

EIN KRISTALLINER DMSO-1:2-WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNGSKOMPLEX

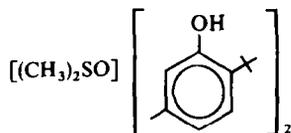
G. SATZINGER

Forschung und Entwicklung, Organisch-Chemische Abteilung der Gödecke AG, D-78 Freiburg
(Received in Germany 23 March 1971; Received in the UK for publication 8 April 1971)

Zusammenfassung—Die erstmalige Isolierung eines kristallinen DMSO-H-Brückenkomplexes der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}][2\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-5-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{OH}]_2$ (**1**) wird beschrieben. Die Struktur von **1** in fester Form und in Lösung wird mittels osmometrischer und $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopischer Messungen untersucht.

Abstract—Isolation of a hitherto unknown crystalline DMSO-hydrogen bond complex of the composition $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}][2\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-5-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{OH}]_2$ (**1**) is described. The structure of **1** as a solid and in solution has been investigated by means of osmometry and $^1\text{H-NMR}$ and IR spectroscopy.

SEIT der ersten Mitteilung von Barnard u. Mb.¹, dass die Sulfoxidgruppe als Protonenakzeptor fungieren kann, fanden vor allem H-Brückensysteme aus schwachen Protonendonatoren und DMSO Interesse.²⁻¹⁰ Wir berichten hier über die erste Isolierung eines kristallinen DMSO-H-Brückenkomplexes. Beim Vermischen von DMSO oder nicht zu verdünnten wässrigen DMSO-Lösungen mit 2 Äquivalenten 2-t.-Butyl-5-methyl-phenol (**2**) kristallisiert quantitativ ein Komplex der Zusammensetzung



(**1**) in derben, fast quadratischen Platten vom Schmp. 68–69° aus. **1** ist in kaltem Wasser unlöslich; beim Erhitzen der wässrigen Suspension wird **1** langsam unter Verflüssigung in die Komponenten gespalten. Beim Abkühlen erfolgt Rekombination. **1** repräsentiert zugleich den ersten Sulfoxid-Protonendonator-Komplex der molaren Zusammensetzung 1:2. Komplexe dieser Art wurden in Lösung vermutet, konnten jedoch nie als solche nachgewiesen oder gar isoliert werden (s. z. B. Ref.^{5, 8, 10}).

Die strukturellen Voraussetzungen der phenolischen H-Donatorkomponente sind sehr spezifisch: Nur das 2-t.-Butyl-5-methyl-phenol war in der Lage mit DMSO einen stabilen, isolierbaren 1:2-Komplex zu bilden (Abb. 1).

Dieses Phänomen wird auf S. 3743 noch diskutiert werden.

Komplex-Stabilität in Lösung. Das Verdünnungsverhalten der Lösung von **1** in n-Hexan wurde osmometrisch untersucht (Abb. 2). Kurve A gibt die Abhängigkeit des MG von der Konzentration im log-Massstab zwischen 9×10^{-4} und 8×10^{-2}

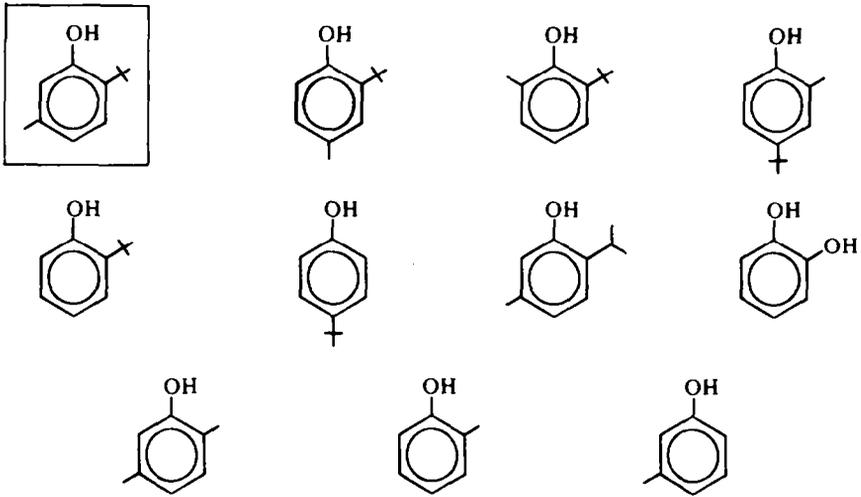


ABB 1. Auf Eignung zur Bildung eines kristallinen 1:2-Komplexes mit DMSO untersuchte Phenole

