

HANS MUSSO und UWE I. ZÁHORSZKY

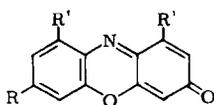
Über Orceinfarbstoffe, XIX¹⁾Der Einfluß von *o*-Methylgruppen auf die Elektronenspektren und *pK*-Werte von Orceinfarbstoffen und Hydroxy-biphenylderivaten

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

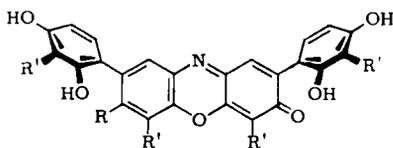
(Eingegangen am 24. Dezember 1962)

Der auffallende Unterschied in den Absorptionsspektren und *pK*-Werten zwischen Resorcinblau- und Orceinfarbstoffen wird durch sterische Mesomeriebehinderung und Wasserstoffbrücken erklärt und an farblosen Tetrahydroxy-biphenylderivaten bestätigt.

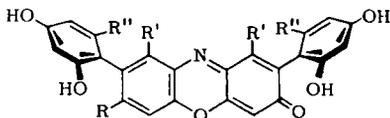
Die längstwellige Absorptionsbande in den Elektronenspektren einfacher Benzol- und Phenoxazonderivate²⁾ wird durch Methylgruppen in der Regel nur um wenige $m\mu$ langwellig verschoben. Bei der Konstitutionsaufklärung der Komponenten des Resorceins V und VI sowie 2-Methyl-resorceins VII und VIII fiel es auf, daß diese Farbstoffe ohne Methylgruppen in neutraler, saurer und vor allem in alkalischer Lösung längerwellig absorbieren als die entsprechenden Orceinfarbstoffe XI und XII, die in *o*-Stellung zur Biphenylverknüpfung je zwei Methylgruppen tragen, und deren Absorptionsmaxima in den sichtbaren Spektren innerhalb weniger $m\mu$ mit denen der einfachen Phenoxazonmodelle I bis IV übereinstimmen^{1,2)}. Im folgenden wird versucht, diesen Unterschied an Hand von farblosen Biphenylmodellen (XIII bis XV, s. S. 1590) zu erklären.



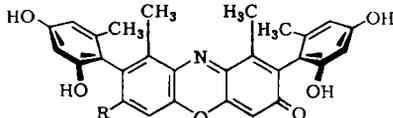
- I: R = OH; R' = H; *pK* 6.40
 II: R = NH₂; R' = H
 III: R = OH; R' = CH₃; *pK* 6.76
 IV: R = NH₂; R' = CH₃



- V: R = OH; R' = H; *pK* 5.31
 VI: R = NH₂; R' = H
 VII: R = OH; R' = CH₃; *pK* 4.64
 VIII: R = NH₂; R' = CH₃



- IX: R = OH; R' = H; R'' = CH₃; *pK* 7.15
 X: R = OH; R' = CH₃; R'' = H; *pK* 7.35



- XI: R = OH; *pK* 7.46
 XII: R = NH₂

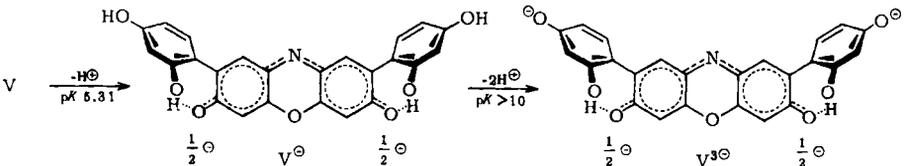
¹⁾ XVIII. Mitteil.: H. MUSSO, U. I. ZÁHORSZKY, D. MAASSEN und I. SEEGER, Chem. Ber. **96**, 1579 [1963], vorstehend.

²⁾ Vgl. die Tab. I.c.¹⁾ und in H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. **90**, 2190 [1957]; H. MUSSO und H. KRÄMER, ebenda **91**, 2001 [1958]; H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, ebenda **90**, 1814 [1957].

Bei den Orceinfarbstoffen XI und XII können sich die seitenständigen Orcinreste bei Raumtemperatur wegen der sterischen Hinderung durch die Substituenten in *o*-Stellung zur Biphenylverknüpfung nicht um die Verknüpfungsachse drehen. Deswegen gibt es bei ihnen in bezug auf die *o*-Hydroxygruppen an den Orcinresten *cis-trans*-Isomere, die als β - und γ -Komponenten bezeichnet werden. Eine Isomerisierung gelingt erst ab 200°²⁾. Bei den Resorceinen V bis X liegt die Energieschwelle für die Rotation der Seitenreste so niedrig, daß sie bei Raumtemperatur leicht überschritten werden kann; hier gibt es jeweils nur eine Komponente.

Die Konstellationsanalyse an den einfachen Biphenylderivaten XIII, XIV und XV zeigt^{3,4)}, daß bei den Orceinfarbstoffen XI und XII die seitenständigen Orcinreste nicht wesentlich aus einer annähernd senkrechten Stellung zur Phenoxazonebene herauschwingen können. Der Kontaktwinkel zwischen den Benzolebenen, bei dem sich die *o*-ständigen Methylgruppen in XI, XII und XV gerade berühren, wurde am Kalottenmodell zu 75° bestimmt. Dadurch wird die Konjugation zwischen beiden Chromophoren nach der \cos^2 -Funktion^{5,6)} auf weniger als 7% der in einer planaren Einstellung maximal möglichen reduziert. Die Elektronenspektren der Phenoxazon-Chromophore in den Orceinfarbstoffen XI und XII werden durch die seitenständigen aromatischen Reste kaum beeinflußt, die Spektren setzen sich wie bei XV in erster Näherung additiv aus den Spektren der Teilchromophore zusammen.

In den Resorceinfarbstoffen V bis VIII können sich die Chromophore wie im Biphenylmodell XIII bis auf 45° der gemeinsamen Ebene nähern, und diese Konstellation wird durch die Wasserstoffbrücken zwischen den *o*-Hydroxygruppen zeitweise fixiert. Die Konjugation zwischen den Chromophoren kann bis zu 50% wirksam werden, und deshalb sind die Absorptionsbanden der Resorceine V bis VIII gegenüber denen der Teilchromophore I bis IV wie bei XIII langwellig verschoben⁷⁾.



Während sich bei den Orceinfarbstoffen XI und XII die Dissoziation der *p*-Hydroxygruppen an den Orcinresten in alkalischer Lösung auf das Spektrum des Chromophors nicht auswirkt, macht sich die Abspaltung der Protonen von diesen Hydroxygruppen bei den Resorceinfarbstoffen V bis VIII deutlich bemerkbar, denn die Konjugation nimmt vom Phenol zum Phenolation zu und pflanzt sich über die im Trianion $V^{3\ominus}$ vollständig fixierten Resorcinreste in den Chromophor fort. Die Wasserstoffbrücken erkennt man bei V und VII auch an der Acidität. Der *pK*-Wert von 7-Hydroxy-phenoxazon-(2) (I) wird durch zwei Methylgruppen in 4.5-Stellung von 6.40 auf

3) H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, Chem. Ber. **94**, 356 [1961].

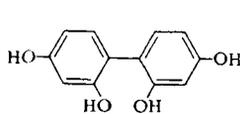
4) H. MUSSO und S. v. GRUNELIUS, Chem. Ber. **92**, 3101 [1959].

5) E. A. BRAUDE und E. S. WAIGHT in W. KLYNES, Progress in Stereochemistry I, S. 139, Butterworth, London 1954; M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, S. 489, John Wiley & Sons, New York 1956.

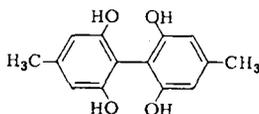
6) G. KORTUM und G. DRESEN, Chem. Ber. **84**, 182 [1951].

7) Vgl. Abbild. 1 und 2 in l.c. 1).

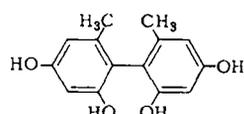
6.76 in III erhöht, die sterisch stark verdrillten Orcinreste in XI bringen eine weitere Erhöhung auf 7.46 mit sich⁸⁾. Hydroxy-resorcin (V) ist aber mit einem pK -Wert von 5.31 hundertmal stärker sauer als der entsprechende Orceinfarbstoff XI, denn



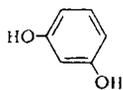
XIII. pK 7.88
45°



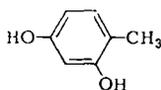
XIV. pK 9.04
45°



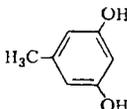
XV. pK 10.20
75°



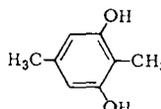
XVI
 pK 10.40



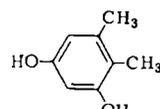
XVII



XVIII
 pK 10.50

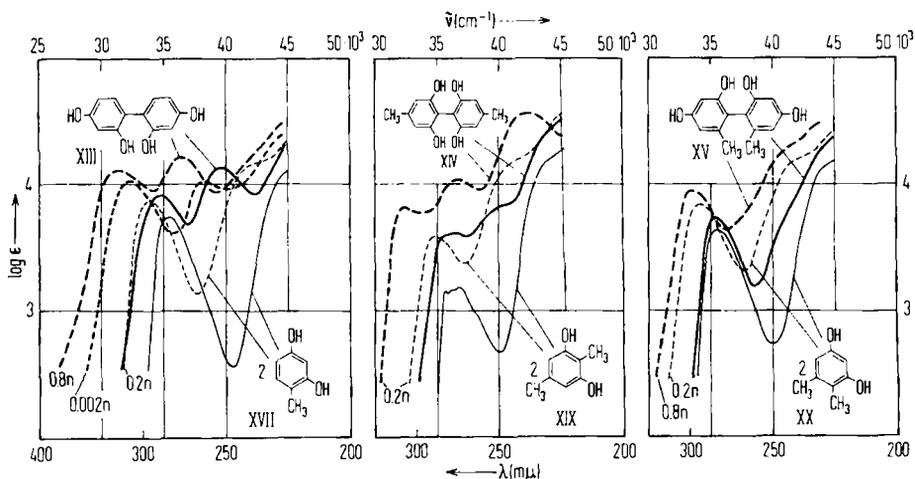


XIX



XX

die Wasserstoffbrücke begünstigt die Abspaltung des ersten Protons zum symmetrischen Monoanion V^\ominus . An den einfachen Biphenylderivaten XIII bis XV, bei denen die pK -Differenzen noch etwas größer sind, ist dieser Effekt bereits ausführlich untersucht worden^{3,4)}. Im Farbstoff VII aus 2-Methyl-resorcin wird die Acidität gegenüber V durch die Methylgruppen nicht wie erwartet erniedrigt, sondern durch ihren Stützeffekt (buttressing) um den Faktor 4.8 erhöht, $pK = 4.64$.



Elektronenspektren in Methanol ———, in methanol. Kaliumhydroxyd - - -; links: 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl (XIII) und 4-Methyl-resorcin (XVII); Mitte: 2.6.2'.6'-Tetrahydroxy-4.4'-dimethyl-biphenyl (XIV) und 2.5-Dimethyl-resorcin (XIX); rechts: 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-6.6'-dimethyl-biphenyl (XV) und 4.5-Dimethyl-resorcin (XX)

⁸⁾ H. MUSSO, H.-G. MATTHIES, H. KRÄMER und P. HOCKS, Chem. Ber. 93, 1782 [1960]. Die pK -Werte wurden in Methanol/Wasser (1 : 1) spektrophotometrisch bestimmt. Die älteren Werte liegen um 0.2 bis 0.3 Einheiten tiefer, was auf einer ungenauen Eichung des pH-Meters beruht.

Vergleicht man die Differenzen der Absorptionsmaxima bei den Modellen XIII und XV einerseits und zwischen Hydroxy-resorcein V und β -Hydroxy-orcein XI andererseits (Tab.), so ist der Unterschied bei den Farbstoffen V und XI, gemessen in $m\mu$, zwei- bis dreimal so groß, da sie bei 500 bis 600 $m\mu$ absorbieren, die Energie-differenzen aber stimmen in neutraler Lösung mit 2.1 und 1.9 kcal überein. In alkalischer Lösung sind diese Energiebeträge größer, und die Übereinstimmung in der Tab. ist nicht so gut, denn es werden Molekeln verglichen, deren Ionisierungszustand nicht genau bekannt ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die beiden Farbstoffe IX und X⁹⁾, in denen die Torsion der seitenständigen aromatischen Reste jeweils nur durch eine Methylgruppe in *o*-Stellung zur Biphenylverknüpfung behindert wird, nicht in der Mitte zwischen den Resorceinfarbstoffen V und den Orceinen XI stehen, sondern nach den Spektren (Tab.) und *pK*-Werten ganz auf der Seite der Orceine. Eine Methylgruppe genügt

Absorptionsmaxima in Methanol, λ in $m\mu$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)

