


















# ÜS 9 - Organische Chemie III

Aromatizität ist kein einfaches quantenmechanisches Konzept, welches auch nicht vollständig abschliessend definiert werden konnte. In Chemie II lernen wir die Hückel-Aromatizität kennen. Aromatizität ist ein Konzept, um die Stabilität von einigen zyklischen Verbindungen zu erklären und Antiaromatizität, um gerade die Instabilität zu erklären.

## Bedingungen für Aromatizität

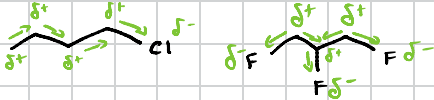
- 1.) Die Verbindung ist **cyclisch**
- 2.) Die Verbindung ist **planar**
- 3.) Die Doppelbindungen des Rings sind **konjugiert**
- 4.) Die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen ist  $4n+2$  (aromatisch) oder  $4n$  (antiaromatisch)

	<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$6-\pi-e^- \Rightarrow 4n+2$ A		<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$6-\pi-e^- \Rightarrow 4n+2$ A
	<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$2-\pi-e^- \Rightarrow 4n+2$ A		<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input type="checkbox"/> konjugiert	NA
	<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$10-\pi-e^- \Rightarrow 4n+2$ A		<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$4\pi-e^- \Rightarrow 4n \Rightarrow$ AA
	<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$10-\pi-e^- \Rightarrow 4n+2$ A		<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$6-\pi-e^- \Rightarrow 4n+2 \Rightarrow$ A
 	<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$6-\pi-e^- \Rightarrow 4n+2$ A		<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$6-\pi-e^- \Rightarrow 4n+2$ A
	<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input type="checkbox"/> konjugiert	NA		<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$4\pi-e^- \Rightarrow 4n$ AA
	<input type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	NA		<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$4\pi-e^- \Rightarrow 4n$ AA
	<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input type="checkbox"/> konjugiert	NA		<input checked="" type="checkbox"/> cyclisch <input checked="" type="checkbox"/> planar <input checked="" type="checkbox"/> konjugiert	$8\pi-e^- \Rightarrow 4n$ AA

# Elektronische Substitutionseffekte

## Induktiver Effekt ( $\sigma$ )

- Unterschiedliche EN von Bindungspartnern verschieben die Elektronendichte



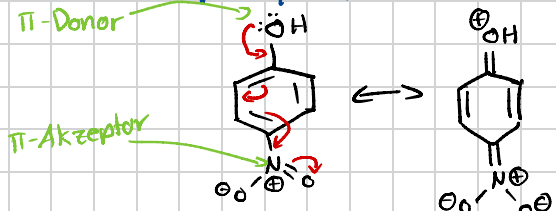
- $\sigma$ -Donoren (+I): +I-Substituenten schieben Elektronen in die Kette hinein
- $\sigma$ -Akzeptoren (-I): -I-Substituenten schieben Elektronen aus der Kette heraus
- $\sigma$ -Effekte kumulieren sich und nehmen mit zunehmender Distanz rasch ab

## Mesomeres Effekt ( $\pi$ )

- $\pi$ -Substituenten tragen zum  $\pi$ -System bei, indem:

↳ er ein Elektronenpaar in das System bringt ( $\pi$ -Donor, +M)

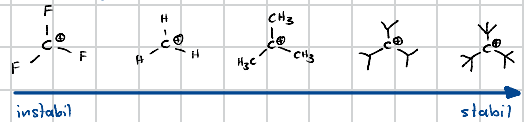
↳ er ein Elektronenpaar auf sich aufnimmt ( $\pi$ -Akzeptor, -M)



- Generell stärker als  $\sigma$ -Effekte

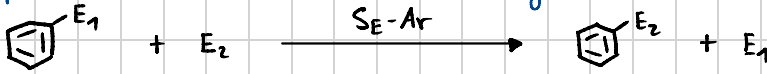
$\sigma$ -Donoren	$\sigma$ -Akzeptoren	$\pi$ -Donoren	$\pi$ -Akzeptoren
Alkyl	-I < -Br < -Cl < -F	O <sup>-</sup>	C=O
-O <sup>-</sup>	-NR <sub>2</sub> < -OR < -F < -R <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	-OR	C=N-R
-SiR <sub>3</sub>	-C≡C < -Ph < -C≡C	-NR <sub>2</sub>	C≡N
-GeR <sub>3</sub>		-SR	-NO <sub>2</sub>
-SnR <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Halogene	-SO <sub>2</sub> R
CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		-C=C	-S(=O)R
		-Ph	

Da elektronische Substituenten die Elektronendichte verschieben können sie gewisse Strukturen stabilisieren



# Elektrophile Substitution am Aromaten

Die elektrophile aromatische Substitution ist die erste organische Reaktion, die wirklich mechanistisch untersucht wurde (weil TNT so hergestellt wird). Die ist meistens kinetisch kontrolliert und eher langsam/reaktionsträge, da Aromaten generell recht unreaktiv sind, weswegen meist hohe Temperaturen benötigt. Es reagiert dabei meist ein starkes Elektrophil mit dem Aromaten als Nukleophil und substituiert ein vorher gebundenes Elektrophil ( $H^\oplus$ ).



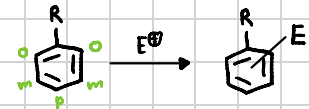
Mechanistisch handelt es sich um eine Additions-Eliminations-Rxn., da zunächst das Elektrophil unter Aufgabe der Aromatizität sich an den Ring addiert und danach das  $H^\oplus$  unter Rückgewinnung der Aromatizität eliminiert.



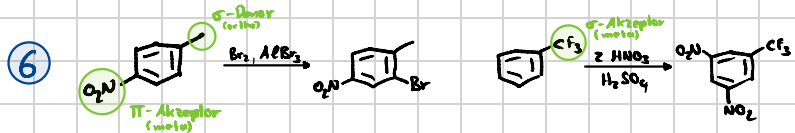
## Zweitsubstitution

Bei der Zweitsubstitution fassen wir einen bereits funktionalisierten Aromaten (z.B. Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ , Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , Anisol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe}$ , etc.) in einer  $S_E\text{-Ar}$ -Rxn. reagieren. Der Substituent hat sowohl einen Einfluss auf die Reaktivität, also ob der Aromat gegenüber Benzol reaktiver bzgl. einer  $S_E\text{-Ar}$ -Rxn. ist, oder weniger reaktiv, als auch auf die Regioselektivität der Substitution, also ob ortho, meta oder para substituiert wird.

Substituent	Reaktivität gegenüber Benzol	Regioselektivität
$\pi$ -Donoren	stark aktivierend	ortho/para
$\sigma$ -Donoren	schwach aktivierend	ortho/para
$\pi$ -Akzeptoren	stark desaktivierend	meta
$\sigma$ -Akzeptoren	schwach desaktivierend	meta
Halogene	schwach desaktivierend	ortho/para



Halogene sind schwache  $\pi$ -Don. aber starke  $\sigma$ -Akzeptoren.



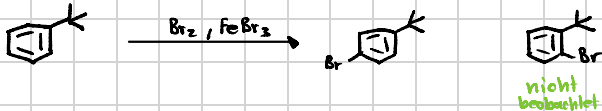
## Regioselektivität

Nach Hammond läuft die Reaktion über das stabilste Areniumion am schnellsten ab. Um beurteilen zu können, wo substituiert wird, müssen wir die Areniumionen für alle drei Substitutionsorte (o/m/p) aufzeichnen und deren Stabilität vergleichen (übliche Argumente mit Resonanzstrukturen).

