

Beispiele für Klausuraufgaben

1. Ordnen Sie folgende Verbindungen nach ihrem *Energiegehalt*:

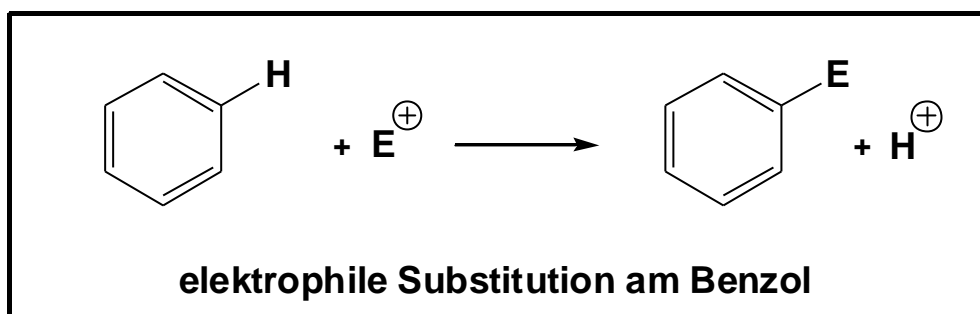
- a) Trien mit konjugierten Doppelbindungen
- b) Trien mit isolierten Doppelbindungen
- c) Benzol.

Begründen Sie die Reihenfolge.

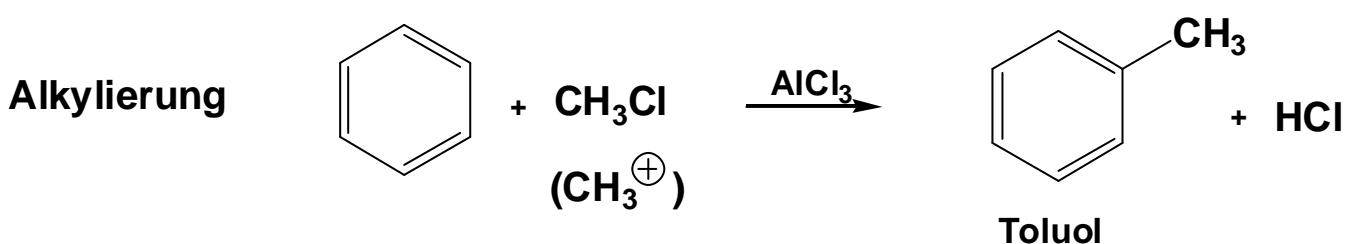
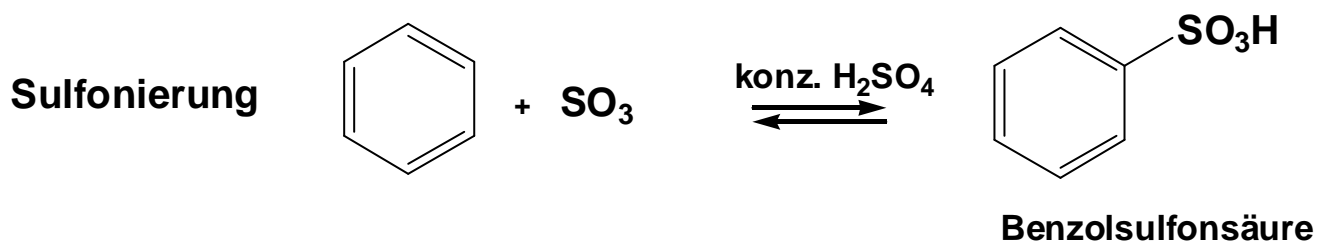
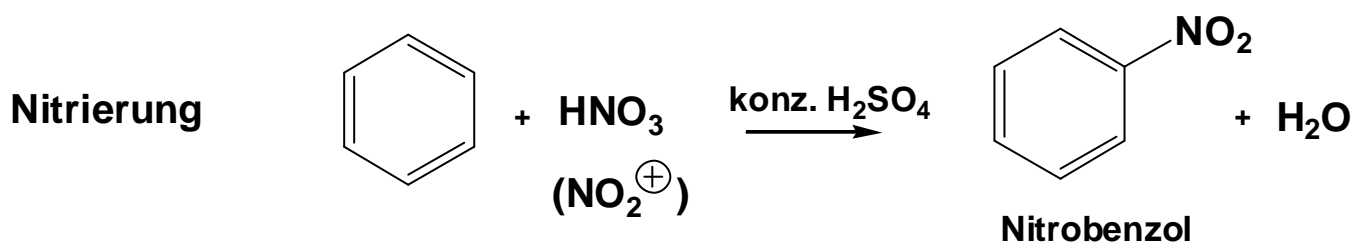
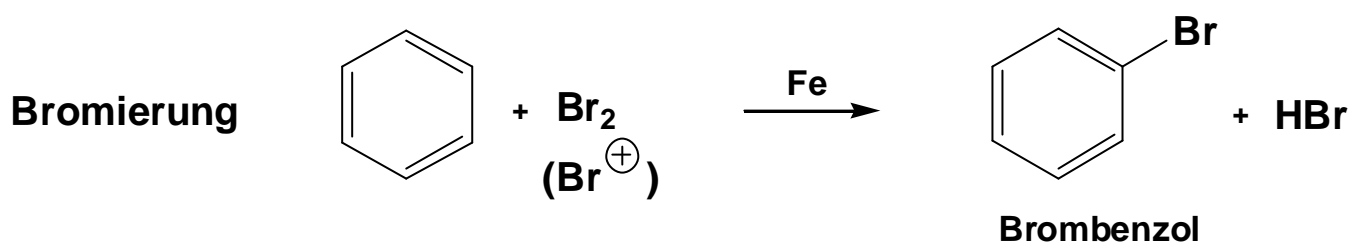
2. Ist *Cyclopentadien* ein Aromat? Erklären Sie Ihre Antwort.

3. Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit ein Kohlenwasserstoff mesomeriestabilisiert ist?

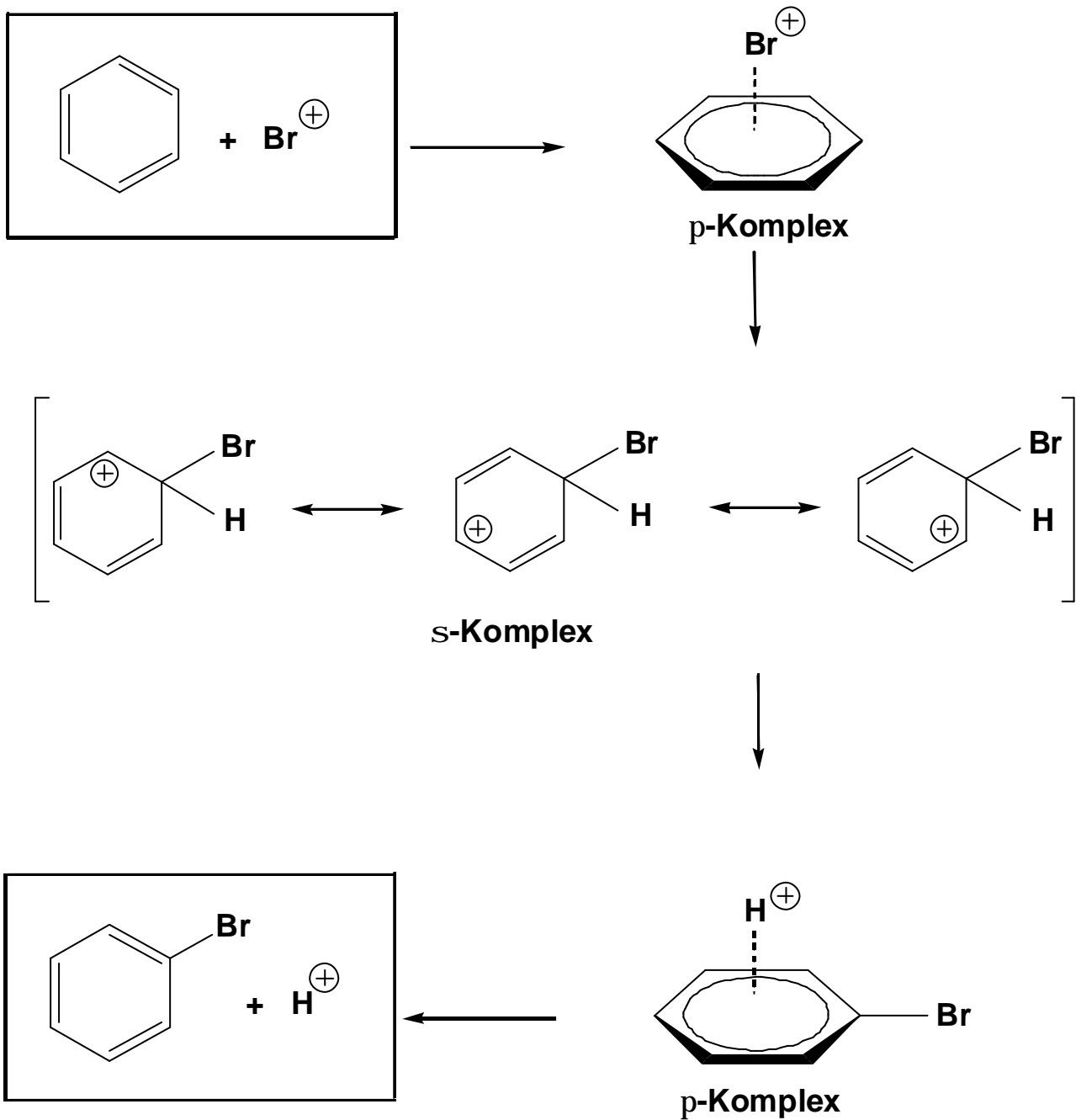
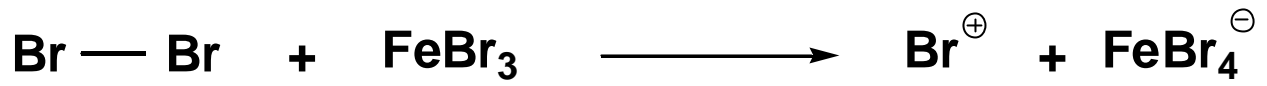
Elektrophile Substitution am Aromaten S_E



