

Die Dissoziationskonstanten von 2,3'- und 2,4'-Dihydroxydiphenylmethanderivaten

Von

V. Böhmer, R. Wamßer und H. Kämmerer

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Dezember 1973)

The Dissociation Constants of 2,3'- and 2,4'-Dihydroxydi- phenylmethane Derivatives

The pK-values of the first and second degree of dissociation of 2,3'-dihydroxy-6'-methyl-3,5-dinitro-diphenylmethane, 2,3'-dihydroxy-6'-methyl-5-nitro-diphenylmethane, 2,3'-dihydroxy-5,6'-dimethyl-3-nitro-diphenylmethane, 2,4'-dihydroxy-3',5'-dimethyl-3,5-dinitro-diphenylmethane, 2,4'-dihydroxy-3',5'-dimethyl-5-nitro-diphenylmethane and 2,4'-dihydroxy-3',5,5'-trimethyl-3-nitrodiphenylmethane were determined in aqueous solution at 25 °C by the spectrophotometric method. The observed pK-values are compared with those of 2-methyl-4,6-dinitro-phenol, 2-methyl-4-nitrophenol, 2,4-dimethyl-6-nitrophenol, 3,4-dimethylphenol and 2,4,6-trimethylphenol which serve as model compounds for the single phenolic units.

Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die Gleichgewichtskonstanten der ersten und zweiten Dissoziationsstufe verschiedener 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanderivate, die jeweils aus einem Nitrophenolbaustein und dem gleichen Methylphenolbaustein bestanden¹. Im Vergleich mit den pK-Werten entsprechender Phenole, die an Stelle der Methylenbrücke eine Methylgruppe tragen, waren dabei die pK₁-Werte erniedrigt und die pK₂-Werte etwa um den gleichen Betrag erhöht. Diese Ergebnisse wurden durch die Annahme einer intramolekularen Wasserstoffbrücke erklärt, durch die das Anion der halbdissoziierten Form stabilisiert wurde. Für eine solche Annahme sprachen auch die UV-Spektren der untersuchten Verbindungen.

Um diese Erklärung weiter zu bestätigen, haben wir nun auch die Dissoziationskonstanten entsprechender 2,3'-Dihydroxydiphenyl-

methanderivate (1, 2, 3) und 2,4'-Dihydroxydiphenylmethanderivate (4, 5, 6) untersucht, weil eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den phenolischen Hydroxylgruppen aus sterischen Gründen nur bei den ortho/ortho-verbrückten 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanen möglich ist, nicht jedoch bei den ortho/meta- (1, 2, 3) bzw. ortho/para-verbrückten (4, 5, 6) Zweikernverbindungen. Die Nitrophenolbausteine der Verbindungen waren die gleichen wie früher¹, als Methylphenolbausteine wurden p-Kresol (bei 1, 2, 3) und aus synthetischen Gründen 2,6-Dimethylphenol (bei 4, 5, 6) verwendet. Zum Vergleich wurden auch die Dissoziationskonstanten von 3,4-Dimethylphenol (7) und 2,4,6-Trimethylphenol (8) bestimmt, bei denen wiederum an Stelle der Methylenbrücke der Zweikernverbindung jeweils eine Methylgruppe steht. Die entsprechenden Vergleichssubstanzen (9, 10, 11) für die Nitrophenolbausteine sind schon untersucht worden¹.

Experimenteller Teil

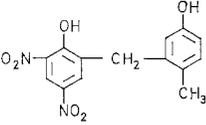
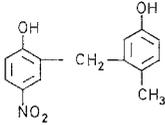
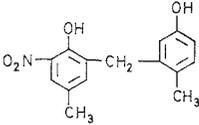
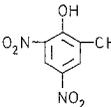
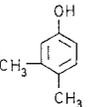
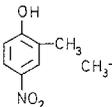
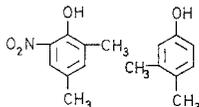
Die Bestimmungsmethode wurde mit Beispielen für die Auswertung bereits ausführlich erläutert¹. Die verwendeten Pufferlösungen waren die gleichen wie früher¹. Die Messungen wurden wiederum mit einem Spektralphotometer PMQ II (Fa. Zeiss, Oberkochen) in thermostatierten Quarzküvetten bei 25 °C durchgeführt. Die Darstellung der Verbindungen 1, 2 und 3² sowie 4, 5 und 6³ ist bekannt. Sie wurden durch Umkristallisieren gereinigt, waren dünnschichtchromatographisch rein und hatten den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt. 7 und 8 wurden durch Destillation bzw. Sublimation im Vak. gereinigt.

Diskussion der pK-Werte

Die pK-Werte der ersten und zweiten Dissoziationsstufe der drei untersuchten 2,3'-Dihydroxydiphenylmethanderivate (1, 2, 3) sind in Tab. 1 mit den pK-Werten der Vergleichssubstanzen zusammengestellt. Die Wahl dieser Methylphenole als Modellschubstanzen für die Phenolbausteine wurde bereits früher begründet¹. Wie wegen der abnehmenden Acidität der Nitrophenolbausteine zu erwarten, nimmt der pK₁-Wert von 1 über 2 nach 3 zu. Im Unterschied zu den früher untersuchten ortho/ortho-verbrückten Zweikernverbindungen ist jedoch der pK₂-Wert bei diesen drei Verbindungen praktisch gleich. Der maximal beobachtete Unterschied (0,08) zwischen 1 und 2 liegt innerhalb der Fehlergrenze, zumal sich auch keine stetige Veränderung mit der Säurestärke des ersten Bausteins ergibt. Da alle drei Verbindungen den gleichen Methylphenolbaustein besitzen, bedeutet dies, daß dessen Dissoziationskonstante durch unterschiedliche Nitrophenolbausteine nicht meßbar beeinflußt wird. Vergleicht man die

pK_2 -Werte mit dem pK -Wert von 7, so liegen sie alle etwas höher, u. zw. um durchschnittlich 0,09. Diese geringfügige Erhöhung kann durch die elektrostatisch erschwerte Abspaltung eines Protons aus dem Anion AH^- der halbdissoziierten Form gegenüber der Abspaltung eines Protons aus dem neutralen Molekül AH der Modellsubstanz erklärt werden. Die ungefähre Übereinstimmung der pK_2 -Werte mit

Tabelle 1. Zusammenstellung der pK -Werte der 2,3'-Dihydroxydiphenylmethanderivate. In der Zeile *A* sind die pK -Werte der ersten und zweiten Dissoziationsstufe 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. Die pK -Werte der Nitrophenole (**9**, **10**, **11**) wurden bereits früher bestimmt¹, Literaturwert für **7**: $pK = 10,32$ ⁶

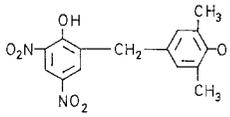
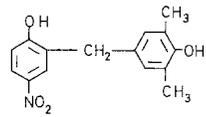
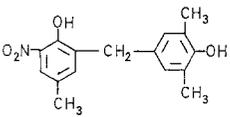
				
	1	2	3	
A	4,08 10,43	7,03 10,35	7,93 10,40	
B	-0,26 +0,13	-0,07 +0,05	-0,06 +0,10	
C	4,34 10,30	7,10 10,30	7,99 10,30	
				
	9	7	10	7

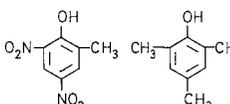
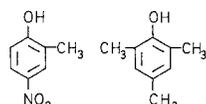
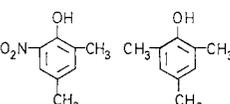
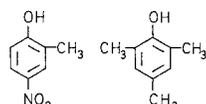
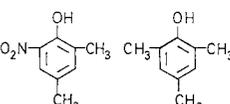
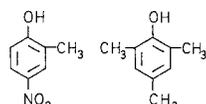
dem pK -Wert von **7** zeigt daher die Berechtigung eines solchen Vergleichs mit Modellsubstanzen. Vergleicht man entsprechend die pK_1 -Werte der Verbindungen **1**, **2** und **3** mit den pK -Werten von **9**, **10** und **11**, so zeigt sich durchweg eine Erniedrigung. Sie liegt bei **2** und **3** fast innerhalb der Fehlergrenze, bei **1** mit 0,26 jedoch deutlich außerhalb der Meßfehler. Eine solch starke Erleichterung der Erstdissoziation bei **1** im Vergleich mit **2** und **3** läßt sich bisher noch nicht befriedigend erklären.

Die pK_1 - und pK_2 -Werte der drei untersuchten 2,4'-Dihydroxydiphenylmethanderivate (**4**, **5**, **6**) sind im Vergleich mit den pK -Werten der entsprechenden Modellsubstanzen in Tab. 2 zusammengestellt. Auf Grund des gleichen Methylphenolbausteins sollte man auch hier Über-

einstimmung in den pK_2 -Werten erwarten. Man beobachtet jedoch ein stetiges Ansteigen des pK_2 -Wertes von **4** über **5** nach **6**, d. h. mit abnehmender Acidität des Nitrophenolbausteins nimmt auch die Acidität des Methylphenolbausteins ab. Ein ähnliches, allerdings stärker ausgeprägtes Verhalten war auch bei 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanderivaten zu beobachten¹, jedoch kommt bei den 2,4'-Dihydroxydiphenylmethanderivaten wegen des großen Abstandes der

Tabelle 2. Zusammenstellung der pK -Werte der 2,4'-Dihydroxydiphenylmethanderivate. Anordnung wie Tab. 1. Literaturwert für **8**: $pK = 10,88^7$

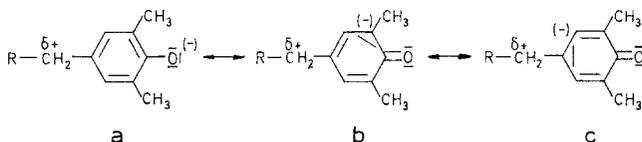
						
	4	5	6			
A	4,71	10,64	7,12	10,87	7,98	11,07
B	+ 0,37	- 0,29	+ 0,02	- 0,06	- 0,01	+ 0,14
C	4,34	10,93	7,10	10,93	7,99	10,93

					
9	8	10	8	11	8

phenolischen Hydroxylgruppen eine Erklärung durch intramolekulare Wasserstoffbrücken nicht in Frage. Eine Erklärung für das Verhalten der Verbindungen **4**, **5** und **6** muß auch berücksichtigen, daß bei den Verbindungen **1**, **2** und **3** kein Ansteigen des pK_2 -Wertes zu beobachten ist. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich um einen mesomeren Effekt innerhalb des Methylphenolbausteins handeln muß, da im Falle von **4**, **5** und **6** die Methylenbrücke in para-Stellung, im Falle von **1**, **2** und **3** jedoch in meta-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe des Methylphenolbausteins steht.

Eine Erklärung läßt sich daher wie folgt versuchen. Durch den + *I*-Effekt der Methylgruppe bzw. den - *I*-Effekt der Nitrogruppen (ein - *M*-Effekt kann nicht wirksam sein, da die Nitrogruppen meta-ständig in Bezug auf die Methylenbrücke sind) wird die Methylenbrücke von **3** über **2** nach **1** zunehmend positiviert. Dadurch werden bei der Zweitdissoziation Grenzstrukturen in der Art von c) durch Ladungsausgleich offensichtlich energetisch immer günstiger. Der

Nitrophenolatbaustein ist in den Formeln mit R bezeichnet. Bei der formulierten positiven Partialladung der Methylenbrücke handelt es sich nicht um eine positive Ladung im absoluten Sinne — dies wäre bei den Anionen AH^- der halbdissoziierten Form recht unwahrscheinlich —,



sondern um eine relative positive Ladung im Vergleich der Verbindungen 4, 5 und 6 miteinander. Es läßt sich damit die Zunahme des pK_2 -Wertes bei den 2,4'-Dihydroxydiphenylmethanderivaten von 4 nach 6 erklären, im Gegensatz zu den konstanten pK_2 -Werten bei den 2,3'-Dihydroxydiphenylmethanderivaten 1, 2 und 3. In ähnlicher Weise dirigiert z. B. der — *I*-Substituent — $NH_3^{(+)}$ bei der elektrophilen Zweitsubstitution in die am wenigsten an Elektronen verarmte meta-Stellung, was ebenfalls durch einen „mesomer fortgesetzten“ induktiven Effekt („non classical long range inductive effect“) zu erklären ist⁴. Nimmt man jedoch an, daß die als Modellsubstanzen herangezogenen methylsubstituierten Phenole das Dissoziationsverhalten eines nicht beeinflussten Phenolbausteins richtig beschreiben, so bleibt es doch überraschend, daß der pK_2 -Wert von 4 gegenüber dem pK -Wert von 8 um 0,29 niedriger liegt. Bei 8 steht nämlich in *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe die neutrale Methylgruppe als Substituent, bei 4 der nach der Erstdissoziation negativ geladene Dinitrophenolbaustein, was an sich die Zweitsubstitution erschweren sollte.

