

HANS MUSSO und HANS-GEORG MATTHIES

Über Wasserstoffbrücken, IV¹⁾**Acidität und Wasserstoffbrücken bei Hydroxy-biphenylen
und Hydroxy-biphenylchinonen**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 29. Juli 1960)

2,2'-Dihydroxy-biphenyle zeigen dann eine auffallend hohe Acidität in der ersten Dissoziationsstufe und eine große Differenz zur zweiten Stufe, wenn sich im Mono-Anion eine feste Wasserstoffbrücke ausbilden kann. Wird diese durch Substituenten in 6,6'-Stellung behindert, so dissoziieren die Hydroxygruppen praktisch unabhängig voneinander. Die Dissoziation von Hydroxy-biphenylchinonen wird spektroskopisch und durch potentiometrische Titration untersucht. Es wird gezeigt, welche Aussagen p_K -Messungen über die Konstellation ionisierbarer Biphenylderivate liefern.

Stehen zwei saure Gruppen in einer Molekel nahe beieinander, so vergrößert der gegenseitige elektrostatische Einfluß die p_K -Differenz zwischen beiden Gruppen über den statistischen Faktor von $\Delta p_{K,1,2} = 0.6$ hinaus²⁾; die Titrationskurve zeigt zwei Sprünge. Diese Differenz $\Delta p_{K,1,2}$ wird besonders groß, wenn sich zwischen den sauren Gruppen eine Wasserstoffbrücke ausbilden kann. Bei der Dissoziation wird dabei der Energieverlust bei Ablösung des ersten Protons teilweise durch den Energiegewinn beim Übergang der H-Brückentypen A, B und C in die H-Brücken der entsprechenden Anionen A[⊖], B[⊖] und C[⊖] kompensiert. Die Acidität der zweiten Gruppe wird dabei erniedrigt, denn ihr Proton wird in der Brückenbindung fester gehalten, als es ohne Brücke der Fall wäre. Bekannte Beispiele hierfür findet man bei einigen alkylsubstituierten Malonsäuren³⁾, Bernsteinsäuren⁴⁾ und Maleinsäure^{5,6)} (Typ A), bei *o*-Hydroxybenzoesäuren^{7,8)} (Typ B) sowie bei 1,8-Dihydroxy-naphthalin-Derivaten^{9,10)} (Typ C).

Nach F. H. WESTHEIMER und O. T. BENFEY¹¹⁾ darf man aber H-Brücken nur dann als Ursache einer großen p_K -Differenz ansehen, wenn die Differenz der ersten Disso-

1) III. Mitteil.: H. MUSSO und I. SEEGER, Chem. Ber. **93**, 796 [1960].

2) Zusammenfassung: H. C. BROWN, D. H. MCDANIEL und O. HÄFLINGER in E. A. BRAUDE und F. C. NACHOD: Determination of Organic Structures by Physical Methods, Academic Press, New York 1955, S. 567–662.

3) J. H. WOTIZ und H. E. MERILL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 866 [1958].

4) L. EBERSON, Acta chem. scand. **13**, 211 [1959].

5) L. HUNTER, Chem. and Ind. **1953**, 155.

6) H. M. E. CARDWELL, J. D. DUNITZ und L. E. ORGEL, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3740.

7) W. BAKER, Nature [London] **137**, 236 [1936].

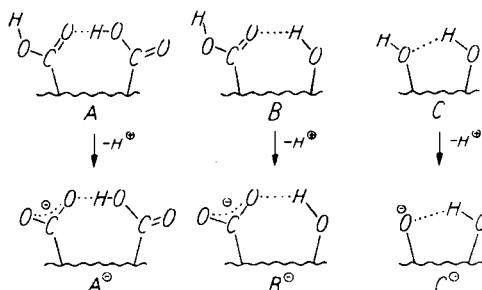
8) H. MUSSO, Chem. Ber. **88**, 1915 [1955].

9) H. ZOLLINGER, Helv. chim. Acta **34**, 600 [1951].

10) H. HOYER, Chem. Ber. **86**, 507 [1953].

11) J. Amer. chem. Soc. **78**, 5309 [1956].

ziationsstufe der zweibasigen Säure und ihres Monomethylesters ebenfalls den statistischen Faktor von $\Delta p_{K_{E,1}} = 0.3$ wesentlich überschreitet.



In einer früheren Mitteilung über Wasserstoffbrücken¹²⁾ war gezeigt worden, welche Aussagen sich über die H-Brücken bei *o*-Hydroxy-biphenylen und *o*-Hydroxy-biphenylchinonen aus der Verschiebung und Struktur der OH-Valenzschwingungsbanden in den IR-Spektren gewinnen lassen. In dieser Arbeit wird untersucht, wie weit aus den p_K -Werten und Titrationskurven Rückschlüsse auf die H-Brücken bei diesen Verbindungen und ihren Anionen, sowie auf die Konstellation der Hydroxygruppen und Biphenylringe gezogen werden können.

Die Bestimmung der p_K -Werte in Wasser und der p_{KM}^* -Werte in 50-proz. Methanol der in der Tabelle (S. 358) aufgeführten Verbindungen erfolgte spektroskopisch und durch potentiometrische Titration. Spektroskopisch kann man zunächst nicht entscheiden, wieviele Protonen bei der untersuchten Änderung des Spektrums abgespalten werden. Man bestimmt also den Mittelwert der ersten und zweiten Dissoziationsstufe, wenn die Differenz $\Delta p_{K_{1,2}}$ klein ist. Kennt man jedoch die Extinktion der Banden im Spektrum der Anionen von monosubstituierten Verbindungen und Monomethyläther, so kann man in günstigen Fällen aus der Extinktion der Anionbande bei der entsprechenden zweibasigen Säure einen Anhaltspunkt über die Zahl der Protonen gewinnen, die sich am gemessenen Dissoziationsgleichgewicht beteiligen. Liegen dagegen die freie Säure und das Anion im Gleichgewicht mit tautomeren Formen vor, und ist im Spektrum kein isosbestischer Punkt zu erkennen, so erhält man eine eindeutige Aussage nur durch eine Kombination von Titrationskurve und Spektren.

