

9.14 Durchblick: Zusammenfassung und Übung

Zu den Aufgaben

A1

1. Aromaten sind ebene, cyclische Moleküle.
2. Das Ring-Molekül weist ein durchgehendes System konjugierter Doppelbindungen auf.
3. Die Anzahl der delokalisierten Elektronen beträgt $4n+2$ ($n = 0, 1, 2 \dots$) (Hückel-Regel), d.h., die Anzahl der delokalisierten Elektronenpaare ist ungerade.
4. Das Molekül zeigt eine besondere Stabilisierungsenergie.

A2

- a) Die erste (linke) Grenzformel weist keine Ladungstrennung auf. Sie ist daher energetisch am günstigsten und trägt am meisten zur Mesomerie bei.
Hinweis: Diese Lösung folgt aus Kap. 9.3. Der Beitrag der anderen vier Grenzformeln zusammen ist allerdings größer. Dies führt dazu, dass das Stickstoff-Atom im Pyrrol-Molekül eine positive Teilladung trägt (+0,24 Elementarladungen), obwohl es das elektronegativste Element im Molekül ist.
- b) Pyrrol weist nur eine sehr geringe Basizität auf ($K_B \approx 2,5 \cdot 10^{-14}$), da das freie Elektronenpaar am Stickstoff-Atom delokalisiert ist. Es ist mit in die Konjugation eingebunden, wodurch das Elektronenpaar kaum für die Bindung eines Protons zur Verfügung steht. Das Stickstoff-Atom bzw. Pyrrol-Molekül ist nur schwer zu protonieren.

Hinweise:

- Pyrrol gehört zu den aromatischen Heterocyclopentadienen, wie auch Furan und Thiophen.
- An Pyrrol ist (ähnlich wie an Benzol) eine elektrophile Substitution möglich.
- Der pK_B -Wert von Pyrrol ist 13,6. Pyrrol ist also eine schwächere Base als das SO_4^{2-} -Ion. Wenn ein Pyrrol-Molekül als Base reagiert, wird eines der C-Atome protoniert, da das N-Atom eine positive Teilladung trägt.
- Die NH-Gruppe des Protons kann jedoch deprotoniert werden, ohne dass der aromatische Zustand verloren geht. Trotzdem ist Pyrrol eine extrem schwache Säure ($pK_S \approx 25$).
- Eine Lösung der Aufgabe mit energetischer Begründung könnte folgendermaßen aussehen: Pyrrol hat 6 delokalisierte Elektronen im Ring und gehört damit nach der Hückel-Regel zu den aromatischen Verbindungen. Der aromatische Zustand ist besonders stabil. Reagiert Pyrrol als Base, werden zwei der delokalisierten Elektronen zur Bindung des Protons benötigt. Das $C_4H_5NH^+$ -Kation ist folglich nicht aromatisch und damit viel weniger stabil. Das Gleichgewicht der Protonierungsreaktion liegt daher auf der Seite der Edukte.

A3

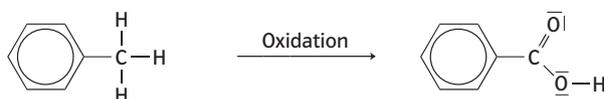
1. Aluminiumchlorid verstärkt die Polarität der C-Cl-Bindung des Chlormethan-Moleküls, d.h., die positive Teilladung des C-Atoms wird verstärkt. Das C-Atom tritt mit den delokalisierten Elektronen des Benzol-Moleküls in Wechselwirkung. Die C-Cl-Bindung wird heterolytisch gespalten. Das formal entstehende Methyl-Kation wird an ein Kohlenstoff-Atom des Benzol-Moleküls gebunden, dadurch entsteht ein Carbo-Kation. Das formal entstehende Chlorid-Ion wird vom Aluminiumchlorid gebunden, dadurch entsteht ein $AlCl_4^-$ -Ion. Durch die Bindung an das Methyl-Kation verliert das Benzol-Molekül seine Aromatizität; das Carbo-Kation ist also nicht aromatisch. Seine positive Ladung ist über mehrere Atome delokalisiert, dadurch wird es stabilisiert.
2. Das Carbo-Kation gibt ein Proton ab. Dadurch entsteht ein Toluol-Molekül (Methylbenzol-Molekül), und der aromatische Zustand ist wiederhergestellt. Das Proton reagiert mit einem $AlCl_4^-$ -Ion, dadurch entsteht Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid) und Aluminiumchlorid. Der Katalysator ist damit auch wiederhergestellt.

A4

1. Herstellung von Toluol:



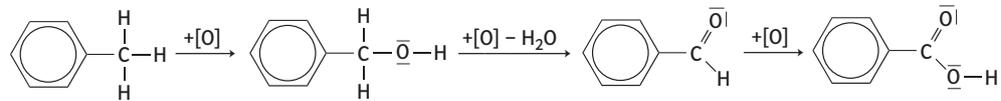
2. Oxidation von Toluol:



Hinweise:

Der erste Reaktionsschritt ist eine elektrophile Substitution. Man bezeichnet ihn als Friedel-Crafts-Alkylierung; als Katalysator ist z. B. Aluminiumchlorid geeignet (vgl. A3).

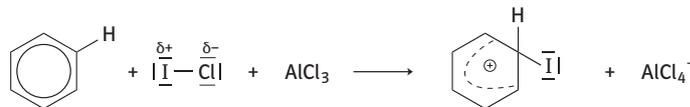
Der zweite Reaktionsschritt ist im Schülerbuch in Kap. 9.8 kurz beschrieben (Lesetext und B4). Er kann in folgende kleinere Schritte unterteilt werden:



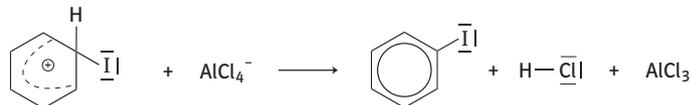
Als Oxidationsmittel ist eine Lösung von Kaliumpermanganat mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure geeignet.

A5

Elektrophiler Angriff und heterolytische Spaltung des Iodchlorid-Moleküls:

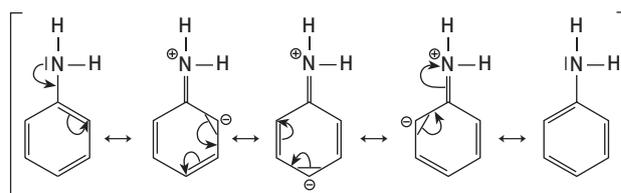


Deprotonierung und Rearomatisierung:



Das polare Iodchlorid-Molekül wird durch das Aluminiumchlorid noch stärker polarisiert. Es tritt mit den delokalisierten Ringelektronen des Benzol-Moleküls in Wechselwirkung und wird heterolytisch gespalten. Das Chlor-Atom hat eine höhere Elektronegativität als das Iod-Atom ($EN(\text{Cl}) = 3,0$; $EN(\text{I}) = 2,5$), deshalb wird das Chlor-Atom formal zum Chlorid-Ion und vom Aluminiumchlorid gebunden. Das Iod-Atom wird formal zum Iod-Kation und wird an ein C-Atom des Benzol-Moleküls gebunden. Es bildet sich ein Carbo-Kation, in dem die positive Ladung über mehrere Atome delokalisiert ist. Unter Abgabe eines Protons und der Bildung eines Chlorwasserstoff-Moleküls erfolgt die Rearomatisierung zum Iodbenzol-Molekül (Reaktionsprodukt).

A6 Die Aminogruppe ist ein aktivierender Substituent. Ein freies Elektronenpaar des N-Atoms tritt mit dem delokalisierten Ringelektronensystem in Wechselwirkung. Dadurch wird die Elektronendichte im Ring insgesamt größer (+M-Effekt):

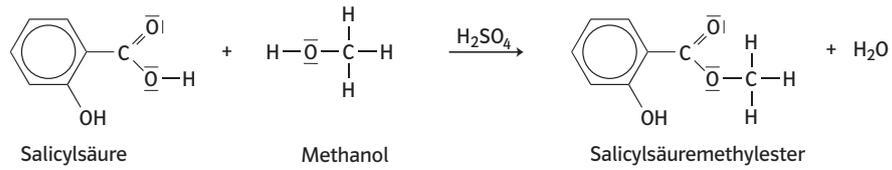


Die negative Teilladung im Ring erleichtert den Angriff eines elektrophilen Teilchens.

A7

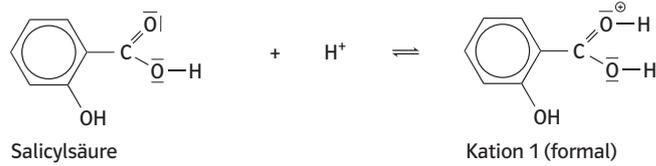
a) Die Ausgangsstoffe für die Synthese von Salicylsäuremethylester sind Salicylsäure und Methanol. Schwefelsäure wird als Katalysator eingesetzt. Die Salicylsäure wird in einem deutlichen Überschuss an Methanol gelöst. Dadurch ist sichergestellt, dass die Salicylsäure sich vollständig löst. Die Veresterung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Der Überschuss an Methanol führt dazu, dass das Gleichgewicht stärker in Richtung des Reaktionsproduktes verschoben wird. Der Kolben ist das Reaktionsgefäß. Der Rückflusskühler sorgt dafür, dass während des Erhitzens kein Methanol an die Umgebung abgegeben wird. Außerdem beschleunigt das Erhitzen des Reaktionsgemisches die Geschwindigkeit der Reaktion. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegeben. In dem kalten Wasser sind die Schwefelsäure, das Wasser und das überschüssige Methanol und die geringe nicht umgesetzte Salicylsäure-Portion gut löslich. Salicylsäuremethylester sammelt sich aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit in Wasser und seiner größeren Dichte als Wasser unterhalb der Wasserschicht. Die Zugabe der Calciumchlorid-Körner dient zum Trocknen des Esters. Calciumchlorid bindet Wasser. Die Siedetemperatur bestätigt, dass Salicylsäuremethylester als Reaktionsprodukt gewonnen worden ist.

b) Reaktionsgleichung:

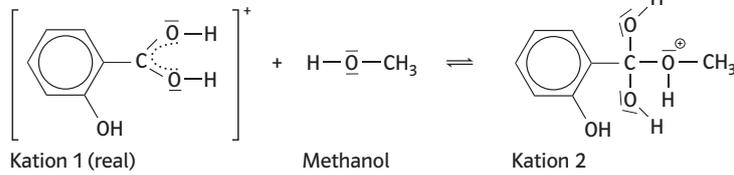


c) Reaktionsschritte:

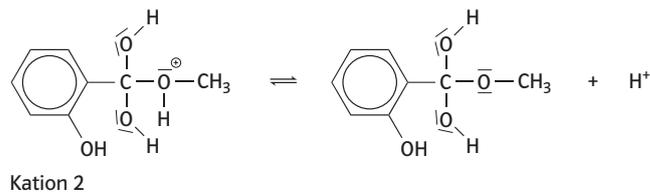
1. Reaktionsschritt:



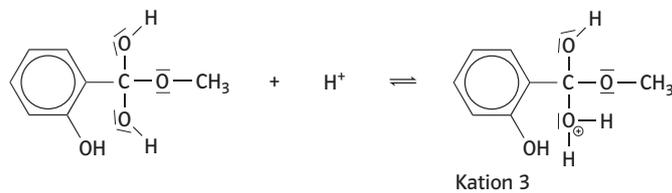
2. Reaktionsschritt:



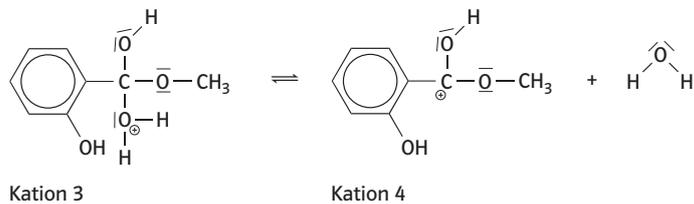
3. Reaktionsschritt:



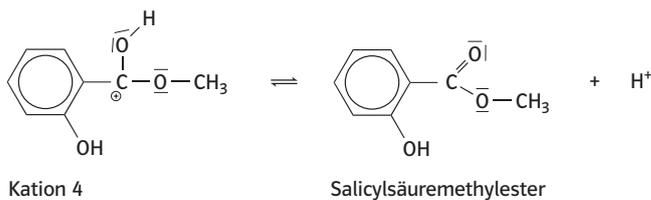
4. Reaktionsschritt:



5. Reaktionsschritt:



6. Reaktionsschritt:



1. *Reaktionsschritt*: Das Carbonyl-Sauerstoff-Atom der Salicylsäure wird von der als Katalysator zugegebenen Schwefelsäure protoniert.

2. *Reaktionsschritt*: Das Kation 1 ist symmetrisch aufgebaut; es weist zwei gleich lange C-O-Bindungen auf. Zwei bindende Elektronen sind delokalisiert, und das Kohlenstoff-Atom der Carboxygruppe ist stark positiviert. Dies erleichtert den nucleophilen Angriff des des Methanol-Moleküls und die Bildung des Kations 2.

3. *Reaktionsschritt*: Das Kation 2 gibt im nächsten Schritt ein Proton ab, wodurch der Katalysator wieder gebildet wird. Gleichzeitig ist damit die Addition des Alkohol-Moleküls abgeschlossen. Vorläufiges Ergebnis ist ein Molekül, das zwei Hydroxygruppen an einem Kohlenstoff-Atom aufweist. Derartige Moleküle sind nicht stabil.

