

Chemische Eigenschaften und Reaktionen von und zu Aromaten

1. Verständnisfragen

1.1.1 Welche strukturellen und bindungstheoretische Gemeinsamkeiten besitzen aromatische Verbindungen?

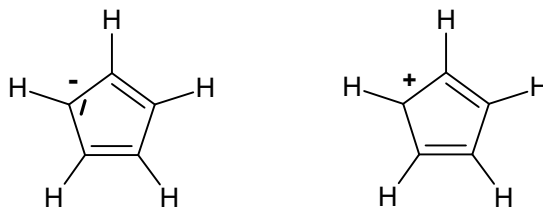
1.1.2. Anthracen ist ein dreikerniger kondensierter Aromat mit der Summenformel $C_{14}H_{10}$. Schlagen Sie eine Strukturformel vor und begründen Sie ob die Hückelregel erfüllt ist. Hinweis: Bei mehrkernigen Aromaten ist die Hückelregel häufig nicht erfüllt. Sie gilt streng nur für einkernige Aromaten.

2. Weitere Fragen zu

2.1. Aromatizität, mesomere Grenzformeln und HÜCKEL-Regel

2.1.1 Welche Regeln müssen bei der Aufstellung von mesomeren Grenzformeln beachtet werden?

2.1.2 Begründen Sie, ob es sich beim Cyclopentadienyl-Anion und beim Cyclopentadienyl-Kation um Aromaten handelt (*siehe Abbildung unten*). Formulieren Sie die mesomeren Grenzformeln für beide Moleküle.



2.2. Benzen reagiert mit Chlorethan zu Ethylbenzen.

2.2.1. Wie heißen solche Reaktionen mit Namen? Geben Sie außerdem den Namen des Reaktionsmechanismus an. Nennen Sie Name und Strukturformel der Reaktionsprodukte

2.2.2. Ethylbenzol reagiert mit Chlor im Verhältnis 1:1 unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen. Nennen Sie sämtliche Reaktionsbedingungen und geben Sie alle denkbaren Reaktionsprodukte in Strukturformel an.

2.2.3. Welchen Einfluss hat die Ethylgruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Vgl. zu Benzen?

2.3. Im Jahr 1877 entdeckten FRIEDEL und Crafts, dass Benzen mit Halogenalkanen in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden reagiert, ebenso reagierten auch Benzolderivate.

2.3.1. Formulieren Sie für die beiden folgenden Synthesen die Reaktionsgleichungen und benennen Sie den Reaktionsmechanismus.

- Methylbenzen wird aus Benzen und Monochlormethan hergestellt

- 2-Hydroxymethylbenzen (2-Hydroxytoluen oder 2-Methylphenol) wird aus Phenol und Monochlormethan hergestellt.

2.3.2. Methylbenzen (Toluen), Chlormethylbenzen, Dichlormethylbenzen und Trichlormethylbenzen können in einer elektrophilen Substitution aromatischen Ring reagieren. Ordnen Sie die Verbindungen nach fallender Reaktivität und begründen Sie ihre Anordnung.

2.3.3. Toluen soll an der Methylgruppe bromiert werden. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und geben Sie die Reaktionsbedingungen an.

2.4. Ein aromatisches Benzenderivat A hat die Summenformel C_9H_{12} .

2.4.1. Geben Sie für die acht Isomeren von A die Strukturformeln an.

2.4.2. Wird A mit Brom und Eisen(III)bromid als Katalysator zur Reaktion gebracht, so entsteht neben Bromwasserstoff nur ein Monobromderivat B. Setzt man dagegen A mit Brom unter dem Einfluss von UV-Strahlung, so entsteht neben Bromwasserstoff ausschließlich ein Monobromderivat C. Um welches der 8 Isomere aus 2.4.1. handelt es sich folglich?

