

7. Schluß

Diese Übersicht gibt ein Beispiel dafür, daß auch in der „klassischen“ Chemie noch manche theoretische „Offenbarung“ sowie manche präparativ und technisch nützliche Anwendung verborgen liegt. Aus Platzgründen mußten hier beispielsweise die Übertragung der Schmidt-Reaktion^[76] auf Tetralonsulfonsäuren^[54], die Bildung substituierter Naphthylhydrazine im rationellen „Eintopfverfahren“ aus 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, Säurehydrazid und Hydrogensulfit^[39b], sowie die Synthese neuer Carbazol-Derivate^[39b, 39c] unerwähnt bleiben. Über Hydrogensulfit-Addukte von Naphthol-

[76] K. F. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 704 (1924).

und Naphthylamin-Azoverbindungen^[39a, 77] wurde hier ebenfalls nicht berichtet.

Die geschilderten Resultate dürften weitere Versuche, beispielsweise zur Stereochemie von Tetralinsulfonsäure-Derivaten, anregen. Als Hauptergebnis dieses Berichts resultiert die Klärung des Mechanismus der seit beinahe 70 Jahren technisch genutzten Bucherer-Reaktion.

Eingegangen am 4. November 1966 [A 560]

[77] A. Spiegel, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 1479 (1885); N. N. Woroshzow, J. prakt. Chem. [2] 84, 514 (1911); Ann. Chim. 6, 381 (1916); W. N. Ufimzew u. E. S. Lewin, Ž. prikl. Chim. 16, 365 (1943); W. N. Ufimzew, Ž. prikl. Chim. 16, 369 (1943); 20, 1286 (1947); Ž. obšč. Chim. 16, 1845, 1855 (1946); Z. J. Allan u. J. Podstata, Collect. czechoslov. chem. Commun. 23, 1913 (1958); 25, 1337 (1960).

Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid

VON D. MARTIN, A. WEISE UND H.-J. NICLAS^[1]

Unserem verehrten Lehrer, Herrn Professor Alfred Rieche, zum 65. Geburtstag gewidmet

Das dipolare, aprotische Lösungsmittel Dimethylsulfoxid verfügt über einen weiten Bereich des flüssigen Aggregatzustandes, hohe Elektronendonatorfähigkeit und Polarität. Darauf beruht sein ausgezeichnetes und selektives Lösungsvermögen für eine Vielzahl organischer, auch polymerer Verbindungen, die Fähigkeit zur H-Brückenbindung und Dipol-Dipol-Assoziation. Die Struktur des Dimethylsulfoxids mit einem „harten“ Sauerstoff- und einem „weichen“ Schwefelatom bewirkt eine gute Kationen- und eine schlechte Anionensolvatation. Mischungen von Alkoholaten mit Dimethylsulfoxid gehören daher zu den basischsten Systemen der organischen Chemie und sind hervorragend zur Deprotonierung schwach acider OH-, NH- und CH-Bindungen, zu Eliminierungen und zur Auslösung von Polymerisationsreaktionen geeignet.

I. Einleitung

Das klassische Prinzip „similia similibus solvuntur“ ist nur als Faustregel gültig. Zu einem tieferen Verständnis der Lösungsmittelleigenschaft hat die Einteilung in protonische und dipolare aprotische Lösungsmittel beigetragen. Nach Parker^[1] versteht man unter protonischen Lösungsmitteln Protonendonatoren wie Wasser, Alkohole, Carbonsäuren und Formamid. Dipolare aprotische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, Dimethylsulfoxid, Acetonitril und Nitrobenzol sind durch Dielektrizitätskonstanten $\epsilon > 15$ und Dipolmomente $\mu > 3$ D gekennzeichnet. Wegen des festgebundenen Wasserstoffs können sie nicht als

Protonendonatoren fungieren. Aus diesen Eigenschaften läßt sich bereits das Solvatationsvermögen der beiden Lösungsmittelgruppen abschätzen:

1. Durch protonische Lösungsmittel werden Anionen über Ionen-Dipol-Wechselwirkungen und über starke Wasserstoffbrückenbindungen solvatisiert, und zwar um so leichter, je kleiner und elektronegativer sie sind: $\text{SCN}^- < \text{J}^- < \text{N}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- \ll \text{F}^- \approx \text{OH}^-$ ^[2, 3].
2. In dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln sind Anionen wegen des Fehlens von Wasserstoffbrückenbindungen viel schlechter solvatisiert, die großen polarisierbaren aber etwas besser als die kleinen elektronegativeren Anionen: die unter 1 genannte Solvatationsreihe kehrt sich daher um^[2, 3].
3. Kationen sind in protonischen Lösungsmitteln im allgemeinen schlechter solvatisiert als Anionen^[3, 4]. Für dipolare aprotische Lösungsmittel gilt das Umgekehrte^[1].

Die Fähigkeit eines Lösungsmittels, als Protonen- oder Elektronendonator zu wirken, ermöglicht daher

[*] Dr. habil. D. Martin, Dipl.-Chem. A. Weise und Dipl.-Chem. H.-J. Niclas
Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
X 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] A. J. Parker, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 16, 163 (1962).

[2] J. Miller u. A. J. Parker, J. Amer. chem. Soc. 83, 117 (1961).

[3] E. M. Arnett u. D. R. McKelvey, J. Amer. chem. Soc. 88, 2598 (1966).

[4] A. D. Buckingham, Diskuss. Faraday Soc. 24, 151 (1957); Chem. Abstr. 53, 17641a (1959).

eine bessere Charakterisierung des Lösungsmittels als seine Polarität.

Unter den dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln hat das Dimethylsulfoxid (DMSO) in den letzten Jahren steigende Bedeutung erlangt. Dazu haben neben dem guten Lösungsvermögen für eine Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen und seiner Verträglichkeit mit vielen Behältermaterialien^[5] nicht zuletzt seine einfache Gewinnung^[5] und pharmakologische Unbedenklichkeit^[6–10, 15] beigetragen. *Schläfer* und *Schaffernicht*^[14] haben die physikalischen Eigenschaften und die Verwendung von DMSO als Lösungsmittel in der anorganischen Chemie beschrieben. (Andere Zusammenfassungen:^[5, 11–13].)

Im vorliegenden Artikel wird über DMSO als Lösungsmittel für organische Verbindungen und bei organischen Reaktionen berichtet. Dabei werden insbesondere solche Beispiele besprochen, die für das DMSO in der Reihe der dipolaren, aprotischen Lösungsmittel besondere Eigenschaften erkennen lassen. Mit Ausnahme der Bildung des Methylsulfinylcarbanions bei Basenreaktionen bleiben die Fälle unberücksichtigt, in denen DMSO nicht nur als Lösungsmittel, sondern zugleich als Reaktionspartner wirkt.

II. Physikalische Eigenschaften

Dimethylsulfoxid ist eine wasserklare, farb- und geruchlose, schwach bitter schmeckende, hygroskopische Flüssigkeit, die bei 20 °C 10 % Wasser beim Stehenlassen an der Luft aufnimmt^[16]. In Tabelle 1 sind einige physikalische Eigenschaften^[17] und in Abbildung 1 die Bindungsabstände und Valenzwinkel^[18–21] zusammengestellt.

- [5] *H. Prückner*, Erdöl u. Kohle 16, 188 (1963).
 [6] *V. K. Brown*, *J. Robinson* u. *D. E. Stevenson*, J. Pharmacy Pharmacol. 15, 688 (1963); Chem. Abstr. 59, 15840g (1963).
 [7] *F. Caujolle*, *D. Caujolle*, *H. Bouissou* u. *M. M. Calvet*, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 258, 2224 (1964); Chem. Abstr. 60, 16380e (1964).
 [8] *S. Sommer* u. *G. Tauberger*, Arzneimittel-Forsch. 14, 1050 (1964).
 [9] *N. Kharasch* u. *B. S. Thyagarajan*, Quart. Rept. Sulfur Chem. 1, (1), 91 (1966); Chem. Abstr. 65, 12720a (1966).
 [10] Auf kritische Betrachtungen sei aufmerksam gemacht: *K. Bien*, Polski Tygod. Lekar. 21, 688 (1966); Chem. Abstr. 65, 4439c (1966); *V. DiStefano* u. *J. J. Klahn*, Toxicol. appl. Pharmacol. 7, 660 (1965); Chem. Abstr. 63, 16998b (1965).
 [11] *T. Sato*, J. Soc. org. synth. Chem., Japan 23, 768, 867 (1965).
 [12] *R. Oda*, Kagaku (Science) 20, 122 (1965); Chem. Abstr. 64, 12539a (1966).
 [13] *C. Agami*, Bull. Soc. chim. France 1965, 1021.
 [14] *H. L. Schläfer* u. *W. Schaffernicht*, Angew. Chem. 72, 618 (1960).
 [15] Kritische Betrachtungen zum Metabolismus: *E. Gerhards*, *H. Gibian* u. *G. Raspé*, Arzneimittel-Forsch. 15, 1295 (1965).
 [16] *E. Hägglund*, *B. Lindberg* u. *J. McPherson*, Acta chem. scand. 10, 1160 (1956).
 [17] Vergl. dazu auch *J. J. Lindberg*, Finska Kemistsamfundets Medd. 70, 33 (1961); Chem. Zbl. 1963, 10032.
 [18] *O. Bastiansen* u. *H. Viervoll*, Acta chem. scand. 2, 702 (1948).
 [19] *H. Dreizler* u. *G. Dendl*, Z. Naturforsch. 19a, 512 (1964).
 [20] *M. A. Viswamitra* u. *K. K. Kannan*, Nature (London) 209, 1016 (1966).
 [21] *R. Thomas*, *C. B. Shoemaker* u. *K. Eriks*, Acta crystallogr. 21, 12 (1966); Chem. Abstr. 65, 6434h (1966).
 [22] *J. Schurz* u. *H. Stübchen*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 754 (1957).
 [23] *P. G. Sears*, *W. D. Siegfried* u. *D. E. Sands*, J. chem. Engng. Data 9, 261 (1964).
 [24] *B. Teichmann* u. *D. Ziebarth*, J. prakt. Chem. [4] 32, 230 (1966) und dort zit. Lit.
 [25] *W. O. Ranky* u. *D. C. Nelson* in *N. Kharasch*: Organic Sulfur Compounds. Pergamon Press, London-New York 1961, Vol. 1, S. 170.
 [26] *J. J. Lindberg*, *J. Kenttämaa* u. *A. Nissema*, Suomen Kemistilehti B 34, 98 (1961); Chem. Zbl. 1964, 45-0714.
 [27] *T. Skerlak* u. *B. Ninkov*, Glasnik Društva Hemičara Technol. SR Bosne Hercegovine Nr. 11, 43 (1962); Chem. Abstr. 61, 2496d (1964).
 [28] *J. Doucet*, *F. Calmes-Perrault* u. *M. T. Durand*, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 260, 1878 (1965).
 [29] *I. M. Kolthoff* u. *T. B. Reddy*, Inorg. Chem. 1, 189 (1962).
 [30] *E. C. Steiner* u. *J. M. Gilbert*, J. Amer. chem. Soc. 87, 382 (1965).

Tabelle 1. Physikalische Konstanten von Dimethylsulfoxid.

| | | Lit. |
|---|--|----------------------------------|
| Fp | 18,55 ± 0,02 °C | [14] |
| Erstarrungspunkt | 18 °C, 18,5 °C | [22, 23] |
| Kp | 189,0 ± 0,2 °C/760 Torr 79,8 °C/16 Torr 72,5 °C/12 Torr | [14] [24] [24] |
| Ausdehnungskoeffizient | 0,00088 | [25] |
| Spezifische Wärme bei 25 °C | 0,4698 cal/g | [5] |
| Schmelzwärme bei 18,4 °C | 20 cal/g | [5, 25] |
| Schmelzentropie | 10,4 cal·grad ⁻¹ mol ⁻¹ 11,4 ± 0,2 cal·grad ⁻¹ mol ⁻¹ | [26] [27] |
| Verdampfungswärme bei 189 °C | 175 cal/g | [5] |
| Verdampfungsentrropie | 29,6 cal·grad ⁻¹ mol ⁻¹ | [14] |
| Verbrennungswärme | 6050 cal/g | [5, 25] |
| Dampfdruck bei 20 °C | 0,37; 0,417 Torr | [14] |
| Flammpunkt (offene Schale) | 95 °C | [5, 25] |
| Bildungswärme (aus Srhombe- und Cgraphit) | -47,7 kcal/mol | [25] |
| Dichte bei 20 °C | 1,1000 g/cm ³ | [14] |
| Molvolumen bei 20 °C | 71,03 cm ³ /mol | [14] |
| Brechnungsindex n_D^{20} | 1,4783 | [14] |
| Molrefraktion | 20,12 cm ³ | [14] |
| Oberflächenspannung bei 20 °C | 46,2 dyn/cm | [14] |
| Parachor | 184,4 | [14] |
| Viskosität bei 20 °C | 2,473 cP | [14] |
| Dielektrizitätskonstante bei 20 °C | 48,9 45 47,6 bei 23 °C | [14] [5, 25] [28] |
| Dipolmoment | 4,3 ± 0,1 D | [14] |
| Spezifische Leitfähigkeit bei 20 °C | 3 · 10 ⁻⁸ Ω ⁻¹ cm ⁻¹ | [14] |
| Kryoskopische Konstante | 4,4; 4,36 | [24, 26] |
| pK _s H [⊕] $\overset{\ominus}{\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_3}$ | 31,3 | [29, 30] |
| pK _s $\overset{\oplus}{\text{CH}_3-\text{SOH}-\text{CH}_3}$ | 0,911 | [31] |
| Massenspektrum | m/e = 63 (≈ 100%) CH ₃ SO [⊕] m/e = 45 (≈ 60%) HC≡S [⊕] m/e = 61 (≈ 20%) CH ₃ -S=CH ₂ [⊕] τ = 7,38 (in CDCl ₃) τ = 7,50 (in CCl ₄) 13C-H-Kopplungs- konstante 138 sec ⁻¹ | [14, 32] [33] |
| UV-Spektrum | 250 nm; 0 % Durchlässigkeit 400 nm; 100 % Durchlässigkeit | [34] [14, 35] |
| IR- und Raman-Spektrum | SO-Valenzschwingung: DMSO (Gas) 1102 cm ⁻¹ [D ₆]-DMSO (Gas) 1096 cm ⁻¹ Lösungsmittelabhängigkeit Vollständige Bandenanalyse | [36] [36] [37] [36, 38] |

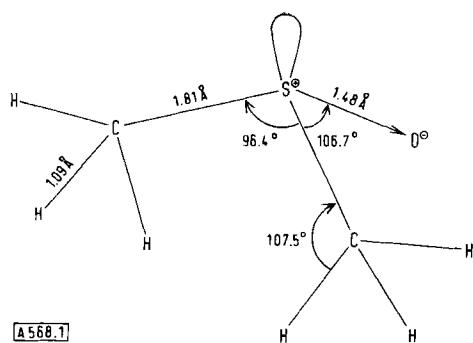
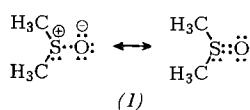


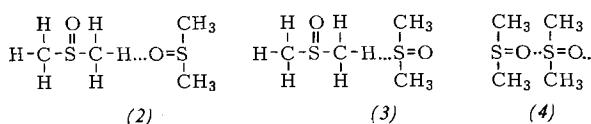
Abb. 1. Valenzwinkel und Bindungsabstände von Dimethylsulfoxid [19].

Die Formel des DMSO wird am vernünftigsten als Resonanzhybrid (1) [14, 39] aus den Grenzstrukturen mit einer polarisierten S–O-Bindung und einer ($p \rightarrow d$) π –SO-Doppelbindung [31, 40] wiedergegeben.

Diese Schreibweise wird den physikalischen Eigenschaften und der Reaktivität am besten gerecht.



Der hohe Siedepunkt (189 °C), die Verdampfungs-entropie, die mit 29,6 cal·grad $^{-1}$ ·mol $^{-1}$ noch über derjenigen des Wassers liegt, und die kryoskopischen Untersuchungen in Benzol [26] beweisen eine starke Assoziation des flüssigen DMSO. Die Assoziate, für die sowohl O–H- (2) [14] als auch S–H- (3) [14] und S–O-Brückenbindungen (4) [1] in Frage kommen sollen, werden zwischen 40 und 60 °C abgebaut, wie aus der Temperaturabhängigkeit mehrerer physikalischer Eigenschaften (Dichte, Lichtbrechung, Zunahme der Grenzleitfähigkeit und Abnahme des Walden-Produktes, $\lambda_0 \cdot \gamma_0 = \text{konst.}$) hervorgeht [1, 14]. In Gegenwart von Protonendonatoren können sich die Assoziate umordnen (vgl. Kap. III).



[31] K. K. Andersen, W. H. Edmonds, J. B. Biasotti u. R. A. Strecker, J. org. Chemistry 31, 2859 (1966).

