minærva

CL

5

SKRIPT

Aromaten und Reaktionsmechanismen

Erklärskript

Die Aufgaben 229–272 zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript, die Lösungen im Lösungsskript. Verweise auf Aufgaben sind Links.

Chemie – Leistungsfach Kursstufe

Pirmin Gohn

Nutzungshinweis: Dieses Skript darf nur im Rahmen des Unterrichts verwendet werden; insbesondere ist die eigenständige Weitergabe untersagt.

Lernen mit minærva

Dieses Skript ist ein Teil von minærva. Alles gehört zusammen: Jedes Thema führt von der Erklärung zum Üben, zum Ausprobieren und ins große Bild.

minaerva.de

Skripte Verstehen
Der Stoff zum Nachlesen: Erklärungen, Herleitungen, Beispiele und typische Fehler.
minaerva.de

noctua Üben
Fragen zu jedem Abschnitt, mit sofortiger Rückmeldung.
noctua.minaerva.de

fabrica Ausprobieren
Versuche und Anschauungen zum Selbermessen und Anfassen, ohne Konto, auch auf dem iPad.
fabrica.minaerva.de

tela Vernetzen
Das Wissensnetz: worauf ein Thema aufbaut und wohin es führt.
tela.minaerva.de

So greifen die Skripte ineinander

Erklärskripte	Chemie-Leistungsfach: CL0 mit den Grundlagen aus der Mittelstufe und acht Themenskripte CL1–CL8 nach den Themenbereichen des Bildungsplans, mit dem Stoff, aber ohne Aufgaben. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans er gehört.
Aufgabenskript	Ein gemeinsames Aufgabenskript für alle Themen. Die Erklärskripte verweisen darauf; jede Aufgaben-, Abbildungs- und Tabellennummer gibt es in der Reihe nur einmal.
Lösungsskript	Die Lösungen zu allen Aufgaben, mit denselben Nummern.
Kompakt	CL-K: alle Formeln, Reaktionen und wichtigen Abbildungen auf wenigen Seiten, zum schnellen Wiederholen.

Am Ende vieler Abschnitte stehen Links zur passenden Übung, zum Versuch und ins Wissensnetz. In der PDF-Datei lassen sie sich direkt antippen.

Inhaltsverzeichnis

Worum es geht ... 4
1 Benzol: Eigenschaften, Vorkommen, Verwendung ... 5
1.1 Name und Geschichte ... 5
1.2 Eigenschaften ... 5
1.3 Die Summenformel aus Messwerten ... 5
1.4 Vorkommen und Gewinnung ... 6
1.5 Verwendung: ein Grundstoff, kein Lösemittel mehr ... 6
1.6 Andere Aromaten ... 7
2 Aromaten und Gesundheit ... 8
2.1 Gefahr, Exposition, Risiko ... 8
2.2 Warum Benzol Krebs erzeugt: eine Frage des Stoffwechsels ... 8
2.3 Die Expositions-Risiko-Beziehung ... 9
2.4 Schutzmaßnahmen ... 10
3 Die Struktur des Benzols: Grenzen der Bindungsmodelle ... 11
3.1 Kekulés Vorschlag ... 11
3.2 Unerwartete Eigenschaften ... 11
3.3 Ein energetischer Befund: die Hydrierenthalpie ... 12
3.4 Was das über Modelle lehrt ... 13
4 Mesomerie und aromatisches Elektronensystem ... 14
4.1 Das delokalisierte Elektronensystem ... 14
4.2 Mesomerie: viele Formeln für ein Molekül ... 14
4.3 Aromatizität ... 15
5 Werkzeuge für Reaktionsmechanismen ... 17
5.1 Bindungsspaltung: homolytisch oder heterolytisch ... 17
5.2 Elektronenpfeile ... 17
5.3 Elektrophile, Nucleophile, Radikale ... 17
5.4 Polarität und induktiver Effekt ... 18
5.5 Energiediagramme: Übergangszustand und Zwischenstufe ... 18
6 Elektrophile Addition an Alkene ... 20
6.1 Warum ein Elektrophil? ... 20
6.2 Der Mechanismus in zwei Schritten ... 20
6.3 Belege für den Mechanismus ... 21
6.4 Weitere elektrophile Additionen ... 21
7 Elektrophile Substitution am Benzol ... 23
7.1 Der Katalysator erzeugt das Elektrophil ... 23
7.2 Der Mechanismus in zwei Schritten ... 23
7.3 Warum Substitution und nicht Addition? ... 24
7.4 Weitere elektrophile Substitutionen ... 25
8 Radikalische und nucleophile Substitution ... 26
8.1 Wiederholung: radikalische Substitution an Alkanen ... 26
8.2 Nucleophile Substitution an Halogenalkanen ... 27
9 Substitutionsreaktionen im Vergleich ... 29
9.1 Strukturelle Voraussetzungen ... 29
9.2 Ein Molekül, zwei Mechanismen: Toluol ... 29
9.3 Vorhersagen statt Auswendiglernen ... 30

Worum es geht

Im Jahr 1825 untersuchte Michael Faraday in London eine ölige Flüssigkeit, die sich in den Druckflaschen des Leuchtgases absetzte, mit dem damals die Straßen beleuchtet wurden. Er fand einen Stoff, der nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff im Atomzahlverhältnis 1 : 1 bestand. Nach allem, was man über Kohlenwasserstoffe wusste, hätte ein so wasserstoffarmer Stoff äußerst reaktionsfreudig sein müssen, voller Doppelbindungen, die Brom und Wasserstoff gierig addieren. Das Gegenteil war der Fall: Der Stoff, den man später **Benzol** nannte, ist erstaunlich reaktionsträge. Es dauerte rund hundert Jahre, bis die Chemie verstand, warum.

Heute ist Benzol einer der wichtigsten Grundstoffe der chemischen Industrie. Aus ihm entstehen Polystyrol für Joghurtbecher und Dämmplatten, Polycarbonat für Brillengläser, Nylon für Strumpfhosen und Polyurethan für Matratzen. Zugleich ist Benzol ein Stoff, der beim Menschen nachweislich Krebs erzeugt. Beides, die besondere Stabilität und die Gefährlichkeit, lässt sich auf der Teilchenebene verstehen.

Dieses Skript geht zwei Fragen nach. Die erste: Wie ist das Benzolmolekül gebaut, und warum versagen hier die Bindungsmodelle, die bei anderen Molekülen so gut funktionieren? Die Antwort führt zum delokalisierten Elektronensystem und zur Mesomerie. Die zweite: Wie laufen organische Reaktionen auf der Teilchenebene ab? Alkene addieren Brom, Benzol substituiert es, Alkane reagieren nur im Licht. Wer die **Reaktionsmechanismen** kennt, also die Schritte, in denen Bindungen gespalten und geknüpft werden, kann solche Unterschiede vorhersagen statt sie auswendig zu lernen.

> **Aromaten und Reaktionsmechanismen im Lehrplan.** Bildungsplan Chemie (Fassung 2022), Leistungsfach: 3.4.5 (1)–(5). Die Marken unter den Überschriften sagen genau, welcher Abschnitt zu welcher Teilkompetenz gehört.

Lehrplan-Marken. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans Chemie (Baden-Württemberg, Fassung 2022, Leistungsfach, Abschnitt 3.4) der Abschnitt gehört, z. B. `BP 3.4.3 (5)`. In Chemie gibt es 2027 keine Schwerpunktthemen: Schriftlich geprüft wird der ganze Plan (Marke `Abi 2027`), nur Themenbereich 3.4.8 kommt allein in der mündlichen Prüfung dran (Marke `2027 nur mündlich`). Hilfsmittel im Abitur sind die Formelsammlung des IQB und der Taschenrechner. Ihr Anhang enthält ein Periodensystem, Tabellen mit pK_S-Werten, Indikatoren und Standardpotenzialen; Bildungsenthalpien und Standardentropien stehen nicht darin – diese Daten liefert die Aufgabe.

Die Aufgaben zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript der Reihe, die Lösungen im Lösungsskript. Jedes Kapitel endet mit einem Kasten der Fachbegriffe und einem Verweis auf passende Übungen in **noctua**. Vorausgesetzt werden die Bindungsmodelle und die zwischenmolekularen Kräfte aus der Mittelstufe (CL0). Das Orbitalmodell, mit dem man das delokalisierte Elektronensystem genauer beschreiben kann, steht in CL8; hier genügt eine anschauliche Fassung.

Zur Schreibweise. In Valenzstrichformeln steht ein Strich zwischen zwei Atomen für ein bindendes Elektronenpaar, ein Strich an einem Atom für ein freies (nicht bindendes) Elektronenpaar, ein Punkt für ein einzelnes Elektron. In Ringformeln stehen die Kohlenstoffatome an den Ecken; die Wasserstoffatome am Ring werden weggelassen.

1 Benzol: Eigenschaften, Vorkommen, Verwendung

BP 3.4.5 (1) Abi 2027

Benzol riecht süßlich, ist farblos, verdunstet schnell und brennt mit stark rußender Flamme. Diese Beobachtungen sind der Ausgangspunkt jeder Untersuchung eines neuen Stoffs. Im Folgenden geht es zuerst um die Stoffebene, also um die messbaren Eigenschaften, dann um die Frage, woher Benzol kommt und wozu es gebraucht wird.

1.1 Name und Geschichte

Faraday nannte den Stoff 1825 „bicarburet of hydrogen“. 1834 gewann Eilhard Mitscherlich in Berlin denselben Stoff durch Erhitzen von Benzoesäure (aus dem Harz Benzoe) mit Calciumhydroxid und nannte ihn „Benzin“; Justus von Liebig machte daraus „Benzol“. Der international empfohlene Name nach den Regeln der IUPAC lautet **Benzen**; im deutschen Unterricht und in der Industrie ist „Benzol“ üblich, der Bildungsplan nennt beide Namen. Nicht verwechseln darf man Benzol mit dem Kraftstoff Benzin, einem Gemisch aus vielen Kohlenwasserstoffen, das höchstens 1 % Benzol enthalten darf.

1.2 Eigenschaften

Eigenschaft	Wert bzw. Beobachtung
Summenformel, molare Masse	$\mathrm{C_6H_6}$, $M = 78{,}1\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$
Aussehen, Geruch	farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, süßlich-aromatischer Geruch
Schmelztemperatur	5,5 °C (Benzol erstarrt schon im Kühlschrank)
Siedetemperatur	80,1 °C
Dichte bei 20 °C	0,88 $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm^3}}$, leichter als Wasser
Löslichkeit in Wasser	sehr gering, etwa 1,8 $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{L}}$ bei 25 °C; mit Heptan, Ethanol und anderen organischen Lösemitteln in jedem Verhältnis mischbar
Brennbarkeit	leicht entzündlich, Flammpunkt −11 °C; brennt mit gelber, stark rußender Flamme
Reaktivität	entfärbt Bromwasser nicht, reagiert mit Brom nur mit Katalysator, und zwar durch Substitution (Kapitel 3 und 7)

Tabelle 25: Steckbrief Benzol. Werte: CRC Handbook und GESTIS-Stoffdatenbank (gerundet).

Die Eigenschaften lassen sich mit dem Wissen aus der Mittelstufe deuten. Benzolmoleküle sind unpolar, denn C–H-Bindungen sind kaum polar und das Molekül ist symmetrisch gebaut. Zwischen den Molekülen wirken deshalb nur Van-der-Waals-Kräfte. Benzol mischt sich daher gut mit anderen unpolaren Stoffen, aber kaum mit Wasser, dessen Moleküle untereinander Wasserstoffbrücken bilden. Die Siedetemperatur von 80 °C ist für ein Molekül dieser Größe normal: Hexan ($M = 86\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$) siedet bei 69 °C. Auffällig ist die hohe Schmelztemperatur: Hexan schmilzt bei −95 °C, Benzol bei +5,5 °C. Die flachen, sehr regelmäßig gebauten Benzolmoleküle lassen sich im Kristall dicht und geordnet packen, das erhöht die Schmelztemperatur.

Die rußende Flamme ist typisch für Stoffe mit hohem Kohlenstoffanteil. Bei der Verbrennung reicht der Sauerstoff an der Flammenoberfläche nicht für die vollständige Oxidation; ein Teil des Kohlenstoffs bleibt als glühender Ruß übrig, der die Flamme gelb leuchten lässt. Die vollständige Verbrennung lautet:

$$2\,\mathrm{C_6H_6} + 15\,\mathrm{O_2} \rightarrow 12\,\mathrm{CO_2} + 6\,\mathrm{H_2O}$$

1.3 Die Summenformel aus Messwerten

Wie man zur Summenformel $\mathrm{C_6H_6}$ kommt, zeigt das folgende Beispiel. Es verbindet die quantitative Elementaranalyse mit der Bestimmung der molaren Masse über das Gasgesetz, beides Verfahren, die schon im 19. Jahrhundert zur Verfügung standen.

Beispiel 1

Summenformel von Benzol. Bei der vollständigen Verbrennung von 0,780 g Benzol entstehen 2,640 g Kohlenstoffdioxid und 0,540 g Wasser. 1,00 g Benzol nimmt als Dampf bei 100 °C und 1013 hPa ein Volumen von 0,392 L ein.

Verhältnisformel. Aller Kohlenstoff steckt danach im $\mathrm{CO_2}$, aller Wasserstoff im Wasser:

$$n(\mathrm{C}) = n(\mathrm{CO_2}) = \frac{2{,}640\ \mathrm{g}}{44{,}01\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}0600\ \mathrm{mol}, \quad n(\mathrm{H}) = 2 \cdot n(\mathrm{H_2O}) = 2 \cdot \frac{0{,}540\ \mathrm{g}}{18{,}02\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}0599\ \mathrm{mol}$$

Probe: $m(\mathrm{C}) + m(\mathrm{H}) = 0{,}0600\ \mathrm{mol} \cdot 12{,}01\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} + 0{,}0599\ \mathrm{mol} \cdot 1{,}008\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} = 0{,}721\ \mathrm{g} + 0{,}060\ \mathrm{g} = 0{,}781\ \mathrm{g}$, also besteht Benzol nur aus C und H. Das Stoffmengenverhältnis ist $n(\mathrm{C}) : n(\mathrm{H}) = 1 : 1$, die Verhältnisformel $(\mathrm{CH})_x$.

Molare Masse. Aus $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ (IQB-Formelsammlung):

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101\,300\ \mathrm{Pa} \cdot 0{,}392 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^3}}{8{,}314\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} \cdot 373{,}15\ \mathrm{K}} = 0{,}0128\ \mathrm{mol}, \quad M = \frac{m}{n} = \frac{1{,}00\ \mathrm{g}}{0{,}0128\ \mathrm{mol}} = 78{,}1\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$$

Ergebnis. Die Formeleinheit CH hat die molare Masse 13,02 $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$; 78,1 : 13,02 = 6,0. Die Summenformel ist $\mathrm{C_6H_6}$.