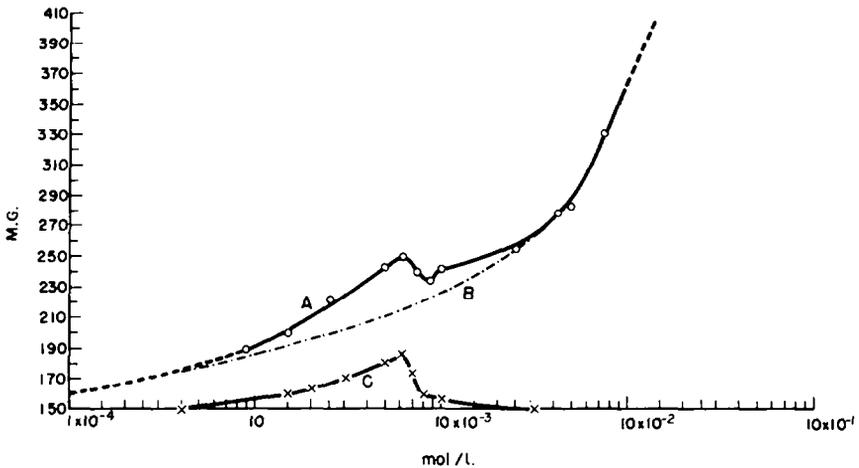
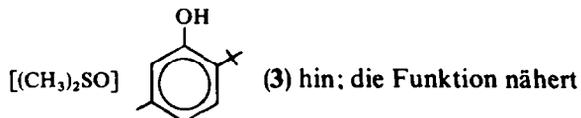


ABB 2. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen von 1 in n-Hexan zwischen $9 \cdot 10^{-1}$ und $8 \cdot 10^{-2}$ Mol/l bei 45°

Mol/l wieder. Unter der Voraussetzung, dass die Funktion ab 8×10^{-2} Mol/l keinen Wendepunkt mehr besitzt, lässt sich extrapolieren, dass frühestens ab einer Konzentration von 0.15 Mol/l (4.2% w/v) die gesamte Population als 1 vorliegt. Der extrapolierte Verlauf von A in Richtung steigender Verdünnung weist auf eine zunehmende Dissoziation auch des Anteils



sich erst unterhalb 10^{-6} Mol/l dem Grenzwert

$$MG = \frac{2 MG_2 + MG_{\text{DMSO}}}{3} = 135.$$

Zwischen 5×10^{-3} und 10^{-2} Mol/l steigt der Brutto-Assoziationsgrad nicht, zwischen 6×10^{-3} und 8×10^{-3} Mol/l nimmt die Dissoziation sogar zu. Kurve C, gewonnen durch Subtraktion A - B, zeigt, dass dem steten Umbau der Population (Kurve B) im Bereich 6×10^{-3} - 10^{-2} Mol/l eine sprunghafte Umgruppierung der Assoziate überlagert ist; brauchbare Komplexkonstanten für 1 und 3 lassen sich aufgrund dieser Messungen nicht gewinnen. Als Ergebnis bleibt die qualitative Aussage, dass (in n-Hexan) 3 wesentlich stabiler ist als 1.

Spektroskopische Daten

NMR-Messungen. Die chemische Verschiebung der Hydroxylprotonen von 1 (CCl_4) entspricht dem Durchschnitt der in der Population herrschenden H-Bindungszustände von 1, 2 und 3. Unter der Bedingung der vollständigen Bindung des H-Donators 2 ist $\delta_{\text{OH, beob.}} = \delta_{\text{OH, 1}}$. Die osmometrische MG-Bestimmung liess den Schluss zu, dass dieser Zustand erst oberhalb 0.15 Mol/l eintritt. Die Konzentrationsunabhängigkeit des δ -Wertes ab 0.3 Mol/l (Tab. 1) steht in roher Übereinstimmung mit dem osmometrisch ermittelten Wert. $\delta = 6.75$ ppm stellt somit

TABELLE 1. KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DES δ_{OH} WERTES VON 1 IN CCl_4 BEI 30°

Mol/l	0.1	0.2	0.3	0.5
δ (ppm)	6.17	6.42	6.75	6.74

den Mittelwert der beiden verschiedenen H-Brückenbindungen in 1 dar. Vergleicht man diesen Wert mit dem von Tribble⁴ am 2-tert. Butylphenol in DMSO bei 40° (10% w/v) gemessenen ($\delta = 9.17$ ppm) und dem Betrag von 4.48 ppm (0.3 Mol/l, CCl_4 , 36°) für 2 (Tab. 2), so folgt daraus, dass mit der Ausbildung der 2. H-Brücken-

TABELLE 2. KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DES δ_{OH} WERTES VON 2 IN CCl_4 BEI 36°

Mol/l	0.1	0.3	0.5
δ (ppm)	4.36	4.48	4.51

bindung ($1 + 2 \rightarrow 3$) nur ein auffallend geringer Energiegewinn verbunden sein kann. Auch die starke Temperaturabhängigkeit der chem. Verschiebung der Hydroxylprotonen in 1 weist darauf hin (Abb. 3); für $\Delta t = 40^\circ$ ist hier $\Delta\delta = 0.61$ ppm. Am 1:1-Assoziat zwischen Phenol und DMSO in CCl_4 fanden Eyman u. Mb.⁸ für $\Delta t = 90^\circ$ nur 0.45 ppm!

