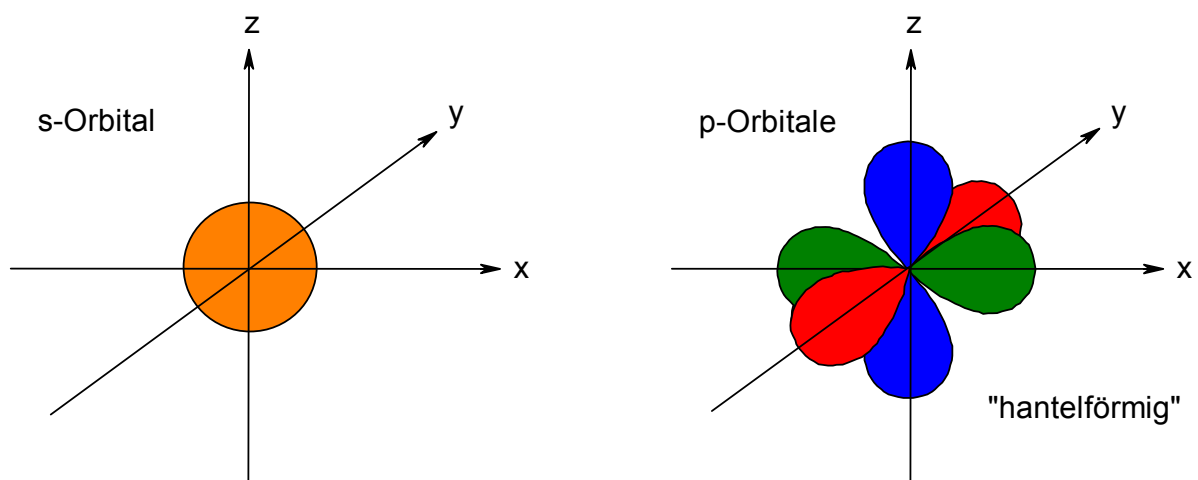


Orbitalmodell

Als Orbitale eines Atoms bezeichnet man in der Atomphysik die Aufenthaltsräume von Elektronen in der Elektronenhülle des jeweiligen Atoms. Der genauere Aufenthaltsort der Elektronen kann aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation nicht exakt, sondern nur stochastisch beschrieben werden.

Da sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen bis ins Unendliche erstreckt, wählt man als Orbital den Aufenthaltsraum, in dem sich das betrachtete Elektron mit ca. 90 % Wahrscheinlichkeit befindet. Die Begrenzungsflächen sind Flächen mit gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit:



Quantenzahlen:

1.) Die Hauptquantenzahl n bestimmt die Hauptenergiestufe, die sogenannte Schale. Die äußerste von Elektronen besetzte Schale bestimmt die Periode des Elements im Periodensystem. Die Schalen werden von 1 beginnend durchnummeriert oder mit den Buchstaben K, L, M, ... bezeichnet. Die maximale Anzahl der Elektronen in den einzelnen Schalen ergibt sich aus der Formel $2n^2$ (K-Schale: 2 Elektronen, L-Schale: 8 Elektronen etc.).

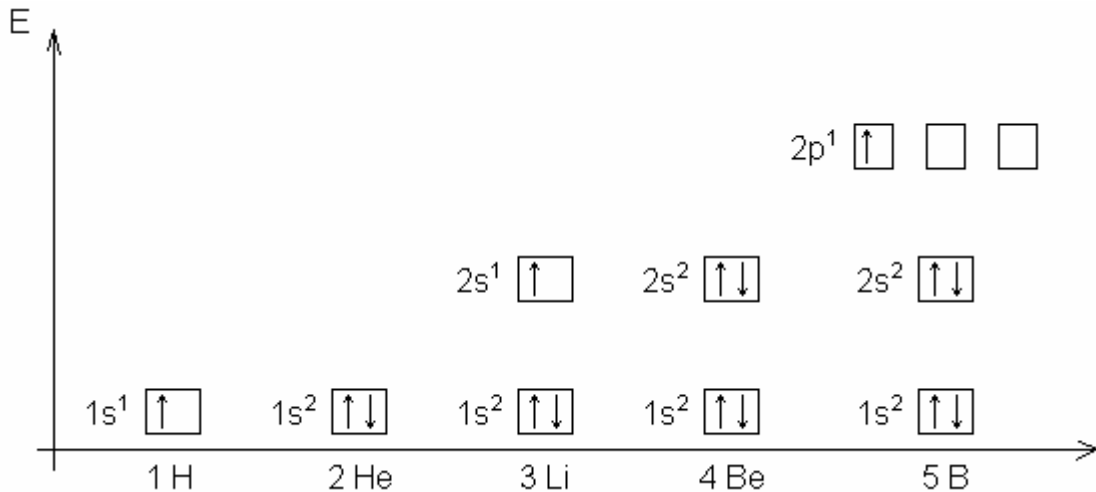
2.) Die Nebenquantenzahl ℓ , der Drehimpuls, unterteilt die Schale in Unterschalen. Die n . Schale besitzt genau n Unterschalen $\ell \in \{0, \dots, (n-1)\}$, die mit den Buchstaben s, p, d, f, g, ... bezeichnet werden.

3.) Die magnetische Quantenzahl m unterteilt jede Unterschale in $2\ell + 1$ Orbitale: $m \in \{-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell\}$. In jedem Orbital können sich bis zu 2 Elektronen aufhalten, die sich in ihrem Spin unterscheiden.

4.) Die Spinquantenzahl s beschreibt die Eigenrotation der Elektronen. Sie nimmt nur zwei Werte an: $+\frac{1}{2}$ (\uparrow) oder $-\frac{1}{2}$ (\downarrow). Elektronen können sich um ihre eigene Achse mit oder gegen den Uhrzeigersinn drehen.

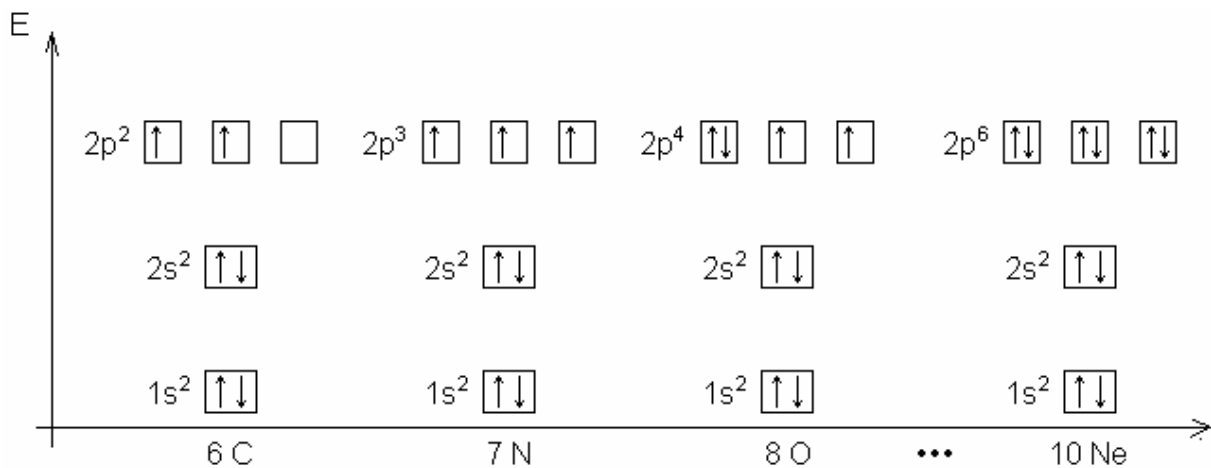
Elektronenkonfiguration

Die Elektronenkonfiguration gibt die Verteilung der Hüllenelektronen eines Atoms auf verschiedene Energiezustände bzw. Orbitale an. Sie wird durch Angeben der besetzten Unterschalen beschrieben. Auf die Nummer der Schale folgt der Buchstabe der Unterschale. Die Anzahl der in der Unterschale befindlichen Elektronen wird hochgestellt. So hat z.B. Wasserstoff folgende Konfiguration: $1s^1$. Graphisch werden Elektronenkonfigurationen in Kästchenschemata dargestellt:



Bemerkung:

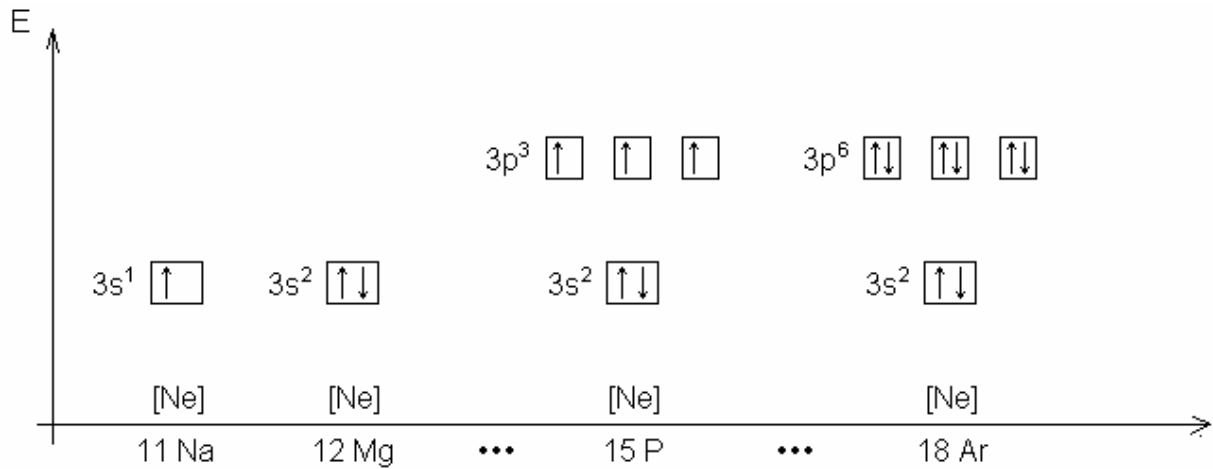
Energetisch gleichwertige Orbitale werden gleichmäßig aufgefüllt (Regel von Hund).



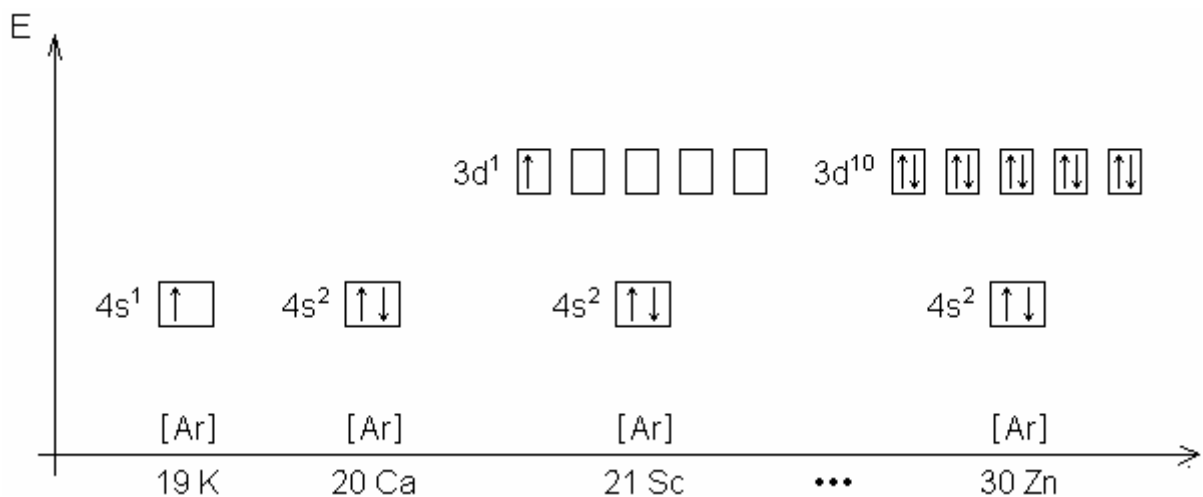
Bemerkung:

Zwei Elektronen in der Hülle müssen sich in mindestens einer der vier Quantenzahlen voneinander unterscheiden (Pauli-Prinzip).

