

Einfluß elektronischer Effekte auf das Reaktionsverhalten organischer Verbindungen

Organische Reaktionen laufen nach bestimmten Mechanismen ab. Für den Ablauf ionischer Mechanismen (elektrophile und nucleophile Reaktionen) sind die Ladungsdichten an den betreffenden C-Atomen entscheidend. Diese Ladungsdichten können durch elektronenziehende oder elektronenschiebende Effekte von Substituenten bzw. funktionellen Gruppen beeinflusst werden.

Der Induktionseffekt

Der Induktionseffekt beruht auf **elektrostatischer Induktion** durch Substituenten bzw. funktionelle Gruppen entlang einer oder mehrerer σ -**Bindungen**.

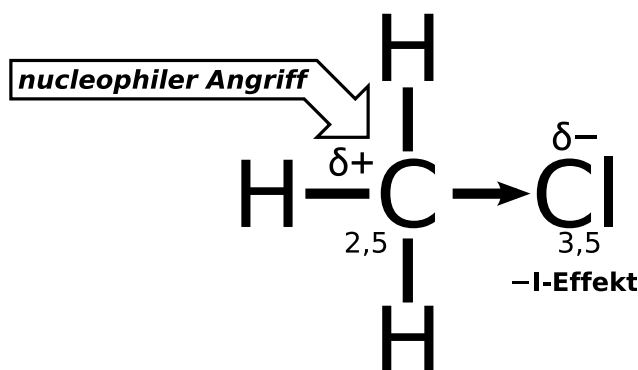
Substituenten können durch ihre vom Kohlenstoff verschiedenen **Elektronegativitäten** die **Ladungsdichte der σ -Elektronen** zu sich hinziehen ($-I$ -Effekt) oder zum Kohlenstoff-Atom hinschieben ($+I$ -Effekt).

Dieser Induktionseffekt nimmt über längere Kohlenstoffketten mit der Entfernung vom Substituenten sehr schnell (mit dem Quadrat der Entfernung) ab. Man kann davon ausgehen, dass sich der Induktionseffekt auf maximal drei benachbarte Bindungen auswirkt.

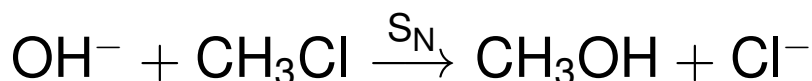
$-I$ -Effekt (elektronenziehender Effekt)

Substituenten, die elektronegativer als Wasserstoff (EN = 2,1) sind, üben einen elektronenziehenden ($-I$) Effekt aus. Dadurch entsteht am C-Atom ein Elektronenmangel. Dieses C-Atom wird deshalb bevorzugt von nucleophilen Reagenzien (Teilchen mit Elektronenüberschuß) angegriffen.

Beispiel: Monochlormethan



Dadurch wird das C-Atom bevorzugt von nucleophilen Reagenzien (z. B. Hydroxidionen) angegriffen:

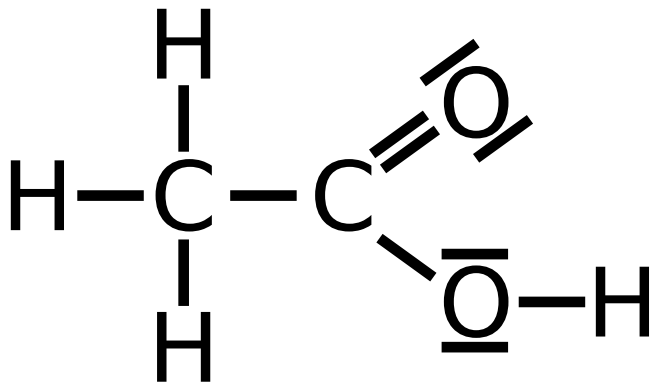


Substituenten und Gruppen mit –I-Effekt:

- Halogenatome: –I (Fluor) > –I (Chlor) > –I (Brom) > –I (Iod)
- funktionelle Gruppen mit Sauerstoff-Atomen: OH; CO; COOH
- funktionelle Gruppen mit Stickstoff-Atomen: NO₂; NH₂; CN
- Phenylgruppe: C₆H₅

