

Aromaten

Reaktionsmechanismus der elektrophilen Substitution am Benzol

Zuerst muss ein *Katalysator* hergestellt werden. Anstatt Al kann man auch Fe verwenden.

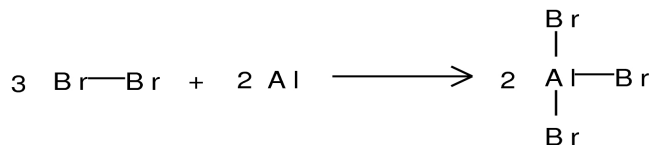


Abbildung 1: Herstellung des Katalysators

Weitere Brom-Teilchen werden nun am Katalysator gespalten und zwar so, dass ein positives Br^+ -Teilchen entsteht. Dieses wird als *Elektrophil* bezeichnet, weil es dank seiner positiven Ladung negative Elektronen („*elektro*“) liebt („*phil*“).

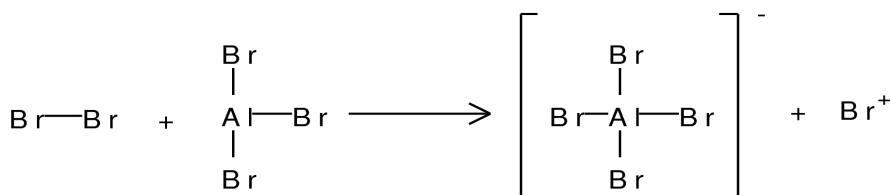


Abbildung 2: Bei der Spaltung des Broms entsteht ein Br^+

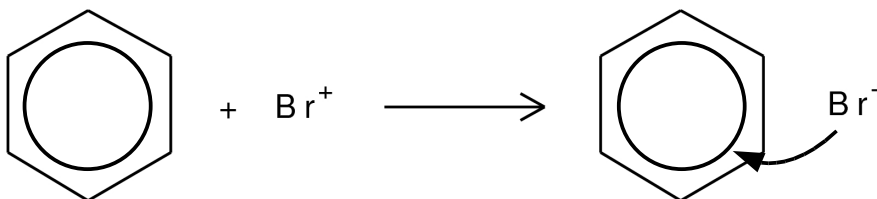


Abbildung 3: Das positive Br^+ -Teilchen lagert sich durch elektrostatische Anziehungen an den Ring an.

Das dabei entstehende Teilchen ist positiv geladen, wobei die positive Ladung sich über einen größeren Teil erstreckt – gewissermaßen delokalisiert ist. Auf 5 C-Atome kommen nämlich 4 Elektronen.

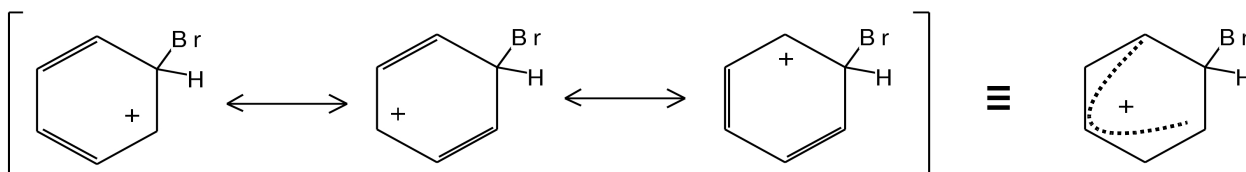


Abbildung 4: Das entstehende positive Teilchen in seinen Grenzstrukturen (links) und in "Ring"-Schreibweise

Im letzten Schritt wird nun das *Ringsystem* wieder hergestellt, indem eine negative Ladung an das Molekül gebracht wird. Außerdem wird der Wasserstoff am C des Benzols, an dem schon das Br hängt, abgespalten¹. Dieser Vorgang ist die eigentliche Substitution (ein H wird durch ein Br ersetzt).

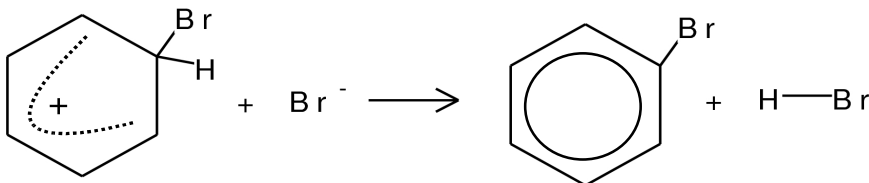


Abbildung 5: Die eigentliche Substitution

¹ Somit ergibt sich wieder ein neutrales Molekül wobei alle C zwei Bindungen zu den jeweiligen „Nachbar-C-Atomen“ unterhalten, sowie ein weiteres Atom gebunden haben. In 5 Fällen ist das H, in einem Br.

Dass es sich bei dieser Reaktion um eine Substitution und nicht um eine Addition handelt, ist mit der Stabilität des Elektronen-Ringes zu erklären. Bei einer Addition würde *theoretisch* der Stoff² aus Abb. 6 entstehen. Er ist eindeutig kein Aromat – seine zwei Doppelbindungen können kein delokalisiertes Elektronensystem bilden. Bei dem Stoff, der tatsächlich entsteht, handelt es sich dagegen um einen Aromaten. Sein Elektronenring ist nicht nur weit stabiler, als das System in Abb. 6, sondern auch *energieärmer*. Die Natur bevorzugt energiearme Zustände in ihrer Entstehung³ – hier also denjenigen Fall, dass das Brom eine Substitutionsreaktion durchführt.

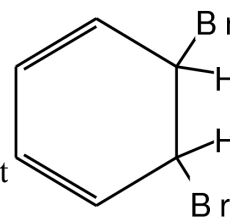


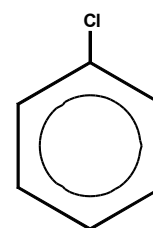
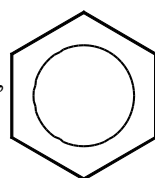
Abbildung 6: Dieser Stoff würde bei einer Additionsreaktion entstehen

Wenn sich bei einer Reaktion ein aromatischer Ring bilden kann, dann tut er das auch.

Wichtige Substitutionsreaktionen:

1. *Halogenierung*

Anlagerung von Cl, Br, I durch Cl_2 , Br_2 , I_2 unter Anwesenheit von bspw. AlCl_3

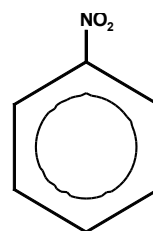
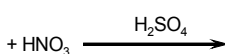
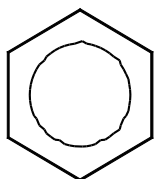


+ HCl

Abbildung 7: Halogenierung zu Chlorbenzol

2. *Nitrierung*

Anlagerung von NO_2 durch HNO_3 unter Anwesenheit von H_2SO_4

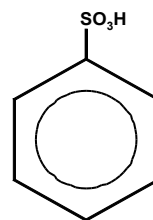
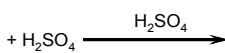
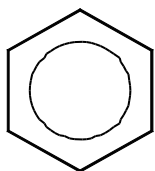


+ H_2O

Abbildung 8: Nitrierung zu Nitrobenzol

3. *Sulfonierung*

Anlagerung von SO_3H durch H_2SO_4 unter Anwesenheit von H_2SO_4

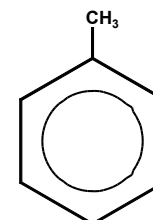
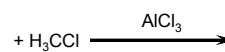
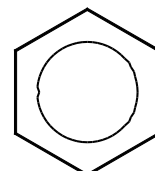


+ H_2O

Abbildung 9: Sulfonierung zu Benzolsulfonsäure

4. *Alkylierung*

Anlagerung von CH_3 durch H_3CCl unter Anwesenheit von AlCl_3



+ HCl

Abbildung 10: Alkylierung zu Methylbenzol

2 Vermutlich: 1,2-Dibrom-3,5-cyclohexadien

3 die Additionsreaktion bräuchte mehr Energie und wird deshalb benachteiligt