

Vorlesung 27

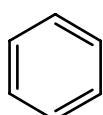
Aromatische Verbindungen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 671 ff, 4. Aufl., S. 749 ff; Hart, S. 137ff; Budrus, S. 333 ff)

Entdeckung von Benzol durch M. Faraday 1825 im Rückstand von Leuchtgas, das bei der Pyrolyse von Walöl erhalten wurde. Dieser Kohlenwasserstoff, der gleich viele H- und C-Atome enthält, wurde wegen seines Geruchs als aromatischer Kohlenwasserstoff bezeichnet. Der Begriff „aromatisch“ hat sich bis heute gehalten, doch bezieht sich dies nicht mehr auf den Geruch, sondern man meint damit Benzol und artverwandte Stoffe. Man unterschied sie von aliphatischen (fettähnlichen; griech. aleiphar = Salböl, Fett) Stoffen. Heute versteht man unter aliphatischen Verbindungen Stoffe, die sich wie Alkane, Alkene, Alkine und deren Abkömmlinge verhalten. Trotz der Problematik dieser Einteilung ist sie auch heute noch üblich.

Obwohl das ungewöhnliche C:H-Verhältnis von 1:1 (wie im Acetylen C_2H_2) auf einen stark ungesättigten Charakter hinweist, zeigt Benzol nicht das Verhalten ungesättigter Verbindungen.

Versuch: Benzol (wegen der hohen Toxizität verwenden wir stattdessen Toluol) reagiert nicht mit $KMnO_4$ oder Br_2 . Um der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs Rechnung zu tragen, wurden in der Folge verschiedene Strukturformeln vorgeschlagen.

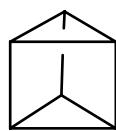
Vorschläge für die Konstitutionsformel von Benzol:



Kekulé



Dewar



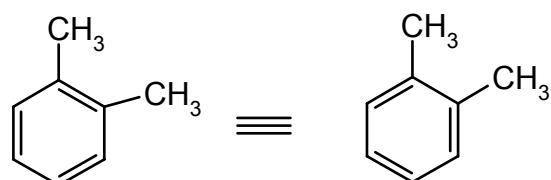
Prisman
(Ladenburg)



Benzvalen

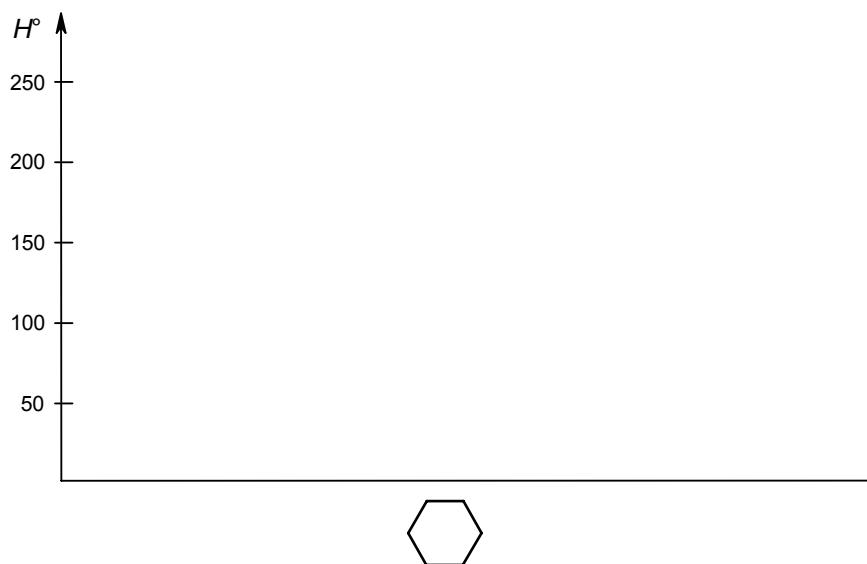
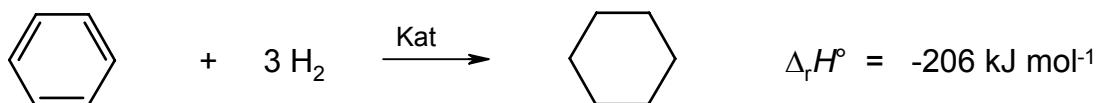
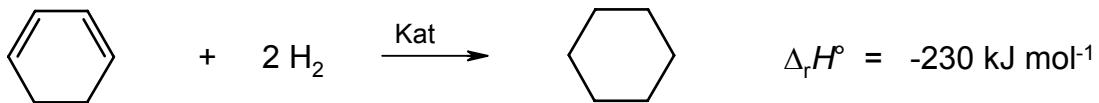
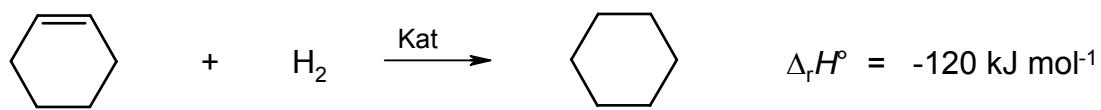
Probleme der Kekulé-Strukturformeln:

Es gibt nur eine Sorte von 1,2-disubstituierten Benzolen.



Warum zeigt Benzol, anders als gewöhnliche Alkene, nur eine geringe Neigung zu Additionsreaktionen?

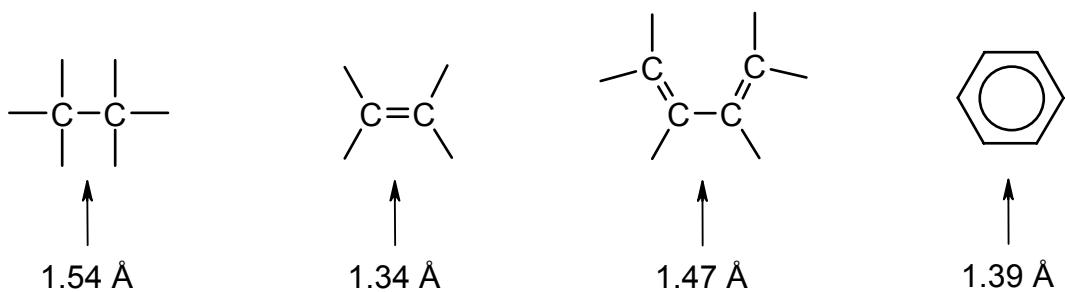
Vergleich der Hydrierwärmen



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.

