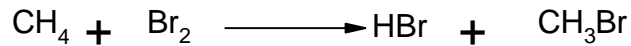


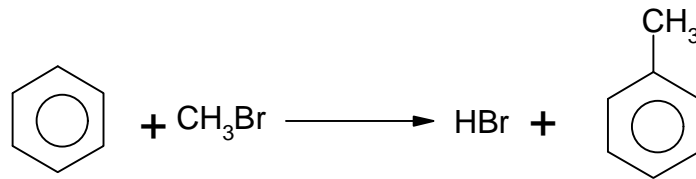
Lösung :Aromatische Kohlenwasserstoffe
Kursleiter Klaus Bentz/ Kollegiat Andreas Maier
Abiturjahrgang 2004

1985/IV/1

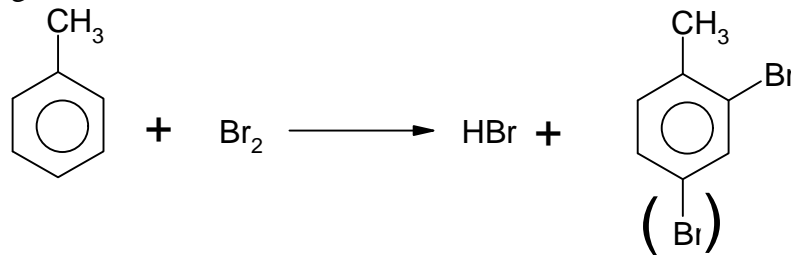
Zunächst wird Methan bei Licht bromiert:



Gemäß der Friedel-Craft-Synthese unter Verwendung eines Katalysators folgt nun die Alkylierung von Benzol zu Toluol:

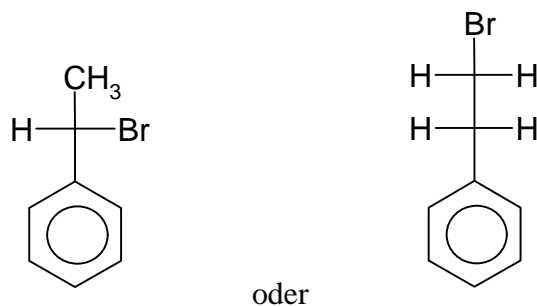


Der dritte Schritt ist die Bromierung von Toluol. Da das Produkt o-Bromtoluol sein soll, müssen als Reaktionsbedingungen Kälte, Katalysator, Kern kurz: KKK, gewählt werden. Da von der Methylgruppe ein +I- Effekt ausgeht, erfolgt die Anlagerung von Brom in ortho- oder in para-Stellung:

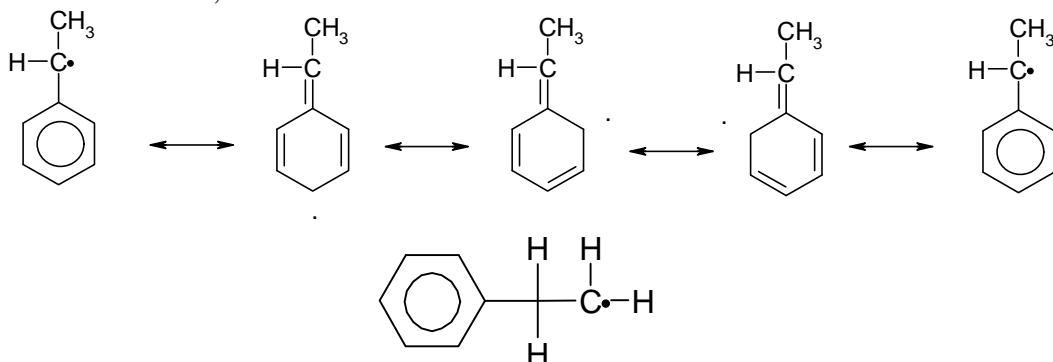


1985/IV/2

Die gegebenen Reaktionsbedingungen erfordern den Mechanismus der radikalischen Substitution. Dabei kann es zwei verschiedene Monobromderivate geben:



Die erste Verbindung wird dabei bevorzugt gebildet, da das Ethylbenzolradikal mesomeriestabilisiert ist, das andere aber nicht.

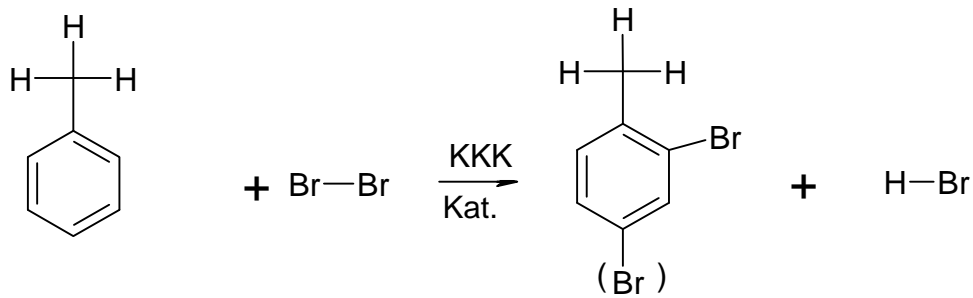
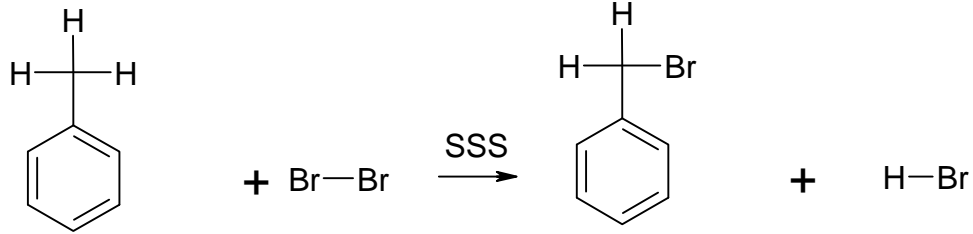


1986/II/4

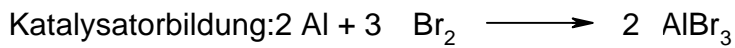
homolytische Spaltung eines Brommoleküls



SSS(Siedehitze/Sonnenlicht/Seitenkette) = radikalische Substitution



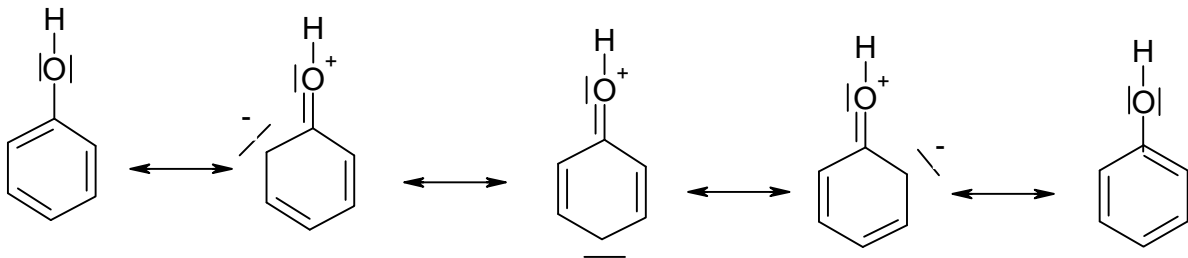
KKK(Kälte/Kat
alysator/Kern)
elektrophile
Addition



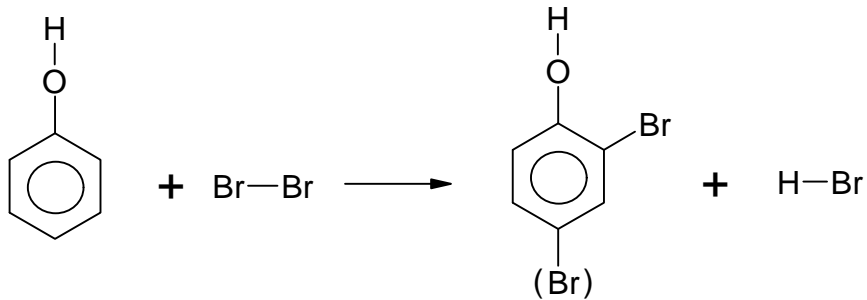
2. + M-Effekt ist bei Hydroxygruppe stärker als bei der Methylgruppe.

Beim Phenol stabilisiert die OH- Gruppe mit dem +M- Effekt den intermediär entstehenden S^- -Komplex.

