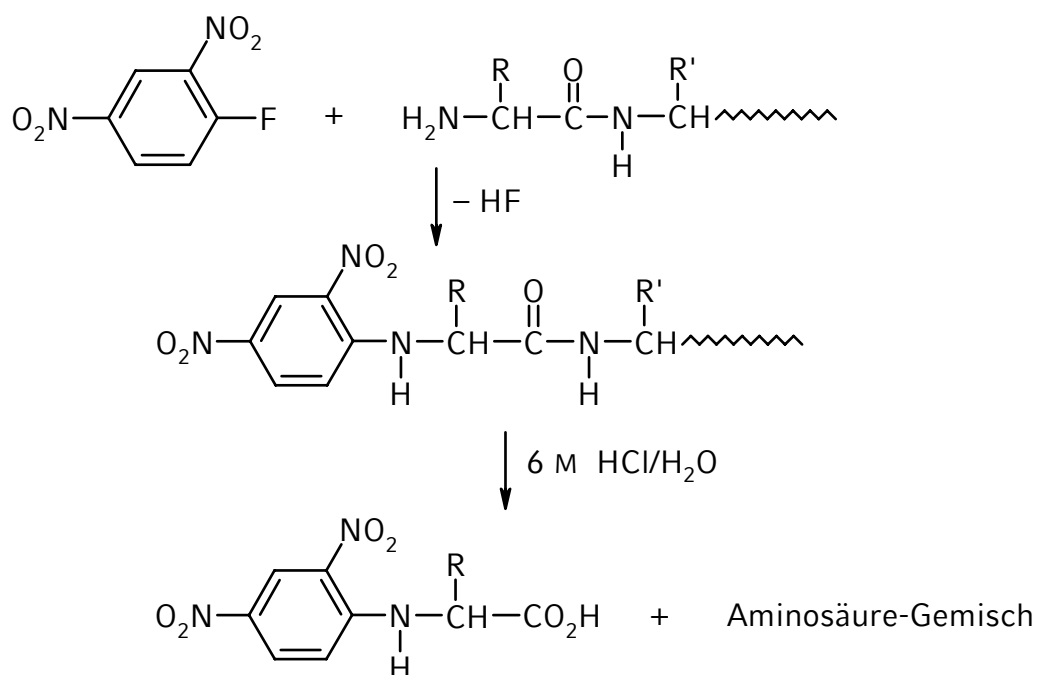
Reaktivitätsreihe der Abgangsgruppen anders als bei S_N2 -Reaktionen:



Die C–Hal-Bindung wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht gelöst.

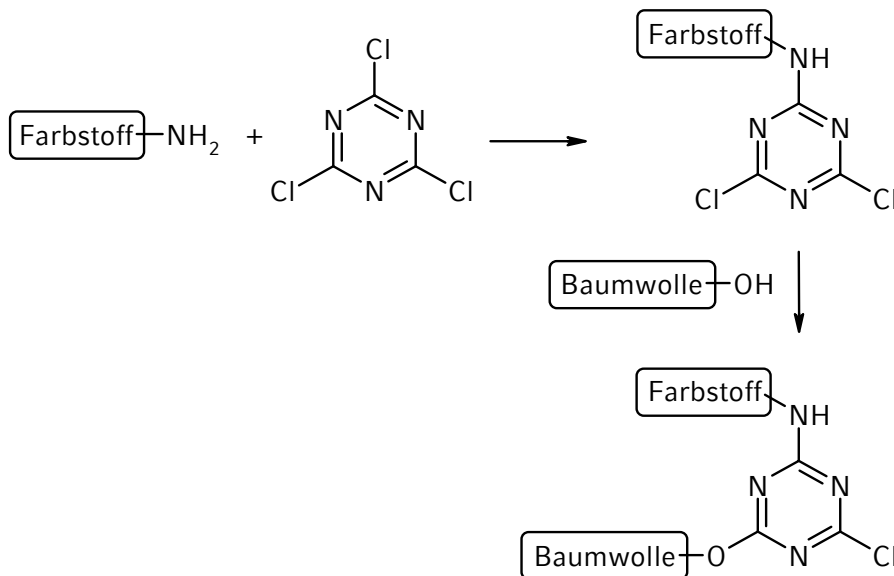
Die oben skizzierte Additions-Eliminierungs-Sequenz wird häufig angewendet, um Halogene in *ortho*- und *para*-Stellung zu einer Nitrogruppe zu ersetzen. Dieses Prinzip wurde von Sanger zur Endgruppenbestimmung von Peptiden genutzt.

