

Gruppenpuzzle

Thema: Elektrophile Substitution an Aromaten

Unterthemen:

- Sulfonierung
- Nitrierung
- Friedel-Crafts-Alkylierung
- Azokupplung

Voraussetzung: Mechanismus der elektrophilen Substitution am Beispiel der Bromierung von Benzol

Kurs: LK 13 (Chemie)

Gruppen: 4 Gruppen á 4 Teilnehmer (16 Kursteilnehmer)

Literatur:

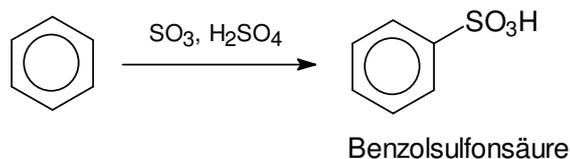
1. ETH-Zürich, Handreichungen aus dem Internet
2. Lissautzki, Organische Chemie
3. Graeb, Organische Chemie

Sulfonierung: Eine reversible Substitution

Konzentrierte Schwefelsäure reagiert bei Raumtemperatur nicht mit Benzol, sieht man von Protonenübertragungen ab. Als *sulfonierendes Reagens* wird daher eine reaktivere Form dieser Säure, die „rauchende Schwefelsäure“ verwendet, in der Schwefeltrioxid (SO_3) gelöst vorliegt. Z.T. entsteht sie auch durch Autoprotolyse der Schwefelsäure ($2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$)

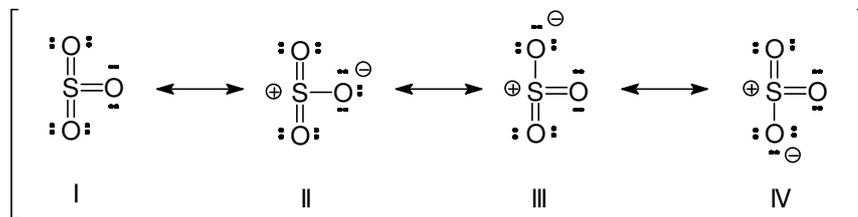
Auf diesem Wege wird formal ein Wasserstoff-Atom des Benzolrings durch eine *Sulfonsäure* (SO_3H -) Gruppe ersetzt. Es entsteht *Benzolsulfonsäure*.

Sulfonierung von Benzol

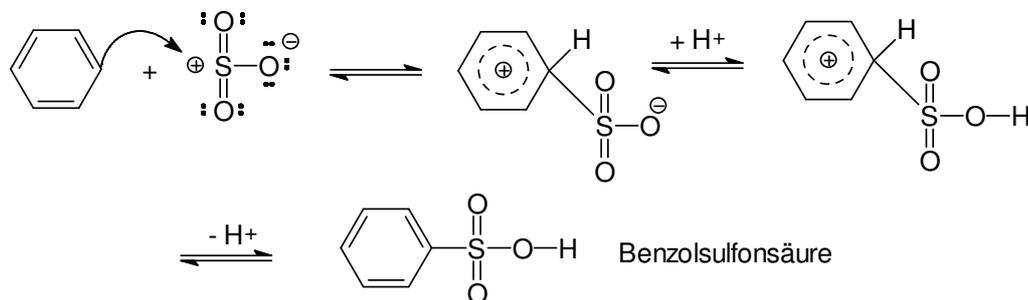


Der Befund, daß in „rauchender Schwefelsäure“ die Geschwindigkeit der Sulfonierung ihrem SO_3 -Gehalt proportional ist (reines SO_3 selbst sulfoniert sehr rasch), läßt darauf schließen, daß SO_3 die eigentliche reaktive Spezies ist.¹ Das SO_3 -Molekül ist so elektrophil, daß mit Benzol direkt reagiert. Anschließend entsteht durch Protonentransfer das Produkt Benzolsulfonsäure.

Mesomerie am Schwefeltrioxid



Mechanismus der aromatischen Sulfonierung

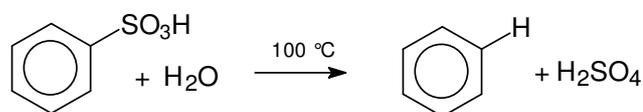


Die Sulfonierung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Da die «Rück-Reaktion» bei nicht allzu hoher Temperatur jedoch ziemlich langsam verläuft, ist die Bildung der Sulfonsäure praktisch irreversibel. Das Gleichgewicht kann jedoch auf die Seite der Edukte verschoben werden, wenn Schwefeltrioxid durch Reaktion mit Wasser

¹ Die handelsübliche rauchende Schwefelsäure enthält ungefähr 8% Schwefeltrioxid in konzentrierter Säure.

entfernt wird. Erhitzt man daher den sulfonierten Aromaten in wässriger Schwefelsäure, kehrt sich die Sulfonierung vollständig um.

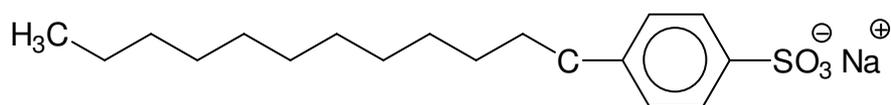
Umkehrung der Sulfonierung



Die reversible Reaktion der Sulfonierung kann man sich bei mehrschrittigen Synthesen dadurch zu nutze machen, dass man unerwünschte Reaktionen an reaktionsfähigen Positionen des Aromaten vorübergehend durch die SO_3H -Gruppe blockiert und so weitere Substituenten in andere Stellungen dirigiert. Solche zum Schutz eingeführte Gruppen werden auch *Schutzgruppen* genannt. Da sich die Sulfonsäure-Gruppe zudem wieder leicht abspalten läßt, ist diese zugleich eine gute *Abgangsgruppe*.

Die große technische Bedeutung der aromatischen Sulfonsäuren als Zwischenprodukte zur Herstellung vieler anderer Verbindungen beruht vor allem darauf, dass die Einführung von SO_3H -Gruppen in aromatische Ringe diese *hydrophil* macht. Beispielsweise enthält die Mehrzahl der synthetischen **Farbstoffmoleküle** eine oder (meist) mehrere Sulfonsäure-Gruppen.

Bei der Sulfonierung langkettiger Alkylbenzole entstehen **Alkylbenzolsulfonsäuren**, deren Natriumsalze als waschaktive Substanzen (anionische Tenside) verwendet werden. Dodecylbenzolsulfonat ist das wichtigste Alkylbenzolsulfonat und im Gegensatz zu den früher üblichen verzweigten Alkylbenzolsulfonaten biologisch abbaubar.



Natriumdodecylbenzolsulfonat

Wichtige Derivate der Benzolsulfonsäure sind die **Sulfonamide**, von denen einige wegen ihrer antibakteriellen Wirkung als Arzneimittel eingesetzt werden. Ihre Wirkungsweise besteht darin, bakterielle Enzyme, die die Synthese der Folsäure katalysieren, kompetitiv zu hemmen. Mit der Entdeckung der Antibiotika rückten die Sulfonamide immer mehr in den Hintergrund.

Experiment 1: Sulfonierung von tert-Butylbenzol

Durchführung:

In einem großen Reagenzglas werden 10 mL konzentrierte Schwefelsäure und tert-Butylbenzol unter Eiskühlung gemischt. Die klare Lösung gibt man dann unter Eiskühlung in 50 mL gesättigte Natriumchlorid-Lösung. Anschließend wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet.

Entsorgung:

Der Niederschlag in eine PE-Folie eingeschweißt und in den Entsorgungsbehälter „Organische Feststoffe“ gegeben

Experiment 2: Sulfonierung von Naphtalin

Schutzmaßnahmen: Schutzbrille, Schutzhandschuhe, Adsorptionsröhrchen
(Vermeidung von Geruchsbelästigung)

Geräte: Reagenzglas (klein), Reagenzglas (groß), Becherglas (100 ml), Heizelement

Chemikalien: Naphtalin, konz. Schwefelsäure

Versuchsdurchführung:

Vorversuch:

Man versetzt eine Spatelspitze Naphthalin in einem Reagenzglas mit etwa 4 ml Wasser und schüttelt.

Durchführung:

Man versetzt in einem trockenen Reagenzglas eine kleine Spatelspitze Naphthalin mit 3 ml konz. Schwefelsäure und erhitzt ca. 10 min. vorsichtig im Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird zur Überprüfung der Wasserlöslichkeit des Reaktionsproduktes dieses in ein mit Wasser gefülltes großes Reagenzglas gegossen.

(Zur Abtrennung der aromatischen Sulfonsäure aus dem Reaktionsgemisch kann man sich die Tatsache zu nutze machen, dass ihre Bariumsalze – im Gegensatz zu BaSO_4 – in Wasser leicht löslich sind. So kann überschüssige Schwefelsäure durch Ausfällung mit BaCl_2 leicht abgetrennt werden. Soll hier nicht durchgeführt werden!)

Entsorgung:

Das Reaktionsprodukt kann in den Ausguß gegeben werden.

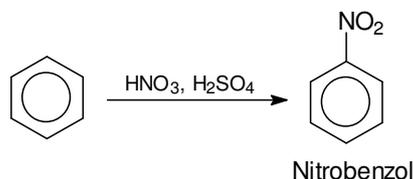
Fragen zur Selbstkontrolle:

1. Erklären Sie, warum das SO_3 -Molekül so elektrophil ist, dass es Benzol direkt angreift.
2. Formulieren Sie den Mechanismus für die Bildung von o-Toluolsulfonsäure aus Toluol. (o-Toluolsulfonsäure dient als Ausgangsstoff für die Synthese des gebräuchlichen Süßstoffs Saccharin).
3. Begründen Sie, weshalb durch das Anhängen von $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen an aromatische Systeme, diese wasserlöslich macht.
4. Formulieren Sie die Reaktion von Naphthalin mit H_2SO_4 . Welche Reaktionsprodukte sind denkbar?

Nitrierung

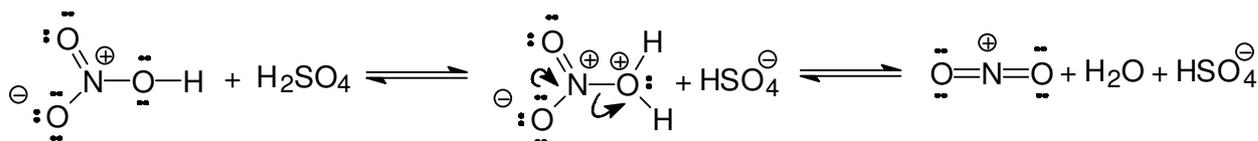
Die Reaktion von Benzol mit konzentrierter Salpetersäure in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure bei mäßig erhöhter Temperatur führt zur *Nitrierung* des Benzolrings.

Nitrierung von Benzol

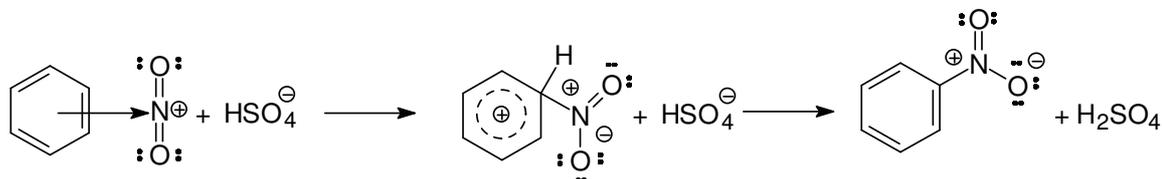


Da das Stickstoffatom in der Nitrogruppe von HNO_3 nicht elektrophil ist, muß es zuvor aktiviert werden. Dies geschieht durch die zugefügte Schwefelsäure, die die Salpetersäure protoniert, worauf diese ein Molekül Wasser abspaltet unter Ausbildung des stark elektrophilen NO_2^+ (**Nitryl-Kation** oder **Nitronium-Ion**)

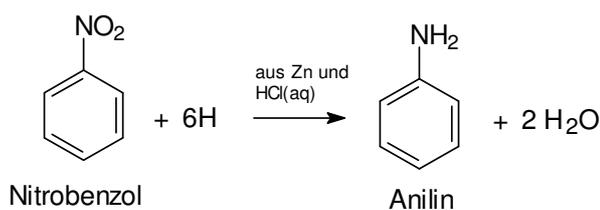
Bildung des elektrophilen Teilchens



Mechanismus der aromatischen Nitrierung



Die Nitrierung ist die weitaus wichtigste Methode zur Bildung von C–N-Bindungen an aromatischen Ringen und eine der wichtigsten aromatischen Substitutionsreaktionen. Die Bedeutung der Nitrierungsreaktionen ist darin begründet, daß *Nitroverbindungen* durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen in die *verschiedensten stickstoffhaltigen Verbindungen* überführt werden können. So kann beispielsweise Nitrobenzol mit naszierendem Wasserstoff² leicht zu Anilin (Aminobenzol) umgesetzt werden, das als Ausgangssubstanz für eine Unzahl weiterer Verbindungen, insbesondere Farbstoffe von großer Bedeutung ist (s. Gruppenthema »Diazotierung und Azokupplung«).



Experiment: **Nitrierung von Naphthalin**

²Frisch entstehender Wasserstoff, der noch nicht aus H_2 -Molekülen, sondern aus H-Atomen besteht und besonders reaktiv ist.

Gefahrenhinweis: Das Reaktionsprodukt ist giftig und steht im Verdacht, krebserzeugend zu sein!

Schutzmaßnahmen: Schutzbrille, Schutzhandschuhe, Abzug

Geräte: Reagenzglas, Becherglas (100 ml)

Chemikalien: Naphthalin, konz. Salpetersäure ($\rho = 1,4 \text{ g/ml}$, ca. 65%ig)

Versuchsdurchführung:

Eine Spatelspitze Naphthalin wird in einem Reagenzglas mit 2 ml konz. Salpetersäure versetzt und anschließend im Wasserbad schwach erwärmt. Die entstandene klare Lösung wird in ein Reagenzglas mit Wasser gegeben und dieses in ein Eisbad gestellt. Es fallen gelbe Kristalle aus.

Entsorgung:

Das Reaktionsprodukt wird in das Entsorgungsgefäß für organische Lösemittel gegeben.

Auswertung:

Formulieren Sie die zugehörige Reaktionsgleichung (Reaktionsschema).

Fragen zur Selbstkontrolle:

1. Warum verläuft die Nitrierung von Benzol nur unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure?
2. Formulieren Sie den Mechanismus für die Nitrierung von Toluol zu p-Nitrotoluol.
3. Warum kann bei der Nitrierung von Toluol auf den Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure verzichtet werden? (Hinweis! Konzentrierte Salpetersäure zeigt in geringem Maße eine Autoprotolyse: $3 \text{ HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$)
4. Stellen Sie Vermutungen darüber an, warum bei der Nitrierung von Naphthalin auf den Zusatz von konz. Schwefelsäure verzichtet werden kann.

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.

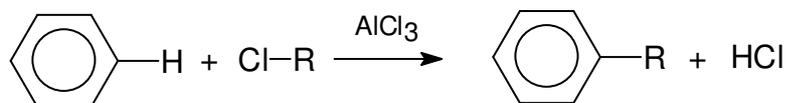
Hinweis: Alkyl-Gruppen = Alkan-Reste

Aryl-Gruppen = Aromatischer-Rest

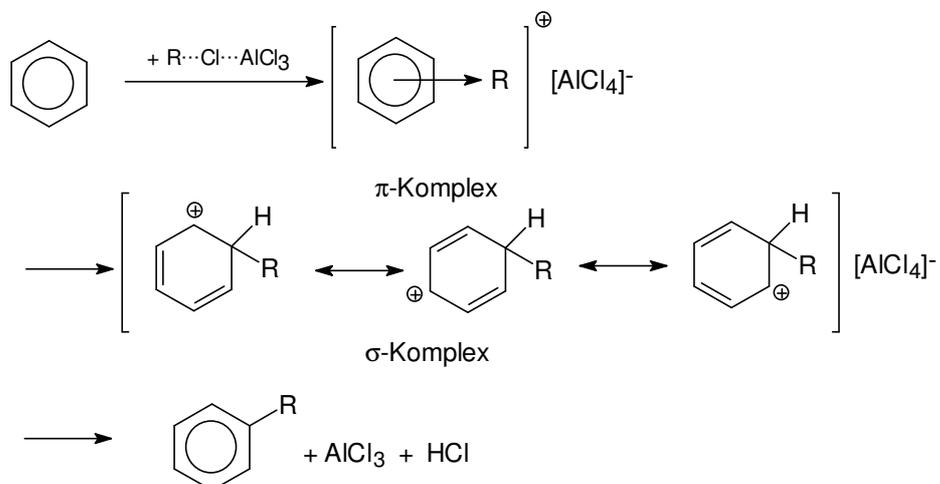
Acyl-Gruppe = $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$

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.

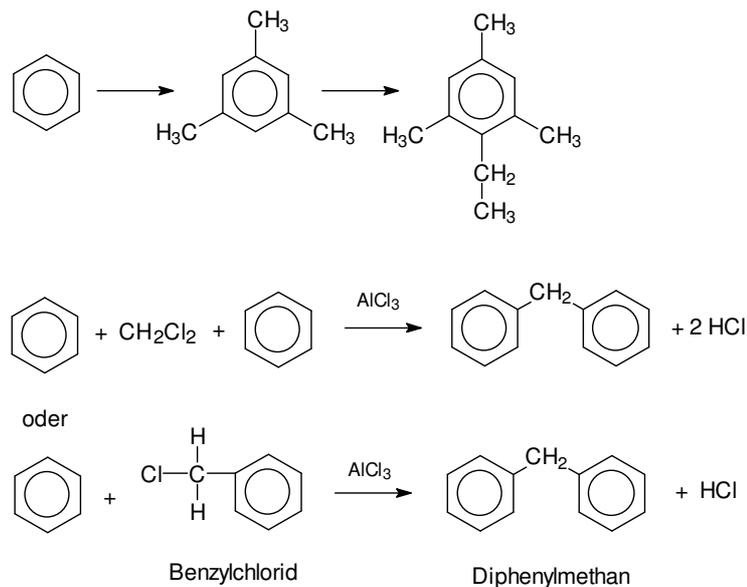
Aufgabe:

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

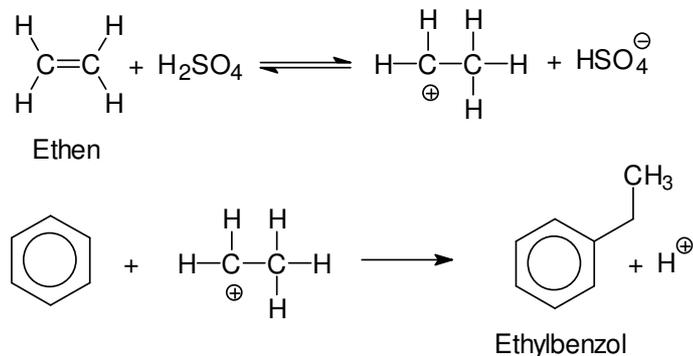
Durch den Eintritt von Alkylgruppen in den Ring erhöht sich die Basizität des aromatischen Systems. Infolge der basischeren Eigenschaften gegenüber dem nichtsubstituierten Ring kann die Alkylierung weitergehen,- nur im großen Überschuß von Aromaten sind Monoalkyl-Substitutionsprodukte möglich.

