

LUCREȚIA ALMASI, ANDREI HANTZ und ERIKA HAMBURG

Über heteroorganische Verbindungen, XV¹⁾

Untersuchung der Molekularassoziation des *p*-Brom-benzol-sulfonamido-thiophosphorsäure-*O,O*-diäthylesters mit Hilfe der IR-Spektroskopie

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik,
Cluj (Klausenburg)

(Eingegangen am 18. April 1963)

Die IR-Spektren lehren, daß der *p*-Brom-benzolsulfonamido-thiophosphorsäure-*O,O*-diäthylester in Tetrachlorkohlenstoff über Wasserstoffbrücken dimerisiert. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K wurde ΔH zu 7.9 ± 0.4 kcal/Mol bestimmt. Die Größe von ΔH legt nahe, daß es sich um ein durch zwei Wasserstoffbrücken verknüpftes cyclisches Dimeres handelt.

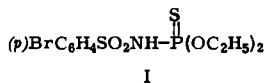
O,O-Dialkylester der Arylsulfonamido-thiophosphorsäure wurden erstmalig von einem von uns synthetisiert²⁾. Sie zeigen laut IR-Spektren in den untersuchten Lösungsmitteln keine Amidothion-Imidthiol-Tautomerie



sondern freie und durch Wasserstoffbrücken assoziierte NH-Gruppen³⁾.

Die Assoziationserscheinungen werden in der vorliegenden Arbeit quantitativ untersucht.

Als geeignete Modellsubstanz bot sich der leicht in reiner Form erhältliche *p*-Brom-benzolsulfonamido-thiophosphorsäure-*O,O*-diäthylester (I) an, als inertes Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff⁴⁾.



Das IR-Spektrum von I in Tetrachlorkohlenstoff enthält eine scharfe Bande bei 3365/cm und eine breite im Bereich um 3200/cm. Um festzustellen, ob diese beiden

¹⁾ XIV. Mitteil.: L. ALMASI und L. PASKUCZ, Chem. Ber. 96, 2024 [1963].

²⁾ L. ALMASI, N. SERBAN, E. KOLOSZY und GH. ILLYES, Studii și Cercetări de Chimie Cluj VIII, 159 [1957].

³⁾ L. ALMASI, A. HANTZ, L. PASKUCZ und E. HAMBURG, Studii și Cercetări de Chimie Cluj XIII, 245 [1962].

⁴⁾ E. A. JERGER und G. M. BARROW, J. Amer. chem. Soc. 77, 4474 [1955].

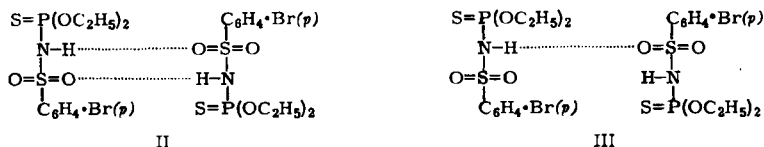
Maxima der N—H-Schwingung zuzuschreiben sind, wurde der recht acide Wasserstoff dieser Gruppierung gegen Deuterium ausgetauscht. Der HD-Austausch gelang jedoch nicht vollständig^{5,6)}, das IR-Spektrum zeigt ein Gemisch der deuterierten und D-freien Verbindung. Die deuterierte Verbindung weist zwei neue Maxima bei 2500/cm und 2370/cm auf, die für die N—D-Schwingung charakteristisch sind^{6,7)}. Gleichzeitig verschwindet das Maximum bei 3200/cm, während das bei 3365/cm nur mit geringer Intensität erscheint. Dies beweist, daß die Maxima bei 3200/cm und 3365/cm von der N—H-Schwingung hervorgerufen werden. Die Absorptionsbande bei 3365/cm entspricht der freien NH-Gruppe, die bei 3200/cm verbrücktem NH.

Um zu entscheiden, ob die Wasserstoffbrücken inter- oder intramolekular sind, untersuchten wir das IR-Spektrum in verdünnter Lösung und im kristallinen Zustand. In 0.0006 *m* Lösung verschwindet die Bande bei 3200/cm, es bleibt nur die scharfe Bande bei 3365/cm, während im KBr-Preßling die Bande bei 3365/cm verschwindet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind somit intermolekular.

Als Acceptoren für die H-Brücken können in I folgende Gruppierungen in Betracht gezogen werden: SO₂, NH, P=S und OC₂H₅. Wir vermuten, daß die SO₂-Gruppierung der stärkste Elektronendonator im Molekül ist⁸⁾. Die Verschiebung $\Delta\nu_s$ der assoziierten Bande im Verhältnis zur freien beträgt 165/cm. Die Literatur⁹⁾ berichtet für monosubstituierte Sulfonamide $\Delta\nu_s$ -Werte von 120/cm.

