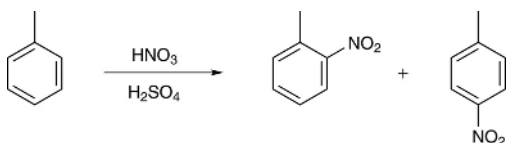
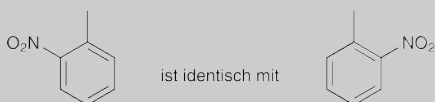


tion) aktivierend wirkt. Also ist Substitution in *ortho*- und *para*-Position zur Methylgruppe zu erwarten:



### Warnung

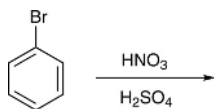
Bitte beachten Sie, dass es zwar zwei *ortho*-Positionen gibt, wir die beiden aber nicht getrennt voneinander betrachten müssen, denn Substitution an beiden Positionen führt zum gleichen Ergebnis:



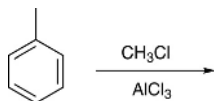
### Aufgaben

Welche(s) Produkt(e) erwarten Sie bei jeder der folgenden Reaktionen?

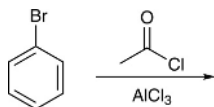
— 1.22



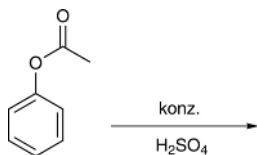
— 1.23



— 1.24



— 1.25



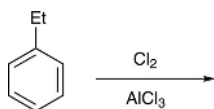
*Hinweis:* Die Gruppe am Ring wirkt aktivierend.

— 1.26



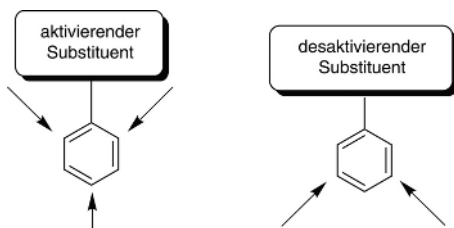
*Hinweis:* Die Gruppe am Ring wirkt desaktivierend.

— 1.27

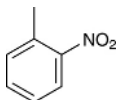


*Hinweis:* Die Ethylgruppe ist eine *Alkyl*gruppe. Wie dirigiert die wohl?

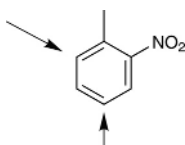
Bislang haben wir uns mit dirigierenden Effekten befasst, die sich dann ergeben, wenn der aromatische Ring nur einen einzelnen Substituenten aufweist. Weiterhin haben wir gesehen, dass aktivierende Substituenten in *ortho*- und *para*-Position dirigieren, während desaktivierende Substituenten meist für eine Zweitsubstitution in *meta*-Position sorgen:



Aber wie prognostiziert man dirigierende Effekte, wenn der Ring *mehr als einen* Substituenten trägt? Schauen Sie sich z. B. diese Verbindung an:

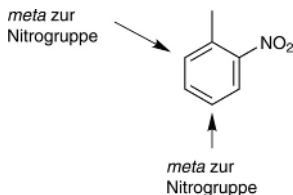


Angenommen, wir wollten diese Verbindung im Rahmen einer elektrophilen Substitution am Aromaten bromieren: Wo würde das Brom-Atom landen? – Schauen wir uns zunächst an, wie sich die Methylgruppe auswirkt. Sie wissen bereits, dass sich Alkylgruppen aktivierend auswirken, also erwarten wir Dirigieren nach *ortho* und *para*:

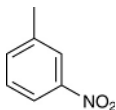


Bitte beachten Sie, dass kein Pfeil auf die *ortho*-Position deutet, in der sich bereits die Nitrogruppe befindet (in solchen Fällen befassen wir uns zunächst einmal immer mit den »nicht besetzten« Positionen – bei die weitaus meisten Reaktionen nach  $S_EAr$  lagert sich  $E^+$  an den Ring an, und dann wird  $H^+$  abgespalten!). Die Methylgruppe begünstigt also zwei Positionen am Ring.

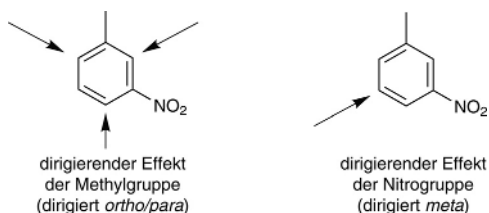
Nun schauen wir uns den Einfluss der Nitrogruppe an. Dass  $-NO_2$  stark desaktivierend wirkt, wissen Sie auch schon. Also erwarten wir, dass dieser Substituent *meta* zu seiner eigenen Position dirigiert:



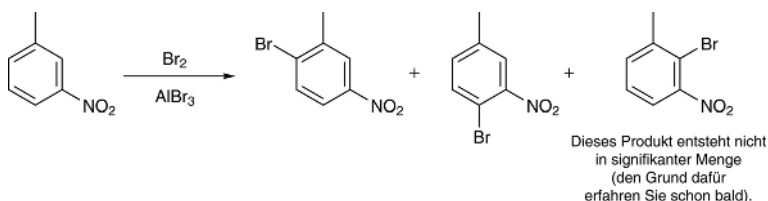
Wir sehen, dass die Nitro- und die Methylgruppe zu den gleichen Positionen im Molekül dirigieren. Hier gibt es also *keine gegenläufigen* Tendenzen. Aber was ist in diesem Fall?



Die Methylgruppe und die Nitrogruppe dirigierend nun zu unterschiedlichen Positionen:



Die große Frage lautet nun: Welche Gruppe gewinnt? Experimentell konnte ermittelt werden, dass der dirigierende Einfluss der Methylgruppe größer ist als der Einfluss der Nitrogruppe. Wenn wir also diesen disubstituierten Aromaten bromieren, erhalten wir die folgenden Produkte:

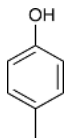


Sie werden immer wieder gegenläufigen dirigierenden Effekten begegnen (wie im obigen Beispiel mit der Nitro- und der Methylgruppe). Also brauchen wir Spielregeln, anhand derer sich ermitteln lässt, welche Gruppe gewinnt. Erfreulicherweise reichen zwei einfache Regeln dafür aus:

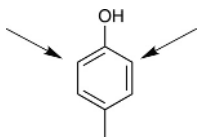
### Tipp

1. *Ortho/para*-dirigierende Substituenten sind *stärker* als *meta*-dirigierende Substituenten. (Das entspricht genau dem Beispiel von eben.)
2. *Stark aktivierend* wirksame Substituenten besitzen einen *größeren Einfluss* als *schwach aktivierende* Substituenten.

Sehen Sie sich das folgende Beispiel an:



Die OH-Gruppe wirkt viel stärker aktivierend als die Methylgruppe. (Woher man weiß, ob ein Substituent einen starken oder schwachen Effekt besitzt, erfahren Sie im nächsten Abschnitt – im Moment sollten Sie es mir einfach glauben.) Also wird hier die OH-Gruppe entscheiden, und es ergeben sich folgende dirigierende Effekte:



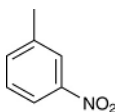
Mittlerweile kennen Sie zu diesem Thema zwei Daumenregeln:

#### Tipp

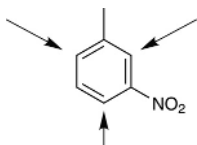
- *Ortho/para-dirigierende* Substituenten schlagen *meta-dirigierende* Substituenten.
- *Stark aktivierende* Substituenten schlagen *schwach aktivierende* Substituenten.

Wenn Sie dann noch im Kopf behalten, dass die *erste Spielregel Priorität gegenüber der zweiten* hat, kann kaum noch etwas schiefgehen.

Wenn Sie also einen schwach aktivierenden und einen stark desaktivierenden Substituenten am Ring haben, dominiert der schwach aktivierende, denn aktivierende Reste (*ortho/para-dirigierend*) gewinnen immer desaktivierenden Substituenten (*meta-dirigierend*) gegenüber. Bei einem unserer bisherigen Beispiele haben Sie diese Regel schon kennengelernt:

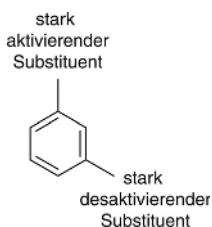


Die Methylgruppe wirkt schwach aktivierend, die Nitrogruppe stark desaktivierend. In diesem Fall gewinnt also die Methylgruppe (und der zugehörige dirigierende Effekt *ortho* und *para* zur Methylgruppe); die *meta-dirigierende* Nitrogruppe wirkt sich nicht aus.



