

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

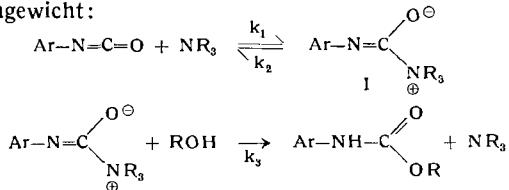
Anlagerungsverbindungen, wie sie von der Ionentheorie organischer Reaktionen und von der Kinetik homogen katalysierter Reaktionen postuliert werden, ließen sich durch neue Absorptionsbanden in den Infraspektrum in folgenden Gemischen nachweisen: Phenylisocyanat bzw. Isothiocyanate (Senföle) oder Aldehyde 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.

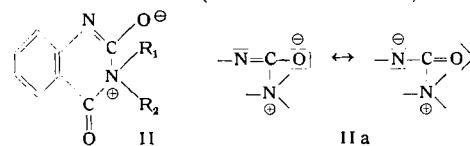
Wir haben gefunden, daß man in mehreren Fällen nur durch Anwendung höherer Konzentrationen der genannten Komponenten, am besten mit einer der beiden im Überschub, so hohe Konzentrationen der Additionsverbindung im Gemisch erzielen kann, daß man diese durch das Auftreten neuer Absorptionsbanden im IR-Spektrum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

Phenylisocyanat und Lewis-Basen

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der basenkatalysierten 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 Überschub mit Phe-

nylisocyanat 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 zu-

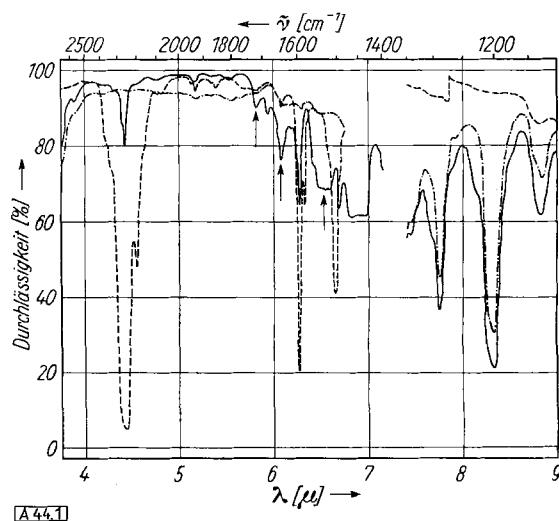


Abb. 1. IR-Spektren von 1 ml Phenylisocyanat + 20 ml Paraffinöl (—); 3,9 ml Triäthylamin + 20 ml Paraffinöl (---); 1 ml Phenylisocyanat + 3,9 ml Triäthylamin + 20 ml Paraffinöl, nach 40 min (—)

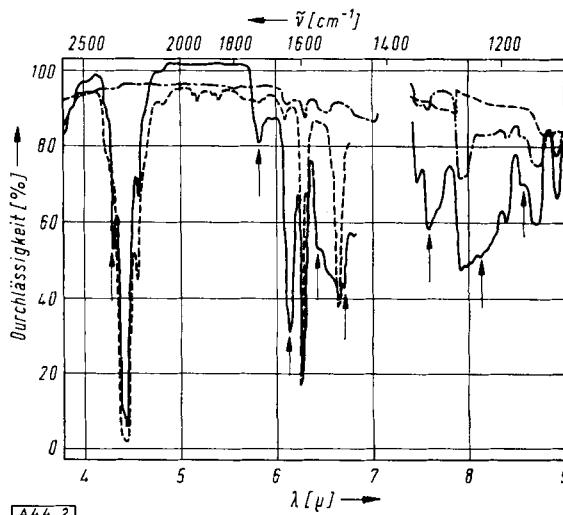


Abb. 2. IR-Spektren von 1 ml Phenylisocyanat + 20 ml Paraffinöl (—); 5 ml Cyclohexyl-dimethylamin + 20 ml Paraffinöl (---); 1 ml Phenylisocyanat + 5 ml Cyclohexyl-dimethylamin + 20 ml Paraffinöl, nach 160 min (—)

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

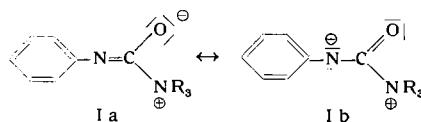
²⁾ E. Kühle u. R. Wegler, Liebigs Ann. Chem. 616, 183 [1958].

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

* Mit einem Doppelstrahl-IR-Spektralphotometer M 21 mit CaF₂-Prisma der Firma Perkin-Elmer u. Co. GmbH, Überlingen.

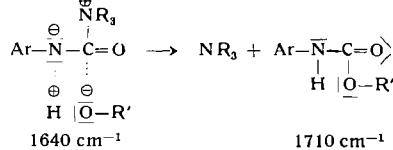
gehören. Bei allen Gemischen von Phenylisocyanat mit einem tert. Amin tritt im Doppelbindungsgebiet eine neue Bande zwischen 1635 und 1652 cm⁻¹ auf.

Da diese Frequenz wesentlich niedriger als die der Banden des dimeren Isocyanats (Uretdion, 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 Wasserzutritt 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 positiviert 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.

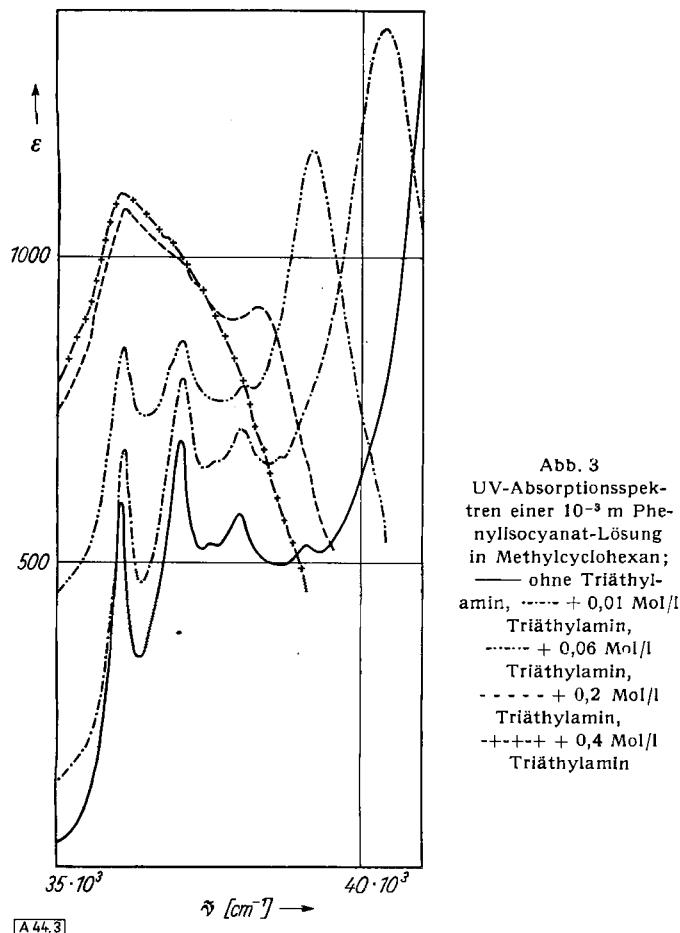


Abb. 3
UV-Absorptionsspektren einer 10⁻³ m Phenylisocyanat-Lösung in Methylcyclohexan;
— ohne Triäthylamin, - - - + 0,01 Mol/l Triäthylamin,
- - - + 0,06 Mol/l Triäthylamin,
- - - + 0,2 Mol/l Triäthylamin

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 Methylecyclohexan-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 isosbestischen 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).

