

Gerhard Geiseler, Johanna Fruwert und Rainer Hüttig

Dampfdruck- und Schwingungsverhalten der stellungsisomeren n-Octanole und hydroxydeuterierten n-Octanole

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

(Eingegangen am 2. Dezember 1965)



Es wurden das Dampfdruckverhalten und die Infrarotabsorption der stellungsisomeren n-Octanole und der entsprechenden hydroxydeuterierten n-Octanole untersucht. Die Temperaturabhängigkeit des Isotopie-Effektes der Sättigungsdampfdrücke läßt sich durch die Gleichung

$$\frac{p_D}{p_H} = a + \frac{b}{154.3 + t}$$

darstellen. Der Substitutionseinfluß des Deuteriums auf das Schwingungsverhalten der vergleichbaren Alkohole ermöglichte die Zuordnung einer Reihe von Banden zu Normalschwingungen.



Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Einfluß der Stellung der OH- bzw. OD-Gruppe auf das Assoziationsverhalten der sich vom n-Octan ableitenden isomeren Alkohole haben wir nun auch das Dampfdruck- und das Schwingungsverhalten untersucht. Hierüber sei berichtet.

Octanol-(1) stand als handelsübliches Präparat zur Verfügung. Die sekundären Alkohole wurden auf übliche Weise aus den entsprechenden Aldehyden und Alkylmagnesiumhalogeniden hergestellt¹⁾. In Anlehnung an *Corval* und *Reinisch*²⁾ konnten durch stufenweisen Isotopenaustausch in 99,8-proz. D₂O die hydroxydeuterierten Alkohole gewonnen werden. Die Sättigungsdampfdrücke wurden unter statischen Bedingungen gemessen; die Infrarotuntersuchungen erfolgten im Wellenzahlbereich von 3800 bis 700/cm.

Dampfdruckverhalten

In Tab. 1 sind die gemessenen Sättigungsdampfdrücke für den Temperaturbereich von 10 bis 80° zusammengestellt.

Die Sättigungsdampfdrücke der hydroxydeuterierten Alkohole sind wie erwartet geringfügig niedriger als die der entsprechenden Partner. Der Einfluß der Stellung der OH- bzw. OD-Gruppe ist in beiden Fällen ähnlich; bei jeweils gleichen Temperaturen ist der Sättigungsdampfdruck um so höher, je weiter innen in der Kette diese sich befinden. Am größten ist der Unterschied zwischen dem primären Alkohol und dem

¹⁾ N. L. Drake, G. B. Cooke, C. S. Marvel und B. H. Wojcik, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 406 (1950).

²⁾ M. Corval und L. Reinisch, J. Amer. chem. Soc. 42, 299 (1920).

Tab. 1. Sättigungsdampfdrücke der isomeren unverzweigten Octanole und hydroxydeuterierten Octanole

Temp.	<i>p</i> [Torr]			
	ol-(1)	ol-(2)	ol-(3)	ol-(4)
10°	—	0.06	0.06	0.08
20°	0.05	0.15	0.16	0.19
30°	0.13	0.36	0.43	0.52
40°	0.32	0.84	1.01	1.14
50°	0.73	1.87	2.27	2.48
60°	1.57	3.88	4.69	4.98
70°	3.22	7.45	8.99	9.51
80°	6.28	13.55	16.26	17.08

Temp.	<i>p</i> [Torr]			
	ol-(1)-OD	ol-(2)-OD	ol-(3)-OD	ol-(4)-OD
10°	—	0.06	0.05	0.06
20°	0.04	0.13	0.15	0.18
30°	0.12	0.34	0.41	0.45
40°	0.29	0.81	0.96	1.01
50°	0.68	1.78	2.25	2.42
60°	1.51	3.73	4.57	4.86
70°	3.05	7.14	8.83	9.39
80°	5.83	13.17	15.98	16.92

2-Isomeren. Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes läßt sich für den gemessenen Temperaturbereich sehr gut durch die Antoine-Gleichung (Gl. 1) darstellen:

$$\log p = A - \frac{B}{C + t} \quad (1)$$

Auf graphischem Wege wurde die Konstante C ermittelt und dann mit ihrer Hilfe durch Ausgleichsrechnung die Konstanten A und B berechnet. Die gewonnenen Zahlenwerte sind in Tab. 2 aufgeführt. Sie zeigen einen charakteristischen Gang in Abhängigkeit von der Stellung der OH- bzw. OD-Gruppe.

