

## Die Dissoziationskonstanten von 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanderivaten

Von

V. Böhmer, R. Wamßer und H. Kämmerer

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz,  
Bundesrepublik Deutschland

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Mai 1973)

### *The Dissociation Constants of 2,2'-Dihydroxydiphenylmethane Derivatives*

The  $pK$ -values of the first and second degree of dissociation of 2,2'-dihydroxy-5-methyl-3',5'-dinitro-diphenylmethane, 2,2'-dihydroxy-5-methyl-5'-nitro-diphenylmethane and 2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethyl-3'-nitro-diphenylmethane were determined in aqueous solution at 25 °C spectrophotometrically. Comparing the observed  $pK$ -values with those of 2-methyl-4,6-dinitrophenol, 2-methyl-4-nitrophenol, 2,4-dimethyl-6-nitrophenol and 2,4-dimethylphenol, we found a decrease of the values of  $pK_1$  and an increase of  $pK_2$ . We explain this by the formation of an intramolecular hydrogen bridge which stabilizes the anion of the half dissociated form. This assumption is supported by the UV spectra.

### Einleitung

Zur Erklärung der Eigenschaften von Novolaken wurden viele Oligo[(hydroxy-1,3-phenylen)methylene] dargestellt.

Dabei wurde jedoch weniger der Einfluß untersucht, den die einzelnen Phenolbausteine innerhalb einer Molekel aufeinander ausüben. Wenn durch die Methylenbrücken eine vollständige, gegenseitige Isolierung der einzelnen Phenolbausteine erfolgt, müßten sich die Eigenschaften einer Oligo[(hydroxy-1,3-phenylen)methylene]-Verbindung als Summe der Eigenschaften einzelner, den Bausteinen entsprechender Phenole ergeben. Dies trifft in guter Näherung für die UV-Spektren derartiger Verbindungen mit Nitrophenolbausteinen zu<sup>1</sup>. Bei der Aminolyse acetylierter phenolischer OH-Gruppen macht sich jedoch ein starker Einfluß des Nachbarbausteins bemerkbar, wenn die Methylenbrücke die einzelnen Bausteine in ortho-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe verbindet<sup>2</sup>.

Auch in den Dissoziationskonstanten der phenolischen OH-Gruppen sollte sich ein Einfluß von Nachbarbausteinen zu erkennen geben. Deshalb bestimmten wir die  $pK$ -Werte der ersten und zweiten Dissoziationsstufe von drei 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanderivaten (1, 2 und 3), die jeweils aus einem Nitrophenol- und einem  $p$ -Kresolbaustein bestehen. Die beiden Dissoziationskonstanten unterscheiden sich dadurch so stark, daß sie unabhängig voneinander spektralphotometrisch bestimmt werden können. Auf Grund der unterschiedlichen Nitrophenolbausteine war zu erwarten, daß die erste Dissoziationskonstante um 3–4 Zehnerpotenzen variiert. Zum Vergleich wurden auch die Dissoziationskonstanten von vier Phenolen (4, 5, 6 und 7) bestimmt, die den Bausteinen der Diphenylmethane gleichen, nur anstelle der Methylenbrücke eine Methylgruppe als Substituent tragen.

#### Bestimmungsmethode

Die Dissoziationskonstante einer Säure läßt sich auf optischem Wege bestimmen, wenn es eine Wellenlänge gibt, bei der sich die Extinktion  $E$  der dissoziierten Form  $A^-$  von der der undissoziierten Form  $HA$  unterscheidet. Bei konstanter Gesamtkonzentration gilt dann:

$$pK = pH + \lg \frac{E_{A^-} - E}{E - E_{HA}} \quad (1)$$

Für eine zweibasige Säure läßt sich für den sauren bzw. alkalischen Bereich unter Vernachlässigung der Konzentration der vollständig dissoziierten Form  $A^{2-}$  bzw. der undissoziierten Form  $H_2A$  ableiten:

$$(E - E_{H_2A}) \cdot [H_3O^+] = -K_1 \cdot E + K_1 \cdot E_{HA^-} \quad (2)$$

$$E = K_2 \cdot \frac{E_{A^{2-}} - E}{[H_3O^+]} + E_{HA^-} \quad (3)$$

Bei entsprechender Auftragung erhält man Gerade, deren Steigung die jeweilige Dissoziationskonstante ergibt. Aus den Achsenabschnitten erhält man  $E_{HA^-}$ , die Extinktion der halbdissoziierten Form  $HA^-$  (3).