Sanger-Abbau zur Bestimmung der N-terminalen Aminosäure.

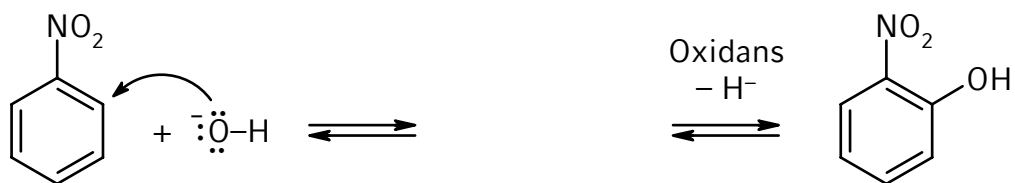


Prinzip der Reaktiv-Farbstoffe

- Nucleophile aromatische Substitutionen haben große Bedeutung bei Heterocyclen
- Bsp.: Trichlortriazin als Anker bei der Anbindung von Farbstoffen an Baumwolle (2 aufeinander folgende S_NAr -Reaktionen)
- Jedes N-Atom im Ring wirkt quasi wie eine Nitrogruppe am Benzolkern

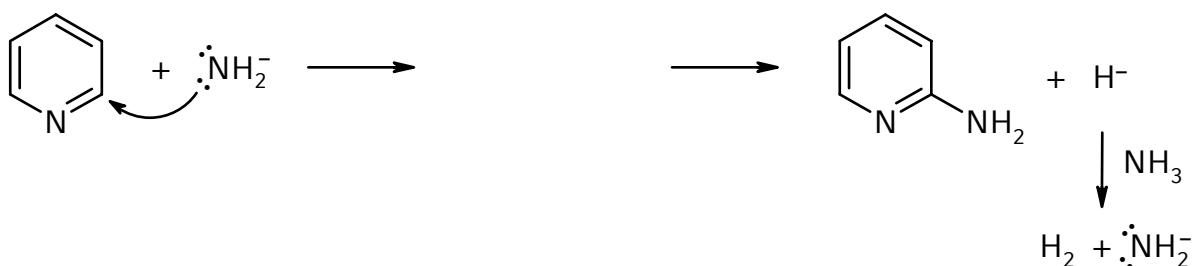


Substitution von Wasserstoff



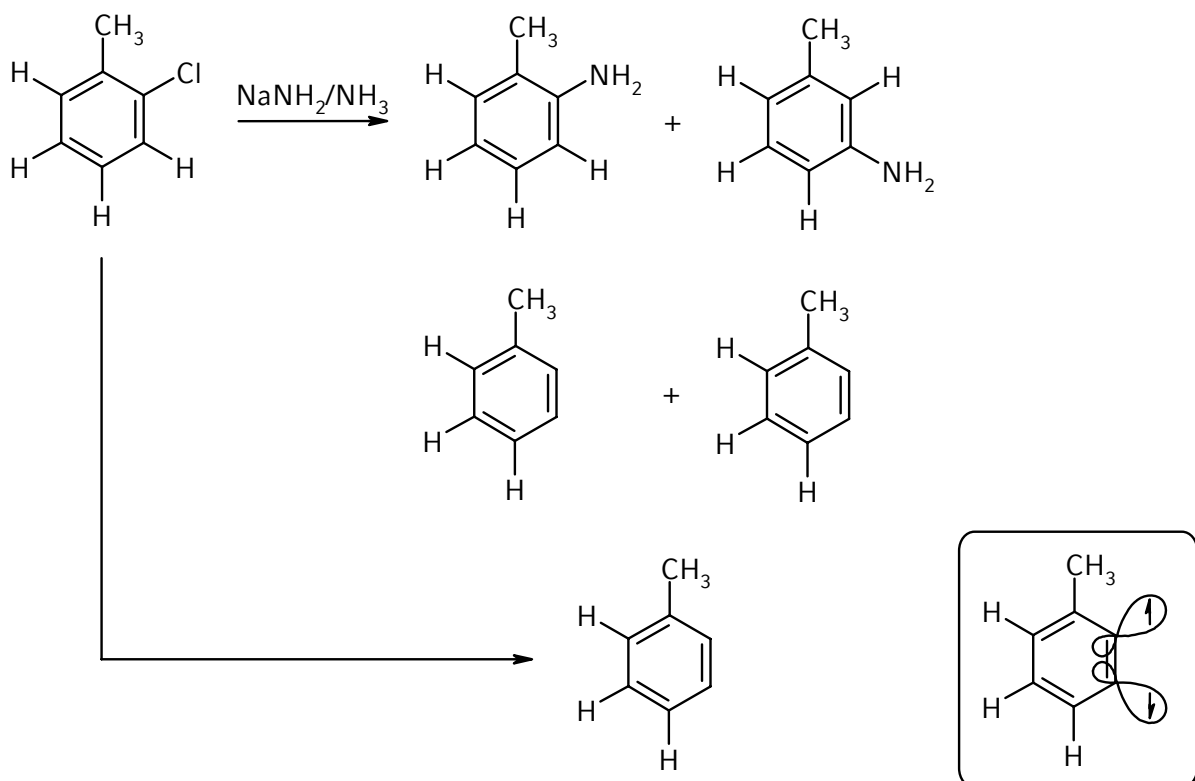
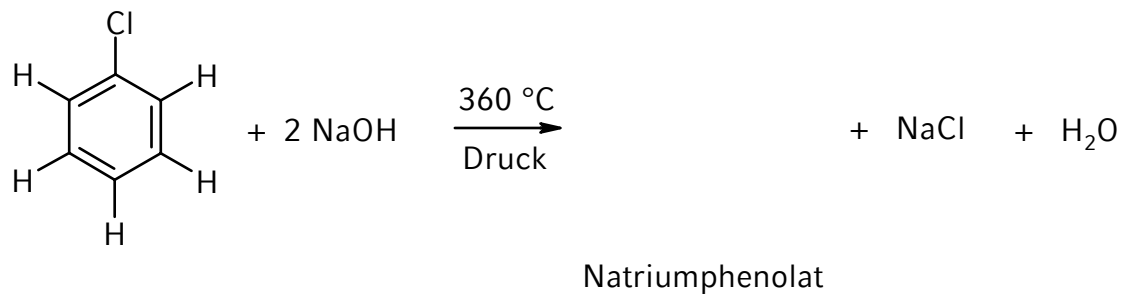
Die Hydridabspaltung ist nur möglich, wenn ein Oxidationsmittel zugegen ist (O_2 , KNO_3 etc.).