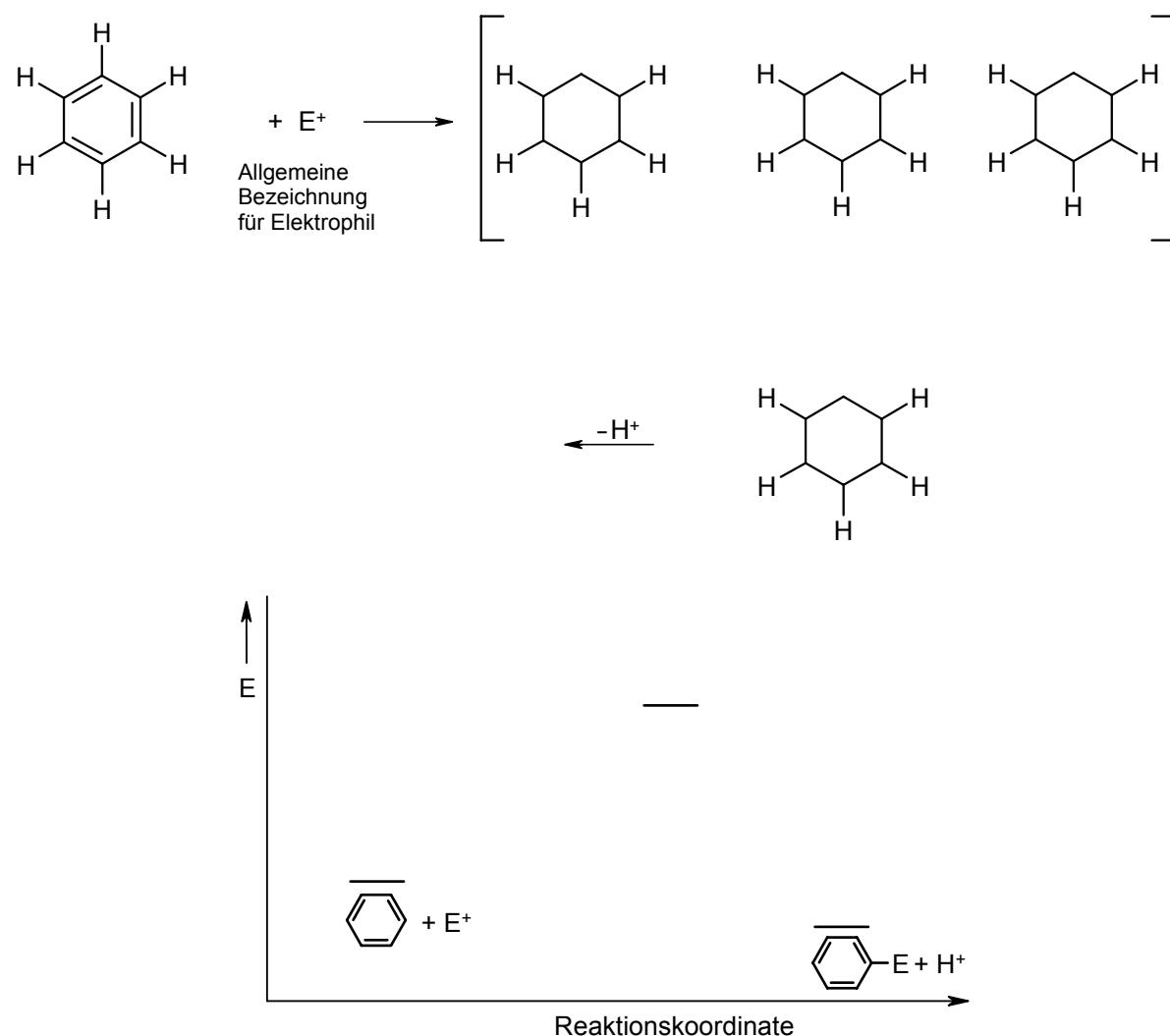
Übung A27-1. Verwenden Sie die oben angegebenen Hydrierwärmen, um die Wärmetönung für die Aufnahme von einem Äquivalent H_2 durch Benzol zu berechnen (\rightarrow 1,3-Cyclohexadien). Diskutieren Sie diesen Wert!

Vergleich der Bindungslängen



Elektrophile aromatische Substitutionen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 706 ff, 4. Aufl., S. 779 ff; Hart, S. 148 ff)

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

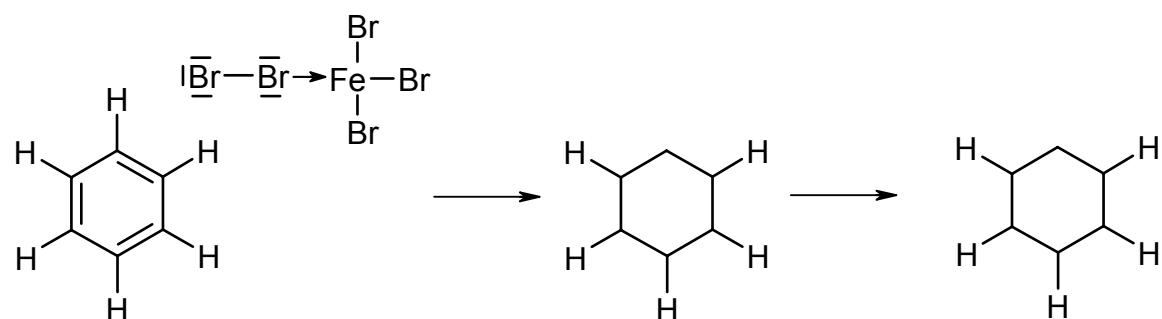
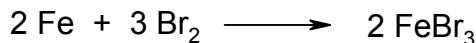


Übung A27-2. Wie erklären Sie das Entstehen von Hexadeuteriobenzol C_6D_6 beim Behandeln von Benzol mit D_2SO_4 ? Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus!

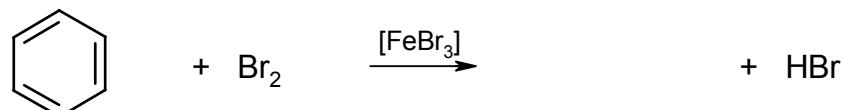
Elektrophile Bromierung und Chlorierung in Gegenwart von Lewis-Säuren
 (Vollhardt, 3. Aufl., S. 708-710, 4. Aufl., S. 781-783; Hart, S. 149-151; Buddrus, S. 345-346)

Cl₂ und Br₂ sind zu schwache Elektrophile, um an Benzol angreifen zu können. Daher wird die Elektrophilie dieser Halogene durch den Zusatz von Lewis-Säuren (FeHal₃, AlHal₃) erhöht.

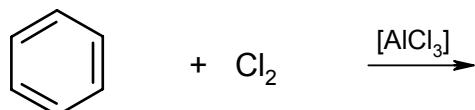
Versuch: Heftige Reaktion von Benzol mit Brom und Eisen (intermediäre Bildung von FeBr₃). Nachweis des freigesetzten Bromwasserstoffs durch Bildung von NH₄Br-Schwaden mit Ammoniak.



Bruttogleichung in Kurzschreibweise



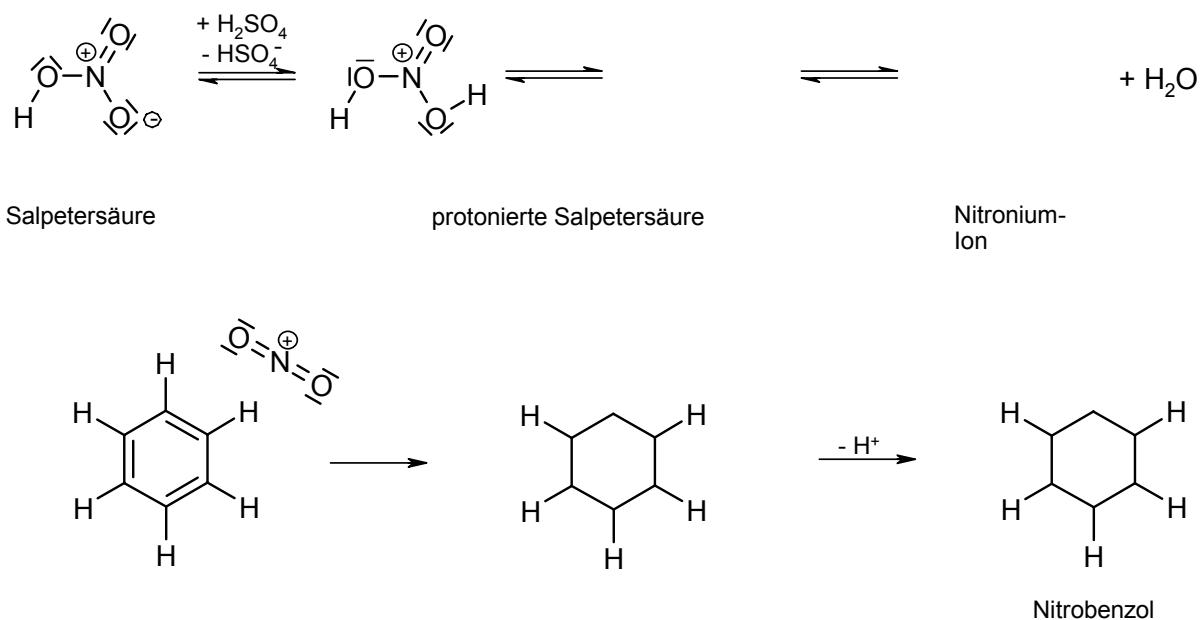
Analog:



Die direkte Umsetzung von Benzol mit F₂ ist stark exotherm und verläuft explosionsartig (nicht kontrollierbar). Die Lewis-Säure-katalysierte Iodierung mit I₂ ist thermodynamisch ungünstig und daher auf diesem Weg nicht möglich. Analogie zu den radikalischen Halogenierungen von Alkanen!