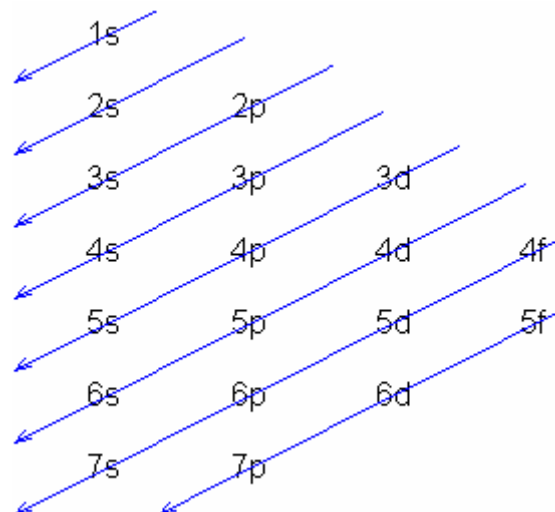
Um nicht andauernd alle Energiezustände aufschreiben zu müssen, kann man die Schreibweise „Rest wie (Edelgas)“ benutzen:



Die Besetzung von Orbitalen zur Ermittlung der Elektronenkonfiguration eines Atoms im Grundzustand muss nicht immer in Reihenfolge zunehmender Hauptquantenzahlen erfolgen:



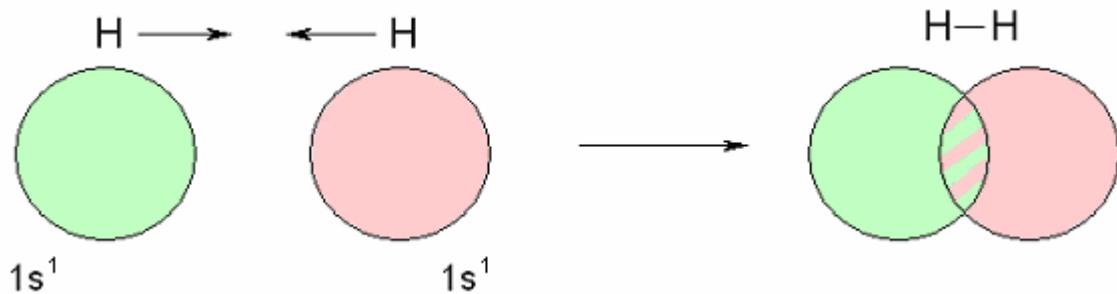
Bis zum Element ${}_{54}\text{Xe}$ folgen alle Elemente folgender Regelmäßigkeit:



Orbitale und chemische Bindung

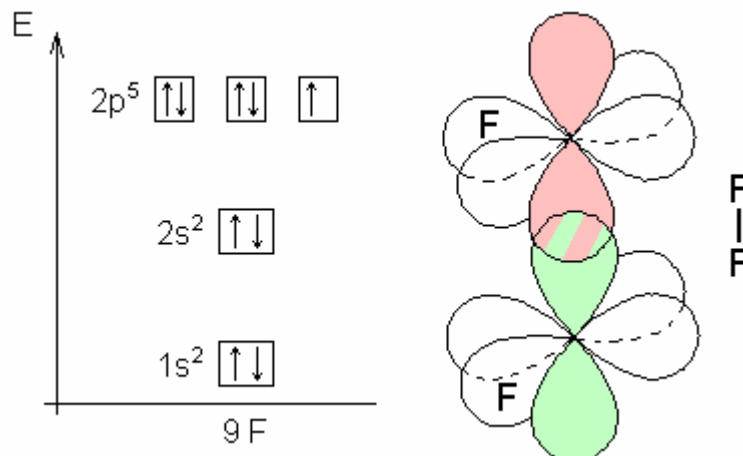
Die Bindung zwischen zwei Atomen kann man durch „Durchdringung“ von Orbitalen erklären.

1. Bindung im Wasserstoffmolekül (H_2):



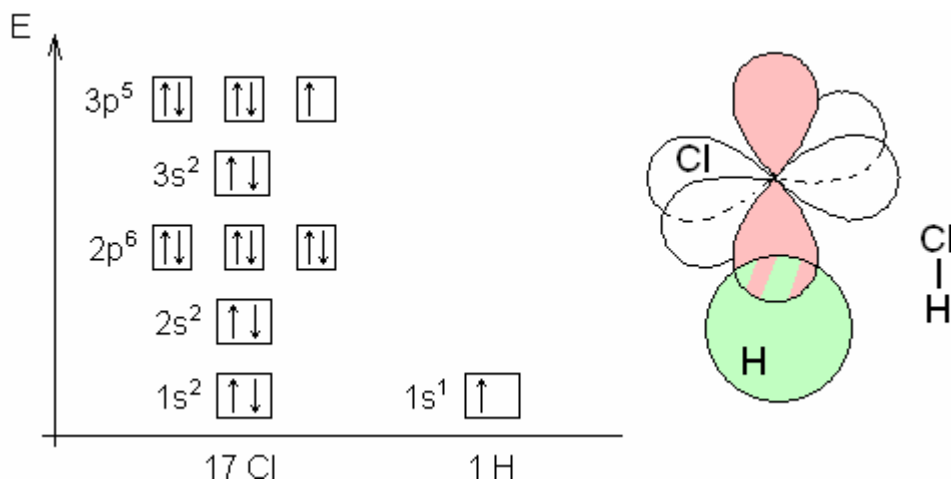
Die Bindung im Wasserstoffmolekül beruht auf der Durchdringung der beiden $1s$ -Orbitale. Dieser Bindungstyp ist die $s-s$ -Bindung.

2. Bindung beim Fluor (F_2):

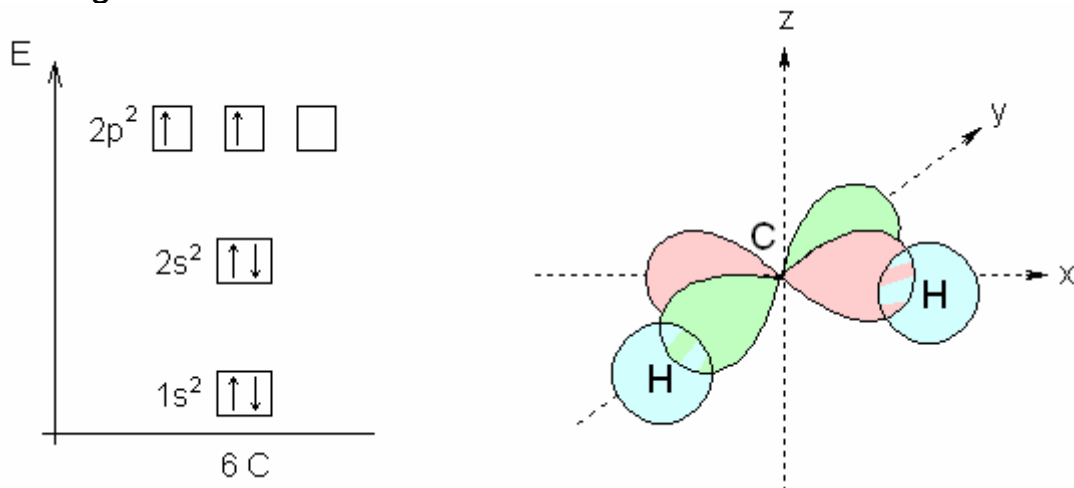


Die Bindung im Wasserstoffmolekül beruht auf der Durchdringung zweier p -Orbitale. Dieser Bindungstyp ist die $p-p$ -Bindung.

3. Bindung bei Chlorwasserstoff:



4. Bindungen zwischen C und H:

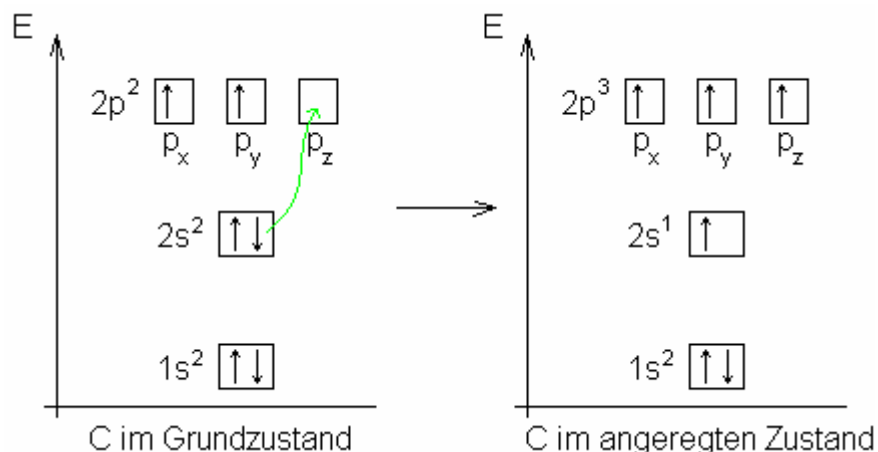


Daraus folgt, dass eine Verbindung aus einem Kohlenstoffatom und mehreren Wasserstoffatomen die Summenformel CH_2 hat. Weiterhin müsste der Bindungswinkel 90° sein. Tatsächlich findet man nur CH_4 und die Tetraederstruktur mit Bindungswinkel 109° .

Hybridorbitale

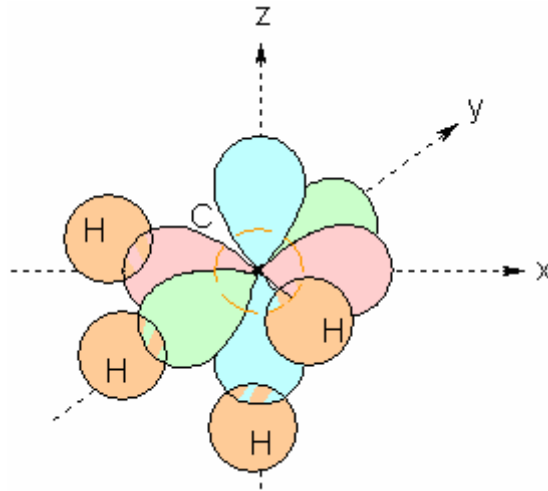
Wie das Beispiel des Kohlenstoffatoms zeigt, lassen sich nicht alle Bindungen mit dem Orbitalmodell erklären. Um nun Orbitalwinkel zu erhalten, die mit den Bindungswinkeln übereinstimmen, und Moleküle wie z.B. Methan sinnvoll darstellen zu können, wird die Hybridisierung eingeführt.

Bildung von Hybridorbitalen beim Kohlenstoff:

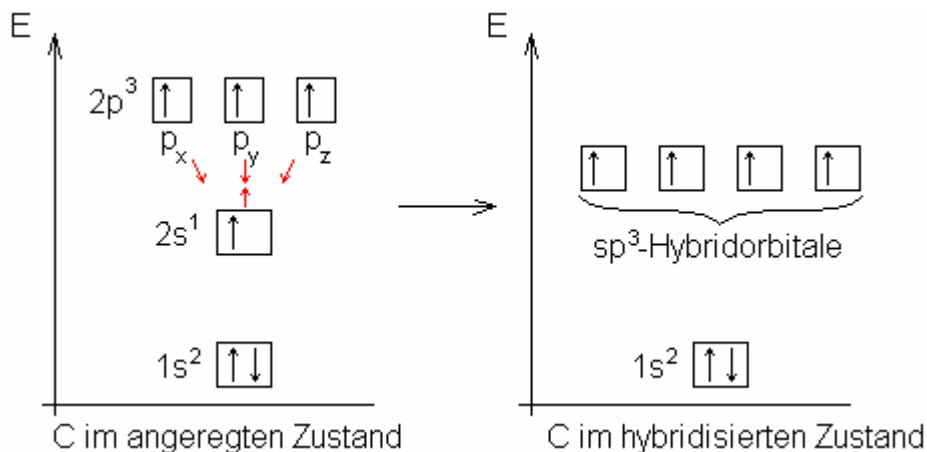


Den angeregten Zustand erhält man, indem man formal ein Elektron aus dem $2s$ -Orbital in ein $2p$ -Orbital überführt. Nun ist es möglich, dass das Kohlenstoffatom 4 Bindungen eingeht.