Ein gesättigter, kettenförmiger Kohlenwasserstoff mit sechs C-Atomen hätte die Formel $\mathrm{C_6H_{14}}$. Benzol fehlen also acht Wasserstoffatome. Nach den Regeln der Mittelstufe entspricht jedes fehlende Paar H-Atome einer Doppelbindung oder einem Ring. Benzol müsste demnach vier solche „Ungesättigtheiten“ haben, zum Beispiel einen Ring und drei Doppelbindungen. Warum es sich trotzdem nicht wie ein Alken verhält, ist die Leitfrage der Kapitel 3 und 4.

1.4 Vorkommen und Gewinnung

Benzol kommt in der Natur in geringen Mengen vor, im Erdöl (je nach Herkunft bis etwa ein Prozent), in Vulkangasen und im Rauch von Waldbränden. Es entsteht immer dann, wenn organisches Material unvollständig verbrennt oder unter Luftabschluss stark erhitzt wird. Deshalb enthält auch Zigarettenrauch Benzol, ebenso Autoabgase.

Industriell wurde Benzol zuerst aus dem **Steinkohlenteer** gewonnen, einem Nebenprodukt der Kokereien, in denen Steinkohle zu Koks für die Hochöfen verarbeitet wird. Heute stammt der größte Teil aus der Erdölverarbeitung:

- Beim **Steamcracken** von Naphtha (Rohbenzin) zu Ethen und Propen fällt ein flüssiges Nebenprodukt an, das **Pyrolysebenzin**, das reich an Benzol ist.
- Beim **katalytischen Reformieren** werden Alkane und Cycloalkane an Platinkatalysatoren in Aromaten umgewandelt, etwa Cyclohexan in Benzol und Wasserstoff:

$$\mathrm{C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2}$$

- Aus den Gemischen trennt man die Aromaten Benzol, Toluol und die Xylole (zusammen **BTX** genannt) durch Extraktion und Destillation ab.

1.5 Verwendung: ein Grundstoff, kein Lösemittel mehr

Bis in die 1970er-Jahre war Benzol ein beliebtes Lösemittel, etwa für Fette, Lacke und Gummi, und ein Bestandteil von Kraftstoffen. Seit seine krebserzeugende Wirkung bekannt ist (Kapitel 2), ist diese Verwendung verboten. Heute ist Benzol ein **Grundstoff** der chemischen Industrie: Fast die gesamte Menge, weltweit über 40 Millionen Tonnen pro Jahr, wird in geschlossenen Anlagen zu anderen Stoffen weiterverarbeitet (Abbildung 109). Die wichtigsten Folgeprodukte sind Kunststoffe; mehrere davon kommen in CL6 wieder vor.

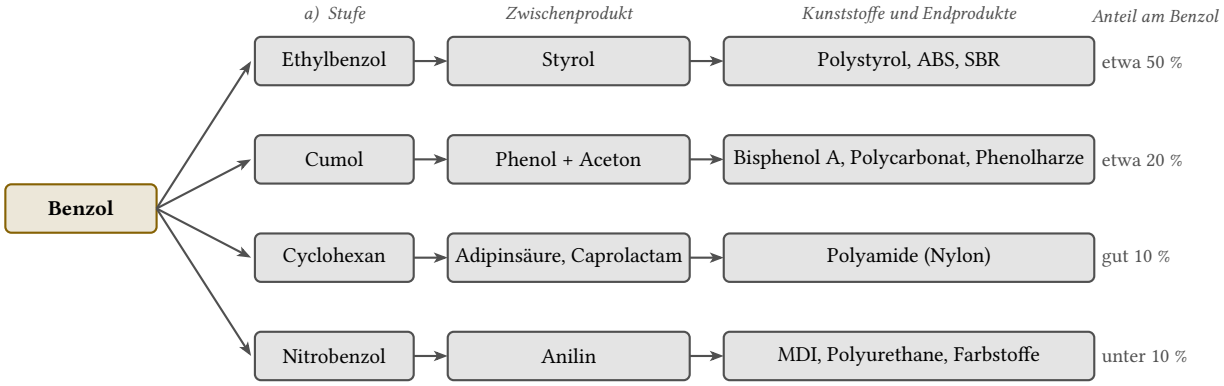
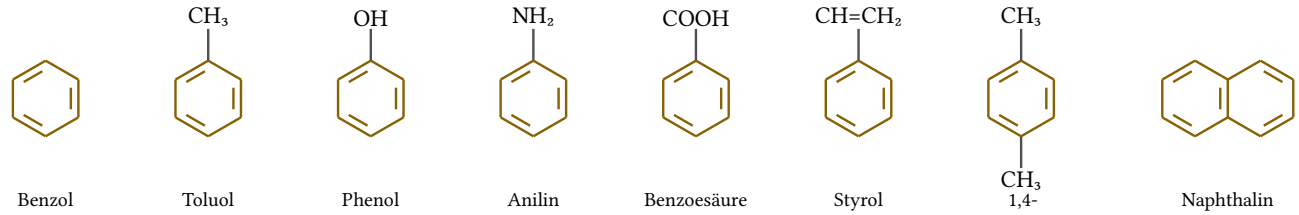


Abbildung 109: Die wichtigsten Wege vom Benzol zu Kunststoffen. Die Anteile sind gerundet und schwanken je nach Quelle und Jahr.

1.6 Andere Aromaten

Benzol ist der Grundkörper einer großen Stoffgruppe. Stoffe, deren Moleküle einen Benzolring oder ein ähnliches Ringsystem enthalten, heißen **Aromaten** (aromatische Verbindungen). Der Name stammt aus der Zeit, als man viele dieser Stoffe aus duftenden Harzen und Ölen gewann (Benzoeharz, Bittermandelöl, Zimtöl); mit dem Geruch hat die heutige Definition nichts mehr zu tun (Kapitel 4). Abbildung 110 zeigt einige wichtige Vertreter. Ist ein Wasserstoffatom des Benzols durch einen anderen Rest ersetzt, spricht man vom Rest C_6H_5- als **Phenylgruppe**: Toluol ist also Methylbenzol oder Phenylmethan.



Benzol | Toluol (Methylbenzol) | Phenol (Hydroxybenzol) | Anilin (Aminobenzol) | Benzoesäure | Styrol (Vinylbenzol) | 1,4-Dimethylbenzol (*p*-Xylol) | Naphthalin

Abbildung 110: Einige Aromaten. Toluol und die Xylole sind Lösemittel und Kraftstoffbestandteile, Phenol und Anilin Ausgangsstoffe für Kunststoffe und Farbstoffe, Benzoesäure ein Konservierungsstoff (E 210), Styrol das Monomer des Polystyrols. Naphthalin ist der einfachste Aromat mit zwei kondensierten Ringen.

Bei zwei Substituenten am Ring unterscheidet man drei Stellungen: benachbart (1,2- oder *ortho*-), mit einem C-Atom dazwischen (1,3- oder *meta*-) und gegenüber (1,4- oder *para*-). 1,4-Dimethylbenzol heißt daher auch *p*-Xylol; es ist der Ausgangsstoff für die Terephthalsäure im PET.

Merksatz

Benzol (C_6H_6) ist eine farblose, leicht entzündliche, unpolare Flüssigkeit ($\theta_m = 5{,}5\ °C$, $\theta_b = 80{,}1\ °C$), die kaum in Wasser löslich ist und mit rußender Flamme brennt. Gewonnen wird es heute vor allem aus Erdöl (Pyrolysebenzin, Reformieren). Benzol ist ein wichtiger Grundstoff für Kunststoffe (Polystyrol, Polycarbonat, Polyamide, Polyurethane), als Lösemittel ist es wegen seiner krebserzeugenden Wirkung verboten. Stoffe mit Benzolring heißen **Aromaten**.

Fachbegriffe

Aromaten: Stoffe, deren Moleküle einen Benzolring oder ein vergleichbares aromatisches Ringsystem enthalten (genaue Kriterien in Kapitel 4).
Benzen/Benzol: einfachster Aromat, C_6H_6; Benzen ist der IUPAC-Name.
BTX: Gemisch der Aromaten Benzol, Toluol und Xylole aus der Erdölverarbeitung.
Phenylgruppe: Rest C_6H_5-, ein Benzolring mit einer freien Bindung.
ortho, meta, para: Stellungen zweier Substituenten am Benzolring (1,2-, 1,3-, 1,4-).

Üben: **noctua** ↗

2 Aromaten und Gesundheit

BP 3.4.5 (2) Abi 2027

Bis in die Mitte des 20. Jahrhunderts arbeiteten Menschen in Schuhfabriken, Druckereien und Gummiwerken täglich mit Benzol, oft ohne Absaugung. Schon in den 1920er-Jahren fielen Häufungen von Blutkrankheiten auf; in den 1970er-Jahren war belegt, dass Benzol Leukämie auslöst. Am Beispiel des Benzols lässt sich gut zeigen, wie man die Gefährdung durch einen Stoff beschreibt und was „gefährlich“ dabei genau heißt.

2.1 Gefahr, Exposition, Risiko

Drei Begriffe sind zu unterscheiden:

- Die **Gefährlichkeit** (Gefahr) ist eine Eigenschaft des Stoffs: Was kann er grundsätzlich anrichten? Sie steht in der Einstufung nach der CLP-Verordnung der EU und wird mit Piktogrammen und Gefahrenhinweisen (H-Sätzen) gekennzeichnet.
- Die **Exposition** beschreibt, wie viel von dem Stoff tatsächlich in den Körper gelangen kann: über welchen Weg (Einatmen, Haut, Verschlucken), in welcher Konzentration und wie lange.
- Das **Risiko** ist die Wahrscheinlichkeit, dass tatsächlich ein Schaden eintritt. Es hängt von beidem ab: Ein sehr gefährlicher Stoff, mit dem niemand in Berührung kommt, bedeutet kein Risiko; ein mäßig gefährlicher Stoff, dem viele Menschen lange ausgesetzt sind, kann ein großes Risiko bedeuten.

Benzol ist eingestuft als **krebserzeugend** der Kategorie 1A (beim Menschen nachgewiesen, H350), **keimzellmutagen** der Kategorie 1B (kann genetische Defekte verursachen, H340), als Stoff, der bei längerer Exposition Organe schädigt (H372), als leicht entzündlich (H225), aspirationsgefährlich (H304) sowie haut- und augenreizend (H315, H319). Auf dem Etikett stehen die Piktogramme GHS02 (Flamme), GHS07 (Ausrufezeichen) und GHS08 (Gesundheitsgefahr).

2.2 Warum Benzol Krebs erzeugt: eine Frage des Stoffwechsels

Benzol selbst ist recht reaktionsträge (Kapitel 3). Gefährlich wird es erst, wenn der Körper versucht, es loszuwerden. Unpolare Stoffe kann die Niere nicht ausscheiden, sie werden in der Leber durch Enzyme (Cytochrom-P450-Oxidasen) oxidiert und dadurch wasserlöslicher gemacht. Beim Benzol bleibt dem Enzym nur der Ring selbst als Angriffspunkt (Abbildung 111). Es entsteht zunächst ein **Epoxid**, ein Dreiring aus zwei C-Atomen und einem O-Atom, der wegen seiner Ringspannung sehr reaktionsfähig ist. Daraus bilden sich Phenol und weiter Hydrochinon. Diese gelangen mit dem Blut ins Knochenmark, wo Enzyme sie zu 1,4-Benzochinon oxidieren. Epoxid und Chinon reagieren mit Proteinen und mit der DNA der Blutstammzellen. So entstehen Mutationen, die zu Leukämie, vor allem zur akuten myeloischen Leukämie, führen können. Benzol schädigt das Knochenmark auch ohne Krebs: Bei hoher Belastung sinkt die Zahl aller Blutzellen.

Ganz anders Toluol. Hier hat das Enzym einen bequemeren Angriffspunkt, die Methylgruppe. Sie wird über Benzylalkohol zur Benzoesäure oxidiert, die mit der Aminosäure Glycin zur gut löslichen **Hippursäure** verbunden und mit dem Harn ausgeschieden wird. Der Ring selbst wird kaum angegriffen, reaktive Epoxide entstehen nur in Spuren. Toluol ist deshalb nicht als krebserzeugend eingestuft, wohl aber als fruchtschädigend vermutet und nervenschädigend bei Dauerbelastung. Eine einzige Methylgruppe ändert also das Gefahrenprofil grundlegend.

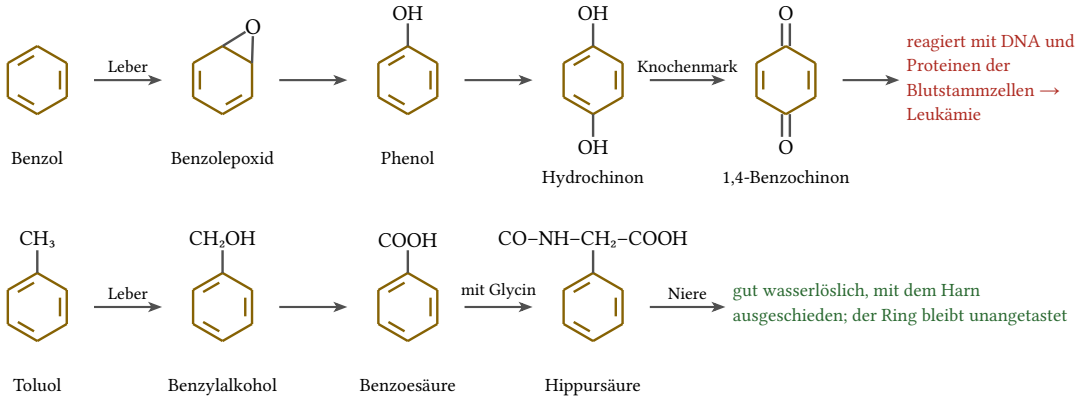


Abbildung 111: Abbau von Benzol und Toluol im Körper (vereinfacht). Beim Benzol wird der Ring angegriffen, es entstehen reaktive Zwischenprodukte; beim Toluol wird die Seitenkette oxidiert.

Typischer Fehler

Falsch: „Toluol ist ungefährlich, weil es nicht krebserzeugend ist."

Richtig: Toluol ist nicht als krebserzeugend eingestuft, aber leicht entzündlich, kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen, ist vermutlich fruchtschädigend und bei Dauerbelastung nervenschädigend. „Weniger gefährlich" ist nicht „ungefährlich".

2.3 Die Expositions-Risiko-Beziehung

Für viele giftige Stoffe gibt es eine Schwelle: Unterhalb einer bestimmten Dosis wird der Körper mit dem Stoff fertig, es tritt kein Schaden auf. Für solche Stoffe legt man einen **Arbeitsplatzgrenzwert** unterhalb dieser Schwelle fest. Bei Stoffen, die das Erbgut verändern, gibt es nach heutigem Wissen keine sichere Schwelle. Jede einzelne Mutation kann im ungünstigen Fall der Anfang eines Tumors sein. Mit der Konzentration steigt nicht die Schwere des Schadens, sondern seine Wahrscheinlichkeit.