Phenol: +M- Effekt

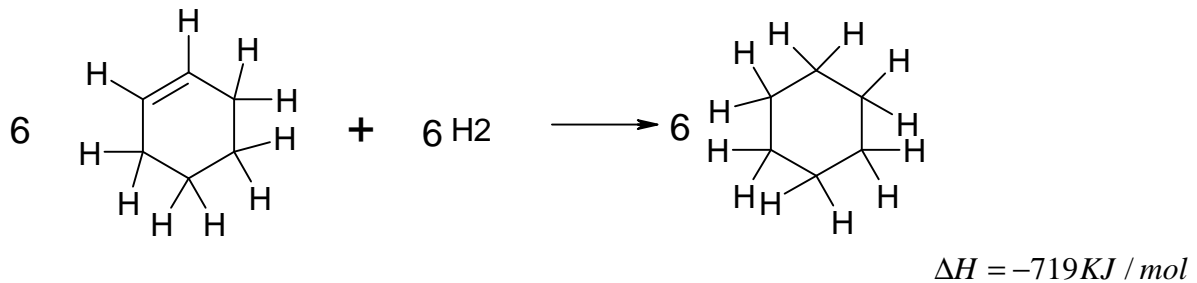
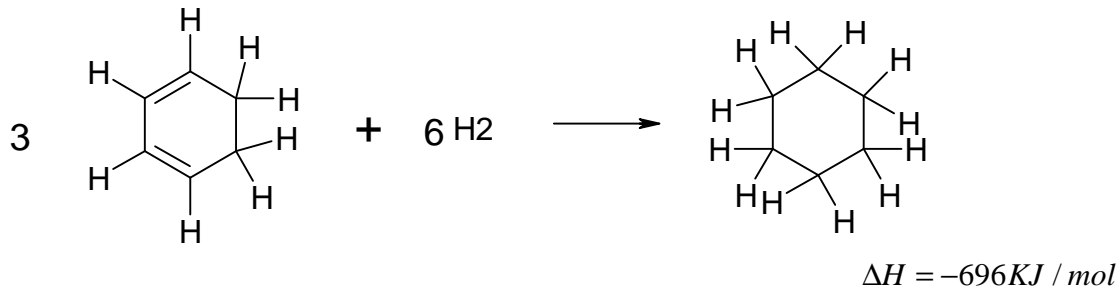
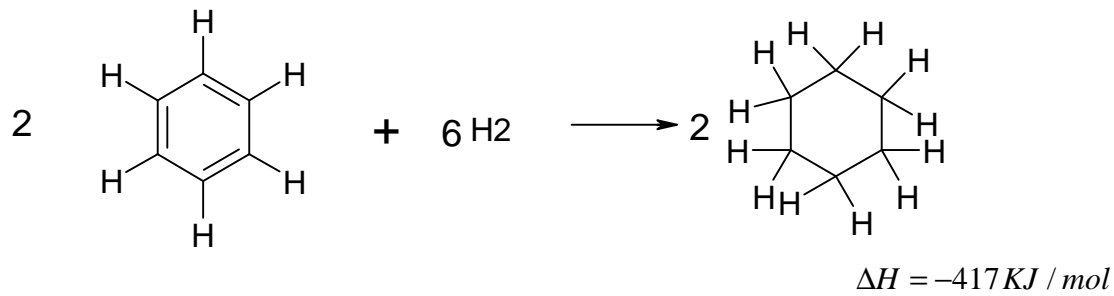


Mögliche Reaktionsgleichung:



1987/IV/2

2.

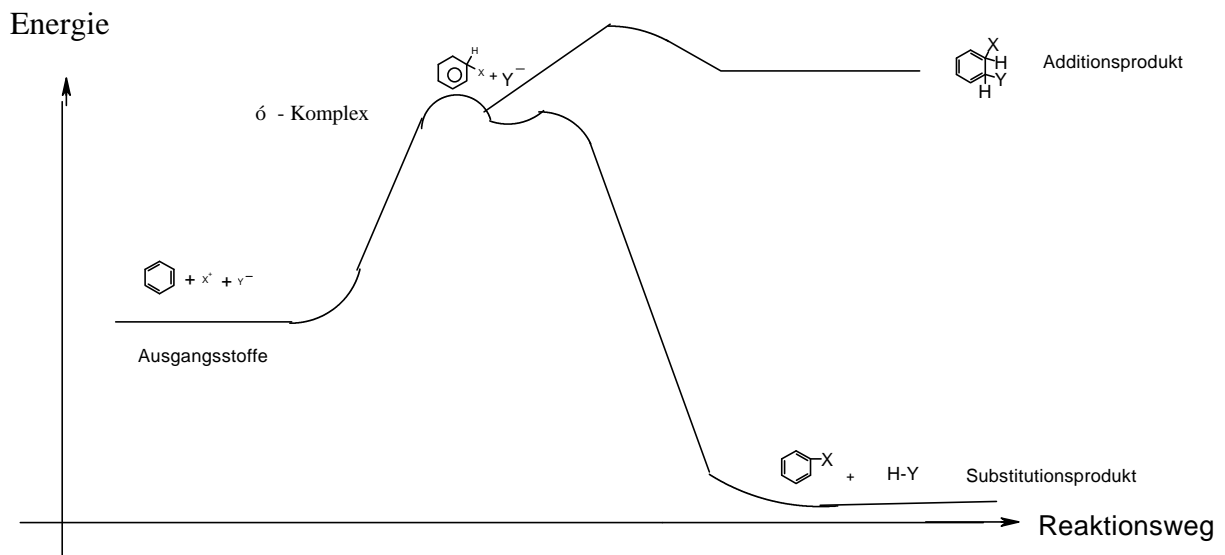


Auf Grund der guten Mesomeriestabilisierung ist das Benzolmolekül äußerst energiearm. Hydriert man Benzol, wird weit weniger Energie frei, als man theoretisch erwarten würde. Die Mesomeriestabilisierung beim 1,3 Cyclohexadien ist relativ gering. Aus diesem Grund wird trotz der gleichen Anzahl an Doppelbindungen bei der Hydrierung mehr Energie frei. Beim Cyclohexen liegt eine lokalisierte Doppelbindung vor. Das Molekül ist energiereicher als die beiden anderen. Bei der Hydrierung wird am meisten Energie frei.

1988/I/2

2. 1. elektrophile Substitution

- a) Annäherung eines Elektrophils an ein Benzolmolekül unter Ausbildung eines **P**-Komplexes
- Anlagerung eines Elektrophils an das Benzolmolekül unter Ausbildung eines **S**-Komplexes
- c) Rearomatisierung durch Eliminierung eines Protons



2. 2.

Aromatische Systeme zeichnen sich durch ein delokalisiertes **P**-Elektronensystem aus

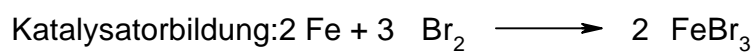
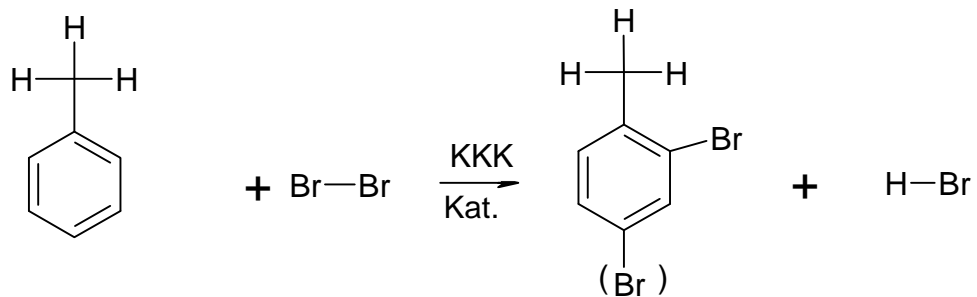
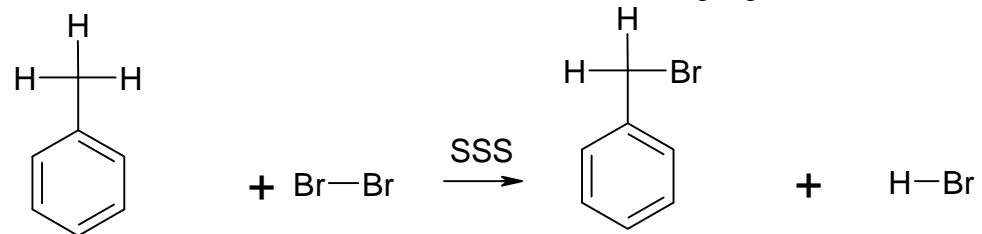
⇒ erhöhte Mesomeriestabilisierungsenergie

