

GERHARD WERNER und KARLFRIED KELLER

Der Anionenaustausch der Aminperchlorate beim Verreiben mit Kaliumhalogeniden und seine Bedeutung für die IR-Spektroskopie

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
(Eingegangen am 25. Januar 1960)

Die Aminperchlorate gehen bei längerem Verreiben mit Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid an atmosphärischer Luft in die entsprechenden Chloride, Bromide und Jodide über. Dieser Anionenaustausch wird mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen.

In der IR-Spektroskopie hat sich als Standardmethode eingebürgert, die Spektren der in Kaliumbromid gepreßten festen Substanzen aufzunehmen, da dieses Einbettungsmittel im normalen IR-Bereich von 5000 bis 555/cm (2 bis 18 μ) keinerlei Banden zeigt. Einen Nachteil bedeutet es allerdings, daß bei der normalen Probenvorbereitung stets Wasser aus der Atmosphäre angezogen wird, so daß das erhaltene Spektrum die Wasserbanden enthält. Es sind jedoch auch noch andere Einwände gegen diese Technik erhoben worden. Beobachtet wurden z. B. Hydrolyseerscheinungen, das Aufbrechen von Bindungen bei zu langer Vibration, Änderung der Wasserstoffbrückenbanden und Racemisierungen¹⁾.

Bisher wurde u. W. jedoch die mögliche Einwirkung des Kaliumbromids selbst auf die darin eingebetteten Substanzen noch nicht systematisch untersucht^{*)}. Man sollte jedoch erwarten, daß salzartige Verbindungen der Form $A^{\oplus}X^{\ominus}$ beim Verreiben mit wasserhaltigem Kaliumbromid nach dem Schema $AX + KBr \rightarrow ABr + KX$ in entsprechende Bromide übergehen können. Bei Aminperchloraten ließen sich nun solche Umwandlungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachweisen, da die IR-Spektren von Aminperchloraten und -halogeniden charakteristische Unterschiede zeigen. Alle von uns untersuchten Aminperchlorate haben eine starke Absorptionsbande zwischen 3268 und 3030/cm (3.06 und 3.30 μ), während nach B. CHENON und C. SANDORFY²⁾ die Amin-hydrohalogenide zwischen 2857 und 2273/cm (3.5 und 4.4 μ) jeweils eine Bandengruppe besitzen. Beim Übergang vom Hydrochlorid über das Hydrobromid zum Hydrojodid verschiebt sich diese Bandengruppe bei den aliphatischen primären und sekundären Aminen langwellig, bei den tertiären und aromatischen Aminen jedoch nach kleineren Wellenlängen. Diese Banden werden den Schwingungen des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffs zwischen dem N-Kation und dem Anion zugeordnet²⁾. Durch eine ähnliche $^{18}\text{O}-\text{NH}$ -Schwingung wird offenbar auch die kurzwellige Bande der Perchlorate verursacht^{**)}. Diese Bande wurde jedoch nur in den Spektren

¹⁾ W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1957, S. 229.

²⁾ Canad. J. Chem. 36, 1181–1206 [1958].

^{*)} H. RÖPKE und W. NEUDERT erwähnten in einem in Freiburg am 16. 4. 1959 gehaltenen Vortrag auf der Tagung der Fachgruppe Analyt. Chemie der GDCh die Umwandlung eines Chlorids in das Bromid; s. auch Z. analyt. Chem. 170, 78 [1959].

^{**) Eine eingehende Untersuchung der Lage dieser Bande wird in einer weiteren Veröffentlichung erfolgen.}

der Salze beobachtet, die entweder in Tripen- oder Nujol-Suspension bzw. als Natriumchlorid-, Natriumbromid- und Natriumjodid-Preßlinge aufgenommen wurden. Wurden die Perchlorate indessen an atmosphärischer Luft mit *Kaliumbromid* verrieben, so änderte sich das Spektrum in charakteristischer Weise; die Bande im Bereich von 3268—3030/cm (3.06—3.30 μ) verschwand beim gründlichen Verreiben völlig, und eine neue Bandengruppe zwischen 2857 und 2273/cm trat auf.

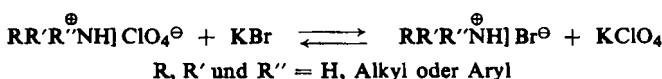
Der Druck beim Verpressen der Kaliumbromid-Tablette hat hierauf keinen Einfluß, denn die drucklos hergestellte Suspension der 10—20 Min. an der Luft mit Kaliumbromid verriebenen Perchlorate in Tripen zeigte, abgesehen von den Tripenbanden, das gleiche Spektrum wie die nach dem Verreiben gepreßte Tablette.

