

Mechanismus der Bromierung von Benzol

Machen Sie bitte Ihr Buch zu und stecken Sie Ihr Handy weg, die folgende Aufgabe sollen Sie allein mit Ihrem Partner bearbeiten, ohne weitere Hilfsmittel oder Informationsquellen.

Die π -Elektronen als Angriffsziel für Elektrophile

Das aromatische System des Benzols ist wegen der sechs delokalisierten π -Elektronen ein Angriffsziel für elektrophile Teilchen. Br_2 -Moleküle sind *nicht* elektrophil, da es sich um unpolare Teilchen handelt. Damit Br_2 -Moleküle mit Benzol reagieren können, müssen sie erst polarisiert werden.

Rückblick: Elektrophile Addition A_E

Bei der A_E konnten die Br_2 -Moleküle durch die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung des Alkens polarisiert werden. Die sechs π -Elektronen des Benzols sind dazu aber nicht in der Lage.

Metallkomplexe polarisieren Br_2

Die anorganischen Salze Aluminiumbromid und Eisenbromid sind in der Lage, Brom-Moleküle zu polarisieren. Ein FeBr_3 -Teilchen besteht aus einem Fe-Atom, das mit drei Br-Atomen durch eine *extrem polare* kovalente Bindung verknüpft ist. Die Brom-Atome tragen jeweils eine stark negative Teilladung, das Eisenatom eine stark positive Teilladung.

Kommt nun ein Br_2 -Molekül in die Nähe eines FeBr_3 -Moleküls, so entsteht eine Wechselwirkung zwischen dem Brom-Molekül und dem positiv polarisierten Fe-Atom. Das Br_2 -Molekül wird polarisiert. Im nächsten Schritt wird das Br_2 -Molekül sogar heterolytisch gespalten. Das Br^- -Ion lagert sich an das Fe-Atom des FeBr_3 an, dabei entsteht der FeBr_4^- -Komplex.

Bildung des π -Komplexes

Das Br^+ -Ion dagegen dringt nun in die π -Elektronenwolke des Benzols ein. Dabei entsteht der sogenannte π -Komplex als instabiler **Übergangszustand**, der nicht isoliert werden kann.

Entstehung des σ -Komplexes

Bei der Entstehung des σ -Komplexes verbindet sich das Brom-Kation nun mit einem der sechs C-Atome des Benzols. Dabei entsteht eine kovalente Bindung zwischen dem C-Atom und dem Br-Atom. Um dies zu erreichen, muss das C-Atom aber seinen Zustand ändern, aus dem sp^2 -Atom wird ein sp^3 -Atom. Dieses sp^3 -C-Atom ist nun weiterhin mit zwei sp^2 -C-Atomen und dem H-Atom verbunden, und zusätzlich mit dem Br-Atom. Die positive Ladung, welche das Br^+ -Ion mitgebracht hat, ist nicht mehr lokalisierbar; sie ist über den ganzen Benzolring verteilt. Allerdings kann man hier nicht mehr von einem „Ring“ sprechen, denn es sind ja nur noch 5 sp^2 -C-Atome mit p_z -Orbitalen vorhanden, der „Ring“ hat durch das sp^3 -C-Atom eine Lücke erhalten. Der aromatische Charakter des Benzols ist jetzt also aufgehoben, was energetisch nicht günstig ist. Energiemäßig liegt das **Zwischenprodukt** σ -Komplex daher deutlich über dem Energieniveau der Ausgangsstoffe Benzol und FeBr_3 . Diese Information ist wichtig für Sie, wenn Sie ein Energiediagramm der Reaktion zeichnen wollen.

Fassen wir zusammen: Der σ -Komplex besteht aus einem Benzolring, der ein zusätzliches Br-Atom aufgenommen hat und der eine delokalisierte positive Ladung irgendwo im Ring trägt. Ein solches positiv geladenes Teilchen hat nun prinzipiell zwei Möglichkeiten, die positive Ladung wieder zu verlieren.

Rückblick: Nucleophile Substitution S_N1 und Eliminierung

Bei der S_N1 -Reaktion bildet sich im ersten Schritt ein positiv geladenes Carbenium-Ion. Dieses hat zwei Möglichkeiten, die energetisch ungünstige positive Ladung wieder los zu werden.

1. Das Carbenium-Ion kann ein Anion addieren, diesen Mechanismus nennt man dann **nucleophile Substitution**.
2. Das Carbenium-Ion kann ein Proton abgeben, diesen Mechanismus nennt man dann **Eliminierung**.

Bildung des Brombenzols

Auch der sigma-Komplex hat nun prinzipiell diese beiden Möglichkeiten.

Reaktionsweg 1: Addition eines Nucleophils

Spielen wir einmal kurz die erste Möglichkeit durch. Es soll also ein Nucleophil (ein Anion) aufgenommen werden. Dazu muss sich dieses Nucleophil an ein weiteres C-Atom anlagern, dass dann ebenfalls seinen Zustand von sp^2 zu sp^3 ändern muss. Der aromatische Zustand des Benzols würde dabei endgültig verloren gehen. Dieser Reaktionsweg ist theoretisch möglich, aber energetisch sehr ungünstig. Das Reaktionsprodukt hätte eine deutlich höhere Energie als die Ausgangsstoffe, und entsprechend hoch wäre die Aktivierungsenergie für diesen Teilschritt. Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt wiederum von der Aktivierungsenergie ab, so dass die Wahrscheinlichkeit für diesen Reaktionsschritt sehr gering wäre.

Reaktionsweg 2: Abgabe eines Protons

Spielen wir nun die andere Möglichkeit durch, bei der ein Proton abgegeben wird. Dasjenige C-Atom, welches das Br-Atom aufgenommen

hat, ist jetzt ja sp^3 -hybridisiert. Es ist immer noch mit dem Br-Atom und dem „alten“ H-Atom verbunden. Wenn dieses C-Atom nun das H-Atom als Proton H^+ abgibt und beide Bindungselektronen behält (heterolytische Spaltung), ändert es dabei seinen Zustand wieder zurück zu sp^2 . Damit sind wieder alle sechs C-Atome des Benzolrings sp^2 -hybridisiert, und die p_z -Orbitale bilden wieder einen geschlossenen Ring, in dem sich sechs Elektronen aufhalten können. Mit anderen Worten: Der energetisch günstige aromatische Zustand hat sich zurück gebildet.

Rückbildung des Katalysators

Noch sind wir nicht ganz am Ende angekommen. Das abgespaltene Proton „zieht“ nun das vierte Br-Atom aus dem $FeBr_4^-$ - Komplex heraus, dabei entstehen HBr und $FeBr_3$. Das ganz am Anfang eingesetzte $FeBr_3$ hat sich also zurückgebildet. Formal nimmt es gar nicht an der Reaktion teil, ermöglicht aber überhaupt erst die Reaktion. Also kann man das $FeBr_3$ zu Recht als Katalysator bezeichnet. Mit $AlBr_3$ verläuft der Reaktionsmechanismus übrigens sehr ähnlich.

Die Energie der beiden Endprodukte C_6H_5Br und HBr liegt deutlich unter der Energie der Ausgangsstoffe C_6H_6 und Br_2 . Die Gesamtreaktion verläuft also exotherm.

Aufgaben

1. Stellen Sie den Reaktionsmechanismus in allen Einzelheiten mit Strukturformeln Schritt für Schritt dar.
2. Zeichnen Sie das Energiediagramm für den Mechanismus mit Hilfe der Hinweise, die Sie in diesem Text finden.