

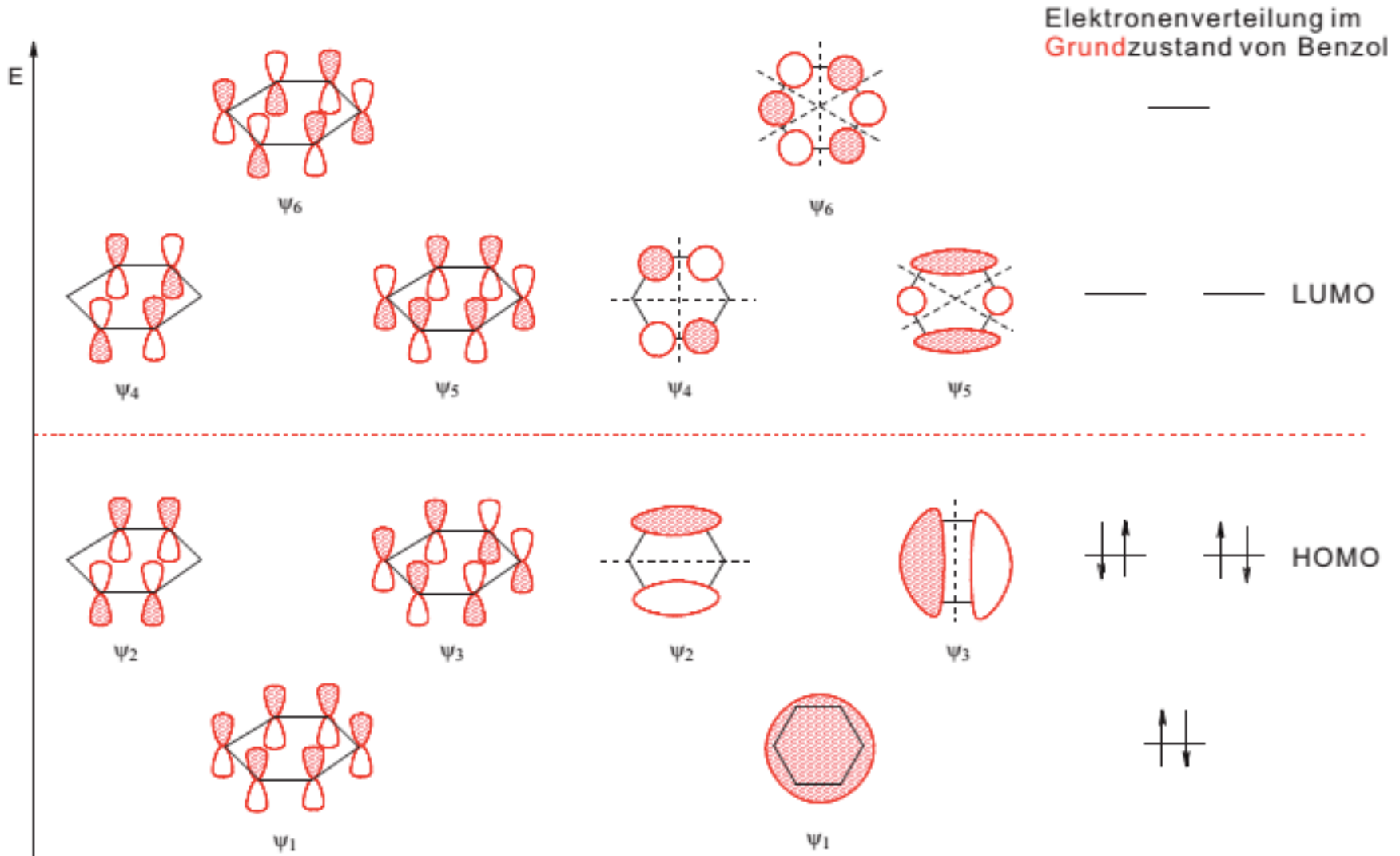
Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Benzol und dessen Homologe. Mechanismus der S_E2 -Ar-Reaktion. Orientierung in aromatischem Kern, abhängig vom ersten Substituent. Elektrophiler Mechanismus der Substitutionsreaktionen. Arene mit linear verknüpften oder anellierten Benzolringe: Biphenyl, Anthracen, Naphthalin.

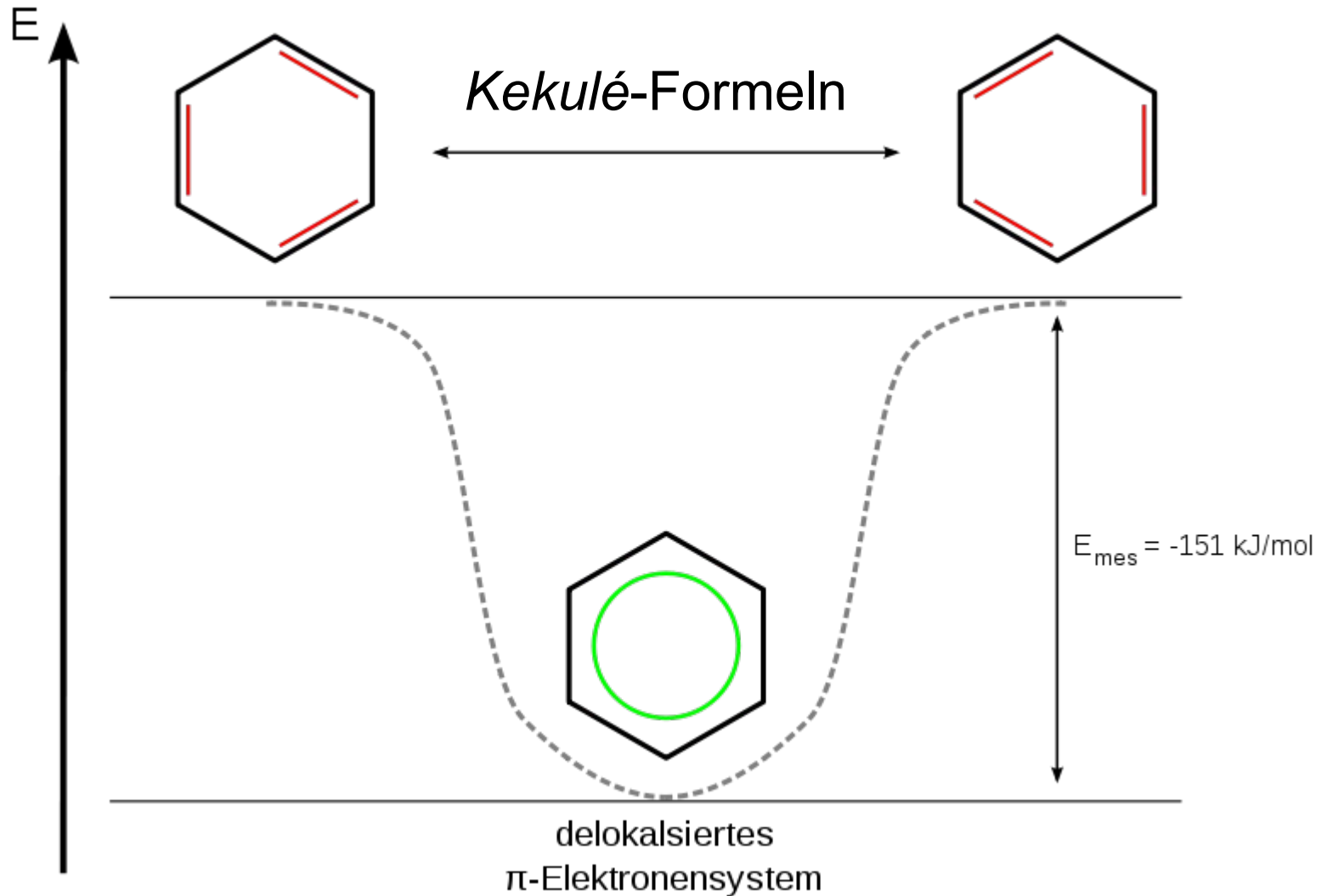
Aromatischer Zustand (Aromatizität). Erkennungskriterien von Aromaten

1. Aromaten sind **geschlossene** konjugierte ebene Ringsysteme.
2. Aromaten besitzen eine ungerade Anzahl an π -Elektronenpaaren in konjugierten Doppelbindungen: 1, 3, 5, 7, 9,...
3. Die C-C-Bindungslängen im Ringsystem sind alle gleich.
4. Die Zahl der π -Elektronen entspricht der **Hückel-Regel**:
($4n + 2$) π -Elektronen mit $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Molekülorbitale in Benzol



