

Dimethylformamid 1 Stde. auf 90° erhitzt. Anschließend wird das Papier mit heißem Methanol und sodann kurz mit  $n/2$   $H_2SO_4$  gewaschen. Aufgearbeitet wird wie üblich. Das so gewonnene Papier enthält 7% Diacetyl-weinsäure-Reste (bestimmt durch Wägung und durch Ermittlung des Acetylgehalts), was einem Gehalt von etwa 1.5% Carboxylgruppen entspricht.

**Chlor-acetyl-cellulose-Papier:** Zur Gewinnung des Chlor-acetyl-cellulose-Papiers wurden zwei Wege beschritten: a) Die Papierstreifen werden zunächst, wie in der IV. Mitteilung beschrieben<sup>1)</sup>, mit Eisessig-Benzolsulfonsäure vorbehandelt und an der Luft getrocknet. 10 Streifen dieses Papiers werden in ein Gemisch von 90 g Chlor-acetanhydrid, 300 ccm absol. Benzol und 0.25 ccm 70-proz. Überchlorsäure eingegeben und 1 Tag aufbewahrt. Aufgearbeitet wird wie üblich.

b) Folgendes Verfahren arbeitet besser: Das nicht vorbehandelte Papier wird in einem Gemisch von Chlor-acetanhydrid und Dimethylformamid 1:5 10 Stdn. auf 80° erhitzt. Aufgearbeitet wird wie üblich.

**Diäthylamino-acetyl-cellulose-Papier:** Das erhaltene Chlor-acetyl-cellulose-Papier mit einem Chlorgehalt von 2–6% wird 1 Stde. in eine 20-proz. Lösung von gut getrocknetem und dest. Diäthylamin in Toluol auf 80° erhitzt. Anschließend wird das Papier mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Papiere, wie sie zu Trennungen verwendet wurden, enthielten 1.3–2% Stickstoff. Ein Teil der Estergruppen wird beim Umsetzen mit Diäthylamin verseift.

**Triäthylamino-acetyl-cellulose-Papier:** Die Gewinnung dieses Papiers aus Chlor-acetyl-cellulose-Papier erfolgt analog der des vorstehend beschriebenen mit Triäthylamin. Es wird jedoch 15 Stdn. auf 90° erhitzt.

## 23. Herbert Hoyer: Vergleich der Stabilität einiger innerer Wasserstoffbrücken

[Aus den Farbenfabriken Bayer A.G. Leverkusen]

(Eingegangen am 24. Oktober 1955)

Auf Grund einiger Infrarotspektren wird bewiesen, daß innermolekulare Wasserstoffbrücken-Sechsringe, an denen sich Hydroxygruppen beteiligen, fester sind als der Fünfring zwischen Hydroxygruppe und einem orthoständigen Chloratom.

Eine Reihe steigender Bindungsfestigkeiten zwischen Hydroxygruppen und benachbarten polaren Gruppen an aromatischen Kernen wird aufgestellt.

Nur wenige Tatsachen lassen sich zur Beurteilung der Bindungsfestigkeit innermolekularer Wasserstoffbrücken heranziehen. Seit längerer Zeit liegen quantitative Angaben vor über die Änderung der freien Energie<sup>1)</sup> beim Übergang von der wasserstoffbrückenfreien zu der Wasserstoffbrückenform für *o*-Halogenphenole in Tetrachlorkohlenstofflösung<sup>2)</sup>. Diese Werte sind jedoch

<sup>1)</sup> Prinzipiell muß auch im Gebiet der Wasserstoffbrückenbindung die Ermittlung anderer Energiegrößen (Bindungsfestigkeit, Umordnungsenergie, Trennungsenergie) angestrebt werden als die hier erwähnten thermodynamischen Größen (s. z. B. G. Briegleb, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 97 [1943]; E. Wicke, ebenda 54, 27 [1950]; H. A. Stuart, Die Struktur des freien Moleküls (Springer 1952), S. 23). Die Voraussetzungen für eine solche Verfeinerung sind zur Zeit jedoch noch nicht gegeben.

<sup>2)</sup> L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 58, 94 [1936]; M. M. Davies, Trans. Faraday Soc. 34, 1427 [1940]; 36, 333 [1940]; R. Linke, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 261 [1940]; L. R. Zumwalt u. R. M. Badger, J. Amer. chem. Soc. 62, 305 [1940].

mit starken Fehlern behaftet gewesen, und erst kürzlich sind zuverlässige Daten über die Abnahme der freien Energie und über die Wärmetönung bei dem erwähnten Prozeß für gasförmiges und in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes *o*-Jodphenol sowie für *o*-Bromphenol von Mecke, Lüttke und Rossmys auf Grund von Infrarotmessungen angegeben worden<sup>3)</sup>.

