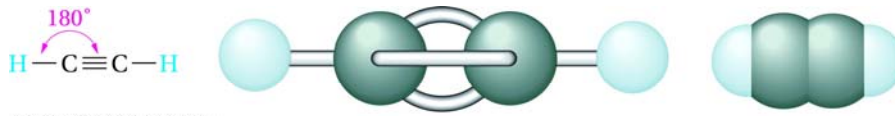


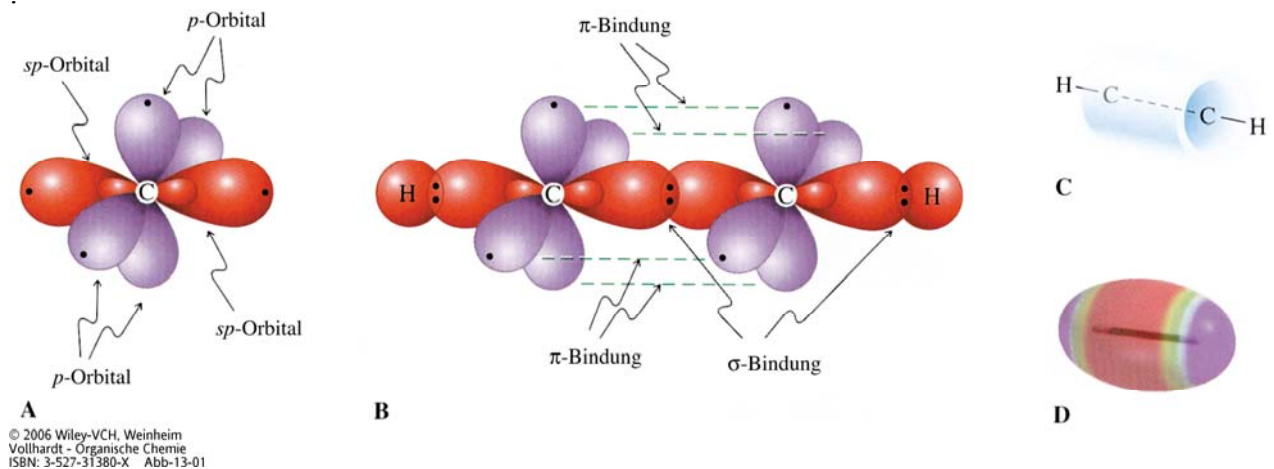
11. Alkine

11.1. Struktur, Nomenklatur



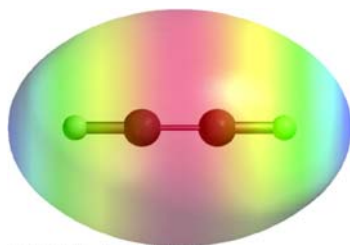
© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Abb-03-014

Abb. 11.1. Eine Dreifachbindung besteht aus einer σ -Bindung, die durch Überlappung der Enden zweier sp -Hybridorbitale gebildet wird, und zwei zueinander senkrecht stehenden π -Bindungen, die durch seitliche Überlappung zweier Paare parallel orientierter p -Orbitale zustande kommen.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Vollhardt - Organische Chemie
ISBN: 3-527-31380-X Abb-13-01

Abb. 11.2. A. Orbitale eines sp -hybridisierten Kohlenstoffatoms. B. Bildung der Dreifachbindung in Ethin durch Überlappung zweier CH-Fragmente unter Bildung einer σ - und zweier π -Bindungen. C. Die beiden zueinander senkrecht angeordneten π -Orbitale des Ethins führen zu einer zylindrischen Elektronenverteilung um die C-C-Bindungsachse. D. Die Darstellung des elektrostatischen Potentials läßt den (roten) Gürtel hoher Elektronendichte um den Mittelteil der Molekülachse erkennen.



© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Abb-03-017

Abb. 11.3. Das Elektronendichtemodell von Acetylen zeigt die Zugänglichkeit der π -Elektronen (rot) für einen Angriff von Elektrophilen

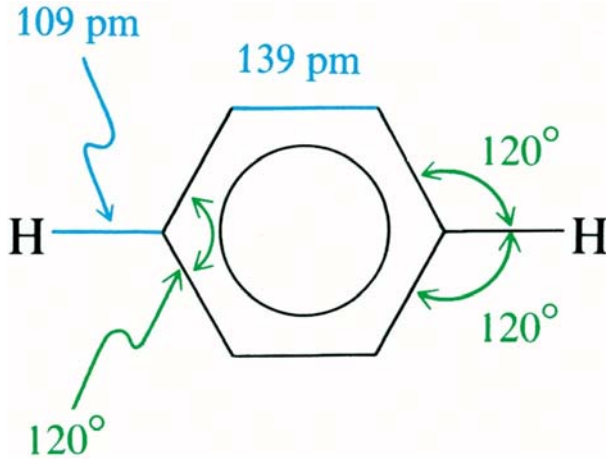
11.2. Synthese von Alkinen

11.3. Reaktionen

12. Aromaten; Substitution am Benzolring

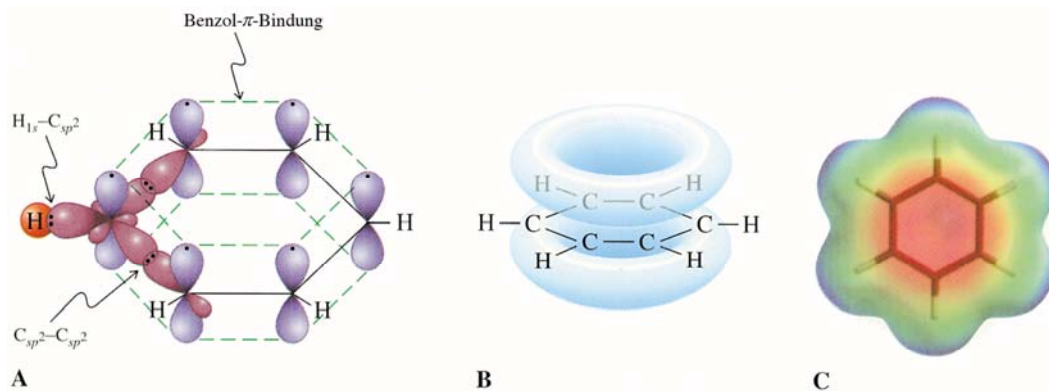
12.1. Benzol und Aromatizität; Hückel-Regel

12.2 Struktur



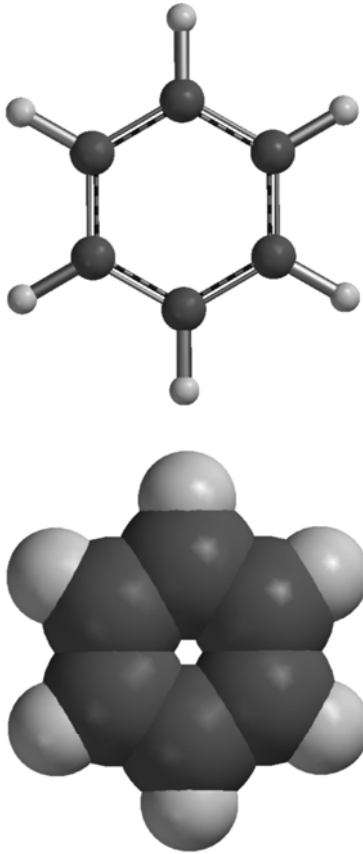
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Vollhardt - Organische Chemie
ISBN: 3-527-31380-X Abb-15-01

Abb. 12.1. Struktur des Benzolmoleküls. Alle sechs C—C-Bindungen sind gleich lang; alle Bindungswinkel betragen 120°.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Vollhardt - Organische Chemie
ISBN: 3-527-31380-X Abb-15-02

Abb. 12.2. Orbitaldarstellung der Bindung in Benzol. (A) Das σ -Gerüst ist mit durchgezogenen Linien dargestellt mit Ausnahme der Bindungen zu einem Kohlenstoffatom, bei dem das p -Orbital und die sp^2 -Hybride explizit gezeigt sind. (B) Die sechs überlappenden p -Orbitale in Benzol bilden eine π -Elektronenwolke ober- und unterhalb der Molekülebene. (C) Die Darstellung des elektrostatischen Potentials von Benzol lässt die verhältnismäßig hohe Elektronendichte des Rings sowie die Verteilung der Elektronendichte über den sechs Kohlenstoffatomen erkennen

**Eigenschaften:**

farblose Flüssigkeit

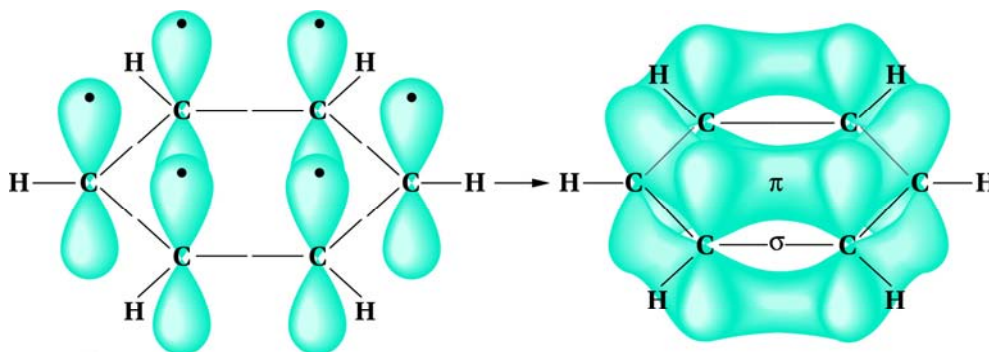
Sdp. 80°C

Smp. 5,5°C

© 2007 Wiley-VCH, Weinheim

Hart - Organische Chemie

ISBN: 978-3-527-31801-8 Abb-04-001

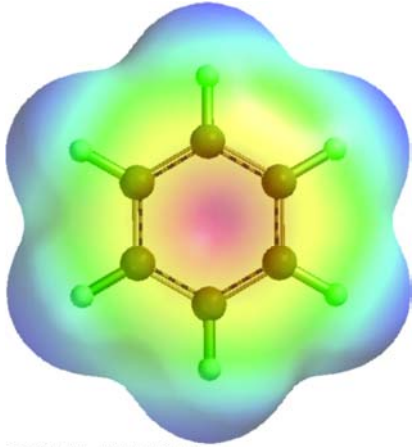
Abb. 12.3. Kugel-Stab-Modell und Kalottenmodell von Benzol.

© 2007 Wiley-VCH, Weinheim

Hart - Organische Chemie

ISBN: 978-3-527-31801-8 Abb-04-002

Abb. 12.4. Orbitaldarstellung der Bindungsverhältnisse in Benzol. Die σ -Bindungen werden durch Überlappung der Enden von sp^2 -Orbitalen gebildet. Zusätzlich steuert jedes Kohlenstoffatom durch seitliche Überlappung seines p -Orbitals mit den p -Orbitalen seiner beiden Nachbarn ein Elektron zum π -System bei



© 2007 Wiley-VCH, Weinheim
Hart - Organische Chemie
ISBN: 978-3-527-31801-8 Abb-04-004

Abb. 12.5. Das Elektronendichtemodell von Benzol verdeutlicht die π -Elektronendichte (rot-gelb) des aromatischen Rings.

12.3. Elektrophile aromatische Substitution $S_{E}Ar$

12.3.1. Mechanismus

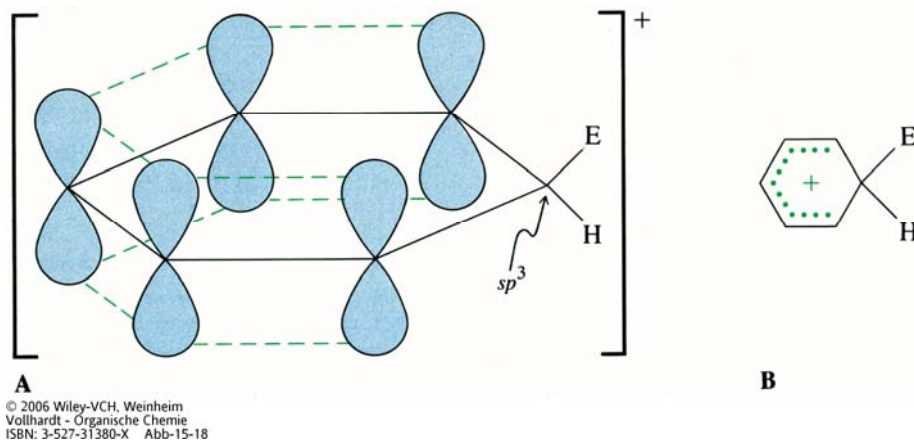


Abb. 12.6. A. Orbitalbild des Cyclohexadienyl-Kations, das als Zwischenprodukt beim Angriff eines Elektrophils auf den Benzolring entsteht. Die Aromatizität geht verloren, da die cyclische Konjugation durch das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom unterbrochen wird. Die vier Elektronen des π -Systems sind nicht gezeigt. B. Die delokalisierte Ladung des Hexadienyl-Kations, dargestellt durch punktierte Linien.

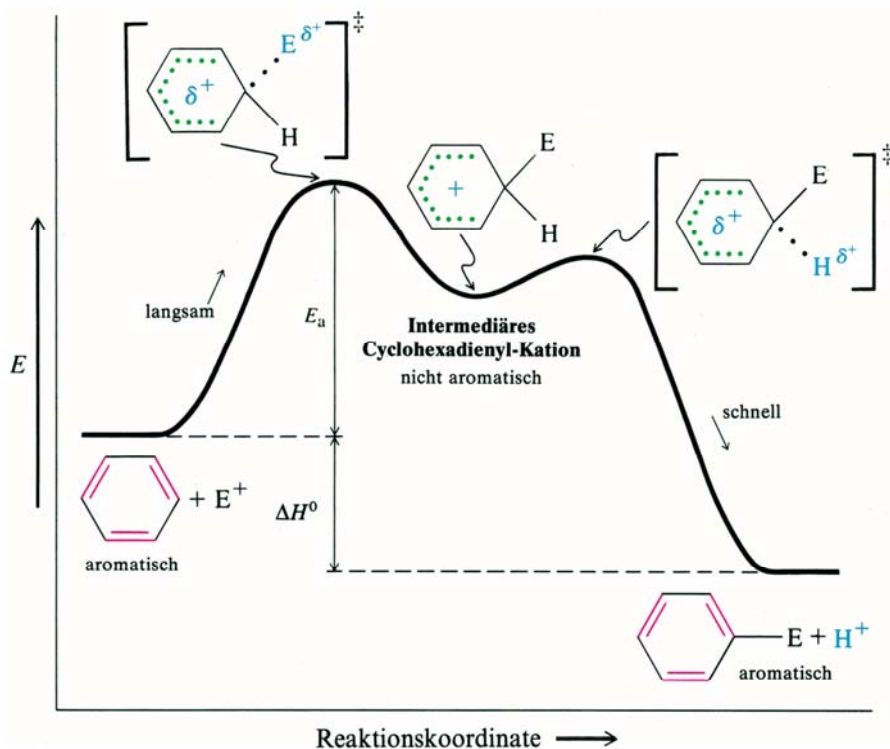



Abb. 12.7 Die Änderung der potentiellen Energie während der Reaktion von Benzol mit einem Elektrophil. Die Bildung des ersten Übergangszustands ist geschwindigkeitsbestimmend. Das Proton wird verhältnismäßig rasch abgespalten. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird von E_a bestimmt, die Menge der freigesetzten Wärme ist ΔH^0 .

12.3.2. Zweitsubstitution und Substituenteneffekte

Elektrophile aromat. Substitution: Substituenteneffekte

Substituent	Effekt	Wirkung	Orientierung
$-\text{O}^-$	+ I, + M	st. aktiv.	o, p
$-\text{NH}_2, \text{OH}^-$	- I, <u>+ M</u>	st. aktiv.	o, p
	- I, <u>+ M</u>	aktiv.	o, p
$-\text{CH}_3$ Alkyl	} + I	aktiv.	o, p
$-\text{F}$	- I ~ + M	wie Benzol	o, p
$-\text{Cl}, -\text{Br},$	<u>- I</u> , + M	desaktiv.	o, p
$-\text{NO}_2$ $-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	} - I - M	stark des- aktiv.	m
$-\text{N}^+(\text{R})_3$			
	- I	stark des- aktiv.	m

12.4. Reaktionen in der Benzylposition