Benzol - Grenzstrukturen

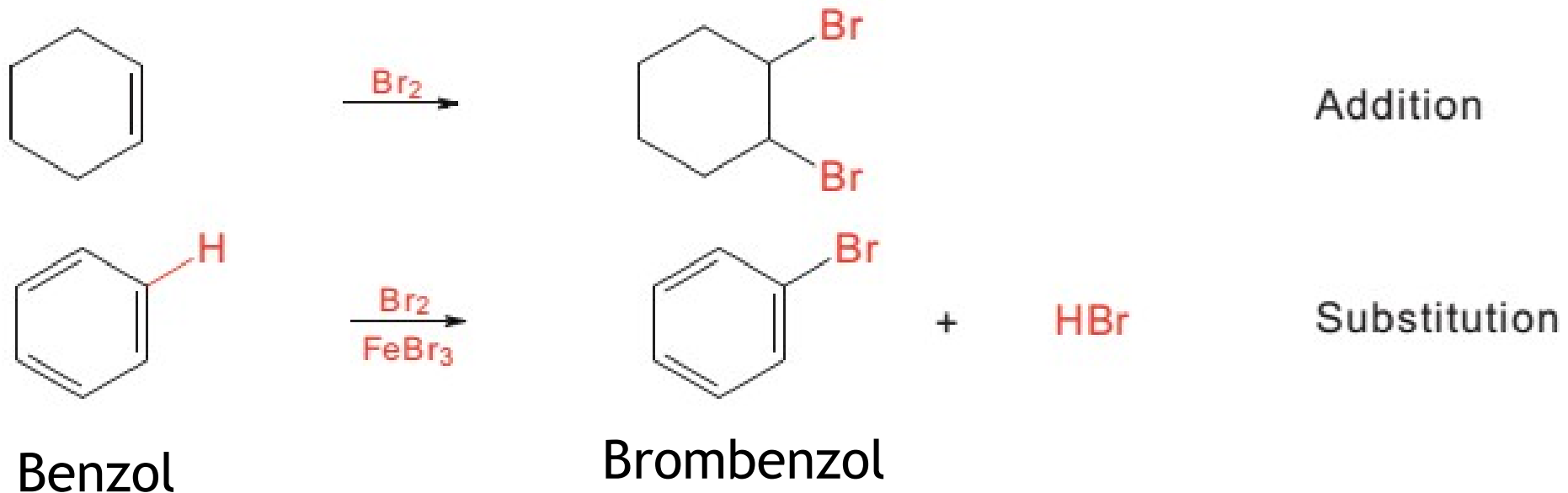


Zusammenfassung

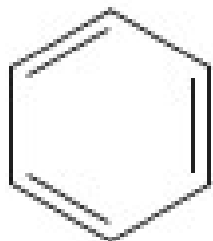
- Benzol ist ungewöhnlich stabil. Die Hydrierungswärme ist um 150 kJ/mol kleiner als für ein cyclisches Trien zu erwarten.
- Benzol besteht aus sechs identischen Ringbindungen.
- Die Bindung im Benzolring lässt sich durch die zwei mesomeren Grenzstrukturen oder durch die delokalisierten Molekülorbitale ψ_1 bis ψ_6 beschreiben.
- Bei der Formulierung von Reaktionen werden stets mesomere Grenzstrukturen verwendet, welche die Anzahl der π -Elektronen im Benzolring oder in einer σ -Zwischenstufe besser erkennen lassen.

Sonderstellung des Benzols

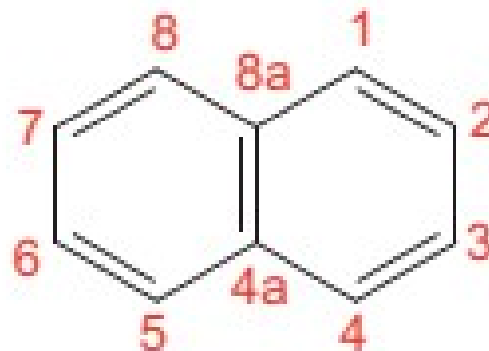
Cyclohexen und 1,3-Cyclohexadien addieren rasch Brom, Benzol setzt sich damit überhaupt nicht um. Erst in Gegenwart eines Katalysators wie FeBr_3 tritt eine Reaktion mit Brom ein; dabei addiert sich Brom jedoch nicht an eine Doppelbindung des Benzols, sondern substituiert ein Wasserstoffatom.



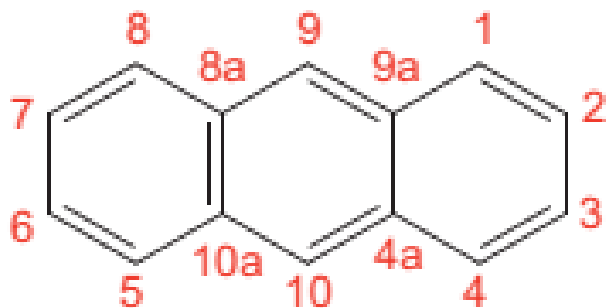
Einfache benzoide Aromaten



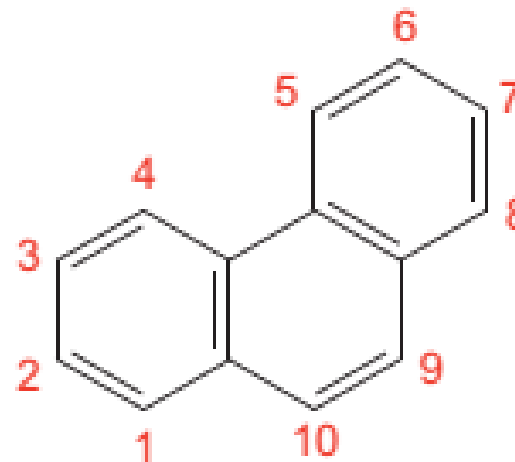
Benzol,
Sdp. 80 °C



Naphthalin,
Schmp. 80 °C

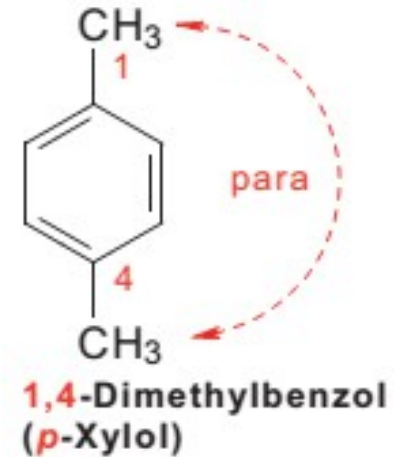
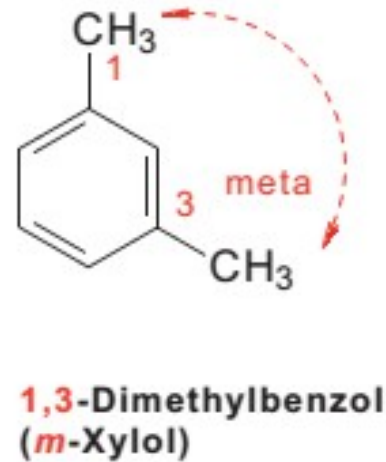
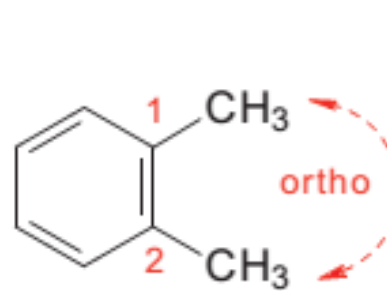
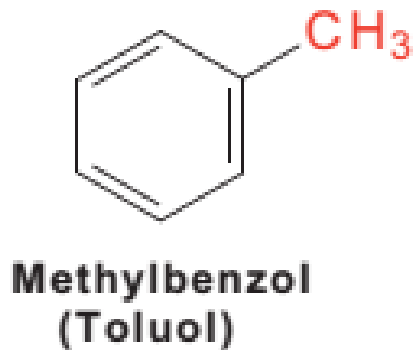


