

273. Hans Musso: Infrarotspektren und Wasserstoffbrücken einiger kristallwasserhaltiger Oxy-benzoesäuren und ihrer Kaliumsalze

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 13. September 1955)

Orcin und einige Oxy-benzoesäuren zeigen mit Kristallwasser im IR-Spektrum gegenüber den wasserfreien Verbindungen nicht nur bei 3μ und 6μ , sondern auch oberhalb von 6μ charakteristische Unterschiede. Die Spektren der reinen Hydrate erhält man in Kaliumbromid nur, wenn ohne Vakuum gepreßt wird. In den Anionen der *o*-Oxy-benzoesäuren bilden die Oxygruppen so starke, kurze intramolekulare Wasserstoffbrücken aus, daß im üblichen Frequenzbereich keine OH-Banden auftreten.

Die Acidität der Carboxygruppe wird durch *o*-ständige Oxygruppen erhöht. Nach L. Pauling¹⁾ ist dafür die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken verantwortlich, die das Abdissoziieren des Protons von der Carboxygruppe erleichtern. Auch bei den Dicarbonsäuren, bei denen die sauren Gruppen durch die Struktur des Moleküls nahe genug nebeneinander fixiert sind, trifft man ähnliche Verhältnisse²⁾. So ist beim Dinatriumsalz der Äthylendiamin-tetraessigsäure die Wasserstoffbrückenstruktur, wie D. Chapman³⁾ kürzlich durch IR-Messungen zeigen konnte, sogar gegenüber dem Zwitterionenzustand energetisch begünstigt.

Es ist ferner bekannt, daß bei mehrkernigen α -Oxy-chinonen und einigen Chelatverbindungen, bei denen sich besonders kurze Wasserstoffbrücken ausbilden können (2.42 \AA), die OH-Bande im IR-Spektrum so weit aus dem sonst für assoziierte Oxygruppen typischen Bereich (2.9μ bis 3.6μ) verschoben und verbreitert wird und soviel an Extinktion verliert, daß man sie nicht mehr erkennen kann⁴⁾.

Im folgenden wird an Hand der IR-Spektren von Orcin (3,5-Dioxy-toluol), Salicylsäure, β - und γ -Resorcylnsäure (2,4- und 2,6-Dioxy-benzoesäure, I), Paraorsellinsäure (2,6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure, II), den Hydraten derjenigen Verbindungen, die mit Wasser kristallisieren, und den Kaliumsalzen dieser Säuren gezeigt, welchen Einfluß das Kristallwasser⁵⁾ auf das Spektrum haben kann und welche Rückschlüsse aus der Feinstruktur der 3μ -Banden auf die Assoziation über Wasserstoffbrücken im Molekül möglich sind. Die Spektren von Orcin und Paraorsellinsäure, sowie von den Kaliumsalzen (nur 2μ bis 6μ) sind abgebildet, die anderen Banden in Tafel 1 zusammengestellt.

Orcin ist in Lösung nicht (scharfe Bande bei 2.77μ), im Kristall intermolekular durch lange Wasserstoffbrücken (breite Bande bei 3.02μ) assoziiert.

