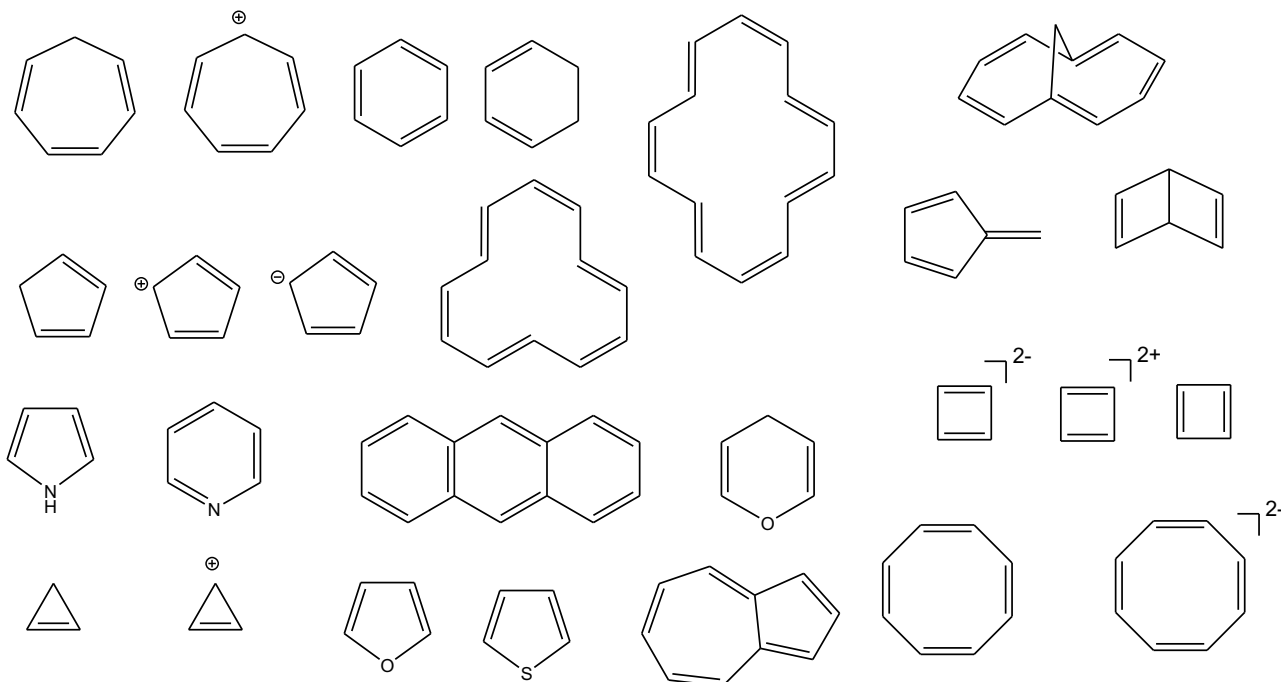


5. Übungsblatt: Aromatizität und Reaktionen an Aromaten

Aufgabe 1*: Definieren Sie die Begriffe „aromatisch“, „anti-aromatisch“ und „nicht-aromatisch“. Ordnen Sie die Begriffe jeweils den folgenden Verbindungen zu!



Aufgabe 2*: a) Formulieren Sie ausführlich den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution bei der Mononitrierung von Toluol mit Nitriersäure. Geben Sie alle mesomeren Grenzstrukturen der σ -Komplexe an, die zu den verschiedenen Produkten führen. Welche Produkte entstehen? Informieren Sie sich über die Produktverteilung (Quelle angeben). Was entsteht als Hauptprodukt und wie können Sie die Produktverteilung begründen?

b) Welche Produkte entstehen bei der elektrophilen aromatischen Bromierung an Nitrobenzol und Anisol. Begründen Sie die Produktverteilung!

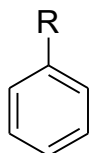
c) Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus für die Bromierung von Pyrrol. Welches Produkt entsteht bevorzugt? Begründen Sie anhand von mesomeren Grenzformeln des σ -Komplexes! Zeichnen Sie den Reaktionsverlauf in ein Energiediagramm!