HYDROXY-BIPHENYLE

Orcin (IV) zeigt in Wasser einen p_{K_1} -Wert von 9.48, wie man es aus den p_K -Werten von Phenol (I, 9.99), *m*-Kresol (II, 10.10) und Resorcin (III, 9.44) erwartet. Ein Phenylrest erniedrigt die p_K -Werte bei 3- und 4-Hydroxy- sowie 3.3'- und 4.4'-Dihydroxy-biphenyl um etwa 0.4 p_K -Einheiten, solange kein Substituent in *o*-Stellung zur Ringverknüpfung steht.

Im 4.4'-Dihydroxy-2.2'-dimethyl-biphenyl (VI, 10.10) und 2-Hydroxy-biphenyl (VII, 10.00), bei denen das Elektronenspektrum¹³⁾ bereits eine starke Verminderung

¹²⁾ H. MUSSO und S. V. GRUNELIUS, Chem. Ber. **92**, 3101 [1959].

¹³⁾ R. A. FRIEDEL, M. ORCHIN und L. REGGEL, J. Amer. chem. Soc. **70**, 199 [1948].

der Biphenylbande erkennen läßt, übt der Phenylrest praktisch keinen Einfluß auf den p_K -Wert aus; so zeigt VI den Wert von II. Die geringe p_K -Erhöhung von VII gegenüber I könnte auf eine Assoziation der Hydroxygruppe zu den π -Elektronen des benachbarten Phenylrestes analog VIII b¹²⁾ zurückgeführt werden.

p_K -Werte von Hydroxy-biphenylen und Hydroxy-biphenylchinonen

		in 50-proz. Methanol titr.	spektr.	titr.	in Wasser spektr.
Phenol (I)		10.78	10.74	9.98	9.99 ¹⁴⁾
<i>m</i> -Kresol (II)					10.11 10.10 ¹⁵⁾
β -Naphthol		10.56	10.64	9.97	9.93 ¹⁶⁾
Resorcin (III)					9.44 ¹⁷⁾
Orcin (IV)]	p_{K_1}	10.50	10.66	9.38	9.48
	p_{K_2}	(11.96)*)		(11.20)	
2-Hydroxy-biphenyl (VII)		11.22	11.24		10.01 9.93 ¹⁸⁾
3-Hydroxy-biphenyl					9.59 ¹⁸⁾
4-Hydroxy-biphenyl					9.51 ¹⁸⁾
2-Hydroxy-2'-methoxy- biphenyl (IX)		11.32	11.42		10.40
2,2'-Dihydroxy-biphenyl (VIII)	p_{K_1}	8.00	7.94	7.56	7.46
	p_{K_2}	(12.20)	(> 13.00)	(11.80)	(> 13.00)
3-[2-Hydroxy-phenyl]- naphthol-(2) (X)	p_{K_1}	7.94	8.00		7.55
	p_{K_2}	(11.98)	(> 13.00)		(> 13.00)
3,3'-Dihydroxy-biphenyl	p_{K_1}	10.26			
	$p_{K_{1,2}}$	10.90	11.02		9.86
	p_{K_2}	(11.44)			
4,4'-Dihydroxy-biphenyl (V)	p_{K_1}	10.40			
	$p_{K_{1,2}}$	11.10			9.62
	p_{K_2}	(11.70)			
4,4'-Dihydroxy-2,2'-di- methyl-biphenyl (VI)	p_{K_1}	10.70			
	$p_{K_{1,2}}$	11.24			10.11
	p_{K_2}	(11.70)			
2,2'-Dihydroxy-6,6'-di- methyl-biphenyl (XIV)	p_{K_1}	11.22			
	$p_{K_{1,2}}$	11.80	11.72		10.45
	p_{K_2}	(12.14)			
2,2'-Dihydroxy- binaphthyl-(1.1') (XVI)	p_{K_1}	10.64			
	$p_{K_{1,2}}$	11.10			
	p_{K_2}	(11.68)			
2,4,2',4'-Tetrahydroxy- biphenyl (XI)	p_{K_1}	7.88		7.44	
	p_{K_2}	10.75		10.10	
2,6,2',6'-Tetrahydroxy-4,4'- dimethyl-biphenyl (XVIII)	p_{K_1}	9.04		8.54	
	$p_{K_{1,2}}$	9.36		8.80	8.94
	p_{K_2}	9.72		9.30	
	p_{K_3}	(12.03)		(11.32)	
	$p_{K_{3,4}}$	(12.16)		(11.70)	

¹⁴⁾ Die Literaturwerte liegen für 25° zwischen 9.85 und 10.02: G. R. SPRENGLING und C. W. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5709 [1953]; E. F. HARRINGTON und W. KYNASTON, Trans. Faraday Soc. **53**, 138 [1957].

¹⁵⁾ A. I. BIGGS, Trans. Faraday Soc. **52**, 35 [1956].

¹⁶⁾ H. SCHENKEL, Experientia [Basel] **4**, 383 [1948].

¹⁷⁾ H. EULER und I. BOLIN, Z. physik. Chem. **66**, 71 [1906].

¹⁸⁾ F. KIEFER und P. RUMPF, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **238**, 360 [1954].

Forts. der Tab.

		in 50-proz. Methanol titr. spektr.	titr.	in Wasser spektr.
2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-6.6'- dimethyl-biphenyl (XV)	p_{K_1} 10.20 $p_{K_{1,2}}$ 10.68 p_{K_2} 11.15 p_{K_3} (11.92) $p_{K_{3,4}}$ (12.16)		9.34 9.90 10.45 (11.45) (11.65)	9.86
4.5-Dihydroxy-2.7-dimethyl- dibenzofuran (XII)	p_{K_1} 8.15 p_{K_2} (11.84)	7.90 (> 13.00)		
2.7-Dihydroxy-4.5-dimethyl- dibenzofuran (XVII)	p_{K_1} 9.90 $p_{K_{1,2}}$ 10.58 p_{K_2} 11.07			
1.8-Dihydroxy-naphthalin (XIII)	p_{K_1} 7.46 p_{K_2} (12.16)	7.42 (> 13.00)		6.71 (> 13.00)
Salicylsäure	p_{K_1} 3.74 p_{K_2} (12.11)		3.00 (11.70)	2.98 ¹²⁾ 12.40 ¹⁹⁾
6-Hydroxy-toluchinon **) (XIX)	~ 4.60	~ 4.60		~ 4.04
Monochinon XXIV	p_{K_1} 5.38 p_{K_2} 10.40	5.26 10.52		4.37 9.49
Dichinon XX	p_{K_1} 4.33 $p_{K_{1,2}}$ 4.88 p_{K_2} 5.45		3.93 4.28 4.79	4.10
Phoenicin (XXI)	p_{K_1} 3.95 p_{K_2} 7.30	3.85 7.18	(3.45)*** 6.00	3.02 5.95
Phoenicin-monomethyl- äther (XXII)		4.02 4.07		3.04

*) Die p_{K_2} -Werte sind eingeklammert, wenn bei der Titration kein p_H -Sprung folgt, oder wenn im Spektrum bis p_H 13.0 keine Änderung zu erkennen ist.