Auf diese Weise können ganz verschiedene Reste (funktionelle Gruppen) an das Benzol herangebracht werden, wie nachfolgende Beispiele zeigen.



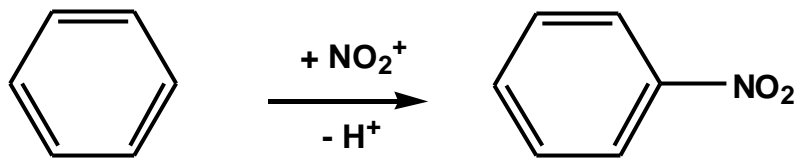
Mechanismus der S_E am Beispiel der Bromierung



Nitrierung

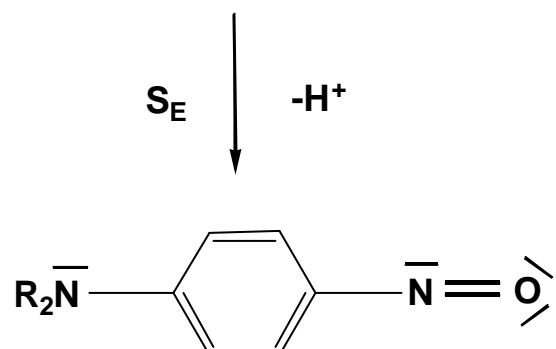
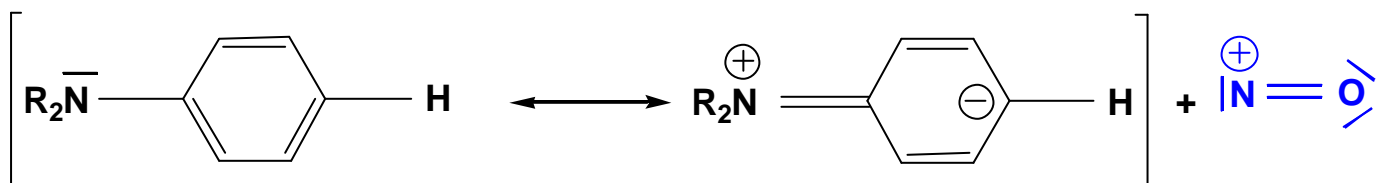
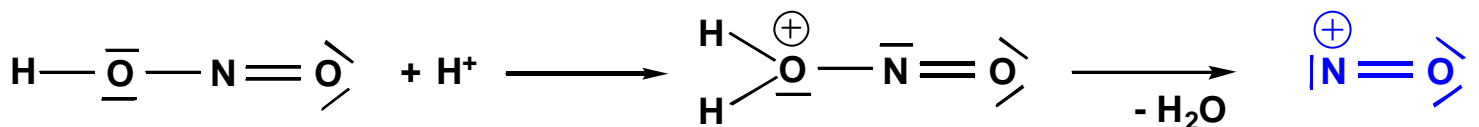


