

Prüfungsaufgaben von und zu Aromaten (incl. Aryldiazoniumsalzen)

Die Aufgaben lehnen sich an Prüfungsaufgaben aus der Abschlussprüfung für Chemielaboranten der vergangenen Jahre an. Häufig erstrecken sich die Aufgaben über mehrere Themenfelder. Hier wurden dann nur die Teilaufgaben berücksichtigt, die das Thema (siehe Titel) betreffen.

Die Aufgaben sind umgekehrt chronologisch sortiert!

2021_Sommer: Erste Schritte zur Herstellung von Ibuprofen

Der erste Schritt bei der Synthese von Ibuprofen ist die Umsetzung von Isobutylbenzen (2-Methylpropyl-benzen) mit Acetylchlorid (Essigsäurechlorid) mit Aluminiumchlorid als Katalysator

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit Strukturformeln.
- Geben Sie Namen der Reaktion (benannt nach den Wissenschaftlern) und den Namen des Reaktionsmechanismus an.
- Die Sauerstofffunktion des Reaktionsprodukts wird zu einer Hydroxylgruppe hydriert werden.
 - Geben Sie den erforderlichen Reaktionspartner und ein häufig genutzten heterogenen Katalysator für die Hydrierung an.
 - Zeigen Sie anhand organischer Strukturformeln, dass es sich hierbei um eine Redoxreaktion handelt. Irrelevante Substituenten können mit R abgekürzt werden.

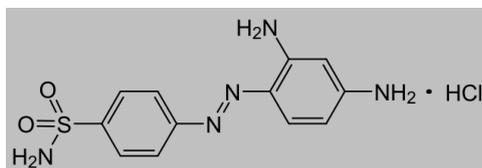
2018_2019: Winter: Nitrierung von Benzoesäure und Toluol

p-Nitrobenzoesäure soll durch Nitrierung eines Aromaten hergestellt werden.

- Begründen Sie ausführlich mit Strukturformeln, warum Benzoesäure als Aromat hierfür nicht geeignet ist.
- Benennen Sie das Nitrierungsreagenz und geben Sie die Strukturformel des eigentlichen Elektrophils an.
- Die Herstellung von *p*-Nitrobenzoesäure erfolgt ausgehend von Toluol. Hierfür wird zuerst nitriert und anschließend das Produkt durch Sauerstoff in der Gasphase mit Vanadiumpentoxid als Katalysator aufoxidiert. Formulieren Sie die beiden Bruttoreaktionsgleichungen.

2016_Sommer: Sulfonamide

Prontosil ist eine farbige Verbindung, die zu den Sulfonamiden gehört. In einem großen und freien online-Lexikon wird folgende Strukturformel angegeben:

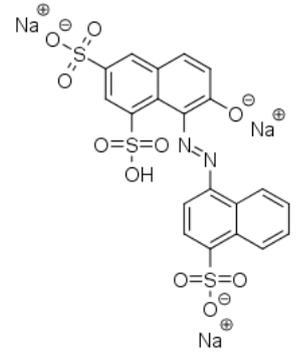


- Was ist mit dem „ $\cdot \text{HCl}$ “ gemeint? Stellen Sie eine Vermutung auf, wie das HCl mit dem organischen Molekül reagieren kann und wie es deshalb in der Kristallstruktur eingebettet ist.
- Kennzeichnen Sie die Sulfonamid-Gruppe.
- Worauf beruht die Farbigkeit der Verbindung?
- Geben Sie die den Wellenlängenbereich (in nm) und den Wellenzahlen (in cm^{-1}) an, in dem Sie das Absorptionsmaximum erwarten, wenn die Verbindung rot gefärbt ist.

- e) Die Verbindung wird aus para-Aminobenzolsulfonsäureamid und 1,3-Diaminobenzol in einer zweistufigen Synthese hergestellt. Formulieren Sie für die erste der beiden Stufen die Reaktionsgleichung. Geben Sie weiterhin mehrere mesomere Grenzformeln des org. Produkts der ersten Stufe an.
- f) Begründen Sie, was bei der Reaktionstemperatur zu beachten ist.
- g) Benennen Sie den Reaktionstyp der zweiten Stufe.

2014_Sommer: Ponceau 4R

Ponceau 4R ist ein roter, wasserlöslicher, synthetischer Azofarbstoff, der als Lebensmittelfarbstoff (E 124) Verwendung findet (siehe Strukturformel rechts)



- a) Begründen Sie, weshalb die Verbindung wasserlöslich ist.
- b) Die Verbindung *Ponceau 4R* wird über eine Azokupplung hergestellt. Dabei dient der im unteren Teil der Abbildung stehende, kondensierte Aromat als Diazokomponente. Notieren Sie die Reaktionsgleichung der Azokupplung ausgehend vom Diazoniumion.
- c) Begründen Sie kurz, weshalb der in der Abbildung oben dargestellte Aromat als Diazoniumkomponente ungeeignet wäre.

2012_Sommer: Anilingelb – ein mittlerweile verbotener Lebensmittelzusatzstoff

- a) Der Azofarbstoff Anilingelb kann aus Anilin als einzigem aromatischen Ausgangsstoff synthetisiert werden. Geben Sie die beiden Reaktionsgleichungen zur Synthese an.
- g) Warum ist Anilingelb als Lebensmittelfarbe heutzutage verboten?

2011_Sommer: Toluol

Geben Sie die Reaktionsgleichung zur Synthese von Toluol, ausgehend von Benzen an. Benennen Sie auch den hierbei erforderlichen Katalysator.

2011_Sommer: Nitrierung am Aromaten und Säurestärken aromatischer Säuren.

- a) Geben Sie in Strukturformeln und dazugehörigem Text den Mechanismus für die Nitrierung von Benzen an.
- b) Geben Sie die Bruttoreaktionsgleichung für die Herstellung von Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) ausgehend von Phenol an.
- c) Warum erfolgt die entsprechende Dreifachnitrierung von Benzen im Vergleich zur Dreifachnitrierung von Phenol viel langsamer?
- d) Ordnen Sie Pikrinsäure, Phenol, 2-Nitrophenol und Benzoesäure einen der folgenden pK_S -Werte zu und begründen Sie Ihre Zuordnung: 10,0; 7,2; 4,2; 0,3

2010_2011_Winter: Dimethylbenzen

- a) Geben Sie den genauen Namen und Strukturformel von allen Isomeren an, die auf den allgemeinen Namen „Dimethylbenzen“ hören.
- b) Begründen Sie, welche Reaktionsbedingungen für eine Seitenkettenchlorierung und welche für eine Chlorierung am aromatischen Kern notwendig sind und benennen Sie notwendige Hilfsstoffe.
- c) Welches der Isomere ergibt bei der Chlorierung am aromatischen Kern nur ein Isomer als Reaktionsprodukt? Begründen Sie.
- d) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von 3-Methylphenol mit NaOH_{aq} an.
- e) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von 3-Methylanilin mit HCl_{aq} an.

2008_2009_Winter: Elektrophile Substitution und Azokupplung

Der Farbstoff 2,4-Diaminoazobenzol soll in einer mehrschrittigen Synthese ausgehend von Benzen hergestellt werden.

- Geben Sie die Reaktionsgleichung für die einfache Nitrierung von Benzen in Strukturformeln an. Welcher Katalysator wird in der Praxis eingesetzt?
- Vergleichen Sie die Reaktivität von Nitrobenzen im Vgl. zu Benzen. (incl. Begründung)
- Geben Sie die Strukturformel für das zweifach nitrierte org. Produkt an. Begründen Sie die Regioselektivität der Zweitsubstitution.
- Formulieren Sie die Redoxgleichungen für die Reduktion von Nitrobenzen zum Anilin mit verschiedenen Reduktionsmitteln. Redox1: Zinn als Reduktionsmittel in salzsaurer Lösung, wobei Zinn-(IV)-chlorid entsteht. Redox2: Wasserstoff als Reduktionsmittel (an Nickel-Katalysator).
- Wie kann aus Anilin das Phenyldiazoniumchlorid gebildet werden? Geben Sie Reaktionsbedingungen und Reaktionsgleichung an!
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Azokupplung mit 1,3-Diaminobenzen als Kupplungskomponente.

2008_Sommer: Acidität von Aromaten (Wahlquali Sommer 2008)

- Ordnen Sie diese Aromaten jeweils einen der folgenden pK_s -Werte zu:
4-Nitrobenzoesäure, Benzoesäure, 4-Methylphenol, Phenol. pK_s : 3,4; 4,2; 10,0; 10,2
- Wie lässt sich von Benzen als Ausgangsstoff in einer mehrstufigen Synthese 4-Nitrobenzoesäure herstellen. Formulieren Sie die passenden Reaktionsgleichungen.

2007_Sommer: Synthese von *m*-Chlorphenol (So 2007, WQ)

Die Synthese von *m*-Chlorphenol kann in folgenden Stufen erfolgen

- Nitrierung von Benzen
 - Chlorierung von Nitrobenzen
 - Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe
 - Diazotierung
 - Erwärmung der Lösung der Diazoniumverbindung
- Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichungen
 - Warum kann *m*-Chlorphenol nicht durch direkte Synthese aus Phenol hergestellt werden?
 - Zur Synthese von *m*-Chlorphenol wird von 25 g Benzen ausgegangen. Die Auswaage ergab 10,4 g *m*-Chlorphenol. Berechnen Sie die Ausbeute.
 - Aus der Diazoniumverbindung kann auch 1,3-Dichlorbenzen hergestellt werden. Stellen Sie die entsprechende Reaktionsgleichung auf.

2007_2008: Winter: Phenole und Derivate

Durch Reduktion von *p*-Nitrophenol kann *p*-Aminophenol hergestellt werden. *p*-Aminophenol soll mit einer geeigneten Substanz aus folgender Liste zu einem Azofarbstoff umgesetzt werden: Benzen, Nitrobenzen, Phenol, Benzoesäure

Begründen Sie Ihre Auswahl und formulieren Sie mit Strukturformeln die schrittweise Synthese des Azofarbstoffs ausgehend von *p*-Aminophenol.

2005_2006 Winter: Reaktionen von Aromaten

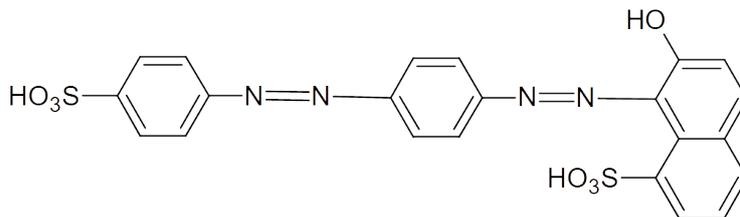
Aus Aminobenzen (Anilin) soll Phenyldiazoniumchlorid hergestellt werden.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit Hilfe von Strukturformeln.
- In Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid wird das Diazoniumchlorid anschließend in einer SANDMEYER-Reaktion umgesetzt. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit Strukturformeln.

2004_2005: Winter Azofarbstoffe

Einer der ersten Azofarbstoffe war das *Crocein-Orange*, das im Jahre 1878 von der Firma BAYER auf den Markt gebracht wurde. Zur Synthese dieses Farbstoffes wird *p*-Aminobenzensulfonsäure als Diazokomponente und Anilin als Kupplungskomponente eingesetzt.

- Der erste Schritt zur Synthese ist die Diazotierung. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Diazotierung unter Verwendung von Strukturformeln.
- Welcher pH-Wert und welche Temperatur sollte bei der Diazotierung gewählt werden? Begründen Sie ihre Meinung.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die sich anschließende Kupplungsreaktion.
- Welchen Einfluss haben die Substituenten der Diazokomponente und der Kupplungskomponente auf die Kupplung. Begründen Sie ihre Antwort.
- Welcher pH-Wert sollte bei der Kupplung eingehalten werden? Kurze Begründung.
- Die abgebildete Strukturformel zeigt den Farbstoff *Croceinscharlach*. Geben Sie an welche Wasserlöslichkeit Sie für diesen Farbstoff erwarten. Begründen sie Ihre Antwort.

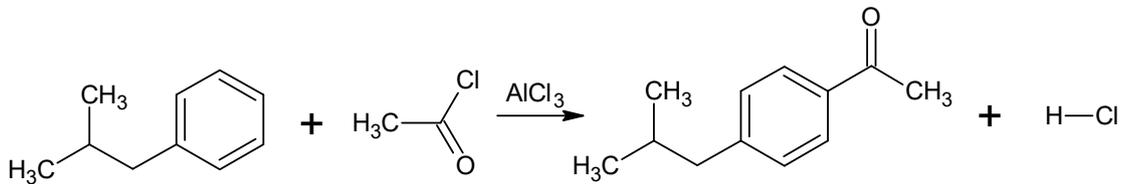


Lösungshinweise ohne Gewähr

Viele Antworten sind aus didaktischen Gründen stark verkürzt. Bitte machen Sie mich auf Fehler oder Verständnisschwierigkeiten per E-Mail aufmerksam, das kommt auch allen anderen Azubis zugute!

2021_Sommer: Erste Schritte zur Herstellung von Ibuprofen

a)



b) Friedel-Crafts-Acylierung. Elektrophile aromatische Substitution.

c) H₂. Raney-Nickel oder Pd o.ä.

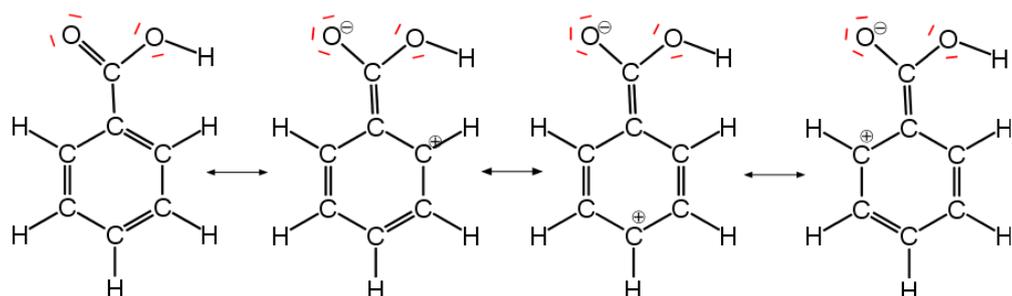


Der erste Schritt bei der Synthese von Ibuprofen ist die Umsetzung von Isobutylbenzen (2-Methylpropyl-benzen) mit Acetylchlorid (Essigsäurechlorid) mit Aluminiumchlorid als Katalysator

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit Strukturformeln.
- Geben Sie Namen der Reaktion (benannt nach den Wissenschaftlern) und den Namen des Reaktionsmechanismus an.
- Die Sauerstofffunktion des Reaktionsprodukts soll zu einer Hydroxylgruppe hydriert werden.
 - Geben Sie den erforderlichen Reaktionspartner und ein häufig genutzten heterogenen Katalysator für die Hydrierung an.
 - Zeigen Sie, dass es anhand der sich hierbei um eine Redoxreaktion handelt. Organische Substituenten können bei Bedarf mit R₁, R₂ etc. abgekürzt werden.

