

## Chemische Eigenschaften und Reaktionen von und zu Aromaten

- In allen Reaktionsgleichungen sind organische Stoffe als Strukturformeln wiederzugeben.
- Viele für die Klassenarbeit relevante Themen und Aspekte werden hier nicht behandelt. Die alleinige Vorbereitung anhand der hier aufgeführten Aufgaben kann also nur unvollständig sein.
- evtl. sind in der Internet-Version weitere Bonusaufgaben vorhanden (am Ende des Übungsblattes) oder die Nummerierung/Inhalte der Aufgaben variiert etwas. Im Zweifelsfall überprüfen!

### 1. Verständnisfragen zum Buch (S. 342 – 345)

1.1.1 Welche strukturellen und bindungstheoretische Gemeinsamkeiten besitzen aromatische Verbindungen?

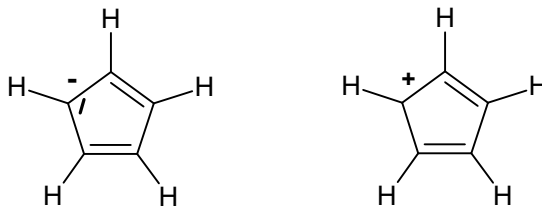
1.1.2 Anthracen ist ein dreikerniger kondensierter Aromat mit der Summenformel  $C_{14}H_{10}$ . Schlagen Sie eine Strukturformel vor und begründen Sie ob die Hückelregel erfüllt ist. Hinweis: Bei mehrkernigen Aromaten ist die Hückelregel häufig nicht erfüllt. Sie gilt streng nur für einkernige Aromaten.

### 2. Weitere Fragen zu Aromaten (einige davon sind Klausuraufgaben vergangener Jahre)

#### 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 (in Anlehnung an Abiaufgabe aus anderem Bundesland).

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 (in Anlehnung an Abiaufgabe aus anderem Bundesland).

2.2.3. Welchen Einfluss hat die Ethylgruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Vgl. zu Benzen? (in Anlehnung an Abiaufgabe aus anderem Bundesland)

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. (Sachsen-Abitur 2001 LK, verändert)

- 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. (Sachsen-Anhalt-Abitur 2001 LK, verändert)

2.3.3. Toluen soll an der Methylgruppe bromiert werden. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und geben Sie die Reaktionsbedingungen an. (Sachsen-Anhalt-Abitur 2001 LK, verändert)

**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. (Sachsen-Anhalt-Abitur 2001 LK, verändert)

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? (Sachsen-Anhalt-Abitur 2001 LK, verändert)

**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 Bruttoreaktionsgleichung 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.

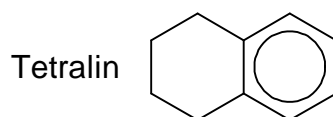
b) Formulieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung in Strukturformeln und benennen Sie die Produkte.

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-Phenylbutan 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  $\text{FeCl}_3$  als Katalysator?

2.11.5 Formulieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung zu *Reaktion III*.

### 3. Aufgaben in Anlehnung an Abituraufgaben für berufliche Gymnasien in Baden-Württemberg

**Hinweis:** Es wurden nur die Teilaufgaben aufgeführt, die sich auf die Aromatizität beziehen. (In der Regel erstreckt sich eine gesamte Abituraufgabe auch auf andere Themenfelder). Die Aufgaben wurden sprachlich und (sehr geringfügig) inhaltlich verändert.

3.1 Benzaldehyd ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ ) kann aus Alkanen in mehreren aufeinander folgenden Schritten hergestellt werden. Im 1. Schritt kann Benzen aus einem geeigneten Alkan durch Zyklisierung und katalytische Dehydrierung bei höherer Temperatur hergestellt werden. (Hinweis: Folgeaufgaben: → 3.2 und → 3.3)

3.1.1 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Gleichgewichtsreaktion. (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Nachprüfung)

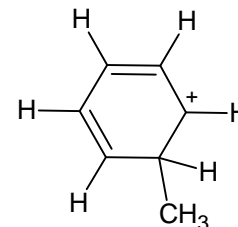
3.1.2 Beschreiben Sie, welchen Einfluss eine Druckerhöhung und die Benutzung eines Katalysators auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung haben. (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Nachprüfung)

3.1.3 Beschreiben Sie in Worten und mithilfe einer Skizze die räumliche Anordnung aller Atome in einem Benzenmolekül mithilfe des Orbitalmodells. (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Nachprüfung)

3.2 In Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator reagiert Chlormethan mit Benzen zu Methylbenzen (Toluen) und Chlorwasserstoff. In einem Internetforum wird der Reaktionsmechanismus für den 2. Schritt wie gefolgt beschrieben:

„a) Das Halogenalkan reagiert mit  $\text{AlCl}_3$  unter Bildung eines Kations und eines Anions.

b) Anschließend erfolgt der Angriff eines Kations auf das Benzenmolekül unter Bildung des nebenstehenden Carbeniumions.



c) Für die weitere Reaktion des Carbeniumions sind zwei Reaktionswege denkbar:

Weg 1: Anlagerung eines Anions an das Carbeniumions unter Bildung von 2-Chlor-1-methylcyclohexa-3,5-dien

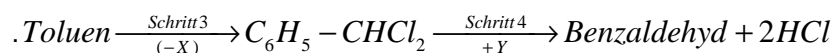
Weg 2: Abgabe eines Protons“

3.2.1 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion eines Halogenalkans mit Aluminiumchlorid. (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Nachprüfung)

3.2.2 Geben Sie für Weg 1 und Weg 2 je eine Reaktionsgleichung in die Strukturformeln wieder. (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Nachprüfung)

3.2.3 Erklären Sie anhand eines beschrifteten Energie-Reaktionsweg-Diagramms, welcher der beiden Reaktionswege tatsächlich abläuft. (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Nachprüfung)

**3.3** Die Syntheseschritte von Toluol zu Benzaldehyd ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ , ein Aldehyd) sind im folgenden Schema dargestellt:



3.3.1 Geben Sie für Schritt 3 die Reaktionsbedingungen an und benennen Sie den Reaktionsmechanismus. Geben zusätzlich an, welcher Stoff X entsteht. (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Nachprüfung)

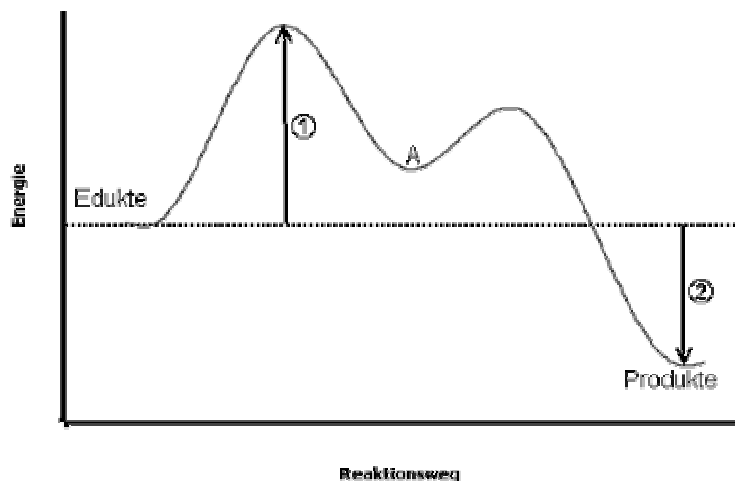
3.3.2 Nennen Sie einen Stoff Y, der sich als Reaktionspartner eignet. (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Nachprüfung)

**3.4** Bei der Alkylierung von Aromaten wird der Katalysator Aluminiumchlorid benötigt

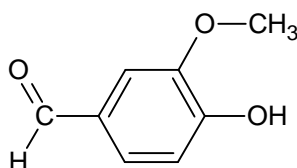
3.4.1 Benzen ist der Grundstoff der aromatischen Chemie. Beschreiben Sie die im Benzen vorliegenden Bindungsverhältnisse ausführlich mit Hilfe des Orbitalmodells. (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Hauptprüfung)

3.4.2 Benzen reagiert mit Chlorethan zu Ethylbenzen. Formulieren Sie die Bruttogleichung und erklären Sie die einzelnen Schritte des Mechanismus mithilfe der passenden Reaktionsgleichungen (in Strukturformeln) (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Hauptprüfung)

3.4.3 Die folgende Abbildung zeigt das stark vereinfachte Energiediagramm für den Mechanismus. Benennen Sie die Energiedifferenzen 1 und 2 mit der passenden Bezeichnung und begründen Sie anschließend ob es sich um eine exotherme oder eine endotherme Reaktion handelt. Notieren Sie zusätzlich eine passende Strukturformel für das organische Zwischenprodukt am Punkt A (siehe Energiediagramm) (TG-Ch, 4stg., Abi 06/07 Hauptprüfung)



3.5. Vanillin ist ein wichtiger Aromastoff für die Lebensmittelindustrie. Seine Strukturformel ist:



3.5.1 Am Benzenring des Vanillins sind verschiedene Reaktionen möglich. Formulieren Sie eine Brutto-Reaktionsgleichung mit einem Reaktionspartner Ihrer Wahl. Erläutern Sie die einzelnen Schritte des Reaktionsmechanismus (incl. jeweils passender Reaktionsgleichung). Hinweis: Sie können statt der Vanillinstruktur vereinfacht auch die Strukturformel von Benzen verwenden. (TG-Ch, 4stg., Abi 05/06 Hauptprüfung)

3.6. Die  $pK_S$ -Werte von drei aromatischen Säuren lauten: Benzoesäure 4,20, 4-Methylbenzoesäure 4,35 und 4-Chlorbenzoesäure 3,98.

3.6.1 Erklären Sie die unterschiedlichen  $pK_S$ -Werte der gegebenen Säuren. (TG-Ch, 4stg., Abi 04/05 Nachprüfung)

3.7 Phenol (Hydroxybenzen) wird nach dem Hock-Verfahren in mehreren Reaktionsstufen hergestellt.

3.7.1 Im ersten Reaktionsstufe wird Benzen mit Propen in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion zu 2-Phenylpropan alkyliert. Notieren Sie die Brutto-Reaktionsgleichung in Strukturformeln. (TG-Ch, 4stg., Abi 03/04 Nachprüfung)

3.7.2 Der erste Schritt des Mechanismus zur Reaktion nach 3.7.1 ist die Protonierung von Propen durch die Phosphorsäure. Formulieren Sie die weiteren Schritte bis zur Bildung 2-Phenylpropan. (TG-Ch, 4stg., Abi 03/04 Nachprüfung)

3.7.3 Begründen Sie, weshalb Phenol eine schwache Säure ist. (TG-Ch, 4stg., Abi 03/04 Nachprüfung)

3.7.4 Begründen Sie in Worten und mit einer Reaktionsgleichung, weshalb sich Phenol besser in Natronlauge als in Wasser löst. (TG-Ch, 4stg., Abi 03/04 Nachprüfung)

3.8. Aus Chlorbenzen kann Phenol hergestellt werden.

3.8.1 Schlagen Sie einen geeigneten Reaktionspartner vor und geben Sie Gesamtreaktionsgleichung für diesen Prozess an. (TG-Ch, 4stg., Abi 10/11 Hauptprüfung)

3.8.2. Wären Chlorbenzen bei Normbedingungen flüssig, ist Phenol ein Feststoff. Definieren Sie kurz den Begriff „Normbedingung“ und erklären Sie den Unterschied im Aggregatzustand. (*TG-Ch, 4stg., Abi 10/11 Hauptprüfung*)

*Musterlösungen und evtl. Bonusaufgaben gibt es unter [www.laborberufe.de](http://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:  $C_6H_6 + ICl \rightarrow C_6H_5I + HCl$

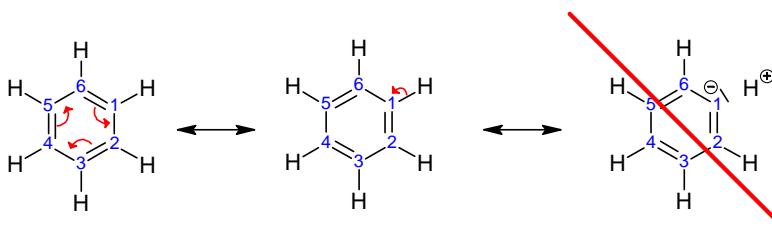
Den Reaktionsmechanismus können Sie selbst entwickeln.