Das energiereiche **Nitryl-Kation NO_2^+** liegt in Salpetersäure in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure vor:

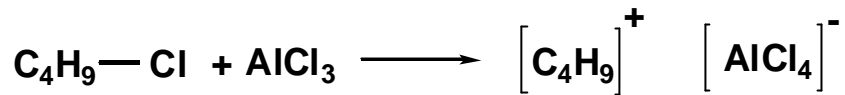


Nitrosierung

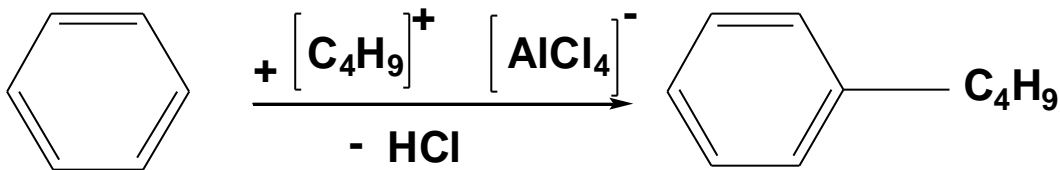
Analog reagiert salpetrige Säure mit tertiären aromatischen Aminen und Phenolen. Hier wird das **Nitrosyl-Kation NO^+** gebildet.



Friedel-Crafts- Alkylierung



Carbokation

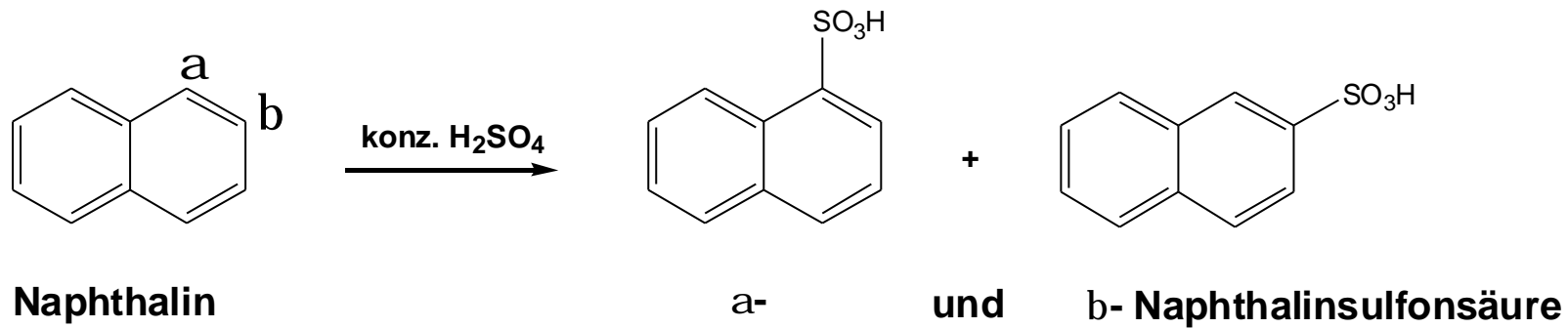


- Mechanismus analog der Bromierung

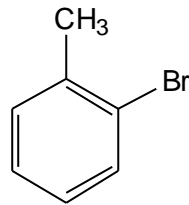
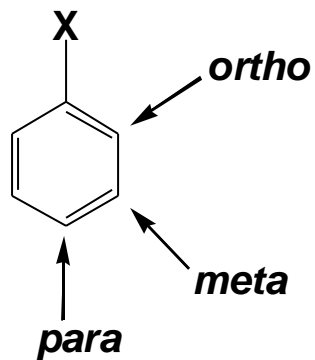
- Friedel- Crafts- Alkylierung bleibt meist nicht auf der Stufe der Monosubstitution stehen.

(Achtung: Nicht verwechseln mit der Friedel-Crafts-*Acylierung*, die später behandelt wird!)