2.5. Cyclohexen und Benzen werden in einer Friedel-Crafts-Alkylierung umgesetzt.

2.5.1 Geben Sie die Bruttoreaktionsgleichung an.

2.5.2. Begründen Sie, dass es erst nach Zugabe einer weiteren Verbindung (welche?) zu einem nennenswerten Stoffumsatz kommt.

2.6. Triphenylmethan (C_6H_5)₃CH ist eine wichtige Verbindung, von der sich viele Farbstoffe ableiten. Notieren Sie die Bruttogleichung einer Friedel-Crafts-Alkylierung ausgehend von Benzen und einer C_1 -Verbindung, die zu diesem Produkt führt (in Strukturformeln)

2.7. Abkömmlinge vom Benzen

2.7.1. Ordnen Sie den Verbindungen *Toluen*, *Benzen*, *Benzoessäure* (C_6H_5-COOH) und *Phenol* den jeweils richtigen Siedepunkt (80 °C, 111 °C, 182 °C, 250 °C) zu. Begründen Sie Ihre Anordnung und geben Sie auch die Strukturformeln der Verbindungen an.

2.7.2. Begründen Sie ausführlich mit passenden Strukturformeln, weshalb Phenol ein Säure ist und geben Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung mit Natronlauge an.

2.8. Mononitro-Naphthalene (Mononitro-Naphthaline)

Auch Naphthalen kann als aromatische Verbindung an elektrophilen aromatischen Substitutionen teilnehmen, z.B. an Nitrierungen. Notieren Sie die Strukturformeln aller existierenden Mononitro-Naphthalene.

2.9 Reaktion von Brom mit Benzen

a) Benennen Sie den Namen der Reaktionsmechanismus (2 Worte!) und erklären Sie, warum beide Worte zutreffen.

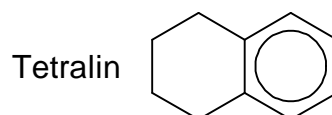
b) Formulieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung in Strukturformeln und benennen Sie die Produkte.

c) Berechnen Sie die Masse an einzusetzendem Benzen, um 100 g des organischen Reaktionsprodukts zu erhalten, wenn die Reaktion mit einer Ausbeute von 80% abläuft (d.h. nur 80% der Ausgangsstoffe reagieren in der gewünschten Art und Weise)

d) Geben Sie Strukturformeln von 2 plausiblen org. Nebenprodukten an, die beim Umsetzen von Brom mit Benzen entstehen können. Begründen Sie kurz, warum diese entstehen können!

2.10. Aus Phenol kann mit geeigneten Reagenzien das Salz Natriumphenolat gebildet werden. Notieren Sie die Reaktionsgleichung und berechnen Sie die Masse Phenol, die zur Synthese von 10 g Natriumphenolat notwendig sind, wenn die Ausbeute der Reaktion 95% beträgt. $M(C) = 12$. $M(O) = 16$ g/mol. $M(H) = 1$ g/mol. $M(Na) = 23$ g/mol

2.11. Tetralin kann in einer dreistufigen Reaktion aus Benzen hergestellt werden.



Reaktion I: Benzen wird in einer Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem geeigneten Reaktionspartner und Hilfsstoffen zu 1-Phenylbutan (Butylbenzen) umgesetzt. 1-Buten ist dabei als Reaktionspartner nicht geeignet!

Reaktion II: Mit einem geeigneten Reaktionspartner entsteht aus 1-Phenyl-butan ein monochloriertes Produkt. Dabei werden drastische Reaktionsbedingungen genutzt, das Reaktionsgemisch gekocht und UV-Strahlung ausgesetzt.

Reaktion III: Nach Aufreinigung und Abtrennung von unerwünschten weiteren organischen Produkten wird ein geeignetes organische Produkt aus Reaktion II in einer *intramolekularen* Friedel-Crafts-Alkylierung zu *Tetralin* umgesetzt.

