

Elektrophile Substitution (S_E): Halogenierung und Alkylierung (nur Erstsustitution)

Edukte:

- a) Halogenierung: Aromat + Halogen
- b) Friedel-Crafts-Alkylierung: Aromat + Halogenalkan

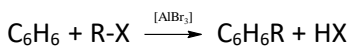
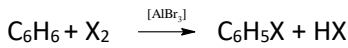


Reaktionsbedingungen: Katalysator Lewis-Säure (z.B. AlCl₃, FeBr₃, AlBr₃, BF₃,...)

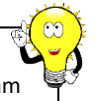
Anmerkung: Bei der Halogenierung genügt die Zugabe des fein verteilten Metalls (Fe, Al), da das katalytisch wirkende Salz bei Zugabe des Halogens entsteht.

- Produkte:** a) Halogenaromaten + Halogenwasserstoff
 b) Alkylaromaten + Halogenwasserstoff

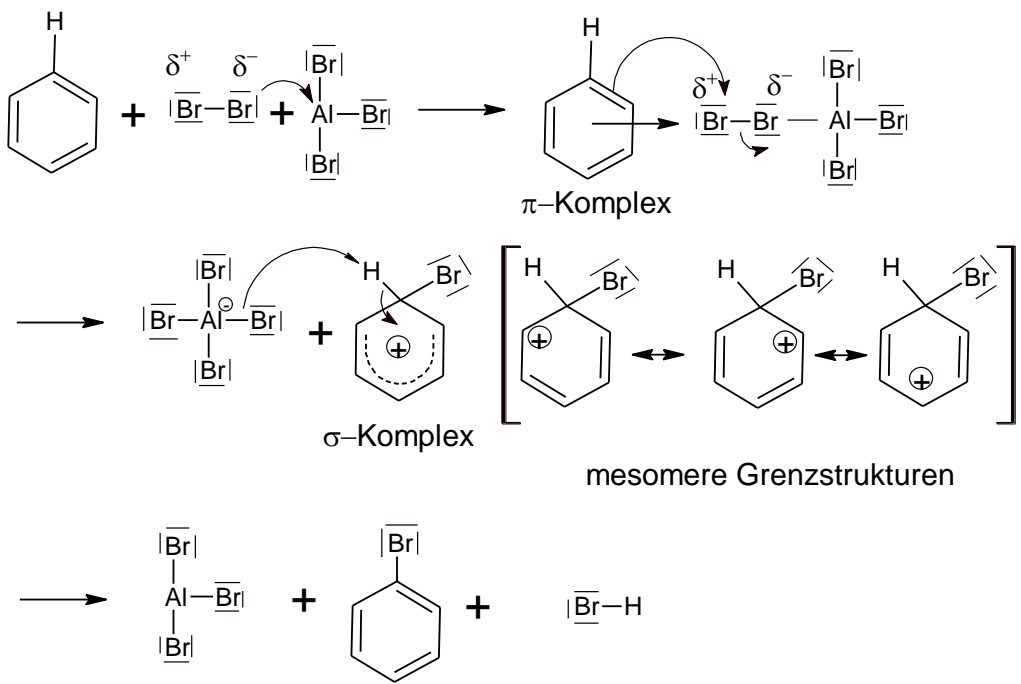
Reaktionsgleichung:



Merke: Reaktion bei Alkylaromaten
 „**KKK**“: Kälte, Katalysator, Kern => Reaktion am „Kern“, also aromatischen Ring im Gegensatz zu „**SSS**“: Sonne, Siedehitze, Seitenkette => radikalische Substitution am Alkylrest



Mechanismus am Beispiel der Bromierung:



analog mit:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ X \end{array}$$

Erläuterung:

Das Halogenmolekül (X₂) /Halogenalkanmolekül (R-X) tritt in Wechselwirkung mit dem π-Elektronensystem des aromatischen Rings und wird dadurch polarisiert. Es bildet sich ein π-Komplex, an dem auch der Katalysator beteiligt ist. Es kommt zur heterolytischen Spaltung des Halogenmoleküls / Halogenalkanmoleküls. Das Anion bleibt zunächst an den Katalysator gebunden. Das Kation, ein starkes Elektrophil (X⁺ bzw. R⁺), addiert an den Ring. Das dabei entstehende Carbokation, aufgrund der σ-Bindung zum Elektrophil auch σ-Komplex genannt, ist ein nicht aromatischer Übergangszustand. Das C-Atom, an das das Halogenatom gebunden ist, ist sp³-hybridisiert. Die positive Ladung, die vom Elektrophil stammt, ist über den Ring delokalisiert.