Zur Einstellung eines bestimmten  $pH$ -Wertes wurden in der vorliegenden Untersuchung Pufferlösungen verwendet, die in der Literatur beschrieben sind<sup>4</sup>, und deren  $pH$ -Wert bekannt ist. Durch Messung der Extinktion erhält man die Konzentration der absorbierenden Teilchen. Die ermittelten Werte stellen daher keine thermodynamischen Dissoziationskonstanten dar, sie sind jedoch untereinander vergleichbar, da stets im gleichen  $pH$ -Bereich die gleichen Pufferlösungen verwendet wurden.

#### Experimenteller Teil

Die Darstellung der untersuchten Dihydroxydiphenylmethanderivate 1, 2 und 3 ist beschrieben<sup>5</sup>. Sie wurden entweder durch Umkristallisieren aus zwei verschiedenen Lösungsmitteln (1 und 3) oder wie die Nitrophenole 4, 5 und 6 durch Sublimation im Vak. und Umkristallisieren (2) gereinigt. 2,4-Dimethylphenol (7) wurde im Vak. unter  $N_2$  destilliert. Die auf zwei

verschiedenen Wegen gereinigten Verbindungen 1—6 zeigten das gleiche spektroskopische Verhalten. Zur Herstellung der Pufferlösungen wurden analysenreine Reagentien (Fa. Merck, Darmstadt) verwendet. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die für verschiedene pH-Bereiche verwendeten Pufferlösungen.

Tabelle 1. Übersicht über die verwendeten Pufferlösungen

pH-Bereich	Pufferlösungen	
4,34— 4,72	66—84 Vol%	Lsg. A, Rest Lsg. B
5,24— 5,65	16—32 Vol%	Lsg. C, Rest Lsg. A
6,12— 7,50	16—84 Vol%	Lsg. D, Rest Lsg. E
7,99— 8,90	56—82 Vol%	Lsg. F, Rest Lsg. B
9,04—12,69	16—84 Vol%	Lsg. C, Rest Lsg. G
10,16—10,93	44—50 Vol%	Lsg. C, Rest Lsg. F

Die Stammlösungen A—G haben folgende Zusammensetzung:

- Lsg. A: 21,0 g Citronensäuremonohydrat und 200 ml 1*n*-NaOH auf 1 l Lösung  
 Lsg. B: *n*/10-HCl  
 Lsg. C: *n*/10-NaOH  
 Lsg. D: 12,211 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O auf 1 l Lösung  
 Lsg. E: 9,075 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> auf 1 l Lösung  
 Lsg. F: 12,404 g Borsäure und 100 ml 1*n*-NaOH auf 1 l Lösung  
 Lsg. G: 7,505 g Glycin und 5,85 g NaCl auf 1 l Lösung

Als Meßgerät wurde ein Spektralphotometer PMQ II (Fa. Zeiß, Oberkochen) benutzt. Sämtliche Messungen erfolgten in thermostatisierten 1cm-Quarzküvetten bei 25 °C.

Die Ermittlung der Spektren der undissoziierten (HA bzw. H<sub>2</sub>A) und der dissoziierten (A<sup>-</sup> bzw. A<sup>2-</sup>) Formen erfolgte in 0,1*n*-HCl bzw. 0,1 bis 1*n*-NaOH. Geringe Änderungen der Säure- bzw. Laugkonzentration zeigten in dem verwendeten Konzentrationsbereich keine spektralen Änderungen. Das Spektrum der halbdissoziierten Form HA<sup>-</sup> wurde bei einem pH-Wert aufgenommen, der zwischen p*K*<sub>1</sub> und p*K*<sub>2</sub> lag, der jedoch nicht genau dem Mittelwert der beiden p*K*-Werte entsprach. Die für einzelne Wellenlängen durch Extrapolation bestimmten Werte für ε<sub>HA<sup>-</sup></sub> lagen aber innerhalb der Fehlergrenze auf dem gemessenen Spektrum für HA<sup>-</sup>. Als Beispiel sind in Abb. 1 die betreffenden Spektren der Verbindung 2 wiedergegeben.

