

Kapitel 11: Aromatische Kohlenwasserstoffe

Freies Lehrbuch der organischen Chemie von H. Hoffmeister und C. Ziegler
(unter GNU Free Documentation License, Version 1.2 (GPL)).

Die jeweils aktuellste Fassung finden Sie unter: <https://hoffmeister.it/index.php/chemiebuch-organik>

Inhalt

Kapitel 11: Aromatische Kohlenwasserstoffe.....	1
Inhalt.....	2
Kekulé's Bestimmung einer seltsamen Summenformel.....	4
Was sind Aromaten?.....	5
Reaktionen von Aromaten.....	6
Beispielverbindungen:.....	6
Unterscheidung der verschiedenen Typen:.....	6
Es gelten vier Bedingungen, damit ein Stoff ein Aromat ist:.....	6
Der bekannteste Aromat: Benzol (C ₆ H ₆).....	7
Eigenschaften und aromatische Struktur von Benzol.....	7
Vorkommen und Verwendung von Benzol.....	7
Eigenschaften von Benzol:.....	7
Geschichte der Strukturaufklärung des Benzols.....	8
Mesomerie von Aromaten.....	8
Die Hückel-Regel zum Erkennen von Aromaten.....	9
Anwendung der Hückel-Regel:.....	9
Stabilität der Aromaten.....	9
Antiaromaten.....	10
Cyclobutadien ist ein Antiaromat:.....	10
Mesomeriestabilisierung des Benzol.....	11
Mesomere Effekte.....	12
+ M-Effekt:.....	12
Substituenten mit +M-Effekt.....	12
–M-Effekt:.....	13
Substituenten mit –M-Effekt.....	13
Die Stärke der M-Effekte:.....	13
Verschiedene Aromaten im Vergleich.....	14
a) Fünfringige Aromaten.....	14
b) Sechsringige Aromaten.....	16
Mesomerieenergie und Mesomeriestabilisierung bei Benzol.....	17
Vergleich der Hydrierungswärmen von Cyclohexen, Cyclohexadien und Benzol:.....	17
Das Cyclopropenokation - ein Aromat?.....	18
Cyclopropeniumsalze: Aromaten, oder nicht?.....	18
Freiarbeit Aromaten: 1. Was sind Aromaten?.....	19
Freiarbeit Aromaten: 2. Nomenklatur der Aromaten.....	20
Freiarbeit Aromaten: 3. Die elektrophile aromatische Substitution.....	21
Freiarbeit Aromaten: 4. Phenol und seine Besonderheiten.....	22
Freiarbeit Aromaten: 5. Anilin - ist keine Lauge, aber eine Base.....	23
Freiarbeit Aromaten: 6. Toluol und andere Benzol Derivate.....	24
Anilin und seine Reaktionen.....	25
Eigenschaften von Anilin:.....	25
Mesomere Grenzstrukturen von Anilin:.....	25
Lösung:.....	26
Die eigentliche Nitrierung von Benzol:.....	26
Phenol - Säure oder Base?.....	28
Eigenschaften von Phenol:.....	28
Elektrophile Substitutionen an Aromaten.....	29
1. Bromierung von Benzol.....	29
Notwendige Fachbegriffe: elektrophile Substitution, Katalysator, σ -Komplex, Rearomatisierung uvm.....	29
Energiediagramm der elektrophilen Substitution.....	30
2. Nitrierung von Benzol durch elektrophile Substitutionen.....	31
2b. Umwandlung von Nitrobenzol zu Anilin durch Oxidation:.....	31
Nitrierung von Benzol.....	32
3. Sulfonierung von Benzol.....	33
4. Friedel-Crafts-Alkylierung.....	34
5. Friedel-Crafts-Acylierung.....	34

Zweitsubstitution.....	35
a) Erstsustituenten, welche die Elektronendichte im Ringsystem erhöhen (+M / +I).....	36
b) Erstsustituenten, welche die Elektronendichte im Ringsystem verringern (-M / -I).....	37
Dirigierende Wirkung von Erstsustituenten auf den Ort der Zweitsubstitution.....	38
c) Zusammenfassende Übersicht.....	39
Die Stärke der I-Effekte:.....	39
Die Stärke der M-Effekte:.....	39

Kekulé's Bestimmung einer seltsamen Summenformel

Der Chemiker Kekulé hat bei Untersuchungen eine Verbindung gefunden, welche bei einer Masse von 146,25mg nach Verdunstung nur 42ml Volumen einnimmt. Er bestimme daraus die Summenformel der Verbindung. Kannst Du das auch? ;-)

Lösung:

Die Lösung erfolgt über das molare Volumen: **$V_m = V/n$ (=22,4l/mol bei Normalbedingungen)**

=> 1mol jeden Gases (egal welches) nimmt bei Normalbedingungen ein Volumen von 22,4 l einnimmt

Gegeben:

m: 0,14625g

V = 0,042l

$V_m = 22,4 \text{ mol/l}$

n = ?

=> einsetzen in das molare Volumen:

$$V_m = V/n \Leftrightarrow n = V/V_m \quad \Leftrightarrow n = 0,042\text{l}/22,4 \text{ l/mol} = \underline{0,001875 \text{ mol}}$$

Da man nun $n = 0,00187 \text{ mol}$ hat und die Masse gegeben ist, kann man nun doch nun alles in das Gesetz der molaren Masse einsetzen und so die molare Masse bestimmen:

$$n = m/M \Rightarrow M = m/n \Rightarrow M = 0,14625\text{g}/0,001875 \text{ mol} = \underline{78,0000 \text{ g/mol}}$$

Da $M_C = 12,011\text{g/mol}$ und $M_H = 1,008\text{g/mol}$ (beide aus dem PSE abgelesen) bekannt sind, kann man durch etwas knobeln und addieren probieren, bis 78g/mol rauskommt.

$$\text{z.B. } 6 \cdot 12\text{g/mol} + 6 \cdot 1\text{g/mol} = 72\text{g/mol}$$

$$\Rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$$

Die von Kekulé gefundene unbekanntete Verbindung hatte die Summenformel **C_6H_{12}** .

Kannst Du eine Strukturformel dazu finden?

Was sind Aromaten?

Die Aromaten sind eine besondere Verbindungsklasse der organischen Chemie. Ihr Hauptmerkmal ist ihre besondere Bindungsstruktur (konjugierten Doppelbindungen¹) in Ringform. Sie unterscheiden sich in der Regel deutlich in ihren Eigenschaften von den kettenförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen (auch aliphatische Kohlenwasserstoffe genannt).

Geschichte:

Der erste Aromat, den man entdeckte, war das Benzol (C₆H₆). Von seinem Geruch stammt die Bezeichnung Aromat (Griechisch: Aroma = Duft).

Bald fand man auch Stoffe mit ähnlichen Eigenschaften, welche einen anderen Aufbau zeigte. Man bemerkte schnell, dass diese Verbindungen trotz Doppelbindungen nicht leicht zu Additionsreaktionen zu bewegen waren.

Gemeinsame Eigenschaften waren:

- mehrfach ungesättigt (also mehrere Doppelbindungen)
- zyklische, fast immer planare (!) Moleküle
- alle Atome des Rings sind sp²-hybridisiert (nur LK)
- gegenüber der Addition an der Doppelbindung relativ reaktionsträge
- neigen stattdessen zur eine Substitution an der Doppelbindung
- das Bindungssystem aus konjugierten Doppelbindungen ist für die hohe Stabilität des Moleküls verantwortlich. Um die Bindungen aufzubrechen ist vergleichsweise viel Energie notwendig.

**Der aromatische Zustand wird definiert durch die Anforderungen:
cyclischer & planarer Aufbau, konjugiertes Doppelbindungssystem und Erfüllen des wichtigsten Kriteriums, der Hückel-Regel!**

**Hückel-Regel: Die Zahl der delokalisierten π-Elektronen muss bei Aromaten der Formel = 4n+2 entsprechen.
(z.B. 2, 6, 10, 14)**

**Der bekannteste Vertreter der Aromaten ist das Benzol.
(nach der Hückel-Regel besitzt Benzol 6π-Elektronen.)**

¹ konjugiert bedeutet, dass abwechselnd einfache und Doppelbindungen vorliegen

Reaktionen von Aromaten

Additionsreaktionen am Aromaten sind aufgrund der festen Bindungsstruktur schwierig. Aromaten reagieren überwiegend nach dem Mechanismus der elektrophilen Substitution (z.B. Sulfonierung, Nitrierung). Nukleophile, aromatische Substitution sind selten.

Aromaten lassen sich mehrfach substituieren. Dafür gelten dann besondere Regeln (siehe weiter hinten im Kapitel: „Zweitsubstitution“).

Beispielverbindungen:

Aromatische Kohlenwasserstoffe werden auch Arene genannt. Beispiele dafür sind:

- Benzol C_6H_6
- Toluol (Methylbenzol) $C_6H_5-CH_3$
- Xylol (Dimethylbenzol) $CH_3-C_6H_4-CH_3$
- Mesitylen (Trimethylbenzol) $C_6H_3(CH_3)_3$

Kohlenwasserstoffe mit mehreren Ringen werden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe genannt, das sind zum Beispiel:

- Naphthalin $C_{10}H_8$ (Aufbau aus zwei verbundenen Ringen)
- Azulen $C_{10}H_8$ (2 Ringe; Fünf-/Siebenring)
- Anthracen $C_{14}H_{10}$ (3 Ringe)

Unterscheidung der verschiedenen Typen:

- Es gibt auch anorganische Aromaten. Sie sind aber vergleichsweise selten in der Natur zu finden. Ein Beispiel wäre: Borazol $B_3N_3H_6$ (es lässt sich formal vom Benzol C_6H_6 ableiten. Allerdings ist der aromatische Charakter der Verbindung eher klein, da die Elektronendichte vor allem stark an den Stickstoffatomen lokalisiert ist (anstatt über den Ring gleichmäßig verteilt ist).
- Man unterscheidet zwischen:
 - aromatischen Ringsystemen, welche nur aus Kohlenstoffatomen bestehen, (Carbocyclen). Dazu gehören z.B. Benzol und Naphthalin ($C_{10}H_8$).
 - Heteroaromaten (Heterocyclen) haben in ihrem Ringsystem auch andere Elemente (z.B. Stickstoff oder Sauerstoff). Ein Beispiel ist Pyridin (C_5H_5N).
- An aromatische carbocyclische Verbindungen können Wasserstoffe durch andere Gruppen substituiert werden. So kann aus Benzol (C_6H_6) durch Anlagerung einer Methylgruppe Toluol ($C_6H_5-CH_3$) entstehen. Durch Anlagerung einer Hydroxygruppe wird aus Benzol dann Phenol (C_6H_5-OH).
- Aromatische Systeme können aus mehr als einem Ring bestehen. So ist Naphthalin $C_{10}H_8$ ein bicyclischer Aromat mit 10 π -Elektronen, welche über die beiden Ringe verteilt sind.

Es gelten vier Bedingungen, damit ein Stoff ein Aromat ist:

- cyclischer Aufbau
- planare Geometrie
- konjugiertes Doppelbindungssystem
- erfüllen der Hückel-Regel

Zusatzinformationen

<https://de.wikipedia.org/wiki/Aromaten>

Der bekannteste Aromat: Benzol (C₆H₆)

Eigenschaften und aromatische Struktur von Benzol

Das erste Mal, dass Wissenschaftler auf Benzol aufmerksam wurden, war beim Prozess des Entgasens von Steinkohle. Dies führte man im 19. Jahrhundert durch, um beispielsweise Gas für Straßenlaternen zu gewinnen. Als Nebenprodukt fand man eine bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeit, welche besonders aromatisch riecht. Der Chemiker Justus Liebig nannte sie Benzol.

Benzol ist besonders dünnflüssig und verbrennt an der Luft mit oranger und rußender Flamme. Schon bei Raumtemperatur ist es allerdings leicht flüchtig, so dass seine Dämpfe besonders feuergefährlich sind. Den Umgang damit sollte man meiden, da es als über die Haut in den Körper eindringt und die Lunge eingeatmet wird und im Körper als Zellgift wirkt. Es schädigt das Knochenmark, die Leber und die Nieren sowie die Bildung der roten Blutkörperchen. Schon geringe Mengen führen beim Einatmen zu Schwindel und Erbrechen. Höhere Konzentrationen führen zur Bewusstlosigkeit. Langfristig ist es krebserregend (=cancerogen).

Benzol ist apolar und mischt sich demzufolge nicht mit Wasser. Es ist aufgrund seines apolaren Charakters ein gutes Lösungsmittel für apolare Stoffe und somit ein wichtiger Rohstoff der chemischen Industrie.