Aufgabe 3*: Zeigen Sie, wie das Elektrophil für die aromatische Substitution erzeugt wird

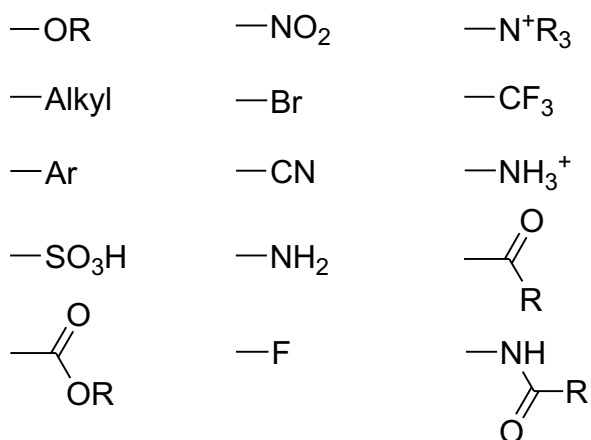
- in
- einer Sulfonierung,
 - einer Friedel-Crafts-Acylierung,
 - einer Vilsmeier-Haack-Formylierung.

d) Formulieren Sie den ausführlichen Mechanismus (alle mesomeren Grenzformeln für ortho-, meta- und para-Angriff) für die Vilsmeier-Haack-Formylierung von Toluol. Warum kann durch Friedel-Crafts-Acylierung keine Formylgruppe (-CHO) an einen Aromaten eingeführt werden? Nennen Sie zu Vilsmeier-Haack alternative Möglichkeiten der Formylierung!

Aufgabe 4*: Ordnen Sie folgenden funktionelle Gruppen unter Berücksichtigung ihrer induktiven bzw. mesomeren Effekte in Substituenten 1.Ordnung (aktivierend) und Substituenten 2. Ordnung (desaktivierend). In welche Position dirigiert die jeweilige funktionelle Gruppe einen Zweitsubstituenten?



R =

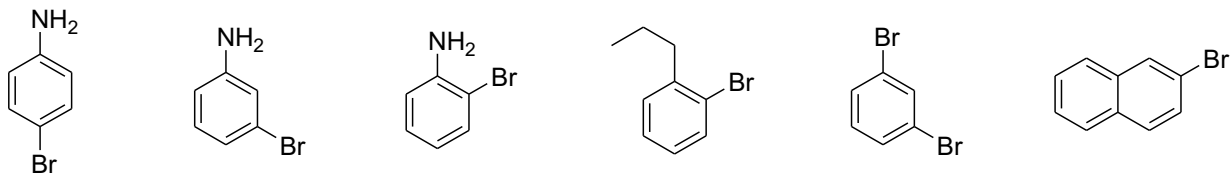


Aufgabe 5*: a) Toluol wird in einer Friedel-Crafts-Acylierung mit Acetylchlorid umgesetzt. Geben Sie den ausführlichen Mechanismus der Reaktion an. Wie verhält sich das Produkt hinsichtlich einer weiteren elektrophilen Substitution?

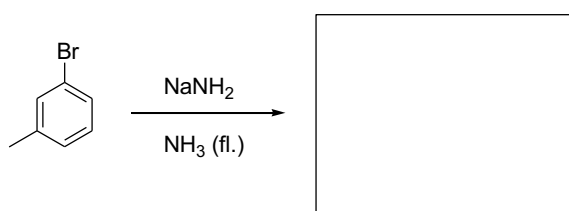
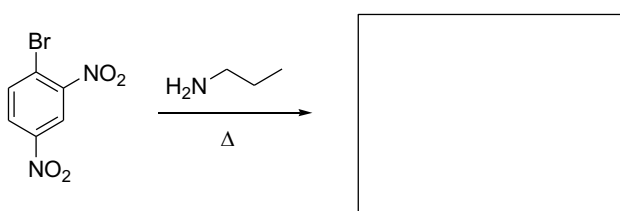
b) Benzol wird mit 1-Chlorbutan bzw. 1-Chlor-2,2-dimethylbutan in einer Friedel-Crafts-Alkylierung umgesetzt. Geben Sie den ausführlichen Mechanismus für die Reaktion an. Was erhält man jeweils als Hauptprodukt und wie verhält sich dieses gegenüber einer weiteren elektrophilen Substitution?

c) Wie lässt sich Propylbenzol darstellen?