**BEISPIEL**

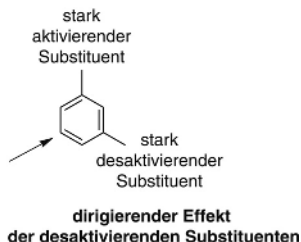
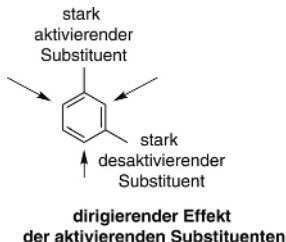
Sagen Sie etwas über den Einfluss der dirigierenden Effekte im folgenden abstrakten Beispiel aus:



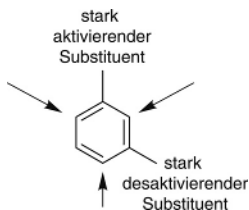
Nehmen Sie bitte an, bei dem deaktivierenden Substituenten handle es sich *nicht* um ein Halogen-Atom.

**Lösung**

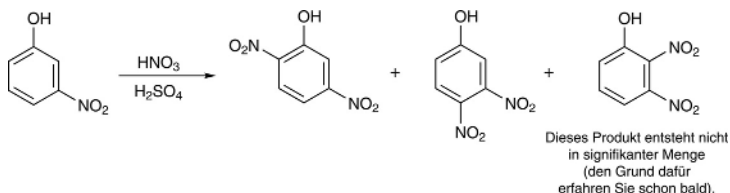
Wir müssen zwei Substituenten berücksichtigen. Der aktivierende Substituent dirigiert in *ortho*- und *para*-Position, der deaktivierende Substituent dirigiert, relativ zu seiner eigenen Position, in *meta*-Stellung am Ring:



Wieder haben Sie es mit gegenläufigen Effekten zu tun. Im direkten Vergleich gewinnt dann der stark aktivierende Substituent, weil ein stark aktivierender Rest *ortho* und *para* dirigiert. Das führt zu folgendem Endergebnis:



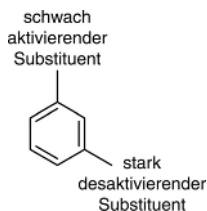
Würden wir an einem solchen Substrat eine Substitution nach dem S<sub>E</sub>Ar-Mechanismus durchführen, sollten wir eigentlich mit einem Gemisch aus drei verschiedenen Produkten rechnen, so wie es die soeben ermittelten dirigierenden Effekte nahelegen. Hier ein konkretes Beispiel für eine solche Reaktion:



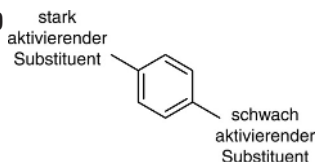
Die aromatische Ausgangsverbindung ist disubstituiert: Die OH-Gruppe wirkt stark aktivierend, die Nitrogruppe stark desaktivierend.

## — Aufgaben

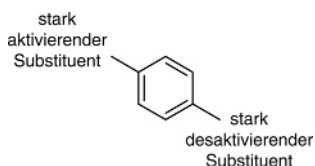
— 1.28



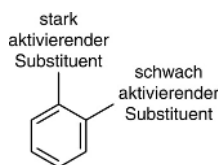
— 1.29



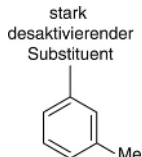
— 1.30



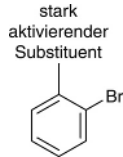
— 1.31



— 1.32



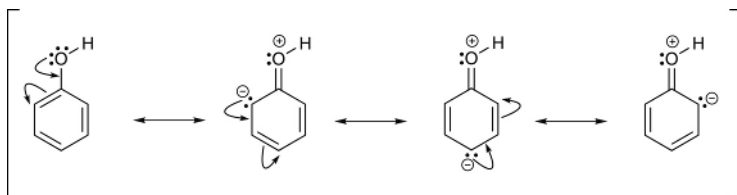
— 1.33



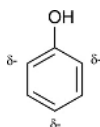
## Aktivierende und deaktivierende Substituenten erkennen

Im vorangegangenen Abschnitt haben Sie erfahren, wie man die Auswirkung dirigierender Effekte auch dann abschätzen kann, wenn der Ring mehr als einen Substituenten trägt. Aber bei allen bisherigen Beispielen musste ich Ihnen verraten, ob und in welchem Ausmaß eine Gruppe aktivierend oder deaktivierend wirkt. In diesem Abschnitt erfahren Sie, wie man das anhand der Struktur des jeweiligen Substituenten erkennen kann, so dass Sie keine Listen auswendig lernen müssen. Sie werden feststellen, dass Auswendiglernerei auch gar nicht notwendig ist, sondern man nur ein paar einfache, einleuchtende Konzepte begreifen muss. Anhand dieser Konzepte sollten Sie in der Lage sein, Aussagen über den Einfluss *jeder beliebigen* Gruppe zu treffen, selbst wenn sie Ihnen bislang noch nie untergekommen ist. Gehen wir das Ganze systematisch an und betrachten zunächst *stark aktivierende Substituenten*.

*Stark aktivierende Substituenten weisen stets ein freies Elektronenpaar in unmittelbarer Nachbarschaft zum aromatischen System auf.* Ein Beispiel dafür ist Ihnen bereits vertraut: Ist eine OH-Gruppe unmittelbar an ein aromatisches System gebunden, kann eines der beiden freien Elektronenpaare des O-Atoms damit in Wechselwirkung treten – was sich durch folgende mesomere Grenzformeln beschreiben lässt:



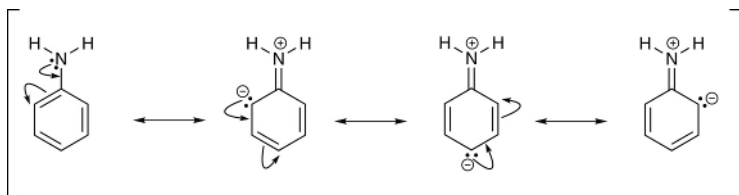
Im vorangegangenen Abschnitt hatten wir festgestellt, dass dieser positive mesomere Effekt (+M-Effekt) sehr stark ist und die OH-Gruppe daher reichlich Elektronendichte in den Ring hineinschiebt:



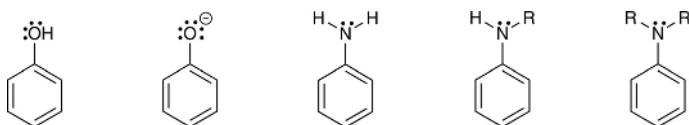
Gleiches gilt auch für andere funktionelle Gruppen, bei denen sich ein freies Elektronenpaar in unmittelbarer Nachbarschaft zum aromatischen System



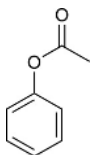
befindet. Ganz ähnliche Grenzformeln lassen sich auch für Moleküle aufstellen, bei denen sich in der richtigen Position eine Aminogruppe befindet:



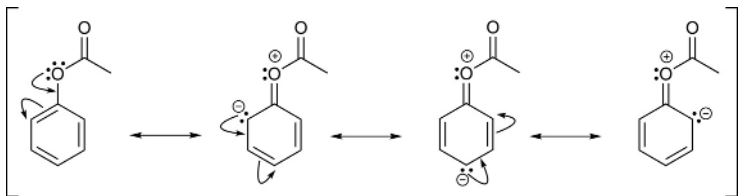
Hier weitere Beispiele für *stark aktivierende Substituenten*. Wie Sie sehen, ist ihnen allen eines gemeinsam: das freie Elektronenpaar gleich neben dem Ring.



