

# Die (C–H)-Gruppe der Ameisensäure als Protonen-Donator

W. LESCH und R. ULBRICH

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforschg. **22 a**, 581–582 [1967]; eingegangen am 28. Februar 1967)

It is shown by means of infrared spectroscopy that the (C–H)-group of formic acid is an active electron acceptor and able to participate in hydrogen bridges.

Unter den in H-Brücken als Protonendonatoren fungierenden Gruppen ist die (C–H)-Gruppe, verglichen mit der (O–H)-, der (N–H)-Gruppe und dem HCl, die am wenigsten aktive, und deshalb wohl ist sie am wenigsten untersucht worden. – Nicht alle (C–H)-Gruppen sind aktiv, aber nachgewiesen ist die Protonendonatorfähigkeit im Falle von  $\text{CHCl}_3$ <sup>1</sup> und anderen stark chlorierten Alkanen und Alkenen<sup>2</sup>, sowie in 1,3,5-Trichlorbenzol<sup>2</sup> und der (C–H)-Gruppe der Acetylen-Derivate<sup>3–6</sup>. Die Donator-Aktivität der (C–H)-Gruppe der Ameisensäure ist bisher nicht bemerkt worden: die vorhandenen, auch sehr gründlichen molekülphysikalischen Untersuchungen<sup>7–13</sup> an  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOOD}$  und  $\text{DCOOH}$  gehen auf eine eventuelle Protonisierung des Wasserstoffatoms in der (C–H)-Gruppe nicht ein. Für die Möglichkeit der Aktivierung der (C–H)-Gruppe der Ameisensäure spricht jedoch die Tatsache, daß das Kohlenstoffatom der Gruppe über eine einfache Valenz und über eine Doppelbindung jeweils an einem Sauerstoffatom hängt. Die rechnerische Feststellung einer Anomalie der Oberflächenspannung der Ameisensäure im Vergleich mit derjenigen der übrigen Monocarbonsäuren hat den unmittelbaren Anlaß gegeben, die Möglichkeit einer Aktivität der (C–H)-Gruppe der Ameisensäure zu untersuchen<sup>14</sup>.

Den Beweis für die Protonisierung des Wasserstoffatoms der Ameisensäure bringen nun die mit Hilfe eines Leitz-Gitterspektrographen (Eichung am Rotations-Schwingungs-Spektrum des Methans) gewonnenen und im folgenden (Tabelle) zusammengestellten Daten über das Verhalten der (C–H)-Valenz-Frequenz von  $\text{HCOOD}$  in verschiedenen Lösungsmitteln.

In den starken Protonenakzeptoren Pyridin-D5 und Dimethylsulfoxyd-D6 ist die der (C–H)-Valenzfrequenz

Medium	$\lambda_{(\text{CH}-)}$ $\mu$	$\tilde{\nu}_{(\text{C}-\text{H})}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{(\text{C}-\text{H})}$ gegen $\tilde{\nu}_0 = 2943 \text{ cm}^{-1}$
eigene Flüssigkeit (Film)	$\approx 3,398$ (breit)	2943	0
eigener Dampf	3,3975 (scharf)	2943	0
$\text{CCl}_4$	3,3980 (scharf)	2943	0
6d-Benzol	3,3980	2943	0
8d-Dioxan	3,406	2936	– 7
6d-Dimethyl-Sulfoxyd	$\approx 3,444$ (breit)	2904	– 39
5d-Pyridin	$\approx 3,465$ (breit)	2886	– 57
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	$\approx 3,396$ (breit)	2945	+ 2

Tab. 1. Lage der Bande der (C–H)-Valenz-Frequenz von  $\text{HCOOD}$  in verschiedenen Medien.

entsprechende Wellenzahl um 57 bzw. um 39  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich mit dem im Dampfzustande und in  $\text{CCl}_4$ -Lösungen festgestellten Wert  $\tilde{\nu}_0 = 2943 \text{ cm}^{-1}$  herabgesetzt – und die entsprechende Bande verbreitert; der verhältnismäßig schwache Akzeptor Dioxan-D8 vermag die Wellenzahl der (C–H)-Valenz-Schwingung um 7  $\text{cm}^{-1}$  zu senken. Bezeichnenderweise wird die  $\tilde{\nu}_{(\text{C}-\text{H})}$ -Frequenz der Ameisensäure in dem stark polaren Medium  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , ähnlich wie das auch bei den übrigen aktiven (C–H)-Gruppen der Fall ist, um eine Kleinigkeit heraufgesetzt (Tabelle). Die Weite der Verschiebung des Banden-Maximums in Pyridin ( $\Delta\tilde{\nu} = -57 \text{ cm}^{-1}$ ) und im Dimethylsulfoxyd ( $\Delta\tilde{\nu} = -39 \text{ cm}^{-1}$ ) spricht dafür, daß die Aktivität der (C–H)-Gruppe der Ameisensäure etwa derjenigen der (C–H)-Gruppe des Chloroforms gleicht; bei dieser Substanz betragen die entsprechenden Verschiebungen nämlich

$$\Delta\tilde{\nu} = -54 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta\tilde{\nu} = -41 \text{ cm}^{-1}.$$

