

Vorlesung Organische Chemie II, Teil 2, WS 2008/09

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

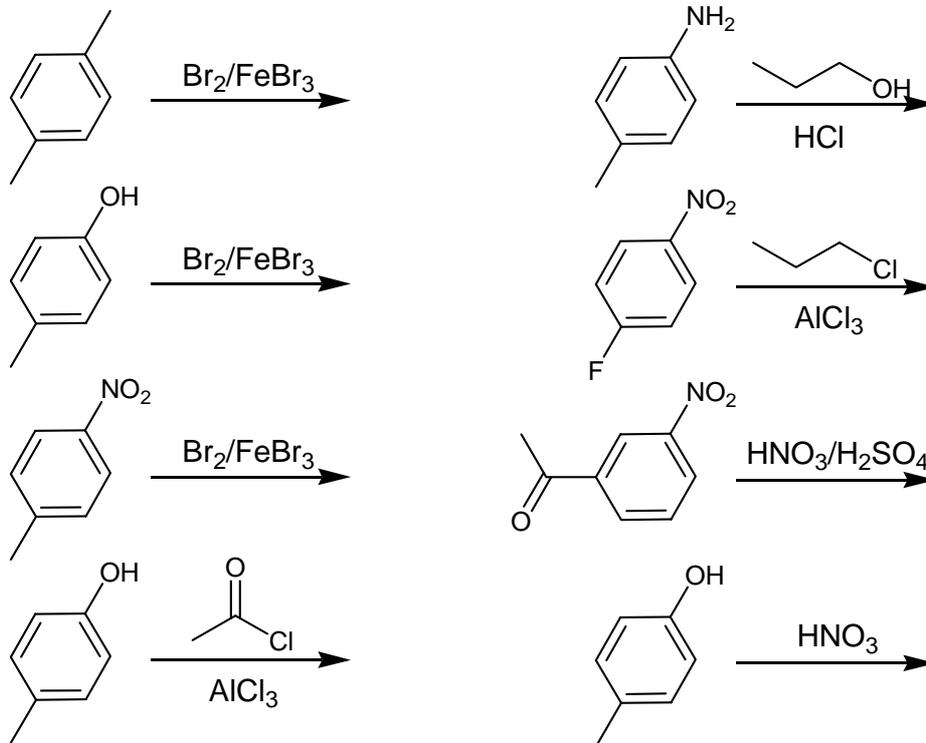
Trainings-Aufgabenset Nr. 4: Aromatische Substitution

Aufgabe 1

- a) Geben Sie 10 Beispiele für Moleküle, die eindeutig aromatischen Charakter haben! Geben Sie an, wie Sie feststellen, ob ein Molekül aromatisch ist! Was sind hierfür typische Kriterien?
- b) Zeichnen Sie die Molekülgeometrien von Cyclobutadien, Benzol und Cyclooctatetraen so, dass die genaue dreidimensionale Struktur klar ersichtlich ist! Bestimmen Sie die Symmetrieelemente, die Sie in diesen drei Molekülen vorfinden! Tipp: Die höchsten Drehachsen sind C_2 beim Cyclobutadien und beim Cyclooctatetraen, aber C_6 beim Benzol. Erläutern Sie diesen Befund!
- c) Schlagen Sie nach, was Hückel-Frost-Diagramme sind! Zeichnen Sie das Molekülorbitalschema für das π -System des Benzols! Zeichnen Sie das Aussehen aller Molekülorbitale in Ihrem Schema mit Hilfe der Knotenregel! Besetzen Sie die Orbitale mit Elektronen!
- d) Gehen Sie für Cyclobutadien genauso vor wie in Aufgabe 1c unter der Annahme, die vier π -Elektronen seien vollständig delokalisiert! Vergleichen Sie die beiden Molekülorbitalschemata! Erkennen Sie den Unterschied, der darüber entscheidet, welches der beiden Moleküle aromatisch ist und welches nicht?
- e) Schlagen Sie das Jahn-Teller-Theorem nach! Was sagt es aus? Wenden Sie es nun an auf Cyclobutadien und begründen Sie mit seiner Hilfe, warum Cyclobutadien keine quadratische, sondern eine rechteckige Struktur hat, in der zwei lokalisierte Doppelbindungen vorhanden sind! Zeichnen Sie das Molekülorbitalschema von Cyclobutadien unter der Annahme, dass es zwei lokalisierte Doppelbindungen enthält und besetzen Sie die Orbitale mit den 4 π -Elektronen! Fällt Ihnen auf, was sich entscheidend geändert hat und warum Cyclobutadien tatsächlich nicht quadratisch ist? Geben Sie Experimente an, mit deren Hilfe Sie die rechteckige Struktur nachweisen könnten!
- f) Wenden Sie nun das Jahn-Teller-Theorem auf Cyclooctatetraen an! Warum ist es nicht planar, sondern wannenförmig? Warum besitzt es nur *cis*-Doppelbindungen? Wäre ein *cis-trans-cis-trans*-Isomer nicht ebenso möglich?

