

Elektrophile Substitution (S_E)

von Markus Linnenberg

Substitution an Benzol

1. Allgemeines
2. Herstellung des Elektrophils
3. Mechanismus der elektrophilen Substitution
4. Beispiele für Benzolderivate
5. Zweitsubstitution am Benzolderivat
6. Quellenverzeichnis

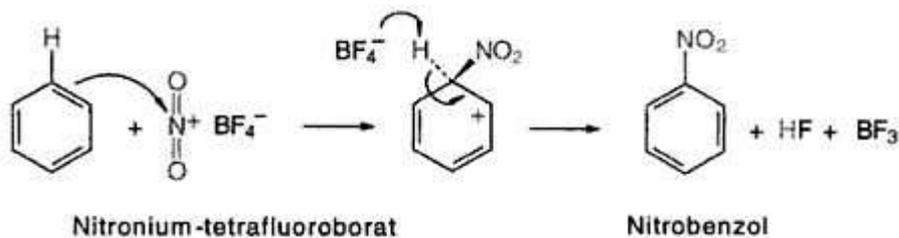
1. Allgemeines

Die elektrophile Substitution (S_E) ist ein Reaktionsmechanismus in der organischen Chemie. Da das Benzol (oder andere aromatische Systeme) eine hohe Elektronendichte aufweist, ist es sehr anfällig für einen Angriff eines Elektrophils. Bei der elektrophilen Substitution wird nun ein Atom oder eine funktionelle Gruppe (in der Regel Wasserstoff) durch ein Elektrophil ersetzt. Dieses Elektrophil muss allerdings zuerst noch hergestellt werden, damit es eine Reaktion mit Benzol eingehen kann.

2. Herstellung des Elektrophils

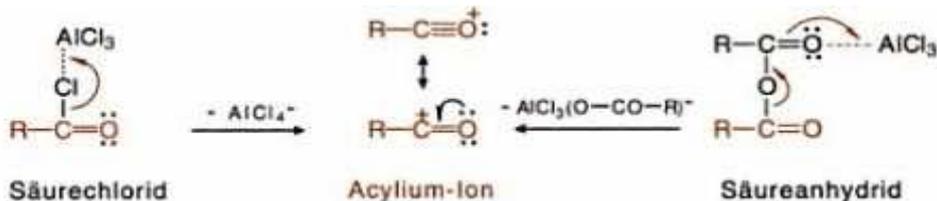
a. Nitrierung

Um Benzol mit einer Nitrogruppe auszustatten verwendet man in der Regel Nitroniumsalze (z.B.: NO_2^+ BF_4^-) oder Salpeter-Säure, welche mit Hilfe von Schwefelsäure in NO_2^+ umgesetzt wird. Da das Nitro-Elektrophil im sauren Milieu im Gegensatz zum basischen Milieu stabil ist, ist bei der Nitrierung stets auf den pH-Wert zu achten. Ansonsten reagiert dies weiter (auch als funktionelle Gruppe des Nitrobenzols) im sauren Milieu zu aromatischen Aminen.

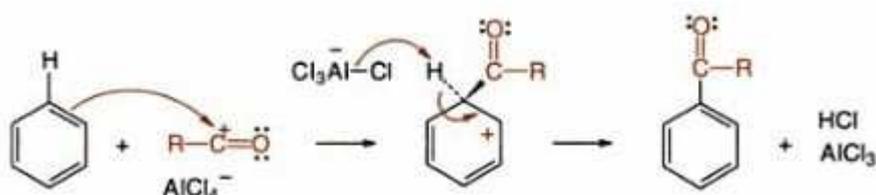


b. Acylierung (Friedel-Crafts)

Die Acylierung nach Friedel-Crafts besteht im Wesentlichen aus zwei Schritten: Zuerst wird ein Acylium-Ion benötigt, welches aus einem Carbonsäurechlorid (links) und Carbonsäureanhydrid (rechts) gebildet wird, wobei das Aluminiumtrichlorid seine Elektronenlücke auffüllen möchte und somit für die Reaktion sorgt.



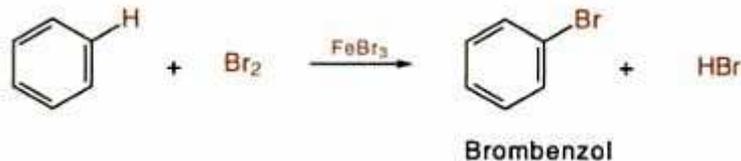
Danach substituiert das Acylium-Ion ein aromatisches Wasserstoffatom.



Bei der Verwendung dieses Elektrophils entsteht HCl-Gas, welches in Benzol nicht löslich ist und mit der Luftfeuchtigkeit zu Salzsäure reagiert (Nebelschwaden).

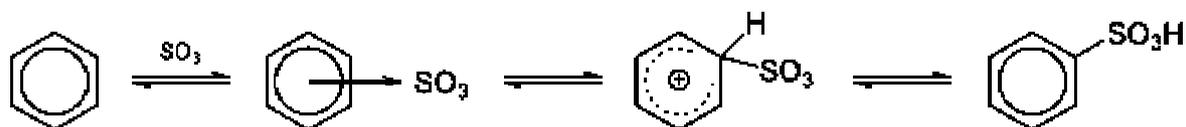
c. Halogenierung

Um Benzol zu Halogenieren werden in der Regel Katalysatoren verwendet. Diese sind oftmals Fe(III)-Halogenide (z.B.: FeBr₃ oder FeCl₃), die das unpolare Halogen (z.B.: Br-Br) polarisieren sollen, um diesem so eine positive Ladung zugeben, sodass es als Elektrophil fungieren kann. Hierbei entsteht ein Eisenkomplex (z.B.: [Fe(III)Cl₄]⁻-Komplex).



d. Sulfonierung

Zur Herstellung von Schwefeltrioxid reagiert Schwefeldioxid mit Luftsauerstoff, um SO₃ anschließend in Benzol einzuleiten. Da SO₃ aufgrund seiner mesomeren Grenzstrukturen und der Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel das Zentralatom (S) partiell positiv laden kann, kann dies so direkt als Elektrophil am Benzol angreifen. Jedoch entsteht hierbei kein freies Proton, sondern es setzt sich an die neue funktionelle negativgeladene Gruppe.



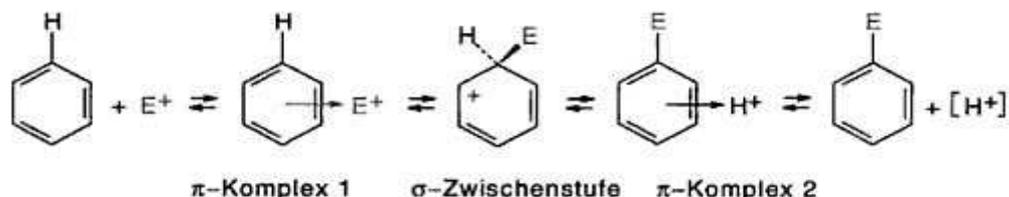
e. Alkylierung (Friedel-Crafts)

Bei der Alkylierung von Benzol lässt man Alkylchloride in Gegenwart von AlCl₃ auf das Benzol wirken, wodurch Alkylaromaten und Chlorwasserstoff gebildet werden. Hierbei hat AlCl₃ eine ausschließlich katalytische Funktion, weshalb eine geringe Menge von Alkylhalogenid für die Reaktion ausreicht.



3. Mechanismus der elektrophilen Substitution

Benzol ist auf Grund seiner Ringstruktur ein sehr elektronenreiches Molekül mit vielen freibeweglichen π-Elektronen (aromatischer Zustand). Diese sind dafür verantwortlich, dass sich Benzol sehr gut als Angriffspunkt für Elektrophile eignet.



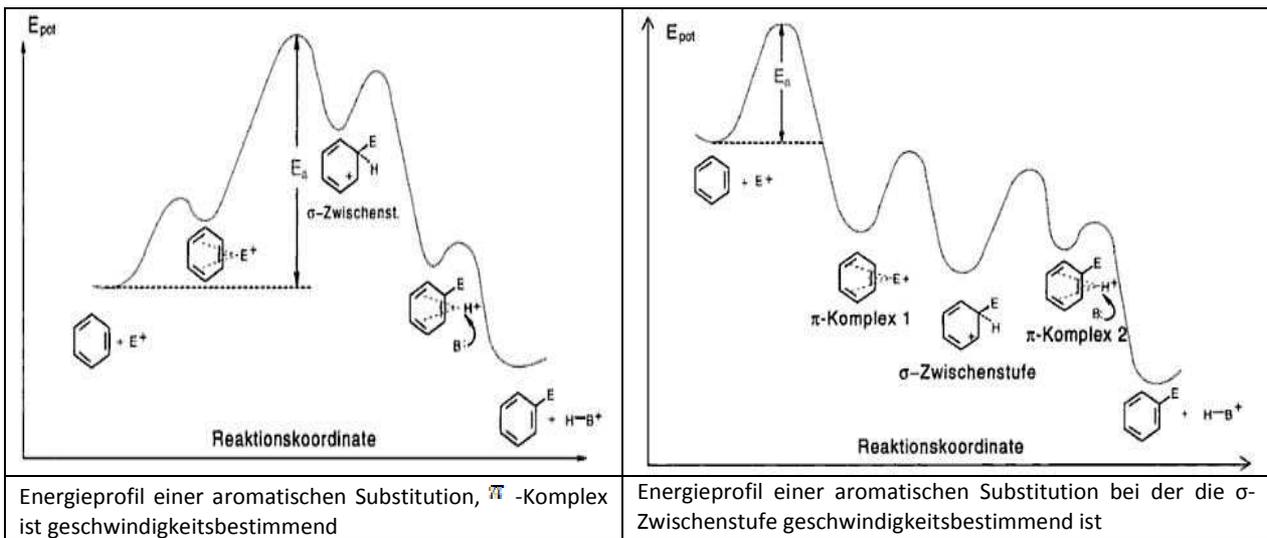
Nach der Herstellung des Elektrophils (siehe 2.) wird dieses in Benzol eingeleitet. Hierbei entsteht durch Interaktion zwischen dem Elektrophil und dem Benzol der sogenannte π-Komplex, welcher jedoch recht instabil ist. Hierbei ist der aromatische Zustand des Benzols noch vorhanden. Dieser Komplex wandelt sich, sofern er nicht zerfallen ist, in den σ-Komplex. Hierbei entsteht eine kovalente Bindung zwischen Elektrophil und Benzolring, der seine aromatische Struktur dadurch einbüßen muss. Dies ist die eigentliche Zwischenstufe, in der eine Vielzahl an mesomeren Grenzstrukturen existiert und somit mesomeriestabilisiert ist (s. 4.).



mesomere Grenzformen des Cyclohexadienylkation-Lions

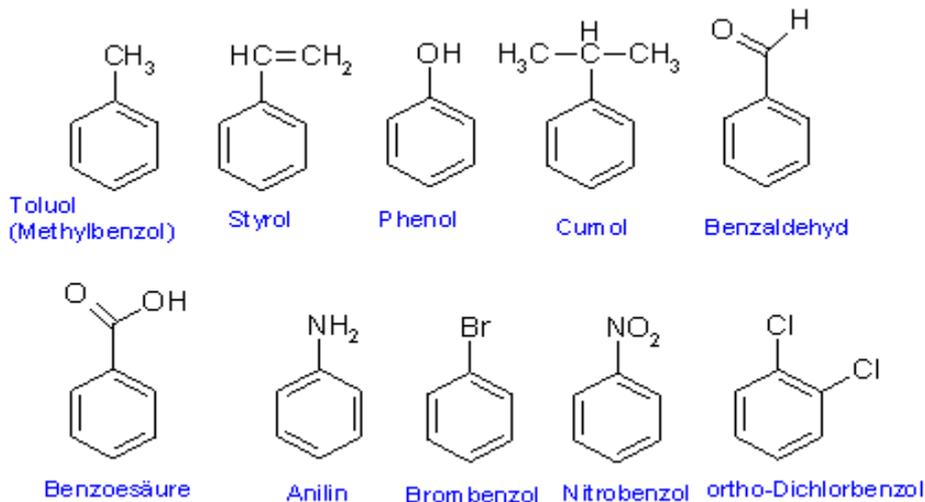
Die σ -Zwischenstufe geht anschließend wieder in den π -Komplex über, jetzt mit einem Proton als Komplexpartner. Dieser π -Komplex (2) gibt anschließend das Proton an eine Lewis-Base ab. Dies wird auch Rearomatisierung genannt.

Um zu bestimmen wie schnell die Reaktion insgesamt abläuft muss bestimmt werden, welcher der Einzelschritte der Langsamste ist. Dies ist abhängig vom Elektrophil und dem verwendeten Aromaten (s. 4.). Hierbei unterscheidet man einmal zwischen der ersten π -Komplex-Bildung und der Bildung der σ -Zwischenstufe als langsamste Teilreaktion. Allgemein sind diese drei beschriebenen Zwischenschritte sehr kurzlebig, weshalb es oftmals schwer ist, sie zu extrahieren.



4. Beispiele für Benzolderivate

Durch die elektrophile Substitution an Benzol mit unterschiedlichen Substituenten entstehen auch unterschiedliche Benzolderivate, wobei das Benzol das Grundgerüst darstellt. Hier eine kleine Übersicht von wichtigen Benzolderivaten in der Chemie:



5. Zweitsubstitution an Benzol

Neben der Erstsitution (siehe 1.-4.) ist auch möglich, eine Zweitsubstitution an Benzol durchzuführen. Dabei beeinflusst der Substituent den Reaktionsablauf auf zweifache Weise. Zum Einen wirkt der Erstsutituent auf die Eintrittsposition des Zweitsubstituenten und dirigiert diesen in die ortho-, meta- oder para-Stellung. Zum Anderen beeinflusst der Substituent auch die Reaktivität des aromatischen Systems und verändert somit auch die Geschwindigkeit des Reaktionsvorgangs.

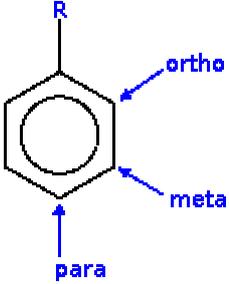
Ein Substituent, welcher die Reaktivität des Benzolrings erhöht, wird dabei als *aktivierend* bezeichnet und dirigiert hauptsächlich in die ortho- und para-Stellung, während ein Substituent, welcher die Reaktivität verringert, als *desaktivierend* bezeichnet wird und in die meta-Stellung dirigiert.

Wichtig für die Position, die der Zweitsubstituenten einnimmt, sind die Effekte, die ein Substituent auf den Benzolring ausübt. Dies sind zum Einen der *mesomere* Effekt (M-Effekt) sowie der *induktive* Effekt (I-Effekt), wobei sich der Gesamteinfluss eines Substituenten aus den induktiven und mesomeren Effekten zusammensetzt.

So findet die Substitution bei aktivierenden, elektronenliefernden Erstsutituenten (+I -Effekt) überwiegend in ortho- und para-Position statt, während ein Benzolring mit desaktivierenden, elektronenziehenden Erstsutituenten (-I -Effekt) am ehesten in der meta-Position angegriffen wird.

Bei dem +M -Effekt erhöht sich die Elektronendichte des mesomeren Systems, da der Substituent ein freies Elektronenpaar besitzt, wodurch er aktivierend wirkt und somit in die ortho- und para-Stellung dirigiert. Umgekehrt sorgt ein Substituent mit einer Doppelbindung oder Dreifachbindung durch den -M -Effekt dafür, dass sich die Elektronendichte verringert und dadurch desaktivierend wirkt und den Zweitsubstituenten in die meta-Stellung dirigiert.

Übersicht über den Einfluss wichtiger Substituenten auf Geschwindigkeit und Orientierung:

	Gruppe 1: Beschleunigung und o,p-Orientierung	Gruppe 2: Verlangsamung und o,p-Orientierung	Gruppe 3: Verlangsamung und m-Orientierung
	-Alkyl (+I, +M')	- \ddot{X} : (-I, +M) (X = Halogenen)	- $\overset{\delta^+}{\text{C}}\overset{\delta^-}{\text{F}}_3$ (-I)
	-C ₆ H ₅ (-I, +M)	-CH ₂ -Cl (-I, +M)	- $\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3\text{X}^-$ (-I)
	- $\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ (-I, +M)		- $\overset{+}{\text{N}}\text{O}^-$ (-I, -M)
	- $\ddot{\text{O}}\text{R}$ (-I, +M)		- $\overset{\delta^-}{\text{O}}\overset{\delta^+}{\text{S}}\text{OH}$ (-I, -M)
	- $\ddot{\text{O}}:^\ominus$ (+I, +M)		- $\overset{\delta^+}{\text{C}}\text{R}$ (-I, -M)
			- $\overset{\delta^+}{\text{C}}\equiv\overset{\delta^-}{\text{N}}$ (-I, -M)

*) Für den +M-Effekt ist die Hyperkonjugation verantwortlich.

6. Quellenverzeichnis

- „Grundlagen der Organischen Chemie“, de Gruyter, 2003, Joachim Buddrus
- „Organische Chemie“, Thieme, 2005, Eberhard Breitmaier, Günther Jung
- http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/16/oc/cavoc/elektro_aro_subst/elektroarosu_b_vis.vlu/Page/vsc/de/ch/16/oc/cavoc/elektro_aro_subst/sulfonierung.vscml.html
- <http://www.chemieseite.de/organisch/node173.php>
- <http://www.chempage.de/lexi/iupac.htm>
- Bilder: Wikipedia, „Grundlagen der Organischen Chemie“, de Gruyter, 2003, Joachim Buddrus, <http://www.chempage.de/lexi/iupac.htm>