4. *Reaktionsschritt*: Eine dieser beiden Hydroxygruppen wird protoniert. Reaktionsschritt 3 und 4 verlaufen wahrscheinlich eher gleichzeitig, d. h., aus dem Kation 2 entsteht das Kation 3.

5. *Reaktionsschritt*: Im Kation 3 ist ein Wasser-Molekül als Abgangsgruppe vorhanden; es spaltet sich ab.

6. *Reaktionsschritt*: Das Kation 4 spaltet ein Proton ab. Aus dem Kation 4 ist damit ein Salicylsäuremethylester-Molekül entstanden. Die Kondensationsreaktion ist abgeschlossen.

A8 Das Salicylsäure-Molekül besteht aus einem aromatischen Ring (Phenylring), einer Hydroxygruppe und einer Carboxygruppe. Das Methanol-Molekül ist aus einer Methylgruppe und einer Hydroxygruppe aufgebaut. Das Molekül des Salicylsäuremethylesters besteht aus einem aromatischen Ring (Phenylring), einer Hydroxygruppe und einer Estergruppe.

Methanol ist in jedem Verhältnis in Wasser löslich, weil der Einfluss der polaren Hydroxygruppe auf die Methanol-Moleküle groß ist. Die Methanol-Moleküle können mit den Wasser-Molekülen Wasserstoffbrücken ausbilden. Auch in Ethanol löst sich Methanol in jedem Verhältnis; auch hier werden zwischen den unterschiedlichen Alkohol-Molekülen Wasserstoffbrücken ausgebildet. Außerdem wirken zwischen den Methyl- und Ethylgruppen London-Kräfte.

Salicylsäure und Salicylsäuremethylester lösen sich in Wasser nur wenig, weil der unpolare Anteil ihrer Moleküle im Vergleich zum polaren Anteil relativ groß ist. Salicylsäure löst sich etwas besser als Salicylsäuremethylester, da ihre Carboxygruppe mit den Wasser-Molekülen Wasserstoffbrücken ausbilden kann. In Ethanol sind beide Stoffe gut löslich, da zwischen der Ethylgruppe des Ethanol-Moleküls und dem unpolaren Teil der aromatischen Moleküle London-Kräfte wirken.

Die Schmelztemperatur der Stoffe wird durch die Anordnung der Moleküle im Gitter und den zwischen den Molekülen wirksamen Anziehungskräften bestimmt. Die Siedetemperatur der Stoffe wird durch die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte bestimmt. Methanol hat die niedrigste Schmelz- und Siedetemperatur, obwohl die Methanol-Moleküle untereinander sehr gut Wasserstoffbrücken ausbilden können. Allerdings sind die London-Kräfte wegen der kleinen Methylgruppe schwach. Zwischen den Salicylsäure-Molekülen wirken London-Kräfte und Wasserstoffbrücken. Die London-Kräfte sind auf den aromatischen Ring (Phenylring), die Wasserstoffbrücken auf die Hydroxy- und die Carboxygruppe zurückzuführen. Eventuell wirken zwischen den Salicylsäure-Molekülen auch Dipol-Dipol-Kräfte. Zwischen den Salicylsäuremethylester-Molekülen können London-Kräfte, Wasserstoffbrücken und Dipol-Dipol-Kräfte wirken. Die London-Kräfte sind wiederum im Wesentlichen auf den aromatischen Ring (Phenylring) zurückzuführen. Über die Hydroxygruppe können Wasserstoffbrücken gebildet werden, über die Carbonylgruppe der Estergruppe können Dipol-Dipol-Kräfte wirken.

Zwischen den Salicylsäure-Molekülen sind mehr Wasserstoffbrücken möglich als zwischen den Salicylsäuremethylester-Molekülen. Deshalb hat Salicylsäure eine deutlich höhere Schmelztemperatur als Salicylsäuremethylester. Das Gleiche gilt für die Siedetemperatur. Bei der Angabe der Siedetemperatur der Salicylsäure ist die Angabe des Druckes zu beachten. Die Siedetemperatur ist für einen Druck von 27 hPa angegeben, dieser liegt weiter unter dem Normdruck (1013 hPa). Offensichtlich sind die Anziehungskräfte zwischen den Salicylsäure-Molekülen so groß, dass die Salicylsäure sich beim Erhitzen unter Normdruck vor Erreichen einer Siedetemperatur zersetzt.