Tab. 2. Konstanten der Antoine-Gleichung (1)

Octan-	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
-ol-(1)	7.2117	1525.7	157.5
-ol-(1)-OD	7.2426	1539.9	157.8
-ol-(2)	7.1057	1426.9	158.9
-ol-(2)-OD	7.1435	1441.1	159.2
-ol-(3)	6.8110	1278.1	148.2
-ol-(3)-OD	6.8534	1290.9	148.5
-ol-(4)	6.8630	1305.7	151.9
-ol-(4)-OD	6.9066	1318.6	152.2

Charakteristisch wirkt sich auch die Stellung der OH- bzw. OD-Gruppe auf die Verdampfungsenthalpie aus. Durch Verknüpfung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung mit der Antoine-Gleichung ergibt sich für die Berechnung der Verdampfungsenthalpie ΔH_v die Beziehung:

$$\Delta H_v = \frac{2.303 \cdot R \cdot T_1 T_2 \cdot B}{t_2 - t_1} \left(\frac{1}{C + t_1} - \frac{1}{C + t_2} \right) \quad (2)$$

T bedeutet die Temperatur in °K und t die gleiche in °C. Unter Vernachlässigung der Realgaskorrektur ergeben sich die in Tab. 3 aufgeführten Werte.

Tab. 3. Verdampfungsenthalpien nach Gleichung (2) für die isomeren Alkohole

Temp.-Bereich °C	ΔH_v [kcal/Mol]			
	ol-(1)	ol-(2)	ol-(3)	ol-(4)
15–20	—	17.7	18.0	17.6
35–40	17.7	16.3	16.4	16.1
55–60	16.5	15.2	15.1	14.9
75–80	15.5	14.3	14.1	13.9

Temp.-Bereich °C	ΔH_v [kcal/Mol]			
	ol-(1)-OD	ol-(2)-OD	ol-(3)-OD	ol-(4)-OD
15–20	—	17.8	18.1	17.7
35–40	17.8	16.4	16.5	16.2
55–60	16.6	15.3	15.2	15.0
75–80	15.6	14.5	14.2	14.1

Wie schon früher beobachtet³⁾, zeigen auch hier die Verdampfungsenthalpien bei niedrigen Temperaturen in Abhängigkeit von der Stellung der OH- bzw. OD-Gruppe einen zwar nur geringen, aber doch eindeutigen alternierenden Gang. Mit zunehmender Temperatur wird er geringer und verschwindet bei etwa 50°.

Die Temperaturabhängigkeit des Isotopie-Effektes (p_D/p_H) läßt sich durch die Gleichung

$$\frac{p_D}{p_H} = a + \frac{b}{c + t} \quad (3)$$

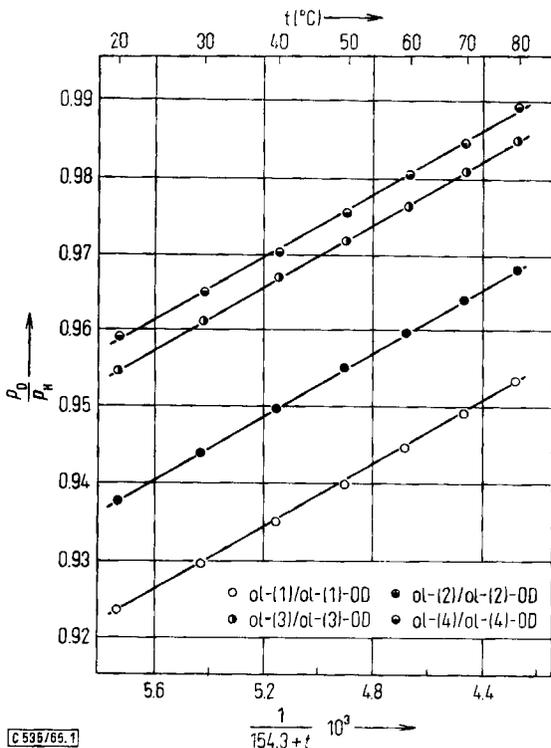
beschreiben. Wie Abbild. 1 zeigt, ergeben sich mit $c = 154.3$ ausgezeichnete Geraden, wenn p_D/p_H gegen $1/(154.3 + t)$ aufgetragen wird. In Tab. 4 sind die durch Ausgleichsrechnung ermittelten Zahlenwerte für a und b wiedergegeben.