Vorkommen und Verwendung von Benzol

Man findet Benzol in Steinkohle und Erdöl. Bei der Verbrennung von Benzin und Diesel wird es demzufolge freigesetzt. Auch wenn der Anteil im Laufe der letzten Jahre in Treibstoffen stetig abgenommen hat, so werden immer noch 75% der Emissionen durch den Verkehr freigesetzt.

Es entsteht ebenfalls beim Verbrennen von Tabak. (10-100 µg pro Zigarette). Auch durch Vulkanausbrüchen oder bei unvollständigen Bränden (sogenannten Schwelbränden) kann es entstehen und freigesetzt werden.

Lebensmittel, die an Tankstellen verkauft werden, waren in den letzten Jahren immer wieder durch verhältnismäßig hohe Benzolbelastung aufgefallen. Selbst bei eingeschweißten Lebensmitteln konnten leicht erhöhte Konzentrationen gemessen werden. Ursache ist ein geringer Benzolanteil im Benzin, der offensichtlich durch die Luft zu den Lebensmitteln.

Viele Substanzen, welche Benzol enthalten, sind heutzutage in Deutschland verboten (außer in Benzin und anderen Treibstoffen, wo es z.B. die Klopfbarkeit von Benzin erhöht (Zumischung 1% bis 5%!)). In den USA ist diese Praxis schon lange verboten.

In der chemischen Industrie wird Benzol als Lösungsmittel sowie als Ausgangsstoff für die Synthese vieler organischer Verbindungen (v.a. von Kunststoffen) verwendet (z.B. für Anilin, Styrol, Nylon, Synthesekautschuk, Kunststoffe, waschaktive Substanzen in Waschmitteln, Insektizide, Farbstoffe usw.).

Mehrringige Aromaten sowie Aromaten mit Substituenten werden ebenfalls aus Benzol gewonnen (Phenol, Nitrobenzol, Anilin, Chlorbenzol, Hydrochinon und Pikrinsäure usw.).

Eigenschaften von Benzol:

- Formel: C₆H₆
- farblose Flüssigkeit
- apolar
- aromatischer Geruch
- sehr giftig und krebserzeugend
- brennbar mit stark rußender Flamme => hohes C/H-Verhältnis
- Bromwasserprobe negativ => es liegt keine normale Doppelbindung vor!
=> Additionen sind nicht der bevorzugte Reaktionstyp von Aromaten, sondern Substitutionen!

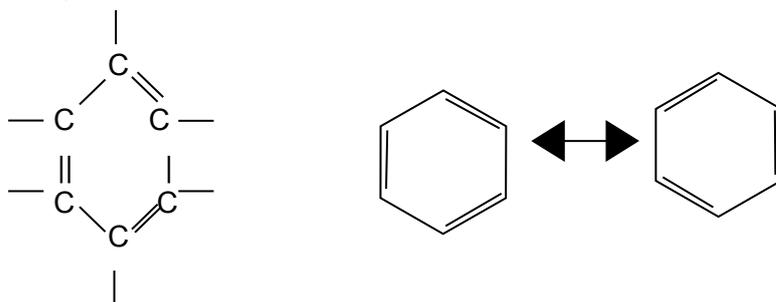
Geschichte der Strukturaufklärung des Benzols

Der Chemiker August Kekulé (1829-1896) erforscht die Strukturformel des Benzols. Er hatte an dieser harten Nuss lange zu „knacken“. Aus den Messungen des Chemikers Mitscherlich (1845) wusste er, dass alle 6 Atome des Benzols gleichwertig sind und dass es reaktionsträge wie ein Alkan ist. Additionen, wie bei Alkenen, waren bei Benzol nicht möglich.

Mit den üblichen Alkanformeln war aber dieses Rätsel nicht zu lösen. Es musste eine bis dahin unbekannte Struktur vorliegen. Kekulé fand zuerst keine Lösung, bis ihm eines Nachts im Traum die Verbindung in Form einer Schlange erschien, die den eigenen Schwanz erfasste. So schloss Kekulé folgerichtig auf die Ringstruktur des Benzols.

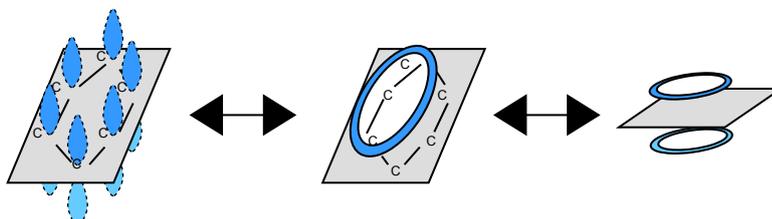
Mesomerie von Aromaten

Kekulé nahm an, dass die Doppelbindungen des Benzols nicht einen festen Platz haben, sondern dass sie vielmehr ständig den Platz wechseln.



Heute weiß man, dass die 6 p_z -Elektronen des Benzols über und unter der Ebene des Rings liegen:

Bei Benzol bildet sich ein ringförmiges π -Elektronensystem aus, welches durch die ständige Bewegung der Elektronen delokalisiert ist.



Durch diese Form der Mesomerie ist das Benzolmolekül energetisch besonders stabilisiert und demzufolge reaktionsträge. Deshalb ist ein wichtiges Erkennungsmerkmal der Aromaten das Ausbleiben der Additionsreaktion mit beispielsweise Bromwasserstoffsäure oder Bromwasser.

Ein weiterer Beweis für die Delokalisierung und die demzufolge besondere Art der Bindung, sind die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen:

Eine C-C Einfachbindung ist 154pm und eine C=C Doppelbindung ist 134pm² lang.

Beim Benzol würde man nun bei Entfernungsmessungen zwischen den Kohlenstoffen zwei verschiedene Bindungstypen erwarten, kurze Doppelbindungen und längere Einfachbindungen. Tatsächlich liegt aber bei allen Kohlenstoffen eine einheitliche Bindungslänge von 139pm vor.

Zusatzinformationen:

https://de.wikipedia.org/wiki/Justus_von_Liebig

<https://de.wikipedia.org/wiki/Benzol>

² 1pm = 1/1000 000 000 000 m = 10⁻¹²m

Die Hückel-Regel zum Erkennen von Aromaten

Die Hückel-Regel dient zum Erkennen aromatisches Moleküle. Ist sie erfüllt, ist ein ringförmiges π -Elektronensystem aromatisch.

Hückel-Regel: Aromaten haben $4n+2$ π -Elektronen, welche alternierend angeordnet sind. Durch diese Elektronenkonfiguration sind diese aromatischen Verbindungen besonders stabil, cyclisch sowie planar.

Die alternierende (abwechselnde) Anordnung der Doppelbindungen wird auch als konjugierte Anordnung bezeichnet. Man spricht bei solchen Verbindungen wie z.B. den Aromaten (aber auch bei nichtaromatischen Verbindungen wie dem Chlorophyll) von einem konjugiertem π -Elektronen-System.

Anwendung der Hückel-Regel:

1. Man zählt die π -Elektronen in einer Verbindung. (also je Doppelbindung $2e^-$)
2. Man setzt die gefundene Zahl als Ergebnis in die Formel der Hückel-Regel ein und schaut, ob sich für n eine natürliche Zahl finden lässt ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Stabilität der Aromaten

Setzt man für n in der Hückel-Regel ($4n+2$) natürliche Zahlen ein und stimmt diese Zahl nach der Hückel-Regel mit den tatsächlich vorhandenen π -Elektronen überein, so sind die vorliegenden Aromaten chemisch sehr stabil.

Beispiel:

$n=1 \Rightarrow 4 \cdot 1+2 = 6$ π -Elektronen \Rightarrow stabil

\Rightarrow Benzol hat mit 6 π -Elektronen ein chemisch sehr stabiles π -Elektronensystem.

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Hückel-Regel>

Aufgaben:

1. Nenne Bedingungen für einen aromatischen Zustand

Antiaromaten

Bei Antiaromaten ist die Zahl der π -Elektronen um den Faktor 2 kleiner, als es die Hückel-Regel normalerweise vorschreibt! Sie haben somit $4n$ π -Elektronen. Aufgrund dessen sind Antiaromaten chemisch eher instabil und somit auch seltener.

Cyclobutadien ist ein Antiaromat:

Der einfachste Antiaromat ist Cyclobutadien. Es ist so instabil, dass es nicht in freier Form hergestellt werden kann. Nur als Ligand ist es stabil.

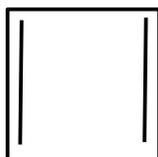
Es ist nicht planar => die Doppelbindungen sind nicht konjugiert

$n=2 \Rightarrow 4 \cdot 2 = 8$ π -Elektronen (also vier Elektronenpaare)

=> kein Aromat,
Es liegt bei Cyclobutadien ein
sogenannter Antiaromat vor!

Antiaromaten erfüllen nur drei Bedingungen für Aromaten (cyclisch, planar, konjugierte Doppelbindungen), aber nicht die Hückel-Regel!

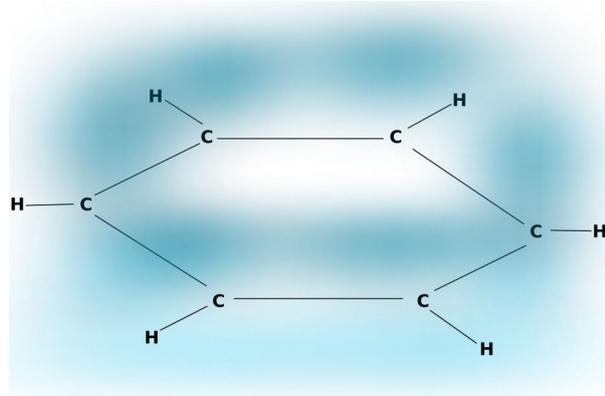
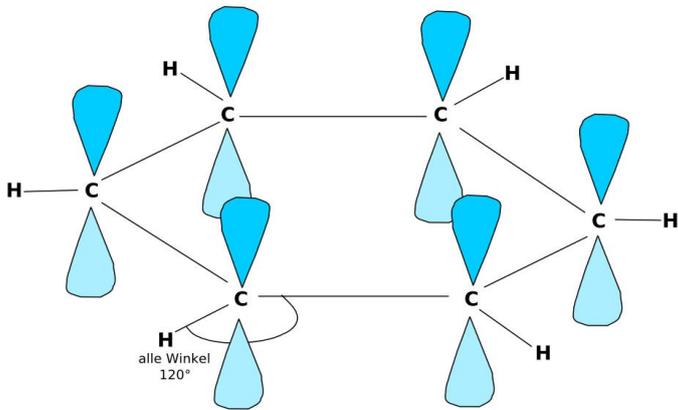
Cyclobutadien:



Mesomeriestabilisierung des Benzol

Die Senkrecht stehenden p-Orbitale (Elektronenwolken) überlappen und bilden so über und unterhalb des Benzolrings einen gemeinsamen Bereich. Dieser wird π -Orbital genannt.

Dies ist der tatsächliche Zustand der Elektronen im Benzol. Mesomere Grenzstrukturen können diese exakte Darstellung nicht abbilden, vermitteln aber immerhin eine Vorstellung davon!



Merkmale der Bindungen:

- Planarer Aufbau des gesamten Moleküls
- die Bindungslänge zwischen allen Kohlenstoffatomen beträgt 139pm
- Jedes Kohlenstoffatom besitzt ein p-Orbital (auch sp^2 -Hybridisierung genannt). Die Folge ist eine Delokalisierung der Elektronen ober- und unterhalb des Rings.

Mesomere Effekte

+ M-Effekt:

Ein Substituent mit +M-Effekt hat ein freies Elektronenpaar, welches er einem bereits bestehendem mesomeren System (oder ein dadurch entstehendem mesomeren System) zur Verfügung stellen kann.

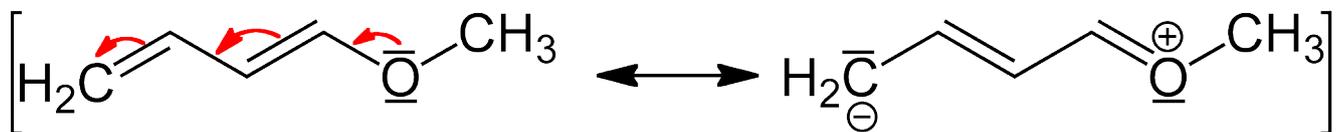
Bei +M-Effekten erhöht sich so die Elektronendichte des mesomeren Systems!

Die Folge ist, dass eine eventuelle elektrophile Zweitsubstitution am Aromaten dadurch begünstigt wird (siehe weiter hinten: „Zweitsubstitution“).

=> +M-Effekte wirken somit in Bezug auf Reaktivität aktivierend.

Ausnahme sind Halogene als Erstsustituenten, bei denen die Substitutionsgeschwindigkeit aufgrund des -I-Effektes insgesamt herabgesetzt wird.