Anthracen,
Schmp. 216 °C

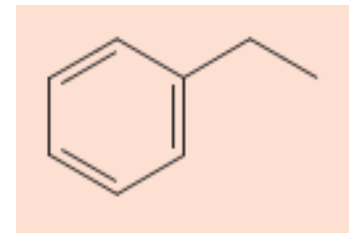


Phenanthren,
Schmp. 101 °C

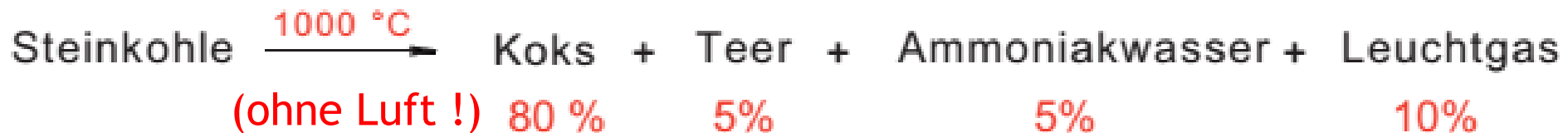
Homologe Reihe



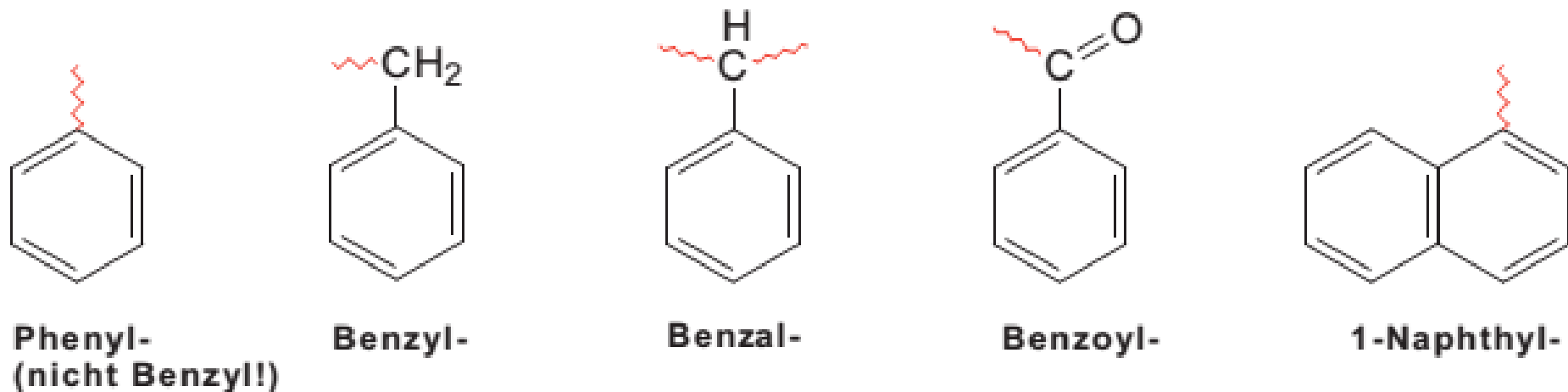
Alle drei sind Isomere des Ethylbenzols:



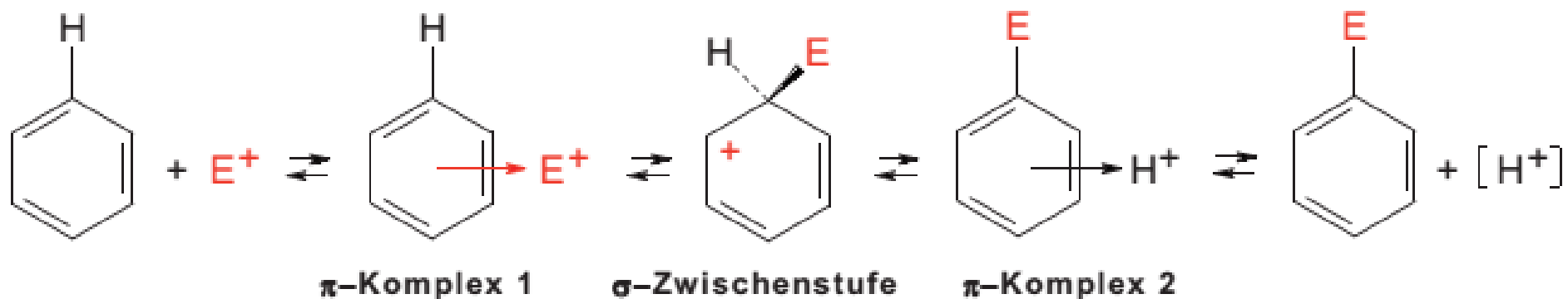
Gewinnung von Aromaten aus Erdöl und Teer:



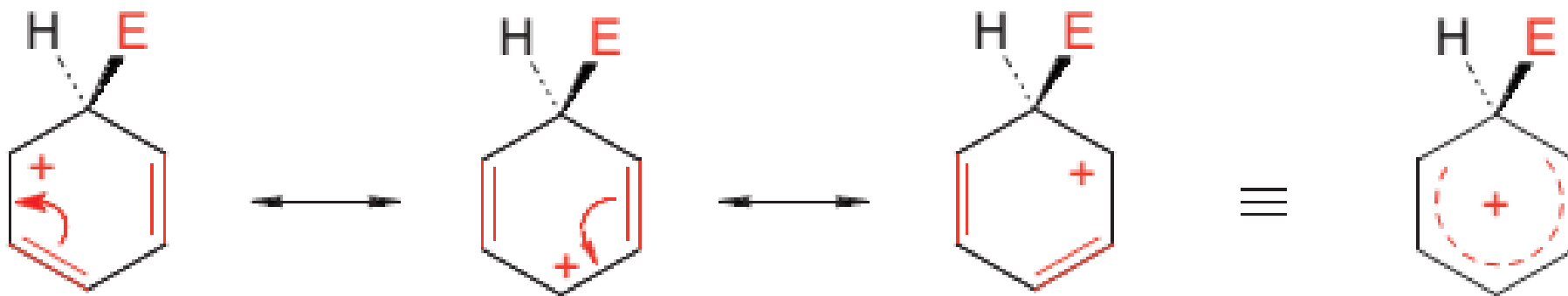
Nomenklatur: Aromatische Radikale



Elektrophile Substitution (S_E) an Benzol



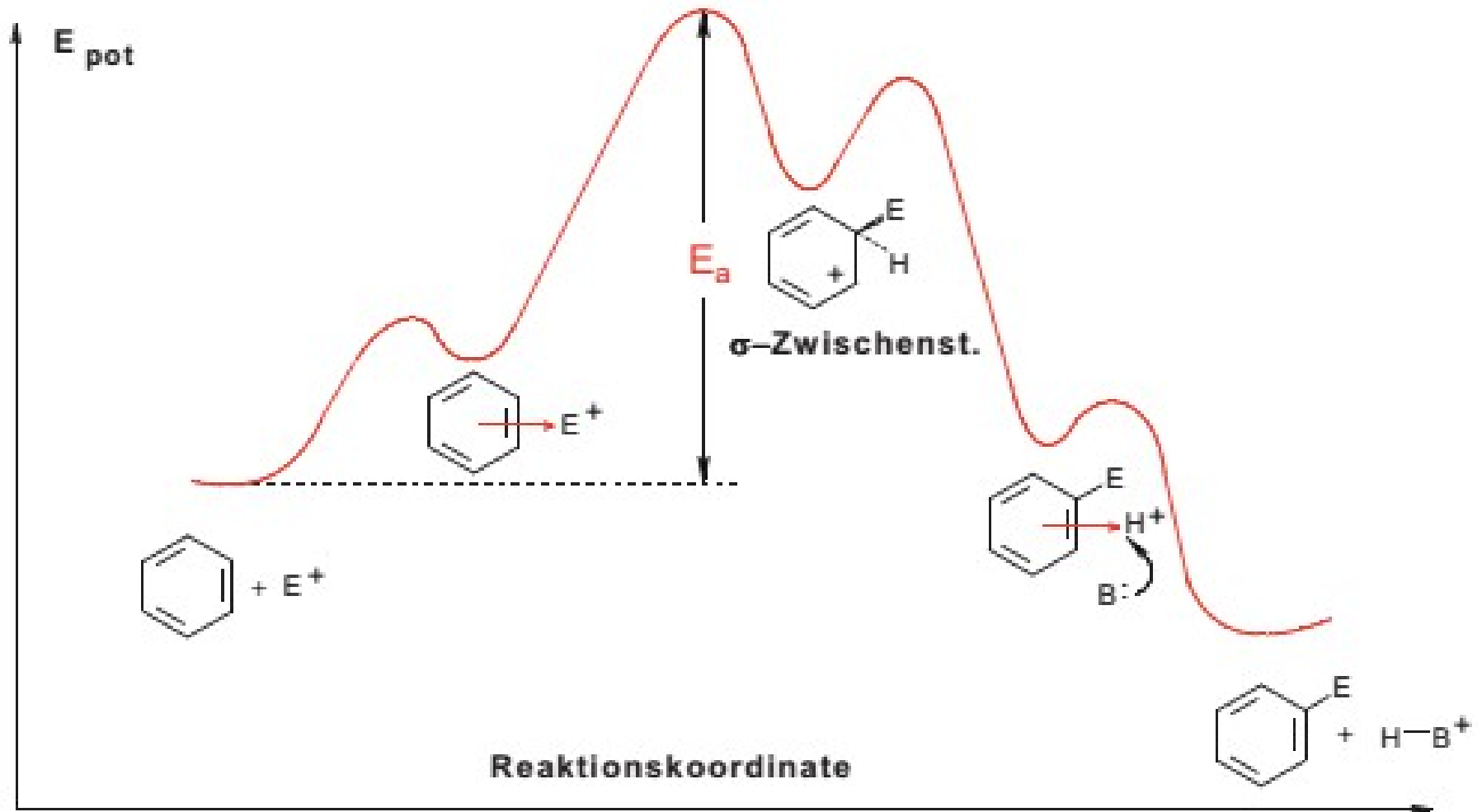
σ -Zwischenstufe (auch: σ -Komplex)