[32] J. H. Bowie u. D. H. Williams, Tetrahedron 22, 3515 (1966).

[33] H. Suhr: Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965, S. 22.

[34] N. Muller u. D. E. Ritchard, J. chem. Physics 31, 1471 (1959).

[35] UV-Atlas organischer Verbindungen. Band I, Verlag Chemie, Weinheim und Butterworth, London, 1966, M 8.

[36] W. D. Horrocks jr. u. F. A. Cotton, Spektrochim. Acta 17, 134 (1961); Chem. Abstr. 55, 17213g (1961).

[37] T. Cairns, G. Eglinton u. D. T. Gibson, Spektrochim. Acta 20, 31 (1964) und dort zit. Lit.

[38] A. K. Salonen, Ann. Acad. Sci. fennicae Ser. A 6, Nr. 67, 1–15 (1961); Chem. Abstr. 55, 20624a (1961).

[39] J. D. Roberts u. M. C. Caserio: Basic Principles of Organic Chemistry. W. A. Benjamin, New York-Amsterdam 1964, S. 746.

[40] P. Haake, W. B. Miller u. D. A. Tyssee, J. Amer. chem. Soc. 86, 3577 (1964).

Die bereits beim Sieden unter Normaldruck zu beobachtende partielle Zersetzung hängt stark von den Verunreinigungen ab und wird mit zunehmender Reinheit geringer. Säuren katalysieren die thermische Zersetzung [5, 41], Natriumformiat, -oxalat, -chlorid, Borax und Bariumhydroxid verhindern die Pyrolyse [42]. Nach dreitägigem Sieden von DMSO unter Rückfluß werden 3,7% flüchtige Produkte gebildet: Dimethylsulfid, Dimethylsulfon, Dimethyldisulfid, Bis(methylthio)methan, Wasser und Paraformaldehyd [43].

Als Lösungsmittel für spektroskopische Untersuchungen bietet DMSO außer seinen ausgezeichneten Lösungseigenschaften (vgl. Abschnitt IV) oftmals entscheidende Vorteile. Durch die starke Assoziation der OH- und NH-Protonen mit DMSO (Kap. III) wird deren Austauschgeschwindigkeit herabgesetzt. Im NMR-Spektrum lassen sich daher die Spin-Spin-Aufspaltungen der OH-Protonen beobachten, und andererseits werden scharfe NH-Resonanzlinien aufgezeichnet (Beispiel: Zuckerosazone [44]). Durch H-Brückenbindungen werden OH-Resonanzlinien nach niedrigerem Feld ($\tau \leq 6,0$) verschoben; unterhalb von 25 Mol-% ist die Lage der OH-Linien konzentrationsunabhängig [45]. Das Methanol-OH-Proton gibt ein Quartett, primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole geben klar aufgelöste Triplets, Doublets und Singulets [45]. (Beispiele: Konformationsuntersuchung epimerer Cyclohexanole [46] und anomerer Zucker [47, 48]). $[D_6]$ -DMSO (vgl. Kap. VI) eignet sich zur Tautomerieuntersuchung von Pyrimidinen und Nucleosiden [49] und ist wegen seines besseren Lösungsvermögens im Gegensatz zu Deuteriochloroform für die NMR-Spektroskopie von Steroiden [50] verwendbar. Zwischen 350 und 2200 nm ist DMSO gut durchlässig (s. Tabelle 1), während Wasser bereits bei 1300 nm absorbiert. DMSO kann daher mit Vorteil für spektroskopische Untersuchungen im nahen IR anstelle von Wasser verwendet werden [51].

Wegen der guten Lösungseigenschaften und des günstigen Schmelzpunktes eignet sich DMSO auch als Lösungsmittel für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann [24, 52].

[41] W. J. Kenney, J. A. Walsh u. D. A. Davenport, J. Amer. chem. Soc. 83, 4019 (1961).

[42] M. Watanabe, M. Shimamura u. S. Tatewaki, Japan Pat. 23233 (6. Dez. 1961), T. Rayon Co. Ltd.; Chem. Abstr. 57, 16403i (1962).

[43] V. J. Traynelis u. W. L. Hergenrother, J. org. Chemistry 29, 221 (1964).

[44] O. L. Chapman, R. W. King, W. J. Welstead jr. u. T. J. Murphy, J. Amer. chem. Soc. 86, 4968 (1964).

[45] O. L. Chapman u. R. W. King, J. Amer. chem. Soc. 86, 1256 (1964).

[46] C. P. Rader, J. Amer. chem. Soc. 88, 1713 (1966).

[47] B. Casu, M. Reggiani, G. G. Gallo u. A. Vigevani, Tetrahedron Letters 1964, 2839.

[48] B. Casu, M. Reggiani, G. G. Gallo u. A. Vigevani, Tetrahedron Letters 1965, 2253; Tetrahedron 22, 3061 (1966).

[49] J. P. Kokko, J. H. Goldstein u. L. Mandell, J. Amer. chem. Soc. 83, 2909 (1961).

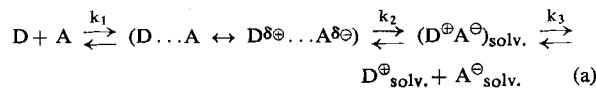
[50] B. Hampel u. J. M. Krämer, Chem. Ber. 98, 3255 (1965).

[51] R. F. Goddu u. D. A. Delker, Analytic. Chem. 32, 140 (1960).

[52] B. Teichmann u. D. Ziebarth, J. prakt. Chem. [4] 33, 124 (1966).

III. Assoziatbildungen und Solvation in Dimethylsulfoxid

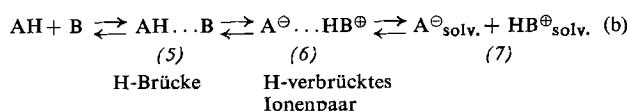
Elektronen-Donator(D)-Akzeptor(A)-Molekülkomplexe stehen im Gleichgewicht mit Ionenpaaren, die teilweise in freie, solvatisierte Ionen dissoziieren. Die Lage des Gleichgewichtes (Gl. (a)) wird von der Art des Lösungsmittels und der Natur des Donator-Akzeptor-Systems bestimmt. In den meisten der bisher untersuchten Fälle ist $k_1 \gg k_2, k_3$ [53].



Die Gleichgewichtskonstanten und die Enthalpieänderung (ΔH) gemäß Gl. (a) sind leicht bestimmbarer Größen, die einen Vergleich der Elektronendonatorstärken ermöglichen [54]. Gegenüber $SbCl_5$ wurde z. B. folgende Reihe abnehmender Donatorstärke ermittelt:

Pyridin > DMSO > Dimethylacetamid > Dimethylformamid > Diäthyläther > Aceton > Acetonitril [54]. Bei variiertem Akzeptor ergab sich gegenüber Dimethylsulfoxid die Reihe $SbCl_5 > \text{Phenol} > J_2$ mit den ΔH -Werten $-29,8, -6,5 \pm 0,2$ bzw. $-4,4 \pm 0,3$ kcal/mol [54, 55].

Ähnliche Betrachtungen gelten für Protonen-Donator- und -Akzeptorgleichgewichte (Gl. (b)) [56].



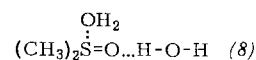
DMSO verfügt über zwei Akzeptorstellen: das Sauerstoff-Atom als den Ort größter Elektronendichte und das Schwefel-Atom, dem trotz des partiell positiven Charakters aufgrund des freien Elektronenpaares [siehe Formel (1)] noch nucleophile Eigenschaften zu kommen [57]. Dafür sprechen die am S-Atom koordinierten Komplexe mit Palladium und Platin [58] und die Methylierung mit Methyljodid zu $[(CH_3)_3S^{\oplus}O]J^{\ominus}$ [59]. Alle übrigen bisher untersuchten Elektronenakzeptoren (Lewis-Säuren) greifen am Sauerstoffatom an. Für das Proton kommt nur das Dimethylsulfoxid-O-Atom als Assoziationsstelle in Frage. Eine Erklärung dafür bietet die Theorie der „harten“ und „weichen“ Basen und Säuren [60, 61]. Danach vermag das „harte“ Proton nur mit dem „harten“ Sauerstoffatom fest zu

- [53] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, S. 186.
 [54] V. Gutmann, A. Steininger u. E. Wychera, Mh. Chem. 97, 460 (1966).
 [55] R. S. Drago, B. Wayland u. R. L. Carlson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3125 (1963).
 [56] J. J. Lindberg u. C. Majani, Suomen Kemistilehti B 38, 21 (1965); Chem. Abstr. 62, 13023a (1965).
 [57] S. Oae, T. Kitao, Y. Kitaoka u. S. Kawamura, Bull. chem. Soc. Japan 38, 546 (1965); Chem. Abstr. 63, 9777g (1965).
 [58] a) F. A. Cotton u. R. Francis, J. Amer. chem. Soc. 82, 2986 (1960); b) F. A. Cotton, R. Francis u. W. D. Horrocks jr., J. physic. Chem. 64, 1534 (1960); c) R. Francis u. F. A. Cotton, J. chem. Soc. (London) 1961, 2078; d) siehe dazu auch R. G. Laughlin, J. org. Chemistry 25, 864 (1960).
 [59] R. Kuhn u. H. Trischmann, Liebigs Ann. Chem. 611, 117 (1958).
 [60] R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).
 [61] R. F. Hudson, Chem. Engng. News 43, Nr. 22, S. 102 (1965).

koordinieren, wogegen die „weichen“ Atome Pd und Pt und das „weiche“ Methylkation am „weichen“ S-Atom angreifen. Aus diesen Gründen dürfte der postulierten intermolekularen Dimethylsulfoxid-S...H-Assoziation (3) keine Bedeutung zukommen. Wegen der geringen CH-Acidität des DMSO (s. Tabelle 1) ist allerdings auch eine O...H-Assoziation (2) unwahrscheinlich.

1. Protonendonatoren

Thermodynamische, dielektrische und viscosimetrische Daten beweisen eine starke Wechselwirkung zwischen DMSO und Wasser [1, 62–64]. Ein Molekül DMSO ist bevorzugt mit zwei Molekülen Wasser assoziiert [1, 63, 65]; Tommila [66] schlägt die Struktur (8) vor.



Durch kryoskopische Untersuchungen konnte eine definierte Komplexbildung allerdings nicht nachgewiesen werden [67]. Aus IR- [38] und Raman-spektroskopischen Befunden [68] wurde abgeleitet, daß die Wassermoleküle in DMSO starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ausgesetzt sind und möglicherweise einen partiell ionischen Charakter wie in (6) hervorrufen. Kinetische Daten stehen mit diesen Deutungen im Einklang [69] und zeigen zugleich, daß die DMSO-H₂O-Wechselwirkungen stärker als die intermolekularen H₂O-Assoziationen sind [66, 70, 71].

Alkohole sind gegenüber DMSO schwächere Protonendonatoren und bilden nur H-Brückenkomplexe (5). Die kalorimetrische Bestimmung der partiellen molaren Mischungsenthalpien ΔH_m ergab nur für Methanol einen exothermen Wert ($-0,34 \pm 0,03$ kcal/mol, H₂O: $-1,28 \pm 0,03$ kcal/mol) im Vergleich zu den höheren Alkoholen (Äthanol $0,28 \pm 0,02$ kcal/mol, n-Propanol $0,61 \pm 0,04$ kcal/mol, n-Butanol $(0,99 \pm 0,03$ kcal/mol) [31].

Die Protonenassoziation am Sauerstoffatom folgt klar aus der durch Verminderung des $(p \rightarrow d)_{\pi}$ -Bindungsanteils nach niedrigeren Wellenzahlen verschobenen

- [62] J. J. Lindberg u. J. Kenttämaa, Suomen Kemistilehti B 33, 104 (1960); Chem. Abstr. 55, 5072a (1961).
 [63] J. J. Lindberg u. R. Laurén, Finska Kemistsamfundets Medd. 71, 37 (1962); Chem. Abstr. 58, 3906f (1963).
 [64] R. G. LeBel u. D. A. I. Goring, J. chem. Engng. Data 7, (1) 100 (1962); Chem. Abstr. 57, 7935b (1962).
 [65] J. M. G. Cowie u. P. M. Toporowski, Canad. J. Chem. 39, 2240 (1961).
 [66] E. Tommila u. M. L. Murto, Acta chem. scand. 17, 1947 (1963).
 [67] Nitroglycerin AB Gyttorb (Schweden), Technical Bull. Dimethylsulfoxid 357.
 [68] J. J. Lindberg u. C. Majani, Acta chem. scand. 17, 1477 (1963).
 [69] J. R. Holmes, D. Kivelson u. W. C. Drinkard, J. Amer. chem. Soc. 84, 4677 (1962).
 [70] R. Fuchs, G. E. McCrary u. J. J. Bloomfield, J. Amer. chem. Soc. 83, 4281 (1961).
 [71] W. Tommila u. M. L. Murto, Acta chem. scand. 17, 1957 (1963).

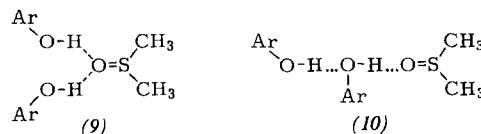
SO-Valenzschwingung^[72, 73]. Eine Komplexbindung am S-Atom sollte die Frequenz der SO-Valenzschwingung erhöhen^[73]. Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung von DMSO-Assoziaten mit OH-gruppenhaltigen Verbindungen.

Tabelle 2. Assoziationen von hydroxygruppenhaltigen Verbindungen mit Dimethylsulfoxid $(\text{CH}_3)_2\text{SO}\dots\text{HOR}$.

| ROH | Assoziationsbeweis | Lit. |
|-------------------------------|--------------------|---------------------|
| AlkOH | [b] | [74] |
| CH_3OD | [c] | [3] |
| Diol, Triole | [d] | [75] |
| Kohlenhydrate | [a, e] | [76] |
| ArOH | [b, c, f, g, h] | [37, 55, 56, 77–79] |
| Alk-COOH | [b, c, h] | [74, 79, 80] |
| Ar- $\text{CH}_2\text{—COOH}$ | [h] | [79] |

[a] NMR-Spektren, [b] Mischungswärmen, [c] IR- und Raman-Spektren, [d] Dichteanomalien und Viscositätsmessungen bei mehreren Temperaturen, [e] optische Rotationsdispersion, [f] dielektrische Messungen, [g] Bestimmung der Gleichgewichtskonstante (Gl. (b)), [h] thermische Analyse binärer Systeme.

Neben 1:1-Assoziaten wurden bei Carbonsäuren und Phenolen auch solche der Zusammensetzung 1:2 ermittelt. Bei Phenolen soll die Struktur (9) gegenüber (10) dominieren^[37].



Die Acidität der Phenole und Carbonsäuren wechselt signifikant beim Übergang von protonischen zu dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln (s. Tabelle 3)^[1, 29, 81]. Das beruht auf der unterschiedlichen Solvatation der gemäß Gl. (b) gebildeten Anionen und Kationen, die das Gleichgewicht mehr oder weniger zu (7) verschiebt. Sind die Anionen klein, werden sie durch protonische Lösungsmittel über H-Brücken gut solvatisiert, und HA ist in Wasser eine relativ starke Säure. Im Gegensatz dazu setzt das schwach anionensolvatisierende DMSO die Acidität herab. Große Anionen (z.B. das Pikrat-Ion, s. Tabelle 3) werden durch DMSO besser solvatisiert, und das System wird im Vergleich zu Wasser saurer. Gleichzeitig vermag DMSO als starker Elektronendonator Protonen gut zu solvatisieren und der Rückreaktion (HA-Bildung) zu entziehen.

[72] M. Tamres u. S. Searles jr., J. Amer. chem. Soc. 81, 2100 (1959); s. dazu auch D. Barnard, J. M. Fabian u. H. P. Koch, J. chem. Soc. (London) 1949, 2442.

[73] E. Augdahl u. P. Klaeboe, Acta chem. scand. 18, 18 (1964).

[74] J. J. Lindberg u. I. Pietila, Suomen Kemistilehti B 35, 30 (1962); Chem. Abstr. 57, 144c (1962).

[75] K. Hastbacka u. J. J. Lindberg, Finska Kemistsamfundets Medd. 73, 61 (1964); Chem. Abstr. 62, 3462f (1965).

[76] V. S. R. Rao u. J. F. Foster, J. physic. Chem. 69, 656 (1965).

[77] P. Biscarini, G. Galloni u. S. Ghergetti, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 21, 154 (1963); Chem. Abstr. 60, 2448h (1964).

[78] Th. Gramstad, Spektrochim. Acta 19, 829 (1963).

[79] V. F. Chesnokov u. L. N. Kozlova, Izvest. vysšich učebnych Zavedenij, Lesn. Ž. 7, 141 (1964); Chem. Abstr. 61, 3735a (1964).

[80] J. J. Lindberg u. C. Majani, Suomen Kemistilehti B 37, 21 (1964); Chem. Abstr. 61, 3745h (1964); vergl. dazu auch [68].

[81] B. W. Clare, D. Cook, E. C. F. Ko, Y. C. Mac u. A. J. Parker, J. Amer. chem. Soc. 88, 1911 (1966) und dort zit. Lit.

Schwefelsäure und Salzsäure sind in DMSO starke Säuren^[29]. Bei der Protonierung mit konz. Schwefelsäure beträgt der i-Faktor^[*] ≈ 2 ^[57, 82]. Salpetersäure bildet mit DMSO ein 1:1-Addukt^[14]. Auch Aciditätsuntersuchungen sehr schwacher Säuren in DMSO-Mischungen sind durchgeführt worden^[83–85].

Tabelle 3. p_{Ka} -Werte einiger Phenole und Carbonsäuren in Dimethylsulfoxid und Wasser.

| Säure (Ion) | p_{Ka} (DMSO) | p_{Ka} (H_2O) | Lit. |
|--------------------------|------------------------|--|------|
| Pikrinsäure | –1,9 | 0,71 | [81] |
| 2,4-Dinitrophenol | 5,2 | 4,10 | [81] |
| Salicylsäure | 6,9 | 2,98 | [29] |
| 4-Nitrophenol | 9,9 | 7,15 | [81] |
| Benzosäure | 10,0 | 4,20 | [29] |
| (Di-n-butylammonium-Ion) | 10,3 | 11,31 | [29] |
| Essigsäure | 11,4 | 4,76 | [29] |

Die Assoziationsbildung von OH-Protonendonatoren in DMSO lässt eine abgestufte Reihe erkennen: Alkohole bilden H-Brücken (5), Wasser und Phenole H-verbrückte Ionenpaare (6), und starke Säuren liegen als freie (solvatisierte) Ionen (7) vor.

Verglichen mit den Assoziationen sind NH-Komplexbildungen in DMSO nur spärlich untersucht (s. Tabelle 4). Aus den Verschiebungen des NH-Signals im ^1H -NMR-Spektrum nach niedrigem Feld ergibt sich folgende Abstufung der Elektronendonatorstärken^[86]:



Tabelle 4. Assoziationen NH-gruppenhaltiger Verbindungen mit Dimethylsulfoxid.

| Amin | Amin:DMSO | Assoziationsbeweis | Lit. |
|--|-------------|--------------------|------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | 1:1 | [a, b, c] | [87] |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH—CH}_3$ | 1:1,2:1,3:1 | [a, b, c] | [87] |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH—C}_6\text{H}_5$ | 1:1,2:1 | [a, b] | [87] |
| $4\text{-H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ | 1:1 | [b] | [87] |
| $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ | 1:2 | [d] | [88] |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si—NH}_2$ | 1:1 | [d] | [89] |
| Zuckerosazone | 1:1 | [e] | [44] |

[a] Kryoskopische Messungen, [b] refraktometrische Messungen, [c] UV-Spektren, [d] IR-Spektren, [e] NMR-Spektren.

Die Protonendonatorfähigkeit der CH-Bindungen hängt vom Hybridisierungszustand des C-Atoms und von der Substitution ab. Zunehmender s-Charakter $\text{C}_{(\text{sp}^3)}\text{—H} < \text{C}_{(\text{sp}^2)}\text{—H} < \text{C}_{(\text{sp})}\text{—H}$ und elektronen-

[*] Der i-Faktor gibt die Zahl der Teilchen an, die beim Lösen eines „Moleküls“ der Substanz gebildet werden.

[82] S. K. Hall u. E. A. Robinson, Canad. J. Chem. 42, 1113 (1964).

[83] E. C. Steiner u. J. M. Gilbert, J. Amer. chem. Soc. 85, 3054 (1963); s. auch [30].

[84] R. Stewart u. J. P. O'Donnell, J. Amer. chem. Soc. 84, 493 (1962).

[85] K. Bowden u. R. Stewart, Tetrahedron 21, 261 (1965).

[86] C. Giessner-Prettre, Ann. Physique 9, 557 (1964); Chem. Abstr. 62, 7269d (1965).

[87] J. Kenttämäa u. J. J. Lindberg, Suomen Kemistilehti B 34, 117 (1961); Chem. Abstr. 57, 7135g (1962).

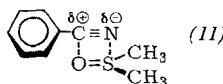
[88] J. Lauransan, P. Pineau u. M. L. Josien, Ann. Chemie 9, 213 (1964); Chem. Abstr. 62, 4786b (1965).

[89] A. Marchand, M. T. Forel u. J. Valade, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 257, 3870 (1963); Chem. Abstr. 60, 7572e (1964).

anziehende Substituenten^[90] begünstigen die H-Brückenbindungstendenz. Eine nachweisbare Donatorwirkung wird bei C(sp³)—H-Bindungen erst durch zwei elektronenanziehende Substituenten erreicht^{[90], [91]}, deren Einfluß durch „spektrale Verschiebungskremente“ ausgedrückt werden kann^[91]. Chloroform bildet z. B. mit Dimethylsulfoxid 1:1-Komplexe^[71, 92] ($\Delta H_s = -1,32 \pm 0,09$ kcal/mol^[31]) und 2:1-Komplexe^[92]. In Verbindungen vom Typ RR'C=CHX müssen X und zumindest R oder R' elektronegativ sein, um gut auffindbare H-Bindungen zu geben; Benzol braucht drei elektronenanziehende Substituenten, während Alkine mit terminalen Dreifachbindungen auch bei Abwesenheit elektronegativer Substituenten als Protonendonatoren wirken^[90].

2. Dipol-Assoziate

Nitrile und Ketone bilden Dipol-Dipol-Komplexe mit DMSO, wie aus den Bandenverschiebungen und Intensitätsänderungen der Carbonyl- und Nitrilabsorption im IR-Spektrum hervorgeht^[93–95]. Die Anordnung (II) läßt erkennen, daß die Dipol-Dipol-Komplexe gegenüber sterischen Einflüssen wesentlich empfindlicher sind als die H-Brückenkomplexe. Die Assoziation beeinflußt die Reaktivität der Nitrilgruppe, so daß elektrophile Angriffe am N-Atom erleichtert werden^[96].



Wie aus den Dissoziationskonstanten hervorgeht, sind die Dipol-Dipol-Komplexe viel schwächer als die H-Brückenkomplexe: $K_{\text{Aceton}\cdot\text{DMSO}} = 2,7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ^[95], $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}\cdot\text{DMSO}} = 1,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ^[95], $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{DMSO}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ^[55].

3. Charge-transfer-Komplexe

Jodchlorid, Jod und Jodcyanid bilden mit DMSO 1:1-Komplexe abnehmender Bindungsstärke^[55, 73, 97], wie aus der verringerten Intensität und den nach niedrigeren Wellenzahlen (1011–1036 cm⁻¹) verschobenen SO-Valenzschwingungen hervorgeht. Die Ursache ist die gleiche wie bei den H-Brücken-Komplexen: Erniedrigung der (p→d)_π–S=O-Bindungsordnung^[73]. Die Charge-transfer-Bande für den Jodcyanid-DMSO-

[90] A. Allerhand u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 85, 1715 (1963) und dort zit. Lit.

[91] A. L. McClellan u. S. W. Nicksic, J. physic. Chem. 69, 446 (1965).

[92] A. L. McClellan, S. W. Nicksic u. J. C. Guffy, J. molecular Spectroscopy 11, 340 (1963); Chem. Abstr. 60, 1251d (1964).

[93] C. D. Ritchie, B. A. Bierl u. R. J. Honour, J. Amer. chem. Soc. 84, 4687 (1962).

[94] C. D. Ritchie u. A. L. Pratt, J. physic. Chem. 67, 2498 (1963).

[95] C. D. Ritchie u. A. L. Pratt, J. Amer. chem. Soc. 86, 1571 (1964).

[96] D. Martin u. A. Weise, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[97] P. Klaeboe, Acta chem. scand. 18, 27 (1964).

Komplex in Heptan liegt bei 223 nm, für den Jod-DMSO-Komplex^[97] in Tetrachlorkohlenstoff bei 272 nm.

IV. Lösungsvermögen

DMSO verfügt über drei wesentliche Eigenschaften, die sein gutes und selektives Lösungsvermögen bestimmen: die relativ hohe Polarität, die Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und einen weiten Bereich des flüssigen Aggregatzustandes.

1. Lösungsvermögen für Gase und Wasser

Von den Gasen^[5] werden bei Zimmertemperatur HCl, SO₂, SO₃ und NO₂ sehr gut gelöst. Bei einem NO₂-Gehalt von mehr als 25 % erhält man, ebenso wie mit HNO₃, Anlagerungsverbindungen mit Sprengstoffeigenschaften. CO₂ und NH₃ werden mittelmäßig, NO, CO, N₂, H₂ und O₂ werden nicht gelöst, H₂S wird zu Schwefel oxidiert.

Äthylenoxid und ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Acetylen^[98, 99], Äthylen und Propylen werden von DMSO sehr gut, gesättigte Kohlenwasserstoffe schlecht gelöst.

In DMSO lösen sich drucklos etwa 30 % mehr Acetylen als in Aceton. DMSO ist jedoch nicht als Speicherflüssigkeit verwendbar, da die Löslichkeit von Acetylen mit steigendem Druck im Gegensatz zu der in Aceton abnimmt^[100]. Tabelle 5 informiert über die Löslichkeit einiger Gase in Dimethylsulfoxid.

Tabelle 5. Löslichkeit von Gasen bei 20,3 °C und Atmosphärendruck in Dimethylsulfoxid [25].

| Gas | Gew.-% | Vol. Gas pro Vol. DMSO |
|-----------------|--------|------------------------|
| SO ₂ | 500 | |
| NH ₃ | 2,6 | 40 |
| CO | 0,0 | — |
| CO ₂ | 0,6 | 4 |
| Methan | 0,0 | — |
| Propan | | 1,8 |
| Äthylen | 0,1 | 1,1 |
| Propylen | | 3,2 |
| Isobutyleen | 2,5 | |
| Butadien | | 30 |
| Acetylen | 2,8 | 30 |
| Dimethyläther | 3,9 | |
| Äthylenoxid | | 482 |
| Methyliithiol | 35 | |

DMSO ist mit Wasser vollständig mischbar. Diese Lösungen haben aufgrund der hohen spezifischen Wärme des DMSO (s. Tabelle 1) niedrigere Gefrierpunkte und günstigere Viscositäten als Wassermischungen mit Glykol, Glycerin, Methanol u.ä. Wässrige Lösungen von DMSO sind daher als Kühlsoßen vorzüglich geeignet^[25, 101].

[98] A. C. McKinnis, Ind. Engng. Chem. 47, 850 (1950).

[99] T. H. Smedslund, US-Pat. 2539871 (30. Jan. 1951); Chem. Abstr. 45, 4497c (1951).

[100] B. Ryutani, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi) 81, 1192 (1960); Chem. Abstr. 54, 23616i (1960).

[101] R. N. Havemeyer, J. pharmac. Sci. 55, 851 (1966); Chem. Abstr. 65, 9818g (1966).

2. Lösungsvermögen für organische Verbindungen

Mit Ausnahme der gesättigten, unsubstituierten Parafinkohlenwasserstoffe lösen sich nahezu alle gebräuchlichen organischen Lösungsmittel vollständig in DMSO: Alkohole, Glykole, Äther, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Nitrile, Amine, Thioäther, Chloroform und Aromaten. DMSO hat ein gutes Lösevermögen für Fette, Kohlehydrate, Campher, Heterocyclen, Farbstoffe und Arzneimittel. Tabelle 6 bringt eine Übersicht über die Löslichkeit einiger organischer Verbindungen in DMSO.

Tabelle 6. Löslichkeit einiger organischer Verbindungen in Dimethylsulfoxid [25] bei 20,3 °C.

| Org. Verb. | Gew.-% | Org. Verb. | Gew.-% |
|----------------|--------|-----------------|-------------------------|
| n-Hexan | 2,6 | Glycin | 0 |
| n-Decan | 0,6 | Methionin | 0,1 |
| n-Dodecan | 0,3 | Saccharose | 30–50 (warm) [a] |
| Naphthalin | 27 | Harnstoff | 25–55 |
| Triäthylamin | 8,3 | Thioharnstoff | 25–40 |
| Di-n-butylamin | 10,0 | Phenol | vollständig mischbar |
| Methylaurat | 6,0 | Pikrinsäure | vollständig mischbar |
| Oxalsäure | 26 | Terephthalsäure | 15–25 (warm) [a] |
| Citronensäure | 40 | CS ₂ | 45 |

[a] Keine genaueren Angaben in der Originalarbeit.

Als Lösungsvermittler in der Textilfärberei und -druckerei ist DMSO gut geeignet. Es kann zum Anteigen von Naphthol-AS-Komponenten, die nach dem Kaltlöseverfahren mit Alkohol nicht in Lösung gebracht werden können, sowie für die Lösung bestimmter Naphthole, die dann im wäßrig-alkalischen Färbebad nicht ausfallen, Verwendung finden [5]. So ist ein gleichmäßiges Anfärben von Cellulosefasern in wäßrigem Medium möglich, indem man den wasserunlöslichen Farbstoff in DMSO dispergiert [102]. Auch synthetische Polymere wie Dacron, Nylon, Polyvinylchlorid und Polystyrol können durch einen löslichen Farbstoff oder ein Pigment in einer Mischung mit DMSO angefärbt werden [103]. DMSO eignet sich als Träger für Farbstoffe, Pigmente und Chemikalien zur Gummibehandlung oder in Schädlingsbekämpfungsmitteln. Diese Lösungen zeichnen sich durch eine lange Lagerfähigkeit und eine bemerkenswerte Verträglichkeit mit einer großen Zahl von Substraten aus [104].

In den letzten Jahren hat das hervorragende Penetrationsvermögen des DMSO durch die Haut besondere Beachtung gefunden, als festgestellt wurde, daß es die percutane Resorption einer großen Zahl von Arzneimitteln entscheidend verbessert [105].

Quartäre Oxime wie 1-Methyl-2-hydroxyimino-methylpyridinium-methansulfonat werden in DMSO-Lösung kontinuierlich durch die Meerschweinchen- und Rattenhaut eingeschleppt [106]. Wasser vermag diese Penetration nicht oder nur

[102] R. J. Herschler u. R. G. Jaffe, US-Pat. 3 128 222 (7. Nov. 1960), Crown Zellerbach Corp.; Chem. Abstr. 61, 2056g (1964).

[103] R. J. Herschler u. R. G. Jaffe, US-Pat. 3 120 423 (7. Nov. 1960), Crown Zellerbach Corp.; Chem. Abstr. 61, 2018g (1964).

[104] Brit. Pat. 945 427 (23. Dez. 1963). Crown Zellerbach Corp.; Chem. Abstr. 60, 11640f (1964).

[105] S. W. Jacob, R. J. Herschler u. M. G. Bischel, Belg. Pat. 644 613 (9. Dez. 1963), Crown Zellerbach Corp.; Chem. Abstr. 63, 9759b (1965).

[106] H. L. McDermot, G. W. Murray u. R. M. Heggie, Canad. J. Physiol. Pharmacol. 43, 845 (1965); Chem. Abstr. 63, 1889a (1965).

in untergeordnetem Maße zu bewirken. Glucocorticosteroide und Hydrocortison dringen *in vitro* bei Verwendung von DMSO als Lösungsmittel 5- bis 20-mal schneller durch die menschliche Haut als in 95-proz. äthanolischer Lösung [107]. Ähnliche Penetrationserhöhungen wurden bei *in-vivo*-Studien z. B. mit Farbstoffen, Vitaminen, Insulin, Glucocorticosteroiden und Griseofulvin [107a, 108] beobachtet. Das Stratum corneum-Reservoir [1*] war bereits 5 min nach der Applikation gesättigt. Diese Retention hält bis zu 16 Tagen an und wird durch Waschungen der Haut mit Seife, Wasser und Äthanol nicht beeinflußt [109].

3. Lösungsvermögen für makromolekulare Verbindungen

Einen großen Anwendungsbereich hat DMSO als Lösungsmittel für natürliche und synthetische Polymere gefunden (vgl. Tabelle 7). Es besitzt ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für polymere Kohlehydrate und ihre Derivate, Polyamide, Polyvinylverbindungen, Harze und Lacke.

Tabelle 7. Beispiele in Dimethylsulfoxid löslicher Polymerer.

| Lösliche Polymere | Polymere heiß löslich, nach Abkühlen Ausfällung: |
|----------------------|--|
| Cellit T 900, T 1000 | Polyurethane |
| Celluloseacetate | Polymethacrylsäureester |
| Collodiumwollen | Cumaronharz |
| Celluloseäther | Kopal |
| Harnstoffharz | Phenolharz (Sup. Beck 2000) |
| Epoxidharze | |
| Polyvinylalkohol | Quellbare Polymere |
| Polyacrylnitril | Plexigum M 265 |
| Mowital B 60 H | Vinoflex MP 400 |
| Mowilith 50 | |
| Plastopal EBS | |
| Schellack | |
| Kolophonium | |
| Chlorkautschuk | |

Granulierte Stärke [110, 111] löst sich ohne Quellung in wasserfreiem DMSO. Die Löslichkeit wird durch chemische Quervernetzung erniedrigt, durch Hydroxyäthylierung erhöht. Nichtionische Celluloseäther wie Methylcellulose und Methylhydroxyäthylcellulose lösen sich gut in DMSO. Für die wasserlösliche Äthylhydroxyäthylcellulose ist es das bisher einzige organische Lösungsmittel [112]. DMSO ist ein gutes Lösungsmittel für Acetyl- und Nitrocellulosen. Es liefert gleichmäßig austrocknende, nicht entflammbare Lacke mit besserer Frostbeständigkeit und hoher Haftfestigkeit [5]. Lufttrocknende Lacke dürfen aber nicht mehr als 10% des hygroskopischen DMSO enthalten.

[107] R. B. Stoughton, Toxicol. appl. Pharmacol. Suppl. 2, 1 (1965); Chem. Abstr. 64, 20493c (1966).

[107a] Niederl. Pat.-Anm. 6414293 (10. Juni 1965), Crown Zellerbach Corp.; Chem. Abstr. 65, 15167g (1966).

[108] D. D. Munro u. R. B. Stoughton, Arch. Dermatology 92, 585 (1965); Chem. Abstr. 64, 2637e (1966).

[*] Das Stratum corneum ist die äußere Schicht der Oberhaut (Hornschicht).

[109] R. B. Stoughton, Arch. Dermatology 91, 657 (1965); Chem. Abstr. 63, 13906f (1965).

[110] H. W. Leach u. T. J. Schoch, Cereal Chem. 39, 318 (1962); Chem. Abstr. 61, 13514e (1964).

[111] P. J. Killion u. J. F. Forster, J. Polymer Sci. 46, 65 (1960).

[112] R. S. Manley, Svensk Papperstidn. 61, 96 (1958); Chem. Abstr. 54, 21750h (1960).

ten^[113]. In Kombination mit 3 Vol.-Teilen Methylenchlorid ist DMSO ein ausgezeichneter, nicht brennbarer Lackentferner^[113].

Besondere Bedeutung hat DMSO bei der Entfernung von Polyisocyanatanstrichen (DD-Lacken und Epoxideinbrennlacken), deren starke innere Vernetzung sie gegen alle üblichen Abbeizer unempfindlich macht^[5]. DMSO ist bei 160 °C ein geeignetes Lösungsmittel für Polyurethane^[114] und Polycaprolactam^[115]. Diese Lösungen sind zur Herstellung von Filmen, Folien und Streichmassen guter Festigkeit und Flexibilität geeignet. Durch Zusatz von 10% Alkalischer oder Erdalkalichloriden und -bromiden lässt sich die Löslichkeit von Polyamiden, Polyharnstoffen und Polyurethanen in DMSO z. T. auf das Vierfache steigern^[116].

Entscheidende Bedeutung besitzt DMSO als Lösungsmittel für Polyvinylverbindungen zur Herstellung verarbeitbarer Lösungen. Der Nachteil der bisher verwendeten Lösungsmittel (mangelnde Stabilität, große Aufarbeitungsverluste, hohe Toxizität, schlechte Qualität der Fasern) ließ sich in vielen Fällen durch DMSO beheben. So erhält man Polyacrylnitrilfasern mit überragenden textilen Eigenschaften unter Verwendung von Polyacrylnitril-DMSO-Spinnlösungen^[117-119].

Auch Acrylnitril-Methacrylat-Copolymere (mit einem durchschnittlichen Gehalt von 5 Mol-% Methacrylsäureester), die in konzentrierten Lösungen eine höhere Viscosität als in Dimethylformamid haben^[120], lassen sich nach dem Naß-^[121] und Trockenspinnverfahren^[122] zu Fasern verarbeiten. Bei einem Vergleich des Lösungsvermögens für mehrere Vinylpolymere erwies sich DMSO gegenüber Dimethylformamid als besseres Lösungsmittel für Polymere wie Polyacrylnitril und Polyvinylalkohol, die eine große innere Haftenergie aufweisen^[123, 124].

Der ebenfalls gut lösliche Polyvinyl-cyanäthyläther wird allerdings oberhalb 50 °C gespalten^[125]. Für Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere hat sich ein

[113] A. Kraus, Farbe u. Lack 64, 487 (1958); Chem. Abstr. 53, 3731h (1959).

[114] W. B. Black, US-Pat. 2987494 (6. Juni 1961), Chemstrand Corp.; Chem. Abstr. 55, 25361c (1961).

[115] D. B. Capps, US-Pat. 2806829 (17. Sept. 1957), Chemstrand Corp.; Chem. Abstr. 52, 796b (1958).

[116] L. F. Beste u. C. W. Stephens, DBP 1107399 (28. Febr. 1958), du Pont; Chem. Abstr. 56, 6168g (1962); US-Pat. 3068188 (11. Dez. 1962); Chem. Abstr. 58, 5855c (1963).

[117] H. v. Loosen, DBP 1085645 (6. Mai 1959) u. 1110816 (4. Febr. 1960), Zimmer AG.; Chem. Abstr. 56, 4993f, 2600e (1962).

[118] W. Wehr u. K. Wollmann, DBP 1207040 (29. Sept. 1961), Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG.; Chem. Abstr. 64, 9883d (1966).

[119] H. Nagao u. T. Tanabe, Japan. Pat. 6306 (16. Aug. 1957), Teikoku Rayon Co.; Chem. Abstr. 52, 17745a (1958).

[120] M. Takahashi, Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers) 19, 16 (1962); Chem. Abstr. 57, 12696b (1962).

[121] M. Naito, M. Katayama u. K. Nakano, Japan. Pat. 6910 (11. Aug. 1959), Nitto Spinning Co.; Chem. Abstr. 54, 2775d (1960).

[122] D. J. Lyman, US-Pat. 3006715 (18. Okt. 1957), du Pont; Chem. Abstr. 56, 7539d (1962).

[123] K. Miyamichi u. M. Katayama, Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers) 17, 672, 675 (1960); Chem. Abstr. 55, 24090c (1961).

[124] R. Naito, Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers) 15, 597 (1958); Chem. Abstr. 54, 16113i (1960).

[125] M. Negishi, S. Yanagibori, K. Yoshida u. M. Shiraishi, Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers) 14, 239 (1957); Chem. Abstr. 52, 44h (1958).

Lösungsmittelgemisch aus DMSO und Aromaten in den Verhältnissen 25:75 bis 40:60 bewährt^[126]. Gute Lösungseigenschaften hat DMSO auch für Polyvinylfluorid^[127, 128] und Polyacrolein^[129].

Eines der überraschendsten Ergebnisse für die Kunststoffindustrie war schließlich die ausgezeichnete Löslichkeit des Polyglykolterephthalats, die ein Verspinnen aus DMSO/Wasser ermöglicht^[5].

4. Ausnutzung des Lösungsvermögens für Trennungen

Das selektive Lösungsvermögen des DMSO eröffnet hervorragende Möglichkeiten für Trennungen. A. Waksmandzki und Mitarbeiter haben die Phasengleichgewichte und Verteilungskoeffizienten flüssiger ternärer Systeme aus DMSO, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Hexan^[130], Heptan^[131] sowie Octan^[132] bestimmt: DMSO hat über einen weiten Konzentrationsbereich ein gutes selektives Lösungsvermögen für Aromaten.

Die Extraktionsbedingungen werden um so günstiger, je höher die Molekulargewichte der z. B. in Benzinfraktionen vorliegenden aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe sind. Insbesondere hat eine Mischung aus DMSO mit 10% Wasser ein sehr selektives Lösungsvermögen^[133, 134]. So lassen sich bei 25 °C Benzol (mit einem $F_p = 5,5-5,6$ °C), Toluol und Xylol mit weniger als einem Prozent an aliphatischen Kohlenwasserstoffen extrahieren. Beispielsweise kann man aus einem Reformat ($K_p = 65-180$ °C) mit 40-64% Aromaten bei einem Aliphatengehalt von weniger als 3% im Extrakt bis zu 96,2% der Aromaten entfernen^[135]. Diene beeinflussen diese Selektivität nicht^[136].

Ebenso glatt werden Naphthalin-Kohlenwasserstoffe aus nichtnaphthalinischen Kohlenwasserstoffen (Tetralin, Alkylbenzole)^[137] und Schwefelverbindungen aus Petroleumfraktionen entfernt^[138]. Aus dem Anthracenöl lassen sich mit DMSO das leichtlösliche Phenanthren und Carbazol vom schwerlöslichen Anthracen (95-proz. Reinheit nach zwei Extraktionsstu-

[126] G. P. Roeser, US-Pat. 3109828 (30. Dez. 1959), Mobil Finishes Co.; Chem. Abstr. 60, 1937b (1964).

[127] R. S. Prengle u. R. L. Richards, US-Pat. 3139470 (3. Mai 1963), du Pont; Chem. Abstr. 61, 7203c (1964).

[128] Brit. Pat. 862853 (15. März 1961), du Pont; Chem. Abstr. 55, 17098g (1961).

[129] R. Hank, DBP 1172041 (21. April 1960), Deutsche Dunlop Gummi Co.; Chem. Abstr. 61, 7194d (1964).

[130] A. Waksmandzki, K. Stelmach u. T. Wolski, Przemysl chem. 43, 194 (1964); Chem. Abstr. 61, 3735c (1964).

[131] A. Waksmandzki, K. Stelmach u. T. Wolski, Przemysl chem. 43, 445 (1964); Chem. Abstr. 61, 11379f (1964).

[132] A. Waksmandzki, T. Wolski, K. Stelmach u. K. Jurkiewicz, Przemysl chem. 43, 548 (1964); Chem. Abstr. 62, 7166d (1965).

[133] B. Choffe, C. Raimbault, F. P. Navarre u. M. Lucas, Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner 45, 188 (1966); Chem. Abstr. 65, 3631c (1966).

[134] Franz. Pat. 1407134 (15. Juni 1964), Societe d'Hydrocarbures de Saint-Denis; Chem. Abstr. 65, 3788d (1966).

[135] J. Lautier, J. Durandet, C. Raimbault u. M. Viguier, Rev. Inst. Franc. Petrole Ann. Combust. Liquides 20, 181 (1965); Chem. Abstr. 62, 11600c (1965).

[136] Niederl. Pat.-Anm. 6500705 (22. Juli 1965), Institut Français du Pétrole; Chem. Abstr. 64, 1887g (1966).

[137] E. C. Makin jr., US-Pat. 3005032 (19. Aug. 1957), Monsanto Chemical Co.; Chem. Abstr. 56, 15450a (1962).

[138] J. M. Ferrara, US-Pat. 3052626 (8. Juli 1960), Nalco Chemical Co.; Chem. Abstr. 58, 398b (1963).

fen) trennen^[5]. Durch Fällung mit Wasser wird aus DMSO-Lösungen von Terephthal- und Isophthalsäure reine Terephthalsäure abgeschieden^[5]. Ähnlich gut lassen sich auch die Dimethylester dieser Säuren trennen^[139].

Von weiteren technisch wichtigen Trennprozessen seien erwähnt: die Extraktion hochmolekularer Erdalkalisulfonate, wie sie bei der Sulfonierung von Schmierölen mit rauchender Schwefelsäure und Nachbehandlung mit Ba(OH)₂ oder Ca(OH)₂ entstehen^[140], die quantitative Trennung von Mono- und Dicarbonsäuren aus Montanwachsen mit DMSO/Heptan bei 90 °C^[141], die Extraktion wasserunlöslicher Alkohole aus dem Kohlenwasserstoff-Gemisch der Fischer-Tropsch-Synthese^[142] und die Abtrennung von Acetylen aus Kohlenwasserstoff-Pyrolyseprodukten^[143]. Die Absorptionsfähigkeit des DMSO für Acetylen kann durch Zusatz von Dioxan, Benzol oder Nitrobenzol verbessert werden^[144].

Monomerer Formaldehyd mit einem Wassergehalt von 3 bis 5% kann durch DMSO-Behandlung bei 70–100 °C getrocknet werden^[145]. Dabei vermag 1 g DMSO 0,05 g Wasser aufzunehmen; der Wassergehalt des Formaldehyds kann auf 0,1–0,01% herabgesetzt werden.

Von großer Bedeutung ist die Anwendung des DMSO zur partiellen Extraktion pflanzlicher Bestandteile. Bei einem durchschnittlichen DMSO-Holz-Verhältnis von 10:1 vermag DMSO bereits bei 25 °C Lignin (zu 90%) und bei 140 °C Lignin (zu 93%) sowie Pentosane (zu 87%) zu extrahieren^[146–148]. Für eine möglichst vollständige Entfernung des Lignins ist ein Zusatz von 0,2% Salz- oder Schwefelsäure nötig^[149]. Auch Natriumsulfid soll katalytische Eigenschaften haben^[150]. Das Lignin kann durch Wasserzusatz grob und gut filtrierbar abgeschieden und das DMSO durch fraktionierende Destillation zurückgewonnen werden. Der Hemicelluloseextrakt enthält einen hohen Prozentsatz der im Holz ursprünglich vorhandenen Acetyl- und Formylgruppen^[161].

DMSO lässt sich auch als selektives Fällungsmittel zur teilweisen Trennung der Hemicellulosen verwenden: Aus einem Extrakt delignierter Tannenholzcellulose mit 18-proz. Natronlauge werden in neutraler Lösung durch DMSO hauptsächlich die mannosehaltigen Polysaccharide gefällt^[161]. Aus den Extraktionsversuchen an Holzmehl haben sich auch Rückschlüsse auf die Struktur des Kohlehydrat-Lignin-Bindungszustandes ergeben^[151].

[139] Brit. Pat. 844957 (17. Aug. 1960), Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG.; Chem. Abstr. 55, 10395b (1961).

[140] M. Z. Fainman, US-Pat. 3154576 (17. Aug. 1960), Bray Oil Co.; Chem. Abstr. 61, 15919e (1964).

[141] G. Rammelberg u. N. Niepage, Fette, Seifen, Anstrichmittel 67, 916 (1965).

[142] P. N. Rylander, US-Pat. 2954392 (27. Sept. 1960), Standard Oil Co.; Chem. Abstr. 55, 5345g (1961).

[143] G. Rummert, US-Pat. 2909241 (20. Okt. 1959), Farbwerke Hoechst AG.; Chem. Abstr. 54, 3932f (1960).

[144] G. A. Wetterholm u. K. R. Fossan, Schwed. Pat. 169188 (3. Nov. 1959), Nitroglycerin Aktiebolaget; Chem. Abstr. 54, 17853a (1960).

[145] L. L. Wood, US-Pat. 3169840 (4. Nov. 1963), W. R. Grace & Co.; Chem. Abstr. 62, 10548c (1965).

[146] S. Hossain, Canad. Pat. 573329 (31. März 1959), Abitibi Power & Paper Co.; Chem. Abstr. 53, 17509e (1959).

[147] S. Hossain, Pulp Paper Mag. Canada 59, Nr. 8, 127 (1958); Chem. Abstr. 53, 2618a (1959).

[148] J. Doucet u. A. Robert, Papier, Carton Cellulose (Paris) 14, 91 (1965); Chem. Abstr. 64, 6882h (1966).

[149] I. B. D. Bogomolov u. O. P. Alekseeva, Izvest. vysšich učebnych Zavedenij, Lesn. Ž. 5, Nr. 5, 155 (1962); Chem. Abstr. 58, 7024c (1963).

[150] R. Borisek, Celuloza si Hirtie 14, 463 (1965); Chem. Abstr. 63, 15089g (1965).

[151] J. J. Lindberg, Paperi ja Puu 42, 193 (1960); Chem. Abstr. 54, 23317e (1960).

Die milde Extraktionswirkung des DMSO erlaubt die Isolierung von Glykogen aus Rattenleber in einer Form, die dem nativen Glykogen bisher am nächsten kommt^[152].

In einzelnen Fällen wurde DMSO als stationäre Phase bei papierchromatographischen Trennungen benutzt. Tropolon lassen sich auf einem mit Äthylendiamin-tetraessigsäure/DMSO imprägnierten Papier und Petroläther, Cyclohexan oder Isopropanol als mobile Phase gut und reproduzierbar trennen^[153]. Mit DMSO behandeltes Papier und Petroläther, Diäthyläther oder Di-isopropyläther als mobile Phase eignen sich zur Trennung von Zuckeracetaten, -alkoholen, -cyclotolen und -glykosiden^[154]. Diese Methode bietet besondere Vorteile gegenüber der konventionellen Papierchromatographie:

Die Wanderungsgeschwindigkeit hängt stark von der Struktur und wenig vom Molekulargewicht ab; in der D-Reihe wandern die α -Anomeren schneller als die β -Anomeren, und die 2,3,6-Tri-O-methyl-derivate von D-Glucose und D-Mannose, bisher nur schwer chromatographisch zu unterscheiden, lassen sich als Acetate trennen. Nach Untersuchungen von Soczewinski eignet sich DMSO als polare Phase zur papierchromatographischen Trennung von Naphthalolen^[155] und Dihydroxy-dibenzofuranen^[156].

DMSO ist ein hochselektives Lösungsmittel für die Gas-Flüssigkeitschromatographie. C₁–C₆-Kohlenwasserstoffe, auch Olefine, zeigen signifikante Unterschiede in den Retentionsvolumina auf einer mit 30% DMSO beladenen Säule aus Schamottepulver. So konnte eine Mischung aus 13 Paraffinen vom CH₄ bis n-Hexan nach 35 min vollständig getrennt werden^[157].

V. Reaktionen in Dimethylsulfoxid

Die Unterscheidung zwischen protonischen und aprotischen, dipolaren Lösungsmitteln hat sich vor allem bei der kinetischen Untersuchung der Lösungsmittelleffekte von S_N2-Reaktionen ergeben^[1,2]. So steigt die Reaktivität kleiner Anionen mit hoher Ladungsdichte beim Übergang von protonischen zu dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln um Faktoren von 10⁴ bis 10¹⁰^[1]. In protonischen Lösungsmitteln sind die kleinen Anionen wegen der Solvatation (über H-Brücken) weniger reaktiv, während sie in dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln „nackt“ und daher sehr reaktiv vorliegen. Bei großen Anionen mit geringer Ladungsdichte sind die Verhältnisse umgekehrt.

Die schlechte Solvatation der angreifenden Anionen und die gute Solvatation der Übergangszustände mit weit verteilten Ladungen äußern sich signifikant in der Verringerung der Aktivierungsenergie bimolekularer Reaktionen, die von ≥ 20 kcal/mol in protonischen Lösungsmitteln auf Werte zwischen 15 und 17 kcal/mol (und z. T. bis zu 13 kcal/mol) in dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln sinkt^[158]. Die Unterschiede der Aktivierungsentropie sind geringer, in dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln ist ΔS^\ddagger aber immer etwas kleiner.

[152] R. L. Whistler u. J. N. BeMiller, Arch. Biochem. Biophysics 98, 120 (1962).

[153] C. A. Wachtmeister u. B. Wickberg, Acta chem. scand. 12, 1335 (1958).

[154] B. Wickberg, Acta chem. scand. 12, 615 (1958).

[155] E. Soczewinski, Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim. 10, 635 (1962); Chem. Abstr. 58, 13102a (1963).

[156] E. Soczewinski u. C. A. Wachtmeister, J. Chromatogr. 7, 311 (1962).

[157] A. van der Wiel, Nature (London) 187, 142 (1960).

[158] J.-J. Delpuech, Tetrahedron Letters 1965, 2111.

Zwischen den beiden Lösungsmittelgruppen gibt es für die Kationensolvatation keine so ausgeprägten Unterschiede, da sie für ein bestimmtes Kation vor allem von der Elektronendonatorstärke des Solvens abhängt. Kleine Metallkationen werden aber in dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln besser solvatisiert als in protonischen^[31], da eine vorgelagerte Assoziatbildung die Solvatation unterstützt^[1, 31].

Das Postulat von *Hughes* und *Ingold* (vgl. [159]), daß bimolekulare Reaktionen mit stark polarisierten Übergangszuständen proportional zur Polarität des Solvens beschleunigt werden, gilt nur innerhalb jeder der beiden Lösungsmittelgruppen^[66, 160]. Im allgemeinen sind die Effekte beim Wechsel vom protonischen zum dipolaren aprotischen Lösungsmittel größer (z. B. größere Reaktionsgeschwindigkeiten in DMSO ($DK = 48,9$) als in Methanol ($DK = 33,6$)) oder sogar gegenläufig (größere Reaktionsgeschwindigkeiten in DMSO als in Wasser ($DK = 80,4$)).

Die Solvatationseffekte beeinflussen auch den Reaktionscharakter. S_N1 -Reaktionen werden durch dipolare, aprotische Lösungsmittel unterdrückt oder in das S_N2 -Gebiet verschoben^[1].

DMSO nimmt eine Sonderstellung in der Reihe der dipolaren, aprotischen Lösungsmittel ein. Die Betrachtung der polarisierten Bindungen z. B. von Dimethylformamid, Aceton oder Acetonitril lehrt, daß jeweils das partiell negative *und* positive Atom im Sinne der Theorie der „harten“ (unpolarisierbaren) und „weichen“ (polarisierbaren) Säuren und Basen^[60, 61] „hart“ ist, wogegen DMSO über ein partiell positives „weiches“ (Schwefel-)Atom verfügt. Als allgemeine Regel hat sich nun nach *R. G. Pearson*^[60] bewährt: „Harte“, d. h. schwer polarisierbare Säuren, verbinden sich besonders fest mit „harten“ Basen, und „weiche“, d. h. leicht polarisierbare Säuren, gehen besonders feste Bindungen mit „weichen“ Basen ein (s. auch Kap. III). Der „weiche“ Charakter des elektrophilen S-Atoms und die schwache CH-Acidität lassen daher wenig Wechselwirkung zwischen DMSO und „harten“ Nucleophilen zu. Das „harte“ Sauerstoff-Atom des DMSO steckt die Grenzen seiner Anwendbarkeit als Lösungsmittel ab: „harte“ Elektrophile (reaktive Alkylhalogenide und Sulfonsäure-alkylester sowie Acylierungsmittel und Mineralsäuren) reagieren mit DMSO. Demnach erstreckt sich die Anwendbarkeit des DMSO als Lösungsmittel auf schwach elektrophile Reagenzien und auf starke Basen und Nucleophile.

1. Die Aktivierung von OH-, NH- und CH-Bindungen

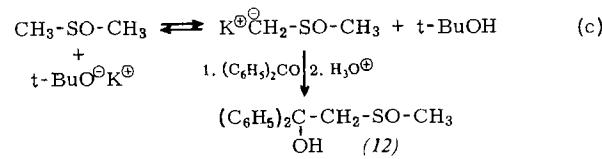
Die für Alkohole bekannten pK_s -Werte von 16–18 gelten nur in Lösungen hydroxygruppenhaltiger Solventien. Mit zunehmendem Gehalt an DMSO steigen die pK_s -Werte von n- und tert.-Butanol bis zu einem Grenzwert von etwa 30^[83, 161]. Das heißt, in reinem DMSO sind Alkoholate 10¹²- bis 10¹⁴-mal basischer

[159] C. K. Ingold: *Structur and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953, S. 345.

[160] C. A. Kingsbury, *J. org. Chemistry* 29, 3262 (1964).

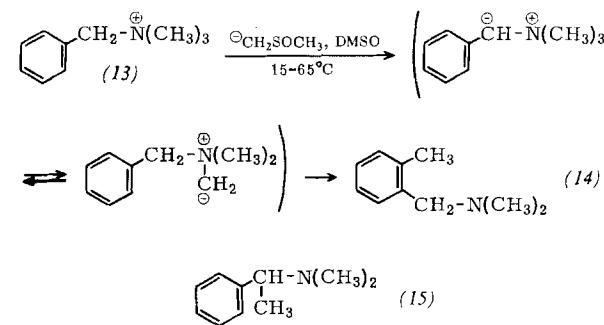
[161] A. Ledwith u. N. McFarlane, *Proc. chem. Soc.* 1964, 108.

als in Alkohol. (Das gilt allerdings nur für die Kalium- und Caesiumalkoholate, während Lithium- und Natriumalkoholate durch Ionenpaarbildung schwächer basisch sind.) Die mit dem Kalium-tert.-butylat im Gleichgewicht stehende Menge Methylsulfinylcarbanion (Gl. (c)) kann quantitativ als Benzophenon-Addukt (12) abgefangen werden^[161].



Die Lösung von Kalium-tert.-butylat in DMSO gehört zu den basischsten Systemen der organischen Chemie. Sie ist dem Na-Methylsulfinyl-carbanion ($\text{Na}^{\oplus}\overset{\ominus}{\text{CH}_2}-\text{SO}-\text{CH}_3$)^[162] gleichwertig und wird nur noch vom $\text{K}^{\oplus}\overset{\ominus}{\text{CH}_2}-\text{SO}-\text{CH}_3$ übertroffen. Diese Basensysteme in DMSO haben daher wichtige Anwendungen zur Deprotonierung schwach CH-acider Verbindungen, z. B. Triphenylmethan^[83], Phosphoniumsalzen (Wittig-Reaktion)^[163], Sulfoxonium- und Sulfoniumsalzen^[164] sowie Sulfonen^[162] gefunden.

Als spezifisches Deprotonierungsmittel wirkt das Methylsulfinylcarbanion bei der Sommelet-Umlagerung von Benzyl-trimethyl-ammonium-Salzen (13) zu (2-Methylbenzyl)dimethylamin (14) (85 %, ohne Isomere). Andere Basen, ausgenommen Alkaliameide in flüssigem Ammoniak, sind weniger selektiv: Mit Butyllithium entstehen 35–45 % (14) neben 21–30 % (15) (Stevens-Verschiebung), Phenyllithium führt überwiegend zu (15), und Natriumhydrid hat keinen Einfluß^[164a].



In Gegenwart von Na^{\oplus} wird die Basizität des Alkoholat-Ions durch Ionenpaarbildung mit dem Natrium-Ion geschwächt. Dadurch wird es möglich, Alkohole mit dem $\text{Na}^{\oplus}\overset{\ominus}{\text{CH}_2}-\text{SO}-\text{CH}_3$ -Reagens und Triphenylmethan als Indikator zu titrieren^[165]. Die Titration von Aminsalzen mit Kaliummethyllat oder Tetrabutyl-

[162] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 866 (1962); 87, 1345 (1965).

[163] G. Greenwald, M. Chaykovsky u. E. J. Corey, *J. org. Chemistry* 28, 1128 (1963).

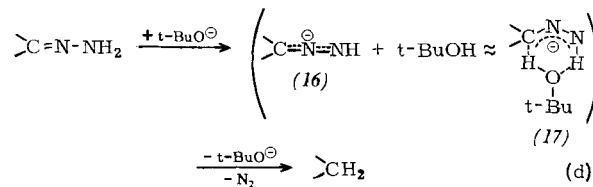
[164] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1353 (1965).

[164a] K. P. Klein u. C. R. Hauser, *J. org. Chemistry* 31, 4276 (1966).

[165] G. G. Price u. M. C. Whiting, *Chem. and Ind.* 1963, 775.

ammonium-hydroxid gibt in DMSO besonders scharfe Endpunkte^[166].

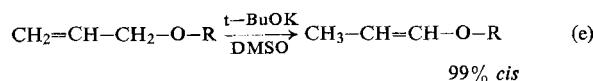
Gegenüber den konventionellen Bedingungen (mehrstündiges Erhitzen auf etwa 200 °C) bringt die Umsetzung von Keton- und Aldehydhydrazen mit dem K-tert.-Butylat/DMSO-System eine starke Beschleunigung der Wolff-Kishner-Reaktion (0,5–1 Std., Raumtemperatur)^[167]. Zur Unterdrückung der bis zu 25% konkurrierenden Azinbildung empfiehlt es sich, die Reaktionszeit auf etwa 8 Std. zu verlängern. Die Ausbeuten an Kohlenwasserstoff betragen dann 60 bis 90%. Die Kinetik der Reaktion läßt erkennen^[168], daß primär aus Alkoholat und Hydrazon ein Hydrazon-Anion (16) gebildet wird, dessen Isomerisierung in einem dichten, durch DMSO solvatisierten Komplex [wahrscheinlich (17)] der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Gl. (d)).



2. tert.-Butylat-katalysierte Olefinisomerisierungen, Stereoisomerisierungen und H-D-T-Austauschreaktionen

Die Lösung von Kalium-tert.-butylat in DMSO ist ein ausgezeichnetes Medium zur anionischen Aktivierung von α -CH-Bindungen in Äthern^[169], Thioäthern^[170], Olefinen^[171] und Alkylaromaten^[172]. Hohe Basizität und gutes Lösungsvermögen wirken hierbei in gleicher Richtung. Die Mischungen sind stets homogen, leicht zu handhaben und zu reproduzieren und schon dadurch den Natriumalkylen oder Alkaliamiden in flüssigem Ammoniak überlegen^[173].

Die durch Kalium-tert.-butylat katalysierte Umlagerung von Allyläthern zu Enoläthern (Gl. (e)) verläuft in DMSO 10⁵-mal schneller als in 1,2-Dimethoxyäthan/t-BuOH^[169].



[166] K. K. Barnes u. Ch. K. Mann, *Analytic. Chem.* 36, 2502 (1964).

[167] D. J. Cram, M. R. V. Sahyun u. G. R. Knox, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1734 (1962).

[168] H. H. Szmant u. M. N. Román, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4034 (1966).

[169] C. C. Price u. W. H. Snyder, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1773 (1961).

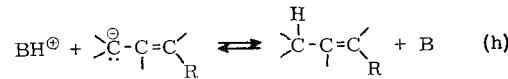
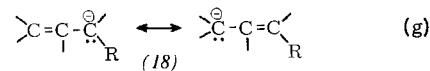
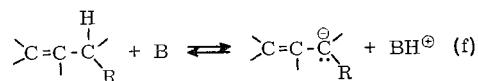
[170] C. C. Price u. J. R. Sowa, 150. Meeting Amer. chem. Soc., 35 S (1965).

[171] A. Schriesheim, J. E. Hofmann u. C. A. Rowe jr., *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3731 (1961).

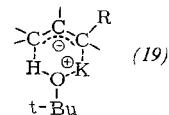
[172] D. J. Cram, C. A. Kingsbury u. B. Rickborn, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3688 (1961).

[173] A. Schriesheim u. C. A. Rowe jr., *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3160 (1962).

Auch einfache Olefine (Butene, Pentene, Hexene) lassen sich nach Schriesheim und Mitarbeitern^[171, 173, 174] mit Kalium-tert.-butylat in DMSO in gut meßbarer Geschwindigkeit isomerisieren (Gl. (f)–(h))^[171, 173 bis 176].



Die Geschwindigkeiten und Aktivierungsparameter der Isomerisierungen hängen sehr von der Natur des Restes R ab: Phenyl \approx Vinyl \gg Methyl $>$ Isopropyl $>$ tert.-Butyl^[175]. Methylen-cyclobutan isomerisiert schneller als Methylen-cyclohexan^[176]. Daraus und aus dem deutlichen primären Isotopieeffekt ($k_H/k_D = 4,4$ bei 55 °C) der Isomerisierung von 1-Penten und Perdeutero-1-penten^[174] geht hervor, daß die Deprotonierung und die Bildung eines planaren, mesomeren Allylanions (18) im Übergangszustand geschwindigkeitsbestimmend ist. Die stark negative Aktivierungs-entropie ($\Delta S^\ddagger < -20 \text{ cal}\cdot\text{grad}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) und der Befund, daß die Isomerisierung 16-mal schneller als der H-D-Austausch erfolgt^[174], weisen auf einen intramolekularen, cyclischen Übergangszustand (19) hin.



Die katalytische Wirkung von Lithium-, Natrium- und Kaliumalkoholaten auf den H-D-Austausch an optisch aktiven, durch Nitril-, Carbonsäureamid- und Estergruppen aktivierten CH-Bindungen wurde von Cram und Mitarbeitern^[177] in mehreren Lösungsmitteln gemessen. Die Austausch- und Racemisierungs-geschwindigkeiten sind gegenüber Methanol, tert.-Butanol und Äthylenglykol in DMSO um Faktoren von 10⁴ bis 10⁹ größer. In niedriger Konzentration (< 0,01–0,02 M) sind Li-, Na- und K-Methylat (90% DMSO, 10% CH₃OH) gleich wirksam. Bei höheren Konzentrationen macht sich der Abfall der katalytischen Aktivität durch Ionenpaarbildung zuerst beim Li-Methylat bemerkbar.

Der durch tert.-Butylat katalysierte H-D-Austausch optisch aktiver Verbindungen mit substituierten Benzylgruppen (2-Phenylbutan und 1-Phenyl-1-methoxyäthan)^[172] verläuft in DMSO \approx 10⁵-mal schneller als in tert.-Butanol oder Äthylenglykol. K-tert.-Butylat

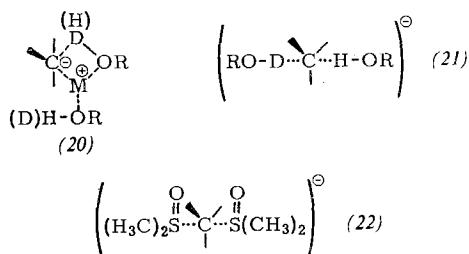
[174] S. Bank, C. A. Rowe jr. u. A. Schriesheim, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2115 (1963).

[175] A. Schriesheim, C. A. Rowe jr. u. L. Naslund, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2111 (1963).