Das Carbokation reagiert im letzten Schritt unter Abspaltung eines Protons, wodurch der energetisch günstigere aromatische Zustand wiederhergestellt wird. Das abgespaltene Proton bindet an ein Halogenidion des Katalysators, so dass das Halogenidion abgespalten wird. So kommt es zur Rückbildung des Katalysators unter Entstehung eines Halogenwasserstoffmoleküls.



- Tipp zum Auswendiglernen:**
1. Polarisierung von des Halogens/Halogenalkans unter Beteiligung des Katalysators und Bildung des π-Komplexes
 2. Heterolytische Spaltung des Halogens/Halogenalkans, das Anion verbleibt am Katalysator
 3. Bildung des mesomeriestabilisierten σ-Komplexes unter Addition des Kations
 4. Abspaltung eines Protons und Rückbildung des Katalysators

Elektrophile Substitution (S_E): Nitrierung, Sulfonierung (nur Erstsustitution)

Edukte:

- Nitrierung: Aromat + Nitriersäure $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
- Sulfonierung: Aromat + rauchende Schwefelsäure

Reaktionsbedingungen: -

Produkte:

- Nitroaromaten $-\text{NO}_2$, durch anschließende Reduktion
auch Aminoaromaten: $-\text{NH}_2$,
- aromatische Sulfonsäuren: $-\text{SO}_3\text{H}$,

Reaktionsgleichungen:

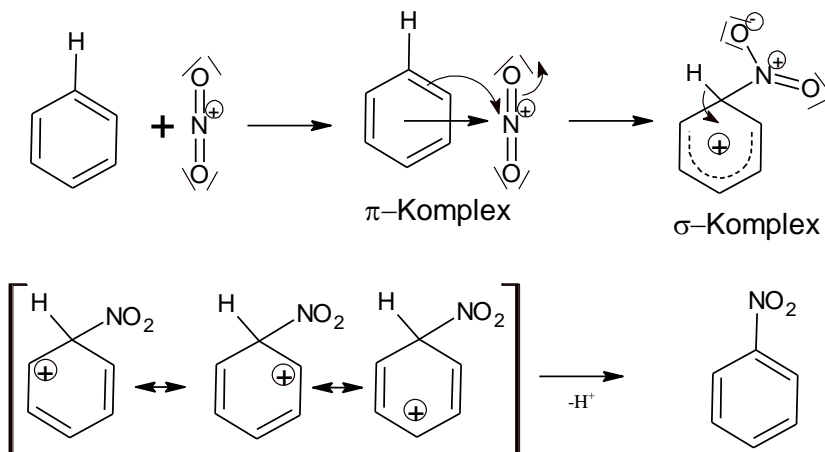
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

Mechanismus:

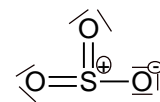
1. Bildung des Elektrophils:

- $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_4^-$ (Nitronium-Ion, auch Nitryl-Kation)
Merke: Salpetersäure nimmt ein Proton auf und spaltet in Gegenwart von Schwefelsäure Wasser ab.
- SO_3 ist bereits in gelöster Form in rauchender Schwefelsäure enthalten

2. Elektrophile Substitutionsreaktion am Beispiel der Nitrierung:



analog mit:



Sulfonierung: Das abgespaltene Proton des letzten Schritts setzt sich an das negativ geladene Sauerstoffatom.

Erläuterung:

Das Elektrophil (Nitronium-Ion bzw. Schwefeltrioxid) tritt in Wechselwirkung mit den delokalisierten π -Elektronen des Rings. Es bildet sich ein π -Komplex. Das Elektrophil addiert im nächsten Schritt an den Ring. Das dabei entstehende Carbokation, aufgrund der σ -Bindung zum Elektrophil auch σ -Komplex genannt, ist ein nicht aromatischer Übergangszustand. Das C-Atom, an das das Halogenatom gebunden ist, ist sp^3 -hybridisiert. Die positive Ladung, die vom Elektrophil stammt, ist über den Ring delokalisiert. Das Carbokation reagiert im letzten Schritt unter Abspaltung eines Protons, wodurch der energetisch günstigere aromatische Zustand wiederhergestellt wird. (Sulfonierung: Das Proton wandert zum negativ geladenen Sauerstoffatom des Substituenten).



Tipp zum Auswendiglernen:

- Bildung des Elektrophils
- Bildung des π -Komplexes
- Bildung des mesomeriestabilisierten σ -Komplexes durch Addition des Elektrophils
- Abspaltung eines Protons unter Wiederherstellung des aromatischen Zustands.