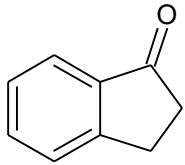


Aromatenchemie für Fortgeschrittene

1. Wiederholung: Elektrophile aromatische Substitutionen

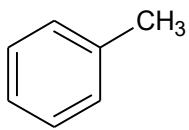
- 1.1. Geben Sie die Bruttogleichung für die zweistufige Synthese von Styren an.
- 1.2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Synthese von Acetophenon.
- 1.3. 1-Indanon ist das Produkt einer Friedel-Crafts-Acylierung. Geben Sie die Reaktionsgleichung zu seiner Synthese an.



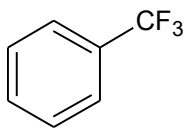
1-Indanon

2. Zweitsubstitution und Reaktivität (nach Lesen des Infoblatts)

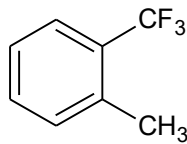
2.1 Ordnen Sie folgende Aromaten nach absteigender Reaktivität. Begründen Sie Ihre Antwort:



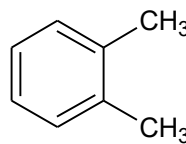
A



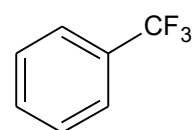
B



C



D



E

2.2 a) Welche strukturellen Voraussetzungen besitzen (+)-M-Substituenten? Zeigen Sie das Strukturmerkmal an mehreren Beispielen. Erklären Sie, wie der positive mesomere Effekt zustande kommt und warum er die Orientierung der Zweitsubstitution beeinflusst.

b) Welche strukturellen Voraussetzungen besitzen (-)-M-Substituenten? Geben Sie Beispiele an und erklären Sie den dirigierenden Einfluss solcher Substituenten auf die Zweitsubstitution.

2.3 1-Chlor-2-Nitrobenzen (ortho-Chlornitrobenzen) wird aus Benzen durch Chlorierung mit anschließender Nitrierung hergestellt.

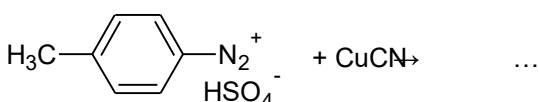
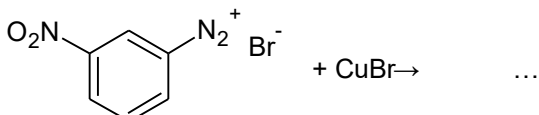
- Warum wird zuerst chloriert und danach nitriert, und nicht umgekehrt? Erläutern Sie ausführlich und benennen Sie weiterhin die Verbindung, die bei verkehrter Reihenfolge entstehen würde.
- Zeigen Sie die Entstehung des eigentlichen Elektrophils bei der Nitrierung dem entsprechenden Mechanismus (*nur bis zur Entstehung des Elektrophils!*)

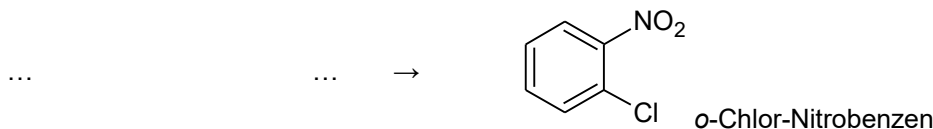
3. Diazotierung, Verkochung zu Phenolen und SANDMEYER-Reaktion

3.1. *m*-Amino-benzaldehyd kann nach Diazotierung thermisch in wässriger Lösung zersetzt werden. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die einzelnen Schritte an.

3.2. Aus 2-Methylanilin soll durch eine SANDMEYER-Reaktion *ortho*-Chlor-Toluen hergestellt werden. Geben Sie die Reaktionsgleichungen der einzelnen Schritte an. Geben Sie die Strukturformel eines Nebenproduktes an.

3.3. Vervollständigen Sie folgende Sandmeyer-Reaktionen ausgehend von Aryldiazoniumsalzen.





3.4. Bei SANDMEYER-Reaktionen wird das katalytisch wirkende Kupfer(I)-halogenid häufig *in-situ* hergestellt, wobei i.d.R. von Kupfer(II)-sulfat ausgegangen wird und mit Natriumsulfit in Gegenwart von Natriumhalogenid reduziert wird. Bei der Reaktion fällt das schwerlösliche Kupfer(I)-halogenid aus. Stellen Sie eine entsprechende Reaktionsgleichung für die Bildung von CuBr auf.

