

Charakter der Molekülassoziation des o-Methylbenzamidoxims in Lösung

Von

A. Kozhukharova und **K. Manolov**

Aus dem Institut für Lebensmittelindustrie,
Lehrstuhl für anorganische Chemie, Plovdiv, Bulgarien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. September 1973)

Character of the Association of the Molecules of o-Methylbenzamidoxime in Solution

The association of the molecules of o-methyl benzamidoxime in solution of CCl_4 and CHCl_3 was characterized quantitatively. The dissociation constants of the associates were calculated from ir-data. Dimers and trimers exist in diluted solutions.

Die von Wasserstoffbrücken bedingten Assoziationsprozesse zwischen den Amidoximmolekülen sind ungenügend erforscht¹⁻³. Nur die Assoziation des p-Methylbenzamidoxims wurde quantitativ untersucht³. Die Assoziation der Oxime, deren Struktur der Amidoximstruktur ähnlich ist, wurde vergleichsweise gut untersucht. Die Struktur der Assoziate, die in Lösung entstehen, wurde für einige Oxime von *Kalifano* und *Lüttke* geklärt⁴. Diese Autoren haben den Assoziationsprozeß quantitativ nach IR-Daten charakterisiert. In der vorliegenden Arbeit wird die Assoziation des o-Methylbenzamidoxims (*oMB*) in Lösung quantitativ behandelt.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem UR-20 Spektrometer registriert (LiF-Prisma, 0,1 cm-Küvette aus NaCl). Eine gesätt. CCl_4 - oder CHCl_3 -Ausgangslösung von *oMB* wurde allmählich verdünnt und das Spektrum der Lösung registriert. Die Lösungsmittel CCl_4 und CHCl_3 waren spektral rein. Die Dissoziationskonstanten der Assoziate wurden aus den Wellenzahlen der im Bereich $3500\text{—}3700\text{ cm}^{-1}$ liegenden Valenzschwingungen der freien OH-Gruppe berechnet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Absorptionsbande der freien (nicht assoziierten) OH-Gruppe erscheint bei 3615 cm^{-1} (CCl_4) und 3600 cm^{-1} (CHCl_3), während die

verbrückte OH-Gruppe bei 3260 cm^{-1} absorbiert. Diese Frequenzen stimmen mit der an Alkoholen, Phenolen und Oximen festgestellten Absorption der freien bzw. der assoziierten OH-Gruppe überein^{3, 4}.

Form und Wellenzahl (3615 cm^{-1}) der OH-Absorption des *oMB* der oben erwähnten Verbindungen, einschließlich *oMB*, spricht für Mesomerie der OH-Gruppe mit den benachbarten Doppelbindungen. Die Mesomerie übt einen Einfluß nicht nur auf die Wellenzahl der freien OH-Gruppe, sondern auch auf die Stärke der Wasserstoffbrücke aus.

Tabelle 1. Dissoziationskonstanten der Assoziate von *oMB* bei 25°C

Lösungs- mittel	Konzentra- tion, mol/l	ε	α	K_{MK}	K_2	$\sqrt{K_3}$
CCl ₄	0,00543	112,46	0,39006	0,00568	0,00271	0,00295
CCl ₄	0,00362	138,87	0,48166	0,00569	0,00324	0,00292
CCl ₄	0,00217	172,11	0,59695	0,00571	0,00384	0,00272
CCl ₄	0,00181	182,77	0,63392	0,00564	0,00398	0,00261
CCl ₄	0,00109	210,67	0,73069	0,00544	0,00431	0,00228
CCl ₄	0,00078	229,38	0,79558	0,00574	0,00480	0,00209
CCl ₄	0,000488	246,52	0,85503	0,00558	0,00493	0,00167
CCl ₄	0,00000	288,32	1,0000			0,0000
CHCl ₃	0,06677	68,83	0,5688	0,15451	0,10021	0,07555
CHCl ₃	0,04451	79,44	0,6565	0,15400	0,11169	0,06997
CHCl ₃	0,03339	85,93	0,7102	0,15077	0,11621	0,06429
CHCl ₃	0,02226	95,07	0,7857	0,15397	0,12823	0,05799
CHCl ₃	0,019078	98,125	0,8109	0,15548	0,13268	0,05549
CHCl ₃	0,01214	105,112	0,8687	0,15524	0,13952	0,04701
CHCl ₃	0,00902	108,618	0,8977	0,15414	0,14209	0,04074
CHCl ₃	0,00000	121,00	1,0000			0,0000

In Abhängigkeit von der Konzentration und vom Lösungsmittel führt die Assoziation zwischen den Molekülen zur Bildung von verschiedenen Molekülaggregaten. Diese Prozesse sind^{3, 6-7} durch die nach IR-Daten ermittelten Gleichgewichtskonstanten (Tab. 1) zu charakterisieren. Der Dissoziationsgrad α der Assoziate wurde nach der Formel $\alpha = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_\infty}$ berechnet. Mit ε_c und ε_∞ wird der dekadische Molarextinktionskoeffizient bei der gegebenen Konzentration bzw. bei unendlicher Verdünnung bezeichnet.