Tschitschibabin-Reaktion

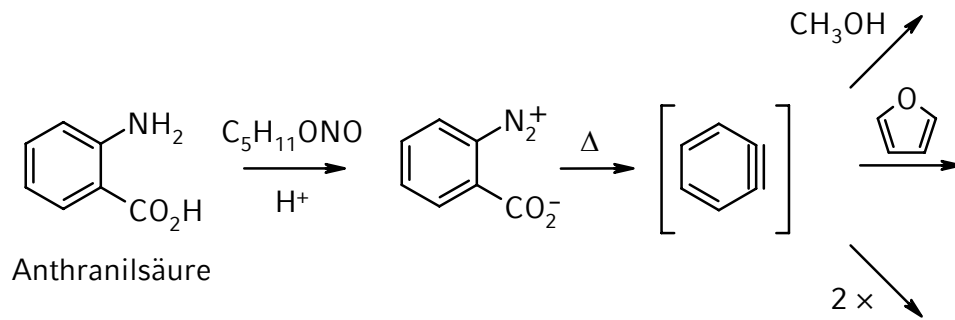


Eliminierungs-Additions-Mechanismus

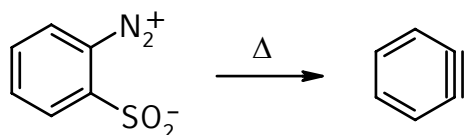
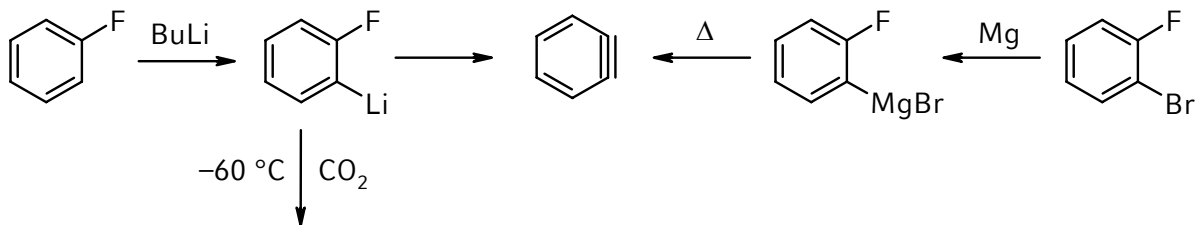
Werden Halogenbenzole ohne zusätzliche Akzeptor-Substituenten mit sehr starken Basen (z. B. NaNH_2 in flüssigem NH_3) oder mit starken Basen bei hohen Temperaturen (z.B. $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ bei $350\text{ }^\circ\text{C}$) umgesetzt, kommt es unter Halogenwasserstoff-Eliminierung zur **Bildung eines Arins** (Dehydrobenzol, Benzin), das wegen der darin vorliegenden Ringspannung (CC-Dreifachbindung im sechsgliedrigen Ring) sehr reaktiv ist. Bei substituierten Aromaten erfolgt oft die Bildung von Isomergemischen.



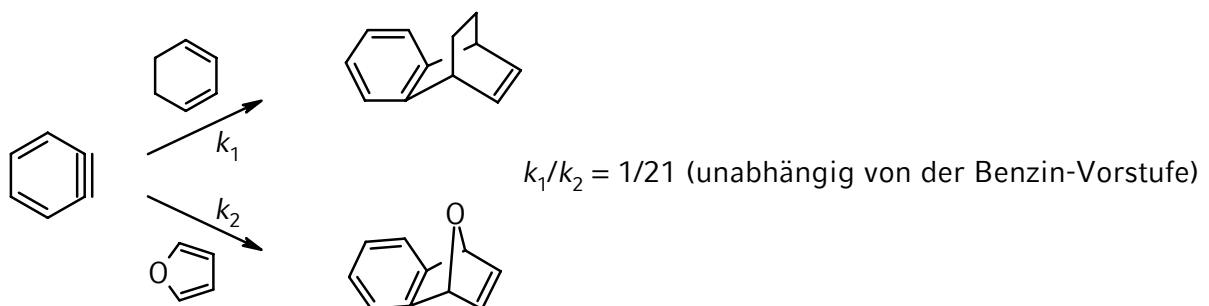
Andere Vorstufen von Arinen:



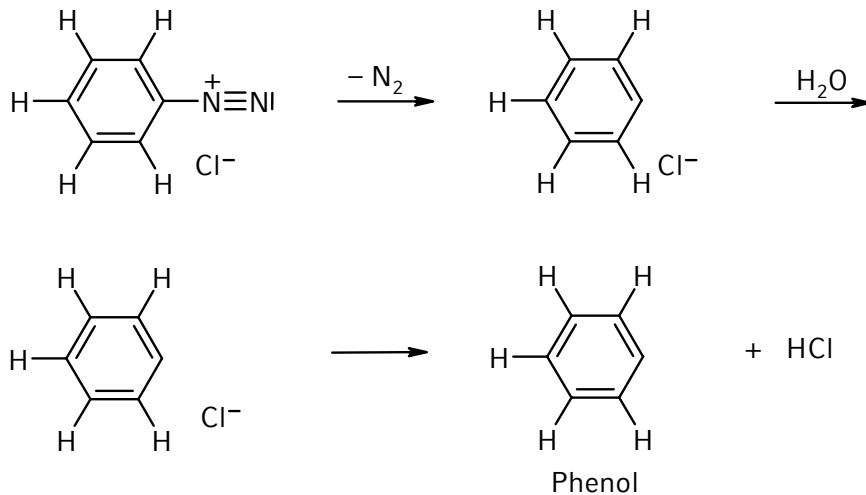
Biphenylen



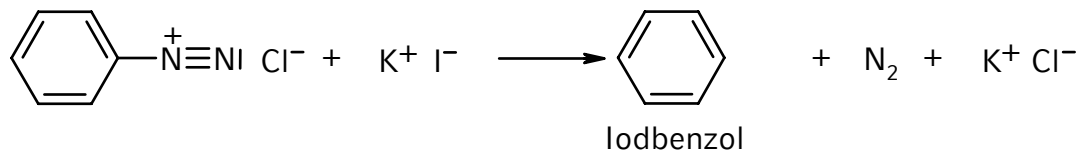
Beweis für das intermediäre Auftreten eines Arins: Das nach unterschiedlichen Methoden erzeugte Benzin zeigt in einem Konkurrenzexperiment mit Cyclohexa-1,3-dien und Furan die gleichen Konkurrenzkonstanten:



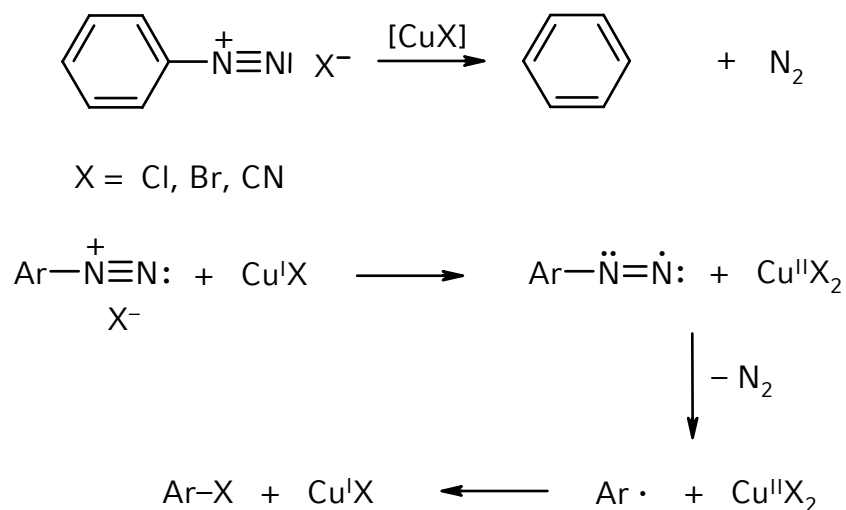
Substitutionen der Diazonium-Gruppierung



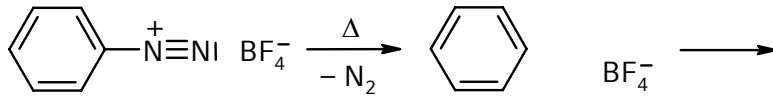
Iodobenzol entsteht beim Versetzen von Benzoldiazoniumchlorid mit KI-Lösung. Die Stickstoffentwicklung setzt bereits in der Kälte ein.



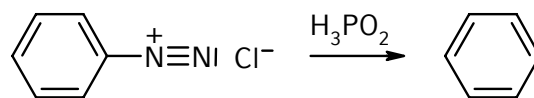
Cl^- , Br^- , und CN^- reagieren unter diesen Bedingungen nicht. Setzt man jedoch Diazoniumsalze mit den entsprechenden Kupfer(I)-Salzen um, kommt es über einen Radikal-Mechanismus zum Ersatz der Diazonium-Gruppe durch Cl, Br oder CN (**Sandmeyer-Reaktion**).



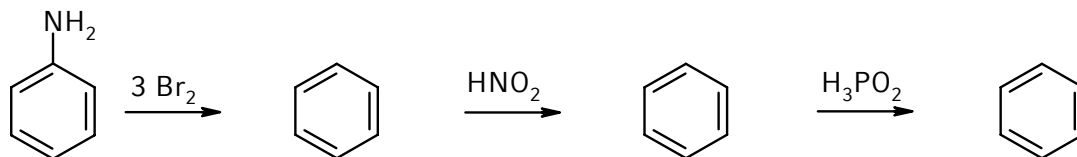
Im Gegensatz zu Benzoldiazoniumchlorid lässt sich das bei Zimmertemperatur stabile Benzoldiazoniumtetrafluorborat beim trockenen Erhitzen kontrolliert zersetzen. Man erhält auf diese Weise das durch direkte Fluorierung von Benzol nicht zugängliche Fluorbenzol (**Schiemann-Reaktion**).



