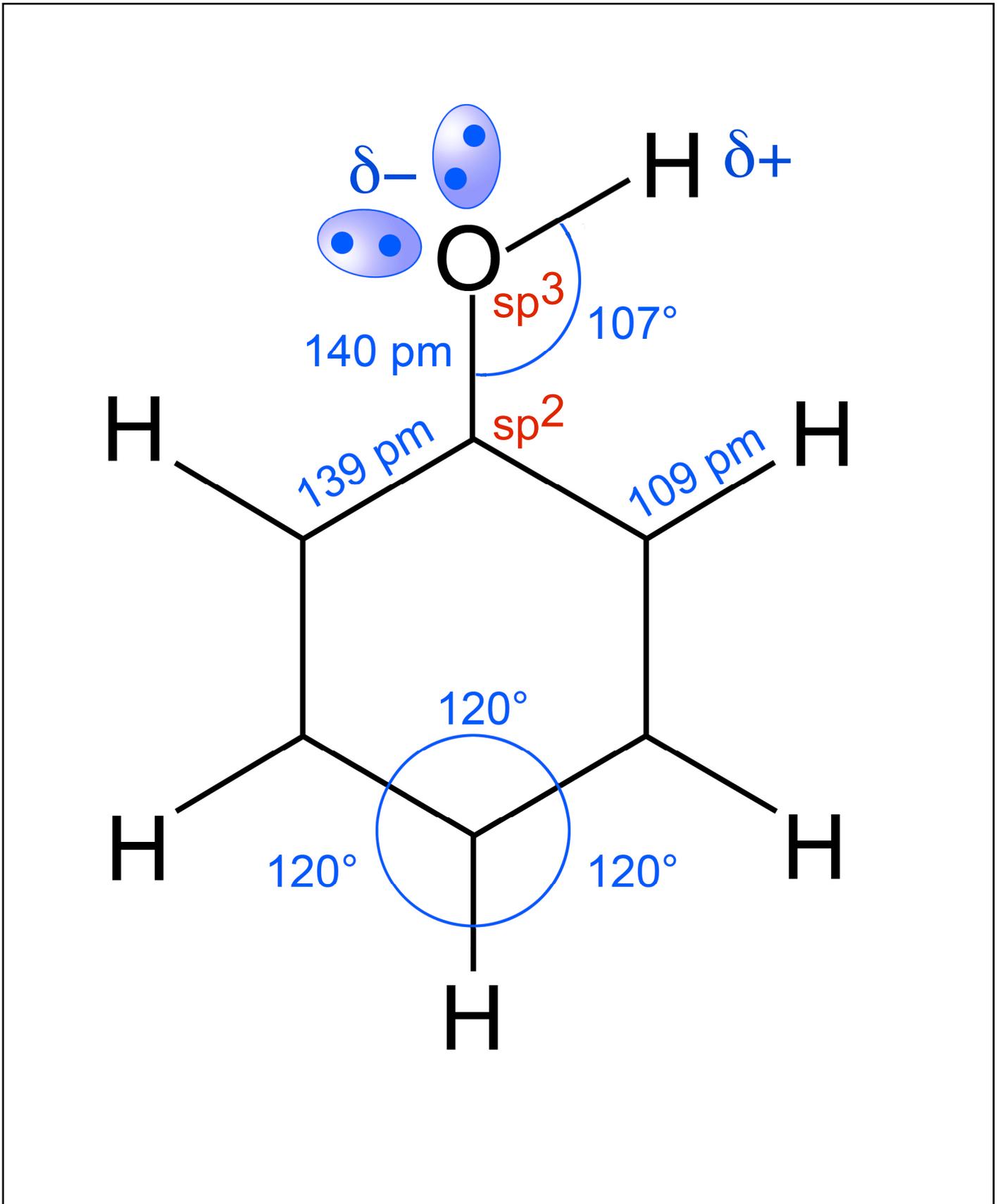