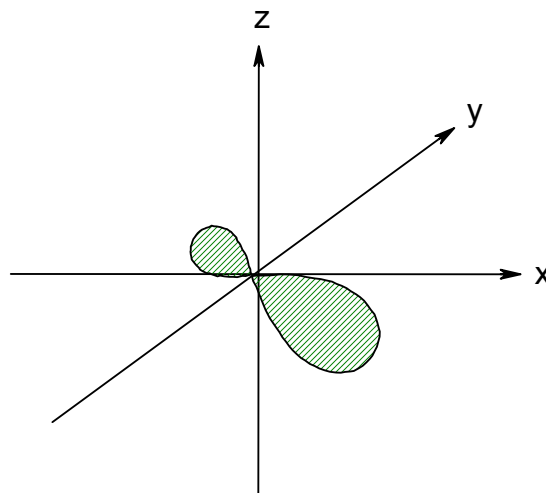
Folgerung:



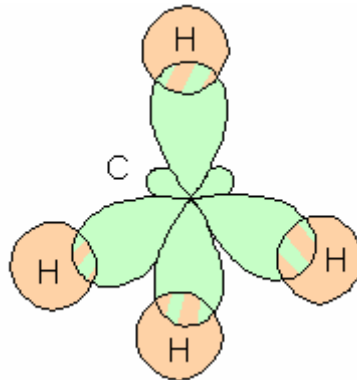
Dieses Molekül würde drei Bindungswinkel von 90° und einen „krummen“ Winkel beinhalten. Außerdem hätten die Bindungen nicht die gleiche Länge. Um vier gleichwertige Verbindungen zu erhalten, kombiniert man die Orbitale:



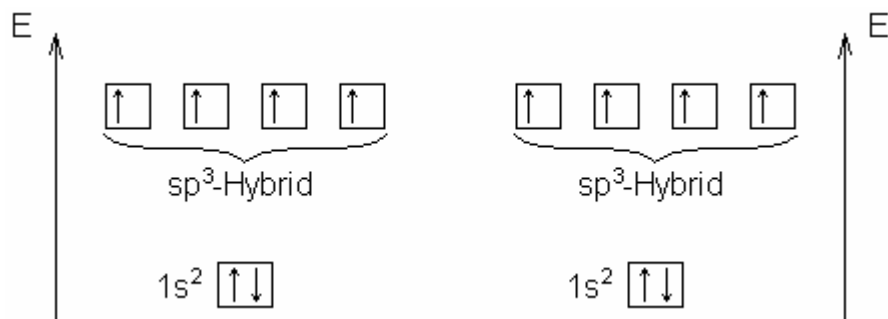
Diese vier Hybridorbitale weisen die gleiche räumliche Orientierung auf wie die Bindungen im Methanmolekül. Die Form der p-Orbitale hat sich dabei leicht verschoben:



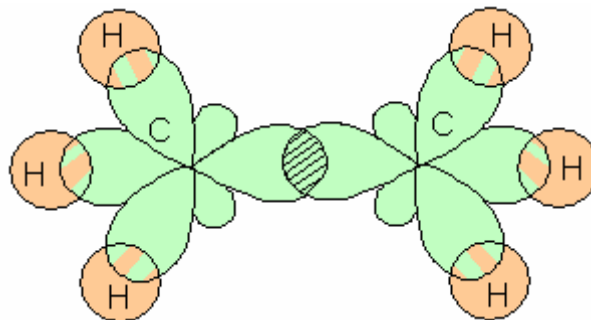
C im hybridisierten Zustand kann nun nur gleichwertige Bindungen mit Wasserstoff eingehen



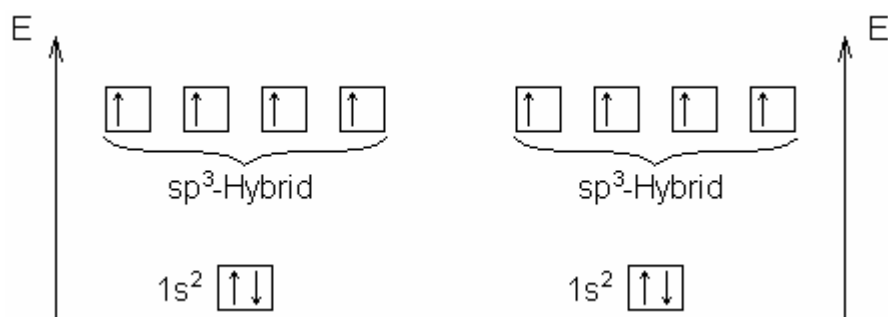
Beispiel: Ethanmolekül C_2H_6



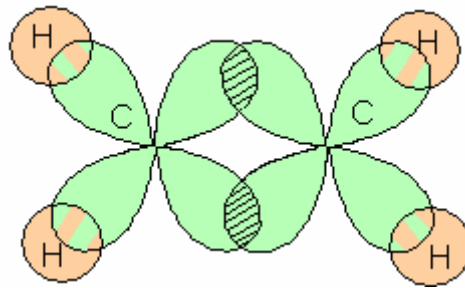
Daraus ergibt sich, dass die C-H-Bindungen sp^3 -s-Bindungen sind. Die C-C-Bindung ist eine sp^3 - sp^3 -Bindung, die auch σ -Bindung genannt wird. Die σ -Bindung ist rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse.



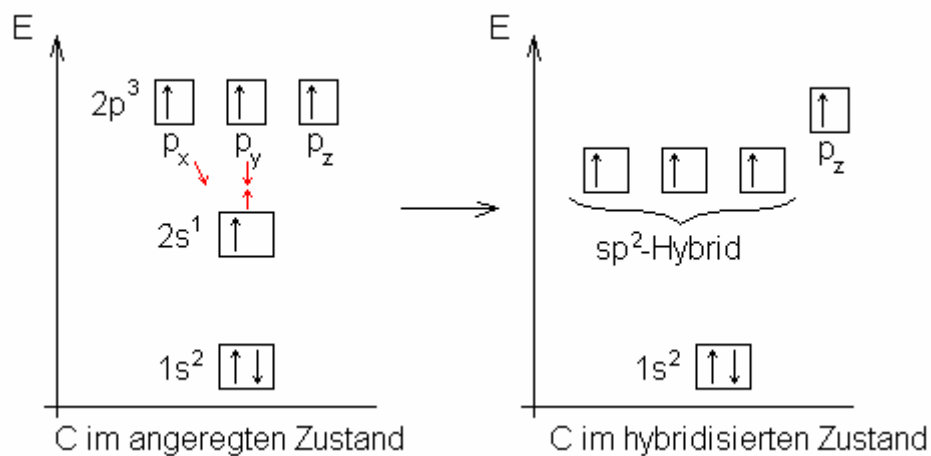
Beispiel: Ethenmolekül C_2H_4



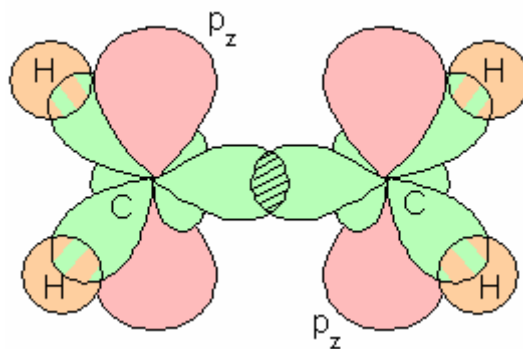
Die Doppelbindung im Ethenmolekül ließe sich durch das sogenannte „Bananenbindungsmodell“ erklären:



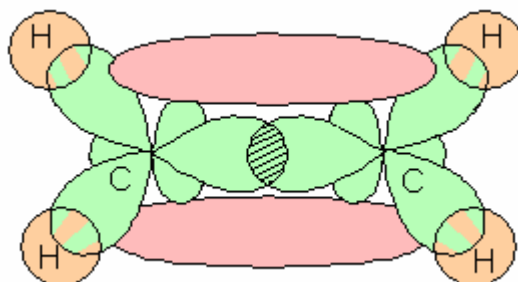
Dieses Molekül müsste zwischen den beiden C-H-Bindungen Winkel von 109° aufweisen. Im Ethenmolekül sind es allerdings Winkel von 120° . Daher löst man das Problem, indem man die nicht alle p-Orbitale hybridisiert:



Nun ist eine Bindung mit Bindungswinkel von je 120° möglich:

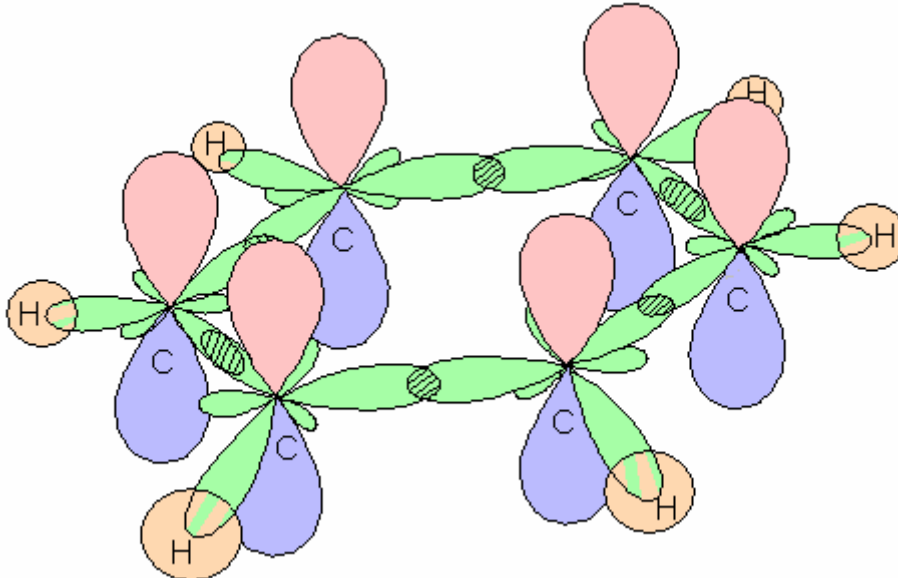


Die Doppelbindung lässt sich durch die seitliche Durchdringung der beiden p_z -Orbitale erklären, die senkrecht zur Ebene stehen:



Das Molekül beinhaltet einerseits eine sp^2 - sp^2 -Bindung (auch σ -Bindung) und eine p_z - p_z -Bindung, die π -Bindung genannt wird. Auch dieser Bindungstyp ist rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse.

Beispiel: Benzol C_6H_6

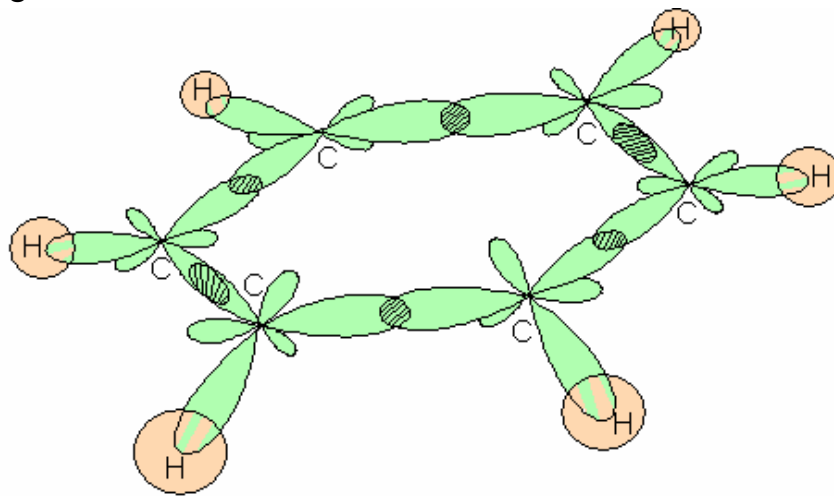


Beim Benzolmolekül sind alle C-Atome sp^2 -hybridisiert. Je zwei benachbarte p_z -Orbitale durchdringen sich seitlich, so dass je ein ringförmiges Orbital ober- und unterhalb der Ebene entsteht.

