

Untersuchungen zur Acidität und Reaktivität von Aromaten

Projektarbeit eines Leistungskurses

13. Jahrgang

MARTIN RATERMANN

Liebfrauenschule Vechta
49377 Vechta

Unser Kursunterricht beginnt mit ausführlichen kinetischen Untersuchungen (Schülerexperimente) mit dem Ziel, Reaktionsmechanismen aufzuklären. /1, S. 28/ Dabei wird besonderer Wert auf die Beurteilung von Substituenteneffekten gelegt. Als zur Bromierung der Salicylsäure ein einfaches Experiment veröffentlicht wurde, das eine gefahrlose Erarbeitung der Kinetik 2. Ordnung und des Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution ermöglichte /2, S. 13 f./, setzen wir dies sofort erfolgreich im Unterricht ein.

Aufgrund der Bromierungsgeschwindigkeit der Salicylsäure nahmen wir an, daß auch andere Phenolderivate mit einem elektronenziehenden Substituenten eine geeignete Reaktivität haben könnten. Als geeignet erwiesen sich die für Schülerexperimente relativ unbedenklichen Hydroxybenzoesäuren, Hydroxynitrile und Nitrophenole. Unser Ziel war es, die – möglichst auch positionsabhängigen – Substituenteneffekte nachzuweisen. Wir gingen von einem Einfluß auf Acidität und Reaktivität der Aromaten aus.

Als sehr geeignetes Verfahren stellte sich die Photometrie heraus, unter anderem deshalb,

weil mit sehr geringen Substanzmengen gearbeitet werden konnte. Versuche, Methanol durch unbedenklichere Lösungsmittel zu ersetzen, schlugen fehl. Alle Experimente wurden unter dem Abzug durchgeführt, die eingesetzten Substanzmengen (jeweils wenige ml Lösung) blieben gering, und Methanol ließ sich durch Destillation problemlos zurückgewinnen. Brom wurde nur in 0,04 molarer methanolischer Lösung verwendet.

Die Untersuchungen erfolgten zum größten Teil während des Kursunterrichtes. Als sich bemerkenswerte Ergebnisse abzeichneten, wuchs das Interesse an einer umfassenderen Erarbeitung mit dem Ziel, eine abgeschlossene Arbeit zu erstellen. Weitergehende Untersuchungen wurden an einigen Nachmittagen durch den gesamten Kurs arbeitsteilig in Kleingruppen durchgeführt. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgte im Plenum.

Wasserlöslichkeiten und Aciditäten

Zur Untersuchung wurden jeweils etwa 2 g Substanz in reichlich 50 ml Wasser gegeben. Dann wurde über Nacht mittels Magnetrührern gerührt und anschließend filtriert. So entstanden kaltgesättigte Lösungen. Titriert wurde mit Natronlauge der Konzentrationen 0,1 mol/l (o-Verbindungen) bzw. 1 mol/l (m- und p-Verbindungen). Die Titrationskurven (Abb. 1a ... d) ermöglichten die Bestimmung der Konzentrationen und pKs-Werte.

Auswertung der Titrationskurven: Zunächst wurden die Konzentrationen der Säuren in den gesättigten Lösungen bestimmt. Dazu ermittelten wir den Verbrauch an Natronlauge bis zum ersten Äquivalenzpunkt, um dann nach

Tab. 1 Schmelztemperaturen, Wasserlöslichkeiten und Aciditäten der untersuchten Verbindungen, in Klammern Literaturwerte (Löslichkeiten /3, S. 1075/, Temperaturen und Aciditäten /4/)

Substanz	t_m [°C]	Löslichkeit in mol/l	Löslichkeit in g/100g Wasser	pK_{s_1}	pK_{s_2}
2-Hydroxybenzoesäure	(159)	0,012	0,15	2,78 (2,97)	(13,59)
3-Hydroxybenzoesäure	(202-3)	0,086	1,04	3,9 (4,08)	10,6 (9,9)
4-Hydroxybenzoesäure	(215)	0,046	0,58	4,4 (4,58)	9,7 (9,4)
2-Nitrophenol	(45-6)	0,014	0,19 (0,2)	7,2 (7,22)	-
3-Nitrophenol	(97)	0,097	1,25 (1,35)	8,3 (8,38)	-
4-Nitrophenol	(115)	0,119	1,53 (1,65)	7,1 (7,15)	-
Phenol				(9,9)	-
Benzoessäure				(4,2)	-

$$c_{\text{Säure}} = V_{\text{Lauge}} \cdot c_{\text{Lauge}} / V_{\text{Säure}}$$

die Säurekonzentrationen zu berechnen. Für schwache Säuren HA (mit $pK_s > 4$) läßt sich die Eigendissoziation vernachlässigen. Am Halbäquivalenzpunkt gilt folglich mit hinreichender Genauigkeit:

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-] \Rightarrow \text{pH} = pK_s.$$

