

# Verhalten der Hydroxybenzophenone bei der Titration in einem nichtwäßrigen Medium

V. KAPIŠINSKÁ und Š. KOVÁČ

*Betriebsforschungsinstitut der Chemischen Werke Georgi Dimitroff, Nationalunternehmen,  
Bratislava 10*

*Institut für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava 1*

Eingegangen am 9. April 1968

In revidierter Form am 10. Februar 1969

Es wird die Titration der Hydroxybenzophenone mit Natriummethoxid in einem nichtwäßrigen Medium und in Dimethylformamid sowie in Pyridin beschrieben, ferner werden die Ursachen der Nichttitrierbarkeit der phenolischen Gruppen erklärt, die in Stellung 2 und in Stellung 2,2' beim 2,4-Dihydroxybenzophenon und beim 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon gebunden sind, u. zw. auf der Grundlage von Ultrarotspektraldaten, der  $pK$ -Werte und der Hammettschen Konstanten der Substituenten der untersuchten Stoffe.

A titration of hydroxybenzophenones with sodium methoxide in a non-aqueous medium and in dimethylformamide and pyridine is described and based upon infrared spectral data,  $pK$  values and Hammett substituent constants an explanation is given why phenolic groups in positions 2 and 2,2' in 2,4-dihydroxybenzophenone and 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone resisted titration.

2-Hydroxybenzophenon und 2,2'-Dihydroxybenzophenon und deren Derivate bilden starke intramolekulare Wasserstoffbindungen, worauf auch die Ultrarot- und NMR-spektraldaten dieser Stoffe hinweisen [1, 2]. Mit der spektrophotometrischen Titration dieser Verbindungen beschäftigen sich die Arbeiten [3, 4], in denen deren  $pK$ -Werte und Ultraviolettspektraldaten angeführt werden.

Mit der potentiometrischen Titration der Hydroxybenzophenone befaßt sich die Arbeit [5]. In dieser Arbeit werden die Ursachen des unterschiedlichen Verhaltens der phenolischen Gruppen, die in den Stellungen 2 und 4 der untersuchten Stoffe gebunden sind, gegen das Titrationsreagens Natriummethoxid in Dimethylformamid und Pyridin erörtert.

## Experimenteller Teil

### *Titration der Hydroxybenzophenone mit Natriummethoxid im Medium von Dimethylformamid*

Im Medium von Dimethylformamid wurden mit Natriummethoxid folgende Stoffe titriert: 2-Hydroxybenzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon.

Im Fall des 2-Hydroxybenzophenons, des 4-Hydroxybenzophenons, des 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenons und des 2,4-Dihydroxybenzophenons wurden bei der Titration nach der Umrechnung auf die Säurezahl 257—260 mg KOH/g des Stoffs, d. i. 0,980—0,995 Äquivalente KOH/Mol des Stoffs festgestellt, wobei die berechnete Menge KOH, die für eine phenolische Gruppe benötigt wird, 261 mg/g des Stoffs beträgt.

Beim 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon wurden bei der Titration nach der Umrechnung auf die Säurezahl 517—527 mg KOH/g des Stoffs festgestellt, d. i.  $\sim 2$  Äquivalente/Mol des Stoffs.

### *Titration der Hydroxybenzophenone mit Natriummethoxid im Medium von Pyridin*

Bei der Titration des 2,4-Dihydroxybenzophenons und des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons im Medium von Pyridin wurden nach der Umrechnung auf die Säurezahl 521—529 mg, resp. 1045—1057 mg KOH/g des Stoffs festgestellt, d. i. 2 resp. 4 Äquivalente/Mol des untersuchten Stoffs.

### *Ultrarotspektroskopie*

Die Ultrarotspektren der untersuchten Hydroxybenzophenone wurden auf einem Doppelstrahl-Prismenspektrophotometer UR-10 Zeiss im Bereich  $1600-1800\text{ cm}^{-1}$  und  $3100-3650\text{ cm}^{-1}$  in Nujol, in  $\text{CHCl}_3$  und in Pyridin gemessen. In den Lösungen wurde eine Konzentration von 0,1 Mol/l eingestellt und es wurden Küvetten mit einer Dicke von 0,1 und 0,427 mm verwendet. Die Eichung der Wellenzahl erfolgte unter Benutzung einer Polystyrolfolie mit einer Dicke von  $25\text{ }\mu\text{m}$ .

Die benötigten Lösungsmittel lagen in der Reinheit p. a. vor. Äthanol wurde aus dem Chloroform durch dessen Durchfließenlassen durch eine mit Silikagel gefüllte Kolonne beseitigt. Pyridin wurde vor seiner Verwendung umdestilliert.

Die Spektren in Dimethylformamid wurden infolge der starken Absorption dieses Lösungsmittels im Bereich der Carbonyl- und Hydroxylfrequenzen nicht gemessen.

Für die Messung wurden folgende Stoffe benutzt: 2-Hydroxybenzophenon (*I*), 4-Hydroxybenzophenon (*II*), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (*III*), 2,4-Dihydroxybenzophenon (*IV*), 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (*V*), Natriumsalz des 2,4-Dihydroxybenzophenons (*VI*).

Die untersuchten Hydroxybenzophenone wurden im Betriebsforschungsinstitut der Chemischen Werke Georgi Dimitroff, Nationalunternehmen in Bratislava hergestellt [5].

### **Ergebnisse und Diskussion**

Aus den experimentellen Ergebnissen, die bei der Titration der Hydroxybenzophenone erhalten wurden, geht hervor, daß im Medium von Dimethylformamid unter Benutzung von Natriummethoxid als Titrationsreagens im Fall des 2,4-Dihydroxybenzophenons nur eine phenolische Gruppe titriert wird, während beim 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon zwei phenolische Gruppen erfaßt werden. Zieht man die Gegebenheit in Betracht, daß die Verbindungen 4-Hydroxybenzophenon, 2-Hydroxybenzophenon und 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon im untersuchten Medium titriert werden, dann wird offenbar die Ursache der Nichttitrierbarkeit der phenolischen Gruppe, resp. Gruppen bei den Di- und Tetrahydroxybenzophenonen in der Bildung stärkerer intramolekularer Wasserstoffbindungen infolge

Tabelle 1

 Ultrarotspektraldaten der Hydroxybenzophenone [ $\text{cm}^{-1}$ ]

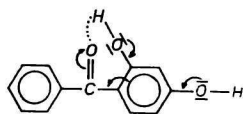
Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})$			$\nu(\text{OH})$
	Nujol	$\text{CHCl}_3$	Pyridin	(asso. z.) $\text{CHCl}_3$
2-Hydroxybenzophenon (I)	1631 st	1638 st	1660 st 1640 st	3250 m
4-Hydroxybenzophenon (II)	1634 st	1650 st	1660 st	3450 m
4-Methoxy-2-hydroxybenzophenon (III)	1632 st	1634 st	1632 st 1625 Vorsp.	3250 m
2,4-Dihydroxybenzophenon (IV)	1625 st	1627 st 1640 Vorsp.	1625 st	3240 m 3450 m
2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (V)	—	1635 st	1660 st 1680 st	3240 m 3450 m
Na-Salz des 2,4-Dihydroxybenzophenons (VI)	1623 st	—	—	—

st — starke Bande; m — mittlere Bande; Vorsp. — Vorsprung.

$\nu(\text{OH})$  des Natriumsalzes des 2,4-Dihydroxybenzophenons  $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$  (in Nujol).

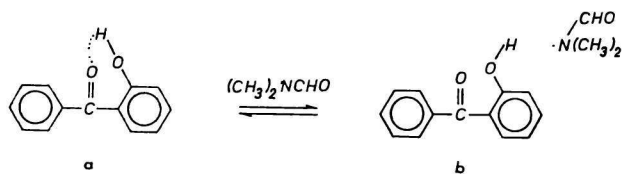
des Vorhandenseins der phenolischen Gruppe in Stellung 4 im Vergleich mit den Monohydroxybenzophenonen beruhen. Als wir diese Annahme bestätigt fanden, stellten wir die  $\text{p}K$ -Werte [3] den Ultrarotspektraldaten und den  $\sigma$ -Werten der Substituenten ( $-\text{O}^-$ ,  $-\text{OH}$  und  $\text{OR}$ ) der untersuchten Stoffe gegenüber (Tab. 1).

Beim 2,4-Dihydroxybenzophenon verstärkt die in Stellung 4 gebundene phenolische Gruppe in bezug auf die Carbonylgruppe durch ihre Elektronendonator-Wirkung die intramolekulare Wasserstoffbindung in einem solchen Ausmaß, daß weder das Lösungsmittel noch das Titrationsreagens diese Bindung zu erschüttern vermag:



Diese Annahme befindet sich in Übereinstimmung mit den Werten der Frequenzen der Bindungen  $\text{C}=\text{O}$ , die bei diesem Stoff am niedrigsten liegen (in  $\text{CHCl}_3$ ,  $1627 \text{ cm}^{-1}$ ), ebenso auch mit den  $\text{p}K$ -Werten, die in Äthanol gemessen werden ( $\text{p}K = 11,68$  für  $\text{OH}$  in Stellung 2, und  $\text{p}K = 7,18$  für  $\text{OH}$  in Stellung 4) [3]. Die Frequenzen der Bindungen  $\text{OH}$ , die in die intramolekulare Wasserstoffbindung eingeschlossen sind, treten beim 2,4-Dihydroxybenzophenon niedriger in Erscheinung als bei den Monohydroxybenzophenonen, was im Einklang mit den Werten der Frequenzen der Bindungen  $\text{C}=\text{O}$  steht.

Im Fall des 2-Hydroxybenzophenons kann man die Titrierbarkeit dieses Stoffs in Dimethylformamid durch Natriummethoxid durch die Entstehung einer intermolekularen Wasserstoffbindung der phenolischen Gruppe mit Dimethylformamid erklären:



wobei nur der Komplex (b) titrierbar ist.

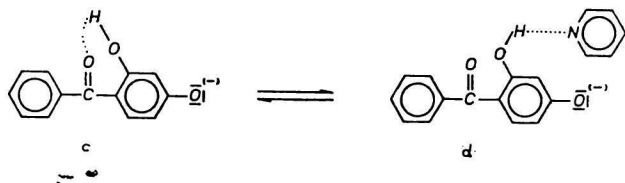
Durch die Verstärkung der intramolekularen Wasserstoffbindung vermittels des Einflusses der phenolischen Gruppe in Stellung 4 kann keine Wasserstoffbindung der phenolischen Gruppe mit Dimethylformamid entstehen, so daß lediglich die phenolische Gruppe in Stellung 4 titrierbar ist.

Beim 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon könnte erwartet werden, daß sich dieser Stoff infolge der Aktivierungswirkung der Methoxygruppe nicht titrieren wird. Die Tatsache spricht jedoch dafür, daß sich dieser Stoff in Wirklichkeit titriert, was damit erklärt werden kann, daß die Hammettsche Konstante der Methoxygruppe ( $\sigma_{\text{OCH}_3} = -0,250$ ) kleiner ist als der  $\sigma$ -Wert der phenolischen Gruppe ( $\sigma_{\text{OH}} = -0,357$ ). Außerdem muß bei der Titration des 2,4-Dihydroxybenzophenons die Tatsache in Erwägung gezogen werden, daß sich die phenolische Gruppe in Stellung 4 zuerst titriert, wobei das entsprechende Phenolat entsteht, und daß die Hammettsche Konstante des Substituenten  $-\text{O}^-$  erheblich höher ist ( $\sigma_{\text{O}^-} = -0,52$ ) als  $\sigma_{\text{OCH}_3}$ .

Die Nichttitrierbarkeit der phenolischen Gruppen in Stellung 2 und 2' beim 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon kann in analoger Weise klargelegt werden.

Die erwähnte Annahme wurde auch am Ultrarotspektrum des Natriumsalzes des 2,4-Dihydroxybenzophenons (VI), das nach der Titration isoliert und in Nujol gemessen wurde, bestätigt. Auf diesem Spektrum nimmt man nichts als die Frequenzen der Bindungen OH wahr, die in die intramolekulare Wasserstoffbindung ( $\nu(\text{OH}) \sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ ) eingeschlossen sind.

Im Medium von Pyridin sind sämtliche phenolischen Gruppen der untersuchten Stoffe mit Natriummethoxid titrierbar, was durch den starken Protonenakzeptor-Charakter des Pyridins motiviert werden kann. Pyridin ist dazu befähigt, die starke intramolekulare Wasserstoffbindung auch im Fall des 2,4-Dihydroxybenzophenons und des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons aufzureißen:



In der komplexen Verbindung (d) ist sodann auch die in Stellung 2 gebundene phenolische Gruppe titrierbar.

### Literatur

1. Cullimane N. M., Woolhouse R. A., Bailey-Wood V. V., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **80**, 1 (1961).
2. Merrill J. R., *J. Phys. Chem.* **65**, 2063 (1961).
3. Hrdlovič P., Belluš D., *Chem. Zvesti* **21**, 410 (1967).
4. Hrdlovič P., Belluš D., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33**, 59 (1968).
5. Kapišinská V., Mokrošová E., *Chem. Průmysl* **1**, 38 (1968).

Übersetzt von K. Ullrich