

Lucreția Almasi, Andrei Hantz und Erika Hamburg

Über heteroorganische Verbindungen, XLII¹⁾

Untersuchung der Molekularassoziation des *p*-Chlor-*N*-[*O*,*O*-diäthyl-thiophosphorylmercapto]-benzolsulfonamids mit Hilfe der IR-Spektroskopie

Aus dem Chemischen Institut des Unterrichtsministeriums Cluj (Klausenburg), Rumänien

(Eingegangen am 1. April 1970)

■ Laut IR-Spektrum des *p*-Chlor-*N*-[*O*,*O*-diäthyl-thiophosphorylmercapto]-benzolsulfonamids in Tetrachlorkohlenstoff ist diese Verbindung durch Wasserstoffbrücken assoziiert. Die quantitative Untersuchung ermöglicht die Bestimmung der Dissoziationskonstante *K*, aus deren Temperaturabhängigkeit ΔH zu 4.8 ± 0.3 kcal/Mol bestimmt wurde. Das Assoziat wird als cyclisches Dimeres mit zwei Wasserstoffbrücken angesprochen.

Heteroorganic Compounds, XLII¹⁾

Investigation of the Molecular Association of *p*-Chloro-*N*-(*O*,*O*-diethylthiophosphorylthio)-benzenesulfonamide by I. R. Spectroscopy

Hydrogen bonding in CCl₄-solution of *p*-chloro-*N*-(*O*,*O*-diethylthiophosphorylthio)benzenesulfonamide has been examined i. r. spectroscopically. K_{diss} , ΔH , ΔG , and ΔS values of the equilibrium reaction associate \rightleftharpoons monomer have been determined. The found ΔH value is 4.8 ± 0.3 kcal/mol. From these data the conclusion was drawn that the associated molecules are cyclic dimers.

■ Die von uns dargestellten *N*-[*O*,*O*-Dialkyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonamide zeigen laut IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstofflösung freie und durch Wasserstoffbrücken assoziierte NH-Gruppen²⁾ (scharfe Bande bei 3355, breite Bande im Bereich 3200/cm).

Die Tatsache, daß im KBr-Preßling die Bande bei 3355/cm und in 0.0002 *m* Lösung die bei 3200/cm verschwindet, zeigt, daß die Wasserstoffbrückenbindungen intermolekular sind. Da die Form der beiden Banden wie auch $\Delta \nu_s$ konzentrations- und temperaturunabhängig sind, liegt es nahe, daß sich im Gleichgewicht Assoziat \rightleftharpoons Monomeres nur eine Spezies assoziierter Molekeln befindet.

Die Assoziationserscheinungen werden in der vorliegenden Arbeit an dem leicht rein erhältlichen *p*-Chlor-*N*-[*O*,*O*-diäthyl-thiophosphorylmercapto]-benzolsulfonamid (**1**) quantitativ untersucht. Als inertes Lösungsmittel diente wasserfreier Tetrachlorkohlenstoff³⁾.

¹⁾ XLI. Mitteil.: L. Almasi, L. Paskucz und L. Fey, Chem. Ber. 103, 2972 (1970), vorstehend.

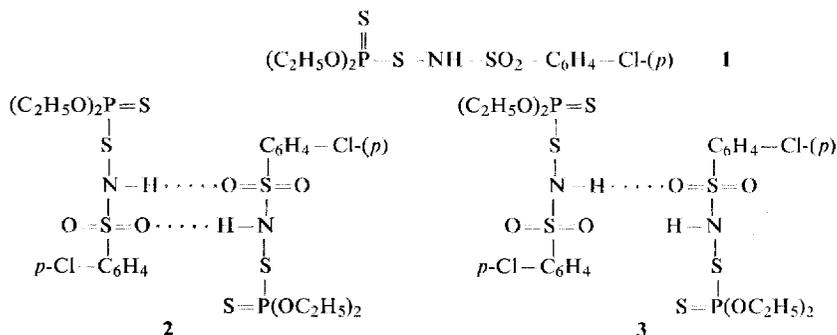
²⁾ L. Almasi und A. Hantz, Chem. Ber. 103, 718 (1970).

³⁾ E. A. Jerger und G. M. Barrow, J. Amer. chem. Soc. 77, 4474 (1955).