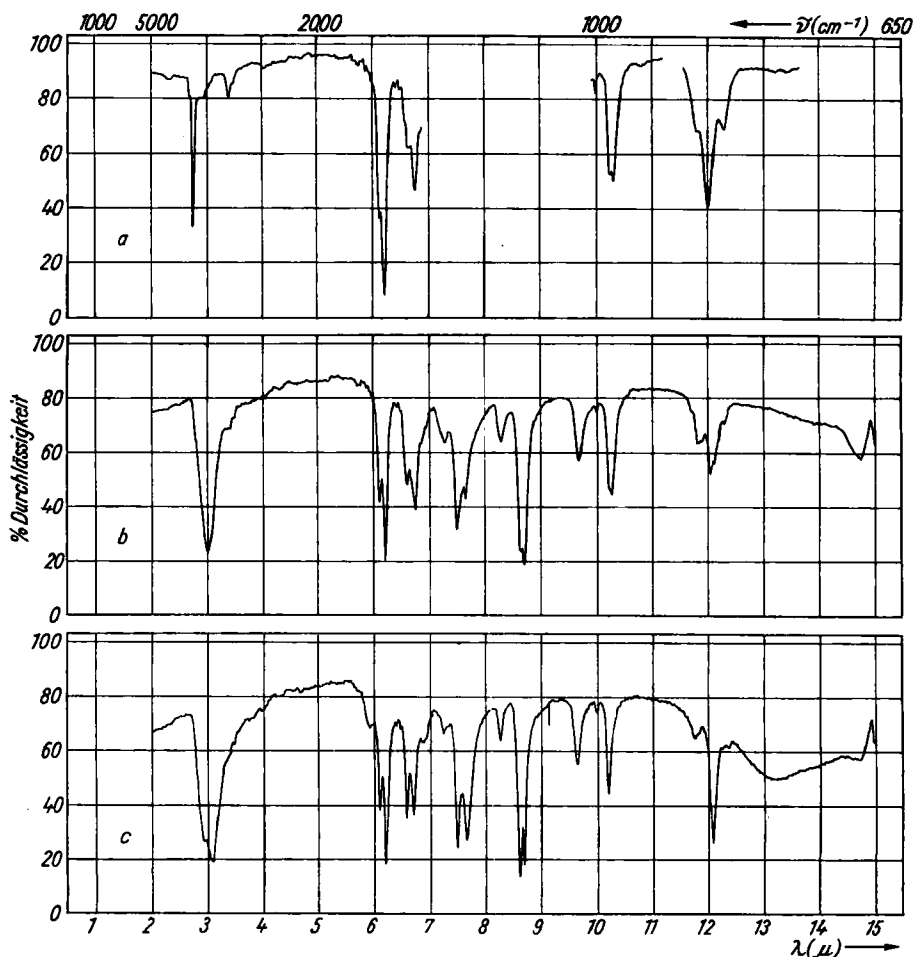
¹⁾ The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New York [1948], S. 309. ²⁾ D. H. McDaniel u. H. C. Brown, Science [Washington] 118, 370 [1953].

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 1766.

⁴⁾ H. Brockmann u. B. Franck, Naturwissenschaften 42, 45 [1955].

⁵⁾ Vergleiche zwischen den Spektren von Hydrat und wasserfreier Verbindung sind bisher bei der Oxalsäure von M. St. C. Flett (J. chem. Soc. [London] 1951, 962) und beim Dinatriumsalz der Äthylendiamin-tetraessigsäure (l. c.³⁾) gemacht worden, wobei lediglich bei den typischen Wasserbanden Differenzen auftraten.

Das Kristallwasser im Hydrat äußert sich in einer Schulter bei $2.95\ \mu$ und einer geringen Verschiebung mit Intensitätsunterschieden bei $6.6\ \mu$, $7.5\ \mu$ und $8.6\ \mu$, sowie bei der Bandengruppe um $12\ \mu$. Ferner ist das Kristallwasser an der Brückenbindung der Oxygruppen beteiligt, denn die OH-Bande liegt im Hydrat bei $3.11\ \mu$ (Abbild. 1, a-c).



Abbild. 1. IR-Spektren von Orcin; a) 0.2-proz. in Bromoform, bis $6\ \mu$ auch in Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke 1 mm; b) in Kaliumbromid; c) Hydrat in Kaliumbromid

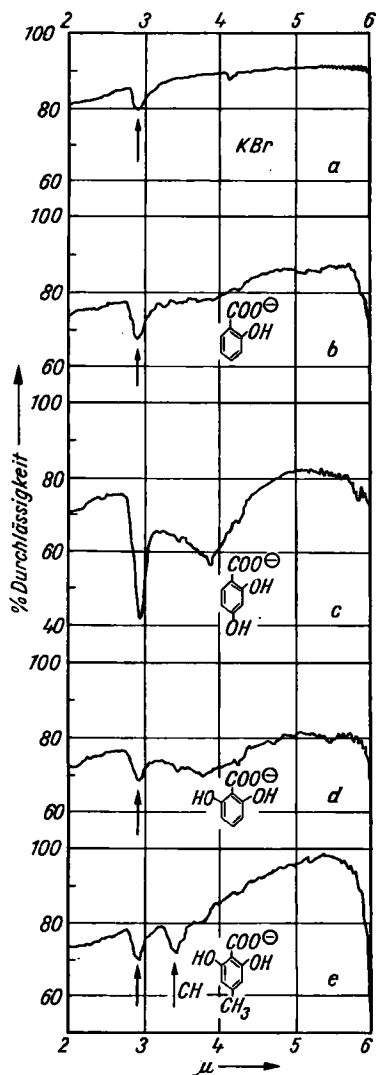
Salicylsäure ($k = 1.06 \times 10^{-3}$; Benzoesäure $k = 6.8 \times 10^{-5}$): Hier sind die Verhältnisse in Lösung und im Kristall bereits eingehend diskutiert worden⁶⁾. Die intramolekular assoziierte Oxygruppe erkennt man im Kristall an der Spitze bei $3.07\ \mu$. Das Kaliumsalz zeigt aber in Kaliumbromid unterhalb von $6\ \mu$

⁶⁾ A. E. Martin, *Nature* [London] **166**, 474 [1950]; M. Davies u. D. M. L. Griffiths, *J. chem. Soc.* [London] **1955**, 132.

keine Banden⁷⁾, sondern man findet gegenüber dem Spektrum des reinen Kaliumbromids nur eine völlig diffuse und sehr wenig intensive Absorption zwischen 3.0μ und 4.5μ , auf Grund derer man nicht auf die Anwesenheit einer Oxygruppe schließen kann (vergl. Abbild. 2). Im Anion wird also die Wasserstoffbrücke zwischen der Oxygruppe und der ionisierten Carboxygruppe so kurz, daß der Abstand der Sauerstoffatome nicht viel mehr als bei den α -Oxychinonen betragen dürfte^{7a)}.

β -Resorcylsäure ($k = 5.0 \times 10^{-4}$): Die p -ständige Oxygruppe gibt sich in der Säure und im Kaliumsalz durch eine intensive Bande bei 2.95μ zu erkennen und ist demnach im Kristall relativ schwach, intermolekular assoziiert. Das Anion zeigt aber auch eine deutliche Absorption von 3.0μ bis 4.5μ (Abbild. 2c, Spitze bei 3.86μ), die andeutet, daß die Wasserstoffbrücke der Oxygruppe in o -Stellung zum Carboxysauerstoff nicht so kurz ist wie im Anion der Salicylsäure, was wohl von einem intermolekularen Einfluß der p -Oxygruppe auf die Wasserstoffbrücke herrührt.

Abbild. 2. IR-Spektren der Kaliumsalze von: b) Salicylsäure; c) β -Resorcylsäure; d) γ -Resorcylsäure; e) Paraorsellinsäure; jeweils etwa 0.35 mg in 200 mg Kaliumbromid. Oben ist zum Vergleich das Spektrum von Kaliumbromid aufgetragen, damit man erkennen kann, daß die mit dem Pfeil gekennzeichneten Banden durch die Feuchtigkeit des Kaliumbromids verursacht werden



⁷⁾ Am Spektrum des Natriumsalzes, das J. L. Hales, J. I. Jones u. A. S. Lindsey (J. chem. Soc. [London] 1954, 3145) in Nujol gemessen haben, ist dieser Befund wegen der Absorption des Einbettungsmittels nicht zu erkennen.

^{7a)} Über die Beziehung zwischen O-O-Abstand und OH-Frequenz vergl. R. E. Rundle u. M. Parasol, J. chem. Physics 20, 1487 [1952], sowie O. Glemser u. E. Hartert, Naturwissenschaften 42, 534 [1955].

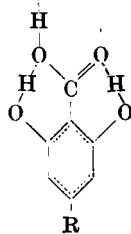
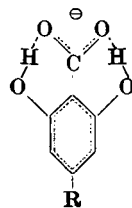
Tafel 1. Absorptionsbanden der Salicylsäure, β - und γ -Resorcyllsäure, der Paraorsellinsäure und ihrer Kaliumsalze