Bis auf Salicylsäure ließen sich die pK_s -Werte durch Ablesen der pH -Werte an den jeweiligen Halbäquivalenzpunkten bestimmen. Der sehr hohe pK_s -Wert der Salicylsäure läßt sich nicht durch Titration ermitteln. Hier wurde auf den Literaturwert zurückgegriffen. Salicylsäure ist bezogen auf die erste Protolysestufe keine schwache Säure, so daß der pK_{s1} -Wert unter Verwendung der Anfangskonzentration und des pH -Wertes der Salicylsäurelösung bestimmt werden mußte. Es gilt:

$$K_s = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}] \text{ mit: } [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/l} = 10^{-2,43} \text{ mol/l} \text{ und } [\text{HA}] = (0,086 \cdot 10^{-2,43}) \text{ mol/l}$$

$$K_s = 0,00168 \text{ mol/l}; pK_s = 2,78$$

Deutung der Wasserlöslichkeiten

Es fällt auf, daß die beiden o-Verbindungen sich sehr viel schlechter in Wasser lösen als die m- und p-Isomeren. Die für diese überwiegend unpolaren Substanzen erwartungsgemäß geringen Wasserlöslichkeiten sind dann höher, wenn sich zwischen deren Seitenketten und Lösungsmittelmolekülen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Die o-Verbindungen können im Gegensatz zu ihren m- und p-Isomeren intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Dadurch werden die Wechselwirkungsmöglichkeiten mit dem Lösungsmittel reduziert, und die Löslichkeit nimmt ab.

Ein weiteres Indiz für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind die (in diesem Fall der Literatur entnommenen) Daten für die niedrigen Schmelztemperaturen der o-Verbindungen. Auch hier ist die Ausbildung intermolekularer durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen reduziert.

Deutung der Aciditäten

Hydroxybenzoesäuren (erste Protolysestufe)

Die Hydroxybenzoesäuren sind zweiprotonige Säuren. Die Carboxylgruppe ist sehr viel acider als die Hydroxylgruppe. Die erste Fra-

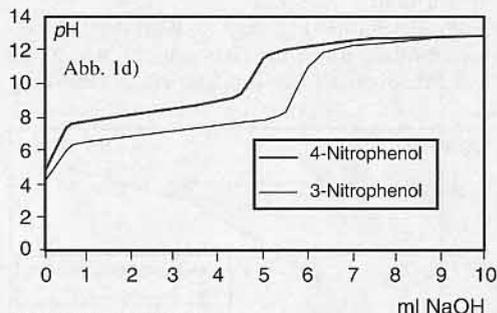
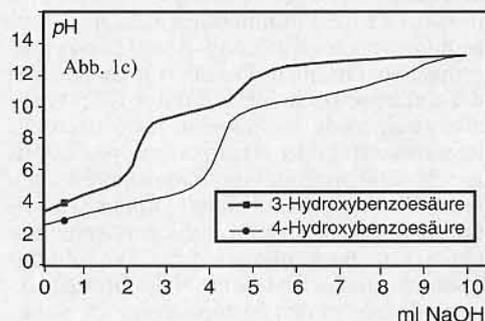
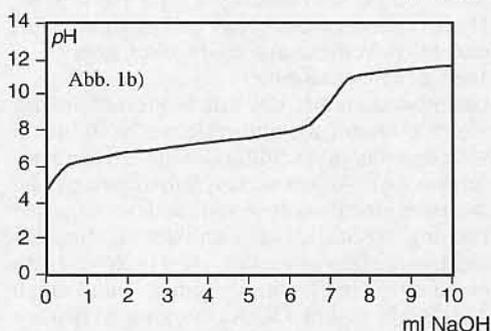
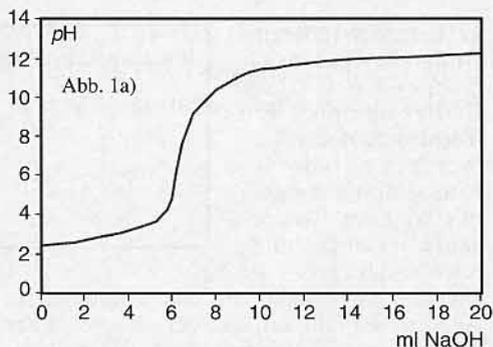


Abb. 1a) Titration der Salicylsäurelösung $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$
 1b) o-Nitrophenollösung; $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$
 1c) m- und p-Hydroxybenzoesäurelösungen $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$
 1d) m- und p-Nitrophenollösungen $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$

ge lautet: Wie beeinflusst die Hydroxylgruppe die Acidität der Carboxylgruppe? Ein Vergleich der pK_{s1} -Werte der Hydroxybenzoesäuren mit dem pK_s -Wert der Benzoesäure ist aufschlußreich. (Abb.2)

Die Ergebnisse erfordern eine differenzierte Analyse. Es fällt auf, daß der pK_{s1} -Wert der Salicylsäure sehr niedrig ist. Der Wert für m-Hydroxybenzoesäure liegt geringfügig unter, der der p-Verbindung etwas über dem pK_s -Wert der Benzoesäure.

Grundsätzlich gilt, daß alle Faktoren, die das Säurerestanon gegenüber dem Säuremolekül stabilisieren, die Acidität erhöhen. Stabilisierend auf das Anion wirken Substituenten, die die nach der Protolyse vorhandene negative Ladung zusätzlich delocalisieren, die also elektronenziehend wirken. Die Hydroxylgruppe ist ein Substituent, der einen $-I$ und einen $+M$ -Effekt ausübt. Die Auswirkungen hängen von der Position der Hydroxylgruppe ab. Der induktive Effekt nimmt mit wachsender Entfernung von der Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppe ab. Offenbar dominiert in m-Position der elektronenziehende induktive Effekt (aciditätssteigernd), während in p-Position der Resonanzeffekt der Hydroxylgruppe das Anion destabilisiert und die Säurestärke herabsetzt. Der mesomere Effekt bleibt in m-Position nahezu unwirksam, weil dort keine negative Ladungshäufung auftritt. Die Verhältnisse entsprechen in bezug auf die Grenzstrukturen denen bei den Nitrophenolen (s. Strukturformeln).