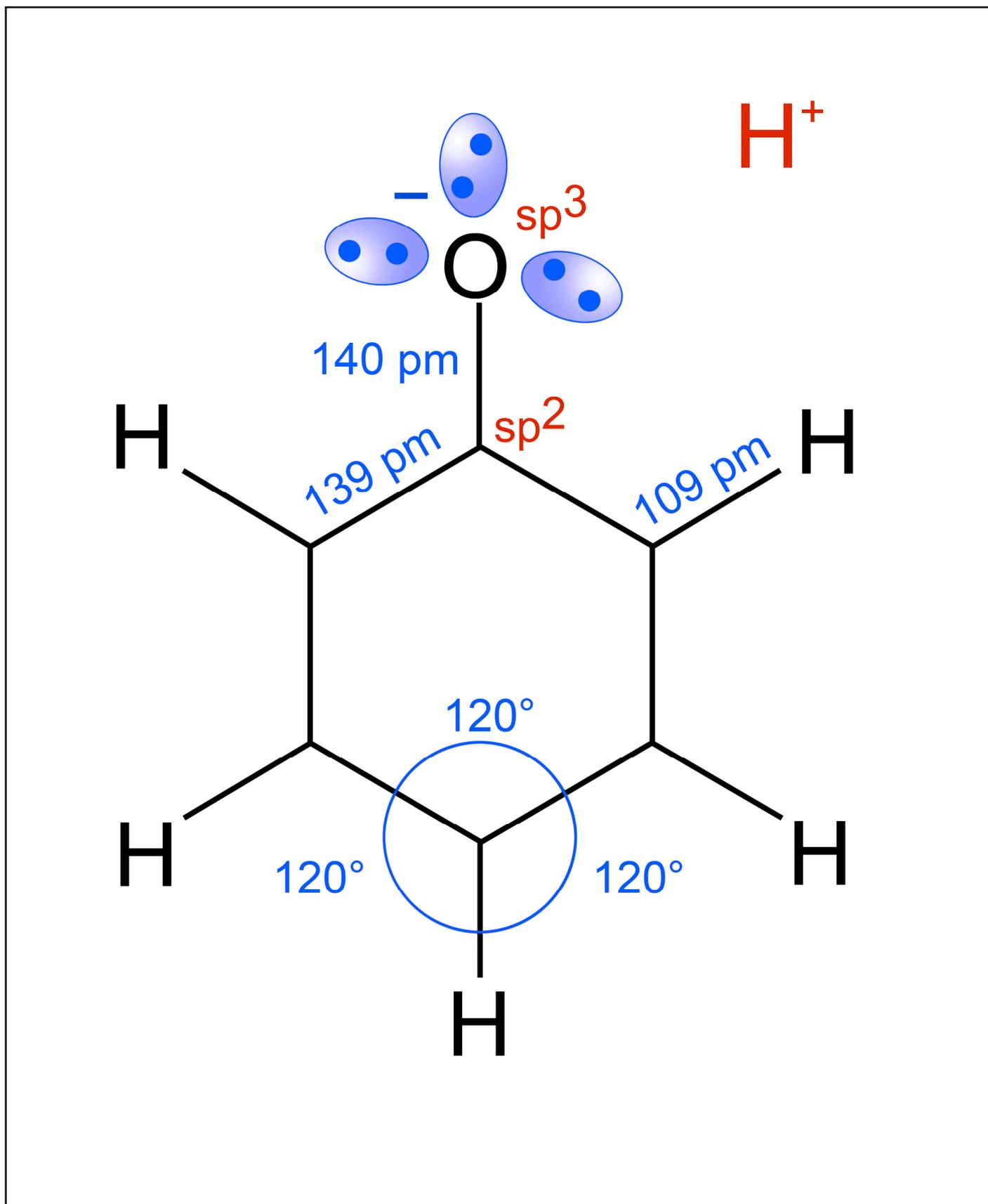