Salicylsäure		β -Resorcyllsäure				γ -Resorcyllsäure			Paraorsellinsäure	Zuordnung
in KBr μ	K-Salz in KBr μ	gesätt. Lös. in CHBr_3 μ	in KBr μ	Hydrat in KBr μ	K-Salz in KBr μ	gesätt. Lös. in CHBr_3 μ	in KBr μ	Hydrat in KBr μ	K-Salz in KBr μ	
		(2.74)*				2.75 ms				freies OH
		(2.80)*	2.95 ss	2.85 ss	2.95 ss	2.90 ms	2.91 mb	2.87 ss		asso. OH
3.07 ms				3.06 ss						
3.30 mb			3.30 sb	3.30 sb		3.30 mb	3.25 mb	3.30 mb		stark assoz. OH, (CH)
3.83 mb			3.90 mb	3.85 +	3.86 mb			3.80 mb	3.41 wb (CH_3)	
6.00 ss		(5.95)*	6.05 +	6.02 ss		5.92 ss	5.96 ss	5.91 ss		COOH
6.16 ss	6.06 ss	6.24 ss	6.11 ss	6.15 ss	6.15 ss	6.09 ss	6.09 ss	6.10 ss	6.03 ss	aromat. Ring
	6.24 ss				6.45 ss				6.20 ss	asymm. COO \ominus
6.72 ss	6.70 ss		6.56 ms	6.61 ms	6.63 ss	6.23 ss	6.29 ss	6.25 +	6.13 ss	
6.75 ms	6.79 ss		6.91 ss	6.92 ss		6.31 ss	6.78 sb	6.79 ss	6.82 +	
6.90 ss			7.10 mb	7.05 ms	7.10 ss		7.02 sb	6.93 sb	6.86 ss	
	7.18 ss								7.20 ss	symm. COO \ominus
7.35 ws	7.62 mb		7.40 ms	7.36 ms	7.35 ss		7.40 mb	7.40 mb	7.45 mb	
7.71 ss	7.71 mb		7.47 ms	7.49 ss	7.61 ms		7.83 mb	7.72 ms	7.63 ms	
	7.96 ms		7.78 ms	7.78 ss	7.94 ss				7.77 ss	
							8.30 ss	8.10 ss	8.04 ss	
8.00 ss	8.75 ms		8.12 ss	8.05 ss	8.15 ss		8.57 ss	8.55 ss	8.29 ss	
8.26 ss			8.43 ss	8.40 ms	8.42 ms		8.91 w	8.89 ms	8.61 ws	
8.63 ss				8.49 ms	8.66 ms					
9.16 ws	9.23 wb		8.63 ss	8.63 ss			9.36 ws	9.36 ws	9.32 ms	

												aromat. C-H- Deformations- schwingungen aus der Ring- ebene
9.69 ms	9.68 ws	9.13 ms	9.11 ms	9.10 ms	9.69 ms	9.63 ms	9.78 w	11.05 mb				
10.36 ws	10.60 wb	10.20 ms	10.23 ms	10.14 ms			10.71 mb					
11.20 mb	11.62 ms	11.35 mb	11.25 mb	11.15 wb		11.12 w	11.73 ms					
11.51 ws		11.77 ms	11.70 ms	11.55 wb		12.30 ss	12.08 ss					
11.70 ms		12.50 ms	12.70 mb	11.94 +		12.57 wb	12.96 ss					
12.70 ms	12.34 mb	12.90 ms		12.04 ms	12.30 ss	12.92 mb						
			13.20 +	12.23 +		13.77 mb						
13.14 ss	13.38 ss	13.35 w	13.38 w	12.67 mb	13.90 mb	14.47 ss	14.18 ms					
14.32 mb	14.25 mb	14.42 mb	13.80 wb	13.32 w	14.45 mb							
			14.36 mb	14.43 wb								

Intensität: erster Buchstabe s = stark, m = mittel, w = schwach; Struktur: zweiter Buchstabe s = scharf, b = breit, + = Schulter.
*) wegen der geringen Löslichkeit kaum zu erkennen.

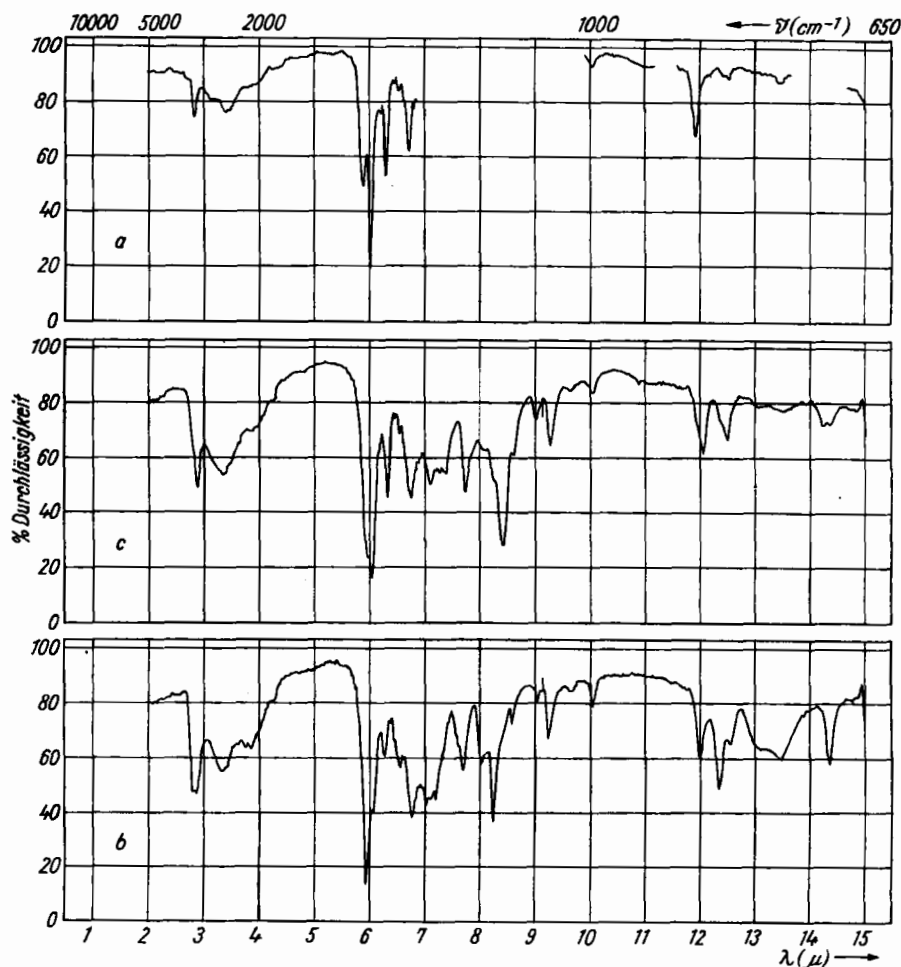
γ -Resorcylsäure und Paraorsellinsäure bilden im Kristall und in Lösung mit beiden Oxygruppen wegen der Unsymmetrie der dimeren Carboxygruppen verschieden lange, intramolekulare Wasserstoffbrücken zur Carboxygruppe aus (vergl. die Banden bei 2.88μ und 3.30μ (Abbild. 3), sowie I und II).

I: R = H II: R = CH₃

III

Ob in Bromoform auch ein Gleichgewicht mit der monomeren Form vorliegt, wie es bei Salicylsäure deutlich zu erkennen ist, läßt sich aus der Struktur der OH-Banden nicht entscheiden. Auch bei 6μ findet man dafür keinen Hinweis, denn die kurzwelligste Bande (γ -Resorcylsäure 5.92μ ; Paraorsellinsäure in Lösung 5.91μ , fest 5.95μ) ist im Kristall intensiver als in Lösung, und die langwellige (γ -Resorcylsäure 6.09μ ; Paraorsellinsäure 6.04μ) ist auch in den Kaliumsalzen vertreten und dürfte somit dem aromatischen Ring angehören. In den Salzen ist wie bei Salicylsäure unterhalb von 6μ keine Absorption vorhanden, die auf Oxygruppen hindeuten würde. (Lediglich die Methylgruppe der Paraorsellinsäure ist wie bei Orcin an einer schwachen Bande bei 3.41μ zu erkennen, vergl. Abbild. 2d, e.) Die intramolekularen Wasserstoffbrücken der beiden Oxygruppen zu den Carboxylat-Sauerstoffatomen werden also auch hier besonders kurz. Die für organische Säuren extrem hohe Acidität ($k = 5.0 \times 10^{-2}$ und 4.1×10^{-2}) wird offenbar durch die Tendenz zur Ausbildung eines vollkommen ebenen und symmetrischen, mesomeren und dadurch besonders energiearmen Anions (III) hervorgerufen.

Ein Zusammenhang zwischen der Acidität und der Carboxy-carbonylfrequenz ist nicht zu erkennen, denn diese Frequenz wird durch die mannigfaltigen Assoziationsmöglichkeiten, auch mit dem Kristallwasser, viel zu stark beeinflusst. Lediglich die unsymmetrische Valenzschwingung der negativen Carboxylatgruppe wird in den Anionen der stärkeren Säuren, bei denen kurze Wasserstoffbrücken nachgewiesen sind, nach relativ niedrigen Wellenlängen verschoben (6.24μ , 6.20μ und 6.24μ).



