

## Donorstärken in 1,2-Dichloräthan, 4. Mitt.\*

Von

V. Gutmann und A. Scherhauser

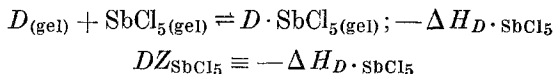
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 14. Oktober 1967)

Es wurden die Donorzahlen folgender Lösungsmittel auf kalorimetrischem Wege gewonnen: Acetylchlorid, Nitromethan, Nitrobenzol, Acetanhydrid, Benzonitril, Sulfolan, Benzylcyanid, Äthylensulfit, *i*-Butyronitril, Propionitril, Äthylencarbonat, *n*-Butyronitril, Tetrahydrofuran, Tributylphosphat, *N,N*-Diäthylformamid, *N,N*-Diäthylacetamid und Hexamethylphosphorsäuretriamid. Die Ergebnisse werden hinsichtlich induktiver, mesomerer und sterischer Effekte diskutiert.

The donor numbers have been determined by calorimetric measurements for the following solvents: acetyl chloride, nitromethane, nitrobenzene, acetic anhydride, benzonitrile, sulfolane, benzylcyanide, ethylene sulfite, *i*-butyronitrile, propionitrile, ethylene carbonate, *n*-butyronitrile, tetrahydrofuran, tributyl phosphate, *N,N*-diethylformamide, *N,N*-diethylacetamide and hexamethylphosphoramide. The results are discussed with respect to inductive, mesomeric and steric effects.

Die Donorzahl  $DZ_{SbCl_5}$  eines Donorlösungsmittels (D) ist definiert als der  $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ -Wert der Reaktion<sup>1, 2</sup>:



Sie ist eine Moleküleigenschaft, die die gesamte Wechselwirkung eines Donorlösungsmittels mit dem Akzeptor wiedergibt<sup>2, 3</sup>. Je größer die

\* 3. Mitt.: V. Gutmann und U. Mayer, Mh. Chem. 98, 294 (1967).

<sup>1</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 257 (1966).

<sup>2</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Rev. Chim. Min. 3, 941 (1966).

<sup>3</sup> V. Gutmann, Coord. Chem. Revs. 2, 239 (1967).

Donorzahl eines Solvens, um so besser sind seine ionisierenden Eigenschaften; ihr Einfluß auf koordinationschemische Reaktionen ist vor kurzem eingehend studiert worden<sup>3-13</sup>.

### Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden in trockener N<sub>2</sub>-Atmosphäre vorgenommen. Die kalorimetrischen Messungen wurden in einem Adiabatenkalorimeter bei 25° C durchgeführt<sup>14</sup>. Der Donor wurde in Ampullen abgeschmolzen; die Einwaagen lagen zwischen 2 und 10 mMol. SbCl<sub>5</sub> wurde in 150 ml 1,2-Dichloräthan gelöst und im Überschuß vorgelegt. Die Reinigung von 1,2-Dichloräthan und SbCl<sub>5</sub> erfolgte wie früher beschrieben<sup>15</sup>.

Propionitril, *i*-Butyronitril und *n*-Butyronitril wurden 2mal 24 Stdn. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> am Rückfluß gekocht und über eine Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert (Sdp.<sub>760</sub>: 97° bzw. 103,5° und 117°). Benzonitril (anilinfrei, p. a.), Benzylcyanid (p. a.), Tributylphosphat (p. a.) und Nitrobenzol (p. a.) wurden 48 Stdn. über Linde A4-Molekularsieben aufbewahrt und dann destilliert (Sdp.: 70°/11 bzw. 102,5°/10, 156°/10, 84°/10). Acetylchlorid wurde 6 Stdn. unter Durchleiten von getrocknetem N<sub>2</sub> am Rückfluß gekocht und dann fraktioniert destilliert (Sdp.<sub>760</sub>: 51°) Essigsäureanhydrid wurde 24 Stdn. mit wasserfr. Natriumacetat gekocht und dann über eine Kolonne destilliert (Sdp.<sub>760</sub>: 139°). Nitromethan wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am Rückfluß gekocht, die zwischen 100,5 und 101,5° übergehende Fraktion auf Molekularsiebe Linde A4 destilliert, unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und redestilliert<sup>16</sup>. Sulfolan und Äthylencarbonat wurden destilliert (Sdp.<sub>1</sub>: 85° bzw. 66°). Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde über Linde A4 Molekularsiebe 48 Stdn. gehalten, dann im Vak. über BaO 4 Stdn. am Rückfluß gekocht und fraktioniert<sup>16</sup> (Sdp.<sub>1,5</sub>: 86°). Äthylensulfit wurde aus Äthylenglykol und Thionylchlorid dargestellt<sup>17</sup> und durch Destillation gereinigt (Sdp.<sub>13</sub>: 63°).