Aufgabe 2

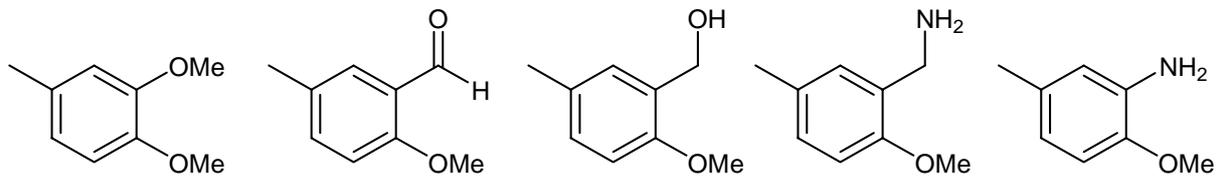
- a) Welches Hauptprodukt wird bei folgenden acht Reaktionen jeweils gebildet? Begründen Sie Ihre Entscheidungen!



- b) Geben Sie zwei mögliche Retrosynthesen für das zweite Edukt links, 4-Methylphenol, mit Synthons und Syntheseäquivalenten an und diskutieren Sie die jeweiligen Vorzüge und Nachteile!
- c) Wenn Sie 4-Methylphenol mit Brom umsetzen, ohne FeBr_3 als Katalysator hinzu zu fügen, erhalten Sie ein anderes Produkt als Hauptprodukt. Welches?
- d) Warum benötigen Sie etwa zwei Äquivalente Acetylchlorid, um 4-Methylphenol (links unten) in einer der beiden in Frage kommenden Positionen am aromatischen Ring zu acetylieren? Gibt es eine weitere acetylierbare Position?
- e) Warum trägt das 4-Methylanilin rechts oben nach der erfolgreichen Alkylierung (Name der Reaktion?) eine *i*-Propylgruppe? Warum reagiert das 1-Fluor-4-nitrobenzol nicht?
- f) Erläutern Sie, warum bei den letzten beiden Reaktionen rechts unten einmal unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden muss, bei der anderen Reaktion aber nicht! Welche Rolle spielt die Schwefelsäure?

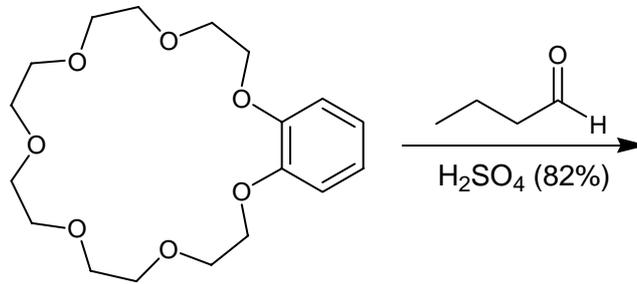
Aufgabe 3

Stellen Sie die folgenden Moleküle aus 4-Methylanisol her! Entwickeln Sie Retrosynthesen, zu denen Sie die Synthons und Syntheseäquivalente angeben!