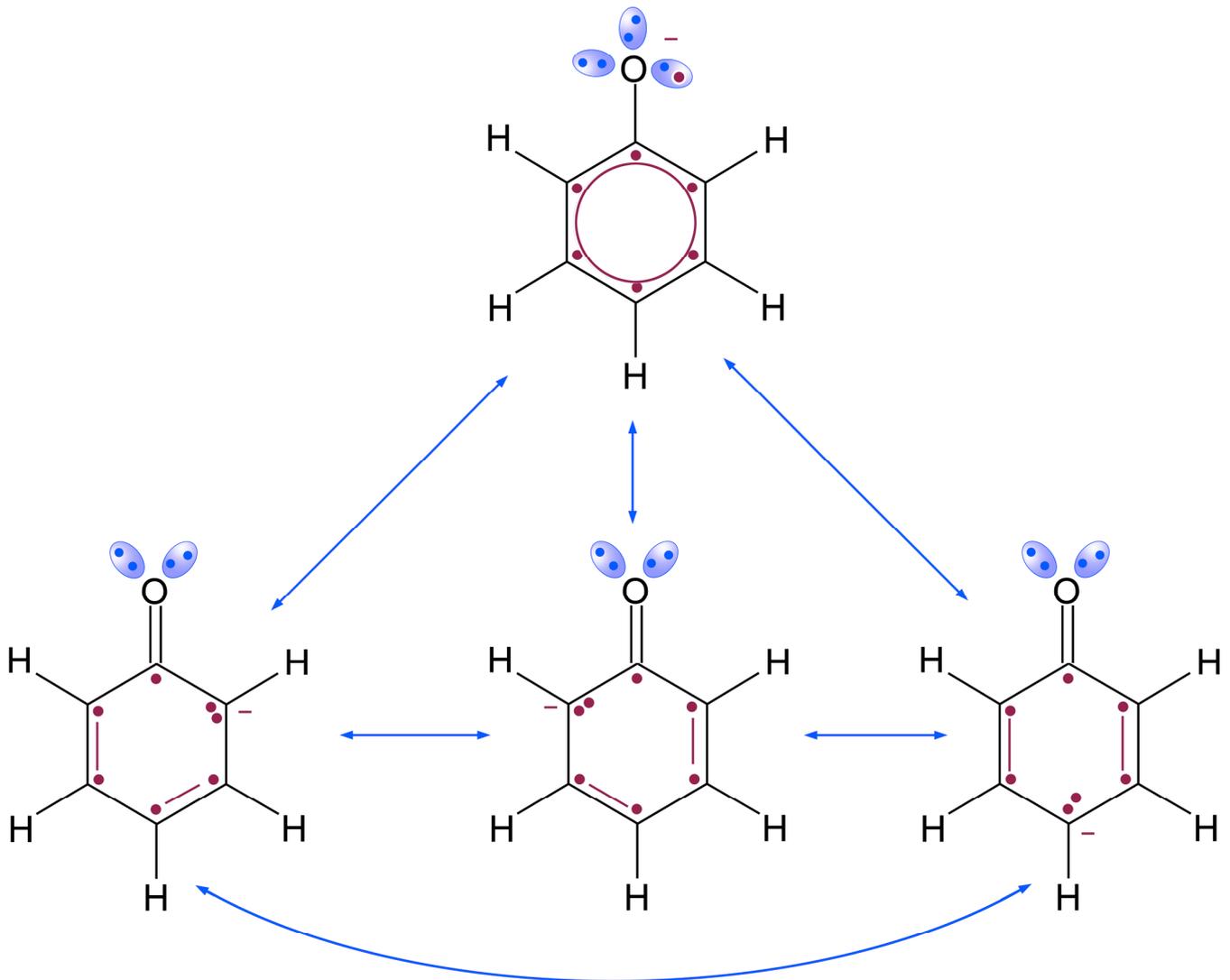
Das Phenol-Molekül



Das Phenolat-Ion



Grenzstrukturen des Phenolat-Ions



Aufgabe

Vergleichen Sie die Zahl der Grenzstrukturen beim Benzol, beim Phenol und beim Phenolat-Ion. Grenzstrukturen mit Ladungstrennung sind übrigens energetisch recht ungünstig!

Stabilität des Phenolat-Ions

Fakten:

Benzol-Molekül:

Zwei Grenzstrukturen

Phenol-Molekül:

Zwei Grenzstrukturen (ohne Ladungstrennung)

Vier Grenzstrukturen (mit positiver Ladung am O-Atom und negativer Ladung im Ring)

Phenolat-Ion:

Vier Grenzstrukturen (ohne Ladungstrennung)

Folgerungen:

Folgerung 1:

Das Phenolat-Ion ist stabiler als das Phenol-Molekül.
Daher wird es relativ leicht gebildet.

