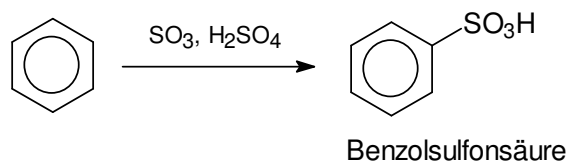


Sulfonierung: Eine reversible Substitution

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 ($2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$)

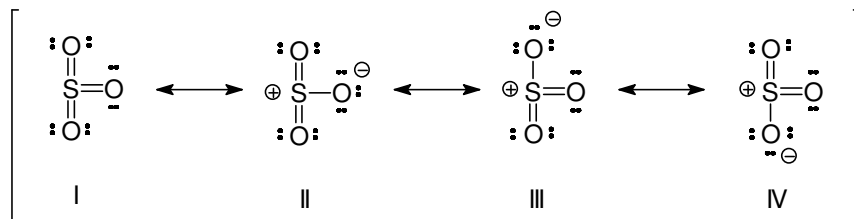
Auf diesem Wege wird formal ein Wasserstoff-Atom des Benzolrings durch eine *Sulfonsäure* (SO_3H -) Gruppe ersetzt. Es entsteht *Benzolsulfonsäure*.

Sulfonierung von Benzol

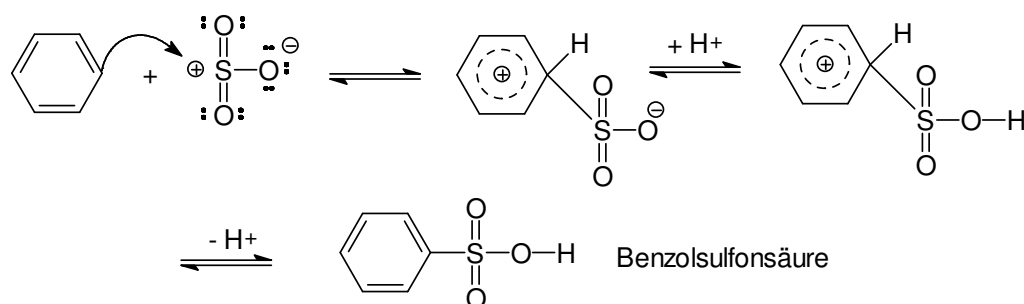


Der Befund, daß in „rauchender Schwefelsäure“ die Geschwindigkeit der Sulfonierung ihrem SO_3 -Gehalt proportional ist (reines SO_3 selbst sulfoniert sehr rasch), läßt darauf schließen, daß SO_3 die eigentliche reaktive Spezies ist.¹ Das SO_3 -Molekül ist so elektrophil, daß mit Benzol direkt reagiert.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

Mesomerie am Schwefeltrioxid



Mechanismus der aromatischen Sulfonierung

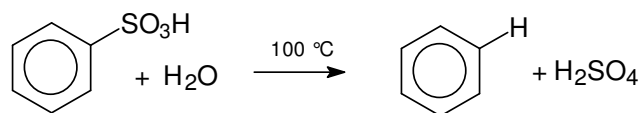


Die Sulfonierung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Da die «Rück-Reaktion» bei nicht allzu hoher Temperatur jedoch ziemlich langsam verläuft, ist die Bildung der Sulfonsäure praktisch irreversibel. Das Gleichgewicht kann jedoch auf die Seite der Edukte verschoben werden, wenn Schwefeltrioxid durch Reaktion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

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

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

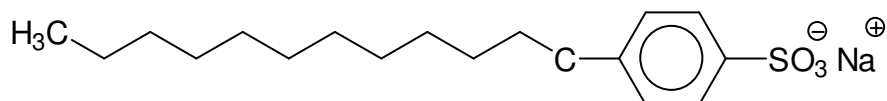
Umkehrung der Sulfonierung



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 Naphthalin

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

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

Chemikalien: Naphthalin, 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?