Tab. 4. Konstanten der Gleichung $p_D/p_H = a + b/(154.3 + t)$

Octanole	a	b
ol-(1)/ol-(1)-OD	1.042	–20.76
ol-(2)/ol-(2)-OD	1.055	–20.46
ol-(3)/ol-(3)-OD	1.073	–20.51
ol-(4)/ol-(4)-OD	1.036	–20.24

³⁾ G. Geiseler, K. Quitzsch, J. Hesselbach und R. Hüttig, Z. physik. Chem. [Leipzig] **220**, 391 (1962).

Gl. (3) gilt wahrscheinlich nur für einen verhältnismäßig schmalen Temperaturbereich, dennoch kann mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß, wie aus Abbild. 1 zu ersehen ist, bei höheren Temperaturen für p_D/p_H der Wert 1 überschritten



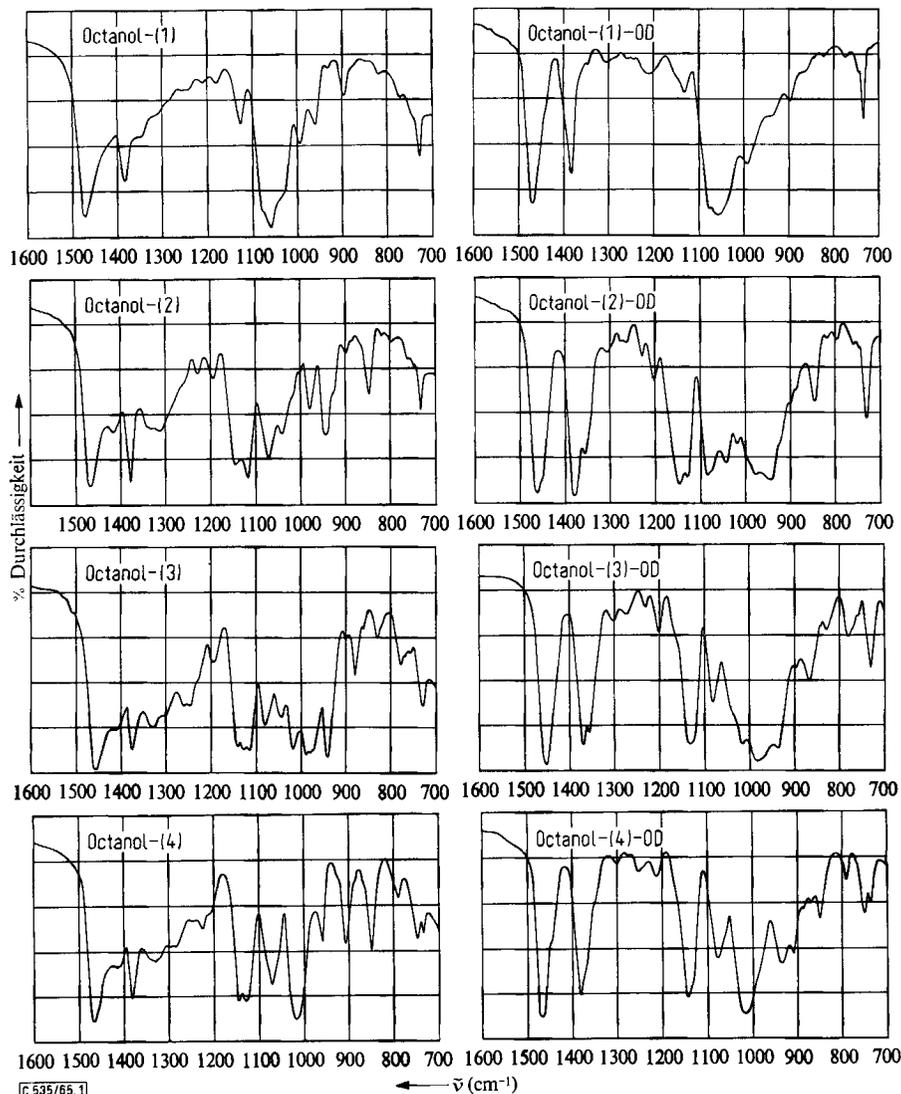
Abbild. 1. Temperaturabhängigkeit des Quotienten p_D/p_H nach Gleichung (3) für die isomeren n-Octanole-(1) bis -(4)

