

## KALGRIMETRISCHE BESTIMMUNG DER KOMPLEXSTABILITÄT VON ADDITIONSKOMPLEXEN DES $SbCl_5$ MIT SUBSTITUIERTEN ACETESSIGSÄUREANILIDEN\*

A. KETTRUP UND K. STRIEGLER

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum und Fachbereich 13 der Gesamthochschule Paderborn (D.D.R.)*

(Eingegangen am 5. November 1975)

### ABSTRACT

The formation enthalpies of  $SbCl_5$  complexes with various substituted acetoacetanilides were measured by solution calorimetry. The enthalpy values are influenced by the kind and the position of substituents at the phenylring of the acetoacetanilide. A correlation between the enthalpy values and the position of the amidI-valence vibration is pointed out.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Bildungsenthalpien der  $SbCl_5$ -Addukte substituierter Acetessigsäureanilide wurden mit Hilfe der Lösungskalorimetrie bestimmt. Sie werden durch die Art und Stellung der Substituenten am Phenylring der Lewis-Base beeinflusst.

### EINFÜHRUNG

Auf der Suche nach selektiven analytischen Reagenzien haben wir dem Einfluss, der von Substituenten am Chelatbildner auf die Stabilität von Metallchelaten ausgeübt wird, grosse Aufmerksamkeit gewidmet<sup>1–5</sup>. Während sich die Stabilität von Metallchelaten durch potentiometrische Titration sowie durch Interpretation der Massenspektren bestimmen lässt, sind diese Methoden nicht anwendbar zur Bestimmung der Stabilität von Lewissäure–Lewisbase-Komplexen. Wir vermuteten jedoch eine Abhängigkeit der Bildungsenthalpie dieser Komplexe von der Struktur der

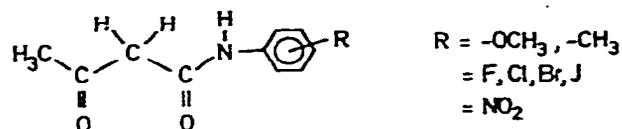


Abb. 1. Acetessigsäureanilide.

\*Vorgetragen beim 1. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse am 23.–24. Juni, 1975 an der Gesamthochschule Kassel.

Lewisbase. Aus diesem Grunde bestimmten wir die Bildungsenthalpien der Komplexe des Antimon(V)-chlorids mit verschiedenen substituierten Acetessigsäureaniliden (Abb. 1).

#### DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE

##### 1. Kalorimetrische Messungen

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit einem Präzisionskalorimeter LKB 8700 durchgeführt. Das System wurde vor jedem Versuch elektrisch kalibriert (Heizleistung 500 mW, Heizdauer 85 sec). Die Messtemperatur betrug  $25.000 \pm 0,001^\circ\text{C}$ . Zur Ermittlung der Zeitintervalle diente eine elektronische Registrier-einrichtung der Firma Anadex (Digital Printer DP-650 A, Time Interval Counter CF-630 R). Für jede Messung wurde das Reaktionsgefäß mit 101,6 ml 1,2-Dichloräthan gefüllt, das 2 mMol Antimon(V)-chlorid enthielt. Die Ampullen, die zur Aufnahme der Lewisbase dienten, wurden jeweils leer und gefüllt in einem Vakuum-trockenschrank bei  $60^\circ\text{C}$  ausgeheizt. Die Gesamtdauer der Messungen der Bildungs-enthalpien sowie der Solvatationsenthalpien der Reaktionspartner betrug jeweils 6 Min, die Dauer der Hauptperiode weniger als 1 Min. Die Extrapolation der Vor- und Nachperiode erfolgte nach einer Modifikation der Dickinsonmethode<sup>6</sup>.

