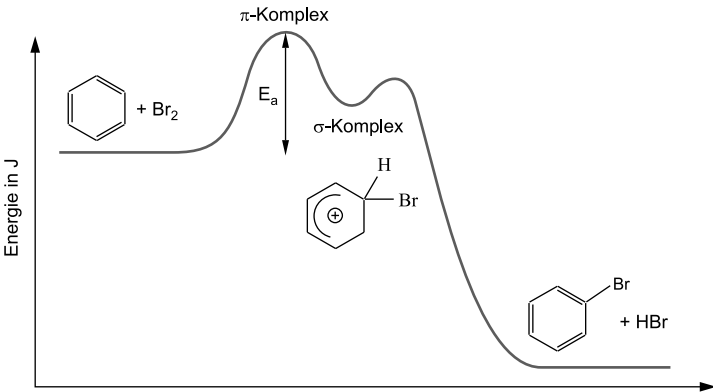


Die Halogenierung von aromatischen Ringen gelingt nur unter Einsatz eines Katalysators, da die Bildung des π -Komplexes eine hohe **Aktivierungsenergie E_a** aufweist. Der σ -Komplex weist aufgrund seiner Mesomeriestabilisierung ein lokales Energieminimum auf.



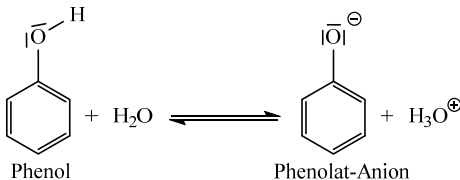
Aufgrund der **Rearomatisierung** und der dadurch frei werdenen Mesomerieenergie läuft die elektrophile Substitution an einem Benzolring gegenüber einer elektrophilen Addition bevorzugt ab.

4 Einfluss des Phenylrests auf die Azidität bzw. die Basizität

Aromatische Hydroxy-Verbindungen (wie z. B. Phenol) sind stärkere Säuren als aliphatische Hydroxy-Verbindungen (wie z. B. Ethanol).

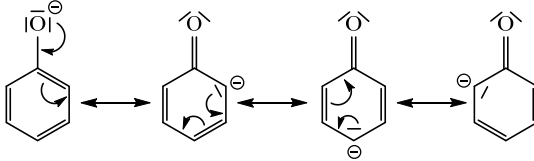


Phenol:

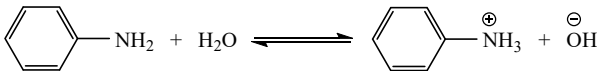


Ursachen der stärkeren Azidität:

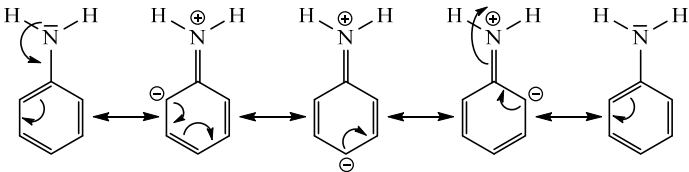
- Der Benzolring wirkt elektronenziehend, sodass die OH-Bindung stärker polarisiert wird.
- Das entstehende Phenolat-Anion ist gut mesomeriestabilisiert, da die negative Elementarladung des Phenolat-Ions über den gesamten aromatischen Ring verteilt ist:



Aromatische Amine (wie z. B. Anilin) sind schwächer basisch als aliphatische Amine (wie z. B. Ethylamin) oder Ammoniak.

**Anilin:****Ursachen der schwächeren Basizität:**

- Elektronenziehende Wirkung des Benzolkerns verkleinert die neg. Ladungsdichte am Stickstoff-Atom.
- Das freie Elektronenpaar der Amino-Gruppe steht nicht mehr vollständig für die Bindung eines Protons zur Verfügung, da es mit den delokalisierten Elektronen des aromatischen Rings wechselwirkt:



- Das entstehende Anilinium-Kation ist nicht so gut mesomeriestabilisiert wie Anilin, weil sich weniger gleichartige Grenzstrukturen formulieren lassen.

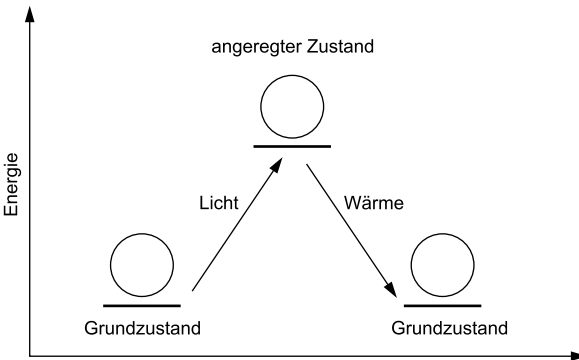
Farbstoffe

Schon gewusst?