Für den sehr niedrigen pK_{s1} -Wert der Salicylsäure reicht diese Erklärung nicht aus. Nach der Protolyse ist die Tendenz zur Ausbildung

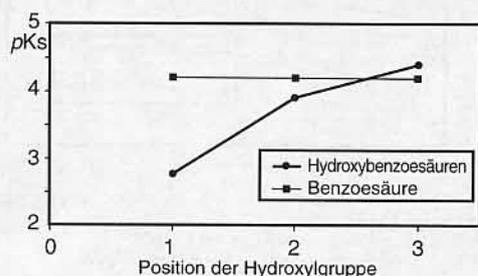
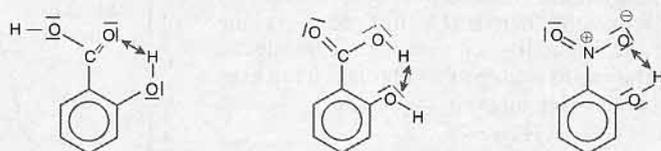


Abb. 2 Aciditäten (pK_{s1}) der Hydroxybenzoesäuren im Vergleich zu Benzoesäure

Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bei o-Phenolderivaten



einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung durch die gesteigerte negative Ladungsdichte am Carboxylatsauerstoff deutlich erhöht. Daraus ergibt sich eine starke Stabilisierung und damit eine deutlich erhöhte Bildungstendenz des Anions, also ein sehr niedriger pK_{s1} -Wert.

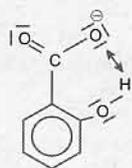
Hydroxybenzoesäuren (zweite Protolysestufe)

Die Protolyse der Hydroxylgruppen wird durch Carboxylatgruppen beeinflusst. Aufschlußreich im Hinblick auf diesen Einfluß ist deshalb der Vergleich der pK_{s2} -Werte mit dem pK_{s1} -Wert des Phenols (Abb. 3).

Ergebnis: o-Hydroxybenzoat hat einen ungewöhnlich hohen pK_{s2} -Wert, die Acidität von m-Hydroxybenzoat entspricht etwa der des Phenols (Literaturwert) oder ist geringfügig niedriger (eigene Werte), p-Hydroxybenzoat ist etwas weniger acide als Phenol.

Die sehr geringe Acidität des Salicylats ist durch starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung erklärbar. Diese stabilisiert hier die Säure (das Salicylatsäure). Bei Abspaltung des zweiten Protons muß die H-Brückenbindung aufgelöst werden, was energetisch ungünstig ist. Dadurch wird das Gleichgewicht deutlich in Richtung Salicylatanion verschoben.

Die Carboxylatgruppe übt einen $+I$ und $-M$ -Effekt aus. In p-Position dominiert der elektronenziehende $-$ und damit aciditätssteigernde $-$ Resonanzeffekt, der in m-Position nahezu unwirksam sein dürfte (vgl. analoge Grenz-



Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung des Salicylats

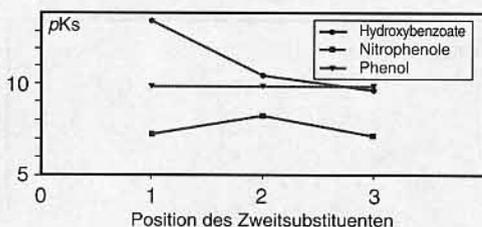


Abb. 3 pK_s -Werte der Hydroxybenzoate und pK_s -Werte der Nitrophenole im Vergleich zu Phenol

strukturen der Nitrophenolate). Der +I-Effekt wirkt sich in m-Position erwartungsgemäß nicht (Literaturwert) oder nur geringfügig (eigene Ergebnisse) aus.

Nitrophenole

Der Vergleich der Aciditäten der Nitrophenole mit der Acidität des Phenols ermöglicht die Analyse der Auswirkungen der Nitrogruppe. Insgesamt läßt sich feststellen, daß die pK_s -Werte durchweg deutlich unter denen des Phenols und der analogen Hydroxybenzoate liegen. Dies ist verständlich, denn die Nitrogruppe ist ein sehr stark elektronenziehender -I-, -M-Substituent. Dadurch wird in allen Fällen das Nitrophenolat stark stabilisiert. Zwar wäre zu erwarten, daß auch in diesem Fall – wie beim Salicylatanion – die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung des o-Nitrophenols dessen Acidität herabsetzt, offenbar dominiert hier aber das Zusammenwirken von gleichgerichtetem induktivem und mesomerem Effekt. Ohne die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung wäre o-Nitrophenol wegen des in dieser Position stärker wirkenden induktiven Effektes der Nitrogruppe vermutlich deutlich acider als die p-Verbindung. Der mesomere Effekt wirkt sich besonders dann aciditätssteigernd aus, wenn die Nitrogruppe in o- oder p-Position zur Hydroxygruppe steht (s. Strukturformeln). Dort

tritt nach der Protolyse eine negative Ladungshäufung auf, die durch die Nitrogruppe teilweise ausgeglichen werden kann. Insofern wird auch die deutlich geringere Acidität der m-Verbindung, bei der dies nicht möglich ist, verständlich.

Reaktivität

Es war zu erwarten, daß die Zweitsubstituenten die Reaktivität der Aromaten in Abhängigkeit von ihrer Natur und ihrer Position am Ring beeinflussen. Aufschluß darüber sollte die kinetische Verfolgung der Bromierungsreaktion geben.

