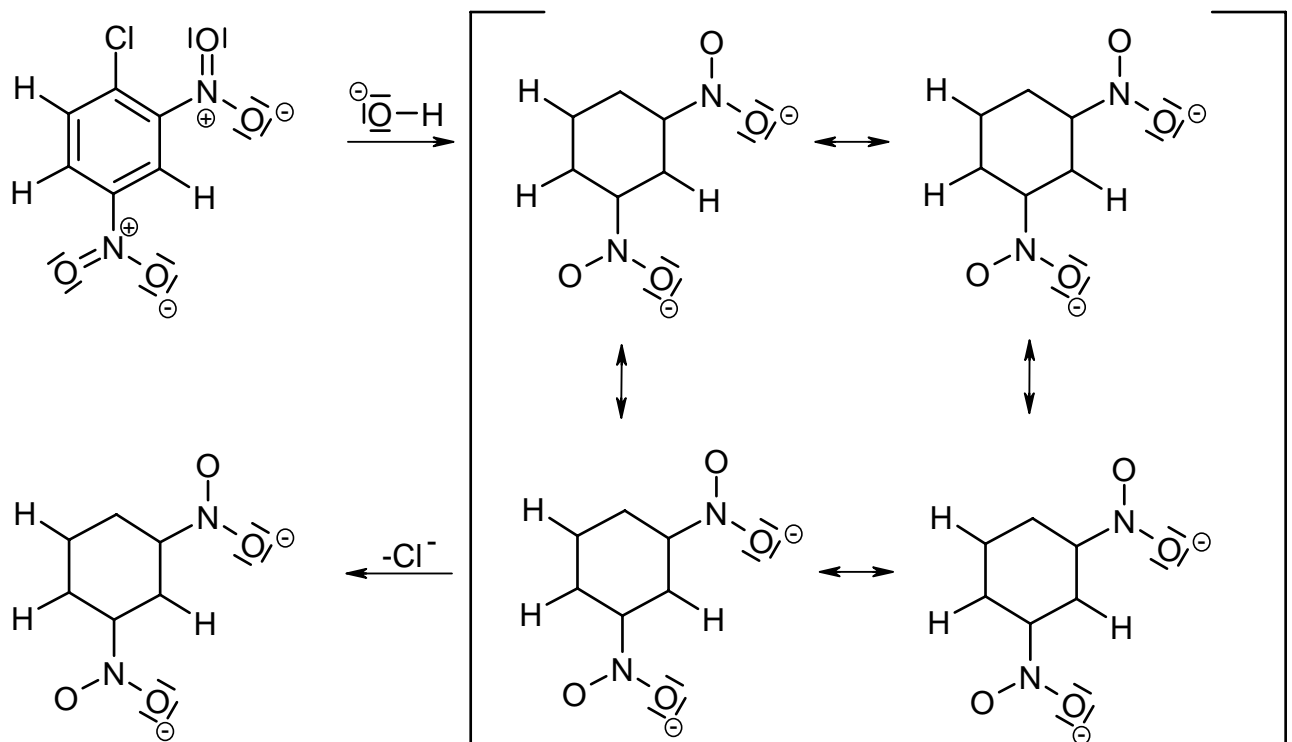


Vorlesung 30

Nucleophile aromatische Substitution

Additions-Eliminierungs-Mechanismus (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1090-1091, 4. Aufl., S. 1164-1165)

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.



Die Reaktion von 2,4,6-Trinitroanisol mit Alkoxiden führt zu einem stabilen Salz (Meisenheimer-Komplex)

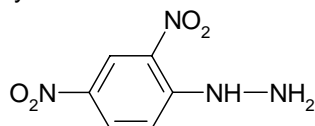
Die oben skizzierte Additions-Eliminierungs-Sequenz wird häufig angewendet, um Halogene in *ortho*- und *para*-Stellung zu einer Nitrogruppe zu ersetzen.

Dieses Prinzip wurde von Sanger zur Endgruppenbestimmung von Peptiden genutzt.

Übung B30-1. Formulieren Sie die Bildung des Meisenheimer Komplexes aus 1-Methoxy-2,4-dinitrobenzol (2,4-Dinitroanisol) mit Kaliummethanolat.

Übung B30-2. Welches Produkt erwarten Sie, wenn 4-Nitro-1,2-dichlorbenzol mit 1 Äquivalent Natriummethanolat in Methanol auf 150 °C erhitzt wird? Begründen Sie mit Hilfe der Reaktionsmechanismen!