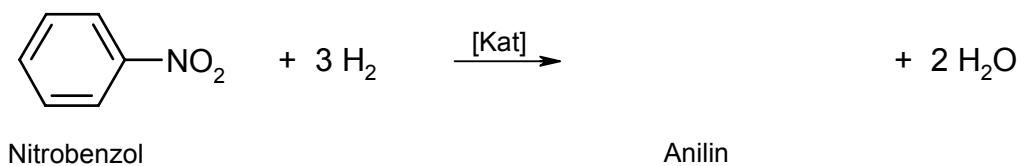
Elektrophile Nitrierung (Vollhardt, 3. Aufl., S. 710-711, 4. Aufl., S. 783-784; Hart, S. 152; Buddrus, S. 344)

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



Versuch: Rasche Bildung des hellgelben Nitrobenzols aus Benzol und Nitriersäure. Beobachtung einer kurzlebigen rotbraunen Zwischenstufe.

Die katalytische Reduktion von Nitrobenzol führt zum technisch wichtigen Anilin (= Aminobenzol)

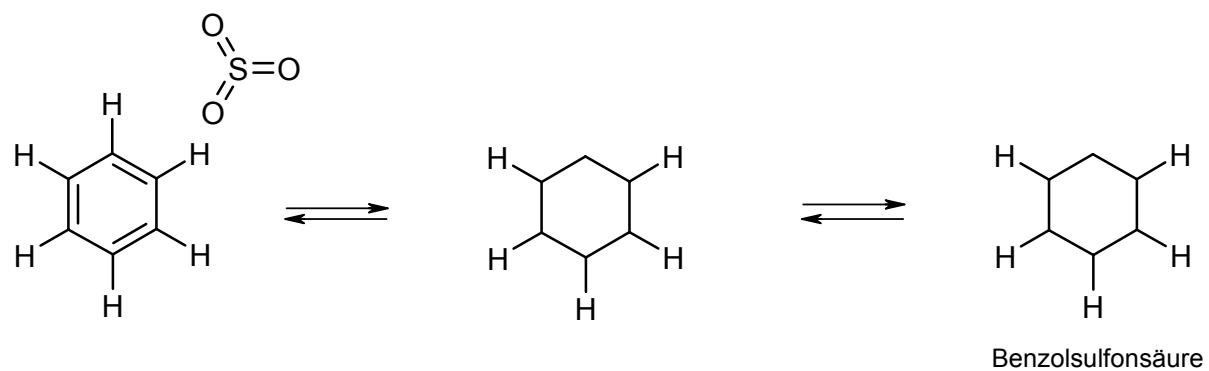


Übung B27-1. Vergleichen Sie die Strukturen des Nitrit-Anions und des Nitronium-Ions mit Hilfe des VSEPR-Modells.

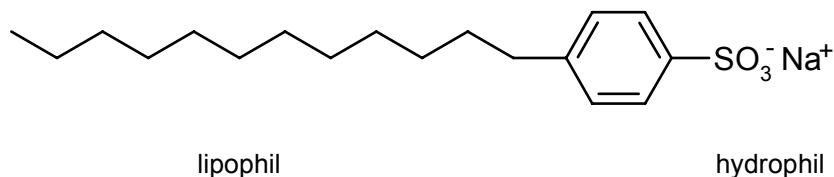
Elektrophile Sulfonierung (Vollhardt, 3. Aufl., S. 711-712, 4. Aufl., S. 784-785; Hart S. 152-153; Buddrus, S. 346-347)

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

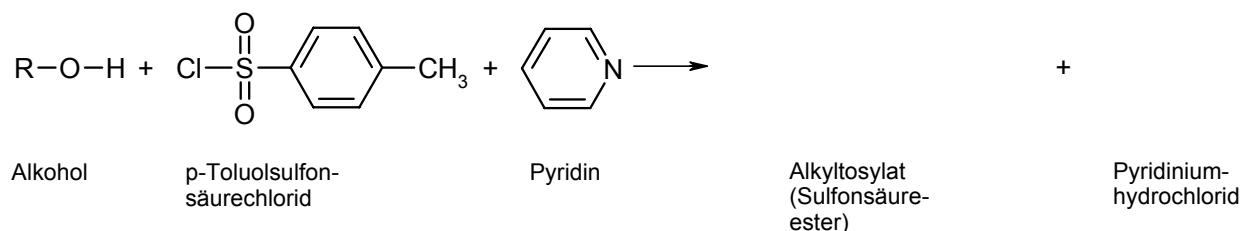
Als Elektrophil fungiert das in rauchender Schwefelsäure vorliegende SO_3 . Sulfonierungen sind reversibel. Daher häufig thermodynamische Produktkontrolle (bei Sulfonierung substituierter Benzole) sowie Möglichkeit zum Ersatz der SO_3H -Gruppe durch Wasserstoff beim Erhitzen aromatischer Sulfonsäuren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



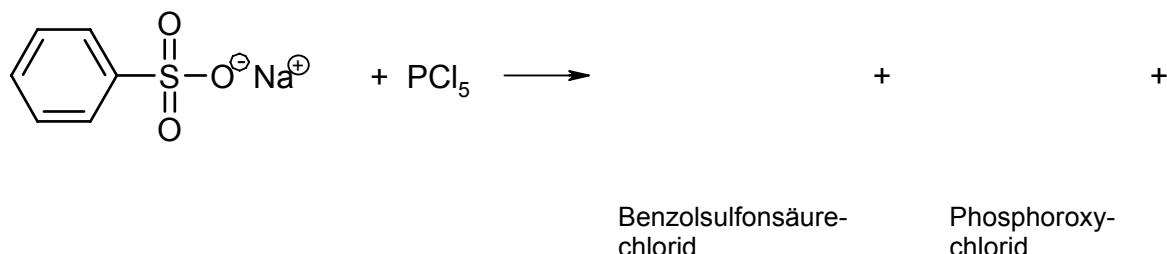
Natriumsalze der Alkylbenzolsulfonsäuren sind Tenside.



Sulfonsäurechloride hatten Sie schon kennengelernt, um die schlechte Abgangsgruppe OH in primären und sekundären Alkoholen in eine gute Abgangsgruppe umzuwandeln (vgl. Vorlesung Nr. 17)



Sie lassen sich beispielsweise aus Natriumbenzolsulfonat mit PCl_5 herstellen.