Voruntersuchungen

Absorptionsspektren: Die Bromierungsreaktionen sollten photometrisch verfolgt werden. Zunächst mußte eine geeignete Wellenlänge für die Experimente ausgewählt werden. Dazu wurden Absorptionsspektren aller untersuchten Aromaten gefahren. Für fast alle Verbindungen erschien eine Wellenlänge von 460 nm geeignet, da die methanolische Lösung der Aromaten bei dieser Wellenlänge keine nennenswerte Absorption zeigt, Brom aber stark absorbiert. Insofern war eine selektive Bestimmung der Konzentration von Brom möglich. Für 2-Nitrophenol wurde abweichend bei 500

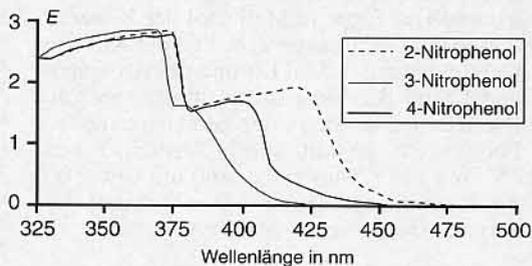
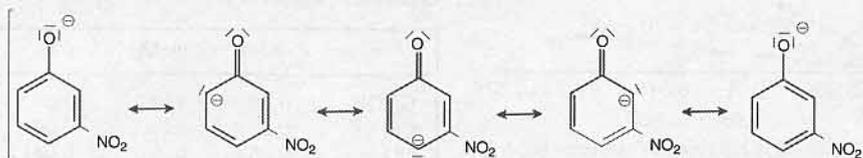
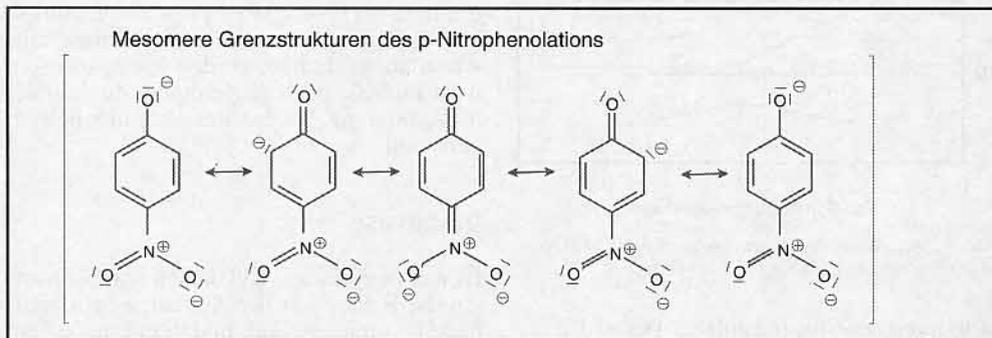


Abb. 4 Absorptionsspektren der Nitrophenole

Mesomere Grenzstrukturen des m-Nitrophenolations





nm gemessen, da diese Verbindung bei 460 nm selbst merklich absorbiert.

Lambert-Beer'sches Gesetz: Für beide Wellenlängen mußte der Zusammenhang zwischen Extinktion und Bromkonzentration in methanolischer Lösung untersucht werden. Es wurden Verdünnungsreihen mit Bromkonzentrationen bis zu 0,02 mol/l angesetzt. Für diesen Konzentrationsbereich wurde die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes bestätigt, das heißt, die Bromkonzentration ist der Extinktion direkt proportional (Abb. 5). Dadurch war die photometrische Konzentrationsbestimmung des Broms bei den folgenden kinetischen Messungen gut möglich.

Kinetische Untersuchungen

Dafür wurden jeweils Lösungen der Aromaten und von Brom in Methanol der Konzentration 0,04 mol/l angesetzt. In einer Küvette wurden jeweils 1,5 ml Lösung des Aromaten und 1,5 ml Bromlösung zusammengegeben. Die Küvette wurde in den Strahlengang des Photometers gestellt, und in Abständen von 15 s bis 1 min wurden bei 460 nm bzw. 500 nm Extinktionswerte zur Bestimmung der Bromkonzentrationen bestimmt.

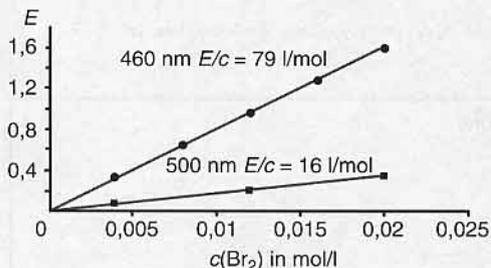


Abb. 5 E/c -Diagramm für Brom in Methanol bei 460 nm und 500 nm

Auswertung der Daten

Aus dem Vorunterricht waren Kinetiken 1., pseudo-1. und 2. Ordnung und deren Nachweis bekannt. Für elektrophile aromatische Substitutionen findet man häufig einen geschwindigkeitsbestimmenden bimolekularen Schritt (Bildung des Sigma-Komplexes). Da für die Bromierung von Salicylsäure bereits eine Kinetik 2. Ordnung in der Literatur beschrieben und im Unterricht überprüft worden war, lag nahe, diese Kinetik auch für die anderen Verbindungen anzunehmen. Sie läßt sich dadurch nachweisen, daß das $1/c$ - t -Diagramm eine Gerade mit dem Steigungsfaktor k (Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung) ergibt. Alternativ ist der Nachweis (wenn, wie hier, die Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner identisch sind) dadurch möglich, daß das v/c^2 -Diagramm eine Ursprungsgerade ergibt. Beide Verfahren kamen zur Anwendung und ergaben für uns zweifelsfrei, daß zumindest in den Anfangsphasen der Reaktionen für einige Minuten reine Kinetiken 2. Ordnung vorliegen.