	neutral	0.002 <i>n</i> KOH	0.2 <i>n</i> KOH	0.8 <i>n</i> KOH
Resorcin (XVI) ¹⁰⁾	281 s 276 (2.17)		290 (3.40)	
Orcin (XVIII) ¹⁰⁾	281 (1.55) 276 (1.57)		290 (2.80)	
4-Methyl-resorcin (XVII)	282 (2.73)		294 (3.70)	
4.5-Dimethyl-resorcin (XX)	282 (2.15)		294 (3.40)	
2.5-Dimethyl-resorcin (XIX)	281 (0.70) 275 s 272 (0.76)		287 (1.89)	
2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-biphenyl (XIII)	289 (8.28) 255 (13.5)	311*) (10.8) 260*) (10.5)	319 (13.0) 275 (16.7)	320 (13.4) 276 (17.2)
2.6.2'.6'-Tetrahydroxy-4.4'-dimethyl-biphenyl (XIV) ¹¹⁾	277 (4.10)		309 (6.60) 273 (11.2) 237 (36.5)	
2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-6.6'-dimethyl-biphenyl (XV) ¹²⁾	283 (5.34)		294 (7.90)	298 (8.87)
Hydroxy-resorcein V ¹⁾	502 (28.6)	615*) (49.4)	638 (35.8)	
Hydroxy-2-methyl-resorcein (VII) ¹⁾	508 (30.7)	628*) (71.0)	660 (46.4)	
Hydroxy-6'.6''-dimethyl-resorcein (IX) ⁹⁾	492 (27.4)	589*) (68.0)	589 (55.7)	
Hydroxy-4.5-dimethyl-resorcein (X) ⁹⁾	492 (29.8)	588*) (72.5)	588 (58.7)	
β -Hydroxy-orcein (XI) ²⁾	486 (28.3)		586 (81.9)	
Differenz XIII—XV	6 2.1 kcal		22 6.3 kcal	
Differenz V—XI	16 1.9 kcal		52 4.0 kcal	

^{*)} Monoanionen. Die Spektren wurden mit dem Zeiß-Spektrophotometer PMQ II gemessen, die z. T. breiten Absorptionsmaxima sind auf $\pm 1 m\mu$ genau. s = Schulter.

⁹⁾ U. I. ZÁHORSZKY, Dissertat. Univ. Marburg 1963.

¹⁰⁾ Die Spektren von Resorcin und Orcin sind bereits von A. KISS, J. MOLNAR und C. SANDORFY, Bull. Soc. chim. France [5] 16, 278 [1949], gemessen worden.

¹¹⁾ H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. 92, 1416 [1959].

¹²⁾ H. MUSSO, Chem. Ber. 91, 349 [1958].

also, um den größten Teil derjenigen Mesomeriebehinderung zu verursachen, die durch zwei *o*-ständige Methylgruppen bedingt wird. Diesen Effekt erkennt man bereits beim Vergleich der Spektren des 2-Methyl-¹³⁾ und 2,2'-Dimethyl-biphenyls¹⁴⁾.

Vergleicht man die Spektren der Dimeren XIII, XIV und XV mit den Spektren der Molekelhälften Resorcin (XVI) und Orcin (XVIII), so stellt man überraschend fest, daß XIV kürzerwellig (277 m μ) absorbiert als XVIII (281 m μ). An diesem Beispiel zeigt es sich besonders deutlich, daß man zum Vergleich nicht die mit Wasserstoff an der Verknüpfungsstelle besetzte Molekelhälfte heranziehen darf, sondern nur die Methyl-substituierte Verbindung^{15,16)}. 2,5-Dimethyl-resorcin (XIX) absorbiert kürzerwellig und weniger intensiv als Orcin (XVIII), da die Wechselwirkung der Hydroxygruppen zum aromatischen Ring offenbar durch die Methylgruppe in 2-Stellung sterisch behindert wird (Tab.).

In den Spektren der Dimeren XIII und XIV ist der gegenseitige mesomere Einfluß der Molekelhälften bereits deutlich an der langwelligen Verschiebung und erhöhten Extinktion der Maxima zu erkennen (Abbild.), der bei den Anionen in alkalischer Lösung noch verstärkt wird. Der Charakter des Spektrums wird durch das Auftauchen der Biphenylanregung um 255 m μ völlig verändert. Die Biphenylbande, die in alkalischer Lösung besonders hervortritt, soll hier nicht zur Abschätzung des Verdrillungswinkels herangezogen werden, da sich ihre Oscillatorenstärke wegen der Überlagerung mit der Phenylbande nicht genau ermitteln läßt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK danken wir für die Unterstützung.

¹³⁾ M. T. O. SHAUGHNESSY und W. H. RODEBUSH, J. Amer. chem. Soc. 62, 2906 [1940].

¹⁴⁾ R. A. FRIEDEL, M. ORCHIN und L. REGGEL, J. Amer. chem. Soc. 70, 199 [1948]; E. A. BRAUDE, J. chem. Soc. [London] 1954, 1049.

¹⁵⁾ E. MARCUS, W. M. LAUER und R. T. ARNOLD, J. Amer. chem. Soc. 80, 3742 [1958].

¹⁶⁾ H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, Chem. Ber. 94, 356 [1961].