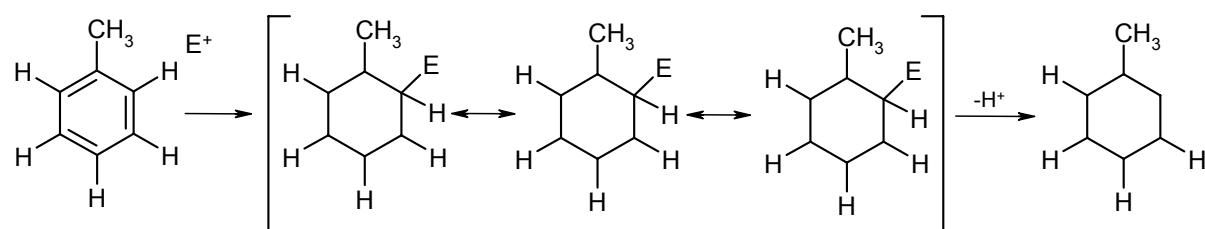
Elektrophile Substitution substituierter Benzole

(Vollhardt, 3. Aufl., S. 737-751, 4. Aufl., S. 811-826; Hart, S. 154-161; Buddrus, S. 358-365)

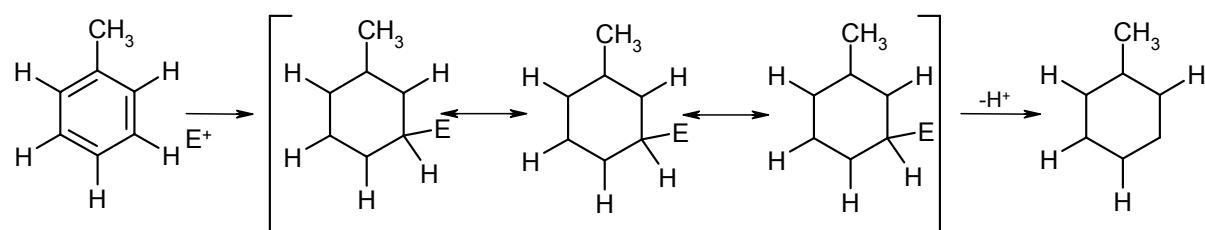
Vor der Besprechung weiterer elektrophiler Substitutionen, befassen wir uns mit dem Einfluss, den ein am Benzol bereits vorhandener Substituent auf die Geschwindigkeit und Orientierung des Angriffs eines Elektrophils hat.

Elektrophiler Angriff auf Toluol

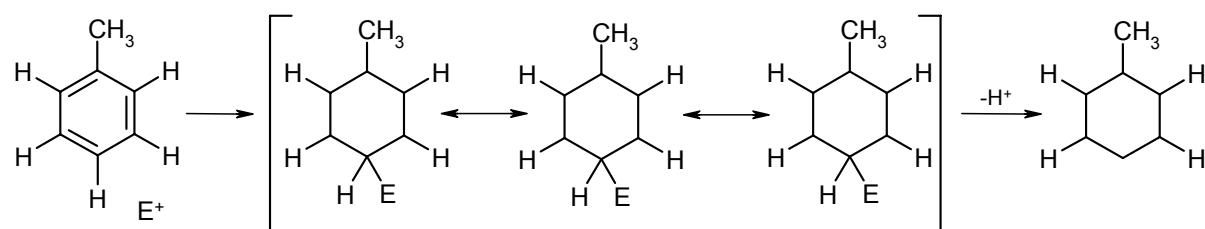
ortho-Angriff



meta-Angriff:

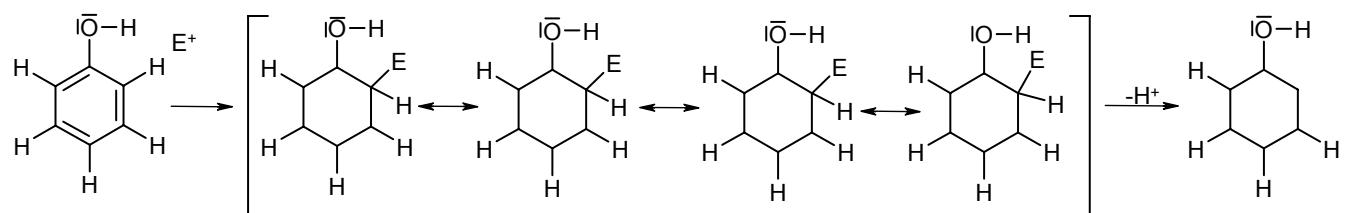


para-Angriff:

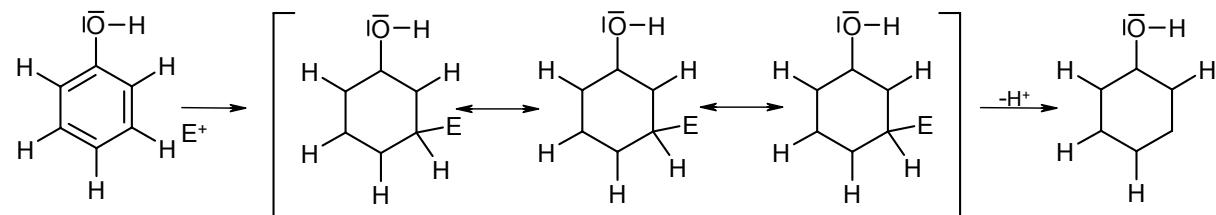


Elektrophiler Angriff auf Phenol (=Hydroxybenzol)

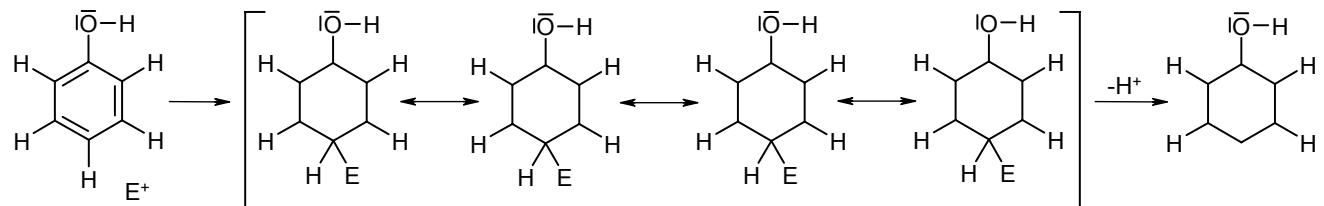
ortho-Angriff



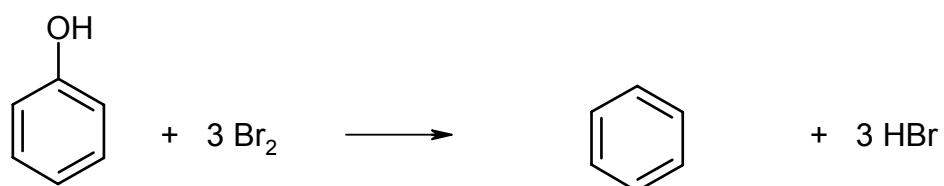
meta-Angriff



para-Angriff

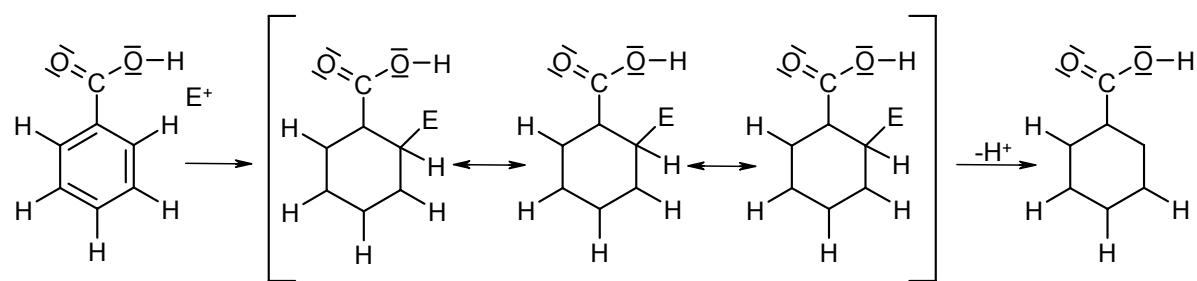


Versuch: Die Bromierung von Phenol erfordert keinen Katalysator und liefert 2,4,6-Tribromphenol