Um die Struktur der Assoziat zu ermitteln, wurden die Dissoziationskonstante *K* wie auch die thermodynamischen Funktionen bestimmt. Dies gelingt, wenn man die optische Dichte des Absorptionsmaximums 3365/cm (freie NH-Gruppe) bei Variation der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen mißt. Da die Form der beiden Banden (3200/cm, 3365/cm), wie auch $\Delta\nu_s$ konzentrations- und temperaturunabhängig ist, schließen wir, daß sich im Gleichgewicht Assoziat-Monomer nur eine Spezies assoziierter Molekeln befindet. Auch eine sehr kleine Schulter der breiten Bande bei 3200/cm zeigte keine Konzentrations- oder Temperaturabhängigkeit; sie dürfte vom selben Typ der Assoziat hervorgerufen werden.

Bekanntlich können monosubstituierte Sulfonamide in Lösungen cyclische Dimere bilden⁹⁾. Um festzustellen, ob es sich bei den assoziierten Molekeln von I um cyclische



oder lineare Dimere der Formel II oder III handelt, wurden die Gleichungen verwendet, welche R. C. LORD und TH. J. PORRO¹⁰⁾ benützten, um die Assoziat-Struktur des

5) B. N. NIKITIN, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1956, 92.

6) R. MECKE jr. und R. MECKE sen., Chem. Ber. 89, 343 [1956].

7) I. SUZUKI, Bull. chem. Soc. Japan 35, 540 [1962].

8) D. PLANT, D. S. TARBELL und C. WHITEMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 1572 [1955].

9) J. N. BAXTER, J. CYMERMAN und J. B. WILLIS, J. chem. Soc. [London] 1955, 669.

10) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 672 [1960].

Caprolactams festzustellen. Unter der Annahme eines Dissoziationsgleichgewichtes zwischen monomeren und dimeren Molekeln gelangt man zur folgenden Gleichung:

$$A = (K/2)a_m^2 l^2 (C/A) - (K/2)a_m l$$

A = $\log I_0/I$ für die Bande bei 3365/cm

K = Dissoziationskonstante

a_m = Molextinktion des Monomeren

l = Schichtdicke der Meßküvette

C = Konzentration von I in Mol/l

Die Auftragung von A gegen C/A sollte für eine Lösung, die nur monomere und dimere Molekeln enthält, eine Gerade liefern mit der Steigung $(K/2)a_m^2 l^2$ und einem Ordinatenabschnitt von $(K/2)a_m l$. K und a_m sind damit errechenbar. Aus der Temperaturabhängigkeit von K ergibt sich ΔH , die Dissoziationswärme, die in erster Näherung der Energie der Wasserstoffbrückenbindungen im Dimeren entspricht. Falls ein cyclisches Dimeres vorliegt, wird der Wert von ΔH doppelt so groß sein wie für ein lineares Dimeres. In Tab. 4 (S. 3151) sind die gemessenen Werte der Konstante K bei verschiedenen Temperaturen wie auch die a_m -Werte angegeben. Die Tatsache, daß in einem ungefähr 100fachen Konzentrationsintervall die Funktion $A = f(C/A)$ auch bei verschiedenen Temperaturen linear ist, beweist, daß ein Dimeren-Monomeren-Gleichgewicht vorliegt. Die Dissoziationsenthalpie ergibt sich zu $\Delta H = 7.9 \pm 0.4$ kcal/Mol (vgl. Tab. 1). Dieser Wert entspricht der Energie zweier $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken. Die Literatur¹¹⁾ nennt für eine $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung einen ΔH -Wert von 3.9 kcal/Mol. M. Tsuboi¹²⁾ fand für Valerolactam $\Delta H = 10.2$ kcal/Mol, R. C. Lord¹⁰⁾ für Caprolactam $\Delta H = 5.46$ kcal/Mol. Beide Lactame liegen als cyclische Dimere vor.

Mit Hilfe der K -Werte bei verschiedenen Temperaturen bzw. ΔH konnten auch ΔF und ΔS berechnet werden (Tab. 2). ΔS zeigt befriedigende Konstanz.