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.

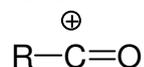


II. Friedel-Crafts-Acylierung

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

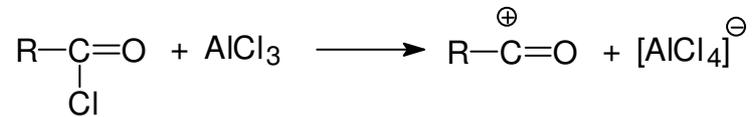


Die positiv geladenen Acyl-Ionen reagieren mit den aromatischen Systemen.

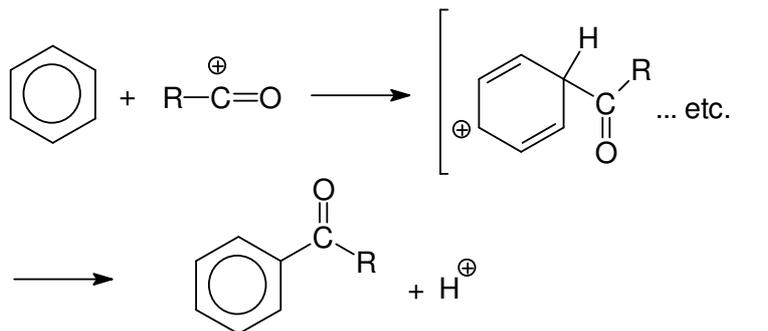
Die Reaktion vollzieht sich in zwei Schritten:

1. Bildung des positiv geladenen Acyl-Kations:

Säurechlorid als Reagens:

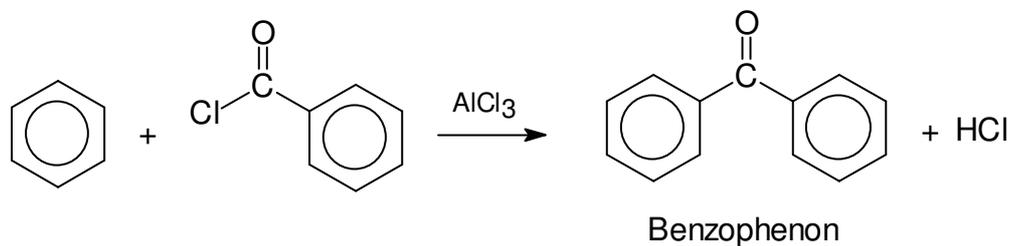


2. Angriff des Elektrophils auf das aromatische System:



Beispiel:

Darstellung von Benzophenon (Diphenylketon)

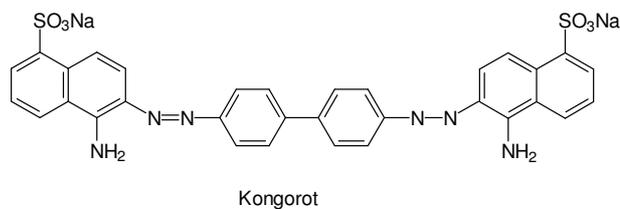
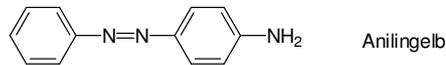


Aufgaben zur Selbstkontrolle:

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

Azokupplung

Azofarbstoffe stellen die größte Klasse künstlicher Farbstoffe dar. Gemeinsam ist ihnen die *Azo-Gruppe* $-\text{N}=\text{N}-$, die jeweils zwei kleinere aromatische Systeme zu einem größeren verknüpft.



Grenzformeln zweier Azofarbstoffe

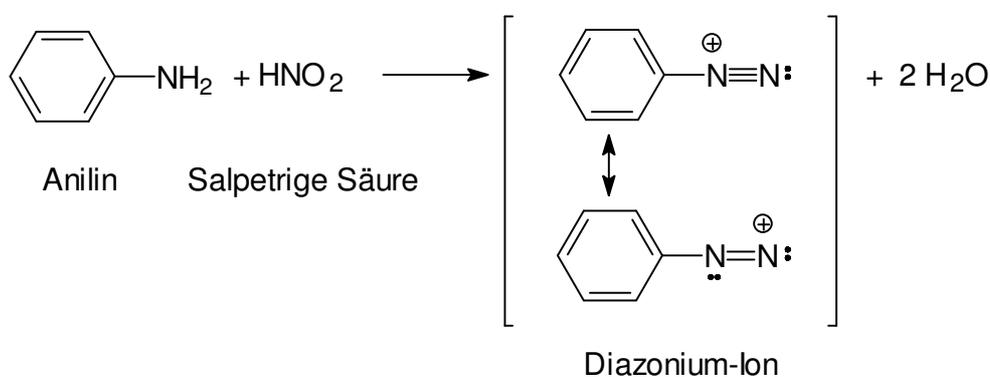
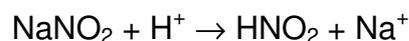
Mit der Synthese der Azofarbstoffe Ende des 19. Jahrhunderts eng verbunden ist der Aufschwung der chemischen Farbenindustrie, denn es gelang nun, Farbstoffe in allen Farbschattierungen und von erstaunlicher Brillanz herzustellen. Als Ausgangsstoff für Azofarbstoffe diente Anilin, ein Bestandteil des Steinkohlenteers. Heute machen die Azofarbstoffe etwa 70% des gesamten Farbstoffbereichs aus.

Die Synthese von Azofarbstoffen erfolgt in zwei Schritten: 1. der *Diazotierung des Anilins* oder eines Anilinderivats und 2. der anschließenden *Azokupplung* mit einer aromatischen Verbindung.

1. Schritt: Diazotierung

Aromatische Amine, so auch Anilin und seine Derivate, reagieren mit salpetriger Säure³ (gewonnen aus Natriumnitrit und Salzsäure) zu Diazonium-Ionen:

Reaktionsschema der Diazotierung



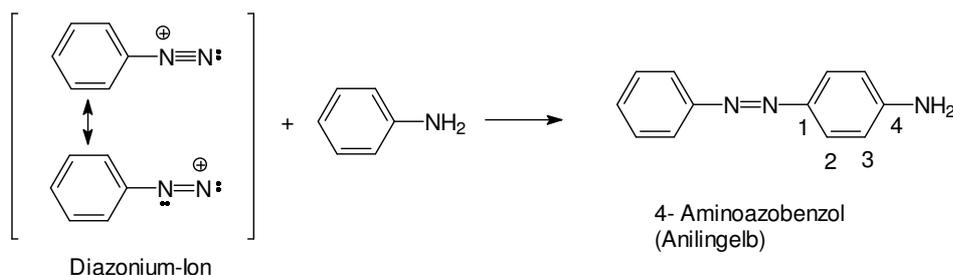
³ Salpetrige Säure ist instabil und muß daher frisch hergestellt werden.

Diazonium-Ionen zersetzen sich bei höheren Temperaturen leicht, daher muß die Diazotierung bei Temperaturen unter 5 °C durchgeführt werden.

2. Schritt: Azokupplung

Die Azokupplung ist eine typische elektrophile Substitutionsreaktion, in der das Diazonium-Ion als elektrophiles Teilchen wirkt. Als Kupplungskomponente werden aktivierte Aromaten wie Phenol- oder Anilinderivate eingesetzt.

Reaktionsschema der Azokupplung



Durch Variation der Diazokomponente und der Kupplungskomponente erhält man eine Vielzahl verschiedenster Azofarbstoffe in allen Farbnuancen. Die Seitengruppen beeinflussen die Eigenschaften dieser Farbstoffe. Eine Sulfonsäure-Gruppen beispielsweise macht die Farbstoffe wasserlöslich.

Experiment: *Synthese eines Azofarbstoffes*

Schutzmaßnahmen: Schutzbrille, Schutzhandschuhe, Abzug (evtl. Bildung nitroser Gase)

Geräte:

5 Bechergläser (250 ml, 100 ml, 50 ml)

Glaswanne

2 Meßzylinder

Glasstab

Wasserstrahlpumpe

Saugflasche mit Trichter

Rundfilter

Eis zum Kühlen

Chemikalien:

Sulfanilsäurelösung (0,5g in 5mL

Natronlauge)

Natronlauge ($c = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Natriumnitrit ($w = 0,8\%$)

Salzsäure ($c = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

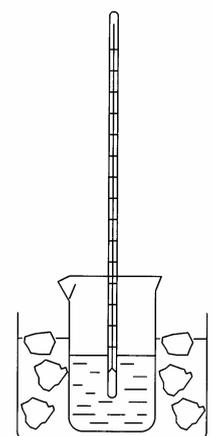
2-Naphthollsg. (0,4g in 5 mL Natronlauge)

dest. Wasser

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung:

I. Diazotierung

In das gekühlte Becherglas mit 25 ml Salzsäure wird ein Thermometer gestellt. Zuerst wird die Sulfanilsäurelösung in die gekühlte Salzsäure portionsweise eingerührt und die Mischung auf 0 °C heruntergekühlt. Danach erfolgt die Zugabe von 25 ml Natriumnitritlösung in kleinen Portionen. Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur der Mischung 5 °C nicht überschreitet. Gegebenenfalls Eis in die Mischung geben. Aromatische Diazoniumsalze sind in Lösung relativ stabil.



II. Azokupplung

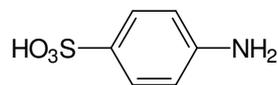
In die eisgekühlte Diazoniumlösung wird die 2-Naphthollösung eingerührt. Dabei fällt der Farbstoff aus und kann abfiltriert werden. Hautkontakt mit dem Azofarbstoff vermeiden. Welche Farben nimmt der Farbstoff im sauren bzw. alkalischen Medium an?

Entsorgung:

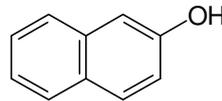
Der Farbstoff sowie das Filtrat werden in den Sammelbehälter „Organische Lösemittel“ entsorgt. Das Filterpapier soll im Behälter „feste Abfälle - organisch“ getrennt verpackt gesammelt werden. Die mit dem Farbstoff kontaminierten Glasgeräte werden mit Spiritus gespült und die Spülung in den Sammelbehälter „Organische Lösemittel“ gegeben.

Auswertung:

1. Welches Diazonium-Ion wird aus Sulfanilsäure gebildet?
2. Geben Sie die Formel des entstehenden Azofarbstoffes Orange II (2-Naphtholorange) an.



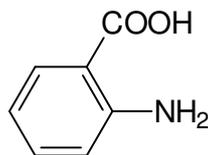
Sulfanilsäure



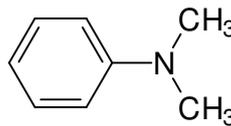
2-Naphthol

Fragen zur Selbstkontrolle:

1. Formulieren Sie die Synthese eines Farbstoffs aus Anthranilsäure und Dimethylanilin (Diazotierung und Azokupplung).



Anthranilsäure
Diazoniumkomponente



Dimethylanilin
Kupplungskomponente