Bei Addition erfolgt eine Zerstörung des delokalisierten **P**-Elektronensystems

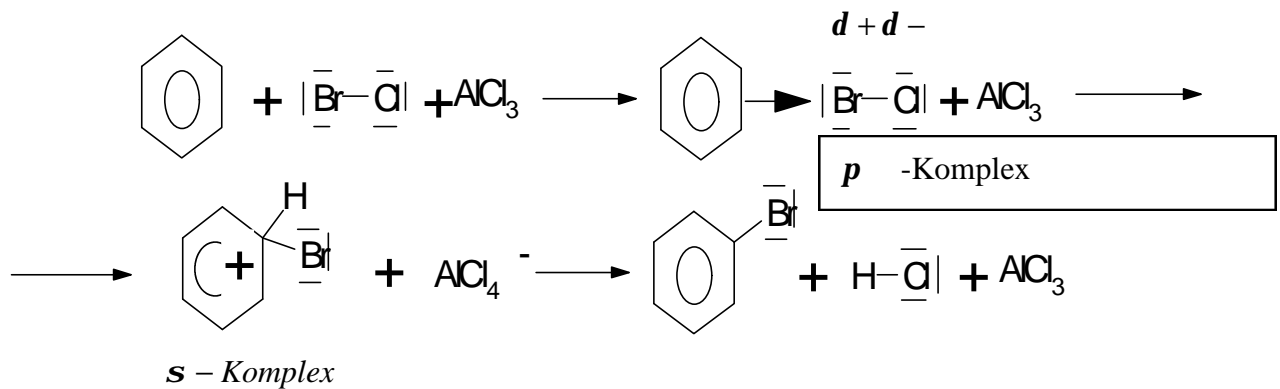
⇒ Verlust der Mesomeriestabilisierungsenergie

Das Additionsprodukt ist wesentlich energiereicher als das Substitutionsprodukt

2.3. radikalische Substitution an der Seitenkette (SSS- Bedingungen)



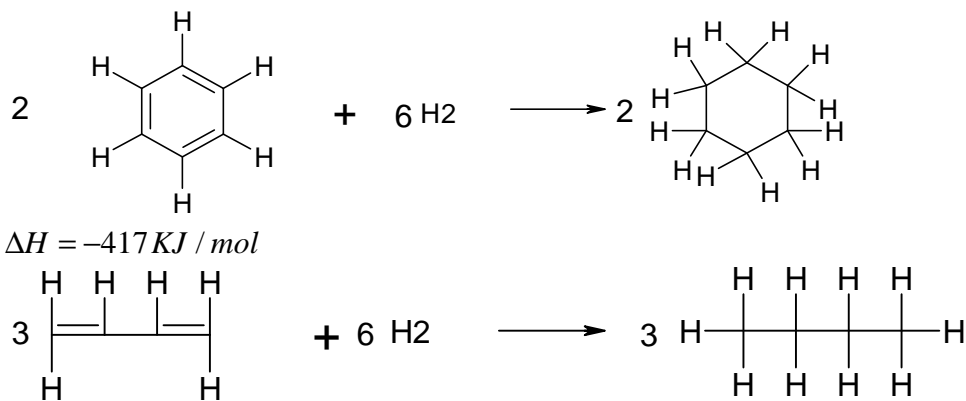
2. 4.



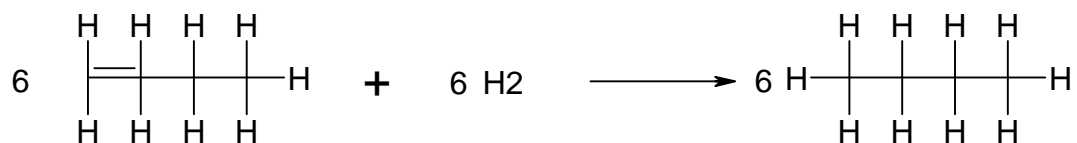
Chlor besitzt eine größere Elektronegativität als Brom. Die heterolytische Spaltung von BrCl erfolgt ohne Katalysator

1989/IV/1

1. 1.



$\Delta H = -708 \text{ KJ / mol}$



$\Delta H = -756 \text{ KJ / mol}$

Die *p* - Elektronen des Benzolmoleküls sind vollständig delokalisiert, d.h., das Molekül ist im höchsten Maße mesomeriestabilisiert. Bei der Hydrierung wird aus diesem Grunde lediglich der oben angegebene geringe Energiebetrag frei.

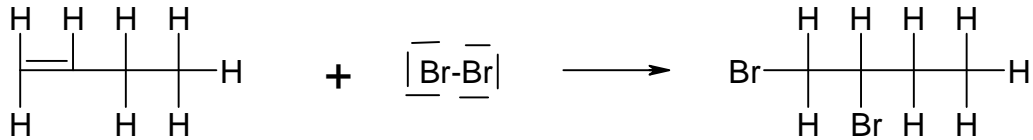
1,3 Butadien ist auf Grund der vorhandenen konjugierten Doppelbindungen ebenfalls mesomeriestabilisiert, jedoch in einem geringern Maße.

Bei Buten liegt eine isolierte Doppelbindung vor,

⇒ keine Mesomeriestabilisierung

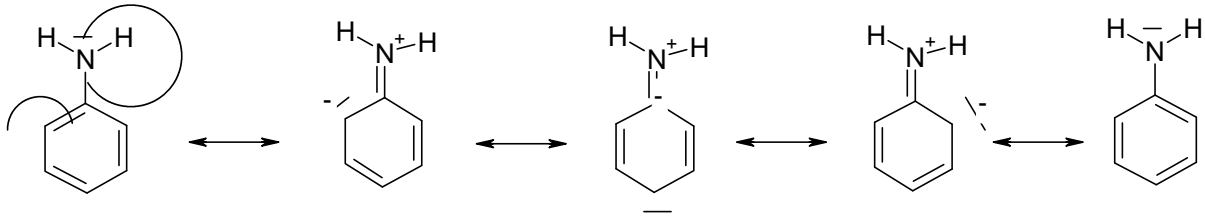
⇒ es wird der vollständige Betrag der Hydrierungsenergie frei

1. 2. Benzol reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit Brom(keine Entfärbung)



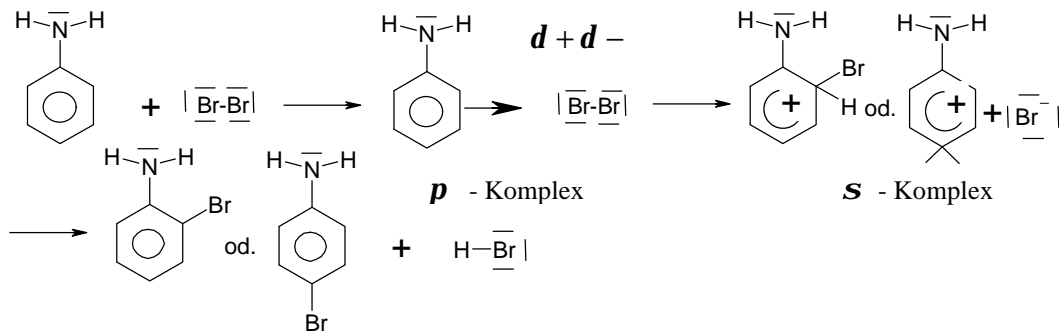
Beobachtung: Entfärbung von Bromwasser

1. 3.