Beispiel: +M-Effekt der Methoxygruppe in einem Ether:



Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser Jü - Thank you; [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mesomeric_effect_\(%2BM\)_V.1.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mesomeric_effect_(%2BM)_V.1.png)

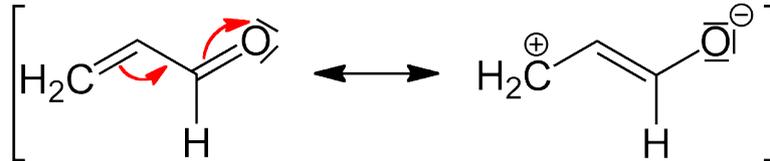
Substituenten mit +M-Effekt

- O-
- NH₂
- NR₂
- OH
- OR
- NHC(=O)R
- OC(=O)R
- (Aryl) (z. B. -Phenylgruppe)
- Br, -Cl, -I, -F

-M-Effekt:

Ein Substituent mit -M-Effekt hat eine Doppel- oder Dreifachbindung, so dass er einem mesomeren System Elektronenpaare entziehen kann.

- Die Folge ist ein erschwerter weitere Substitutionen, da so die Aktivierungsenergie, die zum Überwinden eines erweiterten mesomeren Systems nötig ist, sehr hoch wird.
- Der -M-Effekt wirkt also für Reaktionen hemmend/ deaktivierend.
- Eine weitere Folge ist die Verringerung der Elektronendichte des mesomeren Systems.



Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser Jü - Thank you; [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mesomeric_effect_\(−M\)_V.1.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mesomeric_effect_(−M)_V.1.png)

Substituenten mit -M-Effekt

- COOR
- COOH
- CHO
- C(=O)R
- CN
- CH=CH-COOH
- NO₂
- SO₃H

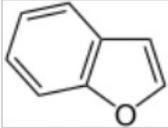
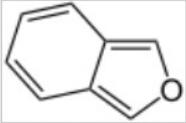
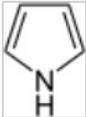
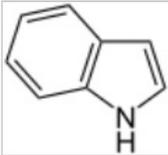
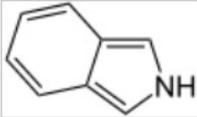
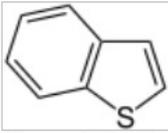
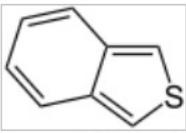
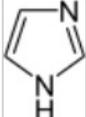
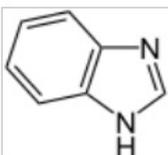
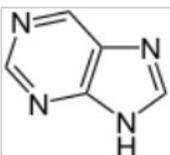
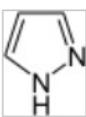
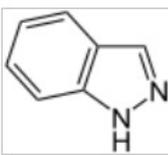
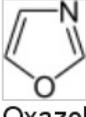
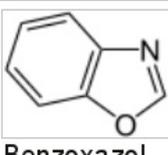
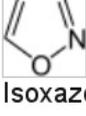
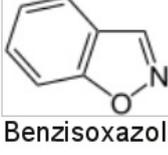
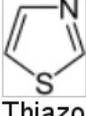
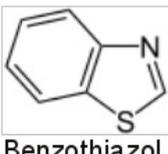
Die Stärke der M-Effekte:

-I < -Br < -Cl < -OH < -NH₂ < -CHO < -COOH < -NO₂

+ M-Effekt

- M-Effekt

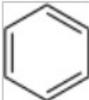
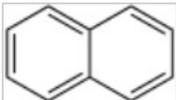
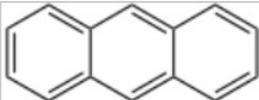
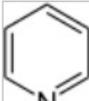
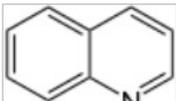
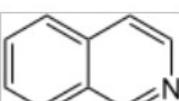
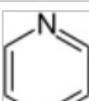
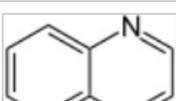
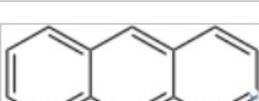
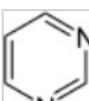
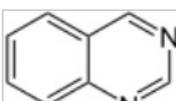
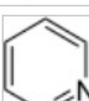
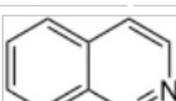
Verschiedene Aromaten im Vergleich**a) Fünfringige Aromaten**

 Furan	 Benzofuran	 Isobenzofuran
 Pyrrol	 Indol	 Isoindol
 Thiophen	 Benzothiophen	 Benzo[c]thiophen
 Imidazol	 Benzimidazol	 Purin
 Pyrazol	 Indazol	
 Oxazol	 Benzoxazol	
 Isoxazol	 Benzisoxazol	
 Thiazol	 Benzothiazol	

Furan	Benzofuran	Isobenzofuran
Pyrrrol	Indol	Isoindol
Thiophen	Benzothiophen	Benzo[c]thiophen
Imidazol	Benzimidazol	Purin
Pyrazol	Indazol	
Oxazol	Benzoxazol	
Isoxazol	Benzisoxazol	
Thiazol	Benzothiazol	

Quelle Grafiken: Public Domain: <https://de.wikipedia.org/wiki/Aromaten> Wikipediauser: NEUROtiker - Vielen Dank!

b) Sechsringige Aromaten

		
Benzol	Naphthalin	Anthracen
		
Pyridin	Chinolin	Isochinolin
		
Pyrazin	Chinoxalin	Acridin
		
Pyrimidin	Chinazolin	
		
Pyridazin	Cinnolin	

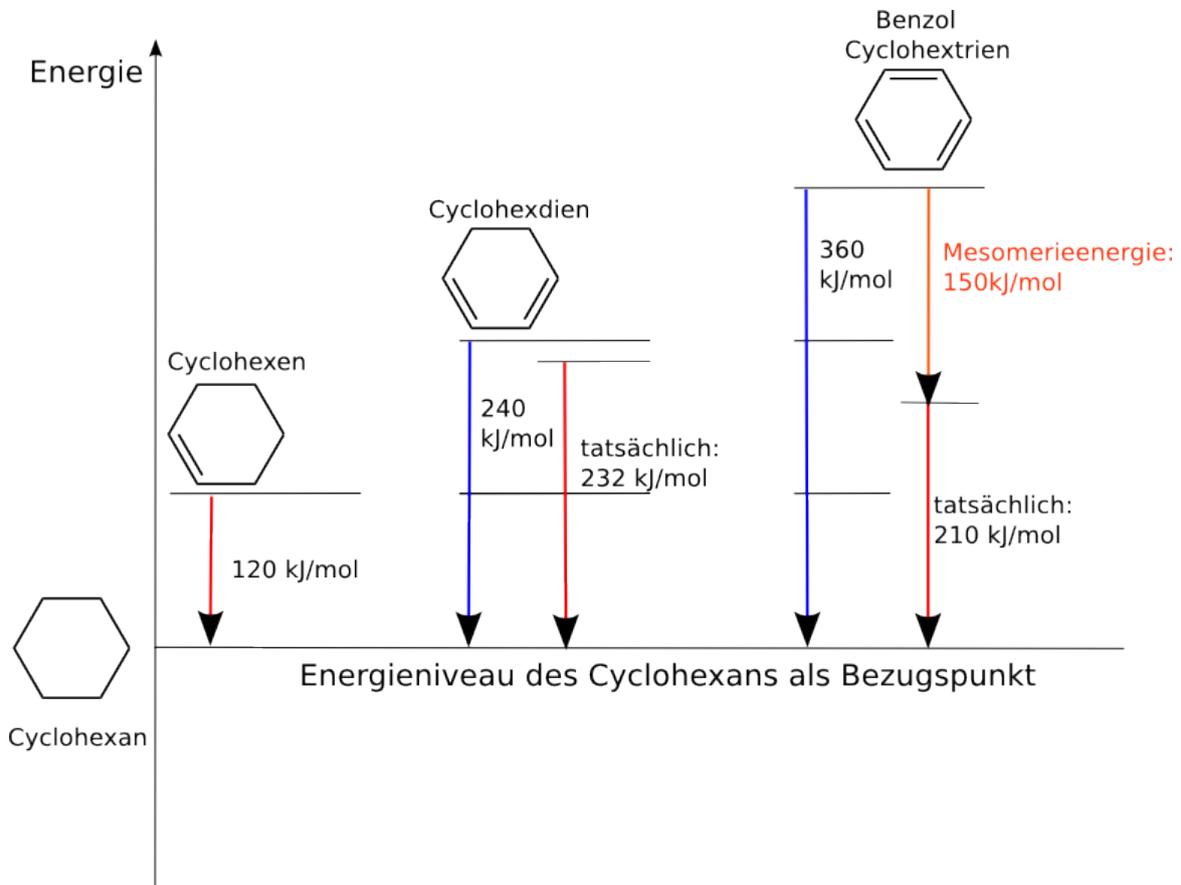
Benzol	Naphthalin	Anthracen
Pyridin	Chinolin	Isochinolin
Pyrazin	Chinoxalin	Acridin
Pyrimidin	Chinazolin	
Pyridazin	Cinnolin	

Quelle Grafiken: Public Domain: <https://de.wikipedia.org/wiki/Aromaten> Wikipediauser: NEUROtiker - Vielen Dank!

Mesomerieenergie und Mesomeriestabilisierung bei Benzol

Vergleich der Hydrierungswärmen von Cyclohexen, Cyclohexadien und Benzol:

Betrachtet man die folgende Grafik und geht man davon aus, dass das Hinzufügen einer Doppelbindung in Cyclohexan 120KJ/mol benötigt, so kann man vermuten, dass für das Hinzufügen jeder weiteren Bindung ebenfalls 120 KJ/mol notwendig sein müssten:

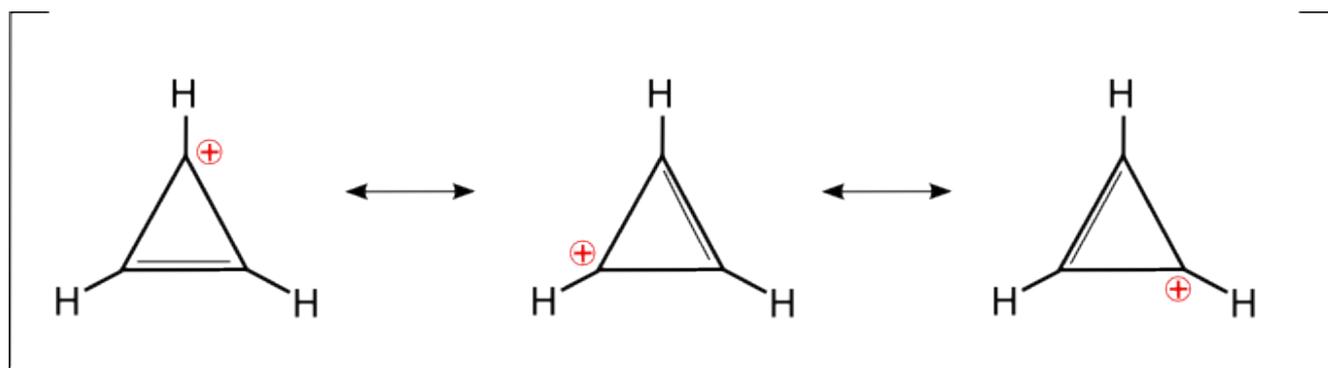


Dies ist aber nicht der Fall. Es werden tatsächlich nur 210 kJ/mol benötigt. Die „eingesparten“ 150 kJ/mol entsprechen der Mesomerisierungsenergie.

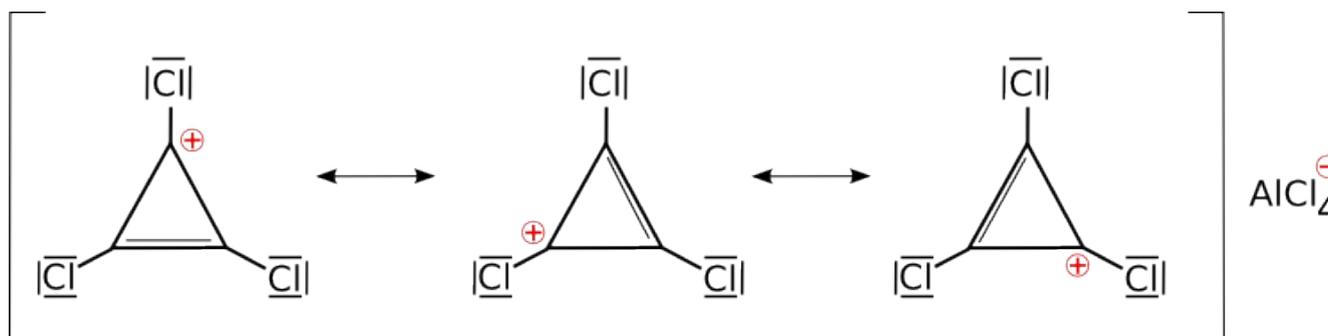
Die Mesomerieenergie des Benzols beträgt 150 kJ/mol.