Zunächst wurden c/t -Diagramme erstellt, die u.a. dazu dienen sollten, einen ersten Eindruck vom Reaktionsverlauf zu erhalten und die Meßreihen auf sofort erkennbare Unregelmäßigkeiten hin zu überprüfen. Als Beispiel seien die Ergebnisse für die Bromierung der Hydroxybenzoesäuren angeführt (Abb. 6).

Tab. 2 Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Bromierungsreaktion in $l/mol \cdot s$

	ortho	meta	para
COOH	0,88	1,68	0,69
CN	0,2	0,059	0,041
NO ₂	0,054	0,029	0,041

Anschließend wurden $1/c$ / t -Diagramme (Abb. 7a ... c) erstellt, mit denen die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ermittelt werden konnten. Die alternative Auswertungsmethode über v/c^2 -Diagramme führte zu vergleichbaren Ergebnissen.

Ergebnisse: Erwartungsgemäß reagierten die Phenolderivate mit Brom unterschiedlich schnell nach einer Kinetik 2. Ordnung. (Tab. 2, angegeben sind jeweils Art und Position des Zweitsubstituenten).

Deutung der Ergebnisse

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten der Drittsubstitution von der Art des Zweitsubstituenten

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird von uns die Bildung des Sigma-Komplexes angenommen. Dieser wird umso schneller gebildet, je stabiler er ist. Beim elektrophilen Angriff des Brommoleküls entsteht eine positive Ladung im aromatischen System.

Elektronenziehende Substituenten verstärken die positive Ladung des Ringes zusätzlich. Sie destabilisieren den Sigma-Komplex und setzen damit dessen Bildungstendenz herab. Es entspricht daher den Erwartungen, daß die Seitenketten die Reaktivität der Phenolderivate in der Reihenfolge $\text{COOH} > \text{CN} > \text{NO}_2$, entsprechend der von links nach rechts größer werdenden elektronenziehenden Wirkung in gleicher Richtung immer stärker herabsetzen.

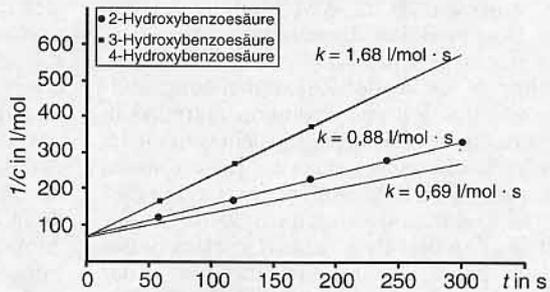


Abb. 7 a $1/c$ - t -Diagramm für die Reaktion der Hydroxybenzoesäuren mit Brom in Methanol

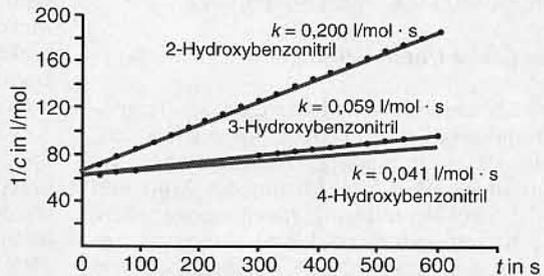


Abb. 7 b $1/c$ - t -Diagramm für die Reaktion der Hydroxybenzonnitrile mit Brom in Methanol

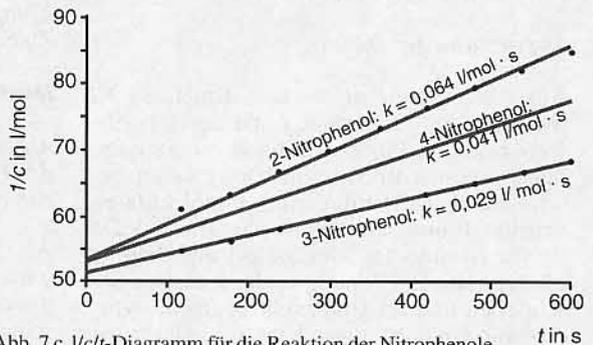


Abb. 7 c $1/c$ - t -Diagramm für die Reaktion der Nitrophenole mit Brom in Methanol

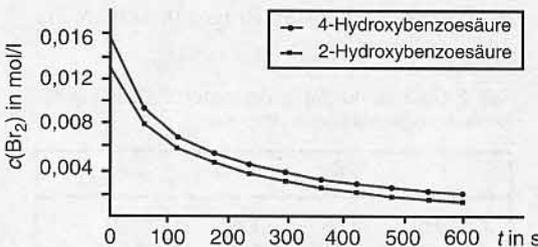


Abb. 6 Reaktion der Hydroxybenzoesäuren mit Brom in Methanol

Positionseffekte

Unsere Ergebnisse zeigen, daß neben der Art die Position der Zweitsubstituenten großen Einfluß auf die Reaktivität hat. Offenbar überlagern sich hier sterische, induktive und mesomere Effekte.

Zur Orientierung der Drittsubstituenten: Sind elektronenziehende neben elektronenschiebenden Resten vorhanden, entscheidet in der Regel der o-, p-dirigierende, elektronenschiebende Rest die Orientierung des Drittsubsti-

nm gemessen, da diese Verbindung bei 460 nm selbst merklich absorbiert.