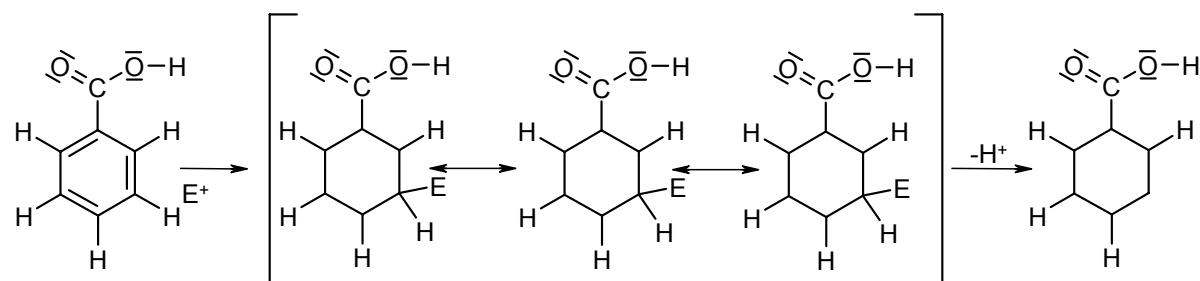


Elektrophiler Angriff auf Benzoësäure (Benzolcarbonsäure)

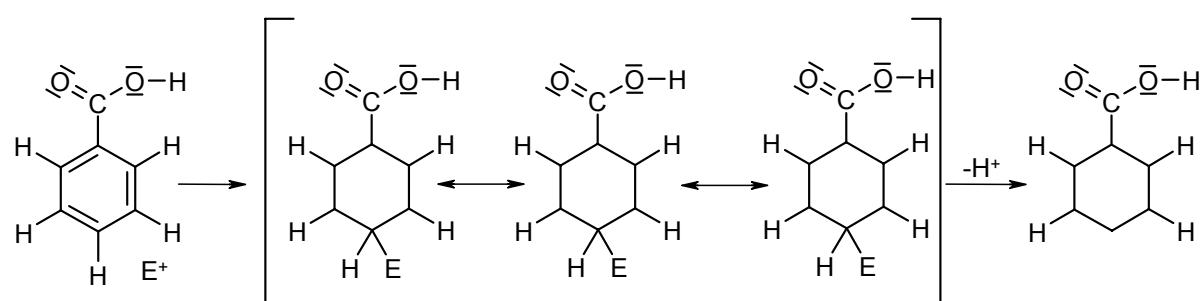
ortho-Angriff



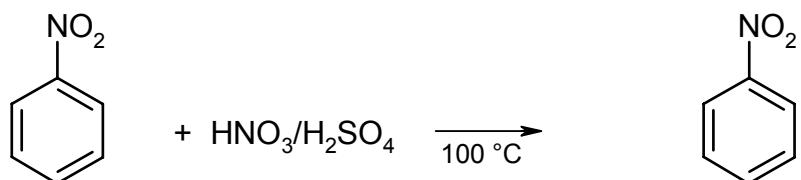
meta-Angriff



para-Angriff



Die Nitrierung von Nitrobenzol erfordert scharfe Bedingungen (rauchende HNO_3 in konzentrierter H_2SO_4 bei 100°C) und liefert m-Dinitrobenzol.



Elektronische Substituenteneffekte

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

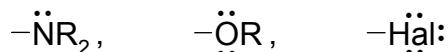
1. **Induktive Effekte** beruhen auf der unterschiedlichen Elektronegativität der an einer Bindung beteiligten Atome und wirken über das σ -Gerüst.

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

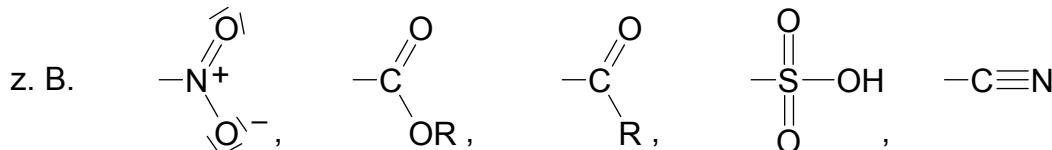
Induktiv elektronenschiebend sind z.B. Alkylgruppen

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

Mesomer elektronenschiebend sind Gruppen mit freiem Elektronenpaar:



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

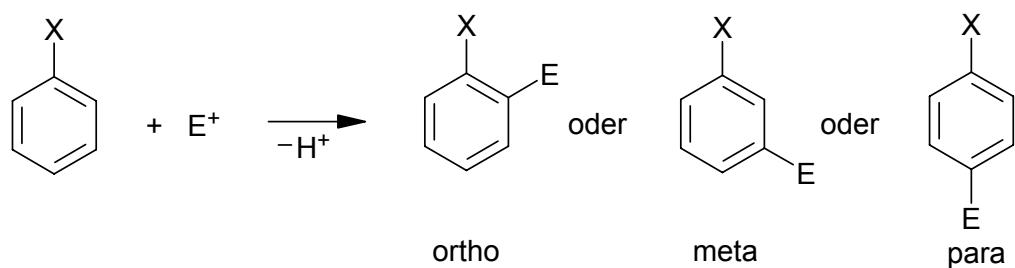


Mesomere Effekte von O und N übertreffen i. A. deren induktive Effekte.

Daraus ergeben sich für die dirigierende Wirkung von Substituenten bei der elektrophilen Substitution folgende Regeln. 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 unterhalb den jeweiligen Substituenten angegeben.

<i>ortho- und para-dirigierend</i>	<i>meta-dirigierend</i>
stark aktivierend	stark deaktivierend
$-\ddot{\text{NH}}_2$, -1.47 $-\ddot{\text{OH}}$, -0.59 $-\ddot{\text{OR}}$, -0.8	$-\ddot{\text{NR}}_2$, -1.74 $-\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}^\ominus$, -2.5 $-\text{NO}_2$, 0.79 $-\text{CF}_3$, 0.61 $-\ddot{\text{NR}}_3$, 0.41 $-\text{COH}$, 0.42
schwach aktivierend	
Alkyl, Phenyl, -0.3 $-\ddot{\text{F}}$, -0.21 $-\text{COR}$, 0.49	$-\text{CR}$, 0.47 $-\text{SO}_3\text{H}$, 0.66 $-\text{C}\equiv\text{N}$, 0.66
schwach deaktivierend	
$-\ddot{\text{Cl}}$, 0.11 $-\ddot{\text{Br}}$, 0.15 $-\ddot{\text{I}}$, 0.13	