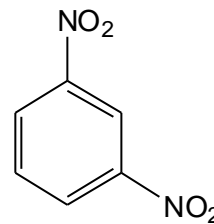
Vom zweikernigen Aromaten Naphthalin ausgehend entstehen bei der Sulfonierung Konstitutionsisomere (a- und b- Naphthalinsulfonsäure).



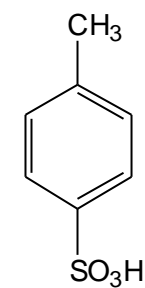
Befindet sich schon ein Substituent am Benzolring, dann gibt es für einen zweiten drei verschiedene Positionen, die als *ortho* (o), *meta* (m), und *para* (p) bezeichnet werden.



o-Brom-toluol
2-Bromtoluol

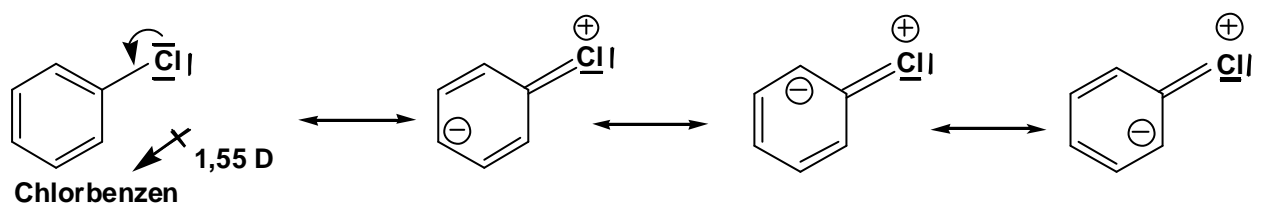
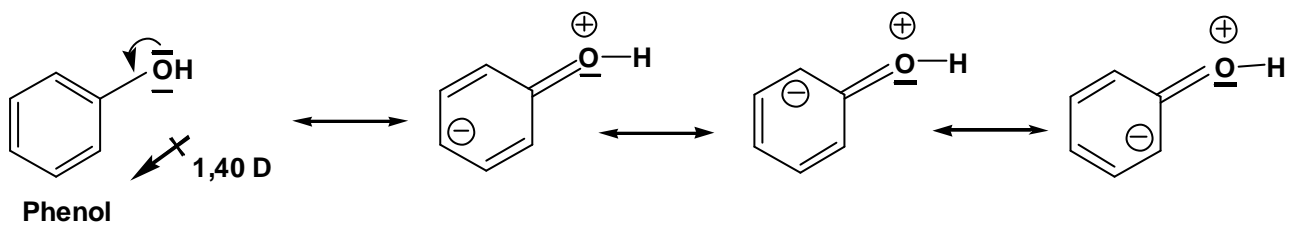
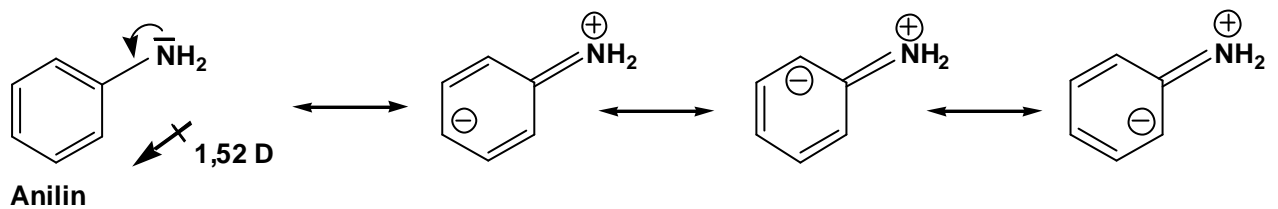
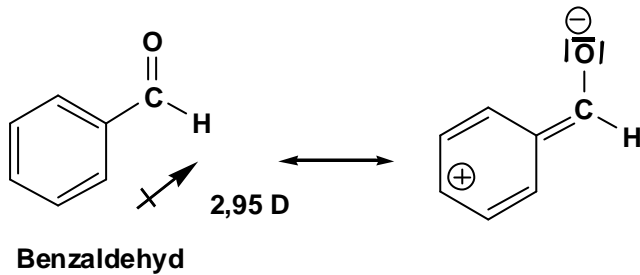


m-Dinitrobenzol
1,3-Dinitrobenzol



p-Toluolsulfonsäure
4-Toluolsulfonsäure

Der Mesomerieeffekt (M-Effekt)