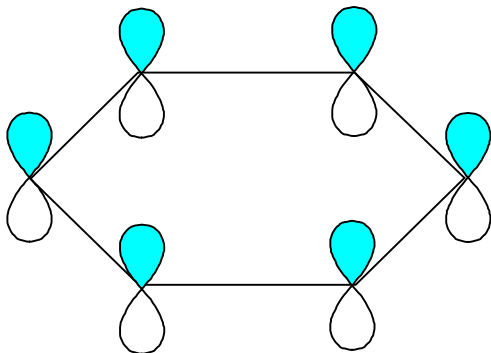
Durch die mesomeren Grenzstrukturen wird Brom ausschließlich an Aminobenzol in ortho- bzw. para-Stellung angelagert. Von der Aminogruppe geht ein +M-Effekt aus, dadurch wird die Elektronendichte im Ring erhöht. Es treten negative Teilladungen in ortho- bzw. para-Stellung auf

⇒ Zweitsubstitution erfolgt bevorzugt in diesen Stellungen



1990/I/1

6 mal C - H σ - Bindung: sp^2 - s

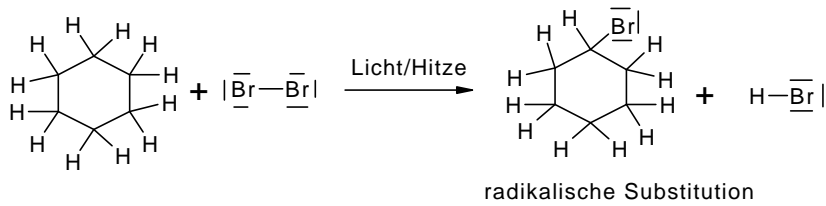
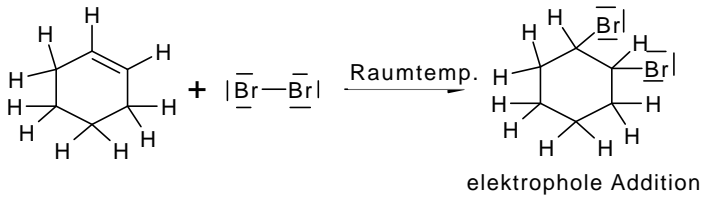
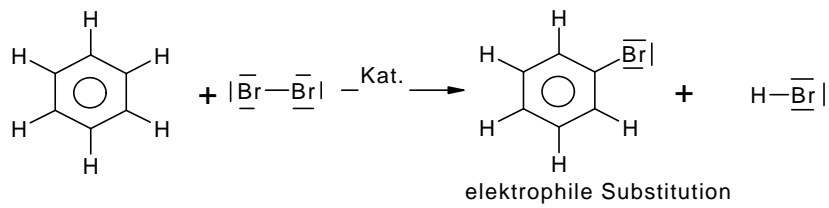


6 mal C - C σ - Bindung sp^2 - sp^2

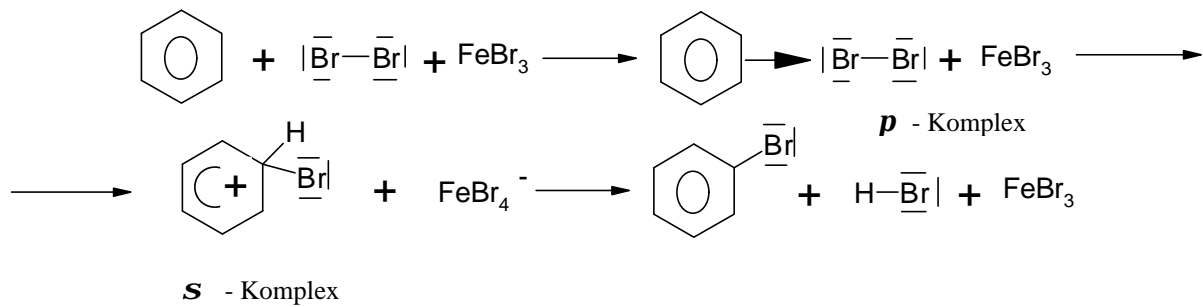
3 mal C - C π - Bindung p_y - p_y

Im Benzolmolekül sind alle C- Atome sp^2 -hybridisiert. Die Bindungswinkel betragen 120° . Die Bindungsabstände liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppel- Bindung. Die p- Orbitale stehen senkrecht auf der Molekülebene und überlappen sich seitlich. Aus diesem Grund bildet sich unterhalb und oberhalb der Molekülebene eine negative Ladungswolke von delokalisierten π - Elektronen aus.

1.2.1.



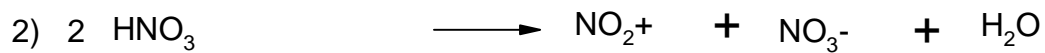
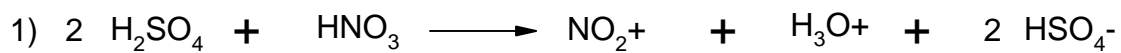
1.2.2.

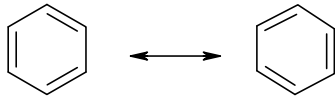
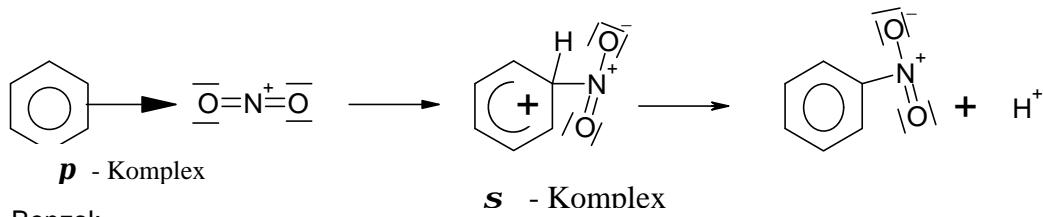


1991/I/3

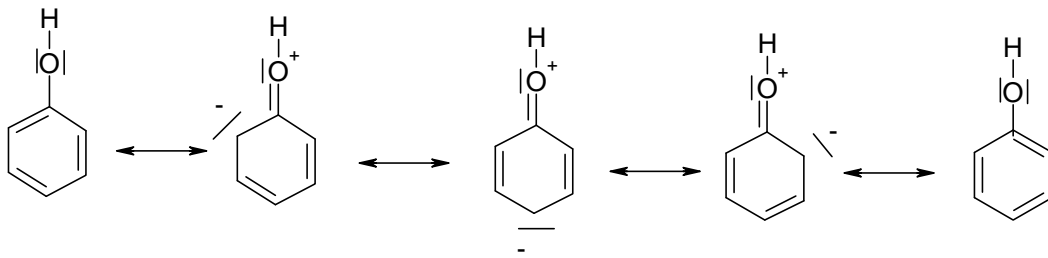
3.1.

Herstellung des Nitryl- Kations:

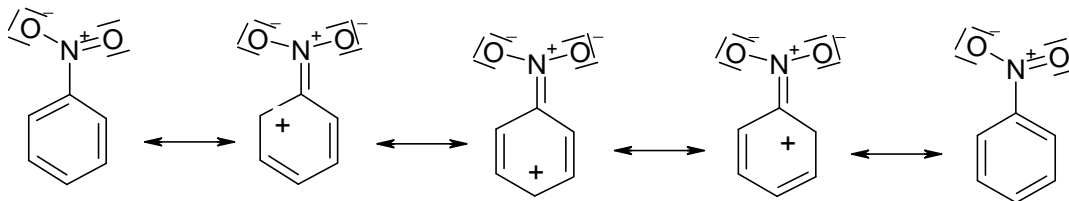




Phenol: +M- Effekt



Nitrobenzol: -M- Effekt



Erklärung: Phenol reagiert rascher als Benzol

Durch den +M- Effekt der Hydroxygruppe des Phenols erhöht sich die Ladungsdichte im Ring

schnellere Reaktion.

Es treten in ortho- bzw. in para- Stellung negative Teilladungen auf

elektrophile Zweitsubstitution (Nitrierung) erfolgt bevorzugt in diesen Stellungen

Benzol reagiert rascher als Nitrobenzol:

Durch den -M -Effekt und den -I- Effekt der Nitrogruppe des Nitrobenzols sinkt die Ladungsdichte im Ring. \Rightarrow Destabilisierung des **s** - Komplexes

langsamere Reaktion.

Es treten in ortho- bzw. in para-Stellung positive Teilladungen auf

elektrophile Zweitsubstitution (Nitrierung) erfolgt bevorzugt in meta-Stellung.

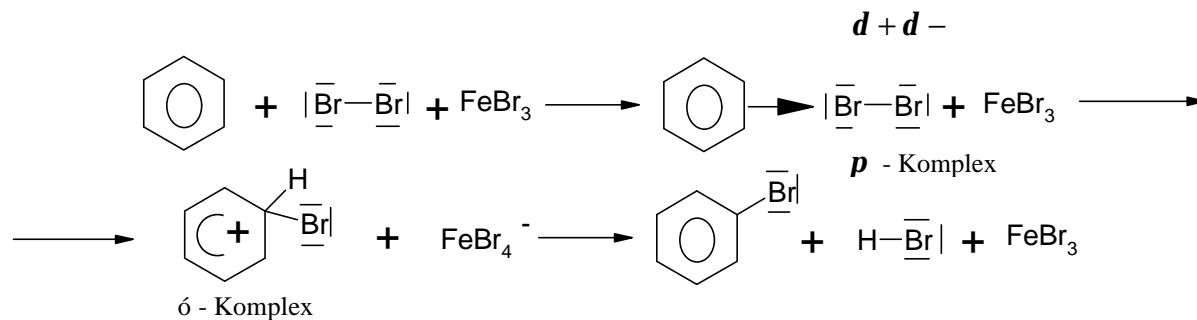
1992/I/4

4. 1.