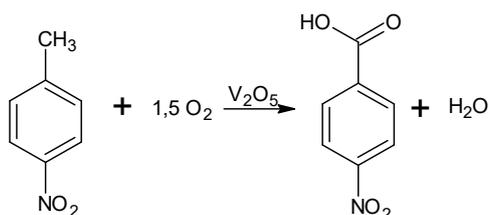
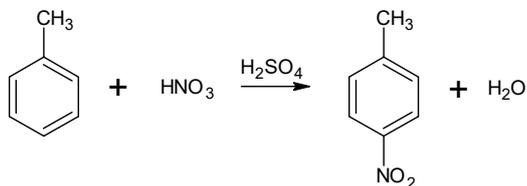
2018_2019: Winter: Nitrierung von Benzoesäure und Toluol

a) Die Carboxylgruppe besitzt einen (-)-M-Effekt und zieht Ladungsdichte aus dem aromatischen Kern heraus. Gleichzeitig besitzt die Carboxylgruppe auch einen negativen induktiven Effekt, wodurch sich die Elektronendichte des Rings noch weiter verringert. Beides wirkt desaktivierend auf den Aromaten, der Angriff eines Elektrophils wird also erschwert. Weiterhin entstehen positive Partialladungen von allem in ortho- und para-Position, so dass das Elektrophil dort nicht angreift. Es entsteht also hauptsächlich m-Nitrobenzoesäure,



b) Nitrierungen werden mit Nitriersäure durchgeführt. Es handelt sich um ein Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure. Das bei der Reaktion dieser beiden Stoffe entstehende Nitrylkation ($^+\text{NO}_2$ oder in Strukturformeln: $\langle \text{O}=\text{N}^+=\text{O} \rangle$) ist das eigentliche Elektrophil.

c)



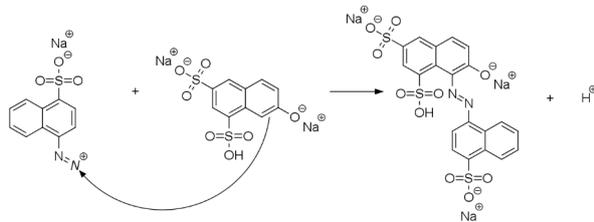
2016_Sommer: Sulfonamide

fehlt noch

2014_Sommer: Ponceau 4R

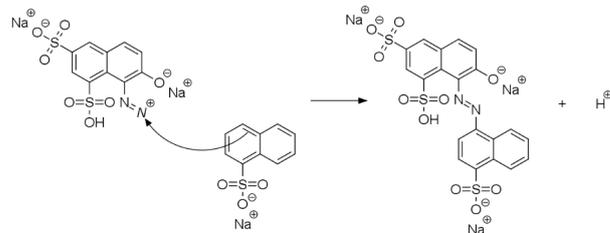
a) Im Molekül gibt es zahlreiche Gruppen die H-Brückenbindungen mit Wassermolekülen als Protonenakzeptor und/oder als Protonendonator eingehen können. Es handelt sich um die Sulfonat, Hydroxy- und Alkoxid-Gruppe ($\text{R}-\text{O}^-$). Hinzu kommt der polare Charakter der Ionen.

b)



Begünstigend wirkt sich aus, dass die Sulfonsäuregruppe und die Alkoxid-Gruppe (O^-) der Kupplungskomponente in die richtige Richtung dirigieren. Weiterhin erhöht die Sulfonatgruppe der Diazokomponente nicht die Ladungsdichte der Diazogruppe, so dass der elektrophile Charakter nicht gesenkt wird.

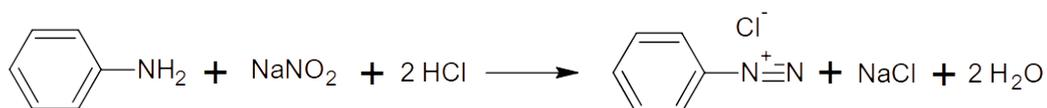
c) DIESE REAKTION FINDET KAUM STATT:



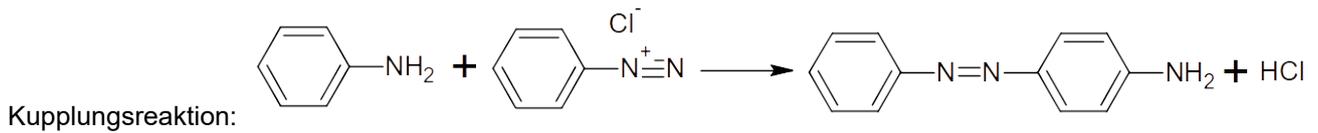
Gründe: Die Sulfonatgruppe der Kupplungskomponente ist eigentlich *meta*-dirigierend. Die Diazogruppe ist weiterhin weniger elektrophil, weil die Alkoxidgruppe und die Sulfonsäuregruppe am C-Atom das die Diazogruppe trägt, die Ladungsdichte erhöht.