2.11.1 Formulieren Sie eine passende Bruttoreaktionsgleichung zu *Reaktion I*.

2.11.2 Begründen Sie kurz, weshalb 1-Buten als Reaktionspartner bei *Reaktion I* nicht geeignet ist!

2.11.3 Formulieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung zu *Reaktion II* und geben Sie den Namen des Reaktionsmechanismus an.

2.11.4 Warum wird die *Reaktion II* unter drastischen Bedingungen durchgeführt und nicht unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) und Einsatz von FeCl_3 als Katalysator?

2.11.5 Formulieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung zu *Reaktion III*.

3. Aufgaben in Anlehnung an Abschlussprüfungsaufgaben, Teil I („Zwischeprüfung“)

Hinweis: Hier werden nur Aufgaben ohne dirigierende Effekte behandelt.

3.1 Ein Gemisch aus 1,3,5-Trimethylbenzen (Mesitylen) und Benzen wird einer Friedel-Crafts-Alkylierung mit Chlormethan unterzogen.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von Benzen mit dem Halogenalkan und benennen Sie den benötigten Katalysator und das Reaktionsprodukt (systematischer Name + Trivialname)
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von Mesitylen mit dem Halogenalkan und geben Sie für das Produkt einen systematischen Namen an.
- Sortieren Sie Benzen, Mesitylen und Toluol nach steigender Reaktivität in der elektrophilen aromatischen Substitution. Begründen Sie

3.2 Phenol reagiert mit „Kalkwasser“ (= Calciumhydroxidlösung). Notieren Sie die passende Reaktionsgleichung.

3.3 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Brombenzen, Nitrobenzen und Benzolsulfonsäure ausgehend von Benzen

Musterlösungen und evtl. Bonusaufgaben gibt es unter www.laborberufe.de

Lösungen – ohne Gewähr

- Die Antworten auf die Fragen gehen aus didaktischen Gründen häufig über die verlangte Antwort etwas hinaus. Manche sind dagegen auch nur stichwortartig beantwortet.
- Machen Sie mich bitte formlos per E-Mail auf Fehler aufmerksam. Ihre Mitschüler profitieren auch davon, wenn ich Fehler in Aufgabenstellungen oder Musterlösungen beseitige.
- Die Nummerierung und die Aufgabentexte mit dem im Unterricht ausgeteilten Arbeitsblättern abgleichen: Manchmal gibt es Abweichungen! Häufig gibt es auch Bonusaufgaben am Ende des Dokuments!
- Statt ausführlichen Strukturformeln mit freien e^- -Paaren sind häufig nur Halbstrukturformeln wiedergegeben.

1.1.4 Iodchlorid, ist eine so genannte Interhalogenverbindung. Strukturformel (dargestellt ohne die freien e^- -Paare): I-Cl. Es handelt sich um eine elektrophile Substitution, deren Mechanismus auf S. 220 B1 abgebildet ist. Die Frage ist nur, ob ein Iodkation oder ein Chlorkation an den Ring angelagert wird. Da Iod wesentlich schwächer elektronegativer als Chlor ist, kann es leichter bei der heterolytischen Bindungsspaltung ein Kation bilden und als solches an den Ring anlagern (zum Mechanismus vgl. Schulbuchtext „elemente2“ S. 220). Es kommt also folgender Bruttoreaktion: $C_6H_6 + ICl \rightarrow C_6H_5I + HCl$

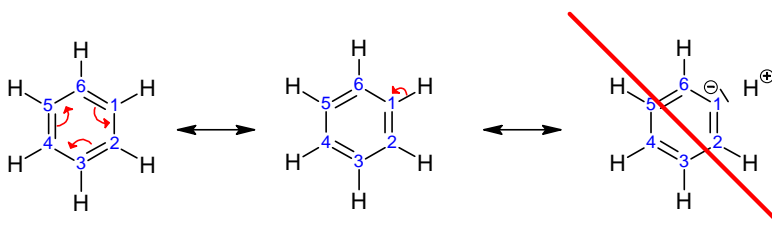
Den Reaktionsmechanismus können Sie selbst entwickeln.