Auch in dem schwachen Akzeptor Dioxan-D8 als Medium entspricht das Absinken der Wellenzahl der (C–H)-Schwingung etwa demjenigen  $\Delta\tilde{\nu}$ , wie es für das zuverlässig als Protonendonator nachgewiesene  $\text{CHCl}_3$  beobachtet worden ist.

Im Falle der Lösung der Ameisensäure in Pyridin ist gewiß zu bedenken, daß man es hier nicht mehr mit der ungestörten Molekel  $\text{HCOOD}$ , sondern mit dem Formiat zu tun hat. Nun haben wir gesehen, daß die Protonendonatorfähigkeiten der Ameisensäure und des

<sup>1</sup> Ältere Literatur darüber findet man bei G. C. PIMENTEL u. A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman & Co., San Francisco u. London 1960.

<sup>2</sup> A. ALLERHAND u. P. R. SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1715 [1963].

<sup>2a</sup> P. J. BERKELEY u. M. W. HANNA, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2990 [1964].

<sup>3</sup> P. JOUVE, M. TEULIER u. G. LÉVI, C. R. Acad. Sci., Paris **258**, 119 [1964].

<sup>4</sup> G. L. CALDOW u. H. W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. London **A 254**, 1 [1960].

<sup>5</sup> G. L. CALDOW, D. CANLIFFE-JONES u. H. W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. London **A 254**, 17 [1960].

<sup>6</sup> O. M. NEFEDOV u. S. P. KOLESNIKOW, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **162**, 589 [1965].

<sup>7</sup> VAN ZANDT WILLIAMS, J. Chem. Phys. **15**, 232 [1947].

<sup>8</sup> M. DAVIES u. O. THOMAS, Disc. Faraday Soc. **9**, 335 [1950]; O. THOMAS, Disc. Faraday Soc. **9**, 339 [1950].

<sup>9</sup> M. D. TAYLOR u. J. BRUTON, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4151 [1952].

<sup>10</sup> R. C. MILLIKAN u. K. S. PITZER, J. Chem. Phys. **27**, 1305 [1957].

<sup>11</sup> R. C. MILLIKAN u. K. S. PITZER, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3515 [1958].

<sup>12</sup> D. CHAPMAN, J. Chem. Soc. **1956**, 225.

<sup>12a</sup> Y. MIKAWA, R. J. JAKOBSEN u. J. W. BRASCH, J. Chem. Phys. **45**, 4750 [1966].

<sup>12b</sup> W. V. F. BROOKS u. A. M. HAAS, J. Phys. Chem. **71**, 650 [1967].

<sup>13</sup> L. I. MAKRAKOV u. V. N. NIKITIN, Optics Spectroscopy **18**, 286 [1965].

<sup>14</sup> R. ULBRICH, Z. Naturforschg. **22 a**, 407 [1967].



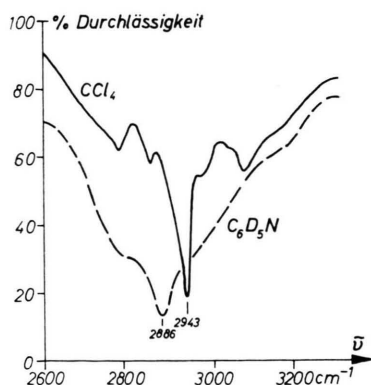


Abb. 1. Ultrarot-Absorptionsspektrum von HCOOD (Auschnitt); ausgezogene Kurve: verdünnte Lösung in  $\text{CCl}_4$ , unterbrochene Kurve: verdünnte Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{N}$ .

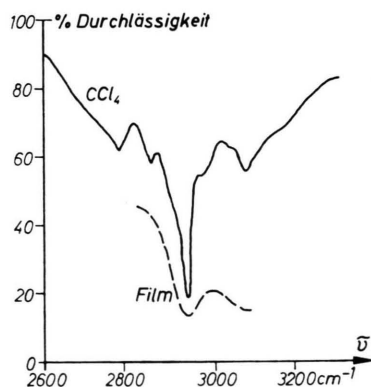


Abb. 2. Ultrarot-Absorptionsspektrum von HCOOD (Auschnitt); ausgezogene Kurve: verdünnte Lösung in  $\text{CCl}_4$ , unterbrochene Kurve: reine Flüssigkeit.