) Zersetzt sich während der Messung. * nicht vollständig gelöst.

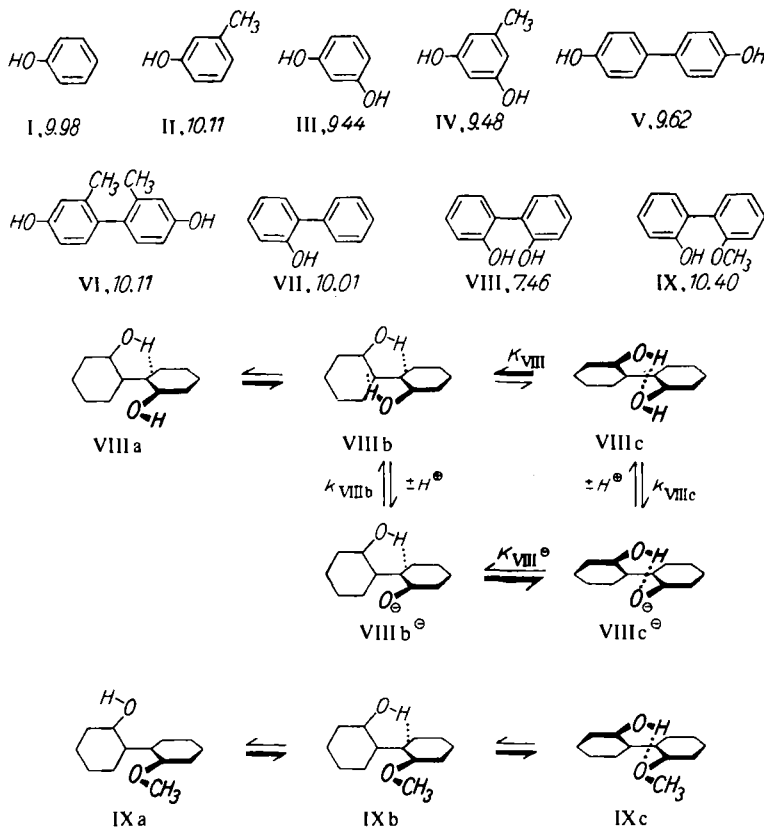
2.2'-Dihydroxy-biphenyl (VIII) ist in der ersten Dissoziationsstufe mit einem p_K -Wert von 7.46 um 2.2 p_K -Einheiten stärker sauer als 4.4'-Dihydroxy-biphenyl (V); die Abtrennung des zweiten Protons ist dagegen stark behindert ($p_K > 13.00$).

Die IR-Spektren des 2.2'-Dihydroxy-biphenyls (VIII) in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung zeigen an, daß nur wenige Molekeln bei Raumtemperatur die Konstellation VIIIa einnehmen, etwa 15% liegen in der Konstellation VIIIc vor, die Mehrheit bevorzugt die Konstellation VIIIb¹²⁾. Nimmt man an, daß sich in Wasser ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen VIIIa und c einstellt, so wird die Dissoziation hauptsächlich aus der Konstellation VIIIc erfolgen; hier wird die Abtrennungsenergie für den nichtassoziierten Wasserstoff durch die H-Brücke und ihre Verfestigung beim Übergang zum Anion VIII^o erniedrigt. Für die Differenz $p_{K_1} - p_{K_2} \sim > 5.5$ ist vorwiegend die H-Brücke und nicht ein polarer Effekt verantwortlich, denn die p_K -Differenz zum Monomethyläther IX ist mit 3.0 p_K -Einheiten wesentlich größer als der statistische Faktor von 0.3.

¹⁹⁾ B. N. MATTO, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **22**, 187 [1959].

²⁰⁾ TH. POSTERNAK, Helv. chim. Acta **21**, 1326 [1938].

2-Hydroxy-2'-methoxy-biphenyl (IX) läßt sich leicht durch partielle Methylierung von VIII darstellen²¹⁾ und zeigt im IR-Spektrum (Abbild. 1) drei OH-Valenzschwingungsbanden, die in Analogie zu ähnlich gebauten Verbindungen¹²⁾ folgenden Kon-



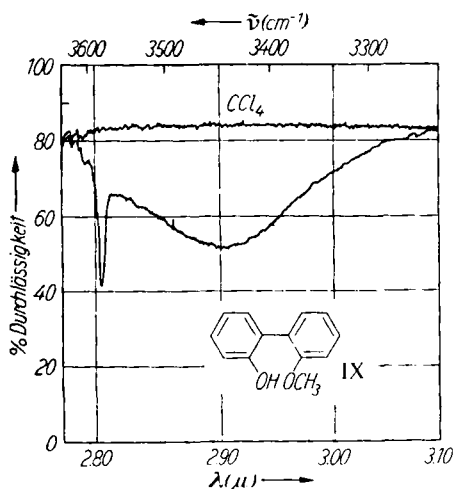
stellationen zugeordnet werden: Die kleine Spitze bei 3608/cm gehört der freien Hydroxygruppe in Formel IXa an, die schmale Bande bei 3560/cm der Hydroxygruppe in Formel IXb, die zu den π -Elektronen des anderen Ringes assoziiert ist; die dritte Bande bei 3450/cm zeigt an, daß über die Hälfte der Molekeln in der *syn*-Konstellation IXc mit einer H-Brücke zum Äthersauerstoff vorliegen. Die dritte Bande ist durch die Torsionsbewegung beider Ringe gegeneinander stark verbreitert ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 160/\text{cm}$). Die *syn*-Konstellation IXc ist beim Monomethyläther IX häufiger als beim 2,2'-Dihydroxy-biphenyl VIIIc, da die Methoxygruppe als H-Brückenakceptor attraktiver als eine Hydroxygruppe²²⁾ ist und IX nur eine Hydroxygruppe enthält. Dadurch ist diese Hydroxygruppe auch etwas schwächer sauer als die im 2-Hydroxybiphenyl.