	$\pi$ -Donoren	$\pi$ -Akzeptoren
ortho		
meta		
para		
	<p>Bei den Resonanzstrukturen für <math>\pi</math>-Donoren haben o/p-Areniumionen eine stabile Resonanzstruktur mehr, bei der die <math>\oplus</math> auf dem Donor lokalisiert ist. Deswegen ist das o/p-Areniumion stabiler als das m-, weswegen <math>\pi</math>-Donoren o/p-dirigierend sind.</p>	<p>Bei den Resonanzstrukturen für <math>\pi</math>-Akzeptoren haben o/p-Areniumionen eine instabile Resonanzstruktur, bei der die <math>\oplus</math> direkt am Akzeptor lokalisiert ist. Deswegen ist das m-Areniumion stabiler als das o/p-, weswegen <math>\pi</math>-Akzeptoren m-dirigierend sind.</p>

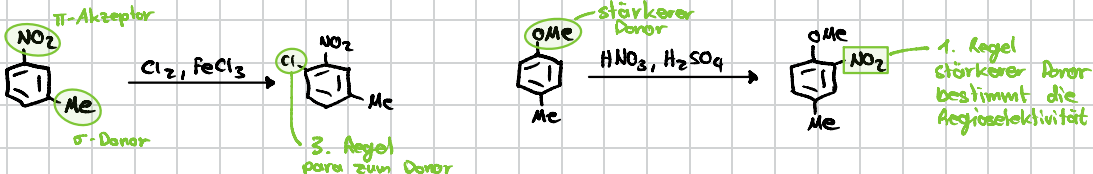
Einbeziehung von Sterik & Statistik

Bei der ortho-Position muss noch die Sterik des Substituenten beachtet werden, da wenn dieser sterisch anspruchsvoll ist, wird die ortho-Substitution unwahrscheinlich. Ausserdem muss man im Hinterkopf behalten, dass ortho zwei Bindungsstellen hat und para nur eine.



Drittsubstitution

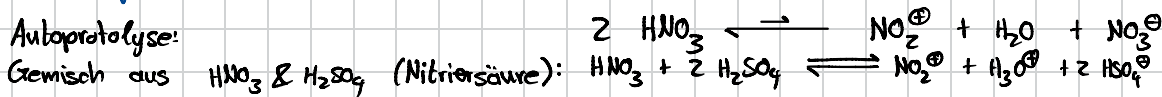
- 1.) Die am stärksten aktivierende Gruppe bestimmt den Ort der Drittsubstitution.
- 2.) Zwischen zwei meta-ständige Substituenten in der Regel nicht.
- 3.) meta: eine aktivierend, eine desaktivierend => Drittsub para zur aktiv. Gruppe.



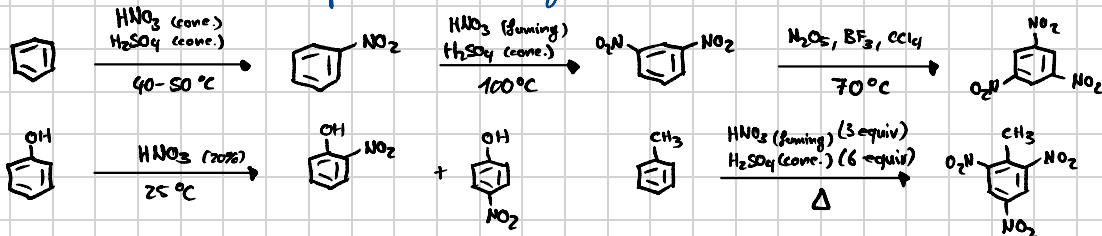
## Nitrierung

Bei der Nitrierung wird ein Aromat mit einer Nitrogruppe ( $\text{NO}_2$ ) funktionalisiert. Es ist die am besten kinetisch verstandene  $\text{S}_\text{E}\text{-Ar}$ , da TNT durch Nitrierung hergestellt wird (damaliges wirtschaftliches Interesse). Das angreifende Elektrophil ist das Nitroniumion  $\text{NO}_2^+$ .