##### 2. Aufnahme der IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden im Bereich von  $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Dazu wurde das Acetessigsäureanilid in 1,2-Dichloräthan gelöst (gesättigte Lösung), mit einem Überschuss Antimon(V)-chlorid versetzt und sofort gemessen. Die Küvette hatte eine Schichtdicke von 0,025 mm und war mit Irtran 2-Fenstern versehen.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Kalorimetrische Untersuchungen über Donator-Akzeptor-Addukte mit Mono- ketonen als Donator sind bereits in der Literatur beschrieben<sup>7,8</sup>.

Eine Voraussetzung für diese Untersuchungen ist die Kenntnis der Wechsel- wirkung des Lösungsmittels mit der Lewissäure bzw. der Lewisbase. Gutman et al. führten umfassende Messungen der Donatorstärke von Lösungsmitteln durch, wobei 1,2-Dichloräthan und Antimon(V)-chlorid als Vergleichs-Lösungsmittel bzw. als Vergleichsakzeptor dienten<sup>9,10</sup>. Die resultierende Donatorzahl ist definiert als negativer  $\Delta H$ -Wert der Reaktion des Donatormoleküls mit dem Akzeptor in 1,2-Dichloräthan als Lösungsmittel

$$-\Delta H_{D-SbCl_5} \equiv DZ_{SbCl_5}$$

Gutmann stellte fest, dass die Bildungskonstanten  $\log K_D$  den  $-\Delta H$ -Bildungs- enthalpien der Addukte proportional sind, d.h. bei diesen Reaktionen sind die Entropieanteile konstant. Nach Untersuchungen von Gutman<sup>9,10</sup> und Olofsson et al.<sup>11</sup> stellt 1,2-Dichloräthan das Lösungsmittel mit der geringsten Wechselwirkungs-

tendenz dar und ist somit für kalorimetrische Untersuchungen zur Komplexstabilität besonders geeignet.

Den kalorimetrischen Messungen der Bildungsenthalpie von Addukten des Antimon(V)-chlorids liegen folgende Gleichungen zugrunde:



Die gesuchten Enthalpiewerte der Bildungsreaktion ( $\Delta H_3$ ) des Addukts in 1,2-Dichloräthan als Lösungsmittel ergeben sich somit aus zwei Messungen (Gl. (1) und (2)) zu

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

In Tabelle 1 sind die Bildungsenthalpien der Additions-Komplexe ( $\Delta H_1$ ) und in Tabelle 2 die Solvatationsenthalpien der Acetessigsäureanilide ( $\Delta H_2$ ) zusammengefasst.

TABELLE 1

BILDUNGSENTHALPIE ( $\Delta H_1$ ) DER  $\text{SbCl}_5$ -ADDUKTE MIT ACETESSIGSÄUREANILIDEN IN 1,2-DICHLORÄTHAN

Acetoacet-	<i>D</i> (mmol)	<i>SbCl</i> <sub>5</sub> (ml)	<i>SbCl</i> <sub>5</sub> (mmol)	<i>ε</i> (cal)	$\frac{R_1 - R_r}{R_m} \cdot 10^{-3}$	$\Delta H$ (cal)	$-\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
anilid	0.524	0.26	2.030	1142.777	9.942	11.362	21.682
	0.839	0.30	2.342	1132.421	15.794	17.885	21.318
	0.594	0.30	2.342	1132.868	11.252	12.755	21.460
	0.727	0.30	2.342	1132.421	13.845	15.678	21.565
							21.507 ± 0.19
<i>p</i> -toluidid	0.638	0.28	2.186	1135.896	12.514	14.215	22.280
	0.746	0.30	2.342	1136.947	14.834	16.866	22.608
	0.610	0.28	2.186	1136.375	12.004	13.641	22.362
	0.841	0.30	2.342	1136.984	16.609	18.884	22.454
							22.426 ± 0.18
<i>m</i> -toluidid	0.656	0.30	2.342	1138.135	12.671	14.421	21.984
	0.669	0.30	2.342	1135.973	12.844	14.590	21.809
	0.579	0.30	2.342	1136.100	11.065	12.570	21.710
							21.834 ± 0.15
<i>o</i> -toluidid	0.946	0.32	2.498	1137.626	15.674	17.831	18.849
	1.040	0.35	2.732	1138.135	17.304	19.694	18.937
	1.162	0.37	2.888	1135.085	19.543	12.183	19.090
							18.959 ± 0.14