wird, was Beobachtungen von *Corval* und *Reinisch*²⁾ entspricht, nach denen Octanol-(1)-OD unter Normaldruck etwa 6° tiefer siedet als Octanol-(1). Ähnlich verhalten sich D₂O und H₂O. Über die Ursache derartiger Inversionen hat *Rabinowitsch*⁴⁾ berichtet. Offensichtlich spielt die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbrückenbindung eine nicht unwesentliche Rolle.

Infrarotabsorption

In Abbild. 2 sind für den Schwingungsbereich von 1600 bis 700/cm die Infrarotspektren der isomeren Octanole denen der deuterierten Verbindungen gegenübergestellt. Sie zeigen zwar nur geringe, aber doch charakteristische Unterschiede. Durch Spektrenvergleich ließ sich ein großer Teil der Banden Normalschwingungen zuordnen. Eine Übersicht vermittelt Tab. 5. Die Zuordnung der Valenz- und Deformationsbewegungen der CH₃- und CH₂-Gruppen erfolgte in Übereinstimmung mit anderen

⁴⁾ J. B. Rabinowitsch, Fortschr. Chem. (USSR) 31, 101 (1962), C. A. 57, 74 f (1962).



Abbild. 2. Infrarotabsorptionen der stellungsisomeren n-Octanole und hydroxydeuterierten n-Octanole

Autoren⁵⁾. Trotz zahlreicher systematischer Untersuchungen ist die Deutung der charakteristischen Deformationsschwingungen der OH-Gruppe noch immer umstritten

⁵⁾ J. Brown, N. Sheppard und D. M. Simpson, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 261 (1956); L. Kellner, *Proc. physik. Soc. Sect. A* **64**, 521 (1951); H. L. McMurry und V. Thornton, *Analytic. Chem.* **24**, 318 (1952); H. Primas und H. Günthardt, *Helv. chim. Acta* **36**, 1659, 1791 (1953); H. Tschamler, *J. chem. Physics* **22**, 1845 (1954); M. Brini, *Bull. Soc. chim. France Mém.* **1955**, 996; S. Krimm, C. Y. Liang und G. B. M. Sutherland, *J. chem. Physics* **25**, 549 (1956); J. K. Nielson und A. H. Wolett, *ebenda* **26**, 1391 (1957).

ten. Nach Untersuchungen von *Stuart* und *Sutherland*⁶⁾ wird die Absorption bei 650/cm durch die nichtebene Bewegung der assoziierten Molekeln, die Bande bei 475/cm durch die entsprechende der freien Molekeln verursacht. In den Spektren des deuterierten Alkohols ist erstere nach 450/cm verschoben, die zweite muß bei etwa 370/cm liegen. Was die Zuordnung der ebenen OH-Deformationsschwingung betrifft, so stehen sich zwei Meinungen gegenüber. Eine Reihe von Autoren⁶⁻⁸⁾ führen die