Autoprotolyse:

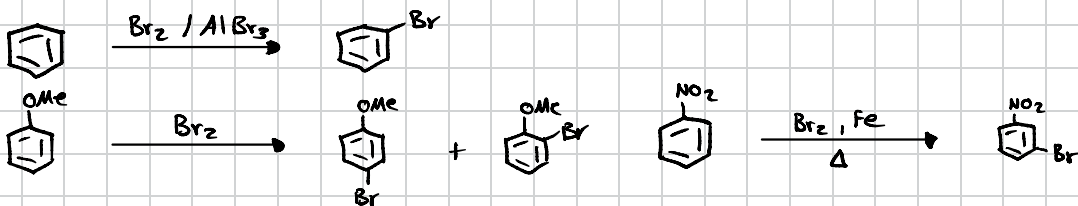


$\text{NO}_2$  ist ein  $\pi/\sigma$ -Akzeptor und deswegen desaktivierend.



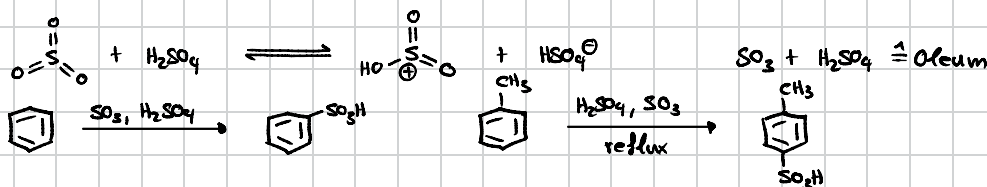
## Halogenierung

Bei der Halogenierung wird ein Aromat mit einem Halogen ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) funktionalisiert. Das angreifende Elektrophil ist das Halogeniumion ( $\text{Br}^{\oplus}$ ,  $\text{Cl}^{\oplus}$ ,  $\text{I}^{\oplus}$ ).



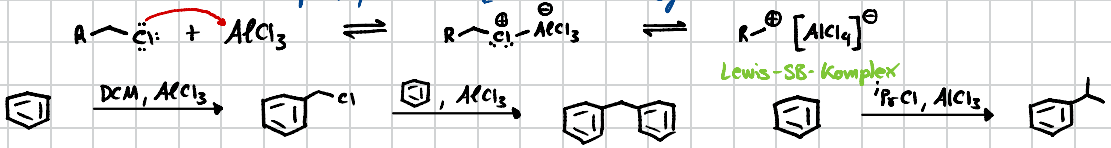
## Sulfonierung

Man kann Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) mit Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zum Sulfoniumion ( $\text{SO}_3^{\oplus}\text{H}$ ) aktivieren, um Aromaten mit Sulfonsäureresten zu funktionalisieren.



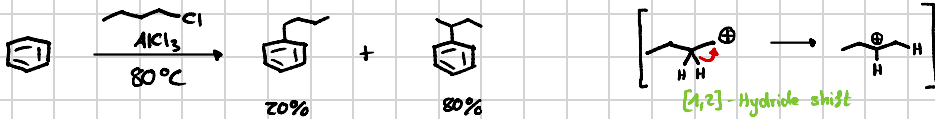
## Friedel-Crafts-Alkylierung

Gibt man Alkylhalogenide (MeI, EtCl, etc.) mit Lewisäuren ( $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $BF_3$ ,  $GaBr_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$ ) zusammen, so wird die C-X-Bindung geschwächt und das C so elektrophil, dass  $S_E-Ar$ -Rxn. möglich werden.

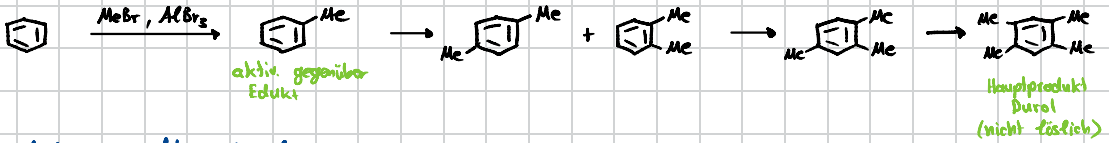


Die FC-Alkylierung hat praktisch keine präparative Bedeutung auf Grund von zwei grossen Problemen:

1.) Umlagerungen beim Carbokation ([1,2]: Wagner-Meerwein-Umlagerung)

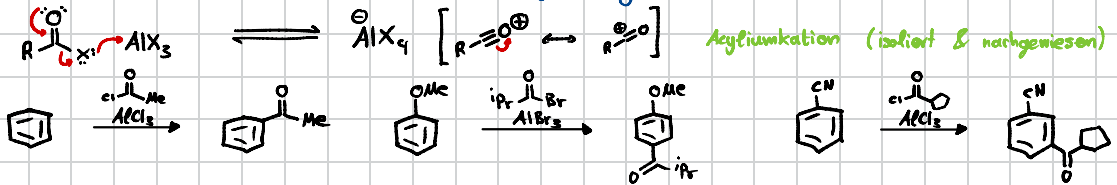


2.) Einführung von aktivierenden Substitution (Produkte reaktiver als Edukte)

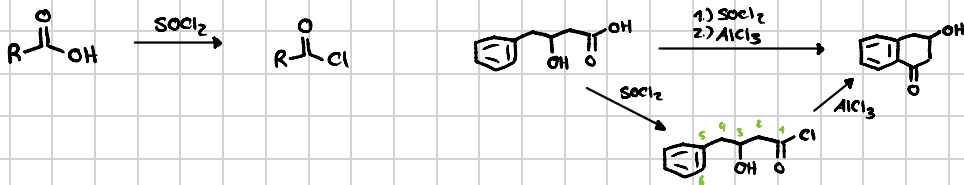


## Friedel-Crafts-Acylierung

Bei der FC-Acylierung wird ein Säurehalogenid ( $R-CO-X$ ) mit einer Lewisäure für eine  $S_E-Ar$  aktiviert. Da so ein Aromat mit einem Ester funktionalisiert wird und damit eine desaktivierende Gruppe ( $\pi$ -Akzeptor) eingebaut wird, reagieren die Produkte, anders als in der FC-Alkylierung nicht weiter.

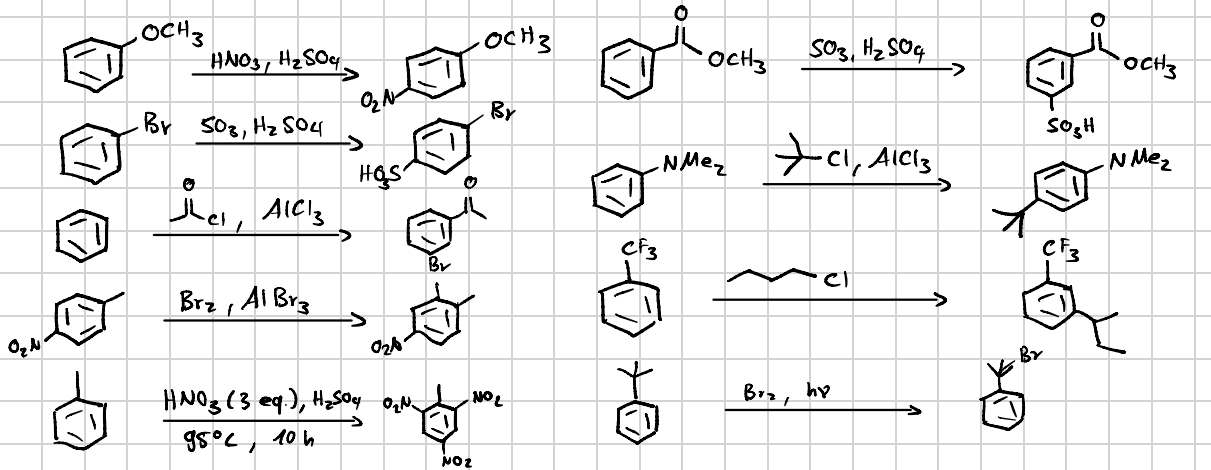


Carbonsäurechloride lassen sich aus den Carbonsäuren mit  $SOCl_2$  herstellen:

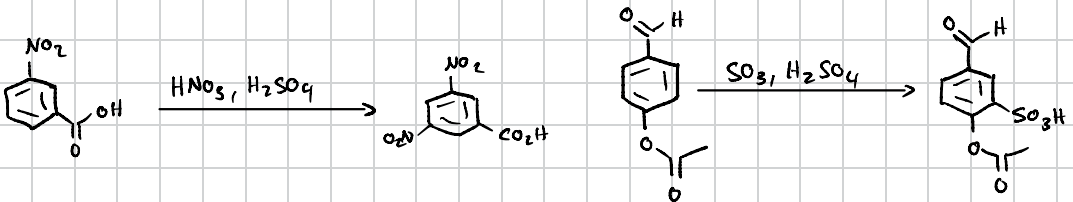


Name	Reaktion
Halogenierung	<chem>c1ccccc1</chem> $\xrightarrow{\text{Br}_2, \text{FeBr}_3 (\text{cat})}$ <chem>c1ccccc1Br</chem>
Nitrierung	<chem>c1ccccc1</chem> $\xrightarrow{\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4}$ <chem>c1ccccc1[N+](=O)[O-]</chem>
Sulfonierung	<chem>c1ccccc1</chem> $\xrightarrow[\text{"Oleum"}]{\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4}$ <chem>c1ccccc1S(=O)(=O)O</chem>
Friedel-Crafts-Alkylierung	<chem>c1ccccc1</chem> $\xrightarrow{\text{R-Br}, \text{FeBr}_3 (\text{cat})}$ <chem>c1ccccc1R</chem>
Friedel-Crafts-Acylierung	<chem>c1ccccc1</chem> $\xrightarrow{\text{R-CO-Br}, \text{FeBr}_3 (\text{cat})}$ <chem>c1ccccc1C(=O)R</chem>

### Aufg.:



8



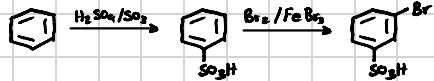
7. Entwerfen Sie eine zweistufige Synthese zur Herstellung von folgenden Verbindungen ausgehend aus Benzen:

- meta-Brombenzonsulfonsäure
- para-Brombenzonsulfonsäure

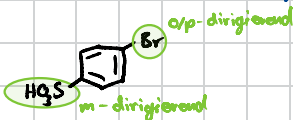
a) Wir wollen meta-Brombenzolsulfonsäure herstellen:



Da die beiden Substituenten stehen meta zueinander, weswegen wir zuerst den meta-dirigierenden einführen.



b) Wir wollen para-Brombenzolsulfonsäure herstellen:



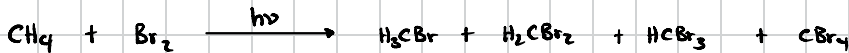
Da die beiden Substituenten stehen para zueinander, weswegen wir zuerst den para-dirigierenden einführen.



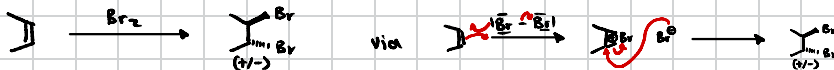
12. Brom soll mit folgenden organischen Verbindungen umgesetzt werden. Zeichnen Sie Skelettformeln aller möglichen Produkte (betrachten Sie auch die Bildung der Stereoisomere). Berücksichtigen Sie auch die Fälle, bei denen mehr als 1 mol Brom pro mol organischer Verbindung aufgewendet wird.

- Methan (unter UV-Bestrahlung)
- (Z)-But-2-en
- Propin
- Benzen (in Anwesenheit von FeBr<sub>3</sub>)

a) Bei  $h\nu$  und Halogen direkt  $\Rightarrow$  radikalische Substitution



b) Wir haben ein Alken und ein Halogen  $\Rightarrow$  elektrophile Addition



c) Wir haben ein Alkin und ein Halogen  $\Rightarrow$  elektrophile Addition, aber diesmal entsteht dabei ein Alken, was weiterreagieren kann.



d) Wir haben einen Aromaten und ein Halogen  $\Rightarrow$  elektrophile aromatische Substitution