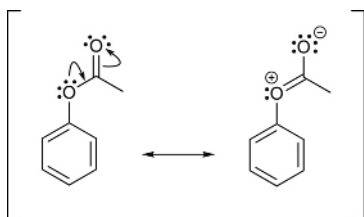
Nun *mäßig aktivierende Substituenten*: Auch hier befindet sich ein freies Elektronenpaar in unmittelbarer Nachbarschaft zum aromatischen System, ABER dieses freie Elektronenpaar ist bereits aufgrund anderweitiger mesomerer Effekte »beschäftigt«. Schauen Sie sich den folgenden Substituenten an:



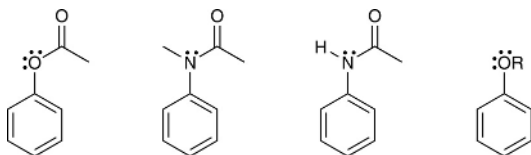
Auch in den mesomeren Grenzformeln dieser Verbindung sieht man, dass Elektronendichte in den Ring hineingeschoben wird (wie bei der OH-Gruppe):



Aber es lässt sich auch eine mesomere Grenzformel aufstellen, bei der die Elektronendichte des Elektronenpaares am O-Atom *außerhalb* des Ringes landet:



Hier ist die Elektronendichte über noch mehr Atome delokalisiert – teilweise innerhalb des Rings, teilweise aber eben auch außerhalb. Deswegen besitzt dieser Substituent keinen starken, sondern eben nur einen *mäßigen* aktivierenden Effekt. (Manche Lehrbücher treffen diese feine Unterscheidung übrigens nicht.) Weitere Beispiele für *mäßig aktivierende Substituenten*:



Schauen Sie sich diese Beispiele genau an: Bei ihnen allen betreibt das freie Elektronenpaar auch außerhalb des Ringsystems Mesomerie. **MOMENT MAL!** Was ist denn bitteschön mit dem letzten Beispiel (dem OR-Rest): Das freie Elektronenpaar kann doch mit einem Alkylrest (und dafür steht -R nun einmal!) keine Mesomerie betreiben! Man sollte annehmen, dass dieser Substituent in die Kategorie »stark aktivierend« fällt, aber dem ist nicht so. Tatsächlich wirkt sich die Alkoxygruppe nur mäßig aktivierend aus. Das ist eines der seltenen Beispiele dafür, dass auch seit langer, langer Zeit vertraute, oft einfache Verbindungen hin und wieder ein Verhalten zeigen, das sich mit den üblichen Grundprinzipien nicht so einfach erklären lässt. (Viele Wissenschaftler haben dazu die unterschiedlichsten Arbeitshypothesen vorgelegt, aber die werden Sie für Ihre Prüfungen gewiss nicht brauchen. Trotzdem können Sie ja beizeiten ein wenig darüber nachgrübeln, was wohl der Grund für dieses unerwartete Verhalten sein könnte ...) Vorerst werden Sie sich einfach einprägen müssen, dass die OR-Gruppe nicht den üblichen Tendenzen folgt. Sie wirkt nur mäßig aktivierend.

Betrachten wir zu guter Letzt *schwach aktivierende Substituenten*: Hier erfolgt die Verschiebung der Elektronendichte über die relativ schwache Hyperkonjugation. (Erinnern Sie sich, dass die Ihnen auch in diesem Kapitel schon begegnet ist? Denken Sie an die Stabilität von Carbokationen: Tertiäre Carbokationen sind stabiler als sekundäre, und die primären sind extrem instabil – der elektronenspendende Effekt der benachbarten C-Atome wirkt sich stabilisierend aus.) Die zugehörige Theorie ist etwas komplexer, das Endergebnis jedoch einfach (und wichtig): **Alkylgruppen sind Elektronendonoren**. (Ich betone das so, weil es in der Organischen Chemie eine ganze Reihe von Konzepten gibt, die man einfach nicht begreifen kann, wenn man das vergisst.) Deswegen wirken sie *schwach aktivierend*.

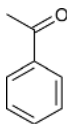
Jetzt kennen wir alle verschiedenen Kategorien aktivierender Substituenten:

Stark aktivierend	Freies Elektronenpaar unmittelbar neben dem Ring
Mäßig aktivierend	Freies Elektronenpaar unmittelbar neben dem Ring, aber auch in Resonanz mit Atomen <i>außerhalb</i> des Ringes
Schwach aktivierend	Alkylgruppen

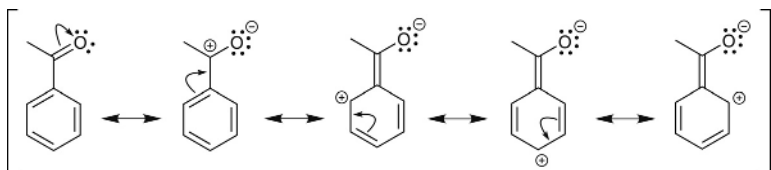
Nun geht es um *desaktivierende Substituenten*. Dieses Mal fangen wir mit den schwach desaktivierenden Resten an und steigern uns in deren Wirksamkeit allmählich. Für dieses Vorgehen gibt es natürlich einen guten Grund – Sie werden ihn gleich erfahren.

*Schwach desaktivierend* wirken vor allem Halogene. Sie haben bereits erfahren, dass bei den Halogenen ein Sonderfall gilt: Der  $-I$ -Effekt überwiegt gegenüber dem  $+M$ -Effekt, daher setzen diese Substituenten die Elektronendichte eines aromatischen Systems herab (was die Reaktivität dieser Substrate hinsichtlich der  $S_EAr$  senkt). Zugleich aber sollten Sie aber im Blick behalten, dass sich induktiver und mesomerer Effekt hier fast die Waage halten. Deswegen ist die desaktivierende Wirkung nur sehr schwach ausgeprägt.

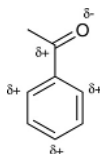
Substituenten, *die durch Mesomerie die Elektronendichte im Ring herabsetzen*, wirken sich *mäßig desaktivierend* aus. Schauen Sie sich folgendes Beispiel an:



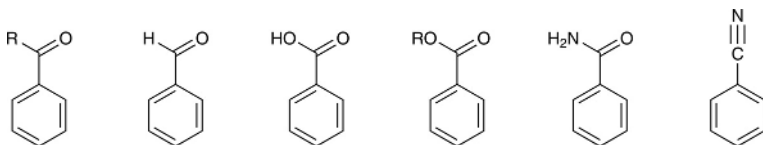
Dieser Substituent besitzt kein freies Elektronenpaar in unmittelbarer Nachbarschaft zum Ringsystem (er wirkt also nicht aktivierend). Aber die vorliegende Doppelbindung steht in Konjugation mit dem aromatischen System, so dass wir mesomere Grenzformeln aufstellen können (und sollten):



Die Grenzformeln lassen also erkennen, dass Elektronendichte aus dem Ring abgezogen wird:

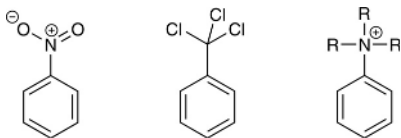


Daher wirkt sich dieser Substituent *mäßig deaktivierend* aus. Es gibt noch zahlreiche weitere Substituenten/funktionelle Gruppen, die Elektronendichte aus dem Ring abziehen. Hier die wichtigsten Beispiele:

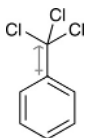


In allen Fällen erfolgt das Herabsetzen der Elektronendichte im Ring *über Mesomerie*, und allen Beispielen ist eines gemein: Es liegt eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und einem deutlich elektronegativeren Atom (O, N) vor. Schauen Sie sich das letzte Beispiel an: Bei der Cyanogruppe (auch Nitrilgruppe genannt) liegt eine Dreifachbindung zwischen C und N vor, und eine Dreifachbindung besteht nun einmal aus einem  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Anteilen. Dieser  $\pi$ -Anteil ist alles, was es braucht, also fällt auch die Dreifachbindung in die oben beschriebene Kategorie.

Kommen wir zur letzten Kategorie: *stark deaktivierende* Substituenten. In diese Kategorie fallen einige recht gebräuchliche funktionelle Gruppen:



Warum die Nitrogruppe derart stark die Elektronendichte im Ringsystem herabsenkt, wurde bereits erläutert: Hier addieren sich -I- und -M-Effekt. Um allerdings zu begreifen, warum sich die funktionelle Gruppe des zweiten Beispiels (die Trichlormethylgruppe) ähnlich auswirkt, muss man die Gesamtwirkung des -I-Effekts aller drei Chlor-Atome betrachten. Die induktiven Effekte der einzelnen Chlor-Atome addieren sich, so dass sich insgesamt ein stark desaktivierender Effekt ergibt:



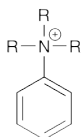
### Warnung

Verwechseln Sie einen Substituenten wie den Trichlormethyl-Rest nicht mit einem unmittelbar an den aromatischen Ring gebundenen Halogen-Atom:

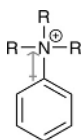


Ist ein aromatischer Ring direkt mit einem Halogen-Atom verbunden (rechts), ergibt sich durch dessen freien Elektronenpaare auch ein positiver mesomerer Effekt. (Die gegenläufigen Effekte von induktivem und mesomeren Effekt bei den Halogenen haben wir ja lang und breit erörtert.) Beim Trichlormethyl-Substituenten ergeben sich *keine* mesomeren Effekte, da die freien Elektronenpaare nicht in Wechselwirkung mit dem aromatischen System treten können – dazwischen befindet sich ja ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-Atom. Damit bleibt nur der induktive Effekt, und der fällt eben so drastisch aus, weil sich die drei Effekte addieren.