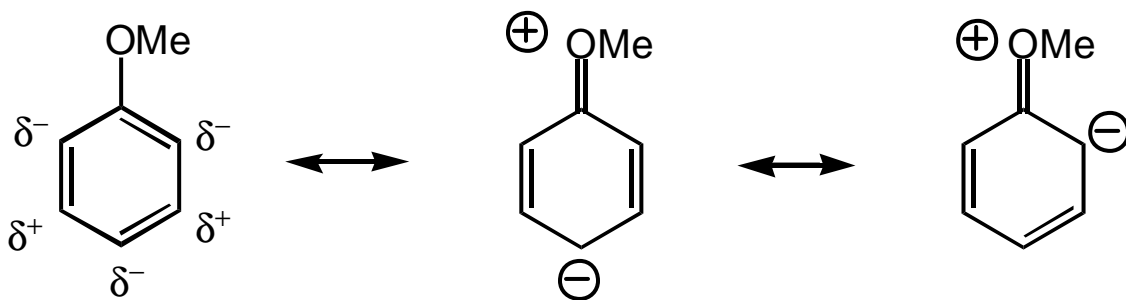


M-Effekt (Mesomerieeffekt) kennzeichnet die Fähigkeit eines über nicht gebundene p-Elektronen verfügenden Substituenten an der p-Delokalisierung einer nachbarständigen isolierten oder konjugierten Doppelbindung teilzunehmen und so deren Ladungsdichte zu erhöhen (+M) oder zu erniedrigen (-M).

Dirigierende Wirkung von Substituenten bei der elektrophilen Substitution am Aromaten

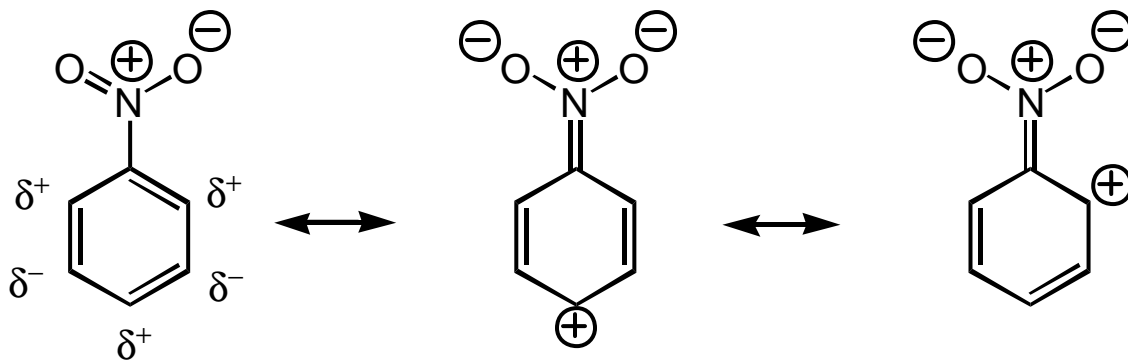
+ M und +I-Substituenten dirigieren in o- und p-Position

Beispiel Anisol



-M und -I-Substituenten dirigieren in m-Position

Beispiel Nitrobenzol



Vorsicht !!

Die Mesomeriestabilisierung ist wichtiger als induktive Effekte !!

Chlor hat einen -I-Effekt und einen +M-Effekt und gibt bevorzugt o- und p-Produkte!

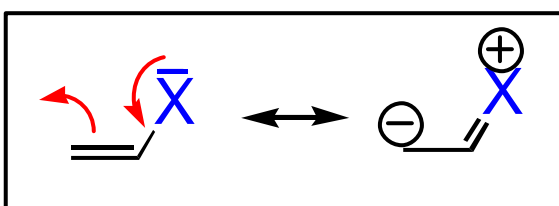
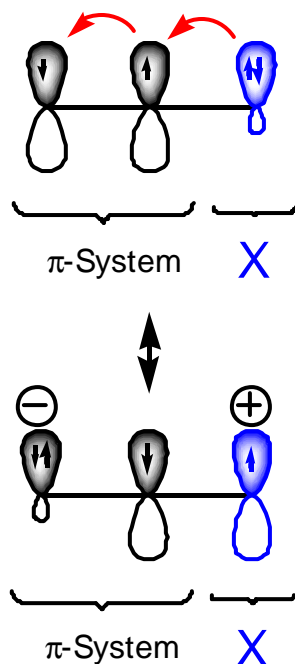
Der Mesomerieeffekt (M-Effekt)

