

Auch bei der Substitution am Aromaten stellt sich die Frage, ob die Reaktion bei der Erstsitution angehalten werden kann oder ob auch höher substituierte Produkte entstehen. Aus experimentellen Daten weiß man, dass Substituenten einen großen Einfluss auf die Reaktivität des Aromaten haben. Auch die Eintrittsstelle eines eventuellen Zweitsubstituenten wird durch den Erstsstituenten festgelegt.

Aktivierende und desaktivierende Gruppen

Aus dem Mechanismus der elektrophilen Substitution ist klar, dass die Wechselwirkung des Aromaten mit einem Elektrophil umso stärker sein wird, je höher die Elektronendichte des π -Elektronensystems ist. Gruppen, die diese Elektronendichte erhöhen, erhöhen auch die Reaktivität des Aromaten. Solche Gruppen besitzen entweder einen +I- oder einen +M-Effekt. Man nennt sie aktivierend. Ein Aromat mit aktivierenden Gruppen reagiert bei S_E -Reaktionen rascher als Benzen. Entstehen bei einer S_E -Reaktion solche aktivierenden Gruppen, so ist die Reaktion bei der Monosubstitution nur schwer anzuhalten, da das Reaktionsprodukt rascher weiterreagiert als der Ausgangsstoff.

Umgekehrt wirken alle Substituenten, die die Elektronendichte des π -Elektronensystems verringern, desaktivierend. Dies sind Gruppen mit -I- und -M-Effekten. Die Einführung solcher Gruppen ist problemlos möglich. Eine Zweitsubstitution ist viel langsamer und benötigt immer schärfere Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration).

Dirigierende Wirkungen

Neben der Frage der Aktivierung ist die Frage nach der Eintrittsstelle des Zweitsubstituenten von Interesse. Hier gibt es ja 3 Möglichkeiten, die ortho (o)-, die meta (m)- und die para (p)-Stellung.

In Abb. 3 finden sich eine Tabelle wichtiger Substituenten und ihre aktivierenden und dirigierenden Wirkungen. Es fällt auf, dass aktivierende Gruppen immer o-/p-dirigierend wirken, auch wenn kein +M-Effekt, sondern nur ein +I-Effekt zu erwarten ist, wie bei Alkylgruppen. Desaktivierende Gruppen wirken fast immer m-dirigierend. Eine Ausnahme bilden die Halogene. Sie desaktivieren aufgrund ihres starken -I-Effektes (hohe Elektronegativität). Der schwächere +M-Effekt hebt die desaktivierende Wirkung für die o- und p-Stelle wieder etwas auf.

Die Kenntnis der dirigierenden Wirkungen hat einen großen Einfluss auf die Synthesepaltung. Bei der Synthese von Chlornitrobenzen wird zB zuerst die Nitrierung und dann die Chlorierung durchgeführt, wenn man das m-Produkt erhalten will. Die Nitrogruppe dirigiert das Chlor in m-Stellung. Will man aber o- oder p-Chlornitrobenzen erhalten, so muss zuerst chloriert und dann nitriert werden, um den o/p-dirigierenden Effekt des Chlors auszunützen. Alkylierungen, die kaum bei Monoalkylierungen anzuhalten sind, werden oft nicht direkt durchgeführt. Statt dessen führt man eine Acylierung durch (desaktivierende Gruppe). Das erhaltene aromatische Keton wird anschließend zum Kohlenwasserstoff reduziert.

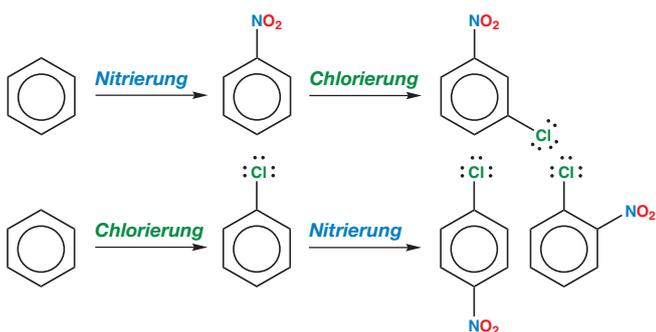


Abb. 4: Die Wege zu den verschiedenen Chlor-nitro-benzenen

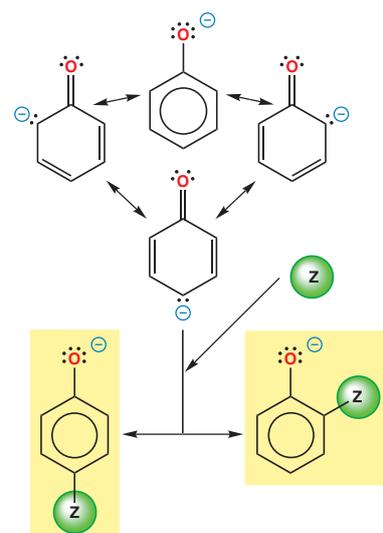


Abb. 1: Phenolat-Ionen wirken aktivierend und ortho/para-dirigierend

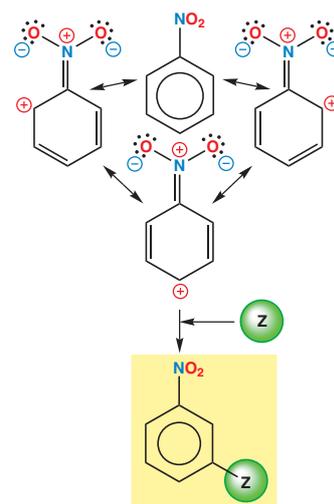


Abb. 2: Nitro-Gruppen wirken desaktivierend und meta-dirigierend

aktivierende o/p-dirigierende Erstsstituenten:

- O-
- NH₂, -NH-R, -NR₂, -OH, -O-R,
- NH-CO-R, -O-CO-R
- Alkylgruppen

desaktivierende m-dirigierende Erstsstituenten:

- NH₃⁺, -NR₃⁺
- CO-O-R, -COOH, -CHO, -CO-R,
- NO₂, -SO₃H

desaktivierende o/p-dirigierende Erstsstituenten:

- Halogen

Abb. 3: Wirkung verschiedener Erstsstituenten bei der Zweitsubstitution, geordnet nach fallender Stärke

