

## Prüfungsfragen: Anilin und seine Reaktionen

Anilin kann durch Reduktion von Nitrobenzol erhalten werden.

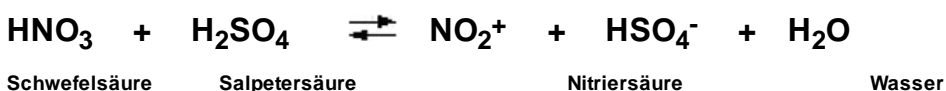
- Wie kann am Benzolring die Nitrogruppe eingeführt werden?
- Nennen Sie die wichtigsten Eigenschaften von Anilin.
- Vergleichen sie Ammoniak, Anilin, Methylamin und Trimethylamin hinsichtlich ihrer Basizität. Begründen Sie die unterschiedliche Basenstärke.
- Wie und unter welcher Bedingung lässt sich Ammoniak bromieren? Welches Produkt entsteht dabei?

## Lösung: Anilin und seine Reaktionen

- a) Die Einführung der Nitrogruppe in den Benzolring erfolgt durch die Nitrierung von Benzol:

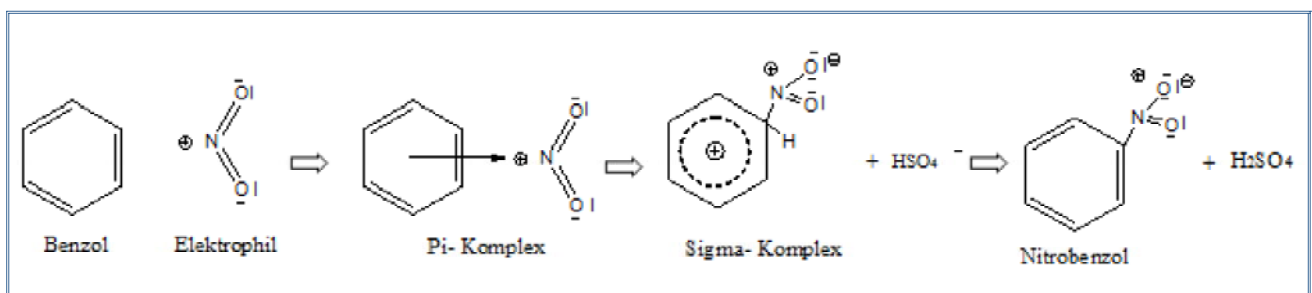
Die Nitrierung von Benzol ist eine elektrophile Substitutionsreaktion. Das zur Reaktion benötigte elektrophile Teilchen entsteht bei der Umsetzung von Schwefelsäure mit Salpetersäure zu Nitriersäure.

Ein elektrophiles Teilchen ist positiv geladen und zieht Elektronen an.



Das elektrophile Teilchen ist in diesem Fall das Nitroniumion ( $\text{NO}_2^+$ -Ion).

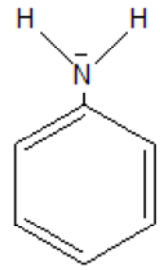
Die Nitrierung von Benzol erfolgt nun durch die Annäherung eines Nitroniumions an ein Benzolmolekül.



## b) Eigenschaften von Anilin:

- **farblose, leicht ölige Flüssigkeit.**

Die Flüssigkeit ist leicht ölig, da sich vereinzelt Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen aufbauen können. Weitere Anziehungskräfte sind die Van-der-Waalskräfte zwischen den unpolaren Benzolringen und Dipolkräfte. Diese resultieren an der stärkeren Elektronegativität des Stickstoffatoms im Vergleich zu den Wasserstoffatomen.



- **reagiert mit Wasser leicht basisch.**

Grund dafür ist das freie Elektronenpaar an welches sich ein weiteres Wasserstoffion (Proton) anlagern kann. Allerdings ist die Basizität des Anilin gering, da das freie Elektronenpaar in das Pi-Elektronensystem des Benzolrings mit einbezogen wird (+M- Effekt).

- **Bildet mit starken Säuren wasserlösliche Salze.**

- **cancerogen (krebserregend)**

Anilin wird über die Haut aufgenommen und oxidiert den roten Blutfarbstoff.

Dadurch wird die Sauerstoffaufnahme und der Sauerstofftransport im Blut vermindert oder schlimmstenfalls blockiert.