3.5. SANDMEYER-Reaktion

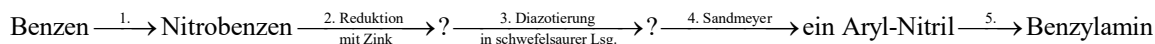
a) meta-Chlorbenzen-diazoniumchlorid ($[\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2]^+ \text{Cl}^-$) wird in einer SANDMEYER-Reaktion mit Kupfer(I)-chlorid als Katalysator umgesetzt. Notieren Sie die passende Bruttogleichung in Strukturformeln.

b) Geben Sie die Strukturformeln von 2 erwarteten Nebenprodukten an.

c) Warum kann das Produkt nicht direkt durch Chlorierung von Chlorbenzen gewonnen werden?

3.6 Herstellung von Benzylamin

Benzylamin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) kann aus Nitrobenzen in einer 5-schrittigen Reaktionsfolge synthetisiert werden, die in folgenden Schema beschrieben ist:



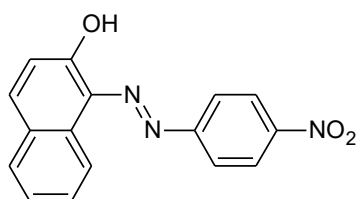
- Formulieren Sie für den ersten Schritt die Bruttoreaktionsgleichung in Strukturformeln ausgehend von stabilen Ausgangsstoffen.
- Formulieren Sie die Redoxgleichung für Schritt 2. in schwefelsaurer Lösung. Hinweis: Der Phenylrest kann mit „R“ abgekürzt werden.
- Notieren Sie 3 mesomere Grenzformeln des bei der Diazotierung gebildeten organischen Produkts.
- Formulieren Sie die Brutto-Reaktionsgleichung für Schritt 4 in Halbstrukturformeln oder Strukturformeln und benennen Sie den erforderlichen Reaktionspartner und den Katalysator.
- Welche Verbindung entsteht, wenn während der Reaktion bei Schritt 4. die Kühlung ausfällt? Formulieren Sie den entsprechenden Reaktionsmechanismus mit kurzem dazugehörigem beschreibenden Text.
- Schritt 5 stellt eine Hydrierung dar. Geben Sie die Reaktionsgleichung in Strukturformeln an.

4. Azokupplung

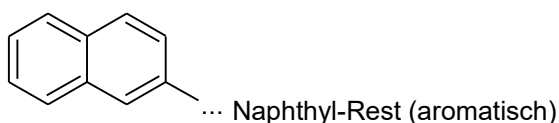
4.1. Warum darf bei Azokupplungen mit Anilinen (Arylaminen) als Kupplungskomponenten der pH-Wert nicht zu sauer, gewählt werden?

4.2. Warum wirkt sich bei Azokupplungen mit Phenolen als Kupplungskomponenten ein neutraler oder schwach alkalischer pH-Wert günstig aus?

4.3. Der Azofarbstoff *Pararot* (Strukturformel: siehe unten) wird über die Diazotierung von *p*-Nitro-Anilin (1-Amino-4-nitrobenzen) mit anschließender Azokupplung hergestellt.



Pararot



a) Geben Sie die vollständigen Strukturformeln der Diazokomponente und der Kupplungskomponente (incl. aller freien Elektronenpaare und aller H-Atome) an und begründen Sie, ob das Diazoniumion auch in *para*-Stellung zur OH-Gruppe angelagert werden kann.

b) Begründen Sie, welcher pH-Wert bei dieser Azokupplung sich günstig auswirkt.

c) Kann auch ein Naphthyldiazoniumsalz (*Strukturformel des aromatischen Naphthylrests: siehe oben*) als Diazokomponente und Nitrobenzen als Kupplungskomponente eingesetzt werden? Wenn ja, geben Sie die Strukturformeln beider Komponenten an. Wenn nein, begründen Sie, warum nicht.

Musterlösungen unter www.laborberufe.de

Lösungshinweise – wie immer ohne Gewähr

Beachten Sie, dass es sich nur um Lösungshinweise handelt. Die Lösungen zu den Aufgaben sollten zumeist ausführlicher sein, als hier notiert.

1.1. Synthese Styren

fehlt noch

1.2. Synthese Acetophenon

fehlt noch

1.3 Friedel-Crafts-Acylierung: 1- Indanon

fehlt noch

2.1 Reaktivitätsabstufung Aromaten

fehlt noch

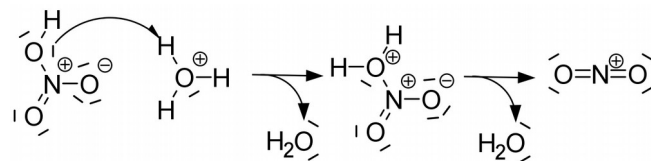
2.2. Strukturellen Voraussetzungen der (+)-M-Substituenten und der (-)-M-Substituenten