2012_Sommer: Anilingelb – ein mittlerweile verbotener Lebensmittelzusatzstoff

a)



Diazotierung:



b) Viele Azofarbstoffe sind krebserregend.

2011_Sommer: Toluene

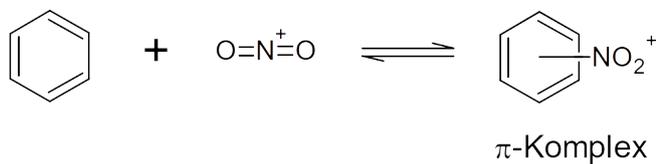
fehlt noch

2011_Sommer: Nitrierung am Aromaten und Säurestärken aromatischer Säuren.

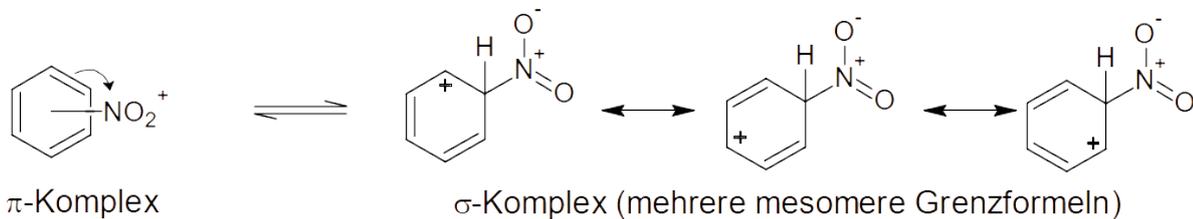
a) I. Zuerst muss sich in der Nitriersäure das Elektrophil bilden, das Nitroniumion (Nitryl-Kation):



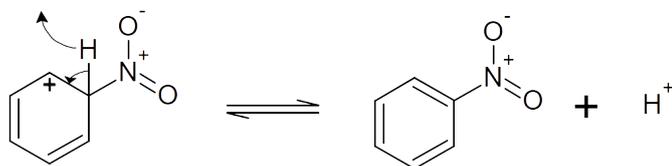
II. Das Nitroniumion kann sich an den Aromaten annähern und bildet mit dessen π -Elektronensystem erst ein lockeres Assoziat, den π -Komplex:



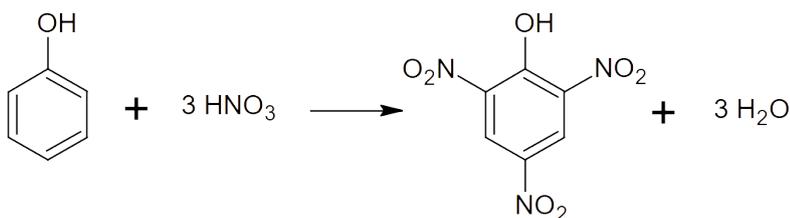
III. Aus dem π -Komplex heraus kann nun das Elektrophil den Aromaten angreifen, so dass sich der σ -Komplex bildet. Dieses ist resonanzstabilisiert: Die positive Ladung ist über weite Teile des Moleküls delokalisiert.



IV: Durch die Deprotonierung des σ -Komplex kommt es zur Rearomatisierung, wobei das Produkt entsteht.



b)



c) Phenol ist ein *aktivierter* Aromat, seine Reaktivität ist allgemein höher als die von Benzen. Das hängt damit zusammen, dass die OH-Gruppe einen (+)-M-Effekt besitzt und die Ladungsdichte im Ring erhöht. So kann ein

Elektrophil den Ring leichter angreifen. Der (+)-M-Effekt der OH-Gruppe ist stärker als der auf die hohe Elektronegativität des O-Atoms beruhende (-)-I-Effekt.

d) Bei der Zuordnung der pK_s -Werte hilft teilweise das Tabellenbuch.

Pikrinsäure: $pK_s = 0,3$. Wie der Name schon sagt, muss die Verbindung ausgeprägte Säureeigenschaften besitzen. Diese beruhen auf die (-)-I-Effekte und (-)-M-Effekte der drei Nitrogruppen, die Ladungsdichte aus dem Ring herausziehen. Der Ring selbst kompensiert den Ladungsmangel, durch Ladung die es vom O-Atom der OH-Gruppe bekommt. Dieses seinerseits kompensiert den Ladungsmangel indem es die Bindungselektronen der Elektronenpaarbindung zum H-Atom noch stärker zu sich zieht. Die OH-Bindung wird noch polarer als sie es aufgrund des Elektronegativitätsunterschiedes schon ist. Insgesamt kann die Bindung dadurch auch leichter das H^+ abspalten, wobei das O-Atom dann das Bindungselektronenpaar vollständig bekommt.