Der Vergleich dieser Spektren mit denen der Hydrobromide der gleichen Amine ergab, abgesehen von den Kaliumperchloratbanden (1176—1026/cm (8.5—9.75 μ) und 939/cm (10.65 μ ; schwach)) völlige Übereinstimmung. Die Abbildd. 1—3 zeigen dieses Verhalten beim Hydroperchlorat und Hydrobromid des Diäthylamins.

Die gleiche Umwandlung des Perchloratspektrums in das des Bromids beim Reiben mit Kaliumbromid beobachteten wir mit Ausnahme des (—)-Spartein-monoperchlorats bei allen von uns untersuchten 30 Salzen.

Untersucht wurden die Perchlorate der folgenden Amine: Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, Äthanolamin, Cyclohexylamin, Äthyldiamin (Diperchlorat), Dimethylamin, Pyrrolidin, Diäthylamin, Di-n-propylamin, Di-n-butylamin, Diisobutylamin, Piperidin, Trimethylamin, Triäthylamin, 4 β -Hydroxy-pyrrolizidin³⁾, Tri-n-butylamin, N-Phenacyl-piperidin, N,N'-Dibenzyl-bipiperidyl-(2.3') (Diperchlorat)⁴⁾, $\Delta^{11(16)}$ -Dehydrospartein (Diperchlorat)⁵⁾, Δ^{16} -Dehydrospartein (Diperchlorat)⁶⁾, (—)-Spartein (Monoperchlorat)⁷⁾, (—)-Spartein (Diperchlorat)⁷⁾, Anilin, N-Methyl-anilin, Diphenylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin.

Man kann diese Umwandlung der Perchlorate in die Bromide nur so deuten, daß sich die Perchlorate beim Verreiben mit Kaliumbromid durch doppelte Umsetzung nach der Gleichung



in die Bromide verwandeln.

Ob diese Umsetzung als eine Festkörperreaktion aufzufassen ist, haben wir am $\Delta^{11(16)}$ -Dehydrospartein-diperchlorat untersucht. Dieses Salz wurde mit geschmolzenem, völlig wasserfreiem Kaliumbromid im Handschuhkasten, dessen Atmosphäre mit Diphosphorpanoxyd trocken gehalten wurde, verrieben. Es zeigte sich, daß nach 10 Min. langem Reiben noch keine Banden des Bromids zwischen 2857 und 2273/cm auftraten. Beim Verreiben an der Luft war dagegen das Perchlorat in der gleichen Zeit quantitativ in das Bromid übergegangen. Die Reaktion verläuft also unter Mitwirkung des Wassers, und zwar dient es offensichtlich als Lösungsmittel, in dem sich

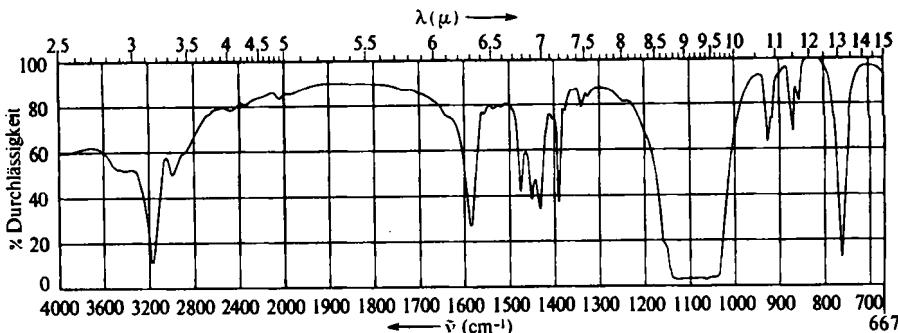
³⁾ W. WÜST, Dissertat. Techn. Hochschule Darmstadt 1960.

⁴⁾ F. KOPPERNOCK, Dissertat. Techn. Hochschule Darmstadt 1957.