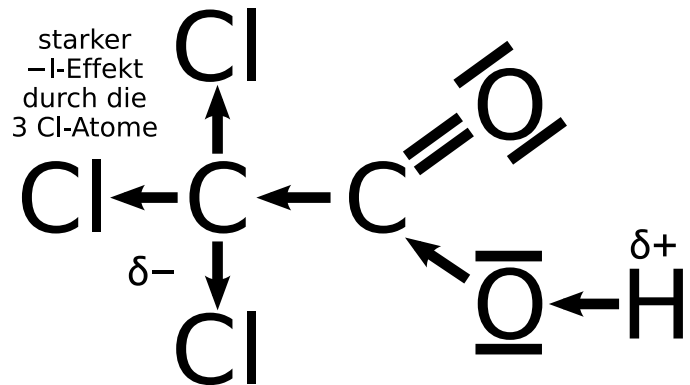
Beispiel für die Wirkung des –I-Effekts:

Essigsäure



pK_s = 4,76
mittelstarke Säure

Trichloressigsäure

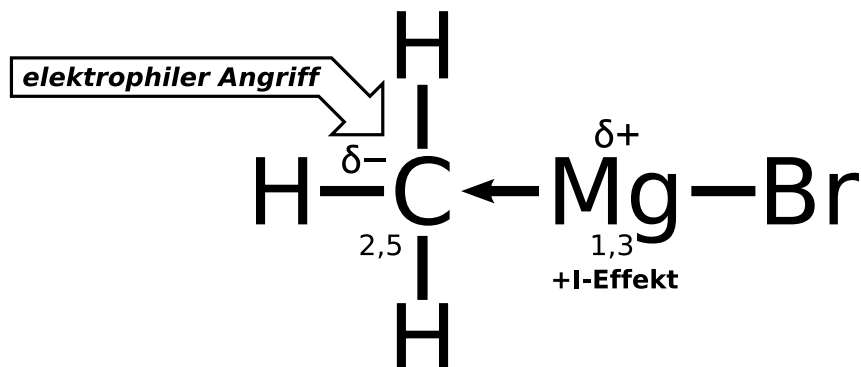


pK_s = 0,65
starke Säure

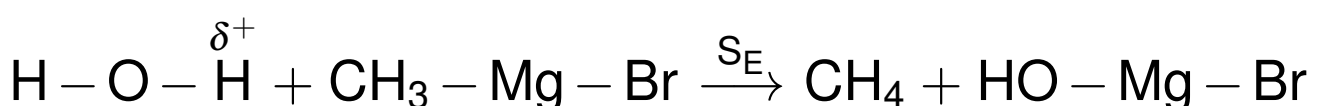
+I-Effekt (elektronenschiebender Effekt)

Substituenten, die elektropositiver als Wasserstoff (EN = 2,1) sind, üben einen elektronenschiebenden (+I-) Effekt aus. Dadurch entsteht am C-Atom ein Elektronenüberschuß. Dieses C-Atom wird deshalb bevorzugt von elektrophilen Reagenzien (Teilchen mit Elektronenmangel) angegriffen.

Beispiel: metallorganische Verbindungen (GRIGNARD-Verbindungen)



Dadurch wird das C-Atom bevorzugt von elektrophilen Reagenzien (z. B. positiv polarisierten Wasserstoffatomen) angegriffen:



Substituenten und Gruppen mit +I-Effekt:

- alle Metalle (⇒ GRIGNARD- u. a. metallorganische Verbindungen)
- t-Butylgruppe: $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, i-Propylgruppe: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und Alkylreste: $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

Aufgaben

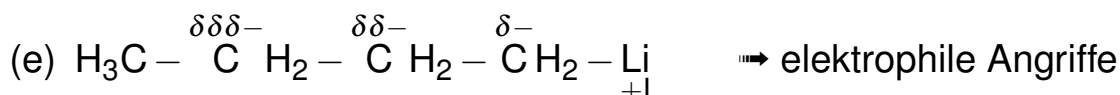
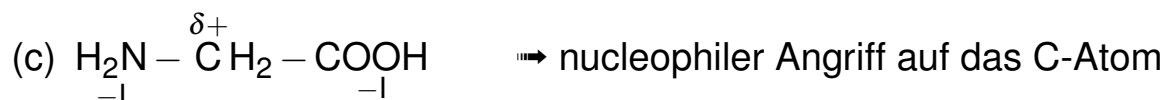
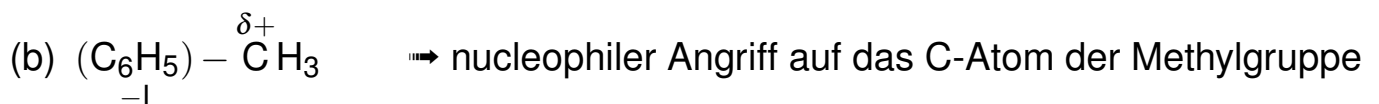
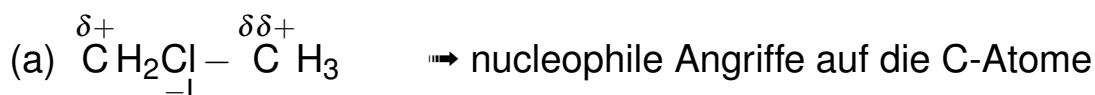
1. Entwickeln Sie die Strukturformeln und ordnen sie den Substituenten bzw. funktionellen Gruppen die entsprechenden Induktionseffekte zu.

Leiten Sie jeweils ab, wie die C-Atome durch diese Effekte beeinflusst werden und welche Arten von Reagenzien bevorzugt angreifen können.

- (a) 1-Monochlorethan
 - (b) Toluol (Angriff soll am C-Atom der Methylgruppe erfolgen; Phenylgruppe wird als Substituent betrachtet)
 - (c) Glycin (Aminoethansäure)
 - (d) 2,2-Dimethylpropan (Angriff soll am ersten C-Atom erfolgen)
 - (e) n-Butyllithium (LiC_4H_9 ; kettenförmig, Lithium endständig)
2. Ethanol hat einen pK_S -Wert von 16, Phenol einen pK_S -Wert von 9,99. Begründen Sie die unterschiedlichen Säurestärken von Ethanol und Phenol.

Lösungen

1. verkürzte Strukturformeln; abnehmende Polarisierung wird durch mehrere δ gekennzeichnet (Beispiel: δ^+ ist stärker positiv polarisiert als $\delta\delta^+$)



2. Alkylreste (CH_3 -Gruppe beim Ethanol) haben +I-Effekt, dadurch wird die positive Polarisierung des H-Atoms der Hydroxylgruppe abgeschwächt.

Der -I-Effekt der Phenylgruppe im Phenol verstärkt dagegen die positive Polarisierung dieses H-Atoms. Dadurch wird die Protonenabgabe begünstigt.

Der Mesomerieeffekt

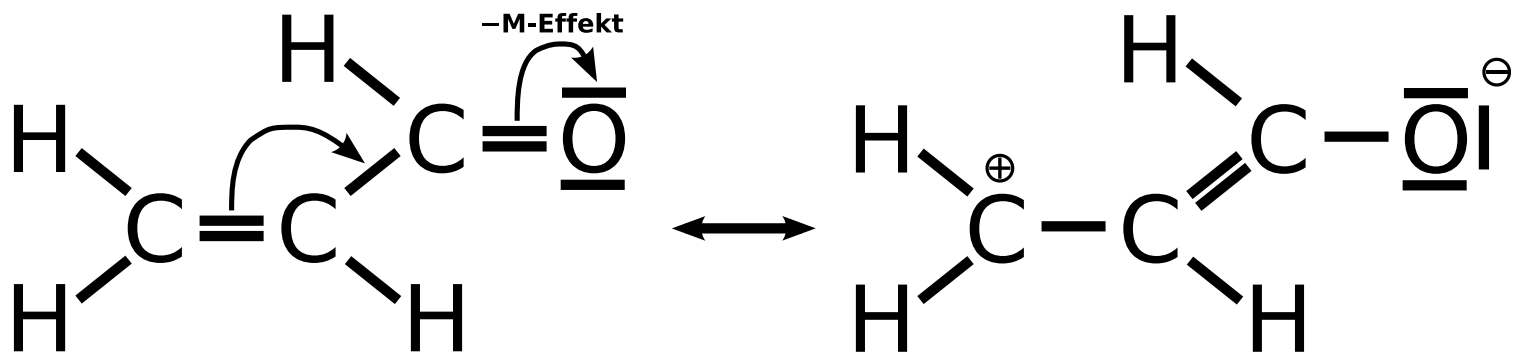
Der Mesomerieeffekt beruht auf der Wirkung von Substituenten auf Systeme mit **delokalisierten π -Elektronen**, wie sie in Verbindungen mit **konjugierten Doppelbindungen** vorkommen. Dabei wird die **Ladungsverteilung im konjugierten π -System** verändert, was sich auf den Angriff weiterer elektrophiler Reagenzien auswirkt.

Da π -Elektronen leichter verschiebbar sind als σ -Elektronen **überwiegt** bei entgegengesetzten Effekten (meist) **der Mesomerieeffekt** gegenüber dem Induktionseffekt.

–M-Effekt (elektronenziehender Effekt)

Enthält der Substituent eine Mehrfachbindung, die in Konjugation zum π -Elektronensystem steht, so zieht er aus dem π -System negative Ladung ab. Durch die verringerte Elektronendichte im π -System können dort elektrophile Reagenzien schlechter angreifen.

Beispiel: Propenal (Acrolein)



Durch die Teilnahme der Aldehydgruppe am π -System wird dieses erweitert und es entsteht eine weitere mesomere Grenzstruktur.

Gruppen mit –M-Effekt:

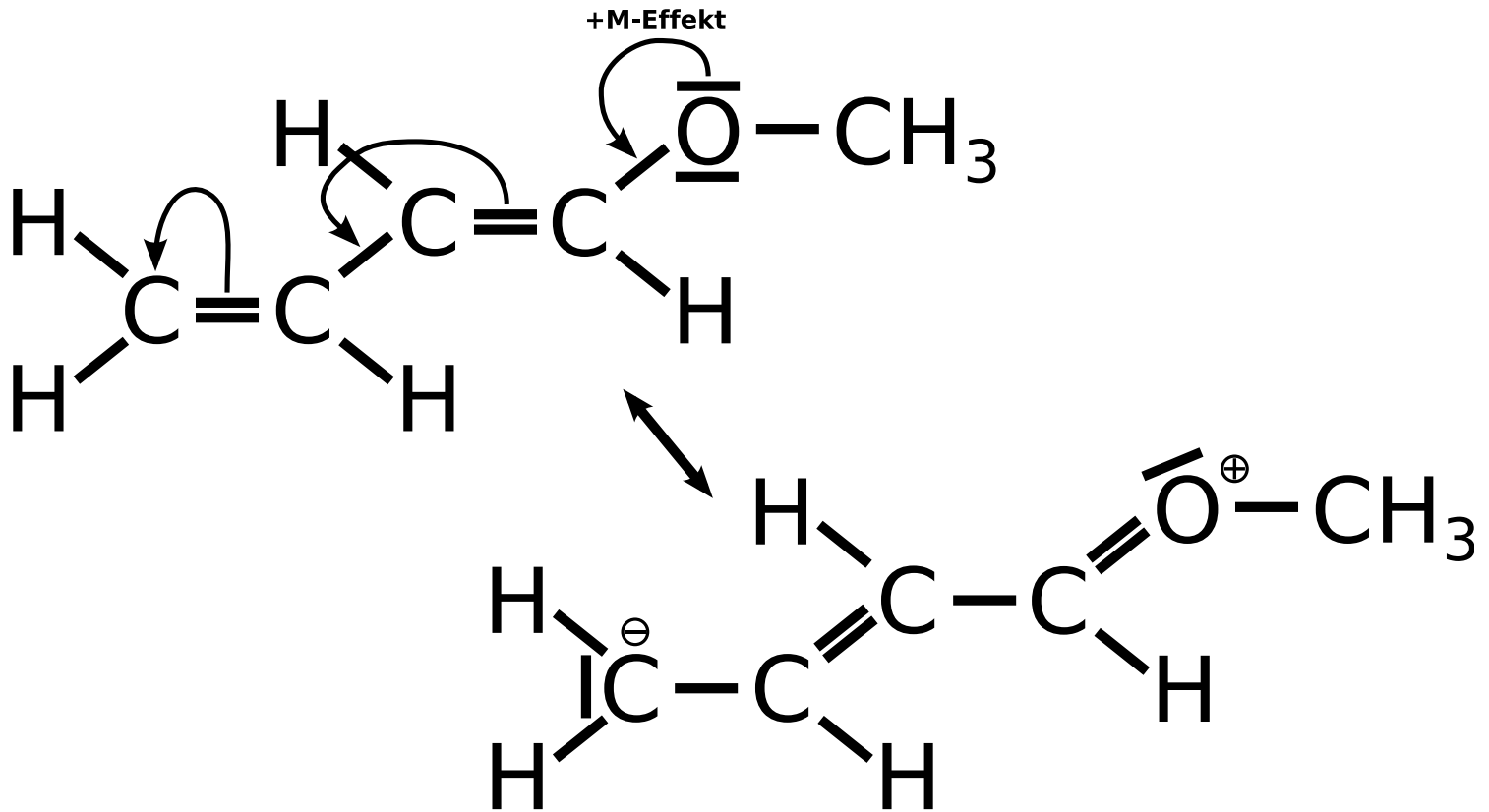
- Gruppen mit C-O-Doppelbindung:
Aldehydgruppe: $-\text{CHO}$, Ketogruppe: CO , Carboxylgruppe: $-\text{COOH}$ und Estergruppe: $-\text{COOR}$
- Gruppen mit N-O-Doppelbindung:
Nitrogruppe: $-\text{NO}_2$ und Nitrosogruppe: $-\text{NO}$
- Gruppe mit C-N-Dreifachbindung:
Nitrilgruppe $-\text{CN}$
- Gruppen mit S-O-Doppelbindung:
z. B. Sulfonsäuregruppe: $-\text{SO}_3\text{H}$

Aufgabe: Skizzieren Sie die vollständigen Strukturen dieser funktionellen Gruppen. Beachten Sie, dass der Stickstoff in der Nitrogruppe der Oktettregel unterliegt.

+M-Effekt (elektronenschiebender Effekt)

Verfügt der Substituent über freie Elektronenpaare, so übt er auf das konjugierte π -System einen elektronenschiebenden Effekt aus. Durch die erhöhte Elektronendichte im π -System können dort elektrophile Reagenzien besser angreifen.

Beispiel: Buta-1,3-dien-methylether



Gruppen mit +M-Effekt:

- sauerstoffhaltige Gruppen:
Hydroxylgruppe: $-\text{OH}$, Ethergruppe: $-\text{OR}$ und Sauerstoffanion: $-\text{O}^-$
- stickstoffhaltige Gruppen:
primäre Aminogruppe: $-\text{NH}_2$, sekundäre Aminogruppe: $-\text{NH}-$ und tertiäre Aminogruppe: $-\text{N}<$
- Halogenatome: $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$

Durch die von Fluor nach Iod zunehmende Dimension der p-Orbitale wird die Überlappung mit den p-Orbitalen des C-Atoms immer geringer, der +M-Effekt zum Iod hin also schwächer.

Da die Halogene hohe Elektronegativitätswerte und damit starke $-I$ -Effekte haben, kann in diesem Fall der elektronenziehende $-I$ -Effekt stärker als der elektronenschiebenden +M-Effekt wirken, was sich vor allem negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer elektrophilen Substitution auswirkt. Beim Dirigieren einer Zweitsubstitution bei Aromaten (siehe unten) überwiegt allerdings wieder der +M-Effekt.

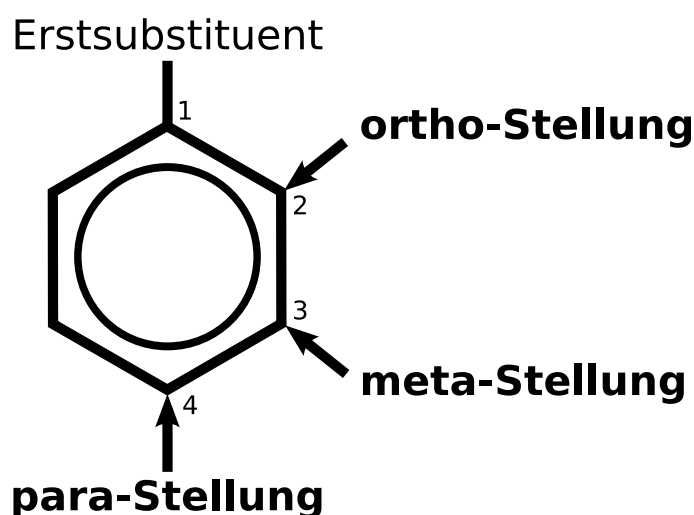
Wirkung der Effekte auf Aromaten

Elektronenschiebende (+M und +I) und elektronenziehende Effekte (–M und –I) von Substituenten wirken sich auf die Elektronendichte in aromatischen Systemen aus:

- Elektronenschiebende Effekte erhöhen die Elektronendichte im Ring. Dadurch wird die Reaktionsbereitschaft des aromatischen Systems gegenüber elektrophilen Reagenzien verstärkt.
- Elektronenziehende Effekte verringern die Elektronendichte im Ring. Dadurch wird die Reaktionsbereitschaft des aromatischen Systems gegenüber elektrophilen Reagenzien abgeschwächt.