Benzol setzt bei einer Hydrierung 150 kJ/mol weniger Energie frei, als man eigentlich vermuten würde!

Die Delokalisation der Bindungselektronen im π -Elektronen-System führt zu einer sogenannten Mesomeriestabilisierung, sodass Benzol um diesen Energiebetrag stabiler ist!

Das Cyclopropenkatation - ein Aromat?**Cyclopropeniumsalze: Aromaten, oder nicht?**

Da laut Hückel-Regel auch ein planares, zyklisch konjugiertes System mit 2π -Elektronen als Aromat gilt, liegt auch beim positiven Cyclopropenkatation ein Aromat vor. Dieser kann sich mit Anionen zu einem Salz verbinden, was recht selten für Aromaten ist. Demzufolge sind auch Cyclopropenium-Salze Aromaten:



Dieses Molekül ist deutlich kleiner als Benzol, da hier $n = 0$ ist, während beim Benzol $n = 1$ ist.

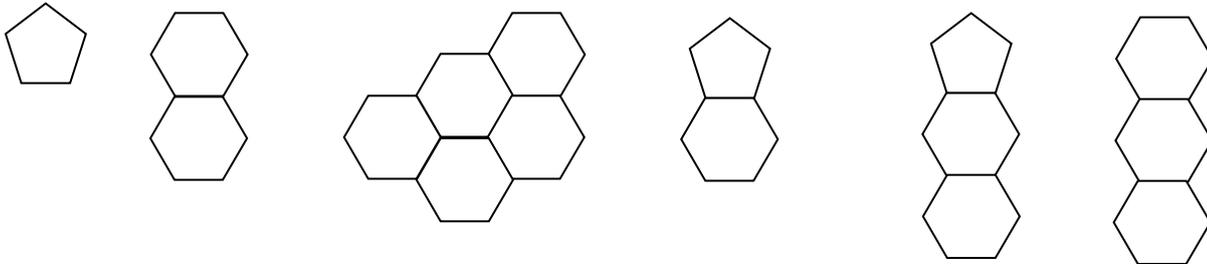
Freiarbeit Aromaten: 1. Was sind Aromaten?

Hückel-Regel: Aromaten haben $4n+2$ π -Elektronen, welche alternierend angeordnet sind.

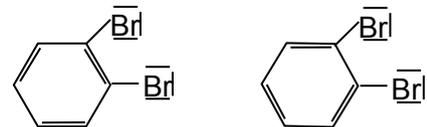
1.1 Sind Aromaten mit 3 Kohlenstoffatomen möglich?

1.2 Zeichne Aromaten mit 6 bzw. 9 oder 10 Kohlenstoffatomen.

1.3 Zeichne in die folgenden Strukturformeln die Doppelbindungen ein und bestimmen dann, ob Aromaten vorliegen:

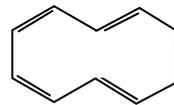


1.4 Sind die beiden Verbindungen Isomere? Begründe.



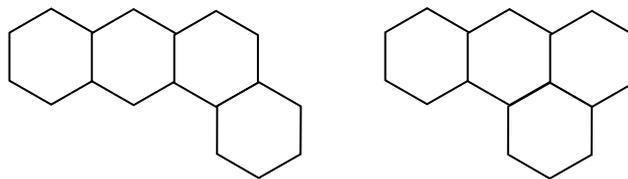
1.5 Zeichne alle drei mesomeren Grenzformen für Naphthalin: $C_{10}H_8$

1.6 Ist die Verbindung Annulen ein Aromat, Begründe?



1.7 Ist Cycloheptatrien ein Aromat?

1.8 Eine der beiden Verbindungen lässt sich zum Aromaten vervollständigen. Welche?



1.9 Definiere nun, was der aromatische Zustand ist.

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Hückel-Regel>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Naphthalin>

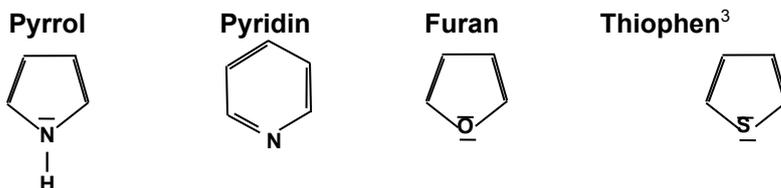
Freiarbeit Aromaten: 2. Nomenklatur der Aromaten

Hückel-Regel: Aromaten haben $4n+2$ π -Elektronen, welche alternierend angeordnet sind.

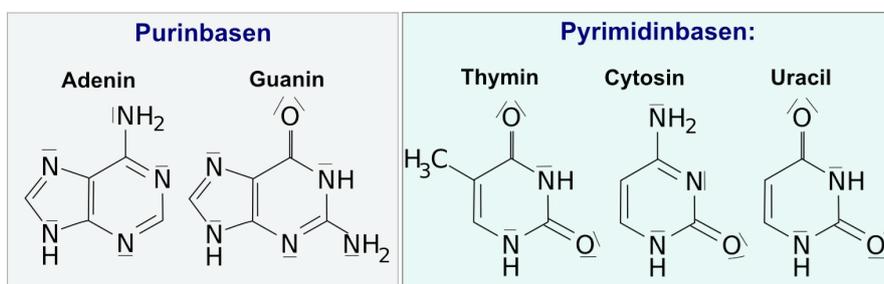
2.1 Zeichne: a) Benzaldehyd, b) Benzylalkohol, c) Toluol, d) Phenol e) Benzoesäure

2.2 Zeichne: a) 1,3,5-Trimethylbenzol, b) 2,6-Dibrom-4-chlortoluol, c) Phenylcyclohexan

2.3 Heteroaromaten sind durch Atome im Ringsystem gekennzeichnet, die nicht aus Kohlenstoff bestehen. Sind sie wirklich Aromaten?



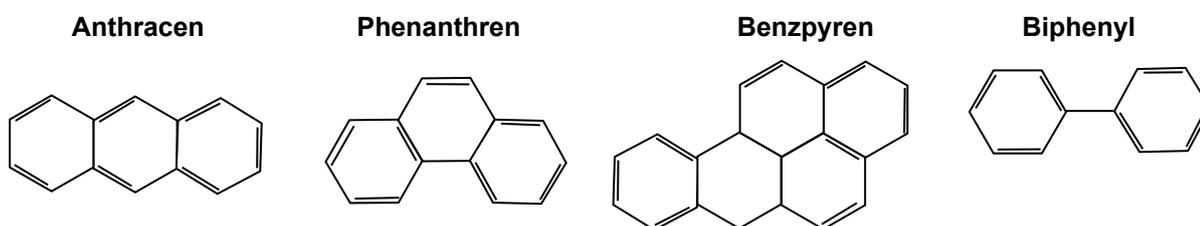
Aus dem Biologieunterricht kennst Du vielleicht auch die folgenden Heteroaromaten:



Vorsicht: die Hückel-Regel gilt in erster Linie für einfache Ringsystemen, bei polycyclischen Aromaten sowie bei Heteroaromaten gilt sie nicht immer!

2.4 Bei welchen der oben genannten Aromaten gilt sie nicht?

2.5 Entsprechen die folgenden polycyclischen Aromaten der Hückel-Regel?



2.6 Wähle zwei beliebige Verbindungen dieser Seite und male jeweils zwei mesomere Grenzstrukturen zu dieser Verbindung.

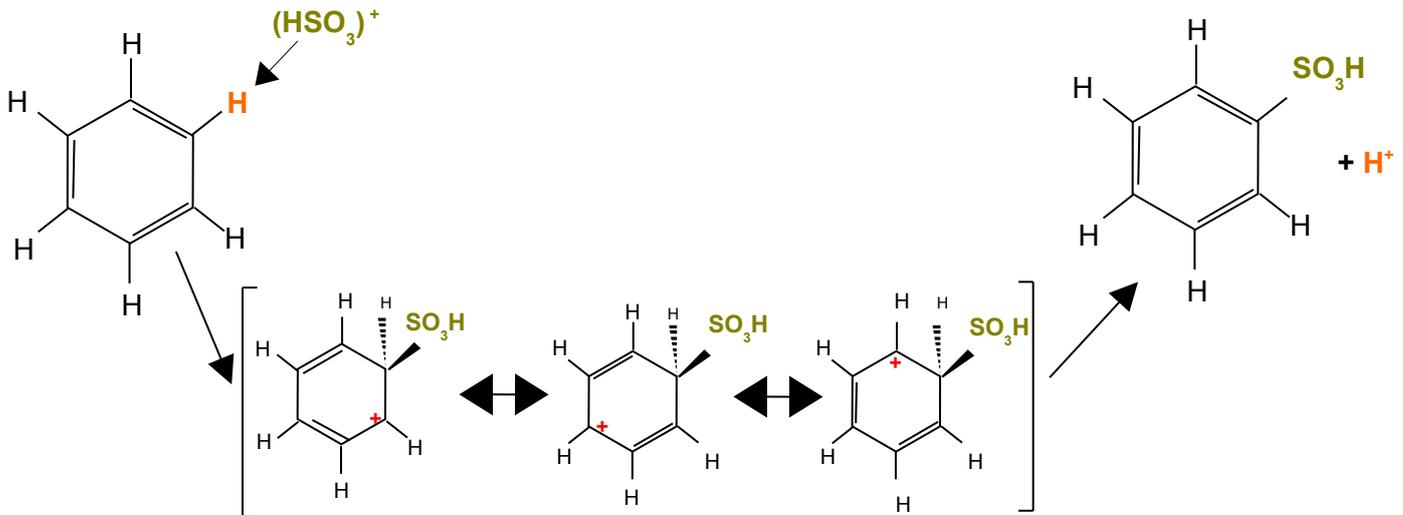
Zusatzinformationen:

https://de.wikipedia.org/wiki/polyzyklische_aromatische_Kohlenwasserstoffe

³ Thio = Schwefel

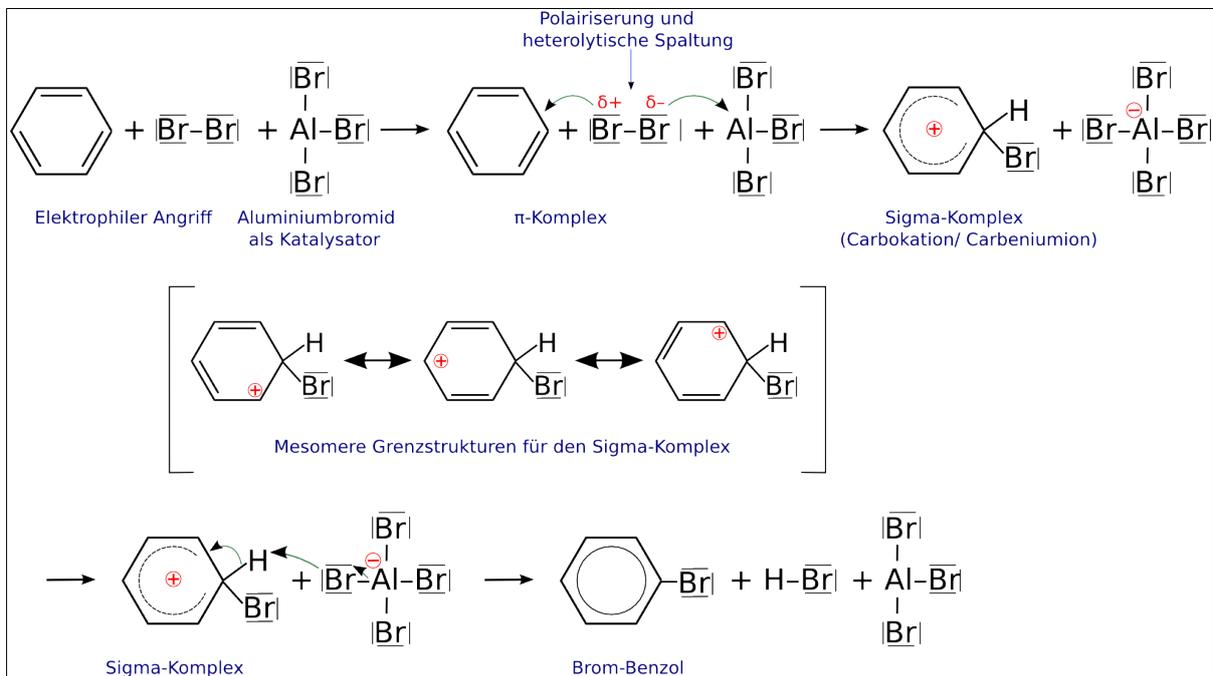
Freiarbeit Aromaten: 3. Die elektrophile aromatische Substitution

3.1 Erkläre mit Deinen Worten den Ablauf und die Reaktionsschritte der katalytischen Sulfonierung von Benzol. Beachte dabei die drei mesomeren Grenzstrukturen in der Klammer.