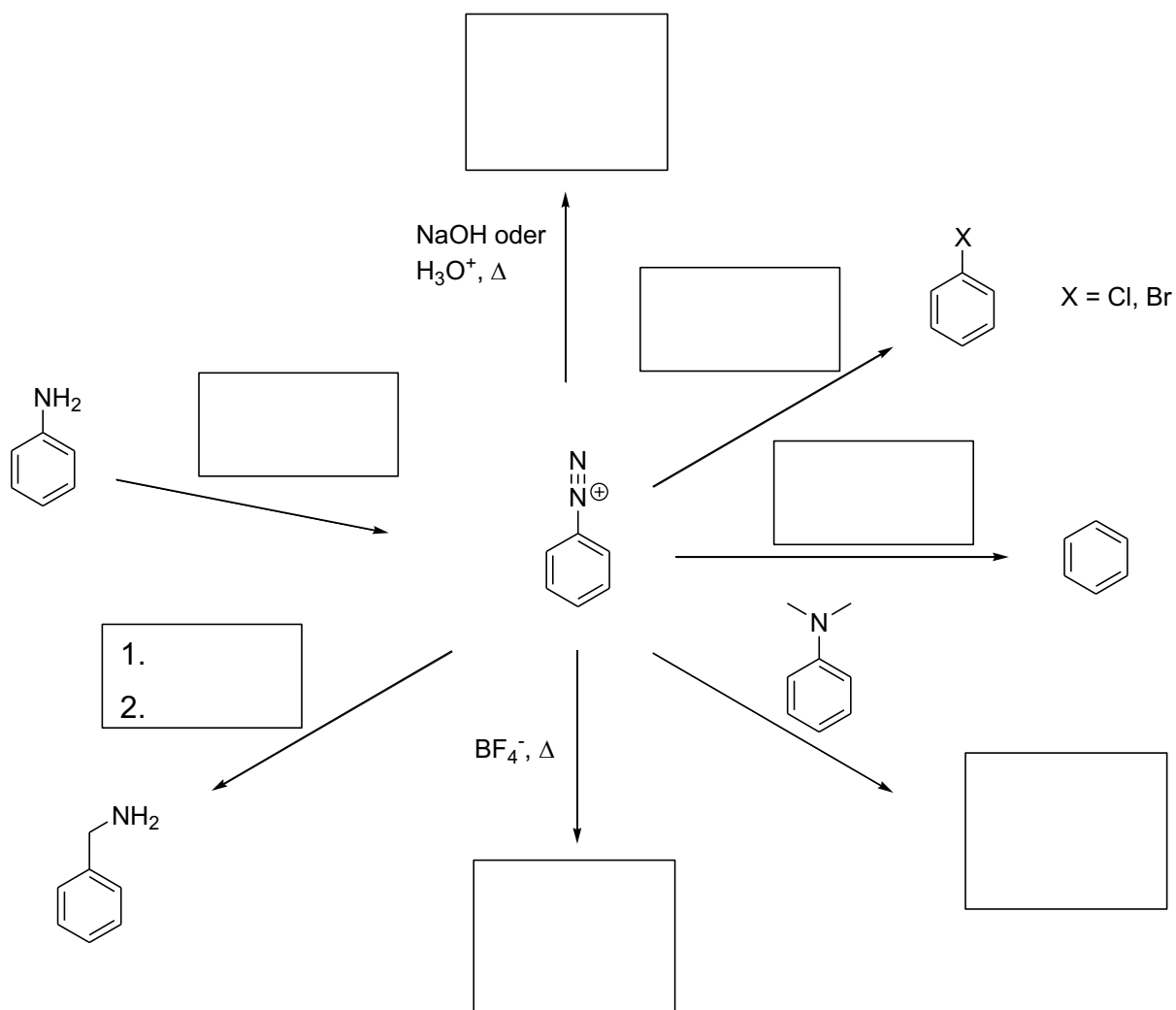
Aufgabe 6: Stellen Sie selektiv die unten abgebildeten Verbindungen ausgehend von Benzol bzw. von Naphthalin dar. Skizzieren Sie den Syntheseweg (keine Mechanismen, keine mesomeren Grenzformeln).



Welche Produkte erhalten Sie bei den folgenden Reaktionen und über welche Zwischenstufen laufen sie ab?



Aufgabe 7*: Vervollständigen Sie folgenden Reaktionen (ohne Mechanismus). Bei Namensreaktionen geben Sie auch den entsprechenden Namen an.



Aufgabe 8*: Wie funktioniert die Birch-Reduktion mechanistisch am Beispiel von p-Methylanisol?

Aufgabe 9: Zeichnen Sie in ein Pyrrol- und Pyridin-Molekül jeweils die p-Orbitale, die an der π -Konjugation, die zum aromatischen System führt, beteiligt sind. Wie ist jeweils die Hybridisierung und Geometrie am N-Atom ?

Aufgabe 10*: Nucleophile aromatische Substitution an 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Hydrazin. Was entsteht als Produkt? Wofür verwendet man das Produkt? Mechanismus?