Folgerung 2:

Das Phenol gibt recht leicht ein Proton ab, was man an den pK_s -Werten sieht:

Phenol 10,0 / Ethanol 16,0 / Essigsäure 4,65 / Pikrinsäure 0,22

Aufgaben:

- Machen Sie sich klar, welche Bedeutung der pK_s -Wert hat,
- Warum hat Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) einen so kleinen pK_s -Wert?

pK_s-Wert von Phenol

Die Säurekonstante K_s einer Säure HA berechnet sich nach:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Je stärker die Säure dissoziiert, desto größer ist der K_s-Wert.
Der pK_s-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des K_s-Wertes.

Wenn man annimmt, dass $c(\text{Phenol}) = c_0(\text{Phenol})$ und $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$ ist, erhält man:

$$10^{-10} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{c_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})}$$

Gilt $c_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1 \text{ mol/l}$, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$10^{-10} = c(\text{H}_3\text{O}^+)^2$$

und schließlich erhält man:

$$10^{-5} = c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Der pH-Wert dieser 1-molaren Phenol-Lösung beträgt also 5.

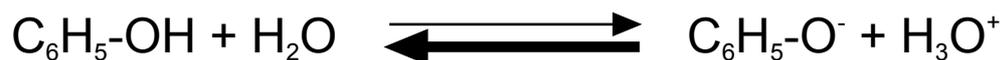
Versuche mit Phenol

Teilversuch 1: Eine Spatelspitze Phenol wird mit wenig Wasser versetzt und gut geschüttelt. Es bildet sich eine milchartige Emulsion.

Deutung: Phenol ist in seiner molekularen Form kaum wasserlöslich. Offenbar ist der Einfluss der Phenylgruppe weitaus stärker als der der OH-Gruppe.

Teilversuch 2: Nach Zugabe von konz. NaOH entsteht eine klare Lösung.

Deutung: Das Gleichgewicht der Reaktion



wird durch die Reaktion der OH⁻-Ionen mit den H₃O⁺-Ionen nach rechts verschoben!

Teilversuch 3: Nach Zugabe von konz. HCl bildet sich wieder eine milchig-trübe Emulsion.

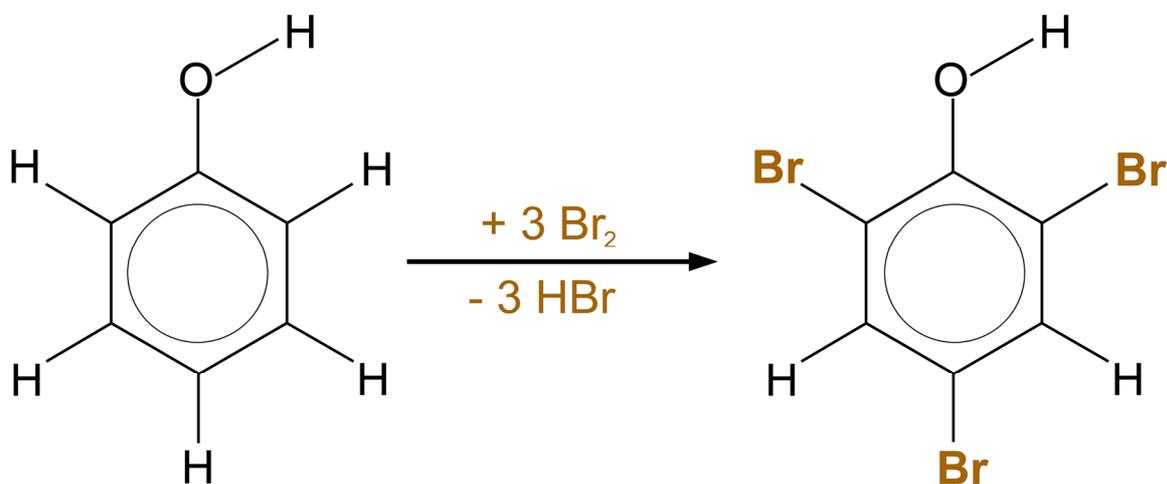
Deutung: Gleichgewichtsverschiebung nach links!