ε_∞ wurde graphisch durch Extrapolation der Kurve $\varepsilon_c/\sqrt{\varepsilon_c}$ für $c = 0$ bestimmt.

Die Korrelation $\varepsilon_c/\sqrt{\varepsilon_c}$ in CCl₄ und CHCl₃-Lösungen von *oMB* ist linear. Das ist mit dem Vorhandensein cyclischer Assoziate, die beim

Verdünnen zerfallen und in Monomere übergehen, zu erklären. Um die Art der Assoziante (Dimere oder Trimere) zu ermitteln, wurden die Assoziationskonstanten K_n ($n = 2$: Dimere, $n = 3$: Trimere) nach der Formel

$$K_n = \frac{n \alpha^n c^{n-1}}{1 - \alpha} \text{ berechnet } ^{2, 8}.$$

Die Werte K_2 und $\sqrt{K_3}$ zeigen einen systematischen Gang mit der Verdünnung, was auf gleichzeitige Bildung von Dimeren und Trimeren

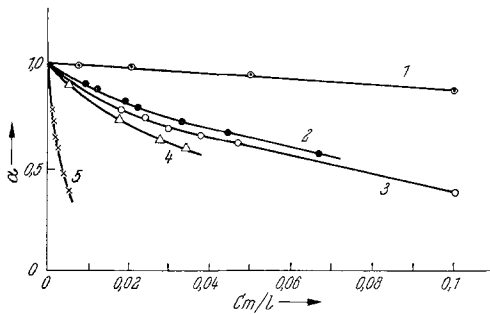


Abb. 1. Abhängigkeit des Dissoziationsgrades α der Assoziante von der Konzentration. 1. Phenol in CCl_4 , 2. *oMB* in CHCl_3 , 3. Benzaldoxim in CCl_4 , 4. Benzophenonoxim in CCl_4 , 5. *oMB* in CCl_4

hinweist. Die nach der *Mecke—Kempter*-Formel $K_{MK} = \frac{\alpha c}{1 - \sqrt{\alpha}}$ berechneten Werte⁵ bleiben mit zunehmender Verdünnung konstant, während K_2 steigt und $\sqrt{K_3}$ absinkt. Das Verhältnis Trimer/Dimer nimmt also mit der Verdünnung ab. Ähnlich verlaufen die Assoziationsprozesse bei den Oximen⁴ und bei p-Methylbenzamidoxim³ in CCl_4 .

Wie bei den Oximen ist auch beim Assoziationsprozeß der Moleküle des *oMB* das *Mecke—Kempter*-Gesetz erfüllt. Dies wird dadurch bestätigt, daß der nach Extrapolation der Kurve K_2/c für $c = 0$ erhaltene Wert der Konstante K_2 gleich der Konstante $K_{MK} = K_{1,2} = K_{2,3} \dots = K_{n,n+1}$ für unendliche Verdünnung ist, was auf eine polynäre Assoziation hinweist^{4, 9}.

Da die Assoziationsprozesse bei Oximen und *oMB* ähnlich verlaufen, kann man die Werte α vergleichen, um einen Anhaltspunkt für die Stabilität der Assoziante zu erhalten. Die Abhängigkeit der α -Werte von der Konzentration ist in der Abb. 1 zu sehen, die auch Daten für Phenol und einige Oxime (nach Literaturangaben) wiedergibt. Die α -Werte für *oMB* in CCl_4 sind sehr niedrig. Das zeigt, daß die Assoziante

vergleichsweise stabil sind. In Chloroform sind die α -Werte größer, was anscheinend mit der Möglichkeit in Zusammenhang steht, daß die Moleküle von CHCl_3 einen gewissen Einfluß auf den Assoziationsprozeß ausüben.

Literatur

- ¹ D. Kovatschev, K. Manolov und A. Kozhukharova, Mh. Chem. **104**, 64 (1973).
- ² A. Kozhukharova, K. Manolov und D. Kovatschev, Mh. Chem. **104**, 352 (1973).
- ³ D. Kovatschev und K. Manolov, Nauch. Trud. Plovdiv Univ. (1973) (im Druck).
- ⁴ S. Kalifano und W. Lüttke, Z. phys. Chem., Neue Folge **5**, 240 (1955).
- ⁵ H. Kempter und R. Mecke, Z. phys. Chem. **B 46**, 229 (1940).
- ⁶ J. Kreuzer, Z. phys. Chem. **B 53**, 213 (1943).
- ⁷ E. G. Hoffmann, Z. phys. Chem. **B 53**, 179 (1943).
- ⁸ S. E. Wolf, Angew. Chem. **67**, 89 (1955).
- ⁹ N. Coggeshall, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5414 (1951).

*Dr. A. Kozhukharova
Institut für Lebensmittelindustrie
Lehrstuhl für anorganische Chemie
Plovdiv
Bulgarien*