

Zur Carbonyl-Frequenz gesättigter 5-Ringlactone mit elektronegativen Substituenten in γ -Stellung

Von Dr. W. BRÜGEL, Dr. G. STENGEL,
Dr. F. REICHENEDER und Dr. H. SUTER, Ludwigshafen
Aus dem Hauptlaboratorium der BASF, Ludwigshafen

Gesättigten 5-Ringlactonen kommt im allgemeinen die Carbonyl-Frequenz $1760-1780 \text{ cm}^{-1}$ mit Schwerpunkt bei 1770 cm^{-1} zu¹⁾. Dieser Wert erhöht sich merklich, wenn elektronegative Gruppen in γ -Stellung eingeführt werden. In der Literatur werden dafür zwei vereinzelte Beispiele angeführt. Woodward und Kovach²⁾ geben für ein als Teilring eines komplizierten Ringsystems (Ozonisierungsprodukt von Parasantonid) auftretendes 5-Ringlacton mit dem γ -Substituenten $-\text{OCH}_3$ die Frequenz 1786 cm^{-1} an. Bellamy³⁾ führt für γ -Acetoxy- γ -valerolacton den Wert 1797 cm^{-1} an. Wir haben an umfangreicherem Material von mit elektronegativen Gruppen in γ -Stellung substituierten Hexanolid-1,4 die Allgemeingültigkeit dieser Erscheinung festgestellt.

Die von uns untersuchten Substituenten und die beobachteten Frequenzwerte (in cm^{-1}) sind (Hexanolid-1,4: 1770 cm^{-1}):

$-\text{Cl}$	1800,	$-\text{COOCH}_3$	1787,	$-\text{SH}$	1780.
$-\text{C}\equiv\text{N}$	1800,	$-\text{S-Phenyl}$	1787,		
$-\text{COOH}$	1800,	$-\text{SCOOCH}_3$	1787,		

Die Werte beziehen sich auf die reinen, unverdünnten Flüssigkeiten. Bei Verdünnung in unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4 erhöhen sich die Frequenzen um $10-15 \text{ cm}^{-1}$. Der benutzte Apparat war ein Perkin-Elmer-Spektrophotometer Mod. 21 mit NaCl-Prisma.

Bemerkenswert scheint uns die erwähnte Beobachtung vor allem insofern, als demnach in α - oder γ -Stellung halogenierte gesättigte 5-Ringlactone an Hand der Carbonyl-Frequenz nicht mehr ohne weiteres unterscheidbar sind. Denn gemäß bekannter Regeln⁴⁾ führt die Halogenierung in α -Stellung zu einer Carbonyl-Gruppe zu einer Erhöhung der Carbonyl-Frequenz um etwa 20 cm^{-1} , was für 5-Ringlactone am Fall des α -Chlorbutyrolactons mit 1790 cm^{-1} im unverdünnten, mit 1810 cm^{-1} im verdünnten Zustand und des α -Brombutyrolactons mit 1785 cm^{-1} bzw. 1800 cm^{-1} geprüft wurde.

Eingegangen am 29. Mai 1956 [Z 344]

Zur Wagging-Schwingungsfrequenz konjugierter Vinyliden-Gruppen

Von Dr. W. BRÜGEL, Ludwigshafen
Aus dem Hauptlaboratorium der BASF, Ludwigshafen

Für die Erkennung des Charakters und des Substitutionstyps einer olefinischen Doppelbindung aus dem IR-Spektrum spielt die *out-of-plane* Wagging-Schwingung der an den ungesättigten C-Atomen verbliebenen H-Atome wegen ihrer Stärke und Lage-

Konjugation zu $\text{R}_1 =$	Anzahl der Verbindungen	beobachtete Frequenz (in cm^{-1})
Phenyl	6	895 ± 5
$\text{C}=\text{C}$	4	903 ± 7
$\text{C}:\text{C}$	4	908 ± 2
$\text{C}\equiv\text{N}$	4	934 ± 2
CONH_2	1	930
COOR	10	935 ± 8
COOH	5	$940 \pm 2^*)$
CO	1	940
CHO	2	943
COOC	1	950

Tabelle 1

*) Dieser Wert wird an Substanzen mit einem zweiten Substituenten der Vinyliden-Gruppe $\text{R}_2 =$ Alkyl oder Halogen gefunden. Er wird weiter bestätigt von einer großen Zahl von Sadler-Spektren (Derivate des 2-Methylen-bernsteinsäure-monoanhydids), so weit sich in diesen überhaupt eine Bande der hier untersuchten Schwingung zweifelsfrei zuordnen lässt. Ausnahmen: Itaconsäure 908^{-1} cm^{-1} ; α -Acetamino-acrylsäure 904 cm^{-1} ; α -Cyclohexyl-mercaptopoacrylsäure 904 cm^{-1} . Diese Ausnahmen hängen vermutlich mit den vorhandenen Möglichkeiten zu sterischen Besonderheiten und mesomeren Grenzformen zusammen.