Beim letzten Beispiel für einen *stark desaktivierenden* Substituenten sehen Sie in unmittelbarer Nachbarschaft zum aromatischen System ein Stickstoff-Atom, das eine positive Ladung trägt:

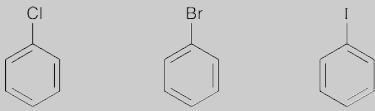
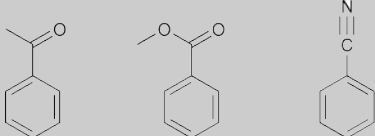
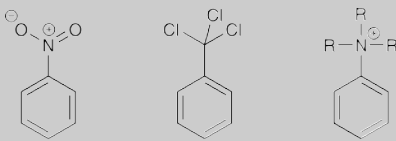


Diesem N-Atom fehlt so viel Elektronendichte, dass es diese praktisch wie ein Staubsauger aus dem Ringsystem zieht:



Fassen wir die bisherigen Befunde in einer Tabelle zusammen:

Effekt	Gemeinsamkeit	Ausgewählte Beispiele
Stark aktivierend	Freies Elektronenpaar unmittelbar neben dem Ring	
Mäßig aktivierend	Freies Elektronenpaar unmittelbar neben dem Ring, aber zusätzlich in Konjugation mit Atomen außerhalb des Ringsystems	<p>passt nicht zu den bisherigen Modellvorstellungen</p>
Schwach aktivierend	Alkylgruppen	

Effekt	Gemeinsamkeit	Ausgewählte Beispiele
Schwach desaktivierend	Halogen-Atome	
Mäßig desaktivierend	Doppelbindung zu einem elektronegativeren Atom in Konjugation mit dem aromatischen System	
Stark desaktivierend	Sehr starker Elektronenzug	

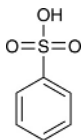
Schauen Sie sich untenstehendes Schema an und vergewissern Sie sich, dass Sie wirklich verstanden haben, *warum* das alles so ist. Sie sollten für jede Kategorie angeben können, welche Effekte jeweils zum Tragen kommen. (Sollten Sie damit noch Schwierigkeiten haben, empfiehlt es sich, zumindest den letzten Abschnitt erneut durcharbeiten.) Gewiss verstehen Sie jetzt auch, warum die desaktivierenden Substituenten in der gewählten Reihenfolge behandelt wurden: Nur so ergibt sich ein schönes, schlüssiges

Schema. Dieses Schema zeigt Ihnen, dass alle *aktivierenden* Substituenten *ortho/para* dirigieren, während alle *desaktivierend* wirkenden Substituenten die Zweisubstitution in *meta* begünstigen (mit der Ausnahme der schwach desaktivierenden Halogene).



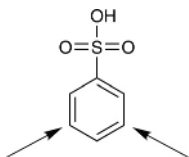
**BEISPIEL**

In welche Kategorie (stark/mäßig/schwach aktivierend/desaktivierend) wird der Substituent in folgender Verbindung fallen? Sagen Sie, basierend auf Ihrer Einschätzung, etwas über dirigierende Effekte dieses Substituenten aus.

**Lösung**

Das unmittelbar mit dem Ring verbundene (Schwefel-)Atom besitzt kein freies Elektronenpaar (mehr), und ein Alkyl-Substituent ist es auch nicht, also hat es schon einmal keinen aktivierenden Effekt. Allerdings liegt eine Doppelbindung zu einem Sauerstoff-Atom vor (sogar zwei), also besitzt diese funktionelle Gruppe *mäßig deaktivierende* Wirkung.

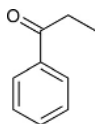
Weil alle deaktivierenden Substituenten *meta* dirigieren (abgesehen von den schwach deaktivierenden Substituenten, also den Halogenen), ergeben sich die folgenden dirigierenden Effekte:

— **Aufgaben**

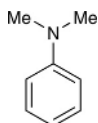
Geben Sie zu jedem der folgenden Substituenten jeweils an, zu welcher Kategorie er gehört und welche dirigierende Wirkung er besitzt. (Versuchen Sie, diese Fragen ohne das Schema zu lösen. Sie sollten die Antwort selbst herleiten können.)



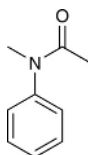
— 1.34



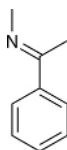
— 1.35



— 1.36

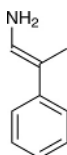


— 1.37



Können Sie erklären, warum die folgende Gruppe stark aktivierend wirkt?

— 1.38

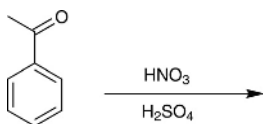


(Hinweis: Denken Sie an die Gemeinsamkeit aller stark aktivierenden Substituenten.)

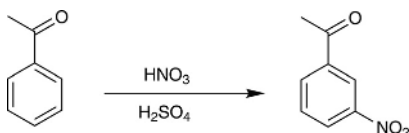
Nun können Sie die in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse dazu nutzen, das/die Produkt/e von Reaktionen hervorzusagen. Schauen wir uns ein Beispiel an:

**BEISPIEL**

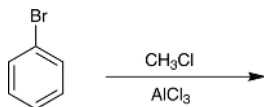
Welche/s Produkt/e erwarten Sie bei der folgenden Reaktion?

**Lösung**

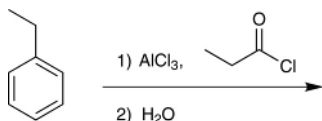
Zunächst sollte man die eingesetzten Reagenzien betrachten, um herauszufinden, was für eine *Art* Reaktion überhaupt zu erwarten steht. Hier werden Salpetersäure und Schwefelsäure verwendet. Damit lässt sich  $\text{NO}_2^+$  erzeugen, ein ausgezeichnetes Elektrophil. Also wird es zur Nitrierung des Aromaten kommen, aber in welcher Position relativ zum Substituenten? – Nun muss man den dirigierenden Effekt dieses Substituenten ermitteln. Dieser Rest am Ring ist mäßig deaktivierend, also dirigiert er *meta*. Damit steht folgendes Produkt zu erwarten:

— **Aufgaben**

Geben Sie an, welche/s Produkt/e Sie bei den nachfolgenden Reaktionen jeweils erwarten:

— **1.39**— **1.40**

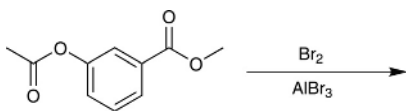
## — 1.41



Kombinieren wir nun die Erfahrungen aus dem vorangegangenen Abschnitt mit dem neuen Material. Erinnern Sie sich noch, dass Sie gelernt haben, dirigierende Effekte auch dann abzuschätzen, wenn ein aromatischer Ring mehr als einen Substituenten aufweist? (Wie waren noch die Daumenregeln bei zwei Gruppen mit gegenläufigen Effekten?) Nachdem Sie nun gelernt haben, verschiedene Substituenten in die eine oder andere Kategorie einzuordnen, sollten wir die Prognose von Reaktionsprodukten üben:

## BEISPIEL

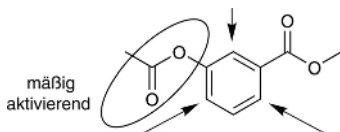
Welche/s Produkt/e erwarten Sie bei der folgenden Reaktion?



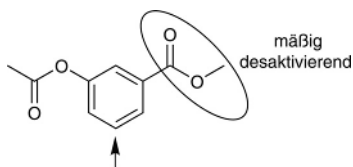
## Lösung

Zunächst schauen wir uns an, welche Reagenzien verwendet werden, um herauszufinden, welche Art der Reaktion eigentlich zu erwarten steht. Hier sind es elementares Brom und Aluminiumtribromid. Damit lässt sich  $\text{Br}^+$  erzeugen, ein ausgezeichnetes Elektrophil – damit wissen wir, dass hier ein Brom-Atom an den aromatischen Ring gekoppelt wird. Aber in welcher Position relativ zu den beiden bereits vorhandenen Substituenten?

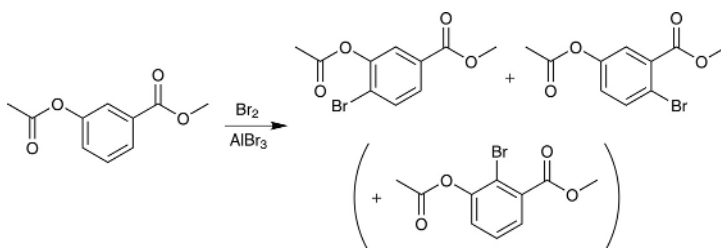
Um das zu beantworten, müssen wir uns die dirigierenden Effekte dieser Substituenten anschauen: Die Gruppe zur Linken besitzt einen *mäßig aktivierenden* Effekt (können Sie erklären, warum das so ist?), also dirigiert sie *ortho/para* zur eigenen Position.