Der Mesomerieeffekt basiert auf Konjugation, d.h. er kann nur zwischen Atomen oder Atomgruppierungen auftreten, die miteinander in Konjugation treten können

Voraussetzungen dafür, dass eine Gruppe folgenden Effekt auf ein π -System ausübt:

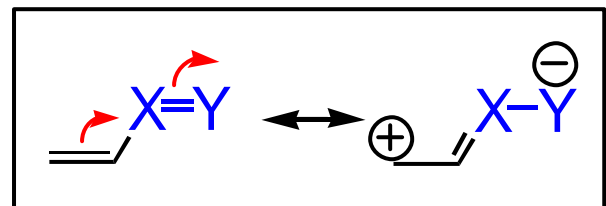
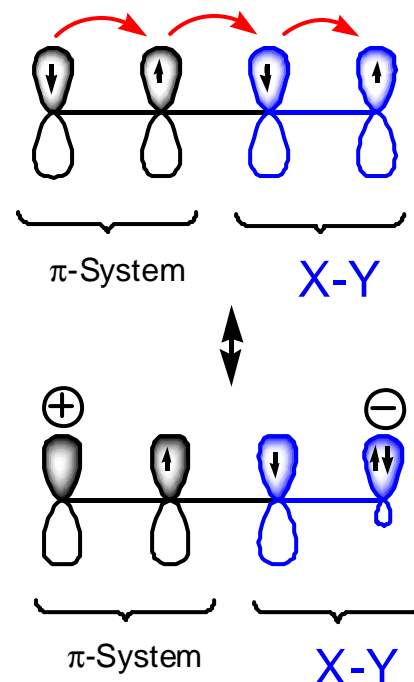
+ M-Effekt

- freies Elektronenpaar an einem Atom X
- kolineare Anordnung zwischen diesem freien Elektronenpaar und dem π -System



- M-Effekt

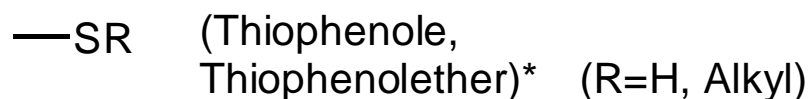
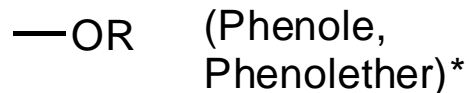
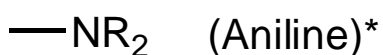
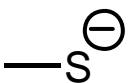
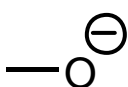
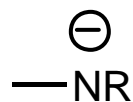
- eine Atomgruppe X=Y (meist!), deren π -Bindung stark polarisiert ist
- kolineare Anordnung dieser π -Bindung und des π -Systems



Einteilung der Atome und Atomgruppen nach +M- und -M-Effekt

+ M

Anionen

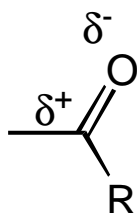


Halogene

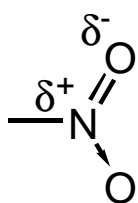


*) sofern die Gruppe auf an einen Benzolring gebunden ist!

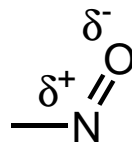
- M



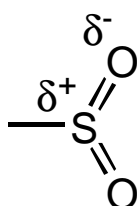
Carbonylverbindungen
R: O, N, C, S etc.



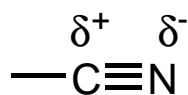
Nitro



Nitroso



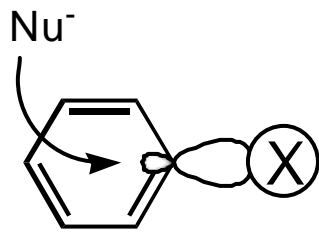
Sulfonyl



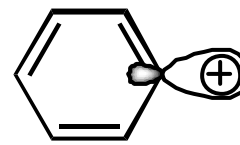
Cyano (Nitrile)

Nucleophile Substitution am Aromaten

Läuft mechanistisch gänzlich anders ab, als die S_N -Reaktion bei Aliphaten !!