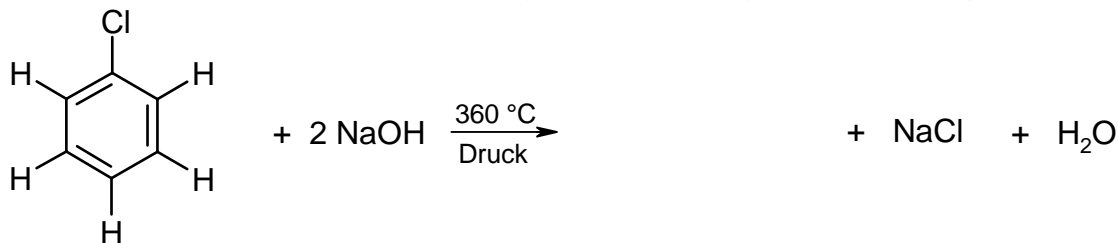
Übung B30-3. Zum Nachweis von Carbonylgruppen werden Sie 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Reagens kennenlernen. Wie können Sie diese Verbindung, ausgehend von Benzol, herstellen? Hinweis: Beschreiben Sie eine Route, die über Chlorbenzol führt! Als eines der anorganischen Reagenzien werden Sie Hydrazin einsetzen.



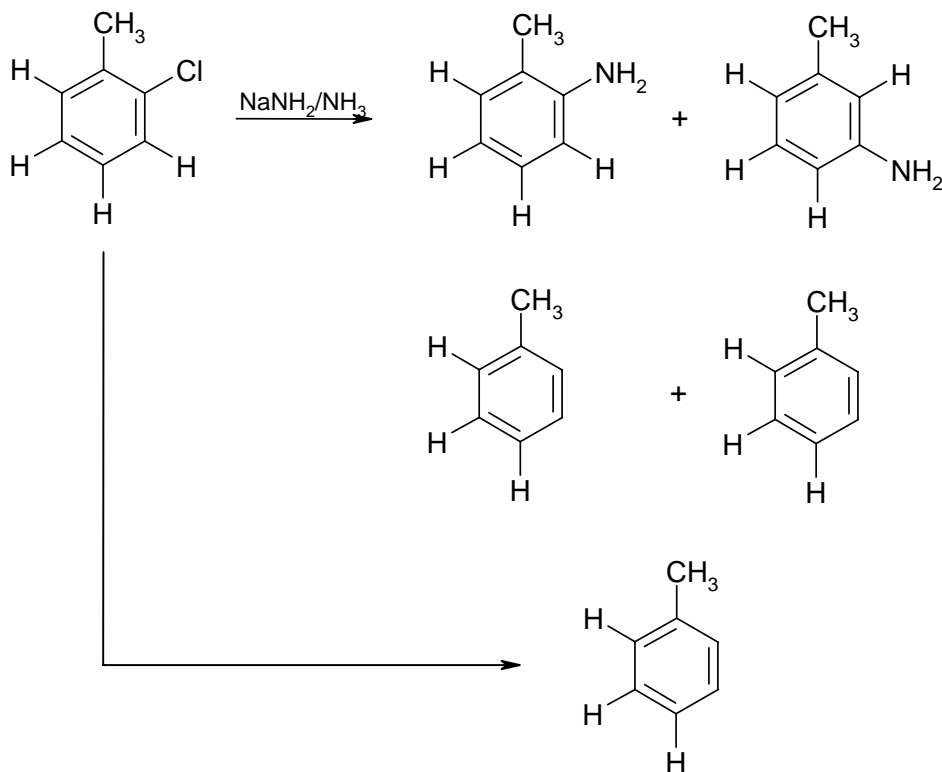
2,4-Dinitrophenylhydrazin

Eliminierungs-Additions-Mechanismus (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1092 unten -1095, 4. Aufl., 1168 unten -1171)

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 °C) umgesetzt, kommt es unter Halogenwasserstoff-Eliminierung zur Bildung eines Arins (Dehydrobenzol), das wegen der darin vorliegenden Ringspannung (CC-Dreifachbindung im sechsgliedrigen Ring) sehr reaktiv ist. Bei substituierten Aromaten erfolgt oft die Bildung von Isomerenmischungen.