2.1.

2.1.1

- Die mesomeren Grenzformeln werden durch Umklicken von freien und/oder gebundenen Elektronenpaaren entwickelt. Das Atomgrundgerüst bleibt im Raum dabei unverändert.
- Die mesomeren Grenzformeln müssen alle untereinander ähnliche Energie besitzen. Ist die Energie einer hypothetischen mesomeren Grenzformel höher als bei den anderen Grenzformeln (z.B. Edelgasregel verletzt oder geringere Anzahl an Bindungen), so trägt diese Grenzformel kaum zur realen Struktur bei. Sie wird dann in der Darstellung der mesomeren Grenzformel weggelassen.

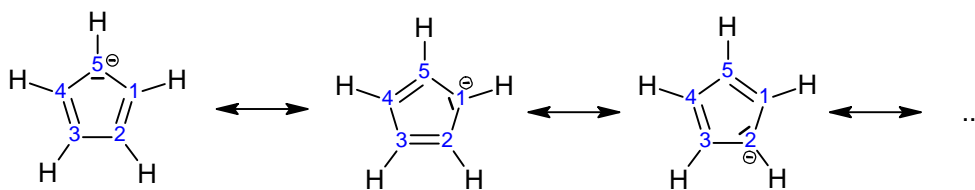
Beispiel:



Diese mesomere Grenzformel ist energiereicher, da sie bindungsärmer ist. Solche Grenzformeln werden nicht mit angegeben.

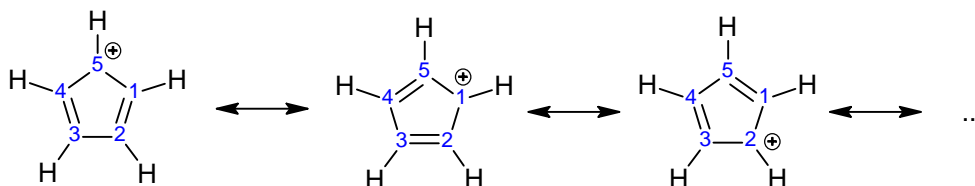
2.1.2 Cyclopentadienyl-Anion: Es handelt sich um einen Aromaten, weil alle C-Atome des Rings sp^2 -hybridisiert sind und die Hückelregel (6 π -Elektronen) erfüllt ist. Im p-Orbital des C-Atoms mit der negativen Ladung, ist ein freies Elektronenpaar. Auch dieses voll besetzte p-Orbital überlappt mit benachbarten p-Orbitalen, es nimmt also am π -Elektronensystem des Rings teil. Neben diesem freien Elektronenpaar auch 2 weitere bindende Elektronenpaare im π -Elektronensystem. Insgesamt gibt es also 6 π -Elektronen. Das freie

Elektronenpaar und die negative Ladung ist über den gesamten Ring delokalisiert. Als mesomere Grenzformeln kann man also formulieren:



oder in Kurzschreibweise:

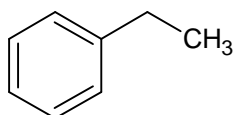
Das Cyclopentadienyl-Kation ist kein Aromat, weil es nur 4 π -Elektronen besitzt und damit die Hückel-Regel verletzt ist. Wie beim Cyclopentadienyl-Anion sind alle C-Atome sp^2 -hybridisiert. Das dreibindige C-Atom besitzt dabei ein leeres p-Orbital, das mit den benachbarten p-Orbitalen überlappt. Dieses dreibindige C-Atom trägt auch die positive Ladung, die Edelgasregel ist damit verletzt: Es handelt sich um ein energiereiches Molekül. Ähnlich dem aromatischen Cyclopentadienyl-Anion kann auch hier die positive Ladung über den gesamten Ring delokalisiert werden:



2.2.