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.

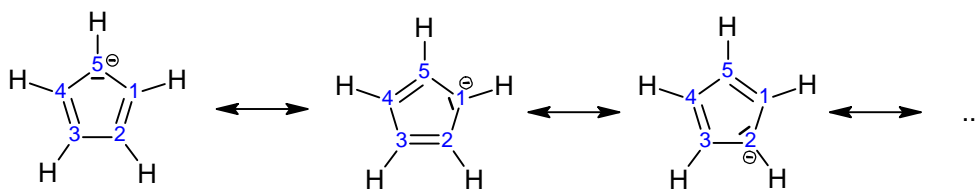
Beispiel:



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

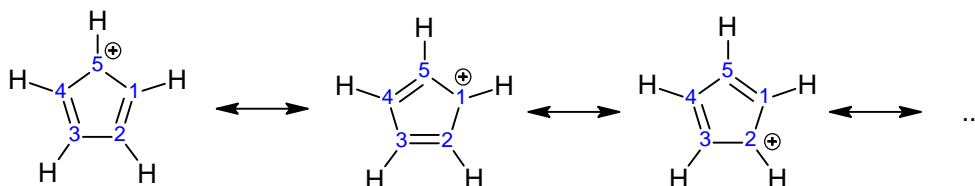
**2.1.2 Cyclopentadienyl-Anion:** Es handelt sich um einen Aromaten, weil alle C-Atome des Rings  $sp^2$ -hybridisiert sind und die Hückelregel (6  $\pi$ -Elektronen) erfüllt ist. Im p-Orbital des C-Atoms mit der negativen Ladung, ist ein freies Elektronenpaar. Auch dieses voll besetzte p-Orbital überlappt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

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



oder in Kurzschreibweise:

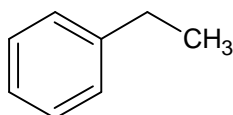
Das Cyclopentadienyl-Kation ist kein Aromat, weil es nur 4  $\pi$ -Elektronen besitzt und damit die Hückel-Regel verletzt ist. Wie beim Cyclopentadienyl-Anion sind alle C-Atome  $sp^2$ -hybridisiert. Das dreibindige C-Atom besitzt dabei ein leeres p-Orbital, das mit den benachbarten p-Orbitalen überlappt. 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.

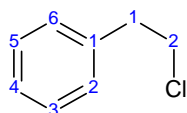
**2.2.1.** Es handelt sich um eine **Friedel-Crafts-Alkylierung**. Solche Reaktionen gehören zu den **elektrophilen Substitutionen**. In solchen Reaktionen wird ein H am aromatischen Rest R gegen einen organischen Rest  $R_1$  substituiert:  $R-H + R_1-X \rightarrow R-R_1 + HX$

**2.2.2.** Es entsteht Phenylethan (Ethylbenzen) und HCl:



### 2.2.2.

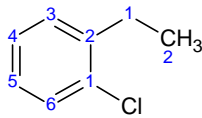
**SSS:** Unter UV-Bestrahlung/Sonnenstrahlung, in der Hitze (Siedehitze) kommt es zur Reaktion an der Seitenkette: Durch eine radikalischen Substitution kommt es dort zur Chlorierung. Bei der Monosubstitution (1:1-Umsetzung von  $Cl_2$  mit Aromat) entsteht (2-Chlorethyl)benzen und HCl ODER (1-Chlorethyl)benzen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

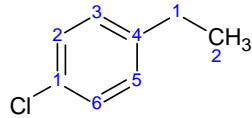




Anmerkung (auch wenn nach Aufgabenstellung nicht verlangt): Die Nummerierung des Rings beginnt am alphabetisch ranghöchsten auftretenden Substituenten und erfolgt so, dass möglichst niedrige Nummern vergeben werden.

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.

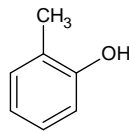


1-chloro-4-ethylbenzene

**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.

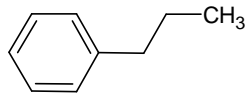
Reaktivität: Methylbenzen > Chlormethylbenzen > Dichlormethylbenzen > Trichlormethylbenzen

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.

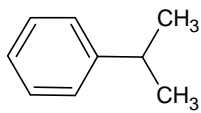
2.3.3. Der Lösungshinweis besteht hier aus 3 Buchstaben: SSS

2.4.

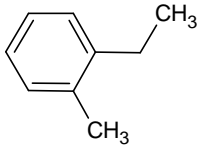
2.4.1. Die Namen der Verbindungen sind nicht verlangt!



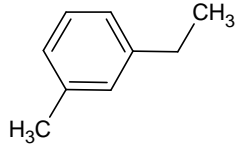
propylbenzene



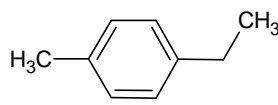
propan-2-ylbenzene



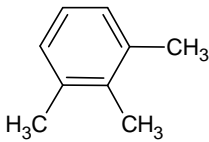
1-ethyl-2-methylbenzene



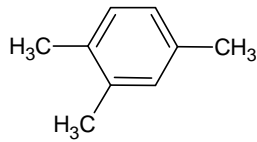
1-ethyl-3-methylbenzene



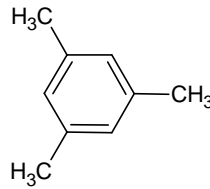
1-ethyl-4-methylbenzene



1,2,3-trimethylbenzene



1,2,4-trimethylbenzene

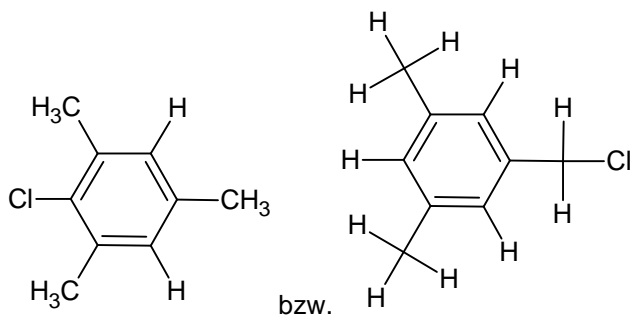


1,3,5-trimethylbenzene

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.