Benzoessäure: $pK_s = 4,2$. Hier ist die typische Säurestärke einer Carboxylgruppe zu sehen, die an einem organischen Kohlenwasserstoffrest hängt (wie etwa auch Essigsäure oder Propansäure). Der acide Charakter ist auf die Carbonylfunktion zurückzuführen, die einen (-)-I-Effekt ausübt. Weiterhin kann die negative Ladung des Carboxylat-Ions (hier das Benzoat-Ion) über die Carboxylgruppe delokalisiert werden.

2-Nitrophenol: $pK_s = 7,2$. Durch die Nitrogruppe muss diese Verbindung saurer sein als Phenol selbst, so dass sie einen niedrigeren pK_s -Wert besitzt als Phenol. Begründung: Wie bei der Pikrinsäure (*siehe oben*), nur ist eben nur eine Nitrogruppe vorhanden.

Phenol: $pK_s = 10,0$. Phenol ist nur eine sehr schwach acide Substanz, eine wässrige Phenollösung reagiert nahezu neutral. Die geringe Acidität beruht darauf, dass die negative Ladung des Phenolats resonanzstabilisiert werden kann, d.h. dass sie über das aromatische System verteilt werden kann. Auch ist die OH-Bindung im Phenol etwas polarer als eine OH-Gruppe die an einen aliphatischen Rest gebunden ist, da das freie Elektronenpaar des O-Atoms auch über den Ring delokalisiert werden kann (+M-Effekt der OH-Gruppe!). Das daraus resultierende Ladungsdefizit gleicht das O-Atom durch noch stärkeres Anziehen der Bindungselektronen der OH-Bindung aus.

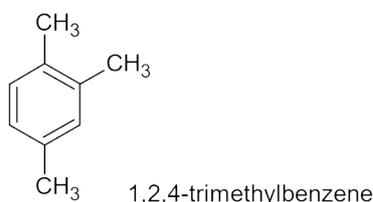
2010_2011_Winter: Dimethylbenzen

a) *ortho*-Dimethylbenzen, *meta*-Dimethylbenzen, *para*-Dimethylbenzen

b) Seitenkettenchlorierung: „SSS“-Regel: Sonne, Siedehitze, Seitkette, Diese Bedingungen sind nötig. weil es sich um eine Radikalische Substitution handelt. Durch diese beiden Reaktionsbedingungen werden einige der vorgelegten Chlormoleküle (Cl_2) in Radikale gespalten, und damit die Chlorierung gestartet werden.

„KKK“-Regel, Kälte, Katalysator, Kern: Um eine Seitenkettenchlorierung weitgehend zu unterbinden wird hier nicht erhitzt. Um die Reaktion in akzeptabler Geschwindigkeit ablaufen zu lassen, muss statt dessen ein Katalysator benutzt werden, hier $FeCl_3$. (Eisen(III)-chlorid)

c) Methylreste sind *ortho*- und *para*-dirigierend. Setzt man das 1,4-Dimethylbenzen (*para*-Dimethylbenzen) ein, so ist die Substitution in *para*-Position wegen der Methlgruppe nicht möglich. Es kann nur zur *ortho*-Substitution kommen. Das einzige mögliche Reaktionsprodukt ist



d) Mit NaOH wird das Phenol deprotoniert.

e) Mit HCl_{aq} wird die Aminogruppe protoniert.

2008_2009_Winter: Elektrophile Substitution und Azokupplung

a) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Als Katalysator dient Schwefelsäure.

b) Nitrobenzen ist im Vergleich zu Benzen deaktiviert, weil es sich bei der Nitrogruppe um einen (-)-M-Substituent handelt.

c) $\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$: Als (-)-M-Effekt ist die Nitrogruppe *meta*-dirigierend. Dies kann man damit erklären, dass bei einem *meta*-Angriff mehr stabile mesomere Grenzformeln des σ -Komplexes existieren, als bei einem *ortho/para*-Angriff. So ist die zu überwindende energetische Hürde beim *meta*-Angriff kleiner, da der σ -Komplex insgesamt energieärmer ist.

d) Redox mit Sn

Oxidation: $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 4 \text{e}^-$

Reduktion: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + 6 \text{e}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Redox: $3 \text{Sn} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + 12 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Sn}^{4+} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Redox mit Gegenionen: $3 \text{Sn} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + 12 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{SnCl}_4 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

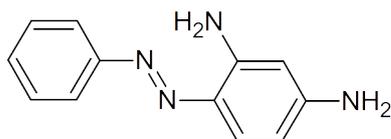
Redox mit H_2

Redox: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

e) Es handelt sich um eine Diazotierung in die saurer kalter Lösung durchgeführt wird. Gründe für diese Reaktionsbedingungen können in der Lösung zur Aufgabe 4.4b) nachgelesen werden.

f) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2]^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{-NH}_2)_2 + \text{HCl (aq)}$

Der elektrophile Angriff erfolgt in *ortho/para*-Position zu den beiden Aminogruppen der Kupplungskomponente.