Als Acceptor für die H-Brücken ist die stärkste Elektronendonorgruppe des Moleküls, die SO₂-Gruppe, in Betracht zu ziehen. Bekanntlich können monosubstituierte Sulfonamide in Lösungen cyclische Dimere bilden^{5,6)}.

Die Verschiebung $\Delta\nu_s$ der assoziierten Bande im Verhältnis zur freien beträgt $\sim 135/\text{cm}$. In der Literatur^{4,5)} werden für monosubstituierte Sulfonamide $\Delta\nu_s$ -Werte von 120–165/cm angegeben.

Die Ermittlung der Dissoziationskonstante K und der thermodynamischen Funktionen gelingt, wenn man die optische Dichte des Absorptionsmaximums 3355/cm (freie NH-Gruppe) unter Variation der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen mißt. Um festzustellen, ob es sich bei den assoziierten Molekeln von **1** um cyclische (**2**) oder lineare (**3**) Dimere handelt, wurde die bereits in l. c.⁵⁾ erläuterte Gleichung von Lord und Porro⁷⁾ verwendet.



Aus der Temperaturabhängigkeit von K ergibt sich ΔH , die Dissoziationswärme, die in erster Näherung der Energie der Wasserstoffbrückenbindungen im Dimeren entspricht. In Tab. 1 sind die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte

Tab. 1. Dissoziationskonstante K (Mol/l), thermodynamische Funktionen und Molextinktion a_m (l/Mol·cm) für die Absorptionsbande 3355/cm des Monomeren

$T^\circ\text{K}$	C Mol/l	a_m	K	ΔG cal/Mol	ΔS Clausius
300.4	0.004709–0.02951	139	0.01190		
300.4	0.00192–0.00904	127	0.01198		
300.4	0.000931–0.00399	128	0.01230		
300.4	0.000634–0.00300	127	0.01080		
		Mittel:	0.01174	2644	7.17
313.2	0.004638–0.02909	135	0.01636	2551	7.19
324.4	0.0525–0.02945	132	0.02153	2466	7.20
289.7	0.004417–0.02951	134	0.00879	2715	7.20

der Konstante K wie auch die a_m -Werte angegeben. Die Tatsache, daß bei ungefähr 46facher Konzentrationsänderung die Funktion $A = f(C/A)$ auch bei verschiedenen Temperaturen linear ist, beweist, daß ein Dimeren-Monomeren-Gleichgewicht vorliegt. Die Dissoziationsenthalpie ergibt sich zu $\Delta H = 4.8 \pm 0.3$ kcal/Mol (vgl. Tab. 2).

⁴⁾ J. N. Baxter, J. Cymerman und J. B. Willis, J. chem. Soc. [London] 1955, 669.

⁵⁾ L. Almasi, A. Hantz und E. Hamburg, Chem. Ber. 96, 3148 (1963).

⁶⁾ G. Malewski und R. König, Spectrochim. Acta 20, 565 (1964).

⁷⁾ R. C. Lord und Th. J. Porro, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 672 (1960).

Tab. 2. Werte von ΔH (berechnet, vgl. I. c.⁵), S. 3150)

Temperaturbereich t (°C)	ΔH cal/Mol für das Dimere	Mittelwert ΔH
16.5–27.2	4646	
27.2–40.0	4838	
16.5–51.2	4796	4.8 ± 0.3 kcal/Mol
27.2–51.2	4883	
40.0–51.2	4936	
16.5–40.0	4711	

$\Delta H = 4823$ cal/Mol für das Dimere wurde graphisch ermittelt.

Die Literatur^{6–9}) nennt verschiedene ΔH -Werte für $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Bindungen. Für Valerolactam⁹) bzw. Caprolactam⁷), die als cyclische Dimere vorliegen, werden 10.2 bzw. 5.46 kcal/Mol gefunden, d. h. 5.1 bzw. 2.73 kcal pro H-Brücke. Nach den für andere Verbindungen erhaltenen Angaben^{6,8}) ist der ΔH -Wert für eine $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung 3.9 bzw. 4.8 kcal/Mol. Der ΔH -Wert von **1** (4.8 ± 0.3 kcal/Mol) zeigt zum ΔH -Wert von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}(p)$ (7.9 ± 0.4 kcal/Mol)⁵) eine große Differenz, was der von der chemischen Umgebung abhängenden verschiedenen Acidität der NH-Gruppe zuzuschreiben ist. Dies steht im Einklang mit den von uns gefundenen Werten der Säuredissoziationskonstanten der beiden Verbindungen, die für **1** etwa drei Größenordnungen kleiner ist¹⁰) als für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})-\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}(p)$. So liegt es nahe zu schließen, daß der gefundene ΔH -Wert (4.8 ± 0.3 kcal/Mol) der Energie zweier $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Bindungen der Verbindung **1** entspricht.