fehlt noch

2.3

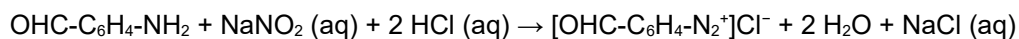
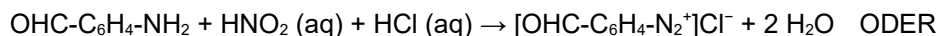
a) Der Chlorsubstituent ist wegen seines (+)-M-Effekts ortho/para-dirigierend, so dass sich ein großer Teil an *ortho*-Chlornitrobenzen bildet. Da die Nitrogruppe wegen ihres (-)-M-Effekts meta-dirigierend ist, entstünde bei umgekehrter Reihung das *meta*-Chlornitrobenzen.

b)

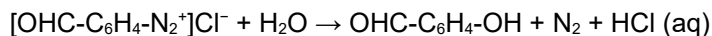


3.1 Diazotierung 4-Aminobenzaldehyd und Verkochung zu Phenol

Diazotierung



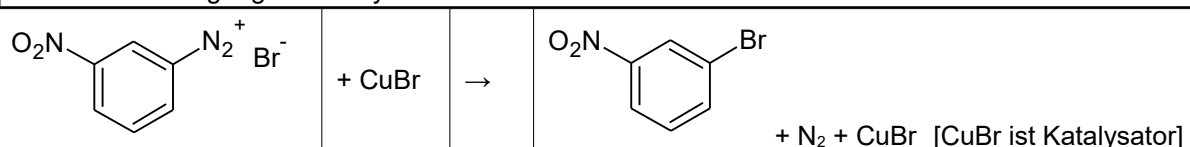
Verkochung zu Phenol

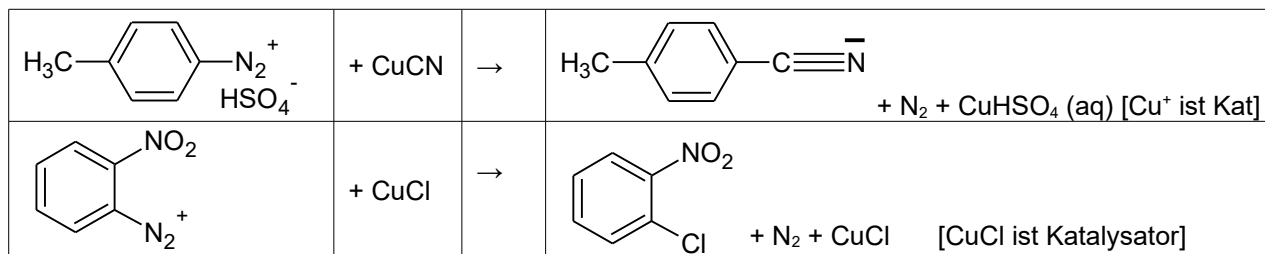


3.2 2-Methylanilin: Diazotierung und Sandmeyer-Reaktion

fehlt noch

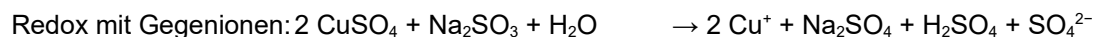
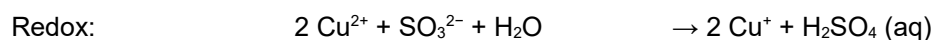
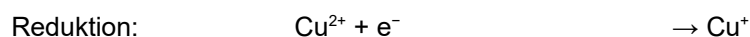
3.3 Vervollständigung Sandmeyer-Reaktionen





3.4. In-situ-Herstellung vom Cu(I)-Halogenid

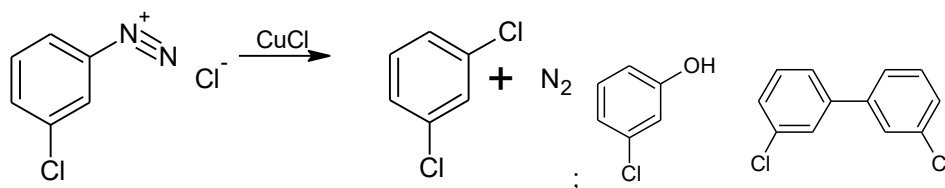
Bei SANDMEYER-Reaktionen wird das katalytisch wirkende Kupfer(I)-halogenid häufig *in-situ* hergestellt, wobei i.d.R. von Kupfer(II)-sulfat ausgegangen wird und mit Natriumsulfit in Gegenwart von Natriumhalogenid reduziert wird. Stellen Sie eine entsprechende Reaktionsgleichung für die Bildung von CuBr auf.