Für solche Stoffe beschreibt man den Zusammenhang zwischen Belastung und Risiko mit einer **Expositions-Risiko-Beziehung** (ERB). Sie gibt an, wie viele zusätzliche Krebsfälle bei einer bestimmten Konzentration in der Atemluft zu erwarten sind, wenn Menschen ihr ganzes Arbeitsleben lang (40 Jahre, 8 Stunden täglich) ausgesetzt sind. Abgeleitet wird sie aus Studien an Beschäftigten, die früher hoch belastet waren, und aus Tierversuchen. In Deutschland legt die Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 910 dafür zwei Werte fest (Abbildung 112):

- Die **Toleranzkonzentration** entspricht einem zusätzlichen Risiko von 4 : 1000. Sie darf nicht dauerhaft überschritten werden; darüber muss sofort gehandelt werden.
- Die **Akzeptanzkonzentration** entspricht einem Risiko von 4 : 10 000. Unterhalb davon gilt das Risiko als akzeptabel, es ist aber nicht null.
- Dazwischen liegt der Bereich mittleren Risikos: Der Betrieb muss einen Plan vorlegen, wie er die Belastung senkt.

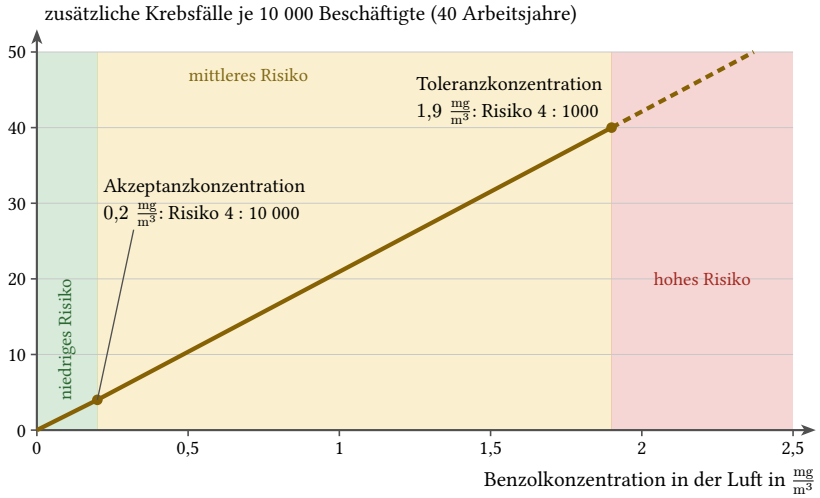


Abbildung 112: Expositions-Risiko-Beziehung für Benzol nach TRGS 910 (vereinfacht als Gerade durch die beiden festgelegten Punkte). Grün: niedriges, gelb: mittleres, rot: hohes Risiko.

Beispiel 2

Risiko abschätzen. In einer Werkstatt wird bei der Reinigung von Motorteilen mit Ottokraftstoff eine mittlere Benzolkonzentration von 0,5 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ gemessen. Zwischen Akzeptanz- und Toleranzkonzentration verläuft die ERB nahezu linear. Ihre Steigung beträgt $(40-4):(1{,}9-0{,}2)\approx 21$ zusätzliche Fälle je 10 000 Beschäftigte für jedes zusätzliche $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$. Bei 0,5 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$: $4+21\cdot(0{,}5-0{,}2)\approx 10$ zusätzliche Fälle je 10 000 Beschäftigte, also etwa 1 : 1000. Die Werkstatt liegt im Bereich mittleren Risikos und muss die Belastung senken, am besten durch Ersatz: Teilereinigung mit einem benzolfreien Reiniger.

Seit dem 5. April 2026 gilt in der EU zusätzlich ein verbindlicher Arbeitsplatzgrenzwert von 0,66 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ (0,2 ppm, Richtlinie (EU) 2022/431); bis April 2024 lag er bei 3,25 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ (1 ppm), in der Übergangszeit bei 1,65 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ (0,5 ppm). Für die Außenluft gilt ein Jahresmittelwert von 5 $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$, für Trinkwasser 1 $\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$.

2.4 Schutzmaßnahmen

Aus der Einschätzung des Risikos folgen die Schutzmaßnahmen. Sie werden in einer festen Rangfolge geprüft, dem **STOP-Prinzip**:

a) **Substitution:** Den Stoff durch einen weniger gefährlichen ersetzen. Das ist beim Benzol als Lösemittel geschehen (Ersatz durch Toluol, Heptan oder wässrige Reiniger). Auch in Schulen wird Benzol nicht verwendet; Versuche zum Benzol zeigt man mit Ersatzstoffen wie Toluol oder Heptan oder im Video.
b) **Technische Maßnahmen:** geschlossene Anlagen, Abzug, Absaugung, Gaspendelleitungen an Tankstellen, die die Benzindämpfe beim Tanken in den Tank des Tankwagens zurückführen.
c) **Organisatorische Maßnahmen:** Arbeitszeit in belasteten Bereichen begrenzen, Zugang beschränken, Beschäftigte unterweisen, Gesundheitsvorsorge mit Messung von Abbauprodukten im Urin (S-Phenylmercaptursäure).
d) **Persönliche Schutzausrüstung:** Atemschutz und Handschuhe, als letztes Mittel.

Ein Beispiel aus dem Alltag: Raucher nehmen mit dem Zigarettenrauch ein Vielfaches der Benzolmenge auf, die ein Nichtraucher aus der Stadtluft einatmet. Ein Teil der Leukämiefälle bei Rauchern wird auf das Benzol im Rauch zurückgeführt.

Merksatz

Die Gefährlichkeit eines Stoffs ist eine Stoffeigenschaft, das Risiko hängt zusätzlich von der Exposition ab. Benzol ist krebserzeugend (Kategorie 1A), weil beim Abbau in Leber und Knochenmark reaktive Stoffe (Epoxid, Chinon) entstehen, die die DNA schädigen. Für solche Stoffe gibt es keine sichere Schwelle; die **Expositions-Risiko-Beziehung** ordnet jeder Konzentration ein zusätzliches Krebsrisiko zu. Schutzmaßnahmen folgen dem STOP-Prinzip, an erster Stelle steht der Ersatz.

Fachbegriffe

Exposition: Ausmaß, in dem ein Mensch einem Stoff ausgesetzt ist (Aufnahmeweg, Konzentration, Dauer).
Expositions-Risiko-Beziehung: Zusammenhang zwischen der Konzentration eines krebserzeugenden Stoffs in der Luft und dem zusätzlichen Krebsrisiko bei lebenslanger beruflicher Belastung.
Akzeptanz- und Toleranzkonzentration: Konzentrationen, die einem zusätzlichen Risiko von 4 : 10 000 bzw. 4 : 1000 entsprechen (TRGS 910).
krebserzeugend (kanzerogen): kann Krebs auslösen; Kategorie 1A beim Menschen nachgewiesen.
STOP-Prinzip: Rangfolge der Schutzmaßnahmen: Substitution, technische, organisatorische, persönliche Maßnahmen.

Üben: **noctua** ↗

3 Die Struktur des Benzols: Grenzen der Bindungsmodelle

BP 3.4.5 (3) Abi 2027

Mit der Summenformel C_6H_6 und den Bindungsregeln der Mittelstufe (Kohlenstoff bildet vier Bindungen, Wasserstoff eine) lassen sich viele Strukturformeln zeichnen. Welche ist die richtige? Die Frage beschäftigte die Chemiker über Jahrzehnte, und die Antwort sprengte am Ende das Bindungsmodell selbst.

3.1 Kekulés Vorschlag

1865 schlug August Kekulé in Gent vor, die sechs Kohlenstoffatome bildeten einen Ring, in dem sich Einfach- und Doppelbindungen abwechseln; an jedem C-Atom sitzt ein H-Atom. Nach seiner eigenen, viel später erzählten Geschichte kam ihm die Idee im Halbschlaf, als er eine Schlange sah, die sich in den eigenen Schwanz biss. Der Vorschlag erklärte zwei Beobachtungen auf einen Schlag:

- Alle sechs H-Atome sind gleichwertig. Ersetzt man ein beliebiges davon durch ein Bromatom, erhält man immer dasselbe Brombenzol; es gibt nur ein Monobrombenzol.
- Bei zwei Substituenten gibt es genau drei Isomere (*ortho*, *meta*, *para*), wie sie beobachtet werden.

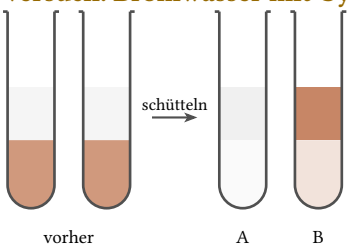
Nach dem heutigen Systemnamen müsste das Molekül **Cyclohexa-1,3,5-trien** heißen, wenn es wirklich so gebaut wäre. Die **Kekulé-Formel** ist bis heute die gebräuchlichste Darstellung des Benzols. Sie hat aber ein Problem, das schon Kekulés Zeitgenossen bemerkten.

3.2 Unerwartete Eigenschaften

Wäre Benzol ein Cyclohexatrien mit drei echten C=C-Doppelbindungen, dann müsste es sich wie ein Alken verhalten. Drei Befunde passen dazu nicht.

Erstens: keine Addition. Alkene entfärben Bromwasser rasch, weil Brom an die Doppelbindung addiert wird (Kapitel 6). Benzol reagiert mit Bromwasser nicht. Erst mit einem Katalysator wie Eisen(III)-bromid setzt eine Reaktion ein, und dann entsteht nicht ein Additionsprodukt $C_6H_6Br_2$, sondern Brombenzol C_6H_5Br und Bromwasserstoff. Ein H-Atom wird also durch ein Br-Atom ersetzt: Benzol zeigt **Substitution statt Addition**, obwohl es formal ungesättigt ist.

Versuch: Bromwasser mit Cyclohexen und Toluol



Durchführung: Zwei Reagenzgläser enthalten je etwa 2 mL verdünntes Bromwasser. In Glas A gibt man 1 mL Cyclohexen, in Glas B 1 mL Toluol (Ersatz für Benzol, das in Schulen nicht verwendet wird). Beide Gläser werden verschlossen, kurz geschüttelt und im Dunkeln stehen gelassen.

Beobachtung: A: Das Gemisch wird innerhalb von Sekunden farblos. B: Die obere, organische Phase färbt sich gelbbraun, die untere wässrige Phase wird heller; entfärbt wird nichts, auch nach Minuten nicht.

Deutung: Cyclohexen addiert Brom an seine Doppelbindung, es entsteht farbloses 1,2-Dibromcyclohexan. Toluol reagiert ohne Katalysator nicht mit Brom; das Brom löst sich nur besser in der unpolaren organischen Phase als in Wasser und wird dorthin extrahiert. Der Benzolring verhält sich also nicht wie ein Alken.

Sicherheit: Brom ist sehr giftig beim Einatmen und ätzend (GHS05, GHS06, GHS09); Bromwasser nur verdünnt und im Abzug verwenden, Schutzbrille und Handschuhe. Cyclohexen und Toluol sind leicht entzündlich und gesundheitsschädlich (GHS02, GHS07, GHS08), Cyclohexen zusätzlich giftig für Wasserorganismen (GHS09). Bromreste mit Natriumthiosulfatlösung entfärben und als halogenhaltigen Abfall entsorgen.

Zweitens: zu wenige Isomere. Nach der Kekulé-Formel müsste es zwei verschiedene 1,2-Dibrombenzole geben: eines, bei dem zwischen den beiden Br-tragenden C-Atomen eine Doppelbindung liegt, und eines mit einer Einfachbindung (Abbildung 113). Man hat aber immer nur ein einziges 1,2-Dibrombenzol gefunden. Kekulé half sich 1872 mit der Annahme, die Doppelbindungen wechselten so schnell ihre Plätze („Oszillation“), dass man die beiden Formen nicht trennen könne.

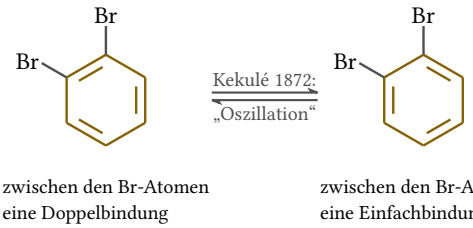


Abbildung 113: Nach der Kekulé-Formel müsste es zwei 1,2-Dibrombenzole geben. Es gibt aber nur eines.

Drittens: alle Bindungen gleich lang. Mit Röntgenstrukturanalyse (zuerst 1929 durch Kathleen Lonsdale an einem Benzolabkömmling) und Elektronenbeugung lassen sich Atomabstände messen. Das Benzolmolekül ist eben und bildet ein regelmäßiges Sechseck: Alle sechs C–C-Abstände betragen 139 pm, alle Bindungswinkel 120°. In einem Cyclohexatrien müssten sich kurze Doppelbindungen (134 pm, wie im Ethen) und lange Einfachbindungen (154 pm, wie im Ethan) abwechseln (Abbildung 114). Der gemessene Wert liegt dazwischen. Die Bindungen im Benzol sind weder Einfach- noch Doppelbindungen.

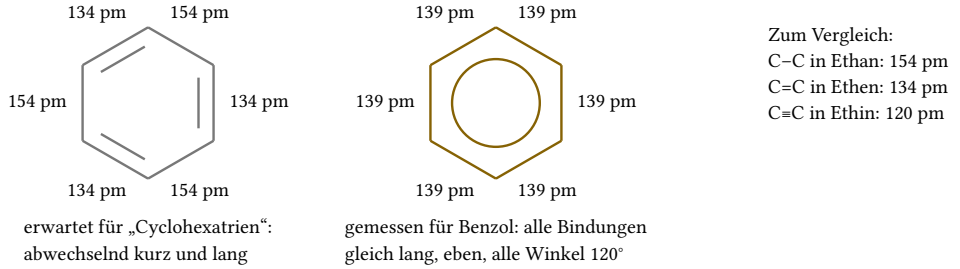


Abbildung 114: Bindungslängen im gedachten Cyclohexatrien und im Benzol.

3.3 Ein energetischer Befund: die Hydrierenthalpie

Am deutlichsten zeigt sich die Besonderheit des Benzols in der Energie. Lagert man Wasserstoff an eine C=C-Doppelbindung an (**Hydrierung**, mit Nickel- oder Platinkatalysator), wird Wärme frei. Für Cyclohexen beträgt die Reaktionsenthalpie rund $-120\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$:

$$\mathrm{C_6H_{10} + H_2 \rightarrow C_6H_{12} \quad \Delta_r H = -120\ \frac{kJ}{mol}}$$

Cyclohexa-1,3-dien mit zwei Doppelbindungen liefert $-232\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, also fast das Doppelte. Jede Doppelbindung trägt demnach etwa $-120\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bei. Für ein Cyclohexatrien wären etwa $3 \cdot \left(-120\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -360\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ zu erwarten. Gemessen werden für Benzol aber nur $-208\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (Abbildung 115).