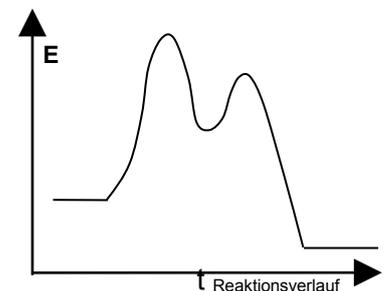
Damit die Reaktion abläuft, verwendet man übrigens frisch konzentrierte Schwefelsäure, welche immer auch etwas Schwefeltrioxid (SO_3) enthält. Dieses verbindet sich mit Protonen der Schwefelsäure zu $(\text{HSO}_3)^+$ (ja, das ist tatsächlich ein Kation, da es nicht als Säurerest aus Schwefelsäure entsteht, sondern durch Protonierung von SO_3 !)

3.2 In der folgenden Skizze ist die Bromierung von Benzol dargestellt. Sie sieht ungleich schwieriger als die Sulfonierung aus. Ist sie das wirklich? Schau genau hin und suche Gemeinsamkeiten und Unterschiede. Erstelle dann eine eigene Zeichnung für Deine Unterlagen.



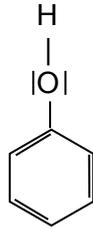
3.3 Zeichne ein Energiediagramm unter Deine Version der aromatischen, elektrophilen Substitution und ordne dem Energiediagramm dann die passenden Substanzen zu, indem Du sie auf die waagerechten Linien schreibst.

3.4 Wie würde das Energiediagramm aussehen, wenn stattdessen eine Addition von Brom am Aromaten stattfinden würde?



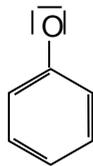
Freiarbeit Aromaten: 4. Phenol und seine Besonderheiten

4.1 Lies in Deinem Buch über Phenol und seine Eigenschaften nach und erstelle dann einen Kurzsteckbrief (mit den Unterpunkten: Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung von Phenol).



Beantworte dann, ob es eher ein Alkohol, eine Lauge, eine Base oder eine Säure ist.

4.2 Wenn Phenol ein Proton abgibt, liegt das einfach negative Phenolation vor. Zeichne es und finde insgesamt 5 mesomere Grenzstrukturen. (Tipp: die Ladung ist nicht immer am Sauerstoff!)



4.3 Wie interpretierst Du die folgende Regel: „Je mehr mesomere Grenzstrukturen vorliegen, desto stabiler ist ein Ion und somit ist seine Existenz wahrscheinlicher“.

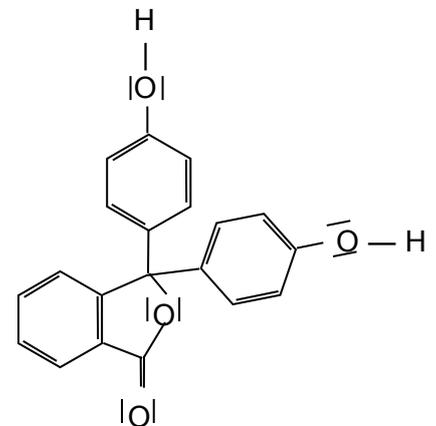
4.4 Erstelle die Protolysegleichung der Reaktion von Phenol mit Wasser sowie die Reaktionsgleichungen der Reaktion mit Natrium und Natronlauge. Kennzeichne dann das Natriumphenolation.

4.5 Wozu wird Phenol verwendet?

4.6 Phenol als Substituent an Kohlenstoffketten oder anderen aromatischen Ringen wird Phenyl genannt. Wie ist eigentlich die Summenformel von Phenyl?

4.7 Zur Erfreueung des Chemikerherzens *g*: Verbindungen mit einem konjugierten π -Elektronensystem sind ab einer gewissen Länge / Größe des π -Elektronensystems farbig. Phenolphthalein hat ein solches umfangreiches konjugiertes π -Elektronensystem.

a) Warum entfärbt sich Phenolphthalein bei Säurezugabe?



b) Für Nomenklaturliebhaber noch ein Geschenk: benenne Phenolphthalein korrekt! *g*

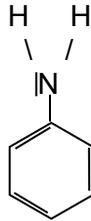
Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Phenol>

Freiarbeit Aromaten: 5. Anilin - ist keine Lauge, aber eine Base

5.1 Lies in Deinem Buch über Anilin und seine Eigenschaften nach und erstelle dann einen Kurzsteckbrief (mit den Unterpunkten: „Vorkommen“, „Eigenschaften“, „Verwendung“).

Beantworte dann die Frage, ob es eher als Lauge, als Säure oder als Base reagiert.



5.2 Erstelle die Reaktionsgleichung der Säure-Base-Reaktion von Anilin mit Salpetersäure.

5.3 Wiederhole die Säure und Base Definitionen nach Brönstedt. Kennzeichne dann jeweils das korrespondierende Säure-Base-Paar der Reaktion aus 5.2.

5.4 Weltweit werden ca. 1 Mrd. Kilogramm Anilin benötigt. Recherchiere, wozu es verwendet wird.

5.5 Welches wäre der korrekte Nomenklaturname von Anilin?

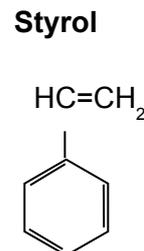
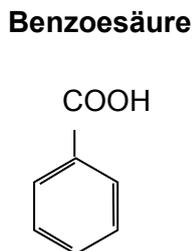
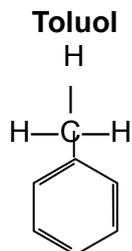
5.6. Wie sieht im Vergleich Nitrobenzol aus? Wie würden sich beide Stoffe unterscheiden?

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Anilin>

Freiarbeit Aromaten: 6. Toluol und andere Benzol Derivate

6.1 Lies in Deinem Buch über Toluol, Benzoesäure, Xylol und Styrol nach und erstelle dann jeweils Kurzsteckbriefe (Vorkommen, Eigenschaften, Verwendung).



6.2 Di Methylbenzol (=Xylol) liegt in insgesamt drei Isomeren vor. Zeichne sie. Sie werden als ortho-, meta bzw para-Xylol bezeichnet.

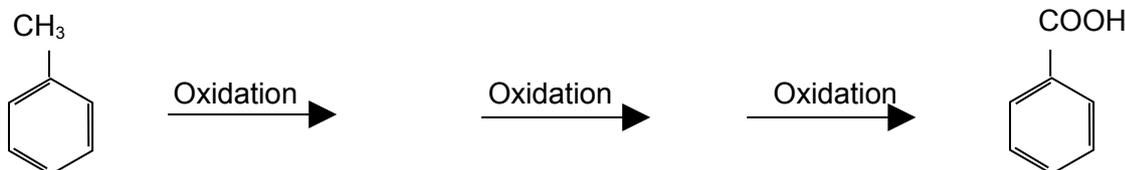
6.3 Formuliere die Reaktionsgleichung für die Kern- bzw. Seitenkettenbromierung von Toluol⁴.

6.4 Zeichne die drei Isomeren Trimethylbenzole.

6.5 Formuliere die Reaktion von Benzoesäure mit Kalilauge.

6.6 Zeichne 2,4,6-Trinitromethylbenzen (=TNT). (Nitro- als Substituent bezeichnet Nitrit (ohne Ladung), also NO₂).

6.7 Wie müssen die Zwischenstufen der oxidativen Herstellung von Benzoesäure aus Toluol aussehen? Zeichne und benenne sie:

**Zusatzinformationen:**

<https://de.wikipedia.org/wiki/Toluol>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Benzoessäure>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Styrol>

Lösung 2.5

Gemäß der Hückel-Regel: Naphthalen (10 e⁻), Anthracen (14 e⁻), Phenanthren (14 e⁻).

Nicht gemäß der Hückel-Regel: Pyren (16 e⁻), Benzpyren (20 e⁻), Biphenyl (12 e⁻), Fluoranthren (16 e⁻).

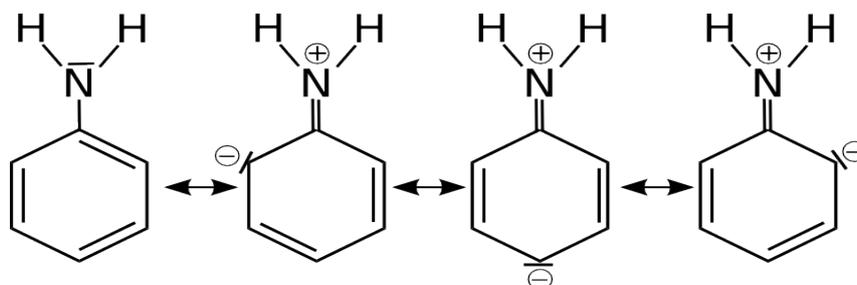
⁴ Hier gilt die KKK oder SSS Regel

Anilin und seine Reaktionen

Eigenschaften von Anilin:

- Anilin ist eine farblose, leicht ölige Flüssigkeit.
- Der leicht ölige Charakter kommt durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen zustande
- Die Benzolringe ziehen sich ebenfalls durch Van-der-Waalskräfte an. Die Aminogruppen ziehen sich durch Dipol-Dipol-Kräfte an.
- Anilin reagiert mit Wasser leicht basisch, da sich an das freie Elektronenpaar leicht ein Proton) anlagern kann.
- Die Basizität ist allerdings eher schwach, da das freie Elektronenpaar Bestandteil des π -Elektronensystems des Benzolrings ist (es liegt ein +M- Effekt vor).
- Anilin bildet aufgrund seiner Basizität demzufolge als Kation leicht wasserlösliche Salze.
- Es ist cancerogen (=krebserregend).
- Es wirkt obendrein giftig, da es auch bei Hautkontakt in den Körper eindringt und im Körper das Hämoglobin, den den roten Blutfarbstoff, oxidiert. Die Folge ist eine Blockade des Sauerstofftransports (und der Aufnahme).

Mesomere Grenzstrukturen von Anilin:



Tipp für die Zweitsubstitution:

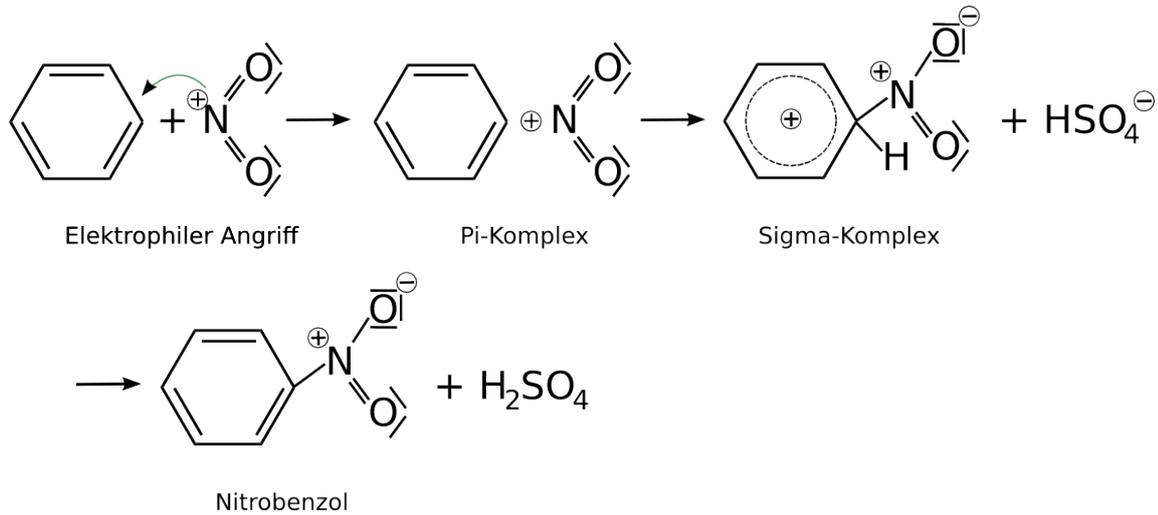
Ob Ortho-, Meta- oder Parastellung bei einer Zweitsubstitution überwiegen, erkennt man vor allem an den mesomeren Grenzstrukturen. Dort wo die Ladungen auftauchen, ist ein Angriff wahrscheinlich. Weiterhin gilt: Je mehr mesomere Grenzstrukturen ein Molekül besitzt, desto stabiler ist es!