2008_Sommer: Acidität von Aromaten

a)

- 4-Methylphenol: $\text{pK}_s = 10,2$; Die Methylgruppe erhöht die Ladungsdichte im Ring und verringert die Polarität der OH-Gruppe. => schwächer sauer als Phenol
- Phenol: $\text{pK}_s = 10$; im Vergleich zu Carbonsäuren ist Phenol nur eine schwache Säure, die Hydroxylgruppe hat trotz der Aromaten-Nachbarschaft nur eine geringe Tendenz zur H^+ -Abspaltung.
- Benzoesäure: 4,2: Die Carboxylgruppe macht es deutlich saurer als die beiden vorangegangenen Verbindungen.
- 4-Nitrobenzoesäure: 3,4 Wegen der Verringerung der Ladungsdichte durch den (-)-M-Substituent (Nitrogruppe) ist die Polarität der OH-Gruppe in der Carboxylfunktion höher, so dass sich leichter H^+ abspaltet.

b) Zuerst kann in einer Friedel-Crafts-Alkylierung die Methylgruppe etabliert werden. Die anschließende Nitrierung erfolgt bevorzugt in *para*- und *ortho*-Position. Zum Abschluss wird die Methylgruppe mit einem geeigneten Oxidationsmittel zur Carboxylgruppe oxidiert, z.B. mit molekularem O_2 .

2007_2008: Winter: Phenole und Derivate

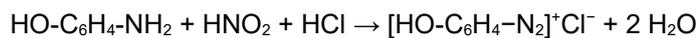
Die Reduktion kann z.B. mit Fe oder mit Zn oder mit H₂ erfolgen. Eine analoge Reaktionsgleichung für die Umsetzung mit Fe findet sich in Aufgabe Nr. 1 (*siehe dort*).

Für die Umsetzung mit H₂ lautet die Reaktionsgleichung: HO-C₆H₄-NO₂ + 3 H₂ +→ HO-C₆H₄-NH₂ + 2 H₂O

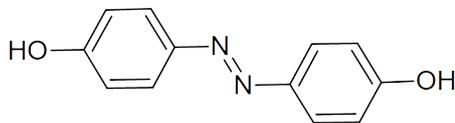
Die Azokupplung muss mit einem **aktivierten Aromaten** erfolgen, bei dem die Ladungsdichte des Rings im Vgl. mit Benzen erhöht ist. Der einzige aktivierte Aromat aus der Auswahlliste ist das Phenol. Bei Nitrobenzen und Benzoesäure ist der aromatische Ring durch negative induktive und mesomere Effekte der Ersts substituenten deaktiviert. (im Vgl. zu Benzen).

Die Schritte der Azokupplung ausgehend von p-Aminophenol sind folgende.

Umwandlung in ein Aryldiazonium-Salz mit HNO₂ und HCl.

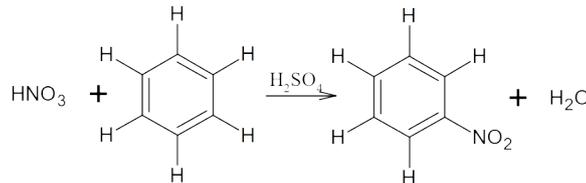


eigentliche Azokupplung:

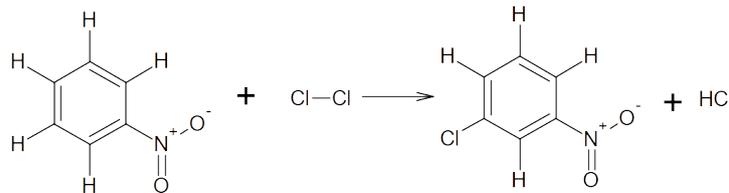


2007_Sommer: Synthese von *m*-Chlorphenol

a) Nitrierung von Benzen: Es handelt sich um eine elektrophile Substitution. Das eigentliche nitrierende Agens ist das Nitrylkation (=Nitroniumion, NO₂⁺), das durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf HNO₃ entsteht.



Chlorierung von Nitrobenzen: Es handelt sich um einen elektrophilen Zweitsubstitution. Dabei ist der dirigierende Effekt der Nitrogruppe zu beachten, der als (-)-M-Substituent in *meta*-Stellung dirigiert.



Die **Reduktion** kann z.B. mittels H₂ oder mit Fe und saurer Lösung erfolgen.