Tab. 5. Bandenzuordnungen in cm^{-1}

Octanol- -(1)	Octanol -(1)-OD	Octanol -(2)	Octanol -(2)-OD	Octanol- -(3)	Octanol- -(3)-OD	Octanol- -(4)	Octanol- -(4)-OD	Zuordnung*)
3330		3360		3360		3360		OH st, ass
2958	2960	2962	2962	2962	2962	2963	2962	CH ₃ st, a
2930	2929	2931	2932	2932	2930	2935	2933	CH ₂ st, a
2874	2874	2875	2874	2875	2875	2876	2875	CH ₃ st, s
2857	2856	2858	2860	2861	2860	2865	2863	CH ₂ , st, s
	2480		2490		2490		2490	OD st (ass)
1470	1470	1468	1466	1458	1458	1465	1468	CH ₂ b
	1450		1455		1440		1445	CH ₃ b, a
		1416		1415		1420		CH b ?
1384	1386	1378	1380	1375	1375	1380	1380	CH ₃ b, s
	1360		1360		1360		1350	CH b ?
1350		1335		1330		1335		OH b, i. pl. (ass)
1310	1310	1315	1305	1305	1303	1300	1305	CH ₂ w
1280	1295		1275		1272	1290	1277	CH ₂ d
1255	1258	1260	1260	1255		1250	1252	CH ₂ t
1242	1242	1228	1228	1230	1232	1228		CH ₂ t
1212	1210	1195	1205	1195	1203	1210	1212	CH ₂ w
1062	1055	1147	1148	1142	1133	1142	1142	C—O—C—C Kopplg.
1127	1132	1119	1130	1128	1125	1130	1135	CH ₃ r, i. pl.
1077	1080	1072	1080	1080	1082	1072	1072	CH ₃ r, o. pl.
1030	1030	1020	1022	1015	1012	1018	1018	C—C st
995	995	980	980	985	990	961		CH ₂ r
	940		948		938		932	OD b, i. pl. (ass)
934		943		936		927		
896	897	895	900	900	900	908	908	
		885	880	877		888	882	
	860				868		868	
		847	845			852	848	CH ₂ r und
823	823	822	820	830	830			C—C st und Gerüst-
		795	795			790	790	schwingungen
772	773			780	780			
		750	750			750	748	
730	730	730	730	730	730	735	734	
650		650		650		650		OH b, o. pl. (ass)
	450		450		450		450	OD b, o. pl. (ass)

*) Abkürzungen: st = Valenzschwingung (stretching), b = Knickschwingung (bending), d = Spreizschwingung (deformation), w = Nickschwingung (wagging), r = Schaukelschwingung (rocking), t = Torsionsschwingung (twisting), a = asymmetrisch, s = symmetrisch, i. pl. = in plane, o. pl. = out of plane, ass = assoziiert.

6) A. V. Stuart und G. B. B. M. Sutherland, J. chem. Physics **20**, 1977 (1952).

7) A. V. Stuart und G. B. B. M. Sutherland, J. chem. Physics **24**, 559 (1956).

8) H. E. Noether, J. chem. Physics **10**, 693 (1942); G. M. Barrow, ebenda **20**, 1739 (1952); M. Maclou und M. L. Henry, Compt. rend. **244**, 1494 (1957); C. A. **51**, 11855 h (1957).

Absorption bei 1370/cm auf die assoziierte und die Bande bei 1250/cm auf die freie OH-Gruppe zurück. Infolge Fermi-Resonanz⁹⁾ oder Rotationsisomerie⁷⁾ ist erstere aufgespalten.

Andere Autoren¹⁰⁾ nehmen an, daß die ebene Deformationsschwingung der assoziierten OH-Gruppe die Bande bei 1110 und die der freien OH-Gruppe jene bei 1080/cm verursacht. Wir schließen uns der ersten Ansicht an, folgen aber nicht der von *Stuart* und *Sutherland* gegebenen Interpretation der Dublettstruktur. Nach unseren Beobachtungen tritt die Absorption bei 1415/cm nur bei sekundären Alkoholen auf und wird in den deuterierten Verbindungen nach 1360/cm verschoben. Da eine entsprechende Bande bei den primären Alkoholen nicht auftritt, kann geschlossen werden, daß es sich hierbei um eine CH-Deformationsbewegung handelt¹¹⁾. Diese sind zwar im allgemeinen von geringer Intensität, können aber durch unmittelbar benachbarten Sauerstoff eine beträchtliche Intensitätsverstärkung erfahren. Die Verschiebung um 50/cm nach kleineren Wellenzahlen bei den deuterierten Verbindungen steht hiermit im Einklang. Auf Grund der eben angeführten Überlegungen sind der ebenen Deformationsschwingung der assoziierten bzw. der freien OH-Gruppen die Banden bei 1335 und 1250/cm zuzuordnen. In den Spektren der deuterierten Alkohole liegen die entsprechenden Banden bei 940 und 870/cm. Die Zuordnung der starken Bande bei 1140/cm (sek. Alkohole) und 1055/cm (prim. Alkohol) erfolgte in Übereinstimmung mit *Stuart* und *Sutherland*, die sie auf eine Kopplungsschwingung der C—O—C—C-Gruppierung zurückführen. In den Spektren der verdünnten Alkohole zeigt sie feststellbare Veränderungen, die auf einen Einfluß durch Wasserstoffbrücken hindeuten.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Alkohole: Die sekundären Alkohole wurden in Anlehnung an *Drake, Cooke, Marvel* und *Wojcik*¹⁾ durch Grignard-Synthese aus den entsprechenden Alkylhalogeniden und Aldehyden hergestellt. Die Rohausb. lag im Mittel bei 80%. Durch zweimalige Rektifikation i. Vak. konnten aus allen vier Alkoholen sehr reine und konstant siedende Fraktionen erhalten werden.