Natriumphenolat



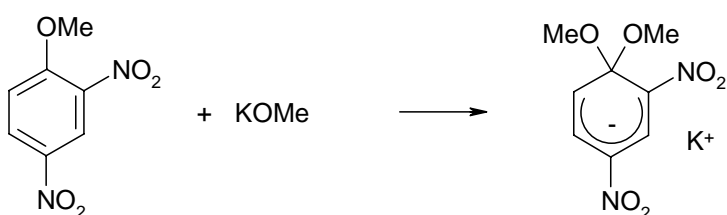
Seveso-Unglück: Bei der Herstellung von 2,4,5-Trichlorphenol aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol und Natronlauge kam es 1976 in Seveso zu einer Überhitzung und zum Austritt einer Wolke von 2,4,5-Trichlorphenol, die das als Nebenprodukt gebildete hochtoxische 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin enthielt. Details dazu siehe *Vollhardt, 3. Aufl., S. 1094, 4. Aufl., S. 1169*

Übung A30-1. Wenn *m*-Chlortoluol mit Natronlauge auf 350 °C unter Druck erhitzt wird, entstehen *o*-, *m*- und *p*-Kresol (Kresol = Methylphenol). Erklären Sie diesen Befund anhand des Reaktionsmechanismus!

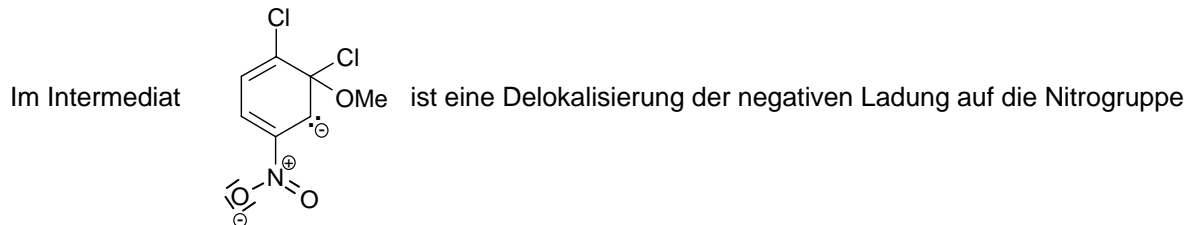
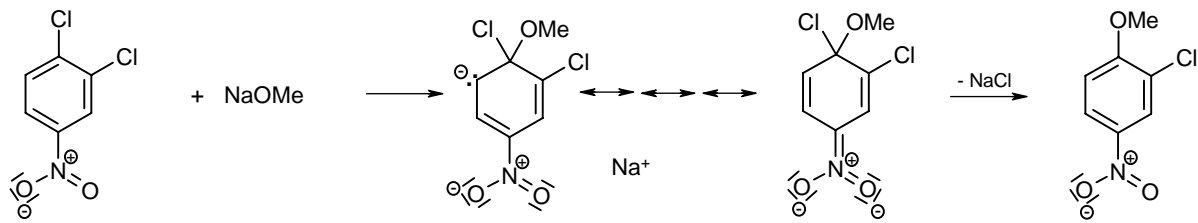
Übung B30-4. Beim Behandeln von 2-Brom-1,3-dimethylbenzol mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak tritt keine Reaktion ein. Erklären Sie!

Übung C30-1. Formulieren Sie einen Weg, der Chlorbenzol in *p*-Methoxyanilin (*p*-Aminomethoxybenzol) umwandelt! Hinweis: Wie in Vorlesung 27 besprochen, können Sie die Aminogruppe durch Reduktion der Nitrogruppe herstellen.

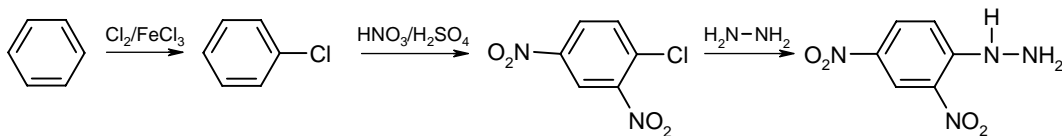
Lösung zu B30-1:



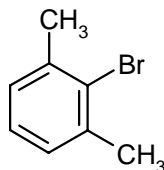
Lösung zu B30-2:



Lösung zu Übung B30-3:

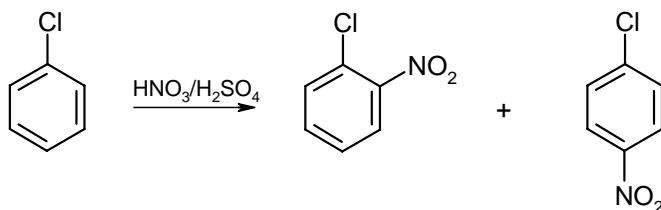


Lösung zu Übung B30-4:



Der Additions-Eliminierungsmechanismus ist nicht möglich, weil Elektronen-Akzeptoren fehlen. Der Eliminierungs-Additions-Mechanismus ist nicht möglich, weil keine zum Brom *ortho*-ständigen Wasserstoffatome vorliegen.

Lösung zu Übung C30-1:



Isomerentrennung durch Destillation oder Chromatographie. Weiterverarbeitung des *p*-Nitrochlorbenzols.