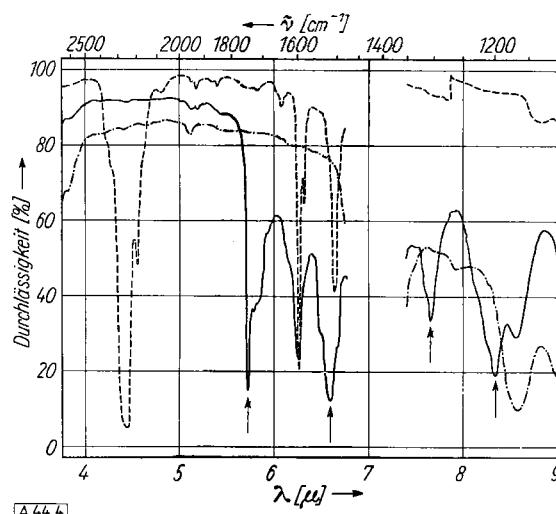
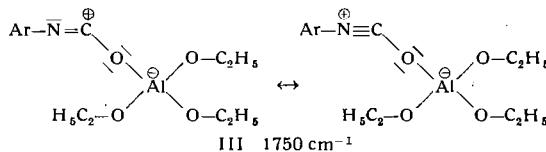


Abb. 4. IR-Spektren von 1 ml Phenylisocyanat + 20 ml Paraffinöl (---); 1,5 g Aluminiumalkoholat + 20 ml Paraffinöl (- - -); 0,5 ml Phenylisocyanat + 1,5 g Aluminiumalkoholat + 20 ml Paraffinöl, Verreibung, nach 210 min (—)

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 anzeigen. Die höchstfrequente Absorptionsbande liegt bei 1750 cm⁻¹. Bei dieser Frequenz liegt zwar auch eine Absorptionsbande des Dimerisationsproduktes von Phenylisocyanat (Diphenyluretdion), 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



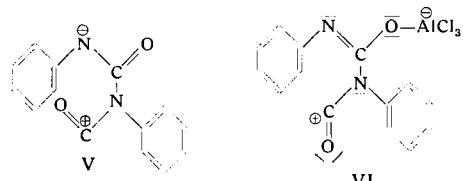
Elektronenacceptor ist, wird das Isocyanat an der Stelle der höchsten Elektronendichte, also mit dem Sauerstoff-Atom gebunden (III). Die N=C-Bindung erhält wegen der

Möglichkeit, die positive Ladung auf dem N-Atom unterzubringen, einen gewissen Dreifachbindungscharakter. Dies

(CH_2OCH_3)_n IV erklärt die für eine $\text{C}=\text{N}$ -Bindung hohe Frequenz von 1750 cm^{-1} für die gefundene Absorptionsbande (Lactimäther (IV)) zeigen eine Frequenz der $-\text{C}=\text{N}$ -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

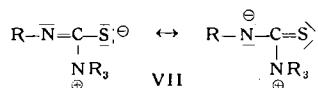


beständig ist, das man gemäß VI formulieren kann. Ein Gemisch von $1,5 \text{ g}$ Aluminiumchlorid, $0,5 \text{ ml}$ Phenylisocyanat und 10 ml Paraffinöl zeigte eine neue Bande bei 1650 cm^{-1} .

[A 44.5]

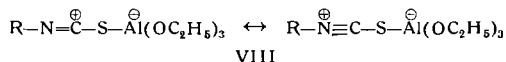
Thiocyanate und Lewis-Basen bzw. -Säuren

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 Allylsenföl 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



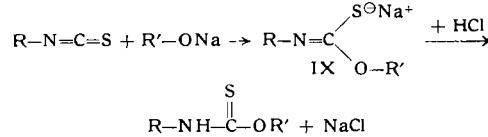
Sinne der Formel VIII zuordnen dürfen, wobei wiederum die lockere C—S-Bindung für die niedrige Frequenz verantwortlich zu machen ist.

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

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

⁵⁾ M. Roshdestwenski, J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 1418 [1909] (Chem. Zbl. 1910 I, 910); vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, IV. Aufl., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 880.

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

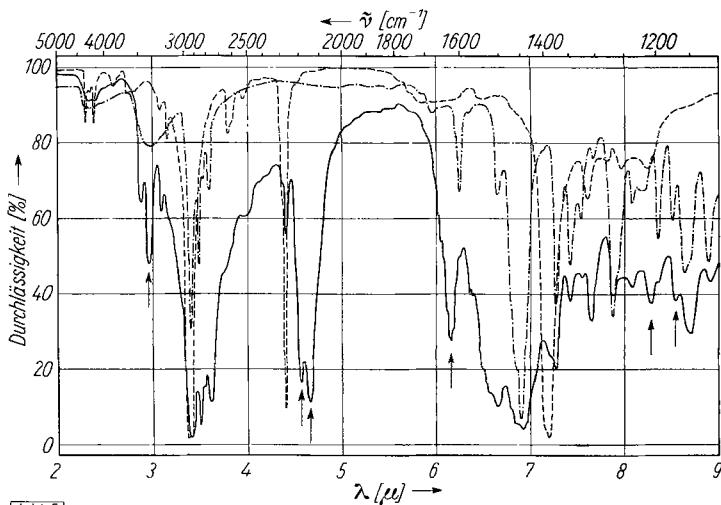
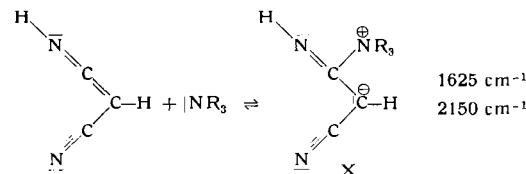
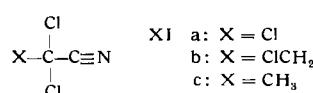


Abb. 5. IR-Spektren von Malonsäuredinitril, flüss. (- - -); Cyclohexyl-dimethylamin, flüss. (----); 1 Mol Malonsäuredinitril + 1 Mol Cyclohexyl-dimethylamin nach 5 min (—)

(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 $\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{H}$ -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.

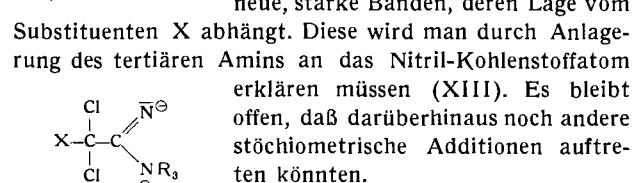
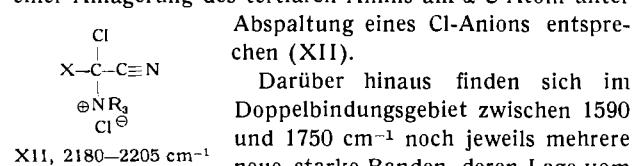


Bei den α -dichlorierten Nitrilen Trichloracetonitril (XIa), Trichlorpropionitril (XIb) und α -Dichlorpropionitril (XIc)

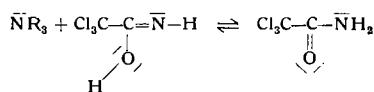
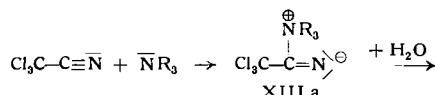


werden in den Gemischen mit Cyclohexyl-dimethylamin nach einiger Zeit in den IR-Spektren die Nitril-Banden der Ausgangsnitrile zurückgedrängt. Bei den beiden letztgenannten entstehen dafür etwas niedrigerfrequente Dreif-

fachbindungsbanden (2180 bzw. 2205 cm^{-1}). Dies könnte einer Anlagerung des tertiären Amins am α -C-Atom unter



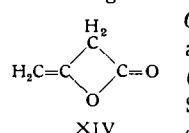
XIII, $1590-1750 \text{ cm}^{-1}$ Da somit bei stark acidifizierten Nitriten Addition tertiärer Amine am C-Atom der Nitril-Gruppe nachgewiesen ist, sollten tertiäre Amine die Verseifung dieser Nitrile mit Wasser zu den Carbonamiden und ebenso die Addition von Alkoholen zu Imidoäthern katalysieren:



Die Verseifung zum Carbonamid gelang mit 7 % Ausbeute, als je 0,1 Mol Trichloracetonitril 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 *Richards*⁶⁾ und von *Bader*,



Gutowsky, Williams und *Yankwich*⁷⁾ 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.

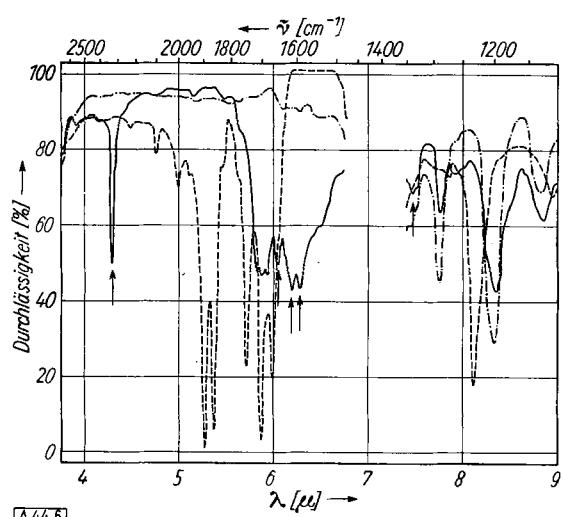
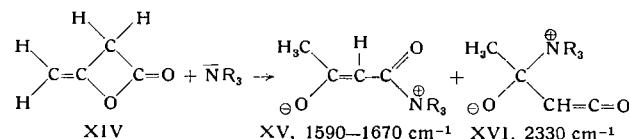


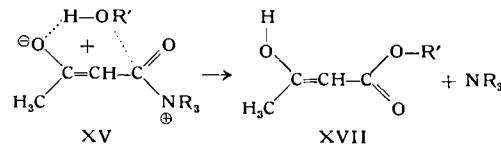
Abb. 6. IR-Spektren von 1 ml Diketen + 9 ml Paraffinöl (----); 3,9 ml Triäthylamin + 20 ml Paraffinöl (- - -); 1 ml Diketen + 5 ml Triäthylamin + 14 ml Paraffinöl nach 5 min (—)

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=O-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 tertiären Amins 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 kumulierte System gegeben, das (unter Berücksichtigung der Polarisation) 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-Katalyse)⁸⁾. 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-Synthese*)⁹⁾ 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-

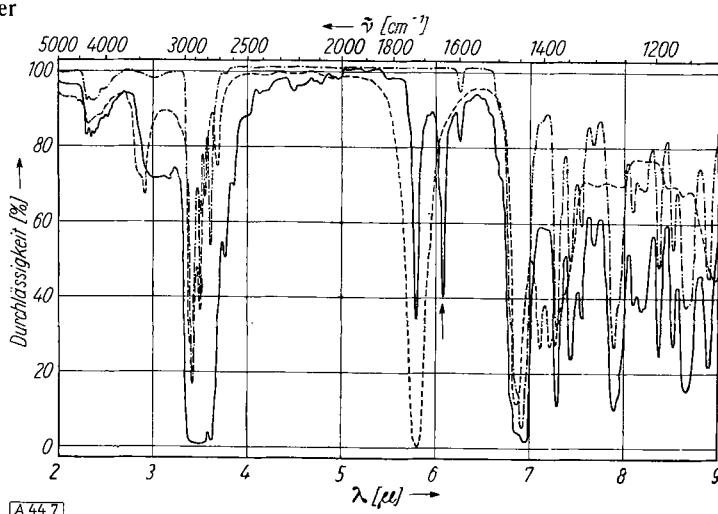
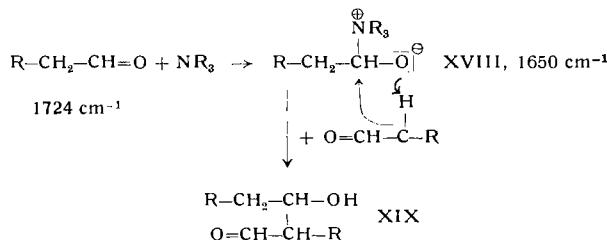


Abb. 7. IR-Spektren von n-Heptanal, flüss. (---); Cyclohexyl-dimethylamin flüss. (- - -); 2 ml n-Heptanal + 18 ml Cyclohexyl-dimethylamin (—)

⁸⁾ Vgl. O. Nicodemus in Flat-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-benzo-chinon mit Tetramethyl-p-phenylen-diamin nachgewiesen.

In den Gemischen von n-Heptanal mit zweibis zehnfachem Überschuß von Cyclohexyl-dimethyl-amin 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:

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

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

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) 1 Mol⁻¹ cm⁻¹. Aus den Extinktionen E_A bei Zusatz von Cyclohexyl-dimethylanilin 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 Konstante die Annahme einer äquimolaren Additionsverbindung bestätigte. Die Extinktionskoeffizienten ϵ_C der Verbindung sind mit 281 (bzw. 281) 1 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-dimethyl-amins auf (Abb. 8), so erhält man eine Gerade, aus

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

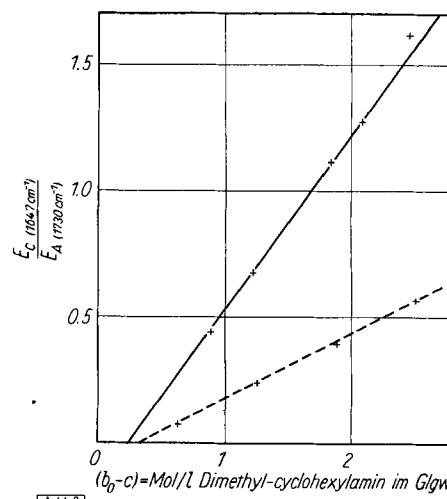


Abb. 8. Abhängigkeit des Verhältnisses der Extinktionen von n-Heptanal und der n-Heptanal-Cyclohexyldimethylamin-Additionsverbindung von der Gleichgewichtskonzentration an Cyclohexyldimethylamin

Methylcyclohexan (bzw. 0,17₃ 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-Hexan 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).

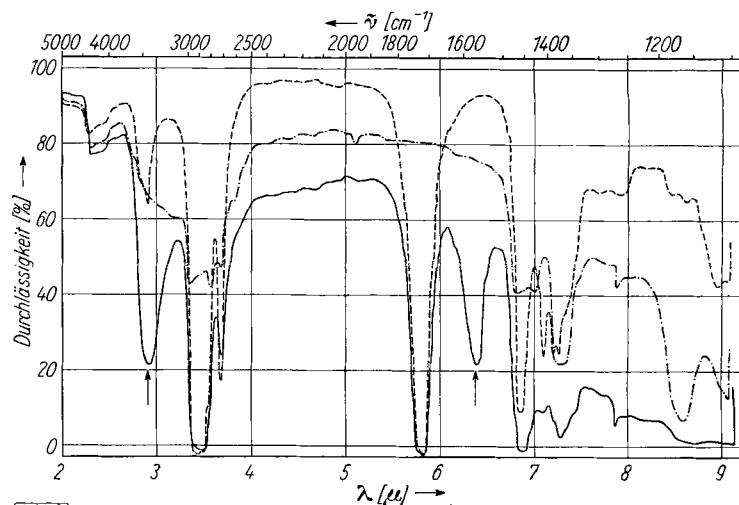
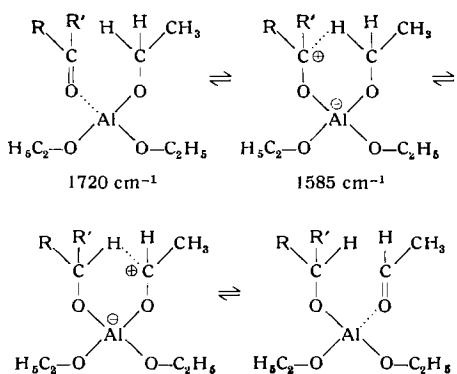