Die Reaktion muss in der Kälte (<5°C) durchgeführt werden, da die Aryldiazoniumsalze sich sonst anderweitig zersetzen würden (vgl. thermische Zersetzung zu Phenolen)

3.5. Meta-Chlor-benzen

Als Nebenprodukte treten typischerweise Diaryle auf, die durch Kombination zweier aromatischer Radikale entstehen. Weiterhin kann man die thermische Zersetzung nicht zu 100% verhindern, so dass sich auch Anteile des Phenol-Verkochungsprodukts im Reaktionsgemisch finden.

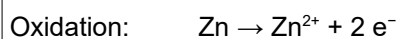
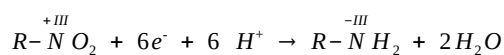


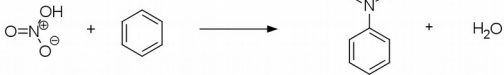
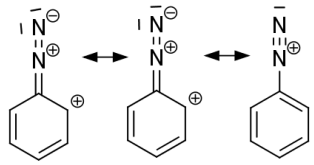
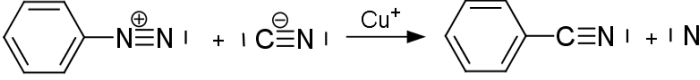
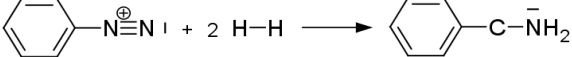
1,3-Dichlorbenzen kann nicht direkt durch Chlorierung von 1-Chlorbenzen erhalten werden, weil der Chlorsubstituent ortho/para-dirigierend ist.

3.6 Herstellung von Benzylamin

a)

b)Reduktion:



	Redox: $R-\overset{+III}{N}O_2 + 3 Zn + 6 H^+ \rightarrow R-\overset{-III}{N}H_2 + 2H_2O + 3 Zn^{2+}$
<p>c)</p> 	<p>d)</p> 
<p>e) Es entsteht Phenol. Mechanismus: <i>siehe Unterrichtsunterlagen</i></p>	<p>f)</p> 

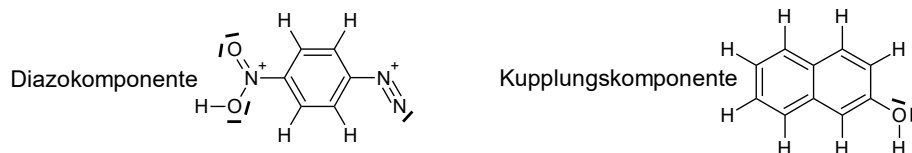
4.1 pH-Wert bei Azokupplung mit Anilinen

Bei zu stark saurem pH-Wert wird die Aminogruppe am Aromaten protoniert, und ihr +M-Effekt beseitigt (z.B. $C_6H_5-NH_3^+$). Dadurch kann die Diazokomponente als schwaches Elektrophil nicht mehr angreifen.

4.2. pH-Wert bei Azokupplung mit Phenolen

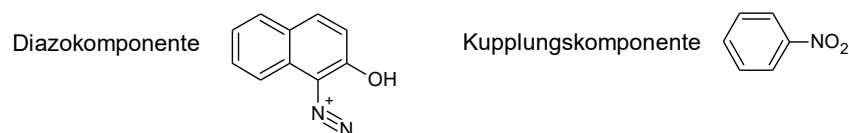
Bei neutralem oder schwach alkalischem pH-Wert liegt das Phenolat zu einem größeren Anteil deprotoniert vor (Phenolat). Der +M-Effekt ist dadurch erhöht. Das Phenolat-Ion kann damit leichter elektrophil angegriffen werden.

4.3. Azofarbstoff Pararot



Um die Kupplungskomponente Elektrophilen zugänglicher zu machen, bietet sich ein schwach alkalischer pH-Wert an. Durch die Deprotonierung der OH-Gruppe zu O^- , wird der (+)-M-Effekt weiter gesteigert. Auf jeden ist eine Anlagerung der Diazokomponente in *para*-Stellung zur OH-Gruppe nicht möglich, denn dieses C-Atom ist schon 4-bindig. Eine Anlagerung wäre nur durch Aufbrechen einer C=C-Doppelbindung möglich, was aber den aromatischen Charakter des Naphthylrestes zerstören würde.

Oberflächlich betrachtet bietet sich auch folgende Kombination an:



In Wirklichkeit sind die Reagenzien aber ungeeignet, da die Kupplungskomponente durch die $-NO_2$ -Gruppe deaktiviert ist, und das schwache Elektrophil (durch den +M-Effekt die OH-Gruppe sogar zusätzlich geschwächt) nicht angreifen kann.