

IR-Spektroskopischer Nachweis der Anlagerung katalytisch wirksamer Elektronendonatoren und -acceptoren an Moleküle mit polaren Mehrfachbindungen

Von Prof. Dr. M. PESTEMER und Dr. DOROTHEA LAUERER
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

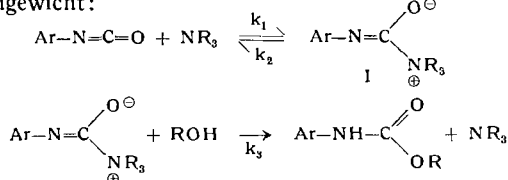
Anlagerungsverbindungen, wie sie von der Ionentheorie organischer Reaktionen und von der Kinetik homogen katalysierter Reaktionen postuliert werden, ließen sich durch neue Absorptionsbanden in den Infrarotspektren in folgenden Gemischen nachweisen: Phenylisocyanat bzw. Isothiocyanate (Senföle) oder Aldehyde bzw. Ketone mit tert. Aminen bzw. Aluminiumalkoholat, substituierte Nitrile bzw. Diketen mit tert. Amin, Stearoylchlorid mit Aluminiumchlorid. Aus den Extinktionen können die Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden.

Es gibt in der organischen Chemie eine Reihe von Reaktionen von Molekülen mit polaren Mehrfachbindungen, welche durch Elektronendonatoren oder Elektronenacceptoren (Lewis-Basen bzw. -Säuren) katalytisch bewirkt oder beschleunigt werden. Die Theorie, im besonderen das Studium der Kinetik, verlangt die Bildung eines Gleichgewichtes zwischen den Substanzen mit polaren Doppelbindungen, dem Katalysator und einer Additionsverbindung dieser beiden.

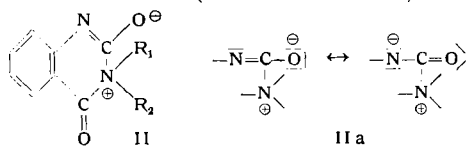
Wir haben gefunden, daß man in mehreren Fällen nur durch Anwendung höherer Konzentrationen der genannten Komponenten, am besten mit einer der beiden im Überschuß, so hohe Konzentrationen der Additionsverbindung im Gemisch erzielen kann, daß man diese durch das Auftreten neuer Absorptionsbanden im IR-Spektrum direkt nachweisen und Schlußfolgerungen auf ihre Konstitution ziehen kann.

Phenylisocyanat und Lewis-Basen

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der basen-katalysierten Reaktion von Phenylisocyanat mit Alkoholen¹⁾ führt zur Annahme eines Additionsproduktes (I) aus Isocyanat und tertiärem Amin in einem vorgelagerten Gleichgewicht:



Nun wurde bei „verkappten“ Isocyanaten (z. B. II), bei denen die Gruppierung IIa im Molekül festgelegt ist, eine starke Infrarot-Absorptionsbande bei 1750 bis 1765 cm^{-1} gefunden²⁾, die bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen liegt als die Bande des freien Isocyanats (2240 bis 2270 cm^{-1})³⁾, aber deutlich bei höheren als die Carbonyl-Bande von Säureamiden (1630 bis 1670 cm^{-1}).



Wenn die Additionsverbindung aus Isocyanat und freiem tert. Amin tatsächlich der Formel I entspricht, so ist zu erwarten, daß auch in diesen Gemischen die Isocyanat-Bande verschwindet und statt dessen eine neue Bande im Doppelbindungsgebiet auftritt.

Wir haben daher tertiäre Amine (z. B. Triäthylamin, Cyclohexyl-dimethylamin, Pyridin) im Überschuß mit Phenylisocyanat in einem hydrophoben Lösungsmittel (Paraffinöl, Hexachlorbutadien) gemischt und zeitlich in diesen Gemischen die Veränderung der IR-Spektren verfolgt*).

In den Abb. 1 und 2 weisen Pfeile auf die neuen Banden der Gemische hin, die in den Spektren der Komponenten nicht enthalten sind und daher den Additionsverbindungen zugeordnet werden können.

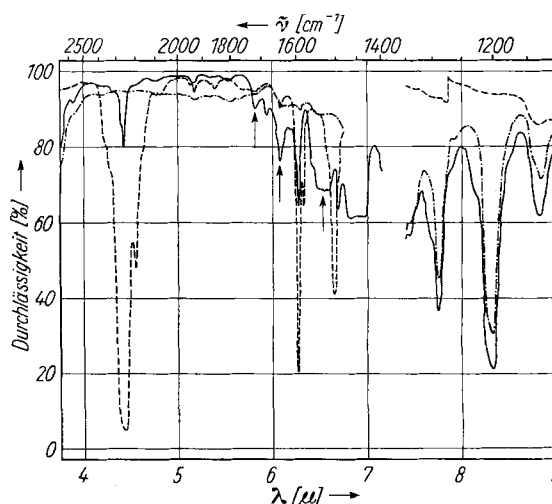


Abb. 1. IR-Spektren von 1 ml Phenylisocyanat + 20 ml Paraffinöl (---); 3,9 ml Triäthylamin + 20 ml Paraffinöl (.....); 1 ml Phenylisocyanat + 3,9 ml Triäthylamin + 20 ml Paraffinöl, nach 40 min (—)

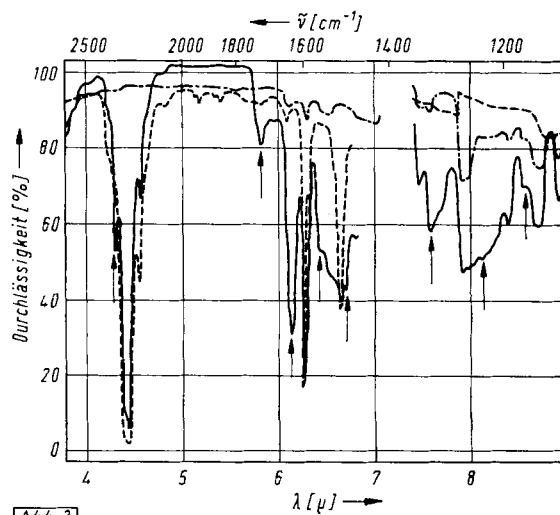


Abb. 2. IR-Spektren von 1 ml Phenylisocyanat + 20 ml Paraffinöl (---); 5 ml Cyclohexyl-dimethylamin + 20 ml Paraffinöl (.....); 1 ml Phenylisocyanat + 5 ml Cyclohexyl-dimethylamin + 20 ml Paraffinöl, nach 160 min (—)

¹⁾ J. W. Baker u. J. Gaunt, J. chem. Soc. [London] 1949, 9.

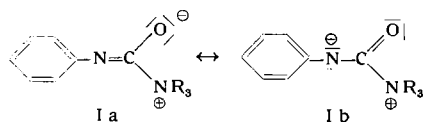
²⁾ E. Kühle u. R. Wegler, Liebigs Ann. Chem. 616, 183 [1958].

³⁾ H. Hoyer, Chem. Ber. 89, 2677 [1956].

* Mit einem Doppelstrahl-IR-Spektralphotometer M 21 mit CaF_2 -Prisma der Firma Perkin-Elmer u. Co. GmbH., Überlingen.

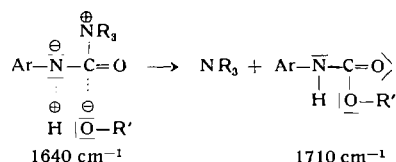
gehören. Bei allen Gemischen von Phenylisocyanat mit einem tert. Amin tritt im Doppelbindungsgebiet eine neue Bande zwischen 1635 und 1652 cm^{-1} auf.

Da diese Frequenz wesentlich niedriger als die der Banden des dimeren Isocyanats (Uretidion, 1750 cm^{-1}) und seines Trimerisationsproduktes (Triphenyl-isocyanurat, 1710 cm^{-1}) liegt, kann es sich nicht um ein Polymerisationsprodukt handeln, so daß, nachdem in den hydrophoben Emulgierungsmitteln auch der Wassereintritt ausgeschlossen ist, diese Bande tatsächlich den Additionsprodukten zugeordnet werden muß. In der vorgeschlagenen Formel I



ist in jeder mesomeren Grenzstruktur eine stark polare Doppelbindung ausgeprägt, so daß die Zuordnung der Banden der Additionsprodukte bei 1640 cm^{-1} zu dieser Konstitution durchaus gerechtfertigt erscheint.

Für den Additionsmechanismus eines Alkohols (oder primären bzw. sekundären Amins) an diese Additionsverbindung ergibt sich daraus die Vorstellung, daß sich an das durch die Anlagerung des tertiären Amins stark positivisierte C-Atom der Isocyanat-Gruppe das Krypto-Anion, an das negativierte N-Atom das Proton des Alkohols anlagert:



Es entsteht das Urethan, während das tertiäre Amin als Katalysator wieder frei wird.

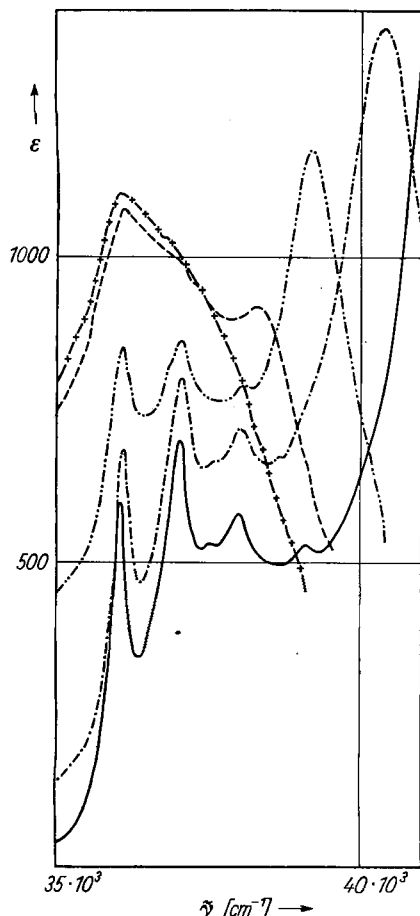


Abb. 3
UV-Absorptionsspektren einer 10^{-3} m Phenylisocyanat-Lösung in Methylcyclohexan;
— ohne Triäthylamin, - - - + 0,01 Mol/l Triäthylamin, - · - · - + 0,06 Mol/l Triäthylamin, · · · · + 0,2 Mol/l Triäthylamin, - + - + - + 0,4 Mol/l Triäthylamin

Da in den Paraffinöl-Lösungen von Phenylisocyanat und tertiärem Amin mit der Zeit eine Trübung durch ausfallende Additionsverbindungen auftritt, kann man infrarotspektroskopisch die Erscheinungen nur qualitativ erfassen. Wir haben daher in Methylcyclohexan-Lösungen die Änderung des UV-Absorptionsspektrums von Phenylisocyanat bei Zugabe steigender Mengen von Triäthylamin, bei denen die Produkte in Lösung bleiben, quantitativ untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 3 wiedergegeben. Bei geringer Konzentration von Triäthylamin tritt zunächst eine neue Bande bei etwa 41000 cm^{-1} auf, die sich bei höheren Konzentrationen des tertiären Amins nach niedrigeren Frequenzen bis zu 37000 cm^{-1} verschiebt und die der ersten Anregungsstufe des Benzolkerns im Phenylisocyanat zugehörige Absorptionsbande zwischen 37000 und 40000 cm^{-1} überdeckt. Die einzelnen Absorptionskurven ergeben keinen isobestischen Schnittpunkt. Das ist entweder so zu erklären, daß mehr als ein Additionsprodukt gebildet wird, oder so, daß, wie wir im Hinblick auf die Infrarotspektren glauben, außer der echten, durch Hauptvalenzkräfte gebildeten Anlagerungsverbindung mit steigender Konzentration von tertiärem Amin sich noch Solvate derselben bilden, welche die Absorptionsbande stark verändern.

Phenylisocyanat und Lewis-Säuren

Eine zweite Gruppe von Katalysatoren für die Umsetzung von Isocyanaten sind organische Metall-Verbindungen. Als Beispiel untersuchten wir Aluminiumalkoholat im Gemisch mit Phenylisocyanat in Paraffinöl (Abb. 4).

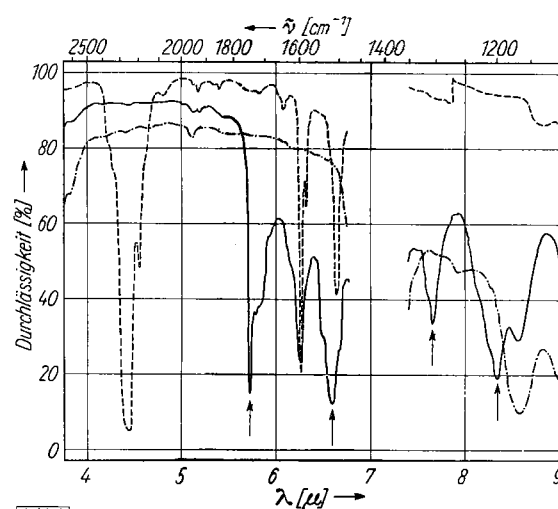
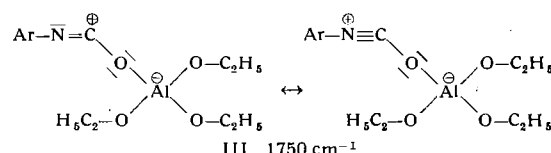


Abb. 4. IR-Spektren von 1 ml Phenylisocyanat + 20 ml Paraffinöl (---); 1,5 g Aluminiumalkoholat + 20 ml Paraffinöl (- · - · -); 0,5 ml Phenylisocyanat + 1,5 g Aluminiumalkoholat + 20 ml Paraffinöl, Verreibung, nach 210 min (—)

Die Anlagerung verläuft wegen der schlechten Löslichkeit des Aluminiumalkoholats langsam, jedoch ist nach 200 min die Isocyanat-Bande vollständig verschwunden, während eine Reihe kräftiger neuer Banden die Bildung der Additionsverbindung anzeigt. Die höchstfrequente Absorptionsbande liegt bei 1750 cm^{-1} . Bei dieser Frequenz liegt zwar auch eine Absorptionsbande des Dimerisationsproduktes von Phenylisocyanat (Diphenyluretidion), die weiteren neuen Banden im Strukturgebiet stimmen aber mit dem Spektrum dieser Substanz nicht überein, so daß wir auch die Bande bei 1750 cm^{-1} einer Additionsverbindung zuordnen dürfen. Da das Aluminiumalkoholat ein

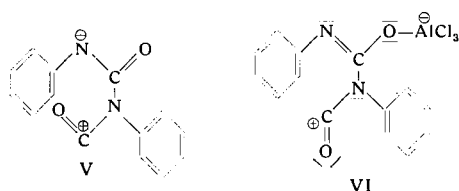


Elektronenakceptor ist, wird das Isocyanat an der Stelle der höchsten Elektronendichte, also mit dem Sauerstoff-Atom gebunden (III). Die N=C-Bindung erhält wegen der

Möglichkeit, die positive Ladung auf dem N-Atom unterzubringen, einen gewissen Dreifachbindungscharakter. Dies erklärt die für eine C=N-Bindung hohe Frequenz von 1750 cm^{-1} für die gefundene Absorptionsbande (Lactimäther (IV) zeigen eine Frequenz der C=N-Bindung von 1685 bis 1690 cm^{-1}).

Weiter fanden wir in einem Gemisch von $0,5\text{ ml}$ Phenylisocyanat, $1,5\text{ ml}$ Dibutyl-zinn(IV)-dilaurat und 10 ml Paraffinöl u. a. eine neue Bande bei 1745 cm^{-1} , für deren fast gleiche Lage eine analoge Erklärung wie für Aluminiumalkoholat zutreffen dürfte.

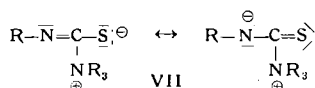
Nach N. S. Dokunichin und L. A. Gaeva⁴⁾ bildet Phenylisocyanat bei Einwirkung von Aluminiumchlorid ein Zwischenprodukt, für das sie V als wahrscheinliche Formel angeben und das bei tiefer Temperatur zum Trimerisations-, bei höherer Temperatur zum Dimerisationsprodukt des Phenylisocyanats weiterreagiert. Wir glauben, daß die polarisierte Form V nur als Addukt mit Aluminiumchlorid



beständig ist, das man gemäß VI formulieren kann. Ein Gemisch von $1,5\text{ g}$ Aluminiumchlorid, $0,5\text{ ml}$ Phenylisocyanat und 10 ml Paraffinöl zeigte eine neue Bande bei 1650 cm^{-1} .

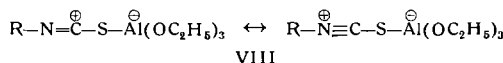
Thiocyanate und Lewis-Basen bzw. -Säuren

Analog geben auch Allylisothiocyanat und Phenylisothiocyanat mit überschüssigem Cyclohexyl-dimethylamin in einer Paraffinöl-Lösung neue Banden, von denen die mit der höchsten Frequenz bei 1510 cm^{-1} liegt. Man wird annehmen dürfen, daß auch in diesen Assoziaten eine analoge Struktur wie bei den Isocyanaten vorliegt (VII).



Da die C-S-Bindungen weniger fest sind als die C-O-Bindungen (vgl. die IR-Frequenz z. B. von Phenylisocyanat bei 2260 cm^{-1} und von Phenylisothiocyanat bei 2040 cm^{-1}), ist es verständlich, daß die Frequenz des Additionsproduktes ebenfalls niedriger liegt als die der oben besprochenen Additionsprodukte von Phenylisocyanat mit tertiärem Amin.

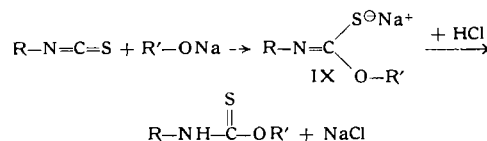
In einer Verreibung von Allylsenföhl mit Aluminiumalkoholat in Paraffinöl bildet sich nach einigen Stunden ebenfalls eine neue Bande bei 1510 cm^{-1} aus. Auch diese wird man in Analogie zu den Isocyanaten einer Anlagerung im



Sinne der Formel VIII zuordnen dürfen, wobei wiederum die lockere C-S-Bindung für die niedrige Frequenz verantwortlich zu machen ist.

Die Anlagerung von Metallalkoholat (Natriumalkoholat) an Senföle als Zwischenstufe beschrieb M. Roshdestwenski⁵⁾. Die An-

lagerungsverbindung IX setzt sich mit Säure zum Thio-urethan um:



Nitrile und Lewis-Basen

Acetonitril und Cyanessigester geben mit Cyclohexyl-dimethylamin (neunfacher Überschuß) additive Infrarotspektren ohne Anzeichen einer Additionsverbindung.

Das stärker acidifizierte Malonsäuredinitril dagegen zeigt in äquimolarer Mischung mit Cyclohexyl-dimethylamin

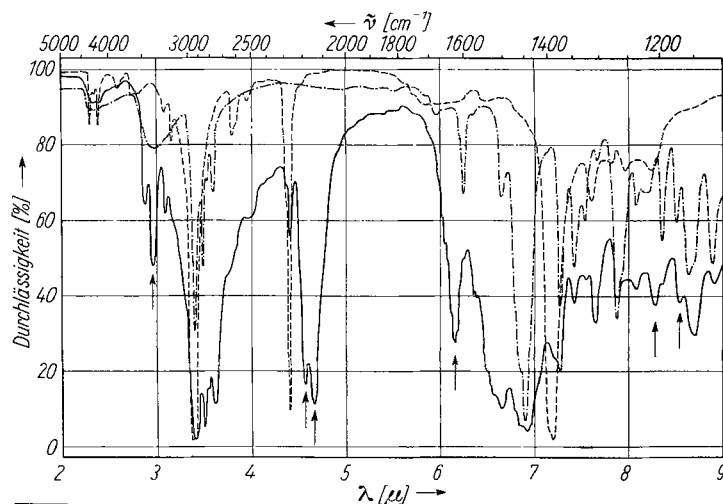
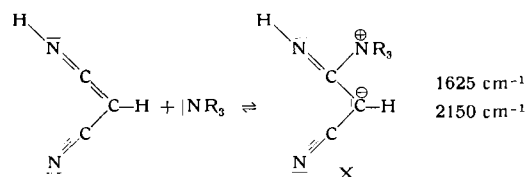
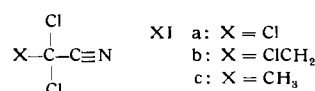


Abb. 5. IR-Spektren von Malonsäuredinitril, flüss. (---); Cyclohexyl-dimethylamin, flüss. (—); 1 Mol Malonsäuredinitril + 1 Mol Cyclohexyl-dimethylamin nach 5 min (—)

(Abb. 5) neue Banden bei 3380 cm^{-1} , die einer NH-Bindung, bei 2180 und 2150 cm^{-1} , die konjugierten Dreifachbindungen, und bei 1625 cm^{-1} , die einer Doppelbindung entsprechen müssen. Da die starke Bande bei 2620 cm^{-1} , wie sie im Cyclohexyl-dimethylammonium-chlorid als charakteristisch für die N-H-Valenz im trialkylierten Ammonium-Ion auftritt, in dem Gemisch fehlt, liegt keine Salzbildung, sondern eine Anlagerungsverbindung vor. Den auftretenden Frequenzen entspricht am besten die Formel X, wobei man wegen des Auftretens einer NH-Bande annehmen muß, daß das Malodinitril in der Imino-Form reagiert.



Bei den α -dichlorierten Nitrilen Trichloracetonitril (XIa), Trichlorpropionitril (XIb) und α -Dichlorpropionitril (XIc)



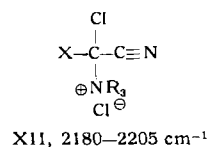
XI a: X = Cl
b: X = ClCH₂
c: X = CH₃

werden in den Gemischen mit Cyclohexyl-dimethylamin nach einiger Zeit in den IR-Spektren die Nitril-Banden der Ausgangsnitrile zurückgedrängt. Bei den beiden letztgenannten entstehen dafür etwas niedrigerfrequente Drei-

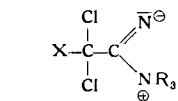
⁴⁾ N. S. Dokunichin u. L. A. Gaeva, J. allg. Chem. (russ.) 29, 297 [1959].

⁵⁾ M. Roshdestwenski, J. russ. physik.-chem. Ges. 41, 1418 [1909] (Chem. Zbl. 1910 I, 910); vgl. Houben-Weyl, Methodender organischen Chemie, IV. Aufl., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 880.

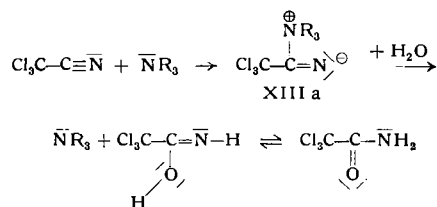
fachbindungsbanden (2180 bzw. 2205 cm^{-1}). Dies könnte einer Anlagerung des tertiärenamins am α -C-Atom unter Abspaltung eines Cl^- -Anions entsprechen (XII).



Darüber hinaus finden sich im Doppelbindungsgebiet zwischen 1590 und 1750 cm^{-1} noch jeweils mehrere neue, starke Banden, deren Lage vom Substituenten X abhängt. Diese wird man durch Anlagerung des tertiärenamins an das Nitril-Kohlenstoffatom erklären müssen (XIII). Es bleibt offen, daß darüberhinaus noch andere stöchiometrische Additionen auftreten könnten.



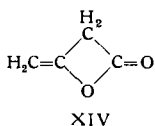
Da somit bei stark acidifizierten Nitrilen Addition tertiäreramine am C-Atom der Nitril-Gruppe nachgewiesen ist, sollten tertiäreamine die Verseifung dieser Nitrile mit Wasser zu den Carbonamiden und ebenso die Addition von Alkoholen zu Imidoäthern katalysieren:



Die Verseifung zum Carbonamid gelang mit 7% Ausbeute, als je 0,1 Mol Trichloracetnitril und Wasser mit 0,5 g Triäthylamin in 20 ml Dioxan 2 h unter Rückfluß gekocht wurden.

Diketen und Lewis-Basen

Die Struktur des Diketens ist auf Grund der Kernresonanzmessungen von Ford und Richards⁶⁾ und von Bader, Gutowsky, Williams und Yankwich⁷⁾ als 1-Endomethylen-propiolacton-(3) (XIV) aufgeklärt worden. Die IR-Spektren von Diketen in einem Überschuß von Cyclohexyl-dimethylamin bzw. Triäthylamin (Abb. 6) in Paraffinöl zeigen eine neue Bande im Dreifachbindungsgebiet bei 2330 cm^{-1} , die mit der Zeit abnimmt, und drei neue Banden im Doppelbindungsgebiet bei 1653, 1625 und 1590 cm^{-1} , die mit der Zeit etwas zunehmen.



Die Struktur des Diketens ist auf Grund der Kernresonanzmessungen von Ford und Richards⁶⁾ und von Bader, Gutowsky, Williams und Yankwich⁷⁾ als 1-Endomethylen-propiolacton-(3) (XIV) aufgeklärt worden. Die IR-Spektren von Diketen in einem Überschuß von Cyclohexyl-dimethylamin bzw. Triäthylamin (Abb. 6) in Paraffinöl zeigen eine neue Bande im Dreifachbindungsgebiet bei 2330 cm^{-1} , die mit der Zeit abnimmt, und drei neue Banden im Doppelbindungsgebiet bei 1653, 1625 und 1590 cm^{-1} , die mit der Zeit etwas zunehmen.

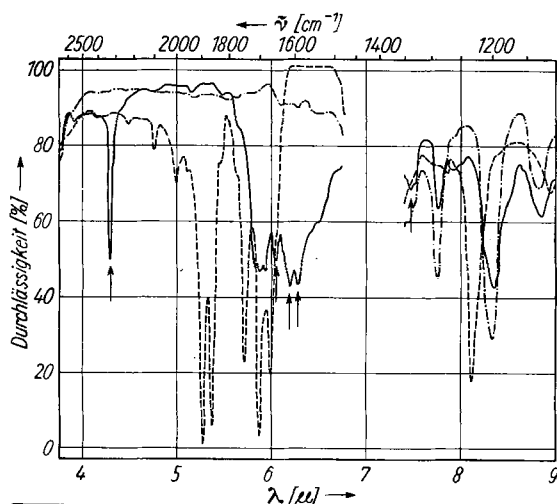
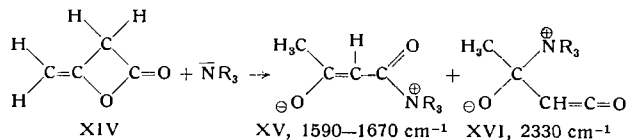


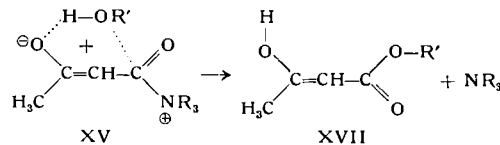
Abb. 6. IR-Spektren von 1 ml Diketen + 9 ml Paraffinöl (---); 3,9 ml Triäthylamin + 20 ml Paraffinöl (---); 1 ml Diketen + 5 ml Triäthylamin + 14 ml Paraffinöl nach 5 min (—)

⁶⁾ P. T. Ford u. R. E. Richards, Discuss. Faraday Soc. 19, 193 [1955].
⁷⁾ A. R. Bader, H. H. S. Gutowsky, G. A. Williams u. P. E. Yankwich, J. Amer. chem. Soc. 78, 2385 [1956].

Für die Anlagerungsverbindungen ist anzunehmen, daß sich das tertiäre N-Atom an das C-Atom einer C=O- bzw. C=C-Bindung addiert, weil dort die positiven Stellen der polaren Bindungen sind. Da sie die für das Vierring-Lacton charakteristische Bande bei 1895 cm^{-1} nicht mehr zeigen, muß sich bei der Addition des tertiärenamins der Lacton-Ring geöffnet haben. Da schließlich keine OH-Bande auftritt, kann man für die Additionsprodukte die Formeln XV und XVI (bzw. ihre Protomeren und Mesomeren) diskutieren.



Das Keten selbst hat eine Absorptionsbande bei 2153 cm^{-1} , die der symmetrischen Valenzschwingung des kumulierten Doppelbindungssystems entspricht. In XVI ist ein solches kumuliertes System gegeben, das (unter Berücksichtigung der Polarisierung) das Auftreten der Bande bei 2330 cm^{-1} in den Additionsprodukten erklären könnte. Für die Banden im Doppelbindungsgebiet geben die konjugierten Doppelbindungen in XV eine hinreichende Erklärung. Diese Formel entspricht der Zwischenverbindung, welche bei der basenkatalysierten Umsetzung von Diketen mit Alkoholen und Phenolen zu Acetessigsäureestern auftritt (Pyridin-Katalyse⁸⁾). Die Anlagerung des Alkohols an die polarisierte Additionsverbindung würde nach folgendem Schema verlaufen:



Oxo-Verbindungen und Lewis-Basen

Aldolkondensationen und ähnliche Reaktionen (Knoevenagel, Claisen und Reformatski-Synthese⁹⁾) werden durch Amine katalysiert. Auch hier gelang es uns, im Gemisch der Oxo-Verbindung mit tertiären Aminen die Additionsprodukte durch das Auftreten neuer Banden im Infrarot-

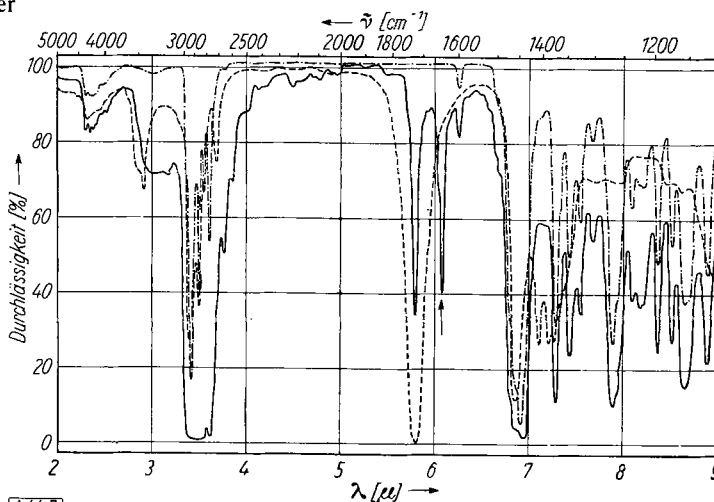
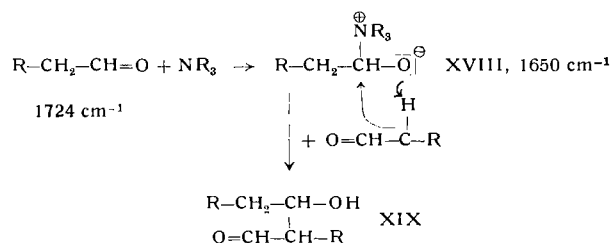


Abb. 7. IR-Spektren von n-Heptanal, flüss. (---); Cyclohexyl-dimethylamin flüss. (---); 2 ml n-Heptanal + 18 ml Cyclohexyl-dimethylamin (—)

⁸⁾ Vgl. O. Nicodemus in Fiat-Review Bd. 36, Präp. organ. Chemie I, herausgegeben von K. Ziegler, Dieterichsche Verlagsbuchhandlung W. Klemm, Wiesbaden 1948, I.G.-Farbenindustrie, DRP. 717652 [1939].
⁹⁾ Vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, IV. Aufl., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1952, Bd. 8, S. 618; Bd. 4, II, S. 25.

Spektrum direkt nachzuweisen. Mischt man überschüssiges Cyclohexyl-dimethylamin und n-Heptanal, so entsteht alsbald eine neue Absorptionsbande bei 1650 cm^{-1} , die mit der Zeit zunimmt, während die Intensität der Carbonyl-Bande bei 1724 cm^{-1} zurückgeht (vgl. Abb. 7). Wir dürfen wieder annehmen, daß die neue Bande der Anlagerung des tertiären Amins an das C-Atom der Carbonyl-Gruppe zuzuordnen ist, und daß die Weiterreaktion durch polare Anlagerung eines zweiten Aldehyd-Moleküls vor sich geht:



Beim Cyclohexanon (mit einer Carbonyl-Bande bei 1710 cm^{-1}) bewirkt der gleiche Überschuß an Cyclohexyl-dimethylamin keine neue Bande im IR-Spektrum. Wohl aber tritt eine Bande bei 1650 cm^{-1} auf, wenn man umgekehrt Cyclohexanon im Überschuß einsetzt (1,8 ml Cyclohexanon + 0,2 ml Cyclohexyl-dimethylamin), die man der Anlagerungsverbindung XX zuordnen darf. Daß sich unter den Versuchsbedingungen (Zimmertemperatur) schon zwei Aldehyd- bzw. Keton-Moleküle umgesetzt hätten, erscheint ausgeschlossen, da sich dann OH-Gruppen hätten bilden müssen, die sich aber im Gebiet bei 3300 bis 3500 cm^{-1} nicht zeigen.

Eine ähnliche aber stärkere Erniedrigung der Carbonyl-Frequenz um 150 cm^{-1} haben Kainer und Otting¹⁰⁾ bei den polaren Komplexen von Tetrahalogen-p-benzochinon mit Tetramethyl-p-phenylen-diamin nachgewiesen.

In den Gemischen von n-Heptanal mit zweibis zehnfachem Überschuß von Cyclohexyl-dimethylamin in Methylcyclohexan (bzw. Tetrachlorkohlenstoff) als Lösungsmittel gelang uns aus der Bestimmung der Extinktionsmaxima E_A für n-Heptanal bei 1730 cm^{-1} (1725 cm^{-1}) und E_C für die Additionsverbindung bei 1647 cm^{-1} (1647 cm^{-1}) mit einer Schichtdicke d von $0,0105\text{ cm}$ die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K bei Raumtemperatur. Es gelten die Beziehungen:

$$K = \frac{c}{(a_0 - c)(b_0 - c)} = \frac{E_C \cdot \epsilon_A}{E_A \cdot \epsilon_C (b_0 - c)} ;$$

$$\epsilon_A = \frac{E_A}{(a_0 - c) \cdot d}, \quad \epsilon_C = \frac{E_C}{c \cdot d},$$

worin a_0 die Anfangskonzentration an n-Heptanal bedeutet, die stets $0,288$ (bzw. $0,360$) Mol/l betrug, b_0 die variierte Anfangskonzentration an Dimethylcyclohexylamin und c die Gleichgewichtskonzentration der Additionsverbindung. Aus den Lösungen ohne Zusatz von tertiärem Amin ergab sich aus E_A der Extinktionskoeffizient ϵ_A zu 206 (bzw. 219) l Mol⁻¹ cm⁻¹. Aus den Extinktionen E_A bei Zusatz von Cyclohexyl-dimethylamin errechnete sich dann durch Division mit ϵ_A die Gleichgewichtskonzentration ($a_0 - c$) und daraus c . Dividierte man die zugehörigen E_C -Werte durch c , so erhielt man eine Reihe von ϵ_C -Werten für den Extinktionskoeffizienten der Additionsverbindungen, deren Konstanz die Annahme einer äquimolaren Additionsverbindung bestätigte. Die Extinktionskoeffizienten ϵ_C der Verbindung sind mit 281 (bzw. 281) l Mol⁻¹ cm⁻¹ größer als ϵ_A des Aldehyds, was die größere Polarität des Additionsproduktes beweist. Trägt man nun $\frac{E_C}{E_A}$ gegen die Gleichgewichtskonzentration ($b_0 - c$) des Cyclohexyl-dimethylamins auf (Abb. 8), so erhält man eine Gerade, aus deren Neigung sich die Gleichgewichtskonstante K zu $0,43_4$ in

¹⁰⁾ H. Kainer u. W. Otting, Chem. Ber. 88, 1921 [1955].

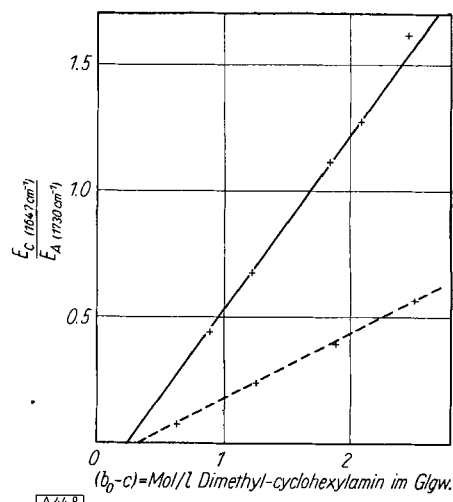


Abb. 8. Abhängigkeit des Verhältnisses der Extinktionen von n-Heptanal und der n-Heptanal-Cyclohexyldimethylamin-Additionsverbindung von der Gleichgewichtskonzentration an Cyclohexyldimethylamin

Methylcyclohexan (bzw. $0,17_3$ in Tetrachlorkohlenstoff) ergibt. Die Meßpunkte erfüllen die durch den Ansatz für die Gleichgewichtskonstante geforderte Linearität gut. Allerdings gehen die Geraden nicht genau durch den Nullpunkt, was auf einen systematischen Fehler bei der Bestimmung der Extinktionen nach der Methode der Basislinienkorrektur zurückzuführen sein dürfte.

Oxo-Verbindungen und Lewis-Säuren

In den stark hygroskopischen Gemischen von n-Heptanal bzw. Cyclohexanon mit Aluminiumalkoholat als Elektronenacceptor konnten wir eine teilweise Zersetzung zu freiem Alkohol durch die Luftfeuchtigkeit nicht ganz vermeiden, was sich durch Auftreten von OH-Banden bei 3600 cm^{-1} bemerkbar macht (Abb. 9).

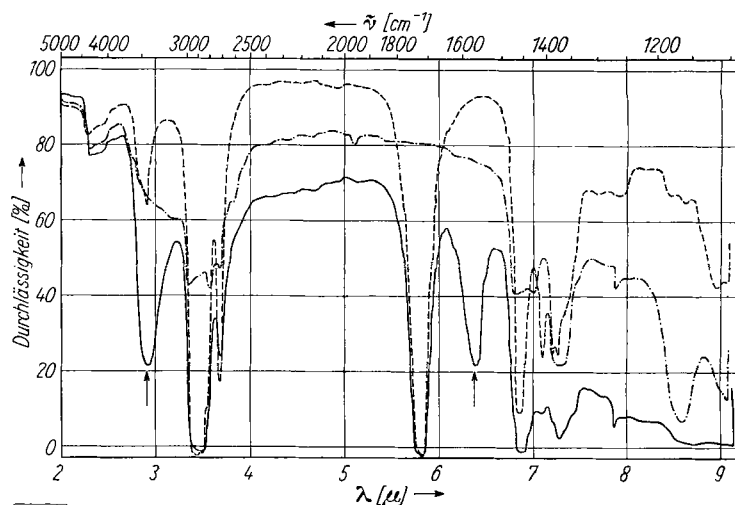
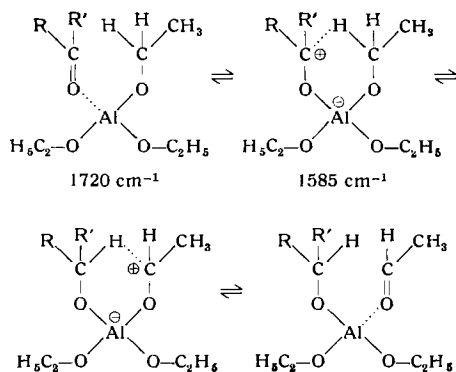


Abb. 9. IR-Spektren von n-Heptanal, flüss. (---); 1,5 g Aluminiumalkoholat + 20 ml Paraffinöl (----); 5 ml n-Heptanal + 1 g Aluminiumalkoholat, Verreibung, nach 25 min (—)

Dennoch kann man die deutliche Bande bei 1568 cm^{-1} (bzw. 1585 cm^{-1} im Gemisch mit Cyclohexanon) kaum anders deuten, als daß man sie der Additionsverbindung zuordnet, die nach Meerwein und Ponndorf¹¹⁾ durch Anlagerung und Polarisierung der Carbonyl Gruppe am Aluminium-Atom zustande kommt und die Doppelbindungs-frequenz wesentlich erniedrigt:

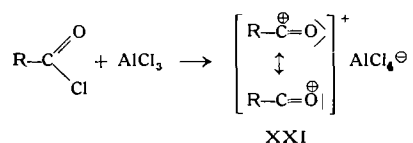
¹¹⁾ H. Meerwein u. R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 444, 221 [1925]; W. Ponndorf, Angew. Chem. 39, 138 [1926]; H. Meerwein u. Mitarb., J. prakt. Chem. 147, 211 [1937].



Ähnliche Erniedrigungen der Carbonyl-Frequenz sind bei Anlagerung von Halogeniden, wie HgCl_2 , ZnCl_2 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 , als Elektronenacceptoren an Aceton, Dipropylketon, Acetophenon oder Benzophenon von B. Susz und Mitarbeitern¹²⁾ sowie von Terenin, Filimonow und Bystrow¹³⁾ nachgewiesen worden.

Carbonsäurechloride und Lewis-Säuren

Die Friedel-Craftssche Katalyse von Acylierungsreaktionen durch Aluminiumchlorid (Keton-Synthese) wird meist als intermediäre Bildung eines Carboxonium-Salzes (XXI) aufgefaßt^{14, 15)}:



Dann muß sich im Gemisch eines Säurechlorids mit Aluminiumchlorid die Carboxyl-Bande des Carboxonium-Salzes bei einer höheren Frequenz als im Säurechlorid (1805 cm^{-1}) finden, da infolge der Mesomerie der Carboxonium-Gruppe ein gewisser Dreifachbindungscharakter zukommt.

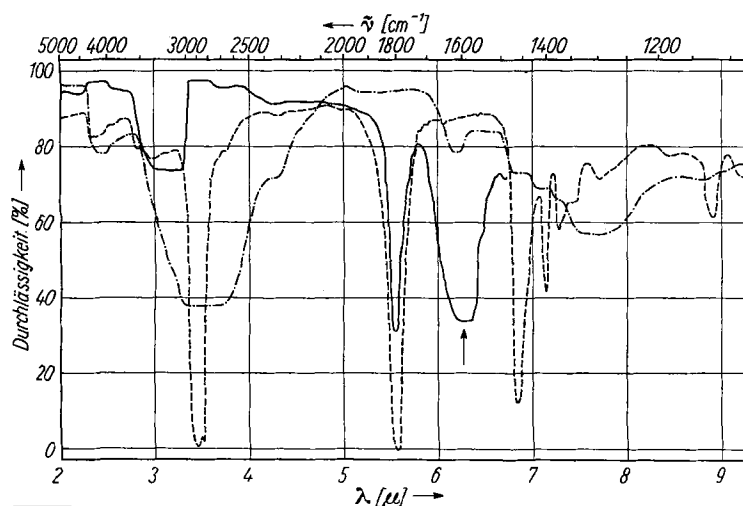


Abb. 10. IR-Spektren von Stearoylchlorid, flüss. (---); 0,5 g Aluminiumchlorid + 2 ml Paraffinöl (----); 5 ml Stearoylchlorid + 1 g Aluminiumchlorid + 5 ml Paraffinöl, Verreibung, nach 40 min (—)

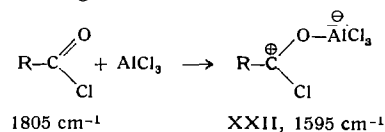
¹²⁾ B. Susz, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 248, 269 [1959]; B. Susz u. J. Cooke, Helv. chim. Acta 37, 1273 [1954]; J. Cooke, B. Susz u. Ch. Herschmann, ebenda 37, 1280 [1954]; A. M. Vuaguet u. B. Susz, Arch. des Sci. 9, 325 [1956]; P. Chalandon u. B. Susz, Helv. chim. Acta 41, 697, 1332 [1958]; B. Susz u. A. Lachavanne, ebenda 41, 634 [1958].

¹³⁾ A. Terenin, W. Filimonow u. D. Bystrow, Z. Elektrochem. 62, 181 [1958].

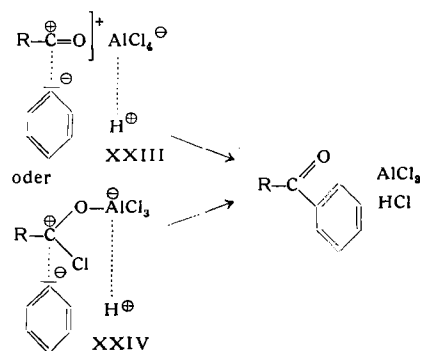
¹⁴⁾ Vgl. z. B. F. Klages: Lehrbuch der organischen Chemie, Verlag W. de Gruyter, Berlin 1954, Bd. 2, S. 310.

¹⁵⁾ W. Dittley, Chem. Ber. 71, 1350 [1938].

Tatsächlich haben Wuhrmann und Susz¹⁶⁾ in den Komplexen von Acetylfluorid mit Bortrifluorid und von Acetyl- bzw. Mesitylchlorid mit Aluminiumtrichlorid neue intensive Banden bei 2300 bzw. 2190 cm^{-1} gefunden, die sie dem Acetylium- bzw. Mesitylium-Kation zuordnen konnten, zumal sich das Anion BF_4^- und mit einiger Wahrscheinlichkeit auch das AlCl_4^- durch neue Banden bei niedrigen Frequenzen identifizieren ließen. Cook¹⁷⁾ zeigte aber, daß diese Banden mit einer gegenüber der Carbonyl-Bande in den ursprünglichen Säurehalogeniden erhöhten Frequenz nur bei den reinen Komplexen und deren Lösungen in stark polaren Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, auftreten, und daß schon in diesen außerdem noch starke neue Banden bei erniedrigter Frequenz zwischen 1637 bis 1660 cm^{-1} vorhanden sind, während in Chloroform nur diese letztere Carbonyl-Frequenz auftritt und die höherfrequente fehlt. Wir haben in einer Verreibung von Stearoylchlorid und Aluminiumchlorid in Paraffinöl ebenfalls nur die niederfrequente Bande, und zwar bei 1595 cm^{-1} , gefunden (Abb. 10). Dies spricht für den Vorschlag von Pfeiffer, daß das Aluminiumchlorid an das Sauerstoff-Atom des Säurechlorids angelagert wird^{18, 14)}, wobei im Additionskomplex XXII der CO-Bindung ein gewisser Anteil Einfachbindung zukommt und die Erniedrigung der Carbonyl-Frequenz ihre Klärung findet.



Die bisherigen Untersuchungen klären noch nicht, über welchen der Komplexe XXIII bzw. XXIV die Friedel-Crafts-Keton-Synthese verläuft. In beiden Fällen ist das durch die Komplexbildung positivierte C-Atom der Carbonyl-Gruppe als primäre Ursache für den elektrophilen Angriff am Aromaten herausgestellt. Ein ähnlicher Antagonismus von Erhöhung bzw. Erniedrigung der Carbonyl-Bande ist von Penland und Mitarbeitern¹⁹⁾ bei Komplexen von Harnstoff mit Metallsalzen, wie FeCl_3 , gefunden worden.



Das Verfahren, die Addukte von Katalysatoren an polare Mehrfachbindungen durch Anwendung der IR-Spektroskopie zu erfassen, indem man die Konzentrationen erhöht, kein oder ein inertes Lösungsmittel verwendet und die weiteren Reaktionspartner ferne hält, dürfte allgemein anwendbar sein. Ein weiteres Beispiel geben Brederick und Mitarbeiter²⁰⁾ an, welche für das Addukt von Phosphoroxychlorid an Dimethylformamid, das mit Aminen zu Amidi-

¹⁶⁾ J. J. Wuhrmann u. B. Susz, Helv. chim. Acta 40, 722, 971 [1957].

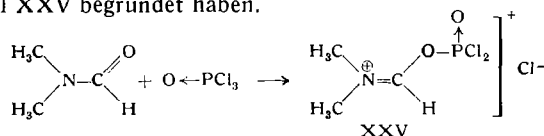
¹⁷⁾ D. Cook, Canad. J. Chem. 37, 48 [1959].

¹⁸⁾ B. Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen, Verlag F. Enke, Stuttgart 1927, S. 409.

¹⁹⁾ R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran u. J. V. Quagliano, J. Amer. chem. Soc. 79, 1575 [1957].

²⁰⁾ H. Brederick, G. Gompper, K. Klemm u. H. Rempper, Chem. Ber. 92, 837 [1959].

nen weiterreagieren kann, infrarotspektroskopisch die Formel XXV begründet haben.