Tab. 1. Werte von ΔH (berechnet)

Temperaturbereich t (°C)	ΔH cal/Mol für das Dimere	Mittelwert ΔH
45.5—52.0	7476	
45.5—62.0	7924	7.9 ± 0.4 kcal/Mol
52.0—62.0	8228	

$\Delta H = 7924$ cal/Mol für das Dimere (graphisch ermittelt)

Tab. 2. Thermodynamische Funktionen für die Dissoziation des dimeren *p*-Brom-benzolsulfonamido-thiophosphorsäure-*O*-*O*-diäthylesters

$T^\circ \text{K}$	ΔF_0 cal/Mol	ΔS_0 cal/Mol-Grad
318.5	2081	18.20
325.0	1973	18.16
335.0	1780	18.20

¹¹⁾ G. C. PIMENTEL und A. L. MCCLELLAN, The Hydrogen Bond S. 224, W. H. Freeman & Co, San Francisco 1960.

¹²⁾ Bull. chem. Soc. Japan 22, 215 [1949].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Der HD-Austausch wurde nach der in der Literatur¹³⁾ beschriebenen Methode durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiß IR-Spektrophotometer, Modell 10, mit KBr-, NaCl- und LiF-Optik im Bereich zwischen 400 und 3600/cm mit spektralreinem I und CCl₄ aufgenommen. Bei den quantitativen Bestimmungen (im Bereich 3000–3400/cm) verwendete man ein LiF-Prisma und Flüssigkeitsküvetten mit Schichtdicken von 0.11 cm, 1.00 cm und 1.94 cm. Die Extinktion $\log I_0/I$ wurde am Absorptionsmaximum bei 3365/cm gemessen (Halbwertsbreite der Bande = 16/cm). Bei einer Spaltbreite des Geräts von 3.6/cm war das Gesetz von Lambert-Beer erfüllt. Temperaturkonstanz wurde durch heizbare Zellen auf $\pm 0.1^\circ$ erreicht. Die Volumkorrektur der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen wurde berücksichtigt.

Tab. 3. Absorptionsmessungen in Konzentrationsabhängigkeit bei variiertem Temperatur

$T^\circ \text{K}$	C Mol/l	$\log I_0/I$	$\frac{C}{\log I_0/I}$	Schichtdicke l (cm)
318.5	0.07734	0.62378	0.12400	0.110
	0.05807	0.52102	0.11133	
	0.04834	0.47438	0.10190	
	0.03867	0.40835	0.09469	
	0.02900	0.33177	0.08741	
	0.00967	0.14722	0.06566	
318.5	0.008706	1.20412	0.007230	1.000
	0.007251	1.03141	0.007031	
	0.006284	0.91702	0.006852	
	0.005807	0.87380	0.006646	
	0.004834	0.75168	0.006431	
	0.003422	1.00000	0.003422	
318.5	0.002818	0.82000	0.003437	1.940
	0.001811	0.56424	0.003210	
	0.000821	0.26771	0.003070	
	0.07685	0.66642	0.11533	
325.0	0.05764	0.54967	0.10486	0.110
	0.04803	0.49969	0.09613	
	0.03843	0.43629	0.08807	
	0.02963	0.35286	0.08400	
	0.07586	0.69897	0.10854	
335.0	0.05689	0.59134	0.09621	0.110
	0.04741	0.51254	0.09250	
	0.03793	0.45079	0.08415	
	0.02845	0.35557	0.08001	

Tab. 4. Dissoziationskonstante K (Mol/l) und Molextinktion a_m (l/Mol·cm) für die Absorptionsbande (3365/cm) des Monomeren

$T^\circ \text{K}$	C Mol/l	a_m	K	Mittelwert
318.5	0.07734 — 0.00967	189	0.03851	0.03688
318.5	0.008706 — 0.004834	188	0.03526	
318.5	0.003422 — 0.0008218	175	0.03687	
325.0	0.07685 — 0.02963	188	0.04661	0.06830
335.0	0.07586 — 0.02845	175	0.06830	

¹³⁾ H. MUSSO und I. SEEGER, Chem. Ber. 93, 796 [1960].

Zur *Ermittlung der Dissoziationskonstante K und der Molextinktion a_m* des Monomeren wird im Bereich der Konzentrationen 0.07734–0.0008218 Mol/l mit Flüssigkeitsküvetten verschiedener Schichtdicke gemessen. Leider konnten wir aus Löslichkeitsgründen nicht mit höheren Konzentrationen arbeiten.

Tab. 3 enthält Werte der Absorptionsmessungen in Konzentrationsabhängigkeit bei den Temperaturen 45.5°, 52°, 62° C, die graphisch ausgewertet wurden.

Der ΔH^0 -Wert wurde sowohl nach

$$-\Delta H^0 = R \frac{(\ln K_1 - \ln K_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \text{ berechnet als auch}$$

nach der van't Hoff'schen Gleichung $\log K = -\Delta H^0/2.303 RT + C$ graphisch ermittelt. Der Mittelwert der Berechnung wie auch der graphisch erhaltene Wert sind in Tab. 1 angegeben.
