

FRIEDEL-CRAFTS -Reaktion

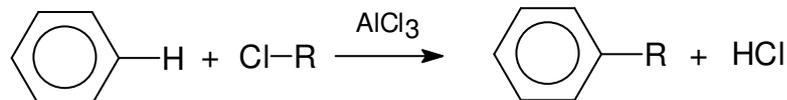
Die Friedel-Crafts-Reaktionen gehören zu den wichtigsten und bedeutendsten in der organischen Chemie. Sie eröffnen ein weites Feld der **organischen Synthese-Chemie**. Zum Verständnis ihrer Prinzipien gehört die Kenntnis der elektrophilen aromatischen Substitution.

Es ist zweckmäßig, die Friedel-Crafts-Reaktion zu untergliedern, und zwar in die **Friedel-Crafts-Alkylierung**, das ist die Einführung von Alkyl-Gruppen (bzw. Alkyl-Aryl-Gruppen) in aromatische Systeme, und in die **Friedel-Crafts-Acylierung**, das ist die Einführung von Acylgruppen in Aromaten.

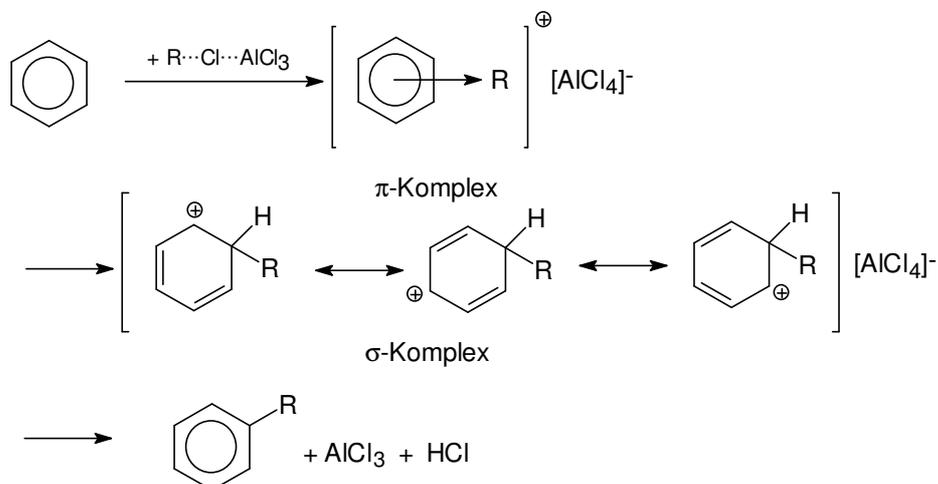
Hinweis: Alkyl-Gruppen = Alkan-Reste
Aryl-Gruppen = Aromatischer-Rest
Acyl-Gruppe = $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \diagdown \end{array}$

I. FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung

Bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart katalytischer Mengen von wasserfreiem Aluminiumchlorid entstehen – oft unter heftiger Halogenwasserstoffentwicklung – alkylierte Kohlenwasserstoffe, z.B.



Der **Mechanismus der Alkylierung** läßt sich folgendermaßen deuten: Das AlCl_3 hat die Tendenz, das Halogenatom des Alkylhalogenids zum Komplex, z.B. $[\text{AlCl}_4]^-$, zu binden. Hierbei braucht es zu keiner völligen Trennung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung zu kommen. Das stark positiviert C-Atom des Alkylhalogenids greift das aromatische π -Elektronensystem *elektrophil* an:



Der primär entstehende π -Komplex stabilisiert sich zu einem positiv geladenen σ -Komplex, dessen Ladung delokalisiert ist. Bis zu dieser Stufe verläuft die Reaktion völlig identisch mit der der elektrophilen Addition an C=C-Doppelbindungen. Während jedoch beim Olefin ein Anion addiert wird, erfolgt am Benzolkern die Abspaltung eines Protons unter Rückbildung des energetisch begünstigten aromatischen Systems.