Lambert-Beer'sches Gesetz: Für beide Wellenlängen mußte der Zusammenhang zwischen Extinktion und Bromkonzentration in methanolischer Lösung untersucht werden. Es wurden Verdünnungsreihen mit Bromkonzentrationen bis zu 0,02 mol/l angesetzt. Für diesen Konzentrationsbereich wurde die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes bestätigt, das heißt, die Bromkonzentration ist der Extinktion direkt proportional (Abb. 5). Dadurch war die photometrische Konzentrationsbestimmung des Broms bei den folgenden kinetischen Messungen gut möglich.

Kinetische Untersuchungen

Dafür wurden jeweils Lösungen der Aromaten und von Brom in Methanol der Konzentration 0,04 mol/l angesetzt. In einer Küvette wurden jeweils 1,5 ml Lösung des Aromaten und 1,5 ml Bromlösung zusammengegeben. Die Küvette wurde in den Strahlengang des Photometers gestellt, und in Abständen von 15 s bis 1 min wurden bei 460 nm bzw. 500 nm Extinktionswerte zur Bestimmung der Bromkonzentrationen bestimmt.

Auswertung der Daten

Aus dem Vorunterricht waren Kinetiken 1., pseudo-1. und 2. Ordnung und deren Nachweis bekannt. Für elektrophile aromatische Substitutionen findet man häufig einen geschwindigkeitsbestimmenden bimolekularen Schritt (Bildung des Sigma-Komplexes). Da für die Bromierung von Salicylsäure bereits eine Kinetik 2. Ordnung in der Literatur beschrieben und im Unterricht überprüft worden war, lag nahe, diese Kinetik auch für die anderen Verbindungen anzunehmen. Sie läßt

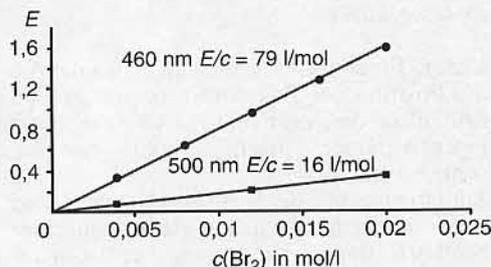


Abb. 5 E/c -Diagramm für Brom in Methanol bei 460 nm und 500 nm

sich dadurch nachweisen, daß das $1/c$ - t -Diagramm eine Gerade mit dem Steigungsfaktor k (Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung) ergibt. Alternativ ist der Nachweis (wenn, wie hier, die Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner identisch sind) dadurch möglich, daß das v/c^2 -Diagramm eine Ursprungsgerade ergibt. Beide Verfahren kamen zur Anwendung und ergaben für uns zweifelsfrei, daß zumindest in den Anfangsphasen der Reaktionen für einige Minuten reine Kinetiken 2. Ordnung vorliegen.

Zunächst wurden c/t -Diagramme erstellt, die u.a. dazu dienen sollten, einen ersten Eindruck vom Reaktionsverlauf zu erhalten und die Meßreihen auf sofort erkennbare Unregelmäßigkeiten hin zu überprüfen. Als Beispiel seien die Ergebnisse für die Bromierung der Hydroxybenzoesäuren angeführt (Abb. 6). Anschließend wurden $1/c$ - t -Diagramme (Abb. 7a ... c) erstellt, mit denen die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ermittelt werden konnten. Die alternative Auswertungsmethode über v/c^2 -Diagramme führte zu vergleichbaren Ergebnissen.

Ergebnisse: Erwartungsgemäß reagierten die Phenolderivate mit Brom unterschiedlich schnell nach einer Kinetik 2. Ordnung. (Tab. 2, angegeben sind jeweils Art und Position des Zweitsubstituenten).

Deutung der Ergebnisse

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten der Drittsubstitution von der Art des Zweitsubstituenten

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird von uns die Bildung des Sigma-Komplexes angenommen. Dieser wird umso schneller gebildet, je stabiler er ist. Beim elektrophilen Angriff des Brommoleküls entsteht eine positive Ladung im aromatischen System. Elektronenziehende Substituenten verstärken die positive Ladung des Ringes zusätzlich. Sie

Tab. 2 Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Bromierungsreaktion in $l/mol \cdot s$

	ortho	meta	para
COOH	0,88	1,68	0,69
CN	0,2	0,059	0,041
NO ₂	0,054	0,029	0,041

destabilisieren den Sigma-Komplex und setzen damit dessen Bildungstendenz herab. Es entspricht daher den Erwartungen, daß die Seitenketten die Reaktivität der Phenolderivate in der Reihenfolge $\text{COOH} > \text{CN} > \text{NO}_2$ entsprechend der von links nach rechts größer werdenden elektronenziehenden Wirkung in gleicher Richtung immer stärker herabsetzen.

Positionseffekte

Unsere Ergebnisse zeigen, daß neben der Art die Position der Zweitsubstituenten großen Einfluß auf die Reaktivität hat. Offenbar überlagern sich hier sterische, induktive und mesomere Effekte.

Zur Orientierung der Drittsubstituenten: Sind elektronenziehende neben elektronenschiebenden Resten vorhanden, entscheidet in der Regel der o-,p-dirigierende, elektronenschiebende Rest die Orientierung des Drittsubstituenten [3, S. 677 f.]. Dabei wird im Normalfall die p-Position relativ zum elektronenschiebenden Rest deutlich bevorzugt. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich plausible Erklärungen für die von uns erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten finden.