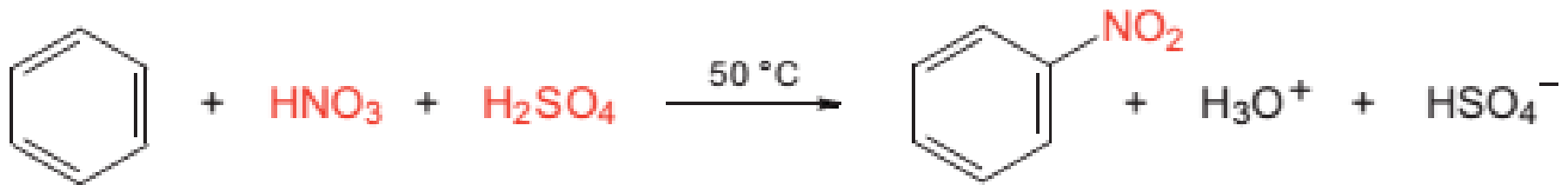
Cyclohexadienylum-Ion (drei mesomere Grenzstrukturen)

Zunächst bildet sich zwischen dem elektrophilen Reagenz E^{\oplus} und den π -Bindungen des Benzols der **π -Komplex 1**. In dem π -Komplex ist der aromatische Zustand noch vorhanden. Dieser Komplex wandelt sich anschließend in ein Cyclohexadienylum-Ion um. Das Ion wird auch **σ -Zwischenstufe** genannt; σ besagt, dass eine neue kovalente Bindung zu E^{\oplus} geknüpft ist. In der **σ -Zwischenstufe (bzw. σ -Komplex)** ist der aromatische Zustand aufgehoben.

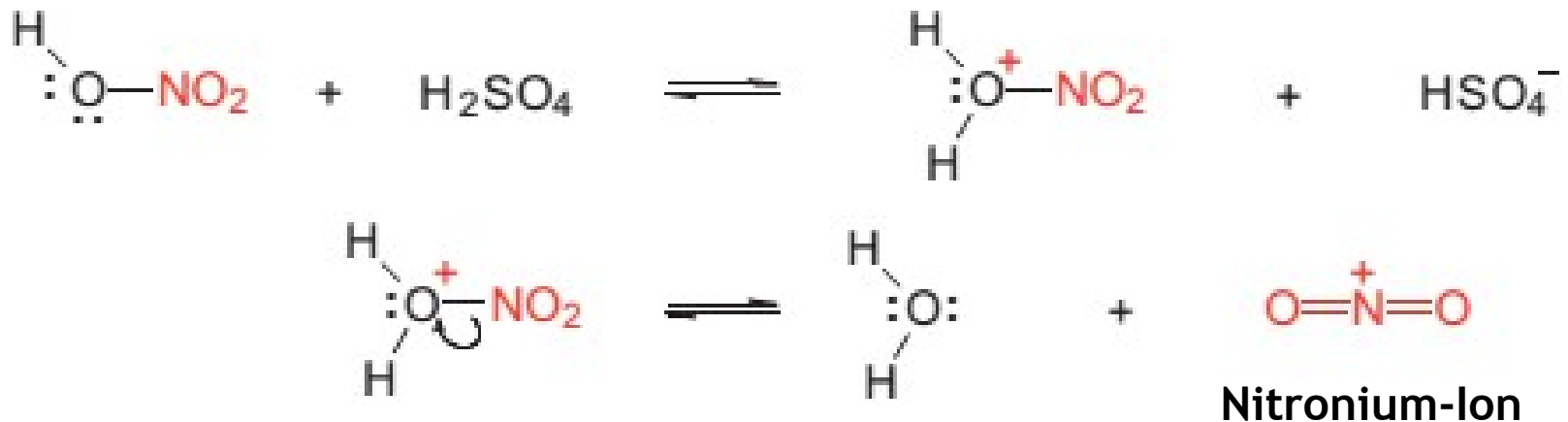
Energieprofil einer aromatischen Substitution S_E



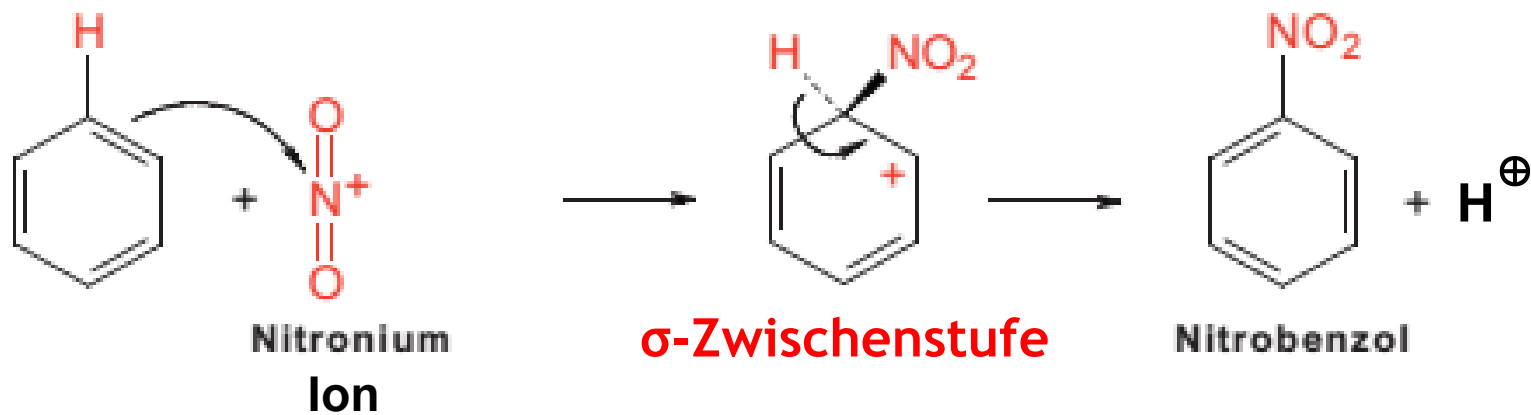
Nitrierung von Benzol



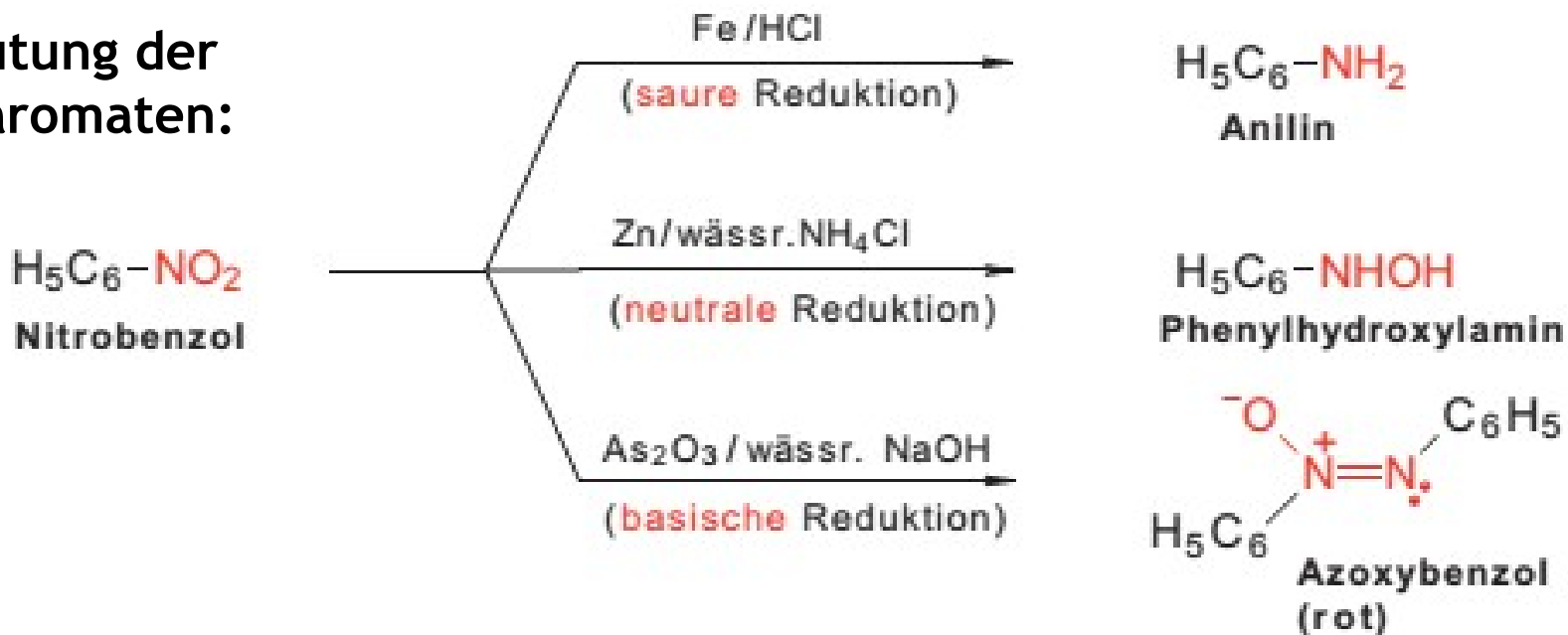
Das **elektrophile Reagenz** ist auch hier ein **Nitronium-Ion**, welches sich aus der Nitriersäure in einer Gleichgewichtsreaktion bildet.



Nächster Schritt:



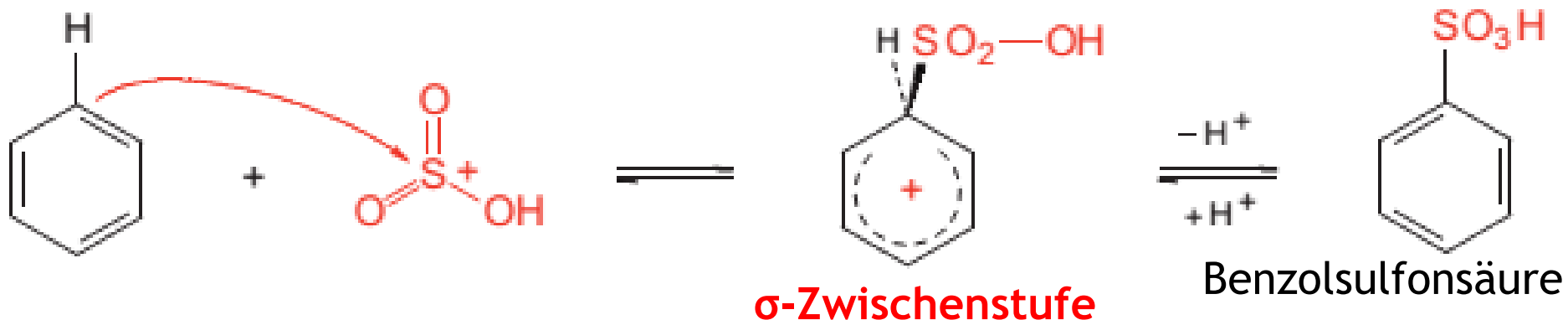
Bedeutung der Nitroaromaten:



Sulfonierung von Benzol



Reversibel, die Umkehr heißt **Desulfonierung** !



Ähnlich: Sulfochlorierung



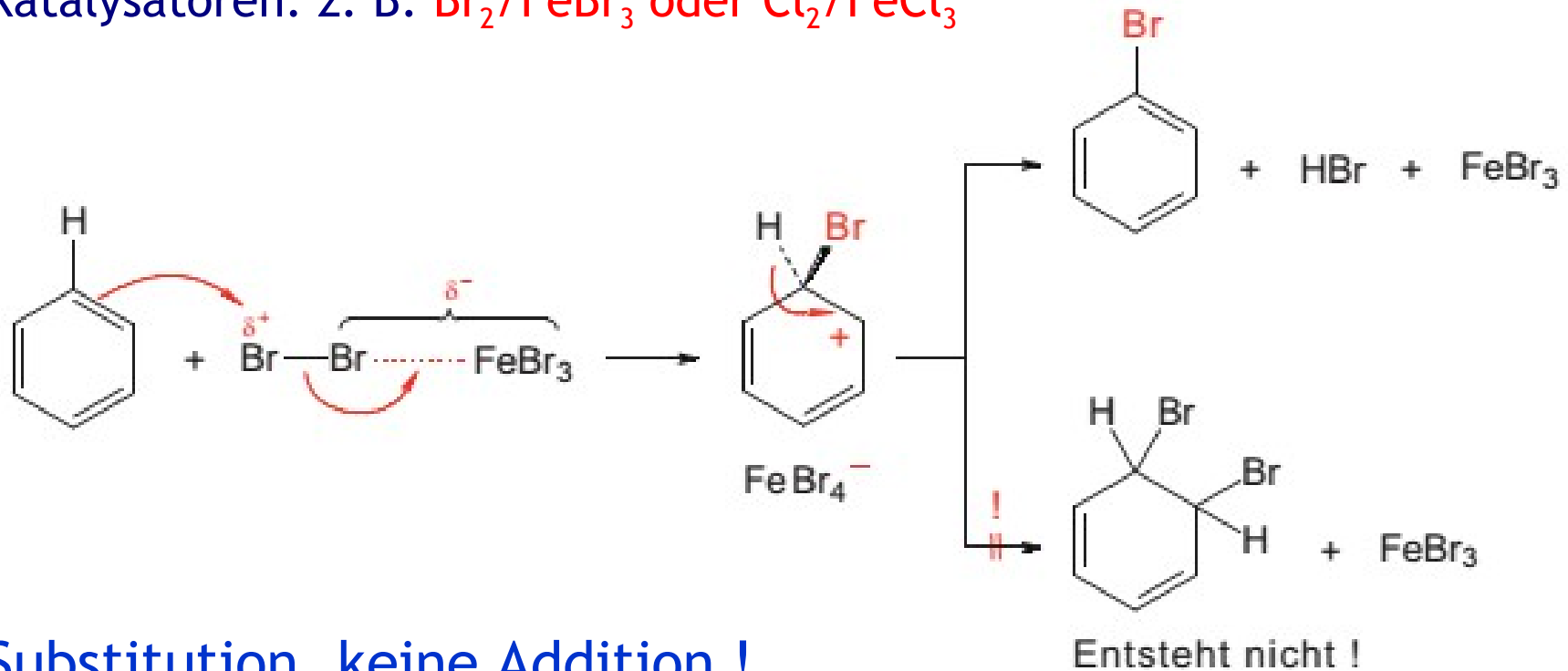
Chlorsulfonsäure

Benzolsulfonylchlorid

Halogenierung von Benzol

Die Rolle der Lewisäure, meistens FeX_3 , besteht darin, das unpolare Halogen zu polarisieren. Hierbei erhält ein Bromatom eine δ^+ -Ladung, wodurch es zu einer elektrophilen Reaktion befähigt ist.

Katalysatoren: z. B. $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$ oder $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$

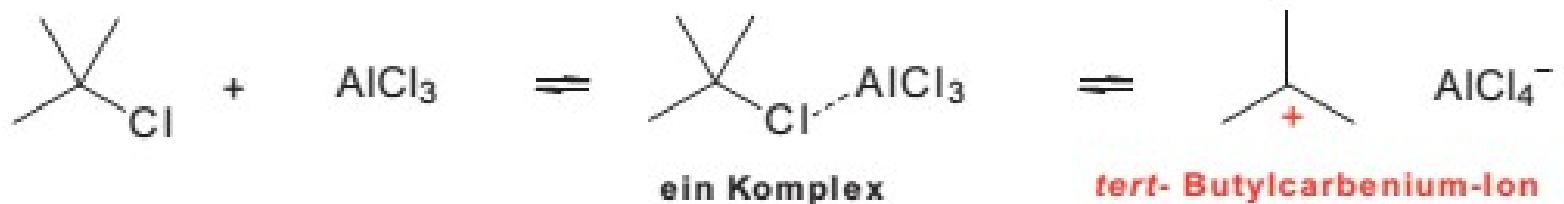


Substitution, keine Addition !