²¹⁾ C. A. WACHTMEISTER, Svensk kem. Tidskr. **70**, 117 [1958], hat ebenfalls festgestellt, daß sich 4,5-Dihydroxy-dibenzofuran und 2,2'-Dihydroxy-biphenyl auf Grund der H-Brücke zwischen den Hydroxygruppen leicht monomethylieren und als einbasige Säuren titrieren lassen.

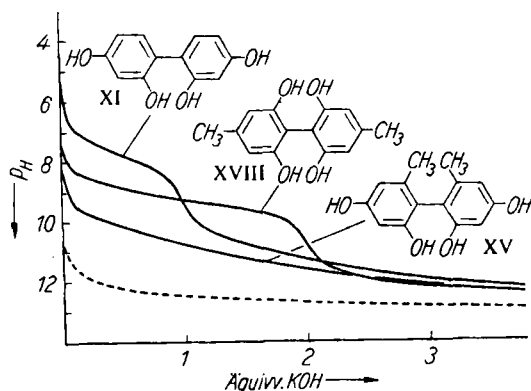
²²⁾ A. W. BAKER und A. T. SHULGIN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4524 [1959].

Bei 3-[2-Hydroxy-phenyl]-naphthol-(2) (X) und 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl (XI) mit den p_K -Werten 7.55 und 7.44 sind die Verhältnisse dem 2.2'-Dihydroxy-biphenyl (VIII) analog. Alle drei Verbindungen besitzen etwa gleichstarke saure

Abbild. 1
IR-Spektrum von 2-Hydroxy-2'-methoxy-biphenyl (IX), $5 \cdot 10^{-3} m$ in Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke: 1 cm, Prisma: Lithiumfluorid. Eine $0.9 \cdot 10^{-3} m$ Lösung zeigt die gleichen Banden, in KBr findet man nur eine Bande bei $3339/cm$, $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 213/cm$



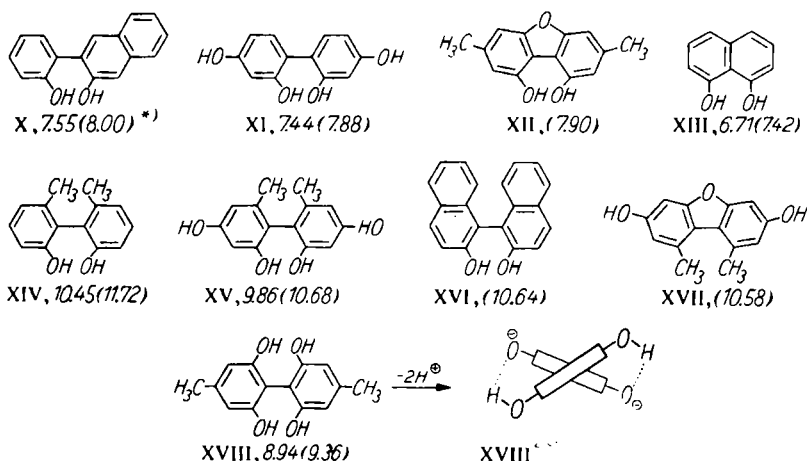
Hydroxygruppen und lassen sich als einbasige Säuren titrieren (Abbild. 2); 4.5-Dihydroxy-2.7-dimethyl-dibenzofuran (XII) und 1.8-Dihydroxy-naphthalin (XIII), bei denen aber im Gegensatz zu VIII, X und XI die Hydroxygruppen in der Molekel-ebene fixiert sind, verhalten sich gleich.



Abbild. 2
Titrationskurven von 10^{-4} Mol in 4 ccm 50-proz. Methanol mit $0.1 n$ KOH in 50-proz. Methanol. ----- Titration ohne Substanz

Wird jedoch die Bildung einer H-Brücke zwischen den beiden Hydroxygruppen in 2.2'-Stellung durch raumerfüllende Substituenten in 6.6'-Stellung verhindert, z. B. in 2.2'-Dihydroxy-6.6'-dimethyl-biphenyl (XIV), seinem 4.4'-Dihydroxy-Derivat (XV) und in 2.2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1') (XVI), so findet man p_K -Werte, die etwas über dem p_K -Wert einer Molekelhälfte liegen.

Bei XIV, XV und XVI stehen nach den UV-Spektren die beiden Ringe im zeitlichen Mittel fast senkrecht zueinander. Dadurch sind die Hydroxygruppen so weit voneinander entfernt, daß sie unabhängig voneinander dissoziieren; im Mono-Anion kann die *syn*-Konstellation nicht merklich durch eine H-Brücke stabilisiert werden. Jede Molekelhälfte übt auf den p_K -Wert der anderen Hälfte einen schwachen, die Acidität erniedrigenden Einfluß aus. Die sterisch behinderten 2,2'-Dihydroxy-biphenyle XIV, XV und XVI lassen sich in 50-proz. Methanol ebenso wie die 3,3'- oder 4,4'-Dihydroxy-Derivate V und XVII nicht mehr titrieren.



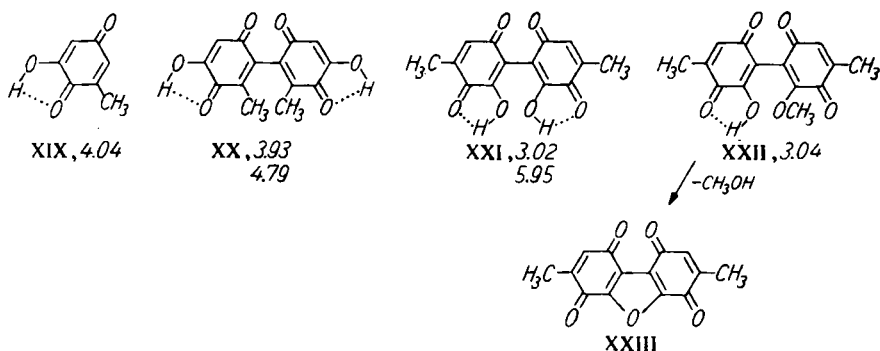
) in Klammern p_{KM}^ -Werte in 50-proz. Methanol