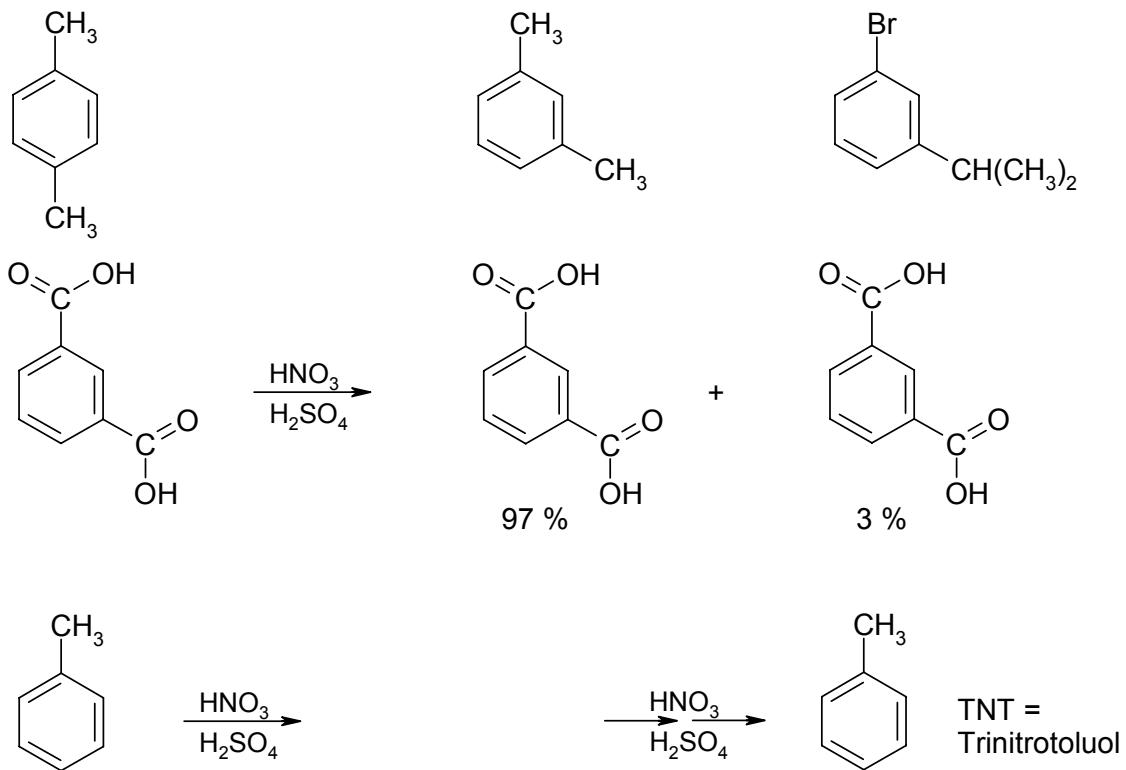
Sieht man von der Sonderrolle der Halogen-Substituenten ab, lassen sich die Substituenteneffekte auf die Zweit-Substitution in folgender Weise zusammenfassen:



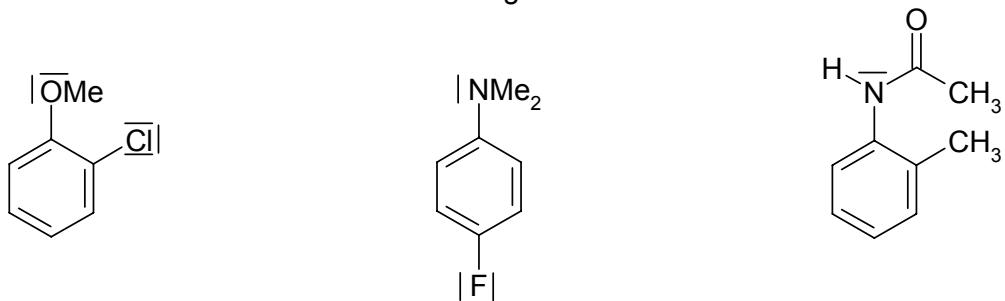
Elektronendonatoren beschleunigen die Reaktion und dirigieren in ortho- und para-Position.

Elektronenakzeptoren verlangsamen die Reaktion und dirigieren in meta-Position

Substitution mehrfach substituierter Benzole



Bei konkurrierenden Substituenten-Effekten gewinnt der stärkere Donor



Übung A27-3. Ordnen Sie die Verbindungen in den nachstehenden Gruppen hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Elektrophilen. Beginnen Sie jeweils mit dem schwächsten Nucleophil (d.h. mit dem Benzolderivat, das am langsamsten reagiert)!

- a) Diphenyl, Nitrobenzol, Phenol
- b) o-Xylool, Benzaldehyd (C_6H_5-CHO), Fluorbenzol

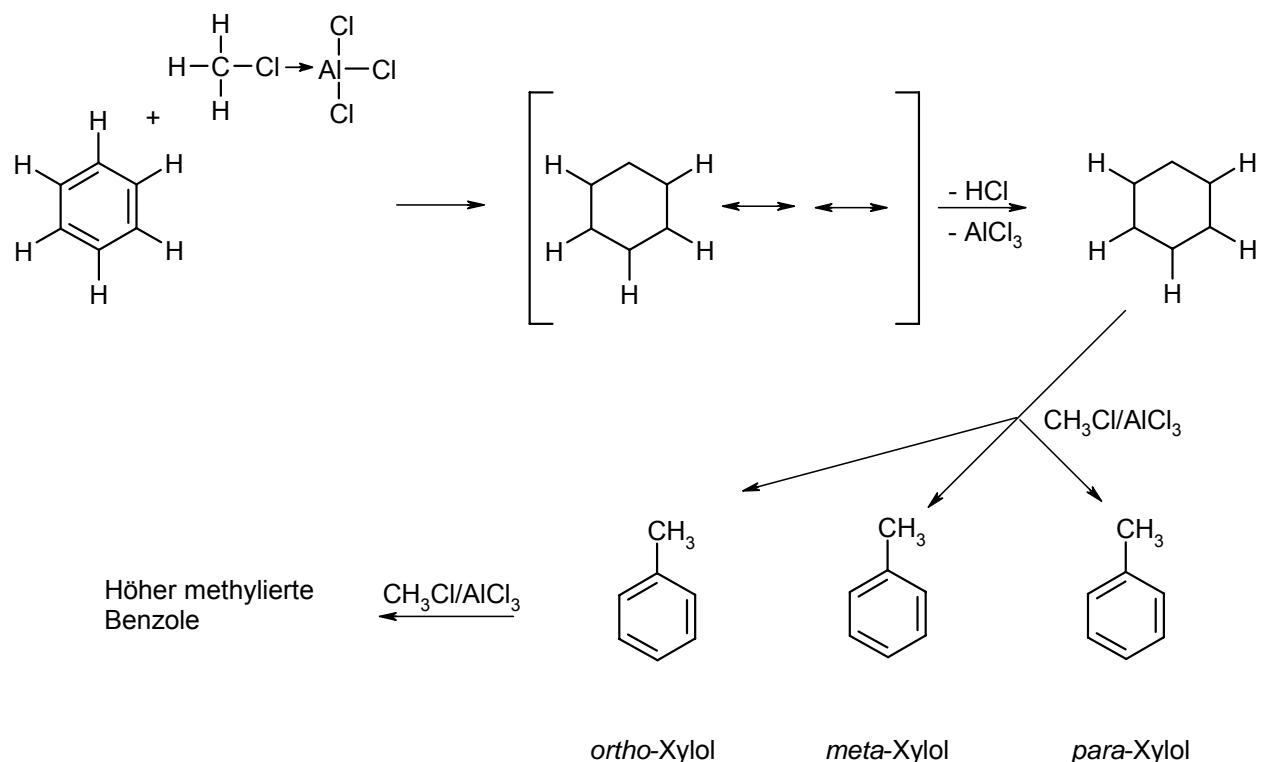
Übung A27-4. Wie können Sie aus Benzol m-Chlornitrobenzol bzw. o-Brombenzolsulfonsäure herstellen? Achten Sie auf die Reihenfolge der beiden elektrophilen Substitutionen, und gehen Sie davon aus, dass Sie o/p-Gemische trennen können.

Übung B27-2. Geben Sie die bevorzugten Reaktionsprodukte der folgenden Umsetzungen an!