Versuche mit Phenol 2

Zunächst wird eine milchig-trübe Phenol-Wasser-Emulsion hergestellt. Diese wird in einem großen Becherglas solange mit Wasser verdünnt, bis die Trübung gerade verschwunden ist. Das Becherglas wird jetzt auf einen Magnetrührer gestellt, und dann wird aus einer Bürette solange Bromwasser zugetropft, bis sich ein deutlich sichtbarer weißer Niederschlag bildet.

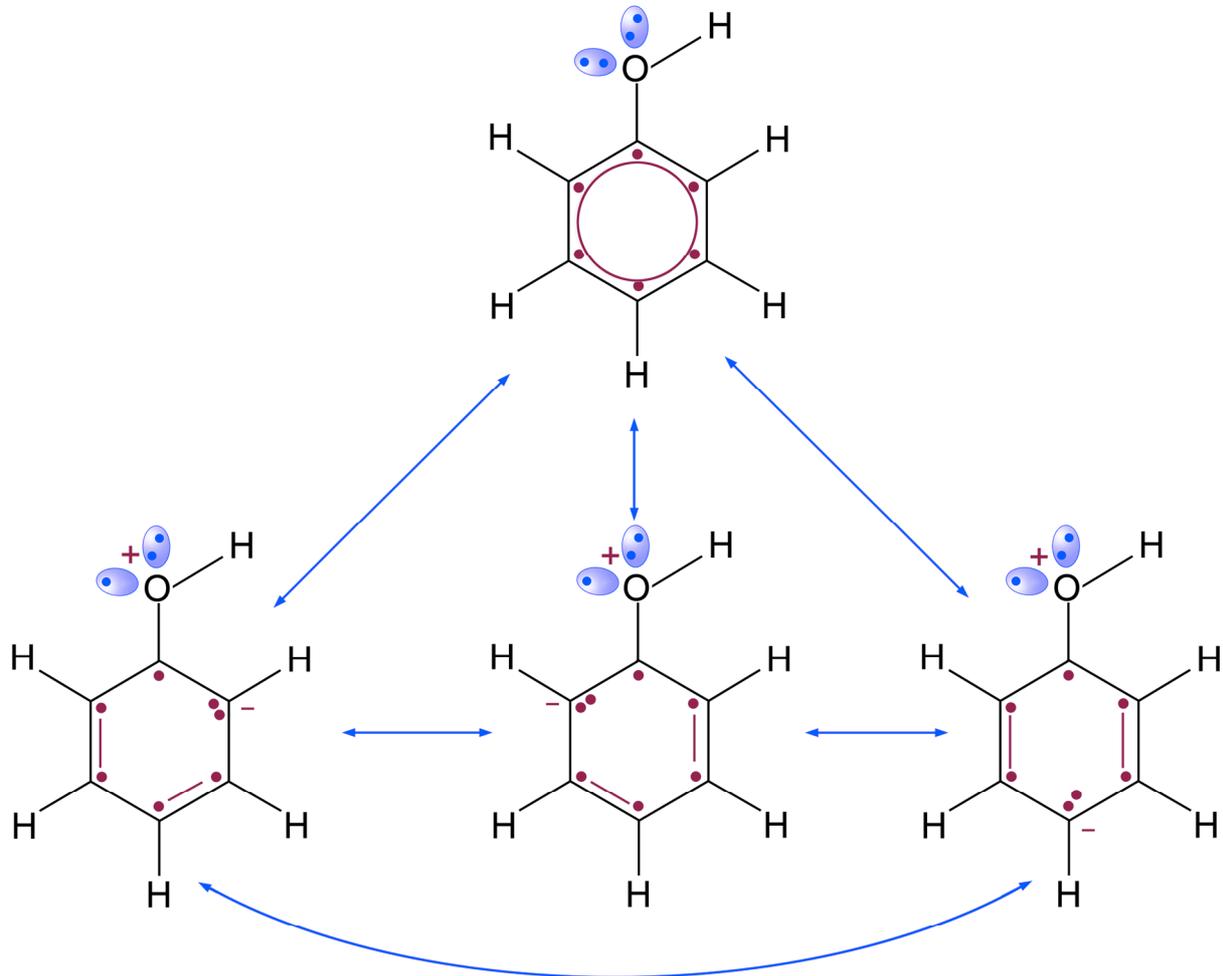
Deutung:

Es findet eine Bromierung statt, und zwar in ortho- und para-Position von der OH-Gruppe. Es entsteht 2,4,6-Tribromphenol:



Die OH-Gruppe übt einen **negativen induktiven Effekt** auf den Benzolring aus (-I-Effekt), trotzdem verläuft die Bromierung von Phenol schneller als die von Benzol. Das liegt an dem **+M-Effekt** der OH-Gruppe.