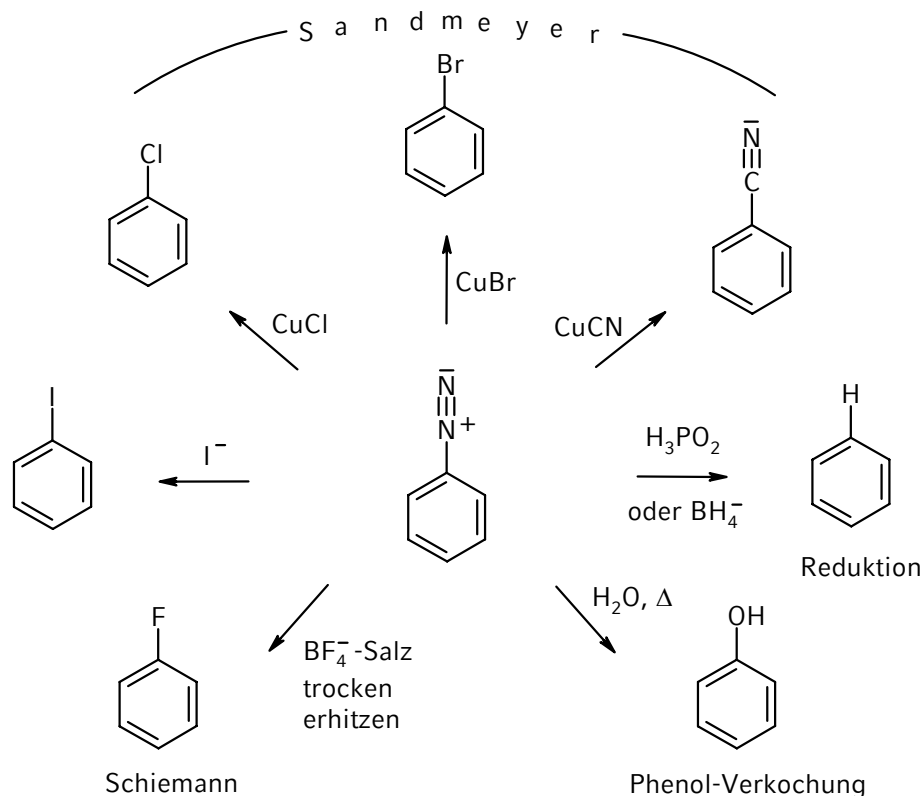
Durch Umsetzung mit einem Reduktionsmittel (z.B. hypophosphoriger Säure H_3PO_2 oder NaBH_4) lässt sich die N_2 -Gruppierung durch H ersetzen.



Diese Reaktion hat Bedeutung zur Herstellung von substituierten Benzolen mit einem durch direkte Substitution nicht zugänglichen Substituentenmuster, z.B.



Zusammenfassung wichtiger **Substitutionen der Diazonium-Gruppe**

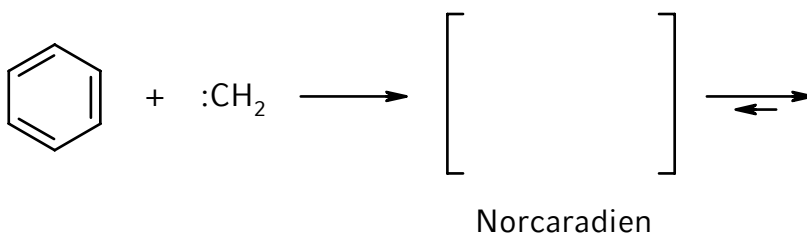
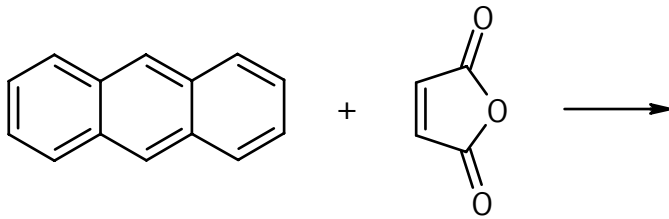


5.4 Additionen an aromatische Systeme

Wegen der hohen Stabilität der aromatischen π -Systeme sind Additionen problematisch.

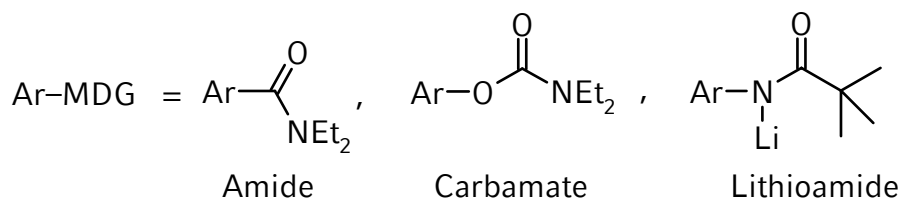
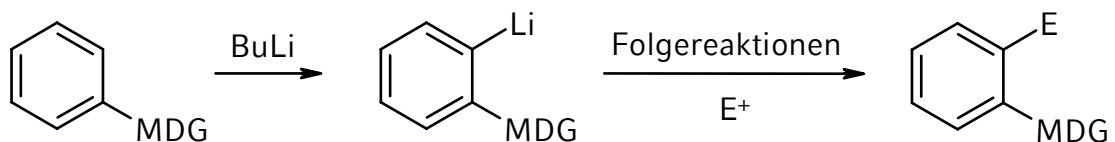
Katalytische Hydrierungen unter Druck werden im Kapitel Reduktionen behandelt.

Cycloadditionen laufen bevorzugt mit Mehrkern-Aromaten oder Heteroaromaten ab.