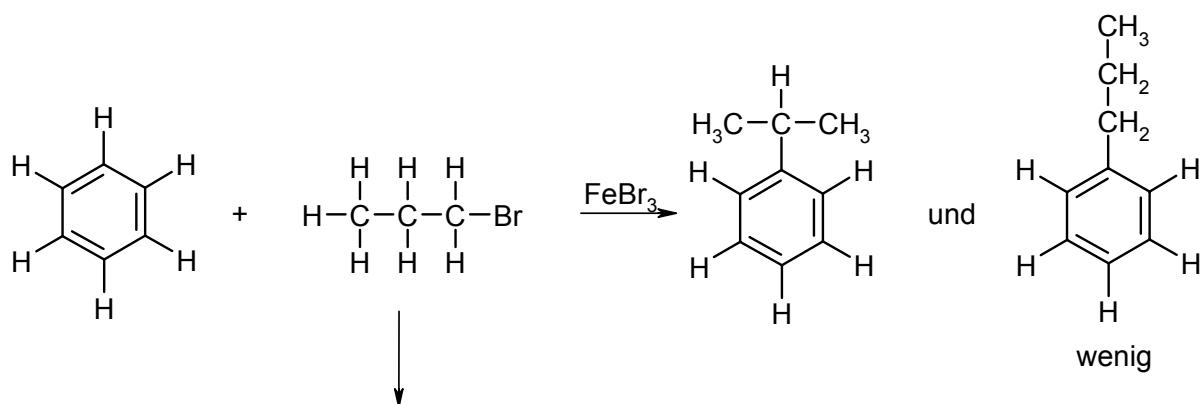
- a) p-Brombenzolsulfonsäure + $Cl_2/FeCl_3$
- b) Trimethylphenylammonium-Chlorid ($C_6H_5-N^+(CH_3)_3 Cl^-$) + $Cl_2/FeCl_3$

Friedel-Crafts-Alkylierungen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 713-717, 4. Aufl., S. 787-791; Hart, S. 153-154; Buddrus, S. 352-355)

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



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



Übung B27-3. Wie erklären Sie die Bildung von (1,1-Dimethylpropyl)benzol beim Behandeln von Benzol mit 1-Chlor-2,2-dimethylpropan und Aluminiumchlorid? Reaktionsmechanismus!

Übung A27-5. Cumol (Isopropylbenzol), das zur Herstellung von Phenol und Aceton benötigt wird, stellt man in der Technik durch Umsetzung von Benzol mit Propen und Phosphorsäure (Katalysator) her. Formulieren Sie die dabei ablaufenden Reaktionen!

Übung B27-4. Welches Reaktionsprodukt erwarten Sie beim Behandeln von 2,4-Dimethyl-4-phenylpentan-2-ol mit Schwefelsäure?

Hinweis: Dasselbe Produkt entsteht aus 2-Chlor-2,4-dimethyl-4-phenylpentan in Gegenwart katalytischer Mengen AlCl_3 .

Übung B27-5. Geben Sie die bevorzugten Reaktionsprodukte der folgenden Umsetzungen an! Beachten Sie dabei, dass die elektrophile Substitution selten zwischen zwei bereits vorhandenen Gruppen erfolgt!

- a) m-Bromphenol + $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$
- b) 2,5-Dibromtoluol + $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$

Übung B27-6. Erklären Sie die Entstehung von Triphenylmethan beim Behandeln von Chloroform und überschüssigem Benzol mit Aluminiumchlorid!

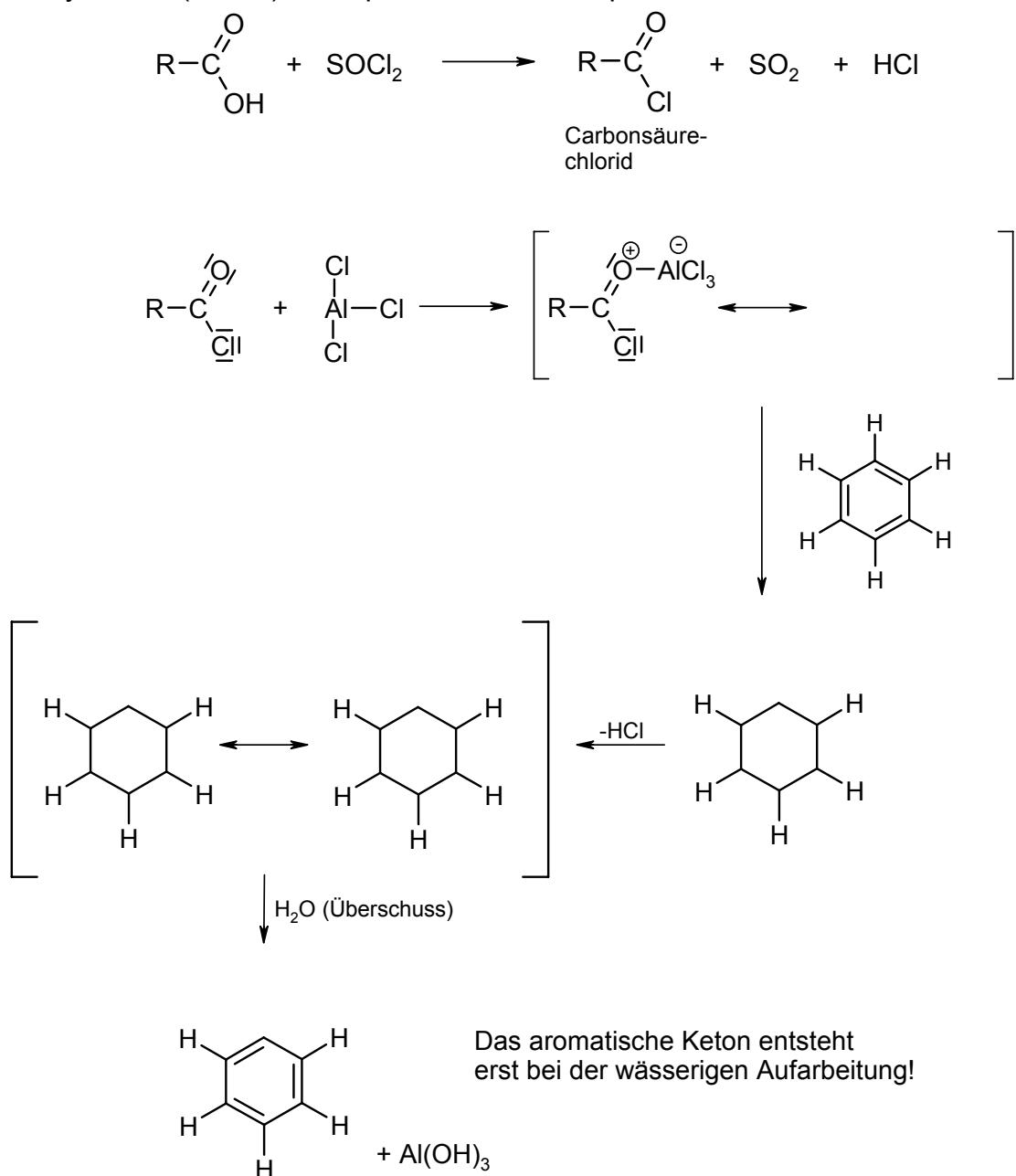
Übung A27-7. Welche Produkte erhalten Sie bevorzugt beim Behandeln einer Mischung von (R)-1-Chlor-1-phenylethan mit überschüssigem Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid?

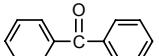
Übung B27-7. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (*butylated hydroxy toluene*, BHT) wird als Antioxydans verwendet, um die Haltbarkeit von Nahrungsmitteln zu verbessern. Es wird industriell aus 4-Methylphenol (p-Kresol) und 2-Methylpropen in Gegenwart von Phosphorsäure hergestellt. Erklären Sie den industriellen Prozess und geben Sie den Reaktionsmechanismus an!

Friedel-Crafts Acylierungen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 717-720 Mitte, 4. Aufl., S. 792-794; Hart, S. 154; Buddrus, S. 348-349)

Carbonsäurechloride reagieren in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Lewis-Säure (z.B. AlCl_3) 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 Elektronophils hängt vom System und den Reaktionsbedingungen ab, auf die im Rahmen dieser Vorlesung noch nicht eingegangen wird.

Die Herstellung von Carbonsäurechloriden aus Carbonsäure und (beispielsweise) Thionylchlorid (SOCl_2) wird später im Detail besprochen.

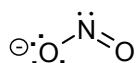


Übung B27-8. Wie können Sie Diphenylketon (= Benzophenon, ) durch Friedel-Crafts Acylierung herstellen?