Bemerkenswerterweise sind die neuen Zahlen für  $-\Delta F$  beträchtlich größer als die bereits eingebürgerten Werte früherer Autoren. Die nun notwendig gewordene Korrektur der Vorstellungen über die Festigkeit innermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxygruppen und Halogenatomen am Benzolkern ließ es ratsam erscheinen, eine andere Annahme über die Stabilität innerer Wasserstoffbrücken zu prüfen.

Es wird im allgemeinen angenommen, daß sechsgliedrige Wasserstoffbrücken zwischen *o*-ständigen Substituenten am aromatischen Kern wie z. B. im *o*-Nitrophenol, Salicylaldehyd und *o*-Hydroxyacetophenon fester sind als die fünfgliedrigen der *o*-Halogenphenole<sup>4)</sup>. Diese Annahme stützt sich hauptsächlich auf die kryoskopischen Messungen von K. Auwers<sup>5)</sup>, der gezeigt hat, daß Hydroxylverbindungen, in denen fünfgliedrige Ringe möglich sind, in nichtpolaren Lösungsmitteln noch eine geringe Assoziationstendenz haben. Da Moleküle mit Sechsringen wie *o*-Nitrophenol unter vergleichbaren Bedingungen nicht assoziieren, wurde geschlossen, daß die Fünfringe weniger fest sind.

Ist dieser Schluß richtig, so ist es mit den gegenwärtig üblichen Methoden offenbar unmöglich, ihn über die infrarotspektroskopische Bestimmung des Gleichgewichtsverhältnisses der „*cis*-“ und „*trans*-“ Formen durch quantitative Angaben über Wärmetönungen und freie Energien zu bestätigen, denn nach Messungen von Mecke, Lüttke und Rossmys<sup>3)</sup> wird bereits beim *o*-Chlorphenol die innermolekulare Wasserstoffbrückenbindung so fest, daß die quantitative Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Banden der „*cis*-“ und der „*trans*-“ Form nicht mehr mit der wünschenswerten Genauigkeit möglich ist.

Können also bei festeren Bindungen quantitative Angaben nicht gemacht werden, so ist jedoch der Vergleich der Festigkeit verschiedener innermolekularer Wasserstoffbrücken auf folgender Grundlage noch möglich:

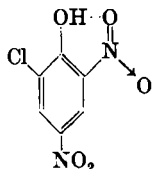
Wasserstoffbrücken zu verschiedenen Atomen oder Gruppen sind in einigen Fällen infrarotspektroskopisch unterscheidbar. Z. B. liegt die Hydroxylvalenzschwingung der „*cis*-“ Form des *o*-Chlorphenols bei  $2.82\mu$ , die des *o*-Nitrophenols bei  $3.12\mu$  (beide Angaben für Tetrachlorkohlenstofflösungen). Aus den IR-Spektren geeigneter Verbindungen wie z. B. 2-Nitro-6-chlorphenol, die neben der Hydroxygruppe zwei Substituenten besitzen, die zur Bildung von Wasserstoffbrücken fähig sind, kann man daher erkennen, welche Bin-

<sup>3)</sup> G. Rossmys, Vortrag bei der Tagung über Ultrarottechnik, Freiburg (Brg.), Physik.-chem. Institut (Juli 1953); G. Rossmys, Diplomarb., Freiburg (Brg.) 1953; G. Rossmys, W. Lüttke u. R. Mecke, J. chem. Physics **21**, 1606 [1953].

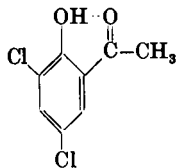
<sup>4)</sup> H. Hoyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 97 [1943]

<sup>5)</sup> Z. physik. Chem. **82**, 39 [1900]

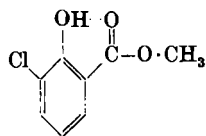
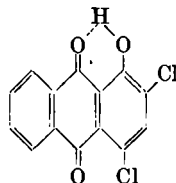
dungsweise tatsächlich realisiert und also fester ist. Folgende Stoffe sind in der vorliegenden Arbeit in dieser Hinsicht untersucht worden:



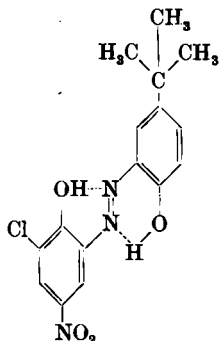
6-Chlor-2,4-dinitro-phenol



2-Hydroxy-3,5-dichlor-acetophenon

3-Chlor-salicylsäure-methylester<sup>6)</sup>

1-Hydroxy-2,4-dichlor-anthrachinon

2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-2'-hydroxy-3'-chlor-5'-nitro-azobenzol

In allen Fällen erwies sich in Übereinstimmung mit den bisherigen Annahmen die Wasserstoffbrücke zwischen Hydroxygruppe und Chloratom als die schwächere. Eine Bande bei  $\sim 2.82 \mu$  tritt nicht auf. Ein Fünfring wie im *o*-Chlorphenol fehlt also. Die IR-Spektren gleichen denen von anderen Molekülen mit sechsgliedrigen Wasserstoffbrücken mit der charakteristischen Verschiebung der OH-Valenzschwingung in das Gebiet der CH-Valenzschwingungen; ungestört liegt sie bei  $\sim 2.75 \mu$ <sup>4)</sup>. Es wurde nicht versucht, eventuelle Spuren der Banden zu finden, die der OH...Cl-Bindung zuzuordnen wären. Unter Heranziehung der Ergebnisse über die freien Energien der Hydroxygruppen-Umklappung bei den *o*-Halogenphenolen<sup>7)</sup>, ferner der Resultate über die Bestimmung der Lage der Hydroxygruppe in 1-Hydroxy-2-nitro-anthrachinonen<sup>8)</sup> und schließlich unter Berücksichtigung der Dipol-

<sup>4)</sup> Von K. Auwers kryoskopisch untersucht<sup>5)</sup>.

<sup>7)</sup> G. Rossmys, W. Lüttke u. R. Mecke, l. c.<sup>3)</sup>.

<sup>8)</sup> H. Hoyer, Angew. Chem. **66**, 159 [1954].

momente einiger *o*-Halogenphenole<sup>9)</sup> in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Dioxan kann man nun eine Reihe steigender Stabilität innermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxygruppen am aromatischen Kern und solchen Nachbaratomen bzw. Nachbargruppen aufstellen, die mit der Hydroxygruppe fünf- bzw. sechsgliedrige Brückenringe ergeben. Diese Reihe hat folgende vorläufige Form:

#### Stabilitätsreihe

$J < \text{Br} < \text{Cl} < (\text{F}), -\text{NO}_2, \text{C}=\text{O}$  (Keton, Ester, Anthrachinon),  $-\text{N}=\text{N}-$ ;

$-\text{NO}_2 < \text{C}=\text{O}$  (Anthrachinon)

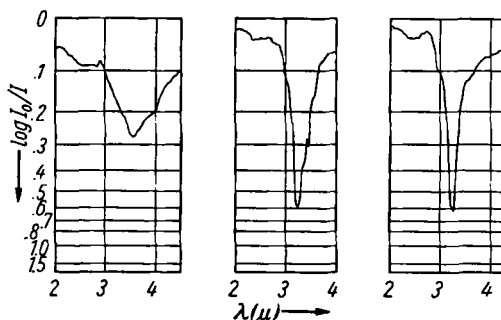
Aus Untersuchungen im Naphthalingebiet ist zu schließen, daß die Festigkeit von Wasserstoffbrücken auch von der speziellen Stellung der beteiligten Gruppen am Naphthalinkern abhängt<sup>10)</sup>. Es ist noch nicht vorauszusehen, ob solche Effekte in gewissen Fällen eine Umstellung in der Stabilitätsreihe notwendig machen werden.

Der Direktion der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, danke ich für die Erlaubnis zur Veröffentlichung, den Herren Dr. H. Morschel und Dr. A. Gottschlich für die Überlassung von Substanzen.

#### Beschreibung der Versuche

Die Spektren wurden mit dem Infrarotspektrophotometer Perkin-Elmer Modell 21 im Kompensationsverfahren aufgenommen.