Der pK_1 -Wert sollte bei den Verbindungen 4, 5 und 6 ebenso wie bei den Verbindungen 1, 2 und 3 nicht durch den Methylphenolbaustein beeinflusst sein. Bei 5 und 6 zeigt sich auch eine genaue Übereinstimmung mit dem pK -Wert der entsprechenden Modellverbindung (10, 11). Der pK_1 -Wert von 4 liegt jedoch um 0,37 höher als der pK -Wert von 9. Hierfür läßt sich zur Zeit ebensowenig eine befriedigende Erklärung geben, wie für die Erniedrigung des pK_1 -Wertes von 1 gegenüber dem pK -Wert von 9. Eventuell müssen zur Erklärung der gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Bausteine auch intramolekulare OH ... π -Bindungen herangezogen werden, wie sie mittels der IR-Spektren für manche Dihydroxydiphenylmethanderivate nachgewiesen wurden⁵. Eine Wasserstoffbrücke zwischen der OH-Gruppe des Nitrophenolbausteins und dem π -Elektronensystem des Methyl-

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

	Verbindung	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
a)	1 (H_2A)	273	15 400	—	—
b)	9 (HA) + 7 (HA)	270	15 600	—	—
a)	1 (HA^-)	374	14 500	272	7 600
b)	9 (A^-) + 7 (HA)	372,5	14 500	270	7 670
a)	1 (A^{2-})	374	14 500	295	7 390
b)	9 (A^-) + 7 (A^-)	372,5	14 500	295	6 500
a)	2 (H_2A)	325	8 990	—	—
b)	10 (HA) + 7 (HA)	325	9 000	—	—
a)	2 (HA^-)	415	18 500	272	5 600
b)	10 (A^-) + 7 (HA)	414,5	19 600	270	4 100
a)	2 (A^{2-})	415	18 500	240	13 500
b)	10 (A^-) + 7 (A^-)	414,5	19 600	240	12 100
a)	3 (H_2A)	380	2 880	285	7 300
b)	11 (HA) + 7 (HA)	375,5	2 650	285	7 200
a)	3 (HA^-)	450	5 100	280	5 400
b)	11 (A^-) + 7 (HA)	445,5	4 460	288	4 300
a)	3 (A^{2-})	450	5 300	293	7 500
b)	11 (A^-) + 7 (A^-)	445,5	4 460	295	7 000
a)	4 (H_2A)	273	14 800	—	—
b)	9 (HA) + 8 (HA)	274	15 500	—	—
a)	4 (HA^-)	374	14 400	270	7 100
b)	9 (A^-) + 8 (HA)	372,5	14 500	270	7 540
a)	4 (A^{2-})	374	14 400	285	7 100
b)	9 (A^-) + 8 (A^-)	372,5	14 500	290	7 580
a)	5 (H_2A)	325	8 900	—	—
b)	10 (HA) + 8 (HA)	325	8 900	—	—
a)	5 (HA^-)	418	18 500	270	5 800
b)	10 (A^-) + 8 (HA)	414,5	19 600	270	3 970
a)	5 (A^{2-})	418	18 600	240	11 400
b)	10 (A^-) + 8 (A^-)	414,5	19 600	240	11 900
a)	6 (H_2A)	380	3 200	285	6 200
b)	11 (HA) + 8 (HA)	375,5	2 650	290	7 200
a)	6 (HA^-)	450	5 200	280	4 900
b)	11 (A^-) + 8 (HA)	445,5	4 460	280	4 700

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Verbindung	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}
a)	6 (A^{2-})	450	5 200	298	7 400
b)	11 (A^-) + 8 (A^-)	445,5	4 460	295	7 600
a)	7 (HA)	280	1 800	—	—
a)	7 (A^-)	296	3 000	240	7 990
a)	8 (HA)	280	1 500	—	—
a)	8 (A^-)	296	3 400	233	7 900

phenolbausteins würde z. B. den hohen pK_1 -Wert von **4** erklären. Jedoch erscheint eine gültige Aussage jetzt noch verfrüht.

Bei Gültigkeit der angegebenen Erklärung für die pK_2 -Werte der 2,4'-Dihydroxydiphenylmethanderivate **4**, **5** und **6** muß man auch annehmen, daß bei den früher¹ untersuchten 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanderivaten die Erhöhung von pK_2 teilweise auf einen „induktivmesomeren“ Effekt über die Methylenbrücke hinweg zurückzuführen ist. Die früher¹ gegebene Deutung durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke, die auch durch die UV-Spektren bestätigt wurde, bleibt jedoch im großen und ganzen bestehen, da der bei 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanderivaten beobachtete Effekt bedeutend größer ist. Insgesamt zeigt sich jedoch, daß der gegenseitige Einfluß der Phenolbausteine in Dihydroxydiphenylmethanen und damit auch in Novolaken die unterschiedlichsten Ursachen haben kann, deren genaue Aufklärung noch weiterer Untersuchungen bedarf.

UV-Spektren

Von allen Verbindungen wurden UV-Spektren aufgenommen. In Tab. 3 sind die Wellenlängen und die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima für die undissoziierte (HA, H_2A), die vollständig dissoziierte (A^- , A^{2-}) und bei den Zweikernverbindungen auch für die halbdissoziierte Form (HA $^-$) zusammengestellt. 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 wurden⁸. Diese Summenspektren entsprechen im langwelligen Bereich selbstverständlich vollständig den Spektren der jeweiligen Nitrophenole¹. Vergleicht man die Spektren der undissoziierten (H_2A) und der halbdissoziierten (HA $^-$) Form miteinander, so erkennt man, daß mit der Erstdissoziation eine starke bathochrome Verschiebung der längst-

welligen, dem Nitrophenolbaustein zuzuordnenden Bande erfolgt. Dies war auch bei den 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanen zu beobachten¹. Im Gegensatz dazu zeigt sich jedoch bei der Zweitdissoziation

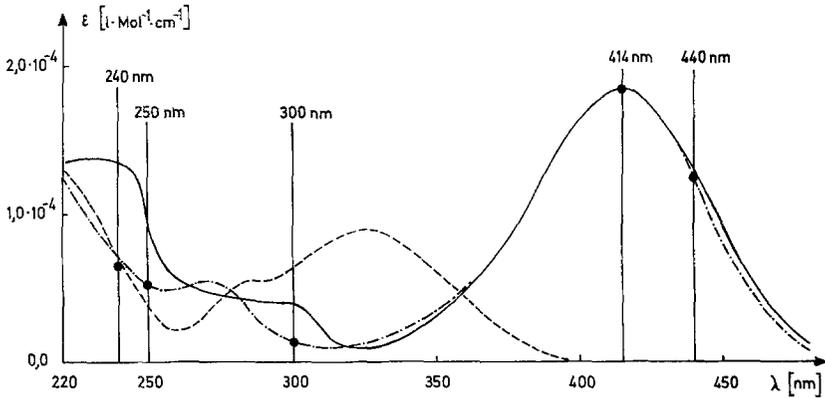


Abb. 1. UV-Spektren der Verbindung **2** in der dissoziierten (—), halbdissoziierten (---) und undissoziierten (---) Form. Die zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten benutzten Wellenlängen sind durch senkrechte Striche markiert. Als Punkte sind die durch Extrapolation bestimmten Extinktionskoeffizienten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