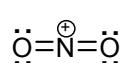
Übung B27-9. Schlagen Sie einen Syntheseweg für α -Tetralon  vor, der von 4-Phenylbutanol ausgeht! Hinweis: Wiederholen Sie die Oxidationsreaktionen der Alkohole, damit Sie den Einstieg in die Friedel-Crafts-Chemie erhalten!

Übung C27-1. DDT, eines der wichtigsten Insektizide (Problematik s. Vollhardt, 3. Aufl., S. 109, 4. Aufl. S. 128) lässt sich durch Umsetzung von Chlorbenzol mit Trichloracetaldehyd ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO}$) in konzentrierter Schwefelsäure herstellen. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus! (Lösung: Vollhardt, 3. Aufl., S. 721-722, 4. Aufl. S. 798-799)

Lösung zu Übung B27-1:



Gewinkelt:

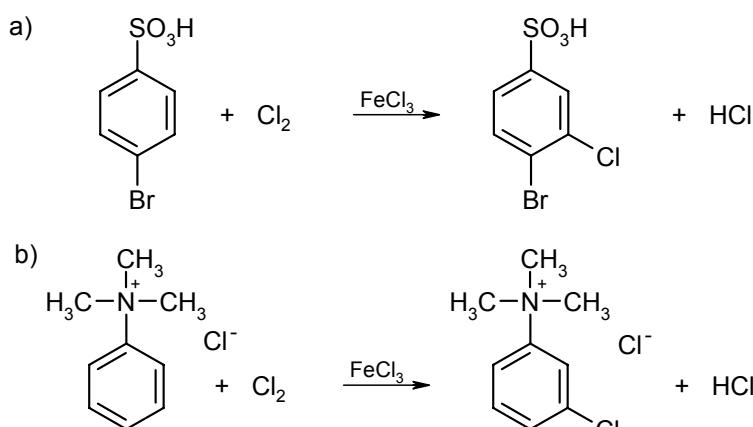


Linear:

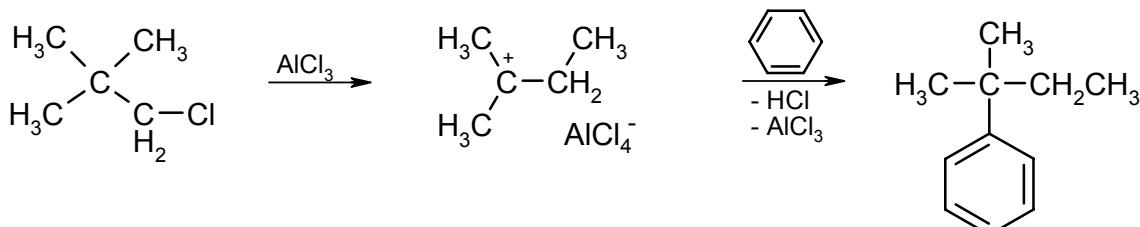
2 Liganden + 1 freies Elektronenpaar
am Stickstoff

2 Liganden am Stickstoff

Lösung zu Übung B27-2:

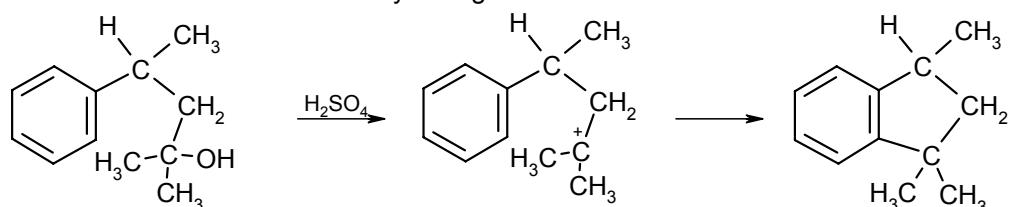


Lösung zu Übung B27-3:

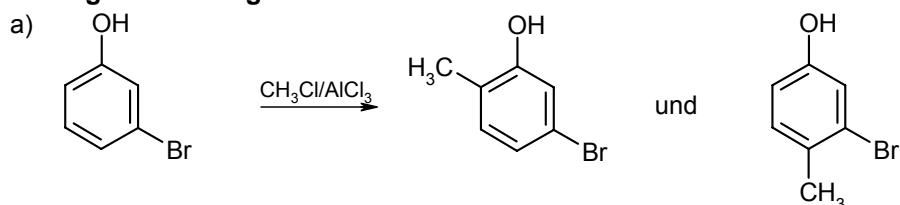


Lösung zu Übung B27-4:

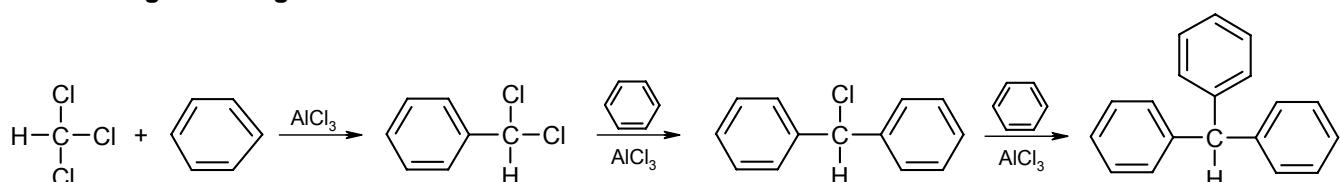
Intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierung



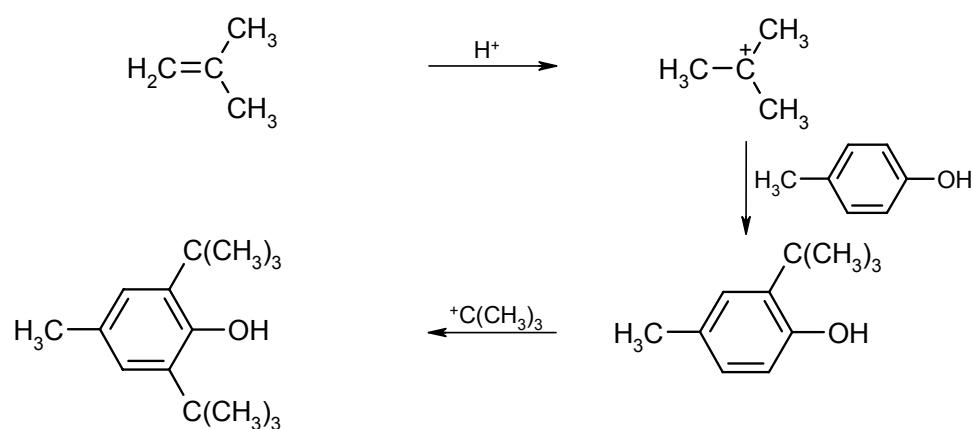
Lösungen zu Übung B27-5:



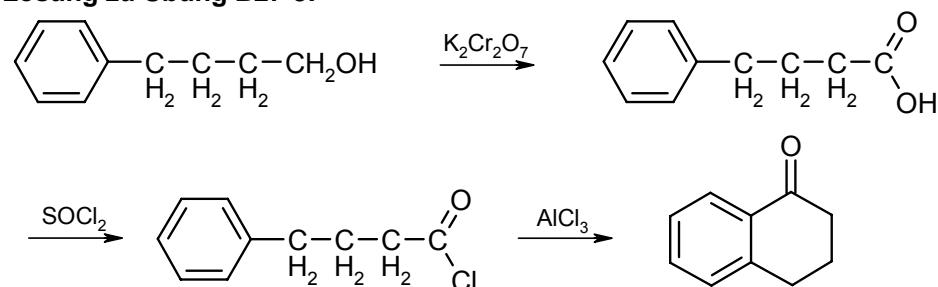
Lösung zu Übung B27-6:



Lösung zu Übung B27-7:



Lösung zu Übung B27-8:



Lösung zu Übung B27-9:

