

Lösung zur Übung Nr. 6

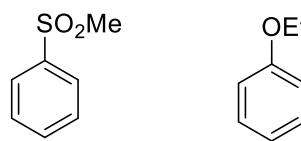
6.1 Elektrophile aromatische Substitution

Warum ist es notwendig, die Effekte zu beachten, die den σ -Komplex stabilisieren, um zu verstehen, was die Reaktion beschleunigt? Schreiben Sie die Aussage des Postulats, den Sie benutzt haben, diese Frage zu beantworten und nennen Sie das Postulat.

Polanyi-Hammond Postulat: Die Struktur des energetisch-höchsten Intermediats ist strukturell am ähnlichsten zum Übergangszustand (ÜZ), d.h. alles, was diesen Intermediat stabilisiert, stabilisiert den ÜZ.

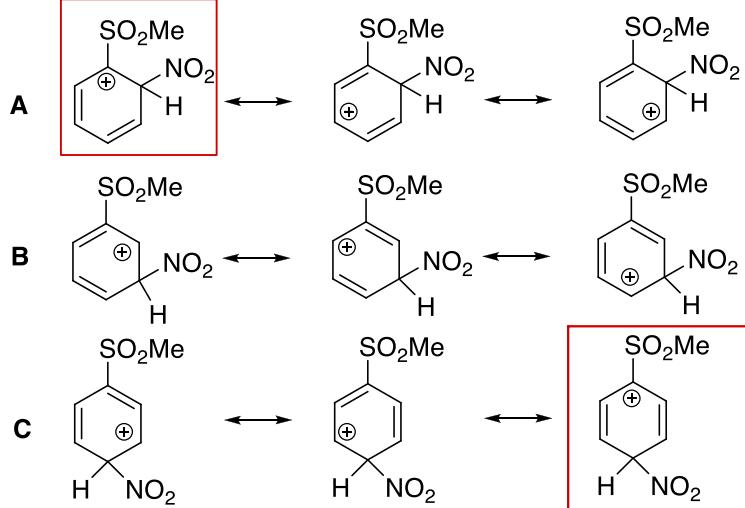
Im Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution ist der σ -Komplex am instabilsten (am höchsten in Energie), weil es im Gegensatz zu den anderen Intermediaten nicht aromatisch ist. Konsequenterweise ist es strukturell ähnlich zum ÜZ im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Stabilität des ÜZ bestimmt die Geschwindigkeit einer Reaktion. Alles, was den ÜZ stabilisiert erniedrigt die Aktivierungsenergie und beschleunigt die Reaktion.

An welchen Stellen der folgenden Verbindungen erwarten Sie eine elektrophile aromatische Nitrierung? Begründen Sie Ihre Antwort auf der Grundlage einer Diskussion der Stabilität der jeweiligen σ -Komplexe (zeichnen Sie die Grenzstrukturen der σ -Komplexe für die Substitution in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung)

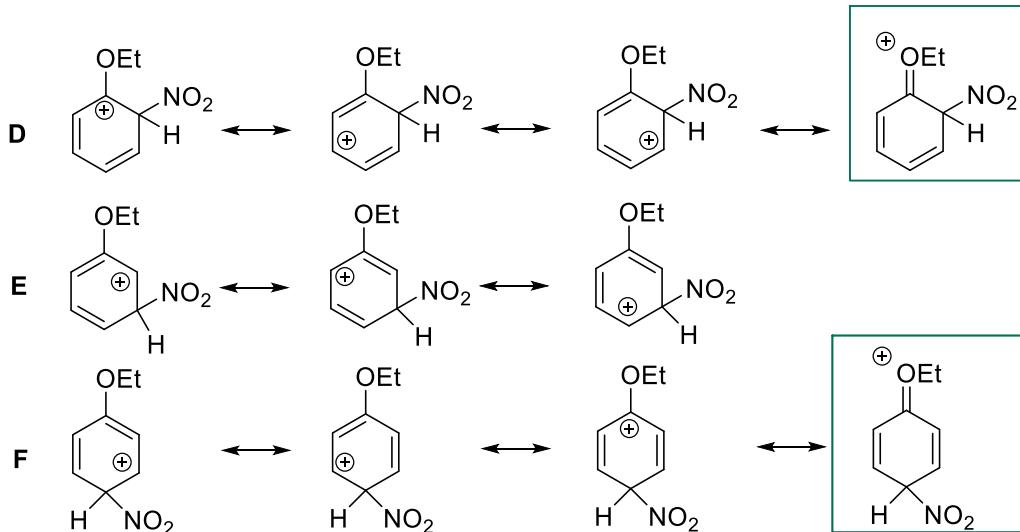


25 26

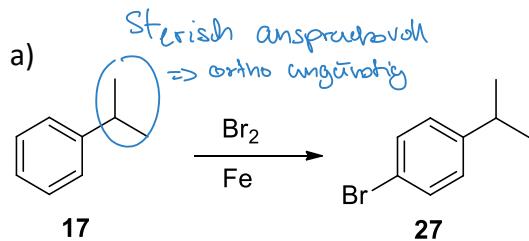
Der π - und σ -Akzeptor $-\text{SO}_2\text{Me}$ ist *m*-dirigierend. Für den Angriff in *ortho*- und *para*-Stellung lassen sich die Grenzstrukturen **A** bzw. **C** formulieren, in welchen die positive Ladung benachbart zum positiv polarisierten Schwefel-Atom steht; diese Grenzstrukturen sind ungünstig.



Als π -Donor und σ -Akzeptor ist die OEt-Gruppe *ortho*- und *para*-dirigierend. Für den *ortho*- und *para*-Angriff lassen sich die zusätzlichen, günstigen Oxycarbenium-Grenzstrukturen (siehe **D** und **F**) formulieren. Wenn die Nitrierung in *m*-Position erfolgen würde, würde es keine möglichen Weisen geben, den O-Atom mit dem positiv-geladenen C-Atom in den Grenzstrukturen zu verbinden, wo der 1010... Motiv konserviert ist. Konsequent würde der Substituent nicht in der Lage sein, den σ -Komplex mesomerisch zu stabilisieren.



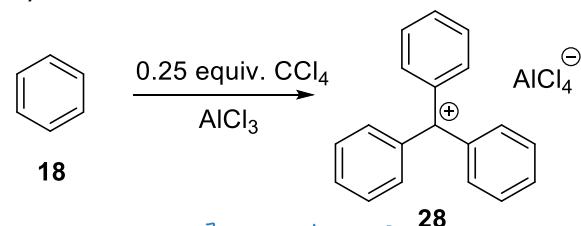
b) Geben Sie jeweils das zu erwartende Hauptprodukt an!



Bromierung mit Brom und FeBr_3 als Lewis-Säure (FeBr_3 entsteht *in situ* aus Br_2 und Eisenpulver).

Lit.: Journal of the American Chemical Society, 1954, vol. 76, p. 1106

b)



Wann nach 3 mal stoppen?

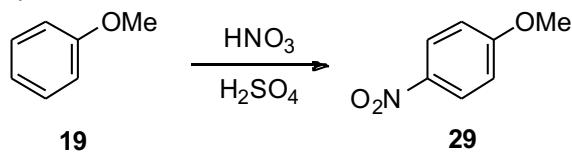
28 ist kein gutes Electrophil mehr, davor hatte man immer mindestens 1 Elektronenreichen Gruppe.

Und natürlich ist 28 sehr anspruchsvoll

Lit.: Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995, # 19 p. 2037 - 2040

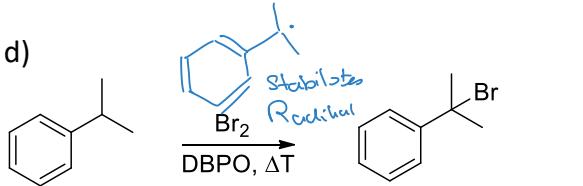
Friedel-Crafts Alkylierung: Das zuerst gebildete Trichlormethylbenzol reagiert wiederum mit einem Äquivalent AlCl_3 und Benzol zum Dichlordiphenyl-methan, das dann weiter reagiert zum Tritylkation **28**. Eine weitere Alkylierung ist aufgrund des hohen sterischen Anspruchs erschwert.

c)



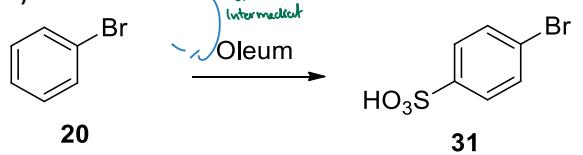
Nitrierung. Die OMe-Gruppe ist ein guter π -Donor. Die Nitrogruppe wird bevorzugt para eingeführt (ortho aufgrund sterischer Effekte weniger wahrscheinlich).

d)



Radikalische Bromierung in benzylier Stellung (siehe Bildung des stabilsten Radikals)

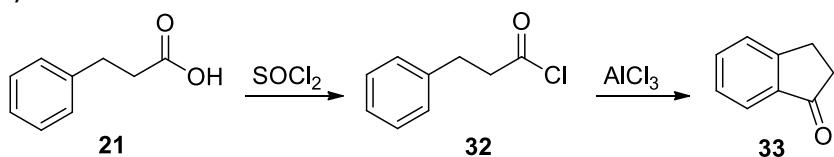
e)



Sulfonierung. Eine Sulfonylgruppe SO_3^+ wird mit Oleum ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$) eingeführt. Sie lässt sich mit verdünnter Schwefelsäure wieder entfernen.

Lit.: Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1876, vol.180, p. 106

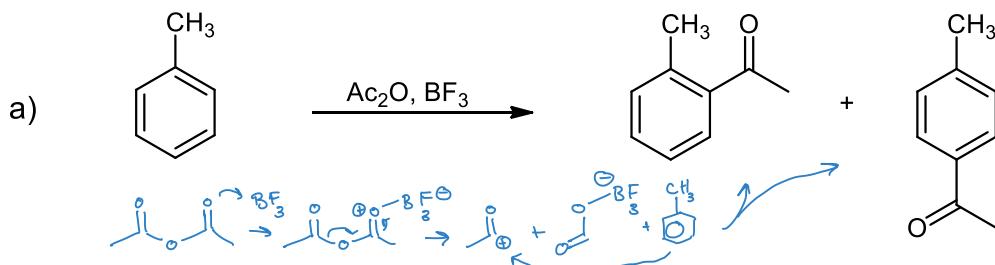
f)



Im ersten Schritt wird durch Behandlung mit Thionylchlorid die Carbonsäure in ein Säurechlorid umgewandelt. Im zweiten Schritt folgt eine intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung. Der Alkylsubstituent dirigiert den Angriff in *ortho*- und *para*-Stellung. Die Substitution in *para*-Stellung ist sterisch nicht möglich. Die intramolekulare ist gegenüber der intermolekularen Reaktion entropisch begünstigt.

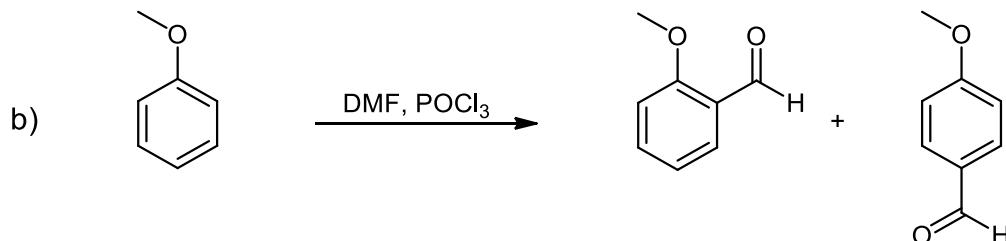
Lit.: Angewandte Chemie - International Edition, 1999, vol. 38, # 15 p. 2267 - 2270

6.1. Elektrophile arom. Substitution: wichtige Reaktionen und Zweitsubstitution

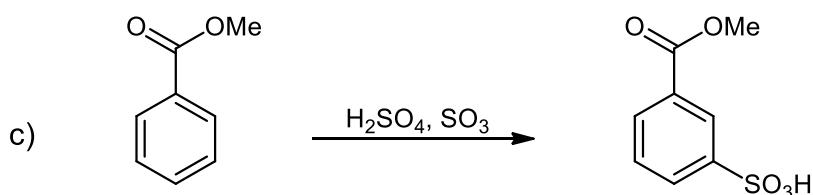


Friedel-Crafts-Acylierung mit Acetanhydrid und BF₃ als Lewis Säure. Die Methylgruppe ist ein σ -Donor und dirigiert daher in *ortho* und *para* Stellung.

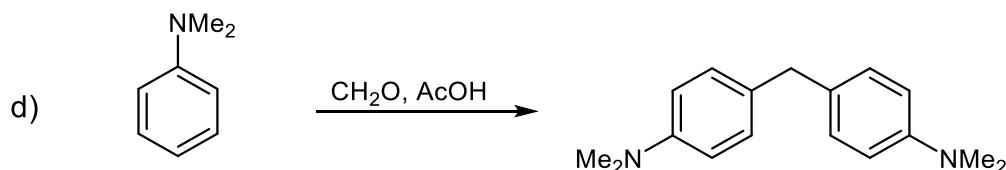
Lit.: Tetrahedron Letters, 2001, vol. 42, # 5 p. 773 - 775



Vilsmeier-Haack-Formylierung. Die Methoxy-Gruppe ist ein π -Donor – die Zweitsubstitution tritt daher in *ortho* und *para* Stellung ein.



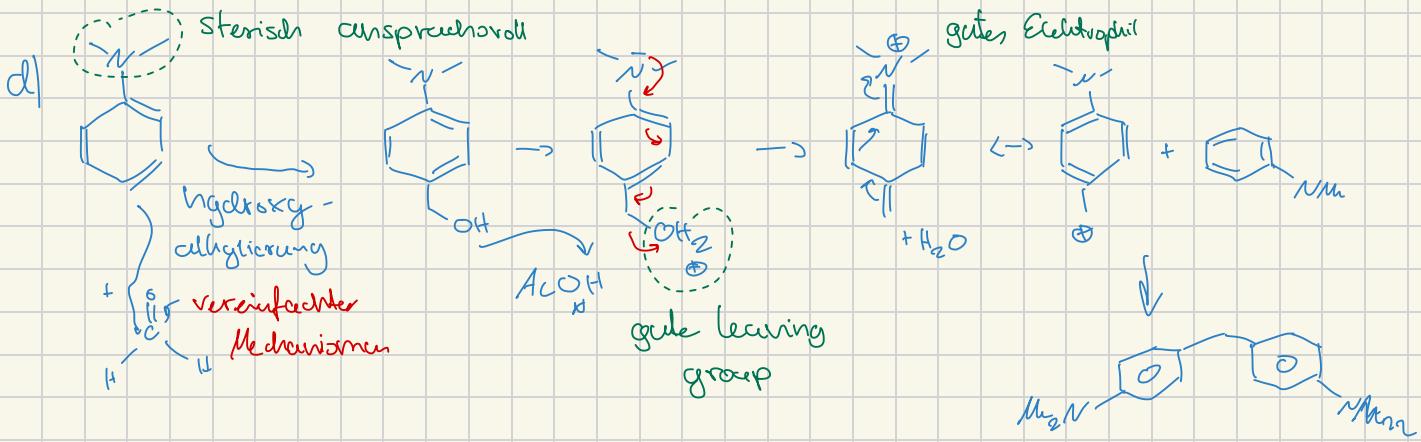
Sulfonierung. Der Ester ist ein π -Akzeptor und dirigiert daher in *meta* Stellung.



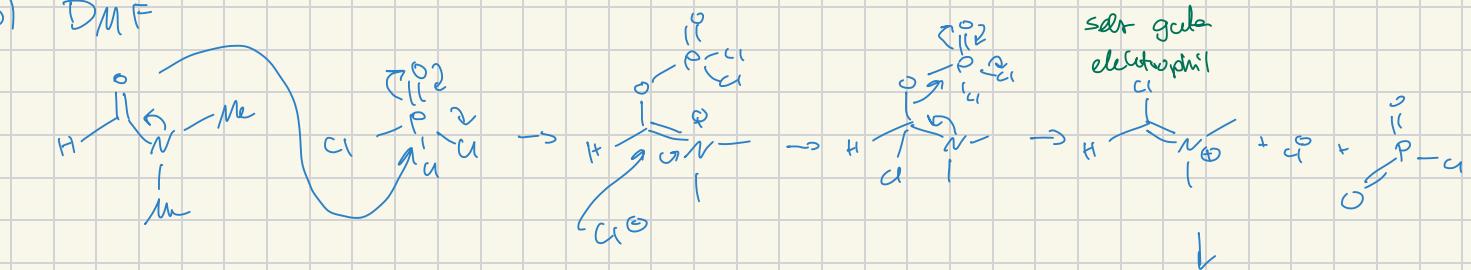
Hydroxyalkylierung. Unter Eliminierung von Wasser gibt es als Folgereaktion eine Reaktion mit einem weiteren Molekül des Startmaterials. Nur die Reaktion in *para* Position ist gezeigt, eine Reaktion in *ortho* Stellung ist aber auch denkbar, da das Startmaterial einen π -Donor als Substituenten hat.

Lit.: Tetrahedron Letters, 2009, vol. 50, # 50 p. 7024 - 7027

Nur fürs Interesse! Nicht Prüfungsvorrelevant

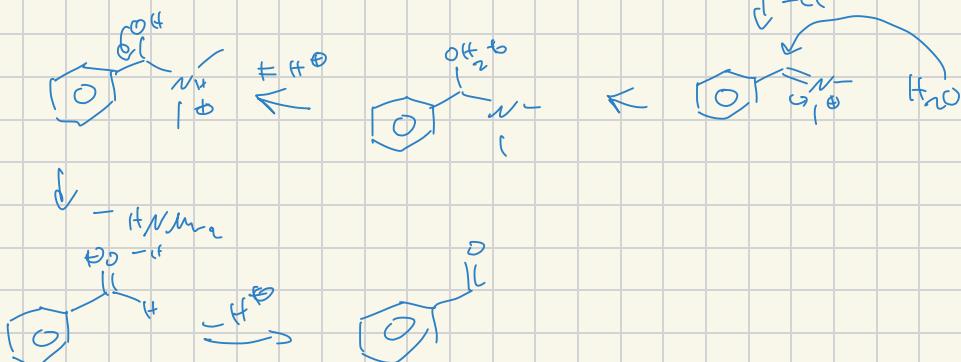


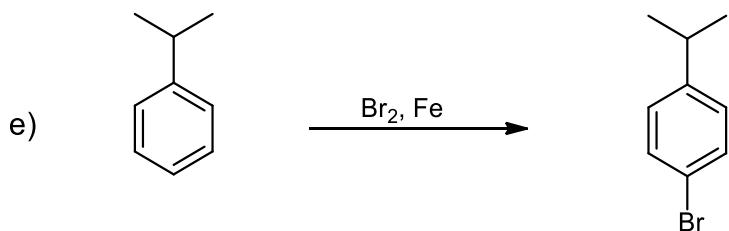
b) DMF



Phosphor ist sehr oxophil

will immer O binden

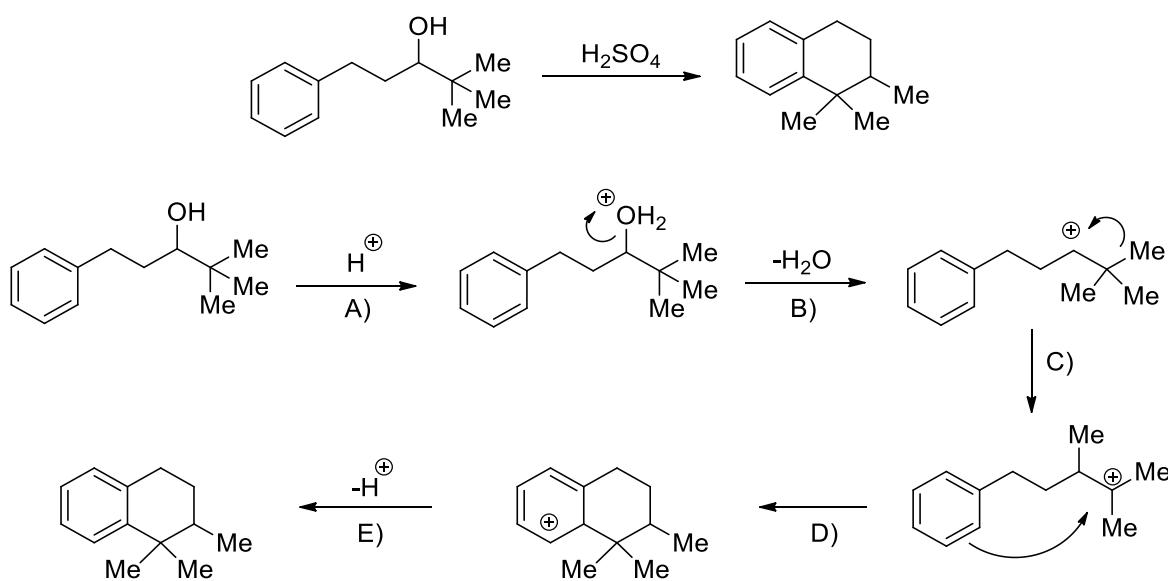




Bromierung mit FeBr_3 als Lewis Säure. FeBr_3 entsteht in situ aus Br_2 und Fe. Der Isopropyl-Substituent dirigiert als σ -Donor in *ortho* und *para* Stellung, wegen der sterisch anspruchsvollen Isopropyl-Gruppe erwartet man die selektive Bildung des *para* Produkts.

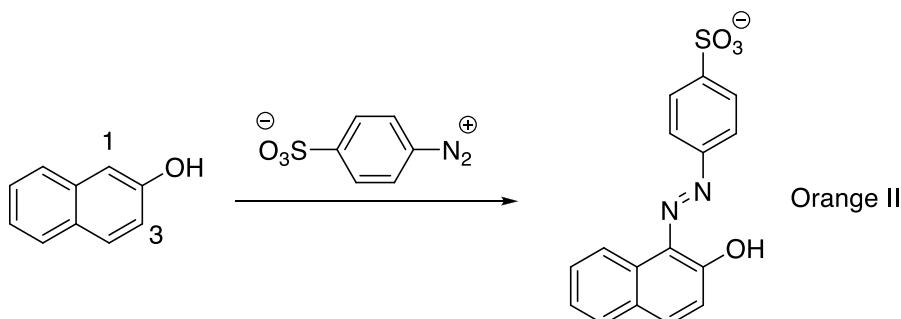
6.2. Elektrophile aromatische Substitution: Synthese

a) Wird der untenstehende Alkohol mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht zu 60% das entsprechende Tetrahydronaphthalin. Formulieren Sie den Mechanismus.

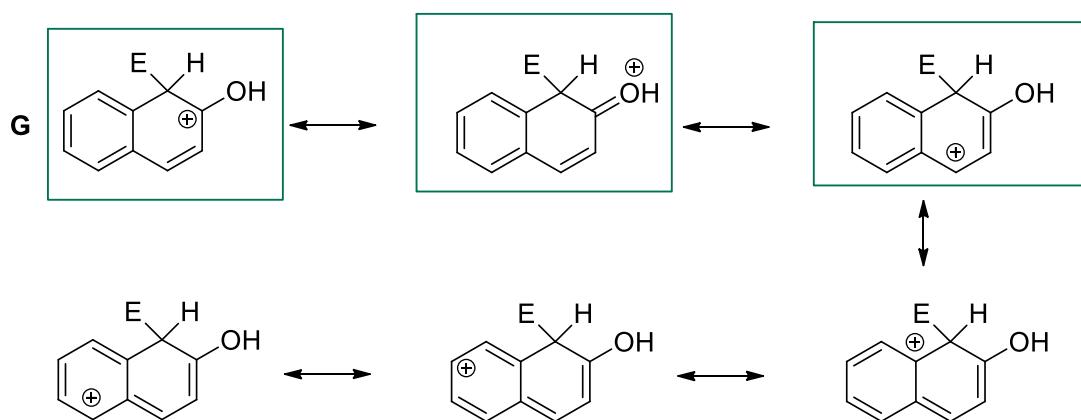


- A) Protonierung der Hydroxygruppe.
- B) Abspaltung von Wasser. Es entsteht ein sekundäres Carbokation.
- C) Wagner-Meerwein Umlagerung zum stabileren tertiären Carbokation.
- D) Elektrophile Addition unter Bildung eines Arenium-Ions.
- E) Schnelle Deprotonierung und Zurückgewinnung der Aromatizität.

b) Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion und erklären Sie, weshalb genau dieses Produkt entsteht. Hinweis: Schauen Sie sich die Grenzstrukturen an!



Hydroxygruppe dirigiert *ortho* und *para*. Die *para*-Stellung ist blockiert und die Substitution in Stellung 1 erlaubt drei Resonanzstrukturen mit intakter Aromatizität eines Benzolringes (**G**).



Hingegen erlaubt die Substitution in Stellung 3 nur eine Resonanzstruktur mit intakter Aromatizität eines Benzolringes (**H**).