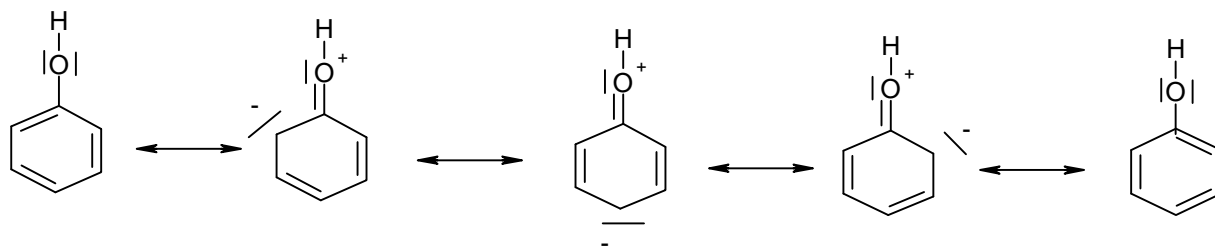
Das unpolare Brommolekül löst sich im unpolaren Benzol, jedoch kaum im polaren Wasser. Deshalb erfolgt nach einiger Zeit die Trennung in zwei Phasen. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen findet wegen des aromatischen Charakters von Benzol keine Reaktion statt und damit auch keine Entfärbung.

Durch die Zugabe von Cyclohexen erfolgt eine elektrophile Addition an die Doppelbindung. Das Anion mit der größten Konzentration wird angelagert. Es erfolgt also eine vollständige Reaktion von Brom mit dem Alken und damit auch vollständige Entfärbung.

4. 2.



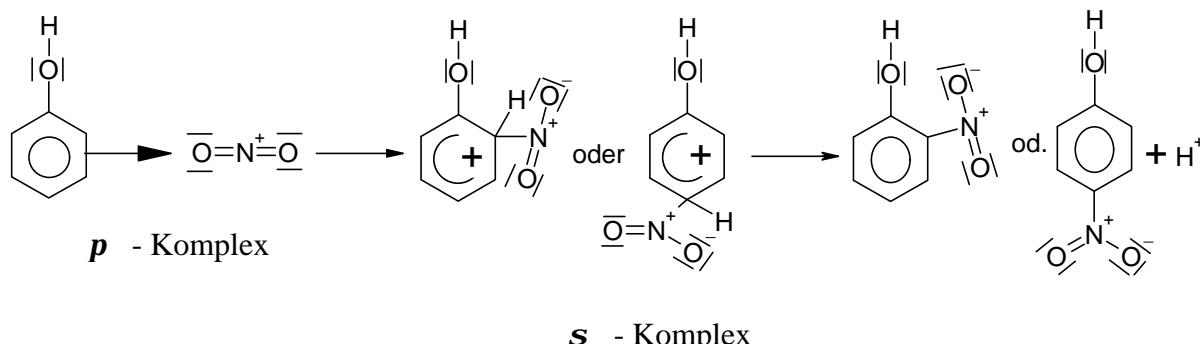
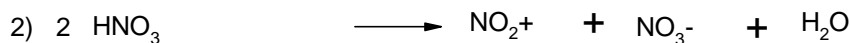
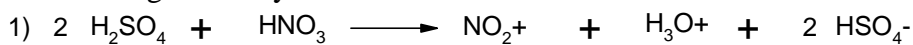
1993/III/4



+M-Effekt der OH-Gruppe bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte im Ring. In ortho- bzw. in para-Stellung treten negative Teilladungen aufgrund der Mesomerie auf.

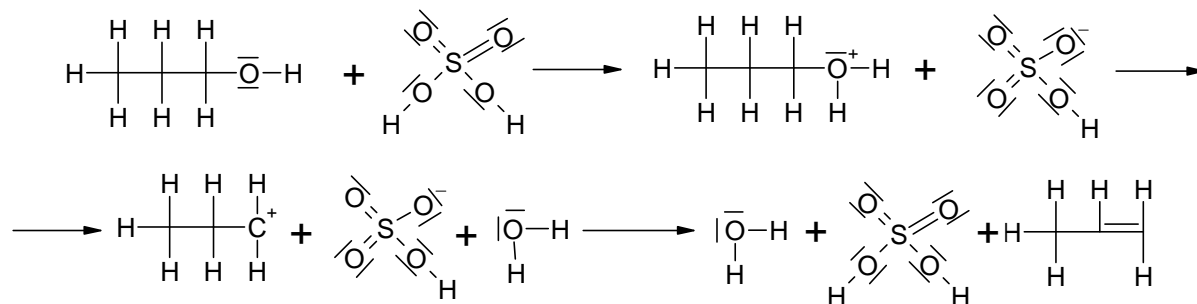
⇒ elektrophile Zweitsubstitution (Nitrierung) erfolgt bevorzugt in dieser Stellung.

Herstellung des Nitryl-Kations:

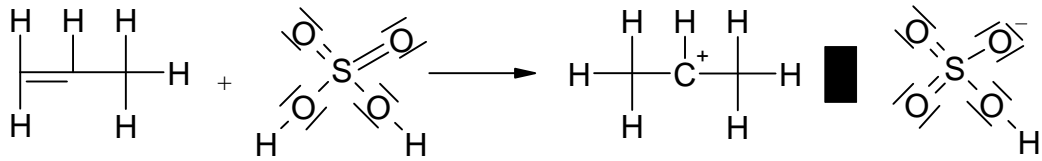


1994/II/2

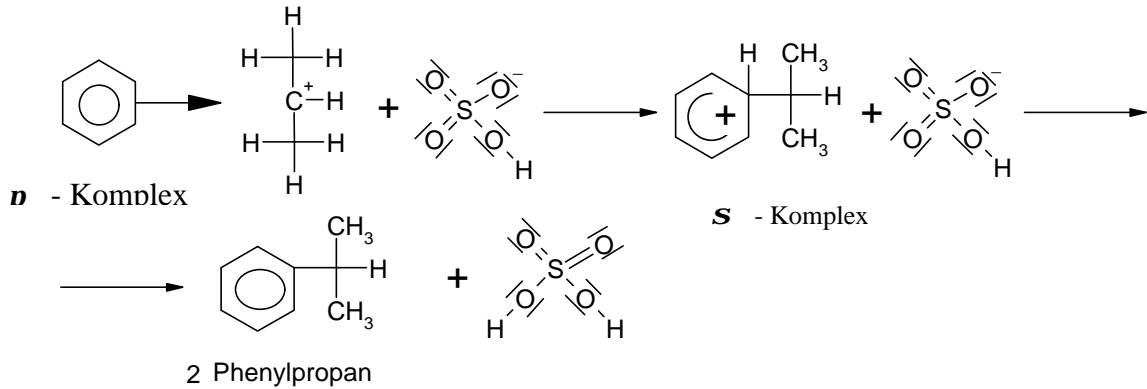
I)



II)



III)



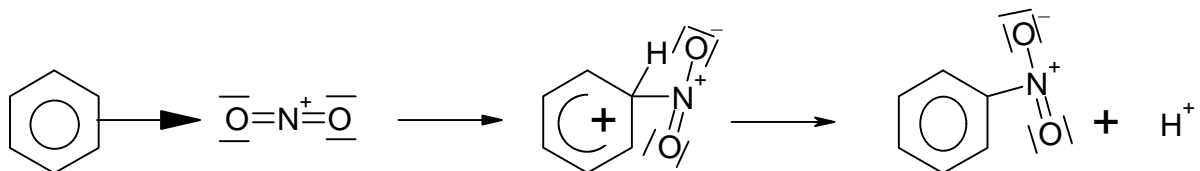
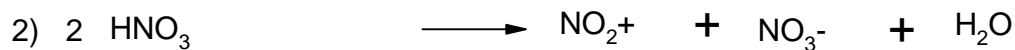
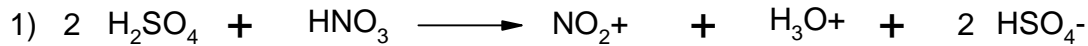
1995/II/1

1. 1.

