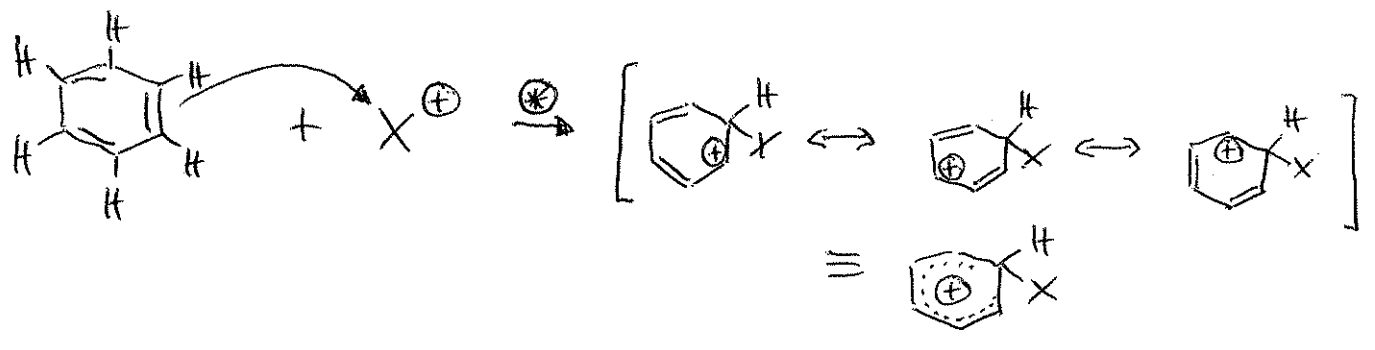
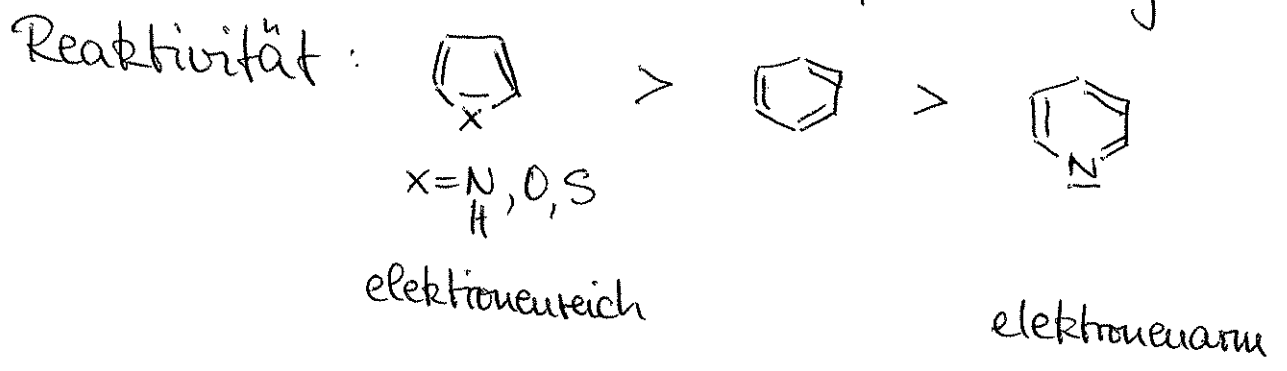


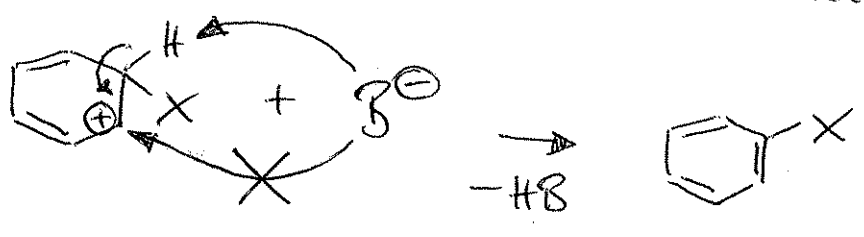
1c. Substitution am Aromaten

• Elektrophile Substitution

Aromaten (Ringsysteme mit konjugierten Doppelbindungen, $(4n+2) \bar{n}$ -Elektronen) reagieren leicht mit elektrophilen Reagenzien



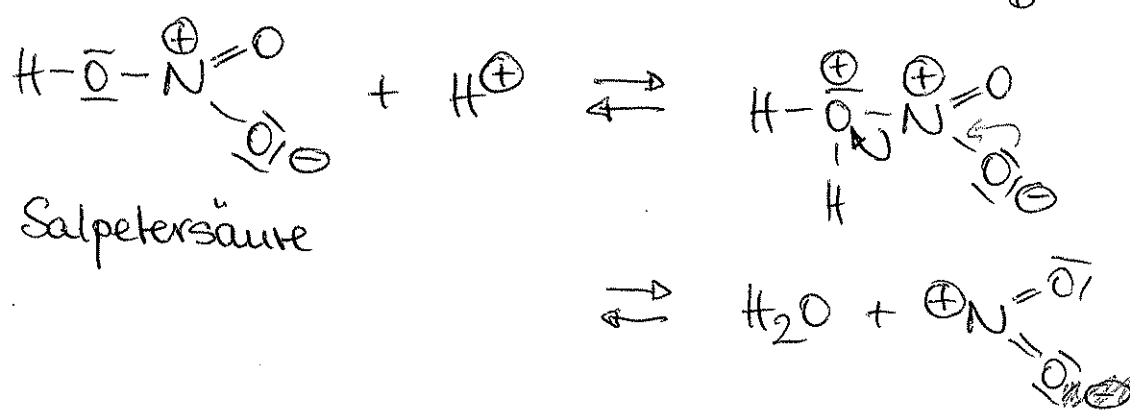
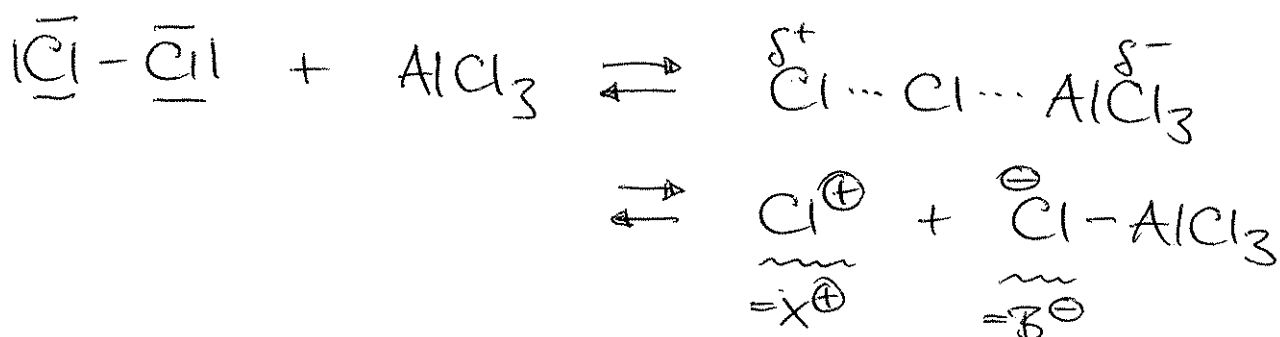
σ -Komplex:
nicht aromatisch, mesomeriestabil.



d.h. elektrophile Substitution besteht i.A. im Ersatz eines aromatisch gebundenen H-Atoms durch ein elektrophiles Reagenz.

- ⊗ geschwindigkeitsbestimmender Schritt
→ Reaktion 2. Ordnung

Vorgelagertes Gleichgewicht: Überführung des elektrophilen Reagens in reaktivere Form, meist durch Protone Säuren oder Lewis-Säuren



Reaktion zwischen nukleophilem Kern und Elektrophil ist umso leichter je basischer der Kern und saurer das Reagenz!

Substituenteneinfluss:



R = Alkyl

+1

-OH, -NR₂

+M > -1

-O⁻

+M, +1

Reaktivitäts-
erhöhung

R = -C(=O)
R, -CN, -NO₂

-M, -1

- Halogene

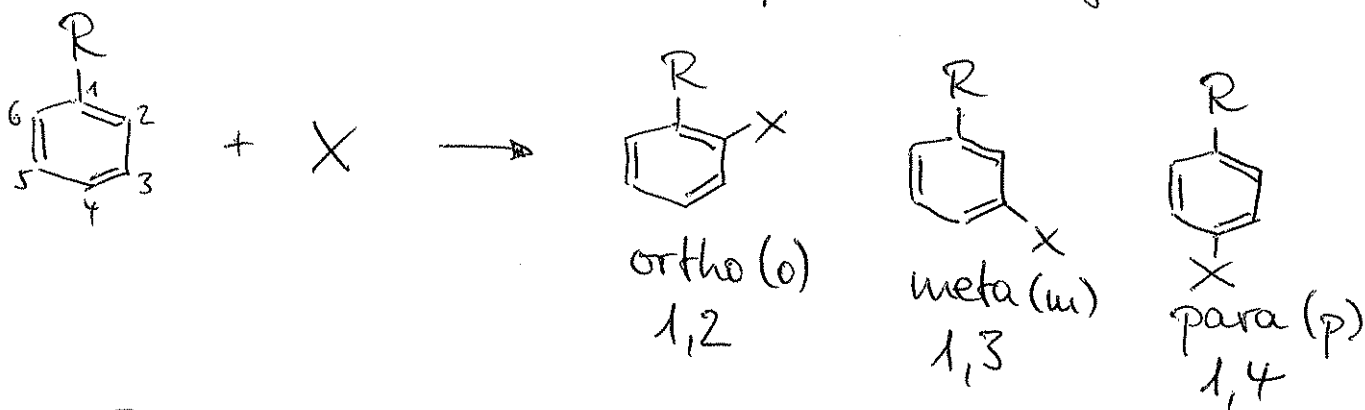
+M < -1

-NR₃⁺

-1

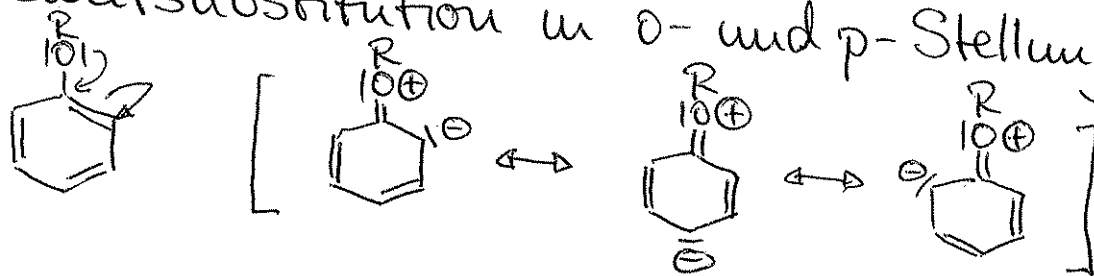
erniedrigung

Zweitsubstitution; empirische Regeln:



- Substituenten "erster Ordnung":
 Substituenten, die die Basizität des Aromaten erhöhen, und Halogene

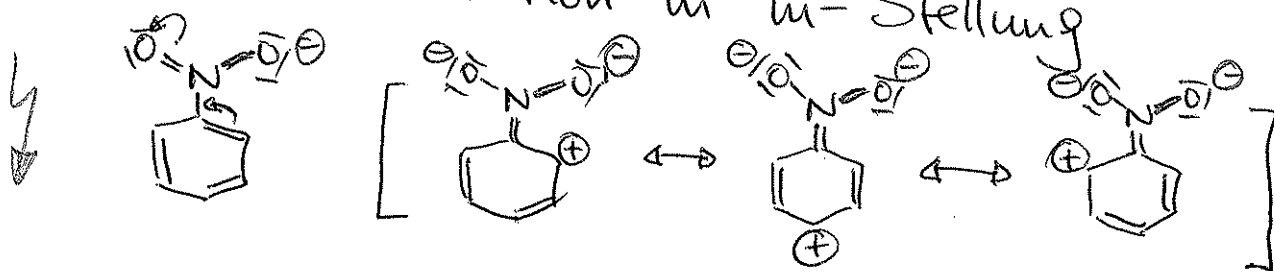
\rightarrow Zweitsubstitution in o- und p-Stellung



erhöhte Elektronendichte
 in o- und p-Stellung zum Substituenten

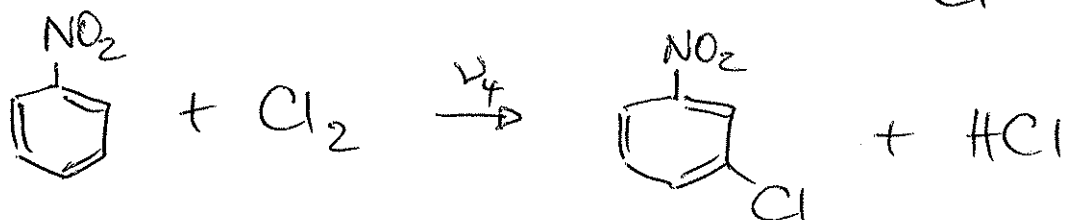
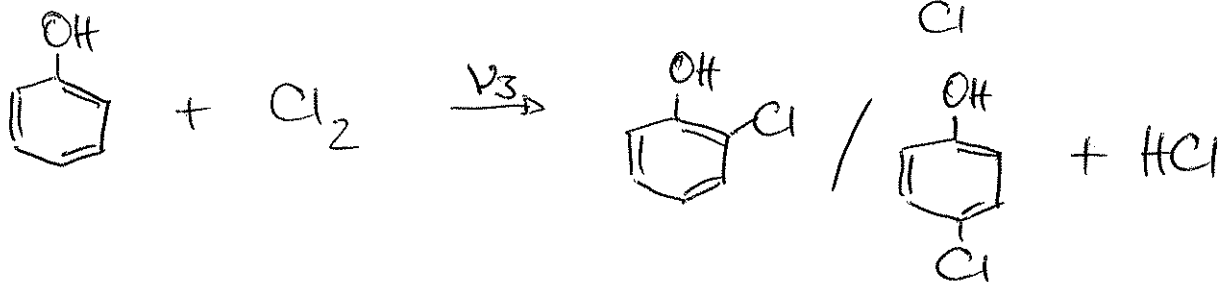
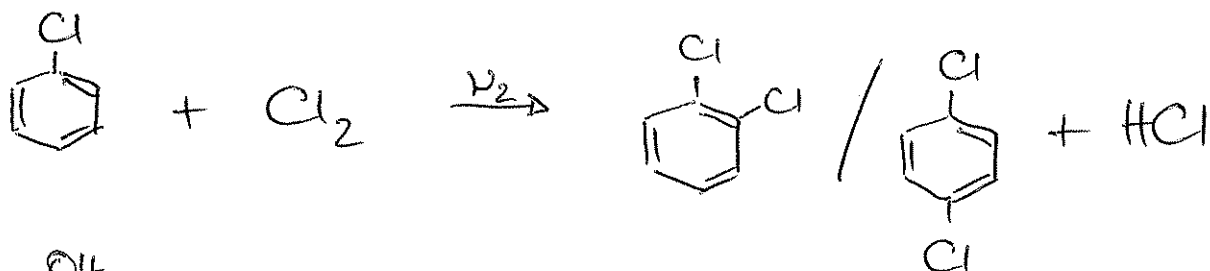
- Substituenten "zweiter Ordnung":
 Substituenten, die die Basizität des Aromaten erniedrigen, außer Halogene

\rightarrow Zweitsubstitution in m-Stellung



geringere Elektronendichte
 in o- und p-Stellung zum Substituenten

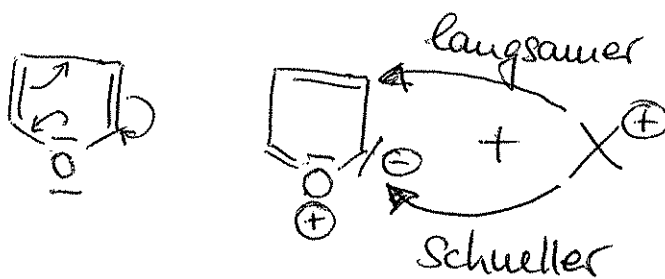
Beispiele



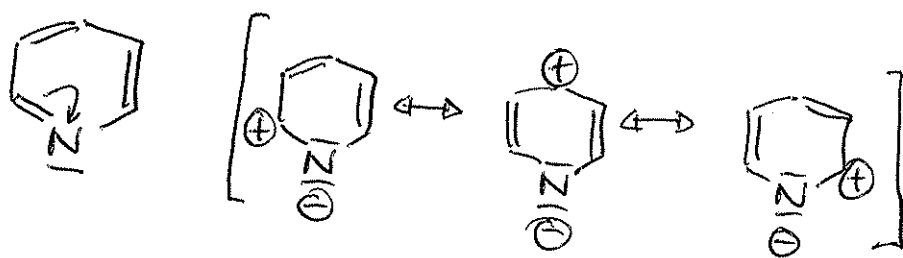
rel. Geschwindigkeiten: $v_3 > v_1 > v_2 > v_4$

Heteroaromaten:

elektronreich



elektronarm

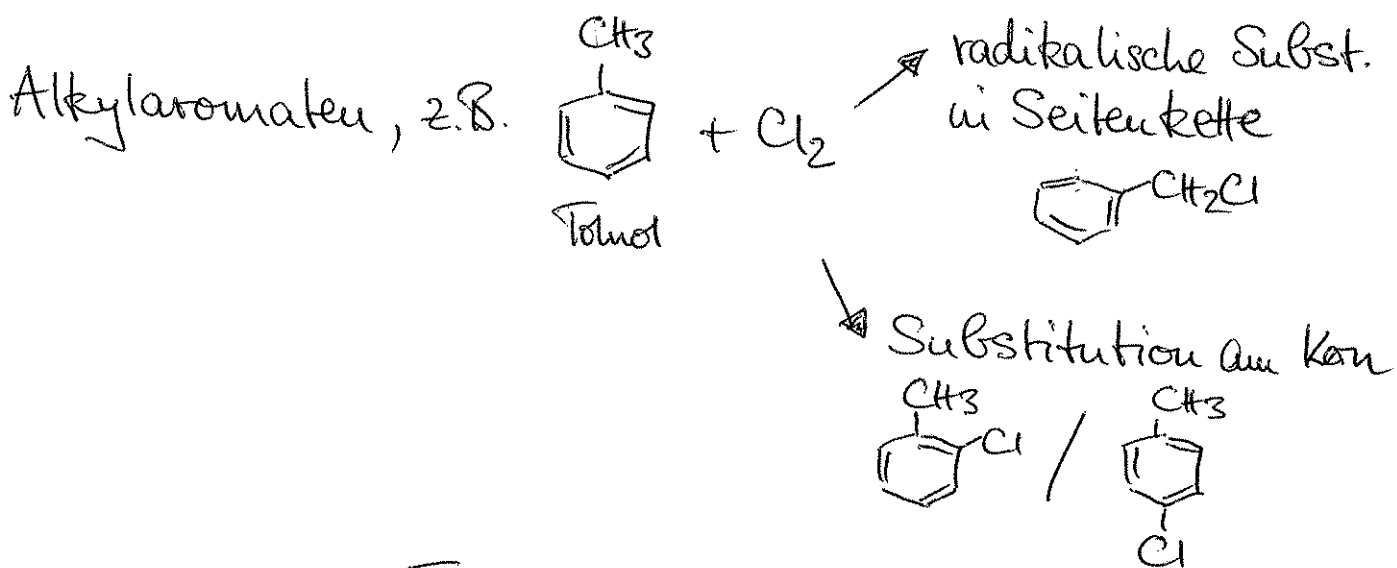


→ Substitution an ~~ortho~~ ^{my-} Stellung zum Heteroatom

Reaktionen

- Halogenierung: molekulare Halogene; Cl_2 , Br_2 , I_2
(nicht F_2 : Angriff $\text{C}=\text{C}$ und Abbau des Aromaten)

in stark polaren Lösungsmitteln oder
in Gegenwart von Lewis-Säuren
(AlCl_3 , FeCl_3 , ...)

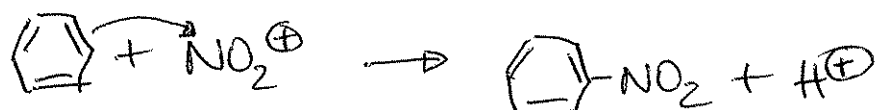
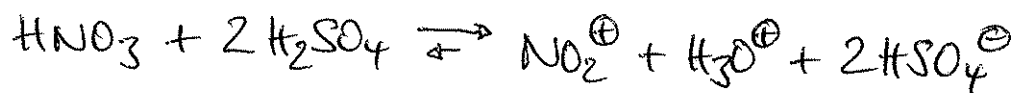


Faustregel:

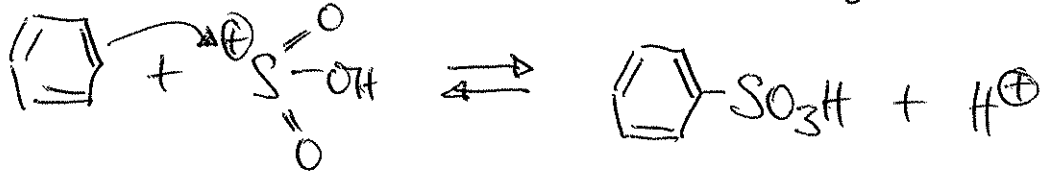
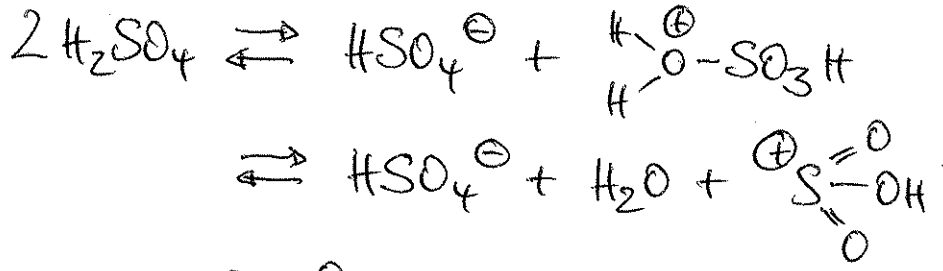
Siedehitze, Sonnenlicht \rightarrow Seitenkette "SSS"

Kälte, Katalysator \rightarrow Kern "KKK"

- Nitrierung: HNO_3 , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{NO}_2$
"Nitriersäure" Acetylinitrat:
hochexplosiv!

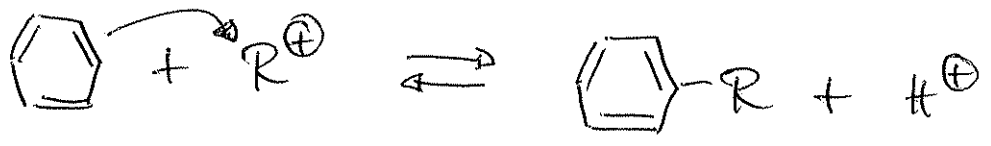
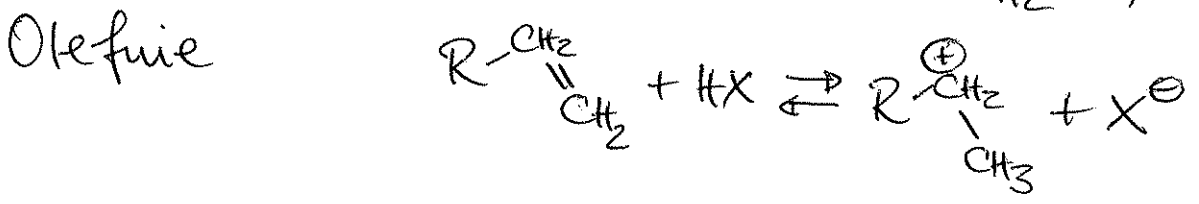
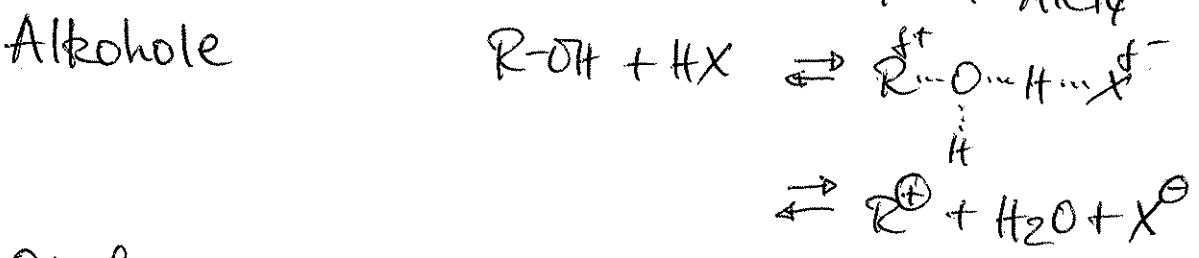
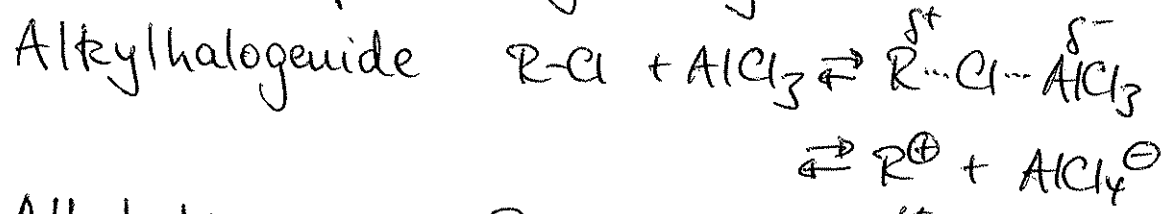


- Sulfonierung: 70-100% Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure (Oleum), Chlorsulfonsäure ClSO_3H



reversibel!

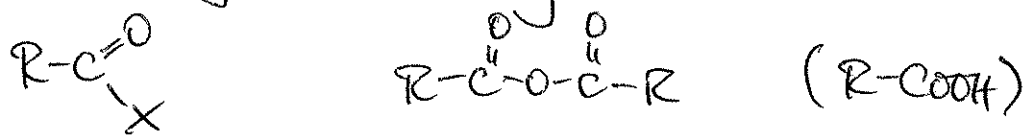
- Friedel-Crafts-Alkylierung:



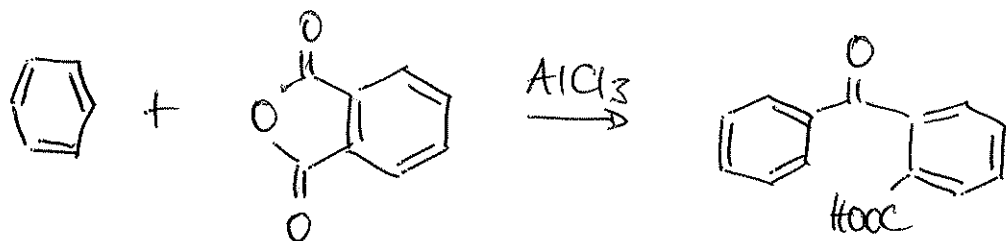
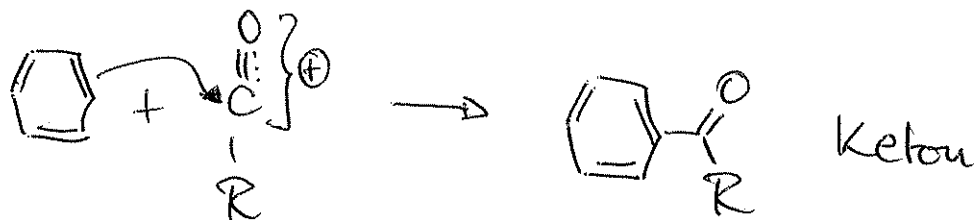
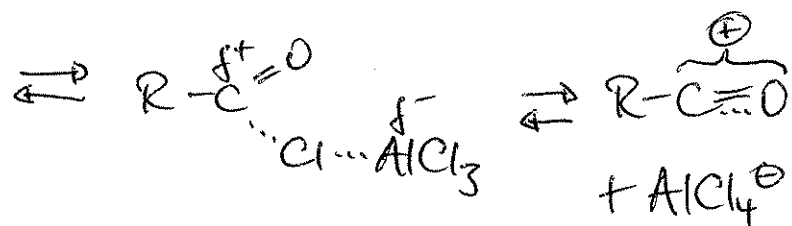
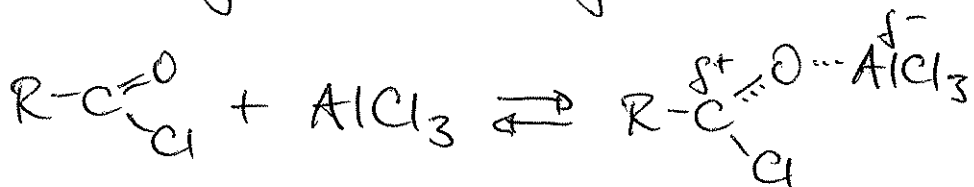
reversibel!

- Friedel-Crafts-Acylierung:

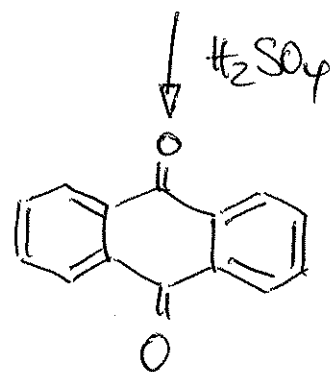
Carbonylverbindung + Lewis-Säure



Säurehalogenide -anhydride

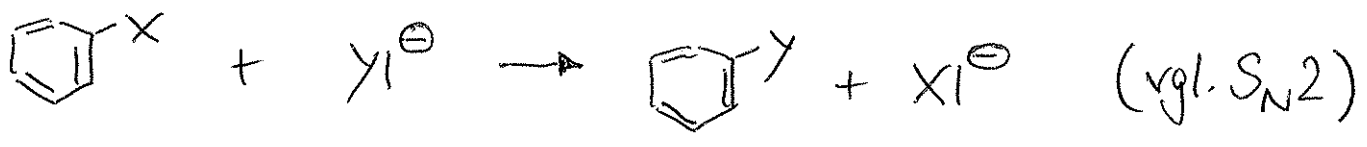


Phthalsäure-
anhydrid



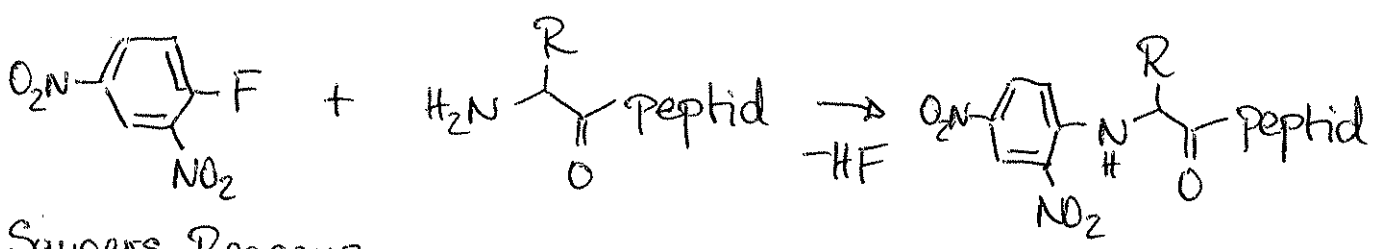
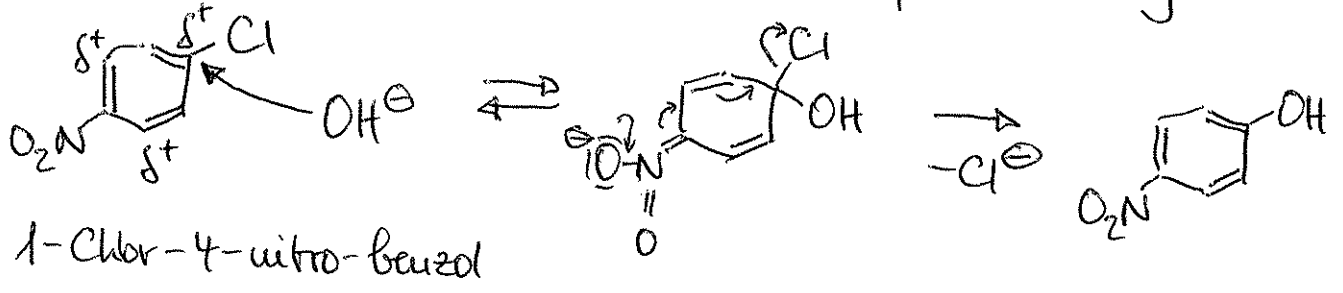
Anthraquinon

Nukleophile Substitution



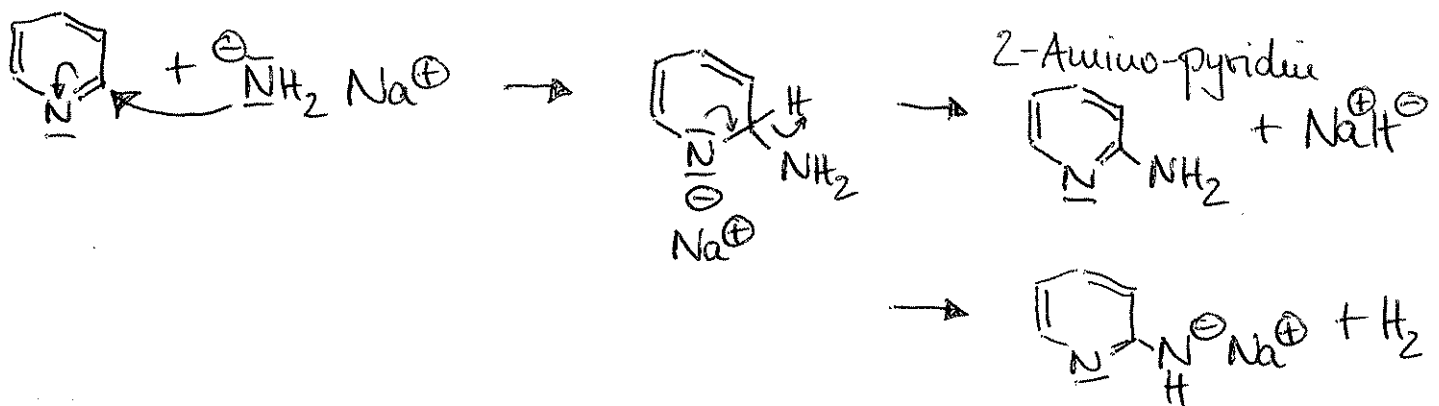
X = elektronenanziehende Gruppe
 - Halogenen, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{N}\equiv\text{N}^+$ (,H)
 Diazonium
 nicht $-\text{NO}_2$!

Leichte Reaktion von Aromaten mit elektronenanziehenden Gruppen in o-/p-Stellung



Markierung endständige Aminosäuren in Peptiden
 → Sequenzanalyse

Čičibabii - Synthese:



Elektrophile Substitutionen am Aromaten

$\text{ArH} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{ArNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Nitrierung
$\text{ArH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{ArSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	Sulfonierung
$\text{ArH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{ArCl} + \text{HCl}$	Halogenierung (Chlorierung)
$\text{ArH} + (\text{SCN})_2 \longrightarrow \text{ArSCN} + \text{HSCN}$	Rhodanierung
$\text{ArH} + \text{R}-\text{Cl} \xrightleftharpoons{\text{AlCl}_3} \text{ArR} + \text{HCl}$	Friedel-Crafts-Alkylierung
$\text{ArH} + \text{R}-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar}\underset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O} + \text{HCl}$	Friedel-Crafts-Acylierung
$\text{ArH} + \text{CO} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{AlCl}_3, \text{CuCl}} \text{Ar}\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$	Gattermann-Koch-Synthese
$\text{ArH} + \text{HCN} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{ArCH}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{Cl}}$ $\xrightarrow{\text{Verseifung}} \text{Ar}\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$	Gattermann-Synthese
$\text{ArH} + \text{RCN} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar}\underset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{Cl}}$ $\xrightarrow{\text{Verseifung}} \text{ArC}\overset{\ominus}{\text{O}}\text{R}$	Houben-Hoesch-Synthese
$\text{ArH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{H} \xrightarrow{\text{POCl}_3} \text{Ar}\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O} + \text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	Vilsmeier-Synthese
$\text{ArH} + \text{H}_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{ArCH}_2\text{OH}$	Hydroxymethylierung
$\text{ArH} + \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{HNR}_2 \longrightarrow \text{Ar}-\text{CH}_2-\text{NR}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Aminomethylierung
$\text{ArH} + \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{HCl} \longrightarrow \text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	Chlormethylierung (Blanc-Reaktion)
$\text{ArH} + \text{R}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O} \longrightarrow \text{Ar}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\text{R}}$	Reaktionen mit Aldehyden oder Ketonen (z. B. Darstellung von Tri- phenylmethanfarbstoffen)
$\text{ArH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{ArCOOH}$	Kolbe-Schmitt-Synthese
$\text{ArH} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{ArNO} + \text{H}_2\text{O}$	Nitrosierung
$\text{ArH} + \text{Ar}'-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{N} \text{Cl}^{\ominus} \longrightarrow \text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}' + \text{HCl}$	Azokupplung
$\text{ArH} + \text{HgX}_2 \longrightarrow \text{ArHgX} + \text{HX}$ X = Säurerest einer organischen oder anorganischen Säure	Metallierung (Mercurierung)