Aufgabe:

1. Anilin kann durch eine Reduktion aus Nitrobenzol hergestellt werden.
 - a) Wie kann man aus Benzol Nitrobenzol herstellen?
 - b) Welche Eigenschaften hat Anilin? Warum ist es als Ausgangsstoff so wertvoll und gleichzeitig gefährlich?
 - c) Vergleiche begründet Ammoniak, Anilin, Methylamin und Trimethylamin hinsichtlich der Basizität.
 - d) Wie läuft die Reaktion der Bromierung von Anilin ab? Welche Reaktionsbedingungen müssen vorliegen? Benenne das Produkt?

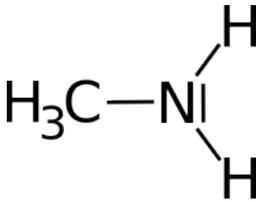
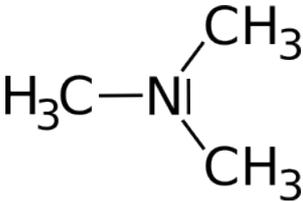
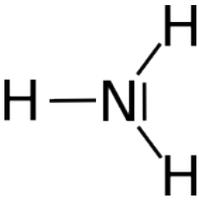
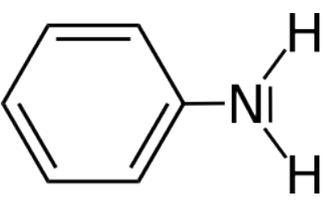
Lösung:

a) Nitriersäure ist ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure. Sie enthält das Nitroniumion (NO_2^+ -Ion), welches als elektrophiles Teilchen den Benzolring angreifen kann (=> elektrophile Substitution):

**Die eigentliche Nitrierung von Benzol:**

c) Die Basizität ist dann hoch, wenn ein Stoff die Fähigkeit hat Protonen leicht aufzunehmen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn freie Elektronenpaare vorliegen (z.B. am Stickstoffatom).

Wird durch +I-Effekte die Elektronendichte am Stickstoff zusätzlich erhöht, dann ist er partial noch negativer (das Elektronenpaar kann leichter aufklappen) und die Basizität ist noch höher.

			
Methylamin	Trimethylamin	Ammoniak	Anilin
sehr starke Base	starke Base	mittelstarke Base	schwache Base
Die Methylgruppe verursacht einen +I-Effekt	Die drei Methylgruppe verursachen einen sehr starken +I-Effekt. Die Ablagerung des Protons wird aber durch die sterische (=räumliche) Behinderung der drei Methylgruppen zum Teil erschwert => das Elektronenpaar ist weniger zugänglich)	Keine I-Effekte vorhanden	Das freie Elektronenpaar ist nicht wirklich frei, da +M-Effekte das Elektronenpaar mit in das π-Elektronensystem einbeziehen.
pK _s = 9,8	pK _s = 10,6	pK _s = 9,3	pK _s = 4,6
pK _B = 4,2	pK _B = 3,4	pK _B = 4,7	pK _B = 9,4

Für Schüler, die schon mehr wissen:

- pK-Werte geben jeweils die (unveränderbare) Stärke von Säuren oder Basen an.
Es gilt: Je kleiner der Zahlenwert des pK_s / pK_B-Wertes, desto stärker ist die Säure bzw. Base!
- der pK_B-Wert errechnet sich aus dem pK_s Wert: **14 - pK_s = pK_B**
=> beide Werte addiert ergeben 14: **pK_s + pK_B = 14**

d) Die Bromierung von Anilin:

Bei Anilin findet man einen +M-Effekt, da das freie Elektronenpaar in das π-Elektronensystem des Benzolrings mit einbezogen wird sowie einen -I-Effekt (der elektronegative Stickstoff zieht Elektronen aus dem Ringsystem heraus).

Diese beiden gegensätzlichen Effekte müssen nun gegeneinander abgewogen werden:

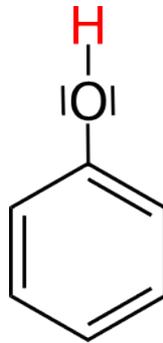
Hier gilt: Der -I-Effekt ist stärker als der +M-Effekt!

=> der bereits vorhandene Substituent (NH₂) dirigiert ein angreifendes Br⁺-Ion in Ortho- und Parastellung.

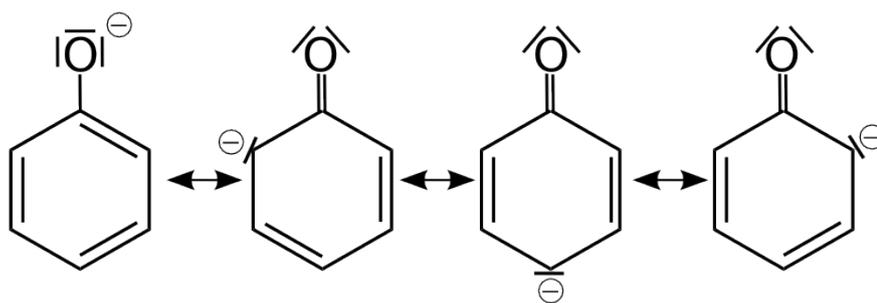
Phenol - Säure oder Base?

Das Phenol (Benzenol) ist ein aromatischer Alkohol. Man bezeichnet nach ihnen alle aromatischen Verbindungen, bei denen am aromatischen Ring Hydroxidgruppen gebunden sind als Phenole.

Phenol ist somit ein Derivat des Benzols:

**Eigenschaften von Phenol:**

- Phenols Schmelzpunkt liegt bei 41°C. Der Siedepunkt bei 182°C. Bei Raumtemperatur liegt es in festen Nadeln vor.
- Es kann durch Verunreinigungen rosa bis braun gefärbt sein.
- Die Hydroxygruppe verfügt über einen -I-Effekt und einen starken +M-Effekt.
- Durch die Hydroxygruppe ist es zu einem geringen Anteil in Wasser löslich. Bessere Löslichkeit liegt in Ethanol oder Diethylether vor.
- Es ist für Zweitsubstitutionen sehr gut geeignet und sehr reaktionsfreudig.
- Praktische Verwendung findet es als Ausgangsstoff in der Herstellung von Kunststoffen, Farbstoffen und Insektiziden.
- Auch für Menschen ist Phenol giftig!
- Phenol reagiert als schwache Säure. Dabei entsteht das negative Phenolatanion, welches durch die Mesomerie des Ringsystems seine negative Ladung auf das ganze Ringsystem verteilen kann, und somit als Anion stabilisiert vorliegt.

Mesomeriestabilisierung des Phenolations:

=> Die negative Ladung des Phenolations kann im aromatischen Ring delokalisiert werden, sodass sie abgeschwächt wird und das Phenolations insgesamt stabiler ist.

Elektrophile Substitutionen an Aromaten

Die typische Reaktion an Doppelbindungen ist eigentlich die elektrophile Addition!

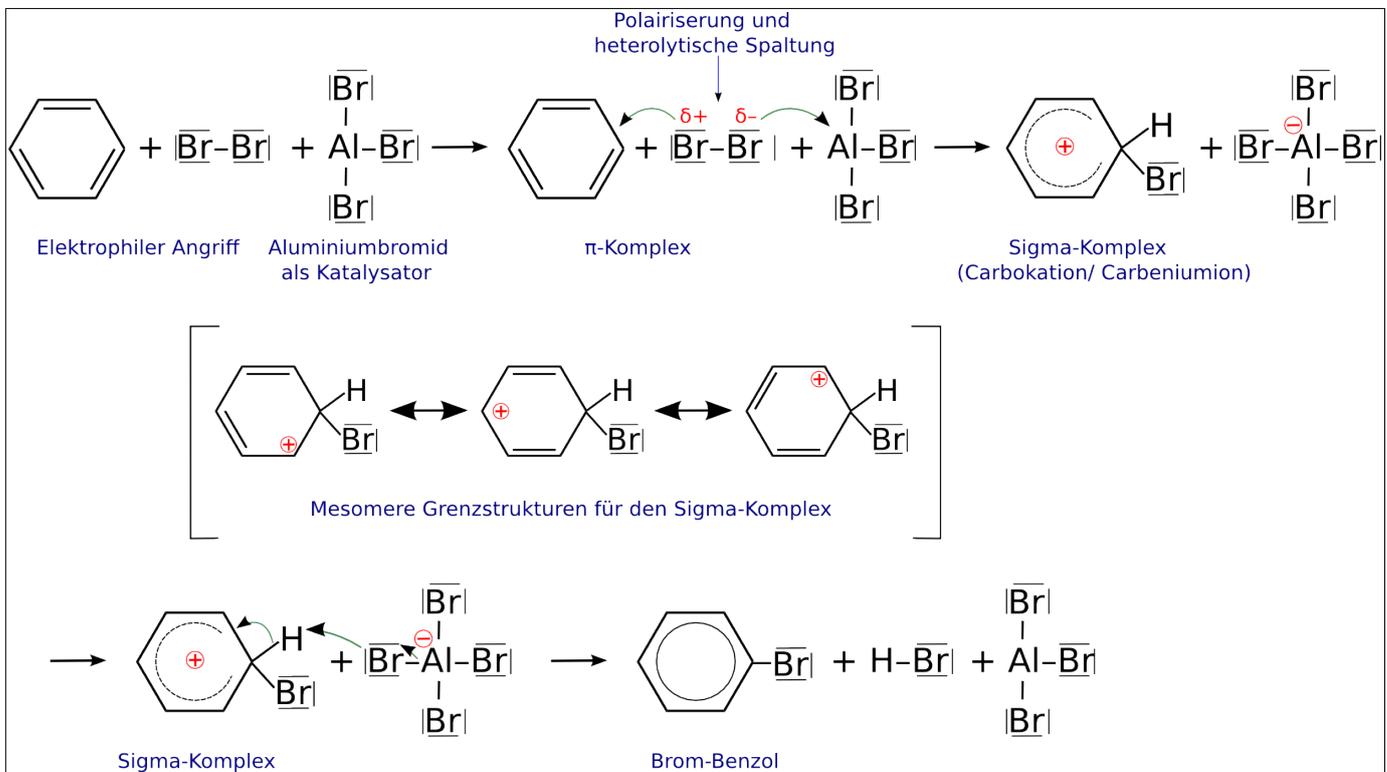
Da das mesomere System eines Aromaten aber durch die Mesomerieenergie mesomeriestabilisiert ist, ist dies nicht der Fall, da der Aromat seine Struktur und somit sein aromatisches System bei Reaktionen beibehält.

Eine dauerhafte Aufspaltung der Doppelbindungen (also eine Addition) wäre nur unter hohem Energieaufwand möglich.

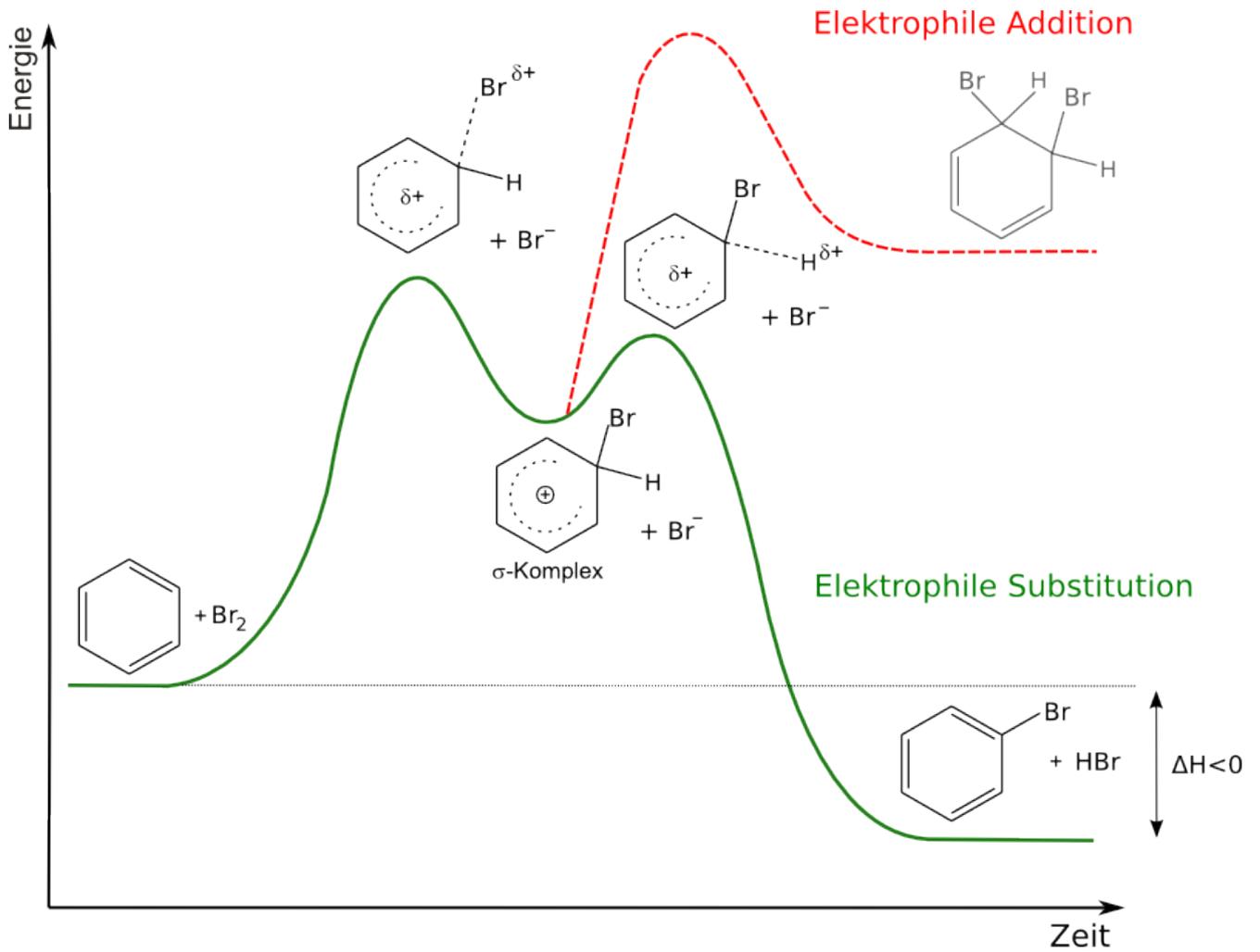
Stattdessen ist die wichtigste und häufigste Reaktion die elektrophile Substitution. Ein positives Ion greift dabei das Ringsystem an. Häufig ist dazu ein Katalysator notwendig (z.B: Schwefelsäure, Aluminium oder Eisenverbindungen)

Ein elektrophiles Teilchen ist positiv geladen und wird von Elektronen angezogen.

1. Bromierung von Benzol



Notwendige Fachbegriffe: elektrophile Substitution, Katalysator, σ -Komplex, Rearomatisierung uvm.

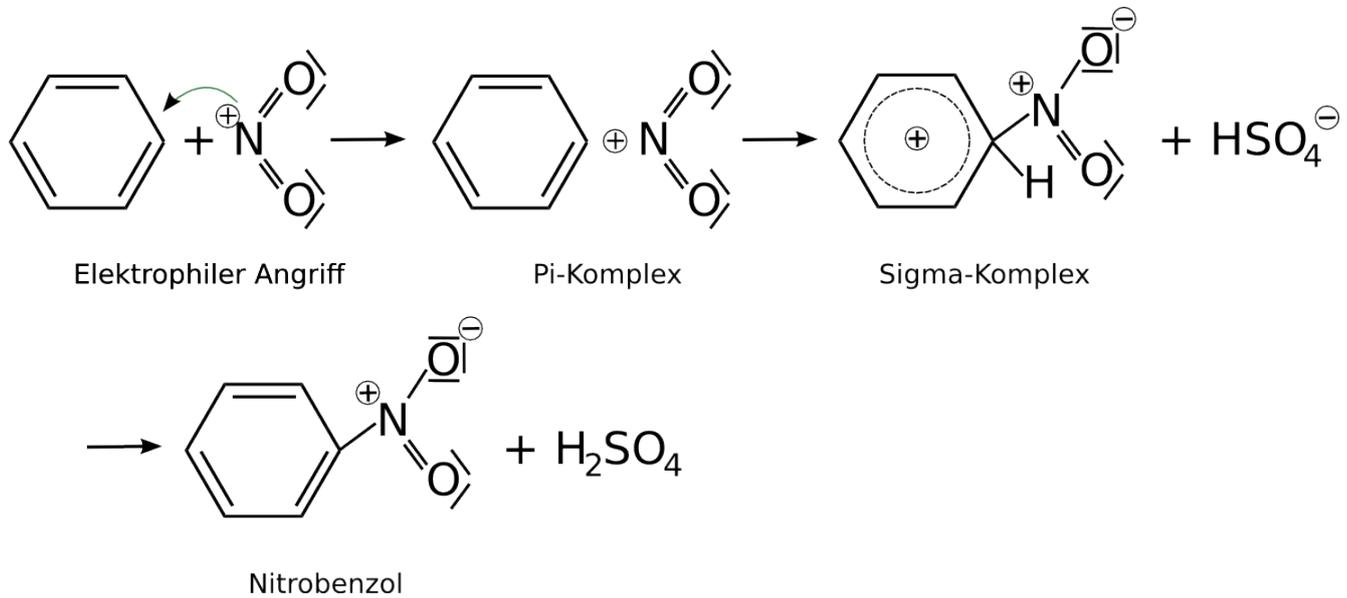
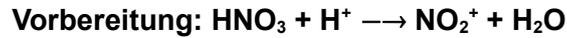
Energiediagramm der elektrophilen Substitution**Aufgaben:**

1. Erkläre, warum eine elektrophile Addition am Aromaten praktisch nicht vorkommt.

2. Nitrierung von Benzol durch elektrophile Substitutionen

Ein Derivat des Benzols ist das Nitrobenzol. Es wird verwendet für die Herstellung von Sprengstoffen, Arzneimitteln und Farbstoffen.

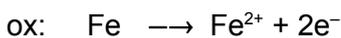
Damit diese komplexe Reaktion ablaufen kann, wird ein Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure zugefügt. Dadurch entsteht das sonst eher instabile (und seltene) elektrophile Teilchen Nitroniumion NO_2^+ !



2b. Umwandlung von Nitrobenzol zu Anilin durch Oxidation:

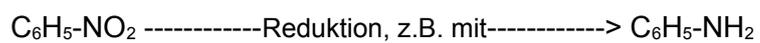
Nitrobenzol ist auch ein Ausgangsstoff, aus dem leicht durch Reduktion Anilin hergestellt werden kann. Als Oxidationspartner kann Eisen dienen (auch die Reaktion mit Wasserstoff, welcher aus der Reaktion von Zink mit Salzsäure entsteht, ist möglich.)

Auf direktem Wege (also durch eine Substitution direkt am Benzol, kann Anilin übrigens nicht hergestellt werden.



Nitrierung von Benzol

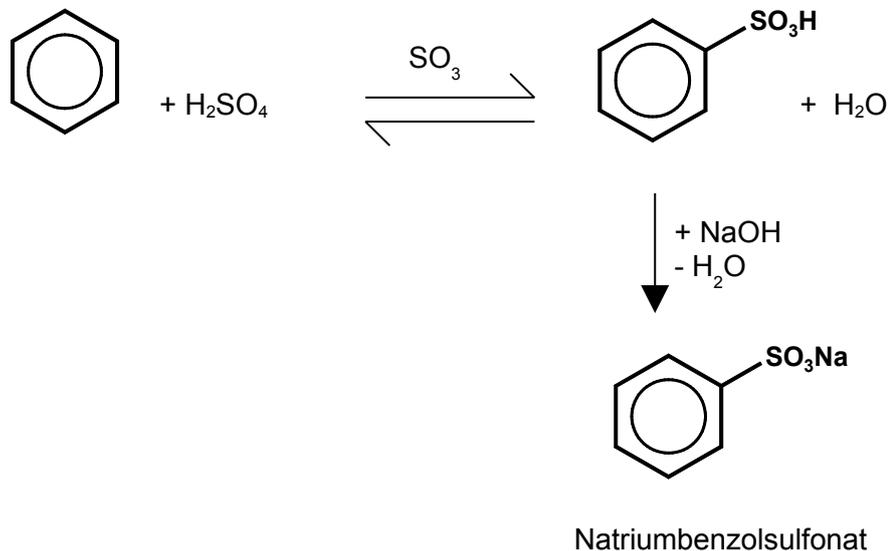
Durch Reduktion von Nitrobenzol wird Anilin (= Aminobenzol) hergestellt:



3. Sulfonierung von Benzol

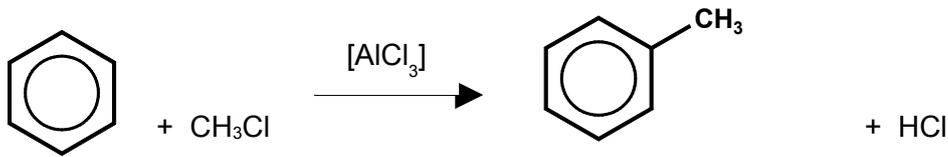
Benzol ist wasserunlöslich und somit hydrophob. Durch eine Sulfonierung kann ein wasserlöslicher (und ionogener!) Aromat hergestellt werden. Dazu benötigt man konzentrierte (rauchende) Schwefelsäure, welche SO_3 als elektrophiles Teilchen enthält.

V: Benzol + SO_3 (aus rauchender Schwefelsäure), dann Zugabe von Natronlauge.



4. Friedel-Crafts-Alkylierung

Durch eine Alkylierung wird eine Alkyl-Kette (also CH_3 oder $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ usw.) an den Aromaten zugefügt. Dazu benötigt man einen Katalysator (z.B: Aluminiumchlorid) und ein (positives) Carbokation für den elektrophilen Angriff.

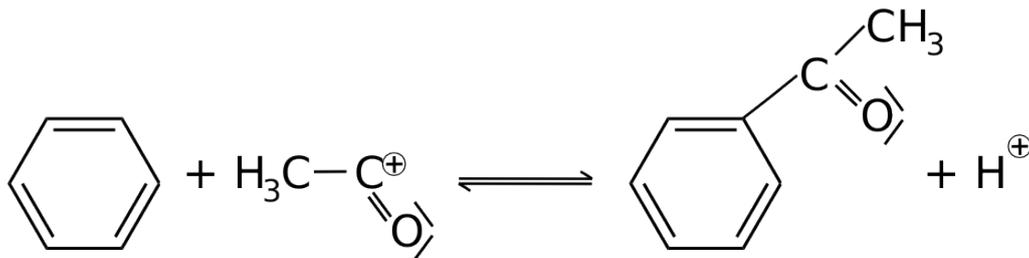


Dies ist synthetisch eine sehr wichtige Reaktion, da hierbei C-C-Bindungen geknüpft werden können!

5. Friedel-Crafts-Acylierung

Die Friedel-Crafts-Alkylierung hat einen Nachteil: Das entstehende Produkt ist sehr reaktiv. Im Grunde sogar reaktiver als das Edukt. Es reagiert also schnell weiter.

Möchte man also keine Folgereaktion und nur ein alkyliertes Benzol erhalten, also nur ein monosubstituiertes Produkt, so ist die Friedel-Crafts-Acylierung, die besser geeignete Reaktion. Das entstehende Reaktionsprodukt ist weniger reaktiv als das Edukt!



Anstelle des Chloralkans (bei der Alkylierung) wird hier ein Carbonsäurekation (gebunden an Chlorid) verwendet. Es entstehen aromatische Ketone.

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Friedel-Crafts-Alkylierung>

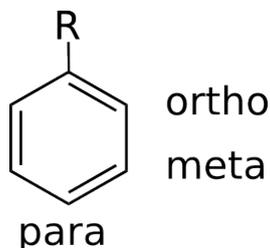
<https://de.wikipedia.org/wiki/Friedel-Crafts-Acylierung>

Zweitsubstitution

Ist am Aromaten schon ein Substituent vorhanden, so übt dieser einen großen Einfluss sowohl auf die Reaktivität des Aromaten als auch auf die Geschwindigkeit der elektrophilen Substitution aus.

Weiterhin bestimmt der Substituent den Ort, an dem sich ein zweiter Substituent anlagern wird.

Dabei spielt v.a. bei der elektrophilen Substitution der Zweitsubstitution die Elektronendichte die entscheidende Rolle. Wird sie im Aromaten erhöht, dann hat der erste Substituent einen +I bzw. einen +M-Effekt. Dies hat einen Angriff des zweiten Substituenten in ortho- und para-Stellung zur Folge.



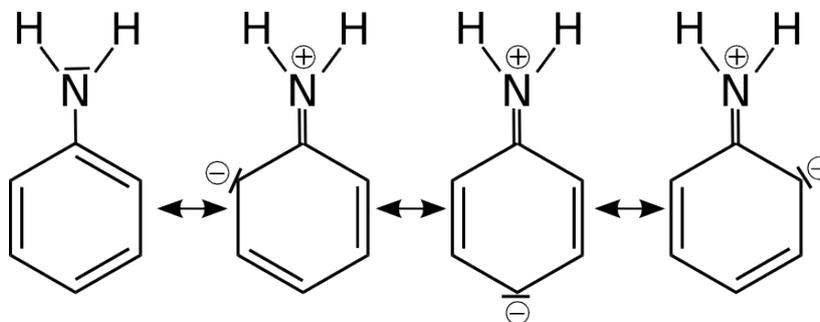
So sind theoretisch bei jedem Aromaten, der bereits mit einem Substituenten versehen ist (hier mit R gekennzeichnet), drei Angriffsstellen für einen zweiten Angriff möglich. Sie werden ortho, meta und para-Position genannt.