Die Gruppe rechts wirkt sich *mäßig deaktivierend* aus (warum?), also dirigiert sie *meta*.



Damit sind die dirigierenden Effekte der beiden Substituenten gegenläufig. Aber die erste Spielregel hierzu besagte ja, dass in solchen Fällen *ortho/para*-dirigierende Substituenten gewinnen. Also erwarten wir die folgenden Produkte:

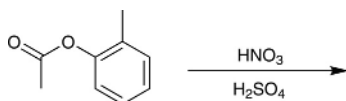


Es gibt einen Grund, warum das dritte mögliche Produkt in Klammern gesetzt wurde: Es entsteht nur in verschwindend geringer Menge. Warum das so ist, erfahren Sie gleich im nächsten Abschnitt. Im Augenblick geben wir bewusst alle drei *möglichen* Produkte an. Im nächsten Abschnitt verfeinern wir unsere diesbezüglichen Überlegungen dann noch.

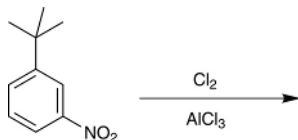
## — Aufgaben

Welche/s Produkt/e erwarten Sie jeweils bei den folgenden Reaktionen?

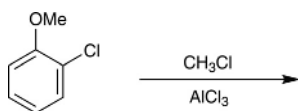
### — 1.42



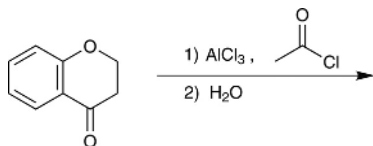
— 1.43



— 1.44



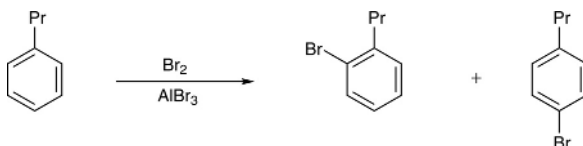
— 1.45



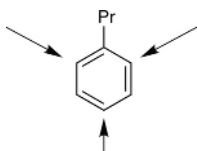
## Sterische Effekte vorhersagen und ausnutzen

Im vorangegangenen Abschnitt haben Sie erfahren, wie man die bei einer elektrophilen Substitution am Aromaten entstehenden Produkte vorhersagen kann – häufig *mehr als ein Produkt*. (Beispielsweise erwarten wir bei einem aktivierten Ring *ortho*- und *para*-Produkte.) In diesem Abschnitt erfahren Sie, wie man abschätzt, welches Produkt bevorzugt entstehen wird (das Hauptprodukt), und welches eher in geringeren Mengen im Reaktionsgemisch vorliegt (das/die Nebenprodukt/e). Man kann sogar Einfluss darauf nehmen, in welchem Mengenverhältnis die verschiedenen Produkte entstehen. (Das ist in der gezielten Synthese von IMMENSER Bedeutung; diesem Thema wenden wir uns im nächsten (und letzten) Abschnitt dieses Kapitels zu.)

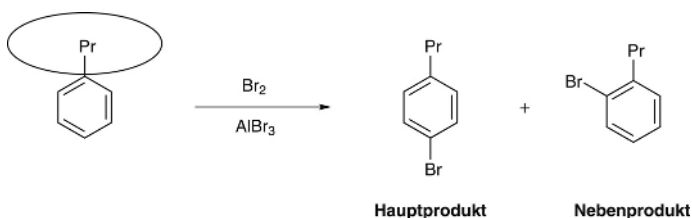
Betrachten wir eine  $S_EAr$  mit Propylbenzen. Die Propylgruppe wirkt schwach aktivierend, also erwarten wir, dass sie *ortho/para* dirigiert:



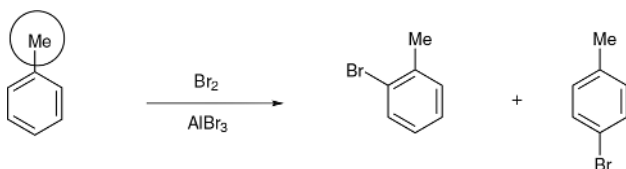
Hier entstehen also zwei Produkte. Aber welches davon wird das Hauptprodukt darstellen: *ortho*- oder *para*-? Naheliegender ist die Überlegung, es müsse das *ortho*-Produkt sein, denn es gibt zwei *ortho*-Positionen, in die der Propyl-Substituent dirigiert, aber nur eine *para*-Position:



Folglich sollten rein statistisch zwei Drittel aller Angriffe in *ortho*-Position erfolgen, und nur ein Drittel in *para*-Position. Entsprechend sollten wir ein Verhältnis *ortho/para* von 2 : 1 (oder 67 % zu 33 %) erwarten. Doch aus sterischen Gründen entstehen die beiden möglichen Produkte in einem anderen Stoffmengenverhältnis: Die Propylgruppe besitzt einen recht großen Raumbedarf und »versperrt« damit zumindest teilweise den Zugang zu den beiden *ortho*-Positionen. Es entsteht zwar durchaus *auch* das *ortho*-Produkt, aber zu deutlich weniger als 67 %: Das *para*-Produkt entsteht sogar bevorzugt:

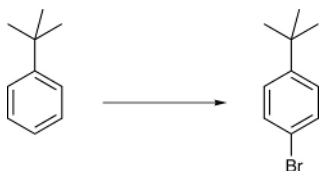


Tatsächlich ist das *para*-Produkt sogar meistens bevorzugt. Eine wichtige Ausnahme stellt das Toluol (Methylbenzen) dar, bei dem das Verhältnis von *ortho*- zu *para*-Produkt sehr von den gewählten Reaktionsbedingungen abhängig ist, z. B. dem verwendeten Lösemittel. Daher gestattet der Methylsubstituent keine Aussage darüber, ob er eher für *ortho*- oder für *para*-Substitution sorgt.



Aber die Methylgruppe stellt einen echten Sonderfall dar. Bei praktisch jedem anderen Substituenten sollten wir beim Hauptprodukt *para*-Substitution erwarten. (Behalten Sie das im Hinterkopf, das ist wirklich wichtig.)

Vor diesem Hintergrund bitte ich Sie nun, einen effizienten Syntheseweg für die folgende Umsetzung aufzustellen:



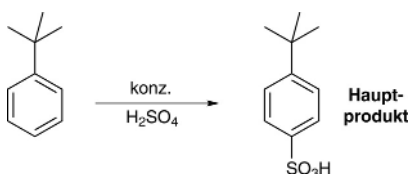
Das ist ganz einfach: Die *t*-Butylgruppe ist so sperrig, dass das *para*-Produkt gewiss bevorzugt entstehen wird. Wir brauchen also nur Br<sub>2</sub> und AlBr<sub>3</sub> hinzugeben, und schon sollten wir das gewünschte Produkt erhalten. Aber was ist, wenn wir gerade eine Substitution in *ortho*-Position haben wollen?



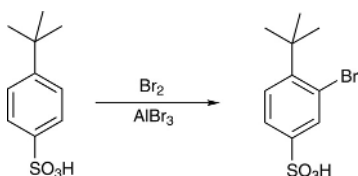
In solchen Fällen schlagen viele Studenten vor, trotzdem oben erwähnten Weg einzuschlagen und das ungewünschte *para*-Produkt einfach zu verwerfen – schließlich erhält man ja wenigstens *auch* das, was man haben will. Aber gut ist das nicht. Wenn man einen Syntheseweg plant, sollte man dafür sorgen, dass die gewünschte Verbindung wirklich das *Hauptprodukt* darstellt. Synthesewege, bei denen die Zielverbindung nur als Nebenprodukt anfällt, sind schlichtweg ineffizient. Also stehen wir hier vor einem Problem: Wie müssen wir die Reaktion anlegen, dass wirklich bevorzugt das *ortho*-Produkt entsteht?

Die Antwort lautet: Mit einer Ein-Schritt-Synthese ist das nicht möglich. *Sterische Effekte kann man nicht einfach »ausschalten«*. Aber man kann sie ausnutzen! Erinnern Sie sich noch, dass es am Anfang dieses Kapitels um die Sulfo-nierung ging? (Das war das Einführen einer -SO<sub>3</sub>H-Gruppe mit rauchender Schwefelsäure.) Diesen Substituenten konnte man einführen und auch ohne größeren Aufwand wieder abspalten – dort wurde Ihnen auch gesagt, dass die Umkehrbarkeit der Sulfonierung bei der Planung von Synthesewegen SEHR WICHTIG sein würde. Hier erfahren Sie, warum das so ist.

