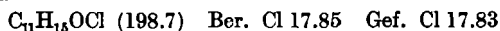


Je $\frac{1}{20}$ Mol 4-Chlor-2-allyl-phenol und 4-Chlor-3.5-dimethyl-2-allyl-phenol wurden unter völlig gleichen Bedingungen, und zwar in 50 ccm absol. Alkohol mit 0.1 g Palladiummohr bei 0.5 atü und 20°, hydriert.

Bei der Hydrierung der Allyl- zur Propylgruppe wurde bei der methylfreien Verbindung 14 mal mehr Chlor abgespalten als bei dem Dimethylphenol, dessen Methylgruppen sich in den *o*-Stellungen zum Chloratom befinden. Es entstanden 8.6 bzw. 0.6% HCl. Die Ausbeute betrug 80% 4-Chlor-2-propyl-phenol bzw. 94% 4-Chlor-3.5-dimethyl-2-propyl-phenol. Die letztgenannte Verbindung siedete bei 156–158°/15 Torr und schmolz nach dem Umkristallisieren aus Hexan bei 95°.

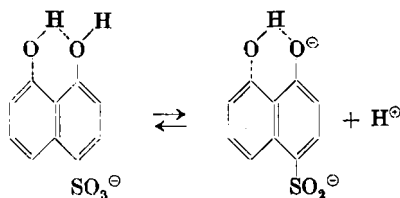


79. Herbert Hoyer: Ultrarotspektroskopische Untersuchung der Wasserstoffbrücken in *peri*-Derivaten des Naphthalins*)

[Aus den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, Organisch-analytisches Laboratorium]
(Eingegangen am 1. Dezember 1952)

Die ultrarotspektroskopische Untersuchung des 1.8-Dioxy-naphthalins, seines Monomethyläthers und einiger Vergleichsstoffe beweist, daß die *peri*-ständigen Oxygruppen des 1.8-Dioxy-naphthalins nicht durch eine starke Wasserstoffbrücke verbunden sind. Die Schlüsse von Zollinger und Büchler auf Grund der Messungen von Dissoziationskonstanten der 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäuren über die Bindungsverhältnisse der beiden Oxygruppen müssen wahrscheinlich modifiziert werden.

Der Vergleich der Dissoziationskonstanten einiger Dioxynaphthalin-sulfonsäuren in wäßriger Lösung führte H. Zollinger und W. Büchler¹⁾ zu dem Schluß, „daß in den Peridioxysäuren eine ausgeprägte Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Hydroxylgruppen besteht“²⁾, die das Abdissoziieren eines



ersten Protons aus den Oxygruppen sehr erleichtert und die des zweiten beträchtlich erschwert. Z. B. ist die zweite Dissoziationskonstante der 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Dioxy-S-säure) ($\text{pK}_2 = 5.33$)

*) Frühere Veröffentlichungen über Wasserstoffbrücken: H. Hoyer, Kolloid-Z. 126 52 [1952], 122, 164 [1951], 122, 142 [1951], 121, 121 [1951], 116, 121 [1950]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 413 [1950]; Chem. Ber. 83, 131 [1950]; Fiat-Berichte „Physics of the Electron Shells“, Ultrarotspektrum, S. 28 (Dietrichsche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden [1948]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 451 [1941]; Z. phys. Chem. [B] 45, 389 [1940]; H. Hoyer u. Th. Förster, Naturwiss. 26, 774 [1938]; zusammenfassende Darstellung: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 97 [1943].

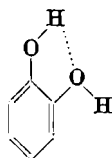
¹⁾ Helv. chim. Acta 34, 591 [1951]. ²⁾ H. Zollinger, Helv. chim. Acta 34, 600 [1951].

um mehr als 3 Zehnerpotenzen größer als der Erwartungswert, der aus den Daten über andere Dioxynaphthalin-sulfonsäuren abgeschätzt werden kann, und die vierte Dissoziationskonstante der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Chromotropsäure) nach Messungen von G. Schwarzenbach¹⁾ um etwa ebensoviel Zehnerpotenzen kleiner als zu erwarten ($pK_4 \approx 15.8$). Entsprechende



Beobachtungen über die Bedeutung starker innermolekularer Wasserstoffbrücken für die Dissoziationskonstanten anderer Verbindungen waren schon früher gemacht worden³⁾.