Beispiel:

Darstellung von Triphenylmethan aus Trichlormethan und Benzol (Lehrerversuch)

Reagenzglas (18 mm x 180 mm), Uhrglasschale
Benzol, Trichlormethan (Chloroform), Aluminiumchlorid (wasserfrei),
konzentrierte Ammoniaklösung

Durchführung

In ein völlig trockenes Reagenzglas werden zu 1 g wasserfreiem Aluminiumchlorid 5 ml Benzol (Krebsklasse A1) und danach etwa 0,5 mL Trichlormethan tropfenweise hinzugegeben.

Vorsicht! Wasserfreies Aluminiumchlorid reagiert heftig mit Wasser!

Nach dem Einsetzen der Reaktion wird neben die Öffnung des Reagenzglases eine geöffnete Flasche mit konzentrierter Ammoniaklösung gehalten. Nachdem die Gasentwicklung im Reagenzglas beendet ist, wird etwas von der Flüssigkeit auf eine Uhrglasschale filtriert. Nach einiger Zeit ist das restliche Benzol und Trichlormethan verdunstet.

Auswertung

Auf der Uhrglasschale bleibt als fester Stoff Triphenylmethan zurück. Aus Benzol und Trichlormethan entsteht durch eine Friedel-Crafts-Alkylierung das Triphenylmethan
Chlorwasserstoff entweicht, und bildet mit Ammoniak einen weißen Rauch von Ammoniumchlorid.

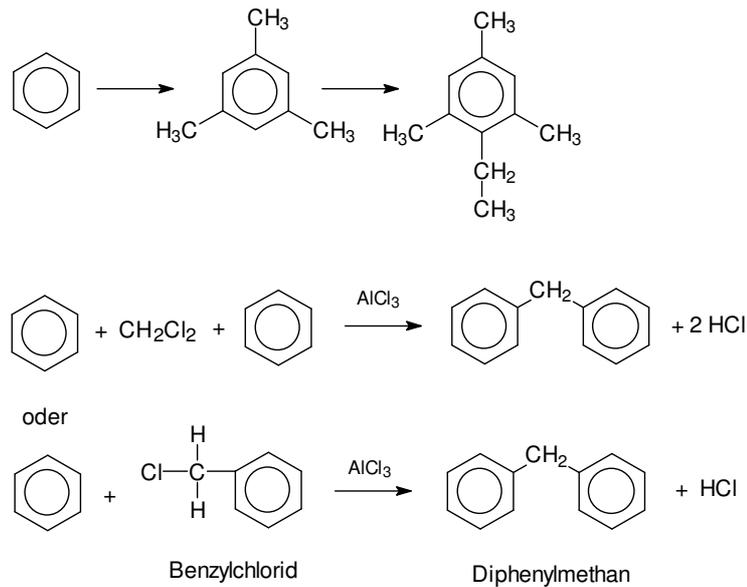
Aufgabe:

Formuliere für die obige Reaktion das Reaktionsschema an. Welche Strukturformel hat Triphenylmethan?

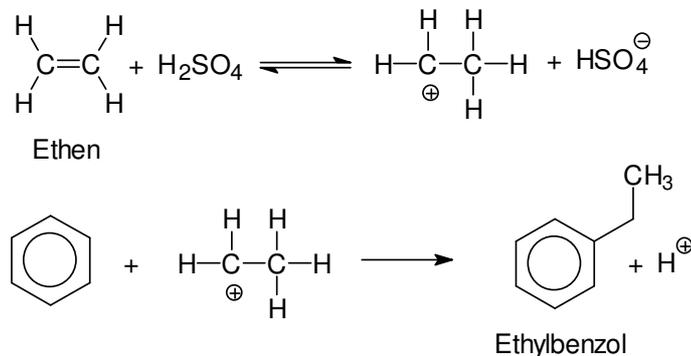
Durch den Eintritt von Alkylgruppen in den Ring erhöht sich die Basizität des aromatischen Systems. Infolge der basischeren Eigenschaften gegenüber dem nichtsubstituierten Ring kann die Alkylierung weitergehen,- nur im großen Überschuß von Aromaten sind Monoalkyl-Substitutionsprodukte möglich.