Abb. 9. IR-Spektren von n-Heptanal, flüss. (- - -); 1,5 g Aluminiumalkoholat + 20 ml Paraffinöl (----); 5 ml n-Heptanal + 1 g Aluminiumalkoholat, Verreibung, nach 25 min (—)

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 *Ponndorf*¹¹⁾ durch Anlagerung und Polarisierung der Carbonyl Gruppe am Aluminium-Atom zustande kommt und die Doppelbindungs-frequenz wesentlich erniedrigt:

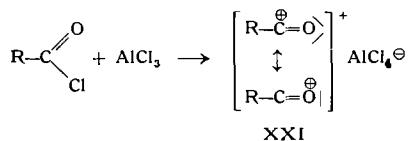
¹¹⁾ H. Meerwein u. R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 444, 221 [1925]; W. Ponndorf, Angew. Chem. 39, 138 [1926]; H. Meerwein u. Mitarb., J. prakt. Chem. 147, 211 [1937].



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 *Bystrow*¹³⁾ nachgewiesen worden.

Carbonsäurechloride und Lewis-Säuren

Die Friedel-Craftsche Katalyse von Acylierungsreaktionen durch Aluminiumchlorid (Keton-Synthese) wird meist als intermediente 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 kommt.

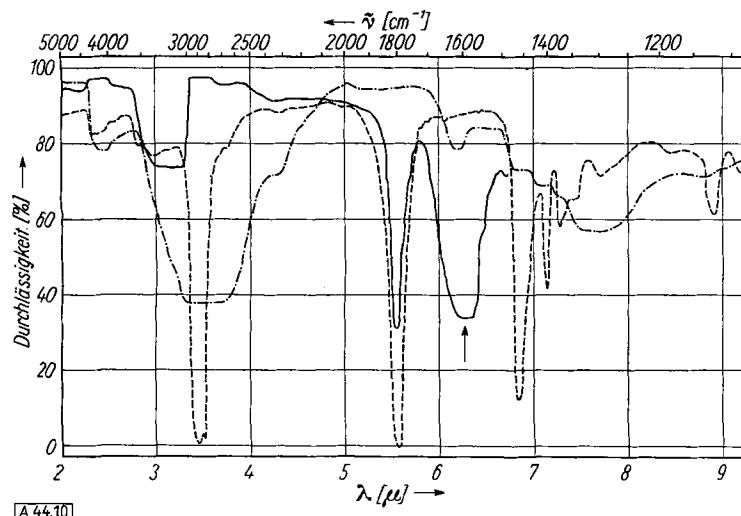


Abb. 10. IR-Spektren von Stearoylchlorid, flüss. (—); 0,5 g Aluminiumchlorid + 2 ml Paraffinöl (---); 5 ml Stearoylchlorid + 1 g Aluminiumchlorid + 5 ml Paraffinöl, Verreibung, nach 40 min (—)

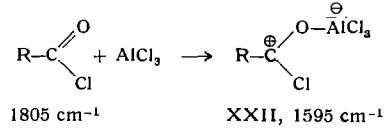
¹²⁾ *B. Susz*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 269 [1959]; *B. Susz* u. *J. Cooke*, Helv. chim. Acta 37, 1273 [1954]; *J. Cooke*, *B. Susz* u. *Ch. Herschmann*, ebenda 37, 1280 [1954]; *A. M. Vuagut* u. *B. Susz*, Arch. des Sci. 9, 325 [1956]; *P. Chalandon* u. *B. Susz*, Helv. chim. Acta 41, 697,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

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

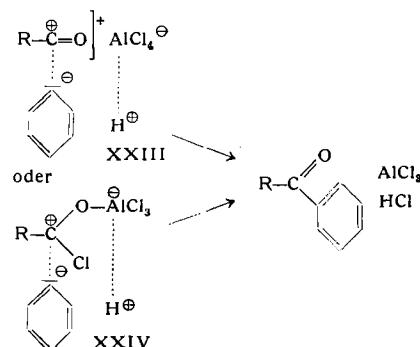
¹⁴⁾ Vgl. z. B. *F. Klages*: Lehrbuch der organischen Chemie, Verlag W. de Gruyter, Berlin 1954, Bd. 2, S. 310.

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

Tatsächlich haben *Wuhrmann* und *Susz*¹⁶⁾ 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 Acetylum- 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. *Cook*¹⁷⁾ 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 erniedriger 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 niedrige Frequente 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 positiviert 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 *Bredereck* 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].

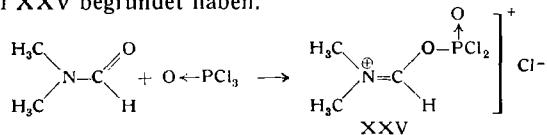
¹⁷⁾ *D. Cook*, Canad. J. Chem. 37, 48 [1959].

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. Bredereck*, *G. Gompper*, *K. Klemm* u. *H. Rempp*, 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. 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. Hennecke (Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, Farbenfabriken Bayer in Elberfeld) für Diskussionen und Untersuchungsmaterial.

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

Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen

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

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Der hohe Siedepunkt ($189,0^\circ\text{C}$) und die Trouton-Konstante (29,6) der Dipol-Verbindung Dimethylsulfoxid 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. Dimethylsulfoxid 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 H_2O solvatisiert, die Anionen dagegen nur wenig solvatisiert sind.

1. Einleitung

1867 von Saytzeff¹⁾ erstmalig erwähnt, hat das Dimethylsulfoxid 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 Dimethylsulfoxid, 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 Dimethylsulfoxid benutzt werden. Während C_2H_2 ⁵⁾, SO_2 , NO_2 und NH_3 eine bemerkenswert hohe Löslichkeit zeigen, ist diese für die meisten anderen Gase gering²⁻⁴⁾. Ferner wurde der Gebrauch von Dimethylsulfoxid 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, Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für Prozesse im Bereich der anorganischen Chemie zu verwenden, die den Ausschluß von Wasser erfordern.

2. Eigenschaften des reinen Dimethylsulfoxids

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⁾ Werksmitteilungen 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 10, 151 [1955].

2.1.1 Mechanische Eigenschaften

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

t [$^\circ\text{C}$]	ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	v_M [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]
20,0	1,100 ₀	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 Dimethylsulfoxid.

Anderweitig bestimmte Werte^{2,7)} von $\rho_{20} = 1,100$ decken sich mit dem von uns gefundenen Wert, obwohl das dort verwendete Produkt ca. 0,1 bis 0,2 % H_2O enthielt

Tabelle 2 enthält die Werte der Viscosität von Dimethylsulfoxid im Temperaturbereich von 20 bis 130°C .

t [$^\circ\text{C}$]	η [Centipoise]
20,0	2,47 ₃
30,0	2,00 ₃
40,0	1,64 ₀
50,0	1,37 ₂
60,0	1,12 ₄
70,0	0,97 ₅
80,0	0,84 ₀
90,0	0,74
100,0	0,68
130,0	0,57

Tabelle 2. Viscosität η von Dimethylsulfoxid
Anderweitig bestimmte Werte $\eta_{20} = 1,89^2)$ bzw. $1,96^6)$ weichen merklich von den von uns ermittelten Werten ab. Die in Tabelle 2 angeführten Werte wurden mit einem Höppler-Viscosimeter sowie mit einer Viscomasse der Firma Gebr. Haake, Berlin, gemessen.

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

$$(1) \quad \eta = A e^{B/RT} \quad ^{9,10)},$$

worin A und B stoffspezifische Konstanten, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur in $^\circ\text{K}$ 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. 1936, 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. Física Quím. 11, 352 [1913].

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