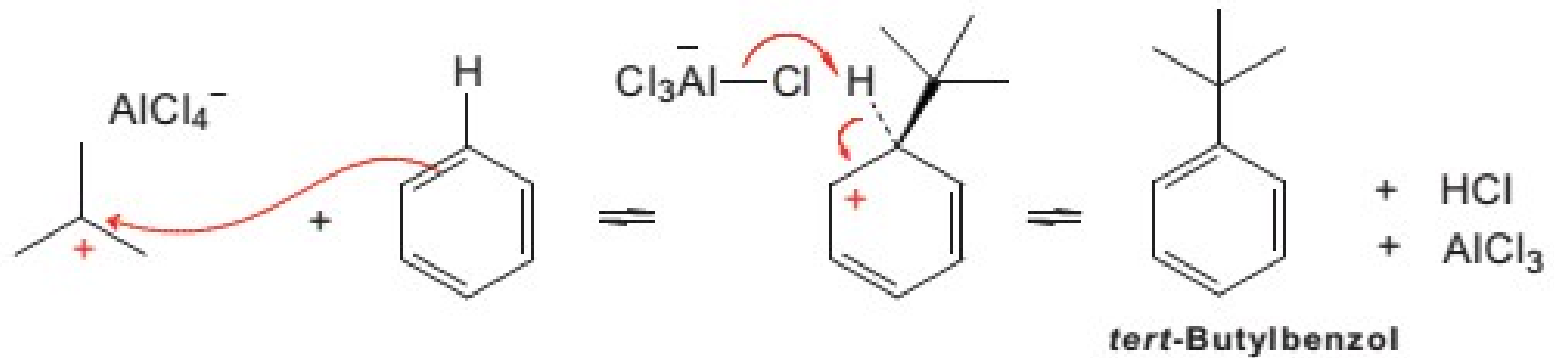
Alkylierung von Benzol

1. Nach *Friedel-Crafts* aus Alkylhalogeniden und AlCl_3 :

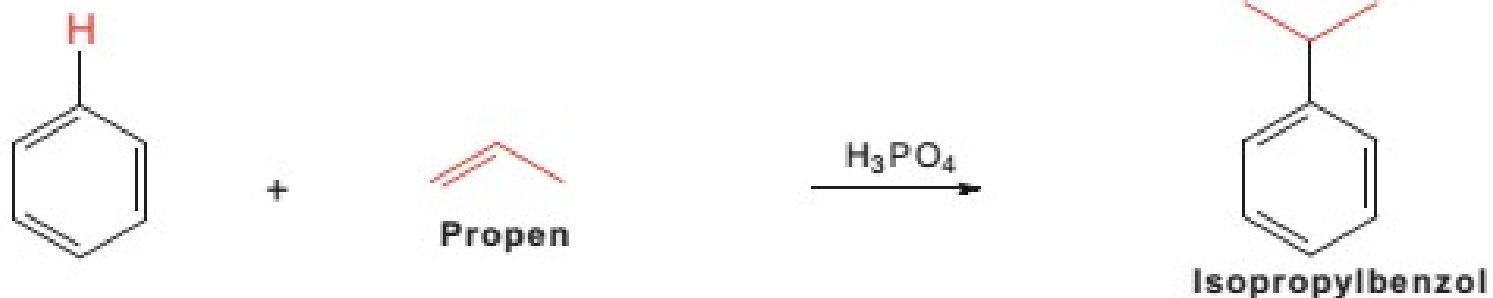
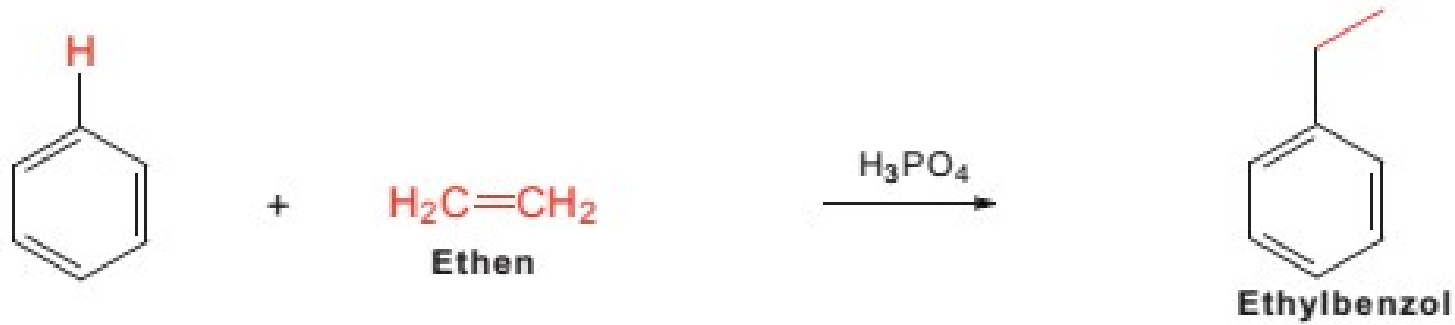
Reaktionsfolge 1: **Bildung** des Carbenium-Ions



Reaktionsfolge 2: **Reaktion** des Carbenium-Ions



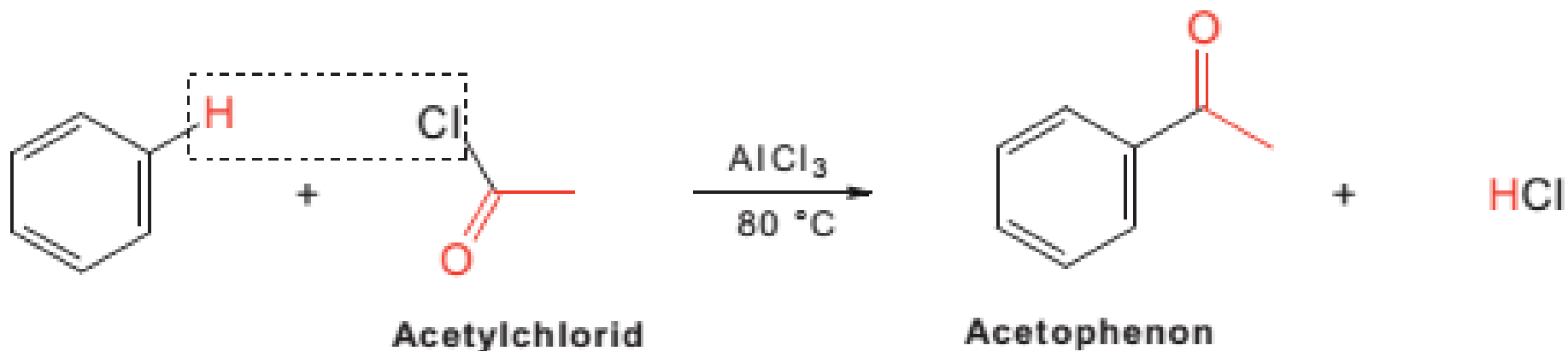
2. Alkylierung mit Alkenen:



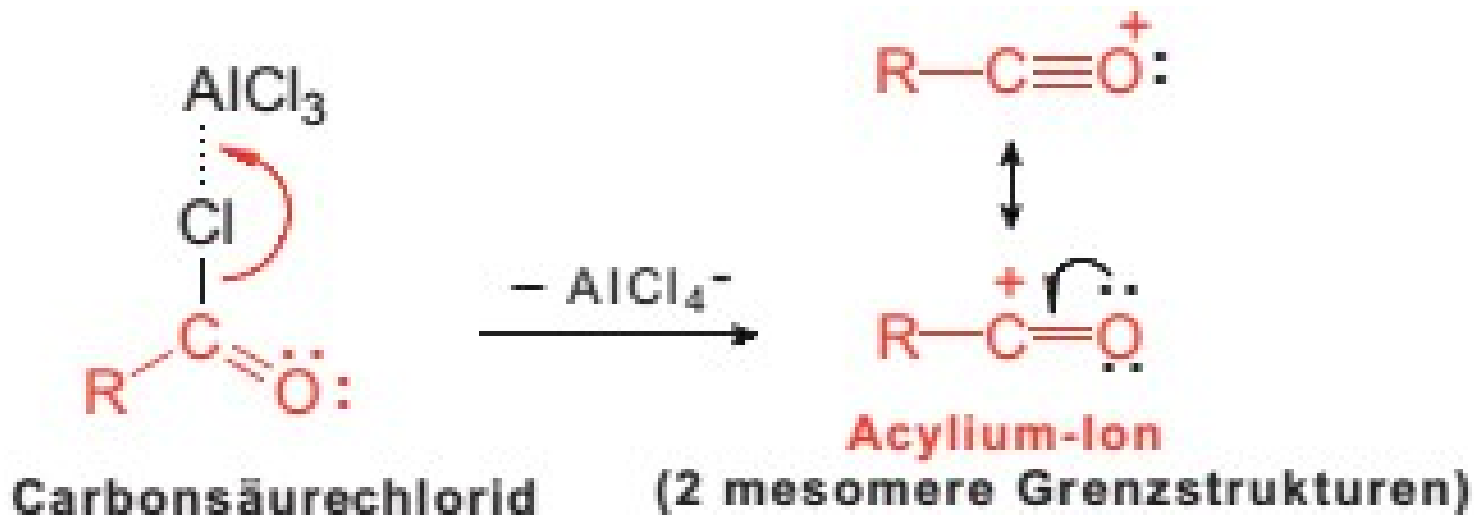
Hierbei wird zunächst das Alken protoniert, wobei die Addition des Protons der *Markownikow*-Regel folgt:



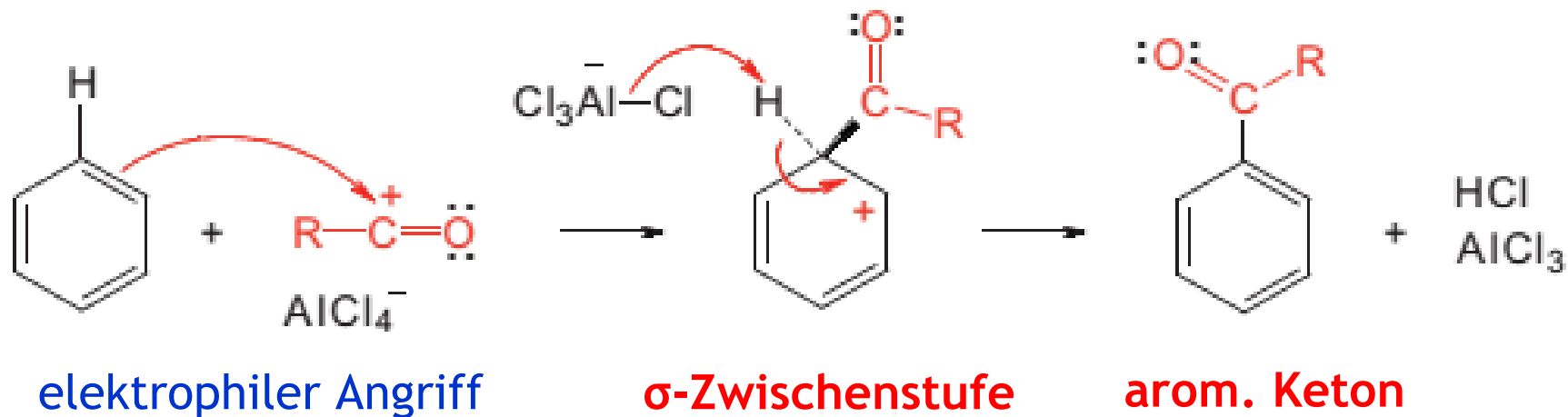
Acylierung von Benzol nach *Friedel-Crafts*



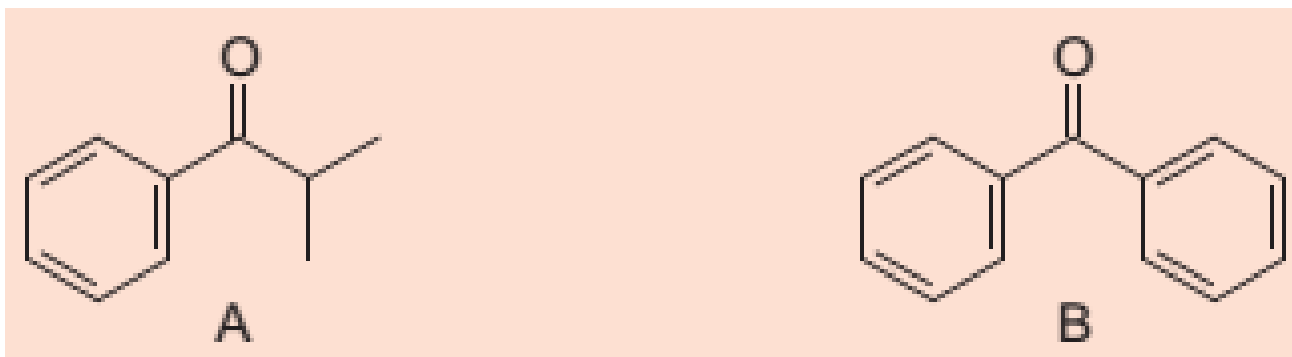
Rolle des Katalysators AlCl_3 :



Zweiter Schritt:



Aufgabe: Aus welchen Vorstufen können die beiden aromatischen Ketone A und B hergestellt werden?



Lenkung der Zweitsubstitution (S_E) durch Erstsubstituenten

Enthält der Benzolring bereits einen Substituenten, so beeinflusst dieser den Eintritt eines weiteren Substituenten auf *zweierlei Weise*: **Erstens** beeinflusst er die Geschwindigkeit der elektrophilen Substitution. **Zweitens** lenkt er den neu hinzukommenden Substituenten in bestimmte Positionen des Aromaten.

Lenkung der Zweitsubstitution (S_E) durch Ersts substituenten

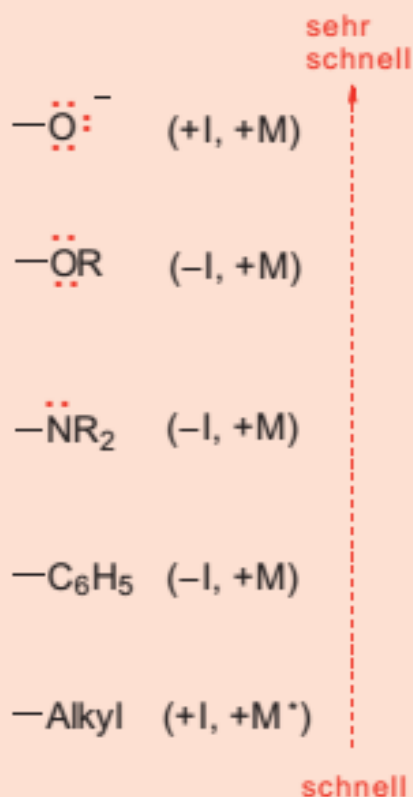
Die Bevorzugung einer bestimmten Position gegenüber einer anderen nennt man **Regioselektivität**. Die elektrophile Substitution (S_E) ist also eine **regioselektive** Reaktion !

- **Gruppe 1**: Substituenten, die beschleunigen und vorzugsweise in die **o- und p-Stellung** dirigieren.
- **Gruppe 2**: Substituenten, die verlangsamen, aber ebenfalls vorzugsweise in die **o- und p-Stellung** dirigieren.
- **Gruppe 3**: Substituenten, die verlangsamen und in die **m-Stellung** dirigieren.

