

Zweitsubstitution

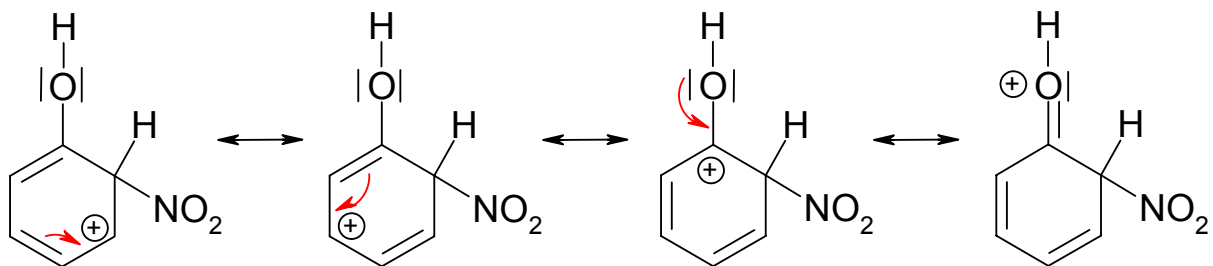
Versuch:

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.

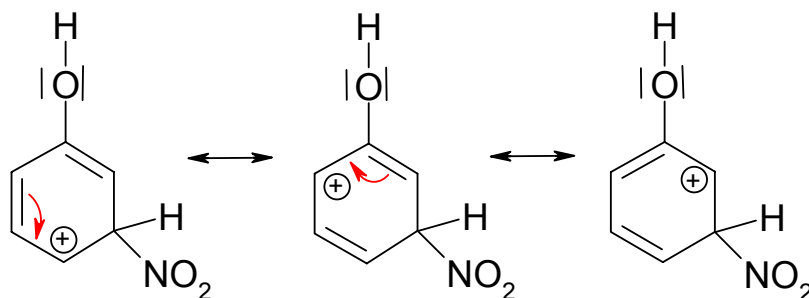
Beobachtung:

Die Lösung verfärbt sich sofort gelborange. Nach ca. einer halben Minute schlägt die Farbe nach dunkelorange und nach 1 Minute nach rot um. Es liegt ein Gemisch mit 35% o-Nitrobenzol und 15% p-Nitrobenzol vor. Die dritte Variante, m-Nitrobenzol, tritt mit 0% auf.

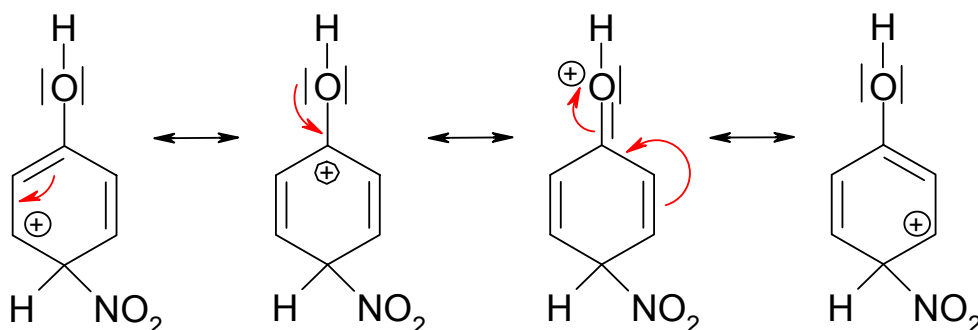
Entscheidend für den Ort der Zweitsubstitution ist die Stabilität des σ -Komplexes. Wird das elektrophile Teilchen in o-Stellung gebunden, so hat der σ -Komplex 4 Grenzformeln:



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:



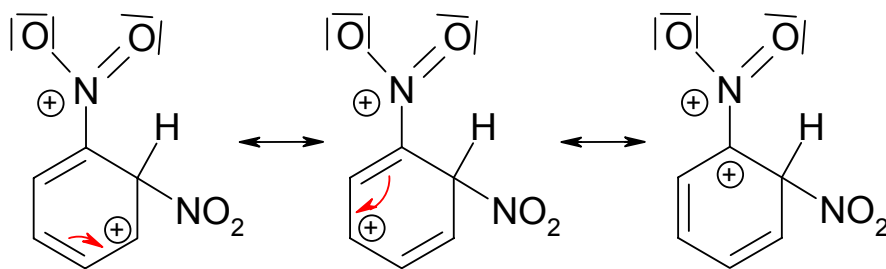
Der σ -Komplex ist umso stabiler, je mehr Grenzformeln sich zeichnen lassen. Deswegen werden o- und die p-Stellung bei der Reaktion von Phenol mit Salpetersäure bevorzugt.

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

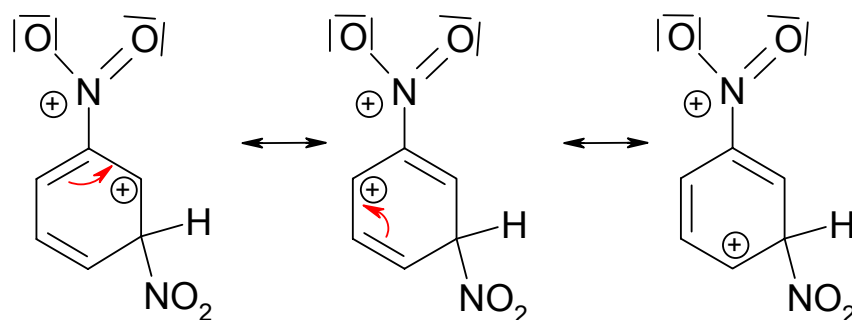
+M-Effekt:

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

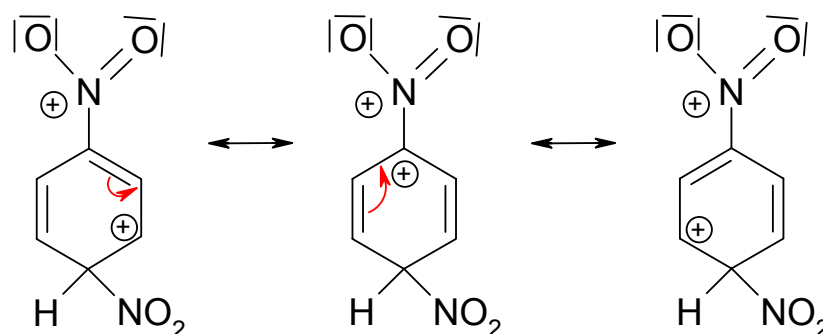
Führt man den gleichen Versuch mit Nitrobenzol anstelle von Phenol durch, erhält man Dinitrobenzol vorzugsweise in der m-Stellung. Auch in dieser Situation ist die Stabilität des σ -Komplexes ausschlaggebend für den Ort der Zweitsubstitution. Wird das elektrophile Teilchen in o-Position gebunden, lassen 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 Ersts substituent einen *-M-Effekt* aus und dirigiert er den Zweit-substituenten 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.