IR-Messungen. Die S—O-Streckfrequenz des DMSO ist weitgehend konzentrationsunabhängig; wir fanden für $\nu_{\text{S-O}}$ in CCl_4 bei 20° 1064 cm^{-1} bei 10^{-1} Mol/l

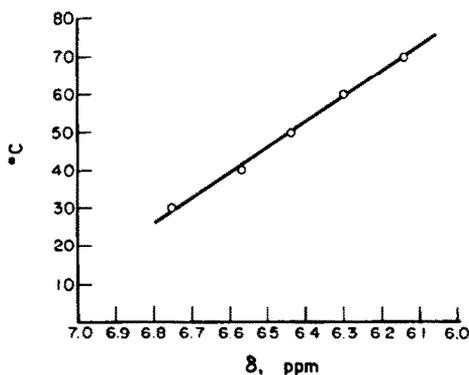


Abb 3. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Hydroxylprotonen in 1 (0.3 Mol/l, CCl_4 , TMS)

und 1058 cm^{-1} bei 10^{-3} Mol/l. 1:1-H-Brückenbindung mit Phenol erniedrigt sie um 27 cm^{-1} .² Tab. 3 fasst die an 1 gemessenen Werte zusammen.

Der partielle Doppelbindungscharakter der SO-Bindung kann als Resultat der Überlagerung der SO- σ -Bindung durch die OS- $\rho\pi \rightarrow d\pi$ -Bindung betrachtet werden.¹¹ Bildet das Sauerstoffatom eine zusätzliche Bindung mit einem elektro-

TABELLE 3. $\nu_{\text{S-O}}$ -WERTE (IN CM^{-1}) VON 1
UNTER VERSCHIEDENEN BEDINGUNGEN

Methode	S—O	Konzentration
KBr	1002 (s)	0.25%
Film	1005 (s)	—
In CS_2 *	1008 (m)	0.12 Mol/l
	1038 (s)	
In CS_2 *	1009 (s)	0.3 Mol/l
	1032 (s)	

* Wegen Eigenabsorption im Messbereich wurde CS_2 dem CCl_4 bevorzugt

positiven Atom, so wird der π -Bindungsanteil geschwächt und die S—O-Streckfrequenz erniedrigt; den umgekehrten Effekt sollte man erwarten, wenn das Schwefelatom eine Bindung zu einem elektropositiven Atom formiert. Die bislang an SO—H-Brückenbindungssystemen noch nicht beobachtete Erniedrigung der ν_{SO} um über 50 cm^{-1} spricht eindeutig dafür, dass das SO-Sauerstoffatom auch Partner der zweiten H-Brücke ist. Tab. 3 lehrt darüber hinaus, dass in CS_2 auch noch in 0.3 molarer Konzentration erhebliche Dissoziation von 1 zu 3 erfolgt.

Die Eigenassoziation von 2 ist sehr gering und seine ν_{OH} praktisch konzentrationsunabhängig (Tab. 4); deshalb spiegelt $\nu_{\text{OH, ass.}}$ von 1 ausschliesslich die Situation der an einer H-Brückenbindung beteiligten 2-OH-Gruppe in 1 wieder (Tab. 5).

In Übereinstimmung mit anderen Daten (s.o.) ergibt sich auch hier aus $\nu_{\text{OH, frei}} - \nu_{\text{OH, assoz.}}$ für 1 (= 342 cm^{-1}) und für 3 (= ca 310 cm^{-1}) eine Vorstellung über die

TABELLE 4. ν_{OH} VON 2 IN CCl_4 (cm^{-1})

	10^{-1} molar	10^{-3} molar
ν_{OH} frei	3610 (m)	3610 (m)
ν_{OH} assoz.	3390 (vw)	3425 (vw)

sehr geringe Bindungsenergie der 2. H-Brücke; ihr Anteil an der gesamten Wasserstoffbindungsenergie in 1 liegt um 10%.*

Zur Struktur von 1. Sulfoxide sind pyramidale Moleküle mit freien Elektronenpaaren an O und S. In 1 fungiert der Sulfoxidsauerstoff als Akzeptor für beide phenolische H-Atome. Die in der Resonanz begründete Rotationsbarriere um die phenolische C—O-Bindung hält die OH-Gruppe von 2 in der Benzolebene; dies ist an der gegenüber aliphatischen Alkoholen langwellig verschobenen OH-Streck-

TABELLE 5. ν_{OH} VON 1 UNTER VERSCHIEDENEN BEDINGUNGEN (cm^{-1})