Für die zur Auswertung verwendeten Wellenlängen wurde der Extinktionskoeffizient der dissoziierten bzw. undissoziierten Form durch Messung bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Das *Bouguer—Lambert—Beersche* Gesetz war in allen Fällen erfüllt. Für die zweibasigen Säuren wurde *K*<sub>1</sub> und *K*<sub>2</sub> nach Gl. (2) bzw. Gl. (3) bei mindestens zwei verschiedenen Wellenlängen und jeweils mindestens vier verschiedenen pH-Werten bestimmt. Beispiele für die Auswertung sind für die Verbindung 2 in Abb. 2 und Abb. 3 gegeben. Die so ermittelten p*K*-Werte wichen maximal um ± 0,05 voneinander ab. Für die einbasigen Säuren wurde der p*K*-Wert

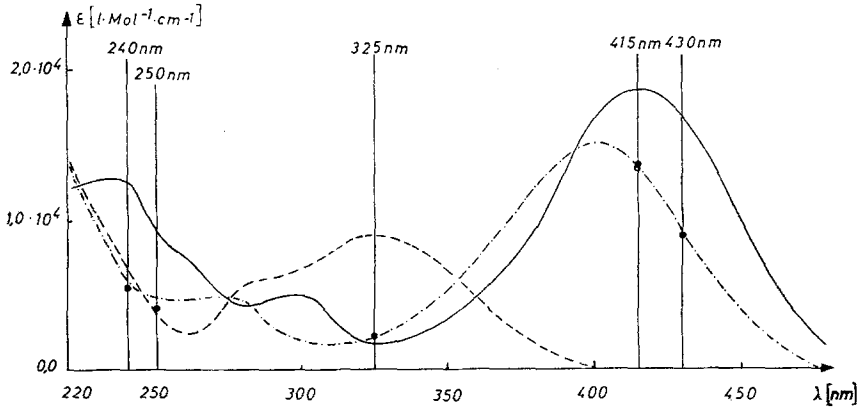


Abb. 1. UV-Spektren der Verbindung 2 in der undissoziierten (---), halbdissoziierten (-.-.-) und vollständig dissoziierten (—) Form. Die zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten benutzten Wellenlängen sind durch senkrechte Striche markiert. Als Punkte sind die durch Extrapolation nach Gl. (7) und Gl. (8) bestimmten Extinktionskoeffizienten der halbdissoziierten Form eingetragen

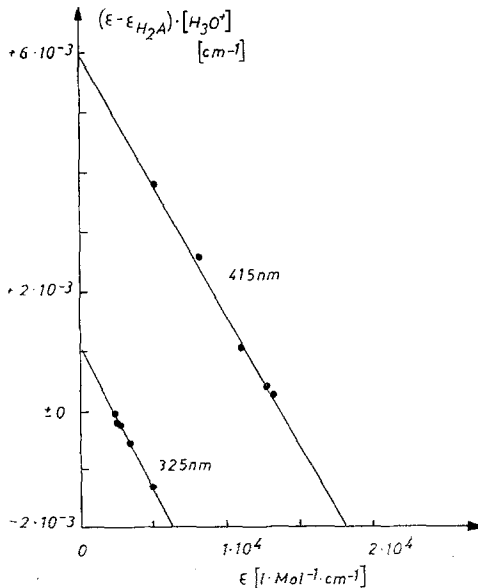


Abb. 2. Bestimmung von  $K_1$  gemäß Gl. (7) am Beispiel der Verbindung 2

nach Gl. (1) bestimmt, wobei zwei pH-Werte in der Nähe des  $pK$ -Wertes und mindestens fünf verschiedene Wellenlängen zur Auswertung herangezogen wurden.

Diskussion der  $pK$ -Werte

In der Tab. 2 sind die  $pK$ -Werte der ersten und zweiten Dissoziationsstufe der drei untersuchten 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanderivate und jene der zum Vergleich gewählten Phenole zusammengestellt. Diese entsprechend methylsubstituierten Phenole wurden als Modellverbindungen gewählt, da sich die UV-Spektren von vollständig dissoziierten und undissoziierten Oligo[(hydroxy-1,3-phenylen)methylenen] am besten

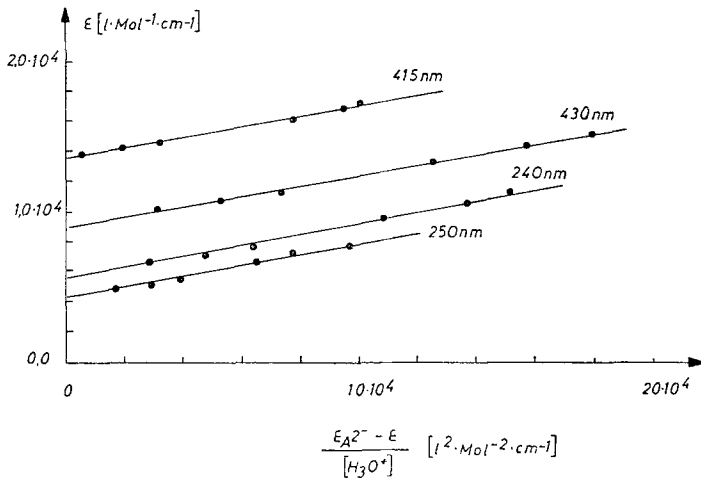


Abb. 3. Bestimmung von  $K_2$  gemäß Gl. (8) am Beispiel der Verbindung **2**

durch Addition der Spektren der entsprechenden Methylphenole zusammensetzen lassen<sup>1</sup>. Das bedeutet nicht ohne weiteres, daß eine gleiche Übereinstimmung auch bei den Dissoziationskonstanten eintritt. Ein Vergleich mit einheitlich gewählten Modellsubstanzen als Standard bietet jedoch unabhängig davon eine Möglichkeit, den Einfluß von Nachbarbausteinen in verschiedenen Verbindungen miteinander zu vergleichen.

Wie nach den Dissoziationskonstanten der entsprechenden Phenolbausteine zu erwarten, nimmt der  $pK_1$ -Wert in der Reihenfolge **1**, **2** und **3** zu. In der gleichen Reihenfolge nimmt jedoch auch der  $pK_2$ -Wert zu, obwohl der Methylphenolbaustein in den drei Verbindungen der gleiche ist. Im Vergleich mit 2,4-Dimethylphenol (**7**) liegen die  $pK_2$ -Werte durchweg höher. Vergleicht man entsprechend die  $pK_1$ -Werte mit den  $pK$ -Werten der Modellsubstanzen **4**, **5** und **6**, so liegen sie bei allen Zweikernverbindungen niedriger. Dabei ergibt sich, daß die Erniedrigung von  $pK_1$  im Vergleich mit den Modellsubstanzen **4**, **5** und **6** etwa in dem

gleichen Maße von 1 über 2 nach 3 zunimmt, wie die Erhöhung von  $pK_2$  im Vergleich mit der Modells substanz 7.

Die beobachteten  $pK$ -Werte lassen sich zwanglos durch die Annahme einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen den phenolischen

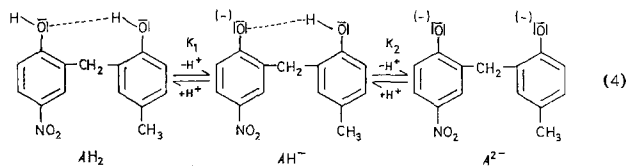
Tabelle 2. *Zusammenstellung der  $pK$ -Werte.* In der Zeile *A* sind die  $pK$ -Werte der ersten und zweiten Dissoziationsstufe der Dihydroxydiphenylmethanderivate jeweils unter dem entsprechenden Phenolbaustein aufgeführt. Zeile *C* enthält die  $pK$ -Werte der zum Vergleich gewählten Methylphenole. Dazwischen ist in Zeile *B* die Differenz *A—C* angegeben. Literaturwerte für 4:  $pK = 4,4^6$ , für 6:  $pK = 7,98^7$  und für 7:  $pK = 10,48^8$  bzw.  $pK = 10,58^9$  (thermodynamisch)

1	2	3			
A 3,85	11,00	6,34	11,46	6,87	11,69
B -0,49	+0,36	-0,76	+0,82	-1,12	+1,05
C 4,34	10,64	7,10	10,64	7,99	10,64

4	7	5	7	6	7

schen OH-Gruppen der 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanderivate erklären. Eine solche Wasserstoffbrücke ist nach Molekülmodellen sterisch sehr gut möglich. Wie aus Gl. (4) ersichtlich, wird dadurch die Abspaltung des Protons im Nitrophenolbaustein erleichtert, die Abspaltung des zweiten Protons im Methylphenolbaustein erschwert.



Die Erhöhung des  $pK_2$ -Wertes von 1 über 2 nach 3 erklärt sich damit aus der zunehmenden Basizität des Nitrophenolatbausteins (Zunahme

von  $pK_1$ ) in der halbdissoziierten Form  $AH^-$ . Dadurch wird die Abspaltung des zweiten Protons immer schwerer. Umgekehrt fällt die Erleichterung der Abspaltung des ersten Protons durch die Wasserstoffbrücke (Lockerung der Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff im Nitrophenolbaustein der undissoziierten Form  $AH_2$  bzw. Stabilisierung des Anions  $AH^-$ ) um so weniger ins Gewicht, je größer die Dissoziationskonstante des Nitrophenolbausteins selbst ist.

Für diese Erklärung finden sich analoge Beispiele. So ergeben sich für die Dissoziationskonstanten der Maleinsäure, bei der ebenfalls eine innermolekulare Wasserstoffbrücke möglich ist, die Werte  $pK_1 = 1,92$  und  $pK_2 = 6,23$ . Dagegen erhält man für die Fumarsäure, bei der aus sterischen Gründen keine intramolekulare Wasserstoffbrücke gebildet werden kann, die Werte  $pK_1 = 3,02$  und  $pK_2 = 4,38^{10}$ . Weitere Beispiele sind die Dissoziationskonstanten von ortho-, meta- und para-Hydroxybenzoesäure<sup>11</sup> und die Dissoziationskonstanten von Hydroxymethylphenolen<sup>9</sup>.

Da man durch geeignete Wahl der Substituenten in Dihydroxydiphenylmethanderivaten und höhermolekularen Oligo[(hydroxy-1,3-phenylen)methylenen] die Acidität der einzelnen Bausteine sehr weitgehend variieren kann, lassen sich durch weitere Untersuchungen dieser Art nähere Aufschlüsse über diese intramolekularen Wasserstoffbrücken erwarten. Es scheint hier ein geeignetes Modell vorzuliegen, um bei gleichem Grundgerüst hinsichtlich der Konstitution die Eigenschaften einer Wasserstoffbrücke als Funktion der Acidität des Wasserstoffs und der Basizität des Sauerstoffs, zu dem die Wasserstoffbrücke führt, zu untersuchen.

## UV-Spektren

Von sämtlichen Verbindungen wurden die UV-Spektren der undissoziierten ( $HA$ ,  $H_2A$ ) und der vollständig dissoziierten ( $A^-$ ,  $A^{2-}$ ) Form aufgenommen, von den Zweikernverbindungen dazu auch die Spektren der halbdissoziierten Form ( $HA^-$ ). In der Tab. 3 sind die Wellenlängen und die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima sowie die Extinktionskoeffizienten für eine weitere charakteristische Wellenlänge angegeben. Darüber hinaus sind bei den Zweikernverbindungen die entsprechenden Werte für errechnete Spektren aufgeführt, die als Summe der Spektren der beiden als Modellsubstanzen gewählten Methylphenole gebildet wurden<sup>1</sup>. Da 2,4-Dimethylphenol in der undissoziierten Form oberhalb 300 nm und in der dissoziierten Form oberhalb 320 nm keine meßbare Extinktion zeigt, entsprechen diese Summenspektren bei höheren Wellenlängen vollständig dem Spektrum des Nitrophenols.

Tabelle 3. *UV-spektroskopische Daten der untersuchten Verbindungen.* In den beiden ersten Spalten sind Wellenlänge (in nm) und Extinktionskoeffizienten (in  $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) für die Absorptionsmaxima aufgeführt. Die letzte Spalte enthält den Extinktionskoeffizienten für eine weitere Wellenlänge. Die Zeile a) gibt jeweils die gemessenen Werte für die angegebenen Verbindungen an. Für die Zweikernverbindungen sind in Zeile b) die entsprechenden Werte für das wie angegeben berechnete Summenspektrum der Einkernverbindungen aufgeführt

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	$\lambda$	$\epsilon$
a) <b>1</b> ( $\text{H}_2\text{A}$ )	273	15400	—	—	310	7900
b) <b>4</b> ( $\text{HA}$ ) + <b>7</b> ( $\text{HA}$ )	273	15600	—	—	310	7800
a) <b>1</b> ( $\text{HA}^-$ )	370	14400	275	7100	430	6100
b) <b>4</b> ( $\text{A}^-$ ) + <b>7</b> ( $\text{HA}$ )	372,5	14500	268	7600	430	8750
a) <b>1</b> ( $\text{A}^{2-}$ )	374	14500	295,5	8400	430	9640
b) <b>4</b> ( $\text{A}^-$ ) + <b>7</b> ( $\text{A}^-$ )	372,5	14500	295	7200	430	8750
a) <b>2</b> ( $\text{H}_2\text{A}$ )	325	8900	280	5670	350	6420
b) <b>5</b> ( $\text{HA}$ ) + <b>7</b> ( $\text{HA}$ )	325	9100	280	4980	350	6730
a) <b>2</b> ( $\text{HA}^-$ )	402	15000	277	5200	430	9470
b) <b>5</b> ( $\text{A}^-$ ) + <b>7</b> ( $\text{HA}$ )	414,5	19600	283	3500	430	16800
a) <b>2</b> ( $\text{A}^{2-}$ )	415,5	18400	296,5	5080	430	16100
b) <b>5</b> ( $\text{A}^-$ ) + <b>7</b> ( $\text{A}^-$ )	414,5	19600	296	4200	430	16800
a) <b>3</b> ( $\text{H}_2\text{A}$ )	375	2750	285	7360	410	1870
b) <b>6</b> ( $\text{HA}$ ) + <b>7</b> ( $\text{HA}$ )	375	2650	284	7300	410	1960
a) <b>3</b> ( $\text{HA}^-$ )	428	4280	285	6100	470	2880
b) <b>6</b> ( $\text{A}^-$ ) + <b>7</b> ( $\text{HA}$ )	445,5	4460	278	5100	470	3830
a) <b>3</b> ( $\text{A}^{2-}$ )	454	5190	300	7780	470	4860
b) <b>6</b> ( $\text{A}^-$ ) + <b>7</b> ( $\text{A}^-$ )	445,5	4460	298	7100	470	3830
a) <b>4</b> ( $\text{HA}$ )	273	14200	—	—	310	7800
a) <b>4</b> ( $\text{A}^-$ )	372,5	14500	262	6500	430	8750
a) <b>5</b> ( $\text{HA}$ )	325	9100	—	—	350	6730
a) <b>5</b> ( $\text{A}^-$ )	415,5	19600	232	4730	430	16800
a) <b>6</b> ( $\text{HA}$ )	375	2650	295	7000	410	1960
a) <b>6</b> ( $\text{A}^-$ )	445,5	4460	295	4060	470	3830
a) <b>7</b> ( $\text{HA}$ )	281	1800	—	—		
a) <b>7</b> ( $\text{A}^-$ )	296,5	3300	238,5	8450		

Bei der Dissoziation der Phenole erfolgt allgemein eine bathochrome Verschiebung der Banden. Bei den Spektren der untersuchten Zweikernverbindungen wird nun beim ersten Dissoziationsschritt die längerwellige Bande des Nitrophenolbausteins bathochrom verschoben. Im



zweiten Dissoziationsschritt erfolgt im wesentlichen eine bathochrome Verschiebung der Bande des Methylphenolbausteins, die durch ihre Lage zwischen 280—300 nm stets auch mehr oder weniger von Banden des Nitrophenolbausteins überlagert ist. Bei der Zweitdissoziation erfolgt aber auch nochmals eine weitere bathochrome Verschiebung der Bande des Nitrophenolbausteins. Dies ist besonders deutlich bei Verbindung **2** (Abb. 1) zu erkennen. Das bedeutet zunächst, daß die Erstdissoziation im Nitrophenolbaustein und die Zweitdissoziation im Methylphenolbaustein erfolgt, wie auch zu erwarten war. Es ist aber auch ein Hinweis darauf, daß die anionische Struktur des Nitrophenolbausteins in der halbdissoziierten Form  $HA^-$  noch nicht voll ausgebildet ist.