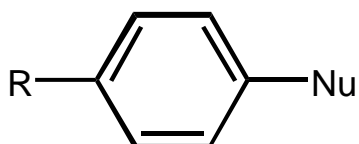
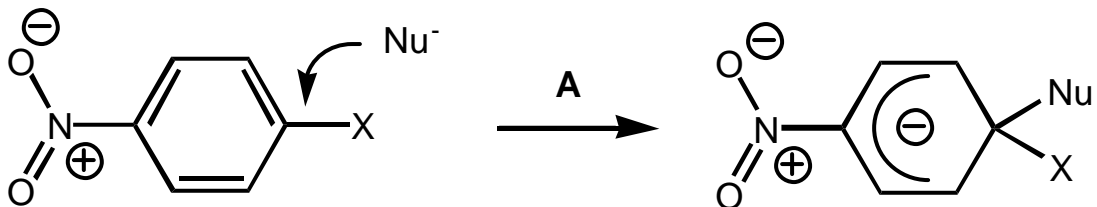


geht nicht !

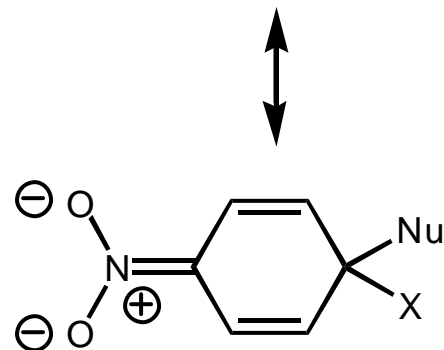


ist sehr energiereich und instabil !
(σ -Kation, positive Ladung in einem sp^2 -Hybridorbital !)

Additions-Eliminierungs-Mechanismus (AE)

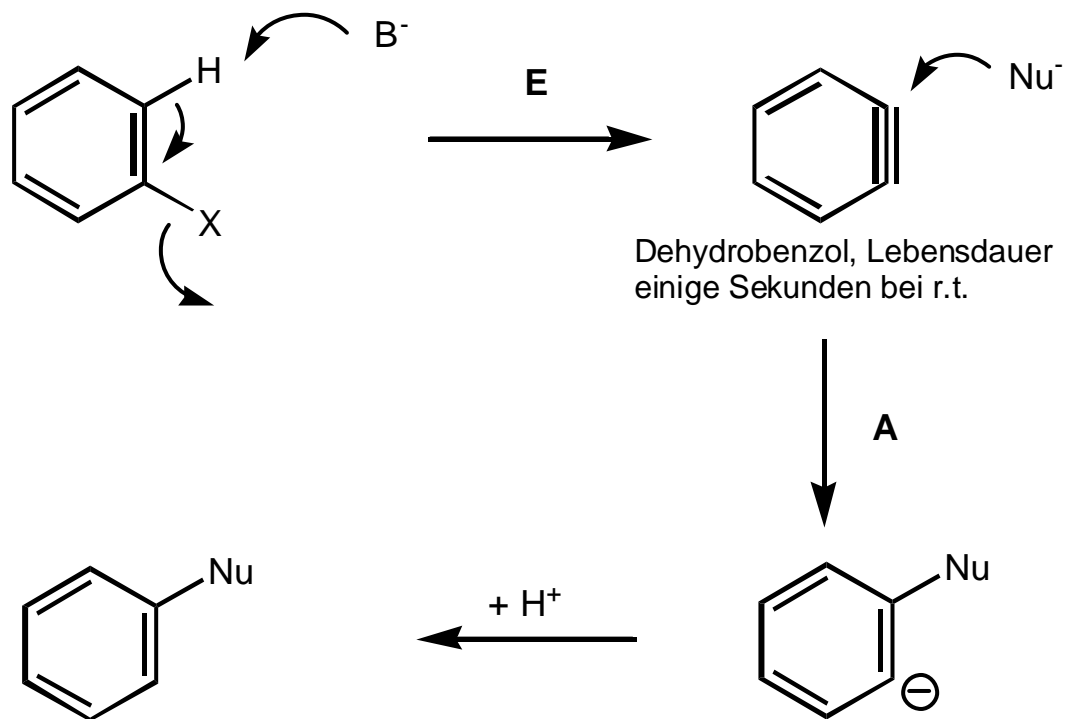


E



Meisenheimer-Komplexe

Eliminierungs-Additions-Mechanismus (AE)



Nachweis:

Isotopenmarkierung (^{13}C) !