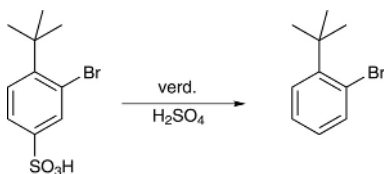
Wenn wir zuerst eine *Sulfonierung* durchführen, sollte die  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe aus sterischen Gründen bevorzugt in *para*-Position an den Ring angekoppelt werden:



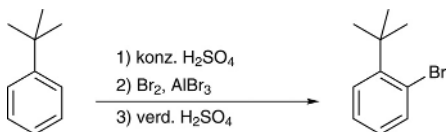
Damit haben wir die *para*-Position »blockiert«. Wenn wir anschließend eine Bromierung durchführen, *kann* diese nur in *ortho*-Position erfolgen; die *para*-Position ist ja schließlich schon besetzt. Also landet das Brom an der gewünschten Stelle im Molekül:



Dann können wir eine *Desulfonierung* durchführen, um die  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe wieder aus dem Molekül zu vertreiben. (Das ging mit verdünnter Schwefelsäure, Sie erinnern sich?)



Und schon haben wir unser Wunsch-Produkt. Hier der gesamte Syntheseweg noch einmal zusammengefasst:





Insgesamt sind also drei Schritte erforderlich: Beim ersten wird die *para*-Position blockiert, beim dritten wird sie wieder freigegeben. Das mag auf den ersten Blick ineffizient wirken, aber dafür brauchten wir uns nicht die Mühe zu machen, irgendwelche Nebenprodukte aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Bei jedem Schritt haben wir das jeweilige Hauptprodukt im nächsten Schritt weiterverwendet.

Das ist ein wirklich eleganter Trick! Da sich sterische Effekte nun einmal nicht beseitigen lassen, haben wir uns eine Strategie zurechtgelegt, sie gezielt auszunutzen. Wie Sie sehen, kommt die  $-SO_3H$ -Gruppe im gewünschten Endprodukt überhaupt nicht vor: Wir haben sie nur zum Blockieren verwendet, um die *para*-Position vor der Bromierung zu »schützen«. Man spricht hier auch von einer *Schutzgruppe* – ein sehr wichtiges Konzept in der Organischen Chemie. In diesem Buch werden Sie weitere Beispiele für derartige Schutzgruppen kennenlernen (auch bei anderen Reaktionen als der  $S_EAr$ ).

### Tipp

Die Strategie ist vielseitig verwendbar: Man blockiert vorübergehend die Position im Molekül, an dem das Edukt eigentlich bevorzugt reagieren würde, und entfernt die Schutzgruppe nach Abschluss der Reaktion wieder. Auf diese Weise lässt sich die Entstehung einer Verbindung als Hauptprodukt erzwingen, die eigentlich nur ein Nebenprodukt gewesen wäre.

Üben wir diese Technik gleich noch ein wenig.

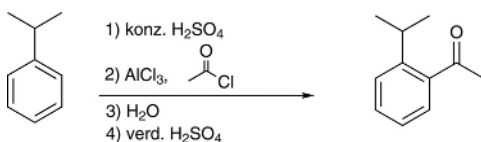
### BEISPIEL

Schlagen Sie einen effizienten Syntheseweg für die folgende Umsetzung vor:



### Lösung

Hier soll eine Acylgruppe in *ortho*-Position eingeführt werden. Wenn wir einfach nur eine Friedel-Crafts-Acylierung vornehmen, wird aus sterischen Gründen bevorzugt das *para*-Produkt entstehen. Also muss die *para*-Position zunächst durch eine Sulfonierung blockiert werden. Damit ergibt sich folgender Syntheseweg:



### — Aufgaben

Schlagen Sie effiziente Synthesewege für die folgenden Umsetzungen vor. Vergewissern Sie sich bei jeder Aufgabe, ob eine Sulfonierung wirklich erforderlich ist. (*Hinweis:* Bei mindestens einer Aufgabe ist das *nicht* der Fall.)

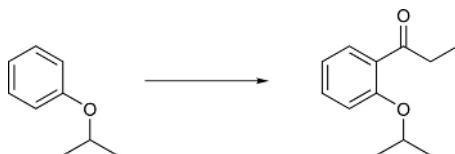
— 1.46



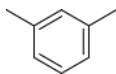
— 1.47



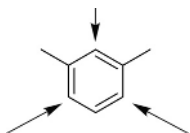
— 1.48



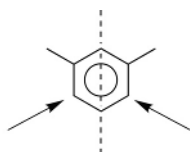
Bevor wir zum letzten Abschnitt dieses Kapitels kommen, sollten Sie noch einige weitere sterische Effekte kennenlernen. Bislang wissen Sie, wie sich EIN Substituent am Ring auswirkt. Aber was ist, wenn es zwei Substituenten gibt? Schauen wir uns exemplarisch die dirigierenden Effekte im *meta*-Xylen an:



Beide Methylgruppen dirigieren in die gleichen drei Positionen:

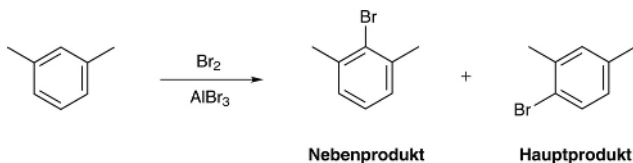


Aus Symmetrie-Gründen sind zwei dieser Positionen äquivalent:

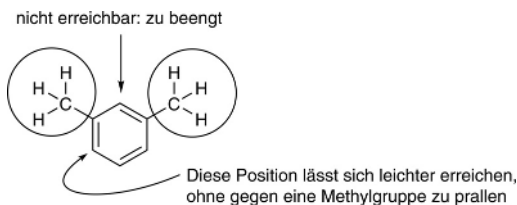


Ein Angriff auf eine dieser beiden Positionen  
würde zum gleichen Produkt führen

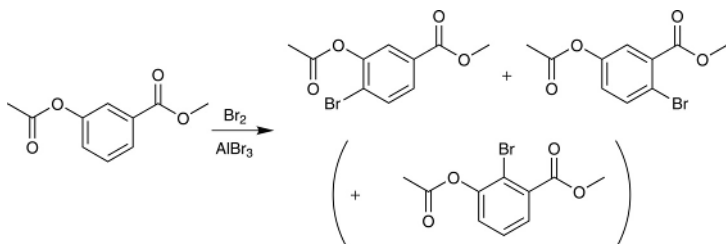
Wenn wir diese Verbindung bromieren, erhalten wir nur *zwei* verschiedene Produkte (nicht *drei*, wie man zunächst vermuten könnte):



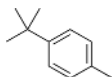
Nun stellt sich die Frage, *warum* das Hauptprodukt bevorzugt entsteht. Wieder liegt es an sterischen Effekten: Die Position zwischen den beiden Methylgruppen ist sterisch stärker gehindert als die beiden anderen. Diese abgeschirmte Position lässt sich schlechter bromieren.



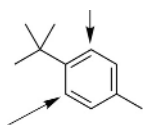
Diesem Argument werden Sie in den unterschiedlichsten Situationen wiederbegegnen. Vielleicht erinnern Sie sich ja noch an diese Reaktion:



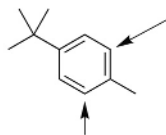
Dazu hatten wir vor einigen Seiten gesagt, eines der drei Produkte (das in Klammern) entstehe nur in verschwindend geringer Menge. Nun wird auch klar, dass der Grund dafür wieder in der sterischen Hinderung durch die beiden Substituenten zu finden ist. Die beiden Reste am Ring stehen *meta* zueinander, also ist die dazwischen liegende Position sterisch abgeschirmt. Und was, wenn Sie es mit einem *para*-disubstituierten Benzenring zu tun haben? Schauen Sie sich die dirigierenden Effekte in der folgenden Verbindung an:



Beide Substituenten dirigieren *ortho/para*, und die *para*-Position ist jeweils belegt. Damit ergeben sich die folgenden Effekte:

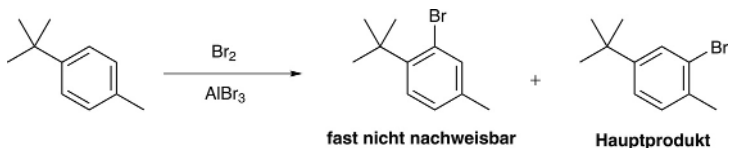


dirigierender Effekt  
der *t*-Butylgruppe



dirigierender Effekt  
der Methylgruppe

Damit dirigieren die beiden Substituenten also in alle vier möglichen Positionen. Beide Substituenten wirken sich schwach aktivierend aus (es sind ja Alkylgruppen). Wenn wir also nur die elektronischen Gegebenheiten betrachten, ergeben sich keine bevorzugten Positionen. Aber die *t*-Butylgruppe hat einen viel größeren sterischen Anspruch als die Methylgruppe. Über die sterischen Faktoren kommen wir also zu einem Ergebnis:

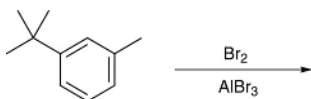


(Tatsächlich ist die *t*-Butylgruppe sterisch derart anspruchsvoll, dass in manchen Lehrbüchern das Nebenprodukt oben genannter Reaktion nicht einmal erwähnt wird.)