- **umweltschädigend**

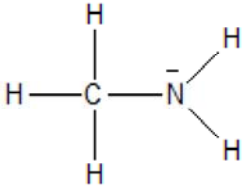
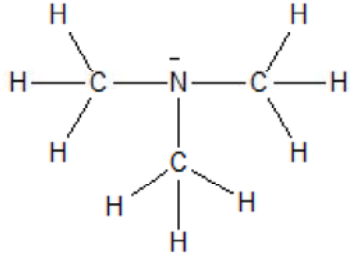
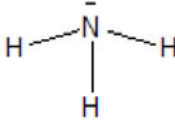
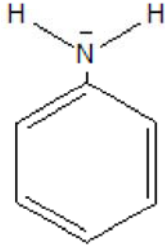
Anilin ist durch seine oxidierende Wirkung sowie sein leicht basisches Verhalten umweltschädigend und sollte den Sicherheitsbestimmungen gemäß gehandhabt werden



## c) Begründung der unterschiedlichen Basenstärke aufgrund der Strukturformel:

Die Basizität eines Stoffes hängt von der Verfügbarkeit des ungebundenen Elektronenpaares (in diesem Fall am Stickstoffatom) ab.

Je höher die Elektronendichte am Stickstoffatom ist (beispielsweise durch +I Effekt oder Elektronegativitätsdifferenzen), desto leichter lagert sich bei der Protolyse ein Proton an das freie Elektronenpaar an, d.h. desto basischer oder alkalischer reagiert der Stoff.

			
<b>Methylamin</b>	<b>Trimethylamin</b>	<b>Ammoniak</b>	<b>Anilin</b>
sehr starke Base	starke Base	Base	schwache Base
+ I Effekt durch die Methylgruppe	starker +I Effekt durch die drei Methylgruppen, dadurch jedoch sterisch gehindert (Elektronenpaar weniger zugänglich)	Stickstoff ist elektronegativer als Wasserstoff	+M Effekt bezieht das Elektronenpaar mit in das Pi-Elektronensystem ein
pK <sub>s</sub> = 9,81	pK <sub>s</sub> = 10,62	pK <sub>s</sub> = 9,24	pK <sub>s</sub> = 4,58
pK <sub>B</sub> = 4,19	pK <sub>B</sub> = 3,38	pK <sub>B</sub> = 4,68	pK <sub>B</sub> = 9,42

Man kann ebenso über die pK<sub>s</sub> oder pK<sub>B</sub> Werte argumentieren. Diese werden aus der jeweiligen Tabelle entnommen. Der pK<sub>B</sub> Wert errechnet sich aus dem pK<sub>s</sub> Wert folgendermaßen (pK<sub>w</sub> beträgt immer 14):

$$pK_w - pK_s = pK_B \quad \text{also} \quad 14 - pK_s = pK_B$$

Je kleiner der Zahlenwert des pK<sub>s</sub> bzw. pK<sub>B</sub> Wertes ist, desto stärker ist die Säure bzw. Base.

#### d) Die Bromierung von Anilin:

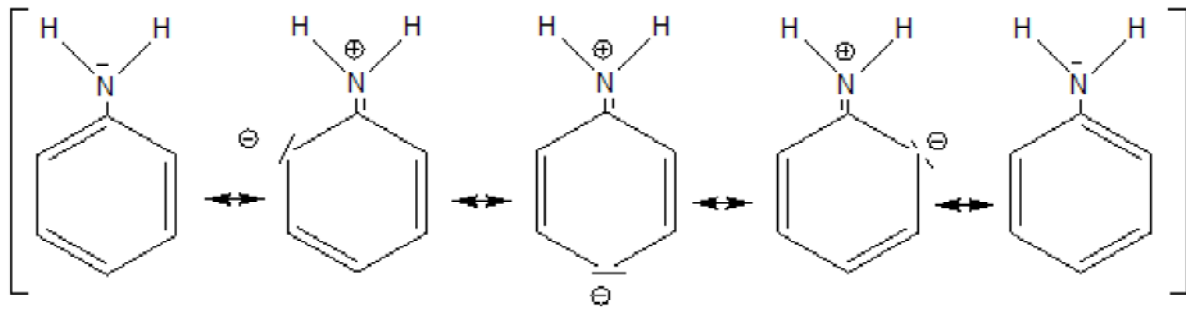
Anilin besitzt einen +M Effekt (das freie Elektronenpaar wird in den Benzolring mit einbezogen) sowie einen -I Effekt (das elektronegative Stickstoffatom zieht Elektronen aus dem Ringsystem an sich).

