

Originalbeiträge · Full Papers

Karl-Fischer-Reaktion in Dimethylsulfoxid

Wolfgang Fischer, Stefanie Beil und Karl-Dieter Krenn

Darmstadt, E. Merck, Forschung UBA

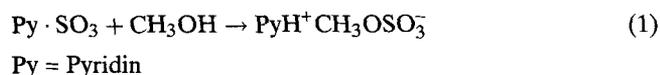
Eingegangen am 24. Oktober 1994 bzw. 9. Januar 1995

Karl-Fischer-Reaktion in Dimethyl Sulfoxide

Abstract. The water equivalent (titer) of methanolic Karl-Fischer-reagents rises if dimethyl sulfoxide (DMSO) is used as an additional solvent. It is shown that the probable reason

for this observation is the formation of iodine by the reaction between DMSO, iodide and sulfur trioxide.

Dimethylsulfoxid (DMSO) ist wegen seines guten Lösungsvermögens ein wertvolles Lösungsmittel. Es würde sicher auch bei Wasserbestimmungen nach Karl-Fischer (KF) öfter eingesetzt, wenn nicht L. N. Bykova u. a. [1] von einer Titeränderung methanolischer KF-Lösung beim Einsatz von DMSO als zusätzlichem Lösungsmittel berichtet hätten. Sie beobachteten einen Titeranstieg mit der DMSO-Zugabe. Die Autoren nahmen an, daß die Reaktion (1)



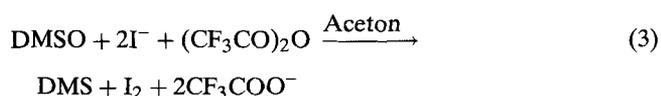
behindert ist und sprachen deshalb von einer Fixierung des Alkohols. Wir vermuteten die Art der Behinderung darin, daß das Schwefeltrioxid anstelle von Methanol auch mit dem DMSO reagiert und versuchten, hierfür Hinweise zu finden.

Ergebnisse und Diskussion

Grundlage unserer Überlegungen und Versuche war die Reaktion (2),

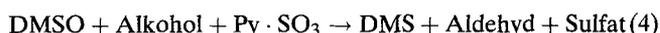


die wir in Analogie zur bekannten Reaktion (3) formulierten.



Reaktion (3) wurde von W. Ciesielski u. a. [2] beschrieben.

Dabei war uns klar, daß neben den Reaktionen (1) und (2) bzw. der Umsetzung mit Wasserspuren im Lösungsmittel noch eine weitere Reaktion als Konkurrenzreaktion um das $\text{Py} \cdot \text{SO}_3$ auftreten könnte, die von Parikh und Döring [3] beobachtete Reaktion (4).



Was den Ablauf der Karl-Fischer-Reaktion betrifft, war uns auch klar, daß das bei dieser Reaktion entstehende Schwefeltrioxid [4] nicht den Umweg über das Pyridin-anlagerungsprodukt machen, sondern direkt mit dem Methanol bzw. DMSO reagieren würde. Die folgenden Versuche mit käuflichem Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex anstelle von freiem Schwefeltrioxid erschienen uns jedoch einfacher und vergleichbar aussagekräftig.

Der Zusatz von $\text{Py} \cdot \text{SO}_3$ zu einer Lösung von Kaliumiodid in gleichen Mengen Methanol und DMSO zeigte uns durch die entstehende Iodfärbung, daß Reaktion (2) prinzipiell abläuft. Kaliumiodid in Methanol allein gab mit $\text{Py} \cdot \text{SO}_3$ keine Iodausscheidung.

Durch eine Reihe von Versuchen mit Einwaage des Pyridin- SO_3 -Addukts und Titration des gebildeten Iods mit Thiosulfat versuchten wir, die Abhängigkeit der Reaktion (2) vom Methanol-Anteil bzw. den Einfluß des DMSO-Anteils auf die abgeschiedene Iodmenge herauszufinden. Die Iodidmenge und die Gesamtmenge der Lösungsmittel wurden bei allen Versuchen konstant gehalten, verändert wurden jeweils die Verhältnisse von Methanol zu DMSO. Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgenden Tabellen 1 und 2 festgehalten.

Tabelle 1 Zusammenstellung der Ausbeuten an Reaktion (2) in Abhängigkeit von der Methanolmenge

Methanolmenge a in ml	Ausbeute Reaktion (2) in %
0	72
0.1	68
0.25	54
0.5	49
1.0	43
5	38
10	41
15	41
20	32
25	21

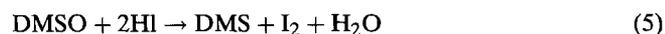
Tabelle 2 Zusammenstellung der Ausbeuten an Reaktion (2) in Abhängigkeit von der DMSO-Menge

DMSO-Menge a in ml	Ausbeute Reaktion (2) in %
0	0
0.1	1
0.25	2
0.5	2
1.0	3
5	12
10	22
15	35
20	42
25	43

Sie zeigen für jeden Versuch die Menge a eines der Lösungsmittel in 35 ml Lösung und die aus Einwaage des $\text{Py} \cdot \text{SO}_3$ und der entwickelten Iodmenge jeweils ermittelte Ausbeute des Ablaufs nach Reaktion (2).

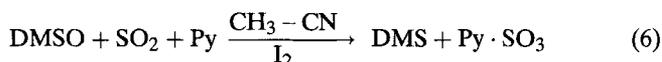
Die Versuchsergebnisse führen die Zunahme des Einflusses von Reaktion (2) mit Zunahme der DMSO-Menge vor Augen. Übertragen auf den Ablauf der Karl-Fischer-Reaktion bedeutet dies, daß das gebildete Schwefeltrioxid anstelle von Methanol teilweise mit DMSO reagiert. An dieser Reaktion ist Iodid beteiligt, das zu Iod oxidiert wird. Die Nebenreaktion bildet so zusätzliches Titriermittel, dessen Menge dem Beobachter aber unbekannt bleibt. Er stellt für eine bestimmte Wassermenge einen geringeren Verbrauch seines Titriermittels fest und errechnet einen Titeranstieg. Reaktion (2) kann damit den von Bykova u. a. beobachteten Einfluß von DMSO erklären.

Reaktion (5), die von Laudini u. a. [5] untersucht wurde und im sauren Milieu auch zu einer Iodbildung führt, glaubten wir, unter Karl-Fischer-Bedingungen ausschließen zu können:



Es ist aber noch eine weitere Reaktion bekannt, die eine Titererhöhung zur Folge haben könnte, wenn sie

als Nebenreaktion eine Rolle spielen würde. Dies ist die von M. Nojima u. a. [6] entdeckte Reaktion (6).



Es galt deshalb zu prüfen, ob und wie weit diese Reaktion unter Karl-Fischer-Bedingungen abläuft.

Wir arbeiteten mit 2 Systemen: einem Acetonitril-System, weil Nojima u. a. ihre Reaktion in Acetonitril durchführten, und einem Methanol-System, in dem Bykova u. a. ihre Wasserbestimmungen machten. Jedes System bestand aus Titriermittel und Lösungsmittel.

Zuerst bestimmten wir die Titer der Titriermittel unserer Systeme im jeweiligen Lösungsmittel ohne und mit Zusatz von DMSO. Die Werte waren für das Acetonitril-System ohne DMSO $T = 5.4$, mit DMSO $T = 96.3$, für das Methanol-System ohne DMSO $T = 5.2$, mit DMSO $T = 7.8$.

Der Titeranstieg im Methanolsystem betrug 50 % und war damit in Übereinstimmung mit den von Bykova u. a. gefundenen Werten. Der Titeranstieg in Acetonitril um 1683 % zeigte den starken Einfluß von Reaktion (6) in diesem System.

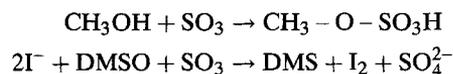
Für das Methanol-System war eine Entscheidung, ob Reaktion (2) und/oder (6) am Titeranstieg beteiligt sind, noch nicht möglich. Die Versuche wurden fortgesetzt. Weil Reaktion (6) nur in Gegenwart von Iod als Katalysator abläuft, fügten wir dem zur Entfernung des Wassers austitrierten Lösungsmittel mit DMSO-Zusatz kleine (1 ml Titriermittel) oder große (10 ml Titriermittel) Iodmengen zu. Es wurde dann jeweils sofort bzw. nach einer Wartezeit von 10 Minuten überschüssiges Wasser (etwa 90 mg) zugegeben und anschließend erneut austitriert. Aus der Wassermenge und dem Gesamtverbrauch an Iodlösung wurden die jeweiligen Titer errechnet.

Sie betrogen	
für den Versuch mit 1 ml Iodlösung ohne Wartezeit	$T = 7.7$,
für den Versuch mit 1 ml Iodlösung und Wartezeit	$T = 7.7$,
für den Versuch mit 10 ml Iodlösung ohne Wartezeit	$T = 7.4$,
für den Versuch mit 10 ml Iodlösung und Wartezeit	$T = 7.6$.

Die Versuche zeigten, daß im Methanolsystem selbst ein größerer Iodüberschuß und eine längere Wartezeit keinen Einfluß auf den Titer haben. Das heißt, Reaktion (6) wirkt sich im Methanolsystem praktisch nicht aus. Das bedeutet zugleich, daß es hier Reaktion (2) sein muß, die für die Erhöhung des Titers verantwortlich ist.

Das Ergebnis ist auch von allgemeinerem Interesse, weil es auf das Auftreten von Schwefeltrioxid als Zwischenprodukt bei der Karl-Fischer-Reaktion in methanolischer Lösung hinweist. Wie von uns vermutet, fängt das DMSO einen Teil des Schwefeltrioxids ab. Reaktion

(2) tritt als Konkurrenzreaktion zur "normalen" Reaktion (1) auf. Dabei werden aus unserer Sicht beide Reaktionen vom Schwefeltrioxid direkt gegeben, sind also in folgender Weise zu formulieren [4]:



Beschreibung der Versuche

Versuche zu Reaktion (2)

Reagenzien:

Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex, Natriumthiosulfatlösung 0.1 mol/l, Iodlösung 0.05 mol/l, 10 %ige Lösungen von Natriumiodid in Dimethylsulfoxid bzw. Methanol.

Versuchsreihe 1

Etwa 100 mg $\text{Py} \cdot \text{SO}_3$ wurden jeweils genau abgewogen und sofort in einem 100 ml Erlenmeyerkolben mit einer vorher hergestellten Lösung versetzt, die aus 10 ml der 10 %igen Lösung von NaI in DMSO und 25 ml einer Mischung von a ml Methanol und (25-a) ml DMSO bestand. Es wurde bis zur vollständigen Auflösung des $\text{Py} \cdot \text{SO}_3$ gerührt. Die Lösung hatte sich durch das entstandene Iod braun gefärbt. Sie wurde zu 20 ml 0.1 N Natriumthiosulfatlösung gegeben. Der Überschuss an Thiosulfat wurde durch Titration mit 0.05 mol/l Iodlösung bestimmt. Aus der Differenz wurde die entstandene Iodmenge errechnet. Durch Vergleich mit der nach Reaktion (2) zu erwartenden Menge konnte die Ausbeute bestimmt werden.

Versuchsreihe 2 wurde wie Versuchsreihe 1 durchgeführt. Methanol und DMSO wurden jedoch vertauscht.

Versuche zu Reaktion (6)

Acetonitril-System

Titriermittel: Eine Lösung von 38.1 g Iod in 250 ml Pyridin wurde unter Rühren mit 250 ml Acetonitril versetzt.

Lösungsmittel: In eine Lösung von 83 g Pyridin in 350 ml Acetonitril wurden 22.4 g Schwefeldioxid eingeleitet.

Methanol-System

Titriermittel: 80 g Iod wurden in 950 ml Methanol gelöst

Lösungsmittel: In eine Lösung von 190 g Pyridin in 800 ml Methanol wurden 51.2 g Schwefeldioxid eingeleitet.

Literatur

- [1] L. N. Bykova, S. J. Petrov, M. G. Khusainov, V. V. Bogoslovskii, T. N. Petrova, *Zh. Anal. Khim.* **32** (1977) 938
- [2] W. Ciesielsky, W. Jedrzejewski, Z. H. Kudzin, R. Skowronski, I. Drabowicz, *Talanta* **35** (1988) 969
- [3] I. R. Parikh, W. von E. Doering, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5505
- [4] W. Fischer, *Kontakte (Darmstadt)*, **1** 30 (1989)
- [5] D. Laudini, P. Montanari, H. Hogeveen, G. Maccagnani, *Tetrahedron Lett.* **38** (1964) 2691
- [6] M. Nojima, T. Nagata, N. Tokura, *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 1343

Korrespondenzanschrift:

Dr. W. Fischer

Fa. E. Merck

Forschung UBA

Frankfurter Str. 250

D-64293 Darmstadt, Germany