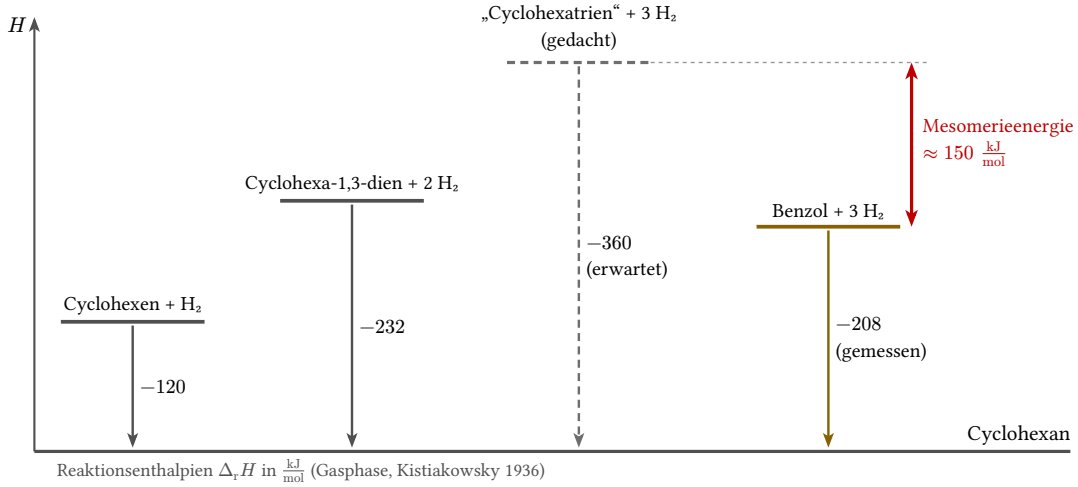


Abbildung 115: Hydrierenthalpien von Cyclohexen, Cyclohexa-1,3-dien und Benzol. Alle Hydrierungen enden beim Cyclohexan; Benzol liegt um rund 150 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ tiefer als ein gedachtes Cyclohexatrien.

Benzol ist also um rund 150 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ energieärmer als ein Molekül mit drei gewöhnlichen Doppelbindungen. Diese Energie heißt **Mesomerieenergie** (auch Resonanz- oder Delokalisierungsenergie); die zusätzliche Stabilität des Benzols heißt **Mesomeriestabilisierung**. Sie erklärt die Reaktionsträgheit: Jede Addition würde diesen Energievorteil zumindest teilweise zerstören (Kapitel 7).

Beispiel 3

Mesomerieenergie aus Bildungsenthalpien. Die Hydrierenthalpien lassen sich auch mit dem Satz von Hess aus Standardbildungsenthalpien berechnen (CL1). Werte für die Gasphase (NIST): $\Delta_f H^\circ(\text{Benzol}) = +82{,}9\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta_f H^\circ(\text{Cyclohexen}) = -4{,}3\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta_f H^\circ(\text{Cyclohexan}) = -123{,}1\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; für H_2 ist $\Delta_f H^\circ = 0$.

$$\Delta_r H^\circ(\text{Benzol} + 3\,H_2) = -123{,}1\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 82{,}9\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -206{,}0\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{Cyclohexen} + H_2) = -123{,}1\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-4{,}3\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -118{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Erwartet für drei Doppelbindungen: $3 \cdot \left(-118{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -356{,}4\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Mesomerieenergie: $-206{,}0\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-356{,}4\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = 150{,}4\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Das stimmt mit dem Wert aus den direkt gemessenen Hydrierenthalpien überein.

3.4 Was das über Modelle lehrt

Die Kekulé-Formel ist ein **Modell**. Sie stellt das Molekül mit den Mitteln der Valenzstrichformel dar: Jeder Strich ist ein Elektronenpaar, das zwischen genau zwei Atomen sitzt. Für die meisten Moleküle funktioniert das hervorragend. Beim Benzol erklärt das Modell die Zahl der Monosubstitutionsprodukte, versagt aber bei den Disubstitutionsprodukten, den Bindungslängen, der Energie und der Reaktivität. Die Grenze liegt in einer Grundannahme des Modells: dass jedes Elektronenpaar zwei bestimmten Atomen zugeordnet werden kann (**lokalisiert** ist). Wie man diese Annahme aufgibt, zeigt das nächste Kapitel.

Typischer Fehler

Falsch: „Benzol ist ein Cyclohexatrien, dessen Doppelbindungen ständig hin- und herspringen."

Richtig: Es gibt keine zwei Formen, zwischen denen das Molekül wechselt. Alle sechs C–C-Bindungen sind zu jedem Zeitpunkt gleich. Kekulés Oszillation war ein Versuch, das Valenzstrichmodell zu retten; sie ist widerlegt.

Merksatz

Die **Kekulé-Formel** (Ring mit drei abwechselnden Doppelbindungen) erklärt, warum es nur ein Monosubstitutionsprodukt gibt. Sie erklärt nicht: dass Benzol Brom nicht addiert, sondern substituiert; dass es nur ein 1,2-Dibrombenzol gibt; dass alle Bindungen gleich lang sind (139 pm, zwischen Einfach- und Doppelbindung); dass Benzol um rund 150 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ energieärmer ist als erwartet (**Mesomerieenergie**). Das Modell lokalisierter Elektronenpaare stößt hier an seine Grenze.

Fachbegriffe

Kekulé-Formel: Strukturformel des Benzols als Sechsring mit drei abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen (Kekulé 1865).
Hydrierung: Anlagerung von Wasserstoff an eine Mehrfachbindung, meist mit Metallkatalysator.
Mesomerieenergie: Energiebetrag, um den ein Molekül mit delokalisierten Elektronen energieärmer ist als die beste Grenzformel mit lokalisierten Bindungen; für Benzol etwa 150 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.
Mesomeriestabilisierung: zusätzliche Stabilität eines Moleküls durch Delokalisierung von Elektronen.
Substitution statt Addition: Benzol reagiert mit Halogenen nicht durch Addition wie ein Alken, sondern durch Ersatz eines H-Atoms.

Üben: **noctua** ↗

4 Mesomerie und aromatisches Elektronensystem

BP 3.4.5 (3) Abi 2027

Wenn eine einzige Valenzstrichformel ein Molekül nicht richtig beschreibt, gibt es zwei Möglichkeiten: ein neues Modell erfinden oder das alte geschickt erweitern. Die Chemie hat beides getan. Die Erweiterung heißt Mesomerie, das neue Modell ist das Orbitalmodell. Beide führen zum selben Bild: Im Benzol gehören sechs Elektronen nicht zu einzelnen Bindungen, sondern zum ganzen Ring.

4.1 Das delokalisierte Elektronensystem

Jedes C-Atom im Benzol ist mit drei Nachbarn verbunden: zwei C-Atomen und einem H-Atom. Für diese drei Bindungen braucht es drei seiner vier Außenelektronen. Die drei Bindungen liegen in einer Ebene und bilden Winkel von 120°, wie es das Elektronenpaarabstoßungsmodell für drei Bindungspartner vorhersagt. Das ergibt das ebene, starre Sechseck aus Einfachbindungen, das **σ-Gerüst** (Sigma-Gerüst).

Übrig bleibt an jedem C-Atom ein Elektron, zusammen also sechs. Im Orbitalmodell (ausführlich in CL8) halten sie sich in Bereichen ober- und unterhalb der Ringebene auf, den p-Orbitalen (Abbildung 116). Weil diese an allen sechs Atomen gleich ausgerichtet sind, überlappen sie nicht nur paarweise mit einem Nachbarn, wie es die Kekulé-Formel annimmt, sondern ringsum mit beiden Nachbarn. So entsteht eine ringförmige Elektronenwolke ober- und unterhalb des Rings, in der sich die sechs Elektronen über alle sechs C-Atome verteilen. Elektronen, die nicht zwei bestimmten Atomen zugeordnet sind, heißen **delokalisiert**. Das Benzolmolekül besitzt ein **delokalisiertes Elektronenringsystem** (π-Elektronensystem, Pi-Elektronensystem) aus sechs Elektronen.

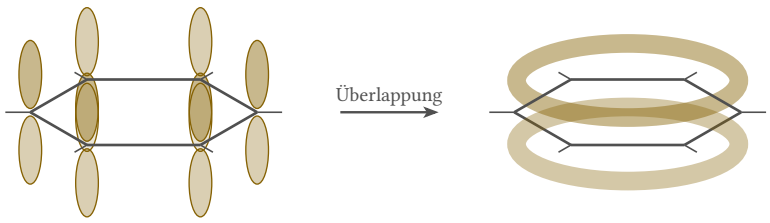


Abbildung 116: Orbitalbild des Benzols (schematisch, perspektivisch). Links die sechs p-Orbitale am σ-Gerüst, rechts die Elektronenwolke des delokalisierten Elektronensystems.

Damit sind alle Befunde aus Kapitel 3 erklärt:

- Alle C–C-Bindungen sind gleich, denn jedes Atompaar hat gleich viel Anteil am Elektronensystem. Sie bestehen aus einer σ-Bindung und einem „halben" Anteil am π-System; man spricht von einer **Bindungsordnung** von 1,5. Deshalb liegt ihre Länge zwischen der einer Einfach- und einer Doppelbindung.
- Es gibt nur ein 1,2-Dibrombenzol, denn es gibt keine Doppelbindungen, die an bestimmten Stellen sitzen.
- Delokalisierte Elektronen haben mehr Raum, ihre Energie ist niedriger. Das ist die Mesomerieenergie.
- Eine Addition müsste das Elektronensystem unterbrechen und würde den Energievorteil kosten. Deshalb reagiert Benzol bevorzugt so, dass das Elektronensystem erhalten bleibt: durch Substitution.

4.2 Mesomerie: viele Formeln für ein Molekül

Valenzstrichformeln kennen nur Elektronenpaare zwischen zwei Atomen. Um delokalisierte Elektronen trotzdem mit ihnen darzustellen, zeichnet man mehrere Formeln, die sich nur in der Verteilung der Elektronen unterscheiden, nicht in der Lage der Atome. Diese Formeln heißen **mesomere Grenzformeln**; das wirkliche Molekül liegt zwischen ihnen. Die Grenzformeln werden durch den **Mesomeriepfeil** ↔ verbunden (ein Pfeil mit zwei Spitzen), das Konzept heißt **Mesomerie**.

Für Benzol gibt es zwei gleichwertige Grenzformeln, die beiden Kekulé-Formeln (Abbildung 117). Gebogene Pfeile zeigen, wie man durch Verschieben von Elektronenpaaren von der einen zur anderen kommt. Weil keine der beiden das Molekül richtig beschreibt, verwendet man oft die **Ringformel** mit einem Kreis im Sechseck, der für die sechs delokalisierten Elektronen steht.



Grenzformeln (Kekulé-Formeln) Ringformel

Abbildung 117: Die beiden mesomeren Grenzformeln des Benzols und die Ringformel. Die roten Pfeile zeigen die gedachte Verschiebung der Elektronenpaare.

Typischer Fehler

Falsch: Den Mesomeriepfeil ↔ mit dem Gleichgewichtspfeil ⇌ verwechseln: „Benzol steht im Gleichgewicht zwischen zwei Formen."

Richtig: Grenzformeln sind keine Stoffe und keine Teilchen, die ineinander übergehen. Es gibt nur ein Benzolmolekül, das durch keine Valenzstrichformel allein richtig beschrieben wird. Der Mesomeriepfeil heißt: „Das wirkliche Teilchen liegt zwischen diesen Formeln."

Für das Zeichnen von Grenzformeln gelten feste Regeln:

a) Die Atome bleiben an ihrem Platz; verschoben werden nur Elektronenpaare (Doppelbindungen und freie Elektronenpaare).
b) Jede Grenzformel muss eine gültige Valenzstrichformel sein; Elemente der 2. Periode haben höchstens ein Elektronenoktett.
c) Die Gesamtladung bleibt gleich.
d) Je ähnlicher und je gleichwertiger die Grenzformeln sind, desto größer ist die Mesomeriestabilisierung. Grenzformeln mit vielen getrennten Ladungen tragen wenig bei.

Mesomerie ist nicht auf Aromaten beschränkt. Im Acetat-Ion, dem Anion der Essigsäure (CL3), verteilt sich die negative Ladung gleichmäßig auf beide Sauerstoffatome; beide C–O-Bindungen sind gleich lang (Abbildung 118). Diese Mesomeriestabilisierung des Anions ist ein Grund dafür, dass Carbonsäuren viel saurer sind als Alkohole: Das Ethanolat-Ion kann seine Ladung nicht verteilen. Auch im Carbonat-Ion (drei Grenzformeln) und im Nitrat-Ion sind die Elektronen delokalisiert.

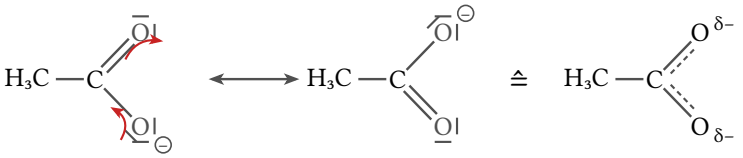


Abbildung 118: Mesomerie im Acetat-Ion: zwei gleichwertige Grenzformeln. Rechts die Darstellung mit Teilbindungen und Partialladungen.

4.3 Aromatizität

Nicht jedes ringförmige Molekül mit abwechselnden Doppelbindungen ist so stabil wie Benzol. Cyclooctatetraen (C_8H_8, ein Achtring mit vier Doppelbindungen) entfärbt Bromwasser wie ein gewöhnliches Alken; sein Ring ist nicht eben, sondern wannenförmig gefaltet, und die Bindungen wechseln zwischen kurz und lang. Der Chemiker Erich Hückel fand 1931 heraus, wann ein Ringsystem die besondere Stabilität des Benzols hat. Man nennt solche Systeme **aromatisch**.

Definition

Ein Molekül oder Ion ist **aromatisch**, wenn

- es ringförmig und eben ist,
- jedes Ringatom zu einem durchgehenden, delokalisierten π-Elektronensystem beiträgt und
- dieses System $4n + 2$ Elektronen enthält ($n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$; also 2, 6, 10, 14 … Elektronen; **Hückel-Regel**).

Benzol hat sechs π-Elektronen ($n = 1$) und erfüllt alle Bedingungen. Naphthalin mit zehn π-Elektronen über zwei kondensierte Ringe ($n = 2$) ist ebenfalls aromatisch, ebenso Pyridin, in dem ein CH durch ein N-Atom ersetzt ist. Cyclooctatetraen hat acht π-Elektronen und ist nicht eben; es ist nicht aromatisch. Für das Abitur genügt es, die Merkmale am Benzol begründen zu können; die Hückel-Regel ist ein Ausblick.

Modelle und ihre Grenzen

Am Benzol lassen sich drei Modelle nebeneinanderstellen:

- Die **Kekulé-Formel** ist einfach zu zeichnen, zeigt sechs C-Atome im Ring und eignet sich gut zum Formulieren von Mechanismen, weil man an ihr Elektronenpaare abzählen kann. Sie erweckt aber den falschen Eindruck lokalisierter Doppelbindungen.
- Die **Ringformel** zeigt das delokalisierte System, erlaubt aber kein Abzählen der Elektronen.
- Das **Orbitalmodell** erklärt Delokalisierung und Mesomerieenergie am besten, ist aber aufwendig.

Kein Modell ist „das richtige“; man wählt das, das für die jeweilige Frage am meisten leistet. In Mechanismen verwendet man meist Kekulé-Formeln und denkt sich die Mesomerie dazu.

Merksatz

Im Benzol sind sechs Elektronen über den ganzen Ring **delokalisiert** (**delokalisiertes Elektronenringsystem**). Alle C–C-Bindungen sind gleich (Bindungsordnung 1,5), das Molekül ist eben und um rund 150 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ stabilisiert (**Mesomeriestabilisierung**). In Valenzstrichformeln beschreibt man delokalisierte Elektronen durch mehrere **mesomere Grenzformeln**, verbunden durch den Mesomeriepfeil $\leftrightarrow$. Ein Ringsystem ist **aromatisch**, wenn es eben und vollständig konjugiert ist und $4n + 2$ π-Elektronen enthält.

Fachbegriffe

delokalisiertes Elektronenringsystem: über alle Ringatome verteilte Elektronen ober- und unterhalb der Ringebene; im Benzol sechs π-Elektronen.

Grenzformel (mesomere): eine von mehreren Valenzstrichformeln desselben Teilchens, die sich nur in der Elektronenverteilung unterscheiden.

Mesomerie: Beschreibung eines Teilchens mit delokalisierten Elektronen durch mehrere Grenzformeln; das wirkliche Teilchen liegt dazwischen.

Mesomeriepfeil: $\leftrightarrow$, verbindet Grenzformeln; kein Gleichgewichtspfeil.

Ringformel: Sechseck mit Kreis für das delokalisierte Elektronensystem.

aromatisch: eben, ringförmig, durchgehend konjugiert, $4n + 2$ π-Elektronen (Hückel-Regel).

Üben: **noctua** ↗

5 Werkzeuge für Reaktionsmechanismen

BP 3.4.5 (4), 3.4.5 (5) Abi 2027

Eine Reaktionsgleichung sagt, welche Stoffe am Anfang und am Ende stehen. Wie die Teilchen dabei zusammenstoßen, welche Bindungen in welcher Reihenfolge brechen und entstehen, sagt sie nicht. Diese Abfolge von Einzelschritten heißt **Reaktionsmechanismus**. Mechanismen kann man nicht direkt beobachten; man erschließt sie aus Befunden wie Nebenprodukten, Geschwindigkeiten, Lichtabhängigkeit oder der räumlichen Anordnung der Produkte. Bevor es in den folgenden Kapiteln um einzelne Mechanismen geht, werden hier die gemeinsamen Werkzeuge bereitgestellt.

5.1 Bindungsspaltung: homolytisch oder heterolytisch

Eine Elektronenpaarbindung kann auf zwei Arten gespalten werden (Abbildung 119):

- Bei der **homolytischen** Spaltung (Homolyse) erhält jeder der beiden Bindungspartner eines der beiden Bindungselektronen. Es entstehen zwei Teilchen mit je einem ungepaarten Elektron, **Radikale**. Homolyse ist typisch für unpolare Bindungen und braucht Energie in Form von Licht oder Wärme, zum Beispiel bei Chlor oder Brom.
- Bei der **heterolytischen** Spaltung (Heterolyse) erhält ein Partner beide Bindungselektronen. Es entstehen ein Kation und ein Anion. Heterolyse ist typisch für polare Bindungen und wird durch polare Lösemittel begünstigt, die die entstehenden Ionen umhüllen (CL0).



homolytisch: jedes Atom behält ein Elektron → zwei **Radikale**



heterolytisch: ein Atom erhält beide Elektronen → zwei **Ionen**

Abbildung 119: Homolytische und heterolytische Bindungsspaltung. Ein Halbpfeil steht für die Verschiebung eines Elektrons, ein ganzer Pfeil für ein Elektronenpaar.

5.2 Elektronenpfeile

In Mechanismen zeigen gebogene Pfeile, wohin sich Elektronen verschieben. Die Regeln sind streng, weil ein falscher Pfeil eine falsche Chemie behauptet:

- Ein Pfeil beginnt immer bei Elektronen, also an einem freien Elektronenpaar, an einer Bindung oder an einem Radikalelektron, und endet dort, wo die Elektronen hingehen: an einem Atom (neues freies Elektronenpaar) oder zwischen zwei Atomen (neue Bindung).
- Ein **ganzer Pfeil** (zweiseitige Spitze) bewegt ein Elektronenpaar, ein **Halbpfeil** (einseitige Spitze) ein einzelnes Elektron.
- Pfeile zeigen nie von einem Atomkern weg „zu den Elektronen hin“ und nie von einem Kation weg: Ein Kation hat keine Elektronen zu verschenken.

Typischer Fehler

Falsch: Der Pfeil zeigt vom Elektrophil zur Doppelbindung: „Das Brom-Kation greift die Doppelbindung an“, gezeichnet als Pfeil von Br^+ nach C=C.

Richtig: Der Pfeil zeigt von den π-Elektronen der Doppelbindung zum Bromatom. Sprachlich sagt man zwar „das Elektrophil greift an“, die Elektronen bewegen sich aber vom elektronenreichen zum elektronenarmen Teilchen.

5.3 Elektrophile, Nucleophile, Radikale

Ob und wie zwei Teilchen miteinander reagieren, hängt vor allem davon ab, wo Elektronen im Überschuss und wo sie im Mangel sind. Danach unterscheidet man die angreifenden Teilchen:

Teilchen	Kennzeichen	Beispiele
Elektrophil („elektronenliebend“)	Elektronenmangel: positive Ladung, positive Partialladung oder unvollständiges Oktett; nimmt ein Elektronenpaar auf	H^+, $Br^{\delta+}$ in einem polarisierten Brommolekül, NO_2^+, Carbokationen, $FeBr_3$ (Lewis-Säure)
Nucleophil („kernliebend“)	Elektronenüberschuss: freies Elektronenpaar oder π-Elektronen, oft negativ geladen; gibt ein Elektronenpaar ab	OH^-, Br^-, H_2O, NH_3, Alkohole; auch C=C-Doppelbindungen und Benzol gegenüber starken Elektrophilen
Radikal	ein ungepaartes Elektron; sucht einen Partner für sein Elektron	$Cl\cdot$, $Br\cdot$, $\cdot CH_3$

Tabelle 26: Angreifende Teilchen in organischen Reaktionen.

Ein Elektrophil greift dort an, wo Elektronendichte hoch ist, ein Nucleophil dort, wo sie niedrig ist, also an Atomen mit positiver Partialladung. Ob ein Teilchen als Elektrophil oder Nucleophil wirkt, hängt manchmal vom Partner ab: Wasser ist gegenüber einem Carbokation ein Nucleophil.

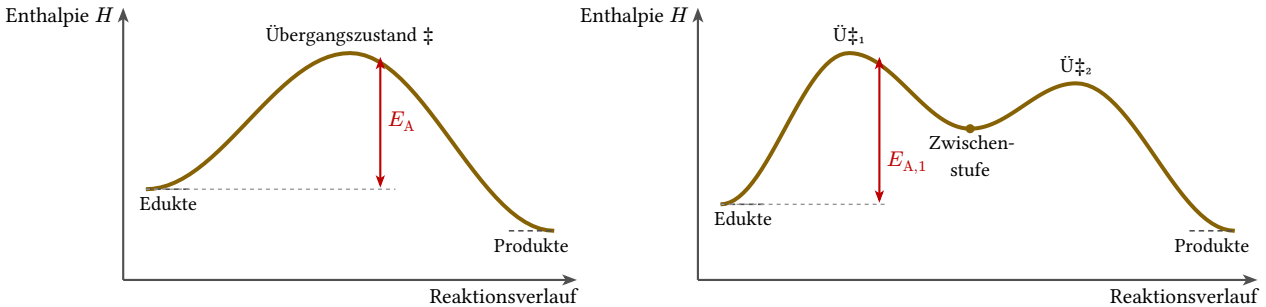
5.4 Polarität und induktiver Effekt

Wo in einem Molekül Elektronenmangel und -überschuss herrschen, ergibt sich aus der Elektronegativität. In einer C–Br-Bindung zieht das Bromatom die Elektronen zu sich; das C-Atom trägt eine positive Partialladung (δ+), das Br-Atom eine negative (δ–). Diese Verschiebung von Elektronendichte entlang von σ-Bindungen heißt **induktiver Effekt**: Elektronenziehende Atome wie Halogene, Sauerstoff und Stickstoff üben einen –I-Effekt aus. Alkylgruppen wie $-CH_3$ schieben dagegen etwas Elektronendichte zu einem benachbarten elektronenarmen Atom (+I-Effekt). Deshalb ist ein **Carbokation**, ein Teilchen mit einem positiv geladenen C-Atom mit nur drei Bindungen, umso stabiler, je mehr Alkylgruppen an diesem C-Atom sitzen: tertiär > sekundär > primär > Methyl.

5.5 Energiediagramme: Übergangszustand und Zwischenstufe

Jeder Einzelschritt eines Mechanismus muss eine Energiebarriere überwinden, die **Aktivierungsenergie** E_A (CL2). Auf dem Gipfel der Barriere steht der **Übergangszustand** (Zeichen ‡): eine Anordnung der Atome, in der alte Bindungen halb gebrochen und neue halb geknüpft sind. Er existiert nur für den Bruchteil einer Schwingung und lässt sich nicht isolieren.

Besteht eine Reaktion aus mehreren Schritten, entstehen zwischen ihnen **Zwischenstufen** (Zwischenprodukte, Intermediate). Sie sitzen in einem Energietal zwischen zwei Übergangszuständen, sind also echte, wenn auch meist kurzlebige Teilchen, die man manchmal nachweisen oder abfangen kann. Der Schritt mit dem höchsten Übergangszustand bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion; er heißt **geschwindigkeitsbestimmender Schritt**.



einstufig (z. B. S_N2) **zweistufig** mit Zwischenstufe (z. B. A_E, S_E)

Abbildung 120: Energiediagramme einer einstufigen und einer zweistufigen Reaktion. Ü‡ bezeichnet einen Übergangszustand. Ob die Gesamtreaktion exotherm ist, hängt nur von Anfang und Ende ab, wie schnell sie ist, vom höchsten Übergangszustand.

Typischer Fehler

Falsch: „Der Übergangszustand ist ein kurzlebiges Zwischenprodukt.“

Richtig: Ein Übergangszustand liegt auf einem Energiemaximum und ist kein Teilchen, das man fassen kann. Eine Zwischenstufe liegt in einem Energieminimum zwischen zwei Übergangszuständen; sie ist ein echtes Teilchen, wenn auch oft sehr kurzlebig.

Merksatz

Ein **Reaktionsmechanismus** beschreibt die Einzelschritte einer Reaktion. Bindungen werden **homolytisch** (zwei Radikale) oder **heterolytisch** (Kation und Anion) gespalten. Gebogene Pfeile zeigen die Bewegung von Elektronenpaaren (ganzer Pfeil) oder einzelnen Elektronen (Halbpfeil) und beginnen immer bei den Elektronen. Angreifende Teilchen sind **Elektrophile** (Elektronenmangel), **Nucleophile** (freies Elektronenpaar, Elektronenüberschuss) oder **Radikale** (ungepaartes Elektron). Im Energiediagramm liegen Übergangszustände auf Maxima, Zwischenstufen in Minima.

Fachbegriffe

Reaktionsmechanismus: Abfolge der Einzelschritte einer Reaktion auf der Teilchenebene.
homolytisch, heterolytisch: Bindungsspaltung in zwei Radikale bzw. in ein Kation und ein Anion.
Elektrophil: Teilchen mit Elektronenmangel, das ein Elektronenpaar aufnimmt.
Nucleophil: Teilchen mit freiem Elektronenpaar (Elektronenüberschuss), das ein Elektronenpaar zur Bindung beisteuert.
Radikal: Teilchen mit einem ungepaarten Elektron.
Carbokation: Teilchen mit einem positiv geladenen C-Atom, das nur drei Bindungen hat.
induktiver Effekt: Verschiebung von Elektronendichte entlang von σ-Bindungen (–I: elektronenziehend, +I: elektronenschiebend).
Übergangszustand, Zwischenstufe: Energiemaximum bzw. Energieminimum auf dem Reaktionsweg.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Elektronenpfeile setzen** ↗

6 Elektrophile Addition an Alkene

BP 3.4.5 (4) Abi 2027

Dass Alkene Bromwasser entfärben, ist aus der Mittelstufe bekannt und dient als Nachweis für C=C-Doppelbindungen, auch bei ungesättigten Fettsäuren (CL4). Wie diese Addition auf der Teilchenebene abläuft, zeigt dieses Kapitel am Beispiel Ethen und Brom:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$$

6.1 Warum ein Elektrophil?

Die Doppelbindung besteht aus einer σ-Bindung in der Kernverbindungsachse und einer π-Bindung, deren Elektronen sich ober- und unterhalb der Molekülebene aufhalten. Diese π-Elektronen sind weniger fest gebunden und weiter von den Kernen entfernt als die σ-Elektronen. Die Doppelbindung ist deshalb ein Ort hoher, gut zugänglicher Elektronendichte. Sie wird von Teilchen mit Elektronenmangel angegriffen, also von Elektrophilen. Die Reaktion heißt deshalb **elektrophile Addition**, abgekürzt A_E.

Das Brommolekül selbst ist unpolar. Nähert es sich der Doppelbindung, stoßen deren π-Elektronen die Elektronen des Brommoleküls ab: Das nähere Bromatom wird positiv polarisiert ($Br^{\delta+}$), das entferntere negativ ($Br^{\delta-}$). Das Brommolekül wird **polarisiert**, ein Dipol wird induziert. Die lockere Anlagerung des polarisierten Brommoleküls an die Doppelbindung heißt **π-Komplex**.