Der Unterschied von 151kJ/mol ist genau der Betrag, um den Benzol energieärmer und damit stabiler ist, als man aufgrund Kekule-Formel erwarten würde. Dieser Betrag ist die Delokalisierungs- /Mesomeriestabilisierungsenergie.

1. 2. 1.

Herstellung des Nitryl- Kations:



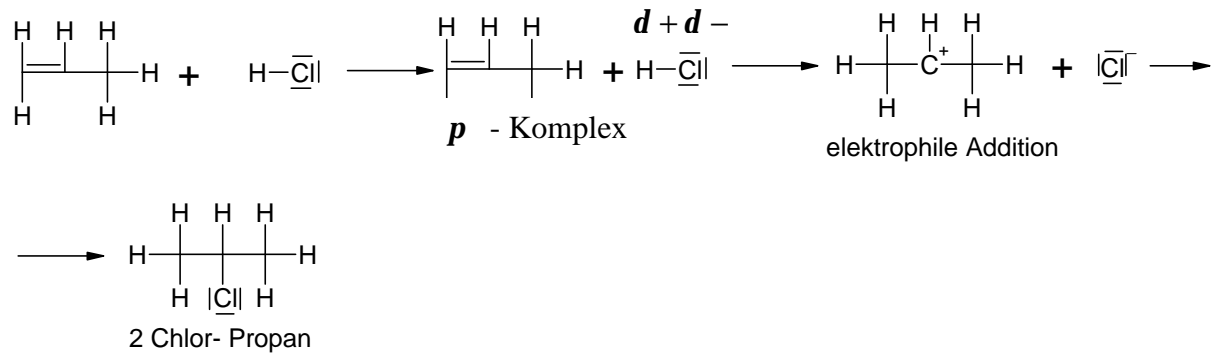
1. 2. 2.

Benzol ist aufgrund seiner hohen Mesomeriestabilisierungsenergie extrem stabil und damit energiearm und damit reaktionsträger als Phenol.

Phenol weist eine geringere Mesomeriestabilisierungsenergie auf und wegen des +M-Effekts der Hydroxygruppe wird die Elektronendichte im Ring erhöht. Dadurch ist Phenol reaktionsfreudiger als Benzol.

1996/II/2

2. 1.



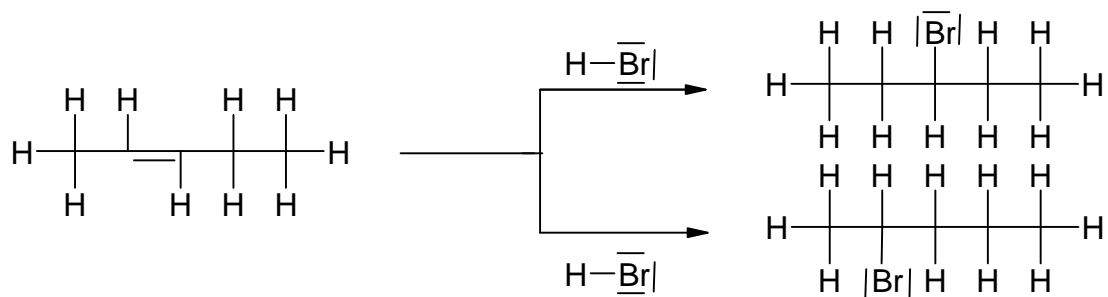
nukleophiler Abschlusschritt

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine elektrophile Addition eines Halogenwasserstoffes. Diese besteht aus der eigentlichen elektrophilen Addition und einem nukleophilen Abschlusschritt.

Wegen des Halogenwasserstoffes ist hier die Markownikoff-Regel anwendbar, d.h. das Proton lagert sich an das wasserstoffreichere C-Atom (C1-Atom) an und bildet damit ein sekundäres Carbokation (C2).

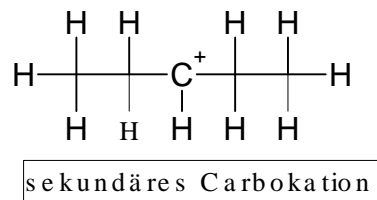
Durch den +I- Effekt der Methylgruppe links und rechts wird die positive Ladung am C2-Atom teilweise kompensiert wodurch eine erhöhte Stabilität eintritt. Der „Zweitsubstituent“, das Anion, (Cl-) lagert sich deshalb am C2-Atom an.

2. 2

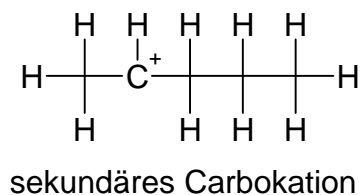


2. 2. 1.

1.Zwischenprodukt:

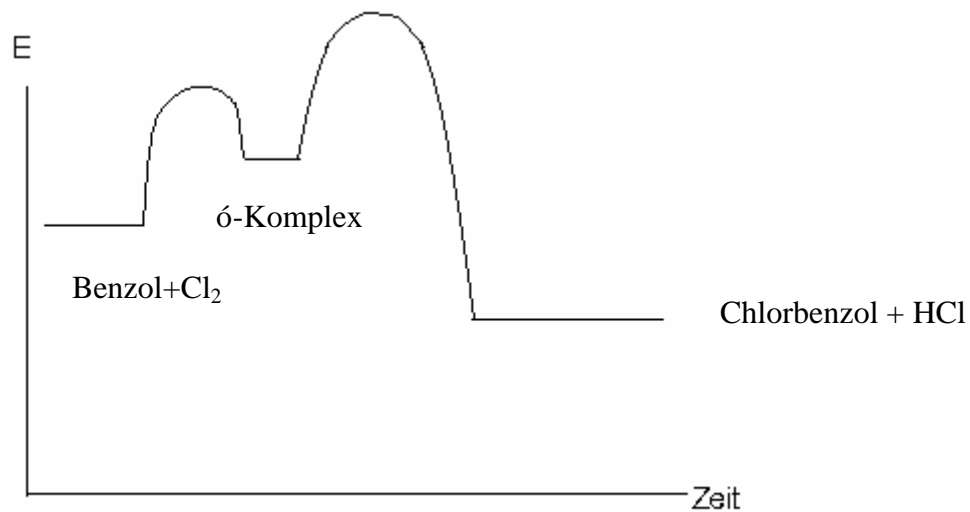
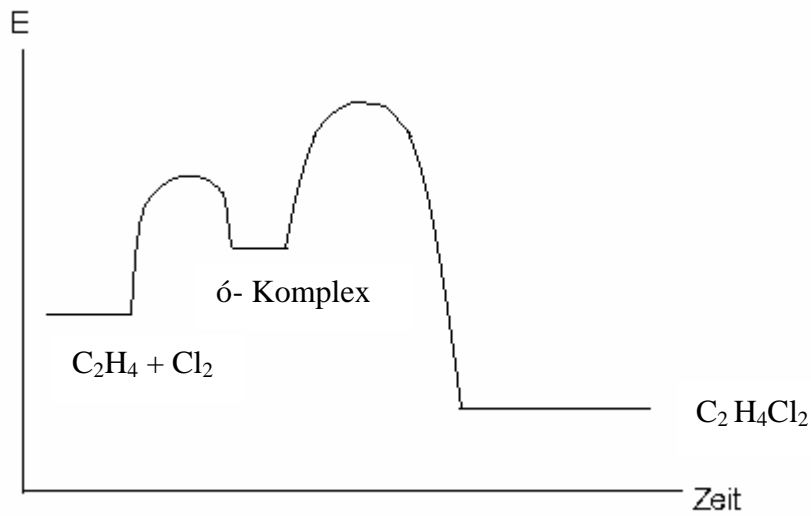


2.Zwischenprodukt:



Aufgrund des sekundären Carbokations und dem daraus sich ergebenden +I-Effektes sind beide Kationen besonders stabil und deshalb bilden sich 2-Brompentan und 3-Brompropan gleichermaßen.

2.3.

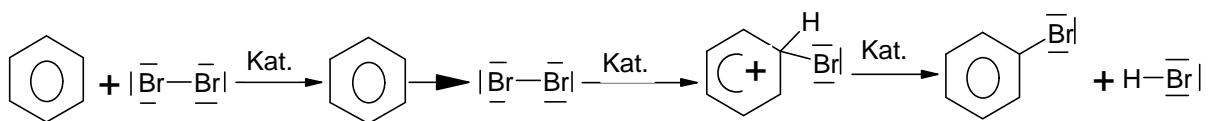


Stabileres Produkt bei der Addition des Chloridions an Ethen als bei Benzol.