Mit Hilfe der K -Werte bei verschiedenen Temperaturen bzw. ΔH wurden auch ΔG und ΔS berechnet (Tab. 1). ΔS zeigt befriedigende Konstanz.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiss IR-Spektrophotometer, Modell 10, mit LiF-Optik im Bereich zwischen 3000 und 3400/cm aufgenommen. Flüssigkeitsküvetten mit Schichtdicken von 0.300, 1.00, 2.005, 3.00 cm wurden benützt. Die Extinktion $\lg I_0/I$ wurde am Absorptionsmaximum bei 3355/cm gemessen (Halbwertsbreite der Bande = 35/cm). Bei einer Spaltbreite des Geräts von 3.6/cm war das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Temperaturkonstanz wurde durch heizbare Zellen auf $\pm 0.1^\circ$ erreicht, die Volumenkorrektur der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen berücksichtigt.

Zur Ermittlung der Dissoziationskonstante K und der Molextinktion a_m des Monomeren wurde im Bereich der Konzentrationen 0.02951–0.000634 Mol/l gemessen.

Tab. 3 enthält die Absorptionsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei den Temperaturen 16.5, 27.2, 40, 51.2°C; sie wurden graphisch ausgewertet.

Der ΔH -Wert wurde wie in I. c.⁵) berechnet bzw. graphisch erhalten (Tab. 2).

⁸) G. C. Pimentel und A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, S. 224, W. H. Freeman & Co., San Francisco 1960.

⁹) M. Tsuboi, Bull. chem. Soc. Japan **22**, 215 (1949).

¹⁰) I. Zsako, O. Horowitz, L. Almasi und A. Hantz, Rev. roum. Chim., im Druck.

Tab. 3. Absorptionsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen

$T^{\circ}\text{K}$	C Mol/l	$\lg I_0/I$	$\frac{C}{\lg I_0/I}$	Schichtdicke l cm
300.4	0.00470	0.13167	0.0357	0.300
	0.00982	0.22185	0.0443	
	0.01419	0.28669	0.0495	
	0.01985	0.35025	0.0556	
	0.02493	0.40000	0.0632	
300.4	0.02951	0.44553	0.0662	1.000
	0.00192	0.19081	0.01006	
	0.00346	0.30657	0.01128	
	0.00538	0.43111	0.01250	
	0.00674	0.51115	0.01305	
300.4	0.00794	0.58546	0.01350	2.005
	0.00093	0.20848	0.00446	
	0.00164	0.35501	0.00462	
	0.00221	0.44659	0.00495	
	0.00268	0.52387	0.00511	
300.4	0.00372	0.61364	0.00542	3.000
	0.00399	0.69383	0.00575	
	0.00063	0.21329	0.00297	
	0.00107	0.35655	0.00300	
	0.00140	0.45118	0.00310	
289.7	0.00179	0.55145	0.00325	0.300
	0.00230	0.64461	0.00345	
	0.00300	0.83367	0.00360	
	0.00441	0.10915	0.0404	
	0.00998	0.18486	0.0540	
313.2	0.01525	0.25054	0.0608	0.300
	0.01976	0.29478	0.0670	
	0.02505	0.34242	0.0731	
	0.02951	0.38000	0.0776	
	0.00463	0.13425	0.03455	
324.4	0.01002	0.23736	0.04221	0.300
	0.01508	0.30710	0.04912	
	0.01964	0.37645	0.05215	
	0.02463	0.43933	0.05606	
	0.02909	0.47712	0.06097	
324.4	0.00525	0.15229	0.03444	0.300
	0.00855	0.22185	0.03860	
	0.01362	0.30103	0.04525	
	0.01970	0.40751	0.04836	
	0.02406	0.44863	0.05363	
	0.02945	0.52090	0.05652	

[126/70]