In diesem Fall gilt:

**-I > +M** der -I Effekt überwiegt. Dadurch lässt sich bereits vermuten, dass der vorhandene Substituent am Benzolring (in diesem Fall die Nitrogruppe) in Ortho- und Parastellung dirigiert.

## Nachweis über die Mesomeren Grenzformeln:

### Mesomere Grenzformeln des Anilins

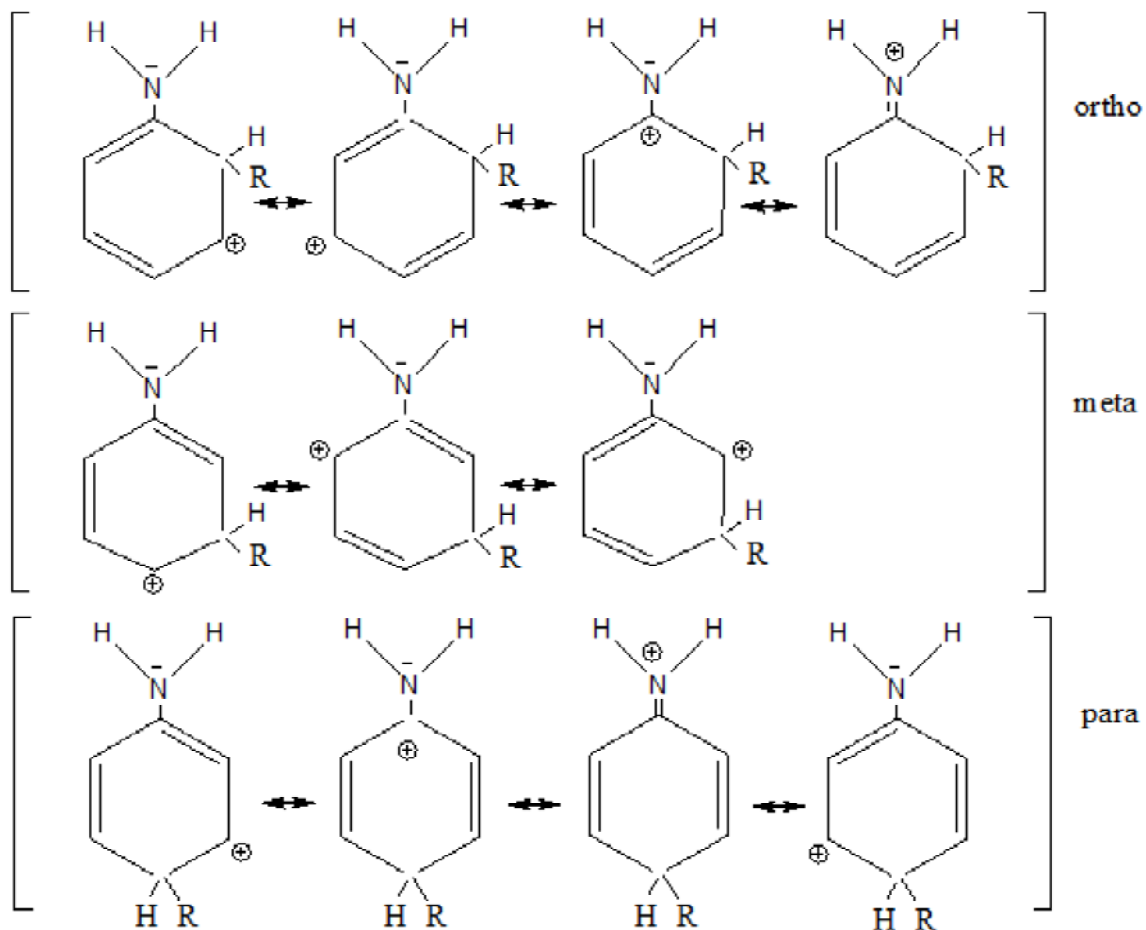


### Zweitsubstitution am Anilin

Ob Ortho, Metha oder Parastellung bei der Zweitsubstitution überwiegen erkennt man an

den Mesomeren Grenzstrukturen der Sigmaform des Moleküls.

Je mehr mesomere Grenzstrukturen ein Molekül besitzt, desto stabiler ist es.



Zur Bromierung von Anilin kann außerdem ein Katalysator verwendet werden. Dieser setzt die Aktivierungsenergie der Reaktion herab, liegt aber am Ende der Reaktion wieder unverändert vor.