Aufgabe 4

a) Welches Produkt erhalten Sie bei der folgenden Reaktion von Benzo-21-Krone-7 mit Butyraldehyd und Schwefelsäure?

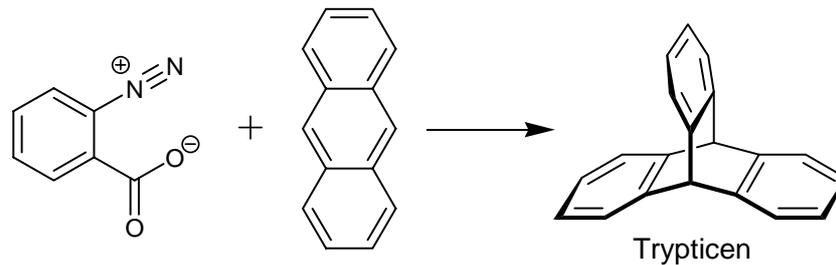


- b) Falls Sie Schwierigkeiten mit dieser Reaktion haben sollten, gehen Sie schrittweise vor. Rekapitulieren Sie, was Sie im ersten Teil der OCII-Vorlesung zur Carbonylchemie gelernt haben und überlegen Sie, welches relativ starke Elektrophil an dieser Reaktion beteiligt sein könnte!
- c) Wo würde das Elektrophil bevorzugt angreifen? Warum dort?
- d) Sie sollten in diesem ersten Schritt einen Alkohol erhalten haben. Wie können Sie nun wiederum ein recht starkes Elektrophil erhalten? Was bewirkt die mit 82% recht hoch konzentrierte Schwefelsäure?
- e) Wenn Sie den zweiten Schritt geschafft haben, ist es Zeit darüber nachzudenken, was das mit der Aromatenchemie zu tun hat...

Aufgabe 5

a) Das folgende Benzolderivat reagiert mit Anthracen zu Trypticen. Erklären Sie mit Hilfe eines Mechanismus, wie die Reaktion abläuft! Wie nennt man das Intermediat? Zeichnen Sie räumlich gut erkennbar die Orbitale, in denen sich die acht π -Elektronen aufhalten! Wieso ist dieses Intermediat ein Aromat, obwohl es formal acht π -Elektronen besitzt? Zie-

hen Sie einen Vergleich mit dem Phenylradikal und dem Phenylkation! Was ist allen drei-
en gemeinsam?



- b) Wie würden Sie das Diazoniumcarboxylat des Benzols herstellen? Entwickeln Sie eine Retrosynthese! Geben Sie Ihre Synthons an und die entsprechenden Syntheseäquivalente!
- c) Geben Sie zu dieser Retrosynthese die Mechanismen der einzelnen Synthesestufen detailliert an!
- d) Welche Namensreaktion läuft im letzten Schritt der Trypticen-Bildung ab? Warum geschieht sie ausschließlich am mittleren Ring des Anthracens? Schlagen Sie hierzu die Resonanzenergien von Benzol und Naphthalin nach!

Aufgabe 6

- a) Begründen Sie, warum Pyridin eher nucleophile aromatische Substitutionen eingeht! Welches Produkt erhalten Sie bevorzugt, wenn Sie Pyridin mit NaNH_2 , einem starken Nucleophil umsetzen? Erläutern Sie, warum katalytische Mengen NaNH_2 reichen, wenn Sie die Reaktion in flüssigem Ammoniak durchführen! Welches Nebenprodukt bildet sich noch? Die Reaktion ist eine Namensreaktion. Wie heißt sie?
- b) Nucleophile aromatische Substitutionen sind auch am Benzolkern möglich, wenn er hinreichend elektronenarm ist. Das sogenannte Sanger-Reagenz, 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol, ist ein solch elektronenarmes Derivat und hat eine wichtige Rolle in der Sequenzierung von Peptiden gespielt. Man markiert mit diesem Reagenz die N-terminale Aminosäure in der Peptidkette. Skizzieren Sie den Mechanismus der Reaktion von Alanyl-glycin-methyl-ester mit dem Sanger-Reagenz!