1996/III/2

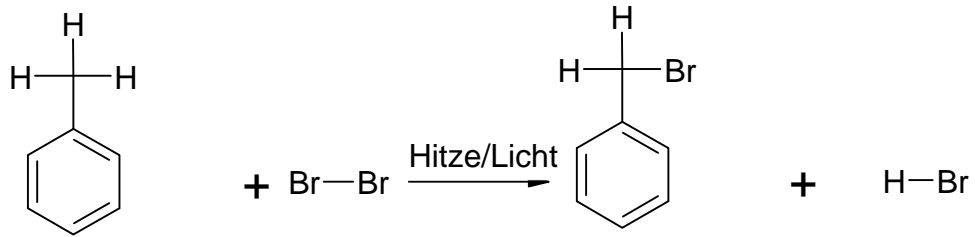
2. 3.

Für die Reaktion von Brom mit Benzol ist ein Katalysator notwendig. Der Mechanismus ist die elektrophile Substitution.

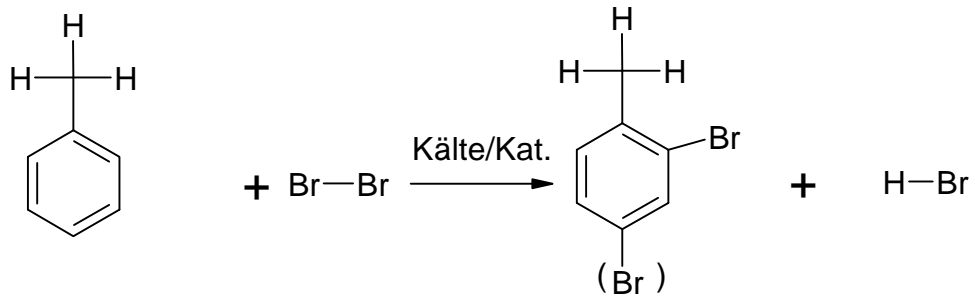


Für die Reaktion von Toluol mit Brom ist entweder Hitze und Licht (SSS) bei radikalischer Substitution oder Käte und ein Katalysator bei elektrophiler Substitution notwendig. Bei letzterem lagert sich Brom aufgrund des +I-Effekts der Methylgruppe in ortho- bzw. in para-Stellung an.

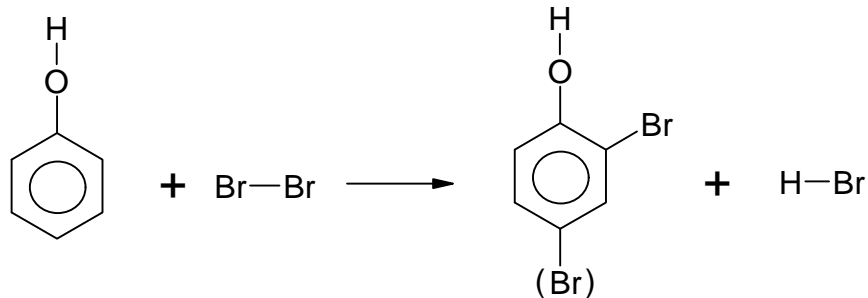
SSS:



KKK:



Für die Reaktion von Phenol mit Benzol sind keine bestimmten Bedingungen notwendig. Der Reaktionsmechanismus ist die elektrophile Addition. Das Brom lagert sich wegen des +M-Effekts der OH-Gruppe bevorzugt in ortho- bzw. para-Stellung an.



1997/II/2

2. 1.

Unter SSS-Bedingungen erfolgt eine radikalische Substitution, wobei Hitze und Licht die Voraussetzungen sind.

Das Brom lagert sich dabei an die Methylgruppe an.

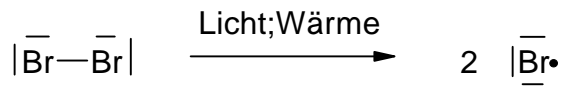
Unter KKK-Bedingungen erfolgt eine elektrophile Substitution, wobei Kälte und ein Katalysator die Voraussetzungen sind.

Das Brom lagert sich in ortho- oder in para-Stellung an.

2. 2.

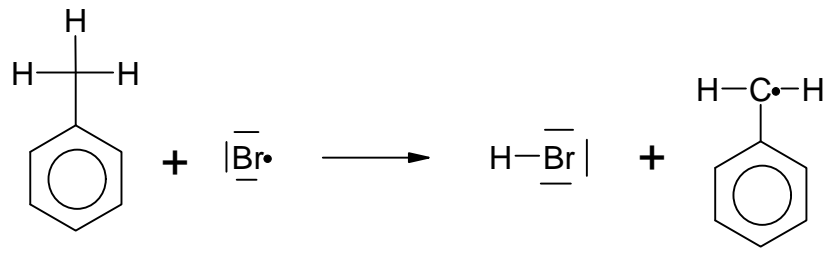
– SSS:

Kettenstartreaktion:

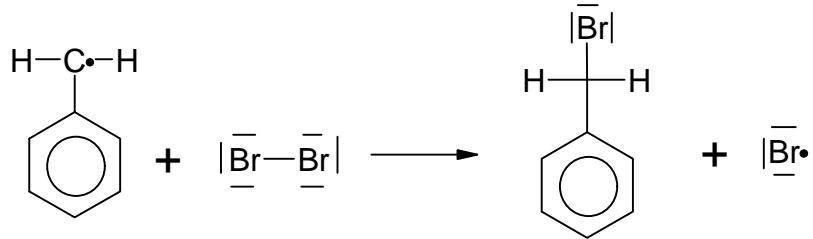


II)
A)

Kettenreaktion:



B)

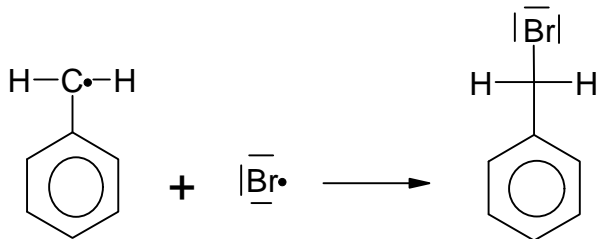
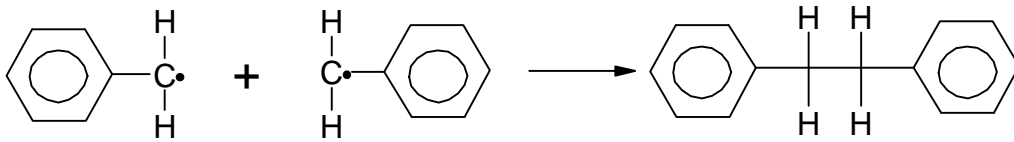
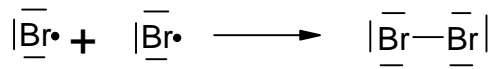


.....