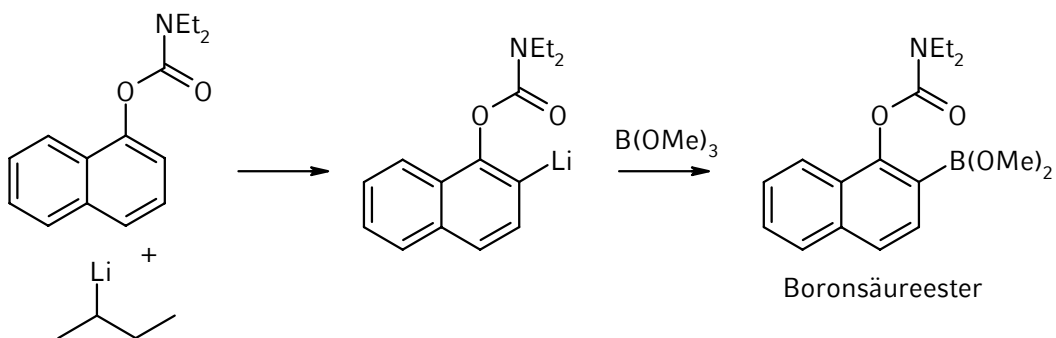
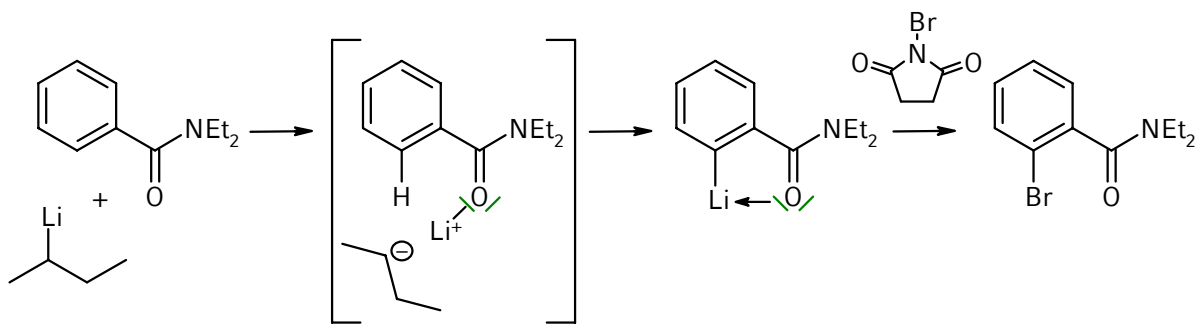


5.5 Metall-vermittelte Funktionalisierung von Aromaten

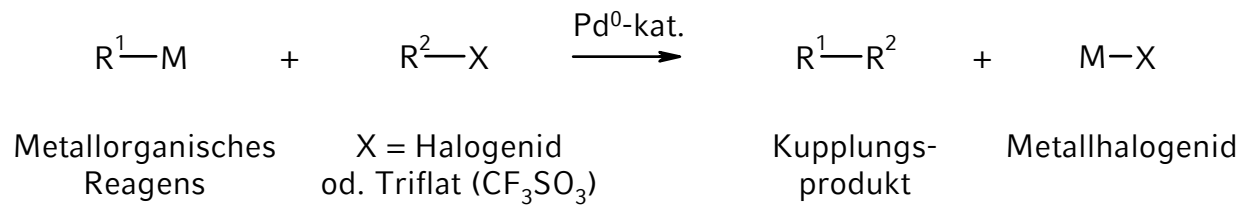
Verwendung von Metall-dirigierenden Gruppen (MDG)



Beispiele:

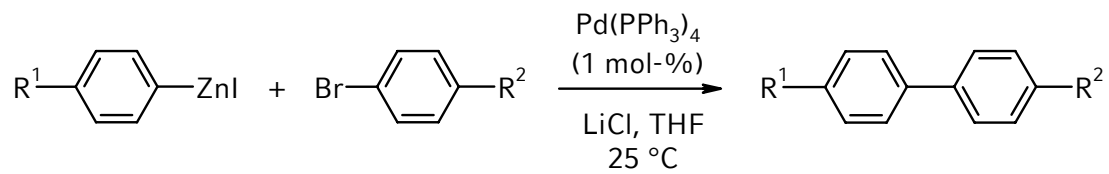


Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen



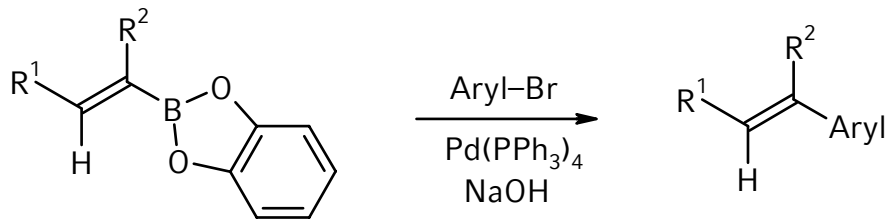
- M = ZnHal: Negishi-Reaktionen (Nobelpreis 2010)
- M = B(OH)₂: Suzuki-Reaktionen (Nobelpreis 2010)
- M = SnR₃: Stille-Reaktionen
- M = MgX: Kumada-Reaktionen (mit Ni-Katalysator)