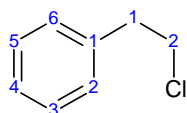
2.2.1. Es handelt sich um eine **Friedel-Crafts-Alkylierung**. Solche Reaktionen gehören zu den **elektrophilen Substitutionen**. In solchen Reaktionen wird ein H am aromatischen Rest R gegen einen organischen Rest R_1 substituiert: $R-H + R_1-X \rightarrow R-R_1 + HX$

2.2.2. Es entsteht Phenylethan (Ethylbenzen) und HCl:



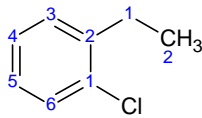
2.2.2.

SSS: Unter UV-Bestrahlung/Sonnenstrahlung, in der Hitze (Siedehitze) kommt es zur Reaktion an der Seitenkette: Durch eine radikalischen Substitution kommt es dort zur Chlorierung. Bei der Monosubstitution (1:1-Umsetzung von Cl_2 mit Aromat) entsteht (2-Chlorethyl)benzen und HCl ODER (1-Chlorethyl)benzen und HCl.



Beispiel: (2-chloroethyl)benzene

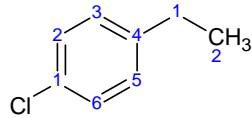
KKK: In der Kälte und unter Verwendung von Katalysator (hier: $FeCl_3$) kommt es zur elektrophilen Substitution am aromatischen Kern. Ein mögliches Monosubstitutionsprodukte lautet



Anmerkung (auch wenn nach Aufgabenstellung nicht verlangt): Die Nummerierung des Rings beginnt am alphabetisch ranghöchsten auftretenden Substituenten und erfolgt so, dass möglichst niedrige Nummern vergeben werden.

1-chloro-2-ethylbenzene

weitere mögliche Reaktionsprodukte (wenn auch nicht alle in gleicher Menge anfallen): 1-Chlor-3-ethylbenzen und 1-Chlor-4-Ethylbenzen. z.B.

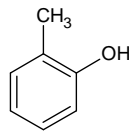


1-chloro-4-ethylbenzene

2.2.3. Die Ethylgruppe ist ein (+)-I-Substituent und erhöht durch ihren elektronenschiebenden Effekt die Ladungsdichte/Elektronendichte im Ring. Der aromatische Ring wird deshalb leichter elektrophil angegriffen, die Umsatzgeschwindigkeit in elektrophilen Substitutionen steigt entsprechend an. Man spricht auch von **aktivierten Aromaten**, wenn sie entsprechende Substituenten tragen.

2.3.1. Bei der ersten Reaktion entsteht in einer Friedel-Crafts-Alkylierung Toluol (Methylbenzen) und HCl.

Bei der zweiten Reaktion entsteht in einer Friedel-Crafts-Alkylierung 2-Hydroxytoluol (2-Methylphenol) und HCl:



2-methylphenol

2.3.2. Wie bei der Antwort zur Aufgabe 2.2.3. geht es hier um die elektronenschiebende bzw. elektronenziehende Wirkung des Substituenten für den Ring.

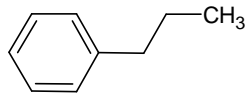
Reaktivität: Methylbenzen > Chlormethylbenzen > Dichlormethylbenzen > Trichlormethylbenzen

Je mehr (-)-I-Substituenten am Methylrest vorhanden sind, desto geringer ist also die Reaktionsgeschwindigkeit. Während der Methylrest an sich noch Ladungsdichte in den Ring schiebt, ziehen chlorierte Methylreste Ladungsdichte aus dem Ring heraus, und erschweren damit den elektrophilen Angriff.

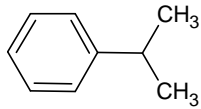
2.3.3. Der Lösungshinweis besteht hier aus 3 Buchstaben: SSS

2.4.

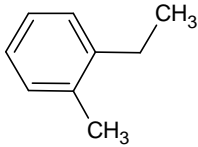
2.4.1. Die Namen der Verbindungen sind nicht verlangt!