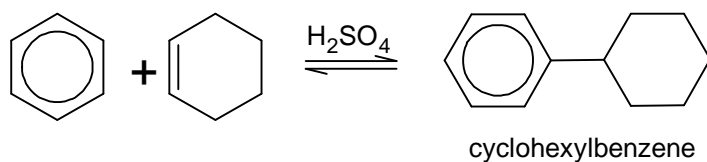
Aus dem Aufgabentext ist weiterhin zu entnehmen, dass nur ein Monobromderivat C entsteht, dass heißt auch die H-Positionen an den Seitenketten müssen gleichwertig sein.

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:



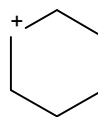
2.5.

2.5.1.

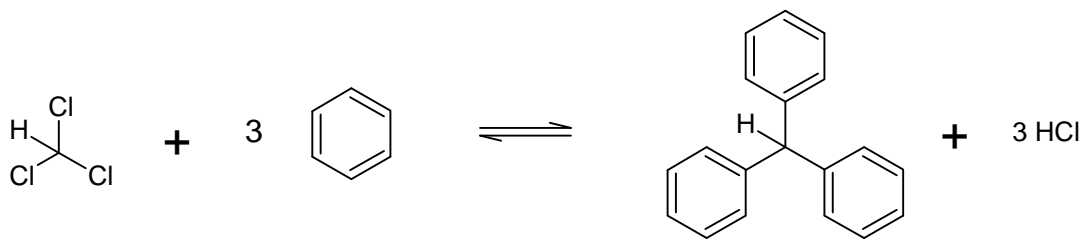


2.5.2. Das Cyclohexen muss bei dieser Reaktion den Aromaten elektrophil angreifen. Damit es für den Angriff

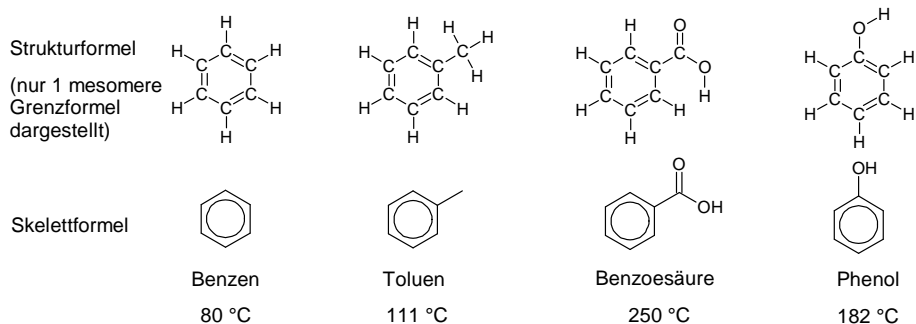
ausreichend elektrophil ist, muss es zuvor protoniert werden:



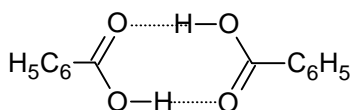
$\text{H}_2\text{SO}_4$  ist also der Katalysator der die Reaktion in einer endlichen Zeit erst ermöglicht.



## 2.7.1

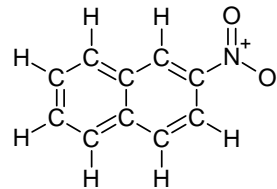
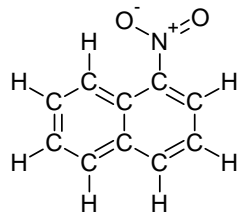


Bei Benzen und Toluol wirken nur schwache van-der-Waals-Kräfte zwischen unpolaren Molekülen (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aufgrund spontaner und induzierter Dipole). Bei Toluol fallen diese wegen der Methylgruppe etwas größer aus. Hintergrund ist, dass diese Moleküle eine größere Moleküloberfläche besitzen 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:



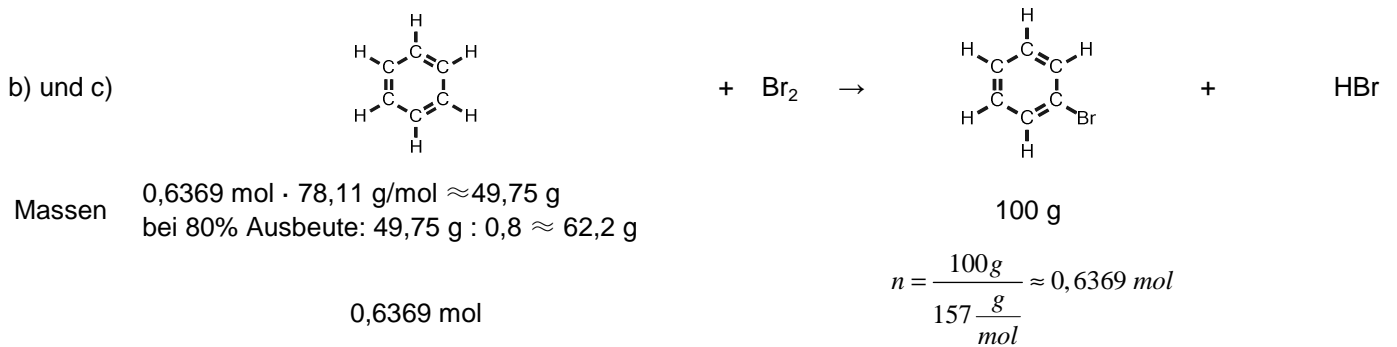
## 2.7.2. siehe Unterrichtsunterlagen oder Schulbuch