Abbild. 3. IR-Spektren von Paraorsellinsäure; a) gesätt. Lösung in Chloroform, bis 6μ auch in Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke 1 mm; b) in Kaliumbromid; c) Hydrat in Kaliumbromid

Das Kristallwasser erkennt man wie erwartet an der Struktur der OH-Frequenzen, hauptsächlich unterhalb von 3μ , und der 6μ -Banden. Außerdem zeigen aber alle untersuchten Fälle charakteristische Unterschiede in den Spektren der Hydrate und der wasserfreien Verbindungen, am deutlichsten zwischen 7.5μ und 8.9μ sowie ab 12μ .

Als Beispiel aus einer anderen Substanzklasse wurden die Spektren von Kreatin und seinem Hydrat verglichen und auch hier Bandenverschiebungen und Intensitätsunterschiede oberhalb von 6μ festgestellt.

Zum Präparieren der kristallwasserhaltigen Substanzen ist zu bemerken, daß beim Pressen der Pastillen unter Vakuum, wie es zum Erhalten klarer Preßlinge notwendig ist⁸⁾, durchweg Spektren der hydratfreien Verbindung oder Mischspektren erhalten wurden. Aus der Intensität der Wasserbande bei 2.9μ kann man abschätzen, daß nicht das gesamte Kristallwasser beim Evakuieren vom Kaliumbromid adsorbiert wird. Deshalb wurden die Hydrate ohne Vakuum in Kaliumbromid präpariert. Die Pastillen wurden dabei meistens ebenso klar und haltbar wie sonst; und der gelegentlich etwas erhöhte Streulichtanstieg störte die Auswertung der Spektren nicht, wie Abbild. 1 und 3 zeigen.

Die Kaliumsalze wurden durch Neutralisation der Säuren mit der ber. Menge $2n\text{KOH}$, Eindampfen i. Vak., Umkristallisieren aus wäßr. Äthanol und Trocknen i. Hochvak. erhalten. Alle Spektren wurden im Perkin-Elmer Doppelstrahlspektrographen Mod. 21 gemessen.

Frl. S. Scheibe danke ich für die sorgfältige Aufnahme der Spektren und Hrn. Dr. B. Franck für anregende Diskussionen.

274. Helmuth Kainer und Walter Otting: Infrarotspektroskopische Unterscheidung schwach-polarer und ionarer Molekelverbindungen

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 13. September 1955)

Es wurden die IR-Spektren von 20 Molekelverbindungen aufgenommen. Während sich die Spektren schwach polarer Verbindungen, abgesehen von NH-Banden, in guter Näherung als Überlagerung der Spektren der beiden Komponenten darstellen lassen, ist dies bei ionaren Verbindungen nicht möglich. Die Anionkomponente wird wesentlich stärker beeinflusst als die Kationkomponente. Ihre Banden werden bis zu 150 cm^{-1} langwellig verschoben. Im kurzwelligen Infrarot um 1μ treten bei den ionaren Verbindungen Absorptionen auf, die durch Elektronensprünge verursacht werden.

Die IR-spektroskopische Unterscheidung zwischen schwach-polaren und ionaren Molekelverbindungen deckt sich mit der auf magnetischem Wege erhaltenen Zuordnung.

Für organische Molekelverbindungen (AD) wurde von W. Brackman¹⁾ und von R. S. Mulliken²⁾ ein Bindungsmechanismus vorgeschlagen, der auf Resonanz zwischen einer unpolaren Form (AD), in der die Komponenten durch van der Waalssche Kräfte, Dispersionseffekte usw. zusammengehalten werden, und einer angeregten polaren Form ($A^{\ominus}D^{\oplus}$) beruht:



Für solche Molekelverbindungen ist Diamagnetismus zu erwarten, vorausgesetzt, daß die Komponenten A und D über aufgefüllte Elektronenschalen

⁸⁾ U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952]; B. Franck, Z. Naturforsch. 9b, 276 [1954]. ¹⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 147 [1949].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 600 [1950]; 74, 811 [1952].