Nitrophenole

In den mesomeren Grenzformeln wird dargestellt, welche Angriffspositionen für das Brommolekül bestehen. Die möglichen Positionen der positiven Ladungen in den Grenzstrukturen der Sigma-Komplexe sind angegeben. Besonders günstig (energiearm) sind

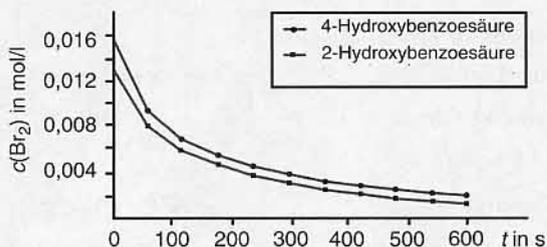


Abb. 6 Reaktion der Hydroxybenzoesäuren mit Brom in Methanol

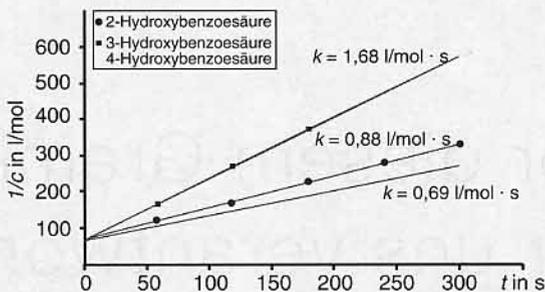


Abb. 7 a $1/c/t$ -Diagramm für die Reaktion der Hydroxybenzoesäuren mit Brom in Methanol

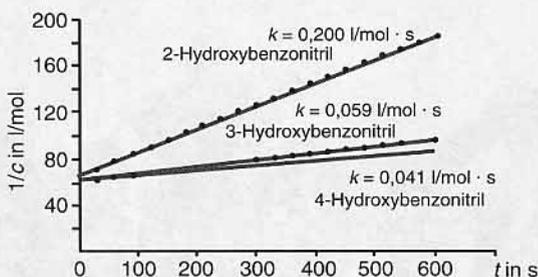


Abb. 7 b $1/c/t$ -Diagramm für die Reaktion der Hydroxybenzocnitrile mit Brom in Methanol

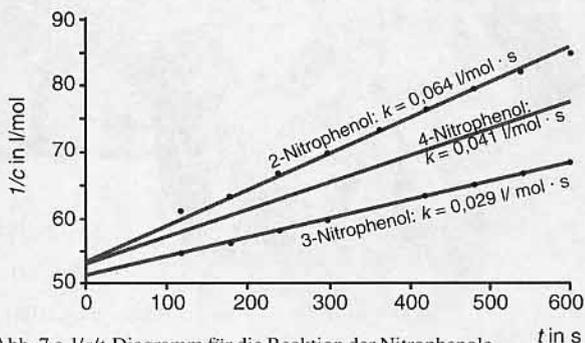
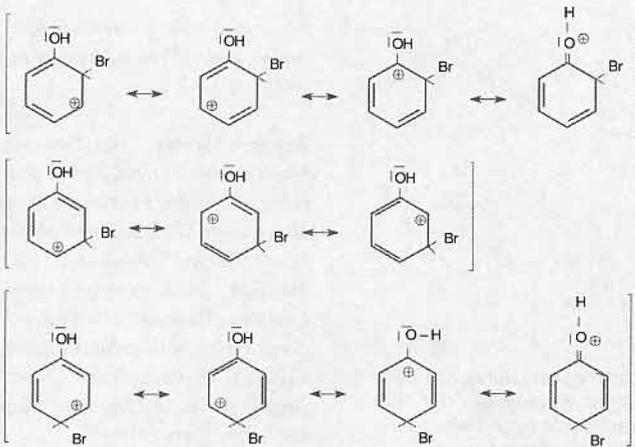


Abb. 7 c $1/c/t$ -Diagramm für die Reaktion der Nitrophenole mit Brom in Methanol

Sigma-Komplexe, in deren Grenzstrukturen die positive Ladung der elektronenschiebenden Hydroxylgruppe, aber nicht der elektronenziehenden Nitrogruppe benachbart ist. Diese werden schnell gebildet, und die entsprechenden Reaktionen sind verantwortlich für die Reaktionsgeschwindigkeiten der Bromierungsreaktion insgesamt.

2-Nitrophenol: Günstige Sigma-Komplexe entstehen bei Angriff des Broms in o- und p-Position. Aus sterischen Gründen dürfte der Angriff in der p-Position dominieren.



Mesomere Grenzformeln der Sigma-Komplexe bei der Bromierung von Phenol

Prinzip analoge elektronische Verhältnisse wie bei den Nitrophenolen. Der -M- und -I-Effekt der Carboxylgruppe sind jedoch geringer als die der Nitrogruppe. Dies wirkt sich in diesem Fall so aus, daß die m-Verbindung die reaktivste ist. Vermutlich dominieren bei den Hydroxybenzoesäuren die sterischen Effekte über die schwachen elektronischen. 4-Hydroxybenzoesäure reagiert am

4-Nitrophenol: Es gelten analoge elektronische Verhältnisse. Ein Angriff auf beide o-Positionen ist möglich. Dadurch, daß die Nitrogruppe aber die besonders bevorzugte p-Position besetzt, läuft die Bromierung langsamer ab als die des 2-Nitrophenols.

3-Nitrophenol: Es existieren keine energiearmen Sigma-Komplexe. Folglich ist die Bromierungsgeschwindigkeit für diese Verbindung die geringste der Nitrophenole.