6.2 Der Mechanismus in zwei Schritten

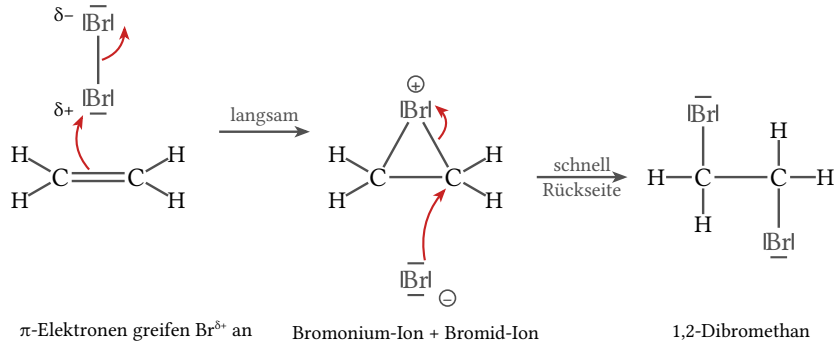


Abbildung 121: Mechanismus der elektrophilen Addition von Brom an Ethen. Links: π-Komplex und Angriff; Mitte: Bromonium-Ion als Zwischenstufe; rechts: das Produkt nach dem Rückseitenangriff des Bromid-Ions.

Schritt 1: elektrophiler Angriff (langsam). Die π-Elektronen der Doppelbindung bilden eine Bindung zum positiv polarisierten Bromatom. Gleichzeitig wird die Br–Br-Bindung heterolytisch gespalten; das Bindungselektronenpaar geht vollständig an das äußere Bromatom, das als Bromid-Ion Br^- abgeht. Das gebundene Bromatom überbrückt mit einem seiner freien Elektronenpaare beide C-Atome. Es entsteht ein Dreiring mit positiv geladenem Bromatom, das **Bromonium-Ion**. In ihm ist die positive Ladung auf Brom und beide C-Atome verteilt; man kann es auch als Carbokation auffassen, dessen Ladung durch das benachbarte Bromatom stabilisiert wird.

Schritt 2: nucleophiler Angriff (schnell). Das Bromid-Ion ist ein Nucleophil. Es greift eines der beiden C-Atome des Dreirings an, und zwar von der Rückseite, also von der dem Brücken-Bromatom abgewandten Seite, denn die Vorderseite ist durch das große Bromatom abgeschirmt. Dabei öffnet sich der Ring, das Elektronenpaar der C–Br-Bindung geht an das Brücken-Bromatom zurück. Die beiden Bromatome stehen danach auf entgegengesetzten Seiten: Es findet eine **anti-Addition** (trans-Addition) statt.

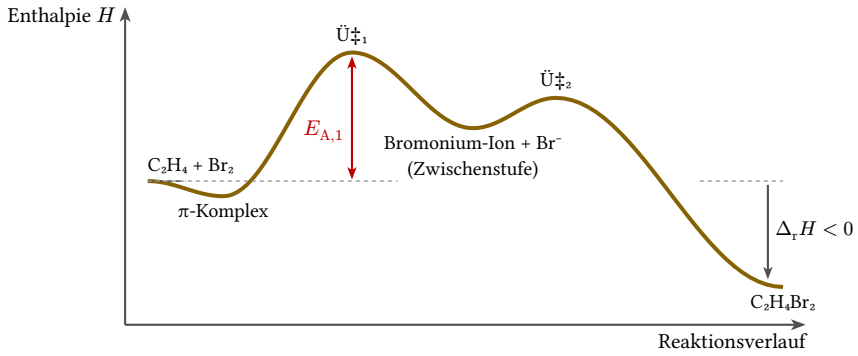


Abbildung 122: Energiediagramm der Bromaddition an Ethen. Der erste Schritt hat die höhere Aktivierungsenergie und ist geschwindigkeitsbestimmend; das Bromonium-Ion ist eine Zwischenstufe.

6.3 Belege für den Mechanismus

Ein Mechanismus ist eine Hypothese, die sich an Befunden bewähren muss. Für die elektrophile Addition gibt es drei starke Belege.

Versuch: Ethen in Bromwasser mit Kochsalz

Durchführung: Ethen wird in zwei Waschflaschen eingeleitet: in die erste mit verdünntem Bromwasser, in die zweite mit Bromwasser, in dem zusätzlich viel Natriumchlorid gelöst ist. Die farblosen, öligen Produkte werden abgetrennt und gaschromatografisch untersucht (Lehrerversuch oder Auswertung von Messdaten).

Beobachtung: Beide Lösungen werden entfärbt. In der ersten entsteht 1,2-Dibromethan, daneben 2-Bromethanol. In der zweiten findet man zusätzlich 1-Brom-2-chlorethan, aber kein 1,2-Dichlorethan.

Deutung: Das Chlorid-Ion konkurriert im zweiten Schritt mit dem Bromid-Ion (und mit Wassermolekülen) um die Zwischenstufe. Die Reaktion verläuft also in zwei Schritten über ein positiv geladenes Teilchen. Weil kein Dichlorethan entsteht, kann der erste Angriff nicht vom Chlorid ausgehen: Das erste angreifende Teilchen ist das Elektrophil $Br^{\delta+}$, im zweiten Schritt greift ein Nucleophil an. 2-Bromethanol entsteht, weil auch Wasser als Nucleophil wirkt.

Sicherheit: Ethen ist hochentzündlich (GHS02, Gasflasche GHS04); Brom siehe Kapitel 3. 1,2-Dibromethan ist krebserzeugend; die Produkte nicht isolieren, sondern im Abzug mit Thiosulfat behandeln und entsorgen.

- **Konkurrenzversuch:** Wie im Versuch gezeigt, liefert die Addition in Gegenwart anderer Nucleophile gemischte Produkte. Ein einstufiger Mechanismus, bei dem ein Brommolekül in einem Zug addiert wird, kann das nicht erklären.
- **Stereochemie:** Cyclohexen liefert mit Brom ausschließlich trans-1,2-Dibromcyclohexan, bei dem die beiden Bromatome auf entgegengesetzten Seiten des Rings stehen. Das passt zum Rückseitenangriff auf das Bromonium-Ion.
- **Elektronendichte:** Alkene mit elektronenschiebenden Alkylgruppen an der Doppelbindung reagieren schneller als Ethen; Alkene mit elektronenziehenden Gruppen langsamer. Das passt zu einem geschwindigkeitsbestimmenden Angriff eines Elektrophils.

6.4 Weitere elektrophile Additionen

Nach demselben Schema reagieren Alkene mit anderen Elektrophilen.

Halogenwasserstoffe. Bromwasserstoff H–Br ist polar; das H-Atom ist das Elektrophil. Im ersten Schritt wird das Proton an die Doppelbindung gebunden, es entsteht ein Carbokation, das im zweiten Schritt vom Bromid-Ion abgefangen wird. Bei unsymmetrischen Alkenen wie Propen gibt es zwei mögliche Carbokationen. Es bildet sich bevorzugt das stabilere, also das höher substituierte (Abbildung 123). Daraus folgt die **Regel von Markownikow**: Bei der Addition von HX an ein unsymmetrisches Alken wird das H-Atom an das C-Atom gebunden, das schon mehr H-Atome trägt.

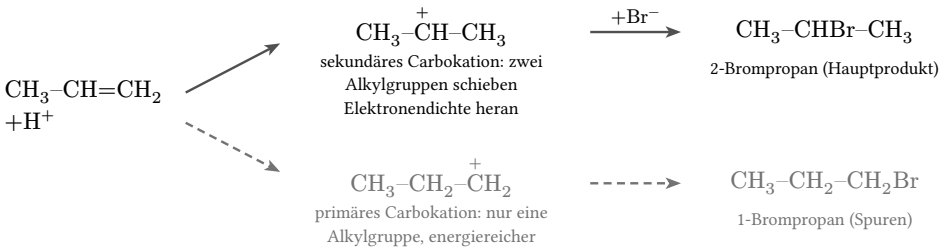


Abbildung 123: Addition von Bromwasserstoff an Propen. Das sekundäre Carbokation ist durch zwei Alkylgruppen besser stabilisiert und entsteht bevorzugt; Hauptprodukt ist 2-Brompropan.

Wasser. In Gegenwart einer starken Säure als Katalysator wird Wasser an Alkene addiert (Hydratisierung): Aus Ethen entsteht Ethanol. Das Proton der Säure ist das Elektrophil, Wasser das Nucleophil im zweiten Schritt; am Ende wird das Proton wieder abgegeben. So wird Industrieethanol hergestellt.

Wasserstoff und Fette. Die Hydrierung mit Metallkatalysatoren verläuft an der Katalysatoroberfläche und ist keine elektrophile Addition im engeren Sinn. Sie dient der Fetthärtung, bei der flüssige Öle mit ungesättigten Fettsäureresten in feste Fette umgewandelt werden (CL4). Wie viele Doppelbindungen ein Fett enthält, misst man dagegen über eine Halogenaddition (Iodzahl).

Merksatz

Alkene reagieren mit Halogenen, Halogenwasserstoffen und (säurekatalysiert) Wasser durch **elektrophile Addition** (A_E). Im ersten, langsamen Schritt greifen die π-Elektronen der Doppelbindung ein Elektrophil an (z. B. das polarisierte $Br^{\delta+}$); es entsteht eine positiv geladene Zwischenstufe (Bromonium-Ion bzw. Carbokation). Im zweiten, schnellen Schritt bindet ein Nucleophil (z. B. Br^-), beim Bromonium-Ion von der Rückseite (anti-Addition). Belege: Konkurrenzprodukte mit zugesetzten Nucleophilen, trans-Produkte, Markownikow-Regel.

Fachbegriffe

elektrophile Addition (A_E): Addition an eine Mehrfachbindung, die mit dem Angriff eines Elektrophils beginnt.
π-Komplex: lockere Anlagerung eines polarisierten Elektrophils an die π-Elektronen.
Bromonium-Ion: dreigliedriger Ring aus zwei C-Atomen und einem positiv geladenen Br-Atom; Zwischenstufe der Bromaddition.
anti-Addition: die beiden addierten Atome binden von entgegengesetzten Seiten.
Regel von Markownikow: Bei der Addition von HX an ein unsymmetrisches Alken bindet H an das C-Atom mit mehr H-Atomen, weil das stabilere Carbokation entsteht.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Elektronenpfeile setzen** ↗

7 Elektrophile Substitution am Benzol

BP 3.4.5 (3), 3.4.5 (4) Abi 2027

Benzol hat wie ein Alken eine hohe Elektronendichte, hier im delokalisierten π-System ober- und unterhalb des Rings. Es wird deshalb ebenfalls von Elektrophilen angegriffen. Weil das aromatische System aber besonders stabil ist, braucht Benzol stärkere Elektrophile als ein Alken, und die Reaktion endet anders: mit Substitution statt Addition. Wird dabei ein einziges H-Atom des Benzols ersetzt, spricht man von **Erstsubstitution**. Die Gesamtgleichung der Bromierung lautet:

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

7.1 Der Katalysator erzeugt das Elektrophil

Ein Brommolekül ist für Benzol ein zu schwaches Elektrophil. Erst ein **Katalysator** macht es reaktiv genug: Eisen(III)-bromid $FeBr_3$ (in der Praxis gibt man oft Eisenspäne zu, die mit Brom zu $FeBr_3$ reagieren) oder Aluminiumchlorid. Im $FeBr_3$ hat das Eisenatom eine unvollständig besetzte Außenschale; es kann ein Elektronenpaar aufnehmen und ist damit eine **Lewis-Säure**. Es bindet an ein freies Elektronenpaar eines Bromatoms und zieht Elektronendichte ab:

$$Br\text{–}Br + FeBr_3 \rightarrow Br^{\delta+}\text{–}Br^{\delta-}\cdots FeBr_3$$

Das äußere Bromatom wird dadurch stark positiv polarisiert, im Grenzfall entsteht ein Br^+-Ion und das Tetrabromidoferrat-Ion $[FeBr_4]^-$. Dieses stark polarisierte Bromatom ist das Elektrophil.

7.2 Der Mechanismus in zwei Schritten

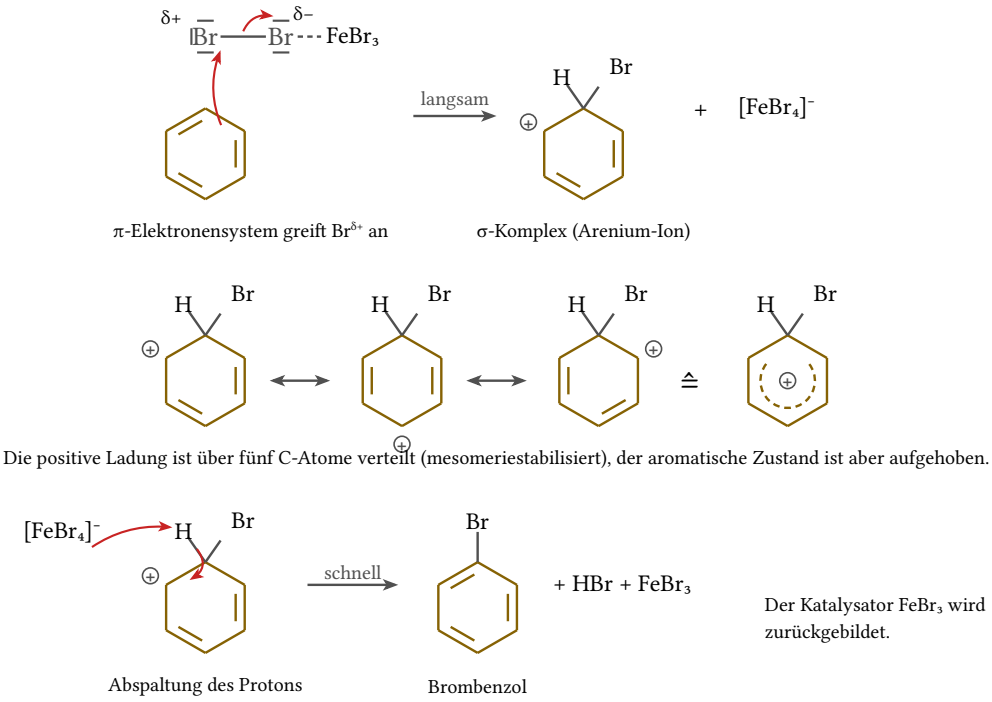


Abbildung 124: Mechanismus der elektrophilen Substitution am Beispiel der Bromierung von Benzol. Oben: Angriff des Elektrophils; Mitte: die drei Grenzformeln des Arenium-Ions; unten: Abspaltung des Protons und Rückbildung des aromatischen Systems.

Schritt 1: Bildung des σ-Komplexes (langsam). Zwei Elektronen des π-Systems bilden eine Bindung zum positiv polarisierten Bromatom; die Br–Br-Bindung wird heterolytisch gespalten, das Elektronenpaar geht an das äußere Bromatom, das als $[FeBr_4]^-$ abgeht. Das angegriffene C-Atom hat jetzt vier Bindungspartner (H, Br und zwei C-Atome); es nimmt am π-System nicht mehr teil. Übrig bleibt ein Kation, dessen vier restliche π-Elektronen sich über die anderen fünf C-Atome verteilen. Dieses Kation heißt **Arenium-Ion** oder **σ-Komplex** (Sigma-Komplex, weil das Elektrophil über eine σ-Bindung gebunden ist). Seine positive Ladung ist delokalisiert: Es gibt drei Grenzformeln, in denen die Ladung an verschiedenen C-Atomen sitzt, nämlich an den beiden Nachbarn und am gegenüberliegenden C-Atom des angegriffenen Atoms (Abbildung 124, Mitte). Das Arenium-Ion ist mesomeriestabilisiert, aber **nicht aromatisch**, denn sein π-System

läuft nicht mehr um den ganzen Ring. Deshalb ist dieser Schritt stark endotherm und hat die höchste Aktivierungsenergie; er ist geschwindigkeitsbestimmend. Wie beim Alken bildet sich vor dem σ-Komplex eine lockere Anlagerung des Elektrophils an das π-System, der π-Komplex.

Schritt 2: Rearomatisierung (schnell). Das $[FeBr_4]^-$-Ion (oder ein anderes Teilchen, das ein Proton aufnehmen kann) entzieht dem C-Atom mit den vier Bindungspartnern das H-Atom als Proton H^+. Das Elektronenpaar der C–H-Bindung wird zurück in den Ring geschoben und schließt das π-System. Das aromatische System ist wiederhergestellt. Es entstehen Brombenzol, Bromwasserstoff, und der Katalysator $FeBr_3$ wird zurückgebildet:

$$[FeBr_4]^- + H^+ \rightarrow HBr + FeBr_3$$

7.3 Warum Substitution und nicht Addition?

Nach Schritt 1 steht das Arenium-Ion vor derselben Wahl wie das Bromonium-Ion bei der Alkenaddition: Es könnte ein Nucleophil, etwa Br^-, anlagern (Addition) oder ein Proton abgeben (Substitution). Abbildung 125 vergleicht beide Wege.

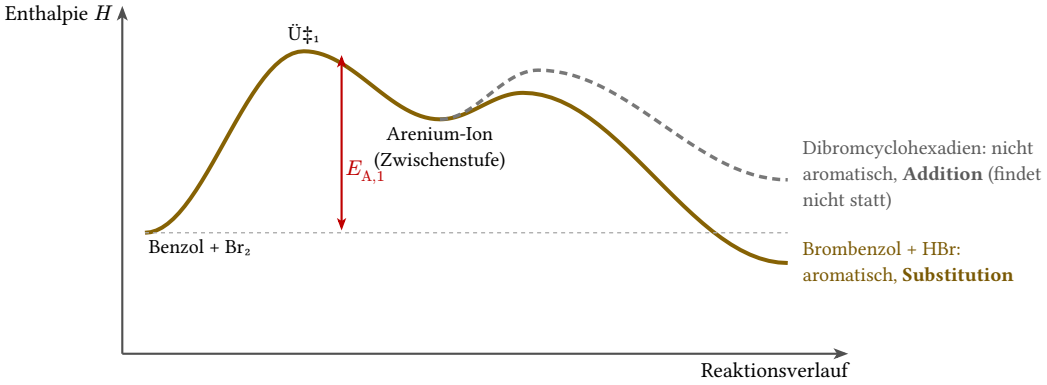
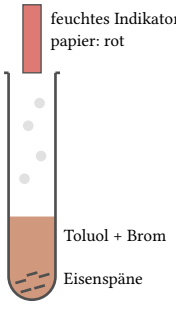


Abbildung 125: Energiediagramm der Bromierung von Benzol. Vom Arenium-Ion aus führt die Abgabe eines Protons zum aromatischen Brombenzol (Substitution, exotherm). Die Anlagerung von Bromid würde zu einem nicht aromatischen Dibromcyclohexadien führen, das energiereicher ist als die Edukte (gestrichelt).

- Bei der **Substitution** entsteht wieder ein aromatisches System. Die Mesomerieenergie von rund 150 $\frac{kJ}{mol}$ wird zurückgewonnen; insgesamt ist die Reaktion leicht exotherm.
- Bei einer **Addition** entstünde 5,6-Dibromcyclohexa-1,3-dien, ein Dien ohne aromatisches System. Die Mesomerieenergie bliebe verloren; das Produkt wäre energiereicher als die Edukte. Die Addition findet deshalb nicht statt.

Das ist die Erklärung für den Befund aus Kapitel 3: Benzol reagiert mit Brom nicht durch Addition, sondern durch Substitution, weil nur so das stabile aromatische Elektronensystem erhalten bleibt. Dass Benzol überhaupt einen Katalysator braucht, liegt am ersten Schritt: Er hebt das aromatische System vorübergehend auf und hat deshalb eine hohe Aktivierungsenergie. Beim Alken geht im ersten Schritt nur eine gewöhnliche π-Bindung verloren.

Versuch: Bromierung von Toluol mit Eisen



Durchführung: Lehrerversuch im Abzug. In ein Reagenzglas mit 2 mL Toluol (Ersatz für Benzol) gibt man einige Tropfen Brom und eine Spatelspitze Eisenspäne. Über die Öffnung hält man ein angefeuchtetes Universalindikatorpapier; in einem zweiten Ansatz leitet man die entstehenden Gase in Silbernitratlösung. Ein Vergleichsansatz ohne Eisen wird im Dunkeln aufbewahrt.

Beobachtung: Mit Eisen entfärbt sich das Gemisch nach kurzer Zeit unter Erwärmung, über der Öffnung bilden sich Nebel, das Indikatorpapier färbt sich rot, in der Silbernitratlösung fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Ohne Eisen bleibt das Gemisch im Dunkeln braun.

Deutung: Es entsteht Bromwasserstoff, ein Gas, das mit Wasser saure Lösungen bildet und mit Silber-Ionen schwer lösliches Silberbromid fällt: $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr$. Bei einer Addition entstünde kein HBr; der Nachweis belegt also eine Substitution. Ohne Katalysator ist Brom kein ausreichend starkes Elektrophil. Hauptprodukte sind 4-Bromtoluol und 2-Bromtoluol (Kapitel 9).

Sicherheit: Brom ist sehr giftig und ätzend (GHS05, GHS06, GHS09), Bromwasserstoff ätzend; nur im Abzug, Schutzbrille, Schutzhandschuhe. Toluol GHS02, GHS07, GHS08. Reste mit Natriumthiosulfatlösung behandeln.

7.4 Weitere elektrophile Substitutionen

Nach demselben Schema reagiert Benzol mit anderen starken Elektrophilen. Immer gilt: Ein Katalysator oder ein Reagenzgemisch erzeugt das Elektrophil, das Elektrophil bildet mit dem Ring ein Arenium-Ion, ein Proton wird abgespalten.

Reaktion	Reagenzien	Elektrophil	Produkt und Bedeutung
Halogenierung	Br_2 oder Cl_2, $FeBr_3$ bzw. $FeCl_3$	$Br^{\delta+}$, $Cl^{\delta+}$	Brom-, Chlorbenzol; Zwischenprodukte
Nitrierung	konz. HNO_3 + konz. H_2SO_4 („Nitriersäure“)	NO_2^+ (Nitronium-Ion)	Nitrobenzol; Reduktion zu Anilin für Polyurethane und Farbstoffe
Sulfonierung	SO_3 in konz. H_2SO_4	SO_3 bzw. HSO_3^+	Benzolsulfonsäure; Tenside (Alkylbenzolsulfonate)
Alkylierung (Friedel-Crafts)	Alken + Säurekatalysator (oder Halogenalkan + $AlCl_3$)	Carbokation	Ethylbenzol (für Styrol), Cumol (für Phenol)

Tabelle 27: Elektrophile Substitutionen am Benzol.

Bei der Nitrierung entsteht das Elektrophil durch eine Säure-Base-Reaktion: Die stärkere Schwefelsäure protoniert die Salpetersäure, die dann Wasser abspaltet:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Das lineare Nitronium-Ion NO_2^+ greift den Ring an wie das Brom-Elektrophil. Bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit Ethen protoniert der Säurekatalysator das Ethen zu einem Carbokation, das den Ring angreift; das ist der erste Schritt auf dem Weg zum Polystyrol (Abbildung 109).

Ausblick: Zweitsubstitution

Trägt der Ring schon einen Substituenten, greift ein zweites Elektrophil nicht an jeder Stelle gleich schnell an. Elektronenschiebende Gruppen wie $-CH_3$, $-OH$ oder $-NH_2$ erhöhen die Elektronendichte im Ring, beschleunigen die Reaktion und lenken das Elektrophil in die *ortho*- und *para*-Stellung; elektronenziehende Gruppen wie $-NO_2$ verlangsamen sie und lenken in die *meta*-Stellung. Der Bildungsplan verlangt nur die Erstsubstitution; beim Toluol in Kapitel 9 genügt es zu wissen, dass vor allem 2- und 4-Bromtoluol entstehen.

Merksatz

Benzol reagiert mit starken Elektrophilen durch **elektrophile Substitution** (S_E). Ein Katalysator (Lewis-Säure wie $FeBr_3$) polarisiert das Halogenmolekül und erzeugt das Elektrophil. Im langsamen ersten Schritt entsteht das **Arenium-Ion** (σ-Komplex), ein mesomeriestabilisiertes, aber nicht aromatisches Kation mit drei Grenzformeln. Im schnellen zweiten Schritt wird ein Proton abgespalten, das aromatische System kehrt zurück. Eine Addition findet nicht statt, weil das Produkt nicht aromatisch und energiereicher wäre (**Substitution statt Addition**). Ersetzt wird zunächst ein H-Atom (**Erstsubstitution**).

Fachbegriffe

elektrophile Substitution (S_E): Ersatz eines H-Atoms am Aromaten durch ein Elektrophil über ein Arenium-Ion.
Arenium-Ion (σ-Komplex): Kation, das beim Angriff eines Elektrophils auf einen Aromaten entsteht; Ladung über fünf C-Atome delokalisiert, nicht aromatisch.
Erstsubstitution: Ersatz des ersten H-Atoms am unsubstituierten Benzol.
Lewis-Säure: Teilchen, das ein Elektronenpaar aufnehmen kann, z. B. $FeBr_3$, $AlCl_3$.
Nitrierung, Sulfonierung, Friedel-Crafts-Alkylierung: elektrophile Substitutionen mit NO_2^+, SO_3 bzw. Carbokationen.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Elektronenpfeile setzen** ↗

8 Radikalische und nucleophile Substitution

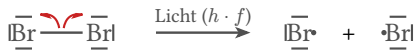
BP 3.4.5 (5), Sek I 3.2.2.1 (10) Abi 2027

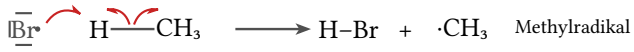
Substitutionen gibt es nicht nur am Benzol. Alkane reagieren mit Halogenen im Licht durch **radikalische Substitution**; das ist aus der Mittelstufe bekannt und wird hier wiederholt. Halogenalkane tauschen ihr Halogenatom gegen andere Gruppen aus, durch **nucleophile Substitution**. Beide Mechanismen werden in Kapitel 9 mit der elektrophilen Substitution verglichen.

8.1 Wiederholung: radikalische Substitution an Alkanen

Alkane bestehen nur aus unpolaren C–C- und kaum polaren C–H-Bindungen. Sie haben weder π-Elektronen noch freie Elektronenpaare noch Atome mit nennenswerter Partialladung. Für Elektrophile und Nucleophile bieten sie keinen Angriffspunkt; man nannte sie deshalb früher Paraffine („wenig verwandt“). Mit Halogenen reagieren sie trotzdem, wenn Licht oder Wärme Radikale erzeugt. Am Beispiel Methan und Brom:

$$CH_4 + Br_2 \xrightarrow{\text{Licht}} CH_3Br + HBr$$

Start 

Kette 1 

Kette 2 $\cdot CH_3 + Br\text{–}Br \rightarrow H_3C\text{–}Br + Br\cdot$ (das Brom-Radikal startet Kette 1 neu)

Abbruch $Br\cdot + \cdot Br \rightarrow Br_2 \quad \cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow C_2H_6 \quad \cdot CH_3 + \cdot Br \rightarrow CH_3Br$

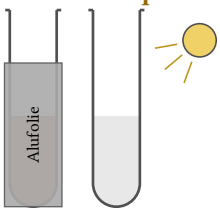
Abbildung 126: Mechanismus der radikalischen Substitution von Methan mit Brom. Halbpfeile zeigen die Bewegung einzelner Elektronen.

Der Mechanismus ist eine **Kettenreaktion** mit drei Phasen (Abbildung 126):

a) **Startreaktion:** Licht spaltet Brommoleküle homolytisch in zwei Bromatome mit je einem ungepaarten Elektron, Brom-Radikale.
b) **Kettenreaktion:** Ein Brom-Radikal entreißt einem Methanmolekül ein H-Atom; es entstehen Bromwasserstoff und ein Methyl-Radikal (Kette 1). Das Methyl-Radikal reagiert mit einem Brommolekül zu Brommethan und einem neuen Brom-Radikal (Kette 2), das wieder Kette 1 starten kann. Jedes Radikal aus der Startreaktion setzt so Tausende Reaktionsschritte in Gang.
c) **Abbruchreaktionen:** Treffen zwei Radikale aufeinander, verbinden sie sich zu einem Molekül; die Kette bricht ab. Dabei entstehen auch Nebenprodukte wie Ethan.

Weil auch das Produkt Brommethan H-Atome besitzt, entstehen bei Bromüberschuss Mehrfachsubstitutionsprodukte bis zu Tetrabrommethan. Bei längeren Alkanen entstehen Gemische von Isomeren.

Versuch: Heptan und Brom im Licht und im Dunkeln



A: dunkel B: Licht

Durchführung: Zwei Reagenzgläser enthalten je 2 mL Heptan mit einigen Tropfen Brom (Lehrerversuch im Abzug). Glas A wird mit Alufolie umwickelt, Glas B mit einer hellen Lampe beleuchtet. Nach einigen Minuten hält man ein feuchtes Indikatorpapier über die Öffnungen und bläst vorsichtig Ammoniakdampf über die Öffnung.

Beobachtung: B entfärbt sich, über der Öffnung färbt sich das Indikatorpapier rot, mit Ammoniak bildet sich weißer Rauch. A bleibt braun, bis die Folie entfernt wird.

Deutung: Licht liefert die Energie für die homolytische Spaltung der Brommoleküle (Startreaktion). Es entsteht Bromwasserstoff, der mit Ammoniak festes Ammoniumbromid bildet: $NH_3 + HBr \rightarrow NH_4Br$. Der HBr-Nachweis belegt eine Substitution.

Sicherheit: Brom GHS05, GHS06, GHS09; Heptan leicht entzündlich, gewässergefährdend (GHS02, GHS07, GHS08, GHS09); Ammoniaklösung ätzend. Abzug, Schutzbrille, Handschuhe.

