

178. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

48. Mitteilung¹⁾Über den Einfluss der Grösse des vielgliedrigen Ringes auf
die Eigenschaften der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole

von V. Prelog, K. Wiesner, W. Ingold und O. Häfliger.

(21. VI. 48.)

Im Rahmen der in unserem Laboratorium durchgeföhrten Untersuchungen über die Eigenschaften der vielgliedrigen Ringverbindungen und ihrer Abhängigkeit von der Ringgrösse haben wir gewisse bicyclische Verbindungen untersucht, in welchen ein aromatischer Rest mit einer Polymethylen-Kette in m-Stellung überbrückt ist²⁾. In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe wurde der Einfluss der Grösse des vielgliedrigen Ringes auf die Reduktionspotentiale der 2,6-Polymethylen-benzochinone behandelt. In der vorliegenden Abhandlung wollen wir über die Abhängigkeit der Acidität der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole³⁾ von der Ringgrösse berichten. Wir wollen weiter versuchen, die Ergebnisse der früheren und der vorliegenden Arbeit zu deuten.

Um eine lückenlose Reihe von ringhomologen 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolen untersuchen zu können, stellten wir zusätzlich die bisher nicht beschriebenen Verbindungen mit 11- und 19-gliedrigem Ring her. Es stand uns also zur Messung der Absorptionsspektren und der Dissoziationskonstanten eine vollständige Reihe von ringhomologen Verbindungen mit 8- bis 20-gliedrigem Ring zur Verfügung.

Darüber hinaus wurden die Absorptionsspektren des bekannten 2,6-Heptakosamethylen-4-nitro-phenols mit 30-gliedrigem Ring gemessen.

Absorptionsspektren der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole. Da die 4-Nitro-phenole und die 4-Nitro-phenolat-Ionen verschieden absorbieren⁴⁾, haben wir die Absorptionsspektren in 0,01-n. alkoholischer Salzsäure und in 0,01-n. alkoholischer Natronlauge gemessen. Die erhaltenen Absorptionskurven sind in Fig. 1 und 2 dargestellt. Als Vergleichsverbindungen dienten das 4-Nitro-phenol (Kurve a) und das 2,6-Diäthyl-4-nitro-phenol⁵⁾ (Kurve b).

Durch Substitution von Wasserstoffatomen in 2- und 6-Stellung mit Äthyl-Resten wird das Hauptabsorptionsmaximum des 4-Nitro-phenols und dasjenige des 4-Nitro-phenolat-Ions nach längeren

¹⁾ 47. Mitt. Helv. **31**, 877 (1948).²⁾ V. Prelog und K. Wiesner, Helv. **30**, 1465 (1947); **31**, 870 (1948); V. Prelog, O. Häfliger und K. Wiesner, Helv. **31**, 877 (1948).³⁾ Über die Herstellung siehe Helv. **30**, 1465 (1947).⁴⁾ Über die Lichtabsorption von 4-Nitro-phenol vgl. J. Eisenbrand und H. v. Halban, Z. physikal. Ch. **146A**, 30, 101, 111 (1930), sowie G. Kortüm, ibid. **42B**, 39 (1939), B. **74** 409 (1941). ⁵⁾ Hergestellt nach E. Ch. S. Jones und J. Kenner, Soc. **1931**, 1842.

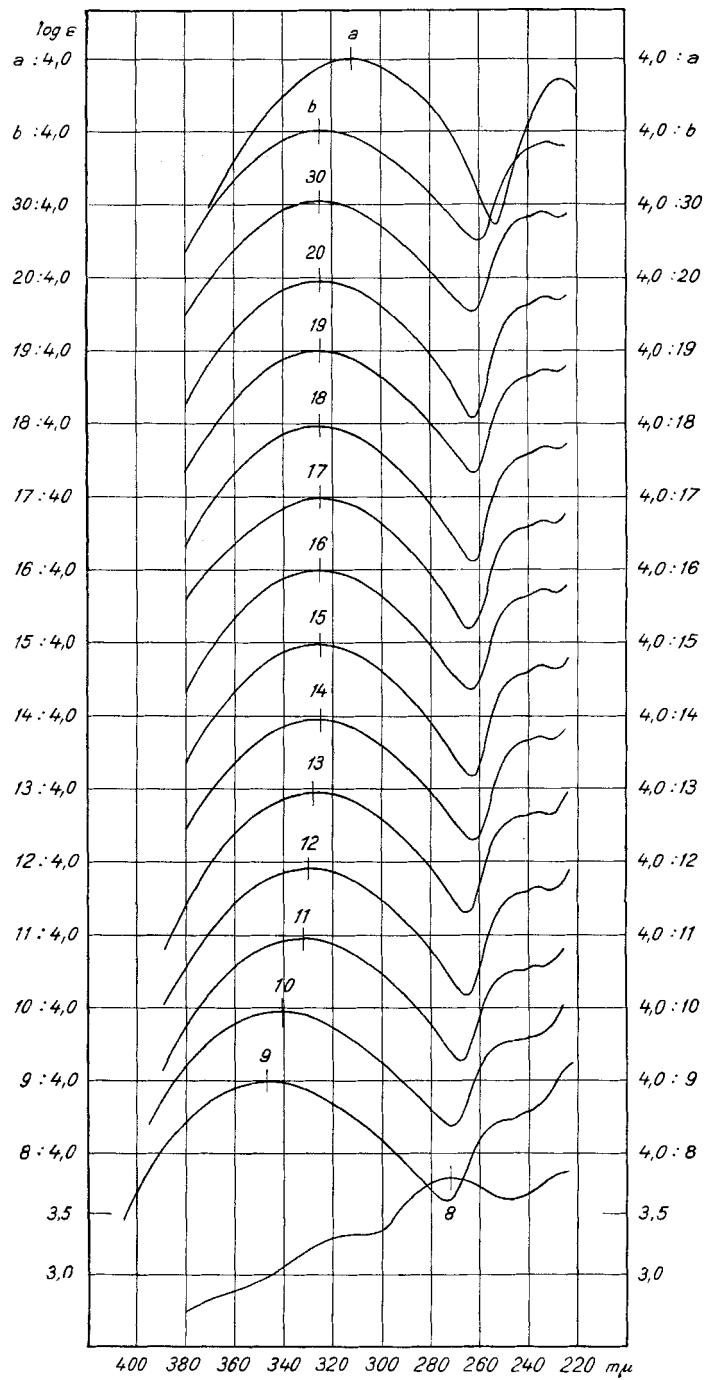


Fig. 1.

Absorptionsspektren der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole in alkohol. 0,01-n. Salzsäure.

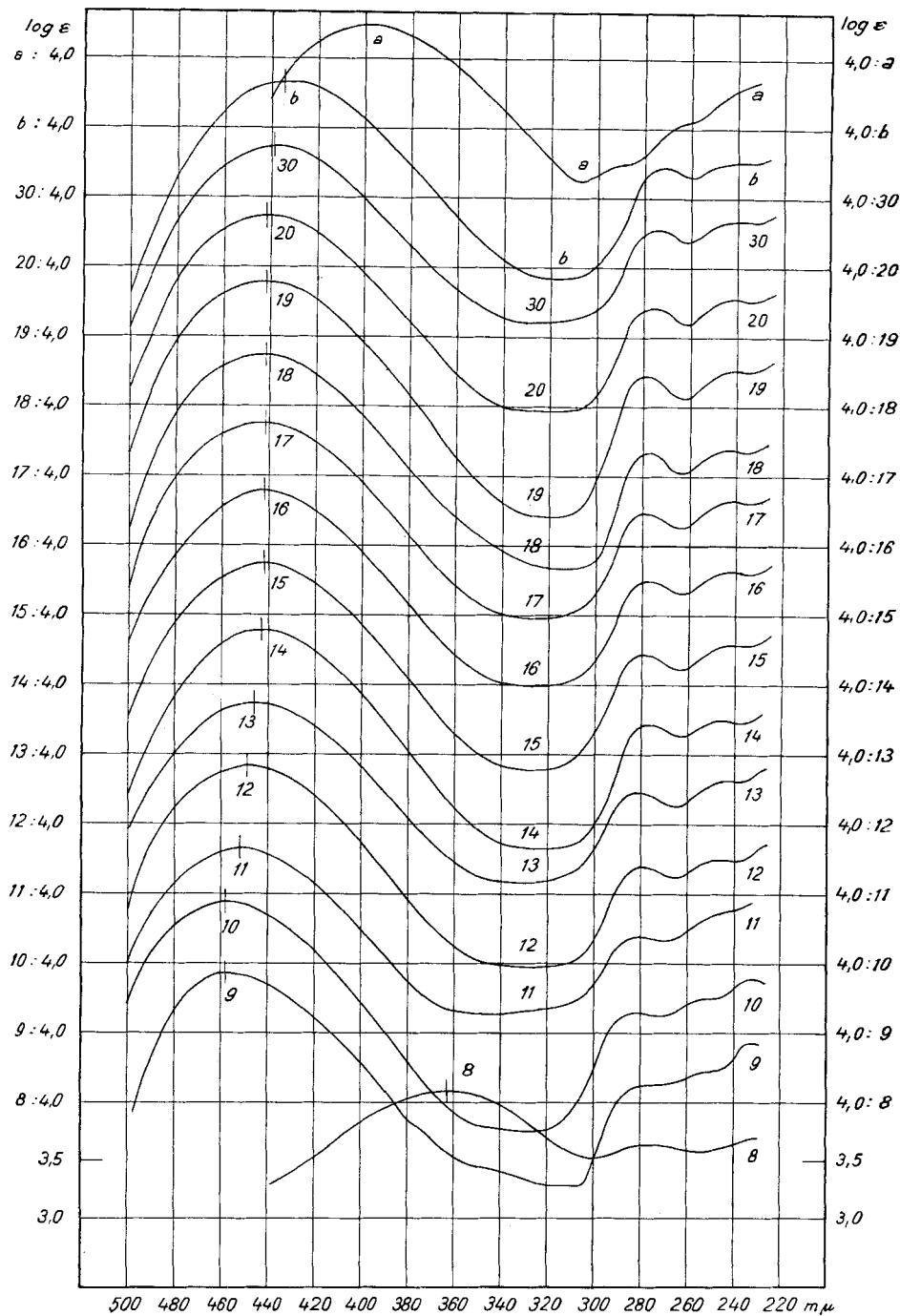


Fig. 2.

Absorptionsspektren der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole in alkohol. 0,01-n. Natronlauge.

Wellenlängen verschoben. Einen qualitativ und quantitativ gleichen „auxochromen“ Effekt wie die Alkyle zeigt unabhängig von der Ringgrösse eine Polymethylen-Brücke in 2,6-Stellung, wenn der vielgliedrige Ring wenigstens 13-gliedrig ist. Bei Verbindungen mit 12 und weniger Ringgliedern wird das Hauptabsorptionsmaximum in saurer und in alkalischer Lösung sukzessive noch weiter nach längeren Wellenlängen verschoben. Die Ringverkleinerung ist also bei diesen letzteren Verbindungen mit einer Verstärkung des „auxochromen“ Effekts verbunden. Der „auxochrome“ Effekt ist am grössten beim Ringhomologen mit 9-gliedrigem Ring. Im Gegensatz zu anderen 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolen besitzt die Verbindung mit 8-gliedrigem Ring Absorptionsmaxima, welche bei kürzeren Wellenlängen liegen, als diejenige des nichtsubstituierten 4-Nitro-phenols. Der 8-gliedrige Ring bedingt also überraschenderweise einen „bathochromen“ Effekt. Es war deshalb notwendig, diese Verbindung eingehender zu untersuchen, worauf wir im letzten Abschnitt dieser Abhandlung zurückkommen werden. Es sei jedoch schon jetzt erwähnt, dass die Verbindung mit 8-gliedrigem Ring sehr wahrscheinlich nicht das 2,6-Pentamethylen-4-nitro-phenol ist, wie früher angenommen wurde, sondern eine damit tautomere Verbindung. Das erste Glied der ringhomologen Reihe der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole mit gesicherter Konstitution ist somit das 2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol mit 9-gliedrigem Ring und einer 6-gliedrigen Polymethylen-Brücke. Die früher¹⁾ aus präparativen Versuchen gezogene Schlussfolgerung, dass die Überbrückung der m-Stellung in Benzol schon mit 5-gliedrigen Brücken möglich ist, muss also auf 6-gliedrige Brücken eingeschränkt werden.

Dissoziationskonstanten. Als Mass für die Acidität der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole wurden ihre Dissoziationskonstanten p_K' in 80-volumproz. Methyl-cellosolve (Äthylenglykol-monomethyläther) durch elektrometrische Mikrotitration mit einer Glaselektrode und einer gesättigten Kalomelelektrode als Bezugselektrode bestimmt. Die erhaltenen p_K' -Werte sind in Fig. 3 dargestellt (vgl. auch Tabelle 1 im experimentellen Teil). Als Vergleichsverbindungen dienten das 4-Nitro-phenol (a) und das 2,6-Dimethyl-4-nitro-phenol (b). Die Mikromethode und die Verwendung des nichtwässerigen Lösungsmittels bedingten eine kleinere Genauigkeit, als sie beim Arbeiten mit grösseren Mengen und in wässriger Lösung erreichbar ist. Da für uns jedoch hauptsächlich die Änderungen von p_K' -Werten durch die Substituenten von Interesse waren, wurde dafür Sorge getragen, dass durch das Arbeiten unter gleichen Bedingungen die relativen Fehler innerhalb der Messreihe möglichst klein blieben.

¹⁾ Helv. **30**, 1468 (1947).

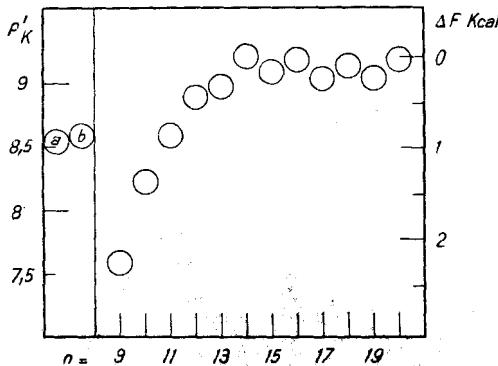
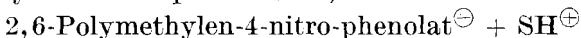


Fig. 3.

Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole von der Ringgliederzahl in 80-volumproz. Methyl-cellulosolve.

Das p'_K wird durch die Einführung von zwei Alkyl-Gruppen in die Stellungen 2 und 6 des 4-Nitro-phenols fast nicht geändert, wie schon von G. W. Wheland¹⁾ festgestellt worden ist. Die 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole mit 13- und mehrgliedrigen Ringen besitzen untereinander sehr ähnliche p'_K -Werte und sind etwas weniger sauer als das 4-Nitro-phenol bzw. die 2,6-Dialkyl-4-nitro-phenole. Die beobachteten kleinen, interessanten Differenzen zwischen den Verbindungen mit geradzahligen und ungeradzahligen grossen Ringen müssen noch genauer untersucht werden. Bei den Ringhomologen, welche 12 und weniger Ringglieder im vielgliedrigen Ring enthalten, wächst die Acidität mit der Verkleinerung des Ringes. Der totale, durch die Verkleinerung des Ringes verursachte Unterschied beim Übergang vom 14-Ring zum 9-Ring beträgt 1,6 p'_K -Einheiten.

Diskussion der Ergebnisse. Der Einfluss der Ringgrösse auf das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Gleichgewichtssystem:



lässt sich mit dem früher beschriebenen Einfluss auf das Gleichgewichtssystem:



vergleichen.

In beiden Fällen unterscheiden sich die Gleichgewichtskonstanten von Verbindungen, welche mehr als 13-gliedrige Ringe enthalten, wenig untereinander, während sich bei den Ringhomologen mit 12 und weniger Ringgliedern ein starker Einfluss der Ringgrösse feststellen lässt. Zur Deutung dieses Einflusses ist es notwendig, einer-

¹⁾ The Theory of Resonance, New York 1944, S. 185.

²⁾ S = Lösungsmittel.

seits die Modelle der an den Gleichgewichten beteiligten Verbindungen näher zu betrachten und andererseits die Einflüsse, welche die Einführung gesättigter Kohlenwasserstoffreste auf die Eigenschaften analoger aromatischer Verbindungen ausübt, zu analysieren.

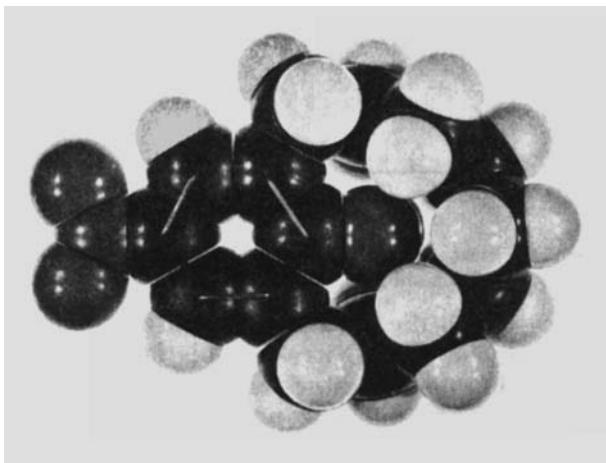


Fig. 4.
Kalottenmodell des 2,6-Nonomethylen-4-nitro-phenols.

a. Modelle. In Fig. 4 ist das Kalottenmodell des 2,6-Poly-methylen-4-nitro-phenols mit 12-gliedrigem Ring abgebildet, also desjenigen Ringhomologen, bei welchem der Einfluss der Verkleinerung des vielgliedrigen Ringes schon ganz deutlich feststellbar ist. Das Modell zeigt, dass bei einer mit dem aromatischen Ring koplanaren Lage der Polymethylen-Brücke, bei welcher das Hydroxyl in der Mitte des vielgliedrigen Ringes liegt, gerade bei diesem Ringhomologen die Wasserstoffe der Methylen-Gruppen den Sauerstoff des Hydroxyls berühren. Bei grösseren Ringen berührt das Hydroxyl die Wasserstoffe der Polymethylen Kette nicht mehr. Wenn der Ring weniger als 12 Ringglieder aufweist, so hat das Hydroxyl nicht mehr genügend Platz in der Mitte des Ringes. Die beiden Ringe des bicyclischen Systems können deshalb bei Ringhomologen mit weniger als 12 Ringgliedern nicht mehr in der gleichen Ebene liegen. Die freie Drehbarkeit ist bei solchen Verbindungen stark bis vollständig aufgehoben und die Wasserstoffe der Polymethylen-Kette werden immer stärker an den Sauerstoff des Hydroxyls „gedrückt“, je kürzer die Brücke ist. Diese sterischen Verhältnisse sind für den Einfluss der Ringverkleinerung auf die Eigenschaften der untersuchten Verbindungen unserer Ansicht nach von besonderer Wichtigkeit.

Ein zweiter sterischer Faktor, der noch berücksichtigt werden muss, ist die Ringspannung. Die Kalottenmodelle der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole mit 10 und mehrgliedrigen Ringen lassen sich spannungsfrei aufbauen, während die Modelle der Verbindungen mit 9- und 8-gliedrigen Ringen eine Ringspannung zeigen, indem sie sich nicht mehr unter Einhaltung von üblichen Atomabständen und Valenzwinkel aufbauen lassen. Für bicyclische Verbindungen mit einem in m-Stellung überbrückten aromatischen Kern scheint uns die aus den Modellbetrachtungen folgende Annahme berechtigt, dass sich die Ringspannung in einer Destabilisierung des aromatischen Systems auswirken wird. Eine solche Destabilisierung lässt sich tatsächlich bei Verbindungen mit 8-gliedrigem Ring, und teilweise auch bei Verbindungen mit 9-gliedrigem Ring feststellen, worüber im letzten Abschnitt dieser Arbeit berichtet wird.

Es wäre vielleicht noch zu beachten, dass die Polymethylen-Ketten bei Verbindungen mit 10-, 11- und 12-gliedrigen Ringen, bei welchen die freie Drehbarkeit stark gehindert ist, eine energetisch ungünstige Konstellation („Wasserstoff über Wasserstoff“) besitzen, was zu einer „nichtklassischen Spannung“ führen könnte, wie sie z. B. bei Cyclopentan angenommen werden muss¹⁾.

Die Modelle anderer als Reaktionskomponenten in Betracht kommender m-Polymethylen-benzol-Derivate (z. B. 2,6-Polymethylen-benzochinone oder -hydrochinone) sind denjenigen der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole sehr ähnlich und führen zu denselben Schlussfolgerungen.

Man kann nun versuchen, den Einfluss der Substitution durch Polymethylen-Ketten unter Berücksichtigung der Modelle auf Grund bekannter Vorstellungen²⁾ als den Einfluss der Ringgrösse auf mesomere und elektrostatische Effekte und somit auf die relative Stabilität der Ausgangs- und Endprodukte darzustellen.

b. Mesomere und elektrostatische Effekte. Der mesomere Effekt R eines gesättigten Kohlenwasserstoff-Restes auf ein aromatisches System lässt sich auf die Hyperkonjugation³⁾ zurückführen. Der R-Effekt der Alkyle und der Polymethylen-Brücken stabilisiert im allgemeinen die Phenole relativ zu Phenolat-Ionen und die Chinone relativ zu Hydrochinonen.

Die elektrostatischen Effekte kommen durch die gegenseitige Beeinflussung der Dipole und der Ladungen zustande. Bei den

¹⁾ Vgl. K. S. Pitzer, Science **101**, 672 (1945).

²⁾ Vgl. z. B. G. E. K. Branch und M. Calvin, *The Theory of Organic Chemistry*, New York 1941; A. E. Remick, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, New York und London 1943, J. R. Johnson in H. Gilman, *Organic Chemistry*, 2nd Ed. Vol. 2, New York 1945, S. 1845.

³⁾ R. S. Mulliken, C. A. Rieke und W. G. Brown, Am. Soc. **63**, 41 (1941) und die zusammenfassende Darstellung C. L. Deasy, Chem. Rev. **36**, 145 (1945).

behandelten Reaktionskomponenten spielt die Wechselwirkung zwischen der Sauerstoff-Funktion in Stellung 1 mit den Kohlenwasserstoff-Resten in 2 und 6 die wichtigste Rolle.

Denjenigen Teil des elektrostatischen Effektes, welcher durch das Elektronensystem der Molekel übertragen wird, wollen wir als den induktiven Effekt I bezeichnen. Der I-Effekt eines gesättigten Kohlenwasserstoffrestes stabilisiert im allgemeinen das Phenol relativ zum Phenolat-Ion und das Chinon relativ zum Hydrochinon. Die beiden Effekte R und I der gesättigten Kohlenwasserstoff-Reste wirken also in derselben Richtung. Sie erniedrigen die Acidität der Phenole und verschieben die Reduktionspotentiale der Chinone nach der negativen Seite.

Bei den in Frage kommenden o-substituierten aromatischen Verbindungen ist jedoch noch derjenige Teil des elektrostatischen Effektes besonders zu berücksichtigen, der direkt durch den Raum übertragen wird und als allgemeiner, sterischer oder Feld-Effekt H bezeichnet wird. Der H-Effekt eines Alkyls oder einer Polymethylen-Brücke in o-Stellung zu einer Sauerstoff-Funktion lässt sich auch als eine schwache Wasserstoffbrücke C—O...H—C auffassen¹⁾ und führt zu einer Stabilisierung der Molekel. Da die Grösse des H-Effektes mit der negativen Ladung des Sauerstoffs, also in der Reihenfolge C—OH < C=O < C—O[⊖] zunimmt, wird dadurch das Phenolat-Ion relativ zu Phenol und das Chinon relativ zu Hydrochinon stabilisiert. Durch den H-Effekt wird also die Acidität der Phenole erhöht, und die Reduktionspotentiale der Chinone werden nach der negativen Seite verschoben. Im letzteren Fall wirkt der H-Effekt im gleichen Sinne wie die Effekte R und I, im ersten dagegen in entgegengesetztem Sinne.

So lässt sich erklären, dass die 2,6-Dialkyl-4-nitro-phenole ungefähr die gleiche Acidität besitzen, wie das nichtsubstituierte 4-Nitro-phenol²⁾, indem sich der R und I-Effekt einerseits und der H-Effekt andererseits entgegenwirken. Die 2,6-Dialkyl-benzochinone zeigen dagegen ein viel negativeres Reduktionspotential als das Benzochinon selbst, weil sich alle drei Effekte I, R und H in ihrer Wirkung unterstützen.

Auf eine Änderung des H-Effektes lässt sich, wenigstens teilweise, unserer Ansicht nach auch der beobachtete Einfluss der Verkleinerung der Polymethylen-Brücken auf die untersuchten Reaktionsgleichgewichte zurückführen. Man muss nur die plausible und durch die Modellbetrachtung gestützte Annahme machen, dass die H-Effekte bei Verbindungen, welche

¹⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung J. F. J. Dippy, Chem. Rev. **25**, 151 (1939), sowie Ann. Reports **43**, 153 (1947).

²⁾ Eine andere Erklärung für diese Tatsache gibt G. W. Wheland, The Theory of Resonance, New York 1944, S. 186.

Ringe mit weniger als 13 Ringgliedern enthalten, aus sterischen Gründen wachsen und dadurch bei den betreffenden 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolen eine Erhöhung der Acidität und bei den 2,6-Polymethylen-benzochinonen eine Negativierung der Reduktionspotentiale verursachen.

Es ist durchaus möglich, dass neben dem H-Effekt auch andere Faktoren, wie z. B. die Ringspannung, einen wesentlichen Einfluss auf die Lage der untersuchten Gleichgewichte besitzen; doch scheint es uns vorläufig recht schwierig zu sein, sich gut begründete und eindeutige Vorstellungen über den Mechanismus und über die Richtung dieses Einflusses zu bilden¹⁾.

Konstitution der Kondensationsprodukte von Cyclooctanon und Cyclonanon mit Natrium-nitro-malon-dialdehyd. Bei der Kondensation von Cyclooctanon und Cyclonanon mit Natrium-nitro-malon-dialdehyd entstehen fast farblose, schwerlösliche Natrium-Salze, welche 1 Mol Wasser mehr enthalten als die erwarteten Natrium-2,6-polymethylen-4-nitro-phenolate, und die bei der analogen Reaktion mit anderen ringhomologen Cyclanonen nicht beobachtet wurden. Beide Salze geben, wie schon früher beschrieben, beim Ansäuern Produkte, welche die Zusammensetzung der entsprechenden 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole besitzen.

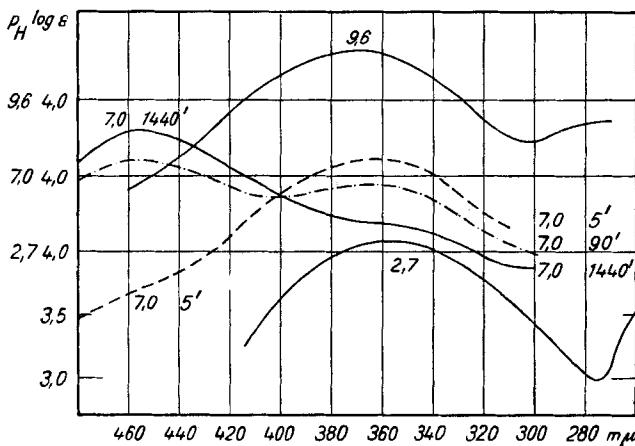


Fig. 5.

Absorptionsspektren von Lösungen des Salzes $C_{12}H_{16}O_4NNa$ bei verschiedenen p_H .

Die Lösungen des Salzes $C_{12}H_{16}O_4NNa$ aus Cyclonanon in alkalischen Pufferlösungen ($p_H > 8$) zeigen ein Absorptionsspektrum (Fig. 5), welches verschieden ist von dem Absorptionsspektrum der

¹⁾ Eine Beeinflussung der mesomeren aromatischen Systeme durch die Ringspannung ist bei Verbindungen mit kleinen Polymethylen-Brücken in o-Stellung schon längere Zeit unter dem Namen *Mills-Nixon-Effekt* bekannt; vgl. darüber z. B. L. F. Fieser in H. Gilman, *Organic Chemistry*, 2nd Ed., New York 1943, Vol. 1, S. 136.

2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolate. Die Lösungen der aus dem Salz $C_{12}H_{16}O_4N\text{Na}$ durch Ansäuern hergestellten Verbindung $C_{12}H_{15}O_3N$ (Fig. 6) in alkalischen Pufferlösungen ($p_H > 8$) besitzen dagegen Absorptionsspektren, die denjenigen anderer 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolate (vgl. Fig. 2) entsprechen. Beide Verbindungen, $C_{12}H_{16}O_4N\text{Na}$

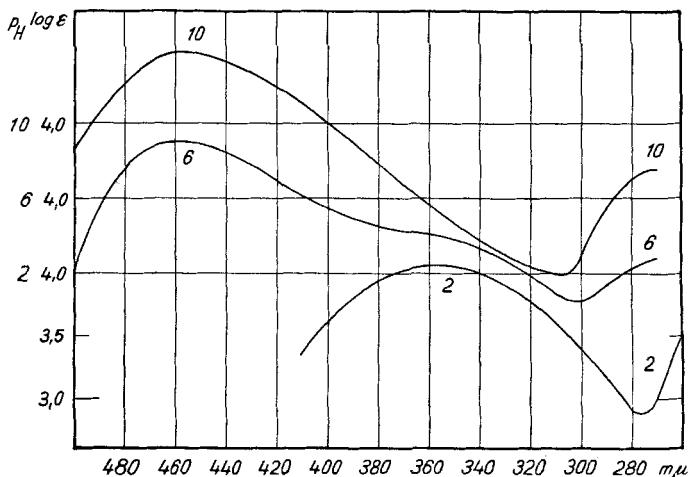


Fig. 6.

Absorptionsspektren von Lösungen der Verbindung $C_{12}H_{15}O_3N$ (2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol) bei verschiedenen p_H .

und $C_{12}H_{15}O_3N$, zeigen in sauren Pufferlösungen ($p_H < 4$) die gleichen Absorptionsspektren, welche sich in die Reihe der Absorptionsspektren anderer 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole (vgl. Fig. 1) gut einfügen. In neutralen Pufferlösungen ($p_H \sim 7$) ändert sich das Absorptionsspektrum des Salzes $C_{12}H_{16}O_4N\text{Na}$ langsam, bis es nach einigen Stunden identisch wird mit dem Absorptionsspektrum, welches man sofort erhält, wenn man die Verbindung $C_{12}H_{15}O_3N$ in denselben Pufferlösungen auflöst. Daraus lässt sich schliessen, dass im alkalischen Gebiet zwei beständige Verbindungen vorliegen, das Salz $C_{12}H_{16}O_4N\text{Na}$ und das 2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenolat, von welchen die erste irreversibel unter Wasserabspaltung — in neutraler Lösung langsam und in saurer Lösung rasch — in das 2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol übergeht.

Zu demselben Ergebnis führt die polarographische Untersuchung (vgl. Tabelle 2 im experimentellen Teil). Beide Verbindungen $C_{12}H_{16}O_4N\text{Na}$ und $C_{12}H_{15}O_3N$ geben polarographische Reduktionsstufen, deren Höhe einen Verbrauch von ungefähr 6 Elektronen anzeigt. Es handelt sich wahrscheinlich um die Reduktion der Nitro-Gruppe zur Amino-Gruppe¹⁾. In sauren Medien besitzen die

¹⁾ Vgl. M. J. Astle und W. V. McConnell, Am. Soc. **65**, 35 (1943).

Lösungen des Salzes $C_{12}H_{16}O_4NNa$ und der Verbindung $C_{12}H_{15}O_3N$ das gleiche Halbstufenpotential, welches demjenigen anderer 4-Nitrophenole entspricht. In alkalischerem Gebiet ist das Halbstufenpotential der aus dem Salz $C_{12}H_{16}O_4NNa$ hergestellten Lösungen negativer und verschieden von dem Halbstufenpotential der Lösungen der Verbindung $C_{12}H_{15}O_3N$. In neutralen Lösungen kann man sehr schön das langsame Verschwinden der negativeren Reduktionsstufe der ersten Verbindung und das Anwachsen der positiveren Reduktionsstufe der zweiten Verbindung verfolgen, wobei die Gesamtstufenhöhe konstant bleibt.

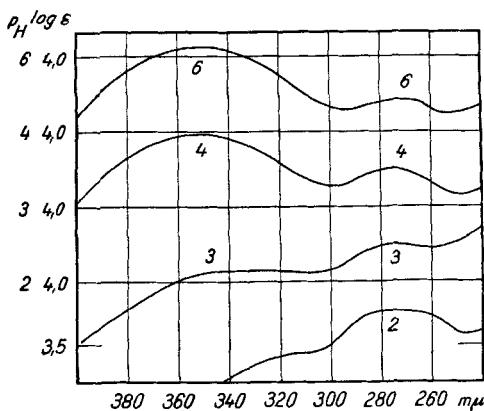


Fig. 7.

Absorptionsspektren von Lösungen des Salzes $C_{11}H_{14}O_4NNa$ bei verschiedenen p_H .

Das Salz $C_{11}H_{14}O_4NNa$ aus Cyclooctanon zeigt in alkalischer Lösung ein ähnliches Absorptionsspektrum (Fig. 7) und polarographisches Verhalten (vgl. Tabelle 2 im experimentellen Teil) wie das Salz $C_{12}H_{16}O_4NNa$, so dass man annehmen kann, dass die beiden Verbindungen eine analoge Konstitution besitzen. Die Verbindung $C_{11}H_{13}O_3N$, die man aus dem Salz $C_{11}H_{14}O_4NNa$ durch Ansäuern erhält, unterscheidet sich jedoch, wie schon erwähnt, in mancher Hinsicht stark von den ringhomologen 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolen. Das Absorptionsmaximum ist in saurer Lösung gegenüber dem Maximum des 2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenols um 75 m μ nach kürzeren Wellenlängen (vgl. Fig. 8 und 1) verschoben. Die Stromspannungskurve zeigt bei $p_H < 4$ drei Reduktionsstufen, deren Gesamthöhe einer Aufnahme von etwa 10 Elektronen entspricht, während die anderen 4-Nitro-phenole 6 Elektronen aufnehmen. Mit Natronlauge gibt die Verbindung $C_{11}H_{13}O_3N$ nicht ein Phenolat, sondern lagert Wasser an unter Rückbildung des Salzes $C_{11}H_{14}O_4NNa$, wie man aus dem Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 2, 7 und 8) und aus den Stromspannungskurven der alkalischen Lösun-

gen ($p_H > 8$) schliessen kann. Auch die früher durchgeföhrten präparativen Versuche zeigten, dass es sich um eine ungesättigte Verbindung handelt, welche bei der Reduktion nicht ein 4-Amino-phenol gibt, sondern in wasserstoffreichere, stickstoff-freie Produkte übergeht.

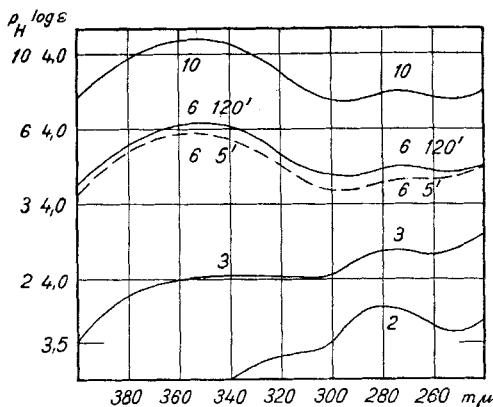
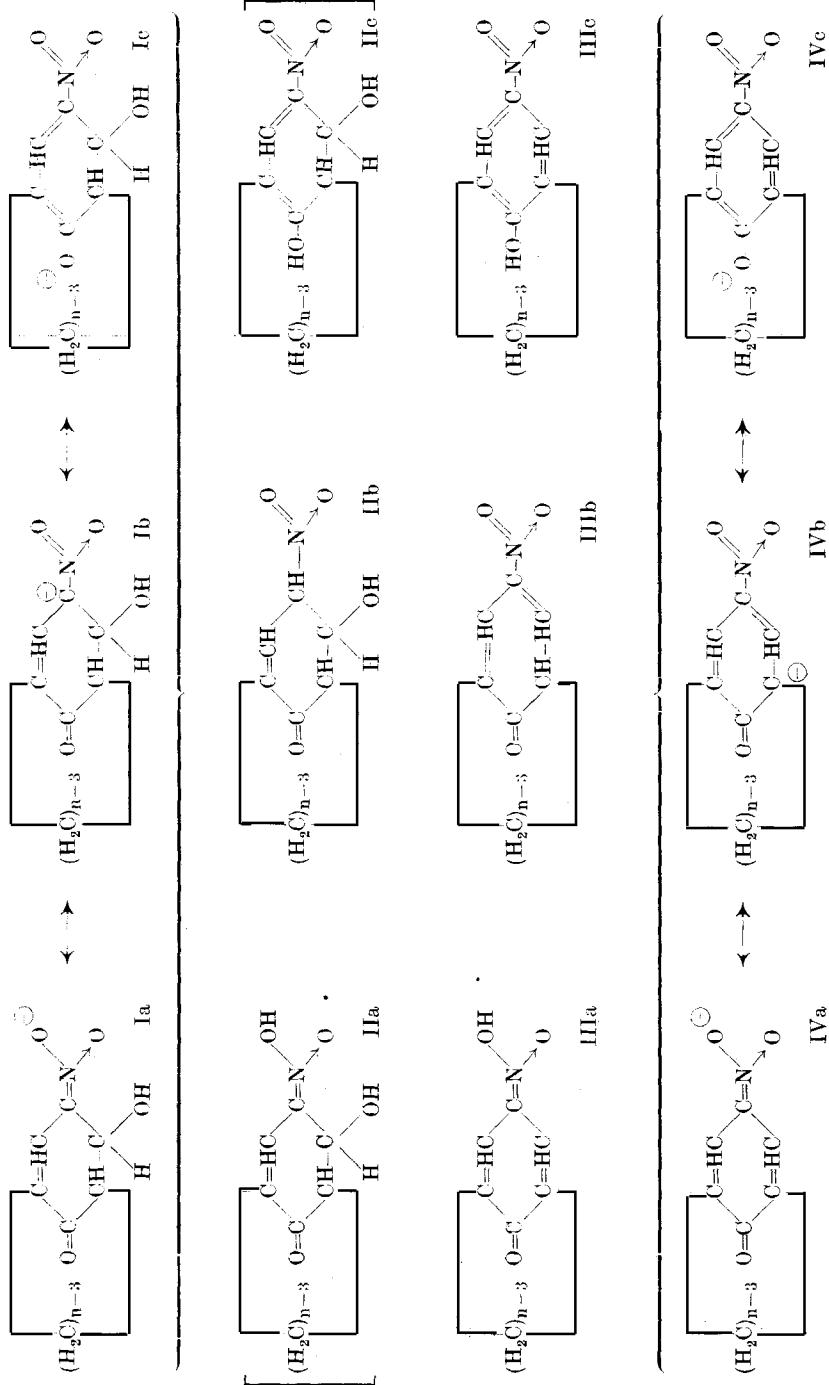


Fig. 8.

Absorptionsspektren von Lösungen der Verbindung $C_{11}H_{13}O_3N$ bei verschiedenen p_H .

Die erwähnten Tatsachen lassen sich plausibel erklären, wenn man annimmt, dass sich bei der Herstellung von 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolen durch Kondensation von Natrium-nitro-malondialdehyd mit Cyclanonen zuerst die mesomeren Ionen Ia—c bilden. Wenn der vielgliedrige Ring mehr als 9-gliedrig ist, so spalten diese Ionen schon in alkalischem Medium rasch Wasser ab und gehen unter Bildung des energetisch bevorzugten aromatischen Systems in die 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolat-Ionen (IVa—c) über. Bei den Verbindungen mit 8- und 9-gliedrigem Ring wirkt die an den Modellen feststellbare Ringspannung der Bildung des aromatischen Systems entgegen. Die Wasserabspaltung findet in alkalischer Lösung nicht mehr statt und man kann die beständigen Salze $C_{11}H_{14}O_4NNa$ und $C_{12}H_{16}O_4NNa$ isolieren. Die tautomeren Säuren IIa—c, welche aus dem Ion I beim Ansäuern entstehen sollten, sind nicht so stabil wie das mesomere Ion und spalten Wasser ab. Aus dem Salz $C_{12}H_{16}O_4NNa$ mit 9-gliedrigem Ring entsteht dabei das 2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol $C_{12}H_{15}O_3N$ (IIIc). Die stärkere Ringspannung hindert anscheinend bei der Bildung der analogen Verbindung $C_{11}H_{13}O_3N$ mit 8-gliedrigem Ring die Entstehung eines aromatischen Systems, wie es die Formel IIIc verlangt. Von den beiden anderen in Betracht kommenden tautomeren Konstitutionen IIIa und IIIb entspricht die letztere einem weniger gespannten Modell. Die Formel IIIb scheint uns deshalb der beste Ausdruck für die Verbindung $C_{11}H_{13}O_3N$ zu sein. Wenn unsere Deutung der Versuchsergebnisse richtig ist, so



handelt es sich um eine Verbindung, in welcher die Ringspannung grösser ist als die Bildungstendenz des aromatischen Systems. Es ist deshalb eine stabile Verbindung mit einer Konstitution IIIb existenzfähig, welche sich sonst erfahrungsgemäss sofort in die tautomere aromatische Verbindung IIIc umlagern würde. Ein eingehenderes Studium solcher Verbindungen dürfte für die Kenntnis des aromatischen Zustandes von Nutzen sein.

Experimenteller Teil¹⁾.

Präparatives.

Natrium-Salz $C_{11}H_{14}O_4NNa$.

Das rohe Salz, welches bei der Kondensation von Cyclooctanon und Natrium-nitro-malon-dialdehyd entsteht²⁾, wurde zur Analyse mehrmals aus Alkohol durch vorsichtige Zugabe von Äther umgelöst und bei 60° im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene Produkt zersetzte sich bei etwa 200°.

2,860 mg Subst. gaben 0,146 cm³ N_2 (15°, 727 mm)
 $C_{11}H_{14}O_4NNa$ Ber. N 5,67% Gef. N 5,79%

Natrium-Salz $C_{12}H_{16}O_4NNa$.

Das fast farblose Rohprodukt, welches auf analoge Weise wie das niedrigere Homologe erhalten und zur Analyse gereinigt wurde, zersetzte sich ebenfalls bei etwa 200°.

2,901 mg Subst. gaben 0,135 cm³ N_2 (16°, 737 mm)
3,870 mg Subst. gaben 2,122 mg H_2O
 $C_{12}H_{16}O_4NNa$ Ber. N 5,36 H 6,17%
Gef. ,, 5,33 ,, 6,13%

2,6-Octamethylen-4-nitro-phenol.

Nach der früher angegebenen, allgemeinen Vorschrift³⁾ erhielten wir aus 2 g Cyclo-undecanon 0,3 g einer Phenol-Fraktion, aus welcher durch Umlösen aus Benzin 0,06 g reines 2,6-Octamethylen-4-nitro-phenol vom Smp. 162° gewonnen werden konnten. Zur Analyse wurde im Hochvakuum destilliert.

3,704 mg Subst. gaben 9,138 mg CO_2 und 2,507 mg H_2O
 $C_{14}H_{19}O_3N$ Ber. C 67,44 H 7,68%
Gef. ,, 67,33 ,, 7,57%

2,6-Hexadecamethylen-4-nitro-phenol.

1,56 g Cyclononadecanon gaben 0,86 g des rohen 2,6-Hexadecamethylen-4-nitro-phenols, welches zur Analyse aus Petroläther umgelöst und im Hochvakuum destilliert wurde, Smp. 70,5°.

3,676 mg Subst. gaben 9,833 mg CO_2 und 3,176 mg H_2O
3,378 mg Subst. gaben 0,120 cm³ N_2 (20°, 732 mm)
 $C_{22}H_{35}O_3N$ Ber. C 73,09 H 9,76 N 3,87%
Gef. ,, 73,00 ,, 9,67 ,, 3,99%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Helv. **30**, 1469 (1947).

³⁾ Helv. **30**, 1468 (1947).

Absorptionsspektren.

Zur Messung der Lichtabsorption diente ein *Beckman*-Spektrophotometer. Die in Fig. 1 und 2 dargestellten Absorptionsspektren der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole, des Nitrophenols und des 2,6-Diäthyl-4-nitro-phenols wurden in 0,01-n. Salzsäure und in 0,01-n. Natronlauge in 96-proz. Feinsprit gemessen. Die verwendeten Lösungen waren 3 bis $16 \cdot 10^{-5}$ m.

Die Lösungen (etwa $7,5 \cdot 10^{-5}$ m), welche zur Messung der in Fig. 5 bis 8 dargestellten Absorptionsspektren dienten, wurden durch Lösen der betreffenden Verbindungen in Pufferlösungen nach *H. T. S. Britton* und *R. A. Robinson*¹⁾ hergestellt, welche jedoch statt Wasser 40-volumproz. Alkohol als Lösungsmittel enthielten. Die erste Messung erfolgte jeweils nach etwa 5 Minuten. Wenn eine zeitliche Änderung der Lichtabsorption beobachtet werden konnte, wurden in angegebenen Zeitintervallen weitere Messungen durchgeführt.

Bestimmung der Dissoziationskonstanten.

Zur Bestimmung der scheinbaren Dissoziationskonstanten p'_K wurden die Wasserstoffionenkonzentrationen der mit einer starken Base zur Hälfte neutralisierten Lösungen aus den elektrometrischen Titrationskurven graphisch ermittelt.

Die Wasserstoffionenkonzentrationen wurden in einer Mikroapparatur nach *W. Ingold*²⁾ mit einer Glaselektrode und einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode gemessen. Zur Messung der Potentiale diente ein Röhrenpotentiometer PHM 3f der Firma *Radiometer*, Kopenhagen. Als Lösungsmittel wurde 80-volumproz. Methylcellosolve (Äthylenglykol-monomethyl-äther) verwendet, welches sich für elektrometrische Titrationen von in Wasser schwer löslichen Stoffen mit der Glaselektrode bestens bewährte³⁾. Die Konzentration der titrierten Verbindungen war ungefähr $3 \cdot 10^{-3}$ -n. Als Titrierlösung diente kohlensäurefreies 0,1-n. Tetramethyl-ammoniumhydroxyd, welches einen nur geringen Alkalifehler verursacht.

Tabelle 1.

Verbindung (Ringgliederzahl)	p'_K
4-Nitro-phenol	8,5 ₄
2,6-Dimethyl-4-nitro-phenol	8,5 ₉
2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol (9)	7,5 ₉
2,6-Heptamethylen-4-nitro-phenol (10)	8,2 ₃
2,6-Octamethylen-4-nitro-phenol (11)	8,5 ₉
2,6-Nonamethylen-4-nitro-phenol (12)	8,8 ₉
2,6-Decamethylen-4-nitro-phenol (13)	8,9 ₇
2,6-Undecamethylen-4-nitro-phenol (14) . . .	9,2 ₁
2,6-Dodecamethylen-4-nitro-phenol (15) . . .	9,0 ₉
2,6-Tridecamethylen-4-nitro-phenol (16) . . .	9,1 ₉
2,6-Tetradecamethylen-4-nitro-phenol (17) . .	9,0 ₄
2,6-Pentadecamethylen-4-nitro-phenol (18) . .	9,1 ₄
2,6-Hexadecamethylen-4-nitro-phenol (19) . .	9,0 ₄
2,6-Heptadecamethylen-4-nitro-phenol (20) . .	9,1 ₉

Die Glaselektrode wurde zuerst mit wässrigen Pufferlösungen auf übliche Weise geeicht und mit einer Wasserstoffelektrode verglichen. Darauf wurden mit ihr die Poten-

¹⁾ Soc. 133, 1456 (1931).

²⁾ Helv. 29, 1929 (1946).

³⁾ Herr Dr. *Ingold* wird darüber in einer späteren Mitteilung berichten.

tiale der 0,01-n. Salzsäure und Perchlorsäure in 80-volumproz. Methyl-cellulosolve gemessen. Beide Säuren gaben im Methyl-cellulosolve untereinander gleiche, jedoch um 17 mV positivere Werte als die gleichkonzentrierten Säuren in Wasser. Mit diesem Wert wurden dann die mit wässrigen Pufferlösungen erhaltenen Eichwerte korrigiert. Sorgfältige Kontrolltitrationen bekannter Säuren in 80-volumproz. Methyl-cellulosolve, bei welchen Potentiale gleichzeitig mit der Glaselektrode und mit der Wasserstoffelektrode gemessen wurden, zeigten, dass das Potential der verwendeten Glaselektrode in 80-volumproz. Methyl-cellulosolve im angewandten Messbereich vom p_{H} linear abhängig ist. Da die Fehler der nach der Mikromethode bestimmten p'_{K} -Werte etwa $\pm 0,05$ Einheiten beträgt, wurde bei Zimmertemperatur ($20^{\circ} \pm 1^{\circ}$) ohne Thermostat gearbeitet.

Die gefundenen scheinbaren Dissoziationskonstanten p'_{K} in 80-volumproz. Methyl-cellulosolve sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 3 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 2.

p_{H}	$\pi \frac{1}{2} \text{ V}$	$i \cdot 10^{-6} \text{ A}$
$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NNa}$		
2,6	-0,25; -0,78; -1,17	5,1 (1,8 + 2,0 + 1,3)
4,9	-0,44; -1,15	4,1 (0,5 + 3,6)
6,7	-1,38	3,6
8,9	-1,51	2,9
10,8	-1,54	2,7
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$		
2,6	-0,25; -0,77; -1,17	5,1 (1,8 + 2,0 + 1,3)
4,9	-0,44; -0,76; -1,12	3,7 (0,5 + 0,4 + 2,8)
6,7	-0,64; -0,91 ⁺ ; -1,35 ⁺⁺	3,3
8,9	-1,49	2,7
10,8	-1,56	2,5
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NNa}$		
2,7	-0,41	3,1
5,1	-0,62	3,1
7,0	-0,82 ⁺⁺ ; -1,35 ⁺	3,3
9,6	-1,41	3,1
$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$		
2,6	-0,43	3,1
4,9	-0,59	3,1
6,7	-0,78	3,0
8,9	-1,12	3,0
10,8	-1,24	3,1

⁺ verkleinert sich und verschwindet.

⁺⁺ vergrößert sich.

Polarographische Untersuchung.

Die für die polarographische Untersuchung verwendete Apparatur und Kapillare wurden in einer früheren Mitteilung beschrieben¹⁾. Als Bezugselektrode diente auch diesmal die 1-n. Kalomelelektrode. Die polarographierten Lösungen waren ungefähr $3 \cdot 10^{-4}$ -m. Die Empfindlichkeit war so gewählt ($0,239 \cdot 10^{-6}$ A cm⁻¹), dass die bei 4-Nitro-phenolen beobachtete Reduktionsstufe, welche einem Verbrauch von 6 Elektronen entspricht, etwa 11—12 cm hoch war ($i \sim 3 \cdot 10^{-6}$ A). Zur Herstellung von Lösungen mit verschiedenem pH wurden die für polarographische Messungen bewährten Universal-Pufferlösungen nach H. T. S. Britton und R. A. Robinson²⁾ verwendet. Da die untersuchten Verbindungen teilweise in Wasser schwer löslich sind, haben wir als Lösungsmittel 40-volumproz. Alkohol statt Wasser genommen. Zur Unterdrückung von Maxima wurden einige Tropfen einer 0,5-proz. Gelatine-Lösung verwendet.

Die bei der Reduktion der Salze $C_{11}H_{14}O_4NNa$ und $C_{12}H_{16}O_4NNa$ und der entsprechenden sauren Verbindungen $C_{11}H_{13}O_3N$ und $C_{12}H_{15}O_3N$ (2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol) gemessenen Halbstufenpotentiale $\pi \frac{1}{2}$ und Stufenhöhen i bei verschiedenen pH sind in der Tabelle 2 angegeben.

Zusammenfassung.

Es wurden die Absorptionsspektren in saurer und alkalischer alkoholischer Lösung und die Dissoziationskonstanten in 80-volumproz. Methyl-cellosolve von ringhomologen 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenolen mit 9- bis 20-gliedrigem Ring gemessen.

Die Ringhomologen mit 13 und mehr Ringgliedern besitzen untereinander gleiche oder ähnliche Eigenschaften. Bei Verbindungen mit 12 und weniger Ringgliedern konnte eine mit der Verkleinerung des Ringes parallel gehende Verschiebung der Hauptabsorptionsmaxima nach längeren Wellenlängen und eine Steigerung der Acidität beobachtet werden.

An Hand von Kalottenmodellen werden die Faktoren diskutiert, auf welche der Einfluss der Ringverkleinerung auf die Dissoziationskonstanten der 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole und der früher beobachtete ähnliche Einfluss auf die Reduktionspotentiale der 2,6-Polymethylen-benzochinone zurückgeführt werden könnte.

Für die früher als 2,6-Pentamethylen-4-nitro-phenol angesehene Verbindung mit 8-gliedrigem Ring wird auf Grund ihrer Absorptionspektren und ihres polarographischen Verhaltens, welche stark von denjenigen anderer 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole abweichen, die tautomere Konstitution III b vorgeschlagen.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Helv. **31**, 881 (1948).

²⁾ Soc. **133**, 1456 (1931).