Diese Untersuchungen haben sich aus der ständigen Zusammenarbeit mit vielen Angehörigen des Wissenschaftlichen

Hauptlaboratoriums der Farbenfabriken Bayer AG. in Leverkusen unter der Leitung von Dir. Prof. Dr. h. c. Dr. E. h. Otto Bayer ergeben. Wir danken besonders Dr. Kühle, Dr. Kurtz, Dr. Merten, Dr. Möller, Dr. E. Müller und Dr. Neumann sowie Dr. Henneke (Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, Farbenfabriken Bayer in Elberfeld) für Diskussionen und Untersuchungsmaterial.

Eingegangen am 25. November 1959;
Nachträge vom April 1960 [A 44]

Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. H. L. SCHLÄFER und Dipl.-Chem. W. SCHAFFERNICHT

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Der hohe Siedepunkt (189,0°C) und die Trouton-Konstante (29,6) der Dipol-Verbindung Dimethylsulfoxyd beweisen eine Molekülassoziation im flüssigen Zustand. Die Temperaturabhängigkeit verschiedener physikalischer Eigenschaften (Dichte, Brechungsindex) läßt auf einen Assoziat-Abbau zwischen etwa 40 und 60°C schließen. Dimethylsulfoxyd löst außer homöopolaren auch viele salzartig gebaute Verbindungen. Mit anorganischen Salzen bildet es häufig kristallisierte Solvate. Leitfähigkeitsmessungen an den 1.1-wertigen Salzen Tetrabutylammonium-pikrat, Kaliumpikrat und Kaliumchlorid zeigen, daß die Kationen ähnlich wie in H₂O solvatisiert, die Anionen dagegen nur wenig solvatisiert sind.

1. Einleitung

1867 von Saytzeff¹⁾ erstmalig erwähnt, hat das Dimethylsulfoxyd im letzten Jahrzehnt steigende technische Bedeutung als Lösungsmittel für organische Verbindungen erlangt. In weitem Konzentrationsbereich mischen sich niedere Alkohole, Aldehyde, Ketone, Äther, Ester, Heterocyclen und Aromaten sowie die Hochpolymeren Polyacrylnitril, Nitrocellulose und Cellulose-acetat mit Dimethylsulfoxyd, während Paraffine, höhere Alkohole und Oligocyclen praktisch unlöslich sind. Terpene und cyclische Kohlenwasserstoffe nehmen eine Mittelstellung ein. Dieses selektive Lösungsvermögen²⁻⁴⁾ läßt bereits viele Verwendungsmöglichkeiten erkennen. Auch zur Trennung von Gasgemischen kann Dimethylsulfoxyd benutzt werden. Während C₂H₂⁵⁾, SO₂, NO₂ und NH₃ eine bemerkenswert hohe Löslichkeit zeigen, ist diese für die meisten anderen Gase gering²⁻⁴⁾. Ferner wurde der Gebrauch von Dimethylsulfoxyd als Treibstoffzusatz, Frostschutzmittel^{3,6)} und Lackentferner^{2,3)} bekannt oder vorgeschlagen. Die relativ hohe Dielektrizitätskonstante, der weite Bereich des flüssigen Aggregatzustandes und die Farblosigkeit legen den Gedanken nahe, Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel für Prozesse im Bereich der anorganischen Chemie zu verwenden, die den Ausschluß von Wasser erfordern.

2. Eigenschaften des reinen Dimethylsulfoxyds

2.1. Physikalische Eigenschaften

Die physikalischen Daten wurden — soweit sie nicht aus der Literatur entnommen sind — an höchstgereinigtem wasserfreiem Produkt, das unter Reinststickstoff stand, bestimmt (über Reinigung und Reinheitskontrolle vgl. den experimentellen Anhang 5.1).

¹⁾ A. Saytzeff, Liebigs Ann. Chem. 144, 150 [1867].

²⁾ Werkstoffteilungen Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG., Wesseling.

³⁾ Chemiker-Ztg. 79, 406 [1955].

⁴⁾ Chem. Trade J. chem. Engr. 141, 90 [1957].

⁵⁾ A. C. McKinnis, Ind. Engng. Chem. 47, 850 [1955].

⁶⁾ Petroleum Processing 70, 151 [1955].

2.1.1 Mechanische Eigenschaften

Die Dichte von Dimethylsulfoxyd im Bereich von 20 bis 80°C zeigt Tabelle 1.

t [°C]	ρ [g·cm ⁻³]	v _M [cm ³ ·mol ⁻¹]
20,0	1,100 ₆	71,0 ₃
40,0	1,082 ₅	72,1 ₇
60,0	1,063 ₇	73,4 ₅
80,0	1,047 ₂	74,6 ₁

Tabelle 1. Dichte ρ und Molvolumen v_M von Dimethylsulfoxyd.

Anderweitig bestimmte Werte^{2,7)} von ρ₂₀ = 1,100 decken sich mit dem von uns gefundenen Wert, obwohl das dort verwendete Produkt ca. 0,1 bis 0,2 % H₂O enthielt

Tabelle 2 enthält die Werte der Viskosität von Dimethylsulfoxyd im Temperaturbereich von 20 bis 130°C.

t [°C]	η [Centipoise]
20,0	2,47 ₃
30,0	2,00 ₈
40,0	1,64 ₆
50,0	1,37 ₂
60,0	1,12 ₄
70,0	0,97 ₆
80,0	0,84 ₆
90,0	0,74
100,0	0,68
130,0	0,57

Tabelle 2. Viskosität η von Dimethylsulfoxyd

Anderweitig bestimmte Werte η₂₅ = 1,89⁸⁾ bzw. 1,96⁴⁾ weichen merklich von den von uns ermittelten Werten ab. Die in Tabelle 2 angeführten Werte wurden mit einem Höppler-Viscosimeter sowie mit einer Viscosaage der Firma Gebr. Haake, Berlin, gemessen.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten kann man im einfachsten Fall Beziehungen mit zwei Parametern⁸⁾ verwenden, z. B.

$$\eta = A e^{B/RT^{0,10}}, \quad (1)$$

worin A und B stoffspezifische Konstanten, R die allgemeine Gas-konstante und T die Temperatur in °K bedeuten. Gl. (1), die zuerst von de Guzman¹¹⁾ angegeben wurde, ist später verschiedentlich modifiziert worden, so z. B. von Andrade¹²⁾. De Guzman zeigte, daß ein Zusammenhang zwischen der Konstante B und der

⁷⁾ T. Smedslund, Nord. Kemistmötet [Helsingfors] 7, 199 [1950].

⁸⁾ Vgl. z. B. J. R. Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Longmans Green and Co., London 1955, Bd. II, S. 95.

⁹⁾ A. G. Ward, Discuss. Faraday Soc. 1935, 88.

¹⁰⁾ O. Reynolds, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 177, 157 [1866]; S. E. Sheppard, Nature [London] 125, 489 [1930].

¹¹⁾ J. de Guzman, An. Soc. españ. Fisica Quím. 11, 352 [1913].

¹²⁾ C. Andrade, Philos. Mag. 17, 497, 698 [1934].