Chloroforms sich wenig voneinander unterscheiden, und zwar im Hinblick darauf, daß die Senkungen der entsprechenden (C–H)-Valenzfrequenzen beim Lösen in der Folge der Substanzen mit ansteigender Akzeptorfähigkeit, nämlich Dioxan, Dimethylsulfoxyd und Pyridin, jeweils etwa gleich sind. Weil aber eine Salzbildung zwischen HCOOD und den ersten beiden Lösungsmitteln nicht denkbar ist, und die beobachtete Senkung der (C–H)-Valenz-Frequenz ihre Ursache lediglich in der Donator-Akzeptor-Wirkung haben kann, so ist daraus zu schließen, daß auch in Lösung mit Pyridin

(schwache Basizität) die Kraftkonstante der (C–H)-Gruppe und somit die (C–H)-Valenz-Frequenz durch eine eventuelle Salzbildung an der Carboxyl-Gruppe kaum gestört ist und die Änderung der Wellenzahl  $\Delta\tilde{\nu} = -57 \text{ cm}^{-1}$  in der Hauptsache auf eine Donator-Akzeptor-Wirkung (H-Brücke) zurückgeht. — Es sei aber notiert, daß im allgemeinen eine Salzbildung an der Carboxyl-Gruppe von HCOOH die (C–H)-Valenzfrequenz sehr wohl herabsetzen kann. Wie eine neue Untersuchung von GRIGOREV<sup>15</sup> an Formiaten der Alkali- und der Erdalkali-Metalle zeigt, ist die (C–H)-Valenz-Wert der reinen Ameisensäure um so mehr herabgesetzt, je niedriger das erste Ionisierungs-Potential des betreffenden Metalls ist, d. h. am stärksten beim Formiat mit Rubidium ( $\Delta\tilde{\nu} = -143 \text{ cm}^{-1}$ ) und am schwächsten mit Beryllium ( $\Delta\tilde{\nu} = -14 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die (C–H)-Bande in der Gas-Phase ist scharf — ähnlich wie in Lösung mit  $\text{CCl}_4$ ; in beiden Fällen hat man es — was die Molekel-Assoziation betrifft — vorzugsweise mit Dimeren in Form der oft erörterten Ringe zu tun, welche über H-Brücken der Carboxyl-Gruppen zusammengehalten werden; die (C–H)-Gruppe ist frei. Anders in flüssiger Phase (Film) der reinen Ameisensäure: die (C–H)-Bande ist sehr stark verbreitert. Das berechtigt zum Schluß, daß die (C–H)-Gruppe nicht mehr frei ist und sich an der zwischenmolekularen Wechselwirkung über H-Brücken beteiligt. Somit ist bei der unvermischten Ameisensäure in Flüssigkeit mit höheren Assoziationskomplexen als Dimeren zu rechnen. Das stünde in Übereinstimmung mit dem auf Grund eines anderen ultrarotspektroskopischen Befundes gewonnenen Ergebnis von CHAPMAN<sup>12</sup>, wonach Dimere der Ameisensäure lediglich im Gas und in  $\text{CCl}_4$ -Lösung, nicht aber in reiner Flüssigkeit vorkommen. — Auf jeden Fall sollte die Aktivität der (C–H)-Gruppe bei allen Überlegungen über die Konformation der Molekeln der Ameisensäuren in kondensierter Phase berücksichtigt werden.

Versuche an dem im Aufbau seiner Molekel der Ameisensäure analogen Chloral ( $\text{HCOCCl}_3$ ) sind ergebnislos verlaufen, weil das letztere mit den starken Protonenakzeptoren Pyridin und Dimethylsulfoxyd bei Zimmertemperatur reagiert<sup>16</sup>; eine Untersuchung des Verhaltens in Lösung mit Dioxan war wegen ungünstiger Lage der Ultrarot-Banden ebenfalls nicht möglich.

Herrn Professor Dr. K.-H. HELLWEGE sind wir für die Ermöglichung ultrarotspektroskopischer Untersuchungen am Deutschen Kunststoff-Institut verbunden. Herrn Dr. H. BASTIN danken wir für eine interessante Diskussion.

<sup>15</sup> A. I. GRIGOREV, Dokl. Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **171**, 136 [1966].

<sup>16</sup> Vgl. ULLMANN, Enzyklopädie, Band **5**, S. 231.