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

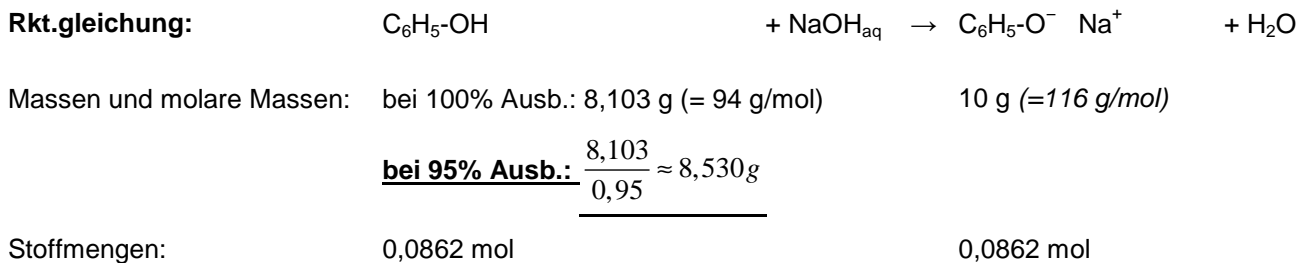
a) elektrophile Substitution: Substitution: Ein H-Atom wird durch ein Br-Atom ersetzt. elektrophil: Der Aromat wird durch ein elektrophiles Teilchen (hier: Brom) angegriffen.



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

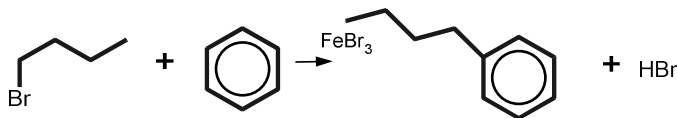
z.B. Additionsprodukte wie 1,2-Dibromcyclohexadien.

## 2.10

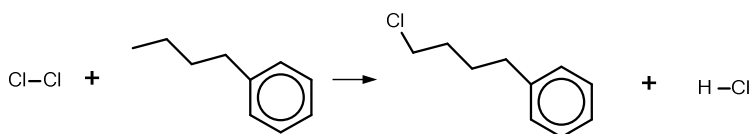


## 2.11. Tetralin

**2.11.1** Friedel-Crafts-Alkylierung mit 1-Brombutan:



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



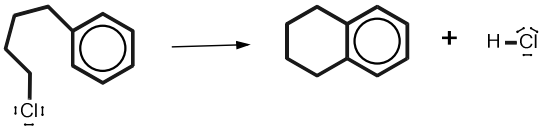
**2.11.5** Es handelt sich um ein intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierung.

**2.11.2** Mit 1-Buten würde sich 2-

Phenyl-butan bilden, da das Buten bei der Protonierung das stabilere sekundäre Carbeniumion bildet.

**2.11.4** In der Kälte (Raumtemperatur)

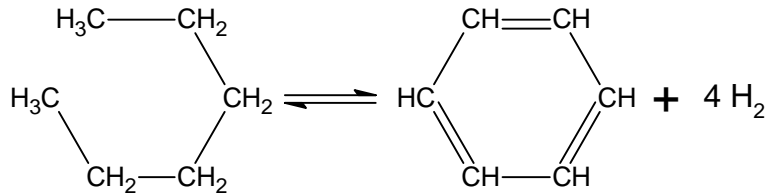
und unter Anwesenheit des passenden Katalysators würde nach dem KKK-Prinzip der aromatische Kern chloriert werden (KKK: Kälte, Katalysator, Kern)



3.1

3.1.1

Des Benzen soll aus einem Alkan, also einem gesättigten Kohlenwasserstoff hergestellt werden:



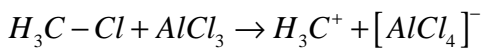
3.1.2 Der Katalysator beschleunigt die Reaktionen und führt damit zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung.

Erhöht man den Druck, so erhöht man die Konzentration der beteiligten Stoffe (also die Stoffmenge des Stoffs die pro Liter Rauminhalt vorliegt). Konzentrationserhöhung des Edukts führt allgemein zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (Ausnahme: Rkt. 0.-ter Ordnung). Hier kommt es also auch zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung. (Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs bewirkt eine Druckerhöhung auch eine Verschiebung des Gleichgewichts nach links. Nach dieser Verschiebung war hier allerdings nicht gefragt!).

3.1.3 Falls Sie Schwierigkeiten bei der Beantwortung dieser Frage haben, dann konsultieren Sie das Schulbuch „elemente2“, S. 218

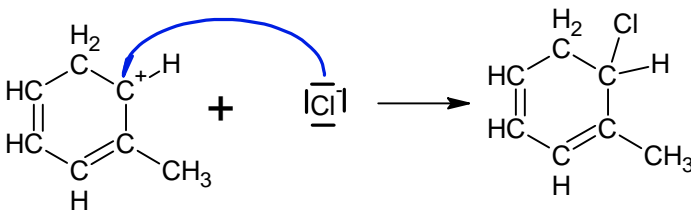
3.2

3.2.1



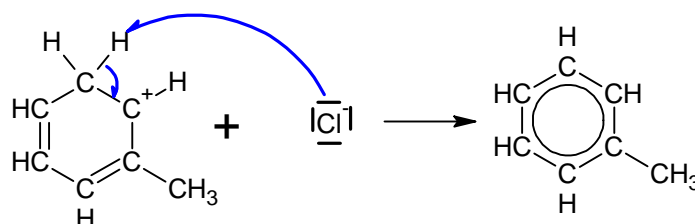
3.2.2

Weg 1:



Statt mit  $Cl^-$ , kann man die Rktgl. auch mit  $AlCl_4^-$  schreiben: org. Molekül +  $AlCl_4^- \rightarrow$  org. Molekül +  $AlCl_3$

Weg 2:



3.2.3 Das Entscheidende ist, dass es bei Weg 2 zu einer Rearomatisierung kommt. Aus der nicht-aromatischen Zwischenstufe (Carbeniumion) wird also wieder ein energiearmes Molekül, die gesamte Reaktion damit exotherm. Auch die erforderliche Aktivierungsenergie von der Zwischenstufe zum Endprodukt ist bei Weg 2 niedriger. Ein entsprechendes Energiediagramm finden Sie in Schulbuch S. 220, Abb. B2. Es wird also der 2. Weg eingeschlagen. Das nicht-aromatische Endprodukt aus Weg 1 wäre energiereicher als der Ausgangsstoff.