Aromatische Verbindungen

Bindungen im Benzolmolekül

Zur Beschreibung der Bindungen im Benzolmolekül geht man im Orbitalmodell wegen der planaren Sechseckstruktur mit Bindungswinkeln von 120° von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen aus. Je zwei der insgesamt drei sp^2 -Hybridorbitale eines Kohlenstoffatoms überlappen mit sp^2 -Hybridorbitalen der beiden benachbarten Kohlenstoffatome. Mit dem dritten sp^2 -Hybridorbital wird das Wasserstoffatom gebunden. Somit bilden die sechs Kohlen- und Wasserstoffatome das hexagonale σ -Bindungsgerüst des Benzolmoleküls.

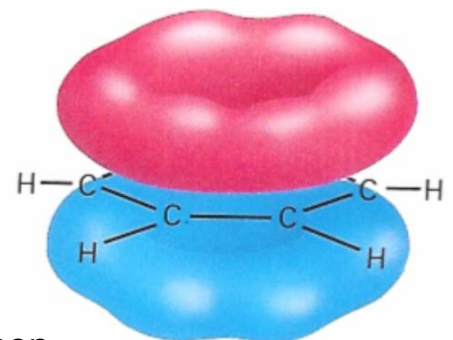


Jedes Kohlenstoffatom hat noch ein viertes Valenzelektron. Es befindet sich in dem nicht an der Hybridisierung beteiligten p_z -Orbital. Die p_z -Orbitale stehen senkrecht zur Molekülebene. Ihre paarweise Kombination würde zu drei alternierenden Doppelbindungen führen. Unter der Annahme lokalisierter Elektronenpaarbindungen ergäben sich die beiden bereits von Kekulé vorgeschlagenen Formeln, die aber im deutlichen Gegensatz zu den experimentellen Befunden stehen.

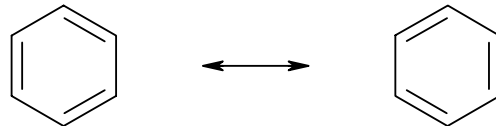
Mesomeriemodell:

Die Bindungsverhältnisse im Benzolmolekül mit gleichartigen C-C-Bindungen lassen sich gut durch das Mesomeriemodell beschreiben. Man stellt sich vor, dass alle sechs p_z -Orbitale überlappen.

Es bildet sich ein π -Elektronensystem aus, das sich ringförmig oberhalb und unterhalb der Molekülebene verteilt. Man sagt, die sechs π -Elektronen sind über den gesamten Ring delokalisiert, und spricht deshalb auch von einem delokalisierten π -Elektronensystem.

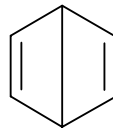


Delokalisierte Elektronen lassen sich mit den Lewis-Formeln nicht darstellen, die Elektronenverteilung wird deshalb mit Hilfe hypothetische Grenzformeln angegeben. Bei diesen handelt es sich um die für das Teilchen möglichen Lewis-Formeln, die den Kekulé-Formeln genau entsprechen. Beide Elektronenverteilungen sind aber nicht real, sondern dienen hier dazu die tatsächliche Elektronenverteilung zu umschreiben. Um dies bei der formellen Darstellung deutlich zu machen, werden die Grenzformeln durch einen Mesomeriepfeil (\leftrightarrow) verbunden.

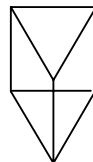


Manchmal werden die Grenzformeln selbst als „mesomer“ bezeichnet. Beim wissenschaftlichen Disput um die Elektronenformeln wurden mehrere Strukturen vorgeschlagen, von denen sich die von Kekulé durchgesetzt hat:

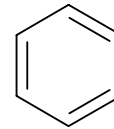
Dewar:



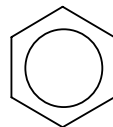
Ladenburg:



Kekulé:



→ Heutzutage wird Benzol oft durch ein regelmäßiges Sechseck mit einem Kreis dargestellt.



Bemerkung:

Man hat ermittelt, dass die C-C-Bindungen im Benzolmolekül 139 pm (Pikometer) lang sind. C-C-Einfachbindungen sind 154 pm und C-C-Doppelbindungen 134 pm lang.

Die Länge der Bindung ist kleiner als bei Einzelbindungen, weil die beiden Kohlenstoffatome aufgrund der sich durchdringenden Orbitale näher zusammen sind. Sie ist weiterhin länger als bei Doppelbindungen, weil die p_z -Orbitale nicht stationär sind, zu beiden Seiten ist eine Durchdringung möglich.

Elektrophile Substitution

Versuch:

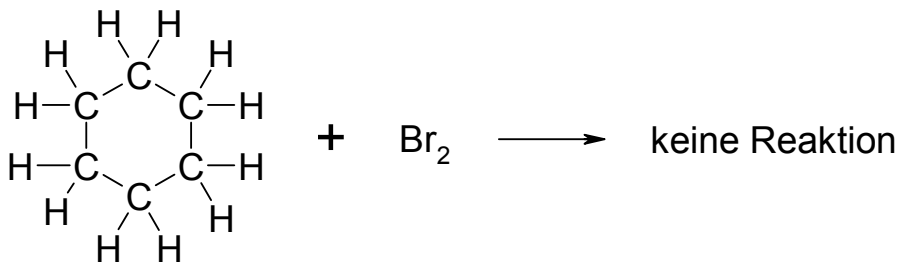
Es wird Brom zu Cyclohexan, Cyclohexen oder Benzol getropft. Nachdem Brom und Benzol zusammengeführt wurden, wird Aluminiumbromid (AlBr_3) hinzugegeben.

Beobachtung:

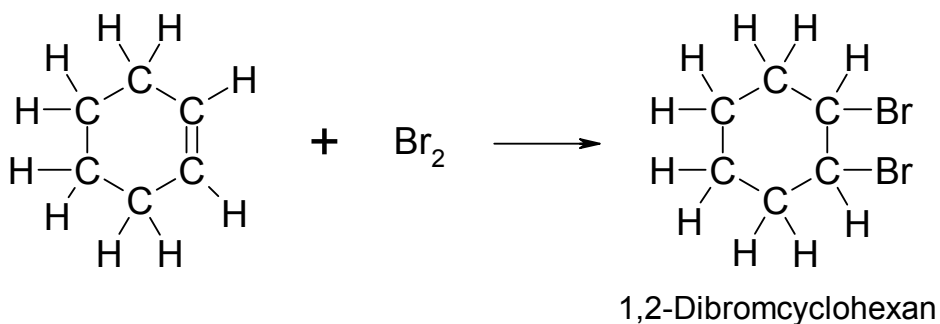
- 1.) Brom und Cyclohexan bilden eine braune Lösung, reagieren allerdings nicht miteinander.
- 2.) Brom und Cyclohexen reagieren heftig; die Lösung entfärbt sich.
- 3.) Brom und Benzol reagieren nicht, bilden aber eine braune Lösung.
- 4.) Nach Zugabe von AlBr_3 läuft eine Reaktion ab; ein Farbumschlag von braun nach hellgelb ist zu beobachten.

Erklärung:

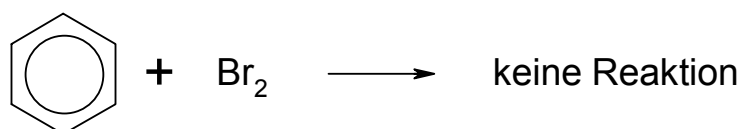
- 1.) Cyclohexan geht keine Substitutionsreaktion mit Brom ein (Ausnahme: Radikalische Substitution mit UV-Licht):



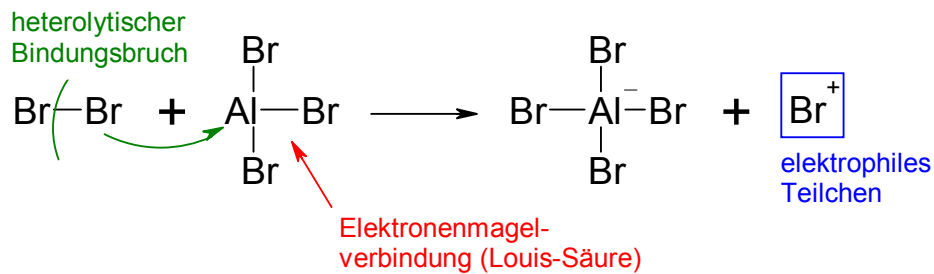
- 2.) Cyclohexen geht eine Additionsreaktion mit Brom ein (Elektrophile Addition):



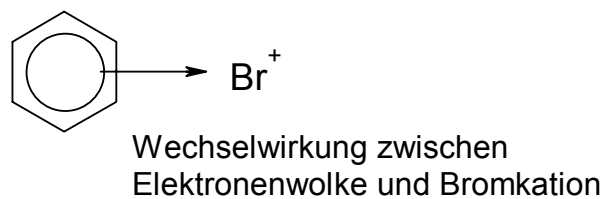
- 3.) Brom und Benzol reagieren nicht, weil kein elektrophiles Teilchen vorhanden ist, da das Brommolekül nicht gespalten wurde:



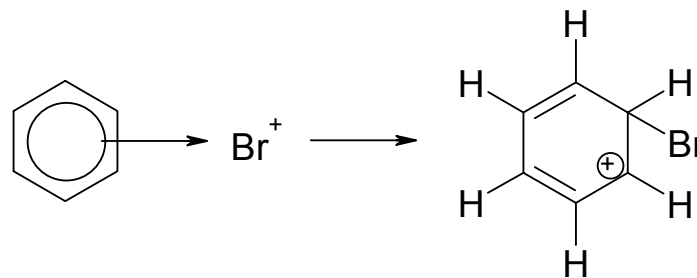
4.) Das Aluminiumbromid und das Brom reagieren zusammen, so dass ein positiv geladenes Bromion entsteht:



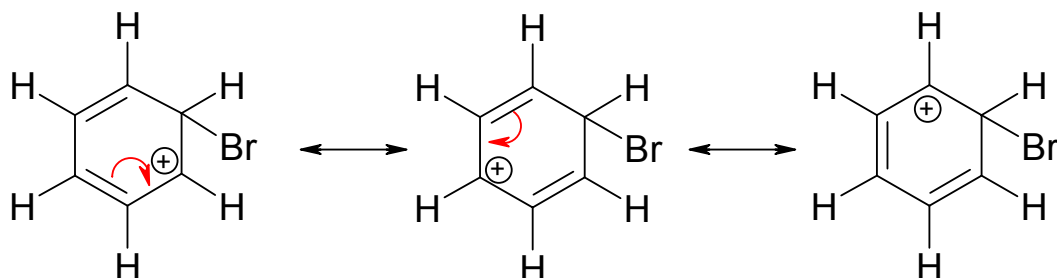
Das Br^+ -Ion greift als elektrophiles Teilchen die π -Elektronenwolke an (Bildung des π -Komplexes):



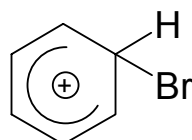
Das Bromkation bindet sich an ein C-Atom des Benzolmoleküls:



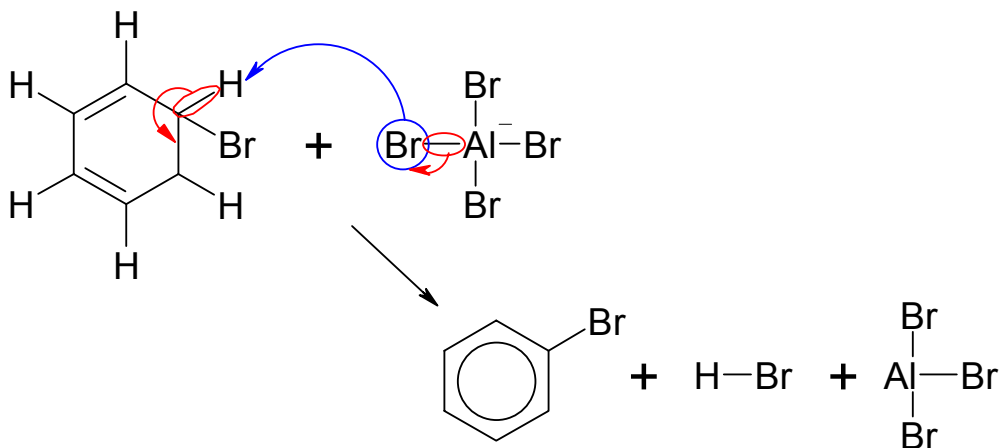
Die Delokalisierung wird teilweise aufgehoben, weil an diesem Kohlenstoffatom nun eine sp^3 -Hybridisierung vorliegt. Da das Bromion über ein σ -Bindung an das C-Atom gebunden ist, liegt nun ein sogenannter σ -Komplex vor. Seine Grenzformeln sind:



Da die positive Teilladung delokalisiert ist, ist der σ -Komplex stabilisiert. Eine weitere Darstellungsform des σ -Komplexes ist:



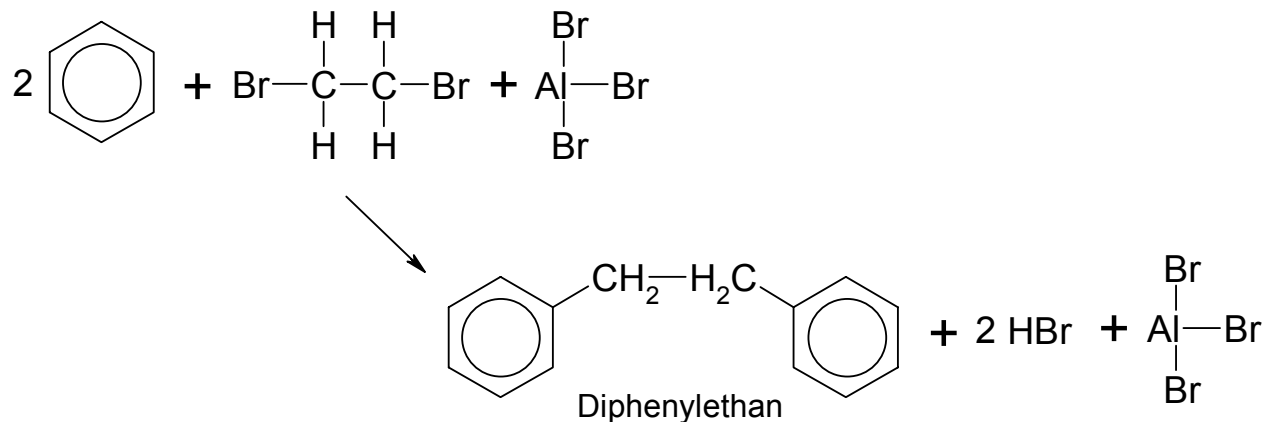
Das positiv geladene Teilchen reagiert nun unter Abspaltung eines Protons mit dem AlBr_4^- :



Die Produkte sind, der Reihenfolge entsprechend, Brombenzol, Bromwasserstoff und Aluminiumbromid, wobei Aluminiumbromid der Katalysator ist. Diese Bromierung von Benzol, die unter Einfluss eines Katalysators abläuft, nennt man *elektrophile Substitution*.

Ein weiteres Beispiel ist die Synthese von Diphenylethan:

Man lässt Benzol mit Dibrommethan reagieren. Der Katalysator ist wieder Aluminiumbromid. Die Gesamtreaktion lautet:

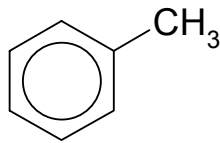


Bemerkung:

Tritt Benzol in Verbindungen auf, kann es vorkommen, dass es als „phenyl“ in den Namen eingeht. Beispiel sind Diphenylethan (Ethylidibenzol), Phenylmethan (Toluol, Methylbenzol) oder auch 2-Phenylpropan (Cumol).

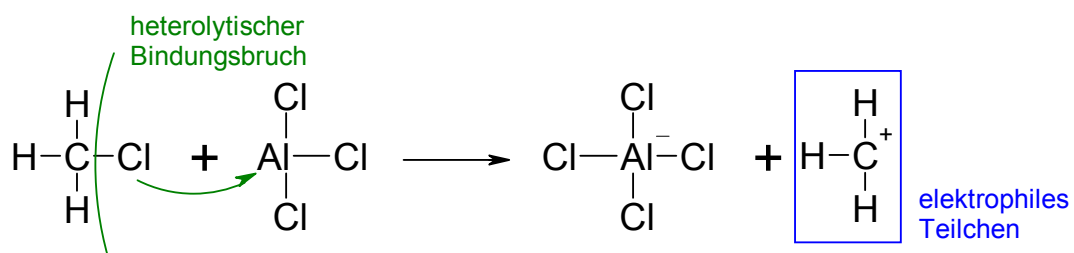
Friedel-Crafts-Alkylierung

Um Toluol zu synthetisieren, verwendet man die Friedel-Crafts-Alkylierung.

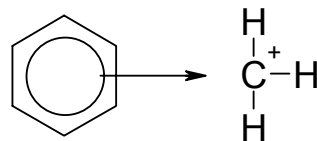


Dabei reagieren Chlormethan und Benzol unter der katalysierenden Wirkung von Aluminiumchlorid.

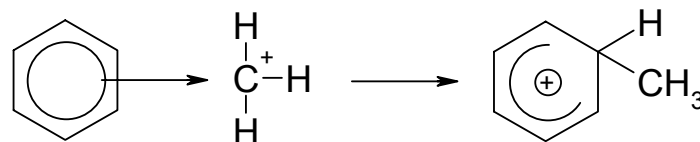
1.) Bildung des elektrophilen Teilchens:



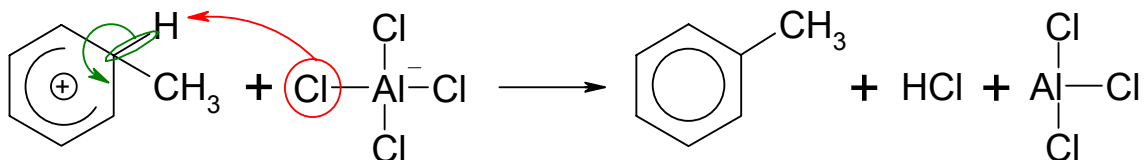
2.) Bildung des π -Komplexes:



3.) Bildung des σ -Komplexes:



4.) Rückbildung des aromatischen Systems:



→ Toluol ist ein Zwischenprodukt in technischen Synthesen von z.B. Trinitrotoluol (TNT).

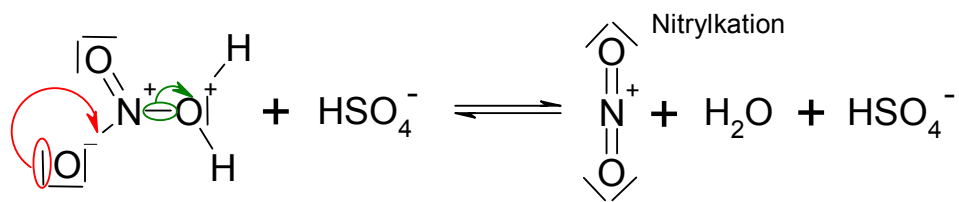
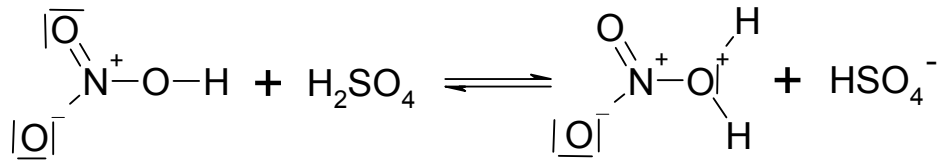
Bemerkung:

Durch Substitution von Wasserstoffatomen im Benzolmolekül lassen sich gezielt Abkömmlinge des Benzols, *Benzolderivate*, gewinnen, die wichtige Ausgangsstoffe für Arzneimitteln, kunst- und Farbstoffe sind.

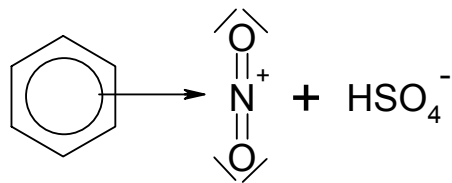
Nitrierung von Benzol

Das sehr giftige Nitrobenzol wird aus Benzol und einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnen.

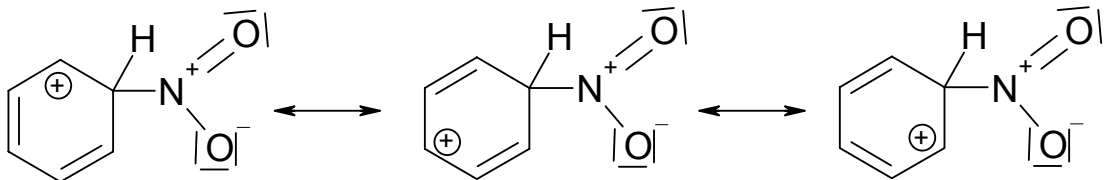
1.) Herstellung des elektrophilen Teilchens (NO_2^+):



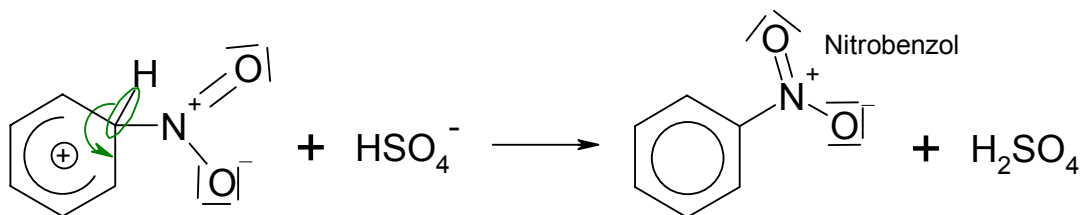
2.) Bildung des π -Komplexes:



3. Bildung des σ -Komplexes:



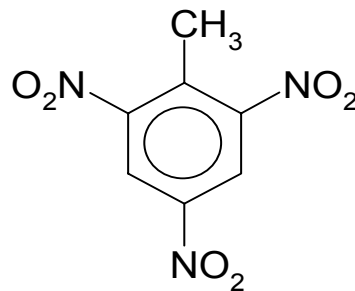
4. Rückbildung des aromatischen Systems:



→ Durch Reduktion der Nitrogruppe entsteht aus Nitrobenzol Aminobenzol (Anilin). Anilin ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Synthese von Farbstoffen.

Bemerkung: TNT

Trinitrotoluol (2,4,6-Trinitro-Toluol) hat die Molmasse $227,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und den Siedepunkt $80,98^\circ\text{C}$. Seine Summenformel ist $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$:



Um TNT zu synthetisieren, muss Toluol (Methylbenzol) dreimal mit immer stärkeren Nitriersäuren bei immer höheren Temperaturen nitriert werden.

Aromatische Systeme

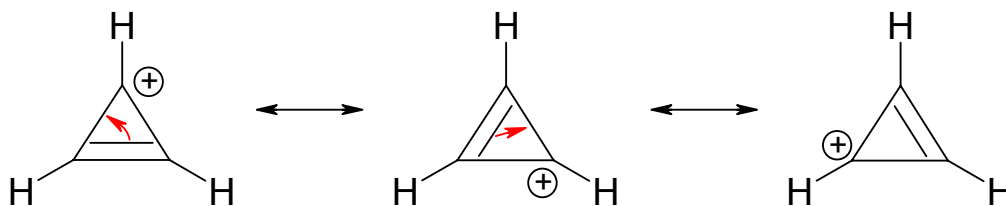
Früher hat man Stoffe, die meist pflanzlicher Herkunft sind, als „aromatisch“ bezeichnet, wenn sie einen angenehmen Geruch hatten. Später sprach man von Benzol und Benzolderivaten bzw. Stoffen, die dem Benzol in ihren Eigenschaften ähneln.

Da Aromata viele gemeinsame Eigenschaften haben, die im Aufbau der Teilchen begründet sind, charakterisiert man sie mit ihrem Teilchenaufbau und ihrer Elektronenverteilung.

Bei Teilchen mit ebenem oder nahezu ebenem Ring und einer ringförmig geschlossenen π -Elektronenwolke liegt der aromatische Zustand vor. Zur Ausbildung eines solchen delokalisierten Elektronensystems sind insgesamt $4n + 2$ π -Elektronen mit $n = 0, 1, 2, \dots$ (Hückelsche Regel) erforderlich.