(Fortsetzung Tabelle 1 Seite 150)



TABELLE 2

SOLVATATIONSENTHALPIE ( $\Delta H_2$ ) DER ACETESSIGSÄURENANILIDE IN 1,2-DICHLORÄTHAN

<i>Acetoacet-</i>	<i>D</i> (mmol)	$\epsilon$ (cal)	$\frac{R_1 - R_2}{R_m} \cdot 10^{-3}$	$-\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
anilid	0.621	1131.921	3.687	6.720
	0.769	1129.772	4.548	6.682
	0.745	1131.974	4.422	6.719
	0.786	1130.819	4.663	6.709
				6.706 ± 0.02
<i>p</i> -toluidid	0.446	1140.009	2.455	6.275
	0.545	1131.878	3.025	6.282
	1.131	1128.769	6.289	6.277
	1.001	1130.275	5.564	6.283
				6.279 ± 0.01
<i>m</i> -toluidid	0.773	1127.287	4.427	6.456
	0.756	1126.163	4.326	6.444
	0.890	1127.787	5.113	6.421
				6.440 ± 0.02
<i>o</i> -toluidid	0.785	1128.994	5.486	7.890
	0.772	1127.304	5.425	7.922
	0.896	1128.681	6.276	7.906
				7.906 ± 0.02
<i>p</i> -anisidid	0.922	1130.998	5.758	7.063
	0.789	1130.094	4.941	7.077
	0.585	1131.035	3.652	7.061
				7.067 ± 0.01
<i>m</i> -anisidid	0.469	1127.225	3.096	7.441
	0.548	1127.850	3.612	7.434
	0.697	1125.789	4.594	7.420
				7.432 ± 0.01
<i>o</i> -anisidid	0.899	1128.619	5.128	6.438
	0.851	1128.556	4.829	6.404
	0.852	1128.556	4.854	6.430
				6.424 ± 0.02
<i>p</i> -chloranilid	0.614	1126.429	3.721	6.826
	0.647	1126.742	3.916	6.820
	0.674	1128.806	4.076	6.826
				6.824 ± 0.00

(Fortsetzung Tabelle 2 seite 152)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Acetoacet-	<i>D</i> (mmol)	$\epsilon$ (cal)	$\frac{R_1 - R_l}{R_m} \cdot 10^{-3}$	$-\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
<i>m</i> -chloranilid	0.739	1127.367	4.677	7.135
	0.783	1127.179	4.964	7.146
	0.760	1127.805	4.801	7.125
				7.135 ± 0.01
<i>o</i> -chloranilid	0.663	1129.121	4.154	7.075
	0.759	1127.617	4.776	7.096
	0.826	1128.619	5.173	7.068
				7.080 ± 0.02
<i>n</i> -nitranilid	0.766	1128.891	4.752	7.003
	0.940	1129.580	5.817	6.990
	0.844	1127.610	5.208	6.958
				6.984 ± 0.03
<i>p</i> -bromanilid	0.210	1128.907	1.258	6.763
	0.315	1134.451	1.869	6.731
	0.410	1130.288	2.432	6.705
				6.733 ± 0.03
<i>p</i> -jodanilid	0.698	1131.294	4.101	6.647
	0.704	1132.051	4.121	6.627
	0.875	1128.030	5.115	6.594
				6.623 ± 0.03
<i>p</i> -fluoranilid	0.632	1129.158	3.789	6.770
	0.665	1128.665	3.951	6.706
	0.685	1122.613	4.134	6.775
				6.750 ± 0.05

Unter *D* ist die Menge an eingesetztem Acetessigsäureanilid sowie unter  $\epsilon$  die berechnete Kalibrierungswärme des Eichexperiments zu verstehen.