Tabelle. Einteilung der Substituenten am Benzolring in 3 Gruppen gemäß ihren induktiven und mesomeren Effekten I und M. Pfeile: relative Geschwindigkeiten

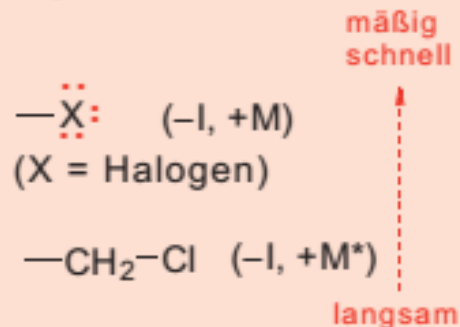
Gruppe 1:

Substituenten, die **beschleunigen** u. zur *o,p*-Position lenken



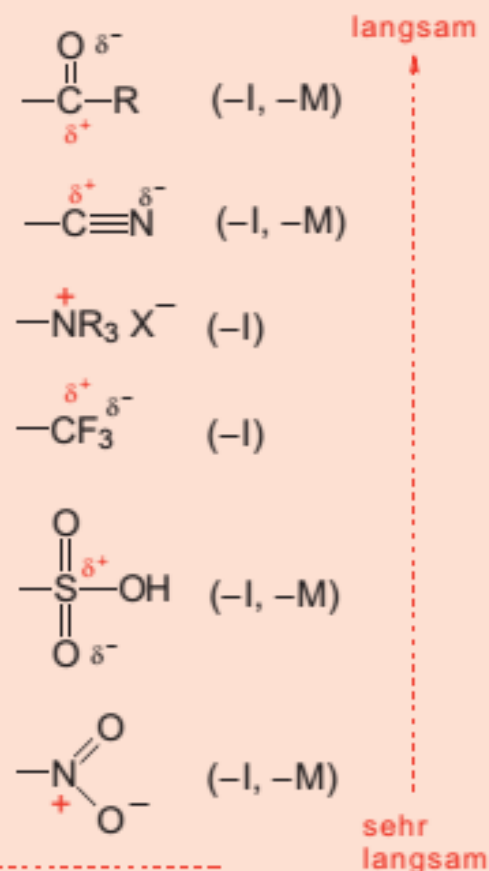
Gruppe 2:

Substituenten, die **verlangsamen** u. zur *o,p*-Position lenken



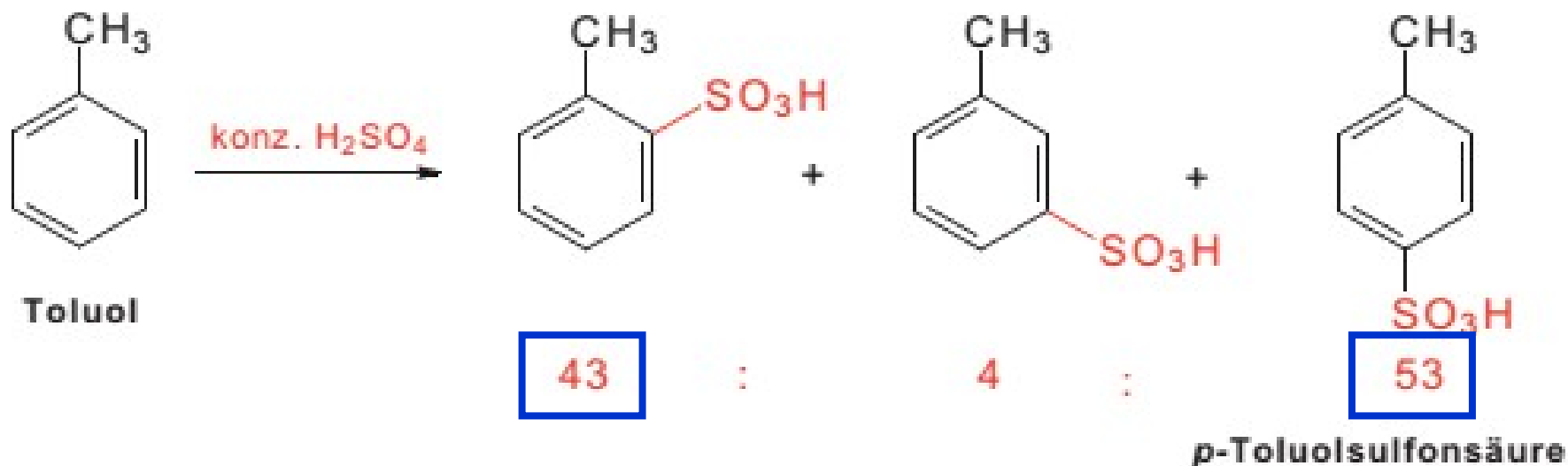
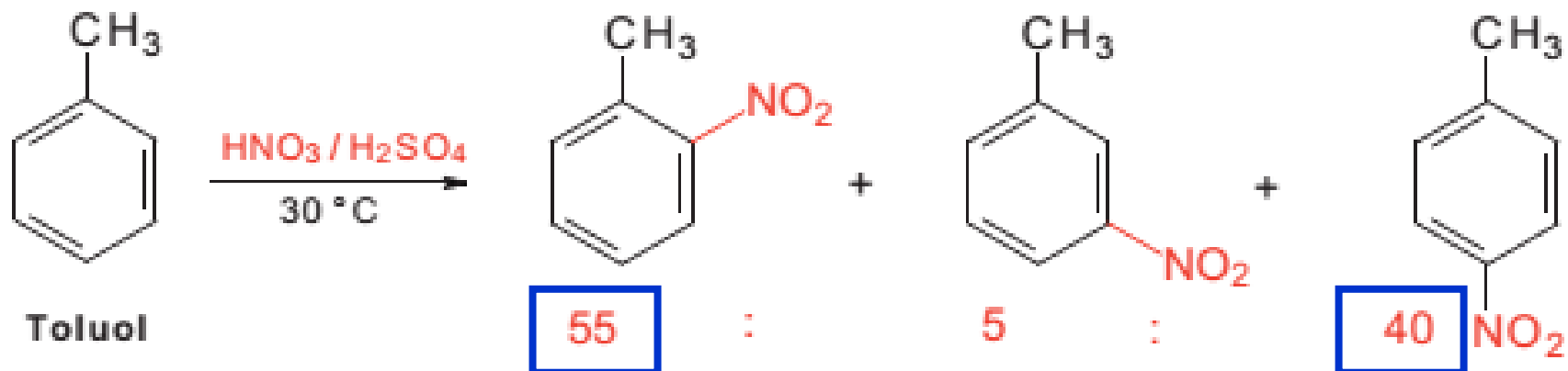
Gruppe 3:

Substituenten, die stark **verlangsamen** u. zur *m*-Position lenken

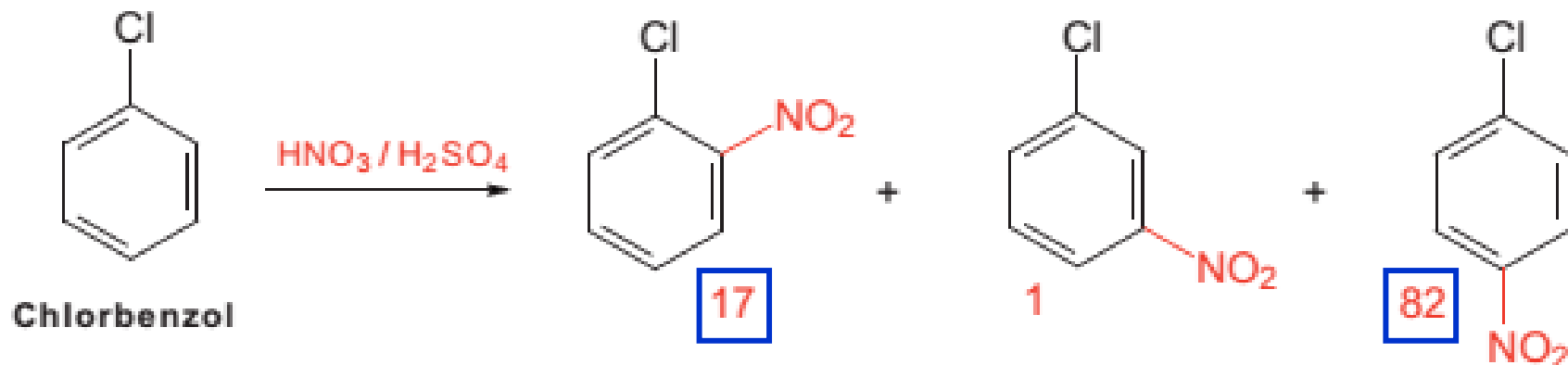


*) Für den +M-Effekt ist die Hyperkonjugation verantwortlich, Kap. 6, Abschn. 8.1.

Beispiele: zur **Gruppe 1** gehört **Methyl** (+I,+M-Effekte):



Zur **Gruppe 2** zählt **Chlor** (-I, +M-Effekt): S_E verläuft langsamer als am Benzol, aber ebenfalls in *o*-,*p*-Stellung:



Zur **Gruppe 3** gehört die **Nitro**gruppe: -I und -M-Effekte, stark desaktiviert den Benzolring, tritt eine langsame S_E Reaktion ein; bildet sich hauptsächlich das *m*-Isomer:

