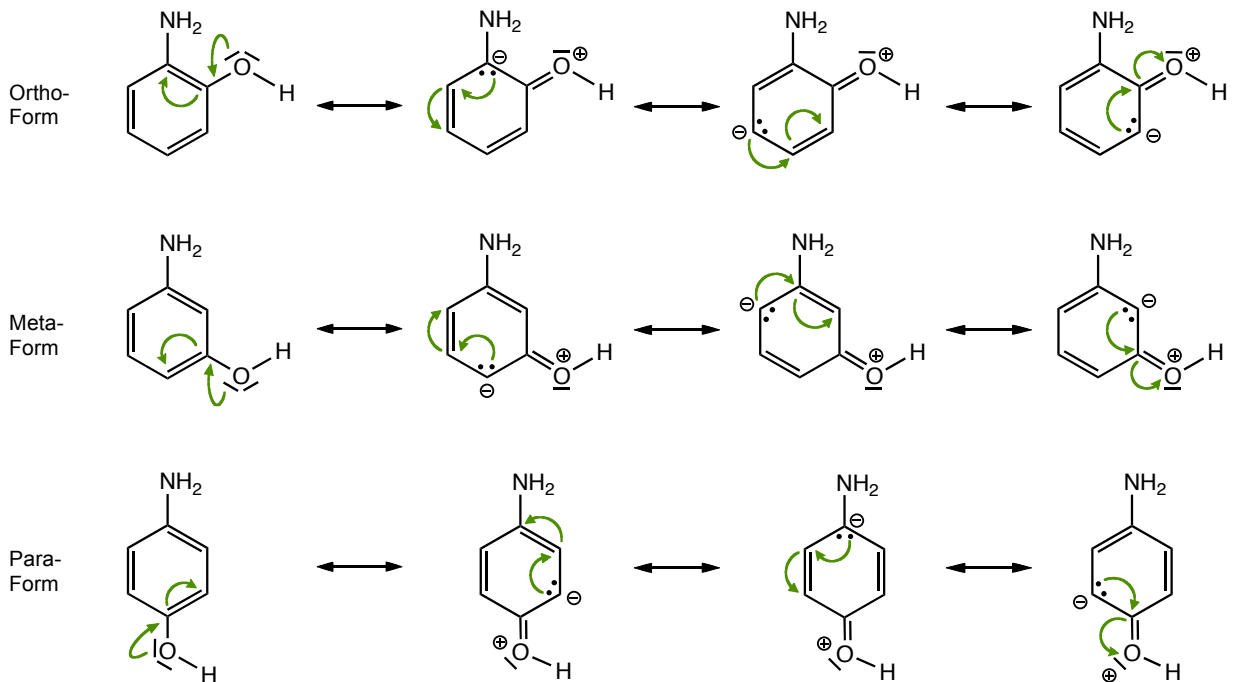


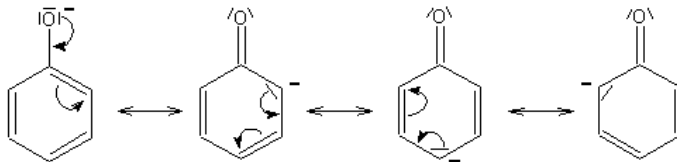
Musterlösungen zu den Aufgaben S. 12

- (9) (a) Grenzstrukturen von
- o*
- Hydroxyanilin (oben),
- m*
- Hydroxyanilin (mitte),
- p*
- Hydroxyanilin (unten):

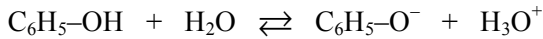


- (b) Für alle Hydroxyaniline gilt: Ein freies Elektronenpaar des O-Atoms der OH-Gruppe ist delokalierbar und wird Teil des aromatischen Elektronensystems. Dadurch erhöht sich die Elektronendichte im aromatischen Kern. In der Folge erhöht sich auch für *p*- und *o*-Hydroxyanilin in gleicher Masse die Elektronendichte am (aromatischen Ring gebundenen) Amino-N-Atom. Dies wird vor allem in der 2. Grenzstruktur beim *o*-Hydroxyanilin und in der 3. Grenzstruktur beim *p*-Hydroxyanilin ersichtlich. Die Hydroxylgruppe wirkt somit Elektronen zuführend (+M-Effekt): Beim *m*-Hydroxyanilin kann sich kein (wesentlicher) +M-Effekt auswirken, da dort in den Grenzstrukturen keine negative Ladung in unmittelbarer Nähe des N-Amino-Atoms auftritt.
- (c) (i) Aufgrund der hohen EN des Sauerstoffatoms wirkt die OH-Gruppe jedoch auch Elektronen ziehend (–I-Effekt).
- (ii) Während der +M-Effekt der Hydroxylgruppe die Basenstärke im Vergleich zum Anilin erhöht, führt der –I-Effekt zu einer geringen Elektronendichte am H⁺-bindenden Amino-N-Atom, was die Basenstärke im Vergleich zur Referenz Anilin erniedrigt.
- (iii) Welcher Effekt stärker ist, ist im Allgemeinen nicht einfach zu beantworten, hängt jedoch im Falle des induktiven Effekts von der Position der Substituenten ab. Induktive Effekte sind nur wesentlich, wenn ein Substituent mit induktivem Effekt in unmittelbarer Nähe einer betrachteten funktionellen Gruppe auftritt. Der –I-Effekt macht sich in unmittelbarer Nähe zur OH-Gruppe am ehesten bemerkbar (also beim *o*-Hydroxyanilin) respektive dort, wo kein +M-Effekt vorhanden ist (*m*-Hydroxyanilin).
- (d) *p*-Hydroxyanilin hat die höchste Basenstärke: Da die OH-Gruppe am weitesten entfernt ist, ist auch der –I-Effekt am geringsten, der +M-Effekt ist jedoch gleich wie beim *o*-Hydroxyanilin.
- o*-Hydroxyanilin ist die zweitstärkste Base: Hier wirkt der –I-Effekt, jedoch ist der +M-Effekt stärker, was die Basenstärke gegenüber Anilin erhöht.
- Anilin hat die zweitgeringste Basenstärke: Da Anilin keine Hydroxylgruppe trägt, liegt auch kein diesbezüglicher M- und I-Effekt vor.
- m*-Hydroxyanilin ist die schwächste Base: Kein +M-Effekt, da hier keine negative Ladung in unmittelbarer Nähe des N-Amino-Atoms auftritt. Es wirkt jedoch ein schwacher –I-Effekt.

- (10) (a) Grenzstrukturen von Phenolat (Säurerest des Phenols):

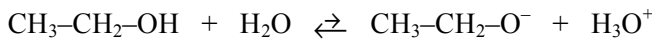


Das Phenolat-Ion entsteht aus der Abspaltung eines H^+ -Ions aus dem Phenol:



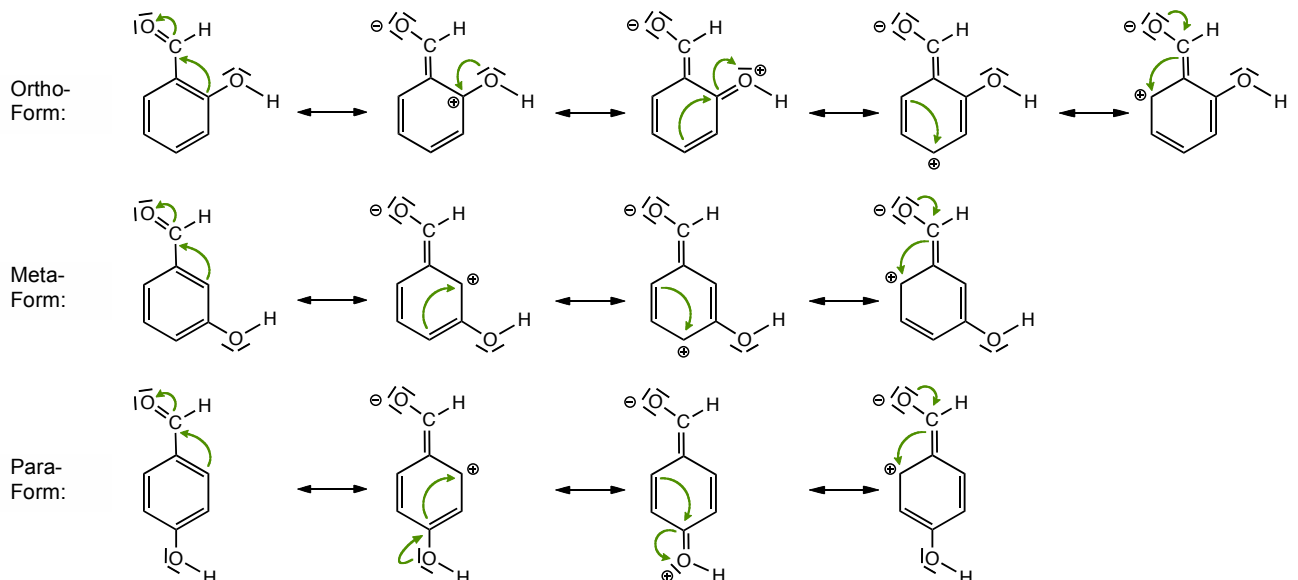
Die negative Ladung am O-Atom wird durch Delokalisation über den ganzen aromatischen Kern verteilt, was ein energieärmer Zustand darstellt und somit das Phenolat-Ion stabilisiert.

Beim Ethanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) respektive dessen Säurerest ist eine Delokalisation aufgrund des Fehlens eines aromatischen Kerns respektive von konjugierten Doppelbindungen nicht möglich. Der Alkohol ist deshalb die stabilere Form als dessen Säurerest, d.h. die Reaktion von links nach rechts findet nicht in wesentlichem Mass statt:



Ethanol kann deshalb nicht als schwache Säure wirken und verändert folglich den pH-Wert beim Lösen in Wasser im Gegensatz zum Phenol nicht.

- (b) Die Aldehydgruppe ($-\text{CHO}$) enthält eine polare Bindung ($\text{C}=\text{O}$). Das partiell positiv geladene Carbonyl-C-Atom entzieht Elektronen aus dem aromatischen Elektronensystem. Es liegt also ein negativer mesomerer Effekt ($-\text{M}$ -Effekt) vor; vgl. auch Kasten auf der Seite 12. Zusätzlich liegt ein $-\text{I}$ -Effekt durch das stark elektronegative O-Atom der Carbonylgruppe vor. Beide Effekte ziehen negative Ladung vom O-Atom der OH-Gruppe ab. Das dort gebundene H-Atom wird also noch stärker polarisiert, was dessen Abspaltung im Rahmen einer Protolyse begünstigt.
- (c) Grenzstrukturen von *o*-Hydroxybenzaldehyd (oben), *m*-Hydroxybenzaldehyd (in der Mitte) sowie *p*-Hydroxybenzaldehyd (unten):



- (d) *o*-Hydroxybenzaldehyd ist die stärkste Säure ($\text{pK}_\text{S} = 6.79$): Da die CHO-Gruppe bei der Ortho-Form am nächsten bei der OH-Gruppe liegt, ist auch der $-\text{I}$ -Effekt am grössten. Der $-\text{M}$ -Effekt wird bei jener Grenzstruktur mit der positiven Ladung am (OH-Gruppe tragenden) C-Atom am besten ersichtlich: Durch das positiv geladene C-Atom (zweite Grenzstruktur) wird negative Ladung von der OH-Gruppe weggezogen, was das dort gebundene H-Atom noch stärker polarisiert und dessen Abspaltung im Rahmen einer Protolyse begünstigt. Noch ausgeprägter ist dieser Effekt bei der dritten Grenzstruktur (mit der positiven Ladung auf dem O-Atom der OH-Gruppe) zu sehen.

p-Hydroxybenzaldehyd ist die zweitstärkste Säure ($pK_S = 7.66$): Der $-I$ -Effekt ist aufgrund des grösseren Abstands der zwei funktionellen Gruppen etwas schwächer als bei der Ortho-Form. Der $-M$ -Effekt ist jedoch gleich stark wie beim *o*-Hydroxybenzaldehyd, da auch in dieser Form (dritte Grenzstruktur) eine positive Ladung auf dem O-Atom der OH-Gruppe vorliegt, welche Ladung vom H-Atom abzieht und dieses damit stärker polarisiert.

m-Hydroxybenzaldehyd hat die zweitgeringste Säurenstärke ($pK_S = 8.00$): Der $-M$ -Effekt ist hier am schwächsten, da hier keine positive Ladung in unmittelbarer Nähe der OH-Gruppe auftritt. Ein schwach induktiver Effekt ($-I$ -Effekt) ist jedoch im Vergleich zum Phenol wirksam.

Phenol ist die schwächste Säure ($pK_S = 9.99$): Durch das Fehlen der CHO-Gruppe tritt kein zusätzlicher $+M$ -Effekt und $-I$ -Effekt auf.