¹⁾ L. J. Bellamy: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1955, S. 149ff.
²⁾ R. B. Woodward u. Kovach, J. Amer. chem. Soc. 72, 1009 [1950].
³⁾ L. J. Bellamy, a. a. O., S. 150.
⁴⁾ L. J. Bellamy, a. a. O., S. 110ff.

konstanz eine besondere Rolle¹⁾. Speziell für die Vinyliden-Gruppe $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ wird in der zusammenfassenden Literatur ein Frequenzwert von $885-895 \text{ cm}^{-1}$ für diese Schwingung angegeben²⁾. Das gilt jedoch nur für isolierte Vinyliden-Gruppen, während für konjugierte nichts ausgesagt wird. Wir haben nun an eigenem Material und einigen IR-Spektren des Sadler-Katalogs³⁾ festgestellt, daß Konjugationseinflüsse die Frequenz dieser Schwingung teilweise beträchtlich erhöhen können⁴⁾. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse unserer Untersuchungen zusammengefaßt wieder. Die Frequenzangaben (in cm^{-1}) beziehen sich dabei immer auf den festen oder flüssigen Aggregatzustand ohne Verdünnung und stellen Mittelwerte aus der angegebenen Zahl von Vertretern des betrachteten Konjugationstyps mit der ebenfalls angegebenen Schwankungsbreite dar. Die Genauigkeit der Einzelmessung (immer mit NaCl-Prisma) dürfte etwa $2-3 \text{ cm}^{-1}$ betragen.

Tabelle 1 zeigt, daß, wenn auch von einer Lagekonstanz der Wagging-Schwingung konjugierter Vinyliden-Gruppen insgesamt nicht mehr die Rede sein kann, dennoch offenbar für jeden Konjugationstyp ein bestimmter Lageschwerpunkt sich herausbildet. Der aromatische Ring verschiebt bestensfalls die Frequenz in die obere Hälfte des üblicherweise für Vinyliden-Gruppen angegebenen Bereichs. Auch die Konjugation zu einer Äthylen- oder Acetylen-Bindung ist nur von relativ schwachem Einfluß. Hingegen ist der Effekt der Konjugation von Nitril- sowie von Carbonyl-Gruppen jeglicher Art deutlich ausgeprägt. Demzufolge ist bei konjugierten Vinyliden-Gruppen ein Schluß aus der im Spektrum beobachteten Lage der Wagging-Schwingung auf die spezielle Molekülkonstitution möglich. Das erfordert allerdings die zweifelsfreie Erkennung der der Wagging-Schwingung zuzuordnenden Absorptionsbande, was vor allem bei großen Molekülen, wenn diese Schwingung sich nicht mehr durch ihre Stärke kenntlich macht, oft nicht einfach ist.

Eingegangen am 29. Mai 1956 [Z 345]

Über eine charakteristische IR-Bande der Acetale

Von Dr. W. BRÜGEL und Dr. R. OSTER, Ludwigshafen
Aus dem Hauptlaboratorium der BASF, Ludwigshafen

Als Charakteristikum des IR-Absorptionsspektrums der Acetale wird im allgemeinen die der Schwingung des $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Gliedes zuzuordnende Bande bei etwa 1100 cm^{-1} angegeben, die sie mit den Athern gemeinsam haben¹⁾. Tschamler und Leutner²⁾ haben festgestellt, daß in Wirklichkeit die Acetal-Gruppierung $\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ in dieser Gegend zwei starke Absorbtionen hervorruft, die in den Bereichen $1060-1120$ und $1090-1140 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Sehr häufig ist jedoch dieses Spektralgebiet von sovielen starken Banden besetzt, daß die zweifelsfreie Erkennung des Acetal-Dubletts unmöglich ist. Wir haben nun an 10 eigenen und 5 Spektren des Sadler-Katalogs³⁾ festgestellt, daß im Spektrum von offenkettigen Acetalen eine weitere charakteristische Bande bei 2820 bis 2830 cm^{-1} auftritt. Sie ist ziemlich scharf, wenn auch nicht allzu stark. Trotz ihrer Nähe zu den gewöhnlich starken CH -Valenzschwingungsbanden oberhalb 2850 cm^{-1} kann sie bei Wahl einer geeigneten Schichtdicke oder Konzentration auch mit dem in diesem Spektralgebiet mäßig auflösenden NaCl-Prisma einwandfrei von den CH -Banden getrennt werden. Die schwingungstheoretische Herkunft dieser Bande ist, wie fast immer in dieser Spektralgegend knapp unterhalb der CH -Valenzschwingungen, ungeklärt. Bei ihrer Heranziehung zur Erkennung von Acetalen besteht nach unserer Erfahrung Verwechslungsgefahr nur mit den bekannten, ebenfalls nicht sehr starken Aldehyd-Bande – meist bei etwas kleineren Wellenzahlen – oder der in N-alkylierten Ringaminen und einigen N-alkylierten offenkettigen Aminen und gewissen cyclischen Verbindungen gefundenen Bande an eben dieser Stelle⁴⁾. In diesen Fällen kann jedoch an Hand des übrigen Spektrums mit Sicherheit entschieden werden, ob Aldehyde oder Amine bzw. cyclische Verbindungen tatsächlich vorliegen.

Eingegangen am 29. Mai 1956 [Z 346]

¹⁾ L. J. Bellamy: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1955, S. 37ff.

²⁾ L. J. Bellamy, a. a. O., S. 41.

³⁾ Catalog of Infrared Spectrograms, published by Samuel P. Sadler & Son, Inc., Philadelphia, Pa., USA.

⁴⁾ Dr. F. Wenzel von der Fa. Röhm & Haas GmbH, Darmstadt, hat dieselben Beobachtungen gemacht (private Mitteilung).

¹⁾ W. Brügel: Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Darmstadt 1954, S. 279.

²⁾ Tschamler u. Leutner, Mh. Chem. 83, 1502 [1952].

³⁾ Catalog of Infrared Spectrograms, published by Samuel P. Sadler & Son, Inc., Philadelphia, Pa., USA.

⁴⁾ L. J. Bellamy: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1955, S. 12, 127 und 205.