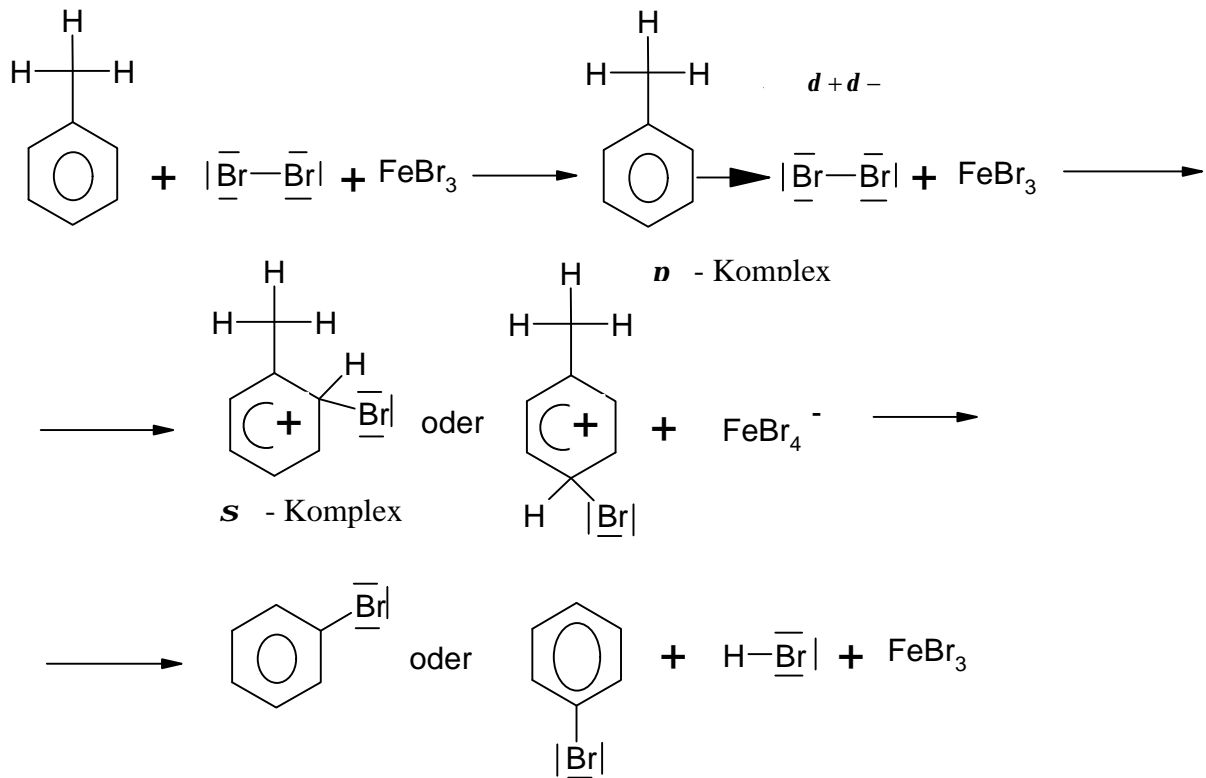
.....

III)

Kettenabbruchreaktion:

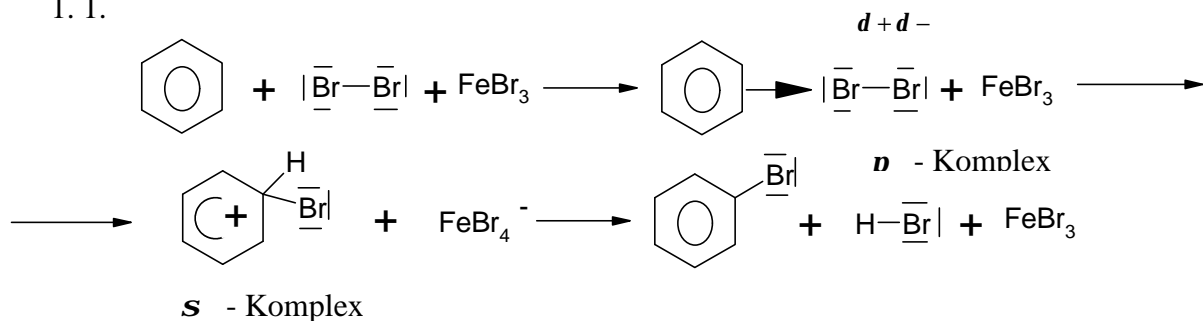


2) - KKK:



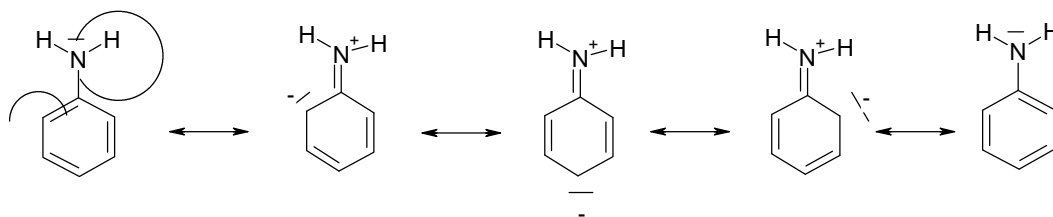
2000/II/1

1. 1.



1. 2.

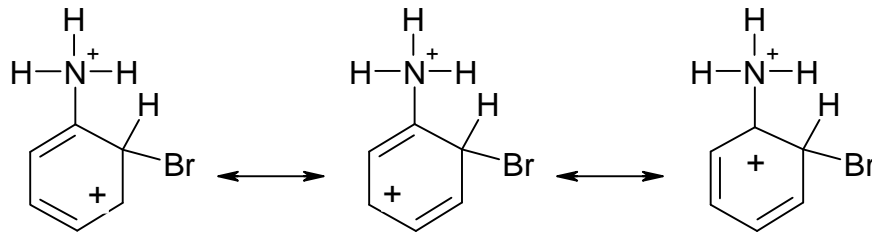
Die Bromierung von Benzol läuft nur mit Hilfe eines Katalysators ab, wohingegen für die Bromierung von Anilin kein Katalysator notwendig ist. Die Aminogruppe besitzt einen +M-Effekt, der die Elektronendichte im Ring erhöht und somit die Anlagerung von Brom erleichtert.



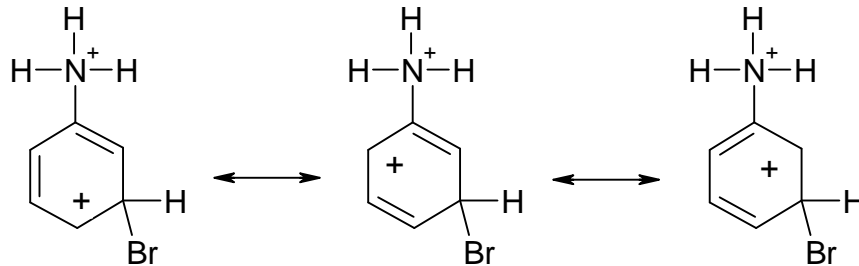
1. 3.

Eine elektrophile Zweitsubstitution kann in drei verschiedenen Stellungen erfolgen. Die Stabilität der σ -Komplexe gibt dann Aufschluss darüber, wo der Zweitsubstituent bevorzugt angelagert wird.

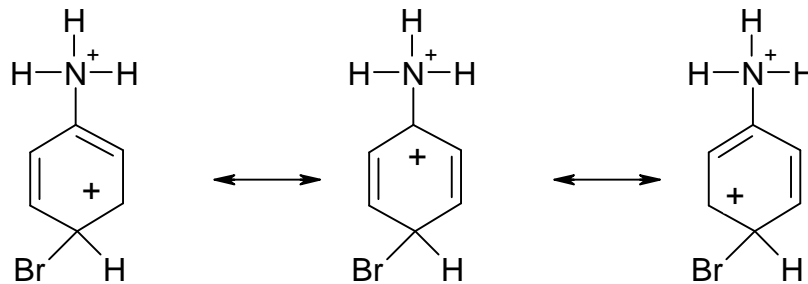
ortho:



meta:



para:



In orto- und in para-Stellung sind jeweils zwei positive Ladungen benachbart.

Die σ -Komplexe in orto- und in para-Stellung sind somit energiereicher als der σ -Komplex in meta-Stellung.

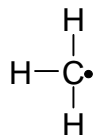
\Rightarrow es entsteht bevorzugt 3-Bromaniliniumchlorid (meta-substituiert).

Die NH_3^+ -Gruppe hat einen starken $-I$ -Effekt aber keinen $+M$ -Effekt, da kein freies Elektronenpaar vorhanden ist. Die Elektronendichte im Ring wird deshalb herabgesetzt, die Reaktion verläuft deshalb langsamer als bei A und B.

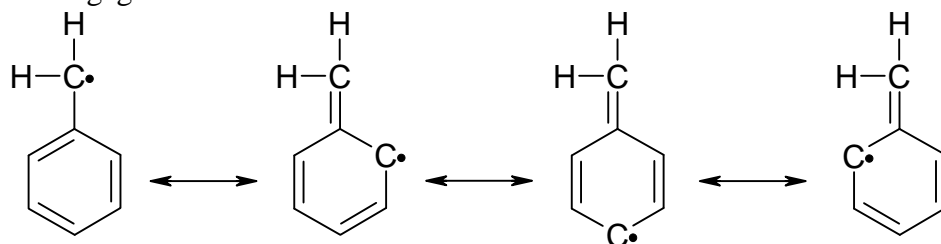
1. 4.

Beide Reaktionen verlaufen nach dem Prinzip einer radikalischen Substitution.

Das beim Methan entstehende Methylradikal ist nicht stabilisiert:



Das Toluolradikal hingegen ist mesomeriestabilisiert:



Wegen der besseren Stabilisierung ist beim Toluolradikal eine geringere Aktivierungsenergie nötig und deshalb verläuft auch die Bromierung von Toluol schneller als die von Methan.