Die Friedel-Crafts-Alkylierungs-Reaktion ist eine gut brauchbare Methode zur Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten. So lassen sich z.B. im Benzol nacheinander alle Wasserstoffatome durch Alkyl- bzw. Alkyl-Aryl-Reste ersetzen.

Schematisch:



Anstelle von Alkylhalogeniden lassen sich auch Alkene zur Alkylierung von Benzol verwenden. Durch Protonierung mit Schwefelsäure entstehen stark elektrophile *Carbeniumionen* (oder *Carbokationen*). Die Reaktion von Benzol mit Ethen führt zu Ethylbenzol, das durch Dehydrierung in Styrol überführt wird. Aus diesem stellt man durch Polymerisationen *Polystyrol* her.

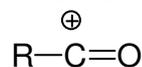


II. Friedel-Crafts-Acylierung

Die Acylierung aromatischer Ringsysteme nach Friedel-Crafts ist die wichtigste Synthese rein aromatischer oder gemischt aromatisch-aliphatischer Ketone. Im wesentlichen wendet man Elektrophile wie Säureanhydride oder Säurehalogenide -Säurechloride werden bevorzugt - als Acylierungsmittel in Gegenwart von Lewis-Säuren für die meist sehr glatt verlaufende Reaktion an.

Das Reaktionsprinzip

Die genannten Elektrophile, Säureanhydride und Säurehalogenide, werden unter dem Einfluß von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Elektronenakzeptor erfolgt die Bildung von Acylium-Kationen

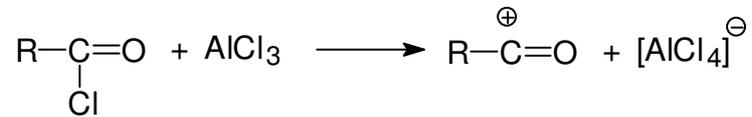


Die positiv geladenen Acyl-Ionen reagieren mit den aromatischen Systemen.

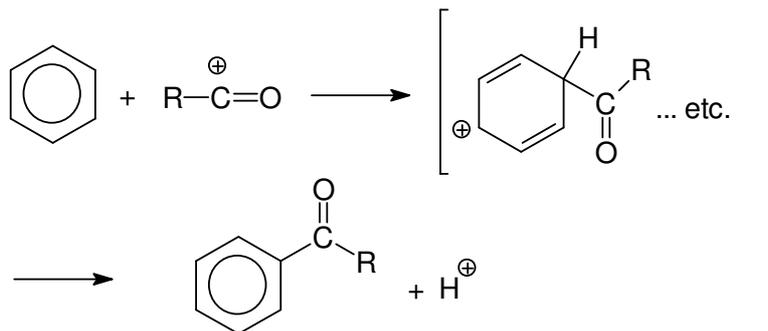
Die Reaktion vollzieht sich in zwei Schritten:

1. Bildung des positiv geladenen Acyl-Kations:

Säurechlorid als Reagens:

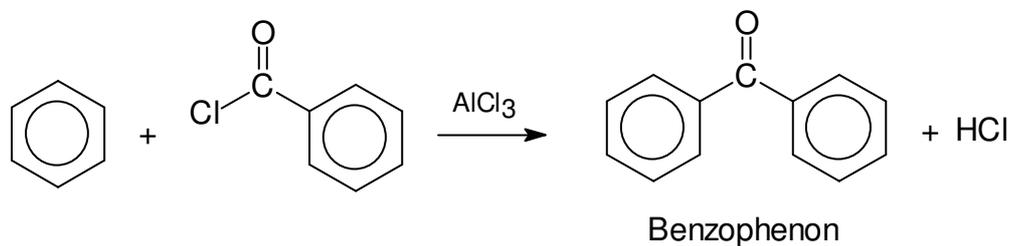


2. Angriff des Elektrophils auf das aromatische System:



Beispiel:

Darstellung von Benzophenon (Diphenylketon)



Aufgaben zur Selbstkontrolle:

1. Stellen Sie dar, wie aus Acetylchlorid und Benzol mit Hilfe von Aluminiumchlorid Acetophenon (Methylphenylketon) zu erhalten ist