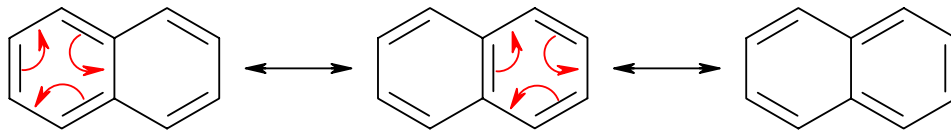
→ Eine Delokalisierung ist nur dann möglich, wenn sich Grenzformeln zeichnen lassen, in denen konjugierte Doppelbindungen vorliegen.

Beispiel: $n = 0 \rightarrow 2$ π -Elektronen

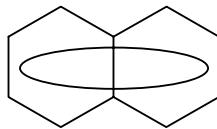


Das Cyclopropenylum-Kation ist der kleinstmögliche Aromat, ist aber nicht sonderlich stabil. Weiterhin ist wegen der sp^2 -Hybridisierung keine weitere Bindung am C^+ möglich.

Beispiel: $n = 2 \rightarrow 10 \pi$ -Elektronen

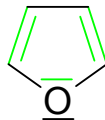


→ Dieser Stoff wird Naphthalin genannt. Analog zur modernen Schreibweise von Benzol schreibt man auch:



Beispiel: Furan

Furan ist ein Heteroaromat, da statt eines Kohlenstoffatoms ein Sauerstoffatom im Ring vorhanden ist:



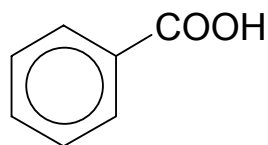
Da es die Hückelsche Regel ($n = 5$) erfüllt, gehört auch Furan zu den Aromaten.

Bemerkung:

Die elektrophile Substitution ist ein weiteres Kriterium für den aromatischen Zustand.

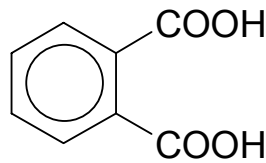
Aromatische Carbonsäuren

1.) Benzoesäure (C_6H_5COOH):



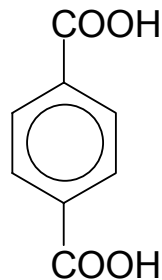
Benzoessäure (E 210) ist ein für Mikroorganismen sehr giftiger, schlecht wasserlöslicher Stoff, der für den Menschen in geringen Mengen unschädlich ist. Es kann weiterhin Allergien auslösen und belastet den Leberstoffwechsel. Benzoesäure wird zur Konservierung von saurem Obst und Gemüse sowie geräuchertem Fisch verwendet.

2.) Phthalsäure ($C_6H_4(COOH)_2$):



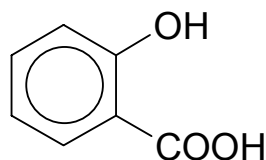
Phthalsäure ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der zur Herstellung von Farbstoffen, Kunststoffen und als Weichmacher für Kunststoffe verwendet wird.

3.) Terephthalsäure ($C_6H_4(COOH)_2$):



Das weiße kristalline Pulver ist brennbar und kann in fein verteilter Form an der Luft explodieren. Es ist ein wichtiger Ausgangsstoff für Kunstfasern.

4.) Salicylsäure ($C_6H_4OHCOOH$):



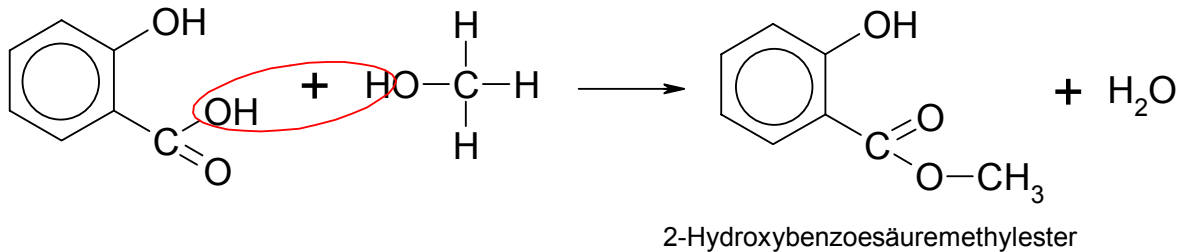
Die Salicylsäure besteht aus feinen, farb- und geruchlosen, kratzend süßsauerlich schmeckenden Kristallen, die sich bei Lichteinwirkung umfärben. Salicylsäure ist schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heißem Wasser. Es löst sich leicht in Ethanol, Ether und Aceton. Salicylsäure ist ein Zwischenprodukt für pharmazeutische Produkte (z.B. Aspirin). Weiterhin wird es u.a. in Salben, zur Konservierung von Tinte, bei der Herstellung von Riechstoffen und als Zwischenprodukt für Farbstoffe verwendet.

Reaktionen der Salicylsäure

Die Salicylsäure kann sowohl mit Säuren, als auch mit Alkoholen Ester bilden, da sie neben der OH- auch eine COOH-Gruppe hat.

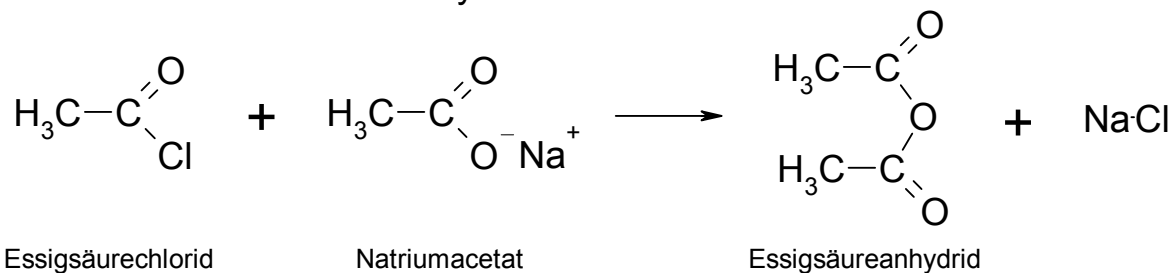
I. Veresterung mit Alkohol:

Ein Beispiel dafür ist die Reaktion von Salicylsäure mit Methanol, die den 2-Hydroxybenzoesäuremethylester als Produkt hat:

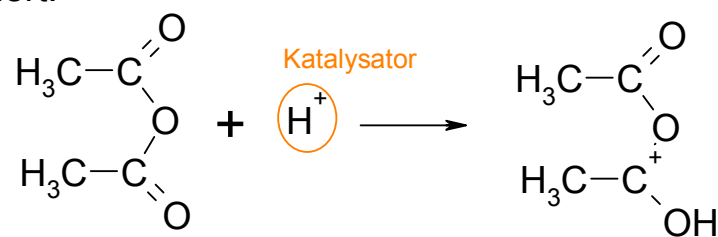


II. Veresterung mit Säure:

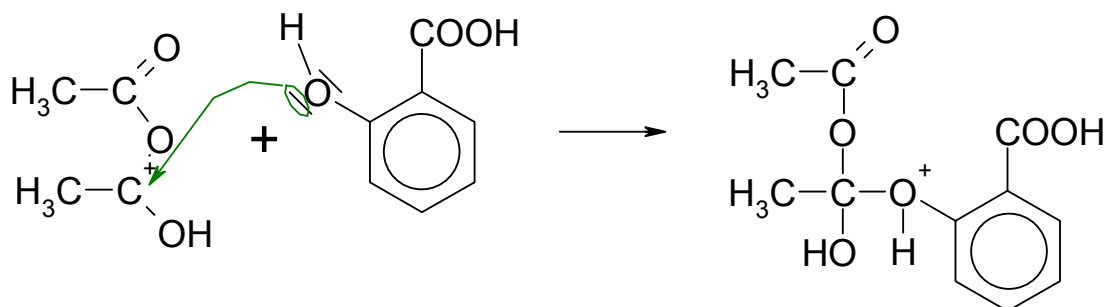
Verestert man Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid, entsteht der Essigsäuresalicylsäureester. Essigsäureanhydrid wird u.a. aus Essigsäurechlorid und Natriumacetat synthetisiert:



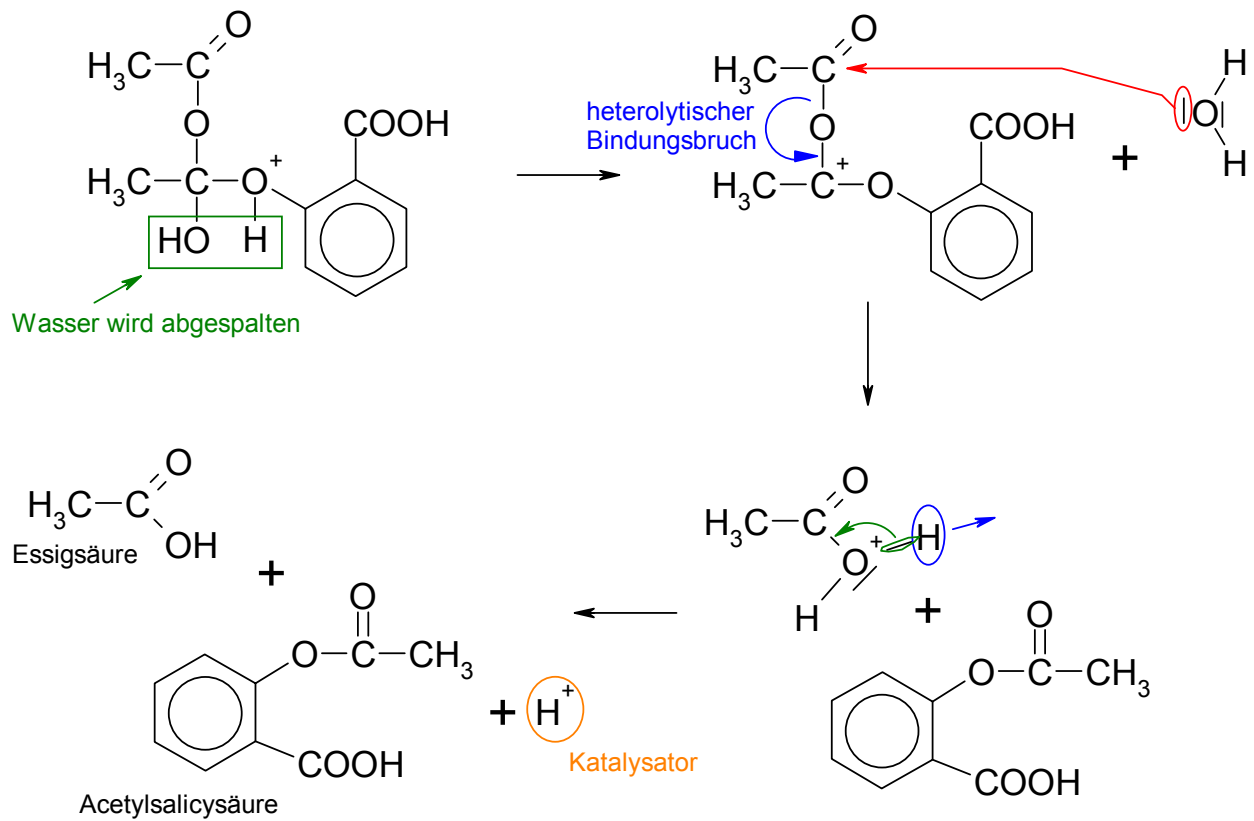
Damit die Reaktion ablaufen kann, wird ein Stoff hinzu gegeben, der ein Proton beisteuert:



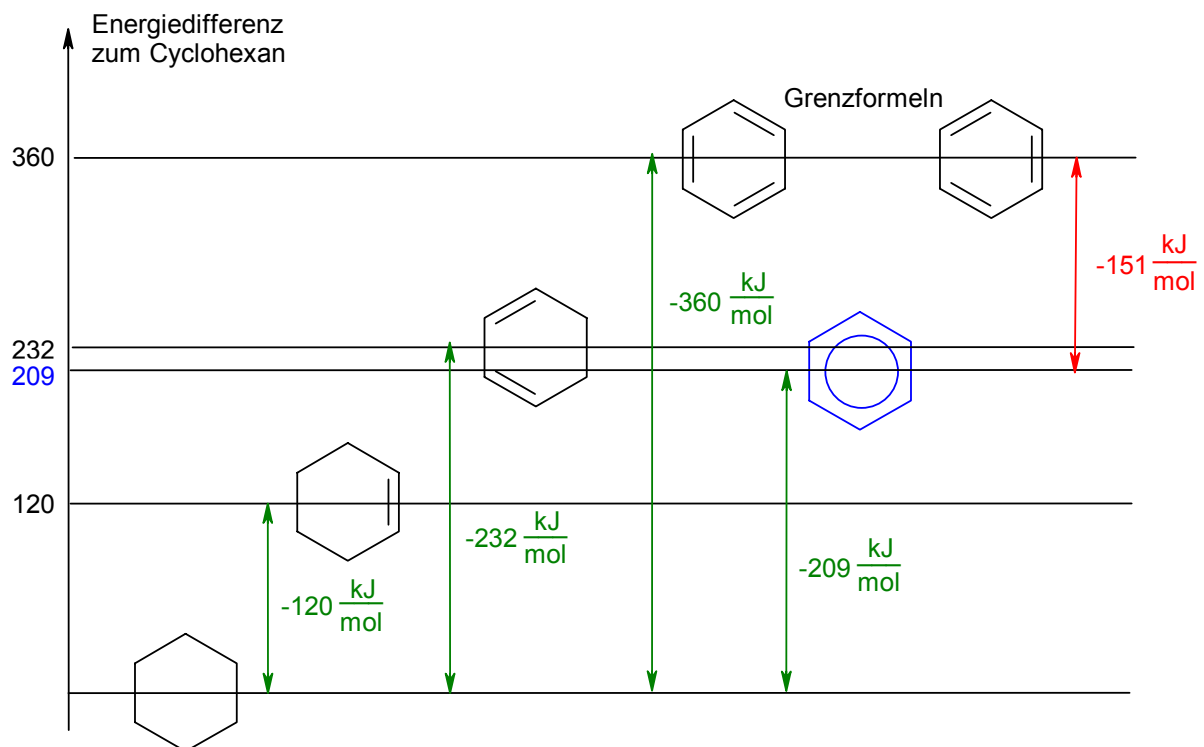
Dabei ist es irrelevant, ob das obere oder untere C-Atom positiv geladen ist. Diese positive Bindung zieht die polare OH-Gruppe der Salicylsäure an:



Der weitere Reaktionsverlauf sieht wie folgt aus:



Mesomerieenergie des Benzols

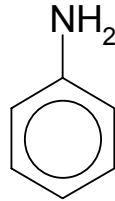


Benzol ist um $151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energieärmer, als die Grenzformeln erwarten lassen. Diese Energiedifferenz ist die Mesomerieenergie des Benzols.

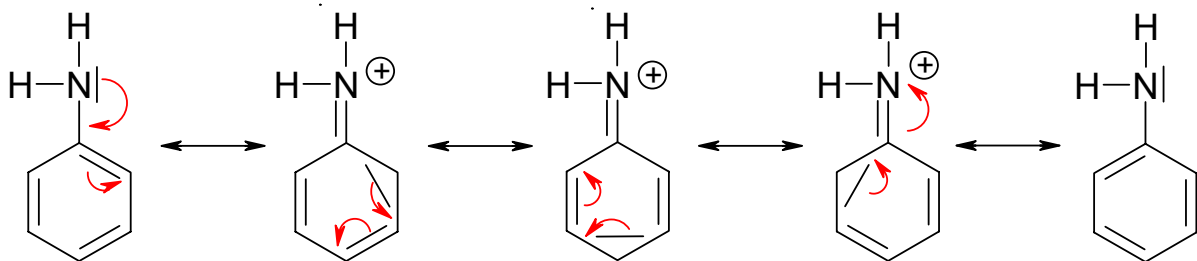
Phenol und Anilin – Zwei Derivate (Abkömmlinge) des Benzols

1.) Anilin:

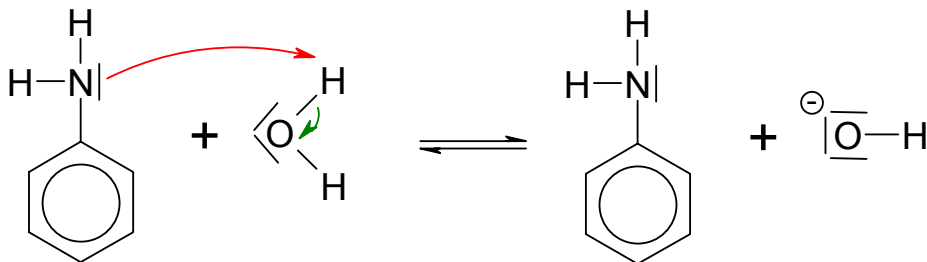
Anilin ist eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit, die bei 18°C siedet. Weiterhin wirkt es als starkes Gift, das durch Einatmen der Dämpfe oder durch die Haut aufgenommen werden kann.



Das freie Elektronenpaar der Aminogruppe wird mit in die Delokalisation des Benzolringes einbezogen; es können folgende Grenzformeln gezeichnet werden:



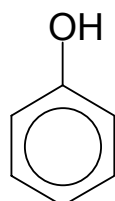
Anilin gehört zu den Aminen und bildet somit in Wasser eine alkalische Lösung. Allerdings steht das freie Elektronenpaar der Aminogruppe nicht so leicht für die Bindung eines Protons zur Verfügung wie sonst, da es in die Mesomerie des Anilins einbezogen ist:



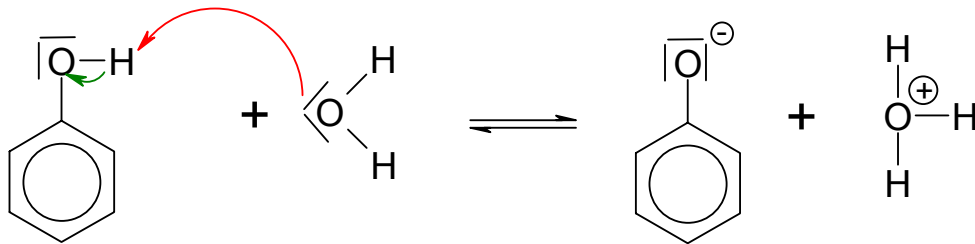
Somit ist eine Lösung von Anilin in Wasser nur schwach basisch.

2.) Phenol:

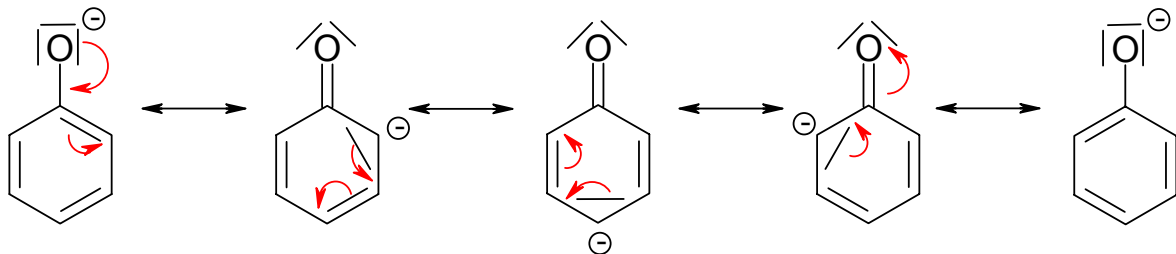
Phenol ist ein kristalliner Feststoff, der bei 41°C schmilzt und nach Teer riecht. Auch Phenol ist giftig; es wird vor allem durch die Haut aufgenommen.



Es ist mittelmäßig in Wasser löslich: Eine wässrige Phenollösung ist schwach sauer:



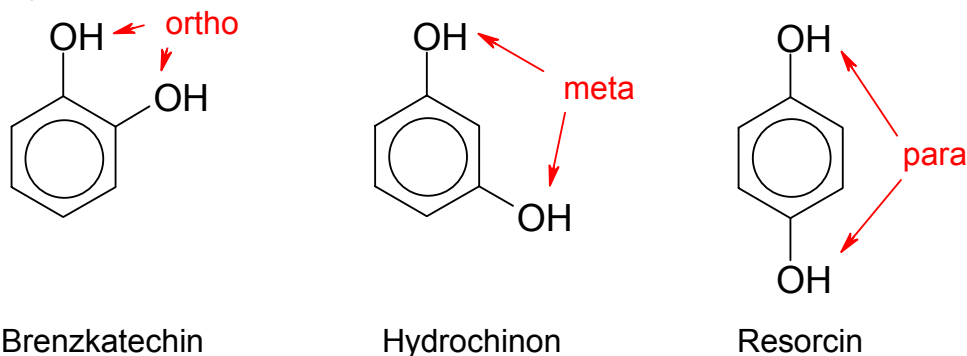
Der Grund, weswegen Phenol saure Eigenschaften hat (und Ethanol z.B. nicht), ist beim Phenolation zu suchen. Dieses Ion ist die zurückbleibende konjugierte Base, nachdem das Phenol ein Proton abgegeben hat. Die negative Ladung ist nun nicht allein auf das Sauerstoffatom konzentriert, sondern über den ganzen Ring delokalisiert:



In einem Ethanolation ist die negative Ladung stationär auf dem Sauerstoffatom, so dass eine stärkere Base als das Phenolation ist. Daraus folgt, dass das Phenol eine stärkere (obwohl schwache) Säure als Ethanol ist.

Redoxverhalten von Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon

Diese drei Stoffe sind Isomere des Dihydroxybenzols; sie unterscheiden sich allen in der Stellung der zweiten OH-Gruppe. So kann man für Brenzkatechin ebenfalls den Namen 1,2-Dihydroxybenzol, für Resorcin den Namen 1,3-Dihydroxybenzol und für Hydrochinon den Namen 1,4-Dihydroxybenzol verwenden:



Um zu verdeutlichen, um welche der drei Stellungen es sich handelt, kann man die Zahlenangabe durch den Anfangsbuchstaben der entsprechenden Stellung ersetzen (z.B. m-Dihydroxybenzol).

Versuch:

Das Redoxverhalten der drei Stoffe kann man zum Beispiel mit Tollens-Reagenz überprüfen.

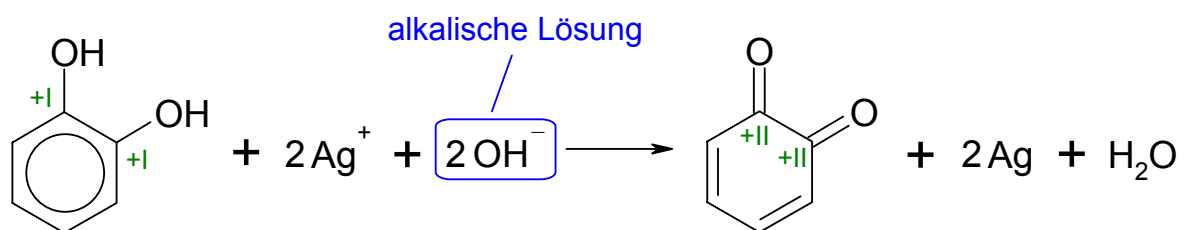
Beobachtung

Es tritt bei Brenzkatechin und Hydrochinon ein schwarzer Niederschlag auf. Bei Resorcin entsteht eine rötliche Lösung.

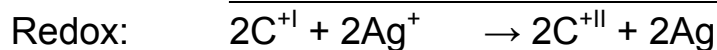
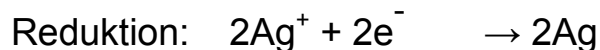
Erklärung:

Beim Tollens-Versuch tritt der Silberdiaminkomplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ auf; für die Erklärung genügt jedoch Ag^+ .