[176] A. Schriesheim, R. J. Muller u. C. A. Rowe jr., *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3164 (1962).

[177] D. J. Cram, B. Rickborn, C. A. Kingsbury u. P. Haberfield, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3678 (1961).

ist 100-mal reaktiver als Na-tert.-Butylat. In Abwesenheit carbanionen-stabilisierender Substituenten (CN, CO_2R) hängt der sterische Verlauf stark vom Lösungsmittel ab: Retention in tert.-Butanol, überwiegend Inversion in Äthylenglykol, vollständige Racemisierung in DMSO. Die Stereospezifität wird auf eine „asymmetrische Solvatation“ des substituierten Benzylcarbanions für den Retentions- (20) und Inversionsfall (21) zurückgeführt. In DMSO bewirkt eine symmetrische Solvatation (22) des Benzylcarbanions Racemisierung. Der relativ niedrige Isotopieeffekt ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,7\text{--}3,0$) spricht für ein der Austauschreaktion vorgelagertes Gleichgewicht.



Nach Schriesheim^[178] läßt sich das Fehlen eines signifikanten primären D-T- und H-D-Isotopieeffektes für den Austausch zwischen $[\text{D}_3]\text{-}$ (und $[\text{T}_3]\text{-}$)Toluol und DMSO in Gegenwart äquimolarer Mengen K-tert.-Butylat dadurch erklären, daß nicht die Ionisierung der CH-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist; der vollständigen Ionisierung ist vielmehr ein dichter Komplex aus dem entstehenden Anion und dem dadurch gebildeten Alkohol vorgelagert (Gl. (i)), der zerfallen muß, bevor eine Wechselwirkung mit anderen Alkoholmolekülen oder dem Lösungsmittel stattfinden kann und dessen Konzentration und Stabilität die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Mit gut meßbarer Geschwindigkeit



keit verläuft auch der tert.-butylatkatalysierte H-D-Austausch am Thiophen, wobei die α -H-Atome bedeutend schneller als die β -H-Atome ausgetauscht werden^[179]. Im Diäthylsulfid lassen sich die α -H-Atome durch deuteriertes Natrium-methylsulfinyl-carbanion gegen D austauschen^[170].

3. Eliminierungen und Dehydratisierungen

a) in Abwesenheit von Basen

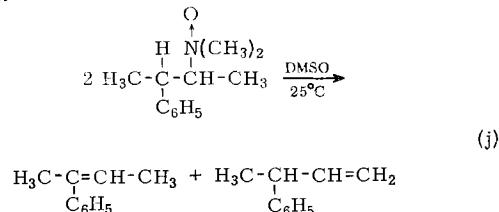
Hohe Polarität, geringe Nucleophilie und relativ große Basizität verleihen dem DMSO eine besondere Eignung als Lösungsmittel für Eliminierungsreaktionen. tert.-Alkylhalogenide, die zur Bildung intermediärer Carbonium-Ionen neigen, zerfallen in DMSO sehr leicht zum Olefin^[180]. Nucleophile Substitutionen am tert.-Butylrest sind in DMSO überhaupt nicht möglich^[11].

[178] A. Schriesheim, J. E. Hofmann u. R. E. Nickols, *Tetrahedron Letters* 1965, 1745.

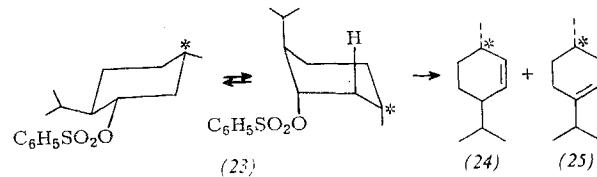
[179] I. O. Shapiro, A. G. Kamrad, Y. I. Ranneva u. A. I. Shatenshtain, *Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser.* 1964 (5) 535; *Chem. Abstr.* 62, 8955d (1965).

[180] K. Heinonen u. E. Tommila, *Suomen Kemistilehti B* 38, 9 (1965); *Chem. Abstr.* 62, 16003e (1965).

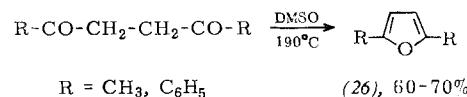
Cope-Eliminierungen (Gl. (j)) von tert.-Aminoxiden verlaufen bei 25 °C 10⁴mal schneller als in Wasser^[167], das den Aminoxidsauerstoff durch Solvatation deaktiviert.



Arylsulfonsäureester sekundärer Alkohole gehen bei sechsständigem Erwärmen auf 100 °C in einem 4- bis 8-molaren Überschuß an DMSO zu 80 % in Olefine über^[181]. Der 60- bis 70-proz. Anteil von (+)- Δ^3 -Menthens (25) am Alkengemisch aus (-)-Menthylbenzolsulfonat (23) spricht gegen eine E₂-Eliminierung, die ausschließlich (+)- Δ^2 -Menthens (24) ergeben müßte.

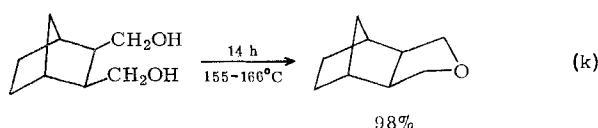


Sogar reine Alkohole (Benzylalkohole, sek. und tert. Alkohole, Aldole, 1,2- und 1,3-Diole) lassen sich in DMSO durch 8- bis 16-stdg. Erhitzen auf 160–185 °C dehydratisieren^[182, 183]. Durch Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure läßt sich die Ausbeute an Alkenen bis auf 90 % steigern. 1,2-Diole zeigen unter diesen Bedingungen zum Teil Pinakol-Umlagerung, 1,4-Diketone Dehydratisierung zu Furanderivaten (26).



Die Struktur der Alkohole, der katalytische Effekt der Schwefelsäure, die Pinakolumlagerung und der nicht-stereospezifische Verlauf der Dehydratisierung von *erythro*- und *threo*-1,2-Diphenyl-1-propanol (jeweils ca. 50 % *cis*- und 50 % *trans*-Methylstilben)^[182] sprechen für einen Mechanismus, an dem Carbonium-Ionen wesentlich beteiligt sind.

Erniedrigt man das Verhältnis DMSO:Alkohol von 4 bis 8:1 auf 1:3, so bilden sich zu über 50 % Äther und nur noch 30 % Alkene^[183]. Aber auch bei einem 12-fachen Überschuß von DMSO ist eine Ätherbildung (8–16 Std., 160 °C, 75–98 %) zu erreichen, und zwar mit 1,4-Diolen, die in stabile Tetrahydrofuranderivate übergehen. Gleichung (k) zeigt ein Beispiel, in dem sogar primäre Hydroxygruppen reagieren^[184].



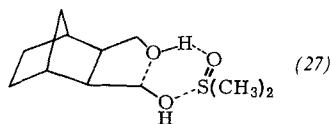
[181] H. R. Nace, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 5428 (1959).

[182] V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, *J. R. Livingston* u. J. A. Valicenti, *J. org. Chemistry* 27, 2377 (1962).

[183] V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, H. T. Hanson u. J. A. Valicenti, *J. org. Chemistry* 29, 123 (1964).

[184] B. T. Gillis u. P. E. Beck, *J. org. Chemistry* 28, 1388 (1963).

Diese Methode übertrifft alle anderen Verfahren zur Darstellung von Tetrahydrofuran-Derivaten. Zur Deutung des glatten Verlaufs wird der Übergangszustand (27) postuliert.

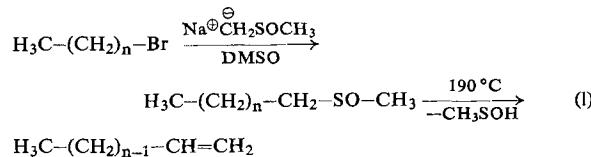


b) Eliminierungen und Dehydratisierungen in Gegenwart von Basen

Beim Lösungsmittelwechsel von Alkoholen zu DMSO werden Sulfonat- und Halogenid-Eliminierungen durch Basen ungefähr in gleichem Maße erleichtert wie die S_N2 -Reaktionen mit Nucleophilen beschleunigt werden. Alkoholat-katalysierte Eliminierungen aus Benzolsulfonaten prim. und sek. Alkohole, die in Alkohol oder Diglym (1,2-Bis(methoxy)äthan) bei 80–140 °C mehrere Tage erfordern, laufen in DMSO innerhalb von 30 min bei Raumtemperatur ab [185, 186], wobei aber mit der Eliminierung noch die Ätherbildung konkurriert. Die Sulfonate sek. Alkohole geben in Gegenwart von K-tert.-Butylat bis zu 80% Alken und wenig Äther, die Sulfonate prim. Alkohole 20 bis 25% Alken und 60–70% tert.-Butyläther [186]. Die Art des Sulfonatrestes hat fast keinen Einfluß auf Ausbeuten und Produktverteilung; Chloride weisen aber eine größere Eliminierungstendenz auf [185]. Fluorid ist in DMSO eine so starke Base, daß in seiner Gegenwart primäre Alkylhalogenide Olefine bilden [11].

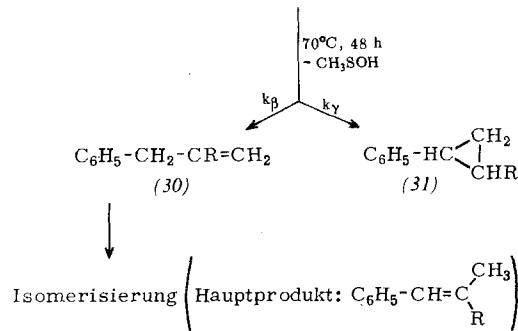
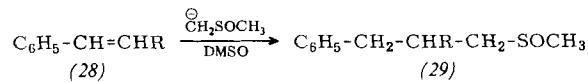
Es ist bemerkenswert, daß mit dem System K-tert.-Butylat/DMSO auch Verbindungen mit schlechten Abgangsgruppen der Eliminierung zugänglich werden [187, 188]. Die Leichtigkeit der Eliminierung aus Isopropylidenen nimmt in folgender Reihenfolge ab, wobei von der Nitroverbindung ab die Ausbeuten unter 10% liegen: $\text{Br}^\ominus \approx \text{RSO}_2^\ominus \approx \text{RSO}^\ominus > \text{NO}_3^\ominus > \text{SCN}^\ominus > \text{RS}^\ominus > \text{NO}_2^\ominus > \text{S}^{2\ominus} > \text{CN}^\ominus$. Die Reaktivität des tert.-Butylat-Ions fällt mit zunehmender Fähigkeit des Kations zur Ionenpaarbildung in der Reihe $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} \gg \text{Na} \gg \text{Li}$.

Die Eliminierung von RSO^\ominus aus Sulfoxiden bietet die Möglichkeit zur Herstellung von Olefinen mit terminaler Doppelbindung aus prim. Alkylbromiden nach (Gl. (l)) [189].



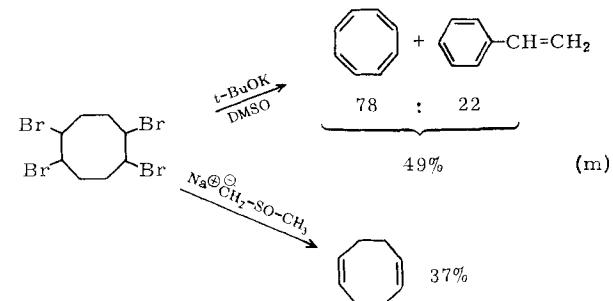
- [185] N. F. Wood u. F. C. Chang, *J. org. Chemistry* 30, 2054 (1965).
 [186] C. H. Snyder u. A. R. Soto, *J. org. Chemistry* 30, 673 (1965).
 [187] T. J. Wallace, J. E. Hofmann u. A. Schriesheim, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2739 (1963).
 [188] J. E. Hofmann, T. J. Wallace u. A. Schriesheim, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1561 (1964).
 [189] J. D. Entwistle u. R. A. W. Jonstone, *Chem. Commun.* 1965, 29.

3-Phenyl-2-alkyl-propylsulfoxide (29), die bei der Addition von Methylsulfinyl-carbanion an β -Alkylstyrole (28) entstehen, zeigen neben der β -Stellung zu Olefinen (30) auch γ -Eliminierungen zu Cyclopropanederivaten (31) [189a]. Die β -Eliminierung verläuft im wesentlichen nach dem E2- [188], die γ -Eliminierung nach dem E1cB-Mechanismus. Mit wachsender Größe von R steigt die Cyclopropanausbeute an [R = H: 0% (31), R = tert.-C₄H₉: 97% (31)], da die Ausbildung der für



die β -Eliminierung günstigen Konformation zunehmend erschwert wird. Kalium-methylsulfinyl-carbanion ist bezüglich der Bildung von (30) und (31) weniger selektiv als die schwächer basische Natriumverbindung.

Das System K-tert.-Butylat/DMSO ist für Dehydrohalogenierungen besser geeignet als das Na-Methylsulfinylcarbanion [190], welches auf vicinale Dibromide nur enthalogenierend wirkt (siehe z. B. Gl. (m)).



Ein prägnantes Beispiel für die hohe Basizität des Systems K-tert.-Butylat/DMSO ist die Bildung von 1,2-Cyclohexadien aus 1-Bromcyclohexen (Gl. (n)) [191, 192], die durch Abfangen mit 1,3-Diphenyl-benzofuran sowie durch Dimerisierung nachgewiesen wurde.

Die Eliminierungsrichtung beim 2-Butyl- und 2-Pentyltosylat wird in der Reihe $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} < \text{DMSO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} < \text{DMSO}/t\text{-BuOK}$ zunehmend von der Saytzeff- zur Hofmann-

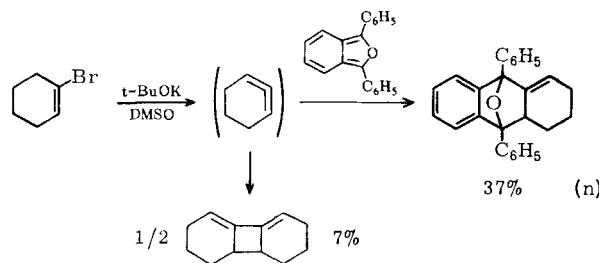
[189a] R. Baker u. M. J. Spille, *Chem. Commun.* 1966, 757.

[190] C. G. Cardenas, A. N. Khafaji, C. L. Osborn u. P. D. Gardner, *Chem. and Ind.* 1965, 345.

[191] G. Wittig u. P. Fritze, *Angew. Chem.* 78, 905 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 846 (1966).

[192] Vgl. auch A. T. Bottini u. W. Scheer, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5802 (1965).

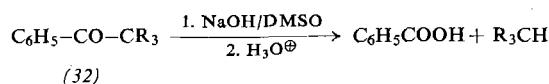
Orientierung verschoben^[193]. Ein solcher Wechsel der Produktverhältnisse (2-Alken:1-Alken), der nur durch die Variation des Lösungsmittels und der Basenstärke gesteuert wird, war bisher nicht bekannt. Nach Ansicht von *Froemsdorf* und *McCain*^[193] spricht dies für einen Übergangszustand, der zum Carbanionen-Eliminierungsmechanismus E1cB^[194] neigt, in dem also die CH-Bindung einen größeren Anteil an



Heterolyse aufweist als die C–X-Bindung. Das Fehlen eines H–T-Austausches in β-Stellung zur Abgangsgruppe und die gegenüber einer primären CH-Bindung bevorzugte Deprotonierung einer sek. CH-Bindung sprechen allerdings für eine synchrone E2-Eliminierung von R–SO[⊖] aus Sulfoxiden mit Hilfe des Kalium-t.-butylat/DMSO-Systems^[188].

4. Nucleophile Substitutionen, Kondensationen und Additionen

Alle Umsetzungen zwischen Elektrophilen, die mit DMSO nicht reagieren, und Nucleophilen, die in protonischen Lösungsmitteln besser als in DMSO solvatisiert sind, werden in DMSO-Lösungen beschleunigt. Dabei sind Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber protonischen Lösungsmitteln um Faktoren von 10⁶ keine Seltenheit. Die Reaktionen verlaufen streng bimolekular. Lithium- oder Natrium-Ionen verringern auch hier durch Ionenpaarbildung die Reaktionsgeschwindigkeit. Parallel mit dem Anwachsen der Basizität des Hydroxidions und der Alkoholate (s. Abschnitt V, 1) wird auch ihre Nucleophilie erhöht, so daß z. B. sterisch stark gehinderte Ester^[195] und Epoxide^[196] durch Alkalihydroxide/DMSO leicht verseift werden. Sogar nicht enolisierbare Ketone [z. B. (32)] lassen sich spalten^[197].



Die ambidenten Phenolat-Ionen werden in DMSO ausschließlich am Sauerstoffatom alkyliert, während die „selektive Solvatisierung“ des Phenolat-O-Atoms in protonischen Lösungsmitteln eine teilweise C-Alkylierung zuläßt, deren Anteil mit zuneh-

[193] D. H. *Froemsdorf* u. M. E. *McCain*, J. Amer. chem. Soc. 87, 3983; 3984 (1965).

[194] J. F. *Bunnett*, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 225 (1962).

[195] W. *Roberts* u. M. C. *Whiting*, J. chem. Soc. (London) 1965, 1290; F. C. *Chang* u. N. F. *Wood*, Tetrahedron Letters 1964, 2969.

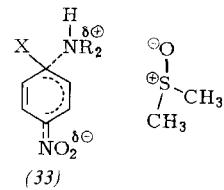
[196] G. *Berti*, B. *Macchia* u. F. *Macchia*, Tetrahedron Letters 1965, 3421.

[197] P. G. *Gassmann* u. F. V. *Zalar*, Tetrahedron Letters 1964, 3031.

mender Protonendonator-Wirkung in der Reihe C₂H₅OH < CH₃OH < H₂O < F₃C–CH₂OH ansteigt^[198, 199].

Alkylcyanate (R–O–C≡N) können als potentiell ambidente elektrophile Verbindungen von Nucleophilen sowohl am Alkyl- als auch am Nitrilkohlenstoffatom angegriffen werden. Die Angriffsrichtung ist von der Art des Nucleophils abhängig, wird aber stark durch den Lösungsmitteleinfluß gesteuert. In DMSO finden bevorzugt Alkylierungen statt (Beispiele s. Tabelle 8), vermutlich deshalb, weil durch die Assoziation mit DMSO [gemäß (31)] der Angriff an der Nitrilgruppe erschwert wird^[198a].

Auch nucleophile Substitutionen an Aromaten werden durch DMSO beschleunigt. 4-Nitrofluorbenzol reagiert mit Piperidin in DMSO 5·10³-mal schneller als in Benzol. Bereits ein 11-proz. Zusatz von DMSO erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 400^[213]. Entscheidend für die Reaktionsbeschleunigung ist wieder die Fähigkeit des DMSO zur spezifischen Solvatation des Übergangszustandes (33)^[199a],



aber auch eine Polarisierung des Substrats, wie dies von *Kingsbury*^[160] vorgeschlagen worden ist, mag eine gewisse Rolle spielen.

In Tabelle 8 sind die bisher untersuchten Typen nucleophiler Substitutionsreaktionen und Kondensatio-

nens zusammengestellt.
Das Lösungsmittel DMSO bietet dabei folgende präparative Vorteile: homogenes Reaktionsmedium, hohe Ausbeuten (≥ 80%), relativ niedrige Temperaturen (meistens Raumtemperatur) und kürzere Reaktionsdauer (1/2–6 Std.).

5. Basenkatalysierte Oxidationen

DMSO wird in Gegenwart von Alkoholaten durch Sauerstoff zu Dimethylsulfon und Methansulfonsäure oxidiert. Eine Mischung aus 80 Vol.-% DMSO und 20 Vol.-% tert.-Butanol ist in Gegenwart von K-tert.-Butylat (oder Tetramethylammonium-tert.-butylat) aber bei Raumtemperatur gegenüber Sauerstoff stabil und im Vergleich zu anderen Lösungsmittelkombinationen für basenkatalysierte Oxidationen mit Sauer-

[198] N. *Kornblum*, R. *Seltzer* u. P. *Haberfield*, J. Amer. chem. Soc. 85, 1148 (1963).

[198a] D. *Martin*, A. *Weise*, H.-J. *Niclas* u. S. *Rackow*, Chem. Ber., in Vorbereitung.

[199] N. *Kornblum*, P. J. *Berrigan* u. W. J. *le Noble*, J. Amer. chem. Soc. 85, 1141 (1963).

[199a] C. F. *Bernasconi*, M. *Kaufmann* u. H. *Zollinger*, Helv. chim. Acta 49, 2563 (1966).

Tabelle 8. Nucleophile Substitutionen sowie Kondensationen und Additionen in Dimethylsulfoxid.

| Nucleophile Substitutionen | Lit. | Kondensationen und Additionen | Lit. |
|--|-------------|--|----------|
| Cyclo-R-Cl + $^{36}\text{Cl}^\ominus$ | [200] | R-N=O + R'NH ₂ [c] | [216a] |
| R-X [a] + AtO $^\ominus$ | [198, 198a] | Ar-CHO + CH ₂ R' ₂ [c] | [216a,b] |
| R-X + RO $^\ominus$ | [1, 198a] | H-CHO + CH ₂ R' ₂ [d] | [217] |
| R-X + NO ₂ $^\ominus$ | [201] | Claisenkondensation [c] | [218] |
| R-X + OCN $^\ominus$ | [202] | Dieckmann- [c] und Thorpe-Kondensationen [c] | [219] |
| R-X + SCN $^\ominus$ | [198a, 203] | | |
| R-X + N ₃ $^\ominus$ | [198a] | | |
| R-X + J $^\ominus$ | [198a] | | |
| R-X + NO ₃ $^\ominus$ | [198a] | | |
| R-X + RCOO $^\ominus$ | [198a] | | |
| R-X + CN $^\ominus$ | [198a, 204] | | |
| R-X + S ₂ O ₃ $^{2-}$ | [205] | Carbonylolefinierung nach Wittig (einstufig aus Phosphoniumsalzen, Aldehyden und DBN [e]) | [219a] |
| R-X + NR ₃ | [206] | Peptidpolykondensationen | [220] |
| R-X + H ₂ N-Ar | [207] | Sulfonamid-Addition an CS ₂ | [221] |
| R-X + Pyrrol | [208] | Mercaptan-Addition an Isocyanate | [222] |
| R-X + $^\ominus\text{CR}'(\text{CO}_2\text{R}'')_2$ | [209] | Trimerisierung von Arylisocyanaten [f] | [223] |
| R-X + $^\ominus\text{CH}(\text{CN})_2, \text{CH}(\text{COR}')_2$ | [210] | Bromhydrinsynthese (durch Umsetzung von Olefinen mit NBS [g]/Wasser) | [223a] |
| Ar-Br + t-BuO $^\ominus$ | [211] | | |
| O ₂ N-Ar-X + F $^\ominus$ | [212] | | |
| O ₂ N-Ar-X + Piperidin | [213] | | |
| (O ₂ N) ₂ -Ar-X + Piperidin | [199a] | | |
| O ₂ N-Ar-X + N ₃ $^\ominus$ | [2] | | |
| R-Br + Na $^\oplus\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_3$ | [189] | | |
| HCl [b] + R ₂ Hg | [214] | | |
| R-CO ₂ R' + OH $^\ominus$ (t-BuO $^\ominus$) | [195] | | |
| R-SO ₂ R' + t-BuO $^\ominus$, CH ₃ O $^\ominus$ | [215] | | |
| Epoxide + OH $^\ominus$ (H ₃ O $^\oplus$) | [196] | | |

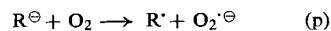
[a] R = prim. oder sek. Alkylrest, X = F, Cl, Br, J, Sulfonat, Cyanat; [b] H $^\oplus$ -Angriff nicht geschwindigkeitsbestimmend; ein cyclischer Vierring-Übergangszustand wird postuliert; [c] in Gegenwart von t-BuOK; [d] in Gegenwart von C₂H₅ONa; [e] 1,5-Diaza-bicyclo[4.3.0]non-5-en; [f] katalysiert durch Benzyl-trimethylammonium-hydroxid; [g] N-Bromsuccinimid.

stoff und allgemein für Elektronentransfer-Reaktionen hervorragend geeignet [224].

Die Oxidation von Triphenylmethan erfolgt unter diesen Bedingungen mit der gleichen Geschwindigkeit wie der H-D-Austausch des α -Deuteriotriphenylmethans [216a]. Daraus geht hervor, daß die Ionisierung der CH-Bindung (Gl. (o)) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Das intermediär auftretende Carbanion reagiert nun bevorzugt mit dem Sauerstoff zu

- [200] H. Elias u. S. Krutzik, Chem. Ber. 99, 1026 (1966).
- [201] N. Kornblum u. J. W. Powers, J. org. Chemistry 22, 455 (1957).
- [202] B. L. Phillips u. P. A. Argabright, J. heterocyclic Chem. 3, 84 (1966).
- [203] S. Yoneda, I. Morishima, K. Fukui u. Z. Yoshida, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi) 68, 1074 (1965); Chem. Abstr. 63, 17873b (1965); D. Martin u. W. Mücke, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 6, 362 (1964).
- [204] a) L. Friedman u. H. Shechter, J. org. Chemistry 25, 877 (1960); b) R. A. Smiley u. C. Arnold, ibid. 25, 257 (1960).
- [205] R. Fuchs u. A. Nisbet, J. Amer. chem. Soc. 81, 2371 (1959).
- [206] E. Tommila u. L. Hämäläinen, Acta chem. scand. 17, 1985 (1963).
- [207] T. L. Fletcher u. Hsi-Lung Pan, J. org. Chemistry 24, 141 (1959).
- [208] C. F. Hobbs, C. McMillin, E. P. Papadopoulos u. C. A. Van der Werf, J. Amer. chem. Soc. 84, 43 (1962).
- [209] H. E. Zaugg, B. W. Horrom u. S. Borgwardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 2895 (1960).
- [210] J. J. Bloomfield, J. org. Chemistry 26, 4112 (1961).
- [211] D. J. Cram, B. Rickborn u. G. R. Knox, J. Amer. chem. Soc. 82, 6412 (1960).
- [212] G. C. Finger u. C. W. Kruse, J. Amer. chem. Soc. 78, 6034 (1956).
- [213] H. Suhr, Ber. Bunsenges. 67, 893 (1963); Chem. Ber. 97, 3277 (1964).
- [214] R. E. Dessy, G. F. Reynolds u. Jin-Young Kim, J. Amer. chem. Soc. 81, 2683 (1959).

einem Radikal weiter (Gl. (p)), woran sich je nach Substrat verschiedene radikalische Teilschritte bis zum fertigen Oxidationsprodukt anschließen [224].



Die Methode ist sehr leistungsfähig, erlaubt das Arbeiten bei Raumtemperatur und zeichnet sich durch relativ große Reaktionsgeschwindigkeit aus. Bis auf Alkane, einfache Alkene (Cyclohexen) und einfache Alkylaromataten (Toluol) sind viele Verbindungen dieser Oxidation zugänglich: So lassen sich z. B. Diaryl-

- [215] F. C. Chang, Tetrahedron Letters 1964, 305; E. D. M. Eades, D. H. Ball u. L. Long jr., J. org. Chemistry 31, 1159 (1966).
- [216] a) G. A. Russell, E. G. Janzen, H.-D. Becker u. F. J. Smentowski, J. Amer. chem. Soc. 84, 2652 (1962); b) G. A. Russell u. H.-D. Becker, ibid. 85, 3406 (1963).
- [217] G. Schwenker, W. Prennitzell, U. Gassner u. R. Gerber, Chem. Ber. 99, 2407 (1966).
- [218] J. J. Bloomfield, J. org. Chemistry 27, 2742 (1962).
- [219] J. J. Bloomfield u. P. V. Fennessey, Tetrahedron Letters 1964, 2273.
- [219a] H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966).
- [220] S. M. Bloom, S. K. Dasgupta, R. P. Patel u. E. R. Blout, J. Amer. chem. Soc. 88, 2035 (1966).
- [221] R. Gompper u. W. Hägele, Chem. Ber. 99, 2885 (1966).
- [222] E. Dyer, J. F. Glenn u. E. G. Lendrat, J. org. Chemistry 26, 2919 (1961).
- [223] L. Nicholas u. G. T. Gmitter, J. cellular Plastics 1, 85 (1965); Chem. Abstr. 62, 5395a (1965).
- [223a] D. R. Dalton, J. B. Hendrickson u. D. Jones, Chem. Commun. 1966, 591.
- [224] Zusammenfassung: G. A. Russell, E. G. Janzen, A. G. Bemis, E. J. Geels, A. J. Moye, S. Make u. E. T. Strom: Oxidation of Hydrocarbons in Basic Solution in: Advances in Chemistry Series 51, 112 (1965).

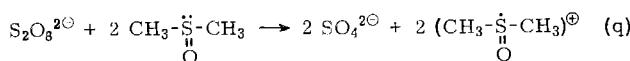
methane in Ketone, Triaryl methane in Alkohole, Ketone in Carbonsäuren, Nitroalkane in Ketone und Aniline in Azobenzole überführen.

6. Polymerisationen

Die Bedeutung des DMSO in der Polyacrylnitrilfaserproduktion [225] wurde durch die Beobachtung erhöht, daß man nicht nur Polyacrylnitril aus einer DMSO-Lösung verspinnen kann, sondern daß es auch als Lösungsmittel für die Acrylnitrilpolymerisation verwendbar ist. Die Lösungspolymerisation in DMSO läßt sich technisch wesentlich einfacher beherrschen als die Emulsionspolymerisation; überdies tritt kein Kettenabbruch wie bei Verwendung von Dimethylformamid auf.

So kann man Acrylnitril auch im Gemisch mit copolymerisierbaren Monomeren in Gegenwart geeigneter Katalysatoren und Regler in DMSO bereits unterhalb 80 °C in kurzen Zeiten polymerisieren. Die Ausbeute an Polymerisat beträgt über 70%, läßt sich aber auch so einstellen, daß direkt zum Verspinnen geeignete Lösungen mit ca. 20% Polymerem (Molekulargewichte 42000–64000) erhalten werden.

Die technisch wichtige Acrylnitrilpolymerisation ist kinetisch und mechanistisch in allen Einzelheiten untersucht [226, 227]. Der Kettenstart bei der mit Ammoniumperoxodisulfat ausgelösten radikalischen Polymerisation verläuft nach Gl. (q).



Bei 30 °C betragen die Übertragungskonstanten auf das Lösungsmittel und das Monomere 4,7·10⁻⁵ bzw. 1,5·10⁻⁴ [228]. Diese Werte liegen unter denen für andere Lösungsmittel. Die Aktivierungsenergie wurde zu $\approx 18,5$ (16,5 [229]) kcal/mol bestimmt [228]. Bei der mit Azodiisobutyronitril initiierten Polymerisation werden ebenfalls nur relativ schwach reaktive Radikale gebildet, so daß die Übertragungskonstante in der gleichen Größenordnung liegt (2,9·10⁻⁵) [4].

Bei der anionisch mit Methylsulfinylcarbanion ($\text{CH}_3-\text{SO}-\text{CH}_2^\ominus \text{Na}^\oplus$ oder Li^\oplus) gestarteten Acrylnitril- und Methacrylnitrilpolymerisation in DMSO erhält man im Gegensatz zur Reaktion in Dimethylformamid in quantitativer Ausbeute Polymere von

[225] C. W. Davis u. F. A. Ehlers, US-Pat. 2858290 (28. Okt. 1958), Dow Chemical Corp.; Chem. Abstr. 53, 4762i (1959); F. A. Ehlers u. D. R. Tommela, US-Pat. 2858288 (28. Okt. 1958), Dow Chemical Corp.; Chem. Abstr. 53, 5697i (1959); J. Farago, US-Pat. 3094502 (2. Dez. 1959), du Pont; Chem. Abstr. 59, 7704c (1963); Belg. Pat. 623220 (31. Jan. 1963), Union Rheinische Braunkohlenkraftstoff AG.; Chem. Abstr. 59, 6582h (1963); F. Reeder u. J. B. Smith, Brit. Pat. 928114 (12. Jan. 1961), Courtaulds Ltd.; Chem. Abstr. 59, 5320e (1963); W. Wehr u. P. Otto, DBP 1141458 (16. Aug. 1960), Union Rheinische Braunkohlenkraftstoff AG.; Chem. Abstr. 58, 6944b (1963); M. Watanabe u. H. Kiuchi, Japan. Pat. 22740 (25. Okt. 1963), Toyo Rayon Co.; Chem. Abstr. 60, 5693h (1964); V. S. Klimenkov, I. S. Dorokhina u. B. D. Bogomolov, UdSSR-Pat. 157104 (1. Dez. 1961); Chem. Abstr. 60, 5694c (1964).

[226] K. Miyamichi, A. Suzuki u. M. Katayama, J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi) 66, 100 (1963); Chem. Abstr. 59, 4037e (1963).

[227] E. F. T. White u. M. J. Zissell, J. Polymer Sci. A 1, 2189 (1963); Chem. Abstr. 59, 4038a (1963).

[228] H. Kitagawa, Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers) 20, 5 (1963); Chem. Abstr. 61, 1942e (1964).

[229] H. Kiuchi u. M. Watanabe, Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers) 21, 37, 43 (1964); Chem. Abstr. 61, 7107f (1964).

hohem Molekulargewicht [230]. Die Methylsulfinylcarbanionen-Katalysatoren sind von mittlerer Wirksamkeit und lassen die Polymerisation schnell und exotherm ablaufen. Auch bei der elektroinitiierten Polymerisation von Methacrylat wird in DMSO ein Polymeres mit einem höheren Molekulargewicht als in anderen Lösungsmitteln erhalten [231].

Zur radikalischen Polymerisation von Vinylacetat ist DMSO als Lösungsmittel ebenfalls bestens geeignet [232, 233]. Das in 95-proz. Ausbeute erhaltene Polyvinylacetat mit einem Polymerisationsgrad von 2960 kann in DMSO durch basenkatalysierte Hydrolyse vollständiger und einheitlicher als in Methanol zu einem in wässriger Lösung stabilen Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 1700) verseift werden. DMSO hat sich bei der γ -strahleninduzierten Ppropfpolymerisation von Styrol auf Amylose am besten von allen geprüften Lösungsmitteln bewährt. Wassermengen unter 1% beschleunigen den Ppropfprozeß [234].

Die Polymerisation von β -Propiolactamen in DMSO mit Butyllithium, Natriummethylat, KOH [235] oder Pyrrolidon [236] als Katalysatoren verläuft bereits bei Raumtemperatur schneller als im festen Zustand und liefert Polyamide in Ausbeuten bis zu 97%. Polyäther aus Kohlehydraten mit Epoxiden können in DMSO unter Alkalikatalyse erhalten werden [237]. Auch Dioxime lassen sich mit Diisocyanaten in DMSO unter Zusatz von Triäthylamin copolymerisieren [238].

Price und Carmelite haben die Kinetik der tert.-butylat-katalysierten Epoxidpolymerisation in DMSO untersucht [239]. Epoxyäthan polymerisiert leicht und in guten Ausbeuten zu einem hochmolekularen Polymeren (Molekulargewicht bis zu 43000). Epoxypropan (34) liefert unter den gleichen Bedingungen ein Polymeres mit einem maximalen Molekulargewicht von 1200, was im Vergleich zur Polymerisation ohne Kettenübertragung einem Verhältnis $k_p : k_{tr} = 20$ (Gl. (r)) entspricht. In weniger reaktiven Lösungsmitteln wie Äthern und Alkoholen beträgt $k_p : k_{tr} \approx 50$. Das bedeutet, daß in DMSO der Basenangriff unter Deprotonierung von (34) um den Faktor von $\approx 2,5$ begünstigt ist und eine häufigere Kettenübertragung bewirkt.

[230] M. J. Beneš, J. Peška u. J. Kříž, Collect. czechoslov. chem. Commun. 31, 2612 (1966).

[231] B. L. Funt u. K. C. Yu, J. Polymer Sci. 62, 359 (1962); Chem. Abstr. 60, 4253g (1964).

[232] K. Imai, U. Maeda u. M. Matsumoto, US-Pat. 3080350 (15. Juli 1959), Kurashiki Rayon Co. Ltd.; Chem. Abstr. 59, 8896a (1963).

[233] Brit. Pat. 887376 (15. Dez. 1959), Kurashiki Rayon Co. Ltd.; Chem. Abstr. 57, 1083d (1962).

[234] A. Mishina u. J. Nikuni, Nippon Nogeikagaku Kaishi (J. agricult. chem. Soc. Japan) 38, 372 (1964); Chem. Abstr. 63, 1893a (1965).

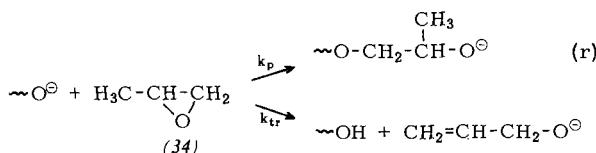
[235] T. Kodaira, H. Miyake, K. Hayashi u. S. Okamura, Bull. chem. Soc. Japan 38, 1788 (1965); Chem. Abstr. 64, 5219c (1966).

[236] Brit. Pat. 913645 (19. Dez. 1962), Farbwerke Hoechst AG.; Chem. Abstr. 58, 11484a (1963).

[237] R. P. Gentles, Brit. Pat. 864097 (29. März 1961), Imperial Chemical Ind. Ltd.; Chem. Abstr. 55, 18181c (1961).

[238] R. G. Parrish, US-Pat. 2994678 (1. Aug. 1961), du Pont; Chem. Abstr. 55, 27992c (1961).

[239] C. C. Price u. D. D. Carmelite, J. Amer. chem. Soc. 88, 4039 (1966).



DMSO selbst behindert das Kettenwachstum nicht, da es im Vergleich zu Epoxyäthan 10^4 - und verglichen mit Epoxypropan 10^3 -mal langsamer deprotoniert wird. Sulfoxid-Endgruppen waren daher in keinem Falle in den Polymeren nachzuweisen. 2-Methyl- und 2,3-Dimethyl-2,3-epoxybutan werden durch tert.-Butylat nicht polymerisiert, sondern in Allylalkohole überführt.

7. Reaktivitäten in Dimethylsulfoxid-Mischungen

Eine Reaktivitätssteigerung von Nucleophilen bei bimolekularen Reaktionen lässt sich in protonischen und unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln auch schon durch relativ geringe Zusätze von DMSO erzielen. In der Regel übertrifft DMSO die Wirkung aller anderen Zusätze, mit Ausnahme von Hexamethyl-phosphorsäure-triamid. $\log k_2$ ändert sich aber nicht linear mit der Zusammensetzung oder der Dielektrizitätskonstante des Gemisches. Von etwa 10 % bis zu einem ungefähren DMSO/HOH(R)-Verhältnis von 1:2 zeigt k_2 einen mäßigen Anstieg, der manchmal annähernd umgekehrt proportional der DK ist [66]. Zu höheren Konzentrationen hin, wenn das „kritische“, durch eine besondere „Struktur“ (8) ausgezeichnete Molverhältnis 1:2 überschritten wird, nimmt der beschleunigende Effekt stärker zu und wirkt sich oberhalb 80 Mol-% am deutlichsten aus.

Wie in reinem DMSO ist auch in Mischungen der beschleunigende Effekt auf Anionen größer als auf neutrale Nucleophile [160, 206]. So verstärkt sich z. B. die Nachbargruppenbeteiligung der Carboxygruppe bei der Solvolyse von α -Bromessigsäure in 80-proz. wäßrigem DMSO um den Faktor 5 beim Wechsel von der freien Säure zum Anion [240]. Sauer katalysierte Hydrolysereaktionen (Acetal- [241] und Esterverseifungen [71]) werden durch DMSO-Zusatz dagegen überwiegend inhibiert.

Obwohl mehrere Untersuchungen über den Mechanismus der reaktionsbeschleunigenden Wirkung des DMSO in verdünnter Lösung vorliegen [66, 70, 160, 240, 242–245], ergibt sich noch kein einheitliches Bild. Das intermediäre Auftreten einer hochreaktiven Sulfoniumzwischenstufe $\text{RO}-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2\text{X}^\ominus$ kann ausgeschlossen werden, da eine zweifache bimolekulare Reaktion weder stereochemisch noch kinetisch nachweisbar ist [70].

Die Erhöhung des ρ -Wertes der alkalischen Verseifung *p*- und *m*-substituierter Benzoesäureäthylester [242, 243] und die [240] C. A. Kingsbury, J. Amer. chem. Soc. 87, 5409 (1965). [241] R. K. Wolford, J. physic. Chem. 68, 3392 (1964). [242] E. Tommila u. I. Palenius, Acta chem. scand. 17, 1980 (1963). [243] M. Hojo, M. Utaka u. Z. Yoshida, Tetrahedron Letters 1966, 25. [244] D. D. Roberts, J. org. Chemistry 29, 2714 (1964). [245] E. Tommila, Suomen Kemistilehti 37 B, 117 (1964); Chem. Abstr. 63, 11280c (1965).

mit wachsender DMSO-Konzentration abnehmenden ΔH^\ddagger -Werte erweisen den großen Einfluß des DMSO auf die Solvatisierung des Übergangszustandes. Da aber keine Gleichgewichtsbeziehungen zwischen ROH , RO^\ominus , DMSO, dem

Dimethylsulfoxonium-Ion $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{SOH}}$ und dem Fortgang der Reaktion feststellbar sind [160], und da innerhalb eines Reaktionstyps für verschiedene Anionen und Elektrophile der Katalyseeffekt des DMSO in Mischungen mit Alkoholen kaum variiert (Substratunabhängigkeit) [160], muß die Wechselwirkung zwischen DMSO und den Übergangszuständen als unspezifisch angesehen werden. In Übereinstimmung damit muß die Auffassung [1, 245] präzisiert werden, daß das DMSO die solvatisierten Anionen allein durch Assoziation an die protonischen Lösungsmittel „freigelegt“ und dadurch aktiviert:

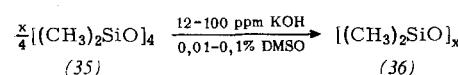
a) Verdünnte Lösungen (< 30 Mol-% DMSO) zeigen bereits eine beträchtliche Reaktionsbeschleunigung, obwohl noch genügend Protonendonator-Moleküle vorhanden sind.

b) In konzentrierten Lösungen verstärkt das DMSO sogar die Assoziation zwischen dem Anion (wenn es „hart“ ist) und dem Protonendonator.

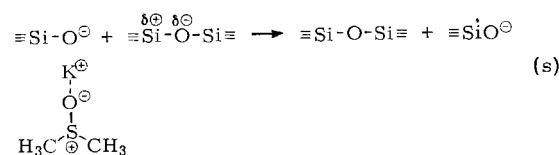
c) Das DMSO hat bis zu hohen Konzentrationen keinen Einfluß auf die ρ -Werte der Reaktion zwischen Phenolaten und 2,4-Dinitrochlorbenzol in $\text{DMSO}/\text{CH}_3\text{OH}$, was bei einem effektiven Abbau der H-Brücken zum Phenolation der Fall sein müßte.

Die Wirkung des DMSO in verdünnten Lösungen beruht demnach nur auf einem Abbau der äußersten Teile der um das Anion gruppierten protonischen Solvathülle (auf einer Zerstörung der „harten, pseudopolymeren Struktur“ der protonischen Lösungsmittel) [160].

Es sind aber auch Reaktionen bekannt geworden, bei denen selbst sehr geringe Mengen DMSO katalytisch oder inhibierend wirken. Cooper und Elliott [246] fanden, daß die durch KOH katalysierte Überführung von Octamethyl-cyclotetrasiloxan (35) in das hochmolekulare Polymere (36) bei 95 °C von kleinen Mengen DMSO (0,5 %) um Faktoren von 100 bis 1000 beschleunigt wird.



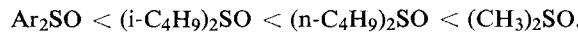
Ähnlich rasch stellt sich das Gleichgewicht in einem Gemisch von (35) und Hexamethyldisiloxan bei 80 °C mit 0,01 % KOH und 1 % DMSO ein. Der einleitende Schritt dieser basenkatalysierten Umsetzungen ist die Bildung von Metallsilanaten und deren Dissoziation zu freien Silanolationen (Gl. (s)). Der katalytische Effekt des DMSO beruht darauf, daß es durch die spezifische Solvatation des Kations die Dissoziation des Metallsilanats fördert, das nun seinerseits bevorzugt mit den in großer Menge vorliegenden Si-O-Dipolen reagieren kann.



Hohes Dipolmoment ($\mu \geq 3,7 \text{ D}$) und Wasserlöslichkeit eines organischen Lösungsmittels sind entscheidend für seine katalytische Wirkung bei der Polyure-

[246] G. D. Cooper u. J. R. Elliott, J. Polymer Sci. A 4, 603 (1966); Chem. Abstr. 64, 17727a (1966).

than-Reaktion^[247]. In der Reihe der Sulfoxide ist die katalytische Wirkung um so größer, je kleiner die Reste am Schwefelatom sind:



Sulfoxide inhibieren die Autoxidation von Squalen durch Unterdrückung der homolytischen Zersetzung der Primärhydroperoxyde, und zwar umso besser, je stärker die α -Verzweigung ist (Di-tert.-butylsulfoxid ist 144-mal wirksamer als DMSO)^[248]. In Gegenwart von Alkyl-, Alkoxy-, Alkylperoxy- und Acyloxyradikalen sind die Sulfoxide unwirksam. Ihre spezifische Inhibitorwirkung auf die Primärhydroperoxyde besteht in der Bildung starker H-Brücken, die durch Zusatz von Carbonsäuren zerstört werden.

Auch die Polymerisation von Vinylverbindungen vermag DMSO (in Mengen von 0,05–5 %) zu unterdrücken^[249]. Durch Zusatz gewöhnlicher Initiatoren läßt sich die Polymerisation aber auslösen.

Ein interessanter Befund ist die Hemmwirkung des DMSO bei radikalischen biologischen Redox-Depolymerisationen. So verhindert DMSO die Zersetzung von Hyaluronsäure, des Hauptpolysaccharids der Kammerflüssigkeit, durch reduzierende Agentien wie Ascorbinsäure, Hydrochinon oder Tetracyclin in Gegenwart von Sauerstoff, und zwar um so stärker, je höher die DMSO-Konzentration ist^[250].

Von praktischem Interesse ist die Stabilisierung von Trichloräthylen und Perchloräthylen durch Zusatz von 0,5–5 % DMSO^[251].

[247] W. C. Kuryla, J. appl. Polymer. Sci. 9, 1019 (1965); Chem. Abstr. 62, 16450e (1965).

[248] L. Bateman, M. Cain, T. Colclough u. J. J. Cunneen, J. chem. Soc. (London) 1962, 3570.

[249] M. Naito u. M. Katayama, Japan. Pat. 7268 (1960) (25. Dez. 1957), Nitto Boseki Co. Ltd.; Chem. Abstr. 56, 2585h (1962).

[250] S. A. Barker, S. J. Crews, J. B. Marsters u. M. Stacey, Nature (London) 207, 1388 (1965).

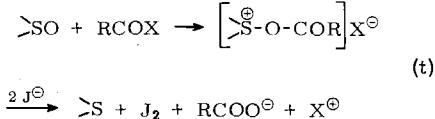
[251] F. W. Starkes, US-Pat. 2919295 (29. Dez. 1959), du Pont; Chem. Abstr. 54, 10355e (1960).

[252] Niederl. Pat.-Anm. 6502994 (13. Sept. 1965), Merck & Co.; Chem. Abstr. 64, 6417d (1966).

VI. Reinigung von Dimethylsulfoxid

Das Handelsprodukt DMSO enthält gewöhnlich etwa 0,5 % Wasser, geringe Mengen Dimethylsulfid sowie Dimethylsulfon. Zur Reinigung, die keine Schwierigkeit bietet, können fraktionierende Vakuum-Destillation, fraktionierendes Ausschütteln^[252], Behandeln mit Aktivkohle^[253], Molekularsieben^[31, 176, 246] sowie Säulenchromatographie^[254] dienen. Hochreines DMSO wird durch fraktionierende Vakuumdestillation unter sorgfältig getrocknetem Reinstickstoff erhalten^[14, 24]. Das Verfahren wird zweckmäßig so gestaltet, daß eine anschließende geringe Wiedervermischung über die Dampfphase ausgeschlossen wird. Zur Gewinnung von wasserfreiem DMSO hat sich für die meisten Zwecke die Vakuumdestillation bei 18 Torr über Calciumhydrid bewährt^[218, 239].

Zur Reinheitskontrolle dient die Leitfähigkeitsmessung^[14], zur Wasserbestimmung die Titration mit Karl-Fischer-Lösung^[14]. Bei der gaschromatographischen Reinheitsprüfung können Wasserspuren dem Nachweis entgehen; geeigneter sind IR- und massenspektroskopische Kontrolle^[176]. Die quantitative Bestimmung von Dimethylsulfoxid (und Sulfiden allgemein) läßt sich bequem durch jodometrische Titration von Acyloxysulfoniumsalzen gemäß Gl. (t) durchführen^[255]:



[D₆]-Dimethylsulfoxid, das als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wichtig ist, kann durch basenkatalysierten Austausch mit D₂O^[256] oder durch Thermolyse von [D₉]-Trimethylsulfoxoniumjodid^[257] (Ausb. 80 %, mit 99–99,2 % Deuterierung) erhalten werden.

Eingegangen am 15. Dezember 1966 [A 568]

[253] H. B. Lackey, S. N. Jacob u. R. Herschler, Belg. Pat. 656879 (9. Juni 1965), Crown Zellerbach Corp.; Chem. Abstr. 64, 19418h (1966).

[254] A. Soeder u. W. Hempel, DBP 1211169 (26. März 1964), Farbwerke Hoechst AG.; Chem. Abstr. 64, 17426c (1966).

[255] S. Allenmark, Acta chem. scand. 20, 910 (1966).

[256] W. Fruhstorfer u. B. Hampel, DBP 1171422 (25. Okt. 1962), E. Merck AG.; Chem. Abstr. 61, 6921e (1964).

[257] F. A. Cotton, J. H. Fassnacht, W. D. Horrocks jr. u. N. A. Nelson, J. chem. Soc. (London) 1959, 4138.