Vergleicht man die gemessenen Spektren mit den als Summe der Einkernspektren berechneten, so ergibt sich für die vollständig dissoziierte Form  $A^{2-}$  eine ziemlich gute Übereinstimmung. Die berechneten Wellenlängen aller Absorptionsmaxima unterscheiden sich von den gemessenen um maximal 2 nm. Eine Ausnahme bildet lediglich das erste Maximum der Verbindung **3** mit einer Differenz von 8,5 nm. Die Extinktionskoeffizienten im langwelligsten Absorptionsmaximum differieren um + 7% bzw. — 14% bei **2** bzw. **3**, während sie bei **1** genau übereinstimmen. Auf die schon bei anderen Oligo[(hydroxy-1,3-phenylen)methylenen] beobachteten<sup>1</sup> Abweichungen bei 250—300 nm und oberhalb 440 nm sei hingewiesen. Eine ebenso gute Übereinstimmung ergibt sich für die Spektren der undissoziierten Verbindungen  $H_2A$ . Die Wellenlängen sämtlicher Absorptionsmaxima zeigen praktisch keine Abweichung. Auch die Extinktionskoeffizienten des langwelligsten Absorptionsmaximums stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein.

Anders sind die Verhältnisse bei den halbdissoziierten Formen  $HA^-$ . Bei den Verbindungen **2** und **3** liegt das erste Absorptionsmaximum bei den berechneten Spektren um 12,5 nm bzw. 17,5 nm weiter im langwelligeren Bereich. Der berechnete Wert für  $\epsilon_{\max}$  liegt bei **2** um 31% höher. Bei **1** differieren  $\lambda_{\max}$  bzw.  $\epsilon_{\max}$  zwar nur um 2,5 nm bzw. 1%, jedoch zeigt der Vergleich der Extinktionskoeffizienten bei höheren Wellenlängen ebenso wie bei den Verbindungen **2** und **3** starke Abweichungen. Der berechnete Wert liegt dabei stets eindeutig höher.

Nach diesen Ergebnissen beeinflussen sich die Phenolbausteine in einer Molekel in der undissoziierten und in der völlig dissoziierten Form in ihrem spektralen Verhalten nicht merklich, so daß eine Interpretation der Spektren durch die Summe von Einkernspektren möglich ist. In der halbdissoziierten Form übt dagegen der Methylphenolbaustein einen Einfluß auf den Nitrophenolbaustein aus, für den es bei den entsprechenden phenolischen Einkernverbindungen keine Analogie geben kann. Als naheliegende Erklärung bietet sich die Annahme einer Wasserstoff-

brücke vom Methylphenolbaustein zum Nitrophenolbaustein an. Die UV-Spektren unterstützen damit die zur Erklärung der  $pK_1$ - und  $pK_2$ -Werte gemachte Annahme. Sie geben jedoch keinen Hinweis auf das Vorliegen einer Wasserstoffbrücke auch in der undissoziierten Form, wo sie sterisch ebenfalls möglich wäre.

### Literatur

- <sup>1</sup> V. Böhmer, J. Deveaux und H. Kämmerer, Spectrochim. Acta **28 A**, 1977 (1972).
- <sup>2</sup> V. Böhmer und K. Wörsdörfer, Makromol. Chem. **162**, 81 (1972).
- <sup>3</sup> J. H. Baxendale und H. R. Hardy, Trans. Faraday Soc. **49**, 1140 (1953).
- <sup>4</sup> Landolt—Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, II. Band, 7. Teil, S. 594, 6. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1960.
- <sup>5</sup> V. Böhmer und B. Mathiasch, Makromol. Chem. **148**, 41 (1971).
- <sup>6</sup> M. E. Krahl und G. H. A. Clowes, J. cellular compar. physiol. **11**, 1, 16 (1938).
- <sup>7</sup> P. Lundgren und T. Canbäck, Svensk Farm. Tid. **52**, 298 (1948).
- <sup>8</sup> F. Kieffer und P. Rumpf, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **238**, 700 (1954).
- <sup>9</sup> G. R. Sprengling und C. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5709 (1953).
- <sup>10</sup> L. Hunter, Chem. & Ind. **1953**, 155.
- <sup>11</sup> D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. org. Chem. **23**, 420 (1958).