- 1 Farbstoffe absorbieren Licht aus dem sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums und erscheinen in der Komplementärfarbe.
 - 2 Azofarbstoffe werden durch Diazotierung eines Anilin-Derivats und anschließende Azokupplung synthetisiert.
 - 3 Indikatoren sind Farbstoffgemische, die je nach pH-Wert eine andere Farbe annehmen.
-

1 Strukturelle Voraussetzungen von Lichtabsorption und Farbigkeit

Farbstoff: Substanz, die elektromagnetische Wellen aus dem sichtbaren Wellenlängenbereich absorbiert und den Rest der Strahlung reflektiert.



Elektronen gehen durch die Absorption von Licht von ihrem Grundzustand in einen kurzlebigen angeregten Zustand über.

Organische Farbstoffe enthalten mehrere **chromophore** (farbgebende) **Gruppen** (z. B. $C=C$, $N=N$, $C=O$, $N=O$), die ein ausgedehntes System an delokalisierten Elektronen bilden.

Faustregel: Die Anregungsenergie wird umso kleiner und damit die absorbierte Wellenlänge umso größer, je mehr konjugierte Doppelbindungen im Molekül vorkommen.

Bestimmte **funktionelle Gruppen** (ohne eigenes Chromophor) beeinflussen das π -Elektronensystem der Farbstoffmoleküle und dadurch auch die absorbierte Wellenlänge:

Auxochrome Gruppen	Antiauxochrome Gruppen
Donator-Gruppen mit mind. einem freien Elektronenpaar	Akzeptor-Gruppen mit mind. einer Mehrfachbindung
z. B. $-OH$; $-OR$; $-O^-$; $-NH_2$; $-NR_2$	z. B. $-CRO$; $-CHO$; $-NO_2$; $C=N^+R_2$; $-NO_2$; $-SO_3H$
+M-Effekt (oder +I-Effekt) erhöht die Elektronendichte im π -Elektronensystem	-M-Effekt (oder -I-Effekt) verstärkt die Delokalisation der π -Elektronen

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums in den längerwelligen Bereich (= **bathochromer Effekt**, Farbvertiefung) erreicht man durch eine Kombination einer auxochromen mit einer antiauxochromen Gruppe am Chromophor eines Farbstoff-Moleküls.

Binden zwei auxochrome oder zwei antiauxochrome Gruppen am Chromophor, kommt es zu einem **hypsochromen Effekt**, d. h., der Farbstoff absorbiert kürzerwelliges Licht.

2 Azofarbstoffe

Azofarbstoffe stellen die größte Farbstoffgruppe dar und haben als gemeinsames Strukturelement eine **Azo-Gruppe**: $-N=N-$.

Die **Synthese** gliedert sich in zwei Schritte: die **Diazotierung** und die sich anschließende **Azokupplung**.

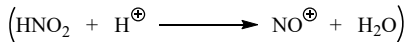
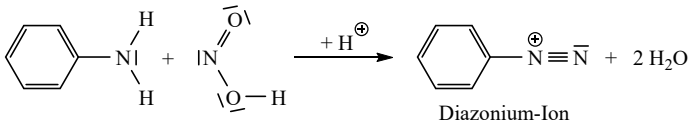
Bei der **Diazotierung** entsteht ein mesomeriestabilisiertes Diazonium-Ion. Der Mechanismus entspricht dem einer (elektrophilen) Addition. Für die Reaktion müssen niedrige Temperaturen gewählt werden, da das Diazonium-Ion ansonsten in Stickstoff und Benzol zerfällt.

Die **Azokupplung** verläuft als elektrophile Substitution am Aromaten, wobei das Diazonium-Ion als elektrophiles Teilchen wirkt. Als Kupplungskomponente dienen aktivierte Aromate (mit +M-Substituent, z. B. Phenol- oder Anilin-Derivate) mit einem ausgedehnten π -Elektronensystem.

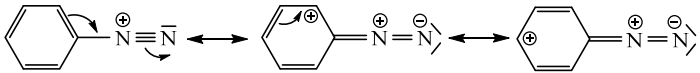


Herstellung von Anilingelb:

1. Diazotierung des Anilin-Derivats mit salpetriger Säure:



Folgende mesomere Grenzstrukturen lassen sich für das Diazonium-Ion aufstellen:



2. Azokupplung mit Anilin als Kupplungskomponente:

