

## 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 $\pi$ -Elektronen als Angriffsziel für Elektrophile

Das aromatische System des Benzols ist wegen der sechs delokalisierten  $\pi$ -Elektronen ein Angriffsziel für elektrophile Teilchen.  $\text{Br}_2$ -Moleküle sind *nicht* elektrophil, da es sich um *unpolare* Teilchen handelt. Damit  $\text{Br}_2$ -Moleküle mit Benzol reagieren können, müssen sie erst *polarisiert* werden.

### Rückblick: Elektrophile Addition $A_E$

Bei der  $A_E$  konnten die  $\text{Br}_2$ -Moleküle durch die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung des Alkens polarisiert werden. Die sechs  $\pi$ -Elektronen des Benzols sind dazu aber nicht in der Lage.

### Metallkomplexe polarisieren $\text{Br}_2$

Jedoch sind Aluminiumbromid  $\text{AlBr}_3$  und Eisenbromid  $\text{FeBr}_3$  in der Lage, Brom-Moleküle zu polarisieren.

Aluminiumbromid ist eine LEWIS-Säure, da das Al-Atom ein leeres Orbital besitzt. Auch Eisenbromid ist kein gewöhnliches Salz. Die Fe- und die Br-Atome sind nicht durch Ionenbindungen verknüpft, sondern durch kovalente Bindungen, die allerdings extrem polarisiert sind.  $\text{FeBr}_3$  ist also ein Molekül mit einem leeren Orbital am positiv polarisierten Fe-Atom (LEWIS-Säure).

Kommt nun ein  $\text{Br}_2$ -Molekül in die Nähe eines  $\text{FeBr}_3$ -Moleküls, so entsteht eine Wechselwirkung zwischen dem Brom-Molekül (LEWIS-

Base) und dem Fe-Atom. Das  $\text{Br}_2$ -Molekül wird zunächst stark polarisiert und dann heterolytisch gespalten. Das negative Bromid-Ion verbindet sich mit einem seiner vier freien Elektronenpaare mit dem leeren Orbital des Eisen-Atoms (Säure-Base-Reaktion nach Lewis), dabei entsteht der  $\text{FeBr}_4^-$ -Komplex. Übrig bleibt ein Brom-Kation  $\text{Br}^+$ , das nun eine Hauptrolle bei der Bromierung von Benzol spielt.

### Bildung des $\pi$ -Komplexes

Das  $\text{Br}^+$ -Kation dringt nun in die  $\pi$ -Elektronenwolke des Benzols ein. Dabei entsteht der sogenannte  **$\pi$ -Komplex** als instabiler **Übergangszustand**, der nicht isoliert werden kann.

### Entstehung des $\sigma$ -Komplexes

Aus dem  **$\pi$ -Komplex** wird dann der  **$\sigma$ -Komplex**. Dabei verbindet sich das Brom-Kation kovalent mit einem der sechs C-Atome des Benzols. Dieses C-Atom ist nun mit vier Atomen verbunden: Den beiden benachbarten C-Atomen, dem H-Atom und dem Brom-Atom. Damit dies möglich ist, muss das C-Atom seinen Hybridisierungszustand ändern, von  $\text{sp}^2$  nach  $\text{sp}^3$ .

Die positive Ladung, die das  $\text{Br}^+$ -Ion mitgebracht hat, ist dabei über den ganzen Benzolring verteilt, sie ist delokalisiert. Allerdings kann man hier nicht mehr von einem „Ring“ sprechen, denn es sind ja nur noch 5  $\text{sp}^2$ -C-Atome mit  $p_z$ -Orbitalen vorhanden, der „Ring“ hat durch das  $\text{sp}^3$ -C-Atom eine Lücke erhalten. Der aromatische Charakter des Benzols ist jetzt also aufgehoben, was energetisch nicht günstig ist. Energiemäßig liegt das **Zwischenprodukt  $\sigma$ -Komplex** daher deutlich über dem

Energieniveau der Ausgangsstoffe Benzol und  $\text{FeBr}_3$ . Diese Information ist wichtig für Sie, wenn Sie ein Energiediagramm der Reaktion zeichnen wollen.

**Fassen wir zusammen: Der  $\sigma$ -Komplex besteht aus einem nicht mehr aromatischen Benzolring, der ein zusätzliches Br-Atom aufgenommen hat und der eine delokalisierte positive Ladung trägt.**

### Bildung des Brombenzols

Der  $\sigma$ -Komplex ist ein energetisch sehr ungünstiges Zwischenprodukt. Es gibt nun theoretisch zwei Wege, wie aus diesem Zwischenprodukt ein energetisch günstiges Endprodukt werden kann.

#### Reaktionsweg 1: Addition eines Nucleophils

Ähnlich wie bei der elektrophilen Addition könnte sich ein negativ geladenes Nucleophil, beispielsweise ein Bromid-Anion, an den  $\sigma$ -Komplex anlagern. Die positive Ladung wäre dann neutralisiert, und wir hätten ein Dibrombenzol als recht stabiles Reaktionsprodukt. Allerdings hätten wir durch diese Reaktion am Ende zwei  $\text{sp}^3$ -hybridisierte C-Atome im Ring, und der stabile aromatische Zustand wäre endgültig aufgehoben.

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

Dasjenige C-Atom, welches das Br-Atom aufgenommen hat, ist  $\text{sp}^3$ -hybridisiert. Es ist im-

mer noch mit dem Br-Atom und dem „alten“ H-Atom verbunden. Wenn dieses C-Atom nun das H-Atom als Proton  $\text{H}^+$  abgibt und beide Bindungselektronen behält (heterolytische Spaltung), ändert es dabei seinen Zustand wieder zurück zu  $\text{sp}^2$ . Damit sind wieder alle sechs C-Atome des Benzolrings  $\text{sp}^2$ -hybridisiert, und die  $\text{p}_z$ -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 ein Bromid-Anion aus dem  $\text{FeBr}_4^-$ -Komplex heraus, dabei entstehen  $\text{HBr}$  und  $\text{FeBr}_3$ . Das ganz am Anfang eingesetzte  $\text{FeBr}_3$  hat sich also zurückgebildet. Formal nimmt es gar nicht an der Reaktion teil, ermöglicht aber überhaupt erst die Reaktion. Also kann man das  $\text{FeBr}_3$  zu Recht als **Katalysator** bezeichnet. Mit  $\text{AlBr}_3$  verläuft der Reaktionsmechanismus übrigens sehr ähnlich.

Die Energie der beiden Endprodukte  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und  $\text{HBr}$  liegt deutlich unter der Energie der Ausgangsstoffe  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{Br}_2$ . 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.