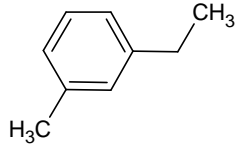
propylbenzene



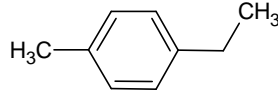
propan-2-ylbenzene



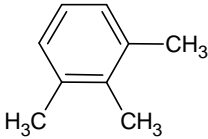
1-ethyl-2-methylbenzene



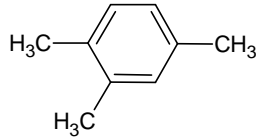
1-ethyl-3-methylbenzene



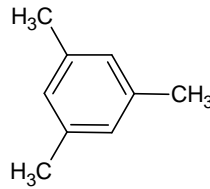
1-ethyl-4-methylbenzene



1,2,3-trimethylbenzene



1,2,4-trimethylbenzene

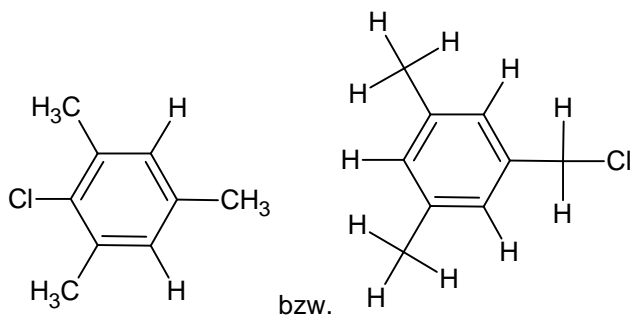


1,3,5-trimethylbenzene

2.4.2. Aus den Aufgabentext ist zu entnehmen, dass bei der elektrophilen Substitution am Kern nur 1 Produkt entsteht. Das heißt die entsprechenden H-Positionen am Kern müssen gleichwertig sein.

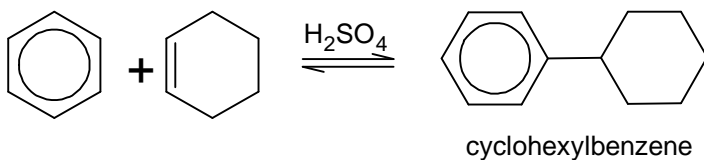
Aus dem Aufgabentext ist weiterhin zu entnehmen, dass nur ein Monobromderivat C entsteht, dass heißt auch die H-Positionen an den Seitenketten müssen gleichwertig sein.

Beides ist für nur für 1,3,5-Trimethylbenzen gegeben. Von dieser Verbindung gibt es nur ein monochloriertes Derivat am Kern bzw. nur ein monochloriertes Derivat an der Seitenkette. Die entsprechenden Derivate lauten:



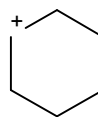
2.5.

2.5.1.