Deuterierung: In einer Trockenbox wurden in einem 250-ccm-Kolben 100 g *n-Octanol* und 50 g 99.7-proz. D₂O bei Raumtemperatur 4 Stdn. intensiv geschüttelt. Danach wurde das Gemisch auf -10° abgekühlt und in der Trockenbox die Alkoholschicht von der ausgefrorenen D₂O-Phase abgezossen. Nach dreimaliger Wiederholung des Austauschprozesses in gleicher Weise mit jeweils derselben Menge schweren Wassers und anschließender Trocknung der deuterierten Alkohole über K₂CO₃ erfolgte Vakuumdestillation. Der Deuterierungsgrad ergab sich infrarotspektroskopisch zu 98 bis 99%.

Die für die Messungen verwendeten Substanzen waren durch die nachstehend aufgeführten Brechungsindices gekennzeichnet:

⁹⁾ *P. Tarte* und *R. Deponthière*, J. chem. Physics **26**, 962 (1957); *R. Deponthière*, Bull. Soc. Chim. belges **66**, 525 (1957).

¹⁰⁾ *A. Borden* und *E. F. Baker*, J. chem. Physics **6**, 553 (1938); *M. M. Davies*, ebenda **16**, 267 (1948); *J. R. Quinan* und *S. E. Wiberley*, ebenda **21**, 1896 (1953); *Analytic. Chem.* **26**, 1762 (1954); *M. Falk* und *E. Whalley*, J. chem. Physics **34**, 1554 (1961).

¹¹⁾ *N. B. Colthup*, J. opt. Soc. America **40**, 397 (1950); *K. S. Pitzer* und *J. E. Kilpatrick*, Chem. Reviews **39**, 435 (1946).

	n_D^{20}		n_D^{20}
n-Octanol-(1)	1.4298	n-Octanol-(1)-OD	1.4289
n-Octanol-(2)	1.4266	n-Octanol-(2)-OD	1.4258
n-Octanol-(3)	1.4270	n-Octanol-(3)-OD	1.4261
n-Octanol-(4)	1.4252	n-Octanol-(4)-OD	1.4243

Dampfdruckmessungen: Die Dampfdrücke wurden mit Hilfe eines bereits an anderer Stelle¹²⁾ beschriebenen empfindlichen Isoteniskops gemessen. Das der Kompensation dienende Zwischenmanometer war mit Quecksilber gefüllt. Infolge der nahezu waagerechten Lage des oberen Manometerteils konnte der Abgleich der Quecksilbersäulen auf 0.1 mm genau vorgenommen werden. Das Hauptmanometer enthielt als Flüssigkeit Diäsoamylphthalat und gestattete eine Meßgenauigkeit von ± 0.01 Torr. Die Abdichtung der Verbindungsschliffe erfolgte mit DC Hochvakuumfett der Firma Wacker-Chemie GmbH. Mit Hilfe eines nach dem multi-jacket-Prinzip arbeitenden Thermostaten ließen sich die Meßtemperaturen auf $\pm 0.01^\circ$ genau einhalten.

Infrarotuntersuchungen: Für die infrarotspektroskopischen Untersuchungen stand das Doppelstrahlenspektrometer UR 10 der Firma Carl Zeiss, Jena, zur Verfügung. Die Schichtdicke der Küvette betrug 40 μ . Zur Erleichterung der Zuordnungen wurden außerdem die Spektren geeigneter Lösungen aufgenommen. Als Lösungsmittel diente hierbei stets sorgfältig gereinigter und getrockneter Schwefelkohlenstoff.

¹²⁾ K. Quitzsch, R. Hüttig, H.-G. Vogel, H.-J. Gesemann und G. Geiseler, Z. physik. Chem. **223**, 225 (1963).