Der Ausdruck  $R_1 - R_l / R_m \cdot 10^{-3}$  beschreibt die Widerstandsänderungen im Verlauf der Bildungsreaktion, aus denen die freigesetzte Energiemenge  $\Delta H$  (cal) bzw. die Bildungsenthalpie (kcal mol<sup>-1</sup>) berechnet werden.

Die Ergebnisse in Tabelle 1 und 2 weisen auf die Beeinflussung der Enthalpienwerte durch die Substituenten am Phenylring hin. Frühere Untersuchungen an Metallchelaten der Acetessigsäureanilide haben gezeigt, dass die Elektronendichte am Stickstoffatom der Amidgruppe durch die Substituenten am Phenylring bestimmt wird<sup>1-5</sup>.

Dieser Einfluss pflanzt sich bis zu den Donatoratomen fort, so dass zwischen der Elektronendichte am Amidstickstoff und den Stabilitätskonstanten der Metallchelate eine lineare Beziehung besteht. Als Mass für die Elektronendichte am Stickstoffatom

der Amidgruppe dient die Basizitätskonstante  $pK_B$  der entsprechenden freien Aniline.

Eine Auftragung der Bildungsenthalpien ( $\Delta H_3$ ) der Addukte des Antimon(V)-chlorids mit Acetessigsäureaniliden gegen die Basizitätskonstanten  $pK_B$  ergibt ebenfalls eine lineare Beziehung, wie die Abb. 2 zeigt.

In *para*-Stellung substituierte Acetessigsäureanilide liefern stabilere Addukte als in *meta*- bzw. *ortho*-Position substituierte. Elektronenschiebende Substituenten

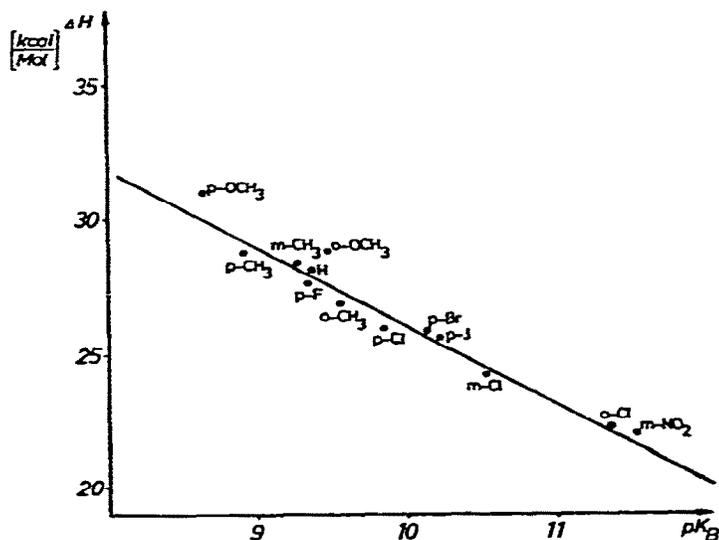


Abb. 2. Auftragung der Bildungsenthalpien der Addukte des Antimon(V)-chlorids mit Acetessigsäureaniliden gegen die Basizitätskonstanten.