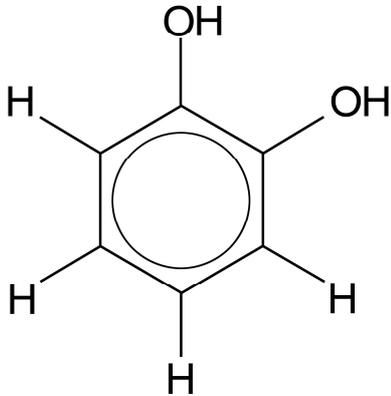
Der +M-Effekt beim Phenol



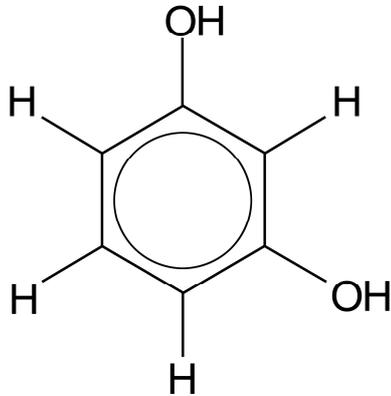
Am O-Atom der OH-Gruppe befinden sich zwei freie Elektronenpaare. Eines dieser sp^3 -Elektronen beteiligt sich an dem System delocalisierter π -Elektronen.

Dadurch tritt eine energetisch ungünstige **Ladungstrennung** auf. Dennoch **dirigiert** dieser **Mesomerie-Effekt** elektrophile Substituenten wie Brom in die 2-, 4- und 6-Position.

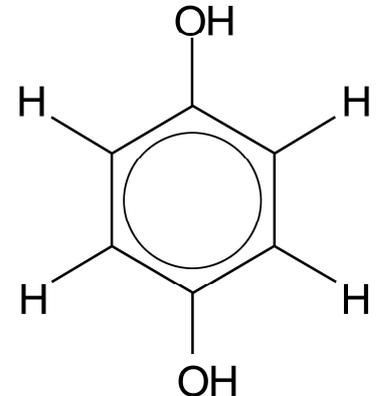
Dihydroxy-Penole und Chinone

**Brenzcatechin**

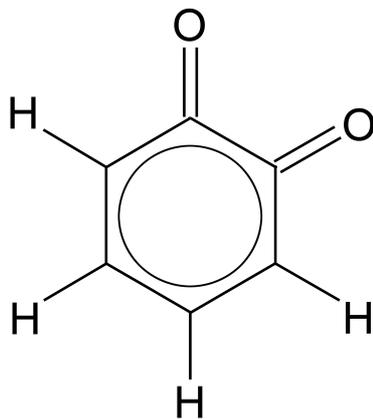
Smp: 105°C
Sdp: 245°C
Farbe: ---

**Resorcin**

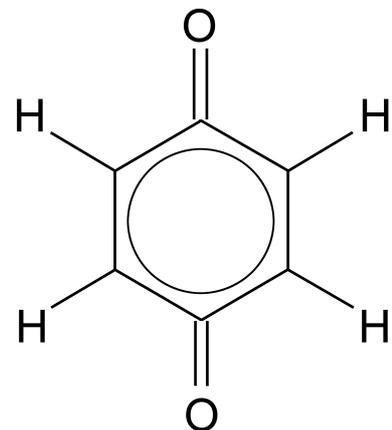
Smp: 110°C
Sdp: 281°C
Farbe: ---

**Hydrochinon**

Smp: 172°C
Sdp: 287°C
Farbe: ---

**1,2-Benzochinon**

Smp: 60-70°C
Farbe: hellrot

**1,4-Benzochinon**

Sbp: 115-117°C
Farbe: goldgelb