Beispiel 4

Welches Licht reicht für den Start? Die Bindungsenthalpie der Br–Br-Bindung beträgt 193 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, die der Cl–Cl-Bindung 242 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Ein Photon muss mindestens die Energie für ein einzelnes Molekül liefern:

$$E = \frac{193\,000\ \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 3{,}205 \cdot 10^{-19}\ \text{J}, \quad \lambda = \frac{h \cdot c}{E} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{8}\ \frac{\text{m}}{\text{s}}}{3{,}205 \cdot 10^{-19}\ \text{J}} = 6{,}20 \cdot 10^{-7}\ \text{m}$$

Brom wird also schon von Licht bis etwa 620 nm (orangerotes Licht) gespalten, Chlor entsprechend erst unterhalb von 494 nm (blaues Licht). Das passt dazu, dass Brom als braune Substanz sichtbares Licht absorbiert.

Die Reaktivität der Halogene sinkt von Fluor zu Iod. Fluor reagiert explosionsartig, Chlor rasch und wenig wählerisch, Brom langsamer und wählerischer: Es ersetzt bevorzugt H-Atome an höher substituierten C-Atomen, weil dort stabilere Radikale entstehen (tertiär > sekundär > primär, wie bei den Carbokationen). Iod reagiert praktisch nicht.

8.2 Nucleophile Substitution an Halogenalkanen

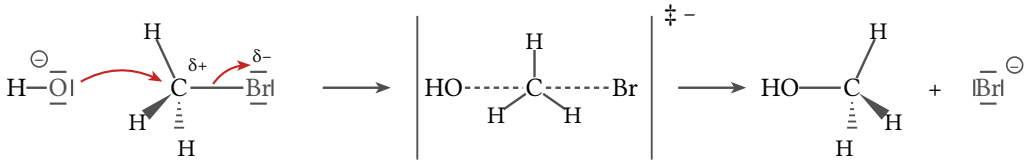
In einem Halogenalkan wie Brommethan ist die C–Br-Bindung polar; das C-Atom trägt eine positive Partialladung. Hier kann ein Nucleophil angreifen, das ein freies Elektronenpaar mitbringt, zum Beispiel ein Hydroxid-Ion. Es verdrängt das Bromatom, das mit dem Bindungselektronenpaar als Bromid-Ion geht. Die Reaktion heißt **nucleophile Substitution** (S_N):

$$CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$$

Die abgehende Gruppe (hier Br^-) heißt **Abgangsgruppe**. Gute Abgangsgruppen sind Teilchen, die als Anion stabil sind: I^-, Br^-, Cl^-.

Für die Teilchenebene gibt es zwei Grenzfälle:

S_N2 (einstufig). Bei primären Halogenalkanen wie Brommethan greift das Nucleophil das C-Atom von der Rückseite an, also gegenüber dem Bromatom, wo die positive Partialladung zugänglich ist. Bindungsbildung und Bindungsbruch geschehen gleichzeitig (Abbildung 127). Im Übergangszustand ist das C-Atom kurzzeitig von fünf Partnern umgeben; die drei H-Atome liegen in einer Ebene. Danach klappen sie wie ein Regenschirm im Wind auf die andere Seite um (**Inversion**). Die Geschwindigkeit hängt von der Konzentration beider Edukte ab, daher die 2 im Namen (bimolekular).



Übergangszustand: C fünffach umgeben

Abbildung 127: S_N2-Mechanismus: Rückseitenangriff des Hydroxid-Ions an Brommethan, Übergangszustand mit fünffach umgebenem C-Atom und Inversion der Anordnung. Keil: Bindung zum Betrachter hin, gestrichelter Keil: vom Betrachter weg.

S_N1 (zweistufig). Bei tertiären Halogenalkanen wie 2-Brom-2-methylpropan ist die Rückseite durch drei Methylgruppen abgeschirmt. Hier löst sich zuerst, langsam, das Bromid-Ion, es entsteht ein tertiäres Carbokation, das durch die drei Methylgruppen stabilisiert ist (+I-Effekt). Im zweiten, schnellen Schritt bindet das Nucleophil an das ebene Carbokation:

$$(CH_3)_3C\text{–}Br \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^- \quad \text{(langsam)}$$

$$(CH_3)_3C^+ + OH^- \rightarrow (CH_3)_3C\text{–}OH \quad \text{(schnell)}$$

Die Geschwindigkeit hängt nur von der Konzentration des Halogenalkans ab (unimolekular).

Nucleophile Angriffe begegnen auch an anderer Stelle: Bei der Veresterung greift das Sauerstoffatom des Alkohols das positiv polarisierte C-Atom der Carboxygruppe an (CL2), bei der Bildung von Halbacetalen das Sauerstoffatom einer Hydroxygruppe das C-Atom der Carbonylgruppe (CL4).

Typischer Fehler

Falsch: „Bei der nucleophilen Substitution greift das Hydroxid-Ion das Bromatom an, weil es das Brom ersetzen soll."

Richtig: Das Nucleophil greift das C-Atom an, das wegen der polaren C–Br-Bindung eine positive Partialladung trägt. Das Bromatom ist negativ polarisiert und stößt ein negatives Nucleophil ab; es verlässt das Molekül als Bromid-Ion.

Merksatz

Radikalische Substitution (S_R): Alkane reagieren mit Halogenen nur nach homolytischer Spaltung des Halogens durch Licht oder Wärme, in einer Kettenreaktion aus Start, Kette und Abbruch; Zwischenstufen sind Radikale.
Nucleophile Substitution (S_N): An Halogenalkanen greift ein Nucleophil das positiv polarisierte C-Atom an und verdrängt das Halogenid-Ion, einstufig mit Rückseitenangriff (S_N2, primäre Halogenalkane) oder zweistufig über ein Carbokation (S_N1, tertiäre Halogenalkane).

Fachbegriffe

radikalische Substitution (S_R): Substitution über Radikale in einer Kettenreaktion (Start, Kette, Abbruch).
Kettenreaktion: Folge von Reaktionsschritten, in denen jeweils ein neues reaktives Teilchen entsteht, das den nächsten Schritt auslöst.
nucleophile Substitution (S_N): Ersatz einer Abgangsgruppe an einem positiv polarisierten C-Atom durch ein Nucleophil.
Abgangsgruppe: Atom oder Gruppe, die mit dem Bindungselektronenpaar das Molekül verlässt.
S_N1, S_N2: zweistufige nucleophile Substitution über ein Carbokation bzw. einstufige mit Rückseitenangriff und Inversion.

Üben: **noctua** ↗

9 Substitutionsreaktionen im Vergleich

BP 3.4.5 (5) Abi 2027

Drei Substitutionen, drei Mechanismen. Welcher abläuft, ist kein Zufall, sondern folgt aus zwei Fragen: Wo hat das Eduktmolekül seine Schwachstelle, und welches Teilchen kann diese Schwachstelle angreifen?

9.1 Strukturelle Voraussetzungen

	radikalisch (S_R)	elektrophil (S_E)	nucleophil (S_N)
Eduktmolekül	Alkan	Aromat (Benzol)	Halogenalkan, Alkohol (protoniert)
Strukturmerkmal	nur unpolare σ-Bindungen; keine π-Elektronen, keine Partialladungen	delokalisiertes π-Elektronensystem: hohe Elektronendichte	polare Bindung C–X: C-Atom mit δ+, gute Abgangsgruppe
angreifendes Teilchen	Radikal (Br ·, Cl ·)	Elektrophil ($Br^{\delta+}$, NO_2^+)	Nucleophil (OH^-, H_2O, NH_3)
Bindungsspaltung	homolytisch	heterolytisch	heterolytisch
Zwischenstufe	Alkyl-Radikal	Arenium-Ion (σ-Komplex)	keine (S_N2) bzw. Carbokation (S_N1)
Bedingungen	Licht oder Wärme; unpolares Medium	Katalysator (Lewis-Säure), Kälte genügt	polares Lösemittel
Nebenprodukt	HX; Mehrfachsubstitution, Kopplungsprodukte	HX	Halogenid-Ion
Beispiel	$CH_4 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + HBr$	$C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr$	$CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$

Tabelle 28: Die drei Substitutionsmechanismen im Vergleich.

Die Tabelle lässt sich auf eine Regel bringen: **Das angreifende Teilchen ist das Gegenstück zur Schwachstelle des Edukts.** Elektronenreiche Edukte (Aromaten, Alkene) werden von Elektrophilen angegriffen, elektronenarme Zentren (das δ+-C-Atom in Halogenalkanen) von Nucleophilen. Moleküle ohne solche Stellen (Alkane) reagieren nur mit sehr reaktiven Radikalen.

Gemeinsam ist allen drei Reaktionen, dass am Ende ein Atom oder eine Gruppe gegen ein anderes ausgetauscht ist. Verschieden sind die Art der Bindungsspaltung, die Zwischenstufen und die Bedingungen. Auch der Vergleich zwischen Addition und Substitution folgt aus der Struktur: Alkene und Aromaten werden beide elektrophil angegriffen, aber nur beim Aromaten lohnt sich die Rückkehr zum Ausgangssystem, weil sie die Mesomerieenergie zurückbringt.

9.2 Ein Molekül, zwei Mechanismen: Toluol

Am Toluol kann man beides beobachten, denn sein Molekül hat zwei verschiedene Bereiche: den aromatischen Ring und die Methylgruppe, ein Stück Alkan (Abbildung 128).

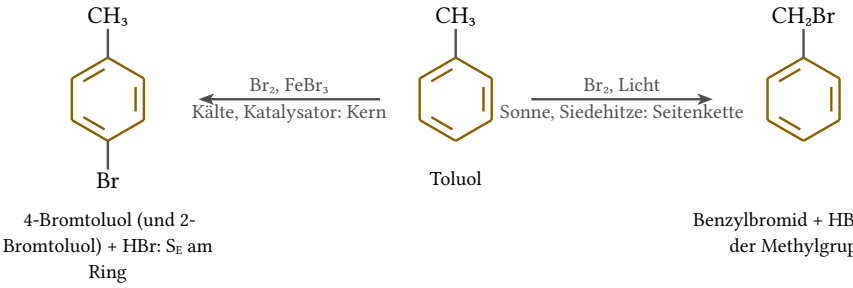


Abbildung 128: Toluol reagiert mit Brom je nach Bedingungen am Ring (elektrophile Substitution) oder an der Seitenkette (radikalische Substitution).

- Mit Brom und Eisen(III)-bromid im Dunkeln und in der Kälte entsteht ein Elektrophil, das den elektronenreichen Ring angreift. Es entstehen vor allem 4-Bromtoluol und 2-Bromtoluol: elektrophile Substitution am Kern.

- Mit Brom im Licht und in der Siedehitze, ohne Katalysator, entstehen Brom-Radikale. Sie entreißen der Methylgruppe ein H-Atom, denn das dabei entstehende Benzyl-Radikal ist besonders stabil, weil sein ungepaartes Elektron mit dem Ring delokalisiert ist. Es entsteht Benzylbromid ($C_6H_5CH_2Br$): radikalische Substitution an der Seitenkette.

Als Merkhilfe dienen die **KKK-Regel** (Kälte, Katalysator: Kern) und die **SSS-Regel** (Sonne, Siedehitze: Seitenkette). Unterscheiden kann man die Produkte zum Beispiel mit Silbernitratlösung: Benzylbromid reagiert als Halogenalkan durch nucleophile Substitution rasch mit Wasser, das freigesetzte Bromid fällt als Silberbromid aus; Bromtoluol mit dem Br-Atom direkt am Ring reagiert so nicht, weil die C–Br-Bindung am Aromaten durch das π-System gestärkt ist.

Typischer Fehler

Falsch: „Benzol reagiert mit Brom im Licht radikalisch, weil Licht immer Radikale erzeugt."

Richtig: Licht spaltet zwar Brommoleküle in Radikale, aber am Benzolring gibt es keine C–H-Bindung, die ein Brom-Radikal leicht spalten könnte (die Phenyl-Radikale wären sehr energiereich). Radikalische Substitution findet bei Aromaten deshalb nur an Alkyl-Seitenketten statt.

9.3 Vorhersagen statt Auswendiglernen

Mit dem Vergleich lässt sich für ein unbekanntes Molekül vorhersagen, wie es reagiert. Das folgende Vorgehen hilft:

a) Strukturformel zeichnen, Bindungen auf Polarität prüfen (Elektronegativität).
b) Elektronenreiche Stellen (π-Systeme, freie Elektronenpaare) und elektronenarme Stellen (δ+-Atome, Kationen) markieren.
c) Prüfen, welches Teilchen die Bedingungen erzeugen: Licht und Wärme ohne Katalysator ⟶ Radikale; Lewis-Säure-Katalysator ⟶ Elektrophil; Anionen oder Moleküle mit freien Elektronenpaaren in polarem Lösemittel ⟶ Nucleophil.
d) Passt das Teilchen zur Stelle, kommt eine Reaktion in Frage. Bei Mehrfachbindungen entscheidet die Stabilität des Produkts zwischen Addition und Substitution.

Beispiel 5

Cyclohexen und Brom unter verschiedenen Bedingungen. Im Dunkeln mit Bromwasser greift das Brom die elektronenreiche Doppelbindung als Elektrophil an: elektrophile Addition zu trans-1,2-Dibromcyclohexan. Mit sehr wenig Brom im Licht und bei hoher Temperatur können Brom-Radikale stattdessen ein H-Atom neben der Doppelbindung abspalten (dort entsteht ein mesomeriestabilisiertes Radikal); es bildet sich 3-Bromcyclohexen durch radikalische Substitution. Dasselbe Edukt reagiert also je nach angreifendem Teilchen nach verschiedenen Mechanismen.

Merksatz

Welche Substitution abläuft, hängt vom Eduktmolekül und vom angreifenden Teilchen ab. **Alkane** (nur unpolare σ-Bindungen) reagieren mit **Radikalen** (S_R, Licht oder Wärme, homolytisch). **Aromaten** (delokalisiertes π-System) reagieren mit **Elektrophilen** (S_E, Lewis-Säure-Katalysator, Arenium-Ion). **Halogenalkane** (polare C–X-Bindung, δ+ am C) reagieren mit **Nucleophilen** (S_N, polares Lösemittel). Am Toluol: Kälte und Katalysator ⟶ Kern (S_E), Sonne und Siedehitze ⟶ Seitenkette (S_R).

Fachbegriffe

S_E, S_N, S_R: elektrophile, nucleophile und radikalische Substitution.
Elektrophil, Nucleophil, Radikal: angreifende Teilchen mit Elektronenmangel, mit freiem Elektronenpaar bzw. mit ungepaartem Elektron (Kapitel 5).
KKK- und SSS-Regel: Merkregeln für die Bromierung von Alkylbenzolen: Kälte, Katalysator ⟶ Kern; Sonne, Siedehitze ⟶ Seitenkette.
Benzyl-Radikal: $C_6H_5CH_2\cdot$, durch Delokalisierung mit dem Ring stabilisiert.

Üben: **noctua** ↗