2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-2'-hydroxy-3'-chlor-5'-nitro-azobenzol, entstanden durch Diazotieren und Kuppeln von 6-Chlor-4-nitro-2-amino-phenol mit 4-*tert.*-Butylphenol, wurde zunächst als Paste isoliert, dann in heißer Natronlauge gelöst, mit Aktivkohle geklärt und mit Essigsäure gefällt; die beim Absaugen erhaltene Paste



Abbild. 1. 1-Hydroxy-2,4-dichlor-anthrachinon in geschmolzenem Hexachlorbenzol\*), Schichtdicke 5 mm

Abbild. 2. 3-Chlor-salicylsäure-methylester, 10,4 mg in ~11 ccm Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke 2 cm

Abbild. 3. 6-Chlor-2,4-dinitro-phenol, 10,6 mg in ~11 ccm Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke 2 cm

\*) Für diese Aufnahme wurde die von H. Hoyer, Kolloid-Z. 188, 7 [1953], beschriebene Technik angewandt. Die Zellen bestanden aus Quarz.

<sup>9)</sup> W. F. Anzilotti u. B. C. Curran, J. Amer. chem. Soc. 65, 607 [1943].

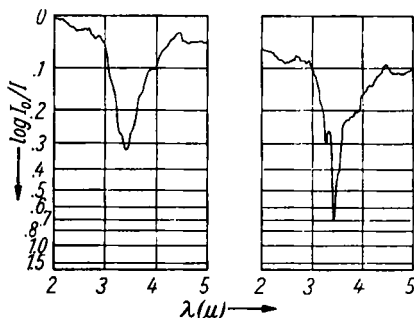
<sup>10)</sup> I. M. Hunsberger, J. Amer. chem. Soc. 72, 5626 [1950].

wurde in heißem Alkohol gelöst, mit Wasser unter Rühren gefällt und abgesaugt. Aus der mit Aktivkohle geklärten Lösung in heißem Eisessig wurden Kristalle erhalten, die mit Äther gewaschen und bei 70° getrocknet wurden. Schmp. (korr.) 205–207°. Papierchromatographisch erscheint die Substanz als einheitlich.

1-Hydroxy-2,4-dichlor-anthrachinon (Schmp. (korr.) 245,5–246,5°) ist von einem verunreinigenden  $\beta$ -Hydroxy-anthrachinon durch Chromatographieren an Silicagel befreit worden.

2-Hydroxy-3,5-dichlor-acetophenon (durch Friessche Verschiebung aus 2,4-Dichlor-phenylacetat) wurde aus Alkohol umkristallisiert, mit Wasserdampf destilliert, an Silicagel mit Benzol als Lösungsmittel chromatographiert und anschließend aus Benzol umkristallisiert; Schmp. (korr.) 94,5–95,5°.

$C_8H_6O_2Cl_2$  (205,0) Ber. C 46,83 H 2,93 Cl 34,63 O 15,61  
Gef. C 46,75 H 3,15 Cl 34,55 O 15,45



Abbild. 4. 2-Hydroxy-3,5-dichlor-acetophenon, 9,932 mg in  $\sim 11$  ccm Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke 2 cm

Abbild. 5. 2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-2'-hydroxy-3'-chlor-5'-nitro-azobenzol, 7,9 mg in  $\sim 11$  ccm Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke 2 cm

## 24. Walter Hückel und Roland Schwen: Reduktionen in flüssigem Ammoniak V<sup>1)</sup>: Cyclopentadien, Inden, Diphenyl

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 27. Oktober 1955)

Cyclopentadien gibt mit Natrium in flüssigem Ammoniak und nachfolgender Zersetzung mit Ammoniumchlorid 33% Cyclopenten. Inden gibt mit 1 Atom Natrium 33%, mit 2 Atomen 85% Indan. Eine farbige metallorganische Verbindung wird nicht beobachtet. Diphenyl gibt tiefrotes Diphenyl-dinatrium, das bei der Zersetzung durch Ammoniumchlorid 1,4-Dihydro-diphenyl liefert. Bei der Reaktion nach Birch (mit Natrium, Alkohol und flüssigem Ammoniak) werden beide Kerne angegriffen.

Das Verhalten von Cyclopentadien, Inden und Diphenyl gegenüber Natrium in flüssigem Ammoniak wurde studiert, um einen Vergleich mit dem Fluoren, das die konstitutiven Merkmale dieser drei Kohlenwasserstoffe in sich vereint, zu haben (s. VI. Mitteil.<sup>1)</sup>). Bei den zwei erstgenannten Kohlen-

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: W. Hückel u. H. Schlee, Chem. Ber. 88, 346 [1955]. VI. Mitteil.: W. Hückel u. R. Schwen, Chem. Ber. 89, Nr. 2 [1956].