N,N-Diäthylformamid und N,N-Diäthylacetamid wurden der Reinigung analog dem DMF<sup>18</sup> und DMA unterworfen<sup>19</sup> (Sdp.: 62°/11 bzw. 73,5°/13).

<sup>4</sup> V. Gutmann und W. K. Lux, Mh. Chem. **98**, 276 (1967).

<sup>5</sup> V. Gutmann, A. Scherhauser und H. Czuba, Mh. Chem. **98**, 619 (1967).

<sup>6</sup> V. Gutmann und H. Laussegger, Mh. Chem. **98**, 439 (1967).

<sup>7</sup> V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

<sup>8</sup> V. Gutmann, O. Leitmann und R. Schütz, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 133 (1966).

<sup>9</sup> V. Gutmann, O. Leitmann, A. Scherhauser und H. Czuba, Mh. Chem. **98**, 188 (1967).

<sup>10</sup> V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1, 286 (1967).

<sup>11</sup> V. Gutmann und O. Bohunovsky, wird demnächst veröffentlicht.

<sup>12</sup> V. Gutmann und H. Bardy, wird demnächst veröffentlicht.

<sup>13</sup> V. Gutmann und K. H. Wegleitner, Mh. Chem., **99**, 368 (1968).

<sup>14</sup> V. Gutmann, F. Mairinger und H. Winkler, Mh. Chem. **96**, 574 (1965).

<sup>15</sup> A. Steininger und V. Gutmann, Mh. Chem. **97**, 171 (1966).

<sup>16</sup> T. F. Bolles und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3921 (1966).

<sup>17</sup> W. W. Carlson und L. H. Cretcher, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1952 (1947).

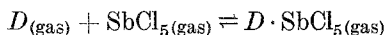
<sup>18</sup> G. Gritzner, V. Gutmann und M. Michlmayr, Z. anal. Chem. **224**, 245 (1967).

<sup>19</sup> V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Peychal-Heiling, Anal. Chem., im Druck.

Tetrahydrofuran wurde 48 Stdn. mit KOH geschüttelt, abfiltriert, mit Kalium 24 Stdn. am Rückfluß gekocht und dann fraktioniert destilliert (Sdp.<sub>760</sub>: 65,5°).

### Kalorimetrische Messungen

Streng genommen dürfte nur die Reaktionsenthalpie der Gasphasenreaktion



als Maß für die Wechselwirkung zwischen  $D$  und dem Akzeptormolekül herangezogen werden. Dieser Wert ist aber nicht leicht zugänglich. Die Bedingungen des Gaszustandes können jedoch bei Verwendung eines „inerten“ Lösungsmittels und bei genügend hoher Verdünnung annähernd erreicht werden<sup>20</sup>.

Die in Tab. 1 angegebenen Werte beziehen sich auf die Reaktionsgleichungen

$$D_{(l)} + \text{SbCl}_{5(\text{gel})} \rightleftharpoons D \cdot \text{SbCl}_{5(\text{gel})} - \Delta H_1 \quad (1)$$

$$D_{(l)} \rightleftharpoons D_{(\text{gel})} - \Delta H_2 \quad (2)$$

$$D_{(\text{gel})} + \text{SbCl}_{5(\text{gel})} \rightleftharpoons D \cdot \text{SbCl}_{5(\text{gel})} - \Delta H_D \cdot \text{SbCl}_5 = -\Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (3)$$

Die bei der Meßtemperatur im festen Zustand vorliegenden Lösungsmittel Äthylencarbonat und Sulfolan wurden vorerst in 1,2-Dichloräthan gelöst und statt der Lösungswärme die Verdünnungswärme in Gl. (2) eingesetzt.

Tabelle 1. Donorzahlen einiger Lösungsmittel bei 25°

Lösungsmittel	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$DZ_{\text{SbCl}_5}$
Acetylchlorid	0,7	— 0,03	0,7
Nitromethan	2,4	— 0,3	2,7
Nitrobenzol	4,2	— 0,2	4,4
Essigsäureanhydrid	10,6	0,1	10,5
Benzonitril	12,1	0,2	11,9
Sulfolan	15,2	0,4	14,8
Benzylcyanid	15,3	0,2	15,1
Äthylensulfit	15,2	— 0,1	15,3
<i>i</i> -Butyronitril	15,6	0,2	15,4
Propionitril	16,3	0,2	16,1
Äthylencarbonat	16,3	— 0,1	16,4
<i>n</i> -Butyronitril	16,9	0,3	16,6
Tetrahydrofuran	20,3	0,3	20,0
Tributylphosphat	24,1	0,4	23,7
N,N-Diäthylformamid	31,8	0,9	30,9
N,N-Diäthylacetamid	33,0	0,8	32,2
Hexamethylphosphorsäuretriamid	41,0	2,2	38,8

<sup>20</sup> I. Lindqvist, „Inorg. Adduct Molec. of Oxo-Compounds“, Springer-Verlag 1963.

## Diskussion

Die meisten der untersuchten Lösungsmittel bilden nur 1 : 1-Addukte mit Antimon(V)chlorid. Auch Nitrobenzol und Nitromethan bilden 1 : 1-Addukte bei Überschuß von Antimon(V)chlorid<sup>21, 22</sup>, ebenso wie Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid<sup>23</sup>.

Die Donorzahl des Acetylchlorids ist kleiner als die des Benzoylchlorids<sup>1, 2</sup> ( $DZ_{SbCl_5} = 2,3$ ). Infolge Fehlens des Phenylringes und damit der Mesomeriemöglichkeit mit der C=O-Gruppe ist die geringe Basizität auf den  $-I$ -Effekt des Cl zurückzuführen. Allerdings ist bei der Interpretation der Donorzahl des Acetylchlorids insoferne Vorsicht geboten, als das Addukt  $CH_3COCl \cdot SbCl_5$  vorwiegend ionisch,  $CH_3CO^+ \cdot SbCl_6^-$ , vorliegen soll<sup>24</sup>. Die Donorzahl des Acetanhydrids ( $DZ_{SbCl_5} = 10,5$ ), bei dem die Koordination über einen „ätherartigen“ Sauerstoff erfolgt, ist wesentlich geringer als die des Diäthyläthers ( $DZ_{SbCl_5} = 19,2$ ) und ist auf den mesomeren Effekt beider Acylgruppen zurückzuführen.

Die höhere Donorzahl des Nitrobenzols gegenüber dem Nitromethan ist auf die Mesomerie der Nitrogruppe mit dem Phenylrest zurückzuführen; dabei nimmt die Elektronendichte am aromatischen Kern ab.

Bei den Nitrilen führt eine Kettenverlängerung des Alkylrestes infolge des  $+I$ -Effektes zu einer Erhöhung der Donorzahl, Isomerisierung dagegen zu einer Abnahme. Dies steht im Widerspruch zum  $+I$ -Effekt, den eine Sekundärkohlenstoffgruppe ausüben sollte. Die Basizitätsverminderung mag daher vielleicht sterische Ursachen haben. Wird im Acetonitril die  $CH_3$ -Gruppe durch den Phenylrest ersetzt, so erfolgt im Gegensatz zum Verhalten der Nitrokörper und Säurechloride eine Verringerung der Donoreigenschaften, bedingt durch den induktiven Effekt der Phenylgruppe: Benzonitril hat eine kleinere Donorzahl als Acetonitril ( $DZ_{SbCl_5} = 14,1$ ). Auch beim Ersatz der Methylgruppe im Propionitril ( $DZ_{SbCl_5} = 16,1$ ) durch eine Phenylgruppe ist eine Abnahme der Donorzahl festzustellen (Benzylcyanid hat  $DZ_{SbCl_5} = 15,1$ ).

Äthylensulfit ( $DZ_{SbCl_5} = 15,3$ ) ist ein wesentlich schwächerer Donor als Dimethylsulfoxid ( $DZ_{SbCl_5} = 29,7$ ). Die cyclische Alkoxygruppe im Äthylensulfit setzt also die Elektronendichte am Schwefel herab und vermindert damit die Donoreigenschaften der S=O-Gruppe im Äthylensulfit. Auch Sulfolan hat ähnliche Donoreigenschaften wie Äthylensulfit.

<sup>21</sup> R. R. Holmes, W. P. Gallagher und R. P. Carter jr., Inorg. Chem. **2**, 437 (1963).

<sup>22</sup> R. F. Grossman, J. Org. Chem. **22**, 581 (1957).

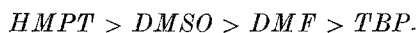
<sup>23</sup> R. C. Paul und K. C. Malhotra, Z. anorg. allgem. Chem. **321**, 56 (1963).

<sup>24</sup> G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi und E. B. Baker, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2733 (1962).

Die etwas besseren Donoreigenschaften des Äthylencarbonates gegenüber Propylencarbonat ( $DZ_{\text{SbCl}_5} = 15,1$ ) dürften vor allem durch sterische Effekte bedingt sein, die den induktiven überwiegen.

Daß der Sauerstoff in Tetrahydrofuran<sup>25, 26</sup> gegenüber dem in Diäthyläther stärker basisch ist, wird durch den Ringschluß bedingt sein. Auch beim Übergang von Diäthylsulfid ( $DZ_{\text{SbCl}_5} = 14,8$ ) zu Äthylensulfid wird ein schwacher Anstieg der Donorzahl festgestellt.

Die Basizität der P=O-Gruppe ist gering im Phosphoroxchlorid und wesentlich stärker in Trimethylphosphat. Werden nun die Alkylreste der Alkoxygruppen verlängert, so bewirkt ihr induktiver Effekt eine weitere Basizitätserhöhung. Tributylphosphat hat eine etwas höhere Donorzahl als Trimethylphosphat, und ist wegen seiner ungünstigen sterischen Eigenschaften aus der Solvathülle von Metallionen besonders schwer zu verdrängen. Geht man nun zu Phosphorsäureamiden über, so entspricht die Erhöhung der Donoreigenschaften — Hexamethylphosphorsäuretriamid hat eine Donorzahl von 38,8 — dem Übergang von Säurechloriden zu Säureamiden. Acetylchlorid ist ein sehr schwacher Donor, N,N-Dimethylacetamid jedoch ein sehr starker. Verlängerung der Alkylgruppen bewirkt eine weitere Erhöhung der Donoreigenschaften. N,N-Diäthylacetamid hat eine etwas höhere Donorzahl als N,N-Dimethylacetamid und N,N-Diäthylformamid eine höhere als N,N-Dimethylformamid. Die hohe Basizität des Hexamethylphosphorsäuretriamids geht auch aus KMR-spektroskopischen Untersuchungen hervor, wobei folgende Reihe abnehmender Basizität erhalten wurde<sup>28</sup>:



Diese Richtung entspricht dem Gang der Donorzahlen.

Die Ergebnisse lassen erwarten, daß Äthylensulfid, Äthylencarbonat und Sulfolan hervorragende Lösungsmittel für koordinationschemische Untersuchungen darstellen werden. Hexamethylphosphorsäureamid wird eines der besten ionisierenden Lösungsmittel sein, seine Anwendung in der Koordinationschemie wird jedoch wegen seiner hohen Donorzahl und seiner ungünstigen sterischen Eigenschaften sehr beschränkt sein. Letztere gestatten meist nur die Bildung tetrasolvatisierter Metallionen<sup>27</sup>, die sich außerdem durch hohe kinetische Stabilität auszeichnen.

<sup>25</sup> M. Brandon, M. Tamres und S. Searles, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2129 (1960).

<sup>26</sup> M. Tamres und S. Searles, J. Physic. Chem. **66**, 1099 (1962).

<sup>27</sup> J. T. Donoghue und R. S. Drago, Inorg. Chem. **1**, 866 (1962).

<sup>28</sup> H. Normant, Angew. Chem. **79**, 1029 (1967).