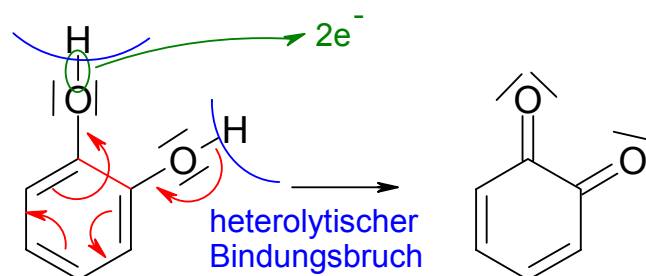
1.) Brenzkatechin:



Das entsprechende Redoxsystem lautet:

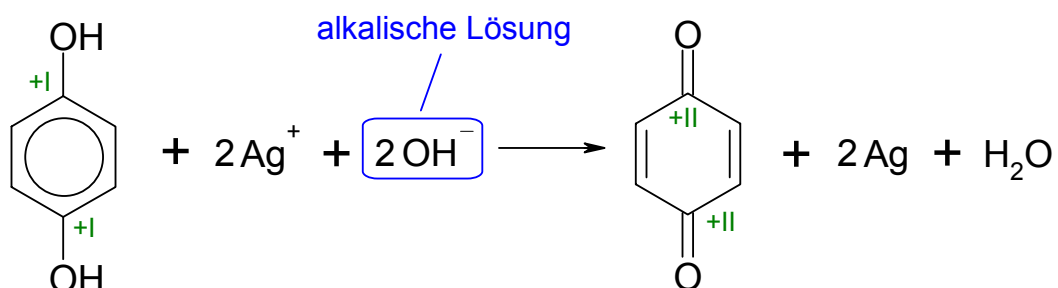


Will man genau verstehen, warum die Oxidation abläuft, muss man sich die Elektronenwanderung im Ringsystem angucken:



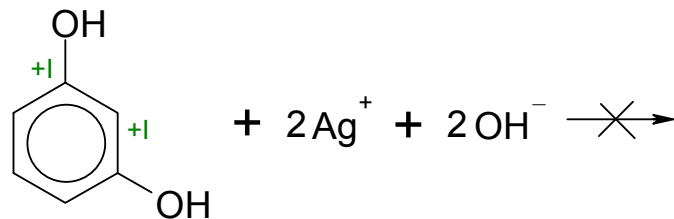
2.) Hydrochinon:

Die Erklärung zu Hydrochinon verläuft analog:

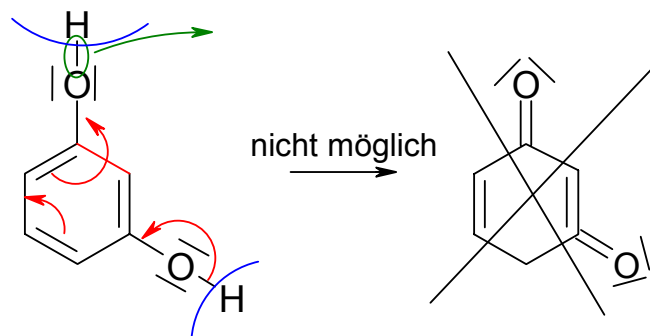


Der entstandene Stoff heißt Chinon. Das Hydrochinon wird als fotografischer Entwickler verwendet, weil es leicht oxidierbar ist.

3.) Resorcin:



In diesem Fall läuft keine Oxidation ab, weil sich kein konjugiertes Doppelbindungssystem (ein System, in dem sich Einfach- und Doppelbindungen abwechseln) ausbilden kann:



→ Das Redoxverhalten hängt *maßgeblich* von der Stellung der Hydroxygruppen ab.

Zweitsubstitution

Versuch:

941 mg Phenol werden in 10 ml von 96%igem Ethanol gelöst. Von dieser ethanolischen Lösung wird 1 ml in ein Reagenzglas gefüllt. Dazu werden 15 Tropfen Salpetersäure (HNO_3) gegeben.

Beobachtung:

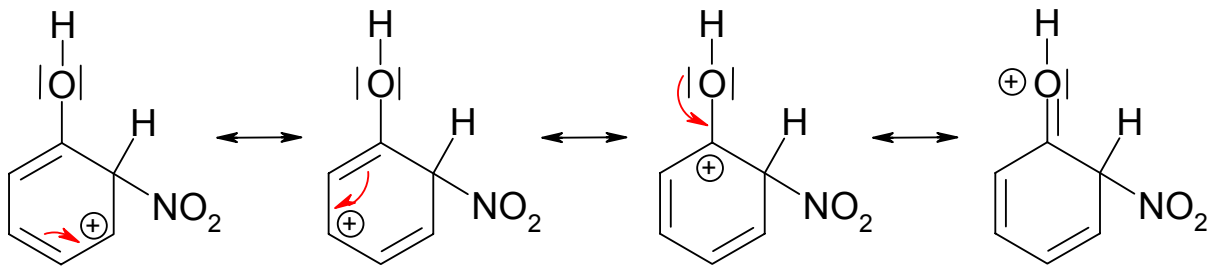
Die Lösung verfärbt sich sofort gelborange. Nach ca. einer halben Minute schlägt die Farbe nach dunkelorange und nach 1 Minute nach rot um.

Ergebnis:

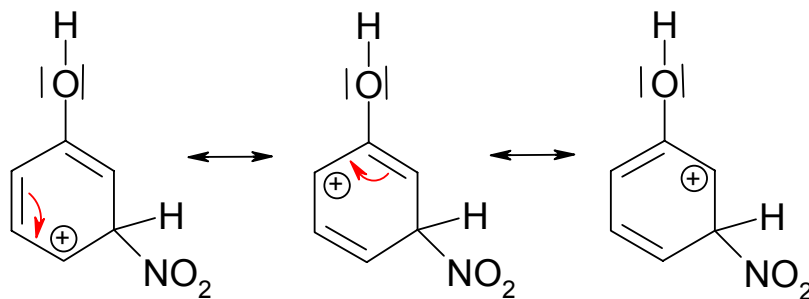
Das Produkt ist Nitrophenol: Es liegt ein Gemisch mit 35% o-Nitrobenzol und 15% p-Nitrobenzol vor. Die dritte Variante, m-Nitrobenzol, tritt mit 0% auf.

→ Anscheinend gibt es „bevorzugte Andockstellen“ des elektrophilen Teilchens.

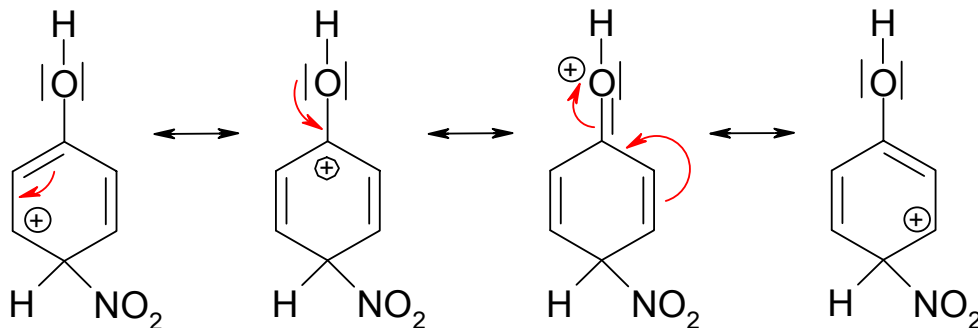
Entscheidend für den Ort der Zweitsubstitution ist die Stabilität des σ -Komplexes. Wird das elektrophile Teilchen in o-Stellung gebunden, so hat der σ -Komplex 4 Grenzformeln:



Für den theoretischen Fall, dass das Teilchen in m-Stellung gebunden wird, liegen 3 Grenzformeln des σ -Komplexes vor:



Wenn das Teilchen in p-Stellung gebunden wird, liegen wiederum 4 Grenzformeln des σ -Komplexes vor:



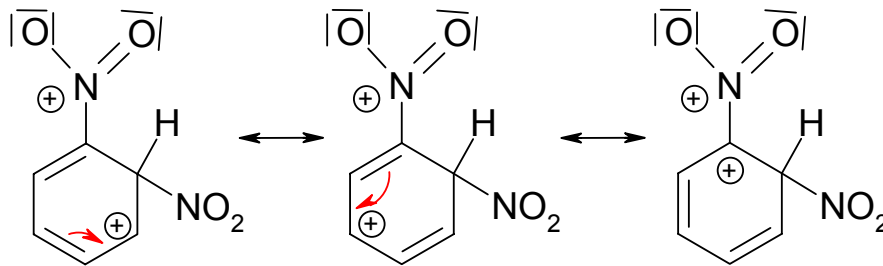
Der σ -Komplex ist umso stabiler, je mehr Grenzformeln sich zeichnen lassen. Deswegen werden o- und die p-Stellung bei der Reaktion von Phenol mit Salpetersäure bevorzugt.

Übt der Ersts substituent einen *+M-Effekt* (positiven mesomeren Effekt) aus und dirigiert er den Zweitsubstituenten in *ortho-* oder *para-Position*.

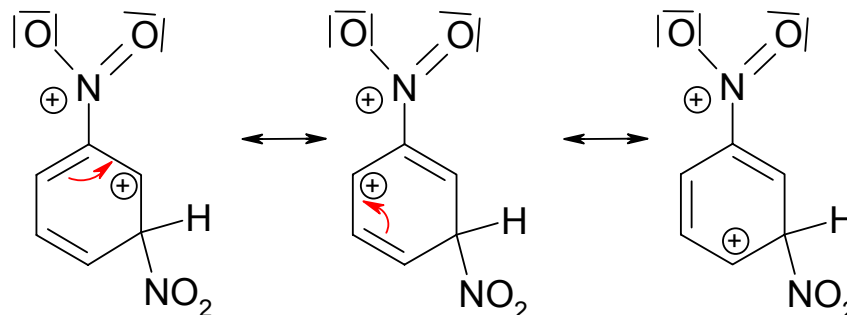
+M-Effekt:

Der Substituent hat ein freies Elektronenpaar, das er für die Mesomerie zur Verfügung stellen kann. Bei +M-Effekten erhöht sich die Elektronendichte des mesomeren Systems

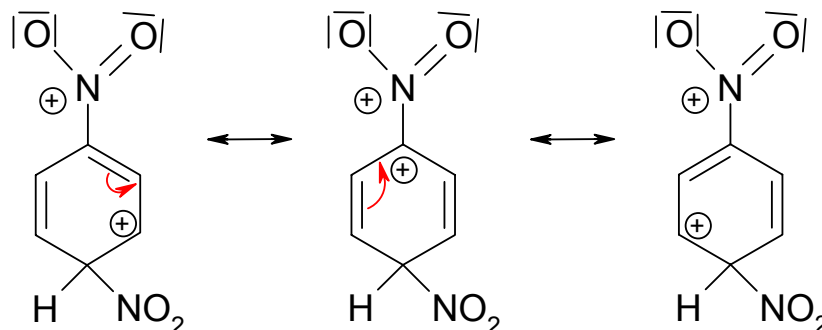
Führt man den gleichen Versuch mit Nitrobenzol anstelle von Phenol durch, erhält man Dinitrobenzol vorzugsweise in der *m*-Stellung. Auch in dieser Situation ist die Stabilität des σ -Komplexes ausschlaggebend für den Ort der Zweitsubstitution. Wird das elektrophile Teilchen in *o*-Position gebunden, lassen sich folgende Grenzformeln zeichnen:



Wenn das Teilchen in *m*-Stellung gebunden ist, sieht das wie folgt aus:



Der Angriff in *p*-Stellung läuft ähnlich ab:



Vergleicht man alle Grenzformeln miteinander, so sieht man, dass bei der Bindung des Teilchens in *o*- oder *p*-Stellung jeweils eine Grenzformeln auftaucht, bei der das Stickstoffatom und das benachbarte Kohlenstoffatom jeweils eine positive Ladung haben. Die Häufung gleichartiger Ladungen ist ungünstig und macht den σ -Komplex instabiler.

Übt der Erstsustituent einen *-M-Effekt* aus und dirigiert er den Zweitsubstituenten in *meta-Position*.

-M-Effekt:

Der Substituent hat eine Elektronenpaarlücke, sodass er dem mesomeren System Elektronenpaare entzieht. Bei *-M-Effekten* verringert sich die Elektronendichte des mesomeren Systems.