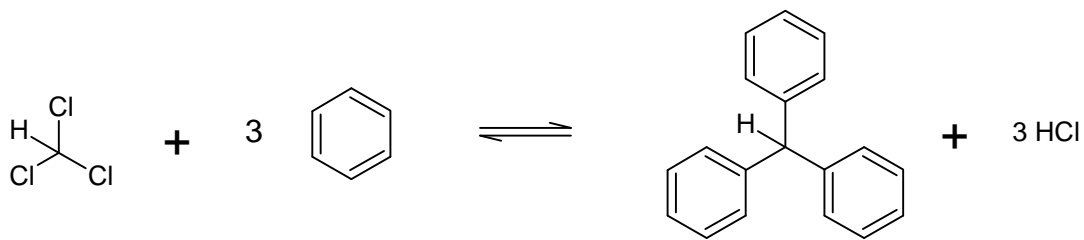


2.5.2. Das Cyclohexen muss bei dieser Reaktion den Aromaten elektrophil angreifen. Damit es für den Angriff

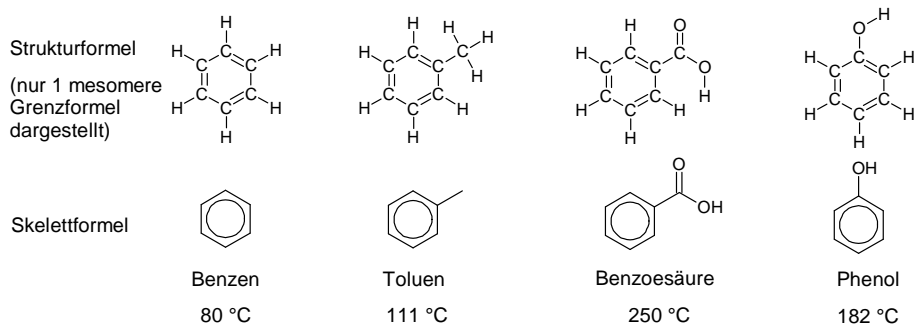
ausreichend elektrophil ist, muss es zuvor protoniert werden:



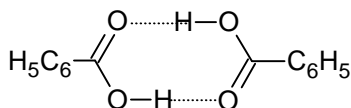
H_2SO_4 ist also der Katalysator der die Reaktion in einer endlichen Zeit erst ermöglicht.



2.7.1

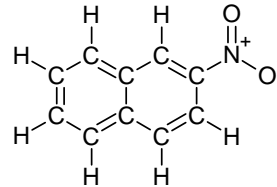
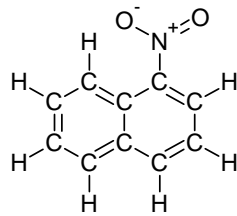


Bei Benzen und Toluol wirken nur schwache van-der-Waals-Kräfte zwischen unpolaren Molekülen (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aufgrund spontaner und induzierter Dipole). Bei Toluol fallen diese wegen der Methylgruppe etwas größer aus. Hintergrund ist, dass diese Moleküle eine größere Moleküloberfläche besitzen als Benzen, so dass die entsprechenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen größer sind. Benzoessäure und Phenol besitzen Hydroxylgruppen. Zusätzlich zu den van-der-Waals-Wechselwirkungen können die Moleküle untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Diese sind für sich allein schon viel stärker als van-der-Waals-Kräfte => Der Zusammenhalt zwischen den Molekülen („intermolekulare Kräfte“) ist größer als bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es wird mehr Energie benötigt, diese bindenden Wechselwirkungen zu überwinden, die Siedepunkte sind höher. Benzoessäure besitzt dabei einen höheren Siedepunkt als Phenol, weil die C(O)-Funktion untereinander auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zulässt. Weiterhin gehen die Carbonsäuren auch dimer in die Gasphase über, weil 2 Moleküle untereinander eine doppelte H-Brücke ausbilden können:



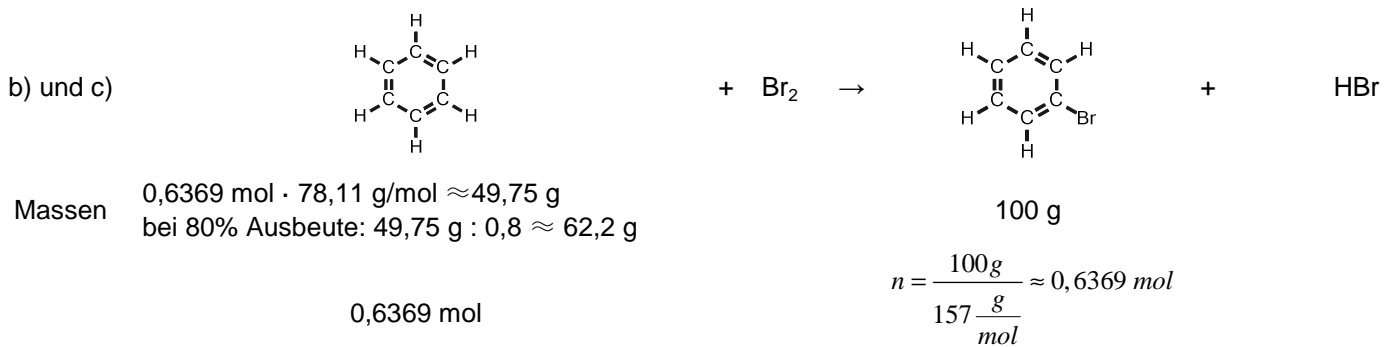
2.7.2. siehe Unterrichtsunterlagen oder Schulbuch