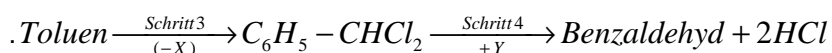
### 3.3

**3.3.1** Beim ersten Schritt handelt es sich um eine *radikalische Substitution*. Sie hat mit dem aromatischen Ring nichts zu tun, und entspricht vom Mechanismus der Chlorierung von Methan. Wie auch bei der Chlorierung anderer Alkane ist hier auch Mehrfachsubstitution möglich. Hier werden 2 H gegen 2 Cl ausgetauscht:  $R-CH_3 + 2 Cl_2 \rightarrow R-CHCl_2 + 2 HCl$ . Der entweichende Stoff X ist also HCl.

Für die Reaktionsbedingungen gibt es folgende Eselsbrücken (vgl. auch S. 226 in „elemente2“):

KKK: Kälte, Katalysator, Kern: Bei relativ kalten Reaktionsbedingungen und Verwendung eines Katalysators kommt es zur elektrophilen Substitution am Kern (Ring)

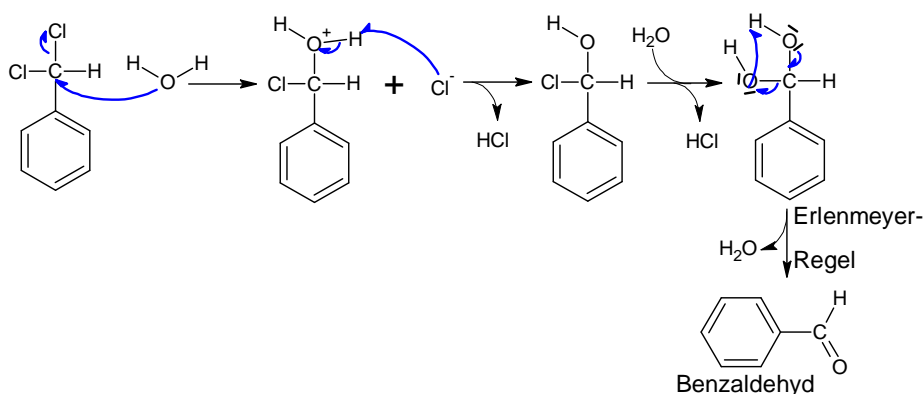
SSS: Siedehitze, Sonnenlicht, Seitenkette: Durch UV-Strahlung des Sonnenlichts wird in der Siedehitze nicht der aromatische Kern angegriffen, sondern es kommt an der Seitenkette zur radikalischen Substitution.



D.h.: Hier wird die Reaktion in der Siedehitze und Bestrahlung mit UV-Strahlung (z.B. Sonnenlicht) durchgeführt.

**3.3.2** Geeigneter Stoff in  $H_2O$ , das in einer nucleophilen Substitution  $Cl^-$  verdrängen kann.

Hintergrund (war laut Aufgabenstellung aber nicht verlangt): Zwei nucleophile Substitutionen hintereinander führen zu einem geminalen Diol (Gemini: lat. für Zwillinge, zwei OH-Gruppen befinden sich an ein und dem selben C-Atom). Dieses geminale Diol spaltet spontan  $H_2O$  ab (Erlenmeyer-Regel).



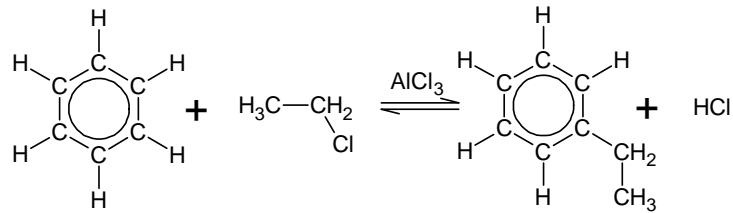
*Brutto* kann man für die Reaktion also schreiben:  $R-CHCl_2 + H_2O \rightarrow R-CHO + 2 HCl$  und von einer *Hydrolyse*, also Spaltung einer Verbindung unter dem Einfluss von Wasser sprechen.

### 3.4

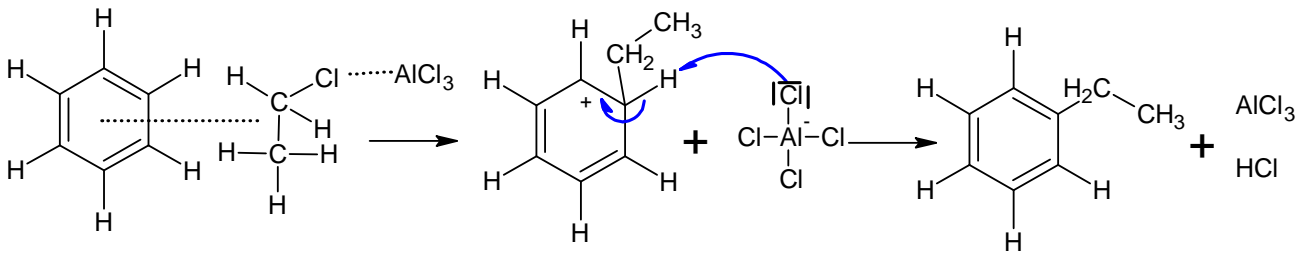
3.4.1 vgl. Schulbuch S. 218

3.4.2 Es handelt sich um eine *Friedel-Crafts-Alkylierung*, die zu den elektrophilen Substitutionen zu rechnen ist. Sie ist im Schulbuch „elemente2“ S. 221 (vgl. auch B4, Mitte) erklärt.