In diesem Abschnitt haben Sie viele Beispiele dafür kennengelernt, dass sterische Effekte beachtlichen Einfluss auf das Stoffmengenverhältnis möglicher Produkte nehmen. Auch das sollten wir noch ein wenig üben.

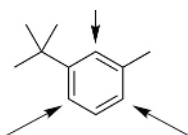
### BEISPIEL

Geben Sie die Struktur des Hauptprodukts der folgenden Reaktion an:



### Lösung

Beide Substituenten (*t*-Butylgruppe und Methylgruppe) wirken schwach aktivierend und dirigieren *ortho/para* – also in exakt die gleichen drei Positionen.



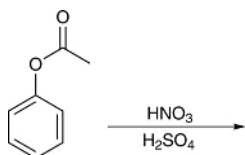
Von den drei Positionen ist die *zwischen* den beiden Substituenten sterisch am stärksten gehindert: Dort wird die Reaktion also am wenigsten häufig stattfinden. Auch die andere Position in unmittelbarer Nachbarschaft (also *ortho*) der *t*-Butylgruppe ist recht stark abgeschirmt, also wird die Substitution dort ebenfalls nicht bevorzugt sein. Damit ist das wahrscheinlichste Reaktionszentrum die *andere* Position *ortho* zur Methylgruppe:



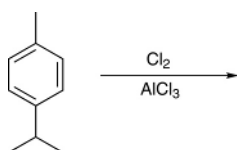
## — Aufgaben

Geben Sie das jeweilige *Haupt*produkt der nachfolgenden Reaktionen an:

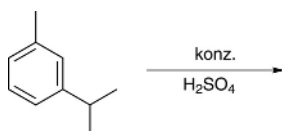
— 1.49



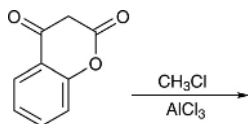
— 1.50



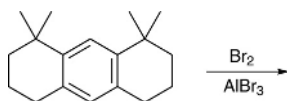
— 1.51



— 1.52



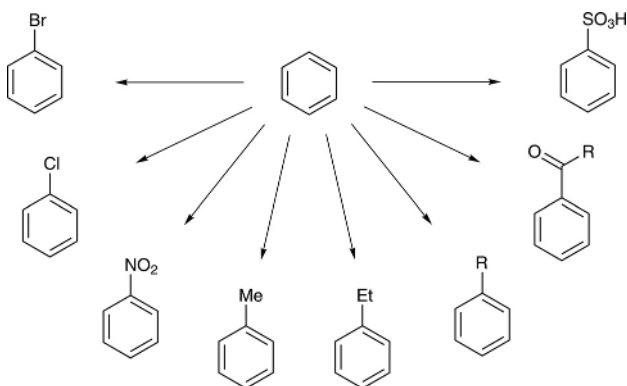
— 1.53



## Synthesestrategien

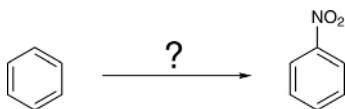
In diesem Abschnitt schauen wir uns einige Strategien für die schwierigsten Prüfungsaufgaben der OC an: Fragen zur Syntheseplanung. Beginnen wir mit

einem Überblick über alle Reaktionen, die in diesem Kapitel besprochen wurden. Sie kennen schon einige Möglichkeiten, funktionelle Gruppen an einen Benzenzring anzukoppeln:

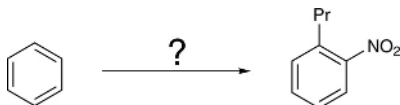


Können Sie zu jeder hier angegebenen Umsetzung die erforderlichen Reagenzien angeben? (Wenn nicht, werden Sie Fragen zur Syntheseplanung kaum beantworten können. Und dann sollten Sie sich dieses Kapitel noch einmal zu Gemüte führen.)

Es wäre natürlich schön, wenn alle Fragen zur Syntheseplanung auf eine Ein-Schritt-Reaktion hinausliefen, so wie dieses Beispiel:



Normalerweise jedoch sind bei Fragen zur Syntheseplanung mehrere Schritte erforderlich, weil sie gezielt zwei (oder noch mehr) Substituenten an einen Ring ankoppeln sollen, so wie beispielsweise hier:



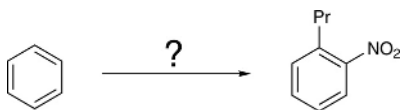
Bei solchen Aufgaben gilt es, verschiedene Aspekte gleichzeitig im Blick zu behalten:

## Tipp

1. Schauen Sie sich die einzelnen Substituenten am Ring an und vergewissern Sie sich, dass Sie wissen, wie jede einzelne dieser Gruppen eingeführt werden kann.
2. Überlegen Sie sich, in welcher Reihenfolge Sie vorgehen müssen. Mit anderen Worten: Welche Gruppe sollten Sie zuerst einführen? Wenn Sie die erste Gruppe eingeführt haben, wird der dirigierende Effekt dieses Substituenten darüber entscheiden, wo die Zweitsubstitution stattfindet, wo also die zweite Gruppe im Endprodukt liegen wird. (In obigem Beispiel befinden sich die beiden Substituenten *ortho* zueinander. Also brauchen wir eine Strategie, die auch dafür sorgt, dass der zweite Substituent *ortho* zum ersten an den Ring gekoppelt wird.)
3. Berücksichtigen Sie sterische Effekte (und entscheiden Sie, ob es erforderlich ist, über die Sulfonierung eine Schutzgruppe einzuführen).

Natürlich muss man manchmal noch weitere Faktoren berücksichtigen, aber diese drei Schritte werden Ihnen gute Dienste dabei leisten, nach und nach immer rascher mit Fragen zur Syntheseplanung zurechtzukommen. Als erstes muss man also die Reagenzien kennen, die für die Einführung der einzelnen Gruppen erforderlich sind. Die beiden anderen Punkte lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: *elektronische* und *sterische* Effekte (so sollte es sich leichter einprägen lassen). Wann immer Sie sich mit einem Syntheseweg befassen, müssen Sie beide Effekte im Blick behalten. Sie werden feststellen, dass dieses Thema in jedem Kapitel dieses Buches erneut aufgegriffen wird – um *elektronische* und *sterische* Effekte kommen Sie einfach nicht herum.

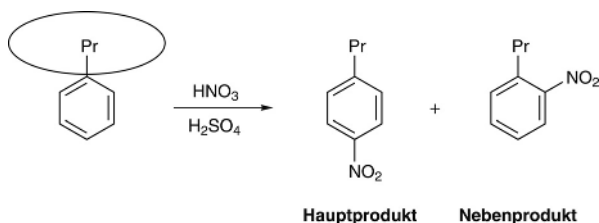
Nehmen wir mit diesen Informationen an das Beispiel von gerade eben in Angriff:



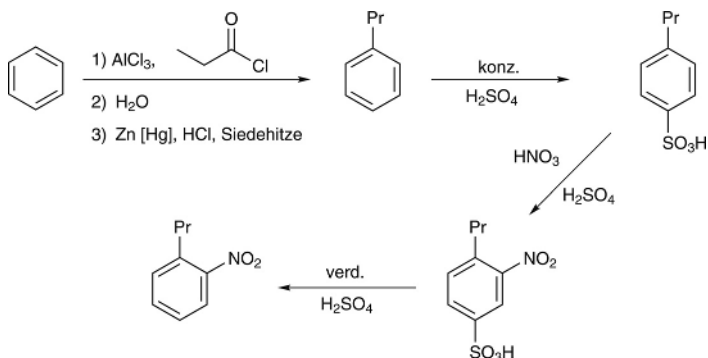
Zunächst schauen wir uns an, wie die beiden Substituenten in den Ring eingeführt werden können. Bei der Nitrogruppe ist es einfach: Wir führen eine *Nitrierung* durch (mit Salpetersäure und Schwefelsäure). Bei der Propylgruppe ist es etwas kniffliger, denn eine Friedel-Crafts-Alkylierung scheidet wegen der Gefahr einer Umlagerung aus. Daher müssen wir zur Friedel-Crafts-*Acylierung* greifen und anschließend die C=O-Doppelbindung durch Reduktion entfernen. Damit kommen wir auf drei Schritte: einen für die Einführung der Nitro-Gruppe, zwei für die Propylgruppe.