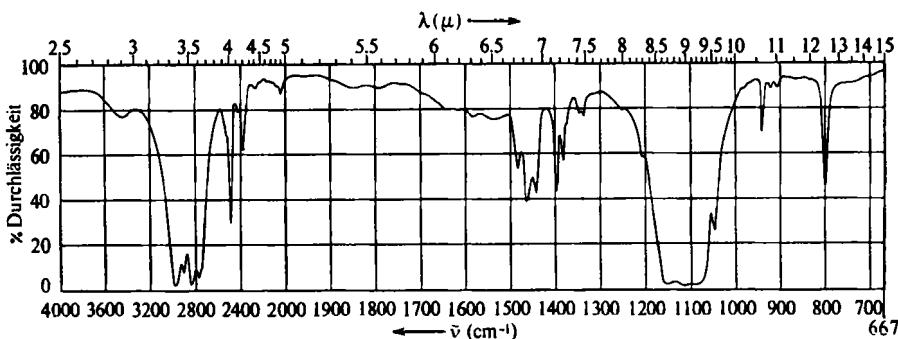
⁵⁾ N. J. LEONARD, P. D. THOMAS und V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1552 [1955].

⁶⁾ M. RINK und K. GRABOWSKI, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 695 [1956].

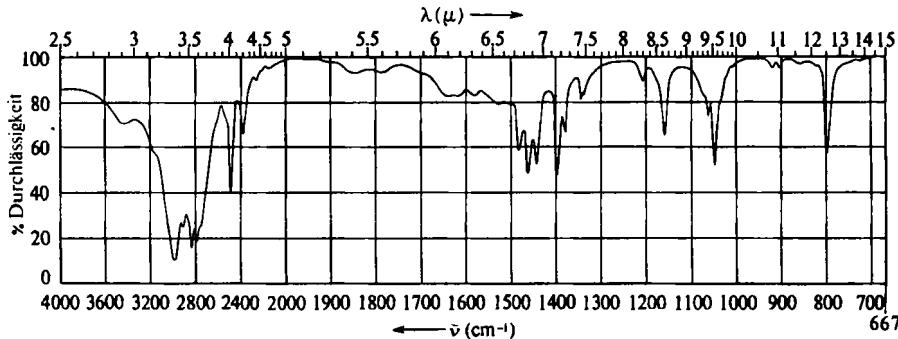
⁷⁾ L. CORRIEZ, Bull. Sci. pharmacol. **19**, 468 [1912].



Abbild. 1. Diäthylamin-perchlorat im NaCl-Preßling



Abbild. 2. Diäthylamin-perchlorat in KBr nach 5 Min. langem Reiben



Abbild. 3. Diäthylamin-hydrobromid in KBr

ein Gleichgewicht nach obiger Gleichung einstellt. Da nun Kaliumperchlorat in Wasser vierzigmal schwerer löslich ist als Kaliumbromid und außerdem ein Überschuß an Kaliumionen vorliegt, wird das Gleichgewicht so weit nach rechts verschoben, daß eine praktisch vollständige Umwandlung erfolgt.

Die Einstellung dieses Gleichgewichts wird allerdings noch von einigen weiteren Faktoren beeinflußt; z. B. dürfte die Löslichkeit der eingesetzten Perchlorate sowie sterische Hinderung durch große Substituenten am Stickstoff eine Rolle spielen. So hatten sich die Salze des Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Dimethyl- und Trimethylamins, des 4β-Hydroxy-

pyrrolizidins, des *N*-Methyl- und des *N,N*-Dimethyl-anilins sowie des Pyridins nach 5 Min. langem Reiben mit Kaliumbromid in einer Achatreibschale an der atmosphärischen Luft vollständig umgewandelt, während der Anionenaustausch bei den anderen Perchloraten längere Zeit dauerte.

Lediglich das (—)-Spartein-monoperchlorat, das nur eine schwache Bande bei 3030/cm (3.30 μ) aufweist, zeigte bei 20 Min. langem Verreiben mit Kaliumbromid an atmosphärischer Luft keine Veränderung. Wahrscheinlich ist in diesem Fall der Anionenaustausch dadurch erschwert, daß das Perchloration von dem Spartein-Kation weitgehend umhüllt ist⁴⁾.

Im allgemeinen lassen sich also die Spektren der Aminperchlorate mit der normalen Kaliumbromid-Präparationstechnik nicht erhalten. Bei den in Kaliumbromid gemessenen IR-Spektren der Perchlorate von Azobenzolen⁸⁾ und Aminradikalien⁹⁾ dürfte es sich deshalb nicht um die Spektren der reinen Perchlorate, sondern die der Bromide oder der Gemische beider handeln. So erklärt es sich auch, daß die als KBr-Preßlinge gemessenen IR-Spektren des Pyridin-hydrochlorids und -perchlorats¹⁰⁾ scheinbar praktisch identisch sind.