Beispiele: Negishi-Kreuzkupplungen



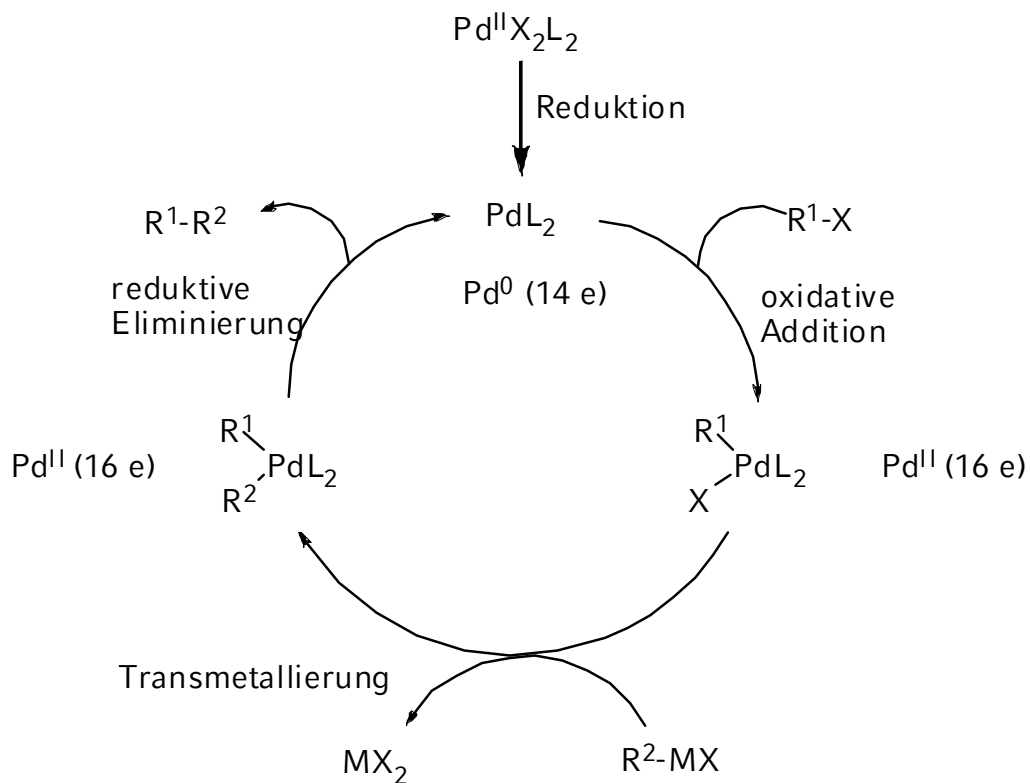
R^1 , R^2 sind sehr variabel: Elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten in verschiedenen Positionen (z. B. CN, CO_2R , Cl, F, OMe)

Suzuki-Kreuzkupplungen

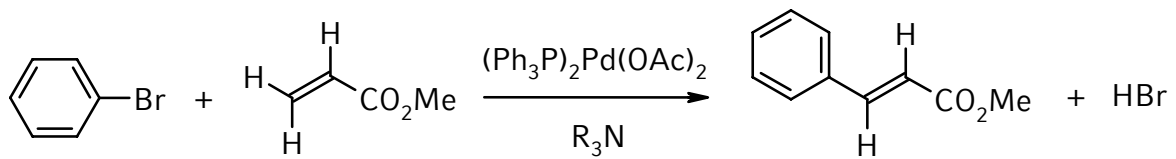


Herstellung des Vinylboronats durch Hydroborierung des Alkins $\text{R}^1\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$ (s. Vorlesung der letzten Woche).

Mechanismus:



Heck-Reaktion (Nobelpreis 2010):



Mechanismus:

Durch das tertiäre Amin wird das eingesetzte Pd(II) zu Pd⁰ reduziert [Pd(PPh₃)₂].