Bruttogleichung



Zuerst entsteht ein  $\pi$ -Komplex, der unter der Anwesenheit des Katalysators gespalten wird. Dabei wird unter Aufhebung des aromatischen Charakters der Ethylrest angelagert. Anschließend kommt es zur Deprotonierung des Rings und damit zu einer Rearomatisierung des Rings. Als Nebenprodukt entsteht HCl,  $\text{AlCl}_3$  geht als Katalysator unverbraucht aus der Reaktion hervor:



### 3.4.3

1: benötigte Aktivierungsenergie ( $E_A$ )

2: „Reaktionsenthalpie“, bzw. freigesetzte Energie.

Es handelt sich um eine exotherme Reaktion, weil die Ausgangsstoffe energiereicher als die Endprodukte sind.

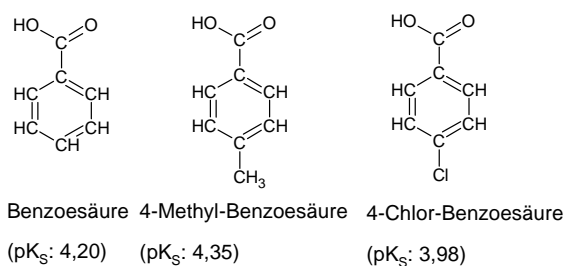
An der Stelle A liegt das Carbeniumion vor.

## 3.5

**3.5.1** Eine typische Reaktion aromatischer Systeme ist die elektrophile Substitution. Neben der Halogenierung z.B. auch FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierungen, Nitrierung, Sulfonierung etc. möglich. Die Mechanismen sind im Schulbuch erklärt.

## 3.6

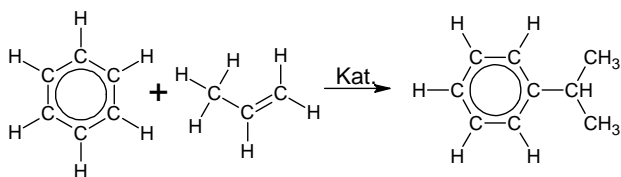
### 3.6.1



4-Methyl-Benzoessäure ist aufgrund des positiven induktiven Effekts der Methylgruppe ((+)-I-Effekt) schwächer sauer als Benzoessäure, was sich in einem höheren  $pK_S$ -Wert zeigt. Der geringere saure Charakter erklärt sich dadurch, dass der elektronenschiebende Effekt der Methylgruppe die Polarität der OH-Bindung in der Carboxylgruppe etwas herabgesetzt ist, mit der Konsequenz, dass  $\text{H}^+$  nicht so leicht abgegeben werden kann wie bei Benzoessäure.

4-Chlorbenzoessäure ist aufgrund des negativen induktiven Effekts des Chloratoms ((-)-I-Effekt) stärker sauer als Benzoessäure, besitzt also einen kleineren  $pK_S$ -Wert.

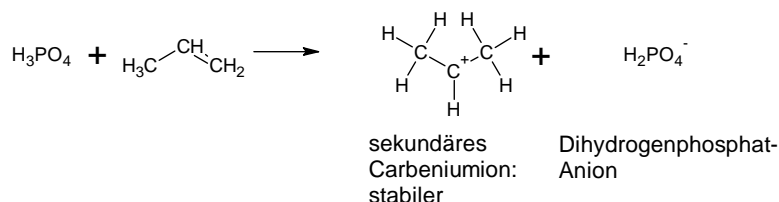
**3.7.1** Es handelt sich um eine FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung. Das Prinzip finden Sie in „elemente2“ S. 221, Abb. B4 (letzte Reaktionsgleichung).



Das Propan wird also mit seinem mittleren C-Atom an seinen aromatischen Kern addiert. Den Grund erfahren Sie bei 3.7.2

### 3.7.2

**1. Schritt:** Durch die Protonierung von Propen entsteht ein Carbeniumion (Carbeniumion). Wird das  $H^+$  an das endständige (terminale) C-Atom der Doppelbindung angelagert, so entsteht die positive Ladung am mittleren (!) C-Atom:

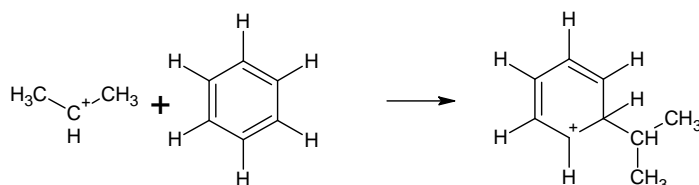


Es handelt sich dabei ein *sekundäres* Carbeniumion, weil das die positive Ladung tragende C-Atom mit *zwei* C-Atomen verbunden ist. Wegen des elektronenschiebenden Effektes der anhängenden Methylgruppen ((+)-I-Effekt) wird die positive Ladung am mittleren C-Atom stabilisiert. (vgl. z.B. auch im Schulbuch „elemente2“ S. 199, die beiden letzten Absätze im Text)

„Auf dem Papier“ (formal) denkbar wäre auch die Entstehung eines primären Carbeniums, nach dem Schema:  $H_3PO_4 + H_3C-CH=CH_2 \rightarrow H_3C-CH_2-CH_2^+ + H_2PO_4^-$ . Dabei wird das mittlere C-Atom protoniert, die positive Ladung entsteht am endständigen –Atom. Das dabei entstehende primäre Carbeniumion ist jedoch energiereicher als das sekundäre Carbeniumion, da es nur durch *eine* anhängende Alkylgruppe stabilisiert wird. Für seine Bildung wäre eine höhere Aktivierungsenergie nötig.

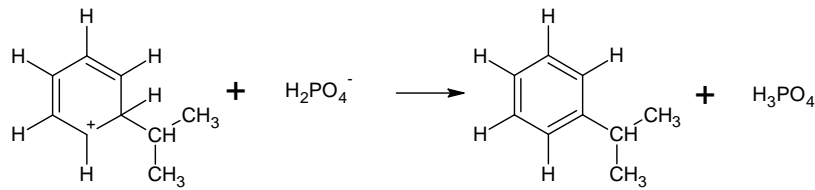
Lange Rede kurzer Sinn: Bei der Protonierung bildet sich immer das stabilere Carbeniumion (hier das sekundäre C-Atom).