Kommen wir nun zu elektronischen Einflüssen. Jetzt wird wichtig, in welcher Reihenfolge die Reaktionen vorgenommen werden. Stellen wir uns vor, wir würden mit der Nitrierung anfangen. Die Nitrogruppe dirigiert *meta*, also würde die anschließende Acylierung auch in *meta*-Stellung zum zuerst eingeführten Substituenten erfolgen. Aber das können wir nicht gebrauchen, schließlich sollen die beiden Substituenten *ortho* zueinander stehen. Damit steht schon einmal fest, dass wir nicht mit der Nitrierung anfangen können. Also versuchen wir es zuerst mit der Propylgruppe – das sollte funktionieren, schließlich dirigiert ein Alkylrest *ortho* und *para*. Jetzt kommen die sterischen Einflüsse ins Spiel. Und schon sehen wir ein Problem: Wegen des Raumbedarfs der Propylgruppe wird die Zweitsubstitution bevorzugt in *para*-Stellung erfolgen, und damit ergibt sich folgendes Bild:



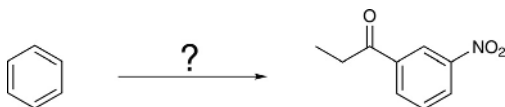
Die gewünschte Verbindung entstünde hier also nur als Nebenprodukt. Aber mittlerweile wissen wir ja, was wir unternehmen müssen, um ein *ortho*-substituiertes Hauptprodukt zu erhalten: Wir müssen nur die *para*-Position durch Sulfonierung blockieren. Damit ergibt sich insgesamt folgender Syntheseweg:



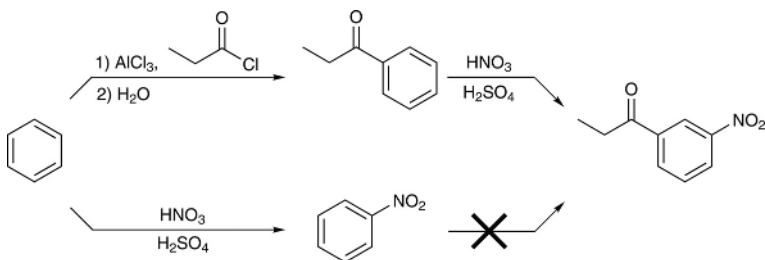
Die Kurzzusammenfassung dessen sieht folgendermaßen aus:



Nun schauen wir uns ein weiteres Beispiel an, bei dem die Reihenfolge der einzelnen Schritte von Bedeutung ist. Wie könnte folgende Umsetzung vorgenommen werden?



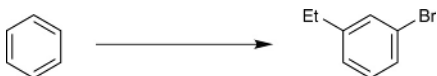
Hier müssen eine Acyl- und eine Nitrogruppe in *meta*-Stellung zueinander eingeführt werden. Da beide Gruppen *meta* dirigieren, könnte man annehmen, die Reihenfolge sei nun egal (erst *Acylierung*, dann *Nitrierung*, oder eben umgekehrt). Aber die Friedel-Craft-Reaktionen unterliegen einer wichtigen Einschränkung, auf die wir bislang nicht eingegangen sind – und genau diese Einschränkung gibt uns jetzt vor, in welcher Reihenfolge die einzelnen Schritte der Synthese erfolgen müssen: *Friedel-Crafts-Reaktionen lassen sich nicht an Aromaten vornehmen, die mäßig oder stark desaktiviert sind*. (An schwach desaktivierten Aromaten funktionieren sie, an aktivierten natürlich erst recht.) Da die Nitrogruppe stark desaktivierend wirkt, wird also eine Friedel-Crafts-Reaktion (egal ob Alkylierung oder Acylierung) bei dem nitrierten Zwischenprodukt nicht funktionieren. (Manche anderen Reaktionen funktionieren auch an desaktivierten Ringen, Bromierungen zum Beispiel.) Damit steht also fest, dass der erste Schritt nicht in der Nitrierung bestehen darf.



An diesem Beispiel sehen Sie, wie wichtig es ist, auch die richtige Reihenfolge einzuhalten. Auch das soll gleich geübt werden.

### BEISPIEL

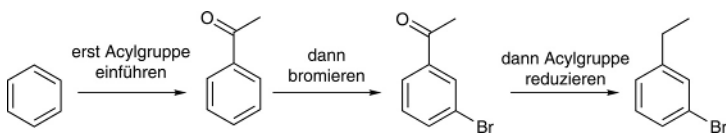
Welchen Syntheseweg für die nachfolgende Verbindung schlagen Sie vor?



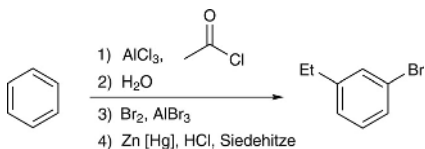
### Lösung

Zunächst sollten wir sicherstellen, dass wir wissen, welche Reagenzien zum Einführen der beiden Substituenten (Ethylgruppe und Brom-Atom) jeweils benötigt werden: Für das Brom brauchen wir Br<sub>2</sub> und eine Lewis-Säure; für die Ethylgruppe können wir uns wahlweise für eine Friedel-Crafts-Alkylierung oder eine Friedel-Crafts-Acylierung mit anschließender Reduktion entscheiden. Da aber bei Ethyl-Resten keine Gefahr einer Umlagerung besteht, reicht die einfache Friedel-Crafts-Alkylierung aus.

Aber die dirigierenden Effekte der beiden einzuführenden Gruppen zeigen, dass wir es mit einem ernstzunehmenden Problem zu tun haben, denn die beiden Substituenten sollen *meta* zueinander stehen. Der (schwach desaktivierende) Brom-Substituent dirigiert *ortho/para*, also sollten wir nicht mit der Bromierung anfangen. Aber auch die Ethylgruppe dirigiert *ortho/para*! Egal, womit wir anfangen, wir bekommen die Substituenten nicht in *meta*-Position zueinander ... es sei denn, wir fangen *doch* mit einer *Acylierung* an (statt einer Alkylierung). Damit würden wir zunächst einen Acylrest an den Ring koppeln, und *Acylgruppen dirigieren meta*. Damit könnten wir dann im zweiten Schritt das Brom in die richtige Position bringen, und zum Abschluss müsste die Acylgruppe dann zur Alkylgruppe reduziert werden. Kurz gesagt:



Die Kurzfassung unseres Synthesewegs mit Reagenzien lautet also:



### — Aufgaben

Geben Sie, ausgehend von dem jeweils vorgegebenen Edukt, für jedes der folgenden Produkte einen effizienten Syntheseweg an. Sie brauchen nicht jedes Mal sämtliche Schritte ausdrücklich darzulegen, eine Auflistung der verwendeten Reagenzien (in der richtigen Reihenfolge, so wie in den bisherigen Beispielen) reicht völlig aus:

— 1.54



— 1.55



Bevor wir dieses Kapitel abschließen, sollten wir noch einmal kurz darauf eingehen, was Sie in diesem Kapitel kennen gelernt haben und – viel wichtiger – was eben **noch nicht**. In diesem Kapitel wurde beileibe nicht alles angesprochen, was einschlägige Lehrbücher über die elektrophile Substitution am Aromaten zu berichten wissen. Aber auch das sollten Sie anhand der in diesem Kapitel beschriebenen Prinzipien nachvollziehen können, denn Ziel dieses Schnellkurses ist es ja nicht, jedes Detail abzuhandeln, sondern vielmehr dafür zu sorgen, dass Sie die *Prinzipien* der jeweiligen Themen erfolgreich durchdenken und so ein gewisses »Gespür« für die jeweiligen Gegebenheiten entwickeln – in diesem Falle eben für die  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ . Wenn Sie das ganze Kapitel sorgfältig durchgearbeitet haben, sollten Sie jetzt mit den zugehörigen Reaktionsmechanismen vertraut sein und wissen, wie man die zu erwartenden Produkte vorhersagt. Ausgehend von dirigierenden und sterischen Effekten sollten Sie auch effiziente Synthesewege aufstellen können.