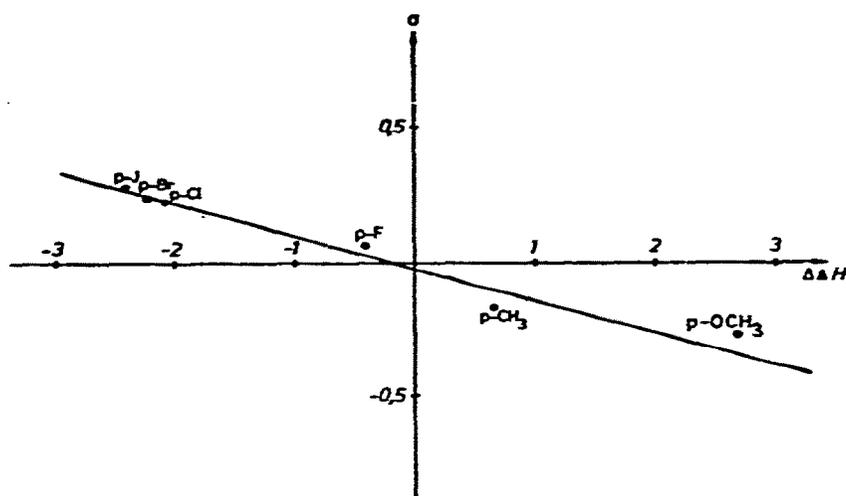


Abb. 3. Auftragung der Differenzwerte aus den Bildungsenthalpien der Addukte des unsubstituierten und der substituierten Acetessigsäureanilide gegen die Substituentenkonstanten nach Hammett.



TABELLE 3 (Fortsetzung)

	$D$ (mmol)	$SbCl_5$ (ml)	$SbCl_5$ (mmol)	$\epsilon$ (cal)	$\frac{R_f - R_r}{R_m} \cdot 10^{-3}$	$\Delta H$ (cal)	$-\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
2-Chlor- acetoacet- <i>p</i> -anisidid	0.634	0.36	2.810	1135.151	5.842	6.632	10.460
	0.709	0.36	2.810	1135.785	6.604	7.501	10.579
	0.692	0.34	2.654	1135.410	6.399	7.266	10.499
							10.513 ± 0.06
2-Brom- acetoacet- <i>p</i> -toluidid	0.470	0.34	2.654	1133.505	4.188	4.747	10.100
	0.373	0.29	2.264	1131.990	3.347	3.389	10.158
	0.584	0.35	2.732	1134.264	5.262	5.969	10.220
							10.159 ± 0.05
2-Methyl- acetoacet- <i>p</i> -toluidid	0.697	0.35	2.732	1135.785	15.680	17.809	25.551
	0.812	0.37	2.888	1133.758	18.121	20.545	25.302
	0.554	0.33	2.576	1132.495	12.456	14.106	25.463
							25.439 ± 0.13
3-Thio- acetoacet- <i>p</i> -toluidid	0.368	0.32	2.498	1136.420	11.228	12.760	34.673
	0.390	0.33	2.576	1132.242	11.879	13.450	34.487
	0.322	0.33	2.576	1133.252	9.772	11.074	34.392
							34.517 ± 0.16

TABELLE 4

SOLVATATIONSENTHALPIE ( $\Delta H_2$ ) DER 2-CHLORACETESSIGSÄUREANILIDE IN 1,2-DICHLORÄTHAN

	$D$ (mmol)	$\epsilon$ (cal)	$\frac{R_f - R_r}{R_m} \cdot 10^{-3}$	$-\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
2-Chlor- acetoacetanilid	0.855	1128.280	6.024	7.949
	0.942	1123.541	6.652	7.934
	0.985	1126.530	6.970	7.972
				7.952 ± 0.02
2-Chlor- acetoacet- <i>p</i> -chloranilid	0.862	1124.411	6.175	8.055
	0.695	1127.279	4.977	8.073
	0.775	1124.286	5.546	8.046
				8.058 ± 0.02
2-Chlor- acetoacet- <i>p</i> -toluidid	0.734	1125.772	4.746	7.279
	0.901	1126.470	5.809	7.263
	1.053	1124.352	6.815	7.277
				7.273 ± 0.01

(Fortsetzung Tabelle 4 Seite 156)

TABELLE 4 (Fortsetzung)

	<i>D</i> (mmol)	<i>e</i> (cal)	$\frac{R_1 - R_f}{R_m} \cdot 10^{-3}$	$-\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
2-Chlor- acetoacet- <i>p</i> -anisidid	0.746	1127.720	4.937	7.463
	0.490	1129.726	3.234	7.456
	0.630	1127.971	4.132	7.399
				<u>7.439 ± 0.04</u>
2-Brom- acetoacet- <i>p</i> -toluidid	0.618	1128.847	3.972	7.255
	0.628	1128.536	4.055	7.222
	0.545	1126.845	3.517	7.272
				<u>7.249 ± 0.03</u>
2-Methyl- acetoacet- <i>p</i> -toluidid	0.455	1125.347	2.363	5.844
	0.313	1123.606	1.617	5.805
	0.366	1124.103	1.894	5.817
				<u>5.822 ± 0.02</u>
3-Thio- acetoacet- <i>p</i> -toluidid	0.278	1125.347	1.338	5.416
	0.432	1129.098	2.081	5.439
	0.395	1124.103	1.935	5.507
				<u>5.454 ± 0.05</u>

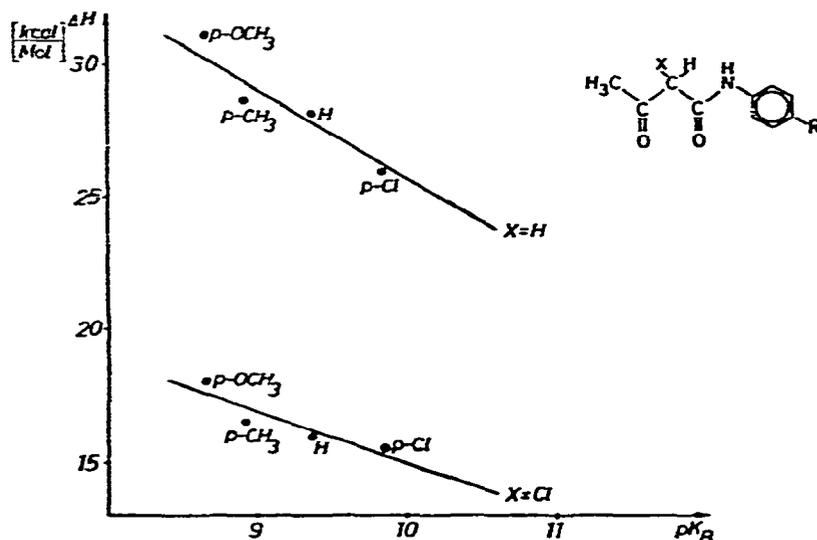


Abb. 4. Auftragung der Bildungsenthalpien von Addukten des Antimon(V)-chlorids mit 2-Chlor-acetoessigsäureaniliden gegen die Basizitätskonstanten der entsprechenden freien Aniline.

Kalorimetrische Messungen der Bildungsenthalpien von Addukten des Antimon(V)-chlorids mit 2-Chloracetessigsäureaniliden ergaben nun eine ähnliche Stabilitätserniedrigung wie bereits bei den Metallchelaten beschrieben. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3 und 4 zusammengefasst. Die Auftragung der Bildungsenthalpien dieser Addukte gegen die Basizitätskonstanten der entsprechenden freien Aniline macht diese Stabilitätserniedrigung deutlich (Abb. 4).

Die Einführung einer Methylgruppe am mittelständigen Kohlenstoffatom führt demgegenüber zu einem wesentlich stabileren Addukt, wie die Bildungsenthalpie des  $\text{SbCl}_5 \cdot 2$ -Methylacetessigsäure-*p*-toluidids beweist (Tabelle 3). Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass alkylsubstituierte Acetessigsäureanilide nur in der Ketoform vorliegen, d.h. bevorzugt als Lewisbasen reagieren<sup>16</sup>.

Aufgrund IR-, NMR- und massenspektroskopischer Untersuchungen ist gesichert, dass in den beschriebenen Addukten des Antimon(V)-chlorids mit Acetessigsäureaniliden nur die der Amidgruppe benachbarte Carbonylgruppe als Donator wirkt<sup>17</sup>. Daher erscheint es nicht überraschend, dass die Lage der Amid I-Valenzschwingung durch die Substituenten am Phenylring der Amidgruppe beeinflusst wird.

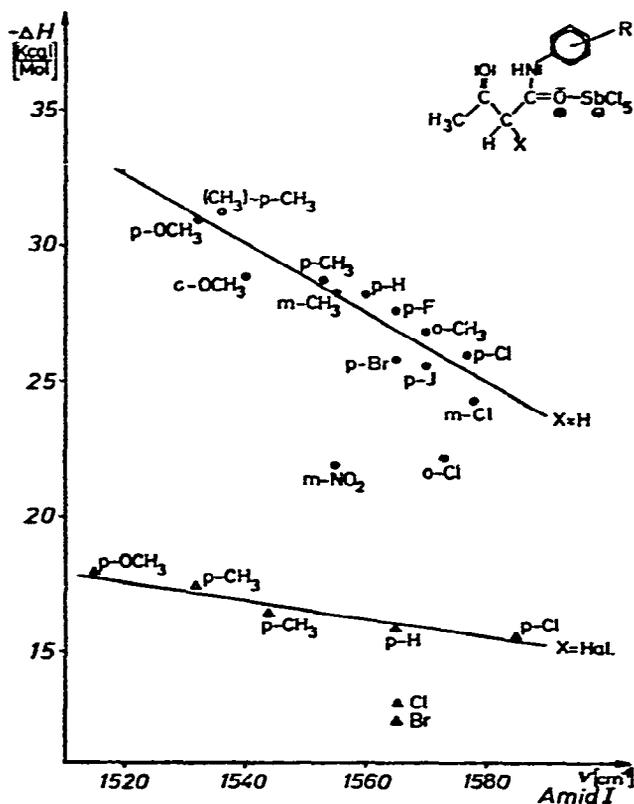


Abb. 5. Beziehung zwischen den Werten der kalorimetrisch gemessenen Bildungsenthalpien und den IR-spektroskopisch ermittelten Amid I-Valenzschwingungen.

Erstaunlich ist jedoch die Tatsache, dass eine lineare Beziehung zwischen den Werten der kalorimetrisch gemessenen Bildungsenthalpien und den IR-spektroskopisch ermittelten AmidI-Valenzschwingungen besteht, wie die Abb. 5 zeigt. Besonders stabile Addukte mit elektronenschiebenden Substituenten am Phenylring sind durch einen negativen Wert der Bildungsenthalpie und eine AmidI-Valenzschwingung bei tieferer Wellenzahl charakterisiert.

#### DANK

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Mittel des Landes Nordrhein-Westfalen sowie durch eine Spende des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Herrn Professor Dr. Specker, Lehrstuhl für Anorg. Chemie I der Ruhr-Universität Bochum, danken wir für die freundliche Überlassung des Kalorimeters LKB 8700.

#### LITERATUR

- 1 A. Kettrup und T. Neustadt, *Z. Naturforsch.*, 286 (1973) 86.
- 2 A. Kettrup und J. Abshagen, *Z. Anal. Chem.*, 268 (1974) 357.
- 3 A. Kettrup und K. Striegler, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 661.
- 4 A. Kettrup, T. Neustadt und W. Riepe, *Z. Anal. Chem.*, 272 (1974) 11.
- 5 A. Kettrup und J. Abshagen, *Monatsh. Chem.*, 106 (1975) 55.
- 6 K. Striegler, *Dissertation*, Ruhr-Univ.-Bochum, 1974.
- 7 I. Lindquist und M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 453.
- 8 M. Zackrisson und K. I. Alden, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 994.
- 9 V. Gutmann und J. Imhof, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) 1.
- 10 V. Gutmann, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 858.
- 11 G. Olofsson, I. Lindquist und S. Sunner, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 259.
- 12 L. P. Hammett, *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 156.
- 13 R. W. Taft und I. C. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2436.
- 14 A. Kettrup und J. Abshagen, *Z. Naturforsch.*, 256 (1970) 1332.
- 15 A. Kettrup und J. Abshagen, *Z. Naturforsch.*, 256 (1970) 1386.
- 16 A. Kettrup und M. Grote, *Monatsh. Chem.*, 104 (1973) 1333.
- 17 A. Kettrup und K. Striegler, *Z. Naturforsch.*, im Druck.