2,6,2',6'-Tetrahydroxy-4,4'-dimethyl-biphenyl(XVIII) ist wieder stärker sauer als das isomere 2,4,2',4'-Tetrahydroxy-6,6'-dimethyl-biphenyl (XV) und verbraucht bei der Titration zwei Moll. Alkali (Abbild. 2). In der ersten Titrationsstufe mit dem mittleren p_K -Wert 8.90 wird also je ein Proton von den beiden Hydroxygruppen in 2,2'- und 6,6'-Stellung abgespalten. Die p_K -Differenz zwischen der ersten und zweiten Ionisationsstufe $\Delta p_{K_{1-2}} = 0.76$ spricht gegen eine Wechselwirkung zwischen der 2- und 6-Stellung. Die Differenz zur dritten und vierten Ionisationsstufe $p_{K_{1,2}} - p_{K_{3,4}} \sim 3.0$ und die p_K -Differenz zwischen XVIII und XV mit 1.0 p_K -Einheiten zeigen, daß die Abtrennung der ersten beiden Protonen in XVIII erleichtert ist. Obwohl im IR-Spektrum von XVIII keine H-Brücke zwischen den Hydroxygruppen nachzuweisen ist¹²⁾, kann man als Ursache für die Aciditätserhöhung im Dianion XVIII²⁻ Wasserstoffbrücken annehmen, denn eine $-O^\ominus \cdots H-O$ -Brücke ist fester als eine $-O \cdots H-O$ -Brücke und deshalb auch über einen etwas größeren Abstand der Brückenköpfe wirksam.

HYDROXY-BIPHENYLCHINONE

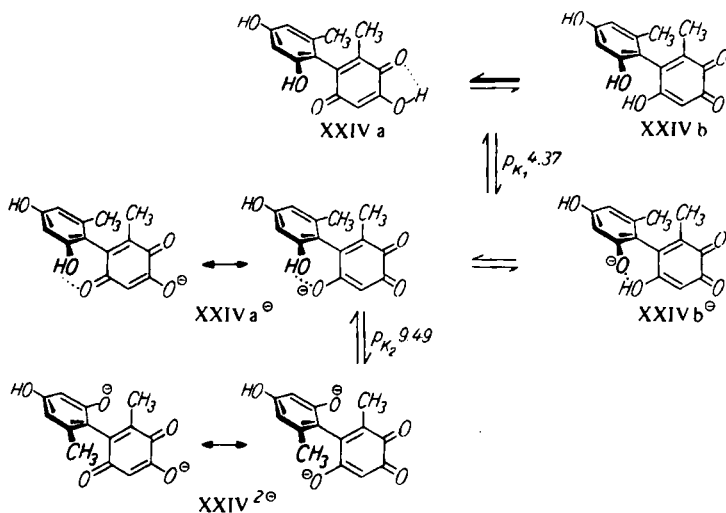
Im Dihydroxy-biphenyldichinon XX dissoziieren die beiden Hydroxygruppen in 4,4'-Stellung unabhängig voneinander. Der p_K -Wert des ersten Protons ist nur wenig kleiner als beim 6-Hydroxy-toluchinon XIX, die p_H -Differenz nach Zugabe von 0.5

und 1.5 Moll. Alkali beträgt 0.9 Einheiten. Im Phoenicin (XXI) dagegen kann man die Hydroxygruppen getrennt titrieren. Die p_K -Differenz von 2.90 Einheiten ist aber in diesem Falle nicht durch eine interannulare H-Brücke bedingt, denn Phoenicin-monomethyläther (XXII) ist kaum schwächer sauer als Phoenicin. Hier erschwert die Anhäufung von drei negativ polarisierten Sauerstoffatomen in der Nähe der Hydroxygruppe die Abtrennung des zweiten Protons aus dem Phoenicin-Monoanion besonders stark.



Im Phoenicin-monomethyläther (XXII) ist die Hydroxygruppe in Tetrachlorkohlenstofflösung, nach der IR-Bande bei $3420/\text{cm}$ ($\Delta \nu_{1/2} = 54/\text{cm}$) zu schließen, wie bei den Dihydroxy-biphenyldichinonen XX und XXI¹²⁾ vollständig zur *o*-ständigen Chinoncarbonylgruppe assoziiert. Beim Erhitzen auf $140-145^\circ$ geht XXII unter Methanolabsplaltung in Anhydrophoenicin (XXIII) über.

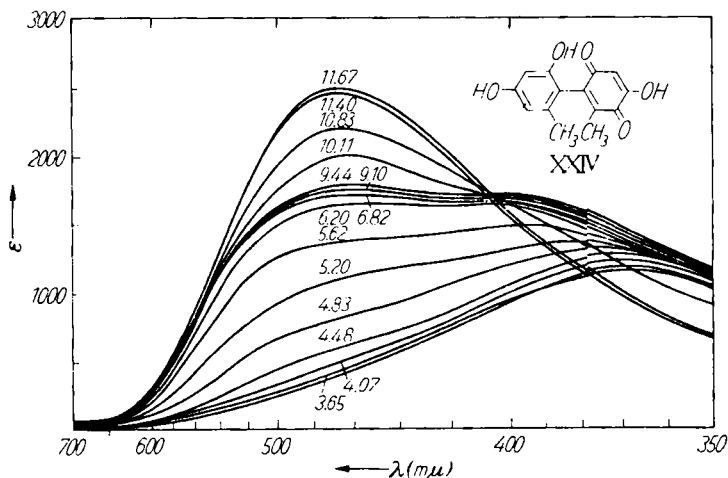
Während bei der spektroskopischen p_K -Wertbestimmung von Phoenicin (XXI) die beiden Dissoziationsstufen deutlich zu erkennen sind und beim Dichinon XX aus



der Extinktion der Anionbande bei $492 \text{ m}\mu$ die Dissoziation von zwei Protonen hervorgeht, liegen beim Monochinon XXIV kompliziertere Verhältnisse vor (Abbild. 3).

Das erste Proton ist mit einem p_K -Wert von 4.37 wie erwartet etwas schwächer sauer als beim 6-Hydroxy-toluchinon (XIX) und dem Dichinon XX. Bei der Abspaltung des ersten Protons taucht im Spektrum jedoch noch nicht die volle Absorptionsbande des Hydroxy-chinon-Anions bei 466 m μ auf, sondern die Bande des Chinons wird ohne Ausbildung eines isosbestischen Punktes langwellig verbreitert. Erst bei der Abspaltung des zweiten Protons (p_K 9.49) erscheint die Anionbande deutlich (Abbild. 3).

Im Monoanion XXIV^o liegt, offenbar begünstigt durch eine interannuläre H-Brücke zwischen der *o*-Hydroxygruppe des Orcinrestes und dem Chinonsauerstoff, das Gleichgewicht viel stärker auf der Seite der *o*-chinoiden Form XXIVb^o als in der freien Säure XXIVa \rightleftharpoons XXIVb; bei dieser deutet die langwellige Schulter im Spektrum²³⁾ auf einen geringen Gehalt an *o*-chinoider Form.



Abbild. 3. Abhängigkeit des Elektronenspektrums des Monochinons XXIV vom p_K in 50-proz. wäßrigem Methanol

BESPRECHUNG DER ERGEBNISSE

Bei allen 2,2'-Dihydroxy-biphenylen, die in 6,6'-Stellung keine Substituenten tragen, ist die p_K -Differenz mit 5 Einheiten etwa gleich groß. Wenn man den p_K -Wert als direktes Maß für die Änderung der freien Energie bei der Ionisation ansieht, so kann man abschätzen, daß die Verfestigung der Wasserstoffbrücke beim Übergang C \rightarrow C^o ins Anion mit einem Energiegewinn von etwa $3 \cdot 1.34 = 4.0$ kcal/Mol verbunden ist.

4,5-Dihydroxy-2,7-dimethyl-dibenzofuran (XII, $p_{KM_1}^*$ 8.15) ist schwächer sauer als 1,8-Dihydroxy-naphthalin (XIII, $p_{KM_1}^*$ 7.46), in dem der Abstand der Sauerstoffatome sicher etwas kleiner ist. In beiden Verbindungen ist nach den IR-Spektren^{10,12)} eine Hydroxygruppe vollständig assoziiert. Bei beiden liegt die p_K -Differenz zwischen der ersten und zweiten Ionisationsstufe in der Größenordnung von 5 p_K -Einheiten, wie beim 2,2'-Dihydroxy-biphenyl (VIII); in VIII nehmen nach den IR-Spektren¹²⁾ in Tetrachlorkohlenstoff nur etwa 15% der Molekeln die *syn*-Konstellation VIIIc ein. Schätzt man für die *syn*-Konstellation VIIIc einen p_K -Wert von 6.6–6.7, für die

²³⁾ H. Musso, Chem. Ber. 91, 349 [1958].

Konstellation VIIIb aus den p_K -Werten von VII, IX und XIV einen p_K -Wert von 10.4 und vernachlässigt man die Konstellation VIIIa wegen der nur geringen Häufigkeit N_a und des von 10.4 sicher nicht stark abweichenden p_K -Wertes, so berechnet man mit Gl. (2)²⁴⁾, daß $16 \pm 4\%$ der Molekeln von 2.2'-Dihydroxy-biphenyl (VIII) in der *syn*-Konstellation vorliegen. Die Gleichgewichtslage ist in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff also sehr ähnlich.

$$K_{VIII} = \frac{k_{VIIIb}}{k_{VIIIc}} \cdot K_{VIII\Theta} \quad (1) \quad k_{VIII} = k_{VIIIa} \cdot N_a + k_{VIIIb} \cdot N_b + k_{VIIIc} \cdot N_c \quad (2)$$

Im Monoanion VIII^Θ jedoch überwiegt die *syn*-Konstellation nach Gl. (1) zu 99.8–99.9%.

Für 2.6.2'.6'-Tetrahydroxy-4.4'-dimethyl-biphenyl (XVIII) berechnet man unter Vernachlässigung des statistischen Faktors und der p_K -Erhöhung durch die Methylgruppen²⁵⁾ für die freie Säure einen Gehalt an *syn*-Konstellation von $0.61 \pm 0.14\%$, im Dianion XVIII^{2Θ} dagegen von $97 \pm 2\%$, wenn man für die geschätzten Werte einen Fehler von ± 0.1 p_K -Einheiten ansetzt.

Läßt sich wie bei der isomeren Tetrahydroxy-Verbindung XV spektroskopisch und am p_K -Wert keine H-Brücke erkennen, so müssen die entsprechenden Gehalte kleiner sein als 0.01% bzw. 33% im Anion. Erhält man für die *syn*-Konstellation einen Gehalt von weniger als 50%, so kann man nur dann im Mittel einen Konstellationswinkel von $\psi < 90^\circ$, also ein Überwiegen der *syn*-Konstellation annehmen, wenn kein besonderer Grund dafür vorhanden ist, daß die übrigen Molekeln etwa durch eine repulsive Wechselwirkung der Substituenten in 6.6'-Stellung mit einer größeren Häufigkeit die *anti*-Konstellation bevorzugen. Dies ist für die Konstellationsanalyse optisch aktiver Biphenylderivate wichtig^{26,27)}.

Aus diesen Beispielen erkennt man, daß die Konstellationsverhältnisse nicht nur durch das Konjugationsbestreben der aromatischen Ringe bedingt werden, sondern vorwiegend durch das Wechselspiel der Assoziationsmöglichkeiten zwischen den Hydroxygruppen untereinander und zu den π -Elektronen. Bei allen 2.2'-Dihydroxybiphenyl-Derivaten überwiegt eine Konstellation, in der die aromatischen Ringe annähernd senkrecht aufeinander stehen. Ist ihr p_K -Wert jedoch kleiner als der einer Molekelhälfte, so wird im Monoanion die *syn*-Konstellation praktisch vollständig fixiert. Ob im Dianion durch die Abstoßung der beiden negativen Gruppen die *anti*-Konstellation überwiegt, kann man hieraus nicht entnehmen (vgl. I. c.^{26,27)}).

Die p_K -Werte führen zum gleichen Ergebnis wie die Elektronenspektren von sterisch stark behinderten Biphenylderivaten, deren Spektren anzeigen, daß die Molekelhälften praktisch unabhängig voneinander absorbieren. Die Übereinstimmung wird in der Bandenlage und Extinktion noch besser, wenn man zum Vergleich nicht die an der Biphenylverknüpfungsstelle mit Wasserstoff besetzten Teilchromophore heranzieht, sondern die entsprechenden Methylderivate^{28,29)}. Eine Methylgruppe erhöht den

²⁴⁾ Vgl. R. D. STOLOW, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5806 [1959].

²⁵⁾ Beide Effekte dürften sich weitgehend aufheben.

²⁶⁾ F. A. MCGINN, A. K. LAZARUS, M. SIEGEL, J. E. RICCI und K. MISLOW, J. Amer. chem. Soc. **80**, 476 [1958]; D. D. FITTS, M. SIEGEL und K. MISLOW, ebenda **80**, 480 [1958].

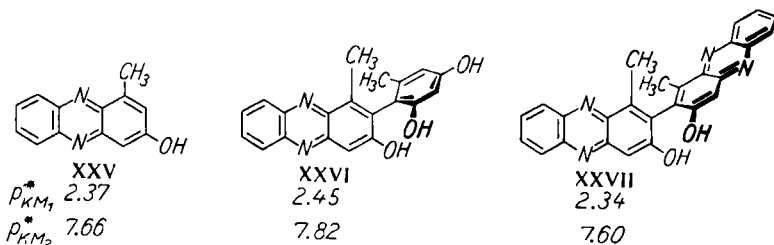
²⁷⁾ H. MUSSO und G. SANDROCK, Angew. Chem. **72**, 322 [1960].

²⁸⁾ E. MARCUS, W. M. LAUER und R. T. ARNOLD, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3742 [1958].

²⁹⁾ H. MUSSO und H. KRÄMER, Chem. Ber. **91**, 2001 [1958].

p_K -Wert eines Phenols um 0.1–0.3 Einheiten. Ein sterisch stark behinderter Phenylrest wirkt also auf die Lichtabsorption und den p_K -Wert im gleichen Sinne und der gleichen Größenordnung wie der induktive Effekt einer Methylgruppe. Gleiches Verhalten findet man auch bei den p_{KM}^* -Werten der Phenazinderivate XXV, XXVI und XXVII, deren Spektren und Synthese bereits beschrieben wurden²³⁾.

Ein theoretischer Zusammenhang zwischen Elektronenspektrum und p_K^* -Wert ist nicht zu erwarten, denn das Spektrum wird von der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem Anregungszustand bestimmt, der p_K -Wert aber von der Energiedifferenz zwischen Säure und Anion im Grundzustand. Die erste Energiedifferenz wird durch Methylgruppen oder den sterisch behinderten Phenylrest etwas erniedrigt, die zweite etwas erhöht.



Fräulein R. ARTELT danken wir für viele p_K -Messungen. Diese Versuche wurden mit Mitteln der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE durchgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Bestimmung der p_K -Werte erfolgte spektrophotometrisch an etwa 10^{-4} m Lösungen der Phenole in den von H. PERKAMPUS und H. KÖHLER³⁰⁾ angegebenen Pufferlösungen. Titriert wurden etwa $2 \cdot 10^{-2}$ m Lösungen in Wasser oder Wasser/Methanol (1:1) mit 0.1 n KOH und einer alkalifitesten Glaselektrode. Einige Substanzen wurden fünfmal titriert, der mittlere Fehler betrug ± 0.02 Einheiten, der Fehler der Einzelmessung ± 0.03 . Die Messung der p_H -Werte mit dem Radiometer Kopenhagen gelang auf ± 0.02 Einheiten, so daß die angegebenen p_K -Werte mit einem Fehler von ± 0.05 behaftet sind. Oberhalb von p_H 11.0 ist der Fehler größer und wurde nicht weiter untersucht. Salicylsäure und Phenol wurden als Testsubstanzen verwendet.

Die Abweichungen zwischen den nach beiden Methoden bestimmten Werten betragen in einigen Fällen etwa 0.2 p_K -Einheiten. Die Ursachen dafür sehen wir in der verschiedenen großen Fremdionenkonzentration und Temperaturdifferenzen ($20 \pm 2^\circ$), für die keine Korrekturen angebracht wurden.

2-Hydroxy-2'-methoxy-biphenyl (IX): Zu einer Lösung von 18.6 g 2,2'-Dihydroxy-biphenyl (VIII) in 100 ccm Aceton gab man 7.9 g Kaliumcarbonat und ließ in die unter Rückfluß kochende und kräftig gerührte Mischung in 40 Min. 5.05 g Dimethylsulfat, in 20 ccm Aceton gelöst, zutropfen. Nach 1 stdg. Kochen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit 100 ccm Wasser versetzt, angesäuert und zweimal mit 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Aus der Ätherphase entfernte man das Ausgangsmaterial (58%) durch erschöpfende Extraktion mit 1 n Na_2CO_3 , danach mit 1 n NaOH den Monomethyläther. Nach Ansäuern, Ausäthern und

³⁰⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 836 [1957].

Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 7.62 g hellrosa Kristalle vom Schmp. 72–73°³¹⁾. Umkristallisieren aus Cyclohexan und Destillation (85°, 0.05 Torr) ergaben 6.81 g (82% d. Th.) farbloses und analysenreines Produkt vom Schmp. 73°, das nach Umkristallisieren aus Eisessig/Wasser (1:1) bei 73–74° schmolz.

$C_{13}H_{12}O_2$ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04 OCH_3 15.50 Gef. C 78.08 H 5.99 OCH_3 15.20

2-Acetoxy-2'-methoxy-biphenyl: 0.83 g IX ergaben in 10 ccm Pyridin/*Acetanhydrid* bei Raumtemperatur in 3 Stdn. nach Eindampfen i. Vak. bis 80° und Destillation des Rückstandes bei 85–90° und 0.05 Torr in quantitativer Ausbeute ein farbloses Acetat als zähes Öl, das bei längerem Aufbewahren im Eisschrank nicht kristallisierte. n_D^{20} 1.5778.

$C_{15}H_{14}O_3$ (242.3) Ber. C 74.36 H 5.83 $COCH_3$ 17.8 Gef. C 74.77 H 5.77 $COCH_3$ 18.2*)

*) mit äthanol. KOH verseift.

Phoenicin-monomethyläther (XXII): Eine Lösung von 268 mg *Phoenicin* (XXI) in 50 ccm trockenem Chloroform wurde mit 250 mg frisch nach B. HELFERICH und W. Klein³²⁾ bereitetem Silberoxyd und 5 ccm *Methyljodid* unter Rückfluß gekocht. Nach 7 Min. wurden erneut 250 mg Silberoxyd und 5 ccm *Methyljodid* zugesetzt. Nach weiteren 12 Min. engte man i. Vak. auf die Hälfte ein, filtrierte, wusch das Filter mit Chloroform aus und dampfte die Lösung i. Vak. zur Trockne. Den braunen Rückstand chromatographierte man an Cellulosepulver im System Butanol/0.2 m Natriumphosphatpuffer p_H 7.0, wobei sich das Reaktionsprodukt in drei Zonen trennte. Die am langsamsten wandernde, violette Zone enthielt 70 mg Ausgangsmaterial. Die mittlere, rotviolette Zone wurde herausgenommen, mit Wasser aufgeschlämmt, auf p_H 4.0 angesäuert und abgesaugt. Nach Auswaschen des Cellulosepulvers mit Butanol und Wasser schüttelte man das orangegelbe Filtrat erschöpfend mit Chloroform aus, trocknete den gelben Chloroformextrakt über Natriumsulfat und dampfte i. Vak. zur Trockne. Nach zweimaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol/Cyclohexan erhielt man 101 mg gelbe Kristalle, die bei Raumtemperatur im Vakuumexsikkator kein, bei 70° i. Hochvak. 21.0% Gewicht verloren (1 Mol. Benzol ber. 21.3%) und bei 100–105° i. Hochvak. unersetzt sublimierten. Ausb. 38% d. Th. Das nicht getrocknete Produkt schmilzt bei 70° im Lösungsmittel, wird wieder fest, um wie die sublimierte Probe bei 139 bis 144° unter Zers. zu schmelzen. Dabei wird 1 Mol. Methanol (ber. 11.4%, gef. 11.1%) abgespalten, und die Schmelze erstarrt langsam zu langen, hellbraunen Nadeln vom Schmp. 230–232° (Zers.). Erwärmt man sehr langsam, so vollzieht sich die Umwandlung zwischen 130 und 140°, ohne daß ein Schmelzen beobachtet werden konnte.

$C_{15}H_{12}O_6$ (288.3) Ber. C 62.50 H 4.20 OCH_3 10.74 Gef. C 62.59 H 4.04 OCH_3 10.30

Aus der schnell wandernden, braungelben Zone isolierte man analog einen rotbraunen Lack, der sich an Kieselgel mit Benzol/Chloroform (9:1) in zwei Zonen trennte. Zuerst verließ eine gelbbraune Zone die Säule, aus der nach dem Abdampfen i. Vak., Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan und Sublimation i. Hochvak. bei 110° 79 mg (36% d. Th.) *Phoenicin-dimethyläther* vom Schmp. 130–131° (Lit.³³⁾: 131–132°) isoliert wurden. Nur unvollständig davon getrennt, folgte eine rotbraune Zone, deren Eluat nach dem Abdampfen i. Vak. 61 mg rotbraunen Lack lieferte.

³¹⁾ Die von J. C. CAIN und G. M. NORMANN, J. chem. Soc. [London] **89**, [22] [1906], aus diazotiertem *o*-Anisidin dargestellte Verbindung vom Schmp. 88–89° (aus verd. Eisessig), die in BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie **6**, 989 mit einem Fragezeichen als 2-Hydroxy-2'-methoxy-biphenyl aufgeführt ist, muß demnach etwas anderes sein. Alle Schmp. wurden unter dem KOFLER-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

³²⁾ Liebigs Ann. Chem. **450**, 219 [1926].

³³⁾ TH. POSTERNAK, H. W. RUELUS und J. TSCHERNIAK, Helv. chim. Acta **26**, 2031 [1943].

2,7-Dimethyl-dibenzofuran-dichinon-(1,4; 5,8), *Anhydro-phoenicin* (XXIII): 30.1 mg XXII wurden zwischen Deckgläschen unter dem Mikroskop auf 140–145° erhitzt, bis nach 2 Stdn. die Umwandlung in hellgraue Nadeln beendet war. Bei der Sublimation i. Hochvak. erhielt man um 120° zuerst einen hellbraunen Beschlag, dann folgten verfilzte, hellgelbe Nadeln. Umkristallisieren aus Benzol und erneute Sublimation ergaben 12.1 mg hellgelbe Nadeln vom Schmp. 232–234° (Zers.). Aus den Vorläufen und Mutterlaugen gewann man noch 7.3 mg gelblichgraue Nadeln vom Schmp. 227–230° (Zers.). Ausb. 72% d. Th.

$C_{14}H_8O_5$ (256.2) Ber. C 65.63 H 3.15 Gef. C 65.30 H 3.18

WALTER RIED und HANS KLUG¹⁾

Äthinierungsreaktionen, XIV²⁾

Äthinierungsversuche mit Thioketonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 4. Februar 1960)

Bei der Übertragung der bekannten Reaktion von Carbonylverbindungen mit Acetylsalzen auf aromatische Thioketone wurden Substanzen erhalten, die ganz oder teilweise entschweifelt sind. Eine Anlagerung des Acetylids wurde nicht beobachtet.

Wegen der Instabilität der voll- bzw. halb-aliphatischen Thioketone beschränkten wir unsere Untersuchungen auf Thiobenzophenon, Michlers Thioketon, Thiofluorenon und Xanthion, die mit den Natriumsalzen des Acetyls und Phenylacetyls in flüss. Ammoniak zwischen –35 und –40° umgesetzt wurden. Die Reaktionsprodukte sind in der Tabelle S. 370 und 371 aufgeführt.

Mit Raney-Nickel lassen sich die Substanzen I bis VI entschweifeln. Zum Teil werden substituierte Äthylene, zum Teil substituierte Äthane erhalten. Durch Anwendung dosierter Mengen Raney-Nickel läßt sich die Reaktion beim dimeren Thiofluorenon stufenweise durchführen: II → III → X → XI.

II und III lassen sich durch $KMnO_4$ in Eisessig zu Fluorenon oxydieren. Versuche, die dimeren Thioketone bzw. die Äthylensulfide mit Peressigsäure zu Sulfonen zu oxydieren, schlugen fehl. III läßt sich durch siedende azeotrope Jodwasserstoffsäure in XI umwandeln.

Die Konstitution von IV ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Michlers Thioketon war weder unter den obigen Versuchsbedingungen noch beim Kochen mit Natriumacetylid in Xylol oder Pyridin zur Reaktion zu bringen, entsprechend seiner Amidnatur als Phenyllogem des Tetramethyl-thioharnstoffs.

¹⁾ H. KLUG, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1959.

²⁾ XIII. Mitteil.: W. RIED und J. SCHÖNHERR, Chem. Ber. 93, 1870 [1960].