Hydroxynitrile

Es lassen sich Grenzstrukturen der Sigma-Komplexe formulieren, die denen der Nitrophenole entsprechen. Erwartungsgemäß ist die o-Verbindung die reaktivste. Der Angriff des Broms in p-Position ist elektronisch begünstigt und sterisch nicht gehindert. Anders als bei den Nitrophenolen ist bei den Hydroxynitrilen die m-Verbindung etwas reaktiver als die p-Verbindung. Die elektronischen Effekte der Cyanogruppe sind weniger stark als die der Nitrogruppe. Deshalb reduziert die sich in m-Position befindende Cyanogruppe die Reaktivität nicht so stark, wie dies bei den Nitrophenolen die Nitrogruppe in entsprechender Position tut. Es ist plausibel, daß sich der Wegfall der p-Position als Angriffsort im 4-Hydroxybenzonnitril deshalb stärker auswirken kann als die durch die Cyanogruppe in m-Position verursachte Reduzierung der Elektronendichte des aromatischen Systems.

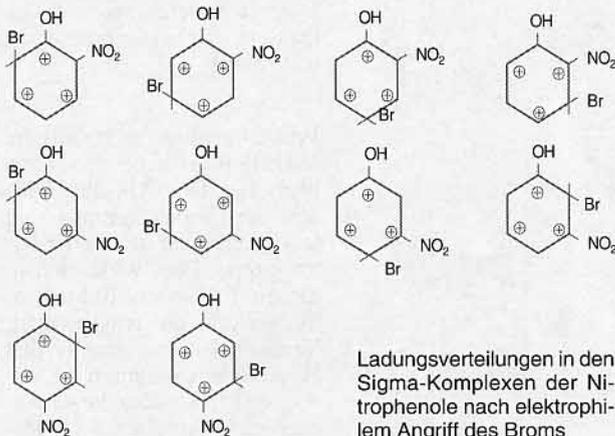
Hydroxybenzoesäuren

Für die Diskussion der Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydroxybenzoesäuren gelten im

langsamsten, weil die bevorzugte p-Position blockiert ist. Salicylsäure ist etwas reaktiver, weil die p-Position durch das Brom angegriffen werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß auch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung das Reaktionsverhalten der Verbindung beeinflusst. Denkbar ist, daß dadurch die elektronenschiebende Wirkung der Hydroxylgruppe reduziert wird, was die im Vergleich zur m-Verbindung überraschend geringe Reaktivität erklären könnte. Die Reaktivität der m-Verbindung läßt sich damit begründen, daß beide o-Positionen und die p-Position für einen Angriff zur Verfügung stehen. Die desaktivierende, elektronenziehende Wirkung der Carboxylgruppe wirkt sich hier weniger stark aus.

Anmerkungen zur Kinetik

Bisher haben wir berichtet, daß es sich bei allen Reaktionen – zumindest in der Anfangsphase – um Reaktionen zweiter Ordnung handelt. Es ist nicht auszuschließen, daß auch eine Substitution bereits dreifachsubstituierter Produktmoleküle erfolgt, die die Kinetik mitbeeinflussen könnte. Dazu stellten wir die Untersuchungen an, die EILKS und RALLE beschreiben /1, S. 13 f./ Das Bromierungsprodukt wurde jeweils weiterbromiert und die Reaktionsgeschwindigkeit der Weiterreaktion war in allen Fällen mindestens um den Faktor 1:20 geringer. Wir sind aufgrund unserer Ergebnisse dennoch der Meinung, daß sich besonders bei den relativ reaktionsfreudigen Hydroxybenzoesäuren die Weiterreaktion der bromierten Produkte mit zunehmender



Folgende Schülerinnen und Schüler waren an den Untersuchungen beteiligt:

Jan-Bernd Barhorst, Jutta Brinkhus, Markus Brüse, Oliver Cromme, Ingo Görtz, Christoph Hartmann, Sandra Hasenkamp, Markus Hinzke, Maren Hotze, Jürgen Lübbehusen, Eike Niemann, Christian Obermüffemann, Christina Putthoff, Philip Reetz, Sandra Rötepohl-Bahmann, Anne-Catrin Scherbring, Guido Scherp, Nadine Strunz, Stefanie Suding, Lukas Szyja, Patrik Wenzel

der Reaktionszeit immer stärker auf die Kinetik auswirkt. Die Bromkonzentration sinkt mit zunehmender Reaktionsdauer schneller ($1/c$ steigt schneller), als dies bei einer reinen Kinetik 2. Ordnung zu erwarten wäre. Wir führen dies darauf zurück, daß gegen Ende der Reaktion bereits viel monobromiertes Produkt als zusätzlicher Reaktionspartner für das noch vorhandene Brom vorliegt. Dadurch nimmt die Bromkonzentration gegen Ende der Reaktion trotz der niedrigen Geschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion schneller ab, als dies ohne Mehrfachsubstitution der Fall wäre.

Literatur

- 1 Ratermann, M.: Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeiten der Entfärbungsreaktionen von Triarylmethanfarbstoffen. – In: Chem. Sch. – Berlin 43 (1996) Beiheft
- 2 Eilks, I.; Ralle, B: Zur Kinetik der elektrophilen Substitution an Aromaten – die Bromierung von Salicylsäure. – In: Chemkon 1/1996
- 3 Morrison/Boyd: Lehrbuch der Organischen Chemie. – Verlag Chemie. – Weinheim, 1986
- 4 Aylward/Findlay: Datensammlung Chemie in SI-Einheiten. – Verlag Chemie. – Weinheim, 1986