Neben den Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer elektrophilen Zweitsubstitution beeinflussen die Effekte vor allem den Ort des Angriffs am Ringsystem.

Stellung des Zweitsubstituenten bei Aromaten



Beispiel:

- ortho-Xylol (kurz: o-Xylol) ist 1,2-Dimethylbenzol ($\vartheta_S = -25,2^\circ\text{C}$, $\vartheta_V = 144^\circ\text{C}$)
- meta-Xylol (kurz: m-Xylol) ist 1,3-Dimethylbenzol ($\vartheta_S = -48^\circ\text{C}$, $\vartheta_V = 139^\circ\text{C}$)
- para-Xylol (kurz: p-Xylol) ist 1,4-Dimethylbenzol ($\vartheta_S = 13,3^\circ\text{C}$, $\vartheta_V = 138^\circ\text{C}$)

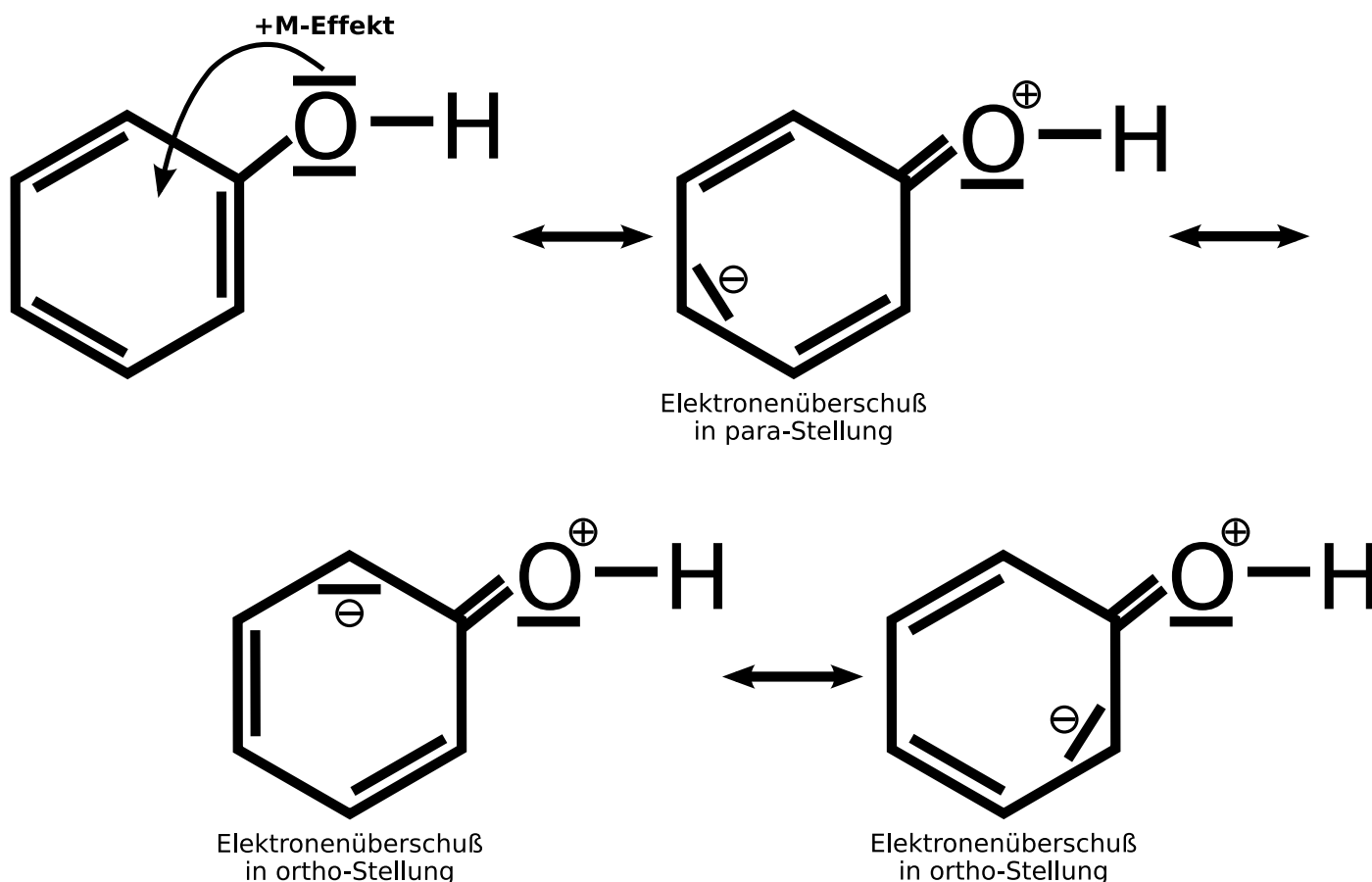
Zweitsubstitutionsregeln für elektrophile Zweitsubstitution

- Substituenten mit einem **elektronenschiebenden Effekt** (+M und +I) dirigieren elektrophile Reagenzien in **ortho- und para-Stellung**.
- Substituenten mit einem **elektronenziehenden Effekt** (–M und –I) dirigieren elektrophile Reagenzien in **meta-Stellung**.
- Bei entgegengesetzten Effekten überwiegt der M-Effekt.

Erklärung der Zweitsubstitutionsregeln

1. elektronenschiebende Effekte

Beispiel Phenol: Die Hydroxylgruppe im Phenol übt einen +M-Effekt auf das aromatische System aus. Dadurch entstehen mesomere Grenzstrukturen mit negativen Ladungen an para- und ortho-Position:



Deshalb werden beim Phenol ortho- und para-Stellung durch elektrophile Reagenzien bevorzugt angegriffen.

Außerdem wird durch den Elektronenüberschuß im Ring die Reaktionsgeschwindigkeit des elektrophilen Angriffs erhöht.

Praxisbeispiel:

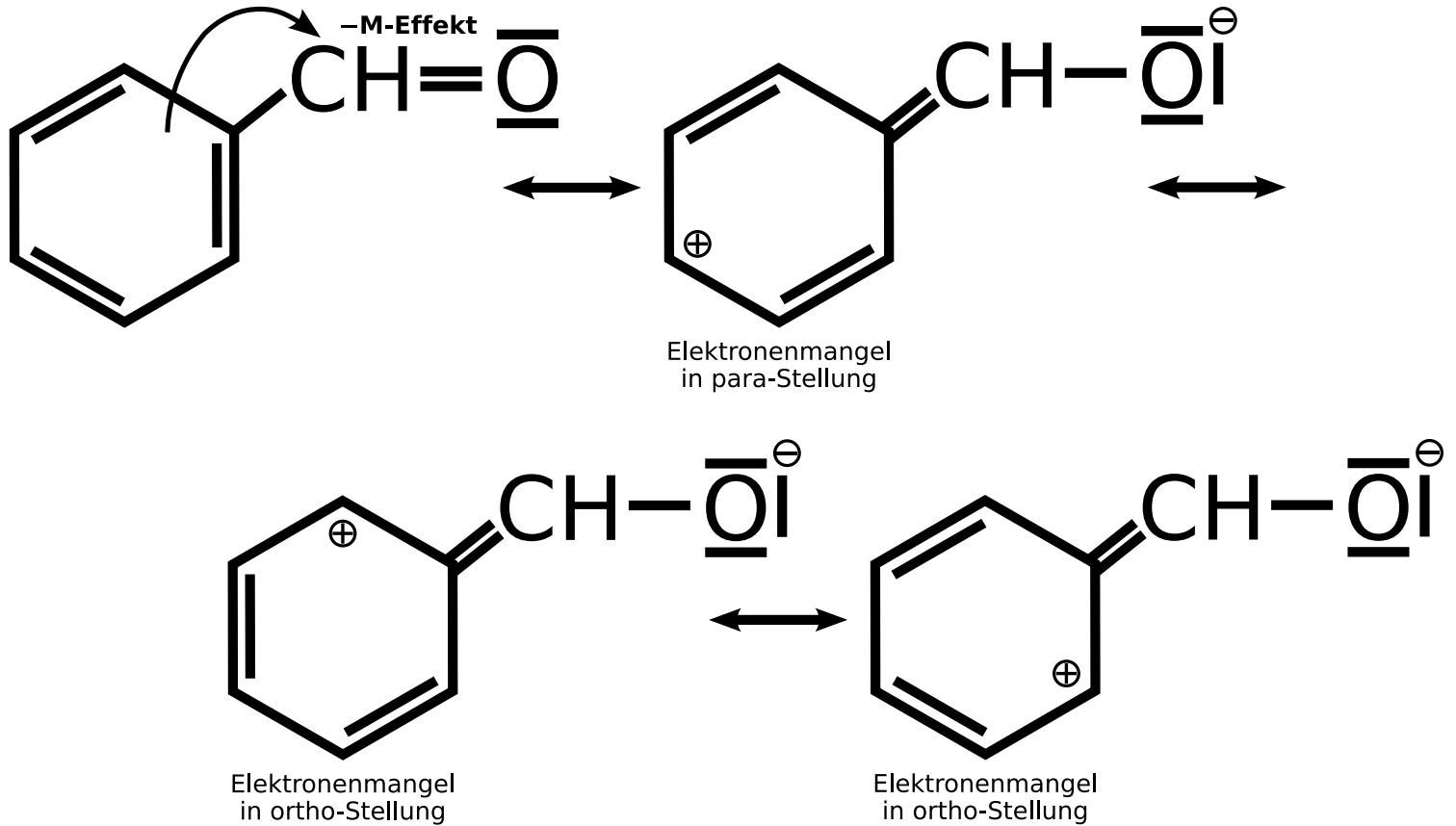
Durch den +I-Effekt der Methylgruppe entstehen bei der Nitrierung von Toluol mit Salpetersäure bevorzugt o-Nitrotoluol (zu 65 %) und p-Nitrotoluol (zu 30 %).

Aufgabe:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die beiden bevorzugten Nitrierungen von Toluol mit Salpetersäure auf und benennen Sie die Reaktionsprodukte.
2. Finden Sie weitere Beispiele (Strukturformeln und Namen) für substituierte Aromaten mit Substituenten, die elektrophile Angriffe in ortho- und para-Stellung dirigieren.

2. elektronenziehende Effekte

Beispiel Benzaldehyd: Die Aldehydgruppe am Benzaldehyd-Molekül übt einen $-M$ -Effekt auf das aromatische System aus. Dadurch entstehen mesomere Grenzstrukturen mit positiven Ladungen an para- und ortho-Position:



Da keine Grenzstruktur mit positiver Ladung in meta-Stellung existiert, wird diese Position beim elektrophilen Angriff bevorzugt.

Der Elektronenmangel im Ring verringert außerdem die Reaktionsgeschwindigkeit elektrophiler Angriffe.

Praxisbeispiel: Durch die elektronenziehenden $-M$ - und $-I$ -Effekte der Nitrogruppe wird bei der Zweitsubstitution von Nitrobenzol mit Salpetersäure die zweite Nitrogruppe bevorzugt in meta-Stellung (zu 93 %) dirigiert.

Aufgaben

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Nitrierung von Nitrobenzol mit Salpetersäure auf und benennen Sie das Reaktionsprodukt.
2. Finden Sie weitere Beispiele (Strukturformeln und Namen) für substituierte Aromaten mit Substituenten, die elektrophile Angriffe in meta-Stellung dirigieren.