Wird die Elektronendichte verringert, so liegen -I oder -M Effekte vor. Dies führt dazu, dass der zweite elektrophile Angriff in meta-Position erfolgt.

Durch mesomeren Grenzstrukturen kann man dies leicht zeigen.

Um nun zu verstehen, wo ein positives und somit elektrophiles Teilchen angreift, ist es hilfreich, sich die mesomeren Grenzstrukturen anzuschauen.

Beginnen wir mit dem bekannten Anilin:



Die NH_2 -Gruppe verfügt über ein freies Elektronenpaar. Es kann das aromatische System erweitern => die NH_2 -Gruppe führt zu einem +M-Effekt.

Durch den +M-Effekt sind insgesamt vier mesomere Grenzstrukturen möglich.

Wie man sieht, hat die Ortho- und die Parastellung in einigen Grenzstrukturen eine negative Ladung. Es gibt aber keine mesomere Grenzstruktur, bei der eine Ladung an der Metaposition vorliegt. Demzufolge geschieht der zweite elektrophile Angriff (erinnere Dich, elektrophil => durch ein positives Teilchen!) an den beiden Stellen, an denen die negativen Ladungen vorliegen (also Ortho- und Parastellung).

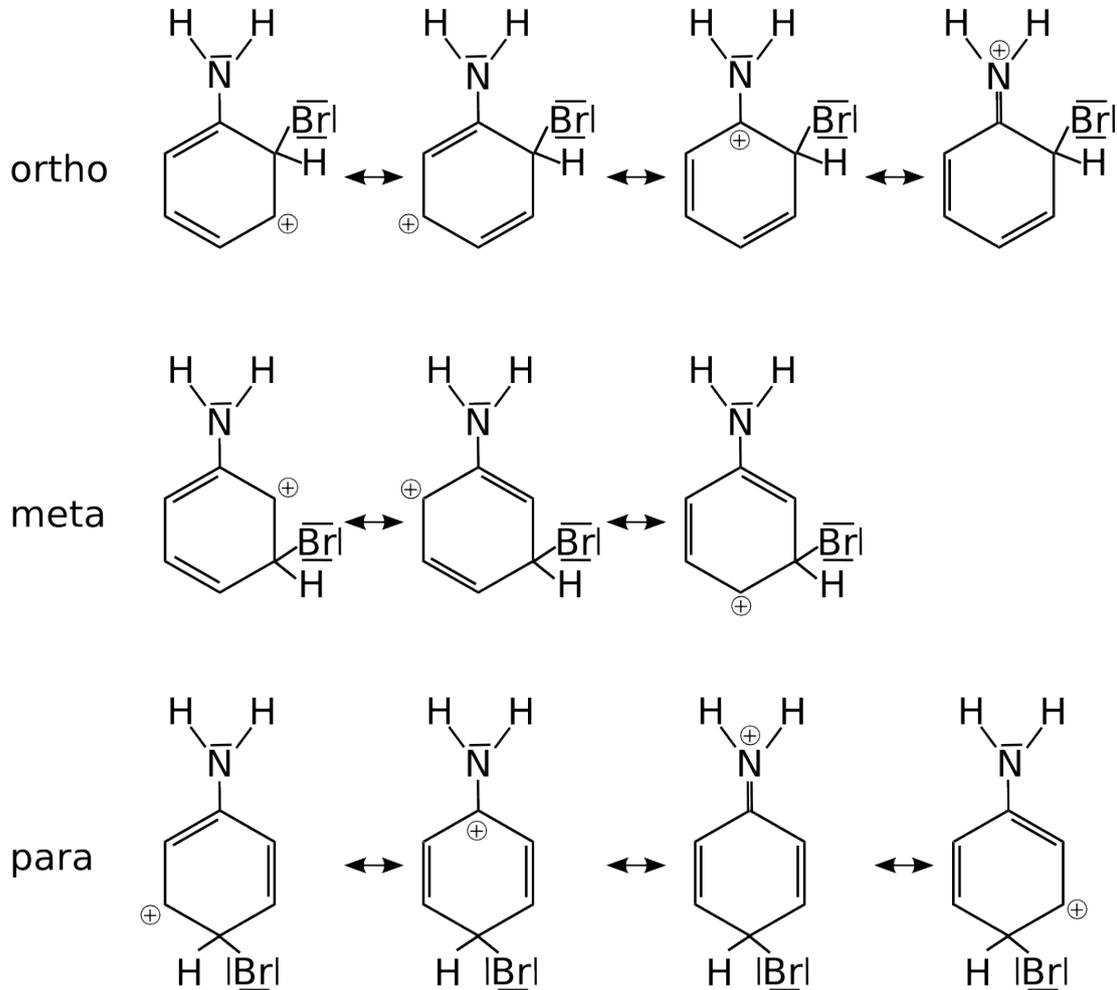
Alle Substituenten, welche die Elektronendichte im aromatischen System erhöhen (also +M und ein wenig auch +I) dirigieren den Zweitsubstituenten in Ortho- und Paraposition. Ein Angriff in Meta-Position findet nur zu einem sehr geringen Anteil statt.

Konsequenterweise dirigieren alle Substituenten, welche die Elektronendichte im aromatischen System verringern in Meta-Position.

Zum genaueren Verständnis dieses Sachverhaltes, muss man sich nur mal überlegen, was wäre, wenn ein Angriff an jeder Position stattfinden würde:

a) Erstsustituenten, welche die Elektronendichte im Ringsystem erhöhen (+M / +I)

Erstsustituent mit +M Effekt (z.B.: Aminogruppe):



Die Aminogruppe hat einen +M und einen leichten -I-Effekt. Der M-Effekt ist übrigens immer bei Zweitsubstitutionen entscheidend - mit anderen Worten, der negative I-Effekt kann hier vernachlässigt werden!).

Wie man sieht, gibt es bei einem ortho und einem para-Angriff jeweils eine Grenzstruktur mehr. Das heißt, diese bei einem elektrophilen Angriff entstehenden σ -Übergangszustände besser stabilisiert werden können.

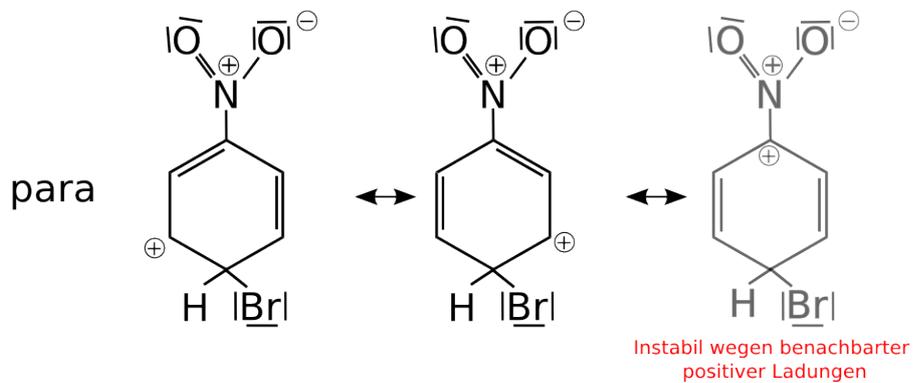
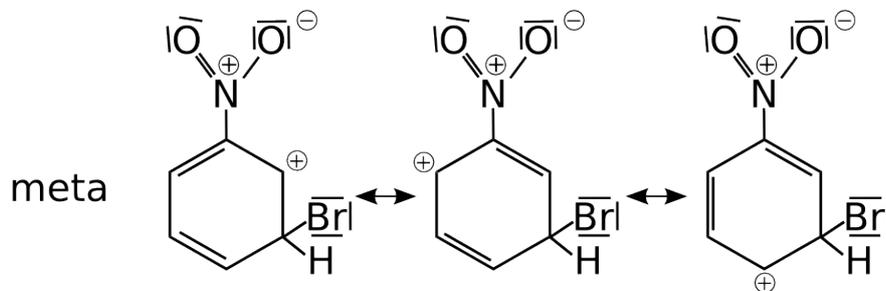
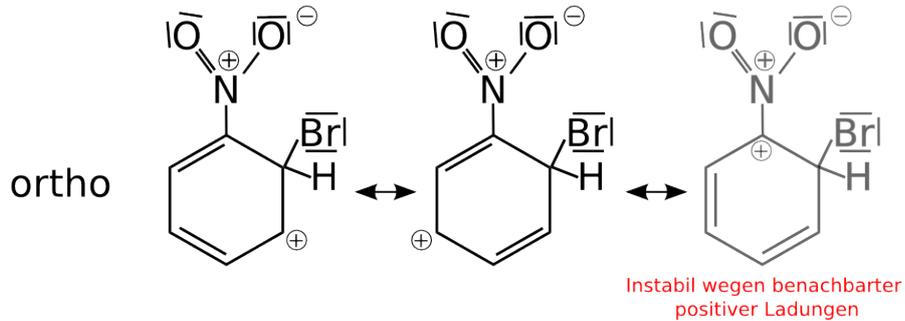
=> Substituenten mit einem +M Effekt/ + I-Effekt dirigieren den Zweitsubstituenten in ortho oder para-Stellung.

b) Erstsustituenten, welche die Elektronendichte im Ringsystem verringern (-M / -I)

Die Nitrogruppe hat einen starken -I - Effekt, sie zieht also Elektronen aus dem System heraus. Würde ein Zweitsubstituent, also z.B. ein Bromion, angreifen, so gibt es nur für die Metaposition drei stabile mesomere Grenzstrukturen.

In Ortho- und Para-Position hingegen ist eine der Grenzstrukturen aufgrund der benachbarten positiven Ladungen sehr instabil, so dass dieses Produkt nicht stabil ist und auch nicht in größerem Maße entstehen kann.

Erstsustituent mit -I Effekt (z.B.: Nitrogruppe):



=> Substituenten mit einem -M Effekt/ -I-Effekt dirigieren den Zweitsubstituenten in Meta-Stellung.

Dirigierende Wirkung von Erstsubstituenten auf den Ort der Zweitsubstitution

Geschwindigkeit und Angriffspunkt des Elektrophils bei der elektrophilen Zweitsubstitution hängen vom Einfluss des Erstsubstituenten auf die Elektronendichte des Benzolrings ab.

Dieser Einfluss kann aus zwei Effekte zurückgeführt werden:

- induktiver Effekt (I-Effekt)
- mesomerer Effekt (M-Effekt)

Substituenten mit **+I- bzw +M-Effekt** erhöhen die Elektronendichte im Benzolring und wirken **aktivierend** auf die Zweitsubstitution (=> Erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit).

Substituenten mit **-I- bzw. -M-Effekt** senken die Elektronendichte im Benzolring und wirken **deaktivierend** auf die Zweitsubstitution (=> Verlangsamen die Reaktionsgeschwindigkeit)

1. Gruppe: **Aktivierend**, bevorzugt wird ortho- und para-Stellung

-I-Effekt < +M-Effekt

Beispiel: -OH, -NH₂, auch CH₃ (+I-Effekt)

2. Gruppe: **Deaktivierend**, bevorzugt wird meta-Stellung.

-I-Effekt = -M-Effekt

Beispiel: -NO₂

3. Gruppe: **Deaktivierend**, bevorzugt wird ortho- und para-Stellung.

-I-Effekt > +M-Effekt

Beispiel: -Cl

c) Zusammenfassende Übersicht

Substituent	I-Effekt	M-Effekt	Dirigierender Effekt
$-\text{O}^-$	+	+	ortho/para
$-\text{OH}$, OR, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$	-	+	ortho/para
Alkyl	+	keiner	ortho/para
$-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$	-	+	ortho/para
$-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NO}_2$	-	-	meta
$-\text{NR}_3^+$	-	keiner	meta

Die Stärke der I-Effekte:

$-(\text{CH}_3)_3\text{C} < -(\text{CH}_3)_2\text{CH} < -\text{C}_2\text{H}_5 < -\text{CH}_3 < \text{H} < -\text{C}_6\text{H}_5$ (Ring) $< -\text{OMe} < -\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{I} < -\text{Br} < -\text{Cl} < -\text{NO}_2 < -\text{F}$
elektronenschiebend elektronenziehend

+I-Effekt**-I-Effekt****Die Stärke der M-Effekte:**

$-\text{I} < -\text{Br} < -\text{Cl} < -\text{OH} < -\text{NH}_2 < -\text{CHO} < -\text{COOH} < -\text{NO}_2$

+ M-Effekt**- M-Effekt****Zusatzinformationen:**

https://de.wikipedia.org/wiki/Elektrophile_aromatische_Substitution