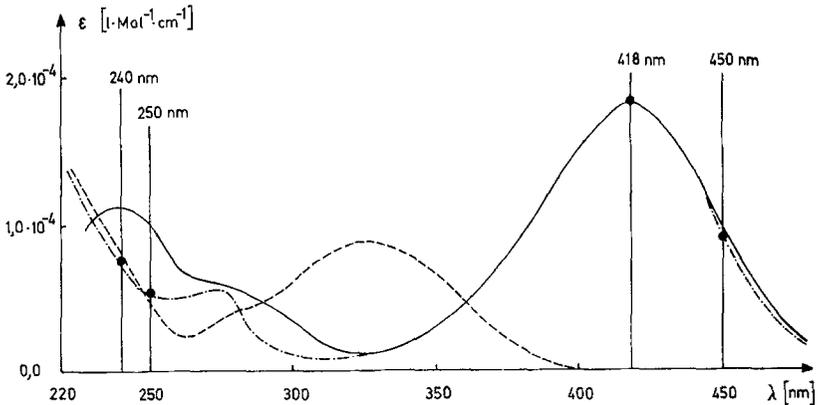


Abb. 2. UV-Spektren der Verbindung **5** analog Abb. 1

von 2,3'- und 2,4'-Dihydroxydiphenylmethanen keine weitere bathochrome Verschiebung dieser Bande mehr. Aus Tab. 3 ist zu erkennen, daß die Spektren von AH^- und A^{2-} im längstwelligen Maximum sowohl hinsichtlich der Wellenlänge als auch hinsichtlich des Extink-

tionskoeffizienten höchstens geringfügige Unterschiede zeigen. Besonders deutlich ist die Übereinstimmung im gesamten langwelligen Bereich (> 320 nm) bei den Verbindungen **2** und **5** (Abb. 1 und Abb. 2) zu erkennen. Bei der analogen ortho/ortho-verbrückten Zweikernverbindung mit einem p-Nitrophenolbaustein lag dagegen das Maximum für A^{2-} um 13,5 nm längerwellig und der Extinktionskoeffizient war im Vergleich mit AH^- um 22% höher¹. Dies bedeutet, daß schon nach dem ersten Dissoziationsschritt der anionische Zustand des Nitrophenolbausteins voll ausgebildet ist. Im zweiten Dissoziationsschritt erfolgt, wie aus Abb. 1 und Abb. 2 zu erkennen, nur noch die bathochrome Verschiebung der kürzerwelligen Banden des Methylphenolbausteins. Die Bestimmung von pK_2 kann daher hier nur bei Wellenlängen um 240–250 nm erfolgen. Vergleicht man die gemessenen Spektren mit den berechneten Summenspektren, so ergibt sich nicht nur für die undissoziierte (H_2A) und die vollständig dissoziierte (A^{2-}) Form eine befriedigende Übereinstimmung, sondern im Gegensatz zu den 2,2'-Dihydroxydiphenylmethanderivaten¹ auch für die halbdissoziierte Form HA^- , was nach dem vorher Gesagten verständlich ist. Wie aus Tab. 3 ersichtlich, sind die Unterschiede in der Wellenlänge der Maxima in der Regel geringer als 5 nm. Die prozentualen Unterschiede im Extinktionskoeffizienten sind um so größer, je kleiner der Extinktionskoeffizient ist, jedoch erkennt man im langwelligen Bereich keine systematischen Abweichungen.

Literatur

¹ V. Böhmer, R. Wamßer und H. Kämmerer, Mh. Chem. **104**, 1315 (1973): bei den Abbildungen sind die Gleichungsnummern 7 und 8 durch 2 und 3 zu ersetzen.

² V. Böhmer und B. Mathiasch, Makromol. Chem. **148**, 41 (1971).

³ V. Böhmer, K. Wörsdörfer und H. Kämmerer, unveröffentlichte Versuche.

⁴ J. D. Roberts, R. A. Clement und J. J. Drysdale, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2181 (1951).

⁵ S. Kovac, E. Solcàniöva und J. Baza, Tetrahedron **27**, 2823 (1971).

⁶ F. Kieffer und P. Rumpf, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **238**, 700 (1954).

⁷ G. R. Sprengling und C. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5709 (1953).

⁸ V. Böhmer, J. Deveaux und H. Kämmerer, Spectrochim. Acta A **28**, 1977 (1972).

Prof. Dr. H. Kämmerer
Organisch-chemisches Institut
Universität Mainz
Postfach 3980
D-6500 Mainz
Bundesrepublik Deutschland