Die **Diazotierung** geht vom aromatischen Amin und Salpetriger Säure aus. Zuerst wird das eigentliche diazotierende Reagenz, das Nitrosylkation (NO⁺) gebildet, das anschließend die Aminogruppe elektrophil angreift.



Verkochung zu Phenol: Bei der Erwärmung der wässrigen Lösung des Diazoniumsalzes spaltet sich N₂ ab, so dass ein Chlorphenylkation [Cl-C₆H₄]⁺ entsteht. Hier kann sich nun H₂O als Nukleophil anlagern, so dass nach anschließender Deprotonierung Cl-C₆H₄-OH entsteht. Da die N₂-Gruppe in *meta*-Stellung in Relation zur Cl-Gruppe liegt, entsteht dort auch die positive Ladung des Phenylkations, so dass *meta*-Chlorphenol.

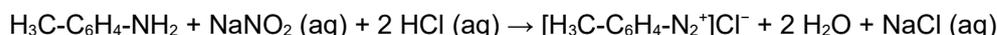
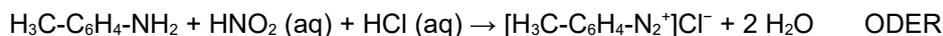
b) Da bei Phenol der (+)-M-Effekt der Hydroxylgruppe größer als der (-)-I-Effekt der Hydroxylgruppe ist, handelt es sich bei der OH-Gruppe um einen ortho-, para-dirigierenden Ersts substituenten. *m*-Chlorphenol würde bei der direkten Chlorierung also nur in Spuren oder geringer Ausbeute entstehen.

c) 25 g Benzen entsprechen 0,3201 mol Benzen. Daraus können theoretisch 0,3201 mol *meta*-Chlorphenol hergestellt werden. Das sind umgerechnet ca. 41,15 g. Da in der Realität nur 10,4 g Chlorphenol entstehen, beträgt die Ausbeute ca. 25,3%.

d) Hierbei handelt es sich um die SANDMEYER-Reaktion, bei der unter dem katalytischen Einfluss von Cu(I)-Chlorid über einen radikalischen Mechanismus 1,3-Dichlorbenzen entsteht: $[\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2]^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} + \text{N}_2$

2005_2006 Winter: Reaktionen von Aromaten.

1. Schritt: Diazotierung



2. Schritt: eigentliche SANDMEYER-Reaktion: Es entsteht Chlorbenzen

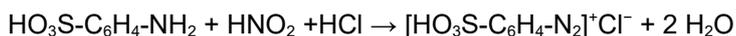


Nebenprodukte: Wegen des radikalischen Mechanismus können bei SANDMEYER-Reaktionen Diaryle als Nebenprodukte entstehen. hier: $\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$

Weiterhin kann die Zersetzung zu Phenol nicht vollständig unterdrückt werden: $\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$

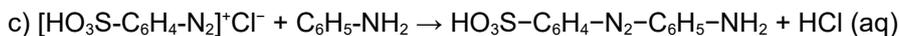
2004_2005_Winter: Azofarbstoffe

a) in Summenformeln lautet die Reaktion z.B.



b) Es muss in kalter Lösung gearbeitet werden: Das Produkt (Diazoniumsalz) würde sich sonst thermisch unter N_2 -Abspaltung zu Phenol zersetzen.

Es muss in saurer Lösung gearbeitet werden: Nur so kann sich das Nitrosyl-Ion (NO^+) bilden, das anschließend das aromatische Amin angreift. Weiterhin verhindert der saure pH-Wert das vorzeitig die Azokupplung abläuft: Wenn schon etwas Diazoniumion (Reaktionsprodukt) vorhanden ist, könnte es noch unverbrauchtes Anilin vorzeitig elektrophil angreifen (Azokupplung). Durch den stark sauren pH-Wert wird jedoch die Aminogruppe von Anilin protoniert, und der Aromat kann nicht mehr elektrophil angegriffen werden.



d) Die Substituenten der Diazogruppe müssen durch Elektronenentzug mittels negativem induktiven oder negativem mesomeren Effekt, den elektrophilen Charakter des Aryldiazoniumions erhöhen. Ein dirigierender Einfluss wird dabei nicht ausgeübt.

Die Kupplungskomponente muss als aktivierter Aromat vorliegen. Entsprechend kommt es zur ortho-/para-Dirigierung. Da die *ortho*-Position aus sterischen Gründen gehindert ist, dirigiert der (aktivierende) Ersts substituent überwiegend in *para*-Position.

f) Die polare Hydroxylgruppe und Sulfonsäuregruppen, können zu H_2O -Molekülen aktive (wegen polar gebundenen H-Atomen) als auch passive (wegen freier Elektronenpaare an den O-Atomen) Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Weiterhin können in geringerem Ausmaß auch freie Elektronenpaare an den Stickstoffatomen passive H-Brücken zu H_2O -Molekülen ausbilden. Insgesamt kann man so von einer eher guten Wasserlöslichkeit ausgehen.