Es gibt genau 2 Nitronaphthalene, man muss nämlich äquivalente Positionen berücksichtigen, die durch Drehung ineinander überführbar sind. Egal an welches der C-Atome man die Nitrogruppe anhängt, durch Moleküldrehung kann das Molekül immer in Kongruenz (Deckungsgleichheit) zu einem der unten angegebenen Nitronaphthalene gebracht werden.



2.9

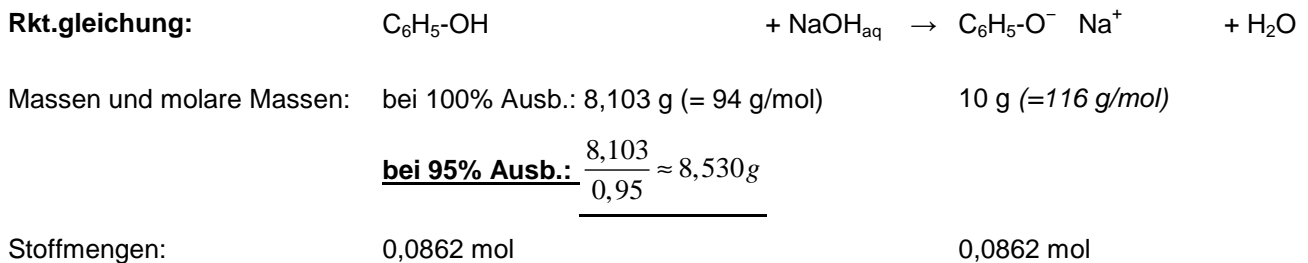
a) elektrophile Substitution: Substitution: Ein H-Atom wird durch ein Br-Atom ersetzt. elektrophil: Der Aromat wird durch ein elektrophiles Teilchen (hier: Brom) angegriffen.



d) z.B. Mehrfachsubstitutionsprodukte: 1,2-Dibrombenzen, 1,3-Dibrombenzen, etc.

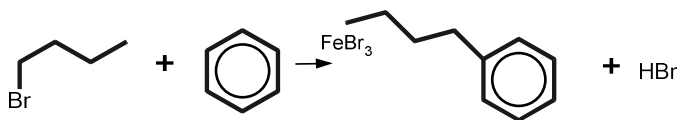
z.B. Additionsprodukte wie 1,2-Dibromcyclohexadien.

2.10



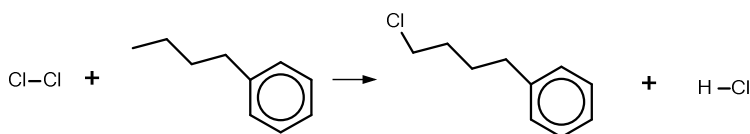
2.11. Tetralin

2.11.1 Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1-Brombutan:



2.11.2 Mit 1-Buten würde sich 2-Phenylbutan bilden, da das Buten bei der Protonierung das stabilere sekundäre Carbeniumion bildet.

2.11.3 Es handelt sich um eine radikalische Substitution an der Seitenkette (SSS: Sonne, Siedehitze, Seitenkette).



2.11.4 In der Kälte (Raumtemperatur) und unter Anwesenheit des passenden Katalysators würde nach dem KKK-Prinzip der aromatische Kern chloriert werden (KKK: Kälte, Katalysator, Kern)

2.11.5 Es handelt sich um eine intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierung.