Um nachzuprüfen, ob die unterschiedliche Löslichkeit der beteiligten anorganischen Salze tatsächlich den Anionenaustausch der organischen Perchlorate verursacht, wurden diese auch mit den leichtlöslichen und ebenfalls hygroskopischen Salzen Kaliumchlorid und -jodid verrieben, wobei tatsächlich, wie erwartet, die gegenüber dem Hydrobromid nur geringfügig verschobenen ^NH -Banden des Hydrochlorids bzw. Hydrojodids zwischen 2857 und 2273/cm (3.5 und 4.4 μ) aufraten, während die Bande des Perchlorats bei 3125/cm (3.2 μ) verschwand. Abgesehen von den Kaliumperchloratbanden waren die Spektren auch sonst mit denen des Chlorids und Jodids identisch. Man kann also ganz allgemein auf diese Art zu Spektren von Aminhalogeniden kommen. Diese Methode dürfte dann vorteilhaft sein, wenn die Perchlorate leichter zugänglich und besser zu handhaben sind als die entsprechenden Halogenide.

Beim Verreiben mit Natriumchlorid, -bromid und -jodid änderte sich das Spektrum der Perchlorate indessen nicht. Offenbar genügt in diesem Fall der Überschuß an Natriumionen bei dem geringen Unterschied der Löslichkeit zwischen Natriumchlorid,

Löslichkeit verschiedener Kalium- und Natriumsalze (g/100 g Wasser bei 20°)¹¹⁾:

KCl	34.4	KBrO ₃	6.9
KBr	65.6	KClO ₃	7.3
KJ	144.5	KJO ₄	0.42
KClO ₄	1.67	KReO ₄	1.01
NaCl	35.9	K ₂ SiF ₆	0.12
NaBr	90.5	K ₂ S ₂ O ₈	0.47
NaJ	179.3	K ₂ SO ₄	11.15
NaClO ₄	181.0		

⁴⁾ Zum besonderen sterischen Bau des Spartein-Monokations vgl. auch I. c. ⁵⁾, Fußnote auf S. 1555.

⁸⁾ S. YEH und A. H. JAFFE, J. org. Chemistry 24, 717 [1959].

⁹⁾ W. OTTING und H. KAINER, Chem. Ber. 87, 1205 [1954].

¹⁰⁾ R. E. DODD und G. W. STEPHENSON in D. HADŽI, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London 1959, S. 180.

¹¹⁾ J. D'ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Heidelberg 1949, S. 917 ff.

Natriumbromid und Natriumjodid einerseits und Natriumperchlorat andererseits nicht, um den Anionenaustausch durch Fällung von Natriumperchlorat zu bewirken. Man kann aber erwarten, daß organische Salze mit Anionen, die wie das Perchlorat schwerlösliche Kaliumsalze ergeben, beim Verreiben mit Kaliumhalogeniden einen Anionenaustausch erfahren. Eine Auswahl solcher Kaliumsalze ist auf der rechten Seite der Tabelle (S. 1277) aufgeführt.

Der beschriebene Anionenaustausch läßt sich für die Messung der IR-Spektren schwer zugänglicher Halogenide anwenden, wobei jedoch die Perchloratbandengruppe von $1176 - 1026/\text{cm}$ ($8.5 - 9.75 \mu$) und die schwache Bande bei $939/\text{cm}$ (10.65μ), beide bedingt durch das Kaliumperchlorat, nicht stören dürfen. Auch die präparative Darstellung solcher, sonst schwer erhältlicher oder empfindlicher Hydrohalogenide z. B. bei den Salzen des $\Delta^{11(16)}$ -Dehydrosparteins ist so unter schonenden Bedingungen möglich.

Wir danken Herrn Prof. C. SCHÖPP für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit und Fr. FORSTREUTER und Fr. OEHLSCHLÄGER für die Aufnahme der Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrometer Modell 21 der Firma Perkin-Elmer (NaCl-Prisma) gemessen.

Darstellung der Salze: Die Amine wurden in der 3-fachen Menge Isopropylalkohol gelöst und die äquivalente Menge wäßriger konz. Halogenwasserstoffsäure bzw. Perchlorsäure unter Kühlung tropfenweise zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde bei $50 - 60^\circ$ i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus sek.-Butanol/Äther umkristallisiert.

$\Delta^{11(16)}$ -Dehydrospartean-dibromid: Das Diperchlorat des $\Delta^{11(16)}$ -Dehydrosparteins⁵⁾ vom Schmp. 278° (Zers.) wurde mit der äquivalenten Menge Kaliumbromid 20 Min. intensiv verrieben und die Mischung dreimal mit der zehnfachen Menge Methanol bei $50 - 60^\circ$ extrahiert. Der Extrakt wurde i. Vak. eingedampft. Der kristallisierte Rückstand schmolz bei 179° (Zers.).