**2. Schritt:** Das Carbeniumion lagert sich an das Benzen an, so dass ein nicht-aromatischer  $\sigma$ -Komplex entsteht.



**3. Schritt:** Der  $\sigma$ -Komplex rearomatisiert sich, indem ein Proton abgespalten wird. Im ersten Schritt wurde ein Proton benötigt. Hier wird jetzt ein Proton wieder abgespalten. Das Proton (bzw. der Protonenlieferant  $H_3PO_4$ ) ist hier also der Katalysator:

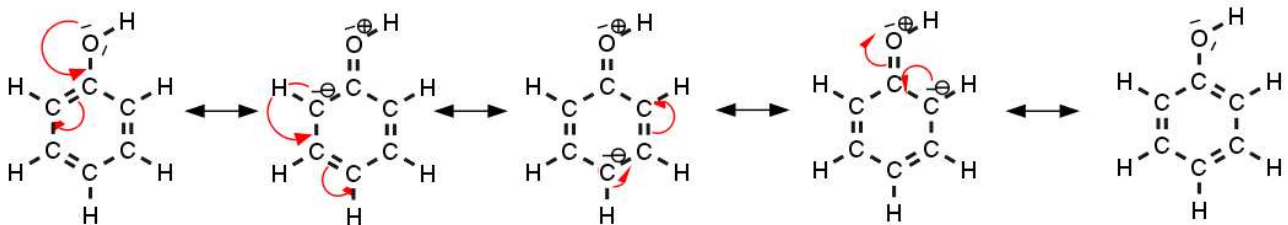




**3.7.2** Der erste Schritt des Mechanismus zur Reaktion nach 3.6.1 ist die Protonierung von Propen durch die Phosphorsäure. Formulieren Sie die weiteren Schritte bis zur Bildung 2-Phenylpropan. (TG-Ch, 4stg., Abi 03/04 Nachprüfung)

**3.7.3** Phenol ist eine org. Säure obwohl sie keine Carboxylgruppe trägt. D.h. die Verbindung neigt zur Abgabe von  $H^+$  an Reaktionspartner (z.B. an  $H_2O$  oder  $OH^-$ ). Der  $pK_s$ -Wert beträgt  $pK_s = 9,99$ . Es handelt sich also um eine schwache Säure. Hierfür gibt es 2 Gründe:

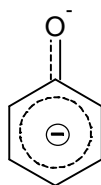
**Grund\_1:** Die Ladungsdichte der freien Elektronenpaare des O-Atoms der OH-Gruppe sind nicht ausschließlich dort lokalisiert, sondern finden sich zu einem bestimmten prozentualen Anteil auch im Ring. Dies lässt sich über folgende mesomere Grenzformeln nachvollziehen:



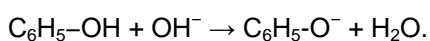
Die OH-Gruppe liefert über mesomere Effekte also Ladungsdichte an den aromatischen Ring, es handelt sich damit um einen (+)-M-Substituent.

Dem O-Atom wird durch diesen (+)-M-Effekt Ladungsdichte abgezogen, was sich auch an der positiven Formalladung bei einigen der mesomeren Grenzformeln zeigt. Den Ladungsmangel kompensiert es, indem es die Ladungsdichte der Bindungselektronen der O-H-Bindung noch stärker zu sich zieht. Mit anderen Worten: Durch den (+)-M-Effekt ist das O-Atom noch elektronegativer, als es an sich schon wäre und die OH-Bindung noch polarer. Die Partialladung am H ist also noch stärker positiv ( $\delta^+$ ), und eine Abspaltung von  $H^+$  damit erleichtert möglich.

**Grund\_2:** Durch die  $H^+$ -Abspaltung entsteht das Phenolat-Anion, dessen negative Ladung ebenfalls über den gesamten Ring delokalisiert ist. Dadurch, dass die negative Ladung delokalisiert anfällt, ist das Phenolat-Anion besonders energiearm. Die Entstehung dieses thermodynamisch stabilen Produkts ist also begünstigt.



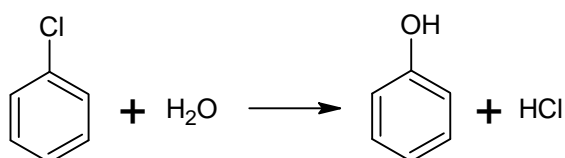
**3.7.4** Dies gilt für fast alle schwache organische Säuren: Sie sind alkalischer Umgebung besser löslich, denn dann können praktisch alle Moleküle beim Lösevorgang deprotoniert werden. Für Phenol gilt:



Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt weit rechts. Durch die Reaktion entstehen Säurerestionen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^-$ ), die aufgrund ihrer Ladung besser in  $\text{H}_2\text{O}$  löslich sind, als die freien Säuremoleküle ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ ).

### 3.8.

3.8.1 Es handelt sich um eine Substitutionsreaktion, bei dem  $-\text{Cl}$  durch  $-\text{OH}$  ersetzt wird. Der Mechanismus ist kompliziert, es handelt sich nicht um eine elektrophile Substitution. Auch andere Benzen-Derivate lassen sich zu Phenol „verkochen“. Setzt man einen Überschuss an Wasser ein, entsteht nicht Chlorwasserstoff, sondern Salzsäure ( $\text{HCl}_{\text{aq}}$ ).



3.8.2 Während ein Chlorenzen-Molekül mit benachbarten Molekülen keine Wasserstoffbrückenbindungen kann, ist dies bei Phenol wegen der OH-Gruppe möglich. Zwischen den Chlorbenzen-Molekülen existieren also nur Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die wesentlich schwächer sind als H-Brückenbindungen. Bei Phenol ist also der intermolekulare Zusammenhalt stärker, der Siedepunkt ist damit höher. „Normbedingung“ ist ein Zustand, der sich durch  $T = 273,15 \text{ K}$  (also  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $p = 1013 \text{ hPa}$  (also Normdruck) auszeichnet.