	Film	Konz. in Mol/l (CCl_4)			KBr
		10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	
ν_{OH} frei	—	3610 (w)	3610 (w)	3610 (w)	—
ν_{OH} assoz.	3268 (s)	3287 (m)	3289 (m)	3300 (m)	3311 (s)
V*		23.5	17.3	1.3	—

* Verhältnis der Flächenintegrale von $\text{OH}_{\text{assoz.}}$ zu OH_{frei}

schwingung (3610 cm^{-1}) erkennbar. Bei o-tert. Butylphenolen ist die Konformation mit von der t-Butylgruppe wegweisenden OH-Gruppe stark bevorzugt.¹² Die relative Stabilität von 1 kann von der in 5-Stellung sterisch besonders günstig situierten Methylgruppe, von der Möglichkeit zur Ausbildung bindender Wechselwirkungen dieses Restes mit einer DMSO- CH_3 -Gruppe und von dem Ausrichteffekt der t-Butylgruppe profitieren. Abb. 4 versucht eine räumliche Darstellung von 1.

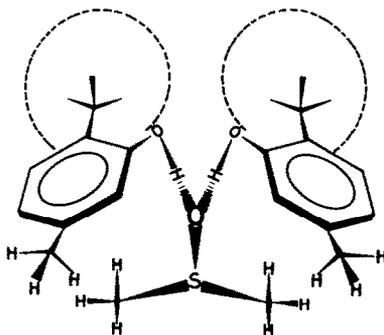


ABB 4. Mögliche räumliche Anordnung von DMSO und 2 in 1

* Für $\Delta\nu_{\text{OH}}$ Phenol-Phenol/DMSO wurde 350 cm^{-1} gemessen (L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, S. 266. Methuen (1968)).

Die Stabilität des Komplexes gegen Wasser kann dann auf die Abschirmung der OH-Brücken durch die *t*-Butylreste und vor allem auf hydrophobe Effekte zurückgeführt werden.

Interessanterweise ist **2** nach unseren Recherchen auch das einzige *t*-Butyl-kresol, welches ein kristallines Hydrat bildet.¹³

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit dem Dampfdruck-Osmometer der Fa. Knauer, Berlin, durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Beckman-IR-8-Spektrophotometer, die der NMR-Spektren auf einem Varian A-60.

[Dimethylsulfoxid][2-*t*-Butyl-5-methyl-phenol]₂-Komplex (1).—32.8 g (0.2 Mol) frisch destilliertes 2-*t*-Butyl-5-methyl-phenol (2) und 7.8 g (0.1 Mol) Dimethylsulfoxid (puriss., Fluka) werden vermischt; es tritt eine erhebliche Wärmetönung ein, die Kristallisation beginnt. Man digeriert mit 150 ccm Wasser und saugt nach kurzem Stehen scharf ab. Das Produkt wird 2 × mit eiskaltem Petroläther (Kp_{7.6} 60–80°) nachgewaschen, i. Vak. bei 40–50° über P₂O₅ getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 33 g (81%), Schmp. 68–9° (unkorr.). (C₂₄H₃₈O₃S (406.5), Ber: C, 70.93; H, 9.32; S, 7.89. Gef: C, 70.91; H, 9.42; S, 7.99%).

Danksagung—Herrn Dir. Dr. H. Gomahr, Leiter der Forschung und Entwicklung der Gödecke AG, danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit. Den Herren Priv.-Doz. Dr. H. Achenbach und G. Kranz bin ich für die spektroskopischen Messungen und Molekulargewichtsbestimmungen zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ D. Barnard, J. M. Fabian und H. P. Koch, *J. Chem. Soc.* 2442 (1949)
- ² T. Gramstad, *Spectrochimica Acta* 829 (1963)
- ³ D. Hadži, *Bolletino Scientifico della Fac. di Chim. Industr. di Bologna* XXI, Nr. 1 (1963)
- ⁴ M. T. Tribble und J. G. Traynham, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 379 (1968)
- ⁵ D. Hadži, H. Ratajczak und L. Sobczyk, *J. Chem. Soc. (A)*, 48 (1967)
- ⁶ M. Tamres und S. Searles, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2100 (1959)
- ⁷ A. Allerhand und P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **85**, 371 (1963)
- ⁸ D. P. Eyman und R. S. Drago, *Ibid.* **88**, 1617 (1966)
- ⁹ W. Drinkard und D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **62**, 1494 (1958)
- ¹⁰ J. J. Lindberg und C. Majani, *Suomen Kemistilehti* 3813, 21 (1965)
- ¹¹ F. A. Cotton und R. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2986 (1960)
- ¹² H. Musso und H. H. Bantel, *Chem. Ber.* **102**, 686 (1969)
- ¹³ Franz. Pat. 775.875 (C.A. 29:P2976⁸)