Diese Ergebnisse über die *peri*-Dioxy-naphthalin-sulfonsäuren interessierten wegen der Formulierung einer starken innermolekularen Bindung zwischen zwei gleichartigen OH-Gruppen. Dafür war bisher kein Fall bekannt, denn das Brenzcatechin hat nach den Arbeiten von O. R. Wulf und U. Liddel⁴⁾,



L. Pauling⁵⁾ und M. M. Davies⁶⁾ nur eine schwache – allerdings auch nur fünfgliedrige – Wasserstoffbrücke (s. vorstehende Formel). Träfe die Auffassung von H. Zollinger und W. Büchler in unmodifizierter Form zu, so wäre dies ein Beispiel dafür, daß die ausschließliche Benutzung des mesomeren und des induktiven Effekts⁷⁾ für die Deutung starker innermolekularer Wasserstoffbrücken nicht ausreicht, denn wegen der Gleichwertigkeit der beiden OH-Gruppen sollten sich je der mesomere und der induktive Effekt der Hydroxyle aufheben. Für die Untersuchung im ultraroten Licht in inerten Lösungsmitteln, einen der aufschlußreichsten Wege zur Klärung der Bindungsverhältnisse der beiden 1.8-ständigen Oxygruppen am Naphthalinkern, kamen die Sulfonsäuren des 1.8-Dioxy-naphthalins oder ihre Salze wegen zu geringer Löslichkeiten nicht in Betracht. Da aber im 1.8-Dioxy-naph-

³⁾ G. E. K. Branch u. D. L. Yabroff, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2568 [1934]; W. Baker, Nature [London] **137**, 236 [1936]; H. O. Jenkins, Nature [London] **151**, 561 [1943].

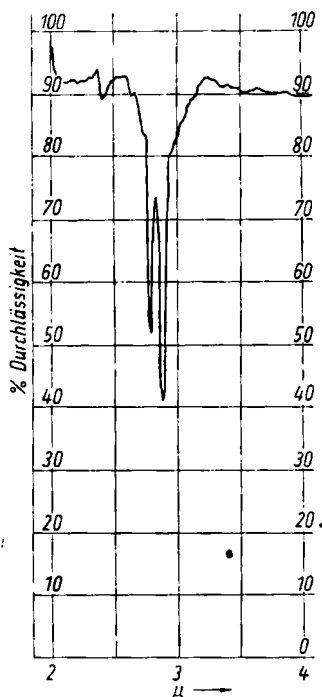
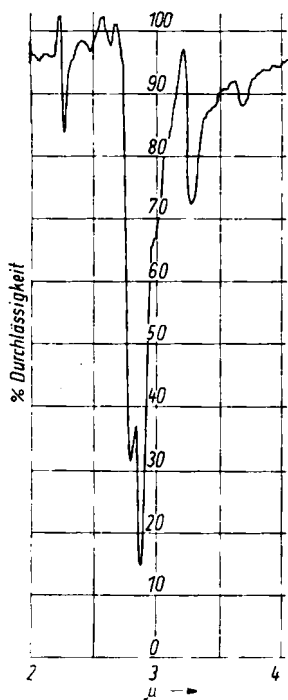
⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 1464 [1933].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **58**, 94 [1936].

⁶⁾ Trans. Faraday Soc. **34**, 1427 [1938].

⁷⁾ W. Lüttke u. R. Mecke, Z. phys. Chem. **196**, 67 [1950].

thalin selbst die wesentliche Atomgruppierung enthalten ist, wurde dieses an Stelle der Sulfonsäuren untersucht.

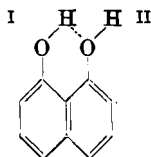


Abbild. 1*). UR-Absorption von 1,8-Dioxy-naphthalin; 8.04 mg in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, Schichtdicke 8.0 cm

Abbild. 2*). UR-Absorption von 1,8-Dioxy-naphthalin; 2.58 mg in 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid, Schichtdicke 8.0 cm

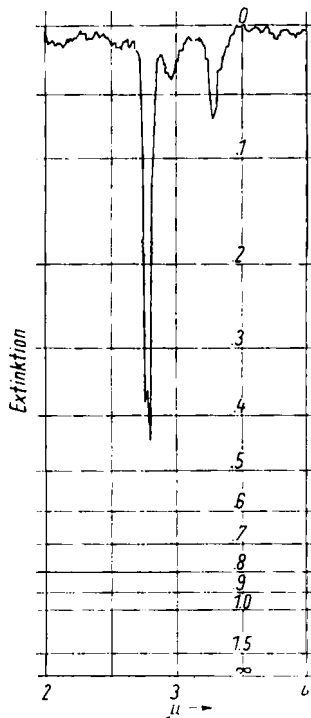
*) Im Spektrum der Kohlenstofftetrachlorid-Lösung des 1,8-Dioxy-naphthalins (Abbild. 2) ist die CH-Absorption nicht zu bemerken. Da mit sehr großer Schichtdicke (8 cm) im Lösungsmittel-Kompensationsverfahren gearbeitet wurde, liegt dies daran, daß die Empfindlichkeit der Anzeige für die CH-Banden des 1,8-Dioxy-naphthalins infolge Verunreinigungen des Kohlenstofftetrachlorids durch CH-haltige Stoffe zu klein wurde. An Schwefelkohlenstoff-Lösungen gleicher Schichtdicke (Abbild. 1) ist die CH-Absorption des 1,8-Dioxy-naphthalins beobachtbar

Das Spektrum des 1,8-Dioxy-naphthalins (Abbild. 1 u. 2) hat zwei scharfe Banden, von denen die kurzwellige (in Kohlenstofftetrachlorid bei 2.77 μ, in

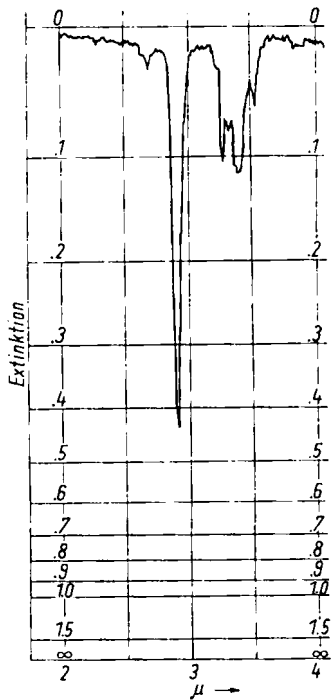


Schwefelkohlenstoff bei 2.83 μ) der freischwingenden Oxygruppe II der obenstehenden Formel zugeordnet werden muß (Grundton der Hydroxylvalenzschwingung).

Der Abstand der zweiten Bande (in Kohlenstofftetrachlorid bei 2.87μ , in Schwefelkohlenstoff bei 2.88μ) von dieser ist größer als der entsprechende Abstand im Spektrum des 2.3-Dioxy-naphthalins (Abbild. 3), das zum Ver-

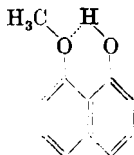


Abbild. 3. Extinktionskurve des 2.3-Dioxy-naphthalins; 2.5 mg in ~ 11 cm Kohlenstofftetrachlorid, Schichtdicke 2 cm (gegen 2 cm Kohlenstofftetrachlorid), einige Kristallflitter nicht gelöst



Abbild. 4. Extinktionskurve des 1-Oxy-8-methoxy-naphthalins; ~ 7 mg in ~ 11 cm Kohlenstofftetrachlorid, Schichtdicke 2 cm

gleich aufgenommen wurde⁸⁾. Dies zeigt an, daß eine Oxygruppe bestimmt an einer Wasserstoffbrücke teilnimmt. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung hat das Spektrum des 1-Oxy-8-methoxy-naphthalins (Abbild. 4) nur eine einzige Hydroxylbande, die wegen der Wasserstoffbrücken-Bindung gemäß der folgenden Formel



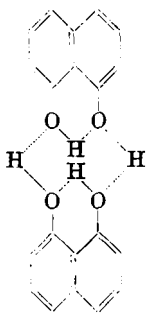
⁸⁾ Im Ultrarotspektrum des analog gebauten Brenzcatechins fand Davies⁹⁾ mit besserer Auflösung (Quarzprisma) zwei Hydroxylbanden bei 2.768μ und 2.802μ . Für die beiden Teilbanden des 2.3-Dioxy-naphthalins ergeben sich mit Natriumchlorid-Prisma die Lagen $\sim 2.77 \mu$ und $\sim 2.79 \mu$.

ebenfalls langwellig verschoben ist und etwa die gleiche Lage (2.91μ) hat wie die eine Hydroxylbande des 1.8-Dioxy-naphthalins.

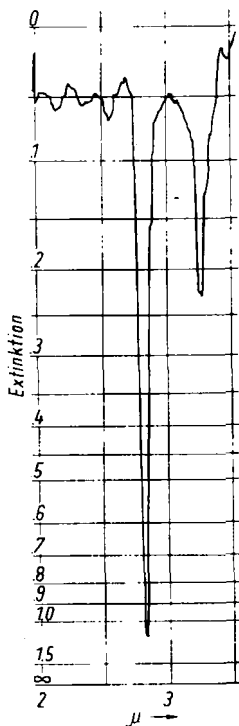
Als Vergleichssubstanz mit einem Chloratom statt einem Sauerstoffatom in 8-Stellung des Naphthalinkerns ist auch das 5.8-Dichlor-1-oxy-naphthalin mit in die Untersuchung einbezogen worden. In seinem Spektrum gibt es eine scharfe, nur wenig verschobene OH-Bande bei 2.83μ (Kohlenstofftetrachlorid-Lösung) (Abbild. 5).

Wir kennen die großen Bandenverschiebungen, die mit der Beteiligung einer Oxygruppe an starken innermolekularen Wasserstoffbrücken verbunden sind. Beim *o*-Nitro-phenol z. B. liegt das Maximum der verschobenen Bande der Hydroxylvalenz-Grundschiwingung bei 3.1μ (gemessen in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung). Die vergleichsweise geringen Verschiebungen der erwähnten Banden in den Spektren des 5.8-Dichlor-1-oxy-naphthalins, des 1-Oxy-8-methoxy-naphthalins und des 1.8-Dioxy-naphthalins lassen auf eine nur geringe Bindungsfestigkeit der betrachteten Wasserstoffbrücken schließen. Im Spektrum des 1.8-Dioxy-naphthalins fällt auf, daß die beiden scharfen Banden offenbar einer breiten überlagert sind (vergl. Abbild. 1 u. 2). Diese breite Absorption ist konzentrationsempfindlich. Es handelt sich daher wahrscheinlich um eine Assoziationsbande. Neben

Kettenassoziation ist beim 1.8-Dioxy-naphthalin auch die bevorzugte Bildung zweizähliger Komplexe (s. untenstehende Formel) in Betracht zu ziehen.



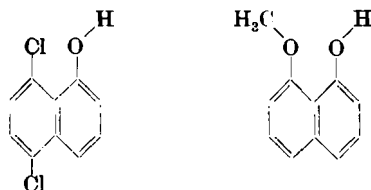
Die breite Absorption ließ sich zwar auch durch große Verdünnung mit Kohlenstofftetrachlorid (bis zur Molarität $6.75 \cdot 10^{-4}$) nicht völlig zum Verschwinden bringen. Da aber im Spektrum einer $8 \cdot 10^{-3}$ molaren Benzoesäure-Lösung mit dem gleichen Lösungsmittel die Bande des Grundtons der freien OH-Gruppe sogar nur sehr schwach auftritt, also in dieser Lösung ganz überwiegend Doppelmoleküle existieren⁹⁾, so ist die Nachweisbarkeit der breiten Bande bei der gewählten Verdünnung im vorliegenden Fall kein Argument gegen die Annahme, daß diese Bande von Assoziaten herrührt.



Abbild. 5. Extinktionskurve des 5.8-Dichlor-1-oxy-naphthalins. 30 mg in ~ 11 ccm Kohlenstofftetrachlorid, Schichtdicke 2 cm

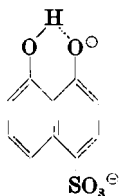
⁹⁾ A. M. Buswell, W. H. Rodebush u. W. F. Roy, J. Amer. chem. Soc. 60, 2239 [1938].

Beim 5.8-Dichlor-1-oxy-naphthalin und beim 1-Oxy-8-methoxy-naphthalin würde man entsprechend den Verhältnissen beim *o*-Chlor-phenol^{5, 6)} auch rotationsisomere *trans*-Formen mit freier OH-Gruppe erwarten:



Die *trans*-Banden wurden aber offenbar wegen zu geringer Auflösung beim Arbeiten mit einem Natriumchlorid-Prisma nicht gefunden. Auch bei *o*-Chlorphenol konnte mit der gleichen Apparatur die *trans*-Bande aus demselben Grunde nicht nachgewiesen werden.

Die aufgezeigten Ergebnisse legen es nahe, auch in den einfach geladenen Ionen der 1.8-Dioxy-naphthalin-monosulfonsäuren eher mit schwachen innermolekularen Wasserstoffbrücken zu rechnen. Dies schliesse die Existenz einer starken Brücke im doppelt geladenen Ion (s. nebenstehende Formel) nicht aus. Im Sinne Zollingers und Büchlers wären dann die auffälligen Unterschiede der Dissoziationskonstanten der 1.8-Dioxy-naphthalinsulfonsäuren gegenüber denen isomerer Stoffe teilweise auf die Stabilisierung der Wasserstoffbrücken-Bindung und damit des gesamten zweiwertigen Ions beim Auftreten der zweiten Ladung zurückzuführen.



Die Ultrarotspektren wurden mit dem Ultrarotspektrophotometer Modell 21 der Perkin-Elmer-Corporation aufgenommen.

Hrn. Dr. Pfitzner, Ludwigshafen, danke ich für die Überlassung einer Verbindung, der Direktion der Farbenfabriken Bayer für die Genehmigung der Veröffentlichung.

Präparative und analytische Angaben

Die Präparation des 1-Oxy-8-methoxy-naphthalins wurde nach H. Staudinger, E. Schlenker und H. Goldstein¹⁰⁾, jedoch mit chromatographischer Aufarbeitung durchgeführt. Bei der Methylierung des 1.8-Dioxy-naphthalins mit Dimethylsulfat in 10-proz. Natronlauge schied sich ein silbergrauer Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers wurde die benzolische Lösung an einer ~25 cm langen Silicagel-Säule chromatographiert, das Eluat in mehreren Fraktionen aufgefangen und eingedampft. Die zuerst durchlaufende Substanz war das 1-Oxy-8-methoxy-naphthalin vom Schmp. 54° (aus Cyclohexan); Ausb. gering.

$C_{11}H_{10}O_2$ (174.2) Ber. O 18.37 Gef. O 18.17

1.8-Dioxy-naphthalin: Schmp. 142–143° (korr.)

$C_{10}H_8O_2$ (160.2) Ber. O 19.98 Gef. O 20.26

5.8-Dichlor-1-oxy-naphthalin: Schmp. 113–115° (korr.).

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta 4, 340 [1921].